

비등수와 산처리에 의한 티탄산칼륨 휘스커의 상전이 및 미세구조 변화 관찰

이광호, 이종국*, 김 환

서울대학교 무기재료공학과, 서울, 151-742

*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Phase transformation and microstructural change of potassium titanate whisker treated by boiling water and hydrochloric acid

Kwang Ho Lee, Jong Kook Lee* and Hwan Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

** Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

요 약 소성서냉법으로 $K_2Ti_4O_9$ 중간상 휘스커를 제조한 다음, 비등수 및 산처리에 의하여 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커로 상전이 시키는데 있어서, 비등수 및 산처리 시간과 농도가 상전이 및 휘스커의 표면과 해섬(scattering a bundle of whisker)에 미치는 영향을 알아보았다. 그 결과 휘스커의 표면 상태가 개선되었으며, 아울러 휘스커 간에 해섬을 유도하여 직경이 작으면서도 aspect ratio가 큰 양질의 휘스커를 얻을 수 있었다. 비등수 및 산처리는 휘스커의 $K_2Ti_4O_9 \rightarrow K_2Ti_6O_{13}$ 상전이를 유도하였는데 이러한 상전이는 K^+ 이온의 용출에 의해 진행되었다.

Abstract In transforming $K_2Ti_4O_9$ whisker, synthesized by calcination and slow cooling method, into $K_2Ti_6O_{13}$ whisker with boiling water and hydrochloric acid, the effect of their treatment time and concentration on phase transformation, surface state and scattering of whisker was examined. The result was that the surface state of whisker was improved and whisker with a small diameter and a considerable aspect ratio was obtained by inducing scattering of a bundle of whisker. The treatment by boiling water and hydrochloric acid induced the phase transformation of $K_2Ti_4O_9$ into $K_2Ti_6O_{13}$ and the phase transforma-

tion proceeded by extraction of K^+ ion.

1. 서 론

$K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 1 - 8$)로 표시되는 티탄산 칼륨 휘스커는 합성 광물로서 이 중 공업적으로 중요한 재료는 $n = 2, 4, 6$ 일 때이다. 층상 구조를 갖는 $K_2Ti_2O_5$ 와 $K_2Ti_4O_9$ 는 촉매 담체나 이온 교환재 등으로 이용되고 있으며, 안정한 터널 구조를 갖는 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커는 다른 종류의 휘스커에 비해 가격이 싸면서도 가공성, 단열성 및 마찰 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이로 인하여 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커는 열가소성 수지 보강재, 내화 단열재, 전지 용막재, 건축재, 마찰재 등으로 이용되고 있으며, 발암물질로 알려진 석면의 대체물질로 기대되는 재료 중의 하나이다[1].

티탄산칼륨 휘스커의 합성 방법으로는 소성법, 용융법, 용제법 및 수열합성법 등이 개발되어 있으며, 이 중 용제법과 소성법은 비교적 공정이 단순하여 대량생산이 가능하고 연속적인 제조가 가능한 합성법으로 알려져 있다[1]. 용제법은 용제량과 용제 종류를 조절하여 휘스커의 길이를 조절할 수 있으며 [2,3], 비교적 긴 양질의 휘스커를 얻을 수 있는 장점이 있으나, 이 방법은 고가의 용제를 사용해야하고 이를 다시 회수하여야 한다는 단점을 가지고 있다. 이에 비해 소성법은 출발물질로 티타늄 화합물과 칼륨 화합물을 일정 온도에서 장시간 반응시켜 휘스커를 제조하는 방법으로, 휘스커의 수율은 좋지만 짧은 길이의 휘스커가 얻어진다는 단점이 있다[1].

용제법과 소성법의 장점만을 살려 개발된 소성서냉법(calcination and slow-cooling)은 용제나 촉매를 쓰지 않고도 긴 휘스커를 제

조할 수 있는 방법인데, 출발물질 배합시 칼륨 화합물을 티타늄 화합물에 비해 과량으로 조성비를 맞추어 합성하는 일종의 자체 용제법이다. 이러한 특정 조성을 고온($1114 \pm 15^\circ C$)에서 비조화 용융(incongruent melting)시켜 고상과 액상간에 서로 가역적인 분해용융 및 회합반응을 시킨 후, 일정 온도까지 서냉을 시킴으로서 비교적 긴 길이의 중간상인 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커를 얻을 수 있다[4,5].

