

透明 結晶化 유리에 關한 研究
—Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系 組成에 關하여—

朴容浣 · 金廷殷* · 延碩柱 · 趙仲熙

漢陽大學校 工科大学

*韓國유리技術研究所

(1989년 3월 3일 접수)

Studies on Transparently Crystallized Glass
—On Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Composition—

Yong Wan Park, Jung Eun Kim*, Seog Joo Yon and Jung Hee Cho

Hanyang University

*Hankuk Glass Technical Research Institute

(Received March 3, 1989)

要 約

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系 조성에 核形成劑로 P₂O₅, TiO₂, ZrO₂를 첨가하여 기초유리를 용융하고 성형한 다음, 熱處理하여 핵을 생성시키고 結晶을 성장시켰다. 核形成劑를 일정히 하고, 기초유리의 조성을 변화하여 結晶化에 미치는 영향을 調査하였다. 열팽창계수측정, 시차열분석, X 선회절분석, 주사전자현미경관찰, 결정화된 유리의 광투과율측정 등으로 연구를 수행하였다.

SiO₂의 함량이 증가하고 Li₂O가 감소할수록 結晶相은 적어졌으며, 主結晶은 β-quartz의 고용체이었다. 結晶化도는 열처리시간이 길어짐에 따라 S자형으로 수렴하였으며, 열팽창곡선과 밀접한 상관관계를 나타내었다. 5mm 두께인 結晶化유리 시편의 광투과율은 가시광파장영역에서 80~90%이었다.

ABSTRACT

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system glasses contained P₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ as the nucleating agents were melted and formed. The glass was subsequently heated first to nucleate and then to grow the crystals. At constant nucleating agent content the base glass compositions were varied and the influences of these variations on the crystallization behaviour were investigated. The study was made by measurement of thermal expansion coefficient, differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope observation and transmission measurement of crystallized glass specimen in visible region.

It was shown that the content of crystalline phase decreased with increasing SiO₂ content as well as decreasing Li₂O in the base glass compositions. As the result of X-ray diffraction analysis, the major crystal was β-quartz solid solution. The degree of crystallinity which was calculated using the noncrystalline scattering

methods increased in S-shape with increasing heat treatment time. This change was similar to that in thermal expansion coefficient. The transmissions of 5 mm thick samples were 80-90% in visible ray region.

1. 서 론

結晶化유리를 처음으로 제조한 것은 미국 Corning 사의 stookey¹⁾ 이었다. 이 結晶化유리는 결정량이 60% 이상, 결정입자의 크기가 5 μm 정도였으며, 기초유리에 비해서 여러가지 우수한 물성²⁾을 갖는 것이었다. 그 후 많은 연구자에 의해 여러가지 조성계의 결정화유리가 연구되고 실용화 되었다³⁾. 이러한 결정화유리는 不透明한 것이었으나, 결정의 크기를 가시광의 波長보다 작게 성장 시키거나, 결정과 잔존 유리相의 屈折率이나 反射率과 같은 광학적 성질을 유사하게 해주어서 透明 결정화유리를 제조하는 연구도 이루어져 왔다⁴⁾.

빛의 散亂으로 인하여 어떤 재료가 유백색의 불투명체로 되느냐, 혹은 투명체로 되느냐 라는 것은, 다음 식에서 빛의 散亂係數 F에 의해 정해진다.

$$F = \frac{24 \pi^2 n_0^4}{\lambda^4} V \cdot N V \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

여기에서, n_0 및 n 은 유리相과 結晶相의 굴절율, V 는 결정粒子 한 개의 부피, N 은 단위 부피중의 입자수(따라서 $N V$ 는 결정입자 전체의 부피)이다. 이 식에서 산란계수 F 의 값은, λ^{-4} 에 따라 변하게 되는데, 이는 입자지름이 가시광의 파장인 0.4~0.8 μm 의 몇분의 일 이하인 때에 적용되는 것이며, 입자의 크기가 이보다 커지면 λ^{-3} , λ^{-2} , λ^{-1} 과 같은 값에 따라 변한다.

위 식에서 결정입자와 유리상의 굴절율 차이가 클수록, 또 결정입자의 지름이 클수록 빛의 산란이 커져서 乳白化됨을 알 수 있다⁵⁾.

