

Li₂O·2SiO₂ 유리의 결정화에서 승온속도가 기계적 특성에 미치는 영향

최병현·고경현*·안재환*·지응업

국립기술품질원 요업기술원

*아주대학교 재료공학과

(1996년 3월 28일 접수)

Effect of Heating Rate on the Mechanical Properties in the Crystallization of Li₂O·2SiO₂ Glass

Byung-Hyun Choi, Kyung-Hyun Ko*, Jae-Hwan Ahn* and Ung-Up Chi

Institute of Ceramic Tech., NITQ

*Dept. of Mat. Sci. and Eng., Ajou Univ.

(Received March 28, 1996)

요 약

Li₂O·2SiO₂ 유리를 결정화시킬때 최대 조핵과 최대 결정성장온도 구간에서 승온속도를 조절하면 결정도의 미세구조에 많은 영향을 미치고 물리적 특성도 크게 변화하였다. 결정도가 증가함에 따라 밀도, 탄성률은 증가하는 경향을 나타냈으나 열팽창계수는 감소하였다. 조핵과 결정성장온도 구간에서 승온속도를 10~50°C/hr.로 조절한 경우 강도는 결정도가 증가함에 따라 증가하였으나, 440°C에서 5시간 조핵하고 575°C에서 결정성장 유지시간을 변화시킨 경우 강도는 결정도가 약 65%까지는 증가하다가 65% 이상에서는 감소하는 서로 다른 두가지 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 동일한 결정도라 하더라도 승온속도에 따라 crack의 갯수와 크기가 변화되기 때문인 것으로 해석된다.

ABSTRACT

When Li₂O·2SiO₂ glass was crystallized between the temperature of maximum nucleation and the temperature of maximum crystal growth, it was found that the control of heating rate had serious effect on the crystallinity and microstructure and the greatly changed physical properties. Density and elastic modulus tends to increase but thermal expansion coefficient decreased with increased crystallinity. When heating rate between the temperature of maximum nucleation and the temperature of maximum crystal growth was 10~50°C/hr., crystallinity was increased to result in the increment of strength. When nucleation was done at 440°C for 5 hours and the temperature of crystal growth was held at 575°C, strength was increased until crystallinity reached 65% and strength was decreased with higher crystallinity. These phenomena could be explained that even for the same crystallinity different heat rates resulted in different number and size of cracks.

Key words: Heating rate, Microstructure, Crystallinity, Strength, Crack

1. 서 론

결정화유리의 밀도, 열팽창계수, 강도등의 물리적 성질은 결정화 열처리 과정에 의해 변화되는 미세조직과 결정도에 영향을 받게 된다¹⁻⁴. 결정화유리의 강도에 관한 지금까지의 대부분의 연구는 유리 matrix에 결정입자를 분산시킨 composite system을 model로 하거나 열처리에 따른 결정도 및 미세구조가 제어된 유리를

이용하였다⁵⁻¹⁴. 후자의 경우 조핵 및 결정성장 온도와 유지시간에 대해 주로 고려되어 왔으나 승온시의 승온속도의 영향을 고려하지 않아 문제점이 있었다¹².

특히 조핵 속도곡선과 결정성장 속도곡선이 서로 겹치는 온도범위에서는 일반적으로 핵의 생성과 결정성장이 동시에 일어나게 된다^{15,16}. 따라서 최대 조핵 온도에 서부터 최대 결정성장 온도 사이의 영역에서 승온속도의 정밀한 제어가 중요하며 그 결과로 결정입자 크기와

결정도 조절이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 핵생성과 결정성장이 동시에 일어나는 온도범위에서 미세조직 및 결정도에 미치는 승온속도의 영향을 조사하고 또한 기계적 성질에 미치는 영향도 규명하고자 한다.

