

## TiO<sub>2</sub>添加에 따른硼珪酸유리의分相에 관한研究

朴容浣, 閔丙旭  
漢陽大學校 工科大学 無機材料工學科  
(1981年 11月 17日 接受)

### Studies on the Phase Separation of the Borosilicate Glass by Addition of Titanium Dioxide

Yong-Wan Park and Byung-Wook Min  
Dept. of Inorg. Mat'l, Hanyang Univ.  
(Received Nov. 17, 1981)

#### ABSTRACT

The tendency of glass containing titanium-dioxide to separate into two phases can be attributed to a change of the coordination number of titanium from six to four on increase of temperature and to "freezing" of the high temperature four fold coordination on cooling of the melt.

Addition of TiO<sub>2</sub> to the basic glass 8.7 Na<sub>2</sub>O 22.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 68.9 SiO<sub>2</sub> was varied 5 to 25 parts. The phase separation in the temperature range of transformation was examined with each heating temperature and soaking time.

As the experimental results, the most distinct phase separation were obtained from alkali extraction method when TiO<sub>2</sub> was added 15 parts.

The apparant activation energy was 30.5 Kcal/mole by alkali extraction method derived from Arrhenius plots.

#### 1. 緒 言

耐熱性 유리인硼珪酸유리의分相에對하여는 그동안 많은研究가 이루어져왔다. Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系유리를熱處理하여 SiO 96% 이상의실리케유리를만들수있다는것이Hood와Nordberg에의해發見된후유리의分相은重要한研究대상이되어왔다. Hood, Moltchanowa等<sup>1)</sup>은Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系유리의分相領域을세밀히研究하였으며, (準安定分相領域에關하여는F. Ya. Glakhov等<sup>2)</sup>이, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系및Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系유리의熱處理에의한粘度의變化는V.P. Klyuev<sup>3)</sup> 등이, 그리고M.B. Usvitaskii<sup>4)</sup>는D.T.A.와熱膨脹計를利用하여硼珪酸유리의分相을研究하였다. 또한J.H. Strimple과E.A. Giess<sup>5)</sup>는Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系유리의유리形成과物理化學的性質을研究하였으며, T.H. Elmer, M.E. Nordberg<sup>6)</sup> 등은電子

顯微鏡을使用하여分相된硼珪酸유리를直接 관찰하였다. 國內에서는硼珪酸유리에Network former인P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를添加하여分相을研究<sup>7)</sup>한것과, 酸化리튬의置換에 따른硼珪酸유리의分相에關한研究<sup>8)</sup>論文 등이發表되었고, 分相된硼珪酸유리의酸處理에關한研究<sup>9)</sup>도 수행되었다. Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系유리에intermediate group 酸化物인TiO<sub>2</sub>를添加시키면溫度가올라감에따라Titanium의配位數가6에서4로변하는경향이있다고한W.A. Weyl<sup>10)</sup>의說에따라本研究에서는熔融狀態에서配位數가4로存在하는Ti를急冷하여凍結시킨후, 이를熱處理하면6으로變할것이며, 이때Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相과SiO<sub>2</sub>相으로分相하는데큰영향을미칠것으로보고, 그영향을檢討해보기로하였다.

基礎유리의組成은Hood와Nordberg<sup>11)</sup> 등의研究에서 얻어진分相領域內에서 택하였고, 여기에TiO<sub>2</sub>를

2~5部 간격으로 25部까지 添加하여 알칼리溶出량을 측정하여 分相效果를 間接적으로 확인하고, 活性化 에너지도 求하여 熱力學的考察을 하였으며, 또 電子顯微鏡으로 直接 관찰해서 가장 效果의으로 分相이 이루어 질수있는 유리 組成과 熱處理條件을 究明하였다.

2. 實驗方法

2-1 試料

基礎유리의 組成은 Hood 와 Nordberg 가 發案한 分相領域 (Fig 1)內에서 ○點組成을 擇하였다.

유리中の  $Na_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ 의 供給源으로는 各各 1級試藥인  $Na_2CO_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $TiO_2$ 를 使用하였고,  $SiO_2$ 의 供給源으로는 金泉珪石을 100 mesh 以下로 粉碎, 脫鐵하여 使用하였으며, 純度는 99.5%이었다.

