

## 국내산 납석을 이용한 Machinable Ceramics의 제조

· 정창주 · 정회준 · 양삼열\*  
전남대학교 공과대학 무기재료공학과  
\*조선내화(주)  
(1991년 6월 17일 접수)

### Preparation of Machinable Ceramics Using Domestic Pyrophyllite

Chang-Ju Jung, Hoe-Jun Jung and Sam-Yeol Yang\*  
Dept. of Ceramics Engineering Chonnam National University  
\*Chosun Refractory, Co.  
(Received June 17, 1991)

#### 요 약

본 실험에선 국내산 납석을 이용하여 고품위의 기계가공성 Glass-Ceramics를  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-F$ 계로 제조하였다. 사용한 납석의 특성을 조사한 후  $Al_2O_3$ ,  $MgF_2$ ,  $MgO$ ,  $K_2CO_3$ 와 용제로써  $H_3BO_3$ 를 첨가하여 분쇄, 혼합한 후  $1450^\circ C$ 에서 1시간 동안 유지하여 용융물을 graphite mold를 사용하여 성형하였다. 시차열분석(DTA) 결과 확인된 모유리의 결정화 열처리 온도범위인  $600\sim 1200^\circ C$ 에서  $50^\circ C$ 간격으로 각각 3시간 동안 열처리하여 X-선 분말 회절분석으로 결정상을 확인하였으며 주사형 전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.  $1150^\circ C$ 에서 단시간 열처리한 Machinable Ceramics에 대하여 물리적, 기계적, 열적, 화학적 성질과 기계가공성 등의 성질이 우수한 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

In this study, high quality machinable ceramics was prepared from the  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-F$  glass system using domestic pyrophyllite. The mixture of pyrophyllite and additives was melted at  $1450^\circ C$  for 1 hour and formed in a graphite mold. The base glass was heat-treated at  $600^\circ C$  to  $1200^\circ C$  with interval of  $50^\circ C$  for 3 hours identified by XRD. Crystalline phase were confirmed by XRD and their microstructure was observed by SEM. The glass ceramics which was prepared by heat treatment of base glass at  $1150^\circ C$  for short time has good physical, mechanical, thermal, chemical properties and machinability.

#### 1. 서 론

Machinable ceramics는 50~70 vol%의 mica crystal과 glass로 된 복합체로서 온도결정립이 유리등의 결합체에 의해 고정되어 있는 조직을 갖고 있어서 기계가공시 생기는 균열을 유리질내에 미세하고 무질서한 배열로 interlocking된 온도결정에 의해 그 균열의 전파가 방해되기 때문에 천공, 절단, 선반가공과 같은 기계가공성을 갖게 된다. 기계가공성을 갖게 하는 주 결정상인 합성 운모 즉 fluorphlogopite( $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ )는 천연운모 구조 중의 수산화이온( $OH^-$ )이 불소( $F^-$ )이온으로 치환된 구조를 갖고 있다<sup>1-3)</sup>.

이러한 불소금운모(fluorphlogopite)는 1822년 mitsherlich가 광재 중에서 발견한 것을 시초로 1923년 mica-glass 결합체<sup>4)</sup>가 제조되어 "Micalex"라는 상품명으로 시판된 것을 비롯하여 mica 소결체<sup>5)</sup>, mica-인산 결합체<sup>6)</sup> 등에 관한 연구가 행해졌고 1972년 Corning Glass Co.에 의하여 용융법에 의한 함불소 금운모의 결정이 석출된 glass ceramics<sup>7)</sup>가 개발되어 상품명 "Macor"<sup>8)</sup>로 시판되었다. 그 후 금속 Alkoxides를 이용하여 sol-gel process에 의한 연구<sup>9,10)</sup>가 계속되어 "Macerite"<sup>11)</sup>인 상품명으로 시판되고 있다.

이것들의 단성분 고품위 원료를 사용하므로써 긴 제조시간과 높은 가격 등의 결점을 해결하기 위하여 저

**Table 1.** Chemical Composition of a Domestic Pyrophyllite

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

가격인 복합성분 원료를 사용한 연구<sup>12)</sup> 그리고 Cordierite<sup>13-17)</sup>, Talc<sup>18)</sup>, Shirasu<sup>19)</sup> 등을 주된 원료로 사용하는 연구와 납블화물<sup>20)</sup>을 사용하고 needlelike[Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)] crystals를 갖는 aluminosilicate glass system<sup>21)</sup>을 사용하는 연구 등이 행해지고 있다.

본 실험은 국산 원료인 납석을 주 원료로 사용하여 Alumina나 Magnesia 등 단성분 고품위 원료를 사용하므로써 용융 및 결정화를 위한 열처리 온도에서 장시간 가열을 행할 필요가 있고 원료 및 제조시간 등에 비용이 많이 들고 있는 지금까지의 제조방법<sup>7)</sup>과는 다른 방법을 확립하는 것으로 제조시간의 단축을 위한 실험을 병행하여 실시하였다. 이러한 실험목적은 달성하기 위하여 사용한 납석의 원료 특성을 파악한 다음 다른 원료와의 배합비율을 정하여 용융 및 결정화를 위한 열처리를 하였다.

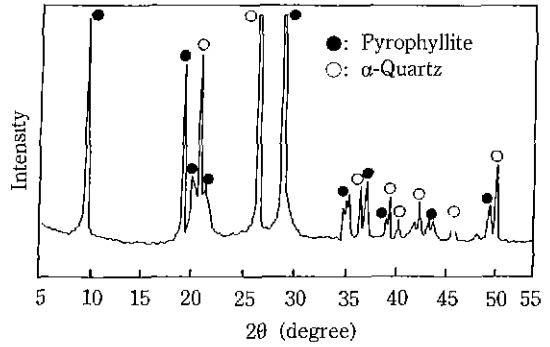
Fluorphlogopite crystal이 석출되기 이전에 생성되는 중간 결정상들의 확인을 위해 결정화 열처리를 저온으로부터 다시 실시하였으며 fluorphlogopite crystal의 결정립 크기와 결정화도(crystallinity)를 비교 검토하기 위해 결정화 최고 가열온도에서의 유지시간 그리고 냉각시간을 변화시켰다.

