

LAS계 결정화유리의 화학적강화에 관한 연구

장 필순 · 강 원 호

단국대학교 공학대학 재료공학과

The Study on the Strengthening of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics by Ion Exchange

Phil-Soon Chang and Won-Ho Kang

Dept. of Materials Science Engineering, Dankook University

초 록 본 연구는 이온교환에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화유리의 강화에 관한 연구이다. 모유리의 이온교환 전후의 강도를 비교하였으며, 결정화유리의 결정화전후에 이온교환에 따르는 강도를 상호 비교하였다.

그 결과 모유리의 Na^+ 이온교환에 따른 최대 강도값은 $450^\circ\text{C}-3\text{hr}$ 의 열처리 조건하에서 최고 6배 ($60\text{kg}/\text{mm}^2$)의 강도값을 나타내었으며, 결정화후 이온교환에 따른 강도증가는 $450^\circ\text{C}-1\text{hr}$ 의 열처리 조건하에서 최고 10배의 강도증대효과를 보였다. 한편 과도한 이온교환 열처리조건하에서는 응력이완현상을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract Strengthening of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics by ion exchange was investigated. Bending strengths of the base glass before and after ion exchange were measured and effects of crystallization on the strengths of ion-exchanged glass were also examined. Strength of the base glass increased up to 6 times by ion exchange of Li^+ with Na^+ under heat treatment at $450^\circ\text{C}-3\text{hr}$. Glass-ceramics showed an increase in strength as much as 10 times by Na^+ ion exchanged at $450^\circ\text{C}-1\text{hr}$. However, and excessive heat treatment at temperature above 450°C and 1hr, resulted in the reduction of bending strength due to the surface compressive stress relaxation.

1. 서 론

유리중의 수식이온중 다가이온(multivalent ion)은 유리내에서 거의 이동하지 않지만 알칼리 이온과 같은 1가 이온은 유리내에서 비교적 용이하게 이동한다. 이때 이루어지는 이동의 용이성이 이온교환에 대한 기초를 제공한다. 즉 알칼리 성분이 함유되어 있는 유리를 타종의 1가 이온이 함유되어 있는 용융염에 침적시키면 유리중의 알칼리 이온이 확산하여 유리 표면으로 이동되어 용융염중의 1가 양이온과 교환하게 된다.

결정화 유리의 β -spodumene 고용체와 β -quartz 고용체에서도 마찬가지로 알칼리염조에 담그므로써 β -spodumene 고용체와 β -quartz 고용체의 Li^+ 이온 자리에 Na^+ 와 K^+ 로 자리바꿈 한다. 결과적으로 "crowding"^{1,2)}

표면 압축층을 만든다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화 조성의 모유리를 이온교환후의 강도, 이온교환 후 결정화시의 강도, 결정화후의 이온교환 시켰을 때의 강도를 상호 비교하였으며 Li_2O 의 함량에 따른 변화를 조사하기 위해 Li_2O 를 1.5mol에서 2.5mol까지 변화 시켜가면서 강도에 미치는 영향을 고찰하여 보았다.

2. 실험 방법

시편의 제조

본 실험의 기초유리조성은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계의 상평형도상에서 β -spodumene조성에 해당하는 것으로 SiO_2 를 1mol, Al_2O_3 를 0.2mol로 고정시킨 조성에 이온교환에 민감한 조성인 Li_2O 를 0.15-0.25mol로 변화를 주었으며 이들 변화에 따른 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of the base glasses.

	LiO	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
	(mole ratio)			additives(wt%)				
A	0.15	0.2	1	1.6	1.6	0.6	5	0.6
B	0.20	0.2	1					
C	0.25	0.2	1					

이들 조성에 핵형성제로 TiO₂를 5wt%로 고정시켰으며 수식 또는 중간 산화물인 ZnO와 MgO를 각각 1.6wt%씩 첨가하였으며, 또한 용융온도를 낮추기 위하여 Na₂O를 0.6wt% 첨가시켰다. 이들의 각 조성에 맞추어 배치 조합한 후에 V-mixer에서 충분히 혼합하여 super kanthal로에서 1600°C에서 2시간동안 용융시킨 후 기포제거의 방법으로 그 온도를 1550°C로 낮추어 1시간 동안 유지시킨 후 흑연판에 부어 모유리 시편을 제조하였다.

