

BaO-B₂O₃-Fe₂O₃계 유리에서 핵형성제가 결정화에 미치는 영향

김 선 일 · 강 원 호
단국대학교 재료공학과

Effects of Nucleating Agent on Crystallization of BaO-B₂O₃-Fe₂O₃ Glass

Sun-il Kim and Won-Ho Kang

Department of Material Science & Engineering, Dankook University, Choongnam 330-714

(1996년 12월 17일 받음, 1997년 4월 24일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 45BaO-20B₂O₃-35Fe₂O₃(wt%)의 조성의 유리에 핵형성제로서 TiO₂ 또는 ZrO₂를 첨가하여 각각의 결정화 kinetic parameter와 결정상을 조사하였다.

핵형성제로서 TiO₂를 첨가한 조성에서, barium borate(BaB₂O₄)가 주결정상이었으며, ZrO₂를 첨가한 조성에서는 barium ferrite(BaFe₁₂O₁₉)가 결정화되었다. TiO₂를 9wt% 첨가한 조성에 대하여 활성화에너지와 진동수는 각각 235.45kJ/mol, 진동수 $6.89 \times 10^{11} \text{S}^{-1}$ 이었으며, Avrami 지수는 $1 \leq n \leq 2$ 로서 이방향의 결정성장으로 나타났다. 또한, ZrO₂ 9wt% 첨가 조성에서는, 활성화 에너지와 진동수는 각각 173.86kJ/mol, $2.65 \times 10^{14} \text{S}^{-1}$ 이었으며, Avrami 지수는 $2 \leq n \leq 3$ 로서 이방향의 결정성장을 나타내었다.

Abstract In this study, kinetic parameter of crystallization and crystal phase about 45BaO-20B₂O₃-35Fe₂O₃(wt%) glass doping TiO₂ or ZrO₂ as nucleating agent were examined respectively.

Barium borate(BaB₂O₄) was the main crystal phase in the composition doped TiO₂ as a nucleating agent and barium ferrite(BaFe₁₂O₁₉) was crystallized in the composition doped ZrO₂. In the composition of TiO₂ 9wt% addition, activation energy and frequency were 235.45kJ/mol and $6.89 \times 10^{11} \text{S}^{-1}$, respectively and Avrami exponent was $1 \leq n \leq 2$, and it appeared 1 direction growth. In the composition of ZrO₂ 9wt% addition, activation energy and frequency was 173.86kJ/mol and $2.65 \times 10^{14} \text{S}^{-1}$, respectively and Avrami exponent was $2 \leq n \leq 3$, and it appeared 2 direction growth.

1. 서 론

수직자기 기록용 자성 및 내마모성 재료로서 사용되는 BaO-B₂O₃-Fe₂O₃계는 여러 가지 제조방법에 의해서 제조된다. 이중 유리 결정화법으로 제조하는 방법은 응집체가 형성되지 않고 size분포가 좁은 범위에서 결정 입자를 제조할 수 있어서 다른 제조 방법에 비해 매우 유용한 방법이다^{1~6}. 결정화 유리의 성질은 주요 석출 결정상과 미세구조에 의해 결정된다. 주요 석출 결정상은 유리의 기초 조성에 의해 결정되나 미세구조는 핵형성의 유무와 양에 의해 영향을 받는다. 입자 크기는 결정화 kinetic에 대한 지식을 통하여 열처리 조건으로 정확하게 제어할 수 있다^{7~12}. 각종 유리계의 결정화 kinetic parameter를 결정하는데 DTA와 DSC가 많이 이용되고 있다.

BaO-B₂O₃-Fe₂O₃계에서 나타나는 결정상으로는 BaB₂O₄와 BaFe₁₂O₁₉상이 있다. 이중 BaFe₁₂O₁₉에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나, BaB₂O₄에 대한 결정화 거동에 대한 연구는 거의 언급이 없었다^{1~6}. 결정화 거동에 따라 결정상들의 물성이 다르게 나타나므로 이를 정확하게 이해하는 것이 중요하게 된다. 결정화 kinetic parameter에 대한 정보는 시차열분석(DTA)나 시차열량주사계(DSC)를 이용한

비등온 분석법(non-isothermal analysis)으로 얻고 있다^{6~12}.

본 연구에서는 45BaO-20B₂O₃-35Fe₂O₃(wt%)를 기초 조성으로 하여 핵형성제로서 TiO₂와 ZrO₂를 첨가하였을 경우의 결정화 kinetic parameter를 DTA로 산출하였으며, XRD와 SEM을 통하여 DTA 결과를 확인코져 하였다.

2. 실험 방법

유리의 제조

Fig. 1에 BaO-B₂O₃-Fe₂O₃계의 삼성분계를 나타내었다^{13~14}. A는 특허상의 내마모성 결정화 유리에 대한 조성 범위이며¹⁵, B는 자성체 glass-ceramics로서 수직 자기 기록용으로 이용되는 조성의 범위이다^{1~6}. 따라서, 본 연구에서는 A와 B 조성 범위에서 공존하는 C 조성을 기본 조성으로 선택하였다.

사용된 원료로는 BaCO₃, B₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂로서 모두 특급 시약을 사용하였으며, 본 실험의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. (a)와 (b)의 유리 조성을 batch 조합하여 V-mixer에서 균일하게 혼합하였다. 용융 전에 batch 상태의

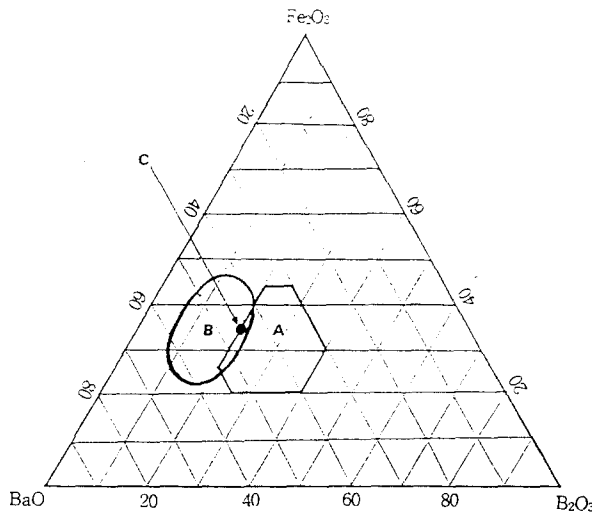


Fig. 1. Phase diagram of BaO-B₂O₃-Fe₂O₃ system

- A : Glass-ceramics with abrasion durability
- B : Magnetic recording media
- C : 45BaO-20B₂O₃-35Fe₂O₃ composition

Table 1.(a) Chemical composition of base glass(wt%).

