

플루오르함량이 Fluorophlogopite 결정들을 함유 하고 있는 기계 가공성 결정화유리의 합성에 미치는 영향에 관한 연구

정형진 · 김병호* · 신용규*
한국과학기술원 무기재료연구소
*고려대학교 재료공학과
(1985년 12월 31일 접수)

Study on Effect of Fluorine Content on the Synthesis of Machinable Glass-ceramics Based on Fluorophlogopite Crystals

Hyung-Jin Jung, Byong-Ho Kim* and Yong-Gyu Shin*

Inorganic Materials Lab., KAIST

*Dept. of Mat. Eng., Korea University

(Received December 31, 1985)

ABSTRACT

The crystallization behaviour and the machinability of mica glass-ceramics with the content of F^{-1} were studied. The material was made from the $K_2O-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-F$ glasses by the heattreatment at $800^{\circ}C-1100^{\circ}C$, where the content of F^{-1} was changed in the range from 1.3 wt% to 6.1 wt%. X-ray diffraction phase analysis and optical observation were adopted to study the crystallization behaviour. The machinability was measured by a manual sawing test and MOR.

The crystal phases of these glass-ceramics identified by XRD were chondrodite, fluoroborite and norbergite at low temperature, but fluorophlogopite at high temperature.

The crystallization of glasses containing 1.3 wt% - 2.5 wt% F^{-1} were predominately controlled by surface crystallization, while the crystallization of glasses containing 3.8 wt% - 6.1 wt% F^{-1} were controlled by volume crystallization.

Among the test, the best machinability and strength value were obtained from those specimens contained fluoride 4.2 wt% - 4.4 wt% and when the heattreatment was performed at $950^{\circ}C-1100^{\circ}C$ for 2 hours.

1. 서 론

플루오르화물 함유하고 있는 기계가공성 결정화유리는 50~70vol%의 운모 결정들과 그외의 유리질로 이루어져 있으며 이런 기계가공성 결정화유리는 금속 가공용 재래식 공구나 작업기계로 가공할 수 있다. 그 이유는 Fig.1에서와 같이 가공시 생기는 균열은 잔

류 유리질 내에서만 일어나기 때문에 유리질 내에 미세하고 무질서한 배열로 interlocking된 운모 결정에 의해 그 균열의 전파가 방해되어 지연되기 때문이다.¹⁾

기계가공성 결정화유리의 기계가공성을 갖게하는 주 결정상인 합성운모(fluorophlogopite)와 천연운모(phlogopite)를 비교하면 Fig. 2와 같이 그 구조는 거의 동일하나 천연운모의 수산화이온(OH^{-})이 합성운모에서

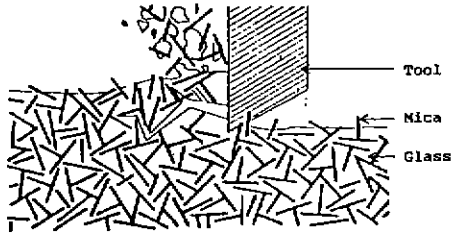


Fig. 1. Diagram of crack propagation during machining

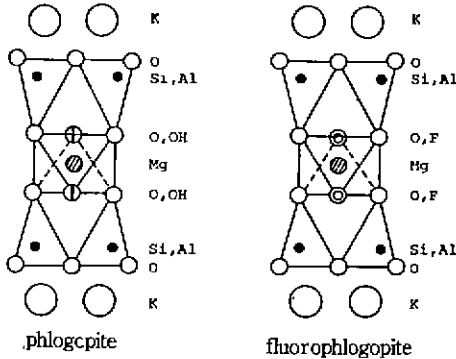


Fig. 2. The diagrammatic structure of mineral mica (phlogopite) and Synthetic mica (fluorophlogopite)

플루오로이온(F⁻)으로 치환되어져 있는 것이 다르며²⁾, 이런 합성운모를 제조하는 방법은 glass forming technique이기 때문에 천연운모의 수산화이온을 첨가할 수 없으므로 그대신에 플루오로이온으로 제도가능하였다.^{3,4,5)}

본 연구에서는 K₂O-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-MgO-F유리체를 사용하며 플루오르 함량이 주결정상인 fluorophlogopite의 결정화 양상과 미세구조에 미치는 영향을 조사하였으며 이에 의한 기계가공성을 규명하고자 하였다.

II. 실험방법

본 실험의 flow chart를 Fig. 3에 나타내었다.

II · 1. 원료 및 모유리 제조

원료는 모두가 시약급 분말상태인 K₂CO₃, H₃BO₃, MgO, Al₂O₃, SiO₂, MgF₂를 사용하였으며 칭량한 후 건식 Ball mill로 7시간 동안 혼합하였다.

용융은 실리콘이트 전기로에서 알루미늄질 도가니를 사용하여 1,400°C에서 0.5 ~ 5시간 동안 유지시켰으며, 성형후 650°C에서 냉속도로 서빙하였다.

