

투명 결정화 유리에 관한 연구 - Al_2O_3 - SiO_2 계에 관하여

박용완 · 김용욱
한양대학교 공과대학
(1992년 1월 23일 접수)

A Study on the Transparent Glass-Ceramics On Al_2O_3 - SiO_2 System

Yong Wan Park and Yong Wook Kim
College of Engineering, Hanyang University
(Received January 23, 1992)

요 약

Al_2O_3 - SiO_2 2성분계에 용제로 CaO, ZnO를 첨가한 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 및 ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 3성분계 유리를 만들고, 조핵제로 ZrO_2 및 TiO_2 를 사용하였다. CaO - Al_2O_3 - SiO_2 계에서는 투명 결정화유리를 만들 수가 없었고, ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 계에서는 조핵제로 ZrO_2 10%를 첨가하여 투명 결정화유리를 만들 수가 있었다. 이때 열처리 조건은 조핵온도 $780^\circ C$, 결정성장온도 $970^\circ C$ 이었다. 석출된 결정의 크기는 $0.1 \mu m$ 이하이였으며, 광투과율은 80% 이상이었다.

ABSTRACT

CaO and ZnO were added to Al_2O_3 - SiO_2 binary system respectively as flux, then ZrO_2 and TiO_2 were applied as nucleating agent to these CaO - Al_2O_3 - SiO_2 and ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 ternary system glass. The transparency could not be kept in CaO - Al_2O_3 - SiO_2 system glass, whereas the transparent glass-ceramics were prepared in ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 system glass containing ZrO_2 as the nucleating agent. At this time the optimum heating temperatures for the nucleation and the crystal growth were $780^\circ C$ and $970^\circ C$. The sizes of the precipitated crystals in the transparent glass-ceramics were below $0.1 \mu m$, and their light transmissibilities were more than 80%.

1. 서 론

일반유리의 제조 또는 열가공시에 발생하는 실패는 달리, 적절한 조성의 유리를 제어된 조건하에서 열처리를 하면, 유리내에 미세한 결정의 집합체를 석출시킬 수 있어서 결정화유리를 얻을 수 있다.

S.D. Stookey¹⁾에 의하여 발명된 결정화유리는, 기초 유리와는 달리 유리내에 석출된 결정이 그 성질을 나타내어 열적, 전기적, 기계적, 물리·화학적으로 우수한 성질들을 갖게 된다. 이러한 특성을 이용하여 결정화유리는 고온재료, 내열충격재료, 전자기재료, 고강도재료, 건축재료, 내화학성재료 등에 쓰인다.

일반 결정화유리는 석출결정상과 유리상간의 계면산란 또는 두 상간의 굴절률차 등에 의하여 투명성을 상실하게

된다. 투명성은 유리에 있어서 가장 두드러진 특성인데, 이외같은 투명성을 유지하기 위해서는 결정의 크기가 가시광의 파장범위보다 훨씬 작은 약 $0.1 \mu m$ 이하이거나, 결정상의 광학적 이방성이 작고, 결정상과 유리상과의 굴절률차가 작아야 한다.²⁾ 그러나 굴절률을 맞추다 하여도, 결정과 유리 사이에서 발생하는 stress 등에 의하여 투명성을 유지하기가 어려워진다. 따라서, 투명한 결정화유리를 제조하는 데는 결정크기를 제어하는 방법이 유일하다.

투명 결정화유리는 일반적인 소결체와는 달리 유리상태로 성형하기 때문에 복잡한 형상이나 치수조정이 용이하며, 기공도 함유하지 않는다. 임의로 유리조성을 선정하여 석출결정의 종류를 선택할 수 있으며, 열팽창계수도 조절할 수가 있고, 결정의 크기를 제어함으로써

기계적 강도를 증진시킬 수도 있다.

따라서 투명 결정화유리에 대하여는 그간 많은 연구가 이루어져 왔는데, 석출 결정상별로 분류해 보면, 주결정상이 β -quartz 코용체로 석출되는, $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 조성계에 대하여 Beall 등²⁾이 연구한 바 있다. $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계와 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에서 조성과 핵형성제로 TiO_2 와 ZrO_2 의 양을 변화시켰을 때 투명 결정화유리내에 나타나는 미세구조에 대하여 Park 등^{3,4)}이 연구하였다. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에 핵형성제로 ZrO_2 를 첨가하여 결정화도와 투명도의 변화를 Yokoishi 등⁵⁾이 연구하였다. 주결정상이 mullite로 석출되는, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에 대하여 McDowell 등⁶⁾이 연구하였다. 주결정상이 spinel이 되는, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 조성에 대하여 Stryjak 등⁷⁾이 연구한 바 있다.

본 연구에서는 기초유리로 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계를 택하였으나, 이 2성분계는 용융에 어려움이 있어서 용제로 CaO와 ZnO를 사용하고, 핵형성제로 ZrO_2 와 TiO_2 를 첨가하여, 석출되는 결정상과 열처리 조건에 따른 열팽창, 시차열 분석, X선 회절분석, 광학현미경, 주사전자현미경, 팽부과율 등을 통하여 물성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 기초유리의 제조

본 실험의 출발원료로 사용한 시약은 다같이 화학특급이었다. 주 결정상으로 mullite를 석출시키기 위하여 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에 대하여 예비실험을 한 결과 1700°C까지 용융할 수가 없었다. 그래서 CaO를 첨가한 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS)계를 선택하였고, 이에 핵형성제로 ZrO_2 를 5, 3 wt%, TiO_2 를 10, 5 wt% 첨가하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다.

