

ZnO-P₂O₅계 유리의 결정화 기구에 관한 연구

박용완 · 연석주
한양대학교 공과대학
(1991년 8월 19일 접수)

Crystallization Mechanism in ZnO-P₂O₅ System Glass

Yong Wan Park and Seog Joo Yon
College of Engineering, Han Yang University
(Received August 19, 1991)

요 약

ZnO의 함량이 45~60 mol%인 ZnO-P₂O₅계 유리를 1200°C에서 용융한 후 열처리하여 결정화시켰다. 결정화 조건은 연화점 측정과 시차열분석에 따라 하였다. X선 회절분석 결과 ZnO가 45~55 mol% 함유된 시료는 주결정상이 메타인산이연[Zn(PO₃)₂]으로 나타났으며, ZnO가 60 mol%인 시료는 피로인산이연(Zn₂P₂O₇)이었다. 유리의 결정화 기구를 X선 회절분석 및 전자현미경 관찰 등에 의하여 조사하였다. 그 결과 ZnO 50~60 mol%인 시료는 1차원 결정성장에 의한 배향성 구조를 갖는 결정상이 존재함을 알았다.

ABSTRACT

ZnO-P₂O₅ system glass containing 45 to 60 mol% ZnO has been melted at 1200°C and crystallized through heat treatment. Each condition of crystallization was determined by measurement of dilatometric softening point and DTA. The principal crystalline phase was identified as zinc metaphosphate [Zn(PO₃)₂] in the glasses containing 45~55 mol% ZnO and zinc pyrophosphate (Zn₂P₂O₇) in the sample of 60 mol% ZnO with X-ray diffraction patterns. The crystalline mechanism was investigated by XRD and SEM. As the results, the specimens containing 50~60 mol% ZnO showed the existence of oriented structure due to one-dimensional crystal growth.

1. 서 론

인산염 유리는 유리화범위가 넓고 다량의 망목수식이 온의 도입이 가능하다. 규산염유리로는 유리화가 어려운 쇠상구조영역까지도, 인산염 유리로는 유리화가 가능하다는 장점을 지니고 있으며, 화학적 내구성도 망목 수식이온이 일정량 증가함에 따라 일반적으로 향상된다¹⁾. 이러한 구조나, 조성상의 특징을 이용하여 실용화된 인산염계 유리로는 자외선투과유리, 열선흡수유리, X선 차단용 유리 등에 이용되고 있으며 최근에는 광메모리 유리, 전도성 유리, 광통신용 유리, 저융점 유리 등에 응용하고자 하는 연구²⁾와 생체재료용 CaO-P₂O₅계 결정화 유리에 대한 연구가 이루어지고 있다³⁾.

RO-P₂O₅계 유리는 RO[BeO, MgO, ZnO]의 함량이 0~50 mol%일 때 [RO₄] 구조단위가 형성되어 유리 망

목구조가 치밀하게 강화되어서 화학적 내구성이 우수해 진다고 한다⁴⁾. MgO-P₂O₅계에서 망목구조를 치밀하게 하는 구조단위들과 영성한 쇠상구조가 공존하므로써 상 분리 현상이 나타나 제어된 열처리에 의하여 동일한 크기의 미결정을 생성시킬 수 있다고 하였다⁵⁾.

T. Kanazawa 등은 알칼리토류 인산염 유리의 용해성과 물성을 연구하여 구조화학적 해석을 하였으며⁶⁾, 폴리인산마그네슘 유리의 열적 성질을 조사하고 결정화 과정에 대해 연구하였다⁶⁾. Y. Abe는 메타인산칼슘과 메타인산마그네슘 유리의 결정화 속도에 관하여 연구⁷⁾하였으며, 또한 메타인산마그네슘 유리 중에 함유되어 있는 OH가 결정화에 미치는 역할 등을 검토하였다⁸⁾. D. Miyazaki¹⁰⁾ 등은 전이금속 산화물을 함유하는 MnO-P₂O₅계 유리를 온도구배가 없는 일반 열처리로에서 결정화시켰는데도, 방향성을 갖는 결정상이 석출하였다고 보고하고

있다.

