

## 結晶化 유리에 관한 研究

### 低 $\text{Li}_2\text{O}$ 유리에 關하여

朴容浣 · 李鍾根 · 高永臣 · 金廷殷

漢陽大學校 工科學

(1976年 1月 26日 接受)

## Studies on the Crystallizing Glass

### on Low $\text{Li}_2\text{O}$ Glass

Yong-Wan Park, Chong-Keun Lee, Young-Shin Ko and Jung-Eun Kim

College of Engineering, Hanyang University

(Received Jan. 26, 1976)

#### ABSTRACT

In general the chemical composition of glass ceramics in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system is similar to the composition of  $\beta$ -spodumene ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ).

With the object to manufacture the glass ceramics which can be produced in the domestic pot the composition of glass was so settled at  $1.0 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.0\text{SiO}_2$  in order to reduce the contents of  $\text{Li}_2\text{O}$ , to prevent the corrosion of the pot and to decrease the cost of raw materials.

0.2 mole and 0.1 mole of the mixture of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  as nucleants were added to the basic composition of  $1.0 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.0\text{SiO}_2$ . Each sample was divided into two kinds with a  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  ratio of 2 to 1 and the other with a  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  ratio of 1 to 1.

Thermal expansion coefficient, the most important property of glass ceramics, was tested. The softening point and the melting point of the samples were observed by the use of a heating microscope.

The results obtained were as follows.

The manufacturing of glass ceramics seems to be possible in the industrial plant using the domestic pot.

1) The composition of the glass which can be melted in the domestic pot process was near  $1.0 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.0\text{SiO}_2$ .

2) The temperature range of crystal creation and crystal growth was between  $850-940^\circ\text{C}$ , and 5 hours holding the samples at the temperature range was enough to crystallize them.

The major crystal was  $\beta$ -spodumene and there existed petalite partially.

3) The thermal expansion coefficient of the crystallized glass was negative.

4) The deforming point of the crystallized glass was  $1435^\circ\text{C}$ .

#### I. 緒 言

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系의 結晶化유리에서는 一般的으로 유리의 化學組成을  $\beta$ -spodumene( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )에 가깝도록 選定한다. 本 研究에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 量을 줄임

으로서 熔融도가니의 侵蝕을 防止하고 原料價의 節減을 期하면서 同時에 現在 使用하고 있는 유리熔融도가니에서 熔融이 可能한 結晶化유리를 製造코져  $\beta$ -spodumene의 組成을 다소 바꾸어서 基本유리의 成分을  $1.0 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 가 되도록 調整하여 實驗을 進行

하였다.

造核劑로는  $TiO_2$  와  $ZrO_2$  를 併用하였으며, 特別 이 造核劑의 添加量과 이들 2成分의 混合比에 따른 結晶의 種類를 究明코져 X線回折分析, 示差熱分析等을 하여 主結晶이  $\beta$ -spodumene임을 確認하고 petalite도 共存함을 알 수 있었다.

實驗은 現行 도가니식 유리製造條件에 맞추어서 進行하였으며 그 結果 低  $Li_2O$  인 結晶化유리의 製造가 國內 도가니식 유리工場에서도 可能함을 確認하였다.

II. 實驗方法

1. 原料 및 調査

實驗에 使用한 主原料는 1級 試藥의 탄산리튬, 수산화알루미늄이였으며 珪石은 金泉産을 粉砕하여 200 mesh 체에 全通시킨 것을 乾燥한 後 使用하였다. 珪石의 分析値는  $SiO_2$  99.5%였으며 造核劑로는 산화티탄, 산화지르콘을 使用하였다.

$Li_2O : Al_2O_3$  의 mole比가 1:1일 경우 核生成이 어렵다는 M. B. Field<sup>6)</sup>의 보고에 따라  $Li_2O : Al_2O_3 = 1 : 0.9$ 로 하여 Table 1과 같이 4가지의 調査試料를 만들어서 유리의 熔融狀態와 國產유리用도가니의 侵蝕狀態를 檢討하였다.

Table 1 Basic glass compositions

Sample	Comp. (mole ratio)		
	$Li_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$
1	1	0.9	4
2	1	0.9	5
3	1	0.9	6
4	1	0.9	7

이 結果 試料 1, 2는 도가니 侵蝕을 심하게 일으켰으며 試料 4는 熔融이 잘 안되었고 試料 3만이 侵蝕이 比較的 적고 熔融도 可能하였으므로 試料 3을 基本組成으로 하였다. 이기에다 D. R. Stewart<sup>7)</sup>의 보고에 따라  $TiO_2$  와  $ZrO_2$  를 일정 mole比로 添加시켜 Table 2와 같은 유리가 되는 4개의 調査를하였다. 調査物의 量은 500gr로 하고 마져결구에서 1시간 混合한 後 V型

Table 2 Glass compositions

Sample	Comp. (mole ratio)			
	$Li_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$TiO_2 + ZrO_2$
A	1	0.9	6	0.2 (T:Z)
B	1	0.9	6	0.2(2T:Z)
C	1	0.9	6	0.1 (T:Z)
D	1	0.9	6	0.1(2T:Z)

混合機로 充分히 混合하였다.

