

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 결정화 유리의 제조 및 특성(II)

이용근 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과  
(1995년 11월 15일 접수)

### Characterization and Preparation of Glass-Ceramics in the System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> (II)

Yong-Keun Lee and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received November 15, 1995)

#### 요 약

자기이력 가열에 의해 종양의 온열치료 재료로 사용할 수 있는 페리자성 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20CaO-40SiO<sub>2</sub> 유리의 제어된 결정화를 통한 자기적 성질에 관하여 연구하였다. 최대 핵생성 및 결정성장 온도는 각각 700°C와 1000°C이었으며, 포화자화는 magnetite 결정의 부피분율에 따라 직선적으로 증가하여 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 1000°C에서 4시간 성장시킨 경우에 결정의 부피분율 35%로 168.4 emu/cm<sup>3</sup>의 최대 포화자화를 나타내었고, 보자력은 결정 크기에 따라 증가하여 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 975°C에서 2시간 성장시킨 경우에 결정크기가 55 nm로 390.0 Oe의 최대값을 나타내었으며, 그 이상의 결정크기에서는 다시 감소하였다. 자기이력 손실은 보자력보다는 포화자화에 주로 의존하여 최대 포화자화를 나타낸 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 1000°C에서 4시간 열처리한 경우에 0.18 W/cm<sup>3</sup>의 최대 자기이력 손실을 나타내었으며, 10 kOe, 10 kHz의 교류 자기장 하에서 6분동안 7K의 온도증가를 나타내어 실제 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Magnetic properties through controlled nucleation and crystallization were studied for ferrimagnetic 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20CaO-40SiO<sub>2</sub> glass useful as thermoseeds for hyperthermia of tumor therapy. The maximum nucleation and crystal growth temperatures are 700°C and 1000°C, respectively. The glass showed the maximum saturation magnetization of 168.4 emu/cm<sup>3</sup> when nucleated 700°C for 60 min and crystal grown at 1000°C for 4 hrs. The maximum coercive force was 390 Oe when nucleated 700°C for 60 min and crystal grown at 975°C for 2 hrs. The variation of the saturation magnetization could be well quantitatively interpreted in terms of the volume fraction of the magnetite, whereas that of the coercive forces could be explained only qualitatively in terms of the particle size of the magnetite. Hysteresis losses showed the maximum value of 0.18 W/cm<sup>3</sup> when heat treated at 1000°C for 4 hrs pre-nucleated at 700°C for 60 min and temperature increase of 7K under AC magnetic field of 10 kOe and 10 kHz.

**Key words:** Glass-ceramics, Crystallization, Ferrimagnetic, Hyperthermia

#### 1. 서 론

반자성과 상자성 및 반강자성체는 직선 형태의 자화 곡선을 나타내어 자기장을 제거하면 자화가 소거된다. 그러나 강자성 및 페리자성체는 포화자화가 일어난 후 자기장을 제거하면 잔류자화가 남게 되고 이를 제거하기 위해서는 보자력을 걸어주어야 하므로 자기이력을 나타내게 된다. 자기이력은 한 주기를 거치는 동안 곡선을

그리면서 일을 하게 되어 열을 방출하게 되는데, 이러한 손실을 자기이력 손실이라 하며 교류 자기장을 걸어주면 자기이력 곡선의 면적과 교류 자기장의 주파수에 비례하는 에너지가 열로 방출되어 발열하게 된다<sup>1-5)</sup>.

따라서 페리자성체를 종양 부위에 위치시켜 외부에서 교류 자기장을 걸어주면 자기이력 가열에 의해 종양 부위가 부분적으로 온열온도로 가온됨에 따라 종양의 온열요법에 효과적으로 이용할 수 있으며<sup>6)</sup>, 특히 결정화

유리를 사용하면 유리의 조성 및 열처리 조건의 제어에 의해 자성 결정의 물리적, 화학적, 생화학적, 자기적 성질의 조절이 용이하다는 장점을 지니고 있다<sup>7)</sup>. 또한 자기이력 가열은 에너지가 자성 재료 내에서만 소멸되기 때문에 중앙부위 만을 부분적으로 유효하게 가온할 수 있고, 정상 세포의 흡수로 인한 감소없이 신체 내로 전달될 수 있을 뿐 아니라, 주사가 가능하고, 생체친화성이 있다는 장점을 가지고 있다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CaO-}40\text{SiO}_2$  유리의 제어된 결정화(controlled crystallization)를 통하여 magnetite 결정의 부피 분율과 크기에 따른 자기적 성질과의 관계를 측정함으로써 자기이력 손실에 미치는 영향을 규명하였으며, 교류 자기장 하에서 발열 온도를 측정하여 온열 요법 재료로서의 사용 가능성 여부를 시험하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 모유리 제조

