

코디어라이트계 결정화 유리에 관한 연구

-TiO₂ 첨가 효과

박용완 · 현부성 · 정준상

한양대학교 무기재료공학과

(1993년 7월 29일 접수)

A Study on the Glass-Ceramics of the Cordierite System -the effects of TiO₂ Addition

Yong Wan Park, Buh Sung Hyun and Jun Sang Jeung

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received July 29, 1993)

요 약

코디어라이트계 결정화유리를 제조함에 있어, 핵형성제로서 TiO₂를 첨가하여 그 효과를 검토하였다. 유리의 조성은 코디어라이트 화학양론 조성인 13.7MgO-34.9Al₂O₃-51.4SiO₂(wt%)였으며 여기에 TiO₂를 추가로 5, 10, 15 wt%씩 각각 첨가하였다. 열팽창, 시차열분석을 하였으며, 광학현미경 관찰, X-선 회절분석, 주사전자현미경 관찰을 통하여 TiO₂ 최적 첨가량 및 열처리 조건을 조사하였다. 조사된 조성중에서 가장 적절한 조성은 10 wt%의 TiO₂가 첨가된 것이었으며, 이 시료의 최적 열처리 조건은 840°C 에서 2시간 핵형성시킨 후, 1140°C 에서 2시간 결정성장시킨 것이었다. 이때의 물성은, 길정화도 ~75%, 열팽창계수 $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25~700°C), 유전율 7.6(1 KHz), Vicker's hardness 5.1 GPa 등이었다.

ABSTRACT

The effects of TiO₂ addition as a nucleating agent on the cordierite glass-ceramics were investigated. The glass composition was stoichiometric cordierite composition of 13.7MgO-34.9Al₂O₃-51.4SiO₂(wt%), and TiO₂ as a nucleating agent was added by 5, 10 and 15 wt% in addition. The optimum amount of TiO₂ addition and appropriate heat treatment schedule were determined by using dilatometer, DTA, XRDA and SEM. The composition containing 10 wt% TiO₂ was proved to be the best among the investigated compositions. And the optimum heat treatment schedule was 840°C -2 h for the nucleation and 1140°C -2 h for the crystallization. The properties were as follows. The crystallinity was ~75%, thermal expansion coefficient $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25~700°C), dielectric constant 7.6(1 KHz) and Vicker's hardness 5.1 GPa.

1. 서 론

적당한 조성의 유리를 용융하여 성형한 후 제거열함으로써 나결정체로 변화시킨 것을 결정화유리 또는 Glass-Ceramics라고 한다. 결정화유리의 일반적인 특징은 유리상태로 성형하기 때문에 복잡한 형상의 것을 얻을 수 있으며, 기공이 없고, 유리조성에 따라서 석출결정의 종류를 결정할 수 있으므로 열팽창계수 및 기타 물성들을 어느 정도 조절할 수 있다¹⁾.

코디어라이트(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)를 주결정상으로 하는 결정화유리는 열팽창계수가 작아 열충격 저항이 크고, 유전율이 작으며 온도변화에 따른 유전율 변화가 적어 현재 항공기의 radome이나 미사일등의 nose-cone으로 이용되고 있으며 앞으로 다층회로기판재료로 사용될 가능성이 높은 재료이다²⁻⁴⁾

이 분야에 대한 연구 보고서로서, Vogel 등⁵⁾은 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 상태도의 tridymite 초정역(初晶域)에 있는 10MgO-21Al₂O₃-69SiO₂(wt%) 조성의 유리에 여러가지

Table 1. Chemical Composition of Kimcheon Quartz (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss
99.06	0.04	0.19	0.36	0.55	0.05

성분을 첨가했을 때의 결정화 거동에 대해서 조사하고 첨가하는 성분의 유무 및 종류와 량에 따라서 결정화 거동이 크게 달라지는 것을 보고하고 있다.

또, Yamane 등⁶⁾은 코디어라이트 초정역에 있는 조성 16.7MgO-22.3Al₂O₃-61SiO₂(wt%)의 유리가 핵형성제를 함유하지 않는 경우에는 표면으로부터 결정화가 진행되고 있음을 보고하고 있다. 이외에도 다수의 논문이 보고되고 있는데 대개의 내용은 이계의 유리가 표면 결정화 경향이 강하고, 결정화 거동이 유리의 표면조건에 민감하다는 것이다⁷⁾.

