

금속 Alkoxide를 이용한 LAS계 내열세라믹스의 제조에 관한 연구(I)

김형태 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1993년 6월 8일 접수)

Preparation of the LAS Ceramics for Heat Resistance using Metal Alkoxide (I)

Hyeong-Tae Kim and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received June 8, 1993)

요 약

LAS계 내열세라믹스를 제조하기 위해, 금속 Alkoxide를 이용하는 Sol-Gel법으로 균일한 미분말을 얻는 연구를 행하였다. 조성과 공정에 따른 결과가 여러가지로 나타났으며, H₂O의 초기첨가량 10 mol/l 이상, 촉매첨가량 0.1 mol/l 일 때 미분말에 근접하였고, TEOS의 부분가수분해 50시간 이상인 경우 균일한 미분말이 얻어졌고, 입경은 1 μm 이하이었다.

ABSTRACT

In order to synthesize the heat resistance ceramics of LAS system, we studied on preparing the fine powder with homogeneity by sol-gel method using metal alkoxide. Various results were obtained depending on the composition and process. When the amount of H₂O added at initial stage is higher than 10 mol/l, and when the amount of catalyst is 0.1 mol/l, the particle size of synthesized hydrate becomes finer. On condition that partial prehydrolysis time of TEOS is more than 50 hours, the monosized fine powder is obtained(below 1 μm).

1. 서 론

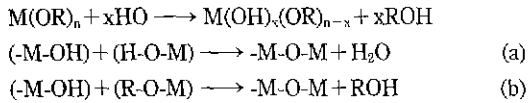
세라믹재료들은 유기 및 금속재료보다 안정된 고온특성을 가지고 있으나 재료 자체의 취성과 아울러 열충격에 약한 것이 그 응용에 큰 문제가 되고 있다. 따라서 내열세라믹스의 개발에 있어서 중요시 할 문제는 고온과 저온을 순환하는데 대한 열충격저항성과 자체의 내화도이고, 부가적으로 기계적 부하, 화학적 침식 등에 강해야 하는 점이다. 이에 부합하는 여러 세라믹스재료 중 LAS(Lithium-Alumino Silicate)가 최근 주목을 받고 있다. LAS계 광물은 1880년대에 최초로 발견된 이래 1940년대에 이르러 그 평형상태에 대한 기초연구가 확립되었는데¹⁾ 보고된 바에 따르면 Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂의 비가 1 : 1 : 2~1 : 1 : 15에 이르도록 매우 광범위하며 열팽창계수가 낮은 것이 열특성의 주된 원인이 되고 있다²⁻⁵⁾. 이러한 저열팽창성 혹은 부(-)열팽창성을 나타내는

원인은 그 결합구조에 기인한다. 구조내의 Si-O, Al-O 사면체 나선형사슬은 열에너지의 영향 하에서 strain이 감소하게 되어 결합각의 변화를 가져오게 된다. 이는 unit cell 내의 사면체가 재배열하게 하여 c축으로는 수축, a축으로는 팽창을 일으키며, 이에 따른 팽창 이방성에 의해 매우 낮거나 부(-)의 열팽창을 갖게 되는 것이고, 이때 SiO₂ 성분이 증가함에 따라 이방성은 더 크게 된다. LAS계는 이러한 특성에도 불구하고 소결온도가 융점에 근접하여 있고 소결온도 범위가 좁은 난소결성의 단점을 가지고 있어서 일반제조 공정으로 합성 및 소결을 실시할 경우 치밀한 소체를 얻을 수 없고 결과적으로 기계적 강도의 저하를 가져오게 된다.

본 연구에서는 이러한 문제의 개선을 위해 sol-gel 방법 중 금속 Alkoxide를 출발물질로 하여 LAS계 powder를 제조하고자 하였다. 이러한 방법은 소결온도를 낮추어 낮은 온도에서 치밀한 소결체를 만들 수 있으며, 용액

으로부터 시작된 반응은 다성분계에서 원료가 분자 또는 원자 수준에서 혼합되어 균질성이 증가하고, 정확히 정량된 조성물을 얻을 수 있다. 또한 단분산 미립자의 상태로 형성되어 입경이 고른 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다⁶⁻⁸⁾.