본 연구에서는 ZnO-P₂O₅계 유리를 온도구배를 주지 않고 열처리하여서 방향성을 갖는 다결정체를 얻을 수 있는가를 알아보고, 그 결정화 기구를 밝히기 위하여 X선 회절분석, 전자현미경 관찰 등으로 결정화의 동력학에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 기초 유리의 제조

유리 원료로는 일급시약인 ZnO와 85% H₃PO₄를 사용하였다. 기초 유리의 조성은 Table 1과 같이 하였으며, 조립된 원료를 잘 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣어 400℃까지 가열하고 1시간 유지하여 고화시킨 후, 분쇄하여 1200℃에서 2시간 유지시켜 용융하였다.

용융된 유리는 스텐레스 몰드에 부어 직경 20 mm, 높이 8 mm의 원반형으로 성형하였으며, 수분의 흡수를 방지하기 위하여 데시케이터에 보관하였다. ZnO-P₂O₅계에서 유리화 영역은 ZnO양이 64.8 mol%까지이며⁴⁾, ZnO 40 mol% 이하인 시료는 수분을 너무 흡수하여 유리의 안정화를 기하기가 어려웠다.

2.2. 기초 유리의 조성분석

각 시료의 조성분석을 하였다. ZnO는 킬레이트법에 따라, 분말 시료를 묽은 염산에 넣고 가열하여 용해시킨 후, M/100 EDTA(Ethylene diaminetetraacetic Acid Disodium Salt) 용액으로 적정하여 정량하였다. 유리 중의 수분은 Karl-Fischer 적정방법으로 Titrator Mettler DL 18을 사용하여 정량하였다. P₂O₅의 양은 [100-(ZnO+H₂O)] mol%로 하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다.

2.3. 결정화

각 유리시료의 핵형성온도는 기초유리의 열팽창 곡선상의 연화점보다 50℃ 높은 영역이 최적 핵형성온도라는 연구보고¹⁾를 기초로 하여 예비실험을 거쳐서 결정하였

다. 또한 결정성장온도는 시차열분석상의 발열피크온도로¹⁰⁾ 하였다. 원반형 시료를 각각 핵형성온도에서 4시간, 결정화 온도에서 20시간 유지하여 열처리한 후, 공기 중에서 급냉시켰다. 이때 승온속도는 2℃/min으로 하였다. 결정화된 시료는 X선 회절분석을 하여 결정상을 확인하였으며 시료의 표면과, 표면에서 수직으로 절단한 파단면을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.4. 열팽창 측정 및 시차열분석

기초 유리의 적절한 핵형성 온도와 결정화된 시료의 열팽창계수 등을 알아보기 위하여 Rigaku사의 Dilatometer를 이용하여 열팽창을 측정하였다. 표준시료로는 석영판을 사용하였으며 승온속도는 10℃/min이었다.

또한 기초 유리의 결정화 온도를 구하기 위하여 시료를 53~74 μm(200~270 mesh)가 되도록 분쇄하여 시차열 분석을 하였다. MAC Science사의 TG-DTA 2000을 사용하였으며 표준시료는 α-Al₂O₃이었다.

2.5. X선 회절분석

기초 유리 및 열처리 시료의 결정상을 확인하고 결정화 속도를 측정하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. 사용 기기는 Rigaku사의 Geigerflex X선 회절장치였으며 Target는 CuKα, Filter는 Ni를 사용하였다. 각 조성의 기초 유리를 분쇄하여 53~74 μm의 입경을 갖는 분말시료로 만든 후 2℃/min의 속도로 승온하여 결정성출이 가능한 임의의 온도에서 유지시간을 변화시켜 열처리한 시료를 X선 회절분석하고, X선 회절각도의 열처리 시간의존성을 조사하여 결정화 기구를 검토하였다.

2.6. 미세구조 관찰

결정화시킨 원반형 시료의 표면과 파단면의 미세구조를 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다.

