

금속알콕사이드를 이용한 LAS계 내열세라믹스의 제조시 Ge 성분의 치환에 관한 연구

장성중 · 김형태 · 이응상
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
(1995년 9월 6일 접수)

A Study on the Ge Substituted LAS Ceramics Using Metal Alkoxide

Seong-Jung Chang, Hyeong-Tae Kim and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received September 6, 1995)

요 약

난소결성으로 알려진 LAS(Lithium Aluminosilicate)계 화합물을 금속 alkoxide를 이용하여 제조함으로써 소결 특성을 개선하여 치밀화를 유도하였고 동시에 금속 alkoxide 형태의 Ge를 첨가하여 복합산화물을 이용함으로써 소결성과 열적, 기계적 특성의 개선을 유도하였다. 이를 산화물로부터 직접 제조한 것과 비교할 때 합성 및 소결온도를 100°C 이상 저하시킬 수 있었고 기계적 특성중 극강도 값은 2배 이상 증가하였다.

ABSTRACT

LAS system, which is difficult to be sintered, was densified by using the powder synthesized from metal alkoxides. Sinterability, thermal and mechanical properties were improved through synthesizing the complex oxide powder from the addition of Ge as an alkoxide. As a result, the synthesizing and sintering temperature of the LAS system lowered by about 100°C and its modulus of rupture (MOR) increased twice higher compared to the sample from the oxide by the direct method.

Key words: LAS, Sol-gel method, Alkoxide, Eucryptite

1. 서 론

고온과 저온을 순환하거나 내화용으로 사용되는 재료는 그 내부에 시간에 따라 급격한 온도구배가 생긴다. 따라서 내열 세라믹스를 개발함에 있어서 가장 중요시하여야 할 것은 고온과 저온을 순환하는 데 대한 열충격 저항성과 자체의 내화도이고, 구조물로의 응용을 위하여 기계적 부하에 강해야 한다는 것 등이다. 이에 부합하는 세라믹스 재료 중 Lithium Aluminosilicate가 우수한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

LAS계 광물은 1880년대에 최초로 발견되었고, Lithium 자원과 유리의 용해를 돕는 첨가물로서 이용된 것 외에는 별로 주목되는 광물이 아니었다. 1940년대에 이르러 A. Hatch, R. Roy, E.F. Osborn 등¹⁾에 의해 상압하에서의 평형에 대한 기초연구가 확립되었고, 1948년 Hummel²⁾은 천연의 Spodumene과 Petallite의 1250°C

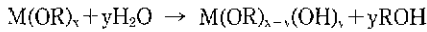
소성물이 특히 저열팽창인 것을 보고하였다. 그러나 LAS계는 소결온도가 용점에 근접해 있고, 소성온도 범위가 좁으며, 열적 이방성에 의한 난소결성이라는 단점을 갖고 있어 일반 제조 공정으로 합성 및 소결을 실시할 경우 치밀한 소결체를 얻을 수 없어 기계적 강도가 떨어지게 된다³⁾. 따라서 glass-ceramic process에 의해 제조하거나⁴⁾, 용제의 첨가에 의하여 제조하며, 강도증진을 위해 LAS-fiber 복합체도 연구되었으며⁵⁾, Sol-Gel법을 이용하여 액상으로부터 제조하는 방법도 연구되었다⁶⁾.

본 연구에서는 금속 alkoxide를 이용한 액상제조법을 이용하여 LAS계 분말을 제조 합성하였다. 이 경우에 대해, SEM 사진과 부피밀도 값을 기준으로 하여 제조된 분말의 특성을 비교하면, TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 1시간 부분가수분해하고 전체 반응시간을 24시간으로 하였을 경우 분말의 형상은 침상이었고, 부피밀도는 이론밀도의 65~75% 정도로 그 값이 매우 낮았다. TEOS를

50시간 부분가수분해를 시킨 경우, 분말의 형상은 구형이 었으나, 이로부터 치밀한 소결체를 얻을 수는 없었다.

본 연구에서는 구형의 분말을 얻을 수 있었던, TEOS를 50시간 부분가수분해 시키는 공정에 Ge를 첨가하여 분말의 형상도 구형이면서 치밀한 소결체로 될 수 있는 분말을 제조하였다.

현재 여러 종류의 금속 alkoxide가 상업적으로 만들어져 있고, 특별한 용도로 사용되는 것은 sol-gel에 관련된 연구가들에 의해 합성되고 있다. 단일 성분 산화물질인 경우에는 alkoxide를 1차 가수분해 함으로써 활용된다⁹⁾.



