

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂(LAS)계 결정화유리에서 결정크기와 표면조도 관계

김유진 · 황성진 · 김형순^{†*}
순천대학교 재료·금속공학과

Relationship between Surface Roughness and Crystal size of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramic System

Yu Jin Kim, Seong Jin Hwang and Hyung Sun Kim^{*†}

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University,
#315, Maegok-dong, Sunchon. 540-742

(2004년 5월 19일 받음, 2004년 7월 14일 최종수정본 받음)

Abstract The glass-ceramic based on LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂) system was observed using SEM(Scanning Electric Microscopy) and AFM(Atomic Force Microscopy) and it was expected to get a correlation between the crystal size and the surface roughness through the result. At heat treatment conditions (the nucleation: 740~800°C, the crystal growth: 900~1150°C), the crystal size was increased from 72 to 450 nm so that the mean of surface roughness was also risen from 0.8 to 6.3 nm. Based on the results, the surface roughness of glass-ceramic is controlled by the factors, crystal size, crystallines, and the condition of heat treatment.

Key words LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂), Atomic force microscopy(AFM), Surface roughness, Glass-Ceramics.

1. 서 론

일반유리의 제조 또는 열가공시에 발생하는 실투와는 달리, 적절한 조성의 유리를 제어된 조건하에서 열처리를 하면, 유리 내에 미세한 결정의 집합체를 석출시킬 수 있어서 결정화유리를 얻을 수 있다.¹⁾ Stookey에 의하여 발명된 결정화유리는 기초유리와는 달리 유리 내에 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.²⁻⁵⁾

결정화유리의 조성계 중 실용되고 있는 것으로는 MgO-Al₂O₃-SiO₂, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂, Na₂O-Al₂O₃-SiO₂, PbO-ZnO-B₂O₃, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 등이 있다.³⁾ 많은 결정화유리 중 제일 먼저 개발된 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS)계 결정화유리는 산업적, 경제적인 중요성을 얻었다. 그리고 초내열성 결정화유리로서 전기전자부품, 천체망원경의 반사경, 직화용 조리기기, 군사용 부품 등에 광범위하게 이용되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 광전자 부품에 그 응용범위를 확대하는데, 즉 투광성이 중요하거나 결정화도가 높은 결정화유리를 제조하는 경우에, 결정크기에 따라 표면상태가 달라 빛의 반사도 또는 표면의 거칠기 등에 영향을 줄 수

있다. 그러나 이러한 상관관계에 대한 연구의 결과는 찾아보기 어렵다.

본 연구에서는 LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 결정화유리를 열처리 온도와 시간에 따른 표면조도와 미세조직의 변화를 알아보기 위해서 OM, AFM, SEM, XRD 등을 이용하여 정량적으로 분석하였다. 이와 같은 열처리의 조건, 결정상의 종류, 크기, 결정상간의 간격 등이 표면의 조도에 미치는 영향에 대한 연구결과를 제시하였다.

2. 실험 방법

이 실험에 사용한 유리조성은 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂에 MgO와 핵생성제로 TiO₂가 미량으로 첨가되어 이루어져 있다. 이 시료를 전자저울에서 칭량하여 충분히 혼합한 후, 알루미늄나 도가니에 담아 1600°C의 전기로에서 1h 동안 용융하였다. 제조된 유리의 시차열분석과 열팽창측정 곡선에서 연화온도와 전이온도를 바탕으로 핵생성온도를 결정하였다. 모유리의 열팽창측정 곡선은 5×5×5 mm³ 크기의 괴상으로 제조한 후 열분석기(TMA, Rhometric U.K)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 측정하였다. 시차열분석은 유리분말을 백금 시편도가니에 넣어 전기로를 이용하여 1400°C에서 1h 동안 용융하였다. 그리고 상온까지 냉각하여 괴상상태로 만들어 DTA(Differential Thermal Analysis, DTA-TA 1500, USA)를 이용하여 측

[†]E-Mail : hskim@sunchon.ac.kr

정하였다. 승온 속도를 10°C/min로 하여 1500°C까지 측정하여 열적변화를 조사하였다.

