

The properties of glass ceramic of LAS system with Y_2O_3 and Fe_2O_3

Ji-Sun Lee, Tae-Young Lim, Jonghee Hwang, Youngjin Lee, Dae-Woo Jeon, Sun-Woog Kim, Yong-Ho Ra and Jin-Ho Kim[†]

Optic & Electric Components Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received July 31, 2019)

(Revised August 12, 2019)

(Accepted August 13, 2019)

Abstract The glass-ceramic of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system was fabricated by using yttrium oxide and iron oxide that it can reduce the melting temperature and affect the homogenization. Zirconium sulfate was used as a nucleation agent. Calcium phosphate was used to improve the flow the glass so as reduce the viscosity of the glass. The glass-ceramics met a thermal shock test of more than $750^\circ C$ and the temperature at which the coefficient of thermal expansion rapidly increased at over $800^\circ C$ was shifted by about the above $30^\circ C$. Therefore, it is concluded that the glass-ceramic of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system with yttrium oxide and iron oxide was founded to have good melting conditions and excellent thermal expansion resistance at high temperature such as special field for kitchen utensils.

Key words Glass-ceramic, Crystallization, Yttrium oxide, Iron oxide, TMA

Y_2O_3 와 Fe_2O_3 가 포함된 LAS 계 결정화 유리 특성

이지선, 임태영, 황종희, 이영진, 전대우, 김선욱, 라용호, 김진호[†]

한국세라믹기술원 광전자부품소재센터, 진주, 52951

(2019년 7월 31일 접수)

(2019년 8월 12일 심사완료)

(2019년 8월 13일 게재확정)

요약 용융 온도를 낮추고 균질화에 영향을 줄 수 있는 yttrium oxide(산화 이트륨)과 iron oxide(산화철)를 사용하여 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계 결정화 유리를 제조하였다. 조핵제는 Zirconium sulfate(황산지르코늄)를 사용했고, 유리 점도를 낮추기 위해 calcium phosphate(인산칼슘)를 사용해 유리 유동성을 원활하게 하였다. 결정화 유리는 열충격 $750^\circ C$ 이상을 만족했고, $800^\circ C$ 이상에서 열팽창계수가 급격하게 상승하는 온도를 약 $30^\circ C$ 이상 시프트 하였다. 따라서 yttrium oxide와 iron oxide 포함하는 LAS 계 유리는 고온에서 양호한 용융 상태와 우수한 열팽창 저항성을 확인하였고 특수 주방용 재료 분야에 충분히 활용이 가능하리라 판단되었다.

1. 서론

유리 소재의 가장 큰 장점은 투명성이지만, 기계적 성질이 세라믹과 비교해서 낮은 단점이 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 비정질 유리를 열처리함으로써 결정을 석출시켜 기계적 성질을 개선한 결정화 유리(glass-ceramics)가 개발되었다[1-4].

결정화 유리는 일반적으로 모유리에 비해서 열적, 기계적, 물리·화학적, 기계적인 성질이 우수한 장점이 있다. 결정화 유리는 석출 결정상과 유리상 간의 굴절률 차이

나 계면 산란 등에 의해 투과성이 낮아지는 단점이 있지만, 결정상의 크기, 종류 그리고 굴절률 같은 특성을 조절하게 된다면 투명성을 가진 결정화 유리를 얻을 수 있다[5].

유리 결정화는 핵 생성과 결정 성장 두 단계로 나뉘어진다. 핵 생성 단계는 주 결정상이 형성되기 시작하며, 결정 성장 단계는 주 결정상의 입자 크기가 정해진다. 투명한 결정화 유리를 제조하기 위해서는 핵 형성된 입자 크기가 가시광 영역($400\sim 800\text{ nm}$)보다 적은 100 nm 이하 또는 결정상과 잔류 유리상 간의 굴절률 차이가 작으며 광학적으로 등방성을 가져야 한다[6].

