

# Lithium Alumino Silicate계 유리에서 알카리 토류 첨가에 따른 $\beta$ -quartz 고용체의 형성에 관한 연구

김병일 · 강원호

단국대학교 재료공학과

The formation of  $\beta$ -quartz solid solution in lithium alumino silicate glasses

B.I.Kim, W.H.Kang

Dept. of Material Science & Engineering Dankook University

초 록 본 연구는 Lithium Alumino Silicate 기본계에 핵형성제로  $TiO_2$ 와  $ZrO_2$ 를 사용하여 기본유리를 제조하고 열처리에 따른  $\beta$ -quartz 고용체의 미결정 형성과정을 분석하였다. 또한  $\beta$ -quartz 고용체의 형성에 따른 열적 특성과 광학적 특성을 비교하였다. 그 결과, 기본 유리의 열팽창 계수는  $45 \sim 55 \times 10^{-7} cm^3/cm^3/^\circ C$ 였으며, 결정화 시편의 열팽창 계수는  $-8 \sim +8 \times 10^{-7} cm^3/cm^3/^\circ C$  ( $25^\circ C \sim 525^\circ C$ )였다.  $900^\circ C$  이하에서 열처리된 Glass Ceramics의 결정은  $\beta$ -quartz 고용체가 형성되었고, 결정의 크기가  $0.21 \mu m$ 를 초과하지 않았으며, 최고의 투광도는 80% 이상을 나타냈다. RO성분을 MgO와 ZnO를 사용한 경우보다 MgO 단독으로 사용한 시편은 결정입자의 크기가 온도에 의존하지 않고 일정함을 나타냈으며, ZnO의 경우는 입자의 크기가 최소값( $0.18 \mu m$ )을 보이며 온도의존성이 크게 나타났다.

**Abstract** The formation of  $\beta$ -quartz solid solution in the  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  glasses containing  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  as nucleating agents was investigated for various temperatures and times. Linear thermal expansion coefficients of base glasses and crystallized glasses were  $45 \sim 55 \times 10^{-7} cm^3/cm^3/^\circ C$  and  $-8 \sim 8 \times 10^{-7} cm^3/cm^3/^\circ C$  ( $25^\circ C \sim 325^\circ C$ ), respectively. The crystal phase formed by heat-treatment below  $900^\circ C$  was  $\beta$ -quartz solid solution, and the crystal sizes were less than  $0.21 \mu m$ . On the other hand, the crystal size of the base glasses containing 3.5 wt% MgO is relatively uniform and is independent with temperature. The specimen containing 3.5 wt% ZnO shows a minimum crystal size ( $0.18 \mu m$ ), and it strongly depends on temperature of heat-treatment.

## 1. 서 론

결정화유리는 그 조성 및 열처리조작을 통하여 생성되는 결정의 종류, 크기, 양, 그리고 잔존하는 유리상의 성질에 따라 물성이 변하기 때문에 이들을 적절히 조절하면 고강도, 내열성, 내마모성, 내화학적, 절연성, 유전성 등이 우수한 물성을 띠게 된다.

저팽창성, 고강도를 갖는  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  계 유리의 핵 형성과정 및 결정화<sup>1, 2)</sup>, 열팽창<sup>3, 4)</sup>, 상평형<sup>5)</sup> 및 입자의 성장과정<sup>6)</sup>이 본 계에 대하여 광범위하게 연구되어져 왔음에도 불구하고 미세구조적인 전개가 아직도 상당히 불확

실하게 알려져 오고 있다.

따라서 본 연구에서는  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리를 열처리하여  $\beta$ -quartz 고용체를 석출시킨 후 투명영역내에서의 미결정 입자를 적외선 흡광분석과 XRD를 이용하여 미결정의 형성 과정을 관찰하였으며,  $\beta$ -quartz 고용체의 형성에 따른 열적 특성과 광학적 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는  $\beta$ -spodumene 조성에 해당하는 범위에서  $SiO_2$ 를 다량 함유한  $Li_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1.7 : 8$ 의 비율을 갖는 것을 기초

유리 조성으로 선택했다. 또한 실투방지와 용융을 돕기위해  $K_2O$ 를 첨가( $P_1, P_2, P_3$ )하였으며, 기본 조성중의 RO성분에 대해서  $MgO$ 와  $ZnO$ 를 변화( $P_4, P_5$ )시켜 수식 산화물의 영향을 알아 보았다. 그리고 핵형성 촉진제를 첨가하여 보았다.

Table 1. Chemical Composition of Base Glasses

Comp.	(wt %)									
	$Li_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$MgO$	$ZnO$	$K_2O$	$TiO_2$	$ZrO_2$	$As_2O_3$	
Samp. No.	LAS			RO		$R_2O$	additions			
P	4	24	68	1.9	1.6	-	2.1	2.1	0.5	
$P_1$	4	24	68	1.9	1.6	0.5	2.1	2.1	0.5	
$P_2$	4	24	68	1.9	1.6	1	2.1	2.1	0.5	
$P_3$	4	24	68	1.9	1.6	2	2.1	2.1	0.5	
$P_4$	4	24	68	3.5	-	0.5	2.1	2.1	0.5	
$P_5$	4	24	68	-	3.5	0.5	2.1	2.1	0.5	

핵형성 촉진제로는  $TiO_2$ 와  $ZrO_2$ 를 1:1로 사용하였고, 청정제(refining agent)로는  $As_2O_3$ 를 사용하였다.

