

SiO₂-ZrO₂-Na₂O-B₂O₃계 결정화 유리의 제조와 물성

안주삼, 이원유*, 채병준**, 최승철**, 박영선

요업기술원 정밀요업과, 서울, 153-023

*연세대학교 치과대학, 원주, 220-040

**아주대학교 재료공학과, 수원, 441-749

Processing and properties of the SiO₂-ZrO₂-Na₂O-B₂O₃ glass ceramics

Zou Sam Ahn, Won You Lee*, Byung Joon Chae**, Seung Chul Choi** and Young Sun Park

Division of Fine Ceramics, National Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

* Dental Department, Yonsei University, Wonju 220-040, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

요 약 62 %SiO₂-19 %ZrO₂-9 %Na₂O-10 %B₂O₃ (wt%) 조성의 결정화 유리를 제조하여 열처리 온도에 따른 경도와 파괴인성의 변화를 조사하였다. 결정화 온도는 DTA 분석의 발열곡선으로 측정하였으며, 핵형성 온도와 결정성장 온도는 XRD 분석을 통하여 결정하였다. 결정화 온도는 820°C 부근이며, 결정상은 t-ZrO₂이었다. 최적의 핵형성 온도는 650°C, 결정성장 온도는 840°C이며, 석출된 결정상은 t-ZrO₂ 단일상 이었다. 결정화 유리의 경도와 파괴인성은 비이커스 압자 압입법에 의하여 측정하였으며, 결정화를 위한 열처리 온도 증가에 따른 경도변화는 거의 관찰되지 않았으며, 파괴인성값은 열처리 온도상승에 따라 증가되었으며, 840°C에서 1.8 MPa · m^{1/2}이었다

Abstract The fracture toughness and hardness of 62 %SiO₂-19 %ZrO₂-9 %Na₂O-10 %B₂O₃ (wt%) glass ceramics system were investigated. As a result of DTA study to find crystallization temperature, an exothermic peak near 820°C was observed. The optimum nucleation temperature and the optimum crystal growth temperature were determined by XRD and SEM analysis, and were approximately 650°C, 840°C respectively. The fracture toughness of this zirconia glass ceramics was determined by Vickers Indentation Method. The hardness value was not changed with increasing of the heat treatment temperature, but fracture toughness value was increased up to 1.8 MPa · m^{1/2} at 840°C, with increasing of heat treatment temperature.

1. 서 론

결정화 유리는 유리의 기본조성, 핵형성제의 종류, 결정상의 종류, 크기 및 열처리 조건에 따라서 미세구조가 결정되고, 이러한 미세구조를 제어함에 따라 기계적 강도의 증가, 열팽창 계수 감소, 내열성 증가 및 재료의 투명도나 전기적으로 우수한 재료를 제조할 수 있다[1].

결정화유리의 기계적인 특성 향상을 위한 연구보고 중에는 t-ZrO₂ 입자를 기지중에 분산시켜 석출, 분산강화된 세라믹스를 제조하여 인성을 증가시킨 연구 보고가 있다[2]. 한편, 결정화 유리의 인성을 증가시키는 메카니즘은 상당히 다양하지만 그 중에서도 특히 외부로부터 유입된 균열이 t-ZrO₂ 입자에 도달하여 응력으로 상변태가 일어나 응력을 흡수하여 인성을 증가시키는 메카니즘(Stress induced phase transformation tough-

hening mechanism)이 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었다[3-5].

미세하게 분산된 t-ZrO₂상을 얻기 위해서 ZrO₂가 함유되어 있는 silicate glass의 결정화 방법이 보편적으로 사용되어 왔으나, 원하는 미세구조 및 특성을 얻기 위해서는 유리의 기본조성의 선택과 열처리 단계에서의 정밀한 제어가 요구된다[6].

Mussler와 Shafer의 연구에서는 ZrO₂를 첨가한 것과 첨가하지 않은 유리계의 결정화에 따른 파괴인성의 변화를 비교해 본 결과 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 파괴인성이 증가하는 것을 관찰하였으며, 이 경우 파괴인성 증가 원인은 transformation toughening 보다는 crack-deflection 메카니즘이 주된 것으로 작용을 하고 있다고 보고하고 있다[7]. 또한 Keefer와 Michalske은 57 %SiO₂-21 %ZrO₂-5 %Li₂O-17 %B₂O₃(wt%)계에서

t-ZrO₂의 결정화에 따른 파괴인성의 증가를 연구하였다 [8]. 또한 Sakamoto와 Yamane의 연구에서도 *t*-ZrO₂ 입자를 포함하고 있는 실리케이트 결정화 유리계의 기계적 특성을 평가하는 연구를 보고하였다[9].