Composition	BaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Weight percent(wt%)	45	20	35

Table 1.(b) Chemical composition of nucleating agent (wt%).

Sample No.	BN0	BT3	BT6	BT9	BZ3	BZ6	BZ9		
Nucleating agent	0	TiO ₂	3	6	9	ZrO ₂	3	6	9

시료를 열분석을 통하여 용융 열처리 schedule을 잡았다. 혼합물을 백금도가니에 담아 1300℃에서 1시간 동안 용융하여 급냉처리에 의해 모유리를 제조하였다. 이 때, 승온 속도는 10℃/min이었다.

최적의 조성

먼저 핵형성의 양을 결정하기 위하여 모든 시료를 700℃까지 10℃/min의 승온속도로 가열하여 이 온도에서 3시간 동안 유지하여 XRD와 SEM을 측정하였다. 이를 Fig. 2에 XRD결과에 대하여 나타내었다.

Fig. 2에 보이듯이, 핵형성제를 첨가하지 않은 조성(BN0)에서는 결정상이 BaB₂O₄와 BaFe₁₂O₁₉상이 혼재되어 나타났으며, TiO₂를 첨가한 조성에서 BaB₂O₄상이 주상으로서 나타나고 있으며, ZrO₂를 첨가한 조성에서는 BaFe₁₂O₁₉상이 주상을 이루는 것으로 나타났다. 또한 TiO₂양이 많아질수록 BaB₂O₄상의 결정화 강도가 커졌으며, ZrO₂양이 많아질수록 BaFe₁₂O₁₉상의 결정화 강도가 커짐을 알 수 있었다. 이는 TiO₂는 BaB₂O₄상의 결정화에 핵형성 촉진제로서 작용하며, ZrO₂는 BaFe₁₂O₁₉상의 핵형성 촉진 작용을 하는 것으로 생각된다.

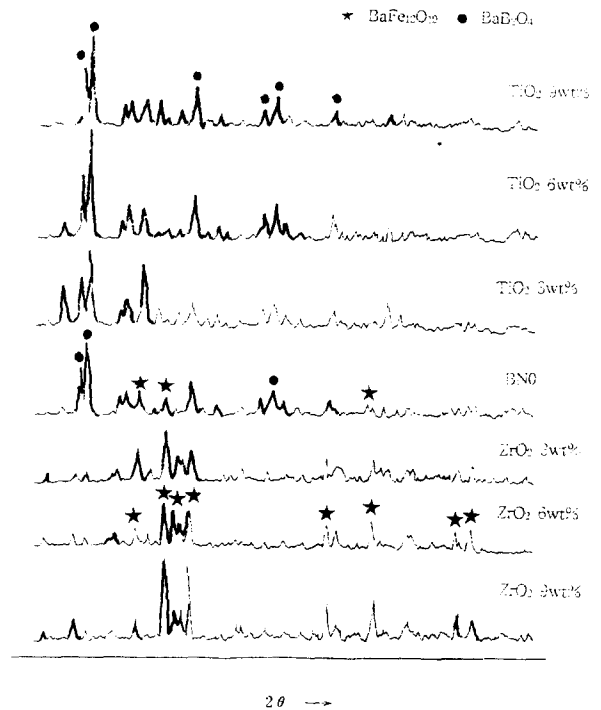


Fig. 2. XRD patterns of samples heated at 700℃ for 3hrs.

700℃에서 3시간동안 열처리후 각 조성에 대한 SEM사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보이듯이, 핵형성제를 첨가함으로써 결정화가 더 빠르게 진행함을 예측할 수 있었다. 또한 TiO₂ 9wt% 첨가 조성에서 결정은 needle형태로서 결정화가 크게 진행함을 알 수 있었고 ZrO₂ 9wt% 첨가 조성에서 결정은 plate형태로서 결정화가 크게 진행함을 알 수 있었다.

따라서 각 BaB₂O₄상 및 BaFe₁₂O₁₉상의 결정화 kinetic parameter를 구하기 위한 최적의 조성으로 TiO₂ 9wt%와 ZrO₂ 9wt% 첨가시의 조성을 선택하였다.

결정화 kinetic parameter

시료를 미분말로 분쇄하여 일반적인 비등온분석법에 의하여 승온속도를 3, 5, 10, 15, 20℃/min으로 변화시켜 가면서 DTA를 측정후 T_p(발열피크온도)와 T₀(발열피크시작온도)를 Augis-Bennett 등이 제안한 식⁷⁾에 대입하여 활성화 에너지와 진동수 및 Avrami 지수를 산출하였다.

이 때, 활성화 에너지와 진동수 및 Avrami 지수는 입자의 크기에 의존하므로 입자 크기 250~350μm로 일정하게 하여 측정하였다.

