



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월02일
(11) 등록번호 10-2062344
(24) 등록일자 2019년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 1/00 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/145 (2006.01) C03C 3/155 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C03C 1/002 (2013.01)
C03C 1/004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0081612

(22) 출원일자 2019년07월05일

심사청구일자 2019년07월05일

(56) 선행기술조사문헌

The Use Of Marine Tailings In The Formulation Of Specialty Glasses(OCEANS 96 MTS/IEEE Conference Proceedings, 1996)*

US06145343 A*

US4142907 A

US20070049487 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지질자원연구원)

(72) 발명자

김영재

대전광역시 서구 청사서로 11 (월평동, 무지개아파트) 104동 1305호

박현식

대전광역시 유성구 노은로426번길 15 (하기동, 송림마을6단지아파트) 605동 1602호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항

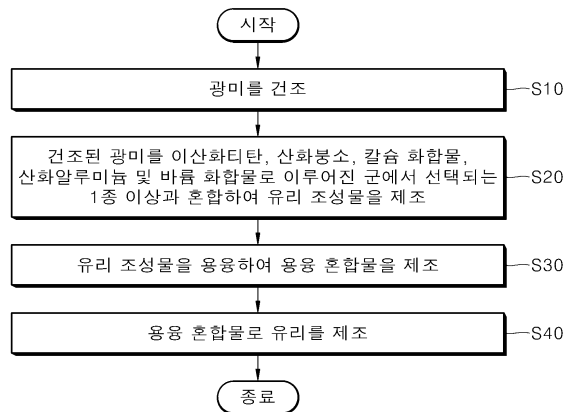
심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리, 및 유리 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리, 및 유리 제조방법에 관한 것으로서, 금광미; 및 이산화티탄, 산화붕소, 칼슘 화합물, 알루미늄 화합물 및 바륨 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리, 및 유리 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 3/087 (2013.01)

C03C 3/145 (2013.01)

C03C 3/155 (2013.01)

(72) 발명자

김민석

대전광역시 서구 도안동로 183 (도안동) 1501동
2002호

김수경

세종특별자치시 달빛로 206 (아름동) 범지기마을
903동 401호

전호석

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동) 한국지질
자원연구원 선광연구소

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711072744

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 한국지질자원연구원연구운영비지원(주요사업비)

연구과제명 국내부존 저품위 타이타늄광물의 자원화를 위한 불순물(≤5%) 제거기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

금광미 25 내지 55 중량%, 산화붕소 5 내지 20 중량% 및 칼슘화합물 25 내지 55 중량%를 포함하거나, 또는 금광미 10 내지 45 중량%, 이산화티탄 5 내지 30 중량% 및 바륨 화합물 40 내지 65 중량%를 포함하는 유리 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유리 조성물은 금광미 25 내지 55 중량%, 산화붕소 5 내지 20 중량% 및 칼슘화합물 25 내지 55 중량%를 포함하며,

1 내지 10 중량%의 이산화티탄을 더 포함하는 것인 유리 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 이산화티탄과 칼슘 화합물의 총 함량이 30 내지 60 중량%인 것인 유리 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유리 조성물은 금광미 10 내지 45 중량%, 이산화티탄 5 내지 30 중량% 및 바륨 화합물 40 내지 65 중량%를 포함하며,

1 내지 15 중량%의 산화알루미늄을 더 포함하는 것인 유리 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이산화티탄과 바륨 화합물의 총 함량이 60 내지 85 중량%인 것인 유리 조성물.

청구항 8

제1항에 따른 유리 조성물을 이용하여 제조된 유리.

청구항 9

(a) 금광미를 건조하는 단계;

(b) 건조된 금광미 25 내지 55 중량%, 산화붕소 5 내지 20 중량% 및 칼슘화합물 25 내지 55 중량%를 혼합하거나,

또는 건조된 금광미 10 내지 45 중량%, 이산화티탄 5 내지 30 중량% 및 바륨 화합물 40 내지 65 중량%를 혼합하여 유리 조성물을 제조하는 단계;

(c) 상기 유리 조성물을 용융하여 용융 혼합물을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 용융 혼합물로 유리를 제조하는 단계;를 포함하는 유리 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계의 건조는,

100 내지 200 °C의 온도에서 수행되는 것인 유리 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계의 건조는,

1 내지 12 시간 동안 수행되는 것인 유리 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (c) 단계의 용융은,

1,400 내지 1,700 °C의 온도에서 수행되는 것인 유리 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 (c) 단계의 용융은,

