

다결정상 Machinable Ceramics의 제조

김재국 · 양삼열* · 정창주

전남대학교 무기재료공학과

*조선내화(주)

(1991년 8월 19일 접수)

Fabrication of Multicrystalline Machinable Ceramics

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

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University

*Chosun Refractory Co., Ltd

(Received August 19, 1991)

요 약

국내산 납석을 이용하여 용융법으로 다결정상 machinable ceramics를 제조하였다. DTA, XRD, SEM 관찰을 병용하여 최적 결정화 온도와 시간을 정한 후, 2단계 열처리를 행하였다. XRD, EDX로 확인된 주결정상은 Na-fluorophlogopite와 β -eucryptite, β -spodumene 및 α -cordierite이며 이들의 결정화 조건은 화학조성, 열이력, 핵형성제에 의해 변화된다. 제조한 시편은 열적, 화학적 특성이 우수했다.

ABSTRACT

The multicrystalline machinable ceramics was fabricated by melting method using domestic pyrophyllite. After determination of optimum crystallization temperature and time from results of DTA, XRD and SEM, base glasses were heat treated by 2-step schedule. Main crystalline phases identified by XRD, EDX were Na-fluorophlogopite, β -eucryptite, β -spodumene and α -cordierite, and the crystallization condition of these crystals was varied with chemical composition, thermal history and nucleation agents. The thermal, chemical properties of prepared samples were excellent.

1. 서 론

Ceramics 재료의 광범위한 활용을 위해서는 취성 극복과 기계가공성의 향상이 요구된다. Machinable ceramics는 glass-crystal 복합체로 brittle한 glass matrix에 층상구조를 갖는 fluorophlogopite($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) 결정을 함유하여 기계가공시 glass matrix에서 발생하는 crack이 무질서하게 interlocking된 fluorophlogopite 결정에 의해 차단됨으로써 뛰어난 기계가공성을 나타낸다.¹⁻³⁾

초기에는 mica-glass 결합체⁴⁾, mica 소결체⁵⁾, mica-인산염 결합체⁶⁾ 등에 관한 연구가 행해졌고, 결정화법에 의한 machinable ceramics의 개발이 Chyung^{7,8)}에 의해 이루어진 후 기계가공성과 유전특성의 향상 등이 이루

어졌는데 취약한 열팽창 특성과 화학적 내구성이 이 재료의 활용에 제약을 가져왔다. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계(이하 LAS계)는 뛰어난 저열팽창성, 화학적 내구성 등의 특성을 가지며⁹⁻¹¹⁾ $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계(이하 MAS계)는 내열충격성 재료, 고유전율 재료로서 많은 연구가 행해지고 있다.^{12,13)}

열적 특성이 우수한 LAS계의 β -eucryptite, β -spodumene과 MAS계의 α -cordierite 결정을 fluorophlogopite 결정과 복합 생성시킴으로써 종래의 machinable ceramics의 열적, 화학적 성질을 개선할 수 있을 것으로 생각되고 이때 복합결정 생성으로 인한 기계가공성의 감소를 fluorophlogopite($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)의 K^+ 이온을 Na^+ 이온으로 치환한 Na-fluorophlogopite 결정을 성장시켜서 보상하도록 하였다.^{14,15)}

본 실험은 국내산 납석을 주원료로 하여^{16,17)} Na-fluorophlogopite와 LAS계와 MAS계 결정이 복합 생성된 machinable ceramics를 제조하여 기계가공성 및 열적, 화학적, 전기적, 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 모유리 제조

모유리의 Batch 조성은 Table 1과 같다. 전보^{16,17)}의 결과를 참고하여 Sample. No. 1, Sample. No. 2는 mica계와 LAS계의 몰비가 7 : 3, 6 : 4가 되도록 하였고, Sample. No. 3, Sample. No. 4는 mica계와 MAS계의 몰비가 6 : 4, 5 : 5가 되도록 하였다. SiO₂ 전량과 Al₂O₃의 대부분은 납석을 공급원으로 하였으며 납석의 화학분석치를 Table 2에 나타내었다. 시약급 원료로써 MgO(BDH Ltd., England, >99%), MgF₂(Aldrich Chemical Co., Inc., USA, >98.0%), Na₂CO₃(Junsei Chemical Co., Japan, >99.0%), Li₂CO₃(Yukuri Pure Chemical Co., Japan, >98.0%), TiO₂(Yukuri Pure Chemical Co., Japan, >98.5%)와 청징제로써 As₂O₃(Yukuri Pure Chemical Co., Japan, GR)를 사용하였다.

Na₂O의 양이 많아지면 열팽창 계수가 큰 Na-fluorophlogopite가 많이 생성되어 열충격 저항성이 나빠지고, Li₂O, MgO의 양이 많아지면 LAS계와 MAS계의 결정이 많아지지만 glass matrix에 잔존하는 Li₂O의 양이 많아져서 내열온도가 저하되므로 alkali와 alkali earth 성분 조정에 세심한 주의를 하였다.

TiO₂는 LAS계와 MAS계 glass에서 효과적인 핵형성제로 작용하고^{12,18)} MgF₂로 첨가된 fluorine은 유리구조 중의 가교 산소이온을 치환하여 유리의 망목구조를 약화시킴으로써 결정화 열처리에 의한 원자 재배열이 보다 쉽게 일어나게 하며, 불균일 핵형성의 site로 작용한다고 Singer¹⁹⁾가 보고하였으며, 분상을 쉽게 일어나게 하여 저온 핵형성을 가능하게 한다^{19,20)}. Table 1의 조성에서 예상되는 결정상은 Sample. No. 1은 Na-fluorophlogopite와 β-eucryptite, Sample. No. 2는 Na-fluorophlogopite와 β-spodumene, Sample. No. 3, 4에서는 Na-fluorophlogopite와 α-cordierite 외에 μ-cordierite가 소량 존재할 것으로 예측되었다.

