

ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 유리에서의 結晶成長에 관한 研究

李 鍾 根 · 李 秉 夏

漢陽大學校窯業工業科

(1975年 1月 14日 接受)

Studies on the Crystal Growth in ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass

Chong-Keun Lee and Byung-Ha Lee

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University

(Received Jan. 14, 1975)

ABSTRACT

The object of this study is to find the optimum conditions for crystal growth and kinds of crystal in ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass composition.

At first, the base glass composed of ZnO (44.7%), Al₂O₃ (14.0%) and SiO₂ (41.3%) was melted in propane gas furnace at 1450-1500°C for an hour, and then it was poured into the stainless steel mould heated previously at 600°C to obtain the thin glass test piece.

Four crystal forms from base glass such as stuffed keatite, zinc orthosilicate, zinc aluminosilicate, and cristobalite were crystallized during heat treatment between 800°C and 1100°C.

For the investigation of crystal growth, X-ray diffractometer and thermal differential analysis were used and the growth rate of the four crystal forms were obtained by the method of Archimedes specific gravity and intensity comparison of X-ray diffraction peak.

The results obtained were as follows.

- 1) Stuffed keatite peaks which started to appear after two hours at 800°C were maximum after 11 hours and this crystal breaks down to willemite irreversibly at about 1000°C.
- 2) Development of gahnite started at 850°C and increased with temperature growth.
- 3) Stuffed keatite which had been transformed slowly into willemite at 1000°C was decreased with time and willemite increased until four hours.
- 4) Cristobalite began to be developed after heat treatment of 1100°C.

I. 緒 論

1961年 “유리에서의 核生成과 結晶化”에 대한 Symposium 이 있는 以後부터 유리에서의 核生成과 結晶化

에 대한 理論的인 研究가 활발해지기 시작하였다.

Stookey¹⁾는 核生成의 요인을 包含하는 유리는 急冷할 수도 있고 바라는 形態로 成形할 수도 있으며 이와 같은 유리는 有用한 性質을 갖인 微細粒子로 된 glass.

ceramics 를 계속 熱處理함으로써 얻을 수 있다는 것을 발표하고 있으며 均一한 核生成의 基本機構에 對한 Hilling, Turnbull 等³⁻⁴⁾ 報告도 元來 結晶化유리의 一般의 特徵은 軟化點이 높고 耐酸性이며 機械的強度가 크고 膨脹이 적다는 것이다.

McMillan 등의 研究⁵⁾에서는 zinc alumino-silicate glass 로 부터 高強度의 結晶化 유리를 얻을 수 있다고 發表하였다.

本研究은 國產資源으로서 ZnO 系 結晶化 유리의 製造條件을 究明한 다음 特別 Stuffed keatite 의 結晶成長에 關한 最適條件을 求하고 gahnite 와 willemite 의 結晶生成에 對해 檢討하였다.

II. 實驗 方法

II-1) 原料

本實驗에서 使用한 原料는 反應系를 可能한 限 單純化 시킴으로써 얻어지는 結晶 解析을 용이하게 하기 위하여 酸化亞鉛, 酸化알루미늄은 特級試藥을 使用하고 珪石은 金泉産 珪石을 擇하여, 이를 粉碎하여 200 mesh 를 全通시켜 물로 洗滌 乾燥하여 使用하였다.

II-2) Batch 調製

McMillan⁵⁾이 基本組成으로 發表한 Table I 과 같은 組成의 batch 를 使用하였다. batch 의 量을 約 500 gr 으로 하여 agate mortar 로서 1時間 동안 微粉末化시킨 후 V型 混合機에 넣어 充分히 混合하여 調製하였다.

Table. 1 Composition of the batch

ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
44.7%	14.0%	41.3%

II-3) 유리 熔融 및 試片製作

3號 耐火粘土製 유리熔融用 도가니를 써서 propane-gas-furnace 에서 熔融하였다. 우선 도가니를 1400°C로 豫熱한 다음에 batch 를 2회로 分割 投入하고 1450°C ~1500°C 에서 1시간 維持하여 完全熔融시킨 後 미리 약 600°C 까지 加熱시킨 50×50×2mm 의 金型에 注入하여 板狀으로 成形하였다. 이 試片은 매우 맑고 透明하였다.