30 내지 120 분 동안 수행되는 것인 유리 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리, 및 유리 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 광산 폐기물인 금광미를 포함하는 유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리 및 유리 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 국내의 광업은 1980년대 중반 이후 광량의 소진, 채산성의 악화 및 노동 임금의 상승 등으로 인해 경쟁력을 상실하여 휴·폐광산이 발생하기 시작하였다. 현재 국내에는 금속광산(988개), 비금속 광산(669개) 및 석탄광산(379개)을 포함하여 총 2,036개소의 크고 작은 광산들이 산재되어 있으며, 이들 중에서 약 63.6%가 휴지광산 또는 폐광산에 속한다. 광산 폐기물은 광석 채굴시 발생하는 폐석(waste rock)과 광석광물(ore mineral)을 회수하기 위한 선광공정에서 발생하는 광미(tailings)가 있다.
- [0004] 휴·폐광 이후 광산폐기물에 대한 적절한 환경복원시설을 설치하지 않아 광산주변에 그대로 방치되거나 광산 및 주변지역에 매립되어 있어 집중강우나 강풍에 의해 주변지역으로 이동 분산되어 농경지와 수계의 환경오염 등 주변생태계가 위협을 받고 있는 실정이다.
- [0005] 광산 폐기물의 처리방법에는 위생매립처리와 재활용법으로 대별할 수 있다. 위생매립처리의 경우 폐기물을 차단 매립함으로써 무해화할 수 있으나 침출수의 처리 등 이차적인 환경문제를 유발시킬 수 있다. 재활용법은 크게 물질회수(materials recovery)법과 물질전환(materials conversion)법으로 분류된다. 물질회수법은 유가물질회수 차원에서는 경제적으로 유리하나 폐기물 전량을 재활용할 수 없을 뿐만 아니라 유가물질 회수공정에서 2차 오염을 발생시킬 수 있다.
- [0006] 따라서 광미 자체를 폐기물이 아닌 미활용 에너지로 접근하여 순환자원화하는 방안으로 물질전환법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0007] 최근 연구되고 있는 광산 폐자원의 활용가능 분야는 토목 및 건축재료로의 활용, 요업원료, 충전재, 시멘트 혼화재, 세라믹스 원료, 유리분야 및 시멘트 분야 등이 있다.
- [0008] 한편 일반적으로 포장도로에는 차량 또는 행인의 진행 방향을 지시하기 위하여 노면에 차선, 갓길 표시선, 과속 방지턱 표시선, 횡단보도 표시선 등 다양한 표시를 하게 되며, 이들 표시선은 대부분 도로 조성물을 이용하여 시공하고 있다.
- [0009] 이와 같은 도로 조성물에는 차량 전조등에 의한 채귀반사도 규준에 맞추기 위하여 유리알 비드가 사용되고 있으며, 이러한 유리알 비드는KS-L-2521로 표준화되어 있다.
- [0010] 다만 종래의 유리알 제조는 대부분 시료급 화학물질을 혼합하여 제조되고 있어, 본 발명자는 광산 폐자원을 재활용하여 유리알 비드로 사용될 수 있는 유리를 제조할 수 있음에 착안하여 본 발명에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1848730호(2018.04.13. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 광산 폐기물인 금광미를 포함하는 유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리, 및 유리 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0013] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 금광미; 및 이산화티탄, 산화붕소, 칼슘 화합물, 산화알루미늄 및 바륨 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 유리 조성물을 제공한다.
- [0016] 상기 유리 조성물은 금광미 25 내지 55 중량%, 산화붕소 5 내지 20 중량% 및 칼슘 화합물 25 내지 55 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 유리 조성물은 1 내지 10 중량%의 이산화티탄을 더 포함하며, 상기 이산화티탄과 칼슘 화합물의 총 함량이 30 내지 60 중량%인 것일 수 있다.

