

금홍석으로부터 소성법에 의한 Potassium Hexatitanate Whisker의 합성

권금택·이진식·오치훈·이철태

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 1월 8일 접수, 1997년 4월 9일 채택)

The Synthesis of Fibrous Potassium Hexatitanate Whisker from Natural Rutile Ore by the Calcination Method

Kung-Taek Kwon, Jin-Sik Lee, Chi-Hoon Oh, and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received January 8, 1997, Accepted April 9, 1997)

요약 : 원료 물질로 금홍석과 공업용 K_2CO_3 를 사용하여 소성법으로 육티탄산칼륨 섬유를 제조하였다. 이 육티탄산칼륨 섬유를 얻기 위한 최적 조건은 반응온도 $1050^\circ C$, 반응시간 3시간이 적절하였으며, K_2CO_3 에 대한 금홍석의 몰비 4.4에서 공업용 규격에 적합한 섬유상을 얻을 수 있었다. 반응 몰비 4.4의 조건으로 합성된 생성물에는 미량의 이티탄산칼륨과 사티탄산칼륨이 혼재해 있으므로 육티탄산칼륨의 단독상은 $850^\circ C$, 3시간으로 열처리하여 제조하였다.

Abstract : Fibrous potassium hexatitanate whisker was produced from the calcination process using a mixture of the natural rutile ore and industrial K_2CO_3 . Fibrous potassium titanate was prepared by the following procedures : the starting material consisting of $K_2O \cdot 4.4TiO_2$ was calcined at $1050^\circ C$ for 3 hrs. The calcined products obtained under the above condition consisted mainly of potassium hexatitanate with a small admixture of potassium dititanate and potassium tetratitanate. Therefore the single phase of potassium hexatitanate was obtained by heat treatment of $850^\circ C$, 3 hrs.

1. 서 론

기존의 자동차 브레이크용 마찰재로는 내열성, 내마모성 및 경제성 등이 우수한 석면(asbestos)계 마찰재를 사용해 왔으나 최근 환경 및 인체에 대한 유해성으로 1990년대부터 승용차용 브레이크에 비석면 마찰재의 사용에 대한 필요성이 대두되고 있다[1, 2].

이러한 비석면 마찰재로 가장 주목받고 있는 물질은 육티탄산칼륨으로 구조적으로 매우 안정한 터널 구조를 갖고, 높은 용점을 갖고 있어서 석면 대체용 자동차용 브레이크 마찰재로 효과적으로 사용이 가능하다[3]. 그러나 육티탄산칼륨은 석면에 비해 제조 단가가 높기 때문에 석면 대체용으로 사용하기 위해서는 경제성 있는 공정의 개발이 반드시 필요하다.

육티탄산칼륨의 합성 방법에는 용제법, 용융법, 소성법, KDC법, 수열합성법 등이 있으나 이 가운데 생산 공정이 단순하고 공업적 대량생산이 용이한 합성 방법은 용제법과 소성법이다[4~8]. 그러나 용제법의 경우 고가인 용제의 사용으로 인해 용제의 회수가 반드시 이루어지지 않는다면 공업적인 대량생산에는 부적합할 것이다. 이에 비해 소성법을 사용할 경우 일정 몰비와 일정 온도로 소성시키는 방법으로 혼합 몰비나 온도 조건만 결정된다면 육티탄산칼륨 섬유를 쉽게 합성할 수 있으므로 높은 효율의 대규모 생산이 가능할 것이다.

따라서 저자들은 이미 전보[9]에 시약을 사용하여 소성법으로 육티탄산칼륨을 합성하였으나, 보다 경제성 있는 육티탄산칼륨의 제조를 위해서 원료인 TiO_2 원을 천연 광물인 금홍석을 사용하고 K_2CO_3 를 공업용 시약을

사용하여 전보의 시약을 사용한 조건을 적용해서 합성한 결과를 기준으로 금홍석과 공업용 시약을 사용한 경우의 새로운 합성 조건을 결정하고 그에 따른 대량생산에 적합한 생산 공정의 확립을 위한 기초 자료를 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 출발 원료