Table 1의 유리조성을 알루미늄이나 도가니(300 ml)를 사용하여 1650°C에서 용융시켜 모유리를 제조하였다.

모유리의 시편은 30mm × 20mm × 5mm로 절단

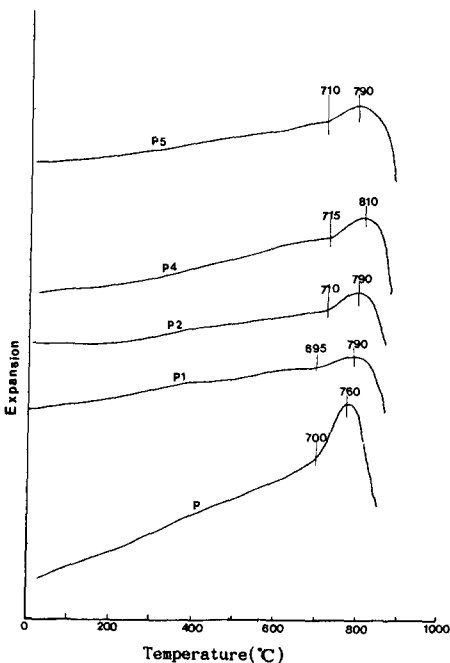


Fig. 1 Thermal Expansion Curves of base glasses

하여 3~5°C/min의 승온속도로 열처리하였다. 시편의 균질한 핵형성과 결정성장 온도는 DT/TGA, TMA에 의해서 최적핵형성온도를 정하였으며, 820°C부터 900°C까지 20°C 간격으로 각각 시편에 따라 결정성장과정과 투명성을 관찰하였다.

모유리의 유리상태를 확인하고 열처리에 따른 결정의 종류, 결정화도 등을 측정하기 위해서 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한 생성된 결정상을 확인하기 위해서 Pellet법으로 적외선 분광분석을 실시하고, 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 광투과율은 Spectrophotometer를 사용하여 2 × 3cm의 시편을 2.5mm의 두께로 하여 열처리 전후의 투과율을 555nm의 파장에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기초유리의 열분석

Table 1의 기초유리조성의 모유리에 대한 열팽창 특성결과를 Fig. 1에 나타내었다. RO성분을 모두  $MgO$ 로 한 경우인  $P_4$ 가 전이점(Transition Point)과 변형점(Deformation Point)은 타 조성유리에 비해서 비교적 높은 온도를 나타내고 있다. 각 시료에 대한 전이 온도는 690°C~710°C를 나타내고 있으며, 변형점은 760°C~810°C를 나타내고 있다. 기초유리의 열팽창계수( $\alpha_{25-325}^{\circ}C$ )는 45~55 × 10<sup>-7</sup>cm/°C를 나타내고 있다.

Fig. 2에서 볼수 있듯이 기초유리에 대한 시차열분석곡선에서 발열 피크는 852°C~923°C를 나타내고 있다. P시료의 경우 최대 발열 피크가 923°C를 나타내고 있는데 비하여  $P_1, P_2, P_3$ 에서는  $K_2O$ 를 첨가할수록 발열피크가 점점 하강하는 것으로 보아 소량의  $K_2O$ 첨가로 인하여 결정화 온도가 낮아지는 것을 알수 있다.  $P_4$ 의 경우는 다른 조성에 비해서 발열피크가 조금 높았는데 P시료의 경우보다는 낮았다.

#### 3.2 $\beta$ -quartz 고용체의 형성에 따른 열팽창 특성

Table 1의 기초유리에 대한 각 열처리 온도에 따른 열처리 결과의 열팽창계수의 변화는 Fig. 3과 같다<sup>7)</sup>.