2. 유리熔融 및 試料製作

國內産 chamotte質 유리熔融도가니를 使用하여 propane 가스爐에서 熔融하였다. 먼저 도가니를 2時間에 걸쳐  $1450^{\circ}C$ 로 豫熱한 後 熔融유리로서 300gr을 얻을 수 있도록 調査物을 2회로 나누어 投入하고  $1650^{\circ}C$ 에서 4時間 維持시킨 後 약  $600\sim700^{\circ}C$ 로 加熱된  $50 \times 50 \times 2mm$ 의 金型에 注入하여 板狀으로 成形하였다.

3. 性質試驗

1) 示差熱分析 및 再加熱處理

基本유리의 熱的變化和 結晶化에 必要한 溫度範圍를 測定하기 위하여 熔融된 유리를 200mesh 체에 全通하도록 粉砕한 것을 試料로하여 示差熱分析을 하였으며 이때 測定條件은 다음과 같다.

sample weight: 300mg heating rate:  $10^{\circ}C/min$   
 standard sample:  $\alpha-Al_2O_3$  atmosphere: air  
 chart speed: 150mm/hr

再加熱處理는 溫度調節裝置가 달린 Shimadzu社製 電氣爐를 使用하여 溫度上 昇速度를  $5^{\circ}C/min$ 로 하여 所定溫度에서 5, 10, 15, 20時間 維持한 다음 空冷시켰다.

2) X線回折分析

結晶화된 試料를 粉砕하여 200mesh 체를 全通시켜 Shimadzu社製로 X線回折分析을 하였다. 結晶의 生成量의 比較와 少量의 結晶相을 分離 測定하기 위하여  $2\theta = 18\sim20$ 範圍에서 다음과 같은 條件으로 X線回折分析을 하였다.

scanning speed:  $1/4^{\circ}/min$  R. S: 0.22  
 time const: 5 D. S: 1.5

3) 熱膨脹係數 測定

基本유리와 結晶化유리를 各各 石英암봉식 熱膨脹計에서  $2^{\circ}C/min$ 의 加熱速度로 基本유리는  $600^{\circ}C$ 까지 結晶化유리는  $1000^{\circ}C$ 까지 測定하였다.

4) 高溫顯微鏡 觀察

Leitz社製 高溫顯微鏡을 使用 各 試料에 대한 加熱時의 形態變化, 熔融狀態等을 觀察하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 示差熱分析 및 再加熱處理

示差熱分析 結果는 Fig. 1과 같으며 이때 試料 A, B, C는  $880\sim940^{\circ}C$ 範圍에서, 試料 D는  $850\sim910^{\circ}C$ 에서 各各 發熱 peak를 나타내었다. 試料 D가  $30^{\circ}C$ 程度 낮은 溫度에서 發熱 peak를 나타내는 것은 造核劑의 混合比가 바뀌인데 기인하는 것 같다. 이에 따라서 再加熱處理 卽 最適結晶化溫度는 試料 A, B, C는  $920^{\circ}C$ 이고 試料 D는  $890^{\circ}C$ 인 것으로 判斷하였다.

熱處理時間을 5, 10, 15, 20時間으로 變化시킨 試料의 乳白度를 觀察한 바 큰 差異를 볼 수 없었으며 또 各 試料를 同一條件下에서 X線回折分析한 結果 各 peak의 強度에 別다른 差異를 볼 수 없었으므로 熱處理時間을 5時間으로 하여 可하다고 보았다.