2. 실험

본 연구를 위한 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 모유리는 충분히 혼합된 batch를 백금도가니에 투입하여 1400°C에서 5시간 용융한 후, 용융물을 강판위에 부어 성형한 후 350°C에서 10분간 서냉하여 제조하였다.

조핵 열처리는 전보에서 보고한 방법 즉 440°C에서 5시간 행하였다¹⁷. 결정성장 열처리는 10~50°C/hr. 범위에서 승온속도를 조절하여 575°C에 도달할 때까지 열처리한 경우와 35°C/hr.의 속도로 575°C까지 승온시킨 후 575°C에서 유지시간을 변화시킨 경우 두가지로 행하였다.

결정도와 미세구조 관찰은 전보의 시편제조 방법과 동일하게 준비하여 광학(금속)현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다¹⁷.

밀도는 모유리와 결정화 유리를 100 mesh 정도의 입자로 분쇄한 후 pycnometer를 이용하여 측정하였고, 탄성률은 dynamic mechanical analyzer(R981, Dupont 사제, 미국)를 사용하여 동적 탄성률 측정법인 공진법으로 bulk 탄성률을 측정하였다. 또한 썩임강도는 만능재료시험기를 사용하여 4 point 방법으로 행하였는데 이때 시편은 모유리를 절단하여, 열처리한 후 100, 400, 600 및 1200 mesh SiC 분말과 3, 1, 0.25 μm diamond paste로 연마한 후 5×50×5(mm)가 되게끔하여 사용하였고, 측정은 만능재료시험기(model 4204, Instron 사제, 미국)를 이용하여 4 point 법으로 span 길이 30 mm, cross head 속도 0.5 mm/min. 조건에서 행하였다. 이때 측정 시편의 갯수는 20개였으며 상한값과 하한값 및 평균값을 그림에 나타내었다.

3. 결 과

3.1. 미세구조 및 결정도

Fig. 1은 440°C에서 5시간 조핵한 후 승온속도를 10~50°C/hr.로 변화시켜 575°C까지 승온시킨 후 유지시간 없이 결정화된 유리의 광학현미경 사진이다. 승온속도가 느림에 따라 결정도 및 결정입자의 크기는 증가하는 경향을 뚜렷하게 볼 수 있다. 승온속도가 50°C/hr.일 때는 결정성장이 이루어지기에는 충분하게 여건이 충족되지

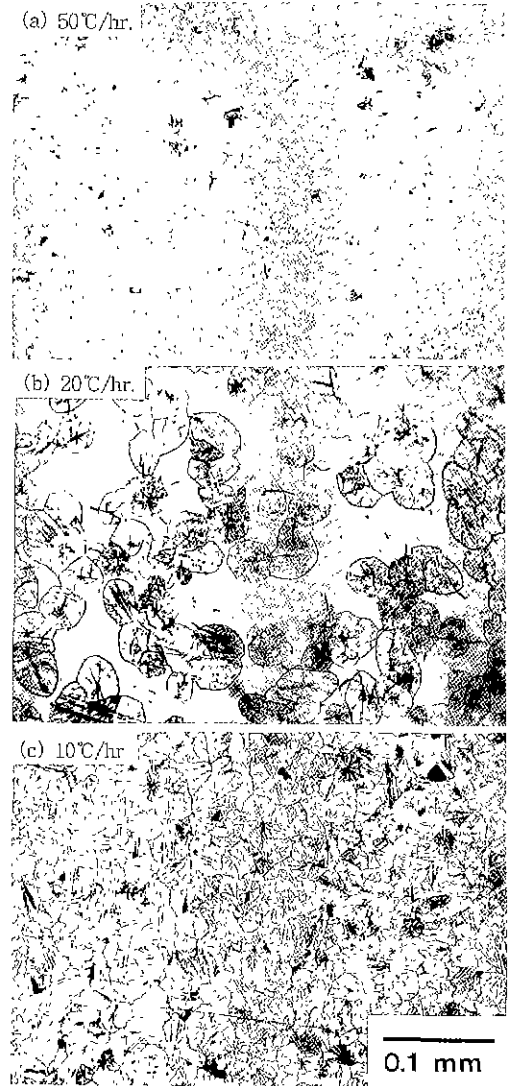


Fig. 1. Effect of heating rate on the microstructure of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and subsequently grown from 440°C to 575°C. (Holding time: 0 hr.)

