

高膨脹 結晶化 유리의 釉藥에 關한 研究

朴容浚, *姜銀台, 朴贊晟, 全文德
 漢陽大學校, *慶尙大學校
 (1980年 11月 8日接受)

Studies on the Glaze for High Expansion Glass Ceramics

Yong-Wan Park, *Eun-Tae Kang, Chan-Sung Park, Moon-Duck Jhun.
 Hanyang Univ., *Kyungsang Univ.
 (Received Nov. 8, 1980)

ABSTRACT

A glass-ceramics material of composition SiO_2 : 38.50, Al_2O_3 : 26.00, Na_2O : 18.00, CaO : 6.00, MgO : 4.00, TiO_2 : 7.50 was strengthened by coating a series of glazes (SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - PbO - Na_2O -), which has lower thermal expansion coefficient than that of the glass-ceramics.

The thermal expansion coefficient of the glazes ranges $80\sim 90 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$, whereas that of the glass-ceramics is $115 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$. The glass-ceramics was identified to be composed of nepheline, carnegieite low form, and meta sodium silicate crystal by X-ray diffraction phase analysis. The glaze, having lower melting point and appropriate thermal expansion coefficient, was tried to be stable and good at secondary heat treatment.

1. 緒 論

結晶化 유리에서 結晶을 析出시킨 다음 유리 表面에 壓縮 應力層을 生成시켜 強度가 增加되도록 하는 方法에는, ion 交換法¹⁷⁾과 釉藥 強化法³⁾의 두 가지가 있다.

本 實驗에서는, nepheline, carnegieite 등을 析出시킨 高膨脹 glass-ceramics를 素地^{1, 18-19)}로 하고, 그 表面에 膨脹性 釉藥을 塗布하여 表面에 壓縮 應力層을 生成시켜서 機械的 強度를 높이는 釉強化法³⁾을 試圖 하였다.

結晶 析出 前의 基礎 유리 組成은 nepheline 組成을 基本으로 하고 造核劑로 TiO_2 를 添加한 Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系 유리¹⁻²⁾를 擇하였다. 釉藥 組成은 基礎 유리보다 다소 낮은 膨脹 係數를 갖는 Na_2O - CaO - PbO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 系의 多成分 유리⁷⁾에서 特히 熔融이 容易한 組成을 擇하여 實用化에 도움이 되도록 하였다.

2. 實驗 方法

(1) 素地

1) 原料 調合

熔融이 容易하며 熱膨脹 係數가 $115 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$ ($30\sim 280^\circ\text{C}$) 程度이고 nepheline 이 主結晶相을 이룰 수 있는 素地를 얻고자, 基礎 유리로 Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系를 擇하고, 유리의 組成이 Table 1 과 같이 되도록 原料를 調合하였다.

이때 使用한 原料는 一級 試藥인 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2CO_3 , NaNO_3 이며, SiO_2 源으로는 115 mesh 를 全通시킨 金

Table 1 Basic Glass Composition

(wt%)

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2
38.50	26.00	18.00	6.00	4.00	7.50

朶珪石을 使用하였고 SiO₂의 含량은 99%였다. 또, MgO와 CaO源으로는 雙龍 白雲石 粉末을 썼으며 이것의 分析値는 MgO 21.8%, CaO 30.1% 이었다. 造核劑로는 一級 試染인 TiO₂를 使用하였다.

以上の 原料들을 各各 所要量만큼 秤量한 다음 V型 mixer에서 充分히 混合하였다.

2) 熔融 및 試料 製作

粘土質 유리熔融 도가니에 調合物을 넣고 propane gas 爐에서 約 1500°C로 加熱 熔融시킨 다음 棒狀으로 成形하였다.

3) 示差 熱分析

基礎 유리의 熱的 變化를 알아보고 結晶化에 必要한 溫度 範圍를 測定하기 위하여 示差 熱分析을 하였다.

4) 熱處理

示差 熱分析에 따라 測定된 795°C를 結晶化 溫度로 定하고, 試料를 電氣爐에서 다음과 같이 熱處理하였다.

釜溫에서 650°C까지 5°C/min의 速度로 昇溫시켜 3時間 維持하고, 繼續해서 5°C/min의 速度로 800°C까지 昇溫시켜 4時間 維持시킨 다음, 爐內에서 그대로 室溫까지 徐冷시켰다. 이데의 加熱 曲線은 Fig. 1과 같다.

