

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 글라스-세라믹에서 결정상이 소결체에 미치는 영향

김 형 순

순천대학교 금속공학과 무기재료분야
(1992년 5월 19일 접수)

Effect of Crystal Phases on the Properties of Sintered Glass-Ceramics for CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System

Hyung Sun Kim

Department of Materials & Metallurgical Engineering, Suncheon National University
(Received May 19, 1992)

요 약

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 조성의 고온 가압소결체에 대하여 구성상과 관련하여 미세구조, 열적, 물리, 기계적 성질을 연구했다. 소결은 900~950°C 온도에서 20~120분 동안에 7.5 MPa의 압력으로 진행되었다. 소결체는 diopside, anorthite, 잔류유리상으로 구성되어 있으며, 각상의 양은 소결온도와 유지시간에 의존된다. 온도가 증가할수록 diopside의 양은 증가되며 그 증가속도는 anorthite의 양의 증가속도에 의하여 감소되었다. 소결체들의 선팽창계수는 600°C 이내에서 $6.69-7.46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 범위에 놓였다. 소결체의 탄성계수는 결정화도의 80%까지 증가되었으나 그 이상의 결정화도에서는 미세조직의 변화로 점차 감소되었다. 소결체의 곡강도는 온도의 증가와 유지시간의 증가로 감소되었으나, 소결체의 파괴인성은 반대로 증가되었다. 고온 가압소결체의 물리, 기계적 특성은 글라스-세라믹스의 결정화도 80% 이내에서는 입자분산 복합체와 같이 소결체의 구성상의 분율에 의존되었다.

ABSTRACT

The effect of composed phase in the hot pressed CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic has been investigated through microstructure studies, thermal, physical and mechanical properties. Sintering was done in the condition at the temperature range 900~950°C for 20~120 mins under 7.5 MPa unilateral pressure. Sintered ceramics were composed of diopside, anorthite, residual glass and the portion of each phase was dependent on the sintering temperature and the holding time: as the temperature increases, the amount of diopside increased and then the rate of increase of diopside reduced with increasing anorthite. The thermal expansion coefficient of hot pressed was reduced with increasing crystallinity of hot pressed and was in the range of $6.69-7.46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ below 600°C. The elastic constant of hot pressed increased with increasing crystallinity up to about 80%, but after that was reduced due to the change of microstructure. The flexural strength of sintered ceramics was decreased with higher temperature and holding time, while the fracture toughness of those increased. It was shown that the physical and mechanical properties of hot pressed ceramic were related to the fraction of composed sintered ceramics, similar to a particulate composite, to the crystallinity of 80% of the glass-ceramic.

1. 서 론

글라스-세라믹스는 기계재료, 전기 및 전자재료, 광학, 항공우주산업, 의학 및 생체 그리고 핵 공학재료로, 그 응용범위가 매우 넓어서, 첨단소재의 개발로 전망이 크

다. 국내에서는 기계 가공성, 생체재료 그리고 전기 및 전자재료의 응용으로 연구가 진행되고 있으며 특히, 구조용으로 응용할 수 있는 글라스-세라믹스로서 열기관, 베어링, 펌프, 밸브, 파이프, 노구조물, 해저구조물과 건축 자재용 등으로 관심이 증가되고 있다. 또한 탄소재와

비교하여 저렴한 원가로서 화력발전소에서 석탄과 회분 운반관, 광산에서 석탄 운반관, 제철소에서 슬래, 코크스 등의 운반관 등으로 그 응용이 가능하다.

본 논문에서는 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 조성을 이용한 글라스-세라믹의 내마모용의 운반관, 방탄재료 등으로 개발될 수 있는 연구의 한 일환으로 고온 가압소결에 의해서 제조된 소결체의 미세구조, 열적성질, 물리적, 기계적 성질의 특성과 일단계 열처리에 의하여 주입성형에 의한 글라스-세라믹의 기계적 특성¹⁻³⁾을 비교 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 원료 제조

