

Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 유리계의 상분리현상

최우형 · 김형순

순천대학교, 공과대학, 재료, 금속공학과
(2000년 10월 14일 접수)

Phase Separation in Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass

W. H. Choi and H. S. Kim

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon, 540-742, Korea
(Received October 14, 2000)

초 록

TiO₂를 포함한 희토류 알루미늄 규산염계 (NAS: Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂) 유리의 상분리 현상에 대하여 연구되었다. 0~10 wt%의 TiO₂ 포함한 NAS 조성은 유리전이온도 (T_g) 부근에서 열처리하여 HF로 부식후 주사전자현미경, 라만 및 IR 분석기로 상분리가 조사되었다. 그 결과로 상분리와 내부결정화는 8 wt% 이상의 TiO₂를 포함한 NAS 조성에서 나타났다. 어닐링후 T_g 부근에서 열처리의 결과는 투명 연핑크색의 유리를 불투명의 연푸른 우유빛 색으로 변하게 하였으며, Si와 Nd-Ti가 각각 풍부한 10 μm 이상과 0.1 μm 이하의 크기인 구형상의 영역으로 균일한 다상분리를 일으켰다. Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂계에서 상분리는 내부 결정화와 관련하여 매우 중요한 인자로 확인되었다.

ABSTRACT

Rare earth aluminosilicate (NAS: Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂) system glass containing TiO₂ has been investigated for the phase separation. NAS glasses with 0-10 wt% TiO₂ were heat-treated at around T_g(glass transition temperature) and etched with 1% HF, and examined for phase separation by scanning electron microscopy (SEM), IR and Raman spectroscopy. As a result of SEM analysis, it was observed that phase separation and internal crystallization were formed in NAS involving above 8 wt%TiO₂. Heat treatment at T_g after annealing treatment changed the light pink color of glass to blue milk color and a homogeneous multiple phase separation (Si rich isolated droplets (>10 μm) and Nd-Ti rich region (droplet diameters <0.1 μm)). The phase separation was confirmed to be an important factor operating internal crystallization process.

Key words : Phase separation, Rare earth aluminosilicate, Internal crystallization

1. 서 론

결정화유리에 관련되는 상분리는 Stookey에 의해서 처음으로 SiO₂-Al₂O₃-Li₂O-TiO₂계에 이용된 이래로 많은 연구가 진행되어 왔다.^{1,2)} 결정화유리를 제조하는 측면에서 상분리 현상이론에 의하면, 가능한 미세한 결정의 크기와 낮은 열처리의 온도등의 기술적인 요인으로 용융유리로 부터 냉각 속도에 의해 특정이온의 풍부(rich) 영역으로 유도하는 방법을 이용한다. 또한 상분리에 의해서 결정화를 일으키는 현상은 반대로 유리의 결정화를 방지하여 유리를 제조하는데 활용할 수도 있다. 이러한 상분리 현상은 여러 유리와 용융체에서 찾아 볼 수 있으며 유리의 여러특성을 지배한다. 일반적으로 산화물 유리계에서 상분리는 결정화과정의 전단계로 보는 경향이 지배적이며 아래의 3가지 점에서 상분리를 설명할 수 있다. 1) 상분리는 결정핵 생성의 구동력이다, 2) 상분리에 의해서 조성이 변하게 되며 모유리로 부터 한 계

면이 생성된다. 이 계면은 핵생성에 필요한 일을 감소시키며 결정핵 생성을 증가시킨다. 3) 상중에서 하나의 상이 핵생성제로 농도가 높게 되며 결정핵을 쉽게 형성되도록 유도한다. 이 현상을 이용하여, 최근에는 인위적으로 상분리를 유발하여서 특수 목적의 유리를 제조하고자 연구중이다.^{3,4,5)} 그 중 Na₂O-B₂O₃-SiO₂계에 상분리의 적용은 다공성, 비등방성, 비선형광학 유리등의 응용뿐 아니라, 또한 희토류 이온을 함유한 봉산염유리, 3BaO97B₂O30.3Eu₂O₃ (mol%)의 광학재료로,³⁾ 2액 상분리를 이용한 CaO-Fe₃O₄-SiO₂계 자성체 미입자 분산유리의 제작등⁴⁾이 있다. 특히 희토류 산화물유리와 관련하여 상분리가 일어난 것은 Na₂O-Al₂O₃-CaO-TiO₂-SiO₂ (NAST)계에 수 wt%의 La₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂의 희토류 산화물이 첨가된 조성에서 상분리 현상을 이론적으로 설명하는 시도가 이루어 졌으나, 그 첨가된 양은 약 1.0 mol% 이하 범위에 포함된 조성에서 연구가 진행되었을 뿐이다.⁶⁾ 한편, 희토류 규산염 유리중, 10 mol% 이상

의 회토류 산화물이 포함된 알루미늄규산염 유리에서 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에 대한 유리의 특성(기계적, 물리적 및 열적, 화학적 특성) 관련 결정화 과정(내부 및 표면결정화기구)이 연구되어 미세조직에서 미세한 침상의 결정상을 이루는 내부결정화는 상분리 과정을 수반하는 것으로 알려졌다.^{7,8)} 그러나, 그 연구에서는 상분리의 현상이 충분히 규명이 되지 못하였다.

본 연구에서는 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계에서 상분리가 어떻게 일어나며 또한 핵생성 및 결정 성장에 어떻게 영향을 주며 그리고 결정화과정에 핵생성제로 첨가되는 TiO_2 농도의 상분리에 대한 영향을 연구하고자 한다. 본 연구가 수행하려는 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계에 대한 결과는 회토류 알루미늄 규산염 유리계의 일부분으로 다른 계와 유사한 성격을 갖는 것으로, 다른 회토류 규산염계에도 적용하는데 활용될 수 있다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 제조

