

透輝石—Devitrite系 複合熔融體의 核生成 및 結晶成長의 最適化에 關한 研究

안영필, 오봉인, 최 롱*
한양대학교 무기재료과, *쌍용중앙연구소
(1979년 2월 15일 접수)

A Study on the Optimization of Nucleation and Crystal Growth in Diopside-Devitrite System

Young-Pil Ahn, Bong-Inn Oh, Long Choi*
Dept. of Inorganic Materials Engin. Hanyang Univ.
*Ssang Yong Cement Co. Research Center
(Received Feb. 15, 1979)

ABSTRACT

This study seeks to find optimum conditions for the heating schedule of the Diopside-Devitrite system, to find the amounts and the kinds of nucleus which affect the crystal growth and forming nucleus.

Generally, crystallization in the glass depends on the number of nucleus growing in the internal system and the rate of crystal growth. In order to obtain homogeneous polystalline phase, Diopside as MgO source and $ZrO_2 \cdot P_2O_5$, TiO_2 , NaF , CaF_2 as nucleating agents were added to the $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ glass.

The results obtained were Summarized as follows.

- 1) Optimum Batch Composition of base glass is 76.82 wt. % SiO_2 , 5.84 wt. % CaO , 4.54 wt. % MgO and 9.80 wt. % Na_2O .
- 2) Best heating schedule.
1400°C (Melting) cooling 950°C reheating 1100°C cooling Room Temp.
1 hr. Soaking 1 hr. Soaking
- 3) The optimum amounts of $ZrO_2 \cdot P_2O_5$, TiO_2 and CaF_2 are 3wt. % and that of NaF is 4 wt. % as a nucleating agents.

I. 緒 論

$Na_2O-CaO-SiO_2$ 系 유리에 대하여 周期律表上의 各種 元素의 酸化물을 調合하여 새로운 유리를 만들려는 研究는 금세기 初부터 시작되었다. 그러나 여러 種類의 酸化물을 調合시키는 것만으로 얻어지는 유리의 性質에는 限界가 있으므로 特殊性質의 유리는 特殊한 處理 즉 再加熱處理, 高 energy線 照射 또는 高壓處理를 하

여 유리를 變質시킴으로써 特殊한 性質을 부여하는 研究가 行해져왔다^{1)~8)}. 따라서 本 研究는 透輝石—유리系 複合熔融體에 多數의 核을 均一하게 發生시키기 위한 熱處理條件 및 核生成劑의 種類와 添加量, 基礎유리 選定등의 最適條件을 찾아 均質 多結晶體를 얻고자 하였다. 透輝石과 soda-lime-silica系 유리의 基本組成인 $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ 를 試藥을 使用하여 調合하고 Diopside 組成物의 添加量 變化로 透輝石이 生成될 수 있

는 基礎유리를 選定했으며 D. T. A 分析을 基準으로 溫度範圍를 定하고자 한 實驗에서 熱處理의 最適點을 찾고 위의 基礎유리와 熱處理條件으로 核生成劑의 種類 및 添加量의 變化로 얻어진 試片에 對하여 vickers 微小硬度試驗 및 X-線 回折分析을 行하고 그 結果를 相對的으로 比較 檢討하여 結晶의 生成量과 硬度와의 關係에서 最適 核生成劑의 種類 및 添加量을 규명하고자 하였다.

II. 實驗 方法

II-1 試料의 調整

本 實驗에서 試料의 調整은 Table-2와 같은 組成이 되도록 試藥을 使用하여 調整하였으며 調整된 試料는 自動 agate mortar에서 3時間 混合한 後 백금접시에 넣어 SiC를 發熱體로 한 電氣爐에서 熔融 및 熱處理를 하였다.

II-2 示差熱分析

2-1의 方法으로 熱處理한 組成物을 175 mesh 로 再粉碎하여 核生成劑를 添加하여 10°C/min의 加熱速度로 D. T. A 熱分析을 하였다.

