

## 코디어라이트 조성에 있어서 X-선 회절분석과 적외선 분광분석을 이용한 결정화도 측정

박용완 · 현부성

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

## Crystallinity Determination by X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy in Cordierite Composition

Yong-Wan Park and Buh-Sung Hyun

Department of Inorganic Materials Engineering,  
Hanyang University, Seoul, 133-791, KOREA

### 요 약

결정화 유리에서의 결정화도 측정, 혹은 소결체에서의 잔류 유리량을 측정할 때 가장 유용한 방법을 찾아내기 위하여 현재까지 보고되어 있는 방법중에서 Ohlberg와 Benedetti의 XRD를 이용한 방법과 IR을 이용한 Hirose의 방법을 선정하여 코디어라이트 조성의 유리와  $\beta$ -코디어라이트의 혼합물에 대하여 결정화도를 측정하였다.

이들 측정 방법중에서 Ohlberg의 방법은 표준시료가 준비되었을 경우 약 5%의 오차를 보였으며, Benedetti의 방법은 Ohlberg의 방법보다 큰 오차를 보였지만 표준시료를 필요로 하지 않았다. Hirose의 방법은 적은 결정화도 범위에서만 적용가능한 방법인 것으로 보여졌다.

### ABSTRACT

In order to investigate the best useful method for determination of crystallinity of glass-ceramics or estimation of the amount of residual glass in sintered body, already reported Ohlberg's and Benedetti's methods by X-ray diffraction and Hirose's method by infrared spectroscopy were selected.

Crystallinities for mechanical mixtures of cordierite composition glass and  $\beta$ -cordierite were determined by three methods and compared. Ohlberg's method were accurate to about 5% error and Benedetti's method did not require standard sample. Hirose's method was seemed to be effective in narrow range of crystallinity.

### 1. 서 론

결정화 유리(glass-ceramics, crystallized glass, devitroceram, sitall)는 비정질 상태인 유

리를 제어된 열처리에 의해 다결정체(polycrystalline solid)로 만들기 때문에 유리와 결정이 혼재되어 있는 상태이다. 따라서 결정의 양 즉, 결정화도(Crystallinity) 측정은 최종 시편의 물성평가 뿐만 아니라, 최적 결정화 조건을 찾는 데에도 중요한 평가 기준이 된다. 또한 소결체의 경우에도 소결시 생긴 적은 양의 유리질이 물성에 크게 영향을 준다면 잔류 유리량의 평가가 중요하게 된다.

본 연구에서는 코디어라이트( $Mg_2Al_4Si_5O_{15}$ )를 주 결정상으로 하는 결정화유리를 연구하는 과정에서 결정화도의 정확한 평가가 중요하다는 것을 인식하여 현재까지 보고되고 있는 여러가지 결정화도 평가 방법중에서 XRD를 이용한 Ohlberg와 Benedetti의 방법과 IR을 이용한 Hirose의 방법을 선정하여 비교, 검토하였다.

코디어라이트( $Mg_2Al_4Si_5O_{15}$ )는 준안정상인  $\mu$ -상과 안정상인  $\alpha$ -상,  $\beta$ -상이 있다. 따라서 코디어라이트 결정화 유리를 대상으로 하여 결정화도 측정을 연구할 때에는 3가지 결정 모두를 대상으로 하여야 하는데, 먼저 한가지 결정상과 유리가 혼재되어 있는 경우에 대해서 가장 정확한 방법을 찾아내고 이것에 근거하여 여러가지 결정상과 유리상이 혼재되어 있는 경우로 실험 범위를 넓혀가는 것이 합리적이라고 판단하여, 본 실험에서는  $\beta$ -코디어라이트와 코디어라이트 조성의 유리가 혼재되어 있는 경우에 대해서만 조사하기로 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리 제조 및 $\beta$ -코디어라이트 합성

출발원료로서  $SiO_2$ ,  $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $Al(OH)_3$ 를 사용하여 코디어라이트 조성의 유리를 만들었다. 이때 실리카로는 Hayashi Pure Chemical Industries Ltd.의 특급시약, 나머지는 모두 1급시약을 사용하였다. 알루미늄이나 도가니에서  $1600^\circ C$  12시간 용융후 순수에 부어 급냉시켰다.