또 위의 CaO 대신에 ZnO를 첨가한 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZAS)계도 선택하였으며, 핵형성제로 ZrO_2 를 10, 5 wt% 첨가하였다.

계산된 원료를 화학 천칭으로 무게를 달고, 충분히 혼합한 후, 순도 99.9%의 알루미늄 도가니에 넣고, 전기로에서 가열하여 1650°C에서 1시간 유지한 후, 흑연 판에 부어 급냉시켰다.

2.2. 결정화

각 조성의 시편을 전기로에서 3°C/min의 속도로 가열하였다. 이때 핵형성온도는 열팽창 곡선과 시차열분석을 바탕으로 열처리 조건을 결정하였다.

CAS계에서 ZrO_2 를 첨가한 시료는 적정 핵형성온도를

Table 1. Compositions of Base Glass

	Addition		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
	ZrO ₂	TiO ₂			
Z5	5		60	30	10
Z3	3				
T10		10			
T5		5			

	Addition		SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO
	ZrO ₂	CaO			
Zc10	10	3	70	20	10
Zc5	5	3			

찾기 위하여 가열온도를 900, 920, 940°C로 변화시키고, 결정성장을 위하여 1120°C로 가열하였다. TiO_2 를 첨가한 것은 핵형성온도를 780, 800, 820°C로 변화시키고, 결정성장온도를 850°C로 고정시켜 6시간 유지한 후 공기중에서 냉각하였다.

ZAS계의 시료는 핵형성온도를 780, 800°C로 변화시켰다. ZrO_2 를 10 wt% 첨가한 시료는 결정성장온도를 970°C로 고정시켜 적정 핵형성온도를 찾은 후, 940, 970, 1000, 1050°C로 변화시켜 적정 결정성장온도를 조사하였다. ZrO_2 를 5 wt% 첨가한 시료는 10 wt% 첨가한 경우의 최적 핵형성온도를 근거로 780°C로 정한 후, 840, 860, 880°C로 5시간씩 가열하여 결정을 성장시킨 후 공기중에서 냉각하였다.

2.3. 물성 측정

2.3.1. 열팽창 측정

기초유리의 연화온도와 전이온도를 열팽창측정곡선에서 구하여 핵형성온도를 정하였다. 그리고 열처리한 시료의 열팽창계수 변화를 보기 위하여 열팽창을 측정하였다.

측정장치는 Rigaku사의 Dilatometer이었으며, 열팽창계수는 30°C에서 800°C 사이의 값을 구하였다.

2.3.2. 시차열분석

기초유리를 분쇄하여 170과 230 mesh 사이의 분말을 취해서 시차열분석을 하여, 열적 변화를 조사하고, 결정화의 상전이에 따른 발열 peak 등을 찾았다.

측정장치는 MAC-SCIENCE사의 TG-DTA 2000이었으며, 승온속도는 10°C/m이었고, 표준시료는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 였다.

2.3.3. X-선 회절분석

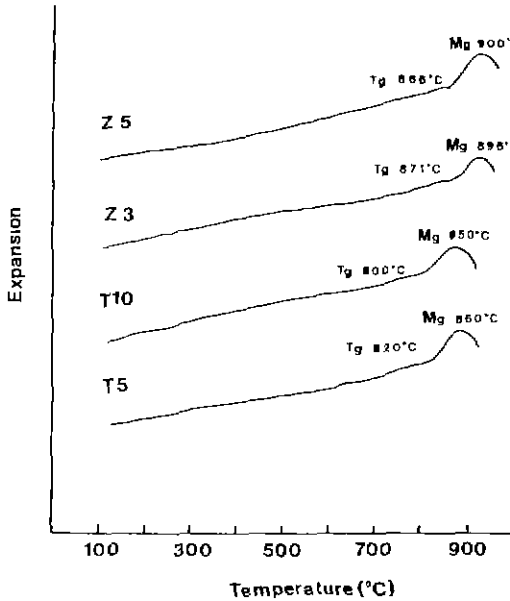


Fig. 1. Thermal expansion curves of CAS system glass.

기초유리의 유리상태를 확인하고, 열처리애 따른 결정상을 동정하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다.

측정장치는 Rigaku사의 X-선 회절장치이었다.

2.3.4. 현미경 관찰

결정화된 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 얼마한 시편을 4% HF 용액에 90초간 담가 에칭해서 광학현미경으로 관찰하였으며, 또 Au로 코팅하여 SEM 관찰을 하였다.

측정장치는 Olympus사의 Optical Microscope와 JEOL JSM 5200 Scanning Electronic Microscope이었다.

2.3.5. 광투과율 측정

ZAS계에서 ZrO_2 를 10 wt% 첨가한 시료를 780°C에서 핵형성시킨 다음 결정성장을 위하여 970°C에서 1시간, 8시간 유지시킨 시편과 1000°C에서 3시간 유지시킨 시편을 SEM 시편 제조 때와 동일한 방법으로 연마하여 약 5 mm 두께로 만든 다음 300 nm에서 900 nm의 영역에서 광 투과율을 측정하였다.