여기서 R은 알킬기를 나타낸다. 부분적으로 가수분해된 것은 중합반응이나 축합반응에 의해 M-O-M 결합을 형성하여 연결된다. 만일 OH기가 OR기와 반응한다면 M-O-M 결합의 형성에 의해 다른 alcohol(ROH)이 만들어진다. 1종류 이상이 있을 때 이러한 반응의 활용은 2종류로 나뉜다. 모든 구성 물질이 금속 alkoxide인 다성분 sol-gel 물질을 만들 때는 각 alkoxide의 가수분해 반응 속도가 다른 경우가 자주 발생한다. 한 성분이 다른 성분보다 훨씬 빠르게 가수분해하면, 그 성분의 중합된 cluster가 생성될 수 있고, 용액에서 얻어질 수 있는 화학적 균일성을 잃게 된다. 이는 다음의 몇가지 방법에 의해 피할 수 있다.

① Alkoxide 혼합물이 균일하게 중합되도록 숙성(age)한다

② 몇몇 성분의 alkoxide를 미리 부분적으로 가수분해시킨 후 혼합한다.

③ 물의 양을 제한함으로써 용액의 가수분해반응을 느리게 한다.

①번의 경우는 주로 double alkoxide를 만드는 것을 의미하고, ②번의 경우는 주로 가수분해 속도가 낮은 것을 부분가수분해 하며, ③번의 방법은 물의 공급원이 단지 대기중의 수분 뿐인 곳에서 혼합물을 서서히 가수분해 시킴으로써 얻을 수 있다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는, 금속 alkoxide로 Li(OC₂H₅)₂, Al(i-OC₃H₇)₃, Si(OC₂H₅)₄, Ge(OC₃H₇)₄이고, 그외는 Li₂CO₃, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂이다. 본 실험의 조성과 실험과정을 Table 1, 2, Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 분말 제조

Table 1은 Alkoxide를 이용한 경우의 조성을 나타낸 것이다. 최종적으로 제조되는 분말의 Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂

Table 1. Composition of Starting Materials for Metal Alkoxide.

| Sample Name | Reagent | Li (OC ₂ H ₅) ₂ | Al (i-OC ₃ H ₇) ₃ | Si (OC ₂ H ₅) ₄ | Ge (i-OC ₃ H ₇) ₄ |
|-------------|-----------|--|--|--|--|
| | mol ratio | | | | mol for LAS |
| G1 | | 1 | 1 | 1.8 | 0.2 |
| G2 | | " | " | 1.6 | 0.4 |
| G3 | | " | " | 1.4 | 0.6 |

Table 2. Composition of Starting Materials for Oxides.

| Sample Name | Reagent | Li ₂ CO ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | GeO ₂ |
|-------------|-----------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| | mol ratio | | | | mol for LAS |
| G1P | | 1 | 1 | 1.8 | 0.2 |
| G2P | | " | " | 1.6 | 0.4 |
| G3P | | " | " | 1.4 | 0.6 |

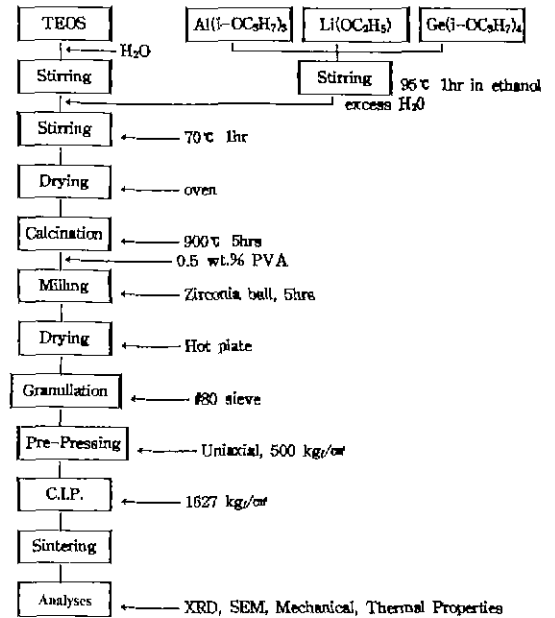


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure using metal alkoxide.

