

실리케이트 광물을 이용한 내열충격성 LAS계 세라믹스의 제조에 관한 연구 (III) Eucryptite와 Spodumene 소결특성

박한수 · 조경식* · 문종수**

홍익대학교 과학기술대 무기재료공학과

*연세대학교 세라믹공학과

**경남대학교 무기재료공학과

(1994년 10월 6일 접수)

The Study on Fabrication of LAS System Ceramics for Thermal Shock Resistance from Silicate Minerals (III) Sintering Characteristics of Eucryptite and Spodumene

H. S. Park, K. S. Cho* and C. S. Mun**

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hongik University

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

**Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University

(Received October 6, 1994)

요 약

3 종의 sillimanite족, 2 종의 kaolin족 및 5 종의 pyrophyllite족 실리케이트 광물 각각을 사용하여 합성한 5 종의 eucryptite 및 10 종의 spodumene 조성분말을 소결용 원료분말로 하여 정수압 성형하고 1200~1350°C 에서 각각 2시간 동안 소성하여 소결체를 제작, 특성을 분석하였다. eucryptite와 spodumene의 구성산화물인 Al_2O_3 와 SiO_2 의 몰비에 상응하는 구성비를 갖는 실리케이트 족 광물, 즉 eucryptite는 kaolin족, spodumene은 pyrophyllite족 광물을 사용하여 제조한 LAS계 세라믹스의 소결특성이 다른 실리케이트 족 광물로부터 제조한 경우보다 우수하였다. eucryptite는 여러 실리케이트 광물 중에서 하동 도색 kaolin을 출발원료로 하여 합성한 조성분말로 소성할 때 넓은 온도영역(1250~1350°C)에서 이론밀도의 95~97%이고 미세구조가 가장 치밀한 소결체를 얻을 수 있다. 이 중 1300°C 에서 2시간 소성한 eucryptite 소결체는 미세구조 부위별로 측정된 $Al_2O_3 : SiO_2$ 조성 편차가 화학양론 화합물과 비교하여 3.0 wt% 내이며, 열팽창계수가 $-3.55 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 인 부(-)의 열팽창 특성을 갖는다. spodumene은 pyrophyllite족 광물을 출발원료로 한 경우가 소결범위의 확장을 통한 원활한 액상소결이 진행되어 미세구조가 비교적 치밀하며 고밀도를 이룬다. 구시남석을 출발로 1300°C 에서 2시간 소성한 시편은 비교적 결정질로 치밀화된 미세구조를 가지며, 열팽창계수 $0.62 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 의 낮은 열팽창 특성을 갖는다. 실리케이트 광물을 출발로 하여 제조한 LAS계 세라믹스의 다공성 조직 및 잔류 유리상은 열팽창성을 정(+)의 방향으로 증진시킨다.

ABSTRACT

Five eucryptite and ten spodumene compositional powders were synthesized from three sillimanite group, two kaolin group, and five pyrophyllite group silicate minerals. Those powders were isostatically pressed and fired at 1200~1350°C for 2 hrs, and then the sintered bodies were characterized. Silicate minerals with molar ratio of Al_2O_3 to SiO_2 correspond to those of eucryptite and spodumene are kaolin and pyrophyllite group silicate minerals, respectively. Sintering characteristics of eucryptite from kaolin group and spodumene from pyrophyllite group mineral were superior to those from other silicate minerals. Eucryptite sintered bodies with 95~97% relative densities and densified microstructures can be obtained using Hadong pink kaolin as starting materials by sintering over broad temperature zone(1250~1350°C). The eucryptite sintered bodies which were fired at 1300°C for 2 hrs, from Hadong pink kaolin had within 3.0 wt% microstructural compositional

variations compared with stoichiometric compound, and had good negative thermal expansion property with $-3.55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ thermal expansion coefficient. Spodumene sintered bodies which were prepared from pyrophyllite group silicate minerals, had dense microstructures and high densities by densification through liquid phase sintering with enlarged temperature range. The specimens which were fired at 1300°C for 2 hrs from Gusi pyrophyllite, had dense microstructure with crystallines mainly, and low thermal expansion property with $0.62 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ thermal expansion coefficient. The porous texture and residual glass phase in LAS system ceramics which were prepared from silicate minerals, tend to increase the thermal expansion properties of sintered bodies to positive direction.

Key words: LAS ceramics, Eucryptite, Spodumene, Silicate minerals, Sintering, Microstructure, Thermal expansion coefficient

1. 서 론

저열팽창 특성을 갖는 LAS계 세라믹스는 소결온도가 융점에 인접하여 좁은 소성범위와 제조한 소결체의 미세구조에 나타나는 거대기공으로 인하여 치밀한 소결체 제작에 어려움을 갖고 있다¹⁾. 이 때문에 실험실 규모로 액상법에 의한 분말합성 후 소결시키는 방법²⁾과 용제를 첨가 소성함으로써 액상형성으로 치밀화를 증진시키는 경제적 방법이 이용^{4,5)}되고 있는데, 후자의 경우에는 용제를 일부러 첨가시키지 않고 원료로 실리케이트 광물을 사용하면 광물중의 불순물이 소성시 치밀화 역할을 증진시킬 수 있다는 연구⁶⁾가 제시된 바 있다.

이에 본 저자 등^{7,8)}은 천연에서 산출되는 실리케이트 광물 중에서 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 함유비가 1 : 1, 1 : 2 및 1 : 4인 sillimanite족, kaolin족 및 pyrophyllite족 실리케이트 광물과 Li_2CO_3 를 출발물질로 하여 LAS계의 저팽창성 세라믹스인 eucryptite와 spodumene의 원료분말을 합성하였다.

본 고에서는 이와같이 합성한 분체의 특성에 관한 연구결과를 토대로 하여 원료분체를 선정, 각각의 조건으로 eucryptite와 spodumene 소결체를 제작하는데, 이때 원료분말 합성시 출발물질로 사용한 실리케이트 광물 원료에 불순물로 포함되어 있는 여러가지 산화물이 소성시 치밀화 및 미세구조적 특성에 미치는 효과 및 열팽창 특성에 관하여 분석고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 소결용 원료분말

산출지가 다른 3 종의 sillimanite족, 2 종의 kaolin족 및 5 종의 pyrophyllite족 광물로 총 10 종의 실리케이트 광물과 Li_2CO_3 등의 원료조합물을 목적하는 단일상으로 되는 조건에서 합성한 5 종의 β -eucryptite와 10 종의 β -spodumene 조성분말을 소결용 원료분말로 하였다.

Table 1에는 실험에서 선정한 소결용 eucryptite와 spodumene 조성분말로, 각각의 실리케이트 광물별로 합성한 최적열처리 조건을 나타내었다. 이와 같이 합성한 것을 마노유발에서 분쇄하고 325 mesh 체를 이용, 통과분으로 소결시험을 행하였다.

2.2. 소결

각각의 소결용 원료분말을 경화강 몰드에서 $300 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 일축가압하고 다시 $1200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 냉간경수압 성형하여 지름 1 cm, 높이 약 0.5 cm의 디스크형과 폭 0.5 cm, 너비 0.5 cm, 길이 4 cm의 막대형 성형체를 제조하였다.

