

A Study of Sintering Behavior and Crystallization in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) Glass System by RSM

Kyu Ho Lee, Young Seok Kim, Young Joon Jung, Tae Ho Kim, Jin Ho Seo,* and Bong Ki Ryu[†]

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*KOPEC Co. Ltd., Kimhae 621-170, Korea

(Received July 18, 2007; Accepted August 7, 2007)

RSM 법에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 유리의 소결 거동과 결정화에 대한 연구

이규호 · 김영석 · 정영준 · 김태호 · 서진호* · 류봉기[†]

부산대학교 재료공학부

*KOPEC(주)

(2007년 7월 18일 접수; 2007년 8월 7일 승인)

ABSTRACT

This paper presents results and observations obtained from a study of sintering behavior and crystallization in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) Glass by screen printing method. The variable experimental conditions were determined carefully by Thermal-Mechanical Analyzer (TMA), Differential Thermal Analyzer (DTA) for setting the optimum transparent sintering conditions in LAS glass system, $10.5\text{Li}_2\text{O}-14.7\text{Al}_2\text{O}_3-58.1\text{SiO}_2-16.7\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%), such as glass-ceramics which usually have low crystallization temperatures. Crystallization glasses generated during sintering was observed from diffraction patterns by X-Ray Diffraction (XRD), transmittance by UV-Vis spectrometer. Finally, the optimum sintering condition of LAS glass and the relation between factors and results in several sintering conditions were given by using Response Surface Methodology (RSM). From this study, we confirmed that crystallization interrupted densification during glass powder sintering. Furthermore, we observed that main effect of factors in glass powder sintering with concurrent crystallization depended on experimental conditions from main effects plot by MINTAB-14.

Key words : Glass sintering, Crystallization, LAS glass, Screen-printing, Response Surface Analysis

1. 서 론

유리 재료는 일반 금속재료에 비해 강도, 내열성, 내화학성이 우수하여 소지 위에 보호막으로써의 coating 재료,¹⁾ 또는 유리의 높은 투과도 및 적정 고온에서의 액상에 의한 형상변화의 용이성에 의해 MLCC 등과 같은 전자부품의 전극의 접착재료 혹은 PDP용 rib재료로 사용되고 있다.^{2,3,11)} 일반적인 유리제조 법에는 유리렌즈 혹은 판유리와 같은 유리의 단일 재료로 이루어져 있는 제품에 사용되는 용융에 의한 방법과, 범랑 혹은 PDP용 rib과 같은 유리가 제품의 일부분을 차지할 때 사용되는 glass frits에 의한 소결 방법이 있다.

유리의 소결은 세라믹 소결과 달리 점성유동에 의한 치밀화 과정이다. 이러한 점성유동에 의한 치밀화 과정에 대한 연구는 Frenkel, Mackenzie, Shuttleworth, Kuzinski 등에 의해 체계화되어 현재에도 여러 가지 모델로서 발

전 진행되고 있다.^{4,5)} 소결 과정 중 초기단계에 적합한 Frenkel model의 관련 식을 살펴보면 (1)과 같다.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3} \quad (1)$$

여기서 ρ_0 는 초기 밀도, ρ_g 는 유리의 밀도, γ 는 유리의 표면에너지 그리고 $\eta(T)$ 는 온도에 따른 점도 값이다. 여기서 점도는 유리의 소결 온도에서의 점도를 나타내는데, 이 부근의 온도는 log점도 값이 6.0 poise 부근으로 실측이 곤란하므로 일반적으로 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) equation¹³⁾에 의해 예측 가능하게 된다.^{5,6)} 즉, 치밀화를 유발하는 물리적 인자는 표면에너지와 온도에 의존한 점도 값이라 할 수 있다. 치밀화 시작단계서부터 최종단계에 이르기까지 표면에너지에 대한 변화 값은 상대적으로 크지 않아서, 실제적으로 주요 인자 값은 온도에 의한 점도 값이다. 그래서 온도가 높을 수록 유리의 치밀화는 더 잘 이루어진다고 할 수 있다. 하지만 소결 과정 중 결정화가 발생하면, 이러한 경향성은 나타나지 않는다. 그 이유는 Fig. 1과 같이 일반적으로 치밀화를 진행시키는 에너지가

