

## 表面結晶化유리에 關한 研究

朴 容 浚, 姜 銀 台

漢陽大 工大

(1977년 11월 2일 접수)

### A Study on the Surface Crystallization of Glass

Yong-Wan Park, Eun-Tae Kang

Han Yang University

(Received Nov. 2, 1977)

#### ABSTRACT

In this paper the conditions of surface crystallization of glass were studied.

The basic glass which is apt to crystallize, with  $\text{SiO}_2$  72.50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.00,  $\text{Na}_2\text{O}$  8.00,  $\text{K}_2\text{O}$  3.50,  $\text{CaO}$  5.00,  $\text{MgO}$  3.00,  $\text{B}_2\text{O}_3$  3.00 Wt% is chosen.

The strain point and softening point of this glass is  $425^\circ\text{C}$  and  $778^\circ\text{C}$  each, and between the two temperatures we could get crystal on its surface by immersion in salt baths during some controlled hours.

The kind of crystal on the surface of glass was confirmed by X-ray diffraction analysis and the change of the thickness of crystalline layers depending on temperature and time, was surveyed by using optical microscope.

The results are as follows;

1. The chloride group is more suitable than sulfate group for the treating salt.
2. In the condition with 50 LiCl · 50NaCl at  $620^\circ\text{C}$  for 2 hrs and with 50 LiCl · 20-30 NaCl · 30-20  $\text{CaCl}_2$  at  $720^\circ\text{C}$  for 15-20 min. we could get the best crystalline layers.
3. The crystal was silica-O and petalite with a little tridymite and nepheline.
4. The thickness of crystalline layers increased with increasement of temperature and time.

#### I. 緒 論

유리는 본質으로 강한 物質이나, 表面缺陷, Griffith's flaw 등으로 因하여 實際的인 強度는 떨어진다. 유리의 이러한 脆弱點을 補完하기 爲해 유리의 強度를 增加시키는 몇가지 方法이 提示되어왔다.

從來 유리強化의 主軸을 이룬 方法은 物理的處理 卽 急冷法이었다. 이 方法은 유리를 軟化點 바로 아래 溫度까지 加熱하였다가 急冷시키는 것으로서, 急冷時 外部는 곧 冷却되어 固化한 後 收縮하나, 內部는 서서히 冷却되어 外部와 같은 急激한 收縮을 하지 않는다. 따라서 內部는 引張狀態에 놓여지고 外部는 壓縮狀態에

놓여져 이 사이에 應力이 作用하여서 強度를 增加하게 된다.

이 方法은 一定限度以上の 溫度勾配가 있어야 하므로 두께가 두꺼워야하며 大略 5mm 以上 되어야 壓縮 應力이 생겨 強度가 증가한다.

두께의 制限을 받지 않고 形狀에 구애됨이 없이 유리를 強化하기 爲해 유리의 表面組成을 變化시킴으로써 表面에 應力을 주는 化學的處理方法이 數 많이 研究되었다.<sup>1,2,3,4)</sup> 이 方法은 內部보다 熱膨脹係數가 작은 表面層을 만들어 이 膨脹係數 差에 依하여 表面에 壓縮 應力을 주는 것이다.

本 研究은 위와 같은 化學的處理法의 하나로서, 유

리의 表面結晶化로 壓縮應力を 發生시켜 유리를 強化하기 爲하여 基礎유리를 選定하고 이를 處理할 鹽의 種類, 溫度, 時間 등의 處理條件을 檢討하여 最適條件을 換索하였으며, 이에 生成되는 結晶의 種類, 層의 두께 등을 X-線回折分析 또는 光學顯微鏡으로 觀察하였다.