2-2 熔融

調合物은 Table 1 과 같이 하였으며, 이를 마노유발에서 充分히 混合한 후 사모트質 유리熔融드가니에 넣고 propane 가스가마에서 昇溫速度 約 400° c/h 로 1450 °C까지 加熱하여 1時間 유지해서 完全히 유리화한 다음 棒狀으로 成形하여 空冷하였다. 이때 유리의 狀態는  $TiO_2$ 는 添加量이 많은 試料일수록 乳白化하는 경향이 있었다.

2-3 알칼리 溶出量 測定

알칼리溶出量 測定用 試料는 2-2에서와 같이 만든 유리를 粉碎하여 표준체로 쳐서 0.25~0.59mm 사이의 것을 取하였다. 이것을 알코올로 洗滌하여 附着된 微粒子를 除去한 다음 乾燥하였다. 分相性이 가장 좋은 試料를 擇하기 위해 空冷한 試料와 550° C에서 8時間 熱處理한 試料의 알칼리溶出량을 比較 측정하였다. 試料는 各各 1gr 씩을 取하여 알칼리溶出量測定試驗方法

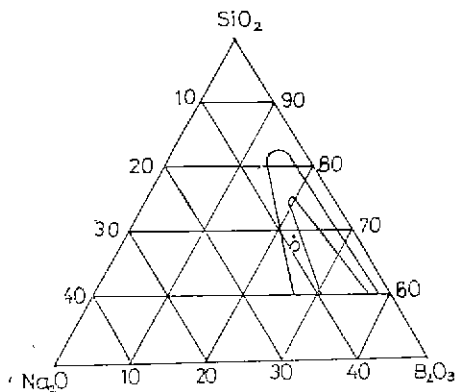


Fig. 1 ThePhase Separation Range of Borosilicate Glasses after Hood and Nordberg.

Table 1. Base Glass Compositions

Comp. Sample	Wt%			TiO <sub>2</sub> (part)
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	
A				0
B				5
C				10
D	68.88	22.39	8.73	15
E				17
				19
G				25

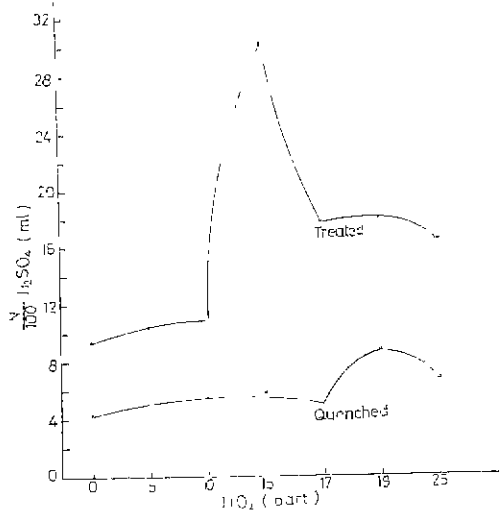


Fig. 2 Alkali Extracts from Heat-treated and Air-quenched Sample

12)에 따라 50ml의 蒸溜水와 함께 冷却器가 붙은 알칼리溶出量測定用 플라스크에 넣고 물중탕기에서 約 100° C로 90分間 加熱하여 알칼리를 溶出시키고 이를 0.01 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 滴定하였다. 空冷試料와 熱處理試料의 試料別 0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消費 ml 量은 Fig.2와 같다. Fig.2의 結果에 따르면 低알칼리 硼珪酸유리에 있어서, 熔融後 空冷한 試料보다 熱處理한 試料가 分相을 잘 일으켰다고 추측할 수 있다. 또 熱處理試料의 알칼리溶出량은 基礎유리에  $TiO_2$ 의 添加量을 많이 한 것일수록 증가하여  $TiO_2$ 를 15部 添加한 試料가 가장많은 알칼리溶出량을 나타냈으며, 15部 以上 添加한 것에서는 오히려 알칼리溶出량이 감소하는 경향을 나타내었다. 以上の 結果에서  $TiO_2$ 가 15部 添加된 試料 D가 가장 分相性이 좋았음을 알 수 있었고 이후 進행된 實驗은