못하였기 때문에 매우 작았고 승온속도가 10°C/hr.인 경우는 빠른 성장으로 인하여 결정도가 증가하므로써 정확한 결정입자 크기를 측정하기가 곤란하였다.

Fig. 2는 440°C에서 5시간 조핵한 후 일정한 승온속도(35°C/hr.)로 575°C까지 승온시킨 후 결정성장 유지시간에 따라 결정입자 크기를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 유지시간이 60분까지 증가함에 따라 결정입자들이 서로 방해없이 성장하였으며 성장한 입자는 타원모양이었다.

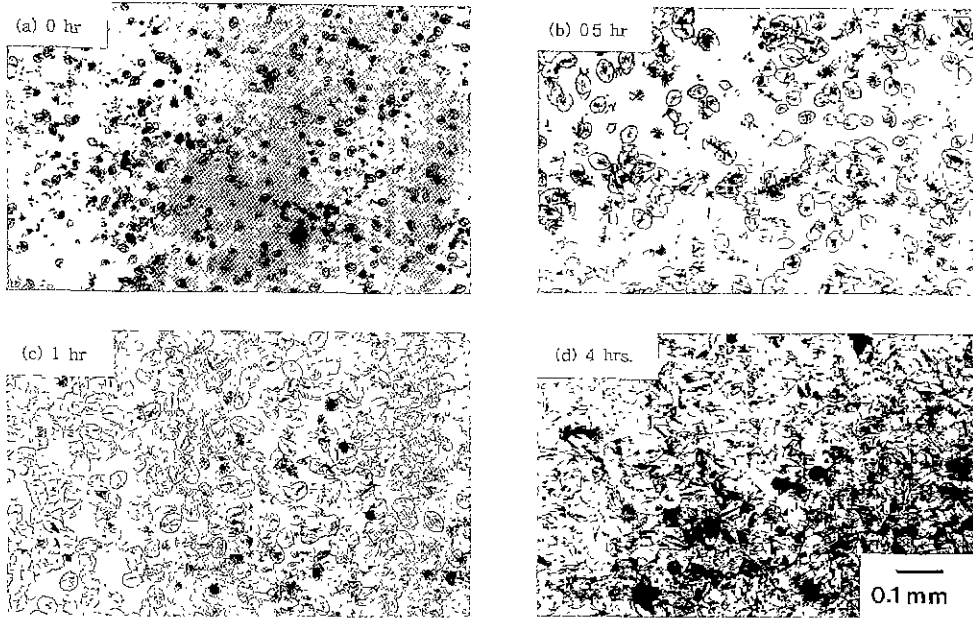


Fig. 2. Effect of growth time on the microstructure for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics grown 575°C . (Nucleation temp. and time: 440°C , 5 hrs., Heating rate: 35°C/hr .)

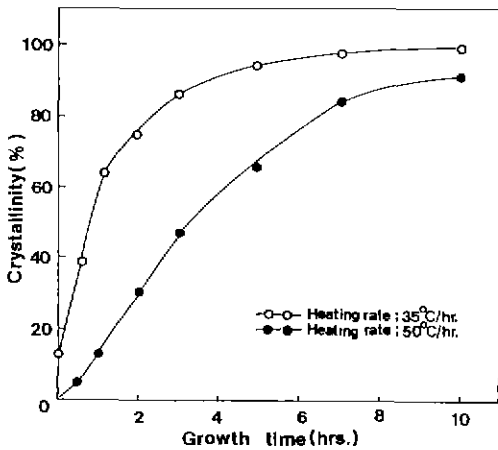


Fig. 3. Effect of heating rate on the crystallinity of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and grown at 575°C for various time.