- [0018] 상기 유리 조성물은 금광미 10 내지 45 중량%, 이산화티탄 5 내지 30 중량% 및 바륨 화합물 40 내지 65 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 유리 조성물은 5 내지 15 중량%의 산화알루미늄을 더 포함하며, 상기 이산화티탄과 바륨 화합물의 총 함량이 60 내지 85 중량%인 것일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 유리 조성물을 이용하여 제조된 유리를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 (a) 금광미를 건조하는 단계; (b) 건조된 금광미를 이산화티탄, 산화붕소, 칼슘 화합물, 산화알루미늄 및 바륨 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 혼합하여 유리 조성물을 제조하는 단계; (c) 상기 유리 조성물을 용융하여 용융 혼합물을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 용융 혼합물로 유리를 제조하는 단계;를 포함하는 유리 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 (a) 단계의 건조는, 100 내지 200 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 (a) 단계의 건조는, 1 내지 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 (c) 단계의 용융은, 1,400 내지 1,700 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 (c) 단계의 용융은, 30 내지 120 분 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면, 광업생산 활동의 결과로 나온 광물 폐기물인 금광미를 유리 조성물로 활용할 수 있도록 함으로써 자원재활용의 성과를 거둬주고 동시에 광물 폐기물의 안정적이고 경제적인 처리방법을 마련하는데 기여할 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명에 따른 금광미는 종래에 사용되는 유리 조성물의 주성분인 이산화규소와 비교하여 낮은 온도의 용융점 달성이 가능한 효과가 있다.
- [0029] 또한 본 발명에 따른 금광미를 포함하는 유리 조성물로 유리, 구체적으로 유리알 제조 시 한국산업규격인 KS-L-2521를 만족할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 제조방법의 공정흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유리를 나타내는 이미지로서, (a)는 칼슘 화합물이 포함되어 제조된 판유리이고, (b)는 바륨 화합물이 포함되어 제조된 판유리를 나타내는 이미지이다.
- 도 3의 (a)는 비교예 1에 따라 제조된 유리를 나타내는 이미지이고, (b)는 비교예 2에 따라 제조된 유리를 나타내는 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 유리의 색차계 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0034] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0035] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0036] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0038] 본 발명은 광산 폐기물인 금광미를 포함하는 유리 조성물에 관한 것으로서, 상기 금광미; 및 이산화티탄, 산화붕소, 칼슘 화합물, 산화알루미늄 및 바륨 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 유리 조성물을 제공한다.
- [0039] 상기 유리 조성물은 금광미, 산화붕소 및 칼슘 화합물을 포함하며, 이산화티탄을 선택적으로 더 포함하는 유리 조성물이거나, 또한 상기 유리 조성물은 금광미, 이산화티탄 및 바륨 화합물을 포함하며, 알루미늄 화합물을 선택적으로 더 포함하는 유리 조성물일 수 있다.
- [0040] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물은 금광미, 산화붕소 및 칼슘 화합물을 포함하며, 이산화티탄을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물에 포함되는 금광미는 주성분으로서, 다양한 광산의 금광미를 사용할 수 있으며, 특히 금광산의 금광미를 사용할 수 있다.
- [0042] 한편, 텅스텐 광미의 경우 높은 철 함유량(8 wt% 이상)으로, 80% 이상의 광 투과율을 요구하는 유리 제품에는 적용이 어렵기 때문에 불투명성의 결정화 소재인 결정화 유리로만 제조될 수 있다.
- [0043] 그러나, 본 발명에 따른 금광미의 경우, 선광 공정에서 금이 대부분 함유되어 있는 황철석(FeS_2 , Pyrite)을 기타 맥석류로부터 분리하며, 이때 1차적으로 발생하는 금광미의 경우 비교적 낮은 철(Fe) 함유량(2 wt% 이하)을 보인다. 이와 같이 철 함유량이 비교적 낮은 금광미를 이용하여 유리 제조 시, 이산화규소(SiO_2)와 유사한 수준의 착색도를 가질 수 있으며, 80 % 이상의 광 투과율을 보여 유리 제품에 적용이 용이할 수 있다.
- [0044] 또한, 철 함유량이 비교적 낮은 금광미를 이용하여 유리 제조 시, 금광미에는 미량의 알칼리 산화물이 존재하기 때문에 이산화규소(SiO_2)보다 낮은 온도의 용융점 달성이 가능한 효과가 있어, 유리의 주성분인 이산화규소(SiO_2)를 대체할 수 있는 원료로서 사용될 수 있다.
- [0045] 상기 금광미는 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물 중에 25 내지 55 중량%, 구체적으로 35 내지 50 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 25 중량% 미만인 경우에는 유리화가 어렵고, 유리의 화학적인 내구성이 저하되며, 55 중량%를 초과하는 경우에는 유리 조성물의 용융온도 및 유리 제조 시 작업 온도가 증가하여 유리 제조에 어려움이 있을 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물에 포함되는 산화붕소는 상기 유리 조성물로 제조된 유리를 용융시 용제로서 유리 용융에 도움을 주는 성분으로서 포함될 수 있다.
- [0047] 상기 산화붕소는 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물 중에 5 내지 20 중량%, 구체적으로는 10 내지 15 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 5 중량% 미만인 경우에는 투명한 유리 형성을 위해 충분한 역할을 하지 못할 수 있고, 20 중량% 초과하는 경우에는 굴절율 등의 물성을 저하시키게 된다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물에 포함되는 칼슘 화합물은 유리 용해 시의 점성을 낮추어 용해를 촉진시키고 굴절율을 증가시키기 위한 성분으로서 포함될 수 있다.
- [0049] 상기 칼슘 화합물은 탄산칼슘 또는 산화칼슘일 수 있으며, 안정성 측면에서 탄산칼슘 사용할 수 있다.
- [0050] 한편, 상기 탄산칼슘을 포함하는 유리 조성물을 사용하여 유리를 제조하는 경우, 상기 탄산칼슘은 고온에서 탄산(CO_3)이 이산화가스(CO_2) 형태로 제거되어 제조된 유리에는 산화칼슘이 포함될 수 있다.
- [0051] 상기 칼슘 화합물은 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물 중에 25 내지 55 중량%, 구체적으로는 30 내지 50 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 25 중량% 미만인 경우에는 충분한 굴절율을 얻을 수 없으며, 55 중량% 초과인 경우에는 결정질의 형성으로 유리 형성을 억제할 수 있다.
- [0052] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물에는 굴절율을 제어하는 성분으로서 이산화티탄이 더 포함될 수 있다.
- [0053] 상기 이산화티탄은 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물 중에 1 내지 10 중량%, 구체적으로는 1 내지 8 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 굴절율 증가에 충분한 역할을 할 수 없고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 결정화 및 착색화를 초래할 수 있다.
- [0054] 상기 25 내지 55 중량%의 금광미, 5 내지 20 중량%의 산화붕소, 및 25 내지 55 중량%의 칼슘 화합물을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물에 이산화티탄이 더 포함될 경우에는 상기 이산화티탄과 상기 칼슘 화

