

高膨脹 結晶化유리의 素地에 關한 研究

朴 容 浣, 姜 銀 台, 金 容 煥

漢陽大學校 工科大學

(1979년 2월 12일 접수)

Studies on the High Expansion Body of Glass Ceramics

Yong-Wan Park, Eun-Tae Kang, Yong-Hwan Kim

Hanyang University, College of Engineering

(Received Feb. 12, 1979)

ABSTRACT

This study is proposed to find an appropriate body for high expansion glass ceramics of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system.

The compositions of basic glasses are selected to be melted easily and to be crystallized into nepheline with various contents of alumina. The crystallization temperatures of basic glasses are determined by DTA.

The crystals in the basic glasses developed by heat treatment are investigated by X-ray diffraction analysis, and thermal properties such as expansion coefficients, fusion points are measured.

We find, therefore, that crystallization temperatures, crystal phases and thermal properties are affected by content of alumina.

1. 緒 論

유리의 性質에서 缺陷의 하나로 脆弱性を 들 수 있으며 이는 유리製品을 使用하는데 있어 많은 어려움을 주고 있다. 그래서 유리의 脆弱性を 줄이고 強度를 높여주기 위하여 여러가지 技法들이 研究되어 왔다.

卽, 從來까지 主軸을 이루어오던 熱處理에 의한 強化法을 비롯하여, 最近에 많은 研究가 進行된 ion 交換法¹⁾, 表面結晶化法²⁾ 등 여러가지 方法들이 있다. 이들은 거의 모두가 素地 內部에 存在하는 引張應力에 對應하는 壓縮應力層을 素地表面에 만들어 機械的, 熱的 強度를 增大시켜서 強化하는 것을 基本原理로 하고 있다.

表面에 壓縮應力을 生成시키는 또 하나의 方法으로서 釉藥의 塗布에 의한 것이 있다³⁻⁵⁾. 이 方法은 高膨脹性인 glass-ceramics 素地에다, 熱膨脹係數가 glass-

ceramics 素地 熱膨脹係數보다 20~60%가 적은 低膨脹性인 釉藥을 塗布해 줌으로서 表面에 壓縮應力層이 生成되도록 하는 것이다. 이때 釉藥의 熱膨脹係數 範圍가 限定되어 있는 것은 素地와 釉藥사이의 反應性에 依한 것으로, 이 範圍 밖에서는 相互間의 反應이 어렵기 때문인 것으로 밝혀지고 있다.

本 實驗은 比較的 熱膨脹係數가 큰 nepheline 結晶^{6,7)}으로 이루어져서 熱膨脹係數가 $110\sim 120\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 程度인 高膨脹性 glass-ceramics 素地에다 $70\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 未滿의 熱膨脹係數를 갖는 低膨脹性 釉藥을 塗布해 줌으로서 表面壓縮應力을 生成시켜 유리를 強化하는데 適合한 glass ceramics 素地를 찾는에 目的을 두었다.

基礎유리 組成으로는 nepheline 組成을 基本으로 하고 造核劑로는 TiO_2 를 擇했으며, SiO_2 를 3%씩 Al_2O_3 로 置換시켜 이에 따른 glass ceramics의 狀態를 檢討하였고, 그 結果 熔融이 쉽고 結晶析出이 잘 되는 glass

ceramics를 얻을 수 있었다.

2. 實驗方法

1) 原料 및 調合

熔融이 쉽고 原料費가 저렴하며 nepheline 結晶의 組成에 가까운 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 유리를^{5,9-11)} 擇하여 Table 1 과 같이 Al_2O_3 의 含量을 17%에서 32%까지 3%間隔으로 SiO_2 와 置換하여 調合하였다.

이때 使用한 原料는 一級試藥인 $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaNO_3 , Na_2CO_3 等이며, SiO_2 源으로는 115mesh를 全通시킨 金泉珪石을 使用했으며 SiO_2 의 含量은 99%였다.

또 MgO 와 CaO 源으로는 雙龍白雲石 粉末을 썼으며 이것의 分析値는 MgO 21.8%, CaO 30.4%이었다. 造核劑로는 一級試藥의 TiO_2 를 使用하였다.