본 실험의 출발 원료로는 오스트리아산 금홍석(rutile ore)과 공업용 K_2CO_3 을 사용하였으며, 금홍석의 경우 전보[10]에서 용제법을 이용해서 합성했던 것으로 화학분석한 결과 TiO_2 의 경우 95.3%가 함유되어 있으며, 일부 미량의 ZrO_2 와 SiO_2 , Fe_2O_3 , 그리고 Al_2O_3 등이 함유되어 있었다. 또한 공업용 K_2CO_3 는 국내에서 생산되는 것으로 순도가 99.07%였다. 시료인 금홍석의 입도는 전보[10]와 마찬가지로 -325 mesh를 사용하였으며, ball mill로 분쇄한 후 dry oven에서 $105 \pm 5^\circ C$, 2시간 건조시킨 후 desiccator에서 보관하여 일정 몰비로 막자 사발에서 약 30분간 혼합한 후 반응 시료로 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

본 실험에서 육티탄산칼륨 섬유를 합성하기 위한 전체적인 공정도는 시약을 사용했던 전보[9]와 동일하며 TiO_2 원을 금홍석으로 사용하므로 금홍석을 분쇄하는 milling 공정이 필요하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 온도, 반응시간의 영향

육티탄산칼륨의 결정 성장에 미치는 반응 온도 및 반응시간에 대한 영향을 알아보기 위하여 전보[9]에서 시약을 사용한 경우의 최적 조건인 K_2CO_3 에 대한 TiO_2 원인 금홍석의 몰비를 4.5로 하여 반응시간을 1~5시간, 반응 온도를 $900^\circ C$ 부터 $1100^\circ C$ 까지 단계적으로 변화시켰다. Table 1은 반응 온도, 반응시간의 변화에 따라 생성된 육티탄산칼륨의 aspect ratio를 나타낸 것이다. 각 반응 온도에서 반응시간이 증가함에 따라 aspect ratio가 점차로 감소하는 경향을 볼 수 있으며, 섬유상의 길이가 브레이크용 마찰재로 적합한 $10 \sim 20 \mu m$ [11]인 경우는 $1050^\circ C$, 3시간 이상이었으나 직경이 다소 두꺼운 flake 상의 섬유상으로 인해 원하는 규격보다 짧은 형태를 나타내고 있다.

Table 1. Effect of Reaction Time and Reaction Temperature on the Aspect Ratio for the Crystallization of $K_2Ti_6O_{13}$ Whisker

Temp. ($^\circ C$)	900			950			1000			1050			1100		
Rx.time (hr)	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Length (μm)	3.91	5.08	5.46	4.97	5.55	6.48	5.61	6.35	7.57	8.52	11.6	12.8	15.6	18.7	21.4
Diameter (μm)	0.29	0.46	0.58	0.54	0.61	0.75	0.58	0.65	0.92	0.75	1.63	1.85	1.13	1.78	2.35
L/D	13.5	11.0	9.41	9.20	9.09	8.64	9.67	9.76	8.22	11.4	7.16	6.92	13.8	10.5	9.11

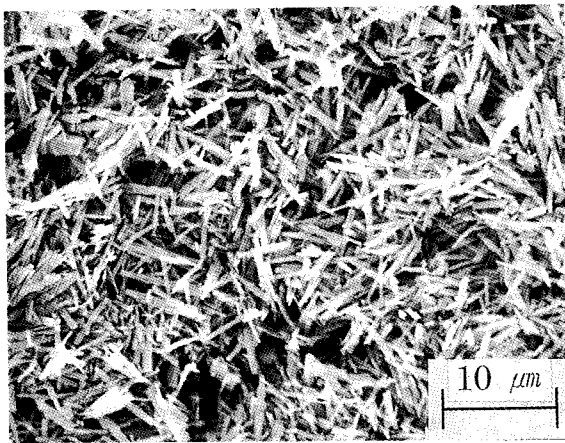
Fig. 1은 $1000 \sim 1100^\circ C$ 의 반응 온도에서 반응시간 3시간에 대한 섬유상을 확인하기 위한 전자현미경 사진이다. Fig. 1에 나타난 것처럼 반응 온도 $1050^\circ C$, 반응시간 3시간의 경우 일부 flake 형태의 섬유상도 있으나 비교적 균일한 형태를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

따라서 본 실험에서는 반응 온도를 $1050^\circ C$, 반응시간을 3시간의 조건으로 이후의 실험을 진행하였다.

