한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 27, No. 2, Apr, 1994
<연구논문>

졸-겔法에 의한 金屬基板上의 β-spodumene 結晶化유리의 薄膜塗布와 遠赤外線放射特性

梁重植*, 申鉉澤**, 朴種玉 ***
*慶熙大學校, **慶尙大學校, *** 窯業技術院

The Effect of Far Infrared Radiation of β-Spodumene Glass-Ceramics Flims Coated on Iron Substrate by Sol-Gel Technique

J. S.Yang*, H. T. Shin**, and J. O. Park***
*Kyung Hee University, **Kyung Sang University,
*** Institute of ceramic Technology NITI

Abstract

Films of glass-ceramics Li_2O-Al_2O_3-SiO_2(LAS)system were prepared on substrate of an iron plate(SCP) by sol-gel technique using metal alkoxide such as $Si(OC_2H_5)_4$,$Al(OC_4H_9)_3$ and $Ti(OC_2H_6)_4$. Sol which was made by means of simple spray coating, on the substrate was hydrolyzed at 75~80℃ in moisture cabinet (80~90 % humidity) to form the multicomponent gel. The films up to about 0.8~1.0㎛ in thickness can be obtained by repeating operation, spray → hydrolysis and condensation → drying → heating and crystallization at 700℃ for 3~5min. The far-infrared radiation spectra of the coated films on substrate were examined by FT-IR and of films was also obsereved by scanning electron micrograph technique. The thermal evalution of the gel-film is followed by TG/DTA measurements. The structure evalution is followed X-ray diffraction. These results suggest that this process is applicable to far-infrared radiat as thin film technique.

1. 緖 論

金屬, 세라믹스 또는 유리材料表面에 特性을 附與할 目的으로 특정물질의 엷은 막을 塗布하게 되는데, 塗布物質이나 기판에 따라 眞空蒸着, ion plating, sputtering, CVD, CVT, 基板氣相 및 基板液相方法 등이 活用되고 있다[1-3]. 最近에는 金屬알콕시드의 묽은 溶液을 出發原料로하여 졸-겔법으로 여러 種類의 基板에 엷은 薄膜을 塗布하여 機能을 附與하는 硏究들이 發表되고 있다[4-6]. 졸-겔법에 의한 coating은 스팟타링이나 化學氣相 蒸着법에 비해서 器材의 형태나 크기에 影響을 받지 않을 뿐 아니라 操作도 簡便하고 生産效率이 높은 것 등의 特徵을 들 수 있다. 졸-겔법으로 연구되어 온 SiO_2 및 규산염 이외에 ZnO-SnO_2, $BaTiO_3$, $KTaO_3$, $LiNO_3$, $PbZrO_3$, PbO-La_2O_3-ZrO_2-TiO_2계 誘電體등이 包含되어 있다. 졸-겔법은 금속알콕시드 또는 水溶性이거나 알코올性化合物을 含有하는 묽은 용액을 噴霧機를 사용하면 比較的 簡單하고 容易하게 넓은 기판 전체에 균일하게 塗布할

수 있고, 또한 싼 原料로 機械的, 化學的 保護, 光學特性, 電氣的特性, 觸媒特性 등의 새로운 機能特性을 기판에 附與하는 것이 可能하여 經濟的 및 工業的으로도 매우 有利하다[7].

1970年頃에 졸-겔법이 시작된 이래 졸-겔법을 이용한 新材料의 應用에서 最初로 實用化된 時期로, 獨逸의 Schott社가 板유리상에 反射膜塗布가 最初의 實用化이며, 現在는 各國에서 유리에 대한 反射膜, 反射防止膜, 着色膜 등에 폭 넓게 實用화 되고 있다[8, 9].

겔의 塗布膜이 酸化物로된 硅酸鹽化合物이나 유리기판에 結合되는 것은 이들의 表面에 生成된 -SiOH와 coating膜의 -OH 基에 의하여 H_2O로 脫水 및 酸素와 架橋하면서 -Si(유리)-O-M(膜中의 金屬原子)-形의 結合이 생기기 때문이다. 金屬基板에 졸-겔방법으로 겔이 coating되는 것도 같은 原理로 결합되기 때문에 金屬表面에 졸을 塗布하면 그 表面에 있는 -OH가 앞에서 說明한 바와 같은 反應으로 -M(金屬酸化中의 金屬)-O-M(膜中의 金屬原子)-의 結合이 생성되는것으로 생각된다[6].

本 硏究에서는 琺瑯用의 鐵板을 이용하여 前處理한 철기판에 졸-겔방법으로 금속알콕시드의 용액을 spray법으로 塗布하고 다시 加水分解 및 重縮合反應을 시킨 후에 300~700℃로 熱處理하여 유리 또는 結晶化시켰을 때에 薄膜이 形成된 철판의 遠赤外線放射特性을 檢討한 것이다.

