

## 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<sup>†</sup>

*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<sup>†</sup>

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  $100\text{ nm}$  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

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

따라서 결정화 유리는 결정 입자 크기를 조절하여 열팽창 계수 조절이 가능하며 기계적 성질을 향상할 수 있다는 장점이 있다.

결정화 유리 중 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nSiO<sub>2</sub>(이하 LAS) 계 유리는 핵 형성제로 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>를 사용하며, 주요 결정상 열팽창 계수가  $-05\sim 20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  정도의 값을 갖는  $\beta$ -spodumene (Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>) 결정상이 유리 내에 포함되어 있기 때문에 일반유리보다 기계적 강도도 강하며, 내열성-내충격성이 매우 우수해 장시간 가열하여도 성질 변화가 적어 무기재료 분야에 활용도가 커 실용화되고 있다[7-9].

이러한 장점과 유리 고유의 특성인 방습성, 내열성, 내구성 및 성형의 용이성과 결정화에 의해 나타나는 물리·화학적 특성을 이용해 결정화 유리는 우주 산업, 기계 공업 재료, 전자 산업 및 건축 재료와 특수 주방용 재료로서 다양하게 응용되고 있다[10].

반면, LAS 계 유리에서 조핵제로 사용되는 지르코니아 (ZrO<sub>2</sub>)의 용점이 약 2700°C 매우 높고, 밀도 역시 6 g/cm<sup>3</sup> 높아 유리 용융 시 용융 물 하부에 ZrO<sub>2</sub> 함유량이 많아지는 문제점이 있다[11,12].

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 결정화 유리에 생성되는 결정 크기를 균일하고 작게 만들어 가시광선의 투과율이 우수하면서 투명한 결정화 유리를 제조하는 장점이 있다. 이는 결정성장속도를 억제시키는 효과가 있다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.2 wt% 이하로 사용하면, 투명한 결정상인  $\beta$ -quartz 상의 생성온도를 낮추는 효과가 있다. 중요한 역할은  $\beta$ -quartz 상에서  $\beta$ -Spodumene 상으로 전이하는 온도를 높여주는 역할을 해 더 높은 온도에서 투명 결정화 유리를 사용할 수 있다. 이와 더불어 열충격 온도 또한 높일 수 있는 장점이 있다[13,14].

본 연구에서는 낮은 녹는점과 밀도를 가진 황산지르코

늄(Zirconium sulfate, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)를 조핵제로 첨가함으로써 유리 제조 시 발생할 수 있는 침전 현상을 억제하며, 용융 온도를 낮추고, 첨가제가 유리 내부로 균일하게 침투하여 균질한 결정 성장이 가능하도록 하였다.

Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 기존에 사용하는 SnO<sub>2</sub> 함께 청징 효과를 나타내 기포 제거가 효과적으로 이뤄질 수 있으며, SO<sub>x</sub> 가스만 발생되기 때문에 포집이 쉬운 산화 이트륨(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)과 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 포함된 LAS 계 결정화 유리를 제조하였다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함해 결정화 크기를 미세화 시켜 조핵 온도를 낮추고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함해  $\beta$ -Spodumene 전이를 저하시켰다. 이는 750°C 이상의 열 충격성을 견디고 결정화 유리의 급격한 열팽창계수 상승 온도를 기존보다 높은 온도로 시프트(shift) 함으로써, LAS계 유리의 고온에서의 사용상 안전성을 높였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 유리 제조 및 결정화

유리의 기본 조성은 Li<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본으로 하고, 핵형성제로 TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 각각 2.8 wt%와 1.6 wt% 첨가하였다. 용융 온도를 낮추기 위해 Na<sub>2</sub>O와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 점도를 낮춰 유리 용융물의 유동성을 원활하게 하였다. 또한, Na<sub>2</sub>O를 첨가함으로써 열팽창계수를 조절하였다. 청징제로 SnO<sub>2</sub>와 조핵제 원료인 Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 사용하였고 추가적으로 MgO, CaO가 사용되었다. 결정화를 좀 더 미세화 시키고 조핵 온도를 낮추기 위해 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용했고,  $\beta$ -Spodumene 전이를 저하시킬 목적으로

