

## 마이크로파 소결에 의한 CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 결정화 유리의 미세구조

소지영\* · 김형순

\*순천대학교, 공과대학, 전기제어공학과  
순천대학교, 공과대학, 재료·금속공학과  
(2000년 9월 8일 접수)

### Microstructural Development During Microwave Sintering of CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass

Ji Young So and Hyung Sun Kim\*

\*Department of Electrical Control Eng. Suncheon National University, Suncheon Korea, 540-742, Korea  
Department of Mat. Sci. & Met. Eng. Suncheon National University, Suncheon Korea, 540-742, Korea  
(Received September 8, 2000)

#### 초 록

타일의 내마모성과 내산성을 향상시키기 위해 결정화유리가 최근에 새로운 유약 재료로서 소개되고 있다. 신 유약의 연구에 사용된 조성은 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 상에 근접하는 CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 계의 유리조성의 분말로, 마이크로파 가열 (2.45 GHz)에 의해서 900-1200°C의 0-20분간 소성되어 평가되었다. 그 결과, 1000°C이상에서 소성한 시편은 내부 결정화를 나타내었으며, 결정상은 미세(5 μm)한 크기를 갖는 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>가 주 결정상이며, Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 세 상이 나타났다. 소결체의 미세구조는 사용한 유리분말의 입도의 영향을 받았다. 미세분말 (<38 μm)을 이용한 소결체의 조직이 조세분말 (45-150 μm)의 경우보다 수축율면에서 높았으며 낮은 기공도를 갖는 미세구조를 가졌다. 마이크로파에 의한 유리분말의 소성은 1000-1200°C 구간에서 10분 이내 결정화가 완료되는 급속 가열 공정이었으며 CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 결정화 유리 제조에 균일한 체적가열을 할 수 있었다.

#### ABSTRACT

For improving abrasion and acid resistance of tiles, glass-ceramics are recently introduced as a new glaze to tile industries. The glass composition used in the present work is closed to Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> phase. The pulverized glass (CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) powder was sintered by microwave heating (2.45 GHz) in temperature range 900-1200°C for 0-20 min. The results showed that internal crystallization occurred above 1000°C and the three crystal phases, Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> appeared in the microstructure. The sintered composed of a major phase, Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> with fine crystal size (5 μm) were dependent on the glass powder size. In case of fine powder, the sintered showed higher shrinkage and lower porosity than those of coarse powder. As a conclusion, the microwave sintering is a rapid heating process finishing crystallization process within about 10 min at 1000-1200°C and makes uniform volumetric heating for the production of a new glass-ceramic CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system.

**Key words :** Glass-ceramic, Microwave, Crystallization, CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

결정화유리가 산업체에서 세라믹스 재료로 다양한 응용에 사용되고 있는데, 최근에는 타일용 유약으로 결정화유리가 벽과 바닥 타일산업에서 관심사가 되고 있다.<sup>1)</sup> 결정화유리의 제조에는 주입, 유리분말의 소결과 졸-겔(sol-gel) 방식이 사용될 수 있고 이러한 공정은 최종 제품에 의존된다. 타일에 사용되는 결정화유리 유약의 조건을 만족시키려면, 화학적으로 안정하며, 유약 표면이 매끄럽고 내마모성을 가지며, 기계적으로 강도가 높은 특성 등을 가져야 하며 경제적 관점에서 적절한 결정화공정에 의한 미세구조변화를 통해 세밀하게 설정되어야 한다. 최근에 가열과 소성 공정에 마이

크로파 에너지의 사용이 유리/결정화 유리에 이용되어 왔다.<sup>2)</sup> 마이크로파를 이용하여 유리가 결정화되는 것을 방지할 수 있도록 빠른 속도로 용융할 수 있는가 하면,<sup>3)</sup> 마이크로파를 이용하면 유리의 결정화를 촉진할 수도 있다.<sup>4)</sup> Borosilicate 유리, 졸-겔로 만들어진 실리카 유리, lithium aluminosilicate 유리, sodium aluminosilicate 유리, 핵 폐기물의 유리에 대한 마이크로파 소성은 그 공정이 기존의 공정보다 유리의 실투정도에 있어서 상당히 향상되며, 마이크로파 에너지를 사용하는 경우 매우 짧은 시간에 유리체를 치밀화시키고 완전히 결정화시킨다는 것으로 알려져 있다.<sup>5-8)</sup>

마이크로파를 사용한 결정화유리와 관련하여 BaO-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>,<sup>6)</sup> CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>,<sup>6)</sup> Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>,<sup>4)</sup> CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>,<sup>7)</sup> 계가 진행되어 왔으나 이들 연구 중에서 마이크로파를 이용한 유리의 소결과정중 유리의 결정화 현상에 대한 연구는 찾아 보기 힘들다. 소 등<sup>8)</sup>에 의해서 세라믹 타일 유약으로서, CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(CZS) 계의 가능성을 이미 제시하였으나, 마이크로파에 의한 유리의 결정화현상에 대한 세부적인 연구는 결여 되어 있었다. 특히 이미 발표된 CZS계의 조성에 대한 마이크로파의 소결 현상의 연구에서 소결체의 온도측정의 부적절한 설계로 실험온도가 실제온도보다 높은 온도를 이용하여 온도별 생성되는 결정상의 해석에 문제가 있다.<sup>7)</sup> 그 이유는 온도 측정장치에서 가능한 실제 시편에 직접 접촉하여 온도를 측정하여야 하는데도 불구하고 시편의 위 부분에 알루미늄 판 또는 CZS의 조성의 한 시편을 놓고 그 위에 열전대를 접촉시켜 측정한 간접적인 온도 측정방법으로 오차가 발생하여 실제온도보다 낮게 나타난 것으로 본다. 따라서 현재 보고된 마이크로파 소결에 의한 CZS계에 대한 온도별, 조성별에 의한 결정화유리의 미세조직의 구조와 결정상의 생성에 대한 명확한 관찰을 필요로 한다.

본 연구의 목적은 마이크로파를 이용하여 CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리분말의 소결에 의하여 결정화되는 과정 중에 일어나는 현상을 미세조직화적인 측면에서 유리분말의 결정화기구를 규명하고자 한다.