본 연구의 基本目的은 遠赤外線放射率이 0.4(黑體는 1.0)보다 낮은 鐵板素地의 放射率을 改善시키고자 철판표면에 비교적 방사율이 높은 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS)계 유리를 1㎛정도의 얇은 膜을 形成시키는 방법으로 졸-겔법을 應用한 基礎硏究이다. 본 실험에서는 알코올성 금속알콕시드의 LAS계 졸-용액을 분무-塗布하여 공기중의 濕氣로 加水分解시켜 500~700℃의 저온에서 1㎛ 이하의 LAS계 유리 및 β-spodumene結晶인 酸化膜을 形成시킬 수 있었고, 薄膜이 형성된 철판의 放射率을 0.8이상으로 向上시킬수가 있었다. 본 방법으로 철판기판상에 세라믹스 薄膜을 塗布하여 철판의 酸化防止에도 效果가 있을 뿐아니라 遠赤外線放射效果가 確認되어 원적외선 放射板으로서 用途가 期待된다.

2. 實驗方法

2. 1 出發物質

2. 1. 1 金屬素地

被膜用鐵鈑은 炭素含量이 적은 KSD 3512(冷間壓延鋼板 및 鋼帶)의 SCP素地金屬을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 강판의 두께는 1.2(±0.1)㎜, 시편의 크기는 30㎜×30㎜로 切斷하여 사용하였다.

金屬素地의 表面處理를 위하여 먼저 無機溶媒法으로 水酸化칼슘(20 g), 炭酸나트륨(25 g)과 界面活性劑로서 물유리를 0.3%添加한 溶液의 溫度를 75~80℃로 維持하면서 20分間 침적시켜서 脫脂를 完了하였다. 脫脂後 증류수로 洗滌을 마치고 黃酸 8(%)의 70~80℃ 水溶液에서 15분간 酸處理하고 다시 약 80℃의 溫水로 水洗하여 산을 完全除去하였다. 生成 film이 酸化物과 化學的 密着의 促進을 위하여 密着促進劑로서 作用하는 金屬을 鐵表面에 침적鍍金시키고자 黃酸닉켈 1.45(%)가 含有된 70℃의 수용액으로 10분간 침적시켰다. 세척방법은 앞의 工程과 동일한 방법을 採하였고 中和 處理方法은 硼砂1(%)와 炭酸나트륨1(%)의 中和液을 만든 다음 70~80℃로 가열하여 약 5분 침적시켰다. 중화 후 바로 120~130℃의 乾燥機內서 건조한 후 眞空 *desiccator*중에 保管하여 金屬素地試片으로 使用하였다.

2. 1. 2 졸溶液의 合成

主原料로 사용한 試藥中 SiO_2는 $Si(OC_2H_5)_4$; tetraethyl orthosilicate (TEOS), Al_2O_3은 aluminium sec-butoxide(ASB), TiO_2는 tetrapropyl *ortho*-*titanate*(TOT), Li_2O은 *lithum methoxide* (LMO) 등으로 Fluka製를, 溶媒로는 메틸알코올(MOH), 에틸알코올(EOH), 이소프로필알코올(P-OH) 및 브틸알코올(BOH) 등으로 F.A.D(U.K)제 99(%)이상의 것을 각각 사용하였다. 加水分解用 觸媒의 鹽酸은 Junsei Chem.35(%)를 사용하여 pH2의 水溶液으로 調製하여 사용하였다. spray용으로 사용한 알코올성 알콕시드 졸의 제

조공정을 Fig. 1에 나타냈다. 본 실험에서 사용한 裝置는 Fig. 2와 같이 가열과 攪拌이 同時에 可能한 마그네틱 攪拌機위에 水槽를 設置하고, 溫度計, pH-meter 그리고 원료투입을 위한 dropping funnel과 환류냉각기를 設置한 유리反應機에서 용액반응을 행하였다. 각 工程마다 질소雰圍氣에서 30-2000분간 50~60℃로 加溫-攪拌하면서 混合 및 反應시켰다.

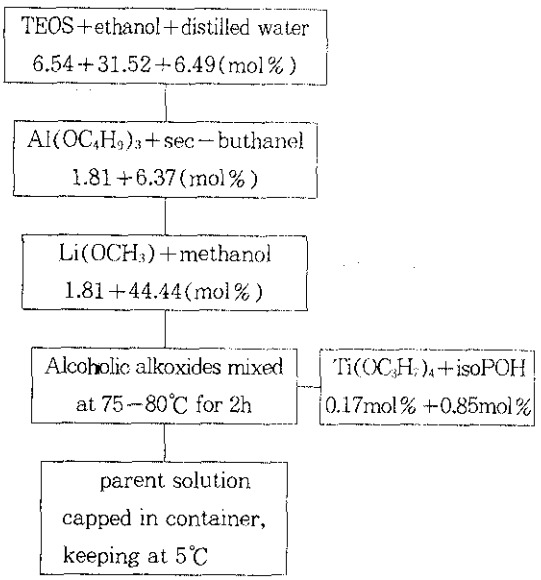
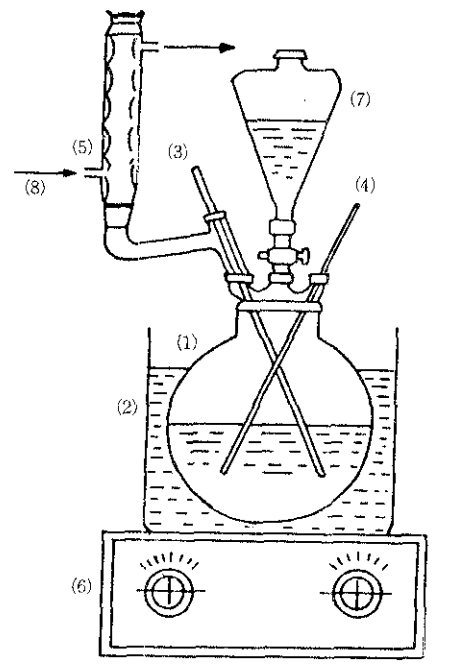


Fig. 1. Preparation process of sol for mixed alcoholic alkoxides solution.