용제법이나 소성서냉법 등으로 얻어진 중간상인 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커를 실제 공업적으로 많이 쓰이는 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커로 상전이 시키기 위해서는 적절한 중간상 처리가 필요하다. 일반적으로 중간상을 처리하여 상전이를 유도하는 방법으로는 비등수 처리나 묽은 산 처리 방법이 알려져 있는데[6], 지금까지의 연구는 주로 제조 방법 및 최적화 조건을 찾는 데에만 주로 집중되어 왔으며, 중간상 처리가 티탄산칼륨 휘스커에 미치는 영향에 대해서는 연구가 미진한 실정이다.

본 연구에서는 소성서냉법으로 제조된 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커를 중간상 처리에 의하여 실제 공업적으로 많이 쓰이는 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커로 상전이 시키는데 있어서, 비등수 및 산처리 시간과 농도가 상전이 및 휘스커의 표면과 분열구조(layer and split structure)에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험 방법

K_2CO_3 (Shinyo Pure Chemicals Co.)와 TiO_2 (Junsei Chemical Co.) 분말을 1 : 3으로 혼합하여 백금 도가니에 담아 전기로에서 1150

℃까지 300℃/h의 승온 속도로 가열하여 6시간 동안 하소시킨 후, 950℃까지 16℃/h의 냉각 속도로 서냉하여 중간상인 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커를 제조하였다[4]. 중간상 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커를 최종상인 $K_2Ti_6O_{13}$ 상으로 유도하기 위해 비등수 처리와 산처리를 각각 행하였는데, 비등수 처리는 중간상 휘스커를 각각 0.5시간, 1시간, 2시간, 4시간 동안 증류수에 끓인 다음, 증류수로 세척한 후 건조하여 용출된 이온과 미반응 물질들을 제거하였다. 또한 산처리는 중간상 휘스커를 각각 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M HCl 용액에 72시간 행하였는데, 이때 K^+ 및 Ti^{4+} 의 용출 정도를 알기 위해 그 여액을 받아 ICP(Induced Coupled Plasma, Shimadzu ICPQ-1000) 분석을 행하였고, 산처리한 휘스커는 세척 후 건조하였다. 또한 0.1 M HCl 용액에 중간상을 혼합한 후 0.5시간, 2시간, 24시간 등으로 산처리 시간을 변화시켜 K^+ 및 Ti^{4+} 의 용출 정도 및 상변화를 고찰하였다.

건조된 시료들은 800~1000℃ 사이에서 재열처리를 함으로써 최종적으로 얻고자 하는 $K_2Ti_6O_{13}$ 상 휘스커로 유도하였고, 이 과정에서 일어나는 상전이 및 휘스커의 표면 변화와 분열 양상을 XRD 분석과 주사전자현미경을 통하여 각각 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성서냉법에 의하여 합성된 $K_2Ti_4O_9$ 중간상 휘스커의 미세구조

Fig. 1에 소성서냉법에 의해 얻어진 휘스커의 미세구조를, 그리고 Fig. 2에는 XRD로 분석한 피크를 나타내었다. 성장한 휘스커의 길이는 약 100 μm 정도였으며, 대부분 K_2Ti_4

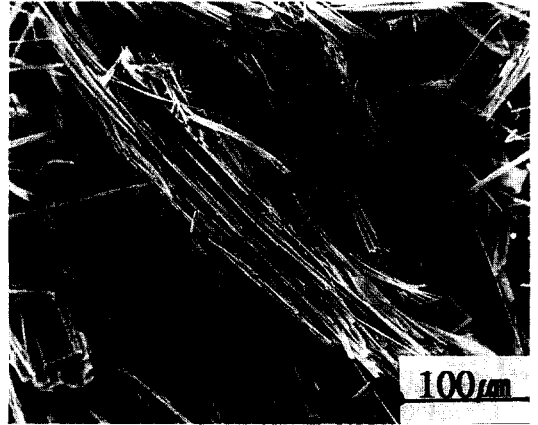


Fig. 1. Scanning electron micrographs of $K_2Ti_4O_9$ whisker prepared by calcination at 1150℃ for 6 h and slow-cooling to 950℃ at a rate of 16℃/h.

