Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 27, No.4, PP.521~528, 1990.

$Li_2O \cdot 2SiO_2$ 유리의 결정화와 투광성에 관한 연구

최병현 · 안재환 · 지응업*
아주대학교
*동양공업전문대학

(1990년 4월 9일 접수)

Crystallization and Transparency of $Li_2O \cdot 2SiO_2$ Glass-Ceramics

Byung-Hyun Choi, Jae-Hwan Ahn and Ung-Up Chi*
Ajou University
*Dong Yang Technical College

(Received April 9, 1990)

요 약

$Li_2O \cdot 2SiO_2$ 유리를 1400℃에서 5시간 용융하여 핵형성 과정과 결정성장과정을 거쳐 결정화유리를 제조하였다. 조핵온도와 시간은 급냉유리와 열처리한 유리에 대한 DTA 곡선의 발열 peak 위치의 변화로 부터 산출하였으며, 최적 조핵온도와 시간은 각각 440℃와 약 3시간이었다. 또 광학현미경으로 관찰한 결과도 유사한 값을 나타내었다.

결정도는 amorphous X-ray scattering 방법과 광학현미경 방법에 의해 산출한 결과 일정한 결정도에 도달하는 시간은 결정성장온도가 높아짐에 따라 짧아졌고, 생성된 결정상은 lithium disilicate 이었다.

빛의 투과율은 결정도가 (95% 이하) 증가할수록 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 또한 575℃에서 30분 동안 열처리시 시편의 두께가 얇을수록 투과율은 감소하였다

ABSTRACT

$Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass-ceramics were made from the melt by the nucleation and growth treatment. The optimum nucleation temperature and time were determined from DTA curves of as-quenched and thermally treated glasses, and found to be 440℃ and 3hrs. The optical microscopic technique was also used to support this result.

The volume fractions of crystals present in the partially crystallized specimens were mesured using the optical microscopy and the amorphous X-ray scattering methods. The degree of crystallization increased with increasing the crystallization temperature and time. The crystalline phase identified by X-ray diffraction was lithium disilicate.

As the crystallinity increased up to 95%, the transmittance of glass-ceramics was decreasd linearly. It was also found that for the same heat treatment condition (575℃, 30min), a thicker specimen showed higher transmittance, presumably due to less crystallinity.

1. 서 론

유리를 재가열하여 핵형성과 결정성장단계를 거치면 기계적, 열적 특성 및 내화학성이 우수한 미세한 결정의 집합체인 결정화유리를 제조할 수 있다. 이러한 결정화유리의 특성은 석출된 결정의 종류, 결정입자의 크기와 수 및 잔존유리의 성질과 양에 따라 변하기 때문에 이에 대한 연구가 많이 행하여져 왔다[1-5].

결정화유리 연구에 있어서 조핵과정은 결정성장과 더불어 연구되어 왔고[6,7], 연구방법에 대한 기술이[8] 발전하였음에도 불구하고 결정핵의 형성에 수반되는 자세한 과정이나 결정성장과정의 문제들이 간단한 조성에서 조차 아직 많이 남아 있다. 더욱이 이러한 핵형성과 결정성장과정이 빛의 투과에는 어떠한 영향을 주는가에 대해서는 거의 연구된 바 없다.

그래서 본 연구에서는 조성이 Li_2O-SiO_2계에서 immisibility dome의 경계선 부근으로서 homogenous nucleation이 일어나는 것으로[9-12] 보고되어 있는 $Li_2O \cdot 2SiO_2$를 기본조성으로 선택하여 핵형성온도, 조핵시간 및 결정성장온도에 따른 결정화현상의 변화를 조사하였고, 또한 결정화정도 및 유리의 두께에 따른 빛의 투과율을 조사, 연구하였다.

2. 실험방법

모유리로 선택된 lithium disilicate($Li_2O \cdot 2SiO_2$)를 제조하기 위하여 Li_2CO_3(99.8% 이상)와 SiO_2(99.7% 이상) 혼합물을 백금도가니에 넣고 공기중에서 1400℃로 5시간 용융한 후, 용융물을 강판위에 부어 모유리를 제조하였다. 이 용융물을 350℃에서 10분간 서냉하여 시험시료로 하였다.

