

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 組成을 갖는 유리에서 β -eucryptite 의 核生成 및 結晶成長

李 祥 鎬 · 鄭 秀 鎮
서울대학교 無機材料工學科
(1985年 4月 8日 接受)

Nucleation and Crystal Growth of β -eucryptite in a Glass of the Molecular Composition $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

S. H. Lee and S. J. Chung

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National Univ.

(Received 8 April, 1985)

ABSTRACT

Nucleation and crystallization of β -eucryptite in a glass of molecular percentage composition $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ are studied. The glasses are made by quenching of the melts from 1430°C to room temperature. Heat-treatments for nucleation and crystal growth are carried out at various temperature in the range between 500°C and 800°C with different duration of time. The amounts of crystallization are estimated by the method of X-ray powder diffraction. As the results, a time-temperature-transformation relation for crystallization is derived. The maximum rate of crystallization is observed at about 750°C from the T-T-T-curve, while the crystallization temperature is detected at 670°C by DTA measurement.

The crystallization temperature moved to 620°C by adding 5 weight percents of TiO_2 and it moved to 780°C by adding 2 weight percents of V_2O_5 . The activation energy for crystallization from the pure glass is calculated as 68 Kcal/mol and it varied to 53 Kcal/mol and 110Kcal/mol when 5 weight percents of TiO_2 and 2 weight percents of V_2O_5 are added respectively.

1. 緒 論

결정화유리 중에서 중요한 製品인 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 組成을 갖는 결정화유리는 대단히 낮은 熱膨脹係數를 가지며 熱衝擊에 強하고 強度가 높기 때문에 特히 重要な 價値를 갖는다.^{1,2}

이系內의 主要 結晶相은 spodumene 과 β -eucryptite 등이 있으며 더러가지 組成 및 物性과 添加物의 影響에 對한 廣範圍한 研究가 많이 報告되었으나 核生成 및 結晶化溫度에 對한 研究는 比較的 적은 편이다. 유리가 熔融狀態로부터 冷却될때 critical zone에 머물러 있게되는 時間이 核生成에 큰 影響을 미치며 유리의 成形途中 失透가 일어나면 이때 유리內부에 生成된 結

晶核과 유리母體사이의 熱膨脹係數의 差異에 由인 冷却途中 쉽게 깨어지며 이와같은 徐冷途徑에 생긴 結晶은 그 結晶粒子가 크기 때문에 機械的 強度가 弱하다. 그러나 熔融狀態로부터 急冷시킨 유리는 다시 熱處理하여 유리內에 많은 核이 생기게 하고 이 結晶核이 成長하게 되면 微細한 많은 結晶이 稠密하게 形成되어 物理的 性質이 向上된다. 이와같이 결정화유리의 製造는 유리의 結晶化에 對한 研究를 基礎로 한다. 本研究에서는 β -eucryptite와 같은 組成을 갖는 유리로부터 β -eucryptite의 結晶核生成 및 結晶成長을 觀察하고 또한 TiO_2 와 V_2O_5 를 各 各 5%와 2%씩 添加하여 이들의 影響을 밝히고자 한다. β -eucryptite는 空間群 $F6_222$ 를 갖고 있으며 β -quartz의 構造로서 c-軸方向으로 負의

熱膨脹係數를 갖는다.

2. 實驗方法

2.1. 原料 配合

유리 製造의 出發物質로서 日本 WAKO 社製 Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 를 β -eucryptite 의 組成에 맞도록 1:1:2 의 mol 比率로서 組合하였고, 添加物로서 역시 WAKO 社製인 TiO_2 와 V_2O_5 를 각각 5%, 2%씩 添加하였다. 各各의 原料組合比는 Table 1과 같다.

Table 1. Batch Composition of Starting Material

Batch No.	SiO_2	Al_2O_3	Li_2O^*	TiO_2	V_2O_5
1	47.6	40.5	11.9		
2	45.2	38.2	11.3	5.0	
3	46.5	39.9	11.6		2.0

*: Li_2O was added as Li_2CO_3 form

2.2. 유리의 溶解

Table 1에 따르는 成分을 가진 시료를 組合하여 電氣爐에서 1430°C에서 1時間 동안 加熱하여 完全히 溶解시킨 後, 急冷시켜서 유리를 만들었다.

