Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 1, PP. 45~50, 1995.

금속 알콕사이드를 이용한 Mg-doped LAS 계 내열세라믹스의 제조 및 소결에 관한 연구

김영배 · 김형태 · 이응상
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
(1994년 8월 12일 접수)

A Study on the Mg-doped LAS Ceramics Using Metal Alkoxide

Young-Bae Kim, Hyeong-Tae Kim and Eung-Sang Lee
Dept. of Inorganic Mat. Eng., Hanyang University
(Received August 12, 1994)

요 약

난소결성인 LAS(Lithium Aluminosilicate)계 화합물을 치밀화시키기 위해 금속 alkoxide를 출발 원료로 사용하였고, 역시 alkoxide의 형태로 Mg 성분을 첨가하여 복합산화물을 이룸으로서 소결성 및 열적, 기계적 특성의 개선을 유도하였다. 그 결과 산화물로부터 합성하는 것보다 합성온도가 약 100℃ 저하되었고, 소결온도는 200℃ 이상 내릴 수 있었으며, 소결온도 범위도 100℃ 이상으로 확장되었다. 기계적 특성중 곡강도 값은 2배 이상 증가하였다.

ABSTRACT

In order to densify LAS(Lithuim Aluminosilicate)system compounds, we used metal alkoxides as precursors. Also Mg was added by sol-gel method using metal alkoxides to the LAS system for improving the sinterability, thermal and mechanical properties. The result was that the synthesizing temperature was lowered about 100℃, the sintering temperature was lowered by over 200℃, the sintering range was widened over 100℃ and MOR of sample from metal alkoxides was two times larger than that of sample from oxide.

Key words*: *LAS (Lithium Aluminosilicate), Alkoxide, Sol-gel method, Eucryptite

1. 서 론

열충격 저항성, 내화도 및 기계적 강도를 가진 LAS계 광물은 평형에 대한 기초연구가 1940년대에[1,2], 확립되었으나 소결온도가 융점에 근접하여 있고 소성온도 범위가 좁고, 난소결성이므로 일반 세라믹 다결정체 제조공정으로 합성 및 소결을 실시할 경우 치밀화가 어려운 것이 일반적인 단점으로 나타나고 있다[3].

따라서 glass-ceramic process에 의해 제조하거나[4] 융제를 첨가하기도 하며 기계적 강도증진을 위해 fiber와의 복합체로 만드는 연구가 실행된 바 있다[5-7]. Ceramic과 유리의 sol-gel 법은 보편적인 공정에 비하여 자체적인 잇점 때문에 많은 연구대상의 영역이 되어 왔다. 건조된 gel의 큰 표면적은 매우 높은 반응성을 나타내어 저온가공이나 비평형상의 생성을 가능하게 하고, 잘 혼합된 용액이나 sol을 출발물질로 하기 때문에 심지어 분자단위의 화학적 균일성을 얻을 수도 있다. 또한 많은 통상의 ceramic 공정에 공통적인 분쇄단계가 생략될 수 있기 때문에 고순도가 유지될 수 있다[8].

결국 sol-gel 법은 저온 주조방법을 사용하여 복잡한 물질을 성형하는 방법을 제공할 수 있다. 본 연구에서는 sol-gel 법의 일종인 금속 alkoxide를 사용한 액상제조법을 이용하여 LAS계 분말을 제조하는 연구를 앞서 실시하였다[9]. 이를 토대로 하여 역시 alkoxide 형태로 Mg 성분을 첨가하여 공정상의 문제점을 개선하고 제반 특성을 증진시키고자 본 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는 $Li(OC_2H_5)$ (High Purity

Table 1. Composition of Starting Materials for Metal Alkoxide.

Sample	$Li(OC_2H_5)$	$Al(OC_3H_7')_3$	$Si(OC_2H_5)_4$	$Mg(OC_2H_5)_2$
	mol ratio			wt% for LAS
M1	1	1	1	1
M3	〃	〃	〃	3
M5	〃	〃	〃	5

*Concentration
Alkoxide: 0.6 mol/*l* EtOH, H_2O(1): 2 mol/*l* EtOH, HCL: 0.1 mol/*l* EtOH, H_2O(2): 25 mol/*l* EtOH

Table 2. Composition of Starting Materials for Oxides.