본 실험의 전체적인 실험 공정 및 모유리 제조는 제 1보와 동일한 방법으로 행하였으며, 모유리 조성은 자기이력 손실이 최대를 나타낸  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CaO-}40\text{SiO}_2$ 로 하였다<sup>9)</sup>.

### 2.2. 핵생성 및 결정성장

최대 핵생성 및 결정성장 온도를 측정하기 위해 모유리를 일정한 크기( $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ )로 절단한 후, SiC 연마포(#1200) 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말( $0.05 \mu\text{m}$ )로 연마하고, 증류수 및 아세톤으로 세척하여 건조하였다.

최대 핵생성 온도는 이단계 열처리를 이용하여 측정하였다. 유리 시편을  $5 \text{ K/min}$ 의 속도로 핵생성 온도범위( $650 \sim 750^\circ\text{C}$ )까지 승온하여  $25 \text{ K}$  간격으로  $15 \sim 60$ 분( $15$ 분 간격)간 유지한 후, 핵을 관찰 가능한 크기로 성장시키기 위하여  $1000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리하였다.

최대 결정성장 온도는 위와 유사한 방법으로 측정하였다. 핵생성 조건을  $700^\circ\text{C}$ ,  $60$ 분으로 고정하고, 결정성장온도는  $950 \sim 1050^\circ\text{C}$  범위에서  $25 \text{ K}$  간격으로 변화시켰으며, 각 온도에서  $1 \sim 4$ 시간( $1$ 시간 간격)동안 유지시켰다.

## 2.3. 분석 및 측정

### 2.3.1. TEM

열처리한 시편을 분쇄 및 체가름하여  $< 50 \mu\text{m}$ 로 한 후 TEM(Jeol, JEM-400, Japan)으로 결정크기를 측정하였으며, 단위면적당 핵의 수를 count하여 다음 식으로

단위부피당 핵의 수  $N_V$ 를 계산하였다<sup>10)</sup>.

$$N_V = \left( \frac{2}{\pi} \right) \cdot N_A \cdot \frac{Y}{k(q)}$$

여기서,  $N_A$ 는 단위면적당 핵의 수,  $Y$ 는 단축길이의 역수,  $k(q)$ 는 장축과 단축의 비  $q$ 에 의존하는 보정인자이다.

### 2.3.2. XRD

핵생성 및 결정성장 온도 변화에 따른 X선 회절피크의 변화를 알아보기 위하여 X-Ray Diffractometer(Rigaku, D-Max III, Japan)을 사용하여 Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$ 로 X선 회절분석을 행하였다.

### 2.3.3. VSM

열처리한 시편을 분쇄 및 체가름하여  $< 50 \mu\text{m}$ 로 한 후, 시료진동형 자력계(Toei, VSM-P7, Japan)를 이용하여 포화자화 및 보자력을 측정하여 자기이력 곡선을 구하였다. 자기장의 세기는 자화가 충분히 포화되는  $10 \text{ kOe}$ 로 하였다.

### 2.3.4. B-H Analyzer

교류 자기장 하에서의 열처리 시편의 발열온도를 측정하기 위하여 링형(외경:  $30 \text{ mm}$ , 내경:  $9 \text{ mm}$ , 두께:  $2 \text{ mm}$ )으로 가공한 후, B-H analyzer(Iwatsu, SY-8232, Japan)를 이용하여 주파수를 변화시키며 시간에 따른 시편의 온도 변화를 K-type 열전쌍으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 최대 핵생성 및 결정성장 온도

$700^\circ\text{C}$ 에서 60분간 핵생성시킨 후  $1000^\circ\text{C}$ 에서 2시간

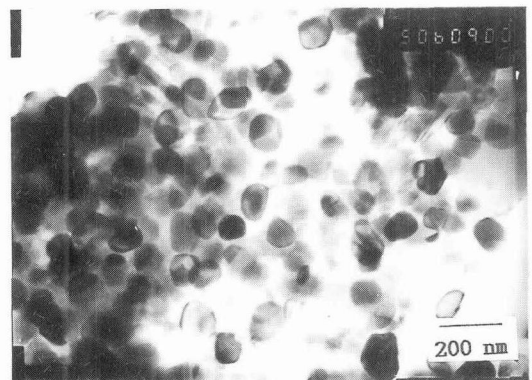


Fig. 1. Nucleation at  $700^\circ\text{C}$  for 60 min, crystal growth at  $1000^\circ\text{C}$  for 2 hrs. Round crystallites are magnetite.

