

MgO·P₂O₅유리의 기계적 성질에 미치는 수분의 영향

감은태 박용완*

경상대학교 재료공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1986년 8월 26일 접수)

Effects of Water on Mechanical Properties of Magnesium Metaphosphate Glass

Eun-Tae Kang and Yong-Wan Park*

Dept. of Materials Eng., Gyeong Sang University

*Dept of Inorganic Materials Eng., Han Yang University

(Received August 26, 1986)

ABSTRACT

The mechanical properties were measured for magnesium phosphate glasses containing small amounts of water. The decrease in hardness with increasing water content was resulted from a looser chain structure caused by water. The fracture of these glasses was changed from brittle fracture to plastic deformation as a result of the increased viscous flow with increasing water contents. The extent of any viscous flow, or deformation initiating from the crack tips in these glasses could be considered as quite small.

1. 서 론

최근 낮은 전이온도와 비교적 큰 열팽창계수를 갖는 인산염유리가 알루미늄 합금과 스페인레스 강의 금속용 좌용 유리로 사용할 수 있는 가능성이 높아지고 있다.^{1~3)} 이들의 응용시에 중요한 기계적 성질은 별로 연구되지 않았으며, Wilder³⁾는 인산염유리의 파괴인성이 0.43 ~ 0.53 MPa·m^{1/2}의 비교적 낮은 값을 갖는다고 하였고, Ashizuka와 Bradt⁴⁾는 abnormal metaphosphate⁵⁾인 마그네슘 메타인산염유리는 인산염유리중 가장 높은 파괴인성인 약 0.95 MPa·m^{1/2}을 갖는다고 보고하였다. 소량의 분위기 수분이 유리의 기계적 강도에 영향을 미친다는 것은 잘 알려져 있다.^{6~7)} 그러나 유리에 잔존하는 수분이 기계적 성질에 미치는 영

향은 별로 규명되어 있지 않다. 특히 인산염유리는 다량의 수분을 함유할 가능성이 큰 유라토시 잔존수분이 열 팽창, 점도, 화학적 내구성⁸⁾, 그리고 전기적 성질^{9~10)}에 영향을 미치고 있음이 잘 알려져 있어, 기계적 성질에도 영향이 있을 것이라고 쉽게 예상할 수 있다.

본 연구에서는 MgO·P₂O₅유리에 수분을 잔존시키고 적의선분광법을 이용하여 수분을 정량한 다음, 잔존수분이 경도와 파괴인성등에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료유리의 제조

2가금속 인산염유리의 경우 일반적으로 MO/P₂O₅ 몰비가 0.5 ~ 1.0 범위에서는 용이하게 유리화 하지만

Table 1. Chemical Composition and Slope from Least Squares Analysis of Log Load Versus Log Crack Length for Magnesium Phosphate Glasses.

Glass No.	Glass composition MgO/P ₂ O ₅ (mole ratio)		OH absorption band (cm ⁻¹)	H ₂ O wt. %	Slope
	From batch	From chemical analysis			
1	1	1.06	3,200	0.44	1.46 ± 0.05
2	1	1.07	3,200	0.51	1.47 ± 0.01
3	1	1.07	3,200	0.55	1.46 ± 0.01
4	1	1.06	3,200	0.59	1.38 ± 0.02
5	1	1.04	3,200	0.66	1.53 ± 0.07
6	1	1.06	3,200	0.81	1.48 ± 0.06
7	1	1.06	3,200	0.88	1.44 ± 0.05

1 보다 크게됨에 따라 실투경향이 커지므로 MO / P₂O₅ =1의 볼비를 갖는 마그네슘 인산염조성을 택하였다. 유리원료로는 MgO원으로서 알급시약인 Mg₃(PO₄)₂·8H₂O를, 그리고 여기에 약 85%의 액상 정인산을 P₂O₅ 원으로 하여 제산량을 가하였다. 이를 파이렉스 증발접시에 담아 서서히 400 °C 까지 가열하고 이 온도에서 3 시간 유지하여 인산염의 생성반응을 충분히 진행시키고 동시에 탈수시켜 전체를 겔상으로 고화시킨 후, 이를 분쇄하여 배치로 하였다. 이 배치를 알루미늄 도가니에 넣어 수화상태를 조절하기 위해 1,250 ~ 1,310 °C에서 용융 시간을 달리하여 용융시켰다. 용융유리를 흑연 몰드상에 유출시켜 고화시킨 후, 곧바로 600 °C로 유지된 전기로에서 30 분 유지시킨 다음 로빙시켰다. 이렇게 제조한 20개의 유리시료중, MgO를 키펀이트법으로 정량하고 수분을 다음의 2.2에 따라 구한 후 나머지를 P₂O₅라고 계산하여 MgO/P₂O₅의 볼비가 거의 같고 수분함량이 다른 시료를 Table 1과 같이 선별하여 물성측정용의 시료로 하였다