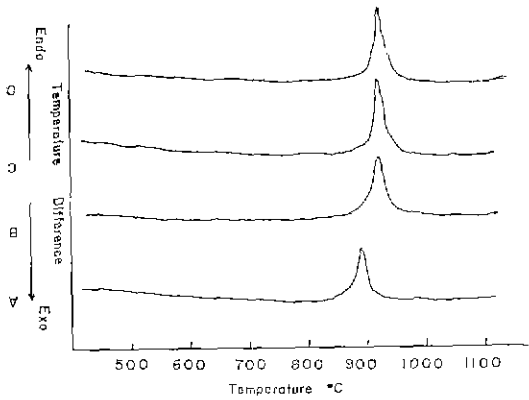


Fig. 1 D. T. A curves of basic glass

2. X線回折分析

所定の 結晶化溫度에서 5時間 維持시킨 各 試料의

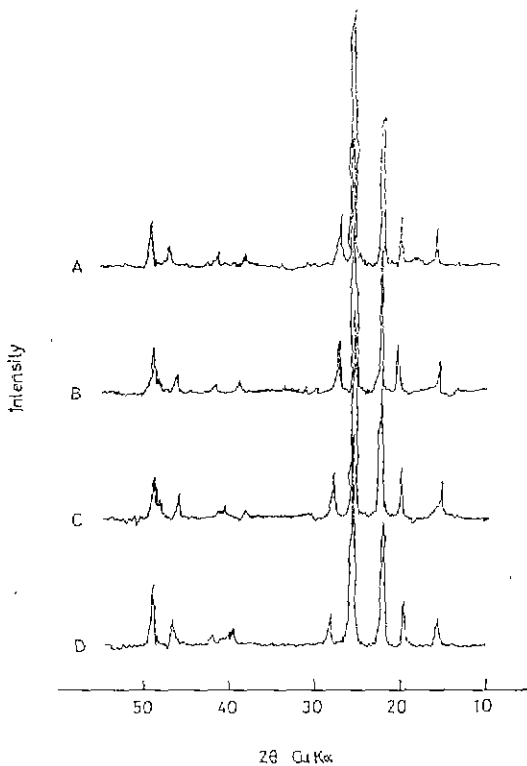


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of crystallized glass

X線回折分析結果는 Fig. 2와 같으며 回折強度는 A, B보다 C, D가 크게 나타났고 結晶相의 變化는 보이지 않았다. 主 peak 3.487Å은  $\beta$ -spodumene (ASTM card 13-250)과 一致하나 petalite (ASTM card 13-251)와도 겹치는 부분이 많고 이들은 또 여러점에서 같은 特性을 나타내고 있으므로 이의 確認을 위하여 low scanning의 X線回折分析을 하였으며 그 結果는 Fig. 3과 같고 이로부터 A, B에는 petalite가 存在함을 確認할 수 있었다.

이는 A, B가 C, D보다 造核劑의 添加量이 많은데 起因되는 것으로 여겨진다.

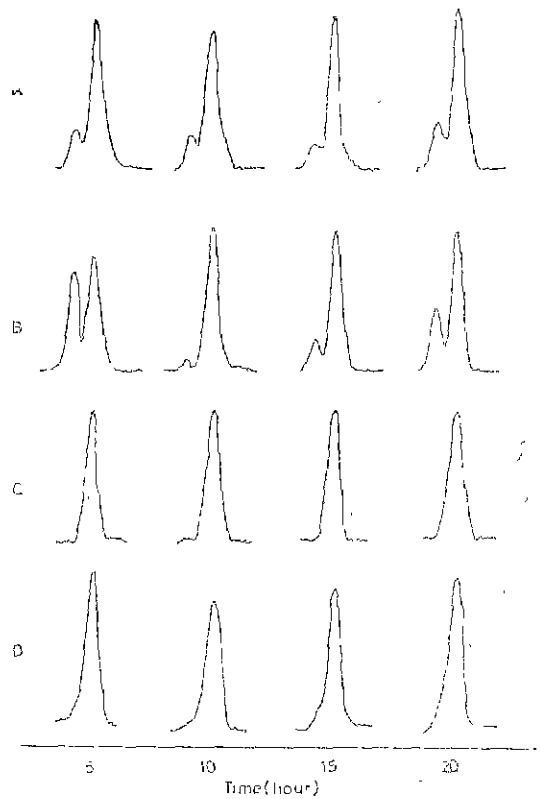


Fig. 3 Low scanning X-ray data

3. 熱膨脹係數測定

Fig. 1에 나타난 마와 같이 松木유리는 一般유리 보다 다소 낮은 熱膨脹係數를 나타내고 있다. 그러나 Fig. 5에서 볼 수 있는 마와 같이 結晶化된 유리의 熱膨脹은 眞의 係數를 나타내었다. Ostertag는  $\beta$ -spodumene이

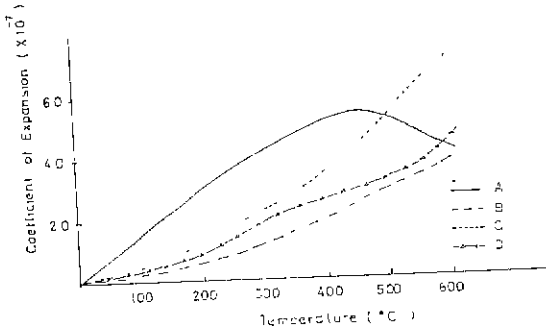


Fig. 4 Thermal expansion of basic glass

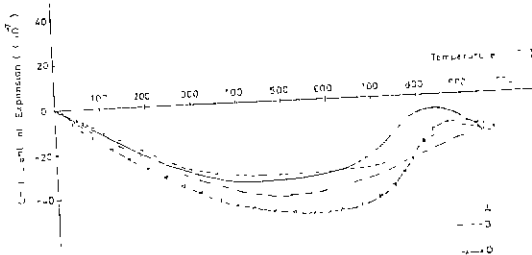
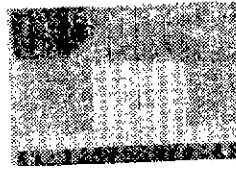
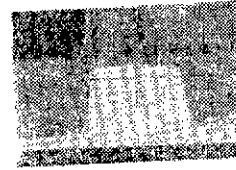


