

내열충격성 및 적외선 투과 글라스세라믹 제조 및 특성 분석

변우봉, 박용배, 김요희
한국전기연구원

Study about glass-ceramic tube having low thermal expansion and IR transparency

W.B.Byun, Y.B. Park and Y.H.Kim
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - 내열 충격성 및 적외선 투과를 갖는 LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 글라스세라믹스를 제조하였다. 본 연구에서는 LAS계에 TiO₂를 핵형성제로, 점도를 감소시키기 위해 P₂O₅를 첨가하여 유리를 제조한 후, 글라스세라믹 결정상을 석출시켰다. 석출된 주 결정상은 β-eucryptite(SS)이었으며, 열팽창 계수가 거의 제로에 가까운 값을 얻었다. 또한 선택적인 스펙트럼의 흡수를 위한 color dopants에 대한 기초 자료 등이 조사되었다.

1. 서 론

미국 Corning 사의 stookey[1]에 의해 처음으로 결정화유리(glass-ceramics)를 제조한 이후 많은 연구자에 의해 여러 가지 조성계의 결정화유리가 연구되고 실용화되었다.[2] 이러한 결정화유리 중에는 투명성을 해 주기 위해 결정입의 크기를 가시광 파장보다 작게 해야 한다. 그러나, 지금까지 이러한 결정화유리는 주로 높은 투과율과 높은 열저항을 갖는 글라스세라믹 제품을 가지고 있으나, 선택적인 스펙트럼 영역에서의 투과나 반사의 기능을 갖는 제품 개발은 없다.

냉장고에서 성에 제거(ice melting)를 위한 발열체의 보호막으로 사용되어질 수 있는 결정화 유리는 다음과 같은 특성을 가져야한다. 첫째 비교적 고온에서 낮은 열팽창계수(높은 열충격 저항)를 가져야 하고, 둘째는 튜브로 제작이 용이하기 위해 낮은 점도성을 가져야 하며 마지막으로 효율 향상을 위해서 성에(ice)만 쉽게 흡수할 수 있는 빛만을 투과해야 한다. 위에서 언급한 성질들은 TiO₂로 핵 생성된 lithium aluminosilicate 계의 결정화 유리(글라스세라믹)를 사용하여 만족시킬 수 있다. 이러한 글라스세라믹스의 낮은 열팽창계수(CTE)는 결정상의 석출(β-eucryptite solid solution, SS)과 밀접한 관계를 가지고 있다. 투명한 글라스세라믹스는 전세계적으로 많이 생산되고 있으나, 이러한 세라믹으로부터 튜브의 제조는 작업온도에서 높은 melt 점성도와 높은 결정화 온도 및 글라스세라믹스를 액상 온도까지 가열시킬 수 없다. 따라서 본 연구에서는 LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 글라스에서 결정상으로서 β-eucryptite SS를 가지면서 점도 및 내열충격성의 열팽창 계수 등에 영향을 미치는 성분들의 최적의 조성을 찾는 것이 주 목적이다.

2. 본 론

2.1 이론적 배경

2.1.1 Melt의 결정화를 결정하기 위한 방법

모든 결정화 유리는 2차 열처리 동안 대부분 결정화 되는데 유리의 약 60~70 체적분율까지 결정으로 바뀐다. 결정화 유리에 대하여, T_{ucb}(upper crystalline boundary)는 1시간 유지 후 T_L(액상온도)과 일치한다. Gutkina는 T_{ucb}가 결정화의 평가에서 가장 안정된 인자임을 증명하였다. 따라서 우리는 melt로부터 튜브를 제작하는 유리제조 관점에서 그것이 가장 중요한 특성임을 믿고 있다. 이러한 과정은 10³ ~ 10⁵의 Ps 점도에서 일어난다.

$$\Delta = \log \eta_{ucb} - 3$$

여기서, η_{ucb} 는 높은 결정화 경계점에서의 점도이며, 불투명성에 대한 저항의 크기를 평가하도록 해준다. 따라서 본 연구에서는 결정화 정도의 능력을 평가하는 기준으로써 이러한 인자들과 η_{ucb} 를 선택했다. 물론 그것이 가능할 때 결정화 온도범위와 그것의 강도의 정도를 평가하는데 사용했다. Δ 가 높으면 높을수록 유리가 불투명성의 저항은 커지고, 제조과정이 더 쉬워진다. 또한 점도는 다음과 같은 식에 의해 평가되었다.

$$\eta = k \cdot \Delta \cdot \theta$$

여기서, k는 상수이고, θ 는 angle of twisting of elastic thread이다. 용융 온도는 Pt/PtRo의 열전대로 측정되었다.