합물의 총 함량이 30 내지 60 중량%로 포함될 수 있다. 상기 이산화티탄과 상기 칼슘 화합물의 총 함량이 30 중량% 미만인 경우에는 충분한 굴절율을 확보할 수 없으며, 상기 이산화티탄과 상기 칼슘 화합물의 총 함량이 60 중량% 초과인 경우에는 비정질의 유리를 얻기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

- [0056] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물은 금광미, 이산화티탄 및 바륨 화합물을 포함하며, 산화알루미늄을 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물에 포함되는 금광미는 주성분으로서, 다양한 광산의 금광미를 사용할 수 있으며, 특히 금광산의 금광미를 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 금광미는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물 중에 10 내지 45 중량%, 15 내지 40 중량%로 포함되며, 그 함량이 10 중량% 미만이면 유리화가 어렵고, 유리의 화학적인 내구성이 저하되며, 45 중량%를 초과하는 경우에는 유리 조성물의 용융 온도 및 유리 제조 시 작업 온도가 증가하여 유리 제조에 어려움이 있을 수 있다.
- [0059] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물에 포함되는 이산화티탄은 굴절율을 제어하는 성분으로서 포함될 수 있다.
- [0060] 상기 이산화티탄은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물 중에 5 내지 30 중량%, 구체적으로는 10 내지 27 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 5 중량% 미만인 경우에는 굴절율 증가에 충분한 역할을 할 수 없고, 30 중량% 초과인 경우에는 착색화 및 결정화를 초래하여 유리질의 제품을 얻을 수 없다.
- [0061] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물에 포함되는 바륨 화합물은 유리 용해 시의 점성을 낮추어 용해를 촉진하는 성분 및 굴절율 증가를 위하여 포함될 수 있다.
- [0062] 상기 바륨 화합물은 탄산바륨 또는 산화바륨일 수 있으며, 안정성 측면에서 탄산바륨 사용할 수 있다.
- [0063] 한편, 상기 탄산바륨을 포함하는 유리 조성물을 사용하여 유리를 제조하는 경우, 상기 탄산바륨은 고온에서 탄산(CO₃)이 이산화가스(CO₂) 형태로 제거되어 제조된 유리에는 산화바륨이 포함될 수 있다.
- [0064] 상기 바륨 화합물은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물 중에 40 내지 65 중량%, 구체적으로는 45 내지 60 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 40 중량% 미만인 경우에는 충분한 굴절율을 얻을 수 없고, 65 중량% 초과인 경우에는 결정화를 초래할 수 있다.
- [0065] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물에는 결정화의 억제 및 유리 형성을 촉진하는 성분으로서 산화알루미늄이 더 포함될 수 있다.
- [0066] 상기 산화알루미늄은 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 조성물 중에 1 내지 15 중량%, 구체적으로는 1 내지 10 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 결정화 억제를 위해 충분한 역할을 할 수 없고, 15 중량% 초과인 경우에는 용해성을 저하시켜 조업 조건을 악화시킬 수 있다.
- [0067] 상기 10 내지 45 중량%의 금광미, 5 내지 30 중량%의 이산화티탄 및 40 내지 65 중량%의 바륨 화합물을 포함하는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유리 조성물은 상기 이산화티탄과 상기 바륨 화합물의 총 함량이 60 내지 85 중량%로 포함될 수 있다. 상기 이산화티탄과 상기 바륨 화합물의 총 함량이 60 중량% 미만인 경우에는 충분한 굴절율을 얻을 수 없으며, 상기 이산화티탄과 상기 바륨 화합물의 총 함량이 85 중량% 초과인 경우에는 비정질의 유리를 얻기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [0068] 비정질 유리가 아닌 내부에 결정화가 일어난 결정화 유리의 경우, 가시광선대에서의 투과율이 50% 미만으로 현저히 감소하며 투명 유리로의 역할이 불가능하다.
- [0070] 본 발명에 따른 유리 조성물은 지르코니아, 산화아연, 산화스트론튬 및 알칼리산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 상기 지르코니아는 유리 형성을 용이하게 하는 성분으로서 더 포함될 수 있다.
- [0072] 상기 지르코니아가 더 포함되는 경우, 상기 지르코니아는 유리 조성물 중에 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 1 중량% 미만이면 충분한 효과를 발휘할 수 없고, 15 중량%를 초과하는 경우에는 결정화를 초래할 수 있다.
- [0073] 상기 산화아연은 유리 전이 온도를 낮추어 유리 형성을 용이하게 하는 역할을 하는 성분으로서 더 포함될 수 있다.