금속 Alkoxide의 가수분해는 다음과 같이 진행하게 되며 부가적으로 (a) 탈수반응과 (b) 탈알콜반응을 거쳐 완료되게 된다.



이에 영향을 미치는 요소는 반응과정 중의 온도, 농도, 촉매, 경과시간 등이 있으며 2종류 이상의 Alkoxide를 사용하는 경우 특정 Alkoxide가 반응속도가 빠를 수가 있으므로 이를 고려하여야 한다. 이는 앞서 언급한 균일 분자수준의 혼합상태를 만드는데 지장을 주게 되므로 2 금속 Alkoxide(Double Alkoxide) 등으로 미리 제조하여 사용하기도 하지만 본 실험에서는 가수분해 속도차를 고려하여 미리 부분가수분해를 시키는 방법을 택하였다.

2. 실험방법

주원료로 TEOS, Aluminium iso-propoxide, Lithium

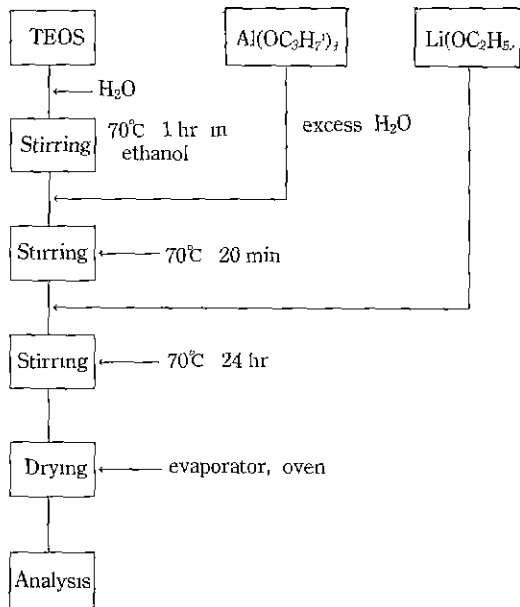


Fig. 1. Schematic diagram of hydrolysis process (A-series).

ethoxide를 사용하였고, 용매로는 무수 ethyl alcohol을, 또한 촉매로 HCl, NH₄OH를 사용하였다. 이를 이용한 실험과정은 Fig.1에 기본적으로 나타나 있다. 먼저 TEOS를 1시간의 차이를 두고 미리 가수분해를 실시한 후 Al(OC₃H₇)₃를 충분한 H₂O와 동시에 투입하였고, 마지막으로 Li(OC₂H₅)₂를 투입하여 24시간을 교반하며 가수분해 및 축·중합반응을 유도하였다(A-Series Fig. 1)⁹⁾.

아울러서 가수분해의 속도차를 고려하여 TEOS를 50 시간 이상 충분히 부분가수분해 시킨 후 Al(OC₃H₇)₃와 Li(OC₂H₅)₂를 95°C의 ethanol에서 1시간 환류시켜 혼합하여, 1시간 추가반응을 시키는 과정을 실험하였다(B-Series).

대기 중에 노출되는 경우 원료의 성분변화를 막기 위해 각 공정의 정량과 반응은 N₂ gas 분위기의 밀폐 glove box 내에서 행하였다. 가수분해 완료된 용액은 90°C의 건조기에서 일반적 건조를 실시하였으며, vacuum rotary evaporator를 이용하여 단시간 건조를 실시하였다.

공정의 변화에 따라 A, B 두 Series로 나누어서 조성을 택하였는데(Table 1), A-Series에서는 각 Alkoxide의 양을 용매 1l당 0.5 mol로 고정하고, H₂O의 양은 TEOS에 대한 초기 투입치와 2차투입치를 구별하여 1~50 ml로 변화시켰고, 촉매는 HCl 0.01~0.1 mol 경우와 NH₄OH 0.025~0.05의 경우로 구분하였다.

