

적외선 반사체용 결정화유리 제조 및 광학적 특성평가

박규한 · 신동욱[†] · 변우봉*

한양대학교 세라믹공학과

*한국전기연구원

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 10월 19일 승인)^{††}

Fabrication and Optical Characterization of Glass-ceramics for IR Reflector

Kyu-Han Park, Dong-Wook Shin[†] and Woo-Bong Byun*

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Korea Electrotechnology Research Institute, Gyeonggi-do 437-082, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted October 19, 2001)^{††}

초 록

본 연구에서는 적외선 반사체 제조를 위하여 MAS(MgO-Al₂O₃-SiO₂)계 유리로 부터 핵생성 및 결정성장의 2단계 열처리에 의해 cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)와 rutile(TiO₂)을 주결정상으로 하는 결정화유리를 제조하였다. MgO-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계 조성에 조핵제로 TiO₂를 첨가하여 용융법으로 유리를 제조한 후 결정화 열처리를 하여 핵생성 및 결정화 거동과 결정화유리의 결정상, 입자 크기와 확산 반사율과의 관계를 관찰하였다. 그 결과 750°C에서 3시간동안 핵생성 시킨 후 1100°C/5 hr 이상의 열처리 조건에서 cordierite와 rutile이 주결정상으로 석출되었으며 570~2500 nm 범위에서 90% 이상의 반사율을 갖는 결정화유리를 제조하였다.

ABSTRACT

In this study, glass-ceramics containing cordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) as a major crystalline phase was prepared from MAS (MgO-Al₂O₃-SiO₂) glass system for the application to IR reflector. Glasses prepared with addition of TiO₂ as a nucleating agent were crystallized by two-step heat treatment of nucleation and crystal growth. Then nucleation and crystal growth behavior were investigated and the influence of heat treatment schedule on the nature of crystal phases and the diffuse reflectance spectrum was investigated. As a result, cordierite and rutile were precipitated as a major crystalline phases for the glass-ceramics with the nucleation at 750°C for 3 hours and then crystallization at 1100°C for 5 hours, and this glass-ceramics showed the reflectance over 90% in 570~2500 nm spectrum region.

Key words : IR reflector, Glass-ceramics, Cordierite, MAS

1. 서 론

최근 공업적으로나 일상적으로 가열, 건조, 조명 및 의료 기기 등에서 다양하게 응용되는 고반사율, 고효율 반사체가 요구되고 있다. 이와 같은 적외선 반사체는 적외선 영역에서 장기간 높은 반사율을 유지할 수 있고, 고온에서 반사막 박리현상이 없고 반사율 감소가 적으며, 제품의 성형이 용이하고, 높은 기계적 강도 및 열충격 강도를 가져야 한다.

현재 적외선 반사체로는 직접 반사식의 금속 반사체와 확산 반사식의 결정화유리 반사체가 사용되고 있다. 그러나 금속 반사체는 적외선 영역에서 높은 반사율을 가짐에도 불구하고

하고 낮은 열충격 저항성을 보이는 문제점이 있으며, 결정화유리 반사체는 반사체로서의 좋은 열적 기계적 특성에도 불구하고 높은 반사율을 제공하지 못하는 문제점이 있다.¹⁾ 결정화유리의 주요 장점은 특별한 성형공정을 피할 수 있는 유리공정에 의해 제조되기 때문에 높은 기계적 강도와 내구성을 가지고, 이러한 물성들은 장시간 사용에도 변하지 않는다는 점이다. 또한 현재까지 구현되지 않았으나 이론적으로 핵생성과 결정성장 열처리의 제어를 통해서 적외선 영역에서 높은 반사율을 갖는 반사체를 제조할 수 있는 가능성이 높다.

대표적인 저열팽창성의 결정화유리로서는 MAS(MgO-Al₂O₃-SiO₂)계의 cordierite 결정화유리가 있는데, 기계적 강도와 경도 및 화학적 내구성이 우수하며, 유리화 범위 및 cordierite 결정상의 형성영역 또한 넓은 뿐만 아니라 열팽창 계수가 매우 낮아서 우수한 열충격 저항성을 가지므로 온도

