Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 24, No. 3, pp. 227~234, 1987.

$Li_2O-ZnO-SiO_2$계 유리의 결정화

이승범 · 한상목

강원대학교 재료공학과

(1986년 12월 3일 접수)

Crystallization of Lithium Zinc Silicate Glass System

Seung-Beom Lee and Sang-Mok Han

Dept. of Materials Engineering, Kang Won National Univ.

(Received December 3, 1986)

요 약

DTA, XRD, SEM 등을 이용하여 ZnO 함량을 10.5~47.4 wt %까지 변화 시킴에 따라 lithium zinc silicate 계 유리의 결정화 과정을 조사하였다. 이 계의 핵생성 촉진제로는 P_2O_5를 사용하였다. 결정화 온도는 ZnO 함량이 증가함으로써 높아졌고 생성된 결정상들의 미세구조는 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

또한 X-선 회절분석결과 생성된 주결정상들은 다음과 같다.

1. ZnO 함량이 10.5 wt %인 조성에서는 lithium orthosilicate, lithium disilicate 결정상과 quartz 상이 생성되었다.
2. 21.3~30.8 wt %의 ZnO 조성범위에서는 lithium zinc silicate 동질다상과 cristobalite 결정상이 생성되었다.
3. 47.4 wt %의 높은 ZnO 함량을 갖는 조성에서는 약간의 willemite 결정상도 발견되었다.

ABSTRACT

With the content of ZnO varing from 10.5 to 47.4 wt%, the crystallization of lithium zinc silicate glass was investigated by DTA, XRD, and SEM. In this work P_2O_5 was used as nucleation agent.

The crystallization temperature was found to increase with the content of ZnO and the microstructure of formed crystalline phases was studied through the scanning electron microscopy.

According to the XRD analysis, the crystal phases formed are summarized as follows.

1) The major phases are lithium orthosilicate, lithium disilicate and quartz at 10.5 wt% ZnO.
2) Lithium zinc silicate polymorphous and cristobalite occur in the composition varying 21.3 to 30.8 wt% ZnO.
3) At composition containing 47.4wt% ZnO some quantity of willemite is formed.

I. 서 론

Lithium zinc silicate계 결정화유리는 높은 기계적 강도를 갖는 계로 알려져 있다. McMillan[1], Partridge[2] 등은 이 계에 대한 결정화 거동 및 그 응용에 관한 연구를 하였으며, West[3] 등은 이 계의 상평형에 대한 연구를 하였다. 또한 Partridge[4] 등은 열처리 변화에 따른 탄성율 및 열팽창계수를 조사 하였고 Atkinson[5] 등은 내구성과 마모저항에 요구되는 경도에 관한 조사를 하였으며 첨가제의 역할[6] 및 미세구조에 따른 고온 creep에 대한 연구[7] 등도 하였다. 그러나 이들 대부분의 연구는 10 wt %미만의 낮은 ZnO 함량을 갖는 조성에서 진행되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 10.5～47.4 wt %까지 ZnO 함량을 변화시켰을때 생성되는 결정상과 그 거동에 관한 연구를 시차열분석기, 주사전자현미경, X-선회절분석기 등을 이용하여 규명해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 유리의 제조

본 실험에서 사용된 조성은 Fig. 1과 같이 lithium zinc silicate 3성분계의 삼각조성좌표[8]를 근거로 한 유리화 영역내에서 택하였으며 첨가제를 함유하지 않았을때 ZnO함량변화에 따라 각각을 G_1, G_2, G_3, G_4로 정하였다.

출발원료로서는 특급의 무수규산(SiO_2), Li_2O(실제로 Li_2CO_3) 및 ZnO를 사용 하였고 또한 특급 및 EP급의 K_2CO_3와 P_2O_5를 첨가제로 사용하였다. 이들 조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 ZnO함량이 각각 10.5, 21.3, 30.8, 47.5 wt %일때의 Glass 1, 2, 3, 4로 하였으며 lithium zinc silicate계에 P_2O_5가 matrix와 silica의 분

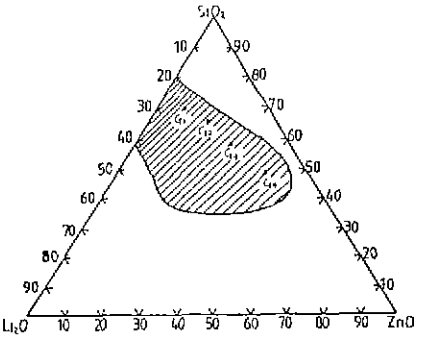

Fig. 1. Region of glass formation in the lithium zinc silicate system (mole %).