모유리를 0.5×0.5 cm² 크기로 절단하여 SiC 연마지의 습식연마와 0.3 μm의 Al₂O₃ 분말, 0.25 μm의 diamond 분말로 정연마하였다. 그리고 연마된 모유리를 시차열분석과 열팽창곡선을 바탕으로 핵생성온도를 740, 760, 780, 800°C로 변화시키고, 각 각 결정성장 온도를 900, 1100°C로 하여 열처리를 하였다. 그리고 핵생성온도를 760°C로 고정시키고 유지시간을 0.5~4시간으로 하여 900~1150°C 온도의 범위에서 결정성장시켰다.

열처리조건에 따른 표면조도의 변화를 관찰하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscopy, Autoprobe CP-Research) 분석을 하여 R_a(mean surface roughness)와 R_q(root mean squared roughness) 값을 측정하였다.⁸⁻¹⁰⁾ 생성된 핵의 결정상을 확인하기 위하여 유리를 마노유발에서 분쇄하여 325 mesh 에서 체가름한 시료를 이용하여 X-선 회절분석(XRD, Rigaku, D-Max 3C, Japan)을 하였다. 피크 프로파일의 해석은 정확한 결과해석을 위해서 프로그램(Multiple Peak Separation, SoftDisc, Korea)을 이용하여 피크를 분석하였다. 또한 연마한 시편을 10% HF 용액에 에칭하여 광학현미경 (Olympus BH2-UMA)과 전자주사현미경 SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL JSM-T330A)으로 분석하여 열처리 조건에 따라 석출된 결정상의 크기와 모양 등 표면의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

LAS 유리를 760°C에서 핵생성을 하고, 결정성장을 900°C와 1100°C에서 열처리 한 조직사진을 Fig. 1, 2에 나타내었다. 결정성장시간이 증가함에 따라 900°C에서는 결정상의 크기가 72~106 nm로 변화하였으며(Fig. 1), 1100°C에서는 337~418 nm의 변화를 보였다(Fig. 2). 그리고 결정상의 크기가 100 nm 이하가 되면 투명했으며, 그 이상이 되면 불투명하게 나타났다. 이것은 투명성을 유지하기 위해서는 결정의 크기가 가시광의 파장범위보다 훨씬 작은 약 100 nm 이하이거나, 결정상의 광학적 이방성이 작고, 결정상과 유리상과의 굴절율차가 작아야 하기 때문이다.⁴⁾

이와 같은 결정상의 크기 변화에서 결정성장의 속도를 알아보기 위해 760°C에서 핵생성, 950~1150°C에서 결정성장시킨 결정화유리를 분석하였다. 그 결정성장속도는 1050°C를 전환점으로 저온에서 일정한 속도로 급격히 증가한 경향을 보이면서(Fig. 4), 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성장속도가 빨라지면서 결정상의 크기는 증가하였다(Fig. 3).

석출된 결정상에 대한 XRD 결과 (Fig. 5와 Fig. 6)는 900°C에서 열처리 한 것은 주결정상이 시간이 증가함에 따라 Li_xAl_xSi_{1-x}O₂에서 β-LiAlSi₂O₆로 변화였다. 그리고 1100°C에서 열처리 한 것의 주결정상은 LiAlSi₃O₈으로 시간에 따른 변화는 보이지 않았다. 결정구조에서,

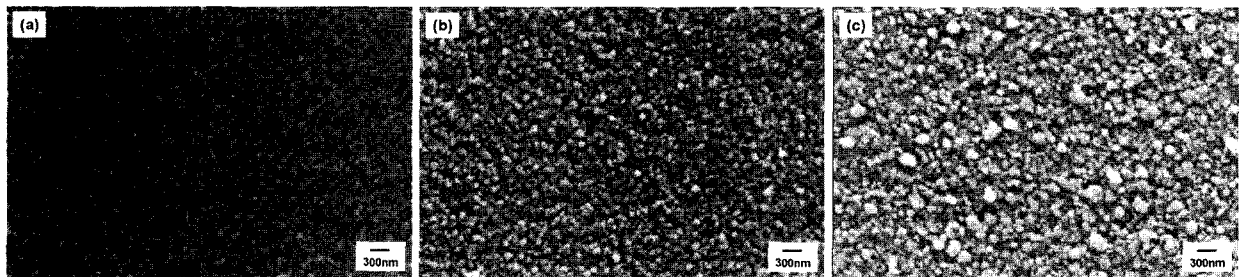


Fig. 1. Microstructure (etched surface) of glass-ceramic heat treated (at 900°C) for different holding time (a) 30 min, (b) 1 h and (c) 2 h after nucleation at 760°C.

