

TiO₂ 와 ZrO₂ 의 添加에 따른 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系유리의 結晶화에 關한 研究

朴容浣, 全文德
漢陽大學校 工科大學 無機材料工學科
(1981年 9月 3日 接受)

Studies on the Crystallization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass by Adding TiO₂ and ZrO₂

Yong-Wan Park and Moon-Deok Chun
Dept. of Inorganic Materials, College of Eng., Hanyang Univ.
(Received Sept. 3, 1981)

ABSTRACT

The effect of additions, TiO₂ and ZrO₂ as nucleant on the base glass which composition was determined to 0.97 Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂ has been investigated by means of D.T.A., X-ray diffraction and dilatation.

TiO₂ and ZrO₂ as nucleant were added 0.06mole, in which ratios of TiO₂/ZrO₂ were varied 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 and 0/1. The crystalline phases were appeared to β -spodumene as principal, β -eucryptite and ZrO₂ as secondary, regardless of nucleant variations. The crystallinity of the crystallized glass added TiO₂, ZrO₂ mixture as nucleant was higher than that of the glass added TiO₂ or ZrO₂ only. The crystallinity of the glass added TiO₂/ZrO₂=1/1 was highest. Increasing the addition of ZrO₂, it has been observed that the crystal growing temperature became higher.

I. 緒 言

低熱膨脹係數를 나타내고 热衝擊에 강한 등 여러가지 좋은 性質을 가지고 있는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系유리에 關하여는 그間 많은 研究가 이루어져 왔다. 그中에서도 P. E. Doherty¹⁾ 等은 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系유리에서 TiO₂를 添加하여 β -eucryptite가 β -spodumene으로 變化하는 機構를 研究하였으며, M. B. Field²⁾ 等은 역시 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系유리에서 核形成剤로 TiO₂와 ZrO₂를 함께 添加하여 SiO₂의 含量을 變化시켜서 elastic property에 關한 研究를 하였다. 또 D. R. Stewart³⁾ 는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系유리에 核形成剤로 TiO₂와 ZrO₂를 함께 添加하여, 添加量에 따르는 High-quartz 固溶體와 Kearite 固溶體의 生成 및 結晶의 크

기를 調査하였으며, 研究의 主目的은 透明結晶化유리에 關한 것이었다.

本研究에서는, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系유리에서 TiO₂와 ZrO₂를 核形成剤로併用하되, 이 2成分間의 mol 比를 變化시켰을 때 結晶의 生成量이 어떻게 달라지는가를 研究하고자 하였다.

基礎유리의 組成은 β -spodumene Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂에 가깝게 하고, TiO₂와 ZrO₂의 mol 比를 TiO₂:ZrO₂=1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1의 다섯가지로 變化시켜서 基礎유리에 添加하여, 基本 유리試料를 만들었다. 이 유리들과 結晶화 後의 試料들에 對하여 示差熱分析, X線回折分析, 热膨脹係數 等을 調査 测定하여, TiO₂나 ZrO₂를 단독으로 添加하는 것 보다는 TiO₂와 ZrO₂를 함께 添加하는 것이 結晶화가 더 잘 일어나는 것을

確認할 수가 있었다.

II. 實驗方法

1. 試料

(1) 原料

유리 中의 Li_2O , Al_2O_3 의 供給源으로는 各各 1級試藥인 Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 使用하였으며, SiO_2 의 供給源으로는 金泉珪石을 100 mesh 以下로 粉粹하여 使用하였다. 純度는 99.5% 이었다. 또 TiO_2 와 ZrO_2 는 酸化物의 상태로 1級試藥을 使用하였다.

(2) 調合

유리의 調合比는 Table 1 과 같다. mole 比로 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ 인 경우는 유리狀態로 되기가 어렵다는 M. B. Field²⁾의 報告와豫備實驗에서 確認한結果에 따라, 本 實驗에서는 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.97 : 1$ 로 하였으며, SiO_2 는 β -spodumene⁴⁾의 組成에 맞도록 4mole로 하였다. 이에 對하여 核形成剤는 0.06 mole을 添加하였는데, 이 0.06 mole을 $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 1 : 0$ (T), 2 : 1 ($2\text{T} \cdot \text{Z}$), 1 : 1 ($\text{T} \cdot \text{Z}$), 1 : 2 ($\text{T} \cdot 2\text{Z}$), 0 : 1 (Z)의 比率로 分割하여 5種의 試料를 調合하였다. 이를 試料에 다시 As_2O_3 를 0.3 wt% 添加하여 마비바리에서充分히混合하였다.

