다성분 원료를 사용한 코디어라이트 내열재료 제조 및 알칼리계 원료 첨가 효과

정숙인¹·김남일¹·이상진^{1,2,*}

¹목포대학교 세라믹산업기술연구소

²목포대학교 신소재공학과

Synthesis and Sintering Behavior of Cordierite Prepared from Multi-Component Materials Including Alkaline-Earth Minerals

Suk-In Jeong¹, Nam-Il Kim¹, and Sang-Jin Lee^{1,2,*}

¹Research Institute of Ceramic Industry and Technology, Mokpo National University, Muan 58554, Republic of Korea

²Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Republic of Korea

Abstract: Cordierite was synthesized using multi-component materials based on a talc-alumina-clay system. The cordierite sintered at 1360 °C showed a high relative density of 98.8% and a low thermal expansion coefficient of $1.59 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. To study the effect of adding alkaline-earth minerals on the cordierite properties, petalite, potash-feldspar, and dicalcium phosphate were added to the synthesized cordierite. In the case of 9 wt% petalite or potash-feldspar addition, the cordierite was more densified; however, the thermal expansion coefficient and the pyroplasticity index were increased. In particular, a 5 μm thick self-glazed coating was formed with the addition of 9 wt% potash-feldspar. In the case of adding dicalcium phosphate, a glass phase was formed at low temperature and gas bubbles formed at high temperature above 1320 °C. The cordierite synthesized using multi-component materials is expected to be employed as a material for high thermal shock, dense-microstructure flameware.

(Received March 15, 2016; Accepted May 10, 2016)

Keywords: cordierite, flameware, thermal expansion, densification, thermal shock

1. 서 론

열충격 저항성을 요구하는 재료는 산업용으로 뿐만 아니라, 가정용 식기로도 사용되며 오븐용기(ovenware)와 직열용기(flameware) 두 종류의 범주로 나눌 수 있다 [1-3]. 오븐용기에 비하여 직열용기는 직접 가열에 의한 열충격에 견디어야 하므로 오븐용기보다도 더 큰 열충격 저항성이 요구된다. 이러한 직열용기 재료는 열팽창계수가 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 보다 작아야 한다 [4]. 직열용기의 열충격 저항성을 향상하기 위해서는 탄성율과 열팽창율이 낮아야 하고, 기계적 강도를 크게 하는 것이 유효한 방법이다 [5]. 직열용기 재료의 개발은 Hummel [6-8] 등이 최초로 페탈라이트 (petalite : $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)를 이용한 저열팽창성 소지를 발표한 이래 오늘날에는 대량

생산화에 성공하였다. 소지의 특성은 베타 스포듀민 (β -spodumene : $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) 결정상이 주를 이루며 열팽창계수가 낮아 열충격 저항성이 우수하다는 점이다. 그러나, 주 원료인 페탈라이트 공급이 아프리카 짐바브에서 수입에 의존하고 있어, 원료 확보와 가격상승의 어려움에 직면하고 있다. 페탈라이트를 대체하기 위한 재료로서 코디어라이트 (cordierite : $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 재료의 연구가 진행되고 있다 [9]. Jelacia [10] 등은 초기에 탈크 (talc)를 사용하여 코디어라이트 재료를 합성하였으나, 소결성이 좋지 않아 흡수율이 높은 것이 결점이었다. 또한 순수한 코디어라이트는 소결온도 범위가 5 °C 이하로 매우 좁고 고온에서 분해·용융하기 때문에, 소결체에 많은 기공을 형성하여 강도가 낮아지는 문제가 있다 [9,11]. 소결온도 범위를 넓히기 위한 방법으로 여러 첨가제를 이용하여 소결온도 범위를 넓히고 열충격 저항성을 개선하는 연구가 진행되고 있다.