유백색인 결정화 유리에 들어있는 결정입자의 크기는 보통 1~2 μm 전후인데, 이를 0.1 μm 정도로 작게하면, 앞의 식에서 추정할 수 있듯이 可視光의 산란이 매우 적게 일어나, 30~90%의 결정이 들어있어도 이러한 결정화유리는 透明하게 된다¹¹⁾. 즉, 결정화 유리를 투명하게 만드는 한가지 방법은 결정입자의 크기를 가시광의 파장보다 아주 미세하게 제어하는 것이다 또 다른 투명 결정화유리의 제조방법은, 결정입자의 크기가 1 μm 정도라도 결정의 광학적 異方性 및 결정과 유리의 굴절율 차이를 아주 작게 해주는 것이다. 그러나 이와같은 後者의 방법은

기초유리의 조성선택, 성형시 유리相으로 유지하는 문제 등 여러가지 어려움이 수반되므로, 이 연구에서는 이 방법을 택하지 않기로 하였다.

그간 투명 결정화 유리에 관해서 연구해온 내용을 살펴보면 대략 다음과같다. Moriya¹²⁾는 투명 결정화 유리의 생성과정에서 일어나는 構造變化에 대해서 연구한 바 있다 Beall 과 Duke^{6,7)}는 主結晶相으로 β-eucryptite 를 석출시킬 수 있는 Li₂O-MgO-ZrO-Al₂O₃-SiO₂계의 조성, mullite 를 석출시키는 Al₂O₃-SiO₂계 조성, 또 spinel 결정상을 석출시키는 ZnO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂계의 조성을 택하여 투명 결정화 유리에 관한 연구를 하였다. Stewart¹³⁾는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리에 核形成劑로 TiO₂와 ZrO₂를 첨가하여 그 양의 변화에 따른 β-quartz 固溶體와 keatite 固溶體의 생성 및 결정의 크기를 조사하였다. Schiffner 와 Pannhorst¹⁴⁾는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리조성에 핵형성제로 TiO₂와 ZrO₂를 첨가하면서 핵의 형성과정을 연구하였다.

이상과 같은 여러가지 先行研究들을 참고로 하여 이 연구에서는 기초유리의 조성을 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계로 택하고, 핵형성제로는 TiO₂와 ZrO₂를 사용하되 핵형성에 앞서서 일어나야 할 分相을 촉진시켜줄 목적으로 P₂O₅를 첨가하였으며, 또 한편으로는 핵의 분포를 균질히 해줌과 동시에 그 수도 가급적 많아질것을 기대하였다. 제어된 열처리에 의하여 可視光의 波長 보다도 작은 결정을 석출케 함으로써 투명성을 상실하지 않도록 유의하였다. 한편 핵형성제의 양을 고정하고 기초유리의 조성을 변화시켜 이에따른 결정화의 변화를 열팽창측정, 시차열분석, X선회절분석, 주사전자현미경관찰 등을 통하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 試料유리의 제조

이 실험에서 사용한 원료는 SiO₂ 공급원으로 김천규석을 택한 외에는 진부 화공약품 1급을 각 산화물의 공급원으로 하였다. 基礎유리의 組成은 Table 1 과 같이 하였다. Li₂O 의 양은 4.50~3.50%로 변화시켰으며, P₂O₅는 豫備實驗에서 5%로 하였던 것을 이 실험에서는 4%로, TiO₂는 3%이었던 것을 2%로 하고, ZrO₂는 3%로 고정하였

Table 1. Base Glass Composition

Comp. Samples	(wt %)						
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O
P	4.40	22.00	61.60	5	3	3	1
A	4.50	22.50	63.00	4	2	3	1
B	4.00	22.50	63.50	4	2	3	1
C	3.50	22.50	64.00	4	2	3	1

다. 이와같은 組成變化에 따른 성분변화는 SiO₂의 양으로 맞추었다. Na₂O는 결정성에서 저해요인으로 작용하는 것이나 1% 정도는 큰 지장이 없을 것으로 보고 용제로 첨가하였다. 이외에 澄清劑로 0.3%의 As₂O₃를 빌도로 첨가하여 기포의 제거와 용융유리의 균질화를 도모하였다.

소정의 유리조성이 되도록 조합물을 혼합한 다음 알루미늄 도가니에서, P 시료는 1,600°C, A, B, C 시료는 1,650°C에서 용융하였다. 溶融物은 핵형성온도와 결정성장온도를 될 수 있는 한 빨리 벗어나도록 냉각된 철판 위에 부어 성형하고, 그대로 공냉하였으며, 이때 시료는 투명하였다.

