

용제법에 의한 ZrO_2 단결정 성장

이회훈 · 오근호 · 이종근 · 신건철*

한양대학교 무기재료공학과

*강원대학교 재료공학과

(1985년 4월 9일 접수)

Growth of ZrO_2 Single Crystal Using Flux Method

H. H. Lee, K. K. Orr, C. K. Lee and K. C. Shin*

Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang Univ.

*Dept. of Materials Eng. Kang Won Univ.

(Received 9 April, 1985)

ABSTRACT

ZrO_2 single crystals were grown by slow cooling flux method using Borax ($Na_2B_4O_7$), and KF as flux agents. The morphology of grown crystals was observed under a petrographic microscope. And the results obtained from grow crystals were as follows;

1. ZrO_2 crystals grown in the present work are morphologically divided into two shapes; tabular and dendritic crystals.
2. The maximum size of the crystals grown reaches to $4 \times 15 \times 2$ mm on edge into length at ZrO_2 15mole%, Borax 50mole% and KF 35mole%
3. ZrO_2 single crystals grown by flux method have monoclinic structures.
4. The content of KF as flux agents was limited by 60mole% KF.

Since alumina crucible was heavily damaged by increasing KF content.

1. 서 론

1892년 Brazil에서 Hussak¹⁾가 Baddeleyite (ZrO_2)를 발견한 이래 1929년에는 Ruff와 Ebert²⁾가 X-ray 회절 분석으로 ZrO_2 는 약 $1000^\circ C$ 까지는 단사정 상을 갖고 그 온도이상에서 정방정으로 상전이하는 것을 처음 발견하였으며 이때의 전이로 인한 약 7%의 체적변화로 안정한 재료로는 천시되었다.

그리하여 이와같은 체적변화를 일으키지 않는 안정 화저트코나아 족 RO 나 R_2O_3 같은 산화물을 소량 첨가하여 고온형의 입방정 상을 저온에서도 얻을 수 있도록 하여 공융용 재료에 많이 사용한다.

또한 Smith와 Clain³⁾은 약 $2300^\circ C$ 이상에서 다시 상전이하여 fluorite type의 안정한 입방정결정구조를 갖는 것을 발견했다.

그러나, 고온형 ZrO_2 의 단결정을 합성성장시키는 데는 몇몇 연구자들에 의하여 연구되었으나 그 방법과 제조조건은 완전히 정립되어 있지 않은 실정이다.

그중 Fujiki, Suzuki, Ono^{4),5)}는 지용용점 flux를 사용하여 slow cooling method, vaporization method, localized cooling method 등의 여러방법으로 ZrO_2 단결정 성장을 시도했으며 조건에 따라 결정의 크기와 형태를 각 방법의 장단점과 비교 검토한 바 있다.

여기서 간단히 요약한다면 첫번째의 서빙법에 의한 실험으로는 ZrO_2 를 7~10Mol% 사용했으며 PbF_2 의 양은 90~93Mol%를 사용하여 PbF_2 flux의 중량감소에 의한 성장속도가 크면 prismatic 형태가 되지만 일반적으로 커다란 결정은 tabular form으로 되었으며 산출량은 출말혼합시료의 60wt% ZrO_2 정도였다.

두번째의 vaporization 방법에서는 뒤 받은 990~1030

°C의 온도범위에서 행해지며 성장속도는 crucible의 opening rate에 영향을 받고 결정은 다시 crucible의 벽위에 flux melt의 포면가까이에서 응집되어 일어난 것으로 보고되었으며 온도구배에 의한 방법으로 행한 실험에서는 상하부의 온도차를 40~60°C경도로 하여 10×10×2 mm³에 달하는 결정을 얻었으나 중앙에 void를 포함한 것이었다고 규명한 바 있다.

본 연구에서는 여러 flux 방법중에서 서냉에 의한 방법으로 ZrO₂ 단결정을 합성 성장시키고 최적조건을 찾고자 했으며 결정형태와 성장조건과의 상관관계로 규명코저 한다.