각 성형체는 siliconit 발열체를 사용한 전기로에서 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1200 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 의 범위의 50°C 간격별 최고온도에서 2시간 동안 소성한 후 노냉시켜 측정용 소결시편을 제조하였다.

2.3. 특성분석

소결체의 수축 및 치밀화정도를 알아보기 위하여, 각 온도에서 소성한 시편의 수축률은 소성전의 성형체 시편길이와 소성후의 시편길이 변화로부터 구하였고 부피비중은 KSL-3114에 의한 함수법에 의하여 측정했다.

소결체 연마면 미세구조는 주사전자현미경(SEM : SX-30E, Akashi, Japan)에 의해 관찰하였는데, 미세구조상의 결정질 부분과 유리질 부분에 대한 조성분석을 위해 EDS (Link 5373, England) 분석도 행하였다. 이때 시편의 준비는 디스크형 소성시편을 입도가 굵은 SiC 연마지로부터 순차적으로 # 2000까지 연마, 평활하게 평면화시키고 최종적으로 다이아몬드 페이스트를 사용 경면을 만들어 소성온도보다 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 낮은 온도에서 30분 가량 열에칭하였다. 그리고 막대형 소성시편은 $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}$ 크기로 연마가공하여 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 800°C 까지 승온 열팽창성을 관찰하였는데, 사용한 dilatometer(402E, Netche, Germany)는 양단식이요 표

Table 1. Various Synthesized Powders of LAS Ceramics for Sintering.

LAS Ceramics	Sample Name	Silicate Mineral Sources	Synthesis Condition
Eucryptite	Ⓒ V-Ky	Virginia Kyanite	1200°C - 10 hrs
	Ⓒ C-Ky	CMK International Kyanite	1100°C - 10 hrs
	Ⓒ Andal	Intermetmin Andalusite	1200°C - 10 hrs
	Ⓒ Hp-Ka	Hadong Pink Kaolin	1100°C - 10 hrs
	Ⓒ Nw-Ka	New Zealand White Kaolin	1000°C - 10 hrs
Spodumene	Ⓢ V-Ky	Virginia Kyanite	1250°C - 10 hrs
	Ⓢ C-Ky	CMK International Kyanite	1200°C - 10 hrs
	Ⓢ Andal	Intermetmin Andalusite	1250°C - 10 hrs
	Ⓢ Hp-Ka	Hadong Pink Kaolin	1100°C - 10 hrs
	Ⓢ Nw-Ka	New Zealand White Kaolin	1200°C - 10 hrs
	Ⓢ Y-Py	Youngchun Pyrophyllite	1200°C - 10 hrs
	Ⓢ G-Py	Gusi Pyrophyllite	1250°C - 10 hrs
	Ⓢ D-Py	Dado Pyrophyllite	1100°C - 10 hrs
	Ⓢ W-Py	Wando Pyrophyllite	1000°C - 10 hrs
	Ⓢ C-Py	Chungsong Pyrophyllite	1000°C - 10 hrs

준물질은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 다결정이었으며, 나타난 결과로부터의 열팽창계수(α)는 다음 식으로 구하였다.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{(L_0 \Delta T)}$$

여기서, L_0 는 시편의 초기길이, ΔT 는 온도차, ΔL 은 시편의 팽창길이이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도 및 수축률 변화

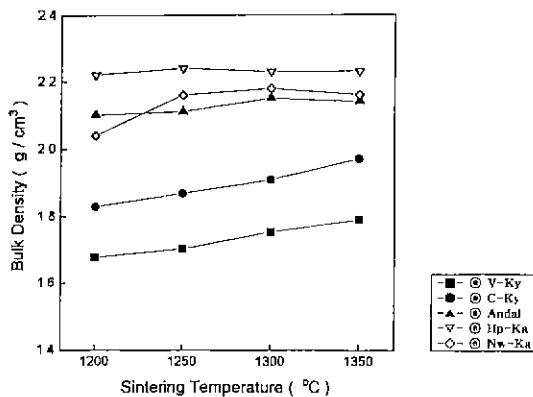
Fig. 1에는 여러 종류의 실리케이트 광물을 출발로 한 조합물로부터 합성한 eucryptite 조성분말을 성형한 후 1200~1350°C 범위에서 50°C 간격으로 최고온도를 설정, 2시간 소성한 시편의 부피밀도 및 수축률 변화를 나타냈다.

(a)에서 보는 바와 같이 sillimanite족 광물을 출발로 합성한 원료분말로부터 소성한 Ⓒ V-Ky와 Ⓒ C-Ky 시편은 온도에 따라 밀도가 계속 상승하는데 1350°C 에서도 2.0 g/cm³ 이하의 낮은 값으로 제한된다. 반면 Ⓒ Andal 시편은 1200°C 에서 이미 2.10 g/cm³이고 1300°C 에서는 2.15 g/cm³로 eucryptite의 이론밀도(2.33 g/cm³)⁹⁾의 92.27%의 고밀도가 이루어 짐을 알 수 있다. 그리고 kaolin족 광물을 출발로 합성한 원료분말로부터 소성한 경우, Ⓒ Hp-Ka와 Ⓒ Nw-Ka 소성시편은 전 온도영역에서

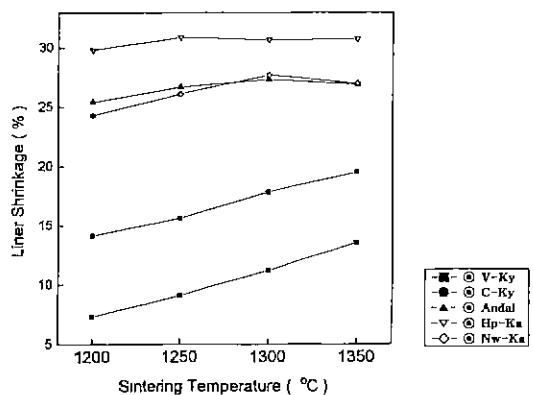
전반적으로 높은 밀도값을 갖는데, Ⓒ Nw-Ka 소성시편은 1200°C 의 소성에서 2.04 g/cm³이고 1250~1350°C 에서는 많이 상승하여 2.15 g/cm³ 이상의 밀도를 나타내고 Ⓒ Hp-Ka 시편은 1200°C 에서 2.22 g/cm³으로 이미 고밀도이며 1250°C 의 소성에서는 2.23 g/cm³으로 이론밀도의 95.71%의 높은 밀도를 갖고 있어 특히 고밀도화에 유리하였다.