Sample	Li_2CO_3	Al_2O	SiO_2	$Mg(OH)_2$
	mol ratio			wt% for LAS
M1P	1	1	2	1
M3P	〃	〃	〃	3
M5P	〃	〃	〃	5

Chem. 99.9%), $Al(OC_3H_7')_3$ (Aldrich Chem. 99%), $Si(OC_2H_5)_4$ (Aldrich Chem. 99%), $Mg(OC_2H_5)_2$ (High Purity Chem. 99.9%) 등의 금속 alkoxide와 Li_2CO_3 (Sigma Chem. GR), Al_2O_3 (Junsei Chem. GR), SiO_2, (Hayashi Pure Chem. GR), $Mg(OH)_2$ (Kokusan Chem. 一級) 등의 시약을 사용하였다.

2.1. 분말 제조

원료의 조성은 최종적 분말 형태인 Li_2O, Al_2O_3, SiO_2의 mole 비가 eucryptite 조성인 1 : 1 : 2가 되도록 조절하였고, 첨가제인 $Mg(OC_2H_5)_2$의 양은 MgO 형태로 환산하였을 때 전체량에 대해 1, 3, 5 wt%가 되게 넣어 주었다. 산화물로 제조하는 과정도 동일한 양을 이루게 조절하였다(Table 1, 2. 참조). Fig. 1은 금속 alkoxide를 출발원료로 한 경우의 공정을 보여 주고 있다. 대기중에 시약이 노출되는 것을 방지하기 위해 각 공정의 정량은 Ar-gas 분위기의 Glove box 내에서 행하였다.

정량된 시약중 우선 TEOS에 H_2O를 2 mol/*l*, HCl 0.1 mol/*l*를 첨가하여 70℃ 의 항온조에서 50시간 미리 부분 가수분해를 시킨 후 25 mol/*l*의 H_2O를 추가로 첨가함과 동시에 95℃ 에서 1시간 동안 환류시켜 용해된 $Li(OC_2H_5)$와 $Al(OC_3H_7')_3$, $Mg(OC_2H_5)_2$를 TEOS와 섞어서 1시간 동안 교반하여 가수분해 및 축중합반응을 유도하였다. 이때 alkoxide의 농도는 각각 0.5 mol/*l*로 하였고, 모든 농도의 기준은 ethanol 1*l*로 하였다.

건조된 분말은 900℃ 에서 5시간 하소하였고 이에 성형조제로 0.5 wt%의 PVA를 첨가하여 alcohol 용매하에

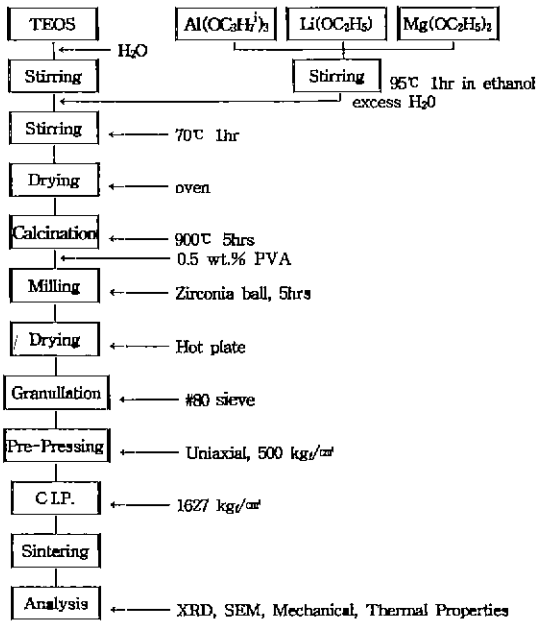

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure using metal alkoxide.

ball mill을 실시하여 재차 건조한 후 80 mesh의 sieve에 통과시켜 과립화하였다.

산화물을 이용하여 제조하는 경우 일반 ceramic process를 따랐으며 alkoxide를 이용한 경우와 비교될 수 있도록 철저한 공정관리를 하였다.

