

X-선회절과 Raman 분광분석을 이용한 2성분계(CaO-, Y₂O₃-, MgO-ZrO₂) 및 3성분계(MgO-ZrO₂-Al₂O₃) Zirconia의 상전이연구

은희태 · 황진명

인하대학교 무기재료공학과, 소재연구소
(1996년 12월 20일 접수)

Phase Transformation of 2 Components(CaO-, Y₂O₃-, MgO-ZrO₂) and 3 Components(MgO-ZrO₂-Al₂O₃) Zirconia by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy

Hee Tai Eun and Chin Myung Whang

Dept. of Ceramic Engineering and Institute of Advanced Material, Inha University
(Received December 20, 1996)

요 약

2성분계(CaO-, Y₂O₃-, MgO-ZrO₂) 및 3성분계(MgO-ZrO₂-Al₂O₃) ZrO₂분말의 안정화제 종류, 첨가량 및 열처리온도 변화에 따른 ZrO₂의 상전이를 X-선 회절과 Raman 분광법으로 연구하였다. CaO- 및 Y₂O₃-ZrO₂계에서 CaO와 Y₂O₃의 첨가량이 각각 6~15mol% 및 3~15mol%로 증가에 따른 정방정상에서의 입방정상로의 상전이를 X-선회절 pattern으로는 판별하기 어려웠으나, Raman spectra에서는 모든 Raman band가 저파수쪽으로 이동하고 band의 수 및 그 세기가 현저히 감소함을 관찰할 수 있었다. 이것은 정방정→입방정의 상전이가 발생한 것으로 ZrO₂ 격자내에서 Zr⁴⁺이온과 Ca²⁺ 혹은 Y³⁺이온의 치환에 의해 산소이온의 빈자리 생성으로 인한 구조적 불규칙성과 선택규칙(k=0)의 파괴에 기인한 것으로 해석된다. MgO의 경우에는 10mol%에서 단사정에서 입방정으로 상전이가 발생하였다. MgO-ZrO₂-Al₂O₃계에서는 Al₂O₃의 첨가에 의해 입방정→단사정의 상전이가 발생하는데 이것은 MgO와 Al₂O₃의 반응에 의해 spinel(MgAl₂O₄)의 형성으로 인하여 MgO가 충분히 안정화제로서의 역할을 하지 못하기 때문으로 판단된다. 또한, 안정화제의 종류와 첨가량 변화에 따른 ZrO₂의 상전이를 ZrO₂의 격자상수값의 변화와 관련하여 설명할 수 있는데, 즉, 안정화제의 첨가량이 증가할수록 격자상수 a값은 증가하고 c값은 감소하여 10~13mol% 사이에서는 c/a의 축비가 1에 근접하고, 따라서 정방정→입방정의 상전이가 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

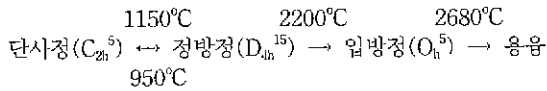
ZrO₂ phase transformations depending on the type and amount of dopants and the sintering temperatures were studied for the 2 components(CaO-, Y₂O₃-, MgO-ZrO₂) and the 3 components(MgO-ZrO₂-Al₂O₃) ZrO₂ powder by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In the CaO- and Y₂O₃-ZrO₂ systems, as the CaO and Y₂O₃ contents increased to 6~15mol% and 3~15mol% respectively, we were not able to identify between tetragonal and cubic in the X-ray diffraction patterns. On the other hand, all Raman modes shifted to lower wavenumbers, decreasing in intensity and the number of bands, markedly. These phenomena were caused by tetragonal→cubic phase transformation and interpreted by the breakdown of the wave vector selection rule(k=0) and the structural disorder associated with the formation of oxygen sublattice which was caused by the substitution between Zr⁴⁺ ion and Ca²⁺ or Y³⁺ ion in ZrO₂ matrix. The monoclinic to cubic phase transformation occurred in 10mol% MgO-ZrO₂ system. As the Al₂O₃ content increased from 0 to 20mol% in the MgO-ZrO₂-Al₂O₃ systems, cubic phase transformed to monoclinic phase, this is because the MgO didn't play a role in a stabilizer because of the formation of the spinel(MgAl₂O₄) by the reaction between MgO and Al₂O₃. Also, the ZrO₂ phase transformation was explained by the change of its lattice parameters depending on the type and amount of dopants. Namely, as the amount of dopant increased to 10~13mol%, the axial ratio c/a came close to unity with increasing the lattice parameter a and decreasing the lattice parameter c.

At that time, the tetragonal-cubic phase transformation occurred.

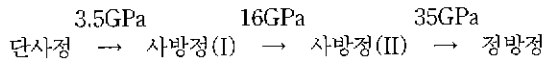
Key word : Sol-Gel, ZrO₂, Phase Transformation, X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy

1. 서 론

ZrO₂는 2680°C이상의 고용점의 특성을 나타내며, 열충격저항성과 내화확성이 우수하여 내화제료나 구조재료로서 큰 관심을 모으고 있는 재료이다.^{1,2)} 이러한 ZrO₂의 특성은 온도-조성 상태도로 나타낸 상의 형성과 상전이관계에 의해 크게 영향을 받는다. ZrO₂는 대기압 하에서 세가지 잘 알려진 다형체(즉 단사정, 정방정, 입방정)를 갖고 있으며, 온도변화에 따라 다음과 같이 상전이를 하는 것으로 알려져있다.¹⁾



또한, 상온에서 압력변화에 의해서도 다음과 같은 상전이를 한다.³⁾



일반적으로 고온의 정방정상과 입방정상은 상온에서는 불안정하기 때문에 CaO, Y₂O₃, MgO 및 CeO₂와 같은 희토류산화물로 고용체를 형성시켜 고온상을 상온에서도 안정화시킬 수 있다. ZrO₂의 상전이와 미세구조발달은 안정화제의 종류, 첨가량 및 열처리온도등의 합성방법에 많은 영향을 받는다. 따라서 위와 같은 변수를 조절함으로써 열충격저항성과 파괴강도와 같은 ZrO₂의 물성을 크게 향상시킬 수 있다.

지금까지 많은 연구자들에 의해 ZrO₂의 상전이 관계를 X-선회절이나 Raman분광법을 이용하여 분석한 결과가 보고되고 있다.^{4,18)} 보통 X-선회절분석은 장거리 주기성을 갖는 결정의 특성분석에 유용한 방법인 반면에 Raman분광법은 단거리 및 중거리 영역 질서와 관계가 있고 결합세기 및 기하학적 구조와 밀접한 관계가 있는 분자의 진동에 관한 정보를 얻을 수 있다. 특히, X-선회절분석을 이용한 ZrO₂의 정방정과 입방정의 분석에서는 두개 상의 주피크의 d값이 각각 2.96과 2.93으로 거의 차이가 없다. 또한 입방정-정방정 전이는 입방정상의 이상적인 형석형구조에서 c축에 존재하는 산소원자의 변위에 의해 발생하는데 이때 산소원자의 변위는 X-선에 대해 산란인자(scattering factor)가 작기 때문에 X-선회절강도의 변화에 기여하지 못하므로 X-회절분석에 의한 입방정-정방정 상전이분석은 용이하지 못하다.