II-3 X-線 回折分析

各 溫度와 組成別로 處理된 試片을 250 mesh 를 통과시킨 粉末로 하여 10% 弗酸에 常溫에서 5分間 處理하여 유리相을 一部 除去함으로써 結晶質의 相對的 含量을 높여 2θ=5~60° 範圍를 CuKα (Ni filter), 30kV, 15mA의 條件으로 X-線 回折分析을 하였다.

II-4 硬度 試驗

製作된 試片을 다이아몬드 切斷機로 切斷하여 vickers 微小硬度試驗機로 測定하였다.

III. 結果 및 考察

III-1 基礎유리의 選定

devitric ceramics 즉 glass ceramic 體는 유리의 缺點의 하나인 失透 (Devitrification) 現象을 逆利用하여 發展한 새로운 窯業인데 本 研究에서는 一般 soda-lime-silica系 유리의 失透로 자주 나타나는 鑛物 즉 tridymite, devitrite, diopside 中에서 diopside가 他 鑛物보다 低膨脹性이고 機械的 強度 및 電氣的 特性이 우수하여 이를 結晶化시키고자 하였다. 따라서 diopside가 쉽게 結晶化될 수 있는 組成을 만들어 주기 위하여 G. W. Morey가 報告한 Na₂O·CaO·6SiO₂ 유리의 MgO 添加에 關한 相平衡圖에서 Diopside가 初晶으로 生成되는 含量을 中心으로 하여 基礎유리 組成 A, B, C 를 選定하였다¹⁾. Fig. 1에서 보는 바와 같이 soda-lime

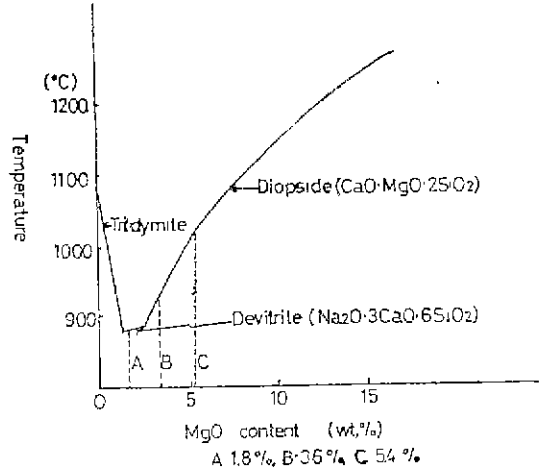


Fig. 1 The effect of MgO content on the phase equilibrium of Na₂O-CaO-SiO₂ system.

*Ref: G. W. Morey, J. Am Ceram. Soc. Vol. 13 (714, 718) 1930

-silica系 유리는 MgO 含量을 增加시키면 Diopside初晶領域으로 移動하게 되는데 本 研究에서는 MgO 含量을 增加시키기 위해서 MgO代身 soda-lime-silica系 유리의 標準組成이라 할 수 있는 Na₂O·CaO·6SiO₂에 Table 1과 같이 diopside 組成物을 10%, 20%, 30%, 添加한 組成을 選定하였으며 核生成劑로 ZrO₂·P₂O₅ 各 3%씩 添加한 것을 基本으로 삼아 實驗을 하였다. 조정된 A, B, C 基礎유리를 1400°C에서 熔融시키고 900°C까지 冷却시킨 다음 1時間 유지시키고 1200°C까지 再加熱한 다음 室溫까지 冷却시킨 試片을 육안으로 觀察한 것과 X-線 回折分析 結果 生成된 結晶狀을 最

Table 1. Potential Compound Composition of the Base Glass Specimens

Compound Specimen	CaO·MgO·2SiO ₂ (%)	Na ₂ O·CaO·6SiO ₂ (%)
A	10	90
B	20	80
C	30	70