상을 일으켜 핵생성 밀도를 증가시키므로 우수한 핵생성촉진제라는 McMillan[9]의 보고에 의해 조성에 따라 3.2～3.7 wt %의 P_2O_5를 첨가하였다. 또한 유리용융물이 냉각시 발생되는 실투를 억제하기 위해서 뿐만 아니라 잔류유리상의 점도를 낮추어 열처리시 발생하는 균열을 방지하기 위해 K_2O(실제로 K_2CO_3)를 2.1～2.5 wt % 첨가하였다. 이렇게 준비된 뱃치를 마노볼밀에서 증류수를 사용하여 3시간동안 혼합한 후 건조기 속에서 완전히 건조하였다. 이 혼합분말을 백금도가니에 넣고 SiC전기로를 이용하여 1400℃에서 1시간 용융 시킨 후 급냉하고 다시 유리조성의 균질화 처리를 위하여 재용융 하였다. 완전히 용융한 후 예열시킨 강판에 부어 시편을 성형하였다.

2-2. 시차열분석

시편의 열처리 조건을 알아보기 위해 Rigaku사의 8306형 열분석기를 이용하였으며 시료는 균일하게 분쇄한 후 125 mesh를 통과시킨 분말로 하였다. 이 분말을 백금용기에 넣고 $\alpha-Al_2O_3$를 표준시료로 하여

Table 1. Glass-Ceramic Composition.

Constituent	Glass 1		Glass 2		Glass 3		Glass 4		Starting Materials
	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	
SiO_2	73.0	69.7	63.9	64.1	55.6	57.2	43.0	48.2	Quartz
Li_2O	10.3	19.9	8.9	18.1	7.9	16.4	4.3	9.6	Li_2CO_3
ZnO	10.5	7.4	21.3	15.8	30.8	23.4	47.4	39.2	ZnO
K_2O	2.5	1.5	2.4	1.5	2.3	1.5	2.1	1.5	K_2CO_3
P_2O_5	3.7	1.5	3.5	1.5	3.4	1.5	3.2	1.5	P_2O_5

10℃/min, 100 μv의 range 조건에서 950℃까지 승온하여 시차열분석 곡선을 구하였다.

2 - 3. 열처리

핵생성 및 결정성장의 처리조건은 시차열분석 결과로 알 수 있으며 최적핵생성 온도는 유리의 전이 온도와 이보다 약 50℃ 높은 온도 사이에 존재한다는 McMillan의 보고[8]에 따라 520℃, 1시간으로 정했다.

또한 결정성장을 위한 열처리는 DTA 발열피이크 정점온도에서 행하였다. 이때 모든 시편의 열처리는 Lindberg사의 box로를 사용하여 10℃/min의 속도로 승온시켰다.

2 - 4. X-선회절분석 및 미세조직 관찰

결정화시킨 유리내의 결정상을 조사하기 위해 시편을 먼저 최적핵생성온도인 520℃에서 30, 60, 90분씩 핵생성 처리한 후 DTA 곡선상의 정점온도에서 역시 30, 60, 90분씩 결정성장시켰고 시편분석은 Philips사의 PW 1710형의 X-선회절분석기로 하였으며 이때 조건은 35 KV, 20 mA로 하고 Cu target와 Ni filter를 사용하였다.

