

졸-겔법으로 제조한 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 계 결정화유리의 결정화 및 파괴인성에 관한 연구

신대용 · 한상목* · 강위수**

강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터

*강원대학교 신소재공학과, **강원대학교 농업기계공학전공

(1999년 8월 26일 접수)

A Study of Crystallization and Fracture Toughness of Glass Ceramics in the $ZrO_2 \cdot SiO_2$ Systems Prepared by the Sol-Gel Method

Dae-Yong Shin, Sang-Mok Han* and Wie-Soo Kang**

CACP, Kangwon Nat. Univ., Chunchon 200-701, Korea

*Dept. of Advanced Materials Eng., Kangwon Nat. Univ., Chunchon 200-701, Korea

**Dept. of Agriculture Machinery Eng., Kangwon Nat. Univ., Chunchon 200-701, Korea

(Received August 26, 1999)

초 록

졸-겔법으로 제조한 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계($x=10, 20$ 및 30 mole%) 겔의 결정화거동(Avrami지수 n 및 결정성장 차원수 m)과 활성화에너지를 DTA를 이용한 비등온법에 의하여 조사하였으며, 정방정 ZrO_2 로부터 단사정 ZrO_2 의 전이와 결정상에 따른 파괴인성을 조사하였다. Kissinger와 Matusita식에 의한 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계 겔의 활성화 에너지는 $310 \sim 325 \pm 10$ kJ/mol로 ZrO_2 의 첨가량과 관계없이 일정하였다. Avrami지수 n 과 결정성장 차원수 m 은 $m=n=2$ 로 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계 겔의 핵생성은 3차원적인 체적핵형성에 의함을 알 수 있었다. 정방정 ZrO_2 결정립은 Zr^{4+} 이온의 체적확산에 의한 Ostwald ripening에 의하여 결정반경의 3승에 비례하여 성장하였으며 $1,100^\circ C$ 에서 5시간 열처리한 $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ 계 결정화 유리는 정방정 ZrO_2 결정립이 40 nm일 때 4.84 MPam^{1/2}의 파괴인성을 나타내었다.

ABSTRACT

Precursor gels with the composition of $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ systems ($x=10, 20$ and 30 mol%) were prepared by the sol-gel method. Kinetic parameters, such as activation energy, Avrami's exponent, n , and dimensionality crystal growth value, m , have been simultaneously calculated from the DTA data using Kissinger and Matusita equations. The crystallite size dependence of tetragonal to monoclinic transformation of ZrO_2 was investigated using XRD, in relation to the fracture toughness. The crystallization of tetragonal ZrO_2 occurred through 3-dimensional diffusion controlled growth($n=m=2$) and the activation energy for crystallization was calculated using Kissinger and Matusita equations, as about $310 \sim 325 \pm 10$ kJ/mol. The growth of $t-ZrO_2$, in proportion to the cube of radius, increased with increasing heating temperature and heat-treatment time. It was suggested that the diffusion of Zr^{4+} ions by Ostwald ripening was rate-limiting process for the growth of $t-ZrO_2$ crystallite size. The fracture toughness of $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ systems glass ceramics increased with increasing crystallite size of $t-ZrO_2$. The fracture toughness of $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ system glass ceramics heated at $1,100^\circ C$ for 5 h was 4.84 MPam^{1/2} at a critical crystallite size of 40 nm.

Key words : Glass ceramics, Crystallization kinetics, DTA, Tetragonal ZrO_2 , Monoclinic ZrO_2

1. 서 론

기계적 강도, 파괴인성 및 화학적 내구성이 우수한 ZrO_2 는 구조재료로 응용이 광범위하며 결정화유리 제조시 핵생성제 및 유리섬유 강화시멘트의 내알칼리성의 향상을 위한 성분으로 사용되어 왔다.^{1,2)} 그러나, ZrO_2 의 높은 융점은 유리 매트치의 용융온도를 높일 뿐만 아니라 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 2성분계에서는 냉각과정 중 부분결정화로 인하여 용융법으로는 13 mole% 이상의 ZrO_2 를 함유한 세라믹스의 제조가 불가

능하였다.³⁾ 그러나, 금속알루미늄산화물의 가수분해와 중합반응을 이용하는 졸-겔법에 의하여 저온에서 다량의 ZrO_2 를 함유한 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 계 세라믹스의 제조가 가능하게 되었다.⁴⁾ 졸-겔법에 의한 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 계의 연구로는 Nogami와 Kamiya의 유리 제조,⁵⁾ 내알칼리성 다공질유리^{6,7)}와 고인성 결정화유리의 제조^{8,9)}에 관한 연구가 있으며, 본 연구실에서는 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계($x=10 \sim 30$ mole%) 유리,¹⁰⁾ 다공질유리,¹¹⁾ 유리섬유^{12,13)} 및 저반사 코팅막의 제조¹⁴⁾에 관하여 발표하였다. 제조된 겔의 DTA와 XRD분석 결과, $800 \sim 1,000^\circ C$ 에서

정방정 ZrO₂가 석출하였으며 ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 비정질로부터 정방정 ZrO₂의 석출온도가 감소하였음을 확인하였다.