本 實驗에서는 加水分解가 매우 느린 TEOS는 먼저 50~60℃에서 약 48시간 部分加水分解시켜서 사용하였다. 조합은 Fig. 1의 一段階에서 나타낸 것과 같으며, 부분가수분해에 사용한 물의 양은 가수분해에 필요한 理論量의 1/4을 첨가하였다. 본 공정에서 조제된 졸은 噴霧用의 母液(parent solu.)으로서 噴霧液은 母液을 다시 알코올로 10~15cp로 稀釋하여 사용하였다.

2.1.3 졸의 塗布 및 熱處理

졸-겔법으로 기판에 薄膜을 形成시키는 방법중 比較的 간단하고 均一한 塗布膜을 얻기 위해 전처리된 철판에 spray coating을 하였다. spray coating방법으로 기판의 표면에 塗膜을 製作하기 위



(1) Reaction vessel
(2) Water bath
(3) PH-weter
(4) Thermometer
(5) Condenser
(6) Hot magnetic stirrer
(7) Dropping funnel
(8) Cooling water

Fig. 2. Schematic apparatus of reactor.

해서 용액의 spray(분무)→加水分解 및 重縮合反應→乾燥→加熱-融着의 4段階로 실시하였다. 均一하고 缺陷이 없는 강한 塗膜을 形成시키기 위해서 1回工程에서 얻을 수 있는 막의 두께를 1.0 ㎛이하가 되도록 졸의 점도는 15CP이하로 하여 噴霧機의 nozzle直徑이 0.1~0.12㎜인 것을 사용하였고, 空氣壓을 1.20~1.40kg/㎠로 調整하여 약 2秒間 噴霧하였는데, 噴霧回數는 1, 3, 5回로 固定하였다. 塗布된 시편의 薄膜이 가수분해 및 중축합 반응이 잘 진행될 수 있도록 50℃이상의 蒸氣cabinet내에서 약 2시간 유지시키고, 다시 약 110℃의 건조기에서 약 1시간동안 건조시킨 뒤에 500~700℃의 온도에서 熱處理하였다. 熱處理方法은 所定溫度로 維持한 電氣가마에 試片을 넣어 약 3~5分 維持한 후 가마밖으로 내어 空氣中에서 急冷시켰다. 본 실험에서 실시한 薄膜塗布工程을 Fig. 3에 나타내었다.

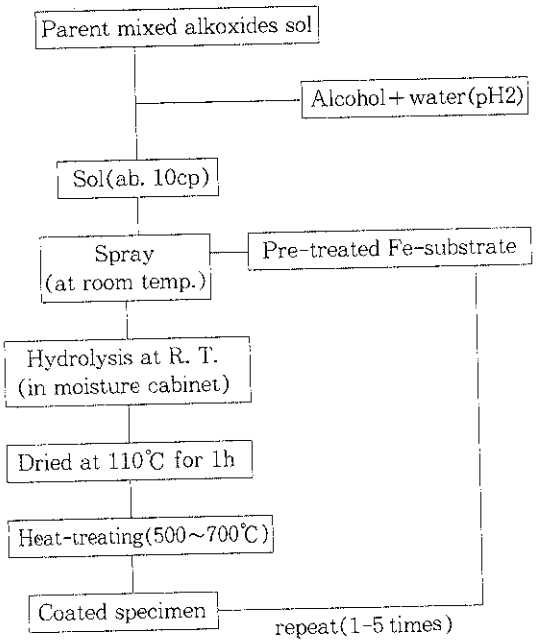


Fig. 3. Flow chart of spray coating process by sol-gel method.

2. 2 示差熱分析(DTA) 및 加熱減量(TG)

졸溶液을 鐵板에 코팅한 후 겔이 結晶化되는 溫度와 加熱溫度에 따른 重量變化를 確認하기 위해 TG-DTA열분석을 행하였다. 測定試料는 졸을 겔화시켜 건조시킨 粉末을 120~200mesh로 체분한 겔 30mg을 取하여 RIGAKU TAS 100으로 昇溫速度 10℃/min, 標準試料 α-Al_2O_3를 사용하여 空氣雰圍氣에서 측정하였다.

