

$K_2O-SiO_2-TiO_2$ 계 유리의 결정화

김 성 식 · 박 현 수* · 김 중 희
한국과학기술원 재료공학과
*전남대학교 공대 무기재료공학과
(1984년 12월 23일 접수)

Crystallization of $K_2O-SiO_2-TiO_2$ Glasses

Seong-Sig Kim, Hyun-Soo Park* and Chong-Hee Kim

Dept. of Materials Science and Engineering KAIST

*Dept. of Inorganic Mat. Eng., Chonnam National University

(Received Dec. 28, 1984)

ABSTRACT

The crystallization behavior of K_2O-SiO_2 glasses with added TiO_2 and the effect of TiO_2 on internal nucleation at temperatures in the range of 875 to 1210°C have been investigated by means of X-ray diffractometry, optical microscopy and scanning electron microscopy.

The crystalline phase of these glasses identified by X-ray diffractometry is cristbalite.

The scanning electron microscopy reveals a two-phase layer of dendritic crystals and interstitial melt which grow from the surface at a constant rate. The observed crystallization rates are consistent with a diffusion-controlled mechanism.

An equation relating viscosity and undercooling to growth rate is presented.

I. 서 론

결정화된 유리는 미세한 입자의 결정질을 지닌 재료로서 그의 열적·기계적 성질이 우수하여 여러 응용분야에 널리 사용되고 있으며, 원하는 성질을 얻기 위하여 유리의 조성과 핵생성제 그리고 열처리 조건 등을 변화시켜 결정화시키는 연구 및 결정화가 일어나는 기구를 규명하고자 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾.

K_2O-SiO_2 계유리는 상분리가 일어나지 않는 게로 알려져 있으며, 따라서 이계에 핵생성제를 첨가하였을 경우 그것이 핵생성과 결정화에 미치는 영향을 단순하게 관찰할 수 있다.

Scherer 등²⁾과 Christensen 등³⁾은 K_2O-SiO_2 계유리에서 성장한 dendrite 형태의 결정과 성장속도의 관계를 조사하여 결정의 성장이 확산에 지배됨을 확인하였

다.

본 연구에서는 K_2O-SiO_2 계유리와 이에 TiO_2 를 첨가한 유리계에서 결정화시 핵생성제 TiO_2 의 영향과 열처리 온도와 시간에 따른 결정성장속도의 변화 및 성장한 결정을 광학현미경, 주사전자현미경과 X-선회절 분석등을 사용하여 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 시편의 제조

시약급 SiO_2 와 K_2CO_3 그리고 TiO_3 의 분말을 전조기에서 완전히 건조시킨 후, 무게를 달아 혼합하여 유리 batch를 만들었으며 그 조성은 Table 1과 같다. 혼합은 alumina ball mill을 사용하였으며 acetone을 용매로 하여 습식혼합한 후, acetone이 완전히 제거되도록 충분히 건조시켰다. 이렇게 하여 얻은 분말을 백금도

Table 1. Batch Compositions of Glasses (wt. %)

| Designation | Composition | | |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| | SiO ₂ | K ₂ O | TiO ₂ |
| Glass A | 85.4 | 14.6 | 0.0 |
| Glass B | 82.0 | 14.0 | 4.0 |
| Glass C | 78.6 | 13.4 | 8.0 |
| Glass D | 75.2 | 12.8 | 12.0 |

가니에 넣고 상자형 전기로에서 950°C에서 하소시킨 후, 1510°C에서 12-15 시간 동안 용융시킨 다음, 1550°C에서 약 30 분간 유지한 후, 곧 철판위에 부어 냉각시켰다.

이 유리를 다시 600°C에서 1 시간 서냉 (annealing) 유지한 후 노냉시켰다. 이렇게 하여 제조된 유리를 다이이온도프를 사용하여 5×5×5mm 인 입방체로 만들어 결정성장 속도 측정용 시편으로 사용하였다.

2. 결정화 열처리

열처리는 Al₂O₃ 관으로 된 수평로에서 875~1210°C 온도범위로 열처리시간을 대략 10 분에서 60 시간 사이로 행하였다. 이때 균일 온도구역은 약 5cm 이고 온도 오차범위는 ±1°C 이며, 온도측정은 Pt-Pt. 13%Rh 열전대를 사용하였다. 열처리할 시편을 Al₂O₃ 관위에 놓고 이미 가열된 노의 균일 온도 구역으로 약 10 초 이내에 장입시켜 정해진 열처리 시간이 지나면 시편을 노에서 급히 꺼내어 공냉시켰다.

