

ZnO-P₂O₅계 결정화 유리의 물성에 관한 연구

박용완, 연석주

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

A Study on Properties of Crystallized Glass in ZnO-P₂O₅ System

Yong Wan Park, Seog Joo Yon

Department of Inorganic Material Engineering, Hanyang University
Seoul, 133-791, Korea

요 약

ZnO함량이 45~60mol%인 ZnO-P₂O₅계 유리를 1200°C에서 용융한 후 열처리하여 결정화시켰다. 기초유리와 결정화시킨 시료의 기계적 성질, 전기적 성질 등을 X선 회절, FTIR, 밀도, 열팽창, 전기전도도, 미세경도 등을 측정하여 검토하였다.

X선 회절분석 결과 ZnO의 함량이 45~55mol%인 결정화 유리에서는 주결정상이 메타인산아연 [Zn(PO₃)₂]이었으며 ZnO가 60mol%인 시료는 피로인산아연(Zn₂P₂O₇)으로 나타났다.

열팽창계수와 직류전기전도도는 ZnO가 50~60mol%인 시료에서 결정상 방향에 따라 각기 다른 값을 나타냈으며 이는 배향성 결정상이 존재함을 시사한다.

ABSTRACT

ZnO-P₂O₅ system glasses containing 45 to 60 mol% ZnO have been melted at 1200°C and crystallized through controlled heat treatment.

The properties of the base glass and crystallized glass were examined with XRD, FTIR, density, thermal expansion, electric conductivity, hardness.

The principal crystalline phase was identified as zinc metaphosphate [Zn(PO₃)₂] in crystallized glasses containing 45~55mol% ZnO and zinc pyrophosphate (Zn₂P₂O₇) in the sample of 60mol% ZnO with X-ray diffraction analysis.

Thermal expansion coefficient and DC electrical conductivity were varied with direction of oriented crystalline in the samples containing 50-60mol% ZnO. This suggests the existence of the oriented crystalline.

1. 서 론

인산염 유리는 그 구조와 성질이 무기유리와 유기고분자유리의 중간에 위치하며 비정질물질의 구조연구에 유용하다[1]. 또한 인산염유리는 봉착용유리로 이용가능성이 매우 크며 이러한 응용에서 기계적 성질등의 제반물성이 연구되어 왔다. 그동안 주로 알칼리 인산염 유리의 물성에 관한 연구가 많았으며 알칼리토류 인산염 유리에 대해서는 연구 검토가 부족했다.

특히 인산염 유리는 탈수축합과정에 의해 수분을 함유하게 되고 잔류수분이 유리의 물성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. MgO-P₂O₅계 유리의 물성에 미치는 잔류 수분에 대한 연구와[2,3] 메타인산마그네슘유리의 결정화에 미치는 OH의 역할에 관한 연구[4]가 있었다.

T. Kanazawa 등[5]은 폴리인산마그네슘 유리의 열적 성질을 조사하고 그 결정화 과정에 대하여 연구하였으며, T. Tsuchiya[6] 등은 MnO, Fe₂O₃를 함유하는 인산염유리에서 환원 및 열처리 효과에 따른 전자전도와 유전완화에 대하여 연구하였다. D. Miyazaki 등은[7] 전이 금속 산화물을 함유하는 MnO-P₂O₅계 유리를 결정화하여 방향성을 갖는 결정상을 석출시킬 수 있다고 하였다. 또한 저자등[8]은 ZnO-P₂O₅계 유리를 온도구배가 없이 열처리하여 결정화한 결과 방향성을 갖는 결정상을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 ZnO-P₂O₅계 유리와 전보에서 보고한 바와 같이 결정화시킨 결과 방향성을 갖는 결정상이 석출했던 결정화유리의 구조와 기계적 성질, 전기적 성질 등을 X선 회절 분석, FTIR, 밀도, 열팽창측정, 전기전도도, 미세경도등을 측정하여 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 기초유리의 제조 및 결정화

유리원료로는 일급시약인 ZnO와 85% 정인

산(H₃PO₄)를 사용하였다. 기초유리의 조성은 Table 1과 같이 하여 충분히 혼합한 후 전기로에서 1200°C까지 가열하여 2시간 유지하여 용융하였다. 용융된 유리는 스텐레스몰드에 부어 직경 15mm, 높이 20mm의 원기둥형으로 성형하였으며 400°C로 유지된 전기로에서 서냉하였다.