2.2 점도에 화학조성의 영향

유리 용융 점도의 온도 의존성은 다음과 같은 실험실적인 식을 사용하였다.

$$\log \eta = A + B/T^2$$

여기서 T는 온도, A와 B는 상수들이다. 이러한 식은 결정화가 일어나지 않는 온도 범위에 대해서는 적용된다. 결정화가 시작될 때 $\log \eta$ 와 $1/T^2$ 사이의 직선관계로부터의 이탈이 점도를 측정하는 동안 관측되었다.

2.2 실험 방법

본 실험에 사용된 시료는 1급을 사용하였다. 기초 유리는 핵생성제로서 4.5mol%의 TiO₂를 고정시켰으며, Al₂O₃와 Li₂O의 비를 1:1.25, 1:1.5와 1:1.75로 변화시켰을 때 이들의 조성비에 따른 특성을 비교하였다.

또한 본 실험에서는 점도를 낮추기 위해 P_2O_5 를 12.5mol% 까지 변화시켰다. 표 1은 본 실험에서 사용한 각 성분들의 함유량을 나타낸 것이다.

표 1 실험에 사용된 각 성분들의 함량

Components	함유량(mol%)
SiO_2	40~70
Al_2O_3	12.5~30
Li_2O	10~20
P_2O_5	0~12.5

2.3 실험 결과 및 고찰

2.3.1 유리의 결정화에 조성의 영향

4.5mol% TiO_2 로 핵생성된 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 계에서 유리의 결정화가 연구되었다. 연구된 조성은 표 1에 나타내었다. 여기서는 유리의 결정화와 점도에 영향을 주는 SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , P_2O_5 의 조성변화와 Li_2O 위에 Al_2O_3 의 잉여의 조성의 영향에 대하여 조사되었다. 2.5mol%에서 12.5mol%까지의 범위에서 첨가된 P_2O_5 의 영향이 $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25, 1 : 1.5$ 와 $1 : 1.75$ 에 위치되어있는 조성에 대해서 조사되었다. P_2O_5 는 Al_2O_3 의 동등한 molar양으로 함께 첨가되었고, 이때 첨가된 양 만큼 SiO_2 의 양이 소비되었다. 또한 이러한 유리들의 성질에 몇가지 알카리-와 알카리토산화물의 영향이 조사되었다. 계의 phase diagram을 모르고서는 결정화에 관한 데이터를 요약할 수 없다는 것은 잘 알려진 사실이다. $Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ 계의 phase diagram은 알려지지 않았지만 어떤 일반적인 결론이 도출될 수 있다. 50mol%~70mol%의 SiO_2 , Li_2O 에 비해 Al_2O_3 의 조성이 조금 많은 ($Al_2O_3-Li_2O$) ≤ 6mol% 및 P_2O_5 가 첨가되지 않은 유리들의 결정화는 매우 강하다. 이러한 유리들은 녹는점이 매우 높으며, $T_{ucb} > 1350^\circ C$ 이다. 이렇듯 $Li_2O : Al_2O_3$ 의 비가 1:1에 가까운 조성들은 불투명성에 대한 낮은 저항성에 의해 튜브제작에 적당한 것이 못된다. SiO_2 농도가 70mol%보다 높고 Li_2O 보다 Al_2O_3 의 잉여분이 작을 때 upper crystallization boundary는 더 낮은 온도로 이동한다. 적당한 조성은 72mol% SiO_2 와 ($Al_2O_3-Li_2O$)가 4mol%(16mol% Al_2O_3 와 12mol% Li_2O)인 경우이다. 이 유리는 더 좋은 결정화능력을 가지고 있고, $T_{ucb} = 1300^\circ C$ ($\log \eta_{ucb} = 3.49$)와 $T_{lcb} = 960^\circ C$ 이다. 그러나, 이것과 유사한 조성에서 높은 용융 점은 유리의 용융 과정을 매우 어렵게 만든다. Al_2O_3 , Li_2O 와 ($Al_2O_3-Li_2O$)의 양을 증가시킬 수가 있는데, 이는 용융 온도를 감소시킴과 동시에 열팽창계수를 증가시킨다. P_2O_5 의 첨가는 유리의 점도를 심오하게 변화시킨다. 그림 1은 $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25, 1 : 1.5$ 의 조성에서 P_2O_5 에 따른 유리의 성질의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 특별한 melt 점도와

