

The properties of a low expansion glass ceramics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system

Bok-Hee Kim[†], Jung-Hoon Ko*, O-Jung Nam*, Woo-Jin Kang and Chang-Hoon Lee**

Div. of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

**Dept. of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

***GAT Co. Ltd., Kimjae-city, Kimjae 576-863, Korea*

(Received January 5, 2009)

(Accepted January 16, 2009)

Abstract The glass-ceramic of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system was investigated to develop the low thermal expansion materials. The glass of this system was heat treated at 775°C for 2 h for nucleation and subsequently at $825\sim 900^\circ\text{C}$ for 2 h for crystallization. The crystal structure of the glass-ceramic of this system was a single phase of β -quartz solid solution ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$). The thermal expansion of the glass-ceramic showed $4.40 \times 10^{-7} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ between $25\sim 300^\circ\text{C}$ and $1.56 \times 10^{-6} \sim 2.53 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ between $25\sim 800^\circ\text{C}$, higher than lower temperature range. The mechanical strength remained almost same at around high 110 MPa with heating temperature changes.

Key words Glass-ceramic, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Low thermal expansion, Nucleation, Crystallization, Mechanical strength, Solid solution

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 저팽창 결정화 유리의 특성

김복희[†], 고정훈*, 남오정*, 강우진, 이창훈**

전북대학교 신소재공학부, 전주, 561-756

*전북대학교 특성화대학원 수소연료전지공학과, 전주, 576-863

** (주)지에이티, 김제, 576-863

(2009년 1월 5일 접수)

(2009년 1월 16일 심사완료)

요약 저열팽창계수를 갖는 재료를 개발하기 위하여 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 glass-ceramics를 제조하고 그 특성을 조사하였다. 이 계의 유리를 775°C 에서 2시간 가열하여 핵생성시키고 $825\sim 900^\circ\text{C}$ 로 가열하여 2시간 결정화하였다. 결정화 유리의 결정구조는 단일상의 β -quartz solid solution($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$)이었고, 열팽창계수는 $25\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 $4.40 \times 10^{-7} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 를, 그리고 $25\sim 800^\circ\text{C}$ 에서는 $1.56 \times 10^{-6} \sim 2.53 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 를 보였으며 저온 영역의 열팽창율보다는 고온 영역의 열팽창율이 더 높은 값을 보였다. 이 계의 결정화 유리의 기계적 강도는 결정화 온도에 의존하지 않고 대체로 110 Mpa의 높은 값을 보였다.

1. 서론

결정화 유리(glass-ceramics)는 전기전자기기 부품 및 정밀 부품 등으로 그 용도가 다양해지고 있고, 최근에는 이들을 응용하고자 하는 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이 소재는 유리질을 매트릭스로 하고 내부에 수십 나노 크기의 결정입자를 무수하게 생성시키는 것으로 우수한 내열성 및 기계적 특성을 얻고 있다. 결정화 유리는 일반 유리와 같이 용융상태의 균질한 용체를 원하는

형상으로 성형하고 적절한 조건의 열처리로 제조되므로 기공을 내포하지 않으며 투명성을 확보할 수 있어서 소결법으로 제조하기 어려운 정밀 부품과 투명한 제품을 제조하는데 매우 적합하다[1, 2].

결정화 유리의 제조에서 중요한 변수는 유리의 조성과 석출되는 결정상, 잔류하는 유리상과 결정상의 비율, 결정의 형태 및 크기 등의 미세구조이고, 이들은 결정화 유리의 열적 특성, 전기적 특성, 화학적 안정성 및 기계적 특성 등에 관련된다. 특히 결정상의 미세구조는 투명성/불투명성, 강도, 인성, 가공특성을 포함한 기계적, 광학적 인 특성에 직접적인 영향을 미치는 중요한 인자이다[3].

유리가 결정화할 때는 먼저 유리 중에 핵이 형성되어 그 핵을 중심으로 결정이 성장한다. 따라서 유리 중에

[†]Corresponding author

Tel: +82-63-270-2380

Fax: +82-63-270-2386

E-mail: kimbh@chonbuk.ac.kr

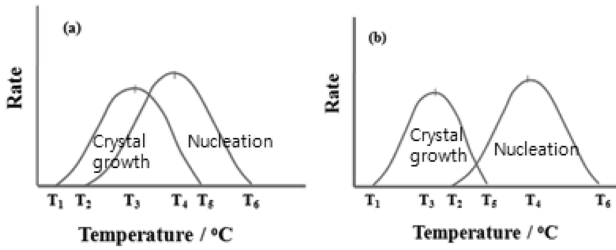


Fig. 1. Nucleation rate and crystal growth rate as a function of temperature.