본 연구에 사용된 재료의 조성은 SiO₂(53.1), Al₂O₃(12.1), CaO(20.6), MgO(6.5), Fe₂O₃(4.3), Na₂O(2.6), Cr₂O₃(0.9)(괄호안은 wt%)이다. 여기에서 Cr₂O₃, Fe₂O₃는 결정화제로 작용한다. 위 조성은 실험실에서 시약(CaCO₃, MgCO₃, Na₂Cr₂O₇, Na₂CO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃)으로 배합조성에 따라 조합하여 Pt 도가니로에서 1500℃에서 4시간 이상 충분히 용융시킨 후에 물속에 급냉시켜서 비정질 재료 유리를 만들었다. 또한 소결에 사용하고자 분쇄기로 미분쇄하여 체(400 mesh)로 분리하여 분말크기 - 38 μm 입자를 준비하였다.

2.2. 소결방법

소결체는 900~950℃ 구간에서 20~120분간 고온 가압소결에 의하여 제조되었다. 소결체 온도가 약 750℃에 이르렀을 때 7 MPa의 압력이 일축 방향으로 가해졌으며, 냉각시 700℃에서 서서히 가해진 압축이 이완되었다.

2.3. 분석 및 측정방법

소결체에 대한 결정화도의 측정과 결정상의 정량분석은 X선 회절계(Phillips Co., PW 1700)의 Cu 표적을 이용하여 각각 Km-rawlings-Rogers 방법과 Chung 방법으로 진행되었다(세부실험 및 분석방법은 참고문헌에 있음^{5,6)}). 미세경도시험은 시편의 표면을 다이아몬드의 연마재, 최종 1 μm로까지 연마한 후 비커스 압자와 누프 압자에 의해서 경도와 탄성계수(E)를 식 (1)에 의하여 계산하였다⁷⁾.

$$E = 0.45 H_k / (0.1406 - b/a) \quad (1)$$

여기에서 H_k는 Knoop의 경도, a와 b는 각각 Knoop의 긴 대각선 길이, 짧은 대각선 길이이다. 또한 소결체는 여러

상이 포함된 복합체로 가정하고서 Voigt (2)와 Reuss (3) 모델을 이용하여 이론탄성계수(E)를 구하여 비교하였다^{8,9)}.

$$E = V_m E_m + V_n E_n + V_p E_p \quad (\text{Voigt}) \quad (2)$$

$$1/E = V_m/E_m + V_n/E_n + V_p/E_p \quad (\text{Reuss}) \quad (3)$$

여기에서 V_i와 E_i는 각각 상(m, n, p)의 체적분율과 탄성계수이며, 체적분율은 X-선 정량분석의 결과로부터 계산되었다.

경도 측정의 경우, 압입하중은 1 kg, 압입 유지시간은 15초로 하였으며, 압자에 의한 파괴인성 측정의 경우 압입하중은 500g, 압입 유지시간은 15초로 하여 균열의 길이를 측정한 다음 식 (4)로부터 파괴인성(K_{IC})을 구하였다¹⁰⁾.

$$(K_{IC}/Ha^{1/2})(H/3E)^{2/5} = 0.035(1/a)^{-1/2} \quad (4)$$

여기에서 H는 0.464 P/a²으로 정의되는 비커스 경도, E는 탄성계수이며, a는 비커스 대각선의 길이이다.

곡강도 측정은 3점 곡강도에 의하였으며, 시편의 크기는 (4×4×25 mm)이었다. 또한 SENB(Single Edge Notch Beam) 방법을 이용한 파괴인성 결과와 압자시험에 의한 결과와 상호 비교하였다. 이 SENB에 사용된 시편의 크기는 4×4×25 mm이고, 노취/깊이의 비가 0.2, 노취폭이 0.165 mm이며, 굽힘법에 의하여 0.5 mm/min의 cross-head의 속도를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 미세구조

X-선 분석에 의한 고온 가압소결체의 소결조건에 따른 소결체의 결정화도가 Fig. 1에 나타나 있다. 온도와 유

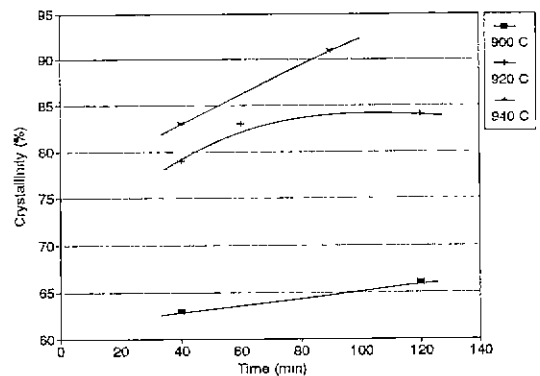


Fig. 1. Crystallinity of hot pressed materials.

