

## 졸-겔법에 의한 $Y_2O_3$ 도프 $ZrO_2$ 피상 세라믹스 제조

윤창호 · 신대용 · 한삼목

강원대학교 재료공학과

(1996년 9월 3일 접수)

### Preparation of $Y_2O_3$ Doped $ZrO_2$ Bulk Ceramics by the Sol-Gel Method

Chang-Ho Yoon, Dae-Yong Shin and Sang-Mok Han

Dept. of Mater. Eng., Kangwon Nat. Univ.

(Received September 3, 1996)

#### 요 약

$Y_2O_3$ 가 도프된  $ZrO_2$  피상 세라믹스를 졸-겔법으로 제조하였다.  $Zr(O-nC_3H_7)_4$ 와  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 출발물질로 사용하고 용매로서  $(CH_3)_2CHOH$ , 킬레이트제로  $CH_3COCH_2COCH_3$ , 촉매로서  $HNO_3$ 과 가수분해제로서  $H_2O$ 를  $Zr(O-nC_3H_7)_4$ 에 대하여 5 : 0.5 : 0.3 : 3(mole)을 사용하여 균질한  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 계 졸을 합성하여 실온에서 건조하였다. 제조된 건조겔을 0.5°C/min의 승온속도로 800°C에서 10시간 열처리하여 균열이 없고 투명한 피상 세라믹스를 얻을 수 있었다. 3 mole%의  $Y_2O_3$ 를 첨가한  $ZrO_2$ 의 경우 450°C에서 정방정이 석출하기 시작하여 800°C에서 10시간 열처리하였을 때 순수한 정방정이 존재하였으며 13.6  $MNm^{-3/2}$ 의 파괴인성값을 나타내었다.

#### ABSTRACT

$Y_2O_3$  doped  $ZrO_2$  bulk ceramics were prepared by the sol-gel method and homogeneous  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  system of sol using  $(CH_3)_2CHOH$ ,  $CH_3COCH_2COCH_3$ ,  $HNO_3$  and  $H_2O$  of 5, 0.5, 0.3 and 3 in molar ratio to  $Zr(O-nC_3H_7)_4$ , respectively. The  $ZrO_2$  ceramics after heat treatment at 800°C for 10 hours with 0.5°C/min of heating rate was transparent and 3 mol%  $Y_2O_3$  added  $ZrO_2$  ceramics after heat treatment at 800°C for 10 hours was pure tetragonal and its fracture toughness was 13.6  $Mm^{-3/2}$ .

**Key words:** Bulk, Sol-gel method, Zirconia, Yttria, Phase transformation

#### 1. 서 론

$ZrO_2$ 는 고융점이며(2700°C) 화학적으로 안정하고 내열성, 고인성, 고강도 및 내식성 등으로 인하여 기계구조용 재료로서 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 900°C 부근에서의 정방정(tetragonal)-단사정(monoclinic)의 상전이에 따른 3~5 vol.%의 부피팽창으로 인한 균열 발생에 의하여 구조용 세라믹스로의 용도가 제한되어 왔으며, 이러한 단점을 극복하기 위하여 안정화제인  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ 나  $CaO$ 를 첨가시킴으로써 고온상인 입방정(cubic)과 정방정을 석출시켜 정방정-단사정 전이를 억제한 부분안정화 및 안정화  $ZrO_2$ 를 제조하였다<sup>2)</sup>.

구조용 재료로서  $ZrO_2$ 를 이용하기 위해 열간가압소결<sup>3)</sup>, 열간정수압소결<sup>4)</sup>, 수열합성법<sup>5)</sup> 및 졸-겔법<sup>6,7)</sup> 등을 이용하여 제조하는데, 졸-겔법은 저온합성이 가능하고 고순

도의 균질한  $ZrO_2$  세라믹스의 제조가 가능하며, 고가의 장비를 필요로 하지 않는다는 장점이 있다.

졸-겔법에 의한  $ZrO_2$ 의 제조에 관한 연구로는 Gopalan 등<sup>8)</sup>, Papet 등<sup>9)</sup>이 있으나, 이들은 피상겔의 결정상 거동, 물리적 변화 및 파괴인성 변화 등에 대하여 구체적으로 연구하지 않았다. 또한,  $ZrO_2$ 계 세라믹스를 제조하기 위해서는 알콕사이드로부터 안정한 졸용액을 합성해야 하며, 이를 위해서는 가수분해속도를 제어하기 위하여 킬레이트제를 첨가하여야 한다.