2. 실험방법

시료(56% SiO<sub>2</sub> (99.6%, Aldrich, USA), 28% CaO (CaCO<sub>3</sub>, 99.95%, Aldrich, USA), 16% ZrO<sub>2</sub>(99.5%, Aldrich, USA) (wt%))를 Pt-Rh10 wt% 도가니에 넣어 전기로에서 1500°C로 3시간 동안 용융시켰다. 용융물을 불에 넣어 급냉시킨 후 유리를 얻었으며, 그 용융물은 습식 밀로 분말로 만들었다. 건조 후에 400메시(38 μm)로 체거름하여 미세 분말 (<38 μm)과 조세분말 (45-150 μm)을 얻었다. 소성은 마이크로파(2.45 GHz, 최대전력 1.5 KW, Ceramic Engineering, Warragamba, Australia)를 사용하여 900, 1000, 1100, 1200°C에서 0, 5, 10, 20분간 가열하였다. 이때 사용된 시편 크기는 φ5×20 mm이며 CIP(Cold Isostatic Press)로 성형한후 제조하였다. 전원은 전체 1.5 KW이며, 반응출발시에는 750 W, 그리고 최종온도 도달시에는 약 1.12 KW를 공급하였으며 각 온도 유지시에는 약 500-600 W가 공급되도록 수동으로 공급하여 온도를 조절하였다. 온도 측정은 시편하부에 직경 0.5 mm 크기의 구멍을 내어 알루미늄의 보호관에 열전대(Nicrosil/Nisil (type N))을 삽입하여 실제온도를 정확히 측정하였다. 유리의 전이온도 (T<sub>g</sub>)와 결정화 시작온도 (T<sub>o</sub>)는 입경이 38 μm 이하인 분말을 대기분위기에서 10°C/min의 승온/하강속도로 시차열분석기(differential thermal analyzer, DTA1600, TA Instrument,

USA)를 사용하여 측정하였다. 그리고 소결체의 결정상은 X-선 회절분석 (Cu Kα선, Rigaku)을 하였다. 연마후 에칭(4% HF용액) 하여 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM, Hitachi S4500, Japan)로 그 미세구조를 관찰하였다. EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, EDAX-Oxford ISIS 300, UK)가 장착된 SEM (Hitachi S4500, Field Emission SEM, Japan)을 이용하였다. 소성된 시편의 밀도는 아르키메데스의 원리를 사용하여 측정했다

3. 결 과

크기가 다른 유리분말의 열분석(DTA)에 의한 결과는 Table 1에 나타나 있는 서로 다른 발열 반응 피크 온도를 나타내었다. 이러한 현상은 유리분말의 표면에 있는 핵의 수 차이에 의하여 표면 결정화 현상이 지배적인 것으로 볼 수 있다. 또한 두개의 T<sub>11</sub>, T<sub>12</sub> (액상온도) 중 첫번째와 두번째 흡열반응은 각각 표면 결정과 기지내의 유리(잔류)의 용융에 관련된 것으로 본다. Table 1로 부터 유리의 소결 가능온도는 유리전이온도 (T<sub>g</sub>)와 발열반응 시작온도 (T<sub>o</sub>)의 차로 부터, 즉 미세분말인 경우 770-940°C (ΔT=190°C)와 조세분말인 경우 800-970°C (ΔT=170°C)의 넓은 구간을 이용할 수 있었다. 분말크기에 따른 서로 다른 발열반응온도 (T<sub>c</sub>)의 결과는 이 조성의 유리가 발열반응으로 표면결정화임을 나타내었다.

그러나 마이크로파의 가열에서 유리분말의 가열은 입도의 크기에 따라 온도-시간의 관계곡선이 다르게 나타났으나 (Fig. 1) 최종적으로 내부결정화가 지배적으로 균일한 결정을 갖는 조직을 보여주었다(Fig. 8 참조). 굵은 분말의 경우, 약 500°C 온도까지는 서서히 증가되었으나 500°C 부근에서 급작스럽게 온도가 증가하였으며 이와 같은 현상은 약 900°C 부근에서 또 일어났다. 그러나 상대적으로 미세분말인 경우에는 약 900°C 부근에서만 급작스러운 온도상승이 나타났다(Fig. 1b). 이처럼 급작스러운 온도상승은 소위 열발산 (thermal runaway)의 현상에 의하여 일어난 것으로 이 두 온도가 이 유리조성의 임계온도(T<sub>c</sub>)가 된다. 두 분말의 크기에 따라 다른 온도 - 시간의 거동관계로 미세분말에서는 저온에서 열발산이 일어나지 않는 현상에 대한 설명은 지금 으로서는 어렵다. 정성적인 설명으로 Fig. 2의 자료를 고려한다면 손실탄젠트(loss tangent)가 고체상태에서는 낮으나

Table 1. DTA Data of Fine and Coarse Glass Powders

Powders (μm)	T <sub>g</sub>	T <sub>o</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>11</sub>	T <sub>12</sub>
Fine (< 38)	770	940	997	1230	1380
Coarse (40< >150)	800	970	1040	1230	1380

T<sub>g</sub>: the glass transition temperature,  
 T<sub>c</sub>: the crystallization peak temperature,  
 T<sub>i</sub>: the liquidus temperature,  
 T<sub>o</sub>: the onset of the crystallization peak temperature

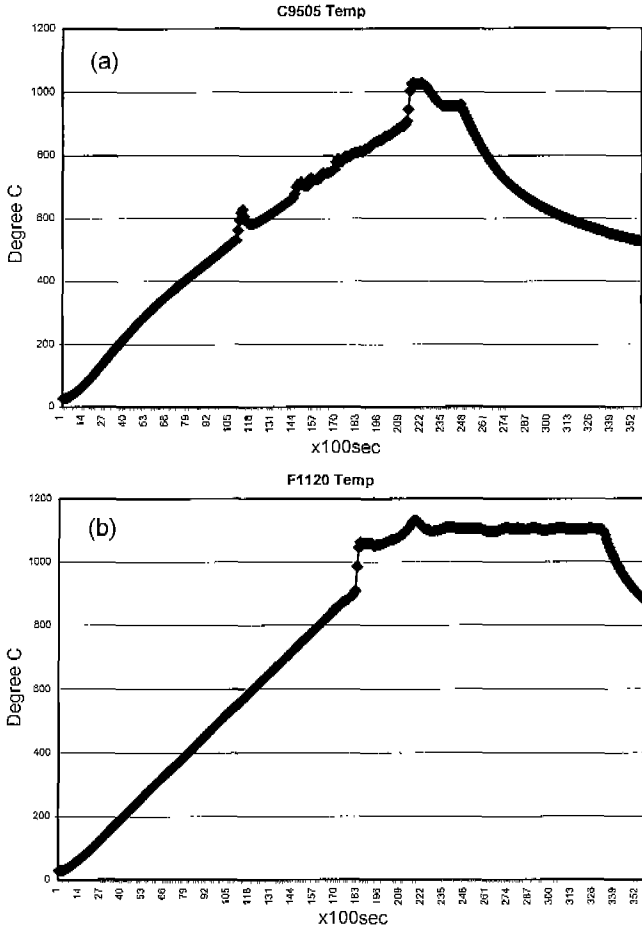


Fig. 1. Typical thermal gradients for isothermal heating. (a) at 900°C for 5 min and (b) at 1100°C for 20 min.