본 연구 결과로서 Fig. 3 a) 시료의 경우 열

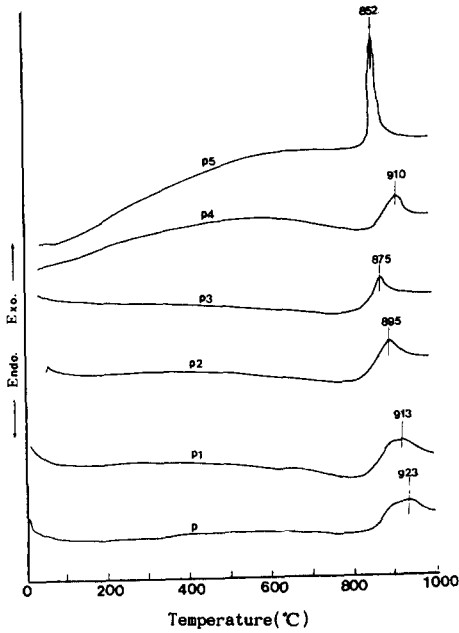


Fig. 2 DTA Curves of base glasses

처리 시간이 증가함에 따라 동일한 온도에서 비교하여 보면, 열팽창계수가 적게 나타났다. 이는 1시간 처리의 경우는 유리상과  $\beta$ -quartz 고용체의 공존에 의한 것으로 사료되며, 6시간 처리시편의 경우는  $\beta$ -quartz 고용체의 특성으로 사료된다. Fig. 3 b) 시료의 경우는  $\beta$ -quartz 고용체의 특성으로서 (-)팽창을 보이고 있다. 860°C/6h 시료의 경우는 결정의 크기가 성장하면서  $\beta$ -quartz 고용체의 생성과 함께 격자의 상당한 왜곡이 되면서 (-)팽창을 보이고 있다고 사료된다. Fig. 3 c)의 경우도 840°C와 860°C의 경우와 비슷한 열팽창 특성을 나타내고 있다. 840°C/6h, 860°C/6h, 880°C/4h의 경우가 비슷한 열팽창 특성을 나타내고 있는데, 이것은 열처리 온도가 상승함에 따라서 열처리 시간이 짧아도  $\beta$ -quartz의 특성을 보이고 있다. 그러나 880°C/3h의 경우는 상당히 불안정한 온도의존성을 나타내고 있는 바 이는 조약한 결정성장예 기인된 것으로 사료된다. 또한 Fig. 3 a), b), c) 모두 약 300°C까지는 (-)팽창을 보이다가 그 이상의 온도에서는 (+)팽창을 보이고 있는데 이것은 약 300°C까지는 a축의 (-)팽창이 지배적이다가 온도가 올라감에 따라 c축의 (+)팽창이

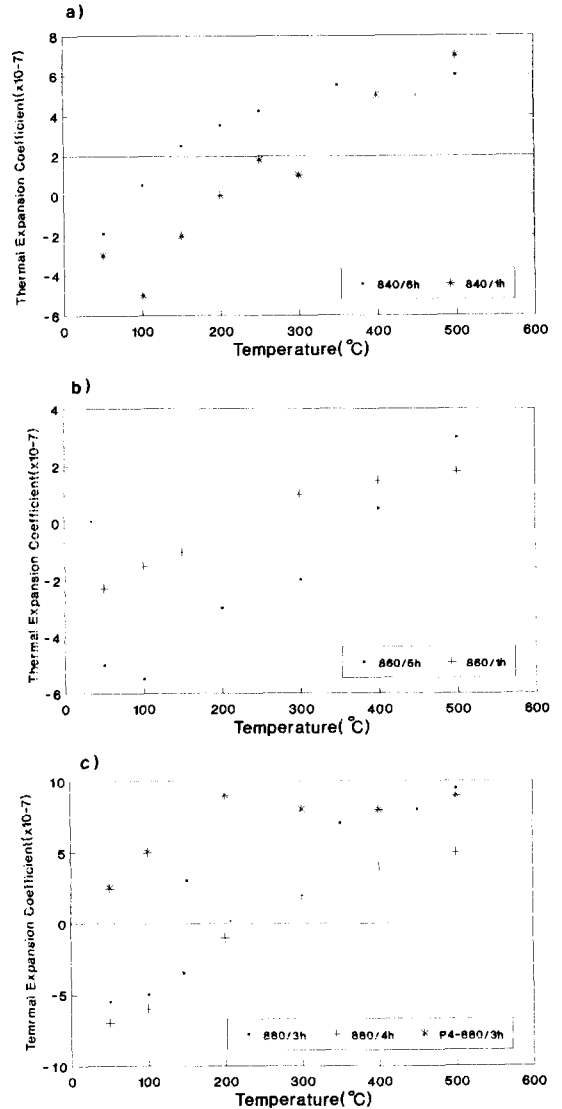


Fig. 3 Thermal Expansion of base glasses heat-treated at various Temperatures and heating times (a : 840°C, b : 860°C, c : 880°C)

지배적<sup>2, 15)</sup>인 결과라고 사료된다. Fig. 3 c)의 P<sub>4</sub>-880/3h의 경우는 P<sub>4</sub>의 시편을 880°C/3h 처리된 것인데 동일한 온도에서 열처리된 시편에 비해서 (+)팽창을 보이고 있다. 이것은 Pseudo Octahedrally Coordinated 간극 또는 Stuffing 위치에서 Mg<sup>2+</sup> 이온이 열팽창 계수를 증가<sup>8)</sup>시키는 원인으로 볼수 있다고 사료된다.

### 3.3 결정상의 형성과 미세구조

본 연구에서는 각 조성과 시간에 따른 결정상의 거동을 관찰한 결과 Fig. 4, 5, 6에서 주

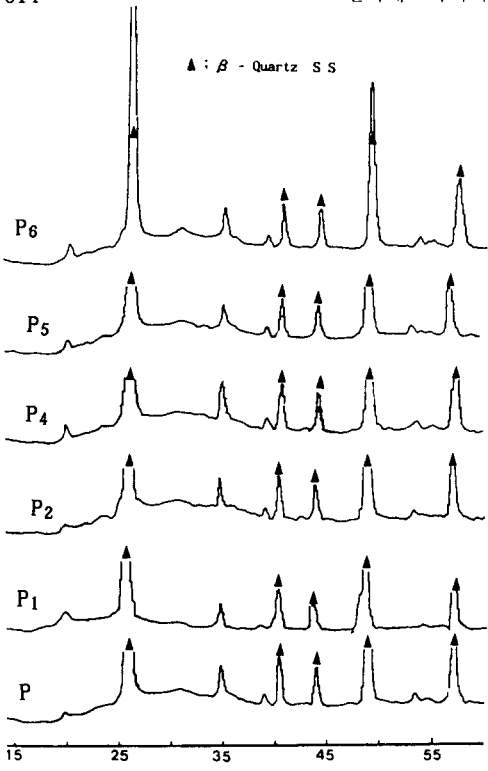


Fig. 4 XRD Patterns of base glasses heat-treated at 840°C for 2h.