본 연구에서는  $Zr(O-nC_3H_7)_4$ 의 가수분해와 축합속도를 제어하기 위하여 킬레이트제로  $CH_3COCH_2COCH_3$ 을 첨가하여 비교적 안정한 졸용액을 얻어 투명하고 균질한 피상의  $ZrO_2$  세라믹스를 얻고자 하였으며,  $ZrO_2$  세라믹스 제조의 최적조건과 반응인자와  $Y_2O_3$  첨가에 따른 겔의 결정상 거동, 물리적 변화 및 파괴인성의 변화 등에 관

하여 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 모두 고순도의 특급시약을 사용하였으며, ZrO<sub>2</sub>의 원료로 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(Aldrich Chem. Co., U.S.A.), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 원료로 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich Chem. Co., U.S.A.)를 사용하였다. 또한, 용매로서 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH(Yakuri Pure Chem. Co., Japan), 촉매로서 HNO<sub>3</sub>(Matsunoen Chem. Ltd., 61 wt.%, Japan), 킬레이트제로서 CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>(Acros Organics, Belgium)을 사용하였다.

### 2.1. 혼합알콕사이드용액 및 건조겔의 제조

Fig. 1에 본 실험에서의 제조 공정을 보였다. 용액의 제조는 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>의 가수분해속도가 매우 빠르므로 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>를 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH로 희석한 후 1시간 교반하였고, Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 1 mole에 대해 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 0~0.06 mole, 촉매인 HNO<sub>3</sub>을 0~1 mole 첨가한 H<sub>2</sub>O를 1, 2, 3 및 4 mole 비로 가한 후, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH을 첨가하여 용해하였다. 이 두 용액을 1시간 교반한 다음 알콕사이드용액에 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O이 함유된 수용액을 적하하면서 1시간 교반을 계속하여 혼합알콕사이드용액을 제조하였다.

합성된 혼합알콕사이드용액을 비이커에 옮겨 담고 알루미늄호일로 밀봉한 후, 상온으로 유지하며 겔화를 진행시켜 습윤겔을 제조하였다. 겔의 부피가 처음 부피의 2/3로 수축하였을 때, 알루미늄호일에 하루에 하나의

핀홀을 뚫어 서서히 수분과 유기물을 증발시켜 겔의 건조를 행하였다.

### 2.2. 건조겔의 열처리 및 성분분석

건조겔의 열처리시 수분과 유기물의 증발온도 및 결정화온도를 조사하기 위하여 건조겔을 유발로 분쇄하여 표준물질로서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지 대기중에서 열분석(TG-DTA, Rigaku, PTC10, Japan)을 행하였다.

열분석 결과를 기초로 하여 건조겔을 0.5°C/min의 승온속도로 150°C, 400°C, 450°C 및 800°C에서 10시간 유지하여 로빙하였다. 건조겔의 열처리 및 반응인자에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위해 겔분말과 KBr을 혼합하여 펠렛을 제조한 후, 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 FT-IR (Bomen Co., Michelson 100) 분석을 행하였다.

열처리온도 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 결정상의 변화를 조사하기 위하여 X-선회절 분석장치(Philips Co., PW1710, Holland)를 사용하였다. 측정조건은 CuKα, Ni filter, 30 kV 및 20 mA로 하였으며, 시료의 X-선 회절 패턴 중 2θ=28~32° 범위의 정방정 (111), 단사정 (111), (11 $\bar{1}$ ) 피크의 적분강도로부터 다음 식에 의해 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 정량을 행하였다<sup>8)</sup>.

$$X_t = \frac{I_{(111)}}{I_{m(111)} + I_{m(1\bar{1}1)} + I_{(111)}}$$

여기에서, t는 정방정, m은 단사정, ( )는 면지수, I는 적분강도이다.

각각의 온도로 열처리한 시료에 대한 부피비중과 겔 보기비중은 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 버어니어셀리퍼를 이용하여 열처리 온도에 따른 선수축률을 측정하였다. 시료의 미세구조를 조사하기 위하여 Au로 코팅한 시료의 파단면에 대해 주사전자현미경(Akashi, SS 130, Japan) 관찰을 행하였다.

파괴인성값은 Vickers 경도계(Akashi Co., MVK-G2)를 사용하여 얻어진 시료의 표면에 250 g의 하중을 15초간 가하여 압흔을 형성시킨 후, 압흔으로부터 전파면 균열의 길이를 측정하여 Niihara<sup>9)</sup>가 제시한 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$(K_{IC} \psi / H\sqrt{a})(H/E\psi)^{0.4} = 0.035(l/a)^{-1/2}$$

$$K_{IC} \approx 0.055H\sqrt{a}(l/a)^{-1/2}$$

여기에서, K<sub>IC</sub>는 파괴인성, ψ는 상수(≈3), H는 경도, E는 영률, a는 압흔길이, l은 균열길이이다.