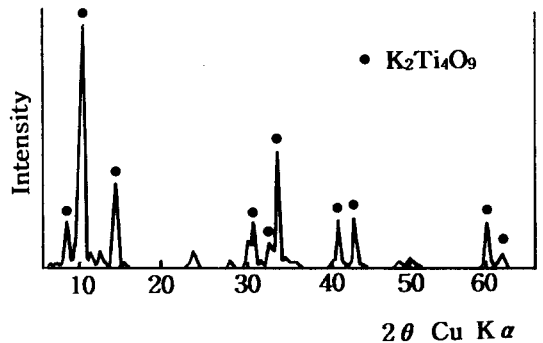


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $K_2Ti_4O_9$ whisker prepared by calcination at 1150℃ for 6 h and slow-cooling to 950℃ at a rate of 16℃/h.

O_9 상을 나타내었다. 휘스커들의 미세구조를 좀더 자세히 관찰하면, 휘스커 다발들이 일정한 한 방향으로 배열되어 있으며, 같은 방향을 갖는 휘스커들이 한 입자로부터 형성된 것을 알 수 있다. 이러한 분열 구조의 형성에는 출발원료 제조시 첨가된 과잉의 K_2O 가

주된 역할을 하게 되며, K_2O 와 TiO_2 의 몰비가 1 : 3 근처일때 분열 구조가 가장 잘 발달하는 것으로 알려져 있다[4,7].

보고된 바에 의하면[4,7], K_2CO_3 와 TiO_2 를 1 : 3의 몰비로 혼합한 분말을 소성서냉법에 의해 열처리하면 용융점이 $740^\circ C$ 인 K_2O 가 먼저 녹아 액상으로 존재하게 되는데, 상평형도[4]에 알려진 바와 같이, 액상의 K_2O 와 고상의 TiO_2 는 $1114 \pm 15^\circ C$ 이상의 온도에서 반응을 하여 봉상(rod-like)의 $K_2Ti_6O_{13}$ 상과 액상을 형성하게 된다. 이때 생성되는 액상은 K_2O -rich한 조성을 갖게 되는데, 주로 $K_2Ti_6O_{13}$ 입자의 충전이나 표면에 존재하게 된다. 이러한 K_2O -rich 액상과 $K_2Ti_6O_{13}$ 상은 서냉시에 peritectic 반응에 의해 $K_2Ti_4O_9$ 상으로 전이하게 되는데, 이때 층상 사이에 존재하는 액상이 반응에 참가하여 소모됨으로서 층상이 분열하여 직경이 작은 휘스커를 만들게 된다[7]. 서냉시 봉상의 입자로부터 분열되어 형성된 휘스커들의 일부는 입자 간에 완전한 분리가 일어나 독립적으로 존재하기도 하지만, 일부 휘스커에서는 미반응 물질들이 층상이나 표면에 어느 정도 존재하여 휘스커끼리 서로 붙어있다. 이러한 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커들이 공업적으로 보다 유용하게 쓰이기 위해서는 $K_2Ti_6O_{13}$ 상으로 상전이를 유도해야 하며, 미반응 물질에 의해 서로 부착되어 있는 휘스커들을 서로 분리시키는 해섬(scattering a bundle of whisker) 공정이 필요하게 된다. 이와같은 상전이 및 해섬을 유도하기 위한 방법으로는 비등수 처리나 산처리가 효과적인 것으로 알려져 있다[1].