[†]Corresponding author : Bong Ki Ryu

E-mail : bkryu@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2384 Fax : +82-51-517-8838

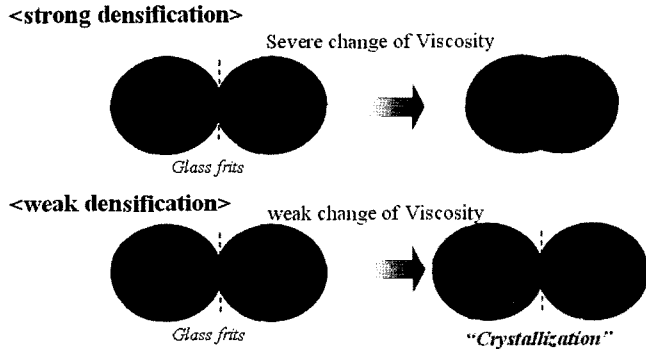


Fig. 1. Schematic diagram of crystallization interrupting densification.

Sintering of glass-ceramic system

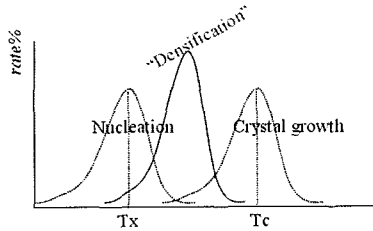


Fig. 2. Schematic diagram of optimum sintering condition of glass-ceramics.

유리상에서 안정한 결정상으로 변화하는데 소모되어지기 때문이다. 유리에서 결정화가 발생하면, 소결 거동은 점성유동뿐 아니라 부분적으로 형성된 결정들에 의한 확산 등의 세라믹 소결 메커니즘이 개입함에 따라, 더 이상 완전한 점성유동이 발생하지 않게 되어 치밀화가 잘되지 않고, 부분적인 결정들에 의해 유리의 투과도는 감소하게 된다.^{5,6,11)} 이러한 이유로 결정화 유리조성에 대한 소결에 있어서 치밀화와 결정화의 동시발생을 피하기 위해, Fig. 2와 같은 핵생성 온도와 결정성장 온도 사이에서 최적 조건 설정은 매우 중요하다.⁷⁻¹⁰⁾

이에 본 연구에서는, 소결 과정 중 발생하는 결정화가 소결 과정에 미치는 영향의 정도를 파악하고 최적의 소결 조건을 찾자, 소결 온도와 결정화 온도부근에서 온도와 시간을 실험변수로 두고 반응 표면 실험 분석법(Response Surface Methodology)¹²⁾을 이용하여 반응변수와 정량적인 인자 사이의 관계를 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시편의 제작

본 연구의 전체적인 실험 방법은 Fig. 3과 같다. Li₂CO₃, Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃ (Aldrich, 순도99.9%)를 유발에서 혼합한 후 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃(wt%) 조성의 배치를 제조하였다. 이 배치를 백금도가니에 담아 전기로에서 800°C에서 30분간 하소한 후 1400°C에서 3시간 동

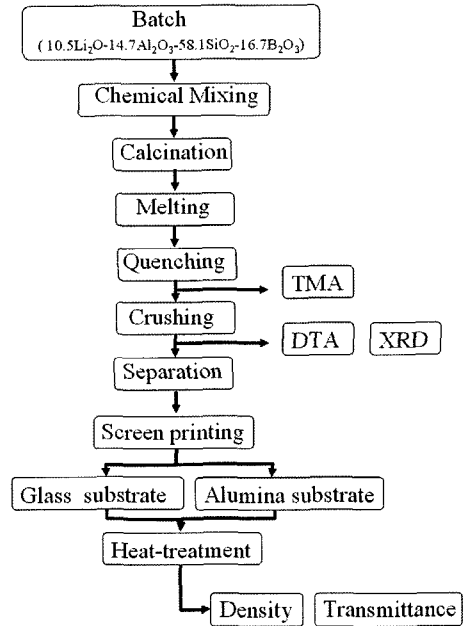


Fig. 3. Schematic diagram of experiment procedure.