최적조핵온도와 시간은 전보에서[13,14] 보고한 DTA 방법 및 광학현미경 관찰방법에 의하여 구하였으며, 결정입자의 수는 광학현미경으로 직접 관찰하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 10×5×3(mm)로 절단하여 열처리한 후, SiC 분말과 diamond paste를 사용하여 연마한 후 2% HF로 2~3분 동안 etching하여 광학현미경으로 관찰하였다.

결정도(crystallinity)는 amorphous X-ray scattering[15,16] 방법과 광학현미경[6,17]을 사용하여 산출하였다. Amorphous X-ray scattering에 의한 결정도 산출은 열처리된 유리를 분쇄하여 270~325mesh 체를 통과한 분말시료로 만든 후, X-선 회절분석기를 사용하여 integral mode 방법으로 $2\theta=22.50\sim22.55$에서 90초 동안 회절한 강도(intensity)값을 구하여 ohlberg[15] 식에 대입하여 계산하였다. 광학현미경을 이용한 분석방법은 결정입자를 관찰한 후, image 분석기를 이용하여 부피분율을 구하였다. 또한 생성된 결정상은 X-선 회절분석기를 이용하여 동정(同定)하였다.

결정도에 따른 투과율 특성을 조사하기 위한 시료는 모유리와의 투과율 허용오차가 ±0.5%가 될 때까지 연마한 후 열처리하였다. 측정기기는 uv/vis spectrophotometer로 350~850nm 파장 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조핵온도, 조핵시간 및 결정입자의 갯수

조핵온도와 시간은 용융한 유리에 대하여 열처리하지 않았을 때의 DTA peak, T_p'(crystallization-peak temperature of cooled glass)와 일정한 온도와 시간에서 열처리한 다음의 DTA peak, T_p(crystallization-peak temperature of heat-treated glass)를 측정하여 전보[13,14]에서와 같은 방법으로 산출하였다. 일정한 온도에서 열처리할 때 bulk nucleation[18-21]이 충분하게 일어나도록 하기 위하여 5시간 동안 열처리하여 시험시료로 사용하였다.

Fig.1과 2는 열처리온도와 시간에 따른 $(T_p'-T_p)$의 변화를 보여주고 있다. Fig.1에서 보면 440℃에서 $(T_p'-T_p)$의 값이 가장 커짐으로 이 온도를 최적 조핵온도로 선정하였다. 또한 Fig.2에서 보면 440℃에서 유지시간이 증가함에 따라 $(T_p'-T_p)$값은 계속적으로 증가하였다. 특히 3시간까지는 급격히 증가하다가 3시간 이상에서는 완만하게 증가함을 나타내고 있으므로 최적조핵시간은 약 3시간인 것으로 판단되었다. 또한 조핵온도, 시간 및 결정입자의 수를 구하기 위하여 광학현미경 관찰을 실시하였다. 이때 결정입자 갯수에 대한 계산은 타원형 입자(prolate 형)에 대해 제안한 DeHoff[22,23] 방법과 Schwartz-Saltykov[24]의 입자크기 분포계산 방법을 사용하여 구하였다.

$$즉\ (N_V)_1=\frac{1}{K(q)\Delta}\sum_{i=1}^{k}\partial(i,\ j)\ (N_A)_1 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

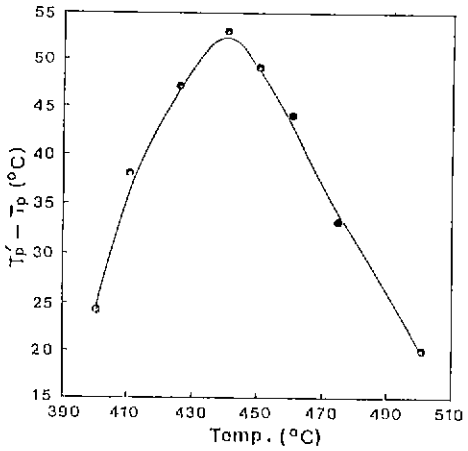

Fig.1. $(T_p'-T_p)$ vs. heat treatment temperature for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass.