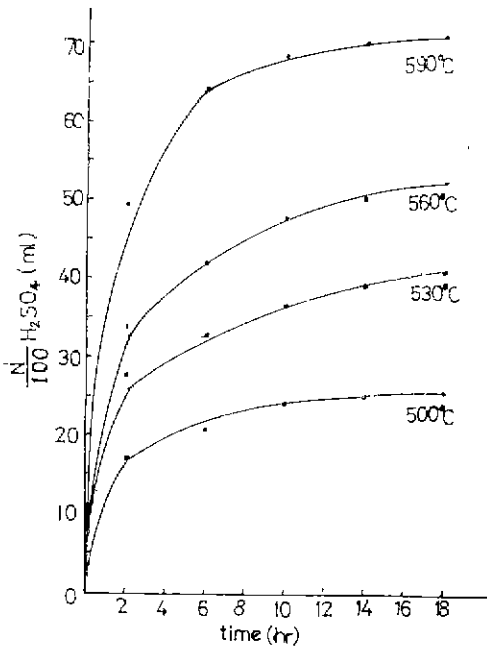


Fig. 3 Soaking Time at Each Temperature vs. Alkali Extracts.

Table 2. 0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Required to Neutralize the Alkali Extracts from Heat Treated Sample D.

Temperature (°C)	500	530	560	590
0.01N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	41.15	49.05	55.05	72.05

本 試料로 하였다.

試料 D를 轉移溫度 領域에서 溫度와 時間別로 熱處理하여 알칼리를 溶出 시킨후 0.01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 適定한 結果는 Fig. 3 과 같다. 그리고 各 熱處理溫度에서 平衡에 도달할때의 알칼리溶出量은 Table 2.와 같다.

Fig. 3 으로부터 0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 適定消費量이 各 熱處理溫度와 時間에 比例함을 알 수 있었고, 또한 이것은 分相된 量과 比例한다고 볼 수 있다. 따라서 0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消費量으로 나타낸 分相速度는 各 熱處理時間 t에서의 平衡狀態에 이룬 各 값에서 1/t 數値에 比例한다고 생각되어 朴<sup>7)</sup>, Mori<sup>13)</sup> 등이 사용한 다음식을 제웠다.

$$\frac{dx}{dt} = Ka(a-x)$$

$$2.3 \log \frac{a}{a-x} = Ka \cdot t$$

여기서 Ka: 各 熱處理 溫度에서의 알칼리 溶出에 의한

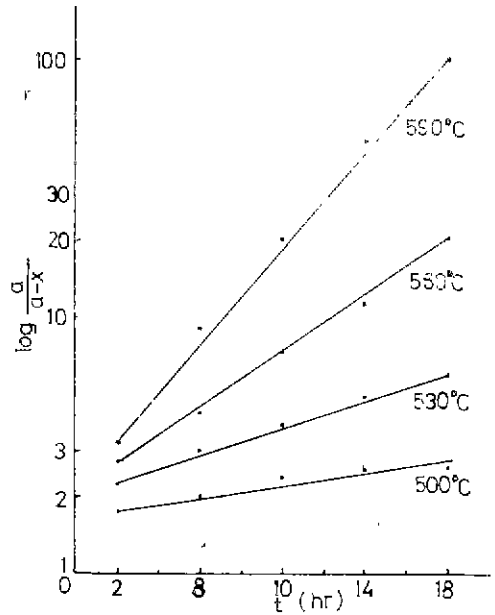


Fig. 4 Relations between  $\log \frac{a}{a-x}$  and t

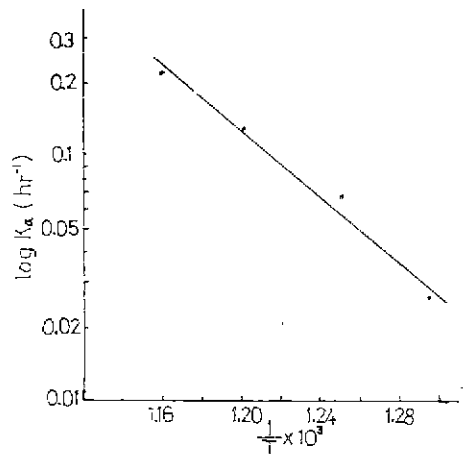


Fig. 5 Relations between  $\log k_a$  and t

分相速度定數

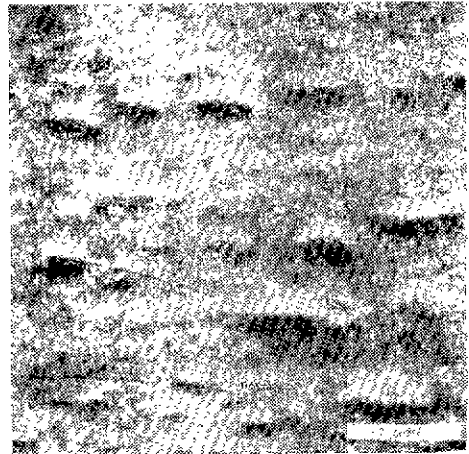
a: 各 熱處理 溫度에서 平衡狀態에 도달할 때의 0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消費 ml 數