본 연구에서는 생체 친화성 유리로 생체재료로 응용이 가능한 62%SiO₂-19%ZrO₂-9%Na₂O-10%B₂O₃(wt%) 조성의 결정화 유리계에서 다양한 열처리 조건으로 *t*-ZrO₂의 적정 핵형성 온도와 결정성장 온도를 결정하고, *t*-ZrO₂의 결정화에 따른 파괴인성의 변화를 관찰하여 기계적 특성이 우수한 결정화 유리를 제조하는 것을 그 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료분말의 준비 및 유리화

본 연구에서는 결정화 유리를 제조하기 위한 초기 원료분말의 조성을 62%SiO₂-19%ZrO₂-9%Na₂O-10%B₂O₃(wt%)의 유리계로 하였으며, 출발물질로서는 모두 1급 이상의 시약인 SiO₂(Fluka), ZrO₂(Tosoh-Zirconia TZ-3Y), Na₂CO₃(Shinyo), H₃BO₃(Junsei)를 사용하였다.

원료분말의 batch의 총량은 100 g으로 하였으며, 균일한 혼합을 위하여 직경 10 mm의 zirconia ball을 사용하여 5시간 동안 건식 볼밀을 행하였다.

볼밀 후 원료분말을 유리화 시키기 위하여 150 cc의 알루미늄나 도가니에 넣어 Super kantal furnace에서 용융하였다. 충분한 용융을 위하여 1600°C에서 1시간 30분 동안 유지한 후 준비된 흑연판에 용융물을 부어서 실온으로 급냉시켜 유리를 제조하였다. 이때 알루미늄나 도가니가 고온에서 반응하여 유리 용융체에 혼입될 가능성에 대비하여 도가니는 순도가 Al₂O₃ 99% 이상의 것을 사용하였으며 원자분광흡수분석(Atomic Absorption Spectroscopy Analysis)을 통한 화학 분석결과 Al₂O₃가 용출되지 않았다.

유리의 결정화 온도는 DTA 분석의 발열피크를 통하여 확인하였으며, 승온속도는 실온에서 1000°C까지의 온도범위에서 10°C/min로 유지하였다. 또한 각 온도별로 열처리한 시편의 결정화 정도와 결정의 종류를 측정하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 측정조건은 2θ = 10°~80°의 범위에서 인가전압 40 KV, 전류 20 mA, Scanning speed 5°/min으로 유지하였다.

2.2. 핵형성 및 결정화 조건

최적의 핵형성 온도를 결정하기 위해서 초기 유리시

편을 600°C, 650°C, 700°C, 750°C에서 각각 2시간씩 열처리 한 후 이를 다시 830°C에서 5시간씩 열처리하여 결정을 성장시켰고, 이렇게 열처리한 시편을 X-선 회절 분석을 하여서 *t*-ZrO₂ 결정상의 주된 peak의 intensity를 비교하였다.

또한 최적의 결정화 온도를 결정하기 위해서 시편을 650°C에서 2시간씩 열처리한 후 780°C~860°C까지 20°C 간격으로 5시간 동안 결정을 성장시켰으며, X-선 회절분석을 행하여 *t*-ZrO₂ 결정상의 주된 peak의 intensity를 비교하여 결정화 온도를 결정하였다.

2.3. Fracture toughness 측정

각 조건별로 열처리한 시편을 #120~2000의 연마지로 연마한 후 3 μm와 5 μm 입자의 연마지로 경면연마하였다. 이렇게 경면연마한 시편을 비이커스 압자압입법에 의하여 파괴인성값(K_{1c})을 측정하였다. 이때의 비이커스 경도측정 조건은 loading speed 70 μm/sec, loading time 20 sec 이었으며, 압입하중은 5 kgf(49 N)로 일정하게 유지하였다.

