Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 23, No. 5, pp. 9~16, 1986

90wt% Cordierite-10wt% Enstatite 融體의 TiO_2 添加에 의한 結晶化

李 銓・韓德賢・曺湅洙・全鍾必
仁荷大學校 工科大學 無機材料工學科
(1986年 6月25日 接受)

Crystallization of 90wt% Cordierite-10wt% Enstatite Melt by TiO_2 Addition

Jhun Rhee, Duck-Hyun Han, Dong-Soo Jo and Jong-Pil Jun
Dept. of Ceramic Engineering, Inha University
(Received June 25, 1986)

ABSTRACT

The effect of TiO_2 addition to the 90 wt% Cordierite - 10 wt% Enstatite base glass was investigated to understand the crystallization behavior of the glass.

Glasses with addition of TiO_2 less than 7.5 wt% had a tendency of surface crystallization and were cracked when heat treated, and in this case the crystalline phase formed was indialite.

Glasses with addition of TiO_2 more than 10 wt% to 15 wt% were crystallized in bulk when heat treated and were suitable for glass-ceramics. The highest microhardness, 1640 Kg/mm^2, was obtained when the glass of 12.5 wt% TiO_2 addition was heat treated at 762°C for 60 minutes for nucleation and at 1135°C for 20 minutes for crystal growth, and in general higher microhardness was obtained when crystalline phase of magnesium aluminum titanate and μ-cordierite were developed.

Avrami equation for crystal growth kinetics was applicable in glasses of less than 7.5 wt% TiO_2 addition and in case of glasses of more than 10 wt% TiO_2 addition it was not applicable because of too fast crystal growth.

1. 緖 論

Alkali 金屬을 含有하지 않은 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系의 鑛物中 cordierite를 主成分으로 하는 窯業體는 誘電損失이 작고 電氣抵抗性이 크며 熱膨脹率이 낮아서 電氣電子材料로서뿐만 아니라 高溫構造材料로서도 중요하다.[1] 緻密質 cordierite 製品은 固相反應을 隨伴하는 燒結에 의한 方法으로 製造되고 있으나 좁은 溫度範圍內에서 液相이 급격히 生成되므로 燒成溫度範圍가 좁아 高品位의 製品 生産이 工業的으로 불가능하다.[2] 따라서 燒成溫度範圍를 넓히기 위해 약 20~30 % 의 지르코늄을 添加하여 製造하므로 이 方法에 의한 製品은 60 wt % 정도의 cordierite만을 含有한다. 이 製品은 耐火構造材料로서 耐火匣등에 이용된다.

Cordierite가 보다 많이 含有된 高品位의 製品을 製造하기 위한 方法으로서 cordierite 組成의 유리를 結晶化시키는 glass-ceramics 製造法이 있으나 液相溫度가 1460°C로 높고 유리化가 어렵다. 그러므로 cordierite-quartz의 共融點 附近의 組成을 갖는 유리를 택하고 있다. 이 組成의 유리는 유리化가 잘 되는 長點이 있으나 結晶化時 β-quartz가 生成되고, β-quartz 固熔體에서 cordierite로의 轉移時 龜裂이나 弱化가

Table 1. Glass Composition (wt %)

Component	Sample number					
	T_0	T_5	$T_{7.5}$	T_{10}	$T_{12.5}$	T_{15}
MgO	16.4	15.6	15.3	14.8	14.4	14.0
Al_2O_3	31.4	29.8	29.0	28.2	27.4	26.6
SiO_2	52.2	49.6	48.2	47.0	45.7	44.4
TiO_2	0.0	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0

일어나기 쉬운 短點이 있다.[3]

本 硏究에서는 cordierite 組成에 熔融溫度를 多小 低下시킬 目的으로 enstatite 組成을 10% 置換添加한 組成[1]을 選하고, 여기에 起核劑로서 TiO_2를 添加하여 유리를 만들어서 熱處理하고, 結晶化度를 測定하여 glass-ceramics 化하는 最適條件을 追究하였으며 또한 實驗結果를 Avrami의 不均質系 反應速度式에 適用하는 試圖를 하였다.

2. 實 驗

2.1 母유리의 製造

母유리의 化學組成은 90% cordierite-10% enstatite로서 MgO 16.4, Al_2O_3 31.4, SiO_2 52.2 wt %이며 T_0 組成에 해당된다. 母유리인 T_0 基本組成에 起核劑로 添加한 TiO_2가 結晶化에 미치는 效果를 究明하기 위하여 그 添加量을 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 및 15.0 wt %로 變化시켰으며 結果 유리의 組成을 Table 1에 나타내었다.

