

## 국내산 납석을 이용한 저팽창성 Machinable Ceramics의 제조

김재국 · 양삼열\* · 정창주

전남대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 7월 12일 접수)

### Fabrication of Low TEC Machinable Ceramics using Domestic Pyrophyllite

Jae Kook Kim, Sam Yeol Yang\* and Chang Ju Jung

Chonnam Natl. Univ., Dept. Ceramic Engineering,

\*Chosun Refractory, Co., Ltd.

(Received July 12, 1991)

#### 요 약

국내산 납석을 이용하여  $\beta$ -spodumene 결정을 함유하는 machinable ceramics를 용융법으로 제조하였다. Fluorophlogopite와  $\beta$ -spodumene의 몰비를 8:2, 7:3, 6:4, 5:5가 되도록 혼합하여 1450°C에서 1시간 유지 후 용융, 성형하였다. DTA, XRD, SEM결과를 분석한 후 2단계 열처리를 행하였다. 제조한 machinable ceramics는 기계 가공성과 열적, 화학적 성질이 우수하였다.

#### ABSTRACT

Machinable ceramics containing  $\beta$ -spodumene crystal was fabricated by melting method using domestic pyrophyllite Raw materials were batched by molar ratio of 8:2, 7:3, 6:4, and 5:5 for fluorophlogopite and  $\beta$ -spodumene. These compounds were melted at 1450°C for 1 hr and formed in graphite mold. Base glasses were heat-treated according to 2-step schedule which was determined from DTA, XRD analysis and SEM observation. Fabricated machinable ceramics have excellent thermal, chemical properties and machinability.

#### 1. 서 론

Glass ceramics는 유리 matrix에 열처리를 통해 미세한 결정을 석출시킨 것으로, 뛰어난 정밀성, 고강도, 유전율 등과 가공이 없다는 특성으로 여러가지 구조재료 전자기재료 등으로 많이 이용되어 왔다<sup>1)</sup>. 그 중,  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system에 저농도의 fluoride를 가해서 용융시킨 후 결정을 석출시킨 machinable ceramics는 독특한 machinability를 가짐으로써, 일반 ceramics에서는 곤란한 기계가공을 가능케 하였다<sup>2-5)</sup>.

Fluorophlogopite( $KMg_3AlSi_4O_{10}F_2$ )인 machinable ceramics의 결정은 천연 운모의  $OH^-$  이온이  $F^-$  이온으로 치환된 합성운모로서 machinability는 운모족 광물의 전형적인 sheet silicate structure와 유리인 matrix와 결정과는 house of cards structure의 구조적 관점에서 설명될 수 있다<sup>6-7)</sup>.

초기에는 mica-glass 결합체, mica 소결체, mica-인산염 결합체 등에 관한 연구가 행해졌는데<sup>8-10)</sup> 1972년 Chyung 등<sup>11)</sup>에 의해 용융법에 의한 devitrified ceramics로의 개발이 이루어졌고 이후 Hamasaki 등<sup>12)</sup>에 의해 sol-gel process에 의한 제조에 관한 연구가 진행되었다. 그 후 machinability를 향상시키거나 cost down을 목적으로 Bednarik<sup>13)</sup>, Hoda<sup>14)</sup>에 의해 Ba-fluorophlogopite, Na-fluorophlogopite를 주결정상으로 하는 연구와 Hóland 등<sup>15)</sup>이 fluorophlogopite와 spinel이나 apatite 결정을 복합화한 연구도 있었다. Fluorophlogopite 결정만을 함유하는 machinable ceramics는 낮은 열충격 저항성과 화학적 내구성을 갖기 때문에 용도가 제한되는데, Chyung<sup>16)</sup>과 Kay<sup>17)</sup> 등에 의해 보고된  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system의 고온형 결정인  $\beta$ -spodumene과 복합화가 이뤄지면 열적, 화학적 등의 특성이 개선되리라 생각되며 최근 前田<sup>18)</sup>에 의해 금속 Alkoxide를 이용한 연구가 보고된

Table 1. The Batch Composition of Base Glasses

(unit: wt%)

Compound Sample #	Pyrophyllite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MgF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
1 (8 : 2)	62.41	6.30	9.71	10.82	3.45	2.89	1.56	2.86
2 (7 : 3)	66.35	5.11	8.68	9.6	2.94	2.16	2.19	2.92
3 (6 : 4)	68.19	5.66	7.35	8.18	2.05	1.68	3.04	3.85
4 (5 : 5)	70.11	5.48	6.24	6.95	1.98	1.32	3.99	3.93

바 있다.

본 연구에서는 국내산 납석을 주원료로 하여 fluorophlogopite의 K<sup>+</sup>이온을 Na<sup>+</sup>이온으로 치환하고 fluorophlogopite와 β-spodumene과의 복합화가 이루어진 machinable ceramics를 제조하고 열적, 전기적, 기계적, 화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편의 제조

주원료는 전남 원도산 납석으로써, X선 회절분석, 입도분석, 화학분석, 전자현미경 관찰 등 특성이 밝혀진 것을 사용하였고<sup>[9]</sup> fluorophlogopite와 β-spodumene의 물비가 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5가 되도록 Table 1과 같이 4가지의 조성으로 조제하였다.