본 실험에서는, 핵형성제로서 가장 유용한 것으로 보고되고 있는 TiO₂를 함유한 코디어라이트 결정화 유리를 만드는데 있어서 실질적이고 단순한 평가 수단 및 결과를 얻기 위하여, 출발원료는 김천규석을 사용하였고, 최적 제조 조건을 찾기위한 기기분석은 최소한의 것으로 한정하였다. TiO₂⁸⁾를 코디어라이트 조성에 추가로 5, 10, 15 wt%씩 첨가하여 유리를 제조한 후, 광학현미경, DTA, XRD 등을 이용하여 결정화 거동을 조사하고 최적 핵형성제 양과 최적 결정화 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리제조

출발원료로서 SiO₂는 김천규석을 사용하고, 나머지는 모두 1급시약을 사용하였으며 알루미나 도가니에 넣어 1600°C에서 2시간 용융한 후, 봉형으로 성형하였다. 김천규석의 화학조성 및 조사된 유리조성을 Table 1, Table 2에 나타냈다.

2.2. 열처리

최적 핵형성 온도와 최적 결정화 온도를 찾기위하여 각각 780°C ~ 870°C, 1060°C ~ 1160°C에서 각각 2시간 유지하여 열처리하였으며, 이때 승온속도는 모두 2°C/min로 하였다.

2.3. 물성측정

열팽창계를 이용하여 유리전이점(T_g) 및 연화점(M_g), 그리고 결정화 유리의 열팽창계수를 측정하였다. 또 시

Table 2. Composition of Glasses Studied (wt%)

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂ (Add.)
B	13.7	34.9	51.4	0
A5	13.7	34.9	51.4	5
A10	13.7	34.9	51.4	10
A15	13.7	34.9	51.4	15

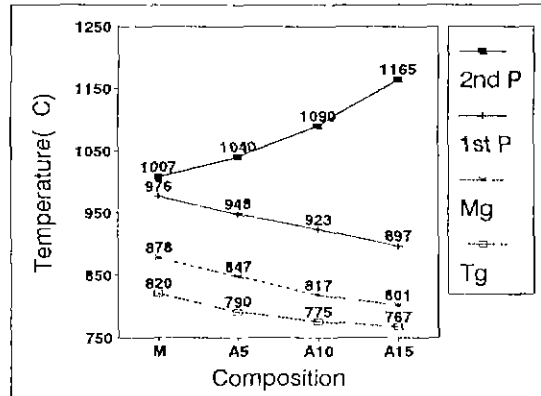


Fig. 1. Glass transition temp. (T_g), dilatometric softening temp. (M_g) and exothermic peak tem. (1st peak, 2nd peak).

차열분석기로 결정화에 의한 발열피크 온도를 구하였다. 이때 승온속도는 모두 10°C/min로 하였다.

모유리의 상태를 확인하고 열처리된 유리의 결정상 동정 및 결정화도 측정을 위하여 X-선 회절분석을 하였다. 이때 scanning speed는 4°/min로 하였으며 결정화도는 Ohlberg⁹⁾ 등이 제안한 산린강도 측정법을 이용하였고 측정각은 2θ=24°, 노출시간은 60초로 하였다. 또 표준물질은 용융전의 원료의 혼합물로 대신하였다.

열처리된 시편들의 광학현미경 관찰 및 주사전자현미경 관찰도 하였으며, 유전율, 경도, 열팽창계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

각 조성의 열팽창 곡선과 시차열분석 곡선으로부터 구한 유리전이점(T_g), 연화점(M_g) 및 결정화 피크온도를 Fig. 1에 나타냈다. 열팽창곡선으로부터 구한 유리전이점 T_g는 대개 820~770°C 사이였으며, TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Mg점에서도 비슷하였다. 모든 조성의 시차열분석 곡선