以上の 原料를 V型-mixer에서 充分히 混合하였다.

Table 1. Basic Glass Compositions (Wt%)

Sample Comp	A	B	C	D	E	F
SiO_2	32.50	35.50	38.50	41.50	44.50	47.50
Al_2O_3	32.00	29.00	26.00	23.00	20.00	17.00
Na_2O	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00
CaO	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
MgO	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
TiO_2	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50

2) 유리의 熔融과 試料製作

粘土質 유리熔融도가니를 使用하여 propane gas 爐에서 熔融하였다.

먼저 propane gas 爐에서 도가니를 1,450°C로 豫熱한 後 batch를 3회로 分割하여 投入하고 1,500°C에서 充分히 熔融시켜서 棒狀으로 成形시켰고, 一部는 水 속에 넣어 急冷시켰다.

3) 示差熱分析

基礎유리의 熱的變化와 結晶化에 必要한 溫度範圍를 測定하기 爲하여 試料유리를

Shimadzu Co. DM로 分析하였다.

4) 熱處理

示差熱分析으로 測定된 溫度에 따라 初期 結晶化 溫度를 800°C로 定하였으니, 電氣爐에서 다음과 같이 熱處理¹²⁾했다.

즉 0°~800°C까지는 5°C/min의 速度로 昇溫시켜서 800°C에서 4時間 維持시킨 境遇(sample No. A, B, C, D, E, F-1)와, 0°~800°C까지 5°C/min의 速度로 昇溫시켜 800°C에서 4時間 維持시키고 繼續해서 5°C/min

의 速度로 1,100°C까지 昇溫시켜 1,100°C에서 4時間 維持시킨 境遇(sample No. A, B, C, D, E, F-2)의 두 가지 方法을 擇하였으며, 모두 電氣爐內에서 그대로 室溫까지 徐冷시켰다.

5) X線回折分析

熱處理한 試料를 粉末로 하여 同一條件下에서 X線 發生裝置(Shimadzu Co. Unit Type, VD-1)에 依해서 $2\theta=15\sim60^\circ$ 의 範圍를 high scanning speed로 X線回折分析을 하여 結晶相을 究明하였다.

6) 熱膨脹係數

基礎유리와 熱處理된 試料에 對한 熱膨脹係數를 ASTM C337~57에 따라 0°~300°C에서 測定하였다.

7) 熔倒溫度

800°C에서 4時間 維持시킨 後 繼續하여 1,100°C에서 4時間 維持시켜 熱處理한 試料에 對해 KSL3113에 따라 熔倒溫度를 測定하였다. 試驗鉗은 熱處理한 試料를 粉末로 粉碎해서 三角錐로 成型하였다.

3. 實驗結果 및 考察

1) 示差熱分析

試料의 組成에 따라 나타난 示差熱分析 結果는 Fig. 2와 같았는데, Al_2O_3 의 含量이 增加함에 따라서 發熱反應 peak가 점점 낮은 溫度에서 나타났다. 이는 Al_2O_3 含量이 增加할수록 核 및 結晶生成이 容易함을 나타내는 것으로 보인다.

試料 F는 850°C 附近으로 부터 吸熱反應에 따른 peak가 서서히 나타나고 있었는데, 이 溫度로 長時間 熱處理한 것에 對하여 X線回折分析을 한 結果는 非晶質의 回折圖를 나타냈다. 따라서 試料 F가 850°C 附近

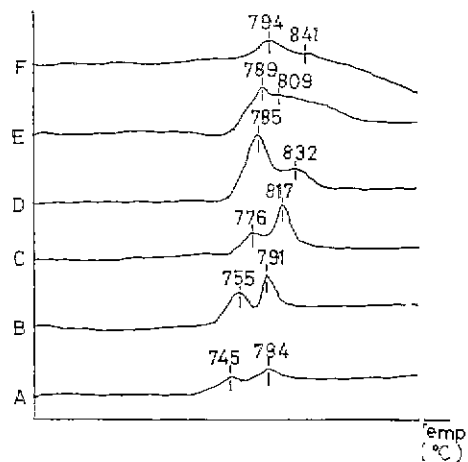


Fig. 1. D. T. A. curves of basic glasses

에서 吸熱反應을 나타낸 것은 熔融에 起因하는 것으로 보았다.