2. 3 走査電子顯微鏡(SEM)觀察 및 赤外線吸光分析

塗布膜의 두께와 表面狀態를 검토하기 위하여 SEM(AKASHI, DS-130 S Type)으로 5000~10000배로 확대하여 열처리온도에 따른 微細構造의 變化를 觀察하였다. 또한 乾燥겔 및 熱處理된 겔의 微細構造變化를 糾明하기 위하여 각 試料의 赤外線吸光 特性을 調査하였는데, 시료는 겔 : KBr을 1 : 100으로 혼합하여 5~6톤으로 加壓成形하여 pellet로 만들어 使用하였다. 測定裝置는 JASCO의 FT-IR-5를 사용하여 400~4000cm^{-1} 範圍를 측정하였다.

2. 4 赤外線放射率 및 分光放射에너지

졸을 塗布한 후 熱處理에 따른 放射特性을 確認하기 위하여 FT-IR(BIO RADE DIGILAB, FTS-40)로 다음과 같은 條件으로 測定하였다.

標準黑體 : WS 143(Electro optical industries Inc. Japen), 測定波長範圍 : 2.5~25μm(400~4000 cm^{-1}), 分解能力 : 8cm^{-1}, 溫度 : 200℃.

各 試片의 分光放射 에너지密度는 赤外線放射率 測定結果로 부터 다음式에서 計算하여 얻었다[10-16].

$$E_{R\hat{}} = e\hat{} E_b = e\hat{} \frac{C_1 \hat{}^{-5}}{\exp(C_2/\hat{}T)} \; [w/cm^2\mu m]$$

$E_{R\hat{}}$; radation power of the substance at the wave length

$e\hat{}$; emissivity of the substance at the wave lenght

E_b ; radiation power of the black body at the wave length

$\hat{}$; wave length

T ; absolute temperature

C_1 ; $3.7402 * 10^{-2}[cm^2]$

C_2 ; 1.43848[cmk]

2. 5 X-線回折(XRD)分析

졸을 鐵基板에 塗布하고 加水分解-重縮合反應 및 乾燥한 후 열처리온도에 따른 生成鑛物을 檢討하기 위하여 同一한 條件으로 기판에서 처리한 물질을 200~325mesh로 粉碎한 粉末을 XRD (RIGAKU)로 chart speed : 10℃/min, target : Cu Kα, filter : Ni, tube voltage : 35kv, tube amp. : 13mV. 條件으로 測定하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3. 1 겔의 TG-DTA 分析

Fig. 4는 本 實驗에서 調製한 졸용액을 充分한 물(加水分解에 必要한 理論量의 2倍)로 겔화시키고 100℃에서 乾燥시킨 겔의 結果이다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 DTA의 300℃부근의 發熱 peak는 加水分解反應이 일어나지 않은 一部의 有

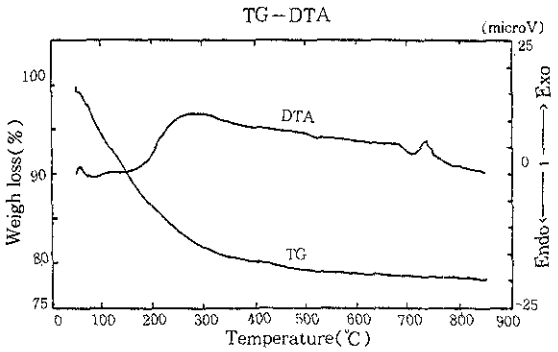


Fig. 4. TG/DTA curves of the dried gel (LAS).

機物의 酸化反應에 의한 것으로 생각되며, 750℃ 附近의 發熱 피크는 β-quartz solid solution(s.s)의 結晶生成으로 여겨진다. 또한 熱重量分析의 결과도 300℃ 부근까지 約 23(%)의 급격한 減量을 나타내는 것은 有機物의 酸化, 分解 및 水分의 蒸發에 의한 것으로 여겨진다. 300~800℃까지 약 3% 감량을 나타내고 있는 것은 젤중에 잔유한 유기물의 분해로 發生한 CO_2에 의한 것으로 생각된다.

本 試驗結果를 參考하면 鐵 기판에 形成된 薄膜의 건조겔을 750℃부근에서 熱處理하면 LAS系의 結晶化유리가 生成될것으로 期待된다.

3. 2 鐵基板의 遠赤外線放射率

鐵板의 表面處理에 따른 放射率特性을 Fig. 5에 나타냈다. 未處理基板의 경우 全波長領域에 걸쳐

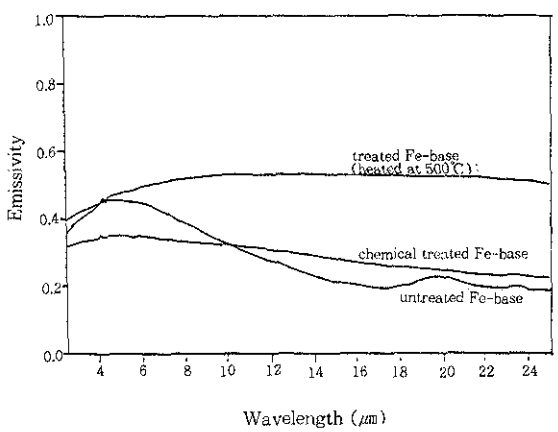


Fig. 5. FT-IR radiation spectra of the metal base with pre-treating conditions.