1級試藥인 $MgCO_3$, SiO_2, TiO_2와 Al_2O_3를 使用하여 각 組成이 되도록 뱃치를 調合하고 보올밀에서 24時間동안 濕式粉碎하고 105℃에서 乾燥한 뱃치를 알루미나도가니에 넣어 프로판가스爐에서 1500~1550℃로 2時間동안 1次 熔融한 後, 冷水에 流入시켜

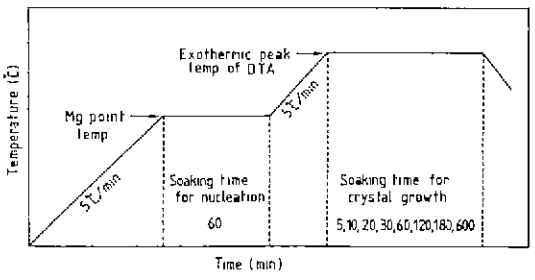


Fig. 1. Heat treatment schedules of parent glasses.

Table 2. Heat Treatment Temperature (℃)

Sample No.	Nucleation	Crystal growth
T_0	851	983
T_5	808	947
$T_{7.5}$	802	928
T_{10}	784	916
$T_{12.5}$	762	875,925,962,1135,1200
T_{15}	825	992,1064,1210

水冷하였다. 水冷시킨 유리를 다시 25 mesh정도로 粉碎하여 도가니에 넣고 電氣爐에서 1550~1570℃로 2時間 2次 熔融한 後, 도가니채 室溫에서 放冷하였으며, 중심부의 유리만을 取하여 母유리로 使用하였다.

2.2 母유리의 熱處理

示差熱分析과 熱膨脹係數의 結果로부터 얻어진 각 Mg點을 核生成溫度로 하고 示差熱分析結果에서의 각 發熱피이크溫度를 結晶成長溫度로 하기 위하여 製造된 유리를 室溫에서 1300℃까지 10℃/min의 昇溫速度로 示差熱分析을 하였으며, 또한 5×5×50mm로 切斷하여 室溫에서 각 軟化點까지 6.5℃/min의 昇溫速度로 熱膨脹係數를 測定하였다. 이와같이 하여 定한 熱處理溫度를 Table 2에 나타내었다. 常溫에서 각 核生成溫度까지 5℃/min로 昇溫시켜 60分間 維持하고 각 結晶成長溫度에서 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 및 600分씩 維持하여 熱處理한 後, 試料를 꺼내어 室溫에서 放冷하였다. 이와같은 熱處理 計劃을 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 物性測定 및 微構造 觀察

微小硬度는 각 溫度에서 熱處理한 試片을 마운트하고 鏡面硏磨하여 測定하였으며, 微細構造觀察은 熱處理한 試片을 2% HF 溶液으로 5分동안 腐蝕시켜 電子顯微鏡으로 하였다.

誘電損失角은 母유리, 熱處理試片 및 600分동안 維持熱處理한 試片에 대하여 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz 1 MHz 및 5 MHz에서 測定하였다.

熱膨脹係數는 母유리를 熱處理하여 測定한 微小硬度値가 가장 컸던 TiO_2 12.5 wt% 組成의 母유리를 5×5×50mm로 切斷하여 그래의 熱處理 計劃에 따라 1135℃에서 20分동안 熱處理하여 測定하였다.

測定에 使用한 機器는 示差熱分析에 Du Pont 99 series DTA, X-線回折分析에 Philips PW 1710 XRD, 電子顯微鏡觀察에 Hitachi X-650 SEM, 微小硬度

