Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 11, No. 3, 1974
Printed in Republic of Korea

$PbO-B_2O_3-V_2O_5$系 低融點유리의 熱處理에 依한 結晶化에 따른 機械的 性質

鄭 昌 柱

全南大學校 窯業工學科

(1974年 7月 30日 接受)

Mechanical Properties of the System $PbO-B_2O_3-V_2O_5$ Low Melting Glass during Crystallization by Heat-treatment

Chang-Ju Jung.

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

Mechanical properties of the system $PbO-B_2O_3-V_2O_5$ low melting glass during crystallization by heat-treatment were investigated.

Wettability of the system $PbO-B_2O_3-V_2O_5$ was excellent and appropriate for commercial sealing as a low melting solder glass.

Crystals, during heat-treated at 300°C of the system $PbO-B_2O_3-V_2O_5$ were β-$4PbO \cdot B_2O_3$, $5PbO \cdot 4B_2O_3$, and $Pb_2V_2O_7$ mainly. The percent of crystallinity was 82±5%.

Mechanical properties of the system $PbO-B_2O_3-V_2O_5$ were influenced not only by the differences of density and coefficient of thermal expansion and the stress induced from the difference in the density and coefficient of thermal expansion between glass phase and crystals but also crystallization conditions.

1. 緖 論

封着用 低融點 유리로서 $PbO-ZnO-B_2O_3$系유리는 Dale과 Stanworth[1~2]가 開發하였으며 이系의 유리의 特定한 組成範圍나 또는 이系에 Al_2O_3나 SiO_2等의 添加物을 添加하여 適當한 熱處理를 하면 封着과 同時에 結晶化 함으로써 그 使用限界溫度가 廣範圍하여진이 Dalton[3] 및 Steward[4] 等에 依하여 밝혀졌고 그後 이系의 結晶化및 結晶化物의 特性等에 關하여 많은 硏究[5~10]가 行하여지고 있다.

$PbO-B_2O_3-SiO_2$系의 유리에 對하여는 일찌기 Geller[11]를 비롯하여 Johnson[12]에 이르기까지 많은 硏究가 있었고 著者[13]等도 이系의 유리의 熱的性質에 미치는 Al_2O_3, ZnO等 添加物의 影響에 관하여 報告한 바 있으며 Denis[14]等은 이系의 유리의 結晶化에 關하여 報告하고 있다.

鈴木[15]는 多樣한 利用을 爲한 低融點封着用 유리의 廣汎한 要請은 $PbO-ZnO-B_2O_3$系로는 限界에 達하고 있다고 보고 몇가지 特性을 改良하고있다. 例컨데 低膨脹性을 갖도록 石英유리나 eucryptite 等의 低膨脹性物質을 filler로 混合한다든가, $PbO-B_2O_3-Tl_2O_3$系를 基礎로 하고 여기에 Al_2O_3, SiO_2, Li_2O 를 添加함으로써 結晶化에 依하여 eucryptite, spodumene 等을 析出시키기도 하고 있다.

片岡[16]와 三小田[17-18]等은 PbO-ZnO-B_2O_3系의 PbO를 PbF_2로 置換한 PbF_2-ZnO-B_2O_3系에 關한 特性을 硏究하고 있다.

著者는 本實驗에서 低融點 封着유리의 wettability의 向上과 보다 低溫에서의 迅速하고 緖密히 큰 機械的 强度를 갖는 結晶化를 爲하여 유리의 中間酸化物 成分으로서 低粘度를 나타내며 自發的 結晶核 生成物質인 V_2O_5로 PbO-B_2O_3-ZnO系의 ZnO를 置換한 PbO-B_2O_3-V_2O_5系 유리의 結晶化에 따른 熱的 機械的 特性에 關하여 檢討하였다.

2. 實驗 方法

2-1. 試料의 調製

V_2O_5를 含有한 3成分系의 유리化 組成範圍에 對하여는 Rawson[21]과 偶田[22]等에 依하여 報告되었고 其中 安定한 유리化 組成中에서 Table 1과 같이 選하였다.

本實驗에 使用한 Pb_3O_4 및 H_3BO_3는 日本和光社製 試藥1級이고 V_2O_5는 日本米山社製 試藥1級이다.