II · 2. X-선회절분석과 결정화 열처리

결정화 온도 범위를 정하기 위해 몇개의 모유리를 예비로 결정화 시킨후 X-선회절분석을 하였다. 이 예비

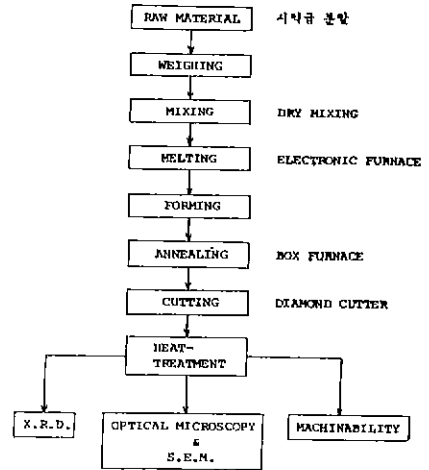


Fig. 3. Flow chart for the experimental procedure

실험 결과에 의해 800 ~ 1,100°C를 열처리 범위로 하였으며, 이때 사용된 로는 상자형 전기로였다. 일정온도 몇 시간에서 각 시편을 열처리한 후 공기중에서 급냉하였다.

생성 결정상을 조사하기 위해 시편들을 200mesh 이하로 미세하게 분쇄한 후 PHILIP社의 Norelco X-선회절분석기로 35 KV - 15 mA 조건에서 CuK_α (λ = 1.54178 Å)으로 분석하였다.

II · 3. 기계가공성 조사

활통에 의한 절단난이성과 꺾임강도로 기계가공성을 조사하였다. 꺾임강도는 10 × 30 × 5 ~ 7mm의 장방형 시편을 사용하여 3-점 꺾임강도를 구하였다. 이때 span의 길이는 20mm이고 Instron의 Loading speed는 0.5 mm/min으로 하였다.

II · 4. 결정화 양상과 미세구조

결정화 양상과 미세구조를 조사하기 위해 베이크라이트로 마운팅한 후 240, 400, 600번 연마지로, 6.1 μm의 다이아몬드 분말로 미세연마하여 Nikon社(Japan)의 광학현미경으로 관찰하였다. 기계가공성 결정화유리내의 주결정상 fractography를 관찰하기 위해 1% HF로 40초 동안 etching한 후 Jeol社(Japan)의 주사전자현미경을 사용하였고, 모유리의 분상 현상을 보기 위해서는 1% HF로 5초동안 etching한 후 Hitachi社(Japan)의 부과전자현미경으로 fractography를 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

III · 1. 모유리의 결정화유리

Table 1. The Chemical Composition and State of Base Glass as Casted.

COMP. GLASS NO.	K ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	STATE OF QUENCHED GLASS
M - 1	6.4	21.5	12.9	42.9	15.0	1.3	Opalescence
M - 2	6.4	21.3	12.8	42.6	14.9	2.1	"
M - 3	6.4	21.2	12.7	42.4	14.8	2.5	Opal. + Clear
M - 4	6.3	20.9	12.6	41.8	14.6	3.8	"
M - 5	6.3	20.8	12.5	41.6	14.6	4.2	Opalescence
M - 6	6.2	20.8	12.5	41.6	14.6	4.4	"
M - 7	6.2	20.7	12.4	41.4	14.5	4.9	"
M - 8	6.1	20.5	12.3	41.0	14.3	5.8	"
M - 9	6.1	20.4	12.3	40.8	14.3	6.1	"

(UNIT: wt %)

Table 1은 모유리의 화학조성과 상태를 나타낸 것이다. 플루오르함량은 사용된 MgF₂의 양과 용융시간으로 1.3 ~ 6.1 wt % 까지 조절하였다. 모유리의 상태는 거의 모두가 유백하였다. 유리가 유백한 것은 결정 석출에 의한 핵 생성과 분상현상에 의한 것이라고 알려져 있는데, Fig. 4에서 보던 본 실험에서의 모유리는 분상으로 유백해지고 또 플루오르함량이 분상을 촉진하고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서 두개의 비정질상은 Chung¹⁰ 등이 주장한 바와 같이 분산된 SiO₂와 F가 많은 K₂O-B₂O-SiO₂-F 유리와 연속적인 MgO와 Al₂O₃가 많은 K₂O-B₂O₃-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 유리상으로 되어 있다고 생각된다.

이런 모유리가 결정화됨에 따라 모두 opaque 혹은 white opaque 하게 변화하나 Table 1에서의 M-3, M-4 유리의 clear 한 부분을 푸른 보라색으로 변한 후에 온도가 상승함에 따라 opaque 하게 되었다.

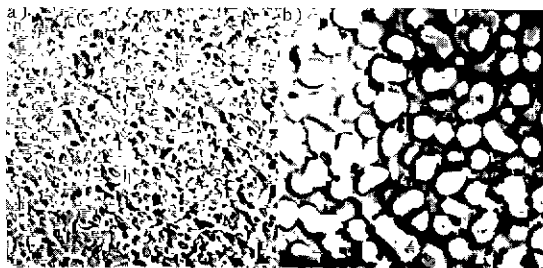


Fig. 4. Replica electron micrographs base glasses showing phase separation
 a) M-3 glass (1% HF, 5 Sec., etched) ×20,000
 b) M-6 glass (1% HF, 5 Sec., etched) ×20,000