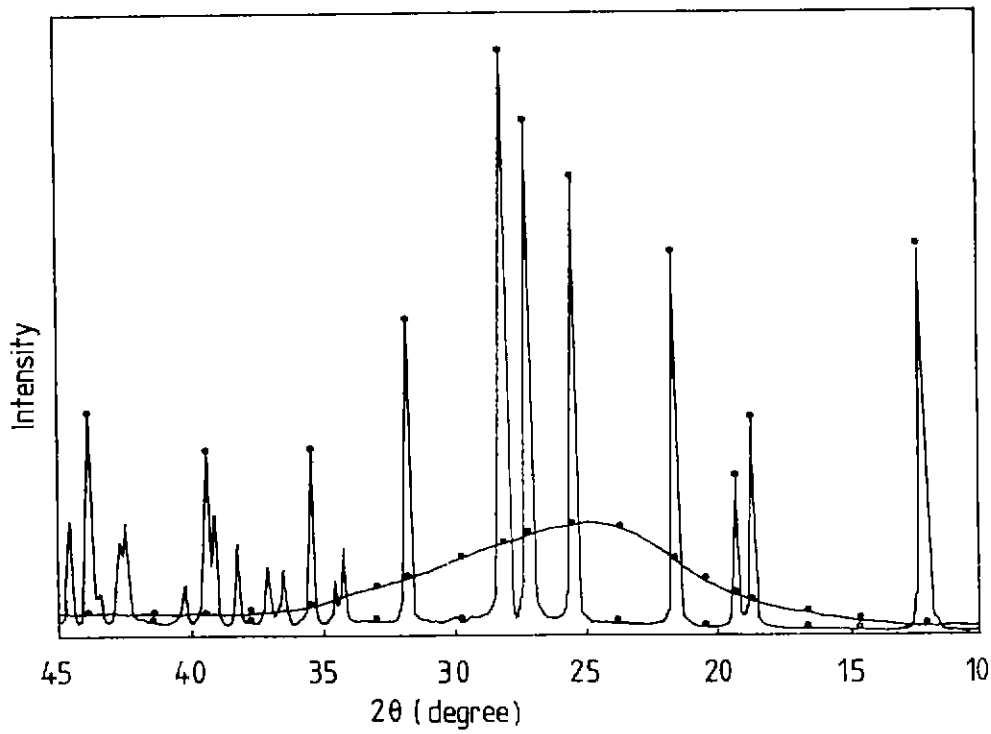


Fig. 2. X-ray scattering curves for the crystalline and amorphous standards of T_5 glass.
○ : C points (2θ degree and intensity) for crystalline standard
● : A points (2θ degree and intensity) for amorphous standard

測定에 Zwick 3212 微小硬度計, 誘電損失角 測定에 Maguro의 Q-meter, 그리고 熱膨脹係數 測定에 Naruse의 Dilatometer 이었다.

2.4 結晶化度의 測定

각 溫度에서 熱處理한 試料를 粉末로 만들어 이것으로 X-線回折分析과 結晶化度測定을 하였다.

結晶化度의 測定은 Cocco가 ceramics의 結晶化度 測定에 適用한 correlation method[9] 를 適用하였으며 非晶質 標準物質로서 母유리를, 結晶質 標準物質로서는 각 結晶化溫度에서 24時間동안 熱處理한 試料를 使用하였다. 走査角 2θ가 10°~45°인 範圍內에서 結晶質 標準物質의 경우 피이크의 크기가 200 cps 以上인 피이크들의 角度에서의 X-線세기를, 그리고 結晶에 의한 回折이 전혀 없는 곳에서 任意로 選定한 角度들에서의 X-線세기를 다같이 C로 하고, 앞 過程에서 定해진 角度와 同一의 角度들에서의 非晶質 標準物質의 X-線세기를 A로 하고 그리고 結晶化度 未知인 熱處理試料에 대하여 앞에서와 同一한 角度들에서의 X-線세기를 U로 하였을 때, (例로서 T_5 試料에 대한 結晶質 및 非晶質의 標準物質에 대한 X-線回折圖와 여기서 決定한 C點(○ 表示)들과 A點(● 表示)들을 Fig. 2에 나타내었다) 각 同一한 角度에서의 $(C-A)_{2\theta}$ 값을 X축에, $(U-A)_{2\theta}$ 값을 Y축에 描示하고 回歸直線을 求하면 그 기울기가 結晶化度이며 그 相關係數는 回歸直線에 대한 각 값들의 散亂分布로 求하여진다. 즉 $(C-A)_{2\theta}=X_{2\theta}$, $(U-A)_{2\theta}=Y_{2\theta}$로 하면 結晶化度는 다음과 같이 $X_{2\theta}$에 대한 $Y_{2\theta}$의 最小自乘法에 의하여 얻어진 回歸直線의 기울기로 定義되며 이 式에 測定한 X-線의 세기를 代入하여 求한다.

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{\sum X_{2\theta}\cdot Y_{2\theta} - (\sum X_{2\theta}\cdot Y_{2\theta})/N}{\sum X_{2\theta}^{2} - [(\sum X_{2\theta})^2/N]}$$

여기서 N은 測定點의 數이다.

