

## Sol-Gel법에 의한 $ZrO_2$ Ceramic Fiber 제조 : (II) CaO 첨가가 미세구조 및 상전이에 미치는 영향

김선옥 · 윤만순 · 송인호  
산업과학기술연구소(RIST)  
(1991년 7월 24일 접수)

### Fabrication of Zirconia Ceramic Fiber by Sol-Gel Processing: (II) The Doping Effect of CaO on Their Microstructure and Phase Transition

Sunuk Kim, Mansoon Yoon and Inho Song  
Ceramic Lab. RIST, Pohang, Korea  
(Received July 24, 1991)

#### 요 약

순수한  $ZrO_2$ 는 승온, 냉각 등의 열처리 과정 중 체적 변화에 의해 많은 균열을 발생한다. 실제 응용을 위해 CaO로 안정화된  $ZrO_2$  Ceramic fiber를 제조하여 CaO에 따른 상의 양적 변화, 상전이온도 및 미세구조의 변화에 미치는 영향을 조사하였다. CaO의 첨가량이 증가할수록 tetragonal phase가 증가하였으며 15% 이상 첨가시는 cubic상으로 안정화되며 평균입자의 크기도 증가하는 것으로 나타났다.

#### ABSTRACT

Pure zirconia ceramic fiber experiences severe volume changes through thermal cyclings of heating and cooling. Zirconia fiber was doped with CaO to stabilize the phase and its effect of CaO was studied on volumetric ratio of each phases, phase transition temperature and microstructure. Tetragonal phase was increased as CaO increases up to 10 mol% and cubic phase was stabilized when CaO was added more than 10 mol%. The average grain size of zirconia fiber was increased as CaO increased and transition temperature was shifted to lower temperature.

#### 1. 서 론

$ZrO_2$ 는 구조용 또는 고온용 재료로서 오랫동안 이용되어 왔다. 일반적으로  $ZrO_2$ 는 부분 안정화된 상태로써 고강도의 파괴강도가 요구되는 곳에, 또는 상변화에 따른 균열 발생을 없애기 위해 다른 성분이 첨가되어 안정화된  $ZrO_2$ 는 고온용 내화물로서 사용된다. 그외에도 전기적 특성을 가지므로 산소농도 측정용 고체 전해질 또는 fuel cell의 고체 전극으로 사용되기도 한다<sup>1-3)</sup>. Fiber 형상으로 제조되는 ceramics는 고온 단열재로 사용되는데 비교적 낮은 온도(1500°C)에서 용융되는 물질은 용융하여 분사 또는 방사하는 방법에 의해 섬유상으로 제조되며, 그 이외의  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ 와 같은 용융온도가 높은 물질은 용융에 의한 방법이 아닌 다른 방법을 사용해야

한다. 그 제조방법은 여러 문헌에 자세히 설명되어 있으므로 간단히 요약하고 지나고자 한다. 고온용 섬유 제조방법은 대부분 용액을 사용하는데 제조하고자 하는 성분이 alkoxide, oxychloride, nitrate, acetate 등<sup>4-6)</sup>의 여러 형태로서 포함되어 있는 sol(용액)을 제조하여 점도를 증가시켜 방사하거나 유기섬유에 sol을 침투시켜 섬유상을 만들고 가열하여 유기물을 제거한 후 무기질 섬유를 만드는 relic process<sup>7)</sup>를 이용하는 등 여러 방법이 사용된다. Alkoxide를 이용 제조된  $ZrO_2$  fiber가 열처리 도중 상변화에 의한 부피변화에 의해 많은 crack이 발생되어 기계강도가 저하되므로 CaO을 가하여 안정화 되도록 하였다. 또한 본 연구에서는 CaO의 첨가량을 0~25%까지 변화시키면서 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였으며 상변화와의 연관관계도 조사하였다.