2) 熱處理

800°C에서 4時間 동안 熱處理한 試料의 外觀은 Table 2a와 같이 나타났다.

즉, Al₂O₃의 含量이 32%와 29%일 때는 微細한 龜裂이 나타났는데 32% 쪽이 더 심했으며 29%일 때는 薄層現象도 있었다. Al₂O₃가 26%일 때 龜裂이 없었고 23%와 20%, 그리고 17%일 때는 龜裂이 약간 나타났다.

色相은 Al₂O₃가 17%일 때는 opal色이었으며 Al₂O₃의 含量이 增加할수록 灰色을 거쳐서 灰淡綠色으로 變化하였다.

結晶化는 Al₂O₃가 20%일 때는 떨어져서 rod의 중앙附近이 유리相으로 남아있었고 17%인 것은 表面에 단 結晶이 析出했으며 熔融을 하기 시작하였다.

Table 2a. Appearance Resulting by Heat Treatment at 800°C (4hrs)

Sample No.	Appearance		
A-1	Gray-violet	Coarser fracture	
B-1	Light yellow gray	Smooth fracture	
C-1	Gray	None	
D-1	Light gray	Smooth fracture	
E-1	Gray	Smooth fracture	Incomplete volume crystallization
F-1	Opalescence	Smooth fracture	Surface crystallization only

800°C에서 4時間 維持시킨 後 繼續하여 1,100°C에서 4時間 維持시킨 試料의 外觀은 Table 2b와 같이 나타났다.

即, Al₂O₃의 含量이 26%인 때와 23%때 만이 龜裂이 存在하지 않았고, 32%나 29% 때는 微細한 龜裂이 약간 存在하였다. 그리고 Al₂O₃의 含量이 20%일 때에는 結晶化가 일어나기 했으나 甚한 軟化狀態를 보였고 17%인 것은 完全한 유리相으로 熔融되어 있었다.

色相은 Al₂O₃ 含量이 增加할수록 opal色에서 灰淡綠色으로 變化하였다.

3) X線回折分析

800°C에서 處理한 試料의 X線回折分析 結果는 Fig. 2a와 같았는데, 結晶相으로 nepheline, carnegieite(low

Table 2b. Appearance Resulting by Heat Treatment at 1,100°C (4hrs)

Sample No.	Appearance	
A-2	Gray-Violet	Coarser fracture
B-2	Ivory	Smooth fracture
C-2	Light gray	None
D-2	Light gray	None

form), sodium silicate가 나타났고, albite(low form)의 痕跡이 보였다.

더기서 TiO₂ 結晶이 보이지 않았는데 이는 TiO₂가 유리속에 溶解되어 있기 때문인 것으로 생각되었다.

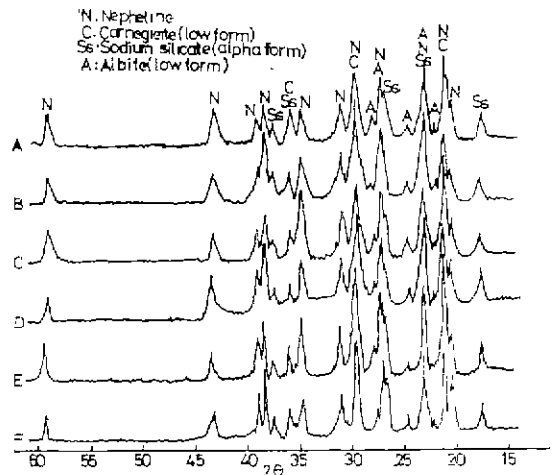


Fig. 2a. X-ray diffraction patterns of glass-ceramics (800°C)

또 800°C를 거쳐서 1100°C에서 熱處理한 試料의 X線回折分析 結果는 Fig. 2b와 같이 結晶相으로 nepheline, carnegieite(low form), sodium silicate가 나타났고, Al₂O₃의 含量이 32%와 29%인 것에서는 anatase가 少量 나타났으며, albite(low form)는 痕跡만을 나타낼 程度였다.

