

MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂계 글라스 세라믹의 제조 및 특성 평가

윤제정^{1,2}, 전명표^{1,a}, 신호순¹, 남 산²

¹ 한국세라믹기술원 나노IT소재팀

² 고려대학교 신소재공학과

Fabrication and Characterization of MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ Based Glass Ceramic

Jeon-jeong Yoon^{1,2}, Myoung-pyo Chun^{1,a}, Hyo Soon Shin¹, and San Nahm²

¹ Nano IT Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 2, 2014; Revised October 22, 2014; Accepted October 24, 2014)

Abstract: Glass ceramic has a high mechanical strength and low sintering temperature. So, it can be used as a thick film substrate or a high strength insulator. A series of glass ceramic samples based on MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ (MASZ) were prepared by melting at 1,600°C, roll-quenching and heat treatment at various temperatures from 900°C to 1,400°C. Dependent on the heat treatment temperature used, glass ceramics with different crystal phases were obtained. Their nucleation behavior, microstructure and mechanical properties were investigated with differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Vicker's hardness testing machine. With increasing the heat treatment temperature of MASZ samples, their hardness and toughness initially increase and then reach the maximum points at 1,300°C, and begin to decrease at above this temperature, which is likely to be due to the softening of glass ceramics. As the content of ZrO₂ in MAS glass ceramics increases from 7.0 wt.% to 13 wt.%, Vicker's hardness and fracture toughness increase from 853 Kg/mm² to 878 Kg/mm² and 1.6 MPa·m^{1/2} to 2.4 MPa·m^{1/2} respectively, which seems to be related with the nucleation of elongated phases like fiber.

Keywords: Glass ceramics, Crystallization, Heat treatment, Thick film, Vicker's hardness, Toughness

1. 서 론

결정화 유리 (glass ceramic)는 유리 조성을 용융상태에서 급냉하여 비정질화한 후에 재가열 처리함으로써

비정질의 유리상 내에 한 개 이상의 결정상이 생성되도록 한 물질이다. 결정상 유리의 기계적 특성 및 열팽창계수 등은 유리 조성과 열처리 조건 등에 크게 의존한다 [1]. 따라서 결정화 유리의 제조, 새로운 조성의 발견과 그 응용 등에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다 [2,3]. 코디어라이트 (cordierite)는 MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS)로 이루어진 결정화 유리로서 기계적 특성 및 내화학성이 우수하고, 코디어라이트 결정상의 형성영역이 넓고, 열팽창 계수가 매우

a. Corresponding author: myoungpyo@kicet.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

작은 우수한 열충격 저항성을 갖는 소재이다 [4].

Heuler 등은 결정화 유리의 기지 중에 t-ZrO₂ (tetragonal phase) 입자를 핵 생성시킴으로써 파괴인성을 향상시킨 연구보고를 하였다 [5]. Michael 등에 따르면 미세하게 분산된 t-ZrO₂ 상을 얻기 위해서 ZrO₂ 가 함유되어 있는 Silicate glass의 결정화 방법이 보편적으로 사용되어 왔으나, 원하는 미세구조 및 특성을 얻기 위해서는 유리의 기본 조성 선택과 열처리 단계에서 정밀한 제어가 요구 된다 [6]. Mussler 등은 ZrO₂을 첨가한 조성과 첨가하지 않은 유리계의 결정화에 따른 파괴인성의 변화를 비교해 본 결과 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 파괴인성이 증가하는 것을 관찰하였다 [7]. 또한, Keefer 등은 57% SiO₂ - 21% ZrO₂ - Li₂O - 17% B₂O₃ (wt%)계에서 t-ZrO₂의 결정화에 따른 파괴인성의 변화를 연구하였다 [8]. Sakamoto 등은 t-ZrO₂ 입자를 포함하고 있는 실리케이트 결정화 유리계의 기계적 특성에 대한 연구를 보고하였다 [9].

본 연구에서는 MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) 유리에 ZrO₂의 첨가하여 결정화 유리를 제조하고 열처리 조건 및 ZrO₂의 함량에 따른 핵 생성 및 결정성장 거동을 조사하고 그에 따른 기계적 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 결정화 유리 MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ (MASZ)의 제조 공정을 보여준다. 출발원료인 MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 및 첨가제를 표 1에서 보여주는 것과 같은 중량비로 100 g을 칭량하고, 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 사용하여 24 h 동안 건식 분쇄하였다. 분쇄된 유리분말은 알루미늄 도가니에 넣어 전기로를 이용하여 1,600°C에서 2시간 유지하여 용융시킨 후에 실온의 흑연판 위에 급냉시켜 유리를 제조하였다.