60분 이상에서는 결정입자들의 성장이 서로 방해받게 되어 개개의 독립입자 형태는 관찰하기가 어려웠다 (Fig. 2의 (d)).

Fig. 3은 440°C 에서 5시간 조핵한 후 35°C/hr .와 50°C/hr .의 속도로 승온시켜 575°C 에서 유지시간을 변화시킨 시편의 결정도를 산출한 결과이다. 승온속도에 따라 결정도는 큰 차이를 나타내었는데 승온속도가 50°C/hr .의

경우 3시간에 약 43%였으나 35°C/hr .의 경우는 약 85% 정도였다.

3.2. 물성

440°C 에서 5시간 조핵하고 35°C/hr .의 속도로 575°C 까지 승온한 다음 그 온도에서 유지시간을 여러가지로 변화시켜 결정성장시킨 결정화 유리의 결정도, 밀도, 열팽창계수 및 탄성계수를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 모유리(밀도: 2.34 g/cm^3)로 부터 결정도(성장시간의 함수)가 증가함에 따라 밀도는 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었는데 결정도가 약 98%일 때는 밀도가 2.45 g/cm^3 로서 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 결정의 이론 밀도와 거의 같은 값을 나타내었다¹¹⁾.

결정도와 열팽창계수와의 관계에서 보면 결정도가 증가함에 따라 열팽창계수가 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 열팽창계수는 모유리인 경우 $108 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 였으나, 결정도가 증가함에 따라 점차 감소하여 결정도가 약 98%일 때는 $66 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 로 큰 차이를 나타내고 있다. 또한 결정도에 따른 탄성률은 결정도가 증가함에 따라 탄성률은 거의 직선적으로 증가함을 나타내었다. 모유리의 탄성률은 $7.5 \times 10^6 \text{ psi}$ 이고, 결정도가 약 98%일 때는 $13.2 \times 10^6 \text{ psi}$ 의 탄성률을 나타내었다.

Fig. 4는 440°C 에서 5시간 조핵하고 440°C 에서 575°C 까지 승온속도를 변화시켰을 때의 강도변화를 나타낸

Table 1. Crystallinity-Physical Properties Relationship for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics Nucleated at 440°C for 5 hrs. and Grown at 575°C for Various Time. (Heating Rate: $35^\circ\text{C}/\text{hr.}$)

Growth time (hrs.)	0	0.5	1	3	5	7	10
Crystallinity (%)	12	39	65	79	94	97	98
Properties							
Density (g/cm^3)	2.34	-	2.41	2.42	2.43	2.44	2.45
Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	108	104	83	79	73	69	66
Bulk elastic modulus ($\times 10^{-6}$, psei)	7.5	8.5	11.0	12.4	12.3	13.0	13.2

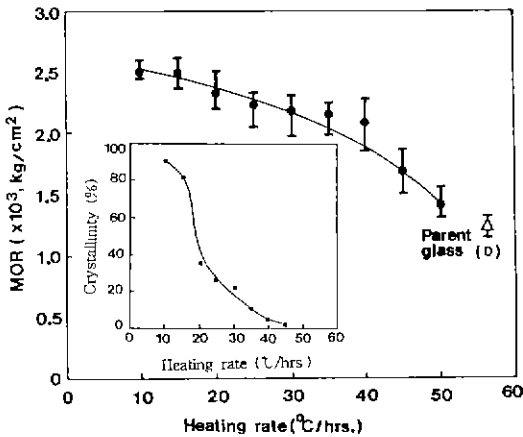


Fig. 4. Modulus of rupture vs heating rate relationship for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and subsequently grown from 440°C to 575°C .