제작한 시편에 대해서 물리적, 기계적, 열적 및 화학적 성질과 기계가공성 등을 측정하였다.

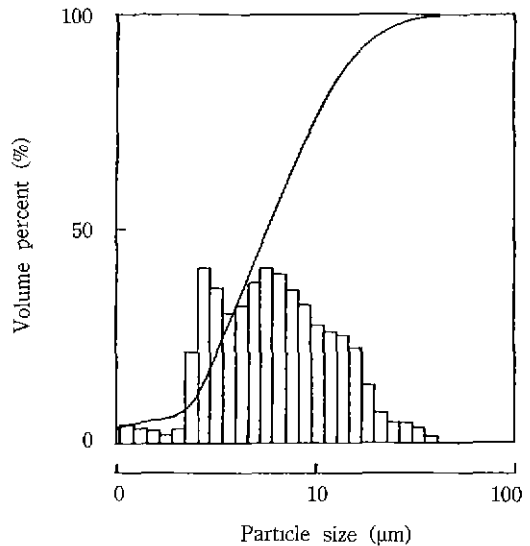
## 2. 원료 및 실험방법

### 2.1. 원료

본 실험에 사용한 납석의 특성을 알기 위해서, 화학분석, 광물분석, 입도분포 측정 및 현미경 관찰 등을 실시하였다. 납석의 화학분석 결과를 Table 1에 나타내



**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of a domestic pyrophyllite.



**Fig. 2.** Particle size distribution of a domestic pyrophyllite.

었다. 극미량의 불순물만을 함유하고 있으므로 본 실험에서는 전처리를 하지 않은 원광을 분쇄하여 실험하였다. 납석의 광물분석을 위하여 분말 X-선 회절장치(일본 Rigaku사제 Geigerflex X-ray diffractometer)를 사용하였으며 이때 분석조건은 Cu-Kα, Ni-filter, 35 kV, 15 mA, full scale range 2×10<sup>4</sup> cps, 주사속도 2θ°/min, chart speed 2 cm/min로 하였다. 그 결과를 Fig 1에 나타내었다.

Malvern Instruments Co.의 Particle size analyzer M 6.10을 사용하여 입도분석하였으며 Fig. 2과 같이 평균 3~10 μm 정도의 크기를 나타내고 있다.

납석원료 분말을 holder 위에 뿌려 금증착한 후 가속전압 20 kV로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

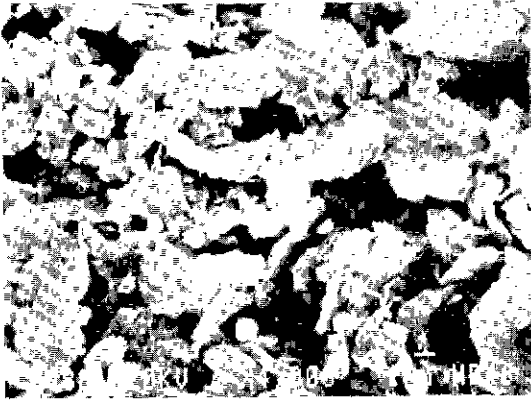


Fig. 3. Scanning electron microscopic photograph of a domestic pyrophyllite.

Fluorophlogopite 이온조성에 알맞게 납석에  $Al_2O_3$ ,  $MgF_2$ ,  $MgO$ ,  $K_2CO_3$ 와 용제로서  $H_3BO_3$ 를 첨가했다. 이들 첨가제들의 순도를 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 모유리의 제조

본 실험의 공정은 Fig. 4와 같다. 본 실험에서 사용한 모유리는 납석을 주 원료로한 합불소  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 계<sup>7)</sup> 유리로서 모유리의 Batch의 조성은 합성 금운모 [ $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ ] 조성에 맞게  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2CO_3$ 를 첨가하였으며 불화물로  $MgF_2$ 를 사용하였고 미량의  $As_2O_3$ 를 청징제로 첨가하였다. Table 3에 본 실험에 사용된 모유리의 조합비율을 나타내었다.

각각의 원료를 칭량하여 1 lot 혼합 중량을 100 g으로 하였다. 원료들이 충분히 혼합될 수 있도록 ball mill에서 zircomia ball을 사용하여 건식으로 12시간 분쇄, 혼합하였다. 용융은 SiC 전기로에서 Fig. 5와 같이 백금도가니가 내장된 알루미늄 도가니를 사용하였다. 전기로를 승온시켜 1000℃가 되었을 때 혼합물을 로내에 넣어서 5℃/min의 승온속도로 1450℃까지 상승시켜 1시간 동안 유지하였다. 용융된 시료를 Graphite mold를 사용하여

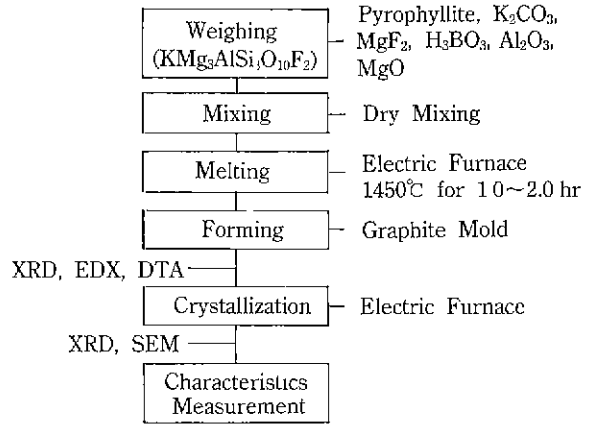


Fig. 4. Flow chart of the experimental procedure.