이原料들을 白金도가니에서 600~800°C로 反應熔融시킨後 1,000°C로 昇溫하여 約1時間 維持한後 冷水中에 가어 急冷시키고 乾燥하여 agate mortar로 200 mesh下가 되게 粉碎하였다. 그리고 이유리의 均質化를 爲하여 再次 1,000°C로 1時間 熔融하고 stainless steel製 mold에 熔融物을 부어 두께 4~5mm의 板으로 成形하였다. 이유리의 化學組成 및 熱的性質은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition and Thermal Properties of the Glass.

Ingredients(wt%)			Thermal Properties		
PbO	B_2O_3	V_2O_5	Transformation point (°C)	Softening point (°C)	Coeff. of Therm. Exp. (10^{-7}/°C) from 25°C to 270°C
59.7	19.2	21.2	275	430	106.7

2-2. Wettability 測定

實用的 對着能을 檢討키 爲하여 熱處理하지 않은 유리粉末 (−200mesh) 10gr을 直徑 12.5mm의 mold로 binder없이 壓搾成形한다음 stainless steel 板上에서 650°C로 5分間 熱處理하고 燒成體의 直徑을 測定하는 Button flow test[15]를 하였다.

2-3. 示差熱分析

熱處理하지 않은 試料 (sample 1)를 200mesh下의 粉末로하여 昇溫速度 10°C/min, chart speed 2.5mm/min 標準物質 α-Al_2O_3로 하여 示差熱分析하였다.

2-4. 熱處理

成形한 유리板을 切斷하여 炭化硅素微粉末(1200番)로 硏磨하여 曲强度 測定用 試片 3×3×30mm와 熱膨脹測定用等의 試片 3×3×20mm를 製作하고 silicon-carbide를 發熱體로하는 電氣爐에서 100°C/hr의 昇溫速度로 加熱하였고 示差熱分析의 結果에 따라 餘他의 熱處理條件은 Table 2와 같이 하였다.

Table 2. Heat Treatmcut Schedule

Sample No.	1st Step Heating		2nd Step Heating	
	Temp (°C)	Time (hrs)	Temp (°C)	Time (hrs)
1	no heat treatment			
2	280	2	300	10
3	〃	〃	320	〃
4	〃	〃	360	〃
5	〃	〃	380	〃
6	〃	〃	410	〃

한편 上記試料의 結晶化度를 求하기 爲한 結晶質 標準試料를 얻기 爲하여 別途로 280°C에서 2時間 加熱한後 昇溫하여 300°C에서 24時間 加熱하고 이어서 100°C/hr로 昇溫 410°C에서 24時間 加熱處理하였다.

2-5. X-線 解析

曲强度를 測定한 後에 粉碎하여 試料로 하였다. X-線 解析은 CuKα線으로 Ni-Filter, 測定角(2θ)은 10°~50°로 粉末 X-線 回折法으로 行하였다.

2-6. 密度 測定

Glass block을 白金線으로 묶어 증류水를 使用하여 Archimedes의 displacement法으로 測定하였다.

2-7. 熱膨脹測定

3×3×20mm인 試片을 dilatometer로 5°C/min의 昇溫速度로 測定하여 熱膨脹係數 α를 다음의 式 (1)로 計算하였다.

$$\alpha=(l_{270}-l_{25})/l_{25}(270-25) \quad \cdots\cdots(1)$$

但 l_{270}; 270°C일때의 試片의 길이

l_{25}; 25°C일때의 試片의 길이

2-8. 曲强度 測定

3×3×30mm인 試片을 間隔 20mm인 2個의 鋼鐵製 knife edge위에 놓고 中央上部에서 다른 knife edge로 荷重을 加하는 三軸壓縮試驗機를 使用하였다. 이때 每分 25kg/cm²의 應力을 加하여 切斷이 일어났을때의 荷重을 求하여 다음의式 (2)에 依하여 曲强度 s를 計算하였다.

$$s=3pl/2ab^2 \quad \cdots\cdots(2)$$

但 p : 荷重 l : 支点間의 距離
a : 試片의 幅 b : 試片의 두께

3. 實驗結果 및 考察

3-1 Wettability

Button flow test의 結果는 5個試料의 平均値이며 實用的으로 良好한 氣密封着을 얻을수있는 限界인 燒成體의 直徑 25mm[15] 보다 큰 30.5mm이었다. 이結果는 같은 組成比의 $PbO-ZnO-B_2O_3$系와 比較하면 $PbO-B_2O_3-V_2O_5$系가 直徑이 約 2~3mm크므로 良好한 氣密封着이 可能할 것으로 判斷되었고 그 主된理由는 이系의 유리가 低粘度이기 때문이라 思料된다.