3. X-선 회절분석 및 미세조직 관찰

결정화된 유리시편의 결정상을 분석하기 위하여 여러 온도에서 열처리한 후 미세한 분말로 분쇄하여 Diáno 회사의 X-선 회절분석기로 35kV, 20mA의 조건에서 Cu Kα 선을 사용하여 분석하였다. 또한 미세조직 관찰은 반사광학현미경과 주사전자현미경을 사용하였으며 결정화된 층의 두께를 측정하기 위하여, 열처리된 시편을 homica 수저로 mounting 한후, 220-1200 번 연마지로 증상부의 유리질이 나타날때까지 연마하고, 5 μm, 1 μm, 0.3 μm 입도의 분말로 미세연마한 후, 2% HF 수용액으로 약 3 분간 etching 시킨 다음, 초음파 세척기에 넣고 HF 용액을 완전히 제거시킨 후, 광학현미경을 사용하여 200 배의 배율로 결정화된 층의 두께를 측정하였다.

각 시편에 대하여 10 군데 이상의 두께를 측정하여 평균값을 구하였다. 이 결과로부터 각 온도에서의 결정층의 두께와 시간의 관계를 도표로 나타내고 이 직선의 기울기로 부터 결정성장속도를 구하였다. 또한

결정화된 시편에 백금증착을 한 후 주사전자현미경으로 결정의 형태를 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 결정화 열처리에 따른 결정화 양상

제조된 모유리는 모두 투명하였으며, TiO₂ 첨가에 따라서 유리 A와 유리 B는 무색, 유리 C는 연한 노란색, 유리 D는 노란색이었다.

그러나 열처리로 인하여 결정화가 일어난 시편은 냉각과정에서 표면은 불투명한 흰색으로 변하고 또한 열충격으로 인한 균열이 생기는 것을 볼 수 있었다. 상온으로 냉각된 시편의 표면에 결정화된 층을 X-선 회절분석한 결과에 의하면 결정상은 α-cristobalite임을 알 수 있었다. 또한 주사전자현미경 관찰 결과에 의하면 이층은 결정상과 유리의 혼합된 층임을 알 수 있었다. 냉각시 시편에 발생한 균열의 원인은 아마도 결정이 생성된 층과 내부 유리상 사이의 열팽창계수의 차이로 인한 것이거나, 결정화된 cristobalite가 β형에서 α형으로 변태시 부피변화로 부터 기인한 응력에 의한 것으로 생각된다. 본 연구에서 행한 열처리 온도범위에서 유리의 결정화된 상은 열역학적으로 안정한 tridymite 이나²⁾ 유리상에서 SiO₂가 cristobalite로 형성된 것은 속도론적으로 cristobalite를 생성하는 것이 tridymite를 생성하는 것보다 더 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

2. 온도에 따른 결정성장 속도의 변화

Hilling³⁾와 Turnbull 등⁴⁾에 따르면 순수한 물질에서 결정상태와 비결정상태사이의 계면 이동속도는 다음과 같은 형태이다.

$$V = \frac{f Du}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \right] \dots\dots\dots (1)$$

- ΔG=the motivating free energy per molecule
- k=Boltzmann's constant
- T=absolute temperature
- a₀=jump distance
- f=the fraction of the total number of sites in the interface to which molecules can be attached
- Du=the kinetic constant for crystal growth (cm² sec⁻¹)

속도상수 Du는 비결정상태에서 자기확산계수 D_i과 동일하다고 할 수 있다. D_i은 Stokes-Einstein 식에 의해서 점도 η와 연관된다.

$$D_i = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \dots\dots\dots (2)$$

그러므로, 결정성장속도는 다음과 같이 표현된다.

$$V = \frac{fkT}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \right] \dots\dots\dots (3)$$

(3)식의 결정성장속도를 과냉각의 함수로 나타내기 위하여 활성화에너지를 분자의 용해엔트로피 ΔS_f 와 과냉각 ΔT 와의 함수로 근사시키면 다음과 같다.

$$\Delta G = \Delta S_f \Delta T = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_0} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta S_f = \text{molecular entropy of fusion} \left(= \frac{\Delta H_f}{T_0} \right)$$