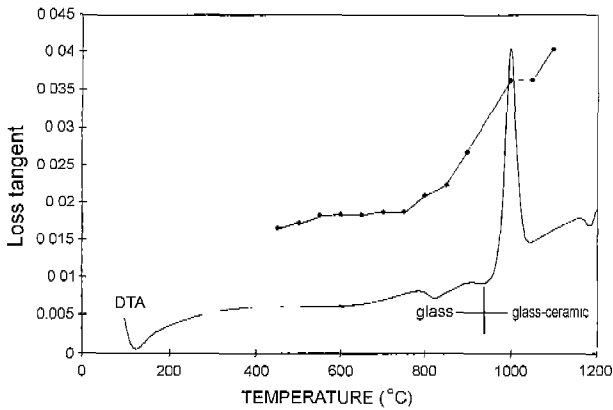


Fig. 2. DTA and loss tangent curve<sup>8)</sup> of coarse glass powders (heating and cooling rate 10°C/m in air).

점도가 낮은 유리 전이점 부근 및 액상에서는 손실탄젠트가 높아져서 열발산이 일어나는 것을 알 수 있었다.

마이크로파 에너지를 사용하여 소결된 시편의 치밀화 정도는 소성 온도와 유지시간의 함수로 수축정도(Fig 3)와 밀도의 변화(Fig. 4)를 평가하였다. 또한 이 시편의 온도에 따

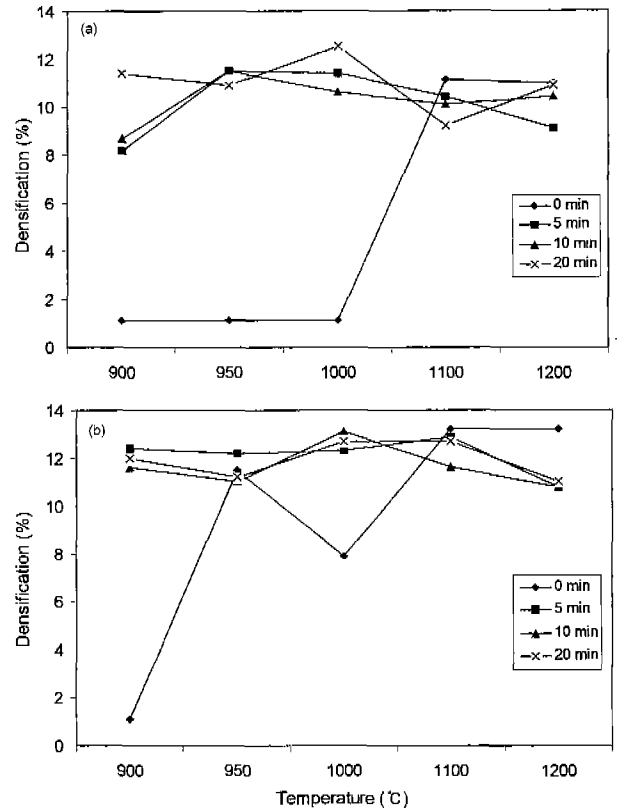


Fig. 3. Densification of sintered samples prepared by microwave sintering. (a) coarse and (b) fine powder.

른 기공도(폐기공)는 온도증가에 따라 증가되었으나, 예측대로 조세입자경우가 미세분말의 경우보다도 높은 기공도를 나타내었다(Fig. 5). 미세분말인 경우에 1000°C 이상에서 부터는 기공도의 변화가 낮아졌다. 한편, 온도증가에 대한 밀도의 변화는 반응시간 5분 이상에서는 소성온도에 관련 없이 일정한 값으로 수렴하면서 밀도는 감소되는 경향을 나타냈다. 그러나 소결체에서 미세분말을 사용한 경우가 조세분말을 사용한 경우보다도 치밀화 정도가 1-2% 높은 수축을 나타내었다(Fig. 3). 이러한 현상은 유리분말 소성의 초기 상태에서 소결이 액상의 점성소결을 따르기 때문으로 보며, 수축(치밀화)후 기공 제거가 유리분말 크기, 표면에너지와 유리의 점성에 의해 결정되는 비율로서 일어났다. 이 단계 동안에 온도에 변화에 따른 유리조성의 점성과 표면에너지를 일정한 값으로 가정하면 소결에 미치는 인자 중 두드러진 것은 유리분말의 크기이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 38 μm 이하의 입자 크기를 갖는 미세분말의 마이크로파를 사용한 소성성이 수축율의 변화에서도 나타난다. 두 가지분말에 대해서 치밀화 비율은 어떤 조건 이상에서 소성온도와 시간이 증가됨에 따라 낮아지는 것을 나타내는데 이것은 유리의 결정화에 의한 결과이다. 소결체의 표면은 Fig. 6에서 처럼 온도증가와 함께 비구형의 불규칙적인 많은 기공을 갖는 조직을 고온의 1200°C에서 볼 수 있다. 즉 유리분말 소

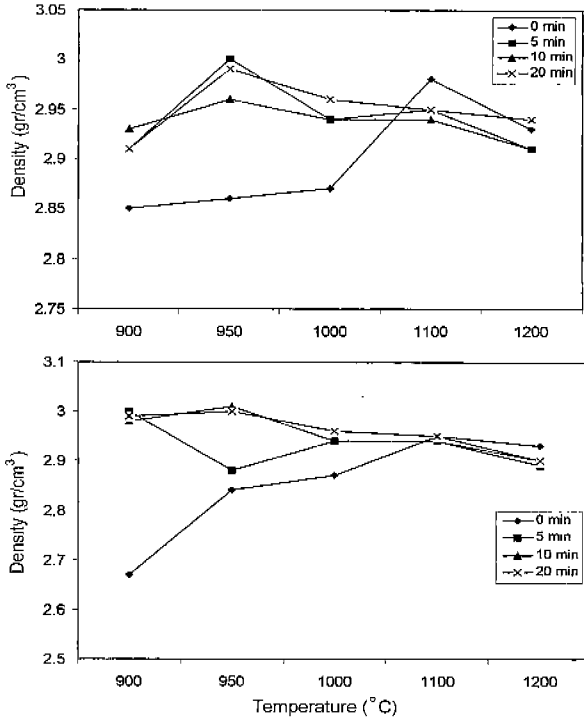


Fig. 4. Apparent density of sintered samples prepared by microwave sintering. (a) coarse powder (b) fine powder.