시료 표면을 잘 연마하고 0.5 N 염산 용액에 45초간 담가서 에칭한 후, Olympus사의 광학현미경과 JOEL사 JSM 5200 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

Table 1. Glass Composition and Crystallization Conditions

Glass No.	Batch composition (mol%)		Analysis (mol%)			Composition Parameter $\frac{ZnO+H_2O}{P_2O_5}$ ratio	Crystallization Condition	
	ZnO	P ₂ O ₅	ZnO	P ₂ O ₅	H ₂ O		nucleation temp. (°C)	crystal growth temp. (°C)
Z45	45	55	44.4	49.8	5.7	1.001	476	593
Z50	50	50	49.0	45.9	5.1	1.179	482	585
Z55	55	45	54.1	42.5	3.4	1.353	491	573
Z60	60	40	59.8	38.6	1.6	1.591	466	542

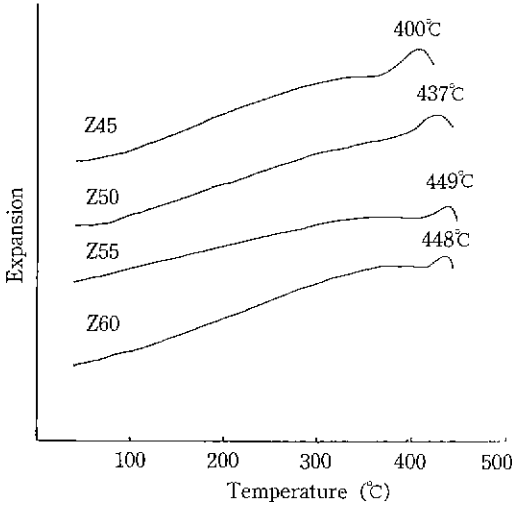


Fig. 1. Thermal expansion curves of base glasses.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초 유리의 연화점 측정 및 시차열분석

Fig. 1은 기초 유리의 열팽창 측정결과를 나타낸 것이다. 기초 유리의 연화점은 ZnO의 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으나, Z60과 Z55 시료에서는 비슷하게 나타났다. 열팽창 곡선상의 연화점을 근거로 하여 핵형성 온도와 유지시간을 변화시켜서 열처리한 후 시차열분석상의 발열피크온도에서 결정화하였다. 이를 X선 회절분석한 결과 가장 결정화가 잘된 시료의 핵형성 온도를 최적의 결정성장온도로 하였으며 유지시간은 4 시간으로 하였다. Table 1에 각각의 열처리 온도를 나타내었다. Fig. 2는 기초 유리의 시차열분석 결과이다. DTA 곡선상의 발열피크온도를 결정성장온도로 선택하여¹⁰⁾ 20시간 유지하여 원반형 시료를 결정화하였다.

3.2. X선 회절분석 및 결정화 속도의 측정

원반형 결정화 유리의 X선 회절분석 결과는 Fig. 3과 같다. Z45, Z50, Z55 조성의 결정화 유리는 주 결정상이 메타인산아연 [Zn(PO₃)₂]으로 확인되었으며, Z60인 조성에서는 피로인산아연(Zn₂P₂O₇)이 주 결정상이고, 메타인산아연 결정상도 나타났다. 그밖에 동정이 곤란한 결정상의 피크도 관찰되었다.

핵형성과 성장이 동시에 일어나는 결정화의 동력학적인 해석에서 많이 이용되는 JMA식의 일반형은 다음과 같다.

$$V = 1 - \exp\left[-\int_{t=0}^{t'} gI^n(t-t')^m dt'\right] \quad (1)$$

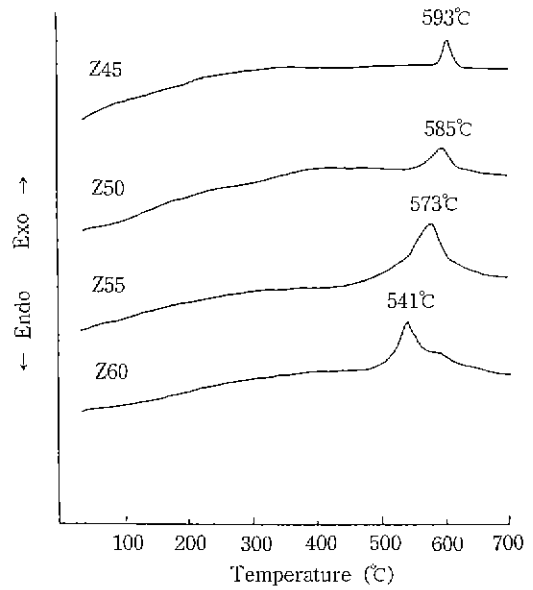


Fig. 2. DTA curves of base glasses.