매우 낮은 방사특성을 나타내고 있는데, 이와같은 傾向은 金屬酸化物과는 달리 表面光澤을 나타내는 것은 表面이 擴散性인 것에 비해 比表面積이 적기 때문에 방사율이 낮은 것으로 여겨진다. 약 500℃에서 3분간의 기름구이로 표면이 다소 酸化된 것으로 여겨진 기판의 경우가 방사율이 높게 나타나고 있다. 이 결과는 철판표면의 조직의 변화와도 관계가 있는 것으로 생각된다. 철판에 酸化膜이 생성되면 遠赤外線의 放射率이 增加된다는 것은 Fe<FeO<Fe_2O_3 順으로 放射率이 높다는 것과도 잘 일치된다.[14, 17-19]

3. 3 FT-IR 分析

60℃에서 乾燥한 젤 및 400~800℃에서 각각 약 3分間 熱處理한 젤들의 微細構造變化를 糾明하고저 FT-IR실험결과를 Fig. 6 나타냈고, 실험에 나타난 각 特殊band에 대한 分析은 Table 1에 나타냈다. 乾燥 및 低溫으로 처리된 젤들은 3420 cm^{-1}부근의 -OH streching band와 변각진동에의

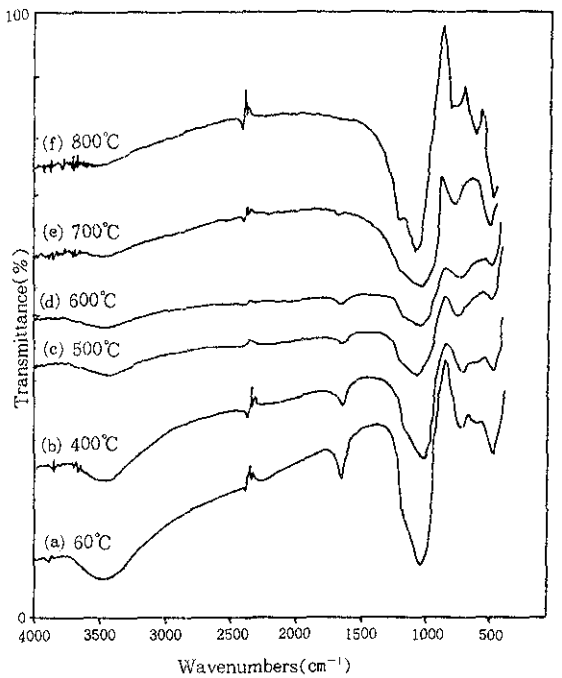


Fig. 6. FT-IR radiation spectra of the metal-alkoxy gel heat treated at various temperatures.

Table 1. IR frequencies (cm) and band vibration assignments of the gel[20-22]

Wafenumbers (cm^{-1})	Vibration assignment
3450	-OH vibration
1632	H-O-H deformation
1550	organic radicals
540−640	Al-O bond in the AlO_6
580−600	Si-O network defect
700−780	Al-O *bond in the* AlO_4 *tetrahedra*
780−800	Si-O-Si symmetric streching SiO_4 unit
960, 950−1100	Si-OH streching, and streching in the SiO_4 tetrahedra
1050−1060	Al-O bond in Si-O-Al
1050−1200	Si-O-Si and Si-O-Al asymmertric streching

한 1640cm^{-1}부근의 H−O−H band를 나타내며, 또한 有機物과 관련된 2970, 1460, 1380cm^{-1}의 吸收band들은 −CH의 bending 또는 streching 등에 의한 것으로 여겨지며 이 결과는 아무리 얇은 塗布膜일지라도 400℃이하에서 3분 열처리한 것은 未反應物의 有機物이나 유리된 水分이 微量이나마 殘留하고 있음을 알수 있다. 乾燥겔에서 960~1100cm^{-1} band가 sharp하게 나타난 것은 가수분된 Si−OH결합의 결과이고, 800℃로 고온처리된 시료에서는 Al−O, Si−O, Si−O−Si, Si−O−Al 결합과 관련된 특수 band등이 나타나고 있어 700~800℃에서 처리된 塗布膜은 수분이나 유기물이 거의 없는 산화물의 LAS계 glass 또는 glass-ceramics임을 推定할 수 있다.

3. 4 被塗布膜의 放射特性

各種 材料의 放射特性에 미치는 要因에는 많은 原因이 作用하지만 특히 시료의 表面組織이나 도포된 재료의 두께와 농도에 따라 방사특성이 변화할 것으로 생각된다. 본 실험에서는 表面處理된 금속기판상에 졸용액의 도포回數를 1, 3, 5회로 增加시키고, 塗布된 겔의 融着 또는 結晶化를 위하여 열처리온도를 각각 500℃~700℃로 변화시켜 이들의 시료에 대한 방사특성을 비교 檢討하였다. 본 實驗結果를 Fig. 7~10에 각각 나타냈다.

