

분相된 硼珪酸유리의 酸處理에 관한 研究

朴 容 洸 · 申 建 徹

漢陽大學校 工科大學
(1975年 2月 15日 接受)

A Study on Acid Treatment of Borosilicate Glass

Yong-Wan Park and Gun-Chol Shin

College of Engineering, Han Yang University

(Received Feb. 15, 1975)

ABSTRACT

The experiment has been carried out to clarify the condition of acid treatment for preventing the crack formation caused by swelling and shrinking during acid leaching process.

The borosilicate glass contained phosphorous pentoxide was chosen as the sample, which is recognized to be more homogeneous in phase separation. The various effects, such as kind, concentration and acid temperature, were investigated.

The experimental results are summarized as follows.

- (1) Sulfuric acid is more stable than hydrochloric acid for preventing the crack.
- (2) The optimum concentration of acid lies in the range of 0.1~0.3N.
- (3) Higher temperature of the acid to treat the separated glass was more stable than lower temperature.
- (4) The rate of crack decreased with the longer period and the higher temperature of the heat treatment.

1. 緒 言

低알칼리 硼珪酸유리는 알루미늄의 含有量이 2% 이하가 되면, 特定組成範圍內에서 熱處理에 따라 分相을 일으켜, SiO_2 를 主成分으로 하는 部分과 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 를 主成分으로 하는 部分으로 分離한다¹⁾. 이것을 酸處理하면 易溶性인 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 部分은 溶出되고, 나머지는 SiO_2 를 主成分으로 하는 多孔性 組織으로 된다. 이 多孔性유리의 用途는 半透膜, 微粒濾過材 觸媒擔體, 吸着劑, 乾燥劑 등 매우 다양하며, 이것을 다시 900~1200°C로 加熱하면 約 30%의 體積收縮이 일어나면서

透明유리로 된다. 이것이 소위 Vycor glass이며 物理化學的인 性質 또는 用途가 石英유리와 極히 類似하며 工業적으로 쉽게 製造되는 98% 以上の 高珪酸質유리이다.

위와같은 用途를 위한 硼珪酸유리에 대하여는, 1926年 Turner와 Winks가 酸化硼素를 含有한 유리를 鹽酸으로 溶解하는데 關한 論文을 發表한 以來, 特性²⁾ 分相機構,³⁾ 熱處理, 酸處理 등에 關하여 많은 研究가 되어왔다.

그러나 실제로 高珪酸質유리를 製造하는데 있어서는, 酸處理로 多孔質유리가 되는 過程에서 膨潤 또는 收縮

으로 인하여 原形이 붕괴되는 難點이 항상 수반되고 있다. 本 研究에서는 이와같은 難點을 해소하기 위하여, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系유리에 P_2O_5 를 添加하면 分相이 均質하게 나타난다 하였으므로¹⁾, 酸處理過程에서도 이 分相의 均質성은 좋은 효과를 나타낼 것으로 보고, 特히 P_2O_5 를 添加한 유리를 基礎로 實驗을 進行하여, 酸處理, 熱處理 等에 對한 條件을 究明하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料

基礎유리의 組成은, Hood 와 Nordberg¹⁰⁾가 1934年에 發表한 分相에 關한 特許組成(Fig. 1)의 A點에 해당하는 것을 選擇하였다. 여기에서 P_2O_5 1.5%를 添加하여 만든 試料는 Table 1 과 같은 組成의 유리였다. 이와같은 유리를 만들기 위하여 純度 99.7% 以上の 珪石粉末과 試藥 1級의 硼酸, 소다灰, 礬酸암몬, 澄清劑로서 亞砒酸 等を 使用하였다.