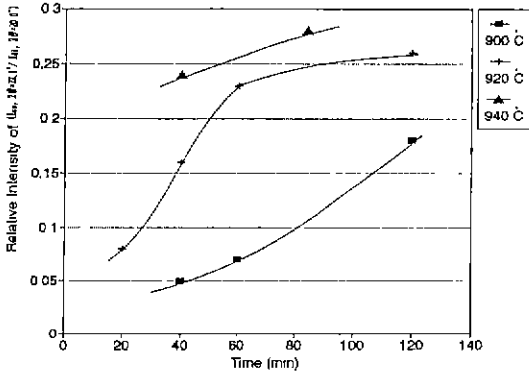


Fig. 2. Relative intensity of anorthite/diopside ($I_{a(20=22.1)} / I_{d(20=20.0)}$) phase from hot pressed materials as a function of holding time for various sintering temperatures obtained from X-ray analysis.

지시간이 증가함에 따라서 그 결정화도는 증가되었으며, 온도에 대한 의존성이 시간에 대한 의존성보다 컸다. 각 소결체는 결정상으로서 anorthite와 diopside, 그리고 잔류 유리상으로 구성되어 있으며, 고온에서 그리고 각 온도에서 유지시간이 길수록 anorthite가 많이 나타났다. anorthite와 diopside의 회절선 강도의 상대비가 시간과 온도의 함수로 Fig. 2에 나타나 있다. 여기에서 $I_{a(20=22.1)} / I_{d(20=20.0)}$ 의 비 증가는 anorthite의 상대적인 증가를 의미한다.

각 상이 소결체의 조직에 미치는 영향을 고려하고자 X-선 정량 분석법의 하나인 Chung법⁶⁾을 이용하여 각 소결체에 대하여 두 결정상과 잔류유리의 양을 정량화 하였다. Table 1에서 보여주는 것처럼 anorthite 양은 유지시간 40분 동안에 900°C에서 5 wt%이었으나, 940°C에서는 전체상의 24 wt%로 급격히 증가하는 반면에, 잔류유리량은 감소되며, diopside 양의 증가속도는 현저히 감소되었다.

상압 소결체는 Table 2에서 보듯이 현저히 낮은 체적 밀도(2.45~2.60 g/cm³)를 보여주었다. 모상의 유리, diopside, anorthite의 밀도는 각각 2.79(측정값), 3.30, 2.76

Table 1. Analysis of Crystal Content of Hot Pressed Glass-ceramics by Quantitative X-ray Analysis

Materials (°C -min)	Proportion of phases (wt%)		
	Diopside	Anorthite	Glass
900-40	58±7	5±0.5	37±6
920-60	64	15	21
940-40	59±3	24±3	17±2

Table 2. Bulk Density of the Hot Pressed as a Function of Holding Time at Different Temperatures

C min	20	40	60	80	120
	900	—	2.975	2.977	—
920	2.975	2.973	2.987	—	2.986
940	—	2.972	—	2.968	—

g/cm³)이므로, 이것은 높은 체적밀도의 diopside의 결정화에 의하여 체적의 변화로 소결하는 동안에 결정화되기 전 상태(유리상으로 소결의 마지막 단계)의 원형의 기공들이 결정화하는 동안에 성장하여 큰 부정형의 기공을 형성하였기 때문이라고 본다. 고온 가압소결체의 경우 체적밀도는 900°C에서 2.975 g/cm³이며 반면에, 상온 성형 소결체 경우에는 동일한 소결조건에서 2.600 g/cm³이다. 이러한 현상은 열린 기공도 자료에서 또한 명확히 관찰할 수 있었다. 상온 성형 소결체의 열린 기공도는 약 4%인 반면, 고온 가압소결체의 그 기공도는 0.1%이다. 따라서 낮은 온도에서 시간에 따른 체적밀도의 증가는 diopside의 체적분율과 관계된다. 그러나, 940°C 이상에서는 반대로 시간증가에 따른 체적밀도의 감소 현상은 밀도가 낮은 anorthite상의 생성과 결정화 과정에서 수축으로 인한 미세공극의 형성에 의한다.