$\beta$ -코디어라이트 합성은 JCPDS 13-294 (asterisk)에 나와 있는 방법에 준하여 코디어라이트 조성으로 산화물을 혼합한 후,  $1000^\circ C$ 에서 1일,  $1180^\circ C$ 에서 1일,  $1380^\circ C$ 에서 2일 동안 가열하여 합성하였다.

### 2.2. 입도분리 및 혼합

유리 및  $\beta$ -코디어라이트를 지르코니아 포트 밀로 분쇄한 후, 자유침강법으로  $20\mu m$  이하 입도를 분리하여 사용하였다. 100wt% 유리에서 100wt%  $\beta$ -코디어라이트까지 10wt% 간격으로 시료를 준비하였다. 즉, 100wt% 유리, 10wt%  $\beta$ -코디어라이트+90wt% 유리, 20wt%  $\beta$ -코디어라이트+80wt% 유리, ……90wt%  $\beta$ -코디어라이트+10wt% 유리, 100wt%  $\beta$ -코디어라이트의 11종의 시료를 만들었다. 불량한 혼합은 최대의 오차 발생원이 될 수 있기 때문에 세심한 배려를 하였다. 소수점이하 4자리의 저울을 이용하여 칭량한 후 마노 유발로 1시간 이상 혼합하였다.

### 2.3. X-선 회절분석

Scanning speed  $4^\circ /min$ 로  $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$  범위에서 회절도를 구했으며,  $2\theta = 24^\circ$ 에서의 산란강도를 구하였다. 이때 노출시간은 40초였으며, 사용기기는 Rigaku사의 RAD-C X-ray diffractometer였다.

### 2.4. 적외선 분광 분석

KBr 분말과 시료를 혼합하여 Pellet으로하여  $400 \sim 2200cm^{-1}$  범위에서 Nicolet 5DX FT-IR을 이용하여 측정하였다. 이때 시료 농도는 약 0.2wt%였다.

## 3. 결과 및 고찰

비정질 상의 X-선 산란강도는 결정화 양에 따라서 비례적으로 감소할 것이다. 즉 유리가 부분적으로 결정화하면 비정질 산란 강도가 약

해지는데 이것은 생성된 결정질 양에 비례할 것이다. 이것은 고분자 학자였던 J. E. Field의 제안이었다. S. M. Ohlberg[1] 등은 이러한 제안이 결정화 유리에 적용될 수 있는가를 검토하기 위하여 용융 실리카와 석영의 혼합물, 결정화 유리 및 그것의 모유리의 혼합물에 대해서 실험하여 다음과 같은 식을 제안하고 있으며, 이 식의 오차는  $\pm 5\%$  이하라고 보고하고 있다.

$$\text{Percent crystallinity} = 100(I_g - I_x) / (I_g - I_b)$$

이때  $I_g$  : 모유리의 산란강도

$I_x$  : 결정화된 유리의 산란강도

$I_b$  : 모유리와 화학적으로 동일한 조성의 결정질 물질의 산란강도

$I_g$ ,  $I_x$ ,  $I_b$ 는 모두 일정각에서 측정된 값이고, 이 일정 각은 회절 피크와 겹치지 않으면서 가능하면 산란강도가 강한 곳을 선택하는 것이 좋다.

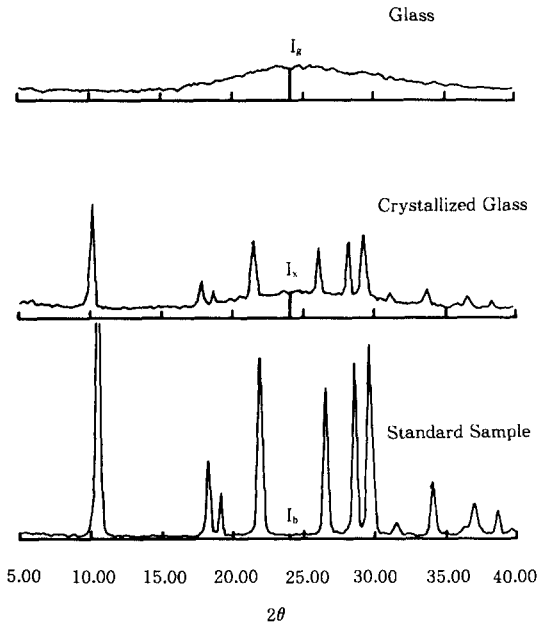


Fig. 1 Schematic representation for  $I_g$ ,  $I_x$  and  $I_b$  in Ohlberg's equation.

