

가시광 스펙트럼 영역에서 선택적인 투과와 내열충격성을 갖는 LAS계 글라스세라믹의 특성

변우봉  
한국전기연구원

Characteristics of glass-ceramics of LAS system having high thermal shock resistance and selective transparency in visible region of spectrum

W.B.Byun  
Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract** - LAS(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)계에 전이금속과 희토류 이온을 첨가한 글라스세라믹의 colouring에 대한 특성 분석이 이루어졌다. 투과성이 높고, 내열 충격성이 우수한 글라스세라믹을 제조할 수 있었으며, 주 결정상은 β-eucryptite(SS)이었다. 또한 colouring에 의한 빛의 흡수 특성과 이러한 글라스세라믹에서의 colouring 이온의 구조적 상태가 조사되었다.

Lithium aluminosilicate 계에서 중요한 결정상은 eucryptite(Li<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>), spodumene((Li<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4SiO<sub>2</sub>)와 petalite((Li<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 8SiO<sub>2</sub>)로서 3상계 다이어그램에서 글라스를 형성하는 영역 안쪽에 연결시켜주는 선위에 놓여있다. 이러한 계의 phase diagram은 그림 1에 주어져 있다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 고온에서 저온산인 α-eucryptite와 α-spodumene는 고온상으로 비가역적으로 바뀌며, β-spodumene와 β-eucryptite는 nonstoichiometric 조성 영역에서 형성된다.

1. 서 론

미국 Corning 사의 stookey[1]에 의해 처음으로 결정화유리(glass-ceramics)를 제조한 이후 많은 연구자에 의해 여러 가지 조성계의 결정화유리가 연구되고 실용화되었다.[2] 이러한 결정화유리 중에는 투명성을 해 주기 위해 결정입의 크기를 가시광 파장보다 작게해야 한다. 그러나, 지금까지 이러한 결정화유리는 주로 높은 투과율과 높은 열저항을 갖는 글라스세라믹 제품을 가지고 있으나, 선택적인 스펙트럼 영역에서의 투과나 반사의 기능을 갖는 제품 개발은 없다.

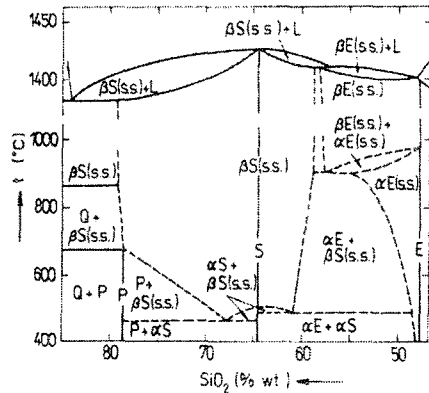


그림 1. SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>의 phase diagram  
βP-petalite, βS-spodumene, βE-eucryptite, Q-quartz, s.s.-solid solution, L-liquid

특히 선택적인 스펙트럼 영역에서 투과나 반사의 기능을 갖는 광필터는 현재 유리에 의해 적용되고 있으나, 열충격 저항과 열적 안정성이 비교적 낮다(200-250℃). 따라서 낮은 열팽창 계수를 갖는 유리조성 개발 또는 급냉 또는 이온 교환 등의 유리 강화법을 사용하는 경우도 있지만 열 충격 저항이 400℃를 넘지 않고 제작 비용이 매우 높은 단점이 있다. 투과 글라스세라믹에 의한 광필터의 개발은 열 충격 저항을 700℃까지 증가시킬 수 있으며, 제조 단가를 유리 제조 단가로 낮다. 위에서 언급한 성질들은 TiO<sub>2</sub>로 핵 생성된 lithium aluminosilicate 계의 결정화 유리(글라스세라믹)를 사용하여 만족시킬 수 있다. 이러한 글라스세라믹스의 낮은 열팽창계수(CTE)는 결정상의 석출(β-eucryptite solid solution, SS)과 밀접한 관계를 가지고 있다.

2.1.2 투과 글라스세라믹의 광 손실 특성

따라서 본 연구에서는 낮은 열팽창 계수를 갖는 LAS계 글라스세라믹을 기본 조성으로 color dopants의 의한 광특성(빛의 흡수, 투과) 등이 color dopants의 종류, 핵형성 및 열처리 등에 의한 영향 등이 조사하는 것이 주목적이다.