Kim 등의 결과에 의하면 온도-변태-시간(T-T-T) 곡선에서 모상의 유리로부터 먼저 diopside가 생성된 후

Table 3. Compositions (wt%) of Bulk Glass, Residual Glass, Crystal of Sintered at 900°C for 60 mins Determined by EDXA

Components	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
Bulk	53.1	20.6	6.5	12.1	4.3	0.9	2.6
Residual Glass	54.9	25.9	1.3	12.4	3.1	0.7	1.6
Glass-Crystal (interface)	53.4	22.6	5.2	12.2	4.1	1.0	1.5
Crystal (diopside)	51.5	21.0	8.6	10.9	5.1	0.8	1.9

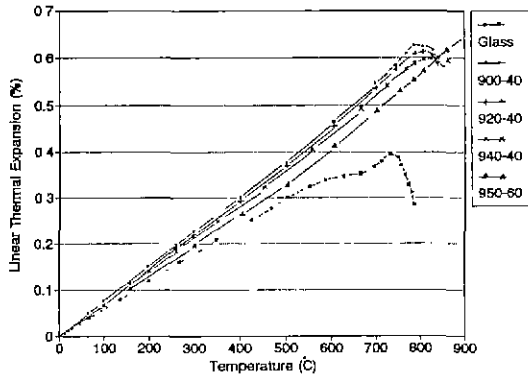


Fig. 3. Comparison of linear thermal expansion of hot pressed glass-ceramics and quenched glass.

고온에서 anorthite가 형성된다⁴⁾. Table 3에 EDX 분석에 의한 결과로 결정상과 잔류유리상, 그리고 그 계면에서의 조성의 양이 나타나 있다. Table 3에서 보듯이 결정화됨에 따라 유리상은 점차 SiO₂, Al₂O₃의 양이 증가되며, 결정상에는 MgO, Fe₂O₃ 양이 증가되었다. 본 연구에서의 결정상의 diopside는 MgCaSi₂O₆ 형태가 아니다. 이는 diopside의 고용체로서 결정의 핵조성이 다르다. 결정핵은 spinel 형태, Mg(Cr₁₇Al₆Fe₀₁)O₄로 pyroxene 쪽에 속하며 성장이 이 형태로 시작된다. 따라서 결정핵이 Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 등을 이미 포함하고서 결정상이 생성되어 고용체상의 diopside로 나타난다. 결정상의 diopside 형성으로 모상의 유리 성분 중 Al₂O₃, MgO의 변화는 anorthite를 생성시킬 수 있는 조성이 된다. 고온에서 형성된 anorthite상은 diopside와 잔류유리의 계면의 표면에서 핵생성되어 유리 분말입자의 안쪽으로 결정이 성장 진행되었다. Carter 등³⁾에 의하면 모상의 유리의 CaO 성분량이 Anorthite의 구성 성분량과 같을 때 anorthite가 생성되며, diopside의 결정상의 형태는 잔류 유리상의 알루미늄량을 점차 부분적으로 증가시켜 주위에서 anorthite가 생성될 수 있다고 하였다. 따라서, 본 실험의 결과에 의하면, 가압소결의 시간, 온도가 증가함에 따라서 잔류유리상으로부터 anorthite의 양은 점차 증가되었다.