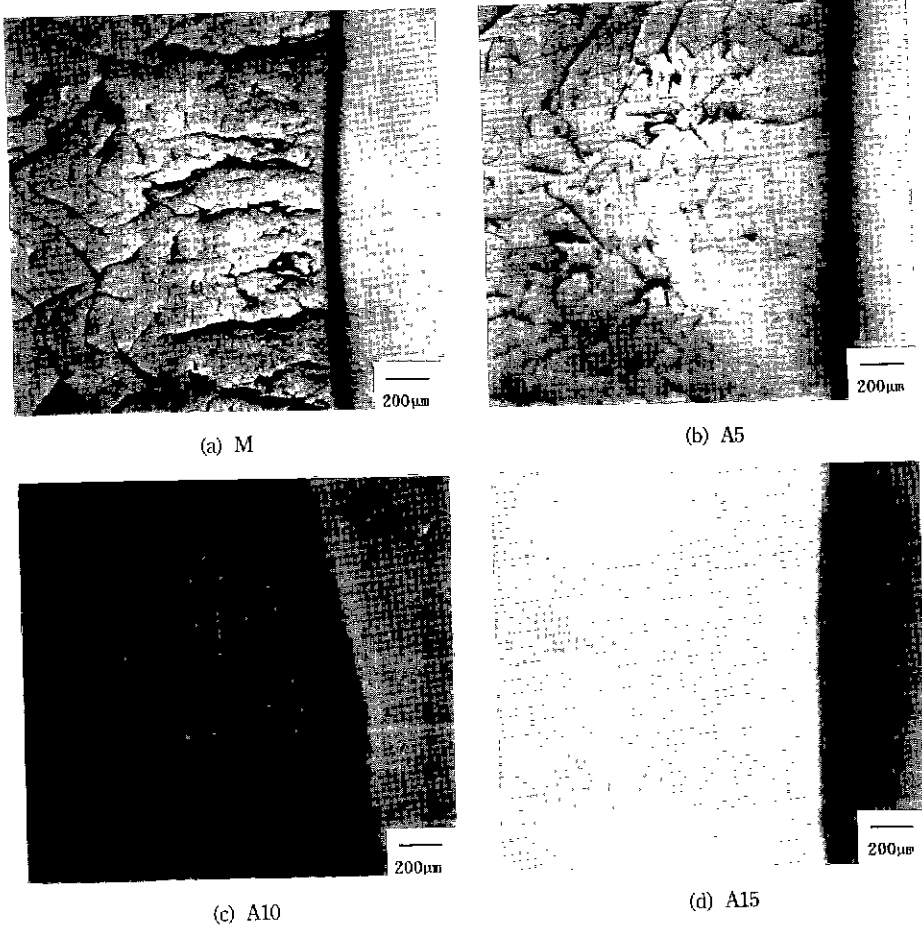


Fig. 2. Optical micrographs of specimens heat-treated at 1100°C.
(a) M (b) A5 (c) A10 (d) A15

에서 2개의 피크(첫번째 피크를 1stpeak로, 두번째 피크를 2ndpeak로 표기했다)가 나타났는데, XRD 분석에 의하면 첫번째 피크는 μ -코디어라이트의 생성에 의한 것이고, 두번째 피크는 μ -코디어라이트의 α -코디어라이트로의 전이에 의한 것이었다. TiO₂ 첨가량이 늘어남에 따라서 μ -상의 생성에 의한 피크는 저온으로, μ -상의, α -상으로의 전이에 의한 피크는 고온측으로 이동하였다. A15의 경우에는 두번째 발열피크의 온도가 1165°C로 상당히 높아졌음을 알 수 있다.

먼저 결정화되는 양상을 관찰하기 위하여 위의 4가지 조성을 2°C/min의 승온속도로 1100°C 까지 가열하여 광학현미경 관찰을 한 결과, M 조성은 표면결정화로 인해 내부까지 충분히 결정화되지 않았고, 또 결정의 크기가 조대하여 쉽게 부서졌으며, 5 wt%의 TiO₂를 함유한 A5 조성도 비슷한 결과를 나타냈다. 즉, 이 두 조성은 핵

형성제가 없거나 너무 양이 적어 균질한 핵형성 및 결정화가 일어나기 어려운 것으로 보아 최적 결정화를 위한 열처리에서 제외하였다. 이것들의 광학현미경 사진을 Fig. 2에 보인다. 따라서 M, A5 조성은 결정화를 위한 열처리에서 제외하였다. 또한 TiO₂가 15 wt% 첨가된 A15 조성의 경우에는, Fig. 1에서 알 수 있듯이 μ -상의 α -상으로의 전이온도가 너무 높았으며, Fig. 2에서 보는 바와 같이 A10과 별차이가 없었기 때문에 열처리 대상에서 제외하였다.