압자압입후 median/radial 균열이 생성된다고 알려진 압입후의 균열길이와 대각선 길이의 반의 비(c/a)가 2.5 이상인 조건을 만족하는 범위에서 Evance와 Charles에 의하여 제시된 다음식에 의하여 파괴인성값을 구하였다[10].

$$K_{1c} = 0.16 \cdot H_v \cdot (c/a)^{-3/2} \cdot a^{1/2} \quad (1)$$

파괴인성은 시편별로 10회 이상 압자압입법으로 측정하여 그 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 유리의 *t*-ZrO₂의 석출에 의한 결정화 온도를 알아보기 위하여 DTA 분석을 실시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. DTA 곡선의 온도에 따른 변화를 살펴보면, 약 820°C 부근에서 *t*-ZrO₂의 결정화로 인한 발열 peak이 나타났고, 이 이상의 측정 온도범위에서 더 이상의 발열 peak을 관찰 할 수 없었다.

따라서 시편의 대략적인 결정화 온도를 측정하기 위하여 700°C에서 900°C의 범위 내에서 2시간에서 10시간까지 조건별로 열처리를 실시하였다. 열처리 실시 후 결정화 정도를 알아보기 위하여 XRD 분석을 행한 결과 800°C, 10시간 열처리한 시편의 경우는 결정화가 일부 진행되었음을 알 수 있었고, 900°C의 온도에서는 열처리 시간에 상관없이 거의 완전한 결정화가 이루어졌으나,

이 온도에서는 시편의 형태가 변형되었으므로 연화점 이상의 온도로 생각된다.

따라서 본 연구에서 사용한 조성의 유리는 800°C에서 900°C 이하의 온도범위에서 결정화가 이루어짐을 알 수 있었으며 정확한 핵형성 온도와 결정성장 온도를 결정하기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다.

핵형성 온도를 결정하기 위한 열처리로서 모두 동일한 조건으로 600°C, 650°C, 700°C, 750°C의 온도에서 2시간 동안 1차 열처리를 실시하고, 830°C에서 5시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 이렇게 열처리한 시편을 XRD 분석을 통하여 주피크 강도가 가장 큰 시편의 열처리 온도를 핵형성 온도로 결정하였다.

2차 열처리 온도를 830°C에서 5시간으로 유지한 이유는 예비 실험에서 열처리한 결과 800°C, 10시간 열처리

한 시편은 결정화가 거의 일어나지 않았고 850°C에서 5시간 동안 열처리한 시편은 결정화가 상당히 진행된 것을 볼 수 있었는데, 이 결과에 의하여 정확한 핵형성 온도 측정을 위해서는 2차 열처리 온도가 완전한 결정화가 일어날 정도의 높은 온도보다는 낮은 온도 범위 이하이어야 한다는 점을 감안하여 830°C의 온도에서 2차 열처리 온도를 결정한 것이다.

XRD 분석결과는 Fig. 2에서 나타났듯이 *t*-ZrO₂ 결정상만 석출된 것을 알 수 있었으며, 주된 Peak는 (111)면에서 나타났다. 650°C-2시간 열처리한 시편의 X선 회절 Peak 강도가 가장 크게 나타났으며, 이에 따라 결정

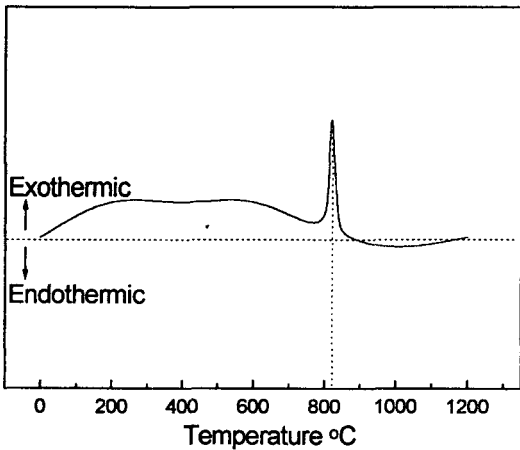


Fig. 1. DTA curve of the zirconia glass ceramic system.

