

졸-겔 세라믹 코팅에 의한 스테인레스강의 내산화 및
내식성 향상에 관한 연구;
(I) 지르코니아 졸의 합성 및 박막의 제조

김병호 · 홍 권 · 신동원
고려대학교 재료공학과
(1994년 5월 9일 접수)

A Study on the Improvement of Oxidation and Corrosion Resistance
of Stainless Steel by Sol-Gel Ceramic Coating;
(I) Synthesis of Zirconia Sol and Fabrication of Its Thin Film

Byong Ho Kim, Kwon Hong and Dong Won Shin
Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University
(Received May 9, 1994)

요 약

지르코늄 알콕사이드에 킬레이팅 에이전트로 ethylacetoacetate(EAcAc) 또는 diethylene glycol(DEG)을 사용하여 대기중에서 안정한 지르코니아 졸을 졸-겔법으로 합성하였다. 제조된 코팅용액을 304 스테인레스강 위에 딥-코팅 방법으로 코팅한 후, 600°C 에서 열처리하여 지르코니아 박막을 제조하고 FT-IR, XRD 및 ellipsometry를 이용하여 박막의 특성을 조사하였다. FT-IR분석을 통하여 지르코늄 알콕사이드의 킬레이션이 확인되었으며, 정방정상의 Zr-O-Zr 결합을 나타내는 흡수피크가 470 cm⁻¹에 나타났다. 지르코니아 겔 분말과 박막은 약 400°C 에서 비정질에서 정방정상으로 결정화되기 시작하며, 700°C 부근에서 단사정상으로 상전이가 일어났다. 0.4몰 지르코니아 졸을 이용하여 304스테인레스강 위에 코팅된 지르코니아 박막은 800°C 에서 열처리했을 때 16%의 비교적 낮은 기공율을 갖고 있었으며, 900°C 까지 치밀화가 계속되었다. 또한 304스테인레스강 위에 10 nm 두께로 코팅한 지르코니아 박막은 700°C 까지 내산화 효과를 나타내었다.

ABSTRACT

Stable zirconia sol was prepared from zirconium butoxide $Zr(OC_4O_9)_4$ as a precursor and ethylacetoacetate(EAcAc) or diethylene glycol(DEG) as a chelating agent under ambient atmosphere by Sol-Gel process. The synthesized sol was coated on 304 stainless steel substrate by dip coating, thereafter zirconia film could be obtained by heat-treatment at 600°C. The characteristics of coating film were determined by FT-IR, XRD, and ellipsometry. Through FT-IR spectrum, absorption peaks due to chelation of zirconium alkoxide were found and absorption peak represented Zr-O-Zr bonding of tetragonal phase was shown at 470 cm⁻¹. Crystallization of zirconia gel and film from amorphous state to tetragonal phase started at 400°C, and then transformed into monoclinic phase around 700°C. Zirconia film coated on 304 stainless steel substrate showed relatively low porosity of 16% when it was coated with 0.4M zirconia sol and thereafter heat-treated at 800°C and the film was densified continuously up to 900°C. The zirconia film of 10 nm thick acted as a protective layer against oxidation up to 700°C.

1. 서 론

금속 물질은 일반적으로 산화나 부식 등으로 많은

손상을 입고 있으며, 특히 고온에서 그 경향이 심하여, 산화나 부식에 대한 저항성을 높이기 위해서 많은 연구가 진행되고 있으며¹⁻³⁾, 최근에는 고온 안정성이 뛰어난

세라믹 물질을 스퍼터링⁴⁾, 플라즈마 스프레이⁵⁾ 및 졸-겔법 등으로 코팅하는 방법이 이용되고 있다. 졸-겔 코팅 방법은 (1) 비교적 낮은 온도(600°C 이하)에서 산화물 박막의 제조가 가능하고, (2) 스퍼터링이나 CVD 등의 방법보다 상대적으로 넓은 면적의 기판위에 코팅이 가능하며, (3) 원료물질이 액체상태에서 혼합되므로, 균질하고 높은 순도의 코팅막을 얻을 수 있고, (4) 대기 분위기하에서 일관 작업으로 세라믹 코팅을 할 수 있는 장점⁶⁻⁹⁾을 갖고 있다. 한편, 졸-겔 코팅 방법을 이용하여 금속 물질에 세라믹을 코팅하는 경우에는 (1) 코팅 물질의 열처리 동안에 기판의 산화를 방지해야 하고, (2) 코팅 물질과 금속 기판의 열팽창 계수 차이에 의해 두 물질의 접착성이 나빠질 수 있는 데, 특히 금속판인 경우에는 성형과정 중에 프래싱이나 굽힘과정 등이 있으므로 이에 견딜수 있는 접착성이 유지되어야 하며, (3) 최적의 코팅 특성을 얻기 위한 공정 변수, 특히 졸의 합성 조건을 확립해야 한다.