3.2. 비등수 처리 효과

Fig. 3은 건조된 중간상 $K_2Ti_4O_9$ 휘스커 일정량을 증류수에 넣은 후 비등수 처리시간을

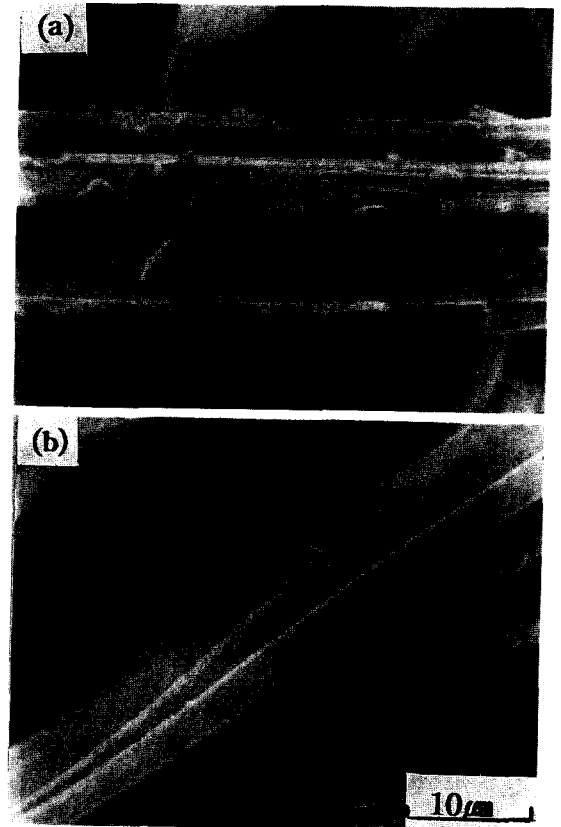


Fig. 3. Surface of whisker treated in boiling water for (a) 0.5 h and (b) 1 h.

달리 했을 때 변화된 휘스커의 표면 상태를 보여주고 있다. 사진에서 보여지듯이 비등수 처리시간이 0.5시간으로 짧은 경우(Fig. 3 (a))에서는 미반응 물질들이 휘스커 표면에 많이 부착되어 있을 뿐만 아니라, 휘스커 간에도 서로 독립적이지 않고 부착되어 있는 형상을 나타내었다. 반면에, 비등수 처리를 1시간 한 경우에는 Fig. 3 (b)에서 보듯이 휘스커 표면도 비교적 깨끗하고 휘스커 사이의 분열도 대부분 진행되어 있음을 알 수 있었다. 비등수 처리시간을 2시간, 4시간으로 늘렸을 때는, 1시간 처리한 경우에 비하여 대체적으로 휘스커 표면이 좀더 매끄러워지

고 해섬되어 있는 휘스커의 양도 약간씩 증가하였다.

Fig. 4는 비등수 처리 후 최종 열처리를 하였을 때, 비등수 처리시간에 따른 XRD 피크로 비등수 처리에 의하여 휘스커의 상이 변화하는 것을 보여주고 있다. 소성서냉법으로 얻은 중간상 휘스커의 경우 Fig. 2에서