이와 같이 제조된 모유리를 소정(30mm×5mm×3mm)의 크기로 절단하고 각면에 발생된 crack를 제거하기 위해서 절단면을 diamond coated plate(#800)으로 연마한후 SiC 연마포(#1000, #1200, #2000)로 연마하였고, 다시 HF 2M 용액에 10초간 담가 미세한 crack를 최대로 제거하였다.

이온교환 열처리 조건 및 장치

열처리온도는 350°C에서 500°C까지 그 이상의 온도에서는 NaNO₃의 분해회발이 일어남으로 50°C간격을 두고 3시간동안 처리를 하였으며 그중 강도값이 가장 큰 온도인 450°C를 선정하여 1, 3, 5, 7시간의 간격을 두고 처리를 하여 강도를 측정하였다.

Ion교환 장치는 원통형 furnace의 내부중앙에 stainless steel bath를 설치하고, bath높이의 3/4까지 염(NaNO₃)을 채운 후 시편은 Fig. 1과 같이 setting하였다. 실험중 염의 온도구배와 농도구배를 줄이기위해 stirrer로 염을 교반시켰으며, 이때 stirrer의 회전수를 100rpm으로 고정하였다.

특성평가

각 조성에 따른 결정화 및 상전이에 의한 발열 peak온도를 찾고 이에 따른 결정화 범위를 알아보기 위해 기초유리의 시차열분석(DTA)을 행하였으며 또한 전이온도(T_g)와 연화온도(M_g) 및 열팽창계수를 결정화 열처

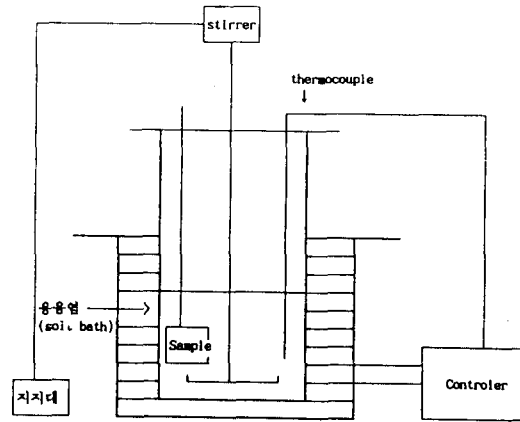


Fig. 1. Schematic diagram of ion exchange apparatus

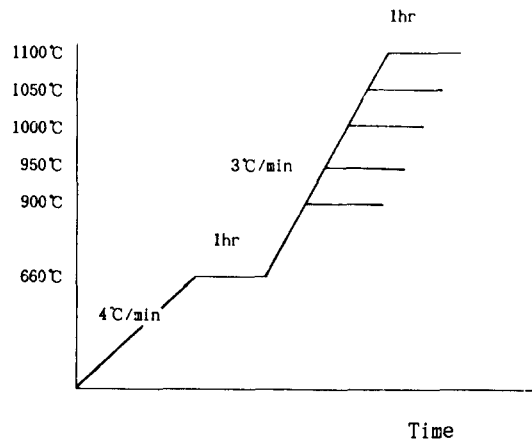


Fig. 2. The schedule of heat treatment temperature

리 전후에 TMA로 측정하였다.

열처리에 따라 석출하는 결정의 종류, 결정화도 또는 결정입자의 크기등을 알아 보기 위해 X-선 회절분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

열팽창 측정 및 시차열분석

시료 A, B, C의 열분석결과는 Table 2와

Table 2. Tg, Mg, Thermal expansion coefficient of base glasses

Sample	Tg	Mg	Thermal Exp. ($\times 10^{-7} \text{Cm}/^\circ\text{C}$)
A	580°C	629°C	49.7×10^{-7}
B	629°C	657°C	59.1×10^{-7}
C	652°C	693°C	64.3×10^{-7}

같다. 열팽창측정에 따른 연화온도는 630~690°C이었으나 결정화에 따른 1차 발열 peak는 778~830°C의 범위이었고 2차 발열 peak는 950~1100°C 범위에 있다. 1차 발열 peak는 β -eucryptite 결정에 기인된 것이고 2차 peak는 β -spodumene으로의 전이에 의한 것으로 판정되었다⁷⁾.