*Corresponding Author: Sang-Jin Lee

[Tel: +82-61-450-2493, E-mail: lee@mokpo.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical analysis of raw materials (wt%)

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Ig.loss	Total
Talc	65.5	0.53	0.15	-	0.71	32.83	0.04	0.01	-	-	0.23	100.00
Alumina	0.02	99.6	0.04	-	-	-	0.25	-	-	-	0.09	100.00
Gairome clay	47.9	36.2	1.27	0.67	0.15	0.1	0.34	0.59	-	-	12.78	100.00
NZ-Kaolin	48.1	36.8	0.39	0.01	0.04	0.07	0.86	1.12	0.12	-	12.49	100.00
Potash feldspar	66.4	18.32	0.05	0.004	0.11	0.05	2.95	11.85	-	-	0.266	100.00
Petalite	76.3	17.1	0.05	-	-	-	0.37	0.18	-	4.01	1.99	100.00
Di-calcium phosphate	-	-	-	-	44.68	-	-	-	54.87	-	0.45	100.00

Table 2. Batch recipe of cordierite with/without alkaline-earth minerals (wt%)

Raw materials	CB-0	CB-01	CB-02	CB-03
Talc	37.9	37.9	37.9	37.9
Alumina	14.6	14.6	14.6	14.6
Gairome clay	23.0	23.0	23.0	23.0
NZ-Kaolin	24.5	24.5	24.5	24.5
Total	100	100	100	100
Additions				
Petalite	-	9	-	-
Potash feldspar	-	-	9	-
Dicalcium phosphate	-	-	-	9

코디에라이트의 동질이상 (polymorphism)은 α , β , μ 등 3 상으로 존재하는 것으로 알려져 있다. 알파 코디에라이트 (α -cordierite)는 고온에서 안정하며 베타 코디에라이트 (β -cordierite)는 상대적으로 불안정한 상태로 β 형에서 α 형으로 전이는 830 °C 부근에서 일어난다 [12]. 코디에라이트는 결정축 방향에 따라 이방성 열팽창을 갖는 특이한 열적 특성을 보이고 있는데, a축 방향은 $2.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, c축 방향은 $-1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 을 갖는 것으로 알려져 있다 [13]. 이러한 이방성은 합성을 위해 사용되는 원료의 배향에 의하여 영향을 받기도 하지만, 승온과 냉각 시 열팽창 거동의 차이를 일으켜 결정입자에 미세크랙 (microcrack)을 일으키며, 이로 인하여 기계적 강도가 떨어지게 된다 [14]. 기계적 강도를 증진하기 위하여 코디에라이트에 몰라이트 (mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)를 첨가하여 고온에서 소결함으로써 강도를 증가시키는 연구가 수행되었다 [15].

직열용기용 코디에라이트 소지에 관한 연구는 주로 1350 °C 이상에서 합성된 코디에라이트 원료에 점토, 장석 등 소결 첨가제를 사용하여 1200 °C 저온에서 소결하는 방법이 현재 까지 널리 사용되고 있다 [16,17]. 그러나 이들 소지는 합성 코디에라이트를 사용하므로 소결성에 한계가 있어 흡수율이 10% 이상으로 높고, 열팽창계수도 페탈라이트를 사용하여 제조된 LAS계 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 재료보다 높은 값을 보인

다. 최근에는 주방에서 사용되는 직열용기의 심미적인 점이 고려되어 주로 백색 계통의 직열용기 개발이 진행되고 있으며, 기능성 향상에 따라 높은 치밀성은 물론 경량 및 높은 열충격 저항성을 요구함과 동시에 대중화를 위하여 저가의 제품을 요구하고 있다.

본 연구에서는 합성된 코디에라이트 사용 시 제조비용이 높은 단점을 해결하고 직열용기의 고기능화, 즉 높은 치밀성, 경량성, 높은 열충격 저항성을 위하여 talc-alumina-clay 다성분 천연원료를 사용하여 합성조건 및 소결거동을 고찰하고, 새로운 알칼리계 첨가제로 페탈라이트, 소다장석 (potash-feldspar), 인산칼슘 (dicalcium phosphate) 등을 첨가하여 코디에라이트의 소결거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료 및 시편제조