2.2. 소성 및 물성 측정

제조된 분말은 φ 1.2×0.5 cm 크기의 disc 형과 4×1×0.5 cm 크기의 bar 모양으로 1차 가성형 후 1627 kg/cm^{2}의 압력으로 정수압성형하였다. 이들의 소결온도를 결정하기 위해 시편의 형태를 상실하는 온도를 측정한 결과 금속 alkoxide를 이용한 시편은 1240℃ 정도이었고, 산화물을 이용하여 제조한 시편은 1280℃ 정도이었다. 따

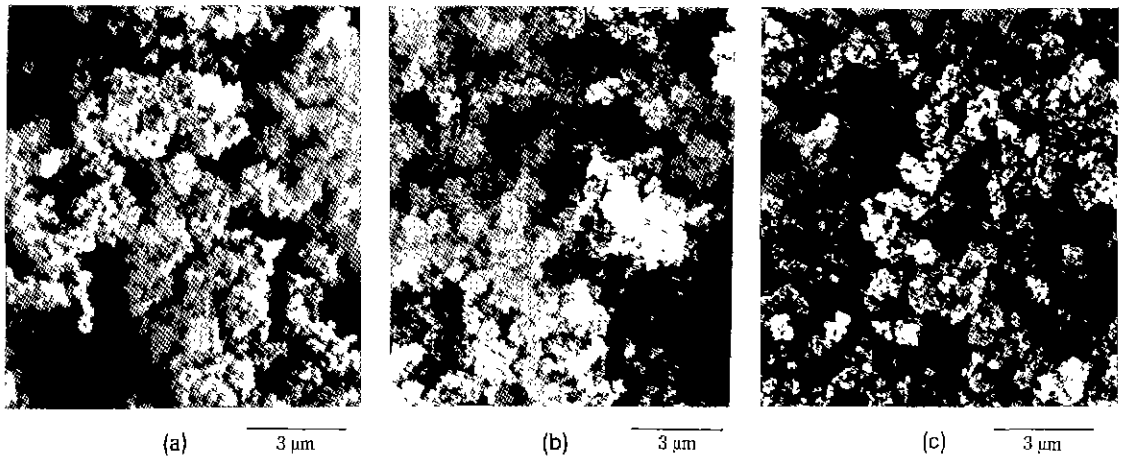

Fig. 2. Scanning electron micrographs of powder prepared with metal alkoxides.
(a) M1, (b) M3, (c) M5

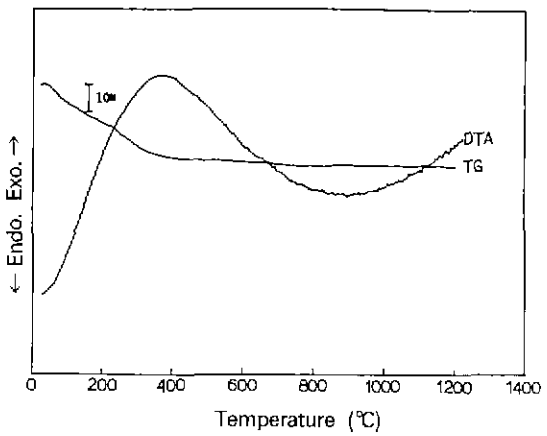

Fig. 3. TG-DTA curve of M5 powder.

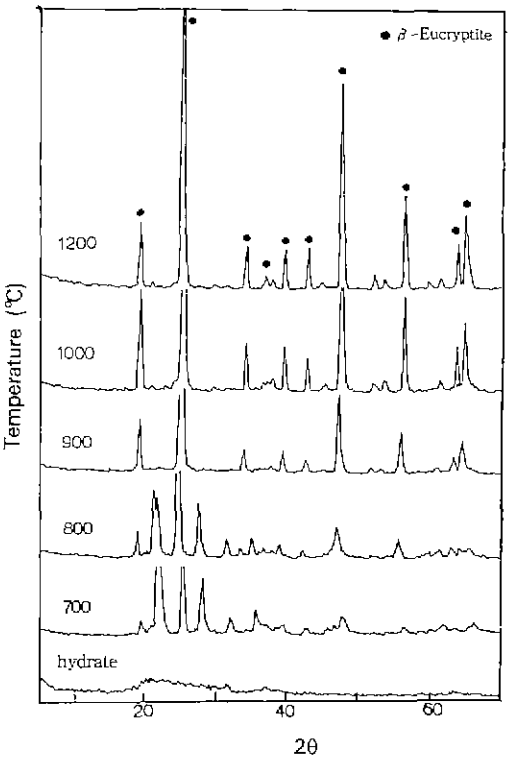

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of calcined powders. (M3)

라서 이 온도 이하에서 20~40℃ 으로 간격을 두어 각각의 온도에서 소결을 실시하였다.