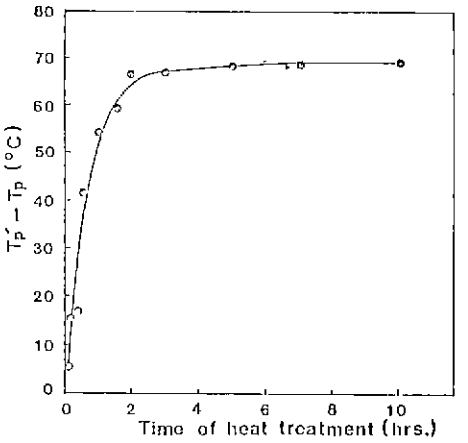

Fig.2. $(T_p'-T_p)$ vs. heat treatment time for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass.
(nucleation temp. : 440℃)

여기에서 $(N_v)_J$: 단위부피당 결정입자 수
$K(q)$: 형태인자(shape factor)
$\partial(i,j)$: 계수
$(N_A)_1$: 단위면적당 결정입자의 수
Δ : 결정입자크기의 변화폭(size increment)이다.

위 식을 계산하기 위하여 결정의 장축과 단축을 측정하여 K(q)값을 구하였고, 또한 $(N_A)_1$와 Δ를 측정하여 식 (1)에 대입하여 계산하였다.

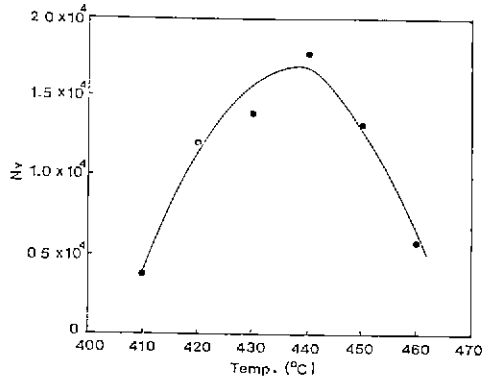

Fig.3. Effect of nucleation temperature on the number of crystal particles per unit volume.

Fig.3은 410~460℃ 범위에서 3시간 동안 조핵한 후 즉시 700℃로 유지된 전기로에 옮겨 2분간 유지시킨 시료의 결정입자의 수를 보여주고 있다. 3시간 동안 열처리시 결정입자의 갯수는 440℃에서 가장 높은 값인 1.7×10^4 mm^{-3}임을 알 수 있다.

Fig.4는 440℃에서 유지시간에 따라 조핵시킨 후, 700℃에서 2분간 결정성장시킨 시편의 조직관찰사진을 보여주고 있다. 또한 Fig.5는 이들 시편에 대한 계산결과를 나타내고 있다. 4시간까지 유지하였을 때는 결정입자의 수가 급격히 증가하다가 4시간 이후에는 완만하게 증가됨을 보여주고 있다. 이때 4시간 동안 열처리시 결정입자의 갯수는 $2.2\times10^4 mm^{-3}$이었다.

이와 같은 결과에서 최적조핵온도는 440℃, 최적조핵시간은 4시간으로 판단되며, 앞서 행한 DTA 실험결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

440℃에서 조핵시간이 짧을 때는 형성된 결정입자의 수가 매우 적은데 이는 James[3]가 보고한 것처럼 조핵속도가 constant equilibrium 또는 steady state 값을 갖기 위해서는 어느정도 induction period가 경과해야 되기 때문이라 사료된다.

3.2. 결정도 및 결정상

결정화 정도의 측정은 일반적으로 Tomozawa[4], Jaccodine[6]이 사용한 광학현미경방법과 Matusita[7], Komppa[8]가 사용한 amorphous X-ray scattering 방법이 있는데, 본 연구에서는 data의 신뢰성을 기하기 위해 이 두가지 방법을 같이 사용하여 고찰하였다.