코디에라이트 합성을 위하여 사용된 talc-alumina-clay계 원료들과 알칼리 첨가제의 화학조성을 표 1에 나타내었다. MgO원으로는 하소된 탈크 (Sandong, China), Al₂O₃원은 소결성을 고려하여 평균입도가 0.5 μm 인 알루미늄 (DCP-05, Daehan ceramics Ltd, Korea)를 사용하였다. 점토는 소지의 가소성과 코디에라이트 결정상 형성을 고려하여 판상의 카올리나이트 (kaolinite) 결정상을 갖는 Gairome 점토 (Honyama, Japan)와 Fe₂O₃ 이외의 불순물이 적은 관상 (tubular)형의 할로이사이트 (halloysite) 결정상을 갖는 카올린 (Auckland, New Zealand)을 사용하여 코디에라이트의 조성에 맞도록 혼합하였다. 이러한 기본재료에 여러가지 알칼리 첨가효과를 고찰하기 위하여 카리장석 ($\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system, India)과 페탈라이트 (Zimbabwe) 및 인산칼슘 ($\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system, Taihei Chemical Co., Japan)을 코디에라이트 조성을 기준으로 9 wt%씩 각각 첨가하였다. 각 샘플의 혼합비를 정리하여 표 2에 나타내었다.

Fig. 1. XRD patterns of synthesized cordierite (CB-0) prepared from multi component materials with non-addition of alkaline-earth minerals.

소지의 혼합·분쇄는 3000 cc 용량의 알루미늄 포트밀에 여러가지 크기의 알루미늄 볼을 사용하여 실시하였다. 소지 중량 1000 g에 물 900 cc를 넣어서 24 시간 밀링하여 분쇄된 혼합분말의 85~90%가 10 mm 이하의 입도가 되도록 조절하였다. 시편 제작은 슬립캐스팅 공정을 적용하여 제조하였으며, 해교제는 Sodium polycarboxyl (CERASPERSE 44CF, Sannop. Co. Korea)를 사용하여 점도가 10~15 poise가 되도록 슬립을 제조하였다. 석고몰드를 사용하여 120 mm x 25 mm x 7 mm 크기의 사각바 (rectangle bar) 시편을 제조하고 110 °C에서 10 시간 건조시킨 후, 전기로 산화분위기에서 승온속도 2 °C/min으로 1200 °C, 1240 °C, 1280 °C, 1320 °C, 1360 °C에서 각각 소성하였다. 모든 시편은 각각의 소성온도에서 2 시간씩 유지하였다.

2.2. 물성 분석

각 온도에서 소성된 시편의 부피밀도 (bulk density)와 흡수율 (water absorption)은 아르키메데스방법 (Archimedes method)에 의하여 측정하였다. 소결된 시편의 열팽창계수는 시편의 직경과 길이를 각각 4 mm x 25 mm 크기로 제작하여 디라토미터 (Dilatometer, Netzsch, DIL- 402C, Germany)를 이용하여 공기분위기에서 10 °C/min로 승온하며 측정하였다. 시편의 열간 변형을 측정하기 위하여 McDowell과 Vose [18], Airey [19]가 제시한 방법을 적용하였다. 사이드각도가 45°, 길이가 73 mm로 된 V-block 형태의 내화물 지지대 (refractory support) 위에 사각바 시편을 올려놓고 소성 후 냉각하여 시편의 휨 깊이 (depth of sag; S), 시편의 최종 두께

Fig. 2. Water absorption and bulk density of sintered cordierite prepared from multi component materials without alkaline-earth minerals.

(final thickness of specimen; d), 스패 길이 (length of span; L)를 측정하여 식 (1)에 대입하여 계산하였다.

$$PI = \frac{Sd^2}{L^4} \quad (1)$$

각 온도에서 소결된 시편을 분말화하여 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer, Rigaku, smartlab, Japan)를 사용하여 결정상을 분석하였다. Cu-K α 특성파장을 이용하여 30 kV, 40 mA 조건으로 측정하였고, 알파 코디에라이트 결정상의 [110]면 ($2\theta=10.3^\circ$)에서 피크 강도 (peak intensity)의 상대적인 크기를 비교하였다. 미세구조 관찰을 위하여 주사전자현미경 (Hitachi, S-3400N, Japan)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다성분 원료로 제조된 코디에라이트 물성