II. 實驗 方法

表面結晶화가 鹽處理로 容易하게 일어날 수 있는 Table 1과 같은 유리組成<sup>3,5,6,7)</sup>을 가지는 調合物을, 一級試藥 Al(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>源으로 149 $\mu$  (100mesh) 以下の 金泉珪石 粉末을 使用하여 調合한 後, V-mixer에서 混合하고 粘土유리熔融도가니에서 約 1500°C로 充分히 熔融하여 유리棒으로 成形하였다.

Table 1. The Composition of Base Glass

Comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wt(%)	72.50	5.00	8.00	3.50	5.00	3.00	3.00

表面의 結晶化는 熔融鹽槽에서 Hood & Stookey<sup>8)</sup>의 研究에 따라 유리의 strain 點과 軟化點 사이의 溫度에서 適切한 時間동안 處理하였다가 空冷하였다.

strain 點과 軟化點은 ASTM C336-69, C338-57에 따라 測定하고, 熱膨脹係數는 ASTM C337-57에 따라 0~300°C에서 測定하였으며 그 結果는 Table 2와 같다. 處理鹽은 主로 荊酸鹽系와 鹽化物系 그리고 炭酸鹽系를 單獨 혹은 混合하여 使用하였으며<sup>3,9,10,11,12)</sup>

Table 2. The Properties of Base Glass

Softening Point (°C)	Strain Point (°C)	Expansion Coeff. ( $\times 10^{-7}$ ) 0-300°C
778	425	70.6

Table 3과 같이 鹽類別로 溫度와 時間을 變化시켜 處理하여 보았다.

自記式 X-線 發生裝置 (日本 SHIMADZU 製)에 依하여  $2\theta=15^\circ\sim 55^\circ$ 의 範圍를 high scanning speed로 X-線分析을 하여 表面結晶 生成物을 確認하였다. 그때의 條件은 다음과 같다.

Target; Cu K $\alpha$                       Detector: GM  
 Filter; Ni                                Time const: 1  
 Voltage; 30KV                         Full scale; 500C. P. S  
 Current; 10mA                         Scanning speed; 4 degree/min  
    Chart speed; 40mm/min

또 유리棒을 薄片으로 만들어 光學顯微鏡에서 1000 倍로 擴大하여 溫度와 時間에 따른 結晶層의 두께 變

化를 檢討하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 表面結晶化 處理

鹽의 種類, 溫度 및 時間에 따른 處理條件은 Table 3과 같다.

Table 3. Molten Salt Treatment

Salt	Temp. (°C)	Time (min.)
72Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 28K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	590	30, 60, 120
	600	60, 120
	660	90, 120
	680	60, 90, 120
80Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 20K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	750	5, 10, 20, 30, 40
	720	10, 20, 30, 40, 50
60Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 40Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	740	30, 40
	750	15, 30
	680	60, 90, 150, 210, 240
63Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 14K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 23Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	680	60, 90, 150, 210, 240
80Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 9CaSO <sub>4</sub> · 11MgSO <sub>4</sub>	720	45, 60, 120
60LiCl · 40NaCl	620	60, 90, 120
	640	30, 60, 90, 120
	660	5, 10, 15, 30
	680	10, 15, 30, 60
	700	5, 10, 15, 30, 40, 60
	720	5, 10, 15, 20, 30, 45
100LiCl	680	30, 60, 90, 120
	730	5, 10, 15, 20, 30, 35
50LiCl · 50NaCl	620	30, 45, 60, 90, 120
	640	30, 45, 60, 90
	660	10, 15, 30, 45, 60
	680	10, 15, 30, 45, 60
	750	5, 10, 30, 40, 50
40Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 60Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	20, 30, 40, 50
	660	30, 60, 120, 180
	670	10, 20, 30
	690	10, 15, 20, 25, 30, 40, 60