(3) 熔融

調合物을 샤모트質 유리熔融도가니에 넣고, propane gas 가마에서 升溫速度 約 400°C/hr로 하여 1500°C까지 加熱하여, 1時間 유지해서 完全히 유리化한 다음

Table 1. Base Glass Compositions
(mole ratio)

Comp. Sample	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2
A				0.06	—
B				0.04	0.02
C	0.97	1	4	0.03	0.03
D				0.02	0.04
E				—	0.06

(wt. %)

Comp. Sample	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2
A	7.74	27.13	63.85	1.28	—
B	7.72	27.07	63.70	0.85	0.65
C	7.71	27.04	63.63	0.64	0.98
D	7.71	27.01	63.55	0.42	1.31
E	7.69	26.95	63.41	—	1.95

棒狀으로 成形하였으며, 이때의 유리狀態는 透明이었다. 成形試料는 空氣中에 放冷하였다.

2. 測定

(1) 示差熱分析

基礎유리의 热的變化를 알아보고 結晶化溫度를 찾기 위하여, 試料를 150 mesh 채에 全通하도록 粉粹하여 示差熱分析를 하였다. 이때의 條件은 다음과 같다.

機器: Dupont 社 900 Thermal analyzer

試料의 무게: 13~15 mg 升溫速度: 20°C/min.

標準試料: α - Al_2O_3 分位数: 空氣

(2) 加熱處理

基礎유리에 核을 形成시키고 다시 結晶을 成長시키기 위해서, 電氣爐을 사용하여 加熱處理하였다. 升溫速度는 4°C/min로 하고, 各 試料에 따른 核形成溫度에서 1時間 유지하여 核을 形成시킨 다음, 隨後해서 加熱하여 示差熱分析에서 얻은 結晶成長溫度까지 올리고, 各 試料마다 0.5, 1, 3, 5時間씩 유지하여 空氣中에서 急冷하였다.

(3) X線回折分析

基礎유리의 유리狀態를 確認하고, 热處理에 따른 結晶의 種類, 結晶의 量等을 測定하기 위해서 X線回折分析를 하였으며, 裝置는 Rigaku 社製로, 測定條件은 Cu target, Ni filter, 30 Kv 15 mA, scanning speed 4°/min, chart speed 40 mm/min이 있다.

(4) 热膨脹係數測定

結晶生成에 따라 热膨脹係數^{5), 6)}가 작아질 것이므로, 이를 알아보기 위하여 热膨脹係數를 測定하였다. 測定에 使用한 試料는, 各各의 結晶成長溫度에서 5時間⁷⁾热處理하여 結晶을 충분히 成長시켰다고 생각되는 것을, 直径 50 mm, 高さ 5 mm의 圓柱로 做하여 Riken Densi Dilatometer Type KD-2로 測定하였다. 測定溫度는 皇溫으로 부터 600°C까지, 升溫速度는 6°C/min. 이었다.

III. 結果 및 考察

1. 示差熱分析 및 热處理

示差熱分析을 한 結果는 Fig. 1 과 같다. 核形成剤로 TiO_2 만을 加한 試料 A가 가장 낮은 結晶生成溫度를 나타냈으며, 그 외의 것들은 ZrO_2 의 添加量이 增加함에 따라 점차 結晶生成溫度가 높아지고 있음을 나타내고 있다. 이는 結晶成長速度에, ZrO_2 가 어려한 一貫性 있는 영향을 미치고 있음을 시사하고 있는 것으로 보아진다.

