

코디어라이트계 결정화 유리의 소결에 관한 연구

박용완 · 현부성

한양대학교 무기재료공학과
(1992년 9월 3일 접수)

Studies on the Sintering of the Cordierite Glass-ceramics

Yong-Wan Park and Buh-Sung Hyun

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University
(Received September 3, 1992)

요 약

소결법으로 코디어라이트계 결정화 유리를 제조할 때, 결정화도가 높고 치밀한 소결체를 얻기 위한 최적의 소성 스케줄을 결정하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 한가지 유리조성을 선정하여 일정한 입도로 조정할 후, 시차열분석, 미분열팽창측정, 고온 X-선 회절분석을 행하고, 이 결과를 기초로 하여 3단계로 열처리하였다. 이때 선정된 조성은 전보의 실험을 통하여 결정된 것으로 11.67MgO-29.46Al₂O₃-52.88SiO₂-5P₂O₅-1B₂O₃(wt%)였다. 소성된 시편의 부피비중과 X-선 산란강도를 측정하여, 치밀화 정도와 결정화도를 평가하였다. 최적 조건에서 소성된 시편의 결정상은 거의 α-코디어라이트였으며, 결정화도 ~92%, 상대밀도 ~98%, 열팽창계수 ~30×10⁻⁷/°C, 유전율 ~5.5, 비저항 ~1.0×10¹² Ωcm의 값을 보였다.

ABSTRACT

In producing cordierite glass-ceramics by sintering, following experiments were conducted in order to determine the optimum heat-treatment schedule for high-crystallinity and dense sintered body. The glass composition of 11.67MgO-29.46Al₂O₃-52.88SiO₂-5P₂O₅-1B₂O₃ (wt%) was selected on the basis of the early experiment. The 3-step heat treatment schedule was determined by the results of DTA, Dilatometric measurement and high-temperature XRD, where the particle-size-controlled glass powder was used. The degree of densification and the crystallinity were evaluated by the measurement of the bulk density and X-ray scattering intensity. The specimen fired with the optimum conditions showed α-cordierite phase, relative density ~98%, crystallinity ~92%, thermal expansion coefficient ~30×10⁻⁷/°C, dielectric constant ~5.5 and resistivity ~1.0×10¹² Ωcm, respectively.

1. 서 론

소결법에 의한 결정화 유리 제조에서 중요한 요소는 대개 2가지로 요약될 수 있다. 첫째, 결정화는 내부 결정화(bulk crystallization)보다는 상대적으로 낮은 점도에서의 표면 결정화(surface crystallization)에 의해서 일어나야 한다. 둘째, 열처리시 결정화와 치밀화는 서로 조화있게 이루어져야 한다¹⁻³. 이것은 결정화가 너무 일찍 일어나면 점도 증진에 의해 치밀화를 방해할 것이고, 결정화가 너무 늦으면 치밀화에는 도움이 되지만 최종 소결체의 결정화도가 낮아져 물성에 나쁜 영향을

끼칠 것이기 때문이다. 여기서 결정화도 즉 결정화량은 승온속도 및 입도와 관련 있을 것으로 예상된다. 예를 들어 입도가 큰 것을 사용하여 빠른 승온속도로 소성하면 치밀화는 잘 되지만 결정화도가 낮을 것으로 예상되고, 반면 입도가 작은 것을 낮은 승온속도로 소성하면 결정화도는 높지만, 소결밀도는 낮아질 것이다. 따라서 소결법에 의한 결정화 유리 제조에 있어서는 적당한 조성 선정 뿐만 아니라 입도라든가 열처리 스케줄의 선택도 중요한 요소가 된다.

MacDowell 등⁴은 소결법으로 코디어라이트계 결정화 유리를 제조할 경우, 1~10 μm 정도의 입도가 되면 테

이프 캐스팅으로 성형하기 적당하고, 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 결정화 전에 치밀화가 일어나야 한다고 보고하고 있고, MgO-Al₂O₃-SiO₂계에서 여러가지 조성에 대해 소결법으로 결정화 유리를 만든 후 강도측정으로서 치밀화 정도를 평가하고 있는 Rabinovich³⁾는 소결시 승온속도가 치밀화 및 결정화에 영향을 미칠 것이라고 예상하고 있지만, 실험결과는 보고하고 있지 않다.

