

금운모계 결정화유리에 관한 연구

박용완 · 원종원 · 임명호

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 7월 26일 접수)

A Study on the Glass-Ceramics of the Fluorophlogopite System

Yong Wan Park, Jong Won Won and Myung Ho Yim

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received July 26, 1994)

요 약

$K_2O-Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F^-$ 계 유리를 결정화시켜 기계 가공성 결정화유리를 만들었다. 본 실험의 유리 조성에서 적정 핵형성온도는 약 $700^\circ C$, 결정성장온도는 $1060\sim 1120^\circ C$ 이었다. 결정의 생성 과정은 sellaite, norbergite, fluorphlogopite 순서이었다. 기계 가공 후의 표면 거칠기는 금속 알루미늄의 $2.18\ \mu m$ 와 유사하였다. 기타 물성은 열팽창계수 $7.37\sim 10.21(\times 10^{-6}/^\circ C)$, Vickers 경도 $302\sim 456\ kgf/mm^2$, 유전상수 $5.97\sim 16$ 등이었다.

ABSTRACT

Glasses in $K_2O-Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F^-$ system were crystallized to prepare machinable glass-ceramics. The optimum nucleating and crystal growing temperatures were approximately $700^\circ C$ and $1060\sim 1120^\circ C$, respectively for the samples investigated. Crystalline phases of sellaite, norbergite, and fluorphlogopite appeared progressively as heat-treatment temperature was increased. Surface roughness of the crystallized specimens after the machining was similar to that of metal aluminum ($2.18\ \mu m$). Thermal expansion coefficient, Vickers hardness and dielectric constants of the fluorphlogopite glass-ceramics prepared were $7.37\sim 10.21(\times 10^{-6}/^\circ C)$, $302\sim 456\ kgf/mm^2$ and $5.97\sim 16$ respectively.

1. 서 론

세라믹스는 금속이나 플라스틱에 비해 기계적 가공성이 낮기 때문에 이용 범위가 크게 한정된다. 이러한 문제를 해결하는 한 방법으로, 운모계 Glass-Ceramics가 연구 개발되고 있으며¹⁻⁵⁾, 금속 재료를 가공하는 일반 공작기계나 공구를 사용해서 기계가공이 가능하다.

여러가지 운모계 결정화유리 중에서도 불소금운모 결정화유리는 기계 가공성이 양호한 Glass-Ceramics로서, 유리상에 벽개성이 있는 fluorphlogopite($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$) 결정을 석출시킨 것이다. 이 결정화유리는 석출 결정상이 서로 교차된 미세구조를 갖기 때문에, 운모의 벽개면 또는 유리상과 결정상과의 계면에서 기계가공에 수반해서 발생하는 전단파의 전달이 효율적으로 억제되어, 물체에 균열이나 파괴를 일으키지 않으면서 절삭가공 등의

방법으로 정밀한 형상을 제작하는 것이 가능하다⁶⁻⁸⁾. 따라서 기계 가공성 결정화유리는 정밀 측정기기의 부품, 내열 절연판, 내산 내알칼리 기기, 각종 전기 절연 기판 등과 같이 그 이용 범위가 매우 넓어진다.

현재까지 결정화유리 부문에서 많은 연구가 이루어져온 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계의 spodumene계 결정화유리나 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계의 codierite계 결정화유리는 석출 결정상과 동일한 화학양론적인 조성역에서도 일반적인 용융 급냉법으로 쉽게 유리를 형성한다. 일반적으로 기초 유리의 조성이 석출 결정상과 동일한 경우 결정의 석출에 따른 조성의 변화가 없기 때문에 비교적 균질한 상태의 열처리가 가능하고, 또한 석출 결정상의 양을 증가시킬 수 있으므로 물성을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

그러나 운모계 결정화유리는 앞의 경우들과는 달리 운모 자체의 화학양론적 조성역에서는 유리화되지 않

므로, 운모계 결정화유리를 제조하기 위한 기초유리의 유리화를 증진시키기 위하여 유리화 능력이 우수한 SiO_2 와 MgO 의 양은 증가시키는 반면, 기초유리의 실투를 촉진하는 불소의 양은 감소시키는 방향으로 조성 조정이 이루어져 왔다.

이러한 조성적 특성으로 인하여, 운모계 결정화유리를 제조하기 위한 기초유리는 운모 자체의 화학양론적인 조성에 비하여 불소의 양이 상대적으로 적기 때문에 석출되는 운모 결정의 양은 불소의 양에 의하여 제한받게 된다.

