[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 5, No. 5 (1995)

Phlogopite-Based 글라스 세라믹스의 기계적 특성에 미치는 열처리 효과

윤용준 · 백동수* · 강종봉
경남대학교 무기재료공학과
*한국전기연구소

Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Phlogopite-Based Glass Ceramics

Y. J. Yoon, D. S. Baik*, J. B. Kang
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungnam University
**Korea Electrotechnology Research Institute*

초 록 화학 조성, 열처리 온도 및 시간을 적절히 제어하여 Phlogopite-based 글라스 세라믹스를 제조한 다음 미세구조와 기계적 물성의 관계를 조사하였다. 특히 결정의 크기와 결정화도에 따른 기계적 물성 변화를 관찰하였다. 결정의 크기가 약 1-5㎛이고 결정화도가 70%인 시편에서는 K_{IC}가 1.4MPa · $m^{1/2}$이고 MOR이 140MPa의 값을 얻었으며 이때의 파괴양상은 crack deflection에 의한 transgranular fracture가 주된 기구임을 관찰하였다. 결정화도가 낮은 영역에서는 뚜렷한 기계적 물성 변화가 없었으며 결정화도가 50~70%인 영역에서 두드러진 기계적 강도 및 인성의 증가가 관찰되었다.

ABSTRACT The relationship between the microstructure and mechanical properties was investigated for the phlogophite-based glass ceramics with controlled chemical composition, time, and temperature. Specially, the variation of mechanical properties with the size and the volume fraction of crystals was studied. The results showed that the K_{IC} and MOR of the specimens with the grain size of 1-5㎛ were 1.4MPa · $m^{1/2}$ and 140MPa, respectively. These increase result from the transgranular fracture by crack deflection. The mechanical properties of the specimen with low crystallinity were not improved distinctively but the the enhancement of mechanical properties was seen for the specimen with the crystallinity of 50-70%

1. 서 론

글라스 세라믹스는 제어된 열처리를 거쳐 유리상 속에 결정을 포함하는 고체라고 정의되어지며 이러한 글라스 세라믹스는 미세한 결정들이 열처리를 통해 유리질 속에서 핵생성 단계와 결정성장 단계를 거쳐 잔류 유리와 함께 아주 불규칙하게 배향되어 있고 기공이 존재하지 않는다는 특성을 가지고 있다[1]. 이러한 글라스 세라믹스는 기초 유리 조성, 핵형성제의 종류, 열처리 조건의 변화에 따라 미세구조가 변하고, 이러한 미세구조의 변화는 열팽창 계수, 강도, 투명도, 전기적 성질 등 여러 가지 성질에 영향을 미친다.

글라스 세라믹스는 일반적인 유리나 요업재료와 같이 어떠한 전성이나 소성 영역을 보이지 않고 파괴가 일어날 때까지 완전한 탄성거동을 보이며 탄성률은 비교적 높은 파괴가 일어난 후 날카로운 파괴 면을 보인다. 그러나 phlogophite를 주 결정상으로 하는 글라스 세라믹스는 유리 매트릭스내에 균일하고 불규칙한 배향성을 갖는 결정들을 가지며 (001) 면에 따라 두드러진 벽개성을 보여 다른 글라스 세라믹스에서 볼 수 없는 우수한 기계가공성을 가지므로 원하는 형상으로 가공하기가 비교적 용이하다.[2-5]

이러한 Phlogopite-based 글라스 세라믹스의 우수한 기계 가공성을 이용하고 또한 높은 강도의 글라스 세라믹스를 제조하기 위해 조성을 변화시키거나, 층과 층 사이의 결합력을 증진시키거나, 또는 결정의 외형을 변화시키는 연구가 진행되어 왔으며[6] 실제적으로 정

밀한 치수를 요하는 산업분야에 응용되고 있다.[7,8]

그러나 이러한 재료의 강도 증진을 위한 연구가 진행되어 왔음에도 불구하고 기계 가공성을 정량적으로 해석하려는 노력은 거의 없는 상태이다.