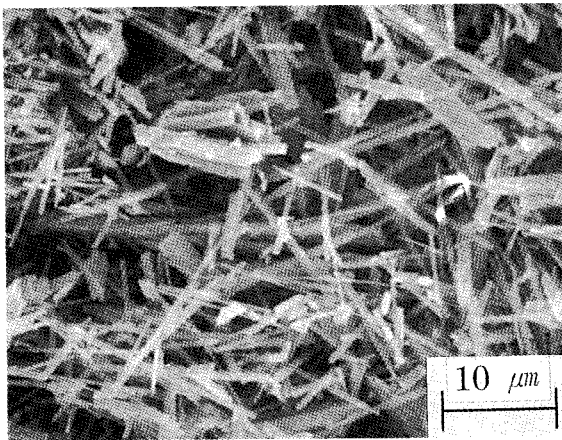
3.2. K_2O 에 대한 금홍석의 몰비에 따른 영향

소성법에 의한 육티탄산칼륨 섬유의 제조에 있어서 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비는 반응 온도와 반응시간만큼이나 일정 반응 조건에서 소성후 얻어진 초생상의 결정상에 미치는 중요한 요소이다. 따라서 K_2O 에 대한 금홍석의 몰비가 섬유상 결정화 생성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 금홍석과 K_2CO_3 혼합물의 TiO_2 / K_2CO_3 몰비를 1.5에 4.5로 변화시키면서 소성하였다.

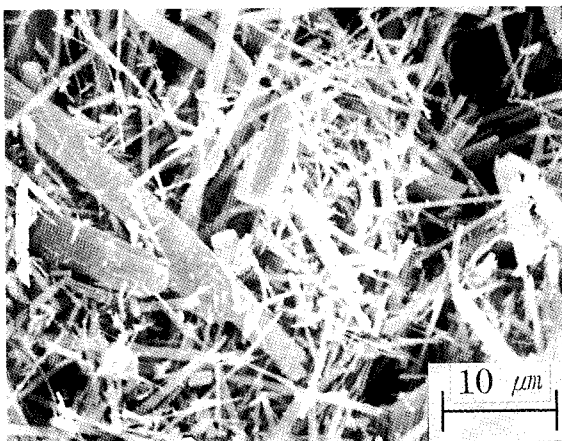
Fig. 2는 육티탄산칼륨 섬유를 합성하기 위하여 여러 가지 K_2CO_3 에 대한 TiO_2 의 몰비를 변화시키면서 얻은 생성물과 이를 비등수 처리하여 얻은 생성물을 ICP로 분석한 분석 결과다. K_2CO_3 에 대한 TiO_2 의 반응몰비가 1.8이하에서는 분석 결과 K_2O 에 대한 TiO_2 의 몰비가 2.0을 나타내고 있으나 섬유상이 형성되지 않고 반응생성물이 용융되므로 반응몰비를 2.0이상으로 실험하여 얻은 반응생성물과 이를 비등수 처리한 생성물을 분석하였다. K_2CO_3 에 대한 TiO_2 의 반응몰비가 2.0에서는 초생상을 비등수 처리할 경우 K_2O 에 대한 TiO_2 의 몰비가 2.2에서 4.0으로 크게 증가된 것을 볼 수 있으며, 이는 터널 구조를 갖는 안정한 육티탄산칼륨 보다 상대적으로 불안정한 층상 구조의 이티탄산칼륨과 사티탄산칼륨 중의 K_2O 성분이 일부 빠져나옴으로 K_2O 에 대한 TiO_2 의 몰



(a) 1000°C, 3 hrs



(b) 1050°C, 3 hrs



(c) 1100°C, 3 hrs

Fig. 1. Scanning electron micrographs of potassium titanate whiskers obtained from different reaction time and reaction temperature(Fixed cond. ; $TiO_2/K_2CO_3 = 4.5$, Boiling water treatment : 10 hrs, rutile sand of -325 mesh).