본 실험에서는 W. Holland와 W. Vogel¹⁹⁾ 등이 불소 금운모 결정화유리의 제조에 이용한 $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}^-$ 계의 기초유리에 불소의 함량을 늘려, 결정 석출량을 증진시키고 그에 따른 물성 변화를 조사하고자 하였다. 그러나 불소의 함량을 증가시킴에 따라 용융 냉각 과정에서 실투가 발생하여 균질한 기초유리를 제조하기가 곤란하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 예비 실험을 통하여, MgO 의 양을 증가시킴으로써 불소의 함량이 증가된 $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}^-$ 계의 균질한 기초유리를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 예비 실험결과를 토대로 기존의 $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}^-$ 계 불소 금운모 결정화유리보다 불소 및 MgO 의 함량을 증가시킨 기초유리를 이용하여 기계 가공성 결정 화유리를 제조하고자 하였으며, 기초유리의 적정 열처리 조건, 미세구조, 석출되는 결정의 전이 과정 그리고 최종적으로 얻어진 시료에 대한 물성, 특히 기계가공에 따른 표면 거칠기 측정 등의 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 기초유리의 제조

예비실험을 통하여 유리화가 안정하게 이루어지고, W. Holland와 W. Vogel이 이용한 조성과 유사한 조성을 시료 M으로, 여기에 유리화를 증진시키는 MgO 를 10 wt% 더 첨가한 시료를 M 10으로 하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다. 사용한 출발원료는 김천규석(SiO_2 99.5%)을 제외하고는 전부 특급 시약이었다.

기초유리 조성에 맞는 조합원료를 불 밀에서 건식 혼합한 다음, 알루미늄나 도가니에 넣고 전기로에서 1460°C로 가열 용융하고 이 온도에서 1시간 유지해서, 용융된 유리를 예열된 스테인레스 몰드에 부어 성형하였다.

2.2. 결정화

결정화는 규칙성이 적은 비정질 구조로부터 규칙 격

자를 갖는 결정이 생성되는 과정으로서, 먼저 핵이 형성된 후에 결정 성장이 일어나는 것이 일반적이다. 따라서 결정화를 위한 열처리는 대개 핵형성과 결정 성장을 위한 두 단계로 이루어진다.

유리에서 핵이 형성되는 최저온도는 열팽창 곡선의 연화온도(Mg)와 그 보다 50°C 정도 높은 영역에 존재하는 것이 일반적임을 제시한 McMillan의 보고²⁰⁾를 근거로 해서, 660~740°C의 온도 범위에서 20°C 간격으로 3시간씩 핵형성시킨 시료들을, 다시 1000°C에서 30분간 가열하여 결정을 성장시킨 후, X-선 회절분석을 통해서 적정 핵형성온도를 선정하였다.

결정성장을 위한 열처리 온도는 위에서 정한 적정 핵형성 온도에서 가열한 후, DTA 곡선에 나타난 불소 금운모 결정 생성 피크로 인정되는 두번째 발열 피크를 기준으로 해서 900, 950, 그리고 1000, 1200°C 사이에서는 30°C 간격으로 4시간씩 열처리하여 적정온도를 추구해 보았다. 한편 중간상 석출을 검정해보기 위하여 850°C에서 2시간 열처리해서 X-선 회절분석을 하였다.

위의 열처리는 PID 자동온도조절기가 부착된 전기로에서, 핵형성은 3°C/min, 결정 성장은 2°C/min의 승온속도로 가열하였다.

2.3. 물성 측정

2.3.1. 열팽창 측정

기초유리의 전이온도(Tg)와 연화온도(Mg)를 구하고, 결정화된 시료의 열팽창계수의 변화를 알아보기 위하여 열팽창 측정을 하였다. 측정 장치는 Rigaku사의 TMA (CN 8098 D1)를 사용하였으며, 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.

2.3.2. 시차 열분석

결정 성장에 따른 기초유리의 발열 피크 온도를 찾기 위해서 시차 열분석을 하였으며, 측정 장치는 Mac Science사 TG-DTA 2000이었고, 측정 조건은 승온속도 10°C/min, 표준시료는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이었다.

2.3.3. X-선 회절분석

기초유리의 유리상 및 열처리한 시료의 결정상을 확인하고, 적절한 열처리 조건을 찾기 위해서 X-선 회절 분석을 하였으며, Rigaku사의 X-선 회절분석기(D-MAX/RAD-C)를 사용하였다.

2.3.4. 미세구조 관찰

결정화시킨 시료의 미세구조를 관찰하기 위하여, 시료의 표면을 일련의 단계를 거쳐 최종적으로 0.25 μm diamond paste로 연마한 후에, 20% HF 용액에 10초간 담구어 etching하였다. 이렇게 준비한 시료를 JEOL JXA-

840A 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 관찰 배율은 2000배와 5000배였다.

2.3.5. 유전율 측정

결정화된 유리 시편을 잘 연마하여 두께가 약 2 mm, 사방 10 mm인 시편을 만들었다. 이 시편에 silver paste를 스크린법으로 도포하고 600°C에서 30분간 열처리하여, 유전상수를 측정하였다.

2.3.6. 미세경도 측정

시편을 미세 SiC 연마지로 연마하고, 다시 0.25 μm diamond paste로 최종 연마한 다음, TUCON-300 BN Micro-Hardness Tester로 경도를 측정하였다. 이 때의 측정 조건은 부하시간 15초, 하중 100 g이었다.