*Nucleating agent; 3% Addition of ZrO₂·P₂O₅ to each specimen

Table 2. Chemical Composition of the Base Glass Specimens (wt %)

Specimens \ Oxides	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	ZrO ₂
A	71.1	12.78	1.80	11.31	3.0
B	76.43	6.1	3.61	10.05	3.0
C	77.22	5.58	5.41	8.79	3.0
D	76.82	5.84	4.54	9.8	3.0

Table 3. X-Ray Diffraction Analysis and Appearance of the Heat Treated Specimens

Specimens	XRD Analysis	Appearance
A	Cristobalite	Transparent
B	Cristobalite Devitrite	Transparent
C	Diopside	Milk White
D	Diopside	Translucent

* Heat treating conditions

Melted at 1400°C → Cooling down to 900°C → Soaking 1 hr at 900°C
 Reheating up to 1200°C → Resoaking 1hr → Re-Cooling down to room temp. at 1200°C

適 基礎유리 選定을 위한 基準으로 삼았다. A組成 즉 MgO量이 1.8% 添加된 組成은 cristobalite였으며 透明 하였고 B組成 즉 MgO가 3.61% 添加된 것은 devitrite 와 cristobalite가 共存하고 있었으며 透明하였다. C組成 즉 Morey 圖表上에서 diopside 領域으로 完全히 移

動한 領域에서는 diopside만 生成되고 있었으며 乳白化 되었다. 組成D는 MgO 含量을 B組成과 C組成의 中間點을 잡아 정한 組成으로 X-線 回折分析과 육안으로 가장 均質하게 diopside 生成을 볼수 있었으며 따라서 本 研究에서의 基礎유리 組成으로 選定하였다.

III-2 熱處理過程의 選定

앞에서 選定한 基礎유리 D의 D.T.A 分析結果에 따라 熱處理過程을 選定하기 위한 試驗溫度範圍를 決定 하였다. Fig. 2에서 700°C 부근의 흡열피크는 유리의 軟化에서 생긴 것으로 생각되며 1,400°C에서 熔融되고

