

가수분해-축합반응 및 콜로이드 혼합법으로 유도된 LAS gel의 치밀화와 결정화 특성

김광수 · 장현명* · 정창주

전남대학교 공과대학 무기재료공학과

*포항공과대학 재료공학과 정밀세라믹스 공정과학 연구실

(1991년 9월 14일 접수)

Densification and Crystallization Characteristics of LAS Gels Prepared by the Hydrolysis-Condensation Reaction and the Mixed Colloidal Processing Route

Kwang S. Kim, Hyun M. Jang* and Chang J. Jung

Department of Inorganic Materials Engineering, Chonnam National University

*Department of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology (POSTECH)

(Received September 14, 1991)

요 약

알코올 용매내에서 TEOS, chelated $Al(OBu^t)_3$, Li염 및 물을 반응 물질로 하고 가수분해-축합반응을 이용하여 LAS(lithium aluminosilicate) sol을 합성하였다. 생성 LAS gel에서 Li 농도를 1/2로 감소시킴에 의해 소결을 크게 촉진시키고 결정화 온도를 $300^\circ C$ 나 상승시킬 수 있었다. 합성 gel을 $800^\circ C$ 에서 4시간 소결하고 $1200^\circ C$ 에서 2시간 열처리하여 기공이 거의 제거된 치밀한 미세구조의 LAS 소결체를 제조하였다. 아울러 sol-gel process를 대체하는 한 간편한 LAS 소결체의 합성법으로서 콜로이드 혼합법을 시도하고 그 특성도 아울러 검토하였다. 또한 LAS gel의 합성시 β -spodumene상을 가진 미분말($\sim 0.8 \mu m$)을 seed로 첨가하여 상 생성 경로를 변경하고 결정화 온도를 약 $120^\circ C$ 정도 감소시킬 수 있었다. 이와 같이 epitaxial seeding을 sol-gel process와 접목하여 결정화 온도를 LAS의 소결온도 영역으로 끌어 내림에 의하여 소결과 결정화 과정을 한개의 연속적인 과정으로 만들 수 있는 가능성을 제시하였다.

ABSTRACT

LAS (lithium aluminosilicate) sol was synthesized using the hydrolysis-condensation reaction of TEOS, chelated $Al(OBu^t)_3$ and $LiNO_3$ with H_2O in alcohol (ethanol+2-propanol) medium. Lowering Li content by a factor of 1/2 significantly enhanced densification and retarded the crystallization of LAS gel by $\sim 300^\circ C$. Dense LAS specimen with essentially pore-free microstructure was obtained by sintering the sol-gel derived gel at $800^\circ C$ for 4 h and annealing at $1200^\circ C$ for 2 h. Similarly, a mixed colloidal processing was attempted as a convenient, alternative route for the fabrication of dense LAS sintered body. The β -spodumene seeding ($\sim 0.8 \mu m$) in the sol-gel derived LAS modified the sequence of phase transformations and lowered the temperature of crystallization by $\sim 120^\circ C$. Combining the epitaxial seeding with the sol-gel process, we could lower the crystallization temperature to the sintering temperature range ($\sim 800^\circ C$) and, thus, demonstrate a possibility of making the viscous sintering/crystallization as a continuous unit process.

1. 서 론

결정상이 균일하게 유리상에 분산되어 있는 결정화유리는 일반적으로 낮은 열팽창율, 화학적 내구성 및 전

기저항성 등을 가짐으로 인해 많은 연구자들의 관심을 모아왔다. 그 중에서도 Lithium Aluminosilicate(LAS)계 결정화유리는 아주 낮은 열팽창율($\alpha \sim 1 \times 10^{-7}$ 이하)과 통상의 유리보다 높은 강도와 열저항성, 내마모성

등을 가졌기 때문에 각종 민생용 및 산업용 제품(cooktop panel, 요리기구 등 각종 표면 피막재료, He gas 보관 재료, 촉매담체, 전기저항체, 정밀 천문대용 망원경 거울 등)에 응용되어 왔다¹⁾.

