

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 계 결정화 유리의 특성 (I)

양준환 · 정현생

한국동력자원연구소

(1988년 4월 13일 접수)

Properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass Ceramic Systems (I)

Joon-Hwan Yang and Hun-Saeng Chung

Korea Institute of Energy & Resources

(Received April 13, 1988)

요 약

Li₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 계의 모유리와 결정화유리의 내산성, 열팽창성, 연화점을 SiO₂ 함량을 57~67 wt% 까지 변화시키면서 비교하였다. 핵생성 촉진제로는 P₂O₅, ZrO₂를 사용하였고 핵생성 및 결정성장온도는 각각 500°C, 700°C에서 실시하였다

Lithium alumino silicate(virgüilite)가 주결정상이었고, 내산성의 정도는 SiO₂ 함량이 많을때 증가하였고 같은 조성 일때는 모유리가 결정질보다 크게 나타났다. 열팽창계수는 모든 조성에서 결정질이 모유리보다 낮게 나타났으며, 연화점은 결정질이 모유리보다 높게 나타났다.

ABSTRACT

The properties of acid-resistance to boiling HCl, thermal expansion coefficient and softening temperature of mother glass and glass-ceramic of LAS systems were investigated at the contents of SiO₂ varying from 57 to 67 wt%. The nucleation and growth of crystalline phase of LAS compositions were carried out at 500°C and 700°C.

The crystalline phase consists of lithium alumino silicate, lithium meta silicate, lithium disilicate, α -cristobalite and α -quartz. Lithium alumino silicate(virgüilite) is the major crystalline phase in the glass ceramics. The degree of acid resistant property was increased in proportion with the silica content for both glass and ceramics. Glass-ceramic gives lower acid-resistance and thermal expansion coefficient while softening temperature shows higher for glass-ceramic than for mother glass.

1. 서 론

화학적 안정성, 열적안정성, 기계적 강도등은 내화학성

세라믹코팅제품이 여러 공업분야 특히 화학공장, 식품공장, 제약공장등에 사용될때 당연히 만족되어야 할 특성들이다. W. Wargin¹⁾, G. Partridge²⁾ 등은 R₂O-Al₂

O₂-SiO₂ 계의 유리를 내화학성의 분위기에 응용될 수 있도록 연구하였고, 또한 내열성을 높이기 위하여 이들을 결정화 시키는 연구도 병행하였다.

W. D. Faust³⁾은 이러한 계의 내열성특성에 관하여, Von. H. Gräfen⁴⁾ 등은 내부식성을 위한 세라믹코팅에 대하여, R. E. Loehman⁵⁾ 등은 금속소지와 결정화 유리의 반응 경계면에 대한 연구등을 하였다.

최근 결정화 유리가 강도, 열적특성, 내마모성등에 있어서 우수한 특성을 발휘함이 증명되고 있으며 특히 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 계의 결정화에 대하여는 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 계의 frit 를 제조하고 이들을 결정화시켜 화학적, 열적, 기계적특성을 모유리와 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2-1. Frit 의 제조

Frit 의 화학조성은 Table. 1 과 같이 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 계의 조성물을 대상으로 하였으며, 공급원료로는 일본, Junsei 화학사 1급을 사용하였고, Li₂O, K₂O 성분 공급원료는 탄산염, 기타의 것은 산화물을 사용하였다. 또한 핵형성제로는 P₂O₅, ZrO₂를 첨가하였다. 조합된 원료를

알루미나 도가니에 넣고 실리코닛트 전기로에서 5°C/min.의 속도로 1400°C 까지 가열하고 30 분간 유지 용융시킨후 냉수에 부어 frit 를 얻었다. 이러한 frit 의 특성조사를 하기 위하여 각 조성의 반은 frit 자체(모유리)로, 또 다른 반은 frit 를 결정화 시킨후 똑같은 조건에서 내산성, 열팽창성, 연화점을 측정하고, 결정화상태 및 미세구조를 관찰하였다.

2-2. Frit 의 결정화

Fig. 1 에 나타난 DTA 발열피크를 토대로 Table. 2 와 같이 핵생성 온도, 결정성장 온도, 유지시간을 정하였다.

2-3. 특성실험 방법

1) 내산성

각 조성을 모유리와 결정질로 나누어 DIN 12116⁶⁾에 준한 glass sand method 를 채택하였다. Frit 입자를 30-35 mesh 로 하여 3 gr. 썩 취하고 150 ml 채운후 끓는 상태에서 3 시간 유지한후 무게감소율을 보았다. 결정질 시료는 Table. 2 와 같은 방법에 따라 열처리 한후 결정화 시켜 입도와 시료량을 위와 같게 취하여 내산성을 측정하였다.