각 조합물을 건식으로 zirconia mill을 이용하여 12시간 혼합한 후 백금 도가니가 내장된 알루미늄 도가니를 이용하여 1400℃에서 용융시킨 후 graphite mold에 투입하여 성형하였다. 복합 성분인 납석을 사용함으로써 1400℃에서 1시간 유지 후 용이하게 용융되었으며 제조

Table 1. Batch Compositions of Base Glasses

(unit: wt%)

	Pyrophyllite	Al ₂ O ₃	MgO	MgF ₂	Na ₂ O	Li ₂ O	TiO ₂
1	68.20	5.25	8.92	9.93	5.24	2.25	3.0
2	70.82	5.88	7.63	8.50	3.87	2.78	4.0
3	70.75	4.45	11.40	8.74	4.67		3.0
4	65.13	9.27	12.7	8.4	4.02		4.0

Table 2. Chemical Composition of Domestic Pyrophyllite

Composition	wt(%)
SiO ₂	74.14
Al ₂ O ₃	20.48
Fe ₂ O ₃	0.20
TiO ₂	0.46
CaO	0.09
MgO	0.07
K ₂ O	0.03
Na ₂ O	0.10
P ₂ O ₅	0.05
Ig-loss	4.22

한 모유리는 갈색의 투명한 유리였고 일반 machinable ceramics에서와 같이 fluorophlogopite 결정만을 함유하는 경우에 비해 fluorine의 함량이 소량이므로 유백한 현상은 나타나지 않았다. Fig. 1에 제조한 모유리를 나타내었다.

2.2. 결정화

최적 결정화 온도와 시간은 시차열분석, X선 회절분석과 주사형 전자현미경 관찰을 병용하여 정하였다.

DTA는 Stanton Redcroft 1500을 이용하여 10℃/min의 승온속도, α-Al₂O₃를 표준시료로 하여 시험하였다.

Fig. 2의 DTA 결과를 참고하여 700℃에서 50℃ 간격으로 1250℃까지 3시간씩 열처리를 하여 온도에 따른 결정성장과 결정의 morphology를 확인하여 최적 결정화 온도와 시간을 정한 후 2단계 열처리로 시편을 제조하였다.

2.3. 분석 및 시험

Na-fluorophlogopite와 β-spodumene 결정상을 확인키 위해 X-선 회절분석을 하였다. 사용한 장치는 Rigaku사제 D/max-3C이며 분석조건은 Cu-Kα, Ni-filter, 35 KV, 15

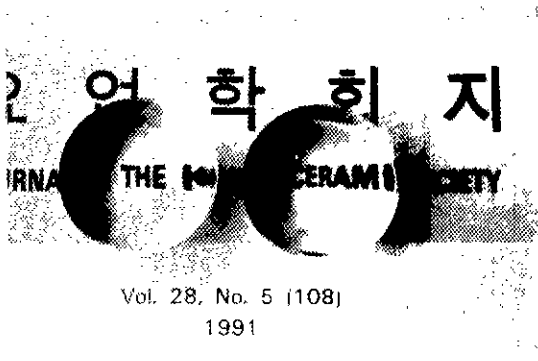


Fig. 1. Photograph of base glasses (Sample. No. 1, 3).

mA, 2000 cps, 20°/min으로 하였다.

미세구조 관찰을 위해 주사형 전자현미경(JEOL, JAS-840A)을 가속 전압 20 KV로 시험하였다. 각 결정의 확인을 위해 EDX(Link System, Model AM-1000S)를 사용하였으며 시편을 연마한 뒤 1% HF 용액으로 etching하여 사용하였다.

2.4. 물성 측정

밀도, 기공율, 흡수율 등을 KSL 3114에 의해 측정하였다.

Ando사제 dielectric measurement set를 사용해서 실온에서 10 KHz의 주파수에서 유전상수를 측정하였다.

열팽창 측정은 TMA, Redcroft 1500을 사용하였으며, 10°C/min의 승온속도로 하여 실온에서 400°C, 600°C, 800°C까지 각각 측정하였다.

Vickers hardness tester는 Zwick사제 material prüfung set를 사용하여 5 kg 하중하의 vickers hardness를 측정하였다.

산과 알칼리 용액에 대한 내구성은 각각의 시편을 90°C의 온도에서 5% HCl, 5% HF 용액에서 24시간, N/50 Na₂CO₃, 5% NaOH에서 6시간 유지시켜서 면적당 무게 감량을 측정하였다.

결정화도는 LECO사제 image analyser와 함께 Ohlberg & Stricker²¹⁾의 식을 이용하였고 Rigaku Rad-C system의 software인 Ruland법과 Peak 분리법을 병용하였다²²⁾.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 결정화

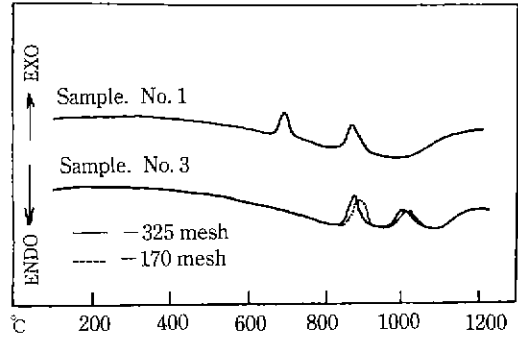


Fig. 2. DTA curves of base glasses.