回歸直線에 대한 測定값들의 相關係數 r은 다음식으로 求하여진다.

$$r = \frac{\sum_{2\theta} X_{2\theta}\cdot Y_{2\theta} - (\sum_{2\theta} X_{2\theta}\cdot \sum_{2\theta} Y_{2\theta}/N)}{\{(\sum_{2\theta} X_{2\theta}^2 - [(\sum_{2\theta} X_{2\theta})^2/N])(\sum_{2\theta} Y_{2\theta}^2 - [(\sum_{2\theta} Y_{2\theta})^2/N])\}^{\frac{1}{2}}}$$

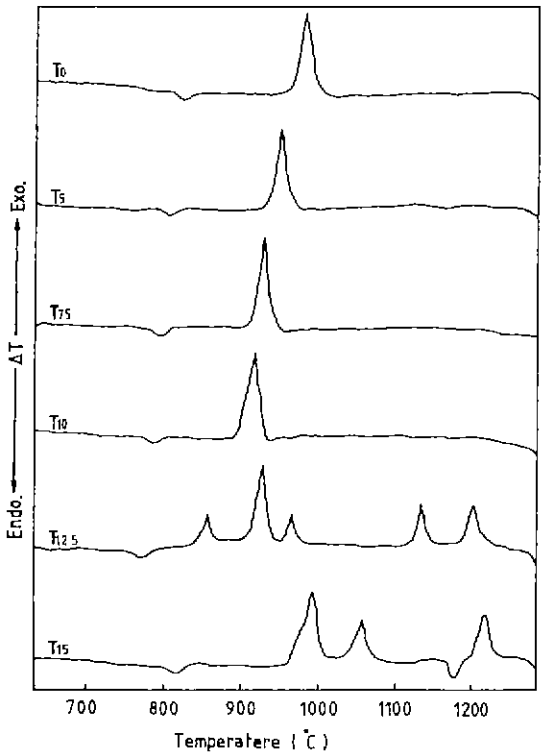


Fig. 3. DTA curve of mother glasses.

3. 結果 및 考察

각 組成의 母유리에 대하여 測定한 示差熱分析曲線을 Fig. 3에 나타내었다. Table 2와 Fig. 1의 熱處理條件에 따라 熱處理한 각 試料를 X-線回折分析하여 同定한 結晶相들을 Table 3에 나타내었다.

TiO_2는 glass-ceramics 製造時 가장 많이 使用되는 起核劑로서 특히 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$系 유리에 대하여 效果가 큰 것으로 알려져 있다.[3] TiO_2의 起核劑로서의 能力에 대한 정확한 解析은 아직 없으나 Weyl[6]은 Ti^{4+}가 高溫에서 SiO_4四面體 網目內에 TiO_4四面體로 溶解되어 網目의 形成에 參與함으로써 配位數가 4로 되었다가 유리의 冷却時 Ti^{4+}크기의 變化에 의한 配位數의 變化로 相分離를 일으켜 結晶化가 잘 일어난다고 說明하였다. 또한 TiO_2가 다른 酸化物과 화합하여 특정 鑛物形態로도 分離될 수 있다고 示唆된 바가 있다.[7]

이 解析을 뒷받침하는 實驗結果는 cordierite 組成에 대한 실험에서 pseudo-brookite 固熔體가 生成된다는 Barry 等[3]의 報文과, cordierite-quartz 組成에 대한 실험에서 〔$x(MgO \cdot 2TiO_2) \cdot y(Al_2O_3 \cdot TiO_2)$〕로 表示되는 magnesium aluminum titanate가 生成된다는 Vogel과 Holand[8]의 報文등이 있다. 이에 反하여 μ-cordierite가 最初 鑛物로 나타난 報文들도 발표되어 있다.[7,9,10] 以上 報文들의 유리組成은 SiO_2의 含量이 50 wt % 정도에서 60 wt %以上인 cordierite-quartz 共融點 부근의 組成에 이르는 넓은 範圍에 걸쳐 있고 TiO_2의 含量도 20 wt %이었으나 유리組成과 TiO_2量 그리고 生成結晶相과의 관계를 相互 連關지어 考察한 바가 별로 없다.