그림 2는 이렇게 제조된 벌크형의 유리 및 유발을 이용하여 분쇄하고 100 mesh 분쇄를 통과시켜 얻은 최종의 유리분말을 나타낸다. 유리분말은 10 Ø 금속 몰드에 넣고 2.5 ton/m²의 압력으로 성형한 후에 최대온도 900°C ~ 1,400°C까지 5°C/min로 승온하여 2시간 동안 유지함으로써 최종 측정용 샘플을 제조하였다. 유리의 결정화 온도는 DTA 분석의 발열피크를 통하여 확인하였으며, 각 온도별로 열처리한 시편의 결정화 정도와 결정의 종류를 측정하기 위하여 XRD 분석을

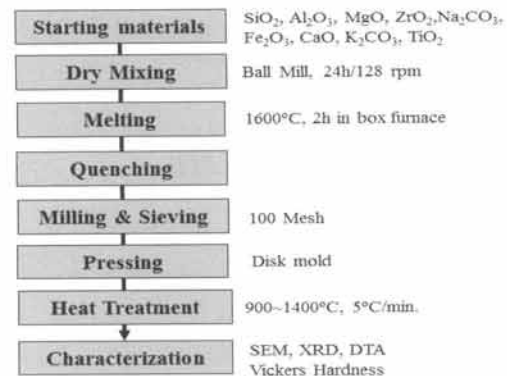


Fig. 1. Fabrication process of MASZ glass ceramics.

Table 1. Composition of glass ceramics (wt.%).

Sample Name	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂
MASZ1	8	15.1	62.0	7.0	1.6	0.9	0.96	3.9	0.54
MASZ2	8	15.1	58.5	10.5	1.6	0.9	0.96	3.9	0.54
MASZ3	8	15.1	56.0	13.0	1.6	0.9	0.96	3.9	0.54

실시하였으며, 측정 조건은 $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ 의 범위에서 인가전압 40 KV, 전류 20 mA, scanning speed 4°/min으로 유지하였다.

최적의 핵형성 온도를 결정하기 위해서 초기 유리 시편을 900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C에서 5°C/min으로 소결 후 1시간 동안 유지하여 결정을 성장시켰고, 이렇게 열처리한 시편을 X-선 회절 분석을 하여서 t-ZrO₂ 결정상의 주된 peak의 intensity를 비교하였다. 그 후 DTA 분석을 토대로 결정화 온도를 결정하였다. 시편의 미세구조는 광학 현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였다.

각 조건별로 열처리한 시편을 #400~2,000의 연마지로 연마한 후 3 µm와 5 µm 입자의 연마지로 경면연마하였다. 이렇게 경면 연마한 시편을 비이커스 압입법에 의하여 파괴인성 값 (K_{IC})을 측정하였다. 이때의 비이커스 경도측정 조건은 loading time 10 sec이었으며 압입하중은 10 kgf로 일정하게 유지하였다. 압입후 median/radial 균열이 생성된다고 알려진 압입후의 균열 길이와 대각선 길이의 반의 비 (c/a)가 2.5 이상인 조건을 만족하는 범위에서 Evance와 Charles에 의하여 제시된 다음 식에 의하여 파괴인성 값을 구하였다 [10].

$$K_{IC} = 0.16Hv\sqrt{a} \frac{1}{(c/a)^3} \quad (1)$$

파괴인성은 시편별로 5회 이상 압자입법으로 측정하여 그 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 MASZ 유리의 온도에 따른 결정화 거동을 알아보기 위하여 DTA 분석을 실시한 결과를 그림 2에 나타내었다.

온도에 따른 DTA 곡선은 900~1,000, 1,000~1,300 및 1,300°C 이상의 세 구간에서 발열에 의한 기울기의 변화를 보여주며, 이 구간에서 3번의 서로 다른 결정화가 일어나는 것으로 판단된다 [11]. DTA 분석 결과를 바탕으로 900, 1,000, 1,100, 1,200, 1,300, 1,400°C 각각의 온도에서 분 당 10°C로 승온시켜 MASZ계 결정화유리를 제조하였다.