(b)에는 선수축률 값을 나타내었다. (a)에서 보인 밀도변화 경향에서 예상되듯이 sillimanite족 광물로부터 합성하여 제조한 Ⓒ V-Ky와 Ⓒ C-Ky eucryptite 소결체는 온도상승에 따라 선수축률도 증가하나 최고 소성 온도인 1350°C 까지의 선수축률도 다른 소결체에 비해 상당히 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 Ⓒ Andal, Ⓒ Hp-Ka 및 Ⓒ Nw-Ka 소결체는 상대적으로 높은 밀도값을 반영하여 높은 선수축률을 갖고 넓은 온도영역에서 큰 변화를 나타내지 않는 경향을 나타냄으로써 광범위한 온도에서 원활한 소결이 진행되었음을 알 수 있다. 이상의 소성온도에 따른 eucryptite 소결체의 밀도 및 수축률 변화 경향에서 출발물질로 사용한 원료가 sillimanite족 광물보다 kaolin족 광물을 사용한 경우가 소결범위의 확장과 함께 비교적 높은 밀도를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 2는 산출지가 다른 sillimanite족, kaolin족 및 pyrophyllite족 실리케이트 광물 10 종으로부터 합성한 각각의 spodumene 조성분말을 성형, 1200~1350°C 의 범



(a) Bulk density variation

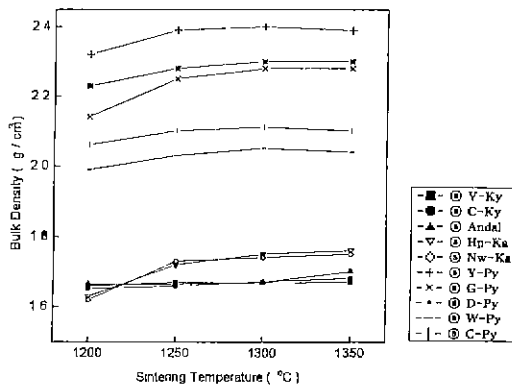


(b) Linear shrinkage variation

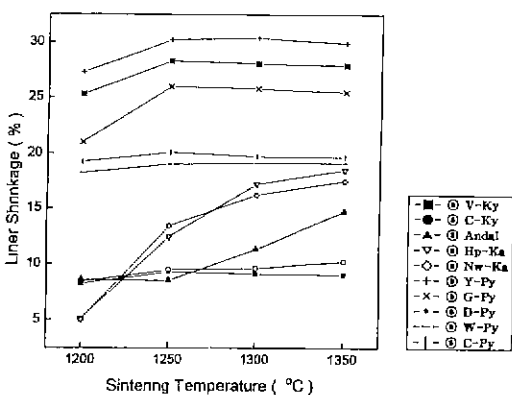
Fig. 1. Bulk density and linear shrinkage variations of specimens sintered from 1200 to 1350°C for 2 hrs with synthesized eucryptite powders derived from various silicate minerals.

위에서 각각 2시간 소성한 spodumene 소결체의 밀도 및 수축률을 나타냈다.

(a)에서 보이듯이 온도상승에 따른 밀도변화 경향이 크게 3가지 유형으로 구분된다. 먼저, sillimanite족 광물을 출발로 합성한 원료분말로 소성한 ⑤ V-Ky, ⑥ C-Ky 및 ⑦ Andal 시편은 1200~1350°C의 소성에서 온도가 상승하여도 밀도의 증가는 거의 이루어지지 않고 1.70 g/cm³ 이하의 저밀도를 유지한다. 두번째는 kaolin족 광물을 출발로 합성한 원료분말로부터 소성한 경우 ⑧ Hp-Ka, ⑨ Nw-Ka로 소성온도 상승에 따라 밀도가 계속 증가하여 1350°C 소성에서는 sillimanite족 광물로 출발한 소성시편보다 높은 밀도값을 갖기는 하지만 여전히 2.0 g/cm³ 이하의 낮은 값을 갖는다. 그리고, 밀도 변화에서 가장 우수한 특성을 나타내는 유형으로 1200



(a) Bulk density variation



(b) Linear shrinkage variation

Fig. 2. Bulk density and linear shrinkage variations of specimens sintered from 1200 to 1350°C for 2 hrs with synthesized spodumene powders derived from various silicate minerals.

~1350°C에 걸쳐 2.0 g/cm³ 이상의 밀도 범위를 갖는 pyrophyllite족 광물에서 출발하여 제조한 소성시편이다. 대체적으로 1250 및 1300°C의 소성에서 최대밀도를 갖으며 1350°C에서는 증가가 일어나지 않고 거의 일정하거나 오히려 감소하는 것도 있다 이중 ⑤ Y-Py, ⑥ D-Py 및 ⑦ G-Py 소성시편은 모든 온도범위에서 2.10 g/cm³ 이상의 값을 가지며, 특히 ⑤ Y-Py 소성시편은 1250 및 1300°C에서 각각 2.39와 2.40 g/cm³로 spodumene 이론밀도(2.44 g/cm³)에 대하여 97.95% 및 98.36%의 높은 상대밀도를 갖는다.

(b)의 선수축률 변화는 ⑦ Andal 소성시편을 제외한 sillimanite족 광물을 출발원료로 한 시편은 상대적으로 작고 온도변화에 큰 영향을 받지 않는 선수축률을 나타내었고, ⑦ Andal과 함께 kaolin족 광물을 출발원료로