本 硏究에서의 cordierite 組成 附近의 유리에 대하여 結晶化에 미치는 TiO_2의 影響을 定性的으로 考察하여보면 TiO_2의 添加量이 12.5 wt %까지 증가함에 따라 初期 結晶化溫度는 983, 947, 928, 916, 875℃로 減少하다가 15.0 wt % 含有된 유리에서는 992℃로 증가하였다. TiO_2가 0, 5.0, 7.5 wt % 含有된 유리에서는 表面結晶化가 일어났고 熱處理時間이 길어짐에 따라 內部로 向하여 結晶이 發達되었으며 그에 따라 發生하는 스트레인으로 인하여 試片은 부스러졌다. 그러나 이들의 初期 結晶相인 indialite는 熱處理維持時間에 關係없이 安定하였다. TiO_2가 10.0 wt %以上 添加된 유리에서는 부피結晶化가 일어났으며, 10.0 wt % 添加된 유리에서는 熱處理維持時間에 관계없이 結晶相은 μ-cordierite이었으며, 12.5 wt % 添加된 경우에는 875～962℃에서 熱處理維持時間에 관계없이 結晶相이 μ-cordierite이었고 1135℃에서 維持熱處理하였을 때에는 初期 結晶相이었던 μ-cordierite는 120分까지 安定하다가 그 後에는 消滅되고 indialite가 生成되었으며, magnesium aluminum titanate는 長時間까지 安定하였다. 15.0 wt % 添加된 경우는 992～1064 ℃에서는 熱處理維持時間에 관계없이 magnesium aluminum titanate가 安定한 結晶相이었으며 1210℃에서는 추가로 indialite 結晶相이 생겼다. μ-cordierite가 安定한 結晶相으로서 存在하는 유리는 TiO_2가 10.0, 12.5 wt % 添加된 경우이었다.

TiO_2의 含量에 따라 生成되는 鑛物種이 다른 것은 TiO_2가 유리內에서 intermediate로 作用하기 때문으로 보인다. 즉 TiO_2가 유리內에서 modifier와 former의 中間性質을 가지므로 얼마간의 modifier와 former로 作用하게 된다. 特히 Ti^{4+}는 配位數가 6, 이온半徑이 0.68 Å으로서 Mg^{2+}와 配位數가 같고 Mg^{2+}의 이온半徑 0.65 Å과 비슷하므로[11] 相當量이 modifier로 될 수 있을 것이다. 따라서 添加한 TiO_2의 量과 熱處理條件에 따라 相異한 유리構造로 바뀌어 結晶化

Table 3. Result of X-ray Diffraction of Heat Treated Glass

Sample number	Soaking temp. (℃)	Crystalline phase, depending on soaking time (min)							
		5	10	20	30	60	120	180	600
T_0	983	Gless		Indialite					
T_5	947	Gless	Indialite						
$T_{7.5}$	928	Gless	Indialite						
T_{10}	916	μ- Cordierite							
$T_{12.5}$	875	μ-Cordierite							
	925								
	962								
	1135	μ-Cordierite						Indialite	
		Magnesium aluminum titanate							
	1200	Magnesium alumium titanate, Indialite							
T_{15}	992	Magnesium aluminum titanate							
	1064								
	1210	Magnesium aluminum titanate, Indialite							

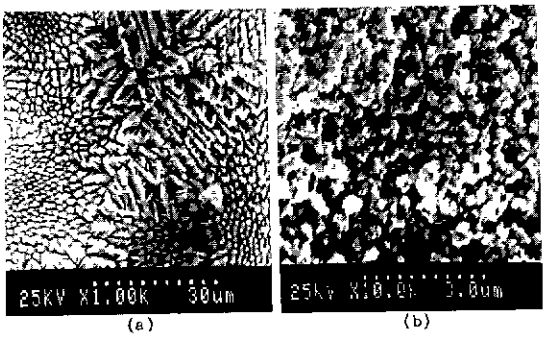
되는 鑛物種이 變하는 것으로 생각된다.

微小硬度는 부피結晶化가 일어나는 T_{10}, $T_{12.5}$, T_{15} 試料에 대하여 그 母유리와 또한 Table 2의 條件에 따라 熱處理한 試片에 대하여서만 測定하였으며, 그 結果를 Table 4에 나타내었다.