Table 1. Thermal Property of 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt %) Glass

Property	Glass transition point (Tg)	Deformation point (Td)	Crystallization onset temp. (Tx)	Crystallization peak temp. (Tp)
Value	521°C	572°C	683°C	792°C

안 용융시켜 강판 위에 부어 유리를 제조하였다. 제조된 유리를 유발에서 분쇄한 후, sieve (#300)에 통과시켜 얻어진 분말을 바인더와 2:1 비율로 혼합하여 paste화 시켰다. 완성된 paste는 밀도측정과 투과율측정을 위해 10 cm×10 cm 알루미늄 기판과 유리 기판에 같은 두께로 각각 screen-printing하여 시편을 제작한 후, Table 1에 나타내진 각각의 온도와 시간에 따라 각 시편을 전기로에서 열처리하였다.

2.2. 물성측정

Glass frits의 유리 전이온도(Glass transition temperature) 및 연화온도(Deformation temperature)는 10°C/min의 승온속도로 TMA(Shimadzu TMA-60)로 관측하였고, 결정화 개시온도(Crystallization onset temperature)와 최대 결정화 온도(Crystallization peak temperature)는 10°C/min의 승온속도로 DTA(Shimadzu TG/DTA-60)로 측정하였다. 그리고 결정화된 시편의 결정상을 관찰하기 위해 XRD (Rigaku, Cu Kα, 25 KV, 30 mA)로 4°/min로 10°에서 80°까지 측정하였다. 시편의 밀도는 alumina substrate 위에 코팅된 시편을 1 cm×1 cm로 균일하게 절단하여 Archimedes법에 따라 물을 매개체로 측정하여 (2)와 같은 방법으로 상대밀도 값을 얻었다.

Table 2. Factors and Levels of Selected Sintering Condition of Glass Frits

Factor	X ₁ (Sintering Temp.)			X ₁ (Sintering Time)		
	A ₀	A ₁	A ₂	B ₀	B ₁	B ₂
Level	600°C	650°C	700°C	60 min	120 min	180 min

$$\text{Relative density} = \frac{\rho_s(\text{sample density})}{\rho_f(\text{full sintered density})} \quad (2)$$

여기서 ρ_f 는 완전 치밀화시킨 시편의 밀도, ρ_s 는 각 조건에서의 열처리된 시편의 밀도이다. 시편의 투과도는 UV-Vis spectrometer(Agilent8453)에 의해 측정된 589 nm 값을 사용하였다.