Amorphous X-ray scattering 방법에 의한 값은

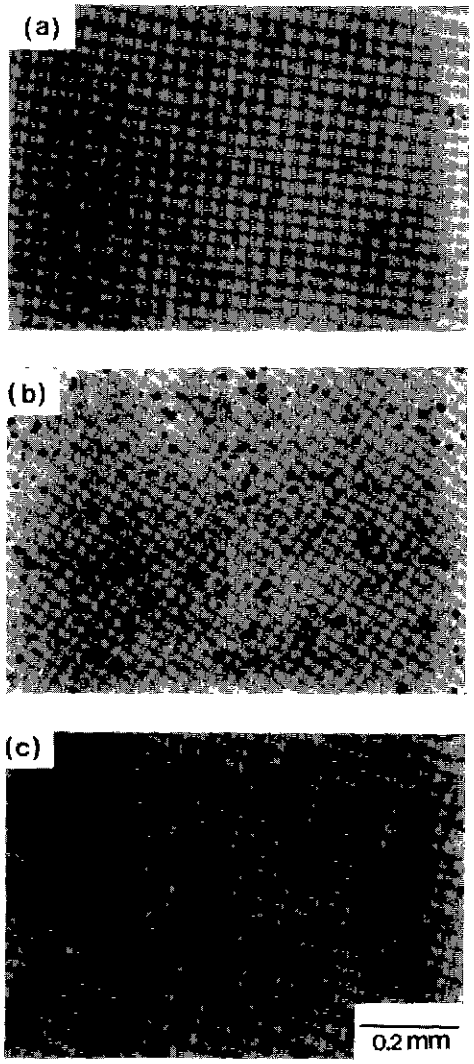

Fig.4. Lithium disilicate crystals nucleated at 440℃ for (a) 1hr., (b) 2hrs. and (c) 5hrs., and grown at 700℃ for 2min.

Ohlberg[15]등이 제안한 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{결정도} = (I_g - I_x / I_g - I_B) \times 100 \quad \cdots\cdots (2)$$

여기에서 I_g : 모유리의 intensity

I_x : 부분적으로 결정화 된 유리의 intensity

I_B : 표준물질의 intensity 이다

표준물질은 일축방향 응고용 서냉로를 사용하여 정상냉각법(normal freezing)으로 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 결정을 성장시켰다. 결정은 위의 실험방법에서 사용한 원료조성으로

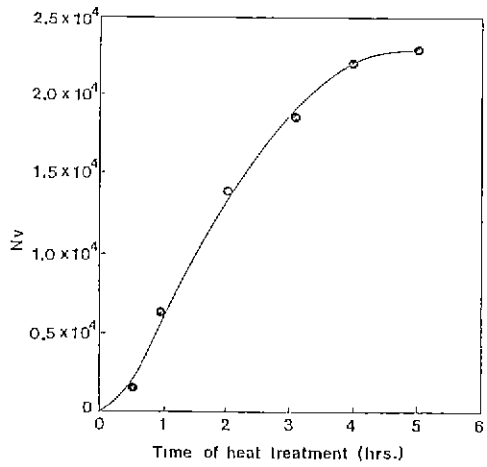

Fig.5. Effect of nucleation time on the number of crystal particles per unit volume (nucleation temp. , 440℃)

1400℃에서 5시간 용융하여 170mesh로 분쇄한 후 650 kg/cm²의 압력으로 성형하여 950℃에서 6시간 소성한 결정상태를 seed로 사용하여 백금 도가니의 하부에 넣고, 950℃에서 90분간 하소시킨 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 분말을 200mesh가 되도록 분쇄한 후 백금 도가니 상부에 넣어 백금뚜껑을 덮은 다음, 일축방향 응고로의 수냉판 위에 놓고 전기로를 1400℃로 상승시켜 5시간 유지하여 용융한 후 25℃/hr.로 냉각시켜 성장시켰다.

성장된 결정에 0%에서 90%까지 10% 간격으로 모유리를 첨가하여 amorphous X-ray scattering 보정곡선을 작성하였으며 이때 보정곡선의 degression coeff.는 0.0006이었다 이 보정곡선과 시편에 대한 amorphous X-ray scattering의 data값을 비교하여 결정도를 구하였다.

