

타이타니아 단섬유상의 석출이 결정화유리의 마모특성에 미치는 영향

이 경 호

순천향대학교 재료공학과

(1995년 9월 19일 접수)

Effects of Titania Whisker Precipitation on Wear Property of the Glass-Ceramic

Kyoung-Ho Lee

Dept. of Mater. Eng., Soonchunhyang Univ.

(Received September 19, 1995)

요 약

$\text{Li}_{0.4}\text{Ca}_{0.05}\text{AlP}_{0.5}\text{Si}_{10.75}\text{O}_{45}$ 의 조성에 4%의 TiO_2 분말을 핵생성제로 첨가한 후, 유리시편, 740°C 에서 2시간 핵생성을 시키고 900°C 에서 2시간 결정화를 시켜 거의 100%의 결정성을 지닌 결정화유리시편, 그리고 1050°C 에서 20시간 결정화열처리로 결정화유리 기지에 TiO_2 단섬유상을 성장시킨 자체강화 결정화유리시편을 제조하였다. 이들 시편을 사용하여 상온 및 고온에서 ball-on-disc 형태의 마모실험을 행하여 결정화유리기지에 성장된 TiO_2 단섬유상이 결정화유리의 상온 및 고온마모특성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 마모실험결과 모든 시편은 상온에서는 micro-fracture에 의한 마모를 보였으며 온도가 증가할수록 점성유동이나 소성변형에 의한 마모도 주요 마모기구로 작용하였다. 또한 모든 시편은 온도가 증가할수록 마모율이 증가됨을 보였으나 그 정도에 있어 TiO_2 단섬유상이 성장된 결정화유리시편이 가장 낮은 마모율을 보였다. 이는 유리에서 결정화유리로 다시 결정화유리에서 TiO_2 단섬유상이 성장함에 따른 재료의 경도 및 파괴인성의 증가에 기인한 것으로 추정된다.

ABSTRACT

In $\text{Li}_{0.4}\text{Ca}_{0.05}\text{AlP}_{0.5}\text{Si}_{10.75}\text{O}_{45}$ composition, glass, glass-ceramic having a near 100% crystallinity after nucleation heat treatment of $740^\circ\text{C}/2\text{ h}$ and crystallization heat treatment of $900^\circ\text{C}/2\text{ h}$, and in-situ TiO_2 whisker reinforced glass-ceramic after heat treatment of 1050°C for 20 h were fabricated with the addition of 4% TiO_2 as a nucleating agent. With these materials, a ball-on-disc type wear test was conducted in order to examine the effect of TiO_2 whisker precipitation on ambient and high temperature wear properties of the glass-ceramic. Wear test results indicated that all specimens exhibited micro-fracture wear mechanism in ambient temperature. At higher temperatures, viscous flow and plastic deformation also acted as the major wear mechanism. As temperature increased, the wear rates of the materials were increased. However, the in-situ TiO_2 whisker reinforced glass-ceramic exhibited the lowest wear rate over the test temperature range. This resulted from the improvement of hardness and fracture toughness of the material as the glass converted into the glass-ceramic followed by precipitation of TiO_2 whiskers throughout the glass-ceramic matrix.

Key words: In-situ glass-ceramic composite, TiO_2 whisker precipitation, Wear properties

1. 서 론

상온 및 고온에서 높은 기계적 신뢰도를 갖는 재료의 개발은 오늘날 세라믹재료의 구조용 재료로의 응용에 있어 최대 관심분야중 하나이다. 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 재료중의 하나는 높은 aspect비, 고강도 및 높은

영율을 갖는 휘스커형태의 이차상을 세라믹기지에 분산시킨 휘스커강화 복합재료이다¹⁻⁴⁾. 보통 강화제로 쓰이는 휘스커는 미리 원하는 크기로 제조되어 복합재료제조공정에 쓰이게 되는데 이 과정에서 휘스커 handling시 인체에 미치는 해로운 영향이 오늘날 큰 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법이 바로 자체

강화법이다. 자체강화재료는 비단 긴강상문제의 해결 뿐 아니라 제조공정과정의 단축 등의 여러 이유에서 크게 주목받고 있다. 이러한 자체강화재료의 대표적인 예가 질화규소(Si₃N₄)이다⁵⁻⁷. 질화규소는 소결시 α 상의 용해 및 β 상으로의 재석출과정에서 β 상이 acicular 형태로 자라나 높은 파괴인성값을 갖게 된다.

결정화유리도 사실 유리기지에 결정상이 마치 이차상으로 분산되어 있는 자체강화 복합재료로 취급할 수 있다. 여러 문헌에서 보고된 바와 같이 보통 결정화유리는 모유리보다 우수한 기계적 특성을 갖고 있다. 1950년대 결정화유리가 처음 소개된 이후로 결정화유리는 원하는 결정상의 선택적인 석출가능성, 열팽창계수의 조절 용이성, 미세한 결정크기 및 균일성, 우수한 치수안정성 등 다양한 물질 때문에 가정용 조리기구에서부터 천체망원경의 렌즈에 이르기까지 그 응용범위가 매우 넓고 최근에는 결정화유리의 표면가공성의 용이성을 이용하여 특수목적의 베어링, 밸브, 롤러 등으로의 응용에 대한 연구도 진행되고 있다⁸.

본 연구에서는 결정화유리화가 가능한 재료 중에 열팽창계수가 매우 낮아 내열충격성이 매우 우수한 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂계의 조성을 이용하여 자체 휘스커강화 결정화유리를 제조하여 이 재료의 마모특성, 특히 결정화시 TiO₂ 단섬유상의 석출 및 성장이 마모특성에 미치는 영향을 알아보고 내마모재료로의 응용가능성을 타진하고자 하였다. 재료의 마모에 대한 연구는 실용화에 직접적으로 연관된 것으로, 이 문제는 세라믹 재료가 취성으로 균열의 존재에 약하다는 점과 함께 첨단 응용을 위해서 반드시 해결되어야 할 문제라고 생각된다.

2. 실험방법

2.1. 기본유리 및 결정화유리의 제조

본 실험에서 사용된 유리, 결정화유리 및 TiO₂ 단섬유상이 성장된 결정화유리의 기본조성은 β-eucryptite 고용체인 (Li_{1.6}, Ca_{0.2})O·Al₂O₃·3SiO₂와 AlPO₄가 50 : 50의 몰비를 이루고 여기에 TiO₂가 핵생성제로 4 wt% 첨가된, [96% (Li_{0.4}Ca_{0.05})(AlP_{0.5}Si_{0.75})O_{4.5}, 4% TiO₂]이었다. 시편제조에 사용된 원료는 Li₂CO₃(99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan), CaCO₃(99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan), Al₂O₃(99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan), SiO₂(99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan), NH₄H₂PO₄(98%, Fisher Scientific Co., U.S.A.) 및 TiO₂(99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)이었다. 유리제조에 있어 각 원료를 혼합후 그대로 용융을

시키지 않고 먼저 각 원료를 혼합 및 하소를 통하여 (Li_{1.6}, Ca_{0.2})O·Al₂O₃·3SiO₂ 및 AlPO₄의 분말을 제조한 후에 다시 각조성을 50 : 50 몰비로 섞어 1200°C에서 24시간 하소하여 최종조성의 분말을 얻은 후에 핵생성제로 TiO₂ 분말을 전체 중량의 4%가 되게 첨가한 후 용융하여 유리제조를 하였다.