II-4) 再加熱

Diamond cutter 로서 板狀試料를 10×15 mm 의 크기로 切斷하여 만든 所定 크기의 유리試片을 白金도가니에 담고 電氣爐內 等溫槽에서 Beall 의 實驗方法⁶⁾과 同一한 方法으로 再加熱시켰다. 卽 stuffed keatite 核을 生成시킬 目的으로 5°C/min 의 加熱速度로 700°C 까지 昇溫하여 3時間 維持한 후 같은 加熱速度로 800°C

까지 昇溫시키고 그 溫度에서 1時間에서 14時間까지 維持시킨후 結晶成長을 멈추게 하기 爲하여 空冷하였다. 같은 方法으로 900°C 와 1000°C 로도 處理하였다.

한편 維持時間을 1時間으로 固定시킨후 750°C 에서 1000°C 까지 50°C 간격으로 溫度를 變化시켜 보았다.

II-5) 化學分析

化學分析은 韓國工業規格(KSL 2308)에 의거하여 行하였다.

II-6) 示差熱分析

日本 Shimatzu 社製 示差熱分析裝置를 使用하여 施行하였으며 그예의 條件은 다음과 같다. heating rate : 10°C/min. range ±50μv 標準試料 α-Al₂O₃, Pt-Pt Rh 熱電對를 使用하여 chart speed 25min/h 로 1200°C 까지 行하였다.

II-7) 比重測定

再加熱시킨 試片 10個에 對하여 Archimedes 測定法으로 比重을 求하였다.

II-8) X線 回折 分析

日本 shimatzu 社製 diffractometer 를 使用하여 2θ = 10°~40°의 빔위를 다음과 같은 條件으로 行하였다. Cu, K_α(Ni-filter) 30kv, 15mA, scanning speed : 1degree/min, full scale : 500 cps slit (O. S : 2.17min, R. S : 0.125min) chart speed 20min/min, 再加熱시킨 試片을 微粉碎하여 325 mesh 全通 비교물질 試料의 무게의 10%에 해당하는 calcite 를 넣어 agate-mortar 로 充分히 混合시켜 使用하였다.

얻어진 結果에서 stuffed-keatite 의 成長速度를 알기 爲해 calcite 의 (104)면의 peak 의 area 를 1로 하여 stuffed-keatite 의 (201)면 peak area 의 比를 求하였다.

이것은 800°C 에서만 行하였고 그의 溫度에서는 stuffed-keatite 의 (201)면과 willemite 의 (220)면의 peak 가 겹치므로 行하지 않았다.

III. 結果 및 考察

III-1) 유리의 構成

示差熱分析을 하여 본 結果 Fig. 1 에서 나타난 과의 같이 750°C 에서 結晶生成前에 일어나는 原子 ion 들間의 引伸作用으로 生考되는 吸熱 peak 가 나타났으며, 870°C 와 1020°C, 1060°C, 1190°C 에서 네 개의 發熱 peak 가 나타났는데 이것들은 X線 回折 分析에 依해 stuffed-keatite (ZnO ZnO SiO₂), gahnite (Zn Al₂O₃), willemite (Zn₂SO₄), cristobalite (SiO₂)의 peak 로 推定된다.