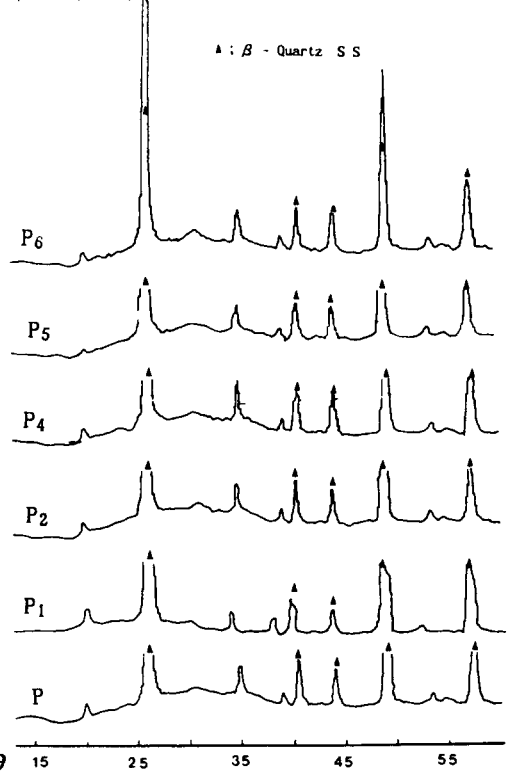


Fig. 6 XRD Patterns of base glasses heat-treated at 900°C for 2.

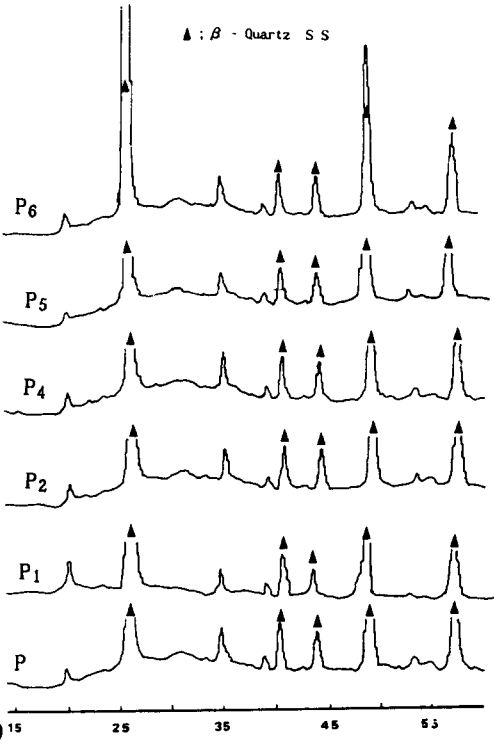


Fig. 5. XRD Patterns of base glasses heat-treated at 880°C for 2h.

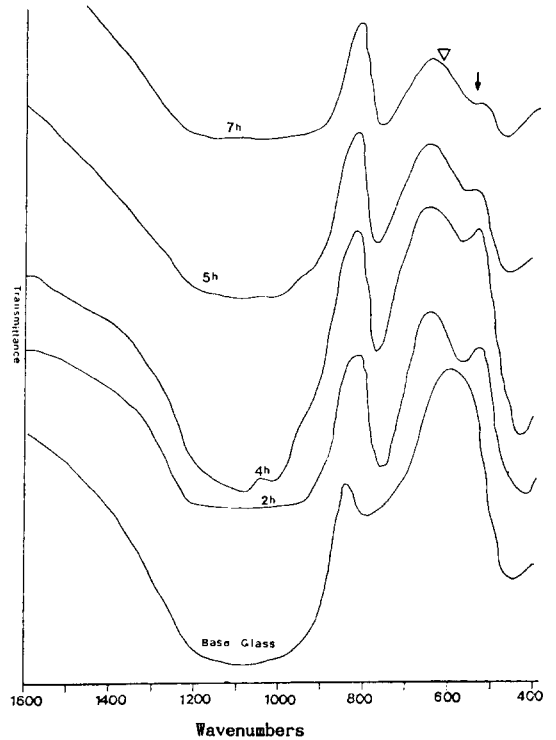


Fig. 7 FT-IR Spectra of base glasses heat-treated at 840°C for various indicated times