최근 sol-gel법에 의한 LAS계의 합성에 관한 연구는 83% SiO₂-15% Li₂O-2% Al₂O₃ 조성의 경우 고농도 알코올(100 vol%)의 조건보다는 저농도 알코올(50 vol% 이하)의 조건에서 화학적으로 더 균일한 LAS의 생성이 가능하며 gel화 시간의 단축 등 알코올의 농도가 기공의 크기분포를 조절하는데 영향을 미치는 하나의 중요한 요소가 된다는 de Lambilly 등의 보고²⁾가 있다. 또한 sol-gel법에 의해 β-eucryptite 결정상을 700~800℃ 정도의 낮은 온도에서 생성시킬 수 있으며, Li대신 Na를 소량 치환함에 따라 유리질상을 고온까지 잔류시킬 수 있음을 보여준 Orcel 등의 보고³⁾ 및 G. Lee 등⁴⁾에 의한 sol-gel 법으로 유도된 분말의 상진이에 따른 결정화 연구 등이 보고되어 있다. 그 밖에도 Covino⁵⁾, Phalippou⁶⁾ 등의 연구가 보고되어 있는데 모두가 sol-gel법에 의한 LAS gel의 합성과 합성 gel의 상생성, 상진이 특성에 관한 연구들이 그 주류를 이루고 있다. 이와 같이 sol-gel법을 이용한 LAS계 결정화유리의 치밀소결에 대해서는 아직까지 거의 연구가 진행되어 있지 않을 뿐 아니라, gel체로부터 직접 소결하여 피상의 monolith LAS glass-ceramics을 합성하는 연구에 대해서는 J. Yang 등⁷⁾에 의한 연구결과만 보고되어 있는 실정이다. 그러나 이러한 건조 monolith의 성공적 합성에도 불구하고 소결 후 LAS의 밀도는 2.3 g/cm³ 이하로서⁷⁾ 이론밀도에 비해 상당히 낮을 뿐만 아니라 기공이 거의 제거된 치밀 미세구조의 소결체 합성에 대해서는 아직까지 보고가 되지 않고 있는 실정이다.

Sol-gel법을 이용하여 합성한 고순도의 LAS gel로부터 이론밀도에 가까운 치밀한 미세구조의 소결체를 합성하기 위해서는 우선 LAS gel의 결정화 이전에 소결을 완전히 이룰 수 있는 조건을 발견할 수 있어야 한다. 결정화유리의 소결은 점성유동 과정을 통한 분말 입자들의 표면적 감소에 의해 이루어지므로 만약 결정화가 일어나 점성이 갑자기 증가할 경우에 소결은 멈추게 된다. 이러한 점을 해결하기 위해서 시도되고 있는 가장 효과적인 방법은 시편 조성의 변화에 의한 열처리시 비점질체의 유동특성(viscous flow characteristics)과 결정화 온도를 제어하는 방안이다⁸⁾.

이에 본 연구에서는 Li₂O가 강한 network modifier로 작용하여 점성유동 특성에 커다란 영향을 끼친다는 점에 착안하여 Li₂O의 양을 감소시킨 LAS gel을 합성하고

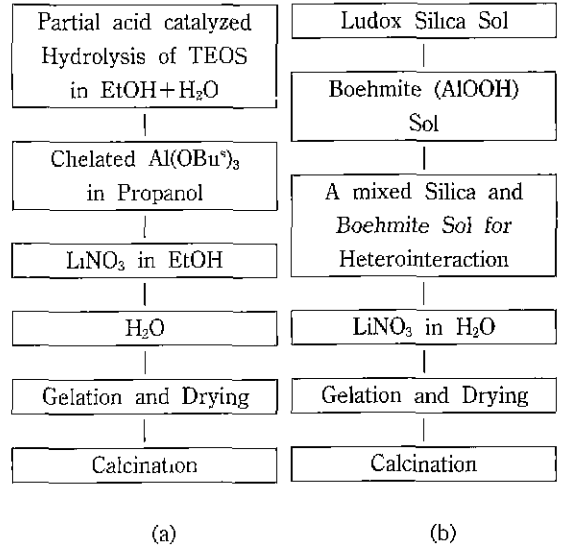


Fig. 1. Experimental procedure used for the preparation of LAS gel by two different processing routes: (a) sol-gel processing using the hydrolysis-condensation reaction; (b) mixed colloidal processing route.

이로부터 기공이 거의 제거된 치밀구조의 LAS 소결체를 합성하고자 하였다.

한편 gel체로부터의 결정화유리의 제조는 결정화와의 제어에 의해서 완결되므로 “gel합성-소결-결정화 유도”라는 일련의 과정을 순조롭게 진행시키기 위해서 소결 후 연이어 결정화를 유도할 수 있도록 G. Messing등에 의해 연구된 바 있는 epitaxial seeding⁹⁾의 개념을 sol-gel법으로 도출한 LAS gel의 소결과 결정화 과정에 적용함으로써 결정화 온도를 LAS의 소결온도 영역으로 끌어내려 소결과 결정화 과정을 연속적인 과정으로 만들고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 LAS(Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : 4 및 0.5 : 1 : 4의 조성) 분말을 전형적인 sol-gel process 방법(Fig. 1(a))과 콜로이드 혼합법(mixed colloidal processing route)(Fig. 1(b))에 의한 두 가지 방법으로 합성하였다. Sol-gel process에 의한 LAS sol의 합성은 먼저 Si(OC₂H₅)₄(이하 TEOS로 표기)에 증류수, 촉매(HCl) 그리고 용매로서 에탄올을 첨가하여 부분 가수분해를 진행하였다(1차 가수분해). 이 때 잔류 증류수가 남아 있을 경우 반응성이 높은 Al(OBu)₃가 빠른 가수분해

반응을 유발시켜 AlOOH 등의 침전을 일으킬 수 있다. 이러한 점을 감안하여 잔류 증류수가 남지 않도록 1시간 이상 충분히 가수분해를 실시하였다. 위와 같이 1차 가수분해된 TEOS sol에 modified Al(OBu)³와 LiNO₃를 차례로 각각 첨가한 후 투입된 metal alkoxides의 가수분해에 필요한 양분값의 2배에 해당하는 증류수를 첨가하여 2차 가수분해를 진행하였다. 이렇게 얻은 LAS sol을 70°C에서 24시간 동안 숙성시킨 후, 100°C에서 48시간 이상 충분히 건조시켜 건조 gel을 얻었다.