측정장치는 Perkin Elmer사의 λ 9형 spectrophotometer이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초유리의 열팽창

CAS계 기초유리의 열팽창곡선은 Fig. 1과 같다. 각 시료의 연화점(Mg)과 전이점(Tg)을 각각 그림에 표시

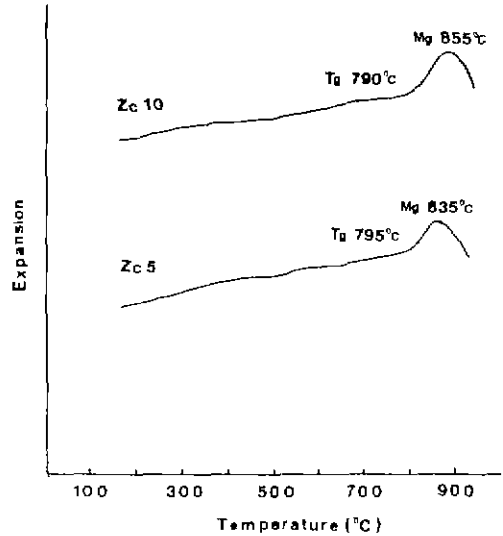


fig. 2. Thermal expansion curves of ZAS system glass.

Table 2. Tg and Mg of Each Sample (°C)

Composition	Tg	Mg	Composition	Tg	Mg
Z5	866	900	Z3	871	896
T10	800	850	T5	820	860
Zc10	790	855	Zc5	795	835

하였다.

Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 계에서 TiO_2 가 핵형성제 이외에 용제로 작용하기 때문에, 연화점과 전이점이 저온측으로 이동한다는 Schiffner 등¹⁾의 보고와 Park 등³⁾의 실험결과와 마찬가지로, TiO_2 의 증가에 따라 연화점과 전이점이 저온측으로 이동하였다.

ZAS계 기초유리의 열팽창곡선은 Fig. 2와 같다. ZrO_2 를 10 wt% 첨가한 것의 연화점과 전이점은 각각 855°C와 790°C였다. 그리고 5 wt% 첨가한 것의 연화점과 전이점은 각각 835°C와 795°C였다.

이들 결과를 Table 2에 나타내었다.

3.2. 시차열분석

CAS계 기초유리의 시차열분석 결과는 Fig. 3과 같다. 핵형성제를 첨가하지 않은 시료에서는 결정성장이나 전이점 등으로 여겨지는 발열피크가 나타나지 않았으나 핵형성제로 ZrO_2 나 TiO_2 를 첨가한 시료에서는 여러개의 피크가 나타났다. TiO_2 가 첨가된 경우는 ZrO_2 가 첨가된 경우보다 주 발열피크가 저온측에서 나타났다.

ZAS계 기초유리의 시차열분석 결과는 Fig. 4에서 보는

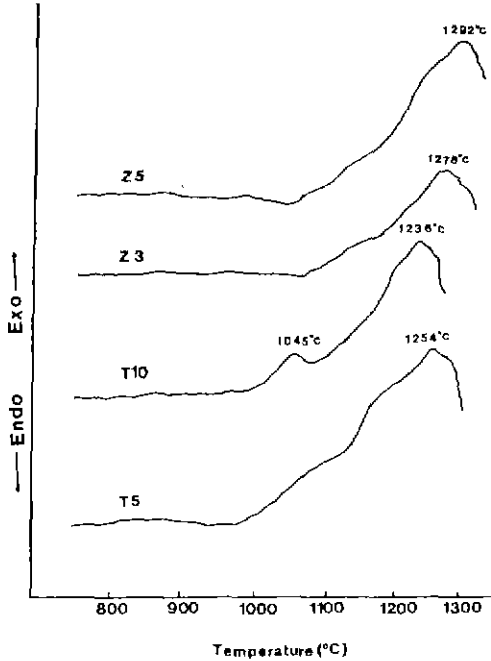


Fig. 3. DTA curves of CAS system glass.

바와 같다. ZrO_2 를 10 wt% 첨가한 것은 발열피크가 뚜렷하게 나타나고 5 wt% 첨가한 것은 완만하게 나타났는데, 이는 $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 계에서 ZrO_2 를 9 wt% 이상 첨가한 경우 피크가 날카롭게 나타나고 6 wt% 이하 첨가한 경우 완만하게 나타난다는 Yokoish 등¹²⁾의 실험결과와 일치하였다. 860°C 부근의 발열피크는 ZrO_2 에 따른 생성피크로 여겨지는데, 이는 Yokoishi 등³⁾과 Park 등³⁾의 결과와 일치하고 있다. 또한 975°C 부근의 발열피크는 X-선 회절분석 결과 spinel상인 gahnite의 생성에 따른 것으로 판단되었다.

3.3. 핵형성

CAS계 유리의 핵형성온도는, McMillan의 보고⁸⁾를 근거로 하면, 연화점과 연화점+50°C 사이에 존재하게 되므로, ZrO_2 를 5 wt% 첨가한 경우 900, 920, 940°C에서 핵을 형성시켜 보았다. 각 온도에서 2시간 유지한 후에 다같이 1120°C에서 6시간 유지하여 결정을 성장시킨 후 X-선 회절 변화를 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같았다. 이때 결정성장온도 1120°C는 Fig. 3에 나타난 DTA curve의 발열 peak보다 비교적 낮은 온도이며 결정화개시온도 부근이라고 생각되어 택하였다. 핵형성온도를 변화시키면 생성되는 핵의 수에 차이나, 결정 성장에 따른 피크의 강도가 달라질 것으로 기대하