**Table 1.** Composition of ZrO<sub>2</sub> Fibers Doped with CaO

Sample Code	ZrO <sub>2</sub>	CaO mol%
Ca 0	100	—
Ca 5	95	5
Ca 10	90	10
Ca 15	85	10
Ca 20	80	20
Ca 25	75	25

## 2. 실험방법

ZrO<sub>2</sub>의 섬유제조용 sol은 Zr alkoxide 중 Zr(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub>를 사용하여 문헌 [10]과 같은 방법으로 준비 제조하였다. dopant로서는 CaCl<sub>2</sub>를 0~25% 사용하여 ZrO<sub>2</sub>를 안정화하고자 하였으며, sample의 조성은 Table 1과 같다. Sol을 상온과 90℃ 사이의 온도에서 aging시키면 점도가 증가하는데 점도가 20~100 poise에 도달할 때 회전 방사기에 넣어 회전시키면 섬유상의 ZrO<sub>2</sub> gel fiber가 제조된다. 이 gel fiber를 150℃의 건조로에 넣어 24시간 정도 건조시킨 후 1500℃까지 열처리하여 상변화 및 미세구조의 변화를 관찰하였다.

### 2.1. 열처리 방법

ZrO<sub>2</sub> gel fiber를 각 조성별로 세개의 alumina 도가니에 나누어 넣고 전기로내에서 5℃/분으로 1500℃까지 열처리하면서 각 조성마다 500, 800, 1000, 1200, 1500℃에서 한개씩의 sample을 꺼내었다. 본 실험의 gel fiber는 150℃의 열처리 후에도 많은 유기물이 남아 있으며 사용된 2,4-pentanedione의 Zr complex의 분해온도가 300~500℃ 부근이므로 350℃에서 1시간 유지시켜 급격한 가스 발생을 피하면서 제거되도록 하였다.

### 2.2. 상분석 및 미세구조 관찰

위의 방법으로 처리된 시료들을 X-ray diffractometer로 2θ = 15~18°의 범위에서 회절 pattern을 얻었으며 그 상을 분석하였다. 또한 각 조성의 미세구조도 각 온도에서 열처리 후 SEM으로 관찰하였다.

### 2.3. 열분석

건조된 각 조성의 gel 섬유를 잘 분쇄하여 분말로 한 다음 400℃ 정도에서 8시간을 열처리하여 포함되어 있는 유기물의 대부분을 연소 및 휘발시키도록 한다. 열처리된

분말을, TG, DTA(SETARAM사)를 이용하여 Ca O-Ca 25의 열적특성을 20℃/min의 승온속도로 조사하였다. 각 조성들은 상온에서 1500℃까지 2회 반복 실시하여 유기물이 완전히 제거되고 결정입자들이 잘 발달된 후 냉각, 가열시의 DTA 곡선을 이용하여 상전이온도를 조사하였다. 또한 열분석기에서 열처리된 분말의 입자크기를 SEM으로 관찰하였다.