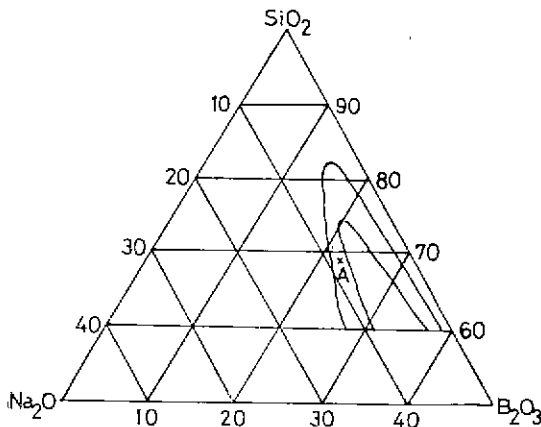


Fig 1. The phase separation range of borosilicate glasses after Hood and Nordberg.

調合된 原料는 充分히 混合시킨 다음 粘土質耐火材料로 만든 容量 2kg의 유리熔融도가니에서 熔融하였다. 먼저 프로판 가스爐에서 1550°C로 도가니를 豫熱

Table 1. The Composition of borosilicate glasses

	Wt. %	Mole Ratio
SiO ₂	67.5	5.7
B ₂ O ₃	22.5	1.6
Na ₂ O	8.5	0.7
P ₂ O ₅	1.5	0.05

한 후 調合原料를 投入하고 約 4時間 加熱하여 氣泡가 除去되고 유리가 均質히 되었다고 認定되었을 때 直徑 約 5mm의 棒狀으로 成形하였다.

熔融過程에서의 成分變化, 特히 알루미늄의 含量을 檢討할 目的으로 熔融된 유리를 分析한 結果는 Table 2와 같으며, 이 表에서 볼 수 있는 바와 같이 알루미늄의 含量은 아주 적어, 이 程度의 含量이라던 分相에 큰 影響을 미치지 않을 것으로 보였다.

分相을 일으키기위한 熱處理와 酸處理에 使用한 試料는 앞서의 유리棒을 20mm 길이로 切斷하였다.

Table 2 The Composition of sample glass after melting

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
Wt. %	67.8	22.36	8.02	1.45	0.15

2.2 熱處理溫度

分相을 일으키기 위한 最適熱處理溫度를 알기 위하여 示差熱分析을 한 結果는 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 650°C 부근에서 peak를 나타내었

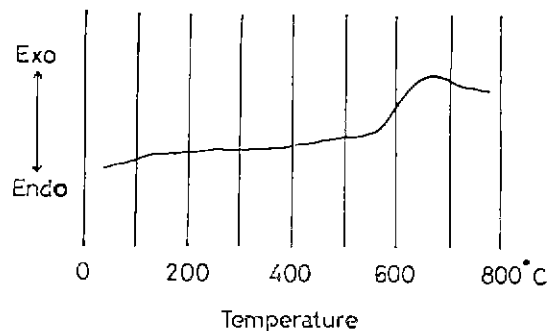


Fig. 2 DTA curve of the sample glass

으므로, 이 溫度를 最高로 하여 610, 620, 630, 640, 650°C와 같이 各 溫度別로 加熱하여 乳白度를 檢討해서 分相이 充分히 일어났다고 認定되는 時間을 測定한 結果는 Table 3과 같다.

이때 熱處理는 니크롬線 電氣爐內에 SiC 내화관을 넣고, 試料를白金도가니에 담어 이 속에 넣고 加熱이 均質하게 되도록 하였다. 이 實驗에 따르면 溫度가 높을수록 分相에 所要되는 時間은 짧았으며, 同一溫度에서는 時間이 길수록 分相이 잘 일어남을 알 수가 있었다. 加熱溫度를 650°C 以上으로 하였을 때는 變形이

Table 3. The heating time for phase separation at each temperature

Temp. (°C)	Time (hrs)
650	32
640	33
630	35
620	50
610	70

일어나기 시작하였으며, 더욱 溫度가 높아지면 融着現象이 일어났으므로 安全한 熱處理溫度를 620°C로 보고 60時間 熱處理한 試料를 使用하여 本實驗을 進行시켰다.