	700	5, 10, 15, 20, 25, 30
	720	5, 10, 15, 20, 25, 30
	750	5, 10, 15, 20, 25, 30
50Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 50Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	680	5, 10, 15, 20, 30
	700	5, 10, 15, 20, 30
	720	5, 10, 15, 20, 30
	750	5, 10, 15
40LiCl · 60CaCl <sub>2</sub>	580	120, 150
	640	30, 90, 120
	660	30, 60, 90, 120
	680	60, 90, 120
	700	5, 10, 20, 30, 45
50LiCl · 50CaCl <sub>2</sub>	680	10, 20, 30, 45, 60
	750	15, 30, 45, 60, 90
80LiSO <sub>4</sub> · 20LiCl	740	10, 20, 30, 45
	750	5, 10, 20, 30, 40
50LiCl · 30NaCl · 20CaCl <sub>2</sub>	720	5, 10, 15, 20, 30, 40, 50
50LiCl · 25NaCl · 25CaCl <sub>2</sub>	700	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35
	720	10, 15, 20, 30, 45, 90
	740	10, 15, 20, 30, 45, 90
50LiCl · 20NaCl · 30CaCl <sub>2</sub>	700	5, 10, 15, 20, 25, 30
	740	5, 15, 20, 25
50LiCl · 10NaCl · 40CaCl <sub>2</sub>	720	5, 10, 15, 30, 40, 50
60LiCl · 10NaCl · 30CaCl <sub>2</sub>	720	5, 10, 15, 20, 30, 45

1) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系는 高温, 短時間 處理했을 때 結晶이 生成하나, 表面에 龜裂이 생겼고 이같은 現象은 溫度가 높고 時間이 길수록 심하게 나타났다.

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系는 高温, 長時間에서 結晶이 生成하나 龜裂이 역시 存在하며 不安定한 狀態였다.

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系도 마찬가지로 結晶은 高温과 長時間에서 生成하나, 微細한 龜裂이 생겼다.

이 系統의 鹽類는 結晶은 生成하나 龜裂이 생겨 不適合한 것으로 認定되었다.

2) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub> 系

이 鹽類는 熔融溫度가 基礎유리의 軟化點 附近이었으며 680°C에서는 이 鹽이 固化되었으므로 680°C 以上에서 處理한 結果 龜裂이 생겼다.

3) LiCl 系

比較的 高温인 軟化點 바로 아래에서 短時間안에 表面에 結晶이 生成되어 不透明하게 되었으나, 龜裂이 일어나고 時間이 길어질수록 結晶이 部分的으로 崩져져서 나타났다. 어느 정도 以上 긴 時間으로 處理하면 龜裂은 없거나 崩져진 結晶分布는 더 심해졌다.

4) LiCl-NaCl 系

이 系에서는 鹽의 調合比를 變化시켜 50LiCl·50NaCl, 60LiCl·40NaCl, 70LiCl·30NaCl로 하였다.

이때 60LiCl·40NaCl 은 低溫, 長時間에서 結晶이 生成하여 不透明하게 되었으나, 溫度가 높아지고 時間이 길어질수록 微細한 空洞이 나타났으며, 또 高温에서는 結晶分布가 不均質하였다.

50LiCl·50NaCl 은 低溫, 長時間에서 表面結晶化가 이루어져 不透明해졌으나, 역시 溫度가 높아질수록 微細한 龜裂과 空洞이 생겼다.

70LiCl·30NaCl 도 마찬가지로 低溫, 長時間에서 結晶이 生成하였으나 溫度가 높아 질수록 結晶分布가 不均質해졌다.

이 系에서는 比較的 低溫에서 長時間 處理하는 것이 좋았으며, 이때는 結晶이 比較的 均質하게 生成되었다.

以上の 實驗結果에 따르면 鹽化物系는 黃酸鹽系보다 結晶生成은 容易하였으나, 不均質한 結晶分布와 龜裂 그리고 空洞이 생겼다. 이 系에서는 比較的 低溫에서 長時間 處理하는 것이 바람직하며 620°C에서 2時間 處理했을 때 均質한 結晶이 析出하여 試料表面이 不透明하게 되었다.

5) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 系

溫度가 上昇하고 時間이 길어질수록 鹽이 유리表面에 融着되어 表面은 거칠어 지고 점차 内部로 浸透하여 膨潤現象을 나타내었다.

이 系에서는 鹽類의 調合比를 달리 하여 50Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·50Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 40Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·60Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가지고 680°C에서 處理했을 때 50Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·50Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 40분만에 膨潤現象이 일어났으며, 40Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·60Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 1時間만에 일어났다.

따라서 膨潤現象은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 量이 增加할수록 심하게 나타남을 알았다. 卽 이 系로 處理했을 경우 表面에는 結晶이 生成하지 않고 鹽의 融着現象만 나타나 不適合한 것으로 判斷되었다.

6) LiCl-CaCl<sub>2</sub> 系

40LiCl-60CaCl<sub>2</sub> 로 處理했을 때 結晶生成은 잘 일어나나 低溫處理에서는 剝離現象이 나타났으며 溫度와 時間이 增加할수록 이 現象은 심하였다.

50LiCl-50CaCl<sub>2</sub>는 低溫에서 安定한 結晶狀態를 보였으나 高溫이 될수록 剝離現象이 심하게 나타났다.

이 系의 實驗結果를 綜合히 보던 大體的으로 結晶生成은 容易하였으나 溫度가 上昇하고 時間이 길어질에 따라 剝離現象이 생겼다. 이것은 調合比를 달리하여 같은 條件에서 處理했을 때 CaCl<sub>2</sub>의 量이 增加함에 따라 더욱 심하게 나타났다. 따라서 이 系에서는 CaCl<sub>2</sub>의 量이 적을수록 좋으며 680~700°C인 溫度에서 適切な 維持時間이 必要하였다.

7) Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiCl 系

結晶生成은 低溫, 短時間에서 일어나기는 하였으나, 同時에 龜裂이 생겼으며 溫도를 높이고 時間을 길게 할수록 약간의 龜裂에 의해서도 表面結晶은 剝離하였다.

8) LiCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 系

LiCl 系에서는 不均質한 結晶分布가 나타났으며, LiCl-NaCl 系에서는 不均質한 結晶分布뿐만 아니라 龜裂과 空洞도 나타났고 結晶生成도 느렸다. LiCl-CaCl<sub>2</sub> 系에서는 結晶生成은 빨랐으나 CaCl<sub>2</sub>의 增量에 따라 剝離現象이 나타났으므로 이번에는 NaCl과 CaCl<sub>2</sub>의 量

을 줄여 三成分으로 해서 處理하였다.

이 系에서의 處理는 高溫, 短時間에서 結晶이 生成되며 處理時間이 20分以上으로 길어지면 不均質한 結晶分布를 보였고, CaCl<sub>2</sub>의 量을 增加시켰을 때에는 結晶이 部分的으로 生成하였다. 그러나 이 三成分系에서는 結晶生成이 容易할 뿐만아니라 短時間이면 結晶分布는 比較的 均質하였으므로 長時間 處理를 피하고 高溫에서 短時間 處理하는 것이 좋은것으로 여겨졌다. 結晶生成에 따른 不透明度는 NaCl 量이 增加하면 옅어지고 CaCl<sub>2</sub>의 量이 增加하면 짙어졌다.

이 경우 50LiCl-20~30NaCl-30~20CaCl<sub>2</sub> 인 調合比를 가진 熔融階에서 720°C로 15~20分間 處理한 때 가 가장 좋았다.

2. X-線回折分析

各種 熔融鹽에 따른 表面結晶生成物을 X-線回折分析한 結果는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1의 a에서 C-N인 LiCl-NaCl 系, S-K인 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系, S-L인 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiCl 系는 다같이 主結晶이 silica-O와 tridymite 였으며, C-L인 LiCl 單獨系에서는 silica-O結晶만이 存在하였다.