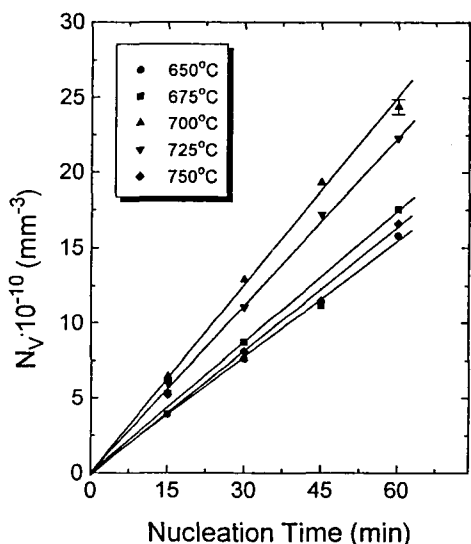


Fig. 2. Number of magnetite nuclei as a function of nucleation time (crystal growth at 1000°C, 2 hrs).

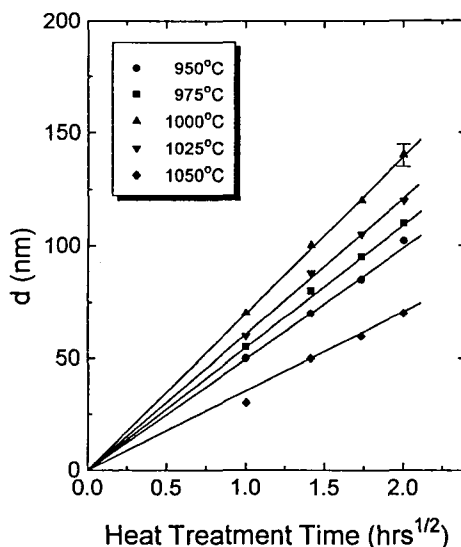


Fig. 3. Mean crystal diameters of magnetite as a function of square root of heat treatment time (nucleation at 700°C, 60 min).

결정성장시킨 열처리 시편의 TEM 사진을 Fig. 1에 나타내었으며, 핵생성 온도 및 시간에 따른 핵의 수를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 결정성장은 1000°C에서 2시간동안 행하였다. 핵의 수는 시간에 따라 직선적으로 증가하였으며, 700°C가 최대 핵생성 온도임을 알 수 있다.

최대 핵생성 온도인 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후, 열처리 시간에 따른 결정크기의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 결정크기는 열처리 시간의 제곱근에 비례하여 직선적으로 증가하였고, 최대 결정성장온도는 1000°C임을 알 수 있다.

유리의 결정성장에는 다음과 같은 두 가지 기구가 있다<sup>11,12)</sup>. 첫째는 용액과 결정의 계면에서의 반응에 의한 것이고 둘째는 확산에 의한 성장으로, 계면에서의 반응이 우세한 경우에는 시간에 비례하여 결정이 성장하게 되고 확산반응이 우세한 경우에는 시간의 제곱근에 비례하여 결정이 성장하게 된다. 따라서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 유리의 결정성장은 확산반응이 우세한 것임을 알 수 있다.

핵의 수 및 결정크기로부터 결정성장 조건의 변화에 따른 결정의 부피분율을 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 1000°C에서 4시간 결정성장시킨 경우에 약 35%로 최대 부피분율을 나타내었다.

