

DTA를 통한 LAS계 투명 결정화 유리의 결정화 조건 최적화

문윤곤, 임태영, 이미재, 김진호, 전대우, 황종희^a

한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

Optimization of Crystallization Condition for Transparent LAS Glass-ceramic Via Differential Thermal Analysis

Yun-Gon Moon, Tae-Young Lim, Mijai Lee, Jin-Ho Kim, Dae-Woo Jeon, and Jonghee Hwang^a

Optic & Display Materials Team, Korea institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received October 27, 2015; Revised December 28, 2015; Accepted January 24, 2016)

Abstract: The basic characteristics of glass are highly fragile and brittle consequences the ultimate purpose of glass manufacturing is to make a transparent glass with complex shape. In order to solve this problem, mechanical properties of glass can be increased by crystallization of its amorphous glass. However, glass-ceramics has become opaque through crystallization process due to the distracted interface of glass by precipitated particles. This study has been investigated thermal processing conditions of LAS transparent glass-ceramic by using DTA (differential thermal analysis), in order to control size of precipitated particle and then fabricate transparent glass-ceramic. DTA indicated that crystallization peak area was declined with increased nucleation temperature. Subsequently, we have been established optimum temperature for crystallization depending on the nucleation temperature. The transmission and thermal expansion were measured after crystallization, and the size of precipitated particle was identified in range of 20~100 nm by FE-SEM. In addition, by setting the optimized crystallization condition, with high transmission and low thermal expansion glass was synthesized through this experiment.

Keywords: LAS glass-ceramic, Transparent glass-ceramic, DTA, Refractive index

1. 서 론

유리 소재가 갖는 가장 큰 특성은 투명성이지만, 취성이 낮아 기계적 특성이 낮은 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로 결정화 처리를 통해 열적/기계적 특성을 향상시키게 되는데, 이 경우 석출 결정상과 유리상 간의 계면산란이나 굴절률 차 등에 의하여 투과성이 낮아지게 된다 [1]. 그러나 결정상의

종류, 크기 및 굴절률과 같은 특성을 잘 조절하게 되면 투명상태의 결정화 유리를 얻을 수 있으며, 이러한 결정화 유리는 투명하면서도 활용하면 열적/기계적 특성이 우수하기 때문에 UV-LED용 렌즈나 터치 패널용 기판유리에 등으로 응용 개발이 이루어지고 있다 [2,3].

결정화 유리는 적합한 조성의 유리를 재 가열함으로써 미세하고 균질한 결정의 집합체로 변화시킨 것으로, 유리 상태로 성형을 진행하므로 복잡한 형상을 얻을 수 있으며 열처리 방법에 따라 결정 입자크기를 조절하여 기계적 성질을 향상 시키고 열팽창 계수를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 또 결정화 유리를 투명하게 제조하면 일반적인 유리 제조 공정에 의해 대량 생산할 수 있다는 장점이 있어 내열 충격성과 높은 강도를

a. Corresponding author; jhwang@kicet.re.kr

요구하는 이화학 용기나 내열 식기등과 열적 안정성을 요구하는 고온램프 등에 응용할 수 있다. 따라서 결정화 유리 중 거의 0에 가까운 열팽창계수와 고투과도를 가질 수 있는 LAS($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$)계 유리가 많이 연구 되고 있다 [4-6].

유리의 결정화는 핵생성과 결정성장 두 단계로 나뉘고 핵생성 단계에서 주결정상이 형성되기 시작하고 결정성장 단계에서 주결정상의 입자크기가 정해진다. 결정화 유리를 투명하게 제조하기 위해서는 핵형성된 입자의 크기가 가시광 영역(400~800 nm)보다 작은 100 nm이하 이거나 결정상과 잔류 유리상간의 굴절률 차이가 작고 광학적으로 등방성을 가져야한다 [6].

본 실험에서는 투명 결정화 유리의 주요 성분으로 많이 연구되고 있는 LAS계 유리를 기반으로 결정화의 최적화를 위해 열 시차 분석을 진행하여 핵생성 온도에 따른 최적의 결정화 온도를 설정하여 저팽창 투명 결정화유리 제조를 위한 실험을 진행 하였다. 열 시차 분석은 최대 핵생성 온도와 결정화 정도를 알 수 있는 가장 적합한 방법이다 [7,8]. 그리고 가시광 투과도, 결정화도, 입자 크기 등을 비교 분석하여 핵생성온도에 따른 투명결정화 유리 제조를 위한 최적의 조건을 확립하기 위한 분석을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 유리 제조

기본 유리의 조성은 Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 를 기본 조성으로하고 핵형성제로 TiO_2 와 ZrO_2 를 각각 3 wt% 씩 첨가하였다. 또 저융점화를 위해 Na_2O 와 BaO 를 첨가하여 유리의 용융을 용이하게 하였다. ZnO 는 형성된 핵의 구형화를 위해 첨가하였고 [9,10] ZrO_2 의 용해도를 높이기 위하여 P_2O_5 를 첨가하였으며 청징제로 Sb_2O_3 를 사용하였고 추가적으로 MgO , CaO 가 사용되었다. 성분의 조성비는 표 1과 같다.

