Thermal Analysis of Ceramic Materials

Jaemin Cha, Liyu Liu, Bongki Ryu[†]

Pusan National University, Busan 46241, Korea

세라믹스 재료의 열분석

차재민, 류리위, 류봉기[†]
부산대학교

(Received December 8, 2019 ; Revised December 17, 2019 ; Accepted December 18, 2019)

Abstracts

Thermal analysis means the analysis of a change in a property of a sample, which is related to an imposed temperature alteration. Measurements are usually made with increasing temperature, but isothermal measurements or measurements made with decreasing temperatures are also possible. In fact, any measuring technique can be made into a thermal analysis technique by adding thermal control. Simultaneous use of multiple techniques increases the power of thermal analysis, and modern instrumentation has permitted extensive growth of application. The basic theories of thermal analysis are well developed and some of them are explained in this paper.

Key words : Thermal Analysis, DSC, TGA, TMA

1. 서론

열분석은 ICTAC(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)에 따르면 시료를 미리 설정된 온도 변화 프로그램에 따라 온도를 변화시켜 시료의 물리적 성질을 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 것으로 정의되어 있다.¹⁾ 즉, 열분석에 대한 넓은 범위에서 본다면 전기 전도성 및 유전체 등의 다양한 전기적 성

질과 자화율 등의 자기적 성질 또는 분말 X선 회절 패턴과 분광 스펙트럼 등을 온도의 함수로 측정한다면, 이러한 분석도 모두 열분석이라고 할 수 있을 것이다. 이러한 많은 열분석 중에서도 온도 변화에 따른 시료의 흡열·발열을 측정하는 시차열분석법(DTA) 및 시차주사열량법(DSC), 온도 변화에 따른 시료의 질량 변화를 측정하는 열중량분석법(TG 또는 TGA), 온도 변화에 따른 시료의 길이 변화 등의 기계적 성질을 분석하는 열기계분석법

Table 1. 주요 열분석 기술 및 방법

Property	Techniques	Methods	Abbreviations
Temperature	Thermometry	Heating or cooling curve analysis	
Temperature difference	Differential Thermometry	Differential Thermal Analysis	DT and DTA
Heat flow difference	Differential Scanning Calorimetry		DSC
Mass	Thermogravimetry	Thermogravimetric Analysis	TG and TGA
Dimensions or mechanical properties	Thermomechanometry	Thermomechanical Analysis	TM and TEA
Pressure	Thermomanometry	Thermomanometric Analysis	
Electrical properties	Thermoelectrometry	Thermoelectrical Analysis	TE and TEA
Magnetic properties	Thermomagnetometry	Thermomagnetic Analysis	
Optical properties	Thermooptometry	Thermooptometric Analysis	TO and TOA
Acoustic properties	Thermoacoustimetry	Thermoacoustimetric Analysis	TAA
Gas exchange	Thermally Stimulated Exchanged Gas Measurement	Thermally Stimulated Exchanged Gas Analysis	EGM and EGA

(TMA)은 전형적인 열분석법으로 이용되고 있다. (Table 1)²⁾ 이런 열분석법은 수 °C/min에서 수백 °C/min의 속도로 연속적으로 온도를 변화시켜 측정하기 때문에 시료에 발생하는 다양한 변화를 비교적 단시간에 확인할 수 있으며, 시료의 열 안정성, 상전이 거동, 화학 반응 거동 등에 대하여 분석하는데 매우 유용하다.

2. 시차열분석법 (Differential Thermal Analysis: DTA) 및 시차주사열량법 (Differential Scanning Calorimetry: DSC)에 의한 상전이 분석

DTA나 DSC는 온도 변화에 따라 시료에서 발생 또는 흡수하는 열을 분석하는 방법이다. DTA는 Fig. 1(a)와 같이 열적으로 불활성인 기준 물질(상전이나 열분해 등이 일어나지 않는 안정된 물질, 주로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)과 시료를 동시에 가열 혹은 냉각하면서 둘 사이의 온도차를 측정한다. 예를 들면 가열함에 따라 고체 시료가 용해 등의 상전이를 일으키는 경우 Fig. 2와 같이 기준 물질과 시료의 온도 신호들은 시료의 화학적인 반응이 있기 전까지 일정한 승온 속도로 가열하는 동안 평행하게 증가하게 되지만, 시료는 상전이에 따른 열 흡수로 인하여 온도 상승이 멈추며, 따라서 시료와 기준 물질 사이에는 온도차가 생기게 된다. 상전이 이외도 다른 화학 반응이 발생하면 이에