3.2. 소결체의 열적 특성

Fig. 3은 4°C/min의 가열속도하에서 온도의 함수로 소결체들의 선팽창을 나타내고 있으며, Table 4은 Fig. 3의 변형곡선으로부터 일정한 기울기(600°C 까지)의 계산에서 선팽창계수(α)를 나타내고 있다. Fig. 3에서처럼 모든 소결체는 약 750°C 까지 계속 팽창하였으며, 모상의

Table 4. Coefficients of Thermal Expansion of Hot Pressed Materials (100°C < T < 600°C)

Material (°C -min)	Experimental (K ⁻¹)	Theoretical (K ⁻¹)
900-40	7.46 × 10 ⁻⁶	7.06 × 10 ⁻⁶
920-40	—	7.05 × 10 ⁻⁶
940-40	7.23 × 10 ⁻⁶	6.88 × 10 ⁻⁶
950-60	6.69 × 10 ⁻⁶	6.97 × 10 ⁻⁶

Assumed. α (Diopside 7.7 × 10⁻⁶; Anorthite, 5.0 × 10⁻⁶; Glass 5.7 × 10⁻⁶ K⁻¹, <600°C)^{4,13}
K (Diopside 112; Anorthite 85; Glass 55 GPa)^{11,14}

Table 5. Hardness (Hv, Hk) and Young's Modulus of Hot Pressed Materials Determined by Indentation Method

Material (°C -min)	Hv (GPa)	Hk (GPa)	E (GPa)
900-40	6.2 ± 0.1	5.4 ± 0.3	119 ± 19
900-120	6.8 ± 0.2	6.0 ± 0.2	215 ± 19
920-40	6.7 ± 0.4	5.9 ± 0.1	163 ± 20
920-120	6.9 ± 0.4	6.4 ± 0.4	99 ± 4
940-40	7.2 ± 0.3	6.0 ± 0.3	120 ± 20

유리는 720°C에서 연화점을 나타냈다. 소결체의 결정화도가 증가할 수록 소결체의 연화점들은 높은 온도로 상승되었다. 즉 결정화도가 63, 79, 83%인 소결체는 각각 780, 800, 830°C 이상의 연화점을 보여주었다. 그러나, 소결체의 결정화도가 증가할 수록 소결체들의 선팽창계수가 감소되었다. 이것은 이론적으로 계산한 선팽창계수와 같은 결과로서 선팽창계수가 낮은 anorthite의 결정상의 양에 의존된다. X-선 분석결과에 의한 것처럼, 고온에서 장시간 동안 열처리에 의한 anorthite 양의 증가는 고온 가압소결체의 선팽창을 억제하였다. Turner 모델¹²⁾에 의하여 계산된 이론 선팽창값은 Table 4에 실험값과 비교되었다. 일반적으로 Turner 모델에 의한 결과는 선팽창계수의 하한값으로서 실제값보다는 낮은 값을 갖으나, Table 4에서 α의 실험값과 이론값의 차이는 또한 고온 소결에서 응축으로 인하여 생성된 시편내의 기공과 계산에 사용된 각 상의 α와 K의 값의 부정확한 것에도 기인된 것으로 본다. 실제로 이들 값은 기지의 결정화도에 따라 조성이 변하여 다르므로 특히, 잔류 유리상의 성분의 α와 K의 측정에 어려움이 있다.

3.3. 소결체의 물리적, 기계적 특성

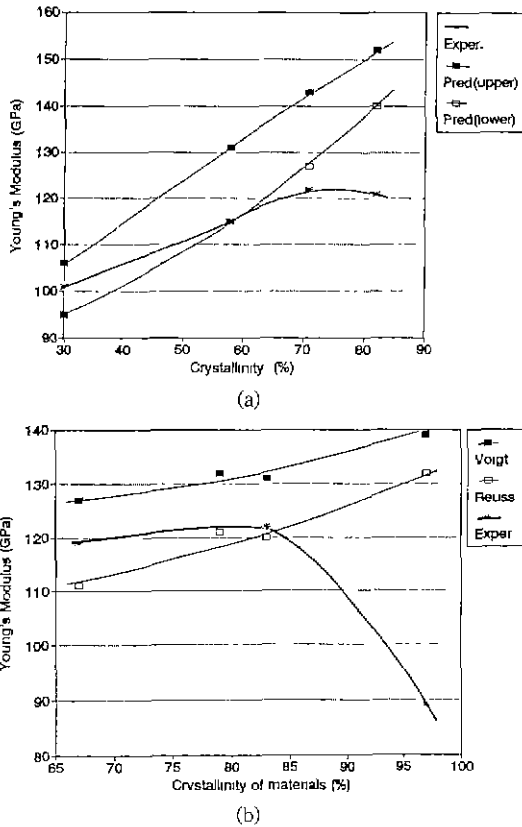


Fig. 4. (a) Comparison of experimental and prediction of Young's modulus of casting materials as a function of crystallinity. (b) Comparison of experimental and prediction of Young's modulus of hot pressed materials.