### 3.2. X선 회절분석

핵생성 온도를 변화시키며(핵생성 60분, 결정성장

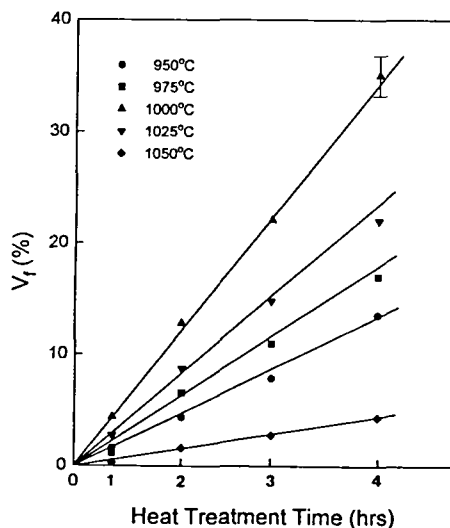


Fig. 4. Crystal volume fractions of magnetite as a function of heat treatment time (nucleation at 700°C, 60 min).

1000°C, 2시간) 열처리한 시편과 결정성장 온도를 변화시키며(결정성장 2시간, 핵생성 700°C, 60분) 열처리한 시편의 X선 회절분석 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 핵생성 온도의 변화에 따라 피크의 폭은 변하지 않고 강도가 변화하여 700°C에서 핵생성한 경우에 최대 피크 강도를 나타내었으며,

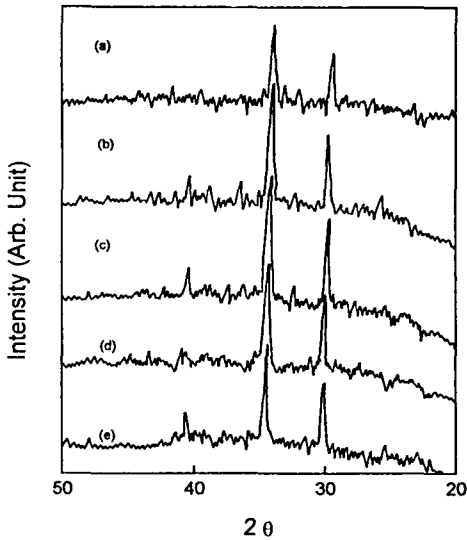


Fig. 5. XRD patterns with different nucleation temperatures (a) 650°C, (b) 675°C, (c) 700°C, (d) 725°C and (e) 750°C for 60 min (crystal growth at 1000°C, 2 hrs).

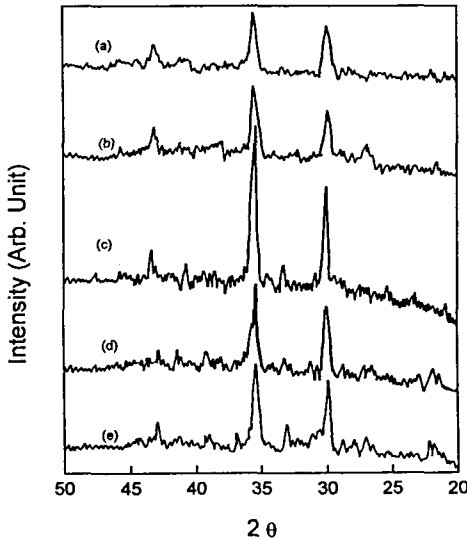


Fig. 6. XRD patterns with different heat treatment temperatures (a) 950°C, (b) 975°C, (c) 1000°C, (d) 1025°C and (e) 1050°C for 2 hrs (nucleation at 700°C, 60 min).

Fig. 6에 나타난 바와 같이 결정성장 온도의 변화에 따라서는 피크의 강도만이 아니라 피크의 폭도 변화하여 1000°C에서 결정성장시킨 경우에 최대 피크 면적을 나타내었다.

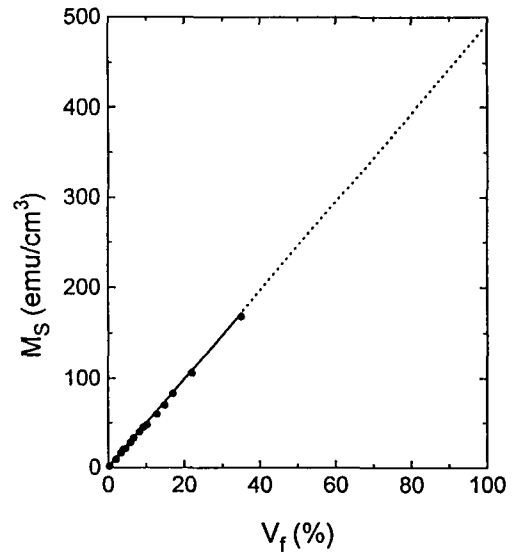


Fig. 7. Saturation magnetizations under magnetic field up to 10 KOe as a function of crystal volume fraction of magnetite.

