

## 졸-겔법에 의한 지르코니아 섬유 제조 및 그 특성

김 환 · 김영정 \* · 황규홍  
서울대학교 무기재료공학과  
\*경상대학교 재료공학과  
(1986년 6월 18일 접수)

### Preparation of ZrO<sub>2</sub> Fibers by the Sol-Gel Process and its Properties

Hwan Kim, Young-Jung Kim and Kyu-Hong Hwang \*

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul National University

\*Dept. of Materials Eng., Kyung Sang National University

(Received June 18, 1986)

#### ABSTRACT

Zirconium acetate solution which was obtained from  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  was condensed, polymerized, and drawn to fibers by pulling method.

Drawn gel fibers fired at 1300°C were short, porous, and mechanically weak. But addition of CaO about 13 m/o caused the fibers to have the cubic structure and relatively dense microstructure.

In order to clarify the condition for the synthesis of zirconia fibers, viscosity measurement, DTA-TG analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, SEM, and specific surface area were studied.

#### I. 서 론

지르코니아 섬유는 ZrO<sub>2</sub> 자체의 높은 용점 및 고온 단열성을 이용하여 주로 내화단열섬유로 이용되어 왔으나 근래에는 높은 개기공율과 내침식성 및 가혹한 사용조건하에서도 장시간 기계적 성질이 안정하게 유지되는 점 등에 힘입어 수소계조를 위한 불의 전기분해에 사용되는 다공성 막의 제조에도 사용되는 등 그 응용범위가 점점 넓어지고 있다.<sup>1),2),3)</sup>

그러나 ZrO<sub>2</sub>는 용점이 상당히 높기 때문에 용융법에 의한 섬유제조법은 곤란하므로 종래는 유기 섬유에 Zr을 함유하는 염을 합침시킨 후 유기 섬유관을 태워 없애고 Zr 염을 열분해시켜 속이 빈 형태의 지르코니아 섬유를 제조하는 방법이 주로 사용되어 왔다.<sup>2),3),4)</sup>

그러나 이 방법은 열분해시 중량감소가 너무 큰 단점이 있어 요즘에는 졸-겔법을 이용하여 지르코니아 섬유를 제조하려는 연구가 검토되고 있다.<sup>1),5),6)</sup>

본 실험에서는 졸-겔법을 이용 Zirconium acetate 졸로부터 지르코니아 섬유화하는 몇가지 조건을 규명하고 섬유의 기본 물성을 측정함으로써 지르코니아 섬유의 제조 및 그 응용을 검토하고자 한다.

#### II. 실험방법

고용점 산화물을 졸-겔법으로 섬유화시키려면 pH 7 이하의 금속염 수용액을 적당한 방법에 의해 농축시킨 다음 대기중에서 aging 시키면서 고분자화를 유도하여 섬유화에 필요한 점성을 갖는 졸을 제조한 다음 적당한 방법으로 섬유형태화 하면서 대기중에서 겔화 시키

는 방법이 일반적으로 이용되고 있다.<sup>11,12</sup>  $ZrO_2$ 의 경우 여러가지 Zr 염 중 초산염이 졸-겔화 전이의 조절이 용이하고 열분해시 비교적 유해하지 않은 초산기를 방출하므로<sup>13</sup> 본 실험에서는 Zirconium acetate를 출발원료로 택하였다.

II-1. Zirconium acetate의 제조

본 실험에서는 일본 순정화학(주)의 화학용  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 이용하여 zirconium acetate를 제조한후 이로부터  $ZrO_2$  섬유를 제조하고자 하였다.