2.2 수분함량의 측정

유리의 수분함량은 시료중 Table 1의 No. 1에서 No. 7까지를 적외선분광기로 측정하였다. 약 2cm 지름, 0.5 mm 두께의 디스크로 저속절단기를 이용하여 자르고 0.3 μm 알루미늄으로 양면 연마한 시험편을 4,000 cm⁻¹에서 1,750 cm⁻¹ 범위에 걸쳐 Nicolet 5DX FT IR을 사용하여 적외선흡수 스펙트럼을 조사하였으며, 이 스펙트럼으로 부터 수분함량을 Lambert-Beer 법칙에 따라 계산하였다.

$$C = [18 / (\epsilon d \rho)] \log_{10} (T_b / T_m) \dots\dots\dots (1)$$

여기서 C는 수분의 함량(mol / l), ε는 흡광계수

(1 · mol · cm⁻¹), d는 두께(cm), ρ는 밀도(g/cm³), T_b는 바탕선(base line)의 투광도 백분율이고, T_m은 최소에서의 투광도 백분율이다.

2.3 전이온도의 측정

수분함량에 따른 유리전이온도의 변화양상을 추적하기 위해 Rigaku Thermal Analyzer 시차열분석기를 사용하였으며, 표준물질로는 분말상의 α-Al₂O₃를 사용하여 가열속도를 10 °C/min로 하여 전이온도를 측정하였다. 전이온도는 유리전이에 따른 흡열피크의 돌출 온도가 보통 채용되지만¹³⁾, 이 방법의 경우 측정 부위 설정에 따른 오차가 포함되기 쉬우므로 전이온도의 변화추세만을 알아보기 위해 편의상 유리전이에 의한 흡열피크의 정점온도를 취하였다.

2.4 경도 및 임계응력확대계수 (K_{IC})

각기 수분함량이 다른 MgO · P₂O₅ 유리를 1.5 mm 두께로 절단하고 0.3 μm 알루미늄으로 양면을 정밀연마한 후 Vicker 압자의 경도측정기를 사용하여 100 g ~ 3 kg의 하중으로 약 10 초 동안 유리표면과 압자를 접촉시킨 다음, 경도는 Lawn, Evans 그리고 Marshall¹²⁾에 따라 투영면적에 의한 다음 식에 의해 계산하였다.

$$H = P / 2 a^2 \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 H : 경도

P : indenter 하중

a : indentation 흔적의 대각선 길이의 반

임계응력 확대계수는 indenter 하중과 radial 균열길이의 관계를 관찰하여 Evans와 Charles¹⁴⁾의 식을 사용하여 계산하였다.

$$K_{IC} \Phi / H \sqrt{a} = 0.15 K (c/a)^{-3/2} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 K_{IC} : 임계응력 확대계수

Φ : 익제 상수 (= 3)
 c : indentation 후의 균열의 길이
 K : 3.2

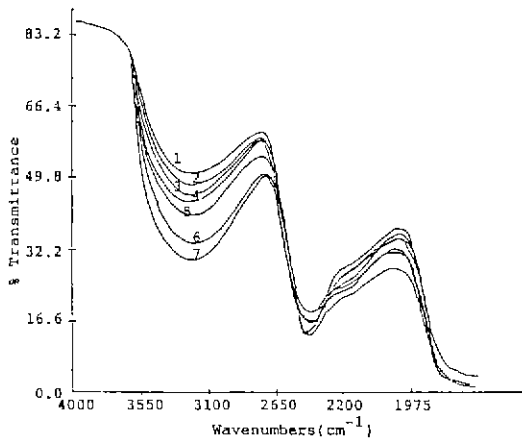


Fig. 1. IR spectra of a magnesium metaphosphate glass plate specimen. The number indicated in the figure denotes the sample number in Table 1.