각 유리 시료의 조성분석 및 결정화 조건은 전보[8]에 따라 하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다. 이때, 핵형성온도에서 4시간, 결정성장온도에서 30시간 유지하여 결정화하였으며, 승온속도는 2°C/min이었다.

이렇게하여 결정화된 시료를 X선 회절 분석하여 그 결정상을 확인하였다.

2.2. 열팽창 측정

기초유리와 결정화 유리의 열팽창 측정을 하였다. 이때 결정화 시료는 결정방향에 수직인 부분과 평행한 부분으로 나누어서 측정하였다. Rigaku사의 Dilatometer를 이용하여, 10°C/min의 승온속도로 상온에서 600°C까지 가열하였으며 표준시료는 석영판이었다.

2.3. 밀도측정

기초유리와 결정화된 유리의 밀도를 측정하였다. 시료는 입경이 74 μ m이하가 되도록 분쇄하여 피크노미터에 용매와 함께 넣은 후 진공 데시케이터에서 24시간 이상 10⁻⁴torr로 유지하여 기포를 완전히 제거한 다음 측정하였다. 용매는 시료의 물에 대한 용해성을 고려하여 석유로 하였다.

2.4. 적외선흡수 스펙트럼의 측정

기초유리와 결정화된 유리의 결합상태등을 검토하기 위하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 시료를 KBr과 혼합한 후 가압하여 pellet로 하였으며, Nicolet사의 5DX type FTIR 분광광도계를 사용하여 400~4600cm⁻¹의 범위에서 측정하였다.

Table 1. Glass composition and crystallization conditions

Glass No.	Batch Composition (mol %)		Analysis (mol %)			Composition Parameter $\frac{\text{ZnO}+\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ ratio	Crystallization Nucleation temp. (°C)	Condition Crystal growth temp.(°C)
	ZnO	P ₂ O ₅	ZnO	P ₂ O ₅	H ₂ O			
	Z45	45	55	44.4	49.8	5.7	1.001	560
Z50	50	50	49.0	45.9	5.1	1.179	477	585
Z55	55	45	54.1	42.5	3.4	1.353	489	605
Z60	60	40	59.8	38.6	1.6	1.591	488	542

2.5. 전기전도도 측정

기초유리와 결정화 유리를 저속 절단기를 이용하여 직경 15mm, 두께 2mm의 원반으로 만든 후 양면을 경면이 되도록 연마하였다. 전극의 직경은 6mm로 하였으며 Ion Coater를 사용하여 금으로 코팅하였다. 직류전기전도도는 50V의 전압을 인가하여 TOA사의 Ultra Megohmmeter를 사용하였으며 상온에서 측정하였다.

2.6. 미세경도 측정

각각의 시료를 경면이 되도록 0.25 μm 다이아몬드 연마재로서 연마한 후 Buehler사의 경도계를 이용하여 측정하였다. 이때 측정조건은 하중 300 g ~ 1 kg, loading time 10초, loading speed 250 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절분석 및 열팽창 측정

결정화 유리의 X선 회절분석 결과는 Fig. 1과 같다. Z45, Z50, Z55 조성의 결정화 유리는 주결정상이 메타인산아연 $[\text{Zn}(\text{PO}_3)_2]$ 으로 확인되었으며 Z60인 조성에서는 피로인산아연 ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)이 주결정상으로 나타났다. 전보에서 Z50, Z55, Z60인 결정화시료는 시료내에 방향성을 갖는 결정상이 석출하고 있다고 보고한 바 있다.

이러한 방향성을 확인하기 위하여 결정화시킨 시료를 결정방향의 수직인 방향과 평행인 방향으로 나누어서 열팽창 측정을 하였다. Fig. 2는 Z50시료의 열팽창측정을 한 결과이다. 기초유리는 연화점이 437°C로 나타났으며 결정화시료에 있어서 결정방향과 수직인 부분이 평행인 부분보다 더 많이 팽창하고 있다. Table 2는 각 시료의 열팽창계수를 나타낸 것이다. 기초유리가 400°C이상에서 연화되기 때문에 상대비교를 위하여 400°C까지의 열팽창계수를 나타내었다. 기초유리의 열팽창계수는 ZnO가 50mol%인 경우가 가장 작게 나타났으며, 나머지 시료는 비슷한 값을 보이고 있다. 또한 결정화된 Z50, Z55, Z60 시료는 결정방향과 수직인 부분의 열팽창계수가 평행한 부분보다 더 큰 것으로 나타났으며 Z45인 시료에서는 그런 변화가 보이지 않았다. 이는 전보에서 결정상