알칼리 첨가제를 포함하지 않은 talc-alumina-clay 원료를 사용하여 제조된 코디에라이트의 각 온도에서의 결정상 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 1200 °C에서부터 알파 코디에라이트 결정상이 발달하기 시작하여 온도가 높아질수록 피크의 강도가 증가하였다. 1200 °C 이전에는 기타 결정상으로 몰라이트 (mullite, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 스피넬 (spinel, $MgO \cdot Al_2O_3$), hypothetical silica 등이 관찰 되었으며, hypothetical silica는 1200 °C 이상에서는 관찰되지 않았다. 몰라이트 상은 1280 °C부터 점차 소멸되고 1360 °C에서는 몰라이트는 관

Fig. 3. Thermal expansion coefficient and Pyro-plasticity index of sintered cordierite prepared from multi component materials without alkaline-earth minerals.

Fig. 4. Integrated intensity of [110] plane (10.3° of Cu-K α 2θ) of α -cordierite phase based on XRD patterns of synthesized cordierite prepared from multi component materials with/without alkaline-earth minerals.

찰되지 않으며, 스피넬 결정상만이 미미하게 관찰되었다.

CB-0 시편의 각 온도별 흡수율과 부피밀도를 그림 2에 나타내었다. 흡수율은 온도가 상승할수록 낮아져 1280 °C에서 급격히 감소하기 시작하여 1360 °C에서 0.63%로 낮아졌다. 부피밀도는 흡수율이 감소함에 따라 증가되었으며 1360 °C에서 2.63 g/cm³ 값을 보이고 있다. Lide [20] 등이 제시한 알파 코디에라이트의 평균 이론밀도인 2.66 g/cm³에 비하여 약 98.8%의 상대밀도를 보이고 있다. 그림 3에 나타난 CB-0 시편의 열팽창계수는 1320 °C에서 $1.85 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 1360 °C에서 $1.59 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 를 보이며 Grohol [21] 등이 제시한 코

Fig. 5. XRD patterns of synthesized cordierite prepared from multi component materials with 9 wt% petalite.

디에라이트 결정상의 이론적 평균 선 열팽창계수 $1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 에 가깝게 접근 하였다. 그림 3에서 CB-0 시편의 PI 값은 1240 °C에서부터 증가를 보이며 소성온도가 높을수록 점차적인 증가를 보였다. 이는 소결 중에 액상형성이 비교적 적어서 열간 가소성 지수 (pyroplasticity index)가 낮은 것으로 판단된다. 이것은 제조된 코디에라이트가 직열용기 재료로서 비교적 넓은 소성온도 범위를 가질 수 있다는 가능성을 보여주는 결과이다. 고온에서 코디에라이트 결정상의 발달 정도를 보여주고 있는 그림 4에서, CB-0 시편은 1320 °C 이상의 온도에서 [110]면의 피크강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 소결과 동시에 분해에 의한 액상형성이 억제되고 결정상 발달이 계속 진행되고 있음을 보여주고 있다.

3.2. 알칼리 성분이 첨가된 합성된 코디에라이트 물성

Talc-alumina-clay 다성분 원료로 제조된 코디에라이트에 페탈라이트, 카리장석, 인산칼슘의 알칼리계 원료를 각각 9 wt%씩 첨가한 시편들의 소성 후 물성을 조사하였다. 예비 실험결과를 바탕으로 알칼리 성분이 포함되지 않은 코디에라이트와 뚜렷한 물성차이를 보이는 첨가량으로 9 wt%를 설정 하였다. 페탈라이트를 첨가한 시편 (CB-01)의 온도별 결정상 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 주 결정상은 알파 코디에라이트이며 스피넬, 몰라이트 그리고 버질라이트 (virgilite) 상이 미미하게 공존하고 있다. 알파 코디에라이트 결정상은 CB-0 시편과 같이 1200 °C에서부터 형성되기 시작하며, 1320 °C에서 [110] 면의 최대 피크 강도를 보이고, 고온인 1360 °C에서는 피크 강도가 감소함을 알 수 있다. 이는 온도가 상승하므로 페탈라이트의 Li₂O에 의한 강한 용제 (fluxing)

Fig. 6. Water absorption and bulk density of sintered cordierite prepared from multi component materials with alkaline-earth minerals.

