

투명 결정화유리의 구조에 관한 연구

박용완·박원규·김대혁

한양대학교 공과대학

(1990년 1월 23일 접수)

Studies on the Structure of Transparent Glass Ceramics

Yong Wan Park, Won Kyu Park and Dae Hyouk Kim

College of Engineering, Hanyang University

(Received on January 23, 1990)

요 약

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 를 4.5 : 25 : 70.5(wt.%)로 한 기본조성에, 핵형성제로 $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$ 를 1 : 1(wt.비)로 혼합하여, 이의 첨가량을 증가시켜 가면서 유리를 제조하였다. 이들 기초유리를 제이된 열처리에 의하여 결정화 시킨 후, 시차 열분석, 열팽창측정, X-선 회절분석, 주사전자현미경 관찰, 적외선 흡광분석, 광 투과율 측정 등을 하였다.

그 결과 핵형성제의 양이 증가함에 따라 열팽창곡선 상의 전이온도와 연화온도 및 시차열분석곡선상의 발열 peak 가 저온 쪽으로 이동하였다. 생성된 결정상은 X-선 회절분석과 적외선 흡광분석 결과 β -quartz 고용체로 밝혀졌으며, 열 처리온도가 높아서 유백색의 불투명체로 변한 시료에서는 β -spodumene 결정체가 석출됨을 볼 수 있었다. 핵형성제가 각각 3% 이상씩 첨가된 경우 투명성을 쉽게 가질 수 있었으며, 결정입자의 크기는 0.05~0.1 μm 로 미세하였고, 광 투과율은 85% 이상으로 측정되었다.

ABSTRACT

Parent glasses for the experiments were prepared to be the ratio of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 4.5 : 25 : 70.5$ as basic components, and TiO_2 and ZrO_2 in the mixing ratio of 1 : 1 were added as the nucleating agents, whose contents were increased in each sample. DTA, XRD, SEM, IR were observed, and thermal expansion and transmissivities were measured for the crystallized samples under the controlled heat-treatments.

The transformation temperatures and the dilatometric softening temperatures in thermal expansion curves, and also the exothermic peaks in differential thermo-analytical curves were shifted to lower temperature. The crystal phase deposited through the heat-treatment was identified as β -quartz solid solution with XRD and IR analysis. The crystalline phases in opacified samples were β -spodumene coexisting with β -quartz solid solution. The samples having more than 3% nucleating agents were transparent. The crystallized grain sizes were ranged 0.05 to 0.1 μm . The crystallized transparent samples were exceeded 85% in the transmissivity.

1. 서 론

결정화유리는 적절한 조성의 유리를 제어된 열처리에 의해서 미세한 결정을 석출시킨 것으로, 고온, 내열충격, 고강도의 소재이며, 여러가지 구조재료 또는 전자기재료로 많이 이용되어 왔다¹⁾.

결정화유리는 많은 결정입자들을 함유하게 되므로, 투명성을 상실하게 되는데, 투명성은 유리에 있어서 가장 중요한 특성의 하나이므로, 투명성을 상실하지 않는 결정화유리에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다.

Rayleigh²⁾, Mie³⁾ 그리고 Beall⁴⁾ 등은 어떤 매질에 미세입자가 존재할 경우, 이것이 투명성을 유지하기 위해서는, i) 존재하는 미세입자의 크기가 가시광의 파장보다 훨씬 작거나, ii) 입자와 매질 사이의 굴절률 차이가 작아야 한다고 하였다.

본 연구에서는 i)와 같은 경우가 되도록 실험을 진행시켜서 투명한 결정화유리를 얻도록 하였다. 먼저 유리의 기초성분으로 Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 를 택하였다. 핵 형성제로는 그 생성속도가 빠른 ZrO_2 와 ZrO_2 에 비해서 구형상인 입자성장이 잘 된다는 TiO_2 ⁵⁾를 1:1로 혼합해서 기초유리에 대한 첨가량을 변화시키고, 유리에 대한 ZrO_2 의 용해도를 높이고 분상을 촉진 시킨다는 P_2O_5 도 첨가하여 유리를 용융하였다. 이들 유리에 조정된 열처리를 거쳐서 미세한 β -quartz 고용체를 석출시킨 다음, 열팽창 측정, 시차 열분석, 주사전자현미경 관찰, X-선 회절분석, 격의선 흡광분석, 광 투과율 측정 등을 통해서 그 구조와 물성을 조사 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

이 실험에서 사용한 원료는, SiO_2 의 공급원으로 급천규석을 사용한 것 외는 전부 화학시약 1급 내지 특급이었다.

2.2. 기초유리의 제조

기초유리의 조성은, $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 를 4.5 : 25 : 70.5 (wt.%)로 고정하여 100으로 하고, 핵형성제는 TiO_2 와 ZrO_2 를 1:1로 혼합하여 그 첨가량을 변화시켰다. 또 Na_2O 1부와 BaO 를 2부씩 첨가하여 용융을 돕도록 하였으며⁶⁾, ZrO_2 의 용해도를 높이고 핵형성에 도움이 되는 P_2O_5 를 4부, 청징제인 As_2O_3 를 0.5부 첨가하여 Table 1과 같은 조성비가 되도록 원료를 혼합하였다.