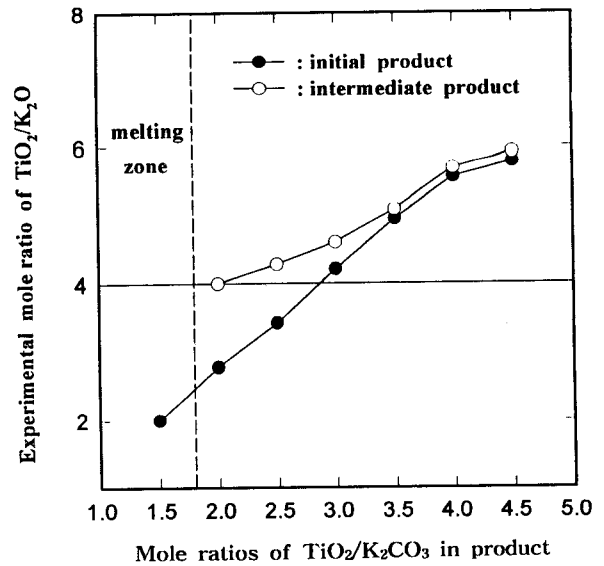


Fig. 2. Effect of TiO_2 mole ratio to K_2O of initial product and product after boiling water treatment for the synthesis $K_2Ti_6O_{13}$ whisker.

비가 증가된 것으로 사료된다. 또한 K_2CO_3 에 대한 TiO_2 의 반응몰비가 2.5에서 3.0으로 증가되면서 비등수처리 후의 K_2O 에 대한 TiO_2 의 몰비가 상대적으로 증가되고 있으나 그 증가폭이 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 3.5 이상에서는 비등수 처리 전과 처리 후의 생성물들의 반응몰비 변화가 상대적으로 매우 적게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 K_2CO_3 에 대한 TiO_2 의 반응몰비가 증가될수록 안정한 터널 구조를 갖는 육티탄산칼륨의 양이 상대적으로 증가되기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 경향을 볼 때 반응몰비가 4.0에서 4.5의 범위에서 얻어진 초생상을 비등수 처리하였을 경우 얻어진 몰비가 5.8~6.0으로 육티탄산칼륨의 조성인 6.0과 거의 일치하는 것을 볼 수 있다.

따라서 육티탄산칼륨을 합성하기 위해서는 반응몰비의 영향을 확인하기 위하여 반응몰비를 4.0에서 4.5로 하여 얻은 생성물의 X-선 회절분석 결과를 확인하였다.

Fig. 3은 K_2O 에 대한 금홍석의 반응몰비를 4.0과 4.3, 4.4 그리고 4.5의 조건에서 합성한 후 비등수 처리를 10 시간 하여 얻은 생성물의 X선 회절 분석 결과다. Fig. 3에 나타난 것처럼 반응몰비가 4.0인 경우 사티탄산칼륨에 대한 회절선의 상대 강도가 크게 나타나고 있으나 반응몰비가 4.3이상 4.4와 4.5의 경우 사티탄산칼륨의 회절선이 상대적으로 감소하고 육티탄산칼륨의 회절선이 상대적으로 증가되고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 육티탄산칼륨을 합성하기 위해서는 반응몰비를 4.3에서 4.5