본 연구에서는 화학적 안정성, 알칼리에 대한 저항성, 내산화성 등이 우수한 ZrO_2 를 졸-겔법으로 304 스테인레스강의 기판상에 코팅하는 방법을 연구하고, 박막의 특성을 평가하였으며, ZrO_2 코팅 박막의 접착 강도와 304 스테인레스강의 내산화성 증진 효과를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용 지르코니아 졸의 제조

대기중의 수분에 대해 안정성을 갖는 지르코니아 졸을 합성하기 위하여, 지르코늄 옥사이드(Zirconium n-butoxide)를 부탄올로 희석한 후, 킬레이팅 에이전트로서 ethylacetoacetate(EAcAc) 또는 diethylene glycol(DEG)을 각각 0.2, 0.5, 0.7, 1.0몰씩 용액에 첨가하면서 교반하였다. 부분 가수분해 및 중합반응을 위하여 증류수와 부탄올의 혼합용액을 천천히 적하하여 교반한 후, 최종적으로 코팅용 졸의 농도를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4몰로 각각 조절하기 위해 추가로 부탄올을 첨가하여 polymeric 지르코니아 졸을 합성하였다(Fig. 1).

2.2. 겔화 및 박막의 형성

열처리 온도에 따른 박막의 유기물 탈리 및 결정화 거동을 간접적으로 알아보기 위하여 제조된 졸을 110°C의 오븐에서 24시간동안 강제 건조시켜 겔 분말을 제조 하였다. 기판으로는 304 스테인레스 강판과 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 304 스테인레스 강판은 양면을 0.1 μm 정도의 조도로 연마한 후 사용하였으며, 실리콘 단

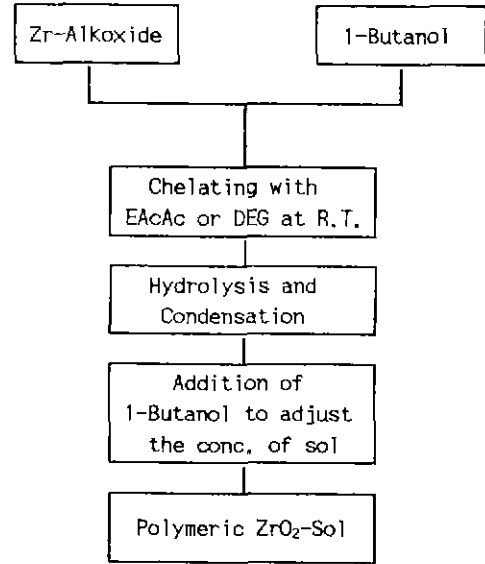


Fig. 1. Flowchart for preparation of polymeric ZrO_2 -Sol.

결정기판은 p형의 (100) 결정면위에 1100 Å SiO_2 층을 갖는 것으로, 형성된 박막의 상화인 및 두께 측정을 위하여 사용하였다. 기판은 표면에 흡착된 불순물을 제거하기 위하여 모두 아세톤 및 에탄올로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 자체 제작한 딥-코터(dip-coater)를 이용하여 제조한 졸용액에 기판을 담그고, 안정화시키기 위하여 약 1분간 방치한 후, 4 cm/min.의 속도로 기판을 용액으로부터 끌어올리면서 코팅하였다. 코팅된 기판은 실온에서 유지시켜 건조시킨 후, 열처리부로 이동시켜 400~900°C의 온도범위에서 어닐링하였다.

2.3. 특성평가

2.3.1. 졸과 겔분말의 분석

졸합성의 각 단계에서 출발 물질의 구조 변화, 유기물의 탈리 및 열처리 과정 중 박막의 구조 변화를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 용액은 Nujol법(Bomem, Hartmann & Braun, Michelson, MB-Series)으로, 겔분말은 각 온도(200~900°C)에서 열처리한 후 KBr법(Mattson Instruments 2020, Galaxy Series)으로 400~4000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다.

박막의 열적 거동을 유추하기 위하여, 겔분말을 10°C/min.의 승온속도로 1000°C까지 시차 열분석(Rigaku, Model No. 881H)을 하였다. 박막의 열처리에 따른 상변화를 확인하기 위하여 겔분말을 각 온도(400~1000°C)에서 1시간씩 열처리하여 회절각(2θ) 20~70°까지 XRD

(CuK α , 30 kV, 10 mA, Scan speed 4°/min., Philips APD X-ray) 분석을 하였으며, 킬레이팅 에이전트 EAcAc(ethylacetoacetate)양에 따른 결정화 거동의 변화를 알아보기 위하여 지르코늄 알콕사이드 1몰에 대해서 0.2, 0.5, 0.7, 1몰로 EAcAc의 첨가량을 변화시켜 제조한 겔전질을 600°C, 700°C, 800°C 에서 각각 30분간 열처리한 후 XRD 분석을 하였다.