반면에 Raman분광분석에 의해서는 ZrO₂ 정방정상과 입방정상 그리고 단사정상이 뚜렷하게 구별되어 결정상을 쉽게 구별할 수 있는 장점이 있다.

본연구에서는 졸-겔공정으로 제조된 2성분계(CaO-, Y₂O₃-, MgO-ZrO₂) 및 3성분계(MgO-ZrO₂-Al₂O₃) ZrO₂ 분말의 안정화제 종류, 첨가량 및 Al₂O₃ 첨가량이 상전이에 미치는 영향과 9mol%CaO-, 3mol%Y₂O₃-, 12mol%MgO-ZrO₂ 및 12mol% MgO-ZrO₂-20mol% Al₂O₃계에서 열처리온도 변화에 따른 상전이를 X-선회절과 Raman분광법으로 분석하였다. 측정된 결과로 부터 격자상수와 축비 그리고 Zr-O 사이의 결합길이와 결합력등의 변화와 Raman spectra와의 관계를 연구하였다. 또한 실험으로 얻은 Raman spectra에 대한 Gaussian curve fitting을 행하여 Raman band의 파수, 폭 그리고 세기를 결정하였으며 이로부터 파수의 이동, 폭의 넓이변화와 결합길이, 결합세기, 결합각등 구조와 상관하여 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

졸-겔공정에 의한 2성분계 및 3성분계 ZrO₂ 분말 제조에 사용된 ZrO₂, CaO, Y₂O₃, MgO 및 Al₂O₃의 출발물질로서는 각각 Zr(O-nC₃H₇)₄, Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, Y(NO₃)₃ · 5H₂O, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, AlCl₃를 사용하였다. 안정화제의 첨가량은 각각 6~15mol% CaO, 3~15mol% Y₂O₃, 4~18mol% MgO로 하였고, Al₂O₃의 첨가량은 12mol% MgO-ZrO₂ 계에 0~20mol%까지 변화시켰다.

2성분계 및 3성분계 ZrO₂ 분말제조는 이미 보고된 논문에서와 같은 방법으로 제조하였다.¹¹⁾ 즉 1.2M Zr(O-nC₃H₇)₄-C₂H₅OH 용액을 25°C 수조에서 1시간 교반한 후에 각각 안정화제의 출발물질 또는 AlCl₃와 HNO₃-C₂H₅OH 혼합용액을 Zr(O-nC₃H₇)₄-C₂H₅OH 용액에 천천히 주입한 후, 80°C로 유지된 수조에서 농축시킨 후에 80°C oven에서 젤화시켜 젤분말을 얻었다. 제조된 ZrO₂겔분말은 상온에서 1200°C 및 상온에서 1500°C 범위에서 열처리하였고 소정의 온도에서 1시간 유지한 후 로냉시켰다. ZrO₂의 상전이 및 결정상은 X-선회절분석기(Philips사, PW3020)와 Raman분광분석기(Spex사, Ramalog 101)를 이용하여 동정하였다.

X-선회절 pattern은 Ni filter를 갖는 CuKα선을 이용하여 주사영역 20°~80°[2θ], 주사속도 0.04°[2θ/sec]의 조건에서 얻었다. Raman분광분석을 위하여 제조된 분말은 capillary에 잘 충전시켜 사용하였고, 90°산란법

(Macro-Raman)을 이용하여 측정하였다. 여기광원으로는 Ar 이온 laser의 514.5 nm선을 이용하였고 slit폭은 320 μ m, 측정영역은 100~800 cm^{-1} , 주사속도 1 cm^{-1} , integration time 1sec의 측정조건에서 Raman spectra를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 안정화제의 종류 및 첨가량변화에 따른 2성분계와 3성분계 ZrO_2 의 상전이

순수한 ZrO_2 는 온도변화에 대해 세가지 다형체-단사정, 정방정, 입방정-를 갖으며 이들에 대한 결정학적 및 진동 분광학적인 분석은 지금까지 많은 연구자들에 의

해 보고가 되고 있다.³⁻¹⁸⁾ Table 1에 순수한 ZrO_2 의 결정학적 구조와 인자군분석 결과를 실었다. 단사정 ZrO_2 (baddeleyite)는 상온에서 존재하며 C_{2h}^5 ($P2_1/c$)의 공간군에 속하고 4 화학식단위/단위포울 갖으며 Zr은 산소와 7배위를 하고 있다. 단사정 ZrO_2 의 기약 표현(irreducible representation)은 $\Gamma=9A_g(R)+9B_g(R)+8A_u(ir)+7B_u$ 로써 18개의 Raman 활성 mode가 예측된다. 정방정 ZrO_2 는 1150~2200°C사이에 존재하며 D_{4h}^{15} ($P4_2/nmc$)의 공간군에 속하고 2 화학식단위/단위포울고 Zr은 산소와 8배위를 한다. 정방정 ZrO_2 의 기약표현은 $\Gamma=A_{1g}(R)+2B_{1g}(R)+3E_g(R)+4A_{2u}(ir)+2E_u(ir)$ 로 6개의 Raman 활성 mode가 기대된다. 입방정 ZrO_2 는 2200°C와 용융온도(2680 \pm 15°C) 사이에서

Table 1. Crystal Structures and Factor Group Analysis for Pure ZrO_2

Crystal Structure	Monoclinic	Tetragonal	Cubic
Space Group	$P2_1/c$ (C_{2h}^5)	$P4_2/nmc$ (D_{4h}^{15})	$Fm\bar{3}m$ (O_h^5)
Lattice Parameter	$a_m=5.156 \text{ \AA}$ $b_m=5.191 \text{ \AA}$ $c_m=5.304 \text{ \AA}$ $\beta=98.9^\circ$	$a_t=5.094 \text{ \AA}$ $c_t=5.177 \text{ \AA}$	$a_c=5.124 \text{ \AA}$
Irreducible Representation(Γ)	$\Gamma=9A_g(R)+9B_g(R)+8A_u(ir)+7B_u$	$\Gamma=A_{1g}(R)+2B_{1g}(R)+3E_g(R)+4A_{2u}(ir)+2E_u(ir)$	$\Gamma=F_{2g}(R)+F_{1u}(ir)$
Formula Units per Unit Cell(Z)	Z=4	Z=2	Z=4

* R : Raman active mode, ir : Infrared active mode

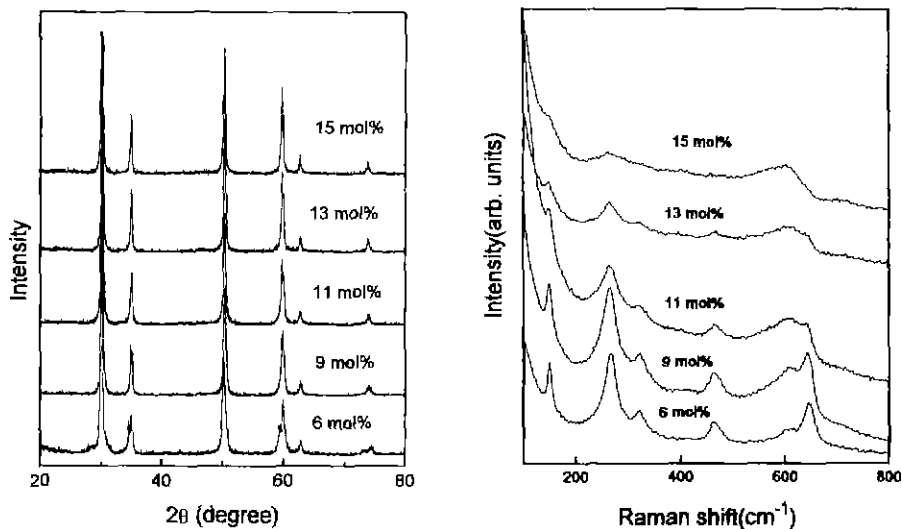


Fig. 1. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of $CaO-ZrO_2$ sintered at 1000°C taken as a function of CaO content.

