

## Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 계 유리에서 RO 치환 및 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 결정화 특성

이 증 민·김 무 경·최 병 현\*·양 중 식\*\*

국립공업시험원 요업과

\*도자기시험소 제품과

\*\*경희대학교 화학과

(1984년 9월 28일 접수)

## The Crystallization Characteristics Change in Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> System Glass-Ceramics when Varying of RO Ratio and Increasing R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Chong-Min Lee, Moo-Kyung Kim, Byung-Hyun Choi\* and Jung-Sik Yang\*\*

Ceramic Dept. National Industrial Research Institute

\*Dept. of Production, Ceramic Whiteware Institute

\*\*Dept. of Chemistry, College of Science, Kyung Hee Univ.

(Received 28 Sep., 1984)

### ABSTRACT

In the study, the characteristics change of crystallized Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> glass-ceramics when varying RO ratio and increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated to produce a glass-ceramics with high mechanical strength and low thermal expansion. Parent glass was obtained by melting at 1,350~1,400°C for 3 hours and annealing at 450°C and the various physical characteristics were measured.

Results were as follows;

1. When ZnO was replaced by MgO, thermal expansion coefficient was lowered when increasing ZnO content.
2. Major crystal phase was  $\beta$ -spodumene, the crystal growth morphology was the three dimensional sphere and the activation energy for crystallization was 54.6 Kcal/mol.
3. Parent glass heat-treated at 950°C for 10 hours had:
  - a) thermal expansion coeff. of  $23.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
  - b) whiteness of 76
  - c) microhardness of 1,089kg/mm<sup>2</sup>

### 1. 서 론

유리에서 실루가 일어나면 취약한 성질을 갖는다. 그러나 유리조성에 조해제<sup>1,2)</sup>를 첨가하여 조해과 결정화<sup>3,4)</sup>의 2 단계 열처리를 하면 유리에 균일하고 미세한

다 결정이 생성되어 기계적, 열적 특성 등이 우수한 물성을 갖는 요입체가 된다.

결정화 유리 증대서 지평장성, 고강도를 갖는 계는 Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>(LAS)계이며 이 계에 대한 유리형성과 경 및 결정화<sup>5)</sup>, 열팽창<sup>6,7)</sup>, 장평형<sup>8)</sup>, 입자성장과정<sup>9)</sup>과

$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 계에서 상분리와 결정화에 따른 열이력효과 등은 널리 알려져 있지만 LAS계에 수식산화물이나 중간산화물을 치환첨가하여 LAS계보다 용융온도가 낮고 저온에서 결정화가 일어나는 조성에 대해서는 알려져 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 LAS계에서 작입성, 실투억제, 화학안정성이 좋은 ZnO와 MgO를 상호치환 및  $Al_2O_3$  량 증가에 따른 최적조성, 저융용 및 저온도 결정화 조건을 조사하였고 그에 따른 특성민화 및 활성화에너지를 산출하였다.

2. 실험방법

2.1 원료

본 실험에서는 LAS계 유리를 기본조성으로 하여 RO성분치환 및  $R_2O_3$ 성분을 첨가하였고 청정제로는 질산소오다와 아비산을 동시에 사용하였다.

원료는 시약 1급으로 탄산리튬, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 질산소오다, 기타 성분의 것은 산화물 상태로 사용하였다.

2.2 원료조합 및 시편제조

표 1과 같이  $Li_2O$ 를 15%,  $Al_2O_3$ 는 10%,  $SiO_2$ 를 65%, 또한 용융온도를 낮추기 위하여  $Na_2O$ 는 2% (A-6는 4%)로 고정시키고  $TiO_2$ 는 전체에 대한 5%로 고정하여 첨가하였으며, 수식 또는 중간산화물인 ZnO와 MgO의 양을 변화시켜 결정화 유리의 물리적 특성을 조사한 후, 그 중 용융성이 양호하고 물성이 우수한 A-3 조성을 선정하여 표 2와 같이  $Al_2O_3$ 를 점차적으로 2%씩 증가시키면서 원료를 조합하였다.

유리조성이 표 1 및 표 2와 같이 되도록 조합한 400g의 원료를 잘 혼합하고 혼합물을 전기로에서 예열된 점토 질도가니에 3~4회로 나누어 투입하여 시료 A-1~A-6은 1, 350°C에서, 시료 B-7~B-11은 1, 400°C에서 각각 3시간 용융시켜 균질화된 용융유리를 얻었다. 이 용융물을 400~450°C로 예열된 금형으로 성형한 후 서냉시켜 시편을 제조하였다.