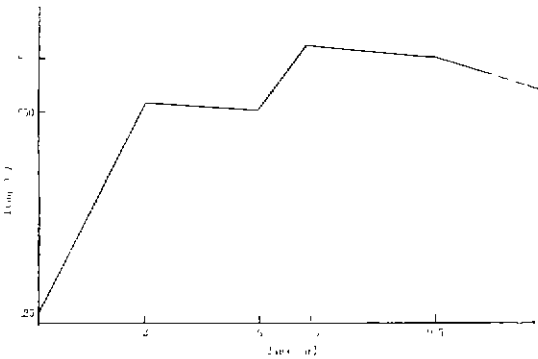


Fig. 1 Heat treatment schedule for glass-ceramics

5) X-線 回折 分析

粉末 試料를 X-線 發生 裝置 (Shimadzu Co. Unit Type VD-1)에서 2θ=10~65°의 範圍를 4°/min의 scanning speed로 X-線 回折 分析을 하여 結晶相을 究明하였다.

6) 熱膨脹 係數

ASTM C 337~57에 따라 測定하였다.

(2) 釉藥

1) 原料 調合

熔融이 비교적 容易하고, 素地에 비해 (20~30)×10⁻⁷ cm/cm/°C 程度 낮은 熱膨脹 係數를 갖는 Na₂O-CaO

Table 2 Glaze Compositions

Comp. Sample	(wt%)						
	SiO ₂	B ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
A	48	10	22	5	6	7	2
B	48	10	20	5	8	7	2
C	48	10	18	5	10	7	2

-PbO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 系의 多成分 유리를 擇하여 Table 2와 같이 PbO와 Na₂O를 2% 間隔으로 變化시켜서 調査하였다.

使用한 原料는 素地 때와 마찬가지로 一級 試藥들이었다.

2) 釉藥의 製造와 處理

一般 釉藥 製造 때와 同一한 方法으로, 調合物을 熔融한 다음 水冷하여 釉藥을 製造하였다.

水冷된 釉藥은 ball-mill에 넣어서 48時間동안 微粉碎하여 200 mesh를 通過시켰다. 건조된 釉藥 粉末과 squeeze oil을 2:3(wt%)의 比率로 混合해서 dipping 法에 의하여 0.2mm 程度의 두께로 素地 表面에 塗布하였다.

3) 熱處理

電氣爐에서, 200°C까지는 1°C/min로, 600°C까지는 5°C/min로, 1050°C까지는 3°C/min로 昇溫시킨 다음, 이 溫度에서 1時間 동안 維持시켰다.

600°C 以上에서 加熱 速度를 늦춘 理由는, 素地에 變形이 생기지 않도록 하기 위해서였다.

4) 靱性 強度

Maruto Co.의 測定器로 靱性강도를 測定하였다. 測定條件은 最大荷重 140kg/cm², 荷重速度 400kg/min, Span 5cm, 試料지름 5~8mm였으며, 다음 式에 따라 계산하였다.

$$M = \frac{8Wl}{\pi d^3}$$

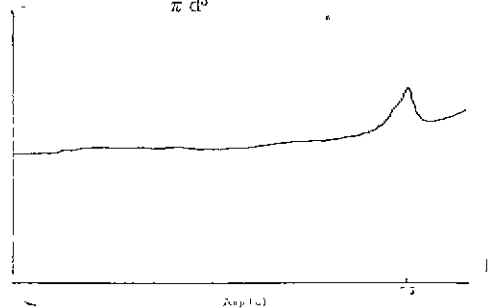


Fig. 2 D. T. A curve of base glass

3. 實驗 結果 및 考察

(1) 示差 熱分析

示差 熱分析 結果는 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 795°C에서 發熱 反應 peak가 나타났으며, 이때를 結晶 生成 溫度로 잡았다.

이를 기준으로 이 以下의 여러 溫度에서 예비 열처리를 하여 再加熱에서 結晶生成이 많이되는 650°C를 燒成 溫度로 잡았다.