성형하였다. 성형은 용융물을 mold에 유입하는 방법으로 가능하였다. 사용한 graphite mold는 열전도성이 좋고 고온용액과 짧은 시간 동안에는 반응이 되지 않아서 성형이 용이 하였다. 이 방법으로 성형한 모유리(base glass)를 X-선 회절분석한 결과 결정상의 peak가 관찰되지 않았으며, 완전한 유리였다.

2.2.2. EDX분석, 열분석 및 X-선 회절분석

모유리가 유백한 원인이 상분리(phase separation)로 기인한 것인가를 규명하기 위하여 주사형 전자현미경(JEOL사제 JSA-840A)과 EDX(LINK SYSTEM MODEL AM-10000S)로 관찰 분석하였다. 주사형 전자현미경은 가속전압 20 KV이고 EDX는 full scale를 2 KV로 하였다.

모유리의 결정화 열처리 온도범위를 결정하기 위하여 시차열분석(DTA : Stanton Redcroft 1500)을 하였다. 이때 분석조건은 승온속도 10℃/min, DTA range± 100 μ, standard material α- $Al_2O_3$ 로 하였다. DTA 결과 확인된 결정화 열처리 온도 범위에서 모유리를 결정화하였을 때 생성되는 중간 결정상의 확인을 위하여 결정화 열처리 시편의 X-선 분말 회절분석을 Cu-Kα, Ni filter, 35 KV, 15 mA의 조건으로 시험하였다

Table 2. Purities and Sources of Additives Used in the Experiment

Additive	Purity	Sources	
$Al_2O_3$	>99.9%	Junsei Chemical Co, Ltd.,	Japan
$MgO$	>99.0%	BDH Ltd.,	England
$K_2CO_3$	>99.5%	Shinyo Pure Chemical Co., Ltd.,	Japan
$H_3BO_3$	>99.5%	Yakuri Pure Chemical Co., Ltd.,	Japan
$MgF_2$	>98.0%	Aldrich Chemical Co., Inc.	USA

Table 3. The Batch Composition of Base Glass

Composition	wt%
Pyrophyllite	55.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2
MgO	9.4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12.6
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11.5
MgF <sub>2</sub>	8.1

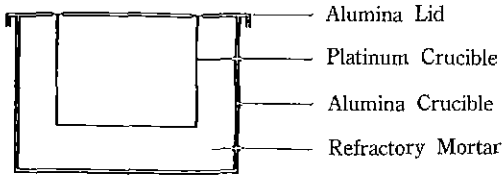


Fig. 5. Schematic section of crucible used for glass melting.

### 2.2.3. 결정화 열처리

Machinable ceramics는 Glass matrix 중에 불소운모의 석출상태와 미세조직에 따라 성질이 크게 달라지므로 불소운모의 석출조건을 확인하기 위하여 다음의 결정화 실험을 하였다. 모유리를 결정화시킬 때 가열온도에 따라 변화되는 결정상을 확인하기 위하여 DTA 분석결과 확인된 온도범위에서 3시간 동안 열처리하였다.

열처리는 kanthal을 발열체를 사용한 Box형 전기로를 사용하여 시편을 각각 정해진 온도에 도달하였을 때 로내에 넣어서 일정시간 동안 유지한 다음 시편을 냉각하였다.

결정화를 종래에는 핵생성(nucleation)에 750~800°C, 결정성장(crystal growth)을 850~1100°C로 하여 총 8~10시간을 열처리하여 제조하였는데<sup>26)</sup> 본 실험에서는 결정화 열처리 시간을 단축시키기 위하여 결정화 실험<sup>1)</sup>의 XRD 분석결과 확인된 주 결정상인 fluorphlogopite의 peak intensity가 가장 높은 온도인 1150°C를 결정화 온도로 고정한 다음 유지시간과 냉각시간을 변화시켜 적정 결정화 실험을 Table 4와 같은 열이력으로 열처리하였다.

결정화된 각 시편에 대하여 fluorphlogopite 결정의 결정화도(crystallinity)를 조사하기 위해 각 시편을 -200 mesh 이하로 미분쇄하여 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 내부 표준물질로 사용하여 50 : 50 wt%로 혼합한 후 fluorphlogopite의 결정면(001)과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (113)면에 대한 peak를 2.2.2와 같은 조건으로 50초 동안 counting하여 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 면적에

Table 4. Heat-treatment Schedule for Crystallization

No.	Heating-rate	Heating-temp.	Holding-time	Cooling-rate
1	300°C/h	1150°C	10 min	300°C/h
2	300°C/h	1150°C	10 min	120°C/h
3	300°C/h	1150°C	30 min	120°C/h
4	300°C/h	1150°C	60 min	120°C/h

대한 상대적인 비율로 측정하였다. 주사형 전자현미경(SEM)으로 주 결정상(fluorphlogopite)을 관찰하였다. 시편은 파단면을 연마하여 초음파 세척기로 세척한 다음 1% HF 용액에 60초 동안 etching하여 건조한 후 금증착하였으며 이때 가속전압은 20 KV로 하였다.