Fig. 1. DTA와 DSC의 구조도

Fig. 2. DTA의 온도와 온도차의 변화 요인

따른 반응열에 의해 역시 온도차가 생기게 되며, 이러한 온도 차이를 조사하여 시료의 녹는 온도와 상전이 온도, 반응 온도 등을 정확하게 확인할 수 있게 된다. 이러한 원리로 시료와 기준 물질간의 온도 차이를 시간에 따라 나타낼 수 있지만, 상용 기기의 경우 온도에 따른 흡·발열 차이를 나타내는 것이 일반적이며, 또한 현재는 DTA 단독 보다는 뒤에 설명하게 되는 TG의 동시 측정이 가능한 TG-DTA 장치가 널리 이용되고 있다.

DTA는 원리상 상전이 온도 및 반응 온도를 정확하게 확인하는 기기로는 뛰어나지만, 그 때 발생하는 흡수 또는 발열하는 열량에 대한 정량적인 데이터를 얻을 수는 없기 때문에 열량 측정은 DSC를 이용할 필요가 있다. DSC는 Fig. 1(b)와 (c)의 2가지 방식이 있다. Fig. 1(b) 입력보상형 DSC는 시료용 셀과 기준 물질용 셀에 각각 분리된 온도 조절 장치를 가지고 있으며, 양자에 온도차가 생기지 않도록 각각의 셀에 에너지를 줄 수 있게 되어 있어 측정 시 추가되는 에너지 차이로부터 시료에서 발생하는 흡·발열 열량을 직접 측정하는 방식을 취하고 있

다. 이러한 입력보상형 DSC는 분리된 온도 조절 장치 덕분에 고속 가열·냉각이 가능하여 현재 750°C/min이 가능한 설비도 시판되고 있다. 한편, Fig. 1(c) 열유속형 DSC의 기본 구조는 DTA와 비슷하며, 가열로를 가열 또는 냉각하면서 시료용 셀과 기준 물질용 셀의 온도를 측정한다. 열의 흐름은 곧바로 가열로부터 시료와 기준 물질 부분의 센서로 흐르며 이때 저항열의 차이가 발생하게 된다. 열 흐름에 따라 움직이는 힘은 통과하는 저항열에 따른 온도의 차이이며, 시료에 대한 열 흐름은 이 두 흐름의 차이에 해당한다. 따라서 장치의 열전도율이 알려진 경우 시료에 있어서 흡수 또는 발생하는 열량을 구할 수 있다. DTA는 시료의 열전도율의 영향을 받아 측정할 때마다 열전도율이 달라지는 것에 대해 온도센서를 시료 셀에 설치하는 것으로, 열전도율을 장치 상수로 간주하도록 되어 있기 때문에 열유속형 DSC를 정량 DTA라고 부르는 경우도 있다. 열유속형 DSC는 흡·발열 등에 의해 시료와 기준 물질간의 온도 차이가 발생했을 때 온도 센서에 의해 양쪽의 온도차 신호로부터 열량 변화 데이터를 환산하여 얻게 된다. 따라서 시료, 열전도도, 열용량 등의 영향을 받게 되며 정확한 데이터를 얻기 위해서는 기존의 상전이 열을 아는 물질로 미리 측정하여 장치 상수의 교정을 실시할 필요가 있으며, 온도 범위에 따라 여러 물질로 교정을 하는 것이 바람직하다. DSC 측정에 사용되는 시료는 장치에 따라 달라 수 mg ~ 수 g 정도에서 측정하는 것까지 다양한 상용 제품이 있지만, 일반적으로는 수 mg 정도에서 10 mg 정도의 시료를 이용하는 장치가 많다. 또한 DSC와 분말 X 선 회절 장치를 조합함으로써 고상-고상 전이가 일어나는 열 거동을 DSC로 관측하면서 동시에 결정 구조의 변화를 조사 장치³⁾ 및 현미경 관찰을 실시하면서 DSC 측정을 할 수 있는 복합 장치 등도 개발되고 있다.