Li₂O의 함량이 증가하면서 서냉점과 연화점은 점차 감소하는 반면 열팽창계수는 점차로 증가하는 경향을 보이고 있다. McMillan은 일반적으로 핵형성온도는 전이점(T_g)보다 50°C 정도 높고⁵⁾ 결정생성온도보다 대략 150°C 정도 낮다는^{6,7)} 여러가지 연구 결과를 근거로 하여 최적 핵형성온도는 660°C로 정하였다.

최적 결정성장온도를 구하기 위하여 B조성을 660°C에서 1시간동안 유지하여 충분한 핵을 형성시킨후 β -eucryptite에서 β -spodumene으로 전이⁸⁾가 예상되는 1000°C 전후의 온도인 900°C에서 1100°C까지 50°C간격을 두고 각각 결정화시킨 열처리 과정이다. 결정화 시킨 시편의 X선 회절분석 결과를 Fig 3에 나타내었다.

900°C에서는 전형적인 β -eucryptite의 회절양상을 나타내었으며, 석출된 β -eucryptite 결정들은 950°C부터 β -spodumene으로 전이하기 시작하여, 1000°C에서는 β -spodumene이 주 결정상으로 존재하기 시작하였다. 그후 1050°C부터는 β -spodumene 결정상의 peak가 점차 강해지고 완전한 주 결정상이 되었다.

A조성, C조성을 같은 방법으로 실험하여 각각의 최적 결정성장온도는 1100°C, 1000°C로 정하였으며 주 결정상은 모두 β -spodumene이었다.

결정화도 분석

최적의 열처리조건에서 생성된 결정상의 결정화도를 조사하기 위하여 X-선 회절분석을

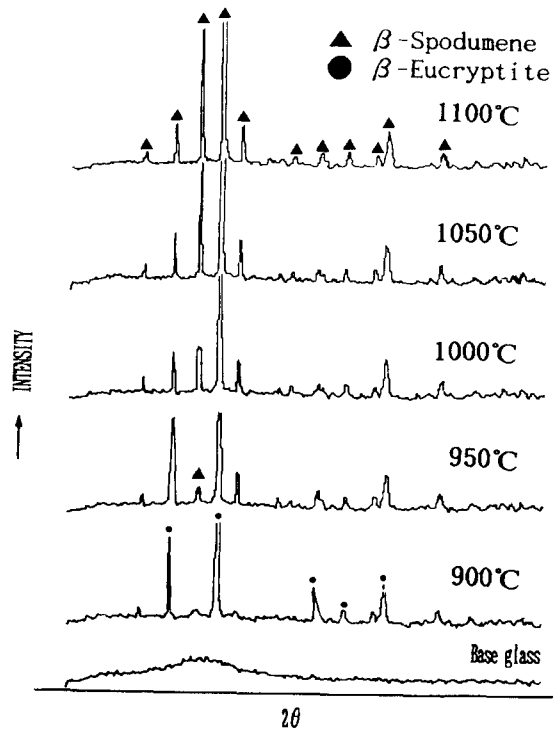


Fig. 3. XRD Patterns of crystallized glass B at various temperature

행하였다. 결정화도는 Ohlberg³⁾등이 제안한 비정질 산란법을 사용하였다.

본 실험에서는 상대적인 결정화도를 측정하기 위해 Quartz의 산란도를 표준시편으로 하였다.

각 조성의 결정화도를 Table 3.에 나타내었다.

위의 실험결과에 의하면 Li₂O의 mole비가 증가할수록 결정화 온도는 낮은데도 불구하고 결정화 속도가 커지며 결정량이 증가하는 것에 영향을 주고있음³⁾을 보여주었다.

결정화유리의 열팽창계수

결정화유리는 기초 유리의 조성에 따라 여

Table 3. Crystallinity changes according to compositions

Sample	Crystallinity
A	64.2%
B	72.8%
C	75.6%

러가지 결정상들이 석출하며, 이들 결정상 들은 잔류유리상과 공존하고 있다. 결정화 유리의 열팽창계수는 이들 결정들의 종류에 따른 열팽창계수 및 석출된 결정상의 체적분율과 잔류유리상의 열팽창계수의 평균값으로 나타난다.

