

LAS계 유리의 결정화 속도론 연구

이규호 · 김태호 · 정영준 · 김영석 · 나영훈 · 류봉기*

부산대학교 재료공학부

Kinetics of Crystallization in LAS Glass System

Kyu Ho Lee, Tae Ho Kim, Young Seok Kim, Young Joon Jung,
Young Hoon Na, and Bong Ki Ryu*

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

This paper presents results and observations obtained from a study of crystallization behavior in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) glass powders. Variable kinetic parameters have been obtained in order to investigate the crystallization behavior by using non-isothermal differential thermal analysis. LAS glass powders including B_2O_3 which induce a low firing process have been melted and crushed to obtain coarse and fine glass powder. In case of coarse particles with $88\ \mu\text{m}$, the crystallization have been generated at $649\sim 699^\circ\text{C}$, the crystallization of fine particles with $44\ \mu\text{m}$ have been observed at $640\sim 684^\circ\text{C}$ according to heating rate. In order to obtain the activation energy of crystallization (E_c) and Avramic constant (n), Kissinger and Ozawa equations have been used. The average activation energies of crystallization were [$44\ \mu\text{m}=48.09\pm 1\ \text{kcal/mol}$, $88\ \mu\text{m}=53.02\pm 1\ \text{kcal/mol}$] Avramic constant (n) were [$44\ \mu\text{m}=1.3$, $88\ \mu\text{m}=1.6$] in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) glass. Finally, we have observed the surface and bulk crystallization of β -spodumene were occurred simultaneously in this glass powder by using SEM (Scanning Electron Microscopy) and XRD (X-ray diffraction).

Keywords: crystallization kinetics, crystallization, LAS glass, sintering

1. 서 론

유리 재료는 일반 금속재료에 비해 강도, 내열성, 내화학성이 우수하여 보호막으로서의 코팅 재료로 널리 상용되고 있다.^[1] 그러한 유리 중에서 LAS계 조성의 결정화 유리는 유리 매트릭스 내의 생성되는 결정(β -spodumene 등)들의 고유 물성에 의해 매우 우수한 내열성 및 내화학성을 가진다.^[2] 하지만 이러한 glass-ceramic계 조성의 재료는 매우 낮은 T_c (crystallization Temperature)를 가짐에 따라 유리의 소성공정의 가능온도인 유리 물성의 T_s (glass softening temperature) 이상 공정 상의 금속 열 변형 온도 이하의 영역에서 결정화가 발생함에 따라 유리재료인 코팅층의 소성 정도는 매우 나빠진다. 이는 유리의 점성 유동에 의한 치밀화 거동에서 주 구동력인 점도가 이질적으로 생성되는 결정들에 의해 충분히 낮아지지 못하는 것으로 설명될 수 있다.^[3,4] 그리하여 타 유리조성에 비해 결정화가 잘 일어나는 LAS계 유리조성에 대한 소성공정에 있어서 치밀화와 결

정화의 동시발생을 피하기 위해, 최적 조건 설정과 결정화 거동의 분석은 매우 중요하다고 할 수 있다. 이에 우리는 이전의 실험에서 통계적 방법을 사용하여 실험변수를 온도와 시간으로 두어 본 실험 조성에 해당하는 유리 파우더의 핵 생성 온도와 결정성장의 온도 사이에서의 최적 소성 조건을 찾는데 성공하였다.^[5] 이와 더불어 이번 연구에서는 실험변수를 입자사이즈를 두어 열분석에 의한 결정의 속도론적 접근으로 LAS계 조성의 유리 파우더의 소성공정과정에 발생하는 결정화 거동을 분석하고자 한다.