본 실험에서는 코디어라이트계 결정화 유리를 소결법으로 제조하는데 있어서, 적당한 조성을 찾으려고 시도한 전보⁴⁾에 이어서, 선정된 한가지 조성에 대해서, 어떠한 조작이 최종 소결체의 치밀화와 결정화에 도움이 되는가를 알아보기 위하여 몇가지 열분석을 행한 후, 이 열분석을 근거로 몇가지 열처리 온도를 선정하여 소성한 후, 소결체의 부피비중과 결정화도 측정을 통하여 최적 열처리 조건을 구하고자 하였다. 이때 선정된 조성은 전보의 실험에서, 3 K/min의 승온속도로, 1000°C에서 2시간 유지하였을 때, 상대밀도 약 90%, 결정화도 약 57%의 결과를 보인 조성이었다.

2. 실험방법

2.1. 유리제조

출발원료로서 (MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O, Al(OH)₃, SiO₂, AlPO₄, H₃BO₃를 사용하여 Table 1과 같은 조성의 유리를 만들었다. 이때 실리카로는 김천 규석, 나머지는 모두 1급시약을 사용하였다. 이 조성은 90 wt% 코디어라이트 (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), 10 wt% SiO₂, 5 wt% P₂O₅, 1 wt% B₂O₃에 해당하는 조성이다.

위 조성을 알루미나 도가니에서 1600°C 6시간 용융 후 순수에 부어 급랭시킨 후, 지르코니아 포트밀로 48시간 동안 습식 분쇄하였다.

2.2. 입도분리

소결법에 의한 결정화 유리 제조에서는, 입자 표면에서 핵이 생성하여 결정화되기 때문에 표면조건과 비표면적의 조절이 재현성의 중요한 요소가 된다. 따라서 본 실험에서는 분쇄된 유리 분말을 자유 침강법으로 입도 분리하였다. 침강시간은 Stokes⁵⁾의 식에 따라 계산하였으며, 각 침강시간에 대해 5회씩 반복하였다. 이렇게 하여 분리된 유리분말은 Stokes의 식에 따른 계산값이 4 μm

이상~10 μm 이하이었고, 흡광도법에 의한 입도분석 결과 중심입경 값이 7.13 μm이었다.

2.3. 시편 제조

1 wt%의 polyvinyl acetate를 acetone에 용해시킨 것을 결합제로 하여 약 150 MPa의 성형압으로 2g, 직경 12.25 mm의 원판형과 1.5g, 직경 5 mm의 봉형으로 성형하였다.

2.4. 열분석

3 K/min, 10 K/min, 20 K/min의 승온속도로, 시차열 분석, 미분열팽창측정 및 고온 X-선 회절분석을 하였다.

미분 열팽창측정은 봉형 성형체를 사용하며, 미분곡선을 나타낼 수 있는 회로가 부착된 TMA로 열처리시 일어나는 수축량과 수축량의 미분값을 구하였다.

고온 X-선 회절분석은 850°C부터 1030°C까지 20°C 간격으로, 2θ=20~32° 범위에서 scanning speed 4°/min로 하였다. 이때 scanning 범위를 좁게 잡은 것은 승온시의 시간지연으로 인한 오차를 최소화하기 위해서였다.

2.5. 소성

사용된 조성은 저온소성 기관재료로서 사용될 가능성이 있기 때문에, 조성의 특성상 1000°C 이하에서의 소결 거동만을 조사하기로 했다. Fig. 1과 같이 3단계 열처리를 하였는데, 350°C에서 2시간 유지하는 첫번째 단계는 전보에서와 같이 결합제를 없애기 위한 것이었고, 2단계와 3단계는 열분석에 근거하여 결정된 것으로서, 두번째 단계는 주로 치밀화를 위한 것이었고, 세번째는 결정화도를 높이기 위한 단계였다. 냉각은 로냉하였다.