이와 같이, 준안정 상태인 비정질로부터 안정한 상태인 결정으로 변화하는 과정은 전형적인 1차상전이로 재료의 물성에 크게 영향을 미치므로 비정질의 결정화거동에 관한 연구는 세라믹스의 제조에 있어서 매우 중요하다. 비정질의 결정화거동을 조사하기 위하여는 DTA를 이용한 열분석법이 주로 사용되며 열분석법에는 등온법과 비등온법이 있다.^{15~17)} DTA를 이용한 결정화속도는 Avrami의 핵생성 및 결정성장 속도식에 따르며 Arrhenius의 온도의존식을 적용하여 설명하고 있으나, JMA (Johnson-Mehl-Avrami)식은 등온과정으로부터 유도된 식으로 일반적인 실험의 적용에는 많은 제한이 있다.^{17~21)} 이에 반하여, 비등온법은 넓은 온도영역에서의 측정과 등온법으로 측정이 곤란한 빠른 반응의 측정이 용이하여 대부분의 열분석에 사용되고 있다.^{19~21)} 비등온법에 주로 이용되는 Kissinger식은 활성화에너지의 계산이 가능하나 결정화 기구의 규명이 곤란하며, 또한 등온식으로부터 유도된 식을 이용하기 위하여는 최대 결정화온도까지의 결정 파괴분율이 0.60~0.63이어야 한다.^{19~21)} 최근에는 이와 같은 제한 조건이 없고 활성화에너지와 결정화기구의 계산이 가능한 Matushita식이 비등온법에 널리 이용되고 있다.²¹⁾

ZrO₂ · SiO₂계에서는 1차상전이에 의하여 석출된 정방정 ZrO₂결정립이 성장함에 따라 파괴인성이 증가하나 열처리에 의한 정방정 ZrO₂결정립의 과대성장에 의하여 단사정 ZrO₂로 전이하여 파괴인성이 감소한다.^{8,9)}

따라서, 본 연구에서는 졸-겔법에 의한 ZrO₂ · SiO₂계 결정화유리를 제조하기 위하여 ZrO₂의 첨가량과 열처리조건에 따른 비정질로부터 정방정 ZrO₂의 결정화에 필요한 활성화에너지와 결정화기구를 DTA를 이용한 열분석법에 의하여 조사하였으며, 정방정 ZrO₂로부터 단사정 ZrO₂의 전이 및 생성된 결정상에 따른 파괴인성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정화 유리 제조

xZrO₂ · (100-x)SiO₂계(x=10~30 mole%) 겔을 이전의 보문에 따라 제조하였다.¹²⁾ C₂H₅OH:H₂O:HCl/Si(OC₂H₅)₄=1:1:0.3 mole비로서 Si(OC₂H₅)₄에 첨가하여 부분가수분해를 행한 후, Zr(O-nC₃H₇)₄를 첨가하고 C₂H₅OH:H₂O:HCl/Si(OC₂H₅)₄+Zr(O-nC₃H₇)₄=1:8:0.3 mole비의 용액을 혼합 알콕사이드 용액에 적하하여 가수분해를 행하였다. 혼합 알콕사이드 용액을 상온에서 72시간 유지하여 겔화를 행한 후, 건조가 완료된 겔을 30°C/h의 승온속도로 1.100°C까지 가열하여 xZrO₂ · (100-x)SiO₂계 결정화유리를 제조하였다.

2.2. 특성분석

2.2.1. 건조겔의 열분석

핵생성온도 범위와 최대 핵생성온도를 조사하기 위하여 건조겔을 325 mesh 이하로 분쇄하여 700~900°C의 온도범위에서 2시간 열처리를 행한 후, 10°C/min의 승온속도로 DTA(Rigaku, PTC-10, Japan)분석을 행하였다. 결정화상수를 구하기 위하여 최대 핵생성온도에서 2시간 열처리하여 결정 핵을 생성시키고 5, 10, 15 및 20°C/min의 승온속도로 DTA 측정을 행하였다.

2.2.2. X-선회절 분석

열처리온도와 유지시간에 따라 겔 내에 생성된 결정상의 변화를 조사하고자 건조겔을 325 mesh이하로 분쇄한 후, X-선회절분석장치(Philips, PW1710, Netherlands)를 이용하여 CuKα, Ni filter, 40 kV, 30 mA의 조건으로 측정하였다. 28°부터 32°에서 관찰되는 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 회절강도로부터 ZrO₂ · SiO₂계 겔시료의 정방정 ZrO₂의 상대량을 (1)식을 이용하여 조사하였다.⁹⁾

$$\text{정방정 ZrO}_2\text{의 상대량(\%)} = \frac{I_T(111)}{I_M(11\bar{1}) + I_T(111) + I_M(111)} \quad (1)$$

I_M(111), I_M(11 $\bar{1}$)은 단사정 ZrO₂, I_T(111)은 정방정 ZrO₂의 (111)면의 적분강도이다.

정방정 ZrO₂결정립의 크기는 정방정 ZrO₂의 (111)면 피크폭으로부터 (2)식의 Scherrer식을 이용하여 조사하였다.⁹⁾

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

β는 회절선의 반기폭, k는 상수로서 반기폭 β_{1/2}을 이용시 0.9이다.

2.2.3. 파괴인성 측정

파괴인성은 압흔법을 이용하여 측정하였다. Vicker's경도기(Akashi, MVK-E, Japan)를 이용하여 200 g/하중, 15 sec/하중시간으로 압흔을 형성시킨 후, 압흔과 크랙의 길이를 측정하여 (3)식을 이용하여 파괴인성을 계산하였다.⁹⁾

$$(K_{IC}\phi/H\sqrt{a})(H/E\phi)^{0.4} = 0.035(1/a)^{-1.2} \quad (3)$$

H는 0.1854 P/a², a는 압흔대각선의 절반, E는 Young율, C는 크랙의 길이 및 φ는 constraint함수이다.