3-2. 示差熱分析

示差熱分析의 結果는 Fig. 1과 같다. 200°C 부터 275°C까지 緩慢한 吸熱現象을 나타내고 있으며 이는 유리의 軟化와 關係되며 그 上限點은 熱膨脹測定에서의 轉移点과 一致하고있다. 300°C와 380°C에서는 各各 發熱 peak가 있으며 이는 結晶化에 따른것으로 生成되므로 이系의 유리는 적어도 2個以上의 結晶의 析出이 豫想된다.

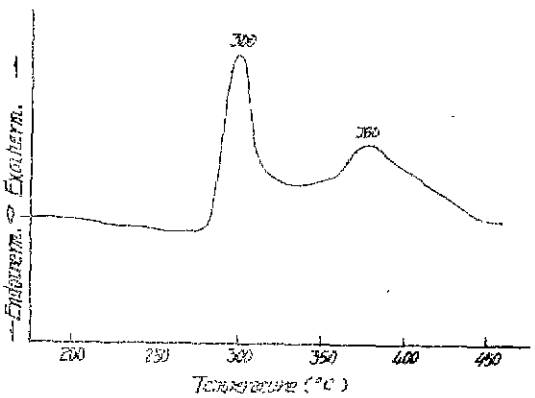
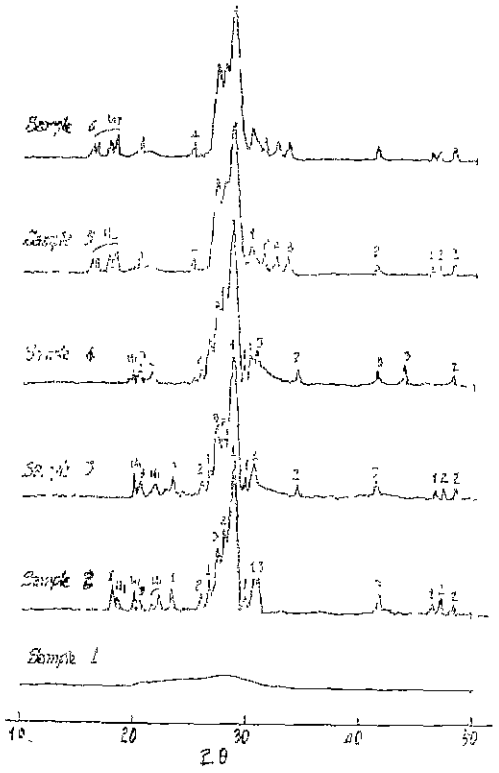


Fig. 1 Differential Thermal Analysis of the Glass $PbO-B_2O_3-V_2O_5$.

3-3. X-線 解析

X-線回析의 結果를 Fig. 2와 Table 3에 나타낸다.

이結果로 보면 主된 結晶生成物은 β-$4PbO\cdot B_2O_3$, $5PbO\cdot 4B_2O_3$, $Pb_2V_2O_7$이고 이外에 β-$2PbO\cdot B_2O_3$와 d=4.4758, 4.1615, 4.0953, 3.9864, 3.8176, 3.4530Å인 結晶과 d=5.8711, 5.2154, 4.8742, 4.7458Å인 뜨다른 結晶의 析出이 있는데 이것들은 ASTM 카드로도 確認할수 없으므로 이것의 解析은 다음 課題로 미루겠다. 이未知의 結晶을 各各 Unknown 1과 2로 表示하였다.



1 : β-$4PbO\cdot B_2O_3$
2 : $5PbO\cdot 4B_2O_3$
3 : $Pb_2V_2O_7$
4 : β-$2PbO\cdot B_2O_3$
U_1 : Unknown 1
U_2 : Unknown 2

Fig. 2 X-Ray diffraction pattern

Fig. 2에서 主要한 세結晶은 sample 2-6이 모두 비슷하고 intensity만 若干다르게 나타나고 있다. Sample 2에서 나타난 結晶 Unknown 1은 熱處理溫度가 높아지면서 消滅되어가고 sample 5에서는 Unknown 1은 거의 消滅되고 Unknown 2의 結晶이 나타나기 始作한다.