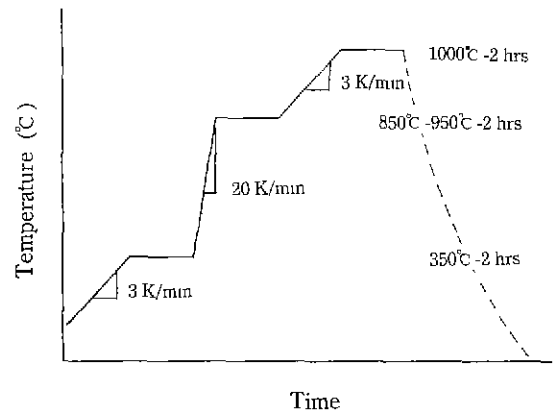


Fig. 1. Heat treatment schedule.

Table 1. Composition of the glass (wt%)

| MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | B ₂ O ₃ |
|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 11.67 | 29.46 | 52.83 | 5 | 1 |

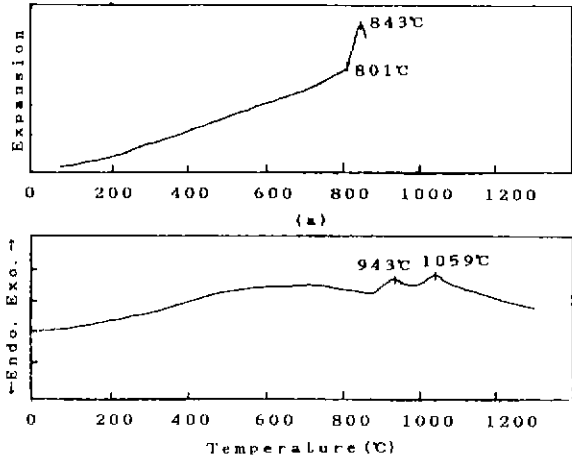


Fig. 2. Expansion (a) and DTA curves (b) of the mother glass.

2.6. X-선 회절분석

Scanning speed 4°/min로 2θ=5~50° 범위에서 구해진 회절도로 결정상 동정을 하였고, 2θ=24°에서의 산란 강도를 구하여 S.M. Ohlberg 등⁶⁾이 제안한 식에 따라 결정화도를 계산하였다. 이때 노출시간은 10초로 하였으며 3회 반복하여 평균값을 취했으며, 표준시료로서는 1000°C에서 100시간 열처리한 것을 이용했다.

2.7. 비중 측정

소결체의 부피비중을 측정하였으며, 모유리와 결정화도 측정에 사용한 표준시료에 대해서는 비중병을 이용하여 참비중도 측정하였다. 이때 모두 진공 데시케이터 내에서 10⁻⁴ atm으로 3시간 잠압하여 기포를 제거하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 전보의 실험에서 얻어진 결과를 나타냈는데, (a)는 모유리의 열팽창 곡선이고, (b)는 230 mesh 이하의 유리분말로 5 K/min의 승온속도로 측정된 시차열분석 곡선이다. 모유리의 T_g(η=10¹³ dPa·s)는 801°C, M_g(η=10¹¹-10¹² dPa·s)는 843°C였다. DTA 곡선에서 2개의 피크가 나왔는데 XRD 분석 결과, 943°C의 첫번째 피크는 μ-코디어라이트의 생성에 의한 것이고, 1059°C의 두번째 피크는 μ-코디어라이트의 α-코디어라이트로의 전이에 의한 것이었다.