2. 2. 시료유리의 結晶化

결정화를 위한 열처리, 승온속도를 4°C/min로 하여 시편내의 溫度勾配를 작도록 해서 핵생성이나 결정성장의 불균질을 억제하고 변형이 일어나지 않도록 하였다.

P 시료는 760°C까지 가열한 다음 2시간 유지하고, 계속해서 820°C, 860°C, 900°C, 1,000°C까지 昇溫해서 각각 2시간씩 유지하여 온도에 따른 결정화의 변화를 조사하였다.

A, B, C 시료에 대해서는 820°C까지 가열한 다음 2시간 유지하고, 예비실험에서 결정화 상태가 양호하다고 판단되었던 880°C까지 승온하여 각각 1, 2, 3, 5 시간씩 유지하여 이에따른 결정화 상태를 조사하였다.

2. 3. 측정

2. 3. 1. 열팽창 측정

핵형성의 온도를 정하기 위하여 열팽창을 측정하였다. 또 열처리에 따른 結晶析出로 열팽창계수가 어떻게 변하는가를 알아보기 위해서도 열팽창을 측정하였다.

2. 3. 2. 시차 열분석

온도에 따른 열적변화를 알아보고, 특히 결정화로 나타날 발열 피크의 온도를 찾기 위해서 시차열분석을 하였다.

2. 3. 3. X선 회절분석

열처리에 따라 석출하는 결정의 종류, 結晶化度 또는 결

정입자의 크기 등을 알아보기 위해서 X선분석을 하였다. 결정화도의 추정은 Ohlberg⁽¹⁵⁾ 등에 의해 제안된 非晶質 散亂法에 따랐다.

이 실험에서는 표준시료로 1,100°C에서 5시간 열처리한 것을 사용하였으며, counts 수는 2θ=2θ'에서 X선을 1,000 cps로 30초간 조사하여 측정하였다.

2. 3. 4. 미세구조 관찰

시편의 표면을 평활하게 연마한 다음 HF로 에칭하고 Pt-Au로 코팅하여 주사전자현미경으로 微細構造를 관찰하였다.

2. 3. 5. 광투과율 측정

820°C에서 2시간 가열하고 880°C에서 5시간 열처리한 A, B, C 시료를 spectrophotometer로 가시영역 범위에서 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 기초유리 조성의 선택

문헌조사에 기초를 두고, 우선 예비실험을 하기 위하여 Table 1의 P와 같은 유리조성을 택하였다. 이 조성의 유리에 대하여 시차열분석을 한 결과 결정화에 따른 발열피크가 895°C에서 나타났으며, 열팽창 측정에 따른 연화온도는 760°C로 나타났다. 이들 결과와 문헌^(16,17)에 따라 핵생성을 위한 열처리온도를 760°C로 하고, 결정성장온도는 900°C를 전후한 820°C, 860°C, 900°C, 1,000°C로 변화시켜 보았다.

열처리된 P 시료를 X선분석해 본 결과는 Fig.1과 같다. 820°C의 것은 거의 결정이 나타나지 않았으며, 860°C의 것은 약하게 β-quartz 고용체가 석출하였다. 900°C의 것은 강하게 β-quartz 고용체 피크가 나타났으며, 1,000°C의 것은 β-quartz 외에 β-spodumene 피크와 일부 미확인 결정의 회절피크들이 나타났다. 820°C, 860°C로 열처리한 것은 투명하였으나, 900°C의 것은 약하게, 그리고 1,000°C의 것은 짙은 유백색으로 되었다. 각 온도에서 열처리된 시료들에 대하여 열팽창계수를 측정할 결과는 Fig.2와 같으며, 위의 X선분석이나 외관에 나타난 유백색 상태와 부합된다. 1,000°C의 것이 다소 열팽창계수가 커진것은 β-spodumene의 석출에 기인한 것으로 解析된다

P 시료에 대한 위와같은 실험결과에 따라 본실험에서의 기초유리 조성은 Table 1의 A, B, C와 같이 하였다.