결정화 유리는 모유리를 열처리해서 제조할 수 있으며, 복잡한 형태의 유리를 쉽게 얻을 수 있다. 열처리법에

[†]Corresponding author
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

Table 2
Heat-treatment of LAS glass-ceramics with Y_2O_3 and Fe_2O_3

Sample name	Nucleation	Crystallization	Appearance
EKC	730°C-4 hr	850°C-4 hr	β -Quartz solid solution
EKC-Y	730°C-4 hr	870°C-4 hr	β -Quartz solid solution
EKC-F	710°C-4 hr	870°C-4 hr	β -Quartz solid solution
EKC-N	730°C-4 hr	870°C-4 hr	β -Quartz solid solution
EKC-ADV	710°C-4 hr	860°C-4 hr	β -Quartz solid solution
EKC-S	700°C-4 hr	860°C-4 hr	β -Quartz solid solution

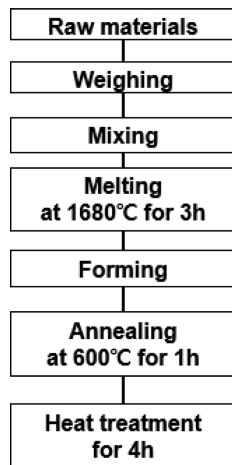


Fig. 1. Experimental procedure for preparing glass samples.

Fe_2O_3 를 사용하였다. 자세한 유리 화학 조성은 Table 1에 표기하였다.

EKC 조성을 바탕으로 Y_2O_3 를 0.33 wt% 포함한 조성을 EKC-Y, Fe_2O_3 를 0.53 wt% 포함한 조성을 EKC-F, Na_2O 를 1.05 wt% 포함한 조성을 EKC-N, Y_2O_3 와 Fe_2O_3 를 0.27 wt%, 0.22 wt% 낮추어 포함한 조성을 EKC-ADV, Na_2O 대신 K_2O 를 포함한 조성을 EKC-S라 호칭하였다.

유리는 1680°C에서 3시간 용융 후 카본 몰드에 부어 모유리를 성형하였다. 만들어진 유리는 600°C에서 1시간 유지 후 1°C/min으로 냉각시켰다. 결정화 유리는 모유리를 Table 2에 나타난 바와 같은 조건으로 열처리하여 제조하였고, 실험 공정에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 특성 평가

결정화 유리의 열 충격성 테스트는 응력을 높이는 강화 조건이 없다는 가정하에 720~770°C에서 30분간 유지한 상태에서 상온에 물에 유리 샘플을 넣어 급랭시켜 견디는 온도를 측정하였다.

온도 상승에 따른 유리의 열적 변화를 Differential Thermal Analysis(DTA, DTG-60H, Shimadzu)를 이용하여 관찰하였다. 분석용 시료는 서냉한 유리를 유발기

로 분쇄하여 30 ± 3 mg를 준비하였다. 측정 온도는 25~1000°C 범위로 하여 측정하였다. Y_2O_3 와 Fe_2O_3 첨가 유무에 따른 LAS 계 유리의 Thermomechanical Analysis(TMA, TMA Q400, TA Instrument Korea)를 이용하여 열팽창계수를 측정하였다. 샘플은 $10 \times 10 \times 5$ mm 제작하여 경면 연마하였고 승온 속도는 10°C/min 속도로 1000°C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정화 유리의 용융 특성 관찰

본 연구에서는 열충격 온도를 높이는 것을 가장 큰 목적으로 조성을 설계하였다. 선행 연구에서 β -quartz 고용체가 결정상으로 생성되기 쉽게 SiO_2 비중을 높이고 Li_2O 를 4 wt% 이하로, TiO_2 와 ZrO_2 조핵제 사용 비율은 각각 2.8 wt%, 2 wt% 유지하는 것으로 조성을 설정하였다. 조핵제로 $Zr(SO_4)_2$ 대체 사용해도 결정상 및 결정화 거동에 영향을 미치지 않으며, 용융 시 미용융물 발생을 억제해 유리 내에 균일한 ZrO_2 의 함유량 확인 및 유리 제조가 원활함을 확인하였다. 또한, 모유리를 860°C와 1000°C에서 4시간 열처리 후 얻어진 유리의 결정상은 각각 β -quartz solid solution의 단일 상 그리고 β -Spodumene 상을 제조하는데 유리함을 확인하였다[4].