2.3 열처리

최적 핵생성 온도는 서냉점보다 50°C 높다는 보고<sup>2)</sup>에 따라 시차열분석 및 실투시험 결과로부터 조핵온도를 결정하여 그 온도에서 1.5시간 조핵시킨 다음 5°C/min로 온도를 상승시키면서 온도별, 시간별로 결정화 열처리를 실시하였다.

2.4 특성조사

모유리의 조핵 및 결정화온도를 규명하기 위해서 DTA, devitrification tester를 사용하였으며 생성결정상

Table 1. Composition of Parent Glass

(Wt. %)

Comp. Samp. No.	$Li_2O$	$Na_2O$	MgO	ZnO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	* $TiO_2$
A-1	15.0	2.0	0.0	8.0	10.0	65.0	5.0
A-2	15.0	2.0	1.0	7.0	10.0	65.0	5.0
A-3	15.0	2.0	2.0	6.0	10.0	65.0	5.0
A-4	15.0	2.0	3.0	5.0	10.0	65.0	5.0
A-5	15.0	2.0	4.0	4.0	10.0	65.0	5.0
A-6	15.0	4.0	6.0	0.0	10.0	65.0	5.0

\*Added as nucleation agent.

Table 2. Composition of Parent Glass

(Ratio)

Comp. Samp. No.	$Li_2O$	$Na_2O$	MgO	ZnO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	* $TiO_2$
B-7	15.0	2.0	2.0	6.0	12.0	65.0	5.0
B-8	15.0	2.0	2.0	6.0	14.0	65.0	5.0
B-9	15.0	2.0	2.0	6.0	16.0	65.0	5.0
B-10	15.0	2.0	2.0	6.0	18.0	65.0	5.0
B-11	15.0	2.0	2.0	6.0	20.0	65.0	5.0

\*Added as nucleation agent.

은 X-선회절분석기로, 30~330°C(300°C 차)까지의 열팽창계수는 압분식열팽창측정기로, 백색도는 백색도시험기(표준물질 green (index; 86)을 사용), 경도는 microhardness tester로 각각 측정하였다. 또한 결정상을 확인하기 위하여 결정화된 시편(5×5×2mm)을 연마한 후 5%HF 묽은용액으로 etching시켜 중투수로 세척 건조후 이 시편을 Akashi DS-130 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.5 활성화에너지 산출

유리의 결정화 kinetics를 규명하기 위하여는 Du Pont-990 시차열분석기를 사용하였다. 이때 시료는 325mesh 률 통과한 것을 사용, 2, 5, 10, 20, 50°C/min 각각의 승온속도로 가열하여 반응 peak의 온도를 구하였다.

DTA의 승온속도에 따라 반응 peak를 나타내는 온도가 변화됨을 이용하여 활성화에너지를 구하는 Levs-kii<sup>23)</sup> 식에 의한 방법으로 구하였다.

Levs-kii equation:

$$E/R = T \cdot T' \{ \ln(b'/b) + 2 \ln(T/T') \} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

여기에서  $T$ 와  $T'$ 는 각각 상승속도  $b$ 와  $b'$  일때 발

열 peak 의 온도이다.

또한 Kazumasa Matusita & Sumio Sakka 의 보고<sup>12)</sup>에 의하면 유리내에서 결정화된 부피분율의 변화율은

$$dx/dt = A\alpha^{-(n-1)}(1-x)^k \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

여기에서  $x$  : 결정의 부피분율

$\alpha$  : 승온속도(°K)

$E$  : 결정성장에 필요한 활성화에너지

$n, m, k$  : 결정화 mechanism 에 좌우되는 지수

즉 결정화된 부피분율이 최대값에 도달하는 온도  $T_0$  에서  $(d/dt) \cdot (dx/dt) = 0$  에 대한 식의 해는 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\alpha^n/T_0^n = AKR/mE(1-x_0)^{k-1} \exp\left(-\frac{mE}{RT_0}\right) \dots\dots\dots(3)$$

Sakka 에 의하면 조핵과정에서 bulk nucleation 일 때  $K=1$ , surface nucleation 일 때  $K=2/3$  라 정의하였으므로 ③식에서  $(1-x_0)^{k-1}$  항이 일정하다고 간주할 수 있다. 그러므로 ③식은

$$\ln(\alpha^n/T_0^n) = -mE/RT_0 + \text{const} \dots\dots\dots(4)$$

④식에서 surface nucleation 이 우세하고 승온속도에

따른 결정화 mechanism 이 변화되지 않으면  $n=m=1$  이 된다. 이때 식 ④는 Kissinger equation<sup>12)</sup>과 동일하게 된다.