핵생성후 결정성장시킨 시편의 미세조직을 관찰하기 위해 시편을 직경이 약 10 mm, 두께는 3 mm 정도되는 disc형태로 성형하였다. 이 시편들을 150~1200번의 연마지로 거친연마한 후 1, 0.5, 0.03 μm 입도의 알루미나 분말로 미세연마를 행했다. 조직의 명확한 관찰을 위해 2%HF 용액에 약 10초동안 부식시킨 후 초음파세척기로 HF를 완전히 세척한 다음에 건조하였다. 또한 이온증착기를 이용하여 관찰표면에 Au 이온을 증착시킨 후 ISI-SS 130 기종의 SEM으로 조직표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3 - 1. 시차열분석

결정화를 위한 열처리 온도구간을 정하기 위한 시차열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이 결과를 보면 첫번째 발열피이크가 생기기 전에 약 450~520℃ 온도에서 미세한 흡열피이크가 생기는데 이는 유리의 서냉온도 범위를 나타낸 것이고 두번째 발열피이크 이후 약 900℃이상에서 흡열피이크가 다시 나타난 이유는 유리가 용융됨으로 인해 생긴것으로 생각된다. 한편 결정화로 인해 생긴 발열피이크는 각각 2개씩 나타났는데 이로써 생성된 결정상이 2개 이상임을 예측할 수 있다. Fig. 2에서 유리내의 ZnO함량이 증가할수록 피이크의 결정화온도는 점차 높아지는데 이

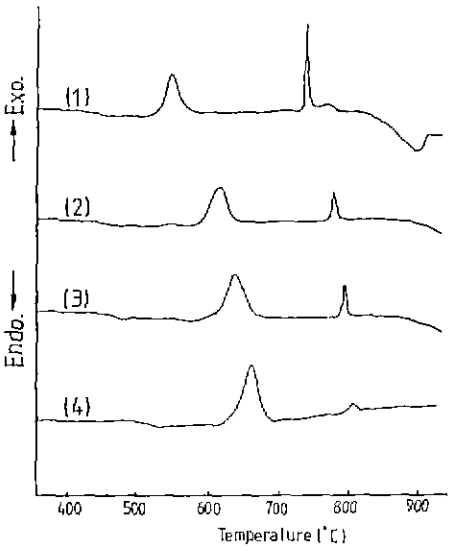

Fig. 2. *DTA curves for experimental glasses.*
(1) glass 1 (2) glass 2
(3) glass 3 (4) glass 4

는 ZnO양이 증가하면 생성되는 결정상에 큰 역할을 하는 Zn^{2+}의 확산에 필요한 열에너지가 결정화온도를 증가시키는데 기여했기 때문이라 생각된다. DTA곡선상에서 볼수 있는 각조성의 발열피이크는 유리가 결정화 되면서 불규칙한 액체상태가 규칙적인 결정상태로 됨에 따른 에너지차가 발열현상으로 나타난 것이다.[10] 그림에서 1차 결정화온도는 ZnO함량증가에 따라 발열피이크의 정점온도가 580℃에서 700℃까지 온도증가를 보이고 있으며 2차 결정화온도는 790℃에서 840℃까지 증가했다. 또한 후술하는 X-선회절분석 결과와 함께 고찰하면 glass 1의 1차 결정화피이크들은 lithium orthosilicate 결정상으로 추측되며 2차 피이크는 Quartz상에 의한 것으로 생각된다. 점차 ZnO가 증가한 glass 2, 3, 4 조성의 경우 1차 피이크들은 lithium zinc silicate 결정상에 기인된 것으로 생각되며 2차 피이크들은 cristobalite에 의한 것으로 예상된다. 또한 Fig. 2에서 1차 결정화에 기인한 피이크들은 ZnO함량이 증가 할수록 점차 피이크 면적이 커짐을 보이고 있는데 이는 lithium zinc silicate 결정양이 점차 증가했음을 나타내고 있으며 2차 결정화에 의해 나타나는 피이크들은 결정화된 실리카양이 점차 감소함으로 인해 피이크 강도가 낮아진 것으로 생각된다. 이는 Morell[11]에 의하면 Li과 Zn의 비가 거의 같은 경우 결정화가 진행되어 lithium zinc silicate 상을

생성하고 점차 Li에 대한 Zn의 비가 증가하는 조성에서는 Zn^{2+}이 잔류유리상내의 SiO_2와 반응하여 새로운 결정상인 willemite ($2ZnO \cdot SiO_2$)를 생성시키기 때문이라는 보고와 일치한다.