Table 2 Linear expansion coefficient of base glass and crystallized glass

(10⁻⁷/°C)

Sample No.	base glass	parallel to the oriented direction	perpendicular to the oriented direction
Z45	70.4	65.4	67.8
Z50	63.4	53.2	65.9
Z55	71.7	49.4	61.1
Z60	69.4	44.4	52.1

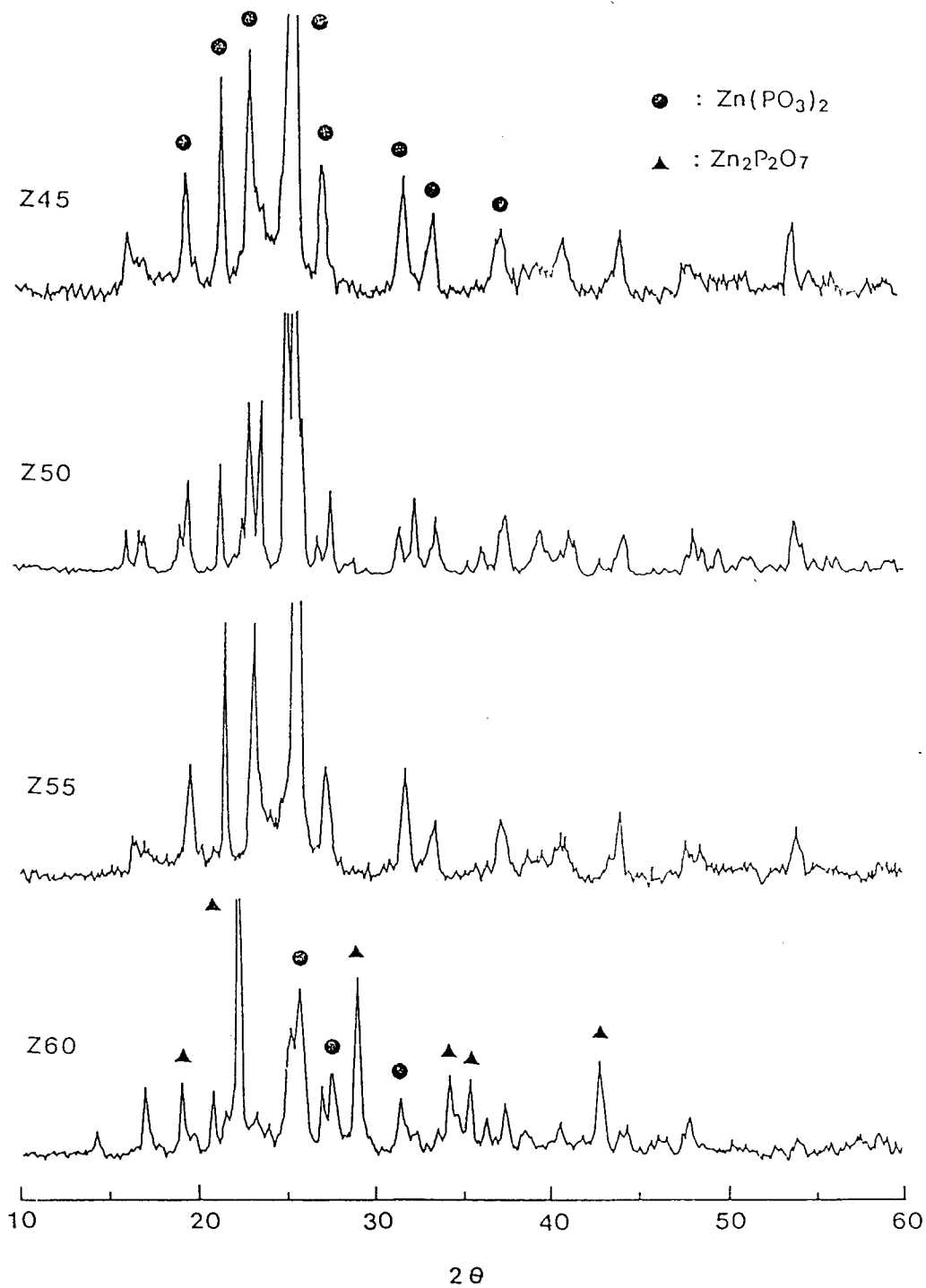


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for crystallized glasses.