Table 1. Base Glass Composition.

| Comp | Li_2O | Al_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | TiO_2 | ZrO_2 | Na_2O | BaO | As_2O_3 |
|--------|-----------------------|-------------------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------------------|
| sample | (wt.%) | | | addition (part) | | | | | |
| TZ-1 | | | | | 1.00 | 1.00 | | | |
| TZ-2 | | | | | 2.00 | 2.00 | | | |
| TZ-3 | 4.50 | 25.00 | 70.50 | 4.00 | 3.00 | 3.00 | 1.00 | 2.00 | 0.50 |
| TZ-4 | | | | | 4.00 | 4.00 | | | |
| TZ-5 | | | | | 5.00 | 5.00 | | | |

정해진 유리조성이 되도록 각 원료를 화학천평으로 달아서 충분히 혼합한 다음, 99.9%인 알루미늄이나 도가니에 넣고, 1650°C까지 가열하여 1시간 유지해서 용융하고, 이를 철판에 부어서 급냉하여 유리시료를 만들었다.

이때의 시료는 투명하였으며, 핵형성제의 양이 많은 시료는 옅은 노란색을 띠었다.

2.3. 결정화

각 조성의 유리시료는, 열팽창곡선에서 구한 연화온도를 기초로 해서 핵형성온도를 780°C로 하고, 결정성장온도는 850°C, 900°C, 1000°C로 변화시켜서 각각 2시간씩 유지한 후 공기 중에서 방냉하였다.

2.4. 물성 측정

2.4.1. 열팽창 측정

기초유리에 대한 적정 핵형성온도를 구하기 위해서 각 시료에 대해 열팽창을 측정하여 연화온도와 전이온도를 구하였다.

측정장치는 Rigaku 사의 Dilatometer 이었으며, 표준시료는 석영봉이었고, 승온속도는 10°C/min 이었다.

2.4.2. 시차 열분석

기초유리의 열적변화를 알아보기 위해서 시료를 150 mesh로 분쇄해서 시차 열분석을 하였다. 또 결정성장시의 부피 활성화 에너지를 구하기 위해서 지름 3mm, 높이 3mm의 원기둥을 만들고, 열전달을 돕도록 α - Al_2O_3 분말을 채운 holder에 넣어 분석하였다.

측정장치는 Dupont사의 Thermal Analyzer 이었으며, 표준시료는 α - Al_2O_3 이었고, 승온속도는 10°C/min 이었다.

2.4.3 X-선 회절분석

기초유리의 유리상태, 결정의 종류 및 결정화도 등을 알아보기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. 결정화도는 Ohlberg⁷⁾ 등이 제안한 비정질 산란법을 이용해서 구하였다.

측정장치는 Rigaku 사의 X-선 회절장치였으며, 측정조건은 Target로 CuK α (1.5405 Å), Filter는 Ni, Scanning speed는 8°/min 등이었다.

2.4.4. 적외선 흡광분석

열처리를 해서 생성된 결정상을 확인하기 위하여 Pellet 법으로 분석하였다. Pellet는 시료와 KBr을 1:100으로 혼합해서 8-9ton으로 가압하여 성형하였다.

측정장치는 Nicolet 사의 5Dx Type이었으며, 측정범위는 400-4000cm⁻¹이었다.

2.4.5. 주사전자현미경 관찰

결정화된 시료들의 미세구조를 관찰하기 위해서 #80-#8000의 SiC 분말과 0.05 μ m,의 Al₂O₃ paste로 시료를 연마하였다. 이들 시편을 2% HF 용액에 1분간 담가서 에칭한 후 Au로 피복하여 관찰하였다.

측정장치는 JEOL JSM-35CF Scanning Electron Microscope이었으며, 측정조건은 15kV, 20mA, 10000배의 배율로 하였다.

2.4.6. 광 투과율 측정

각 시료를 780°C, 900°C에서 각각 2시간씩 가열하여 결정상을 생성시킨 다음, #8000 SiC 분말로 연마, 3.2mm 두께로 하여 가시광선 영역의 투과율을 측정하였다.

측정장치는 Perkin Elmer 사의 19형 Spectrophotometer이었으며, 측정범위는 300-1500nm이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열팽창계수 및 결정화

기초유리들에 대한 열팽창 측정 결과를 Fig.1에 곡선으로 나타내었으며, 여기에서 구한 연화온도와 전이온도의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 여기에서 보면, 기본유리에 첨가된 핵형성제의 양이 증가함에 따라 연화온도와 전이온도가 저온쪽으로 이동하였는데, Schiffner 등³⁾은 TiO₂가 핵 이외에도 용제로 작용하기 때문이라고 하였다.