2.3.2. 박막의 분석

실리콘 웨이퍼 위에 약 120 nm 정도의 두께로 딥-코팅한 지르코니아 박막의 열처리 온도(400~900°C)에 따른 상변화를 확인하기 위하여 박막용 XRD(CuK α , 30 kV, 10 mA, scan speed 4°/min., Rigaku Automated X-ray) 분석을 하였다. 또한, 304 스테인레스 강판위에 딥-코팅한 지르코니아 박막을 각 온도(500~900°C)에서 열처리한 후에 XRD 분석을 하여 기판의 산화 정도를 확인하였다. 코팅용 졸의 농도(0.1~0.4몰)에 따른 박막의 두께 변화와 치밀화 정도를 알아보기 위하여 딥-코팅한 박막을 각 온도(500°C ~900°C)에서 열처리한 후, ellipsometry(Auto EL-II, part No. A9819)를 사용하여 두께와 굴절률을 측정하였다. 굴절률 결과를 이용하여 다음과 같은 식¹⁰⁾으로 박막의 기공율을 계산하여 박막의 치밀화 정도를 유추하였다.

$$\frac{n_p^2 - 1}{n^2 - 1} = 1 - \frac{P}{100}$$

$$P = (1 - (\frac{n_p^2 - 1}{n^2 - 1})) \times 100(\%)$$

n : 기공이 없는 지르코니아의 굴절률(2.15)¹¹⁾

Table 1. Stability of ZrO₂ Sol According to the Content of EAcAc or DEG as a Chelating Agent

Index	Zirconium Alkoxide	H ₂ O	EAcAc	Status of Sol
Z1	1 mol	2 mol	0.2 mol	stable
Z2	1 mol	2 mol	0.5 mol	stable
Z3	1 mol	2 mol	0.7 mol	stable
Z4	1 mol	2 mol	1 mol	stable
Index	Zirconium Alkoxide	H ₂ O	EAcAc	Status of Sol
E1	1 mol	2 mol	0.2 mol	stable
E2	1 mol	2 mol	0.5 mol	stable
E3	1 mol	2 mol	0.7 mol	stable
E4	1 mol	2 mol	1 mol	stable

n_p : 기공이 있는 지르코니아의 굴절률(측정값)

P : 기공이 있는 지르코니아의 기공율

지르코니아 박막과 304 스테인레스 강판 사이의 접착 강도를 알아보기 위하여 304 스테인레스 강판위에 10 nm 두께의 지르코니아 박막을 딥-코팅법으로 코팅하여, 각 온도(300~800°C)에서 열처리한 후, scratch test(CSEM REVETEST)를 하였으며, 700°C 에서 ASTM G 54에 규정된 방법으로 산화 실험을 하여 지르코니아 박막에 의한 304 스테인레스 강의 내산화 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸의 특성

본 실험에서는 지르코늄 알콕사이드의 가수분해에 대한 안정성을 높이기 위해서 킬레이팅 에이전트로 EAcAc(ethylacetoacetate) 또는 DEG(diethylene glycol)를 사용하여 각각 지르코니아 졸을 제조하였다. 킬레이팅 에이전트는 첨가되는 절대량에 의해 졸의 점도, oligomer의 구조, 박막의 열처리시 유기물의 탈리 및 결정화 거동에 영향을 미친다. Table 1은 지르코늄 알콕사이드 1몰에 대하여 킬레이팅 에이전트의 양을 0.2, 0.5, 0.7, 1몰로 변화시키면서 합성한 졸의 안정성을 가수분해 단계에서 침전의 유무를 확인하여 나타내었다. EAcAc 또는

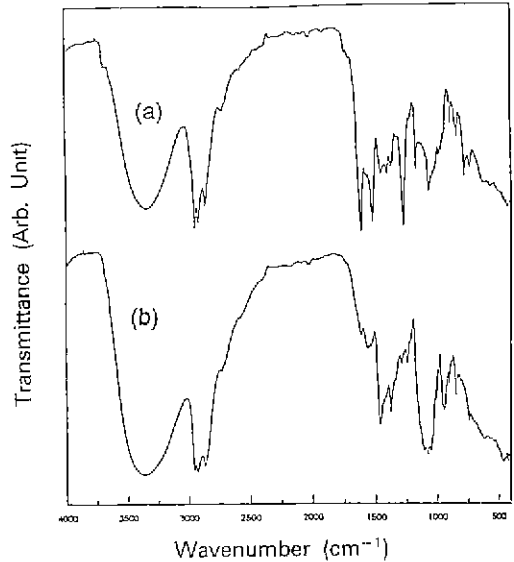


Fig. 2. FT-IR spectra of the solution after chelation with (a) ethylacetoacetate(EAcAc), and (b) diethylene glycol(DEG) for ZrO₂-Sol.

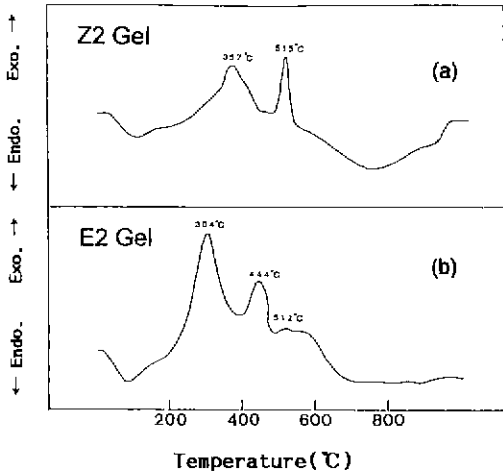


Fig. 3. DTA curves of ZrO_2 Gel using (a) EAcAc and (b) DEG as a chelating agent.

DEG를 사용한 모든 조성에서 안정한 polymeric 지르코니아 졸을 합성할 수 있었다.