3 - 2. X - 선회절분석

시차열분석하여 얻은 열처리조건으로 1, 2차 결정화시켜 생성된 결정상을 XRD로 조사한 결과를 Fig. 3, 4에 실었다. Fig. 3을 해석하면 520 ℃, 1시간 핵생성처리한 후 1차 결정화온도에서 생성된 결정상은 glass 1의 경우 lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) 상의 나타났으며 21.3 wt %이상의 ZnO 함량 조성에서는 lithium zinc silicate 상중 L_3Z^* 상과 L_2Z^{**}상이 주상으로 나타났다.

한편 ZnO 함량이 증가하는 조성으로 변할수록 lithium zinc silicate 상에 대한 피이크강도는 점차 높아짐을 보인다. 이는 Fig. 2의 시차열분석곡선 결과에 나타난 바와 같이 결정화 반응이 커짐으로 인해 같은 열처리 시간동안 다른 유리들에 비해 많은 양의결정상이 생성된 것으로 생각된다.

또한 Fig 4에 따르면 2차 결정화온도에서 생성된 결정상은 glass 1 조성에서는 주상으로는 lithium disilicate ($Li_2O \cdot 2SiO_2$) 결정상과 silica 상인 quartz 상이 생성되었으며 21.3 ~ 47.4 wt % 로 ZnO 양이 증가 하였을때 lithium zinc silicate 상과 cristobalite 상이 생성되었다. 한편 Chen[10] 은 lithium zinc silicate 계 결정화 유리의 생성상과 열팽창계수와의 관계를 조사 했는데 800℃에서 1시간 결정화시킨 유리의 열팽창 계수를 측정한 결과 갑작스런 열팽창계수의 증가를 보였는데 이는 cristobalite 결정상의 생성으로 기인된다는 보고와 일치한다. 특히, 47.4 wt%의 ZnO 함량조성에서는 Zn^{2+}의 증가로 잔류유리속의 SiO_2와 반응하여 약간의 willemite 결정상도 생성됨을 알 수 있다. 이는 $Li_2O \cdot 2SiO_2$가 석출한 후 이들 결정주위의 유리는 Zn^{2+}이 많아져 초정(primary phase)과 유리결정의 경계면에 Zn^{2+}을 함유한 2차상은 β - lithium zinc silicate 상의 불안정상인 L_3Z상이 Zn^{2+}의 증가로 인해 더욱 안정된 L_2Z상으로 변한다. 이는 West[3] 등이 Li : Zn 의 비가 약 1 : 1 인 조성에서는 결정화과정이 연속적 동질다상전이인 L_3Z에서 L_2Z으로 변한다는 보고와 일치한다. 또한 Fig. 3에서와 마찬가지로 ZnO함량이 증가할수록 Zn^{2+}의 확산으로 피이크

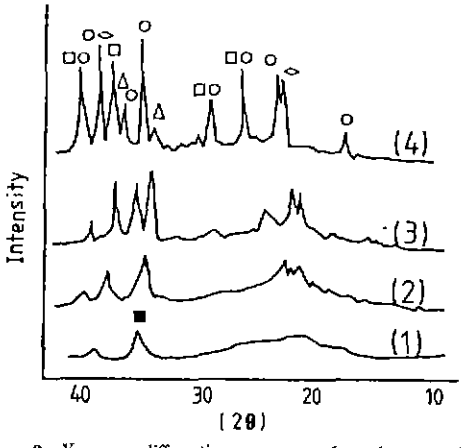

Fig. 3. X - ray diffraction patterns for glass at 1st crystallization temperature.
- □ $Li_3Zn_{0.5}SiO_4$ (L_3Z)
- ○ Li_2ZnSiO_4 (L_2Z)
- △ Willemite
- ◇ Cristobalite
- □ Li_4SiO_4