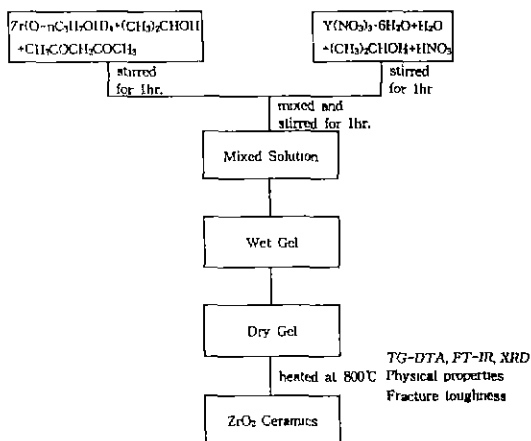


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 혼합알콕사이드용액의 제조시 반응인자의 영향

용액의 겔화는 용액 중의 금속알콕사이드의 가수분해와 중합반응의 결과로서, 겔화속도는 알코올, H<sub>2</sub>O, 촉매의 종류 및 첨가량과 반응온도 등에 의해 영향을 받는다. 예비실험을 통하여 알코올의 양을 결정하였으며, 본 실험에서는 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 첨가량에 따른 겔화시간의 변화를 측정하기 위하여 최적의 조성인 5 mole, 0.5 mole, 0.3 mole 및 3 mole을 기준으로 하였다.

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양이 혼합알콕사이드용액의 가수분해와 중합반응에 미치는 영향을 Table 1에 보였다. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH의 양이 증가할수록 가수분해 속도는 감소하여 균질한 혼합용액의 제조가 가능하였으나 소량일 경우 급격한 가수분해로 인한 침전 때문에 균질한 혼합용액의 제조가 불가능하였다. 5 mole일 경우 혼합용액 제조 후 30분에 겔화가 진행되어 본 실험에서는 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH의 양을 5 mole로 고정하였다. 이처럼 알코올의 양이 증가할수록 겔화시간이 증가하는 것은 알코올의 희석효과와 estrification이 진행되기 때문이라 생각된다.

CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>을 첨가하지 않은 경우에는 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>의 급격한 가수분해로 인하여 균질한 혼합알콕사이드 용액의 제조가 불가능하였으며, 균질한 용액을 제조하기 위하여 다량의 알코올이 필요하였다. CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>의 첨가량이 0.5 mole일 경우 균질하고 투명한 혼합알콕사이드용액의 합성이 가능하여 CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>의 양을 0.5 mole로 고정하였다. 이와같이

CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 겔화시간이 증가하는 것은 CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>에 의해 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>가 안정화되기 때문이라 생각된다<sup>10)</sup>.

HNO<sub>3</sub>의 양이 증가(0.1~0.3 mole)할수록 겔화시간이 짧아지는 경향을 보이고 있는데, 이는 Zr-OH의 중합속도가 산 촉매에 의한 H<sup>+</sup>의 농도에 비례하므로<sup>11)</sup> HNO<sub>3</sub>의 양이 증가할수록 겔화시간이 단축되는 것으로 생각된다. 0.4 mole 이상일 경우에는 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>의 급격한 가수분해로 유탁현상이 발생하여 그 이상에서는 투명하며 균질한 가수분해용액을 얻을 수 없었다. HNO<sub>3</sub>의 양이 소량인 경우에는 투명하고 균질한 혼합알콕사이드용액의 제조가 가능하였으나 많은 겔화시간이 필요하여 이후의 실험에서는 HNO<sub>3</sub>의 첨가량을 0.3 mole로 고정하였다.

H<sub>2</sub>O의 양이 1 mole 이하인 경우 장시간의 겔화시간을 필요로 하였다. 2 mole인 경우에는 투명한 습윤겔체를 얻을 수 있었으나 긴 겔화시간 및 건조시간을 필요로 하고 가수분해가 충분히 진행되지 못하여 건조겔 내에 다량의 유기물이 잔류하여 다소 불투명하였다. 3 mole일 경우에는 겔화시간이 약 30분이었으며 투명한 건조겔의 제조가 가능하였으나 4 mole 이상인 경우에는 침전이 발생하여 균질한 알콕사이드용액 및 벌크체의 제조가 불가능하였다. 이처럼 H<sub>2</sub>O 양의 증가와 함께 겔화가 빨리 일어나는 것은 알콕사이드와 H<sub>2</sub>O와의 가수분해가 일어나기 쉬워 중축합반응이 빠르게 일어나기 때문이라 생각된다. 따라서, 이후의 실험에서는 H<sub>2</sub>O의 양을 3 mole로 고정하였다.