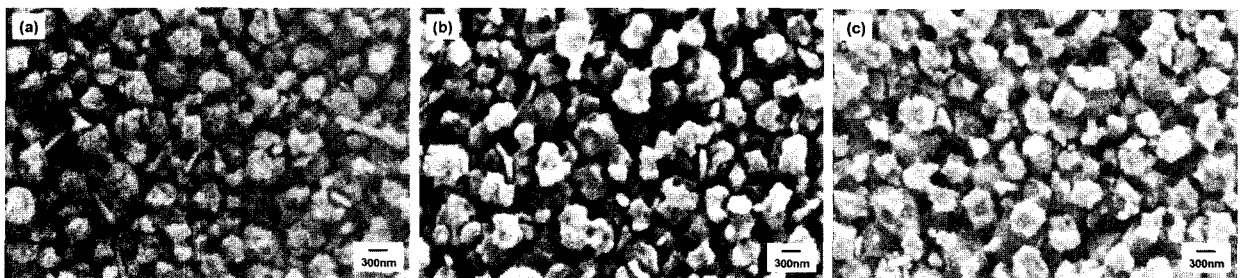


Fig. 2. Microstructure(etched surface) of glass-ceramic heat treated(at 1100°C) for different holding time (a) 30 min, (b) 1 h and (c) 2 h after nucleation at 760°C.

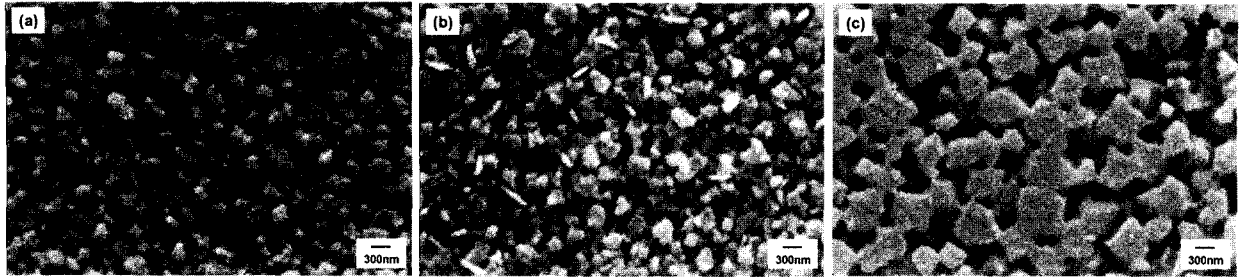


Fig. 3. Microstructure(etched surface) of glass-ceramic heat treated at (a) 950°C, (b) 1050°C and (c) 1150°C after nucleation at 760°C.

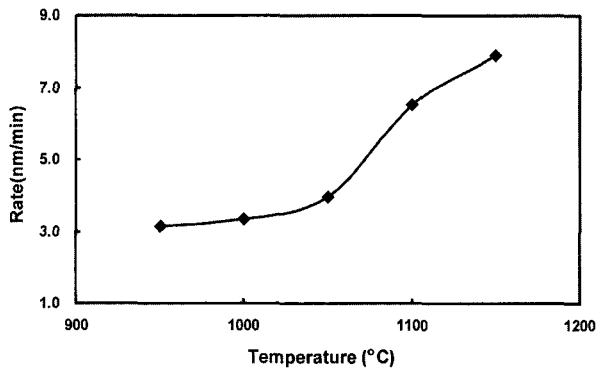


Fig. 4. Crystal growth rate of glass-ceramic heat treated at different temperature (950~1150°C) for 1 h after nucleation at 760°C.

900°C에서 1시간을 열처리했을 때는 격자상수가 $a=5.18\text{\AA}$, $c=5.43\text{\AA}$, cell 부피, $V=126.4\text{\AA}^3$ 로 hexagonal의 특성을 보였다. 유지시간이 2시간 이상에서는 격자상수는 $a=7.53\text{\AA}$, $c=9.15\text{\AA}$, cell 부피, $V=520.07\text{\AA}^3$ 로 a축, c축, cell 부피가 증가하였고, tetragonal 구조를 보였다. 1100°C에서 1시간을 열처리 했을 때의 격자상수는 $a=7.46\text{\AA}$, $c=9.10\text{\AA}$, cell 부피, $V=507.8\text{\AA}^3$ 로 tetragonal 구조를 보였다. 고온에서 그리고 저온에서 장시간의 열처리 경우에는 tetragonal 구조를 나타냈다.