의 mole 비가 Eucryptite 조성인 1:1:2가 되는 alkoxide의 양을 넣어주었고, $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 양은 하소되었을 때 최종적으로 제조된 Eucryptite에 대하여 GeO_2 의 형태로 SiO_2 자리에 치환되어 들어가는 양을 0.2몰, 0.4몰, 0.6몰로 계산하여 넣어주었다.

산화물을 이용하여 제조하는 경우도 alkoxide의 경우와 마찬가지로 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 의 mole 비는 1:1:2이고, 첨가제로 넣어주는 GeO_2 의 양은 0.2몰, 0.4몰, 0.6몰로 치환되는 양만큼을 넣었다.

실험공정에서 Fig. 1은 출발원료 모두를 금속 alkoxide로 하여 분말을 제조한 경우이다. 대기 중에 시약이 노출되는 경우 반응성이 큰 시약은 성분의 변화가 있을 수 있으므로, 이를 막기 위해 각 공정의 정량은 Ar gas 분위기의 Glove Box 내에서 행하였다. 이렇게 정량된 시약을, 가수분해 속도차를 고려하여 TEOS에 H_2O 2 mol// EtOH를, 촉매로 HCl 0.1 mol// EtOH를 첨가하여 70°C로 유지된 항온조에서 미리 50시간 동안 부분가수분해를 시킨 후, 25 mol// EtOH의 H_2O 를 추가로 첨가함과 동시에, 95°C에서 1시간 동안 환류시킨 $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 와 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 TEOS와 섞어서 1시간 동안 항온조에서 교반하여 가수분해 및 축중합반응을 유도하였다. 가수분해된 용액은 비등을 방지하기 위해 70°C로 유지된 항온조에서 50시간 이상 충분히 건조하였다. 건조된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 900°C에서 5시간 동안 하소 하였다. 이들 하소물에 성형조제로 0.5 wt.%의 PVA를 첨가하여 polyethylen pot에서 5시간 동안 습식 혼합 및 분쇄를 하였다. 이 때 구석은 안정화 지르코니아를, 분산매는 무수 알콜을 사용하였다. 이 분쇄물을 70°C에서 가열과 교반을 동시에 하면서 건조시켰다. 건조된 시료를 80 mesh 체에 통과시켜 과립상이 되도록 하였다.

산화물을 이용하여 분말을 제조하는 경우의 공정은 계산된 조성표대로 정량을 한 후, 24시간 동안 습식 혼합과 분쇄를 동시에 하였으며, 조건은 전자와 같다. 분쇄물을 70°C로 가열하면서, 밀도차에 의한 입도분리를 방지하기 위해 교반, 건조시켰고, 완전 건조를 위하여 110~120°C로 유지된 항온조 속에서 24시간 이상 유지시켰다.

건조된 분말을 알루미늄 도가니에 담아서 1000°C에서 2시간 동안 하소하였으며, 이들 하소물을 분쇄한 후, 여기에 조성비에 맞는 GeO_2 분말을 첨가하였다. 이 분말들에 대해 이전 단계에서의 습식혼합과 분쇄, 건조과정과 동일하게 행하였다. 이를 900°C에서 5시간동안 하소하여 시험용 분말을 제조하였다.

제조된 분말을 500 kg/cm²의 압력으로, $\phi 1.2 \times 0.5$ cm 크기의 평원만 모양과 $4 \times 1 \times 0.5$ cm 크기의 bar 모양을 1차 가성형한 후, 2차로 이 시편에 대해 1627 kg/cm²의 압력으로 징수가압성형하여 시편을 제작하였다.

2.2. 소성 및 물성측정

소결은 1200°C, 1250°C, 1300°C에서 각각 실시하였다. 사용한 로는 Lindberg사의 super-kanthal furnace이며, 승온속도는 600°C까지는 3°C/min, 그후 소결온도까지는 5°C/min로 하였고, 소결온도에서 5시간 동안 유지시켰다. 냉각은 실온까지 로냉하였다.

각 조성시편들의 소결온도별 시편들에 대하여, 밀도를 측정하여 소결특성을 살펴보았다. 이 결과로부터 각 조성에 대해 가장 소결이 잘되는 온도를 선정하여 XRD를 통한 상분석과 열적 성질, 기계적 성질 및 SEM을 통한 파단면 관찰을 하였다.