결의 최종 단계에는 표면결정화가 일어나서 유리분말의 표면에서 결정이 성장되어 서로 분말간의 소결을 억제함으로

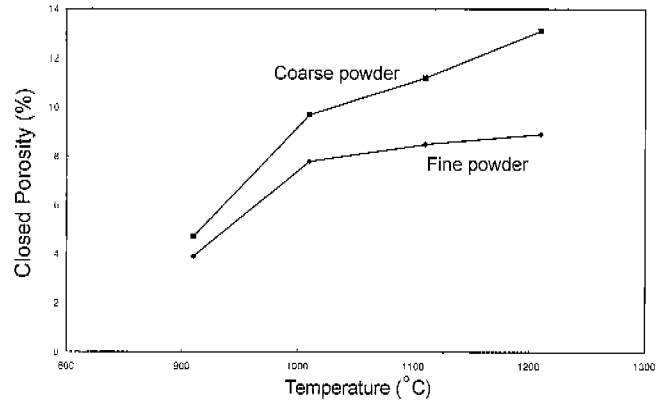


Fig. 5. Closed porosity of samples sintered at different temperatures.

서 조직에 나타난 결과이다. 이 결과는 Fig. 5의 온도에 따른 기공도의 변화에서 알 수 있듯이 900°C에서 1200°C까지 온도가 올라 갈수록 조세분말의 기공도가 미세분말의 기공도보다 크며 그 차이는 온도증가에 비례하여 증가하고 있는 것에서 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 온도증가에 따른 소결체 결정상의 변화이며, 조세분말의 경우, 각 온도에서 조성 및 시간의 영향에 의한 결정상의 상대적인 양의 비를 피크의 강도를 비교하여 Table 2에 나타냈다. 1000°C에서 1200°C로 온도가 상승하는 경우에 주결정상인 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(JCPDS 49-0696)과 함께 부결정상인 CaSiO<sub>3</sub>(JCPDS 27-0088) 나타났으나, 미량

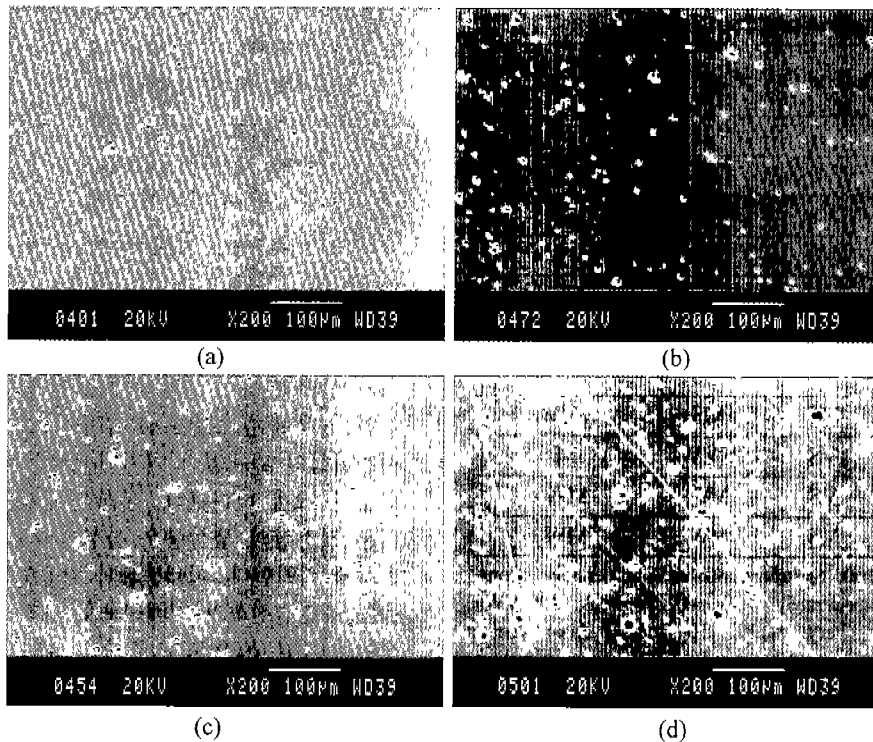


Fig. 6. SEM photos of unetched sintered samples (for fine powder). (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C.

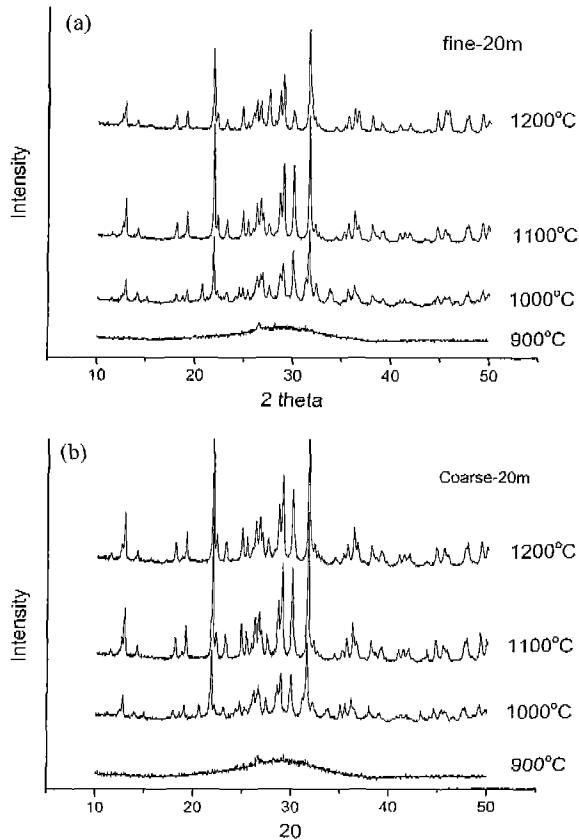


Fig. 7. XRD result of sintered samples at each temperature for 20 min. (a) fine powder (b) coarse powder.