3.3.1. 경도와 탄성계수

Table 5은 소결체에 대한 압자경도(비커스, 누프경도)와 Marshall 방법(식 (1))을 이용한 Knoop 압자 실험으로부터 계산된 탄성계수의 결과이다. 실험에 의한 비커스, 누프경도는 각각 6.2~7.2 GPa, 5.4~6.4 GPa의 범위내에서 소결체의 조건에 큰 영향을 받지 못하였다. 그러나 소결체의 미세경도는 결정화도가 증가할수록 누프의 경도는 약간 증가되는 경향이있으며, 비커스경도는 증가되었다. 이러한 결과는 소결체의 침상형태의 anorthite상의 생성으로 인한 미세조직의 영향으로 본다. 압자법에 의하여 계산된 탄성계수는 압자후 회복시 Knoop의 압자 크기에 매우 민감함을 보여주어 그 값의 분산도는 크다. 가압 소결체에 대한 탄성계수는 입자분산 복합체로 가정하고 Voigt와 Reuss의 방법(식 (2), (3))에 의하여 계산되어 Fig. 4b에 나타나 있다. 본 계산에서

Table 6. Flexural Strength (MPa) of the Hot Pressed Materials as a Function of Sintering Time and Temperature

(min) (°C)	20	40	60	120
900	-	200±6	210±18	260±25
920	215±10	230±10	225±8	220±12
940	-	210±22	-	180±25

diopside, anorthite 그리고 유리상의 탄성계수는 각각 167, 100, 80 GPa¹¹⁾으로. 그리고 결정화도는 중량비(wt%)에서 체적비(vol%)로 환산하여 소결체의 이론탄성계수를 구하였다.

Reuss와 Voigt 방법은 먼저 반향소리법(resonant technique)에 의하여 주입성형 글라스-세라믹스에 대한 정확한 탄성계수를 측정된 자료¹²⁾와 압자법에 의한 자료를 비교하였을 때(Fig. 4a), 소결체의 결정화도가 클수록 Reuss와 Voigt법에 의한 결과는 큰 차이를 보여주었다 실험값은 결정화도의 약 70%까지는 하한값인 Reuss의 계산에 근접되었으나, 그 이상에서 탄성계수는 결정화도에 따라 감소 현상을 보여주었다 이 결과로부터 결정화도가 높은 경우(vol 70%)에는 소결체를 복합체로 가정하고서 Reuss 방법에 의한 탄성계수 계산에는 신뢰성이 없다고 본다. 높은 결정화도에서 감소되는 탄성계수의 원인은 이 모델에 사용되는 입자(결정상)의 형상에 의하여 비롯되는 것으로서 주입 성형에 의한 결정상은 단일상으로 주상의 형태를 하고 있다. 본 가압 소결체에 Voigt와 Reuss법을 적용하여 Fig. 4b에 실험값과 이론값을 비교하여 나타냈다. 결정화도의 83%까지는 Reuss법에 근접되었으나 그 이상에서는 크게 벗어났다. 제 2상의 anorthite가 생성되어 제 1상의 diopside보다 낮은 탄성계수를 나타내므로, Table 1로부터 결정화도 63% 이상에서 탄성계수가 감소되는 현상은 Fig. 4a에서와 같은 결정상의 형상의 원인과 같이 해석하여야 한다.