이 때 일어난 유리의 X-線 回折圖는 Fig. 1과 같다.

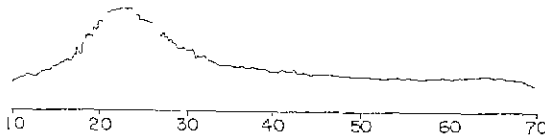


Fig. 1. XRD pattern of glass with the composition of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ quenched from melt

2.3. DTA 分析

日本 Chyo Balance 社의 DTA Model TRDA3-H로 Pt-Pt/Rh 10%의 sample container 와, thermocouple 로는 Pt-Pt/Rh 13%로 되어 있으며, 試料 100mg 과, 相對標準 試料 α - Al_2O_3 100mg 으로 測定하였다. 粒子의 크기를 調節하기 위해, 325mesh를 通過한 微粒子를 使用하여 結晶化 溫度를 測定하였다.

2.4. 熱處理

2.3의 實驗에서 일어난 DTA의 結晶化溫度를 根據로 이 結晶化 溫度附近에서 熱處理하여 核을 生成시키고 다시 溫度를 上昇시켜 結晶成長을 시켰다.

溫度를 上昇시킬 때 核生成溫度를 結晶成長이 가장 잘 일어나는 溫度보다 約 150°C 낮게 잡아서 核을 生成시키고 다시 結晶成長 溫度까지 昇溫시켜서 一定時

間 維持시킨 後 冷却시켰다.

2.5. X-線 回折 分析

溶解시킨 유리가 熱處理課程을 通하여 結晶이 生成되었는가를 確認하고 生成된 結晶相의 含量을 測定하기 爲해 X-ray diffractometer를 利用하였다.

日本 Rigaku 社의 powder diffractometer로 $\text{Cu K}\alpha$ target를 使用하였으며, 30KV, 15mA의 出力으로 2θ 의 範圍 10°~70°로 scanning speed는 4°/min, chart speed는 40mm/min로 測定하였다.

2.6. 走査 電子 顯微鏡 觀察

溶解된 유리로부터 結晶成長되는 狀態의 測定을 爲해 日本 Jeol 社의 JSM-35/FCS를 使用하였으며, 加速電壓 25KV, 倍率은 1000~3000배로 觀察하였다.

3. 實驗 結果 및 考察

3.1. 유리의 溶解

2.2에서 記述한 方法으로 溶解된 유리가 冷却 途中 結晶化가 일어났는지의 與否를 X-線 粉末回折器로 測定한 결과 2θ 가 20°인 附近에서 Fig. 1에 나타난 바와 같이 base line이 상당히 올라가는 것을 볼 수 있었으며 β -eucryptite의 結晶相은 나타나지 않았다.

3.2. DTA 分析

Table 1에서의 No. 1 試料에 대해 結晶化 溫度를 測定하였다. 結晶化 溫度 및 activation energy의 測定은 Kissinger^{2,3)}가 提案한 昇溫速度의 差異에 의한 結晶化 溫度 變化로부터 計算하기 위해 昇溫速度를 6.58, 10.10, 14.42, 17.88°C/min로 各各 變化시켜서 實驗하였다.

이 때의 DTA curve는 Fig. 2와 같고 activation energy는 다음 式으로부터 求하였다.

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R}$$

E: 活性化 에너지

T: 氣體 常數

T_m : 結晶化 peak에서의 試料溫度 (°K)

ϕ : 昇溫 速度 (°K/min)

이 때 앞의 式으로부터 活性化 에너지는 Table 2.와 같이 하여 計算한다.

이렇게 하여 計算한 活性化 에너지는 84Kcal/mol로 나타났다.

또한 batch 1의 組成으로 얻어진 glass를 550°C, 570°C, 590°C, 650°C에서 各各 6時間씩 熱處理한 試料를 DTA로 測定한 peak는 Fig. 3과 같다.