2.3. 속도론적 고찰

JMA(Johnson-Mehl-Avrami)에 의한 등온 결정화의 전형적인 모델은^{15,16)}

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln K + n \ln t \quad (4)$$

로서 x는 주어진 시간 t의 결정부피분율 (0 ≤ x ≤ 1), n은

핵생성과 성장방향에 의하여 결정되는 Avrami지수로서 $n=3$ 인 경우에는 체적결정성장 에 의하고 $n=1$ 이면 표면결정 성장에 의한다. Avrami지수 n 은 $\ln[-\ln(1-x)]$ 과 $\ln t$ 의 기울기로부터, 속도상수 K 는 여러 다른 온도의 교차로부터 구할 수 있다. 즉, 속도상수 K 는 전이과정 중 핵생성과 결정성장 속도에 의하여 결정되며 Arrhenius온도식에 의하여 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.¹⁶⁾

$$\ln K = \ln A - E_c/RT \quad (5)$$

R 은 기체상수, E_c 와 A 는 결정화에 필요한 활성화에너지와 진동수이다.

시료가 일정한 승온속도 α , 시간 t 로 온도 T 까지 가열되면 $T=T_i+\alpha t$ (T_i : 출발온도)로 식(5)의 속도상수 K 는 시간의 함수로서 식(4)의 JMA식으로는 나타낼 수 없다.

일반적으로 DTA분석에 의한 결정화 과정의 활성화에너지를 식(6)의 Kissinger식을 이용하여 해석된다.¹⁷⁾

$$\ln(\alpha/T_p^2) = -E_c/RT_p + \text{constant} \quad (6)$$

E_c 는 결정화에 관한 활성화에너지, T_p 는 DTA곡선상의 최대 발열피크 온도, α 는 승온속도이다. $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 간의 플롯에 의하여 Arrhenius 온도의존성을 나타내는 직선을 얻을 수 있으며 결정화가 진행될 때 핵수가 일정하다는 가정 하에서 제안된 (6)식을 이용한 직선의 기울기로부터 활성화에너지 E_c 를 구할 수 있다. 그러나, 대부분의 산화물의 경우, 비등온조건 하에서 속도상수 K 는 Arrhenius의 온도의존성을 따르지 않기 때문에 핵의 수가 변화하면 결정화기구는 승온속도에 의존하여 (7)식의 수정Kissinger식이 제안되었다.^{19~21)}

$$\ln(\alpha^n/T_p^2) = -mE_c/RT_p + \text{constant} \quad (7)$$

E_c 는 수정Kissinger식에 의한 활성화에너지, m 은 결정성장 차원수, n 은 Avrami지수로서 표면결정화의 경우 $n=1$, 체적결정화가 지배적인 경우에는 $n=3$ 의 값을 갖는다. 또한, 결정화의 진행시 핵수가 일정하면 $m=n$, 핵수가 변화하면 $m=n-1$ 의 값을 갖는다. 따라서, 표면결정화에 의한 경우에는 $m=n-1$ 로서 $E_c=E_c$ 가 성립하여 (7)식과 (6)식은 일치하게 되고 체적결정화의 경우에는 E_c 와 E_c 가 일치하지 않게 되어 (6)식과 (7)식으로부터 (8)식이 성립된다.

$$E_c = (n/m)E_c - 2[(n-1)/m]RT_p \quad (8)$$

$(n-1)/m \leq 1$ 이므로 $2[(n-1)/m]RT_p$ 항을 무시하면,

$$E_c = (n/m)E_c \quad (9)$$

로서, 핵수가 일정하면 $m=n$ 이므로 E_c 와 E_c 가 일치하고.

핵수가 변화하면 E_c 에 n/m 항을 곱하여 정확한 E_c 를 구할 수 있다.

Matusita 등은 결정립이 m 차원으로 성장할 때 DTA의 가열속도 α 와 유리 내에서 생성된 결정부피분율 x 와의 관계를 이용하여 (10)식의 수정Ozawa식을 제안하였다.^{19~21)}

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \alpha - 1.052mE_c/RT + \text{constant} \quad (10)$$

E_c 는 결정성장을 위한 활성화에너지, R 은 기체상수, m 과 n 은 결정화기구에 의하여 결정되는 상수이다. $\ln[-\ln(1-x)]$ 과 $\ln \alpha$ 의 플롯으로부터 n 값을 구할 수 있으며, 결정부피분율 x 가 일정한 값에 도달할 때까지의 $\ln \alpha$ 와 $1/T$ 의 플롯에 의하여 활성화에너지 E_c 를 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

등온 JMA식이나 비등온 고상전이 이론으로부터 DTA곡선상의 최대 발열피크 온도(T_p)와 단위 체적당 핵수(N)간에는 식(11)의 관계가 성립한다.¹⁶⁾

$$\ln N - \ln \alpha = (mE_c/RT_p) + \text{constant} \quad (11)$$

식(11)로부터 승온속도가 일정할 때 핵수 N 은 최대 발열피크 T_p 에 반비례함을 알 수 있다. 핵생성 온도범위와 최대 핵생성온도를 구하기 위하여 각각의 핵생성온도(T_N)에서 2시간 열처리한 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계($x=10\sim 30$ mole%) 시료의 DTA측정 결과, ZrO_2 의 첨가량이 10, 20 및 30 mole% 시료의 핵생성온도 범위는 $770\sim 850^\circ C$, $750\sim 820^\circ C$ 및 $720\sim 780^\circ C$, 최대 핵생성온도는 $800\pm 10^\circ C$, $780\pm 10^\circ C$ 및 $750\pm 10^\circ C$ 이었다.

$xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계 겔시료의 활성화에너지를 구하기 위하여 최대 핵생성온도 T_N 에서 2시간 유지 후, 승온속도를 $5\sim 20^\circ C/min$ 로 변화하여 측정한 DTA곡선을 Fig. 1에 보인다. ZrO_2 의 첨가량이 증가할수록 발열피크의 크기는 증가하였으며 저온 측으로 이동하였다. ZrO_2 의 첨가량이 10, 20 및 30 mole%, 승온속도 $10^\circ C/min$ 인 경우 $890^\circ C$, $855^\circ C$ 및 $830^\circ C$ 에서 결정화에 의한 발열피크가 관찰되었다.

$30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ 계 겔시료의 열처리온도와 유지시간에 따른 XRD분석을 Fig. 2에 보인다. 석출된 정방정 ZrO_2 의 피크강도는 열처리온도에 따라 증가하였으며, $1100^\circ C$ 에서 5시간 이상 열처리하였을 때 단사정 ZrO_2 의 피크가 관찰되었다.

(6)식의 Kissinger식에 의한 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계($x=10\sim 30$ mole%) 겔시료의 승온속도에 따른 활성화에너지를 구하기 위하여 $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 플롯을 Fig. 3에 보인다. $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 간에는 직선관계가 성립하며, 이 직선의 기

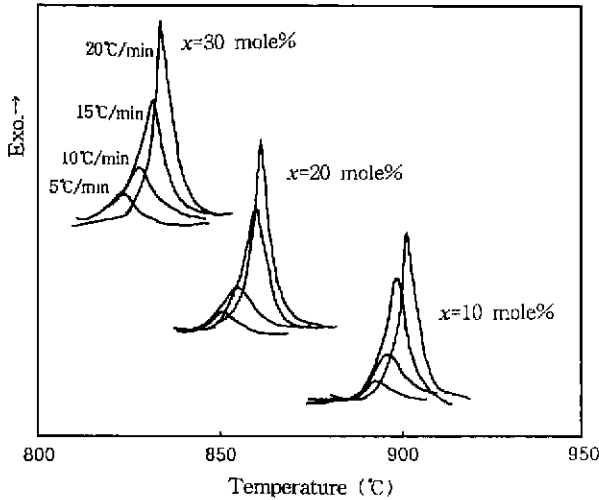


Fig. 1. DTA curves of $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ system gels with different heating rates.

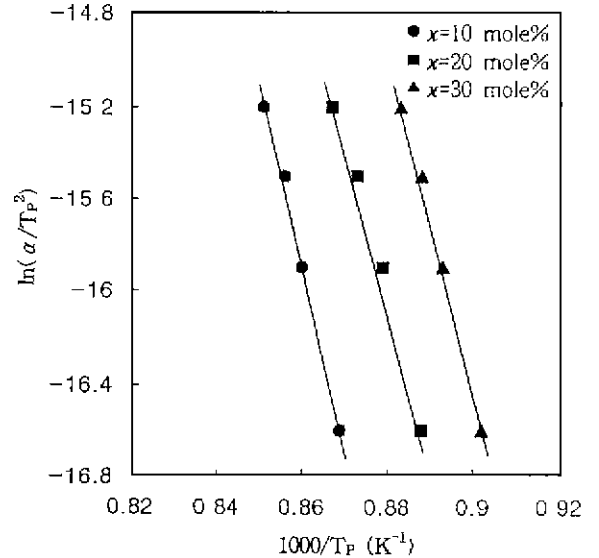


Fig. 3. Kissinger's plot of $\ln(\alpha/T_p^2)$ vs. $1000/T_p$ of $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ system gels with different heating rates.

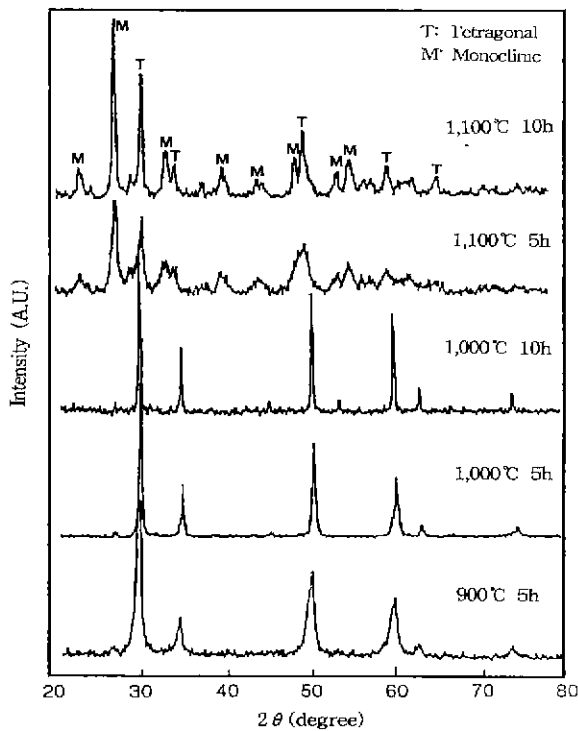


Fig. 2. XRD patterns of $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ system gel heated at $900^\circ C \sim 1,100^\circ C$ for different heat-treatment times.

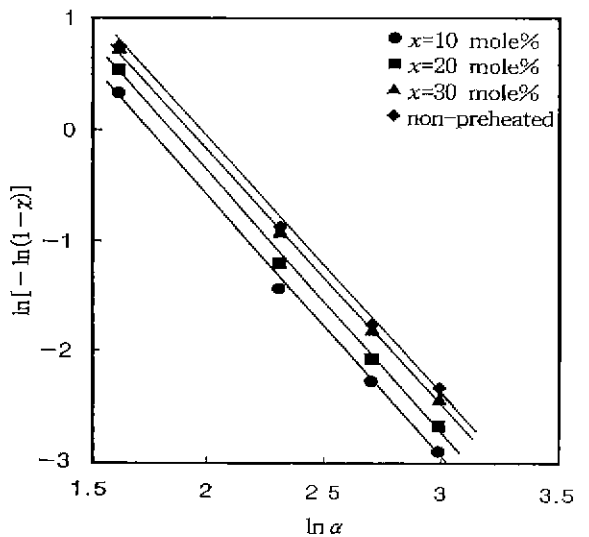


Fig. 4. Plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln\alpha$ of $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ system gels with different heating rates.