결정화 과정의 가장 중요한 요인은 모유리의 화학조성, 시편의 열이력, 핵형성체의 선택과 첨가량이다. 본 실험에서는 Table 1과 같은 조성으로 모유리를 제조한 후 시차열 분석, X-선 회절분석, 주사형 전자현미경 관찰을 병용하여 최적 결정화 schedule을 정하였다. 최적 결정화의 schedule을 정하는데 있어서 본 실험에서는 모유리의 시차열분석으로 각 결정상들의 핵형성온도와 결정성장온도, 변태온도 등을 예측하였으며 700~1250°C의 범위에서 50°C 간격으로 열처리를 행함으로써 각 온도에서 나타나는 결정상을 X-선 회절분석하여 확인하였고, DTA 결과와 비교 검토하였다. 특히, 본 실험의 경우 결정상의 shape, aspect ratio 그리고 결정간의 interlocking 등의 미세구조가 특성에 중요한 영향을 미치므로 각 온도별로 결정화한 시편을 주사형 전자현미경 분석을 행하였다. 이상과 같이 모유리의 시차열분석, 각 온도별로 열처리한 시편에 대한 X선 회절분석, 주사형 현미경 관찰을 병용하여 2단계 열처리로서 최적 결정화 schedule을 구하였다.

각 조성의 모유리를 시차열 분석한 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

Sample. No. 1의 700°C 부근의 exothermic peak는 β -eucryptite의 핵형성으로 인한 것이고, 890°C 부근의 exothermic peak는 Na-fluorophlogopite의 핵형성과 함께 β -eucryptite $\rightarrow\beta$ -spodumene의 변태에 의한 것이라고 보인다. Beall²³⁾과 Mcmillan²⁴⁾은 LAS계에서 850°C에 β -eucryptite가 생성되기 시작하여 양이 증가하다가 975°C에서 소멸되기 시작하고 동시에 β -spodumene이 생성되어 1100°C에서 1 μ m 크기의 β -spodumene으로 성장한다고 보고하였다. 본 실험의 DTA curves에서는 핵형성체인 TiO₂의 첨가량이 많고 fluorine의 존재로 인하여 다소 낮은 온도에서 핵형성이 이뤄진 것으로 생각된다.

Sample. No. 3의 890°C의 exothermic peak는 Na-fluc-

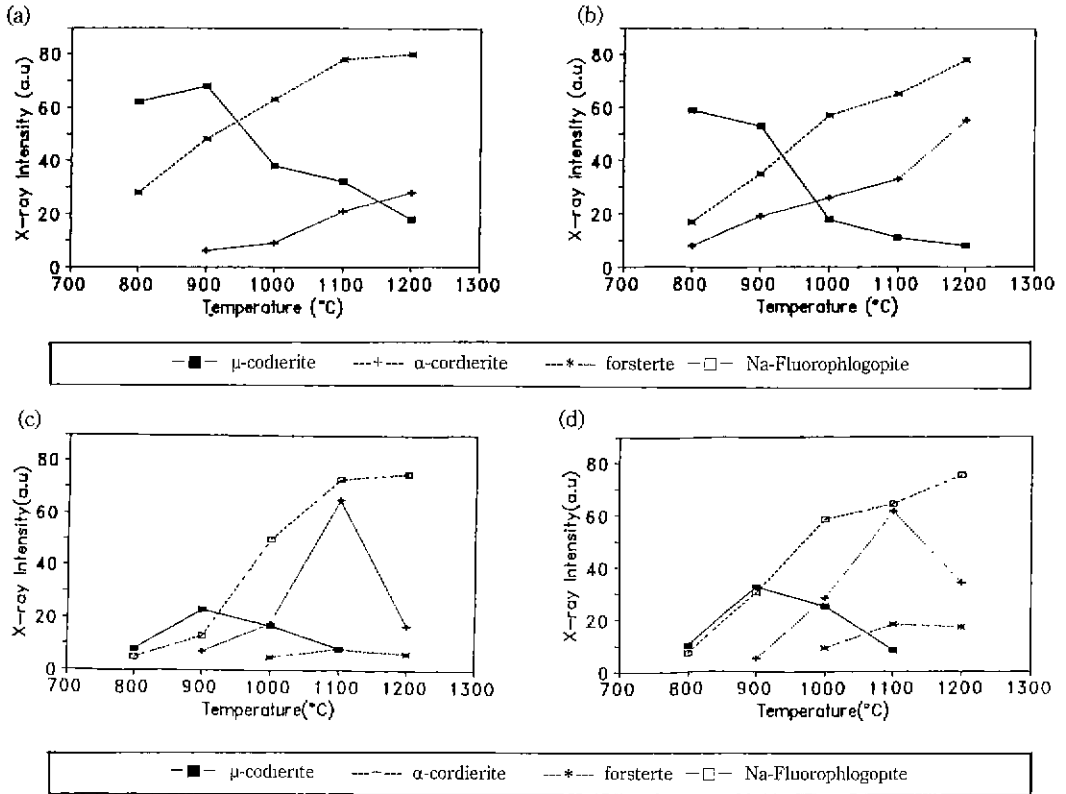


Fig. 3. Phase development of samples.

(a) Sample. No. 1 (b) Sample. No. 2 (c) Sample. No. 3 (d) Sample. No. 4

rophlogopite와 함께 μ -cordierite \rightarrow α -cordierite로의 변태에 의한 것이라고 보아진다. Cordierite의 동질이상체에는 안정한 고온형인 α -cordierite, 준안정한 저온형인 μ -cordierite와 안정한 저온형인 β -cordierite가 있는데 MAS계에서 'stuffed' β -quartz structure인 μ -cordierite는 중간 생성 결정으로써 α -cordierite 결정의 precursor 역할을 하는 것으로 생각된다. Bridge¹³⁾는 MAS계의 시차열 분석시험에서 890°C와 950°C에서 exothermic peak가 나타난다고 보고하였는데 본 실험에서도 유사한 결과를 얻었다.