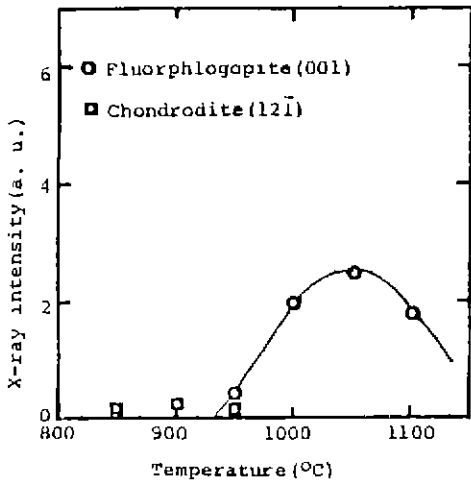
III · 2. X-선회절분석

Fig. 5의 결과로부터 주결정상인 fluorophlogopite 생성 온도범위는 800 ~ 1,100 °C이며 플루오르 함량에 따라 minor phases가 나타남을 알 수 있었다. 즉, 플루오르 함량이 2.1 wt %인 M-2 유리에서는 chondrodite [Mg₃F₂(SiO₄)₂], 3.8 wt %인 M-4 유리에서는 異相이 나타나지 않았고 4.4 wt %인 M-6 유리에서는 fluorborite [Mg₃(BO₃)(OH, F)₂], 플루오르 함량이 큰 5.8 wt %에서는 norbergite [Mg₃SiO₄F₂]가 나타나나 그 양은 아주 적었다. 그리고 주결정상인 fluorophlogopite [K₂Mg₃Al₂Si₆O₃₀F₄]가 생성되어 XRD에 의해 주결정상인 fluorophlogopite의 생성이 감지되기 시작하는 온도는 플루오르 함량이 적거나 많은 곳에서는 900 ~ 950 °C, 플루오르 함량이 중간정도에서는 800 ~ 850 °C였다.

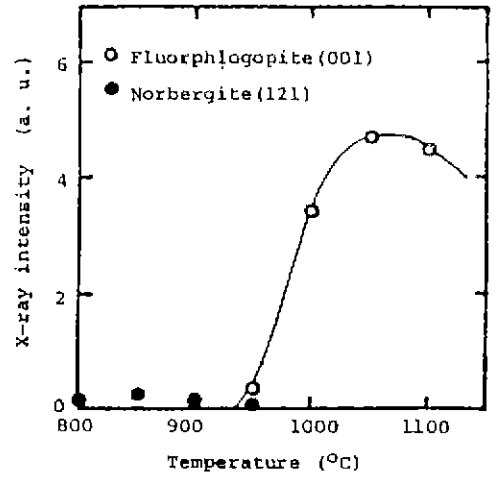
Fig. 6은 본 실험의 대표적인 X-선회절분석의 결과이다. 이 결과로부터 주결정상인 fluorogopite가 생성되기 전에 異相들이 조금씩 생성되고 있는 것을 알 수 있다. 이런 異相들은 800 ~ 950 °C에서 감지되며, 주결정상인 fluorophlogopite가 생성되어 그 peak가 증가함에 따라 異相들의 peak는 감소되어 사라지게 됨을 알 수 있다.

Fig. 5와 6의 결과로부터 플루오르 함량에 따라 異相들이 달라지고 있음과 1,100 °C의 고온에서는 주결정상의 결정도가 다소 감소되고 있음을 알 수 있다.

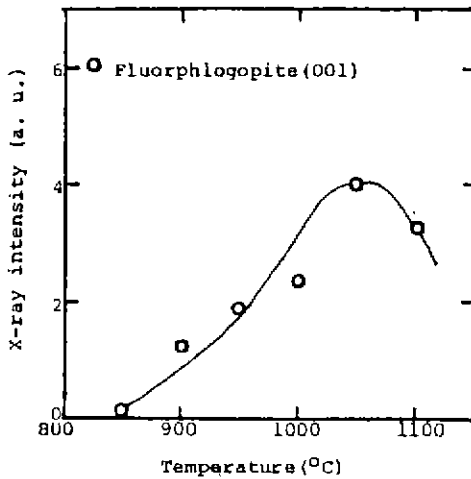
Fig. 7은 본 실험의 모든 시편들에 대한 X-선회절분석을 종합한 것이다. 플루오르 함량이 적은 1.3 ~ 3.8 wt %에서는 異相인 chondrodite가 우선 생성되거나 유리상에서 직접 주결정상인 fluorophlogopite로 결



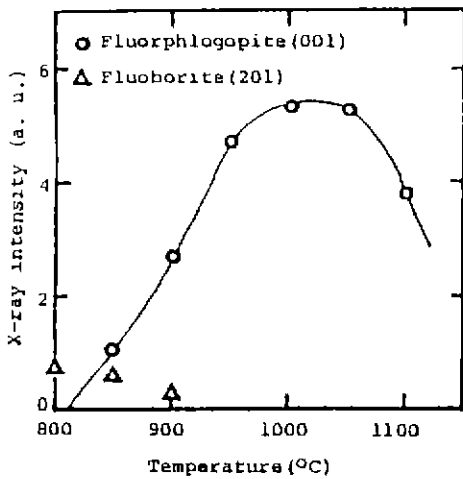
(a)



(d)



(b)



(c)

- (a) M-2 glass (2.1 wt %)
- (b) M-4 glass (3.8 wt %)
- (c) M-6 glass (4.1 wt %)
- (d) M-8 glass (5.8 wt %)

Fig. 5. X-ray intensity of crystal phase identified in glassceramic specimens with heating temperature

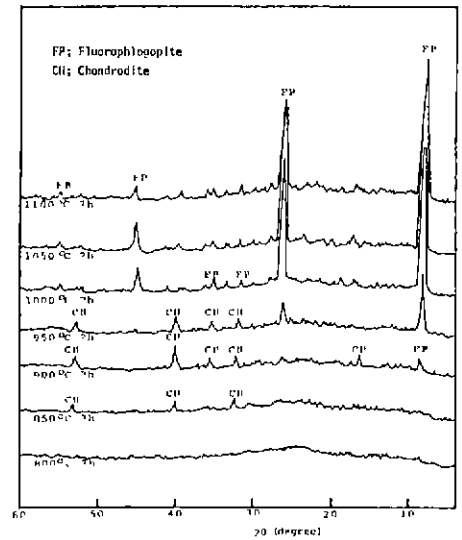


Fig. 6. Typical x-ray diffraction pattern

정확되고 있으며, 플루오르 함량이 4.2 ~ 4.9 wt %에서는 異相인 fluoborite가 생성된 후 fluorophlogopite로 결정화되고 있다. 그리고 플루오르 함량이 많은 5.8 ~ 6.1 wt %에서는 norbergite 또는 norbergite와 fluoborite가 일단 생성된 다음에 주결정상인 fluorophlogopite로 결정화되고 있음을 알 수 있다.