Fig. 2는 킬레이션 후의 각 졸용액의 구조를 비교하기 위한 FT-IR 스펙트럼이다. EAcAc 또는 DEG를 사용하여 제조한 졸 모두 Zr-O-Zr 결합에 해당하는 $450\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 부근의 약한 흡수피크가 확인되었으며, 지르코늄 알

콕사이드의 킬레이션에 관계된 $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 부근의 흡수피크는 유기물의 구조차이로 서로 다른 모습을 나타내고 있다. 따라서 사용되는 킬레이팅 에이전트의 종류에 따라 형성되는 metal complex의 분자구조도 서로 다르다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 박막의 열적 거동

박막의 열적 거동을 직접 분석하는 것은 매우 어렵기 때문에 겔분말을 이용하여 간접적으로 유추하는 방법을 이용하였다. Fig. 3에 본 실험에서 합성한 겔분말의 시차열분석 결과를 나타내었다. 100°C 부근의 흡열 피크는 부탄올의 증발에 의한 것이고, 1차 발열 피크는 유기물의 연소에 의한 피크로, 357°C (Z2), 304°C , 444°C (E2)의 온도에서 각각 나타나고 있으며, 모두 500°C 이하에서 유기물이 완전히 연소되었다. 500°C 부근에서 나타나고 있는 발열 피크는 겔의 결정화 피크로 생각된다. Fig. 4는 건조 겔과 각 온도($200\sim 900^\circ\text{C}$)에서 열처리한 겔분말의 FT-IR 분석 결과이다. Z2 겔의 건조 분말에서 나타난 470 cm^{-1} 의 Zr-O-Zr 흡수 피크는 900°C 에서 열처리한 결과에서는 $425, 509\text{ cm}^{-1}$ 부근의 넓은 흡수 피크로 전이하는데, Fig. 5의 XRD 분석결과와 함께 고찰해 보면, 이는 900°C 부근에서 준안정상인 정방정(tetragonal)상이 안정상인 단사정(monoclinic)상으로 전이하기 때문이며,

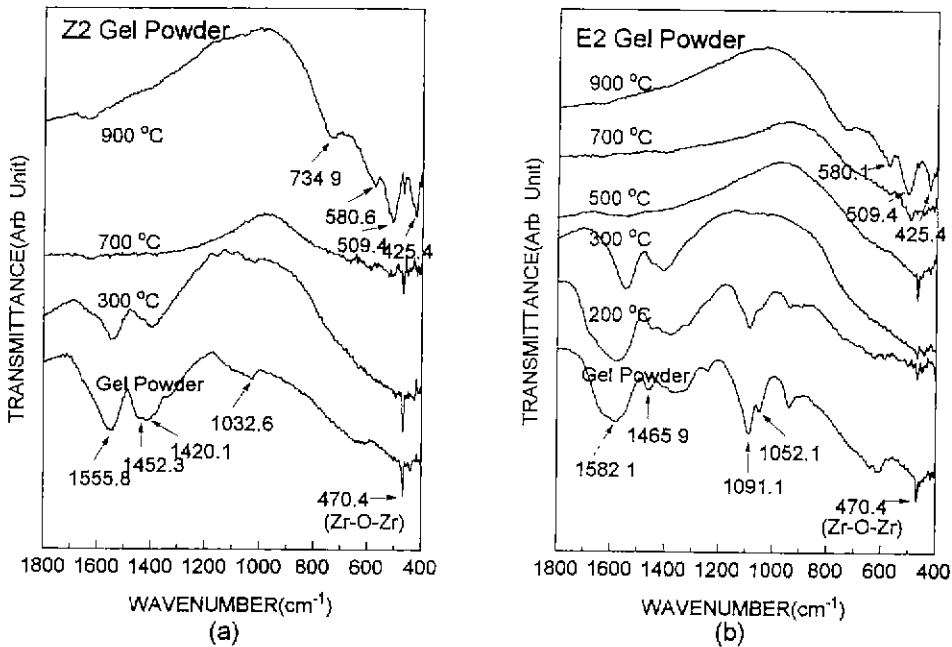


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) Z2 gel, and (b) E2 gel powder heat-treated at various temperature.

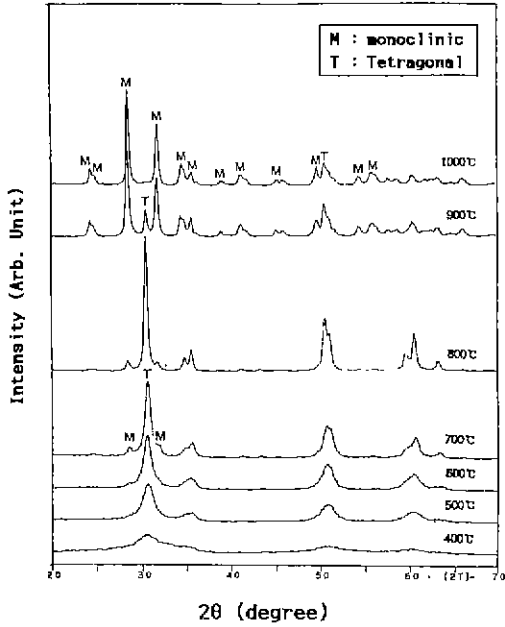


Fig. 5. XRD patterns of ZrO₂-Gel powder using EAcAc as a chelating agent heat-treated at various temperature for 1 h.