것이다. 특히 승온속도가 $10^\circ\text{C}/\text{hr.}$ 일 때는 약 $2500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로 매우 높은 강도값을 나타내었으며 승온속도가 빠를수록 취임강도는 감소하는 경향을 보여 주고 있다.

440°C 에서 5시간 조핵하고 $35^\circ\text{C}/\text{hr.}$ 의 속도로 575°C 까지 승온하고 그 온도에서 결정성장시켰을 때 결정도 변화에 따른 강도변화를 Fig. 5에 나타내었는데 결정도가 약 65%까지는 강도가 증가하나 그 이상에서는 감소하

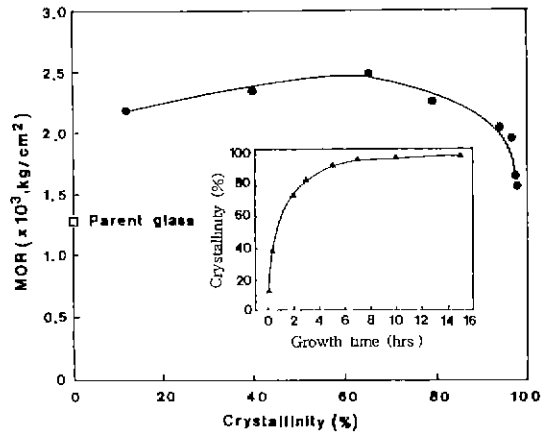


Fig. 5. Modulus of rupture vs. crystallinity relationship for $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and grown at 575°C . (Heating rate: $35^\circ\text{C}/\text{hr.}$)

는데 90% 이상에서는 급격한 감소를 나타내었다.

4. 고 찰

결정상과 비결정상으로 혼합되어 있는 결정화 유리의 강도는 결정도와 미세구조에 의하여 크게 영향을 받는다. 일반적으로 결정도가 증가할수록 증가하며, 또한 동일한 결정도에서는 결정입자 크기가 작고 균일하게 분포될수록 강도는 증가한다³⁾.

Miyata와 Hesselman 등은 유리상에 결정입자를 분산시킨 복합재료를 model화하여 결정도가 강도에 미치는 영향에 대한 연구를 행한 바 있다^{6,7,10)}. 이 재료에 외부에서 응력을 가할 때 유리상과 결정상들 사이의 탄성률 차이로 인하여 이들 두상의 계면에 미세균열이 형성되며, 분산된 결정상의 부피분율이 낮은 경우(결정입자들 사이의 거리가 큰 경우) 이 균열은 유리 matrix에서 빠른 속도로 성장하여 파괴가 일어난다고 보고 하였다. 그러나 부피분율이 증가하면 입자들 사이의 거리가 짧아지게 되므로 균열 전파는 많은 응력을 가하여야 하므로 높은 강도에서 파괴가 일어나는 현상을 관찰할 수 있다고 보고하였다.

본 연구의 Fig. 5에서 보면 결정도가 약 65%(유지시간 1시간)까지 증가함에 따라 강도는 서서히 증가하였는데, 그 이유는 Fig. 6에서 같이 결정입자들에 의해 crack의 전파가 저지를 받게 되어 유리-결정의 boundary에서 멈추게 되기 때문이다. 즉 강도의 증가는 결정도의 증

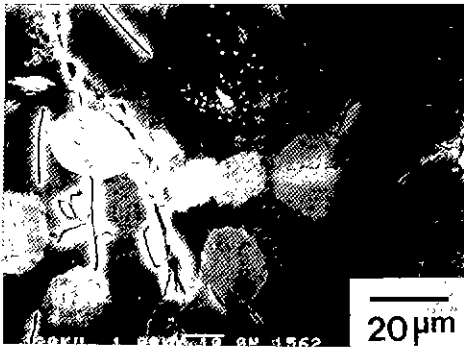


Fig. 6. Fracture profile of broken specimen in Li₂O·2SiO₂ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and grown at 575°C.