최적 핵형성온도는 전이온도와 연화온도보다 각각 50°C가 더 높은 사이에 존재한다는 McMillan의 보고⁴⁾에 따라, 본 실험에서는 780°C를 적절한 핵형성온도로 판단하였다.

결정성장온도는 900°C를 기준으로 해서 20°C 간격으로 가열온도를 변화시켜 보았던 바, TZ-2의 경우는 840°C에서도 이미 유백화가 일어났는데, 이는 나중의 결정성장의 활성화에너지가 적게 계산된 것과도 일치하나, 이에 관한

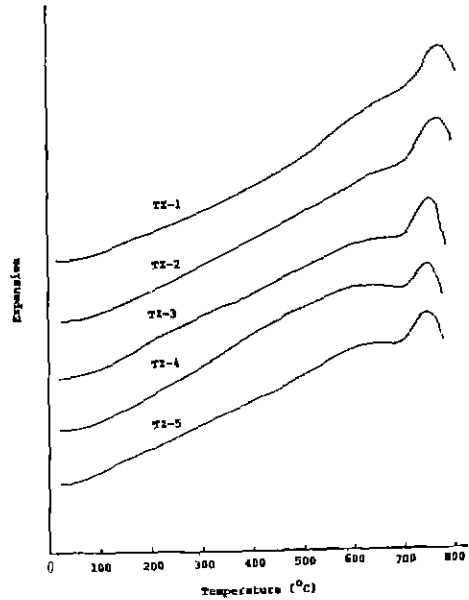


Fig.1. Thermal expansion curves of base glasses.

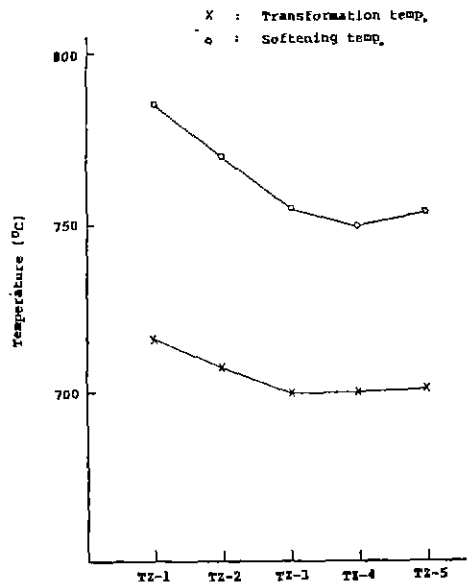


Fig.2. Transformation and softening temperature variations by nucleating agent contents.

원인이나 해석은 별도의 실험에 의해서 규명되어야 할 현상이라고 보았다. 이외의 시편들은 900°C 이하의 가열이던 투명해진다는 사실을 알았다.

3.2. 시차 열분석

각 기초유리에 대해 시차 열분석을 한 결과는 Fig.3과 같다. 핵 형성제의 양이 많아질수록 결정화에 따른 발열 피크의 온도가 저온쪽으로 이동하였는데, 이것은 열팽창 측정에 따른 연화온도의 변화와 같은 경향을 나타내는 것이다. 이러한 현상은 역시 TiO₂의 용제작용에 기인하는 것이 아닌가 라고 여겨진다.

결정성장 피크보다 조금 낮은 온도에서 약한 발열 피크가 나타나고 있는데, 이는 핵형성에 기인하는 것이라고 생각되어 TZ2-3에 대해 열처리할 하지 않은 시료와 780°C에서 2시간 가열하여 핵을 미리 형성시킨 시료를 다시 시차 열분석을 해서 비교해 본 결과, Fig.4에서 보는 바와 같이, 미리 열처리한 시료에서는 이 작은 발열 피크가 나타나지 않아서, 예측한 대로 이는 핵형성에 따른 피크임을 확인하였다.

Kissinger^{10,11)}는 승온속도를 변화시켜 시차 열분석을 하면 발열 피크의 온도가 변하는 현상을 이용하여 결정성장시의 활성화 에너지를 구한 바 있다. 이때 사용한 식은

$$\ln\left(\frac{a^n}{T^2}\right) = -\frac{mE}{RT}$$

이며, 여기에서 a : 승온속도, T : 결정 성장에 따른 피크의

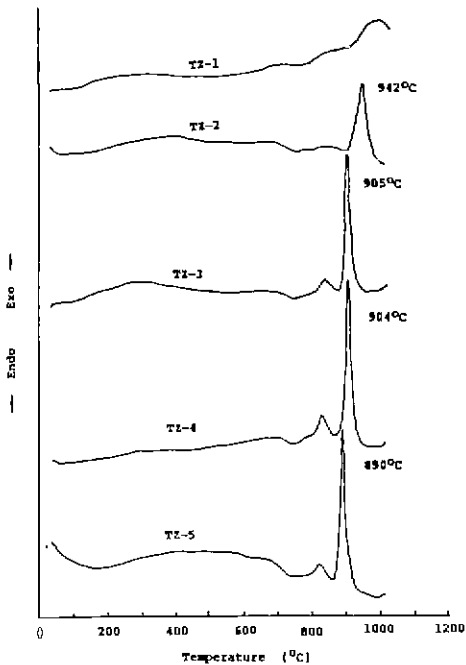


Fig.3. DTA curves of base glasses.