T_{10} 試料는 916℃에서 20分, $T_{12.5}$ 試料는 1135℃에서 20分, T_{15} 試料는 992℃에서 120分동안 熱處理하였을 때 微小硬度가 가장 컸다. 微小硬度가 熱處理함에 따라 증가하다가 감소하는 것은 유리의 結晶化度가 증가하면 微小硬度가 증가하나 熱處理維持時間이 너무 길어지면 結晶粒子사이의 유리相이 없어지면서 結晶粒子가 크게 成長하여 脆弱하여지는 때문인 것으로 생각된다. 一般的으로 μ- cordierite 와 magnesium alminum titanate 가 共存할 때 微小硬度가 가장 컸으며

Table 4. Microhardness of Heat Treated Glasses and Mother Glasses (kg/mm²)

Sample number	Soaking temp. (℃)	Soaking time (min)								Parent glass
		5	10	20	30	60	120	180	600	
T_{10}	916	658	794	895	850	840	869	829	822	626
$T_{12.5}$	875	648	665	636	941	945	861	1031	924	624
	925	954	1109	1120	1136	1171	1204	1187	1238	
	962	1165	1178	1180	1172	1214	1160	1164	1263	
	1135	1455	1513	1652	1451	1363	1326	1083	1041	
	1200	1041	962	951	941	805	779	776	795	
T_{15}	992	949	951	998	1065	1082	1127	1121	1118	631
	1064	992	1006	1017	1041	1043	1027	1022	1018	
	1210	971	983	963	927	922	961	941	901	



(a) (b)

Fig. 4. SEM micrograph of glass-ceramics, polished and etched.
(a) T_9 glass, heat treated at 947℃ for 120 minutes
(b) $T_{12.5}$ glass, heat treated at 1135℃ for 20 minutes

代表的인 例로서 微小硬度가 가장 컸던 $T_{12.5}$ 試料의 發達된 微構造를 Fig. 4 (b)에 실었다.

誘電損失測定은 부피結晶化가 일어나는 T_{10}, $T_{12.5}$ T_{15} 試料에 대하여 하였으며, 그 測定값은 Table 5에 나타내었다. $0.8\times10^{-3}\sim3.8\times10^{-3}$의 範圍의 값을 나타냈으며 試料사이에서와 熱處理條件에 따라 큰 차이를 볼 수 없었다.

T_{10}, $T_{12.5}$, T_{15}의 試料는 5分以內에 結晶化가 거의 完了되어 結晶化度를 測定할 수 없었으므로 T_0, T_5, $T_{7.5}$ 試料에 대해서만 結晶化度를 測定하였으며, 얻어진 結晶化度와 相關係數를 Table 6 에 나타내었다. 結晶化時間이 5分인 경우를 제외하고 相關係數가 모두 0.9以上으로 신뢰할 수 있는 實驗値임을 알 수 있었다.

유리의 結晶化 kinetics에 利用되는 Avrami 式[11]에 測定한 結晶化度를 適用하면 結晶成長의 morphology index를 얻을 수 있으며 Avrami式은 다음과 같다.

$$V_v = 1 - e^{-(kt)^n} \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서 K는 다음式으로 나타내는 速度常數이며, t는 結晶成長時間, n는 Avrami 指數이다.

$$K = gI_r U^{n-1} \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서 g는 形狀常數, I_r는 單位부피 및 單位時間當 生成되는 粒子의 數로 나타나는 核生成速度, U는 結晶과 매트릭스의 界面面積當 結晶成長速度로서 一定溫度에서는 常數로 取扱된다. (1)式을 두번 自然代數 變換하면 다음과 같이 되며,

$$ln\ ln(1-V_v)^{-1} = n\,lnt + n\,ln\,k \quad \cdots\cdots (3)$$

$ln\ ln(1-V)^{-1}$: lnt를 圖示하면 그 結果에서 回歸直線은 얻을 수 있고, 그 기울기가 Avrami指數 n이며 切片으로 K를 求할 수 있다.

Table6 에 나타낸 結晶化度를 이 Avrami 式에 代入하여 얻은 값들을 回歸直線式에 代入하여 求한 기울기가 Avrami 指數이며 그 값은 TiO_2 添加量이 0%, 5.0%, 7.5%에 대하여 각각 1.45, 1.08, 1.19 이었다. Avrami의 結論에서 보면 $n=1$ 일 때 線形成長, $n=1.5$ 일 때 一定數 粒子의 擴散調節成長, $n=2$ 일 때 平面成長, $n=3$ 일 때 3次元成長으로서 成長速度는 $n=3$ 일 때 가장 빠르며 $n=1$ 일 때 가장 느리다.