S. M. Ohlberg와 D. W. Strickler[33]는 結晶化유리의 結晶化度 c를 다음(3)式에 依하여 求하고 있다.

$$c=(I_G-I_X)100/(I_G-I_C) \quad \cdots\cdots(3)$$

但 I_G, I_C 및 I_X는 各各 同一組成의 非晶質 標準試料, 結晶質의 標準試料, 및 未知試料에 依한 X-線의 非干涉性 散亂强度

Table 3 X-Ray Diffraction Data

Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 5		Sample 6		Crystal
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	
						5.8711	8	5.8711	6	Unknown 2
						5.2154	8	5.2154	6	〃
						4.8742	14	4.8742	12	〃
						4.7458	14	4.7458	12	〃
4.5891	15									β-4PbO·B_2O_3
4.4758	9					4.4758	18	4.4758	18	Unknown 1
4.4615	6	4.4615	17	4.4615	15					〃
4.3322	12	4.3322	12	4.3322	18	4.3322	12	4.3322	12	$Pb_2V_2O_7$
4.0953	8	4.0953	10	4.0953	13	4.0953	12	4.0953	12	Unknown 1
3.9864	12									〃
3.8176	16	3.8176	17							〃
				3.6607	18					β-2PbO·B_2O_3
		3.5201	20			3.5201	15	3.5201	15	〃
3.4530	16									Unknown 1
3.2784	32	3.2784	31	3.2784	40					β-4PbO·B_2O_3
3.2095	48	3.2095	57	3.2095	61	3.2095	58	3.2095	56	$Pb_2V_2O_7$
3.1644	52	3.1644	53	3.1644	70	3.1644	56	3.1644	56	5PbO·4B_2O_3
3.1611	20									$Pb_2V_2O_7$
3.0895	80	3.0895	75	3.0895	80	3.0895	72	3.0895	70	β-4PbO·B_2O_3
3.0278	32	3.0278	25	3.0278	26					β-4PbO·B_2O_3
						2.9688	36	2.9688	36	5PbO·4B_2O_3
2.9495	30	2.9495	29	2.9495	32					β-4PbO·B_2O_3
2.9308	30			2.9308	33					Unknown 1
						2.848	18			5PbO·4B_2O_3
						2.7466	13			β-2PbO·B_2O_3
						2.6905	5	2.6905	5	$Pb_2V_2O_7$
		2.6143	8	2.6143	5					5PbO·4B_2O_3
						2.2325	7	2.2325	7	$Pb_2V_2O_7$
2.1811	18	2.1811	10	2.1811	15	2.181	7	2.181	7	$Pb_2V_2O_7$
				2.0534	18					〃
1.9609	10	1.9609	9			1.9609	5			β-4PbO·B_2O_3
1.8842	11	1.8842	15	1.8842	15	1.8842	14	1.8842	14	5PbO·4B_2O_3

本實驗에 있어서도 같은 方法으로 熱處理한 試料의 結晶化度C를 求해봤다. 但 非晶質 標準試料로서는 熱處理하지않은 試料(sample 1)를 使用하였고 結晶質標準試料로서는 2-4에서 既述한바와 같이 sample 2-6과는 다른 方法으로 熱處理한, 充分히 結晶化되었다고 믿어지는것을 使用하였다. 이때 結晶質標準試料의 X-線回折圖는 Fig. 3과 같다. 標準試料 및 未知試料의 2θ= 27.8, 28.2, 28.7°에 있어서의 X-線回折圖의 background의 높이를 測定하고 이값을 各各 I_G, I_C 및 I_X로 하였다. 이 計算結果는 結晶化度가 C=82±5%이었다.

이 PbO—B_2O_3—V_2O_5系 유리의 結晶化는 300°C로만

Table 4. Density, Coefficient of Thermal Expansion and Bending Strength.

Sample No.	Density (gr/cm³)	Coeff. of Therm Exp. ($\alpha\times10^{-7}$/°C) from 25°C to 270°C	Bending Strength (kg/cm²)
1	4.81	106.7	598
2	4.83	108.7	604
3	4.85	109.8	562
4	4.86	109.6	491
5	4.87	109.3	344
6	4.86	109.2	318

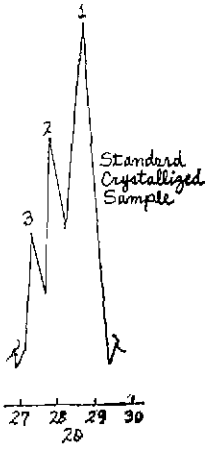


Fig. 3 X-Ray Pattern of Standard Crystallized Sample.