다수의 미소한 결정을 균일하게 성장시키기 위해서는 먼저 유리 중에 다수의 핵을 균일하게 형성시킬 필요가 있다. Fig. 1은 핵의 형성속도 및 결정의 성장속도와 온도의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 1a에서 핵이 형성되는 온도 역($T_1 \sim T_3$)과 결정의 성장 온도 역($T_2 \sim T_6$)이 겹쳐 있어 가열에 의해 유리 중에 핵이 성장하기 시작하면 곧 그 핵을 중심으로 결정이 성장하기 시작하므로 초기에 생성된 핵으로부터 성장한 결정과 나중에 생성한 핵으로부터 성장한 결정의 크기가 다르게 되고 따라서 결정의 크기가 불균질한 분포를 보이게 된다. 이 경우에는 결정의 수와 크기를 제어하는 것은 불가능하다. 이것에 대해 Fig. 1b의 경우는 Fig. 1a와 달리 T_4 에서 다수의 핵을 생성시킬 수 있으므로 균질하고 미세한 크기의 결정을 성장시킬 수 있게 된다[4-6].

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 결정화 유리는 열팽창 계수가 0에 가까워 우수한 열적 안정성과 열충격 저항성을 가지고 있으므로 고온 폴리실리콘 TFT-LCD용 상판(color filter) 유리기판과 micro lens array 등, 기존에 사용되어온 fused quartz를 대체할 수 있고, 열적 안정성이 요구되는 PDP 제조공정의 panel 이송장치의 setter 및 cooktop panel로 이용되고 있으며 최근에는 주방환경의 개선 방안으로 조리 장치의 top plate에 적용되고 있다[7,8]. 본 연구에서는 cooktop panel 등에서의 응용에 적합한 결정화 유리를 제조하기 위하여 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리조성을 선정하고 핵생성 및 결정성장의 최적 조건을 조사하여 우수한 기계적 및 열적 특성을 갖는 결정화 유리를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 유리의 제조 및 특성조사

유리의 조성은 주성분으로 SiO_2 65 %, Al_2O_3 21 %, Li_2O 3.8 %, 보조성분으로 Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 를 5.5~7.5 %, 그리고 핵생성제로 ZrO_2 와 TiO_2 를 3~5 %로 선정하였으며 이들을 팬믹서를 사용하여 혼합하였다. 선정된 조성의 혼합물을 전기부스

터를 이용하는 5 ton/day의 용량의 전기 용융로를 이용하여 1680°C 에서 4시간 유지하여 균질한 용체를 제조하였으며 이를 1450°C 에서 유리판으로 성형한 다음, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 냉각속도로 상온까지 서냉하였다. 유리의 결정화 온도를 조사하기 위하여 각 온도에서 열처리한 시료를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 1100°C 까지 열분석(DSC, MacScience 9801 FA2)을 하였다.

2.3. 결정화 유리 제조

예비실험 결과로부터 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 800°C 이상에서 모유리를 열처리하는 경우에 결정화가 완료되는 것을 확인할 수 있었으므로 모 유리의 핵생성 온도로서 800°C 보다 약간 낮은 온도인 775°C 를 선정하였으며 결정화 유리를 제조하기 위하여 Fig. 3에 보이는 조건으로 시편을 열처리 하였다. 775°C 까지는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열하고 2시간 유지한 다음, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 $825 \sim 900^\circ\text{C}$ 로 가열하여 각 최고온도에서 2시간 유지한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도로 상온까지 냉각하였다.