얻어진 분말을 150 g 칭량하여 백금도가니에 넣고 bell-type 유리제조용 고온전기로서 1620°C의 온도로 2시간 용융하였다. 이때의 승온속도는 300°C/hr로 하였다. 분말을 용융후에 미리 예열된 Ni-Cr계 금속 mold에 부어 유리를 제조하였다. 만들어진 유리를 공기 중에서 냉각시키면 유리의 비교적 낮은 열전도도에 의해 유리의 표면과 내부의 수축율이 달라져 이에 따른 응력에 의해 부서졌기 때문에 제조된 유리는 우선 dilatometer 측정을 통해 얻어진 T_g(glass transition temperature)보다 약 20°C 높은 온도에서 1시간 유지 후에 100°C/hr로 서냉시켜 유리제조시 발생하는 열응력을 제거하였다. 얻어진 [96% (Li_{0.4}Ca_{0.05})(AlP_{0.5}Si_{0.75})O_{4.5}, 4% TiO₂] 조성의 유리 bulk 시편을 2단계 열처리과정을 거쳐 결정화 유리를 제조하였다. 1차 열처리는 많은 수의 핵을 형성시키기 위한 단계로 유리를 740°C에서 2시간 열처리하였다. 이 열처리온도는 DTA를 이용 Marrotta 등이 제안한 최대핵생성온도를 구하는 식을 이용하여 얻어진 결과이다⁹. 2차 열처리는 유리기지에서 결정화를 시키는 단계로 900°C 및 1050°C에서 각각 2시간 및 20시간 행하여졌다. 이때 유리는 유리상이 거의 존재하지 않는 결정화유리, 특히 1050°C에서 20시간 열처리한 경우에는 β-eucryptite 고용상의 기지에 TiO₂ 단섬유상이 성장한 자체강화 결정

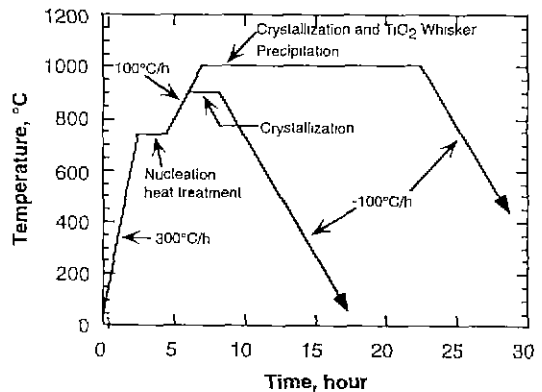


Fig. 1. Heat treatment schedule of the [96% Li_{0.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}, 4% TiO₂] glass for making a regular glass-ceramic and an in-situ TiO₂ whisker-reinforced glass-ceramic.

화유리구조를 갖게 되었다. 결정화유리제조의 열처리 schedule을 Fig. 1에 보였다. Fig. 1에 도시한 것과 같이 핵생성후에 결정화 온도까지 100°C/hr의 낮은 승온속도를 사용한 것은 유리에서 결정이 석출할 때 유리와의 결정사이의 열팽창의 차이에 따른 균열생성을 방지하기 위함이었다.

2.2. 유리 및 결정화유리의 기본물성의 측정

제조된 유리의 유리전이온도(T_g) 및 결정화온도(T_c)를 DTA(8078B₂, Rigaku, Japan) 분석을 통해 측정하였다. 325 mesh 체를 통과한 유리 분말을 알루미늄질 holder에 담고 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1000°C까지 air 분위기에서 실험을 행하였다.

또한 각 시편들의 열팽창계수를 TMA(8098A₁, Rigaku, Japan)를 이용하여 측정하였다. 시편은 low speed cutting기를 이용하여 3×3×20 mm³의 크기로 절단 후에 기기에 넣고 5°C/min의 승온속도로 상온에서 800°C까지 측정하였다.

얻어진 유리의 제조시 열처리(devittrification)여부 및 결정화하는 동안에 유리기지로부터 석출되는 결정상의 종류를 x-ray diffractometer(Compact XRD Analyzer System 1840, Phillips, U.S.A.)을 이용하여 2θ를 15°에서 70°까지 1°/min의 주사속도(scanning speed)로 측정하였다. 측정결과 얻어진 peaks는 JCPDS Powder Diffraction Files를 이용 분석하였다.

유리에서 결정화유리로 변화시의 미세구조의 변화를 SEM(SE-4200, Hitachi, Japan)를 이용, 관찰하였다. 또한 마모실험후의 마모부위의 상태를 관찰하여 마모기구를 알아보고자 하였다.

마모실험에 사용된 각 시편들의 기본적인 기계적 특성인 강도, 영율, 경도 및 파괴인성값을 측정하였다. 먼저 강도측정은 military standard 1942 type B의 형태로 준비된 시편을 만능시험기(UTM 1100, Applied Test Systems, U.S.A.)를 이용하여 내부 span 20 mm, 외부 span 40 mm 및 cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 각 시편당 5~8회 측정하여 평균값을 얻었다. 영율은 곡강도실험시 시편의 파괴전까지의 deflection을 측정하여 얻었다. 경도 및 파괴인성값은 미세경도기(LECO DM-400, LECO Corp., U.S.A.)를 이용 다이아몬드 압자를 500 gr 및 1 Kg의 하중으로 SiC 연마지(#400), 다이아몬드 suspension(30 μm 및 6 μm) 및 실리카 suspension(0.1 μm)으로 경면 처리된 시편의 표면에 가하여 각 시편당 10회 측정 후에 평균값을 취하였다.