소결 전 혼합물에 대해 1200℃ 까지 DT-TGA를 측정하여 하소온도 결정과 반응성변화를 조사하였다. 소결된 시편들은 온도 및 조성에 따라 밀도를 측정하여 소결특성을 간략히 살펴보고 가장 소결이 잘 된 시편을 택하여 X-선 회절분석, 주사 전자현미경 관찰, 열팽창계수 측정 등을 실시하였고, 3점 꺾임 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 금속 alkoxide를 이용하여 제조된 Mg-doped LAS계 분말의 주사 전자 현미경사진이다. 작은 입자들이 응집되어 있으며 작은 입자들의 크기는 0.1 μm 이하의 미립으로 되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 M3 시료에 대한 DT-TGA 분석결과를 보여준다. 유기물연소로 생각되는 peak가 365℃ 부근에 나

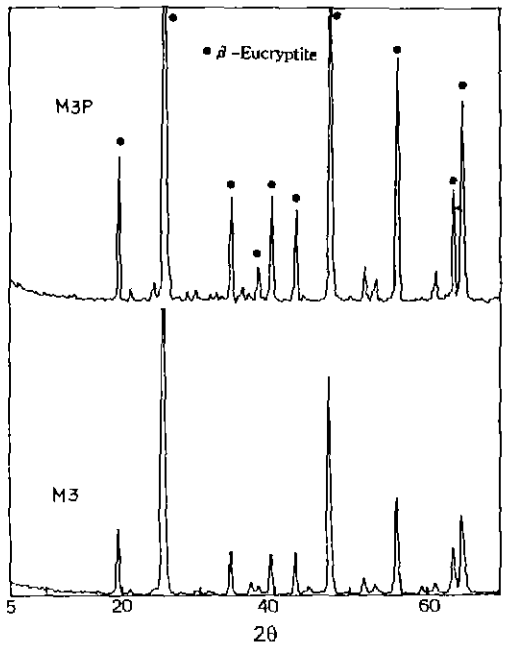

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples sintered at 1200℃ for 5 hrs.

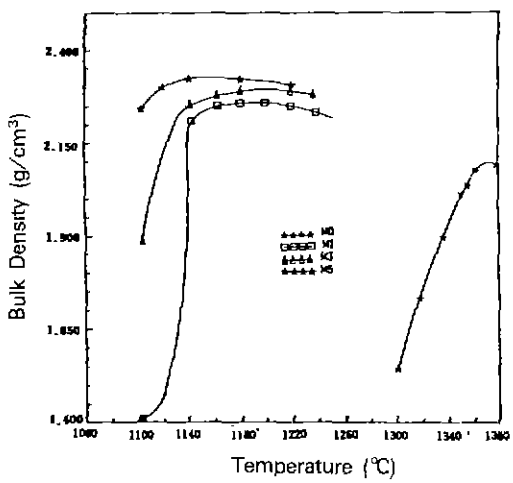

Fig. 6. Bulk density of M series and M0 samples which made from metal alkoxide, sintered for 5 hrs at various temperature.

타나며 600℃ 부근부터 시작되는 불규칙한 곡선으로 미루어 보아 시료의 상전이가 어느 특정온도에서 확연히 일어나는 것이 아니라 넓은 온도범위에 걸쳐 서서히 연속적으로 일어난다고 짐작된다. 따라서 이로부터는 하소온도를 결정할 수가 없었으므로 열처리 온도에 따른 XRD 결과에 의해 하소온도를 결정하였다.