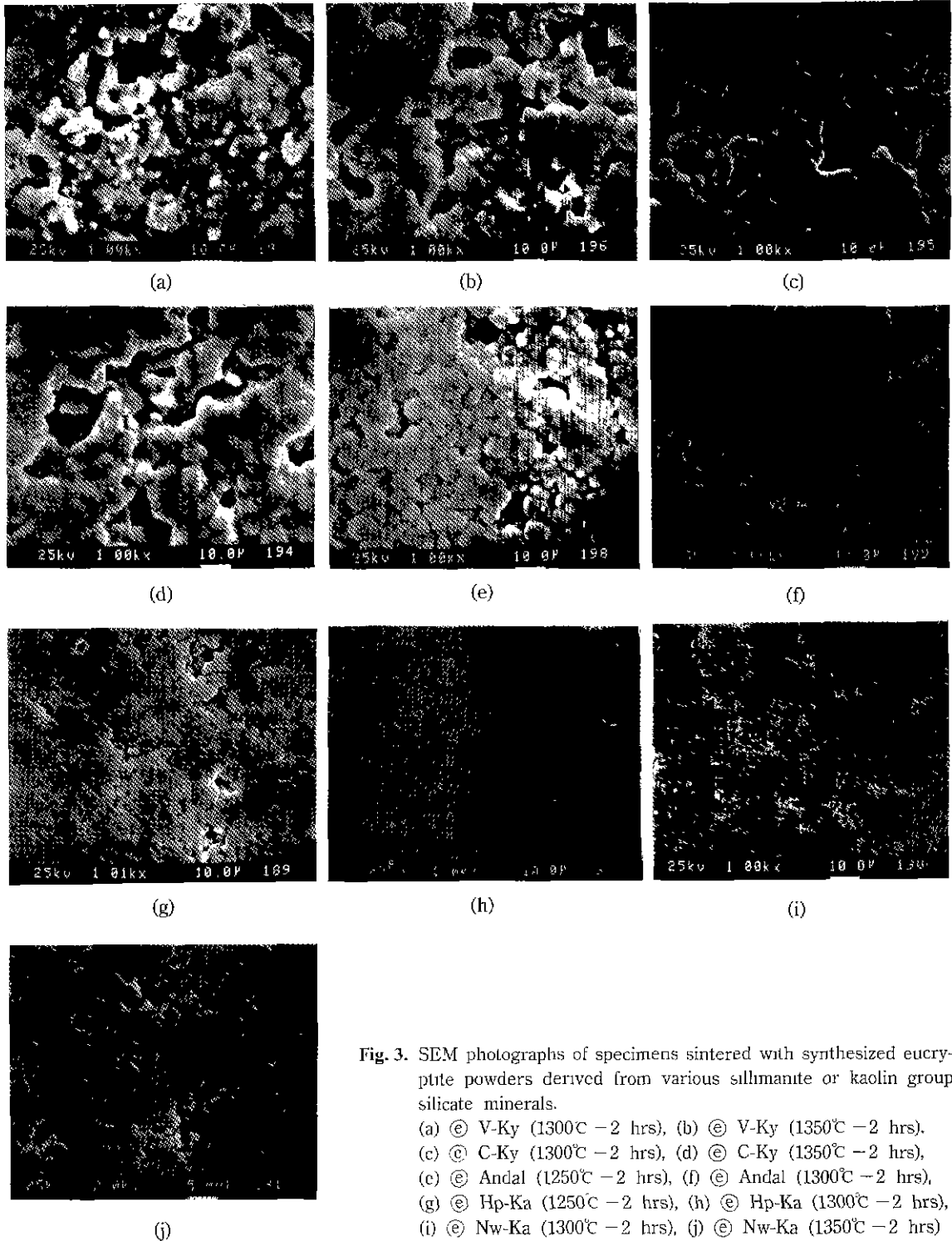


Fig. 3. SEM photographs of specimens sintered with synthesized eucryptite powders derived from various sillimanite or kaolin group silicate minerals.

- (a) © V-Ky (1300°C - 2 hrs), (b) © V-Ky (1350°C - 2 hrs),
- (c) © C-Ky (1300°C - 2 hrs), (d) © C-Ky (1350°C - 2 hrs),
- (e) © Andal (1250°C - 2 hrs), (f) © Andal (1300°C - 2 hrs),
- (g) © Hp-Ka (1250°C - 2 hrs), (h) © Hp-Ka (1300°C - 2 hrs),
- (i) © Nw-Ka (1300°C - 2 hrs), (j) © Nw-Ka (1350°C - 2 hrs)

한 소성시편은 온도증가에 따라 선수축률은 크게 상승하나 여전히 전체적으로는 20% 미만의 값들을 나타낸다. 그리고 pyrophyllite족 광물을 출발원료로 하여 제조한 spodumene 소결체는 1200~1250°C 사이에서 3~5%의 변화폭을 갖지만 그 이상의 온도변화에는 큰 영향을 받지 않고 약 25% 내외에서 거의 일정한 선수축률을 나타냄으로서 소결범위의 확장이 상당히 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 밀도변화에서 예상되듯이 출발원료가 sillimanite족, kaolin족 및 pyrophyllite족 광물에 따른 3가지 유형이 그대로 반영된 것을 알 수 있다.

3.2. 미세구조

Fig. 3은 sillimanite족 및 kaolin족 실리케이트 광물을 사용하여 합성한 eucryptite 조성분말을 성형한 후, 소정의 온도에서 2시간 소성 시편의 연마면 SEM 사진이다. (a), (b)와 (c), (d)의 1300 및 1350°C 에서 소성한 © V-Ky와 © C-Ky 시편의 미세구조는 수 μm의 결정질 주위를 과량의 액상이 감싸고 있고 거대기공이 상당히 존재하며 일부의 조직에는 미세균열이 있는 유사한 특성을 갖고 있다. 이는 Fig. 1(a)에서 보인 낮은 밀도값에 상응한 미세구조로 소성온도 범위에서 결정질의 치밀화보다는 과량의 액상이 형성되어 높은 기공률을 가지며 치밀화가 저지되는 전형적인 eucryptite 다공성 조직을 이루고 있는데⁴⁾, 특히 거대기공의 형상이 대체적으로 구형을 띠고 있는 것은 비정상 입자성장을 수반하는 가열과정에 의해 기공과 접한 결정입자 표면으로부터 액상이 형성되었기 때문¹⁰⁾으로 생각된다. 그리고 (e), (f)의 © Andal 조성을 1250 및 1300°C 에서 소성한 시편은

10 μm 이하의 결정질 입자가 비교적 균일하게 분포하고 있고, 이 경우에도 입계에 액상이 존재하고 거대기공이 일부 존재한다. 그러나 kaolin족 광물을 출발로 제조하여 밀도특성이 우수한 소성시편의 미세구조는 (g)~(j)에서 보듯이 sillimanite족으로부터 제조한 시편의 경향과는 판이하게 다른 것이 보인다. 하동 도색 kaolin을 사용하여 제조한 © Hp-Ka 소성시편의 경우 1250°C 에서 소성한 (g)는 10 μm 이하의 결정질 입자가 치밀하게 배치되어 있고 거대기공이나 잔존액상의 존재는 관찰되지 않으며, 1300°C 에서는 (h)에서 보이는 바와 같이 결정입자의 성장이 일어나 10 μm 이상의 입자도 존재하고 있다. 뉴질랜드 백색 kaolin을 출발물질로 사용하여 제조한 © Nw-Ka 시편은 (i)와 같이 1300°C 에서는 서브마이크론 크기의 미세결정립이 조밀하게 집합되어 있으며 액상이 전반적으로 고르게 분포하고 있다. 이를 1350°C 에서 소성하면 (j)에서와 같이 미세결정립 들은 합체되어 물질이동이 이루어 졌으나 과량의 용융상이 존재하여 오히려 치밀화를 저해하는 방향으로 작용, 기공이 분포하고 있는 것을 알 수 있다¹⁰⁾.

이상의 eucryptite 소결체 밀도 및 미세구조에서 보면 sillimanite족 광물로부터 제조한 소결체에 비해 kaolin족 광물에 의한 경우가 밀도가 높고 조직이 치밀한데, 이는 eucryptite의 Al₂O₃ : SiO₂의 구성비 1 : 2에 상응하는 kaolin족 광물을 사용하여 제조한 eucryptite가 우수한 소결특성을 갖는 것을 알 수 있다.

Table 2는 eucryptite 소결체 조직의 미세구조에 나타난 결정질과 유리질 부분에 대한 EDS분석 결과이다. 이때 Li 원자는 측정이 불가능하며, Al과 Si 원자를 제

Table 2. Results of EDS Analysis of Specimens Sintered with Synthesized Eucryptite Powders Derived from Various Silicate Minerals.