ΔH_f = molecular heat of fusion

T_0 = liquidus temperature

따라서 (3)식은 다음과 같이 표현된다.

$$V = \frac{fkT}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_f \Delta T}{T_0 kT}\right) \right] \dots\dots\dots (5)$$

$kT \gg \Delta G$ 인 실험조건하에서 (5)식은 다음과 같이 근사될 수 있다.

$$V = \frac{\Delta H_f \Delta T}{3\pi a_0^2 \eta T_0} = \frac{K \Delta T}{\eta} \dots\dots\dots (6)$$

$K = \text{constant}$

Hillig 와 Turnbull³⁾은 작은 과냉각의 여러 순수한 액체내에서 결정성장 속도가 다음과 같이 주어진다고 보고하였다.

$$V = a \Delta T^{1.75 \pm 0.05} \dots\dots\dots (7)$$

여기서 a 는 유동도(fluidity)에 비례하며, ΔT 는 과냉각이다. 또한, Scott 와 Pask⁵⁾는 sodium disilicate 유리에서 결정성장속도를 작은 과냉각에 대한 (7)식을 적용함에도 불구하고 큰 범위의 과냉각에 대하여 실험치와 잘 일치함을 보였다.

본실험에서는 이런 결과들을 반영하여 성장속도를 온도의 함수로 다음과 같이 표현하였다'

$$V = a(T_0 - T)^n \dots\dots\dots (8)$$

여기서 a 는 유동도에 비례하며, T_0 는 liquidus 온도이며, n 은 상수이다. 유동도는 점도(viscosity)에 역비례하므로 점도를 Arrhenius 형태로 하여 표시하던 다음과 같다.

$$a \propto \frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots\dots\dots (9)$$

여기서 η 는 점도이고, η_0 상수, ΔH 는 점성유동에 대한 활성화에너지이며, R 은 기체상수이다.

(9)식을 (8)에 대입하면 다음의 (10)식을 얻는다.

$$V = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) (T_0 - T)^n \dots\dots\dots (10)$$

여기서 A 는 상수이다.

전 조성의 시편은 표면에서부터 내부로 일정두께의 결정화 유리층이 형성되었으며, 열처리 시간에 따른

층의 두께를 측정할 결과 두께는 시간에 정비례하여 증가하였으며, 이 관계를 Fig. 1 에 나타내었다. 이로부터 결정성장속도를 구하고 열처리온도와 결정성장속도와의 관계를 Fig. 2 에 도시하였다.

본실험으로부터 얻은 작은온도에서의 성장속도값과 상평형도로부터 $T_0 (= 1623^\circ\text{K})$ 를 사용하여, 유리 A 에 대한 (10)식의 상수 n , ΔH 와 A 를 구하면 다음과 같이 표현된다.

$$V = 0.302 \exp\left(-\frac{62390 \text{ cal/mole}}{RT}\right) \times (1623 - T)^{2.32} (\text{cm/sec}) \dots\dots\dots (11)$$

May 와 Wallast⁶⁾는 SiO_2 함량이 64.0~80.0wt% 범위의 SiO_2 - K_2O 계에서 800°C 이상에서는 Si 의 확산 계수가 조성이 변화됨에도 거의 일정한 값을 지님을 나타내었다. 따라서 유리 B, 유리 C, 그리고 유리 D 에 대한 활성화에너지를 유리 A 와 같다고 하고, $n = 2.32$ 및 Fig. 2 에서 측정된 결정성장속도가 최대가 되는 온도 T_M 을 사용하여 T_0 를 구하였다. 온도 T_M 에서 성장속도 V 의 온도에 대한 미분값은 0 이 되므로 T_0 는 T_M 의 함수로 표현된다.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{T=T_M} = 0 = \frac{\partial}{\partial T} \left[A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) (T_0 - T)^n \right] \dots\dots\dots (12)$$

이를 정리하면 다음과 같다.

$$T_0 = T_M + \frac{nRT_M^2}{\Delta H} \dots\dots\dots (13)$$

(13)식을 사용하여 구한 T_0 와 T_M 및 비례상수 A 를 Table 2. 에 나타내었다.