광학현미경을 이용한 결정도는 현미경으로 직접 관찰한 결정입자의 단위면적당 분율을 image 분석기를 사용하여 산출하였다.

Fig.6은 440℃에서 5시간 조핵한 후 35℃/hr.의 속도로 승온시켜 575℃에서 유지시간을 변화시킨 시편의 결정도를 위 두 방법에 의해 구한 결과이다. 열처리시간이 증가함에 따라 광학현미경에 의해 측정한 결정도가 amorphous X-ray scattering 방법보다 약간 높은 값을 나타내고 있는데, 이는 결정상의 중복으로 인하여 결정과 결정상 사이에 있는 기공이 포함되어 계산되었기 때문이라 사료된다.

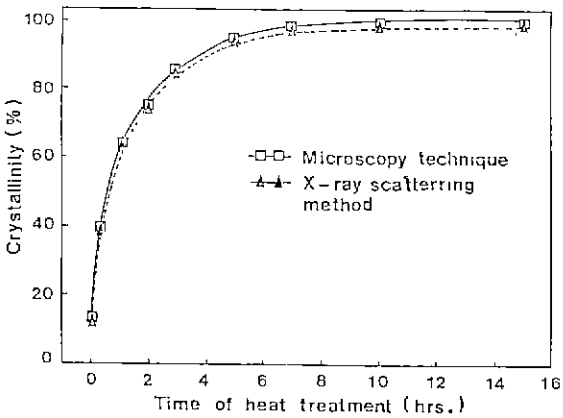

Fig.6. Crystallinity–heat treatment time relationship for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass ceramics nucleated at 440℃ for 5hrs. and grown at 575℃ (Heating rate : 35℃/hr.).

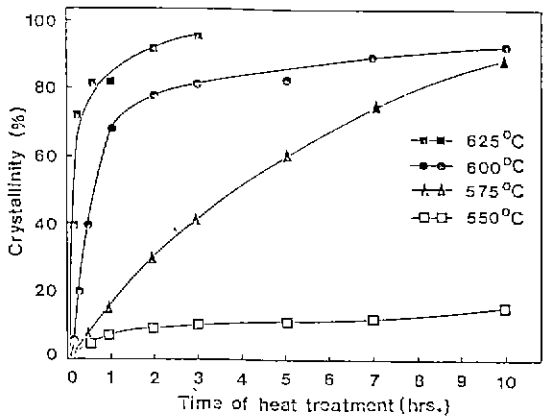

Fig.7. Crystallinity vs. heat treatment time for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass–ceramics nucleated at 440℃ for 5hrs. and grown at different temperature. (Heating rate : 50℃/hr.).

440℃에서 5시간 조핵하고 550℃, 575℃, 600℃ 및 625℃까지 50℃/hr.의 속도로 승온시켜 각각의 온도에서 유지시간을 변화시켜 결정도를 산출하여 Fig.7에 나타내었다. 결정화온도가 550℃인 경우는 열처리시간이 길어짐에 따라 완만하게 증가하여 10시간인 경우 15% 정도였다. 575℃의 경우는 10시간까지 열처리에서는 결정도가 직선적으로 증가하나 600℃의 경우는 열처리 초기에 급격히게 결정화가 이루어져 3시간 이상에서는 80% 이상을 나타내

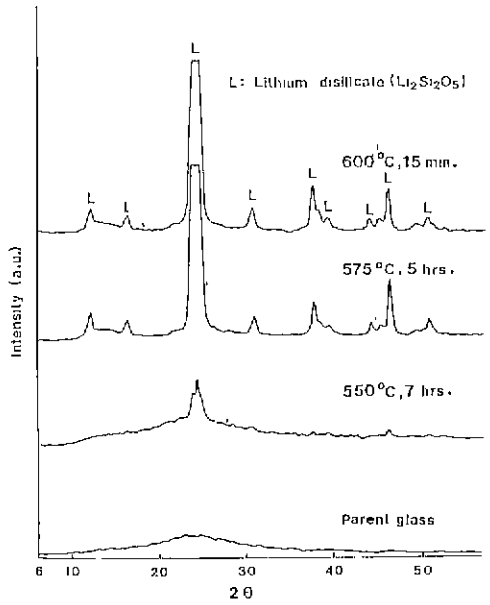

Fig.8. XRD patterns of $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass–ceramics with different growth temperature and time.

