



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월30일
(11) 등록번호 10-1302144
(24) 등록일자 2013년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/10 (2006.01) C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0039040
(22) 출원일자 2013년04월10일
심사청구일자 2013년04월10일
(56) 선행기술조사문헌
논문1: 한국세라믹학회
KR1019940010089 B1
KR1020120075821 A
JP2012056835 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
김완태
대전광역시 유성구 상대동 한라비발디 309-2002
김상배
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110-1205
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박환수

(54) 발명의 명칭 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법

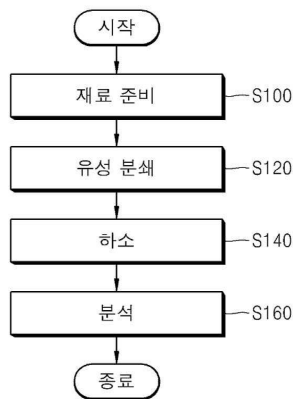
(57) 요약

기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법에 대해서 개시한다.

상기 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법은, (A) 납석($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), 깃사이트($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), 및 탄산 리튬(Li_2CO_3)으로 이루어지는 재료를 준비하는 단계; (B) 상기 준비된 재료를 유성 분쇄하여 혼합하는 단계; 및 (C) 상기 혼합된 재료를 하소하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이때, 상기 재료들은 비정질화될 수 있다. 또한 유성 분쇄는 90 분 ~ 120 분간, 하소는 900 °C ~ 1000 °C에서 60 분 내지 90 분간 동안 수행될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김관호

대전광역시 서구 둔산3동 국화아파트 201-1008

이훈

경기도 수원시 영통구 망포동 극동의푸른별아파트
101-1001

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2011-020

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 국내산 납석광물의 산업용도별 원료화 기술 개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2011.07.01 ~ 2014.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 납석($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 깃사이트($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 및 탄산 리튬(Li_2CO_3)의 각 분말을 재료로 준비하는 단계;
 (B) 상기 준비된 재료를 유성 볼 밀 분쇄하여 혼합하는 단계; 및
 (C) 상기 혼합된 재료를 하소하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,
 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
 상기 (B) 단계는, 유성 볼 밀 장치를 통해서 수행되는 것을 특징으로 하는,
 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
 상기 (B) 단계에서, 상기 재료들은 비정질화되는 것을 특징으로 하는,
 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
 상기 (B) 단계는, 90 분 ~ 120 분간 수행되는 것을 특징으로 하는,
 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법.

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
 상기 (C) 단계는, 900 °C ~ 1000 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법.

청구항 6

- 제 5 항에 있어서,
 상기 (C) 단계는, 60 분 ~ 90 분간 수행되는 것을 특징으로 하는,
 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타(β)-유크립타이트의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 납석, 깁사이트, 및 탄산 리튬 분말의 혼합체를 기계 화학적으로 활성화시킨 다음 하소하여 베타-유크립타이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 알루미늄 규산염 물질로서의 LAS계 세라믹은, 매우 낮거나 심지어 음(陰)의 열팽창 특성을 나타내면서도 화학적으로는 매우 안정적인 특성을 나타내고 있기 때문에, 이의 제조와 관련한 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 상기 LAS계 유리 세라믹은, 노(furnace)내의 내열 소재로 사용되고 있으며, 안정성 및 내열충격성이 필수적인 가스 터빈의 열 교환기 소재로도 사용되고 있다. 다른 용도로는, 식기류로도 사용되고 있으며, 전자 장치, 망원경 반사 미러 가공용 유리(글래스) 소재, 링 레이저 자이로스코프, 및 기타 광학적으로 안정한 플랫폼의 용도로도 사용되고 있다.

[0004] 상기 LAS계 유리 세라믹 중에서의 중요한 결정상으로는 베타(β)-유크립타이트($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)와 베타-스포듀민($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)을 들 수 있다. 이때, 베타-유크립타이트는 투명한 것으로부터 반투명한 것도 있으며, 무색을 포함하는 다양한 색상으로 존재한다.