온도, E : 결정성장의 활성화에너지, n, m=정수(표면 결정화일 때 n=m=1, 부피 결정화일 때 n=4, m=3)이다.

승온속도를 10, 20, 30°C/min로 변화시켜서 얻은 ln(aⁿ/T²)와 3/RT의 값을 표시한 것이 Fig.5이다. 그림에서 보는 바와 같이 핵 형성제의 첨가량이 적은 TZ-2가 활성화 에너지를 적게 나타내었는데, 이는 앞서 840°C에서의 가열에서도 乳白化가 일어난 현상과 상통한다. 이에 관

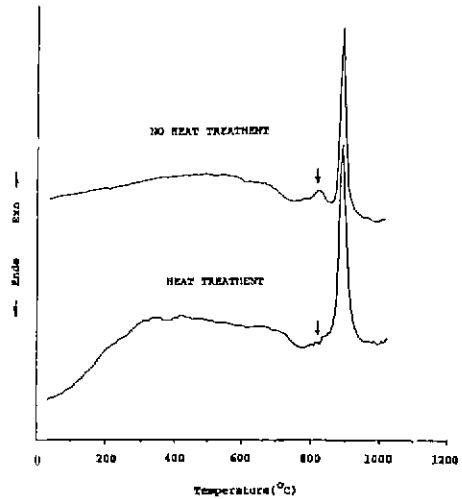


Fig.4. DTA curves of glass at 780°C for 2hr, and no heat treated.

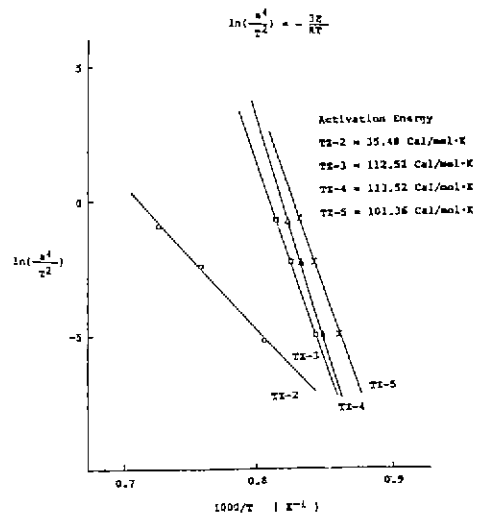


Fig.5. Kissinger plot of glasses by DTA.

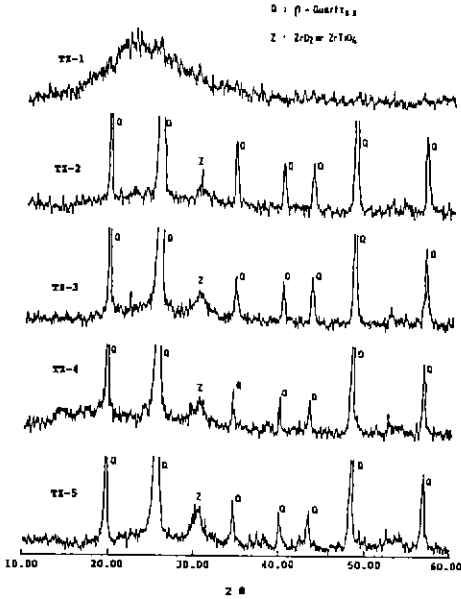


Fig.8. XRD patterns of heat treated glass at 780°C for 2hr and at 900°C for 2hr.

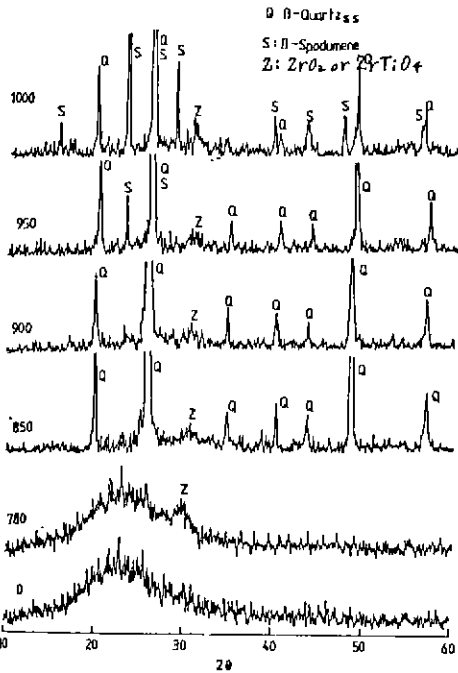


Fig.9. XRD patterns of heat treated glasses with varying crystallization temperature.