### 2.2.4. 제조한 machinable ceramics의 특성 시험

본 실험에서 제조한 machinable ceramics에 대하여 천공, 절단, 선반 등의 기계가공성과 물리적, 기계적, 열적 및 화학적 성질을 Table 5에 나타난 방법으로 측정하여 Corning Glass Co.제의 "Macor"와 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 모유리와 결정화 유리

용융된 모유리는 유백한 상태를 나타내고 있는데 이러한 유리의 유백현상은 유리내 결정 석출에 의한 핵생성(nucleation)과 불소에 의한 분상(phase separation) 작용에 의한 결과로 생각된다. Chyung *et al.*<sup>24)</sup> 및 Kodaira<sup>25)</sup> 등이 지적한 바와 같다.

Fluoride가 유리의 결정화를 용이하게 하는 것은 Kodaira *et al.*<sup>25)</sup>에 의하면 유리 망목구조 중 Si-O-Si 결합이 2개의 Si-F 결합에 의해 대체되어 유리 망목구조가 약화되는데 기인하며 비록 용융체를 투명한 유리가 얻어지도록 유리를 서냉온도 범위나 조금 더 높은 온도에서 fluoride량을 조절하여 냉각시키더라도 재가열하면 원자 재배열이 일어나 아주 미세한 많은 수의 결정으로 석출 침착된다고 하였다. 본 실험에서도 XRD 분석한 결과 Fig. 6과 같은 어떠한 결정상의 peak도 나타나지 않은 비정질 특유의 X-선 회절 pattern을 나타내고 있었으며 주사형 전자현미경 관찰결과 Fig. 7과 같은 두개의 분상(A, B구역)이 일어났다. 이들 두 상의 분리는 분산된 SiO<sub>2</sub>와 F가 많은 SiO<sub>2</sub>-F-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계와 연속적인 MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많은 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계인 두 개의 비 결정상으로 이루어져 있는 것으로 생각된다. Fig. 7의 EDX 분석 결과에 의하면 A구역이 B구역에 비해 SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많았다. 따라서 본 실험에서 사용하고 있는 모유리가

Table 5. Summary of Property Evaluation Methods

	Property	Unit	Condition	Method
General	Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	25°C	ASTM C373-72
	Porosity		25°C	ASTM C373-72
	Water absorption			ASTM C373-72
Mechanical	M.O.R	kg/cm <sup>2</sup>	25°C	10,000 lb/min 3-point Span-17 mm 5×7×20 (mm)
	Compressive Strength	kg/cm <sup>2</sup>	25°C	10,000 lb/min 10×10×10 (mm)
Thermal	Expansion coefficient	°C	R.T,→400°C R.T,→600°C R.T,→800°C	TMA (Stanton Redcorft 1500)
Chemical Resistance	Acid	loss wt%	5% HCl 24 hrs. 95°C	
	Alkali	loss wt%	5% NaOH 6 hrs. 95°C	

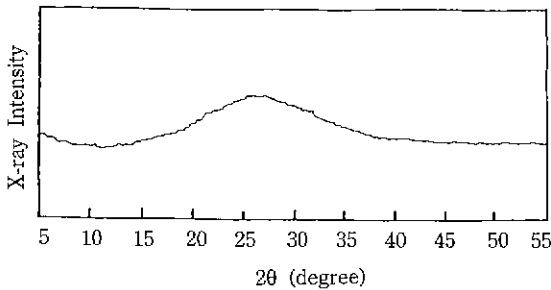


Fig. 6. XRD pattern of the base glass.

유백한 상태를 나타내고 있는 것은 분상작용에 의한 것이며 이는 Chyung *et al.*<sup>24)</sup>과 신용규<sup>26)</sup> 등의 연구결과와도 일치하고 있다.

3.2. 열분석 및 X-선 회절분석

모유리의 결정화 열처리 온도 범위를 결정하기 위해 행한 시차 열분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과에 따르면 610°C와 800°C에서 exothermic peak가 나타나고 있는데 이들은 모유리의 amorphous 상태에서 crystalline 상태로의 전이에 의한 발열반응으로 보이며 1035°C에서 나타나는 endothermic peak는 base glass의 연화점(softening point)으로 생각된다. 이는 Kodaira *et al.*<sup>25,27)</sup>에 의해 보고된 결과보다 약 30~50°C 정도 낮은 온도인데, 이러한 결과는 본 실험에서 사용하고 있는 납석의 성분이 복합성분으로 주된 성분인 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 미량으로 포함되어 있는 TiO<sub>2</sub>나 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 것이 핵생성제(nucleation agent)로 작용한 결과로 생각된다.

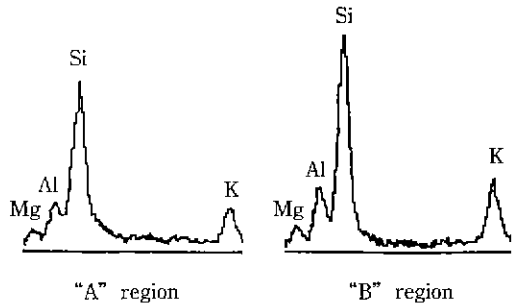
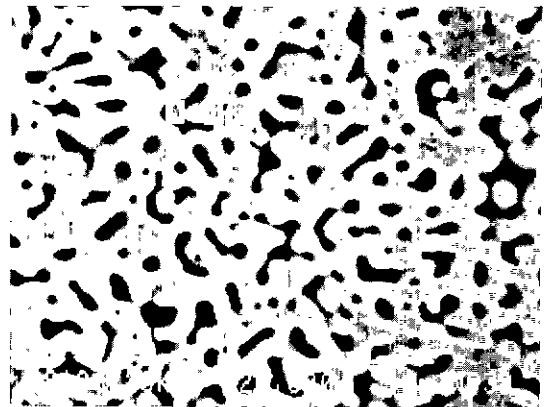


Fig. 7. SEM photograph and EDX of the base glass showing phase separation.