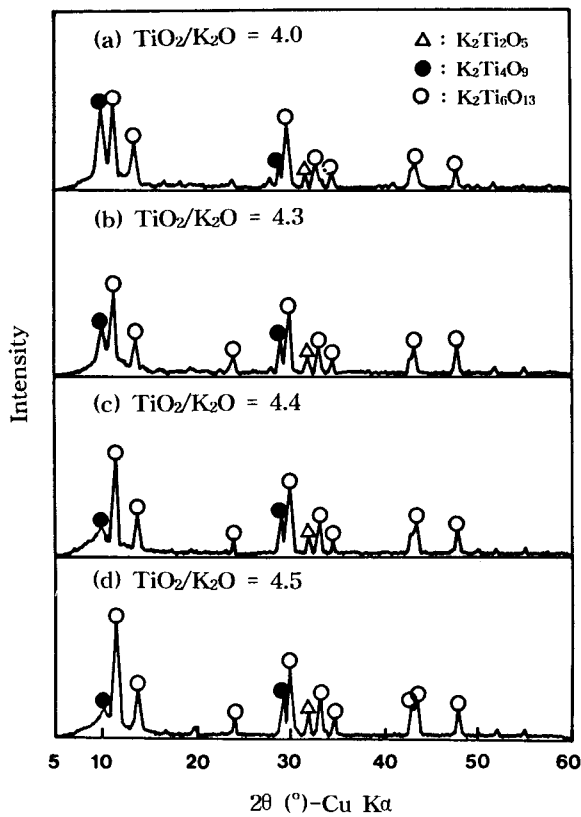
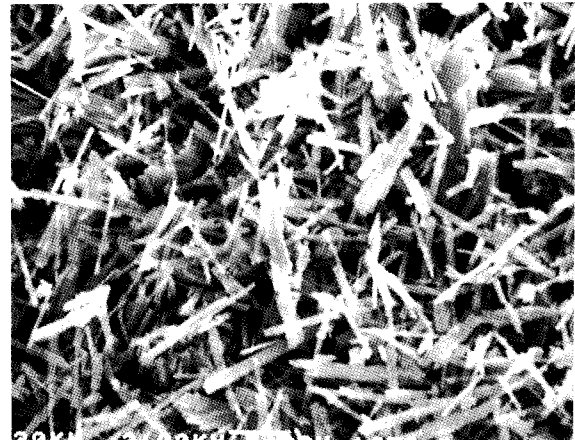


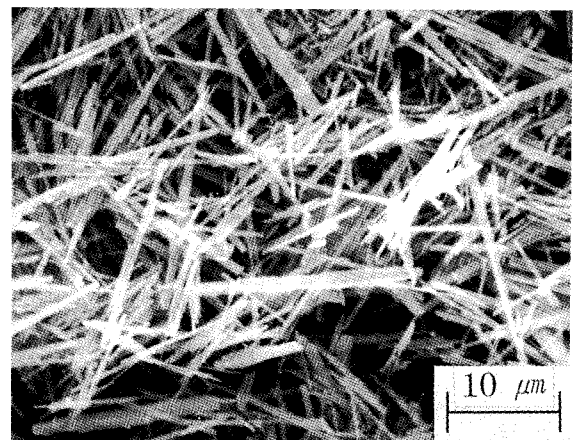
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of potassium titanate with different mole ratio of $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (Fixed cond.; Rxn. temp.: 1050°C , Rxn. time: 3 hrs, Boiling water treatment: 10 hrs, rutile sand of -325 mesh).

로 하여 합성해야 할 것이다.

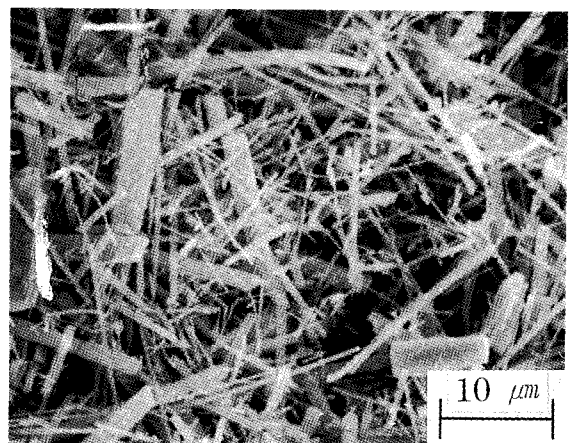
Fig. 4는 반응몰비 4.3에서 4.5의 조건에서 합성된 생성물의 섬유상 형태를 알아보기 위한 전자현미경 사진이다. Fig. 4에 나타난 것처럼 반응 몰비가 4.4의 경우가 가장 균일한 섬유상을 나타내고 있으며, 반응 몰비가 4.5인 경우는 일부 굵은 flake상이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 반응 몰비에 따른 aspect ratio를 살펴본 Fig. 5를 보면 반응 몰비가 증가됨에 따라 aspect ratio가 증가되는 것을 볼 수 있으나 반응 몰비가 4.4 이상인 경우 오히려 감소되는 경향을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서의 전자현미경 사진에서 살펴본 것과 같이 굵은 flake 상이 함께 공존하기 때문에 aspect ratio가 감소한 것이며, 반응 몰비가 4.4의 경우 섬유상의 길이가 20.18, 직경이 $0.85\ \mu\text{m}$ 이고 aspect ratio가 23.74이므로 적합한 형태의 섬유상을 나타내고 있다. 따라서 반응 몰비는 4.4가 가장 적합한 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3의 X선 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이