다.

- [0074] 상기 산화아연이 더 포함되는 경우, 상기 산화아연은 유리 조성물 중에 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 1 중량% 미만이면 충분한 역할을 나타낼 수 없고, 15 중량%를 초과하는 경우에는 결정화를 초래할 수 있다.
- [0075] 상기 산화스트론튬은 용점 감소 및 고온에서의 용해성을 개선하는 성분으로서 더 포함될 수 있다.
- [0076] 상기 산화스트론튬이 더 포함되는 경우, 상기 산화스트론튬은 유리 조성물 중에 1 내지 6 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 1 중량% 미만이면 충분한 효과를 얻을 수 없고, 6 중량%를 초과하는 경우에는 냉각 시 유리화를 저해할 수 있다.
- [0077] 상기 알칼리산화물은 용점 감소 및 고온에서의 용해성을 개선하는 성분으로서, 주기율표 상 1족 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 알칼리산화물이 더 포함되는 경우, 유리 조성물 중에 1 내지 3 중량%로 포함될 수 있으며, 그 함량이 1 중량% 미만이면 용해성 개선에 충분한 효과를 얻을 수 없고, 3 중량%를 초과하는 경우에는 냉각시 유리화의 저해 및 최종 제품에서의 백화 현상을 발생시킬 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명은 상기 유리 조성물을 포함하는 유리를 제공하며, 상기 유리는 유리알 또는 판유리를 포함하는 것일 수 있다.
- [0082] 또한 본 발명은 상기 유리를 제조하는 유리 제조방법을 제공한다.
- [0083] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유리 제조방법의 공정흐름도이다.
- [0084] 도 1을 참조하면, 본 발명의 유리 제조방법은 (a) 금광미를 건조하는 단계; (b) 건조된 금광미를 이산화티탄, 산화붕소, 칼슘 화합물, 산화알루미늄 및 바륨 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 혼합하여 유리 조성물을 제조하는 단계; (c) 상기 유리 조성물을 용융하여 용융 혼합물을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 용융 혼합물로 유리를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0085] 먼저, 본 발명의 유리 제조방법은 금광미를 건조한다(S10).
- [0086] 상기 금광미의 건조는 내부 수분의 제거를 위해서, 100 내지 200 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 금광미의 건조 온도가 100 °C 미만인 경우에는 수분 제거에 오랜 시간이 소요되며, 상기 금광미의 건조 온도가 200 °C 초과인 경우에는 건조 시의 에너지 효율을 저해할 수 있다.
- [0087] 또한 상기 금광미의 건조는 100 내지 200 °C의 온도에서 1 내지 12 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 금광미의 건조 시간이 1 시간 미만인 경우에는 충분히 건조된 상태의 금광미를 얻을 수 없고, 상기 금광미의 건조 시간이 12 시간 초과인 경우에는 불필요한 열에너지 사용으로 에너지 효율을 저해할 수 있다.
- [0088] 다음, 건조된 금광미를 이산화티탄, 산화붕소, 칼슘 화합물, 산화알루미늄 및 산화바륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 혼합하여 유리 조성물을 제조한다(S20).
- [0089] 상기 유리 조성물은 건조된 금광미 25 내지 55 중량%, 산화붕소 5 내지 20 중량% 및 칼슘 화합물 25 내지 55 중량%를 혼합하여 제조되는 것일 수 있으며, 1 내지 10 중량%의 이산화티탄을 더 첨가하고 혼합하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0090] 또한 상기 유리 조성물은 건조된 금광미 10 내지 45 중량%, 이산화티탄 5 내지 30 중량% 및 바륨 화합물 40 내지 65 중량%를 혼합하여 제조되는 것일 수 있으며, 1 내지 15 중량%의 산화알루미늄을 더 첨가하고 혼합하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0091] 이때, 상기 유리 조성물은 지르코니아 1 내지 15 중량%, 산화아연 1 내지 15 중량%, 산화스트론튬 1 내지 6 중량% 및 알칼리산화물 1 내지 3 중량%로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0092] 다음, 상기 유리 조성물을 용융하여 용융 혼합물을 제조한다(S30).
- [0093] 상기 유리 조성물을 용융하는 온도는 1,400 내지 1,700 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 유리 조성물의 용융 온도가 1,400 °C 미만인 경우에는 충분한 용해 및 용융물의 균질화가 어려우며, 상기 유리 조성물의 용융 온도가 1,700 °C 초과인 경우에는 불필요한 열에너지의 공급으로 조업의 에너지 효율성을 저해할 수 있다.