3. 결과 및 고찰

수분함량이 다른 마그네슘 메타인산염유리를 같은 두께로 표준화한 적외선스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 수분함량의 정량은 저자들이 앞서 보고한 방법¹²⁾을 사용하여, 수분함량은 적외선스펙트럼의 3,200 cm⁻¹에서의 흡광도에 비례한다고 여기고, 흡광계수의 값으로는 76.9 L · mol⁻¹ · cm⁻¹을 사용하여 행하였으며, 이로부터 구한 값을 표 1에 나타내었다.

Fig. 2는 MgO · P₂O₅ 유리의 수분함량과 경도의 관계를 나타낸 것이다. 이로부터 수분함량이 증가함에 따라 이들 유리의 경도가 점차 감소함을 알 수 있다. 산화물 유리의 경도는 O²⁻이온의 분극율과 밀접한 관련이 있음은 잘 알려진 사실이다.¹³⁾ P₂O₅ 유리의 골격구조를 구성하고 있는 PO₄ 사면체 중에는 1개의 2중결합성 산소원자가 비가교산소로서 존재하고 있으며, 이것은 나머지 3개의 가교산소보다 훨씬 큰 분극성을 나타내고 있다. 여기에 강한 전장을 주는 Mg²⁺ 이온을 가하면 O²⁻ 이온에 강한 조임효과를 나타내 분극성을 저하시킨다. 프로톤(수소이온)은 Mg²⁺ 이온보다 산소의 전자운을 크게 치폐시킨다고 생각된다. 수분함량이 증가하면 O²⁻ 이온의 분극을 저하에 따른 경도의 증가효과와 이 수분함량의 증가에 따른 비가교산소가 증가하게 되어 점성유동의 용이성이 경도를 감소시키는 효과가 상충

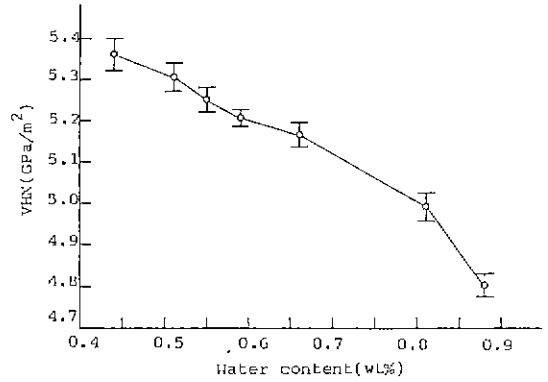


Fig. 2. Vickers hardness number vs. H₂O content for MgO · P₂O₅ glass.

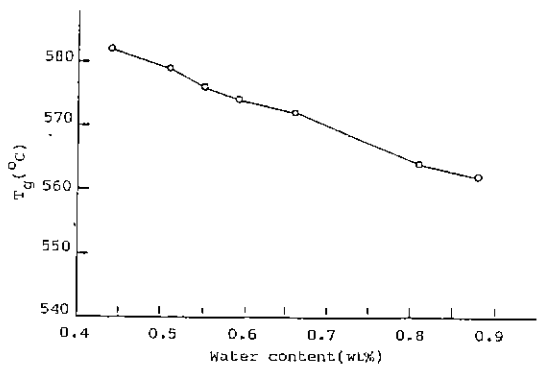


Fig. 3. Glass transition temperature of MgO · P₂O₅ glass.

되게 되며, 이중 우세한 것이 경도를 좌우한다고 추론할 수 있다. Fig. 2에서처럼 마그네슘 메타인산염유리가 수분함량의 증가에 따라 경도가 감소하는 것은 이들 두 효과중 비가교산소의 증대에 의한 경도감소효과가 우세함을 시사하고 있다. 메타인산염의 조성에서 수분의 함량이 증가하던 진 사슬에서 짧은 사슬로 구조가 이행하므로⁸⁾, 수분증가는 산소를 비가교화시켜 점성유동의 구조단위를 적게 한다고 추론되며, 수분함량에 따른 비가교산소의 증대효과는 유리전이온도의 변화양상을 추적함으로써 입증할 수 있을 것이며, 이러한 현상을 Fig. 3에서 잘 나타나고 있다. 따라서 수분함량이 증가함에 따라 이들 유리의 경도가 점차 감소하는 것은 소성유동이 일어나기 쉬워지는, 즉 느슨한 사슬 구조에 기인한 것이라 생각된다.