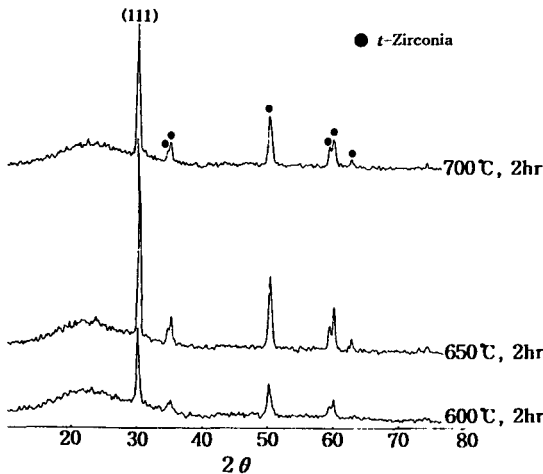


Fig. 2. XRD patterns of the glass ceramics after nucleated heat treatment on various temperature.

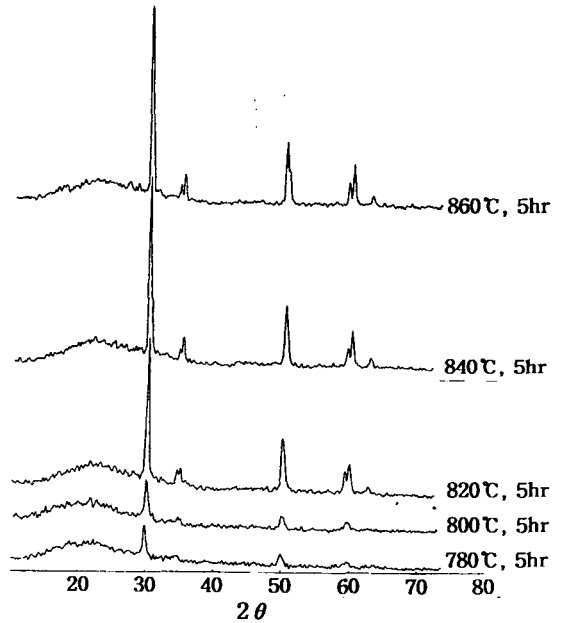


Fig. 3. XRD patterns of *t*-ZrO₂ glass ceramics after crystallization on various temperature.

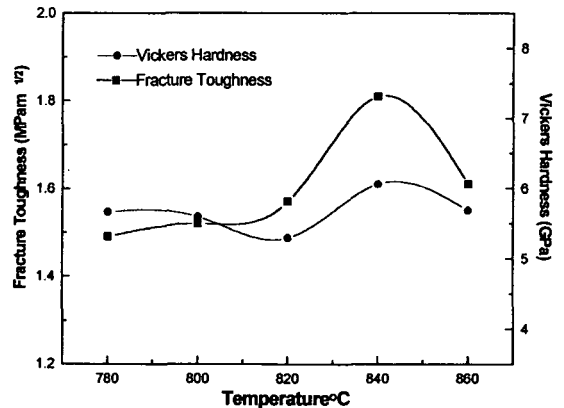


Fig. 4. Variations of fracture toughness and vickers hardness according to various temperature.

화를 위한 적정 핵형성 온도를 650°C로 측정하였다.

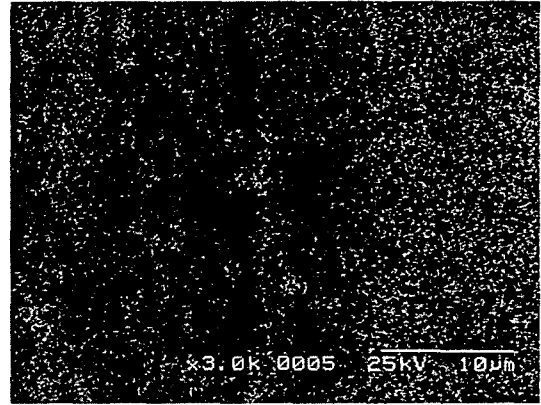
핵형성 온도를 650°C로 결정하고, 결정을 성장시키기 위하여 780°C, 800°C, 820°C, 840°C, 860°C의 온도에서 시편을 각각 5시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 이때의 열처리 승온속도는 5°C/min으로 일정하게 유지하였다.