본 연구에서는 기계적 물성에 따른 기계 가공성의 정량적 표현을 위한 이전 단계로서 phlogopite-based 글라스 세라믹스의 기계적 물성을 열처리 조건을 변화시켜 측정하고 조사하였다. 즉, 열처리 조건 변화에 따른 글라스 세라믹스의 결정 크기, 형상비, 결정화도 등 내부 미세구조의 변화와 미세경도[hardness(H)], 파괴 인성[fracture toughness (K_{Ic})], 굽힘 강도[modulus of rupture(MOR)] 등 기계적 물성들의 상관관계를 조사하였다.[9]

2. 실 험 방 법

2.1. 시편의 제조

본 실험에서 사용한 phlogopite-based 글라스 세라믹스의 모유리 조성은 중량비로 SiO_2 50%, Al_2O_3 20%, MgO 15%, K_2O 8%, Li_2O 0.9%, F 6.1%이며 각각의 성분을 평량하고 혼합한 뒤 Pt-20%Rh 도가니에 넣고 1550℃에서 2시간 동안 용융시킨 후 500℃로 예열된 금형을 사용하여 성형하였다. 성형된 유리를 다시 600℃에서 1시간 동안 annealing한 다음 승온 속도를 2℃/min으로 하여 680℃로 올려 2시간 유지하고 750℃~1100℃까지 50℃간격으로 승온 속도를 2℃/min으로 하여 온도를 올린 다음 6시간 유지한 후 노냉하여 시편을 제조하였다.

2.2. 물성 측정

시편의 미세경도를 측정하기 위하여 diamond pyramid가 부착된 미세경도 측정기(Tukon 300BM, Page-Wilson Co. USA)를 사용하였으며 압입 하중을 700g으로 하여 15초 동안 압입한 후 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$H = 0.4636\ P/a^2$$

여기서 P는 압입 하중이고, a는 압입 자국의 반대각선 길이이다. 시편의 파괴 인성은 Niihara[10]의 방정식을 사용하여 계산하였다.

$$[K_{Ic}\Phi/(a^{1/2}H)](H/E\Phi)^{2/5} = 0.035(l/a)^{1/2}$$

여기서 Φ는 constraint factor(=3)이고, E는 영율이며 l은 (c-a)로서 indent의 모서리 끝에서 crack 끝까지의 길이이다.

3x4x45 mm^3의 봉상의 시편을 열처리하고 0.5㎛ Al_2O_3 분말과 SiC 30 grit분말을 사용하여 표면을 연마를 한 후 10개의 시편을 택하여 4-point bending tester(MTS 642.05A-01)를 사용하여 굽힘 강도를 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\sigma_f = \frac{3(l_1-l_2)F}{2\,b\,t^2}$$

여기서 F는 시편 파괴시의 하중이고, l_1은 외부 span의 거리(=40mm), l_2는 내부 span의 거리(=20mm)이다.

시편의 결정화도는 XRD(Philip PW 1830/06, USA)를 사용하여(Cu Kα Target, 40kV, 30mA) $2\Theta=10\sim17^\circ$ 범위에서 goniometer scanning의 step을 0.5 deg.로 하고 X-ray 강도를 각 step마다 20초 동안 측정한 다음 phlogopite-glass ceramics의 batch 조성을 100% 결정화시킨 분말을 표준시료로 하여 X-ray background method[11]를 사용하여 측정하였다.

$$X_c = \frac{(I_g-I_x)}{(I_g-I_b)}$$

여기서 I_g는 모유리의 산란 강도이고, I_x는 부분 결정화된 유리의 산란강도이며, I_b는 표준시료의 산란강도이다.

시편의 결정 크기와 형상비 측정은 Scanning electron microscope (SEM, Hitachi S2700, Japan)을 사용하여 전자 현미경 사진을 찍은 후, 현미경 사진에서 임의로 30개 정도의 결정들을 선택하여 형상비(A)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 잔류 유리상에 결정들이 미세하고 균일한 크기로 골고루 분포된 글라스 세라믹스를 제조하기 위해 핵 생성단계에서 균일한 크기의 무수히 많은 핵을 만들고 결정 성장 단계에서 이렇게 생성된 핵을 균일하게 성장시키기 위하여 2단계 열처리 방법, 즉 핵 생성 열처리와 결정 성장 열처리를 분리해서 행하였다.