존재하며 형식형구조로 $O_h^5(Fm3m)$ 공간군과 4 화학식단위/단위포를 나타내고 Zr은 산소와 8배위, 산소는 Zr과 4배위를 한다. 입방정 ZrO_2 의 기약표현은 $\Gamma=F_{2g}(R)+F_{1g}(ir)$ 로 단지 1개의 Raman 활성 mode가 예상된다.

고온의 정방정상과 입방정상은 안정화제의 첨가에 의해 상온까지 안정화되는데, 본연구에서는 안정화제의 종류와 양에 따른 상전이를 X-선회절과 Raman 분광법으로 연구하였다. Fig. 1은 ZrO_2 에 CaO의 첨가량을 변화시켜 1000°C에서 열처리한 시료의 X-선회절 pattern 및 Raman spectra를 나타낸다. X-선회절분석에서 6mol% CaO가 첨가된 경우, 2 θ 가 35°와 60°부근에서 약간 분리된 피크를 나타내는 것 외에는 전형적인 정방정의 피크형태를 나타내며 2 θ 가 30° 부근에서 단사정의 피크가 아주 약하게 관찰되었다. 그러나 CaO의 첨가량이 9mol%에서 15mol%까지 증가함에 따라 X-선회절 pattern은 별다른 변화가 없는 것 같이 관찰되었는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 정방정상에서 입방정상으로의 상전이에 대해 X-선회절이 민감하지 못하기 때문이다.

한편 6mol% CaO가 첨가되었을 때 Raman spectra는 정방정 ZrO_2 의 경우 인자군분석에서 예측되었던 6개의 Raman 활성 mode($A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$)가 모두 149, 269, 323, 465, 612, 647 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 그러나 band의 세기가 9mol% CaO에 비해 다소 약한 것은 정방정상내에 적은 양의 단사정상이 존재하기 때문으로 생각되는데 일반적으로 두개 이상의 상이 공존하면 band의 세기가 상당히 감소함을 알 수 있다.¹⁰⁾ CaO의 첨가량이 점차 증가함에 따라 모든 Raman band의 세기는 상당히 감소하고 band의 폭도 넓어지며 600~650 cm^{-1} 의 두개의 Raman mode는 현저하게 저파수로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 특히, CaO의 첨가량이 11mol%에서 13mol%로 증가할 때 Raman mode는 band의 폭이 넓고 세기가 약해졌으나 여전히 모양이 구별이 되는 6개의 band에서 상당히 넓은 band폭을 가진 3개의 band로 급격히 변

화하는데, 이것은 정방정에서 입방정으로의 상전이에 의한 것으로 X-선회절에서는 큰 변화를 보이지 않는 것과 좋은 대조가 된다.

Yashima등¹²⁾은 CaO-ZrO₂분말의 Raman분광분석에서 분말의 제조공정 및 CaO 첨가량변화에 따른 상전이를 조사하였는데 이들의 연구결과에 의하면 분말의 제조공정 차이, 즉, citrate gel공정, acetate gel공정 또는 공침법에 따라 정방정→입방정의 상전이가 CaO의 첨가량이 14~16mol% 사이에서 진행됨을 보고하였다. 본연구에서의 금속 alkoxide gel공정에서는 13~15mol% 사이에서 정방정→입방정 상전이가 일어났음을 알 수 있다. Table 2에 여러조성에서 CaO-ZrO₂의 Raman band의 세기와 파수를 실었다. CaO의 첨가량이 6~11mol% 일때 269와 647 cm^{-1} 의 두band는 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 저파수쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 또한 두 band의 FWHM(full-width half maxima, 이하 FWHM으로 칭함)도 CaO의 첨가량에 따라 증가함을 Fig. 2에서 알 수 있다. 269와 610 cm^{-1} 의 두mode는 Zr-O와 Zr-O' 신축진동에 해당하며 이들 두 mode가 저파수로 이동한다는 것은 결합세기가 약해진다는 것을 의미하고 이는 결합길이가 늘어남을 의미한다. 그리고 CaO의 양에 따라 Raman band의 폭이 증가하는 것은 Ca²⁺가 Zr⁴⁺를 치환할때 격자내의 전기적중성을 유지하기 위하여 생성된 산소공공 농도의 증가로 결정구조의 불규칙성이 증가하기 때문이다.¹⁰⁾

Keramidas와 White¹¹⁾는 CaO-ZrO₂계에서 CaO의 첨가량변화에 따른 상전이를 Raman분광법으로 조사하였다. 이들의 결과에 따르면 CaO가 14mol%에서는 단사정상과 입방정상이 공존하지만 15mol%에서는 입방정상만이 존재하여 불규칙화된 입방정상은 148, 275, 420, 590 cm^{-1} 에서 아주 폭이 넓고, 뚜렷한 모양을 갖추지 않

Table 2. Wavenumbers of Raman band for CaO-ZrO₂ at Various CaO Content(mol%)

Com-position	6CaO	9CaO	11CaO	13CaO	15CaO
Sintered at 1000°C	149 s	150 s	149 w	150 w	255 br
	269 s	267 s	263 m	263 m	
	323 s	321 w	322 w		
	465 m	465 m	465 w	465 w	
	612 w	615 w	610 m	610 m	
	647 s	644 s	643 m		

* s : strong, m : medium, w : weak, br : broad

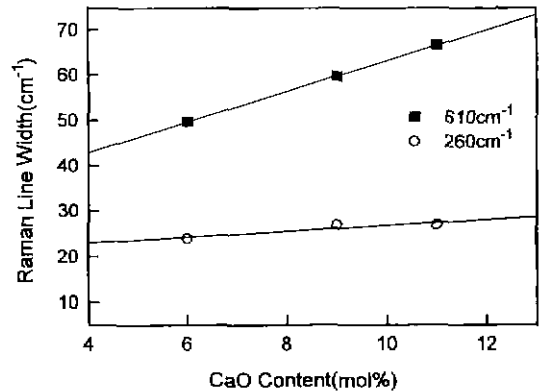


Fig. 2. Full-width half-maxima of Raman Lines near 260 and 610 cm^{-1} as a function of CaO content.