여기서 silica-O結晶은 SiO<sub>2</sub>의 多形中의 한 結晶構造이며 이는 純粹한 SiO<sub>2</sub> 系가 아니고 SiO<sub>2</sub>-LiAlSiO<sub>4</sub>

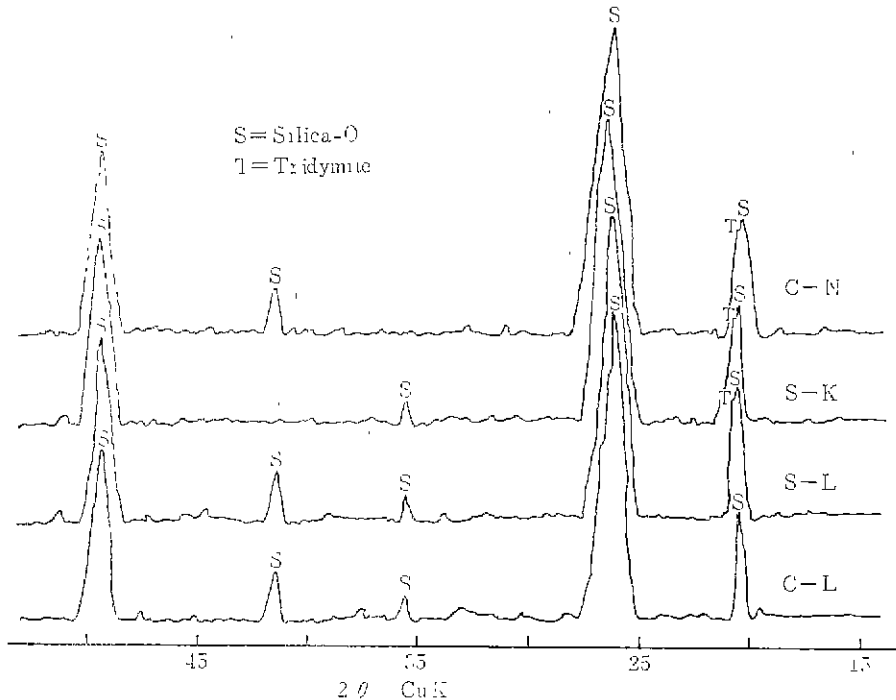


Fig. 1a X-ray Diffraction Patterns of Surface Crystallized Glasses

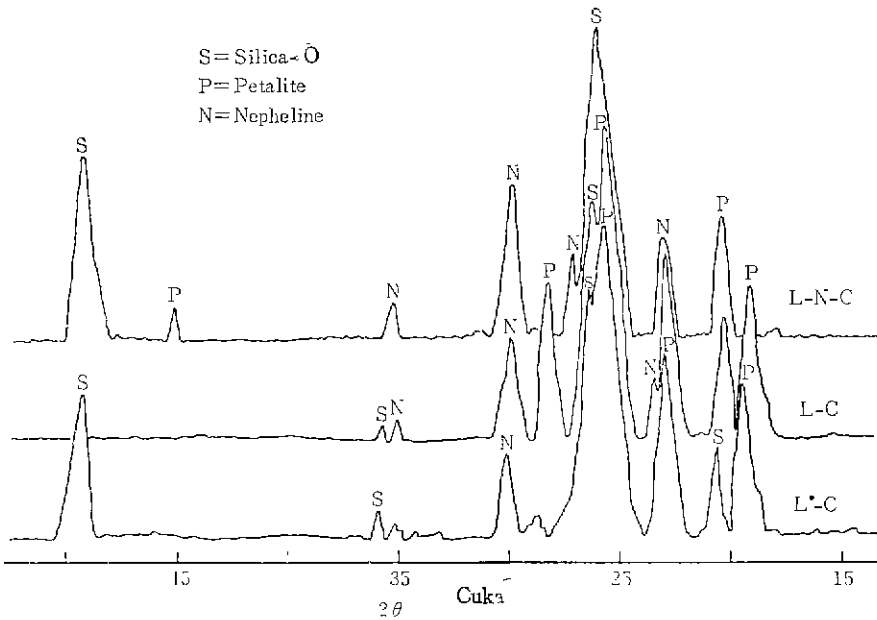


Fig. 1b. X-ray Diffraction of Surface Crystallized Glasses

系에서 存在하는 形態이다.  $\text{SiO}_2$  의 이 型은 高溫型 quartz와 類似한 構造를 갖는다<sup>13)</sup>. ASTM card 12-708 에 따르면 silica-O는 3.85Å과 3.17Å의 缺如로 silica k와 區別된다고 하였다. silica-O型의 性質에 關한 考察은 Rustum Roy<sup>14)</sup>가 하였다.

Fig. 1의 b에서 50LiCl·50CaCl<sub>2</sub>인 L-C, 40LiCl·60CaCl<sub>2</sub>인 L'-C, 卽 LiCl-CaCl<sub>2</sub>系에서 鹽의 調合比 變動에 따른 結晶相의 變化를 보기 爲해 이 鹽類로 處理한 것을 X線回折分析한 結果다. 調合比에는 關係없이 主結晶은 petalite였으며 silica-O와 nepheline이 共存하였다. 三成分系로 LiCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub>인 L-N-C로 處理한 것은 主結晶 silica-O에 nepheline이 少量 共存하였다. 여기서 nepheline의 析出은 nepheline이 tridymite의 充填 派生物<sup>15)</sup>이므로, tridymite가 Na와 反應하여 nepheline을 生成하지 않았나 여겨진다.

### 3. 光學顯微鏡 觀察

一定溫度에서 時間變化에 따른 結晶層의 두께를 光學顯微鏡으로 觀察한 結果는 Fig. 2와 같으며 時間이 길어질수록 層의 두께는 두꺼워졌다.

## IV. 結 論

以上の 實驗結果를 綜合해보면 다음과 같다.