본 연구에 사용된 유리의 출발원료로는 Nd_2O_3 (99.95% Aldrich Chemical Co., Inc.), Al_2O_3 (99.99% Junsei Chemical Co., Ltd.), SiO_2 (99.2% Kanto Chemical Co., Inc.)와 TiO_2 (99.8% Yakuri Pure Chemical Co., Ltd.) 분말을 사용하였고 실험에 사용된 기본 조성은 15 mol% $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 20$ mol% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65$ mol% SiO_2 (NAS)계의 조성비를 일정하게 하여 핵생성제인 TiO_2 의 첨가량을(0-10 wt%) 변화시킨 시료를 각각 준비하였다(Table 1). 이들 각 조성은 고온 전기로를 이용하여 Pt-20% Rh 도가니에 넣고 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 유지하면서 1550°C 까지 가열하여 6시간 동안 용융시킨 후, T_g 보다 약 15°C 낮은 온도에서 예열된 흑연볼드에 부어 유리를 1시간 유지 후에 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 서냉시켜 유리제조시 발생하는 열응력을 제거하여 유리제조를 하였다. 이때 얻어진 유리를 $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ 로 크기로 절단하여 2단계 열처리과정을 거쳐 결정화유리를 제조하였다. 1차 열처리는 핵을 형성시키기 위한 단계로 유리를 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 1~16 시간동안 열처리하였으며, 2차 열처리는 핵생성 처리후 제조된 유리에 결정화를 시키는 단계로 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 온도로 1~8 시간 동안 열처리를 행하여 결정

Table 1. Glass Compositions

Sample number	Nd_2O_3 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	SiO_2 (mol%)	TiO_2 (wt%)
A1	15	20	65	0
A2	15	20	65	4
A3	15	20	65	6
A4	15	20	65	8
A5	15	20	65	10

화유리를 제조하였다. 각 조성의 분말시편을 이용하여 DTA (Differential Thermal Analysis, TA Instruments 2910)로 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 가열 조건하에서, T_g (유리전이온도), T_c (결정성장 시작온도), T_p (발열피크온도) 등을 측정하였다.

2.2. 상분리 조사

유리의 결정화에 대하여 표면 또는 내부결정화의 가능성을 규명하기 위해서 유리분말 시편을 DTA의 Pt 컵에 담아 노에서 용융시킨 다음, T_g 에서 1차 열처리를 한후 측정하였다. Nd-Al-Si-O 계의 Nd_2O_3 의 양의 변화와 결정화제로 TiO_2 , 첨가에 따른 상분리 현상을 규명하여 상 분리가 결정화 과정에 미치는 영향을 조사 연구하기 위하여, 여러 유리조성을 용해시킨 후 두가지 과정에 의하여 유리를 준비하였다. 1) 용융된 유리를 흑연볼드 ($T_g-15^\circ\text{C}$ 에서 예열)에 부은 후 곧 $T_g-15^\circ\text{C}$ 에서 1시간 어니링 처리후, 노속에서 상온으로 서냉하였다. 2) 공기중에서 용융유리를 구리판에 부은 후 냉각한다. 상분리 관찰을 위하여 이렇게 각 각 다르게 준비된 유리를 890°C 에서 4시간 열처리를 하였다. 곧바로 노에서 꺼낸 시편들을 공냉시켜서 재료들의 과단면을 초음파로 세척후 1% HF 용액으로 1-4분간 부식후 FESEM (Field emission SEM, S-4200 Hitachi)으로 관찰하여 상 분리 과정중의 (Nd, Si, Al-rich 유리상의 핵생성과 성장)을 연구하였다 (크기, 면밀도 등). 이때 상 분리 확인에는 FT-Infrared spectroscopy (8700, Shimadzu, Japan), Raman spectroscopy (Renishaw Raman Imaging System 2000) 등이 사용되었다. TMA (Thermal mechanical analyser, TA Instruments 2940)을 이용하여 열팽창계수는 약 $\phi 6 \times 10 \text{ mm}$ 크기의 시편을 준비한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 상온에서 1000°C 까지 측정하였다. 열처리조건과 결정화의 관계를 규명하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 를 사용하여 XRD(X-ray Diffractometer, X'pert APD System Philips)을 2θ 를 10° 에서 70° 까지 $1^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 측정하였다. 또한 핵생성 후 결정화유리로 변화시킨후 미세구조변화를 SEM(Scanning electron microscopy, S-3500N Hitachi)을 이용하여 관찰하였다. 또한 상분리된 미세구(droplet)를 분석하기 위해 EPMA(Electron Probe Microscope Analysis)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결 과

3.1. 열적특성

고온인 1400°C 에서 유리의 형성은 좁은 영역으로 나타났으나, 1600°C 까지 온도증가에 따라 넓은 영역으로 팽창되었다(Fig. 1). 이러한 현상은 다른 회토류 알루미늄 규산염의 것들과 유사한 경향을 나타냈다.⁸⁾ 회토류 알루미늄 규산염계에서 유리의 안정영역은 유리형성에서 양 이온장의 세기(field strength)에 반비례하여 형성되는데, Y 이온의 경우,

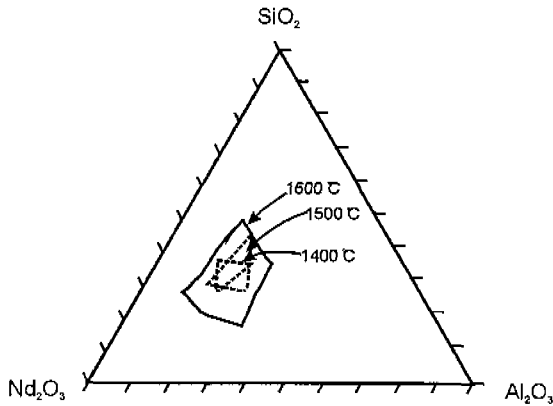


Fig. 1. Glass forming regions in NAST(TiO₂=8 wt%) at 1400, 1500 and 1600°C.

이온크기는 0.092 nm으로 Nd (0.104 nm)에 비하여 작은 크기로 이온강도가 커서 유리형성 영역이 작을 것으로 예측되나, 실제로 그 결과는 이온의 크기에 관계없이 비슷하게 나타났다.^{9,10} Fig. 1의 유리형성의 안정영역 바깥은 결정화 또는 상분리에 의한 비유리 형성 영역이다. 본 계와 유사한 Sm₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 조성의 경우에 각각 다른 그룹에서 발표한 결과는 약간의 다른 차이를 나타내고 있으나,^{9,11} 이러한 결과는 사용한 유리의 양, 용융방법, 온도 측정방법 등에 다른 것으로 본다.