核生成에 따른 热的變化도 당연히 일어날 것으로 보나, Fig. 1의 曲線上에는 나타나지 않고 있다. 이는

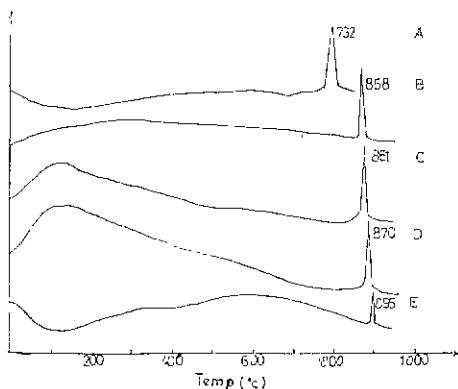


Fig. 1 DTA Curves for Samples

그變化量이 미소하기 때문일 것이다. 이를確認하기 위해서는 다른測定法이 강구되어야 할 것이다.本實驗에서는 통상核形成溫度가結晶生成溫度보다 대략 150°C 정도 낮다는 여러研究結果^{7,8)}에 따라, 各試料에서測定된結晶生成溫度보다 150°C 낮은溫度를核形成의最適溫度로 보고, 이溫度에서1時間씩加熱을持續하여核을形成시켰다. 이後加熱을계속해서示差熱分析에서測定한發熱peak의溫度에서時間별로加熱을持续하여X線回折分析 또는熱膨脹測

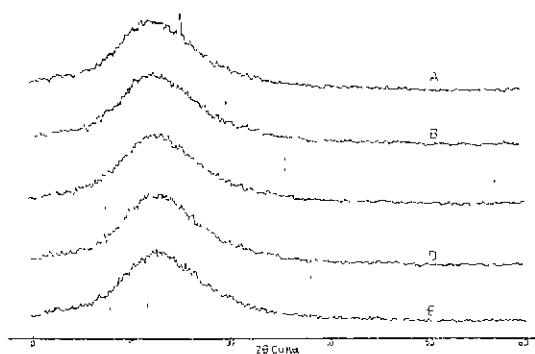


Fig. 2 X-ray Diffraction Patterns of Base Glass

定用試料로하였으며,各試料는다같이乳白化가되었다.

2. X線回折分析

各調合別試料의基礎유리와,結晶成長溫度에서5時間씩 유지하여結晶화시킨試料들에對한X線回折分析結果는Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