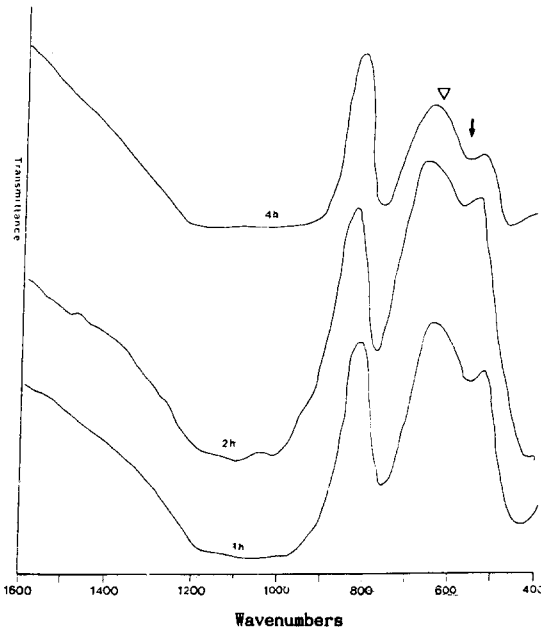


Fig. 8 FT-IR Spectra of base glasses heat-treated at 860°C for various indicated times

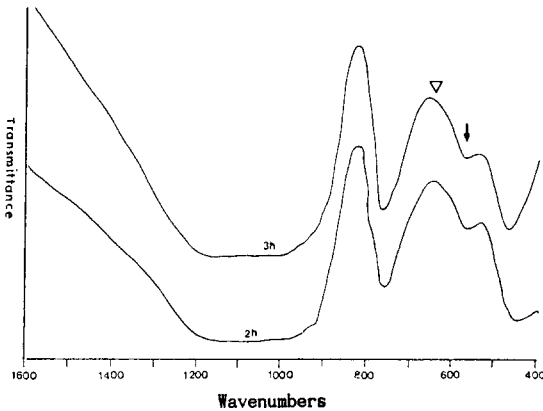


Fig. 9 FT-IR Spectra of base glasses heat-treated at 880°C for various indicated times

결정상이  $\beta$ -quartz 고용체로 나타났다. 그러나  $\beta$ -quartz와  $\beta$ -eucryptite의 X-ray 회절 Pattern은 매우 유사하다. 이것은  $\text{Si}^{4+}$ 를  $\text{Al}^{3+}$ 이 대체되면서  $\text{Li}^+$ 로 채워지는 interstitial pseudo-octahedral공간을 채우게 되므로 stuffed derivatives라고 불린다<sup>9)</sup>. 이들의 차이점은  $\beta$ -eucryptite( $2\theta \approx 26^\circ$ )의 주 peak 왼쪽편에서의 차이인데, 작은 peak는  $2\theta = 19\text{--}25^\circ$ 에서 존재한다. X-ray 회절 pattern에서 미소한 차이점은  $\beta$ -eucryptite가  $\beta$ -quartz의 구조와 유사한 기본적인 사면체 구조를 가지고 있

지만 망목구조에서  $\text{Al}^{3+}$ 이온에 의해 대체하는 것에 의해 수식되고  $\text{Li}^+$ 이온에 의해 6면체 screw 축을 따라 간극의 공간(interstitial vacancies)을 채운다<sup>8, 10)</sup>. 이것은  $\beta$ -quartz 결정격자의 대칭성과 규칙성을 방해하게 되어 X-ray line pattern의 작은 차이점이 예상된다. 본 연구의 X-선 회절분석에 의한 결정상의 분석과정에서는 900°C 이하에서 열처리된 시편의 경우 Table 1의 조성범위에서는 각 산화물에 관계없이 주결정상이 동일한 peak의 위치에서 나타났으며,  $\beta$ -quartz와  $\beta$ -eucryptite peak가 겹치게 되어 정확한 확인이 어려웠으므로 다른 분석의 시도로서 적외선 흡광분석<sup>11, 12)</sup>을 시도하였다.

Fig. 7, 8, 9는 시간과 온도에 따른 FTIR Spectra를 나타내고 있다. 그림에서 보면 1100~700 $\text{cm}^{-1}$ 영역의 흡수는 유리중의 Si-O의 stretching vibration에 기인되고, 650~400 $\text{cm}^{-1}$ 영역의 흡수는 유리중의 Si-O의 bending vibration에 기인된다<sup>16)</sup>.  $\beta$ -Quartz고용체가 존재하면 580 $\text{cm}^{-1}$ (↓)에서 현저한 흡수띠가 나타나며  $\beta$ -eucryptite가 존재하면 670 $\text{cm}^{-1}$ (▽)에 흡수띠가 나타나는 바<sup>11, 12)</sup>  $\beta$ -quartz 고용체의 흡수띠인 580 $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났다. 또한 880°C에서는 2, 3시간 열처리한 경우 역시  $\beta$ -quartz 고용체 흡수띠와 동일하게 나타났고, 670 $\text{cm}^{-1}$ 의 파장에서는 흡수가 전혀 나타나지 않았다. 따라서 XRD patterns과 FTIR Spectra에 의해서 900°C이하의 열처리에서 생성되는 주결정상은  $\beta$ -quartz 고용체로 사료된다.

### 3.4 고용체결정의 입경

기본시료(P<sub>1</sub>)를 각 시간과 온도별로 결정성장시켜 전자현미경 관찰을 실시한 결과(Fig. 10, 11, 12) 880°C까지는 결정의 크기가 현저하게 성장하는 것이 관찰되지 않았으나, 900°C 이상에서는 그 이하의 온도에서보다도 온도와 시간에 따른 결정입자의 민감성을 나타내고 있다. 이것은 열처리시에 육안으로 관찰된 것 과도 유사한 결과를 나타내고 있다.