2.3 酸處理

酸處理는 冷却器가 붙은 플라스크에 分相된 試料를 넣고, 酸의 種類와 濃度를 바꾸어 가면서 물중탕에서 加熱하여 溫度를 變化시켜 이들의 影響을 檢計해서 最適酸處理條件을 모색하였다.

2.4 龜裂調査

酸處理後의 試料의 龜裂狀態를 顯微鏡으로 觀察하였다. 龜裂의 程度를 Fig. 3 과 같이 分類한 後 A~G까지 7가지 記號로 表示하였다.

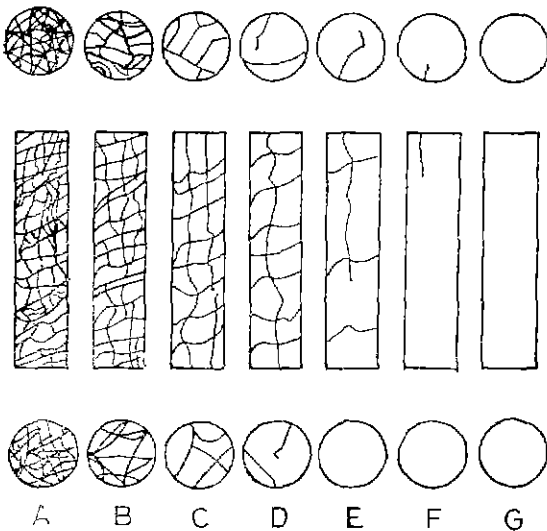


Fig. 3. Schematic representation of cracking

3. 實驗結果

3.1 黃酸과 鹽酸

620°C에서 60時間 熱處理한 試料를 濃度가 各各 1,

3, 5N인 鹽酸과 黃酸 150ml 中에서 約 100°C로 10時間씩 加熱하여 溶出한 後, 龜裂의 程度를 檢計한 結果는 Table 4 (1)과 같으며, 630°C에서 40時間 熱處理한 試料를 같은 條件으로 溶出시켜 檢計한 結果는 Table 4 (2)와 같다. 이 結果에 따르면 鹽酸보다 黃酸으로 溶出함이 安定하다는 것을 알 수 있었으며, 앞으로의 酸處理實驗은 黃酸을 使用하기로 하였다.

Table 4 Effect of HCl and H₂SO₄ on crack formation
(1) Heated at 620°C

Conc. (N)	HCl	H ₂ SO ₄
5	A	C
3	B	D
1	C	E

(2) Heated at 630°C

Conc. (N)	HCl	H ₂ SO ₄
5	B	D
3	C	E
1	D	F

3.2 酸의 濃度

620°C에서 60時間 加熱하여 分相시킨 試料에 대하여, 黃酸의 濃度를 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5N로 變化시키고 溫度를 100°C로 하여 10時間 酸處理한 結果는 Table 5와 같으며, 0.1, 0.3N와 같이 比較的 濃度가 높은 것이 龜裂을 덜 일으킨다는 것을 알 수가 있었다.

Table 5. Effect of acid concentration on crack formation.

Conc. (N)	H ₂ SO ₄
5	C
3	D
1	E
0.5	F
0.3	G
0.1	G

3.3 酸處理의 溫度

620°C에서 60時間 熱處理하여 分相시킨 試料를 各各 0.1, 0.3, 0.5, 1N의 黃酸溶液에 넣고, 물중탕의 溫度를 變化시켜 黃酸의 溫度를 100, 80, 60°C로 하여 10時間씩 加熱한 結果는 Table 6과 같다. 溫度가 높을 수록 (100°C 부근) 龜裂의 程度는 줄어들어 安定

되어감을 알 수 있었다.