핵형성(nucleation)

제조된 유리를 분쇄하여 분말로 성형후, 각각의 시료에 대하여 DTA(Rigaku co., TAS 100)를 10℃/min의 승온속도로 측정하였다. 이의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 TiO₂가 9wt%로 증가하면서 발열 peak도 고온쪽으로 685℃까지 증가하였다. 6wt% 첨가한 조성에서 급격한 증가를 나타내었다. 반면에, ZrO₂가 증가함에 따라 발열 peak는 상대적으로 저온쪽으로 이동하였다. 이로부터 핵형성제로서 TiO₂ 첨가시와 ZrO₂첨가시 결정화 거동은 다

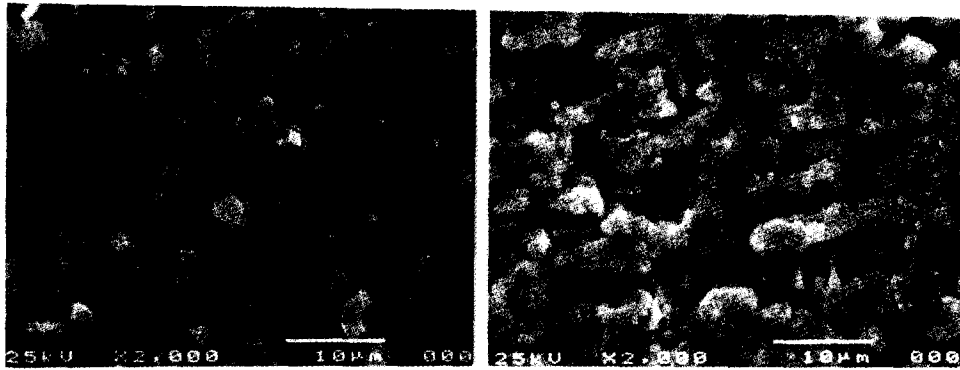
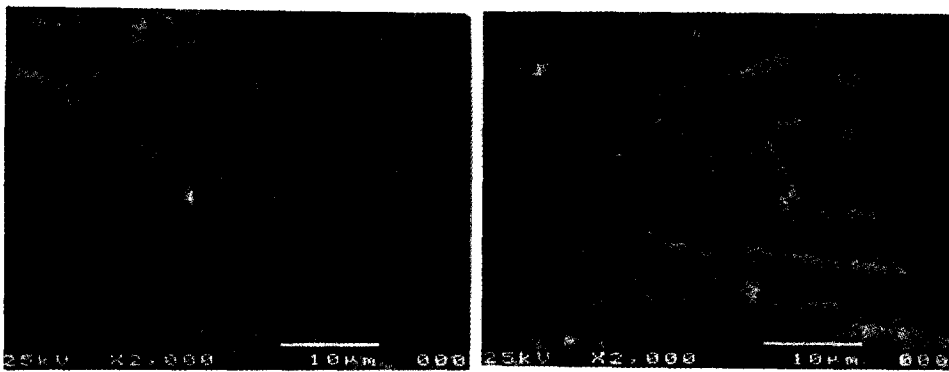
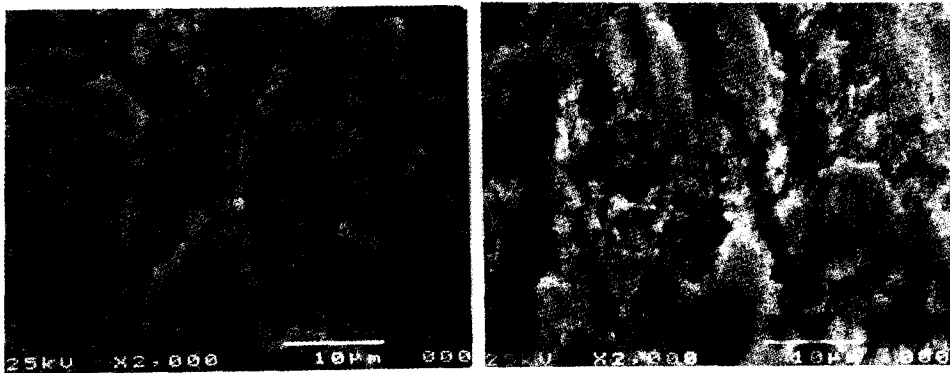
(a) TiO₂, ZrO₂ 0wt%(b) TiO₂ 3wt%(c) TiO₂ 6wt%(d) TiO₂ 9wt%(e) ZrO₂ 3wt%(f) ZrO₂ 6wt%(g) ZrO₂ 9wt%

Fig. 3. SEM photographs of samples according to nucleating agents heated at 700°C for 3hrs.

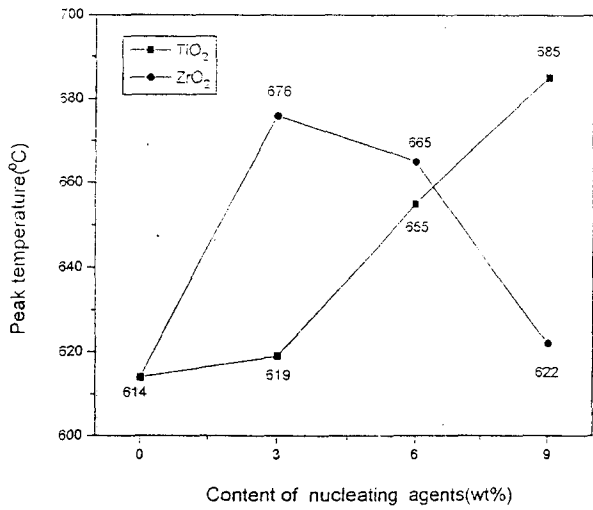


Fig. 4. Variation of crystallization peak temperature according to nucleating agents