### 3.3. 자기적 성질

핵생성 및 결정성장 조건 변화에 따른 포화자화를 magnetite 결정의 부피분율에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. Magnetite 결정의 부피분율에 따라 포화자화가 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, magnetite 결정의 부피분율 100%까지 외삽한 포화자화는 495 emu/cm<sup>3</sup>으로 이 값은 문헌<sup>13)</sup>에 보고되어 있는 magnetite 결정의 포화자화 480 emu/cm<sup>3</sup>과 거의 일치하고 있다. 따라서 열처리 시편의 포화자화는 magnetite 결정의 부피분율에 의해 결정됨을 알 수 있었으며, 본 실험범위 내에서 최대 핵생성 온도인 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 최대 결정성장 온도인 1000°C에서 4시간 결정성장시킨 경우에 168.4 emu/cm<sup>3</sup>의 최대 포화자화를 나타내었다.

핵생성 및 열처리 조건 변화에 따른 보자력을 magnetite 결정크기에 따라 Fig. 8에 나타내었다. 결정크기가 증가함에 따라 보자력이 증가하여 결정크기가 55 nm (700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 975°C에서 2시간 열처리한 경우)를 나타내었을 때 최대보자력 390.0 Oe를 나타내고, 그 이후로는 결정크기가 증가함에 따라 보자력이 감소하는 경향을 나타내었다.

이러한 경향은 자구이론(domain theory)으로 설명할 수 있다. 즉 포화자화는 입자크기에 큰 영향을 받지 않지만, 보자력은 입자크기에 크게 영향을 받으며 입자크기의 변화에 따라 자화기구가 달라지기 때문이다.

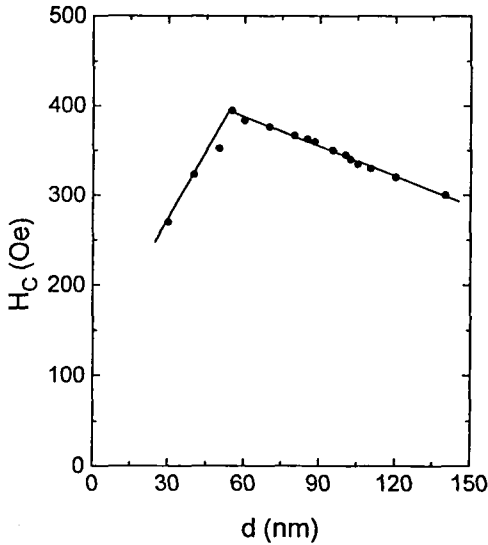


Fig. 8. Coercive forces under magnetic field up to 10 KOe as a function of mean crystal diameter of magnetite.

입자크기의 변화에 따른 자화 기구는 가장 큰 입자로부터 다음과 같은 영역으로 구분할 수 있다<sup>14)</sup>.

입자가 큰 다자구(multi domain) 영역에서는 자화량이 자벽 이동에 의해서 변화하며, 대부분의 재료에서 보자력의 입자크기 의존성은 실험적으로 다음과 같다.

$$H_c = a + b/D$$

여기서 a, b는 상수로 이 식은 아직 이론적으로는 정립되어 있지 못한 상태이다.

입자크기가 감소하면 단자구(single domain) 영역으로 된다. 입자가 단자구로 되는 임계직경 D<sub>s</sub>는 잘 정의되어 있지 않지만, D<sub>s</sub>에서 보자력은 최대값을 나타낸다. 임계직경 D<sub>s</sub> 이하의 입자들은 스핀회전에 의해서 자화 상태를 변화시킨다.

입자가 임계직경 D<sub>s</sub>보다 더 감소하게 되면 열적 효과 때문에 다음 식에 따라 보자력이 감소하게 되며, 열적 효과가 매우 강하게 되면 자발적으로 자기 소거된다.

$$H_c = g - h/D^{3/2}$$

여기서 g와 h는 상수이고, 이 관계는 잘 성립되는 것으로 알려져 있다.

