

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리의 catalytic crystallization에 미치는 열처리 효과

박원규, 이채현

배재대학교 무기재료공학과, 대전, 302-735

The effect of heat treatment on catalytic crystallization in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass system

Won-Kyu Park and Chae-Hyun Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Paichai University, Taejon 302-735, Korea

요 약 유리 전이온도 이상에서의 열처리 유무가 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리의 결정화에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하여, 저열팽창성 투명결정화 유리를 얻을 목적으로 4Li₂O·22Al₂O₃·66SiO₂·2TiO₂·2.5ZrO₂·1.5P₂O₅·1.0Na₂O·1.0As₂O₃ (wt%) 조성을 선택하여 여러 열처리 조건에서의 핵 형성 및 결정화 특성 변화를 시차열분석기와 X-선 회절장치 그리고 열팽창 특성은 Dilatometer를 이용하여 조사하였다. 이 조성유리의 전이온도는 730°C로 나타났으며, JMA (Johson-Mehl-Avrami)식을 이용하여, 추정된 최대 핵 형성 온도는 730°C와 820°C 부근에서 나타났다. XRD에 의한 석출결정상은 열처리 조건에 따라 ZrTiO₄, β-Quartz 고용결정 그리고 β-Spodumene 고용결정이었다. 한편, 열처리 온도를 700-800°C 사이에서 행한 후, 800-920°C 에서 결정화 시킨 결과, DTA 곡선상의 발열피크 온도와 상대결정화도 그리고 열팽창계수 및 유백화도로부터 최적결정화 온도는 920°C이었으며 투명결정화 유리를 얻기위한 열처리 조건은 3단계로 이루어지는 좋으리라 판단되었다.

Abstract The effect of heat-treatment on catalytic crystallization in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass system over its glass transition temperature was investigated. Glass composition 4Li₂O·22Al₂O₃·66SiO₂·2TiO₂·2.5ZrO₂·1.5P₂O₅·1.0Na₂O·1.0As₂O₃ (wt%) was selected and heat-treated at different heating conditions to obtain transparent glass-ceramic. Nucleation and crystallization behaviour of this composition were estimated by differential thermal analysis (DTA) and X-ray

diffractometer (XRD) and its thermal expansion coefficients were measured by Dilatometer. As a result, glass transition temperature was 730°C and two maximum nucleation temperatures were estimated at 730°C and 820°C using JMA(Johson-Mehl-Avrami) equation by DTA. ZrTiO₄, β-Quartz solid solution and β-Spodumene crystals were identified by XRD. The optimum crystallization temperature was 920°C and three step heating schedule was expected to be useful to obtain transparent glass-ceramic.

1. 서 론

저열팽창성 투명결정화 유리는 많은 조성계에 대하여 실용화 및 연구가 행하여져 왔다. 그 조성으로는 Eucryptite와 α-Cordierite 고용체를 주결정상으로 하는 Li₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂계[1], Mullite 결정을 기본으로 하는 Al₂O₃-SiO₂계[2], Spinel 결정상을 갖는 ZnO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂계[3] 그리고 β-Quartz 고용결정을 생성하는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계[4]가 알려져 있다. 이러한 조성계에 대한 열처리 조건에 따른 핵 형성과 결정화에 대한 연구도 행하여져 있다[5-9].

한편 Marrota 등은 JMA 식을 이용하여 DTA 곡선상에서 얻어진 결정석출에 따른 발열피크 온도의 변화에 의해 Li₂O-SiO₂계 유리의 비등온가열(Non-isothermal) 시에 일어나는 최대 핵 형성 온도 및 시간을 구하는 방법과 결정성장에 대한 활성화에너지를 구하는 방식을 제시하였다[10]. 이를 이용하여 X.Zhou와 B.H. Choi 등은 각각 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리에서 핵 형성조제와 ZrO₂를 사용한 경우의 $x(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 결정과 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계 유리에서 Diopside 결정의 최대 핵 형성 속도와 시간을 구하였다[11]. 그러나 Marrota가 제안한 방법은 핵 형성제를 첨가하지 않은 경우, 즉 일반적인 핵 형성과 결정화 이론을 따른 경우에 해당하는 것으로, 핵 형성조제를 첨가한 경우

에는 다른과정을 거치는 것으로 생각되어진다. 예를 들면, 목적으로 하는 주결정상을 생성시키기 위해서는 이 결정성장을 위한 site를 부여하는 결정립(catalytic crystallite)의 생성이 선행되어야한다(예를 들면 LAS계의 경우에는 β-Quartz 고용결정이 생성하기 전에 ZrTiO₄ 혹은 ZrO₂ 입방정결정이 생성되어 진다고 생각되고 있다). 이러한 결정립의 생성은 S. Yokashi, Beall, M. Moriya, Zdaniewski에 의해서도 확인되고 있다[3-5, 7]. 이러한 catalytic-crystal의 결정성장을 위한 핵 형성 또는 분상되는 온도는 이보다 저온에서 나타날 것이다.