DTA를 이용한 열 분석에 의한 결정화의 속도론적 접근 방법은 서로 다른 온도에서 핵 생성, 결정 성장 과정을 거쳐 현미경을 이용하여 핵의 수의 변화 및 결정의 형상 및 크기변화를 계산하는 종래의 방법^[6,7]보다 측정 분석과 실험의 용이성에 의해 오늘날 결정화의 거동을 분석하는데 많이 이용되고 있다.^[8,9] 본 연구에서는 이러한 속도론적 방법 중에서 보다 정확하고 의미 있는 활성화 에너지를 얻기 위해서는 결정화 기구가 구분되어야 한다는 사실에 근거를 둔 수정 Ozawa식^[10,11] 및 수정 Kissinger식^[12,13]들을 이용하여 DTA를 이용한 결정화 기구 및

*Corresponding author: bkryu@pusan.ac.kr

활성화 에너지 그리고 결정 성장의 차원수 등을 산출하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제작

본 연구의 전체적인 실험 방법은 그림 1과 같다. Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 (Aldrich, 순도99.9%)를 유발에서 혼합한 후 $10.5\text{Li}_2\text{O}-14.7\text{Al}_2\text{O}_3-58.1\text{SiO}_2-16.7\text{B}_2\text{O}_3$ (wt.%) 조성의 배치를 제조하였다. 이 배치를 백금도가니에 담아 전기로에서 800°C 에서 30분간 하소한 후 1400°C 에서 3시간 동안 용융시켜 강판 위에 부어 유리를 제조하였다. 제조된 유리를 유발에서 분쇄한 후, 입도 분리하여 평균경 $44\ \mu\text{m}$ 과 $88\ \mu\text{m}$ 의 파우더를 확보하였다.

2.2. 물성측정

열 분석 측정을 위해 Shimadzu TG/DTA-60 장비로 승온 속도 5, 10, 15, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 측정하여 최대 결정화 온도 (T_p) 및 FWHM(Full Wide Half Maximum)값을 확보하였다. 그리고 각 온도에서 결정화된 시편의 결정상을 관찰하기 위해 유리 벌크 상으로 열처리된 각각의 시편을 분쇄하여 파우더 측정법으로 XRD(X-Ray Diffraction, Rigaku, Cu $K\alpha$, 25KV, 30 mA) 이용하여 $4^\circ/\text{min}$ 로 10° 에서 80° 까지 측정하였다. 최종적으로 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-5400)을 통하여 결정의 형상을 확인하였고 이것을 crystallization kinetics로 구해진 결정성장의 차원수인 Avrami 상수 값과 비교하여 최종 결론을 내렸다.

2.3. Kinetics

열 분석 방법으로 DTA 결과 값을 다음의 Kissinger식^[14]에 대입하여 분석하였다.

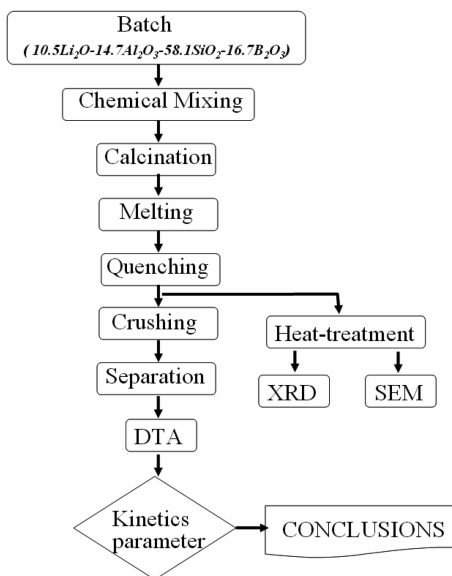


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment procedure.

$$\ln(\Phi/T_p^2) = -E_{ck}/RT_p + const. \quad (1)$$

여기서, E_c 는 결정화에 관한 활성화 에너지이며 T_p 는 DTA 곡선에서 최대 발열 곡선의 온도, R 은 기체상수, Φ 는 측정 시 승온속도이다. 이러한 Kissinger식은 결정화시 핵수가 동일하다는 가정하에 제안된 식이며, 그리하여 결정화시 핵수의 변화가 없다면 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 직선 기울기를 통해 각 유리 시편에 대한 결정화에 관한 활성화 에너지가 산출될 수 있다. 하지만 일반적으로 유리의 결정화시 핵수는 변화하므로 Matusita와 Sakka^[12,13]는 Kissinger 식에 결정성장의 차원수와 Avrami 상수 값을 이용하여 다음과 같이 보정하였다.