2.4. 결정화 유리의 특성 조사

제조된 결정화 유리의 특성을 조사하기 위하여 Jeol

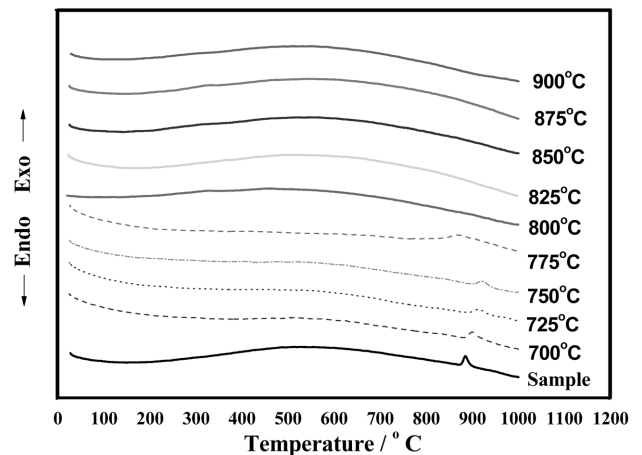


Fig. 2. DTA curves of the specimens preheat-treated at various temperatures.

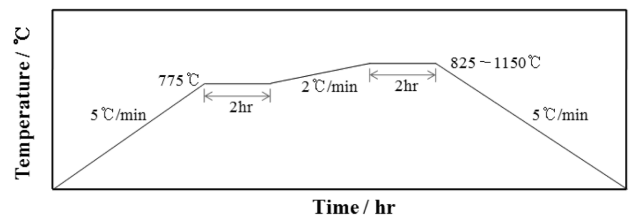


Fig. 3. Heating schedule for a glass-ceramics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system.

JSM-6400의 주사 전자현미경을 사용하여 결정화 유리의 미세구조를 관찰하고, 생성된 결정상을 Rigaku D/MAX-111A의 X선 회절분석기로 Cu K_α 를 이용하여 분석하였다. 열팽창율은 Netzsch DIL 402C dilatometer로 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 800°C 까지 측정하고, 기계적 강도는 Universal Testing Machine (5802 Engineer Dr.)으로 $30\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 의 시편을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정화 유리의 제조조건 확립

결정화 온도를 선정하기 위하여 제조된 유리 시편을 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 범위에서 25°C 간격으로 가열하고 각 최고 온도에서 2시간 유지한 다음, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도로 상온까지 냉각하였다. 열처리한 각 시편의 결정화 여부를 확인하기 위하여 각 온도에서 열처리한 시편과 모유리를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 시차열분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에 보였다.

Fig. 2의 DSC 분석 결과에서 알 수 있듯이 $700\sim 775^\circ\text{C}$ 로 열처리한 시편은 $885\sim 932^\circ\text{C}$ 범위에서 발열피크를 보였으며, 800°C 이상의 온도로 열처리한 시편은 더 이상의 발열 피크를 보이지 않았다. 열처리 하지 않은 모유리를 포함하여 $700\sim 775^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편이 보이는 발열피크의 각 최고 온도를 Fig. 4에서 나타내었으며, 시편의 열처리 온도가 높아질수록 발열피크의 온도는 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 775°C 열처리를 제외하고는 거의 직선적으로 상승하고 있다. 그러나 775°C

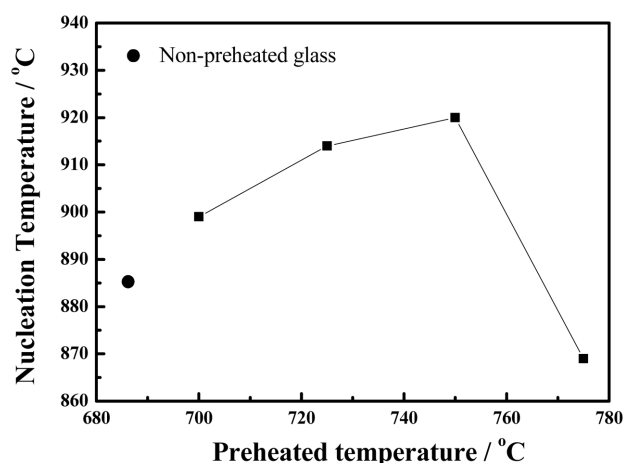


Fig. 4. The exothermic peak temperature changes as a function of the preheated temperature.

에서 열처리한 시편의 발열피크는 870°C 로 가장 낮은 온도에서 결정화되었으며 800°C 이상의 온도에서 열처리한 시편의 DSC 분석에서는 더 이상의 발열피크를 보이지 않았다. 775°C 에서 열처리한 시편은 이 온도에서 핵생성이 충분히 진행되었기 때문에 다른 어떠한 열처리 온도 보다 낮은 870°C 에서 결정화가 일어난 것으로 생각된다[9]. 또한 800°C 이상의 열처리에서는 이미 핵생성 및 결정화가 800°C 이하에서 완료되었기 때문에 더 이상의 변화가 일어나지 않는 것으로 생각된다. $825\sim 850^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 결정화한 시편은 투명한 상태를 유지하였으나 $875\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편의 경우에는 반투명 상태를 보였다.