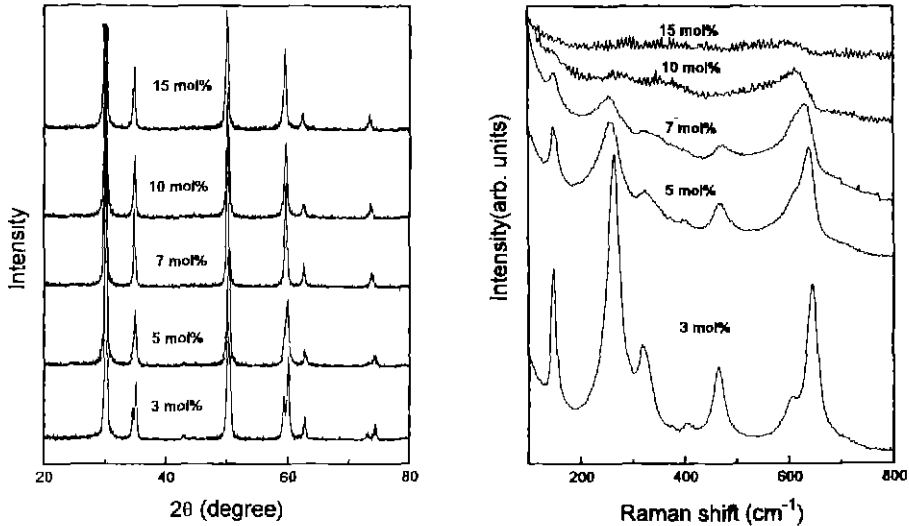


Fig. 3. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of Y₂O₃-ZrO₂ sintered at 1000°C taken as a function of Y₂O₃ content.

은 몇개의 봉우리를 나타내고 있다. 이러한 모양은 CaO의 양이 더 증가되어도 변화하지 않고 유지되었다.

입방정상은 인자군분석에 의하면 한개의 Raman 활성 mode(F_{2g})가 기대되는데 Fig. 1에서 15mol% CaO가 첨가되었을때 폭넓은 255와 603 cm⁻¹에서 두개의 band의 모양은 결정상이라기 보다는 유리와 같은 비정질상의 spectra에 더 가까운 모양을 나타내고 있다. 이는 Ca²⁺와 Zr⁴⁺이온의 무작위 치환과 산소이온의 빈자리생성으로 인한 변위 무질서(translational disorder)에 의해 k=0의 선택규칙이 깨지기 때문인 것으로 해석된다.^{15,16)} CaO가 6~11mol%영역에서 CaO의 첨가량이 증가할수록 격자상수 a값은 증가하고 c값은 감소하여 c/a의 축비가 1에 접근하는 13mol%에서는 입방정상만이 존재함을 알 수 있었다

Y₂O₃ 첨가량변화에 따른 Y₂O₃-ZrO₂계의 1000°C 열처리시료의 X-선회절 pattern 및 Raman spectra를 Fig. 3에 Raman band의 파수의 세기를 Table 3에 각각 실었다. Y₂O₃ 첨가량변화에 따른 X-선회절분석 결과는 CaO의 경우와 마찬가지로 3~7mol%에서는 정방정상으로 존재하며 Y₂O₃ 양의 증가에 따라 격자상수 a는 5.102Å에서 5.141Å로 증가하였고 c는 5.173Å에서 5.146Å로 감소하여 c/a 비가 1에 접근함을 알 수 있다. Fig. 3의 Raman spectra에서 3mol% Y₂O₃의 경우 잘 발달된 정방정상의 6개의 band를 관찰할 수 있었고 이 6개의 Raman mode는 B_{1g}: 148 cm⁻¹, E_g: 264 cm⁻¹, B_{1g}: 317 cm⁻¹, E_g: 464 cm⁻¹, A_{1g}: 608 cm⁻¹, E_g: 643 cm⁻¹로 assign할 수 있다.¹⁵⁾ Y₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 band

Table 3. Wavenumbers of Raman band for Y₂O₃-ZrO₂ at Various Y₂O₃ Content(mol%)

Com-position	3Y ₂ O ₃	5Y ₂ O ₃	7Y ₂ O ₃	10Y ₂ O ₃	15Y ₂ O ₃
Sintered at 1000°C	148 s	148 s	146 w	146 sh	142 sh
	264 s	263 s	263 m	263 w	
	317 m	317 w	318 br		
	464 s	464 s	465 m		
	608 w	610 sh	606 sh	610 m	580 br
	643 s	636 s	634 s		

* s : strong, m : medium, w : weak, sh : shoulder, br : broad

의 세기는 감소하고 폭은 넓어지며 10mol%에서는 입방정상으로의 상전이가 일어남이 관찰되었다. 그러나 yttria 안정화 ZrO₂ 결정에서는 Zr⁴⁺이온 대신 Y³⁺이온이 치환되어 한쌍의 Y³⁺이온당* 1개의 산소공공이 생성되며 따라서 이상적인 형석형구조가 아닌 변위 무질서에 의한 불규칙한 입방정상을 갖는다. 10mol%이상의 Y₂O₃가 첨가될 경우 아주 폭넓은 band가 600 cm⁻¹ 근처에서 나타나며 15mol%에서는 ~580 cm⁻¹로 이동함을 볼 수 있는데 이 band는 zone center에서의 F_{2g} mode로 assign할 수 있다.^{16,17)}

Fig. 4는 안정화제로 MgO를 첨가한 경우에 MgO의 첨가량변화에 따른 상전이 관계를 X-선회절과 Raman 분광분석으로 연구한 결과이다. X-선회절분석 결과, CaO나 Y₂O₃의 안정화제의 경우와는 달리 4mol% MgO의 경우, 단사정상으로 존재함을 알 수 있다. 계산된 격

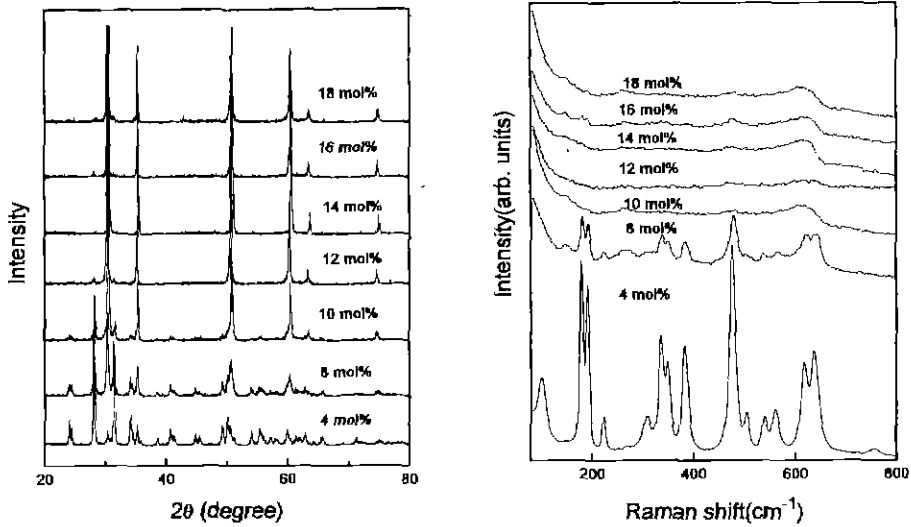


Fig. 4. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of MgO-ZrO₂ sintered at 1500°C taken as a function of MgO content.