2.3.7. 기계 가공성 측정

1000~1120°C에서 30°C 간격으로 열처리한 시료와 금속 알루미늄을, Cholchester Lathe Co., Ltd.의 선반을 사용하여, 평면 연삭을 하였다. 연삭 조건은 425 rpm, 1 mm/mm in pitch이었다. 이렇게 연삭된 시료를 Tencor Instruments Alpha-Step 200으로 표면 거칠기를 측정해서 가공 정도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초유리의 열팽창 측정 및 시차 열분석

기초유리의 전이온도와 연화온도를 구하기 위하여 열팽창을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다. 전이온도와 연화온도는 M 시료에서 615°C, 670°C 그리고 M

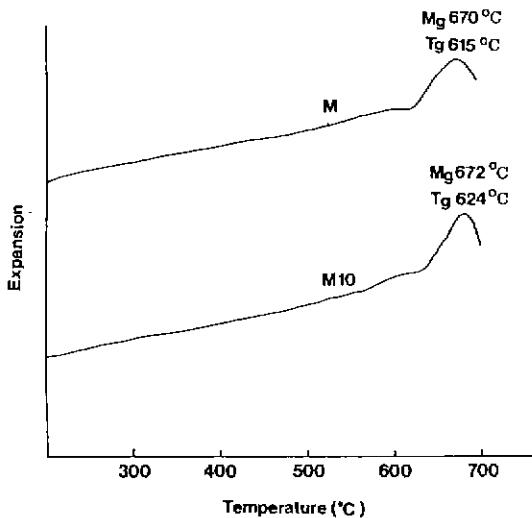


Fig. 1. Thermal expansions of base glasses.

10 시료에서는 624°C, 672°C로 두 시료가 비슷한 온도이었다.

Fig. 2는 기초유리에 대한 시차 열분석을 한 결과이다. 두 시료에서 각각 2개의 발열 피크가 나타났는데, 이에 관한 X-선 회절분석에 따르면, 첫번째 발열 피크는 중간상인 norbergite(2MgO·SiO₂·MgF₂)의 생성, 두번째 발열 피크는 fluorphlogopite{(K, Na)Mg₃AlSi₃O₁₀F₂}의 생성 때문에 나타난 것으로 해석되었다. 이런 결과는 K. K. Song⁹⁾ 등의 실험 결과와도 같은 것이었다. 이런 현상에 대하여 Chen¹⁰⁾은 열역학적인 견지에서 중간상으로 변태하는 것이 운모 결정상으로 이행하는 것보다 에너지가 작기 때문이라고 설명하였다. 즉 기초유리의 구조가 운모 결정보다는 중간상 결정의 구조에 보다 유사해서, 계면에너지가 낮기 때문이라는 것이다.

M 시료에 비해 M 10 시료의 발열 피크가 저온쪽으로 이동하였는데, 이는 Table 1에서 보듯이 MgO 10 wt%의 첨가에 따른 것으로 보아진다.

3.2. X-선 회절분석

Fig. 3은 용융유리를 열처리하기 전에 X-선 회절분석을 한 것으로, 출발시료가 유리상인 것을 확인하기 위한 것이었다.

Fig. 4는 M 시료를 660°C에서부터 740°C까지 20°C 간격으로 각 온도에서 3시간씩 가열하고, 이들 시료를 같은 조건인 1000°C에서 30분 동안 열처리하여 결정을

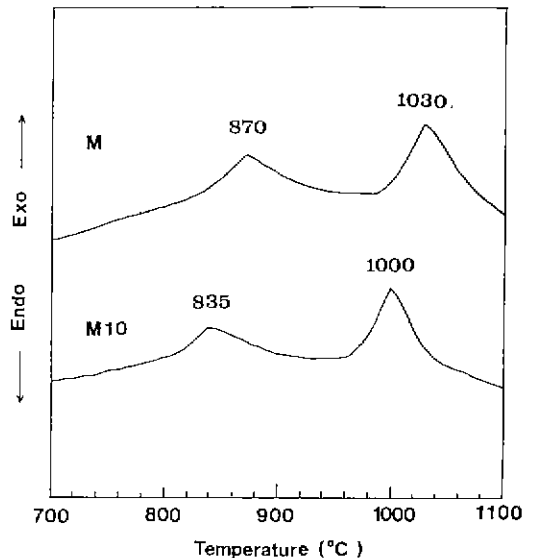


Fig. 2. DTA thermograms of base glasses.

Table 1. Compositions of Base Glasses (wt%)

Ingred. Sample	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F ⁻
M	5.6	1.7	15.1	22.6	47.4	7.6
M 10	5.1	1.6	22.8	20.5	43.1	6.9

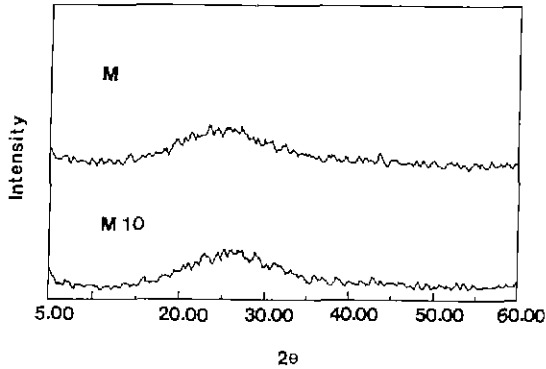


Fig. 3. XRD patterns of base glasses.