$$\ln(\alpha/T_0^2) = -E/RT_0 + \text{const} \dots\dots\dots(5)$$

⑤식으로 부터  $1/T_0$  에 대해  $\ln(\alpha/T_0^2)$  을 plot 하면 그 slope 가 결정화 과정의 활성화 에너지가 되므로 식 ①과 ⑤에 의하여 활성화에너지를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 예비시험 결과

표 1 및 2 와 같은 조성을 갖는 유리의 조핵조건 및 열처리한 유리의 물리적 특성은 표 3 및 4 와 같다. 표 3에서 보면 시료 A-1 에서 A-5 까지는 MgO 량이 증가하고 ZnO 량이 감소함에 따라 1차발열 peak 의 온도 즉  $\beta$ -quartz solid solution (S.S) 생성온도는 별 차이가 있으나 2차발열 peak 인  $\beta$ -spodumene S.S 의 생성온도는 점차 저하를 나타내고 있고 열팽창계수 또한 MgO 량이 증가하고 ZnO 량이 감소함에 따라 증가하였으며 특히 시료 A-6 은 Na<sub>2</sub>O 량의 증가로 열팽

**Table 3.** The Nucleation Condition Determined by DTA and Properties of the Glass-ceramics Heat-treated at 850°C for 2hrs.

Samp. No.	Exothermic peak temp. as a result of DTA (°C)		Nucleation temp. (°C)	Major crystal phase	Thermal expansion coeff. ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	Whiteness	Remark
	1st	2nd					
A-1	637	950	580	* $\beta$ -spodumene	51.3	—	Minor crystal phase; Lithium metasilicate $\alpha$ -eucryptite $\beta$ -eucryptite Lithium spinel Willemite
A-2	640	959	580	* $\beta$ -quartz	50.2	—	
A-3	640	953	580	"	51.7	*59.4	
A-4	—	—	580	"	62.9	—	
A-5	640	947	580	"	64.6	—	
A-6	637	947	580	"	70.2	—	

\*Glass-ceramics heat-treated at 950°C for 2hrs.

**Table 4.** The Nucleation Condition Determined by DTA and Properties of the Glass-ceramics Heat-treated at 950°C for 2hrs.

Samp. No.	Exothermic peak temp. as a result of DTA (°C)		Nucleation temp. (°C)	Major crystal phase	Thermal expansion coeff. ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	Whiteness	Remark
	1st	2nd					
B-7	633	950	600	$\beta$ -spodumene $\alpha$ -eucryptite	34.3	59.8	Minor crystal phase; Lithium metasilicate Petalite Keatite
B-8	638	967	600	$\beta$ -quartz	31.4	60.2	
B-9	640	975	600	"	28.4	62.1	
B-10	640	978	600	"	*24.6	62.0	
B-11	646	980	600	"	*23.2	66.5	

\*Glass-ceramics heat-treated at 950°C for 10hrs.

창계수의 뚜렷한 증가를 나타내고 있다.

종합적으로 볼 때 시료 A-1 및 A-2는 유리 점도가 낮고 결정화과정에서 일부 균열이 생겼고 A-4 및 A-5는 유리의 점도가 높아 작업성이 불량하며 A-6는 열팽창이 크므로 본 시험결과에서는 A-3이 가장 적합한 것으로 판단되어 A-3 조성에  $Al_2O_3$  량을 증가시켜 보았다.

$Al_2O_3$  량이 증가하므로써  $\beta$ -quartz S.S 및  $\beta$ -spodumene S.S의 결정생성은 X-선회절분석결과 증가를 보이며 용융유리의 균질화 및 청정, 시료의 제조조건 등은 양호한 상태였다. 주결정상은  $\beta$ -spodumene 이며 기타  $\beta$ -quartz,  $\alpha$ -eucryptite,  $\beta$ -eucryptite, lithium metasilicate 및 petalite 등의 결정상이 나타나고 있었다. 또한  $Al_2O_3$  량이 증가함에 따라 열팽창계수는 감소를 나타내었는데 특히 시료 B-11의 열팽창계수는  $23.2 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  이었고  $\beta$ -spodumene의 생성량의 증가로 백색도 역시 증가하였다.

지금까지 실험결과 결정화유리로서 가장 적합한 조성은 B-11이었다. 따라서 B-11을 택하여 열처리 조건에 따른 결정상 등 물리적 특성을 관찰하였다.