[†]Corresponding author : dwshin@hanyang.ac.kr

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

에 따른 치수의 변화도 거의 없다.^{2,3)}

MAS계 결정화유리의 핵생성과 결정성장에 관한 연구를 살펴보면 Yamane 등⁴⁾은 15MgO-20Al₂O₃-55SiO₂-10TiO₂ (wt%) 유리조성을 660~800°C 범위에서 열처리 후 MAT 결정의 핵생성에 대해 관찰하였는데, TiO₂ 첨가로 인해서 유리전이온도(T_g)가 감소하고 유리전이온도 보다 낮은 온도에서 MAT(MgO-Al₂O₃-TiO₂계) 결정의 핵생성율이 가장 크게 나타난다고 보고하였다. Barry 등⁵⁾은 cordierite 화학양론 MgO, Al₂O₃, 5SiO₂ 조성에 TiO₂와 ZrO₂ 조핵제의 첨가량 변화와 열처리 온도 변화에 따라 결정화유리 내에서 생성되는 결정상들을 관찰하였는데, β-quartz 고용체, MAT, spinel, sapphirine, Mg-petalite, cristobalite, rutile, cordierite 결정상들이 TiO₂와 ZrO₂ 첨가량과 열처리 온도 변화에 따라서 변형을 일으키며 생성되는 것을 보여 주었다.

본 연구에서는 높은 적외선 반사율을 가진 MAS계 결정화유리를 제조하고 결정상, 결정입자 크기와 광학적 특성과의 상호관계에서 열처리 조건에 따른 핵생성 및 결정성장 거동을 조사하고 반사율의 변화를 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 MAS(MgO-Al₂O₃-SiO₂)계 유리의 기본 3 성분계 SiO₂(2N, Cerac, USA), Al₂O₃(Extra Pure, Junsei Chemical Co., Japan), MgO(Extra Pure, Yakuri Pure Chemicals Co., Japan)를 출발물질로 사용하였고, 균일한 유리를 얻기 위하여 첨가제로 As₂O₃(Extra Pure, Junsei Chemical Co., Japan)를 미량 첨가하였으며 조핵제로서 TiO₂(GR, Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하여 유리를 제조하였다. 최적의 모유리 조성을 선택하기 위하여 cordierite 결정상의 화학양론(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)을 바탕으로 11MgO-27.9Al₂O₃-49.3SiO₂(wt%) 조성을 결정하였고, 첨가제로 As₂O₃ 0.8(wt%), 핵생성제인 TiO₂는 11(wt%)로 하여 cordierite와 rutile을 주결정상으로 하는 결정화유리를 제조하였다.^{5,6)} TiO₂ 함량이 적게 첨가되면 균일한 결정화가 어렵고, 많이 첨가되면 상(phase) 분리가 되어 냉각시 미세한 표면을 얻기 어렵기 때문에 모유리 내에서 균일한 핵생성을 도모하기 위한 범위 내에서 조핵제를 첨가하였다.

선택된 조성의 원료혼합물을 건식으로 혼합하여 10시간 ball mill 후에 Pt-Rd10%의 도가니를 사용하여 전기로에서 1550°C에서 3시간동안 용융시켰다. 완전히 용융시킨 후 균질성을 높이기 위하여 Pt-Rd10% 교반기로 90분간(60 rpm 30분, 30 rpm 30분, 10 rpm 30분) 교반을 행한 후 1시간의 안정화 단계를 거쳤다. 이 용융물은 650°C로 예열된 흑연판에 부어 성형하였으며, 650°C에서 3시간동안 annealing함으로써 내부 응력을 제거하였다. 제조된 유리는 열처리 및 열처리 후의 측정을 위하여 20×20×2 mm³의 시편으로 가공하였다.

Table 1. Heat Treatment Condition of MAS Glass-ceramics in this Study

	Heat treatment condition (Temperature/Time)	
	Step 1	Step 2
C1	750°C/3 h	900°C/5 h
C2	750°C/3 h	950°C/5 h
C3	750°C/3 h	1000°C/5 h
C4	750°C/3 h	1050°C/5 h
C5	750°C/3 h	1100°C/5 h
C6	750°C/3 h	1150°C/5 h
C7	750°C/3 h	1200°C/5 h
C8	750°C/3 h	1250°C/5 h
C9	750°C/3 h	1300°C/5 h
C10	750°C/3 h	1050°C/1 h
C11	750°C/3 h	1050°C/2 h
C12	750°C/3 h	1050°C/3 h
C13	750°C/3 h	1050°C/4 h
C14	750°C/3 h	1050°C/7 h
C15	750°C/3 h	1050°C/10 h
C16	750°C/3 h	1050°C/20 h

제조된 유리에 대해서 핵생성 및 결정성장의 2단계 열처리 과정을 시도하였다. 1단계는 주로 핵생성 단계로서 750°C의 열처리 온도에서 3시간 처리를 하였는데, 이는 유리전이온도(T_g) 주위의 온도범위 내에서 원활한 핵생성이 일어날 것⁴⁾이므로 700°C/3 h, 750°C/3 h, 800°C/3 h의 세 가지 1단계 열처리를 거친 결정화유리의 XRD 측정 결과를 바탕으로 750°C/3 h의 1단계 열처리 조건을 최적조건으로 결정하였다. 2단계 열처리는 결정성장 온도로서 900~1300°C 범위에서 50°C 간격으로 1~20시간 열처리하여 열처리 온도와 시간에 따라 높은 반사율을 갖는 최적의 조건을 구하고자 하였다. 1, 2단계에서 승온속도(heating rate)는 열처리 후 시편균열 방지를 위해 각각 5°C/min와 2°C/min으로 하였다. Table 1에 각 열처리 온도와 시간을 나타내었다.