Table 1과 같은 조제에 있어서 다음 사항에 유의하였다. 각 결정의 생성량은 각 결정계의 Alkali 이온의 함량에 크게 영향을 받으며 특성이 변화되므로 세심하게 주의하였다. Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O의 양이 증가하면 열팽창 계수가 큰 fluorophlogopite가 많이 생성되어 열충격 저항성이 저하되며, Li<sub>2</sub>O양이 많으면 β-spodumene이 증가되지만 glass matrix 중에 잔존하는 Li<sub>2</sub>O도 많아져서 내열온도가 저하되고 Li<sub>2</sub>O가 적으며 열충격 저항성이 저하된다.

Fluorine의 함량은 미세구조와 기계가공성에 중요한 영향을 미치므로 Chyung 등<sup>[2]</sup>과 정 등<sup>[20]</sup>의 연구를 참고로 하여 약 25%의 휘발손실분을 고려하여 약 4 wt%로 조합하였다.

핵형성제로 첨가한 TiO<sub>2</sub>는 fluorophlogopite보다는 β-spodumene에 현저한 영향을 끼치는 것이라고 생각되고 Chyung<sup>[6]</sup>과 Doherty<sup>[21]</sup>의 보고를 참고하여 4 wt%가 넘지 않게 조합하였다.

종래의 machinable ceramics에서는 matrix로써 boro-

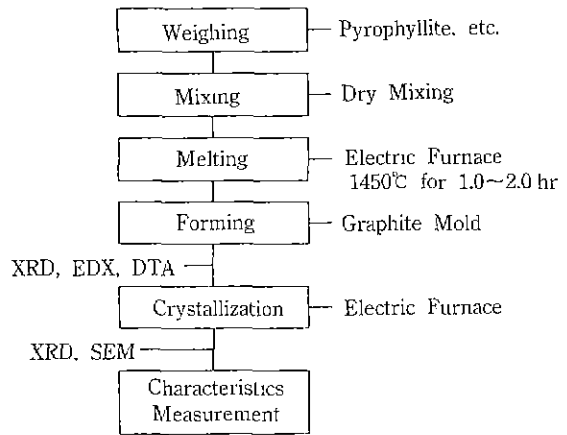


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

silicate의 glass를 사용하였기 때문에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재로 다른 첨가제없이 청징, 분산의 효과를 얻을 수 있었으나 본 실험에서는 청징, 분산제로써 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 미량 첨가하였다.

본 실험의 공정도는 Fig. 1과 같다.

조성대로 각 성분을 칭량하여 각 조합물이 100g이 되도록 하여 건식으로 ball mill을 이용하여 12시간 혼합하였다. 혼합된 조합물을 백금도가니가 내장된 알루미늄 도가니를 이용하여 1450°C에서 1시간 유지하여 silicnit 발열체의 box형 furnace에서 용융시켰다. 용융된 시료를 graphite mold에 부어서 성형하였다.

결정화 온도범위를 예측하기 위해 DTA, Stanton Redcroft 1500을 이용해서 시차열 분석을 하였다. 분석조건은 승온속도 10°C/min, DTA range ±100 μm 표준시료는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 하였다.

Fig. 2의 DTA 분석결과와 750°C에서 1150°C까지의 온도별 결정화 시험의 XRD, SEM 결과를 참고하여 700°C를 핵형성온도를 정하여 2시간 유지한 후 결정성장온

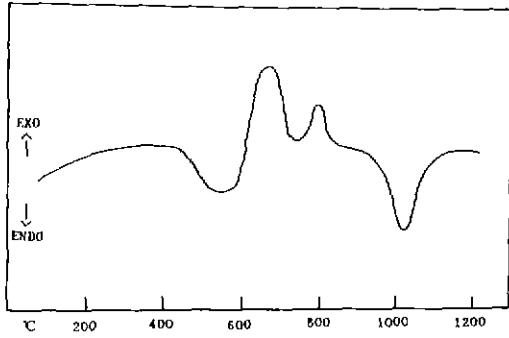


Fig. 2. DTA curve of base glass(sample 2).

도를 정한 1100°C까지 승온시켜 4시간 유지시키고 로냉시키는 2단계 열처리를 행하였다.

2.2. 분석 및 시험

Fluorophlogopite와 β-spodumene 결정상을 확인키 위해 X-선 회절분석을 하였다. 사용한 장치는 Rigaku사제 Geigerflex X-Ray diffractometer이고, 분석조건은 Cu-Kα, Ni-filter, 35 KV, 15 mA, full scale range 2×10<sup>3</sup> cps. chart speed 2 cm/min, 주사속도는 2θ°/min으로 하였다.

Base glass의 분상을 확인키 위해 Olympus사제 PMG-3 광학현미경으로 관찰하였다. 파단면을 400, 600, 1000 배 연마지로 연마하여 초음파 세척기로 처리한 후 1% HF에서 20초 동안 etching한 사료를 관찰하였다.

결정상의 morphology를 JEOL사제 JSM-840A 주사형 전자 현미경으로 관찰하였다. 가속 전압은 20 KV로 하였다.

2.3. 물성 측정

밀도, 기공율, 흡수율 등을 KSL 3114에 의해 측정하였다.

Ando사제 dielectric measurement set를 사용하여 실온에서 10 KHZ 주파수로 유전상수를 측정했다.

TEC(Thermal Expansion Coefficient)의 측정은 TMA, Redcroft 1500을 사용하였다. 10°C/min의 승온속도로 하여 상온에서 400°C, 600°C, 800°C까지 측정하였다.

Vickers hardness tester는 Zwick사제 material prüfung set로 하여 5 kg 하중하의 vickers hardness를 측정했다.