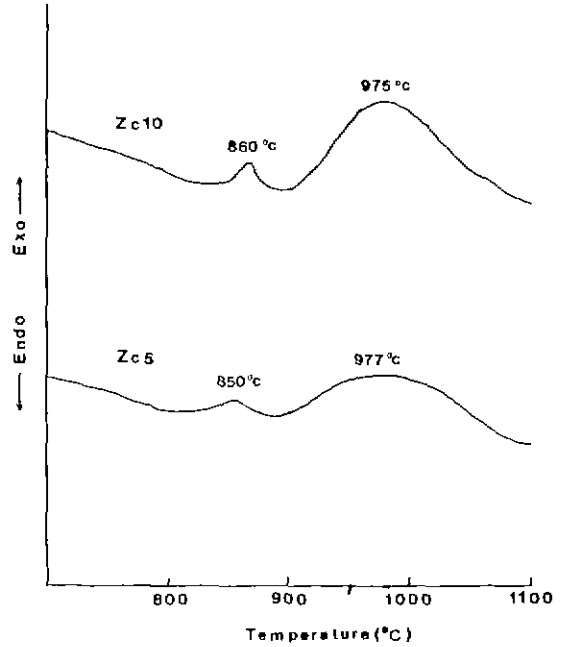


Fig. 4. DTA curves of ZAS system glass.

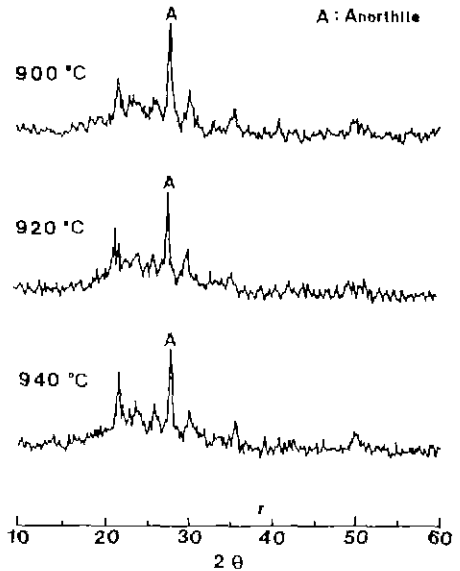


Fig. 5. XRD patterns of heat-treated glass at 1120°C for 6 h after nucleation at various temperatures in CAS system containing 5 wt% ZrO_2 .

였으나, 별로 달라지지 않았다. 따라서 본 실험의 CAS계는 핵형성온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보였다. 이 경우에 나타난 결정상은 Anorthite이었다. ZrO_2

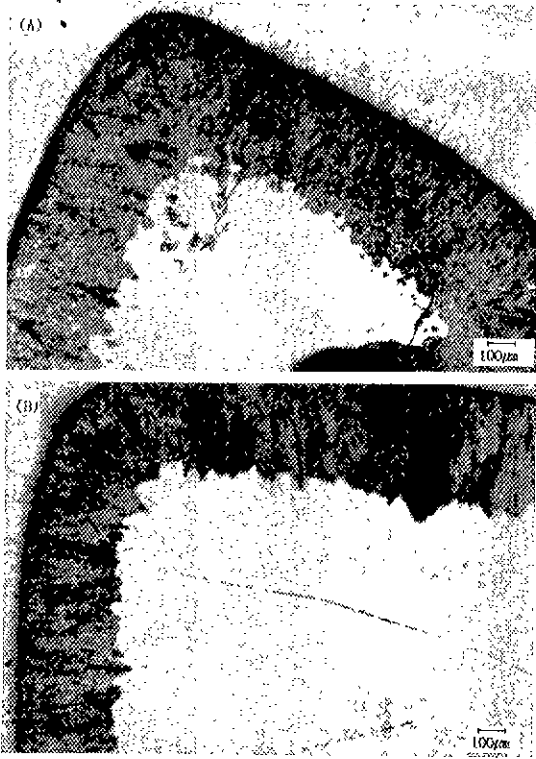


Fig. 6. Optical micrographs of heat-treated glass at 1120°C for 6 hr after nucleation at various temperatures in CAS system containing 5 wt% (A) and 10 wt% (B) of ZrO_2 .

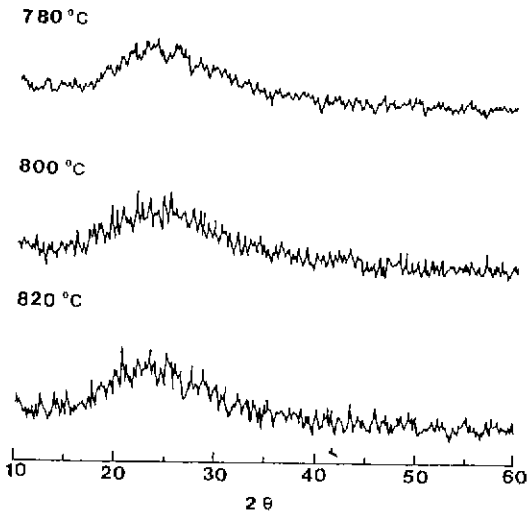
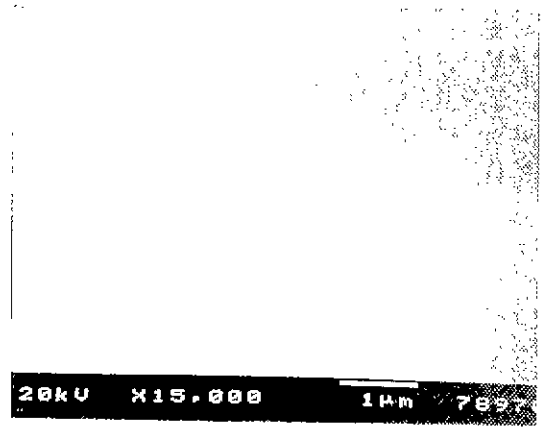
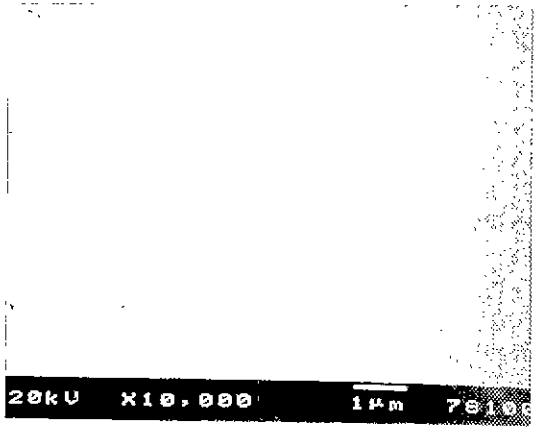