이후 제조한 유리의 유리형성 여부와 열처리 후 결정상의 생성 여부 확인을 위하여 각 조성의 유리와 열처리된 시편들에 대해서 X-선 회절 분석(XRD, PW1830, Philips, Netherlands)을 하였으며 열처리한 시편 내에 생성된 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, S-2700, Hitachi, Japan)을 이용하여 결정화유리의 미세구조와 결정성장과정을 관찰하였다. 한편 spectrophotometer(Lamda 19, Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 표면면과정을 거치지 않은 결정화유리를 400~2500 nm 범위에서 10 nm 간격으로 반사율스펙트럼의 변화를 관찰하였다.

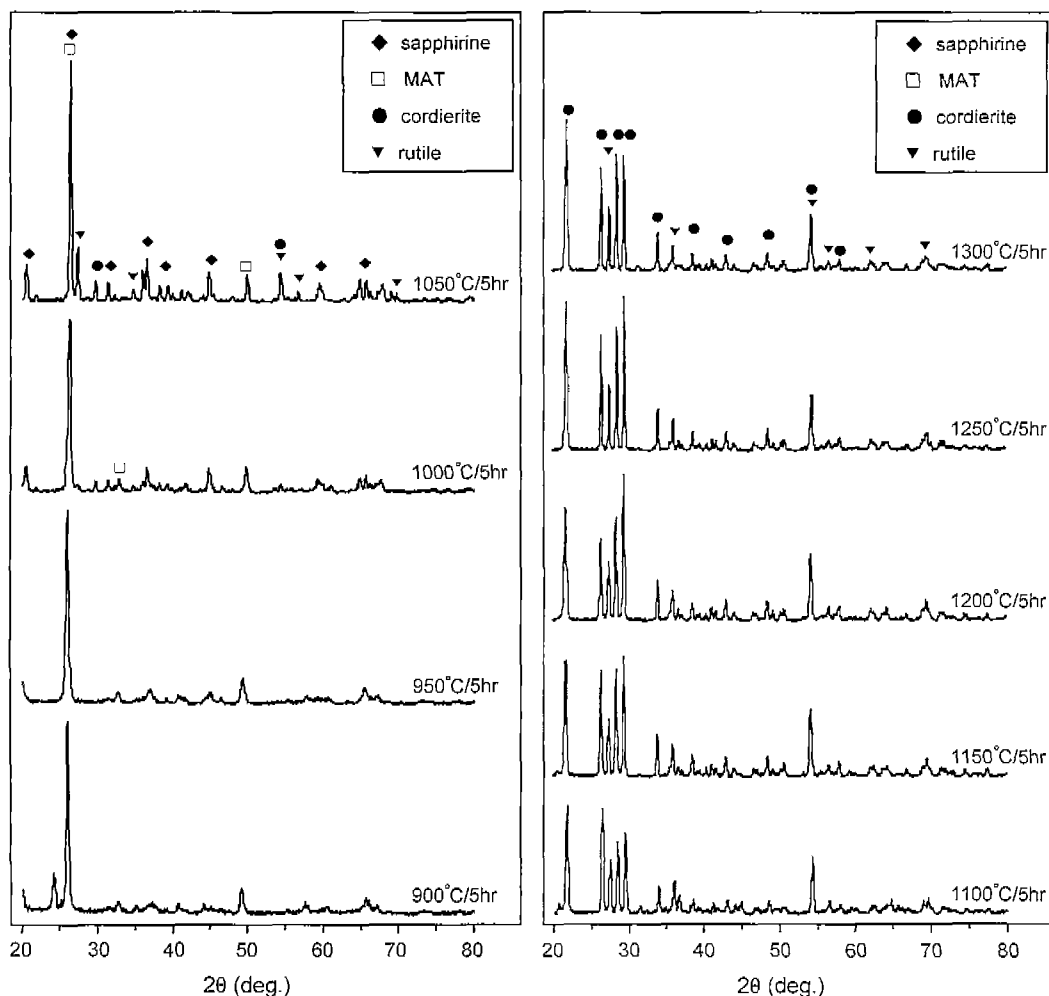


Fig. 1. XRD patterns of MAS glass-ceramics at various heat treatment condition.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 최적조성으로 선택한 유리를 앞서 기술한 바와 같은 조건으로 열처리한 결과, 모든 열처리 조건 하에서 생성되는 결정상의 XRD pattern은 Figs. 1과 2와 같이 관찰되었다.