LAS계에서 얻어지는 주요결정상들은 β -quartz, β -eucryptite β -spodumene 고용체들로서 각각의 결정축에 따라 열팽창의 정도가 매우 큰 이방성을 갖는 특성을 가지고 있다.

β -quartz 고용체와 β -eucryptite고용체는 열적이방성이 매우커서 온도가 높아짐에 따라 a,b축은 팽창하지만 c축은 감소하여 결과적으로 부팽창을 하는 비등방적인 열팽창 거동을 나타내게 된다^{8, 9, 10}.

β -spodumene고용체는 β -eucryptite와는 반대로 a축으로는 감소하고 c축으로는 증가하여 결정체적이 미세하게 증가하게 된다¹¹. 그러나, 각 고용체들의 열팽창계수는 고용된 물질의 종류 및 정도에 따라 조금씩 달라지게 된다. 이와같이 LAS계 유리내의 석출하는 결정상의 열팽창계수가 매우 작거나 부의 팽창값을 가지므로, 잔류 유리상을 내포하고 있는 결정화 유리의 열팽창계수는 매우 작거나 부팽창성을 나타내게 된다.

본 실험에서 결정화시킨 시편의 열팽창계수를 Table 4에 나타내었다.

3조성 모두 β -spodumene결정상으로 $10^{-7}\text{cm}^3/\text{C}$ 의 낮은 저열팽창계수를 나타내었으며 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ($n=4, 6, 9$)에서 n 의 값이 증가할수록 열팽창계수는 감소한다는 Ostertag, Fisher와 Williams의 보고¹²와 일치하는 것을 볼수 있었다.

유리의 곡강도

모유리의 Ion Exchange의 온도와 시간에 따른 곡강도

곡강도측정은 3점 곡강도법¹³을 사용하여 측정하였다. Fig. 4는 NaNO_3 용융염에서 B조성을 각각의 온도에서 3시간씩 이온교환 시킨 후 강도의 변화를 나타내었다. 450°C 까지 강도는 계속적으로 증가를 보이고 있으며, 450°C 이상에서는 응력완화^{14, 15}가 일어나 강도는 감소하였고 450°C 에서 최대의 강도를 나타내었다. 이와 같이 B조성의 온도에 따른 경향성을 바탕으로 하여 각 조성을 450°C 에서 각각의 조성을 시간에 따라 강도증가의 경향을 보았다.

Fig. 5는 450°C 에서 각조성의 모유리를 시간별로 이온교환후의 곡강도값이다. A조성의 경우 450°C -3h에서 가장 큰 강도 값을 보인 반면 Lithium의 함량이 상대적으로 많은 C조성은 450°C -1h에서 최대의 강도값을 보이고 있다. 이러한 결과로 보아 A,B조성보다 상대적으로 Lithium의 함량이 많은 C조성은 Li^+ 이온과 Na^+ 이온의 치환이 수월하게 이루어져 최대강도를 얻는데 필요한 시간이 단축되고 있으며 Li_2O 의 함량이 많을수록 glass에 형성된 응력완화 현상도 빠르게 진행되는 것을 볼수 있었다.

이러한 강화현상은 유리중에 함유되어 있는 Li^+ 이온의 반경(1.2\AA)보다 큰 용융염의 Na^+ (1.9\AA) 이온과 치환된¹⁶ 결과 알칼리 이온의 위치는 보다 큰 이온이 주위의 망목구조를 형

Table 4. The heat treatment condition and thermal expansion of crystallized glass

Sample	Nucleation Temperature	Crystallization Temperature	Thermal exp. Coeff. ($\times 10^{-7}\text{Cm}^3/\text{C}$, $20\text{-}300^\circ\text{C}$)
A	700°C	1100°C	10.9
B	660°C	1050°C	11.6
C	630°C	1000°C	23.5

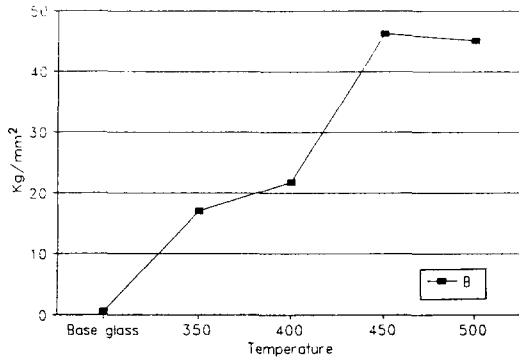


Fig. 4. Strength of glass B by exchanging Na⁺ for Li⁺ at various heat-treatment for 3hr