Fig. 5 Thermal expansion of crystallized glass

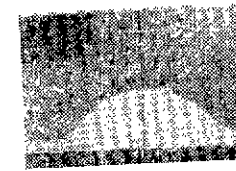
3. 結晶化를 시킨 유리의 熱膨脹係數는 오히려 負의 값을 나타내었다.
4. 結晶化유리의 變形은 1435°C 부터 나타났다.



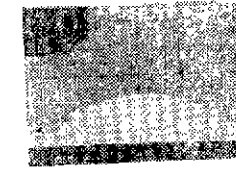
Temp. 1410°C



Temp. 1435°C



Temp. 1445°C



Temp. 1460°C

Fig. 6 Heating micrographs of crystallized glass

負의 熱膨脹係數를 나타냄을 보고하고 있으므로 이러한 現象은  $\beta$ -spodumene의 영향인 것으로 추측된다.

4. 高溫顯微鏡觀察

Fig. 6에서 보는 바와 같이 1435°C 부터 變形이 일어나기 시작하여 1450°C에서 熔融하고 있다.

A, B, C, D와 같이 試料의 種類가 바뀌었을 경우 變形의 溫度差는 거의 찾아볼 수 없었다. 基本유리의 高溫顯微鏡觀察도 加熱도중 結晶化가 이루어져 거의 같은 結果를 나타내었다.

IV. 結 論

위와같은 實驗結果를 綜合해보면 다음과 같으며, 이로부터 現在 도가니를 使用하는 유리工場에서도 低  $\text{Li}_2\text{O}$  結晶化유리의 製造가 可能할 것으로 認定되었다.

1. 現行 도가니式유리 製造工程에서 熔融可能한 유리組成은  $1.0\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.0\text{SiO}_2$  부근이다.
2. 結晶生成 및 成長溫度範圍는 850~940°C였으며 5時間 加熱로도 結晶化는 充分히 이루어졌고 主結晶은  $\beta$ -spodumene 이었으며 petalite가 一部 共存하였다.

參 考 文 獻

1. P. W. McMillan. "Glass Ceramics". *Ceramics*, 2, 16~20(1970).
2. P. E. Doherty, D. W. Lee and R. S. Davis. "Direct Observation of the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses Containing  $\text{TiO}_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (2) 77~81(1967).
3. T. I. Barry, D. Clinton, L. A. Lay, R. A. Mercer and R. P. Miller. "The Crystallization of Glasses Based on Eutectic Compositions in the System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  part 1. Lithium Metasilicate- $\beta$ -spodumene", *J. Mat. Sci.*, 4 (7) 596~612(1969).
4. T. I. Barry, D. Clinton, L. A. Lay, R. A. Mercer and R. P. Miller. "The Crystallization of Glasses based on the Eutectic Compositions in the system.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Part 2. Lithium Metasilicate- $\beta$ -Eucryptite", *J. Mat. Sci.*, 5 (2) 117~126(1970).

5. Y. W. Park and J. S. Yang. "Studies on the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  Glass Containing  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ ", *Rep. NTRI*, **19**, 219~223(1969).
6. M. B. Field and R. W. Tucker. "Elastic Properties of  $0.98 \text{Li}_2\text{O} \cdot 1.0 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{SiO}_2$  Glasses and Keatite-Phase Glass-Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (6)309~314(1971).
7. D. R. Stewart. " $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  As Nucleants in a Lithia Alumino Silicate Glass-Ceramic", *Nucleation and crystallization in glass* **1**, 83~90(1972).
8. Roy Rustum and E. P. Osborn. "The System Lithium Metasilicate-spodumene-silica", *J. Am. Chem. Soc.*, **7** [6] 2086~2095(1949).
9. W. Ostertag, G. R. Fisher and J. P. Williams. "Thermal Expansion of Synthetic  $\beta$ -spodumene and  $\beta$ -spodumene-silica Solid Solution", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (11) 651~654 (1968).
10. W. Ostertag, E. A. Hoan and G. R. Fisher. "Stereographic Projection of Crystal Structures, Example, Beta Spodumene", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [4] 224(1969).