Fig. 1은 열처리 온도의 변화에 따른 결정상의 XRD pattern 결과이다. 모든 열처리 조건에서 1단계의 핵생성 열처리 조건은 750°C/3 h로 고정시켰다. 1단계 열처리 온도와 시간을 고정시키고, 2단계 열처리 과정에서 온도만을 변화시킨 결과 900°C의 결정화 열처리에서 과량의 TiO_2 첨가로 인한 MAT와 sapphire($4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)이 주결정상으로 석출하고, 열처리 온도의 증가에 따라 결정성장이 증가하여 1050°C의 열처리 온도에서 최대가 되고 열처리 온도를 더 증가시키면 감소한다. 또한 1000°C로 열처리 온도가 증가하면 TiO_2 는 rutile 형태로 결정화 되며, cordierite 또한 이 열처리 온도에서 결정상으로 생성되기 시작하여

1100°C 이상으로 열처리 온도가 증가함에 따라 이들 두 상이 급격히 증가하는 것이 관찰되었다. 이 rutile 결정상은 남아있는 유리상에서 MAT 결정의 재혼합의 결과로서 나타나게 된다. 이 결정상의 성장 결과를 바탕으로 900~1050°C 열처리 구간에서는 MAT와 sapphire가 주상으로 존재하고, 1100°C 이상의 열처리 온도에서는 cordierite와 rutile이 주결정상으로 존재하며, 1000~1050°C의 열처리 구간에서 저온상인 MAT와 sapphire가 고온상인 cordierite와 rutile로 주결정상의 변화가 일어나는 것을 알 수 있다.

MgO , Al_2O_3 , SiO_2 를 cordierite 화학양론 조성으로 하고 조핵제로 TiO_2 와 ZrO_2 를 11.5(TiO_2+ZrO_2) wt% 첨가하여 열처리 과정을 거친 결정화유리에서 TiO_2 와 ZrO_2 첨가량의 변화와 열처리 온도 변화에 따른 결정상의 생성을 관찰하였던 Barry⁵⁾의 연구에서는 850~1050°C 열처리 온도 범위에서는 β -quartz와 MAT 결정상만이 존재하고 1050°C에서 β -quartz의 감소와 더불어 spinel 결정상이 생성되기 시작하여 1100°C에서 spinel 결정상이 최대가 된 이후 열처리 온