Table 2. Phase Analysis of Glass-Ceramics under Different Heat T treatment (for coarse powder)

Temperature (°C)	Time (min)	Ca <sub>2</sub> ZrSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	CaSiO <sub>3</sub>	Unknown Phases (2θ=25.8, 27.5°)
1000	0	Glass		
	5	VS	M	VW
	10	VS	MW	VW
	20	VS	MS	VW
1100	0	VS	W	VW
	5	VS	M	VW
	10	VS	MS	VVW
	20	VS	MS	VVW
1200	5	VS	VVW	M
	10	VS	VW	MW
	20	VS	VW	MW

Where, VS=very strong, 100; S=strong, 80; MS=moderately strong, 60; M=moderate, 50; MW=moderately weak, 40; W=weak, 30; VW=very weak, 10; VVW=very very weak, <10, ranked from visible estimates of intensities.

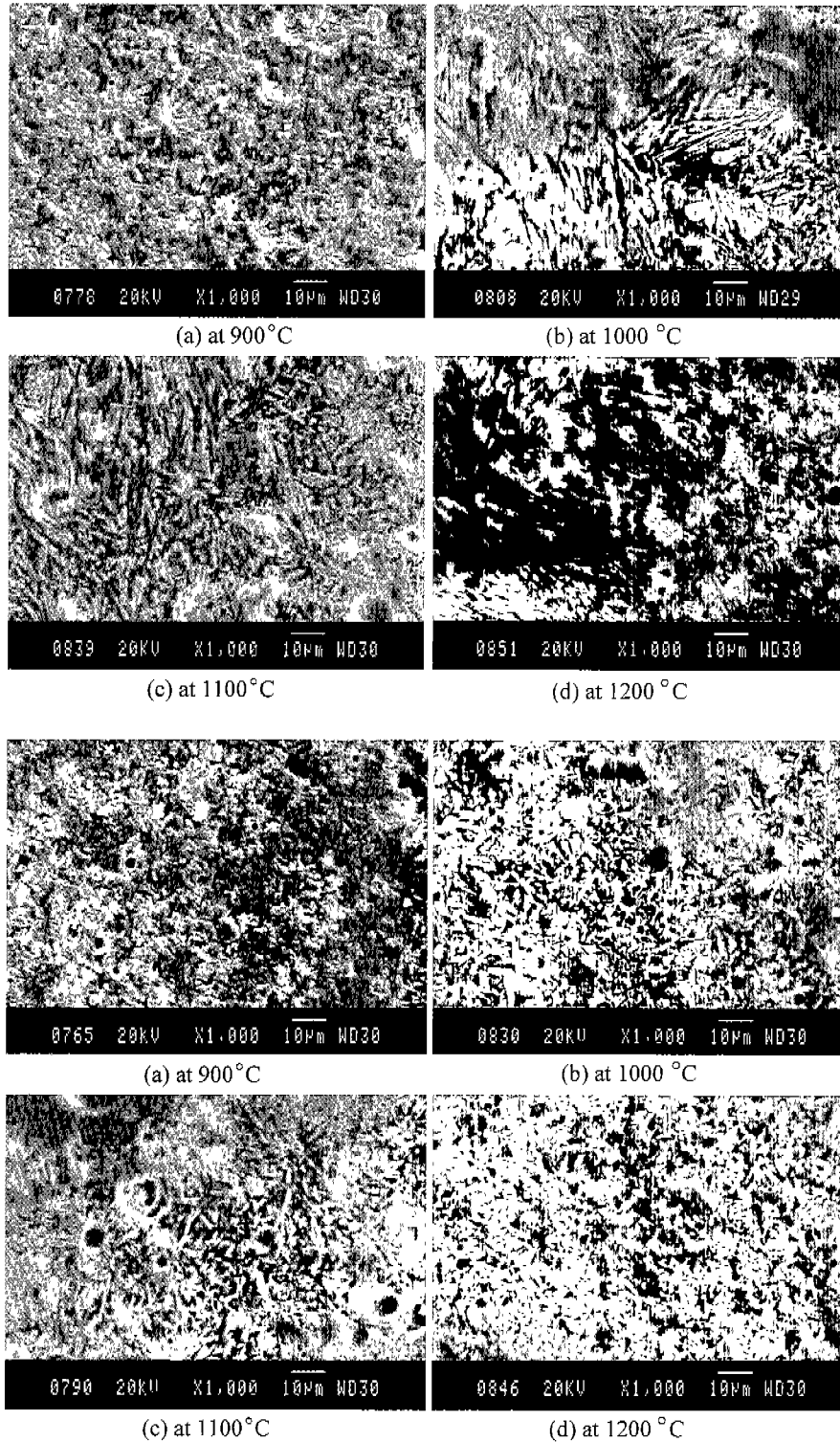
의 미지 결정상(2θ=27.5°, 25.88°에서 나타난 상)이 발견되었다. 분말의 크기에 따라 CaSiO<sub>3</sub>와 미지 결정상의 상대적

인 양의 비가 달랐다. 미세분말의 경우, 1100°C까지 CaSiO<sub>3</sub> 상보다 미지 상이 적었으나 1200°C에서는 상대적으로 미지의 상이 크게 나타난 반면에, 조세분말인 경우 주상인 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>와 부상으로 CaSiO<sub>3</sub>와 미지상이 함께 1000°C부터 나타났다. CaSiO<sub>3</sub>의 양이 상대적으로 미지의 상보다 크게 1200°C까지 나타났다. 또한 1100°C에서 시간의 증가와 함께 CaSiO<sub>3</sub>의 변화는 증가추세를 보이나 2θ=27.5°에서 나타나는 미지상의 피크강도가 감소되는 경향을 보이고 있다. 그러나 1200°C에서는 유지시간 증가에 따라 상대적으로 미지상이 CaSiO<sub>3</sub> 보나 높은 피크로 나타나 상평형 관계에서 고온으로 갈수록 주결정상인 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>와 부결정상으로 미지 상이 안정한 것으로 나타났다. 위 XRD 분석결과에서 관찰한 것처럼, 소결과정에서 고온에서 그리고 유지시간이 길어 질수록 표면에서 결정화가 일어남으로 미세조직에서 기공도가 증가되는 현상은 미지상의 출현과도 관련이 있다고 본다.

Fig. 8는 소결체의 부식후 미세구조 관찰결과로서(Fig. 3) 미세분말이 조세분말보다 더 빠른 내부 결정화를 나타낸다. 그리고 1200°C에서 미세분말은 먼저 표면결정화를 나타내기 시작하였다. 내부 및 표면결정화는 각각 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>와 CaSiO<sub>3</sub> 상으로 나타났다. 그러나 미지상은 미세구조에서 발견할 수 없었다.