Sample Name	Sintering Condition (Temp. - hrs)	Analysis Position	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Total (wt%)
© V-Ky	1300°C - 2 hrs	Crystalline Part	46.9	52.0	98.9
		Glassy Part	42.1	52.8	94.9
© C-Ky	1300°C - 2 hrs	Crystalline Part	45.1	53.9	99.0
		Glassy Part	44.6	52.7	97.3
© Andal	1300°C - 2 hrs	Crystalline Part	44.7	54.2	98.9
		Glassy Part	41.9	55.2	97.1
© Hp-Ka	1300°C - 2 hrs	Crystalline Part	46.9	51.2	98.1
		Glassy Part	42.9	52.8	95.7
© Nw-Ka	1300°C - 2 hrs	Crystalline Part	45.0	54.4	99.4
		Glassy Part	44.8	54.3	99.1



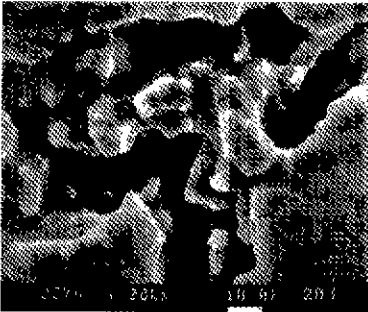
(a)



(b)



(c)



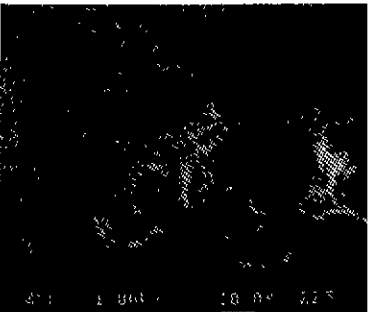
(d)



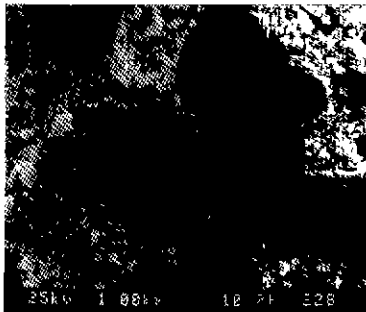
(e)



(f)



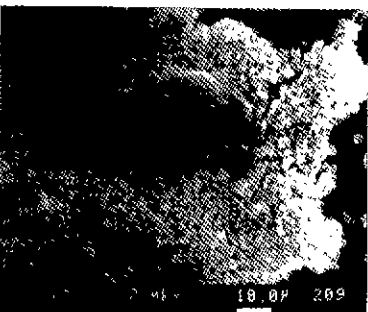
(g)



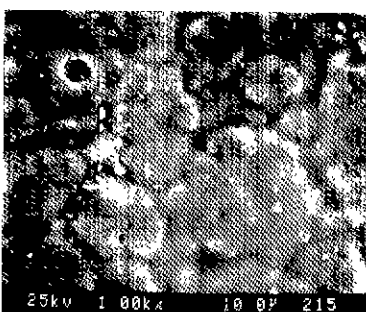
(h)



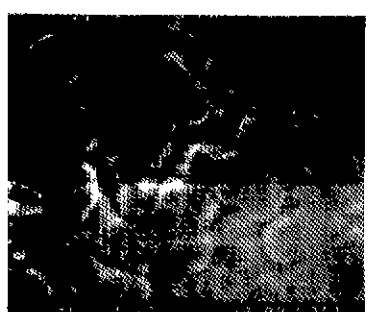
(i)



(j)



(k)



(l)

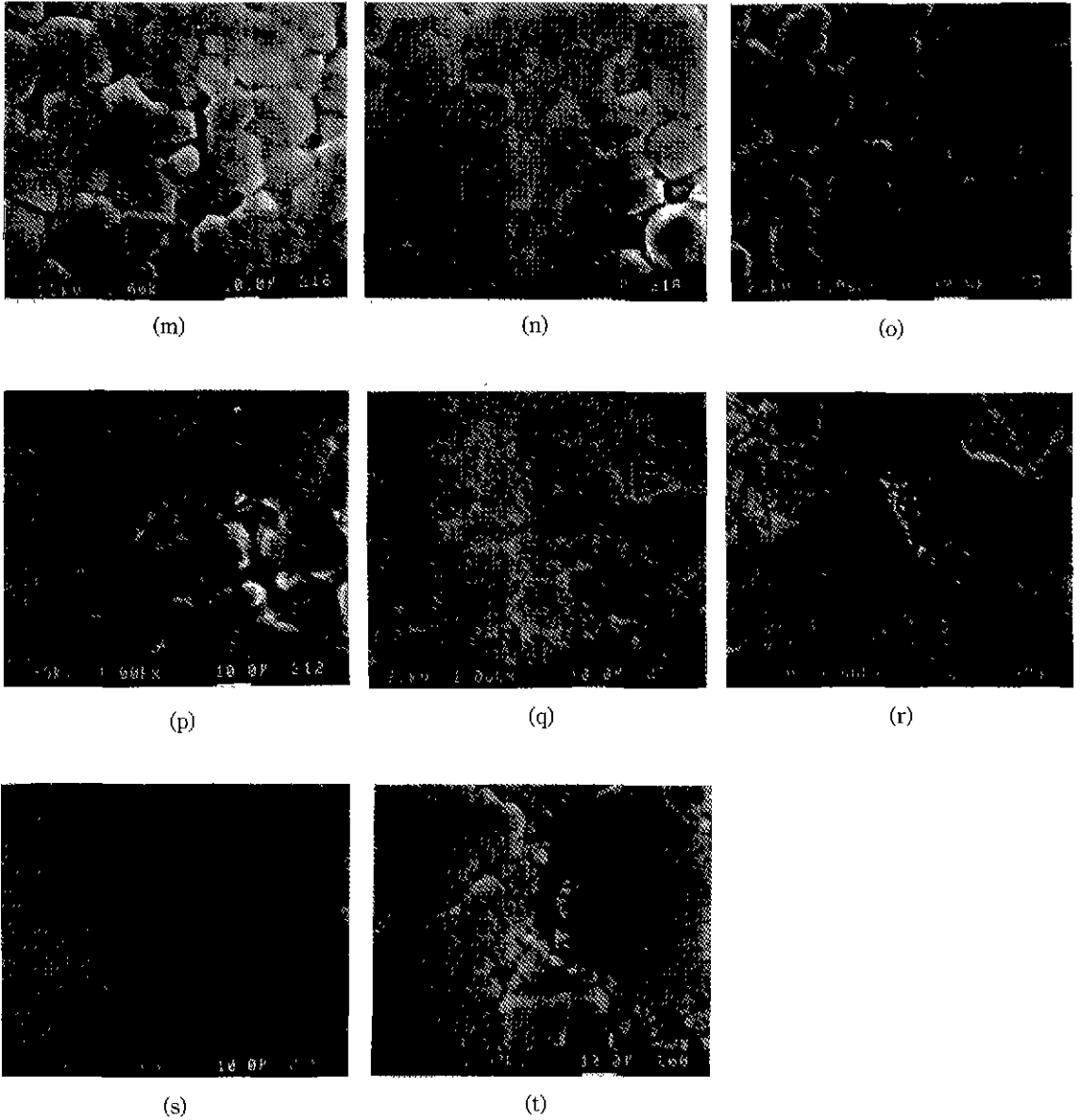


Fig. 4. SEM photographs of specimens sintered with synthesized spodumene powders derived from various sillimanite, kaolin or pyrophyllite group silicate minerals.