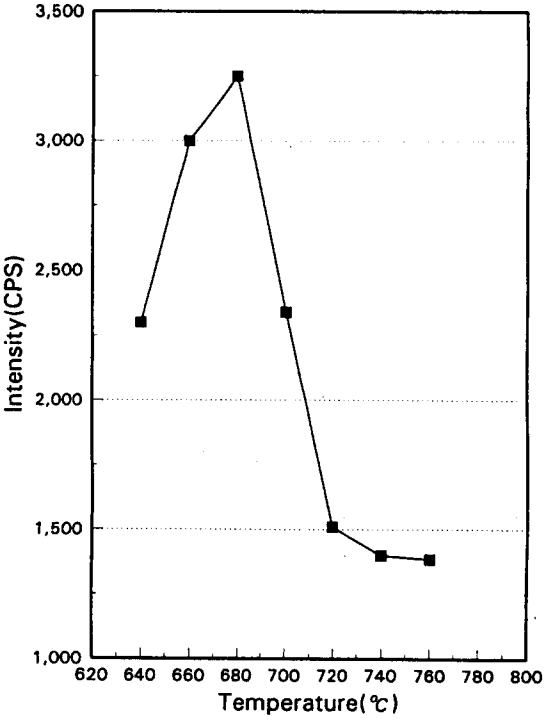

Fig. 1. XRD intensity of heat treated samples at different nucleation temperature.

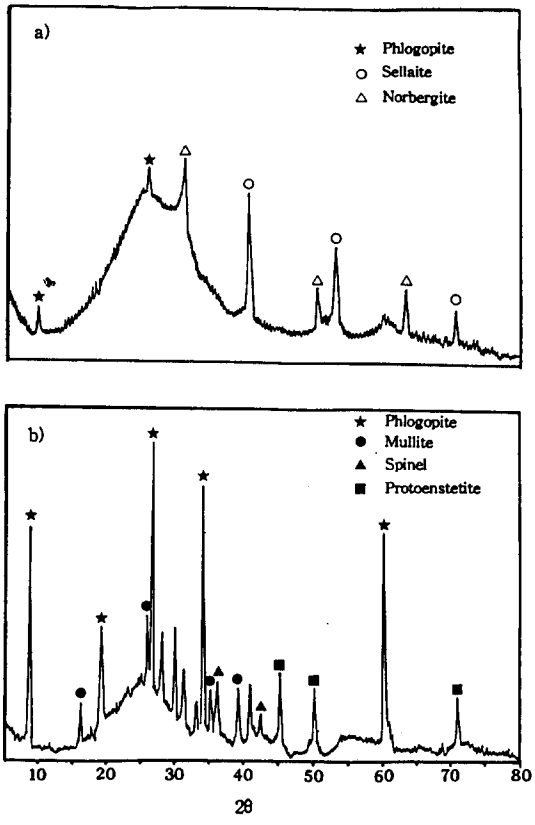

Fig. 2. XRD patterns of phlogopite-based glass ceramics after heat treatment.
(a) heat-treated at 680℃ for 2hrs.
(b) heat-treated at 680℃ for 2hrs. and crystallized at 1100℃ for 6hrs.

적절한 핵생성 온도를 알아보기 위하여 열처리온도를 640℃부터 760℃까지 20℃간격으로 2시간 동안 시편들을 열처리하고 Servinka 등[11]이 제안한 방법으로 phlogopite 결정의 peak와 중첩되지 않고 산란 강도가 큰 부분인 $2\Theta=10\sim17^{\circ}$ 범위에서 측정한 각 시편의 X-ray intensity를 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 핵 생성이 최대로 되는 온도와 시간을 정확하게 알 수는 없으나 2시간 동안 저온에서 열처리 한 경우 680℃에서 열처리한 시편의 X-ray intensity가 가장 높음을 보이고 있고 본 연구에서는 이 온도를 1단계 열처리 온도로 고정하였다.