Al(OBu)³는 TEOS와는 달리 매우 불안정하기 때문에 적절하게 반응속도를 제어하지 않고 공기 중에서 사용할 경우 공기 중의 수분과 민감한 반응을 일으키므로 다성분 metal alkoxides를 이용한 합성 반응시 앞서 언급한 바와 같이 중합반응 이전에 AlOOH와 같은 물질을 생성, 침전할 가능성이 크다. 따라서 균일한 sol의 합성이 어려우며 monolith 소결체 제조시 gel내의 기공크기 분포도도 불균일하게 되어 건조과정에서 불균일한 응력 분포로 쉽게 균열을 유발함을 발견하였다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 본 연구에서는 β-diketone형의 화합물(Ethylacetoacetate, EAA)을 modifier로 Al(OBu)³에 첨가하여 chelation함으로써 (EAA : Al(OBu)³ = 1 : 1 molar ratio) 반응속도를 적절히 제어하였다¹⁰⁾.

콜로이드 혼합법에 의한 LAS(Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂ = 0.5 : 1 : 4) gel의 합성은 Fig 1(b)에 나타낸 바와 같이 증류수(pH≃6)로 희석시킨 Ludox silica(Ludox HS-40, E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, DE, U.S.A.) sol에 증류수에 잘 분산된 boehmite (AlOOH, Dispural Boehmite, Remet Chem. Co., Chadwicks, NY, U.S.A.) sol을 서서히 적하시켜 heterointeraction을 유발하고 두 상간의 상분리를 제거한 후 Li-salt 용액을 첨가하였다. 이렇게 하여 합성된 LAS sol을 hot plate 위에서 계속 stirring 하면서 gel화 하고 100°C에서 48시간 이상 충분히 건조하여 복합 분말을 제조하였다.

이상과 같은 두 가지 방법으로 얻은 건조 gel을 600°C로 각각 하소하여 single point BET로 비표면적을 측정하였고 각 LAS 분말의 열처리 온도에 따른 결정상을 XRD로 조사하였다. 그리고 소결시편의 미세구조는 SEM으로 관찰하였고 소결체의 밀도는 ASTM standards C20의 방법을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sol-gel process로 합성한 LAS의 결정화 및 소결 특성

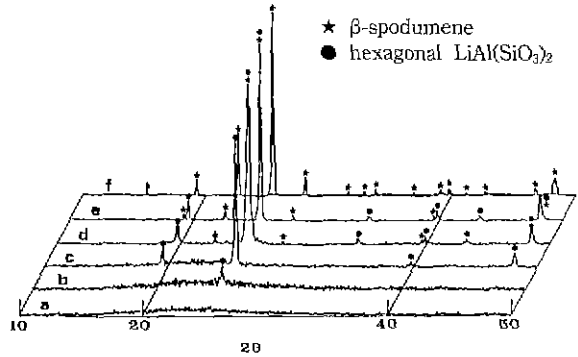


Fig. 2. XRD patterns of sol-gel derived LAS powder (1 : 1 : 4 composition) heat-treated at various temperatures for 1 h: (a) 550°C; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 900°C; (e) 1100°C; (f) 1200°C.

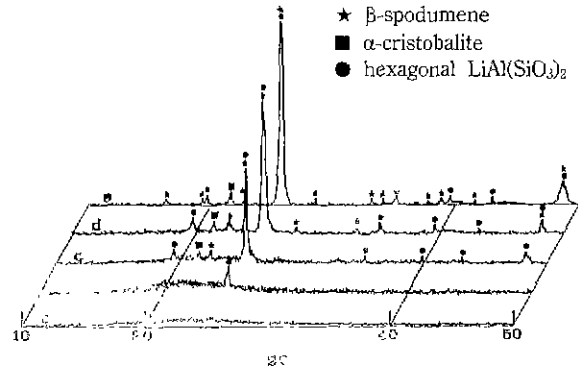


Fig. 3. XRD patterns of sol-gel derived LAS powder (0.5 : 1 : 4 composition) heat-treated at various temperatures for 1 h: (a) 850°C; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d) 1100°C; (e) 1200°C.