2.3. 유리 및 결정화유리의 상온 및 고온의 마모실험

TiO₂ 단섬유상의 성장이 결정화유리의 상온 및 고온 마모에 미치는 영향을 [96% Li_{0.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}, 4% TiO₂]의 유리시편, 900°C에서 2시간 결정화시켜 거의 100%의 β-eucryptite 상을 석출시킨 결정화유리시편, 그리고 1050°C에서 20시간 열처리시켜 β-eucryptite 기지상에 TiO₂ 단섬유를 성장시킨 결정화유리시편을 가지고 알아보았다. 이런 효과를 알아보기 위하여 사용된 마모실험기는 ball-on-disk 형태의 기기로 사용된 ball은 직경이 11.7 mm의 가압소결된 상용질화규소(Si₃N₄)를 사용하였다. Disk 형태의 시편에 가해진 하중은 8N이었고 ball이 시편 위를 미끄러지는 거리는 5×10⁻³ m, 미끄럼속도는 10⁻³ m/sec로 하였으며 실험온도는 25, 200, 400 및 600°C에서 각각 1시간씩 행하여졌다. 특히 고온에서는 온도가 실험온도에 도달한 후 약 20분 정도 유지 후에 실험을 시작하였다. 모든 마모실험은 대기 중에서 무윤활상태로 행하여졌다. 각 시편들의 한쪽 표면을 SiC(#400)로 연마한 후에 30 μm과 6 μm의 다이아몬드 suspension으로 마지막으로 0.1 μm의 실리카 suspension을 이용하여 경면으로 해주었다. 마모실험은 각 온도에서 한 재료당 3개의 시편씩 행하여졌으며 마모실험후 마모된 시편들 주위에 마모입자(wear debris)는 마모입자형태의 관찰을 위하여 모아졌다. 마모된 시편은 toluene, ethanol, 그리고 acetone에 넣어 각각 1분씩 초음파세척을 행하여 마모부위 위의 느슨한 마모입자를 제거한 후에 마모량을 측정하여 마모율을 계산하였다. 이때 마모율은 본 실험에서는 마모부피를 가해진 하중 및 시간으로 나눈 값으로 정의하였다. 또한 마모에 의해 손상된 부위를 SEM을 이용, 관찰하여 각 마모실험온도에서 마모기구를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

[96% Li_{0.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}, 4% TiO₂] 조성의 유리시편의 DTA 결과 및 열팽창측정 결과를 Fig. 2에 보였다. DTA의 결과에서 보이듯이 유리시편의 결정화온도는 약 820°C였다. 그러나 본 DTA 실험에서는 유리시편의 유리전이온도는 측정되지 않았다. 유리의 결정화온도 및 유리전이온도는 핵형성온도를 정하는데 있어 중요한 자료를 주기 때문에 각 유리시편의 유리전이온도는 Dilatometer를 이용하여 측정하였다. 유리시편에 대한 Dilatometric test의 결과에서 보이듯이 유리전이온도는 약 670°C로 측정되었다. 이 결과를 가지고 유리전이온도와

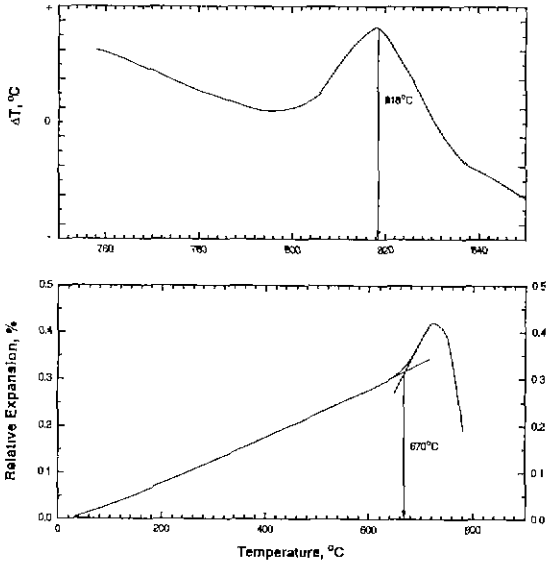


Fig. 2. DTA and dilatometric curves of as-fabricated [96% (Li_{0.4}Ca_{0.05})(AlP_{0.5}Si_{0.75})O_{4.5}, 4% TiO₂] glass.

결정화온도사이의 여러 온도에서 핵생성열처리를 한 후에 각 시편들을 다시 DTA 분석을 한 후, 결정화온도의 변화를 측정하여 Marrotta 등이 제안한 식을 이용하여 최대핵형성온도를 구하였다⁹⁾. Marrotta 등에 의해 제안된 식은 다음과 같다.

$$\ln I = \frac{E_c}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_c^0} \right) + \text{constant}$$

여기서 I는 핵형성을, T_c는 다양한 온도에서 핵형성 열처리를 한 유리시편의 결정화온도, 그리고 T_c⁰는 as-quenched 유리시편의 결정화온도이다. 이 결과에 의해 [96% Li_{0.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}, 4% TiO₂] 유리시편의 최대 핵형성온도는 약 740°C임 알았다. 이 결과를 가지고 각 조성의 유리시편들을 740°C에서 2시간 핵생성시킨 후에 900°C에서 2시간 결정화를 시키거나 1050°C에서 20시간 결정화를 시켰다. Fig. 3에 [96% Li_{0.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}, 4% TiO₂] 조성의 유리 및 각각 900°C 및 1050°C에서 결정화시킨 결정화 유리의 미세구조사진들을 보였다. 먼저 900°C에서 2시간 결정화를 시킨 경우에는 submicron 크기의 결정상들이 서로 접촉을 하고 있으며 유리상은 거의 남아있지 않음을 알 수 있다. 그리고 1050°C에서 20시간 결정화를 시킨 경우에는 단섬유상의 이차상이 결정기지에서 다시 석출되어 자체강화 결정화유리 복합체의 구조를 보임을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5에 이렇게 결정화를 시킨 유리의 온도별 x-ray diffraction pattern

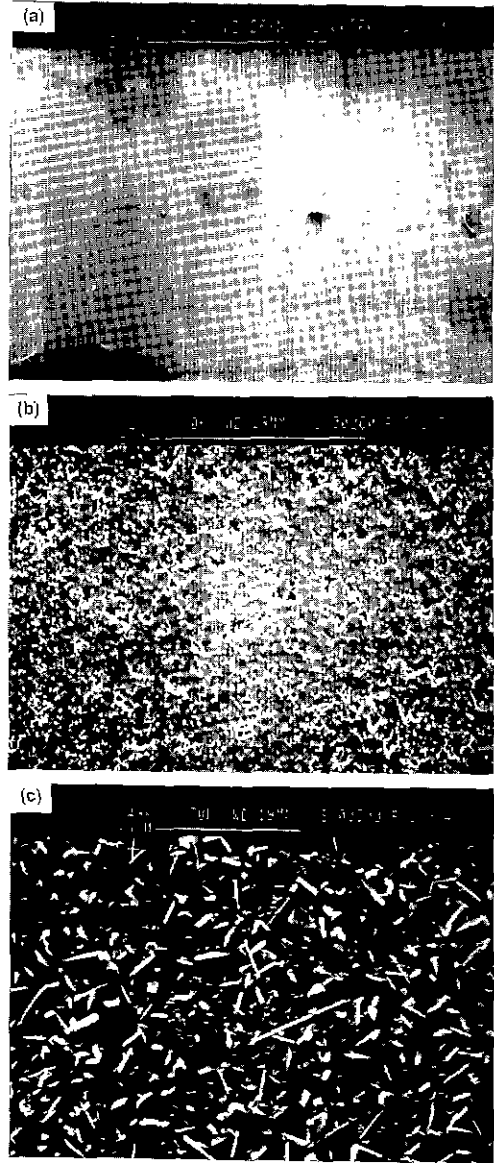


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the (a) glass, (b) glass-ceramic after 740°C/2 h+900°C/2 h heat treatment and (c) glass-ceramic after 740°C/2 h+1050°C/20 h heat treatment. (etched by 4% HF for 10 sec.)