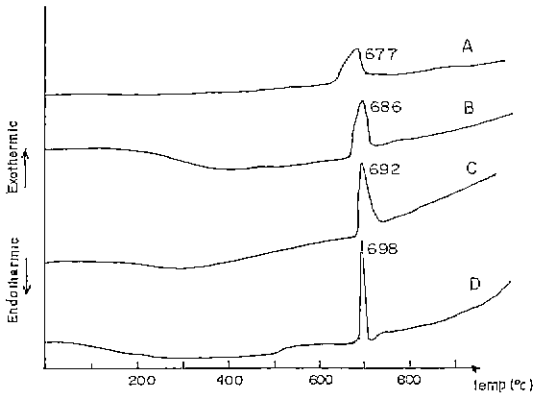


Fig. 2. Crystallization temperature by DTA with various heating rate
 A: 6.58°C/min B: 10.10°C/min
 C: 14.40°C/min D: 17.88°C/min

Table 2. Calculation of Activation Energy According to Variation of Heating Rate.

Heating rate (°C/min)	Cryst. temp (°K)	$\ln\phi/(Tm)^2$	$1/Tm \times 10^3$
6.58	950	11.4814	1.0526
10.10	959	11.4268	1.0427
14.42	965	11.0811	1.0362
17.88	971	10.8764	1.0298

이 때 550°C와 570°C에서는 熱處理 溫度가 낮기 때문에 유리상이 그대로 남아 있었으므로 DTA에 의한 昇溫시 結晶化가 이루어지므로, 發熱 peak가 나타나지만 590°C, 650°C에서 熱處理한 試料은 이미 結晶化가 일어났기 때문에 DTA에서는 發熱 peak가 나타나지 않았다.

3.3. X-線 回折圖에 의한 結晶化率 測定

glass ceramic에서 失透가 일어난다는 것은 非晶質 유리가 結晶質로 變化하는 것을 意味한다. 이 때 結晶化가 일어난 程度를 X-線 粉末 回折器를 使用하여 測定하였다. 非晶質인 유리는 peak가 나타나지 않고, base line이 2θ 가 25°인 부분에서 올라가게 되지만 結晶化가 進行되면 base line이 낮아지면서 結晶들의 peak가 나타나게 된다.

結晶化率의 絕對的인 값은 다음과 같은 方法에 依하여 推定하였다.

$$C = 100 \times \frac{I_g - I_x}{I_g - I_B}$$

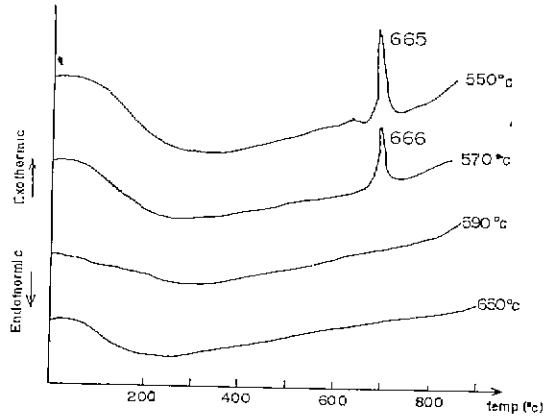


Fig. 3. DTA curves for sample heat treatment of temperature shown above.

C: 結晶化率 (%)

I_g : 100% 유리의 background intensity

I_x : 熱處理로 失透된 유리 試料의 background intensity

I_B : 유리와 同一한 成分을 가진 結晶의 background intensity

結晶化 유리의 相互間的 結晶含量은 peak 強度의 相對的인 比率로써 算出하였다.

Batch 1 試料를 550°C, 600°C, 625°C, 640°C, 650°C, 660°C, 670°C, 680°C, 700°C, 750°C, 800°C로 變化시키고, 時間도 30分, 60分, 90分, 120分, 165分, 210分으로 變化시켜, 2θ 範圍 17~35°에의 peak intensity로 結晶化率을 比較 測定한 結果는 Fig. 4, Fig. 5와 같다.