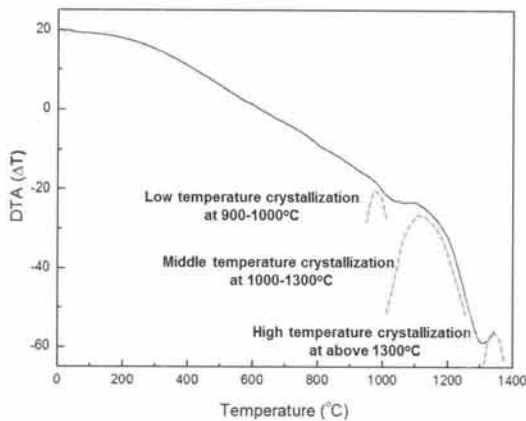


Fig. 2. DTA curve of the MASZ2 glass ceramics.

핵 생성을 촉진시키기 위해서는 유리전이온도를 낮추거나 핵 생성에 필요한 임계 상전이 에너지의 barrier를 낮춰야 한다. 이와 같은 이유에서 핵 생성제의 역할이 큰 비중을 차지하게 되는데, 이러한 핵 생성제는 유리 내 상분리를 촉진시키거나 상전이 에너지 barrier를 낮추는 역할을 함으로써 핵 생성의 발생을 돕는 촉매 역할을 하며 [12], 대표적으로 ZrO₂, TiO₂ 등이 있다.

그림 2에서 나타난 결정화 거동은 ZrO₂, TiO₂ 등의 유리상 내에서의 스스로 결정화 및 새로운 결정상의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 3은 as-quenched 및 열처리 온도에 따른 샘플

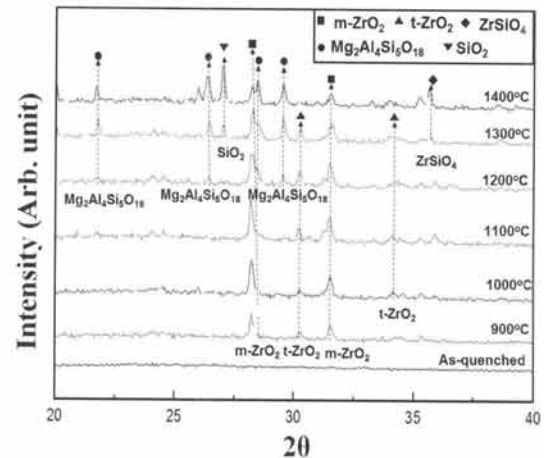


Fig. 3. XRD diffraction patterns of MASZ2 samples sintered at various temperatures.

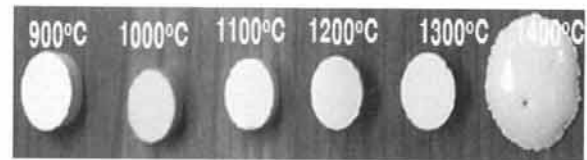


Fig. 4. Optical photographs of MASZ2 samples after heat treatment at various temperatures.

들의 XRD 회절패턴의 변화를 보여준다.

900°C에서 열처리한 샘플의 XRD 회절 패턴은 m-ZrO₂와 t-ZrO₂ peak을 보여주며 m-ZrO₂와 t-ZrO₂의 결정화에 의해 생긴 것으로 사료된다. 코디어라이트 상인 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ XRD 회절 패턴들이 열처리 온도 1,200°C에서 나타나기 시작하여 열처리 온도가 1,400°C 까지 올라감에 따라 peak의 강도는 점차적으로 증가함을 보여주며, 온도가 올라감에 따라 핵 생성되는 코디어라이트 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 상이 증가됨을 알 수 있다.

열처리 온도가 1,300°C로 증가되면 ZrSiO₄ 상이 새롭게 나타나기 시작한다. 이는 코디어라이트 형성에 따른 미반응 SiO₂와 ZrO₂가 반응하여 생성되며 이로 인하여 강도 증진의 효과가 나타나는 것으로 추측된다 [13]. 이러한 새로운 상들의 출현은 그림 2의 온도에 따른 DTA곡선에서 나타나는 핵 생성에 의한 발열 peak과 관련이 있는 것 같다. 그림 4의 열처리 온도에 따른 시편의 외형 변화에서 나타나듯이 1,400°C에서는 시편의 연화가 관찰된다.