2.3. Response Surface Methodology (RSM)

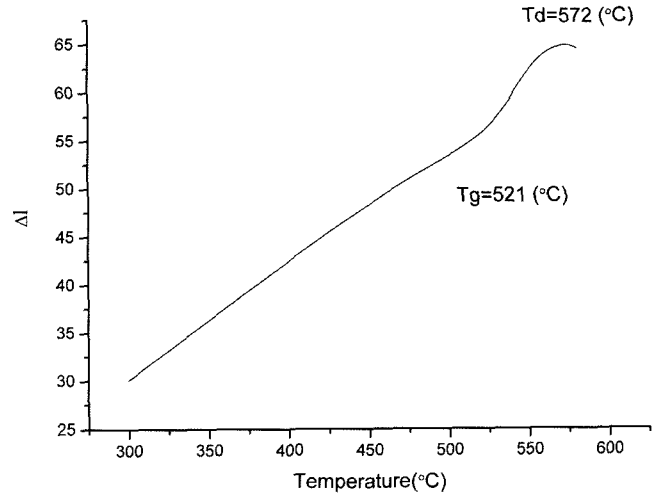
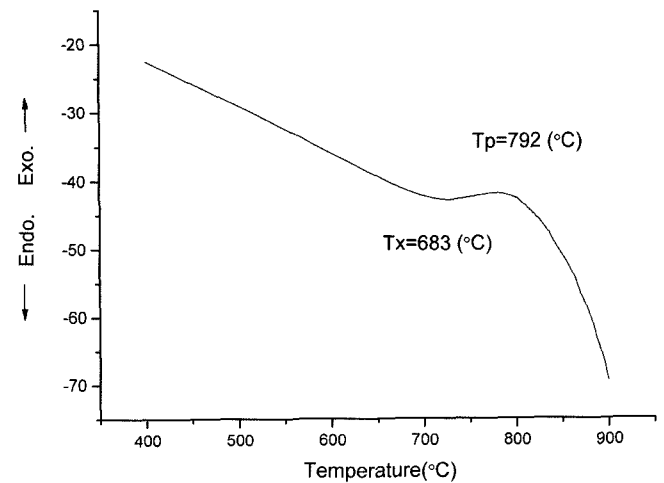
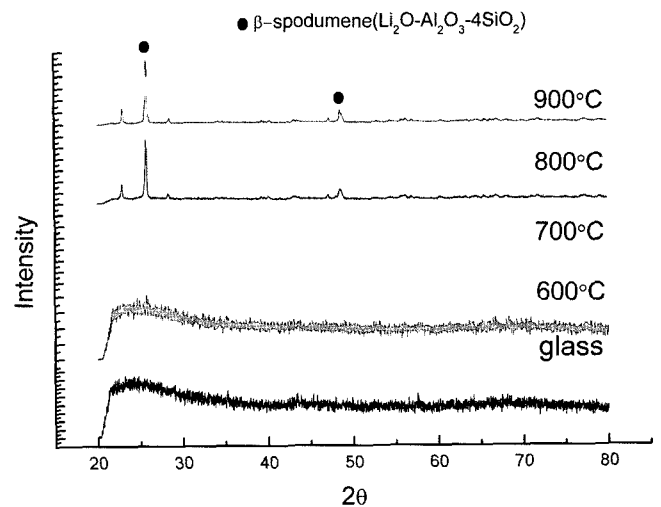
소결 과정 중 발생하는 유리의 결정화가 점성유동에 의한 치밀화 과정에 미치는 영향의 정도를 통계 분석 도구인 Minitab-14를 사용하여 평가하였다. 세부적 분석 방법으로는 하나 또는 그 이상의 복잡한 반응값과 변수 간의 집합 관계를 정확하게 규명하고 관계를 모형화하여 최적화할 수 있는 조건을 찾는 데 유용한 Hinkelmann과 Kempthorne에 의해 제안된 (3)의 회귀식¹²⁾에 의한 반응표면분석법을 이용하였다.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + e(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (3)$$

여기서, x_i 는 i 변수에 대한 값을 나타내며 β_0 , β_i , β_{ij} 는 linear, square, interaction regression coefficient 값이며, e 는 error 값이다. 이번 실험에서는 변수 i, j 를 온도와 시간으로 두고 범위를 Table 2와 같이 설정하였다. 이러한 방법으로 얻어진 결과를 표면도(Surface Plotting), 반응 최적화 도구(Response Optimization) 그리고 주효과도(Main Effect Plotting)를 이용하여 최적의 조건을 찾고 반응값과 인자간의 전반적인 관계를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

이번 실험 조성에 대한 유리의 열적 특성을 관측한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 4의 TMA 결과로부터 유리전이온도(Tg), 연화온도(Td)는 Tg=521°C, Td=572°C임을 관측할 수 있었고 Fig. 5의 DTA 결과로부터 최대 결정화 온도 (Tp)는 792°C, 결정화 개시 온도(Tx)는 683°C임을 확인하였다. 이러한 결과로부터 screen-printed glass sample의 열처리 조건을 Table 2와 같이 설정하였다. 설정된 실험 온도에서 각각 열처리된 유리의 결정화를 관찰하기 위해 XRD pattern을 관측한 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 600°C에서 열처리된 유리의 XRD pattern은 모유리와 같이 특정 피크

**Fig. 4.** TMA curve of 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt %) glass.**Fig. 5.** DTA curve of 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt %) glass.**Fig. 6.** XRD patterns of heat-treated glasses at each temperature.