위와 같은 결과를 토대로 A10, 조성의 최적 결정화 조건을 찾기위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 최적 핵형성 온도를 찾기 위하여 두 조성의 시편을 780, 810, 840, 870°C 에서 각각 2시간 열처리한 후, 이들 시편을 다시 1050°C 에서 2시간 열처리하여, XRD 분석하여 2 θ =24°에서의 산란강도가 가장 낮은 것을 최적 핵형성

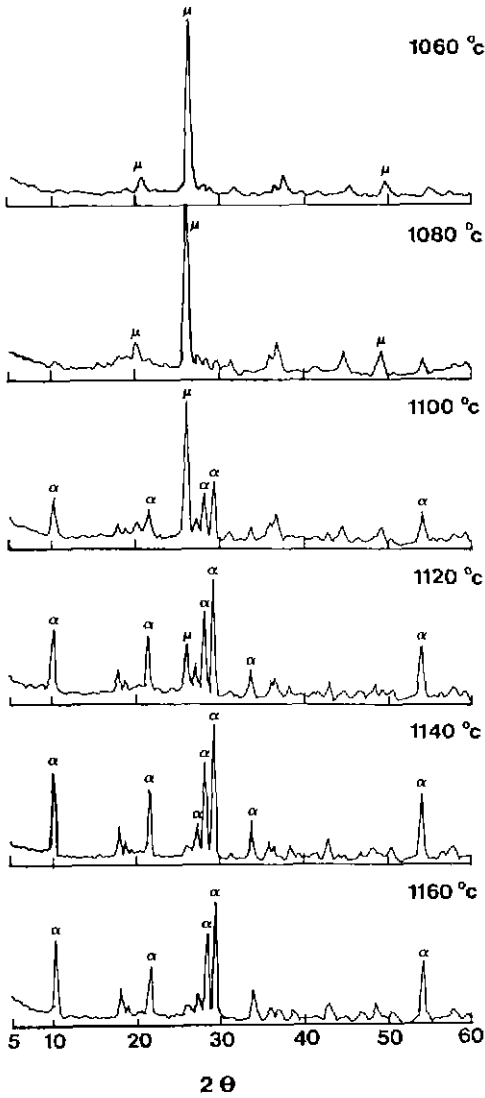


Fig. 3. XRD patterns of A10 crystallized at various temperatures after nucleation at 840°C.

온도로 하였다. 처음 핵형성 온도를 780~870°C 사이로 정한 것은 A10 조성의 Mg 온도가 817°C이었으며, 최적 핵형성온도는 Mg온도와 Mg+50°C 사이에 있을 것이라는 McMillan¹⁰⁾의 보고와 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리에 TiO₂가 핵형성제로 첨가된 경우에 분상에 의해 최적핵형성 온도가 Mg 온도 이하에 있을 수도 있다는 Yamane⁷⁾의 보고를 고려한 것이다. 이렇게 하여 구한 최적 핵형성온도는 840°C이었다 다음으로 최적 결정화 온도를 구하기 위하여 840°C에서 2시간 열처리한 후, 결정성장 온도를 1060°C에서 1160°C까지 20°C 간격으로 변화시켜