#### 3.2. 건조겔의 열분석 및 열처리

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 ZrO<sub>2</sub> 건조겔과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에

Table 1. Composition and Properties of Mixed Solution and Dried Gel

| Composition (mole) |        |                  |      |                                      |                  | Gelation time | Appearance    |
|--------------------|--------|------------------|------|--------------------------------------|------------------|---------------|---------------|
| Z                  | YN     | H <sub>2</sub> O | AcAc | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH | HNO <sub>3</sub> |               |               |
| 1                  | 0~0.06 | 0~1              | 0.5  | 5                                    | 0.3              | 9 h           | Crack         |
| 1                  | 0~0.06 | 2                | 0.5  | 5                                    | 0.3              | 2.5 h         | Crack         |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0.5  | 5                                    | 0.3              | 0.5 h         | Transparent   |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0    | 5                                    | 0.3              |               | Precipitation |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0.6  | 5                                    | 0.3              | 0.5 h         | Crack         |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0.5  | 3                                    | 0.3              |               | Precipitation |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0.5  | 6                                    | 0.3              | 1 h           | Crack         |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0.5  | 5                                    | 0.1              | 4 h           | Crack         |
| 1                  | 0~0.06 | 3                | 0.5  | 5                                    | 0.2              | 2 h           | Crack         |

Z; Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, YN; Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, AcAc; CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

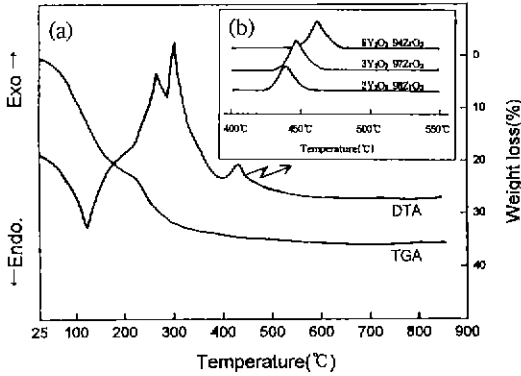


Fig. 2. TG-DTA curve of pure ZrO<sub>2</sub> gel (a) and DTA curves of ZrO<sub>2</sub> with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents (b).

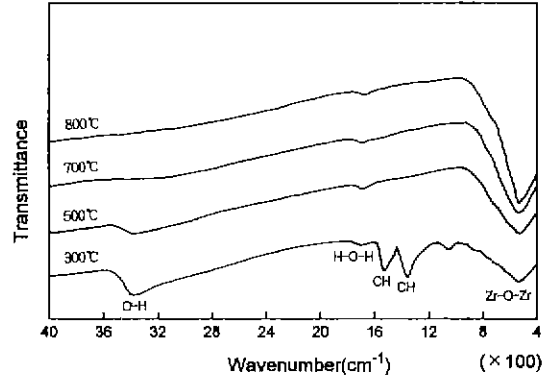


Fig. 4. FT-IR spectra of ZrO<sub>2</sub> gels heated at different temperature.

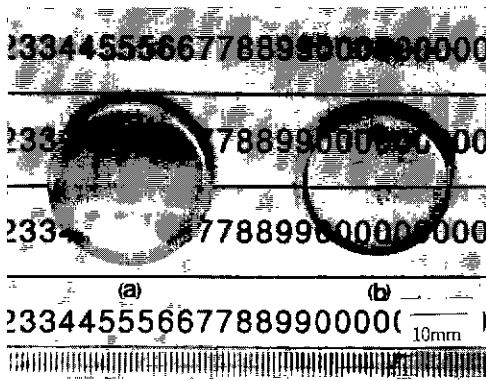


Fig. 3. Photograph of gel and ZrO<sub>2</sub> bulk ceramics. (a) Dried gel at 150°C (b) Heat treated at 800°C

다른 열분석 결과를 Fig. 2에 보였다. DTA 곡선의 70~200°C의 흡열피크는 겔의 기공에 흡착되어 있는 수분과 알코올의 증발에 의한 것이고 230~400°C의 발열피크는 유기물의 연소에 의한 것이다. 또한, 430°C 부근의 발열 피크는 결정화에 기인한 것으로서 Fig. 5(a)의 X-선회절 분석 결과 정방정 ZrO<sub>2</sub>임이 확인되었으며, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 결정화온도가 증가함을 알 수 있었다. 건조겔의 무게 감량은 400°C 부근까지 약 35% 정도 감소하였음을 TGA 곡선에서 알 수 있다.