- [0094] 또한 상기 유리 조성물의 용융은 1,400 내지 1,700 °C의 온도에서 30 내지 120 분 동안 수행될 수 있다. 상기 유리 조성물의 용융 시간이 30분 미만인 경우에는 충분한 용해 및 용융물의 균질화가 어려우며, 상기 유리 조성물의 용융 시간이 120분 초과인 경우에는 조업의 에너지 효율성을 저해할 수 있다.
- [0095] 다음, 상기 용융 혼합물로 유리를 제조한다(S40).
- [0096] 상기 용융 혼합물로 유리를 제조하는 방법으로서, 용융 혼합물을 간접법 또는 직접법으로 유리알로 제조하거나, 플로트(Float) 공법 또는 퓨전(Fusion) 공법으로 판유리를 제조할 수 있다.
- [0098] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0100] **실시예**
- [0101] 실시예 1
- [0102] 금광미를 150 °C의 온도에서 5 시간 동안 건조하였다. 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분을 혼합하여 유리 조성물을 제조하였다. 유리 조성물을 백금 도가니에서 1 시간 동안 1,500 °C 온도로 용융시켜 균질한 용융 혼합물을 제조하였다. 용융 혼합물을 카본 블록 위에 붓고 얻어진 비정질의 고체 산화물을 500 °C의 박스로에서 3시간 동안 열처리한 후 로냉하여 판 형태의 유리를 제조하였다.
- [0104] 실시예 2
- [0105] 상기 실시예 1에서, 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0107] 실시예 3
- [0108] 상기 실시예 1에서, 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0110] 실시예 4
- [0111] 상기 실시예 1에서, 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0113] 실시예 5
- [0114] 상기 실시예 1에서, 하기 표 1의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0116] 실시예 6
- [0117] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0119] 실시예 7
- [0120] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0122] 실시예 8
- [0123] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0125] 실시예 9
- [0126] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0128] 실시예 10
- [0129] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을

제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0131] 실시예 11

[0132] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0134] 실시예 12

[0135] 상기 실시예 1에서, 하기 표 2의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0137] **비교예**

[0138] 비교예 1

[0139] 상기 실시예 1에서, 하기 표 3의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그 결과 투명한 유리의 시편을 얻을 수 없었고, 부분적으로 결정화가 발생함을 확인하였다.

[0141] 비교예 2

[0142] 상기 실시예 1에서, 하기 표 3의 조성 및 함량에 따라 건조된 금광미와 다른 성분들을 혼합하여 유리 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 그 결과 투명한 유리의 시편을 얻을 수 없었고, 부분적으로 결정화가 발생함을 확인하였다.