성장시킨 시료의 X-선 회절분석 결과이다. 여기서 나타난 결정상은 fluorphlogopite와 norbergite이었다. 700°C 에서 핵을 생성시켜 결정화시킨 시료로부터 피크 강도에 증가 현상이 나타나지 않았으므로, 이 온도에서 핵형성을 위한 열처리를 하는 것이 좋을 것으로 판단하였다.

또한 Fig. 1로부터 M 시료와 M 10 시료의 T_g, Mg값에 큰 차이가 없었으므로, 두 시료를 다 같이 700°C 에서 핵을 형성시키기로 하였다.

Fig. 5는 M 시료의 기초유리를 700°C 에서 3시간 유지하여 핵형성을 시킨 후, 850°C 에서 1120°C 까지 결정 성장을 위한 열처리온도를 변화시켜서 X-선 회절분석을 한 것이다. 이 그림에서 보면 850°C 에서 열처리한 시편에서는 중간상인 sellaite(MgF₂), norbergite와 fluorphlogopite 결정이 공존하였으나, 열처리 온도를 높임에 따라 sellaite와 norbergite는 각각 900°C 와 1090°C 로 열처리한 경우에 소멸하였으며, 이 온도 이상에서는 fluorphlogopite만이 확인되었다.

fluorphlogopite의 피크 강도는 열처리 온도가 높아짐에 따라 점차 커졌다.

Fig. 6은 M 10 시료에 관한 X-선 회절분석을 한 결과로서 앞서 M 시료 때와 같은 조건으로 열처리한 것이다. M 시료 때와는 달리 850°C 에서 열처리한 시료에서 sellaite 결정이 석출하지 않았고, norbergite는 1030°C 의 열처리에서 소멸하였다. 이렇게 M 시료에 비해서 빨리

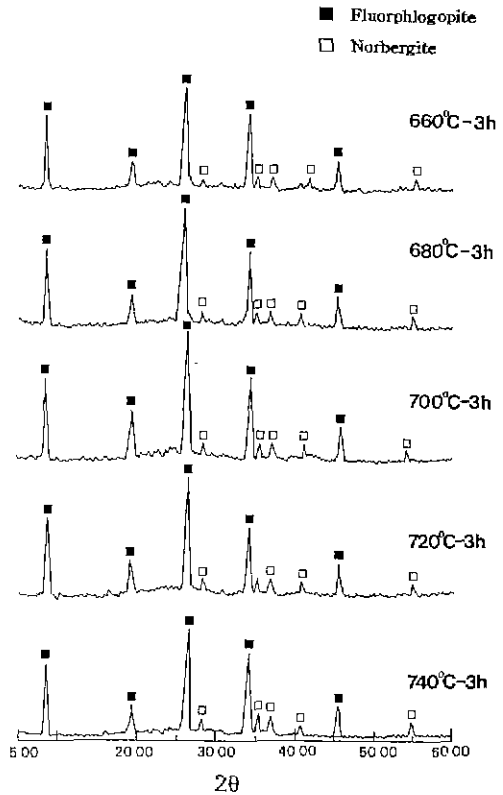


Fig. 4. XRD patterns of sample M with various nucleating temperatures, crystal growth temperature was fixed at 1000°C for 30 mins.

fluorphlogopite 결정상으로 안정하게 전이하는 현상은 기초유리 조성에서 MgO가 가외로 첨가된 때문인 것으로 보인다.

3.3. 미세구조 관찰

Fig. 7, 8은 M, M 10 시료에 대해 결정성장 온도를 변화시켜 열처리했을 때의 주사전자현미경 사진이다.

Fig. 7은 M 시료의 사진인데, 900°C 로 열처리한 시료는 결정의 크기가 작고 불분명하였으나, 950°C 이상인 경우에는 온도가 높아짐에 따라 석출된 결정의 크기가 증가하고 교착된 구조를 보이는 반면 상당량의 유리질 부분이 계속 잔존하는 상태를 나타내었다.

Fig. 8은 M 10 시료의 결정성장온도 변화에 따른 미세구조를 관찰한 현미경 사진이다. M 시료 때와는 달리 이 경우에는 균질한 상태로 결정화가 이루어졌으며, 열처리온도가 높아짐에 따라 결정의 양과 크기가 증가하였으며 교착도도 증가하였다. 석출된 결정은 W. Hol-