DSC 분석 결과로부터 결정화 유리를 제조하기 위한 열처리 조건으로 Fig. 3에 보이는 바와 같이 결정화가 완료되는 800°C 보다 낮은 온도인 775°C 를 핵생성 온도로, 그리고 결정성장 온도로 $825\sim 900^\circ\text{C}$ 를 선정하여 실험하였다.

3.2. 결정화 유리의 특성

열처리한 시편의 결정상을 X선 회절기로 분석하고 그 결과를 Fig. 5에 보였다. 모유리 및 모유리를 750°C 까지 열처리한 시편의 경우에는 비정질 상태의 X선 회절패턴을 보여주고 있으며, 775°C 에서 열처리한 시편에서부터 결정이 생성하기 시작하여 열처리 온도가 상승할수록 X선 회절 피크의 강도가 높아지는 것을 알 수 있다. $775\sim 900^\circ\text{C}$ 까지의 열처리로 생성한 결정상은 β -quartz solid solution($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$)의 단일상을 생성하였다[10]. 열처리한 시편의 X선 회절패턴의 폭으로부터 식 (1)의 Scherer 식[11]을 이용하여 결정의 크기를 계산한 결과

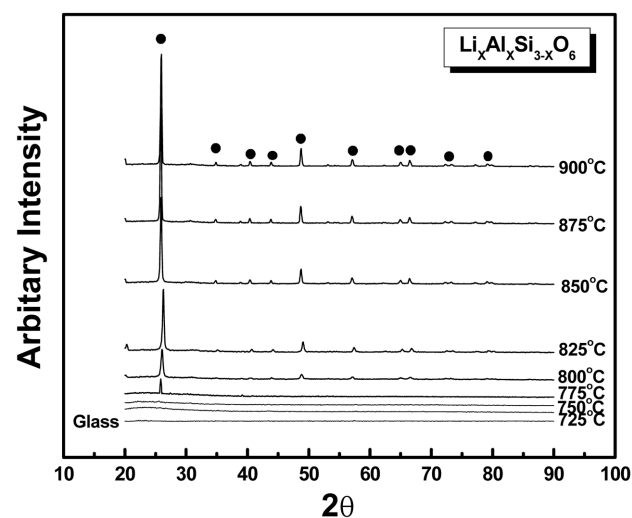


Fig. 5. XRD patterns of the specimens crystallized at $725\sim 900^\circ\text{C}$.

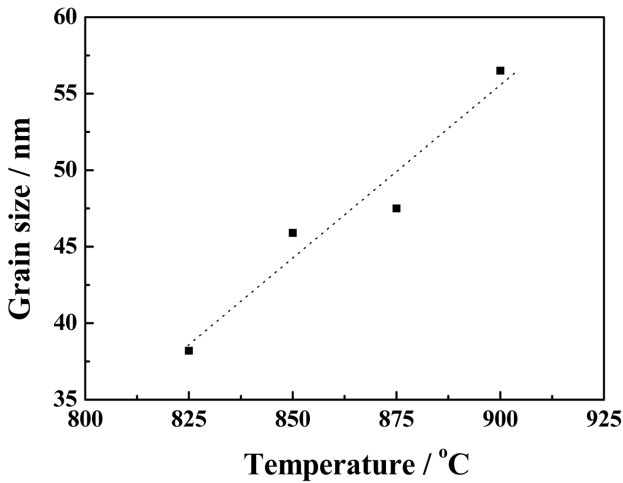


Fig. 6. Average crystallite size changes with heat treatment temperatures.