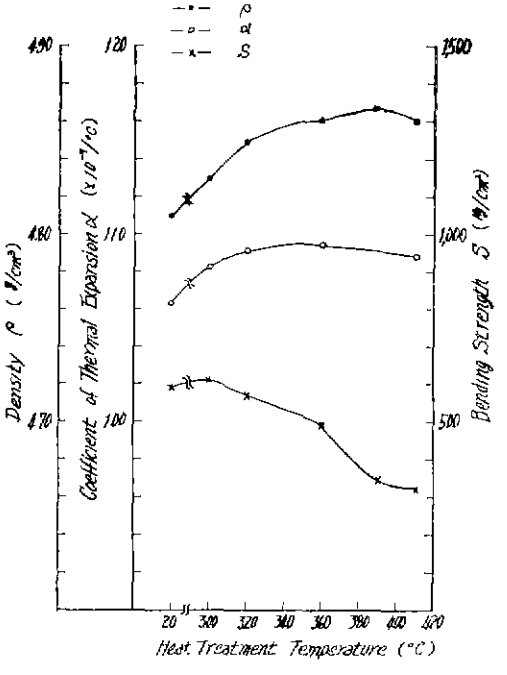


Fig. 4 Density(ρ), Coefficient of Thermal Expansion(α), and Bending Strength(s), as a Function of Heat Treatment Temperature.

熱處理하여도 主된 結晶物인 β-$4PbO \cdot B_2O_3$, $5PbO \cdot 4B_2O_3$, $Pb_2V_2O_7$이 結晶化度가 82±5%에 達하는 迅速한 結晶化를 보이고 있고 結晶化度는 熱處理溫度에는 別로 影響을 받지 않고 있다.

3-4. 密度

密度測定은 5個試料에 對하여 行하였고 그平均値를 Table 4와 Fig. 4에 나타낸다.

密度는 熱處理溫度가 300~380°C 範圍에서는 溫度가 上昇함에 따라서 密度는 增加하고 있지만, 熱處理溫度가 410°C로 높아지면 密度는 若干 減少하였다. 이와 같은 事實中 300~380°C까지의 密度增加는 β-$4PbO \cdot B_2O_3$, $5PbO \cdot 4B_2O_3$, $Pb_2V_2O_7$, Unknown 1 그리고 β-$2PbO \cdot B_2O_3$, Unknown 2와 같은 結晶의 生成이 原因이 되며 410°C에서의 密度減少는 Unknown 1과 같은 結晶의 消滅에 基因한다고 解釋된다.

3-5. 熱膨脹

熱膨脹係數測定은 5個試料에 對하여 行하였고 그平均値를 Table 4와 Fig. 4에 나타낸다.

熱處理溫度에 따른 熱膨脹係數의 變化는 大體로 密度의 增減傾向과 같다. 그러나 熱膨脹係數는 300°C로 熱處理함으로서 約 19%의 增加率을 보이고 그 以上의 溫度에서는 緩慢한 變化를 나타내고 있다. 이와같은 事實은 析出된 結晶의 方向性이 主된 原因이라고 보아진다.

3-6. 휨 强度

휨 强度 測定은 5個試料에 對하여 行하였고 그 平均値를 Table 4와 Fig. 4에 나타낸다.

휨 强度는 300°C로 熱處理함으로써 約 1%의 增加를 보이고 있으나 그 以上의 熱處理溫度에서는 漸次減少되고 있으며 그 값들은 熱處理 않은것 보다 오히려 작은 數値를 나타내고 있다.

$PbO-B_2O_3-V_2O_5$系 유리의 휨 强度의 이와같은 變化에 對한 考察은 다음과 같다.

一般材料의 破壞强度는 構造敏感性이며 龜裂 空孔, 轉位等 材料의 極히 一部의 異常部分이 破壞强度를 決定한다.

Griffith[24]는 通常材料에는 반드시 微小한 龜裂이 存在한다고 보고 板狀試驗片中에 長軸이 C인 楕圓形 龜裂이 存在할 境遇 破壞强度 σ는 比表面 energy γ와 young率 E와 關聯시켜 다음 (4)式을 提示하고 있다.

$$\sigma = \sqrt{\gamma E / C} \quad \cdots\cdots (4)$$

이 式은 一般유리와 같은 脆弱한 材料에 對하여는合理的이라고 하고도 있다.