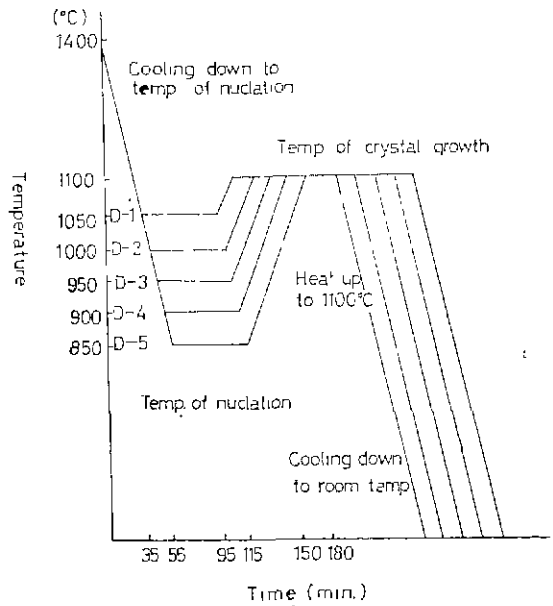


Fig. 3 Diagrams of heat treated cycle

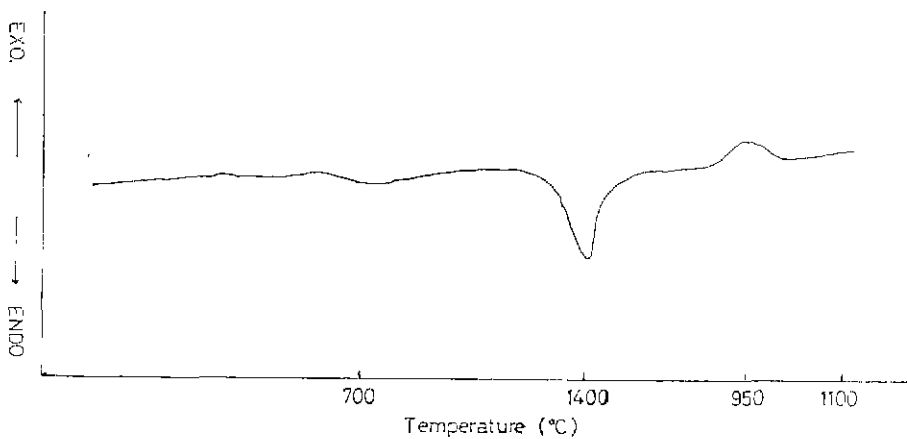


Fig. 2 DTA curve of the base glass specimen D

Table 4. X-Ray Diffraction Analysis and Appearance of the Specimen D Series

Specimen No.	Heat-treated cycle		XRD Analysis	Appearance
	Temp. of Nucleation	Temp. of Crystal growth		
D-1	1050	1100	—	Transparent
D-2	1000	1100	Diopside ⁻	Semi-transparent
D-3	950	1100	Diopside ⁺⁺⁺	Opalescent
D-4	900	1100	Diopside ⁺⁺	Semi-transparent misty
D-5	850	1100	Diopside ⁺	Semi-transparent clody

950°C 부근의 發熱피크는 冷却過程에서 核生成 및 結晶成長으로 인한 것이라 생각된다. D. T. A 分析結果에 따라 Fig. 3의 圖表와 같이 1400°C에서 熔融된 融體를 1050°C 50°C부터 간격으로 冷却시키고 各 溫度에서 1 時間씩 유지시킨 다음 1100°C까지 再加熱하였다. 冷却 및 再加熱 速度는 10°C/min로 固定시켰다. 이와같이 溫度別로 製作된 D-1부터 D-5까지의 試片을 diopside 生成量과 均質도를 比較하여 最適 熱處理過程을 찾는 基準으로 삼았으며 Table 4에서 보는바와 같은 結果를 얻었다. 1050°C까지 冷却시킨 後 1 時間 유지시키고 1100°C까지 再加熱한 試片의 X-線 回折分析 結果에서는 diopside의 生成이 거의 나타나지 않고 있었으며 1000°C 부터 850°C까지에는 量的인 差異는 있으나 結晶은 diopside임을 確認할 수 있었고 透明體에서 점차 均質한 乳白體로 變化하고 있음을 볼 수 있었다. 이 結果로 Diopside量이 最大인 것과 가장 均質하게 이루어진 D-3의 熱處理過程 즉 1400°C에서 熔融시킨 融體를 950°C까지 冷却시키고 1 時間 유지시킨 다음 1100°C까지 再加熱시키고 다시 1 時間 유지시켜 室溫까지 冷却시킨 熱處理方法을 最適 熱處理過程으로 選定하였으며 이는 D. T. A 分析의 結果와 거의 一致하고 있음을 알 수 있었다.

III-3 結晶發達 및 生成量의 比較

本 研究의 3 번째 단계에서는 前述한 基礎유리와 熱處理過程에 따라 核의 種類 및 添加量을 變化시키고 그 結果로 生成된 diopside-glass 熔融試片의 vickers 微小硬度試驗과 X-線 回折分析 結果를 相對적으로 比較 檢討하였다. 核生成劑로는 $ZrO_2 \cdot P_2O_5$, TiO_2 , CaF_2 , NaF 를 使用했으며 diopside 結晶이 유리體 內에 生成되어 硬度에 미치는 영향을 규명하기 위한 Table 5는 一般 soda-lime-silica系 유리, 合成 diopside, 처음 基礎유리를 選定하기 위해 製作했던 試片, 그리고 D-3

Table 5. Vickers Microhardness of Some Materials Related to Diopside Glass Melt

	Vickers microhardness (kg/mm ²)	
	Measured	Literature
Commercial Soda-lime-silica-glass	512	540 ¹²⁾
Synthetic Diopside	775	790 ¹⁰⁾
Base Glass D	579
D-3	624