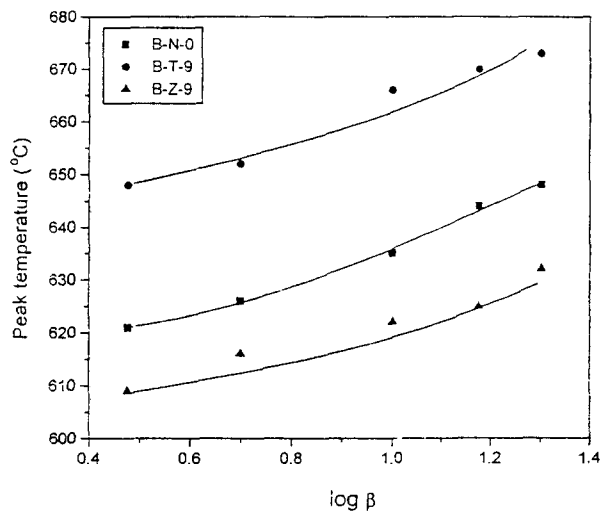


Fig. 5. Variation of crystallization peak temperature depending on heating rate(β)

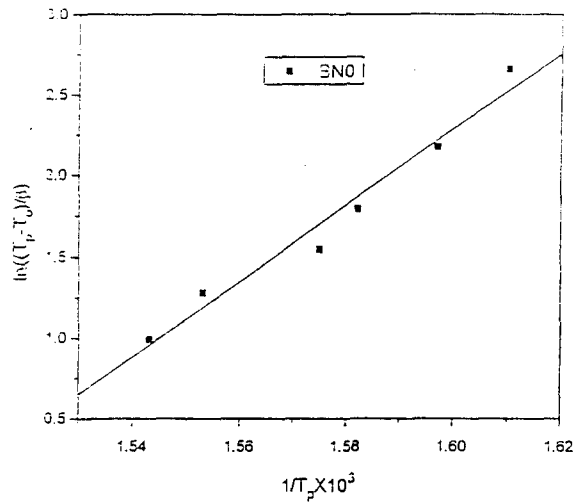
를 예측할 수 있다. XRD분석 결과 TiO₂를 첨가하여 얻은 DTA 발열 peak는 BaB₂O₄상이었으며, ZrO₂를 첨가한 DTA 발열 peak는 BaFe₁₂O₁₉상이었다.

핵형성을 최적의 조건 즉, 최대 핵형성온도에서 열처리를 하기 위하여, Marotta⁹⁾ 등이 제안한 전이온도부터 결정화 개시 온도까지 온도를 변화시켜 핵형성을 시킨 후, DTA를 측정하여 최적 핵형성 온도를 구하는 방법을 채택하였다.

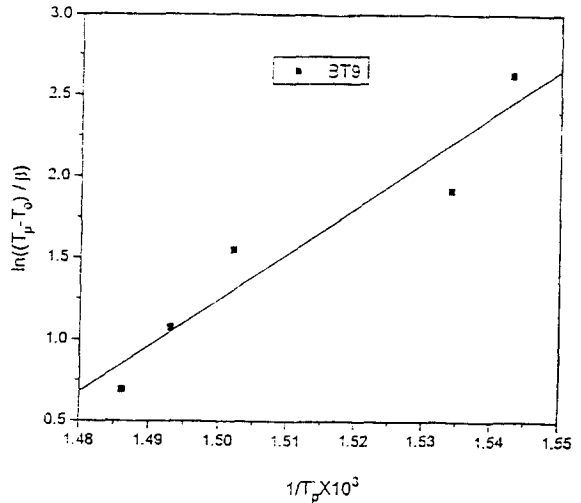
결정 성장 (crystal growth)

최적의 결정 성장 온도를 결정하기 위하여 Fig. 4의 DTA곡선에서 발열 peak 온도보다 60°C 낮은 온도에서부터 이보다 60°C 더 높은 온도까지 일정한 간격(30°C)으로 변화시키면서 열처리를 한 후 XRD(Shimadzu, XD-D1)와 SEM(JEOL 5200)으로 확인하였다.

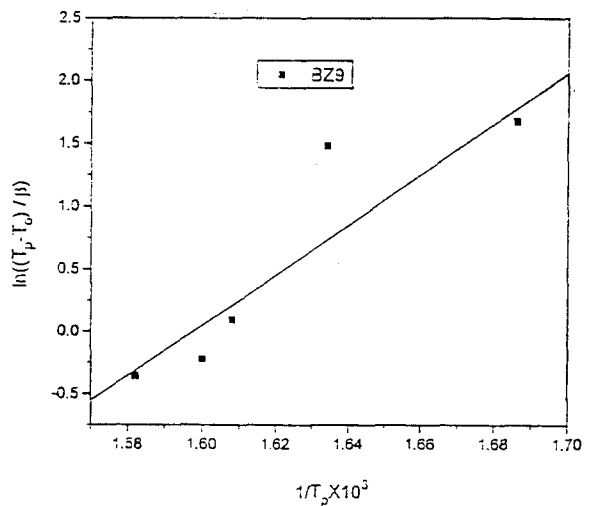
SEM은 bulk 시료의 표면을 미세 연마하여 5% HF에서 15~20초 동안 etching시킨 후, ultrasonic 처리를 하여 시료의 표면에 존재하는 이물질을 제거하였다.



(a) BN0



(b) BT9



(c) BZ9

Fig. 6. Augis-Bennett plot [ln{(T_p-T₀)/β}] vs [(1/T_p)×10³] for BN0, BT9 and BZ9