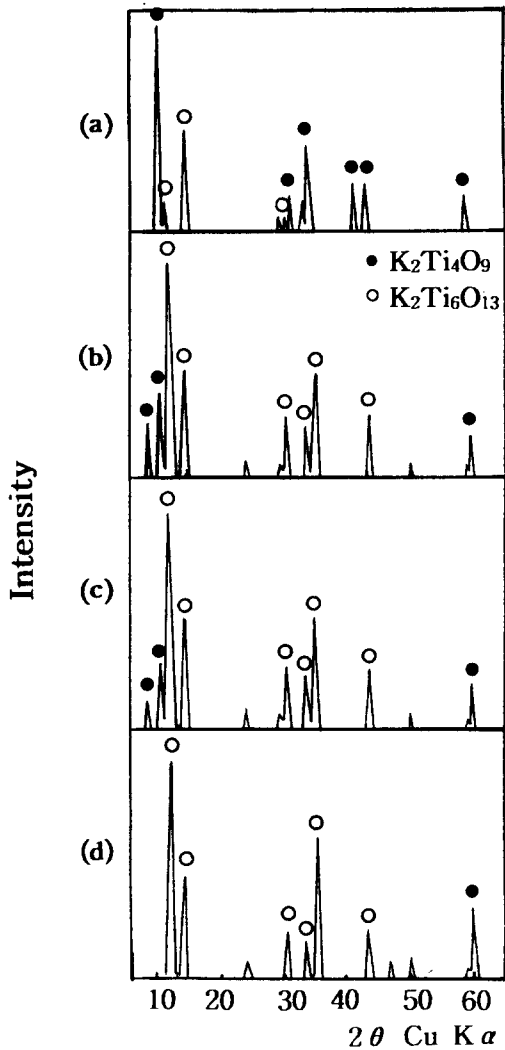


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of whisker treated in boiling water for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 4 h.

보았듯이 대부분 $K_2Ti_4O_9$ 상을 나타냈으나 비등수 처리시간이 증가함에 따라 $K_2Ti_4O_9$ 에서 $K_2Ti_6O_{13}$ 으로의 상전이가 진행되었다. 회절패턴에서 $K_2Ti_4O_9$ 상의 주피크는 2θ 가 약 10° 인 각도에서 얻어지며, 반면에 $K_2Ti_6O_{13}$ 상의 주피크는 2θ 가 11.4° 인 곳에서 얻어지는데, 그림에서 보듯이 비등수 처리시간이 짧을 때에는 $K_2Ti_4O_9$ 상의 피크가 $K_2Ti_6O_{13}$ 상 피크에 비하여 상대적으로 크지만, 비등수 처리시간이 늘어날수록 상전이가 일어나 $K_2Ti_6O_{13}$ 상이 급격히 증가하고 있으며, 비등수 처리시간이 4시간일 때는 모든 상이 전이되어 $K_2Ti_6O_{13}$ 단독상만 존재하였다.

3.3. 산처리 효과

Fig. 5에는 0.1 M HCl로 산처리 한 후, 최종 열처리 하였을 때 산 처리시간에 따른 상전이 정도를 XRD로 분석한 결과로 나타내었다. 비등수 처리시와 마찬가지로 처리시간이 증가함에 따라 $K_2Ti_4O_9$ 상이 점차적으로 $K_2Ti_6O_{13}$ 상으로 전이하였으며, 24시간 이상 산처리한 경우에서는 휘스커가 모두 $K_2Ti_6O_{13}$ 상으로 전이되어 있었다.

Fig. 6은 중간상인 $K_2Ti_4O_9$ 상 휘스커를 각각 0.01 M, 0.05 M, 0.5 M HCl 용액에 72시간 이상 처리한 후, 최종 열처리를 하였을 때 산의 농도에 따른 상전이 변화를 나타내는 XRD 분석 결과로서 산처리 농도에 의해서 상전이 속도가 달라지는 것을 보여주고 있다. 처리하는 염산의 농도가 증가할수록 $K_2Ti_4O_9$ 상에서 전이되는 $K_2Ti_6O_{13}$ 상의 양이 증가하였으나, 0.5 M HCl로 처리한 휘스커는 $K_2Ti_4O_9$ 또는 $K_2Ti_6O_{13}$ 상이 아닌 rutile 상의 TiO_2 휘스커가 얻어졌다. 이는 일정 농도 이상의 산처리에 의해 $K_2Ti_4O_9$ 내에 존재하는 K^+ ion이 모두 용출되어서 $TiO_2 \cdot nH_2O$