B-Series에서는 Alkoxide 농도를 0.5와 1.0 mol/l로 변화시켰고, 기타 조성은 A-Series와 유사하게 하였다.

Table 1. Composition of Starting Materials

Sample No.	H ₂ O(1)	HCl	NH ₄ OH	H ₂ O(2)	each alkoxide
A-1	1	0.01	0	50	0.5
A-2	1	0.05	0	〃	〃
A-3	4	〃	0	〃	〃
A-4	10	〃	0	〃	〃
A-5	20	〃	0	〃	〃
A-6	50	〃	0	0	〃
A-21	1	0.1	0	50	〃
A-31	4	0.1	0	〃	〃
A-51	20	0.1	0	〃	〃
A-N2	1	0	0.025	〃	〃
A-N3	4	0	0.05	〃	〃
B-1	3	0.1	0	20	1
B-2	2	0.1	0	20	1
B-3	2	0.05	0	10	0.5
B-4	2	0.05	0	25	0.5

(mol/l EtOH)

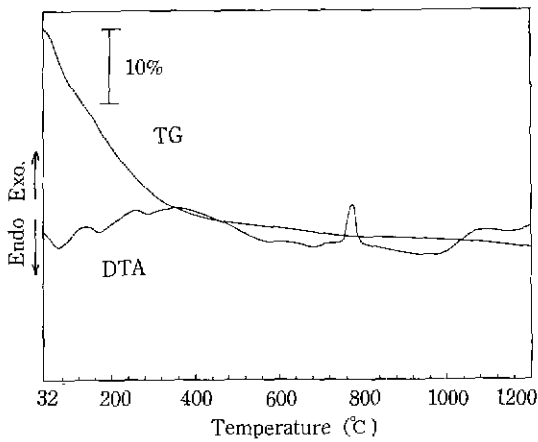


Fig. 2. DTA and TG curves of hydrate (Sample No. A-4).

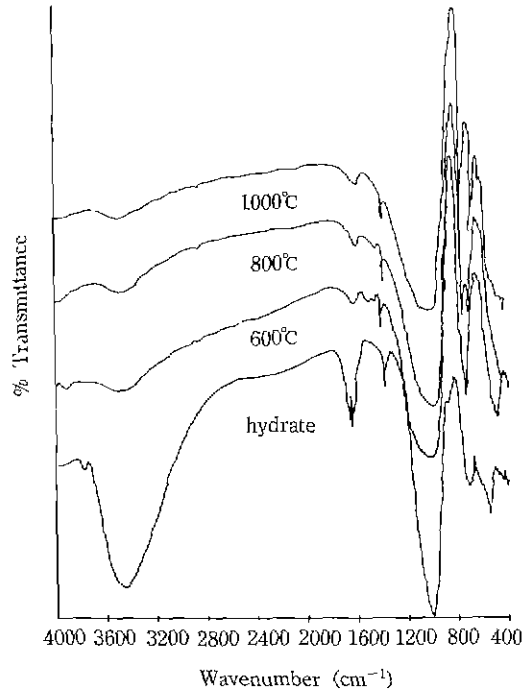


Fig. 4. IR spectra of sample heat treated at various temperature for 5 hrs (Sample No. A-4).