III-2) ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 유리에서의 結晶의 種類로 再

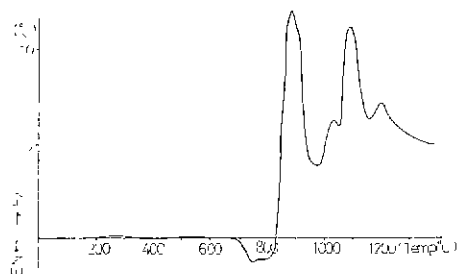


Fig. 1 D. T. A. Curve for base glass

加熱時 800°C에서 나타난 最初の 結晶은 X-線回折分析結果 (Fig. 2) stuffed-keatite type로 確認되었다. 많은 研究者들이 Li₂O나 MgO 單獨 또는 複合으로서 이루어진 어떤 aluminasilicate system에서 이 stuffed keatite와 비슷한 性質의 結晶들에 對해 發表하였다⁷⁻¹⁰⁾. 이들 system에서는 AlO₄ tetra-hedra는 SiO₄ tetra-hedra로 代치되고 電氣的中性은 八面 配位에 依해 생긴 틈으로 채워진 Li⁺ 또는 Mg²⁺들에 依해서 維持된다고 하였다. 또한 Beall⁶⁾ 등은 Al³⁺보다 Zn²⁺이 훨씬 더 많을 때는 Zn²⁺들이 四面體 格內에 格子로 들어 간다고 지적하였다. 본 유리內에서는 Al³⁺보다 Zn²⁺가 훨씬 더 많기 때문에 그들의 큰 배율이 tetra-hedral-network 위치에 있을 것으로 생각되었다. 이와 같이 zinc aluminosilicate glass에서 나타나는 stuffed keatite 結晶은 아마 四面體나 八面體 어느쪽에 存在하거나 또는 둘다에 存在하는 작은 비율의 Al₂O₃로 된 ZnO ZnO SiO₂의 基本構造를 가진다는 가정이 可能하다. 또한 이 構造는 分解에 依해 結晶格子의 最小配列이 必要하기 때문에 zinc ortho silicate (Zn₂ SiO₄) 즉 willemite로 바뀌어 진다고 Stanworth는 報告¹¹⁾하고 있는데 이것은 본 實驗에서도 잘 立證되었다. 또한 800°C에서 두번 새로 나타나는 結晶은 gahnite (Zn Al₂O₄)였고 그 後 1000°C에서 stuffed-keatite의 變形體인 willemite가 나타나기 시작했으며 그 後는 SiO₂가 cristobalite로 轉移되어 cristobalite peak가 나타났다.

III-3) 結晶成長 速度

800°C에서 維持時間을 1時間에서 14時間까지 變化시켜 본 結果 透明한 試片은 維持時間이 2時間부터 X線回折圖에 stuffed keatite peak가 나오기 시작하여 維持時間이 길어지면서 peak의 強度가 커지다가 維持時間이 6時間이 되면서 gahnite (Zn Al₂O₄)의 生成을 보여 주는 peak가 나타나기 始作함과 同時에

stuffed keatite peak는 維持時間 4時間째의 peak와 強度가 비슷하게 減少하였다. 이것은 gahnite의 生成으로 인한 内部構造의 變化로 생각된다. 그 後는 維持時間이 길어짐에 따라 stuffed keatite peak와 gahnite peak의 強度가 커지다가 stuffed keatite peak의 強度는 11時間째에 가장 큰 增加를 보인 후 그 後는 別로 變化를 나타내지 않는다. 또한 850°C에서 1時間 維持시킨 것의 stuffed keatite peak는 800°C에서 4時間 維持시킨 것과 비슷하며 gahnite peak는 800°C에서 7시간 維持시킨 것과 비슷하였다 (Fig. 2). 이와 같은

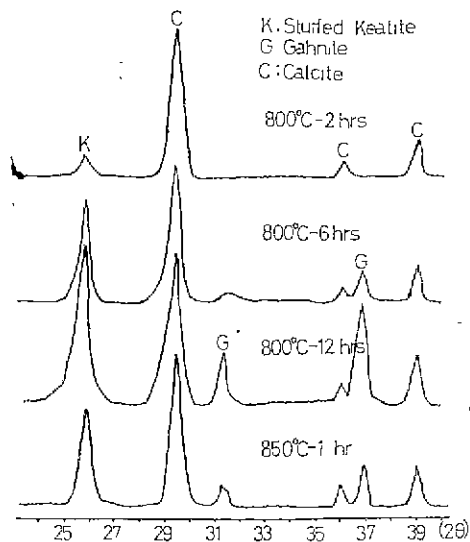


Fig. 2 X-Ray diffraction Patterns of the glass.

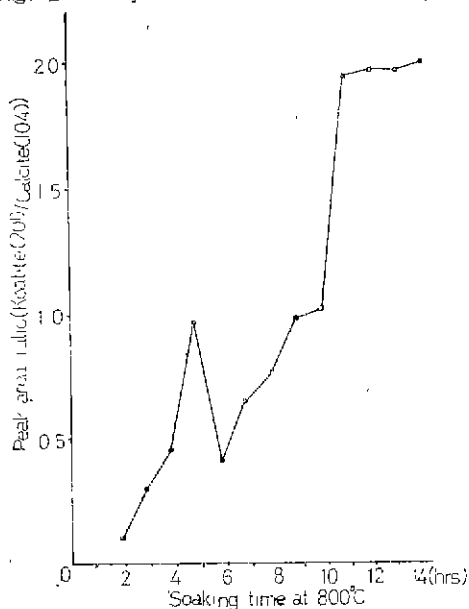


Fig. 3 Peak area ratio vs. time.