Fig. 3의 시차열분석 곡선에서 승온속도가 빨라질수록 피크의 크기가 커지고 고온측으로 이동하여, 승온속도가

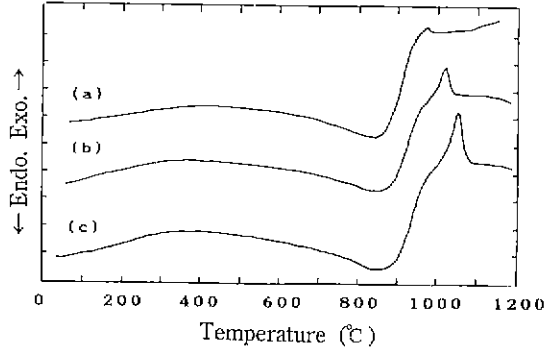


Fig. 3. DTA curves of the mother glass at various heating rates. (a) 3 K/min (b) 10 K/min (c) 20 K/min

20 K/min인 (c) 곡선의 피크가 가장 크고 명료하게 보이는데, 피크 모양으로 보아, 단일 피크가 아닌 두개의 피크가 겹친 것으로 생각된다. 이러한 피크 모양은 승온속도가 느려질수록 불분명한데, 이것은 Fig. 2의 (b)와 비교하여 보아 입도가 미세했기 때문이라고 생각되고, 승온속도에 관계없이 2개의 발열 피크가 겹친 것으로 여겨진다.

미분 열팽창 곡선을 나타낸 Fig. 4를 보면, 수축이 시작되는 점 즉, 미분곡선이 0점을 벗어나는 온도는 850~860°C 부근으로, 승온속도가 빨라질수록 고온측으로 이동하고 있다. 이는 승온속도는 빠르는데 유리의 열전도율이 낮기 때문이라고 생각한다. 또 수축곡선의 기울기 곡선에서 (a)의 경우, 약 920°C에서 첫번째 변곡점을, 945°C에서 두번째 변곡점을, 960°C에서 세번째 변곡점을 보이고 있고, 승온속도가 빨라짐에 따라 변곡점의 위치가 고온측으로 이동하여, (b)의 경우는 각각 950°C, 970°C, 995°C에서 나타나고, 20 K/min의 경우인 (c) 곡선에서는 970°C, 1000°C에서 2개의 변곡점만을 보이고 있는데, 이는 승온속도가 너무 빨랐기 때문이고, 1050°C 이상으로 가열하면 세번째 변곡점을 나타낼 것으로 예상되고 있다. 기울기 곡선에서 변곡점을 보이는 것은 압분체내에서, 온도가 상승함에 따라 치밀화 외에 다른 변화가 일어나고 있기 때문이고, 이때의 치밀화는 거의 점성 유동에 의해 일어나므로 이러한 변화는 점도를 크게하는 변화라고 생각된다 즉, 변곡점이 생기기 전의 어느 온도에서부터 핵형성 혹은 결정화가 일어나기 때문이라고 생각된다. 이러한 해석은 고온 X-선 회절결과 및 유리 내부에서의 변화가 미분열팽창곡선의 변곡점으로 나타날 수 있다는 보고⁷⁾와도 일치하는 것이다.