먼저  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 0.67M/l의 수용액으로 만든 다음 같은 0.67M/l의  $(NH_4)_2CO_3$ 를 가하면서 격렬히 교반하고 암모니아수를 이용, pH를 5.5로 맞추면  $ZrO(CO_3)_2 \cdot H_2O$  (Carbonated Hydrous Zirconium Oxide)의 백색 침전물이 생기는데<sup>14</sup> 이를 여과하고 충분히 세척하여  $Cl^-$  이온을 제거한 다음 탈수후 1mol 농도의 초산용액에 침전물을 분산시키면서 교반하면 다시 백색침전이 생기며 이를 여과, 100°C에서 건조시킨 다음 다시 과량의 빙초산과 120°C에서 8~12시간 반응시켜 zirconium diacetate를 얻었다.<sup>15,16</sup> 이렇게 제조된 zirconium diacetate는 물에 녹아 투명한 solution을 이루는데 이 용액중  $ZrO_2$ 의 무게비가 30%가 되도록 농축하여 zirconium acetate 용액을 제조하였다.

II-2. zirconium acetate 졸의 제조

30 wt %  $ZrO_2$ 를 함유하는 zirconium acetate 용액을 섬유화에 필요한 소점의 점도를 갖는 졸로 만들려면 일단 농축을 시켜야 한다. 가열 증발에 의해 농축을 시키면 공정은 간단하지만 쉽게  $ZrO_2$ 로 석출, 투석화현상이 일어나므로<sup>17</sup> 본 실험에서는 Fig. 1에 나타낸 장치에서 40~50°C, 150~200 torr의 압력으로 24~120시간 감압증발시켜 55~80wt.%  $ZrO_2$ 를 함유하는 졸을 제조하였다.

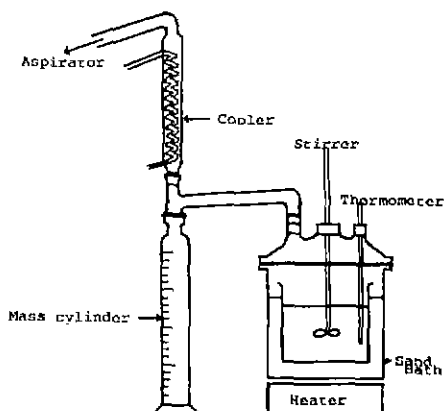


Fig. 1. Schematics of evaporator.

제조된 졸은 대기중에서 밀폐된 상태로 18~20°C에서 aging 시킴으로써 서서히 고분자화를 유도, 섬유화에 필요한 점도의 증가를 이룰 수 있었으며<sup>18,19</sup> aging 온도를 85°C로 유지시키면서 시간에 따른 점도 변화를 측정하여 고분자화에 미치는 aging 온도 및 시간의 영향을 검토하였다.

한편  $ZrO_2$ 에 안정화제 첨가의 영향을 고려하기 위해 zirconium acetate 용액의 제조시  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 를  $ZrO_2$ 에 대해 5, 9, 13 mol % 첨가하여 solution을 제조, 농축 및 aging 처리하여 졸을 제조하였으며 Brookfield Model LVT 4 spindle를 사용하여 농축 및 aging 처리에 따른 점도의 변화를 측정하였다.

II-3. 지르코니아 겔(Gel) fiber의 인상

농축 및 aging 처리되어 fiber 형성에 필요한 점도를 갖게된 지르코니아 졸에  $\phi$  5mm의 끝이 둥근 유리봉을 담갔다가 인상하면 졸이 유리봉을 따라 올라오면서<sup>20</sup> 공기중에서 쉽게 겔화 및 건조가 이루어져 fiber가 형성된다.

본 실험에서는  $ZrO_2$ 의 무게비가 55, 60, 65, 70, 80%가 되는 농도의 졸로부터 각각 fiber를 제조하였으며 calcium acetate를 첨가한 졸의 경우는 65% 농도에서 섬유를 인상하였다. 이렇게 인상된 섬유의 굵기를 측정하였으며 DTA-TG, IR 및 비표면적(BET)을 측정하여 겔 fiber의 열적, 구조적 변화를 관찰하였다.