핵생성 온도와 결정화 온도에서 phlogopite의 결정 생성 여부를 조사하기 위하여 XRD 분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. a)는 핵생성 온도인 680℃에서 2시간 유지시킨 시편의 XRD pattern으로 sellaite (MgF_2)와 norbergite($MgSiO_4MgF_2$)가 석출됨을 보여주고 있으며, b)는 680℃에서 2시간 동안 유지시켜 핵생성을 시킨 다음 다시 온도를 올려 1100℃에서 6시간 동안 열처리하여 결정성장을 시킨 시편의 XRD pattern으로 충분한 phlogopite 결정의 형성을 확인할 수 있었고 소량의 spinel, mullite, 그리고 protoenstatite의 결정상들이 존재하였다. 따라서 핵생성 온도에서 생성된 sellaite와 norbergite는 높은 온도에서 열처리하면 phlogopite로 상전이하여 성장함을 알 수 있었다. Fig. 3은 680℃에서 핵생성을 시킨 시편들을 800℃~1100℃까지 100℃간격으로 각 6시간 동안 열처리한 시편들의 미세구조를 보여주는 전자현미경 사진으로 결정들이 구형에서 사각형태로 변함을 보여주고 있다. 이는 높은 열처리 온도에 의하여 이방성을 지닌 운모의 결정들의 안정한 형태인 판상형으로 크게 성장함을 알 수 있었다.

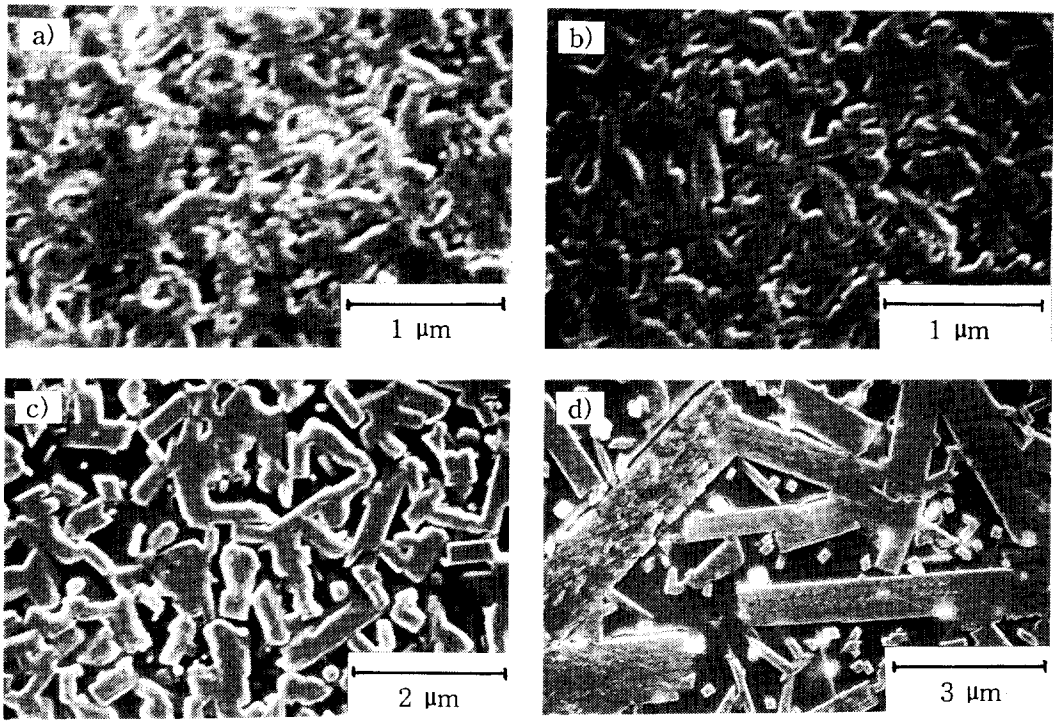

Fig. 3. SEM photographs of phlogopite-based glass ceramics after heat-treated at various crystallization temperatures for 6hrs. (a) 800℃ (b) 900℃ (c) 1000℃ (d)1100℃

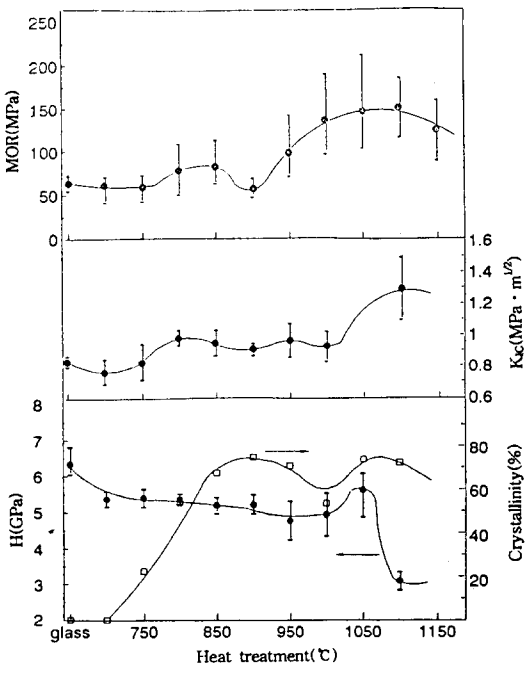

Fig. 4. Mechanical properties and crystallinity with various heat treatment conditions.