L_3Z^* : $Li_3Zn_{0.5}SiO_4$ L_2Z^{**} : Li_2ZnSiO_4

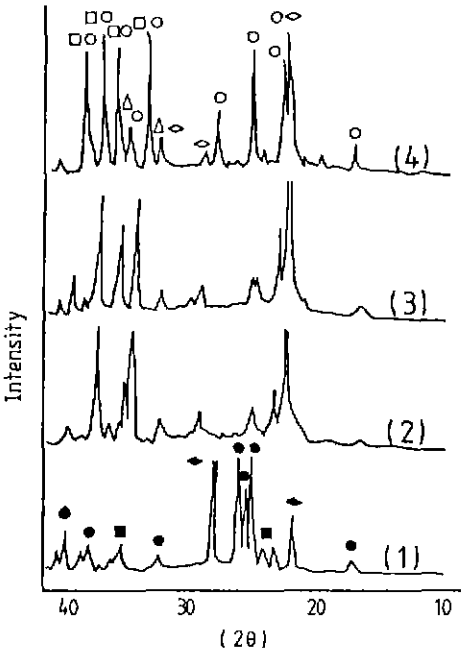

Fig. 4. X - ray diffraction patterns for glass at 2nd crystallization temperature.
- □ $Li_3Zn_{0.5}SiO_4$ (L_3Z)
- ○ Li_2ZnSiO_4 (L_2Z)
- △ Willemite
- ◇ Cristobalite
- □ Li_4SiO_4
- ● $Li_20.2SiO_4$
- ◆ Quartz

의 강도가 증가함을 보이고 있는데 이는 Fig. 2의 DTA 곡선과 부합되는 결과이다.

지금까지 시차열분석과 X-선회절분석 결과를 검토한 결과 각 시편에서 열처리 온도에 따라 생성된 결정상을 Table 2에 나타내었다.

한편 각 조성의 시편을 일정한 결정화온도에서 유지시간의 변화를 주었을 때 생성되는 결정상을 별도로 조사해 보았으나 별다른 특징은 보이지 않고 단지 X-선 회절피이크의 강도만이 약간 증가함을 보였다. 이는 결정양의 증가에 의한 것으로 생각되며, 전자현미경으로도 확인 할 수 있었다. Fig. 5는 시간의 변화에 따라 결정양이 증가함을 보이고 있는 glass 3의 경우를 나타낸 것이다. 그러나 47.4 wt %의 ZnO함량을 갖는 glass 4 조성의 경우 2차 결정화온도에서 30분 유지했을 때에는 주상으로 L_2Z결정이 나타났으나, 유지시간을 60, 90분으로 증가시켰을 경우 willemite 결정을 생성시키는데 Zn^{2+}의 소모로 인해 cristobalite 결정이 주상으로 나타났다.

3-3. 결정상의 조직관찰

520℃에서 1시간 핵생성 열처리한 후 1차 결정화 온도에서 결정성장시킨 시편들의 미세조직을 Fig. 6과 7에 실었다. Fig. 6에서 (a)의 경우 lithium orthosilicate 결정상의 조직을 보이고 있으며 (b)와 (c)는 L_3Z결정상의 미세조직을 나타내고 있다. 또한 (d)는 lithium zinc silicate 결정과 적은 양의 willemite 결정상이 성장한 것이며 이는 X-선 조사결과와도 일치하는 것이다. Fig. 7은 2차 결정화온도에서 결정을 성장시켜 조직을 관찰한 사진으로서 (a)는 10.5 wt %의 ZnO함량을 갖는 조성에서 생성된 결정상으로 lithium disilicate 결정과 silica 상인 quartz 결정이 생성[13]되었으며 사진에서 타원형의 형상이 lithium disilicate 결정상이고 구형의 작은 입자들이 quartz 결정상임을 알 수 있다. 또한 (b), (c)는 ZnO 함량이 각각 21.3 wt %, 30.8 wt %의 조성에서 나타난 결정조직으로써 구형의 형태를 나타냈다. 이중 구형의 집단이 cristobalite이고

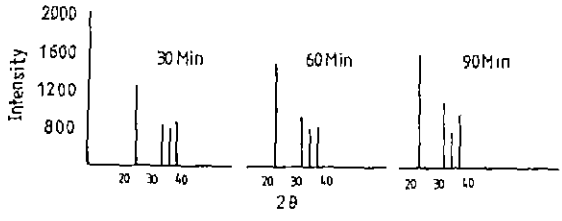

Fig. 5. Time vs. X-ray intensity of glass 3

Table 2. Major Crystal Phases with Heat-Treatment Temperature.