Table 1  
Oxide composition (wt%) of LAS glass-ceramics

| Oxide composition (wt%)        | EKC    | EKC-Y  | EKC-F  | EKC-N  | EKC-ADV | EKC-S  |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 64.70  | 64.18  | 63.88  | 63.95  | 64.00   | 64.40  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20.90  | 20.15  | 20.15  | 20.15  | 20.00   | 20.60  |
| Li <sub>2</sub> O              | 3.67   | 3.75   | 3.72   | 3.72   | 3.72    | 3.60   |
| BaO                            | 2.50   | 2.55   | 2.45   | 2.45   | 2.45    | 2.20   |
| TiO <sub>2</sub>               | 2.80   | 2.80   | 2.80   | 2.80   | 2.80    | 2.65   |
| ZrO <sub>2</sub>               | 1.68   | 1.67   | 1.60   | 1.60   | 1.60    | 1.60   |
| ZnO                            | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00   | 2.00    | 2.00   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |        | 1.77   | 1.54   | 1.63   | 1.54    | 1.00   |
| Na <sub>2</sub> O              |        |        | 0.50   | 1.05   | 0.90    |        |
| CaO                            | 0.37   |        |        |        |         |        |
| K <sub>2</sub> O               | 0.85   |        |        |        |         | 0.75   |
| MgO                            |        | 0.15   | 0.15   |        |         | 0.15   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |        | 0.10   | 0.53   | 0.05   | 0.27    | 0.37   |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |        | 0.33   | 0.13   | 0.05   | 0.22    | 0.22   |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.53   | 0.55   | 0.55   | 0.55   | 0.50    | 0.46   |
| Total                          | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00  | 100.00 |

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      | $\beta$ -Quartz solid solution |
| EKC-Y       | 730°C-4 hr | 870°C-4 hr      | $\beta$ -Quartz solid solution |
| EKC-F       | 710°C-4 hr | 870°C-4 hr      | $\beta$ -Quartz solid solution |
| EKC-N       | 730°C-4 hr | 870°C-4 hr      | $\beta$ -Quartz solid solution |
| EKC-ADV     | 710°C-4 hr | 860°C-4 hr      | $\beta$ -Quartz solid solution |
| EKC-S       | 700°C-4 hr | 860°C-4 hr      | $\beta$ -Quartz solid solution |

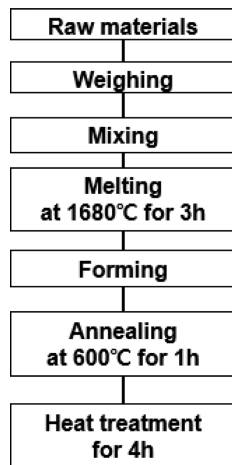


Fig. 1. Experimental procedure for preparing glass samples.

$Fe_2O_3$ 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,  $Na_2O_3$ 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  $30 \pm 3$  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  $\beta$ -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  $\beta$ -quartz solid solution의 단일 상 그리고  $\beta$ -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 어렵게 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

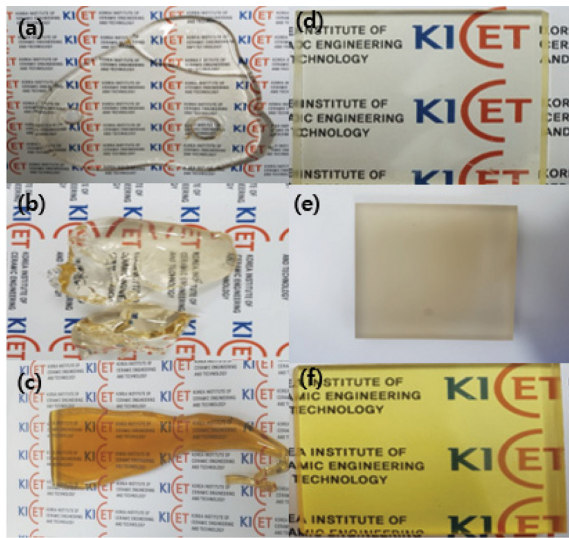


Fig. 2. Photographs of glass-ceramic samples: (a) EKC, (b) SIM-Y, (c) SIM-F, (d) SIM-N, (e) SIM-ADV, (f) SIM-S.