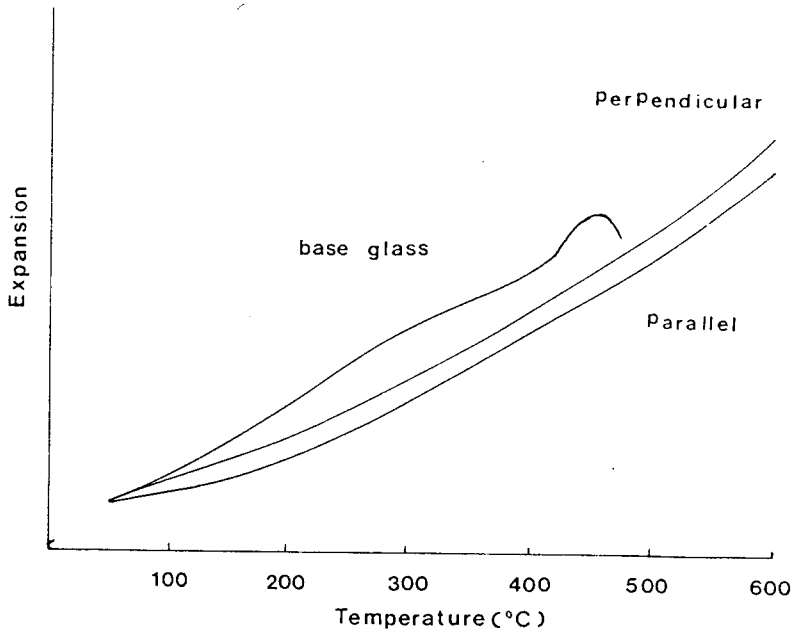


Fig. 2. Thermal expansion curves of base glass and crystallized glass in ZnO 50 mol%.

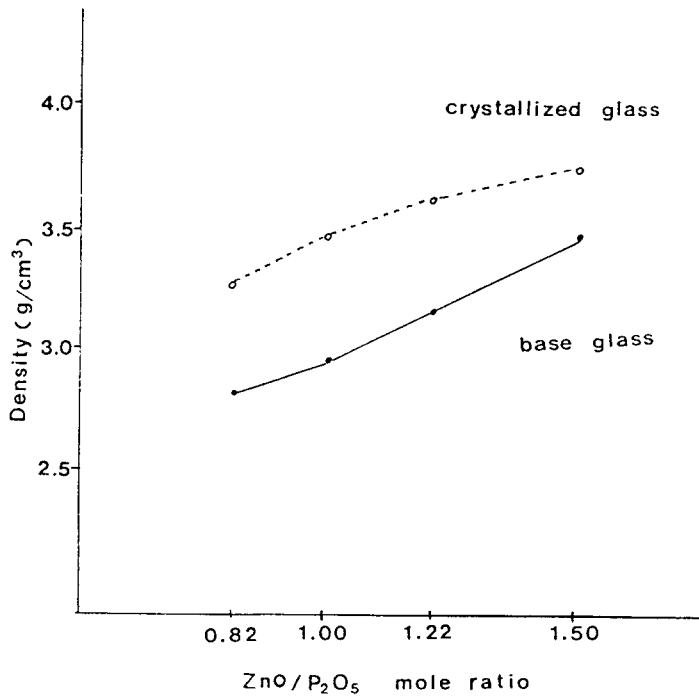


Fig. 3. Density of base and crystallized glass.