II-4. 겔 fiber의 하소 및 하소섬유의 물성측정

겔 fiber는 DTA-TG 측정결과를 토대로 Fig. 2와 같은 열처리 조건으로 승온 및 냉각시켰다. 한편 400, 900 및 1,300°C에서 하소한 지르코니아 섬유에 상분석을 위해 X-선 회절 및 IR 분석을 하였으며 섬유의 비표면적은 BET로 측정하고 SEM으로 미세구조를 관찰

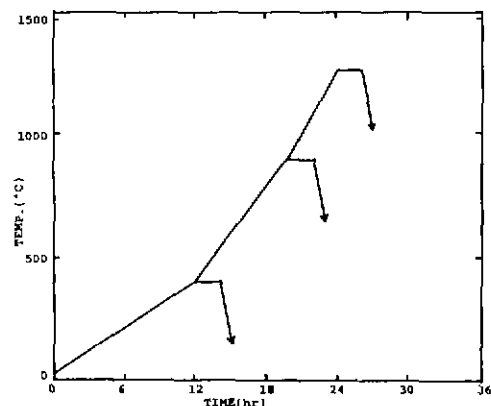


Fig. 2. Firing schedule for the calcination of the drawn fibers.

하였다. 그러나 섬유 인장강도는 측정곤란할 정도로 약하여 기계적 성질의 측정은 생략하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### III-1. 겔 섬유의 성형조건

본 실험에서  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 로부터 제조된 zirconium acetate의 IR 분석도를 Fig. 9 a)에 나타내었는 바 이는 Leory 등의<sup>11</sup> 결과와 잘 일치하고 있다.

이 zirconium acetate 용액을 갑압 증발 농축시키는 경

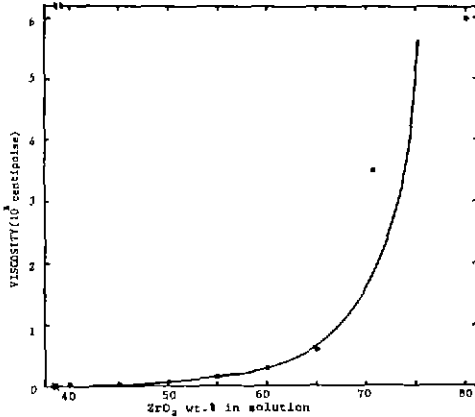


Fig. 3. Variation of viscosity vs. concentration ( $ZrO_2$  wt. %). ( $20^\circ C$ ).

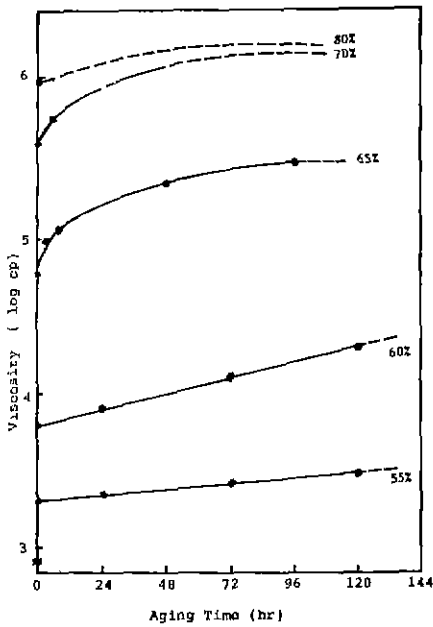


Fig. 4. Variation of viscosity as a function of time for different concentration (at  $20^\circ C$ ).

우  $ZrO_2$ 의 농도(무게비)에 따른 점도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 농축이 진행되면 처음에는 점도가 완만히 증가하지만 60~65% 사이에서 점도가 급격히 증가하였으며 Fig. 4에서 보듯이 실온에서 aging 할 경우 시간에 따라 60%이하에서는 직선적으로 점

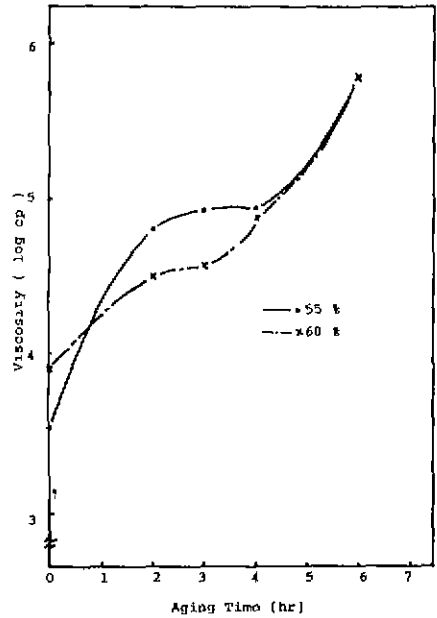


Fig. 5. Variation of viscosity as a function of time at  $85^\circ C$ .