열분석 결과를 근거로 150°C, 400°C, 450°C에서 10시간의 유지시간을 가지며 0.5°C/min의 승온속도로 800°C까지 가열하여 열처리하였다. 150°C에서의 유지시간은 겔 내의 흡착수 및 알코올 등을 제거하기 위함이었으며, 400°C에서는 겔 내에 남아있는 유기물의 연소를 위함이었다. 450°C에서는 겔의 결정화를 위함이었으며, 800°C에서는 상의 성장을 도모하기 위함이었다.

건조겔과 800°C에서 열처리하여 얻은 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스의 사진을 Fig. 3에 보였다. (a)는 150°C로 건조한 건조겔로서 겔 내에 기공이 잔류하여 다소 불투명하였으며, (b)는 0.5°C/min의 승온속도로 800°C에서 10시간 유지하여 열처리한 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스로서 균질하고 투명함을 관찰할 수 있다. 이는 겔 내의 기공이 모두 제거되고 결정립의 크기가 가시광선의 파장 이내로 작기 때문이다.

건조겔의 열처리시 충분한 유지시간이 없이 높은 승온속도로 열처리하면, 최종적으로 얻어지는 피상겔은 유백색의 불투명한 상태나 심한 발포현상을 나타내었다. 이는 중축합반응이 완료되기 전에 피상겔의 치밀화가 먼저 일어나 겔 내에 존재하는 연속기공들이 고립기공으로 바뀐 후, 이 고립기공 내에 축합수와 유기물들이 포획되었기 때문이다.

### 3.3. 열처리온도 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에 따른 성질변화

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 FT-IR 스펙트라의 변화를 보인 것이다. 3400 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 O-H 결합에 의한 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 OH기가 제거되어 흡수대의 세기가 감소하였으며, 1640 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 KBr 펠렛 제조시 흡착수에 의한 H-O-H 결합에 의한 것이다. 500 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 Zr-O-Zr 결합에 의한 것으로 온도가 증가함에 따라 축합반응에 의해 Zr-OH 결합이 Zr-O-Zr 결합으로 변화하므로 겔내에 Zr-O-Zr 생성량이 증가하여 이들 흡수대의 세기가 점점 증가한 것으로 생각된다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 변화하여 각각의 온도로 열처리한 ZrO<sub>2</sub> 겔의 XRD 결과를 Fig. 5에 보인다. ZrO<sub>2</sub> 겔의 경우 300°C까지는 모든 조성에 걸쳐 비정질이었으며, 500°C에서는 3 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>까지는 모든 조성에 걸쳐 정방정