를 Fig. 6에 보였다. 각 온도에서 열처리한 시편의 결정자의 크기는 825°C에서 38.2 nm이었으며 온도가 상승할수록 결정의 크기가 열처리 온도에 직선적으로 증가하여 900°C에서 56.5 nm를 보였다.

$$d = \frac{K\lambda}{FW(C) \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

여기서 d : average crystallite size

K : constant ($K = 1$)

λ : wavelength of incident X-ray (0.15406 nm)

θ : diffraction angle

$FW(C)$: corrected integral FWHM (Full width at half maximum)

Fig. 2의 DSC 분석에서는 775°C에서 열처리한 시편에서까지도 결정화 피크가 나타나는 것으로부터 결정화가 완결되지 않았음을 확인할 수 있었고, 또한 Fig. 5의 X선 회절패턴으로부터는 800°C까지 결정화한 시편에서도 피크의 강도가 매우 약한 것을 보여주고 있어서 본 실험에서는 비교적 뚜렷한 β -quartz solid solution 단일상을 보이는 결정화 온도인 825°C 이상을 결정화 온도로 선정하였다. 따라서 핵생성 온도로는 결정화가 완료되지 않은 온도에서 가장 높은 온도인 775°C를, 그리고 결정화 온도로 뚜렷한 β -quartz solid solution 결정상을 보이는 825°C를 선정하여 Fig. 3과 같은 열처리 조건으로 결정화 유리를 제조하였으며, 결정화 유리의 압축강도 및 열팽창 특성 등의 특성을 조사하였다.

825°C 이상의 온도에서 열처리하여 결정화한 시편을 이용하여 3점 압축강도를 측정하였고 그 결과를 Fig. 7에 보였다. 열처리한 시편의 압축강도는 결정화 온도에 큰 변화를 보이지 않고 대체로 110 MPa 정도를 보였다. 이것은 775°C의 열처리에서 시편 내에 다수의 핵이 생

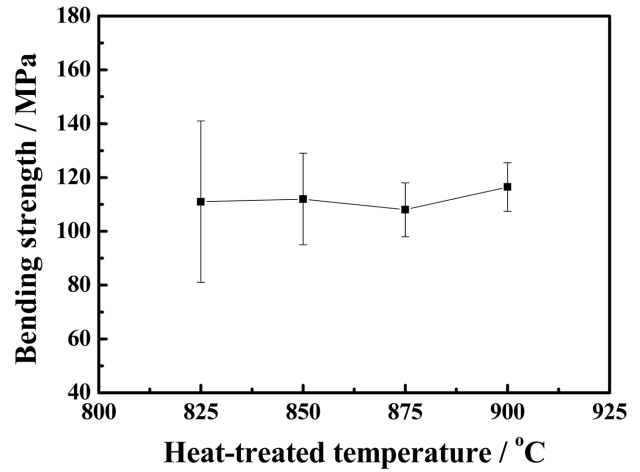


Fig. 7. Bending strength changes with heat treatment temperatures.

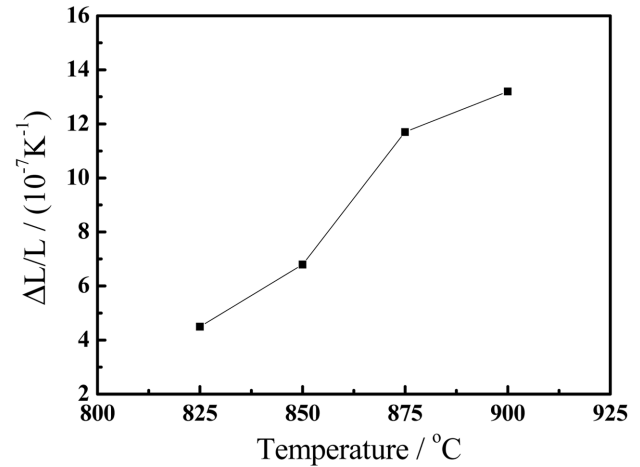


Fig. 8. Thermal expansion coefficient of the crystallized specimens between room temperature and 300°C.

성되어 열처리 온도가 상승할수록 결정이 성장하여 825°C에서 그 크기가 38.5 nm로부터 900°C에서 56.5 nm로 성장은 하였으나 이 결정의 크기 변화가 시편의 압축강도에는 별다른 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

결정화 시킨 시편의 열팽창 계수를 상온에서 800°C까지 측정하고 그 결과를 상온에서 300°C, 그리고 상온에서 800°C까지로 나누어 구했으며 그 결과를 각각 Fig. 8과 9에 나타내었다. 이와 같이 열팽창율의 온도범위를 300°C를 기준으로 하여 달리 나타낸 것은 cooktop panel의 사용 온도가 대체로 300°C 미만이고, 또 전체적인 온도 범위에서의 열팽창율을 구하기 위해서였다. Fig. 7에서 결정화 유리의 열팽창 계수는 825°C에서 열처리한 시편의 $4.40 \times 10^{-7} K^{-1}$ 로부터 900°C에서 열처리한 시편의 $1.33 \times 10^{-6} K^{-1}$ 까지로 결정화 온도가 상승할수록 거의 직선적으로 증가하였으며 증가폭이 매우 크게 나타났다. 이것은 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 결정화 온