DTA 또는 DSC에서 이상적인 1차 상전이 온도는 동일 물질마다 일정하게 나타나겠지만, DSC는 시료 온도가 아닌 시료 용 셀의 온도를 측정하고 있기 때문에 상전이 중에도 온도가 조금씩 상승하고 있는 것처럼 나타나며 상전이가 완료되면 기준 물질 용 셀의 온도에 가까워지게 된다. 이 때문에 이상적인 1차 상전이가 발생하면 그림 2

와 유사한 날카로운 흡열 피크가 관측되며 위에 언급한 측정 원리로 볼 때 전이 온도는 흡열 신호의 시작점으로 볼 수 있다. 그러나 실제 세라믹 시료의 경우, 특히 고상-고상 전이의 경우에는 응력이나 불순물 등에 의해 1차 상전이의 전이 온도가 빨리 시작되어 넓은 폭의 피크가 발생할 수 있으므로 주의가 필요하다. 이 경우에는 상전이 온도를 흡열 신호의 시작점으로 할지, 흡열 신호의 최대 피크 온도로 할지는 연구자가 개별적으로 판단할 수밖에 없다. 또한 실험 조건에 의해 같은 시료에 대해서도 cell의 종류, 시료의 양 및 충전 방법, 가열 속도, 압력, 분위기 기체의 흐름 등에 따라 측정 결과에 차이가 생길 수 있다. 특히 시료의 양은 가열 속도와 관계가 있는데, 시료 내의 온도차이를 없애기 위해서는 시료의 양이 많을수록 가열 속도를 느리게 조정할 필요가 있으며, 같은 양의 시료로 실험할 경우에도 가열 속도가 커질수록 특성 온도는 증가하게 된다.

피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 얻을 수도 있는데, 이때 상전이가 없을 때의 baseline을 어떻게 잡는 것인지가 측정 정확도에 관계한다. 상전이 전후에 baseline의 기준점이 변화하지 않는 경우에는 단순히 상전이 전후의 기준점을 직선으로 연결하면 되지만, 예를 들어 상전이 전후에 열용량이 변화하면 baseline이 어긋나기도 하기 때문에 주의가 필요하다. 이런 경우에는 적절하게 baseline을 긋는 방법도 제안되고 있으며, 또한 최신의 측정 장치는 자동으로 그리는 기능을 가진 프로그램이 탑재되어 있는 경우도 많다.

상전이는 잠열을 수반하는 1차 상전이와 잠열을 수반하지 않는 2차 상전이 (또는 고차 상전이)가 있으며, 그때의 여러 가지 열역학적 양의 온도 변화의 모습이 Fig. 3에 나타나 있다. 1차 상전이는 깁스 에너지의 1차 미분에서 불연속이 존재하는 상전이이고, Fig. 3(a)에 나타낸 바와 같이 2개 상의 깁스 에너지가 상전이 점에서 교차하여 일어나는 상전리로 나타나며, 깁스 에너지가 상전이 점에서 교차하면서 2상이 함께 존재하는 상태가 출현하는 것을 의미한다. 이 때 2상 사이에 계면이 발생하며 냉각 또는 가열시 평형 상전이 온도에서 상전이가 일어나지 않고 그대로 준안정화 상태로 존재하는 과냉각 현상 또는

과열 현상이 관측 될 수 있다. 일반적으로 과열은 발생하기 어렵지만 과냉각은 일어나기 쉽고, 가열 및 냉각 과정의 측정 결과에서 상전이 온도가 다른 경우에는 냉각 시 과냉각 현상이 일어나 평형 상전이 온도보다 저온에서 핵 생성 성장이 일어나는 상전이가 진행 한 것 때문에 일어날 수 있다. 또한 과냉각 된 준안정상이 안정상으로 상전이하는 것은 냉각 하는 동안 일어나는 경우가 많지만, 가열시에도 발생할 수 있다는 점을 염두해 둘 필요도 있다. 즉, 어떤 고온 안정상을 비교적 빠른 속도로 냉각 하는 경우 저온에서도 준안정상으로 안정적으로 존재할 수 있고 이러한 경우는 온도를 상승시키면서 측정할 때 안정상으로 상전이하기 때문에 평형 상전이 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 일어나는 비가역 상전리로 볼 수 있으며 핵 생