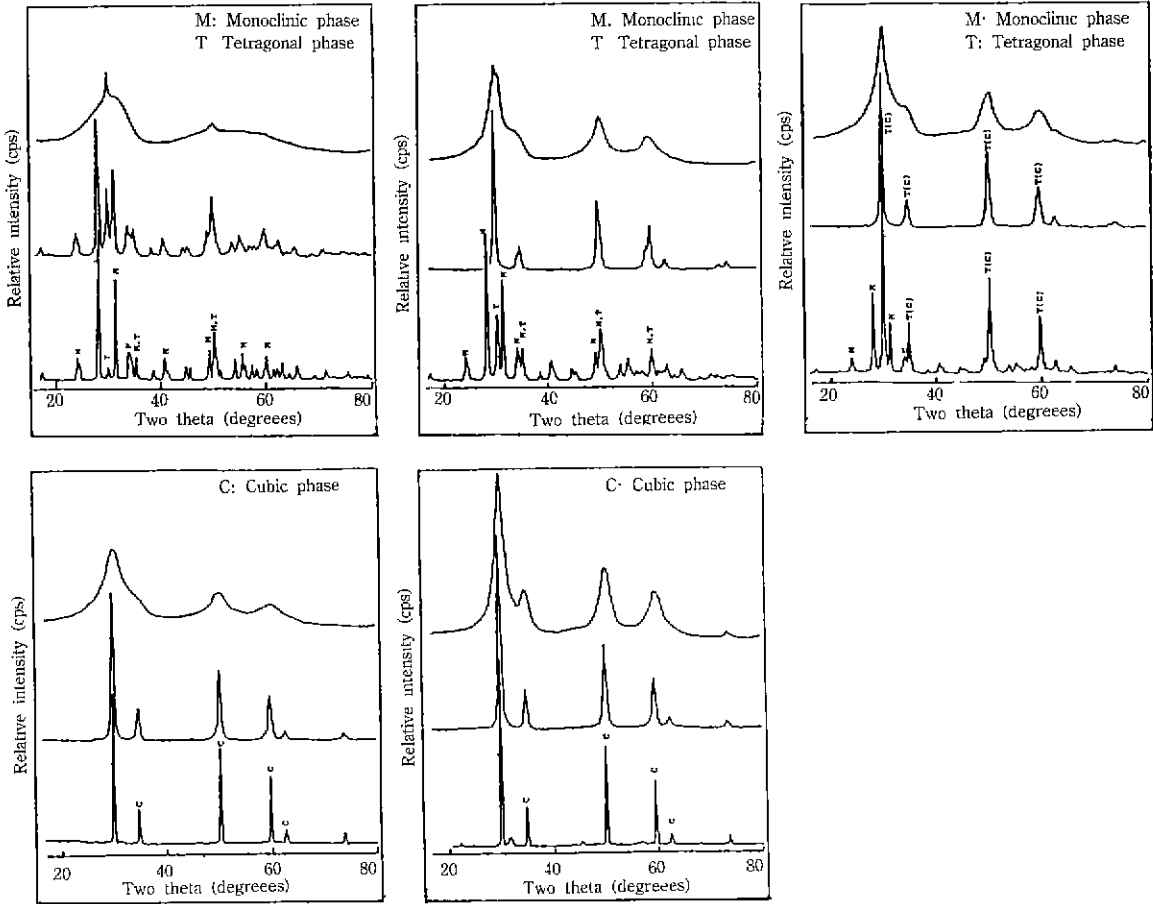
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD 분석

ZrO<sub>2</sub> fiber는 Fig. 1과 같이 첨가된 CaO의 양에 따라 상의 종류, 생성량 및 전이속도가 다름을 보여주고 있다. 모든 조성의 섬유가 500℃ 열처리 후에는 tetragonal 또는 cubic상에 해당하는 XRD pattern을 보여주고 있는 것으로 보아 tetragonal 또는 cubic상이 형성되기 시작함을 알 수 있다. 500℃ 열처리 결과만으로는 상이 형성되는 최초의 시기이므로 tetragonal과 cubic상 중 어느 것이 형성되는지 확실치 않으나, 800, 1000, 1200, 1500℃ 열처리 중 상변화 과정의 결과를 보아 순수 ZrO<sub>2</sub>와 CaO가 10%까지 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 섬유에서는 tetragonal phase가 형성되기 시작하는 것으로 보인다. 그리고 15% 이상의 CaO가 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 섬유에서는 열처리 결과가 모두 cubic phase이므로 500℃ 열처리 후 생기기 시작하는 phase는 cubic phase이거나 혹은 tetragonal상이 형성된다면 비교적 낮은 온도(1000℃ 이하)에서 cubic상으로 전이하는 것으로 추정된다. 열처리 후에는 CaO의 첨가량과 열처리온도에 따라 tetragonal과 monoclinic상의 양적인 비가 변해감을 보여주고 있다. ZrO<sub>2</sub> 중 tetragonal상의 비율은 다음의 공식에 의해 계산되었다

$$t\text{-ZrO}(\%) = 100 \times I_{(111)} / \{I_{(111)} + I_{(110)} + I_{(11\bar{1})}\} \quad (1)$$

CaO가 첨가되지 않은 ZrO<sub>2</sub>에서 tetragonal상의 비율은 Table 2와 같이 5% 정도이며 나머지는 대부분이 monoclinic phase로 같이 공존해 있다. Ca 0, Ca 5 조성의 ZrO<sub>2</sub> 섬유는 tetragonal phase가 1200℃ 열처리 후 각각 70, 63%이며 1500℃ 열처리 후는 22, 61% 정도로 monoclinic상과 같이 공존하며 CaO 첨가량이 10%까지 증가할수록 1500℃ 열처리 후 ZrO<sub>2</sub> 섬유에는 tetragonal상이 증가됨을 보여주고 있다. Ca 10 섬유의 1000℃, 1500℃ 열처리 후 monoclinic XRD pattern은 tetragonal이나 cubic상의 것으로 구별이 쉽지 않으나, 1000℃ 열처리 후 Ca 0와 Ca 5의 ZrO<sub>2</sub>에서 나타나는 tetragonal상의 XRD pattern에서 특징적으로 나타나는 (200)의 (200)과