따라서 결정크기가 55 nm보다 작은 경우에는 각 결정의 자기 모멘트의 정열이 결정크기가 증가함에 따라 증가하여 55 nm에서 잘 정열된 단자구를 형성하게 되고, 결정크기가 55 nm 이상이 되면 결정크기가 증가함에

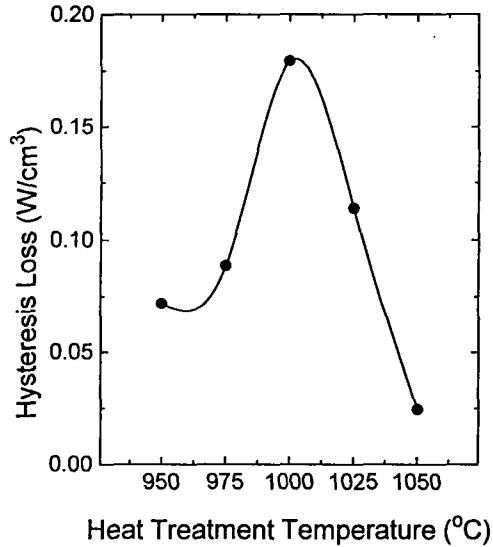


Fig. 9. Hysteresis losses under magnetic field up to 10 KOe as a function of heat treatment temperature (nucleation at 700°C, 60 min and heat treated for 4 hrs).

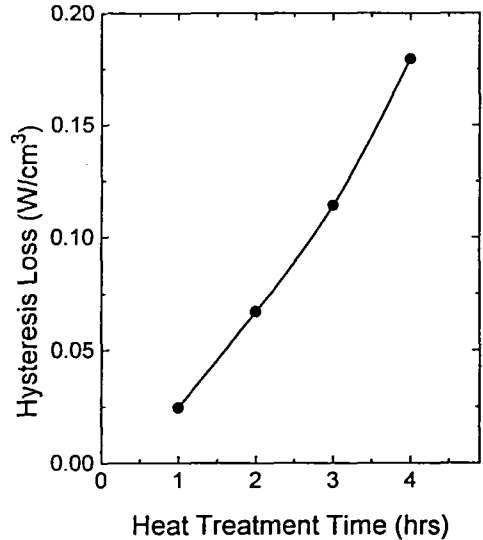


Fig. 10. Hysteresis losses under magnetic field up to 10 KOe as a function of heat treatment time (nucleation at 700°C, 60 min and heat treated at 1000°C).

따라 결정 내의 자구의 수가 증가하게 되어 보자력이 감소하게 됨을 알 수 있다.

700°C에서 60분간 핵생성시킨 시편의 결정성장 온도 및 시간에 따른 자기이력 손실을 각각 Fig. 9와 10에

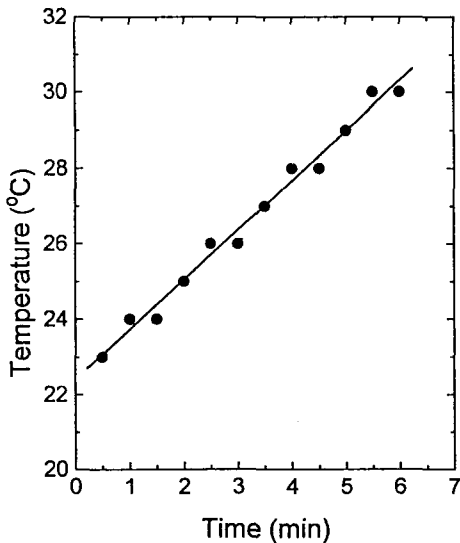


Fig. 11. Representative in situ temperature profile under AC magnetic field up to 10 KOe and 10 KHz (nucleation at 700°C, 60 min and heat treated at 1000°C, 4 hrs).

나타내었다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이 결정성장 온도가 증가함에 따라 자기이력 손실이 증가하여 1000°C에서 0.18 W/cm<sup>3</sup>의 최대값을 나타내고, 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 자기이력 손실은 자기이력 곡선의 면적, 즉 포화자화 및 보자력에 의존하며, 앞의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 결정성장 온도에 따라 포화자화는 큰 변화를 나타내지만 보자력은 변화가 작았으므로 자기이력 손실의 변화는 보자력보다는 포화자화의 변화에 기인하게 되고, 따라서 포화자화가 최대를 나타낸 1000°C에서 최대 자기이력 손실을 나타내었음을 알 수 있으며, Fig. 10에 나타낸 결정성장 시간의 변화에 따른 변화 경향도 Fig. 9와 동일하게 이해할 수 있다.