760°C에서 핵생성을 하고, 결정성장을 각각 900°C와 1100°C에서 유지시간을 0.5~4시간으로 하여 표면조도(R_q)의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 7과 같다. 900°C에서는 표면조도가 1.3~4.14 nm로 변화였으며, 1100°C에서는 4.2~8.5 nm의 변화를 보였다.

이 결과로부터 시간변화에 대한 표면조도의 변화는 저온 및 고온에서 1시간 이상부터는 현저한 변화가 없이 완만한 증가를 나타냈다. 한편 핵생성 및 결정성장은 온도 변화에 대한 표면조도의 변화는 900°C에서 결정성장의 경우, 2.2~5.2 nm로 변화였으며, 1100°C에서는 6.3~8.0 nm를 보였다(Fig. 8). 열처리의 시간과 온도가 증가할수록 표면조도의 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

760°C에서 핵생성 후 각각 900°C와 1100°C에서 결

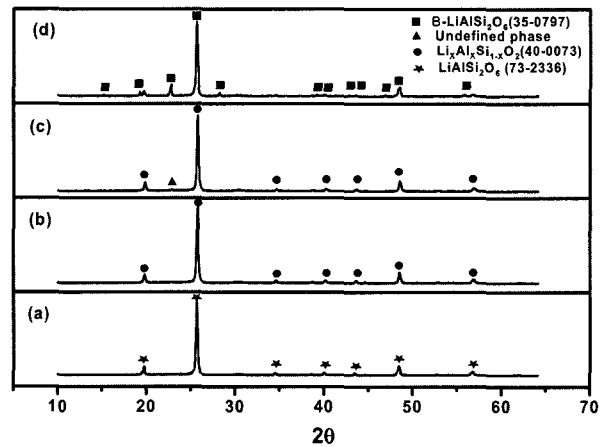


Fig. 5. XRD patterns of glass-ceramic heat treated(at 900°C) for different holding time (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 4 h after nucleation at 760°C.

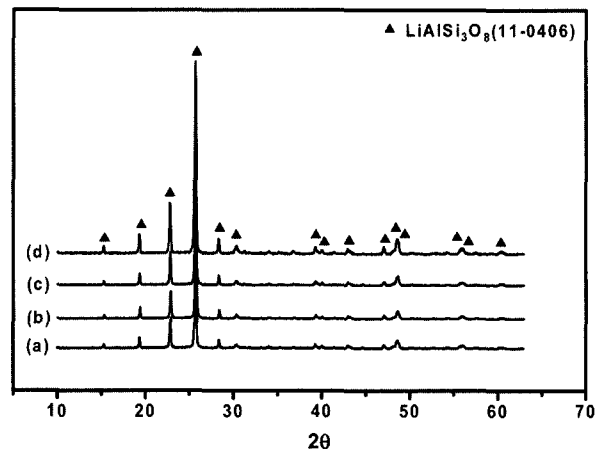


Fig. 6. XRD Patterns of glass-ceramic heat treated(at 1100°C) for different holding time (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 4 h after nucleation at 760°C.

정성장된 결정화유리의 AFM 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 표면조도(R_q)가 900°C에서 결정성장을 시킨 것은 3.7 nm, 1100°C에서는 6.9 nm 값을 보였다. 열처

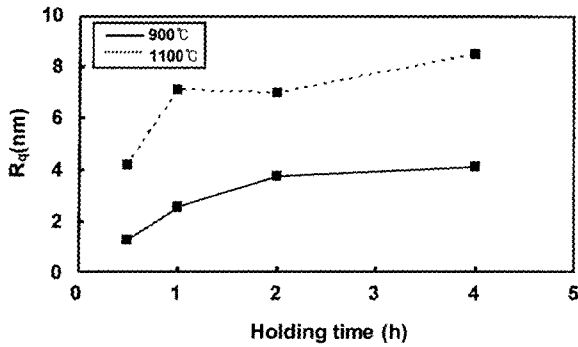


Fig. 7. Surface roughness(R_q) of glass-ceramic heat treated (at 900°C, 1100°C) for different holding time (0.5, 1, 2 and 4 h) after nucleation at 760°C.