을기로부터 구한 ZrO_2 의 첨가량이 10, 20 및 30 mole% 겔 시료의 활성화에너지는 E_c 는 325 ± 10 kJ/mol, 320 ± 10 kJ/mol 및 315 ± 10 kJ/mol로서 활성화 에너지는 E_c 는 ZrO_2 의 첨가량과 관계없이 거의 일정함을 알 수 있었다.

Kissinger식의 속도상수 K 는 온도에 무관하므로 (10)식의 Matushita식과 같이 전체 결정화과정에 필요한 유효 활성화 에너지는 결정화상수에 의존되는 온도항을 고려하여야 한다.^(19~21) 일정 온도까지 석출된 결정 부피분율은 식(10)의 Ma-

tushita식을 이용하여 DTA곡선 아래의 전체 면적에 대한 그 온도까지의 면적비로부터 구할 수 있으며, 이들의 기울기로부터 Avrami지수 n 을 구할 수 있다.^(19~21) DTA분석을 행하기 전에 최대 핵생성온도 T_N 에서 2시간 열처리를 한 시료와 행하지 않은 $xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계($x=10 \sim 30$ mole%) 겔시료의 승온속도 $\ln\alpha$ 에 따른 결정부피분율 $\ln[-\ln(1-x)]$ 과의 관계를 Fig. 4에 보인다. 결정부피분율 $\ln[-\ln(1-x)]$ 와 가열속도 $\ln\alpha$ 간에는 직선관계가 성립하며, 이들 직선의 기울기 n 은 2.1~2.3으로서 주로 3차원적인 체적핵형성에 의하여 핵이 형성되었음을 알 수 있었다. n 은 정수로서 2의 값을 갖아 결정성장 차원수 m 은 핵수의 변화에 따라 n 과 같거나 1 작은 2나 1의 값을 갖는다. 그러나, DTA분석 전 최대 핵생성

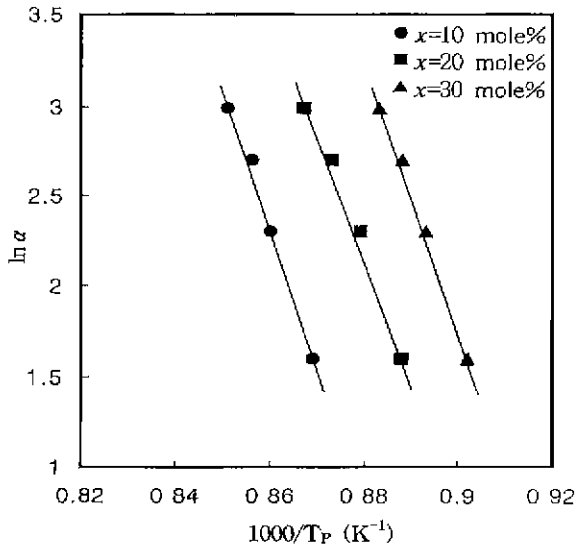


Fig. 5. Plot of $\ln\alpha$ vs. $1000/T_p$ of $xZrO_2 \cdot (100-x) SiO_2$ system gels with different heating rates.

온도에서 2시간 열처리한 시료의 n 은 2.2~2.4로서 DTA분석 전의 열처리와 관계없이 n 이 일정하게 되어 $m=n=2$ 로 시료 내에 형성된 핵수는 일정함을 알 수 있었다.

$xZrO_2 \cdot (100-x)SiO_2$ 계($x=10, 20, 30$ mole%)계 겔시료의 결정부피분율이 일정하게 될 때까지의 열처리온도와 승온속도의 플롯트를 Fig. 5에 보인다. 피크온도의 역수 $1/T$ 과 가열속도 $\ln\alpha$ 간에는 직선관계가 성립하며, 이들 직선의 기울기로부터 구한 ZrO_2 의 첨가량이 10, 20 및 30 mole% 겔시료의 활성화에너지는 315 ± 10 kJ/mol, 310 ± 10 kJ/mol 및 310 ± 10 kJ/mol로서 ZrO_2 의 함량에 따라 변화가 없었으며 (6)식의 Kissinger식으로부터 구한 활성화 에너지의 값과 거의 일치하였다.

열처리온도와 유지시간에 따른 $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ 계 겔시료의 XRD패턴의 피크강도로부터 구한 정방정 ZrO_2 의 상대량을 Fig. 6에 보인다. $900^\circ C$ 로 열처리한 겔시료는 유지시간이 증가함에 따라 정방정 ZrO_2 의 상대량이 증가하였으며, $1,000$ 및 $1,100^\circ C$ 로 열처리한 겔시료는 단시간의 열처리에 의하여 정방정 ZrO_2 의 양이 약 80%인 포화상태에 도달하였음을 알 수 있었다.