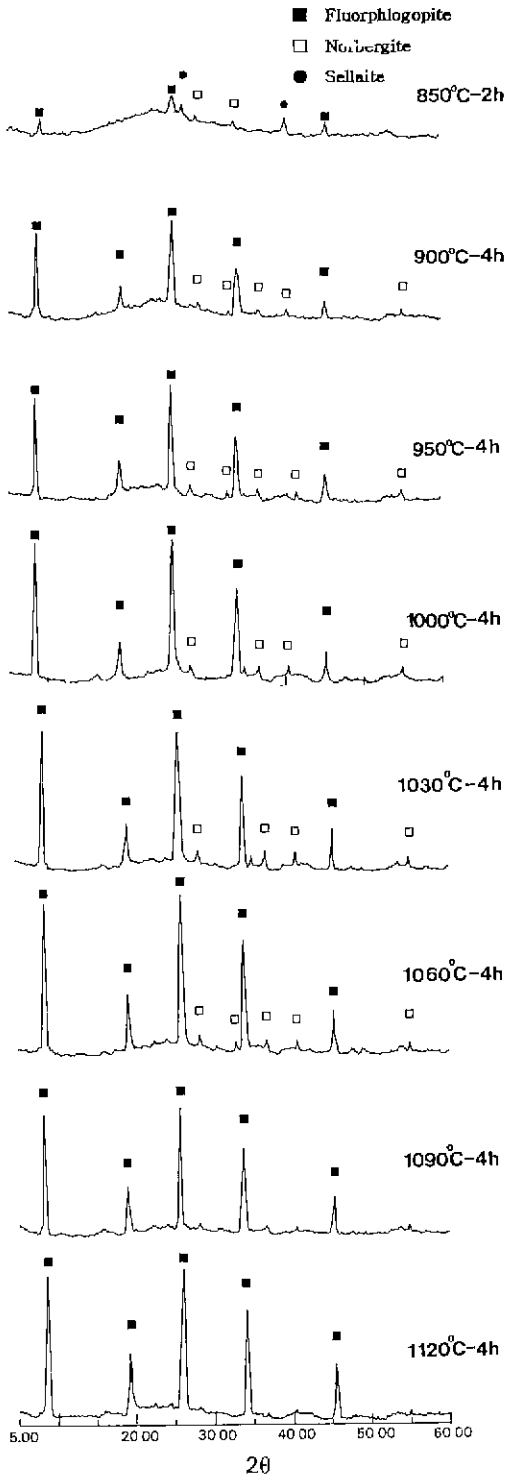


Fig. 5. XRD patterns of sample M with various crystal growth temperatures after nucleating at 700°C for 3 hrs.

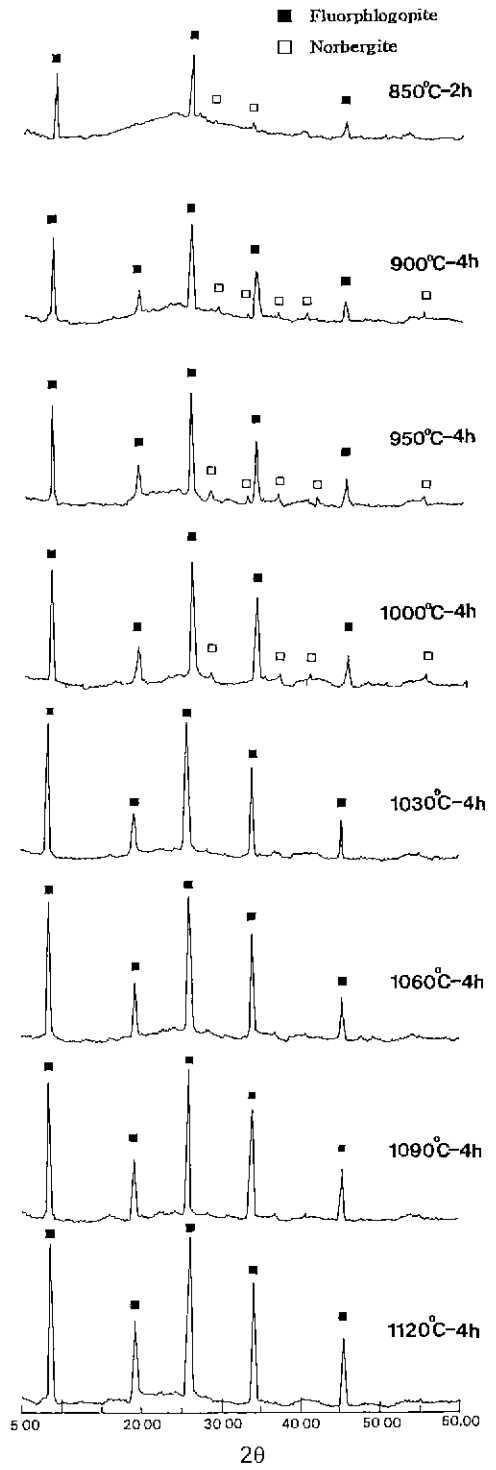


Fig. 6. XRD patterns of sample M 10 with various crystal growth temperatures after nucleating at 700°C for 30 hrs.