또한 Fig. 2 에 위와 같이 하여 얻은 T_0 를 사용하여 얻은 (10)식의 값들과 각 조성에 대하여 측정된 data 를 비교하여 나타내었다. 이 두 값들은 매우 근사함을 알 수 있으며, 따라서 본 실험의 유리들에 대하여 (10)식은 실험온도구간에서 일반적으로 잘 적용될 것으로 생각된다.

온도에 따른 결정 성장속도의 변화양상은 모든 조성의 유리에 대하여 거의 비슷한 형태이며 SiO_2 양이 감소함에 따라서 결정성장 속도는 감소하며, liquidus 온도 및 결정성장속도가 최대가 되는 온도 T_0 도 역시 감

Table 2. Values of T_0 , T_M and A .

| Designation | T_0 (°C) | T_M (°C) | A (cm/sec) |
|-------------|------------|------------|-----------------------|
| Glass A | 1350 | 1190 | 3.02×10^{-1} |
| Glass B | 1325 | 1170 | 1.03×10^{-1} |
| Glass C | 1288 | 1140 | 6.59×10^{-2} |
| Glass D | 1264 | 1120 | 5.02×10^{-2} |

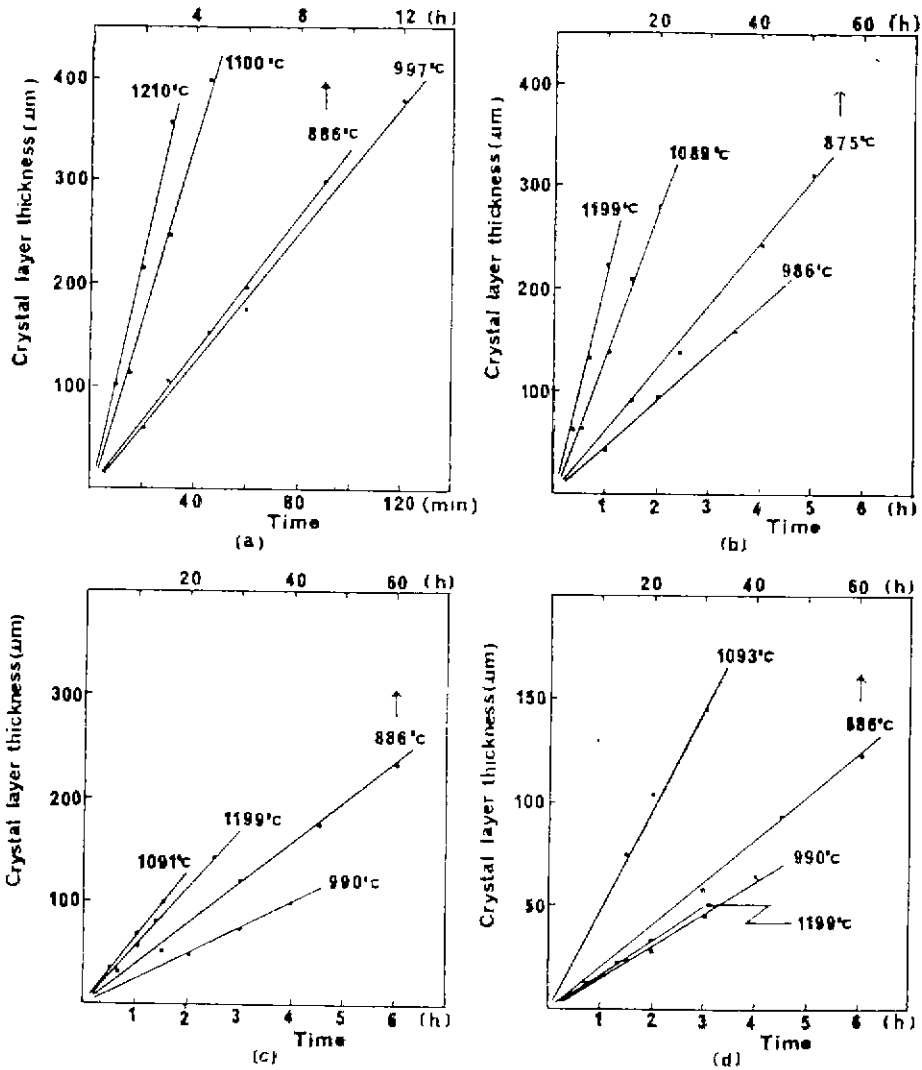


Fig. 1. Thickness of external crystal layer versus time for
 (a) Glass A, (b) Glass B, (c) Glass C, (d) Glass D.
 ← indicates the upper scale.