(a) 1차 상전이

(b) 2차 상전이

Fig. 3. 1차, 2차 상전이의 열역학적량 변화

성 성장 등의 속도론에 의해 많은 연구가 진행되고 있다.⁴⁾ 이러한 경우 측정 결과를 살펴보면 발열 신호로 나타나는 것이 대부분이므로, 흡열 신호로 관측되는 평형 상전이와의 구별이 가능하며 고온에서 합성하여 급냉 한 세라믹스 시료의 열 분석에서는 이러한 비평형 상전이의 가능성에 대한 검토가 필요하다.

한편, 초전도 상전이와 자기 상전이 등에서 자주 관측되는 2차 상전이는 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 깁스 에너지의 2차 미분에서 불연속이 나타나는 상전이이다. 깁스 에너지는 상전이에서 곡률이 변화만 나타나 1차 미분인 엔트로피 및 체적에서는 불연속이 나타나지 않으며, 열용량, 열팽창률, 탄성률 등의 2차 미분에서 불연속이 관측된다. 2차 상전이에서는 2상 공존 상태는 출현하지 않고 과냉각 과열 현상도 일어나지 않는다. 물론, 상전이에 따른 잠열은 아니지만 열용량이 변화하기 때문에 DTA, DSC에서 감지가 가능하다. 그러나 1차 상전이와 비교하면 상전이 엔탈피가 작은 경우가 많아 나타나는 흡열 신호도 작게 관측되며, 또한 과냉각 과열 현상이 일어나지 않기 때문에 가열 하면서 측정하거나 냉각하면서 측정하여 나온 상전이 온도 또한 일치하게 된다. 이를 이용하여, 가열 방향 및 냉각 방향으로의 측정 후 상전이 온도의 일치·불일치로 1차-2차 상전이의 판단에 사용되는 경우도 있다. 그러나 1차 상전이가 반드시 과냉각 및 과열 현상이 나타나는 것이 아니기 때문에 판단에 주의가 필요하다.

상전이는 아니지만, 유리 재료의 전이도 DTA, DSC에서 관측 가능하다.⁵⁾ 유리 재료의 전이는 과냉각 액체 상태를 더욱 냉각했을 때, 분자·원자의 운동이 느려져 분자 배열이 동결되고 평형 상태에서 비평형 상태(유리 상태)로 변화하는 현상이다. 반대로 온도를 올렸을 때 분자 배열과 분자 운동이 평형 상태로 변화하는 현상이기도 하며, 이때 열용량이 크게 변화하기 때문에 DTA 또는 DSC로 관측이 가능하게 된다. 유리 전이는 평형 상태와 비평형 상태 사이에서의 변화이기 때문에 유리 전이 온도 부근에서는 다양한 완화 과정이 나타난다. 이러한 내용과 관련하여 DTA 또는 DSC와 같은 동적측정법은 측정 시 가열·냉각 속도 또는 열이력 등에 측정 결과값이 영향을

받게 된다.^{6,7)} 예를 들어, 빠른 스캔 속도에서 측정을 한 경우에는 천천히 측정 한 경우와 비교하여 고온 측에 유리 전이가 관찰된다. 한편, 유리 전이 온도 부근에서 시료를 어닐링하게 되면 서서히 엔탈피 완화가 발생하고, 가열하면서 측정하게 되면 저온에서 완화된 엔탈피의 회복에 따른 흡열 피크가 유리관 전이역에서 관찰되는 경우도 있으며, 이러한 흡열 피크의 크기와 어닐링의 시간 의존성을 분석하여 유리 전이 완화 거동을 해석 할 수도 있다.