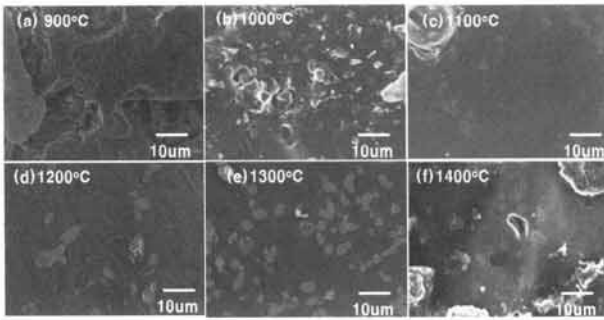


Fig. 5. SEM images of MASZ2 samples after heat treatment at various temperatures, (a) 900°C, (b) 1,000°C, (c) 1,100°C, (d) 1,200°C, (e) 1,300°C, and (f) 1,400°C.

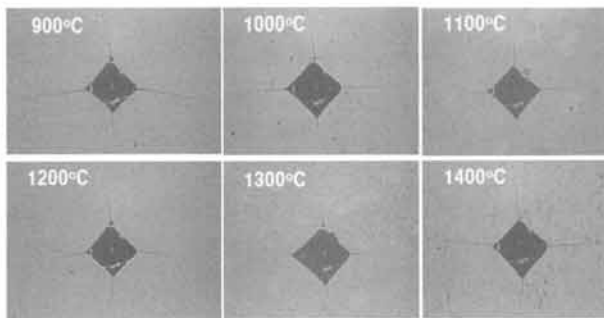


Fig. 6. Variations of Vicker's hardness of MASZ2 samples as a function of heat treating temperature.

그림 5는 열처리 온도 (900~1,400°C)에 따른 샘플들의 SEM 사진을 보여준다. 900°C에서 열처리한 샘플에는 그림 3에서 나타난 m-ZrO₂와 t-ZrO₂의 결정상들이 관찰되지 않으나, 이는 핵 생성된 결정들이 매우 작기 때문에 사료되며, 1,000°C에서 열처리한 샘플에는 m-ZrO₂와 t-ZrO₂의 결정상으로 보이는 많은 이차상들이 관찰되고 있다. 한편, 1,100°C의 열처리 온도에서는 이차상의 수는 급격히 감소되었다가, 열처리 온도가 증가함에 따라 1,200°C에서 코디어라이트 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 상이 나타나고, 1,300°C에서 SiO₂, ZrO₂ 및 ZrSiO₄상이 새롭게 핵 생성되어 1,300°C에서 가장 많은 이차상을 보여 주며 결정상 입자가 치밀해져 다른 온도에서 소결된 시편들 보다 더욱 높은 강도 증진의 효과를 알 수 있었다.

이러한 결과는 결정화 유리의 결정상과 강도의 관계에 대한 다른 연구에서 보고된 것과 일치하고 있음을 확인하였다 [14]. 그림 3의 XRD 패턴에서 관찰되는 핵 생성 거동과 일치함을 알 수 있다. 1,400°C에서

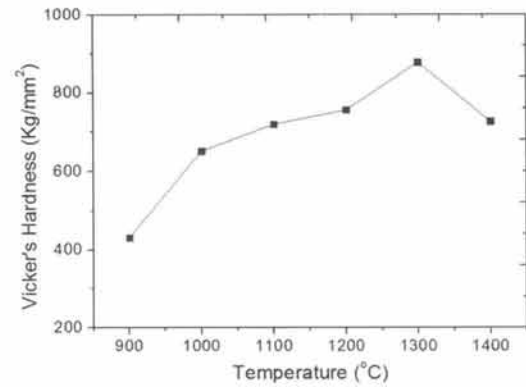


Fig. 7. Variations of Vicker's hardness of MASZ2 samples as a function of heat treating temperature.