본 연구에서는 Marrota가 제안한 방법을 이용하여 LAS계의 4Li₂O·22Al₂O₃·66SiO₂·2TiO₂·2.5ZrO₂·1.5P₂O₅·1.0Na₂O·1.0As₂O₃ 조성을 선택하여 catalytic-crystal의 성장에 대한 유리전이 온도 이상에서의 열처리 효과와 이 유리의 결정화가 어떠한지 일어나는가를 조사하여, 저열팽창 투명결정화 유리를 얻기 위한 최적열처리 조건을 정하기 위하여 DTA와 XRD 등을 이용하여 결정화 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료유리의 제조

4Li₂O·22Al₂O₃·66SiO₂·2TiO₂·2.5ZrO₂·1.5P₂O₅·1.0Na₂O·1.0As₂O₃ (wt%) 조성이 되게끔 1급 시약을 이용하여 알콜을 이용하여 마노유발에서 1시간 습식혼합하여 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 전기로를 이용하여 1650°C에서 2시간 용융하였다. 이 용융물을 흑연판상에 부은 후 스테인레스 판으로 눌러 판상으로 성형하여 상온으로 냉각하였다. 냉각되어진 유리는 전이온도 이하에서 서냉하여 핵 형성 및 결정화 특성을 조사하기 위한 열처리를 행하였다.

2.2. 시료유리의 열처리

열처리는 전기로 및 DTA로 내에서 행하였다. 열처리 조건은 다음과 같다.

1) 열처리 온도에 따른 생성결정상을 확인하기 위한 열처리 : 승온속도 10°C/min, 열처리 온도범위 750-1100°C

2) 핵 형성 열처리 조건을 변화시키고, 결정성장 열처리 조건을 일정히 하여 그에 따른 생성결정상의 변화를 보기위한 열처리 : 승온속도 10°C/min, 700-800°C, 4시간 유지 후, 900°C에서 2시간 열처리

3) 일정한 핵 형성 열처리 후 결정성장 열처리 온도를 변화시킨 조건 : 승온속도 10°C/min, 820°C에서 4시간 유지 후, 880-950°C에서 4시간 열처리

4) 핵 형성 조건을 조사하기 위하여 DTA로 중에서 열처리를 행한 경우

이러한 시료들의 결정화 특성과 생성상을 조사하기 위하여 DTA 및 XRD를 이용하였으며 열팽창계수는 Dilatometer를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 결정성장을 위한 활성화에너지

DTA 곡선상의 결정화를 나타내는 피크는 승온속도에 따라 다르므로, 이 절대치는 의미가 없지만 측정조건을 같이하여 비교하면, 결정화가 일어나는 정도를 비교하는데 도움이 된다. 결정화 유리의 결정화 기구는 다음과 같이 구분된다.

1) 표면 핵 형성이 주로 일어나는 경우는 결정은 표면에서 내부로 1차원적으로 성장한다.

2) 체적 핵 형성이 주로 일어나는 경우로 각 결정이 벌크내에서 3차원적인 구형으로 성장한다.

3) 결정이 표면과 내부에서 동시에 성장하는 경우이다. 이 경우가 가장 일반적이다.

한편 DTA시행중의 결정화도는 JMA식에 의해

$$- \ln(1-a) = kt^n \quad (1)$$

으로 나타내어진다. 여기서 rate constant k 는 Arrhenius식에 의해서 절대온도 T 와 이하의 관계가 있다.

$$k \propto N_0 \exp(-E_c/RT) \quad (2)$$

여기서 $E_c = nE$ 로, E 는 결정성장에 관한 활성화에너지이며, n 은 결정화 기구와 결정형상에 관련된 변수이다. 이 값이 크면 클수록 DTA 곡선상의 피크는 작아지게 된다. Table 1은 DTA에 의한 급냉시료의 임경변화에 따른 발열피크 온도와 예비열처리를 행한 시료의 발열온도를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 미세한 시료일수록 높은 비표면적과 짧은 체적 핵 형성시간 때문에 표

Table 1
DTA peak temperature

Sample	Particle size (mesh)	Heating rate (°C/min)	Peak temperature(°C)
1. As-quenched	170-230	5	891
		10	905
		20	935
	28-42	5	905
		10	911
		20	938
	Bulk	5	908
		10	924
		20	960
2. Nucleated Bulk	Bulk	5	898
		10	917
		20	937