각 유리조성에 대하여 DTA에 의한 결과로 T_g, T_o, T_p가 Table 2에 표시되어 있다. 이 결과에서 TiO₂가 증가에 따라 T_g와 T_p는 점차로 감소되었으나, 융점(T_i)은 TiO₂의 첨가에 관련이 없이 일정한 온도로 나타났다. 즉 융점이하의 온도인 고상에서는 TiO₂에 의하여 유리구조의 변화에 영향을 주는 것으로 볼 수 있다. 특히 점도가 가장 낮은, T_g (η=10¹²PaS) 부근에서 TiO₂ 첨가에 의한 T_g 변화는 첨가량에 의존되었으며 10 wt% TiO₂에서부터 그 변화는 현저히 나타나기 시작하였다. 또한, 분말대신에 피상(bulk)을 열분석에 사용한 경우에는, T_p는 분말보다도 약 30°C 높은 1084°C에서 매우 낮은 피크를 나타낸 결과로 보아 이 계의 결정화는 내부 결정화가 아닌 표면결정화에 의한 기구로 보여진다. 주의할 사항은 Fig. 2에서 보듯이 결정화가 일어난 발열 엔탈피 변화는 매우 적은 것으로 보아 결정성장은 먼

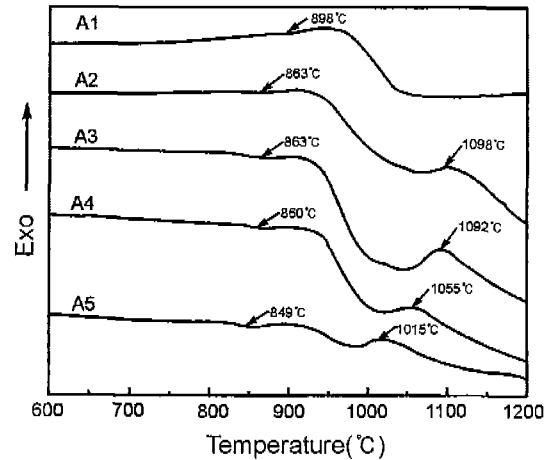


Fig. 2. DTA curves of NAST (glass powder).

저 핵생성이 시편 가열동안에 일어나는 것으로 볼 수 있다. 이러한 현상은 승온시 T_g 이상의 온도에서 가열도중 피상주위의 표면으로부터 표면결정화에 일어난 것으로 본다.

Table 2와 Fig. 2에서 모유리(NAS)에 TiO₂ 함량이 증가할수록 T_g가 점차 낮아지는데, 이는 TiO₂ 함량이 증가하면서, 규산염 유리망목 구조를 끊어 유리분말의 표면위에서 표면결정화를 시키는 활성화에너지를 더욱 낮추는 것으로 생각된다. 8 wt% TiO₂ 이상을 함유한 A4, A5 유리에서 상분리가 일어난 사실을 SEM으로 관찰하였으며(Fig. 3), 이 재료를 X선 회절분석을 하였을 때 결정상이 아닌 비정질로 나타났다. 상분리전의 투명한 연핑크 색의 유리는 열처리후에 상분리 현상에 의하여 약간 불투명의 연푸른 우유빛의 유리로 변화였다. 또한 어닐링 처리된 유리를 상분리시켰을 때에는 소위 다상분리라는 현상에 의하여 상분리된 큰 구안에 매우 미세한 나노크기의 작은 구를 발견할 수 있었다(Fig. 3). Fig. 4는 T_g의 부근에서 열처리된 미세조직으로 온도에 따른 구의 크기의 차이를 관찰할 수 있다.

열분석을 이용하여 상분리를 유도후, 2차 열처리를 통하여 결정성장을 확인하였다. 각 조성의 유리분말을 DTA의 Pt 컵에 넣은 후 1500°C의 노에서 용융한 다음, T_g에서 30분-10시간 동안 상분리를 일으키기 위하여 등온열처리를 한 후 DTA를 이용하여 상온에서 고온까지 가열하에서 흡열 및 발열온도를 조사하였다. 이들의 조성을 T_g에서 1차 열처리를 했을 때 불혼화 현상(상분리)이 일어나는 조성은 8 wt% TiO₂ 이상에서 관찰되었다. Table 3은 A4의 조성으로, 상분리시 등온열처리의 시간에 관계없이 각 시편의 T_g는 변화가 전혀 없었다. 그 이유는 상분리후의 재료는 유리상을 계속 유지하고 있었기 때문이다. 그러나 890°C의 열처리 온도이상에서 시편의 열변화는 T_o에서부터 나타났다. 상분리 유도시간이 길어 질수록 T_o는 낮아 졌는데, 이러한 현상은 T_p에서도 같이 열처리 시간 변수에 따라 발열반응온도가 낮아졌다. 결정화에 관련되는 발열반응의 온도에 영향을 준

Table 2. DTA Results of Glasses Containing Different Content of TiO₂

Samples	A1	A2	A3	A4	A5
T _g	898	863	863	860	849
T _o	-	1062	1046	1019 (?)	980
T _p	-	1098	1092	1055 (1084)*	1015
T _i	1306	1308	1305	1309 (1311)*	1308
Δx=T _o -T _g	-	199	183	151	131