소함을 알 수 있으며, 열처리온도가 T_M 로부터 감소함에 따라서 성장속도는 급격히 증가하여 1,190~1,120 °C 사이에서 최대를 이루며, 다시 온도가 감소함에 따라서 서서히 감소함을 알 수 있다. 이와같은 온도 변화에 따른 성장속도의 변화 형태는 다른 여러가지 유리계에서도 관찰되었다^{7,8)}. 본 연구에서 적용한 (10)식 역시 위와같은 형태를 지니고 있다.

온도와 성장속도와의 관계에서 최고점이 나타나는 이유는 liquidus 온도로 부터 과냉각이 커짐에 따라서 결정화에 대한 구동력은 증가되나, 온도가 낮아짐에 따라서 점도의 증가로 분자들의 운동 속도가 느려지게 되는 이 두가지 상반되는 효과로부터 기인한다⁹⁾.

3. 주사전자현미경에 의한 미세조직의 관찰
 결정화된 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 결과에

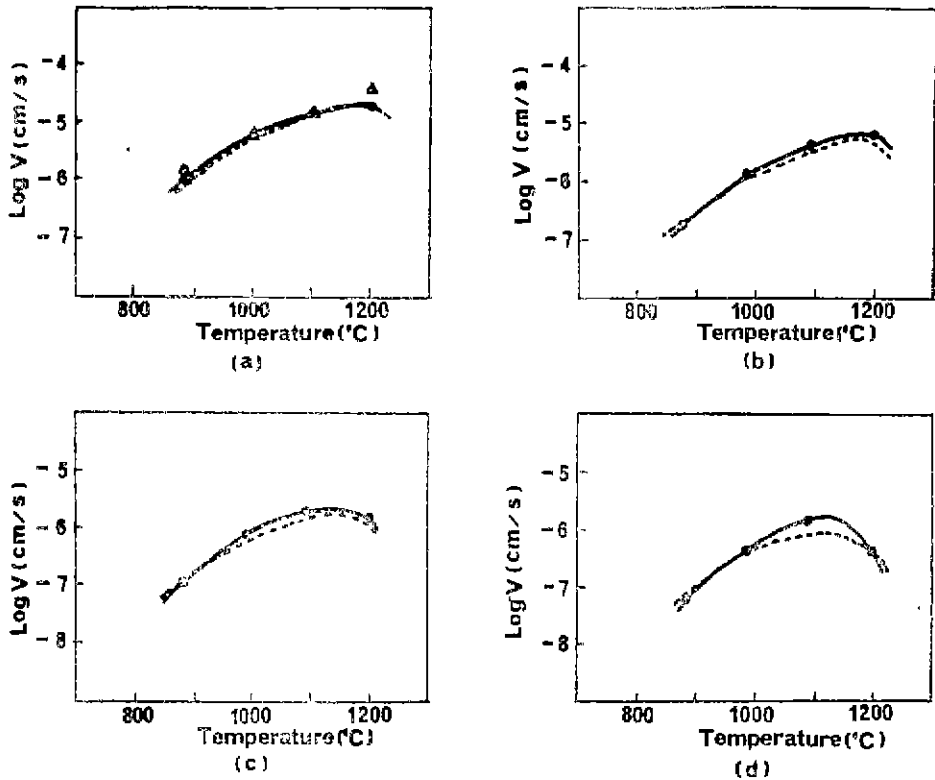


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated relations between growth rate V and temperature.
 (a) Glass A. (b) Glass B. (c) Glass C. (d) Glass D.
 ● data of present investigation, ... model of eq. (10)
 ▲ model of eq. (14).

의하던 결정은 주로 dendrite 형태이고, primary arm의 성장방향은 표면에 수직이었다.

Fig. 3. 은 886°C와 1199°C에서 열처리한 유리 D의 미세조직사진이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라서 primary arm이 조대화되며 그들 사이의 spacing이 증가되고 secondary arm의 생성이 적어지는 것을 알 수 있다. 이것은 열처리 온도가 증가됨에 따라서 과냉각이 작아지므로, 핵생성은 어려워지고 분자들의 확산이 용이해지므로 고온으로 갈수록 primary arm의 spacing과 굵기가 증가되는 것으로 사르된다.

secondary arm의 성장방향은 primary arm의 성장방향으로 치우쳐 있으며 tertiary arm은 primary arm 끝 부분에서 주로 관찰할 수 있었다. 그 이유는 생성된

tertiary arm이 시간이 지남에 따라 coarsening에 의해 사라지기 때문으로 생각된다.