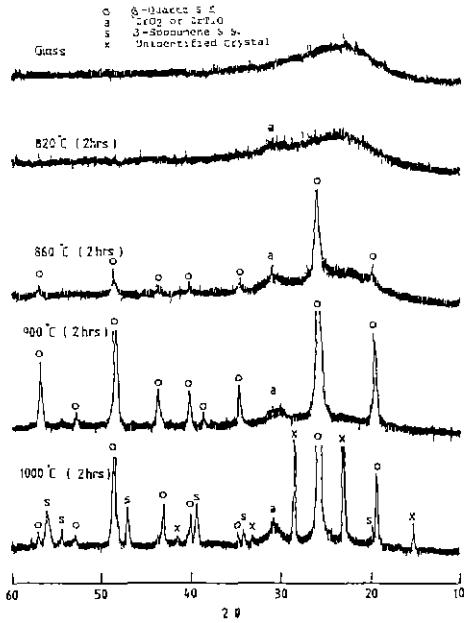


Fig.1. X-ray diffraction patterns of sample-P

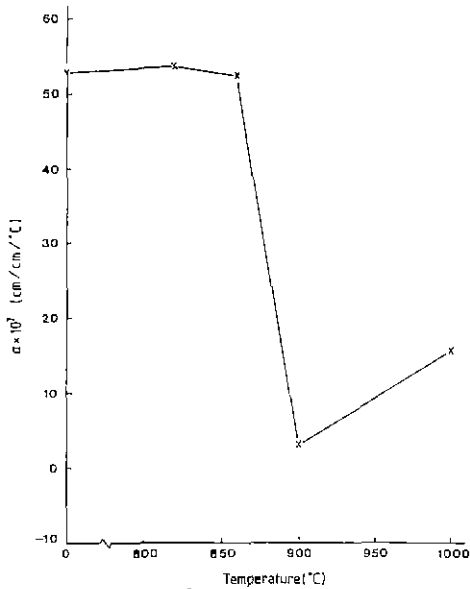


Fig.2. Thermal expansion coefficients of P-samples treated at various temperatures.

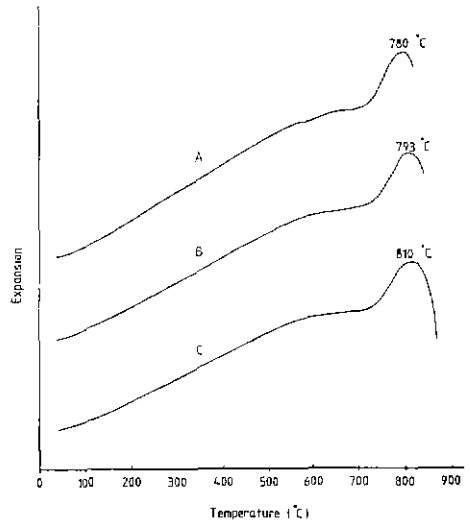


Fig.3. Thermal expansion curves of base glasses.

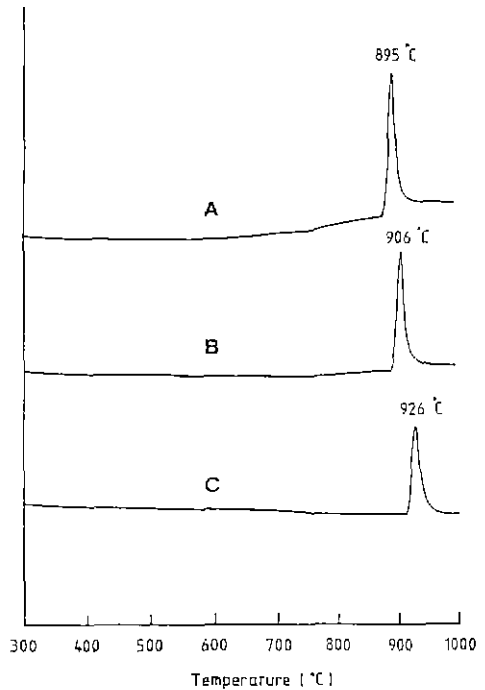


Fig.4. DTA curves of base glasses.

3. 2. 열팽창 측정 및 시차 열분석

시료 A, B, C의 열분석 결과는 Fig.3 및 4와 같다. 열팽창측정에 따른 軟化溫度는 780~810°C이었으며, 결정화

에 따른 발열온도는 895~926°C 범위이었다. 최적 핵형성 온도는 軟化點과 이 온도보다 약 50°C 높은 온도 사이에 존재한다는 McMillan¹⁸⁾의 보고에 따라 핵형성온도를

820°C로 정하였다. 결정성장온도는 粗大한 결정의 석출로 透明性을 잃지않게 하기 위하여 시차열분석의 발열온도 보다 다소 낮은 880°C로 정하였다.

연화온도와 결정화에 따른 발열온도는 다 같이 Li_2O 의 양이 감소함에 따라 고온 쪽으로 이동하였다.