Cordierite glass ceramic은 결정화 과정 중에 포면 결정화로 인해 distortion, crack, void 등을 유발하는 경우가 많은데 Singer¹⁹⁾는 fluorine을 첨가하여 bulk 결정화를 일으킴으로써 특성을 향상시켰다고 보고하였다. Fig. 2에서 점선으로 나타난 -170 mesh의 입자로 시험한 DTA curve의 exothermic peak와 실선으로 나타난 -325 mesh의 exothermic peak의 온도차는 약 20°C로써 fluorine을 함유하지 않을 때의 80°C의 온도차¹⁹⁾에 비해

작은 값을 나타내므로 Bulk 결정화가 일어난 것으로 판단되며 -170 mesh에 비해 -325 mesh의 미세한 입자의 peak가 더 날카로운 것으로 보아 결정화가 용이하게 일어난 것으로 생각된다.

Fig. 3은 각 온도별로 결정화한 것을 X-선 회절분석하여 결정상의 변화를 나타낸 것이다. a에서는 저온영역에서 β -eucryptite가 상당량 존재하다가 1000°C 이상의 고온에서 소멸하기 시작하여 β -spodumene의 양이 증가되는 것을 나타낸다. b에서는 a에 비해 상대적으로 적은 양의 β -eucryptite의 존재와 많은 양의 β -spodumene이 고온영역에서 생성됨을 알 수 있는데 이것은 모유리의 조성에 의한 차이, 즉 a번에 비해 b번이 SiO₂의 양이 많은 때문이라고 생각된다. Na-fluorophlogopite는 LAS계에 비해 저온영역에서는 적은 양이고 고온영역에서는 많이 생성되는데 이는 DTA 결과와 일치하였다. c면에서는 μ -cordierite가 생성하여서 1000°C 부근에서 μ -cordierite \rightarrow α -cordierite의 변태가 이루어져 α -cordierite가 MAS계의 주결정상으로 되며 이는 Bridge¹³⁾와 일치되는 결

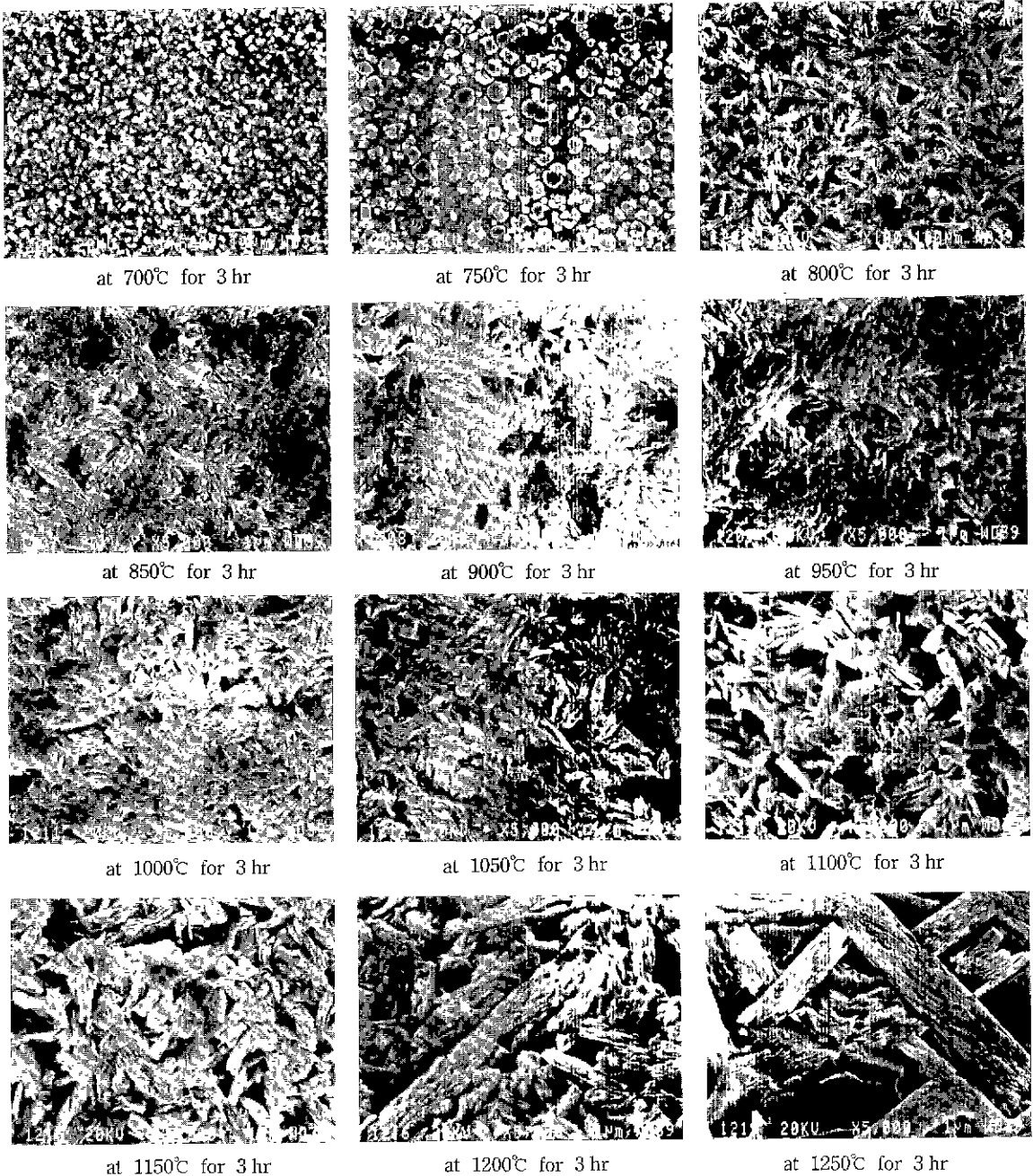


Fig. 4. SEM micrographs of heat treated samples (Sample. No.3).

파이다. Na-fluorophlogopite는 고온영역에서 양이 많아 짐을 나타낸다. d빈도 같은 경향을 나타내며 forsterite (Mg_2SiO_4)가 고온용역에서 소량 생성되었다.