Fig. 5에 고온 X-선 회절분석 결과를 나타냈는데, 승

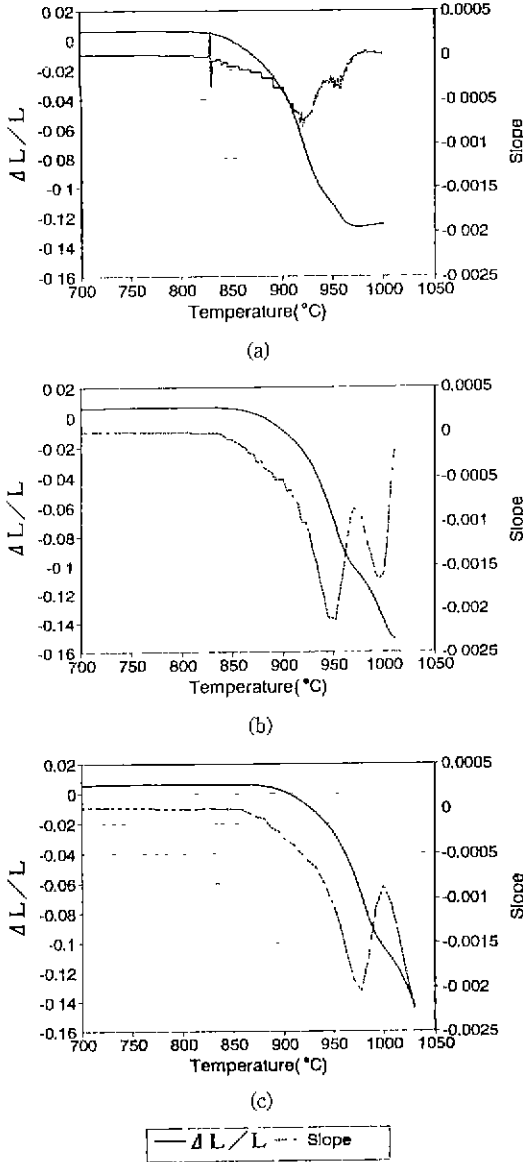


Fig. 4. Derivative dilatometric curves of the powder compaction at various heating rates.
(a) 3 K/min (b) 10 K/min (c) 20 K/min

온속도 3 K/min인 (a)의 경우 910°C까지는 거의 변화를 관찰할 수 없고 930°C에서 $2\theta=25.8^\circ$ 근방에 피크 흔적이 보이기 시작하여 950°C에서 선명하게 보이는데, 이 피크는 μ -코디라이트의 상대 강도 100에 해당하는 피크이다. 970°C가 되면서 $2\theta=21.6^\circ, 28.4^\circ, 29.5^\circ$ 에서 피크가 생기기 시작하여 990°C, 1010°C, 1030°C로 온도가 상승함에 따라서 강도가 강해지는데, 이것들은 α -코디

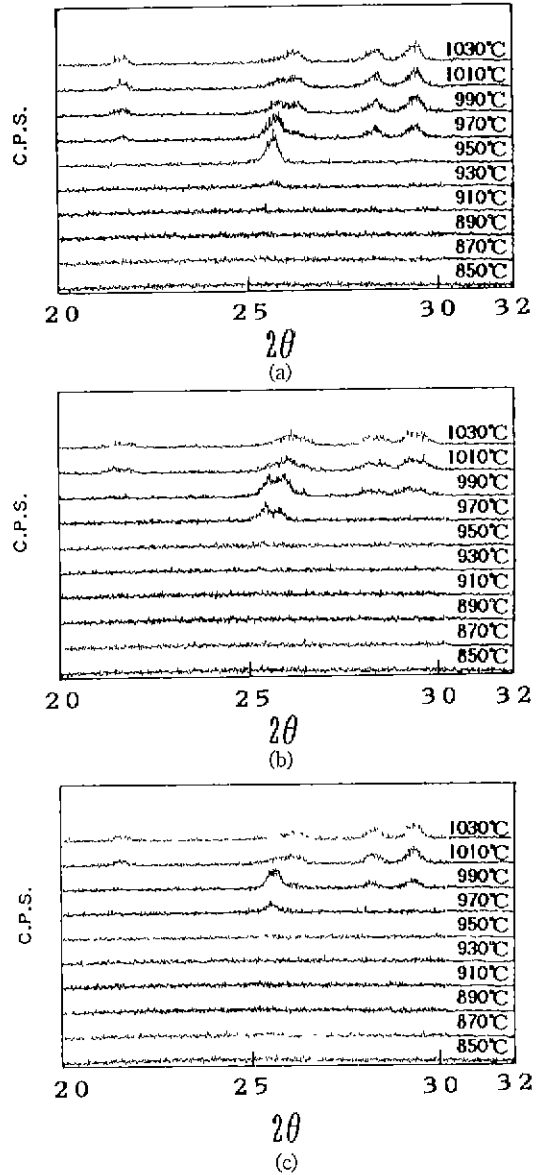


Fig. 5. High temperature X-ray diffraction patterns at various heating rates.
(a) 3 K/min (b) 10 K/min (c) 20 K/min

어라이트에 해당하는 피크들이다. 930°C에서 $2\theta=25.8^\circ$ 에 생긴 피크는 온도증가에 따라 약간 고각측으로 이동하는데, 이것은 α -상의 피크가 26.3° 에 있기 때문이다. 위의 설명을 요약해 보면, 930°C 부근에서 μ -상이 생기기 시작하고, 970°C에서 전이가 일어나기 시작했고, 1030°C가 되어 거의 모두 α -상으로 바뀌는 것으로 생각된다. 이러한 경향은 (b), (c)에서도 비슷했지만, 다만 승온속