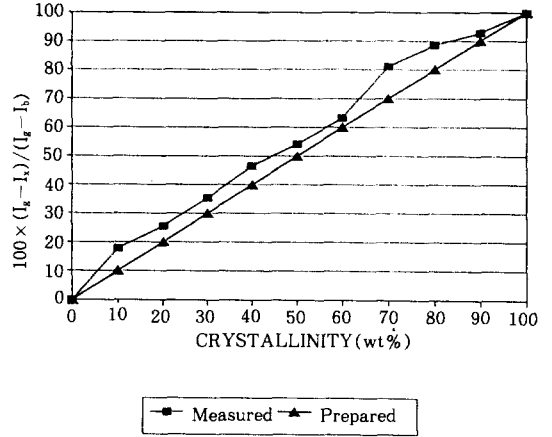


Fig. 2. Crystallinity measured by Ohlberg's eq. vs. prepared crystallinity for mixtures of cordierite glass and  $\beta$ -cordierite.

Ohlberg식을 Fig.1에 도식적으로 보였으며, Fig. 2에 11종의 시료에 대해서 Ohlberg식에 의해 구한 결정화도와 계산된 결정화도를 나타냈다. 또 실제 실험에서는 결정질 표준 물질을 구하기 어려워  $I_b$ 값을 구하지 못하거나 상대  $I_b$ 값을 사용하는 경우가 있기 때문에 참고로서  $I_b$ 값을 구하지 못했을 때 즉, background scattering을 보정하지 않았을 경우의 값도 표시하였다. 전체적으로 Ohlberg식에 의한 계산 값이 실제 값보다 높게 나타나고 있다. 대개 5% 내외의 오차를 보이고 있지만, 결정화도 70wt%의 경우에는 10%가 넘는 오차를 보이고 있다.

Hermans 등은 미지의 비정질의 양 혹은 결정화도에 비례할 것이라고 여겨지는 integrated intensity를 선택하여 비교될 수 있는 편리한 양으로 측정하여 결정화도를 결정할 수 있다고 제안하고 있다. Benedetti등[2]은 이러한 제안을 lithium zinc silicate 결정화 유리에 적용하여  $\pm 3\%$  이내의 오차를 보인다고 보고하고 있다. Benedetti등은 Fig. 3에서  $A_a$ 와  $A_c$ 로 표시된 부분의 면적을 임의의 단위로 측정하기 위하여, 표시된 부분을 절단하여 각각의 종이 무게를 측정하였다.  $A_a$ 는 비정질 산란에 기인하기

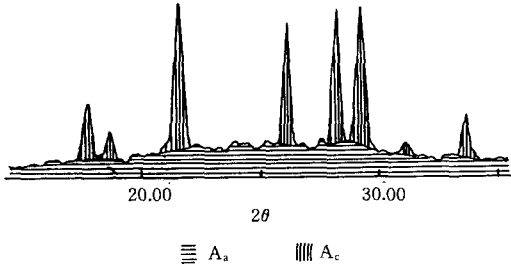


Fig. 3. Schematic representation for  $A_a$  and  $A_c$  in Benedetti's method.

$A_a$  : Area of Amorphous Scattering  
 $A_c$  : Area of Crystalline Scattering

때문에 비정질 양에 비례할 것이고  $A_c$ 는 결정질에 의한 피크 면적이므로 결정질 양에 비례할 것이다. 따라서 이렇게 하여 얻어진  $A_a$ ,  $A_c$  값을 상대 단위로 plot한 후, 회귀직선을 구하면, 회귀직선으로부터 외삽값  $A_a^*$ ,  $A_c^*$ 을 얻을 수 있는데, 이것은 100% 비정질, 100% 결정질에 대한 값에 해당한다. 이때 결정화도는 다음식으로 주어진다.

$$\text{Percent crystallinity} = 100(1 - A_a/A_a^*)$$

본 실험에서는 큰 피크들을 대개 포함할 수 있도록  $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$  범위를 대상으로 하여  $A_a$ ,  $A_c$  값을 구하였다(Fig. 4). 실제 측정된  $A_a$ 나  $A_c$  값은 0.1 g 내외 였다. 이것으로부터 회귀직선을 구하고, 회귀직선으로부터 외삽값  $A_a^*$ 를 구하여 위 식에 넣어 결정화도를 구한 것을 Fig. 5에 나타냈다. 이때 실제 결정화도 측정시에는 시료수가 적을 경우도 있기 때문에 시료수 9, 시료수 7에 대해서도 회귀직선을 구하여 결정화도를 구해 보았다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 대개 10% 내외의 오차를 보이고, 결정화도 70%의 경우와 같이 20%가 넘는 오차를 보이는 경우도 있다. 또 결정화도가 높아질수록 오차는 커지고 있다. 이러한 경향은 시료수와 관계없이 대개 비슷하였다.