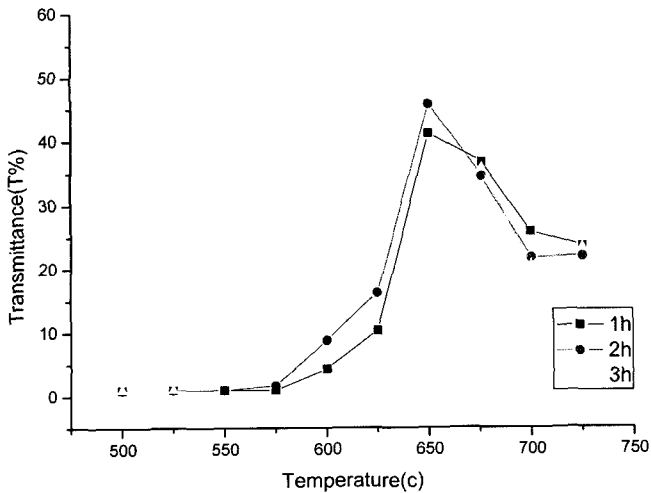


Fig. 7. Transmittance changes of screen printed glass samples heat treated at different conditions.

를 보이지 않았으나, 700°C에서 열처리된 유리는 amorphous 상태를 벗어나 전형적인 LAS계 조성의 결정상인 β -spodumene($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$)의 결정피크가 나타났다. 이러한 결과, 즉 본 실험의 유리조성이 700°C에서 결정화가 발생했다는 결과로부터 그 이전의 온도 600°C, 650°C의 소결 거동의 경향성과 다르게 작용함을 비교하기 위한 조건설정이 적절하였음을 확인하였다. 설정된 실험의 조건에 따라 열처리된 코팅된 시편의 투과도는 Fig. 7과 같이 650°C에서 가장 높은 투과도를 나타내었고 700°C에서는 오히려 투과도가 떨어졌다. 이는 650°C까지는 온도가 높아짐에 따라 치밀화가 잘 일어나서 투과도가 높아지나, 그 이상의 온도에서는 결정화가 발생하여 투과도를

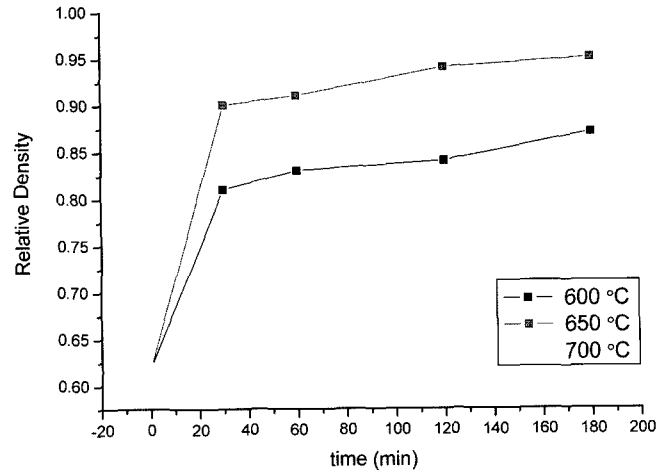


Fig. 8. Density changes of screen printed glass samples heat treated at different conditions.

떨어뜨리는 것으로 판단될 수 있다. 또한 결정화가 발생함에 따라 투과율이 감소하는 정도는 열처리 시간에 따라 커짐을 650°C 이상의 그래프의 기울기로부터 확인할 수 있었다. Fig. 8에서 나타난 밀도측정 결과에서도 600°C, 650°C에서 상대밀도는 시간이 길어짐에 따라 증가되는데 반하여 700°C에서의 상대밀도는 처음 30분 동안의 초기 치밀화를 제외한 나머지 영역에서 소결 시간이 길어짐에 따라 상대 밀도는 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 β -spodumene($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) 결정상이 발생함에 따른 체적 증가에 의한 상대밀도의 감소에 의한 것으로 판단된다. 이러한 결과값을 가지고 실험의 정량적인 인자와 반응변수 사이의 관계를 도식화하고 최적의 반응을 나타내