Fig. 4에 결정성장 온도를 700℃부터 1150℃까지 변화시켜 6시간 동안 열처리한 시편의 강도, 미세경도, 파괴인성, 결정화도의 변화를 나타내었다. 강도는 1000-1100℃에서 135-150MPa의 최고 값을 보이고 그 이상의 온도에서는 감소함을 보였는데 이러한 특정온도 영역에서의 열처리온도의 증가에 따른 강도의 증가는 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정의 크기가 증가하고 성장한 결정에 의하여 균열 전파가 저지됨으로서 강도가 증가한다고 보고한 Chyung등[12]의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 즉 850℃ 이상에서 6시간 열처리한 경우 결정화도는 모두 약 70%정도로 일정한 값을 보이나 특정 크기까지는 Fig. 5에서 보여주듯이 생성된 결정의 크기에 강도가 의존하는 것을 알 수 있었다.

미세경도는 열처리 온도가 1000℃보다 낮은 경우 온도가 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보였으나 1100℃이상의 높은 온도에서 열처리한 경우 급격한 감소를 보였는데 이것은 결정화도가 높아지고 모유리의 경도보

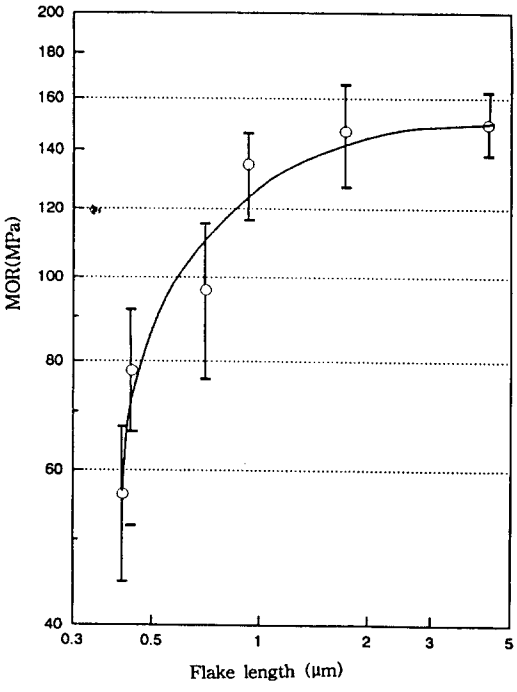

Fig. 5. Variations of MOR with the flake length of phlogopite crystals.

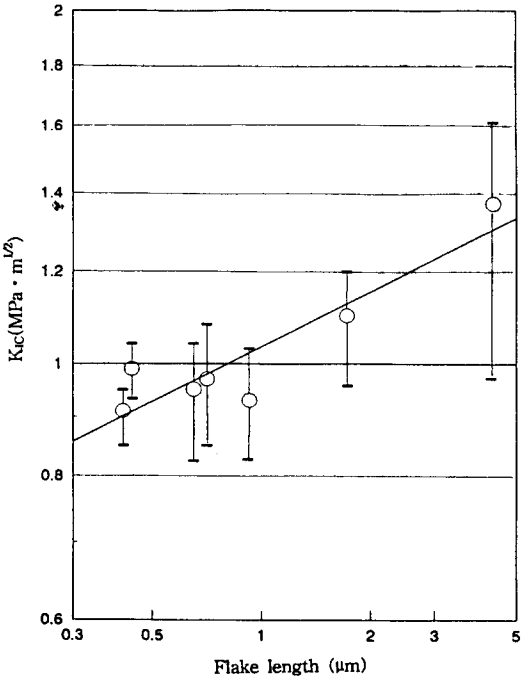

Fig. 6. Variations of fracture toughness with the flake length of phlogopite crystals.