(2) X-線 回折 分析

800°C에서 熱處理한 結晶化 유리 素地의 X-線 回折 分析 結果는 Fig 3과 같다. 여기에 나타난 結晶相은 Nepheline, Carnegicite(low form), Meta-sodium silicate 등이었다. 造核劑인 TiO₂의 結晶相으로 Analase가 나타나지 않을까 豫期해 보았으나 앞서의 報告와 마찬가지로 나타나지 않았으며, 이는 역시 TiO₂가 유리相안으로 溶解되었다고^{3,21)} 해석하는 것이 타당할 것 같다.

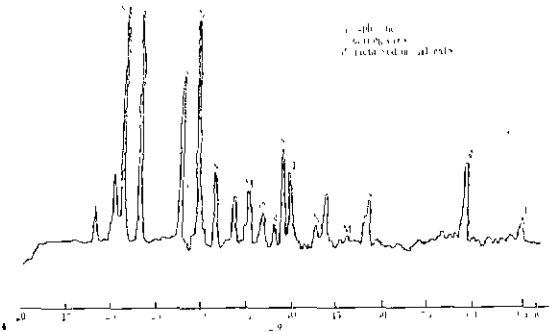


Fig. 3 X-ray diffraction of the glass-ceramics treated at 800°C

(3) 軟化點 및 密度

釉藥 A, B, C를 KS L 2504 유리의 燒成 溫度에 따라 軟化點을 測定한 結果는 Table 3과 같다.

Table 3 Softening Point of Glazes.

Sample	A	B	C
Softening Point °C	641	638	634

여기서 Na₂O의 含量이 增加하고 PbO의 含量이 減少함에 따라 釉藥의 軟化點이 低下하고 있는데, 이는 粘度에 있어서 Na₂O와 PbO의 相關 關係를 말해주는 것이라 하겠다.

釉藥의 密度를 浮沈法으로 測定한 結果는 Table 4와 같으며, PbO의 添加量에 따라 密度가 變하고 있

음을 나타내고 있다. 一般 유리와 비교하여 아주 큰 密度差를 나타내지 않고 있으며, 이는 熔融이나 熱處理 있어 一般 유리와 同等한 취급을 하여도 별 問題가 없으리라는 것을 뒷받침하는 것으로 본다.

Table 4 Density of Glaze.

Sample	A	B	C
Density	2.88	2.86	2.82

(4) 熱膨脹 係數

ASTM C 337~57에 따라 glass-ceramics 素地와 釉藥의 熱膨脹 係數를 30~280°C 사이에서 測定한 結果는 Table 5와 같다.

Table 5 Thermal Expansion Coefficient of Glaze and Body (30~280°C)

Sample	Glaze			Body
	A	B	C	
Ther. Exp × 10 ⁻⁷ /cm/cm/°C	83.6	89.1	95.7	115

여기서 釉藥의 熱膨脹 係數가 glass-ceramics 素地의 115×10⁻⁷cm/cm/°C보다 (20~30)×10⁻⁷cm/cm/°C 程度 작은 것을 보여 주고 있다.

釉藥과 glass-ceramics 素地의 熱膨脹 係數가 지나치게 差異가 있으면, 素地에 釉藥이 融着하기 어렵고, 지나친 應力 發生 때문에 으러려 強度가 低下^{3,7)}될 우려가 있으므로 이 程度의 差異가 強度 增進에 適合하리라고 본다.

또한 이 結果에서 보듯이 A에서 C로 갈수록 熱膨脹 係數가 커지는데, 이것은 PbO 보다는 Na₂O가 熱膨脹 係數에 더 크게 영향을 미치기 때문이라고 여겨진다.

(5) 強度

結晶化 유리 素地와 이에 釉藥을 인힌 試料의 靱임 強度는 Table 6과 같이 나타났다.

Table 6 Modulus of Rupture for Glazed Glass-Ceramics.

	kg/cm ²
glass-ceramics	839
A+G. C	2209
B+G. C	2143
C+G. C	1871

이 결과를 보면 釉藥의 塗布가 2~3 倍의 強度 增加를 가져옴을 알 수 있다. 여기에서 C釉, B釉, A釉를 塗布한 順序로 強度가 增加하고 있는데, 이는 熱膨脹 係數의 變化값과 같 一致하고 있으며, 素地와 釉藥의 熱膨脹 係數 差가 클수록 強度가 커짐을 그대로 나타내고 있다.