[0005] 종래, 이들 LAS계 유리 세라믹은, 고상 용융시킨 유리를 재결정화하여 얻고 있었다. 그러나 종래의 방법에 따르면, 소결(sintering)시에, TiO_2 , F, ZrO_2 , 및 P_2O_5 와 같은 보조제를 사용하여야만 하였다. 하지만, 이와 같은 소결 보조제를 사용하는 경우에, 열팽창 계수가 커지는 문제가 발생하였다.

[0006] 다른 문제로는, 용융 유리를 소결할 때 1200 °C ~ 1400 °C의 고온이 필요하였다. 따라서, 소결 온도를 낮추기 위해서는 ZnO, CaO, Na_2O , 및 K_2O 와 같은 산화물을 첨가할 필요가 있었다. 이들 산화물을 첨가하게 되면, 원하지 않는 결정상이 생성되고 따라서 열팽창 계수에도 원하지 않는 영향을 미치게 된다.

[0007] 더군다나, 이들 원하지 않는 결정상의 생성을 억제하기 위해서는 더욱 복잡한 제조 공정을 적용하여야 하였기 때문에, 경제적으로 균일한 조성의 LAS계 유리 세라믹 분말을 제조하는 것은 매우 중요하다.

[0008] 본 발명에 관련된 종래 기술로는 대한민국 공개특허 특2002-0003502호(2002.01.12. 공개)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 경제적이면서도 간단한 방법에 의해서, 납석($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 깁사이트($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 및 탄산 리튬(Li_2CO_3)으로 이루어진 분말의 혼합체를 기계 화학적 활성화 및 하소에 의해서 베타-유크립타이트를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법은, (A) 납석($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), 깁사이트($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), 및 탄산 리튬(Li_2CO_3)의 각 분말을 재료로 준비하는 단계; (B) 상기 준비된 재료를 분쇄하여 혼합하는 단계; 및 (C) 상기 혼합된 재료를 하소하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 여기에서, 상기 (B) 단계는, 유성 볼 밀 장치를 통해서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 (B) 단계에서, 상기 재료들은 비정질화될 수 있다. 또한, 상기 (B) 단계는, 90 분 ~ 120 분간 수행될 수 있다.
- [0014] 상기 (C) 단계는, 900 °C ~ 1000 °C에서 수행될 수 있으며, 60 분 ~ 90 분간 수행되는 것이 바람직하다.
- [0015] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.
- [0016] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0017] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 명세서의 명확성을 위하여 과장되어 기술되어 있을 수 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