었다. 특히 625℃의 경우는 1시간 정도의 짧은 시간에 80% 이상의 높은 결정도값을 나타내었다.

Fig.8은 모유리와 440℃에서 5시간 조핵한 후 각각의 온도에서 열처리한 결정화유리의 X-선 회절분석에 의한 결정상을 나타내고 있다. 모유리에서는 완전한 비정질을 나타내고, 각각의 온도에서 나타난 결정상은 lithium disilicate($Li_2Si_2O_5$)였다. 550℃에서는 7시간이 경과해도 결정성장이 미약하나 600℃에서는 15분 정도에서 lithium disilicate 결정이 거의 성장됨이 확인되었다.

3.3. 결정도에 따른 투과율

균일한 물질에 빛이 입사하면 반사, 투과, 흡수 등의 현상이 일어나는데 빛이 물질을 투과할 때 빛의 세기관계식은

$$T=(1-R)^2e^{-kd} \quad \cdots\cdots(3)$$

$$R=(n-1)^2/(n+1)^2 \quad \cdots\cdots(4)$$

$$T+A+R=1 \quad \cdots\cdots(5)$$

으로 주어진다[9,25,26]. 여기에서 T, A, R은 각각 투과, 흡수 및 반사되는 분율을 나타내며, k는 흡수계수(absorption coeffecient), d는 시료의 두께, n은 굴절율이다. 흡수계수, 굴절율 등은 물질과 조사된 빛의 파장에 따른 상수이므로 결정상과 비정질상이 혼합되어 있는 불

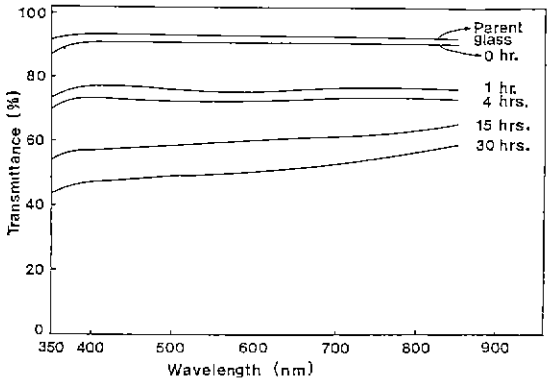

Fig.9. Effect of growth time on the transmittance-wavelength relationship for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass ceramics nucleated at 440℃ for 5hrs. and grown at 575℃ (Thickness : 1mm).

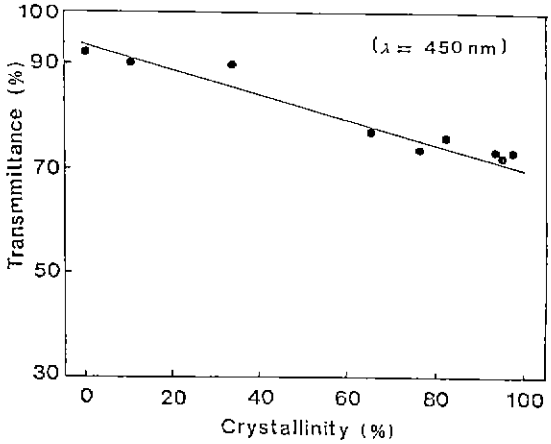

Fig.10. Transmittance−crystallinity relationship for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass−ceramics (Thickness : 1 mm).

균일계인 결정화유리에서는 상이 경계면을 통과할 때 결정의 방향성, 결정입자수와 크기 및 결정의 부피분율 등의 복잡한 요인에 의해 빛의 일부가 산란되고 또 굴절율 차로 빛의 속도가 변화하게 되므로 A, T, R 및 n 등의 광학적 특성이 변하게 될 것이다.