전자현미경사진에서의 관찰은 투명한 범위에서는 결정입자의 크기가 가시광의 파장보다 작은 0.25 $\mu\text{m}$ 이하를 나타내고 있다.

Fig. 13은 X-Ray 회절법<sup>13)</sup>에 의한 각 시편의 조성과 온도에 따른 결정의 크기를 나타낸 그림이다. 결정의 크기는 하나의 핵이 성장한

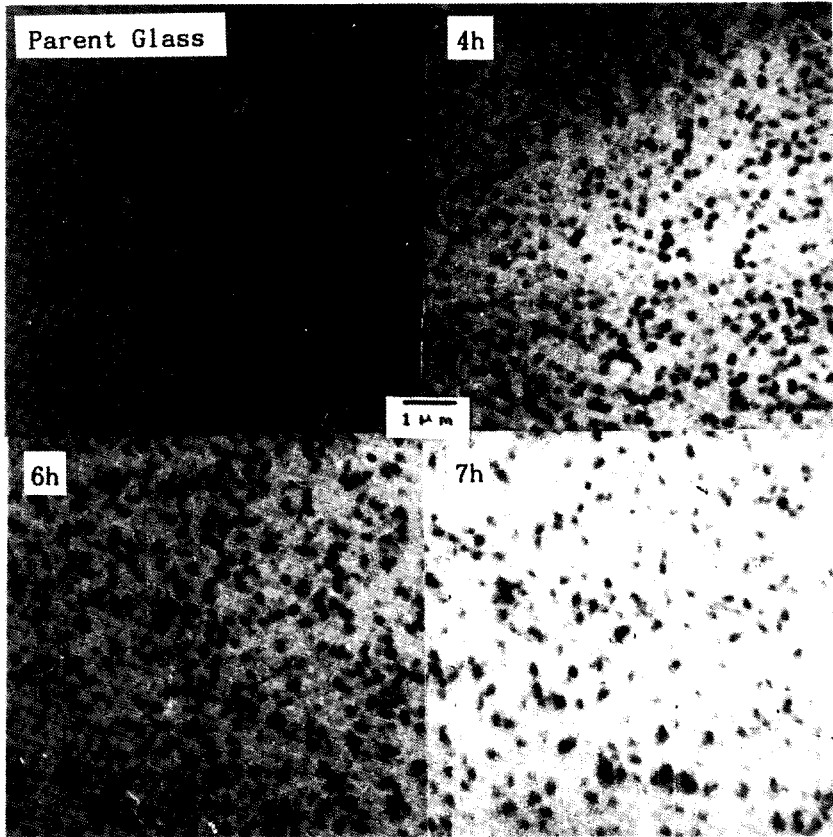


Fig. 10 SEM of base glasses heat-treated at 840°C for various indicated times

입자의 크기를 나타낸 것인데 각 산화물의 영향에 대해서  $P_5$ 의 경우가 최저를 나타냈으며  $P_4$ 의 경우는 온도에 따라서 거의 일정함을 나타냈다. 결정의 크기는 SEM과 XRD 측정 결과에 미루어 보면 900°C 이하에서는 빛의 파장보다 작은  $0.21\mu\text{m}$  이하의 크기를 나타내었다.

### 3.5 투광성

각 시간과 온도별 결정성장시킨 시료를 가시광선의 영역에서 광투과율(%)을 측정할 결과(Fig. 14) Glass-ceramics에서 최고의 투광도는 결정의 크기가 최소일 경우이다. 가시광선 영역에서 80%이상의 투과율을 나타내고 있으며 시간과 온도에 따라서 투과율이 현저한 차이를 나타내고 있다. 이는 SEM 사진의 결과와 동일하게 고온에서의 투과율은 열처리 시간에 따라 뚜렷한 의존성을 보이고 있다. SEM 사진의 결과와 같이 900°C 이상의 고온에서 열처리한 시편의 경우는 온도가 높을수록 온도에 대한 입자의 크기가 성장하는 민감

성이 관찰되었는데, 온도와 시간에 따른 투광도와와의 관계에서도 고온에서의 투과율은 짧은 시간의 열처리에도 상당히 떨어지는 것을 알 수 있다.

잔류 glass matrix는 결정의 크기가 빛의 파장보다 작지 않으면 결정과 유리사이의 복굴절차로 상당한 산란을 일으키므로 유백화를 발생시키는 원인이 된다. 대부분의 투명결정화 유리는 highly crystalline이다. 그러나 결정화하는 동안 결정과 유리의 양이 많이 존재하는 hazy 또는 Opaque 단계를 거친다. 최적 투광도 이상의 온도에서 열처리 했을때, 입자의 성장을 통해서 또는 상전이를 통해서 Glass-ceramics는 불투명하게 될 수 있다.