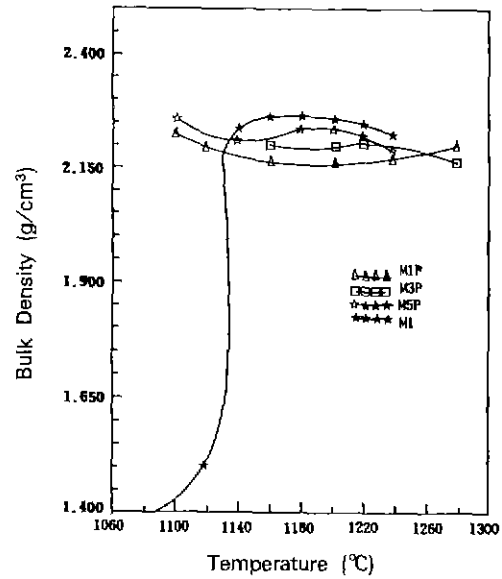

Fig. 7. Bulk density of M1 and samples which made from oxide, sintered for 5 hrs at various temperature.

Table 3. MOR of Specimens.

Sample No.	σ (kg/cm²)	Sample No.	σ (kg/cm²)
M1	470	M1P	211
M3	550	M3P	257
M5	602	M5P	292

Fig. 4는 M3 조성물의 열처리온도에 따른 XRD pattern이다. 열처리를 하지 않은 시료는 완전히 비정질을 나타내는 XRD pattern을 보이고 있으며, 온도 증가에 따라 Lithium silicate와 Aluminium silicate로 생각되는 peak가 보이다가 900℃에서 거의 완전한 eucryptite가 합성되었음을 볼 수 있었다. 이로부터 하소온도를 900℃로 정하였는데 이는 Mg를 첨가하지 않고 금속 alkoxide를 이용하여 LAS계 분말을 제조한 경우(sample # M0)보다 약 100℃ 낮은 온도이다[9].

Fig. 5는 M3 조성물과 M3P 조성물을 1200℃에서 소결한 경우의 XRD pattern이다. M3의 경우 거의 완전한 *eucryptite* 형태를 보이고 있으나 M3P의 경우 20~30° 사이에 Lithium silicate로 보이는 peak가 나타나는 것으로 보아 금속 alkoxide를 이용하여 제조하는 것이 산화물로 제조하는 것보다 합성 및 소결이 더 용이하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 alkoxide를 이용하여 제조한 시편들의 부피

비중을 나타낸 것이다. M0는 Mg 성분을 첨가하지 않은 것으로 1370℃에서 가장 높은 값을 보이다가 이 후 과소로 인해 그 값이 떨어짐을 볼 수 있다. 그래프에서 알 수 있는 소결온도 범위는 M0가 폭이 10℃ 정도이고, 기타 Mg 첨가계는 100℃ 이상으로 넓으며 동시에 소결온도도 200℃ 이상 낮아졌음을 알 수 있다. 부피 비중은 M1, M3, M5의 순으로 증가하며, 이는 M0와 비교할 때 절대적으로 우수하고, 저온에서도 높은 값을 보여준다.

Fig. 7은 산화물을 이용하여 제조한 Mg가 첨가된 LAS계 시편들의 부피비중을 보여준다. M1은 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 것 중 1 wt%의 Mg를 첨가한 경우의 것으로 비교를 위해 도시하였다. 산화물로 제조한 시편들은 거의 일정한 밀도를 보여주고 있는데 그 범위는 1100~1220℃에 이르고 있지만 그 값은 그리 높지 못하다. 이를 M1과 비교하면 현저한 차이를 볼 수가 있다. 즉 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 분말은 산화물을 이용하여 제조한 경우보다 소량의 Mg 첨가만으로도 소결특성이 더 좋은 시편을 얻을 수 있었다. 이는 금속 alkoxide를 이용하여 분말을 제조하는 경우가 산화물을 이용하는 경우보다 균일한 혼합이 이루어져 소량의 액상이라도 고상입자의 표면에 균일하게 존재하게 되므로 소결에 더 효과적인 영향을 주었기 때문이라고 생각된다[10].