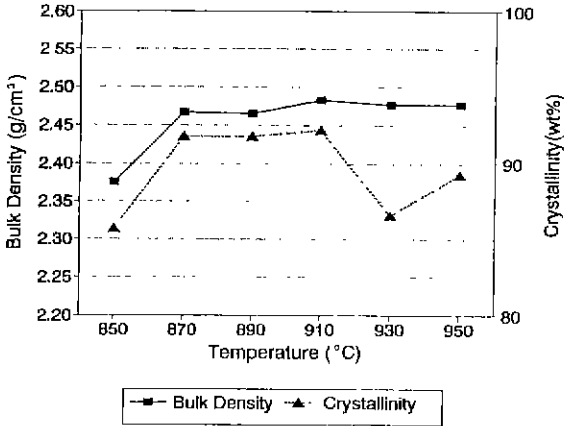


Fig. 6. Bulk Density and crystallinity at various second step temperature.

도가 빨라져 첫번째 μ -상의 피크가 (a)보다 높은 970°C 부근에서 보이고 있다.

Fig. 2~5의 결과를 종합해 보면 다음과 같다. 점성 유동이 일어날 수 있는 온도는 843°C 인데, 실제 치밀화는 약 850~860°C 부근에서 시작하였다. 고온 X-선 회절분석에 의한 결정화 개시온도는 930~970°C 이고, 미분 열 팽창곡선에서의 첫번째 변곡점은 920~970°C 에서 나타나고 있다. X-선 회절분석으로 피크가 나타나기 어려울 정도로 적은 량의 결정이 생성되어도 점도 증진에는 기여할 수 있다는 점을 감안하면, 첫번째 변곡점은 μ -상의 생성에 기인한다고 할 수 있다. 두번째 변곡점은 온도상승에 따라, 결정화에 따른 점도 증진 효과보다는 모유리의 온도-점도 곡선에서 점도가 낮아지는 쪽이 더 커지기 때문에 생기는 것이고, 세번째 변곡점은 μ -상의 α -상으로의 전이와 관련 있다고 생각되지만 현재로서는 불분명하다.

기울기 곡선에서 첫번째 변곡점의 기울기 값을 보면 3 K/min일 때 0.00075, 10 K/min일 때 0.0022, 20 K/min일 때 0.0021을 보인다. 즉 각 변곡점 온도에서 시편을 일정시간 유지했을 때, 만약 점도에 변화를 주는 결정화가 일어나지 않는다면 위의 기울기 값의 속도로 치밀화가 일어날 것으로 예상된다. 따라서 치밀하고 결정화도가 높은 소결체를 얻기 위해서는 첫번째 변곡점 온도 이하의, 결정화가 일어나기 전의 어느 온도에서 일정시간 유지하여 치밀화를 일으킨 후에 다시 최종 소결온도로 승온하는 것이 바람직한 것으로 생각되었다. 또 치밀화를 위한 단계까지는 가능한한 빠른 승온속도가 유리하고, 최종 소결온도까지는 느린 승온속도가 결정

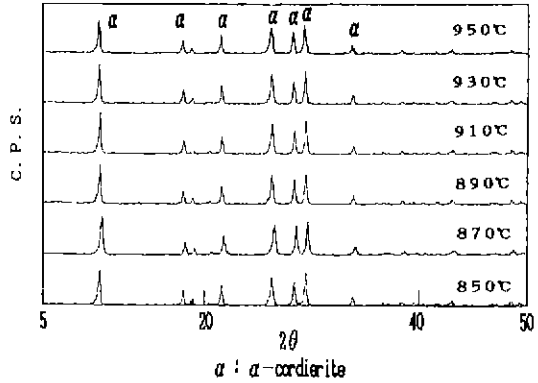


Fig. 7. XRD patterns of specimens sintered at various second step temperature.