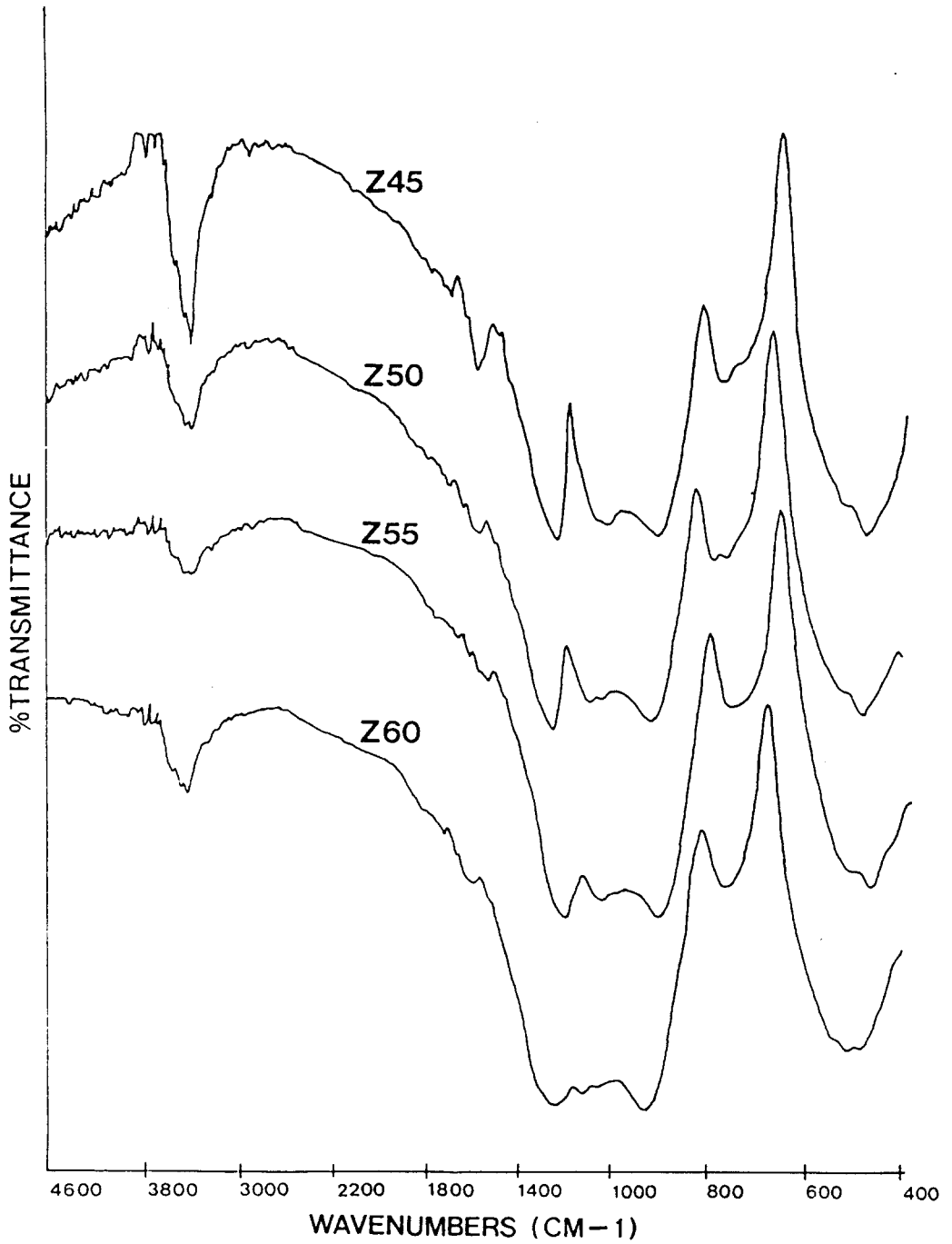


Fig. 4. Infrared spectra of the base glasses.