산과 알칼리 용액에 대한 내구성을 실험하였다. 각각의 시편을 90°C에서 5% HCl, 5% HF 용액에서 24시간, N/50 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5% NaOH에서 6시간 유지시켜서 면적당 무게

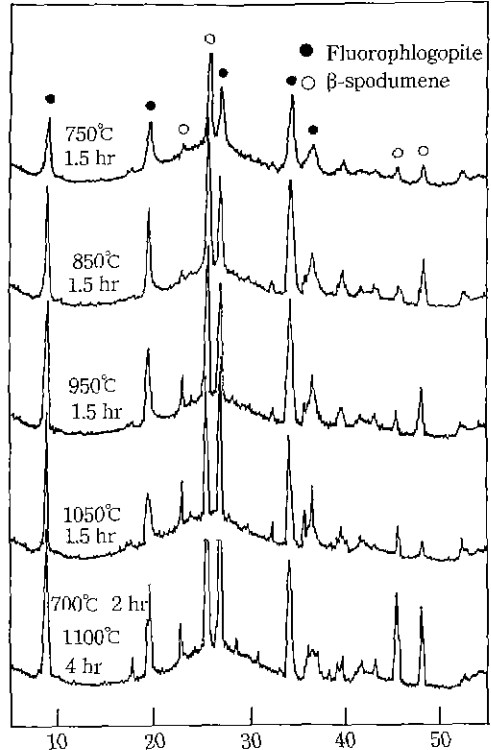


Fig. 3. XRD patterns of sample 2 with different growth temperature.

감량을 측정하였다.

결정화도는 LECO사제 image analyser와 Rigaku Rad-C system의 software인 Ruland법과 Peak 분리법을 병용하여 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세구조 시험

온도에 따른 결정화 경향을 보기 위해서 모유리를 750°C에서 1050°C까지 100°C간격으로 열처리한것과 2-step 열처리해서 X-선 회절분석한 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 온도별의 결정화에서는 norbergite, chondrodite 등의 중간상은 미량 존재하거나 거의 확인되지 않았고 저온에서는 β-spodumene peak가 강하게 나타나다가 점차 고온으로 갈수록 fluorophlogopite의 peak가 강하게 나타난다. 이것은 前田 등<sup>12)</sup>의 metal alkoxide로 실험한 결과와 일치하며 이러한 현상은 β-spodumene이 fluorophlogopite에 비해 상대적으로 저온에서 핵형성과 성장이 이루어진다는 사실에 의한 것이라고 생각되며

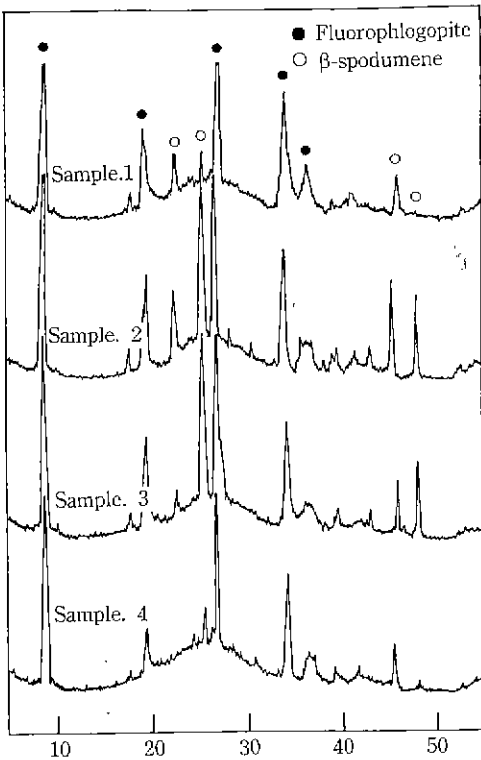


Fig. 4. XRD patterns of 2-step heat treated samples.

이것은 Chyung<sup>22)</sup>, 和田<sup>22)</sup>, Beall<sup>23)</sup>의 보고와 일치한다.

Fig. 4는 2단 열처리한 각 시편의 XRD pattern이다. 이 결과에 의하면 fluorophlogopite와 β-spodumene의 몰비가 7 : 3인 경우에 복합화가 가장 잘 이뤄진 것을 알 수 있다.

Fig. 5에서 Chyung 등<sup>23)</sup>의 연구에서 알려진 바 있는 분상을 확인할 수 있다. Chyung 등<sup>23)</sup>이 보고한 바에 의하면 SiO<sub>2</sub>와 F가 많은 K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-F의 droplet와 MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많은 K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>의 droplet로 되어 있다고 하였다. 본 실험에서는 Li<sub>2</sub>O-rich droplet, Mg, Al-rich droplet와 SiO<sub>2</sub>-rich glass phase의 3가지 상으로 복잡한 형태의 분상이 일어난 것으로 생각된다. Fig. 5의 사진에서의 복잡한 현상의 분상이 이뤄진 것은 이들 조성에서 복합화가 잘 행해진 결과로부터 LAS계와 mica계의 droplet가 동시에 생성된 것이 아닌가 생각된다.

본 실험에서 제조한 base glass는 종래의 실험 즉, fluorophlogopite만을 생성시키는 경우에서 나타나는 유백현상은 나타나지 않았으며 투명한 유리가 제조되었는데 이는 Kodaira<sup>23)</sup>에 의해 알려진 fluoride양이 상대적으로 적어진 결과라고 생각된다.