3. 3. X선 회절분석

A, B, C인 조성의 유리에 대하여 열처리의 유지시간을 변화시켜 X선회절분석을 해본 결과는 Fig. 5, 6, 7과 같다. 석출된 주결정은 β -quartz 고용체였으며, 유지시간에 따른 주결정의 回折線 위치는 거의 변화가 없었고, β -spodumene의 석출은 일어나지 않았다. 회절도에서 $2\theta=30.6^\circ$ 를 중심으로 해서 폭이 다소 넓고 낮은 피크가 나타났는데, Moriya¹²⁾는 이를 ZrO_2 또는 $ZrTiO_4$ 에 기인하는 것이라고 해석하고 있다.

A 조성에서는 880°C에서 1시간 가열했을 때 부터 주결정이 석출하고 있었으나, B 조성은 2시간, C 조성은 3시간 가열된 것 부터 결정이 석출하였다.

주회절선의 폭은 결정입자의 크기가 작을수록 넓어진다는 현상을 이용하여, Scherrer¹³⁾가 제안한 결정입자크기 계산하는 식에 따라 결정의 크기를 계산한 결과는 0.05~0.1 μm 범위에 속하는 것으로 구해졌다.

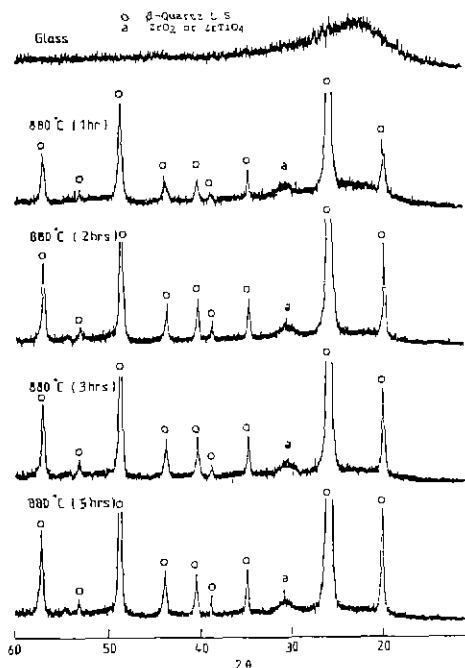


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of sample-A.

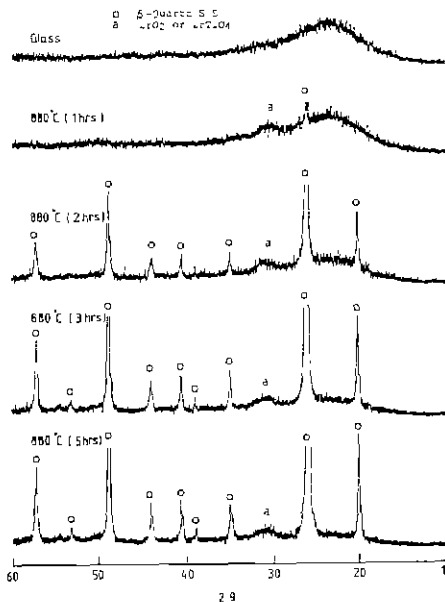


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of sample-B.

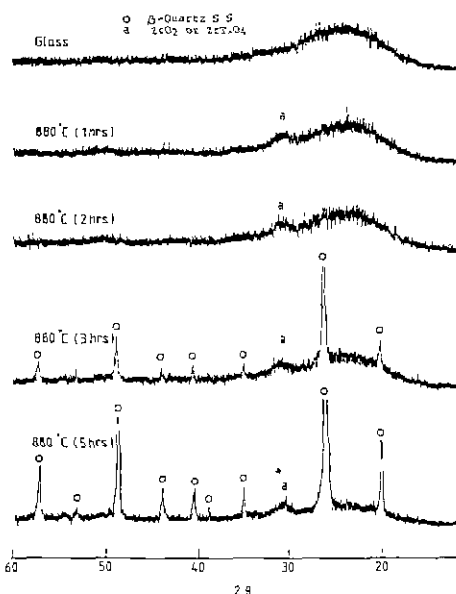


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of sample-C.

3. 4. 결정화도

2. 3. 3. 의 X선분석에서 구한 측정값을, Ohlberg¹⁵⁾등이 제안한 식에 따라 각 시료의 열처리시간별 結晶化度를 구한 결과는 Fig. 8과 같다.