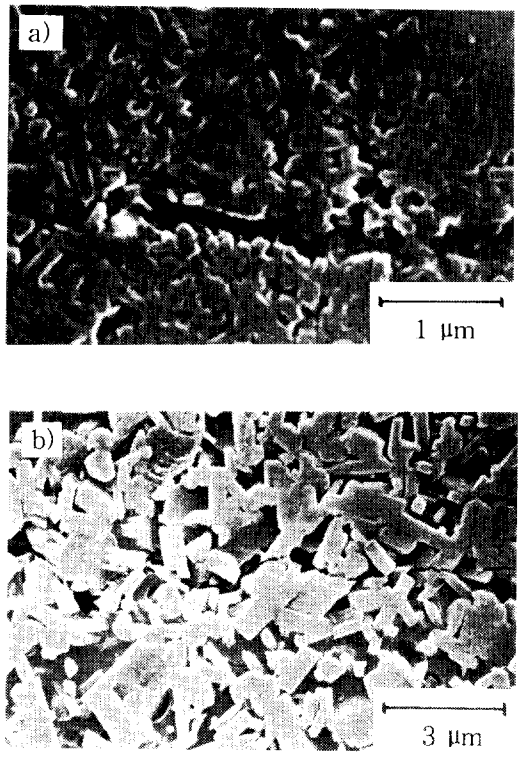

Fig. 7. SEM photographs showing crack path by the indentation.
(a) heat-treated at 680℃ for 2hrs. and crystallized at 900℃ for 6hrs.
(b) heat-treated at 680℃ for 2hrs. and crystalized at 1100℃ for 6hrs.

다 낮은 값을 가지는 유리 매트릭스 내의 크게 성장한 phlogopite 결정의 영향이라고 생각된다. 파괴인성은 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하였으며, 특히 1000℃~1100℃에서 열처리된 시편은 초기 유리 시편의 파괴인성 값인 0.7MPa · $m^{1/2}$보다 높은 1.2~1.4MPa · $m^{1/2}$의 파괴 인성을 보였다. Fig. 6은 결정크기에 따른 파괴인성의 변화를 나타내었으며 파괴인성 값은 일정 결정화도 이상의 영역에서는 결정화도에는 민감하지 않고 결정의 크기에 의존함을 알 수 있었다. 핵 생성 온도인 680℃에서 2시간 열처리한 후 각각 900℃와 1100℃에서 결정화시킨 시편의 균열 전파 양상을 Fig. 7에서 보여주며 결정성장 온도가 낮은 경우는 intergranular fracture 경향을 보이고 있고 온도가 높은 경우 transgranular fracture의 경향을 관찰할 수 있었다. 즉 결정

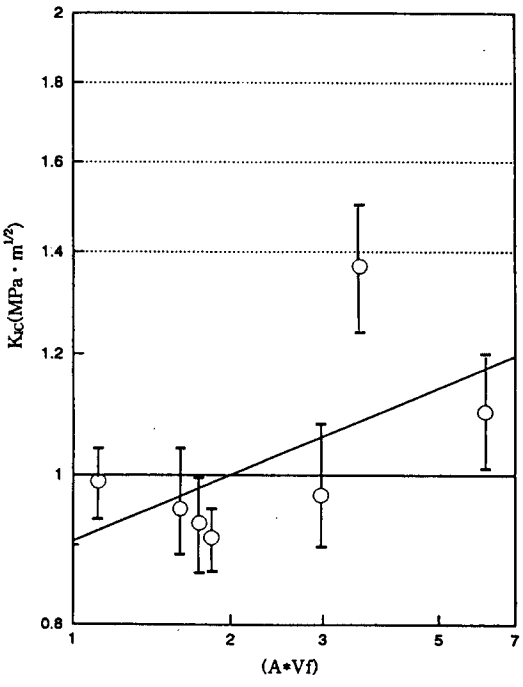

Fig. 8. Variations of fracture toughness with the product of aspect ratio and volume fraction.

Fig. 9. SEM photographs showing showing transcrystalline fracture of the sample heat-treated at 1150℃ for 6hrs.