이렇게 열처리한 시편의 X-선 회절분석을 통하여

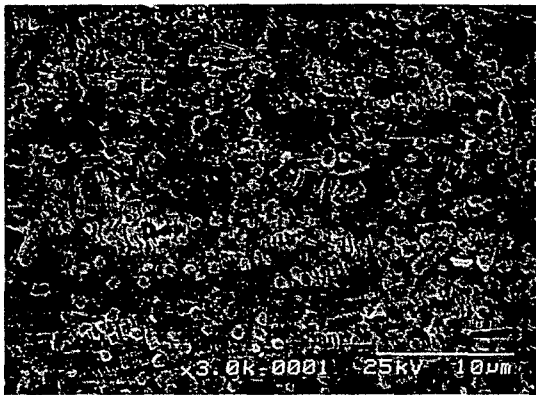
t-ZrO₂의 결정상을 확인하였다. Fig. 3은 각 조건별로 열처리한 시편의 XRD 분석결과이다. 모든 결정이 *t*-ZrO₂임을 확인할 수 있었으며 열처리 온도가 증가함에 따라서 주 피크강도가 증가하는 현상을 관찰 할 수 있었다. 또한 2차 열처리 온도가 840°C 이상일 경우에는 주 피크강도가 더 이상 증가하는 현상은 관찰 할 수 없었으며,



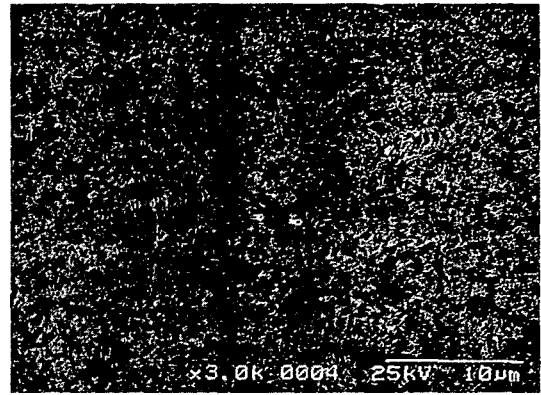
(a) 780°C-5 hr



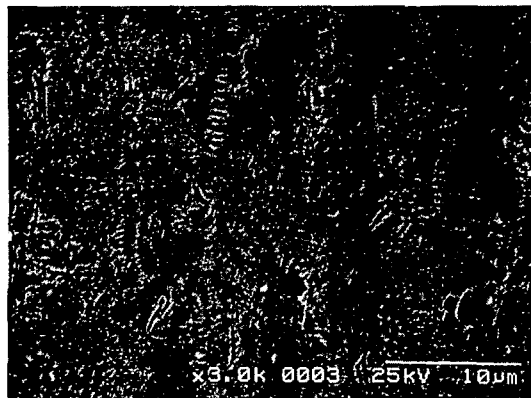
(b) 800°C-5 hr



(c) 820°C-5 hr



(d) 840°C-5 hr



(e) 860°C-5 hr

Fig. 5. SEM micrographs of glass ceramics after heat treatment on various crystal growth temperatures.

이 결과로부터 본 연구에서 실험한 결정화 유리는 약 840°C 온도 부근에서 파괴인성값이 우수한 결과를 나타낼 것으로 추정할 수 있었다.

비이커스 압자압입법을 이용하여 780°C, 800°C, 820°C, 840°C, 860°C에서 각각 5시간씩 2차 열처리한 결정화 유리의 경도 및 파괴인성을 측정하였다.

각 온도별로 열처리한 시편의 경도값과 파괴인성의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 시편의 경도는 비이커스 경도계를 이용하여 측정하였다. 그림에서 보듯이 열처리 온도의 증가에 따른 시편의 경도 변화는 그다지 크게 나타나지 않았음을 알 수 있었다.

파괴인성은 2차 열처리 온도의 증가에 따라서 점차 증가하는 경향을 보이다가 840°C에서 열처리한 시편의 파괴인성값이 약 1.8 정도로 최대가 됨을 알 수가 있었으며, 이는 앞에서 XRD 분석을 통하여 살펴본 바와 같이 결정화가 진행됨에 따라 파괴인성값이 증가하는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 3의 X-선 회절분석에서 보듯이 $t\text{-ZrO}_2$ 의 형성으로 인한 결정화 정도는 열처리 온도가 840°C 이상으로 증가할 경우라도 더 이상 결정화도가 증가하지 않으며, 이와 연관되어 파괴인성값도 840°C 이상의 온도에서는 더 이상 증가하지 않는 것으로 생각된다.