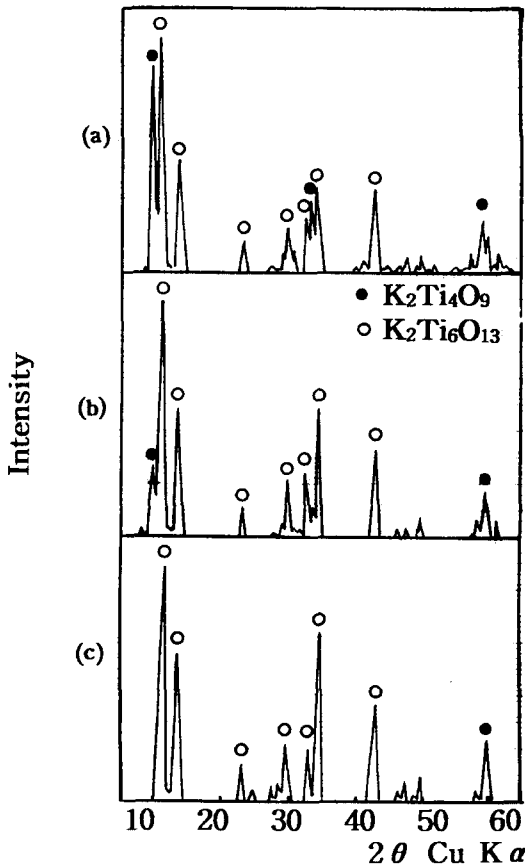


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of whisker treated in 0.1 M HCl for (a) 1 h, (b) 2 h and (c) 24 h.

의 형태로 되었다가 최종 열처리에 의해 rutile 상으로 전환되기 때문에 일어난 결과로 판단되었다.

3.4. 비등수와 산처리에 의한 상전이 및 해섬 기구

비등수 처리나 산처리의 시간 및 농도를 달리하였을 때 상전이 및 해섬이 일어나는 것은 $K_2Ti_4O_9$ 과 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 결정학적 구조로 설명될 수 있다[1,8,9]. $K_2Ti_4O_9$ 상은 Ti 원

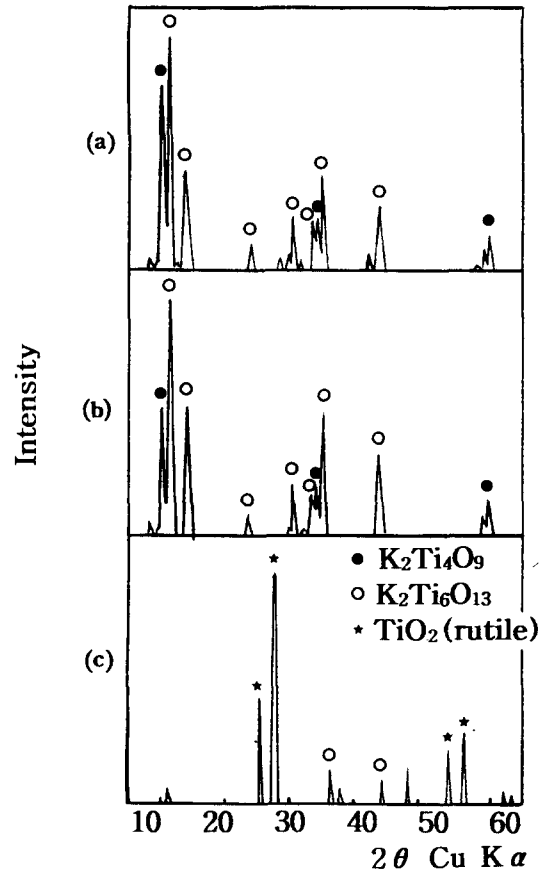


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of whisker treated for 72 h in (a) 0.01 M, (b) 0.05 M and (c) 0.5 M HCl.

자가 중심에 있고 여섯개의 산소 원자가 팔면체 구조를 이루는 TiO_6 octahedra가 모서리 및 꼭지점으로 연결된 층상 구조를 이루고 있는데, 층상 사이에 있는 K^+ 이온이 작기 때문에 비교적 자유롭게 빠져나올 수 있다. 따라서 비등수 처리나 산처리에 의해 K^+ 이온이 층상 사이를 빠져 나와서 상전이를 일으키기 쉬운 open structure로 존재하는데, 결정학적 구조에서 서로 모서리를 공유하고 있던 TiO_6 octahedra들 중 하나가 최종 열처리시 꼭지점을 공유할 수 있는 에너지를

제공받아 회전하여 K^+ 이온이 TiO_6 octahedra들 사이에 갇혀서 터널 구조를 이루는 $K_2Ti_6O_{13}$ 상을 형성하게 된다.