E2겔의 경우에도 동일하였다. 킬레이션에 의한 흡수피크는 EAcAc를 사용한 Z2 겔의 경우, 1556, 1452, 1420, 1032 cm⁻¹ 부근에서 나타나고 있었으며, DEG를 사용한 E2 겔의 경우에는 1582, 1465, 1091, 1052 cm⁻¹ 에서 나타나고 있다. 따라서 졸의 경우와 같이 겔의 구조도 킬레이팅 에이전트의 종류에 따라 다르게 형성되고 있다는 것을 알 수 있다.

3.3. 겔 분말 및 박막의 결정화 거동

박막의 결정화 거동을 유추하기 위하여 겔분말의 결정화 거동을 확인하였는데, 킬레이팅 에이전트로 EAcAc를 사용한 지르코니아 겔의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, DEG의 경우도 EAcAc와 유사한 결과를 나타내었다. 열처리 온도가 500°C 까지는 준안정상인 정방정(tetragonal)상이 안정하고, 열처리 온도가 높아짐에 따라서 700°C 부터는 안정상인 단사정(monoclinic)상으로 전이하는데 1000°C 에서는 주상으로 단사정상이 존재하고 있다. 저온에서 준안정상인 정방정상이 나타나는 이유는 표면에너지 또는 변형에너지에 의해 정방정상이 단사정상보다 열역학적으로 안정하여 정방정상이 생성된다는 열역학적 안정화설^{12,14)}과 결정상의 에너지 준위가 비정질>정방정>단사정 순으로 되어 있지만 각각의 전

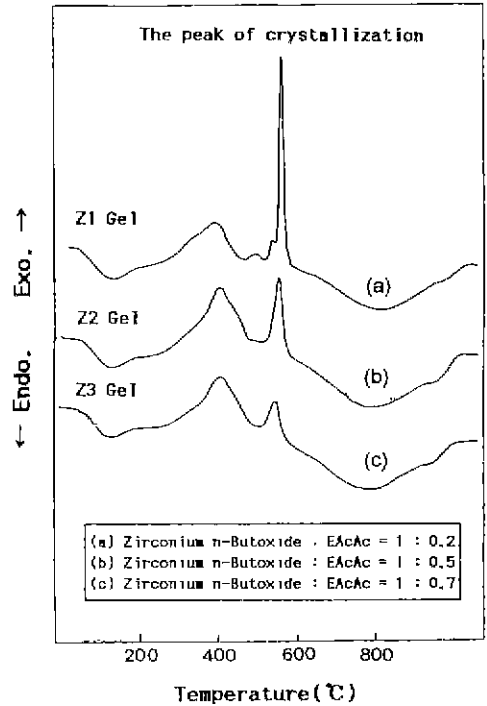


Fig. 6. Comparison of DTA curves according to molar ratio of zirconium n-butoxide and chelating agent, EAcAc.

이간에는 에너지 장벽이 있고, 충분한 활성화 에너지가 주어지지 않으면 정방정상도 준안정성으로 존재할 수 있다고 하는 동력학적 생성설^{14,16)}로 설명되고 있다. Fig. 6은 킬레이팅 에이전트(EAcAc)의 양을 변화시켜 제조한 지르코니아 겔의 시차열분석 결과이다. 킬레이팅 에이전트의 양이 0.2몰에서 0.7몰로 증가함에 따라 결정화 피크는 약화되고 있는데, 이는 첨가되는 EAcAc의 양이 많을수록 겔내의 유기물 증가로 Zr-O-Zr의 구조를 이완시켜 결정화를 방해하기 때문인 것으로 생각되며, 킬레이팅 에이전트의 양에 따라 결정화 거동에 차이가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 0.4몰 지르코니아 졸을 이용하여 코팅한 후, 각 온도(400~900°C)에서 열처리한 지르코니아 박막의 XRD 분석 결과이다. 겔분말의 경우와 동일한 양상을 보이고 있으나, 900°C 에서도 정방정상이 미량존재하고 있었다.

3.4. 박막의 치밀화 거동

박막의 치밀화 거동을 살펴보기 위하여 박막의 굴절률

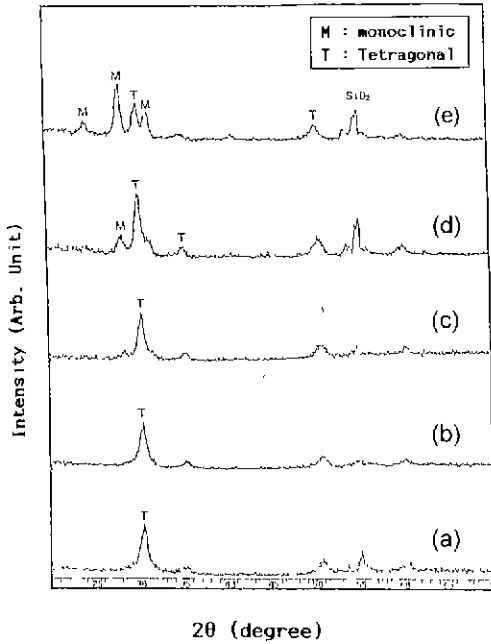


Fig. 7. XRD patterns of ZrO_2 film coated on Si wafer using 0.4 M ZrO_2 -Sol and annealed at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, and (e) 900°C,