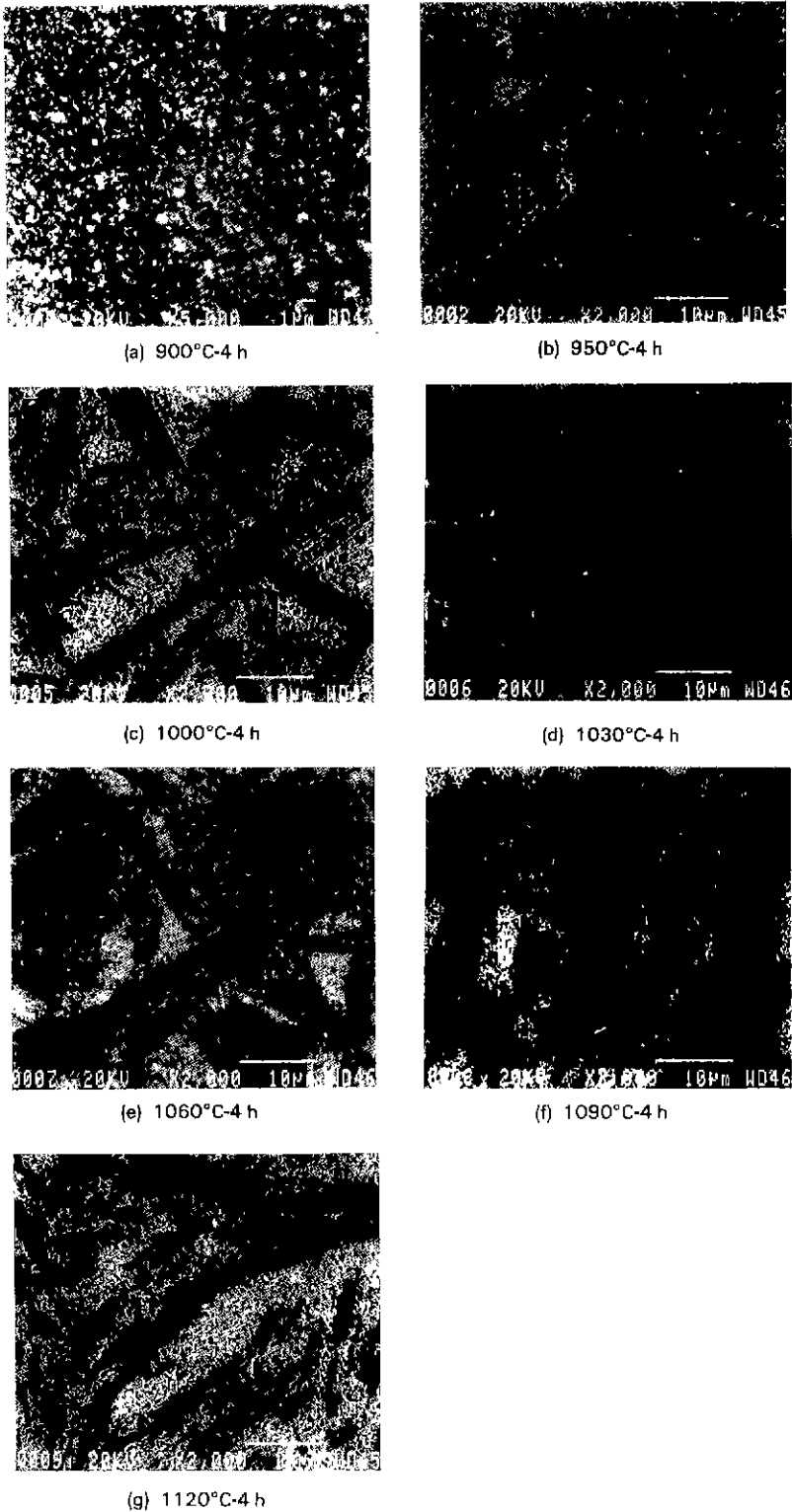


Fig. 7. SEM photographs of sample M with various crystal growth temperatures, after nucleation at 700°C for 3 hrs.