면 핵 형성이 지배적으로 되어 발열피크는 broad한 형태를 보이며, 저온측으로 발열피크 온도가 이동한다. 반면에 벌크시료에서는 비표면적이 작기때문에 표면에서 생성되는 핵의 수와 벌크내부에서 생성되는 핵의 수는 거의 동등하다. 즉, 전체적으로 핵의 수가 적어지게 되며, 표면과 벌크내부에서 동시에 결정이 성장한다. 따라서 DTA 곡선상의 발열피크는 더 좁아져서 분말의 경우와 비교하여 피크위치는 고온측으로 이동한다(Fig. 3). 또 열처리한 시료와 하지 않은 급냉시료와 비교하면 최대 핵 형성 속도에서의 온도에서 열처리한 경우는 처음부터 형성된 많은 핵수가 체적 핵 형성의 발생이 일어나게끔 하기 때문에 DTA상의 피크는 급냉시료보다 열처리한 경우의 피크면적이 좀더 좁아지며 저

온측으로 이동한다. Fig. 1과 2는 상승 온도를 변화시켰을 때의 입경에 따른 결정 성장에 대한 활성화 에너지를 나타낸 수정 Kissinger's plot이다. 결정 성장에 대한 수정 Kissinger's equation은 다음과 같다[12].

$$\ln(\beta^n/T_0) = -(mE/RT_0) + \text{const.} \quad (3)$$

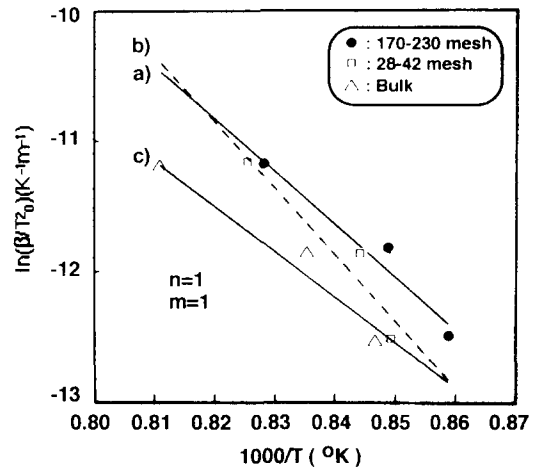


Fig. 1. The modified Kissinger's plots of (a) 170-230 mesh, (b) 28-42 mesh and (c) bulk samples.

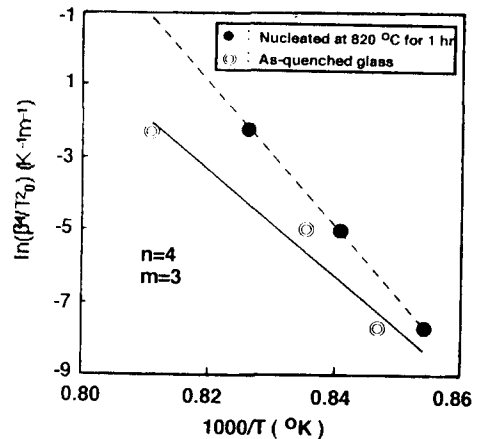


Fig. 2. The modified Kissinger's plots of (a) as-quenched and (b) nucleated sample.

Table 2

Activation energy for crystal growth estimated from the Kissinger's plot

Sample	Particle size (mesh)	E ₁ (n=m=1) (kcal/mole)	E ₂ (n=4, m=3) (kcal/mole)
1. As-quenched	170-230	80	
	28-42	101	
	bulk	69	97
2. Nucleated	bulk		131

여기서 β 는 상승속도, n 과 m 는 각각 결정화 기구에 따른 변수, T_0 는 발열피크 온도이다. 이 식을 도식화한 Fig. 1과 2의 기울기로부터 구해진 활성화에너지의 값을 Table 2에 나타내었다. Fig. 1은 $n=m=1$ 로 하였을 때의 $\ln(\beta/T)$ 를 $1/T_0$ 에 대하여 도식화한 것으로 그 기울기는 분말시료 a)와 b) 비교해서 벌크시료 c)의 경우가 작으므로 전자의 경우에 표면결정화가 지배적이라는 것을 나타내고 있다. 따라서 벌크시료의 경우는 $n=4$, $m=3$ 으로 하여 그 값을 구하는 것이 더 정확한 활성화에너지 값을 나타내는 것으로 생각된다. 이 결과와 Table 2에 나타내었듯이 열처리한 경우의 활성화에너지가 급냉시료의 경우보다 크게 나타나는데 이는 열처리시 생성된 핵밀도가 높기 때문에 상대적으로 결정성장의 확산을 오히려 방해하기 때문이라고 생각되어 진다[13].