2) 열팽창계수

열팽창계수는 ASTM C 372⁷⁾에 준하였으며 double beam type 의 dilatometer (Tokyo Instrument Co.)를 사용하였다. 시편의 제작은 frit 를 야금도가니에 넣고 1300°C 로 재가열, 응용시킨후 graphite mold 에 부어 응

Table 1. Composition of Frit(wt%).

Sample No.	Comp						
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂
1	13.5	9.1	57.0	8.0	5.5	2.7	4.2
3	13.5	5.1	61.0	8.0	5.5	2.7	4.2
4	13.5	5.1	65.0	8.0	5.5	2.7	0.2
4	13.5	5.1	67.0	8.0	5.5	2.7	0.2

Table 2. Heat Treatment of LAS Samples.

Sample No.	DTA peak	Nucleation			Growth		
		Heating rate	Temperature	Time	Heating rate	Temp.	Time
1	580 °C	20 °C/min	480 °C	3 hr	20 °C/min	680 °C	1.5 hr
2	600 °C	"	500 °C	"	"	700 °C	"
3	600 °C	"	500 °C	"	"	700 °C	"
4	600 °C	"	500 °C	"	"	700 °C	"

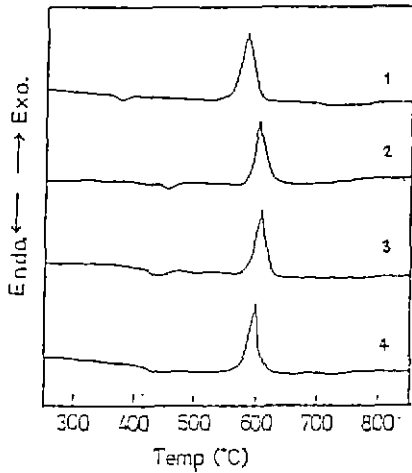


Fig 1 DTA curve of mother glasses.

고시커 대강의 형체를 만든 후 진기로운에 넣고 자연 냉각 시켜 시편의 균열발생을 방지하였다. 완전히 냉각된 시편은 diamond wafering blade를 사용하여 5 mmφ×25 mmL로 정형하였다 모유리는 그대로, 결정화 시편은 Table. 2의 같은 방법에 따라 다시 열처리 하였다. 각 시편은 dilatometer에서 승온속도 5 °C/min.로 하여 500°C까지의 팽창계수 곡선을 얻었다.

3) 연화점

연화점의 측정은 ASTM C 338⁹⁾에 준하였으며 측정장치는 미국의 Harrop Industries Inc.에서 제작한 glass softening point system(Model SP-3 A, Harrop Industries Inc)를 사용하였다. 이 장치의 측정원리는 유리의 연화점에 해당하는 온도가 10^{7.6}poise임을 이용하여 이 점도에 해당하는 온도를 찾는 것으로서 NBS Standard Reference Materials로서 기기를 보정한 후 측정하게 되어 있다. 시편의 제작은 2)항과 같이 하여 10×10×5 mm로 정형한 후 모유리는 그대로, 결정질은 Table. 2와 같은 방법에 따라 열처리한 후 결정화 시편을 얻었다

4) 시차열분석

Frit의 결정화 온도를 추정하기 위하여 시차열분석을 하였다. 각 시료를 100-150 메쉬로 분쇄하여 입자크기에 의한 흡열 및 발열온도의 차이를 없도록 하였다. DTA 분석기(Rigaku 시 제품)를 이용하여 분쇄된 분말 약 30 mg을 백금도가니에 담고 표준시료인 α-Al₂O₃를 다른 백금용기에 넣은 후 10 °C/min.의 속도로 승온하고 100 μm의

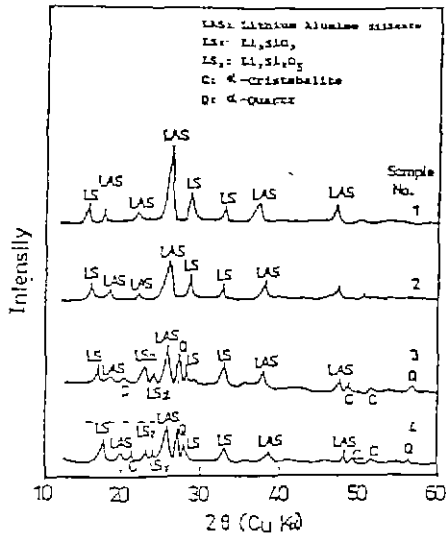


Fig.2 XRD patterns of LAS glass ceramic samples heat-treated at 700°C for 1.5 hr.

range 조건에서 900°C 까지 시차열분석 곡선을 얻었다.