본 실험에서 연구한 결정화 유리의 열처리 온도에 따른 미세구조를 주사전자현미경(SEM)을 통하여 관찰하였고, 이를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5(a)는 650°C에서 2시간 핵형성을 위한 열처리를 실시한 후 780°C에서 5시간 동안 결정성장을 시킨 것으로 아주 미세한 $t\text{-ZrO}_2$ 결정이 유리 기지에 고르게 분포되어 있는 것을 알 수가 있다. 결정성장을 위한 열처리 온도가 증가함에 따라 Fig. 5(b)에서 나타난 것과 같이 형성되는 결정의 수와 그 입자크기가 크게 증가하는 것을 알 수 있었으며, 열처리 온도가 820°C일 때는 형성되는 $t\text{-ZrO}_2$ 입자크기가 갑작스럽게 증가되는 것을 Fig. 5(c)를 통하여 관찰할 수 있었다. 이것으로 약 820°C 온도부근에서 핵형성 보다 결정성장이 우세하게 일어나는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 가장 우수한 파괴인성을 나타내었던 840°C에서 결정성장을 시킨 시편은 결정의 수와 결정의 크기가 최적의 상태인 것을 생각할 수 있었으며, 이 미세구조를 Fig. 5(d)에 나타 내었다. 상당히 많은 부피를 차지하는 $t\text{-ZrO}_2$ 의 결정이 석출됨과 동시에 결정의 크기가 약 1 μm 의 크기까지 성장되었음을 관찰할 수 있다. 그러나 열처리 온도가 더욱 높아졌을 경우에는 Fig. 5(e)에서 살펴보듯이 결정의 크기가 약 5 μm 정도로 성장이 이루어졌으며, 이 이유는 860°C 부근에서는 유리 matrix의 기지 구속력이 약화되어 결정 성장이 많이 이루어진 것으로 생각된다.

따라서 본 실험 결과에서 살펴보듯이 $t\text{-ZrO}_2$ 의 결정화를 통한 파괴인성의 증진은 결정의 수와 결정의 크기가 증가함에 따라 증가하는 현상을 관찰하였으며, 최적의 파괴인성 증가효과를 얻기 위해서는 결정의 수를 증가시키고 동시에 입자크기의 조절이 중요한 인자라고 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구는 62% SCO_2 -19% ZrO_2 -9% Na_2O -10% B_2O_3 (wt%) 유리 계에서 $t\text{-ZrO}_2$ 의 핵생성과 성장기구를 검토하여 파괴인성이 우수한 결정화 유리를 제조하는데 그 목적을 두었다.

1) 본 연구에서 사용한 결정화 유리의 최적의 핵형성 온도는 650°C이었으며, 파괴인성이 가장 우수하게 나타나는 최적의 결정성장 온도는 840°C이었다.

2) 열처리 온도에 따른 결정화 유리의 경도변화는 거의 없었으며, 파괴인성은 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보이다가 840°C에서 최대가 됨을 확인할 수 있었다. 이때의 파괴인성값은 1.8 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이었다.

3) 결정화도가 증가됨에 따라 결정화 유리의 파괴인성이 향상되는 경향이 있으며, 이는 $t\text{-ZrO}_2$ 결정상이 파괴인성의 증가에 상당한 기여를 하고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단과 연세대학교 치과대학의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 金炳憲, 유리工學, 淸文閣 (1977) p. 326.
- [2] Advanced in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I. Edited by A.H. Heuler and L.W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, OH (1981).
- [3] R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, Nature (London). 258 (1975) 703.
- [4] D.L. Porter and A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 60(3-4) (1977) 183.
- [5] G.L. Leatherman and M. Tomozawa, J. Mat. Sci. 25 (1990) 4488.
- [6] Michael A. McCoy and Arthur H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. 71(8) (1988) 673.

- [7] B.H. Mussler and M.W. Shafer, Am. Ceram. Soc. Bull. 64(11) (1985) 1459.
- [8] K.D. Keefer and T.A. Michalske, J. Am. Ceram. Soc. 70(4) (1987) 227.
- [9] O. Sakamoto and M. Yamane, Yogyo-Kyokai-Shi. 94(6) (1986) 550.
- [10] A.G. Evans and C.H. Charles, J. Am. Ceram. Soc. 59(7-8) (1976) 371.