한편, 취성파괴에 관한 indentation 파괴의 최근 연구에서 indentation 시험은 유리의 파괴저동을 특징짓는

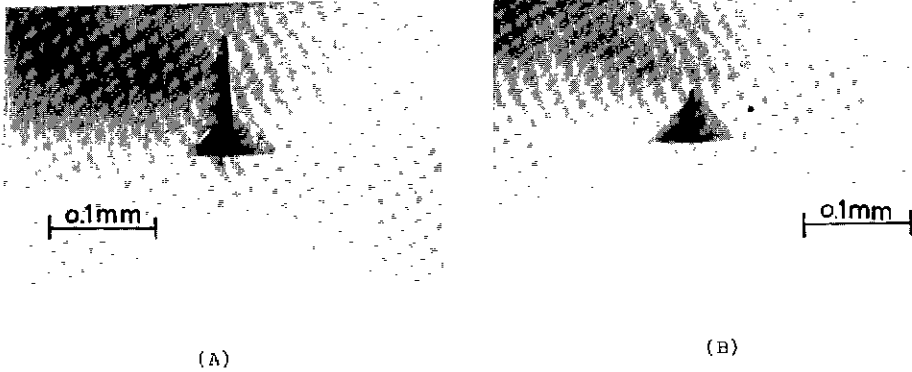


Fig. 4. Vickers indentation in (A) MgO · P₂O₅ glass containing 0.51 wt % H₂O (B) MgO · P₂O₅ glass containing 0.81 wt % H₂O.

간편한 기술임을 제시하였다.¹⁶⁻²¹⁾ 500 g의 하중인 경우에 균열발생의 확률이 수분이 증가함에 따라 감소함을 Fig. 4에서 볼 수 있었다. 균열의 시작은 $1/H^3$ 에 비례하기 때문에²²⁾ 이 관찰은 경도측정과도 잘 일치한다.

탄성-소성 indentation에서 radial 균열의 길이와 하중과의 관계는 다음과 같이 제안되어 있다.

Evans와 Wilshaw²³⁾의 관계식 :

$$P \propto H^{1/2} K_{IC}^{2/3} C^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

Evans와 Charles²⁴⁾의 관계식 :

$$P \propto K_{IC} C^{3/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Conway와 Kirchner¹⁹⁾의 관계식 :

$$P \propto dC^{1/2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

여기서

P : indenter 하중

H : 경도

K_{IC}: 임계응력확대계수

C : indentation 후의 균열의 길이

d : characteristic dimension of the contact

이들 관계는 많은 유리에서 확인되었으나, 마그네슘 인산염유리의 경우는 아직 연구보고가 없어서 이를 규명하기 위해 indenter 하중의 함수로 radial 균열의 길이를 측정함으로써 이들과의 관계를 설정할 수 있으리라 생각된다.

Fig. 5는 마그네슘 테타인산염유리의 log P 대 log C의 관계를 나타낸 그림이다. 기울기는 각 indenter 하중에서 얻어진 잘 발달된 radial 균열의 평균균열 길이를 사용하여 계산하였으며, 각 시료에서 구한 값을 표 1에 나타냈다. 모든 기울기는 결과치에 존재하는 분산을 고려하면 1.5의 값에 매우 가깝다. 따라

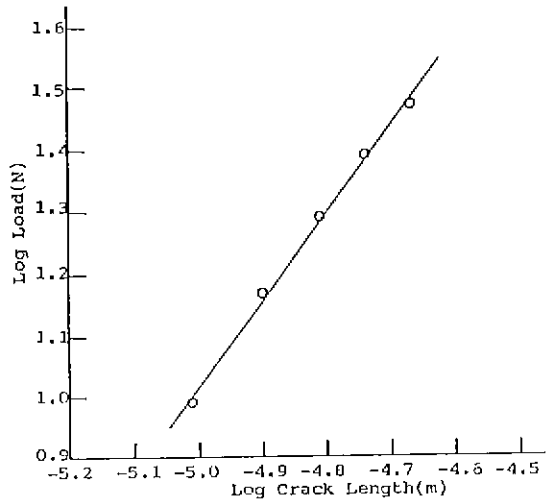


Fig. 5. Log P vs. log c for MgO · P₂O₅ (glass No. 2).