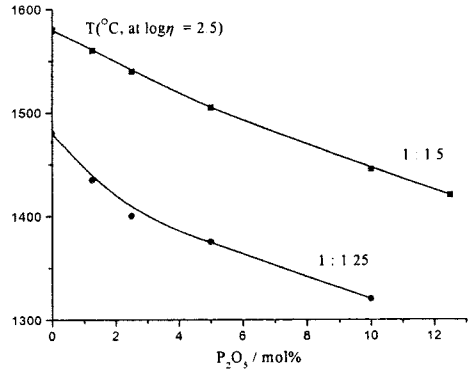


그림 1. P_2O_5 의 농도에 따른 $\log \eta_{ucb} = 2.5$ 인 온도의 변화($Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25$ 와 $1 : 1.5$ 인 경우)

일치하는 온도가 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 T_{ucb} 는 점도가 감소함에 따라 동시에 감소한다. 점도 변화에 따른 관계는 $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25, 1 : 1.5$ 와 $1 : 1.75$ 의 조성 선에 대해 Δ 에 의해 평가되는 결정화가 P_2O_5 의 증가에 따라 다르게 변화하는 것이 나타난다. P_2O_5 의 미세량 첨가에서 T_{ucb} 는 점도보다 더 빠르게 감소되는 것이 발견되었다. 이렇듯, Δ 는 조금 증가하고, 불투명성에 대한 저항은 감소한다. 2.5mol% P_2O_5 로부터, Δ 는 $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25$ 의 비율 갖는 조성에 대해 일정한 반면, 유리의 점도는 감소한다. $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.5$ 에 대하여 P_2O_5 의 조성이 2.5mol% 이상으로 증가는 Δ 를 감소시킨다. 이것은 유리 제조상 불투명성에 대한 가능성이 증가한다는 것을 의미한다. 또한 $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25, 1 : 1.5, 1 : 1.75$ 의 조성선에 대하여, 결정화는 SiO_2 의 농도가 증가함에 따라 낮아진다. 예를 들면 $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25$ 와 SiO_2 의 농도가 47mol%부터 63mol%까지 증가하고 P_2O_5 의 농도가 5mol%와 동일하다(그림 2). 다른 조성 선에 대한 의존성도 같은 특성을 나타낸다.

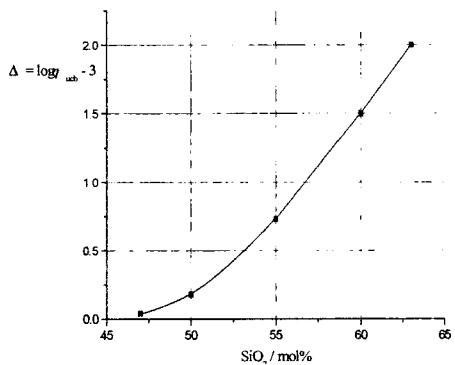


그림 2. SiO_2 의 농도에 따른 $\Delta = \log \eta_{urb} - 3$ 의 변화 ($Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.25$)

2.3.2 열팽창 계수에 조성의 영향

열팽창 계수에 조성의 영향에 대한 체계적인 연구는 최적조성 뿐만 아니라 출발재료의 batch조성의 정확성에 대해 중요하다. 왜냐하면 어느 초기재료들은 높은 온도에서 쉽게 휘발하기 때문이다. 때때로 이러한 휘발성을 고려해야 한다. P_2O_5 가 첨가되지 않은 조성에서 열팽창계수에 대한 Al_2O_3 농도의 영향과 결과적으로 Li_2O 보다 Al_2O_3 의 잉여에 대한 영향을 고찰하고자 한다. $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.5$ 의 비를 갖는 결정화 유리들의 열팽창계수들을 비교해 보면, 그림 3으로 부터 열팽창계수는 Al_2O_3 의 농도의 증가에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다. 그림에서 열팽창계수의 평균값은 $-0.6 \cdot 10^{-6}$ 부터 $1.9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ 까지의 범위에 있다. 글라스 세라믹스의 열적 성질들은 결정상과 유리상 사이의 성질과 관계에 의존한다. 이전의 XRD의 결과에 따르면, 주된 결정상(β -eucryptite SS)의 상대적인 양은 Al_2O_3 의 양에 따라 상대적으로 77%에서 100%까지 증가한다(표 2). 격자상수의 측정은 주된 상의 조성은 의미심장하게 변한다는 것이 증명되었다. 그러나, 열적 X-ray 격자의 연구는 주된 상의 열팽창계수가 모든 조성에서 거의 같다는 것이 확인되었다. 그래서 80~100%의 상대적인 결정을 가지는 글라스세라믹스에 대해서 그들의 열팽창계수는 주된 결정과 유리상의 열팽창계수의 값과 그들의 크기와 상호작용에 의해 주로 결정되어짐을 알 수 있다.