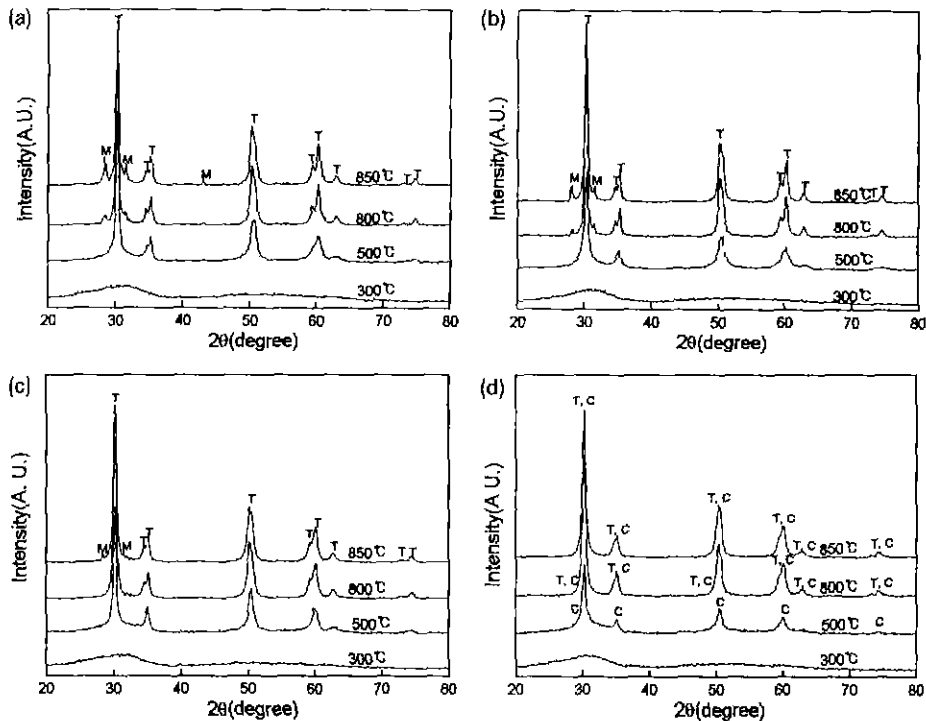


Fig. 5. XRD patterns of  $ZrO_2$  with  $Y_2O_3$  contents. (a) pure  $ZrO_2$ , (b) 2 mole%  $Y_2O_3$  added  $ZrO_2$ , (c) 3 mole%  $Y_2O_3$  added  $ZrO_2$ , (d) 6 mole%  $Y_2O_3$  added  $ZrO_2$

상의 피크를 나타내었으나 6 mole% 이상인 경우에는 입방정상 피크를 나타내었다. 일반적인 소결법으로  $ZrO_2$  를 합성할 경우 저온에서는 단사정이 나타나지만 졸-겔법에 의해  $ZrO_2$ 를 합성한 경우에는 저온에서 정방정 또는 입방정상이 석출한다. 이는 졸-겔법의 출발물질이 분자상태의 액상으로 매우 미세하여 고온 안정상인 정방정 또는 입방정이 저온에서도 안정하기 때문이다.

800°C로 열처리한 경우에는 Fig. 5(a)와 같이  $Y_2O_3$ 를 첨가하지 않은 순수한  $ZrO_2$ 의 경우 단사정의 피크가 나타났으나,  $Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 정방정이 안정화되어 단사정으로 전이가 억제되었다. Fig. 5(c)와 같이 3 mole%의  $Y_2O_3$ 가 첨가된 경우에는 순수한 정방정의 피크가 나타났으나, Fig. 5(d)와 같이 6 mole%인 경우에는 입방정상이 존재하였다. 2와 3 mole%의  $Y_2O_3$ 를 첨가한  $ZrO_2$ 를 열처리한 경우 각각 800°C, 850°C에서 단사정이 석출되기 시작하였으며, 6 mole%인 경우에는 정방정과 입방정이 존재하였다.

가열온도에 따른 정방정과 단사정의 부피분율 변화를 Fig. 6에 보였다. Fig. 6과 같이 3 mole%의  $Y_2O_3$ 를 첨가한  $ZrO_2$  겔의 경우 800°C까지 정방정상만 존재하였으나 온

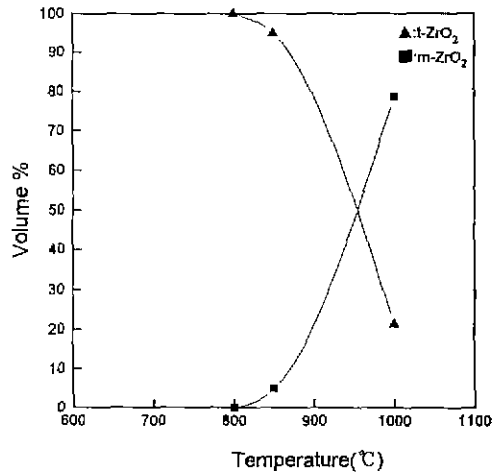


Fig. 6. Variation of relative amount of tetragonal and monoclinic  $ZrO_2$  of 3 mole%  $Y_2O_3 \cdot 97$  mole%  $ZrO_2$  with different heat-treatment temperature.

도가 증가함에 따라 단사정이 석출하였다.

이상과 같이  $Y_2O_3$ 를 첨가하여 제조한  $ZrO_2$  세라믹스의 경우,  $Y_2O_3$ 의 첨가량을 3 mole%, 온도를 800°C로 하여

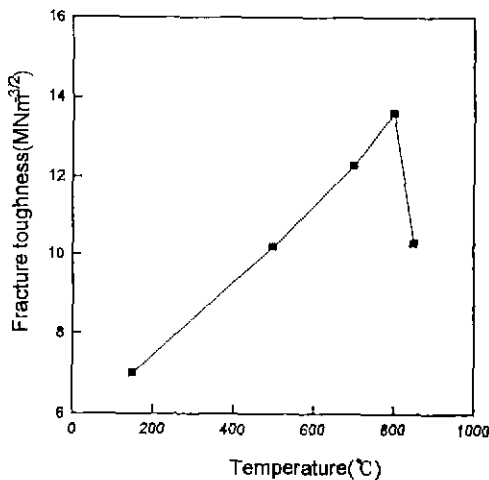
열처리하였을 때 정방정상만을 얻을 수 있었다. 따라서, 물리적 성질 및 파괴인성은 3 mole%  $Y_2O_3$ 를 첨가한  $ZrO_2$  피상겔에 대해 측정하였다.