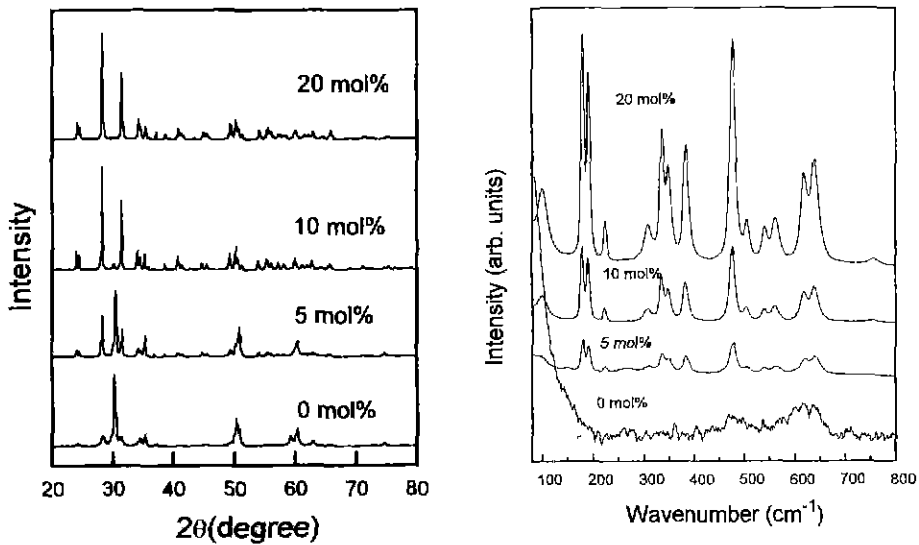


Fig. 5. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of 12mol% MgO-ZrO₂-Al₂O₃ sintered at 1500°C taken as a function of Al₂O₃ content.

자상수값은 $a=5.147\text{Å}$, $b=5.199\text{Å}$, $c=5.302\text{Å}$, $\beta=98.9^\circ$ 이다. MgO의 첨가량이 10mol%로 증가하면 결정상은 입방정으로 전이하며 $a=5.081\text{Å}$ 의 격자상수값을 갖는다. 4mol% MgO의 Raman spectra에서는 ZrO₂의 인자군 분석으로 예측된 단사정의 18개의 Raman 특성 band중에서 14개가 관찰되었고 이들에 대한 assignment는 다음과 같다.¹⁸⁾ A_g : 101 cm⁻¹, A_g+B_g : 179 cm⁻¹, A_g : 191 cm⁻¹, B_g : 223 cm⁻¹, A_g : 307 cm⁻¹, B_g : 336 cm⁻¹, A_g : 348 cm⁻¹, B_g : 383 cm⁻¹, A_g : 477 cm⁻¹,

B_g : 503 cm⁻¹, B_g : 539 cm⁻¹, A_g : 560 cm⁻¹, B_g : 618 cm⁻¹, A_g : 638 cm⁻¹. MgO의 첨가량이 8mol%로 증가함에 따라 단사정상의 band의 세기는 급격하게 약해지고 10mol% 이상에서는 입방정상으로의 상전이가 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 5는 12mol%MgO-ZrO₂계에 Al₂O₃를 첨가한 ZrO₂ 3성분계의 Al₂O₃첨가량에 따른 상전이를 X-선회절 및 Raman분광분석한 결과이다. 12mol%MgO-ZrO₂에 Al₂O₃의 첨가량을 변화시킨 경우에 X-선회절 pat-

Table 4. Crystallographic Phases in the Binary and the Ternary ZrO₂ solid solutions identified by XRD and Raman Spectroscopy

	Oxide Composition	Lattice Parameters				Crystallographic Phases
		a	b	c	c/a	
ZrO ₂ *	2 Component System					
	- 6mol% CaO	5.100	5.100	5.178	1.015	Tetragonal
	- 9mol% CaO	5.108	5.108	5.138	1.006	Tetragonal
	- 11mol% CaO	5.113	5.113	5.121	1.001	Tetragonal
	- 13mol% CaO	5.122	5.122	5.122		Cubic
- 15mol% CaO	5.125	5.125	5.125		Cubic	
ZrO ₂ *	- 3mol% Y ₂ O ₃	5.102	5.102	5.173	1.014	Tetragonal
	- 5mol% Y ₂ O ₃	5.109	5.109	5.123	1.003	Tetragonal
	- 7mol% Y ₂ O ₃	5.141	5.141	5.146	1.001	Tetragonal
	- 10mol% Y ₂ O ₃	5.135	5.135	5.135		Cubic
	- 15mol% Y ₂ O ₃	5.151	5.151	5.151		Cubic
ZrO ₂ †	- 4mol% MgO	5.147	5.199	5.303		Monoclinic(Trace of Cubic)
	- 8mol% MgO	5.145	5.221	5.285		Monoclinic+Cubic
	- 10mol% MgO	5.081	5.081	5.081		Cubic+Monoclinic
	- 12mol% MgO	5.089	5.089	5.089		Cubic(Trace of Monoclinic)
	- 14mol% MgO	5.064	5.064	5.064		Cubic
	- 16mol% MgO	5.076	5.076	5.076		Cubic
	- 18mol% MgO	5.074	5.074	5.074		Cubic
ZrO ₂ †	3 Component System					
	- 12mol%MgO- 5mol%Al ₂ O ₃	5.096	5.096	5.096		Cubic+Monoclinic
	- 12mol%MgO-10mol%Al ₂ O ₃	5.142	5.204	5.296		Monoclinic
- 12mol%MgO-20mol%Al ₂ O ₃	5.139	5.198	5.297		Monoclinic	

* sintered at 1000°C, † sintered at 1500°C.

tern과 Raman spectra 모두 결정상은 소량의 Al₂O₃ 첨가에 의해서도 급격하게 입방정상에서 단사정상으로 전이하였고 피이크의 강도도 예리하게 증가함을 관찰할 수 있다. 이것은 MgO-ZrO₂계에 Al₂O₃가 첨가됨에 의해 MgO와 Al₂O₃가 반응하여 spinel(MgAl₂O₄)을 형성하기 때문에 ZrO₂가 안정화되지 못하여 ZrO₂의 상온에서의 안정상인 단사정상으로 전이하기 때문이며, 생성된 spinel이 Raman spectra에서 관찰되지 않는 것은 spinel이 Raman에 활성이 아니기 때문으로 판단된다.^{19,21)} 10mol% Al₂O₃에서 계산된 격자상수값은 a=5.142Å, b=5.204Å, c=5.296Å, β=99.24°이다.

ZrO₂ 2성분계와 3성분계의 결정상과 격자상수는 Table 4에 실었다.

3.2. 열처리온도 변화에 따른 2성분계와 3성분계 ZrO₂의 상전이

2성분계와 3성분계 ZrO₂의 열처리온도 변화에 따른 상전이관계를 조사하였다. 안정화제의 첨가량은 9mol% CaO, 3mol% Y₂O₃, 12mol% MgO 및 12mol% MgO-

ZrO₂-20mol% Al₂O₃로 결정하여 여러온도에서 열처리하였고 X-선회절 및 Raman분광분석으로 상전이를 추적하였다.