[0144] **실험예**

[0145] 실험예 1

[0146] 상기 실시예에서 제조된 유리의 굴절을 및 밀도를 측정하여 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다. 또한 실시예 1 및 실시예 7에서 제조된 판유리의 이미지를 나타낸 도 2를 확인하면 투명한 유리로 제조된 것을 확인할 수 있다.

[0147] 상기 비교예 1 및 2에서 제조된 유리의 이미지를 나타낸 도 3을 확인하면 투명한 유리가 아닌 불투명한 유리로 제조된 것을 확인할 수 있으며, 불투명한 유리의 경우 굴절율이 측정되지 않았다.

[0148] 이때, 굴절율은 아베 굴절계(Atago DR-M2)를 사용하여 프리즘 커플러로 632.8 nm 파장에서 측정되었으며, 밀도는 부력방식의 아르키메데스 원리로 측정되었다.

표 1

[0149]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
금광미 (중량%)	46.94	39.27	38.87	42.45	46.39
이산화티탄 (TiO ₂) (중량%)	6.42	-	2.29	5.31	5.27
탄산칼슘 (CaCO ₃) (중량%)	32.6	49.18	47.41	41.63	37.8
산화붕소 (B ₂ O ₃) (중량%)	14.04	11.55	11.43	10.61	10.54
탄산바륨 (BaCO ₃) (중량%)	-	-	-		-
산화알루미늄(A l ₂ O ₃) (중량%)	-	-	-		-
합계(중량%)	100	100	100	100	100
굴절율	1.6589	1.6426	1.648	1.6572	1.6458

밀도(g/cm ³)	2.915	2.9	2.91	2.921	2.889
------------------------	-------	-----	------	-------	-------

표 2

[0150]

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
금광미 (중량%)	35.28	24.53	23.44	22.68	20	19.39	20.45
이산화티탄 (TiO ₂) (중량%)	16.76	20.17	15.62	11.08	19.49	15.08	24.01
탄산칼슘 (CaCO ₃) (중량%)	-	-	-	-	-	-	-
산화붕소 (B ₂ O ₃) (중량%)	-	-	-	-	-	-	-
탄산바륨 (BaCO ₃) (중량%)	47.96	46.58	52.61	57.8	51.8	56.91	46.65
산화알루미늄 (Al ₂ O ₃) (중량%)	-	8.72	8.33	8.44	8.71	8.62	8.89
합계 (중량%)	100	100	100	100	100	100	100
굴절율	1.6586	1.6596	1.659	1.6592	1.6591	1.6591	1.6593
밀도(g/cm ³)	3.734	4.019	4.13	4.234	4.163	4.248	4.064

표 3

[0151]

	비교예 1	비교예 2
금광미 (중량%)	25	10
이산화티탄(TiO ₂) (중량%)	10	25
탄산칼슘(CaCO ₃) (중량%)	55	-
산화붕소(B ₂ O ₃) (중량%)	10	-
탄산바륨(BaCO ₃) (중량%)	-	65
산화알루미늄(Al ₂ O ₃) (중량%)	-	-
합계(중량%)	100	100
굴절율	측정불가	측정불가

[0152]

KS-L-2521 표준상 1종 2호의 굴절률 기준은 1.64 이상 내지 1.80 미만이고, 비중은 2.4 이상을 요하며, 표 1 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 유리 조성물로 제조된 유리의 굴절률 및 비중은 KS-L-2521 표준을 만족하는 것을 확인할 수 있다.

[0154]

실험예 2

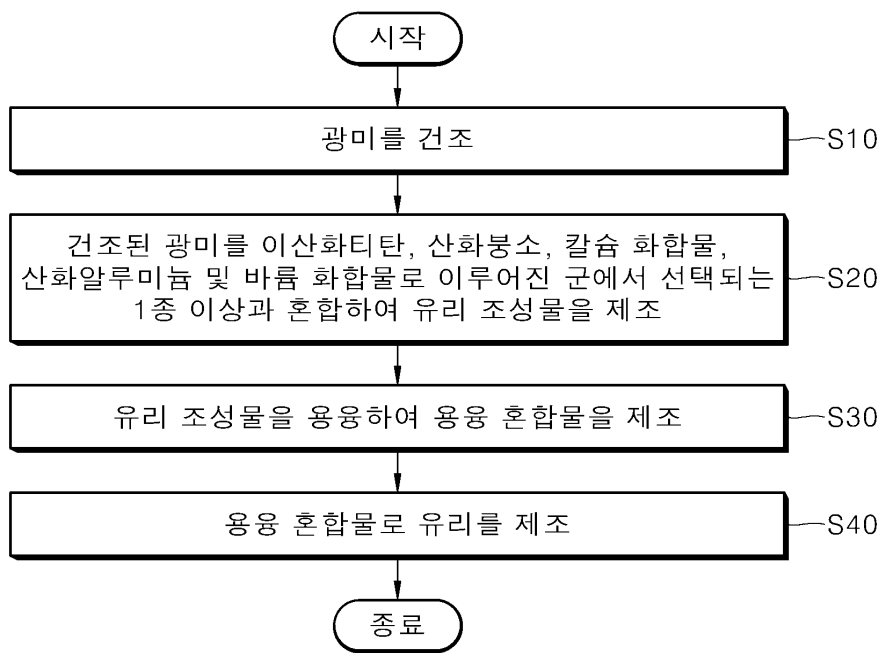
[0155]