本 硏究의 結果 T_0 유리의 熱處理中에는 Avrami 指

Table 5. Dielectric Properties of Glass-Ceramics and Parent Glasses at Various Frequencies ($\tan\delta \times 10^3$)

Sample No.	Heat treating condition	50 KHz		100 KHz		500 KHz		1MHz		5MHz	
		tan δ	ε′	tan δ	ε′	tan δ	ε′	tan δ	ε′	tan δ	ε′
T_{10}	Parent glass	2.57	5.4	2.42	5.6	2.02	5.7	2.32	5.6	2.68	5.3
	916℃, 20 min	2.71	6.5	1.22	6.6	1.12	6.3	1.26	6.4	1.47	6.4
	916℃, 600 min	2.18	5.7	0.77	5.9	1.02	5.8	1.28	5.7	1.25	5.6
$T_{12.5}$	Parent glass	2.05	6.5	1.43	6.6	1.26	6.5	1.25	6.6	1.40	6.6
	1135℃, 20 min	3.36	6.4	2.35	6.4	1.70	6.5	1.72	6.5	2.02	6.5
	1135℃, 600 min	3.75	5.6	3.21	5.5	3.22	5.5	3.26	5.6	3.35	5.5
T_{15}	Parent glass	2.95	5.6	1.86	5.8	1.19	5.8	1.40	5.8	1.82	7.8
	992℃, 20 min	2.37	6.8	2.00	6.9	1.59	6.9	1.72	6.9	1.68	6.9
	992℃, 600 min	2.32	5.5	1.80	5.5	1.66	5.5	1.62	5.4	1.57	5.5

Table 6. Estimate of Crystallinity for Heat Treated Glasses

Sample number		Heat treatment time (min)							
		5	10	20	30	60	120	180	600
T_0	b	0.006	0.014	0.054	0.073	0.204	0.436	0.656	0.967
	r	0.774	0.948	0.983	0.964	0.997	0.988	0.977	0.989
T_5	b	0.045	0.070	0.140	0.146	0.443	0.727	0.953	0.990
	r	0.880	0.965	0.986	0 949	0.994	0.998	0.993	0.967
$T_{7.5}$	b	0.023	0.045	0.100	0.220	0.418	0.681	0.722	0.900
	r	0.851	0.978	0.967	0.987	0.990	0.982	0.987	0.992

b : Crystallinity index r : Regression coefficient

數가 近似値 $n \simeq 1.5$ 이므로 一定數 粒子의 擴散調節 成長機構에 따라 結晶成長이 일어나며, T_5, $T_{7.5}$유리의 熱處理中에는 Avrami 指數가 近似値 $n \simeq 1$이므로 粒子의 線形成長機構에 따라 結晶成長이 일어남을 알 수 있다. 또한 表面結晶化 現象으로 結晶化가 시작되어 內部로 進行 成長하였고, 結晶成長形態는 spherulite[12]로서 微細構造를 觀察한 走査電子顯微鏡 寫眞과 잘 一致함을 보여주었다. 例로서 T_5 유리를 947℃에서 120分동안 維持熱處理한 試片의 微細構造寫眞을 Fig. 4(a)에 실었다.

一般的으로 glass-ceramics 中 spherulite 成長을 하는 組成의 多樣하고 成長 morphology에 있어서도 Avrami 指數가 1~2정도로 近似한 一致를 보이는 報文은 많이 發表되었다.[13] 따라서 spherulite 結晶成長을 하는 glass-ceramics의 速度式으로서 Avrami 式은 近似式으로 適用할 수 있으나 參考 以上의 解析을 위하여 適用할 때에는 難點이 많으며 더우기 2次元, 3次元成長을 하는 glass-ceramics에 대한 速度式으로는 使用할 수 없을 것으로 判斷된다.

4. 結 論

Cordierite 組成에 10wt% enstatite 組成을 置換添加한 組成의 유리에 TiO_2의 量을 0~15 wt%로 變化시켜 添加하고, 그 유리에 대하여 結晶化의 硏究를 하였으며 얻어진 結論은 다음과 같다.

1. TiO_2가 0, 5.0, 7.5 wt% 含有된 유리는 表面結晶化 現象이 일어났고, 이들의 初期 結晶相은 indialite이었으며, 熱處理 結果 龜裂이 일어나며 깨어졌다. TiO_2가 10.0, 12.5, 15.0 wt% 添加된 유리에서는 부피結晶化가 일어났고, 여러 物性으로 보아 glass ceramics로서 利用할 수 있다.