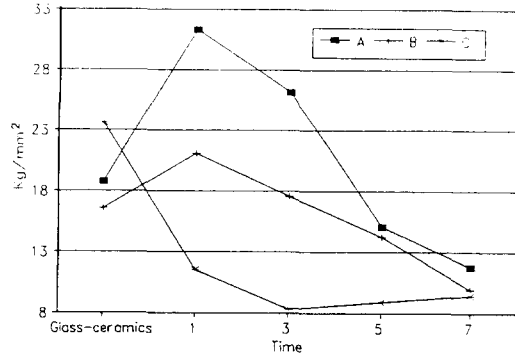


Fig. 6. Strength of crystallized glass after ion exchanged glass by variation of time at 450°C

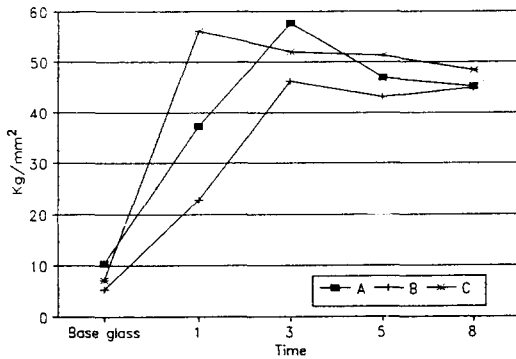


Fig. 5. Variation of strength at Na⁺ for Li⁺ ion exchanging time at 450°C

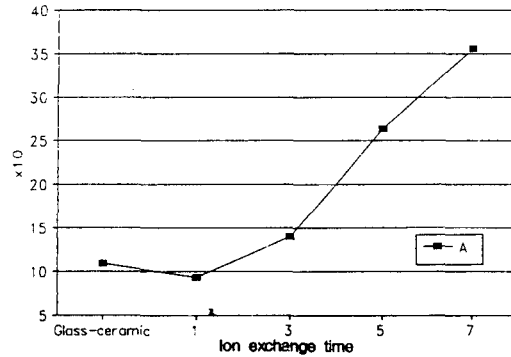


Fig. 7. thermal expansion coefficient after ion exchanged and crystallized glass by variation of time.

성하게 되어 보다 큰 압축응력을 발생하는 crowding현상^{1, 2)}에 의해 강화되는 것으로 볼 수 있다.

이온교환후 결정화시 강도변화

Fig. 6는 450°C에서 시간별로 이온교환의 시간의 변화를 준 후 열처리하여 결정화시킨 시편의 극강도를 측정된 값이다. 이 경우 A, B조성은 450°C-1h까지 처리시켰을때 강도의 값은 약간 증가하고 그 이후는 계속해서 감소하는 경향을 보이며 5시간 이후에는 모유리의 결정화 시편보다도 더 작은 강도값을 보이고 있다. 이러한 현상은 열처리중에 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계조성의 주결정상인 β-spodumene상으로 전이되어야 할 Li⁺이 Na⁺과 교환되면서 β-Spodumene으로 전이하지 못하고 Na⁺이온이 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계 결정상인 Nepheline⁸⁾상으로 전이가 일어나는 것으로 보인다. 이러한 Sodium aluminosilicate상은 균열과 고폭창

때문에 강도를 약화시킨다는 Karstetter와 Voss¹⁷⁾의 연구결과와 일치하였다.

Fig. 7은 A조성을 450°C 시간별로 이온교환시킨후 결정화시켜 열팽창계수를 측정된 값이다. 처음 모유리의 경우 50×10⁻⁷/°C이던 값이 결정화시 10×10⁻⁷의 낮은 열팽창계수를 보였다. 그러나 이온교환 시간이 길어지면서 표면에 열팽창계수가 큰 Nepheline상이 석출하면서 점차 열팽창계수의 값은 증가하는 것을 볼수 있는데¹⁸⁾ 이러한 고폭창이 강도저하의 원인으로 작용하는 것으로 보인다.