$$\ln(\Phi^n/T_p^2) = -mE_c/RT_p + const. \quad (2)$$

여기서, E_c 는 활성화 에너지이고, n 은 Avrami 상수, m 은 결정성장의 차원수이다. 결정화 kinetics에 의해 산출된 Avrami 상수가 1부근의 값을 가지면 표면결정화가 우세하게 되고, 3부근의 값을 가지면 체적결정화가 우세하게 된다. 그래서 Matusita와 Sakka는 Kissinger식은 승온속도에 상관없이 핵수가 일정하다는 가정하에서 이루어진 것으로 보고 승온속도에 비례하여 생성되는 핵수는 적어진다고 판단하여 체적결정화가 지배적인 경우에는 결정성장의 차원수를 $m=n-1$ 임이 타당함을 입증하였다.^[12,13] 또한, 표면결정화가 우세할 경우는 결정성장의 차원수가 핵수의 변화와 무관하여 $m=n=1$ 이 되어 기존의 Kissinger 식과 같음을 보고하고 있다. 또한 Matusita 등^[10,11]은 Ozawa식을 수정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\ln[-\ln(1-x)/T_p^2] = -n \cdot \ln\Phi - 1.052mE_c/RT_p + const. \quad (3)$$

여기서, x 는 유리 내에 생성하는 결정의 체적분율이다. 이 식을 $\ln\Phi$ 에 대해 미분하면 $\ln[-\ln(1-x)]$ 에 대해 다음과 같은 관계식이 성립하게 된다.

$$\left. \frac{d\ln[1-\ln(1-x)]}{d\ln\Phi} \right|_T = -n \quad (4)$$

이 식에 의해 Avrami 상수값은 결정되고 다시 이것이 식(3)에 대입하여 각 승온속도의 T_p 에서의 체적분율의 변화가 없다고 가정하면 $\ln\Phi$ 와 $1/T$ 에 대해 도식화 됨으로써 최종적으로 mE_c/R 값을 결정할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 여러 가지 가정하에서 산출된 속도론적 상수값들을 각각 구하여 서로 비교하였다. 그리하여 최종적인 결과치의 타당성을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Non-isothermal differential thermal analysis

본 실험의 조성 $10.5\text{Li}_2\text{O}-14.7\text{Al}_2\text{O}_3-58.1\text{SiO}_2-16.7\text{B}_2\text{O}_3$ (wt.%)의 유리 파우더의 각 입자사이즈별 DTA 관측 결과는 그림 2, 3에 나타나 있다. 그림 3은 평균경 $88\ \mu\text{m}$ 인 유리 파우더에 대한

결과값으로 최대결정피크(Tp) 값이 승온 속도에 따라 649°C~699°C 범위에서 나타났고, 그림 3의 평균경 44 μm 이하의 유리 파우더의 최대결정피크(Tp) 값은 조립의 경우보다 낮은 640°C~684°C 영역에서 나타났다. 이러한 이유는 표면결정화 우세 시 낮은 평균 입자사이즈에 의한 전체 면적의 증가에 의한 것으로 판단된다.^[15] 그림 2, 3에서 보여진 것과 같이 승온 속도가 빨라짐에 따라 높은 온도 영역으로 Tp 값이 이동되는 현상은 JMA(Johnson-Mehl-Avrami)식에 표현된 승온 속도 증가에 따른 핵 생성 시간의 감소에 의한 핵 밀도 감소에 기인된 것이다.^[16,17]

3.2. Kissinger method

결정화 활성화 에너지를 구하기 위해, 위의 DTA결과를 식(1)