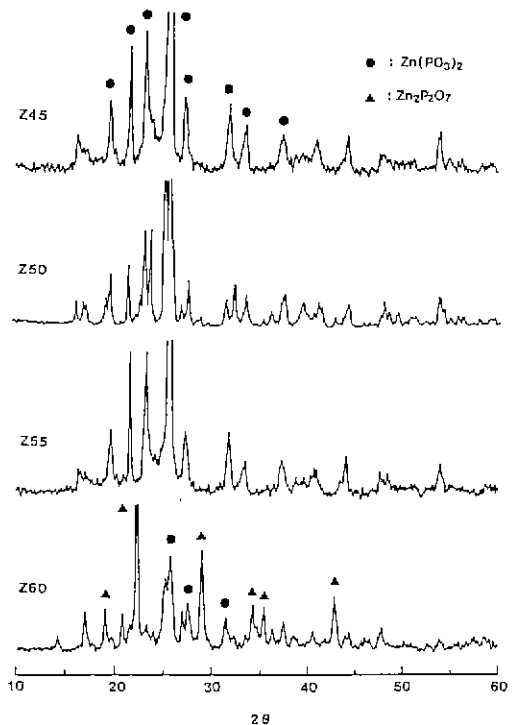


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for crystallized glasses.

여기서 V는 열처리 시간 t에 있어서 시료 중의 결정의 체적분율, t'는 핵형성시간, g는 형상인자, I는 핵형성온

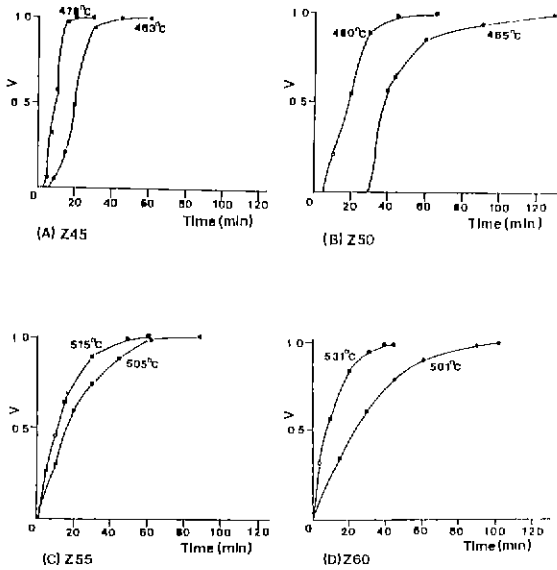


Fig. 4. Isothermal crystallization curves of the glasses in ZnO-P₂O₅ series. V is the volume fraction of crystals in the glass.

도, G는 성장속도, n은 결정성장의 차원과 결정화기구에 의한 인자이다.

- (1) 식에서 I와 G를 t에 의존하는 정수라고 가정하면, (2)식이 된다.

$$V = 1 - \exp[-g/(n+1) \cdot IG^n t^{n+1}] \quad (2)$$

(2)식에서 $gIG^n/(n+1) = k$, $(n+1) = m$ 이라고 하면, 다음과 같은 Kolomogorow-Avrami식이 된다.

$$V = 1 - \exp(-kt^m) \quad (3)$$

여기서 k는 핵형성 및 성장속도에 의존하는 동력학적 인자, t는 유도기간을 뺀 열처리시간, m은 Avrami 지수로서 결정성장차원과 결정화 기구에 의존하는 인자이다. 유도기간은 열처리를 시작하여 결정이 석출하기 시작하는 시간이다.