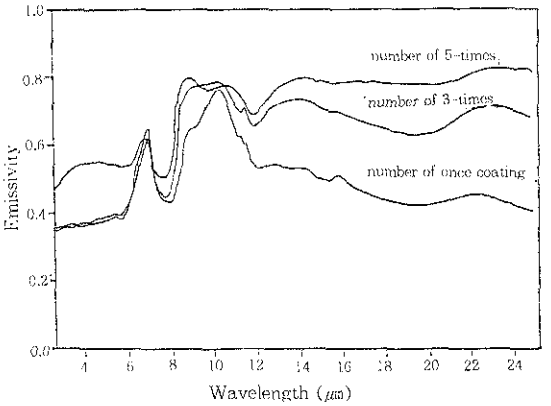


Fig. 7. FT-IR radiation spectra of the films heated at 500℃ with various coating repeats.

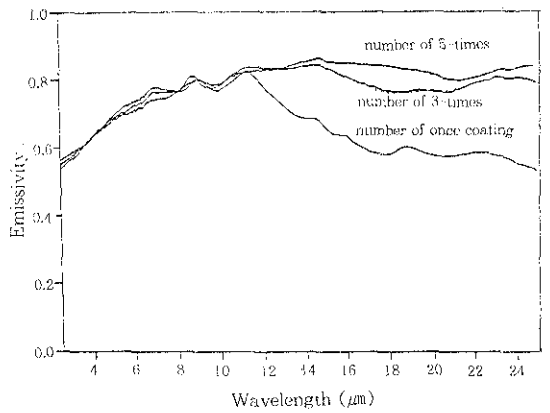


Fig. 8. FT-IR radiation spectra of the films heated at 700℃ with various coating repeats.

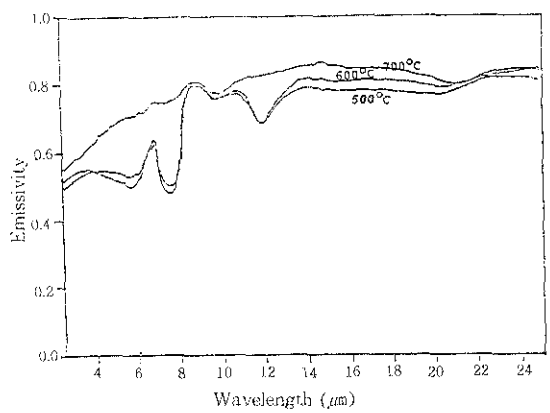


Fig. 9. FT-IR radiation spectra of the films heated at various temperatures.

1회 도포하여 형성된 막의 경우에는 500℃ 또는 700℃로 熱處理하여도 피막이 얇아서 투명한 엷은 막의 투과로 인하여 金屬素地의 干涉을 받아 全波長範囲에서 0.6이하의 낮은 방사율을 나타내고 있다. 그러나 塗布되기전의 無機溶媒法으로 처리된 시료에 비하면 약 20(%)정도가 增加된 것을 알 수 있다. 거룹구이로 表面에 酸化鐵이 생성된 前處理試片에 비하면 떨어지고는 있으나 표면에 被膜이 형성된 試料에서는 모두가 Si-O-Si (SiO_2;tetrahedra), Si-O-Al등의 symmetric, asymmetric streching 및 bending등의 影響으로 6~12㎛까지 이들의 固有의 放射 band를 나타내고 있다. 塗布回數, 즉 薄膜의 두께가 增加될수록 방사율은 增加됨을 알 수 있다. Fig. 7에 나타내고 있는 것과 같이 500℃의 경우는 단파장영역에서 거의 같은 放射率을 나타내고 있으나 3회나 5회로 處理한 경우는 波長 12㎛ 이상의 長波域에서는 방사율의 증가를 나타내고 있으며 이들의 全放射率은 각각 약 0.66, 0.68程度를 나타내고 있다. 700℃로 열처리한 경우, Fig. 8에 나타낸 바와 같이 短波長 領域에서도 높은 방사율을 보이다가 12㎛이상의 波長領域에서는 0.8이상의 比較的 均一한 방사특성을 나타내고 있으며 5회 coating 한것은 전방사율이 약 0.84로 높게나타나고 있다. 또한 Fig. 9는 처리온도별로 박막의 방사율을 비교한 것으로 처리온도가 높을 수록 높은 방사율을 나타내는 것은 β-spodumene의 生成效果로 判斷된다[23]. 한편 방사발산도는 Fig. 10에서 나타낸 바와 같이 700℃의 경우 黑體의 最大強度를 나타내는 中心波長 6.2㎛와 같은 band를 나타내었으나 500℃와 600℃의 경우에는 중심파장이 8.4㎛附에 나타났다. 이와같은 傾向은 8.4㎛에서의 에너지보다 6.2㎛에서의 강도가 크기 때문으로 判斷된다. 全領域에 걸친 全放射에너지는 500℃와 600℃의 경우에는 $1.776\times10^{4}W/m^{2}\mu m$를 나타내었고, 700℃일때는 $2.254\times10^{4}W/m^{2}\mu m$의 높은 강도를 나타냄을 알 수 있다.