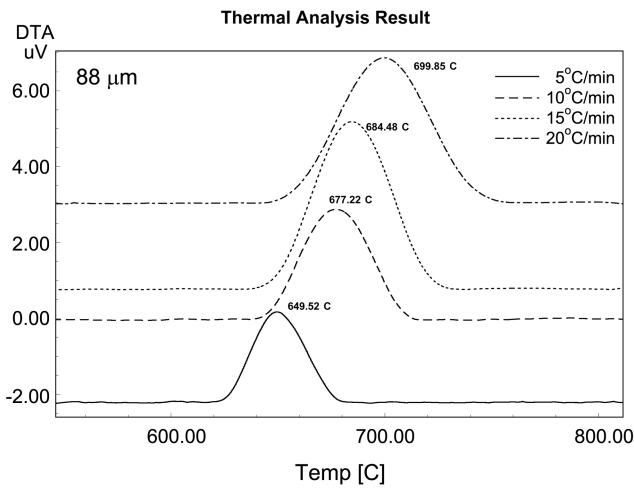


Fig. 2. DTA curves of 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt. %) glass powder with 88 μm particle size for Φ of 5, 10, 15 and 20°C/min.

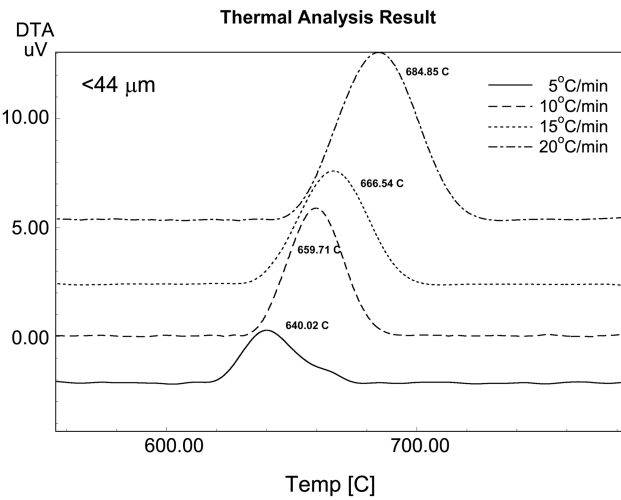


Fig. 3. DTA curves of 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt. %) glass powder with <44 μm particle size for Φ of 5, 10, 15 and 20°C/min.

에 대입하여, 그림 4와 같이 ln(Φ/Tp²)에 대해 1000/Tp의 함수로 나타내었다. 미분과 조립의 Kissinger 그래프의 기울기에 의한 활성화 에너지는 표 1에 나타내었다. 한편 표 1에서 나타내어진 Augis-Bennett 식^[18]에 의한 Avrami 상수 값의 계산은 다음 식을 이용하였다.

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \frac{T_p^2}{E/R} \tag{5}$$

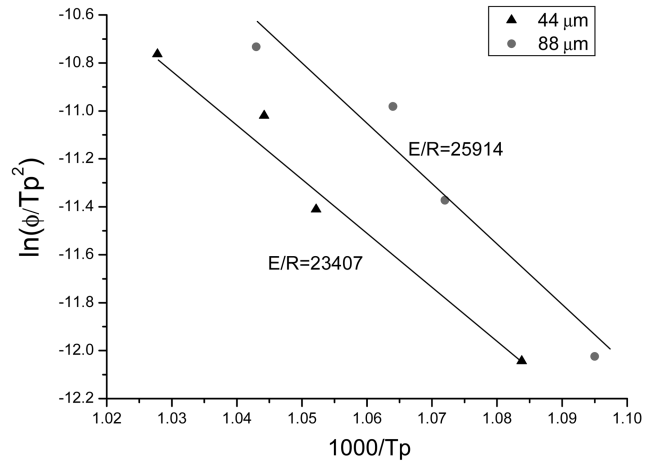


Fig. 4. Kissinger plot for 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt %) glass for Φ of 5, 10, 15 and 20°C/min.