Sol-gel process를 이용하여 합성한 LAS 분말의 열처리 조건에 따른 상생성 특성을 Figs. 2, 3에 정리하여 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 β-spodumene 조성 (Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : 4)을 가진 LAS 분말은 600°C에서 결정화를 이루어 hexagonal LiAl(SiO₃)₂상 (이하 β' phase라 약칭)을 생성하였으며¹¹⁾, 900°C에 가서는 β-spodumene 상이 생성되기 시작하고 있다. 1100°C에서 1시간 동안 열처리 하여도 β' phase가 잔류하고 있으며 완전한 β-spodumene의 생성은 1200°C에서 1시간의 열처리에 의해서 가능하였다. 따라서 XRD의 결과에 의거할 때 β' phase는 LAS계의 결정화 과정에서 나타나는 열역학적 준 안정상인 것으로 결론 지을 수 있다.

결정화유리의 경우 소결의 기구는 점성유동에 의한 치밀화이므로 network modifier의 농도를 조절함에 의해

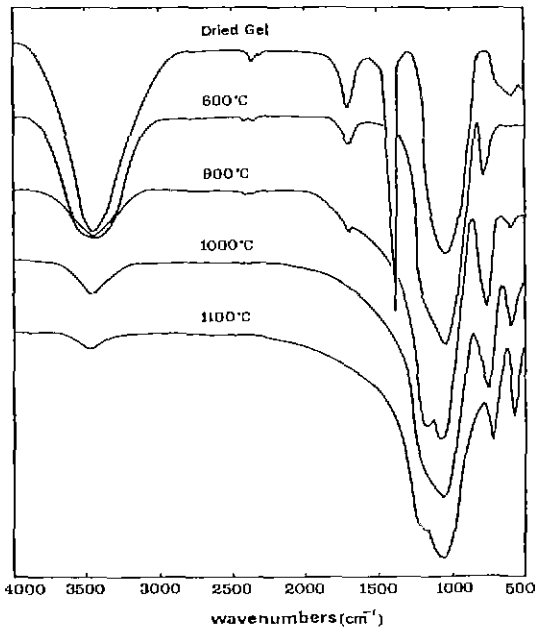


Fig. 4. FT-IR spectra of LAS gel (1 : 1 : 4 composition) heat-treated at various temperatures for 1 h.

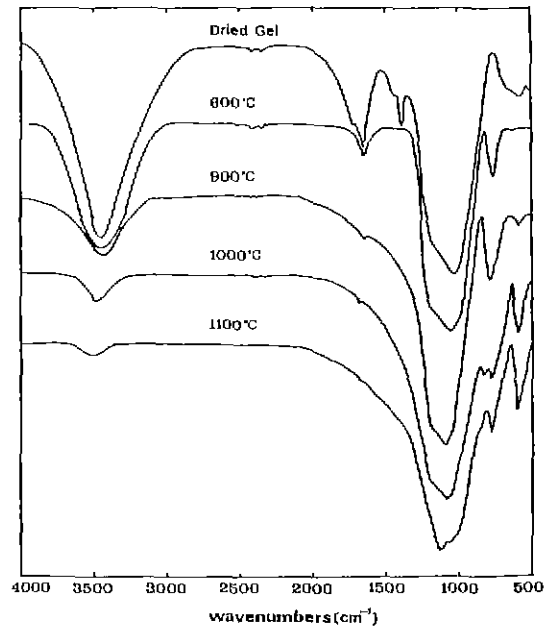


Fig. 5. FT-IR spectra of LAS gel (0.5 : 1 : 4 composition) heat-treated at various temperatures for 1 h.

gel의 유동특성을 변화시켜 소결을 촉진하고 결정화를 지연시킬 수 있다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 연구에서는 Li 이온의 양을 감소시켜 점성유동을 촉진하고 동시에 결정화를 지연시키고자 하였다.

Fig. 3은 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 0.5 : 1 : 4$ 의 조성을 가진 LAS gel을 열처리하고 그 상 생성특성을 조사한 결과를 나타낸 것이다. 이 그림은 Li의 농도를 1/2로 줄임으로써 결정화 개시온도를 무려 300°C 나 상승시킬 수 있음을 보여주고 있다. Fig. 3에서 1100°C 및 1200°C 의 열처리를 한 LAS gel에서 관찰되는 α -cristobalite peak는 0.5 : 1 : 4의 조성이 β -spodumene의 조성에 비해 상대적으로 SiO_2 의 함량이 높은 사실에 기인하는 것이다.