Fig. 4에서 觀察되듯이 結晶化는 550°C에서는 거의 일어나지 않아서 210분이 지나더라도 8% 이하이지만 600°C에서는 30分에서 6% 程度이던 것이 210分 후에는 62%까지 急激히 增加한다. 750°C에서는 時間에 關係없이 거의 65% 程度로 一定하며 800°C가 되면 오히려 약간 減少하게 된다. 溫度가 增加함에 따라 結晶化는 점점 增加하여서 結晶化가 第一 같은 일어난는 溫度는 700~750°C 附近으로 생각할 수 있고 오히려 이보다 溫度가 높아지면 溶融된 液相이 增加되면서 結晶化 比率이 減少하게 된다. 또한 結晶化率을 時間에 대한 함수로 생각해서 plot한 Fig. 5에서 보면, 30分 經過시 550°C인 境遇 1%이던 것이 800°C에서 65%까지 增加한다. 60分 經過시에도 600°C일 때 19%에서 750°C에서 67%로 增加하나 120分 以上에서는 結

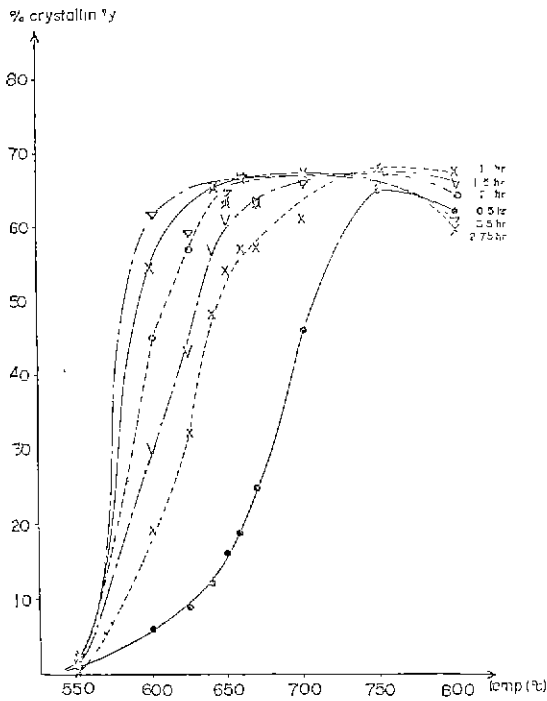


Fig. 4. Crystallinity percentage as per temperature variation.

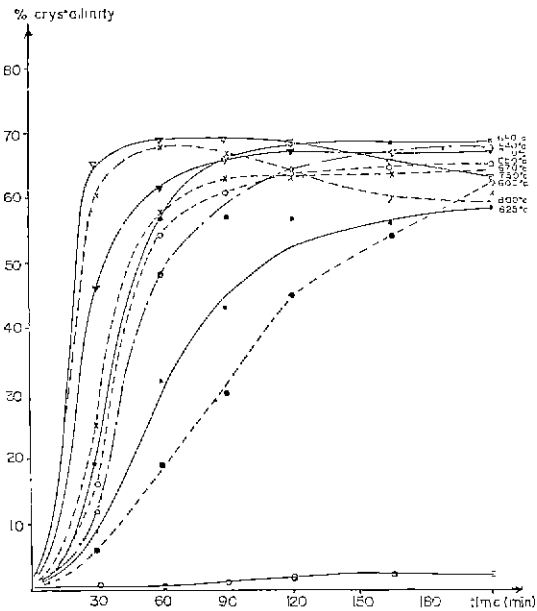


Fig. 5. Crystallinity percentage as per time factor.