금속 alkoxide를 이용하여 제조한 LAS 혼합물의 하소온도의 결정과 첨가물에 따른 반응성의 변화를 조사하기 위하여 시차열분석과 증량감소의 변화를 관찰하였다. 측정조건은 5°C/min의 승온속도로 1200°C까지 측정하였다. 각 조성별 결정상을 확인하기 위해 X-선회절분석을 하였으며 밀도도 측정하였다.

각 조성중 소결성이 가장 우수한 온도에서 소성한 시편을 SiC 연마지 #220, #600, #800, #1000, #2000의 순서로 표면을 연마한 후, 모서리를 둥글게 하고 다시 #4000의 알루미늄 분말로 연마하여 꺾임강도 측정용 시편을 제작하였다. 이렇게 연마한 시편을 MOR 시험기 (Model 4204, Instron사, USA)를 이용하여 3점 꺾임강도를 측정하였다. 제조된 분말과 강도측정이 끝난 시료의 파괴된 부분에 Au를 증착하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 각각 1000배와 2500배의 배율로 하였다. 아울러 열팽창률 및 열팽창계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 시료의 반응 과정을 살펴보기 위해 G2 시료에 대하여 TG-DTA 분석결과를 나타낸 것이다.

100°C 이하의 흡열 peak는 용매 및 부착 수분의 이탈에 기인하는 것으로 보여지며, 380°C 부근의 발열 peak는 유기물의 연소에 의한 것으로 보인다. 728°C와 801°C에서 작은 발열 peak가 나타나는데, 728°C에서는 SiO_2 - GeO_2 의 결정화, 801°C에서는 Al_2O_3 - GeO_2 의 결정화에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 900°C 이상에서 시작되는 완만한 발열 peak로 보아 시료의 상전이가 어느 특정 온도에서

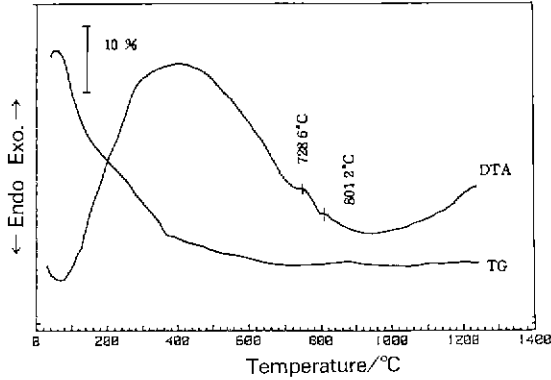


Fig. 2. DTA and TG curves of powders using metal alkoxide (G2).

확연히 일어나는 것이 아니라 넓은 온도 범위에 걸쳐 서서히 연속적으로 일어난다고 보여진다

Fig. 3은 금속 alkoxide를 이용하여 제조된 Ge-doped LAS계 분말의 주사전자현미경 사진이다. 미세한 구형 입자들이 응집되어 있으며, 입자의 크기는 모두 0.1 μm 이하의 미립으로 되어 있음을 알 수 있다.

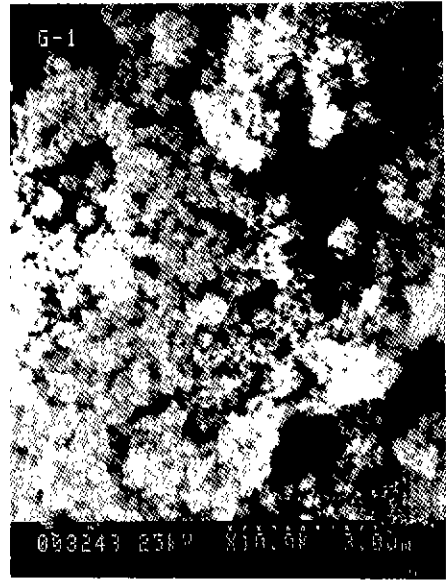
조성별, 소결 온도별 소결 특성을 알아보기 위하여 각 시편들의 겉보기 비중의 변화를 측정하였다.

Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이 각 시료에서 Ge 성분의 첨가량이 증가할수록, 소결 온도가 높아질수록 비중이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 산화물로 제조한 것과 금속 alkoxide를 이용한 것을 비교했을 때 역시 금속 alkoxide로 제조한 것이 월등히 높은 비중값을 나타내었다. 이로부터 GeO₂의 첨가가 소결 특성에 좋은 영향을 미치고, 첨가량이 많을수록 소결이 더 잘 되며, 소결온도도 낮아짐을 알 수 있다. 이는 첨가된 GeO₂가 소지내에서 액상을 유발하고 있으며, 그 양 또한 GeO₂의 양이 증가함에 따라 증가하고 있다고 생각한다.