* () means the result from bulk sample

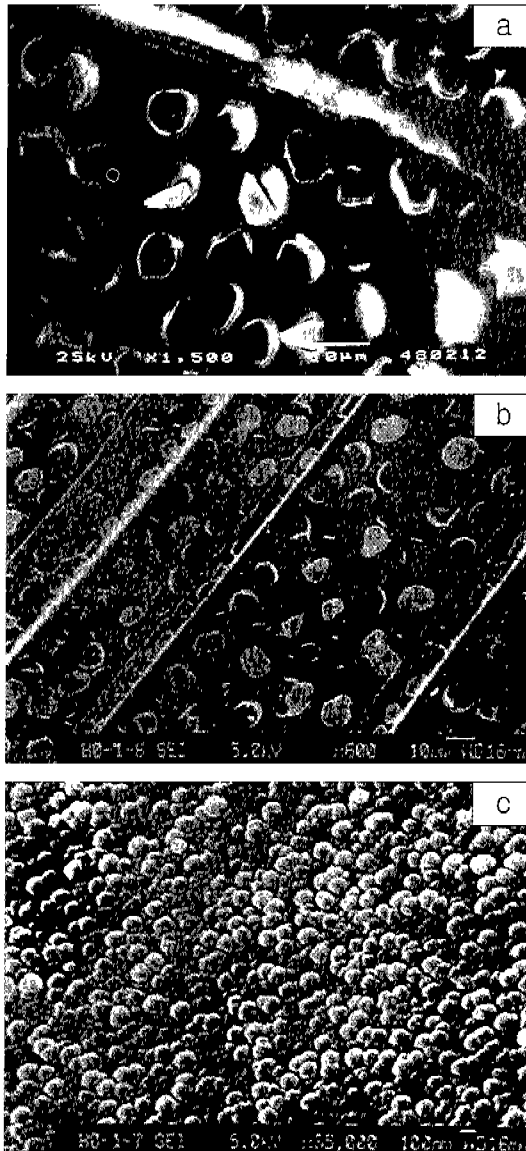


Fig. 3. Phase separation of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (8 wt%) system at 890°C for 4 h after (a) without annealing. (b) with annealing (at 800°C) and (c) small droplets in a large droplet from (b) The morphology of droplets of fractured surface after etching.

것은 상 분리후에 유리내부에 결정화를 유도할 수 있는 핵 생성과 결정 성장에 대한 활성화에너지가 감소되어 결정화를 낮은 온도에서 일으키기 시작하였다고 본다. T_0 는 핵생성의 시간에 크게 영향을 받았으나, T_p 에는 유지시간 약 120분 부터는 큰 영향을 받지 않았다. Table 3의 결과에서, 30분 동안에 일어난 현상은 매우 작은 정도의 상 분리가 일어난 결과로 충분한 결정화를 일으키기에는 짧은 시간이었다. 따라서 약 120분 후의 경과를 본 유리계의 결정화를 유도하는데 필요한 임계시간으로 본다. 또한 120분 후 부터는 T_p 에 두 개의 발열반응이 일어났으며, 그중 첫 번째의 T_p 는

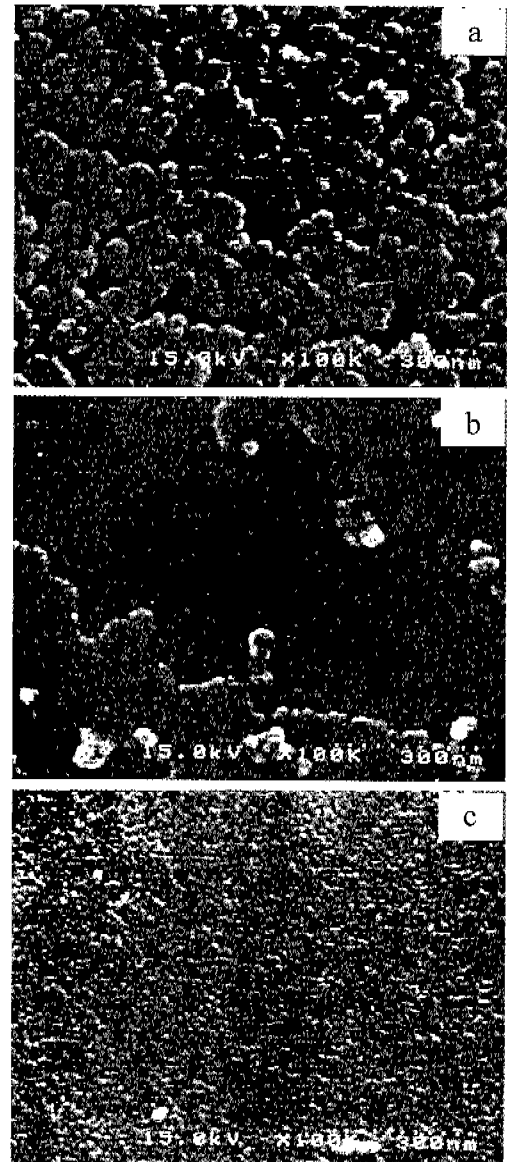


Fig. 4. Morphology of droplets for different holding temperature (heat treatment: heated from RT to 860 , 880 , 900°C and held for 4 h).

내부 결정화로 일어난 결정상의 생성이며, 두 번째의 것은 잔류유리에서 일어난 새로운 상의 석출로 본다(Table 3). 그러나 이 상에 대해서는 아직 X선 회절에 의하여 확인이 이루어지지 못했다.

열팽창계수의 측정에 의해서, 상분리가 시작되는 A4를 이용하여 상분리된 유리와 결정화된 시편에 대하여 비교 분석하였다(Table 4). TiO_2 의 포함 전과 후 그리고 상분리 후의 시편의 열팽창계수(α)는 거의 비슷하였으나, 결정화된 시편의 열팽창계수는 결정성장 시간에서 크게 차이가 났으나, 약 $6.2\text{-}6.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 일정한 값을 보여주는 결과를 나타냈다. 일반적으로 낮은 선팽창계수는 결합력이 강한 유리구조로

Table 3. Result of DTA Using Samples (A4) Heat Treated for Different Holding at 890°C (condition: heating rate 10°C/m in air using 60 mg) Bulk Sample Composition: 8 wt% TiO₂

Time (min)	T _g	T _o	T _{p1} , T _{p2}	T _l
0	860	-	1084, -	1311
30	859	1045	1170, -	1315
120	860	1036	1127, 1226	1307
240	860	1022	1122, 1260	1312
600	860	1012	1118, 1249	1308

Table 4. Coefficient of Thermal Expansion (CTE) of Glasses (A0)/glass-ceramics

Composition	8wt% TiO ₂ -NAS					
	Glass (A1)	Glass (A4)	N-8 h	N-8 h C-1 h	N-8 h C-4 h	N-8 h C-8 h
α(10 ⁻⁶ /°C)**	5.5	5.2	5.2	5.4	6.3	6.2

* Nucleation at 890°C and Crystallisation at 1100°C

** 100<α<300°C

볼 수 있는 척도이나 본 연구 결과에서 나타난 뚜렷하지 않은 결과를 통하여 규산염 구조속에서 TiO₂의 원자간의 결합력을 비교하기에는 곤란하였다. 결정성장후의 선팽창 계수의 증가는 생성된 결정상의 높은 선팽창계수에 비릇된 결과로 본다. 핵을 생성시키기 위한 상분리의 동일조건에서 결정성장의 4-8 시간의 열처리의 변화는 결정화유리의 미세조직의 결정화도의 변화에 큰 영향을 주지 않는 상태에 놓인 것으로 생각된다.