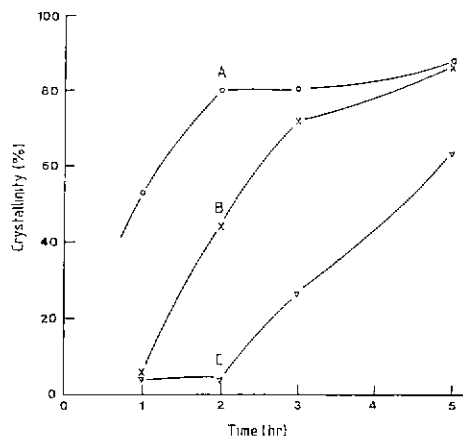


Fig. 8. Crystallinity changes according to the holding time at 880°C.

결정화도는 열처리시간이 길어짐에 따라 어떤 포화값을 향하여 S자형으로 증가하였으며, A, B, C 시료와 같이 Li_2O 의 양이 감소할수록 포화값에 이르는 시간이 길어졌다. 또 일정한 시간까지는 결정량이 급히 증가하다가 점차 둔화하는 경향을 나타냈다.

3. 5. 열팽창계수

A, B, C 조성 유리의 열처리시간에 따른 열팽창계수의 변화는 Fig. 9에서 보는 바와 같다. 열처리가 진행됨에 따

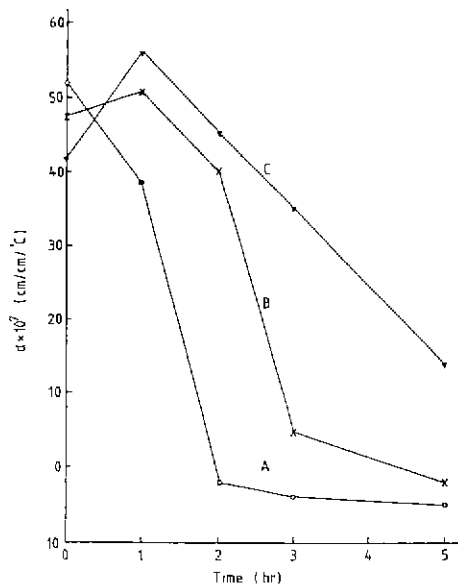
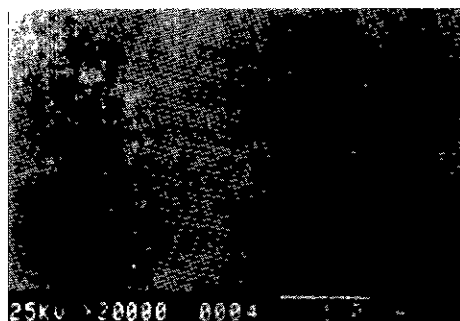
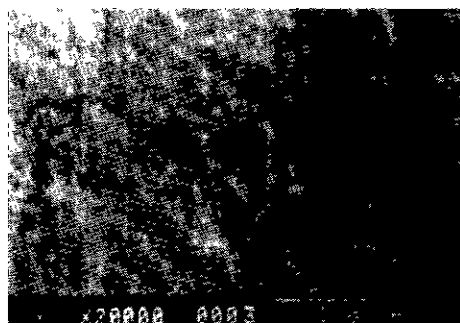


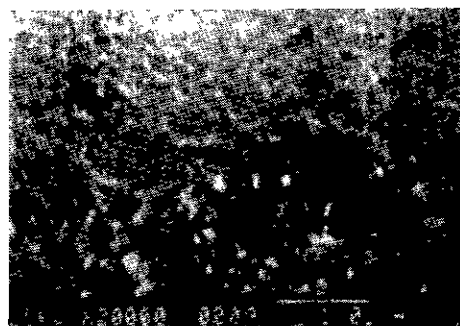
Fig. 9. Thermal expansion coefficients with heat treatment time at 880°C.



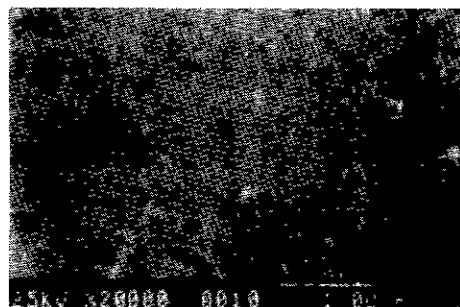
(a) Glass A



(b) Glass A



(c) Glass B



(d) Glass C

Fig. 10. SEM of samples (a) no treat, (b), (c), (d) treated for 5 hrs at 880°C.