(a) ⊕ V-Ky (1300°C - 2 hrs), (b) ⊕ V-Ky (1350°C - 2 hrs), (c) ⊕ C-Ky (1300°C - 2 hrs), (d) ⊕ C-Ky (1350°C - 2 hrs), (e) ⊕ Andal (1300°C - 2 hrs), (f) ⊕ Andal (1350°C - 2 hrs), (g) ⊕ Hp-Ka (1250°C - 2 hrs), (h) ⊕ Hp-Ka (1300°C - 2 hrs), (i) ⊕ Nw-Ka (1300°C - 2 hrs), (j) ⊕ Nw-Ka (1350°C - 2 hrs), (k) ⊕ Y-Py (1250°C - 2 hrs), (l) ⊕ Y-Py (1300°C - 2 hrs), (m) ⊕ G-Py (1250°C - 2 hrs), (n) ⊕ G-Py (1300°C - 2 hrs), (o) ⊕ D-Py (1250°C - 2 hrs), (p) ⊕ D-Py (1300°C - 2 hrs), (q) ⊕ W-Py (1250°C - 2 hrs), (r) ⊕ W-Py (1300°C - 2 hrs), (s) ⊕ C-Py (1200°C - 2 hrs), (t) ⊕ C-Py (1250°C - 2 hrs)

외한 나머지 원자는 기기의 측정오차 내에서 변동되므로 Al과 Si 원자의 검출치를 산화물로 환산하여 Al_2O_3 와 SiO_2 의 무게조성만을 자료화 하였다. 화학양론 eucryptite에서 Li_2O 를 제외한 Al_2O_3 와 SiO_2 두 성분간의 무게비는 45.9 : 54.1인데, EDS 분석결과 결정질 부분에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 성분의 값이 화학양론 조성과의 편차가 ± 3.0 wt% 이내이고, 유리질 부분은 편차가 ± 4.0 wt%의 값을 갖고 있으며, Al_2O_3 와 SiO_2 합이 값은 결정질 부분이 98.1~99.4 wt% 범위이고 유리질 부분은 이보다 낮은 94.9~99.1 wt%의 값을 갖고 있어 결정질에 비해 유리질의 조성변동이 심하고 또한 불순물의 함량이 많은 것을 간접 확인할 수 있다. 이와 같은 소결체 조직 내의 불순물의 함량은 원료광물의 화학조성에서 불순물 함량이 높은 Virginia kyanite와 하등 도색 kaolin^{7,8)}을 사용한 소결체의 경우가 역시 많다.

Fig. 4는 실리케이트 각 광물을 출발로 하여 제조한 spodumene 소결체의 미세구조의 SEM 사진이다. (a)~(f)에는 sillimanite족 광물을 출발로 하여 합성한 ⑤ V-Ky, ⑥ C-Ky 및 ⑦ Andal 조성분말을 1300 및 1350 °C에서 2시간 소성한 소결체의 미세구조 사진으로 조직이 전반적으로 치밀하지 못한, 즉 일부 결정립은 과대입성장 혹은 과량의 액상에 의한 합체조직을 하고 있으며 이들 합체조직 사이는 거대기공이 많은 바람직하지 못한 미세구조를 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 액상의 형성량이 과대하거나, 비교적 융점이 가까운 소성온도인 1300 및 1350°C에서 액상의 점도가 낮아 유동성을 띠게 되므로 이들이 편향된 곳에서는 합체조직을 이루고 이들이 없어진 곳에서는 대체적으로 구형을 띠는 거대기공을 이룬 것으로 생각된다^{11,12)}. (g)~(j)는 kaolin족 광물로부터 합성한 ⑧ Hp-Ka 조성분말과 ⑨ Nw-Ka 조성분말로 1250~1350°C 사이에서 제조한 spodumene 소성시편의 미세구조로 10 μ m 이상의 불규칙한 모양으로 연결된 거대 결정립과 그들 사이에는 서브마이크론의 아주 미세한 결정립 집합이 메꾸어져 있는 복합구조를 이루고 있으며 미세결정립 집합 및 거대결정립의 일부분은 기공이 존재하는 특이한 구조를 이루고 있는데, 이러한 미세구조에 대해서는 계속적인 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다. (k)~(t)는 pyrophyllite족 광물을 이용한 spodumene 조성분말을 합성하여 1200~1300°C 사이에서 2시간 소성한 소결시편의 SEM 사진으로 (k), (l) 그리고 (o), (p)는 ⑩ Y-Py 및 ⑪ D-Py의 1250 및 1300°C 소성시편으로 20 μ m 정도의 커다란 결정립이 골격을 이루고 그 사이를 액상이 완전히 메꾸고 있어 기공이 거의 존재하지 않는 조직을 이루고 있는데,

Fig. 2에서 이들 조성 소결체의 밀도가 가장 높은 값을 갖는 것이 결정질에 의한 고상 소결 치밀화가 아니라 액상이 존재함으로 치밀화를 향상시킨 결과임을 알 수 있다. ⑫ G-Py 소결체의 경우인 (m)과 (n)에서는 10 내지 20 μ m 정도의 작진 결정립들이 주요골격을 이루고 있으며 그 사이에 미량의 액상이 존재하고 치밀한 미세구조를 이루고 있다. 이는 작진 결정을 이루는 원인이 미량 액상에 의해 이루어지는 일반적인 세라믹 소결거동에 상응한다. (q)와 (r)에 나타난 ⑬ W-Py 소결체는 미세한 입자들과 거대입자들이 구분되는 복합구조를 띠고 있는데 이는 점도가 다른 액상이 형성되어 양분된 조직을 이룬 것으로 생각된다. 그리고 (s)와 (t)에서 보이는 ⑭ C-Py 소결체는 결정질 조직의 발달이 미진하며 액상이 많이 분포하고 있고 기공 또한 상당히 존재한다.

이상의 spodumene 소결체의 밀도 및 미세구조에 대한 전반적인 경향은 출발 실리케이트 광물족으로 대별되는데, 화학양론 spodumene의 $Al_2O_3 : SiO_2$ 의 몰비와 동일한 1 : 4의 구성비를 갖는 pyrophyllite족 광물을 사용해서 제조한 spodumene 소결체가 가장 우수한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다.

3.3. 열팽창 특성

β -eucryptite는 육방정계 결정구조의 c축에 평행하게 존재하는 채널 내부에서 일어나는 Li의 무질서한 열적 이동으로 인해 a축 길이 증가와 c축 길이 감소로 야기되는 결정축간의 이방성을 갖고 있으며, 총괄적으로는 부(-)의 열팽창 특성^{17,18)}을 갖는다.

Fig. 5에는 각각의 실리케이트 광물을 출발로 하여 제조한 eucryptite 소결체의 열팽창 특성을 알아보기 위해 막대형 성형체를 1300°C에서 2시간 소성한 소결시편에 대한 상온~800°C 범위에서 승온시의 열팽창곡선을 나타냈다.