3.2 열처리 조건에 따른 결정상

시료 B-11의 시차열분석 결과는 그림 1에 나타냈

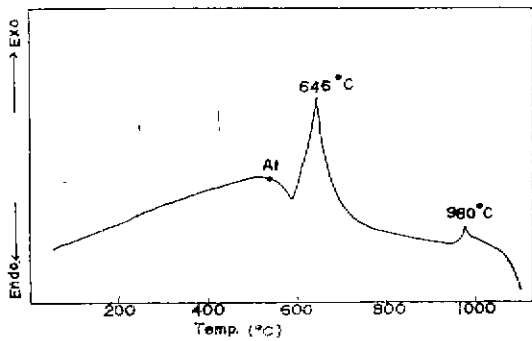


Fig. 1. DTA curve of No. B-11 sample.

고 실험시험기를 사용하여 결정화시킨후 금속현미경으로 관찰한 결과는 표 5에 나타내었다. 그림 1에서 보면 서냉점이 530~550°C 사이에서 나타났고 1차발열 peak가 646°C, 2차발열 peak가 980°C에서 나타났다. 또한 실험시험 결과는 표 5에서와 같이 540°C에서는 아무런 변화를 보이지않던 모유리가 560°C에서 부분적인 조랙이 일어났고 580~600°C에서 대부분의 조랙이 이루어졌으며 동시에 부분적인 결정화가 시작되었고 온도가 상승함에 따라 시료의 백색도가 증가되는 것으로 미루어 보아 유리중에 결정이 많이 생성된 것으로 사료된다. 이 결과에 의하면 가장 적합한 조핵온도는 600°C로 보인다.

600°C에서 1.5시간 조핵하여 각 온도별로 2시간 열처리한 결정상은 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보면 700°C 및 800°C에서 2시간 열처리한 경우 주결정상은  $\beta$ -quartz였고 기타 결정상은 lithium metasilicate,  $\alpha$ -eucryptite, petalite,  $\beta$ -eucryptite 이었으며 800°C에서는 keatite와  $\beta$ -spodumene의 결정이 보이기 시작하였다. Chyung<sup>21)</sup>는  $\beta$ -spodumene 유리의 구조가  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$  사면체의 망목구조로 구성되어 있고 Al 원자는 움이은 구조에 들어간다고 하였다. Mcmillan<sup>22)</sup>은 700°C 이상의 온도로 가열하면 망목구조를 이루는  $\alpha$ -spodumene은 고온형  $\beta$ -spodumene으로 변화한다고 하였다. 또한 이  $\beta$ -spodumene은 LAS계유리로부터 결정화되어 나타나기도 한다. Eppler<sup>23)</sup>는  $\beta$ -eucryptite,  $\beta$ -quartz S.S이 750°C 이하에서 주결정상으로 이루어질 때 그보다 고온인 750°C 이상에서는  $\beta$ -eucryptite S.S이  $\beta$ -spodumene S.S으로 전이된다고 보고하였다.

이러한 결과는 본 연구에서 잘 나타나고 있는데 800°C 이상으로 온도를 상승시킴으로서 점차  $\beta$ -quartz,  $\alpha$ -eucryptite는 감소하고  $\beta$ -spodumene,  $\beta$ -eucryptite는 증가를 보이고 있으나 950°C로 온도가 상승하면  $\beta$ -spodumene 생성이 뚜렷하게 나타나면서 lithium metasilicate,  $\beta$ -quartz와 keatite 등이 거의 없어진다. 1000

Table 5. Trend of Crystallization as a Result of Devitrification Test of Samp. No. B-11

Temp. (°C)	500-540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740	760	780	800	820	840	860	880	900	920	940-1000
Trend of crystallization	n	Na	Nc	Nc	Ca	Ca	Ca	Ca	Cp	Cp	Cp	Cl	Cl	Cl	Cw'	Cw'	Cw'	Cw	Cw	Cw	Cw

n : No change.

Na : Partial nucleation.

Nc : Complete nucleation.

Ca : Partial crystallization.

Cl : Crystallization (purple color).

Cw' : Crystallization (Partial white color).

Cw : Crystallization (White color).

Cp : Crystallization (Partial purple color).