以上의 結果를 綜合하면 熱放射體의 방사특성을 左右하는 主要原因中의 하나는 방사체에 사용되는 放射材料의 방사율이다. 또한 같은 물질에 있어서도 燒成溫度에 따른 生成結晶相, 表面溫度,

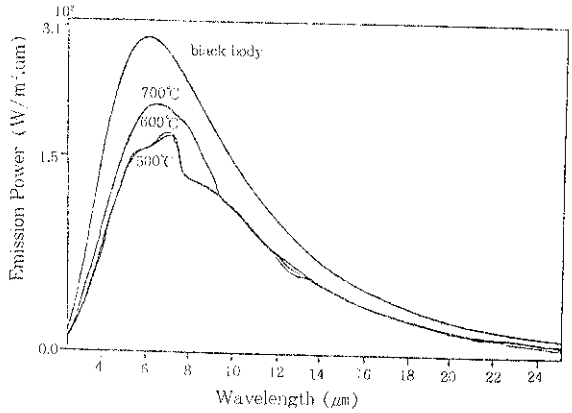


Fig. 10. Emission power of the alkoxy-derived films heated at various temperatures.

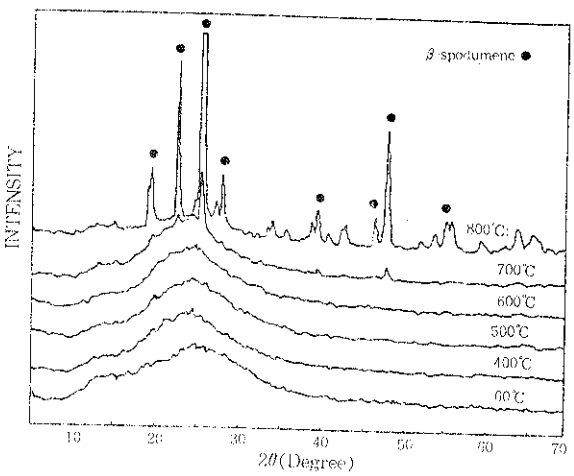


Fig. 11. XRD patterns of the alkoxy-derived films at various heat-treated temperatures for 3 min.

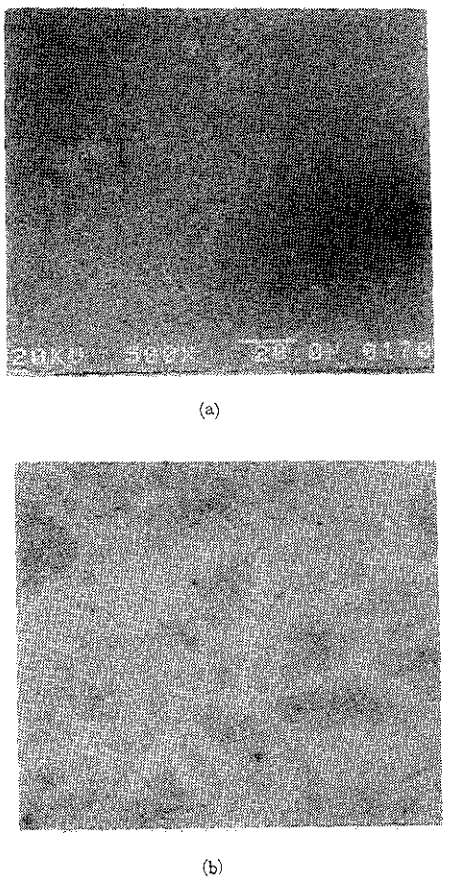
構造, 表面의 狀態 등에 따라 相異한 放射形態를 나타낸다. 여기에서는 방사율이 높은 β-spodumene의 결정상이 析出될수있는 LAS계의 비정질 물질을 실온에서 먼저 도포하고, 塗膜을 β-spodumene이 생성되는 온도에서 融着 및 結晶化시키므로서 構造的變化에 의한 分子單位의 에너지吸收가 발생하고 이에 相應하는 遠赤外線範囲의 에너지放出에 의하여 放射率이 크게 向上된 것으로 判斷된다.

3.5 XRD 分析

合成겔의 熱處理溫度에 따른 結晶相 生成與否를 確認하기 위하여 졸용액을 60℃에서 乾燥시킨 건조겔과 이를 400℃, 500℃, 600℃, 700℃ 및 800℃에서 각각 열처리한 시료의 XRD分析結課를 Fig. 11에 나타내었다. 600℃까지 열처리한 겔은 非晶質임이 확인되었고 DTA의 실험결과에서 확인된 바와 같이 發熱피크와 거의 일치되는 溫度 附近인 700℃에서는 β-spodumene(d;3.45A, 1.66A, 1.62A)의 特性 피크가 확인되었다. 800℃에서 열처리한 시료의 경우 放射率이 높았던 것은 β-spodumene 결정이 생성된것과도 일치된다[23]. LAS계의 엷은 겔膜이 700℃의 낮은 온도에서 3~5分사이에 결정이 석출될수 있는것은 기판의 Fe 또는 FeO 등의 觸媒影響도 있을 것이고 또한 助核劑로 添加된 TiO_2의 效果도 큰 것으로 생각된다[24].