본 실험에선 650°C부터 1200°C까지의 온도 범위에서 결정화 열처리를 50°C 간격으로 실시했으며 그 결정화 열처리된 시편들의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 9에 나타

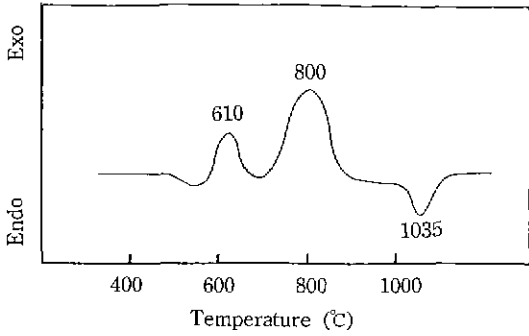


Fig. 8. DTA curve of base glass.

내었다.

Fig. 9의 결과 600°C로 열처리한 시편에서는 어떠한 결정상의 peak도 나타나지 않았으며 650°C로 열처리한 시편에서 DTA에서 나타난 첫번째 발열 peak에 해당하는 sellaite( $MgF_2$ ) 결정상이 나타나기 시작했다. 700°C로 열처리한 시편에서도 sellaite( $MgF_2$ ) 결정상만이 나타나다가 750°C로 열처리한 시편에서 주 결정상인 fluorphlogopite [ $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ ]와 또다른 중간상인 chondrodite [ $Mg_5F_2(SiO_4)_2$ ]가 나타나기 시작했다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 fluorphlogopite 결정과 chondrodite 결정의 peak intensity는 높아지고 있는데 반해 sellaite 결정의 peak intensity는 750°C로 열처리한 이후부터는 점점 감소되어 가고 있다. 한편 중간상인 chondrodite는 주 결정상인 fluorphlogopite와 함께 peak intensity가 계속 증가하다가 1050°C로 열처리한 이후부터는 감소되어 가고 있다.

주 결정상인 fluorphlogopite는 base glass의 연화점 (softening point)에 해당되는 1050°C로 열처리한 시편에서 thermal lattice expansion<sup>23,34</sup>으로 인해 peak intensity가 감소<sup>22,25</sup>하다가 온도를 올림에 따라 다시 peak intensity가 증가하다가 1200°C로 열처리한 시편에서 형태가 변형될 정도로 용융되어 fluorphlogopite의 peak intensity가 급격히 감소되었으며 불소의 휘발로 인해 forsterite( $Mg_2SiO_4$ ) phase가 나타난 것으로 보여지고 이는 Chung *et al.*<sup>7</sup>의 결과와도 일치하고 있다.

따라서 XRD 분석결과 본 실험에서 주 결정상인 fluorphlogopite 결정이 생성되는 동안 중간상으로 sellaite ( $MgF_2$ )와 chondrodite [ $Mg_5F_2(SiO_4)_2$ ] 결정이 생성되었고 이는 Chung *et al.*<sup>7</sup>에 의해 보고된 중간상 chondrodite→norbergite와는 다르나 Kohei Kodaira *et al.*<sup>25,27</sup>에 의해 보고된 중간상인 chondrodite→sellaite와는 생성되는 중간상은 같지만 본 실험에선 sellaite→chondrodite의 순으로 결정이 생성되고 있다. 이 차이는 모유리에 들

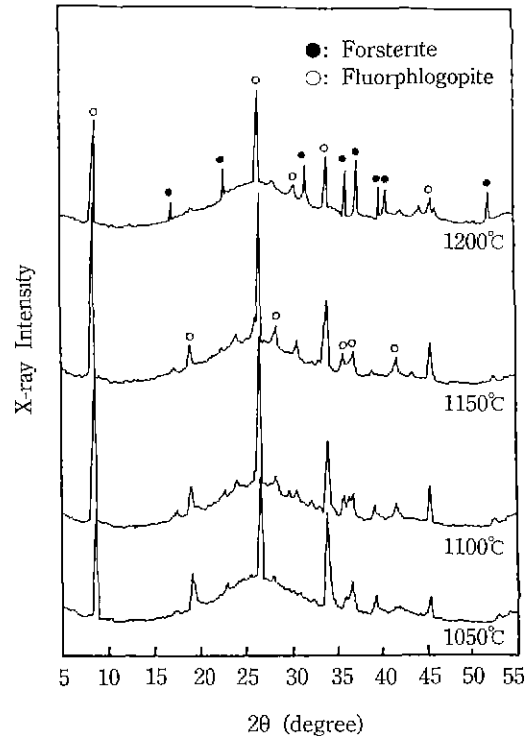
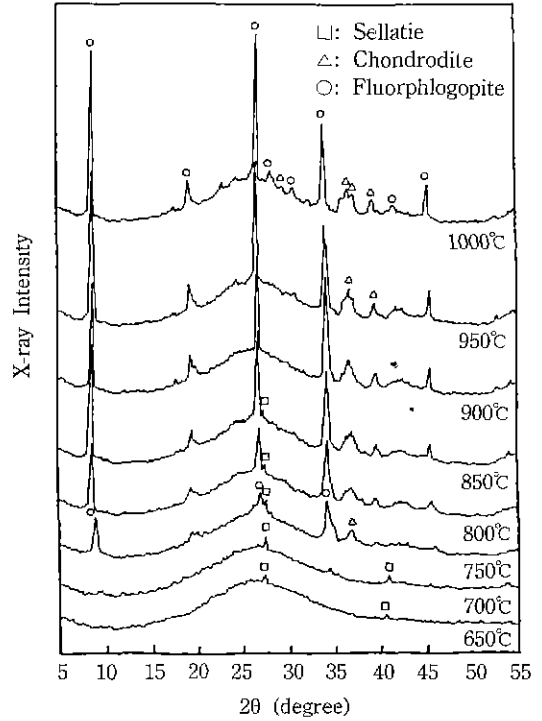


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the heat-treated base glasses for 3 hours.