Fig. 2는各試料가다같이非晶質인유리相의回折像을나타내고있다. Fig. 3은基礎유리를熱處理하여結晶을析出시킨것으로,各試料의主結晶⁹⁾은β-

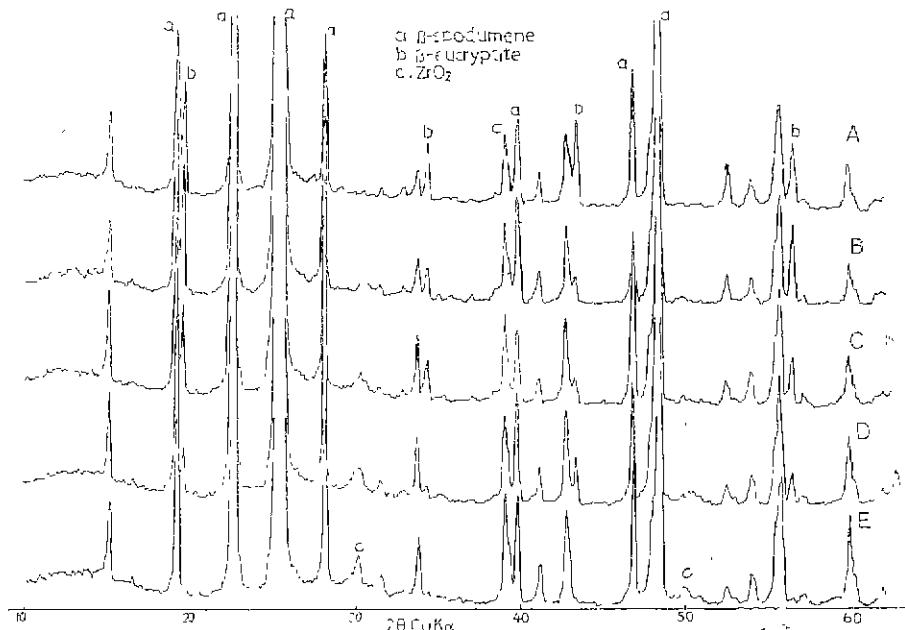


Fig. 3 X-ray Diffraction Patterns of Crystallized Glass

spodumene이며, 부수적으로 β -eucryptite가 나타나고, 소량의 ZrO_2 도存在하였다. 共通된 경향은, ZrO_2 의添加量이增加함에 따라 β -eucryptite의 peak가 약해지고, ZrO_2 의 peak가 작으나다增大되었다. ZrO_2 는 β -spodumene의生成에 도움이 되는 것 같다.

우리의結晶화는, 結晶相이生成됨에 따라非晶質部分이減少한다. 即, 結晶化가進行됨에 따라非晶質의散亂度(scattering intensity)가比例的으로減少한다. 이와같은說은 J.E. Field¹⁰가提案한것이며, 이를근거로 S.M. Ohlberg¹¹等이結晶化유리에適用하여 좋은結果를 얻었던非晶質散亂法(amorphous scattering method)을本實驗에서도 적용하여, 結晶度를測定하였다. 이散亂法에서 사용하는式은 다음과 같다.

$$\text{結晶度(wt\%)} = \frac{I_B - I_X}{I_B} \times 100$$

여기서 I_B 는基礎유리의散亂度이고, I_X 는熱處理에 따라結晶化가進行된試料의散亂度이다. I_B 는基礎유리의同一한化學組成을 갖는結晶混合物의散亂度인데, 空氣, X線裝置 및 compton效果等에 따른自然散亂이補正된값이다. 本實驗에서는相對的인結晶度를測定하면 되기 때문에, 각試料마다 가장낮은散亂度를나타낸것을標準試料로해서 I_B 값을定하였다.

counts數는 $2\theta=24^\circ$ 에서測定하였으나, 1000 cps로 30秒間X線을照射하였다. $2\theta=24^\circ$ 는, 基礎유리에서

Table 2. X-ray Counts
(Counts)

Time(hr) Sample	0.5	1	3	5
A	11392	11108	10767	11027
B	11647	11544	11384	11072
C	11201	11301	11353	11382
D	11852	11469	11623	11776
E	12450	11795	12062	12541

Table 3. Calculations of Crystallinity

Intensity (counts) Sample	I_X (for 0.5 hr)	I_B	I_g	Crystallinity (%)
A	11392	10767	17295	90.4
B	11647	11072	17251	90.7
C	11201	11201	17473	100
D	11852	11469	17982	94.1
E	12450	11795	18265	89.9

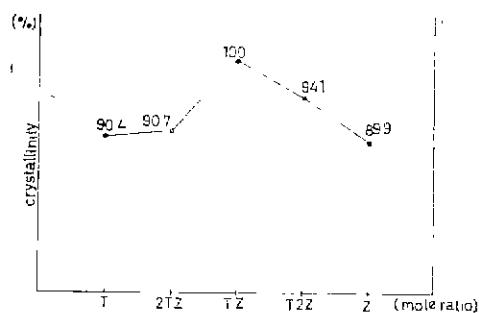


Fig. 4 Nucleants vs. Crystallinity for 0.5 hr Heat-Treatment at Crystal Growth Temp.

散亂度가 커서 back ground intensity가 높은部分과, 結晶化된 유리의 主結晶 peak 근방에서, 다른結晶peak와 겹치지 않으면서 back ground intensity가 낮은部分으로부터求하였다¹². 이와같이測定한 counts數는 Table 2와 같다.

Table 2에表示된測定값中 0.5時間熱處理한試料의測定값을結晶度式에適用하기위하여정리한各々의값과, 이로부터計算한結晶度는Table 3과같으니, 이를顯示하면Fig. 4와 같다.