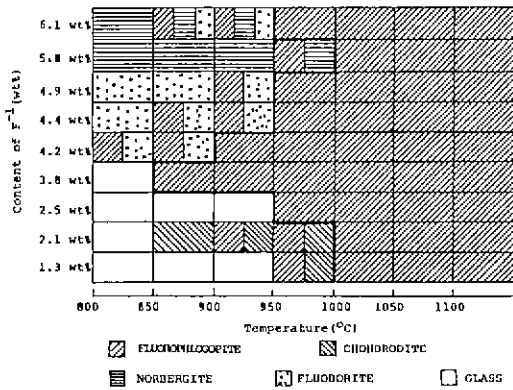


Fig. 7. Crystal phases identified by X. R. D after heat-treatment

Chyung¹⁾ 등의 보고에 의하면 BCC chondrodite → norbergite → fluorophlogopite로 절경화 된다고 하였다. 플루오르 함량이 작은 시편들에서는 Chyung의 절경화 양상과 다르나 플루오르 함량이 많은 시편에서는 異相인 fluorite와 norbergite가 생성되는 것으로 보아 플루오르 함량이 많아짐에 따라 Chyung¹⁾ 등의 연구결과와 일치될 것으로 사료된다.

III. 3. 기계가공성

기계가공성을 조사하기 위해 먼저 활통에 의한 절단 난이성을 조사하였다. 이 결과를 Table 2에 나타내었다. 플루오르 함량에 관계없이 800 ~ 900 °C에서 열처리한 시편은 절단이 불가능하였으나 1,000 ~ 1,100 °C

에서는 절단이 가능하였다. 이런 절단가능성은 주결정 상인 fluorophlogopite가 생성되어 어느 정도의 절경도를 유지하여야만 된다는 사실을 Fig. 7로 부터 알 수 있다.

기계가공성을 절단가능성만으로 평가한다는 것은 곤란하므로 적임강도로 측정하였다.

적임강도를 측정하기 위한 열처리는 상분석이나 미세구조를 조사할 때와는 달리 상온에서부터 승온 속도 5 °C/min로 하여 Table 2에서 모든 시편들이 절단

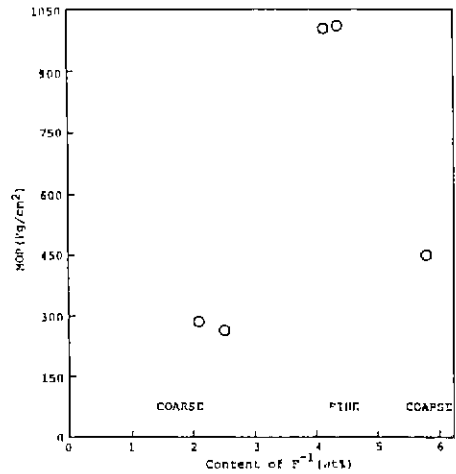


Fig. 8 Modulus of rupture values for some glass-ceramics

Table 2. The Cuttability of Base Glasses Heat-treated at Various Temperature.

COND. OF HEAT-TREATMENT GLASS NO.	800 °C 2hrs	850 °C 2hrs	900 °C 2hrs	950 °C 2hrs	1000 °C 2hrs	1050 °C 2hrs	1100 °C 2hrs
M-1 (1.3 wt %)	×	×	×	×	△	○	○
M-2 (2.1 wt %)	×	×	×	×	△	○	○
M-3 (2.5 wt %)	×	×	×	×	△	○	○
M-4 (3.8 wt %)	×	×	×	△	○	○	○
M-5 (4.2 wt %)	×	×	△	○	○	○	○
M-6 (4.4 wt %)	×	×	△	○	○	○	○
M-7 (4.9 wt %)	×	×	×	○	○	○	○
M-8 (5.8 wt %)	×	×	×	×	○	○	○
M-9 (6.1 wt %)	×	×	×	○	○	○	○

() : CONTENT OF F⁻¹
 ○ can cut completely.
 △ can cut only surface.
 × cannot cut

가능한 열처리 온도인 1,050°C에서 2시간 유지시킨 후 노냉하였다.

Fig. 8은 대표적인 시편들의 적입강도를 나타낸 것이다. 플루오르 함량이 작은 2~3wt%와 많은 5.8wt% 이상에서는 강도가 작았으나 4~4.5wt%에서는 2배 이상의 높은 강도를 나타냈다. 주결정상의 미세구조 역시 플루오르 함량이 작거나 많은 곳에 서는 coarse 하였으나 그 중간정도인 4~4.5wt%에서는 fine 하였다.

이상의 결과로 부터 본 실험조건에서 가장 우수한 기계가공성 결정화유리를 제조하려면 플루오르 함량이 4~4.5wt%이어야 한다는 것을 알 수 있다.