여기서 albite(low form)의 peak intensity가 減少한 理由는 albite(low form)의 液相溫度가 1,040°C이기 때문에 熔融이 되었거나 혹은 다른 結晶으로 變換된 것으로 생각되었다. 이때 carnegieite(low form)는 nepheline으로 轉移되고 있음을 peak 變化에서 알 수 있었다.

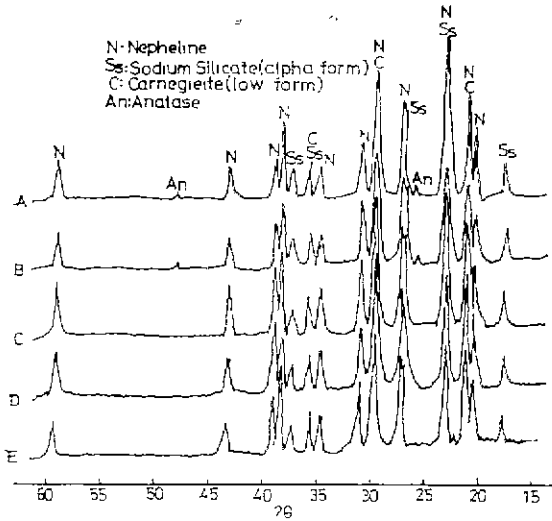


Fig. 2b. X-ray diffraction patterns of glass-ceramics (1, 100°C)

800°C를 거쳐 1100°C에서 熱處理한 試料中 Al_2O_3 含量이 31%와 29%인 것에서만 anatase가 나타난 것은 유리속에 溶解되었던 TiO_2 가 1,100°C의 熱處理過程에서 점차 anatase로 結晶化되었기 때문인 것으로 생각된다. 이와같은 高濕處理를 한 것에는 anatase가 存在하기 보다는 rutile이 存在해야 하는 것이 一般의인 現象이것으나, Shannon과 Pask의 研究^{5,13)}에 依하면 이와 같은 境遇 anatase와 rutile의 轉移溫度와는 關係없이 anatase가 存在함을 證明하였으므로 이 研究結果와 一致하는 것으로 解析하였다.

D. A. Duke 등의 論文⁵⁾에 따르면 nepheline과 carnegieite의 結晶은 서로 間에 아무런 關係없이 獨立的으로 生成된다고 하였다. 그런데 本實驗에서도 低溫處理에서는 nepheline과 carnegieite 結晶이 아무런 關係없이 獨立的으로 生成되었다가 高濕熱處理함에 따라서 carnegieite가 nepheline으로 轉移하는 現象이 나타났다. 本實驗에서 X線回折分析 結果를 檢討해보면 高濕熱處理에 따라 carnegieite(low form)의 peak intensity가 減少하였으며, 이 intensity의 減少는 nepheline peak의 增加로 補完됨을 보았다. 이는 carnegieite가 nepheline으로 轉移됨을 나타내는 것으로 보아진다.

以上 X線回折分析 結果를 綜合해보면 $Na_2O-Al_2O_3-2SiO_2$ 系인 nepheline, carnegieite(low form)와 Na_2O 와 SiO_2 分으로 sodium silicate가 존재하고 있음을 알 수 있다.

(4 熱膨脹係數
基礎유리와 熱處理한 試料에 對해 熱膨脹係數를 測

Table 3. Thermal Expansion Coefficient of Basic Glasses and Glass-Ceramics ($\times 10^{-7}$, 0~300°C)

Sample	A	B	C	D	E	F
1	110.8	114.3	114.3	109.8	102.8	93.6
2	113.5	115.0	115.0	106.3		
3	85.1	88.0	88.1	91.7	92.7	95.2