Fig. 4는 Sample. No. 3을 700~1250°C까지 50°C 간격으로 각각 3시간씩 열처리하여 주사형 전자현미경으로

관찰한 것이다. 본 실험에서는 모유리 상태의 분상은 확인하지 못했으나 700°C 경우의 구형의 핵이 균일하게 분포되어 있는 것으로 보이 분상을 거친 것으로 생각되며 bulk 핵형성이 일어난 것으로 판단된다. 850°C에서부터 고온영역으로 cordierite 결정이 Sue²⁵⁾의 연구결과와 유

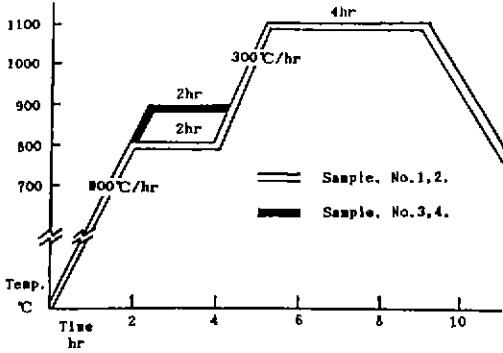


Fig. 5. Heat-treatment schedule.

사한 형태로 spherulitic한 결정성장을 하며 Na-fluorophlogopite 결정이 동시에 dendritic하게 성장하고 있다. 1100°C 이상의 온도에서는 Fig. 3의 c의 결과와 같이 Na-fluorophlogopite의 양이 증가함으로써 dendritic하게 성장한 판상 규산염 구조의 Na-fluorophlogopite 결정과 주위의 α -cordierite 결정이 혼재되어 있었다.

이와 같은 DTA, XRD, SEM 결과를 고찰한 후 Fig. 5와 같이 Sample. No. 1, 2는 핵형성 온도를 800°C, 결정성장 온도를 1100°C로 정하고 Sample. No. 3, 4는 핵형성 온도를 900°C, 결정성장온도를 1100°C로 정하여 2단계 열

처리를 행하였다.

Fig. 6은 2단계 열처리 후의 X-선 회절분석 결과이다. Sample. No. 1에서는 Na-fluorophlogopite 결정과 β -eucryptite 결정상으로 나타나는데 Fig. 3의 a에서 나타난 것과 같이 800°C에서 β -spodumene 결정이 존재하지 않았고 β -eucryptite \rightarrow β -spodumene의 변태구간인 1000°C 영역을 거치지 않고 1100°C에서 결정성장이 일어남으로써 β -spodumene 결정이 생성되지 않는 것으로 판단되며, b에서는 800°C에서 β -spodumene 결정이 존재함으로써 1100°C에서 연속적인 결정성장이 일어난 것으로 생각된다. b의 경우 a에 비해 LAS계의 peak intensity가 높았는데 이는 조성의 차이에 의한 것으로 생각되며 상대적으로 Na-fluorophlogopite의 peak는 감소되었다. c, d에서는 Na-fluorophlogopite와 α -cordierite의 두 결정상의 peak가 나타나며 Fig. 3의 온도별 결정화에서 나타난 μ -cordierite, forsterite 등은 나타나지 않았다. d의 경우 TiO_2 의 양이 많아서 결정이 더 발달된 것 같고 mica계와 MAS계의 불비에 의한 Na-fluorophlogopite와 α -cordierite 결정간의 상대적인 peak intensity 차이는 적었다.

Fig. 7은 2 step 열처리한 시편의 미세구조를 주사형 전자현미경으로 관찰한 것이다. a, b에서는 무질서하게 interlocking된 판상의 Na-fluorophlogopite 결정 사이에

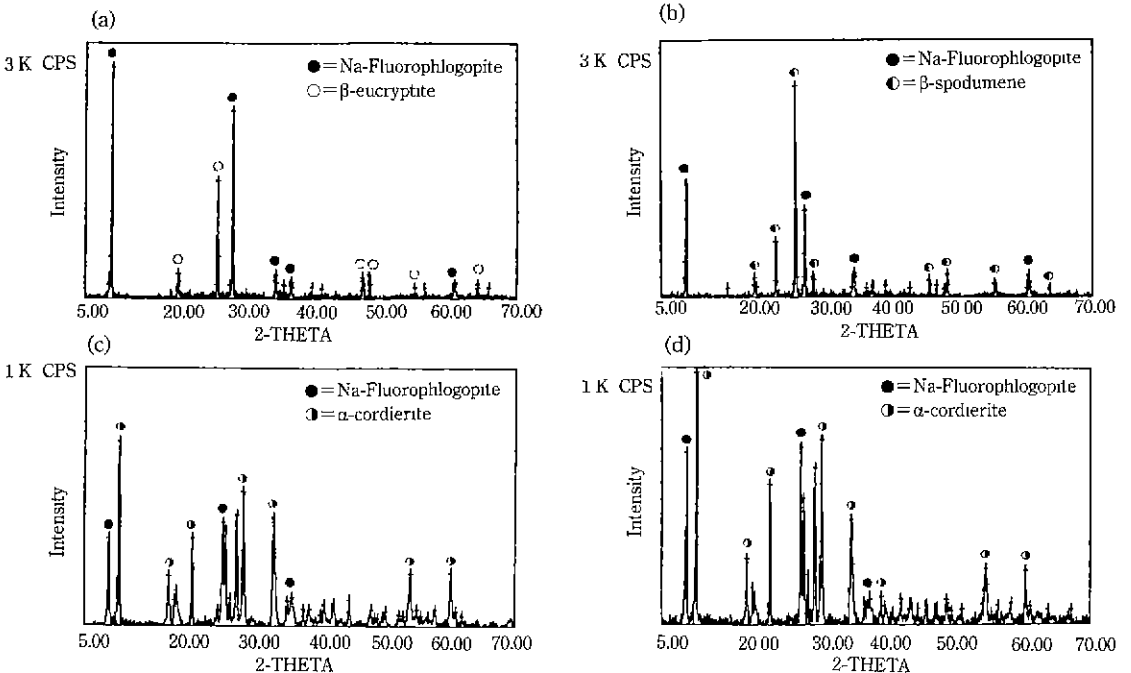


Fig. 6. XRD patterns of 2-step heat-treated samples.