Specimen		Heat-Treatment Temperature		Major crystal phases
		Nucleation Temp	Crystallization Temp	
G 1	1st	520℃ 1hr	589℃ 1hr	$Li_2O \cdot SiO_2$
	2nd	520℃ 1hr	798℃ 1hr	$Li_2O \cdot 2SiO_2$ Quartz
G 2	1st	520℃ 1hr	653℃ 1hr	L_2Z*
	2nd	520℃ 1hr	815℃ 1hr	L_2Z** L_3Z Cristobalite
G 3	1st	520℃ 1hr	670℃ 1hr	L_3Z, L_7Z
	2nd	520℃ 1hr	830℃ 1hr	L_2Z, L_3Z Cristobalite
G 4	1st	520℃ 1hr	700℃ 1hr	L_3Z, L_2Z Willemite
	2nd	520℃ 1hr	840℃ 1hr	L_2Z Willemite Cristobalite

* $Li_3Zn_{0.5}SiO_4$ ** Li_2ZnSiO_4

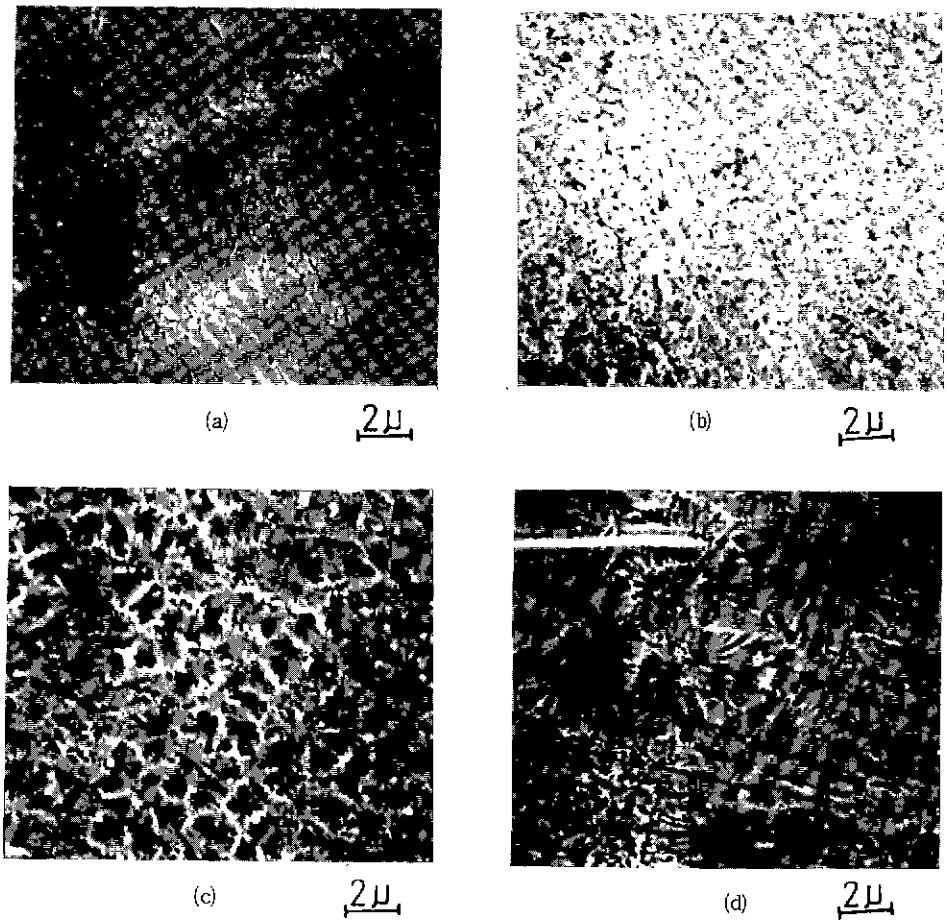

Fig. 6. Scanning electron micrograph of glass ceramics after 1st crystallization.
(a) glass 1 (b) glass 2 (c) glass 3 (d) glass 4