5) X-선 회절분석 및 미세구조 관찰

유리질과 결정질의 각 분말시료에 대하여 X-ray diffractometer(Philips, Norelco)로 30 kV - 15 mA조건에서 Cu target와 filter를 사용하였다. 결정화 양상과 미세구조를 조사하기 위하여 베크라이크로 마운팅한 후 SiC 연마지(800~1200 번) 및 알루미늄 파우더(12.5, 3.0, 0.3, 0.05 μm)로 미세연마한 후 HF 2% 용액에서 약 1~3 분간 부식시키고 새척한 다음 건조하였다. 건조된 시편은 Au 코팅되어 SEM(Akashi Co. Model ISI-DS 130)을 이용하여 결정화 유리의 주결정상 fractography를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시차열분석, X-선 회절분석 및 미세구조 관찰

각 조성의 frit에 대하여 결정화생성온도 구간을 정하기 위한 열시차분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 각 조성의 결정화에 따른 발열 peak는 580°C와 600°C에서 나타났다. Table 2의 열처리 조건에 따라 열처리한 각 시료의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내면, lithium aluminium silicate(Li₂O · Al₂O₃ · x SiO₂), lithium meta silicate(Li₂O · SiO₂), lithium disilicate(Li₂O · 2 SiO₂).

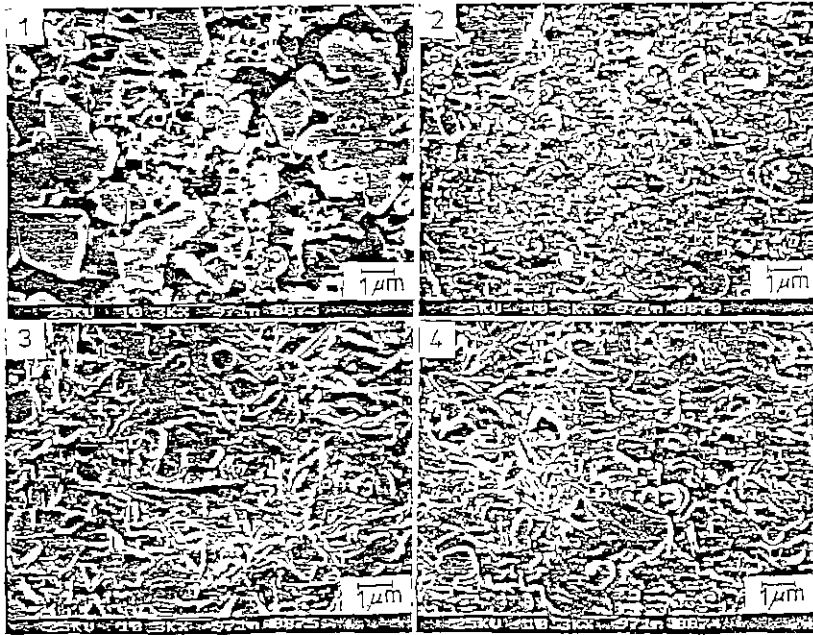


Fig.3 SEM of LAS glass ceramic samples(1, 2, 3, 4) at 700°C in air 1.5 hr.

α -quartz(SiO_2), α -cristobalite 등의 결정질이 존재함을 보여주고 있다. 특히 1 번의 시편은 시차열분석결과에서 나타난 바와같이 결정화반응이 빠르고 또한 Al_2O_3 량이 많음으로 타시편에 비해 많은 량의 lithium aluminium silicate ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_3\text{-XO}_6$ (virgilite)) 결정이 생성된 것으로 생각된다. 3, 4 번의 SiO_2 함량이 높은 시료에서는 소량의 lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)와 함께 α -cristobalite, α -quartz 가 발생됨을 볼 수 있는데 이는 Fig. 3의 SEM 관찰에서도 1, 2 번 조성과는 달리 α -cristobalite의 결정상인 침상모양의 결정이 성장한 것으로 보아 확인될 수 있었다.

3-2. 내산성

Enamel coating 용 frit의 내산성은 곧 바로 코팅제품의 내산성과도 직결되는 것으로 각 조성의 유리질과 결정질의 내산성을 파악하였다.