440℃에서 5시간동안 핵을 형성시키고 35℃/hr.로 575℃까지 가열하여 결정성장시킨 결정화유리의 투과율을 측정하여 그 결과를 Fig.9에 나타내었다. 파장이 350nm에서 850nm로 증가함에 따라 모유리와 0~4시간 유지한 결정화유리의 투과율은 거의 변화가 없었으나 15시간이나 30시간 유지한 시료의 투과율은 점차 증가함을 나타내었다. 또한 열처리시간이 증가함에 따라 가시광선 영역(390~790nm)에서의 투과율은 감소하였다. 이러한 현상은 유지시간이 길어짐에 따라 결정도가 증가되기 때문이라 사료된다.

Fig 10은 440℃에서 5시간 조핵하고, 35℃/hr.로 575℃까지 가열하여 유지시간에 따라 변화되는 결정도와 파장 450nm인 빛의 투과율과의 관계를 나타낸 것인데 결정도(95% 이하)가 증가함에 따라 투과율은 거의 직선적으로 감소함을 알 수 있다.

440℃에서 5시간 조핵하고 35℃/hr.의 승온속도로 가열하여 575℃에서 30분 유지한 유리의 두께에 따른 투과율을 Fig.11에 나타내었다. 두께가 0.43mm에서 5.10mm로 증가할 때 투과율은 약 20% 증가하고 있는데, 이는 짧은 유지시간동안(575℃, 30분)의 열처리 조건하에서는 두께가 두꺼울수록 주로 표면부근에서 결정화가 먼저 일어

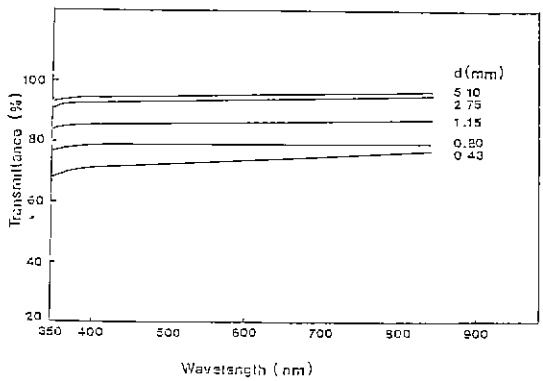

Fig.11. Effect of specimen thickness on the transmittance−wavelength relationship for $Li_2O \cdot 2SiO_2$ glass−ceramics nucleated at 440℃ for 5 hrs., and grown at 575℃ for 30min.

나고 내부에서는 결정화가 거의 일어나지 않아서 결정도가 낮기 때문이다.

위의 실험결과들은 $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 결정화유리에 있어서 빛의 투과율을 측정하므로써 결정도를 추정할 수 있는 가능성을 제시해 주고 있다.

4. 결 론

$Li_2O \cdot 2SiO_2$ 유리에 대한 결정화현상과 빛의 투과율에 대

한 연구로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 최적조핵온도와 시간은 DTA 방법으로 얻은 결과 440℃, 3시간정도였다.

2) 광학현미경으로 직접 관찰하여 얻은 조핵조건은 440℃, 4시간이었으며, 이때 형성된 핵의 갯수는 약 2.2 $\times 10^4 mm^{-3}$으로 DTA에 의해 관찰된 결과와 거의 일치하였다.

3) 일정한 결정도에 도달하는 시간은 결정성장 온도가 높아짐에 따라 짧아졌고, 생성된 결정상은 lithium disilicate 이었다.

4) 빛의 투과율은 결정도(95% 이하)가 증가할수록 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 또한 575℃에서 30분동안 열처리시 시편의 두께가 얇을수록 결정도가 높기 때문에 투과율은 감소하였다.

5) $Li_2O \cdot 2SiO_2$ 결정화유리에 있어서 빛의 투과율을 측정하므로써 결정도를 추정할 수 있는 가능성을 제시해주고 있다.