(a) $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 4.3$



(b) $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 4.4$



(c) $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 4.5$

Fig. 4. Scanning electron micrographs of potassium titanate whiskers obtained from different mole ratio of $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (Fixed cond.; Rxn. temp.: 1050°C , Rxn. time: 3 hrs, Boiling water treatment: 10 hrs, rutile sand of -325 mesh).

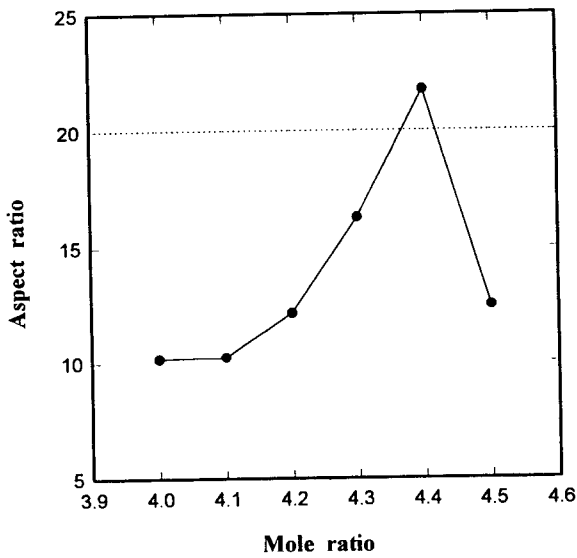


Fig. 5. Effect of the aspect ratio on the TiO₂ mole ratio to K₂O.

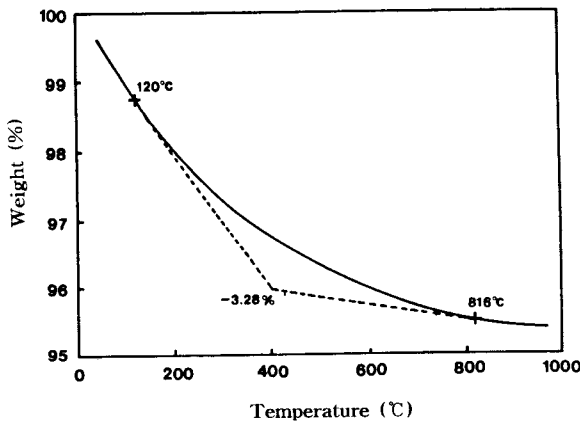


Fig. 6. T.G.A. curve for the investigation of the effect on the heat treatment temperature for the synthesis of K₂Ti₆O₁₃ whisker.

반응몰비 4.4인 경우 이티탄산칼륨과 사티탄산칼륨이 미량 혼재해 있으므로 육티탄산칼륨만의 단독상을 얻기 위해서는 별도의 처리가 필요한 것을 알 수 있다.

따라서 이를 위해 반응몰비 4.4의 조건으로 합성된 생성물을 열분석을 통하여 열적 거동에 대한 영향을 살펴 보았다. Fig. 6은 반응 몰비 4.4의 조건으로 합성된 생성물의 열분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에 나타난 것처럼 온도가 증가됨에 따라 816 °C까지 서서히 중량 감소 곡선이 나타나며, 816 °C 이상에서는 거의 중량 감소가 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 아래의 식 (1)과 (2)에 나타난 것과 같이 층상 구조의 이