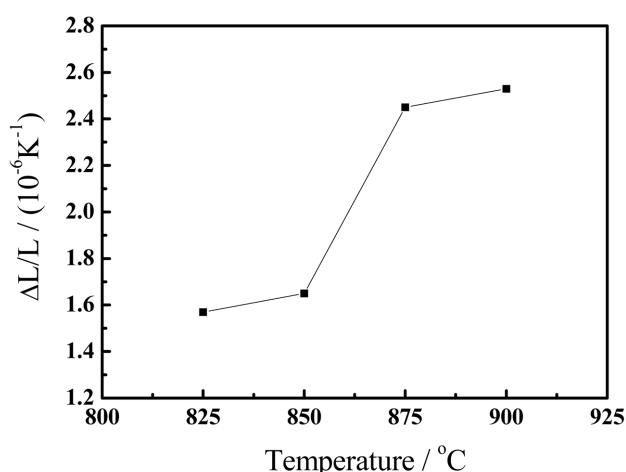


Fig. 9. Thermal expansion coefficient of the crystallized specimens between room temperature and 800°C.

도가 상승할수록 열팽창율이 높아지는 것은 결정자의 크기가 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 상온에서 800°C까지의 열팽창 계수도 300°C까지의 열팽창 계수와 같은 비슷한 경향을 보이고 있으나 열팽창율이 825°C의 $1.56 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로부터 900°C의 $2.53 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로 약간 높아진 것을 알 수 있다. 이것은 측정온도 범위를 300°C까지로 했을 때보다 대체로 크게 증가하였는데 이것은 측정온도가 800°C로 높아졌기 때문에 열팽창율이 높아진 것으로 판단된다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리를 제조하고 이를 결정화하는 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리의 결정화 온도는 775°C이었다.

2) 775~900°C의 열처리에서는 단일상의 β -quartz solid solution인 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ 결정상이 생성하였다.

3) 상온에서 300°C까지는 $4.40 \times 10^{-7} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 낮은 열팽창계수를 보였으며, 상온에서 800°C까지는 $1.56 \times 10^{-6} \sim 2.53 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 비교적 높은 열팽창 계수를 보였다.

4) 결정화 유리의 기계적 곡강도는 110 MPa로 열처리 온도에 영향을 받지 않았다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부와 한국산업기술재단에서 시행한 지역혁신인력양성사업의 지원으로 이루어졌음.

참 고 문 헌

- [1] Y.W. Park and Y.W. Kim, "A study on the transparent glass-ceramics on $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system", J. of the Korean Ceramic Society 29 (1992) 223.
- [2] G. Partridge, "An overview of glass-ceramics: Part 1-development and principal bulk applications", Glass Technology 35(3) (1994) 116.
- [3] G.H. Beall and D.A. Duke, "Transparent glass ceramic", J. Mat. Sci. 4 (1969) 340.
- [4] Y.-M. Sung, S.A. Dunn and J.A. Koutsky, "The effect of boria and titania addition on the crystallization and sintering behavior of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ glass", J. Eur. Ceram. Soc. 14 (1994) 455.
- [5] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", 2nd ed. John Wiley & Sons (1976) 361.
- [6] J.J. Shyu and H.H. Lee, "Sintering, crystallization and properties of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ doped $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_34\text{SiO}_2$ glass-ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 78(8) (1995) 2161.
- [7] G.H. Beall and L.R. Pinckey, "Nanophase glass-ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 5.
- [8] P.W. Mcmillan, "Glass-ceramic, academic", London (1979) 81.
- [9] R. Cioffi, P. Pernice, A. Aronn and A. Marotta, "Nucleation and crystal growth in a fly ash derived glass", J. Mater. Sci. 28 (1993) 6591.
- [10] T. Nagakane, Y. Himei, N. Kitamura, J. Nishii, K. Fukumi, A. Sakamoto and K. Hirao, "Optical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic crystallized under high pressure", J. Ceram. Soc. of Japan 114(2) (2006) 180.
- [11] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, "X-Ray diffraction -A practical approach", Plenum Press-New York and London (1998) 212.