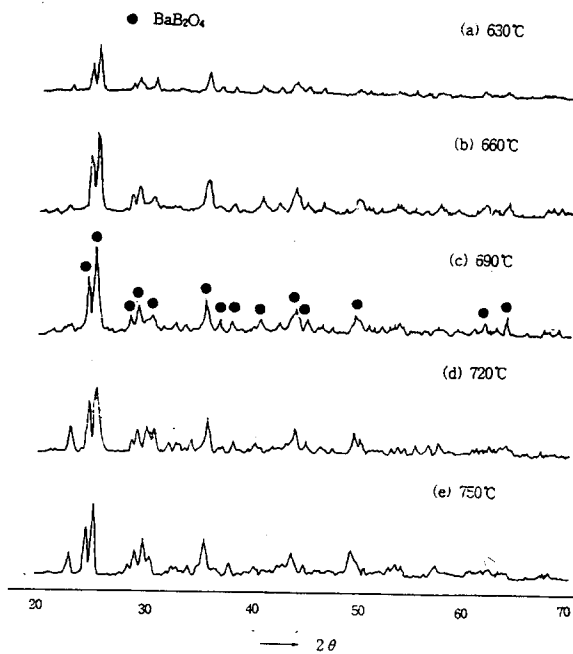


Fig. 7. XRD patterns of BT9 heated at various crystal growth temperatures

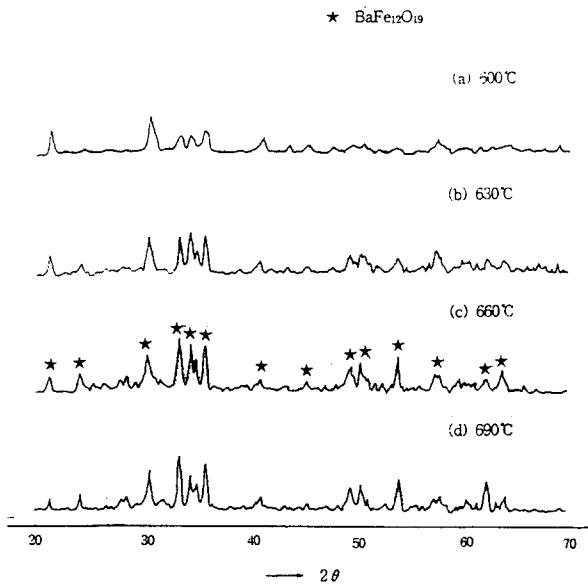


Fig. 8. XRD patterns of BZ9 heated at various crystal growth temperatures

3. 결과 및 고찰

활성화 에너지와 진동수

여러 승온 속도에 따라서 DTA를 측정후에 이의 결과를 Fig. 5와 같이 나타내었으며, 여기에서 보이듯이, 승온속도가 3°C/min에서 20°C/min으로 빨라짐에 따라 모든 시료의 peak 시작 온도와 peak의 온도가 고온쪽으로 이동하였다. 또한 각각의 결정이 생성되기 위한 핵형성 에너지를 알 수 있으며, 결정성장속도와 점성도에 대한 자료가 없으므로, 핵형성의 장벽을 상대적으로 비교하여 나타내었다.

BT9시료는 BaB₂O₄ 결정의 핵형성의 에너지 장벽으로 가장 높게 나타났으며, BZ9시료는 BaFe₁₂O₁₉ 결정에 대한 핵형성 에너지 장벽으로 최저값을 나타내었다. BN0시료는 중간값을 나타내었는데, 이것은 Fig. 2에서 관찰된 것과 같이 BN0시료는 BaB₂O₄와 BaFe₁₂O₁₉ 두 결정에 대한 핵형성 에너지 장벽의 값으로 생각된다. 이러한 경향은 이들의 활성화 에너지와 유사하게 나타나고 있다.

Fig. 6은 BN0, BT9, BZ9에 대한 활성화 에너지와 진동수를 구하기 위하여 나타낸 graph이다. Fig. 6에서 활성화 에너지는 그래프의 기울기로부터 유도되었고, 핵형성의 진동수는 y축 절편으로부터 구하였다. Augis-Bennett방법에 의해 식 (1)을 통해 활성화 에너지와 진동수를 구하였으며, 그 값은 Table 2에 나타내었다.

$$\ln((T_p - T_0)/\beta) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_p} \right) - \ln K_0 \dots \dots \dots (1)$$

여기에서, T_p는 발열 반응의 극대점 온도, T₀는 발열 peak의 시작 온도, β는 승온 속도(°C/min), R은 기체 상수(1.987cal/mol·deg), E는 활성화 에너지(kJ/mol), K₀는 진동수(S⁻¹)이다.

BT9에 대한 활성화 에너지가 가장 큰 값을 나타내었고, BZ9에 대한 활성화 에너지가 가장 적은 값을, BN0의 값은 이들의 중간값을 나타내었다. 따라서, 활성화 에너지가 가장 큰 TiO₂ 9wt% 첨가 조성이 결정화 진행도가 가장 빠른 것으로 예상된다.

Table 2에 나타난 진동수(K₀)는 BN0는 1.99 × 10¹⁵, BT9은 6.89 × 10¹⁷, BZ9은 2.65 × 10¹⁴으로서 일반적인 유리체의 범위 10¹⁰~10²⁰S⁻¹의 범위에 놓인다.

Avrami지수

Avrami지수는 식 (2)를 통해 구하였다. Table 3에 BN0, BT9, BZ9에 대한 Avrami지수를 나타내었다.

$$n = \frac{2.5}{\Delta T_{FWHM}} \cdot \left(\frac{T_p^2}{E/R} \right) \dots \dots \dots (2)$$

여기에서, n은 Avrami지수, T_p는 발열 반응의 극대점 온도, E는 활성화 에너지, R은 기체상수, ΔT_{FWHM}은 DTA 곡선의 최대점으로부터 곡선의 1/2 높이에서의 폭 거리이다. Avrami지수를 통해서 결정상의 형태와 결정이 성장하는 방향을 알 수 있다. 따라서, Table 3에서 BN0와 BT9은 일방향 결정성장이며 needle 형태임을 알 수 있었으며, BZ9은 이방향 결정성장이며, plate 형태를 예측할 수 있다. 이들은 Fig. 3의 2°C/min의 승온속도로 700°C까지 가열후

Table 2. Activation energy and frequency of samples calculated by Augis-Bennett method.

samples	Activation Energy (kJ/mol)	Frequency(KO)
BN0	195	1.99 × 10 ¹⁵
BT9	235.45	6.89 × 10 ¹⁷
BZ9	173.86	2.65 × 10 ¹⁴