기 때문이라고 해석하였다. 이러한 결과는 좀더 구체적인

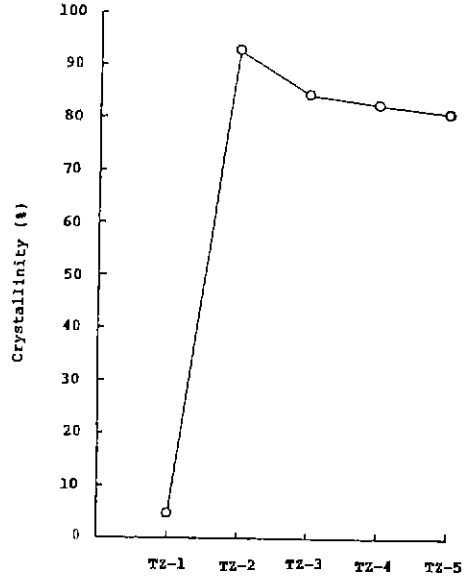


Fig.10. Crystallinity variations for nucleating agent content.

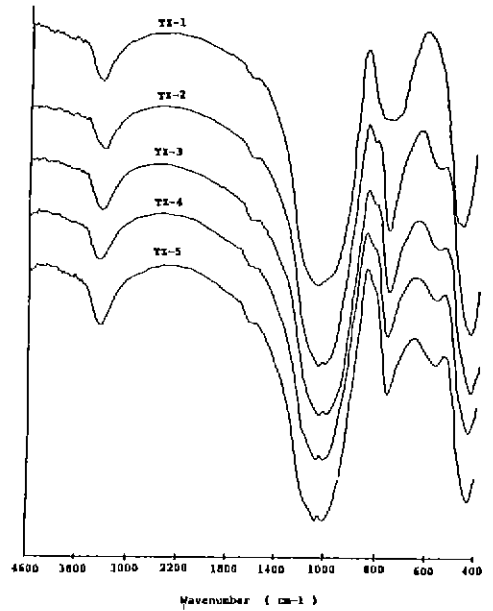


Fig.11. FT-IR spectra of heat treated glass.

실험에 의해서 해명되어야 할 것으로 보인다.

3.5. 적외선 흡광분석

결정화된 각 시편들을 적외선 흡광분석한 결과는 Fig. 11과 같다. 이는 β -quartz 고용체와 β -eucryptite 가 X

X-선 회절분석에서 유사한 피크를 나타내기 때문에 X-선 회절분석만으로는 이 두 결정상이 공존하는 지 단독으로 존재하는 지를 분별하기가 어려워져서, 시도해 본 것이다. Wang¹³⁾에 따르면, β -quartz 고용체가 존재하면 580cm^{-1} 에 흡수 피크가 나타난다 하였는데, 이 분석에서도 이러한 흡수 피크가 나타났다. 또 β -eucryptite가 존재하면 670cm^{-1} 에 흡수 피크가 나타난다 하였는데, 이 분석에서는 이러한 흡수 피크가 나타나지 않아, β -eucryptite 결정은 생성하지 않고, β -quartz 고용체만이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.6. 열팽창 측정

결정화된 각 시편의 열팽창 측정결과를 나타낸 곡선은 Fig.12와 같으며, 500°C 까지 100°C 간격으로 구한 평균 열팽창계수는 Fig.13과 같다. 팽창계수를 보면 0내지는負의 값을 나타내고 있는데, 이는 β -quartz 고용체가 (SiO_4)로 이루어진 Si^{4+} 의 위치에 Al^{3+} 이 치환되면서 charge balance를 맞추기 위해서 Li^+ 이 침입한 결정구조를 가진 것으로서, 이와같은 결정은 온도를 올림에 따라 a, b 축은 팽창하지만 c 축은 수축하여서 부의 팽창을 나타내게 되기 때문이다¹⁴⁾.

핵 형성제의 첨가량이 점차 증가된 TZ-2 이상의 시편들이 약간씩 열팽창을 더 했는데, 이는 Fig.10에서 나타난 것과 같이 결정화도의 감소, 즉 잔류 유리상이 많았음에 기인한 것이라고 보여진다.

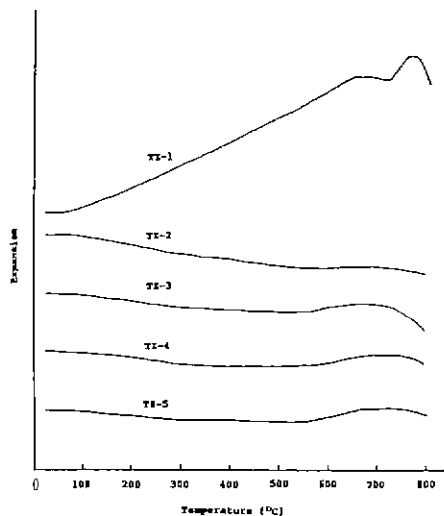


Fig.12. Thermal expansion of heat treated glasses.