Fig. 7. Thermal expansion coefficient and Pyro-plasticity index of sintered cordierite prepared from multi component materials with alkaline-earth minerals.

작용으로 액상이 증가되며 알파 코디에라이트 결정상 발달을 저해하는 것으로 판단된다. 스피넬, 물라이트 및 버질라이트 잔존 상들은 온도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 그림 6에는 각각의 알칼리가 첨가된 코디에라이트의 흡수율과 부피밀도를 나타내었다. CB-01 시편의 경우, 흡수율은 1320 °C에서부터 1360 °C까지 완만하게 감소하는 경향을 보여주고 있다. 페탈라이트 첨가 시 부피밀도는 온도증가에 따라 지속적으로 증가되었으나 CB-0 시편의 부피밀도에는 미치지 못하였다. 이것은 페탈라이트의 Li_2O 산화물에 의하여 소성온도가 높을수록 유리질의 형성이 증가하고 이에 따라 흡수율의 감소와 상대적으로 낮은 밀도를 보인

Fig. 8. XRD patterns of synthesized cordierite prepared from multi component materials with 9 wt% feldspar.

다고 생각된다. 그림 7에는 각각의 알칼리가 첨가된 코디에라이트의 열팽창계수와 열간 가소성 지수를 나타내었다. CB-01 시편의 열팽창계수는 CB-0 시편에 비하여 온도가 상승할수록 조금씩 더 높은 경향을 보이고 있다. 1360 °C에서 $2.45 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 을 보이고 있다. 이는 역시 액상이 증가함으로 알파 코디에라이트 결정상 형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 열간 가소성 지수는 소성온도가 증가함에 따라 완만하게 증가되고 있다. 강력한 용제로 알려진 Li_2O 를 함유한 페탈라이트를 첨가함으로써 단미의 Li_2O 를 첨가한 경우에 비하여 열간 변형이 급격하게 일어나지 않고 안정적인 변형을 갖게 됨을 알 수 있다. 버질라이트는 베타 퀴츠 (β -quartz)와 베타 스포두민 사이의 고용체 (solid solution)로 stuffed β -quartz라고도 부른다 [22]. 이들의 생성은 페탈라이트가 1000 °C 부근에서 베타 스포두민으로 전이 할 때 나타나며, 열팽창계수가 낮아서 저열팽창 재료에 유용하다. 본 연구에서는 코디에라이트 합성에 첨가제로 사용한 페탈라이트로부터 버질라이트 생성을 확인 할 수 있었다.

카리장석을 첨가한 시편 (CB-02)의 결정상 분석결과는 그림 8과 같으며 그림 4의 결과로부터 주 결정상인 알파 코디에라이트 상은 저온인 1200 °C에서부터 발달하여 1320 °C까지 계속 증가하지만, 고온인 1360 °C에서는 피크강도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 이유는 페탈라이트 첨가에서와 같이 카리장석 첨가에 의하여 유리질의 형성이 발생하여 알파 코디에라이트 상의 발달이 저해 받는 것으로 판단된다. 공존하는 상으로는 스피넬과 물라이트로 물라이트 상은 1240 °C부터 감소되기 시작하여 1280 °C 이상에서는 완전 소

Fig. 9. SEM micrographs of self-glazed layer of sintered cordierite prepared from multi component materials with 9 wt% feldspar (sintered at 1360 °C for 2 h).