Fig. 4와 5는 각각 1 : 1 : 4의 조성 (β -spodumene 조성)과 0.5 : 1 : 4의 조성을 가진 LAS gel을 여러 온도에서 1시간 동안 열처리 한 후 생성된 분말의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. Figs. 4, 5에서 $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 나타나는 강한 흡수대는 $\sim\text{SiO}_4$ 형의 tetrahedron 단위에서의 Si-O 및 Si-O-Al의 신축 진동에 상응하는 peak들이다. 또한 gel을 열처리함에 따라 750 cm^{-1} 근처에서 강하게 나타나는 흡수대는 octahedral 위치에 있던 Al 원자가 $\sim\text{SiO}_4$ 형의 network속에 혼입되어 tetrahedral 위치에 존재함으로써 나타나는 Al-O 신축운동에 기인한 특징적 흡수대이다²⁰. 마찬가지로 840 cm^{-1} , 580

cm^{-1} 근처에서 나타나 열처리 온도가 상승함에 따라 강도가 증가하는 흡수대들도 tetrahedral 위치에 있는 Si-O-Al형의 진동운동에 상응하는 peaks들로 해석된다¹⁹. 열처리 온도가 상승함에 따라 1680 cm^{-1} 근처의 물분자의 굽힘 진동에 의한 흡수대가 사라진다는 사실은 Al 원자가 gel에서 물분자에 의해 배위되어 octahedral 위치에 존재하다가 tetrahedral 위치로 바뀔 때 따라 배위 물 분자의 탈수가 진행됨을 가리키고 있으며 위에서 얻은 결론과 잘 일치하고 있다. 또한 Fig. 4에 나타나 있는 Si-O 신축진동 흡수대($\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$)에 비해 Fig. 5에 보여진 1100°C 열처리 gel의 Si-O 신축진동 흡수대($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$)의 진동수가 더 높은 이유는 α -cristobalite에서 Si-O 결합의 force constant가 LAS에서의 Si-O-Al 결합의 그것보다 크다는 사실을 지적해 주고 있다.

Fig. 6은 β -spodumene(1 : 1 : 4)의 조성을 가진 LAS gel과 0.5 : 1 : 4의 조성을 가진 LAS gel의 소결 특성을 보여주는 TMA 데이터이다(heating rate ; $3^\circ\text{C}/\text{min}$). LAS gel의 조성에 상관없이 소결이 끝나는 온도는 대략 800°C 임을 Fig. 6은 보여주고 있다. 그러나 Li_2O 의 농도를 줄임으로써 결정화를 지연(Fig. 3)시킬 수 있을 뿐만 아니라 소결의 치밀화도 동시에 유도할 수 있다는 결론을 위의 결과로부터 얻을 수 있다. Fig. 7은 sol-gel process로

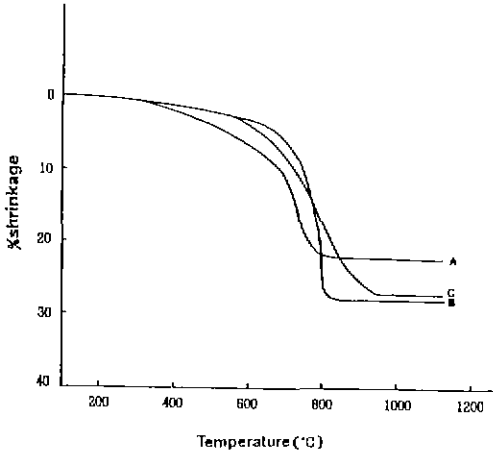


Fig. 6. Linear shrinkage of LAS gels as a function of temperature using heating rate of 3°C/min: (a) 1 : 1 : 4 composition gel prepared by the sol-gel process; (b) 0.5 : 1 : 4 composition gel prepared by the sol-gel process; (c) 0.5 : 1 : 4 composition gel prepared by the mixed colloidal processing route.

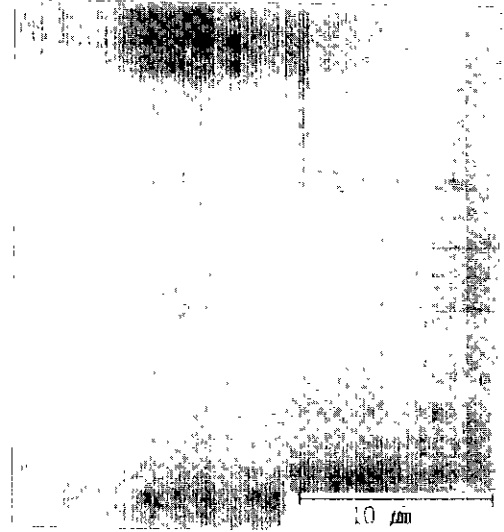


Fig. 7. Scanning electron micrograph of sol-gel derived LAS specimen (0.5 : 1 : 4 composition) sintered at 800°C for 4 h and annealed at 1200°C for 2 h.