Fig. 7. XRD patterns of heat-treated glass at 850°C for 6 h after nucleation at various temperatures in CAS system containing 10 wt% TiO_2 .



(a)



(b)

Fig. 8. SEM of crystallized glass at 970°C for 6 h which were nucleated (a) 780°C, (b) 800°C in ZAS system containing 10 wt% ZrO_2 .

를 3 wt% 첨가한 것도 마찬가지였다. 또한, Fig 6의 광학현미경 사진에서 볼 수 있듯이 표면에서의 결정성장이 먼저 일어나 투명성을 유지할 수 없었다.

TiO_2 를 10 wt% 첨가한 것은 핵형성온도가 850°C에서 900°C 사이에 존재하게 되나, 이 온도에서 열처리를 하면 결정성장에 따른 것으로 생각되는 실루가 일어났다. 따라서 위 온도보다 훨씬 낮은 온도인 780, 800, 820°C에서 핵을 형성시켜 보았다. 이는 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리에 TiO_2 를 첨가하면 최적 핵형성온도가 전이온도 근방에 존재한다는 M. Yamane⁹⁾의 보고를 근거로 하였다. 그러나 이들은 850°C에서 6시간씩 열처리하여 결정을 성장시켜 본 결과 780°C와 800°C에서 핵형성시킨 시편은 외관상 Ti^{4+} 발색으로 여겨지는 짙은 청색을 띄면서 불투명해졌고, 820°C에서 핵형성시킨 시편은 약간의 실루가

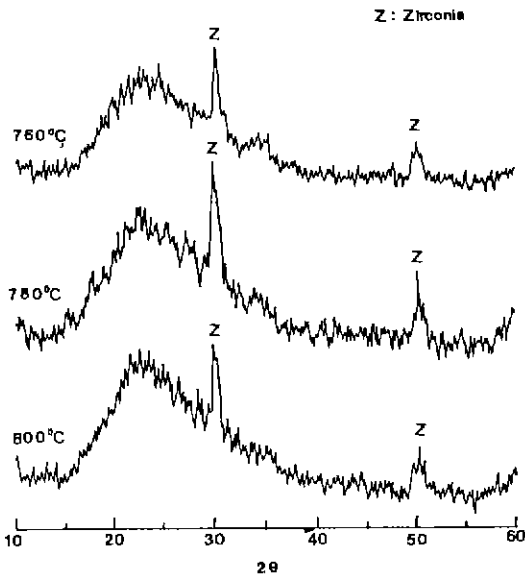


Fig. 9. XRD patterns of heat-treated glass at 850°C for 5 h after nucleation at various temperature in ZAS system containing 5 wt% ZrO₂.

일어난 것처럼 보였으나, X-선 회절곡선상 별다른 피크도 나타나지 않았다. 따라서 이는 결정성장이 아닌 분상형상인 것으로 생각하였다. 이들 X-선 회절곡선을 Fig. 7에 나타내었다.

ZAS계 유리에 ZrO₂를 10 wt% 첨가한 시료의 핵형성 온도는, 예비실험 결과를 참고로 하여 시차열분석 곡선상의 ZrO₂ 생성온도보다 낮은 온도인 780°C와 800°C로 정하였다. 이 온도에서 4시간 유지한 후, 다시 970°C에서 6시간 열처리한 시편에 대하여 주사전자현미경 관찰을 하였다. 이를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 780°C인 경우는 미세한 점들의 집합이 보였다. 그리고 800°C인 경우는 결정이 상당히 크게 성장한 것으로 나타났는데, 이는 핵의 수가 적어 조대화되리라는 예상과 부합하였다. 이 관찰을 통하여 ZrO₂를 10 wt% 첨가한 ZAS계의 적정 핵형성온도는 780°C임을 알았다. ZrO₂를 5 wt% 첨가한 유리의 핵형성온도는 ZrO₂를 10 wt% 첨가한 경우를 근거로 780°C로 택하였다. 이를 확인하기 위하여 핵형성온도를 760, 780, 800°C로 변화시키고, 다시 860°C에서 5시간 유지한 시료의 X-선 회절 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 780°C에서 핵형성시킨 것의 X-선 회절 피크의 강도가 가장 크게 나타남을 볼 수 있었다. 이는 핵의 수가 많아짐에 따라 X-선 회절 피크의 강도가 커지리라는 예상과 부합되는 것이었다. 따라서 ZrO₂를 5 wt% 첨가한 유리의 적정핵형성