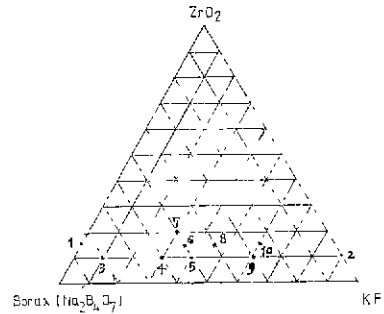


Fig. 1. Batch compositions

2. 실험 방법

2.1 시료 준비

용제법에 의한 실험을 위해서는 단지 flux의 선택이 중요하다.

Flux로서 요구되는 것은 용질에 대한 안정화합물이 없이 높은 solubility를 가져야하며 crucible에 대하여는 낮은 solubility를 가져야 한다.

본 연구에서는 solubility와 volatility를 감안⁶⁾ 중간 형태의 혼합된 flux를 사용하였으며 Fig. 1과 같다.

여기서 사용된 시약들은 일제 SHINYO pure chemical 사의 특급시약을 사용했다.

2.2 Slow Cooling System 제작

slow cooling을 시키는 장치로 Fig. 2와 같이 속도변환이 가능한 DC-motor (3 rpm~6 rpm)에 100대 1 gear box를 연결하여 감속시키고 다시 worm gear set에 연결된 shaft에 저속의 회전력을 주었다. shaft가 저속으로 회전하게 되면 controller box에 부착되어 있는 온도 setting 장치의 setting 온도를 변화하게 하므로써 cooling rate를 조절하였다.

2.3 단결정 육성

단결정을 육성시키기 위하여 Fig. 3처럼 flux의 evaporation을 가능한 방지하고 토의 손상을 피하기 위하여 chamotte 도가니에 alumina powder를 깔고 그 위에 시료를 담은 alumina crucible을 얹고 뚜껑을 덮었다.

조립된 시료는 SiC-resistance 전기로에서 소정온도까지 가열하고 각각 4시간, 12시간의 유지시간을 두어 용질이 완전 용해한 후에 0.1°C/min의 속도로 cooling을 행하였다.

이러한 방법으로 850°C, 800°C에 달하면 공기중에서 냉각시킨 후 도가니를 꺼내어 20% 희석질산용액으로 flux를 용해한 후에 결정을 얻었다.

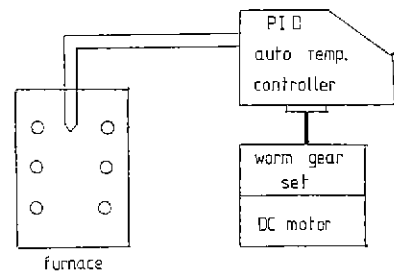


Fig. 2. Temperature control circuit.

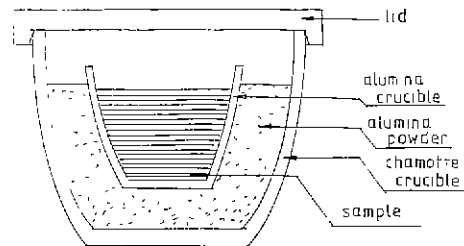


Fig. 3. Physical arrangement of the crucible holding starting materials in the furnace.