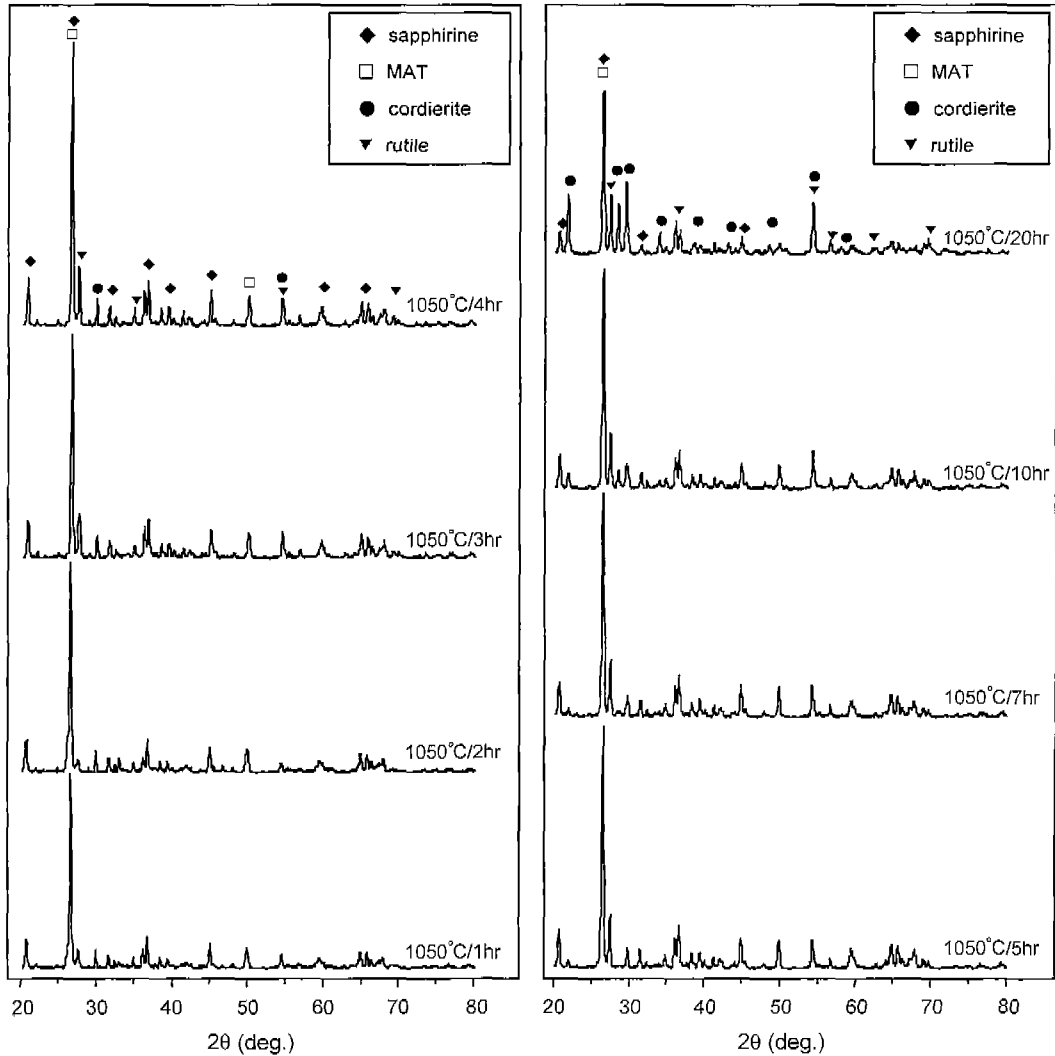


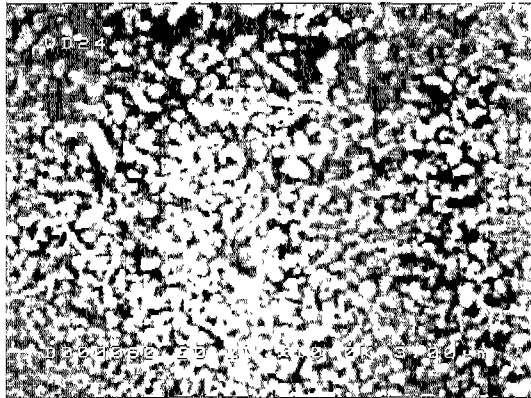
Fig. 2. XRD patterns of MAS glass-ceramics at various heat treatment condition.

도 증가에 따라 감소하기 시작하면서 sapphire, rutile, cordierite 결정상이 생성되기 시작한다고 보고하였다. 즉, 1150°C에서 sapphire 결정상이 최대가 되고 열처리 온도가 증가함에 따라 MAT와 sapphire 결정상이 감소하기 시작하면 rutile와 cordierite이 증가하여 주결정상으로 생성되는 상변화 과정을 보여주었다. Fig. 1의 결과와 비교해 보면 Fig. 1에서도 β -quartz, MAT, spinel, sapphire, cristobalite, rutile, cordierite 결정상들이 생성됨을 확인할 수 있었으나 본 연구에서는 주결정상에 대해서만 언급하였다. MAT, sapphire, rutile, cordierite 결정상이 생성되기 시작하는 열처리 온도와 주결정상으로 존재하는 열처리 온도 범위가 다르게 나타났지만 rutile, cordierite 결정상이 생성되기 시작한 후 열처리 온도가 증가할수록 주결정상이 MAT와 sapphire에서 cordierite와 rutile로 변화하는 경향은 일치되게 나타남을 확인할 수 있었다.

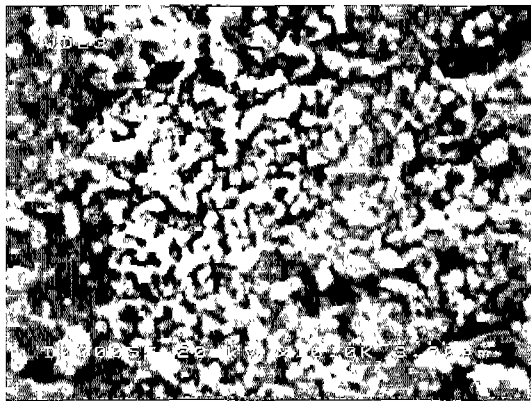
Fig. 2는 MAT와 sapphire에서 cordierite와 rutile로 주

결정상의 변화가 발생하는 1050°C 열처리 온도에서 2단계 열처리 시간의 변화에 따른 결정상의 XRD pattern 결과이다. 열처리 시간이 증가함에 따라서 결정화유리 내의 주결정상이 MAT와 sapphire에서 cordierite와 rutile로 변화하고 있는 것을 보이나 열처리 온도의 증가에 따른 변화만큼 급격하게 진행되지는 않았다.