의 크기가 작고 모양이 구형이면 intergranular fracture의 경향을 보이며 결정의 크기가 크고 모양이 복잡하면 transgranular fracture의 경향을 보임[13]을 알 수 있었다. 이러한 결과는 유리와 결정의 약한 계면과 벽개면을 갖는 운모 글라스 세라믹스에서 파괴인성의 증가는 crack deflection과 blunting에 기인한다고 발표한 Cook과 Gordon[14]의 결과와 일치함을 보였다. Faber와 Evans[15]는 crack deflection의 의한 파괴인성의 영향을 보고하였는데 이 결과와 본 실험에서 결과를 비교해보기 위해 측정한 파괴인성과 형상비와 부피분율의 곱의 log-log plot을 행한 결과 Fig. 8에 나타내었으며 기울기는 Faber와 Evans의 결과인 0.5와 거의 일치하는 값을 보였다. 또한 Fig. 9에서 crack이 일부 충분히 성장한 phlogopite 결정을 통하여 전파되는 양상이 관찰되었으며 이는 Rossi와 Canahan[16]등이 보고한 약한 벽개면을 갖는 결정들에서 파괴인성의 증가는 벽개에 의한 에너지 흡수 기구에 기인한다는 사실을 뒷받침하고 있다. 따라서 벽개성을 갖는 phlogopite 글라스 세라믹의 열처리에 의한 파괴인성의 증가는 일반적인 글라스 세라믹스 계의 유리와 결정의 경계에서 초래되는 내부 응력에 의한 microcracking에 의한 파괴인성 증진과 crack deflection에 의한 에너지 흡수기구 뿐만 아니라 간접적으로 벽개에 의한 에너지 흡수 기구에 의해서도 파괴인성이 증진된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 열처리 온도 및 시간을 변화시켜 Phlogopite-based 글라스 세라믹스를 제조한 다음 미세구조와 기계적 물성의 관계를 조사하였으며 결정화도가 낮은 시편에서는 모유리와의 뚜렷한 기계적 물성의 차이를 보이지 않았으나, 결정화도가 70%이상이고 결정의 크기가 1~5㎛ 이상인 시편에서는 140MPa의 높은 강도를 보였다.

또한 결정성장 온도가 낮은 경우는 결정의 크기가 작고 구형의 형태를 가지며 intergranular fracture경향을 보이고 있고 온도가 높은 경우 결정의 크기가 커지고 판상의 형태를 가지며 transgranular fracture의 경향을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서는 2단계 열처리를 통하여 비교적 높은 1.4MPa · $m^{1/2}$의 파괴인성값을 얻었으며 유리와 결정의 경계면에서의 microcracking에 의한 파괴인성 증진기구외에 crack deflection 현상 및 phlogopite 결정의 벽개 현상 등을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. W. McMillan, Glass ceramics, 2nd ed., pp.1, Academic Press, London, England, (1979).
2. G. H. Beall, U. S. Patent, 3,689,293 (1972).
3. D. G. Grossman, U. S. Patent, 3,839,055 (1974).
4. J. F. Bednarik, P. W. Richter, Glass Tech., 27, 2 (1986).
5. G. H. Beall, Am. Ceram. Soc. Sp. Pub., 5 (1971).
6. W. Vogel, G. H. Beall, Am. Ceram. Soc., 4, 125 (1982).
7. P. W. McMillan, Glass ceramics, 2nd ed., pp. 245, Academic Press, London, England, (1979).
8. L. Cowey, H. Jones, Cryogenics, 28, 181 (1988).
9. P. W. McMillan, D. Hing, J. Mater. Sci., 8, 1041 (1973).
10. K. Niihara, R. Morena, D. D. H. Hasselman, J. Mater. Sci. Latters, 1, 13 (1982).
11. L. Servinka, J. Dusil, J. Non-crystalline solids, 21, 125 (1976).
12. C. K. Chyung, G. H. Beall and D. G. Grossman, Microstructure and Mechanical Properties of Mica Glass-ceramics, Corning Glass Works, Cornimg, New York 14830, 1167, (1987).
13. F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 54(12), 614 (1971).
14. J. Cook and J. E. Gordon, Proc. Roy. Soc., London A282, 508 (1964).
15. A. G. Evans, K. T. Faber, J. Am. Ceram. Soc., 64(7), 394 (1981).
16. R. C. Rossi and R. D. Carnahan, Ceramic Microstructure. Their Analysis, Significance, and Production. John Wiley and Sons, Inc., New York, 620-635 (1968).