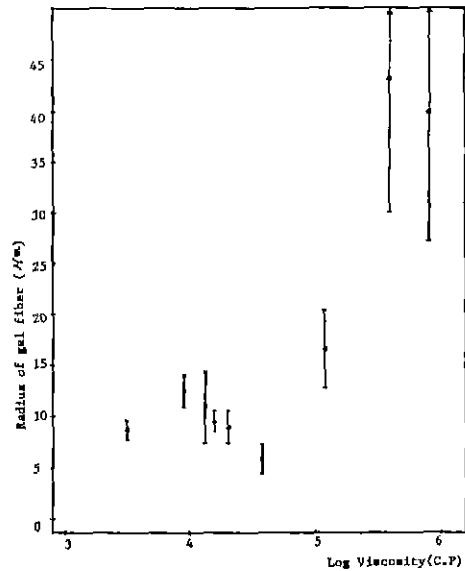


Fig. 6. Variation of radius of drawn gel fibers as a function of viscosity.



Fig. 7. Photographic aspect of drawn gel fibers.

도가 서서히 증가하지만 65% 이상에서는 점도가 시간에 따라 처음 몇 시간 동안에 급격히 증가하였다. 반면 Fig. 5에서 보듯이 aging을 85°C에서 행하는 경우에는 55%와 60%에서도 처음 1~2 시간 동안에 점도가 급격히 증가하여 고분자화를 쉽게 이룰 수 있음을 보여주었으며 이러한 방법은 공업화에 유리하리라 생각된다.

본 실험에서와 같이  $\phi$  5mm의 유리봉을 사용 섬유를 인상하는 경우 대략 3,000~3,500 centipoise(CP)에서부터 섬유화가 가능하였으며 800,000 CP 이상에서는 섬유화가 거의 불가능하였다. 한편 Fig. 6에서 보듯이 점도가 대략 100,000 CP 이하에서는 6~12  $\mu$ m 정도의 가느다란 섬유를 제조할 수 있었지만 점도가 400,000 CP 이상이 되면 40  $\mu$ m 이상의 굵은 섬유가 얻어졌다. Fig. 7에 인상된 섬유들의 형태를 나타내었다.

III-2. 겔 섬유의 하소조건

55%까지 농축한 후 120 시간 상온에서 aging 한 겔로부터 제조한 섬유를 1°C/min의 속도로 1,300°C까지 가열한 DTA-TG곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 보면 100~200°C에서 수분 및 초산기가 휘발하면서 이 초산기의 연소에 따른 380°C에서의 발열 peak가 나타나고 약 465°C에서 비정질 ZrO<sub>2</sub> 겔이 결정화하면서 큰 발열 peak와 함께 1%정도의 무게감량이

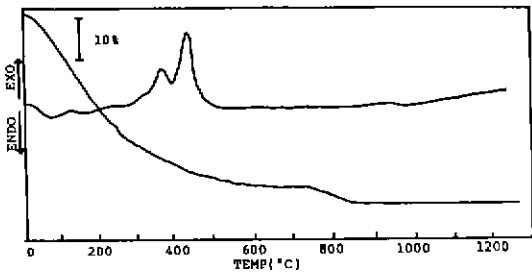


Fig. 8. DTA-TG curves for the drawn gel fiber.

끝나면 완전히 지르코니아 섬유가 됨을 알 수 있다.