빛 에너지가 매질에 의해 약해질 수 있는 방법은 두 가지이다. 첫째는 원자 흡수(atomic absorption)이며, 이것은 빛 에너지를 매질에서 열로 바꾼다. 두 번째는 빛의 산란으로서 원자, 분자 또는 이온들에 의한 흡수 또는 동시에 재 방사를 포함한다. 글라스세라믹 재료에서 빛의 투과는 주로 결정 크기에 의해 영향을 받는다. 만일 결정이 가시광선의 파장보다 짧을 경우(λ < 0.4μm), 글라스세라믹 재료는 투과성 기능을 갖는다. 또한 빛의 투과에 영향을 주는 또 다른 인자는 optical anisotropy이며, 글라스와 결정상 사이의 refractive index 차이이다. 만일 refractive index 차이가 작거나 거의 0에 가까우면, 결정크기가 빛의 파장보다 클 경우라도 재료는 빛을 투

2. 본 론

2.1 이론적 배경

2.1.1 LAS(Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)계 글라스세라믹

과한다. 글라스세라믹에서 빛의 산란에 의한 빛의 손실은 수 %에서 100%까지 변한다. 이때 재료의 형태는 거의 완전 투과와 유백광에서부터 불투명한데까지 변한다. 투명한 글라스세라믹 재료는 가시광 영역에서 흡수에 기인한 yellow-brown색을 띤다. 즉, 글라스세라믹의 색은 티타늄 이온과 출발물질에서 첨가물로 첨가된 철 이온 사이의 내부전자가 전이에 의해 일어나며 이는  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+} \rightarrow Ti^{3+}$ 와  $Ti^{4+} \rightarrow Fe^{2+}$ 이다.

## 2.2 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 1급을 사용하였다. 핵생성제로는  $TiO_2$ 와  $ZrO_2$ 를 사용하였으며, 점도를 낮추기 위해  $P_2O_5$ 를 10mol%까지 변화시켰다.

## 2.3 실험 결과 및 고찰

### 2.3.1 핵 생성제의 종류에 따른 글라스세라믹의 광 흡수 의존성

$TiO_2$ 의 농도가 3-6mol% 이상인 글라스세라믹은 violet 스펙트럼을 흡수하며, 더 이상의 증가는 초기 글라스와 글라스세라믹에서 강한 흡수를 보여준다.  $TiO_2$ 를  $TiO_2+ZrO_2$ 의 mixture로 대체시킬 때 즉, titania의 농도를 감소시킬 때 빛의 심한 흡수의 감소가 나타난다. 이러한 두 mixture를 사용해서 1cm당 91-93%의 투과를 얻었다(표 1). 그러나  $ZrO_2$ 의 첨가는 melting point를 증가시켜 제조상의 어려움이 있기 때문에 실제로는 적합한 조합이 요구된다.

표 1. 조성과 핵생성제에 따른 투과율 변화

| 시료 # | 조성(mol.%) |           |         |          |         |         | 투과율 (%) |
|------|-----------|-----------|---------|----------|---------|---------|---------|
|      | $SiO_2$   | $Al_2O_3$ | $Li_2O$ | $P_2O_5$ | $TiO_2$ | $ZrO_2$ |         |
| 1    | 73        | 15        | 12      | -        | 4       | -       | 87      |
| 2    | 73        | 15        | 12      | -        | -       | 3.5     | 94      |
| 3    | 73        | 15        | 12      | -        | 2       | 2       | 93      |
| 4    | 71        | 17        | 12      | -        | 5       | -       | 89      |
| 5    | 71        | 17        | 12      | -        | 2       | 2       | 91      |
| 6    | 65        | 20        | 12      | 3        | 4       | -       | 87      |
| 7    | 64        | 24        | 12      | -        | 7       | -       | 84      |
| 8    | 64        | 20        | 12      | 3        | 2.5     | 2.5     | 92      |
| 9    | 58        | 24        | 12      | 6        | 5       | -       | 85      |
| 10   | 54        | 24        | 12      | 10       | 2.5     | 2       | 91      |