3.3.2. 강도 및 파괴인성

소결체의 곡강도는 Table 6와 같이 소결의 온도와 유지 시간에 의존되었다. 상압 성형소결체(940°C)와 고온 주입성형의 곡강도가 각각 90±8, 114 MPa임을 고려한다면 가압소결체의 미세조직의 변화에 의하여 곡강도는 증가되었음을 알 수 있다. 940°C에서 유지시간이 길어질수록 강도의 감소현상은 결정화도의 증가로 결정립간의 공극 초래와 높은 탄성계수(diopside)에서 낮은 탄성계수(anorthite)로 미세조직 변화에 기인된 것이라고 본다. 따라서 본 조성의 소결체의 고강도를 얻기 위

Table 7a. Comparison of Fracture Toughness of Hot Pressed Materials by the Different Methods (Indentation and SENB)

Sintering (°C -min)	Indentation (MNm ^{-3/2})	SENB (MNm ^{-3/2})
900-40	1.30±0.06	1.8±0.1
900-120	1.51±0.07	2.2±0.1
920-40	1.43±0.08	2.3±0.2
940-40	1.43±0.06	2.9±0.5

Table 7b. Indentation Fracture Toughness (MNm^{-3/2}) Calculated for Various Values of Young's Modulus

Materials (°C -min)	Young's Modulus (GPa)		
	110	120	130
900-40	1.30	1.36	1.41
920-120	1.44	1.51	1.41
940-40	1.37	1.43	1.49
920-120	1.64	1.71	1.78

해서는 글라스-세라믹의 소결조건은 반드시 높은 결정화도를 요하는 것이 아니라는 것을 알 수 있다.

Table 7a은 소결체에 대하여 SENB법과 압자법에 의한 각각의 파괴인성(K)을 비교하고 있다. 여기에서 압자법에 사용된 탄성계수는 Table 7b에서 보여주는 것처럼 식 (4)로부터 계산시 압자 파괴인성값에 큰 영향을 주지 않았다. SENB와 압자법에 관한 자료는 940°C -40분에 대한 Kc값을 제외하면 소결 조건에 따라 인성의 변화는 유사한 경향을 보여주었다. 일반적으로 같은 시편에 대하여 SENB에 의한 Kc의 값은 압자법에 의한 것보다 높은 값을 보여준다: 1) 주입 성형한 글라스-세라믹(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂)의 경우, SENB와 압자법은 각각 1.83, 1.07 MNm^{-3/2}이며²⁾, 2) SiC의 경우, SENB와 압자법은 각각 4.78, 3.65 MNm^{-3/2}이며¹⁵⁾, 같은 재료에 대하여 서로 다른 방법에 의한 파괴인성의 자료 비교는 매우 어렵다. 즉 SENB 실험의 경우에는 span/시편길이 비, 노취폭의 변수와 압자 실험의 경우, 탄성계수, 균열의 측정, 그리고 자료분석에는 약 20여개의 식이 제안되고 있으므로 재료의 특성치인 절대적인 Kc 측정에서 어려움이 있다¹⁶⁾. 그러나 본 연구에 적용된 압자법은 재료가 갖는 절대적인 정확한 값 측정보다는 소결조건에 따라 기계적인 특성을 고려 소결의 최적 조건을 찾는 측면에서는 타당한 방법으로 사료된다.

재료 강도의 비교 측면에서 고온 가압소결체와 주입 성형한 글라스-세라믹, 그리고 상압 성형소결체에 대하여

입체흡 면적(크기)(Ac)을 비교하였다. 여기에서 Ac는 측정된 K와 강도(σ)를 이용하여 흡 형상을 반타원형의 표면의 흡으로 가정하면 $Ac = (0.84 K/\sigma)^4$ 과 같이 된다¹⁷⁾. 이 식에 의하면 흡의 크기(Ac)는 일반적으로 고온 가압소결체 경우가 주입성형법의 글라스-세라믹, 상압 성형소결체 경우보다도 작았다: 고온 가압소결체(소결조건: 900°C, 120 min), 주입성형 글라스-세라믹, 상압 성형소결체(조건: 900°C, 120 min)의 흡의 크기는 각각, 2.5×10^3 , 1.1×10^4 , $2.9 \times 10^4 (\mu\text{m}^2)$ 이었다. 주입성형한 글라스-세라믹의 강도는 파괴인성보다도 미세구조에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 즉, 흡의 크기는 결정립 크기와 형상에 의존된다고 본다. 고온 가압소결체는 작은 결정크기(2 μm)로 주상(diopside)과 침상(anorthite)의 형상인 반면에 주입 성형에 의한 경우의 결정크기는 보다 더 크며(5~10 μm), 주상(diopside)의 형태인 미세구조와의 차이에 의하여 강도와 파괴인성에 영향을 준다고 사료된다.