- [0018] 이상과 같은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법에 의하면, 경제적이면서 간단한 방법에 의해서 베타 유크립타이트를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 납석, 깁사이트, 및 탄산 리튬 분말의 혼합체를 기계 화학적으로 활성화한 다음 하소하여 베타-유크립타이트를 제조하는 방법을 간략하게 나타낸 순서도이다.
- 도 2는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 다양한 시간 조건 하에서 유성 볼 밀로 분쇄된 혼합체의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 다양한 시간 조건 하에서 유성 볼 밀로 분쇄된 혼합체의 열분석(TG-DTA) 곡선을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 다양한 온도 조건 하에서 하소된 혼합체의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 분쇄하지 않은 혼합체 및 120 분간 유성 볼 밀로 분쇄된 혼합체를 각각 950 °C에서 하소한 혼합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 유성 볼 밀로 분쇄된 혼합체 시편을 950 °C에서 하소한 경우의 열팽창률을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0021] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 납석, 깁사이트, 및 탄산 리튬 분말의 혼합체를 기계 화학적으로 활성화한 다음 하소하여 베타-유크립타이트를 제조하는 방법을 간략하게 나타낸 순서도이다.
- [0022] 도 1에 따르면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 기계 화학적 활성화 및 하소에 의한 베타-유크립타이트의 제조 방법은, 재료 준비 단계(S100), 상기 준비된 재료를 유성 볼 밀로 분쇄하는 단계(S120), 및 상기 유성 볼 밀로 분쇄된 재료를 하소하는 단계(S140)를 포함할 수 있으며, 부가적으로 생성된 베타-유크립타이트를 분석하는 단계(S160)를 더 포함할 수도 있다.
- [0023] **재료 준비**
- [0024] 재료 준비 단계(S100)는, 본 발명의 바람직한 실시예에서 사용하기 위한 재료를 준비하는 단계이다.
- [0025] 본 재료 준비 단계(S100)에서는, 납석($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), 깁사이트($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), 및 탄산 리튬(Li_2CO_3)의 각 분말을 준비한다.
- [0026] 여기에서, 상기 납석, 깁사이트, 및 탄산 리튬의 양은 이들을 혼합하였을 때, Li:Al:Si의 몰비(molar ratio)가 1:1:1의 비율이 되도록 준비한다.
- [0027] 이때, 상기 3 가지 분말 재료는 정확하게 칭량하여 Li:Al:Si 몰비가 1:1:1이 되도록 준비하는 것이 바람직하다. 상기 몰비는, 유크립타이트의 Li:Al:Si 몰비가 1:1:1인 것을 감안한 것이다.
- [0028] 납석은, 한국의 노화 광산에서 채취한 덩어리 상태의 원광을 준비한 다음, 이 납석 원광을 스테인레스 스틸제 스탬프 밀(stamp mill)에서 분쇄하여 200 메쉬(75 μm) 체로 걸러서 준비하였다. 예비 XRD 분석 결과, 납석 중의 주요 불순물로는 석영이 있음을 알 수 있었다. 깁사이트는, 한국의 KC Co. Ltd. 제품으로 준비하였으며, 이 깁사이트는 95 %가 50 μm 미만인 것을 특징으로 한다. 마지막으로, 탄산 리튬은 시약 등급의 것으로 일본의 Junsei Chemical Co. Ltd. 제품으로 준비하였다.
- [0029] 구체적인 조성은 후술하는 본 발명의 바람직한 실시예의 기재에서 설명하기로 한다.
- [0030] **유성 볼 밀 분쇄**
- [0031] 유성 볼 밀 분쇄 단계(S120)는, 이들 준비된 재료들을 혼합하여 분쇄하는 단계이다.
- [0032] 본 유성 볼 밀 분쇄 단계(S120)에서 사용한 유성 분쇄기는, 독일의 Fritsch 사의 Palverisette-7 모델이며, 대기 조건 하에서 약 650 rpm으로 상기 준비된 재료들을 분쇄하였다. 이때, 혼합된 재료의 양은 5 g이었다.
- [0033] 본 발명에 따른 최적 조건을 찾아내기 위해서, 분쇄는 15 분 내지 120 분간 상이한 시간 조건에서 수행하였다. 다만, 분쇄 시간이 길어지게 되면 분쇄기 내의 과도한 온도 상승을 초래할 수 있으므로, 15 분간 분쇄를 행한 다음에 10 분간의 휴지 기간을 설정하였다.
- [0034] **하소**
- [0035] 하소 단계(S140)는, 상기 유성 볼 밀 분쇄된 각각의 혼합체를 하소하는 단계이다. 상기 유성 분쇄 단계(S120)에서와 마찬가지로, 본 발명의 최적 하소 조건을 찾아내기 위해서, 상기 각각의 혼합체를, 750, 850, 및 950 $^{\circ}C$ 에서 60 분 내지 90 분 동안 대기 조건 하에서 하소하였다. 이때의, 승온 조건은 10 $^{\circ}C/min$ 이었다.
- [0036] 하소 결과, 상기 하소 온도는 900 $^{\circ}C$ ~ 1000 $^{\circ}C$ 사이가 바람직하다는 것을 알 수 있었다. 상기 하소 온도가 900 $^{\circ}C$ 미만인 경우, 후술하는 크리스토팔라이트 및/또는 석영 등이 잔존할 가능성이 우려되며, 하소 온도가 1000 $^{\circ}C$ 를 초과하는 경우에는 시간과 에너지 낭비를 초래할 가능성이 높다.
- [0037] 또한, 하소에 적절한 시간으로는 분쇄 시간 및 하소 온도와의 관련이 있으나, 하소 시간이 60 분 미만이면 크리

스토발라이트 및/또는 석영 등의 불순물이 잔존할 가능성이 있으며, 상기 분쇄 단계에서 90 분 이상 분쇄한 혼합체의 경우, 적어도 1 시간 이상 하소하는 경우 거의 일정한 유크립타이트 결정상을 얻을 수 있었기 때문에 하소에 적절한 시간은 1 시간 이상일 수 있다. 다만, 불순물의 잔존 또는 에너지 낭비를 고려하여 하소에 소요되는 시간은 60 분 ~ 90 분 사이가 바람직하다.