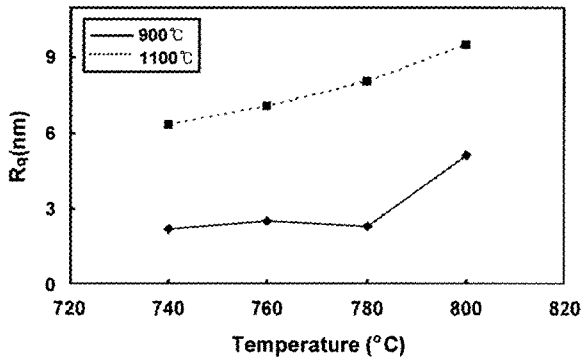


Fig. 8. Surface roughness(R_q) of glass-ceramic heat treated (at 900, 1100°C) after nucleation at 740, 760, 780 and 800°C for 1 h.

리 온도가 높을수록 거칠은 표면형상을 나타내었으며, 나노미터 크기의 결정상의 크기가 열처리 온도가 높아질수록 증가하면서 균일하게 분포되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 760°C에서 핵생성 시킨 후 결정성장온도를 900~1150°C로 한 결정화유리의 표면조도(R_q)에 영향을 미치는 인자들을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정상의 크기는 증가하면서 각 석출되는 결정의 수는 감소하는 경향을 보였으며, 표면조도는 증가하여 거칠은 표면을 보였다. 그리고 이들의 관계를 대략적

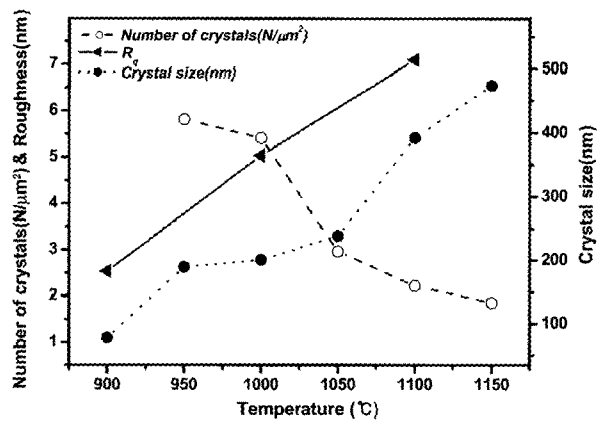


Fig. 10. Crystal density, roughness and crystal size as a function of heat treatment temperature.

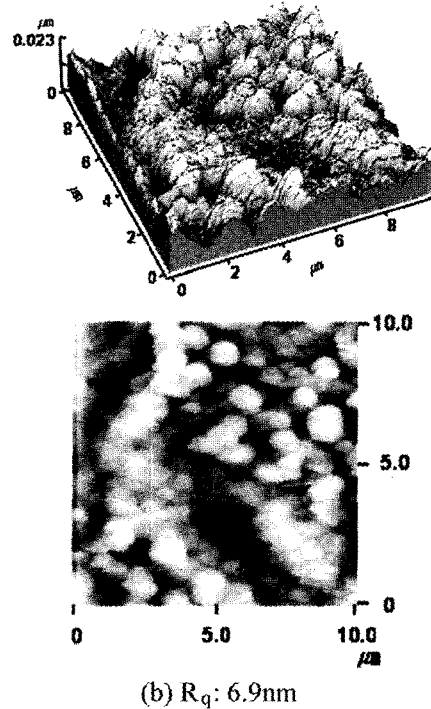
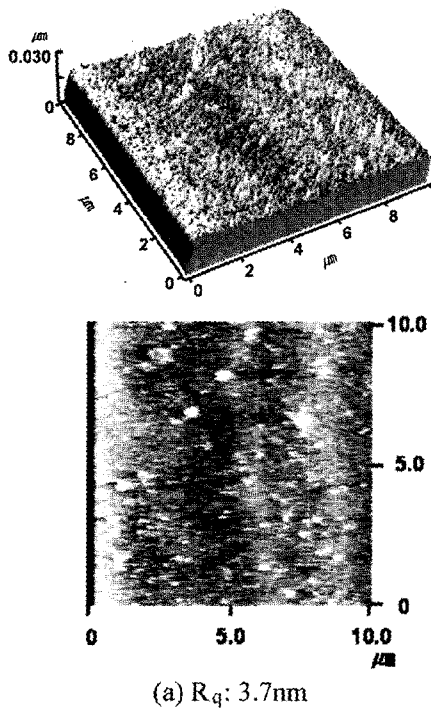


Fig. 9. Atomic force microscopy of glass-ceramic heat treated at different temperature (a) 900°C (b) 1100°C for 2 h after nucleation at 760°C.