K. Langer 등[3]은 XRD와 IR을 이용하여 코

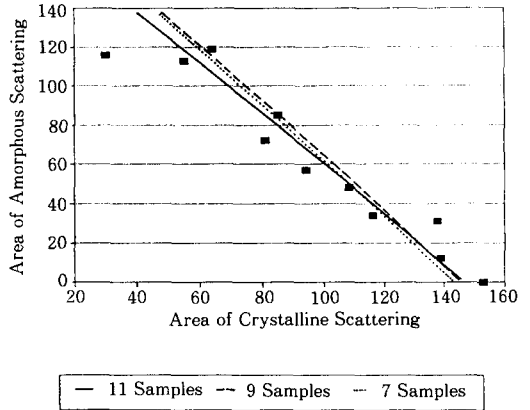


Fig. 4. Regression of  $A_c$  on  $A_a$  for crystallinity determination.

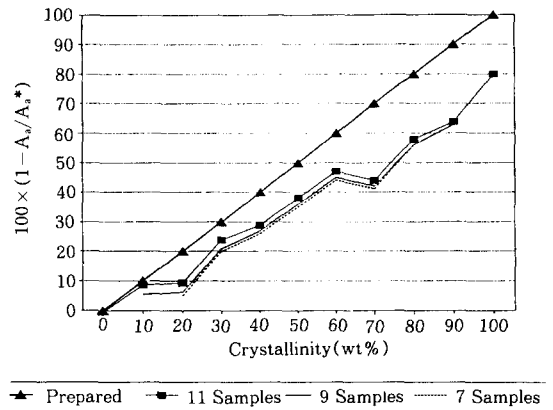
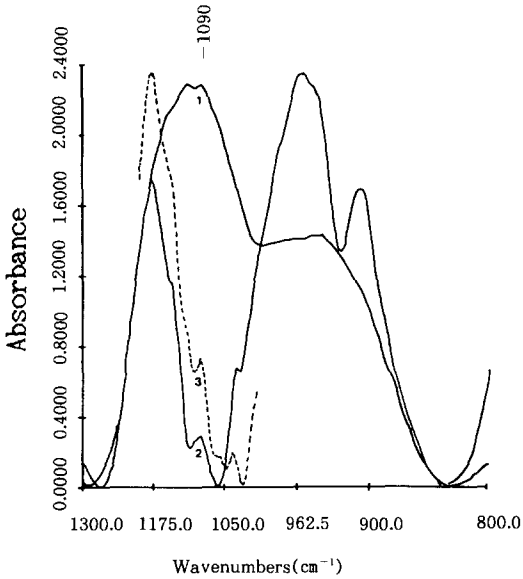


Fig. 5. Crystallinity measured by Benedetti's eq. vs. prepared crystallinity for mixtures of cordierite glass and  $\beta$ -cordierite.

디어라이트의 동질이상(polymorphism)을 연구하였다. Y. Hirose 등[4]은 Langer 등이 보고한 IR 스펙트라 자료를 보고, 특정한 흡수대의 변화를 관찰하여 결정화도 측정이 가능할 것이라 판단하여, IR을 이용하여 코디어라이트 소결체의 잔류 유리량을 정량하고 있다. 이때 Hirose 등은 특정 파수에서의 흡수정도가 결정량 혹은 유리량에 직선적으로 비례할 것이라고 가정하

고 있다. 결정화도를 알고 있는 몇개의 시료에 대해서 특정 파수에서의 흡수정도를 측정 한 후 이것으로 검량선을 만들어, 결정화도를 모르는 미지의 시료에 적용한다는 것이 Hirose 등의 방법의 요지이다.



1. Cordierite Glass 2. 100wt% Cordierite 3. 30wt% Cordierite

Fig. 6. Infrared absorbance spectra .