Uhlmann 등^{10,11)}은 점성이 큰 유리계에서 결정성장이 확산에 의해 지배되면서 성장속도가 시간에 무관할 경우는 결정의 형태가 fibrillar하여서 확산영역의 크기가 변하지 않을 제임을 관찰하였으며, K₂O-SiO₂계 유리에서 cristobalite dendrite의 성장을 Horvay와 Cahn¹²⁾의 코립된 dendrite의 성장에 관한 식을 적용시킨 결과, 그들은 결정성장 속도가 확산에 지배됨을 확인하였다.

Christensen 등은¹³⁾ 15.2wt. %K₂O-84.8wt. %SiO₂ 조성의 유리에서 cristobalite의 dendritic growth에 대한 연구에서 성장하는 dendrite의 앞에서 alkali-rich한 정

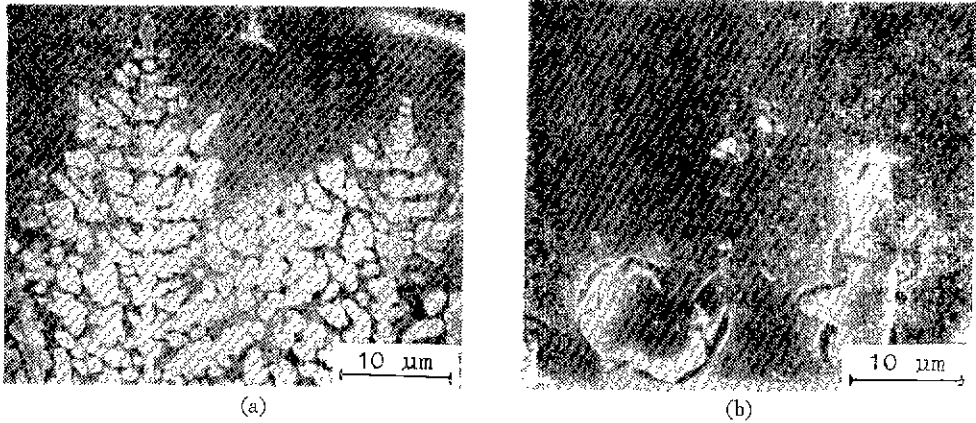


Fig. 3. Scanning electron micrographs of dendrite in glass D (polished, etched, 2% HF). Crystallization temperature. (a) 886°C, (b) 1199°C.

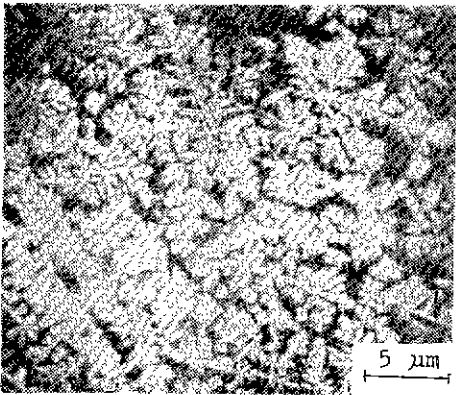


Fig. 4. Scanning electron micrograph for the surface dendrites in glass B (polished, etched, 2% HF). Crystallization temperature 875°C.

계층(boundary layer)이 3μm 이하의 크기로 존재함을 발견하였다. 또한 그들은 결정화된 고체의 조성을 C_S, 그리고 계면에서의 용질 농도가 평형 liquidus 온도 C_E와 같다고 하고 액체내 농도가 경계층 두께 δ에 걸쳐서 계면의 평형 liquidus 온도 C_E에서부터 bulk의 농도 C₀까지 직선적으로 변한다고 가정하여 계면에서의 농도 구배를 근사시켜서 성장속도를 다음과 같이 표현하였다.

$$V = - \left. \frac{D \frac{dc}{dx}}{C_E - C_S} \right|_{x=0} \approx - \frac{D}{\delta} \cdot \frac{C_0 - C_E}{C_E - C_S} \dots \dots (14)$$

그들은 측정된 V와 δ와 상평형도로부터 구한 C_E를

사용하여 (14)식으로 부터 D를 구했으며, 이값을 May와 Wallast⁹⁾의 data와 비교한 결과 잘 일치함을 알았다.