상기 각 실시예에서 제조된 유리를 UV 분광계를 이용하여 투과도를 측정하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

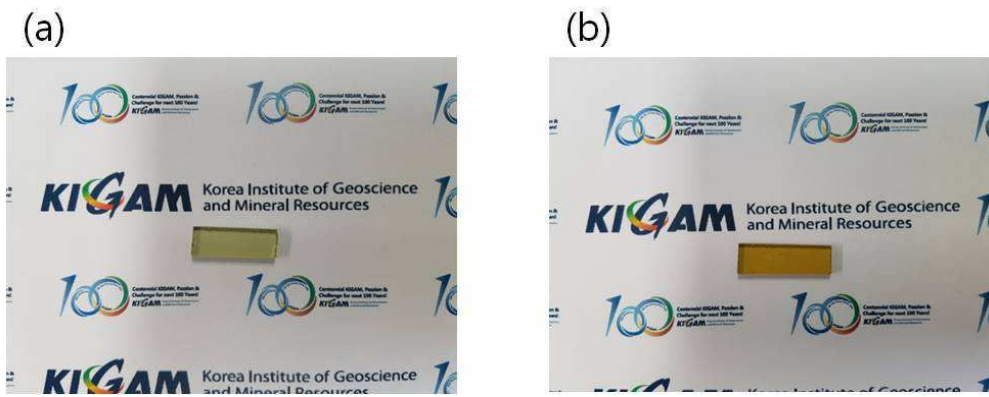
- [0156] 도4를 참조하면, 금광미를 활용 시, 일반 유리 대비 황색의 착색이 관찰되며 이의 광학적 평가를 위하여 UV 분광계를 통하여 투과도를 평가한 후, 일반적인 차량용 전조등(HID)의 파장을 이용하여 CIE1931 좌표계에 색차 변화를 도시하여 분석하였다.
- [0157] 순수 SiO₂를 이용하여 제조된 유리(도 3에 표시한 SiO₂ 참조)와 비교하여 색차 측면에서 황색의 착색이 크지 않음을 확인할 수 있다. 샘플의 두께가 2 mm 수준임을 감안할 때, 수백 μm 직경의 유리알 등으로 제조 시, 황색의 착색은 현저히 감소할 것으로 기대된다.
- [0159] 지금까지 본 발명에 따른 유리 조성물, 유리 조성물을 포함하는 유리, 및 유리 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0160] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0161] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

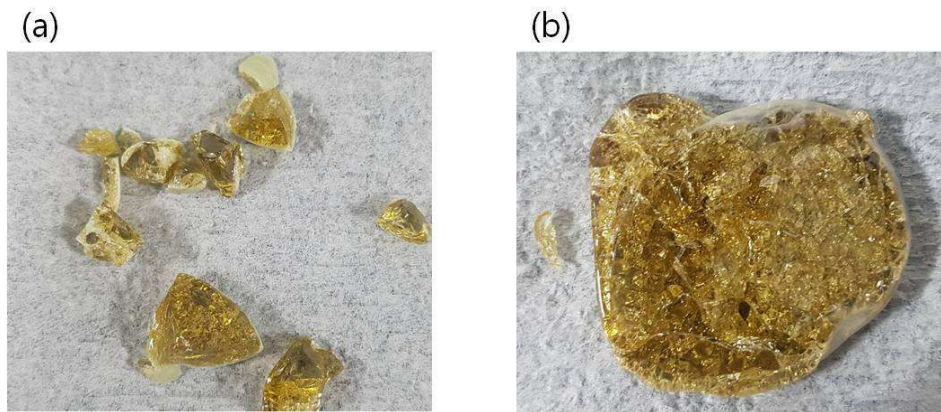
도면1



도면2



도면3



도면4