3.2. 열처리에 의한 분상의 상태

열처리 온도와 시간에 따른 분상의 상태를 관찰하기 위하여, 열처리 과정으로 T_g 부근에서 열처리 결과 전형적인 Fig. 4와 같은 조작용 갖게 되었다. 즉 HF로 부식한 후 약 10-50 μm의 크기의 구들이 먼저 나타났으며 그 구들의 내부를 고배율로 관찰한 결과 Fig. 3c와 같은 매우 미세한 nm의 크기의 미소 구들을 관찰 할 수 있었다. Fig. 5은 온도 및 시간별 상분리 결과를 구의 크기로 나타내고 있다. T_g (868°C)의 부근에서는 시간의 경과와 함께 구의 크기는 증가되었다. 그러나 T_g 이하 860°C에서 그리고 T_g 이상의 900°C에서는 시간의 증가와 함께 구의 크기는 감소되었다 (Fig. 4c). 또한 생성된 구의 면밀도(단위 면적당 갯수)는 T_g 부근에서는 시간증가와 함께 감소되는 경향이었으나 T_g 이상의 900°C에서는 반대로 증가되는 양상을 나타 내었다. 이러한 현상은 T_g 부근에서 시간과 함께 평균입자 반경이 증대하면서 입자수는 감소된다는 결론을 얻었으며 그 이유는 T_g 부근의 온도에서 유리의 점도의 영향으로 구의 이동도와 관계된다고 본다(Fig. 5).

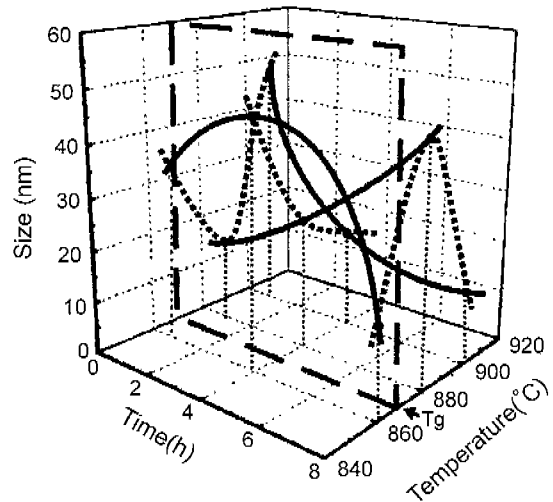


Fig. 5. Droplet sizes in the Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ system Each lines represent the trend of change of droplet size as a function of time (solid lines) and temperature (dot lines), obtained from image analysis.

Fig. 6은 TiO₂ 양의 변화에 따른 유리, 결정화 유리의 IR 결과이다. NAS에 TiO₂의 첨가, 8 wt%까지는 큰 변화를 보여 주지 않았으나 10 wt% 이상의 첨가에 큰 변화를 나타냈다. 8 wt% 이하에는 1083-1092, 929-934, 450 cm⁻¹ 부근에서 세 개의 밴드가 나타났으며, 이들의 밴드중 1083 cm⁻¹에서는 가교산소이온(O-Si-O)의 신축진동, 929 cm⁻¹은 비가교산소 (Si-O), 450 cm⁻¹은 SiO₄의 사면체에서 O-Si-O 결합의 굽힘진동을 의미한다.¹²⁾ Fig. 6로부터 934 cm⁻¹에서 약간 강하게 나타난 밴드는 비가교 산소수의 증가로 본다. 10 wt% Ti의 다량 첨가는 1089와 1048 cm⁻¹에서 강한 흡수를 나타낸다. 이것은 1089 cm⁻¹에서 가교산소의 신축진동이 더욱 강해지는 것으로 보이며, 1048 cm⁻¹에서 강한 밴드는 Ti-O-Si의 관계로 추측된다.

TiO₂ 첨가에 따른 라만 스펙트럼의 분석자료(Fig. 7)에서, Ti의 증가로 700-800 cm⁻¹ 부근에서 넓은 밴드가 나타난다. TiO₂가 첨가되지 않은 Re₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 유리계에서 일반적으로 넓은 1200-800 cm⁻¹ 파장에 걸쳐 있는 라만의 한 개의 밴드는 비가교 산소이온의 넓은 분포를 의미하며, 희토류 산화물의 증가는 낮은 파수로 이동을 유도하는 것은 평균 비가교 산소 이온수 (사면체)가 희토류 농도의 증가와 함께 변하는 것으로 보고 되고 있다.¹³⁾ 따라서 본 연구의 700-800 cm⁻¹ 부근의 밴드는 Si와 O의 가교 또는 비가교 산소결합과 관련되지 않고 Ti-O의 관계로 추측된다. 8, 10 wt% TiO₂를 포함한 A4, A5의 경우, 상분리 전후의 라만 스펙트럼 차이는 없었다(Fig. 8). 그러나 결정화후의 스펙트럼은 매우 예리한 여러개의 밴드로 구성되어 있다. 이에 대한 연구는 추후 진행되어야 할 사항이다.