구형에 유사하며 연속적으로 연결되어 있는 것이 lithium zinc silicate 결정상으로 생각된다. 한편 cristobalite 양이 감소하는 것도 확인할 수 있는데 이는 Fig. 2의 DTA곡선과 Fig. 4의 XRD결과와도 일치한다. 사진에서 (d)는 (b)와 (c)의 조직과 유사하지만 약간의 침상조직을 보인다. 이것이 willemite결정[14]이며 이상의 결정형태는 앞서 설명한 Morell의 보고에 의거하는 것이다. 그러나 사진상으로는 lithium zinc silicate상의 L_3Z상과 L_2Z상을 식별하기 어렵고 단지 XRD분석 결과에만 의존했다.

또한 일정한 온도로 핵생성 및 결정성장을 시킨 후 유지시간을 변화시켜 그 조직을 관찰한 결과 형태학적으로는 큰 변화를 볼 수 없었으며 단지 잔류 유리상의 감소만을 확인할 수 있었다. 이는 X-선회절 결과에서도 확인된 것처럼 약간의 결정양 만이 증가했을뿐 결정의 형태나 새로운 동질다상 전이가 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

이상과 같이 아직까지 많은 연구가 되어 있지 않았던 높은 ZnO를 함유한 lithium zinc silicate계 유리의 결정화 거동과 결정생성물의 종류를 조사 하였다.

4. 결 론

Lithium zinc silicate계의 ZnO함량변화에 따른 결정화 현상을 연구 고찰한 결과 다음과 같이 요약할 수 있다.