결정화후 Na⁺이온교환시 강도변화

Fig. 8은 각조성의 시편을 결정화시킨후에 NaNO₃용융염에서 450°C 시간별 이온교환한 시편의 강도를 나타낸 그림이다. Li₂O함량 변화에 따라 최대의 강도값은 B조성의 경우 450°C-1h에서 나타났으며 모유리에 비해 10배 이상의 고폭창을 얻을 수 있었다. 이것은

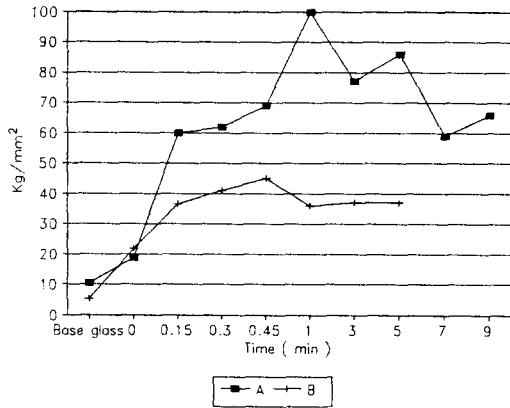


Fig. 8. Variation of strength at Na⁺ for Li⁺ ion exchanging time after crystallized glass at 450°C

완전히 β-Spodumene상으로 전이하지 않은 표면의 Li⁺이온이 Na⁺이온으로 교환되면서 표면에 큰 압축응력^{17, 18, 19)}의 생성 즉 모유리와 같이 crowing에 의해 강화되는 것으로 보이며 1시간 이후에는 응력완화^{13, 14)} 현상이 일어나 점차고 강도의 값이 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

비중측정

결정화유리에 있어서 이온교환 시간 및 이온교환 온도의 변화에 따른 비중의 변화를 알아보기 위해 비중액법을 이용하여 비중을 측정하였다.

Fig. 9는 결정화시킨 A조성을 NaNO₃용융염에서 처리온도 및 처리시간에 따른 비중의 변화를 나타낸것이다.

이온교환 처리온도 및 시간에 따라 온도가 증가할수록 처리시간이 길어질수록 비중은 미소하게 증가하는 경향을 볼수 있는데 이것은 Li⁺이온보다 질량이 큰 Na⁺이온이 서로 치환되면서 조직은 더욱 치밀하게 되고 비중이 증가하는 것으로 보인다.

이온의 침투깊이

모유리의 Na⁺이온 침투깊이

Fig. 10은 B조성의 모유리에 시간별로 이온교환후에 Na⁺이온의 침투깊이 EPMA로 측정 한 그림이다. 1시간 이온교환시에는 30μm의 Na⁺이온이 침투되었으며 3시간에서는 70μm의 Na⁺이온이 침투되어 있는 것을 볼수 있었으며 또한 5시간이후에는 시료 전체에 대하여 확산이 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다.

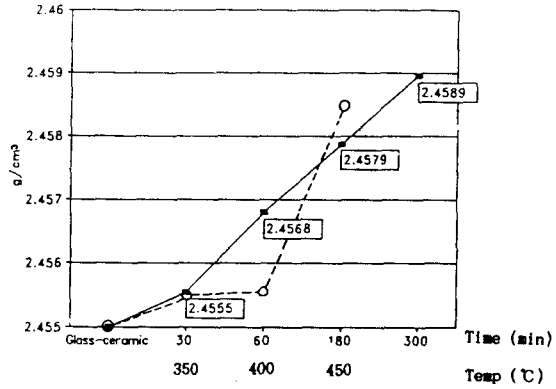


Fig. 9. Variation of density at Na⁺ for Li⁺ ion exchanging time and temperature after crystallized glass A