3.2. 핵 형성과 결정성장

3.2.1. 시차열분석

급냉시료의 결정화피크 온도 T_p' 와 처음부터 열처리된 시료의 T_p 와의 차(Fig. 3)는 열처리중에 생성된 핵의 수 N_H 의 함수로서

$$T_p' - T_p = C_3 \ln(N_H) + C_4 \quad (4)$$

와 같이 나타낼 수 있다[10]. C_3 , C_4 는 상수이다.

Fig. 4는 여러 다른 온도에서 같은 시간 유지한 경우를 나타내고 있다. Fig에서 알 수 있듯이 2개의 극대부분이 나타나고 있으며, 이는 분상구조가 생성된 후, β -Quartz 고용결정의 핵 형성제로 작용하는 결정의 핵 형성(여기서는 이를 pre-nucleation이라고 부르기로 한다.)이 일어나고, 그 후에 미세결정립의 성장(여기서는 pre-crystallization이라고 부르기로 한다.)이 일어남과 동시에 주결정 β -Quartz 고용결정이 성장되는 것으로 생각된다. 분상구조의 진행은 MacMillan이 보고한 Li₂O-SiO₂-P₂O₅ 유리에서 관찰되고 있다[13]. 그들에 의하면 이러한 분상은 핵 형성 이전에 생기는데 이것이 핵 형성 site를 제공해주는 것이 아니라 간접적인 효과로서 핵 형성지역을 보관하는 역할, 즉 SiO₂-poor 지역으로서 작용한다. 따라서 저온측(유리전이 온도 730°C 부근)에서의 극대는 분상이 생성하기 때문에 보다 쉽게 pre-nucleation이 일어난다고 생각된다. 한편, 고온측(820°C 부

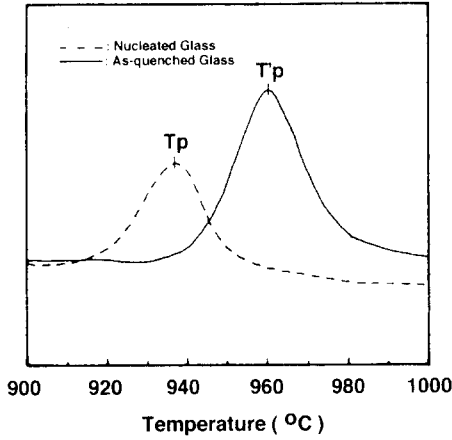


Fig. 3. Crystallization peaks of as-quenched glass and heat-treated glass detected by DTA.

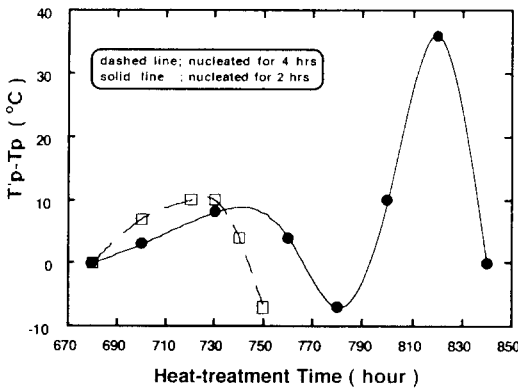


Fig. 4. $T_p' - T_p$ against heat-treatment time for $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ glass.

근)의 극대는 목적으로하는 주결정상 β -Quartz 고용결정의 핵으로서 작용할 수 있는 미결정립(여기서는 $ZrTiO_4$ 또는 ZrO_2 pre-crystal)의 pre-crystallization이 일어나기때 문이라고 할 수있다.

Fig. 5에는 각각 730°C와 820°C에서 열처리 시간을 변화시켜 본 결과를 나타낸다. 결과로부터 알 수 있듯이 730°C의 경우에는 열처리 시간에 따라 $T_p' - T_p$ 의 온도차는 크

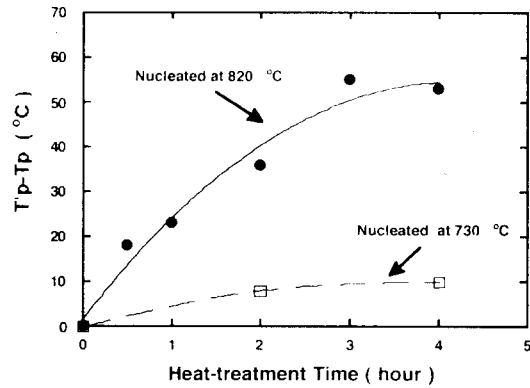


Fig. 5. $T_p' - T_p$ against heat-treatment time for $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ glass.