라 β -quartz 고용체가 석출하여 열팽창계수가 급격하게 감소하였다. 880°C에서 5시간 가열한 경우, A 조성의 열팽창계수는 유리상태의 $51.82 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 에서 $-5.13 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, B 조성은 $47.34 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 에서 $-2.14 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, C 조성은 $41.66 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 에서 $13.64 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 각각 낮아졌다.

β -quartz 고용체란 quartz 격자내의 Si^{4+} 이온이 일부 Al^{3+} 이온으로 치환되면서 荷電中和를 이루기 위해 Li^{+} 이온이 나선형의 공공에 들어가있는 것을 가르킨다^{7),20)}. 준안전 상태에 있는 β -quartz 공공체는 負의 열팽창계수를 갖고있기 때문에^{7),21)}, 이들 결정의 석출량이 증가할수록 열팽창계수는 낮아진다. 이 실험의 열팽창변화도 이에 따라 변한것으로 보여진다.

B, C 조성의 경우, 열팽창계수가 가열초기에 증가하였다가 감소하는 현상을 나타내었는데, 이는 주결정상인 β -quartz가 석출하기에 앞서 기초유리보다 열팽창계수가 큰 ZrO_2 또는 ZrTiO_4 의 생성에 의한 것이거나, 혹은 유리의 분상에 의한 것으로 추측된다.

3. 6. 미세구조 관찰

Fig.10의 (a)는 열처리하지 않은 A 시료, (b), (c), (d)는 A, B, C 시료를 880°C에서 5시간 열처리한 것을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.

열처리하지 않은 B, C 시료의 미세구조는 (a) 사진과 같았다. (b), (c) 사진은 그 미세구조가 거의 비슷하였으므로, 다량의 미세결정이析出되고 있음을 볼 수 있었다. (d) 사진에서는 결정석출이 다소 적게 나타났다. 이러한 결과는 기초유리의 조성차이에 기인한 것으로, Li_2O 의 함량과 관

제되는 것으로 보여진다.

3. 7. 광투과율 측정

A, B, C 시료를 880°C에서 5시간 가열한 5mm 두께의 시편에 대하여 光透過率을 측정할 결과는 Fig.11과 같다. 可視領域인 400~750 nm 부분에서 A, B 시편은 80~90%의 투과율을 나타냈으며, C 시편은 60~70%의 투과율을 나타내었다. C 시편이 결정량이 적었음에도 투과율이 낮았던 것은, Li_2O 양이 적고 SiO_2 양이 A, B 시편에 비해 많이 용융이 어려웠고, 따라서 氣泡除去가 불충분하였다는 실험상의 결함에 기인한것이라고 해석하였다.

Fig.12에는 위의 광투과율을 측정할 실제 시편의 사진을 실었다. 中央部位의 흰곳이 시료이며, 일반유리와 거의 마찬가지로인 透明性을 나타내고 있다.

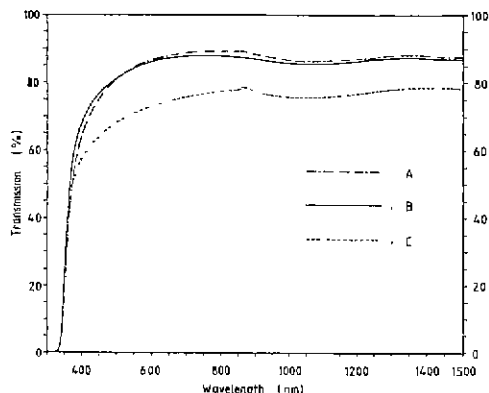


Fig 11. Transmission spectra heat-treated for 5 hrs at 880°C.

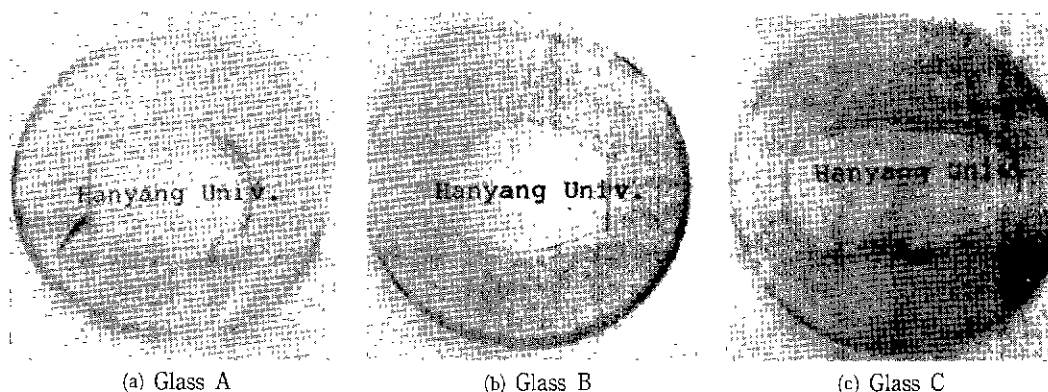


Fig.12. Photographs of samples heat-treated for 5 hrs at 880°C.