및 열팽창곡선을 각각 보였다. X-ray pattern에서 보듯이 유리에서 처음 발달되는 결정상은 β-eucryptite 고용체이었다. 그러나 온도가 1050°C까지 올라가면 작은 량이지만 TiO₂(rutile phase) 상이 석출되었음을 알 수 있다. 열팽창곡선의 결과에서도 두 시편 모두 매우 낮은

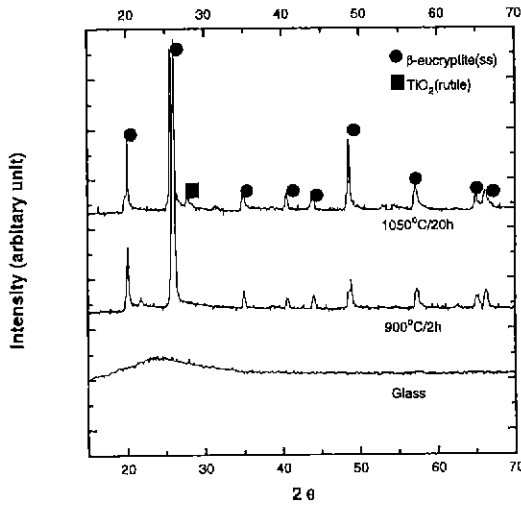


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the glass as a function of heat treatment temperature.

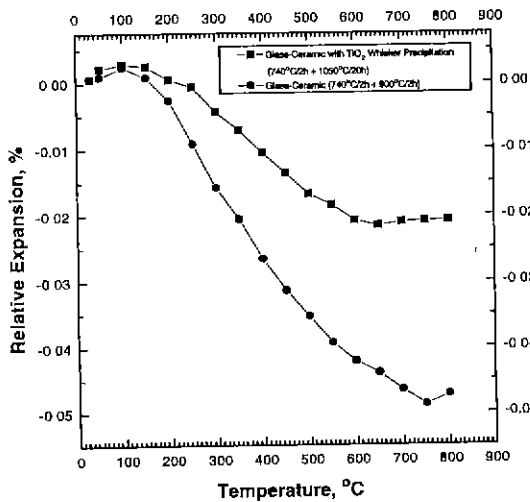


Fig. 5. Relative thermal expansions of the glass-ceramics heat-treated at various temperatures and times.

열팽창거동을 보이나 1050°C에서 결정화시킨 시편이 열팽창계수가 높은 TiO₂ 단섬유상의 석출로 약간 더 높은 열팽창거동을 보인다. 위의 분석 결과들로부터 다음을 알 수 있다. 먼저 유리를 결정화시키면 유리상에서 β-eucryptite 고용상이 석출되고 900°C에서 2시간정도 열처리를 하면 유리는 잔여유리상이 거의 존재하지 않는 결정으로 변화된다. 이런 결정화유리를 1050°C에서 20시간 더 열처리를 하면 β-eucryptite 결정기지에서 TiO₂ 상이

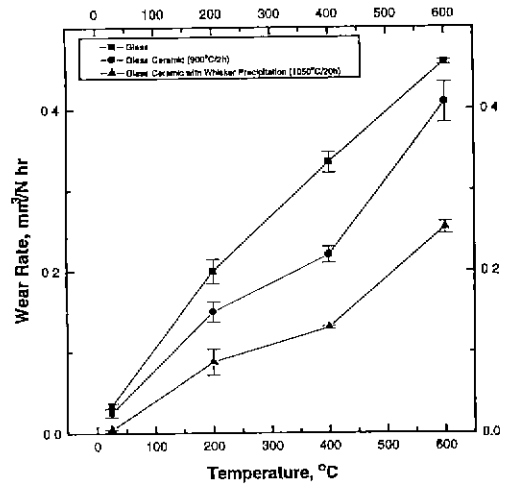


Fig. 6. Wear test results of the glass, and in-situ TiO₂ whisker reinforced glass-ceramic as a function of temperature.

단섬유형태로 석출, 성장함을 알 수 있다(약 14 vol.%).

[96% Li_{1.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}, 4% TiO₂] 조성의 유리 및 900°C에서 결정화시켜 β-eucryptite 고용상의 결정물 거의 100% 유리 기지로부터 석출된 결정화유리 시편 그리고 1050°C에서 20시간 결정화를 시켜 β-eucryptite 고용상의 결정화유리기지에서 TiO₂ 단섬유상이 성장한 결정화유리시편에 대한 상온 및 고온에서의 마모 실험 결과를 Fig. 6에 보였다. 마모실험결과에서 보여주듯이 모든 시편은 온도의 증가에 따라 마모율이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 전 실험온도 영역에서 유리시편이 가장 높은 마모율을 보였으며 반면에 TiO₂ 단섬유상이 전체에 약 14 vol.% 정도 성장된 결정화유리가 전 실험 영역에서 가장 낮은 마모율을 보이고 있다. 먼저 상온에서의 마모실험결과를 보면 주어진 마모조건에서 유리 와 결정화유리시편의 마모율은 거의 비슷하고 TiO₂ 단섬유상이 석출된 결정화유리가 가장 낮은 마모율을 보이고 있다. 상온에서 각시편들의 마모로 인해 손상된 부위의 미세구조사진을 Fig. 7에 보였다. 그림에서 보여주는 바대로 모든 시편의 마모로 인해 손상된 부위에는 균열이 발달되어 있어 세라믹 타재료들의 상온마모실험 결과들에서 보이는 것과 같이 전형적인 micro-fracture에 의한 마모형태를 보이고 있다. 즉, Si₃N₄ ball이 시편 위에서 일정하중으로 미끄럼운동을 하게 되면 시편에 biaxial load가 걸려 ball이 미끄러지는 후마부위에 인장응력이 발달된다(Fig. 8)¹⁰⁾. 단일 이 부위에 여러 형태의 흠(flaw)이 존재하면 이런 응력집중점에서 부터 균열이 발