(a) Sample. No. 1 (b) Sample. No. 2 (c) Sample. No. 3 (d) Sample. No. 4

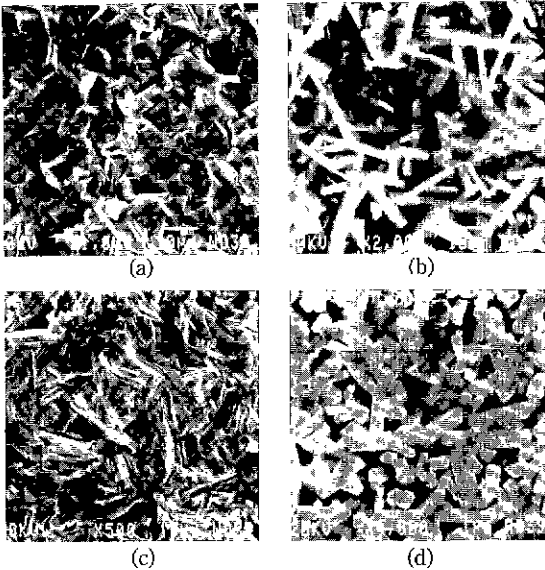


Fig. 7. SEM micrographs of 2-step heat-treated samples.
 (a) Fractured surface of Sample. No.1
 (b) Polished surface of Sample. No.2
 (c) Fractured surface of Sample. No.3
 (d) Polished surface of Sample. No.4

구형의 LAS계 결정이 혼재되어 있고 C, D의 경우는 판상의 Na-fluorophlogopite 결정에 다각형 모양의 α -cordierite 결정이 연결되는 것으로 나타나는데 결정성장 단계에서 각 결정이 연결되면서 성장이 이루어진 것으로 보인다.

Fig. 8은 생성된 결정상의 확인을 위해 EDX 분석을 한 것이다. a에서 P로 표시한 것은 판상 결정을 분석한 것으로써 Na-fluorophlogopite($\text{NaMg}_5\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)의 조성에 일치하는 결과를 얻었으며, E로 표시한 것은 구형 결정을 분석한 것으로써 β -eucryptite(LiAlSiO_4)임을 확인할 수 있었다. b에서 a의 경우와 같이 Na-fluorophlogopite의 판상 결정을 확인하였고 다각형 형태의 C로 표시한 α -cordierite($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)를 확인하였다.

3.2. 물성 측정

Fig. 9는 제조된 시편의 TMA pattern으로써 고온영역까지 직선형의 열팽창 곡선을 나타내며 fluorophlogopite의 단일 결정상만을 함유하는 종래의 machinable ceramics²⁶⁾에 비해 낮은 값을 나타내며 Table 3에 각 시편의 온도구간별 열팽창 계수를 나타내었다. Sample. No. 3, 4의 경우 전체적으로 부의 열팽창을 나타내는데 이는