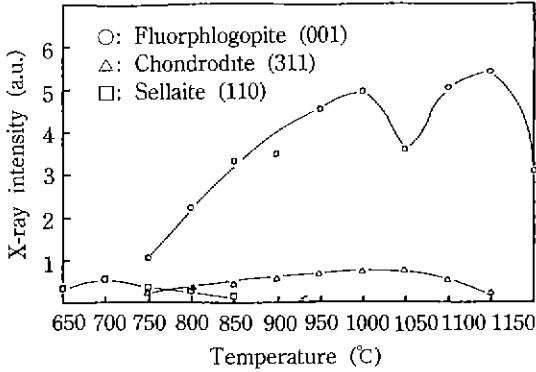


Fig. 10. X-ray intensity of crystal phase in base glass as a function of heating temperature. (3 hours).

어있는 fluorine량의 차이에 기인한 점도 있을 것이지만 DTA 결과 확인된 결정화로 인한 발열 peak가 나타나는 온도가 다른 연구보고에 비해 30~50°C정도 낮게 나타나고 있다는 점으로부터 본 실험에서 사용하고 있는 출발물질인 납석성분이 복합성분이며 또한 불순물로 포함하고 있는 성분 중  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  등의 성분이 핵생성제 (nucleation agent)로 작용하여 결정화 온도를 저하시켜 중간상인 chondrodite의 생성과 동시에 주 결정상인 fluorphlogopite가 생성된 것으로 보아지며 sellaite ( $MgF_2$ )의 생성은 유리를 서냉점보다 높은 온도에서 가열함으로써 생성된 fluorine-rich droplets에서  $MgF_2$  결정의 생성으로 인한 nucleation 때문으로 생각된다.

최고 결정화 열처리 온도를 결정하기 위해 XRD 분석결과 확인된 결정상들의 X-ray intensity를 비교한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 확인된 주 결정상인 fluorphlogopite의 peak intensity가 가장 높은 1150°C를 최고 결정화 온도로 정하였다.

### 3.3. 미세구조

제조한 machinable ceramics의 미세구조 및 중간상을 확인하기 위해 각 온도에서 열처리한 시편들의 주사형 전자현미경 관찰결과를 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 11에서 확인할 수 있는 것처럼 700°C로 열처리한 시편에선 sellaite가 fluorine rich-droplets에서 비교적 homogeneous하게 핵생성(nucleation)되고 있으며 750°C로 열처리한 시편에선 fluorphlogopite가 sellaite를 기점으로 핵생성되어 성장하고 있으며 이는 XRD 분석결과와도 일치하고 있다. 850°C까지는 fluorphlogopite 결정들이 epitaxially growth되어 가며 900°C 이후부터는

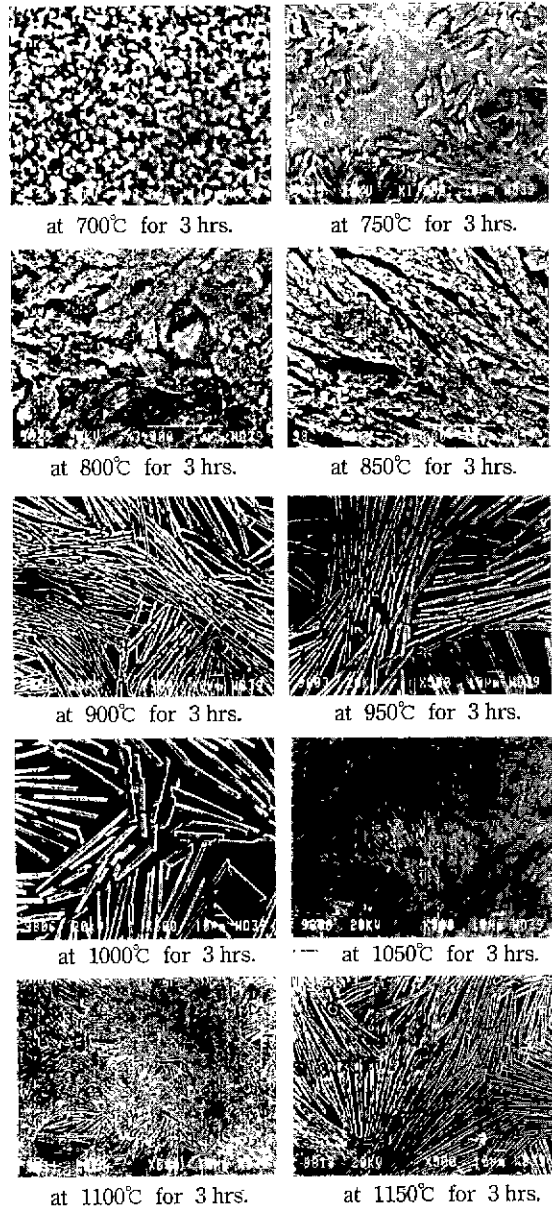


Fig. 11. SEM photographs of heat-treated specimens.

fluorphlogopite 결정들이 침상(needle like)으로 interlocking되어 성장(growth)하고 있다.