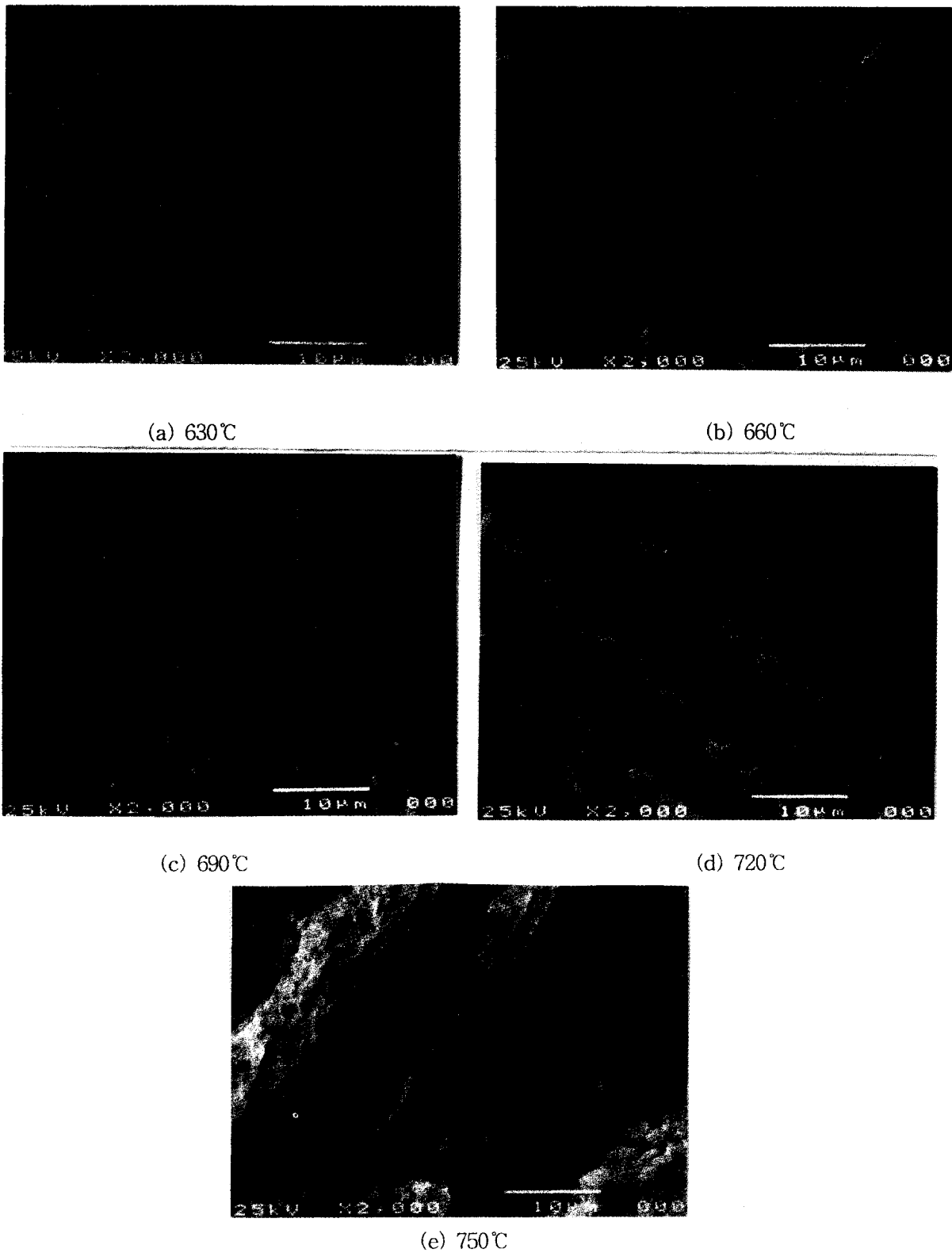


Fig. 9. SEM photographs of BT9 heated at various temperatures.

3시간 동안 유지시킨 시료의 SEM 사진으로 확인되었다.

최대 핵형성 온도와 결정 성장 온도

Fig. 7과 8은 여러 결정 성장에서 열처리후의 BT9과 BZ9의 XRD pattern을 나타내고 있다. Fig. 7로부터 BT9

은 630°C에서 690°C까지 BaB₂O₄의 peak intensity는 증가하였고, 690°C 이상의 온도에서는 peak의 intensity는 거의 변화가 없었다. 또한, Fig. 8로부터 BZ9은 660°C 이상에서는 BaFe₁₂O₁₉의 intensity는 거의 변화가 없었다.