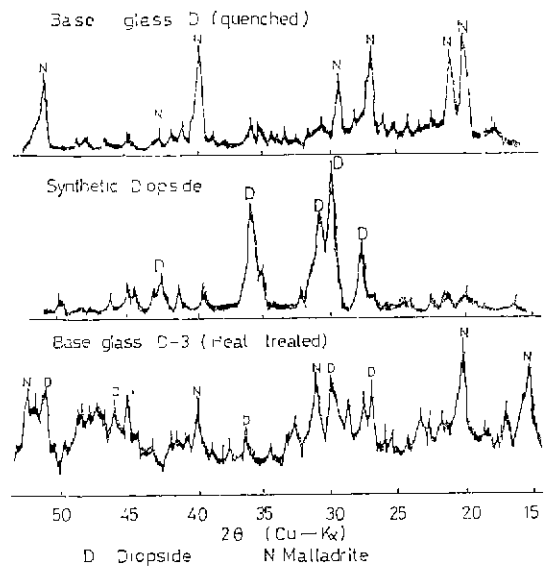


Fig. 4 XRD patterns of HF treated materials related to diopside glass melt

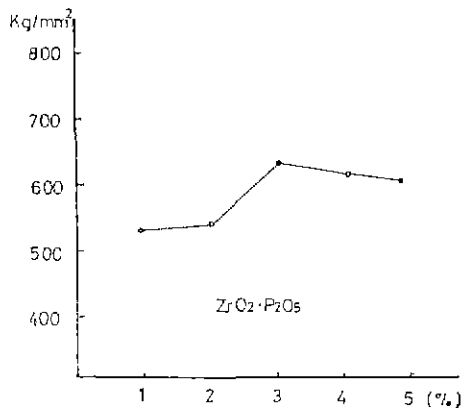
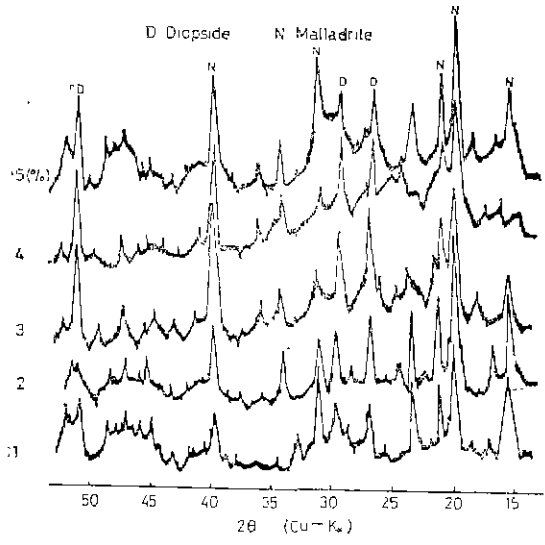


Fig. 5 Vickers hardness and XRD patterns of the specimen D-3 serls (addition of ZrO₂ P₂O₅)