III · 4. 결정화 양상 및 미세구조

Fig. 9는 M-1유리(플루오르 함량 1.3wt%)의 열처리에 따른 결정화 양상과 미세구조를 나타내고 있다. 표면으로부터 주결정상인 fluorophlogopite가 생성됨을 Fig. 9(a)에서 알 수 있으며, Fig. 9(b), (c), (d)로부터 주결정상이 성장하고 있음을 알 수 있다. 특

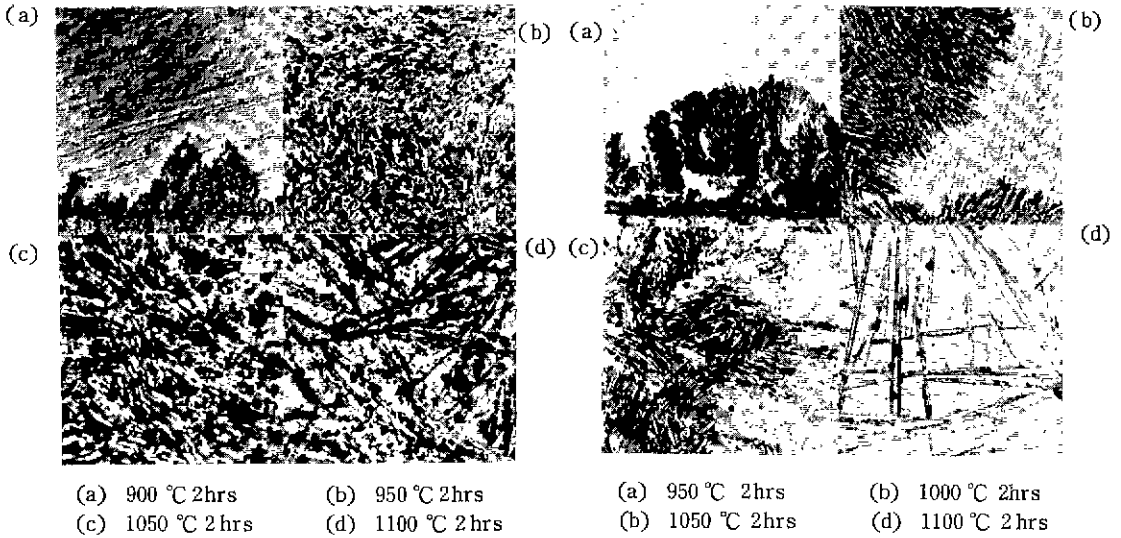


Fig. 9,10. Mode of crystallization of M-1,2 on heat-treatment

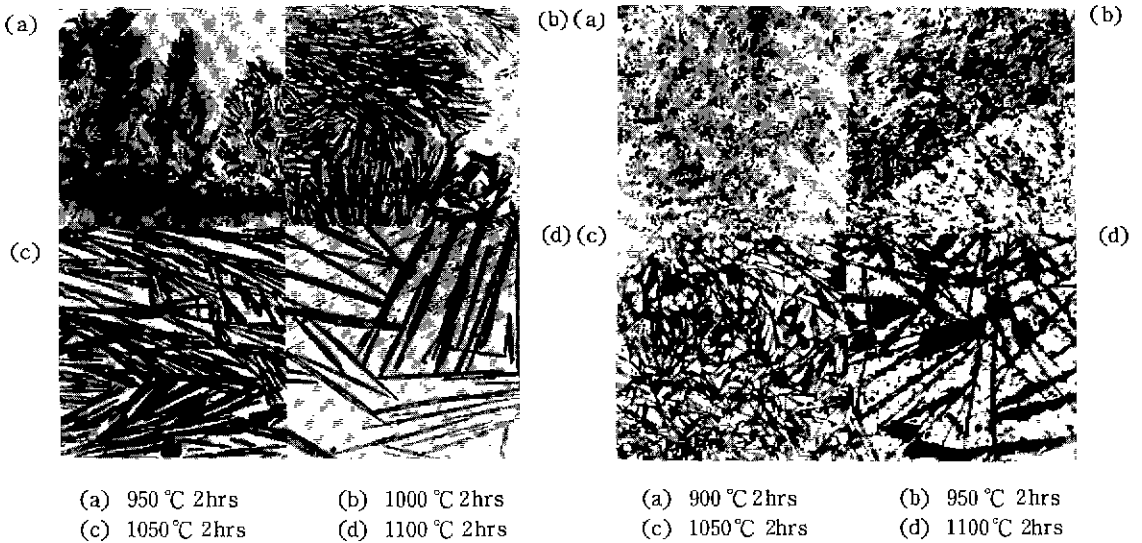


Fig. 11,12. Mode of crystallization of M-3,4 on heat-treatment

히 고온인 1,100 °C에서는 fluorophlogopite 결정들이 급격히 조대해 진다는 것을 관찰할 수 있다.

이런 현상은 플루오르 함량이 2.1 wt %, 2.5 wt % 인 M-2, M-3 유리에서도 볼 수 있다(Fig. 10.11).

그러나 플루오르 함량이 3.8 wt %인 M-4 유리에서는 전술한 것과 다르게 나타나고 있음을 Fig. 12 에서

관찰할 수 있다. 즉, 주결정상인 fluorophlogopite가 volumetric 하게 성장되고 있으며, 온도가 상승되면 M-1, M-2, M-3 와 마찬가지로 주결정상인 fluorophlogopite 결정들이 급격히 조대해짐을 관찰할 수 있다.