11종의 시료에 대해서  $400\sim 2200\text{cm}^{-1}$  범위에서 IR 스펙트라를 조사한 결과 여러 곳에서 흡수대가 다르게 나타났다. Langer 등의 보고를 참고로 하여, 본 실험에서 얻어진 IR 스펙트라를 검토한 결과,  $1090\text{cm}^{-1}$  근처의 흡수대를 비교하여 Hirose 등의 방법을 적용하기로 했다 (Fig. 6) 계산된 결정화도와 흡수량을 임의의 단위로 나타내고, 시료수를 11, 5, 7로 하여 검량선을 표시한 것을 Fig. 7에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 시료수가 적고, 나타내는 결정화도 범위가 좁을 경우에는 대개 6~7%의 오차로서 결정화도 측정이 가능할 것으로 보이지만, 전범위에 걸쳐 검량선을 만들어 결정화

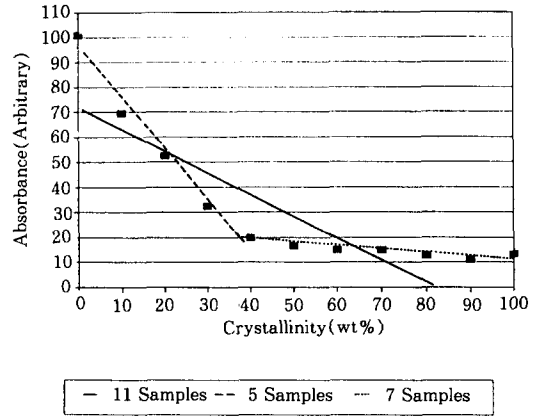


Fig. 7. Prepared crystallinity vs. absorbance intensity for mixtures of cordierite glass and  $\beta$ -cordierite.

도를 측정하는 것은 무리가 있다고 판단되었다.

위의 3가지 방법으로 측정화도를 측정해 본 결과 Ohlberg의 방법이 가장 정확하고 손쉬운 방법임이 입증되었다. 그러나 이 방법은 표준 시료를 필요로 한다는 단점을 갖고 있다. Benedetti의 방법은 공기나 장치등에서 기인하는 background scattering을 보정하지 않아 Ohlberg의 방법에서 보다 큰 오차를 보이고 있다. 그러나 Benedetti의 방법은 표준 시료를 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있다. 또 Benedetti의 방법에서는 X-선 회절도를 크게 확대하여 무게를 측정하는 것이 중요하다고 생각된다. IR을 이용한 Hirose의 방법은 적은 시료량으로 가능하고 실험 시간이 짧다는 장점이 있다.

#### 4. 결 론

결정화도 측정에 있어서 가장 유용한 방법을 찾기 위하여 코디에라이트 조성의 유리와 합성된  $\beta$ 코디에라이트를 임의의 비율로 혼합한 시료를 사용하여 X-선 회절분석을 이용한

Ohlberg의 방법과 Benedetti의 방법 및 적외선 분광법을 이용한 Hirose의 방법을 비교, 검토하였다.

Ohlberg의 방법은 간편하고 표준시료가 있을 경우 약 5%의 작은 오차를 보였고, Benedetti의 방법은 약 10%의 오차를 보였지만 표준시료를 필요로 하지 않는 장점이 있었다.

적외선 분광법을 이용한 Hirose의 방법은 전체 결정화도 범위에서는 흡수율과 결정화도 사이에 선형성이 없었지만, 일부 범위에서는 선형성을 보였기 때문에 한정된 결정화도 범위에서는 적용가능한 것으로 보았다.

#### 참고 문헌

- [ 1 ] S. M. Ohlberg, D. W. Strickler, "Determination of percent crystallinity of partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction", J. Am. Ceram. Soc. 45[4] 170(1962)
- [ 2 ] A. Benedetti, G. Cocco, G. Fagherazzi, "X-ray diffraction methods to determine crystallinity and preferred orientation of lithium disilicate in Li-Zn-silicate glass-ceramic fibers", J. Mat. Sci. 18[4]1039-1048(1983)
- [ 3 ] K. Langer and W. Schreyer, "Infrared and Powder X-ray Diffraction Studies on the Polymorphism of Cordierite", Amer. Mineral.[54] 1442-1459(1969)
- [ 4 ] Y. Hirose, H. Doi, O. Kamikaito, "Estimation of the amount of residual glass in devitrified cordierite", J. Mat. Sci. Lett. 3[2]95-96(1984)