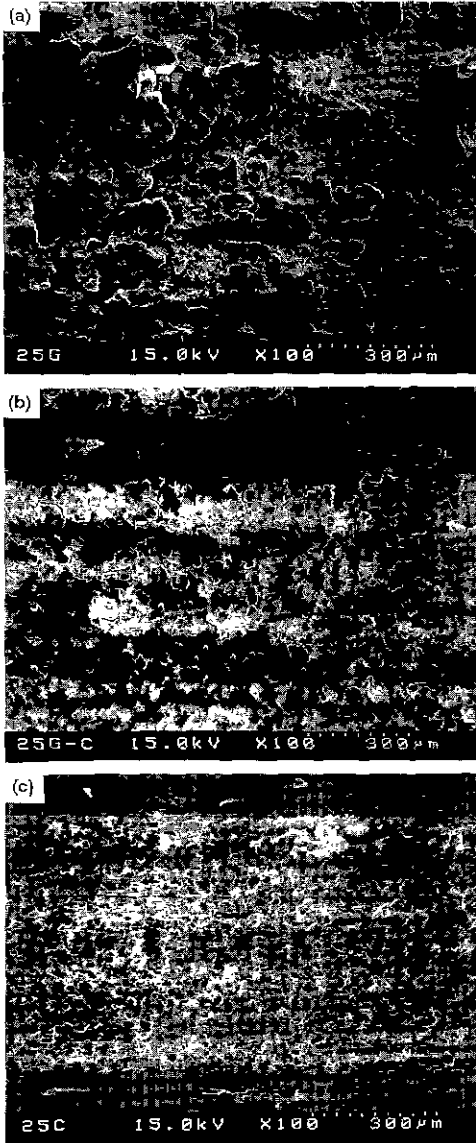


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the wear tracks formed on the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ TiO_2 whisker-reinforced glass-ceramic during sliding against the Si_3N_4 ball at room temperature.

생하고 계속적인 ball의 움직임에 따라 균열이 성장하고 궁극적으로 시편으로부터 이탈되는 micro-fracture에 의한 것으로 보여진다. 상온에서의 이와 같은 형태의 마모는 일반 취성재료에서 마모를 지배하는 주요마모기구이다^{11,12)}. 그러나 Fig. 7에서 보인 바와 같이 시편들의 마모부위에서 균열의 정도를 비교하면 유리시편에서 가

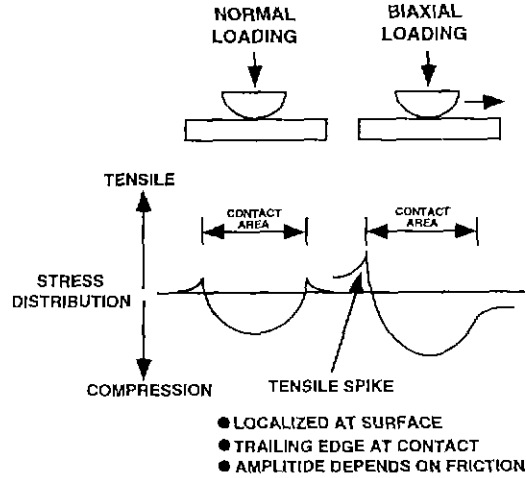


Fig. 8. Schematic diagram of stress distributions resulting from uniaxial and biaxial loading at a constant surface¹⁰⁾.

Table 1. Properties of the [96% $Li_{0.4}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}$, 4% TiO_2] Glass and Glass-Ceramics

	Glass	Glass-Ceramic	In-Situ TiO_2 Whisker Reinforced Glass-Ceramic
Heat Treatment	None	740°C/2 hr + 900°C/2 hr	740°C/2 hr + 1040°C/20 hr
Crystal Size	None	>1 µm	~2 µm(Matrix) Aspect ratio ≈ 20(whisker)
Density (g/cm ³)	2.44	2.47	2.53
Hardness (GPa)	4.4	4.8	5.4
Strength (MPa)	68	85	135
Fracture Toughness (MPa·√m)	0.8	1.1	2.0

장 균열이 크고 TiO_2 단섬유상이 성장한 결정화유리의 경우가 가장 미약한 균열이 발달되어있음을 보인다.

Table 1에 유리, 결정화유리, 그리고 TiO_2 단섬유상이 석출된 결정화유리시편들의 기본적인 물성의 비교를 나타내었다. Table 1에 보이듯이 TiO_2 단섬유상이 석출됨에

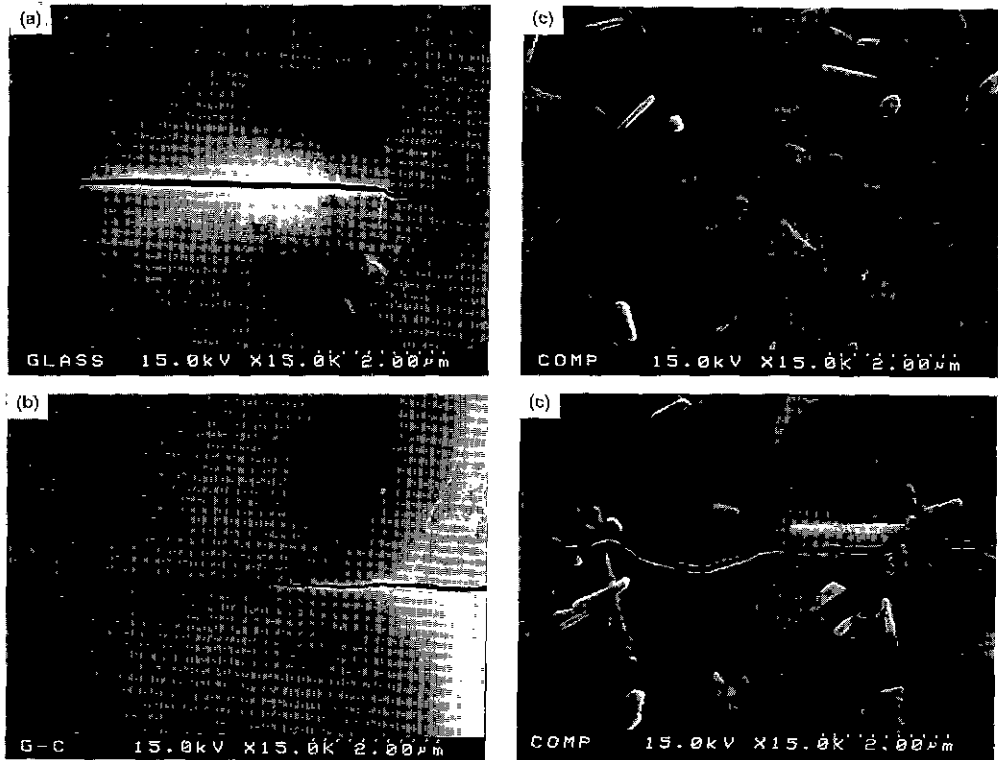


Fig. 9. Scanning electron micrographs showing indentation crack propagation in the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ whisker-reinforced glass-ceramic.