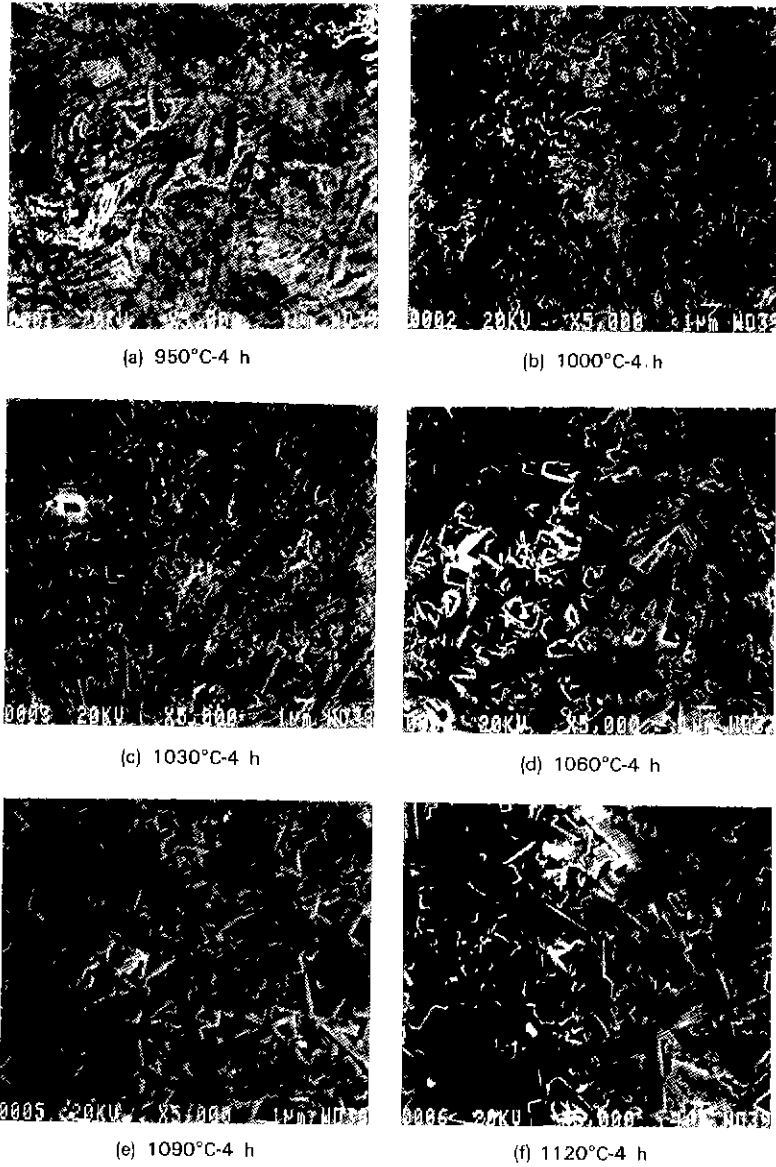


Fig. 8. SEM photographs of sample M 10 with various crystal growth temperatures, after nucleation at 700°C for 3 hrs.

land와 W. Vogel⁵⁾ 등이 보고한 바와 같은 house of card의 결정 모양을 나타내었다. 이러한 미세구조는 fluorphlogopite 결정들이 epitaxial growth로 서로 교차하면서 카드 모양을 형성하는 것이라고 알려져 있다²⁾.

3.4. 열팽창계수 측정

시료 M과 M 10 유리에 대해 1000~1120°C 사이에서 금운모 결정을 성장시킨 다음 열팽창계수를 측정한 결

과는 Fig. 9와 같다.

M 시료는 결정성장온도가 높아짐에 따라 열팽창계수가 약간 증가하는 경향을 보이나 큰 차이는 보이지 않았다. M 10 시료에서는 M 시료 때와는 반대로 열처리 온도가 높아짐에 따라 열팽창계수가 조금 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 분명치는 않으나, 결정 화유리의 열팽창은 석출된 결정과 잔류 유리상의 열팽창이 혼합된 결과이고, MgO의 첨가량이 많은 M 10

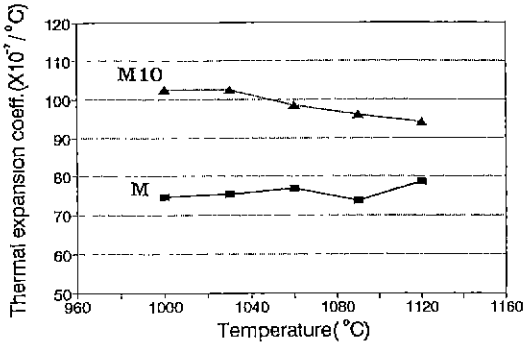


Fig. 9. Thermal expansion coefficient of glass ceramics of M, M 10 treated at various temperatures.

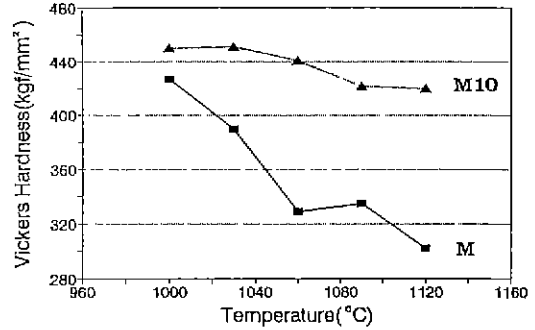


Fig. 11. Vickers hardness of M, M 10.

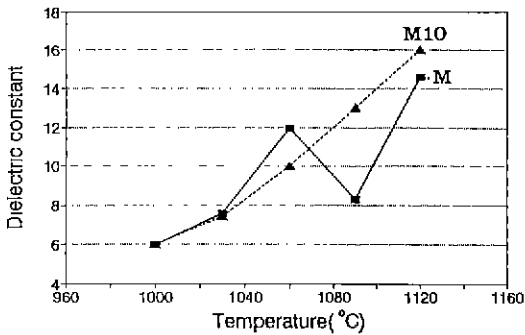


Fig. 10. Dielectric constants of M, M 10.