**Fig. 1.** (a) XRD patterns of pure zirconia fibers after heat treatments at 500, 1000 and 1500°C (top to bottom) for 1 hour respectively.  
 (b) XRD patterns of CaO 5% doped zirconia fibers after heat treatments at 500, 1000 and 1500°C (top to bottom) for 1 hour respectively.  
 (c) XRD patterns of CaO 10% doped zirconia fibers after heat treatments at 500, 1000 and 1500°C (top to bottom) for 1 hour respectively.  
 (d) XRD patterns of CaO 15% doped zirconia fibers after heat treatments at 500, 1000 and 1500°C (top to bottom) for 1 hour respectively.  
 (e) XRD patterns of CaO 25% doped zirconia fibers after heat treatments at 500, 1000, and 1500°C (top to bottom) for 1 hour respectively.

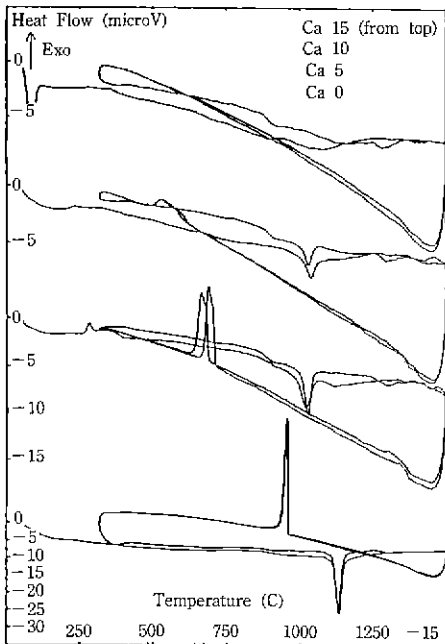
(002), (200)의 (220)과 (202), (400)의 (400)과 (004)로의 splitting이 나타나지 않는 것으로 보아 cubic 구조에 가까운 안정화된 tetragonal상 또는 tetragonal상과 cubic상의 phase가 공존하는 것으로 보인다. 1500°C 열처리 후에 냉각시 tetragonal→monoclinic상의 전이 과정이 있는 것을 보면 tetragonal phase가 cubic상과 함께 공존하는 것으로 예측된다. CaO가 15 m/o 이상 첨가된  $ZrO_2$  첨유의 열처리 후 분석결과는 1000°C 이상에서는 확실한 cubic상이 형성되어 냉각 후에도 cubic상으로

존재하며 더이상의 상변화는 진행되지 않고 cubic상으로 안정화됨을 알 수 있다. 이와 같이 CaO의 첨가량은  $ZrO_2$  첨유의 상변화에 큰 영향을 미치는데 CaO가 15% 정도 첨가되면  $ZrO_2$ 는 cubic phase로 안정화됨을 보이며 10% 이하일 경우는 CaO가 첨가되면서 tetragonal상→monoclinic상으로의 전이온도를 낮게 하여 monoclinic상으로의 전이를 억제하는 효과가 있음을 알 수 있다.

### 3.2. 열분석

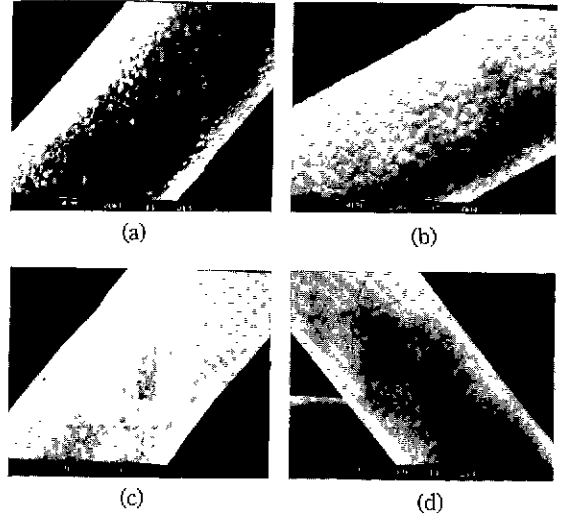
**Table 2.** Fraction of Each ZrO<sub>2</sub> Phases After Heat Treatments at Various Temperaturees (T: tetragonal, M: monoclinic, C: cubic)