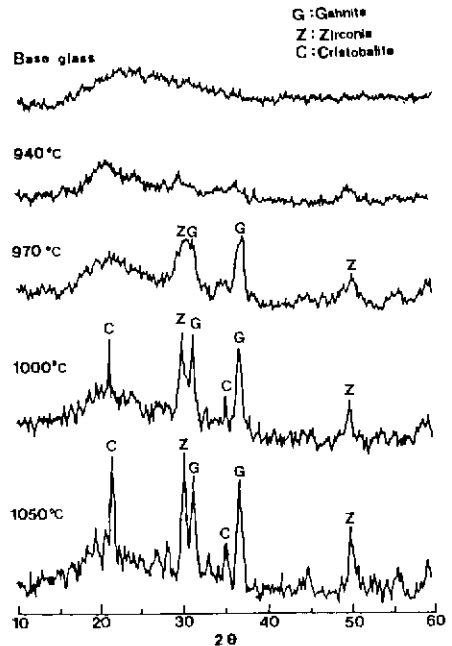


Fig. 10. XRD patterns of crystallized glass at various temperatures after nucleation at 780°C for 4 hr in ZAS system containing 10 wt% ZrO₂.

온도는 780°C일 것으로 보았다.

3.4. 결정성장

3.4.1. 온도변화에 따른 결정성장

ZrO₂를 10 wt% 첨가한 ZAS계의 경우, 주사전자현미경 관찰을 통하여 정한 핵형성온도인 780°C에서 4시간 열처리하고, 940, 970, 1000, 1050°C에서 각각 4시간 열처리한 시편을 X-선 회절분석한 결과는 Fig. 10과 같다.

940°C에서 열처리한 시료는, ZrO₂와 gahnite 결정상으로 보이는 피크가 미약하게 나타났다. 온도를 올림에 따라 동일각도에서 피크가 조금씩 더 뚜렷해졌다. 970°C에서 열처리한 시료에서는, ZrO₂와 gahnite 결정상이 확실하게 나타났으며, 외관상 투명하였다. 이의 광투과율은 후의 Fig. 14에서 볼 수 있듯이 80%를 넘었다. 1000°C에서 열처리한 시료에서는 cristobalite 결정상이 나타나기 시작했고, 투명성을 상실하였다. 1050°C에서는 피크의 강도가 더욱 뚜렷해지고 유백화하였다.

ZrO₂를 5 wt% 첨가한 경우도 핵형성을 위하여 780°C에서 4시간 열처리하고, 결정성장을 위해서 840, 860, 880°C에서 각각 5시간 열처리한 시편의 X-선 회절 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 840°C에서는 ZrO₂ 생성에 따른 피크가 미약하게 나타났으며, 860

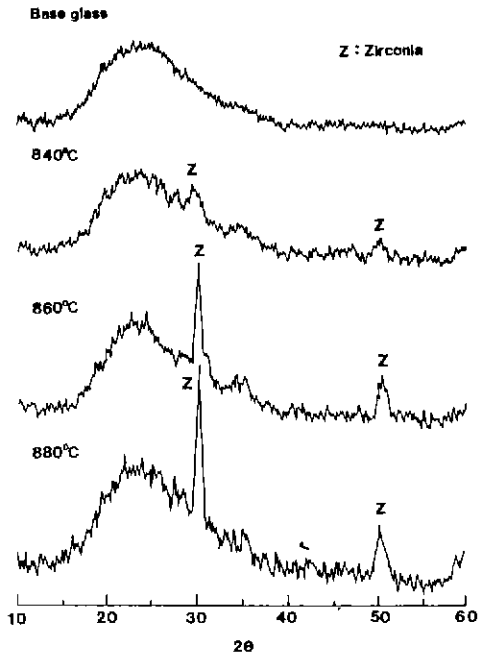


Fig. 11. XRD patterns of crystallized glass at various temperatures after nucleation at 780°C for 4 h in ZAS system containing 5 wt% ZrO₂.

°에서는 동일 각도에서 뚜렷하게 나타났다. 이때 유리의 외관은 불투명해졌다. 이는 ZrO₂의 급격한 성장에 의한 것으로 생각되었다.

이상의 결과에서 ZAS계에서는 핵형성제로 ZrO₂를 10 wt% 첨가하는 것이 투명성을 유지하는데 유리한 것으로 여겨진다. 이는 Stryjak 등⁷⁾의 실험결과와 일치하는 것이었다.

3.4.2. 시간변화에 따른 결정성장

외관과 온도변화에 따른 결정성장의 X-선 회절 변화를 기초로하여, 투명성을 유지하는 적정 결정성장온도를 정하였다. ZrO₂를 10 wt% 첨가한 ZAS계의 경우 970°C까지는 투명성을 유지하였으나, 1000°C에서는 투명성을 잃었기 때문에 970°C에서 유지시간을 달리하여 열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 12에 실었다. 열처리한 지 1시간만에 ZrO₂와 gahnite의 생성에 따른 피크가 나타났다. 그리고 3시간까지 피크의 강도가 조금씩 증가했고 4시간부터는 거의 일정하였다.

X-선 회절 결과를 비교 확인하기 위하여 주사전자현미경 관찰을 하였으며, 그 사진을 Fig. 13에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 아주 미세한 결정상들이 관찰되었다. 3시간까지는 결정상의 크기가 조금씩 커졌으나 4시간부터는 크기가 거의 일정하였다. 이때 결정의 크

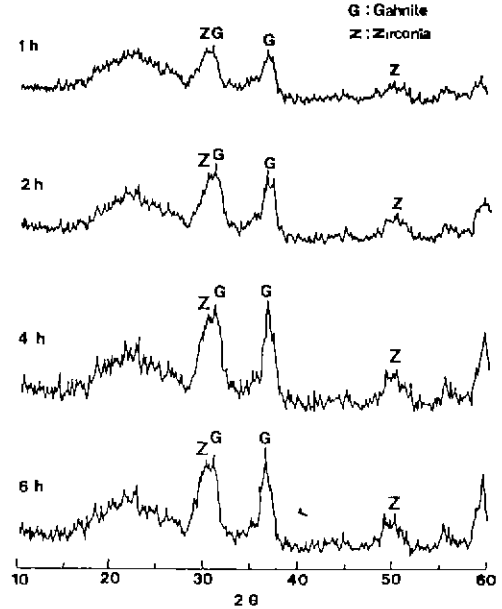


Fig. 12. XRD patterns of glass-ceramics with heating times in ZAS system containing 10 wt% ZrO₂.