XRD패턴의 피크폭으로부터 구한 $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ 계 겔시료의 열처리온도와 유지시간에 따른 정방정 ZrO_2 결정립의 변화를 Fig. 7에 보인다. 열처리온도와 유지시간이 증가함에 따라 정방정 ZrO_2 결정립의 크기는 증가하여 $1,100^\circ C$ 에서 5시간 열처리하였을 때 최대 크기인 40 nm를 나타내었으나, 지속적인 열처리에 의하여 결정립의 크기가 감소하였다. 이는 Nogami 등^{8,9)}의 연구와 같이 정방정 ZrO_2 로부터 단사정 ZrO_2 으로의 전이에 의한 결정립의 감소에 의한 것이라 생각된다.

$30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ 계 겔시료의 열처리온도와 유지시간에 따

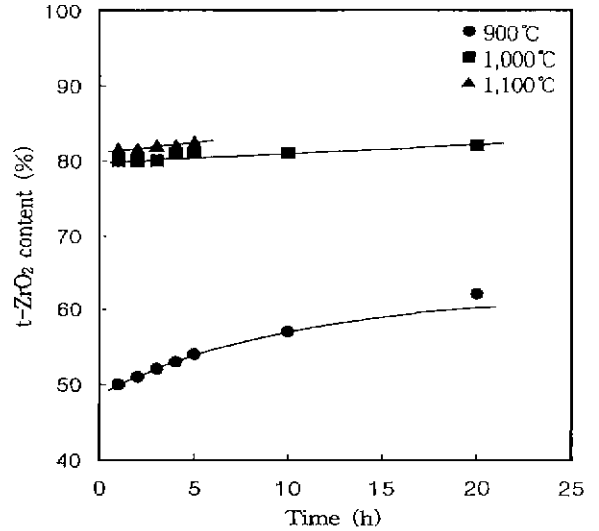


Fig. 6. Relation between the $t-ZrO_2$ contents and heat-treatment times of $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ system gel heated at $900^\circ C \sim 1,100^\circ C$.

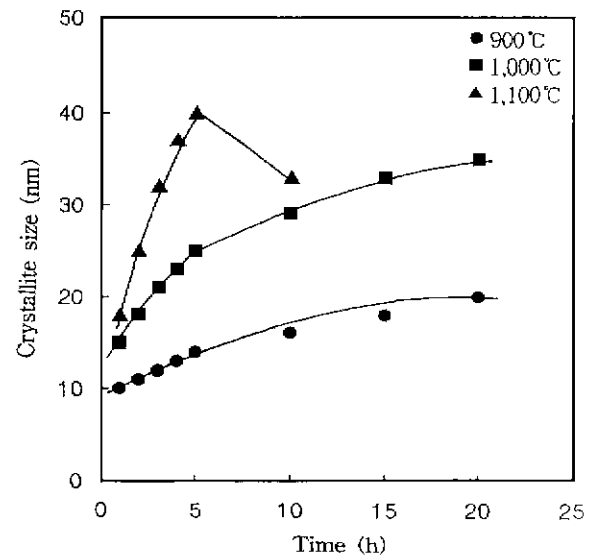


Fig. 7. Relation between of $t-ZrO_2$ crystallite size and heat-treatment time of $30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$ system gel heated at $900^\circ C \sim 1,100^\circ C$.

른 정방정 ZrO_2 결정립(결정반경의 3승)의 변화를 Fig. 8에 보인다. 일반적으로 작은 결정립이 소멸되어 큰 입자로 변화하는 Ostwald ripening은 Wanger에 의하여 (12) 및 (13)식과 같이 나타낼 수 있다.⁹⁾

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Const.}{r^n} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (12)$$

$$r = \frac{n+1}{n} r_c \quad (13)$$

r 은 결정의 반경, t 와 r_c 는 시간과 임계반경, n 은 상수로서

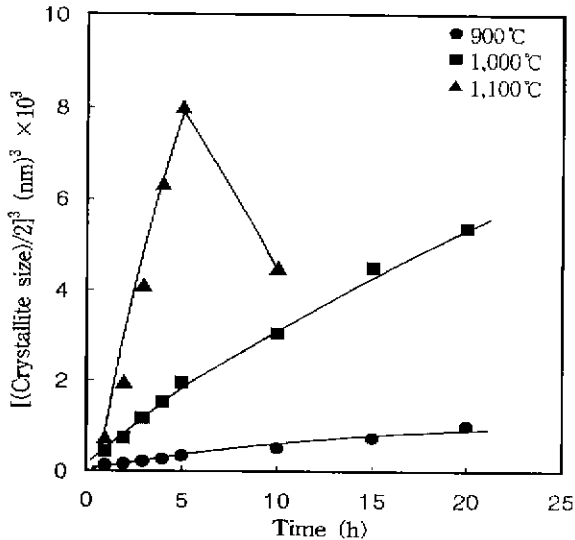


Fig. 8. Relation between the cube of radius of t-ZrO₂ crystallite and heat-treatment times of 30ZrO₂ · 70SiO₂ system gel heated at 900 °C~1,100°C.

체적확산 및 입계확산에 대하여 1 또는 2로 주어진다. n에 대하여 (12)식을 적분하면 n=1의 경우 $r^3=kt$, n=2에 대하여는 $r^4=kt$ 의 관계가 성립한다. Fig. 8의 열처리온도와 유지시간에 따른 정방정 ZrO₂ 결정립의 성장은 $r^3=kt$ 의 관계가 성립하여 주로 체적확산에 의하여 지배되는 Ostwald ripening에 의하여 정방정 ZrO₂가 성장함을 알 수 있었다.