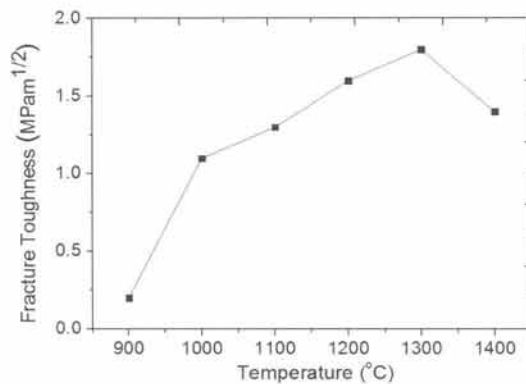


Fig. 8. Variations of fracture toughness of MASZ2 samples as a function of heat treating temperature.

는 이차상의 수는 다시 감소하나 이차상의 크기는 증가함을 나타낸다. 이 이유는 높은 열처리 온도에 시편의 연화로 인한 유리상 내로 결정상들이 사라져 감소하기 때문으로 사료된다.

그림 7은 열처리 온도에 따른 MASZ 결정화 유리의 비커스 경도를 나타내며, 열처리 온도가 증가함에 따라 시편의 경도는 연속적으로 증가하며 1,300°C에서 경도는 최대치를 가지며 이는 1,300°C에서 가장 많은 이차상을 보여주는 그림 4의 열처리 시편의 SEM 사진과 일치한다. 1,400°C에서 열처리된 시편의 경도값은 다시 감소함을 보이며, 이는 시편의 연화와 결정상의 감소에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 8은 열처리 온도에 따른 MASZ 결정화 유리의 파괴인성을 나타내며, 그림 6의 비커스 경도와 비슷한 거동을 보인다. 즉, 열처리 온도가 증가함에 따라

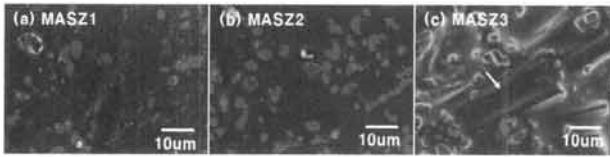


Fig. 9. SEM images of MASZ samples after heat treatment at 1,300°C. (a) MASZ1, (b) MASZ2, and (c) MASZ3.

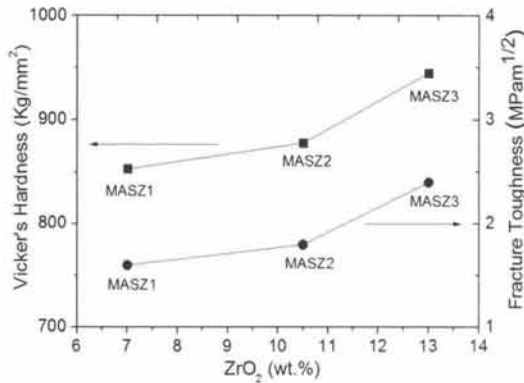


Fig. 10. Variations of Vicker's hardness and fracture toughness of MASZ samples after heat treatment at 1,300°C. (a) MASZ1, (b) MASZ2, and (c) MASZ3.

시편의 파괴인성은 연속적으로 증가하여 1,300°C에서 최대치 1.8 MPa·m^{1/2}를 가지며, 그 이상의 온도에서 다시 감소함을 보인다. 열처리 온도에 따른 시편의 경도 및 파괴인성이 1,300°C에서 최대치를 갖는 것은 앞서 언급했듯이 1,200°C에서 생성된 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 상과 1,300°C에서 새롭게 형성된 SiO₂와 ZrSO₂ 상들에 의해 가장 많은 이차상에 의한 기계적 특성 강화에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 9는 1,300°C 온도에서 열처리한 후의 MASZ 샘플의 SEM 미세구조를 보여준다. ZrO₂의 함량이 7.0 wt.% (MASZ1 샘플)에서 10.5 wt.% (MASZ2 샘플)로 증가함에 따라 생성된 결정상들의 수는 증가함을 알 수 있다. ZrO₂의 함량이 10.5 wt.% (MASZ2 샘플)에서 13.0 wt.% (MASZ3 샘플)로 더욱 증가하게 되면 중형비가 큰 섬유상이 관찰되며 이는 ZrO₂ 함량 증가에 따라 기지를 이루고 있는 유리상에서 용해되어 있던 ZrO₂가 SiO₂와 반응하여 ZrSiO₄로 결정하여 섬유상으로 성장하기 때문으로 사료된다 [15].