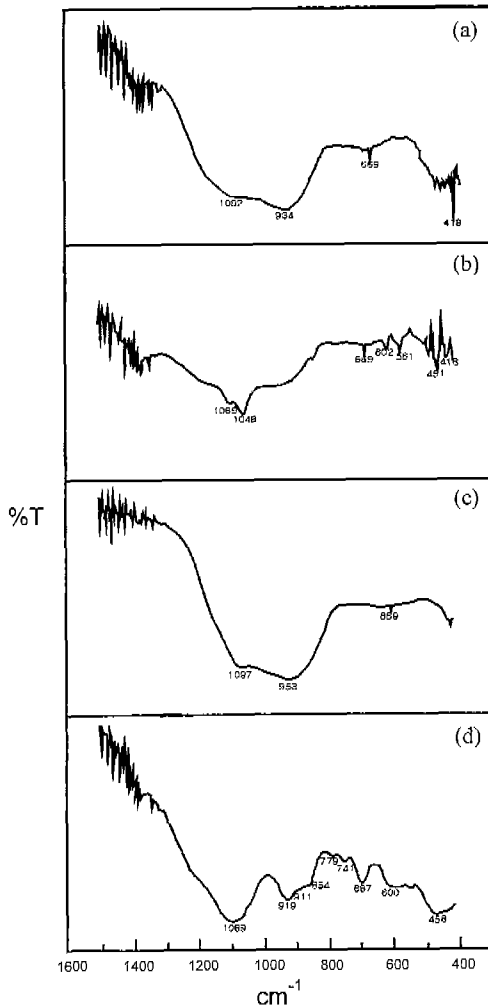


Fig. 6. Infrared spectra of glass and glass-ceramics (a) A1-4 glasses (b) A5 glass (c) phase separated glass (A4) (at 890°C for 7 h) (d) crystallized glass (A4) (heat treated at 890°C for 4 h and 1100°C for 1 h).

4. 고 찰

다성분 알루미늄 규산염 유리나 $Al_2O_3-SiO_2$ 의 계에서 TiO_2 는 상분리를 유발시키고 Ti-rich 상을 만든다.^{15,16)} 이러한 상으로부터 titanate가 결정화되고 불균일 핵을 만든다. 위와 같은 상분리를 유도하는 산화물들은 TiO_2 외에 ZrO_2 , WO_3 , P_2O_5 등을 포함한다. TiO_2 로 교체된 SiO_2 조성은 핵생성에 필요한 시간을 감소시키고 결정성장 속도를 증가시킨다. 이러한 이유로 TiO_2 는 핵생성제로 사용되고 있다.¹⁷⁾ 많은 연구자들은 핵생성제로 사용된 TiO_2 에 대하여 유리중의 다른 산화물과 핵생성제의 비화합성으로 인하여 결정화 기구의 첫 단계인 유리로부터 유리분리라는 상분리 현상을 나타내며, 실제 참가된 TiO_2 의 양에 따라 그 유리의 구조가 다르며 물성이 변하는 것으로 보고하고 있다.¹⁸⁾ NAST계에서 TiO_2 의 함량증가에 따른 T_g , T_p 의 감소변화는 유리내부

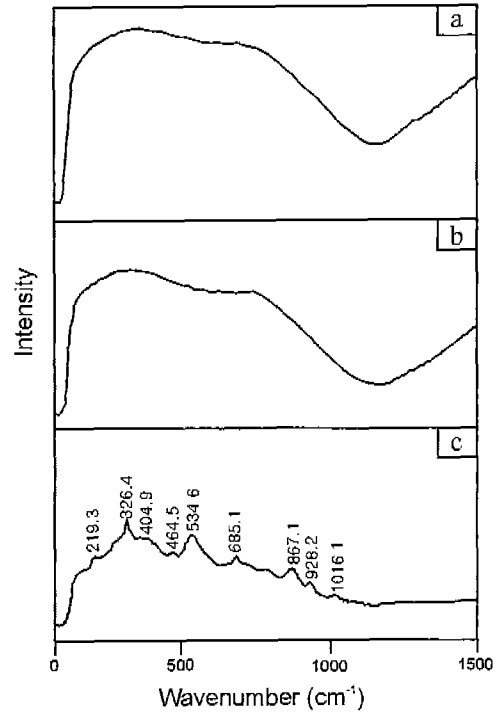


Fig. 7. Raman spectra of NAS- TiO_2 glasses (a) A2-A5 glasses (b) phase separated glass (A4) (at 890°C for 4 h) (c) crystallized glass (A4) (heat treated at 890°C for 4 h and 1100°C for 1 h).

의 구조변화에 의한 결과로 본다. TiO_2 의 증가는 T_g 를 낮추었으며 이것은 유리구조에서 Ti-O 결합에너지가 Si-O 결합보다도 약하기 때문이다.

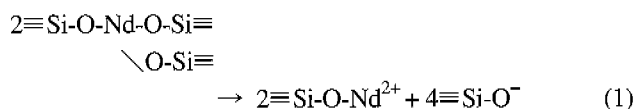
Table 2에서 보여 주는 $\Delta T = T_g - T_p$ 온도차이는 TiO_2 양이 증가할수록 값이 작아지는데, 이는 T_p 에 T_g 가 가까워질수록 표면 및 내부에서 핵생성이 쉬운 것을 의미한다. 0, 4, 6 wt% TiO_2 함량의 유리에서는 핵생성이 유리의 내부에서 발생하지 않았으며, 2차 열처리를 하였을 때 유리의 표면에서만 결정이 관찰되었다. 한편 8, 10 wt% TiO_2 함량의 유리에서 상 분리현상이 일어났으며, 이 시편을 결정화 온도에서 열처리했을 때 내부결정화가 크게 지배적이었다. 또한 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계에서는 매우 작은 구 형태로 TiO_2 가 많은 액상영역이 발견되었으며, 이때 TiO_2 는 주 결정상의 핵으로서 작용하는 것처럼 보인다.¹⁹⁾ 이 현상은 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계에서도 유사한 현상으로 나타나서,²⁰⁾ TiO_2 중심의 구의 조성은 상 분리동안 생긴 TiO_2 풍부한 핵상의 조성과 일치하며, 이 영역은 결정상태의 이전이다. 많은 연구자들은 위의 현상을 발견하였으나, TiO_2 중심의 비정질의 구가 매우 작은 이유로 핵생성제의 결정상을 확인 할 수 없었으며, 본 연구의 TEM 연구결과도 비정질로 나타나서 이 작은 구는 상분리에 의한 비정질의 구이며 결정핵으로서의 다음 단계 (핵의 생성 및 성장)가 필요하다고 본다.