Fig. 4. TGA를 이용한 T_{onset} 의 측정

3. 열 중량 측정 (ThermoGravimetry Analysis: TGA)에 의한 열화학 반응 분석

TGA는 시료의 온도를 변화 시켰을 때의 질량 변화를 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 열 분석 기법이다. 열화학 반응의 검출이 가능하며, 온도 변화에 따른 시료의 탈수 및 탈가스, 시료 분해, 시료와 분위기 가스와의 반응(산화 등)에 대한 정량 분석이 가능하다. 또한 시료에의 흡착, 증발과 승화 등의 시료의 상전이에 대한 정보도 확인할 수 있다. Fig. 4는 물리 또는 화학적 변화가 어느 온도에서 일어나는 가를 TGA 결과를 통해 정성적으로 분석할 수 있음을 보여주고 있다. 시작 온도는 무게 변화가 나타나기 전

Fig. 5. TGA의 구조도

후의 직성 돌을 연장하여 만나는 점의 온도이다.⁸⁾

측정에는 무게를 측정하는 저울과 온도를 조절하는 가열로를 이용하며, 천칭과 전기로와의 위치 등에 따라 Fig. 5에 나타난 바와 같은 Top-loading type 수직형, Hang-down type 수직형, 수평형의 3종류로 분류된다. Top-loading type 수직형은 저울 위에 시료 및 수직 전기로를 설치하는 방법으로 저울부가 전기로에서의 영향을 크게 받지 않고, 시료 교환 등의 조작성이 좋은 장점이 있다. 수평형은 저울과 가열로가 수평으로 위치한 구조로서 분위기 가스의 대류 등에 영향을 받지 않는 장점이 있다. Hang-down type 수직형은 저울의 아래쪽에 가열로와 시료가 위치하는 방식으로 가열로에서의 대류에 의한 열 효과나 시료에서 발생하는 기체의 영향을 받기 쉽지만, 시료를 지지하는 부분이 작게 할 수 있기 때문에 부력의 영향을 받지 않는다. 또한 Top-loading type 수직형이나 수평형의 방식은 수백 mg 정도 이하의 시료의 측정에 한정되지만, 측정 시료의 양을 늘리는 것도 용이하기 때문에 질량 변화가 작은 정밀 측정에 장점을 가지고 있다. 모든 방식에서 측정 전에 장비 교정이 필요하며, 특히 미세한 질량 변화를 고감도로 측정하는 경우에는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 등 저온에서 질량이 변화하지 시료를 테스트하여 질량 변화를 미리 확인하고 부력 및 대류에 의한 영향을 보정 할 필요가 있다.

TGA는 분위기 가스 변화에 따라 실험 결과가 크게 바뀌기도 한다.⁹⁾ 일반적으로, 일정량의 불활성 가스 기류

분위기 하에서 측정이 이루어지는 경우가 많은데, 이때 반응에 관계하는 가스의 분압 반응량과 분위기 가스의 유량에 대해서도 측정 전에 알아 둘 필요가 있다. 고정된 분위기 가스 환경에서 온도만을 변화시켰을 때 측정이 되지 않는 조성의 경우도 분위기 가스를 적절히 변화시켜 줌으로써 측정이 가능한 경우도 많다. 또한 가스 변경 순간에 가스 압력의 변동으로 시료가 떨리는 문제가 발생하는 경우가 많으며, 시료가 반응열과 발생 기체의 확산에 영향을 받지 않고 재현성이 좋은 결과를 얻기 위해서는 가능한 분위기 가스의 유속을 낮추거나 필요한 최소량으로 측정하는 것이 바람직하다. 종래에는 시료의 온도를 일정 속도로 변화시켜 그 때의 질량 변화를 측정하는 방법이 일반적이었지만, 최근에는 속도 제어 열 중량 측정법(Controlled Rate Thermal Analysis: CRTG)도 널리 사용되고 있다. 속도 제어 열중량 측정 방식은 가열에 의해 어떤 화학 반응이 일어나 질량 변화가 시작되면, 그 속도가 일정하게 유지되도록 온도 변화 속도를 동적으로 변화시켜 측정을 진행하게 되며, 이 방법을 이용하여 측정할 경우 겹쳐 보이던 다단계 반응을 분리하여 관찰하는 것이 가능하게 되고, 반응 메커니즘을 밝혀내기 위한 유용한 정보를 얻을 수 있는 등의 유리한 점도 많다. 한편, 열분해 과정 등을 자세히 알아 보려면 열분해에서 발생한 기체의 종류를 분석하는 것이 효과적이며, 따라서 TGA의 후방에 질량 분석법 및 적외선 흡수법으로 분석하는 발생 가스 분석 장치를 조합하여 사용하는 경우도 많다. 또한,

발생 가스의 열 분석으로 TDS (Thermal Desorption Spectrometry)와 같이 시료를 진공 상태에서 가열하면서 발생하는 기체를 질량 분석하는 방법도 있다.