9mol% CaO-ZrO₂계에 대한 열처리온도 변화에 따른 상전이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. X-선회절분석에 의하면 400°C에서 결정화가 시작되고 석출되는 결정상은 정방정상이었다. 그러나 2θ=70~80°사이에서 나타나는 피이크로 보아 완전한 결정화는 1000°C에서 이루어짐을 알 수 있고 1200°C에서는 일부가 단사정상으로 전이되어 정방정상과 단사정상이 공존함을 알 수 있다. Raman spectra도 X-선회절분석과 일치하여 1000°C까지는 6개의 정방정 특성 band가 나타나고 1200°C에서는 단사정상의 특성 band인 이중선이 181과 192 cm⁻¹에서 나타난다. 또한 정방정상의 특성 band인 146과 264 cm⁻¹ band의 세기는 1200°C에서 상대적으로 상당히 약해짐을 알 수 있다.

3mol% Y₂O₃가 첨가된 경우에 열처리온도 변화에 따른 상전이를 X-선회절과 Raman분광분석한 결과를 Fig. 7에 실었다. 1000°C의 Raman spectra에서는 잘 발

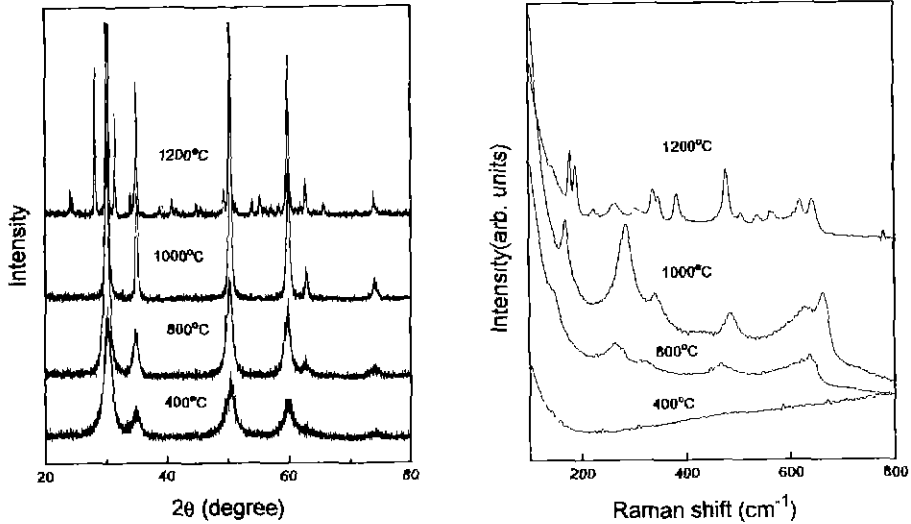


Fig. 6. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of ZrO_2 with 9mol% CaO sintered at various temperatures.

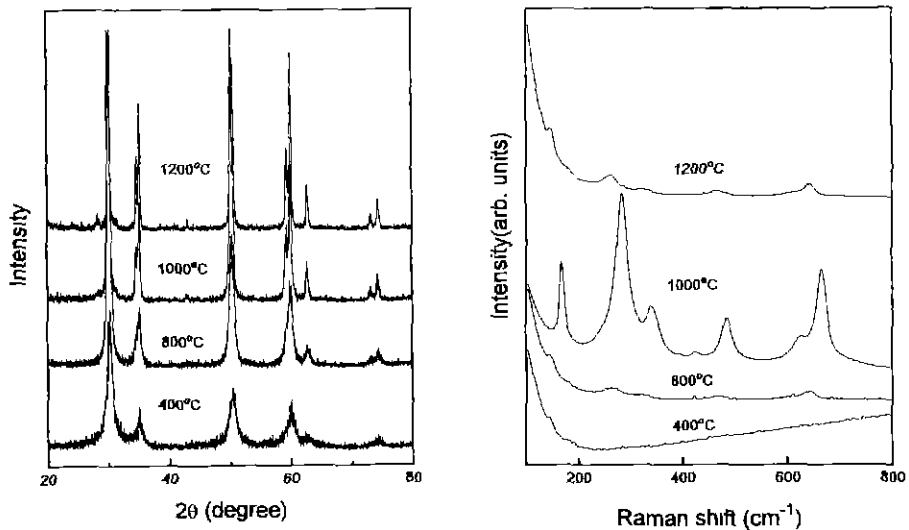


Fig. 7. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of ZrO_2 with 3mol% Y_2O_3 sintered at various temperatures.

달된 정방정상의 6개의 특성 mode를 관찰할 수 있었고 1200°C에서는 세기가 약화된 정방정상의 Raman mode가 나타남을 볼 수 있다.

12mol% MgO- ZrO_2 계의 열처리온도 변화에 따른 상전이 결과는 Fig. 8에 나타내었는데, 9mol% CaO와 3mol% Y_2O_3 가 첨가된 경우에는 다르게 상당히 복잡하게 진행됨을 알 수 있다. X-선회절과 Raman분광분석 결과, 열처리온도 변화에 따른 상전이는 입방정→정방정→단사정→단사정과 입방정의 공존→입방정순으로

진행되었다.

800°C의 Raman spectra에서는 6개의 정방정 Raman 특성 mode가 관찰되는데 본연구에서는 이들에 대해 Gaussian 함수를 이용하여 각 Raman mode를 curve fitting하였다. 그결과는 Fig. 9와 같이 나타나고 Gaussian curve fitting에 의해 분리된 Raman 활성 band의 파수(cm^{-1})와 FWHM값(cm^{-1})은 각각 148(16), 265(38), 321(36), 468(34), 617(77) 및 644(20)으로 주어진다.

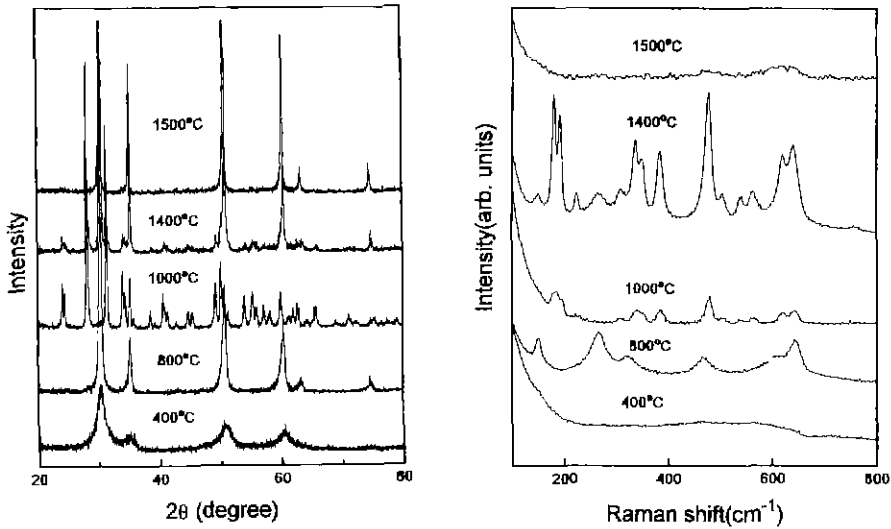


Fig. 8. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of ZrO₂ with 12mol% MgO sintered at various temperatures.