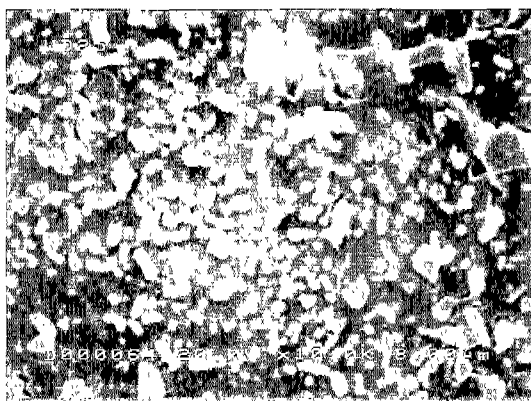
유리 내에서 핵생성은 유리전이온도 부근에서 원활히 이루어지므로 핵생성을 촉진시키기 위해서는 유리전이온도를 낮추거나 핵생성에 필요한 임계 상전이 에너지의 장벽을 낮추어야 한다. 조핵제는 유리내 상분리를 촉진시키거나 상전이 에너지 장벽을 낮추는 역할을 함으로써 핵생성의 발생을 돕는 촉매역할을 한다.^{7,8)} 1차 열처리 과정중에 유리는 TiO₂를 많이 함유한 상과 MAS계 유리성분을 많이 함유한 상으로 분리되며 이렇게 분리된 TiO₂를 많이 함유한 상은 부분적으로 유리전이온도의 저하를 유발시켜 그 부분에서의 핵생성을 촉진시킨다.^{9,10)} 유리전이온도 범위에서 전개된 상분



(a)



(b)

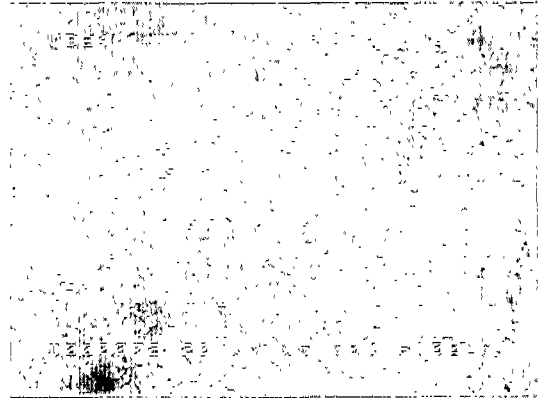


(c)

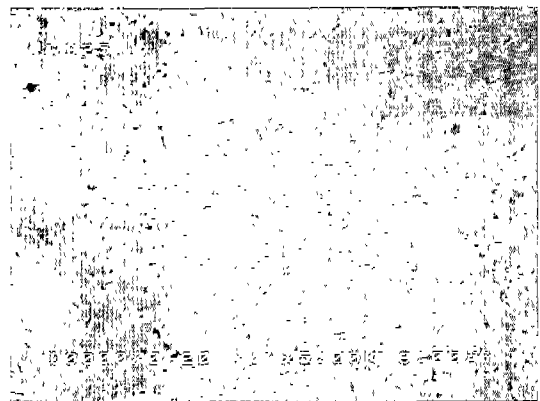
Fig. 3. SEM image of MAS glass-ceramics at heat treatment condition of (a) 1100°C/5 h, (b) 1150°C/5 h and (c) 1200°C/5 h.

리로부터 2차 열처리 과정을 통해서 결정화유리에서 결정성장은 시작된다.

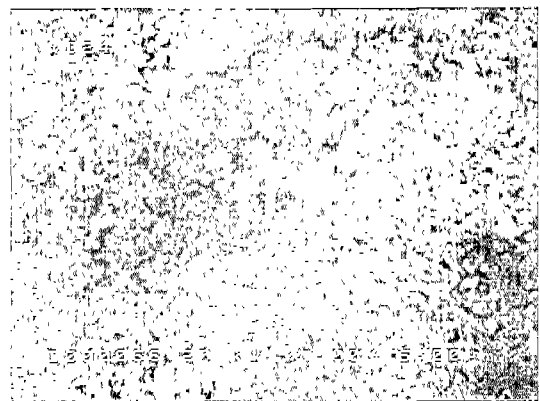
Fig. 3은 1100°C/5 h, 1150°C/5 h 그리고 1200°C/5 h의 열처리 조건에서 결정성장 시킨 결정화유리의 SEM 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 결정화 온도가 높은 열처리 조건으로 갈수록 결정상들의 크기가 커지고 있음으로 보아 XRD 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM image of MAS glass-ceramics at heat treatment condition of (a) 1050°C/7 h, (b) 1050°C/10 h and (c) 1050°C/20 h.