[0038] **분석**

[0039] 분석 단계(S160)는 다음과 같은 다양한 분석을 행하는 단계이다.

[0040] 구체적으로는, 상기 유성 볼 밀 분쇄 및 하소된 각각의 혼합체 내의 결정상에 대해서는, X 선 회절 분석(일본, Rigaku사의 RINT-2000)을 수행하였다.

[0041] 또한, 유성 볼 밀 분쇄된 혼합 분말의 열분해 특성을 알아보기 위해 TG-DTA 분석기(일본, Shimazu사의 DTG-60H)를 사용하여 열분석을 수행하였다.

[0042] 또한, 적외선 분광기(미국, Thermo Scientific사의 Nicolet iS10)를 사용하여 하소된 분말의 적외선 스펙트럼을 얻었다.

[0043] 그리고, 하소된 분말의 열팽창률 및 열팽창계수를 측정하기 위해서, 시편을 높이 5 mm, 직경 10 mm로 형성한 다음, 대기 조건 하에서 3 °C/min의 비율로 승온하면서 팽창계(미국, TA Instruments사의 Q20)를 사용하여 측정하였다.

[0044] **실시예**

[0045] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명에 따른 베타-유크립타이트 제조방법에 대하여 살펴 보기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며, 어떠한 의미로도 이에 의해서 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없음에 유의하여야 한다.

[0046] 여기에 기재되지 않은 내용은 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 내용이므로, 그 설명은 생략하기로 한다.

[0047] **1. 재료의 준비**

[0048] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 재료는 다음 표 1에 따라서 준비될 수 있다. 표 1은 재료의 화학조성으로 각 재료의 화학조성을 고려하여 이들을 혼합하였을 때, Li:Al:Si의 몰비(molar ratio)가 1:1:1의 비율이 되도록 준비한다.

표 1

Materials	Chemical composition (wt.%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	Li ₂ O	LOI	Total
Pyrophyllite	61.57	29.91	0.26	0.27	0.18	0.69	-	6.94	99.82
Gibbsite	0.01	66.09	0.01	0.21	-	-	-	33.60	99.92
Lithium carbonate	-	-	-	-	-	-	99.00	-	99.00

[0049]

[0050] **2. 유성 볼 밀 분쇄**

[0051] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에서는, 최적 분쇄 조건을 찾아내기 위해서, 각 분말을 유성 볼 밀 장치에 모두 투입하여 10 분 간의 휴지 기간을 포함하여, 15 분 내지 120 분간의 상이한 조건에서 분쇄하였다.