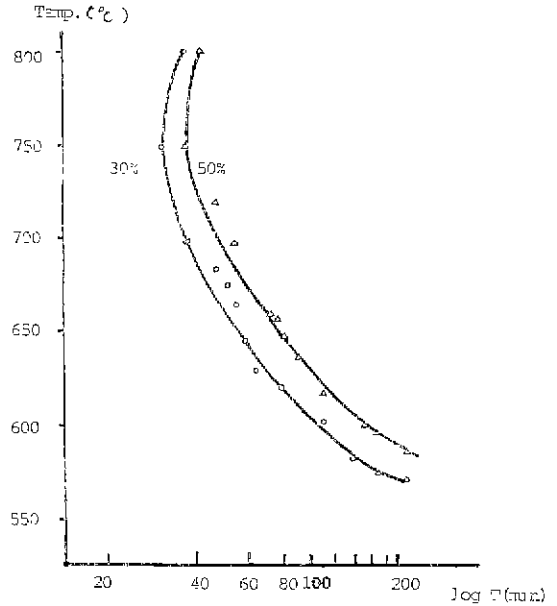


Fig. 6 Relation between time-temperature-transformation

晶化가 더 이상 進行되지 않았다.

Fig. 4와 Fig. 5에서의 結果를 根據로 time-temperature-transformation curve를 求한 結果는 Fig. 6과 같다.

이 둘 試料에 600°C에서 90分, 210分, 650°C, 700°C, 750°C 800°C에서 各各 120分씩 熱處理한 試料의 X線 回折圖는 Fig. 7과 같다. 600°C에서 90分 經過했을 때는 거의 結晶化가 안 된 유리狀態이었으나 時間이 經過하면 점점 結晶化가 일어났으며, 750°C에서는 結晶化가 가장 잘 된 것으로 나타났다.

Fig. 4에서 600~700°C의 範圍에서는 時間에 따른 結晶化의 變化가 크게 나타났으며 Fig. 5에서는 30~90分 사이에서는 溫度에 따라 結晶化의 差異가 심하므로 600~700°C의 온도 領域에서 溫度는 20°C間隔으로 時間은 10分에서 90分까지 10分 間隔으로 熱處理한 試料의 結晶化 比率를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타난 時間 變化에 따른 結晶化 比率로부터 Rindone의 방법대로 結晶化에 必要的 活性化 에너지를 求하였다⁵⁾.

結晶化率의 變化가 linear 하게 나타난 부분의 두 溫度를 T_1 , T_2 로 하고, 結晶化率의 增加比를 J_1 , J_2 로 하면 다음 式이 成立한다.

$$H = -R \frac{\ln J_1 - \ln J_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

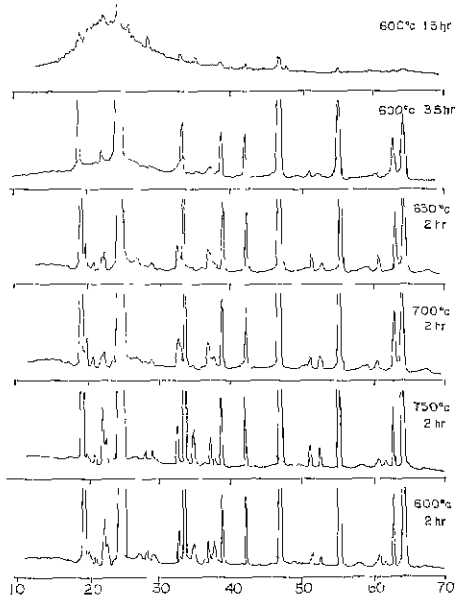


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of β-eucryptite heat treated various temperatures and time

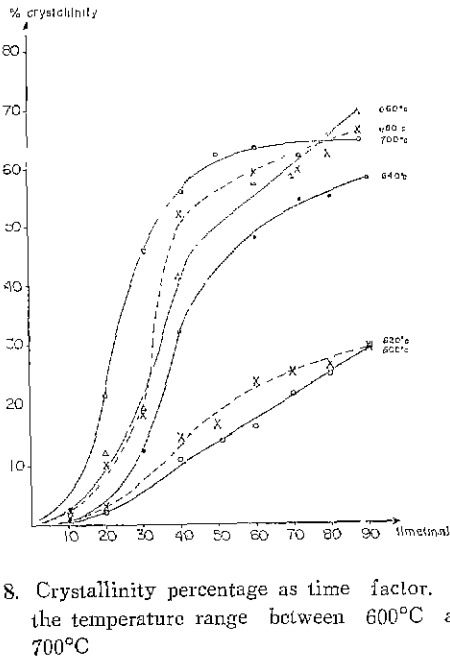


Fig. 8. Crystallinity percentage as time factor, in the temperature range between 600°C and 700°C