그림 10은 1,300°C 온도에서 열처리한 후의 MASZ

샘플의 ZrO₂ 함량에 따른 비커스 경도 및 파괴인성의 변화를 보여준다. ZrO₂ 함량이 7.0 wt.% (MASZ1 샘플)에서 10.5 wt.% (MASZ2 샘플)로 증가함에 따라 비커스 경도 및 파괴인성은 각각 853 Kg/mm²에서 878 Kg/mm², 1.6 MPa·m^{1/2}에서 1.8 MPa·m^{1/2}로 서서히 증가함을 보여준다. 한편, ZrO₂의 함량이 10.5 wt.% (MASZ2 샘플)에서 13.0 wt.% (MASZ3 샘플)로 더욱 증가하게 되면 비커스 경도 및 파괴인성은 각각 878 Kg/mm²에서 944 Kg/mm², 1.8 MPa·m^{1/2}에서 2.4 MPa·m^{1/2}로 급격히 증가함을 알 수 있으며, 이는 그림 9(c)의 미세구조에서 관찰되는 섬유상에 의한 강화효과에 의한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ (MASZ)의 결정화유리의 결정화 거동 및 기계적 특성에 대한 ZrO₂의 함량 및 열처리 온도의 영향을 열 분석, XRD, SEM 미세구조 및 기계적 특성 평가 (비커스경도, 파괴인성)를 통하여 분석하였다.

MASZ계 결정화유리의 기계적 특성은 첨가되는 핵생성 조제인 ZrO₂ 함량에 크게 의존하며, ZrO₂ 함량이 증가함에 따라 비커스 경도 및 파괴인성은 증가하였으며 유리상에서 핵 생성되는 섬유상의 보강제 역할 때문으로 사료된다.

MASZ 결정화유리의 비커스 경도와 파괴인성은 열처리 온도가 증가됨에 따라 연속적으로 증가하여 1,300°C 부근에서 최대치를 보이고 그 이상의 온도에서는 결정화유리의 연화로 인하여 다시 감소하였다. ZrO₂의 함량이 13 wt.% 첨가된 MASZ 결정화유리를 1,300°C에서 열처리한 샘플에서 비커스 경도 및 파괴인성은 각각 944 Kg/mm²와 2.4 MPa·m^{1/2}의 최대치를 나타내었다.

REFERENCES

- [1] P. W. McMillan, *Glass-ceramics, 2nd ed.* (Academic Press, New York, 1979) p. 85.
- [2] A. Buch, M. Ish-shalom, R. Reisfeld, and A. Kisilev, *Mat. Sci. Eng.*, 71, 333 (1985).
- [3] B. J. J. Zelinski, B. D. Fabes, and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solid.*, 82, 307 (1986).
- [4] J. F. MacDowell and G. H. Beall, *Ceram. T.*, 15, 133

- (1990).
- [5] R. A. Miller, J. L. Smialek, and R. G. Garlick, *Science and Technology of Zirconia* (eds. A. H. Heuer and L. W. Hobbs) (Amer. Ceram. Soc., 1981) p. 241.
- [6] M. A. McCoy and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 673 (1998).
- [7] B. H. Mussler and M. W. Shafer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1459 (1985).
- [8] K. D. Keefer and T. A. Michalske, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 227 (1987).
- [9] O. Sakamoto and M. Yamane, *J. Ceram. Associat.*, **94**, 479 (1986).
- [10] A. G. Evans and C. H. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
- [11] S. K. Patro, M. Jhansi, A.M.S. Sudhakar Babu, S. Asief, P. R. Babu, A. M. Reddy *Drug Excipient Compatibility Studies Using Thermal Methods*, <http://www.pharmatutor.org/articles/drug-excipient-compatibility-studies-using-thermal-methods?page=0,3> (2011).
- [12] M. H. Lewis, *Glass-Ceramics* (Chapman and Hall, London, 1989) p. 272.
- [13] H. J. Jung, Y. J. Oh, and J. K. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**, 256 (1990).
- [14] Z. S. Ahn, W. Y. Lee, B. J. Chea, S. C. Choi, and Y. S. Park, *J. Korean Association of Crystal Growth*, **8**, 518 (1998).
- [15] R. Casasola, J. M. Rincon, and M. Romero, *J. Mater. Sci.*, **47**, 553 (2012).