2. TiO_2가 添加된 유리를 熱處理하였을 때 生成된 結晶相은 TiO_2가 10.0 wt% 添加된 유리의 경우 熱處理時間에 관계없이 μ-cordierite이었다. 12.5 wt% 添加된 유리의 경우 875℃~962℃에서 熱處理時間에 관계없이 μ-cordierite이었고, 1135℃에서는 μ-cordierite와 magnesium aluminum titanate 이었으나 μ-cordierite 란은 120分以後에는 消滅되면서 indialite가 生成되었으며, 1200℃에서는 熱處理時間에 관계없이 magnesium aluminum titanate와 indialite 이었다. 15.0 wt% 添加된 유리의 경우 992℃~1064℃에서는 熱處理時間에 관계없이 magnesium aluminum titanate이었으며 1210℃에서는 indialite가 追加하여 生成되었다. μ-cordierite가 結晶相으로서 生成되는 경우는 10.0, 12.5 wt% 添加된 유리의 경우뿐이었다.

3. TiO_2가 12.5 wt% 添加된 유리를 1135℃에서 20分동안 維持熱處理하였을 경우에 微小硬度가 1640 kg/mm² 로서 가장 높았고 熱膨脹係數는 母유리가 室溫에서 750℃까지 45×10^{-7} cm cm^{-1}℃$^{-1}$ 이었으며, glass-ceramics가 室溫에서 534℃까지 103×10^{-7} cm cm^{-1} ℃$^{-1}$, 534~1000℃에서는 57×10^{-7} cm cm^{-1}℃이었다 TiO_2가 10.0, 12.5, 15.0 wt% 添加된 유리의 誘電損失은 母유리에서나 glass-ceramics 에서나 50 KHz~5 MHz 에서 0.8~3.8 範圍로서 큰 變化가 없었다.

4. Avrami의 速度式은 spheralite 成長을 하는 TiO_2 7.5 wt%以下인 유리의 熱處理過程에서 近似하게 適用되나 TiO_2가 10 0 wt%以上 添加된 유리의 熱處理過程에서는 適用할 수 없었다.

本 硏究는 仁荷大學校 附設 産業科學技術硏究所의 學術硏究助成費에 依하여 이루어졌기에 謝意를 表한다.

REFERENCE

1. P. W. McMillan, "Glass Ceramics," 2nd ed., pp. 175-176, Academic Press Inc., N.Y., N.Y. (1979).
2. W. D. Kingery, H.K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 2nd. ed., pp. 307-311, John Wiley & Sons. Inc., N.Y., N.Y. (1976).
3. T. I. Barry, J. M. Cox and R. Morell, "Cordierite Glass-ceramics-Effect of TiO_2 and ZrO_2 Content on Phase Sequence during Heat treatment", *J. Mat. Sci.*, **13**, 594-610 (1978).
4. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. Mc Murdie, "Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement," Fig. 2531, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1969).
5. G. Cocco, A. Benedetty and G. Fagherazzi, "X-ray Diffraction Methods to Determine Crystallinity and Preferred Orientation of Lithium Disilicate in Li-Zn-Silicxte Glass Ceramic Fibers", *J. Mat. Sci.*, **18**, 1039-1048 (1983).
6. W. A. Weyl, "Colored Glasses," pp. 41-42, Society of Glass Technology, Sheffield (1951).
7. W. A. Zdaniewski, "Crystallization and Structure of a $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ Glass Ceramics", *J Mat. Sci.*, **8**, 192-202 (1973).
8. W. Vogel and W. Holand, "Nucleation and Crystallization Kinetics of an $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Base Glass with Various Dopants", Advances in Ceramics, Vol. 4; Nucleation and Crystallization in Glasses, pp. 125-145, by J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and G. H. Beall, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1982).
9. M. D. Karkahanavala and F. A. Hummel, "Reaction in the System $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$: I. The Cordierite-Spodumene Join", *J Am Cer. Soc.*, **36**(12), 397-397 (1953).
10. B. H. Mussler and M. W. Shafter, "Preparation and Properties of Mullite-Cordierite Composites", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **63**(5), 705-710 (1984).
11. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change", *J. Chem. Phys.*, 7(12), 1103-1112, 8(2), 212-224, 9(2), 177-184 (19741).
12. H. D. Keith and F. J. Padden, Jr., "A in Glasses", Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, L. L. Hench and S. W. Freiman Ed., pp. 141-150, The American Ceramic Society, Inc., Ohio (1971).
    Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization", *J. Appl. Phys*, **34**(8), 2409-2421 (1963).
13. S. W. Freiman, G. Y. Onoda, Jr., and A. G. Pincus, "Spherulitic Crystallization