으로 그림으로 나타내었다(Fig. 11). 결정의 크기가 클수록 단위 면적당 결정의 수는 적어지며, 이에 표면 조도는 높게 되고 표면이 거친 형상을 나타냄을 알 수 있다. 반면에 결정의 크기가 작은 경우, 단위 면적당 결정의 수는 많아지며, 표면조도는 작아져서 표면이 매끄럽게 된다. 이에 표면 조도에 크게 영향을 주는 인자 중 결정 수에 대한 분석을 위해 온도와 유지 시간에 변화를 주어 관찰 하였다(Fig. 12). 이와 같이 결정의 수는 두 개의 인자, 즉 결정의 성장온도와 유지시간에 따라 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 Tamman 곡선으로 설명될 수 있다.³⁾

총괄적으로 결정상의 크기와 표면조도(R_a , R_q)의 변화를 비교하여 Fig. 13에 나타내었다. 결정상 크기가 72~450 nm로 증가함에 따라 R_a 는 0.85~6.32 nm의 범위로, R_q 는 1.27~8.51 nm의 범위의 값을 보였다. 즉, 결정상의 크기가 증가함에 따라 표면조도(R_a , R_q)가 증가하는 직선비례 관계를 알 수 있었다. LAS 계의 결정화유리의 표면조도는 열처리의 조건, 결정상의 크기, 결정의 수 등의 인자에 영향을 받고, 핵생성 시에 핵의 성장조건, 결정성장 시에 결정성장의 조건에 의한 결정이 배열되는 상태에 의하여 결정되는 것을 이 실험결과를 통하여 확인 하였다. 표면조도와 결정의 크기관계는 투광성 및 불투광성의 내열 결정화유리 및 저팽창 결정화유리 등의 제조에 활용할 수 있다.

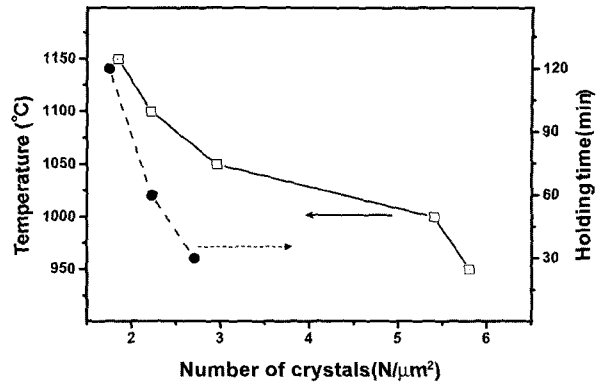


Fig. 12. The number of crystals based on increasing temperature and holding time.

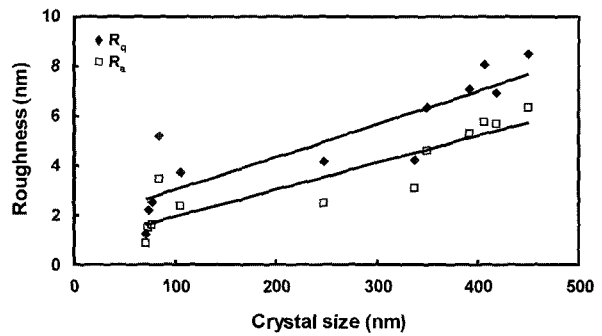


Fig. 13. Surface roughness parameters R_a and R_q versus the crystal size ($R_a : r^2 = 0.81$; $R_q : r^2 = 0.76$).