Temp	Comp				
	500°C	800°C	1000°C	1200°C	1500°C
CaO 0%	T	T 54 M 46	T 24 M 76	T 0 M 100	T 5 M 95
	5%	T	T 100	T 100 M 30	T 22 M 78
10%	T	T 100	T+C 100	T+C 63 M 37	T+C 61 M 39
15%	C	C	C 100		C 100
20%	C	C	C 100		C 100
25%	C	C	C 100		C 100



**Fig. 2.** DTA curves of CaO doped and undoped zirconia ceramic fibers; Heat schedule was repeated twice after 1st run.

분쇄된 gel fiber 분말을 최초 열처리시 무게 감량과 여러 개의 발열 peak가 동시에 발생되어 결정화 온도를 찾는데 문제가 있으므로, 1차 승온시의 결과로 결정화 온도 또는 상전이온도를 찾는 것을 피하도록 하였다. 1500°C까지 승온 후 냉각 과정과 2차 승온 냉각시에 흡·발열 특성을 측정하여 전이온도를 찾도록 하였다. Ca 0의 경우 Fig. 2와 같이 냉각시와 2차 승온시에 950°C 부근과



**Fig. 3.** SEM electron micrographs of CaO doped zirconia fiber after heat treatment at 1500°C; (a) Ca 5, (b) Ca 10, (c) Ca 15, (d) Ca 20

1130°C 부근에서 각각 좁은 온도범위에서 일어나는 발열, 흡열반응이 있는데 이들이 tetragonal→monoclinic 상전이 온도이며 Ca 5의 경우 3, 4차 열처리 과정 동안 670~700°C 부근의 발열반응(냉각시) 그리고 1020~1030°C 부근의 흡열반응(승온시)이 관찰되었는데 tetragonal→monoclinic 상전이에 의한 것이다. Ca 10에서는 Ca 0과 Ca 5와는 달리 peak의 크기가 비교적 작아지면서 530°C 부근에서 발열, 1030~1040°C 부근에서 흡열반응이 나타나는데 이는 Ca 10내에 공존하는 tetragonal상의 monoclinic으로의 반응 또는 그 역으로의 반응에 의한 것이다. CaO 15% 이상의 조성에서는 반복되는 열처리 도중에 아무 열반응이 일어나지 않는 것으로 보아 상전이가 일어나지 않음을 알 수 있는데 이는 CaO 15% 이상의 ZrO<sub>2</sub> 함유가 cubic상으로 안정화되어 더 이상의 상전이가 진행되지 않음을 보여주는 XRD의 결과와도 일치한다.

### 3.3. 미세구조

ZrO<sub>2</sub> 함유의 미세구조는 첨가된 CaO의 양에 따라 많은 차이를 보이며 Fig. 3에서와 같이 일반적으로 CaO의 양이 증가함에 따라 결정입자의 크기가 증가함을 보여 주고 있는데 이는 Yoko *et al.*<sup>9)</sup>의 crystallite의 크기가 CaO의 첨가량과는 거의 무관하다고 한 것과는 다른 결과를 보여주고 있다. CaO가 5% 첨가된 함유의 SEM으로 관찰된 미세구조는 여러 조성 중 가장 미세한 입자들을