DTA 결과 확인된 base glass의 연화점에 해당된 1050°C에서 열처리한 시편에선 thermal lattice expansion에 의해 fluorphlogopite의 결정들이 매우 미세한 결정들로 decomposition되었음을 알 수 있다. 이는 1050°C로 열처리한 시편의 XRD 분석결과에서 fluorphlogopite의

**Table 6.** Heat-treatment Schedule and Crystallinity

No.	Heating-rate	Heating-temp.	Holding-time	Cooling-rate	Crystallinity
1	300°C/h	1150°C	10 min	300°C/h	27 vol%
2	300°C/h	1150°C	10 min	120°C/h	32 vol%
3	300°C/h	1150°C	30 min	120°C/h	41 vol%
4	300°C/h	1150°C	60 min	120°C/h	55 vol%

peak intensity가 감소한 사실과 일치하고 있다. 또한 이러한 현상은 curved crystal shape를 하고 있는 Na/K-fluorophlogopite에서 연화점 이상의 온도로 열처리함에 따라 curved crystal이 stretching되어 fine한 flate crystal로 decomposition된다는 Beall *et al.*<sup>28)</sup>의 연구보고와 일치하고 있다. 이렇게 decomposition된 결정들은 열처리 온도가 올라감에 따라 다시 interlocking되어 성장하고 있는 것으로 생각된다.

현미경 관찰의 결과 fluorophlogopite 결정은 먼저 균일하게 핵생성(nucleation)이 일어난 후 그 nuclei를 중심으로 방사형태를 이루며 성장하다가 모유리의 연화점에선 매우 미세한 결정들로 decomposition되어 온도가 올라감에 따라 이들 결정들이 다시 random하게 interlocking되어 성장하고 있음을 확인할 수 있었고 중간상인 chondrodite 결정은 fluorophlogopite 결정과 함께 생성되는 것으로 XRD 분석결과 확인되었으나 본 현미경 관찰로는 확인할 수가 없었다.

#### 3.4. 결정화도(crystallinity) 분석

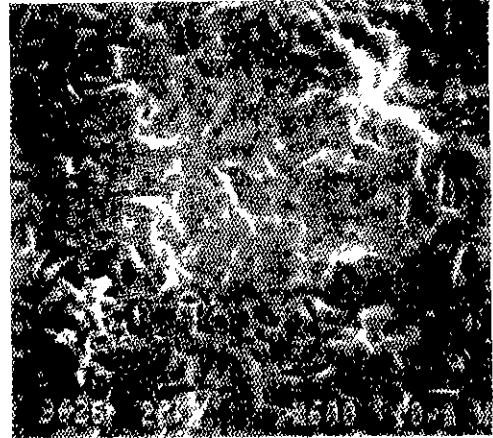
Table 4와 같은 열이력으로 열처리한 시편에 대해 결정화도를 분석한 결과를 Table 6에 나타냈으며 그 중 결정화도가 55 vol%인 시편과 “Macor”의 파단면(fracture surface)을 Fig. 12에 나타내었다.

#### 3.5. 제조한 machinable ceramics의 특성시험

Table 4의 결정화도가 55 vol%인 시편에 대하여 Table 6에 의해 측정된 결과를 시판되고 있는 제품과 비교하여 Table 7에 나타내었다.

Table 7의 결과로부터 일반적인 물리성질 즉 밀도, 기공률, 흡수율 및 기계적 성질에선 “Macor”나 “Macerite” 등과 거의 같은 특성을 나타내고 있다.

열적특성은 “Macor”나 “Macerite”에 비해 저팽창성을 나타내고 있는데 이는 생성된 결정들의 size와 crystallinity 그리고 aspect ratio 등으로 meechanical property의 향상 뿐만 아니라 glass matrix의 큰 열팽창을 생성된

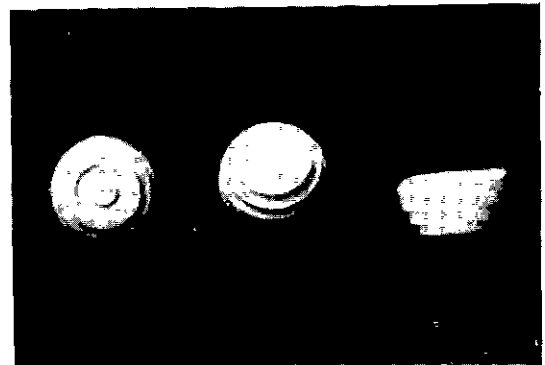


“Macor”



“Crystallized specimen No. 4”

**Fig. 12.** SEM photographs of fracture surface of “Macor” and “crystallized specimen No. 4”.



**Fig. 13.** Photograph of sample machined by lathe.



Table 7. Characteristics of Machinable Ceramics

	Property	Unit	Specimen	Macor <sup>®</sup>	Macerite <sup>11)</sup>
General	Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	2.61	2.52	2.55
	Porosity		0	0	
	Water absorption		0	0	0
Mechanical	M.O.R.	kg/cm <sup>2</sup>	970	1000	3500
	Compressive strength	kg/cm <sup>2</sup>	3800	3500	4500
Thermal	Expansion coefficient	×10 <sup>-7</sup> /°C	54.2	94	105
			73.4	110	101
			87.0	123	103
Chemical Resistance	Acid	loss wt%	21.77	87 mg/cm <sup>2</sup>	17.7 mg/cm <sup>2</sup>
	Alkali	loss wt%	0.91	8.5 mg/cm <sup>2</sup>	8.2 mg/cm <sup>2</sup>

Table 8. The Machinability Testing Conditions and their Results

	rpm	mm/min	Machinability
Drilling	260	40	Good
Grinding	300	9-15	Good
Cutting	Sawing		Good

결정들의 흡수한 결과로 생각된다.

화학저항성은 특히 alkali에 대하여 우수한 성질을 나타냈다. 또한 Table 8과 같은 방법으로 기계가공성을 측정하여 우수한 machinability를 얻었으며 선반으로 가공한 시편의 사진을 Fig. 13에 나타내었다.