4. 열기계분석법 (ThermoMechanical Analysis: TMA)에 의한 열팽창 분석

실온에서 일반적인 고체 재료의 선팽창계수의 크기는 Table 2에 나타난 바와 같이 $10^{-7} \sim 10^{-4}/K$ 로 알려져 있다.^{10,11)} 이러한 재료의 열팽창 특성은 온도 변화에 따라 이종 재료 사이에 발생하는 열 응력이나 재료 내부의 온도 분포 및 온도 구배에 의한 열 변형 등에 관계하며, 재료 제조, 일렉트로닉스, 우주 항공, 에너지 등 다양한 산업 분야에서 재료 품질 관리 장비 개발에 있어서의 재료 선정 및 구조 설계, 온도 변화에 대한 시뮬레이션에 의한 성능 예측 평가를 위한 필수적인 특성치로 자리 매김하고 있다. 또한 초전도 응용이나 각종 액화 가스 저장 등의 냉동 냉각 기술 등이 관계하는 저온 영역에서 내연 기관, 터빈, 원자력 응용 등 관련 고온 영역까지 매우 넓은 온도 범위에서 열팽창 측정 기술의 개발이 이루어왔다. 일반적

으로 팽창계수의 측정에 있어서 시험편의 치수 변화는 최대 μm 정도이기 때문에 시험편의 치수 변화의 검출에 높은 분해능이 요구된다. 그러나 미세한 치수 변화의 정밀 측정에 불리한 온도가 변화하는 환경에서 측정을 진행해야 한다는 기술적인 어려움도 가지고 있다.

재료의 열팽창 특성의 측정 방법으로는 일반적으로 Dilatometer나 TMA가 이용된다.^{12,13)} 이 장치는 고온 전기로 등의 온도 설정 제어부의 시험편의 치수 변화를 실온에 둔 게이지 또는 트랜스 등의 변위 검출기로 검출하는 방식이며, zero에 가까운 하중에서부터 수 newton의 하중을 가하여 시료의 팽창과 수축을 측정한다. 일반적인 열팽창 측정 장치는 시료 위에 놓는 석영이나 열팽창이 작은 물질로 된 막대(probe)는 시료가 변형하지 않은 정도의 일정한 응력만을 부하하는 기능으로 한정되어 있지만 특히 TMA와 같은 열팽창 분석 장치의 경우, 분석 장치에서 임의의 압축 응력과 인장 응력을 모두 지칭할 수 있기 때문에 섬유질과 테이프 모양의 시료 자체로 세울 수 없는 재료에 대해서도 인장 응력 부하 상태에서의 열팽창 특성의 측정이 가능하다. 보통 측정 온도 범위는 $1200^{\circ}C$ 까지도 가능하며 시편 윗면에 석영이나 열팽창계

Table 2. 각종 고체 재료의 실온에서의 선팽창계수

물질명	선팽창계수 ($10^{-6}/K$)	물질명	선팽창계수 ($10^{-6}/K$)
원 소		합 금	
탄소(다이아몬드)	1	Invar	0.12
실리콘	2.6	니켈강 (Ni 50%)	9.4
텅스텐	4.5	탄소강	10.7
티탄	8.6	스테인리스 (sus304)	14.7
철	11.8	인청동(Phosphor Bronze)	17
구리	16.5	황동 (Cu67, Zn33)	18.7
은	18.9	세라믹, 유리	
알루미늄	23.1	석영	0.53
납	28.9	질화규소	1.8
인듐	32.1	질화알루미늄	2.5
리튬	46	Borosilicate Glass	2.8
나트륨	71	α -SiC	3.3
고분자재료		α -Al ₂ O ₃ (다결정)	5.4
멜라민 수지	40	BeO (다결정)	6.3
에폭시 수지	60-65	Borosilicate Crown Glass	7.2
폴리프로필렌	110	지르코니아	8.8
플리에틸렌	110-220	MgO	10.5