Table 3. Response Surface Regression Analysis of Variance for Relative Density

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	0.040378	0.040378	0.008076	34.07	0.008
Linear	2	0.008333	0.008333	0.004167	17.58	0.022
Square	2	0.030444	0.030444	0.015222	64.22	0.003
Interaction	1	0.0016	0.0016	0.0016	6.75	0.081
Residual Error	3	0.000711	0.000711	0.000237		
Total	8	0.041089				

S=0.01540 R-Sq=98.3% R-Sq (adj)=95.4%

Table 4. Response Surface Regression Analysis of Variance for Transmittance

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	2153.49	2153.49	430.698	79.35	0.002
Linear	2	294.94	294.94	147.471	27.17	0.012
Square	2	1781.11	1781.11	890.555	164.06	0.001
Interaction	1	77.44	77.44	77.44	14.27	0.033
Residual Error	3	16.28	16.28	5.428		
Total	8	2169.78				

S=2.330 R-Sq=99.2% R-Sq (adj)=98.0%

는 인자의 조건을 알아보고자 반응 표면 분석법(RSM)으로 분석해보았다. 분석한 결과 (3), (4)와 같은 회귀모델식을 얻었다.

$$\text{Relative density} = 0.935556 + 0.006667x_1 - 0.036667x_2 - 0.003333x_1^2 - 0.123333x_2^2 - 0.020000x_1x_2 \quad (4)$$

$$\text{Transmittance} = 45.278 + 2.900x_1 - 6.383x_2 - 1.233x_1^2 - 29.817x_2^2 - 4.400x_1x_2 \quad (5)$$

여기서 x₁, x₂은 각 조건에서의 온도와 시간이다. 이러한 회귀 식들에 의한 결과값은 Tables 3, 4와 같이 나타났다. 결과에 대한 P-value 값이 전부 유의수준 0.05의 이하의 값을 가지므로 결과값 모두는 유의 하다고 말할 수 있고 데이터의 신뢰도 R²값은 각각 98.3%, 99.2%를 가지므로 매우 신뢰성 있는 결과로 말할 수 있다. 각각의 결과를 표면도의 결과들은 Figs. 9, 10에서 나타내었다. 투과도, 상대밀도 모두 650°C 3시간 소결했을 경우 가장 높은 값을 가졌다. 더욱 정확한 최적의 소결 조건을 찾자 회귀분석에 의거한 반응 최적화 도구를 사용하였다. 그 결과, Fig. 11에서 나타난 것처럼 649°C 3시간이 최적 소결 조건임을 확인하였다. 그리고 Figs. 9, 10의 표면도에서 각 온도에서의 시간에 따른 증가의 기울기를 봤을 때 최적 온도 649°C에 근접할수록 기울기가 낮아짐을 확인하였다. 이에

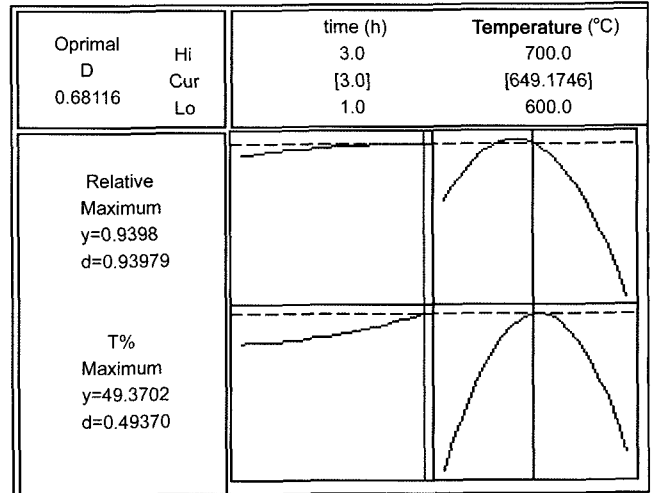


Fig. 11. Response Optimization for relative density according to time & temperature.