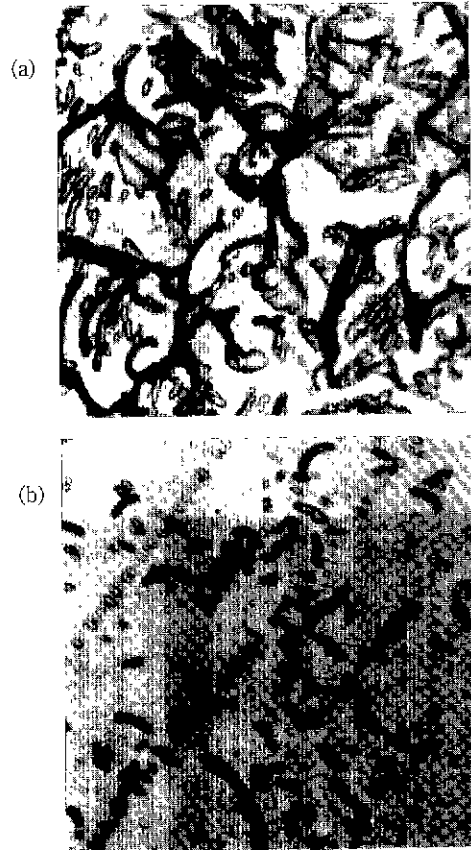


Fig. 5. Optical micrographs of base glasses ((a)-Sample 2, (b)-Sample 3).

결정상을 관찰하기 위해 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다.

Fig. 6은 본 실험에서 복합결정으로 생성시키려고 하는 fluorophlogopite와 β-spodumene만을 각각 성장시켜 morphology를 관찰한 것이다. (a)에서는 curved fluorophlogopite 결정의 파단면을 나타낸 것이다. 각각의 결정이 일정한 방향으로 휘어짐으로써 전체적으로는 구형의 형상을 나타내며 이때는 8면체 층의 Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 동형치환이 이루어지고, 층간에 기로운 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>의 평형비율이 생겼을 때이다. Curved fluorophlogopite 결정은 flat한 결정에서 보다 4~5배의 우수한 기계 가공성을 나타내고 있다고 Vogel<sup>24)</sup>과 Holand<sup>14)</sup> 등이 보고하였다. (b)는 curved 결정의 연마면을 나타낸 것이다. (c)에서는 β-spodumene결정을 생성시킨 경우이다 β-spodumene은 silica polymorph인 keatite에 기본을 둔 stuffed structure로 설명되는데 즉, Si-O와 Al-O 4면체가 두질서하게 분포된 3차원적 network를 기본 구조로 하고

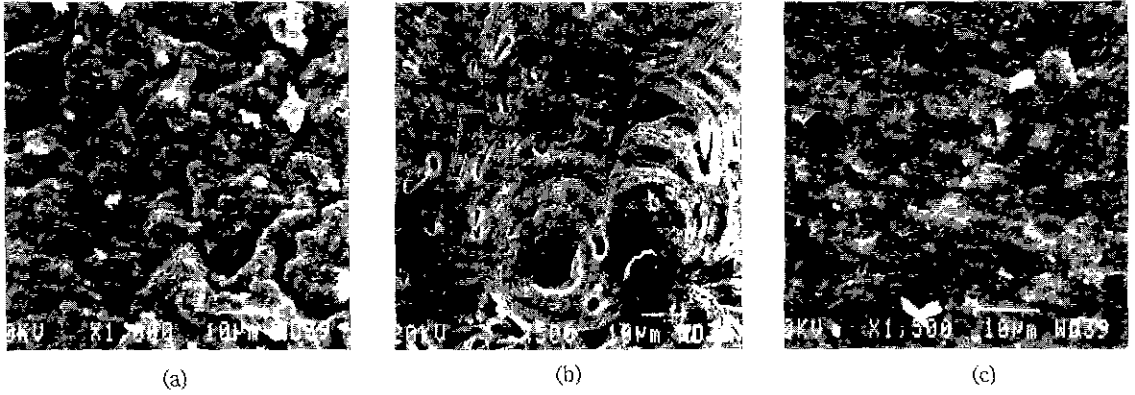


Fig. 6. SEM micrographs of samples. (a) fractured surface of curved crystal, (b) polished surface of curved crystal, (c) fractured surface of  $\beta$ -spodumene.