1100℃ 부근에서 금속 alkoxide를 이용한 경우보다 산화물을 이용한 경우가 부피비중 값이 더 높은 것은

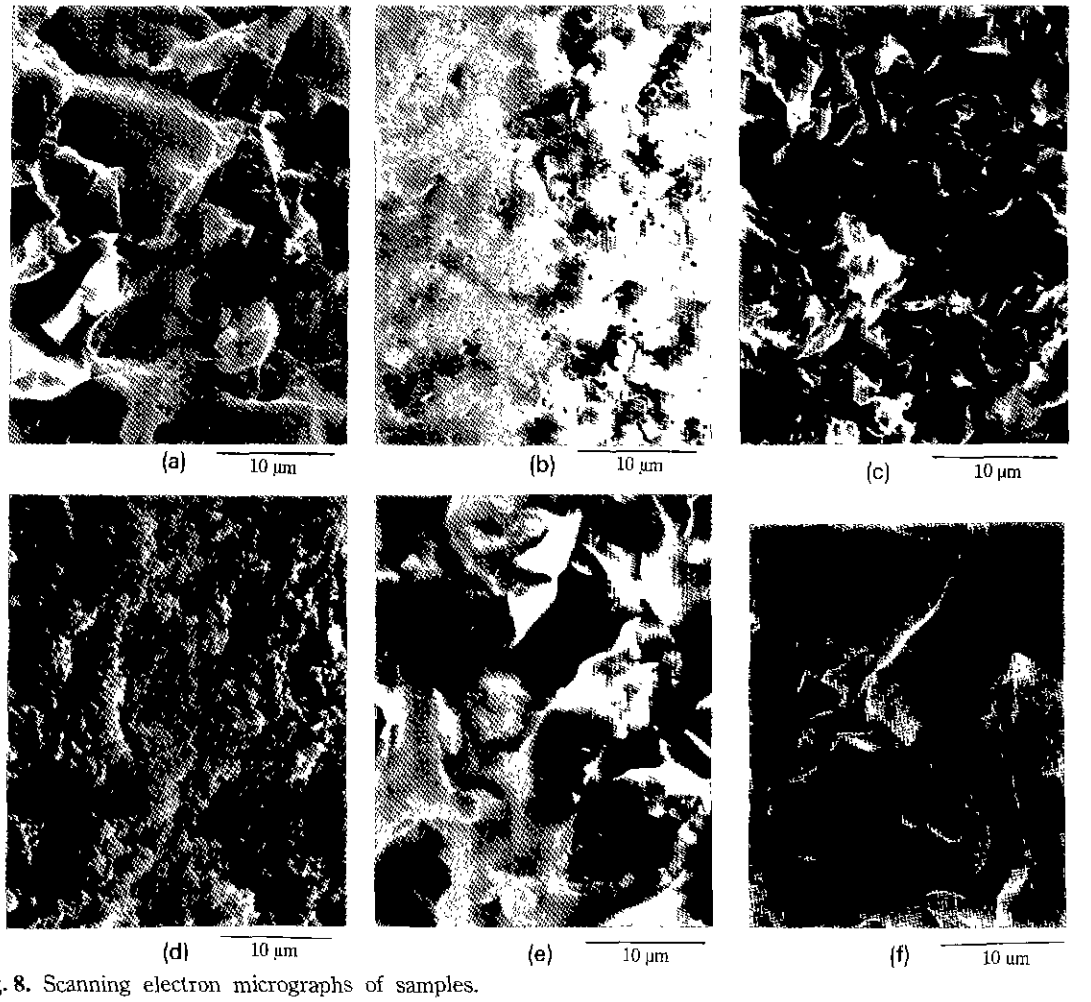

Fig. 8. Scanning electron micrographs of samples.
(a) M1, (b) M3, (c) M5, (d) M1P, (e) M3P, (f) M5P

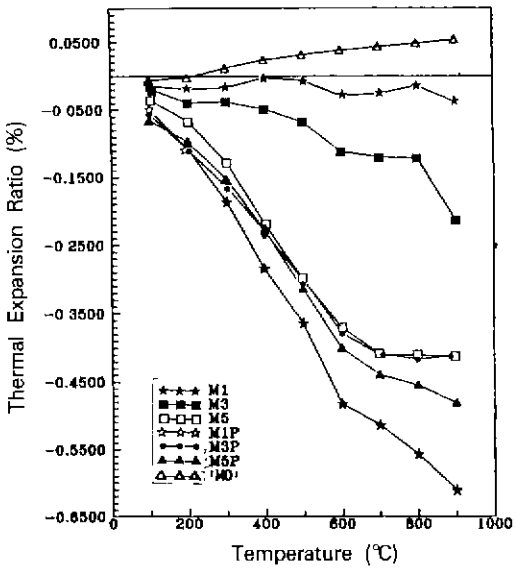

Fig. 9. Thermal expansion ratio of each specimen, sintered at the temperature having the best bulk density.