떨어지는 것을 알 수 있다. 반면 스피넬 상은 고온에서도 공존하였다. 1280 °C에서 흡수율은 0.34%이며 온도 상승과 함께 거의 0에 가까운 값을 나타내고 있다. 이에 따른 부피밀도는 온도 상승에 따라서 증가하며 1360 °C에서 2.60 g/cm³으로 상대적으로 높은 값을 보이고 있다 (그림 6). 열팽창계수는 소결 온도 증가에 따라 CB-0 시편에 비하여 약간 높은 값을 나타내고 있으나 소결 온도 1360 °C에서 $1.92 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 값을 보이며 (그림 7) Fishwick [8]가 발표한 60% 페탈라이트 - 40% 점토계의 직열용기 열팽창계수인 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 와 유사한 값을 보이고 있다. 열간 가소성 지수는 CB-0 시편과 CB-01 시편에 비하여 저온에서부터 급격한 변곡 없이 점진적으로 증가하고 있다 (그림 7). 즉 소결 시 제품의 변형이 완만하게 이루어지므로 제품의 형태 변형에 크게 제한을 받지 않을 것으로 판단된다. 그러나 1360 °C에서 시편의 전체 표면에 얇은 막을 형성하는 self-glazed 현상이 발생하고 있다. 그림 9는 소결된 CB-02 시편의 파단면 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 표면에 약 5 μm 두께의 유리 파단면과 같은 형상을 보여 주고 있다. Goleanu [23]등은 이런 현상은 K₂O, Na₂O와 같은 표면장력이 낮은 알칼리 산화물이 실리카 (silica)와 반응하여 silicated-alkali 용융물을 형성하여 냉각과정에서 이들이 self-glazed층을 형성하는 것으로 설명하고 있다. Thiess [24], Thurnaver [25] 등도 코디에라이트에 과량의 액상이 존재할 때 이 같은 현상이 나타남을 확인하였고, 이러한 얇은 유약 층의 조성은 코디에라이트 결정상과 유리상으로 구성되어 있으며, 열팽창율이 코디에라이트보다 높다고 설명하고 있다. 그러나 열충격 저항성 저하나 크랙발

Fig. 10. XRD patterns of synthesized cordierite prepared from multi component materials with 9 wt% dicalcium phosphate.

생에 영향을 미치지 않는다고 설명하였다. 이것은 유약층이 모체 결정상 속으로 침투되어 코디에라이트와 완충 (buffer) 역할을 하기 때문이라 판단된다.

그림 10은 인산칼슘을 첨가한 시편 (CB-03)의 결정상 분석결과를 나타내고 있다. 결정상은 역시 알파 코디에라이트가 주 결정상이며 아노르사이트 (anorthite : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)가 공존하고 있다. 알파 코디에라이트 결정상은 온도가 올라갈수록 발달하지만, 1360 °C에서 급격한 감소를 나타내고 있다 (그림 4). 그림 6에서 CB-03 시편의 흡수율은 비교적 저온인 1240 °C에서 급격한 감소를 보이고 있으며, 1360 °C에서는 흡수율이 증가하는 현상을 보이고 있다. 부피밀도는 흡수율 감소구간에서 증가하다가 1360 °C에서 상대적으로 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 그림 7에서 열간 가소성 지수는 1240 °C에서부터 급격한 증가를 나타내고 있다. 이것은 인산칼슘 첨가 시편은 유리상이 저온에서 형성되고 일정온도에 도달하면 급격한 자화 (vitrification)가 진행됨을 알 수 있으며, 소결 온도가 1320 °C 이상이 되면 유리상의 점도가 감소되면서 소결 중에 가스가 발생하여 시편에 기공을 형성하게 되어 흡수율이 증가되고 부피밀도는 낮아지는 것으로 판단된다. Ichiko [26,27]에 의하면 인산칼슘은 MgO와 반응하며 Mg이온에 의하여 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5$ 내 P-O-P 결합을 끊어서 PO_4^{3-} 이온은 인산염 유리 (phosphate glass)를 형성하고, Ca^{2+} 이온은 점토 등과 반응하여 아노르사이트를 형성한다고 보고하였다. 또한 Mg 이온은 실리카와 함께 유리질 형성이 높기 때문에 Mg-SiOx 화합물을 만들고 이들은 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 화합물을 용해시켜 소지 내 유리상을 쉽게 형성시키는 것으

로 보고되고 있다. 열팽창계수는 1240 °C부터 급속히 낮아지며 1280 °C에서 1360까지 $3.23\sim 2.74 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 범위로 가장 높은 열팽창계수를 나타내고 있다 (그림 7). 이는 아노르사이트의 열팽창계수 값과 비슷한 수치이다. 또한 1320 °C 이상이 되면 알파 코디어라이트 [110]면 피크 강도는 급격히 낮아짐을 볼 수 있다 (그림 4). 이는 유리질 형성으로 기인한 결과로 판단된다.