x: 熱處理 時間에 따른 0.01N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消費 ml 數

Fig. 3의 適定恒를  $\log \frac{a}{a-x}$ 와 t를 함수로 해서 Semi-log로 表示하여 Fig. 4의 結果를 얻을 수 있었으며, 各 直線에서의 溫度速度定數 ka를 求하여 1/T와 의 關係를 나타낸 結果는 Fig. 5와 같은 直線이었다. 그리고 이와같이 얻은 直線은 Arrhenius 式인  $ka =$



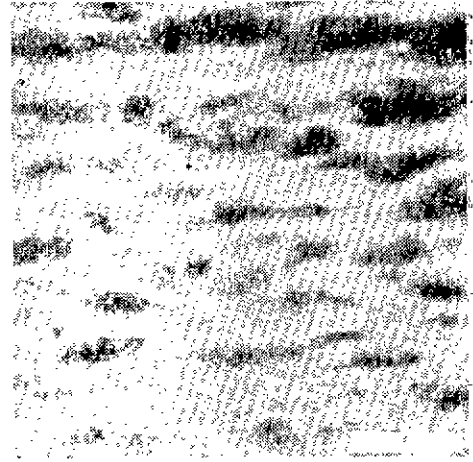
Sample A ( $TiO_2=0$ )



Sample C ( $TiO_2=10$ )



Sample D ( $TiO_2=15$ )



Sample F ( $TiO_2=19$ )

Fig. 6 Scanning Electron Micrograph of Phase Separated Glass.

$Ae^{-\frac{E_f}{RT}}$ 을 成立 시킬을 알 수 있다. 이 關係式으로 부터 알칼리 溶出量에 따른 分相過程의 總活性能에 너지를 計算한 結果 약 30.5 Kcal/mole 이었다.

2- $r$  電子顯微鏡觀察

電子顯微鏡으로 試料 B, C, D, F의 사진을 찍어 分相狀態를 直接 관찰 하였다. B, C, D, F의 試料는 590 °C에서 18時間 熱處理하여 空冷한 후 沸騰탕기에서 100° C로 加熱하면서 5N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 溶出하였다.

위와같이 만든 시편을 鏡으로 증착하여 美, ETEC社의 走査電子顯微鏡으로 21,000倍로 擴大하여 檢鏡하였다. Fig. 6의 사진에 나타난 마와같이 D 試料의 分相狀態가 가장 良好한 것으로 보아진다.

3. 考 察

유리形成에서 中國의 性質을 가지고 있는 Ti 이온은 이온半徑이 0.68Å 이고 6 배워를 갖는다. 그러나 어떤 條件下에서는 Ti 이온의 일부가 유리 4面體의 中心을 차지하는 경우가 있다. Ti 이온이 유리의 網目構造에 들어가기 위해서는 配位數가 4를 넘지 않아야 할 것이므로 6配位의 Ti 이온이 유리의 網目構造에 들어간다는 것은 유리形成 妨礙에 위배된다.

여기에 對해 1951년 W.A. Welyl은 다음과 같은 理論을 세웠다. 높은 溫度에서는 Ti 이온의 配位數는 4이다. 따라서 높은 溫度에서 Ti 이온을 둘러싸고 있는 酸素이온의 數는 Silicate network의 數와 비슷하게

되어 TiO<sub>2</sub>가 유리질과 잘 혼합된다. 溶融후 冷却시키는 과정에서 Ti 이온은 다시 4 배위에서 6배위로 되려는 경향을 보이므로 낮은 온도에서는 Ti 이온은 網目構造를 形成하는 位置를 차지하지 못하게 된다. 따라서, TiO<sub>2</sub>는 Silicate net work에서 떨어져나와 분리된 相으로 나타나게 되며 RO type의 다른 酸化物和 結合된 相으로 나타날 수 있다고 하였다.