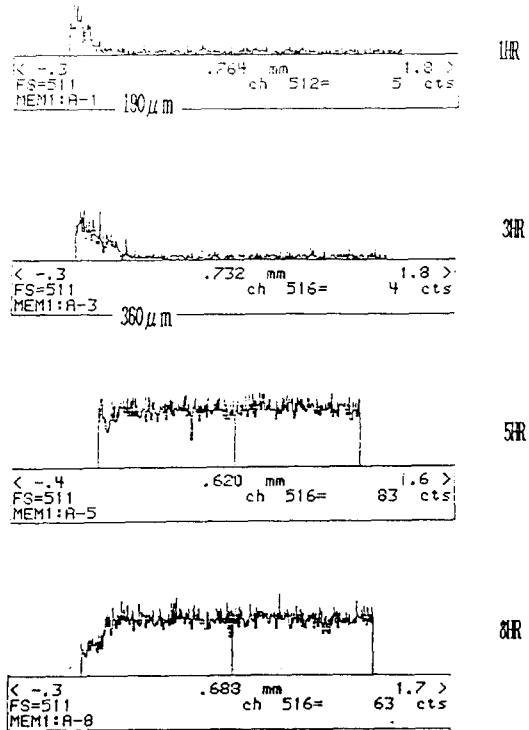


Fig. 10. Na⁺ ion penetration depth vs ion exchanging time in Base glass B

이것으로써 강도에 미치는 이온의 침투깊이는 너무 깊이 침투하였을 때보다는 표면에만 약간 침투 하였을때 보다더 큰 압축응력을 발생할수 있으며 더 큰 강도를 얻을 수가 있으며 시료전체에 이온이 침투하였을때는 응력완화가 일어나 강도가 저하하는 것을 볼수 있었다.

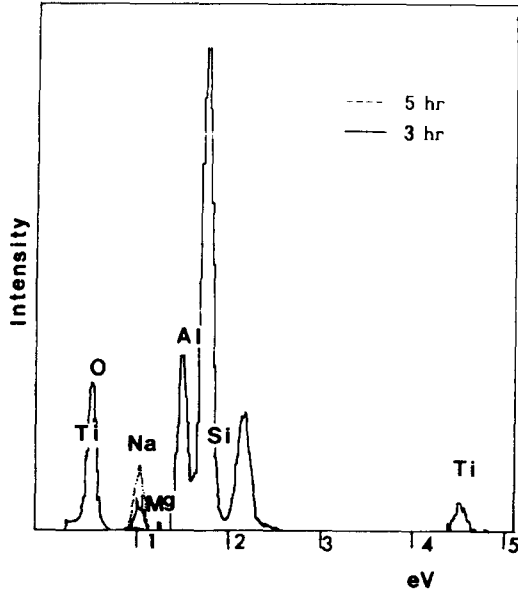


Fig. 11. EDS analysis of ion exchanged samples with crystallized glass A

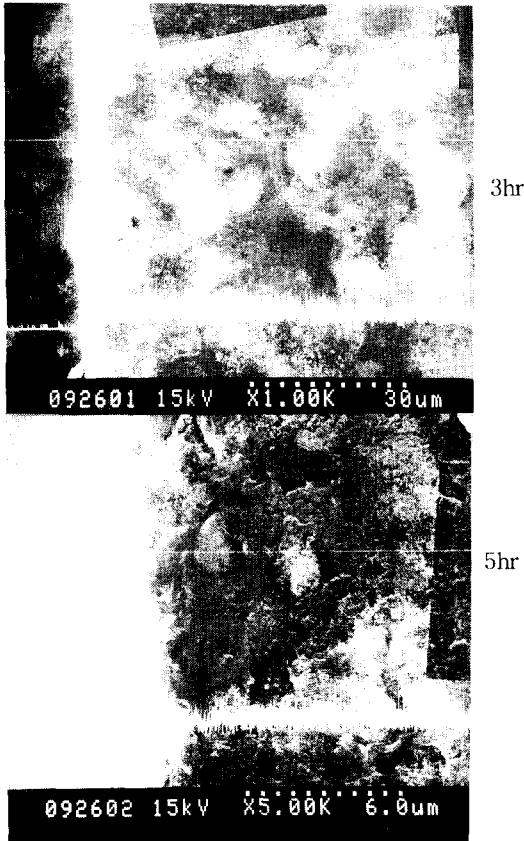


Photo 1. EDS line profile of Na⁺ ion at 450°C with crystallized glass A.

결정화유리의 Na⁺ 이온교환

Fig. 11은 결정화유리를 450°C에서 3시간 5시간 이온교환후 표면은 EDS로 성분분석한 그림이다.

용융염에서 1시간 처리시에는 Na의 양은 1.28wt%이었으며 3시간처리시에는 6.71wt%, 5시간 처리시에는 12.41wt%까지 Na의 양이 증대되는 것을 볼수 있었으며 표면의 이온교환량은 처리시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 볼수 있었다. Photo. 1의 EDS line분석한 결과에서는 이온침투깊이는 크지 않은 것으로 나타났다.