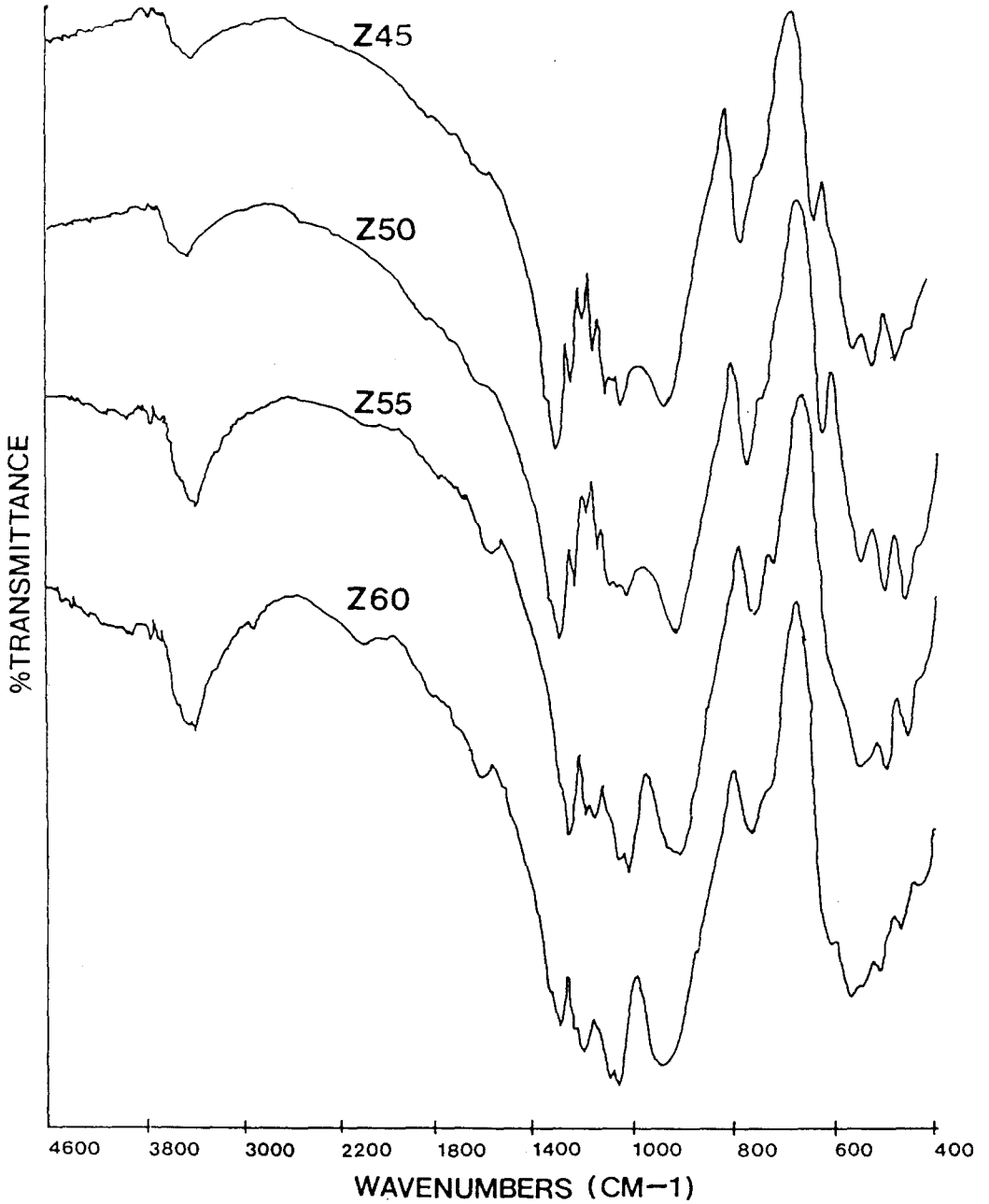


Fig. 5. Infrared spectra of the crystallized glasses.

이 방향성을 나타내지 않고 있다는 것과 일치한다.

기초유리와 결정화된 시료의 밀도는 Fig. 3과 같다. 기초유리는 ZnO의 함량이 증가할수록 밀도가 증가함을 보여주고 있다. ZnO-P₂O₅계 유리에서 ZnO가 첨가될수록 밀도는 증가한다고 하며 ZnO/P₂O₅비가 1이하에서는 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 서서히 증가하였지만 그 비가 1이 넘으면 급격히 증가한다고 한다 [9].

결정화유리의 밀도도 기초유리와 같은 경향을 보이면서 증가하고 있는데, 기초유리보다 더 큰 값을 보이고 있다. 이는 결정화가 일어나면서 더욱 치밀하게 되었음을 알 수 있다.

3.2. 적외선 흡수 측정

Fig. 4는 기초유리의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

유리에서 OH에 의한 적외선 흡수대는 3600~3400cm⁻¹부근에 있다고 하며[10], 유리의 조성에 따라 변화한다.

각각의 시료는 모두 3470cm⁻¹, 1230cm⁻¹부근에서 OH에 의한 흡수 peak가 나타나고 있으며 ZnO의 도입량이 많을수록 3470cm⁻¹부근의 적외선 흡수대가 점점 작아지는 것으로 보아 상대적으로 수분의 함량이 감소함을 알 수 있으며 이는 화학분석의 결과와도 같다.

또한 1000~1150cm⁻¹부근에 (PO₄)⁻³에 기인하는 흡수대가 나타났으며, P-O-P의 신축진동에 기인하는 흡수피크가 1250cm⁻¹과 910cm⁻¹부근에서 나타나고 있다. 또한 400~600cm⁻¹부근에서 Zn-O의 흡수대가 나타나고 있다. 그러나 적외선 흡수 스펙트럼으로는 ZnO함량이 증가함에 따라 채상구조가 어떻게 변하는지를 확인하기는 어려웠다.