4. 결 론

Talc-alumina-clay 다성분 천연원료를 사용하여 1360 °C 열처리를 통해 얻은 코디어라이트는 $1.59 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 매우 낮은 열팽창계수를 보이며 2.63 g/cm^3 의 치밀한 소결밀도를 보였다. 직열용기의 재료로 적합한 백색도, 높은 치밀성, 경량성 및 높은 열충격 저항성을 어느 정도 만족하는 코디어라이트 합성이 가능하였다. 알칼리계 첨가제 원료인 페탈라이트와 장식 첨가 시, 흡수율은 감소되어 치밀화에 도움을 주었으나, 열팽창계수와 열간 가소성 지수는 증가되었다. 특히 장식의 첨가 시는 고온열처리에서 시편표면에 두께 5 μm 의 self-glazed 막이 형성되었다. 인산칼슘 첨가 시는 아노르사이트 결정상과 함께 고온에서 유리상의 점도가 감소하여 가스 발생과 함께 기공형성에 의한 흡수율 증가와 낮은 밀도를 초래하였다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 글로벌전문기술개발사업 (과제번호 : 10051873)으로 지원된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Kim, H. T. Kim, S. S. Ryu and H. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 116 (2015).
2. S. C. Cho, S. H. Ko, H. S. Kim, J. P. Ahn and J. H. Han, *Korean. J. Met. Mater.* **53**, 911 (2015).
3. F. H. Norton, *Fine Ceramics: Technology and Applications*, p.507, McGraw-Hill, New York (1970).
4. W. G. Lawrence, *Ceramic Science for the Potter*, p.184-195, Chilton, Philadelphia (1972).
5. K. Hayashi, M. Hasegawa, Y. Okamoto, K. Ueno, H. Seno and I. Inada, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106**, 385 (1988).
6. F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **34**, 235 (1951).
7. E. J. Smoke, *J. Am. Ceram. Soc.* **34**, 87 (1951).
8. J. H. Fishwick, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **42**, 110 (1963).
9. S. Udagawa and H. Ikawa, *J. Ceram. Soc. Japan. Bull.* **14**, 967 (1979).
10. C. Jelacia, *Ind. Ceram.* **594**, 213 (1967).
11. M. Saeki, *J. Ceram. Soc. Japan. Bull.* **23**, 714 (1988).
12. M. D. Karkhanavala and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 393 (1953).
13. G. A. Rankin and H. E. Merwin, *Am. J. Sci.* **4**, 301 (1918).
14. I. Ogata, K. Mizutani and K. Makino, *Denso technical review*, **13**, 112 (2008).
15. B. H. Mussler and M. W. Shafer, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63**, 705 (1984).
16. S. Nijima, *Report of MIE Prefecture Industrial Research Institute, Japan*, **38**, 106 (2014).
17. G. Hiteshi, G. Sowmei and Y. Eiji, *Report of Ceramic Research Center of Nagasaki, Japan*, **61**, 15 (2013).
18. I. C. McDowell and W. Vose, *Trans. Br. Ceram. Soc.* **51**, 511 (1952).
19. A. C. Airey and J. F. Birtles, *Science of Whitewares*, p.225-234, Wiley-American Ceramic Society, England (1995).
20. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 93rd Edition*, 43-145, CRC (2012).
21. D. Grohol, C. Han, A. J. Pyzik, J. M. Goss and C. S. Todd, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 3600 (2010).
22. M. French, A. Peter and E. Daniel, *Am. Mineral.* **63**, 461 (1978).
23. A. Goleanu, *Ind. Ceram.* **151**, 40 (2001).
24. L. E. Thiess, *J. Am. Ceram. Soc.* **26**, 99 (1943).
25. H. Thurnauer, *J. Am. Ceram. Soc.* **20**, 368 (1937).
26. T. Ichiko, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **86**, 612 (1978).
27. T. Ichiko, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **86**, 179 (1978).

1. D. Kim, H. T. Kim, S. S. Ryu and H. J. Kim, *Korean J.*