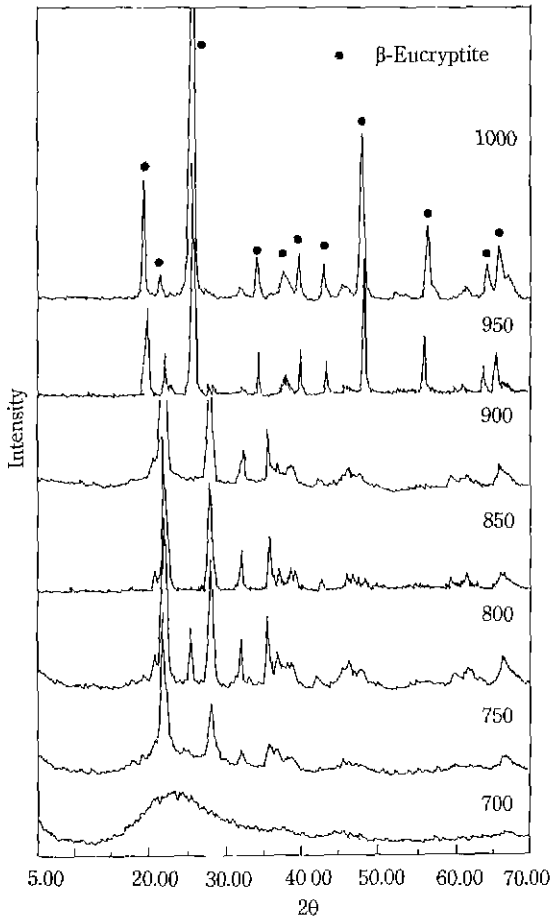


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of sample heat treated at various temperature for 5 hrs (Sample No. A-4).

제조된 분말은 TG-DTA에 의한 시차열분석, IR분석, X선 회절분석 및 주사전자현미경, 비표면적 관찰 등을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 A-series 중 초기 H_2O 를 10 mol/l, HCl을 0.05 mol/l로한 조성의 TG-DTA로 A, B series에 관계없이 동일한 양상을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 분말의 성분은 $Si(OH)_4$, $Al(OH)_3$, $Li(OH)$ 등으로 추정되고 이를 Eucryptite 조성으로 환산하여 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 가 될 때의 이론적인 결정수 탈출량은 약 35%가 되는데 TG 곡선은 약 30%의 감량을 보여주고 있다. 이는 건조 중 미리 미량의 탈수가 있는 것을 가정할 때 이론과 실제가 유사함을 알 수 있다. 이러한 중량감소는 보고된 바와 같이 300°C 부근에서 완료되고 있다¹⁰⁾.

DTA곡선에서는 200°C 이하에서 용매 및 부착 수분의 이탈로 보이는 흡열 peak가 보이고, 유기물의 연소에 의한 것으로 보이는 300°C 부근의 발열 peak가 있으며, 770°C 부근의 peak는 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 의 비정질 상이 Aluminiumsilicate로 결정화되는 것으로 생각된다. 얻어진 분