화에 도움이 될 것으로 판단되어 다음과 같이 소성 스케줄을 정하였다.

Fig. 1과 같이 3단계의 유지시간을 두었는데, 첫번째는 결합제를 제거하는 단계로 3 K/min-350°C -2 hrs, 두번째는 주로 치밀화를 위한 단계로 20 K/min-870°C ~950°C -2 hrs, 세번째는 결정화도를 높이기 위한 단계로 3 K/min-1000°C -2 hrs로 하여 소성하였다. 이때 두번째 단계는 850~950°C 로 잡았는데, 이 온도범위는 Fig. 4(c)에서 첫번째 변곡점 이하의 온도에 해당한다.

치밀화 온도(두번째 단계)를 20°C 간격으로 변화시키면서 위의 소성 스케줄에 따라서 소성하였을 때, 부피비중 및 결정화도 변화를 Fig. 6에, X-선 회절도를 Fig. 7에 나타냈다. 결정화도는 910°C 에서 최고값 92%를 보이고, 부피밀도는 910°C 까지는 증가하다가 그 이상의 온도에서는 2.48 g/cm³로 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 모유리의 참비중과 1000°C 에서 100시간 유지시켜 결정화시킨 시료의 참비중을 측정된 결과, 각각 2.592, 2.479였다. 즉, 결정화도가 높아질수록 참비중은 낮아지므로, 부피밀도가 같더라도 결정화도가 높은 910°C 시편이 가장 치밀하다고 할 수 있다.

Fig. 7의 X-선 회절도를 보면 온도에 따라서 피크의 강도만 변하고 있고, 결정상은 거의 모두 α -상을 알 수 있는데, 이것은 최종 소결온도가 같았기 때문이라고 생각한다.

4. 결 론

코디어라이트 결정화 유리를 소결법으로 제조할 때, 적정한 열처리 스케줄을 결정하기 위하여, 중심입경이

7.13 μm 인 유리 분말을 사용하여 실험하였다. 시차열분석, 미분열팽창 측정 및 고온 X-선 회절분석의 결과를 토대로 소성 스케줄을 정하였다.

1. 소성된 시편의 부피비중, 결정화도 및 결정상 동정을 통하여 구한 최적의 소성조건은 20 K/min로 승온하여 910°C에서 2시간 유지한 후, 3 K/min로 승온하여 1000°C에서 2시간 유지하는 조건이었다.

2. 최적 조건에서 소성된 시편의 결정상은 거의 α -코디어라이트였으며, 결정화도 $\sim 92\%$, 상대밀도 $\sim 98\%$, 열팽창계수 $\sim 30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 유전율 ~ 5.5 , 비저항 $\sim 1.0 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ 의 값을 보였다.

REFERENCES

1. D.R. Bridge, D. Holland and P.W. McMillan, "Development of the Alpha-cordierite Phase in Glass Ceramics for Use in Electronic Devices," *Glass Technology*, **26**(6), 286-292 (1985).
2. J.F. MacDowell, G.H. Beal, "Low K Glass-ceramics for Microelectronic Packaging," *Ceramic Transactions*, **15**, 133-151 (1990).
3. E.M. Rabinovich, "Cordierite Glass-ceramics Produced by Sintering," pp. 327-333 in *Nucleation and Crystallization in Glass* Ed by J. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, Am. Ceram. Soc., Inc (1982).
4. Y.W. Park and B.S. Hyun, "Effect of SiO_2 and P_2O_5 on the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System Glass-Ceramics Produced by Sintering," *J. Korean Ceram Soc.*, **29**(6), 431-440 (1992).
5. 荒川正文, "粉體-理論と應用," pp. 481-499, 丸善 (1982).
6. S.M. Ohlberg, D.W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170 (1962).
7. M.B. Usvitskii, "Use of Differential Thermal Analysis and Dilatometric Measurement for Study of Phase Separation Phenomena in Glasses," pp. 131-134 in *Phase Separation Phenomena in Glasses* Ed by E.A. Porai-Koshits, Plenum Publishing Co. (1973).