Fig. 4에서 보면 frit의 무게감량은 SiO_2 함량이 증가함에 따라서 적어지는 것을 볼 수 있는데 이는 frit가 코팅제품화 된다면 SiO_2 함량이 많을때 내산성도 클 것임을 제시해 주고 있다. 같은 조성일때의 무게감량은 결정질의 모유리 보다 높게 나타났다. 이는 frit를 결정화 시킬때

SiO_2 성분 이외의 성분들 즉, 용점이 낮고 화학적으로 불안정한 상태의 조성들이 쉽게 결정상을 이루기 때문인 것으로 생각된다. X-ray 및 SEM 관찰결과 petalite나 spodumene 과 같이 SiO_2 함량이 높은 결정보다 SiO_2 함량이 낮은 lithium meta silicate 혹은 lithium disilicate 등의 녹기 쉬운 결정들이 검출되었다. 또한 W. Wargin 등은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계에서 Al_2O_3 량이 상대적으로 많

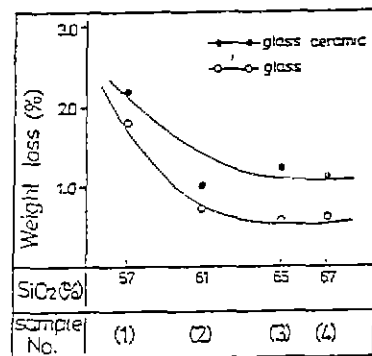


Fig.4 Weight loss VS SiO_2 contents of LAS samples after boiling of 20% HCl for 3 hrs.

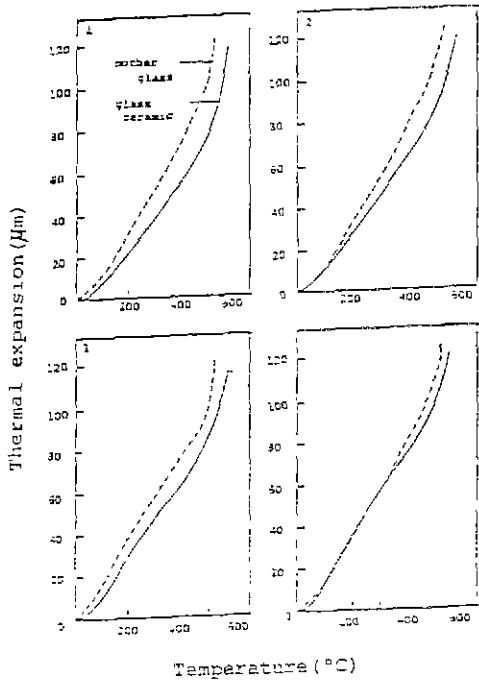


Fig 5 Thermal expansion curves of LAS samples.

을 때는 결정성정과 내열성에는 도움을 주나 내산성에는 약하다는 보고를 하였는데 위의 측정결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 유리질로된 enamel coating 쪽이 결정질의 enamel coating 쪽보다 내산성이 우월한 것임을 예상할 수 있다.

3-3. 열팽창성

Fig. 5에서의 열팽창 곡선은 각 조성마다 모유리가 결정질보다 높게 나타났다. 일반적으로 높은 열충격 저항을 가지려면 재료내의 온도구배로부터 생기는 스트레인을 최소화하도록 가능한한 열팽창계수가 작아야 한다. 그러나 본 실험의 목적은 direct bonded enamel coating 을 전제로 한 것이기 때문에 금속소지의 열팽창계수(약 $120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)와 비슷한 추이를 보여야 높은 열충격 저항을 갖길 것이다. Penkov, Gutzow⁹⁾ 등은 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 계의 SiO₂가 풍부한 조성에서 완전히 결정화된 유리의 열팽창계수는 모유리보다 높은 것으로 보고하고 있다. 그러나 본 실험에서는 결정화 열처리 시간을 15 hr 로 제한했기 때문에 결정성장이 미약했을 것으로 판단된다. Eppler¹⁰⁾ 는 LAS 계 결정중 Li₂O · 2 SiO₂, quartz, cristobalite 등

이 고팽창율을 나타내는 결정입을 밝혔다. 이러한 보고는 본 실험의 조성중 이외같은 결정을 포함하고 있는 3, 4 번 결정의 열팽창계수가 1, 2 번 결정의 것보다 높게 나타나고 있는 것과 일치하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 금속소지와 좀더 가까운 팽창계수를 갖고자 할때는 lithium alumino silicate 나 lithium meta silicate 보다 lithium disilicate, cristobalite, quartz 등의 결정생성을 유도할 필요가 있는 것으로 생각된다.