30ZrO₂ · 70SiO₂계 겔시료의 열처리온도와 유지시간에 따른 파괴인성의 변화를 Fig. 9에 보인다. 비정질 30 ZrO₂ · 70SiO₂계 겔시료의 파괴인성은 1.8 MPam^{1/2}이었으나, 열처리온도와 유지시간이 증가함에 따라 파괴인성은 증가하여 1,100°C에서 5시간 열처리한 겔시료의 파괴인성은 4.84 MPam^{1/2}을 나타내었다. Fig. 6으로부터 1,100°C에서 5시간까지 열처리한 겔시료의 정방정 ZrO₂의 상대량이 약 80%정도이었으나 지속적인 열처리에 의하여 정방정 ZrO₂의 상대량이 감소하여 정방정 ZrO₂의 석출이 ZrO₂ · SiO₂계 겔시료의 고인성화에 기여함을 알 수 있었다. 이는 정방정 ZrO₂로부터 단사정 ZrO₂의 전이는 마르텐사이트(martensite)전이로서 전이시 균열선단의 에너지를 흡수하여 균열전파에너지를 감소시키기 때문이다.^{8,9)}

30ZrO₂ · 70SiO₂계 겔시료의 정방정 ZrO₂ 결정반경의 3승에 따른 파괴인성의 변화를 Fig. 10에 보인다. 파괴인성은 식(14)^{8,9)}와 같이 정방정 ZrO₂ 결정반경의 3승에 비례하여 정방정 ZrO₂ 결정립의 크기가 증가함에 따라 파괴인성이 증가함을 알 수 있었다. 정방정 ZrO₂ 결정립자 크기가 40 nm일 파괴인성은 4.84 MPam^{1/2}값을 나타내었다.

$$K_{Ic} = K_{Ic}^0 + \alpha r^3 \quad (14)$$

K_{Ic}^0 는 정방정 ZrO₂가 석출하지 않았을 때의 파괴인성 K_{Ic}

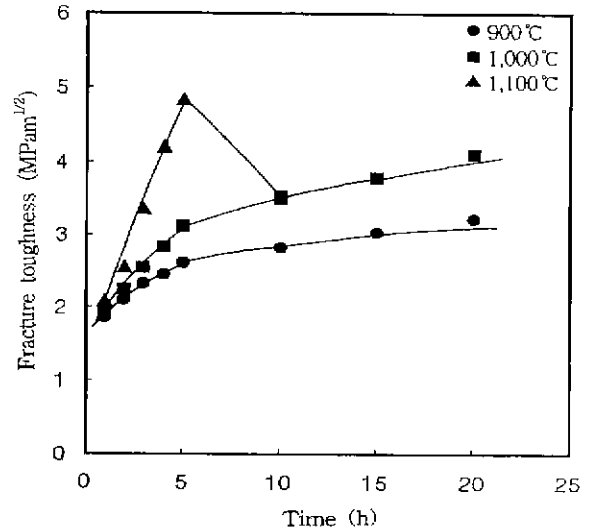


Fig. 9. Relation between K_{Ic} and heat-treatment time of 30 ZrO₂ · 70SiO₂ system gel heated at 900°C~1,100°C.

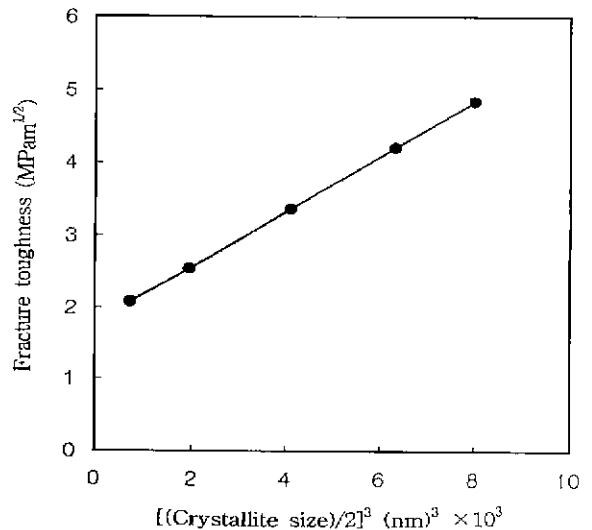


Fig. 10. Relation between K_{Ic} and the cube radius of t-ZrO₂ crystallite of 30ZrO₂ · 70SiO₂ system gel.

값. α 는 상수로서 $0.38 \times 10^{-24} \text{ MN/m}^{9/2}$ 이다.

4. 결 론

졸-겔법에 의한 ZrO₂ · SiO₂계 결정화유리를 제조하기 위하여 ZrO₂의 첨가량과 열처리 조건에 따른 정방정 ZrO₂의 결정화에 필요한 활성화에너지와 결정화기구 및 정방정 ZrO₂로부터 단사정 ZrO₂의 전이 및 결정상에 따른 파괴인성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) xZrO₂ · (100-x)SiO₂계 겔시료의 DTA측정 결과, ZrO₂의 첨가량(x=10, 20 및 30 mole%)이 증가함에 따라 결정화에 의한 발열피크는 890°C, 855°C 및 835°C로 저온 측으로 이동하였다.

2) Kissinger식에 의한 $x\text{ZrO}_2 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 계 겔시료의 승온속도에 따른 활성화에너지 E_a 는 ZrO_2 의 첨가량($x=10, 20$ 및 30 mole\%)에 따라 $325 \pm 10 \text{ kJ/mol}$, $320 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ 및 $315 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ 로서 활성화에너지는 E_a 는 ZrO_2 의 첨가량과 관계없이 일정하였다.