M-5 유리의 결정화양상과 미세구조를 나타낸 Fig. 13 으로부터, 이미 800 °C에서 주결정상인 fluorophlo-

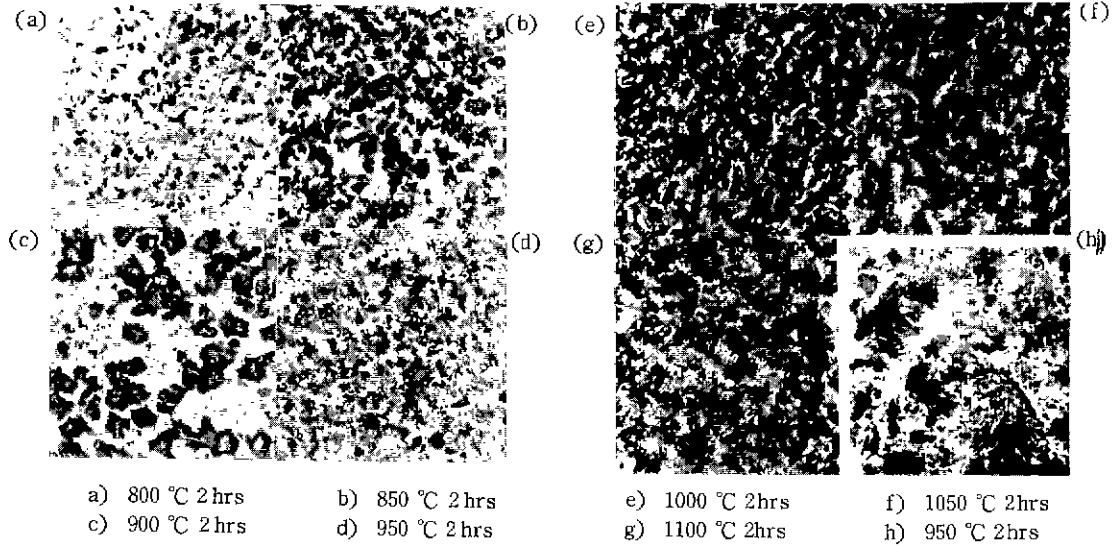


Fig. 13. Mode of crystallization of M-5 on heat - treatment

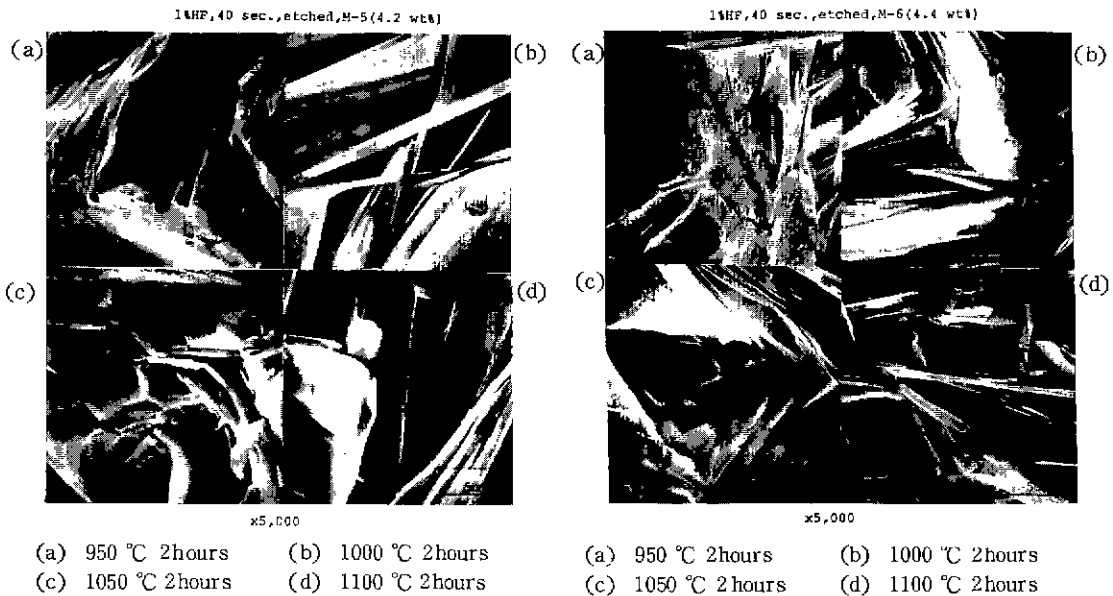


Fig. 14. Fractography of glass-ceramic specimens with heating temperature.

Fig. 16. Fractography of glass-ceramic specimens with heating temperature.