게 나타나고 있지 않지만 820°C의 경우에는 Marrota의 보고와 같이 큰 온도차를 나타내고 있다[10]. 즉 저온의 유리전이 온도 부근에서의 열처리는 분상을 조장하고 고온측에서의 열처리는 nucleation을 조장하는 것으로 볼 수가 있다.

이러한 것을 확인하기 위해서 여러 다른 조건하에서 핵 형성 열처리한 시료의 DTA 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, 결정상을 확인하기 위한 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있듯이 Fig. 6의 1)과 2)의 경우를 비교하여 보면 유리전이온도보다 약간 높은 750°C에서 4시간 열처리한 경우에 주결정 β -Quartz 고용결정의 생성에 따른 피크는 904°C에서 나타내고 그 온도 이하에서는 어떠한 피크도 나타나지 않는데 12시간의 경우에는 860°C에서 다른 결정의 생성으로 보여지는 약한 피크가 나타나고 있다. 또 3)의 790°C, 0시간의 경우에도 주피크 이외에는 없지만 4)의 4시간의 경우에는 1)의 750°C, 4시간의 경우보다 저온인 850°C에서 약한 피크가 나타나고 상대적으로 주피크는 930°C로 고온측으로 이동하고있다. 한편 5)의 850°C, 0시간의 경우 저온측의 발

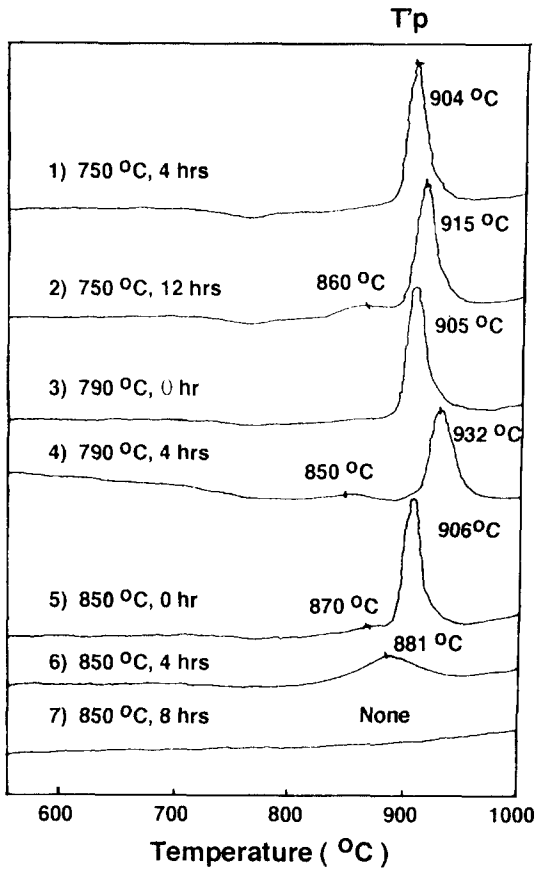


Fig. 6. DTA curves of heat-treated glasses.

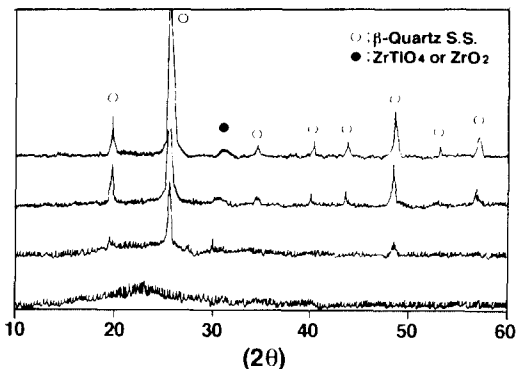


Fig. 7. XRD patterns of heated glasses. (1) 0 hr, (2) 4 hrs, (3) 8 hrs, (4) 12 hrs at 850°C.

열피크는 870°C 부근으로 이동하고 있으며, 피크의 형태도 broad하며 면적도 작아지는 경향을 보이나, 주피크는 역으로 906°C로 이동하고 있다. 그러나, 같은 온도의 4시간의 (6)의 경우 주피크만 881°C로 나타나고 있으며 시간을 길게하면 피크는 사라지고 있다.

이상의 결과를 종합하여 보면, Tg보다 약간 높은 온도인 750°C에서 열처리한 경우는 Fig. 4에서의 결과에서 예상하였듯이 nucleation이 일어나기 전단계에서의 분상이 생기는 것으로 추정할 수 있다. 즉 짧은 시간 열처리하면 핵으로서 작용하는 결정의 pre-crystal에 의한 피크는 나타나지 않지만 장시간 열처리하면 nucleation에 유리한 미세구조가 생성되어 그 이후의 열처리 과정에서 더 용이하게 pre-crystal이 성장하기 쉽게 만들어 준다고 보여진다.