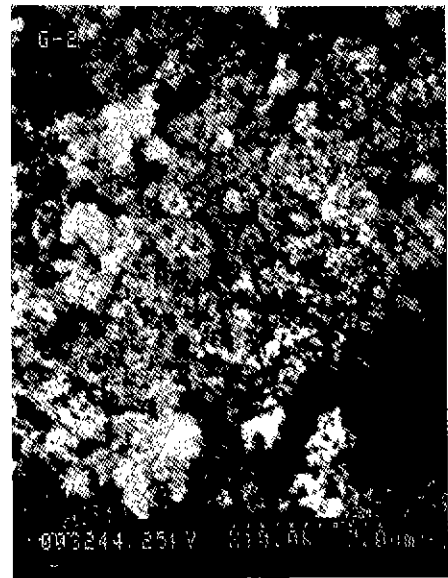
이 부피비중의 결과로부터 TEOS를 50시간 부분가수분해하여 제조한 분말로부터도 Ge-alkoxide를 첨가하여 치밀한 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 G2 조성물을 여러온도에서 열처리한 후 측정된 XRD pattern이다.

열처리를 하지 않은 시료는 완전히 비정질을 나타내는 XRD pattern을 보이고 있으며, 온도가 증가함에 따라 SiO₂-GeO₂와 aluminium silicate로 생각되는 peak가 보이다가, 900°C에서 거의 완벽한 eucryptite가 합성되었음을 확인하였다. 이로부터 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 분말의 하소온도를 900°C로 정하였다. 이는 GeO₂를 첨가하지 않고, 금속 alkoxide를 이용하여 LAS계



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of powders using metal alkoxide.

(a) G1. (b) G2

분말을 제조한 경우보다 약 100°C 낮은 온도이다.

Fig. 7은 산화물로 제조한 경우의 시료를 GeO₂의 첨가량에 따라 X-선 분석을 한 것이다. 기본적인 β-eucryptite peak 외에 aluminosilicate와 aluminogermanate로 보이는 미세한 peak들이 나타남을 알 수 있었고, 그 양

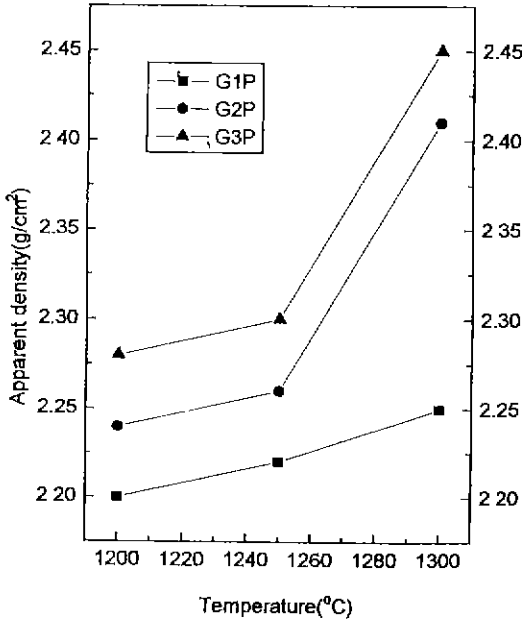


Fig. 4. Apparent density of sintered specimens using oxides.

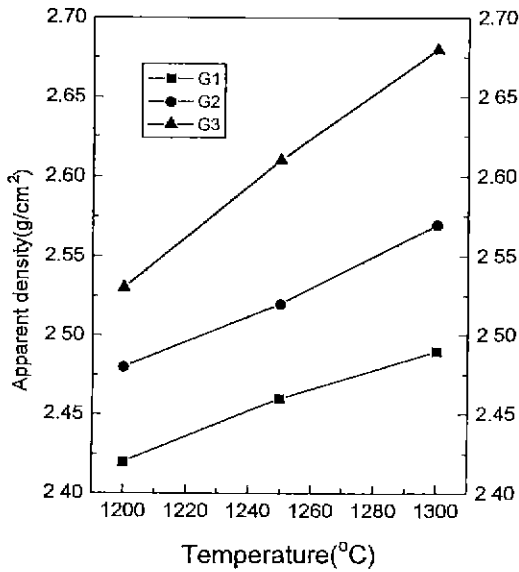


Fig. 5. Apparent density of sintered specimens using alkoxide.