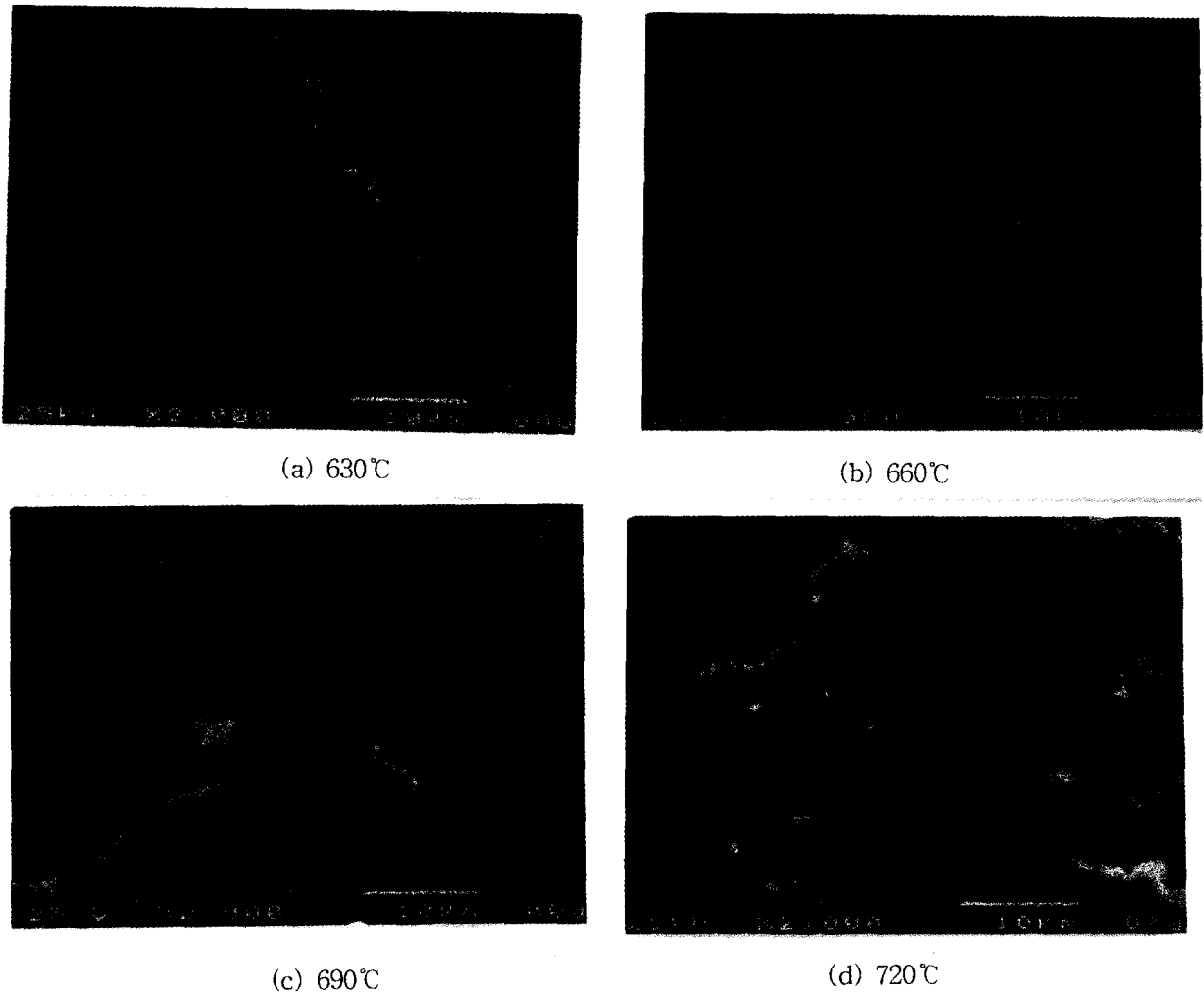


Fig. 10. SEM photographs of BZ9 heated at various temperatures.

Table 3. Avrami exponent and crystal shape and direction.

samples	Avrami exponent (n)	Crystal shape (Growth direction)
BN0	1.162	1 Direction (needles)
BT9	1.305	1 Direction (needles)
BZ9	2.019	2 Direction (plates)

Fig. 9와 10은 결정성장 온도별 SEM 사진이다. Fig. 9에서는 needle 형태의 결정이 발견되며, 690°C에서 가장 치밀하게 결정성장이 일어나는 것으로 관찰되었다. Fig. 10로부터 660°C에서부터 판상 형태의 $BaFe_{12}O_{19}$ 가 확인되고 있으며, 720°C에서는 전체적으로 plate 형태의 결정이 더 성장한 것으로 나타났다.

Fig. 11과 12는 BT9과 BZ9에 대한 몇가지 결정 배향면의 회절 peak의 intensity를 나타낸다. Fig. 11에서는 모든 결정 배향면들이 690°C에서의 intensity가 가장 높은 값을 나타내고 있으며, 주결정 배향면은 (113)방향으로 나타났다. Fig. 12에서는 660°C에서의 회절 peak의 intensity가 가장 높은 값을 나타내고 있으며, 주결정 배향면은 (114)

방향이었다. 따라서 XRD와 SEM의 결과로부터 BT9의 결정성장온도는 690°C, BZ9의 결정성장온도는 660°C가 가장 적합한 온도로 나타났다.

이들 결과에서 알 수 있듯이, 앞에서 DTA로 구한 Avrami지수와 비교하여 보면, BT9에서는 Avrami지수가 1.305로서 결정이 needle형태이었고, BZ9에서는 Avrami지수가 2.019로서 결정이 판상형태를 나타내는 것을 수치적으로 알 수 있었으며, Fig. 9와 10을 통하여 관찰된 SEM결과로서 이들 DTA결과를 증명할 수 있도록 뒷받침해 줄 수 있었다.

4. 결 론

40BaO-25B₂O₃-35Fe₂O₃(wt%)의 조성에 핵형성제로서 TiO₂와 ZrO₂를 3, 6, 9wt%로 변화시켜 첨가하여 결정화 Kinetic parameter를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 핵형성제로서 TiO₂를 첨가할 경우, 주결정상으로서 barium borate(BaB_2O_4)가 생성되었으며, ZrO₂를 첨가할 경우, barium ferrite($BaFe_{12}O_{19}$)가 생성되었다. 핵형성제를 첨가하지 않을 경우, 두 상이 혼재하여 나타났다.

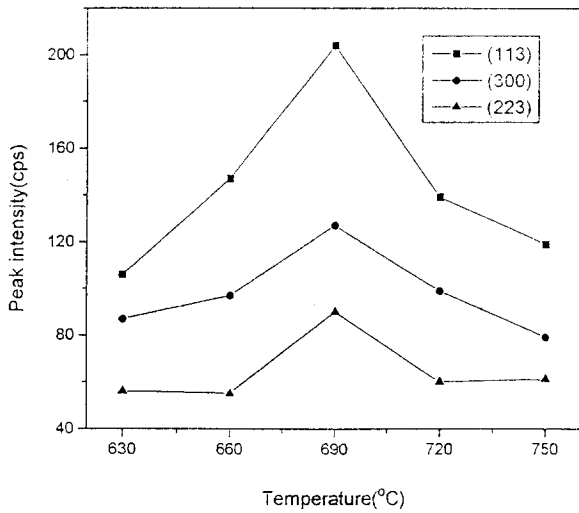


Fig. 11. Effects of temperatures on intensity of crystal direction for BT9.