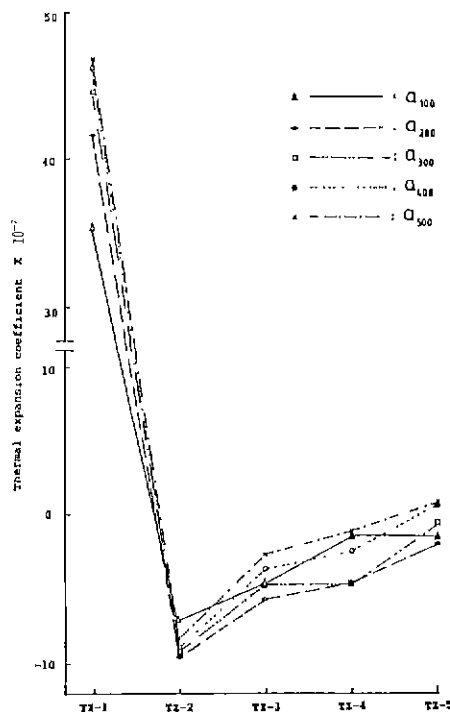


Fig.13 Thermal expansion coefficient variation of heat treated glasses.

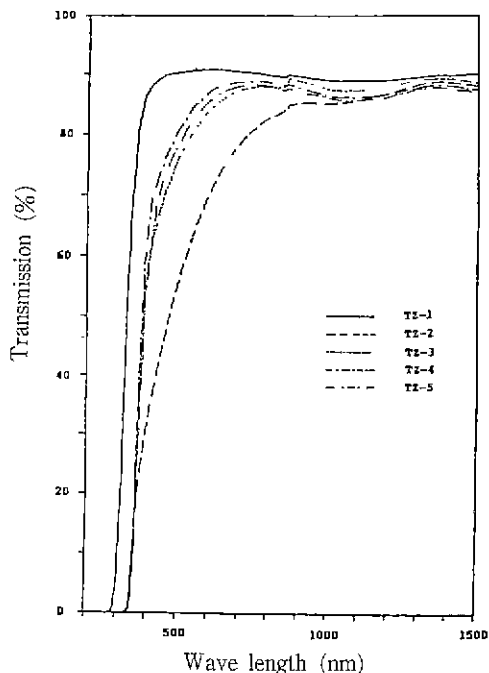


Fig.14. Transmission spectra of samples produced by heat treatment.