한편 nucleation이 시작한다고 생각되는 온도인 790°C의 경우를 보면 750°C과 비교하여 보다 짧은 시간내에 pre-crystal 성장에 의한 작은 피크가 나타나고 있으며, 그 온도는 저온측으로 이동하고 있다. 이에 따라서 β-Quartz 고용결정의 발열피크는 750°C의 경우보다 고온측 즉 932°C로 이동하고 있다. 이는 이 온도에서 nucleation 처리됨에 따라 주 핵으로서 작용할 수 있는 pre-crystal의 성장이 보다 빠르게 일어나 조대화하기 때문에 원래의 핵으로서 작용해야 할 미세결정립의 수가 적어져버린 때문으로 생각된다. Fig. 7에 850°C에서 열처리한 시료에 대한 XRD pattern을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 주결정상의 생성에 앞서 생기는 pre-crystal은 ZrTiO₄ 또는 ZrO₂으로 나타났다[7,14].

3.2.2. 생성결정상과 결정화도

열처리 온도에 따른 생성결정상을 Fig. 8

에 나타낸다. 1100°C에서 12시간의 경우를 제외하고 β -Quartz 고용결정과 $ZrTiO_4$ 혹은 ZrO_2 (cubic)의 회절 피크가 나타나고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 β -Quartz 고용결정은 준안정결정상으로서 열처리 온도와 시간에 따라서 β -Spodumene 고용결정으로 변화하여 간다.

Fig. 9와 10에 전열처리를 행하지 않은 시료와 720-840°C의 온도범위에서 4시간 열처리한 후 920°C에서 2시간 열처리한 시료들의 상대결정화도 및 XRD를 각각 나타내었다. (여기서 상대결정화도는 920°C에서 12시간 열처리한 시료를 기준으로 하였다.) 결과로부터 열처리 하지않은 경우와 한 경우, 주결정상은 모두 β -Quartz 고용결정인데 상대결정화도는 40% 이상의 현저한 차이를 보여주고 있다. 또한 Fig. 10의 6)의 경우 전술한 DTA 결과인 Fig. 6에서도 나타났던 것과 같이 pre-crystal의 nucleation이 충분히 일

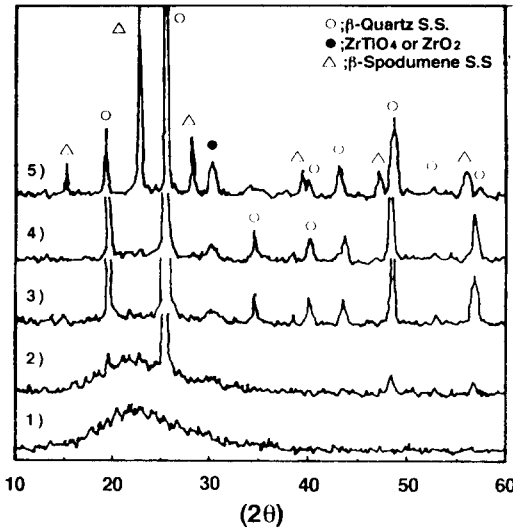


Fig. 8. XRD patterns of glasses heated at (1) 900°C, 0 hr, (2) 950°C, 0 hr, (3) 1000°C, 0 hr, (4) 1100°C, 0 hr and (5) 1100°C, 12 hrs, respectively.

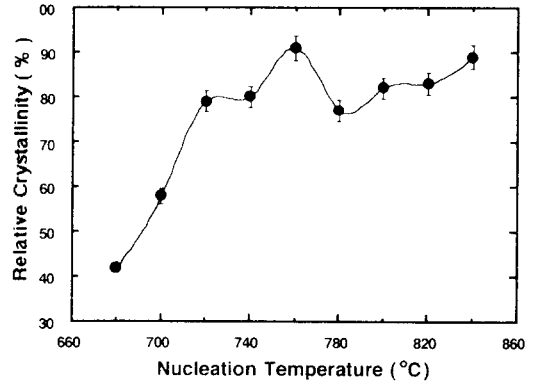


Fig. 9. Relative crystallinity of glasses heat-treated at different nucleation temperatures for 4 hours. (crystallization condition : 920°C, 2 hrs.)