갖고 있는데 0.1~1 micron의 크기를 갖고 있다. 10%의 CaO가 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 섬유에서는 입자크기가 점차 증가되어 1~2.5 micron의 크기를 가지며 15~25%의 CaO가 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 섬유에서는 대체로 3~5 micron 정도로 매우 잘 발달된 결정입자들을 볼 수 있다. 이와 같이 CaO의 첨가량은 결정상의 종류 및 입자의 크기에 큰 영향을 미치고 있다. Cubic ZrO<sub>2</sub> 입자의 경우 일반적으로 grain growth가 tetragonal ZrO<sub>2</sub>보다 훨씬 빠른 것으로 알려져 있다. Cubic ZrO<sub>2</sub>의 grain growth가 빠른 이유에 대해 명확히 설명된 것은 없으나 두 상이 혼합되어 있는 system에서 dihedral angle 측정에 의하면 cubic ZrO<sub>2</sub>의 경우에 driving force 및 grain boundary의 mobility가 가장 크고 cubic/tetragonal ZrO<sub>2</sub>의 경우가 중간, tetragonal ZrO<sub>2</sub>에서 가장 적은 것으로 밝혀졌다<sup>8)</sup>. 또한 cubic과 tetragonal ZrO<sub>2</sub>의 activation energy도 70, 102 kcal로 계산된 바<sup>9)</sup> 이와 같은 이유들이 solute segregation에 의한 grain boundary energy와 diffusivity, grain boundary의 glassy phase 등 복합적인 원인에 의해 일어날 수 있는 매우 빠른 cubic ZrO<sub>2</sub>의 grain growth가 아직 정량적으로 설명은 되지 않으나 cubic ZrO<sub>2</sub>의 빠른 grain growth rate는 CaO의 첨가량이 증가되어 갈수록 cubic상이 형성되며 그로 인하여 cubic상의 ZrO<sub>2</sub>에서 결정입자의 크기가 tetragonal상으로 구성된 ZrO<sub>2</sub>의 입자보다 증가함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1) ZrO<sub>2</sub> 섬유에 첨가되는 CaO가 10%까지는 tetragonal→monoclinic상의 전이를 억제한다.

2) 첨가되는 CaO의 양이 15% 이상일 때 ZrO<sub>2</sub>는 열처리 후 모두 cubic상으로 안정화 된다.

3) CaO가 5%, 10% 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 섬유의 승온시 monoclinic→tetragonal 상전이는 1030°C 부근에서 일어나나 냉각시 tetragonal→monoclinic 상전이는 680°C 부근과 530°C 부근으로 10% 첨가시 전이온도가 약 150°C 정도 하강되었다.

4) CaO 첨가량이 15% 이상일 때 ZrO<sub>2</sub> 섬유는 cubic상으로 이루어져 있으며 tetragonal상보다 cubic상의 빠른 성장속도로 인하여 10% 이하의 CaO가 첨가된 ZrO<sub>2</sub>보다 큰 입자들로 이루어져 있다.

#### REFERENCES

1. C.C.H. Wheatly *et al.*, p556 in liquid metals, edited by R. Evans and D.A. Greenwood, Conference Series No. 30, The Institute of Physics, 1876.
2. P. McGeehin, Trans, *J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 37 (1981).
3. B.C.H. Steele *et al.*, Factors Influencing the Performance of Zirconia-based Oxygen Monitors. p286 in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
4. T. Kokubo *et al.*, "Preparation of Amorphous ZrO<sub>2</sub> fibers by Unidirectional Freezing of Gel," *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, pp. 411-416 (1983).
5. S. Sakka and K. Kamiya, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems from Metal Alkoxides and their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mat. Sci.*, **15**, pp. 1765-1771 (1980).
6. M.J. Morten *et al.*, Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gel, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons Inc. NY, 1984.
7. US. Patents No. 3860529 (1968).
8. I.G. Lee and I-Wei Chen, "Sintering and Grain Growth in Tetragonal and Cubic Zirconia in Sintering '87 Vol. 1 pp. 340-351 edited by N. Claussen *et al.* American Ceramic Society 1984.
9. T. Yoko *et al.*, "Conversion Process of Gel Fibers Prepared from Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> by Sol-Gel Method to ZrO<sub>2</sub> fibers in Sintering '87 Vol. 1, pp. 96-101 edited by S. Somiya *et al.* Elsevier Applied Science, London, NY and Tokyo. 1988.
10. S. Kim *et al.*, "ZrO<sub>2</sub> Ceramic Fiber Fabrication by Sol-Gel Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(6), pp. 824-828 (1990).