이러한 사실은 Fig. 7에 나와 있는 ICP 분석 자료에서 확인될 수 있다. 이 그림은 중간상인 $K_2Ti_6O_{13}$ 상 휘스커를 각각 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M HCl 용액에 72시간 처리했을 때, 처리 용액 중 맑은 여액을 받아 K^+ , Ti^{4+} 이온을 ICP 분석한 결과인데, 그림에서 보듯이 여액 중 녹아있는 K^+ 이온의 농도는 산의 농도가 높을수록 증가하고 그 농도도 수십 내지 수백 ppm으로 매우 높은 것을 알 수 있다. 그러나 여액 중의 Ti^{4+}

이온의 농도는 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M에서는 거의 수 ppm 정도로 일정하며, 0.5 M 농도 이상에서만 50 ppm 정도로 갑자기 증가하는 양상을 보여 주었다. 이는 휘스커의 층상 또는 표면에 존재하는 미반응 물질 및 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커 내부의 K^+ 이온과 Ti^{4+} 이온이 산에 용출되는데 있어서, 산농도가 낮을 경우에는 K^+ 이온만이 용출되지만, 산농도가 0.5 M 이상으로 증가하게 되면 휘스커 내부에 존재하는 K^+ 및 Ti^{4+} 이온이 동시에 용출되기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 용출되는 이온의 양은 그림에서 보듯이 Ti^{4+} 이온보다는 K^+ 이온에서 매우 큰 것을 알 수 있으며, 이는 0.5 M의 HCl로 72시간 산처리한 경우, rutile 상의 TiO_2 휘스커가 얻어진 Fig. 5의 XRD 분석 결과에서도 확인될 수 있다.

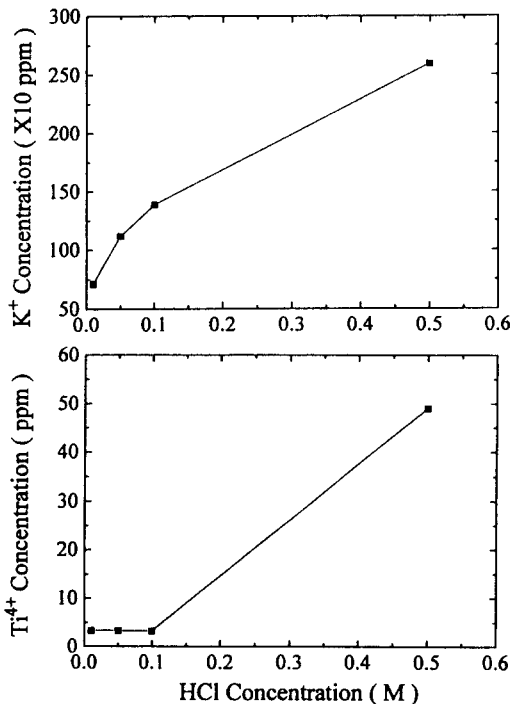


Fig. 7. Variation of K^+ and Ti^{4+} concentration in a residual solution after a treatment for 72 h with various HCl concentration. K^+ and Ti^{4+} concentration was measured by ICP spectrometer.

3.5. $K_2T_6O_{13}$ 휘스커의 미세구조

Fig. 8에는 4시간 동안 비등수 및 0.05 M의 HCl에 72시간 동안 산처리한 후, 900°C로 최종 열처리하여 각각 얻은 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커의 모습이다. 길이와 두께의 분포는 있으나 대체적으로 길이가 100 μm 이상이고 aspect ratio가 큰 휘스커를 제조할 수 있었으며 비등수 및 산처리에 의하여 중간상 휘스커와는 달리 해섬이 잘된 양질의 휘스커를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