Table 1. Glass composition in wt%.

Composition	wt%	Composition	wt%
SiO_2	54.00	BaO	1.00
Al_2O_3	23.50	ZnO	1.00
Li_2O	4.00	ZrO_2	3.00
Na_2O	1.50	TiO_2	3.00
MgO	1.50	Sb_2O_3	0.50
CaO	1.00	P_2O_5	8.00

유리 제조를 위해 배치(batch)를 8시간 불밀에서 혼합한 뒤 알루미늄 도가니에 넣고 $1,650^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 4시간 유지하여 용융하였다. 용융된 유리를 흑연 몰드에 넣어 성형을 하고 600°C 에서 2시간 서냉을 실시하였다.

2.2 열 시차 분석

핵생성 온도에 따른 최적 결정성장 조건을 찾기 위해 열 시차 분석을 통한 최적 열처리 조건을 설정하였다. 본 유리의 열 시차 분석 결과는 그림 1에 나타내었다. 열처리 하지 않은 유리의 T_g 는 722°C 로 측정되었고 1차 발열 peak는 850°C 에서 나타났다. 결정화 유리는 일반적으로 열 시차 분석을 통해 $T_g \pm 50^\circ\text{C}$ 영역 내에서 결정성장 peak를 확인하여 결정화를 진행하였다 [11,12]. 하지만 투명 결정화 유리를 얻기 위해서는 열처리의 미세조정이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 제조된 유리를 $400\sim 600\ \mu\text{m}$ 로 분쇄한 분말을 제조하여 핵생성 온도를 $700, 720, 740, 760^\circ\text{C}$ 로 열처리하고 열 시차 분석을 통해 결정성장 peak를 분석하였다.

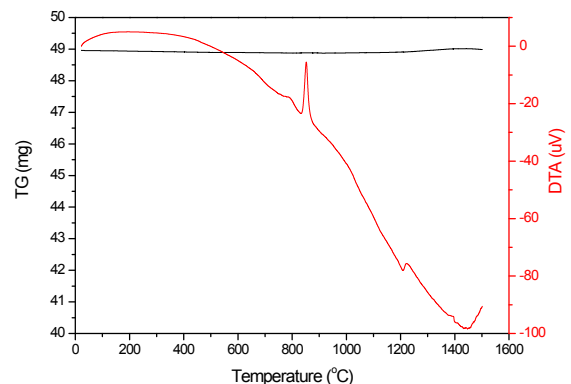


Fig. 1. DTA curves of base glass.

2.3 투과도 분석

투과도 분석에는 Jasco사의 UV spectrophotometer V570을 사용하였고 시편의 크기는 4mm 두께로 제작하여 $400\sim 2,000$ mesh까지 폴리싱을 한 시편을 사용하였다. 분석영역은 가시광영역($380\sim 780$ nm)이고 영역내 측정값의 평균을 구하였다.

2.4 입자 크기 분석

입자 크기를 분석하기 위하여 JEOL사의 JSM-7610F

FE-SEM을 사용하였고 시편은 결정화를 시킨 시편을 표면 연마를 한 뒤 불산(HF) 3% 용액에 15초간 에칭을 한 뒤 표면에 Pt를 코팅하였고 결정화한 시편의 표면을 관찰하였다.

2.5 결정상 분석

결정화도 분석을 위해 Rigaku사의 XRD D/Max-3C를 사용하였고 40 KV 30 mA에서 CuK α ($\lambda=1.5418$ nm)선을 사용하여 10~80° 영역에서 분석하였다. 상 분석에 이용된 프로그램은 PANalytical사의 Highscore plus이고 XRD 분석은 ICDS database로 분석하였다.

2.6 열팽창계수 분석

열팽창계수는 30~300°C 영역 내에서 측정하였으며 측정 장비로는 TA Instrument Korea의 TMA Q400을 사용하였다. 시료는 10X10X4 mm로 제작하였고 승온 속도는 10°C/min의 속도로 300°C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열 시차 분석

핵생성온도에 따른 peak 변화는 그림 2와 같다. 핵생성 온도가 증가함에 따라 1차 발열 peak의 면적이 감소하였고 핵생성온도 증가에 따라 결정화의 peak의 온도가 낮아지는 것을 확인 하였다. 이러한 현상은 핵생성 온도가 높아짐에 따라 결정화에 필요한 에너지의 감소를 의미하고 핵생성 온도가 증가한 경우 핵생성은 많이 되고 결정성장온도는 감소되는 것으로 추정된다. 핵생성온도가 770°C 이상에서는 1차 발열 peak가 소멸하고 유백화하므로 700°C에서 760°C까지 핵생성온도로 설정하였다.