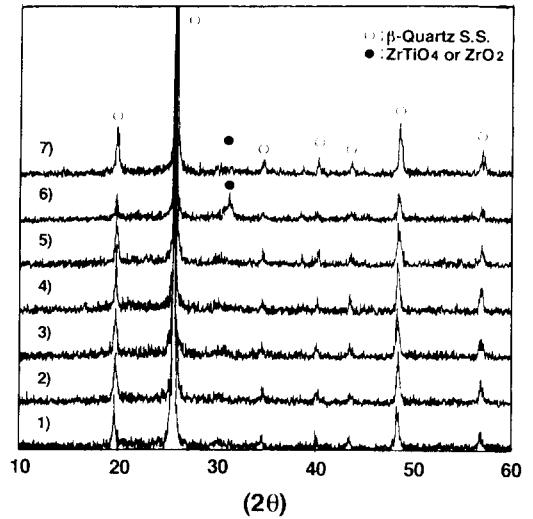


Fig. 10. XRD patterns of glasses heated at 920°C for 2 hrs. Nucleation conditions were as follows. (1) no nucleation, (2) 720°C, 4 hrs, (3) 740°C, 4 hrs, (4) 760°C, 4 hrs, (5) 800°C, 4 hrs, (6) 820°C, 4 hrs and (7) 840°C, 4 hrs. (Heating rate was 10°C/min.)

어났음을 보이듯이 ZrTiO₄ 혹은 ZrO₂(cubic)의 회절선의 강도가 다른시료와 비교하여 강하게 나타난다. 그러나, 이 시료의 상대결정화도는 가장 높게 나타나지 않았다. 이 원인은 충분히 많고 미세한 pre-crystal로부터 작은 β-Quartz 고용결정이 생겨나므로 상대적으로 이 피크가 회절선상에서 broad한 형태를 취하기 때문이라고 생각된다.

다음에 전열처리온도를 820°C, 4시간으로 일정히 하고 결정성장 온도를 880-950°C의 범위에서 변화시킨 경우에는 920°C에서 가장 높게 나타났다(Fig. 11). 이 결과는 앞서 Table 1에서도 알 수 있었듯이 승온속도가 10°C/min일때 DTA 곡선상의 발열피크가 924°C였던 결과와 일치한다. 한편 전열처리를 820°C, 4시간에서 920°C에서의 열처리 시간에 따른 상대결정화도를 보면 시간에 대해 급격한 변화를 보이며 이 시간 이후에는 포화치를 나타내고 있다(Fig. 12). 따라서 결정성장을 위한 열처리 시간은 4시간에서 충분하다고 할 수 있다.

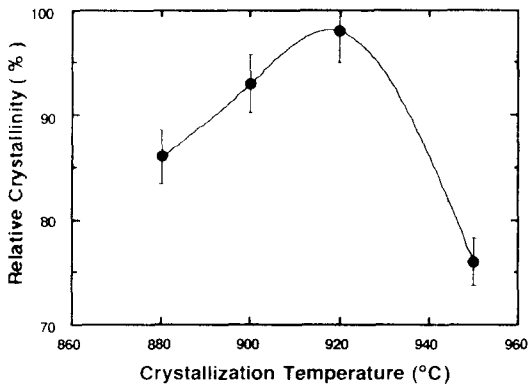


Fig. 11. Relative crystallinity of glasses heat-treated at different crystallization temperatures for 4 hours. (Samples were nucleated at 820°C for 4 hours.)

3.2.3. 열팽창

급냉시료의 열팽창계수는 $+50 \times 10^{-7}$ 로서 880°C 이상에서 열처리한 시료는 전부 -4×10^{-7} 의 (-)의 열팽창계수를 갖는다. Fig. 13에 그 하나를 나타낸다. 여기서 열처리한 시료의 경우 약 570°C에서 둔한 변화를 나타내는데 이는 β-Quartz 고용결정의 실리카양이 85% 이상인 경우에 나타나는 것으로 β-Quartz로의 전이에 의한 것이

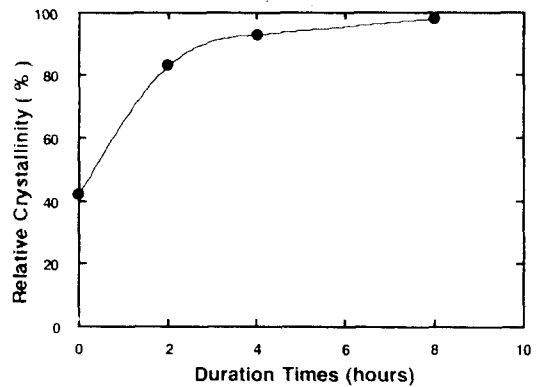


Fig. 12. Relative crystallinity of glasses according to duration times at 920°C. (Nucleated at 820°C for 4 hrs.)

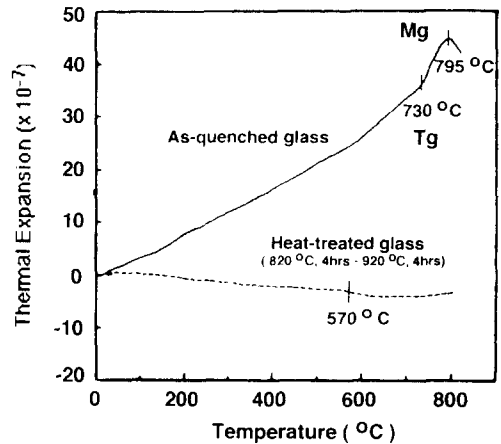


Fig. 13. Thermal expansion curves of as-quenched and heat-treated glass.