Fig. 5는 결정화유리의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. Z45, Z50, Z55는 전형적인 메타인산아연의 흡수대로 확인되었으며, Z55에는 피로인산아연의 흡수대가 일부 존재

함을 볼 수 있었다. Z60은 전형적인 피로인산아연의 흡수대로 밝혀졌다.[11]

3.3. 전기전도도

Fig. 6은 각 시료의 직류 전기전도도를 나타낸 것이다. 기초유리의 전도도는 10⁻¹²Ω⁻¹cm⁻¹값을 가지며 이는 규산염 유리에 비해 상당히 높은 값이다.

본 유리계에서 Zn은 전이금속에 속하지만 원자가는 +2가만을 가지므로 hopping에 의한 전자전도를 나타내지는 않을 것이다. 결국 전하 운반자가 Zn²⁺ 이온이라고 하면 ZnO함량이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것이 일반적이지만 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 유리중에 함유하고 있는 OH가 전기전도에 영향을 미친다고 생각된다. Abe[12]는 인산염유리의 높은 전기전도도는 유리중에 수소결합하고 있는 프로톤 때문이며 이의 이동도는 수소결합이 강하여 O-H의 결합이 약할수록 크다고 하였다. 그런데 기초유리의 화학분석의 결과와 Fig.5의 적외선 흡수 스펙트럼분석에서 ZnO의 함량이 감소할 수록 OH에 의한 흡수대가 증가하는 것으로 보아 수분의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가했다고 생각된다.

결정화시료의 경우 기초유리보다 전기전도도가 더 증가하고 있다. 이는 결정화에 의하여 부분적으로 형성된 밴드형 전도이거나 또는 높은 전도를 갖는 path가 존재하기 때문이라고 생각된다. 특히 결정방향에 수직인 시료가 평행하는 시료에 비해 더 높은 전기전도도를 보이고 있다. 이것은 열처리에 의해 생성된 결정상이 방향성을 가지고 있다는 것을 시사한다.

3.4. 경도측정

Fig. 7은 각 시료의 경도를 나타낸 것이다. 경도는 Vicker 압자를 유리표면에 접촉시킨 후 다음 식에 따라 계산하였다.

$$H = P/2a^2$$

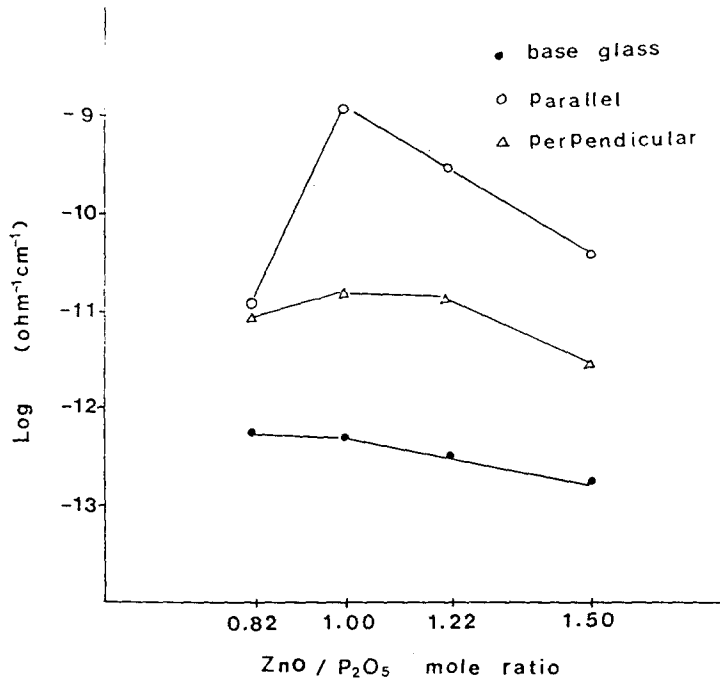


Fig. 6. DC electrical conductivity of base glass and crystallized glass at room temperature.