기는 0.1 μm 미만이었으며 투명성을 유지할 수 있었다.

3.5. 결정화 유리의 물성 측정

3.5.1. 광투과율

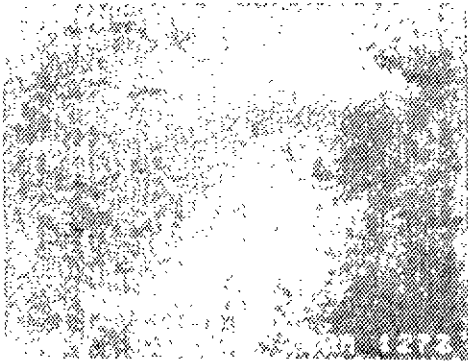
780°C에서 핵형성을 시키고 970°C에서 1시간, 4시간 열처리한 시편과, 1000°C에서 3시간 열처리한 시편에 대하여 가시광 영역의 광투과율을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 14와 같다. 970°C에서 1시간 열처리한 시편은 약 85%의 광투과율을 나타내었고, 4시간 열처리한 시편은 그보다 조금 떨어진 광투과율을 나타내었다. 1000°C에서 3시간 열처리한 시편은 광투과율이 50% 이하였다.

3.5.2. 열팽창계수

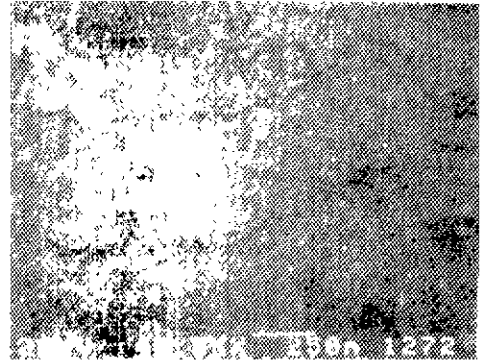
780°C에서 4시간 유지하고, 970°C에서 유지시간을 변화시킨 시료들의 열팽창계수를 측정하였다. 이를 Fig. 15에 나타내었다.

기초유리의 열팽창계수는 $\approx 18 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 상당히 낮았으나 1시간 열처리한 시료는 $\approx 34 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 커졌다. 이는 열팽창계수가 각각 $\approx 128 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\approx 77 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 인 ZrO₂와 gahnite 결정상이 석출하였기 때문이라고 생각되었다. 열팽창계수 값이 점점 커지다가 4시간 열처리한 시료부터는 거의 $41 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 일정해졌다.

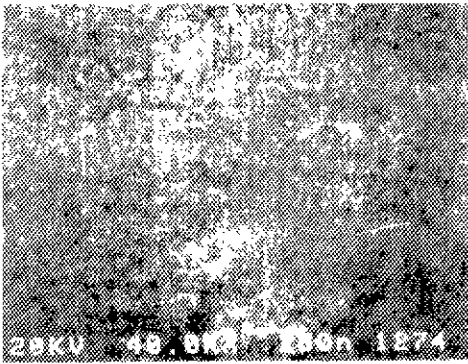
즉 $\alpha_{\text{glass-ceramics}} = (1 - X_1 - X_2) \alpha_{\text{glass}} + X_1 \alpha_{\text{ZrO}_2} + X_2 \alpha_{\text{gahnite}}$ 여기서 X₁은 ZrO₂의 분율, X₂는 gahnite의 분율이다.



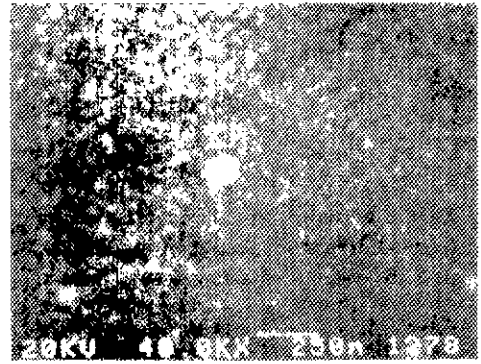
[a]



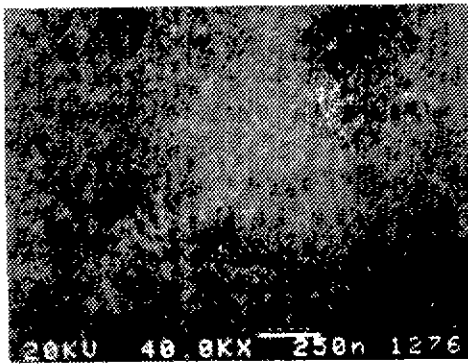
[b]



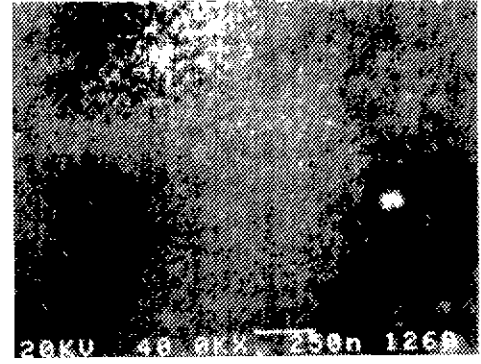
[c]



[d]



[e]



[f]

Fig. 13. SEM of glass-ceramics with heating times in ZAS system containing 10 wt% ZrO_2 .
(a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h, (d) 5 h, (e) 6 h, (f) 7 h

4. 결 론

1. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리에 핵형성제로 ZrO_2 를 첨가한 경우 표면 결정화로 인하여 투명한 결정화유리를

제조할 수 없었고, TiO_2 를 첨가한 경우도 Ti^{3+} 발색에 의하여 투명한 결정화유리를 제조할 수 없었다.