Fig. 6. 열기계분석장치의 구성

수가 작은 물질로 된 막대를 올려놓아, 열팽창/수축에 따른 움직임을 LVDT(Linear Variable Differential Transformer) 센서로 측정하게 된다. Fig. 6은 열 기계 분석 장치의 구성을 나타내며 구조적 2개의 막대를 가지는 장치(a)와 1개만 있는 장치(b)가 일반적이다.¹⁴⁾ 막대가 2개인 장치는 열팽창계수가 다른 재료들을 동시에 가열하여 그 차이를 측정하며, 재료의 열팽창계수는 기준 시료(borosilicate, 석영 유리, 텅스텐, 스테인레스강 등)에 측정치를 더한 값으로 구한다. 이 방법은 특히 열팽창계수가 작거나 고온에서의 측정에 적합하다. 열팽창계수가 큰 재료는 기준 시료 없이 그대로 측정할 수 있으며, 연화점을 가진 재료나 인장하중을 가할 경우 적합한 끝부분을 가진 막대를 사용한다. 또한, 일정한 하중을 가한 상태에서 온도변화에 따른 기계적 특성을 측정하거나 일정한 온도에서 하중을 변화시켜 가면서 재료의 변형을 측정할 수도 있다.¹⁵⁾

5. 열물성량 측정에 의한 세라믹 연구

세라믹 연구에서는 열용량, 열확산율 등의 열물성량의 측정도 중요하다.^{16,17)} 실온 이하의 열용량 측정 방법에는 단일열 열량계에 의한 정밀 절대값 측정이 있지만, 이것은 몇 g 정도로 비교적 많은 양의 시료가 필요하여 간편하게 사용할 수 있는 상용 장비가 존재하지 않는 등 문제가 있었다. 그러나 최근 시판되고 있는 완화법을 이용하

는 비열 측정 장치는 10mg 정도의 시료를 이용하여 극저온에서 100℃ 정도까지의 열용량을 정밀도 1% 이상으로 자동 측정 할 수 있도록 되어있다. 이러한 장치는 비교적 간편하게 측정이 가능하며, 초전도 상전이와 자기 상전이 등의 상전이 연구에 유용하다. 또한 실내 온도 이상에서의 열용량 측정은 DSC를 사용할 수도 있다. DSC의 열용량 측정은 시료와 참조 물질의 열용량 차이에서 생기며, 기준의 차이에 따라 이루어지기 때문에 시료의 열용량을 계산하려면 시료 외에 빈 시료 용기 및 열용량이 알려진 표준 시료의 측정이 필요하다. 열용량의 산출 방법에는 연속적인 온도 상승에 따른 열용량 변화를 연속적으로 구하는 방법이나 온도를 계단으로 변화시켜 기준 차이의 면적 대비 각 단계에서의 열용량 값을 계산하는 엔탈피 법이 있다. 또한 정확도는 그리 높지 않지만 열확산율 측정에 사용되는 레이저 플래시 법을 이용하여 열용량을 측정할 수도 있다. 대량의 세라믹 재료의 열 확산율은 레이저 플래시 법이 자주 사용되며, 레이저 플래시 법은 직경 10 mm 정도의 원반형 시료의 한쪽 면을 레이저로 조사하여 순간 가열시키고 반대면 시료의 온도 상승 지연 값을 이용하여 열확산율을 구하는 방법이다. 다만, 시료의 열확산율은 측정 시료의 두께에 따라서도 달라질 수 있는 것을 염두 해 두어야 할 것이다.