EKC 조성을 바탕으로 Y_2O_3 , Fe_2O_3 그리고 Na_2O 포함에 따른 유리 용융 특성 차이를 관찰하였다. Y_2O_3 를 중량 대비 1 wt% 이상인 다량으로 사용하면 결정의 생성을 방해, 활성화에너지를 높여 내부 체적 결정화 하는 유리표면에 집중적으로 나타내는 결정화 거동으로 변경시키는 결과가 초래되기도 한다. 적절한 양을 사용해야 한다. Fe_2O_3 역시도 다량으로 사용하면, 유리를 어둡게 착색시킨다. 용해로 내부 바닥까지 열선 이동하는 것을 방해하여 균일한 유리 제조가 어렵고 많은 열 에너지가 소비되는 문제점이 있다.

실험 조성의 용융 온도는 1650°C가 넘고, 이는 고온 점도계를 이용해서 측정하는 범위를 벗어나기 때문에 용융 후 샘플링 형태로 특성을 판단하였다. 선행연구와

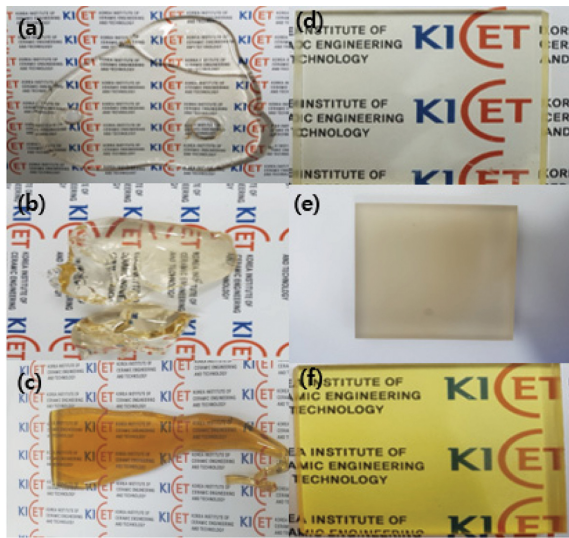


Fig. 2. Photographs of glass-ceramic samples: (a) EKC, (b) SIM-Y, (c) SIM-F, (d) SIM-N, (e) SIM-ADV, (f) SIM-S.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 LAS 계 유리는 유리 점도가 높아 1650°C 이상에서 용융한 다하여도 샘플링 하기에 어려운 단점이 있다. 좀 더 용융 특성을 향상하기 위해 (c) 조성에는 Na₂O를 0.5 wt%, (d)와 (e)에는 각각 1.05 wt%, 0.9 wt% 포함시켰다. 이를 통해 유리 용융 물의 점도가 낮아져 (a)와 (b) 용융 샘플과 비교해서 용융 특성이 향상 됨을 육안과 사진을 통해 확인하였다.

3.2. 열 시차 분석

EKC 조성 유리는 일반적으로 DTA의 결정화 발열 피

크 최대 온도(T_p)에서 +10°C까지 β-quartz 고용체상이나 β-eucryotite 상이 생성된다[4]. 그 이상 온도에서 열처리할 경우 β-Spodumene로 전이 되면서 유백화가 시작되는 경향이 강하다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 발열 피크 시작 온도(T_c)는 다음과 같다. EKC는 863°C, EKC-Y는 866°C, EKC-N는 867°C, EKC-ADV는 875°C 그리고 EKC-S는 851°C이다. 따라서 Table 2와 발열 피크 시작 온도를 기준으로 같이 열처리 온도를 설정하고 각각의 샘플을 열처리해서 핵생성 및 결정 성장을 하기 위해 4시간씩 열처리하였다[15].