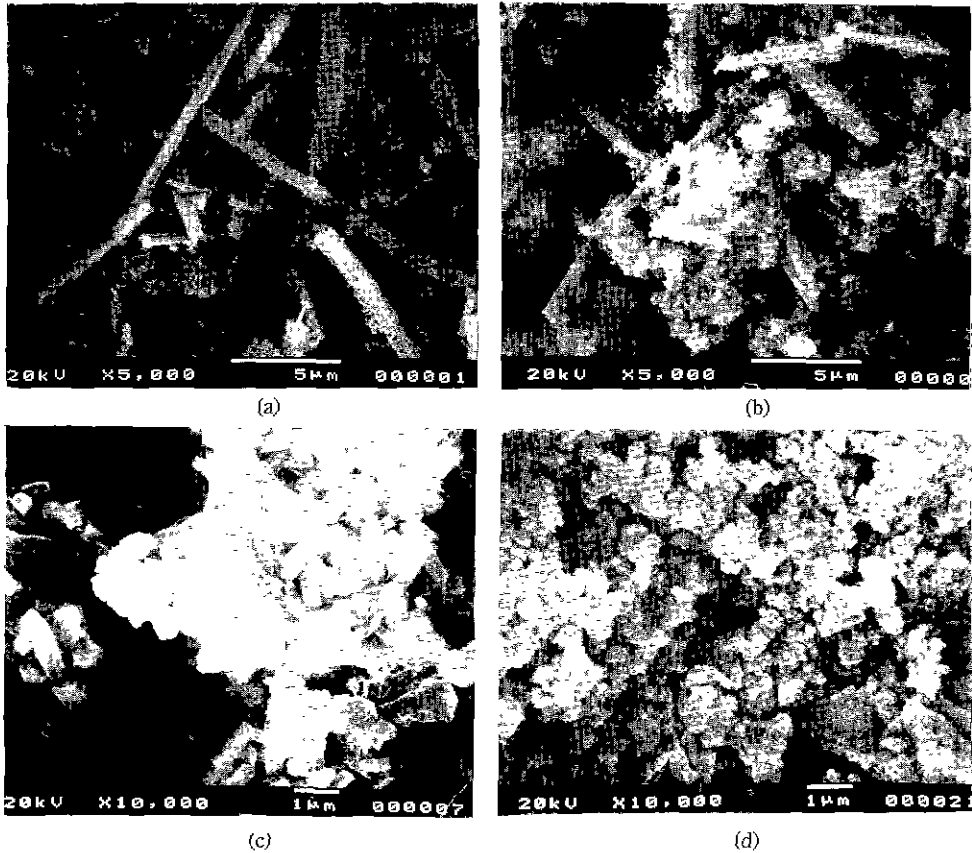


Fig. 5. SEM photographs of hydrate.
 (a) A-2, (b) A-4, (c) A-6, (d) A-21

말을 700~1000°C 에서 각각 5시간씩 열처리하여 관찰한 Fig. 3의 X선회절 peak를 보면 750°C 를 지나면서 Al의 수화물 및 Aluminiumsilicate로 생각되는 수개의 peak가 나타난 후 950°C 에 이르러 완전한 β -Eucryptite 상이 생성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 열처리온도에 따른 시료의 IR Spectra이다. Wave number 1050~1100 cm^{-1} 의 흡수대는 SiO_2 사면체 내부의 Si-O 및 Si-O-Al의 신축진동으로 열처리 온도에 무관하다. 열처리 온도상승에 따라 나타나는 750 cm^{-1} 부근의 흡수대는 1680 cm^{-1} 부근의 H_2O 굽힘진동의 사라짐과 연관되는데 이는 octahedral의 Al이 SiO_4 의 tetrahedral에 침입되어 생기는 Al-O의 신축진동으로 보여지며 이때 H_2O 는 탈수되는 것이다. 아울러 3500 cm^{-1} 부근의 흡수대도 OH의 진동에 기인하므로 온도변화에 따라 사라져 감을 볼 수 있다.

이상과 같은 물성 관찰과 아울러 살펴본 미세구조가 SEM 사진으로 나타나 있다. TEOS를 정해진 H_2O 를

섞어 1시간 먼저 가수분해시킨 후 나머지 Alkoxide와 H_2O 를 투입한 경우(A-Series) Fig. 5와 같이 나타나고 있는데, 이때 초기 H_2O 의 투입량이 4 mol/l 이하에서는 지름 1 μm 이하, 길이 10 μm 이상인 침상이 다량 생성됨을 볼 수 있다. H_2O 의 초기 투입량이 10 mol/l 이상이 되면 침상은 점차 사라지고 짧은 각주상으로 변해감을 알 수 있다. 그에대한 EDS 분석치는 Si 원소로 환산하여 침상부분이 약 70, 분말부분이 약 50 atomic%로 침상부분은 Si 성분이 농후한 상태로 나타났다. 이는 적은 H_2O 의 투입상태에서 체 반응하지 못한 TEOS가 24시간의 교반을 추가적으로 실시하는 동안 서서히 반응하여 이미 반응된 자신의 Hydrate 또는 Aluminium hydrate, Lithium hydrate 등에 붙어서 성장한 것으로 생각된다. 초기 투입 H_2O 양이 증가함에 따라 TEOS의 반응량이 증가하므로 이러한 현상은 줄어들다가 촉매 HCl의 양을 0.05 mol/l에서 0.1 mol/l로 증량하였을 때 비로소 미세한 전구체의 형태가 관찰되었는데, 이는 반응성의 증가에