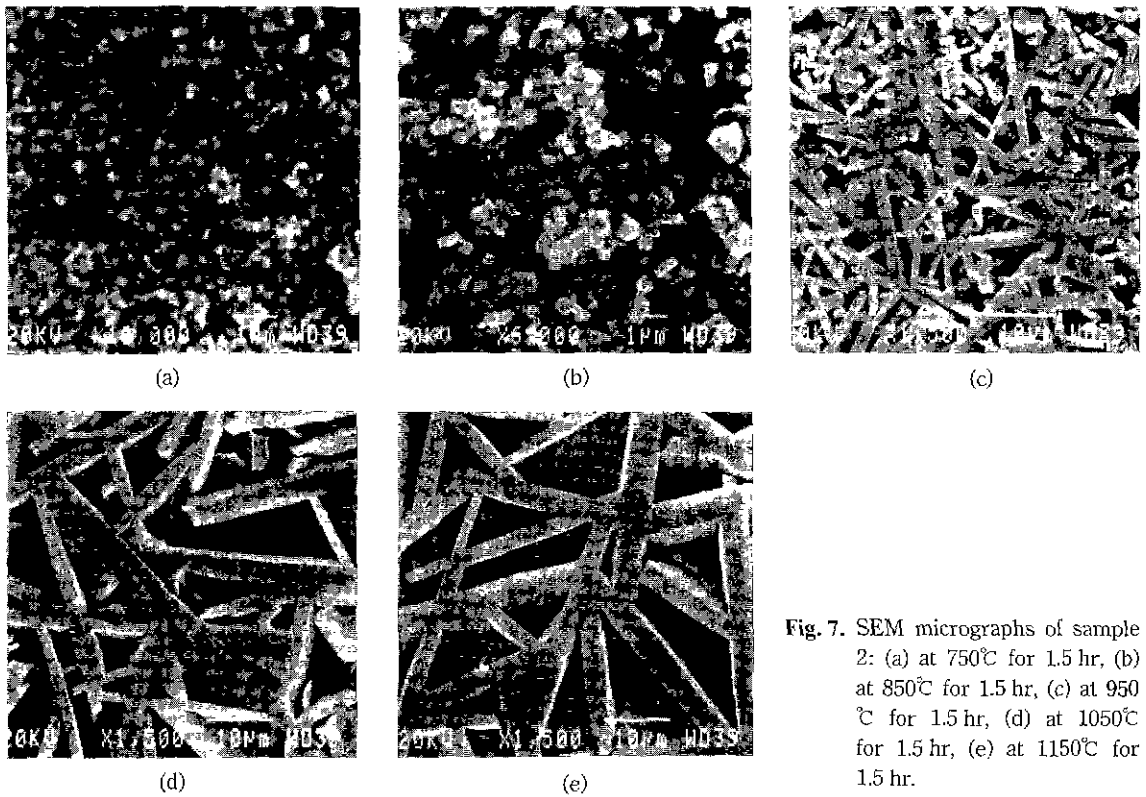


Fig. 7. SEM micrographs of sample 2: (a) at 750°C for 1.5 hr, (b) at 850°C for 1.5 hr, (c) at 950°C for 1.5 hr, (d) at 1050°C for 1.5 hr, (e) at 1150°C for 1.5 hr.

Li<sup>-</sup>이온이 그 사이에 끼워진 형태이다<sup>21)</sup>. Fig. 7은 sample. 2의 경우의 각 결정화처리 온도에 의한 양상을 나타낸 것이다. 750°C~1150°C까지 100°C간격으로 열처리한 결과이다. (a)와 (b)의 경우에는 submicron 정도의 핵형성 단계로써 XRD 결과로부터 mica계에 비해 상대적으로 많은 양의 LAS계의 핵이 형성되며 (c)번 사진

즉, 950°C에서부터 fluorophlogopite 결정의 성장이 급격히 이루어짐을 알 수 있다. Glass matrix에 판상의 fluorophlogopite 결정이 interlocking되어 있고 약 1  $\mu$ m의  $\beta$ -spodumene 구형 결정이 형성되어 있다. (d), (e)의 경우에 비해 결정크기가 작고 fluorophlogopite 결정의 interlocking이 충분치 않음으로써 상대적으로 기계가공

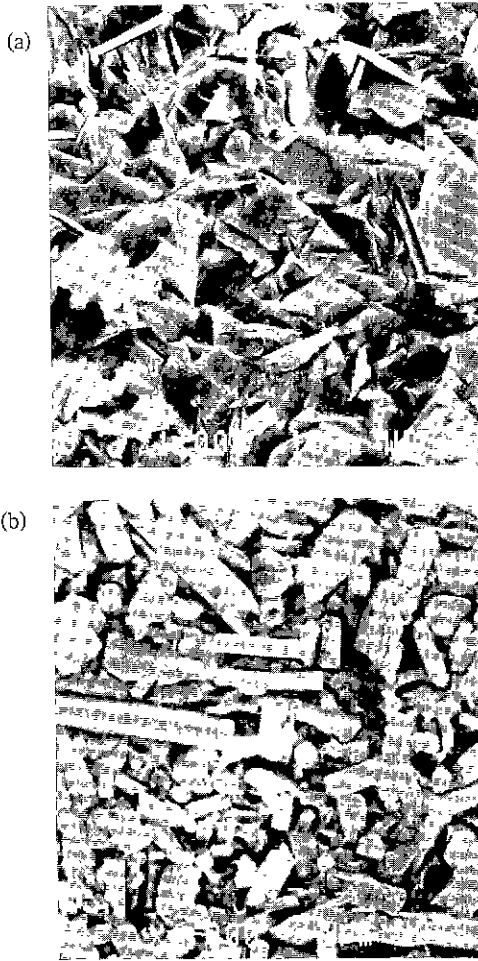


Fig. 8. SEM micrographs of 2-step heat treated sample 2: (a) fractured surface, (b) Polished surface.

성이 저하된다. 또한 (d), (e)의 경우는 기계가공성은 우수하나 열팽창성, 화학적 저항성 등은 나빠진다. 본 실험의 결과에서는 Fig. 6에서와 같은 curved crystal은 LAS계와 복합화되면 mica계의 전형적인 판상의 결정형을 나타내며, curved crystal 형태는 보이지 않았는데 그러한 mechanism을 규명하는 것이 차후의 과제라고 생각된다. 본 실험에서는 DTA, XRD 결과와 SEM을 이용한 morphology 관찰을 통해 2-step 열처리 후의 미세구조를 나타내었다.