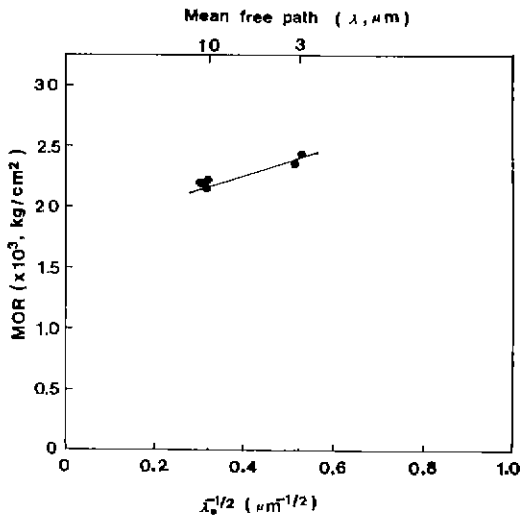


Fig. 7. Modulus of rupture vs. mean free path relationship for Li₂O·2SiO₂ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and grown at 575°C for the various time.

가로 Fig. 7과 같이 mean free path가 감소하고, 또한 결정과 유리상간의 열팽창계수(탄성율) 차이로 인해 발생한 응력에 의한 것이라 사료된다. 이는 Freiman, Borom, Miyata 등의 model 및 연구결과와도 일치하고 있다.^{1,6-14)}

그러나 강도는 결정도가 약 65% 이상이 되면 오히려 감소하고 있다. 그 이유는 생성된 결정의 분산에 따른 내부 stress와 결정입자의 방사성방향으로 압축응력이, 접선방향으로 인장응력이 걸려 균열이 입자를 관통하기 때문이라고 사료된다. 따라서 이 균열은 앞에서 언급한 결정도나 미세구조의 효과보다 더 크게 강도를 감소시

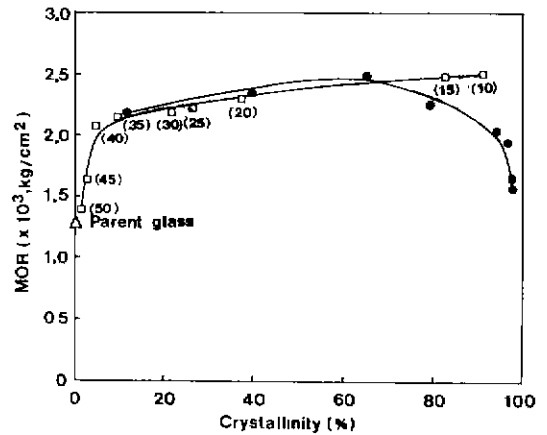


Fig. 8. Effect of heating rate on the modulus of rupture for Li₂O·2SiO₂ glass-ceramics nucleated at 440°C for 5 hrs. and subsequently grown at 575°C.

- Heating rate: 35°C/hr., Growth time: 0~15 hrs.
- Heating rate: 10~50°C/hr., Growth time: 0 hr.
- (): Heating rate (°C/hr.)

키는 원인이 되므로 결정도가 높은 glass-ceramic에서는 균열발생을 고려하지 않은 복합재료의 결과와는 상이한 점이 있는 것으로 생각된다⁸⁾.

따라서 결정도에 따른 강도의 변화는 아래의 3가지 원인에 의해 변화된다고 할 수 있는데, 결정도가 약 65% 이상일 때 (a) 유리상태로부터 결정화 유리로 전이될 때 생기는 체적변화에 의한 내부 stress의 발생, (b) 유리상과 결정상의 열팽창계수 차이로 인한 내부 stress의 발생 및 (c) 이방성(anisotropic) 열수축 때문에 생기는 내부 stress의 발생이 크게 작용하여 균열을 일으키게 되므로서 결정화 유리의 기계적 강도에 영향을 주었다고 할 수 있다.^{6,8,10,18)}