소성서냉법에 의해 제조된 $K_2Ti_6O_{13}$ 의 중간상 휘스커를 비등수 및 산처리한 결과, 휘스커의 표면에 부착된 미반응 물질의 제거에 의하여 휘스커의 표면 상태가 개선되었으며, 아울러 휘스커 간에 해섬을 유도하여 직경이

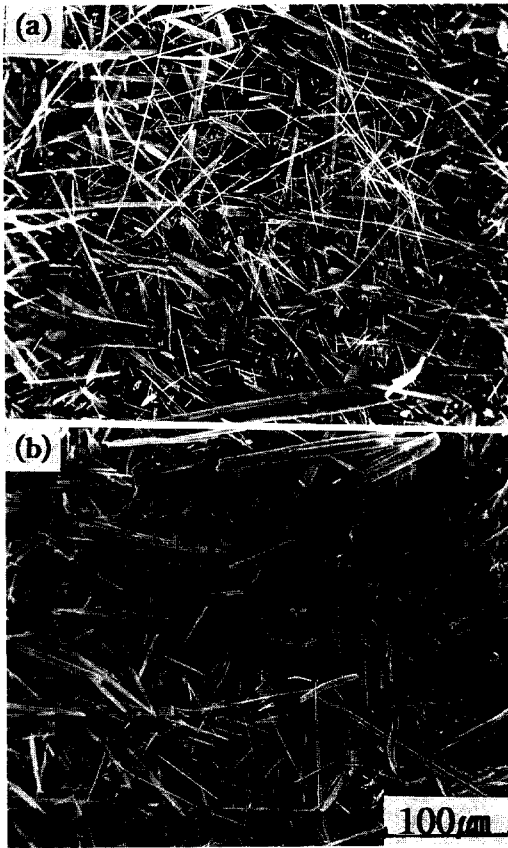


Fig. 8. Scanning electron micrographs of $K_2Ti_6O_{13}$ whisker prepared by heat treatment at $900^\circ C$ for 1 h after a treatment in (a) boiling water and (b) 0.05 M HCl aqueous solution. $1150^\circ C$ for 5 h and slow cooling to $950^\circ C$ at a rate of $16^\circ C/h$.

작으면서도 aspect ratio가 큰 양질의 휘스커를 얻을 수 있었다. 비등수 및 산처리는 휘스커의 미세구조를 개선할 뿐만 아니라 $K_2Ti_4O_9 \rightarrow K_2Ti_6O_{13}$ 상전에도 유도하였는데 이러한 상전이는 K^+ 이온의 용출에 의해 주로 진행되었다. 양질의 $K_2Ti_6O_{13}$ 휘스커를 얻기 위해서는 비등수 처리의 경우, 4시간 이상의 처리시간이 필요하였으며, 산처리의 경우에는

산의 농도에 따라 최적 처리시간이 변화하였다. 그러나 산의 농도가 묽고 처리시간이 너무 짧은 경우엔 $K_2Ti_4O_9$ 와 $K_2Ti_6O_{13}$ 상이 혼합된 휘스커가 얻어졌으며, 반대로 산의 농도가 진하고 처리시간이 긴 경우에는 K^+ 이온의 용출로 인하여 rutile 상의 TiO_2 휘스커가 합성되었다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *Ceramics* 19 (1984) 200.
- [2] Y. Fujiki and F. Izumi, *Yogyo-Kyokai-Shi* 85 (1977) 155.
- [3] Y. Fujiki and N. Ohta, *Yogyo-Kyokai-Shi* 88 (1980) 110.
- [4] Y. Fujiki, *Yogyo-Kyokai-Shi* 91 (1983) 189.
- [5] Y. Fujiki, *Yogyo-Kyokai-Shi* 90 (1982) 624.
- [6] Y. Fujiki, United States Patent : 4265872.
- [7] K.H. Lee, J.K. Lee and H. Kim, submitted to *Materials Letters* (1995).
- [8] S. Andersson and A.D. Wadsley, *Acta Cryst.* 15 (1962) 194.
- [9] M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux, *J. inorg. nucl. Chem.* 40 (1978) 917.