X線回折圖에서 calcite(104)面 즉, $2\theta=29.4^\circ$ 의 peak area와 stuffed keatite의 (201面) 즉 $2\theta=26^\circ$ 의 peak area를 비교해 보면 (Fig. 3) stuffed keatite의 結晶成長을 뚜렷이 알 수 있다. 또한 800°C 에서 維持時間變化에 따른 試片의 比重變化를 보면 (Fig. 4) 앞에서 求한 calcite (104)面 peak area에 對한 stuffed keatite (201)面の 比와 마찬가지로 維持時間이 6時間 째에 gahnite 生成으로 생각되는 比重의 急激한 變化를 보이고 있으며 그 후는 계속 增加趨勢를 보이고 있는데 이것은 維持時間 11時間으로써 stuffed keatite 結晶은 거의 다 成長하게되나 gahnite 만은 계속 成長을 하므로 그 構造가 점점 치밀하게 되어 결국 比重은 계속 增加한 것이라고 생각된다.

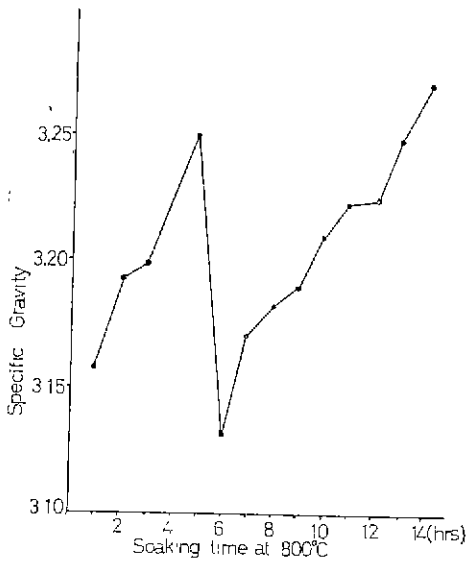


Fig. 4 Specific gravity of the glass.

또한 같은 方法으로 核을 生成시킨 후 900°C 로 昇溫시켜 維持時間을 1時間에서 13時間까지 變化시켜 본 結果 試片을 800°C 로 維持했을때는 全體가 乳白色을 나타냈는데 900°C 에서는 維持時間이 길어짐에 따라 表面만 略히 乳白色을 띄며 中心部는 透明하게 되어 갔다. X線回折分析 結果 900°C 에서 1時間 維持할 때 부터 서서히 tetragonal인 stuffed keatite가 trigonal인 willemite로 바뀌어 지는 傾向을 보였는데 이것은 11時間이 되면서 거의 確實히 알 수 있었다. 즉 Fig. 5에서 보듯이 $2\theta=26^\circ$ 부근에서 stuffed keatite (201)面の peak와 willemite (220)面の peak가 겹쳐 매우 크게 나타나다가 7時間째에 stuffed keatite (201)面 peak의 分離흔적이 나타나기 시작해 13時間

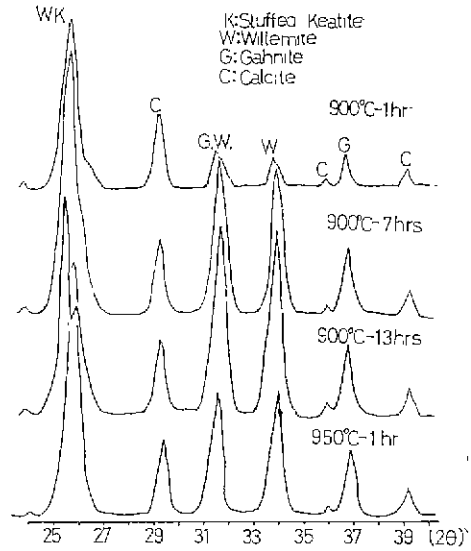


Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of the glass.

째는 willemite(220)面の peak와 Stuffed keatite(201)面の peak가 確實하게 分離되면서 stuffed keatite peak는 減少하며 willemite peak는 維持時間이 길어짐에 따라 增加를 보여 주었다. 한편 gahnite peak의 強度는 維持時間이 길어 짐에 따라 增加趨勢를 보이다가 維持時間 9時間부터는 異なる 增加가 없었다.