Fig. 8은 승온속도에 따른 결정도가 강도에 미치는 영향을 고찰하고자 440°C에서 조핵한 후 승온속도를 10~50°C/hr.로 변화시켜 575°C까지 승온시킨 시편의 결정도와 강도와의 관계를 각각 Fig. 5의 결정도와 비교하여 함께 나타내었다. 575°C에서 유지시간을 변화시킨 경우 (Fig. 5)는 결정도가 약 65%에서 강도는 감소하였으나 승온속도만 변화시켜 결정도를 조절한 경우는 결정도가 약 65% 이상이 되어도 강도는 계속 증가하였다.

Fig. 9는 이러한 결정화 과정의 열이력에 따른 결정도와 강도와의 상관관계의 변화를 설명하기 위한 미세구

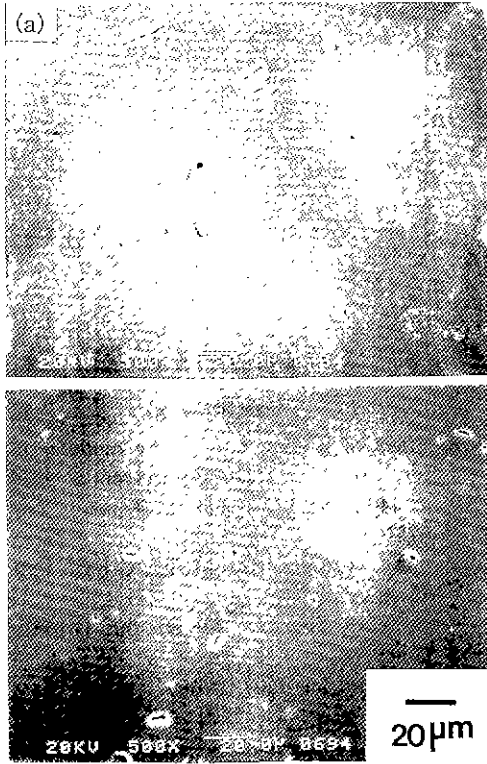


Fig. 9. Surface section of glass-ceramics (a) nucleated at 440°C for 5 hrs. and subsequently grown from 440°C to 575°C (Heating rate and holding time: 35°C/hr., 2 hrs.) and (b) nucleated at 440°C for 5 hrs. and grown at 575°C (Heating rate and holding time: 15°C/hr., 0 hr).

조를 보여주고 있다. (a)는 최대 결정성장 온도에서의 유지시간을 변화시킨 경우인데 결정도가 65% 이상에서는 내부 균열의 크기가 크고 갯수가 많아짐을 보여준다. (b)는 승온속도만을 변화시킨 것으로써 이 경우는 결정도가 65% 이상이 되면 균열의 크기나 갯수의 변화가 결정도가 낮은 경우와 비슷하다. 이것은 같은 결정도라 하더라도 승온속도를 조절하여 얻은 경우는 유지시간을 변화시킨 경우보다도 결정입자의 크기가 미세하여 내부 stress가 작아지기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 결정화 유리의 강도는 결정도뿐만 아니라 그 열이력에 따른 미세구조와도 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

$Li_2O \cdot 2SiO_2$ 유리의 결정화에 있어서 핵생성과 결정성

장이 동시에 일어나는 온도범위에서 결정화 과정의 열이력에 따른 결정도와 기계적 특성과의 관계를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 35°C/hr.로 승온 후 최대 결정성장 온도인 575°C에서 유지한 경우 결정도가 약 65%까지 강도는 증가하였으나 그 이상에서는 오히려 감소하였다.

2. 승온속도를 10~50°C/hr. 범위내에서 변화시켰을 때

1) 승온속도가 빠를 수록 결정도와 강도는 감소하였다.