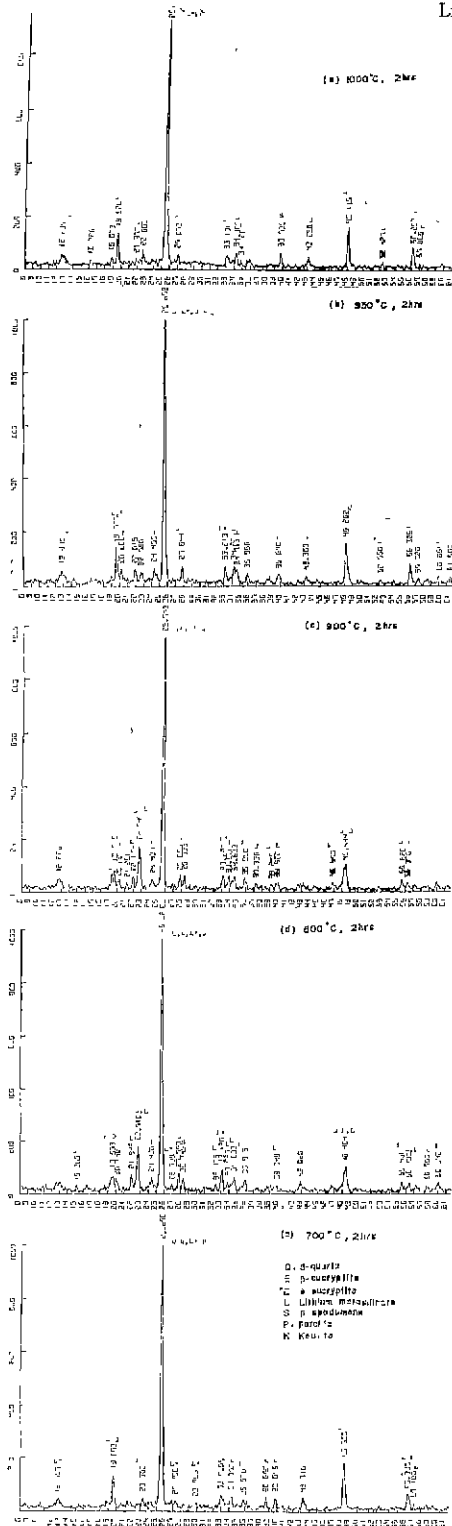


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of crystallized glass (No. B-11) at various temperature.

°C 이상이 되며는 주결정상이 뚜렷한 β-spodumene S. S 으르 변화되고 있다.

3.3 열이력

그림 3은 시료 B-11의 모유리와 결정화유리의 열이력 곡선으로서 열팽창과 온도와의 관계를 도시하였다. 모유리의 열이력 곡선에 의하면 100°C가 지나면서 급격한 팽창을 보이면서 거의 직선적으로 팽창하다가 400°C 부근에서부터 열이력 양상이 달라져 407°C에서 strain point (Dt), 474°C에서 전이점(Tg), 530°C 부근에서 서냉점(At)이 나타나고 있으며 결정화유리에서는 Dt와 Tg는 나타나지 않았으며 980°C 부근에서 열팽창이 정지하는 연화점(St)이 나타나고 있다. 특히 조핵온도가 서냉점보다 50°C 정도 높다는 보고<sup>2)</sup>와 열이력곡선, DTA, 실험시열 결과가 일치하고 있었다. 또한 결정화유리의 연화점이 980°C를 나타내고 있는데, β-spodumene과 β-eucryptite 결정상의 액상온도는 각각 1,421°C, 1,397°C이지만 이들이 lithium metasilicate의 고용체를 형성하여 공용온도가 저하되기 때문<sup>8)</sup>이라 생각된다.

3.4 열팽창계수, 백색도 및 미세경도

그림 4, 5 및 표 6은 시료 B-11에 대하여 600°C와 630°C에서 조핵처리하여 각온도별로 2시간씩 열처리한 결정화유리에 대한 열팽창계수, 백색도 및 미세경도를 나타냈다. 대체적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 백색도 및 미세경도는 증가하고 조핵온도는 630°C보다 600°C가 양호함을 나타내고 있다. 또한 열처리 온도가 높을수록 열팽창의 감소를 보인다. 950°C 이상의 김선부분은 이 결정화유리의 St가 980°C이므로 980°C까지는 열팽창이 감소하고 있다고 사료된다.

그림 5에서 백색도를 보면 조핵온도에 의한 차이는 거의 없었으나 결정화온도가 850~900°C에서 뚜렷한 증가를 보이는데 이는 β-spodumene 및 β-eucryptite 결

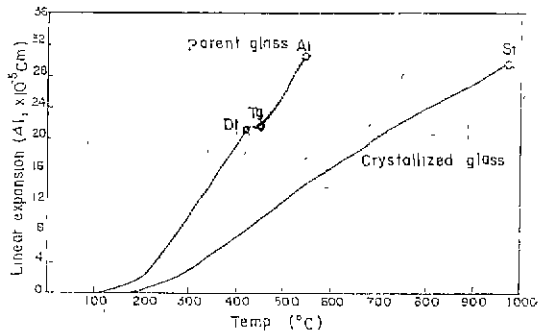


Fig. 3. Thermal expansion curves of parent glass and crystallized glass (No. B-11)