Fig. 4는 1050°C/7 h, 1050°C/10 h 그리고 1050°C/20 h의 열처리 조건에서 결정성장시킨 결정화유리의 SEM 사진이다. 열처리 온도를 증가시키며 결정성장시킨 결과와 마찬가지로 열처리 시간이 증가함에 따라서 결정상들의 크기가 커지는 것을 볼 수 있으나 열처리 온도를 증가시켰을 때 보다 열처리 시간만을 증가시켰을 때 결정상 크기의 변화는 급격한 양상을 보이지 않았으며 이는 Fig. 2의 XRD 결과와도

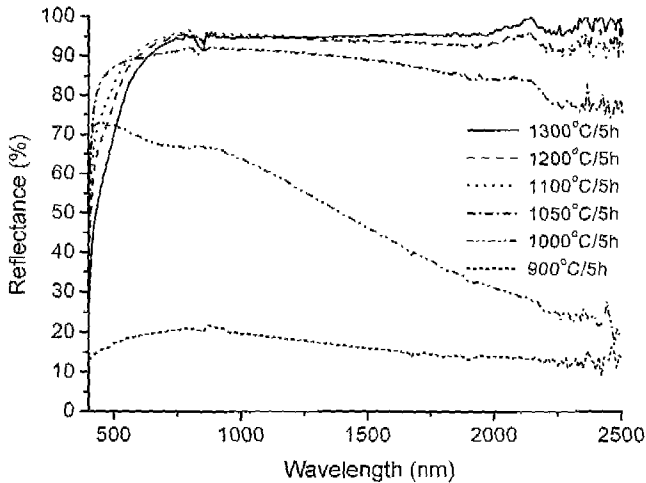


Fig. 5. Reflectance of MAS glass-ceramics at various heat treatment condition.

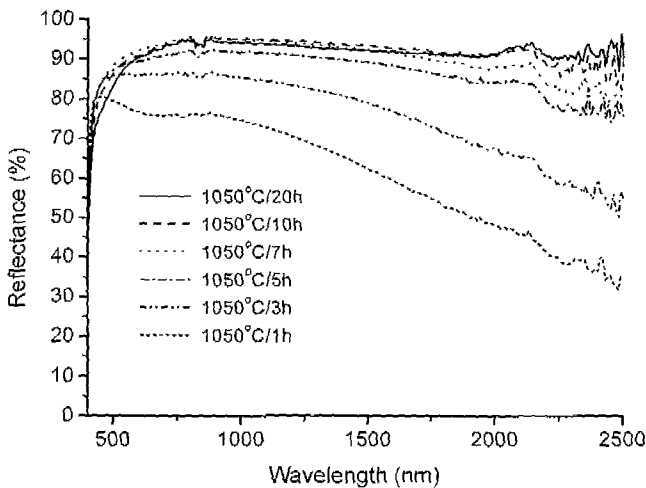


Fig. 6. Reflectance of MAS glass-ceramics at various heat treatment condition.

일치한다.

열처리한 시편을 400~2500 nm 범위 내에서 반사율 스펙트럼을 측정하였다. 일련의 결정화 열처리 과정을 통하여 결정화유리 내 결정상의 종류, 부피분율 및 크기를 제어함으로써 별도의 표면 coating 과정을 거치지 않고 반사율을 제어할 수 있으므로 본 실험에서는 핵생성 및 결정성장 온도와 시간을 적절히 제어함으로써 반사율을 제어하고자 하였다. 열처리 조건의 변화에 따른 반사율 스펙트럼의 변화를 Figs. 5와 6에 나타내었다.

Fig. 5는 1단계 열처리 온도와 시간을 고정시키고, 2단계 열처리 과정에서 온도만을 변화시켰을 때 반사율스펙트럼 측정 결과이다. 2단계 열처리 온도가 900~1000°C 구간에서는 측정된 400~2500 nm 전체 영역에서 낮은 반사율을 가지고, cordierite와 rutile 결정상이 석출하기 시작하여 MAT

와 sapphirine에서 cordierite와 rutile로 주결정상의 변화가 일어나는 1000~1100°C 범위에서 반사율이 급격하게 증가하며, 1100°C 이상의 열처리 온도에서는 높은 반사율을 얻을 수 있었다. 이는 MAT와 sapphirine 결정상은 측정된 파장의 크기만큼 결정성장이 일어나지 않고, cordierite와 rutile 결정상은 석출 이후 짧은 온도 구간에서 급격하게 일어나서 측정된 파장의 크기와 비슷한 크기의 결정상들이 결정화유리 내에 분포하게 되기 때문이라고 생각한다. 또한 측정된 400~2500 nm 전체 영역에서 높은 반사율을 얻기 시작하는 1050°C 이상의 열처리 온도에서는 온도가 증가함에 따라서 가시광선 영역의 짧은 파장에서의 반사율은 감소하는 반면 긴 파장에서의 반사율은 증가하는데, 열처리 온도의 증가로 인해 결정상들의 성장이 계속되어서 전체적으로 결정상들의 크기가 커지기 때문이라고 생각한다.