1. 處理用 鹽은 碳酸鹽系보다 鹽化物系를 使用했을 때가 結晶析出이 容易하였다.

2. 處理條件은 50LiCl·50NaCl 일때 620°C에서 2時間, 50LiCl·20~30NaCl·30~20·CaCl<sub>2</sub>일 때는 720°C에서 15~20分인 것이 良好한 結晶層을 生成하였다.

3. 結晶의 種類는 silica-O와 petalite였으며, tridymite와 nepheline이 少量 共存하였다.

4. 結晶層의 두께는 一定溫度에서 處理時間이 길어질수록 增加하였다.

## 參 考 文 獻

- 1) Harmon M. Garfinkel, The Glass Industry 28~31 (1969)
- 2) Shoemaker, A.F. Mech. Eng. 91(9) 26~30. (1969)
- 3) U. S. Pat. 2,779,136 (1957)
- 4) M.J. Kerper and T.G. Schuderi. J. Am. Ceram. Soc., 49(11) 613~18 (1966)
- 5) Belgium patent 713,603 (1968)
- 6) Ger. Offen 2,263,234 (1974)
- 7) S.S. Kistler, J. Am. Ceram. Soc., 45(2) 59~68. (1962)

표면결정화유리에 관한 연구

- 8) U. S. Pat. 2,998,675 (1961)
- 9) U. S. Pat. 3,630,704 (1971)
- 10) Uemura, Michihiko; Suzuki, Yoshiro. *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **19**(2) 63~72 (1969)
- 11) France Patent 1,556,012 (1969)
- 12) South African Patent 6,807,911 (1969)
- 13) U. S. Pat. 3,464,807 (1969)
- 14) Rustum Roy., *Zeitschrift für Kristallographie* Vol. III pp. 185~189 (1969)
- 15) M. J. Buerger., *Am. Mineralogist*, **39**(7~8) 600~14 (1954)