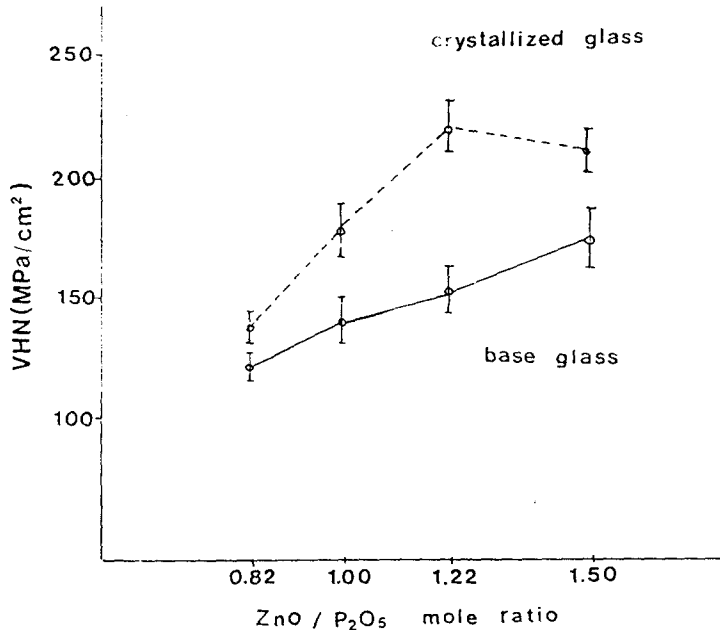


Fig. 7. Vickers hardness of base glass and crystallized glass.

여기서 H는 경도, P는 indenter 하중, a는 indentation 흔적의 대각선 길이의 반이다. 기초 유리의 경도는 ZnO함량이 증가할수록 커지고 있다. 산화물유리의 경도는 O²⁻이온의 분극율과 밀접한 관계가 있다[13]. P₂O₅유리의 골격 구조에는 1개의 산소원자가 P와 이중결합하여 비가교 산소로 존재하고 있으며 이것은 다른 산소보다 큰 분극성을 나타내고 있다. 이 가교 산소의 큰 분극율은 주위에 위치하는 양이온의 field strength 크기에 따라 변한다. 여기에 Zn²⁺ 이온을 가하면 O²⁻이온의 분극성을 저하시켜 경도를 증진시킨다고 생각된다. 그러나 ZnO함량이 증가하면 인산염 유리의 쇠상구조는 짧은 사슬로 이행하게 되며 이는 점성유동의 구조단위를 작게하여 경도를 감소시키는 효과[3]도 있다고 한다.

본 실험에 있어서는 전자의 효과가 더 우세한 것으로 판단된다. 결정화된 시료는 기초유리보다 경도값이 더 크게 나타나고 있다. 그러나 방향성에 따른 변화는 관찰되지 않았다.

4. 결 론

ZnO의 함량이 45~60mol%인 ZnO-P₂O₅계 유리와 결정화시킨 유리의 물성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- (1) 결정화시킨 시료의 주결정상은 ZnO함량이 45~55mol%인 경우 메타인산아연이었고, ZnO 60mol%일 때는 피로인산아연이었다.
- (2) 기초유리에 ZnO의 함량이 증가할수록 밀도와 미세경도는 증가하였으며 전기전도도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한 열팽창계수는 ZnO 50mol%일 때가 가장 작게 나타났다.
- (3) 결정화 유리를 결정상의 수직방향과 수평방향으로 나누어서 열팽창계수와 직류전기전도도를 측정된 결과 각기 다른 값을 나

타냈으며 이것으로 결정상이 방향성을 가지고 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] T. Kanazawa, M. Ikeda and H. Kawazoe, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 77[5] (1969) 163.
- [2] E. T. Kang and Y. W. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 23[4] (1986) 85.
- [3] E. T. Kang and Y. W. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 23[5] (1986) 75.
- [4] T. Abe, K. Mori and A. Naruse, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84[3] (1976) 111.
- [5] T. Kanazawa, H. Kawazoe and H. Honda, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 80[7] (1972) 419.
- [6] T. Tsuchiya and T. Moriya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 83[9] (1975) 419.
- [7] D. Miyazaki, Y. Hakamatsuka and T. Tsuchiya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 91[3] (1983) 103
- [8] Y. W. Park and S. J. Yon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 29[9] (1991) 683.
- [9] W. Wogel, *Chemistry of Glass*, The Am. Ceram. Soc. Inc. (1985) p.126.
- [10] M. Tomosawa and R. H. Doremus, *Treatise on Material Science and Technology*. Vol.12 Glass I : Interaction with Electromagnetic Radiation, (Academic Press, 1977) p.61.
- [11] R. A. Nyquist and R. E. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, (Academic Press, 1971) p. 159, 173.
- [12] Y. Abe, *化學と工業*, 37[4] (1984) 94.
- [13] W. A. Weyl and E. C. Marvoe, *The Constitution of Glasses : Dynamic Interpretation*, (John Wiley & Sons., New York, 1962) p. 371.