- [0052] 3. 하소
- [0053] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에서는, 최적 하소 조건을 찾아내기 위해서, 분쇄된 혼합체에 대해서, 10 °C/min의 승온 조건을 유지하면서, 각각, 750, 850, 및 950 °C에서 하소하였다.
- [0054] 4. 분쇄, 및 하소된 분말체의 물성 실험
- [0055] 상기 분쇄 및 하소 단계를 거친 분말체에 대해서, 분석 단계(S160)에서 언급한 바와 같이, X 선 회절 분석, 열 분석, 적외선 스펙트럼, 열팽창률 등을 평가하였다.
- [0056] 도 2는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 다양한 시간 조건 하에서 유성 볼 밀로 분쇄된 혼합체의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- [0057] 도 2에서, 하단에서 상단으로 가면서, (a)는 분쇄하지 않은 상태, (b)는 15 분간, (c)는 30 분간, (d)는 60 분간, (e)는 90 분간, 및 (f)는 120 분간 분쇄한 혼합체의 XRD 패턴을 나타낸다. 또한, P는 납석, Q는 석영, G는 깃사이트, L은 탄산 리튬을 나타낸다.
- [0058] 도 2에 따르면, 준비된 재료의 피크값은 분쇄가 진행됨에 따라서 피크 강도가 점점 낮아지는 것을 알 수 있다. 특히, 석영을 제외하면, 다른 재료의 비정질화는 분쇄가 진행될수록 더욱 촉진되는 것을 알 수 있다.
- [0059] 도 2의 (e)의 경우를 참고하면, 90 분간 분쇄가 진행되는 경우에, 혼합체의 피크값은 매우 약해지며, 이 경우, 혼합체의 격자 구조가 대부분 불규칙하게 형성되었다고 할 수 있다. 즉, 유성 볼 밀 분쇄시의 비정질화는 90 분 정도 분쇄를 진행하는 경우가 가장 바람직하다는 것을 알아야 한다.
- [0060] 도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 다양한 시간 조건 하에서 분쇄된 혼합체의 TG-DTA 곡선을 나타내는 그래프이다.
- [0061] 도 3에서, 상단에서 하단으로 가면서, (a)는 분쇄하지 않은 상태, (b)는 15 분간, (c)는 30 분간, (d)는 60 분간, (e)는 90 분간, 및 (f)는 120 분간 분쇄한 혼합체의 TG-DTA 곡선을 나타낸다. 여기에서, 실선은 재료의 열 분해에 의한 흡열 및 발열 곡선(DTA)을, 점선은 열 중량 감소 곡선(TG)을 각각 나타낸다.
- [0062] 도 3으로부터, 분쇄하지 않은 상태의 혼합체는 290 °C, 600 °C, 및 700 °C 정도에서 흡열 피크를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이때, 상기 각각의 흡열 피크는 깃사이트의 탈수 온도(290 °C)와, 납석의 탈수 온도(600 °C), 및 탄산 리튬의 분해(700 °C)에 각각 대응한다.
- [0063] 또한, 290 °C 정도에서의 흡열 피크는 60 분간 분쇄한 경우에 저온측으로 약간 이동한 것을 알 수 있다. 분쇄를 계속 진행하게 되면 200 °C 이하에서의 흡열 반응이 더욱 광범위해지며, 이는 깃사이트 구조 내의 물분자와 관련된 결정 구조의 변형에 기인한다.
- [0064] 600 °C에서의 흡열 피크는 납석 내부의 물분자의 분해에 의한 납석 구조의 변화, 즉 하이드록시 납석의 형성에 대응하며, 분쇄가 진행됨에 따라서 저온측으로 이동함을 알 수 있으며, 이 경우에도 상기 깃사이트의 경우에서와 마찬가지로 재료의 구조 변형이 발생하였다고 추정된다.
- [0065] 90 분간 분쇄가 진행된 혼합체에 대한 곡선에서 베타-유크립타이트의 결정화에 대응하는 620 °C 정도에서의 발열 피크는 그 강도가 증가하였으며, 120 분간 유성 분쇄를 진행하는 경우에는 670 °C 정도로 이동하였음을 알 수 있다.
- [0066] 흡열 피크에 이은 열 중량 감소 곡선의 경우, 유성 분쇄가 진행됨에 따라서 중량 감소가 점차 증가함을 알 수 있다. 이때, 분쇄 중에 대기로부터 상당량의 물 분자를 흡수한, 특히 납석 내의 하이드록시기가 제거되면서 중량 감소가 현저하게 두드러지는 것을 알 수 있다. 이는 500 °C 이하에서의 광범위한 흡열 반응에 의한 것이라고 추정된다.
- [0067] 도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 다양한 온도 조건 하에서 하소된 혼합체의 XRD 패턴을 나타내는 그

래프이다.