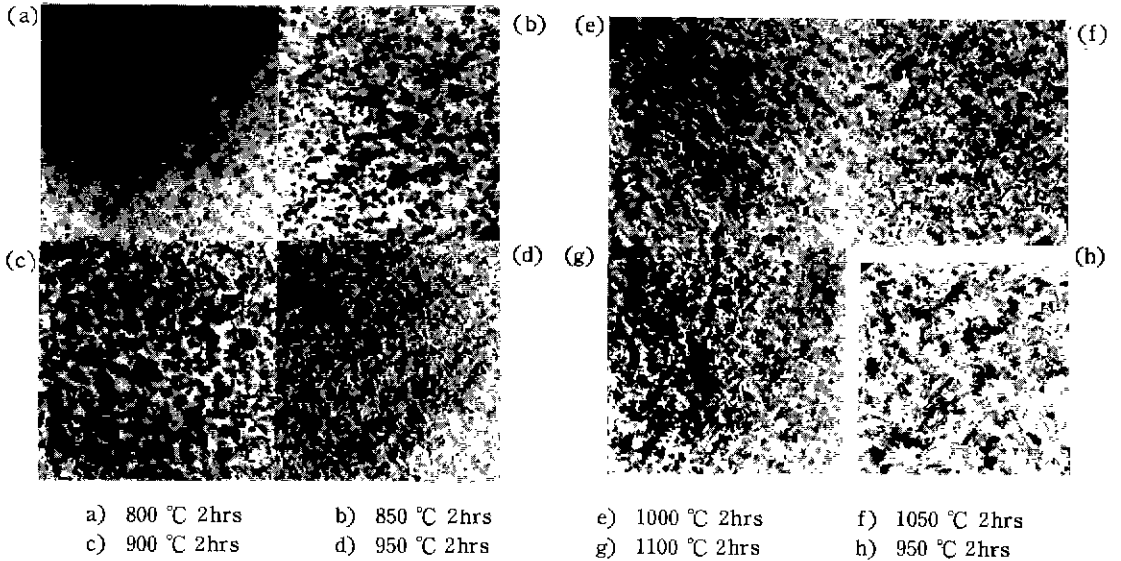


Fig. 15. Mode of crystallization of M-6 on heat-treatment

gopite 결정들이 volumetric 하게 생성되어 spherulitic 하게 성장되고 있는 것을 알 수 있다. spherulitic 성장을 한다는 것은 Fig. 13 (h)에서 확실히 관찰되며 앞의 시편들에서와 같이 결정들이 조대해지지 않고 매우 미세하다는 것을 알 수 있고, 여기에 있는 결정들이 서로 interlocking 되어 있는 것을 주사현미경 사진인 Fig. 14에서 잘 관찰할 수 있다.

Fig. 15로 부터, M-6의 결정화 양상도 M-5와의 비슷한 현상을 나타내며 그 미세구조도 거의 비슷하다는 것을 Fig. 16에서 관찰할 수 있다.

Fig. 17은 플루오르 함량이 4.9wt%인 M-7유리의 열처리에 따른 결정화 양상과 미세구조를 나타낸 것이다.

주결정상인 fluorophlogopite는 낮은 온도에서 X-선

회절분석에 의해 감지되지 않을 정도의 양이 volumetric 하게 생성되며 900°C 이상에서 급격히 생성되어 성장되는 것을 관찰할 수 있다. 이 시편의 열처리 온도가 높아질수록 결정들이 급격하게 조대해지나 그 정도가 다른 시편(M-1, 2, 3, 4)보다는 심하지 않으며, (h)의 사진은 M-7유리가 spherulitic 성장을 하고 있음을 확실히 알 수 있다.

Fig. 18은 플루오르 함량이 아주 많은 5.8wt%인 M-8유리의 경우이다. 이 유리 역시 주결정상인 fluorophlogopite가 volumetric 하게 생성되어 spherulitic 하게 성장되는 것을 나타내고 있으며 온도가 상승함에 따라 그 결정들은 급격히 성장하여 조대해짐을 보여주고 있다. 이 현상은 Fig. 19에서 보는 바와 같이 M-9유리에서도 일어나고 있다.

Table 3. The Mode of Crystallization and Growth Morphology with Content of F⁻¹.

GLASS NO.	CONTENT OF F ⁻¹	MODE OF CRYSTALLIZATION	GROWTH MORPHOLOGY
M-1	1. 2 wt %	SURFACE CRYSTALLIZATION	DENDRITIC GROWTH
M-2	2. 1 wt %	"	"
M-3	2. 5 wt %	"	"
M-4	3. 8 wt %	VOLUME CRYSTALLIZATION	SPHERULITIC GROWTH
M-5	4. 2 wt %	"	"
M-6	4. 4 wt %	"	"
M-7	4. 9 wt %	"	"
M-8	5. 8 wt %	"	"
M-9	6. 1 wt %	"	"

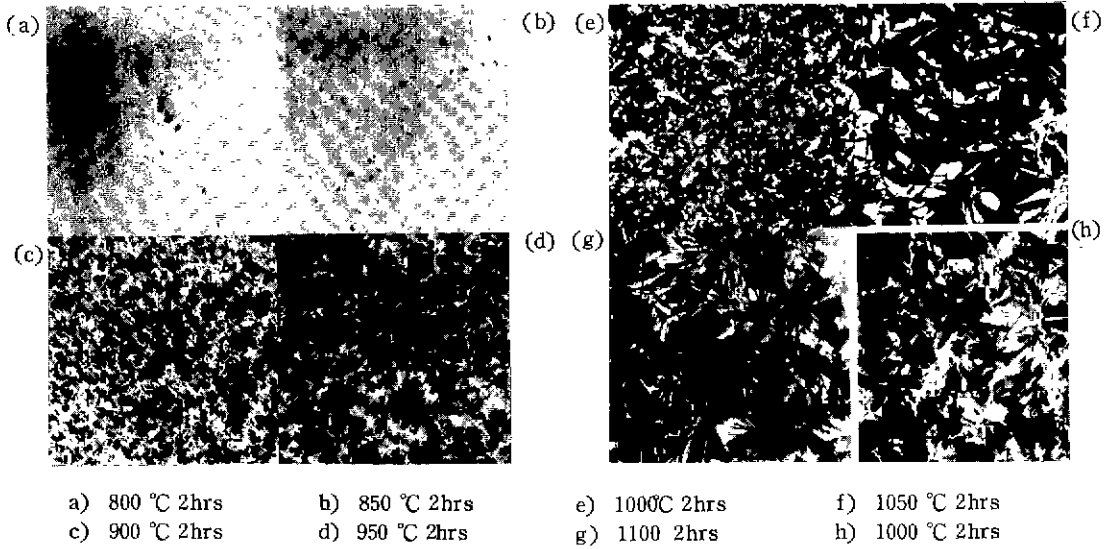


Fig. 17. Mode of crystallization of M-7 on heat-treatment .