4. 결 론

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂의 조성을 이용하여 고온 가압소결법에 의하여 제조된 글라스-세라믹의 미세조직, 열적, 물리 기계적 성질은 다음과 같았다.

1) 고온 가압소결체는 diopside, anorthite, 잔류유리상으로 구성되어 있으며 소결의 온도와 유지시간이 증가할 수록 먼저 diopside가 증가되었으나, 점차 그 증가속도는 감소되었으며, anorthite가 증가되었다.

2) 소결체의 결정화도가 증가할수록, 선팅창계수는 감소되었으며, 600°C 이하 온도 범위에서 소결조건에 따라 $6.69 \sim 7.46 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 범위에 놓였다

3) 소결체의 탄성계수는 결정화도의 약 80%까지는 증가하였으나 그 이후에서는 미세조직의 변화로 감소되었으며, 또한 결정화도의 80% 이상 영역에서는 상의 혼합법칙에서 예측할 수 있는 탄성계수의 범위를 벗어났다.

4) 소결온도가 높으며 소결시간이 길수록 곡강도는 감소되었으나, 파괴인성은 반대로 증가되었으며, 일반적으로 각 소결체는 주입성형의 글라스-세라믹보다 높은 곡강도(180~260 MPa)와 파괴인성(1.30~2.9 MNm^{-3/2})을 나타냈다.

REFERENCES

1. P.S. Rogers, J. Williamson, J.F. Bell, and M. Campbell,

- in "Energy Conservation in Industry Applications and Technologies," ed. A.S. Strub and H.E. Hringer (VDI, Verg) 280-289 (1984).
2. C.B. Ponton, R.D. Rawlings and P.S. Rogers, "Mechanical Properties of Silceram Glass-Ceramics," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **37**, 229-234 (1986).
 3. S. Carter, C.B. Ponton, R.D. Rawlings, P.S. Rogers, "Microstructure, Chemistry, Elastic Properties and Internal Friction of Silceram Glass-Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **27**, 2622-2630 (1988).
 4. H.S. Kim, R.D. Rawlings, P.S. Rogers, "Sintering and Crystallisation Phenomena in Silceram Glass," *J. Mat. Sci.*, **24**, 1025-1037 (1987).
 5. H.S. Kim, R.D. Rawlings, P.S. Rogers, "Quantitative Determination of Crystalline and Amorphous Phases in Glass-Ceramics by X-ray Diffraction Analysis," *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 21-25 (1989).
 6. F.H. Chung, "Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures," *J. Appl. Cryst.*, **7**, 519-525 (1974).
 7. D.B. Marshall, Tatsuo Moma, and A.G. Evans. "A simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements." *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C175-176 (1982).
 8. W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik," p.739 Teubner, Leipzig (1928).
 9. A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 49 (1929).
 10. K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, "Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios," *J. Mat. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
 11. R.S. Carmichael, in "Handbook of Physical Properties of Rocks," Vol. III, CRC press, Cleveland, 102 (1984).
 12. P.S. Turner, "Thermal Expansion Stress in Reinforced Plastics," *J. Res. NBS.*, **37**, 239 (1946).
 13. G.R. Rigby and A.T. Green, "The Thermal Expansion Characteristics of some Calcareous and Magnesian Minerals," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **41**, 123 (1942).
 14. D.G. Holloway, in "The Physical Properties of Glass," Wykeham Pub. London, p.128 (1973).
 15. C.B. Ponton and R.D. Rawlings, "Dependence of the Vickers Indentation Toughness on the Surface Crack Length," *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 83-90 (1989).
 16. M. Srinivasan, and S.G. Seshadri, "Fracture Mechanics Methods for Ceramics Rocks and Concrete," ASTM STP. **745**, 46 (1981).
 17. G.K. Bansal, "Effect of Flaw Shape on Strength of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 87-88 (1976).