또한 Fig. 14는 Ohlberg의 비정질 산란법<sup>14)</sup>에 의한 각 조성의 결정화도를 나타내고 있다. 840°C, 900°C에서 결정화도가 증가함에 따라 Fig. 15에서 처럼 투과율이 급속히 떨어졌으며, Fig. 13에서 보는 바와 같이 결정입자의 크기가 증가함에 따라 Fig. 14에서의 투과

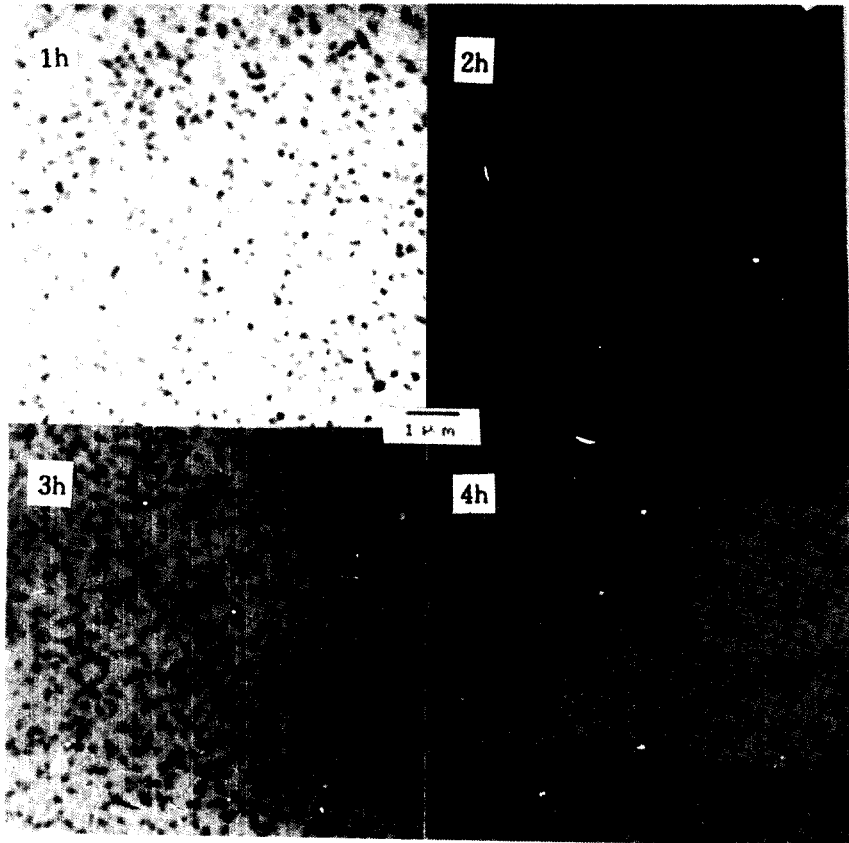


Fig. 11 SEM of base glasses heat-treated at 880°C for various indicated times

율이 떨어지는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1) 900°C 이하에서 열처리된 시편은 투명영역에서는 주결정상이  $\beta$ -quartz 고용체를 형성하였다. 또한 900°C 이상에서는  $\beta$ -Spodumene이 생성하기 시작하였다.

2) 900°C 이하에서 열처리한 모든 시편에 대해서 결정의 크기는 0.21 $\mu$ m를 초과하지 않았으며, ZnO가 3.5wt% 함유한 시편의 입자가 0.18 $\mu$ m로 최소값을 나타냈으며, MgO를 3.5wt% 함유한 경우는 900°C 이하에서 입자의 크기가 온도에 영향을 받지 않았다.

3) 열처리된 시편의 가시파장 영역에서 투광성은 열처리 온도가 상승하거나 열처리 시간이 길어질수록 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 결정화율에 주로 의존되었다.

4) 모유리의 열팽창 계수는  $45 \sim 55 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{C} (25 \sim 325^\circ\text{C})$ 를 나타내었고 열처리된 시편의 경우는  $-8 \sim +8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{C} (25 \sim 525^\circ\text{C})$

를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. R.A. Eppler, "Glass Formation and Recrystallization in the Lithium Metasilicate Region of the System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 46(2), 97-101 (1963)
2. Emilija Tkalcic, Davor Senija, Vesna Dondur and Nada Petranovic, "Influence of Dopants on Nucleation and Growth of High Quartz Solid Solution in Lithium Aluminosilicate Glass", J. Am. Ceram. Soc., 75(7), 1958-63 (1992)
3. W. Ostertag, G.R. Fischer and J.P. William, "Thermal Expansion of Synthetic  $\beta$ -spodumene and  $\beta$ -spodumene-Silica Solid Solution", J. Am. Ceram. Soc., 51(11), 651-654 (1968)
4. J.S. Florry and B. Robson, "Grain size and