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 Na<sub>2</sub>O를 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<sub>p</sub>)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<sub>c</sub>)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

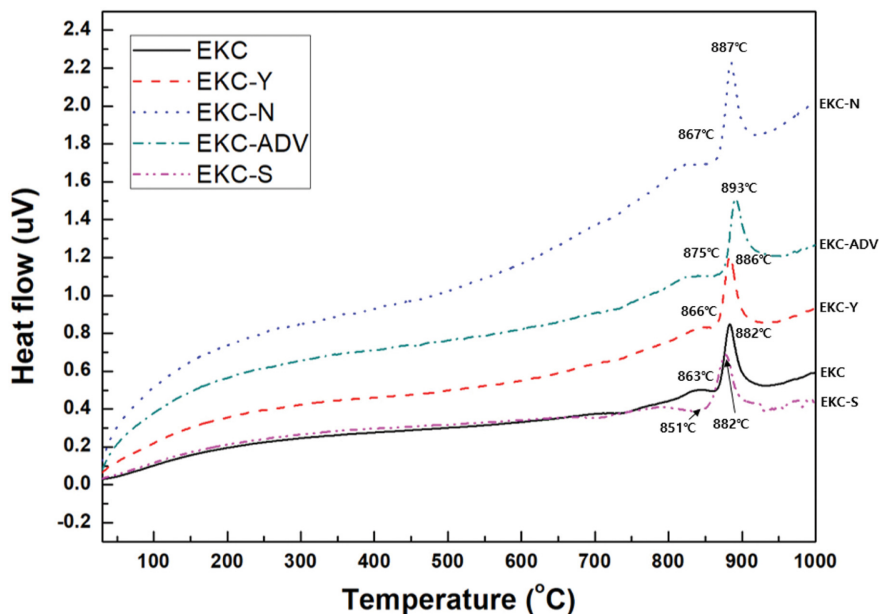


Fig. 3. DTA curves of glass samples.

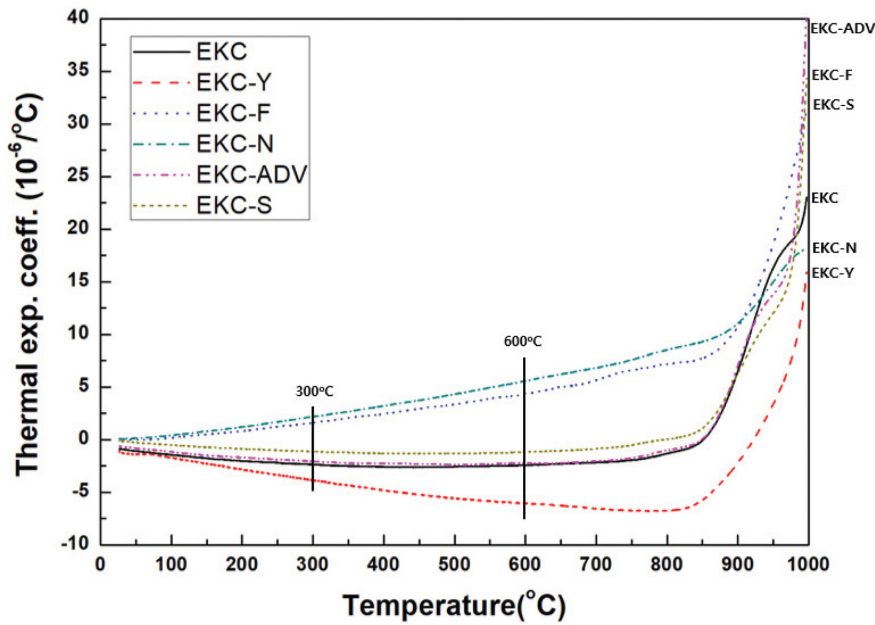


Fig. 4. Coefficient of thermal expansion of glass samples.

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 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. ( $^{\circ}\text{C}$ )<br>(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  $\beta$ -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  $Li_2O\cdot 1.7Al_2O_3\cdot 8.6SiO_2$ ", 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.