유도한 0.5 : 1 : 4 조성의 LAS gel을 소결 종점온도인 800°C(Fig. 6 참조)에서 4시간 동안 소결하고 결정화를 유도하기 위해서 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 시편 (승온속도 : 5°C/min to 650°C; 2°C/min between 650°C and 800°C)의 미세구조로서 단결정에 가까운 매우 치밀한 미세구조를 보여주고 있다. 소결체의 밀도는 2.5 g/cm³ 이상으로 β-spodumene의 이론밀도인 2.38 g/cm³을 상회하고 있다. 이와 같은 치밀, 균일한 미세구조는 sol-gel의 방법으로 합성한 분말을 가지고 소결한 결과 중 에서 가장 우수한 결과의 하나라고 판단된다. Fig. 8은 소결종점 온도인 800°C(Fig. 6)보다 조금 낮은 750°C의 온도에서 소결한 시편으로 점성유동에 의한 치밀화가 완전하지 못하고, 1200°C의 열처리시 입계의 부재로 인한 원자확산에 의한 기공축소가 불가능함에 기인하여 많은 양의 기공들이 존재하고 있음을 보여주는 사진이다.

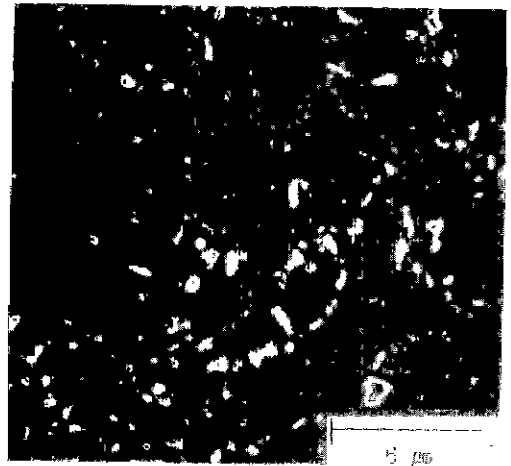


Fig. 8. Scanning electron micrograph of sol-gel derived LAS specimen (0.5 : 1 : 4 composition) sintered at 750°C for 4 h and annealed at 1200°C for 2 h.

Fig. 3에 나타낸 0.5 : 1 : 4 조성을 가진 LAS의 상생성 결과와 Fig. 6의 수축율 curve B를 비교할 때 sol-gel process로 유도한 LAS의 경우에는 소결이 완료되어도 결정화가 곧바로 이루어질 수 없다는 사실을 보여주고 있다. Fig. 6의 테이블에서 나타낸 것과 같은 열처리 조건 (holding time을 주지 않은 경우)에서는 0.5 : 1 : 4의 조성을 가진 LAS gel은 930°C나 되어야 결정화가 개시되기 때문에(다음 항의 Fig. 11 참조) 소결완료온도

(T_s)와 결정화 개시온도(T_c)사이 에 대략 130°C 정도의 차이를 나타내게 된다. 소결/결정화 과정을 원활하고 능률있게 수행하기 위해서는 T_s 와 T_c 의 간격을 최소화 함이 바람직하며 이를 위한 연구와 그 결과를 요약한 것이 마지막 항(β-spodumene의 Epitaxial Seeding 효과)에서 정리한 내용의 주제이다.

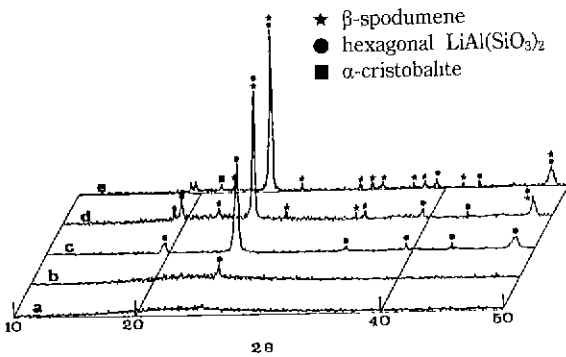


Fig. 9. XRD patterns of LAS powder (0.5 : 1 : 4 composition) derived by the mixed colloidal processing route. The powder was heat-treated at various temperatures for 1 h: (a) 850°C; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d) 1100°C; (e) 1200°C.

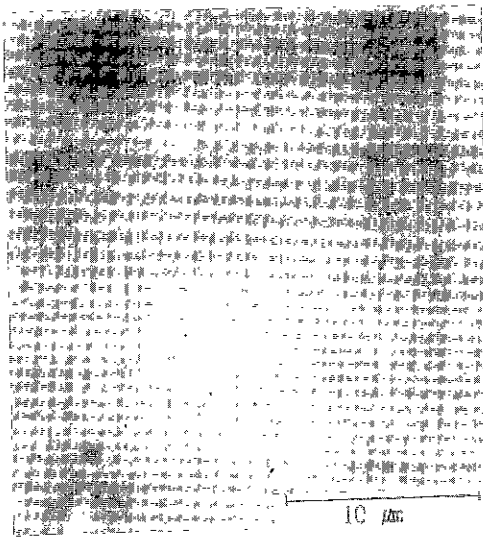


Fig. 10. Scanning electron micrograph of LAS specimen (0.5 : 1 : 4 composition) sintered at 900°C for 4 h and annealed at 1200°C for 2 h. The specimen was prepared by the mixed colloidal processing route.