- 1: 800°C (4hrs.)
- 2: 800°C (4hrs.) and 1,100°C (4hrs.)
- 3: basic glass

定한 結果는 Table 3과 같이 나타났는데, 熱處理한 試料의 境遇가 基礎유리보다 熱膨脹係數가 크게 나타났다. 여기서 基礎유리는 Al_2O_3 의 含量이 增加할수록 熱膨脹係數가 減少함을 보여주고 있고, 800°C로 熱處理한 試料나 800°C를 거쳐 1,100°C로 熱處理한 試料는 Al_2O_3 含量이 26%~29%인 때를 頂點으로 하여 그 以上과 以下에서는 熱膨脹係數가 減少함을 보여주고 있는데, 26% 以下의 것은 顯著하게 減少하고 29% 以上의 것은 緩漫하게 減少하는 現象을 보여 주었다.

5) 熔倒溫度

800°C를 거쳐 1,100°C로 熱處理한 試料에 對해 耐火度 測定方法으로 熔倒溫度를 測定한 結果는 Table 4와 같이 나타났는데 Al_2O_3 含量이 增加할수록 熔倒溫度가 높아지고 있음을 보여줬다. 그런데 Al_2O_3 含量이 20%인 것을 1,100°C로 熱處理했을 때는 甚한 軟化現象을 나타내며 比해 熔倒溫度가 1,100°C보다 높은 1,150°C로 나타난 것은 加熱條件의 差異에서 온 結果로 보아진다. 또 800°C로 熱處理한 試料의 熔倒溫度는 800°C, 1,100°C의 2段階熱處理한 것에 比하여 낮게 나타났다.

Table 4. Fusion Points of Glass-Ceramics Treated at 1,100°C (4hrs.) (°C)

A	B	C	D	E	F
1,230	1,180	1,150	1,150	1,150	1,070

4. 結 論

以上과 같은 實驗結果를 綜合해 보면 다음과 같다.

- ① Al_2O_3 의 含量이 增加됨에 따라서 核 및 結晶生成溫度가 낮아짐을 알 수 있었다.
- ② 熱處理溫度가 높아짐에 따라 carnegieite(low form)가 nepheline으로 轉移하였다.

③ 1,100°C 로 高溫處理하면 nepheline, carnegieite (low form), sodium silicate 와 같은 結晶이 析出한다.

④ 熱膨脹係數와 熔倒溫度, 結晶相, 그리고 熱處理된 試料의 狀態를 綜合해 보면 Al_2O_3 含量이 26%인 때가 高膨脹結晶化 유리의 素地로서 適合한 것 같다.

參 考 文 獻

- 1) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel and J. S. Olcott. "Strengthening by Ion Exchange" *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(5), 215-219 (1964)
- 2) (i) U. S. P. 2,779,136 (1957)
(ii) S. D. Stookey, J. S. Olcott, H. M. Garfinkel and D. L. Rothermel. *Advan. Glass Technol. Tech. Pap. Int. Congr. Glass*, 6th., 1962, **2**, 397-411 (1963)
- 3) D. A. Duke, J. E. Megles, J. R. J. F. Macdowell and H. F. Bopp. "Strengthening Glass-Ceramics by Application of Compressive Glazes" *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(2) 98-102 (1978)
- 4) U. S. P. 3,473,937
- 5) D. A. Duke, J. F. Macdowell and B. R. Karstetter

"Crystallization and Chemical Strengthening of Nepheline Glass-Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(2) 67-74 (1967)

- 6) J. V. Smith and O. F. Tuttle "The Nepheline-Kalsilite System; I" *Am. J. Sci.*, **255**, 282-305 (1957)
- 7) O. F. Tuttle and J. V. Smith, "The Nepheline-Kalsilite System; II" *Am. J. Sci.*, **256**, 571-589 (1958)
- 8) J. F. Schairer and N. L. Bowen "The System $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ " *Am. J. Sci.*, **254**, 129-195(1956)
- 9) U. S. P. 3,201,266
- 10) 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明 *ガラスハンドブック*, p.207-208
- 11) U. S. P. 3,146,114
- 12) P. W. Mcmillan, *Glass Ceramics*, 89-100, Academic Press (1964)
- 13) R. D. Shannon and J. A. Pask "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation" *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(8) 391-398 (1965)