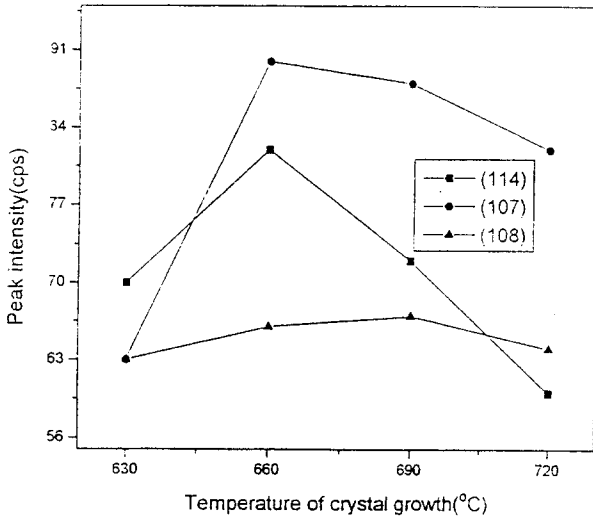


Fig. 12 Effects of temperatures on intensity of crystal direction for BZ9.

2) 활성화 에너지와 진동수를 핵형성제의 종류에 따라 비교하기 위하여 선택한 조성에서 TiO₂ 9wt% 첨가시의 활성화 에너지는 235.45kJ/mol로서 ZrO₂ 9wt% 첨가시의 활성화 에너지 173.86kJ/mol 보다는 더 크게 나타났으며, 핵형성제를 첨가하지 않은 조성의 활성화 에너지는 195kJ/mol로서 이들의 중간값이었다. 진동수는 핵형성제를 첨가하지 않을 경우 $1.99 \times 10^{15} S^{-1}$, TiO₂ 9wt% 첨가시 $6.89 \times 10^{17} S^{-1}$, ZrO₂ 9wt% 첨가시 $2.65 \times 10^{14} S^{-1}$ 이었다.

3) 최대 핵형성과 결정 성장 온도는 TiO₂ 9wt% 첨가의 경우, 575°C와 690°C, ZrO₂ 9wt% 첨가시에 540°C와 660°C이었다.

4) Avrami지수는 핵형성제를 첨가하지 않은 조성에서는 1.162, TiO₂ 9wt% 첨가시 1.305로서 두가지 모두 일방향 성장으로 needle 형태이었으며, ZrO₂ 9wt% 첨가시에는 2.019로서, plate 형태이었다.

참고 문헌

1. Chung-Kook Lee, and Robert F. Speyer, "Effect of Na₂O Addition in the Crystallization of Barium Ferrite From a BaO-Fe₂O₃-SiO₂ Glass", J. Am. Ceram. Soc., **79**[1] p.183-192 (1996)
2. B.T. Shirk and W.R. Buessem, "Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass", J. Am. Ceram. Soc., **53**[4] p.192-196 (1970)
3. W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham, and A. Calka, "Structure and Magnetic Properties of Aerosol Synthesized Barium Ferrite Particles", J. Appl. Phys. **70**[10] p.15 (1991)
4. D.F. Ryder, Jr., and J.H. Fenstermacher, "Processing and Characterization of Hexagonal Ferrite Thin Films From Organometallic Compounds", J. Am. Ceram. Soc., **73**[2] p.282-285 (1993)
5. D. Barb, L. Diamandescu, A. Rusi, D. Tarabasanu-mihaila, M. Morariu, V. Teodorescu, "Preparation of Barium Hexa-ferrite by a Hydrothermal Method ; Structure and Magnetic Properties", J. Mater. Sci., **21** p.1118-1122 (1986)
6. V.K. Sankaranarayanan, Q.A. Pankjurst, D.P.E. Dickson and C.E. Johnson, "Ultrafine Particles of Barium Ferrite From a Citrate Precursor", J. Mag. Mag. Mater., **120** p.73-75 (1993)
7. J.A. Augis and J.E. Bennett, "Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method", J. Thermal Anal., **13** p.283-292 (1978)
8. M.C. Weinberg, "Interpretation of DTA Experiments Used for Crystal Nucleation Rate Determinations", J. Am. Ceram. Soc., **74**[8] p.1905-1909 (1991)
9. A. Marotta, A. Buri, F. Branda, and S. Saiello, "Nucleation and Crystallization of Li₂O · 2SiO₂ Glass-A DTA Study", Vol.4, Nucleation and Crystallization in Glasses, p.146-152 in Advances in Ceramics, Ed. J.H. Simmons, D.R. Uhlmann, and G.H. Beall, Am. Ceram. Ceram. Soc., Columbus, OH, (1982)
10. C.S. Ray, W. Huang, and D.E. Day, "Crystallization Kinetics of Lithia-Silica Glasses ; Effect of Composition and Nucleating Agent", J. Am. Ceram. Soc., **70**[8] p.599-603 (1987)
11. T. Ozawa, "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis", J. Therm. Anal., **2** p.301-324 (1970)
12. R.L. Thakur, "Determining the Suitability of Nucleating Agents for Glass-Ceramics", p.166-172 in

- Advanced in Nucleation and Crystallization of Glasses, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, (1971)
13. G. Slocari, "Phase Equilibrium in the Subsystem $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc. **56** [9] p.489-490 (1973)
 14. Yasumasa Goto and Toshio Takada, "Phase Diagram of the System BaO - Fe_2O_3 ", J. Am. Ceram. Soc., **57**[8], p.354-357 (1974)
 15. "耐磨耗性結晶化ガラスビース", 1986年 日本 特許 (昭 61-168552)