Beall<sup>4)</sup>은 aspect ratio가 결정간의 interlocking이 잘 되도록 충분히 커야 기계가공이 잘 된다고 보고한 바 있다. 본 실험의 경우에는 대부분의 조성에서 4~10

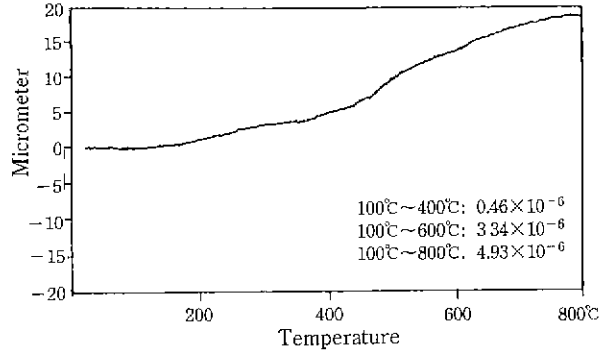


Fig. 9. TMA pattern of sample 2.

정도의 aspect ratio를 가짐으로써 Beall 등<sup>4)</sup>의 실험결과와 일치되며 뛰어난 기계가공 특성을 나타냈다. Aspect ratio는 여러가지 인자에 영향을 받지만 가장 중요한 두가지는 운모결정간의 cross bonding과 운모결정이 성장하는 residual glass의 viscosity이며, 이는 표면 에너지가 확산속도에 영향을 받는다. Bednarik 등<sup>12)</sup>의 결과를 참고하여 결정이 커짐으로써 증가되는 machinability의 향상에 역점을 두어 열처리 시간을 충분히 유지한 것으로서  $\beta$ -spodumene과의 복합화로 인한 machinability의 감소를 충분히 보상할 수 있었다.

### 3.2. 물성 측정 및 시험

Fig. 9은 복합화된 시편의 전형적인 TMA pattern으로써 종래의 machinable ceramics의 열팽창 계수에 비해서 낮은 TEC를 나타냈다. Chyung 등<sup>2)</sup>에 의해 보고된 바에 의하면 일반적인 machinable ceramics가 25~600°C의 범위에서  $15.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창 계수를 나타낸다고 했는데, 본 실험에 의해 제조된 sample의 열팽창 계수는 대부분이  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  열팽창 계수를 나타내고 있고 있다.  $\beta$ -spodumene이 열적 안정성을 갖는 mechanism은 온도가 올라가면  $\text{Li}^+$ 이온 부근의 2개의  $\text{O}^{2-}$ 이온이 떨어지고 동시에 다른 4개의  $\text{O}^{2-}$ 이온이 접근됨으로써 온도변화에도 거의 일정한 constant를 갖고서 낮은 열팽창 계수를 나타낸다<sup>17)</sup>.

Table 2에서 각 조성에서의 열팽창 계수를 나타내는데  $\beta$ -spodumene 결정이 잘 생성된 조성에서 前田<sup>13)</sup>이 실험한 결과의  $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 보다 우수한 열팽창 계수를 나타냈고, Fig. 9에서는 TMA pattern이 전체적으로 완만한 curve를 나타내고 있으며, 종래의 machinable ceramics에 비해 특히 고온 영역에서 안정하였다.

알칼리, 산 등에 대한 내구성을 Fig. 10에 나타냈다. 물비가 7:3인 경우 전체적으로 좋은 화학적 내구성을

Table 2. Thermal Expansion Coefficient of Samples

Range Sample #	RT~400°C	RT~600°C	RT~800°C
1	$4.27 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$6.06 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$7.52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
2	$0.46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$3.34 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$4.93 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
3	$-0.96 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$1.52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$3.06 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
4	$3.00 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$5.29 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$8.81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

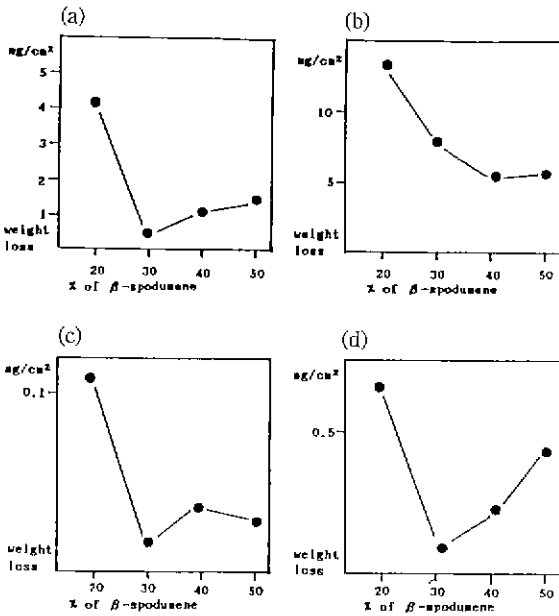
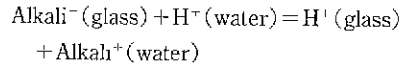
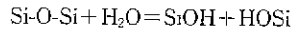


Fig. 10. Chemical durability of samples. (a) 5% HCl for 24 hr, 90°C, (b) 5% HF for 24 hr, 90°C, (c) N/50 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for 6 hr, 90°C, (d) 5% NaOH for 6 hr, 90°C

나타내며 특히, 내알칼리성이 뛰어난 것을 보여준다. Kay 등<sup>17)</sup>은 glass 특히 알칼리를 함유하는 glass일 경우의 2 단계에 걸쳐 일어나는 내구성 변화를 나타냈다. 첫번째 단계는 glass phase의 알칼리 이온과 물 중의 H<sup>-</sup>이온과의 상호확산이 일어나 교환되는 과정이다.