위의實驗結果에의하면, TiO_2 나 ZrO_2 를核形成剤로서單獨으로 사용하는것보다는,混用하였을때가結晶度가높게나타났으며, 그中에서도特히 TiO_2 와 ZrO_2 의mole比를1:1로하였을경우가가장結晶度가높게나타났다.

3. 热膨胀係數測定

核形成剤의添加變化에 따른热膨胀係數의測定結果는Fig. 5와 같다. 結晶化유리에서低膨胀性結晶이많이析出할수록热膨胀係數는減少할것이며, 이와같은現象은Fig. 4의結晶度測定結果와, Fig. 5의热膨胀性曲線이 잘一致되어나타났다. 또한結晶度가

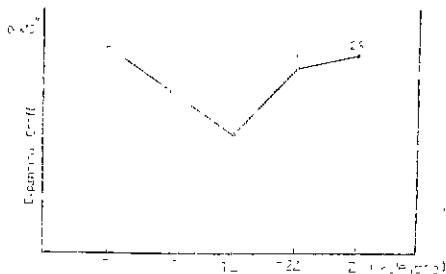


Fig. 5 Thermal Expansion Coefficient of Crystallized Glass

가장 커던 T-Z 가 역시 热膨胀係數도 가장 낮게 나타났다.

IV. 結論

基礎유리의 組成을 0.97 Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂ 와 같이 β -spodumene 的 組成에 유사하도록 선정하고, 核形成劑를 0.06 mol 添加하여, 이를 TiO₂ 와 ZrO₂ 로서 各種 比로 했을 때, 結晶으로 β -spodumene 과 쇠으나마 β -eucryptite 및 ZrO₂ 가 析出하였다.

核形成剤 0.06 mole 中에서 ZrO₂ 的 量이 增加함에 따라 結晶成長溫度가 높아졌으며, 結晶度는 TiO₂ : ZrO₂ = 1:1 일 때가 가장 커고, 热膨胀係數를 測定하여 이 現象을 다시 確認할 수 있었다.

References

- 1) P. E. Doherty, D. W. Lee, and R. S. Davis, "Direct Observation of the Crystallization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glasses Containing TiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(2), 77-81 (1967).
- 2) M. B. Field, and T. W. Tucker, "Elastic Properties of 0.98 Li₂O-1.0 Al₂O₃-n SiO₂ Glass and Keanite-Phase Glass-Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 309-314 (1971).
- 3) D. R. Stewart, "TiO₂ and ZrO₂ As Nucleants in a Lithia Alumina Silicate Glass-Ceramics", *Nucleation and Crystallization in glass 1*, 83-90 (1972).
- 4) R. A. Eppier, "Glass Formation and Recrystallization in the Lithium Metasilicate Region of the System Li₂O-Al₂O₃-SiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(2), 97-101 (1963).
- 5) J. E. Shelby, "Viscosity and Thermal Expansion of Lithium Alumino Silicate Glasses", *J. Appl. Phys.*, **49**(12), 5885-5891 (1978).
- 6) W. Ostertag, G. R. Fischer, and J. P. Williams, "Thermal Expansion of Synthetic β -Spodumene and β -Spodumene-Silica Solid Solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(11), 651-654 (1968).
- 7) Y. W. Park, C. K. Lee, Y. S. Ko, and J. E. Kim, "Studies on the Crystallizing Glass on Low Li₂O Glass", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **13**(1), 30-34 (1976).
- 8) Y. W. Park, E. T. Kang, C. S. Park, and M. D. Chun, "Studies on the Glaze for High Expansion Glass Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17**(4), 213-216 (1980).
- 9) R. Roy, D. M. Roy, and E. F. Osborn, "Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Aluminosilicates; Eucryptite, Spodumene, and Petalite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(5), 152-159 (1950).
- 10) J. E. Field, "X-Ray Study of Proportion of Crystalline and Amorphous Components in Stretched Rubber", *J. Appl. Phys.*, **12**(1), 23-24 (1941).
- 11) S. M. Ohlberg, and D. W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-Ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 170-171 (1962).
- 12) S. H. Chang, and H. J. Jung, "Crystallization Mechanism of Slag-based Glass in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(-Na₂O) System", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17**(1), 20-26 (1980).