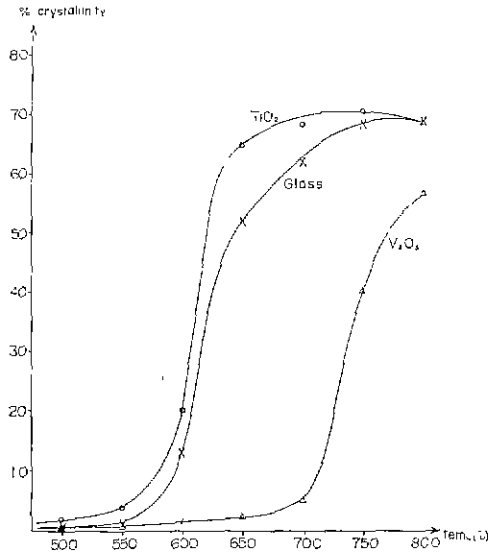


Fig. 9. Relationship between temperature and crystallinity percentage

윗 식에서 T_1 과 T_2 를 660°C와 640°C로 잡고活性化 에너지를 求하면 68Kcal/mol의 값이 計算된다.

이들 試料는 結晶化시킨 溫度보다 150°C 낮은 溫度에서 1時間동안 核生成을 시키고 다시 5°C/min의 速度로 昇溫시켜서 一定溫度에서 結晶化시킨 것이다.

그러나 유리의 Homogeneous nucleation은 事實 일어나기 힘들다. 그럼에도 不拘하고 nucleation이 일어나는 것은 먼지, 수분같은 不純物이 存在해서 이들이 核으로 作用하게 된다⁶⁾.

결정화유리의 機械的 強度를 높이기 위하여는 結晶 核이 많이 생기게 하고 이것을 熱處理시켜서 微細構造의 結晶粒子가 많이 만들어지도록 하여야 한다. 이런 不純物이 核으로 作用할 때는 結晶粒子가 상당히 커지기 때문에 效用價値가 없게 된다. 따라서 均質核生成보다 TiO₂를 核으로 넣는 不均質核生成이 바람직하게 된다⁷⁾.

TiO₂를 5wt. % 添加한 試料 및 V₂O₅를 2wt. % 溫加하여 이들을 核으로 作用시켜 이들의 影響을 比較 考察하였다.

DTA 分析時 V₂O₅를 含有한 試料는 melting point가 1365°C 정도로 나타났으나 結晶化 溫度는 780°C로 相當히 높게 나타났다. TiO₂를 5% 含有한 試料를 各各 500°C에서부터 800°C까지 50°C 間隔으로 1時間씩 熱處理한 試料를 X-線 粉末 回折로써 觀察하였다.

V₂O₅를 含有한 試料는 700°C까지 유리로 存在하다가 750°C와 800°C에서만 β-eucryptite의 結晶 peak

가 나타났다. 즉 V_2O_5 는 結晶化를 妨害하며 結晶化率은 750°C 에서 40%, 800°C 에서 57% 程度로 結晶化度가 낮으며 肉眼으로 보기에 結晶化가 적게 일어난다는 것이 확인되었다. 그러나 TiO_2 의 添加시에는 550°C 에서도 若干의 結晶化가 나타나기 始作하며, 650°C 가 되면 大部分 結晶化가 일어난다. X-線 粉末 回折圖에서 TiO_2 를 添加한 경우에는 V_2O_5 가 含有된 경우보다 훨씬 強한 β -eucryptite의 peak를 나타내고 있으며 유리로 溶融된 狀態에서는 無色이나 熱處理하면 붉은 분홍색을 나타내게 된다.