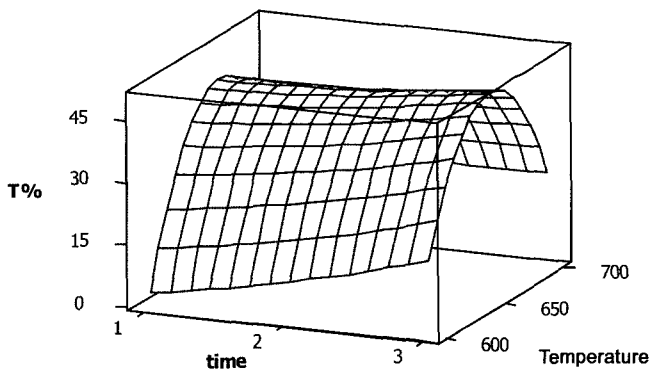


Fig. 9. Surface Plot of transmittance according to time & temperature.

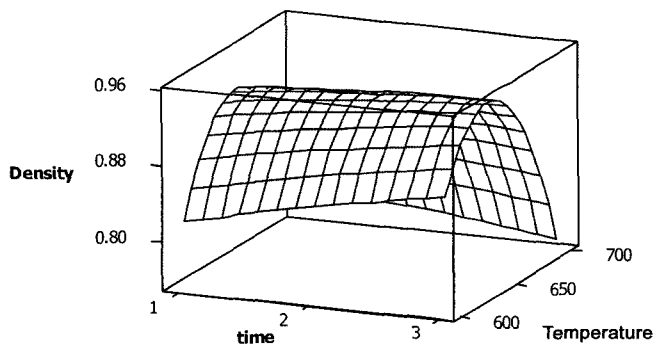


Fig. 10. Surface Plot of relative density according to time & temperature.

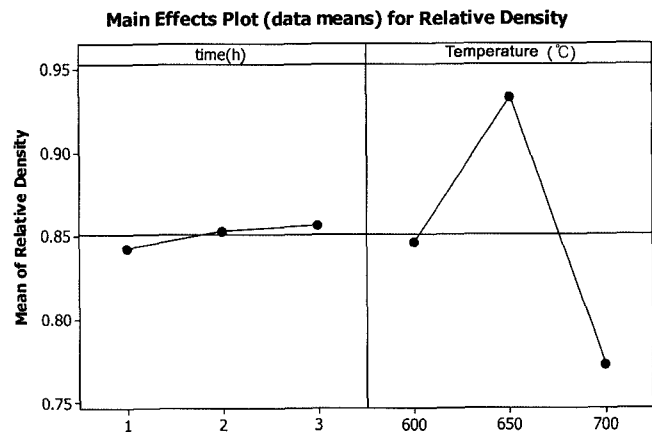


Fig. 12. Main Effects Plot for relative density according to time & temperature.

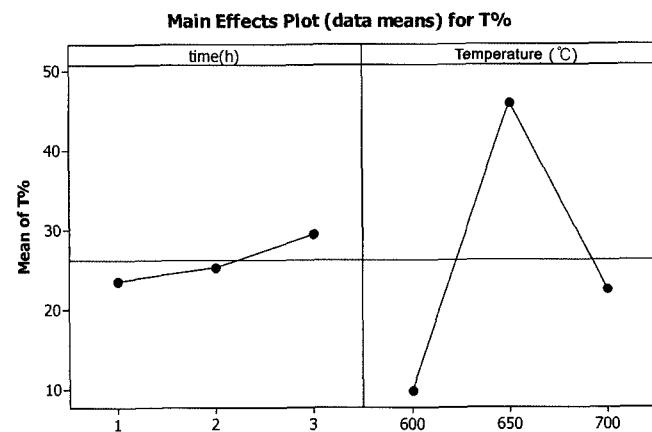


Fig. 13. Main effects plot for transmittance according to time & temperature.