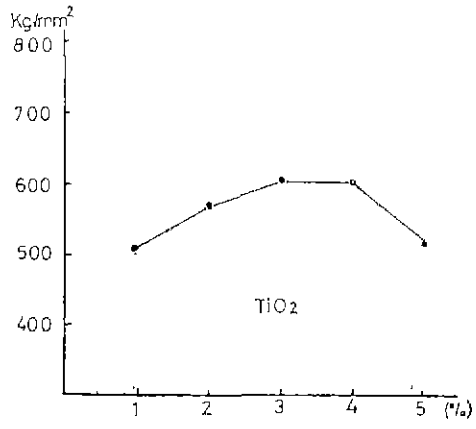
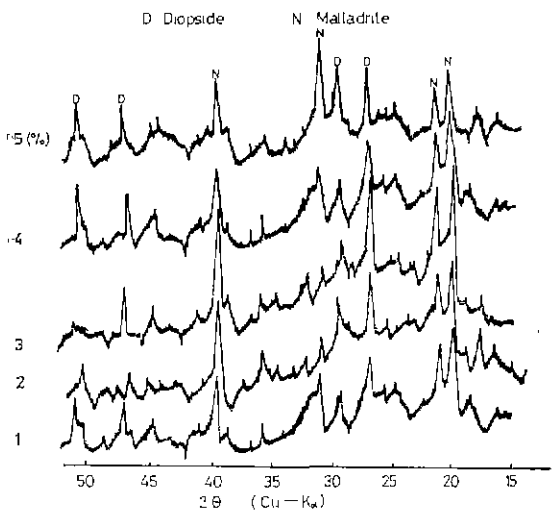


Fig. 6 Vickers hardness and XRD patterns of the specimen D-3 series (addition of TiO₂).

의 熱處理方法으로 製作된 試片들의 vickers 微小硬度 試驗의 比較値이며 diopside 結晶의 成長으로 硬度的 增加를 볼 수 있었다. 이 結果에 따라 D-3의 熱處理 方法으로 製作한 試片과 合成 diopside, 基礎유리를 急冷시킨 것을 diopside 結晶의 發達 및 生成量을 상대적 으로 比較 分析하기 위하여 10% 弗酸에 常溫에서 5 分間 處理하여 여과한 다음 乾燥하여 X-線 回折分析을 하하였으며 試片에 共存하고 있는 Na₂O, SiO₂等과 弗酸

이 反應하여 生成되는 규불화소다 (Na₂SiF₆)의 Peak intensity와 diopside 피크 變化를 結晶生成量과 상대적 으로 比較하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 急冷한 試料에서는 Na₂SiF₆ 피크만 나타나고 있으며 合成 diopside는 diopside 피크만, 基礎유리를 D-3의 熱處理 方法으로 處理했을 때는 diopside와 Na₂SiF₆가 共存하고 있었다. 이 結果에 따라 核生成劑의 變化와 添加量의 變化로 生成된 試片을 粉碎하여 10% 弗酸에 常溫에