### 2.3.2 글라스세라믹의 광 흡수성에 열처리 효과

초기의 글라스가 글라스세라믹으로 변할 때 투과성이 변한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 본 실험에 의하면 열처리에 따른 투과 특성은 핵생성제에 무관하며, 1차 열처리 후 투과성이 낮아지며, 온도가 증가함에 따라 낮다. 시료의 darkening은 아마도 어느 color center의 형성에 기인한 것으로, 투과성의 상실은 주로 스펙트럼의

UV edge의 이동에 기인하여 나타난다. 그림 2는 표1의 1의 조성에서 두께 2mm의 시료를 기준으로 여러 가지 열처리 스케줄(온도, 시간)에 따른 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 스펙트럼의 UV edge는 일정하게 더 긴 파장으로 이동하는 것을 알 수 있다.

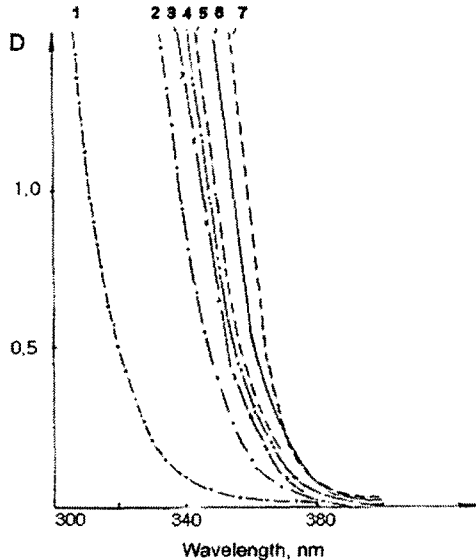


그림 2. 열처리 스케줄에 따른 흡수 스펙트럼(조성 1, 시료두께 : 2mm)

1-초기유리, 2-660°C/38h, 3-660°C/167h, 4-660°C/287h, 5-660°C/2160h, 6-720°C/18h, 7-글라스세라믹

### 2.3.3 $Fe_2O_3$ color dopant에 의한 특성

그림 3과 4는 조성1에서  $Fe_2O_3$ 의 농도 변화에 따른 초기유리(그림3)와 글라스세라믹(그림 4)의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

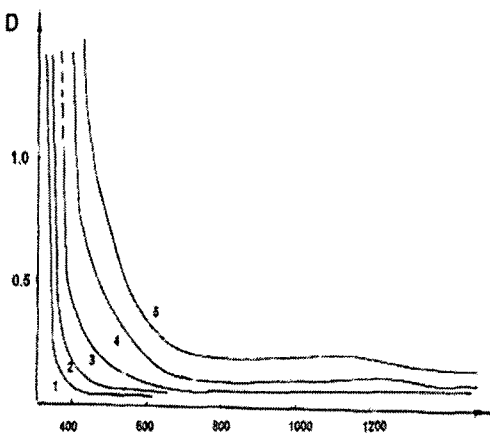


그림 3  $Fe_2O_3$ 의 농도 변화에 따른 초기유리의 흡수 스펙트럼(조성 1)

(1-0.03, 2-0.1, 3-0.3, 4-0.6, 5-1.0 wt%)

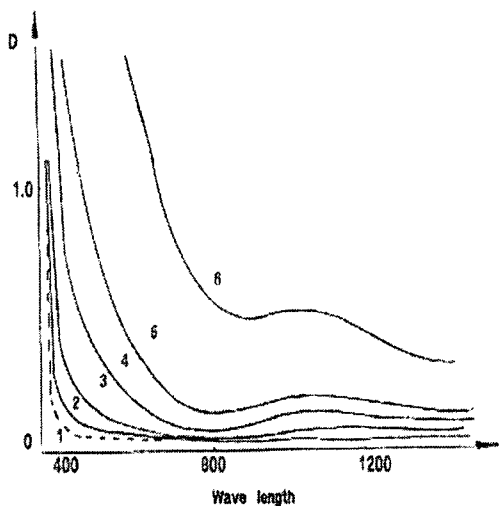


그림 4. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도 변화에 따른 글라스세라믹의 흡수 스펙트라(조성 1)  
(1-0.03, 2-0.1, 3-0.3, 4-0.6, 5-1.0, 6-2.5 wt%)