각 조건에서의 주요 변수에 대한 영향을 확인할 때 유용한 주효과도를 나타낸 결과 Figs. 12, 13과 같은 결과를

얻었다. 결과의 그래프에서 중앙선은 전체 실험에서의 총 평균이고 각 점은 각 수준에서의 평균을 뜻하고 실선은 각 평균을 이은 선이다. 결과를 보면 투과도와 상대밀도에 미치는 온도와 시간의 반응값이 소결 온도 650°C에서 압도적으로 온도변수에 대한 반응값이 시간보다 큼을 알 수 있고, 그 외의 온도에서는 시간변수에 대한 반응값보다 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 소결 반응값에 대한 주요변수는 최적온도 부근에서는 온도에 의한 영향이 지배적이고, 그 외의 온도영역대에서는 시간에 의한 영향이 지배적인 사실을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험의 RSM(Response Surface Methodology) 분석법을 통해, 소결과정 중 발생하는 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃(wt%) 조성으로 한 glass frits의 결정화의 치밀화에 대한 영향과 최적의 소결 조건에 대해 알아보았다. RSM을 통한 반응 최적화 도구를 실시한 결과, 본 실험 glass frits의 소결 과정 중 발생하는 결정화는 치밀화의 진행을 방해하여 상대밀도와 투과도를 감소시키는 것으로 나타나, 실험구간 600°C~700°C, 1~3 h에서 최적의 소결 조건은 649°C, 3 h임이 확인되었다. 그리고 RSM을 통한 주효과도를 나타낸 결과, 최적 온도 부근에서는 온도의 효과가 지배적이었으며, 그 외의 온도영역대에서는 온도보다 시간의 효과가 지배적이라는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 점으로, 이번 실험 조성의 glass frits에 대한 실제 공정상의 최적의 소결조건 설정은 온도의 선형적인 변화에 따른 시간 변화량을 증가시키는 방향으로 하는 것이 현명한 방법으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업자원부 지역혁신인력양성사업 및 교육인적자원부 BK21 사업 지원으로 수행되었음 (R15-2006-022-01002-0).

REFERENCES

1. O. N. Tkacheva, V. E. Gorbatenko, and A. G. Tkachev, "New Method for Producing Glass Matrices for Heat-resistant Glass-enamel Coatings," *Glass and Ceramics*, **47** [6] 197-98 (1990).
2. H. S. Kim and B. H. Jung, "Application of Lead-Glass to Barrier Rib Materials in Plasma Display Panel," *Mater. Sci. Forum*, **439** 18-22 (2003).
3. S. F. Wang, C. K. Thomas, W. Huebner Young, and J. P. Chu, "Liquid Phase Sintering and Chemical Inhomogeneity in the BaTiO₃±BaCO₃-LiF system," *J. Mater. Res.*, **15** [2] 407-16 (2000).
4. M. O. Prado, E. D. Zanotto, and R. Muller, "Model for Sintering Polydispersed Glass Particles," *J. Non-Cryst. Solids*, **279** [2] 169-78 (2001).
5. M. O. Prado and E. D. Zanotto, "Glass Sintering with Concurrent Crystallization," *Comptes Rendus Chimie*, **5** [11] 773-78 (2002).
6. M. O. Prado, C. Fredericci, and E. D. Zanotto, "Non-isothermal Sintering with Concurrent Crystallization of Polydispersed Soda-lime-silica Glass Beads," *J. Non-Cryst. Solids*, **331** [1-3] 157-67 (2003).
7. G. H. Beall, "Design and Properties of Glass-Ceramics," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22** 91-119 (1992).
8. C. Siligardi, M. C. D'Arrigo, and C. Leonelli, "Sintering Behavior of Glass-Ceramic Frits," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **79** [9] 88-92 (2000).
9. J.-H. Jean and T. K. Gupta, "Liquid-phase Sintering in the Glass-cordierite System," *J. Mater. Sci.*, **27** [6] 1575-84 (1992).
10. Y. W. Park and B. X. Hyun, "Studies on the Sintering of the Cordierite Glass-ceramic," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [10] 779-84 (1992).
11. Y. W. Jeon, J. M. Cha, D. W. Kim, B. C. Lee, and B. K. Ryu, "Crystallization Kinetics by Thermal Analysis on Starting Glass Composition for PDP Rib," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [8] 721-27 (2002).
12. K. Hinkelmann and O. Kempthorne, "Introduction to Experimental Design," pp. 87-94 in *Design and Analysis of Experiments*, vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1994.
13. I. Gutzow and J. Schmelzer, "The Viscosity of Glass-Forming Melts," *The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*, Springer, Berlin, 1995.