Table 2. Heat treatment schedules for glasses.

	Nucleation temperature (°C)	Nucleation time (hr)	Crystallization temperature (°C)	Crystallization time (hr)
HT1	700	4	855	4
HT2	720	4	850	4
HT3	740	4	840	4
HT4	760	4	810	4

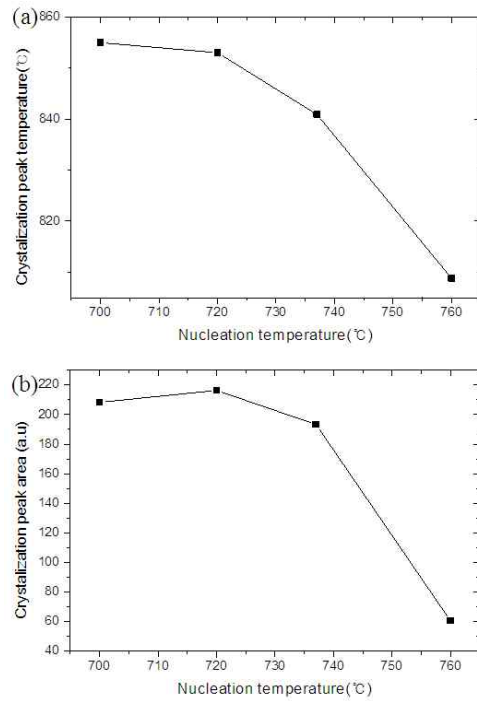


Fig. 2. Crystallization peak transition with nucleation temperature by DTA (a) crystallization temperature (b) crystallization peak area.

따라서 표 2와 같이 핵생성 온도 증가에 따른 최적을 온도를 설정하고 각각의 열처리에서 핵생성 및 결정성장을 최대한 하기 위해 4시간씩 열처리를 하였다 [12].

3.2 투과도 및 입자크기 분석

각 열처리 온도에 따른 투과도 비교 결과는 그림 3에 나타내었다. 핵생성 온도 760°C, 결정성장온도 810°C인 HT4의 경우 가시광영역의 평균 투과도가 76%로 가장 높게 측정되었고 HT1과 HT2의 경우 낮은 투과도를 보였으며 HT2가 45%로 가장 낮은 값을 보였다. 그림 4에는 투과율과 평균 입자 크기의 상관관계를 파악하기 위해 각 시편의 SEM 분석 결과를 나타내었다. HT1에서는 평균 입자크기가 30 nm이고 최대 입자 크기가 120 nm까지 형성되었고 HT2의 경우 입자크기 범위가 55~270 nm로 가장 큰 입자크기를 나타냈다. HT3과 H4의 경우 평균 입자크기가 각각 25 nm, 15 nm이고 균질한 입자가 생성되었다. 전 시료의 평균입자 크기는 100 nm 이하지만 HT1과 HT2의 경우 투과도가 급격하게 줄어드는 이유는 HT1과 HT2의 경우

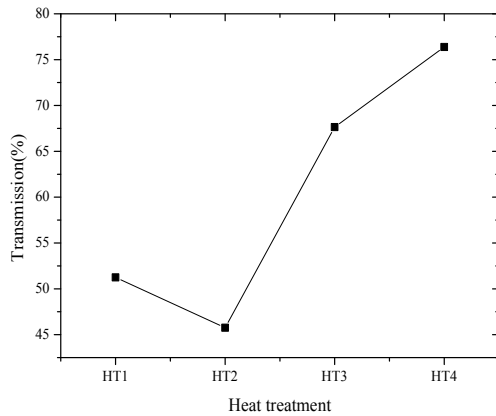


Fig. 3. The optical transmission spectrum with heat treatment for the LAS glass.

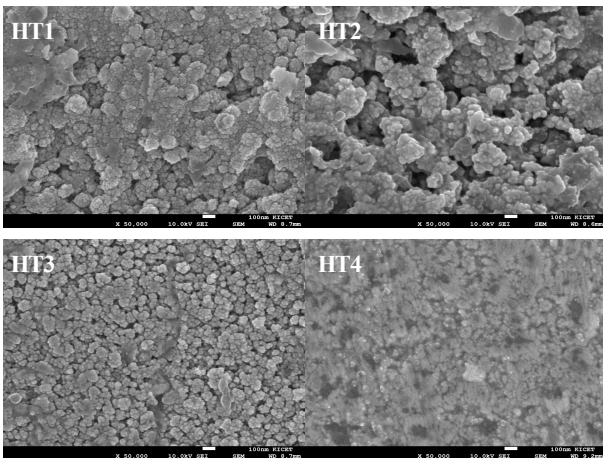


Fig. 4. FE-SEM morphology of glass-ceramics annealed at various temperatures.