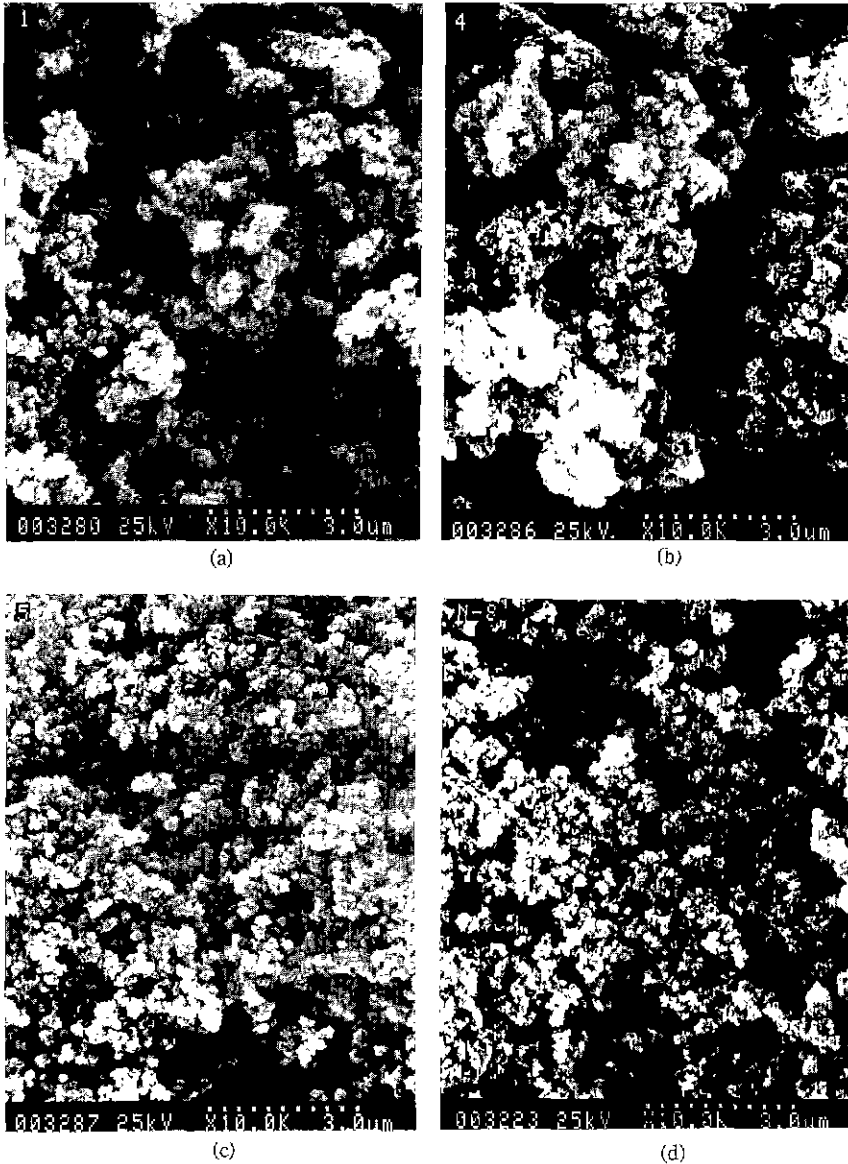


Fig. 6. SEM photographs of hydrate.

(a) B-2, (b) B-3, (c) B-3 (added H₂O(2) before Al(OC₂H₅)₃, LiOC₂H₅ adding), (d) B-3 (hydrolysis time of TEOS: 100 hrs).