- [0068] 도 4에서, 하단에서 상단으로 가면서, (a)는 분쇄하지 않은 상태, (b)는 15 분간, (c)는 30 분간, (d)는 60 분간, (e)는 90 분간, 및 (f)는 120 분간 분쇄한 혼합체를 다양한 온도 조건 하에서 하소한 XRD 패턴을 나타낸다. 여기에서, E는 베타-유크립타이트를, Q는 석영을, C는 크리스토팔라이트를, 각각, 나타낸다.
- [0069] 도 4로부터, 좌측의 750 °C의 결과로부터, 규산 리튬(Li₂SiO₃), 규산 리튬 알루미늄(Li₂Al₂Si₃O₁₀ 및 Li(AlSi₂O₆)), 및 석영은 최초 혼합체에서 생성된 주결정상임을 알 수 있다. 또한, 상기 피크는 분쇄가 진행됨에 따라서 점차 사라지고 베타-유크립타이트의 피크가 증가함을 알 수 있다.
- [0070] 베타-유크립타이트 상(phase)은 분쇄된 혼합체 내의 주상(main phase)으로 형성되어 있다. 그러나, 유성 불 밀 분쇄를 120 분간 진행하는 경우에도, 크리스토팔라이트 및 석영과 같은 기타 군소 결합상의 잔상은 여전히 남아 있음을 알 수 있다.
- [0071] 도 4에 나타낸 바와 같이, 850 °C 및 950 °C의 다른 온도에서 열처리한 혼합체의 XRD 패턴으로부터 베타-유크립타이트가 형성되었음을 알 수 있다. 이 경우, 상기 750 °C에서의 경우와는 달리, 열처리 온도를 850 °C ~ 950 °C로 올리면 베타-유크립타이트 상이 현저하게 증가함을 알 수 있다.
- [0072] 즉, 750 °C 및 850 °C에서의 분말 혼합체에 잔존하였던 크리스토팔라이트 및 석영이 거의 대부분 사라졌으며, 950 °C에서 120 분간 분쇄한 경우에 혼합체 내에 단일상의 베타-유크립타이트가 형성됨을 알 수 있다.
- [0073] 베타-유크립타이트 상의 형성과 더불어 발생한 구조 변형을 조사하기 위해서, 유성 분쇄하지 않은 혼합체 및 120 분간 유성 분쇄되고 950 °C에서 하소된 혼합체의 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과는 도 5의 그래프에 나타내었다.
- [0074] 도 5에서, (a)는 유성 분쇄하지 않은 혼합체를, (b)는 120 분간 유성 분쇄되고 950 °C에서 하소된 혼합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0075] 도 5로부터, 1000 cm⁻¹ 부근의 파수(wave number)에서의 흡수띠는 Al 및 Si가 SiO₄의 사면체 격자에서 치환된 것을 의미할 수 있다. 또한 120 분간 유성 분쇄한 혼합체에 나타난 758 cm⁻¹ 부근의 흡수띠는 베타-유크립타이트 내의 AlO₄의 사면체 격자에서의 Al-O의 공유 결합 특유의 진동을 나타내고 있다. 669 및 654 cm⁻¹ 부근의 흡수띠 역시 베타-유크립타이트에 특유한 흡수띠를 나타내고 있다.
- [0076] 여기에서, 본 FT-IR 분석은 상술한 XRD 결과와 동일하게 유크립타이트가 형성되었음을 확인하는 차원의 분석이라는 점을 알아야 한다.
- [0077] 다음으로, 도 6은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 분쇄된 혼합체 시편을 950 °C에서 하소한 경우의 열팽창률을 나타내는 그래프이다.
- [0078] 도 6에서, 상단에서 하단으로 가면서, (a)는 15 분간, (b)는 30 분간, (c)는 60 분간, (d)는 90 분간, (e)는 120 분간 분쇄한 혼합체 시편을 950 °C에서 하소한 혼합체의 열팽창율을 나타낸다. 여기에서, $\Delta L/L_0$ 는 $(L - L_0) / L_0$ 로 표시될 수 있으며, 이때, L은 특정 온도에서의 혼합체 시편의 길이, L₀는 실온에서의 상기 시편의 최초 길이를 나타낸다.
- [0079] 도 6의 측정 결과는, 서로 다른 온도 범위에서의 열팽창 계수(TEC, Thermal Expansion Coefficient)의 평균값을 나타낸 표 2에 정리하였다.