그러나 本報에서와 같이 異質의 結晶相이 存在하는 유리의 境遇는 結晶의 異方性때문에 熱膨脹係數와 彈性係數等이 方向性을 갖게되어 粒界에 殘存한 歪力에

있으므로 破壞强度는 달라진다. 또한 破壞强度는 結晶의 形狀이나 成長速度에도 影響을 받는다. 卽 核生成溫度에 充分히 維持하지않고 結晶成長溫度에 維持하면 큰 放射狀의 結晶이 生成되며[18,35] 이 때의 機械的强度는 작아진다. 또 유리가 結晶化될때는 表面으로부터內部로 垂直方向으로 結晶成長이 일어나며[26] 表面과 內部의 結晶化速度에 差異가 있으면 유리에 龜裂이 生김으로 機械的强度는 低下한다. 그뿐아니라 析出된 結晶의 密度는 基礎유리에 比하여 크므로 容積의 變化에 따른 유리中의 壓縮應力도 考慮하여야 되므로 유리의 密度도 機械的强度와 相關된다.

破壞强度에 미치는 熱膨脹係數의 影響으로는 析出된 結晶의 熱膨脹係數가 基礎 유리보다 크다면 試料의 冷却過程에서 結晶이 유리보다 많이 收縮될 것이므로 結晶에는 引張應力, 유리에는 壓縮應力의 作用을 生起할 수 있다. 이때 結晶粒徑이 極히작고 또한 不規則한 配向을 하고 있다고 假定한다면 유리中에는 壓縮應力이 均一하게 分布되어 있으므로 유리 結晶化物을 引張破壞하려면 이 壓縮應力 以上의 힘이 必要하다.

壓縮應力과 熱膨脹係數間의 定量的인 關係로서는 土井[27]等이 提示한 유리 表面層에 생기는 壓縮應力 σ_s에 關한 式 (5)가 있다.

$$\sigma_s=\frac{E}{1-\mu}\cdot(\alpha-\alpha_g)(t-t_r) \quad \cdots\cdots(5)$$

但 E : Young's modulus. μ : poisan's ratio

α, α_g : 結晶化物과 유리의 熱膨脹係數

t : strain이 發生하는 溫度 卽 setting temperature

t_r : room temperature

또 Kumar와 三小田[18]等이 提示한 유리가 結晶化한 後에 冷却되어 받는 壓縮應力 σ_α에 關한 式 (6)이 있다.

$$\sigma_\alpha=\frac{E}{3(1-2\mu)}\cdot 3(\alpha-\alpha_g)(t-t_r) \quad \cdots\cdots(6)$$

이 式들로 보면 다같이 析出結晶化物의 熱膨脹係數가 유리相보다 크면 結晶化된 유리의 機械的强度는 커지게 되어있다.

한便 析出結晶의 密度가 유리에 比하여 큰 境遇 冷却過程에서 容積의 減少에 따라서 유리中에 생긴 壓縮應力 σ_d는 粘性流動이나 破壞에 依하여 緩和되지 않는다는 假定下에 Kumar와 三小田等[18]이 提示한 式 (7)이 있다.

$$\sigma_d=\frac{E}{3(1-2\mu)}\cdot\frac{(V_g-V)}{V_g} \quad \cdots\cdots(7)$$

但 V_g : 結晶化前의 유리의 比容

V : 結晶化유리의 比容

이 式에서 보면 結晶化前의 유리의 密度가 結晶化後의 유리의 密度보다 작으면 機械的强度는 커지게 되어 있다.

本 硏究의 結果를 上述한 各項과 關聯시켜 解釋하면 다음과 같다. 300°C로 熱處理한 結晶化유리의 휨强度가 基礎유리보다 큰 理由는 D.T.A. X-線回折分析 結果로 보아 結晶核 生成溫度域에서 溫度가 維持되면서 緻密한 結晶이 析出되었고 結晶化物의 熱膨脹係數와 密度가 커서 式(5)와 (6)의 $(\alpha-\alpha_g)$項과 式(7)의 $(V_g-V)/V_g$項이 正의 값으로 寄與한데 主된 原因이 있다고 보아진다. 式(5)에서 E와 μ의 값은 熱處理程度에 따라서 다를것이나 여기서는 一定하다고 보고 $E=1\times10^6$kg/cm², $\mu=0.3$, $t=300$°C로 하여 計算하면 $\sigma_s=6.6$kg/cm²가 된다. 이 값은 原來의 유리의 휨 强度의 實測値와 合한다면 604.6kg/cm²로 實測値와 거의 一致되고 있다.