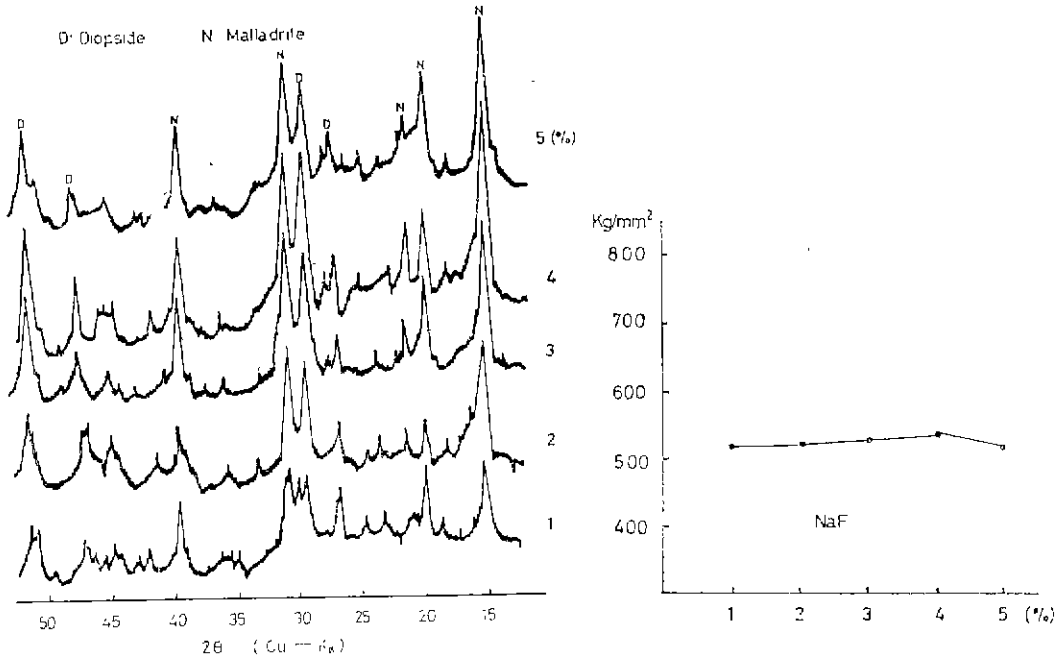


Fig. 7 Vickers hardness and XRD patterns of the specimen D-3 series (addition of NaF)

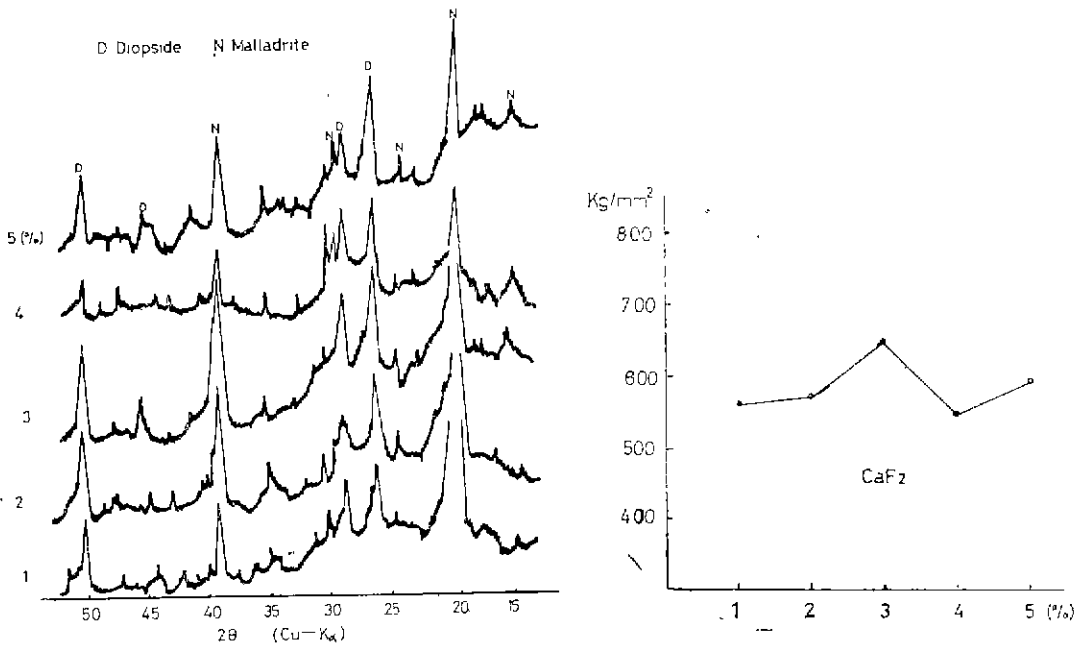


Fig. 8 Vickers hardness and XRD patterns of the specimen D-3 series (addition of CaF₂)