따라 전반적인 기계적 특성이 증가함을 보인다. 특히 경도 및 파괴인성은 재료의 내마모성에 직접적으로 관련된 것으로 실험결과에서도 보이듯이 유리에서 결정화 유리로의 변화시 약간의 경도 및 파괴인성의 증가를 보이고 있고 다시 결정화유리로부터 TiO_2 의 석출이 재료의 경도 및 파괴인성값을 향상시킴을 알 수 있다. 먼저 경도의 증가는 β -eucryptite 고용체($H=4.5$ GPa)보다 경도가 높은 TiO_2 단섬유상($H=7\sim 11$ GPa)이 기지에 약 14 vol.% 정도 석출됨에 기인한 것이고 파괴인성의 증가 역시 β -eucryptite 고용체 결정상보다 높은 열팽창계수($7.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)²³⁾ 및 탄성계수($E=283$ GPa)²³⁾를 갖는 TiO_2 의 단섬유상의 석출에 의한 균열의 deflection에 따른 것이다. Fig. 9에 각 시편의 균열의 진전 양상을 보였다. Fig. 9에서도 보이듯이 TiO_2 로 자체강화된 결정화 유리가 가장 균열의 deflection이 심함을 보인다. 이런 재료의 특성에 의해 유리의 경우 주어진 하중에서 타 재료들에 비해 균열의 생성과 성장에 있어 그 정도가 가장 심하고 비교적 많은 마모가 진행된다. 이런 유리를 $760^{\circ}C$ 에서 2시간 핵생성 열처리를 하고 $900^{\circ}C$ 에서 2시

간 결정화를 시키면 유리에서 결정상의 석출로 경도 및 파괴인성이 증가하고 그에 따라 마모량도 약간 감소하게 된다. 여기서 다시 결정화유리의 기지에 TiO_2 단섬유상을 무질서하게 성장시키면 경도 및 파괴인성이 유리의 그것보다 상당히 증가하게 되어 질화규소 ball의 미끄러짐에 의한 균열의 생성과 성장이 다른 두 시편에 비해 낮아지고 그에 따라 가장 높은 내마모성을 보이는 것이다 (미세구조 사진에서 마모자국의 넓이가 이 경우에 가장 좁음을 알 수 있다).

$200^{\circ}C$ 에서의 마모율은 상온보다도 높아짐을 보인다. $200^{\circ}C$ 에서 마모실험후의 마모손상부위의 미세구조사진들을 Fig. 10에 보였는데 손상부위의 미세구조사진에서 보이듯이 미세구조는 상온의 그것과는 매우 다른 양상을 보이고 있다. 그럼에 보인 미세구조사진들은 마모실험후 초음파세척을 한 것들임에도 많은 마모입자가 모든 시편들의 마모손상부위의 표면에 존재함을 보인다. 이 마모입자들은 마모부위에 기계적으로 정착되어 있는 것처럼 보여지며 고배율의 사진들을 보면(Fig. 11) 마모입자의 응집체들이 약간의 점성유동이나 소정변형을 일으킨 것

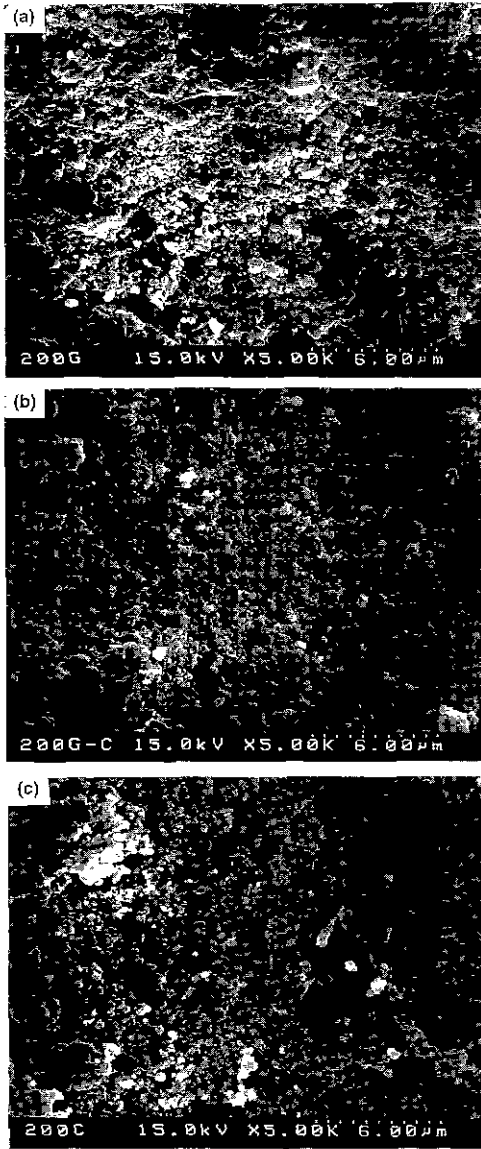


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the wear tracks formed on the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ TiO_2 whisker-reinforced glass-ceramic during sliding against the Si_3N_4 ball at 200°C .

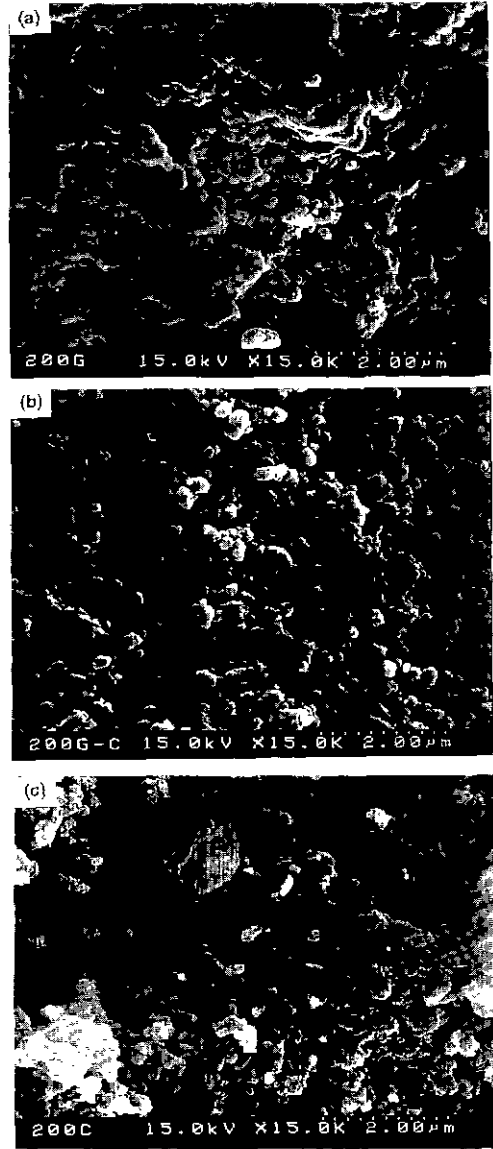


Fig. 11. Detailed scanning electron micrographs of the wear tracks formed on the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ TiO_2 whisker-reinforced glass-ceramic during sliding against the Si_3N_4 ball at 200°C .