Table 6. Effect of acid temperature on crack formation

Temp. (°C)	0.1N	0.3N	0.5N	1.0N
100	G	G	F	E
80	G	F	E	D
60	F	E	D, C	C, B

3.4 熱處理의 影響

610, 620, 630, 640, 650°C에서 各各 60時間씩 熱處理한 것과, 620°C에서 53, 60, 70hrs. 씩 加熱하여 分相시킨 試料들을 0.1N 黃酸溶液中서 100°C로 10時間 溶出시켜 龜裂狀態를 調査한 結果는 Table 7, 8과 같다.

熱處理를 높은 溫度에서 하거나, 혹은 같은 溫度라던 長時間 하여 分相을 充分히 일으켜준 試料들이 酸處理時에 龜裂이 현저히 적어져 安定함을 알 수 있었다.

Table 7. Effect of heat treatment temperature on crack formation

Temp. (°C)	Cracking
650	G
640	G
630	G
620	G
610	E, F

Table 8. Effect of heat treatment time at 620°C on crack formation

Time (hrs.)	53	60	70
Cracking	F	G	G

4. 考 察

Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 系유리에서 Na₂O-B₂O₃ 成分이 分離하는 現象은, Warren 이 解析한 分相機構에 따르면, B의 配位數에는 3과 4의 2種이 있으므로 해서 BO₃인 酸素三角影의 網目構造는 NWM에 屬하는 Na₂O의 O를 取하여 BO₄인 酸素四面體의 網目構造를 갖게 된다. 卽3價인 B는 또 하나의 O와 結合하게 되므로서 電荷의으로 不飽和인 狀態로 되고, 따라서 熱處理로 易動性이된 Na-ion은 이러한 電荷의으로 不飽和狀態가 되어 있는 곳으로 移動하여 電荷의으로 安定한 狀

態를 이루게 된다. 卽, BO₃→BO₄인 配位數의 變化로 均質系인 유리는 不溶性인 系 -Si-O-Si-와 溶出 可能한 系 Na-O-B-로 分離되어 不均質系의 유리로 된다. 이 不均質系유리를 酸處理하여 溶出 可能한 Na-O-B-를 龜裂 없이 溶出하여 高珪酸質유리를 製造함에 있어서 適切한 酸의 種類, 酸의 濃度, 酸의 溫度 또는 熱處理條件 等の 影響을 究明한 것이다. 特히 本 實驗에서는 分相을 일으키는 硼珪酸유리에 P₂O₅를 添加하면 分相이 쉽게 일어날 뿐만 아니라 分相狀態가 매우 均質하게 되므로⁵⁾, 이 均質分相은 酸處理時의 龜裂防止에 有效할 것으로 보고, P₂O₅를 添加한 硼珪酸유리를 試料로 삼았던 것이다.

分相된 유리를 酸處理하여 可溶部를 溶出해내면 氣孔은 酸으로 채워질 것이며, 同時에 strain이 發生한다. 이 strain이 發生하는 原因에는 物理的인 것과 化學的인 두가지가 있을 것이다. 物理的인 原因으로서는, 세로이 생기는 氣孔에 毛細管現象으로 浸透된 水溶液이 壓을 나타내어 이로 인하여 發生하는 應力이 strain을 유발할 것이며, 化學的인 原因으로는, 세로이 나타난 SiO₂ 骨格의 表面에는 不飽和된 結合狀態가 많이 있을 것이며, 이들은 水和現象을 일으켜 gel을 形成하므로서 strain을 유발하는 것으로 解析된다. 이러한 strain은 溶出되는 層과 殘留하는 層 사이에서 發生하는데, 偏光顯微鏡으로 쉽게 觀察할 수 있었다. 이 strain은 또 한편 溶出되는 層의 膨潤 혹은 收縮에도 기인할 것으로 여겨지며 이는 物理的인 原因이 될 것이다.

酸의 種類에 따른 龜裂生成의 差를 보기 위하여, 黃酸과 鹽酸을 同一條件으로 分相유리에 作用시켜 보았던 바, 黃酸이 龜裂을 덜 發生시켜 鹽酸을 使用하여 溶出하는 것보다 安定하다는 것을 알았다. 이는 Na₂O-B₂O₃와 H₂O 그리고 H₂SO₄ 또는 HCl의 相互作用을 檢討해야 할 것이며, 그 溶出機構는 別途의 研究로 究明되어야 할 것으로 본다.