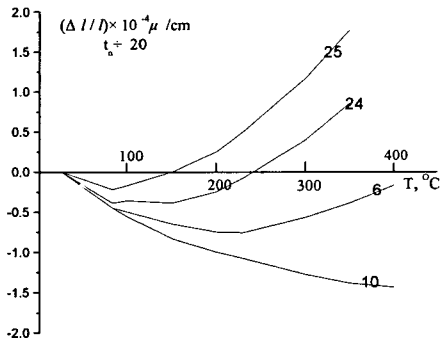


그림 3. $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 1.5$ 의 비를 갖는 결정화 유리들(6, 10, 24, 25)의 온도에 따른 열팽창계수 (조성은 표 2에 제시)

2.3.3 결정화 유리의 적외선 투과성

현재 석영 유리는 적외선 방열의 전기 히타의 보호막으로 사용되어진다. 특히, 냉장고에서 효율 향상을 위한 ice melting을 위해서는 발열체의 열적 방열이 ice가 흡수하는 스펙트럼 영역과 같은 범위에 있어야 한다. 따라서 그 외의 스펙트럼의 방열은 발열체의 보호막(defensive cover)에 의해 선택적으로 흡수되어야 한다.

표 2. 시료 6, 10, 24 및 25의 조성 및 열팽창계수값 들

시료 #	Content (mol%)				CTE, (20~400°C) $\times 10^{-6}/^{\circ}C$	excess of Al_2O_3 over Li_2O	I/ I_0 , %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	TiO ₂			
10	70.5	15.0	10.0	4.5	-0.6	5.0	77
6	61.7	20.3	13.5	4.5	-0.04	6.8	-
24	53.0	25.5	17.0	4.5	1.1	8.5	-
25	44.2	30.8	20.5	4.5	1.9	10.3	100

고립된 물분자는 적외선 스펙트럼에서 다음과 같은 주파수를 갖는 3개의 진동이 있다: $\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ 의 antisymmetric valence vibration mode, $\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$ 의 symmetric valence vibration mode와 $\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 의 deformation vibration mode이다.

그러므로 방열체의 보호막은 500~700nm의 파장을 갖는(발열체는 보통 더 짧은 파장의 에너지를 방출하지 않음) 스펙트럼 범위에서 선택적인 흡수를 하는 재료를 사용하면 효율이 상승한다. 이 경우 냉장고의 성에(ice)를 제외한 다른 부위의 가열을 막을 수 있기 때문에 선택적인 흡수 스펙트럼을 갖는 결정화 유리 조성 개발은 중요하다. 이 부분은 본 연구의 최적조성을 기본으로 color dopants에 대한 연구 결과는 다음에 발표하기로 한다.

3. 결 론

본 연구를 통해서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. LAS계에서 거의 제로에 가까운 열팽창계수를 갖는 열충격저항의 글라스세라믹을 얻었다.
2. 이러한 조성의 글라스세라믹의 점도와 결정화는 melt로부터 튜브 제조가 가능하다.
3. 최적의 조성은 다음과 같다.
61.1SiO₂-17.8Al₂O₃-9.3Li₂O-4.0P₂O₅-4.4TiO₂-3.3CaO(mol%)

(참 고 문 헌)

- [1] S.D.Stooky, British Patent 752243 (1956)
- [2] 和田正道, "結晶化セラミックス", Ceramics, 21 (5), 413~418 (1986)
- [3] P.W.McMillan Glass-ceramics, Academic Press, London
- [4] T.I. Chuvaeva, I.P. Alekseeva, E.V. Podushko, J.P.S.(Journal of Applied Spectroscopy) XX I, 2, 357 (1974)