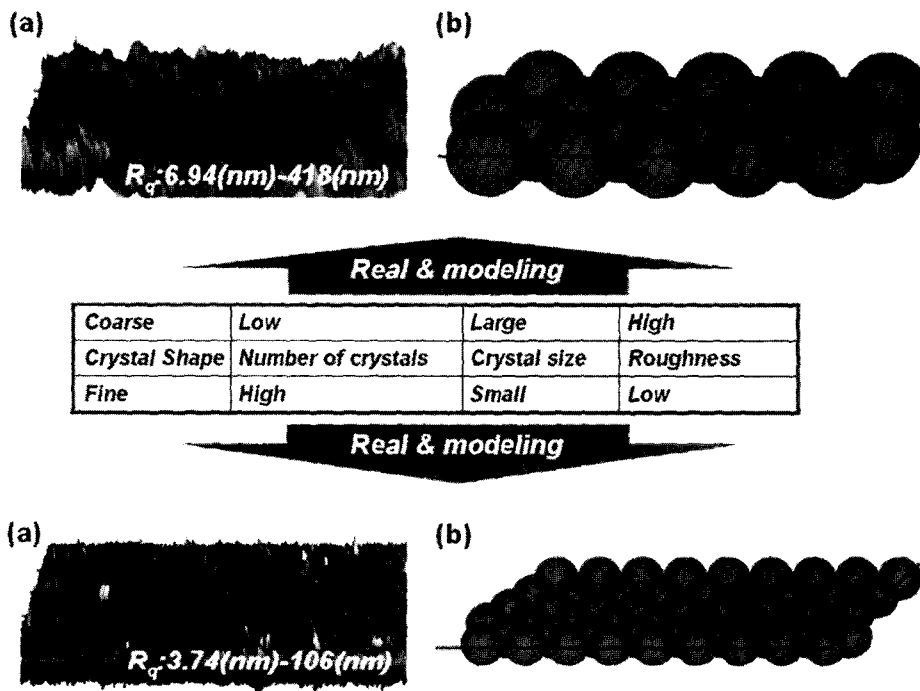


Fig. 11. Modelling of crystal conditions with various factor: (a) Surface morphology of glass-ceramics (b) State of crystal distribution in surface.

4. 결 론

LAS계 결정화유리를 열처리 조건에 따라 석출된 결정상의 크기와 표면조도(R_a , R_q)의 관계를 SEM과 AFM을 통해 관찰하였다. 열처리 온도를 900°C로 했을 경우 결정상이 $Li_xAl_xSi_{1-x}O_2$ 로 hexagonal의 구조를 보이면서 결정상의 크기가 78 nm로 투명함을 보였다. 그리고 표면조도(R_q) 또한 2.54 nm로 작은 값을 나타내었다. 그러나 1100°C에서 열처리를 했을 경우 결정상이 $LiAlSi_3O_8$ 로 tetragonal 구조로 변화면서 결정상의 크기 또한 391 nm로 증가하면서 외관상 백색을 나타내었다. 그리고 표면조도(R_q)는 7.1 nm로 낮은 온도에 비해 높은 값을 보였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성장속도가 빨라지면서 석출되는 결정상의 크기는 증가하였다. 따라서 석출되는 결정의 수는 감소하는 경향을 보였으며, 표면조도는 증가하여 거칠은 형상을 보였다.

참 고 문 헌

1. Y. W. Park and Y. W. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **29**(3), 223-231 (1992).
2. J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, UK, (1997).
3. W. Holand and G. Beall, Glass-Ceramic Technology, The American Ceramic Society, USA, (2002).
4. G.H. Beall, D.A. Duke, "Transparent Glass Ceramic," J. Mat. Sci., **4**, 340-352 (1969).
5. M. Guedes, A.C. Ferro and J.M.F. Ferreira, J. Euro. Ceram. Soc., **21**, 1187-1194 (2001).
6. P. Riello, P. Canton, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verita, G. Fagherazzi, H. Hofmeister and S. Hopfe, J. Non-Cryst. Solids, **288**, 127-139 (2001).
7. B. Karmakar, P. Kundu, S. Jana and R.N. Dwivedi, J. Am. Ceram. Soc., **85**, 2572-2574 (2002).
8. X. P. Luo, N. Silikas, M. allaf, N. K. F. Wilson and D. C. Watts, Surf. Sci., **491**, 388-394 (2001).
9. E. Radlein and G. H. Frishat, J. Non-Cryst. Solids, **22**, 69-82 (1997).
10. A. Karthikeyan and R. M. Almeida, J. Non-Cryst. Solids, **274**, 169-174 (2000).
11. K. D. Kim, S. H. Lee and H. K. Ahn, J. Non-Cryst. Solids, **336**, 195-201 (2004).

1. Y. W. Park and Y. W. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **29**(3),