두번째 단계는 Si-O의 network가 물에 의해 파괴되는 과정이다.



Glass ceramics는 높은 비율의 결정상을 함유하고 있을 때 좋은 저항성을 나타내며 특히, β-spodumene의 경우는 stuffed silica structure로써 Li<sup>+</sup>이온이 단지 stuffing되어 Li<sup>+</sup>와 H<sup>-</sup>의 interdiffusion이 일어나도 큰 구조적인 변화를 수반하지 않았다. β-spodumene의 durability는 ion exchange의 감소와 ion exchange가 일어난 후의 반응성의 감소로 생각된다.

Table 3에 여러가지 측정값을 보였다 Crystallinity는 50~75%이었으며 복합 결정이기 때문에 종래의 machinable ceramics보다 다소 높은 경향을 나타낸다. Vickers hardness는 다소 낮게 나타나는데 이는 다른 형태 결정이 서로 interlocking되면서 생기는 불일치로 인한 것이 아닌가 생각된다. Vickers hardness는 Kodaira 등<sup>20)</sup>에 의하면 결정화 온도가 약 800°C가 될 때까지는 일정값을 가 지나 온도의 결정화와 더불어 800°C 이상에서 열처리했을 경우 급격히 떨어지는 양상을 보이고 이러한 정도의 감소는 interlocking된 운모 flake crystal의 증가에 의한 것이라고 보고하였다. 본 실험의 결과는 종래의 Machinable Ceramics에 비해 결정화도가 높은 것과 β-spodumene 결정을 함유함으로써 인하여 Vickers hardness가 저하된 것이 아닌가 생각된다.

Table 3. Properties of Samples

Property Sample #	Density	Water absorp	Crystallinity	vicker hardness	Machinability	Dielectric constant
1	2.52	0	68%	175	excellent	5.55
2	2.49	0	68%	137.2	excellent	5.42
3	2.45	>0.001	63%	232	good	5.11
4	2.34	0	64%	164.2	good	5.32

Table 4. Machinability of Samples

(unit: depth/min)

Machining Sample	Drilling 1/4-inch 300 rpm	Grinding 8-inch 250 rpm	Sawing
1	3.84 cm	0.28 cm	excellent
2	3.52 cm	0.23 cm	excellent
3	3.03 cm	0.19 cm	good
4	3.14 cm	0.22 cm	good
MACOR	3.91 cm	0.30 cm	excellent

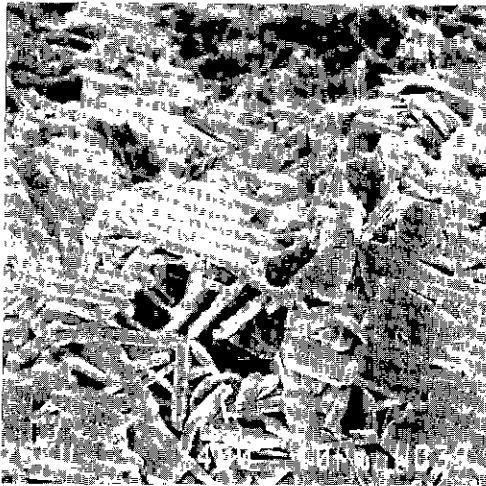


Fig. 11. SEM micrograph of machined surface.

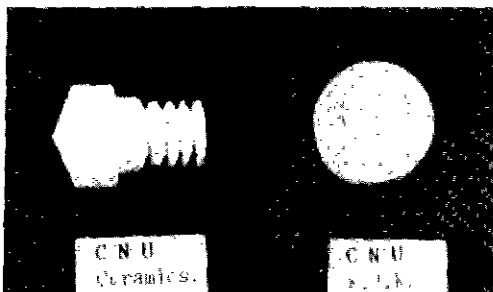


Fig. 12. Photograph of machined sample 2 by lathe.

유전율은 Na가 치환되어 생기는 유전상수의 증가<sup>25)</sup>와  $\beta$ -spodumene 결정의 존재로 생기는 유전상수의 감소가 서로 상쇄되어 종래의 machinable ceramics와 비슷한 값을 나타냈다. Afsar<sup>26)</sup>, Chyung 등<sup>2)</sup>은  $K_2O$ 의 함량이 적을수록 우수한 유전특성을 나타내고 또한 crystallinity가 높고 매우 무질서하게 interlocking된 구조, 그리고

미세한 입자구조 등이 유전특성에 좋은 영향을 미친다고 하였다.

machinability를 Macor와 비교하기 위하여 Macor와 같은 시험방법을 선택해 시험한 조건과 결과는 Table 4와 같다. machinability는 fluorophlogopite의 함유량이 저하됨에 따라 일정하게 저하됨을 알 수 있다. machinable ceramics의 기계가공면을 관찰하기 위해 톱으로 자른후 가공면을 주사형 전자현미경으로 관찰한 Fig. 11에 따르면 가공시 발생된 crack이 결정과 만나 차단되어 pulverization이 일어난 것을 확인할 수 있다. 선반 가공한 sample을 Fig. 12에 나타냈다.