서 이들 유리에서 잘 발달된 radial 균열은 $P/C^{3/2} = \text{Const.}$ 의 관계를 따른다고 결론지을 수 있다. 이 결과 indentation 방법을 적용하여 이들 유리의 파괴인성을 구할 수 있으며, 또한 식(3)을 사용할 수 있음을 시사하고 있다. 식(3)을 사용하여 계산한 K_{IC} 값을 수분함량의 함수로 해서 Fig. 6에 나타내었다. 수분함량이 증가함에 따라 이들 유리의 임계응력확대계수 K_{IC}는 증가한다. 이는 균열발생의 확률이 수분이 증가함에 따라 감소하는 양상으로 부터 추론되듯, 실온에서 유리의 소성변형이 증가하기 때문이라 생각된다.

균열선단의 Dugdale model²⁵⁾로 부터 균열선단 부근의 소성영역의 크기를 근사적으로 계산할 수 있는데,

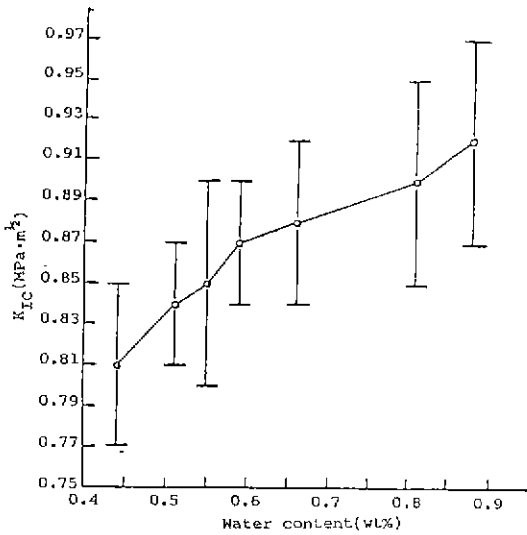


Fig. 6. Fracture toughness of MgO · P₂O₅ glass as a function of water content.

이 소성영역 내에서의 물질은 재료의 항복응력에 이른다고 가정하여, 소성영역의 크기 D와 임계응력 확대 계수 K_{1c}와의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D \approx (\pi/8)(K_{1c}/\sigma)^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

여기서 σ = 항복응력

Marsh²⁴⁾에 의하면 유리의 항복응력은 Vickers 경도를 1.6으로 나눔으로써 계산될 수 있다. 이들 관계를 이용하여 구한 소성영역의 크기 D를 Fig. 7에 수분함량의 함수로 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 수분함량이 증가함에 따라 소성영역의 크기가 증가한다. 소성영역의 크기는 20.7 ~ 33.8 nm 의 범

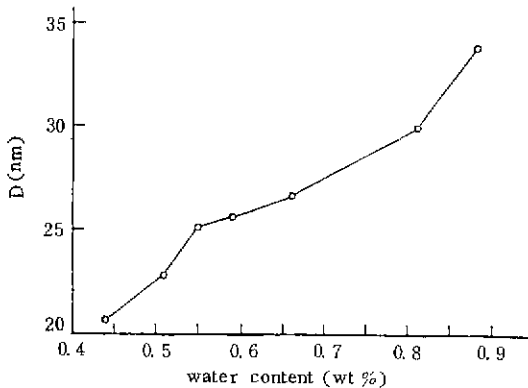


Fig. 7. Length of plastic zone vs. H₂O content for MgO · P₂O₅ glass.

위내에 있으므로, 균열선단에서 시작하는 소성변형의 크기는 매우 작은 것으로 여겨지지만, 임계응력확대 계수가 수분함량이 증가함에 따라 증가하는 것은 점성변형 때문인 것으로 여겨진다. 따라서 응력에 대한 MgO · P₂O₅ 유리의 반응은 수분이 증가함에 따라 취성파괴에서 소성변형으로 변함을 알 수 있다.