며 실리카양이 많아짐에 따라 sharp해지며 약간고온측으로 이동한다[15].

4. 결 론

1) 핵 형성 열처리된 시료의 결정성장을 위한 활성화에너지는 131 Kcal/mol로서 급냉시료의 97 Kcal/mol보다 크게 나타나는데 이는 생성되어진 많은 핵사이에 서로 결정성장을 방해하기 때문이며, 핵 형성 열처리를 함으로서 미세한 결정성장이 일어날 수 있음을 알 수 있다.

2) JMA 식을 이용하여 DTA상의 발열피크 온도차 $T_p' - T_p$ 와 최대 핵 형성 온도를 조사한 결과, 730°C와 820°C에서 극대를 보이는데 저온측은 분상으로 인한 것으로 고온측은 pre-crystal의 nucleation에 의한 것으로 생각된다.

3) DTA상의 발열피크는 열처리 조건에 따라서 900°C 전후와 860°C 전후로 나타난다. XRD의 결과와 비교하여, 전자는 β -Quartz 고용결정에 의한 것이며, 후자는 미세결정립 ZrTiO₄ 또는 ZrO₂(cubic)에 의한 것으로 나타났다.

4) 핵 형성처리 유무에 따른 상대결정화도는 약 40%의 차이를 나타내었으며, 전열처리를 일정하였을 경우에 920°C에서 최대치를 나타내었으며, 이 온도에서의 상대결정화도는 2시간 이후에 포화값을 나타내었다. 열처리에 의한 열팽창계수는 -14에서 -4×10^{-7} 의 범위이었다.

5) 결정화 유리에서 핵 형성제를 첨가할 경우에는 열처리에 의해서 우선 분상이 일어난 후에 pre-crystal의 nucleation이 이어져 진행하며, 이 pre-crystal의 성장과 함께 주 결정상의 성장이 일어나는 것을 DTA 결과

로부터 추찰할 수 있었다. 이는 보고되어진 전자현미경 관찰의 결과와도 일치하였다. 따라서 열처리 스케줄을 핵 형성과 결정성장의 2단계로 하는 것보다는 분상열처리, 핵 형성처리 그리고 최종적으로 결정성장을 위한 열처리의 3단계로 하는 것이 최대의 결정화도를 가지며 미세한 결정립으로 구성된 저열팽창성 투명결정화 유리를 얻는데에 유효하다고 생각된다.

감사의 글

본 논문은 95년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M.L. Wang, R. Stevens and P. Knott, Glass Technology 23(5) (1982) 238.
- [2] D.R. Stewart, TiO₂ and ZrO₂ as nucleation in a Lithia Alumina Silicate glass-ceramics, Nucleation and Crystallization in a Glass 1 (1972) pp. 83-90.
- [3] S. Yokoishi and H. Saito, Yogyo-Kyokai 88(1) (1980) 14.
- [4] G.H. Beall and D.A. Duke, J. Mat. Sci. 4 (1969) 340.
- [5] W. Zdaniewski, J. Am. Ceram. Soc. 58 (5,6) (1975) 163.
- [6] W. Zdaniewski, J. Mat. Sic. 8 (1975) 192.
- [7] Y. Moriya, Yogyo-Kyokai, 76(9) (1968) 293.

- [8] U. Schiffner and W. Bannhorst, *Glastech. Ber.* 60 (1987) 211.
- [9] U. Schiffner and W. Bannhorst, *Glastech. Ber.* 60 (1987) 239.
- [10] A. Marotta, A. Buri and F. Branda, *J. Mat. Sci.* 16 (1981) 341.
- [11] X. Zhou and M. Yamane, *Nippon Seramikkusa Kyokai Gakujutsu Ronbunshi* 96(2) (1988) 152.
- [12] 作化 濟夫, *ガラス非晶質の科學* 第2版, 内田老鶴圃 (1987) p. 263.
- [13] P.W. McMillian, *Glass-Ceramics* 2nd ed. (London, Academic Press, 1979) p. 116.
- [14] T.I. Barry, D. Clinton, L.A. Clinton, L. A. Lay, R.A. Mercer and R.P. Miller, *J. Mat. Sci.* 5 (1970) 117.
- [15] T.I. Barry, J.M. Cox and R. Morrell, *J. Mat. Sci.* 13 (1978) p. 594.