#### 4. 결 과

국내산 납석을 이용하여 fluorophlogopite 결정과 우수한 열충격 저항성을 나타내는  $\beta$ -spodumene 결정을 복합화한 machinable ceramics를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fluorophlogopite가 70%,  $\beta$ -spodumene이 30%가 되도록 한 조성에서 두 결정상간의 복합화가 가장 잘 이루어졌다.
2.  $\beta$ -spodumene 결정간의 존재로 TEC(Thermal Expansion Coefficient)가 크게 감소되었다.
3.  $K^-$ 이온이  $Na^+$ 이온으로 치환된 fluorophlogopite 결정상은  $\beta$ -spodumene 결정상 존재시에도 뛰어난 machinability를 나타냈다.
4. 화학적 내구성 실험에서  $\beta$ -spodumene 결정이 잘 발달된 조성에서 우수한 내화학성, 특히 내알칼리성을 나타냈다.
5. 국내산 납석을 이용함으로써 제조원가가 크게 절감되었다.

#### REFERENCES

1. P.W. McMillan, "Glass Ceramics," Academic Press, pp. 267-274, 1979.
2. K. Chyung, K., G.H. Beall, D.G. Grossman, "Fluorophlogopite Mica Glass Ceramics." Tenth International Congress on Glass, pp. 33-40, 1974.
3. K. Kodaira, H. Fukuda, S. Simada, "Preparation and Characterization of Fluorophlogopite-Fluoromuscovite mica Glass-Ceramics," *Mat. Res Bull.*, **19**, pp. 329-335, 1984.
4. G.H. Beall, "Structure, Properties and Applications of Glass Ceramics" *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses,* *Am Cer. Soc., Columbus, Ohio.*



- pp 251-61, 1972.
5. C.K. Chyung, G.H. Beall, D.G. Grossman, "Microstructure and Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramics," University of California Press, California, pp. 1167-1194, 1972.
  6. 三宅 穂次, "マイカセラミックス," 機能材料, **6**, pp. 16-22, 1986.
  7. 松尾 康中, 近藤 和夫, "マイカセラミックスの特性と機械加工," 耐火物, **3**, pp. 36-41, 1988.
  8. M. Hirao, "Phosphate-Bonded Synthetic Mica Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, p.446, 1971.
  9. T. Hattori, A. Yahata *et al* "Fabrication of Phosphate Bonded Mica Ceramics by Hot Isostatic Processing," *Journal of Materials Science Letters*, **3**, pp. 57-59, 1984.
  10. D.G. Grossman, "Machinable Glass-ceramics Bonded on Tetrasilic Mica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, pp. 446-449, 1972.
  11. Toshio Hamasaki, Katsuya Eguchi *et al.*, "Preparation and Characterization of Machinable Mica Glass-Ceramics by the Sol-Gel Process," *J Am Ceram. Soc.*, **71**, pp. 1120-1124, 1988.
  12. J.F. Bednarik, P.W. Richter, "A Machinable Glass Ceramics Based on a Crystalline Phase Other than Fluorophlogopite," *Glass Technology*, **27**, pp. 60-68, 1986.
  13. S.N. Hoda, G.H. Beall, "Alkaline Earth Mica Glass-Ceramics," *Adv. Ceram Nucl Cryst Glasses*, pp. 287-300, 1982.
  14. W. Höland, W. Vogel, E. Heidenreich, "Structure and Properties of Machinable Ferrimagnetic Ceramics," *Silicate Industrials*, pp. 3-6, 1985.
  15. W. Holand, W. Vogel, K. Naumann, "Interface Reactions Between Machinable Bioactive Glass-Ceramics and Bone," *Journal of Biomedical Materials Research*, **19**, pp. 303-312, 1985.
  16. C.K. Chyung, "Secondary Grain Growth of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, pp. 242-245, 1969.
  17. J.F. Kay, R.H. Doremus, "Strength and Durability of a Glass Ceramics Containing Spodumene Crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, pp. 480-482, 1974.
  18. 前田 英明, 濱崎 俊夫, 小柳 善徳, "耐熱衝撃性マイカセラミックスの開発," 技タイ, **24**, pp. 40-46, 1987.
  19. 정창주, 정희준, 양삼열, "국내산 남석을 이용한 Machinable Ceramics의 제조," 요업학회지(투고중).
  20. H.J. Jung, B.H. Kim, Y.G. Shin, "Study on Effect of Fluorine Content on the Synthesis of Machinable Glass-Ceramics Based and Fluorophlogopite Crystals," *J Kor. Ceram. Soc.*, **23**, pp. 1-10, 1986.
  21. P.E. Doherty, D.W. Lee, R.S. Davis, "Direct Observation of the Crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses Containing  $\text{TiO}_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, pp. 77-81, 1967.
  22. 和田 任弘, 田中 義雄, "快削性マイカセラミックスの破削性についての研究(第2報)," Kenkyu Kyo-Nara, Kogyo Koto Seminar Gakko, **7**, pp. 37-41, 1981.
  23. G.H. Beall, B.R. Kanstetter, H.L. Ritter, "Crystallization and Chemical Strengthening of Stuffed  $\beta$ -Quartz Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, pp. 181-190, 1907.
  24. F.A. Hummel, "Thermal Expansion of Properties of Some Synthetic Lithia Materials," *ibid.*, pp. 235-239, 8.
  25. K. Kodara, H. Fukuda, S. Shimada, T. Matsushita and A. Tsunashima, "Preparation of Mica Glass-Ceramics by Crystallization of Fluorophlogopite-Fluomuscovite Glass," *Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **16**(4), pp. 329-335, 1985.
  26. M.N. Afsar, K.J. Button, "Millimeter and Submillimeter wave Measurements of Complex Optical and Dielectric Parameter of Materials." *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **3**, pp. 319-329,