참고문헌

1. T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. Charsley, P. Eckerlen and D. Burlett, "ICTAC nomenclature of thermal analysis," *Pure Appl. Chem.*, **84** [4] 545-553 (2014).
2. M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis; Vol. 1, pp. 6-10, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.
3. A. Clout, A. Buanz, T. Prior, C. Reinhard, Y. Wu, D. Hare, G. Williams and S. Gaisford, "Simultaneous Differential Scanning Calorimetry-Synchrotron X-ray Powder Diffraction: A Powerful Technique for Physical Form Characterization in Pharmaceutical Materials," *Anal. Chem.*, **88** 10111-10117 (2016).
4. G. Safaraliev, S. Emirov, Sh. Shabanov, G. Kardashova, R. Akhmedov, F. Al-Heyun and S. Shabanov, "A reversible high-pressure second-order phase transition in silicon carbide ceramics SiC-BeO," *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.*, **80** [5] 500-503 (2016).

5. B. K. Ryu, Introduction to Glass Engineering, pp. 225–228, Pusan National University Publisher, Pusan, 2017.
6. Y. Jeon, J. Cha, D. Kim, B. Lee and B. Ryu, “Crystallization Kinetics by Thermal Analysis (DTA) on Starting Glass Compositions for PDP(Plasma Display Panel) Rib,” *J. Korean Ceram. Soc.*, **39** [8] 721–727 (2002).
7. S. Lee, B. Ryu and H. Park, “Crystallization Behavior of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ Glass with Kinetic Parameters,” *J. Korean Ceram. Soc.*, **31** [12] 1545–1551 (1994).
8. R. Brown, Introduction to Instrumental Analysis, pp. 933, McGraw-Hill, New York, 1987.
9. Y. Zeng and Y. Lin, “A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane,” *Solid State Ionics*, **110** [3–4] 209–221 (1998).
10. Japan Society of Thermophysical Properties, Thermophysical Properties Handbook, Yokendo, Tokyo, 2008.
11. AIST/Network Database System for Thermophysical Property Data, <http://riodb.ibase.aist.go.jp/TPDB/DBGVsupport/>
12. J. Park, I. Bang and S. Lee, “Phase Transition and Thermal Expansion Behavior of Zirconia Setter Fabricated from Fused CaO Stabilized Zirconia,” *J. Korean Ceram. Soc.*, **56** [2] 184–190 (2019).
13. J. Bae, J. Cha, D. Kim, Y. Kim and B. Ryu, “Structure and Antibacterial Property of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses,” *J. Korean Ceram. Soc.*, **55** [2] 135–139 (2018).
14. N. Yamada, “Measurement Methods of Thermal Expansion Property of Solid Materials and Thin Films,” *Ceramics*, **46** [11] 911–915 (2011).
15. H. Watanabe, Y. Nishimoto, H. Kato, R. Ozao, H. Kawaji, T. Kimura, N. Koga, Y. Sawada, Y. Shimizu, A. Yamazaki, H. Yoshida and N. Yamada, “Round-Robin Test for Measurement of Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analyzer,” *Netsu Sokutei*, **35** [4] 164–175 (2008).
16. M. Agne, P. Voorhees and G. Snyder, “Phase Transformation Contributions to Heat Capacity and Impact on Thermal Diffusivity, Thermal Conductivity, and Thermoelectric Performance,” *Adv. Mater.*, **31** [35] 1902980 (2019).
17. V. John, Introduction to Engineering Materials: Phase Transformations and Diffusion, pp.153–166, Palgrave Macmillan, London, 1992.

●● 차재민

- ◎ 1995년–2002년 부산대학교 무기재료공학과 학사
- ◎ 2002년–2005년 부산대학교 재료공학부 석사
- ◎ 2005년–2008년 Kyushu University, Japan 공학박사
- ◎ 2008년–2010년 Kyushu University, Japan 박사후 연구원
- ◎ 2011년–2017년 코닝정밀소재 책임연구원
- ◎ 2017년–현재 부산대학교 소재기술연구소 연수연구원

●● 류리위

- ◎ 2015년–2019년 부산대학교 기계공학부 학사
- ◎ 2019년–현재 부산대학교 재료공학부 석사과정

●● 류봉기

- ◎ 1983년–1987년 부산대학교 무기재료공학과 학사
- ◎ 1987년–1989년 University of Tokyo, Japan 석사
- ◎ 1989년–1993년 University of Tokyo, Japan 공학박사
- ◎ 1993년–현재 부산대학교 재료공학부 교수