결과로부터 계산한 박막의 기공율을 열처리 온도와 졸의 농도에 따라 나타낸 것이 Fig. 8이다. 코팅한 졸의 농도 및 열처리 온도가 높아질수록 박막의 기공율이 감소하

였다. 열처리 온도의 증가에 따른 기공율의 감소 경향은 지르코니아 졸의 농도에 따라 다르며, 졸의 농도가 0.3몰 일 때 기공율의 감소가 가장 컸다. 일반적으로 졸의 농도가 증가하면 졸의 점도가 증가하므로 형성된 박막의 두께는 증가한다¹⁶⁾. 본 실험에서도 동일한 결과를 나타냈으며, 열처리 온도 증가에 따른 박막의 두께 감소는 박막의 치밀화에 의한 결과로, 0.4몰의 졸로 코팅한 박막의 경우 800°C 까지도 두께가 계속 감소하는 것으로 보아 이 온도까지 치밀화가 계속 진행된다고 생각된다.

3.5. 박막의 접착 강도

열처리 온도에 따른 304 스테인레스 강판과 0.4몰 지르코니아 졸을 이용하여 제조한 지르코니아 박막과의 임계하중값의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 300°C 에서 열처리한 시편은 84N의 높은 임계하중값을 나타내고 있는데, 박막내에 잔존하는 유기물에 의해 박막에 연성이 부여되었기 때문이라고 생각되며, 열처리 온도가 증가함에 따라 600°C 까지 급격한 임계하중의 감소를 나타내었다. 이는 지르코니아 박막내에 잔존하는 유기물의 연소로 지르코니아 박막 자체가 치밀화되면서 두께의 감소로 나타나는 일반적인 현상이다. 한편, 800°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 다시 임계하중값이 증가하였는데, Fig. 10의 XRD 결과에서도 나타나듯이 기판의 산화에 의해 지르코니아 박막과의 중간생성물 형성 및 기판의 산화물층에 의해 나타난 결과라고 생각된다.

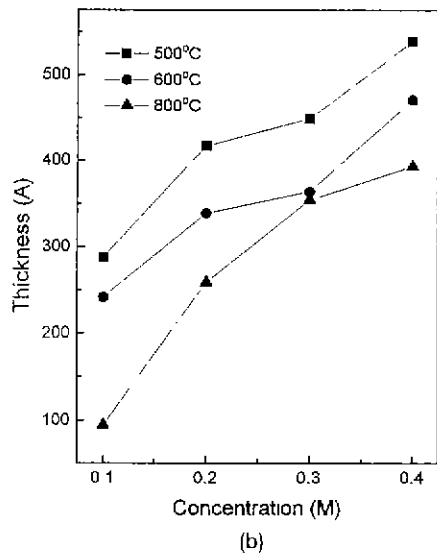
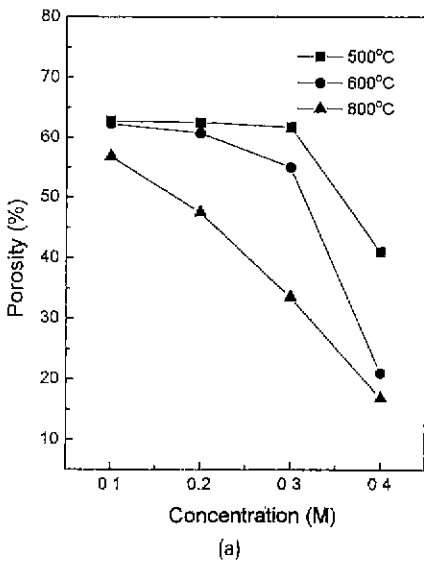


Fig. 8. (a) Porosity of ZrO_2 film heat-treated at various temperature as a function of conc. of ZrO_2 -Sol. (b) Thickness of ZrO_2 film heat-treated at various temperature as a function of conc. of ZrO_2 -Sol.

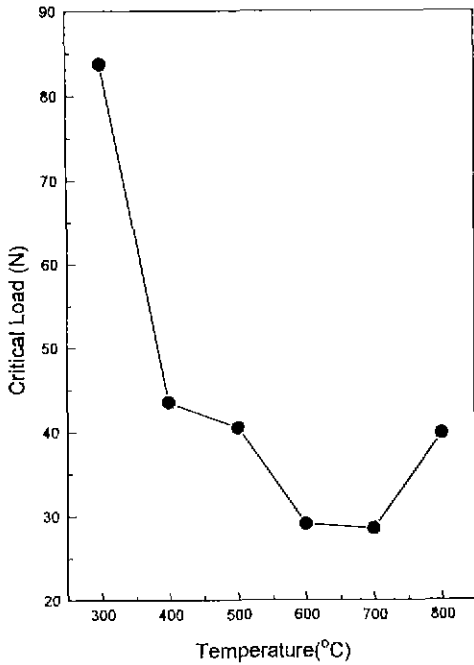


Fig. 9. Critical load of 10 nm thick ZrO₂ film according to heat-treatment temperature.