Table 1. Value of the activation energy and Avramic constant for 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt.%) glass

	Activation energy (kcal/mol)		Avrami constant (n)	
	Kissinger	Ozawa	Augis-Bennett	Ozawa
44 μm	46.81±1	49.36±1	1.32	1.37
88 μm	51.82±1	54.21±1	1.61	1.65

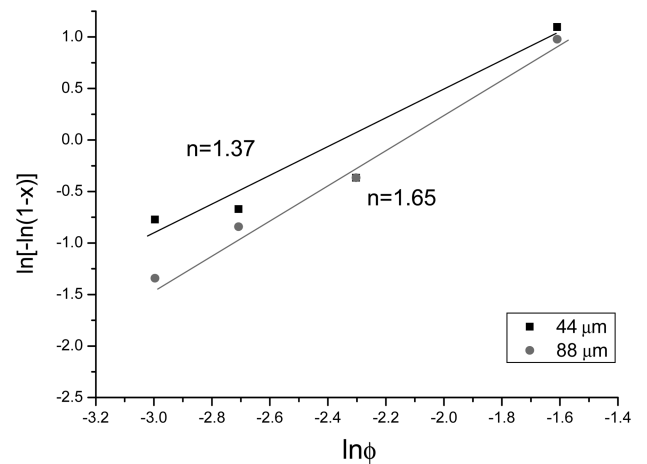


Fig. 5. Ozawa plot for 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt. %) glass for Φ of 5, 10, 15 and 20°C/min.

여기서, n 은 Avrami 상수이고 ΔT 는 DTA 곡선에 있어 FWHM (Full-Wide-Half-Maximum) 값이다.

3.3. Ozawa method

그림 5은 수정 Ozawa식인 식(4)에 대해 플로트한 결과로 기울기는 Avrami 상수값을 나타낸다. 이러한 결과 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃(wt.%)의 유리 파우더의 Avrami 상수 값은 조립의 경우 1.3 그리고 미분의 경우 1.6의 값을 가짐을 확인하여 Augis-Bennett 식에 의한 값과 거의 일치함을 확인하였다, 또한 Ozawa 방법에 산출된 각각의 Avrami 상수값을 이용해 그림 6과 같이 식(3)에 의거하여 $\ln\Phi$ 값을 1000/Tp값으로 도식화하여 활성화 에너지를 구하였다.

3.4. Crystalline phase

한편 벌크상 유리의 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 그림 7

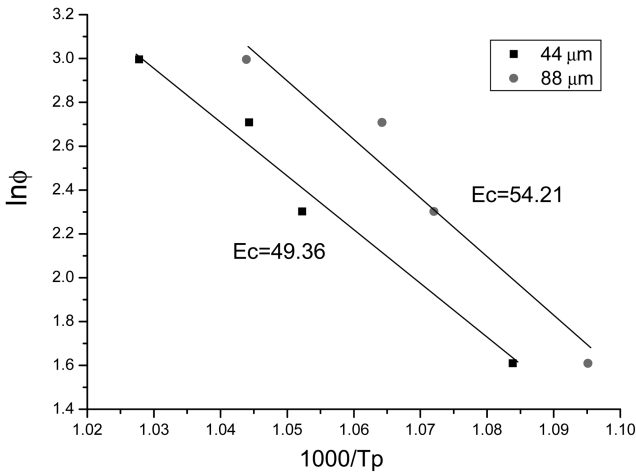


Fig. 6. Ozawa plot ($\ln\Phi$ against 1000/Tp) for 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt.%) glass for Φ of 5, 10, 15 and 20°C/min.