3) Matusita식의 결정분율 $\ln[-\ln(1-x)]$ 와 가열속도 $\ln\alpha$ 의 기울기로부터 구한 Avrami지수 n 은 2로서 $x\text{ZrO}_2 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ 계 겔시료의 핵생성은 주로 3차원적인 체적핵형성에 의하여 결정 성장차원수 m 은 $m=n=2$ 로 시료 내에 형성된 핵수는 일정함을 알 수 있었다. 최대 발열피크온도의 역수 $1/T_p$ 과 승온속도 $\ln\alpha$ 로부터 구한 ZrO_2 의 첨가량($x=10, 20$ 및 30 mole\%)에 따른 활성화에너지 E_a 는 $315 \pm 10 \text{ kJ/mol}$, $310 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ 및 $310 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ 로서 ZrO_2 의 첨가량과 관계없이 일정하였으며 Kissinger식을 이용하여 구한 활성화에너지와 거의 일치하였다.

4) 열처리온도와 유지시간이 증가함에 따라 정방정 ZrO_2 결정립은 Zr^{4+} 이온의 체적확산에 의한 Ostwald ripening에 의하여 결정반경의 3승에 비례하여 성장하였다. 파괴인성은 정방정 ZrO_2 결정반경의 3승에 비례하여 증가하였으나 계속적인 열처리에 의한 단사정 ZrO_2 으로의 전이에 의하여 정방정 ZrO_2 의 결정립, 상대량 및 파괴인성은 감소하였다. $1,100^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리한 $30 \text{ ZrO}_2 \cdot 70\text{SiO}_2$ 계 겔시료는 정방정 ZrO_2 결정립이 40 nm 일 때 $4.84 \text{ MPam}^{1/2}$ 의 파괴인성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 "석재복합 신소재제품 연구센터"의 "고성능 세라믹스 제조" 연구비 지원에 의하여 일부 수행되었음

REFERENCE

- H. H. Zender, H. Leistner and H. R. Searle, "ZrO₂ Materials for Application in the Ceramic Industry," *Interceram*, **39**(6), 33-36 (1990).
- T. Baak, C. F. Rapp, H. T. Hartley and B. E. Wiens, "Chemical Durability of a Soda-Lime Glass with TiO₂, GeO₂, ZrO₂ and AlPO₄ Partially Substituted for SiO₂," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**, 727-736 (1968).
- M. Yoshimura, M. Kaneko and S. Somiya, "Preparation of Amorphous Materials by Rapid Quenching of Melts in the System ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃," *J. Mat. Sci. Letters*, **4**, 1082-1087 (1985).
- H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glass," *Angew. Chem.*, **83**, 421-424 (1971).
- M. Nogami, "Glass Preparation of the ZrO₂-SiO₂ System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *J. Non-Crystalline Solids*, **69**, 415-419 (1985).
- M. Nogami, "Alkali Resistance of Porous Glasses in the System ZrO₂-SiO₂ Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc. Japan*, **93**(4), 195-200 (1995).
- K. Kamiya and S. Sakka, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO₂ · SiO₂ and Na₂O · ZrO₂ · SiO₂ Systems from Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mat. Sci.*, **15**, 1765-1771. (1980).
- M. Nogami and M. Tomozawa, "ZrO₂-Transformation-Toughened Glass-Ceramics Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (2), 99-102 (1986).
- M. Nogami, "Tetragonal ZrO₂ Crystallization and Fracture Toughness of Glass-Ceramics in ZrO₂ · SiO₂ System Prepared by Sol-Gel Process from Metal Alkoxides": pp. 21-31 in Zirconia Ceramics, vol. 8. Edited by S. Somiya. Uchida Rokakuho Press. Tokyo, 1981.
- 신대용, 한상목, "졸-겔법에 의한 ZrO₂-SiO₂계 유리 제조," *요업학회지*, **27**(5), 668-676 (1990).
- 신대용, 한상목, "졸-겔법에 의한 ZrO₂-SiO₂계 내알칼리성 다공질유리 제조," *요업학회지*, **29**(1), 35-40 (1992).
- D.Y. Shin and S.M. Han, "Spinnability and Rheological Properties of Sols Derived from Si(OC₂H₅)₄ and Zr(O-nC₃H₇)₄ Solutions," *J. Sol-Gel Science and Technology*, **1**(3), 267-173 (1994).
- 신대용, 한상목, 김경남, 강위수, "GRC 제조용 내알칼리성 지르코니아계 고분자 겔섬유에 관한 연구," *요업학회지*, **31** (8), 934-940 (1994).
- 김상진, 신대용, 한상목, "졸-겔침지법에 의한 SiO₂ · ZrO₂ 계 다공질 저반사 코팅막 제조 및 특성," *요업학회지*, **34** (7), 774-780 (1997).
- W. A. Jhonson and R. F. Mehl, "Reaction Kinetics in Process of Nucleation and Growth," *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.*, **135**, 416-420 (1939).
- M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I," *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1112 (1939). "Kinetics of Phase Change II," *J. Chem. Phys.*, **8**, 212-224 (1940). "Kinetics of Phase Change III-granulation, Phase Change and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, **9**, 177-184 (1941).
- H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chem.*, **29**(11), 1702-1706 (1957).
- T. Ozawa, "Kinetics of Non-isothermal Crystallization," *Polymer*, **12**, 150-160 (1971).
- K. Matusita, S. Sakka and Y. Matusi, "Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by Differential Thermal Analysis," *J. Mater. Sci.*, **10**, 961-966 (1975).
- K. Matusita and S. Sakka, "Kinetics Study of Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis on Application of Kissinger Plot," *J. Non-Crystalline Solids*, **38-39**, 741-746 (1980).
- K. Matusita and T. Komotsu and R. Yokota, "Kinetics of Non-isothermal Crystallization Process and Activation Energy for Crystal Growth in Amorphous Materials," *J. Mater. Sci.*, **19**, 291-296 (1984).