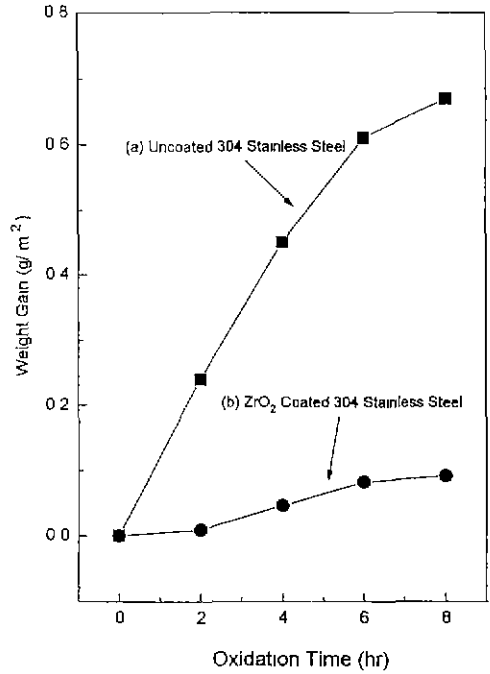


Fig. 11. Comparison of Oxidation test at 700°C; (a) uncoated and (b) 10 nm thick ZrO₂ coated 304 Stainless Steel.

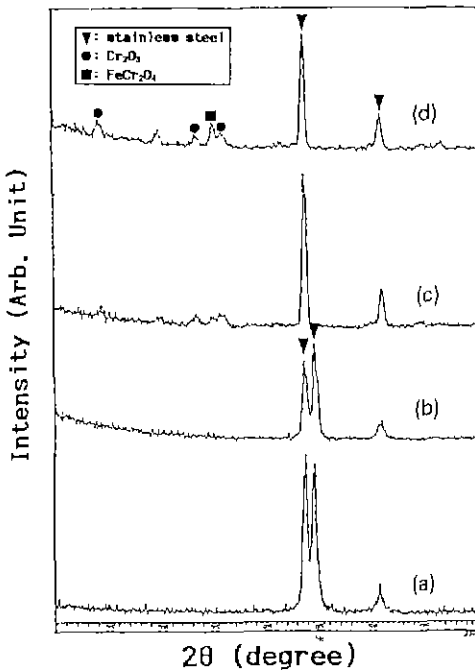


Fig. 10. XRD patterns of zirconia film on stainless steel using 0.1 M ZrO₂-Sol; (a) 304 stainless steel substrate, and annealed at (b) 700°C, (c) 800°C, and (d) 900°C, respectively.

3.6. 박막의 내산화 효과

Fig. 10은 304 스테인레스 강판위에 0.1몰 지르코니아 졸을 이용하여 제조한 지르코니아 박막을 각 온도에서 열처리한 시편의 XRD 분석 결과이다. 약 700°C까지는 산화물 피크가 미세하게 나타나고 있지만, 이 온도 범위까지는 코팅된 지르코니아 박막이 내산화 작용을 하고 있다고 생각된다. 열처리 온도가 800°C 이상에서는 산화물 피크(Cr₂O₃ 및 FeCr₂O₄)가 현저해지므로, 이 온도 이상에서는 약 10 nm의 지르코니아 박막이 내산화의 효과를 가지지 못하고 있다는 것을 알 수 있다. 0.1몰 지르코니아 졸을 이용하여 코팅한 후, 600°C에서 열처리하여 제조한 지르코니아 박막의 700°C 산화 실험결과 (Fig. 11)에서도, 코팅한 시편의 단위면적당 질량의 증가가 코팅하지 않은 시편보다 현저하게 작아, 8시간의 산화에도 0.1 g/m² 미만의 무게 증가만을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 약 10 nm의 두께로 코팅된 지르코니아 박막이 800°C 이상의 온도에서 내산화의 효과를 가지지 못하는 이유는 박막의 두께가 얇고, 기공율이 상당히 크기 때문에 기판의 철이온이나, 공기중의 산소이온의 확산을 막지 못하기 때문이라고 생각된다. 따라서 지르코니아 박막의 내산화 효과를 증진시키기 위해서는 코

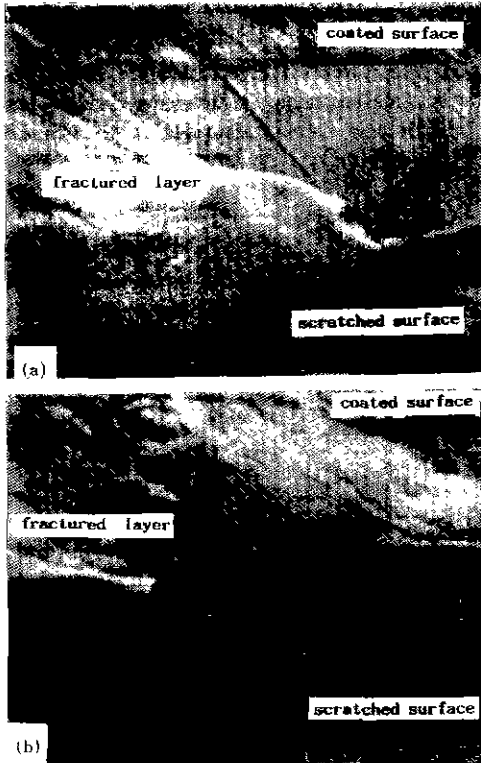


Fig. 12. SEM of ZrO_2 film surface after scratching heat-treated at (a) $500^\circ C$ and (b) $600^\circ C$.