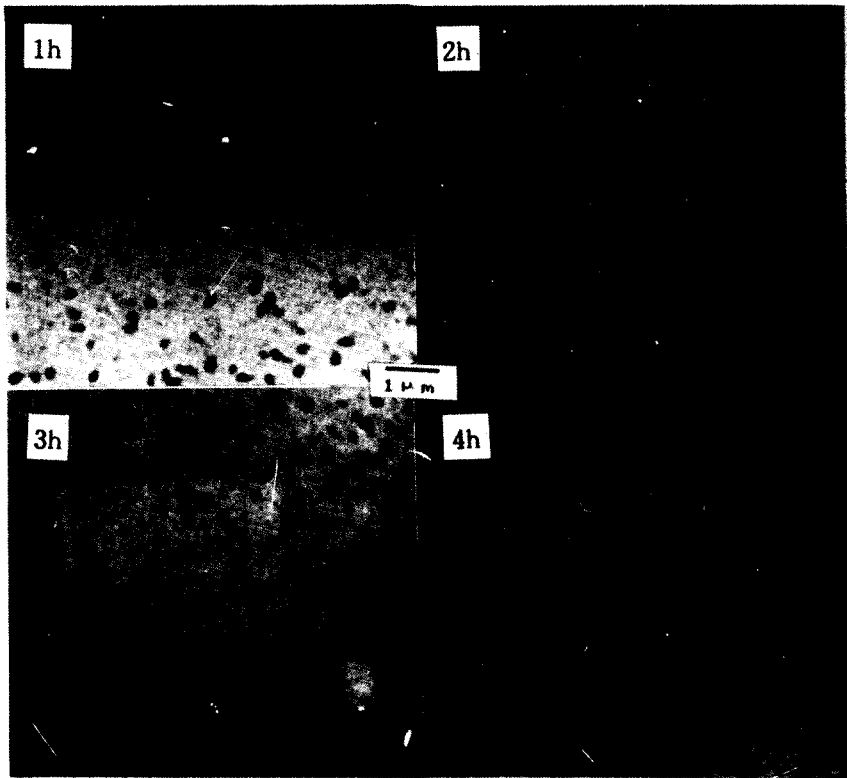


Fig. 12 SEM of base glasses heat-treated at 900°C for various indicated times

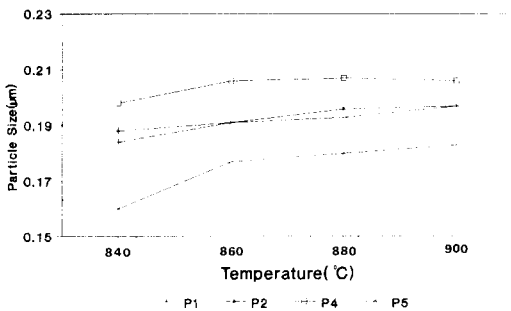


Fig. 13 Effects of composition and temperature on particle size of base glasses heat-treated for 2h.

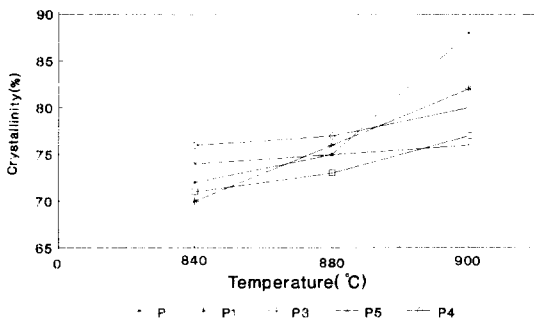


Fig. 14 Crystallinity for various Compositions and Temperatures

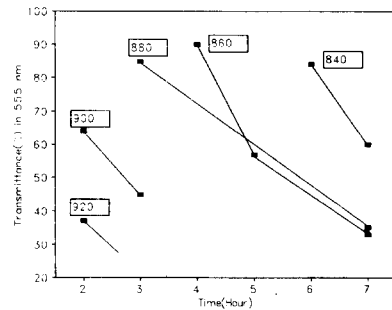


Fig. 15 Transmittance of base glasses heat-treated for various temperatures and times

Internal strain in a Crystallized  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glass”, J. Bri. Ceram. Soc., 79, 40-43 (1980)

- Rustum Roy, Della M. Roy and E.F. Osborn, “Compositional and stability Relationships among the lithium Aluminosilicates: Eucryptite, spodumene and petalite”, J. Am. Ceram. Soc., 33(2), 152-159 (1950)
- C.K. Chyung, “Secondary Grain Growth of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  Glass-Ceramics”, J.



- Am. Ceram. Soc., 52, 242-245 (1969)
7. H. Schulz, "Thermal Expansion of Beta Fucryptite", J. Am. Ceram. Soc., 57(7), 313-318 (1974)
  8. G.H. Beall, B.R. Karstetter and H.L. Rittler, "Crystallization and Chemical Strengthening of Stuffed  $\beta$ -Quartz Glass-Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 50(4), 181-190 (1967)
  9. M.J. Buerger, "Stuffed Derivatives of the Silica Structures", Am. Mineralogist, 39[7-8], 600-14 (1954)
  10. R. Satybrata and G.M. Muchow, "High-Quartz Solid Solution Phase from Thermally Crystallized Glasses of Compositions  $(Li_2O, MgO) \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 51(12), 678 (1968)
  11. M.L. Wang, R. Stevens and P. Knott, "Microstructure and crystallization behaviour of a transparent glass-ceramic doped with  $Fe_2O_3$ ", Glass Technol., 23(5) 238-243 (1982)
  12. M.L. Wang, R. Stevens and P. Knott, Glass Technol., 23 (3) 139(1982)
  13. Jen-Yan Hsu and Robert F. Speyer, "Influences of Zirconia and Silicon Nucleating Agents on the Devitrification of  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  Glasses", J. Am. Ceram. Soc., 73 (12) 3585-93 (1990)
  14. S.M. Ohlberg and D.W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-Ray Diffraction", J. Am. Ceram. Soc., 41(4), 170-171(1962)
  15. G. Partridge, "Nucleation and crystallization phenomena in low expansion  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  glass ceramics", Glass Technol., 23 (3) 1982
  16. 頓行 廣 : 窯業協會誌 85[11] 554 (1977)