4. 결 론

수분을 함유하는 MgO · P₂O₅ 유리의 기계적 성질에 관한 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MgO · P₂O₅ 유리에서 경도는 수분함유에 따른 O²⁻이온의 분극을 저하효과보다 점성유동에 따른 영향을 받음을 알 수 있었다.
- 2) 수분함량이 증가할수록 점성유동이 증가해서, 응력에 대한 MgO · P₂O₅ 유리의 반응은, 취성파괴에서 소성변형으로 변함을 알 수 있었다.
- 3) MgO · P₂O₅ 유리의 균열선단에서 시작하는 소성변형의 크기는 작음을 알 수 있었다.

REFERENCE

1. N. H. Ray, C. J. Lewis, J.N.C. Laycock and W. D. Robinson, "Oxide Glasses of Very Low Softening Point: Part I", *Glass Technol.*, 14 (2), 50-55 (1973).
2. T. Minami and J. D. Mackenzie, "Thermal Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (5-6), 232-235 (1977).
3. A. Wilder, Jr., "Glasses and Glass Ceramics for Sealing Aluminum Alloys", *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39, 879-884 (1980).
4. M. Ashizuka and R. C. Bradt, "Fracture Toughness of Metaphosphate Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (5), c-70 (1982)
5. E. Kordes, W. Vogel and R. Feterowsky, "Physical Chemistry Investigations of Phosphate Glasses", *Z. Elektrochem.*, 57 (4), 282-289 (1953).
6. W. B. Hilling and R. J. Charles, "High Strength Materials", p. 682-705, Wiley & Sons, New York (1965).
7. S. M. Wiederhorn, "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (8), 407-414 (1967).

8. A. Naruse, Y. Abe and H. Inoue, "Infrared Spectra and Some Physical Properties of Divalent Metal Phosphate Glasses Containing Residual Water", *J. Ceram. Assoc. Japan* 76 (2), 36-50 (1968).
9. 강은태, 박용완, "MgO-P₂O₅ 유리의 전기 전도도에 미치는 수분의 영향", *요업학회지*, 23 (4), 85-89 (1986).
10. H. Namikawa and Y. Asahara, "Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in BaO-P₂O₅ Glasses and Their Dependence on Water Content", *Yogyo Kyokai Shi*, 74 (6), 205-212 (1966).
11. 神戸博太郎, "熱・溫度測定と示差熱分析", *化學の領域増刊*, 78 號 116 (1967)
12. B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (9-10), 574-581 (1980).
13. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentations", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (7-8), 371-372 (1976).
14. 강은태, 박용완, "MgO·P₂O₅ 유리의 수분 측정", *요업학회지*, 23 (3), 94-98 (1986).
15. W. A. Weyl and E. C. Marboe, "The Constitution of Glasses: Dynamic Interpretation", p. 371-386, John Wiley & Sons., New York (1962).
16. B. R. Lawn and M. V. Swain, "Microfracture Beneath Point Indentations in Brittle Solids", *J. Mat. Sci.*, 10 (1), 113-122 (1975).
17. A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Materials: Part I", *Acta Met.*, 24, 939-956 (1976).
18. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture", *J. Mat. Sci.*, 10 (12), 2016-2024 (1975).
19. J. C. Conway, Jr. and H. P. Kirchner, "The Mechanics of Crack Initiation and Propagation Beneath a Moving Sharp Indenter", *J. Mat. Sci.*, 15, 2879-2883 (1980).
20. B. R. Lawn and D. B. Marshall, "Indentation Fracture and Strength Degradation in Ceramics", from *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 3, Edited by R. C. Bradt, D.P.H. Hasselman and F. F. Lange, p. 205-229, Plenum Press, New York (1978).
21. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (9), 533-538 (1981).
22. B. R. Lawn and A. G. Evans, "A Model for Crack Initiation in Elastic/Plastic Indentation Fields", *J. Mat. Sci.*, 12 (11), 2195-2199 (1977).
23. D. S. Dugdale, "Yielding of Steel Sheets Containing Slits", *J. Mech. Phys. Solids*, 8, 100-104 (1960).
24. D. M. Marsh, "Plastic Flow in Glass", *Proc. R. Soc., London, Ser. A.*, 279 (1378), 420-435 (1964).