결정화 속도는 분말시료를 X선 회절분석에 의한 피크법^{8,10)}으로 하였다. X선 회절선 중에서 가장 강도가 큰 피크의 상대강도를 이용하여 등온결정화 곡선을 구하였다. Z60인 시료는 $2\theta = 22.3^\circ$ 로 하였고, 그 밖에 Z45, Z50, Z55는 $2\theta = 25.72^\circ$ 로 하였다.

Fig. 4는 각 조성별로 결정상의 체적분율 V와 시간을 plot한 등온결정화 곡선이다. 체적분율 V는 시간 t에 있어서 X선 회절분석 피크의 높이를 포화 후의 피크 높이로 나눈 값이다.

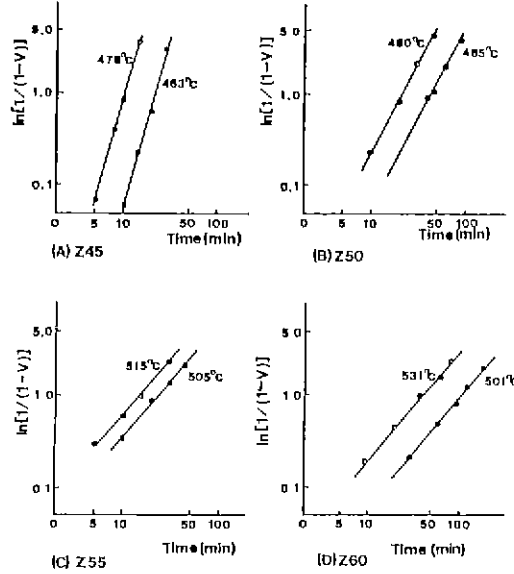


Fig. 5. Dimensionality determination of crystal growth mechanism of the glasses in ZnO-P₂O₅ series (JMA plots).

인산유리에 ZnO를 도입하게 되면, PO₄ 사면체의 3차원적인 망목구조가 끊어지고 쇠상구조가 증가하게 된다¹²⁾. R₂O(RO)-P₂O₅계 유리에서 쇠상구조의 평균길이는 다음과 같이 나타낼 수 있다¹¹⁾.

$$\bar{n} = 2/(\psi - 1) \quad (4)$$

여기서 ψ 는 R₂O(RO)/P₂O₅이다. ψ 가 1인 메타인산염 유리의 경우 \bar{n} 은 ∞ 가 되며 매우 긴 쇠상구조를 갖게 된다. 또한 $\psi < 1$ 인 울트라 영역에서는 R₂O(RO)의 함량이 줄어들어 따라 어느 한계점에서 망목구조로 변하게 된다. $\psi > 1$ 인 영역에서는 RO(R₂O)의 함량이 증가할수록 쇠상구조의 평균길이는 짧아지게 되며, 쇠상 길이가 계속 짧아지면 유리화가 어렵게 된다. $\psi < 1$ 인 영역에서 ZnO의 함량이 증가하면, 쇠상의 길이가 짧아지고 유리를 용융하여 냉각하는 동안 어느 정도 핵이 생성되어, 열처리 과정에서 유도기간이 없이 결정이 성장한다고 한다¹³⁾.

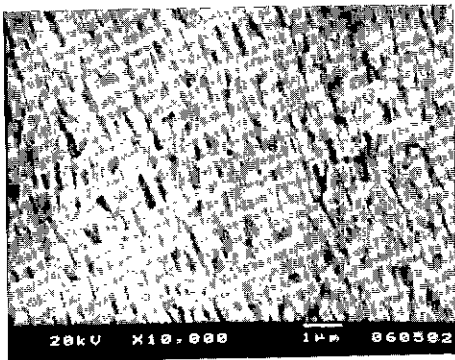
이렇게 유도기간이 확인되지 않는 것은 비열적 핵형성이라 하고, 확인되는 것은 열적 핵형성이라 한다¹⁰⁾. Fig. 4에서 ZnO 함량이 많아 쇠상길이가 짧은 Z55, Z60의 경우는 비열적 핵형성으로, 또 Z45, Z50은 열적 핵형성인 것으로 나타났다. 비열적 핵형성의 경우 Avrami 지수 m이 결정성장차원이 되고, 열적 핵형성일 때는 m-1이 된다.