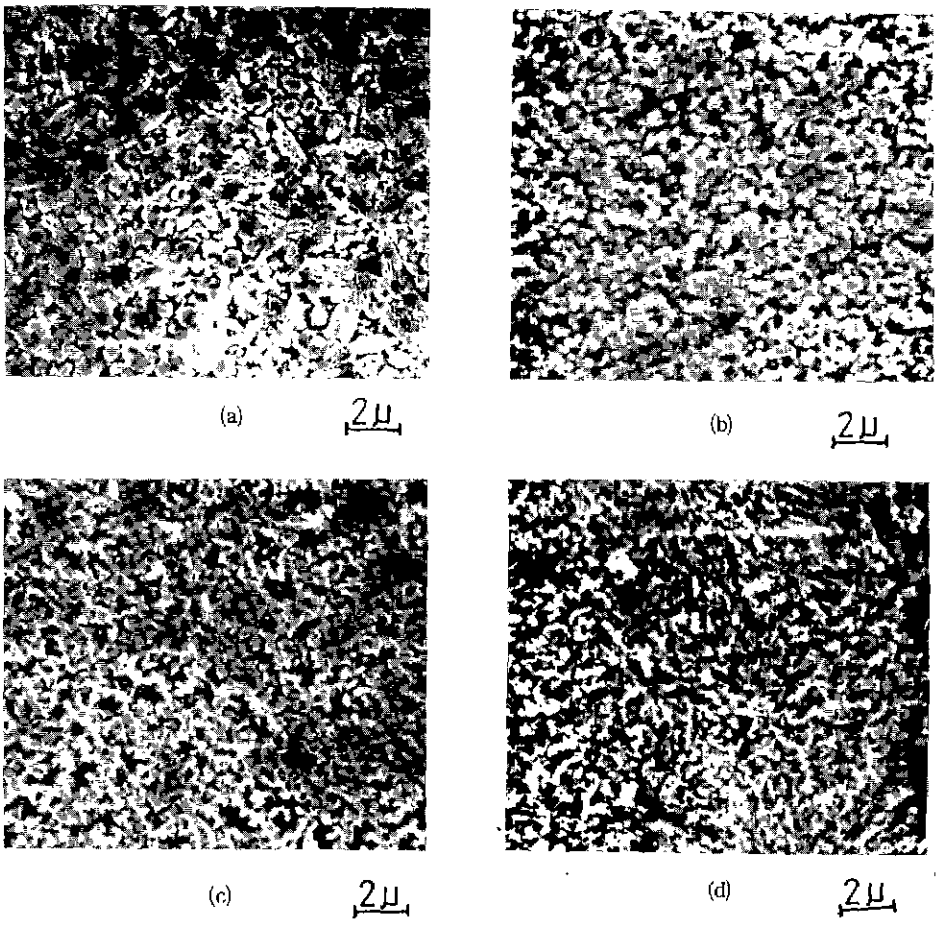

Fig. 7. Scanning electron micrograph of glass ceramics after 2nd crystall-ization.
(a) glass 1 (b) glass 2 (c) glass 3 (d) glass 4

1. Lithium zinc silicate계 유리에서 ZnO함량이증가함에 따라 결정생성온도는 Zn^{2+}의 확산에 필요한 열에너지의 증가로 인해 높아진다.

2. 생성된 결정상들은 ZnO함량변화에 따라 lithium orthosilicate, lithium disilicate와 lithium zinc silicate의 동질다상 및 silica결정상인 quartz, cristobalite등이 생성 됐으며 약간의 willemite결정상도 높은 ZnO를 함유한 조성에서 나타났다.

3. 일정한 온도에서 결정화 시간의 변화에 따라 조직이나 결정상의 큰 변화는 일어나지 않았고 단지 결정의 양적인 증가만이 나타났다.

References

1. P.W. McMillan, S.V. Phillips, G. Partridge, "The structure and properties of a lithium zinc silicate glass-ceramic," *J. Mater. Sic.*, **1.** (1966) 269-279
2. G. Partridge, S.V. Phillips, J.N. Riley, "Characterization of crystal phases, morphology and crystallization processes in glass-ceramic," *Tran. J. Br. Ceram. Soc.* 72. 255 (1973).

3. A.R. West, F.P. Glasser, "Crystallization of lithium zinc silicate," *J. Mater. Sci.*, 5(7) 557-565 (1970).
4. G. Partridge, "Phase and transformations in lithium zinc silicate glass ceramic," *Glass Tech.*, **20**(6) 246-251 (1979).
5. D.I. H Atkinson, P.W. McMillan, "Glass-ceramics with random and oriented microstructure: II," *J. Mater. Sci.*, 994-1002 (1976).
6. V.Z. Petrova, V.I. Grenkva, "Influence of additives of K_2O and P_2O_5 on crystallization of glass of Li_2O-ZnO-SiO_2 system," *Glass Tech.*, **48**(8). 1683-1687 (1975).
7. R. Morell, K.H.G. Ashbee, "High temperature creep of lithium zinc silicate glass-ceramic: I," *J. Mater. Sci.* **8**. 1253-1270 (1973).
8. P.W. McMillan, "Glass ceramic," p. 23, (Academic press, London and New York. 1964).
9. P.W. McMillian, G. Partridge, Brit. Patent No. 924996 (1963).
10. Chen Zu-Xiong, P.W. McMillan, "Crystallization behavior of high zinc content Li_2O-ZnO-SiO_2 glass-ceramic and the effect of K_2O addition," *J. Am. Ceram. Soc.* **68**(4). 220-224 (1985).
11. 김득중, 김종희, "Li_2O-SiO_2계 유리의 결정화에 관한 연구" 요업학회지 **18** (3) 163～170 (1981)
12. R. Morell, Ph. D. Thesis, University of Bristol. (1979).
13. D.H.I. Atkinson, P.W. McMillan, "Some observations of glass-ceramic microstructures by cathodluminesence," *J. Mater. Sci.* **9**. 692-695 (1973).
14. J.E. Shelby, "Effect of crystal content on the properties of willemite glass-ceramic," *J. Non-Cryst. Solids.* **43**. 225-265 (1981).