4. 결 론

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 결정화유리의 화학적강화에 대한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Li₂O함량 증가에 따라 전이점(Tg), 변형점(Mg), 결정화온도는 낮아졌으며 모유리의 열팽창계수는 증가하였다.
- 2) 모유리를 Na⁺ 이온교환시켰을 때 최고강도 450°C-3hr에서 나타났으며 모유리보다 최고 6배의 강도증대를 얻을 수 있었다.
- 3) 모유리를 Na⁺ 이온교환후 결정화시켰을 경우는 강도는 증가하지 않았다.
- 4) 유리를 결정화 열처리후 Na⁺ 이온교환시 강도는 크게 증대하였으며 450°C-1hr에서 모유리보다 최고 10배의 강도 증대효과를 볼수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. F. Bartholomew, H. M Garfinkel, in "Glass Science and Technology"(D.R. Uhlmann, N.J.Kreidl) Vol. 5(1980), 217-270, Academic Press.
2. M.E. Nordberg, E.L.Mochel, H.M.Garfinkel and J.S. Olcott J., Am Ceram, Soc 47 (1964), 215-219 10. G. Karreman, G. Eisenman : Bull. Math Biophy., 24(1962) p 413-427
3. S.M.Ohleberg, P.W.Strickler, "Determination of Percent crystallinity of a Partly devitrifrice glass by X-ray diffraction"J. Am, Ceram, Soc 45, 170-171(1962)
4. Yong-Wan Park, Jung-Eun Kim, Seog-

- Joo Yon and Jung-Hee Cho "Studies on transparently Crystallized Glass on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ composition" J. Kor. Ceram. Soc. 26(3) 315-322 (1989)
5. P.W.McMillian "Glass-ceramics" Academic press, 19-23, 245-266, New York, 1979
 6. Y.W.Park, C.K.Lee, Y.S.Ko, and J.E.Kim, "Studies on the crystallizing Glass on Low Li_2O Glass" J. Kor, Ceram, Soc 13(1) 30-34(1976)
 7. Y.W.Park, E.T.Kang, C.S.Park and M.D. Chem "Studies on the Glaze for high expansion glass ceramics" J.Kor. Ceram, Soc 17(4) 213-216(1980)
 8. D.A.Duke, J.E.Megles, J.R, T.F.Mac Dowell, and M.F.Bopp "Strengthening glass-ceramics by application of compressive glazes" Technical staffs division, Corning Glass Works, Corning, New York 14830 p98-102(1968)
 9. G.Partridge, "Nucleation and Crystallization Phenomena in Low expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass ceramics" Glass technology, 23(3) 133-138(1982)
 10. ニュガラスハンドブック 471-479(1991)
 11. Q.Q Chen, P.L.Gai, G.W.Groves, "Microstructure and grain growth in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics" J. Mat. Sci. 17, 2671-2676(1982)
 12. W. Ostertag, G.R.Fischer, and J.P Williams, "Thermal Expansion of Synthetic β Spodumene and β -Spodumene-Silicate Solid Solutions" J.Am.Ceram.Soc., 51(11) 651-654(1968)
 13. J.T.Jones and M.F. Berard "Ceramics industrial processing and testing" The Iowa state university press, 147-152(1972)
 14. H. Ohta, "The strengthening of Mixed Alkali Glass by Ion Exchange" Glass tech. 16(1), 25-29(1975)
 15. A.K.Varshneya : "Influence of strain Energy of Kinetics of Ion Exchange in glass" J.Am.Ceram. Soc., 58(3-4) 106-109 (1975)
 16. S.S.Kistler, "Stress in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions" J.Am.Ceram, Soc., 45(2) 59-68(1962)
 17. B.R.Karstetter and R.O.Voss "Chemical Strengthening of Glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ " Tech staffs Division, Corning. New York(1967)
 18. 新しいガラスとその物性 p451-497(1984)
 19. A. Ismail A, Abdel-Latif and Delbert E. day "Internal Friction of ion exchanged $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ Glass" J.Am, Ceram, Soc 55 p279-284(1972)