4. 고 찰

마이크로파 소성에 의한 CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 유리분말 소결과정은 Fig. 3-7에서 나타난 것처럼, 일단적으로 1000°C 이상에서 결정화가 일어나서 유리는 내부결정화를 통하여 결정화 유리로 바뀌었다. 소결체의 밀도와 치밀화 정도(수축율)의 변화에 있어서 조세분말의 경우, 약 970°C (T<sub>0</sub>) 근방에서 수축이 시작되고 1040°C에서 결정화가 일어나기 시작하여 최종적인 소결체의 미세구조는 결정화 유리로 변하게 되어 결정상으로 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaSiO<sub>3</sub>와 미지상 그리고 잔류유리로 구성되었다. 이러한 결정화과정은 미세분말에서도 같이 나타났다, 조세분말에서는 1000-1200°C 구간과 1200°C에서 20분간 열처리한 경우에는 미세구조에서 나타난 미지의 상의 분율이 일정하게 보인다(Fig. 7b). 그러나 미세분말인 경우에는 고온으로 갈수록 그리고 고온에서(1200°C) 시간변화의 관계없이 미지의 상이 차지하는 분율은 CaSiO<sub>3</sub> 상보다 크게 나타났다. 이러한 유리분말 크기에 따른 서로 다른 결정상의 생성량은 결정화과정 중 잔류유리의 조성의 변화에 기인한다. 미세분말이 많을수록 미지의 상이 많은 이유는 표면결정화가 지배적으로 유리분말 주위로부터 표면결정이 성장(CaSiO<sub>3</sub>)됨으로 유리 내부에 있는 조성 중 Ca이 부족한 영역으로 되면서 Si, Zr이 풍부한 영역으로 존재하게 되어 내부결정의 생성과 미지의 결정상이 생성되어 그 양이 천천히 증가하였다고 본다. 본 연구에 사용된 조성과



**Fig. 8.** SEM microstructure of etched sample sintered (for 10 min) using microwave sintering. (upper) coarse powder (lower) fine powder.

동일한 조성(CZS)으로 연구한 Siligardi 등의 결과에 의하면 900, 950°C에서는 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (ICDD 39-0194) 상만이 존재하고, 1000-1050°C에서는 CaSiO<sub>3</sub>(ICDD 10-489) 상이 함께 나타나기 시작하여 두 상만이 존재하는 것으로 보고하

고 있다.<sup>7)</sup> 그러나 실제 본 연구결과에서는 1000°C에서 부터 결정상이 나타나기 시작하였으며 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaSiO<sub>3</sub> 와 다른 한상이 같이 존재하는 3개의 상이 나타나는 것으로 해석되었다. 따라서 본 연구를 통한(Table 2) 정성적인

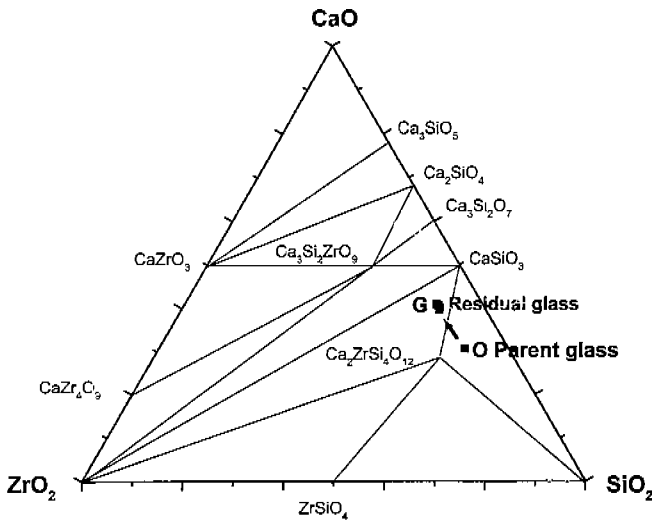


Fig. 9. System ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO showing compatibility triangles at 1400-1500°C based on<sup>9)</sup> and parent glass and residual glass compositions (of samples prepared at 900, 1100 and 1200°C for 10 min).

판단인 결정상 출현의 자료로 보아, 이들의 결과와 약 100°C 정도의 온도차가 있으며 그들의 XRD 피크의 해석에서 오류가 있었음을 알 수 있다. 결정화유리 생성에서 나타난 결정상의 해석에는 등온상태도(등온절단면)의 1400-1500°C<sup>9)</sup>의 자료를 참고(Fig. 9) 하면 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 세 개의 상만을 고려할 수 있으나 본 XRD 결과에는 ICDD에 보고된 SiO<sub>2</sub>와 매우 일치된 상은 없으나 31-1234가 가장 근접되고 있다. 31-1234의 경우 2θ=26.032°, I<sub>0</sub>/I=100; 27.90°, I<sub>0</sub>/I=40에서 피크는 Fig. 7의 2θ=25.94, 27.5에 각각 상응된다. 이 두 자료를 비교하여 상의 적합성을 살펴볼 때 두 가지점을 고려하여야 한다. 회절각에서 상대강도의 비가 다른 점과 회절각의 차이는 31-1234가 ICDD의 파일에 신뢰성이 낮은 데이터로 분류(O)되어 있으며 본 연구에서 발견된 상은 순수 SiO<sub>2</sub> 물질이 아닌 Zr, Ca 등이 고용된 것으로도 볼 수 있는 점에서 SiO<sub>2</sub>에 근접되는 것으로 판단된다. 실제 약 5% 이하의 상 존재는 XRD의 측정한계를 벗어 나는 이유도 있겠으나 Fig. 9의 등온상태도(1400-1500°C에서 안정상)에서 O점에서 무게중심법칙을 적용하면 37%CaSiO<sub>3</sub>, 54% Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, 9% SiO<sub>2</sub>의 구성성분의 양을 알 수 있다. 결정화가 진행된후 O점의 처음조성은 결정상과 잔류유리로 분리되며, 이때 잔류유리는 G의 조성점이 되었다. 이 잔류유리의 조성점은 결정화와 분말의 크기에는 크게 변화없이 나타났다. 미세조직에서 결정상이 미세하므로 EDS로 잔류유리만의 조성을 조사한 결과, 그 조성의 변화는 모유리의 조성점(O점)에서 CaO 방향으로 이동결과로 보아 결정상의 조성점은 그 반대방향으로 이동할 것으로 예측하여 그 결정상의 안정영역은 CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, SiO<sub>2</sub>의 삼각형에 놓일 것으로 본다. 따라서

1000°C로 부터 마이크로파에 의한 소성에서 3개의 상이 나타나는 것으로 보이며 이 SiO<sub>2</sub>는 고온으로 증가할수록 그 양이 증가되는 결과는 등온상태도에서 나타난 3상의 존재와 관련된다고 본다.