그러나 熱處理溫度가 300°C 以上이고 熱膨脹係數와 密度가 다같이 增加하는 領域에서도 휨 强度가 熱處理溫度의 上昇에 따라서 減少되고 있는 理由는 X-線回折分析結果로 보아 大部分의 結晶이 析出하기 始作하는 300°C 附近을 넘는 높은 溫度에서 熱處理되었기 때문에 結晶核 生成域에서의 溫度維持가 안되었으므로 結晶의 數는 적고 個個의 結晶은 粗大했을 뿐만아니라 이와같은 境遇는 表面과 內部의 結晶成長速度에 差가 생겨 內部에 弱한 結合部가 存在하게 됨에 主된 原因이 있다고 解釋된다. 왜냐하면 熱膨脹係數와 密度의 破壞强度에 對한 相關度를 알기 爲하여 式 (5), (6), (7)에 依한 壓縮應力을 計算하여본 結果는 Table 5와 같으며 이 結果에서 σ_α와 휨 强度와는 order로서는 一致

Table 5. Compressive Stress induced in Glass Phase of Heat-treated Glasses.

Sample No.	Heating Temp (°C)	Bending Strength (kg/cm²)	Compressive Stress σ_s (kg/cm²)	σ_α (kg/cm²)	σ_d (kg/cm²)
1		598			
2	300	604	6.6	140	3,450
3	320	562	12.9	232	6,873
4	360	491	16.5	247	8,573
5	380	344	13.5	243	10,267
6	410	318	13.2	243	8,573

하고 있으나 實測된 强度와 σ_c는 比例하지 않고 있다. 그뿐만 아니라 計算된 σ_d 값은 實測된 최 强度에 比하여 過大하고 比例的 關係도 成立 안되고있기 때문이다. 이 領域에서는 sample 5와 같이 Unknown 2의 結晶核生成領域에서 維持시켜 熱處理한 것도 있다. 그러나 이 境遇는 X-線回折分析 結果 Unknown 1인 結晶의 消滅이 일어나고 있으므로 兩者의 相殺效果로 보아진다.

Sample 6과 같이 熱膨脹係數와 密度가 다 같이 減少하기 始作한 熱處理 條件下에서는 析出된 結晶이 모두 그 結晶核生成의 領域을 넘는 溫度에서 熱處理되고 있으므로 220~380°C에서 熱處理한 試料에서 相關되었던 諸因子가 機械的强度를 主로 支配한다고 보아진다.

4. 結 論

$PbO-B_2O_3-V_2O_5$系 低融點 封着유리의 結晶化에 따르는 機械的 性質을 檢討한바 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) $PbO-B_2O_3-V_2O_5$系 유리의 wettability는 實用的封着에 있어서 良好한 氣密封着이 可能하다고 判斷된다.

2) $PbO-B_2O_3-V_2O_5$系 유리의 結晶化는 300°C로 熱處理하여 析出한 結晶인 β-$4PbO\cdot B_2O_3$, $5PbO\cdot 4B_2O_3$, $Pb_2V_2O_7$이 主된 結晶이며 이들의 結晶化度는 82±5%이었다.

3) $PbO-B_2O_3-V_2O_5$系 유리의 熱處理에 依한 機械的 性質은 유리와 析出結晶의 密度, 熱膨脹係數의 差와 이것에 依하여 생기는 應力 그리고 結晶 核生成 및 成長條件에 依하여 影響을 받는다.

本硏究는 1974學年度 文敎部 硏究助成費에 依하여 이루어 졌으며 이에 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

參 考 文 獻

1) A. E. Dale, J. E. Stanworth, "The Development of Some Very Soft Glass" *J. Soc. Glass. Technol.* **33** 169-75 (1949).

2) A E. Dale, J. E. Standworth, "A Note on Very Soft Glasses and Some of Their Electrical Application" *J. Soc, Glass Technol.* **32**, 147-53 (1948).

3) R. H. Dalton. "Solder Glass Sealing" *J. Am. Ceram, Soc.* **39**(3) 109-13 (1956).

4) Steward, Arther. Claypool, "失透された封緘用ガラスにより互いに結合された事前成形體から構成されることに特徵を有する複合製品" 日本特公昭 34-3443.