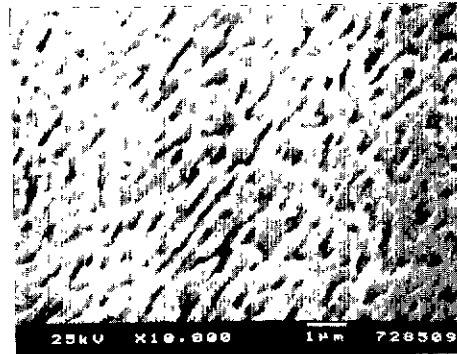
(A) Z60 (x200)



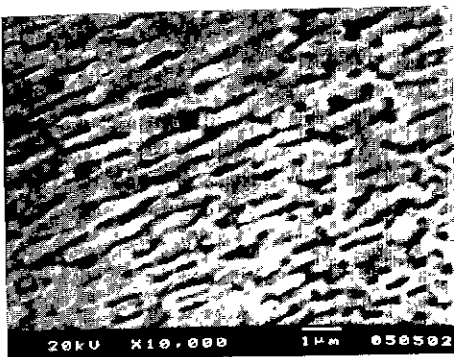
(B) Z60 (x200)



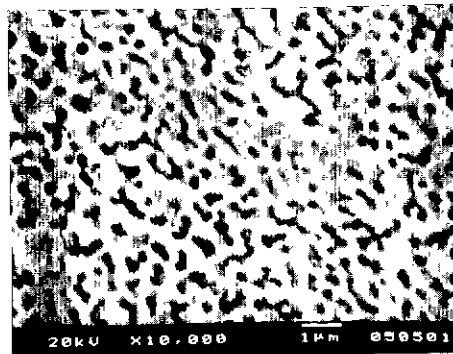
(C) Z60



(D) Z55



(E) Z50



(F) Z50

Fig. 6. Micrographs of the fracture surface (A), (B); SEM photographs of the fracture surface (C), (D), (E) and original surface (F).

Fig. 5는 각 조성의 유리를 JMA plot한 것이다. JMA plot은 Kolomogorow-Avrami식 양변에 이중대수를 취하고 X축에 시간($\ln t$)을, Y축에는 $\ln \ln[1/(1-V)]$ 를 plot하면 그 기울기가 m 이 된다. Z45는 $m=3.8$, Z50은 $m=2.2$, Z55는 $m=1.2$, Z60은 $m=1.3$ 으로 나타났다. 유리 입자의 표면에서 생성되는 결정은 일반적으로 1차원적 성장을 하는 경향이 있으며, 비열적 핵형성이라면 $m=1$ 이 된다. 따라서 Z50은 열적 핵형성에 의한, Z55, Z60은 비열적 핵형성에 의한 1차원적인 결정성장을 한다고 생각되지만 일부는 다른 고차원적인 성장이 일어난다고 볼 수 있다. 또한 Z45는 열적 핵형성에 의한 3차원적인 결정성장이라고 여겨진다.

3.3. 미세구조 관찰

Fig. 6은 균일한 온도 분포를 갖는 전기로내에서 열처리하여, 결정화시킨 후, 그 파단면을 관찰한 것이다. (A), (B)는 Z60을 광학현미경으로 관찰한 것으로서, (A)는 결정이 일정방향으로 성장한 것으로 보여주고 있다. (B)는 파단면의 모서리 부근으로서 일정방향으로 성장한 결정들이 서로 충돌하고 있다. (C), (D)는 Z60과 Z55 시료의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 일정 방향으로 결정들이 성장하고 있다. (E)는 Z50 시료의 파단면이고, (F)는 Z50 시료의 표면의 사진이다. Z50 시료의 파단면을 일정방향으로 결정이 성장하고 있으며, 그 표면은 배향성이 없다는 것을 알 수 있다.

또한 배향성 결정상이 존재하고 있는 Z50 시료의 기초 유리의 열팽창계수는 $67.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이였으며, 배향성 결정의 수평방향에서의 열팽창계수는 $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이였고 수직방향은 $93.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 였다.