2.4 성분분석 및 관찰

성장시킨 결정들의 성분을 확인코저 주사형미경에 부착된 EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectrometer)로 정성분석하였으며 성장시킨 결정들의 morphology 관찰을 위하여 편광현미경으로 결정의 형태를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 개요

flux method의 원리는 Fig. 4에서 나타낸 것처럼 세

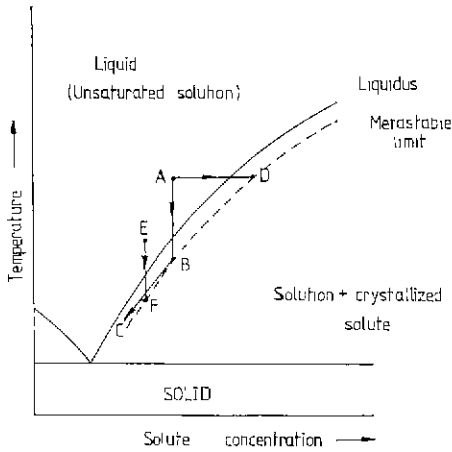


Fig. 4. Means of achieving crystallization from fluxed melts ABC slow cooling; AD evaporation; EF temperature gradient transport.

가지로 분류되며 필요에 따라 혼합된 형태를 취하기도 한다.

첫번째 방법은 ABC의 경로를 거치는 slow cooling 방법으로 flux의 volatility 없이 결체된 crucible에 시료를 넣은 후 A로 표시되어 있는 용액을 냉각시켜 B점에 달하여 그 온도에서 결정 A가 석출되고 다시 서서히 냉각시키는 용액의 성분비는 BC를 따라 C에 접근하게 되고 그 성분변화에 대응하여 결정 A가 성장하게 된다.

두번째의 방법은 evaporation에 의한 것으로 A로

표시되어 있는 용액을 일정시간 유지시키면 flux의 evaporation에 의하여 용액의 성분비는 AD를 따라 변하며 이에 대응하여 결정이 석출되는 원리이다.

세번째의 방법은 온도차에 의한 방법으로 evaporation에 의한 방법과는 대조적으로 성분변화는 없으나 용융물체에의 온도차를 주어 장시간 유지시켜 결정을 석출하는 방법이다.

여기서 결정성장은 고분용융체에서의 성장이기 때문에 용액상으로부터의 성장과 같다고 생각하기 쉬우나 용액상으로부터의 성장은 단일성분의 용액으로부터 성장하는 것이고 flux 필에서는 용융무기염 또는 산화물이 용매역할을 하기 때문에 용액상으로부터의 결정 성장과 동일하다.

본 실험에서 수행한 flux 법으로 성장시키는 문제는 과산화용액의 존재하에 농도나 온도의 극부적인 fluctuation 충격, 진동등 외부에서 받는 열원 및 기타의 조건에 따라 지배된다.

본 연구에서는 Table 1과 같이 성장조건을 변화시켜 보다 큰 결정을 얻기 위하여 flux의 조성을 변화시켜 가면서 실험을 행하였고 각 조성에서의 결정크기 및 형태를 표시했다.

3.2 성분분석 및 X-ray 회절분석

성장된 결정의 성분을 확인코저 주사현미경에 부착된 EDS로 정성분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

여기서 성장된 결정이 ZrO₂임을 확인할 수 있었으며 미량의 불순물로 Ca와 Sn 이온이 미량포함되어 있음을 알 수 있다.

Table 1. Batches with Different Grown Conditions

Sample No.	Starting Composition (mole%)			Thermal Condition		Duration (hr)	ZrO ₂ Crystal (mm)
	ZrO ₂	Borax	KF	high temp. (°C)	low temp (°C)		
1	15	85		1,000	850	25	2×0.1×0.2 dendritic form
2	10		90	"	"	"	crucible 침식
3	10	80	10	"	"	"	1×1×0.1 tabular, dendrite 1)
4	10	60	30	"	"	"	2)
5	10	50	40	"	"	"	"
6	15	50	35	"	"	"	4×1.5×0.2 tabular
7	20	50	30	"	"	"	미용해
8	15	40	45	"	"	"	1.5)
9	10	30	60	"	"	"	crucible 침식
10	15	25	60	"	"	"	"