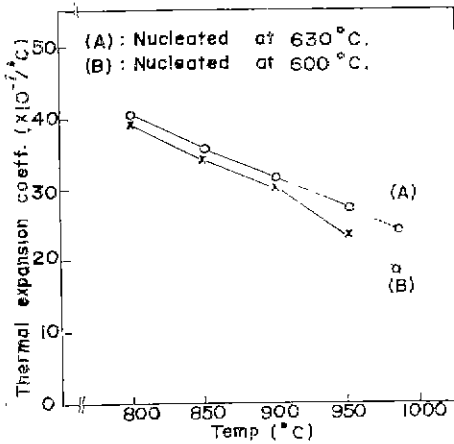


Fig. 4. Thermal expansion coeff. vs. Heat treating temp. of crystallized glass (Sample No. B-11)

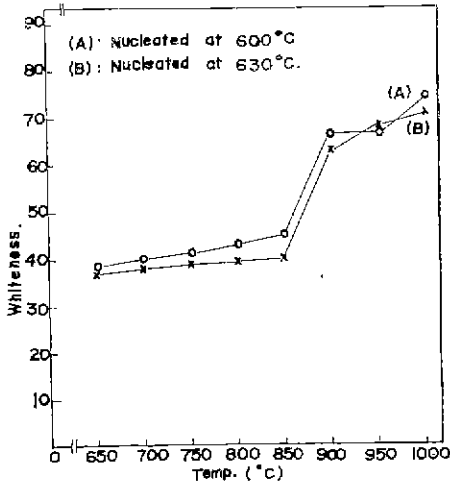


Fig. 5. Whiteness vs. Heat-treating temp. of crystallized glass (Sample No. B-11)

정상의 증가에 의한 것으로 생각된다. 950~1,000°C 부근에서 74(표준 green : 86) 정도로 우수한 백색도를 보여 주는데 그 이유는  $\beta$ -spodumene 결정상은 1,000°C에 까지 계속 증가를 하고 있기 때문이다.

표 6에서 미세경도를 보면 모유리에서는 542kg/mm<sup>2</sup>이고 결정화온도가 상승함에 따라 계속 증가를 보이나 700~850°C까지는 낮은 값을 나타내고 있다. 온도가 900~980°C 사이에서는 비교적 큰 값을 나타내었는데 600°C에서 조핵하여 950°C에서 2시간 열처리한 시료가 우수한 988kg/mm<sup>2</sup>의 미세경도를 나타내었다.

표 7은 600°C에서 1.5시간 조핵시킨 후 950°C에

Table 6. Hardness of Parent Glass and Crystallized Glass (Sample No. B-11)

Cryst. temp. (°C)	Nucleation temp. (°C)	
	600	630
700	556	547
750	644	595
800	651	640
850	659	680
900	883	867
950	988	876
1000	1040	1010
Parent glass	542	

Table 7. Major Crystal Phases and Properties of Crystallized Glass of Various Holding Time Heat-treated at 950°C

	Holding time (hrs)					
	0	0.5	1	3	5	10
Major crystal phase	S, E, E*	S, E, E*	S	S	S	S
Thermal expansion coeff. ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	30.2	29.4	27.5	25.4	24.1	23.2
Whiteness (standard index; 86)	59.0	62.5	66.1	76.8	76.5	76.8
Hardness (kg/mm <sup>2</sup> )	392	926	985	992	1020	1089

S :  $\beta$ -spodumene, E :  $\beta$ -eucryptite, E\* :  $\alpha$ -eucryptite

서 시간별로 열처리한 유리에 대해 열팽창계수, 백색도 및 경도를 나타내었다. 950°C 도달하자마자 냉각시킨 시편의 열팽창계수는  $\beta$ -spodumene,  $\alpha$ -eucryptite 및  $\beta$ -eucryptite 이나 유지 시간이 지남에 따라  $\beta$ -spodumene S, S이 증가하고 나머지 결정상은 감소를 보였다. 10시간이 지나서는 거의  $\beta$ -spodumene 결정상을 형성하였다.

열팽창계수는 열처리시간이 지남에 따라 감소를 보이고 있으나 3시간 이상에서는 약간씩만 감소를 보여 10시간에서의 열팽창계수는  $23.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이었다. 열처리 2시간 이상에서는 열팽창계수 감소가 격계 나타나고 있는데 이는 결정화가 3시간 이내에 거의 완료되는 것을 의미하며 백색도에서도 일치하고 있다.