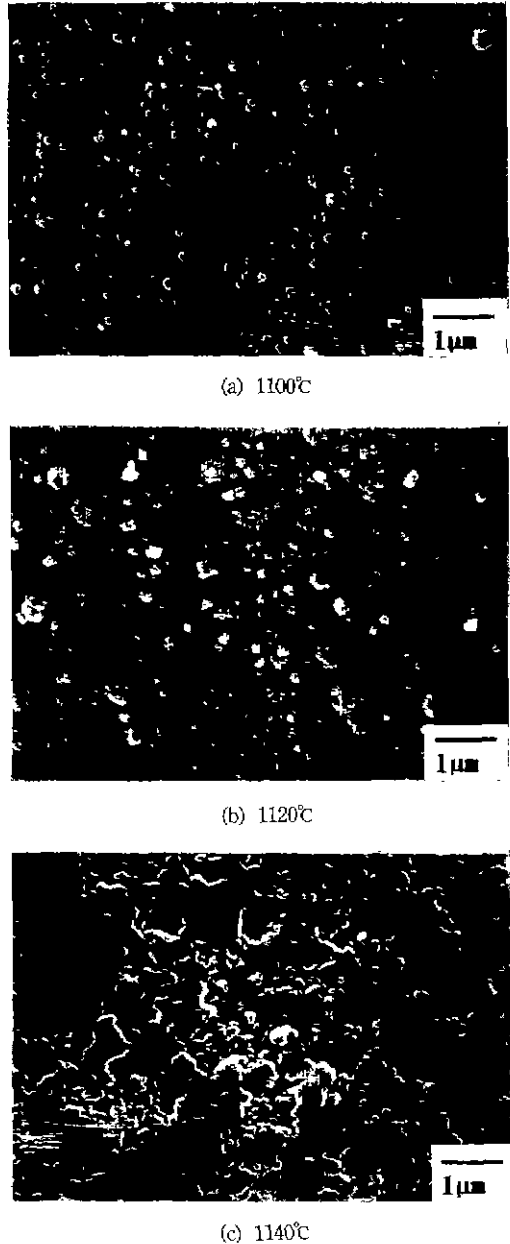


Fig. 4. Scanning electron micrographs of A10 crystallized at various temperatures.

2시간씩 열처리하였다 각 결정성장 온도에서 열처리한 시편의 X-선 회절도를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 1060°C에서는 μ-코디에라이트만이 관찰되고, 열처리 온도가 높아짐에 따라서 α-코디에라이트가 나타나기 시작하는데, 1120°C까지는 상당량의 μ-상이 남아

있고 1140°C 가 되어서 μ -상이 거의 보이지 않게 된다. 또 1140°C 에서 보다 1160°C 에서 열처리한 것이 회절강도가 약한 것을 알 수 있다. 따라서 1140°C 를 최적 결정화 온도로 결정하였다.

Fig. 4에 1100°C, 1120°C 그리고 1140°C 에서 결정화시킨 시편의 SEM 사진을 보인다. 사진에서 알 수 있듯이 결정화 온도가 높아짐에 따라서 결정의 크기가 커지고 많아지는 것으로 보아 XRD 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

A10 조성을 최적 핵형성 온도 및 결정화 온도로 열처리하여 물성을 측정된 결과, 결정화도, 열팽창계수, 유전율 및 Vicker's hardness의 값이 각각 ~75%, $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25~700°C), 7.6(1 KHz), 5.1 GPa이었다.

4. 결 론

코디어라이트를 주결정상으로 하는 결정화 유리를 제조하기 위하여 코디어라이트 조성에 핵형성제로서 TiO₂를 5, 10, 15 wt% 첨가하여 유리를 제조한 후, 열팽창, 시차열분석, 광학현미경 관찰, X-선 회절분석, 주사전자현미경 관찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 핵형성제를 함유하지 않은 조성과 5 wt%의 TiO₂를 함유한 조성의 유리는 표면결정화가 일어나서 쉽게 부서지고, 조대한 결정이 석출하여 결정화 유리가 될 수 없었다.

2. 코디어라이트 조성에 핵형성제로서 TiO₂를 첨가하는 경우 가장 적절한 양은 10 wt%이었으며, 이때의 최적 열처리 조건은 840°C 에서 핵형성시킨 후, 1140°C 에서 결정성장시키는 것이었다.

3. 최적 조성을 최적 조건에서 2시간씩 열처리하였을 경우의 물성은, 결정화도 ~75%, 열팽창계수 $33 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (25~700°C), 유전율 7.6(1 KHz), Vicker's hardness 5.1 GPa 등이었다

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1992)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. P.W. McMillan, "Glass-Ceramics" 2nd Ed., p4 Academic Press, London (1964).
2. 河村勲, "ガラスハンドブック," pp. 208-209, 朝倉書店 (1975).
3. P.W. McMillan, "Glass-Ceramics" 2nd Ed., pp. 261-262, Academic Press, London (1964).
4. 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).
5. W. Vogel and W. Holand, "Advances in Ceramics," Vol. 4 Ed by J.R. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, pp. 125-145, Am Ceram. Soc., Inc. Columbus, Ohio (1982).
6. Xuelu Zhou and M. Yamane, "Surface Crystallization Phenomena in MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(3), 247-252 (1988).
7. Xuelu Zhou and M. Yamane, "Effect of Heat-Treatment for Nucleation on the Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Containing TiO₂," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(2), 152-158 (1988).
8. W. Zdanewski, "DTA and X-ray Analysis Study of Nucleation and Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Containing ZrO₂, TiO₂, and CeO₂," *J Am. Ceram. Soc.*, **58**(5-6), 163-169 (1975).
9. S.M. Ohlberg, D.W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction," *J Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170-171 (1962).
10. P.W. McMillan, "Glass-Ceramics", 2nd Ed., p102 Academic Press, London (1964).