Fig. 6은 주결정상의 변화가 발생하는 1050°C 2단계 열처리 온도에서 열처리 시간의 변화에 따른 반사율스펙트럼 측정 결과이다. 2단계 열처리가 1~5시간 구간에서는 측정된 400~2500 nm 구간에서 전체적으로 급격한 증가를 보이고 7시간 이상 열처리를 진행시키면 반사율의 증가가 둔화되는데, 이것은 이미 대부분의 결정상들이 최고 성장속도를 갖는 범위를 넘어서 7시간 이상 진행시켰을 경우가 5시간 이하로 진행시킨 경우에 비해서 결정성장이 느리게 진행되기 때문이라고 생각된다. 또한 2단계 열처리 온도를 증가시켰을 경우와 같이 열처리 시간의 증가에 따라서도 가시광 영역의 짧은 파장에서의 반사율은 감소하였고 긴 파장영역에서의 반사율은 증가하는데, 이는 열처리 시간의 증가해서 전체적인 결정상들의 크기가 증가하였기 때문이라고 생각한다.

4. 결 론

적외선 반사체를 제조하기 위하여 MAS(MgO-Al₂O₃-SiO₂)계 유리로부터 핵생성 및 결정성장의 2단계 열처리에 의하여 결정화유리를 제조한 후, X선 회절분석, 주사전자현미경, spectrophotometer 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 11MgO-27.9Al₂O₃-49.3SiO₂-11TiO₂-0.8As₂O₃(wt%) 조성으로 유리를 제조한 후 열처리를 시도한 결과 1100°C 이상의 온도로 열처리된 결정화유리에 대해서 cordierite와 rutile이 주결정상으로 생성되었다.

2. 750°C에서 3시간동안 핵생성 시킨 후 1100°C에서 5시간동안 결정성장시킨 결정화유리는 90% 이상의 반사율을 갖는 스펙트럼범위가 570~2500 nm로 가장 넓게 나타났고, 1300°C에서 5시간동안 결정성장시킨 결정화유리에서 가장 높은 반사율이 나타났다. 이는 핵생성과 결정성장 열처리를 제어해 통해서 적외선 영역에서 높은 반사율을 갖는 반사체를 제조할 수 있다는 가능성을 보여주었다.

REFERENCES

1. A. V. Bortkevich, M. L. Varshavchik and O. S. Dymshits, "Study of Spectrophotometric Properties of a Reflector Based on Diffuse Reflective Glass-ceramics," *Optical J.*, **64**(8), 111-112 (1997).
2. P. W. McMillan, "Glass-ceramics," 2nd Ed., Academic Press, London, 261-262 (1964).
3. S. B. Sohn and S. Y. Choi, "Controlled Crystallization and Characterization of Cordierite Glass-ceramics for Magnetic Memory Disk Substrate," *J. Mater. Sci.*, **35**, 4815-4824 (2000).
4. Z. Xuelu and M. Yamane, "Effect of Phase Separation on Nucleation and Growth of Magnesium-aluminium-titanate Crystals in MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass," *J. Non-cryst. Solids.*, **112**, 268-271 (1989).
5. T. I. Barry, J. M. Cox and R. Morrell, "Cordierite Glass-ceramics-effect of TiO₂ and ZrO₂ Content on Phase Sequence during Heat Treatment," *J. Mater. Sci.*, **13**, 594-610 (1978).
6. W. Vogel, "Glass Chemistry" 2nd Ed., Springer-verlag, 189-192 (1994).
7. P. W. McMillan, "Glass-ceramics," 2nd Ed., Academic Press, London, 62-71 (1964).
8. M. H. Lewis, "Glass and Glass-ceramics," Chapman and Hall, London (1989).
9. W. Zadniewski, "Crystallization and Structure of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass-ceramics," *J. Mater. Sci.*, **8**, 192-202 (1973).
10. R. D. Maurer, "Crystal Nucleation in a Glass Containing Titania," *J. App. Phys.*, **33**(6), 2132-2139 (1964).