### 3.5 미세구조 관찰

그림 6은 시료 B-11을 600°C에서 1.5시간 조핵시켜 각 온도별로 열처리한 결정화유리의 주사전자현미경 관찰사진이며 (a)는 모유리이다. 모유리는 etching을 하여서 SiO<sub>2</sub>가 빠져나와 희미한 원을 형성하고 있

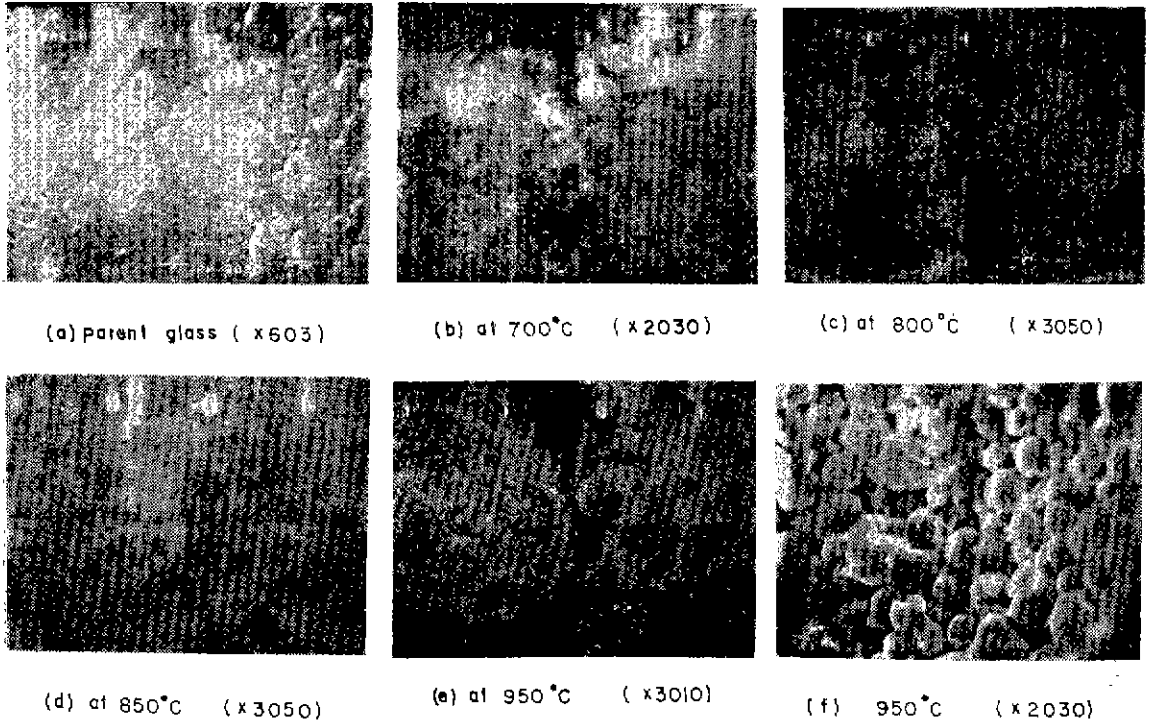


Fig. 6. SEM photograph of crystallized glass at various temp. (No B-11)

으며 700°C에서는 구상의  $\beta$ -quartz 상이 분산상으로 보이며 약간의 침상이 충돌하고 있다. 구상은  $\beta$ -quartz이며 침상은  $\alpha$ -eucryptite의 상으로 판단된다. 온도가 상승함에 따라 침상은 적어지고 구상이 뚜렷하게 석출되고 있는 것이 보인다. (e)와 (f)는 결정화가 가장 우수한 온도인 950°C에서 열처리한 것의 부분적인면에 대하여 확대한 사진으로서 완전히 구상을 형성하고 있으며 평균입자의 크기는 1~3 $\mu$ m이었다.

X-ray 회절분석 결과 950°C에서 주결정상은  $\beta$ -spodumene인데 이 결정상이 구상을 하고 있음을 의미하며 약간의 침상으로 된 상이 함께 나타나고 있는데 이는  $\beta$ -eucryptite 상이라고 추측된다.

### 3.6 활성화에너지

그림 7은 시료 B-11 유리의 결정화 과정시 활성화 에너지를 구하기 위하여 DTA에서 온도 상승속도에 따라 발열 peak를 나타내는 온도의 변화를 나타낸 그림이다. DTA 온도상승속도가 증가함에 따라 발열 peak의 온도는 높아졌다.