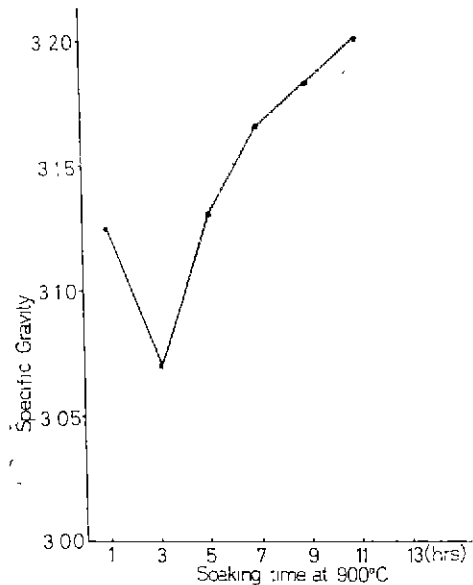


Fig. 6 Specific gravity of the glass.

比重의 變化를 Fig. 6에서 보듯이 維持時間 3時間까지는 減少하여 維持時間 3時間에서 가장 낮은 比重을 가졌으며 그 후는 계속 增加하는 傾向을 보였지만 이 比重은 800°C에서의 時間變化에 따른 比重보다는 대체로 작았다. 이런 現象은 stuffed keatite가 willemite로 바뀌어 가는 과정에 있기 때문인 것으로 생각된다.

950°C에서 1時間 維持시킨 試片의 X線回折分析은 $2\theta=26^\circ$ 에서 willemite peak와 stuffed keatite peak의 分離를 보여 주지 않았다.

그러나 willemite의 peak는 900°C에서 5時間 維持했을때의 peak와 強度가 비슷했다. 1000°C에서 維持時間을 1時間에서 5時間까지 變化시키면 結果 試片은 같은 乳白色으로 變하다가 維持時間 6時間에 부터 表面이 벗겨지는 傾向을 보여 6時間以後는 測定하지 않았다. 이들 試片을 가지고 X線回折分析을 한 結果 Fig. 7에서 보듯이 willemite peak의 強度는 900°C에서 보다 훨씬 컸으며 $2\theta=26^\circ$ 에서의 stuffed keatite peak와 willemite peak의 分離는 維持時間 2時間以後부터 나타나기 시작하였다. 즉 이것은 900°C에서 13時間 維持한 것과 1000°C에서 2時間 維持한 것이 비슷하게 나타났다.

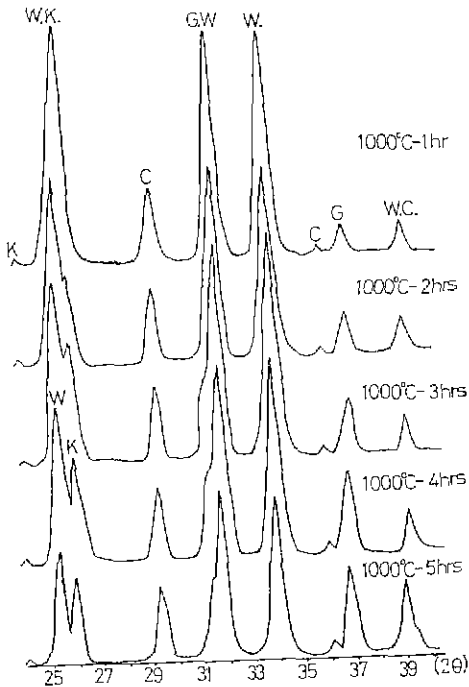


Fig. 7 X-Ray diffraction patterns of the glass.

stuffed keatite는 維持時間이 길어짐에 따라 wille-

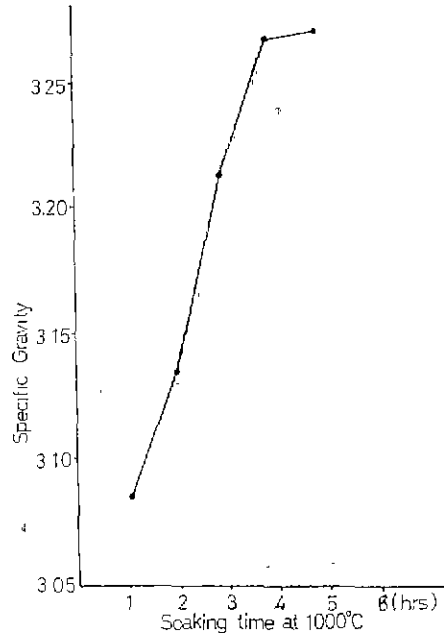


Fig. 8 Specific gravity of the glass.