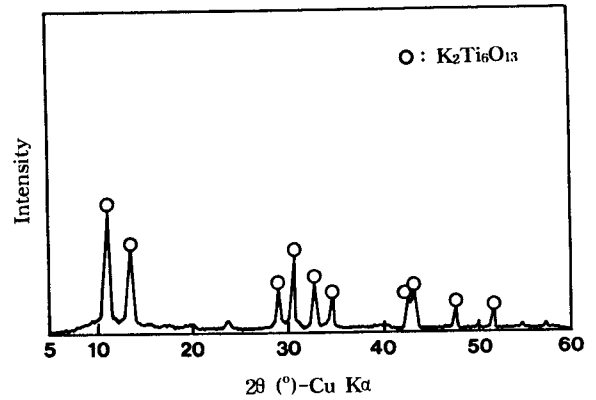
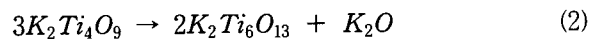
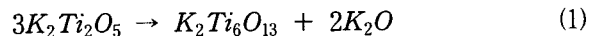


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of K₂Ti₆O₁₃ obtained from heat treatment for 3 hrs at 850 °C after boiling water treatment of initial product(Fixed cond.; Rxn. temp.: 1050 °C, Rxn. time: 3 hrs, TiO₂/K₂CO₃ = 4.4, rutile sand of -325 mesh).

티탄산칼륨과 사티탄산칼륨이 보다 안정한 터널 구조를 갖는 육티탄산칼륨으로 상전이 되면서 K₂O가 발생됨으로 인한 중량 감소 곡선으로 사료되며, 육티탄산칼륨만의 단독상을 얻기 위해서는 850 °C 이상의 온도에서 열처리하는 것이 필요할 것이다.



따라서 육티탄산칼륨을 얻기위해서 850 °C, 반응시간 3시간의 조건으로 열처리하였으며, Fig. 7은 이상의 조건에서 열처리하여 얻은 최종상의 X선 회절 분석 결과다. Fig. 7에 나타난 것처럼 850 °C, 3시간의 조건에서 열처리할 경우 육티탄산칼륨만의 단독상이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

금홍석과 공업용 K₂CO₃를 이용하여 소성법에 의해 경제성 있는 육티탄산칼륨 섬유를 합성하였으며, 이의 합성 조건은 다음과 같다.

1) 소성법에 의한 섬유상 결정화는 반응 온도 1050 °C, 반응시간 3 hr 이상에서 공업용 규격에 적합한 형태의 섬유상을 얻을 수 있었다.

2) K₂CO₃에 대한 금홍석의 반응 몰비는 4.4가 가장 적합하였으나 일부 이티탄산 칼륨과 사티탄산칼륨이 미량 혼재해 있었다.

3) 반응 몰비 4.4의 조건으로 합성한 합성 시료로부터 육티탄산칼륨을 얻기 위하여 열분석한 결과 850 °C 이하의 온도에서 K₂O의 발생으로 인한 중량감소 곡선이 나타났다. 따라서 850 °C, 3시간의 조건으로 열처리한 결과 육티탄산칼륨의 단독상을 얻을 수 있었다.

조 의

본 연구자의 한 사람인 권궁택은 1994년 교통사고로 인해 이미 고인이 되었으며, 본 연구는 그가 마치지 못한 부분을 마무리하여 완성한 것으로 삼가 고인의 명복을 빈다.

참 고 문 헌

1. Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *セラミックス*, **96**, 1109 (1988).
2. Y. Hasegawa et al., *Yogyo-kyokai-shi*, Japan, **91**, 565 (1983).
3. Noll, W. : *Wilmanns Encyclopedia der technischer chemie* 4th Ed., 8, Verlag chemiic, Weinheim-Deerfield Beach-Basel (1974).
4. N. Ohta & Y. Fujiki, *Yogyo-kyokai-shi*, Japan, **89**, 134 (1981).
5. T. Shimizu et al., *Yogyo-kyokai-shi*, Japan, **85**, 567 (1977).
6. Y. Fujiki, *Yogyo-kyokai-shi*, Japan, **91**, 189 (1983).
7. T. Shimizu et al., *Yogyo-kyokai-shi*, Japan, **83**, 305 (1975).
8. Y. Fujiki and F. Izumi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, Japan, **85**, 155 (1977).
9. 이철태, 최웅수, 김영명, *공업화학*, **5**, 160 (1994).
10. 이철태, 이진식, 이상문, 박용성, *공업화학*, **6**, 997 (1995).