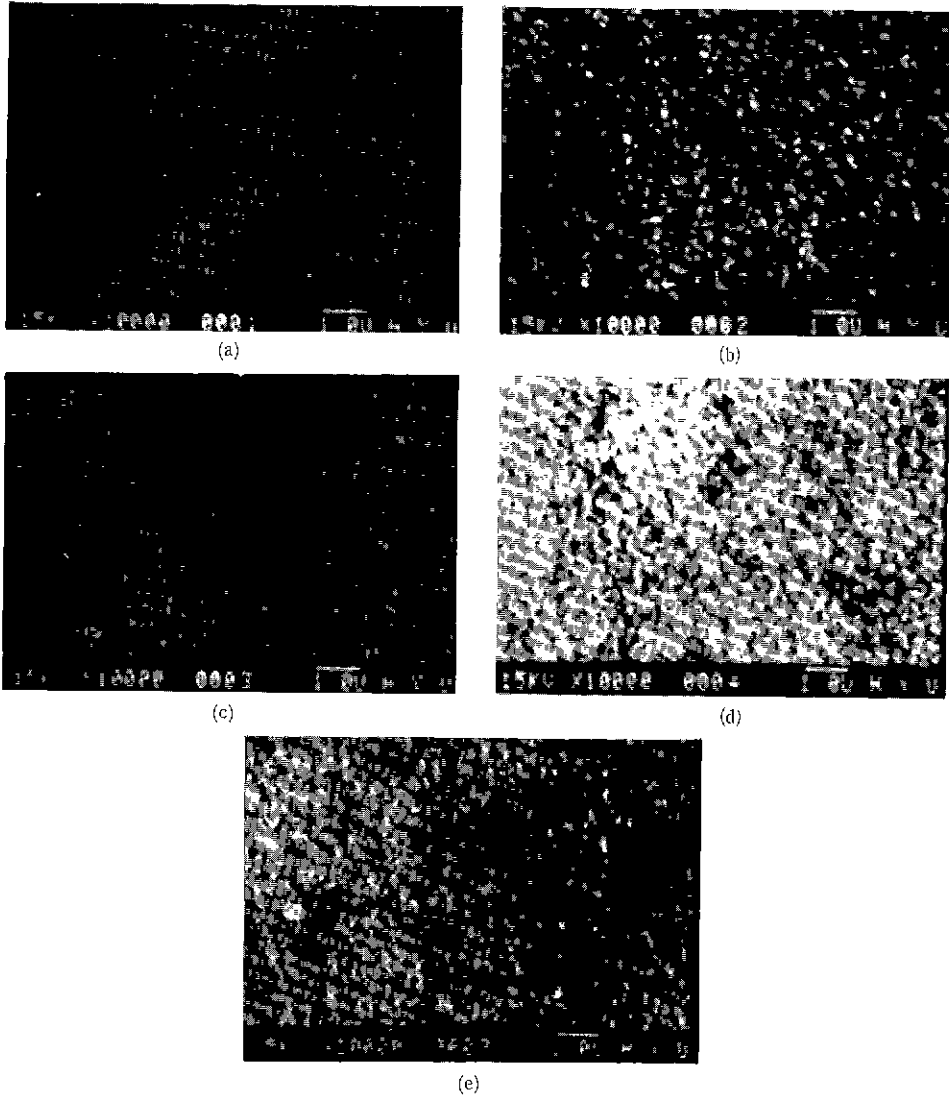


Fig. 6. SEM of the heat treated glasses at 780°C for 2hr and 900°C for 2hr.

한 원인은 쉽게 해석할 수 없으며, 그 규명을 위해서는 별도의 실험이 있어야 할 것으로 여겨진다.

3.3. 주사전자현미경 관찰

핵 형성제의 함유량을 달리한 각 시편을 780°C에서 2시간 가열하여 핵을 형성시키고, 다시 900°C에서 2시간 유지해서 결정을 성장시켜 주사전자현미경으로 관찰한 사진은 Fig. 6과 같다. TZ-1의 경우는 결정상이 나타나지 않았으며, TZ-2와 그 외의 시료에서는 미세한 결정의 집합체가 나타났다. 결정의 크기는 0.05-0.1 μ m의 것이었으며, TZ-2에서만 이보다 다소 큰 결정이 나타났다.

TZ-3의 시료를 가지고 결정성장온도를 변화시켜 주사전자현미경으로 관찰한 사진은 Fig. 7과 같다.

기초유리와 핵형성만을 시킨 시편은 결정상을 거의 나타내지 않았으며, 850°C와 900°C에서 가열한 시편은 0.05-0.1 μ m 크기의 미세한 결정을 나타내었다. 950°C에서 결정을 성장시킨 시편은 0.3-0.4 μ m 크기의 결정을 나타내었으며, 1000°C 또는 그 이상에서는 0.4 μ m 정도의 조대한 결정 크기를 나타내었다. 950°C 이상으로 열처리한 시편들은 육안으로도 유백화되었음을 볼 수 있었다.