표 2

Specimen (Milling time)	Mean TEC ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
	35-120 $^{\circ}\text{C}$	150-250 $^{\circ}\text{C}$	300-500 $^{\circ}\text{C}$	450-750 $^{\circ}\text{C}$
Unmilled	4.575	-	5.699	5.468
15 min	-0.792	2.800	0.667	1.287
30 min	-1.427	1.006	-1.674	-
60 min	-	0.700	-	-2.501
90 min	-2.214	-	-2.158	-
120 min	-2.050	-	-2.648	-

[0080]

[0081] 도 6 및 표 2로부터, 15 분간 분쇄한 혼합체 시편의 경우, 실온에서는 음의 열팽창률을 나타내고 있으나, 온도가 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 올라가면서 양의 열팽창률을 나타내고 있음을 알 수 있다.

[0082] 또한, 30 분간 분쇄한 혼합체 시편의 경우, 열팽창률은 복잡한 양상을 나타내고 있다. 구체적으로, 실온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도를 변화시켰을 때, 몇 단계에 걸친 열팽창률의 감소를 보여주고 있다.

[0083] 또한, 60 분간 분쇄한 혼합체 시편의 열팽창률은 상기한 양상과는 또 다른 양상을 나타내고 있다. 이 때의 열팽창 곡선은 온도가 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가함에 따라서 열팽창률이 점차적으로 낮아지는 양상을 나타내고 있다.

[0084] 한편, 90 분간 및 120 분간 분쇄한 혼합체 시편의 경우에 대해서도 이들과 유사한 열팽창 곡선을 얻을 수 있는데, 각각, 실온 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 및 300 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 온도 범위에 걸쳐서 두 단계의 열팽창률의 감소를 나타내고 있다.

[0085] 이상과 같이 한정된 실시예와 도면에 의해 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이상의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 잘 알 것이다. 따라서, 본 발명의 사상은 이상의 기재에 포함된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되고, 후술하는 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하며, 특허청구범위와 균등하거나 등가적인 변형은 모두 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0086] S100 : 재료 준비 단계