5) R. C. Buchnan, M. A. Zuegel "Electrical Properties of Glases in the System $PbO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$" *J Am. Ceram. Soc.* 5(1) 28-32(1968).

6) 足田中一 "接着用 低融點ガラスの 應用"工業材料 7(9) 73-80 (1959).

7) J. A. Laird, C. G. Bergeron "Boron Coordination in $PbO\cdot 2B_2O_3$ and $BaO\cdot 2B_2O_3$ Melts" *J. Am. Ceram. Soc.* **53**(7) 110~12 (1970).

8) R. J. Eagan, J. P. DeLuca, C. G. Bergeron "Crystal Growth in the System $PbO-B_2O_3$" *J. Am. Ceram. Soc.* **53**(4) 214~19 (1970).

9) J. P. DeLuca, C. G. Bergeron "Structural Interpretations of Dielectric Measurements in a Lead Borate Melt" *J. Am. Ceram. Soc.* 54(1) 191-95 (1971).

10) R. R. Shaw, "Secondary Phase Separation in Lead Borate Glasses" *J. Am. Ceram. Soc* **55**) (8) 422-25(1972).

11) R. P. Geller, E. N. Bunting, "The System $PbO-B_2O_3-SiO_2$" *J. Res. Natl. Bur. Std* 23(8) 275-83 (1939).

12) D. W. Johnson, F. A. Hummel. "Phase Equilibria and Liquid Immiscibility in the System $PbO-B_2O_3-SiO_2$" *J. Am. Ceram. Soc* 51(4) 196~201 (1968).

13) 鄭昌柱, 崔錫珍, 白起赫 "$PbO-B_2O_3-SiO_2$系 低融點유리의 熱的性質에 미치는 添加物의 影響" 窯業會誌 **10**(2) 79-84 (1973).

14) M. D. Denis, R. C. Bradt, "Microstructure and Reflectance of a $PbO-B_2O_3-SiO_2$ Glass with Crystalline Opacifier Additions" *J. Am. Ceram. Soc.* **54**(5), 232-35 (1971).

15) 鈴木 由郎, "結晶性 ハンダ ガラス" *Ceramics Japan*, 7(10), 780-85 (1972).

16) 片岡長正, "低融 ガラス", 技術. 20, 1128-31 (1959).

17) 三小田貞彬, 曳野禎, 早川武, "$PbF_2-ZnO-B_2O_3$系 および $PbO-ZnO-B_2O_3$系 ガラスの 熱處理による 電氣的性質の 變化について", 窯協(日), **76**(7), 230-38 (1968).

18) 三小田貞彬, 曳野禎, 早川茂 "$PbF_2-ZnO-B_2O_3$系 および $PbO-ZnO-B_2O_3$系ガラスの 熱處理による 機械的性質の 變化について", 窯協(日), **81**(10), 420-23(1973).

19) 淺原照三, 井本稔, 崎川範行, 武藤義一 "新しいガラス, セラミックス, 合成寶石" p. 86, 共立出版, 日本 (1967).

20) 永井彰一郎, 武井武, "新しい 工業材料の 科學 (B-2) 無機材料", p. 40 金原出版社, 日本 (1964).

21) H. Rawson, "Inorganic Glassforming Systems" p. 8 Academic Press, Newyork (1967).

22) 隅田卓, 洞地克敏, 遠山雅夫, 土橋正二, "K_2O-BaO-V_2O_5, K_2O-ZnO-V_2O_5 および BaO-ZnO-V_2O_5 系 ガラスの 物性", 窯協(日), 82(1), 57~66 (1974).

23) S. M. Ohlberg, D. W. Strickler, "Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-Ray Diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.* 45(4) 170-72(1962).

24) A A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (*London*) A221. 163(1920), *Proc. First Intern. Congr. Appl. Mech.* (*Delft*) p. 55 (1924).

25) 田代仁, 作花濟夫, 和田正道, "白金含有ガラスの 結晶化物の 強度に ついて", 窯協(日), 68(10). 223-31 (1960).

26) 金澤孝文, 川列博司, 半田實 "ハイポリ燐酸 Mg-Glass の 熱的性質と 結晶化", 窯協(日), 80(7), 263-68 (1972).

27) 土井晴夫, 松下徹, 齊藤肇 "Li_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-F 系 ガラスの 結晶化と 結晶化物の 影響", 窯協(日) 79(2), 56-63 (1971).