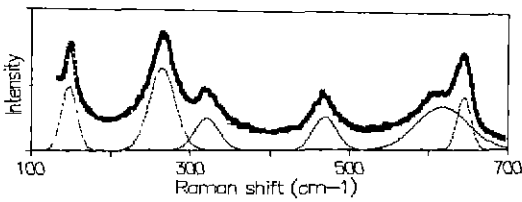


Fig. 9. Curve fitting and deconvolution of Raman band with Gaussian line shape of 12mol% MgO-ZrO₂ sintered at 800°C in the range of 130~700 cm⁻¹

열처리온도가 1000°C로 증가하면 단사정상으로의 상 전이가 일어나 Raman spectra는 단사정상의 Raman 특성 mode를 나타낸다. 그러나 1000°C에서는 단사정상이 잘 발달되지 않고 단사정상의 특성 band인 180과 190 cm⁻¹에서의 이중선이 분리되지 않고 겹쳐져서 나타남을 알 수 있다. 1400°C 열처리의 경우에는 단사정상의 특성 band인 이중선이 잘 분리되어 나타나며 인자군분석에서 예측되었던 18개의 특성 mode중에 14개가 Fig. 8에서 관찰되고 있다 따라서 1000°C와 1400°C 에서 나타난 Raman spectra의 단사정상의 특성 band인 이중선을 Gaussian curve fitting을 통하여 분리하여 비교하였다. 그결과는 Fig. 10의 (a), (b)와 같이 나타났다. Fig. 10에서 점으로 표시된 것은 Raman band의 측정치, 실선은 curve fitting 결과, 165와 205 cm⁻¹를 잇는 직선은 curve fitting을 하기 위한 기준선을 나타낸다. 아래의 두 Gaussian선은 Raman band의 deconvolution한 결과를 나타낸 것이다. Curve fitting 결과, 이들 이중선은

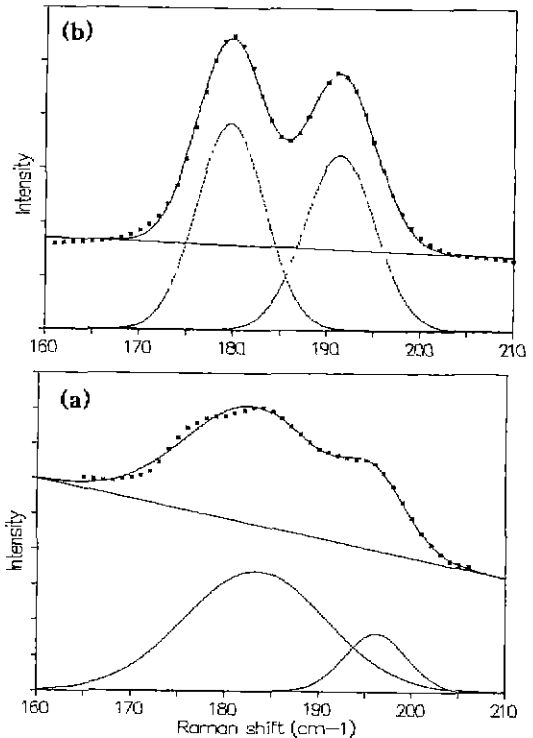


Fig. 10. Curve fitting and deconvolution of Raman band with Gaussian line shape of 12mol% MgO-ZrO₂ sintered at 1000°C(a) and 1400°C (b) in the range of 160~210 cm⁻¹

12번의 Gaussian 계산에 의해 1000°C 열처리한 경우에 183과 196 cm⁻¹로 분리되었고 FWHM값은 각각 18, 8

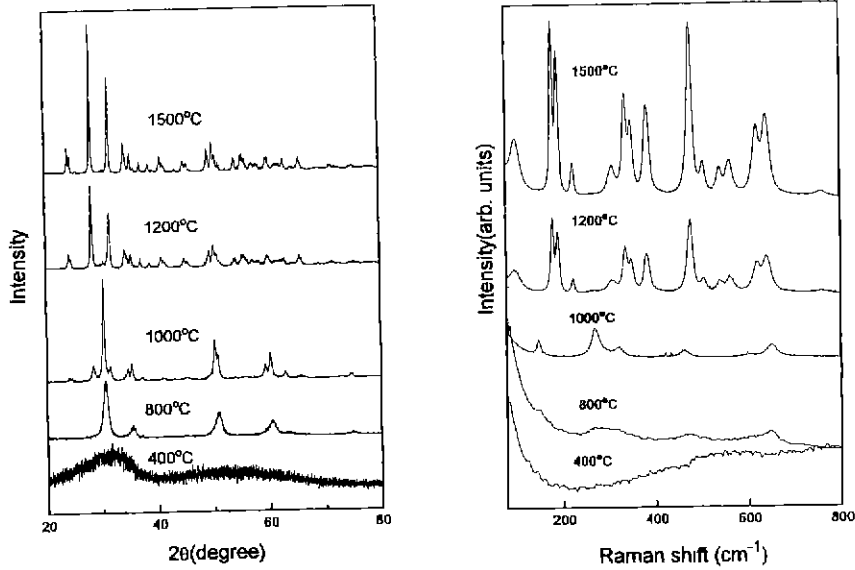


Fig. 11. X-ray diffraction patterns(left) and Raman spectra(right) of 12mol% MgO-ZrO₂ with 20mol% Al₂O₃ sintered at various temperatures.

Table 5. Phase Composition of the Binary and the Ternary ZrO₂ Solid Solutions at Various Sintering Temperatures Identified by XRD and Raman Spectroscopy

Oxide Composition	Temp. (°C)	Composition Phase
ZrO ₂ -9mol% CaO	400	Tetragonal
	800	Tetragonal
	1000	Tetragonal
	1200	Tetragonal+Monoclinic
ZrO ₂ -3mol% Y ₂ O ₃	400	Tetragonal
	800	Tetragonal
	1000	Tetragonal
	1200	Tetragonal (Trace of Monoclinic)
ZrO ₂ -12mol% MgO	400	Cubic
	800	Tetragonal
	1000	Monoclinic+Cubic
ZrO ₂ -12mol% MgO -20mol% Al ₂ O ₃	400	Amorphous
	800	Cubic
	1000	Tetragonal (Trace of Monoclinic)
	1200	Monoclinic
	1500	Monoclinic

cm⁻¹이었다. 반면에 1400°C 열처리한 경우에는 단사정상의 이중선이 179와 191 cm⁻¹로 1000°C 열처리 시료에

비해 4~5 cm⁻¹ 정도 저파수로 이동하였고 FWHM값도 각각 8, 6 cm⁻¹로 1000°C에 비해 훨씬 작은 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 12mol% MgO-ZrO₂계에 Al₂O₃를 20mol% 첨가한 경우의 열처리온도 변화에 따른 상전이 관계를 조사한 결과이다. 상전이는 12mol% MgO-ZrO₂계와는 다르게 진행됨을 알 수 있으며 1500°C에서 12mol% MgO가 첨가된 ZrO₂ 2성분계에서는 입방정상이 존재하지만 20mol% Al₂O₃가 첨가되면 완전히 단사정상으로 전이함을 볼 수 있다. 이것은 첨가된 Al₂O₃가 MgO와 반응하여 spinel(MgAl₂O₄)을 형성함으로써 MgO가 안정화제로서 작용하지 못했기 때문으로 생각된다.¹⁹⁻²¹⁾

Table 5는 9mol% CaO, 3mol% Y₂O₃, 12mol% MgO 및 12mol% MgO-ZrO₂-20mol% Al₂O₃ 시료의 열처리온도 변화에 따른 상전이관계를 나타내었다.