그림 3과 4는 300-1500nm의 스펙트럼 영역에서 0.03에서 2.5wt%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도변화에 대한 초기 유리와 글라스세라믹에 대한 스펙트라로서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도가 증가할수록 스펙트럼의 변화는 비슷한 경향을 나타내고 있으나, 글라스세라믹으로 변할 때 스펙트라의 변화가 나타난다. 그리고 300-400nm의 영역에서 매우 강한 흡수는 모든 유리의 특징이다. 이러한 흡수는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도 증가 시, TiO<sub>2</sub>의 첨가 시, 열처리 시에 증가한다. 여기서 열처리 후 TiO<sub>2</sub>에 의해 도핑된 lithium aluminosilicate 유리의 흡수에서의 증가는 다음의 2가지 이유로 설명될 수 있다. 첫째는 Ti 근처에 있는 Fe 이온들의 pair center의 수의 증가이다. 둘째는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에는 의존하지 않지만 TiO<sub>2</sub>에 의해 영향을 받는 즉, 구조적 위치의 변화에 의해서 영향을 받는 첨가적인 흡수의 출현이다. 또한 열처리는 흡수를 증가시킨다. 이때 나타나는 현상은 Ti의 근처에 있는 Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>의 pair의 위치와 λ < 390nm에서 titania에 의해 야기되는 첨가적인 흡수에 의해 설명될 수 있다.

### 2.3.4 CuO와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> color dopants에 의한 특성

Cu<sup>2+</sup>이온들은 blue와 blue-green의 유리 광 필터에 넓게 이용된다. 그러나 글라스세라믹의 경우는 다르다. 초기의 유리가 파란색임에도 불구하고(그림 5), 글라스세라믹으로 변함에 따라 노란색으로 변한다. 초기의 유리는 800nm에서 최대치를 갖는 넓은 흡수 밴드를 가지고 있으며, 열처리 과정에서 흡수 edge는 가시 광 스펙트럼 영역으로 이동하고, 800nm에서의 밴드는 적외선으로 이동한다. 따라서 CuO가 doping 된 글라스세라믹은 노란색으로 되기 때문에 이러한 CuO는 blue 광필터로 적당하지 않다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 green colourant로서 유리에 사용된다. 그러나 글라스세라믹에서는 이러한 dopant는 유리의 결정화

능력을 증가시킨다. 450과 650nm에서의 최대 흡수는 Cr<sup>3+</sup>이온들에 의한 것이다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 글라스세라믹의 yellow-green으로 변한다.

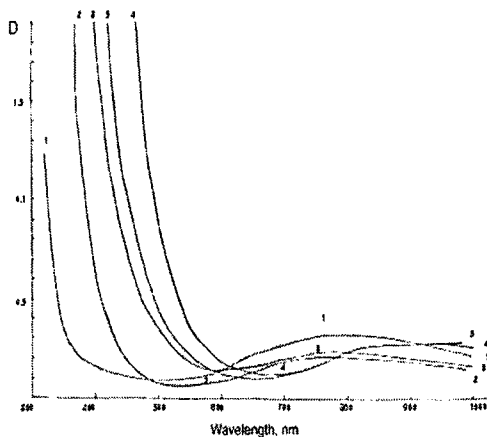


그림 5. 1wt%CuO가 첨가된 글라스와 글라스세라믹의 열처리 스케줄에 따른 흡수 spectra

1-no TiO<sub>2</sub>, 2~5-4TiO<sub>2</sub>, 1&2-초기유리, 3-660°C/18h, 4&5-660°C/18h+820°C/10h

## 3. 결 론

본 연구를 통해서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. LAS계에서 내열충격저항을 갖고 90% 이상의 투과성을 갖는 글라스세라믹을 얻었다.
2. 이러한 조성의 글라스세라믹에서 coloured 이온의 구조적 상태와 투과 글라스세라믹의 광 흡수 특성이 조사되었으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 yellowish-brown 색의 글라스세라믹이다.

### [참 고 문 헌]

- [1] S.D.Stooky, British Patent 752243 (1956)
- [2] 和田正道, "結晶化ガラス建材", Ceramics, 21 (5), 413~418 (1986)
- [3] P.W.McMillan Glass-ceramics, Academic Press, London
- [4] R.Roy, D.M.Roy, E.F.Osborn, Journ. Amer. Ceramic.Soc. 33, 1950, 152.