상도 약간 불규칙적임을 알 수 있었다.

Fig. 8은 금속 alkoxide로 제조한 시료의 경우인데 온도상승에 따라 거의 완벽한 β -eucryptite의 peak를 보

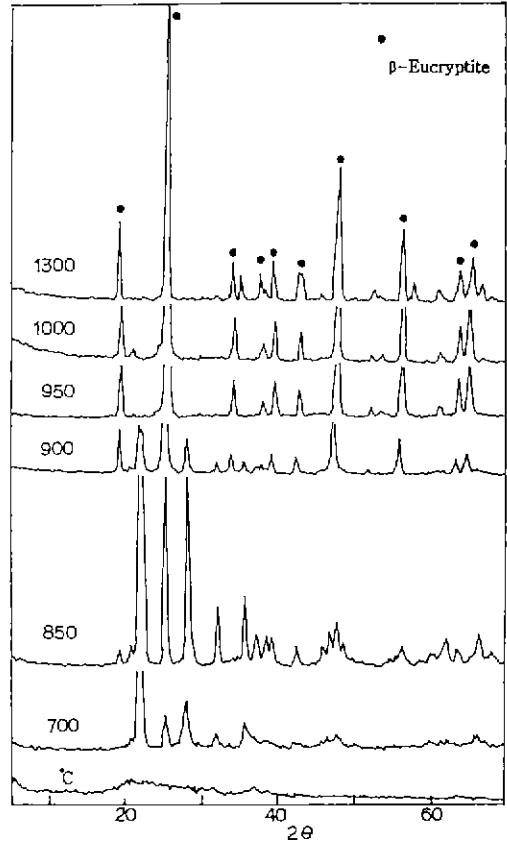


Fig. 6. XRD patterns of heat treated powders (G2).

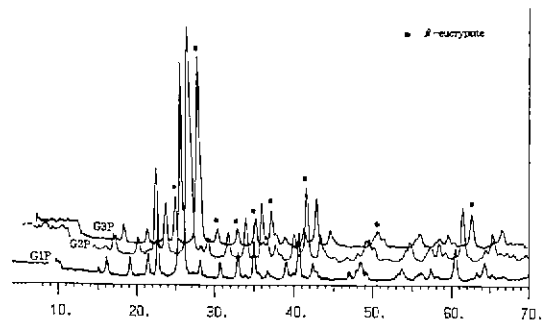


Fig. 7. XRD patterns of samples using oxides (1300°C).

여주고 있다. 이로부터 eucryptite 함성 시 산화물로 제조하는 경우보다 금속 alkoxide를 이용하여 제조하는 것이 더 용이하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9와 10은 각 조성별로 1300°C에서 소성된 시편들의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 겉보기 비중으로부터 예상할 수 있듯이 GeO_2 의 첨가량이 증가될수록 기공의 양이 적어지고 있으며, 치밀도는 증

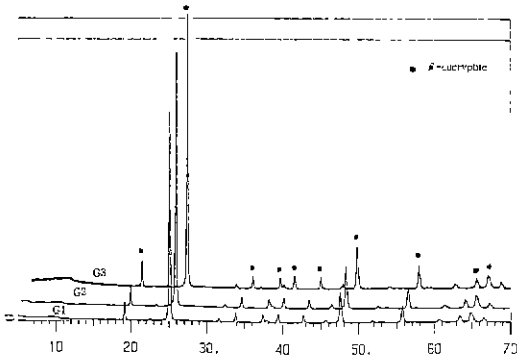
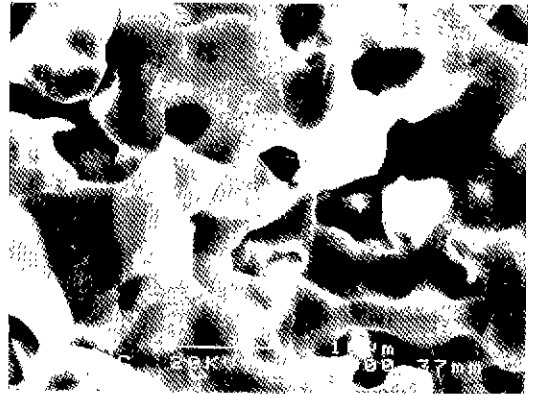


Fig. 8. XRD patterns of samples using alkoxydes (1300°C)