3.3. 결정화 유리의 열 충격성 테스트

유리의 열 충격성은 유리가 온도 변화에 견딜 수 있는 최대 온도차(ΔT) 표시되고, 열팽창 계수, 영률, 열전도율, 푸아송비 등이 관련되어 있다.

$$\Delta T = \sigma(1 - \nu)/E\alpha \cdot S$$

여기서 σ: 파괴 응력(인장 강도), ν: 푸아송비(poisson's ratio), E: 영률, α: 선팽창계수이다.

식에서 푸아송비와 영률은 조성에 큰 영향을 받지 않으므로 열충격 온도를 높이기 위해서는 열팽창 계수를 제로(zero)에 최대한 가깝게 맞춰야 한다. Zero에 가깝게 유지하는 열팽창계수의 최대 온도를 높이는 것 또한 중요하다.

720~770°C에서 30분간 유지한 상태에서 상온에서 물에 넣어 급랭 시켰을 때 견디는 온도(ΔT) 측정된 결과는 다음과 같다. EKC 조성을 비롯한 EKC-ADV와 EKC-S

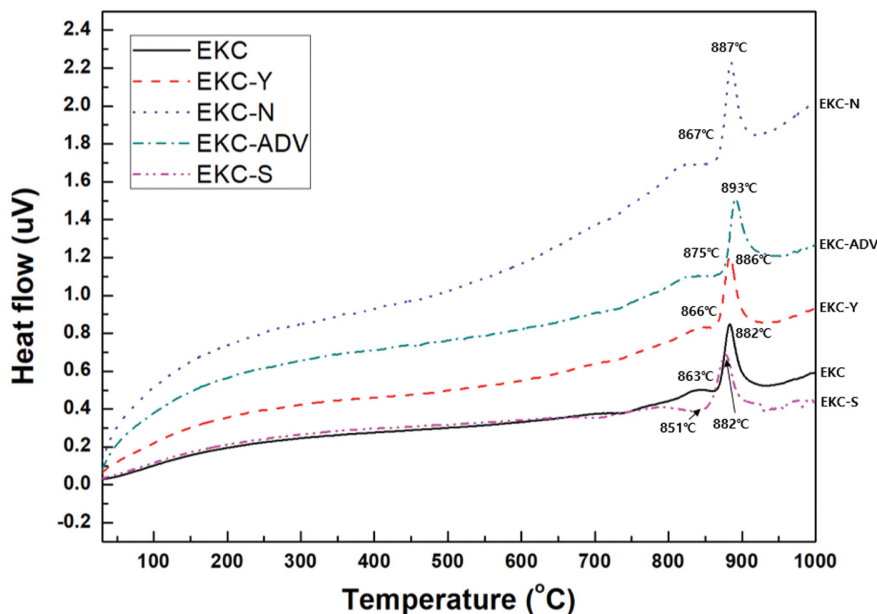


Fig. 3. DTA curves of glass samples.