3.2. 콜로이드 혼합법에 의해 합성한 LAS의 상생성과 소결 특성

콜로이드 혼합법(Mixed colloidal processing route)에 의해 합성한 LAS 복합분말(0.5 : 1 : 4의 조성)의 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과는 sol-gel process로 제조한 동일조성을 가진 LAS의 XRD 결과(Fig. 3)와 같이 900°C에서 β' phase가 먼저 생성되고

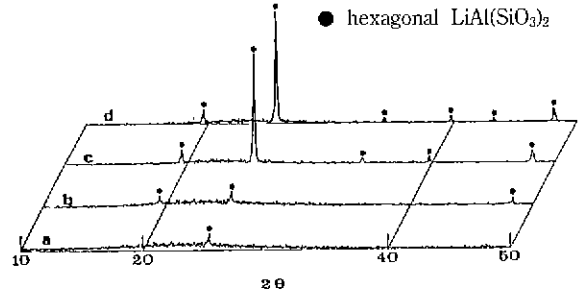


Fig. 11. XRD patterns of sol-gel derived LAS gel (0.5 : 1 : 4 composition) heat-treated at various temperatures (without holding at a given temperature): (a) 930°C; (b) 950°C; (c) 1000°C; (d) 1050°C.

1000°C에서부터 β-spodumene 결정상도 나타나기 시작함을 보여주고 있다. 앞의 결과(Fig. 3)와 상이한 점은 α-cristobalite상이 1200°C의 고온에서 나타난다는 점이다. 그리고 소결특성도 sol-gel법으로 제조한 시편과는 다른 특성을 보이고 있다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 sol-gel법으로 제조한 경우보다 넓은 온도 영역에 걸쳐서 완만한 소결-수축 현상을 나타내고 있다. 이것을 XRD 결과(Fig. 9)와 비교해 보면 콜로이드 혼합법으로 합성한 시편의 소결-수축은 결정생성 온도 지점(900°C)까지 계속되고 있음을 알 수 있다. 소결밀도를 측정한 결과 2.48 g/cm³으로서 sol-gel process로 제조한 LAS 소결체와 비슷한 수준을 보여 주었다. Fig. 10에 나타난 치밀한 미세구조의 사진은 콜로이드 혼합법이 sol-gel process가 지는 공정의 까다로움과 시간을 단축할 수 있는 LAS 합성의 간편한 새로운 방법으로서의 가능성을 잘 보여 주고 있다.

3.3. β-spodumene의 Epitaxial Seeding 효과

Fig. 11은 0.5 : 1 : 4의 조성을 가진 LAS 분말을 여러 온도에서 holding time 없이 열처리한 후(heating rate; 3°C/min) XRD 분석을 한 결과이다. 상기(3-1)항에서 언급한 바 있듯이 이 결과를 Fig. 6의 결과와 비교할 때 결정화 개시온도와 소결 증점온도 사이에는 대략 130°C의 간격이 존재함을 알 수 있다. 본 연구에서는 결정화 개시온도를 낮추어 “소결-결정화” 과정의 최적의 조건을 유도하기 위해 LAS sol의 합성시 원하는 결정상(본 연구에서는 β-spodumene)을 가진 미세한 분말 입자(~0.8 μm)를 첨가하였고, 이러한 epitaxial seeding에 의한 상생성의 특성을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12의 결과를 Fig. 11의 그것과 비교할 때 0.8 μm의 β-spodumene(2

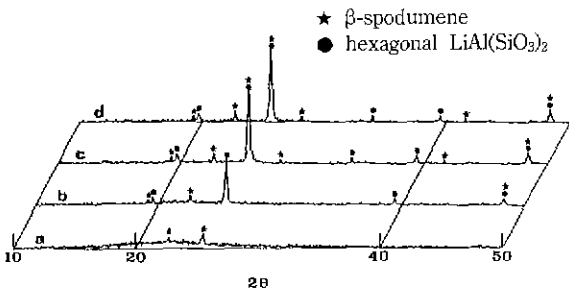


Fig. 12. XRD patterns of 2 wt% β -spodumene seeded LAS gel (0.5:1:4 composition) heat-treated at various temperatures (without holding at a given temperature): (a) 810°C; (b) 850°C; (c) 980°C; (d) 1000°C.

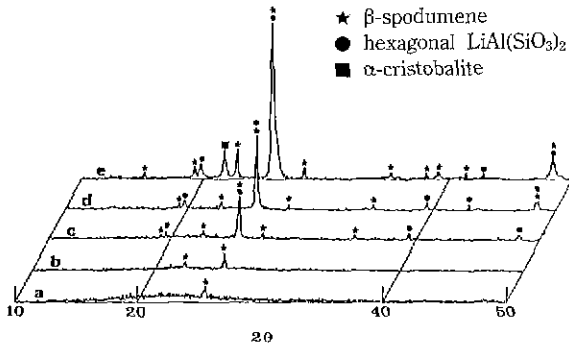


Fig. 13. XRD patterns of 2 wt% β -spodumene seeded LAS gel (0.5:1:4 composition) heat-treated at various temperatures for 1 h: (a) 600°C; (b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C; (e) 1100°C.

wt%) seeding에 의해 결정화 온도를 120°C 이상 하강시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 12의 결과를 Fig. 6에 나타낸 TMA curve B와 비교하면 결정화 개시온도와 소결 중점온도가 일치하므로 epitaxial seeding에 의하여 매우 이상적인 소결/결정화 공정을 도출한 것으로 판단된다.