을 관찰할 수 있다. 이것으로 200°C 에서는 취성파괴에 의한 마모와 점성유동이나 소성변형에 의한 마모가 동시에 일어남을 예측하게 한다. 이러한 마모형태는 400°C 및 600°C 의 마모실험 결과에서 더욱 뚜렷하게 나타난다. 400°C 에서의 마모실험후의 각 시편들의 미세구조사진들을 보면(Fig. 12 및 13) 우선 모든 종류의 시편들에서는

비슷한 양상의 마모가 일어남을 알 수 있다. 즉 취성파괴로 인한 micro-chipping이 일어난 부분과 소성변형 및 점성유동이 일어난 부분이 동시에 관찰된다. 이러한 복합적 형태의 마모는 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리 및 결정화 유리에서도 발견된 바 있다¹⁴⁾. 마모시 소성변형이나 점성유동의 현상은 주위 온도 이외에도 시편과 질화규소

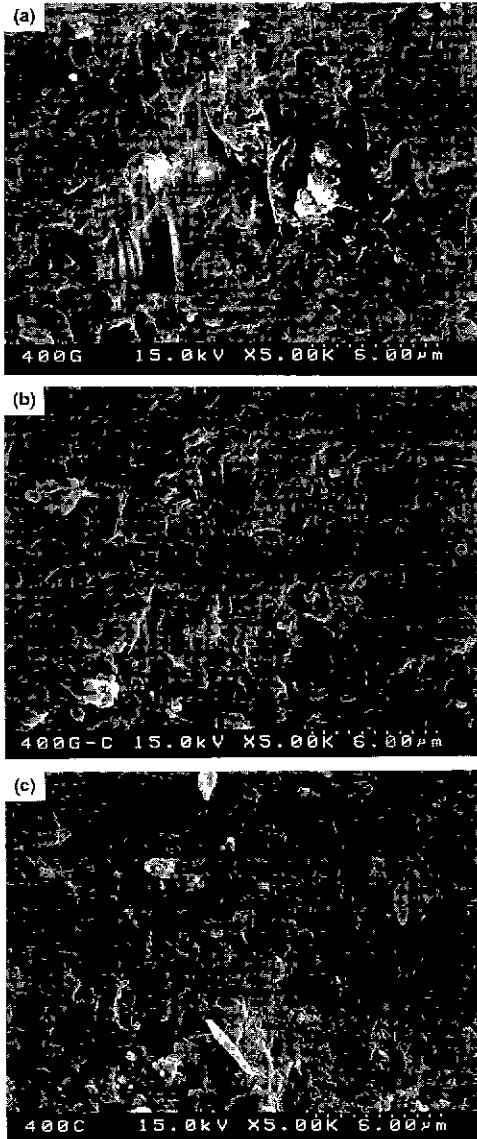


Fig. 12. Scanning electron micrographs of the wear tracks formed on the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ TiO_2 whisker-reinforced glass-ceramic during sliding against the Si_3N_4 ball at 400°C .

ball과의 마찰에 의한 국부적인 열발생에 따른 것이라 믿어진다. 마찰부위의 국부적인 열발생은 높은 열응력을 발생시키고 이러한 열응력이 biaxial 응력(외부에서 가해진 하중과 frictional traction에 의한)과 더불어 소성 변형 및 점성유동을 일으킬 수 있다¹⁵⁾. 그러나 유리의 마모면이 가장 거친 형태를 TiO_2 단섬유가 성장된 결

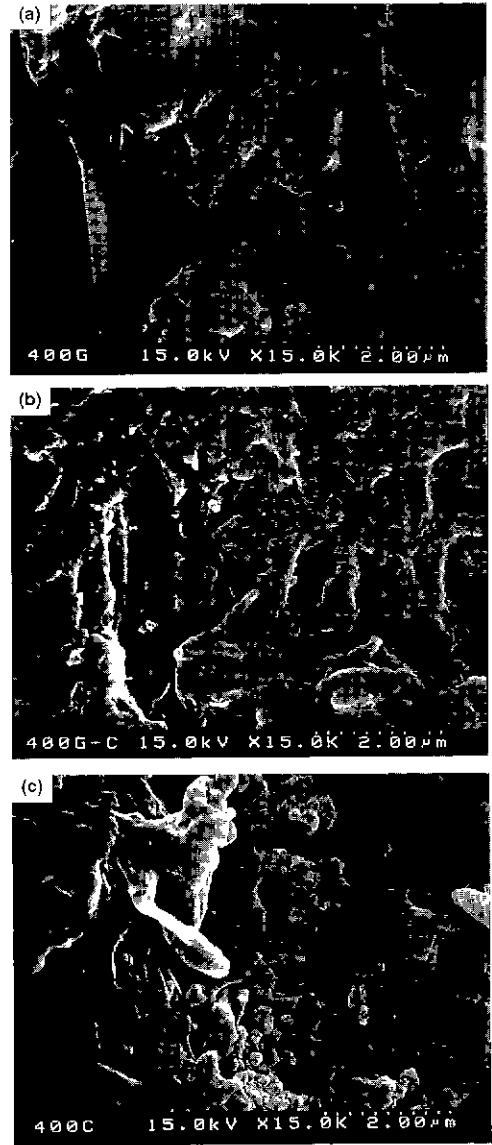


Fig. 13. Detailed scanning electron micrographs of the wear tracks formed on the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ TiO_2 whisker-reinforced glass-ceramic during sliding against the Si_3N_4 ball at 400°C .

정화유리의 마모면이 가장 매끄러운 형태를 보이고 있다. 유리시편이 가장 거친 마모면을 보이는 것은 취성파괴시 가장 마모파면이 넓고 깊게 떨어져 나감에 의한 것이고 TiO_2 단섬유상이 성장된 결정화유리의 경우가 가장 매끄러운 마모면을 보이는 것은 이렇게 떨어져 나가는 부분이 얇고 작기 때문으로 고온에서도 TiO_2 단섬유상의