Table 2에 3 mole%  $Y_2O_3$ 를 첨가한  $ZrO_2$  건조겔, 각각의 온도로 열처리한 겔 및 세라믹스의 부피비중, 겔 보기비중 및 수축률의 변화를 보였다. 결정화가 진행되기 이전까지 열처리 온도가 증가함에 따라 부피비중과 수축률의 값이 증가하였는데, 이는 겔 내에 존재하는 수분의 증발과 미반응 유기물의 연소 및 겔 내에 존재하는 기공의 소멸로 인한 겔의 치밀화 때문이라 생각된다. 150 °C에서 겔의 부피비중, 겔보기비중 및 선수축률이 작은 것은 겔이 다공질이며 겔의 골격이 미립자들로 이루어져 입자간의 결합력이 약하기 때문이다. 따라서, 겔의 물리적 성질은 겔 내에 존재하는 미세기공에 의해 큰 영향을

받을 수 있었다. 400°C 이상에서는 겔의 치밀화가 이루어진 후 미세한 결정의 석출로 인하여 부피비중 및

**Table 2.** Variation of Bulk Density, Apparent Density and Linear Shrinkage of 3 mole% $Y_2O_3$ ·97 mole% $ZrO_2$  Gels and Ceramics after Heat Treatment at Different Temperature for 10 hours.

| Temp. (°C) | Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ) | Apparent density (g/cm <sup>3</sup> ) | Linear shrinkage (%) |
|------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 150        | 2.08                              | 5.23                                  | 4.6                  |
| 400        | 5.03                              | 5.23                                  | 12.3                 |
| 500        | 5.15                              | 5.23                                  | 12.5                 |
| 700        | 5.21                              | 5.22                                  | 12.7                 |
| 800        | 5.25                              | 5.24                                  | 12.8                 |



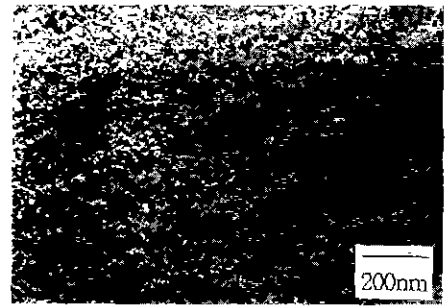
**Fig. 7.** Variation of fracture toughness of 3 mole% $Y_2O_3$  · 97 mole% $ZrO_2$  gel with heating temperature.



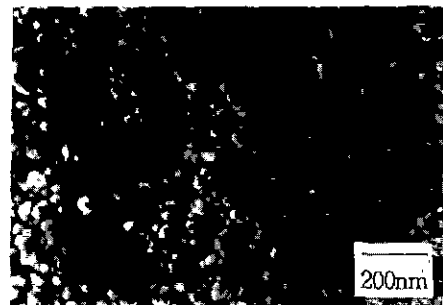
(a) Dried gel at 150°C



(b) Heat treated at 400°C



(c) Heat treated at 450°C



(d) Heat treated at 800°C.

**Fig. 8.** SEM micrograph of gels with heat-treated temperature.

신수축률은 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한, 겔보기비 중은 열처리 온도에 의해 거의 변화가 없었는데, 이는 겔 내에 폐기공이 거의 존재하지 않았기 때문이다.

Fig. 7에 3 mole% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시킨 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스의 열처리 온도에 따른 파괴인성의 변화를 보였다. Fig. 7과 같이 3 mole% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 파괴인성치가 증가하여 800°C로 열처리한 경우 13.6 MNm<sup>-3/2</sup>의 값을 나타내었다. 850°C로 열처리한 경우 파괴인성값은 급격히 감소하였다. 이는 Fig. 5(c)의 XRD 분석결과 단사정의 석출로 인하여 파괴인성값이 감소한 것이라 생각된다.

ZrO<sub>2</sub>의 파괴인성을 증진시키기 위해서는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 고온상인 정방정 ZrO<sub>2</sub>를 유지하여야 하는데, 이는 고용효과<sup>12)</sup>, 억제효과<sup>13)</sup> 및 결정립크기효과<sup>14)</sup>로 설명할 수 있으며, 졸-겔법에서의 파괴인성 증진기구는 결정립 크기효과로 설명할 수 있다. 결정립 크기효과는 Garvie<sup>15)</sup> 등에 의해 상온에서는 정방정의 자유에너지가 단사정의 자유에너지보다 크므로 단사정의 표면적 및 표면에너지가 증가하여 정방정 ZrO<sub>2</sub>가 상온에서도 안정하게 된다는 이론이다.