이러한 결과는 Fig. 9의 IR 분석도와 Fig. 10의 X-선 회절도로도 알 수 있는데 400°C에서 2시간 하소한 섬유의 경우 잔류 탄소에 의해 아직 갈색을 띠었으며 Fig. 9 c)의 IR 도에서 보듯이 1,070, 1,400, 1,530 cm<sup>-1</sup>의 zirconium acetate 주 bond는 약간 남아 있으나 단파장 영역에서의 투광도는 사라진 점, Fig. 10 a)의 X-선 회절도상에서 아직 비정질을 나타내는 점으로 미루어 아직 결정화가 완전히 일어나지 않은 상태를 알 수 있다. 반면 900°C에서 하소한 경우 Fig. 10 b)에서 보듯이 전부 단사정 ZrO<sub>2</sub>로 존재하는데 이는 하소 중에는 정방정이었다가 냉각중 전이한 것이다.<sup>1)</sup>

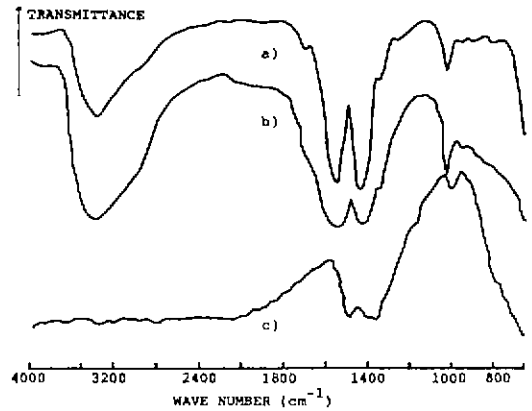


Fig. 9. IR spectra of a) prepared zirconium diacetate, b) drawn gel fiber containing 13 m/o calcium acetate, and c) fibers fired at 400°C.

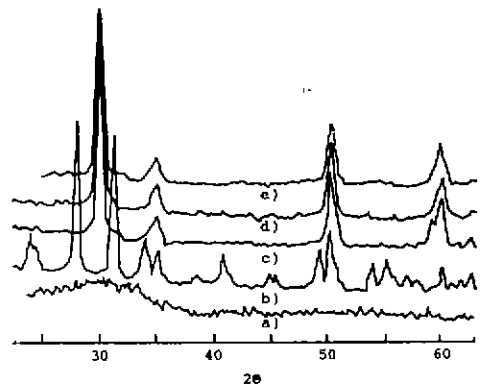


Fig. 10. X-Ray diffraction patterns of fibers, a) pure ZrO<sub>2</sub> calcined at 400°C, b) pure ZrO<sub>2</sub> calcined at 900°C, c) 5m/o CaO calcined at 900°C, d) 9m/o CaO calcined at 900°C, and e) 13 m/o CaO calcined at 900°C.

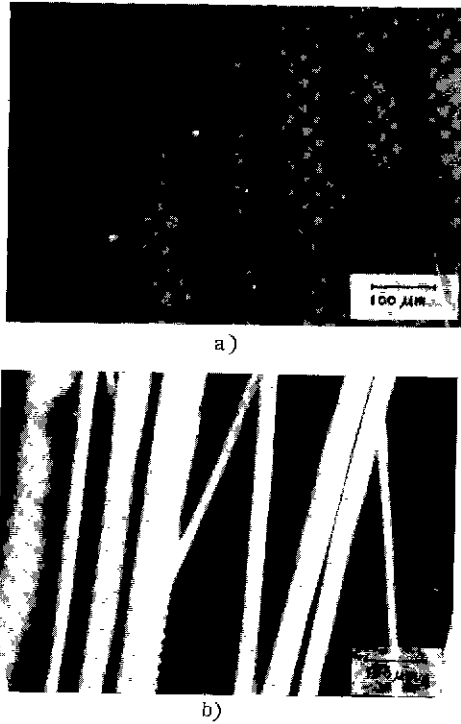


Fig. 11. Optical microscopic aspects of a) drawn gel fibers, and b) calcined fibers (concentration 70%).