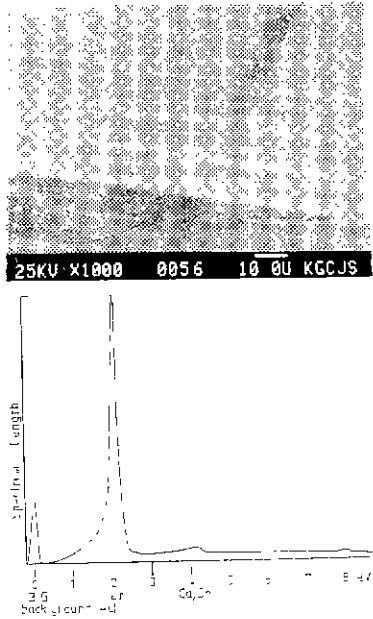


Fig. 5 EDS qualitative analysis

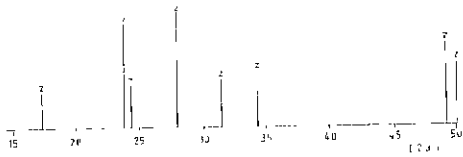


Fig. 6. X-ray diffractoin patterns of zirconia(ZrO_2).

또한 X-ray 회절분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈으며 결정은 monoclinic의 결정구조를 갖는 것으로 나타났다.

3.3 조성에 따른 결정형태 및 크기

Table 1에서 조성에 따른 결정형태 및 크기의 관계를 나타냈으며 sample 1번의 경우 ZrO_2 와 Borax 만의 조성에서는 여러 성장과정중 초기에 불안정한 성장을 보인 dendritic form의 결정만이 석출되었다.

이는 flux melt가 높은 과포화도를 가질때 핵형성이 되어 초기성장은 파르티 성장방향은 따라 tree-like 형상을 갖는 dendritic을 보이며 Fig. 7에서 보는 바와 같다.

불안정한 dendritic 성장을 보이는 문제는 용질인 ZrO_2 에 대한 용해도가 비교적 큰 flux인 KF의 양을

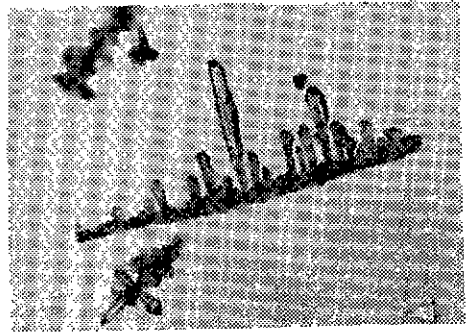


Fig. 7. Dendritic form of sample No. 1.

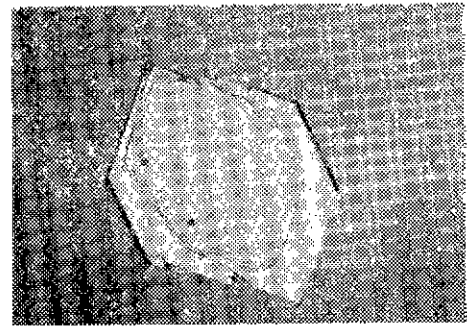
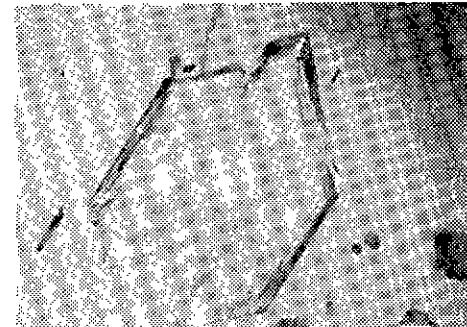


Fig. 8. Tabular form of sample No. (3, 4, 5, 6, 8, 10)



증가시킴으로 해결할 수 있었다.

Sample No. 3, 4, 5, 6, 8, 10에서 보이는 tabular 형태는 Fig. 8에서 나타났으며 11번의 경우 tabular와 dendritic 형태가 공존하나 주로 dendritic 형태의 결정이 석출되었음을 Fig. 9에 보인다.