한편 2θ=25.9, 27.5°에서 발견되는 상은 피크강도면 비교에서 CaSiO<sub>3</sub>와 반대되는 경향으로 나타나는 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>상으로 볼 수도 있다, 그러나 현재 보고된 ICDD 39-0194, 49-0696에서 보고된 calcium zirconium silicate 조성에 관련된 결정상은 단지 2개로 (ICDD 15-0614는 취소되었음) 2θ=27.5°에서 일치되는 회절피크는 없다. 또한 이러한 결정상을 추적할 수 있는 다른 방법으로 각 상의 밀도를 고려한다면, 최종 소결체의 밀도는 약 2.90-2.95 g/cm<sup>3</sup>로 하나의 복합체로 구성되어 이 구성체의 각 상의 밀도는 유리, Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 그리고 CaSiO<sub>3</sub>의 경우에 각각 3.24, 3.112, 2.91 g/cm<sup>3</sup>임을 나타내고 있다.<sup>10)</sup> Fig. 4와 Table 2로 부터 온도 증가 및 시간의 변화에 따른 큰 차이는 없으나, CaSiO<sub>3</sub>와 미지상의 피크강도를 비교하였을 때, CaSiO<sub>3</sub>가 많은 경우에는 약 2.94-2.95 g/cm<sup>3</sup>이나 반대로 미지의 상이 많은 경우에는 약 2.90-2.91 g/cm<sup>3</sup>의 차이를 보이고 있다. 물론 여기에는 기공도(약 10%정도)를 고려하여도(Fig. 6) 큰 영향을 주지 못하였다. Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>가 CaSiO<sub>3</sub>의 밀도보다도 약 0.20 g/cm<sup>3</sup> 크기 때문에 실제 소결체의 밀도차이에서 CaSiO<sub>3</sub>가 미지의 상보다도 많은 경우에 (피크의 경도가 큰 경우) +0.04 g/cm<sup>3</sup>의 차이는 XRD의 결과 해석으로부터 미지의 상이 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>에 의한 것이라고 볼 수 없다. 따라서 이 미지상은 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, 두 상중에 관련되지 않는 제3의 상인 피크로 SiO<sub>2</sub> 상으로 본다.

전기료에 의한 유리분말의 소결속도는 마이크로파에 의한 속도보다 느리다.<sup>8)</sup> 또한 분말 크기에 의한 영향을 열분석의 결과로 부터(Table 1) 마이크로파에 의한 치밀화 과정의 수축속도의 원인에 적용하여 분석한다면, 유리소결이 내부 결정화에 의한 영향, 결정성장속도, 치밀화 정도 차이(미세구조) 기공도의 변화에 달려있다. 여기에는 3가지의 원인이 결합 또는 각각의 작용으로 본다.

첫째, Fig. 1와 같이 시간에 따른 온도의 관계로 부터, 임계온도 (T<sub>c</sub>) 이상에서 tan δ 증가는 유리의 유전특성이 갑자기 변하기 때문이며, Fig. 2의 기초 실험의 결과(이때 진동수는 2.21 GHz)에서 알 수 있다. 실제 본 연구의 조세분말의 경우에 온도 500, 900°C의 T<sub>c</sub>의 결과는 Fig. 1의 약 450°C와 약 800°C 부근에서 일어 난 열발산의 결과와 유사한 현상을 보이고 있다. 이것은 유리분말의 열분석 결과로부터 이해할 수 있다(Fig. 2). 소결체의 온도증가는 마이크로파의 흡수와 비례하며 마이크로파 흡수력은 조성에 의존된다. 마이크로파의 흡수는 여기에서 손실계수(loss factor)인 ε tan δ에 비례하게 되며, 열생성의 기구로서는 이온 전도나 쌍극자 진동(회전)으로 설명할 수 있다.<sup>11)</sup> 이온전도에 의한 단위체적당 흡수력은 P<sub>v</sub>=E<sup>2</sup>σ<sub>nu</sub>, 쌍극자 회전에 의한

단위체적당 흡수력은  $P_v = kE^2 f \epsilon \tan \delta$ 로 주어진다. 대부분의 유리의 경우에는  $\tan \delta$  (loss tangent)은 원자이동과 관련되며 특히 중금속 이온을 포함하거나 또는 규산염 구조에 가볍게 결합되어 있는 경우에 그 값은 크게 된다.<sup>12)</sup> 순수 SiO<sub>2</sub> (fused silica)는 매우 낮은  $\tan \delta$  (<0.001)를 갖어 마이크로파에 투과되나 알칼리이온이 혼합되면 쌍극자 진동에 의하여 파를 흡수하게 되어 유리내부의 온도는 증가하게 된다. Orth<sup>13)</sup>에 의하면 3 GHz의 조건하에서 96, 91, 70% SiO<sub>2</sub>의 손실계수는 각각 0.005, 0.057, 0.15로 보고하고 있다. 본 조성이 마이크로파에 의한 효과적인 소결은 알칼리토금속의 Ca와 중금속의 Zr 이온의 영향으로 보며, 특히 Zr의 영향이 크다고 본다. 최근, Kato와 Goto의 실험<sup>15)</sup>에 의하면 단일 산화물형태의 비교로서, ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 마이크로파의 가열(power=0.9 Kw)에 의해서는 선택적으로 ZrO<sub>2</sub>만이 고온으로 상승되었다.

둘째로, 시편에 열 전달의 영향이다. 일반 전기로와 마이크로파에 의한 소성은 시편에 열전달의 방식에 따라 다르다. 즉 일반 전기로의 경우는 외부의 표면에서 내부로 열의 전도에서 이루어지나 마이크로파에 의한 소성은 시료(재료)의 내부로부터 외부, 표면으로 열의 확산에 의해서 일어나는 현상이다.<sup>14)</sup> 이러한 현상이 소결과정중 유리분말의 내부로부터 외부로 열 전달되는 방식이 균일한 열의 흐름과 Zr 이온의 에너지 흡수가 균일하여 열이 내부로부터 외부로 전달하여 동시에 빠른 핵생성이 이루어져서 결정성장이 일어난 것으로 본다. 일반적으로는 유리분말 소결과정중 먼저 표면에서 결정화가 일어나며 다음에 내부결정화가 일어나지만 마이크로파에 의한 본 조성의 유리분말 소결은 표면에서 일어나는 시간보다는 내부결정화가 빠른 속도로 일어난 것으로 본다. 이전의 연구결과<sup>8)</sup>를 보면 표면과 내부결정 성장 속도는 1000°C에서 각각  $5\sim 8 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{m}$ 와  $1 \mu\text{m}/\text{m}$ 의 차이를 나타 내어 마이크로파에 의한 내부결정화가 용이하게 결정성장이 일어난 것으로 본다. 그러나 Zr 이온이 어떻게 핵생성에 작용하였는가에 대해서는 차후 연구가 필요하다.