에 나타내었다. 600°C에서 1시간 열처리한 유리의 XRD 패턴은 약간의 미세한 결정 피크를 보였지만 열처리하지 않은 모유리의 XRD 패턴과 거의 흡사하였고 명확한 피크를 보인 것은 700°C에서 열처리한 유리 시편에서 나타났다. 그 이상의 온도 800°C, 900°C에서의 열처리 시편 또한 같은 결정상 피크를 나타내어 결정상 전이에 대한 것은 관찰되지 않았다. 한편 700°C 이상의 온도에서 나타난 XRD 패턴에 대한 결정상 분석결과, 그것은 전형적인 LAS계 유리에서 나타나는 β-spodumene 임이 확인된다. 일반적으로 Li₂O가 2.5 wt.%보다 많이 함유한 LAS계 유리에서 나타나는 전형적인 결정상은 β-quartz, β-eucryptite, β-spodumene가 있고, 지금까지 보고된 결과^[19-21]에 따르면 β-quartz는 일반적으로 불안정하여 잘 형성되지 않으며 주로 SiO₂, Al₂O₃ 사면체에 틈새 양이온으로 Li가 치환된 β-eucryptite (Li₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂)가 나타나고 열처리가 더욱 고온으로 갈수록 β-spodumene(Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂)로의 상전이가 일어난다고 보고되고 있다. 그러나 이번 실험에서는 이러한 경향성과 달리 처음 발생하는 결정상이 β-spodumene으로 나타났는데 이는 Li₂O, Al₂O₃, SiO₂ 외 저융점 소성을 목적으로 첨가된 B₂O₃가 network former로써 Li와 Al과 결합하여 SiO₂의 상대적 비가 높아진 것으로부터 비롯된 것으로 생각된다.

3.5. Scanning Electron Microscopy

그림 8는 800°C에서 1시간 열처리한 유리 시편을 1% HF로 10초간 에칭하여 SEM관측한 결과이다. Ray and Day^[22]에 따르면 Avrami 상수가 $n=1$ 이면 1차원 결정성장이 일어나 침상형 결정이 발견되고 $n=2$ 이면 2차원인 판상, $n=3$ 이면 3차원 구형의 결정성장이 일어난다고 밝히고 있다. 이번 실험의 결정화 속도론적 접근으로부터 계산된 Avrami 상수 값은 유리 파우더의 입자 크기와 상관없이 모두 $1 < n < 2$ 값을 나타냈으므로 결정의 형상이 침상 혹은 판상의 결정으로 나타날 것으로 예상하

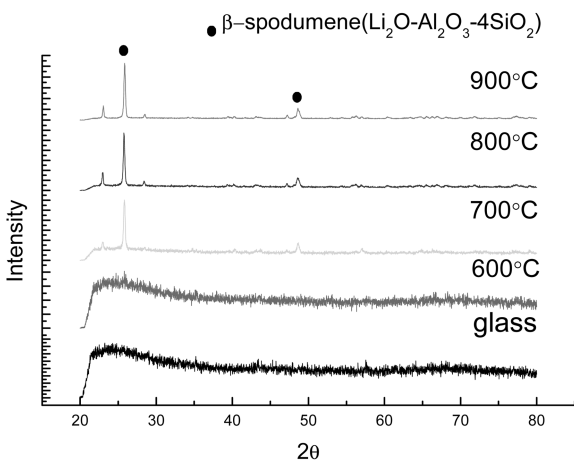


Fig. 7. XRD patterns of heat-treated 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃ (wt.%) glass at each.

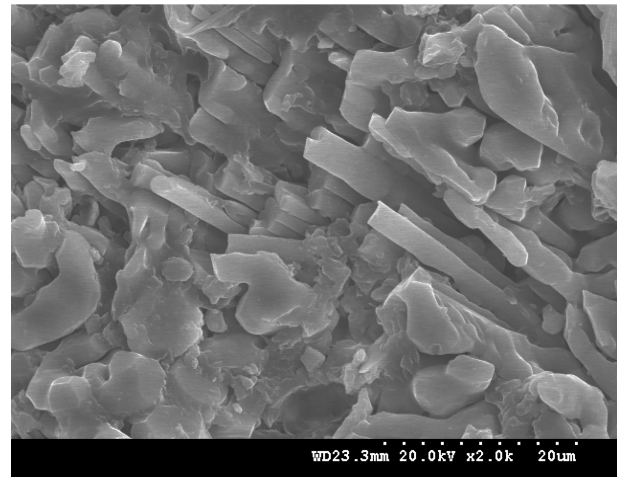


Fig. 8. SEM micrograph of sample heat treated at 800°C for 1hour and etched by 1% HF for 10 seconds.