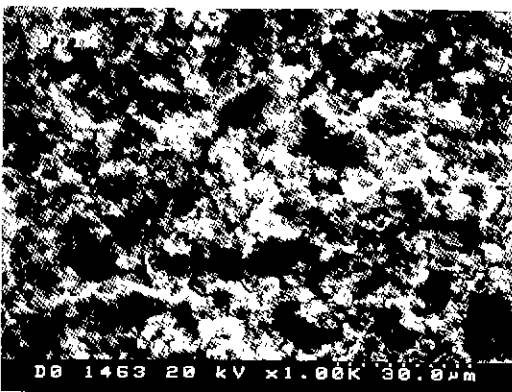


(a)

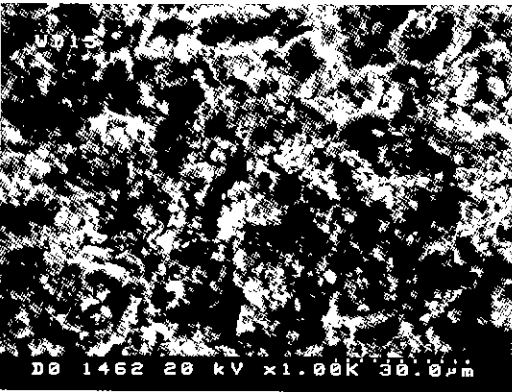


(b)

Fig. 10. SEM photographs of sintered specimens at 1300°C using powder from metal alkoxydes. (a) G2, (b) G3



(a)



(b)

Fig. 9. SEM photographs of sintered specimens at 1300°C using powder from oxides. (a) G2P, (b) G3P

가하고 있다. 다만 산화물을 이용하여 제조한 시편의 경우 부분적으로 각 성분간의 유리현상으로 보이는 부분들이 치밀도를 떨어뜨리고 있으며, 이에 비해 금속

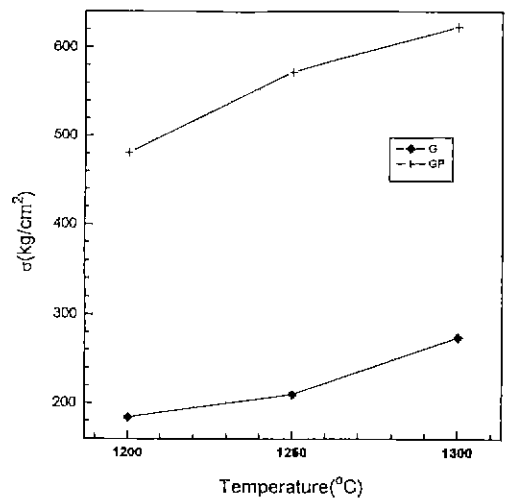


Fig. 11. MOR of sintered specimens at 1300°C.

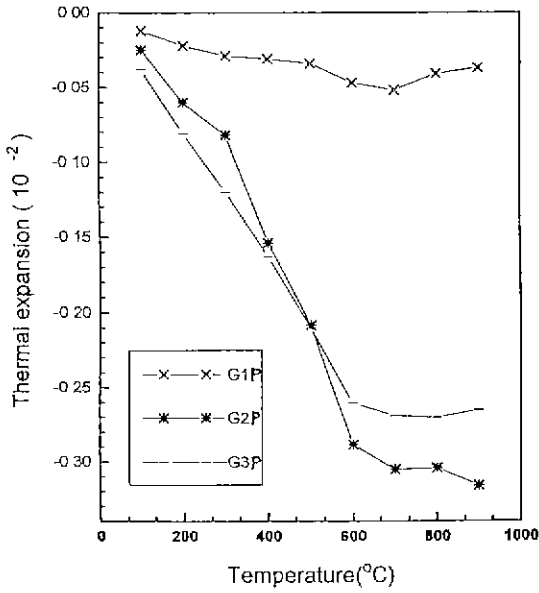


Fig. 12. Thermal expansion ratio of samples sintered at 1300°C (using oxides).