본 실험에서 성장한 결정의 형태가 dendrite이고, 또한 결정성장이 시간에 따라 일정한 속도로 진행되는 것으로 보아 결정화는 확산에 지배되는 성장임을 알 수 있으며, 또한 유리 A의 조성에 대해 Christensen 등¹⁰⁾이 사용한 (14)식을 적용하여 계산한 결정성장 속도와 본 실험에서 얻은 값과 잘 일치하고 있는 것은 결정성장 기구가 확산에 의한 것임을 뒷받침해 주고 있다. (Fig. 2)

결정화된 시편의 내부를 관찰한 결과 상분리 및 내부 핵생성은 일어나지 않았으며 이것은 14.6wt%K₂O-85.4wt%SiO₂계유리에 4-12wt%의 TiO₂ 첨가가 결정화에 영향을 주지 못함을 나타내고 있다.

Fig. 4는 유리 B를 875°C에서 9시간 열처리한 후 표면에 발생한 결정의 모습을 보여주고 있다. 결정이 자란 형태로 보아서 primary arm이 생기면서 secondary arm이 성장한 것으로 생각되며 먼저 생겨난 secondary arm은 길어지고 coarsening됨을 알 수 있다.

IV. 결 론

1. 14.6wt%K₂O-85.4wt%SiO₂ 계유리에 4~12wt%의 TiO₂ 첨가는 875-1210°C 온도범위에서 상분리와 내부 핵생성에 영향을 주지 않았으며 결정성장은 표면에서 내부로 진행되었으며 이때 결정상은 cristobalite였다.

2. 본 실험에서 행한 온도 범위에서 유리내의 결정

성장속도와 온도와의 관계는 다음과 같이 표현되었다.

$$V = A \exp\left(-\frac{62390 \text{ cal/mole}}{RT}\right) \cdot (T_0 - T)^{2.32} \text{ cm/sec}$$

3. 성장한 결정의 형태가 dendrite 이고, 성장속도가 시간 변화에 따라 일정한 관계등을 보아서 결정의 성장은 확산에 지배된다고 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) P. W. McMillan, Glass-Ceramic; 2nd Ed., pp. 7-96. Academic Press, New York, 1980.
- 2) E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists; p. 87, Fig. 167. Edited by M. K. Reser. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 1964.
- 3) W. B. Hillig and D. Turnbull, "Theory of Crystal Growth in Undercooled Pure Liquids," *J. Chem. Phys.*, **24**, 914(1956).
- 4) N. G. Ainslie, C. R. Morelock and D. Turnbull; pp. 97-107 in Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts. Edited by M. K. Reser, G. Smith, and H. Insley. The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 1962.
- 5) W. D. Scott and J. P. Pask, "Nucleation and Growth of Sodium Disilicate Crystals in Sodium Disilicate Glass", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**(4) 181(1961).
- 6) H. B. May and R. Wallast, "Interdiffusions in SiO₂-K₂O Melts", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57**(1) 30(1974).
- 7) P. J. Vergano and D. R. Uhlmann, "Crystallization Kinetics of Germanium Dioxide: The Effect of Stoichiometry on Kinetics", *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 30(1970).
- 8) F. E. Wagstaff, "Crystallization and Melting Kinetics of Cristobalite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (12) 650(1969).
- 9) M. Volmer and M. Marder, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **154**, 97(1931).
- 10) D. R. Uhlmann; pp. 91-115 in *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. Edited by L. L. Hench and S. W. Freiman, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 1972.
- 11) G. W. Scherer and D. R. Uhlmann, "Diffusion-Controlled Crystal Growth in K₂O-SiO₂ Compositions", *J. Non-Cryst. Solids*, **23**, 59(1977).
- 12) G. Horvay and J. W. Cahn, "Dendritic and Spheroidal Growth", *Acta Met.*, **9**, 695(1961).
- 13) N. H. Christensen, A. R. Cooper, and B. S. Rawal, "Kinetics of Dendritic Precipitation of Cristobalite from a Potassium Silicate Melt", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(11) 557(1973).