3.6 薄膜의 微細構造

塗布工程을 600℃ 및 700℃에서 각각 5回反復한 塗布膜의 表面狀態를 金屬顯微鏡으로 觀察하여 그 결과를 Fig. 12에 나타냈다. 600℃로 열처리한 박막의 경우는 透明한상태인 유리相임을 알 수 있고 700℃에서 處理된것은 結晶이 생성된 것을 識別할 수 있다. Fig. 13은 SEM으로 薄膜의 두께를 觀察한 것이다. 電子顯微鏡寫眞 (a)는 塗布이전의 鐵板의 側面이며, (b)는 5回의 塗布工程에서 열처리온도가 400℃인것을 나타낸 것인데 도포겔의 두께는 약 4㎛로 比較的 多孔性인 狀態를 나타낸다. SEM寫眞 (c)의 경우는 도포공정을 5回反復處理한것으로 700℃에서 처리하여 結晶化된 상태를 나타낸 것이다. 겔膜은 열처리온도가 높아지므로 膜의 두께는 약 1㎛까지 收縮된것을 確認할 수 있다. 이와 같은 形狀은 LAS系의 monolith 경우와 같이 熱處理溫度가 650℃以上이 되면 겔이 熔融되어 氣孔이 減少되면서 粘性收縮이 일어나고 緻密化된 뒤에 結晶이 析出된 것으로 생각된다[25]. 顯微鏡觀察結果 700℃의 열처리온도에서 結晶析出을 確認할 수 있어 XRD結果나 放射率實驗結果와도 一致된다. 本 實驗에서 700℃라는 低溫에서 鐵板上에 약 1㎛ 두께의 緻密한 β-spodumene 結晶을 塗膜할 수 있다는 것이 確認되었다.



(a)

(b)

Fig. 12. Metallugical microscope photographs of the films surface coated on Fe-base.
(a) film heated at 600℃ for 3 min.
(b) film heated at 700℃ for 3 min.

4. 結 論

졸-겔法으로 鐵基板上에 결정화 유리 박막을 형성하여 遠赤外線의 放射特性을 附與시키기위한 以上의 實驗結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 묽은 졸溶液을 噴霧方法으로 鐵板에 塗布하여 比較的放射率이 높은 β-spodumene結晶을 700℃에서 析出시킬 수 있었으며, 薄膜은 약 1㎛의 두께를 얻을 수 있었다.

(a) (b) (c)

Fig. 13. SEM photographs of the fractured surface of coated films and Fe-base.
(a) uncoated Fe-base (iron substrate).
(b) gel film coated on Fe-base.
(c) crystallized gel-film coated on Fe-base.

2) 遠赤外線의 放射率이 약 0.4로 낮은 鐵基板을 0.84까지 向上시킬 수가 있었고, 結晶이 析出된 film의 放射發散度는 黑體가 나타내는 中心波長 6.2㎛이고 全放射에너지는 $2.254 \times 10^3 W/m^2$ ㎛를 나타내었다.

참고문헌

1. L. Holland : Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman & Hall, London, (1953)
2. L. I. Maissel,. & R. Glang : Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, (1970)
3. F. P. Carroll, O. H. Joeseph, & John : Vapor Deposition, John Wiley & Sons, New York, (1966)
4. H. Schroder : Phys. Thin Films, 5 (1969) 87
5. D. Ganguli D. Kundu, and L. Mater : Sci. Lett. 3 (1984) 503
6. Sumio Sakka : Science and Technology of Sol-Gel Method, Agne, Japan, (1988)
7. 作花濟夫 : ゾル-グルの科學, 8, 承風社, 日本 (1985).
8. S. Sakka : Transactions of the Indian Ceram. Soc., 46, (1987)1
9. J. D. Mackenzie : Ultra Structure Prfocessing of Ceramics, Glasses and Compositions, Johon Wiley and Sons, 15 (1988)
10. 池上良一 : 遠赤外線の工業加熱分野への應用, セラミック, 23 (1988) 322
11. 河本康太郎 : 遠赤外線の照明への應用, セラミック, 23 (1988) 327
12. 伊藤和喜 : 赤外線の標準, 照明學會誌, 73(1), (1989)24
13. 宮森 樹外 : 赤外線 セータ-の分光放射強度の 測定, 東京都立工業技術 研究報告,16, 55 (1987)
14. 河本康太郎 : 日本材料科學, 14 (1977) 267
15. 芳賀幸明 : 日本電熱協會, 22 (1985)6
16. K. Shigiyama, M.Akiyama, K. Kitahori, T. Yoshikawa, K. Nakamura and E. Yyamaka : National-Technical Report, 18 (1972)153
17. 高嶋廣夫 : 日本窯業協會誌, 90 (1982) 373
18. ibid. : 機能材料, 9-20, 技報堂, (1987)
19. 木村荔孝 : 日本電熱協會, No. 20, (1985)24
20. M. Decottignies, J. Phalippou and, J. Zarycki : J. Mat. Sci., 13 (1978)2605
21. M. Prassas and L. L. Hench : Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, John Wiley, New York(1984) 100.

22. C. Jeffrey Brinker and G. W. Scherer : Sol -Gel Science, E. I. du pont de Nemours, (1990) 541
23. 山本博孝外 : 日本窯業協會誌, 89 (1981) 30
24. P. W. Mcmillan : Glass-Ceramics, Academic Press, London and New York, (1984)63
25. J. S. Yang and S. Sakka : J. Mat. Sci., 28 (1991)1827