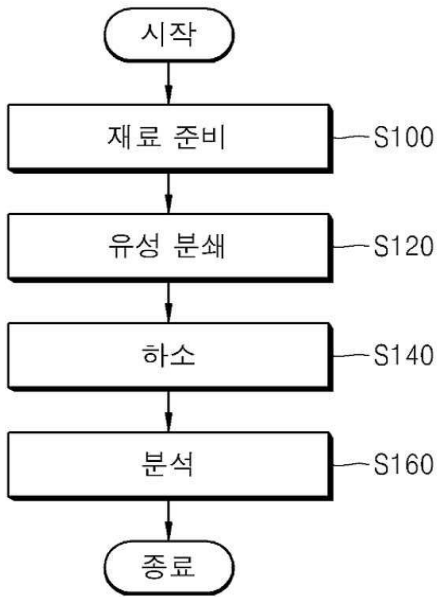
S120 : 유성 볼 밀 분쇄 단계

S140 : 하소 단계

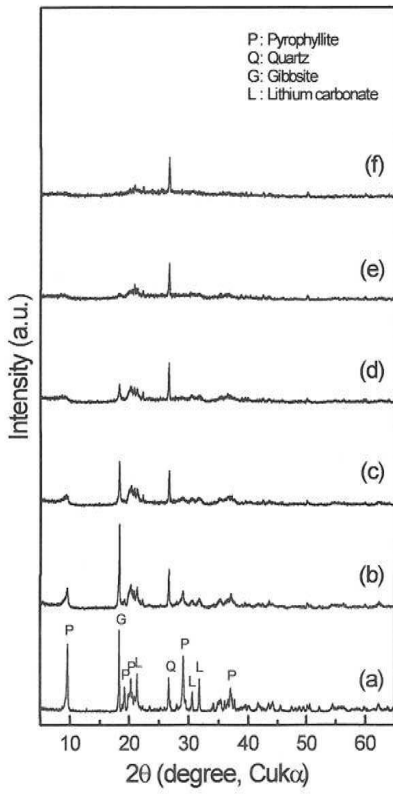
S160 : 분석 단계

도면

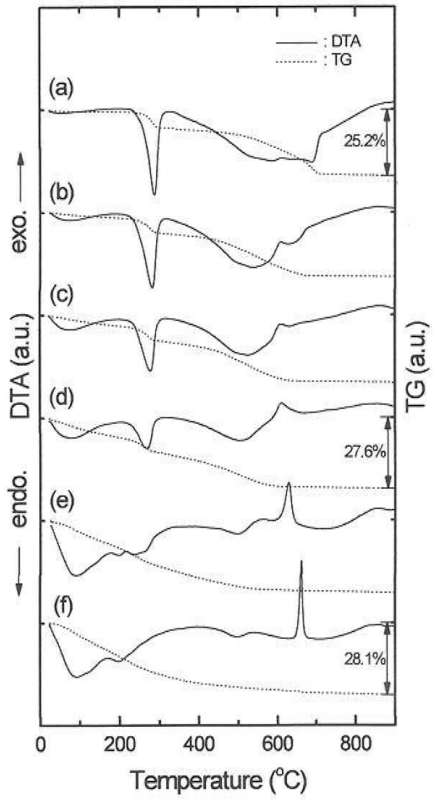
도면1



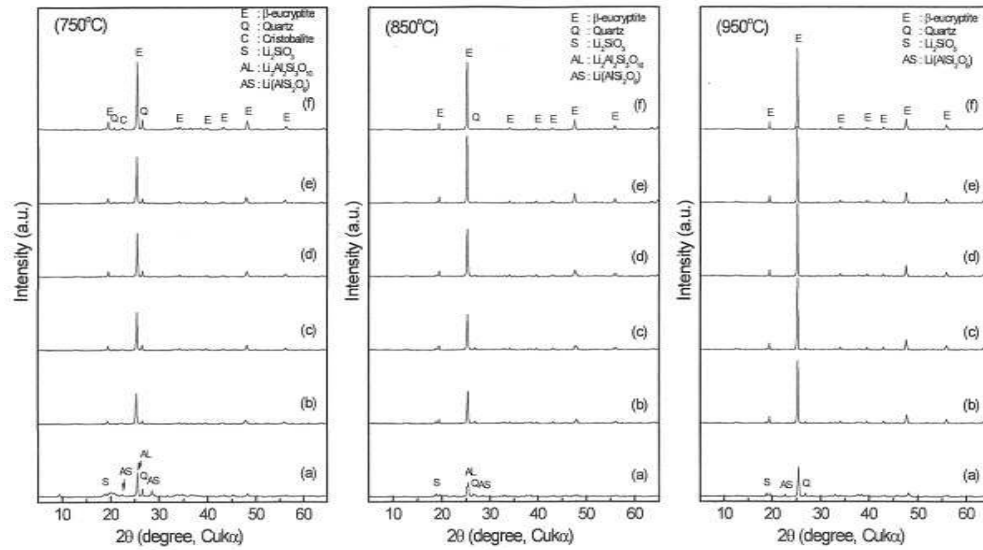
도면2



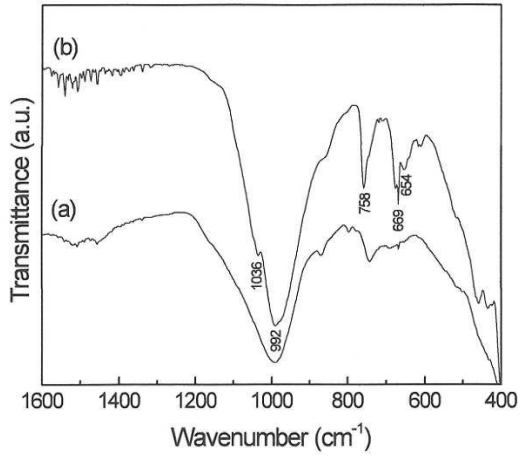
도면3



도면4



도면5



도면6