4. 결 론

Fluorphlogopite를 주 결정상으로 하는 기계적가공이 가능한 mica ceramics를 국산납석을 주 원료로 사용하는 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fluorphlogopite 주 결정상이 생성될 때 생성되는 중간상으로 sellaite(MgF<sub>2</sub>)와 chondrodite[Mg<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] 결정이 생성되었다가 소멸되었다.
2. 복합성분으로 되어 있는 납석을 사용함으로써 용융시간이 시약급 단성분 원료를 사용했을 때보다 1/4~1/2 정도 단축되었다.
3. 1150°C에서 결정화를 실시함으로써 fluorphlogopite 결정을 석출시키는데 종래의 850~1050°C 정도에서 4시간 정도 소요되던 것이 한시간 정도의 단시간으로 단축되었으며 제품의 열적인 성질과 화학저항성에 우수한 성능을 나타내고 있다.
4. 본 실험에서 제조한 시편과 시판되고 있는 상품 "Macor"와 "Macerite" 등의 특성을 비교하였는 바 유사한 결과를 나타내었다.

REFERENCES

1. 平尾惠, "合成雲母について," 粘土科學, 23(3), pp. 87-92 (1984).
2. 大門信利, "合成雲母 -Machinable Ceramics-, "セラミックス, 15(3), pp. 156-159 (1980).
3. J.W. McCauley, R.E. Newnham and G.V. Gibbs, "Crystal Structure Analysis of Synthetic Fluorphlogopite," Amer. Miner., 58, 249-254 (1973).
4. 後藤一敏他, "合成 마이카와 마이칼렉스," ファインセラミックス, 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 Phosphate-Bonded Mica Ceramics by Hot Isostatic Processing," J. Mat. Sci. Let., 3, 57-59 (1984).
7. 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).
8. Corning -石原薬品(株) "カタログ-マコル," (1981).
9. 三宅 梯次郎, "マイカセラミックス," 機能材料, 6(6), pp. 16-22 (1986).
10. SToshio Hamasaki, Kastuya Eguchi, Uoshinori Koyanagi, Akira Matsumoto, Taizoutsunomiya, and Keiichirou Koba, "Preparation and Characterization of Machinable Mica Glass-Ceramics by the Sol-Gel Process," J. Am. Ceram. Soci., 71(12), pp. 1120-24, (1988).
11. 三井鐵山(株) "カタログ-マセライト".
12. 山名一男, 官本正規, 七山幸夫, "快削性 マイカセラミックスの開発," 石川懸工業實驗場 研究報告, no. 34, pp. 63-70, (1986).
13. G.M. Singer and M. Tomogawa, "Cordierite-based Oxyfluoride Glasses and Glass Ceramics. Part I Glasses," Phy. and Chem. of Glasses, 30(3), pp. 86-94 (1989).
14. Ditto, "Cordierite-based Oxyfluoride Glasses and

- Glass Ceramics. Part II Crystallization of the Glasses," *Phy and Chem of Glasses*, **30**(3), pp. 95-101 (1989).
15. Ditto "Cordierite-based Oxyfluoride Glasses and Glass Ceramics. Part III Glass Ceramics," *Phy and Chem. of Glasses*, **30**(3), pp. 102-109 (1989).
  16. 佐野資郎, 須關昭二, 高尾裕次, 淡野正信, "マイカセラミックスの製造法," 日特昭 62-143869 (1987).
  17. 中村立郎, 池田泰彦, 村上忠禮, 加藤和晴, "低膨脹性 マイカ複合 セラミックス 材料の 製造," 日特 ㄷ63-50365 (1988).
  18. 立山博, "高純度 弗素 雲母の 合成," 化學工業, **40**(6), pp. 61-67, (1989).
  19. 小谷和夫, 收島亮男, 淺見光昭, "シラスガラス-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コンセンイレート CaO-ZnO系における ガラス化と 結晶化 及び その マシナブル 結晶化 ガラスへの 應用," 日窯協誌, **97**(2), pp. 95-100 (1989).
  20. 眞保滿雄, 中川善兵衛, 大午 豊, 濱野健也, "MgO의 結晶成長おはる 非酸化物添加의 影響," 日窯協誌, **97**(8), pp. 857-880 (1989).
  21. Akio Makishima, Mitsuaki Asami and Toshiji Ogura "A Machinable Calcia-Alumina-Yttria-Silica Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), pp. 1024-1026 (1986).
  22. F.P.H. Chen, "Kinetic Studies of Crystallization of Synthetic Mica Glass," *J. Am. Cer. Soc.*, **46**(10), pp. 476-484 (1963).
  23. C.R. Barrett, W.D. Nix and A.S. Telman, "The Principles of Engineering Materials," Prentice-Hall. New Jersey, pp. 163-170 (1973).
  24. C.K. Chyung, G.H. Beall, D.G. Grosman "Macrostructure and Mechanical properties of Mica Glass-Ceramics," pp. 1167-94 in *Electron Microscopy and Structure of Materials*. Edited by Gareth Tomas, R.M. Fulrath and J.C. Fisher, University of California Press, Berkeley (1972).
  25. K. Kodaira, h. Fukuda, S. Shimada and T. Matsushida, "Preparation and Characterization of Fluorophlogopite-Fluormuscovite Mica Glass-Ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **19**(11), pp. 1427-1432 (1984).
  26. 신용규 "불소 함량이 Fluorophlogopite 결정을 함유한 기계가공성 결정화 유리 합성에 미치는 영향에 관한 연구," 고려대학교 석사 논문집 (1984).
  27. Kohei Kodara, Hiroaki Fukuda, Shiro Shimada and Toru Matsushita and Atsumu Tsunashima "Preparation of Mica Glass-Ceramics by Crystallization of Fluorophlogopite-Fluormuscovite Glass," *Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, **16**(4), pp. 329-335 (1985)
  28. W. Vogel and W. Höland, "Nucleation and Crystallization in Glasses," edit. by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann, G.H. Beall, Am Cer. Soc., Columbus, Ohio, pp. 125-145 (1982).