4. 結 論

위의 實驗 結果를 綜合해 보면 다음과 같다.

유리 素地와 釉藥에 있어, 어느 範圍內의 熱膨脹係數 差는 그에 相應하는 強度 增加를 가져 온다.

本 實驗에서는 Nepheline 을 主結晶으로 하고 Carnegieite low form, Meta-sodium silicate 를 副結晶으로 하여 熱膨脹 係數가 $115 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^{\circ}\text{C}$ 인 高膨脹性 結晶化 유리 素地에 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 多成分 유리로 溶融이 容易한 (80~96) $\times 10^{-7} \text{cm/cm}^{\circ}\text{C}$ 의 熱膨脹 係數를 갖는 釉藥을 塗布하여 融着시키므로써, 靱性 強度를 2~3 倍 增加시킬 수 있었다.

參 考 文 獻

- 1) Yong-War. Park, Eun-Tae Kang, Yong-Hwan Kim. "Studies on the High Expansion Body of Glass Ceramics" *Journ of the Korean Ceram. Soc.* **16** (1) 21~25 (1979)
- 2) D. A. Duck, J. F. MacDowell and B. R. Karstetter. "Crystallization and Chemical Strengthening of Nepheline Glass-Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (2) 67~74 (1967)
- 3) D. A. Duck, J. E. Megles, Jr., J. F. MacDowell, and H. F. Bopp. "Strengthening Glass-Ceramics by Application of Compressive Glazes" *J. Am. Cer. Soc.* **51** (2) 98~102 (1968)
- 4) U. S. Patent 3,384,508
- 5) U. S. Patent 3,434,817
- 6) Douglas M. Mattox. "Mixed Crystallization Modes in Glass-Ceramic Enamel" *Jour of Material Sci.* **7** 184~188 (1972)
- 7) U. S. Patent 3,473,937
- 8) S. D. Stookoy "Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice" *Ind. Engl. Chem.* **51** 805~808 (1954)
- 9) M. J. Kerper and T. G. Scueri. "Mechanical Properties of chemically Strengthened Glasses at High Temperatures" *J. Am. Cer. Soc.* **49** (11) 513~618
- 10) Japan Patent 昭47~16836
- 11) H. Scholze, J. Müller and Hildebraudt. "Formation of an interlayer between the glaze and the body and changes in the glaze composition during the firing of porcelain" *Ber. Dt. Keram. Ges.* **47** (1970) H. I 45~49
- 12) K. Großkopf and H. Scholze "Investigation on chemical hardening of glazes" *Ber. Dt. Keram. Ges.* **47** (1970) H. 9 556~562
- 13) O. S. Gum-Grzhimalic, K. K. Kvyatkovskaya, and L. M. Savvateeva. "Crystallization of Zircon in High-Born Zircon Glazes" *Scientific-Res. Inst. of Stru. Ceram Translated from Steklo Keramika*, **6** 21~23 (1977)
- 14) M. H. Lewis, J. Metcalf-Johansen and P. S. Bell "Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics" *J. Am. Cer. Soc.* **62** (5~6) 278~288 (1978)
- 15) U. S. Patent 3,667,926
- 16) Ryuichiro Takeda, Taizō Katō and Kuniharu Matsumoto. "Glazes for Low Thermal Expansion" Lithia Ceramics and New Apparatus for Glazing *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, **24**(1) 45~57 (1974)
- 17) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel and J. S. Olcott. "Strengthening by Ion Exchange" *J. Am. Cer. Soc.* **47**(5) 215-219(1964)
- 18) J. V. Smith and O. F. Tuttle "The Nepheline Kalsilite System: I" *J. Am. Cer. Soc.* **255**, 282~305 (1957)
- 19) O. F. Tuttle and J. V. Smith, "The Nepheline Kalsilite System; II" *J. Am. Cer. Soc.* **256** 571~589 (1958)
- 20) J. F. Schainer and N. L. Bowen "The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ " *J. Am. Cer. Soc.* **254** 129~195 (1956)
- 21) R. D. Shannon and J. A. Pask. "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation" *J. Am. Cer. Soc.* **48** (8) 391~398 (1965)