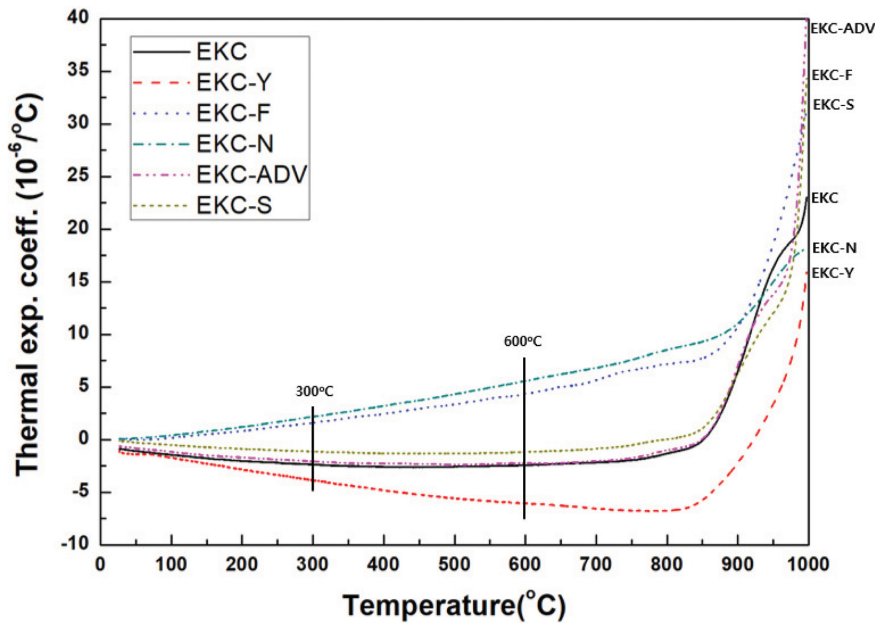


Fig. 4. Coefficient of thermal expansion of glass samples.

는 열충격 온도가 750°C, EKC-Y는 650°C, EKC-F와 EKC-N은 700°C 만족하였다.

3.4. 열팽창계수 분석

높은 열충격 저항을 가지려면 일반적으로 재료 내의 온도구배로부터 생기는 스트레인을 최소화하도록 가능한 열팽창계수가 작아야 한다. 본 실험의 목적은 열팽창계수가 상승하는 온도를 보다 더 높은 온도로 시프트함으로써 결정화 유리의 고온에서 사용상 안정성과 더 높은 온도 영역까지 열충격 저항성을 갖기 위해 EKC 유리에 Y₂O₃와 Fe₂O₃ 원료를 사용해 유리 열팽창계수를 측정하였고, 이는 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다.

선행연구에서 EKC 유리는 발열 피크 최대 온도 +10°C 범위까지 β-quartz 고용체 상이나 β-eucryotite 상이 생성된다[4]. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 EKC, EKC-ADV, EKC-S는 비슷한 그래프 거동을 보여주었다. 50~600°C의 열팽창 계수 측정 결과 EKC는 $-0.260 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, EKC-ADV는 $-0.266 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, EKC-S는 $-0.217 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며 zero에 가까운 값을 유지 후 EKC-ADV와 EKC-S 유리

Table 3
Coefficient of expansion of glass samples

Sample name	Thermal exp. Coeff. ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
	50~600 ($^{\circ}\text{C}$)	300~600 ($^{\circ}\text{C}$)
EKC	-0.260	-0.200
EKC-Y	-0.798	-0.684
EKC-F	0.850	1.018
EKC-N	1.377	1.570
EKC-ADV	-0.266	-0.560
EKC-S	-0.217	-0.190

는 850°C 근처에서 열팽창 계수가 상승하는 것을 확인하였다. EKC-Y는 50~600°C의 열팽창 계수는 $-0.798 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 가장 낮은 값을 보였지만 800°C 근처에서 열팽창 계수가 급격하게 증가하는 것을 관찰하였다. 또한 EKC-N, EKC-F 유리는 각각 $1.377 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $0.885 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 값을 나타내어 본 실험에서 목적하는 열팽창 그래프에 부합하지 않는다고 판단하였다.

위의 결과를 바탕으로 EKC-S와 EKC-ADV 유리를 EKC 유리와 비교해 5°C씩 구간을 나누어 살펴 보았고 이는 Table 4에 나타내었다. 열팽창계수가 $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

Table 4
The change of coefficient of expansion in high temperature zone

Sample name	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Thermal exp. Coeff. ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			Rapidly increasing temp. ($^{\circ}\text{C}$) (over $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
		770~800 ($^{\circ}\text{C}$)	800~830 ($^{\circ}\text{C}$)	830~850 ($^{\circ}\text{C}$)	
EKC	859	1.848	2.594	3.145	800~805
EKC-ADV	857	1.775	1.435	2.250	840~845
EKC-S	854	1.383	1.668	4.364	835~840

이상으로 급격하게 증가하는 온도 구간($5^\circ C$ 간격으로 구간을 나누었을 때 기준)이 $30\sim 40^\circ C$ 정도 높아졌음을 확인하였다.

이를 통해 열팽창 계수가 급격하게 상승하는 온도를 $800^\circ C$ 이상의 온도에서 보다 높은 온도로 시프트 함으로써 LAS계 결정화 유리의 고온에서 사용상 안정성을 갖추고 더 높은 온도 영역까지 열충격 저항성을 확보하였다.