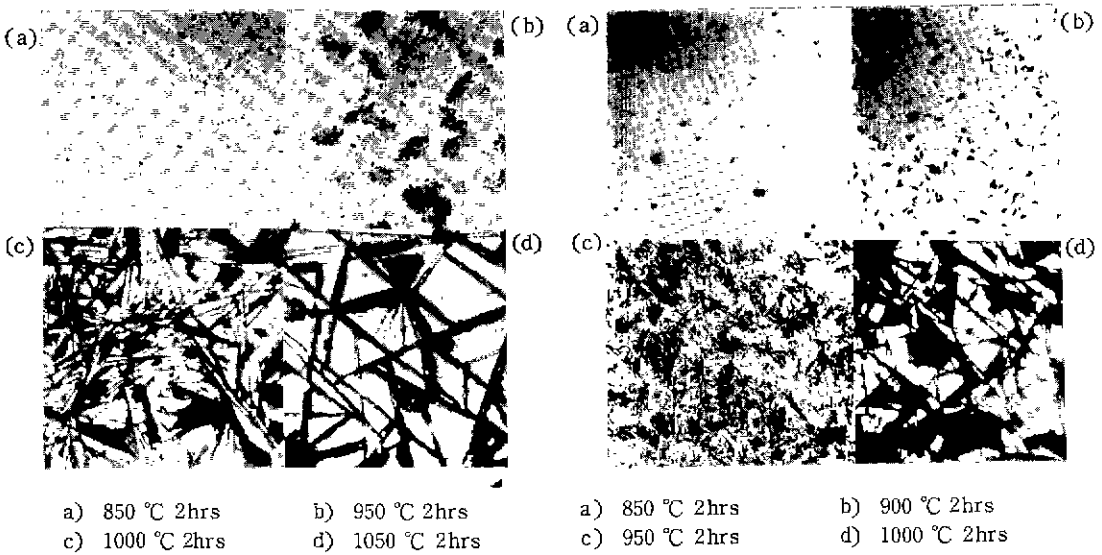


Fig. 18,19. Mode of crystallization of M-8, 9 on heat-treatment .

이 결과를 요약하면 Table 3 과 같다.

플루오르 함량이 작은 1.2 ~ 1.5 wt % 에서는 주결정상인 fluorophlogopite 결정이 주로 표면에서 생성되어 수지상으로 성장되고, 플루오르 함량이 높은 3.8 ~ 6.1 wt % 에서는 fluorophlogopite 결정이 주로 volumetric 하게 생성되어 spherulitic 하게 성장되었다.

IV. 결 론

본 실험의 결론을 내리면 다음과 같다.

1. 결정화 과정은 플루오르 함량이 작은 경우(1.3 ~ 3.8 wt%)와 많은 경우(4.2 ~ 6.1wt %) 로 나누어 비교하면, 전자의 경우는 異相인 chondrodite 를 지나거나 유리상에서 직접 주결정상인 fluorophlogopite 로 850 ~ 950°C 이상에서 결정화되고 후자의 경우는 異相인 norbergit 나 fluoborite 를 거쳐 850 ~ 950°C 이상에서 주결정상인 fluorophlogopite 로 결정화된다.

2. 플루오르 함량이 3.8 wt% 이하와 4.9 wt% 이상에서는 미세구조가 조대하고 기계적 강도도 약하여 기계가공성이 좋지 못하였다. 그러나 플루오르 함량이 4.2 wt%, 4.4 wt%에서는 미세구조도 fine하고 기계적 강도도 우수하여 기계가공성이 우수하다.

3. 결정화 양상은 불소함량이 1.3 ~ 2.5 wt%에서는 주결정상이 표면결정화로 수지상으로 성장하며, 그보다 많은 3.8 wt% 이상에서는 체적결정화로 spherulitic하게 성장하며 무질서하게 배열되어 interlocking된 운모판을 형성한다.

참 고 문 헌

1. K. Chyung, G. H. Beall and D. G. Grossman, "Fluorophlogopite Mica Glass - ceramics", 10 th International Congress on Glass, Kyoto, Japan, p 14 - 33 to 40 (1974).
2. R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", Carnbridge University Press, p 250 - 254 (1966).
3. G. H. Beall, "Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", Ed. L. L. Hench et al., Am. Cer. Soc., Columbus, Ohio, 251 (1972).
4. K. Chyung, G. H. Beall and D. G. Grossman, "Electron Microscopy and Structure of Materials", Ed. G. Thomas et al., Univ. Calif. Press, Berkeley, Calif., 1167 (1972).
5. K. Chyung, "Fracture Mechanics of Ceramics", Ed. R. C. Bradt et al., Plenum Press, N. Y., 495 (1974).
6. P. W. McMillan, "Glass-Ceramic", Academic Press p 84-87 (1979).