### 3.4. 발열온도

700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 1000°C에서 4시간 결정성장시킨 시편을 10 kOe의 교류 자기장 하에서 주파수를 변화시키며 시편의 온도 변화를 측정된 결과 10 kHz의 주파수에서 온도 변화가 최대를 나타내었으므로, 10 kOe, 10 kHz의 교류 자기장 하에서 시간에 따른 시편의 온도 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 초기에 23°C이었던 시편의 온도가 6분 후에 30°C에 도달하여 7K의 온도증가를 나타내었다. 일반적으로 온열온도(42~45°C)는 인체의 체온보다 6~9K 높은 온도이므로, 온열치료를 위해서는 체온으로 부터 6~9K의 온도 증가가 필요하다.

따라서 본 시료는 온열요법 재료로 충분한 가능성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

자기이력 가열에 의해 온열치료 재료로 사용할 수 있는 페리자성 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20CaO-40SiO<sub>2</sub> 유리의 제어된 결정화에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 최대 핵생성 및 결정성장 온도는 각각 700°C와 1000°C 이었다.
2. 포화자화는 magnetite 결정의 부피분율에 따라 직선적으로 증가하여 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 1000°C에서 4시간 결정성장시킨 경우에 결정의 부피분율 35%로 168.4 emu/cm<sup>3</sup>의 최대 포화자화를 나타내었다.
3. 보자력은 결정크기에 따라 증가하여 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 975°C에서 2시간 결정성장시킨 경우에 결정크기가 55 nm로 390.0 Oe의 최대값을 나타내고 그 이상의 결정크기에서는 다시 감소하였다.
4. 자기이력 손실은 보자력보다는 포화자화에 주로 의존하여 최대 포화자화를 나타낸 700°C에서 60분간 핵생성시킨 후 1000°C에서 4시간 결정성장시킨 경우에 0.18 W/cm<sup>3</sup>의 최대 자기이력 손실을 나타내었다.
5. 10 kOe, 10 kHz의 교류 자기장 하에서 6분동안 7 K의 온도증가를 나타내어 실제 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

## REFERENCES

1. N. Doukhan *et al.*, "Cocprecipitation of magnetite and amphibole in black star diopside: A TEM study," *Am. Miner.*, **75**, 840-46 (1990).
2. B.T. Shirk and W.P. Buessem, "Magnetic properties of barium ferrite formed by crystallization of a glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(4), 192-96 (1970).
3. L.A.K. Watt and A.H. Morrish, "Comparison of the critical. single-domain size for, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, **31**(5), 71s-72s (1960).
4. B.T. Shirk and W.R. Buessem, "Temperature dependence of M<sub>S</sub> and K<sub>1</sub> of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> single crystals," *Ibid.*, **40**(3), 1294-96 (1969).
5. A.K. Bandyopadhyay *et al.*, "Magnetic properties of a basalt glass and glass-ceramics," *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 353-68 (1980).
6. Y. Ebisawa *et al.*, "Crystallization of (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses and magnetic properties of their crystallized products," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **99**(1), 7-13 (1991).

7. N.F. Borrelli *et al.*, "Radiofrequency induced hyperthermia for tumor therapy," *USP* 4,323,056 (1980).
8. A.A. Luderer *et al.*, "Glass-ceramic-mediated, magnetic-field-induced localized hyperthermia: Response of a murine mammary carcinoma," *Rad. Res.*, **94**, 190-98 (1983).
9. Yong-Keun Lee, Se-Young Choi and Kyoung-Nam Kim, "Characterization and preparation of glass-ceramics in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(6), 629-36 (1994).
10. P.F. James, "Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **15**(4), 95-105 (1974).
11. D.W. Henderson, "Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids," *J. Non-Cryst. Solids*, **30**, 301-15 (1979).
12. H. Yinnon and D.R. Uhlmann, "Application of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, Part I: Theory," *Ibid.*, **54**, 253-75 (1983).
13. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, pp. 273-326, Addison-Wesley, Massachusetts, 1972.
14. T. Kaneyoshi, *Introduction to Amorphous Magnets*, pp. 37-90, World Scientific, Singapore, 1992.