4. 결과 및 고찰

조핵제 역할을 하는 ZrO_2 원료로써 $Zr(SO_4)_2$ 원료를 사용, Y_2O_3 를 포함해 결정화 크기를 미세화 시켜 조핵 온도를 낮추고, Fe_2O_3 를 포함해 β -Spodumene 전이를 저하시킨 투명 결정화 유리를 제조하였다.

열충격 테스트를 통해 $750^\circ C$ 를 만족, $800^\circ C$ 부근에서 열팽창계수가 급격히 상승 온도를 시프트(shift) 함으로써 $830\sim 840^\circ C$ 부근까지 열팽창계수가 매우 낮은 결정화 유리제조하였고 고온에서 사용상의 안정성을 높였다.

본 실험에서 채택한 조성의 LAS 계 유리는 고온에서 양호한 용융 상태와 우수한 열팽창 저항성을 보여준 것으로 판단되어 충분히 실용화가 가능 할 수 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 경석자원을 활용한 세라믹 원료산업 기반조성사업(R000614)으로 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] Y.W. Park and Y.W. Kim, "A study on the transparent glass-ceramics on Al_2O_3 - SiO_2 system", J. Kor. Ceram. Soc. 29 (1992) 223.
- [3] Y.G. Moon, T.Y. Lim, M.J. Lee, J.H. Kim, D.W. Jeon and J.H. Hwang, "Optimization of crystallization condition for transparent LAS glass-ceramic via differential thermal analysis", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 29 (2016) 101.
- [4] H.W. Park, J.S. Lee, T.Y. Lim, J.H. Hwang, Y.H. Ra, M.R. Noh, K.H. Seo and J.H. Kim, "The properties of glass ceramics of Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 system according to nucleation agent", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 28 (2018) 229.
- [5] G.H. Beall and D.A. Duke, "Transparent glass-ceramics", J. Mater. Sci. 4 (1969) 340.
- [6] M. Dressler, B. Rudinger and J. Deubener, "An in situ high-temperature X-ray diffraction study of early-stage crystallization in lithium aluminosilicate glass-ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 1421.
- [7] R. Roy, D.M. Roy and E.F. Osborn, "Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates: Eucryptite, spodumene and petalite", J. Am. Ceram. Soc. 33 (1950) 152.
- [8] H. Dislish and P. Hinz, "History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings", J. Non-Crystal. Solids. 48 (1982) 11.
- [9] K.S. Chun and J.J. Tak, "Low temperature preparation of transparent glass-ceramic using metal-alkoxides (1) synthesis and properties of porous monolithic gel in Li_2O - $1.7Al_2O_3$ - $8.6SiO_2$ ", Korean Ind. Eng. Chem. 18 (2007) 568.
- [10] B.M. Lee, S.M. Han, D.Y. Shin and K. Kimura, "Preparation of glass-ceramics using chulwon basalt", J. Kor. Ceram. Soc. 37 (2000) 205.
- [11] C.S. Ray and D.E. Day, "Ceramic transactions nucleation and crystallization in liquid and glasses", M. C. Weinberg, Vol. 30 (The American Ceramic Society, Ohio, 1993) p. 207.
- [12] S.W. Lee, B. Deshpande, R. Stevens and P. Knott, "Determination of nucleation rate curve for lead titanate glass by differential thermal analysis", Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 223.
- [13] Y.H. Wu, K.C. Hsu and C.H. Lee, "Characterization of Fe-doped lithium aluminosilicate glass-ceramic materials by synchrotron radiation techniques", J. Ceram. Soc. Jpn. 120 (2012) 420.
- [14] W. Zheng, J. Cheng, L. Tang, J. Quan and X. Cao, "Effect of Y_2O_3 addition on viscosity and crystallization of lithium aluminosilicate glasses", Thermochem. Acta. 456 (2007) 69.
- [15] C.S. Ray, X. Fang and D.E. Day, "New method for determining the nucleation and crystal-growth rates in glasses", J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 865.