상분리에 의한 큰 구와 작은 구의 조성과 기지의 유리의

Table 5. Chemical Composition of Each Area in Fig. 3(b,c) (wt%)

Region	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nd ₂ O ₃	TiO ₂
small droplet	11.68	27.85	51.69	8.78
Matrix	9.24	25.11	57.75	7.9
Large droplet (etched surface)	6.8	16.0	70.48	6.7

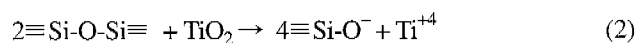
조성을 EDAX의 결과로 Table 5에 나타 내었다. 상분리에 의하여 나타난 조성별의 차이는 큰 구의 부분에서는 Si와 Nd가 풍부한 반면, 작은 구에서는 Ti, Al이 약간 풍부한 조성을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다. 일단적으로 Nd, Si가 풍부한 (rich) 영역을 형성하여 큰 구를 이루며 그 다음에 Al과 Ti가 풍부한 미소의 구를 이룬 조식을 형성한다. Table 5의 화학조성의 결과로부터 보듯이, 큰 구는 Al, Si, Ti의 조성의 농도가 기지인 유리의 조성보다 낮다. 특히 Si가 가장 많이 부족되며 상대적으로 Nd가 이것을 보충하고 있다, 이 결과 큰 구의 성분 분석은 HF로 에칭 후에 이루어 졌으므로 대부분의 Si가 용해된 상태에서 분석의 차이이며, Al, Ti가 상대적으로 Al보다 낮다. 이 현상은 SiO₂-TiO₂계에 대하여 연구된 결과로부터 SiO₂의 구조에 Nd의 첨가로 생성된 비가교의 산소이온의 관계를 살펴보면 상분리를 이해할 수 있다.²¹⁾ 즉,



Nd가 풍부한 곳이 상분리 된후 Ti와 Al이 풍부한곳으로 미세영역이 상분리되는 2차분리 현상이 일어난다. 이전에 Raman 및 IR 등을 이용한 희토류 알루미늄 규산염 유리구조 해석에서 명확한 밴드가 제시되지 않았으나,¹³⁾ NAS에 TiO₂가 첨가된 본 연구 결과를 통해 다음과 같이 희토류 알루미늄규산염 유리에서 TiO₂의 역할을 고려해 볼 수 있다. TiO₂의 역할은 규산염에서 1) 망목형성제, 2) 수식제 3) 독립 클러스터의 형성(isolated cluster forming) 기능중의 하나 또는 복합된 것으로 볼 수 있다.²¹⁾

1) 가장 가능성이 있는 것으로 Ti⁴⁺이 Si⁴⁺를 치환하는 것이다. 한편 Ti은 8면체의 형태로 부분적인 탈 폴리머된 규산염의 구조속으로 들어간다. 이때 Ti 은 4개의 가교(BO)와 두개의 비가교(NBO)로 6개의 산소와 결합되어 있다 Ti(O⁻)₂(-OSiO₃)₄.

2) 수식제로서 작용하는 경우에 TiO₂의 역할은 다음과 같이 표시할 수 있다.



3) Ti⁴⁺ 이온이 8, 4 배위구조를 갖는 구조로 TiO₂의 cluster를 형성한다.

그러나 실제로 IR과 라만의 결과로 보아 TiO₂의 영향은 현저하게 나타나지 않았으나 첨가의 양에 따라 다르게 나타난 결과(10 wt%)로 보아 위의 기능이 TiO₂의 양에 따라 각각 다르게 기여하는 것으로 본다. 10 wt%에서, 즉 Ti의 다량첨가는 1089와 1048 cm⁻¹에서 강한 흡수를 나타낸다. 이것은 1083 cm⁻¹에서 가교산소가 더욱 강해지는 것으로 보이나, 1048 cm⁻¹에서 강한 밴드는 Ti-O-Si와 관계로 추측된다. 이 결과로부터 Ti를 망목구조 수식제로 본다면 우선 먼저 1048 cm⁻¹에서의 밴드가 설명되어야 한다. TiO₂의 첨가는 Ti⁴⁺은 Si의 SiO₄의 4면체와 함께(8면체 구조, 비가교 산소수에 따라) 4 배위구조를 갖는다. 이와 유사한 현상은 CaO-TiO₂-SiO₂계에서 TiO₂의 양 증가 (13 wt% <TiO₂ < 37 wt%)는 Si-O-Si의 결합에너지를 감소하며 밴드는 1050에서 984 cm⁻¹로 변한다고 보고하고 있다.¹⁷⁾ 즉, 이것은 TiO₂가 SiO₂ 구조를 깨는 것이며 같은 TiO₂ 농도에 대하여 밴드는 SiO₂ 양과 함께 높은 파동수로 위치가 변한다. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계에서 TiO₂(4 mol%)의 거동을 라만 분광법으로 접근하여 연구한 결과에 의하면,¹⁴⁾ TiO₂는 high-quartz 고용체의 비균질 핵생성에서 촉매의 역할을 한 것으로 발표하였다. 고온에서 Ti 이온은 +4로서 산소와 4면체 배위를 갖으나 저온에서는 +6가로 8면체의 배위구조로 변하며, 이 과정이 상분리에 대한 구동력으로 본다고 하였다. 이 계에서는 라만 분광분석에 의하면 905, 1065 cm⁻¹ 두 곳에서 피크가 나타나고, 이것들은 Ti⁴⁺의 4면체를 이루는 구조에서 비대칭 신축진동을 나타내는 것으로 보고하였다.

한편, 유리조성에 대한 IR의 연구결과로 희토류 알루미늄 규산염의 조성에 TiO₂ 포함 여부에 관계없이 매우 유사한 결과가 다른 연구 결과에서 보고되었다.¹²⁾ 즉 451, 933 (939), 1082(1976) cm⁻¹의 세 곳에서 밴드가 나타났다. 희토류원소 (Re, 여기서는 Nd)의 증가는 1100 cm⁻¹에서 흡수를 증가시켜, 즉 가교산소가 약해지며, 920 cm⁻¹의 비가교 산소는 더욱 강해지고, 460 cm⁻¹에서 가교산소는 약해진다. 따라서 희토류 알루미늄 규산염의 조성에서 Re는 구조수식제로서 역할을 한다고 본다. 또한 본 연구의 상분리에 의한 결과로, 긴시간 동안 열처리의 결과 (890°C에서 4시간 가열)는 942-953 cm⁻¹에서 약간 증가된 흡수의 변화가 나타났다. 이것은 940 cm⁻¹ 부근의 비가교 산소가 더욱 강해진 결과로 해석되며 이러한 현상은 특정원소 (Al, Ti)를 중심으로 상 분리가 일어난 것을 의미한다(Table 5). 그러나 결정화가 일어난 상태에서 해석은 지금으로서 어렵다. 이처럼 Nd가 풍부한곳이 상분리된 후 Ti와 Al이 풍부한 곳으로 미세 영역이 상 분리되는 2차 현상을 갖게 된다. 이러한 반응은 다 상분리 현상이라고 알려져 있다,²²⁾ 여기에 대한 세부적인 설명은 상태도가 확립되어 있지 않기 때문에 곤란하나 NAST 계에서 처음으로 알려진 현상으로 여기서는 가설적이며 정성적인 설명으로 T_g 부근에서 점도가 낮아 Nd가 먼저 상분리 된 다음 바로 Al, Ti가 전반적 지역에서 미소부