출발광물에 상관없이 모든 소결체는 eucryptite의 전형적인 부(-)의 열팽창성을 나타내고 있는데, 고순도 시약을 사용하여 제조한 eucryptite에서 측정한 열팽창, 약 -40~50 μ m/cm의 값¹⁹⁾보다는 절대값이 작게 나타나고 있다.

이러한 이유는 여러 문헌^{14,13,14)}에서 미세조직상의 다공성과 액상의 존재로 인하여 열팽창이 감소하는 것으로 요약된다. 본 실험에서도 Fig. 3의 미세구조에서 나타나듯이 다공성인 ⑫ V-Ky, ⑬ C-Ky 및 ⑭ Andal 소결체, 즉 sillimanite족 광물을 출발로 제조한 eucryptite의 열팽창 곡선은 전형적인 화학양론 eucryptite 열팽창 곡선¹⁹⁾에 비해 정(+)의 방향으로 편차가 큰, 즉 부의 열

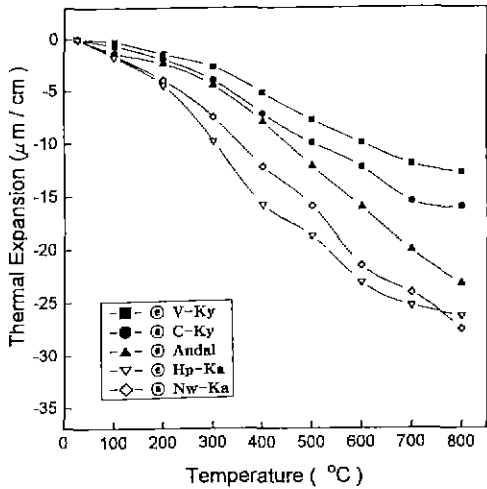


Fig. 5. Linear thermal expansion curves from room temperature to 800°C of eucryptite sintered bodies derived from various silicate minerals.

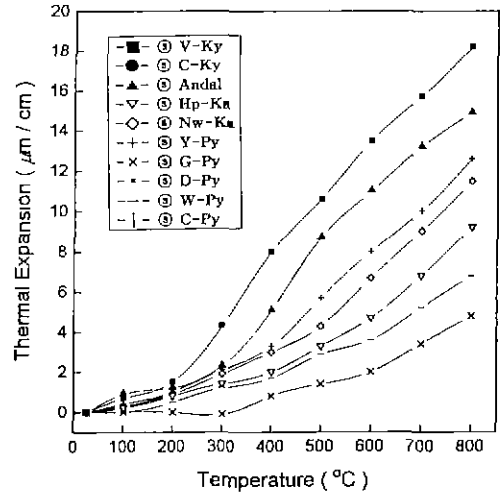


Fig. 6. Linear thermal expansion curves from room temperature to 800°C of spodumene sintered bodies derived from various silicate minerals.

Table 3. Linear Thermal Expansion Coefficient of Eucryptite Sintered Bodies Derived from Various Silicate Minerals.

Sample Name	Temperature Range (°C)	C.T.E. ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Ⓢ V-Ky	R.T.~800	-1.65
Ⓢ C-Ky	R.T.~800	-2.06
Ⓢ Andal	R.T.~800	-3.01
Ⓢ Hp-Ka	R.T.~800	-3.55
Ⓢ Nw-Ka	R.T.~800	-3.39

팽창이 감소하는 경향이 있다. 그리고 미세구조에서 상대적으로 치밀한 조직을 갖는 Ⓢ Hp-Ka와 Ⓢ Hp-Ka 소결체, 즉 kaolin족 광물을 출발로 제조한 eucryptite의 열팽창 곡선은 전형적인 eucryptite 열팽창 곡선에서 나타나는 숫자의 절댓값에 가까운 $-25\sim 30 \mu\text{m}/\text{cm}$ 의 값을 나타내고 있다. 또한 Table 2에서 간접적으로 확인할 수 있는 바와 같이 유리질 부분에서 불순물량이 많은 Ⓢ V-Ky와 Ⓢ Hp-Ka 소결체의 열팽창 곡선에서 부의 열팽창이 크지 않은데, 특히 이러한 경향은 800°C의 범위 내에서 볼 때 고온부에서 곡선의 기울기가 완만하게 되는 것으로부터, 소결체 내에 존재하는 미량의 불순물이 LAS계 구성성분과 공응을 일으켜 생성되는 액상에 의하여 부의 열팽창을 감소하는 것으로 생각된다.

Table 3에는 Fig. 5의 열팽창 곡선으로부터 계산한 각 소결체의 열팽창 계수를 나타내었다. 열팽창 곡선에서

예상되듯이 sillimanite족 광물로부터 출발한 Ⓢ V-Ky, Ⓢ C-Ky 및 Ⓢ Andal 소결체는 열팽창계수가 -1.65 , -2.06 및 $-3.01 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 그 절댓값이 작으며 kaolin족 광물로부터 출발한 Ⓢ Hp-Ka과 Ⓢ Nw-Ka는 -3.55 와 $-3.39 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 큰 것을 알 수 있다.

β -spodumene은 능면체계의 단위격자를 갖는 결정구조로 결정학적으로 독립적인 두 종류의 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 사면체로 구성되어 있는데, 한 종류의 사면체가 c축에 평행하게 4회 나선상으로 배열하며 다른 사면체가 그 사슬을 연결하고 있는데, 연결하는 고리가 채널을 형성하여 Li가 뒤뜰린 사면체 배위에 통계적으로 1/2 만큼 들어가 있어 나선축인 c축이 정(+), a축은 부(-)의 열팽창 이방성이고 평균 선팽창은 β -eucryptite와는 반대인 정(+)¹⁾의 열팽창 특성을 갖는다.

Fig. 6은 실리케이트 광물로부터 1300°C에서 2시간 소성한 spodumene 소결체의 상온~800°C 구간에서의 열팽창 곡선으로 eucryptite와는 반대로 정(+)¹⁾의 열팽창 특성을 갖고 있음이 보인다. Fig. 4에서 보인 바와 같이 다공성 미세구조를 갖는 sillimanite족 광물을 출발로 한 소결체가 가장 열팽창이 크고, kaolin족 광물로부터의 spodumene 소결체가 비교적 낮은 팽창을 하고 있음을 알 수 있다. pyrophyllite족 광물 중에서 영춘납석으로부터 제조한 spodumene 소결체가 가장 팽창이 많이 일어나고 구시납석으로부터의 소결체가 가장 낮은 팽창 특성을 보이는데, 이는 미세구조에 보듯이 입계에 유리

Table 4. Linear Thermal Expansion Coefficient of Spodumene Sintered Bodies Derived from Various Silicate Minerals.