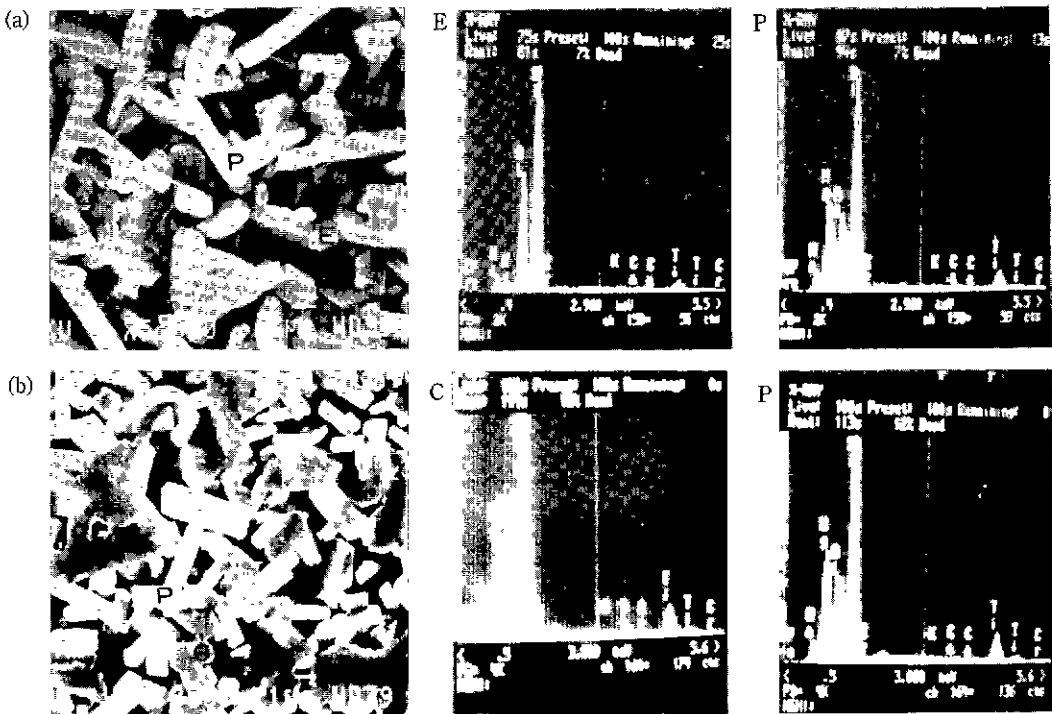


Fig. 8. SEM micrographs and EDX of samples.
 (a) Sample. No.1 (b) Sample. No.3

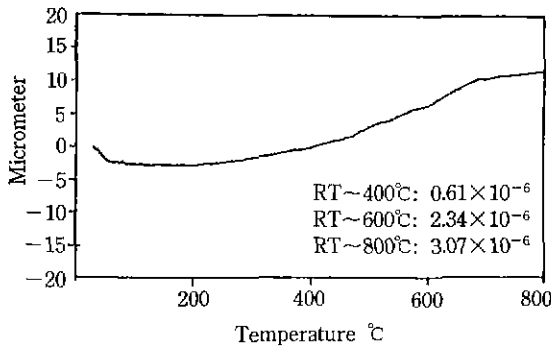


Fig. 9. TMA pattern of Sample. No.2

열팽창 계수가 큰 Na-fluorophlogopite의 결정이 α-cordierite 결정과 접하게 되면서 승온시 일어나는 열팽창이 α-cordierite 결정에 흡수되어진 결과가 아닌가 생각된다.

Fig. 10에 각 시편의 산과 알칼리에 대한 내구성을 나타내었는데 특히 알칼리에 대해서 화학적 내구성이 우수했다. 5% HF 용액에서는 β-spodumene 결정을 함유하는 시편이 내구성이 우수하였으며 N/50 Na₂CO₃ 용액에서는 α-cordierite 결정을 함유하는 시편이 우수한 내구성을 나타냈다.

Table 4에 물성 측정치를 나타냈다. 대부분의 시편이 비슷한 값을 나타내며 α-cordierite 결정을 함유하는 Sample. No. 3, 4의 경우 LAS계 결정을 함유하는 시편에 비해 Vickers hardness가 높은 값을 나타내었다.

Table 5에 각 시편의 기계가공성 시험 결과를 나타내었다. 시판품 MACORSM와 같은 조건으로 시험한 결과

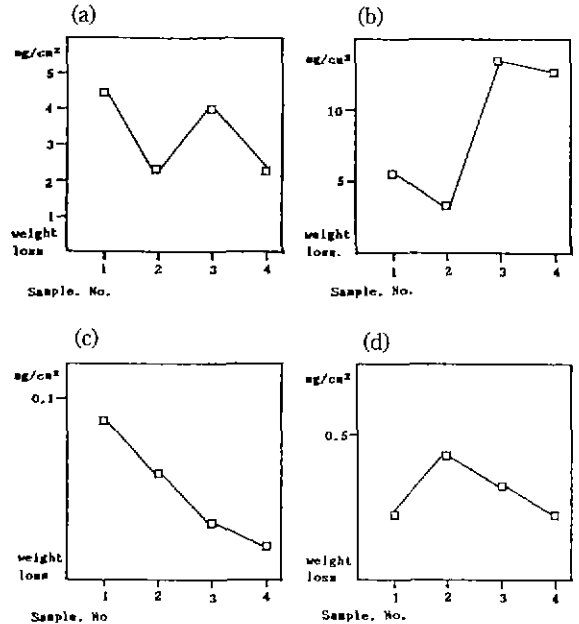


Fig. 10. Chemical durabilities of samples.

- (a) 5% HCl for 24 hrs, 90°C
- (b) 5% HF for 24 hrs, 90°C
- (c) N/50 Na₂CO₃ for 6 hrs, 90°C
- (d) 5% NaOH for 6 hrs, 90°C

LAS계와 MAS계 결정을 함유하므로써 우려되었던 기계가공성의 저하는 나타나지 않았으며 특히 LAS계 결정을 함유한 시편은 기계가공성이 우수하였다. α-cordierite 결정을 함유하는 경우 기계가공성의 저하현상이

Table 3. Thermal Expansion Coefficients of Samples

	RT~200°C	RT~400°C	RT~600°C	RT~800°C
1	1.81×10 ⁻⁶	4.79×10 ⁻⁶	5.64×10 ⁻⁶	6.31×10 ⁻⁶
2	-3.34×10 ⁻⁶	0.61×10 ⁻⁶	2.34×10 ⁻⁶	6.31×10 ⁻⁶
3	-6.85×10 ⁻⁶	-2.30×10 ⁻⁶	-1.25×10 ⁻⁶	-0.84×10 ⁻⁶
4	-6.62×10 ⁻⁶	-2.26×10 ⁻⁶	-0.94×10 ⁻⁶	-0.24×10 ⁻⁶
MACOR		9.4×10 ⁻⁶	11.0×10 ⁻⁶	12.3×10 ⁻⁶

Table 4. Characteristics of Samples

No.	Item	Density	Water absorption	Crystallinity	Vickers hardness	Dielectric constant
1		2.49	0	64%	183	5.6
2		2.47	0	67%	179	5.7
3		2.55	0	71%	252	5.5
4		2.54	>0.001	70%	253	5.5

Table 5. The Machinability Testing Condition and Their Result

(unit: depth/min)

Machining \ Sample. No.	1	2	3	4	Macor ²⁶⁾
Drilling 0.25-in drill/3000 rpm	3.52 cm	3.04 cm	2.74 cm	2.61 cm	3.70 cm
Grinding 8-in dia/250 rpm	0.23 cm	0.21 cm	0.19 cm	0.19 cm	0.25 cm
Sawing saw/hand speed	excellent	excellent	good	good	excellent

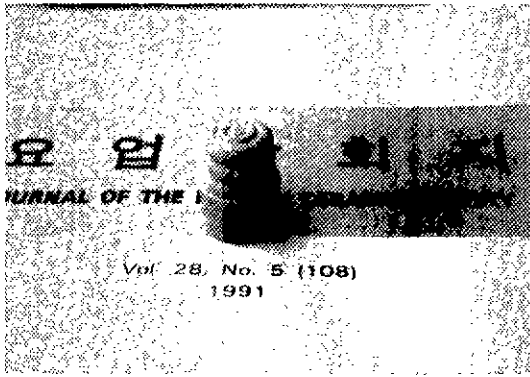


Fig. 11. Photograph of sample machined by lathe (Sample. No. 3).