2. $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리에 핵형성제로 ZrO_2 를 10 wt% 첨가한 시료는 투명한 결정화유리를 제조할 수 있

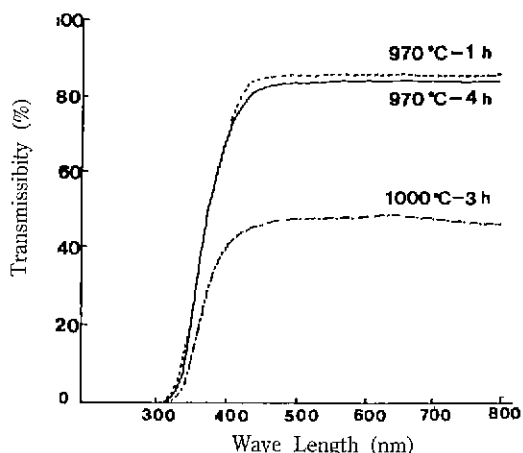


Fig. 14. Transmissibilities of the samples with various heat treatment in ZAS system containing 10 wt% ZrO_2 .

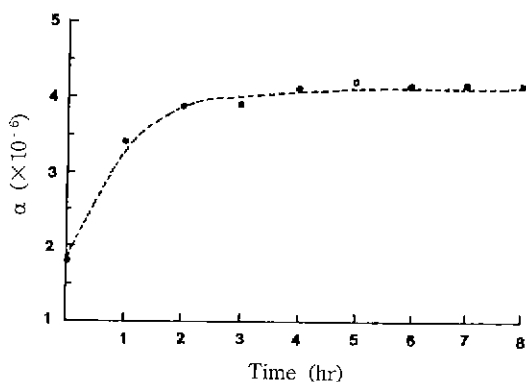


Fig. 15. Variations of thermal expansion coefficients (α) with heating times in ZAS system containing 10 wt% ZrO_2 at $970^\circ C$.

있으나, ZrO_2 를 5 wt% 첨가한 시료는 투명한 결정화유리를 제조할 수 없었다. 이때 생성된 주결정상은 ZrO_2 와 gahnite였다.

3. ZrO_2 를 10 wt% 첨가한 $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리에서 투명 결정화유리를 제조하기 위한 적정 핵형성온도는 $780^\circ C$ 였고, 결정성장온도는 $970^\circ C$ 였다.

4. 최적 조건에서 열처리한 $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리의 광투과율은 80% 이상으로 투명하였으며, 이때 결정크기는 $0.1 \mu m$ 이하였다.

5. $780^\circ C$ 에서 4시간 유지하고 $970^\circ C$ 에서 열처리한 시료의 열팽창계수는 $4.1 \times 10^{-6} C^{-1}$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 90년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로서, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- 1 S.D. Stookey, British Patent 752243 (1954).
- 2 G.H. Beall, D.A. Duke, "Transparent Glass Ceramic," *J. Mat. Sci.*, **4**, 340-352 (1969).
- 3 Y.W. Park, W.K. Park, D.H. Kim, "Studies on the Structure of Transparent Glass Ceramics," *J. Kor. Cer So.*, **27**(2), 288-296 (1990).
- 4 Y.W. Park, H.J. Kim, "A Study on the Transparent Glass 406-414 Ceramics on the $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ System," *J. Kor. Cer So.* **28**(5), 406-414 (1991).
- 5 S. Yokoishi, H. Saito, "Effect of Heat-treatment after Precipitation of ZrO_2 on Transparency of Glass Ceramics in $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ System," *J. Jap. Cer. So.* **88**(1), 21-29 (1980).
- 6 J.F. Macdowell, G.H. Beall, "Immiscibility and Crystallization in $Al_2O_3-SiO_2$ Glasses," *J. Am Cer. So.*, **52**(1), 17-25 (1969).
- 7 A.J. Stryjak, P.W. McMillan, "Microstructure and Properties of Transparent Glass-Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **13**, 1275-1281 (1978).
- 8 P.W. McMillan, "Glass Ceramics," Academic Press 102 (1979).
- 9 X. Zhou, M. Yamane, "Effect of Heat-treatment for Nucleation on the Crystallization of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass Containing TiO_2 ," *J. Jap. Cer. So.*, **96**(2), 152-158 (1988).
- 10 H.E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry* **29**(11), 1702-1706 (1957).
- 11 U. Schiffner, Wolfgang Pannhorst, "Nucleation in Precursor Glass for a $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Glass Ceramics," *J. Am Cer. So.*, **61**(5), 100-105 (1978).
- 12 S. Yokoishi, H. Saito, "Crystalline Phases Precipitated from $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ Glasses," *J. Jap. Cer. So.*, **86**(7), 308-316 (1978).