셋째로 유리분말의 입자 영향이다. 본 연구에서는 미세분말과 조세분말로 나누어서 연구한 결과 미세분말의 소결에 의한 결과가 조세분말보다는 낮은 기공도와 SiO<sub>2</sub> 상이 약간 많은 치밀한 조직을 가졌다. 이것은 유리분말 소결시 낮은 온도에서는 유리 점성유동에 의한 유리소결이 이루어지나 1000°C 이상에서는 결정화가 일어나는데 이때 결정화의 속도가 유리분말에서 확산이 일어나서 소결되는 속도보다는 매우 빨라서 조세분말의 소결체가 높은 기공도를 갖게 되었다고 본다.

위에서 언급한 CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서 마이크로파의 가열로 인한 결정상의 출현은 다음과 같이 정리된다. 먼저 Zr이 풍부한 내부의 핵으로부터 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>가 성장된다는 가정 하에서, 유리분말의 주변의 조성은 Zr이 부족한 영역으로 변

화하면서 표면결정화 현상에 의하여 CaSiO<sub>3</sub>의 상이 생성된다. 또한 SiO<sub>2</sub>의 생성은 낮은 온도에서 부터 생성되나 그 양은 매우 적으며 고온의 1200°C에 이르게 되면 그 양은 증가된다. 이때 CaSiO<sub>3</sub>의 생성 T<sub>H</sub>(1230-1250°C)에 접근하게 되어 유리의 조성은 부분적으로 점도가 매우 낮게 되어 결정이 성장할 수 있는 조건이 되지 못한 반면에 SiO<sub>2</sub>는 성장이 증가된다.

### 5. 결 론

CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리 분말의 마이크로파 가열은 약 10분 이내에 균일한 유리의 결정화를 나타냈다. 마이크로파 소성에 의한 소결체의 미세구조는 미세한 결정의 내부 결정상을 나타 냈으며, 결정상은 주결정상으로 Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, 부결정상으로 CaSiO<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 상이 함께 나타났다. 유리분말의 소결은 입자크기에 따라 약간 차이가 있었는데, 수축율에서 조세분말보다는 미세분말이 조밀하며 낮은 기공도를 갖는 미세구조를 가졌으며 고온, 1200°C에서 결정상의 구성비에서 미세입자의 경우가 조세분말의 경우보다 CaSiO<sub>3</sub>에 비하여 상대적으로 많은 SiO<sub>2</sub>의 상을 포함하였다.

### 감사의 글

순천대학교 공대학술재단의 지원(1998년, 소지영)에 감사드리며, 본 연구에 사용된 마이크로 가열로 장비의 사용에 호주 UNSW의 Sorrell 교수와 연구를 도와준 Modena 대학의 Cristina 박사께 감사드립니다.

### REFERENCES

1. L. Barbieri, C. Leonelli and T. Manfredini, "Technical and Product Requirements for Fast Firing Glass-Ceramic Glazes," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17**, 11-22 (1996).
2. J. D. Katz, "Microwave Sintering of Ceramics," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 153-170 (1992).
3. L. Schenck, C. Oswald and R. Clasen, Microwave Sintering of Compacts Prepared by nanoscaled Glass Powders, in Proc. XVIII International Congress on Glass, Ed. by M. K. Choudhary, N. T. Huff and C. H. Drummond, San Francisco, July, 1998, American Ceramics Society, Westerville, OH, USA, available in CD format.
4. D. E. Clark, D. C. Folz, R. L. Schulz, A. Boonypiant, R. R. Di Fiore, G. Darby and K. Leiser, Applications of Microwave Processing in Ceramics and Waste Remediation, In *Microwaves: Theory and Application in Materials and Processing*, Ed. by D. E. Clark, W. H. Sutton and D. A. Lewis, American Ceramics Society, Westerville, OH, USA, **80**, 507-514 (1997).
5. D. E. Clark and W. H. Sutton, "Microwave Processing of Materials," *Annu. Rev. Material. Sci.*, **26**, 299-331 (1996).



6. A. D. Cozzi, Z. Fathi and D. E. Clark, Crystallization of Sol-Gel Derived Barium Alumino-silicate in a 2.45 GHz Microwave Field, In *Microwaves: Theory and Application in Materials and Processing*, Ed. by D. E. Clark, W. H. Sutton and D. A. Lewis, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH. 317-324, (1993).
7. C. Siligard, C. Leonelli, F. Bondioli, A. Corradi and G. C. Pellacani, "Densification of Glass Powders belonging to the CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by Microwave Heating," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 177-183 (2000).
8. J. Y. So, H. S. Kim, M. Cristina, C. Leonelli and C. C. Sorrell, "Sintering of CaO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass Powder by Microwave and Conventional Heating," Proceedings of NCF3 and IMA '99, 276-281 (1999).
9. Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems, Ed. By H. M. Ondik and H. F. McMurdie, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH. 199 (1998).
10. Powder diffraction file, 49-0696, 42-0550, JCPDS-ICDD, USA, 1999.
11. R. F. Schiffman, Principles of Industrial Microwave and Heating, In *Microwaves: Theory and Application in Materials and Processing*, Ed. by D. E. Clark, W. H. Sutton and D. A. Lewis, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH. 41-60 (1997).
12. R. E. Newnham, Fundamenatal interaction mechanism between microwave and matter in ceramic transaction, In *Microwaves: Theory and Application in Materials and Processing*, Ed D. E. Clark, W. H. Sutton and D. A. Lewis, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH. (1991).
13. G. Orth, Mikropwelleverwärmung in der Industrive, 1993, RWE Energie, Essen, Germany.
14. C. C. Sorrell, O. C. Standard, N. Ehsani, C. M. G. Harding and A. J. Ruys, "Advanced Microwave Sintering of Ceramics : Densification and Thermal Effects of Oxide Ceramics in a Proportional-Power Microwave Furnace," in *Interfaces of Ceramic Materials, Proceedings of the Third International Workshop on Interfaces of Ceramic Materials: Properties and Application III*, Trans Tech Publications, Zurich, 1998.
15. M. Kato and Y. Goto, "Conventional and Microwave-induced Sintering Mechainsm for Reaction-Bonded Aluminium Oxide with Zirconium Oxide additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(1), 65-69 (2000).