여기서 4μm 정도의 경우 성장된 결정의 크기와 형태로 보아 최적조건임을 알 수 있다.

3.4 결정의 형태 및 성장기구

본 연구에서 성장된 결정들의 형태는 인위적인 두 형태인 tabular form과 dendritic form의 두가지 형태로 관찰되었으며 dendritic arm은 과포화도가 증가하는

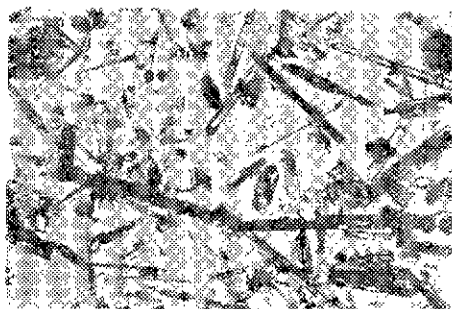


Fig. 9 Dendritic form of sample No. 11.

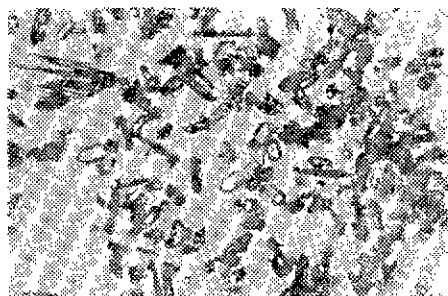


Fig. 10. Growth feature from the dendrite.

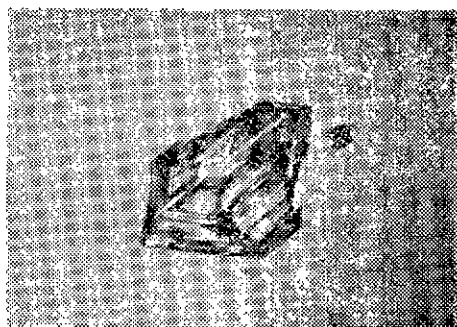
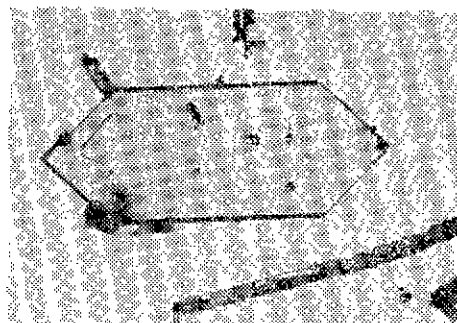
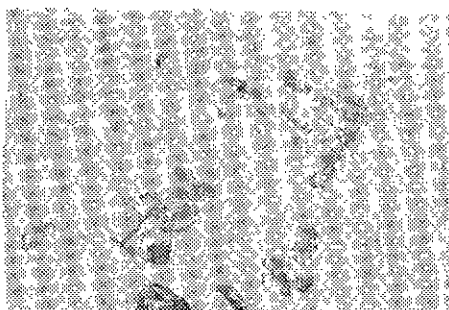
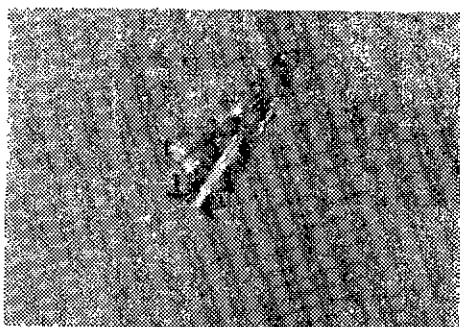


Fig. 11. a) Morphology of flat face.
b) Morphology of stepped face.