Fig. 12의 결과에서 관찰되는 한 가지 특이한 사실은 β -spodumene seeding에 의해 β' phase의 우선적 생성 없이 β -spodumene의 생성을 직접적으로 유도할 수 있다는 점이며(Fig. 2 또는 Fig. 11 결과와 비교할 때) 이것은 β -spodumene seeding에 의한 "structure-specific epitaxial growth"의 효과¹⁴⁾ 때문이다. 그리고 Fig. 12는 온도가 상승함에 따라 체적 열역학적 요인이 작용하여 850°C 이상에서는 hexagonal β' phase가 생성됨을 보여주고 있으며, 이 때 생성되는 β' phase는 seed/gel 제면

영역에서 밀어진 부위에서 일어나는 현상이라 결론지을 수 있다.

Fig. 13은 2 wt% β -spodumene seeding 후 LAS gel을 각각의 온도에서 1시간 동안 열처리한 결과로서 Fig. 12에 나타낸 결과와 대체로 같은 특성을 보여주고 있다. 1100°C에서 열처리할 때 나타나는 α -cristobalite상의 생성은 합성 LAS gel이 β -spodumene의 조성에 비해 SiO_2 성분이 잉여로 존재하기 때문에 열처리 시간이 증가함에 따라 SiO_2 성분이 비정질상에서 α -cristobalite로 변화되기 때문에 나타나는 현상이다.

4. 결 론

(1) Metal alkoxides의 가수분해-축합반응(sol-gel process)과 콜로이드 혼합법을 이용하여 LAS 복합 분말을 합성하였으며 상압소결에 의해 기공이 거의 제거된 치밀 미세구조의 LAS 소결체를 제조할 수 있었다.

(2) 합성 LAS gel에서 Li 농도를 1/2로 줄임에 의해 결정화 온도를 300°C 정도 상승시킬 수 있었으며 결정화 개시 이전에 소결을 완료함으로써 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다.

(3) LAS gel의 합성시 β -spodumene상을 가진 미분말($\sim 0.8 \mu\text{m}$)을 seed로 첨가하여 상 생성경로를 변경하고 결정화 온도를 약 120°C 정도 감소시킴으로써 결정화 온도를 소결온도의 영역으로 끌어 내릴 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Scheidler and E. Rodek, " $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(11), 1926-1930 (1989).
2. H. dc. Lambilly and L.C. Klein, "Effect of Methanol Concentration on Lithium Aluminosilicate Gels", *J. Non-Cryst Solids*, **109**, 69-78 (1989).
3. G. Orcel, J. Phalippou and L. L. Hench, "Processing and Structural Evolution of $(x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Gels." *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 301-306 (1986).
4. G.S. Lee, G.L. Messing and F.G.A. Delaat, "Crystallization of Sol-Gel-Derived Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass Ceramic Powders," *J. Non-Cryst Solids*, **16**, 125-132 (1990).
5. J. Covino, F.G.A. DeLaat and R.A. Welsbie, "Synthesis and Preliminary Processing of the Sol-Gel Derived β -quartz Lithium Aluminum Silicates," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 329-342 (1986).
6. J. Phalippou, M. Prassas and J. Zarzycki, "Crystalliza-

- tin of Gels and Glasses Made from Hot-Pressed Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 17-30 (1982).
7. J.S. Yang and S. Sakka, "Synthesis of Monolithic Gel to Bulk Glass-Ceramic in Multicomponent $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System," *J. Korean Ceram. Soc.*, **25**(5), 541-551 (1988).
 8. S. Knickerbocker, M.R. Tuzzolo and S. Lawhorne, "Sinterable β -Spodumene Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1873-1879 (1989).
 9. M. Kumagai and G.L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by Alpha Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11), 230-231 (1984).
 10. A. Streitwieser, Jr. and C.H. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, 2nd ed., Macmillan Pub. Co., Inc., 1981, pp. 369-378.
 11. JCPDS, "Powder Diffraction Files," Set. 31-706 (1981).
 12. B.N. Roy, "Infrared Spectroscopy of Lead and Alkaline-Earth Alumino-Silicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 846-855 (1990).
 13. G. Orsel and L.L. Hench, in Science of Ceramic Chemical Processing, edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, pp. 224-230 (1986).
 14. B.C. Lim and H.M. Jang, "Crystallization Kinetics and Phase Formation Characteristics in Seeded Monophasic Cordierite Gel," *J. Mater. Res.*, **6**(11), in Press (1991).