일어나는데 Fig. 7의 주사형 전자현미경 관찰로부터 LAS계 결정을 함유할 때에 비해 Na-fluorophlogopite의 aspect ratio가 작으며 Na-fluorophlogopite 결정간의 interlocking이 미흡하기 때문이라고 생각되는데 이는 α -cordierite 결정이 판상의 Na-fluorophlogopite 결정과 interlocking되어 Na-fluorophlogopite 결정의 성장을 억제하는 것이라고 생각된다. Fig. 11에 Sample. No. 3의 사진을 선반 가공하여 나타내었다.

4. 결 론

국내산 납석을 이용하여 Na-fluorophlogopite와 저팽창성 결정인 β -eucryptite, β -spodumene 및 α -cordierite 결정을 각각 복합 생성시킨 다결정상 machinable ceramics를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. fluorophlogopite($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)의 K^+ 이온을 Na^+ 이온으로 치환한 Na-fluorophlogopite($\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)는 제 2결정상의 존재로 인한 기계가공성의 감소를 나타내지 않았다.

2. mica계와 LAS계의 몰비가 7 : 3에서는 β -eucryptite, 6 : 4에서는 β -spodumene이 Na-fluorophlogopite와 함께 생성되었다.

3. α -cordierite 결정을 함유하는 machinable cera-

mics는 β -eucryptite, β -spodumene 등의 LAS계 결정을 함유할 때에 비해 열팽창 계수는 감소하지만 기계가공성은 저하되었다.

4. 제조한 다결정상 machinable ceramics는 종래의 machinable ceramics에 비해 열팽창 계수가 감소하였고 화학적 내구성이 개선되었다.

REFERENCES

1. 大門信利, "合成雲母 -machinble ceramics-, "セラミックス, **15**(3), pp. 156-159 (1980).
2. J.W. McCauley, R.E. Newnham and G.V. Gibbs, "Crystal Strudture Analysis of Synthetic Fluorphlogopite," *Amer. Miner.*, **58**, 249-254 (1973).
3. 松尾 康史, 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).
4. 後藤敏他, "合成 마이카와 마이카레노스," ファインセラミック, **1** (1980).
5. 高見 昭雄, 近藤 和夫, "フッ素雲母 セラミックス 焼結體の製造法," 日特 昭54-42135 (1979).
6. T. Hattori, A. Yahata, J. Mohri, M. Yoshimura, S. Somiya, "Fabrication of Phospate-Bonded Mica Ceramics by hot Isostatic Processing," *J Mat. Sci. Let.*, **3**, 57-59 (1984).
7. C.K. Chyung, G.H. Beall, D.G. Grossman. Microstructure and Mechaical Properites of Mica Glass-ceramics," University of California press, California, pp. 1167-1194 (1972).
8. Chyung K., Beall, G.H., Grossman, D.G., "Fluorphlogopite Mica Glass-Ceramics," pp. 14-33-40 in tenth International Congress on Glass Ceramic Society of Japan. Kyoto. (1974) reprinted in corning res., pp. 122-129 (1974).
9. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of some Synthetic Lithia Minerals," *J. Am Ceram Soc.*, **34**(8), 235 (1959).
10. C.K. Chyung, "Secondary Grain Growth of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ Glass Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **52**, pp. 242-245 (1969).
11. 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).

12. Barry, T.L., Cov, J.M. Morell, R., "Cordierite Glass-Ceramics," *J Mat. Sci.*, **13**, pp.594-610 (1978).
13. D.R. Bridge, D. Holland, P.W. McMillan. "Development of the alpha-Cordierite Phase in Glass Ceramics for use in Electronic devices," *Glass Technology*, **26**(6), 1985.
14. 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).
15. W. Holand, W. Vogel, E. Heidenrigh, "Structure and Properties of Machinable Ferrimagnetic Ceramics," *Silicate Industrials*, pp. 3-6 (1985).
16. 정창주, 정희준, 양삼열, "국내산 납석을 이용한 Machinable Ceramics의 제조," *요업학회지*, **28**(7), pp.511-540 (1991).
17. 김재국, 양삼열, 정창주, "국내산 납석을 이용한 저팽창성 Machinable Ceramics의 제조," *요업학회지*, **28**(9), pp.730-738 (1991).
18. 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 TiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, pp.77-81 (1967).
19. G.M. Singer & M. Tomogawa, "Cordierite-based Oxy-fluoride Glasses and Glass Ceramics. Part I Glasses," *Phys & Chem. of Glasses*, **30**(3), pp. 86-94 (1989).
20. Marotta, A., Buri, A., Branda, F., Saiello, S., "Advances in Ceramics," Vol. 4, American Ceramic Society, Westerville, 146-152 (1982).
21. S.M. Ohlberg, D.W. Stricker, "Determinatuon of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction," *J Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170-171 (1962).
22. 理學電氣株式會社, "X線 回折の手引 - 改訂 第四版," 84-85 (1980).
23. G.H. Beall, B.R. Kanstetter, H.L. Ritter, "Crystallization and Chemical Strengthening of Stuffed β -Quartz Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, pp.181-190 (1907).
24. P.W. McMillan, "Glass Ceramics," Academic Press, pp.267-274 (1979).
25. Y.J. Sue, D. Shen, S.Y. Chen, H.Y. Lu, "Spherulitic Growth from a Phase-Separated Vitreous Matrix in a Cordierite-Y-Stabilized Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 84-91 (1991).
26. Corning-石原薬品(株) "カタログ-マコル" (1981).