V_2O_5 添加時와 TiO_2 를 添加한 경우의 結晶化率을 Fig. 9에 圖示하였다. Fig. 9에서 보면 結晶化度가 急激히 增加하는 部分은 添加物이 없을 때와 TiO_2 가 添加될 경우는 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 구간이며, V_2O_5 添加時는 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 로 나타났다. 이것은 結晶化 溫度가 各各 670°C 와 780°C 인 것을 감안해 보면 結晶化溫度보다 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 가 낮은 부분에서 急激히 結晶化가 進行되고 있음을 알 수 있다. TiO_2 가 添加된 경우 結晶化가 잘 일어났으나 V_2O_5 의 添加時에는 結晶化溫度가 110°C 나 높아지면서 結晶化率이 크게 減少하는 것으로 나타

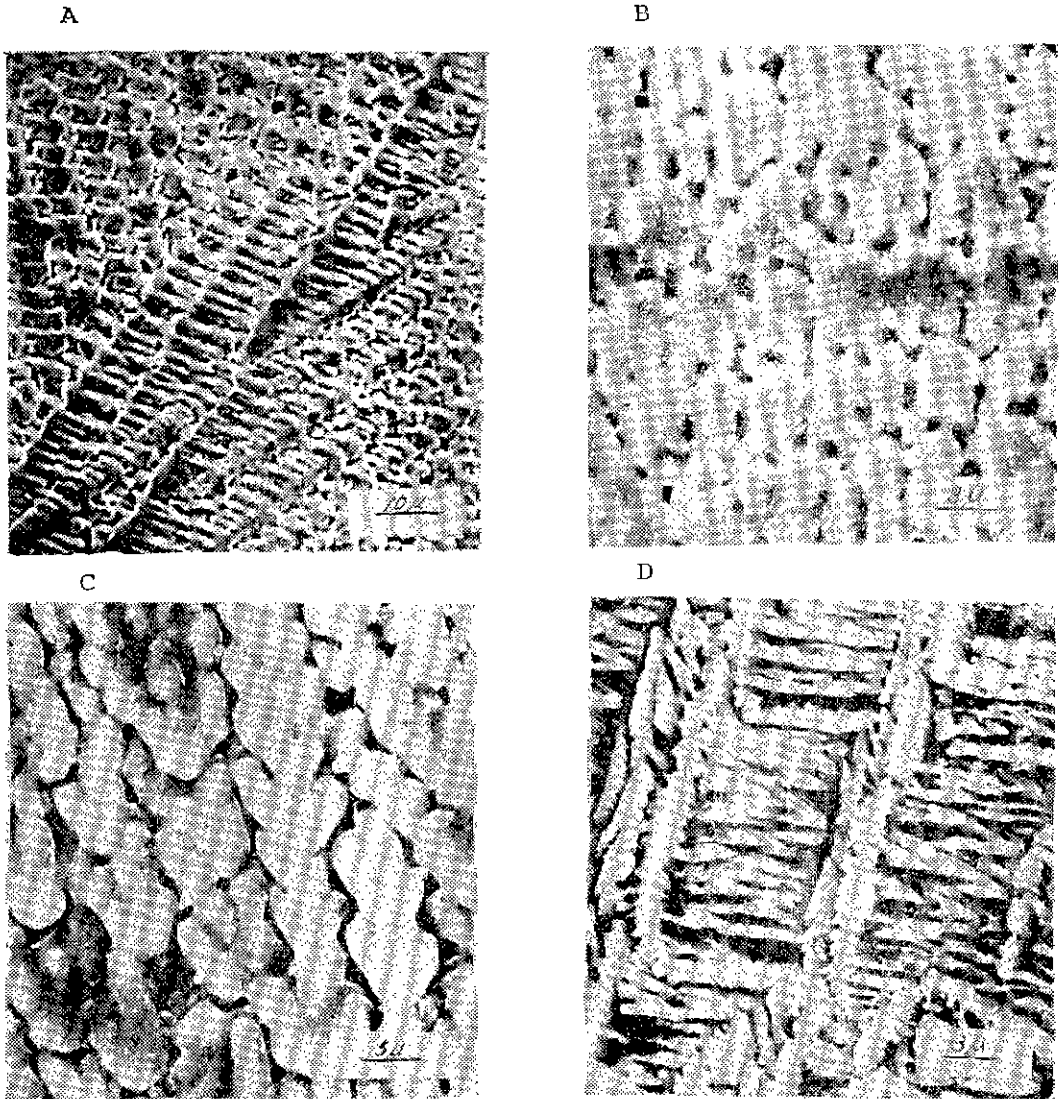


Fig. 10. SEM micrographs of eucryptite for various additives.