입자가 불균하게 성장하고 잔류 유리상이 남아 있어 광학적 등방성이 감소하여 투과도가 감소된 것으로 추정된다.

3.3 XRD 및 열팽창계수 분석

그림 5는 열처리에 따른 XRD 분석결과를 나타내었다. 전 열처리조건에서 동일한 β -spodumene 상이 주 결정상으로 존재하는 것을 확인하였다. 그리고 각 시편의 열팽창계수의 측정 결과를 그림 6에 나타내었다. HT2에서 가장 높은 열팽창계수 $3.18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고 HT4에서 $1.66 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다.

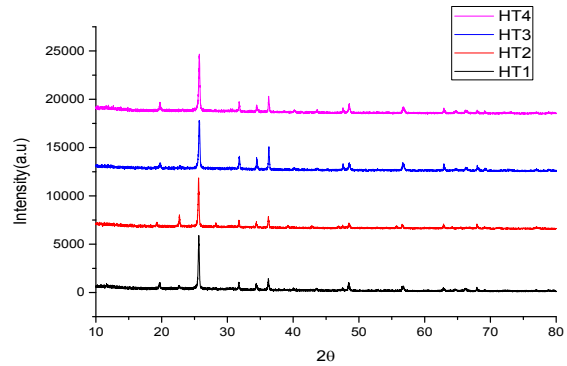


Fig. 5. XRD patterns of heat treated glasses with varying crystallization temperature.

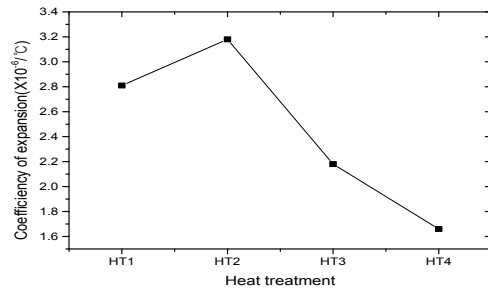


Fig. 6. Coefficient of thermal expansion with heat treatment.

4. 결 론

LAS($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)계 유리를 기반으로 열 시차 분석을 통해 핵생성 온도별 최적 결정성장 온도를 설정하여 결정성장하여 투명결정화 유리를 제조하였으며 생성된 주 결정상은 β -spodumene으로 분석 되었다. 열 시차 분석을 통하여 각 핵생성 온도 증가에 따라 최적의 결정성장 온도가 낮아졌으며 결정성장 peak의 면적도 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 평균 입자 크기를 작게하기 위해서 결정성장이 최소화되는 조건인 HT4에서 열처리한 결과 평균 입자크기가 가장 작은 15 nm를 보였다. 결론적으로 투과도 76%, 열팽창계수 $1.66 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 저팽창성의 투명 결정화 유리를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] L. B. Kong, Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, and D. Y. Tang, *Transparent ceramics* (Topics in mining, Metallurgy and Materials engineering, Switzerland, 2015) p. 29.
- [2] G. H. Beall, D. A. Duke, *J. Mater. Sci.*, **4**, 340 (1969)
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550404>]
- [3] A. R. Boccaccini and D. D. Silva, *Recent Patents on Materials Science.*, **1**, 56 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/1874464810801010056>]
- [4] W. Holand and G. Beall, *Glass-Ceramic Technology, 2nd ed.*, (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, INC, Canada, 2002) p. 92.
- [5] W. Ostertag, G. R. Fischer, J. P. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 651 (1968).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb12638.x>]
- [6] M. Dressler, B. Rudinger, J. Deubener, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1421 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04252.x>]
- [7] C. S. Ray, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 439 (1990).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06532.x>]
- [8] Chandra s. Ray, Delvert E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3100 (1997).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03238.x>]
- [9] A. Ozturk, *Int. J. Microstructure and Materials Properties*, **3**, 780 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1504/IJMMP.2008.022614>]
- [10] C. M. Kim, H. B. Lim, Y. S. Kim, S. H. Kim, K. S. Oh, and C. Y. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48**, 269 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.4191/KCERS.2011.48.4.269>]
- [11] M. C. Weinberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1905 (1991).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07807.x>]
- [12] C. S. Ray, X. Fang, D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 865 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01287.x>]