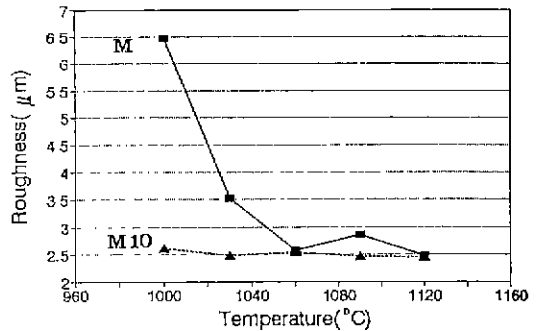


Fig. 12. Roughness of M, M 10.

시료는 결정량이 증가함에 따라 잔류 유리상의 조성이 열팽창계수가 작은 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리로 이동함에 따라 전체적인 열팽창계수가 감소하는 것이 아닌가라고 생각된다.

3.5. 유전율 측정

결정성장온도에 따른 유전율의 변화는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 나타났다. M, M 10 시료가 다 같이 결정성장을 위한 열처리온도가 높아짐에 따라 유전율이 증가하였는데, 이는 fluorphlogopite 결정이 많아짐에 따른 것으로 보여진다. 그러나 1090°C에서 열처리한 M 시료의 경우 유전율이 떨어졌는데, 이러한 현상의 원인은 아직 확인되지 못했다.

3.6. 미세경도 측정

Fig. 11은 결정성장온도의 변화에 따른 각 시료의 Vickers 경도 측정 결과를 나타낸 것이다. M 시료와 M 10 시료에서 다 같이 열처리온도가 높아짐에 따라 경도가 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 경도가 낮은 불소금

운모 결정(fluorphlogopite)의 양이 많아지기 때문이었다.

3.7. 기계 가공성 측정

기계 가공성 정도를 알아보기 위해서, 여러 온도에서 열처리하여 결정화시킨 시료를 선반으로 연삭한 다음 표면 거칠기를 측정된 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 이때 같은 조건으로 연삭한 금속 알루미늄의 표면 거칠기는 2.18 μm이었으며, 시료 M 10은 1000°C 이상, 시료 M은 1060°C 이상으로 열처리하였을 때 이와 유사한 표면 거칠기값을 나타내었다 특히 M 10 시료의 표면거칠기가 M 시료에 비하여 좋은데, 이는 MgO의 양을 증가시키므로써, 기초유리 성형시의 유리화와 결정 석출이 균질하였기 때문인 것으로 생각되었다. M 시료에서 1030°C 이하로 열처리 했을 경우에는 표면이 상당히 거칠었는데, 이는 결정량의 부족과 결정의 교차도가 낮았던 데에 기인한 것이라 하겠다.

4. 결 론

K₂O-Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-F계 유리에서 MgO양과

열처리 조건을 변화시켜, 결정을 석출시킨 다음 기계 가공성을 조사하는 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험의 유리 조성에서 적정 핵형성온도는 약 700°C, 결정성장온도는 1060~1120°C 이었다.
2. 결정의 생성 과정은 sellaite→norbergite→fluorophlogopite이었다.
3. 조사된 두 시료 모두 house of cards 형의 불소 금운모 결정이 석출하였으며, MgO양이 적은 M 시료의 경우에는 열처리 온도가 높은 경우에도 유리질이 잔존하는 반면에, MgO가 10 wt% 과잉 첨가된 M 10 시료는 M 시료에 비하여 house of cards형의 미세구조가 잘 발달하였다.
4. 본 실험에서 얻은 결정화유리를 선반 가공한 후의 표면 거칠기는 금속 알루미늄을 가공한 표면 거칠기 2.18 μm와 유사하였다.
5. 기타의 물성은, 열팽창계수 7.37~10.21(×10⁻⁶/°C), Vickers 경도 302~456 kgf/mm², 유전상수 5.97~16 등 이었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Toshio Hamasaki, "Development of Machinable Mica

Glass-Ceramics by the Sol-Gel Process," *New Glass*, **4**(4), 38-49 (1990).

2. W.H. Daniels, R.E. Moore, "Crystallization of a Tetrasilicic Fluormica Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5), 217-221 (1975).

3. David G. Grossman, "Machinable Glass-Ceramics Based on Tetrasilicic Mica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(9), 446-449 (1972).

4. Toshio Hamasaki, Katsuya Eguchi et al., "Preparation and Characterization of Machinable Mica Glass-Ceramics by Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1120-1124 (1988).

5. W. Holand, W. Vogel, "A New Type of Phlogopite in Machinable Glass-Ceramics," *Glass-Tech.*, **24**(6), 318-322 (1983).

6. J.W. McCauley, R.E. Newnham and G.V. Gibbs, "Crystal Structure Analysis of Synthetic Fluorophlogopite," *Amer. Miner.*, **58**, 249-254 (1973).

7. 泉谷徹郎, "新しいガラスとその物性," pp. 112-113, 經營システム研究所 (1984).

8. P.W. McMillan, "Glass-Ceramics," pp. 100-108, Academic Press (1979).

9. K.K. Song, K.K. Orr and K.H. Lee, "Crystallization of Fluoro-Phlogopite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**(2), 109-114 (1982).

10. F.P.H. Chen, "Kinetic Studies of Crystallization of Synthetic Mica Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(10), 476-484 (1963).