酸의 濃도가 龜裂에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 여러가지 濃度로 變化시켜 보았던 바, 0.1~0.3N H₂SO₄로 溶出し켰을 때가 龜裂이 생기지 않고 安定하였다. 濃도가 짙으면 溶解速度가 빠르고 溶解量도 많아 따라서 앞서의 物理 또는 化學的인 strain 發生原因이 급격히 일어나 龜裂이 더욱 助長되는 것 같으며, 이와 反對로 濃도가 묽을 때 龜裂發生은 적어지는 것 같다. 묽은 酸이 安定하다고는 하나, 실제 製造工程에서는 作業速度도 고려되어야 하므로, 本 實驗에서 탐색한 바와 같은 0.3N을 上限으로 濃度調整을 하는 것이 可할 것으로 여겨진다.

酸處理의 溫度는 100°C 부근일 때 龜裂이 덜 생기고 安定하였다. 이는 可溶部의 溶出速度와 strain의 發生原因이 되는 여러 現象이 均衡을 이루이 進行되므로서 安定化가 된 것이 아닌가라고 推測된다. 또 熱處理로 分相이 充分히 일어났다고 認定되는 試料일수록 酸處理 때의 龜裂發生이 적었다. 이는 可溶部가 유리 全體에 고루 分布되었기 때문에, 分相이 不充分하여 可溶部가 고루 分布되지 못한 것에 比하여, 溶出時의 여러가지 應力을 均等히 받아 strain이 적게 發生하여 龜裂이 防止되는 것이 아닌가라고 分析된다.

5. 結 論

硼珪酸유리로 부터 高珪酸質유리를 製造함에 있어서, 酸處理過程에서 흔히 일어나는 龜裂 내지 붕괴를 防止할 수 있는 條件을 究明하였던 바,

- 1) 黃酸이 鹽酸 보다 安定하였다.
- 2) 酸의 적정濃度는 0.1~0.3N로 여겨진다.
- 3) 酸의 溫度는 比較的 높은 때 (100°C 부근) 붕괴가 적고 安定하였다.
- 4) 硼珪酸유리를 높은 溫度로 長時間 熱處理한 것이 酸處理 때 安定하였다.

參 考 文 獻

- 1) H. P. Hood, M. E. Nordberg, "Borosilicate glass", *U. S. Pat.* 2, 221, 709(1940).
- 2) A. Q. Tool, "Effect of heat-treatment on the density and constitution of high-silica glasses of the borosilicate type", *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 177~86 (1948).
- 3) P. H. Emett, W. D. Thomas, "The low-temperature adsorption of various gases on porous glass and partially dehydrated chabazite", *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1253~62 (1943).
- 4) M. B. Volf, "Technical glass." p. 176, Sir Isaac Pifmen and Sons Ltd., London, (1961).
- 5) R. W. Douglas, G. A. Jones, "A study of configuration changes in glass by mean of density measurement", *J. Soc. Gl. Tech.*, **32**, 309~39 (1948).
- 6) T. Abe, "The structure of borosilicate glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 284~99(1952).
- 7) Y. Tamura, "Borosilicate glasses, I. The separating properties." *Rept. Osaka Ind. Res. In.*, 299, 1~36 (1951).
- 8) B. E. Warren, "Basic principles involved in the glassy state." *J. App. Phy.*, **13**, 602~10 (1942).
- 9) 朴容浣, "5 酸化磷의 添加에 따른 硼珪酸유리의 分相에 關한 研究" 本誌 7, (3), 83~91(1970).
- 10) H. P. Hood, M. E. Nordberg, "Treated borosilicate glass." *U. S. Pat.* 2, 106, 744 (1934).