이들 시료는 JMA plot에서 결정성장 차원이 1차원에 가까웠던 것과 잘 일치하는 듯하다. 그러나 원반형 시료의 내부에서는 결정이 배향성 구조를 이루고 있으나 표면부근에서는 배향성이 없이 여러 방향으로 성장하고 있음을 볼 수 있었다. 또한 수분의 함량이 많았던 Z45의 경우는 배향성 결정상이 관찰되지 않았다. 인산염 유리 중에 함유되어 있는 OH는 용융 후 냉각 중에 핵이 발생하는 것을 방지하여 결정화 과정에서 비열적 핵형성을 열적 핵형성으로 변화시킨다고 한다¹³⁾. 이는 OH가 결정화 기구에 상당히 영향을 미친다는 것을 의미하며 이러한 관점에서 더욱 검토해야 할 필요가 있다.

4. 결 론

ZnO의 함량이 45~60 mol%인 ZnO-P₂O₅계 유리의 결정화 기구를 X선 회절분석, 전자현미경 관찰을 통하여

검토한 결과는 다음과 같다.

(1) 결정화시킨 시료의 주결정상은 ZnO의 함량이 45~55 mol%인 경우 페타인산아연이었고, ZnO 60 mol%일 때는 피로인산아연으로 나타났다.

(2) 등온결정화 곡선에 의하면, ZnO/P₂O₅의 비가 커서 짧은 쇄상구조를 갖는 ZnO 55, 60 mol%인 시료는 결정화 유도시간이 없는 비열적 핵형성이었고 ZnO가 45, 50 mol%일 때는 열적 핵형성을 하는 것으로 밝혀졌다.

(3) JMA plot에 의하면 ZnO 50, 55, 60 mol%인 경우 1차원적인 결정성장에 가까우며, 또한 파단면을 전자현미경으로 관찰한 결과 1차원적인 배향성을 갖는 결정상의 존재함을 알았다. ZnO 45 mol%일 때는 3차원적인 결정성장이 일어나는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. 日本セラミックス協會, "セラミック工學ハンドブック," pp. 1128, 技報堂出版 (1989).
2. 作花濟夫, "ガラスの事典," pp. 32-33, 朝倉書店(1985).
3. Y. Abe, M. Hosoe, and T. Kasuga, "High-Strength Ca (PO₃)₂ Glass-Ceramics Prepared by Unidirectional Crystallization," *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, C189 (1982).
4. W. Vogel, "Chemistry of Glass," The Am. Ceram. Soc. Inc. 122-126 (1985).
5. T. Kanazawa, M. Ikeda and H. Kawazoe, "Solubilities and Some Physical Properties of Alkaline Earth Phosphate Glasses," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **77**(5), 163-172 (1969).
6. T. Kanazawa, H. Kawazoe and M. Handa, "Thermal Properties and Crystallization of Magnesium Highpolyphosphate Glass," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80**(7), 263-268 (1972).
7. Y. Abe, "Kinetics Studies on Crystallization of Magnesium Metaphosphate Glass," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82**(1), 35-39 (1974).
8. Y. Abe, "Kinetics Studies on Crystallization of Calcium Metaphosphate Glass," *Yogyo-Kyoaki-Shi*, **81**(11), 471-476 (1973).
9. Y. Abe, K. Mori, and A. Naruse, "Role of OH in the Crystallization of Magnesium Metaphosphate Glass," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(3), 111-117 (1976).
10. D. Miyazaki, Y. Hakamatsuka and T. Tsuchiya, "Crystallization in Glass of MnO-P₂O₅ Series," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(3), 103-106 (1983).
11. P.W. McMillan, "Glass Ceramics," pp. 103, Academic Press (1979).
12. M.B. Volf, "Chemical Approach to Glass," *Glass Science and Technology Vol. 7*, Elsevier pp. 211-215 (1984).
13. Y. Abe, T. Funahashi, and A. Naruse, "Crystallization of Calcium Phosphate Glass Having Short Chain Structure," *Yogyo-Kokai-Shi*, **82**(5), 257-262 (1974).