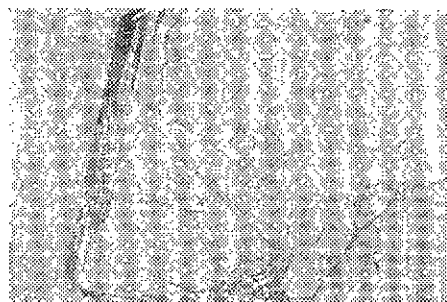
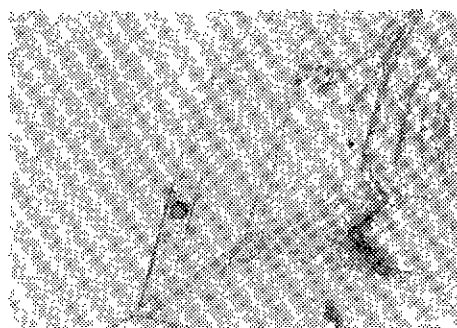


Fig. 12. Dendritic growth in super cooling condition.

지역으로 퍼져나가는 경향을 보이며 성장이 진행됨에 따라 용질의 소모로 인하여 과포화도는 떨어지고 dendritic arm 위에서 더욱 안정된 성장이 일어나며 따라서 침구구조를 형성하는 것으로 생각된다. 이를 Fig. 10에 나타냈다.

안정된 성장의 지속으로 결국 성장된 habit face 가 나타난다.

Fujiki, Suzuki⁵⁾의 연구보고에서도 성장과정 중 초기 단계의 dendritic growth 중간단계인 tabular form의 형태로 성장한다는 보고와 일치하였다.

또한 Hartman⁷⁾ 분류한 세가지 형태 즉 flat face, stepped face, kinked face의 형태와도 일치함을 Fig. 11에서 보여주며, a)의 layer 성장이 일어난 flat face 와 b)의 flat face 와 인접한 flat face 에 layer 가 쌓인 stepped face 의 두가지 형태로 나타났으며 kinked face 는 결정성장과정 중 없이는 것으로 생각된다.

Fig. 12에서는 안정된 결정성장이 지속되다가 super cooling 에 의하여 마지막 단계에서 dendritic 형태의 성장이 되고 있는 것으로 보여진다.

4. 결 론

1. 처음 네가지 조성으로 행한 실험에서 나타난 dendritic 형태의 결정은 높은 과포화도를 가질 때 나타나며 이는 용체인 KF 양을 증가시킴으로써 해결하였다.
2. 성장된 결정은 상온에서 안정한 monoclinic 의 결정 구조를 갖고 있었다.
3. 15mol% ZrO₂, 50mol% Borax (Na₂B₄O₇), 35mol% KF 을 조성으로 한 경우나 형태와 크기로 보아

최적조건으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. E. C. Subbarao "Zirconia—an Overview", Science and Technology of Zirconia Advanced in Ceramics Vol. 3 p. 1~24 Edited by A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc. (1981)
2. O. Ruff and F. Ebert, "Refractory Ceramics: I The Forms of Zirconia Dioxide", *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.* 180(1) 19~41 (1929).
3. D. K. Smith and C. F. Clain "Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature" *J. Am. Ceram. Soc.* 45(5) 249~250 (1962)
4. Yoshinori Fujiki, Yoshio Suzuki and Akira Ono "Preparation of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) Using PbF₂ Flux", *J. Japan. Assoc. Min Petr. Econ. Geol.* 67, p. 20~25, 1972.
5. Yoshinori Fujiki and Yoshio Suzuki "Growth Process of Baddeleyite (ZrO₂) in PbF₂ Flux", 일본 *Mineralogical Journal*; 6(6) p. 477~485(1972).
6. Yoshinori Fujiki and Akira Ono "Growth of ZrO₂ Crystals by Localized Cooling Method Using Na₂B₄O₇-KF Flux", 일본 *요업협회지* 80(12) 1972 p 507.
7. I. Sueragawa "Characterization of Crystal Surfaces by Optical Microscopy (II)", p. 347~359. in *Crystal Growth and characterization* Eds, R. Ueda, and J. B. Mullin. North-Holland Publishing Company Amsterdam (1975).