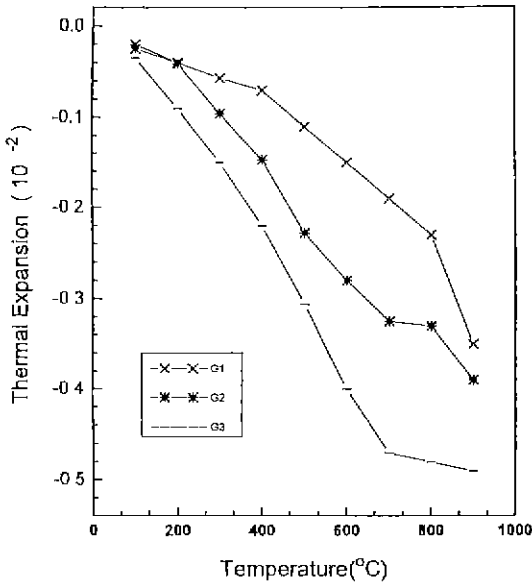


Fig. 13. Thermal expansion ratio of samples sintered at 1300°C (using metal alkoxides).

alkoxide를 사용하여 제조한 시편들의 경우에는 상당히 치밀화된 양상을 볼 수 있다.

Fig. 11은 각 시편의 MOR 값을 나타낸 것이다.

측정 값의 비교를 위하여 모든 시편은 1300°C의 같은 온도에서 소성을 하여 같은 조건으로 측정하였다. 두가지 종류의 시편 모두 다 Ge 성분이 증가함에 따라 MOR 값도 증가하였으며, 또 금속 alkoxide를 이용한 경우가 산화물을 이용한 경우보다 약 2배 이상의 MOR 값을 보여주었다. 또, alkoxide로부터 제조한 것 중 Ge 성분이 적게 첨가되어 MOR 값이 가장 낮은 G1 시편과, 산화물을 사용한 시편 가운데 GeO₂가 가장 많이 첨가되어 강도가 가장 좋은 G3P 시편을 비교하여도, 금속 alkoxide를 이용한 경우인 G1의 MOR 값이 거의 두배 정도 크다. 이는 alkoxide 형태로 첨가제를 첨가하는 경우 산화물로 첨가하는 것보다 적은 양의 첨가만으로도 더 나은 성질을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 12와 13은 각 조성별 시편의 열팽창율을 나타낸 것이다. 각 시편 모두 LAS의 기본 특성인 부(-)열팽창을 나타내고 있다. 다만 산화물로부터 제조한 경우와 alkoxide로부터 제조한 경우를 비교할 때, 전자의 경우에도 부열팽창을 나타내고 있기는 하지만 후자와 비교하여 상당히 불규칙한 양상을 나타내고 있다. Alkoxide로부터 제조한 경우 온도의 증가와, GeO₂의 첨가량이 증가됨에 따라 규칙적으로 부열팽창률이 증가됨을 알 수 있다.

4. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 Ge-doped LAS ceramics의 치밀화 거동은 GeO₂의 첨가량에 의존한다.
2. 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 분말의 경우 TEOS를 50시간 가수분해 한 것에 대해 GeO₂를 첨가함으로써 소결온도를 저하시키고 소결 온도 범위가 확장됨을 알 수 있었다.
3. 산화물을 이용하여 제조한 시편보다 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 시편이 소량의 GeO₂ 첨가만으로도 소결 특성 및, 미세구조, 기계적 성질 면에서 더 우수한 특성을 보였다.
4. 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 시편의 쥘임강도는 산화물을 이용하여 제조한 경우보다 2배 이상 컸다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Rustom Roy, E.F. Osborn and Della M. Roy, "Compositional and Stability Relationship Among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 152-159 (1950).
2. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of Natural Lithia Minerals," *Foot Prints*, **20**(2), 3-11 (1948).
3. G.P. Smith, U.S. Pat. 3,246,972 (1966).
4. Sarah Knickerbocker, Michell R. Tuzzolo and Samuel Lauhorne, "Sinterable-spodumene Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1873-1879 (1989).
5. John J. Borennan and Karl M. Prewo, "SiC Fibre Reinforced Glass Ceramic Matrix Composite Exhibiting High Strength and Toughness," *J. Mat. Sci.*, **17**, 2371-2383 (1982).
6. R.S. Lamar, "Development of Cordierite Bodies Sierralite, New Ceramic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 65-71 (1949).
7. 장현명, "콜로이드 혼합법 및 Sol-Gel법에 의해 제조한 SiC 휘스커 강화 LAS기지 복합체의 특성," 한국요업학회지, **28**(12), 1012-1018 (1991).
8. 김형태, 이응상, "Alkoxide를 이용한 LAS계 내열세라믹스에 관한 연구" 한국요업학회지, **30**(12), 987-992 (1993)
9. D.W. Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(12), 1597-1602 (1985).