서 5分間 處理한 것을 X-線 回折分析을 하고 vickers 微小硬度試驗의 結果值를 규불화소다 (Na_2SiF_6)의 intensity와 상대적으로 比較하여 最大 結晶成長을 일으킨 核의 種類 및 添加量을 決定하고자 하였다. 合成 diopside는 diopside 組成物을 1400°C 에서 熔融시키고 急冷시킨 다음 粉碎하여 成形한 後 再加熱處理해서 製作했으며 유리相을 없애기 위하여 再粉碎, 成形, 熱處理를 반복해서 製作하였다¹⁰⁾¹¹⁾ Fig. 5를 보면 $\text{ZrO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 1~5%까지 添加해서 D-3의 熱處理方法으로 製作한 試片의 硬度測定結果와 X-線 回折分析에서 Na_2SiF_6 피크의 크기가 一致하고 있음을 알 수 있었으며 $\text{ZrO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 는 3%를 添加했을 때 硬度는 最高值 ($636\text{kg}/\text{mm}^2$)를 나타내고 있으며 3% 添加했을 때의 X-線 回折分析結果인 Fig. 5를 보면 diopside 피크는 가장 成長하고 있으며 상대적으로 Na_2SiF_6 피크는 감소하고 있음을 볼 수 있었다. Fig. 6의 TiO_2 를 添加했을 경우에도 3% 添加했을 때가 最高值 ($602\text{ kg}/\text{mm}^2$)를 나타내었으며 Fig. 7의 NaF를 添加했을 경우에는 4%를 添加했을 때 硬度는 最高值 ($526\text{kg}/\text{mm}^2$)를 가졌고 Fig. 8의 CaF_2 를 添加했을 경우에는 3% 添加로 最大值 ($660\text{kg}/\text{mm}^2$)를 얻었으며 X-線 回折分析結果의 intensity와 一致하고 있음을 볼 수 있었다.

IV. 結 論

透輝石 devitrite系 (Diopside-Devitrite Melt System) 複合熔融體의 基礎유리 組成, 生成 및 結晶成長에 미치는 核生成劑의 種類와 添加量 및 最適 熱處理條件은 다음과 같다.

- 1) 基礎유리의 組成
 SiO_2 CaO MgO Na_2O
 76.82 5.84 4.54 9.8
- 2) 核生成劑의 種類 및 添加量
 $\text{ZrO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2, \text{CaF}_2$3%
 NaF4%
- 3) 熱處理條件
 1400°C 에서 熔融시키고 950°C 까지 冷却시킨 다

을 1時間 유지시키고 1100°C 까지 再加熱하여 다시 1時間 유지시킨 다음 室溫까지 冷却시킨 것.

Reference

- 1) S. D. Stookey, "Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice", *Ind. Eng. Chem.*, **51** (7), 805~8(1959)
- 2) A. G. Pincus, "Advanced in Nucleation and Crystallization in Glass", *Am. Ceram. Soc.*, Special Pub., 210 (1972)
- 3) M. Tashiro, M. Wada, F. Toya and F. Yamagu, "Thermally Crystallization Glass and Glass Ceramic, Products", U. S. Pat. 3,489,577 13 Jan. 1970
- 4) D. A. Duke, J. F. MacDowel and B. R. Karstetter, "Crystallization and Chemical strengthening of Nepheline Glass ceramics", *J. Am Ceram Soc.*, **50**(2) 67~74 (1967)
- 5) S. D. Stookey and R. D. Maurer, "Progress in Ceramic Science", Vol. 2 78-101, Edited by J. E. Burke, Pergamon Press, Inc., N. Y. (1962)
- 6) J. S. Olcott and S. D. Stookey, "Advances in Glass Technology", 400-3, Plenum Press, N. Y. (1962)
- 7) H. D. Kivlighn, "Method of Making Semi Crystalline Ceramic Bodies and the Composition thereof", U. S. Pat. 3,146,114. 25 Aug. 1964.
- 8) 田代 仁, "最近の ガラス セラミックス と その 用途", *セラミックス*, **9**(6) 382-9 (1974)
- 9) C. B. Clark, "X-ray diffraction Data for Compounds in the system CaO-MgO-SiO₂", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **29** (2) 25-30 (1950)
- 10) 野元堅一郎, "透輝石 鑄結體의 製造法", 日本特許 昭46-20718 10 Jan. 1971
- 11) Josef Wüher, "Process for the Production of Synthetic Diopside", U. S. Pat, 3,652,207, 28 Mar 1972.
- 12) 金 炳 屬 著 "유리 工學" p336 (1979)