2) 결정도값이 같아하더라도 결정성장온도에서 유지하지 않고 승온속도의 조절에 의해서만 결정성장시켰을 경우 기계적 강도는 승온속도가 느릴수록(결정도가 증가) 증가하였다.

3. 1과 2의 두가지 상반된 강도 현상은 성장한 결정의 입자크기, 갯수분포 및 결정도와 같은 결정화에 관한 인자들보다 결정과정에서 일어나는 내부 stress의 발생 인자가 더 중요한 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다.

REFERENCES

1. M.A.C.G. van de Graaf, J.C. Lodder and A.J. Burggraaf, "Microstructure Development and Crystallization Kinetics of Lead Titanate Forming from a $PbO \cdot TiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Glass," *Glass Tech.*, **15**(6), 143-147 (1974).
2. K. Nagaoka, M. Hara and H. Tanaka, "Studies on Fine Grained Crystalline Glass-Ceramics: Studies on the Submicro-Crystallization of $Li_2O \cdot 2SiO_2$ Glass by Addition of P_2O_5 (I)," *Bull. Govt. Ind. Res. Inst. Osaka*, **12**, 162-167 (1961).
3. J.E. Shelby and M.C. Nichols, "Effect of Thermal History on the Properties of Willemite Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 200-204 (1983).
4. S.W. Freiman and L.L. Hench, "Effect of Crystallization on the Mechanical Properties of $Li_2O \cdot SiO_2$ Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 86-90 (1972).
5. Y. Utsumi and S. Sakka, "Strength of Glass-Ceramics Relative to Crystal Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(5), 286-287 (1970).
6. D.P. Hasselman and R.M. Fulrath, "Proposed Fracture Theory of a Dispersion-Strengthened Glass Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(2), 68-72 (1966).
7. D.P. Hasselman and R.M. Fulrath, "Micromechanical Stress Concentrations in Two-Phase Brittle-Matrix Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(8), 399-404 (1967).
8. M.P. Borom, "Dispersion-strengthened Glass Matrices-Glass-Ceramics, a Case in Point," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2), 17-21 (1977)

9. M.P. Borom, "Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 385-391 (1975).
10. N. Miyata and H. Jinno, "Theoretical Approach to the Fracture of Two-Phase Glass-Crystal Composites," *J. Mat. Sci.*, **7**, 973-982 (1972).
11. R. Morena, K. Niihara and D.P.H. Hasselman, "Effect of Crystallites on Surface Damage and Fracture Behavior of a Glass-Ceramic," *J. Am Ceram Soc.*, **66**(10), 673-682 (1983).
12. D.I.H. Atkinson and P.W. Mcmillan, "Glass-Ceramics with Random and Oriented Microstructures," *J. Mat. Sci.*, **11**, 994-1002 (1976).
13. J.J. Mccholsky, "Fracture Mechanics Analysis of Glass-Ceramics," *Advances in Ceramics*, Vol. 4. *Am. Ceram. Soc. Inc, Ohio*, 261-276 (1981).
14. W.J. Frey and J.D. Mackenzie, "Mechanical Properties of Selected Glass-Crystal Composites," *J. Mat. Sci.*, **2**, 124-130 (1967).
15. G.F. Neilson and M.C. Weinberg, "A Test of Classical Nucleation Theory:Crystal Nucleation of Lithium disilicate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 137-147 (1979).
16. K. Matusita and M. Tashiro, "Rate of Crystal Growth in Li₂O·2SiO₂ Glass," *J. Japan Ceram. Soc.*, **81**(11), 500-505 (1973).
17. 최병현, 안재환, 지응익, "Li₂O·2SiO₂ 유리의 결정화와 투광성에 관한 연구," *J. Kor Ceram. Soc.*, **27**(4), 521-528 (1990)
18. M. Avrami, "Granulation Phase Change and Microstructure:Kinetics of Phase Change III," *J. Chem. Phys.*, **9**, 177-184 (1941).