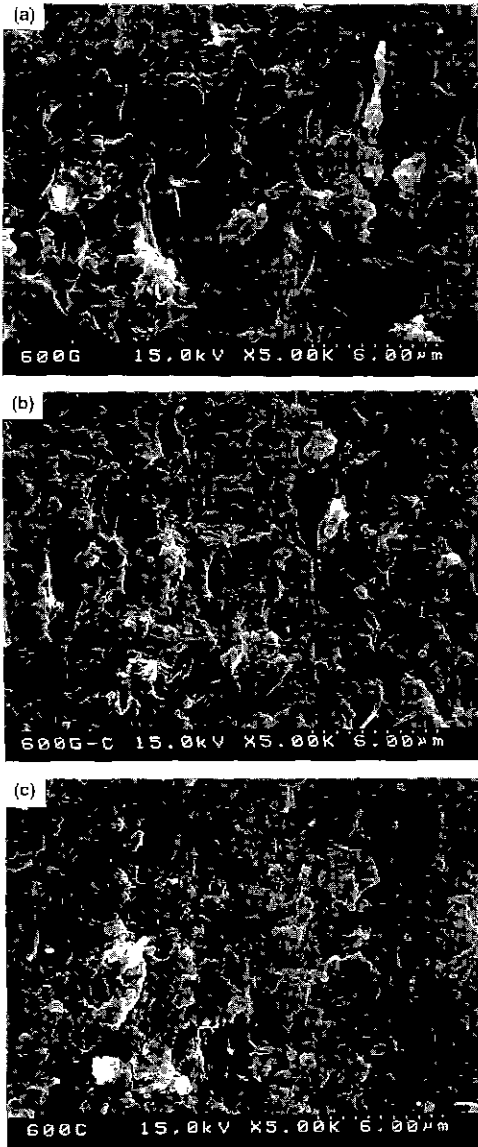


Fig. 14. Scanning electron micrographs of the wear tracks formed on the (a) glass, (b) glass-ceramic, and (c) in-situ TiO_2 whisker-reinforced glass-ceramic during sliding against the Si_3N_4 ball at $600^\circ C$.

석출이 균열의 성장을 막아주기 때문에 사료된다. 이러한 이유에서 마모실험결과(Fig. 6)에서 보이듯이 결정화유리에서 TiO_2 가 단섬유상으로 성장되면 내마모성이 증가되는 것이다. 마모가 $600^\circ C$ 에서 이루어지면 Fig. 14에서 보여주듯이 전반적으로 변형정도와 microfracture의 정도가 심해진다. 그러나 역시 이 온도에서도 가장

낮은 마모율을 보이는 TiO_2 단섬유상이 석출된 결정화 유리시편의 경우가 가장 미약한 fracturing에 의해 가장 깨끗러운 마모면을 보인다.

4. 결 론

$Li_{10}Ca_{0.05}AlP_{0.5}Si_{0.75}O_{4.5}$ 의 조성에 4%의 TiO_2 를 핵생성 재료 첨가한 후 제조된 유리시편, $740^\circ C$ 에서 2시간 핵생성을 시키고 $900^\circ C$ 에서 2시간 결정화 열처리로 유리를 거의 100%의 다결정체의 결정화유리로 만든 시편, 그리고 $1050^\circ C$ 에서 20시간 결정화열처리로 결정화유리지에 TiO_2 단섬유상을 성장시킨 자체강화 결정화유리시편에 대한 상온 및 고온에서 ball-on-disk 형태의 마모 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마모실험결과 모든 시편은 주어진 실험온도에서 서로 비슷한 마모기구로 마모가 진행되었음을 알았다. 즉, 상온에서는 ball의 일정하중하의 미끄럼운동에 따른 ball의 뒤에 존재하는 여러 형태의 홈에 응력이 집중되어 균열의 발생 및 성장에 따른 취성파괴가 전반적인 마모기구로 작용하였다. 상온 이외의 $200^\circ C$, $400^\circ C$, 그리고 $600^\circ C$ 의 실험온도에서는 이러한 microfracture에 의한 마모 이외에 소성변형이나 점성유동에 의한 마모현상도 주요 마모기구로 작용되었다. 이러한 현상은 온도가 증가할수록 더욱 뚜렷하게 나타났다.

2. 마모실험결과 마모는 온도가 증가할수록 마모율이 계속적으로 증가함을 보였다. 그러나 그 정도에 있어 유리시편이 전 실험온도영역에서 가장 높은 마모율을 보였으며 그 다음이 결정화유리시편 그리고 TiO_2 단섬유가 성장된 결정화유리가 가장 낮은 마모율을 보였다. 이것은 유리에서 결정화유리로 다시 결정화유리지에서 TiO_2 단섬유상이 성장함에 따른 재료의 경도 및 파괴인성의 증가에 기인한 것으로 보여진다. TiO_2 의 단섬유상의 존재는 주어진 마모조건에서 균열의 성장을 막아 주어 타재료에 비해 낮은 마모율을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 순천향대학교 자체학술 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening Behavior in SiC -Whisker-Reinforced Alumina," *Comm. Am. Ceram.*

- Soc.*, **67**(12), 259-60 (1984).
2. G.C. Wei and P.F. Becher, "Development of SiC-Whisker-Reinforced Ceramics," *Am. Ceram. Soc.*, **64**(2), 298-304 (1985).
 3. T.N. Tieg and P.F. Becher, "Whisker Reinforced Ceramic Composites," pp. 639-47 in *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, edited by R.E. Tressler, G. L. Messing, C.G. Pantano, and R.E. Newnham, Plenum Press, New York, U.S.A. (1987).
 4. R.L. McCullough, "Micro-Models for Composite Materials-Particulate and Discontinuous Fiber Composites," Chapt. 2.4 in *Micromechanical Materials Modeling*, Vol. 2, edited by J.M. Whitney and R.L. McCullough, Technomic Publishing, U.S.A. (1990).
 5. N. Ramachandran and D.K. Shetty, "Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior of Toughened Alumina and Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2634-41 (1991).
 6. C.W. Li and J. Yamanis, "Super-Tough Silicon Nitride with R-Curve Behavior," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 632-45 (1989).
 7. C.W. Li, D.J. Lee, and S.C. Lui, "R-Curve Behavior and Strength for In-Situ Reinforced Silicon Nitrides with Different Microstructures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1777-85 (1992).
 8. P.F. James and R.W. Jones, "Glass Ceramics," pp. 102-130 in *High-Performance Glasses*, edited by M. Cable and J.M. Parker, Chapman and Hall, Inc., New York, U.S.A. (1992).
 9. A. Marrotta, A. Buri, F. Branda, and S. Saiello, "Nucleation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass-A DTA Study," pp. 146-52 in *Advances Nucleation and Crystallization in Glasses*, edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann, and G.H. Beall, American Ceramic Society, Inc., Columbus, U.S.A. (1982).
 10. B.R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, chapter 9, Cambridge University Press, New York, U.S.A. (1993).
 11. A.G. Evans and T.R. Wilshaw, "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids, I. Observation, Analysis, and Implications," *Acta. Metal.*, **24**, 939-56 (1976).
 12. A.G. Evans and B.D. Marshall, "Wear Mechanisms in Ceramics," pp. 439-52 in *Fundamentals of Friction and Wear Materials*, edited by D.A. Rigney, American Society of Metal, U.S.A. (1981).
 13. S. Musikant, *What Every Engineer Should Know About Ceramics*, pp. 103-5, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. (1991).
 14. Y.S. Oh, D.S. Lim, and K.H. Lee, "Effects of Impurities in Grain Boundary Glass Phase on Tribological Behaviors of Si_3N_4 ," submitted in *J. Kor. Ceram. Soc.*
 15. A. Erdemir, "A Review of the Lubrication of Ceramics with Thin Solid Film," pp. 119-162 in *Friction and Wear of Ceramics*, edited by S. Jahanmir, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. (1993).