기인한 것으로 보이며 촉매를 NH₄OH로 대체한 경우는 큰 변화를 볼 수 없었고, 미세한 전구체는 대부분 응집하여 있었다. 유사한 조성을 B-Series 경우에서 살펴보면 Fig. 6의 SEM 사진과 같이 침상이 나타나지 않고 미립의 분체가 역시 뭉쳐진 것을 볼 수 있는데, 환류시킨 Al(OC₂H₅)₃와 Li(OC₂H₅)의 투입전에 2차 H₂O를 투입한 경우 매우 균일하고 잘 분산된 1 μm 이하의 입자가 생성됨을

알 수 있다. 추가적으로 TEOS의 부분가수분해 시간을 100시간으로 한 경우는 큰 차이를 관찰할 수 없었다.

Table 1은 각 조성에 대한 비표면적 측정치로, 예상된 것처럼 침상이 많이 존재하는 경우와 미립분상의 응집체를 이루는 경우는 현저한 차이를 보여주고 있으며 B-series에서 월등히 값이 높아진 것을 알 수 있다.

Table 2. BET Surface Area of Hydrates

Sample	Surface Area(m ² /g)
A-1	32.87
A-6	33.88
A-N3	162.3
A-21	179.1
B-2	429.6
B-3	435.6
B-3*	474.0

*added H₂O(2) before Al(OC₂H₅)₃, LiOC₂H₅ adding

4. 결 론

이상의 연구에서 얻은 결과는 아래와 같다.

분말의 제조시 조성과 공정에 따라 침상과 미분상이 공존함을 알 수 있었다. 이는 TEOS의 반응속도에 기인하며 초기첨가 H₂O의 양이 10 mol/l 이상일 경우와 촉매 HCl을 0.1 mol/l 사용할 경우 미분상이 생성되는데 효과적이었다.

보다 균일하고 응집되지 않은 미분상을 얻기 위해서는 TEOS의 부분가수분해가 필요하며 50시간 이상 실시하였을 때 우수한 결과를 얻었다. 부분가수분해 후에는 반응속도가 빠른 Alkoxide를 투입하기 직전 2차 H₂O를 먼저 투입하여 교반·혼합하여 반응시키는 것이 좋은 결과를 얻었다. 아울러 X선 회절분석으로부터 금속 Alkoxide를 이용한 LAS계 분말을 제조시 합성온도가 다소 저하될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에

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**(5), 152-159 (1950).
2. R.W. Davidge, "Mechanical Behavior of Ceramics," Cambridge Univ. Press (1979).
3. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals," *J. Am Ceram. Soc.*, **34**(8), 235-239 (1951).
4. F.H. Gillery, E.A. Bush, "Thermal Contraction of β -Eucryptite(Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂) by X-Ray and Dilatometer Methods," *ibid.*, **42**(8) 388-391 (1959).
5. 作花濟夫, "ゾル-ゲル法の 科學," アグネ承風社 (1988).
6. R.W. Jones, "Fundamental Principles of Sol-Gel Technology," The Institute of Metals, London (1989).
7. H. Kobayashi, N. Ishibashi, T. Akiba and T. Mitamura, "Preparation of β -Spodumene Powder by Sol-Gel Process and Properties of Sintered Bodies," *日本セラミックス 協會學術 論文誌*, **98**(7), 703-708 (1990).
8. D. Sporn and H. Schmidt, "Synthesis of Mullite and Cordierite Powders by Sol-gel Process and their Sintering Behaviour," *Euro-Ceramics Elsevier Science Pub.*, 1120-1124 (1989).
9. J. Covino, F.G.A. DE Laat, "Synthesis and Processing of the Sol-Gel derived β -Quartz Lithium Aluminium Silicates," *Mat. Res. Soc Symp. Proc.*, **73**, 135-142 (1986).
10. 이용상, 최도문, "Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 소지의 내열강화특성," '91 첨단공학(신소재분야) 연구보고서 (1992).