3.4. X-선 회절분석

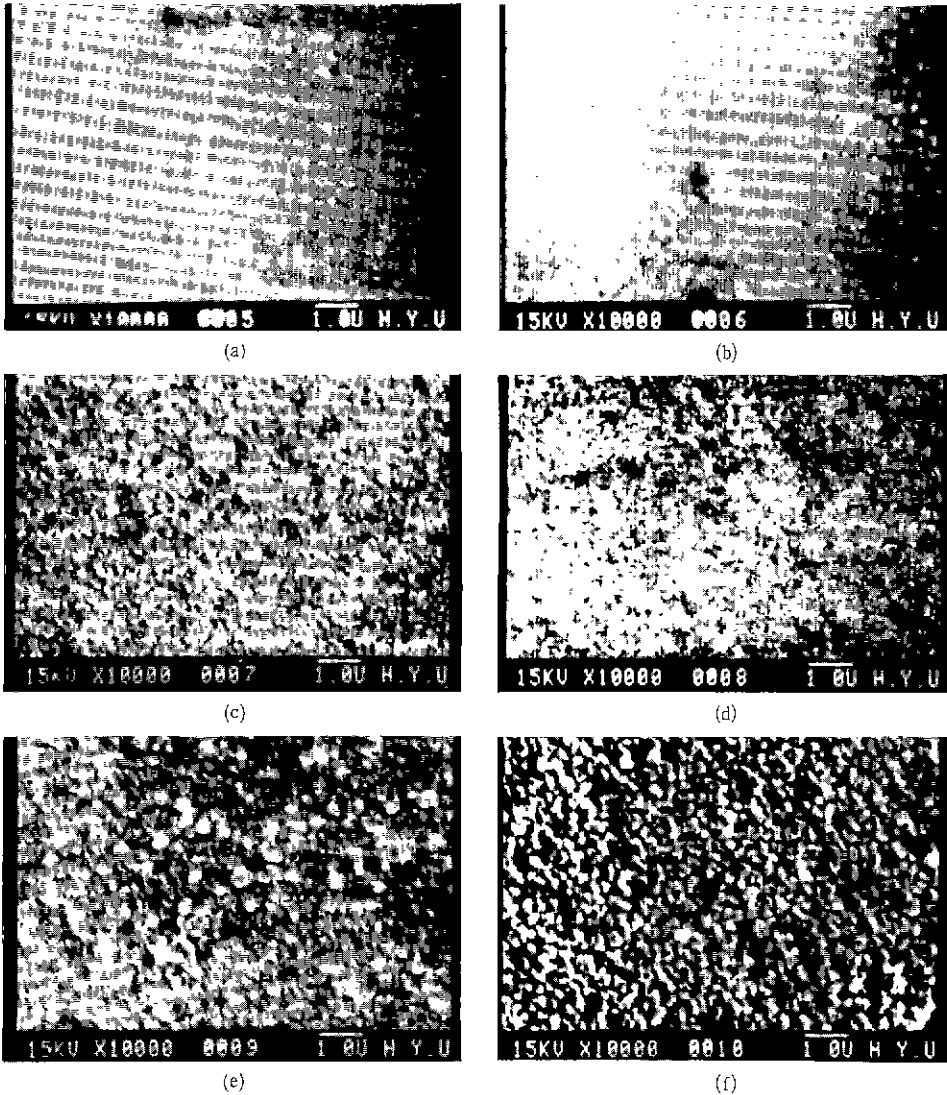


Fig. 7. SEM of the glass-ceramics for the grain growth with temperature variation.

Fig. 6의 주사전자현미경 관찰에 사용한 시료를 가지고, X-선 회절분석을 한 결과는 Fig. 8과 같다. 여기에서 관찰된 주 결정상은 β -quartz 고용체로 판독이 되었으며, $2\theta=30^\circ$ 부근의 넓고 약한 피크는 핵형성체의 양이 증가할수록 뚜렷해졌는데, 이는 Moriya¹²⁾의 보고에 따르면 ZrO_2 또는 $ZrTiO_4$ 에 기인되는 것이라고 하였다.

Fig. 7에서와 같이 결정성장온도를 변화시킨 시편의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 9와 같다 기초유리는 전형적인 halo 폭선을 나타냈으며, 주 결정상은 β -quartz 고용체이었고, 핵형성체의 피크도 나타났다. 950°C 이상의 온도

로 열처리 한 시료에서는 β -spodumene 이 나타났으며, 이들은 육안에 의해서도 유백색이었음을 볼 수 있었다.

Ohlberg²⁾ 등이 제안한 비정질 산탄염에 따라, 결정화된 시료의 결정화도를 측정 한 결과는 Fig. 10과 같다. 이때 기준시료는 1100°C에서 12시간 열처리한 것이었으며, 산탄강도는 $2\theta=24.5^\circ$ 에서 30초간 X-선을 조사시켜서 구하였다.

이 그림에 따르면 핵형성체가 많아질수록 결정화도가 감소하였는데, Schiffner 등¹³⁾도 같은 현상을 관찰한 바 있으며, 이는 핵의 수가 증가함에 따라 열처리 과정에서 고립된 유리상이 증가하여 결정에 필요한 입자들이 고립되

3.7. 광 투과율 측정

900°C에서 결정성장을 시킨 3.2mm 두께의 시편에 대해 광 투과율을 측정된 결과는 Fig.14와 같다. 가시광 파장 영역에서 85% 정도의 투과율을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계를 기초유리로 하고, 핵형성제로 TiO₂, ZrO₂를 첨가하여 결정화한 유리를 투명하게 유지하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

생성된 주 결정상은 β-quartz 고용체이였으며, β-spodumene 이 석출하면 유백화가 되었다. 투명한 결정화유리에서 결정입자의 크기는 0.05-0.1μm 이였으며, 이때 빛의 투과율은 85% 정도 이었고, 열팽창계수는 0내지는 負의 값을 나타내었다.

「감사의 글」

본 연구는 88년도 문교부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. S.D. Stookey, British Patent 752243 (1956).
2. L. Rayleigh, J.W. Strut, "On the Light from the Sky, its Polarisation and Colour", *Phil. Mag.* **41** (4), 107-120 (1871).
3. G.Mie, "Beiträge Zur Optik Truber Medien, Speziell Kolloidaller Metallösunger", *Ann Physik*, **25**, 377-445 (1908).
4. G.H. Beall, D.A. Duke. "Transparent Glass -Ceramics", *J. Mat. Sci.*, **4**, 340-352 (1969).
5. W.A. Zdaniewski, "Microstructure and Kinetics of Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass -Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (5), 100-105 (1978).
6. S. Kuwayama, United States Patent 3241985 (1966).
7. S.M. Ohlberg, D.W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (4), 170-171 (1962)
8. U. Schiffner, W. Pannhorst, "Nucleation in a Precursor Glass for a Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass -Ceramics". *Glastech, Ber.*, **60** (7), 239-247 (1987).
9. P.W. McMillan, "Glass Ceramics", p. 103 Academic Press (1979)
10. H E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, **29** (11), 1702-1706 (1957).
11. H.E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 217-221 (1956).
12. Y. Moriya, "Structural Change during the Process of Formation of a Transparent Glass Ceramics", *J. Ceram. Ass. Japan*, **76** (9), 293-305 (1968).
13. M.L. Wang, R. Stevens, P. Knott, "Microstructure and Crystallization behaviour of a Transparent Glass Ceramics Doped with Fe₂O₃", *Glastech.*, **23** (5), 238-243 (1982).
14. H. Schulz, "Thermal Expansion of Beta Eucryptite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (7), 313-318 (1974).