링하는 졸의 농도를 더욱 높여 박막의 두께를 증가시키고, 기공율을 최소화 해야 한다고 생각되며, 본 실험 범위내에서는 코팅에 의한 내산화성 효과는 약 $700^\circ C$ 까지라고 생각된다.

3.7. 박막의 미세 구조

304 스테인레스 강판위에 코팅된 박막의 scratch된 부분의 SEM 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 기판의 산화물층은 확인할 수 없었으며, scratch test로 박리된 층은 열처리온도가 $600^\circ C$ 일 때가 $500^\circ C$ 보다 더 치밀화되어 취성의 증가로 많이 깨어져 있는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 열처리 온도의 증가에 따라 박막의 치밀화가 진행되고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1) 지르코늄 알콕사이드를 부탄올로 희석시킨 용액에 킬레이팅 에이전트로 EAcAc(ethylacetoacetate) 또는 DEG(diethylene glycol)를 사용하여 대기중에서 안정한

지르코니아 졸을 합성할 수 있었다.

2) 지르코니아 겔과 박막을 열처리하면, 저온($400\sim 500^\circ C$)에서는 준안정상인 정방정상이 나타나고, 열처리 온도가 높아짐에 따라 안정상인 단사정상으로 전이하였다.

3) 0.4몰의 지르코니아졸로 제조한 지르코니아 박막을 $800^\circ C$ 까지 열처리하면 기공율이 약 16%인 치밀화 박막을 얻을 수 있었다.

4) 0.1몰의 지르코니아졸로 스테인레스 강판위에 코팅한 지르코니아 박막은, $300^\circ C$ 및 $700^\circ C$ 에서 열처리했을 때 scratch test 임계하중은 각각 85N 및 26N이었으며, $700^\circ C$ 까지 내산화효과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. Rosa Di Maggio, Paolo Scardi and Andrea Tomasi, "Characterization of Ceria Stabilized Zirconia Coatings on Metal Substrates," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 481-484 (1990).
2. K. Muraleed Haran, J. Srbrahmanyam, and S.B. Buhadri, "Identification of t' Phase in ZrO_2 -7.5 wt% Y_2O_3 Thermal-Barrier Coatings," *J Am Ceram Soc.*, **71**(5), c-226-c-227 (1988).
3. Keyuzumi, Megumi Murakami, and Aribiko Morita, "Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds," *J. Am Ceram. Soc.*, **2**(8), 1465-68 (1989).
4. A. Tomasi, P. Scardi, and F. Marchetti. "Protective Zirconia Thin Films on Metal Substrates," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 477-483 (1992).
5. Greg Geiger, "Ceramic Coatings," *Am. Ceram Soc Bull.*, **71**, 1470 (1992).
6. K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi and A. Morita, "Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**, 1465-1468 (1989).
7. Shin-Ichi Hirano and Kazumu Kato, "Preparation of Crystalline $LiNbO_3$ Films with Preferred Orientation by Hydrolysis of Metal Akoxides," *Advanced Ceramic Mat.*, **3**(5), 503-506 (1988).
8. Tadabiro Murakata and Shmio Sato, "Control of Pore Size Distribution of Silica Gel through Sol-Gel Process Using Inorganic Salts and Surfactants as Additives,"

- J. Mat. Sci.*, **27**, 1567-1574 (1992).
9. Chinho Sakurai and Toshumi Fukui, "Preparation of Zirconia Coating by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides with Hydrogen Peroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (4), 1061-1064 (1993).
 10. B.E. Yoldas, "Investigations of Porous Oxides as an Antireflective Coating for Glass Surfaces," *Applied optics*, **19**, 1425-1429 (1980).
 11. S.J. Schneider, "Ceramics and Glasses," pp. 776 in *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, ASM International, 1991.
 12. R.C Garvie, "Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals," *J. Phys. Chem.*, **82**, 218-224 (1978).
 13. F.F Lange, "Transformation Toughening," *J. Mater. Sci.*, **17**, 225 (1982).
 14. K.S. Mazdiyashi, C.T. Lybch, and J.S. Smith, "Metastable Transformation of Zirconium Oxide Obtained from Decomposition of Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 45 (1983).
 15. 吉村昌弘, 宗宮重行編, "ジルコニア セラミックス I," pp. 45-60, 内田老鶴圃, 1983.
 16. S. Sakka and T. Yoko, "Sol-Gel Derived Coating Films and Applications," pp. 89-118 in *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Ed. by R. Reisfeld and C.K Jorgensen, Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, 1992.