REFERENCES

1. Guy E. Rindone, "Further Studies of the Crystallization of a Lithium Silicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1) 7−12 (1962).
2. S.W. Freiman and L.L. Hench, "Kinetics of Crystallization in $Li_2O \cdot SiO_2$ Glasses," *ibid.*, **51** (7) 382−386 (1968).
3. P.F. James, "Kinetics of Crystal Nucleation in Lithium Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **15** (4) 95−105 (1974).
4. M. Tomozawa, "Liquid Phase Separation and Crystal Growth in $Li_2O \cdot SiO_2$ Glasss," *ibid.*, **14** (6) 112−115 (1973).
5. K. Matusita and S. Sakka, "Study on Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis. Effect of Added Oxide on Crystallization of $Li_2O \cdot SiO_2$ Glasses," *J. Mat. Sci.*, **10** 94−100 (1975).
6. R.J. Jaccodine, "Study of Devitrification of Lithium Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (10) 472−475 (1961).
7. K. Matusita and M. Tashiro, "Effect of Added Oxides on the Crystalization of $Li_2O \cdot 2SiO_2$ Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, 14 (4) 77−80 (1973).
8. V. Komppa, "The Crystallization Kinetics of $Li_2O \cdot SiO_2$ Glasses Studied by Amorphous X−ray Scattering," *ibid.*, **20** (4) 85−90 (1979).
9. M. Tashiro, "The Scientific Papers of Prof. M. Tashiro and His Collaborators," Vol 1−2, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto (1981)
10. K. Nakagawa and T Izumitani, "Relationship Between Phase Separation and Crystallization in $Li_2O \cdot 2.5SiO_2$ Glass a Lithium Silicate Containing a Large Amount of Titanium Oxide," *Phys. Chem. Glasses*, **10** (5) 179−148, (1969).
11. L.L. Hench et al., "The Early Stages of Crystallization in a $Li_2O \cdot 2SiO_2$ Glass," *ibid.*, **12** (2) 58−63 (1971).
12. P. Hautojärv et al., "Crystallization and Phase Separation of Li_2O-SiO_2 Glass," *J. Non−Crystalline Solids*, **29**, 365−381 (1978).
13. 최병현, 지응업, "Scoria 유리 ($CaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$계)의 결정화에 미치는 Fe^{2+}/Fe^{3+}비 효과," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (5) 705−711 (1989).
14. Byung−Hyun Choi, Kunio Kimura and Ung−Up Chi, "The Effect of Additives (Sucrose, CaO, MgO and SiO_2) on the Crystallization and Physical Properties of the Scoria Melt," J. Japan Ceram. Soc. to be Published.
15. S.M. Ohlberg and D.W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X−ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 170−171 (1962).
16. 松田二郎, 水渡英二, "リチアケイ酸ガラスの結晶化の研究," 工業化學雜誌, **67** (6) 884−886 (1964).
17. G.B. Carrier, "Electron Microscopic Technique for Determining the Percent Crystallinity of Glass−Ceramic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (6) 365−367 (1964).
18. A. Marotta et. al, "Nucleation in Glass and Difference Thermal Analysis," *J. Mat. Sci.*, **16**

341−344 (1981).

19. A. Marotta et al, "Surface and Bulk Crystallization in Non−Isothermal Devitrification of Glasses," *Thermochimica Acta*, **40** 397−403 (1980).
20. A. Marotta and A. Buri, "Kinetics of Devitrification and Differential Thermal Analysis," *ibid*, **25** 155−160 (1978).
21. K Matusita and S. Sakka, "Kinetics Study on Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis−Criterion on Application of Kissinger Plot," *J. Non−Crystal. Solids*, **38** & **39**, 741−746 (1980).
22 R.T DeHoff, "The Determination of the Size Distribution of Ellipsoidal particles from Measurements Made on Random Plane Sections," *Trans. Met. Soc. AIME*, 224, 474−477 (1962).
23. R.T. DeHoff, "The Estimation of Particle−Size Distribution from Simple Counting Measurements Made on Random Plane Sections," *ibid*, 233, 25−29 (1965).
24 Ervin E. Underwood, "Quantitative Stereology," pp.109−143, Addison Wesley Co., California · London (1970).
25. 森谷太郎外 3人, "ガラス工學ハドブシワ," pp. 123~130, 朝倉書店 (1963).
26. 土橋正二, "ガラスの化學," 135−145, 講談社 (1972).