Fig. 8에 피상겔을 0.5°C/min의 승온속도로 승온하여 150°C, 400°C, 450°C 및 800°C에서 10시간 소성하였을 때 ZrO<sub>2</sub> 겔의 미세구조 변화를 관찰한 것을 보인다.

150°C로 열처리한 전조겔은 입자 사이에 기공들이 산재해 있었으며, 400°C에서는 기공이 존재하지 않고 치밀화되어 비정질이 되었으며 결정립을 확인할 수 없었다. 450°C로 열처리한 경우 XRD 분석결과 정방정상의 석출로 인한 수 nm의 매우 미세한 결정립을 확인할 수 있었으며, 800°C로 열처리한 경우 정방정상이 성장하였으나 100 nm 이하의 결정립크기를 갖고 있어 투명성을 유지할 수 있었다.

#### 4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZrO<sub>2</sub>계 피상 세라믹스를 제조할 수 있었으며, 반응 인자에 따른 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>와 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 혼합용액의 가수분해와 중축합조건 및 합성된 겔의 열처리 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH : CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> = 1 : 0.3 : 3 : 5 : 0.5 mole의 혼합용액을 1시간 교반하고 상온에서 겔화 및 건조하여 0.5°C/min의 승온속도로 150°C, 400°C, 450°C 및 800°C에서 10시간 유지하였을 때 균열이 없고 투명한 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스를 얻을 수 있었다.

2. 0, 2, 3 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 450°C 부근에서 정방정이 정출하였으며, 0, 1 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 800°C에서 단사정이 나타나기 시작하였으나, 3 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 850°C에서 단사정이 나타나기 시작하였다. 6 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 450°C 부근에서 입방정이 정출하였으며, 800°C와 850°C에서는 정방정과 입방정으로 존재하였다.

3. 3 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 450°C로 열처리하였을 때 정방정상이 석출하기 시작하여 열처리온도가 증가함에 따라 정방정상의 부피분율의 증가와 함께 파괴인성값이 증가하였으며, 800°C에서 10시간 열처리한 경우 100%의 정방정상이 존재하였고 13.6 MNm<sup>-3/2</sup>의 높은 파괴인성값을 나타내었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 단사정이 석출되어 파괴인성값이 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌음.

#### REFERENCES

1. R.C. Garvie, "Structural Applications of ZrO<sub>2</sub>-Bearing Materials," pp. 465-479 in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, Ed. by A.H. Heur and L.F. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981.
2. A.H. Heuer and M. Ruhle, "Phase Transformation in ZrO<sub>2</sub> Containing Ceramics: I The Instability of C-ZrO<sub>2</sub> and the Resulting Diffusion-Controlled Reaction," pp. 1-13 in *Advances in Ceramics* Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II edited by N. Classen et al. Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1984).
3. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1-2), 94-95 (1978).
4. 立野常男, 本間克彦, "HIP법によるPSZ의高强度化," in *ジルコニアセラミックス5*, 初版, 内田老鶴園, 東京, 1985.
5. 吉村昌弘, 宗宮重行, "水熱法によるジルコニア微粉末の作製," in *ジルコニアセラミックス1*, 初版, 内田老鶴園, 東京, 1985.
6. R. Gopalan, C.-H. Chang and Y.S. Lin, "Thermal Stability Improvement on Pore and Phase Structure of Sol-Gel Derived Zirconia," *J. Mater. Sci.*, **30**, 3075-3081 (1995).

7. P. Papet, N. Le Bars, J.F. Baumard, A. Lecomte and A. Dager, "Transparent Monolithic Zirconia Gels; Effects of Acetylacetone Content on Gelation," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3850-3854 (1989).
8. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), 119-121 (1984).
9. K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, "Evaluation of  $K_{IC}$  of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-To-Indent Ratio," *J. Mater. Sci. Let.*, **1**, 13 (1982).
10. J.C. Debsikdar, "Transparent Zirconia Gel-Monolith from Zirconium Alkoxide," *J. Non-Cryst. Sol.*, **86**, 231-240 (1986).
11. A.H. Boonstra and T.N.M. Bernards, "The Dependence of the Gelation Time on the Hydrolysis Time in a Two-step  $SiO_2$  Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Sol.*, **105**, 207-213 (1988).
12. E.D. Whitney, "Effect of Pressure on Monoclinic Tetragonal Transition of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(12), 612-613 (1962).
13. A.H. Heuer et al., "Stability of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
14. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phy. Chem.*, **69**, 1238 (1965).