mite로 바뀌면서 그 量이 줄어 들고 있으며 반면에 willemite는 계속 增加를 보이다가 維持時間 4時間以後부터 減少하기 始作하였다. 또한 이들 試片을 가지고 比重을 測定해 본 結果 Fig. 8에서 보듯이 維持時間 4時間까지는 계속 成長을 보이다가 그 후는 別로 變化가 없는 것으로 보아 Fig. 7에서 나타난 各 結晶 peak의 減少와 잘 一致되었다. 1000°C에서 1時間 維持한 比重이 900°C에서 3時間 維持한 比重보다 약간 크며 그 후 增加는 900°C에서 3時間 이후의

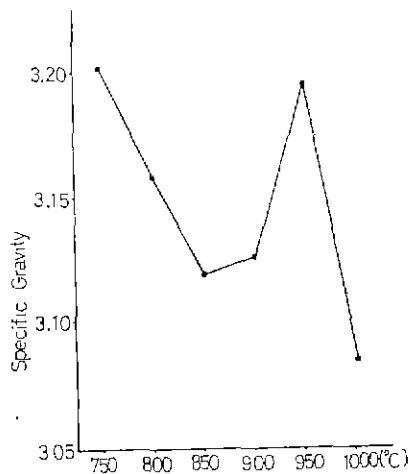


Fig. 9 Specific gravity of the glass.

增加와一致되었으며 1000°C에서 4시간 維持한 試片의 比重과 800°C에서 13시간 維持한 比重이 거의 같은 것으로 보아 比重面에서 볼 때 McMillan의 stuffed keatite가 強度에 크게 기여한다고 發表한 것과 어느 정도 類似한 結果를 나타냈다.

維持時間을 1시간으로 固定한 후 750°C에서 1000°C까지 溫度 변화에 따른 比重의 變化를 Fig. 9에서 보면 850°C까지는 계속 減少를 보이는데 이것은 stuffed keatite와 gahnite 生成으로 생각되며 그후 950°C까지의 增加는 이들 結晶의 成長으로 그 構造가 어느 정도 치밀하게 되었다는 데 있으며 950°C以後 다시 나타난 減少는 stuffed keatite가 willemite로 바뀌어져 가는데 그 原因이 있다고 생각된다.

IV. 結 論

Zinc aluminosilicate glass에서의 結晶化過程은 매우 複雜하다. 그러나 800°C에서 이들 유리에 나타나는 첫번째 結晶相은 stuffed keatite 結晶인데 이 結晶成長은 X線回折分析과 比重測定 結果에 따르면 800°C에서 11시간 維持했을 때가 가장 좋은 것 같다.

한편 이 stuffed keatite 結晶은 1000°C範圍의 溫度에서 zinc ortho silicate 즉 willemite로 分解한다. 이 willemite 結晶은 1000°C에서 維持했을 때가 가장 큰 成長을 보인다. 또한 gahnite 結晶은 850°C에서 나타나기 시작하지만 별로 큰 增加가 없이 溫度가上昇됨에 따라 약간씩 增加한다.

REFERENCE

1. S.D. Stookey, Corning Glass Works, U.S. Patent 2,920,971 January 12, (1960)
2. W.B. Hillig and D. Turnbull, "Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. *J. Chem. Phys.* **24**, 914-919(1956).
3. R.D. Maurer, "Crystal nucleation in a glass containing titania" *Symposium on Nucleation and Crystallization in Glass and Metals* Ceramic Society, inc., Columbus, Ohio, 97(1962).
4. W. Vogel, and K. Gerth, "Catalyzed Crystn in glass" *Symposium on Nucleation and Crystallization in Glass and Metals* American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 11(1962).
5. P.W. McMillan, G. Partridge and J.G. Darrant "Crystal growth studies in ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glasses." *Phys. and Chem. of Glasses*, **10**(4), 153-158 (1969).
6. G.H. Beall, B.R. Karstetter and H.L. Rittler, "Crystallization and Chemical Strengthening of stuffed β -quartz glass-ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(4), 181-189(1967).
7. J.H. Welch, and W. Gutt, "Tricalcium silicate and its stability within the system CaO-SiO₂" *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(1), 11-18(1959).
8. M. Buerger, "The stuffed derivatives of the silica structure" *J. Am. Miner.*, **39**(7-8), 600-614 (1954).
9. R. Roy and E.F. Osborn "The system lithium metasilicate-spodumenesilica" *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(6), 2087-2095(1949).
10. M. Buerger, J.K. Gilbert and H. Garbrielle, "The structure of nepheline" *Am. Mineral*, **32**, 197-209(1947).
11. J.E. Stanworth, "Physical Properties of Glass" Clarendon Press, Oxford, 215-224(1953).