3-4. 연화점

Table 4 에 각 조성별 연화점 측정결과를 나타내었다. 모유리인 경우에는 SiO₂ 함량이 많을수록 연화점이 증가하다가 65% 정도까지가 한계인듯 하고, 결정화시킨후에는 결정 생성량에 따라 다름을 알 수 있다. 즉, Al₂O₃ 함량이 많은 1 번의 경우 Fig. 2의 XRD 결과와 Fig 3의 SEM 결과에서 볼때 lithium alumino silicate 결정생성량이 뚜렷하게 많은 량(Intensity)을 나타내고 있으며 크게 발달한 것을 관찰할 수 있다. 이때의 모유리에 미한 연화점의 증가는 147°C 이었다. 이에 비해 Al₂O₃ 함량이 적은 2, 3, 4 번의 결정화 유리는 XRD의 Intensity 와 SEM 2, 3, 4 번에 보이듯이 결정생성량이 적은 것으로 나타났으며

Table 3. Thermal Expansion Coeff. ($\times 10^7/^{\circ}\text{C}$).

Sample No.	mother glass (20-500°C)	glass ceramic (20-500°C)	crystal phases
1	84.4	65.7	Lithium-Alumino-silicate (LAS), Li ₂ SiO ₂
2	95.0	78.1	"
3	99.7	79.3	" Li ₂ Si ₂ O ₆ , α-Quartz, α-cristobalite
4	94.9	84.8	"

Table 4. Softening point of mother glass and glass ceramic samples(°C)

Sample No.	mother glass	glass ceramic
1	658	805
2	708	777
3	746	834
4	728	784

모유리에 비하여 연화점의 증가도 1 번조성 만큼 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 SiO_2 가 증가함에 따라 모유리와 비슷한 추세로 증가하다가 SiO_2 량이 65% 정도까지가 한계인듯 하고 그 이상 함량에서는 오히려 낮게 나타나고 있다. 그러나 이러한 조성들은 enamel coating 했을 때는 결정화 하는 쪽이 연화점이 높기 때문에 사용온도도 높아질 수 있음을 예상할 수 있다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계에서 SiO_2 함량을 57~67 wt% 까지 변화시킨 모유리와 이를 700°C, 1.5 hr 열처리한 결정질 유리의 특성을 비교한 결과는 다음과 같다.

가. 결정질은 lithium aluminium silicate, lithium meta silicate, lithium disilicate, α -crystalite, α -quartz 등이 생성되었으나 lithium aluminium silicate (virgilite)가 주결정이었다.

나. 내산성의 정도는 SiO_2 함량이 많을때 증가하며 같은 조성일때는 결정질이 모유리보다 작게 나타났다.

다. 열팽창계수는 모든 조성에서 결정질이 모유리보다 낮게 나타났다

라. 연화점은 모든 조성에서 결정질이 모유리보다 높게 나타났으며 연화점증가의 정도는 결정화의 정도에 영향을 받는다.

REFERENCES

1. W. W. Wargin und W. E. Mischel, "Gläser des Systems $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ als Grundlage der Säurebeständigen Emails", *Sprechsoal Keram, Glass Email Silikate*, **102**(24), 1125-1128 (1969).
2. G. Partridge, "Improved Enamels for Chemical Plant", *The Vitreous Enameller*, **34**(21), 29-45 (1983).
3. W. D. Faust, "Glass Ceramic Enamels for High Temperature Applications", *Ceramic Proceeding*, 702-704 (1984).
4. Von H. Gräfen, et al, "Use of Non-Metallic Materials for Reducing Corrosion Damage", *Werkstoffe und Korrosion* **30**, 297-307 (1979).
5. R. E. Loehman, et al, "Reactions at Glass-Ceramic to Metal Interfaces", *Ceramic Proceeding*, 721-726 (1985).
6. DIN 12116 Nov. 1960, "Prüfung von Glass Bestimmung der Säurebeständigkeit und Einteilung der Gläser nach Säureklassen".
7. ASTM C 372, "Linear Thermal Expansion of Porcelain Enamel and Glaze Frits and Fired Ceramic Whiteware Products by the Dilatometer Method".
8. ASTM C 338, "Test Method for softening Point of Glass".
9. I. Penkov, I. Gutzow, "Nucleation Kinetics in a Glass-Ceramic Enamel", *Jour. of Mat. Sci.*, **19**(12), 233-244 (1984).
10. R. A. Eppler, "Glass Formation and Recrystallization in the Lithium Metasilicate Region of the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *Jour, of, Am, Cer, Soc*, **46**(12), 97-101(1963).