4. 결 론

본연구에서는 졸-겔법을 이용하여 안정화제로 CaO, Y₂O₃, MgO가 첨가된 2성분계 및 MgO-ZrO₂-Al₂O₃의 3성분계 ZrO₂ 분말을 제조하여 안정화제 및 Al₂O₃의 첨가량 그리고 열처리온도변화가 ZrO₂ 분말의 상전이에 미치는 영향을 X-선 회절과 Raman 분광법으로 연구하였다.

그결과와 다음과 같다.

1. CaO와 Y₂O₃가 첨가된 2성분계 ZrO₂에서 안정화제

의 첨가량변화에 따른 Raman 분광분석 결과, 6mol% CaO와 3mol%Y₂O₃가 첨가된 경우에서는 인자군분석에 의해 예측되었던 정방정상의 6개의 Raman 특성 mode를 모두 관찰할 수 있었다. 그러나 안정화제의 첨가량이 각각 13mol% CaO와 10mol% Y₂O₃로 증가하면 모든 Raman band는 저파수쪽으로 이동하며, 세기가 약하고 band의 폭도 넓은 3개의 band만을 볼 수 있었다. 이것은 CaO나 Y₂O₃의 첨가에 의해 ZrO₂ 격자내에서 Zr⁴⁺와 Ca²⁺ 또는 Y³⁺와의 치환에 의해 산소공공농도의 증가와 이에 따른 ZrO₂ 결정구조의 불규칙성의 증가에 의한 것으로 생각된다. 따라서 CaO와 Y₂O₃의 첨가량 증가에 의해 정방정→입방정의 상전이가 진행됨을 알 수 있다. MgO의 경우에는 4mol%에서 단사정상의 Raman 특성 mode가 관찰되지만 10mol%부터는 결정상이 입방정상으로 전이하였다.

그러나 CaO, Y₂O₃, MgO의 첨가량이 각각 9~15mol%, 3~15mol% 및 10~18mol%의 범위에서 X-선 회절 pattern은 별다른 변화가 없는 것처럼 관찰되었다. 이는 X-선회절이 정방정→입방정의 상전이에 민감하지 못하기 때문으로 사료된다.

2. CaO-ZrO₂계에서 CaO의 첨가량이 6~11mol%로 변화하였을 경우에 Raman spectra의 269와 610 cm⁻¹의 두 band는 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 저파수쪽으로 이동하고 band의 폭도 넓어짐을 볼 수 있다. 또한 이들 두 band의 Gaussian curve fitting결과, 두 band의 FWHM값도 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 이들 두 band는 Zr-O와 Zr-O'의 신축진동에 해당하는 것으로 판단되고 이들 두 band가 저파수쪽으로 이동하고 폭도 넓어지는 것은 Zr-O 결합의 결합세기가 약해지고 또한 결합길이가 늘어남을 의미하는 것으로 생각된다.

3. 본연구에서는 계산된 격자상수값의 변화에 의해 입방정→입방정의 상전이를 예측할 수 있는데, 즉, 안정화제의 첨가량이 10~13mol% 사이에서 격자상수 a값은 증가하고 c값은 감소하여 c/a의 축비가 1에 접근하며 결정상은 정방정상에서 입방정상으로 전이하는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. E. C. Subbarao, "Zirconia-an Overview," pp. 1 in Advances in Ceramics, Vol 3, Science and Technology of Zirconia I, Ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH(1981).
2. Zirconia and Zirconia Ceramics. Ed. by R Stevens, Magnesium Elektron Ltd (1986)
3. H Arashi and M. Ishigame, "Raman Spectroscopic Studies of the Polymorphism in ZrO₂ at High Pressures," *Phys. Stat. Sol.(a)*, **71**, 313(1982).
4. J. D. McCullough and K. N Trueblood, "Crystal Structure of Baddeleyite(Monoclinic ZrO₂)," *Acta Crystallogr.*, **12**(5), 507(1959).
5. G. Teufer, "Crystal Structure of Tetragonal ZrO₂," *Acta Crystallogr.*, **15**(11), 1187(1962).
6. R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**(25), 703(1975).
7. P. A. Vityaz, I. L. Fyodorova, I. N. Yermolenko and T. M. Ulyanova, "Synthesis of Alumina and Zirconia Fibers," *Ceramics International*, **8**(2), 46(1983).
8. P. Kundu, D. Pal, S. Sen. "Preparation and Thermal Evolution of Sol-Gel Derived Transparent ZrO₂ and MgO-ZrO₂ Gel Monolith," *J. Mater. Sci.*, **23**, 1539(1988)
9. C. M. Philippi and K. S. Mazdiyasi, "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs," *J Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 254(1971).
10. M. Ishigame and T. Sakurai, "Temperature Dependence of the Raman Spectra of ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(7-8), 367(1977).
11. C. M. Whang and H. T. Eun, "Preparation of MgO-ZrO₂ Fibers by Sol-Gel Method and Their Characterization," *J. Korean Ceram. Soc.*, **31**(10), 1147(1994).
12. M. Yashima, M. Kakihara, K. Ishii, Y. Ikuma and M. Yoshimura, "Synthesis of Metastable Tetragonal(t') Zirconia-Calcia Solid Solution by Pyrolysis of Organic Precursors and Coprecipitation Route," *J. Mater Res.*, **11**(6), 1410(1996).
13. D. J Kim, H. J. Jung and I. S. Yang, "Raman Spectra of Tetragonal Zirconia Solid Solutions," *J. Am. Ceram Soc.*, **76**(8), 2100(1993)
14. V. G Keramidas and W. B. White, "Raman Scattering from Ca_xZr_{1-x}O_{2+x}□_x, A System with Massive Point Defects," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1873(1973).
15. A. Feinberg and C. H. Perry, "Structural Disorder and Phase Transitions in ZrO₂-Y₂O₃ System," *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 513(1981).
16. M. Yashima, K. Ohtake, M. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Determination of Cubic-Tetragonal Phase Boundary in Zr_{1-x}Y_xO_{2+0.2} Solid Solutions by Raman Spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, **74**(1-2), 7603(1993).
17. J. Cai, C. Raptis, Y. S. Raptis and E. Anastassakis, "Temperature Dependence of Raman Scattering in Stabilized Zirconia," *Phys. Rev. B*, **51**(1), 201(1995).
18. B. Alzyab, C. H. Perry and R. P. Ingel, "High-Pressure Phase Transitions in Zirconia and Yttria-Doped Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 760(1987).
19. T. Kosmac, D. Kolar, and M. Trontelj, "Diffusion Processes and Solid-State Reactions in the Systems Al₂O₃-ZrO₂ (Stabilizing Oxide)(Y₂O₃, CaO, MgO)," pp. 546 in Advances in Ceramics, Vol.12, Science and Technology of Zirconia II, Ed by N. Claussen,

- M. Ruble and A.H. Heuer, Am. Ceram. Soc., 1984.
20. W. B. White and B. A. Deangels, "Interpretation of the Vibrational Spectra of Spinel," *Spectrochimica Acta*, 23A, 985(1967).
21. H. T. Eun and C. H. Whang, "Spectroscopic and Microstructural Analysis of Phase Transformation of Mg-PSZ/Al₂O₃ Fibers Prepared by Sol-Gel Method," *Korean J. Ceram.*, 2(2), 102(1996).