Sample Name	Temperature Range (°C)	C.T.E. ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
⑤ V-Ky	R.T.~800	2.35
⑤ Andal	R.T.~800	1.92
⑤ Hp-Ka	R.T.~800	1.19
⑤ Nw-Ka	R.T.~800	1.48
⑤ Y-Py	R.T.~800	1.63
⑤ G-Py	R.T.~800	0.62
⑤ W-Py	R.T.~800	0.88

상이 많은 영춘납석으로부터의 소결체보다 결정질로 치밀화를 이룬 구시납석으로부터의 소결체가 열팽창이 낮은 것을 알 수 있다. 이는 eucryptite 소결체에서와 같이 다공성 조직 및 유리질로 인한 열팽창이 일반적인 경향^{13,14)}과 마찬가지로 정(+)의 방향으로 변동되는 것으로 생각된다.

Table 4에는 Fig. 6의 열팽창곡선으로부터 계산한 각 소결체의 열팽창계수를 나타내었는데, 이는 일반적인 내열충격성 재료로 구분되는 물질의 열팽창계수 상한선^{15,16)}인 약 $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 값이다. sillimanite족 광물로 출발한 ⑤ V-Ky와 ⑤ Andal 소결체는 열팽창계수가 2.35와 $1.92 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 비교적 높으며, kaolin족 광물, pyrophyllite족 광물 순으로 절대값이 작아지는데, ⑤ G-Py 소결체가 가장 낮은 $0.62 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 보 이는데, 이는 sol-gel 법으로 합성하여 제조한 화학양론 spodumene 소결체에서 측정된 값¹⁷⁾ $1.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 값이며, ⑤ Y-Py의 경우는 결정질 주위의 유리상의 영향이 큰 것으로 생각된다.

실리케이트 광물을 출발로 하여 제조한 LAS계 화합물에 대한 800°C까지의 열팽창성은 eucryptite는 부(-)의 특성을 spodumene은 정(+)의 특성을 갖는데, 원료 광물에서 비롯한 소결체의 다공성 조직 및 잔류 유리상은 열팽창성을 정(+)의 방향으로 변동시킴을 알 수 있다.

4. 결 론

10종의 실리케이트 광물 각각을 사용하여 합성한 eucryptite 및 spodumene 조성분말을 소결용 원료분말로 하여 1200 kg/cm²의 압력으로 정수압 성형하고 1200~1300°C 범위에서 50°C 간격의 최고온도에서 2시간 동안

소성하여 소결체를 제작 후 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. eucryptite와 spodumene의 구성산화물인 Al₂O₃와 SiO₂의 몰비에 상응하는 구성비를 갖는 실리케이트 광물, 즉 eucryptite는 kaolin족, spodumene은 pyrophyllite족 광물을 사용하여 제작한 LAS계 세라믹스의 소결특성이 다른 실리케이트 족 광물로부터 제조한 경우보다 우수 하였다.

2. eucryptite는 다른 실리케이트 광물보다 하등 pink kaolin을 출발원료로 합성하여 소성할 때, 넓은 온도영역 (1250~1350°C)에서 이온밀도의 95~97%이고 미세구조가 가장 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 1300°C에서 2시간 소성한 시편은 미세구조 부위별로 측정된 Al₂O₃ : SiO₂ 조성 편차가 화학양론 화합물과 비교하여 3.0 wt% 내이며, 열팽창계수가 $-3.55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 부(-)의 열팽창 특성을 갖는다.

3. spodumene은 pyrophyllite족 광물을 출발원료로 한 경우가 소결범위의 확장을 통한 원활한 액상소결이 진행되어 미세구조가 비교적 치밀하고 고밀도를 이룬다. 구시납석을 출발로 1300°C에서 2시간 소성한 시편은 비교적 결정질로 치밀화된 미세구조를 이루며, 열팽창계수 $0.62 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 열팽창 특성을 갖는다.

4. 실리케이트 광물을 출발로하여 제조한 LAS계 세라믹스의 다공성 조직 및 잔류 유리상은 열팽창성을 정(+)의 방향으로 기여함을 알 수 있다.

REFERENCES

1. 奥田博, 平井敏雄, 上坦外修己 共編, 構造材料 セラミックス, pp. 167-201, オーム社, 1987.
2. R.R. Haghghat, D. Treacy, C.G. Pantano and L.C. Klein, "Processing and Sintering of Sol-Gel Derived Lithium Aluminosilicate Powders," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 707-719 (1989).
3. H. Suzuki, J. Takahashi and H. Saito, "Preparation and Crystallization of Precursor Powders in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ System," *J. Chem. Soc. Jpn.*, **10**, 1312-1318 (1991).
4. J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (I): Influence of Li₂O·4B₂O₃ Frit Addition on the Microstructure and Thermal Expansion of β-Eucryptite Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5), 415-421 (1991).
5. J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (II): Influence of Li₂O·4B₂O₃ Frit Addition on the Microstruc-

- ture and Thermal Expansion of β -Spodumene Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(7), 533-538 (1992).
6. J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee, "A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (III): Influence of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ Frit Addition on the Microstructure and Thermal Expansion of β -Spodumene made from Kaolinite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(8), 646-650 (1992).
 7. H.S. Park, K.S. Cho and C.S. Mun, "A Study on Fabrication of LAS System Ceramics for Thermal Shock Resistance from Silicate Minerals: (I) Preparation of Eucryptite Powders with Sillimanite Group, Kaolin Group Minerals," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(5), 572-580 (1994).
 8. H.S. Park, K.S. Cho and C.S. Mun, "A Study on Fabrication of LAS System Ceramics for Thermal Shock Resistance from Silicate Minerals: (II) Preparation of Spodumene Powders with Sillimanite, Kaolin and Pyrophyllite Group Minerals," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(7), 784-794 (1994).
 9. H.S. Park, "The Fabrication and Powder Preparation of LAS System Ceramics from Silicate Minerals," Ph.D Thesis, Kyungnam University, 1994.
 10. T.Y. Tien and F.A. Hummel, "Studies in Lithium Oxide Systems: VIII, $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{GeO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(11), 582-584 (1964).
 11. H. Kobayasi, N. Ishibashi, T. Akiba and T. Mitamura, "Preparation of β -Spodumene Powder by Sol-Gel Process and Properties of Sintered Bodies," *T. Jpn. Ceram. Soc.*, **98**(7), 703-708 (1990)
 12. Q.Q. Chen, G.W. Grove and P.L. Gai, "Microstructure and Grain Growth in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **17**(9), 2671-2676 (1982).
 13. A.A. Fahmy and A.N. Ragai, "Thermal Expansion Behaviors of Two-Phase Solids," *J. Apply. Phys.*, **41**(13), 5105-5111 (1970).
 14. W.B. Crandall, "Low Thermal Expansion Ceramic and Process," U.S. Patent, No 4, 301, 214 (1981).
 15. ファインセラミックス編集委, ファインセラミックス事典, pp. 188-197, 技報堂, 東京, 1984.
 16. 宇田川 重和, 井川博行, 低膨脹 セラミックス 熱膨脹と結晶構造, セラミックス, **14**(11), 967-976 (1979).
 17. W.W. Pillars and D.L. Peacor, "The Crystal Structure of β -Eucryptite as a Function of Temperature," *Am. Mineral.*, **58**(7) 681-690 (1973).
 18. H. Schultz, "Thermal Expansion of β -Eucryptite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(7), 313-318 (1974).