였고 이는 그림 8에 나타난 SEM 결과와 잘 일치하여 비등온 시차열분석을 통한 속도론적 접근의 타당성을 잘 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이번 연구에서는 비등온 시차열분석법을 이용하여 조성 10.5Li₂O-14.7Al₂O₃-58.1SiO₂-16.7B₂O₃(wt.%) 유리 파우더의 소성 시 발생하는 결정화 거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이번 실험 조성 유리파우더의 열처리시 발생하는 결정인 β-spodumene의 최대 결정화 온도는 44 μm 사이즈인 경우 640°C~684°C이었으며, 88 μm 사이즈인 경우는 그보다 높은 649°C~699°C에서 결정화 피크가 나타났다.

2. 44 μm 유리 파우더의 결정화 활성화 에너지는 Kissinger 및 Ozawa 법의 평균 값이 48.09±1 kcal/mol이었고, 88 μm인 경우는 그보다 높은 53.02±1 kcal/mol이었다.

3. 결정화 거동의 차원수인 Avrami 상수(n) 값은 속도론적 접근방법에 따라 큰 차이 값을 나타내지 않았으며, 44 μm 유리 파우더 경우 n=1.3, 88 μm인 경우 n=1.6의 값을 가져 1차원 결정성장의 침상과 2차원적 판상의 결정이 동시에 발생되었다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 한국과학기술부에서 주관하는 NCRC (National Core Research Center) 사업 지원으로 수행되었음 (R15-2006-022-02001-0).

REFERENCES

1. O. N. Tkacheva, V. E. Gorbatenko, and A. G. Tkachev, *Glass and Ceramics* **47**, 197 (1990).
2. M. Guedes, A. C. Ferro, and F. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram.*

- Soc.* **21**, 1187 (2001).
3. J. Frenkel, *J. Phys.* **5**, 385 (1945).
4. M. O. Prado and E. D. Zanette, *C. R. Chimie* **5**, 773 (2002).
5. K. H. Lee and B. K. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.* **44**, 451 (2007).
6. P. F. James, *Phys. Chem. Glasses* **15**, 95 (1974).
7. E. D. Zotto and A. Galhardi, *J. Non-cryst. Solids* **104**, 73 (1988).
8. H. C. Park, S. H. Lee, B. K. Ryu, and I. Yasui, *J. Mater. Sci.* **31**, 4249-4253 (1996).
9. S. H. Lee, B. K. Ryu, and H. C. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.* **31**, 1545 (1994).
10. K. Matusita, T. Kmatsu, and R. yokota, *J. Mater. Sci.* **19**, 291 (1984).
11. K. Matusita, K. Miura, and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **94**, 941 (1986).
12. K. Matusita and S. Sakkaa, *Phys. Chem. Glasses* **20**, 81 (1979).
13. K. Matusita and S. Sakka, *J. Non-cryst. Solids* **38-39**, 741 (1980).
14. H. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
15. H. S. Kim, R. D. Rawlings, and P. S. Rogers, *J. Mater. Sci.* **24**, 1025 (1989).
16. W. A. Johnson and R. R. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **135**, 416 (1939).
17. M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
18. H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *J. Non-cryst. Solids* **54**, 253 (1983).
19. M. J. Buerger, *Am. Mineralogist* **39**, 600 (1954).
20. P. E. Doherty, D. W. Lee, and R. S. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 77 (1967).
21. T. I. Barry, C. Clinton, L. A. Lay, and R. P. Miller, *J. Mater. Sci.* **4**, 596 (1969).
22. C. S. Ray and D. E. Day, *Ceramic Transactions Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses*, p. 207-223, The American Ceramic Society, Ohio (1993).