위와같은 理論에 根據하여 溶融狀態의 유리를 急冷시키게 되면 일정한 範圍의 組成에서 Ti 이온은 高溫狀態로 凍結된 狀態를 가지게 될 것이며, 이것은 Ti 이온들 中 일부가 網目形成位置에 그대로 남아있다고 보아야 할 것이다. 이러한 狀態는 不安定한 상태이므로 再加熱하게 되면 쉽게 分相이 일어날 것이다.

本 實驗에서 Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系 유리에 TiO<sub>2</sub>를 添加하여 熱處理로 分相을 시킨 結果 TiO<sub>2</sub>가 15部 들어간 D 試料가 分相도가 가장 높았으며, 이러한 現象은 Ti 이온의 配位數 變化에 따른 것이라 하겠다. 이 現象을 定量的으로 表示하기 위하여 알칼리 溶出量を 測定해서 活性化 에너지를 求한 結果는 약 30.5 Kcal/mole 이었다. 이는 Mori, Eguchi<sup>13)</sup>가 Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>의 3成分系 유리에서 얻은 62—63 Kcal/mole의 活性化 에너지 값과, 萩<sup>7)</sup>梁<sup>8)</sup>등이 구한 44~45 Kcal/mol의 活性化 에너지 값 보다 작아 TiO<sub>2</sub>를 添加했을 때가 Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系 유리의 分相이 훨씬 容易하게 일어남을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

8.7 Na<sub>2</sub>O—22.4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—68.9 SiO<sub>2</sub>의 유리에 TiO<sub>2</sub>를 添加하여 分相效果를 검토한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 基礎유리에 TiO<sub>2</sub>의 添加량을 變化시켜 分相도를 檢討한 바, TiO<sub>2</sub>의 添加量이 15部이 없을 때 가장 分相이 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.

2) 轉移溫度領域에서 熱處理溫도를 자기 달리하여 分相도를 檢討한 結果, 590° C에서 유리의 分相이 제일 잘 일어났다.

3) 알칼리溶出량을 測定하여 유리分相의 質보기 活

性化 에너지를 구한 結果는 30.5 Kcal/mol 이었다.

#### 參考文獻

1. H. P. Hood and M. E. Norberg, "Treated Borosilicate Glass" U. S. Pat. 2,106,744 February 1, 1938.
2. F. Ya. Galakhov and O. S. Alekseeva "Regions of Metastable Phase Separation in Ternary Alkali-Borosilicate Systems", phase-Separation phenomena in Glass Symposium 80-83 (1968)
3. V. P. Klyuev, G. P. Roskova, and V. I. Aver'yanov "Influence of Heat Treatment on Viscosity of Sodium Silicate and Sodium Borosilicate Glasses", Phase-Separation Phenomena in Glass Symposium 74-79 (1968)
4. M. B. Usvitskii "Use of Differential Thermal Analysis and Dilatometric Measurements for Study of Phase-Separation Phenomena in Glass Symposium 131-134 (1968)
5. J. H. Strimple and E. A. Giess, *J. Am. Cer. Soc.*, **41**, 231. 1958.
6. T. H. Elmer, M. E. Nordberg, G. B. Carrier, and E. J. Korda, *J. Am. Cer. Soc.*, **53**, 171. (1970)
7. Y. W. Park, "Studies on the Phase Separation of Borosilicate Glass by Addition of Phosphorous Pentoxide" *J. Kor. Cer. Soc.*, **7**(3), 83 (1970)
8. Joong-Sik Yang "The Phase Separation of Low Alkali Borosilicate Glass by Substituting Li O for Na<sub>2</sub> O" *J. Kor. Cer. Soc.* **18** (1) 27 (1981)
9. Y. W. Park, Gun-Chol Shin "A Study on Acid Treat of Borosilicate Glass" *J. Kor. Cer. Soc.* **7**(2) 26 (1975)
10. W. A. Weyl "Coloured Glasses, Society of Glass Technology, Sheffield. U.K. (1951) p.10
11. ibid "Borosilicate Glass" U.S. pat. 2,215, 039 (1940)
12. KSL 2303, Glass Apparatus for Chemical Analysis
13. Y. Mori, K. H. Eguchi, "G.I.R.I OSAKA" **11**, 108 (1960)