- A: no additive 750°C for 2hrs. ($\times 1000$) B: no additive additive 750°C for 2hrs. ($\times 3000$)
 C: 5wt% TiO_2 750°C for 2 hrs. ($\times 2000$) D: 2wt% V_2O_5 820°C for 3hrs. ($\times 3000$)

났다. 이 경우에도 역시 活性化 에너지를 위한 結果 TiO₂ 添加時는 53Kcal/mol로 낮아 졌이나 V₂O₅의 添加時는 110Kcal/mol로 相當히 높아졌다.

3.4. 走査電子顯微鏡觀察

熔融시킨 유리를 熱處理하여 結晶成長시킨 試料 및 添加劑로 TiO₂, V₂O₅를 添加한 試料에 대해 結晶相을 電子顯微鏡으로 觀察하였다. 熱處理된 試料를 5% HF 溶液에 15초간 담겨 表面에 남아 있는 유리질을 제거한 뒤 열어진 結晶相은 Fig. 10과 같다. 添加劑를 넣지 않은 경우 A, B에서는 結晶화가 일어나면서 粒子들 사이에 매열이 매우 規則적으로 되어 있으며 C에서 TiO₂가 添加된 경우는 粒子가 좀 더 成長되어 나타난데 반해 D의 V₂O₅ 添加試料는 820°C에서 3時間 熱處理하였지만 結晶成長은 極히 微細하고 不規則적으로 나타나있으며 針狀의 構造를 나타내고 있으면서 서로 粒子間에 連結이 되어있지 않았고 실제로도 相當히 brittle한 狀態이었다.

4. 結 論

high-LiAlSiO₄(β-eucryptite)의 結晶核生成 및 成長을 조사하기 위해 Li₂O, Al₂O₃, SiO₂를 1:1:2의 mol比 率로 混合하여 1430°C에서 1時間 熔融시킨 後 急冷시킨 유리에 대해 熱處理하였다. 結晶化溫度는 670°C이며 熱處理時 結晶화가 急激히 增加하는 溫度는 이보다 50°C가 낮은 部分이다. 結晶化率은 溫度, 時間, 添加物에 따라 크게 影響을 받으나 대체로 3時間後면 70% 이상이 된다.

結晶化의 活性化 에너지는 68Kcal/mol이며 TiO₂가 添加되던 53Kcal/mol로 減少하고 V₂O₅가 添加되던 110

Kcal/mol로 增加하며 結晶化 溫度도 780°C로 上昇한다.

REFERENCES

- 1) L. D. Pye, H. J. Stevens, W. C. Lacourse, "Introduction to glass science", Plenum Press, New York-London 237-271(1972)
- 2) H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis", Int. Res. the National Bureau of Standards, **57** (4) 217-221(1956)
- 3) H. E. Kissinger, "Relation Kinetics in differential thermal analysis", *National Bur. St.*, **29**(11) 1702-1706(1957)
- 4) S. M. Ohlberg, D. W. Strickler, "Determination of percent crystallinity of a partly devitrified glass by X-ray diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.* **45** 170-171(1962)
- 5) Guy E. Rindone, "Further Studies of the Crystallization of a lithium silicate glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(1) 7-12(1962)
- 6) H. R. Swift, "Some Experiments of crystal growth and solution in glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**(6) 165-169(1947)
- 7) P. E. Doherty, D. W. Lee, R. S. Davis, "Direct Observation of the crystallization of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing TiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(2) 77-81(1967)