분적으로 상분리되어 구를 형성한다고 본다. 상분리는 이단 계로 이루어졌으며 먼저 Nd가 풍부한 영역이 큰 구(10-50 μm)로 형성된후 Al, Si, Ti가 풍부한 영역으로 미세 구(nm 크기)가 형성되었다. 이러한 상분리에 대한 라만과 IR의 연구결과는 Ti에 의한 영향이 지배적인 것이 나타났으나 정량적인 해석은 곤란하다. 차후에 연구가 필요하다.

5. 결 론

NAS ($\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 유리계에 TiO_2 첨가함량이 증가하면서 규산염 유리망목 구조를 끊어 유리의 전이온도 및 결정화의 온도를 낮추었으며, 8 wt% TiO_2 이상을 함유한 조성에서는 상분리가 일어났다. 열처리후에 상분리 현상에 의하여 약간 불투명의 연푸른 우유빛의 유리로 변하였으며, 어닐링 처리된 유리를 상분리 시켰을 때에는 소위 다상 분리라는 현상에 의하여 상 분리된 큰 구안에 매우 미세한 나노크기의 작은 구를 발견할 수 있었다. 상분리는 Nd가 풍부한곳(10-50 μm)이 상 분리된 후 Ti와 Al이 풍부한 곳으로 미세 영역(nm 크기)이 상 분리되는 2차 상분리 현상을 갖게 된다. 이 현상은 희토류 알루미늄노 규산염 (NAST) 계에서 처음으로 나타난 현상이다. 이 상분리현상이 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계에서 내부 결정화의 중요한 요소로 작용하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(981-1212-036-2)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. D. Stookey, "Method of Making Ceramics and Product Thereof," US Pat. 2,920,971, 1960.
2. W. Vogel, Glass Chemistry, 2nd Ed. Springer-Verlag, N.Y. 92-122, 1994
3. S. Inoue, A. Makishima, H. Inoue, K. Soga, T. Konishi and T. Asano "An Approach to New Glasses Through Phase Separation," *J. Non-cryst. Solids*, **247**, 1-8 (1999).
4. K. Tomoya, "Phase Separation and Optical Properties of B_2O_3 Glasses Containing Rare-earth Oxides," 39th Symposium on Glass and Photonics materials, 1998, 11, 12-13 Tukuba, Japan Ceramic Society A-01. (1998).
5. A. Yasumori, Development of $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ Glasses Using Two Phases Separation, 39th Symposium on Glass and Photonics Materials, 1998, 11, 12-13 Tukuba, Japan Ceramic Society B-27, (1998).
6. E. R. Vance, P. J. Hayward and I. M. George, "Crystallization of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-VaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses Containing Rare Earth Oxides," *Phys Chem. of Glasses*, **27**, 107-113 (1986).
7. H. S. Kim, S. Bagadeshi, M. P. Brungs and C. C. Sorrell, "Surface Crystallisation of Rare-earth Aluminosilicate Glasses," *J. Non. Cryst. Soilds*, accepted.
8. J. T. Kohli and J. E. Shelby, "Formation and Properties of Rare Earth Aluminosilicate Glasses," *Phys and Chem. Glasses*, **32**(2), 67-71 (1991).
9. J. E. Shelby and J. T. Kohli, "Rare-earth Aluminosilicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 39-42 (1990).
10. Y. Murakami and H. Yamamoto, "Phase Equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System, and Phase Separation and Crystallisation Behaviour of Glasses," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 210-216 (1991).
11. E. Erbe and D. Day, "Properites of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses for *In Vivo* Applications," *J. Am. Ceram Soc.*, **73**(9), 2708-2713 (1990).
12. P. McMillan, "Structural Stuides of Silicate Glasses and Melts-applications and Limitations of Raman Spectroscopy," *Am. Mineral*, **69**, 622-644 (1984).
13. J. T. Kohli, R. A. Condrate, Snr. and J. E. Shelby, "Raman and Infrared Spectra of Rare-earth Aluminpsilicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **34**, 81-87 (1993).
14. R. Sprengard, U. Fotheringham, W. Pannhorst and K. Binder, "Raman-Spectroscopic Characterisation of Nuclei Formation in TiO_2 Nucleated Lithium-Aluminosilicate Glass Ceramics," Proceedings of XVIII International Congress on Glass, San Francisco, USA, July, 5-10, 1998, M.K. Choudhary, N. T. Huff and C. H. Drummond eds. CD-ROM.
15. N. Kreidl, "Phase Separation in Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **129**, 1-11 (1991).
16. M. Tomozaw, V. McGahay and J. M. Hyde, "Phase Separation of Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 197-207 (1990).
17. M. A. Villegas, A. de Pablos and J. M. F. Navarro, "Properties of $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses," *Glass Technology*, **35**(6), 276-280 (1994).
18. P. W. McMillan, Glass-Ceramics, Academic Press, London (1964).
19. X. Zou, Y. Yamane, J. Li and C. Wang, "Effect of Phase Separation on Nucleation and Growth of Magenesium-Aluminium-Titanate Crystals in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 268-271 (1988).
20. R. Sprengard, "Raman-spectroscopy on $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics," Ph.D. Thesis University of Maniz, 1997.
21. V. McGahay and M. Tomozawa, Phase Separation in rare-earth-doped SiO_2 Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 246-252 (1993).
22. O. V. Mazurin and E. A. Porai-Koshit Eds., Phase Separation in Glass (North-holland, Amsterdam, 1984).