표 8은 DTA에 의하여 얻어진 data를 사용하여 Levskii 식에 의하여 각각 단계에서의 활성화에너지 값을 구한 것이며 그림 8은 Matusita 등의 변형을 이용하여 결정화에 필요한 활성화에너지값을 구한 그림이

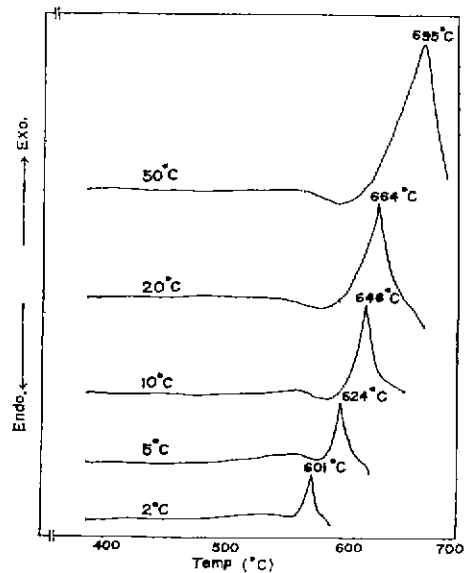
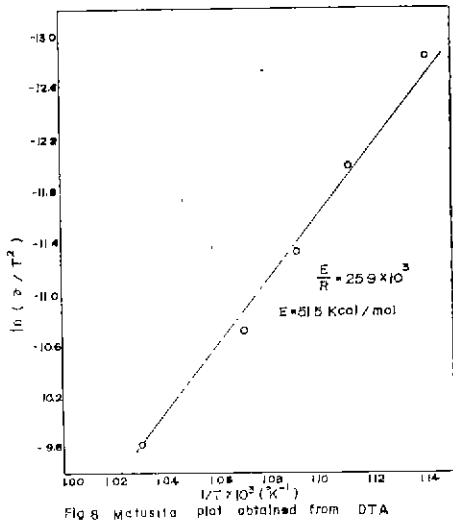


Fig. 7. DTA curves of parent glass of various heating rates.

**Table 8.** Activation Energy (E) Calculated from Levskii Equation.

Heating rate (°C/min)	Peak temp. (°C)	Activation energy (Kcal/mol)
2	601	—
5	624	58.5
10	646	48.0
20	664	62.2
50	695	49.5
Average		54.6



**Fig. 8.** Matusita plot obtained from DTA.

다. 그렇게 하여 구한 활성화에너지는 각각 54.6Kcal/mol 과 51.5Kcal/mol 이었다.

**4. 결 론**

본 실험에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 본연구 범위에서 가장 우수한 결정화유리 조성은 Li<sub>2</sub>O 13.0%, Na<sub>2</sub>O 1.7%, MgO 1.8%, ZnO 5.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.4%, SiO<sub>2</sub> 56.5% TiO<sub>2</sub> 4.3%였다.
- 2) 위 조성의 결정화 최적조건(조형온도 600°C, 결정화온도 950°C)에서의 열팽창계수는 23.2 × 10<sup>-7</sup>/°C, 백색도 76, 미세정도 1,089kg/mm<sup>2</sup> 이었다.
- 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 량이 증가할수록 열팽창계수는 감소하였고 β-spodumene 결정생성은 증가하였다.
- 4) β-spodumene 결정상은 1~3μm 의 구형이었고 결정생장을 위한 활성화에너지는 54.6Kcal/mol 이었다.

**REFERENCE**

- 1) S. D. Stookey, "Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practices", *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 805-808(1959)
- 2) P. W. Mcmillian "Glass-Ceramics", Academic Press, 19-23, 245-266, New York (1979)
- 3) George H. Beal, "Structure Properties and Applications of Glass-ceramics", *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, 251-261(1971)
- 4) G. F. Neilson, "Nucleation and Crystallization in ZrO<sub>2</sub>-Nucleated Glass-Ceramic Systems", *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, 73-82 (1971)
- 5) R. A. Eppler, "Glass Formation and Recrystallization in the Lithium Metasilicate Region of the System Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>". *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 97-101(1963)
- 6) W. Ostertag, G. R. Fischer and J. P. William, "Thermal Expansion of Synthetic β-Spodumene and β-Spodumene-Silica Solid Solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(11), 651-654(1968)
- 7) J. S. Florry and B. Robson, "Grain Size and Internal Strain in a Crystallized Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass", *J. Bri. Ceram. Soc.*, **79**, 40-43 (1980)
- 8) Rustum Roy, Della M. Roy and E. F. Osborn, "Compositional and Stability Relationships among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 152-159(1950)
- 9) C. K. Chyung, "Secondary Grain Growth of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 242-245(1968)
- 10) Subhash Risbud, "Elimination from DTA Traces of the Activation Energy of Crystallization of Glassy Cd Ge AS<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(8), 440-441(1973)
- 11) Kazumasa Matusita and Sumio Sakka, "Kinetic Study on Crystallization of Glass by DTA-Criterion on Application of Kissinger Plot", *J. Non-cryst. Solids.*, **38-39**, 741-746(1980)
- 12) Homer E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analy. Chem.*, **29**(11), 1702-1706(1957)