공정상 산화물을 이용한 경우에 Mg 성분을 eucryptite 생성 이후에 첨가하였기 때문에 금속 alkoxide를 이용한 경우보다 구조 밖으로 더 유리되어 초기에 액상의 생성이 쉬웠을 것이기 때문으로 생각된다.

Table 3은 각 시편의 MOR 측정값을 나타낸 것이다. 금속 alkoxide를 이용한 경우인 M series는 부피비중이 공통적으로 좋은 온도인 1180℃에서 소결한 것이고 산화물로부터 제조한 것들은 각각 소결특성이 좋은 온도인 1240(M1P), 1220(M3P), 1180(M5P)℃에서 소결하였다.

두 종류 시편 모두 다 Mg 성분의 증가에 따라 강도값이 증가하였으며 금속 alkoxide를 이용한 경우가 산화물을 이용한 경우보다 약 2배 정도 MOR 값이 더 컸다.

Fig. 8은 강도시험을 끝낸 시편들의 파단면 사진으로 Mg의 첨가량이 증가할수록 치밀도가 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 9는 각 조성별 시편의 열팽창정도를 나타낸 것이다. M0의 경우는 큰 변화가 없으나 Mg 성분의 첨가에 따라 열수축이 더욱 진행됨을 알 수 있다. 이는 Mg^{+} 이온이 Li^{-} 이온과 대치되어 감에 따라 이온 반경이 약간은 큰 Mg^{+} 이온이 구조내에서 이동하는 영향으로 추측된다.

4. 결 론

금속 alkoxide로부터 출발하여 Mg-doped LAS ceramics를 제조함에 있어서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Eucryptite 조성을 갖는 분말에 Mg 성분을 첨가하여 합성온도를 약 100℃ 낮출 수 있었다.

2. 금속 alkoxide를 이용하여 Mg-doped 분말을 제조한 경우 소결온도를 200℃ 이상 저하시킬 수 있었고, 소결온도범위도 약 10℃에서 100℃ 이상으로 확장되고, 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

3. 산화물을 이용하여 제조한 시편보다 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 시편이 소량의 Mg 성분 첨가만으로도 소결 특성 및 미세구조, 기계적 성질 면에서 더 우수한 특성을 보였다.

4. 금속 alkoxide를 이용하여 제조한 시편의 꺾임강도는 산화물을 이용하여 제조한 경우보다 단순 비교에서도 2배 이상 컸다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Rustum Roy, E.F. Osborn and Della M. Roy, "Compositional and Stability Relationship Among the Lithium Alumino-silicate: 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. Patent **3**, 246, 972 (1966).
4. Sarah Knickerbocker, Michell R. Tuzzolo and Samuel Lauhorne, "Sinterable β-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 Strenth and Toughness," *J. Mat Sci.*, **17**, 2371-2383 (1982).
6. R.S. Lamar, "development of Cordierite Bodies Sierralite, New Cearmic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 65-71 (1949).
7. 장현명, "콜로이드 혼합법 및 Sol-Gel 법에 의해 제조한 SiC 휘스커 강화 LAS 기지 복합체의 특성," 한국요업학회지 **28**(12), 1012-1018 (1991).
8. D.W. Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," *J. Am Ceram. Soc. Bull.*, **64**(12), 1597-1602 (1985).
9. 김형태, 이응상, "Alkoxide를 이용한 LAS계 내열세라믹스에 관한 연구," 한국요업학회지 **30**(12), 987-992 (1993).
10. 이준근, "세라믹스의 소결," 반도출판사, 81-83 (1991).