4. 결론

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系를 기본성분으로 하고 核形成劑로 P₂O₅, TiO₂, ZrO₂를 첨가하여 透明한 結晶化유리에 관한 실험을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 基礎유리의 조성에서 Li₂O가 감소하고 SiO₂가 증가할수록 軟化溫度와 결정화에 따른 發熱피크가 고온側으로 이동하였으며, 結晶化速度는 느리게 나타났다.

2) 結晶化度는 이 실험에서 880°C, 5시간의 열처리로 일정값에 수렴하였다.

3) X선회절분석에 따른 Scherrer의 式과 SEM에 의거, 이 실험에서 생성시킨 結晶의 크기는 0.05~0.1 μm이었다.

4) 투명상태에서 나타난 主結晶相은 β-quartz 固溶體이었으며, 이로 인해서 열팽창계수는 -5.13, -2.14, 13.64(×10⁻⁷)/°C와 같이 나타났다.

5) 結晶化度는 열처리시간이 길어짐에 따라 어떤 飽和값을 향하여 S자형으로 증가하였으며, 이 포화상태는 열팽창의 변화와 밀접한 상관관계를 나타내었다.

6) 이 실험에서 결정화된 시료의 光透過率은 可視光波長 영역에서 5mm 두께일 때 80~90%이었다.

REFERENCES

1. S.D.Stookey, British Patent 752243 (1956).
2. M.B.Bever, "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", The MIT Press (1986).
3. 和田正道, "結晶化ガラス建材", *Ceramics*, **21** (5), 413~418 (1986).
4. P.W.McMillan, "Advances in the Technology and applications of Glasses", *Phy. Chem. Glasses*, **17**(5), 193~204 (1976).
5. K.Przibram, "Irradiation Colours and Luminescence", P.85, Pergamon Press, London (1956).
6. G.H.Beall and D.A.Duke, "Transparent Glass Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **4**, 340~352 (1969).
7. G.H.Beall, et al., "Crystallization and Chemical Strength of Stuffed β-Quartz Glass-Ceramics",

- J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (4) 181~189 (1967).
8. A.I.Andrews, "Porcelain Enamels", P.271, Garrard Press, Champain, Illinois (1961).
9. W.D.Kingery, "Introduction to Ceramics", P.534, John Wiley and Sons, New York (1960).
10. S.K.Dutta and G.E.Gazza, *Mat.Res.Bull.*, **4**, 791 (1969); R.L.Cohle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 123 (1962).
11. 田代仁, 作花濟夫, 窯協誌, **67**, 263 (1959).
12. Y.Moriya, "Structural Change during the Process of Formation of a Transparent Glass-Ceramics", *J. Ceram. Assoc., Japan*, **76** (9), 293~305 (1968).
13. D.R.Stewart, "TiO₂ and ZrO₂ as Nucleants in a Lithia alumina Silicate Glass-Ceramics", *Nucleation and Crystallization in Glass*, **1**, 83~90 (1972).
14. U.Schiffner and W.Pannhorst, "Nucleation in a Precursor Glass for a Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics, Part 2", *Glastech. Ber.*, **60** (7), 239~247 (1987).
15. S.M.Ohlberg and D.W.Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devirified Glass by X-ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (4), 170~171 (1962).
16. 田代仁, 鷹木清, 和田正道, 田中一好, 日本特公, 昭39-21049.
17. 鷹木清, 和田正道, 田中一好, 日本特公, 昭40-20182.
18. P.W.McMillan, "Glass-Ceramics", Academic Press, (1979).
19. 久保, 加藤編, "X線回折에 따른 化學分析", 日刊工業新聞社, P.61, (昭30).
20. G.H.Beall, "Microstructure of Glass-Ceramics and Photosensitive Glasses", *Glass Tech.*, **19** (5), 109 (1978).
21. H.Schulz, "Thermal Expansion of beta-Eucryptite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (7), 313 (1974).