따라서 본 실험에서는 대부분 감량이 일어나는 400 °C까지는 초산기의 급격한 방출을 막기 위해 0.5 °C/min, 400 ~ 900 °C까지는 1 °C/min, 900 ~ 1,300 °C까지는 2 °C/min의 속도로 가열하여 Fig. 11 b)에서 보듯이 하소후에도 섬유형태가 그대로 유지되게 하였으며 이렇게 하소된 섬유는 대략 농도에 관계없이 50% 정도의 직경수축을 일으켰으며 외견상으로는 crack이 없는 매끈한 표면을 보여주고 있다.

III-3. 섬유의 미세구조 및 물성

겔 섬유를 1,300 °C에서 2시간 하소한 경우 농도와 비표면적 간의 관계를 Fig. 12에 나타내었다. 높은 온도에서 하소했음에도 불구하고 낮은 농도에서 비표면적이 상당히 큰 값을 갖는데 이는 Fig. 13 a)에서 보듯이 초산기의 방출로 생기는 많은 기공과 큰 void를 갖는 내부구조에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 농도를 크게하면 내부가 더욱 치밀한 섬유를 얻을 수 있으리라 생각된다.

또한 이러한 내부의 균열은 정방정·단사정상으로서의 전이로서도 생길 수 있으며 Fig. 14 a)에서 보듯이 겔 섬유는 길지만 하소후 끊어진 섬유가 많아지는 이유가

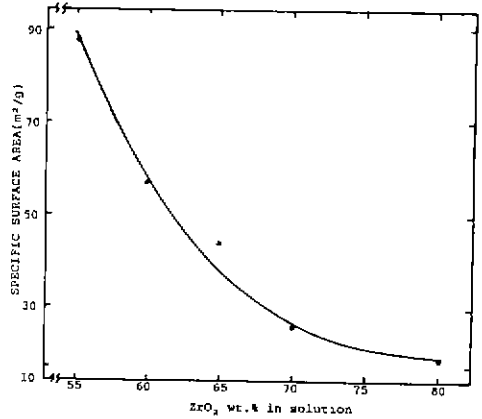


Fig. 12. Variation of BEF surface area of calcined fibers as a function of ZrO<sub>2</sub> wt. % in solution.

되며 손으로도 쉽게 끊어져 Fig. 15 a)와 같은 형태로 파괴가 일어나게 된다.

III-4. CaO의 첨가효과

CaO를 calcium acetate의 형태로 5, 9, 13 mol %씩 ZrO<sub>2</sub>에 첨가한 경우 CaO를 첨가하지 않은 것과 점도 및 IR분석(Fig. 9b)상에는 별 차이가 없었으며 섬유의 성형 및 하소조건도 같은 양상을 보였다. 그러나 900 °C 이상에서 이를 하소하면 CaO를 첨가하지 않은 경우와는 달리 첨가량이 5 m/o일때는 정방정으로, 9 m/o 일때는 정방정+입방정으로, 13 m/o 일때는 완전히 입방정상으로 존재함을 알 수 있었으며(Fig. 10 c), d), e)) 섬유의 내부도 Fig. 13 b)에서 보듯이 CaO가 첨가되지 않은 a)보다 훨씬 치밀하고 균열의 방향도 섬유방향으로만 발달된 모습을 보여주고 있다. 또한 Fig. 14 c)에서 보듯이 하소후에도 섬유가 끊어지지 않고 평균길이 3~5 cm로 유지되는 등 좋은 특성을 나타내었으며 Fig. 15 b)에서처럼 대략 2 μm 정도의 grain 크기를 갖는 것을 관찰할 수 있었다.

IV. 결론

ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O를 출발원료로 하여 zirconium acetate 용액을 만들고 이를 감압 농축시킨 졸로부터 섬유를 제조하는데 있어 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) zirconium acetate 용액을 감압 농축시 ZrO<sub>2</sub>의 무게비로 65%가 되면 급격한 점도의 변화가 있었으며, 농축후 대기중에서 aging 하는 경우 고분자화되면서 완만한 점도증가를 나타내었다. 한편 점도가 비교적 낮은 65% 이하의 농도에서는 aging 을 85 °C의 비교적 높은

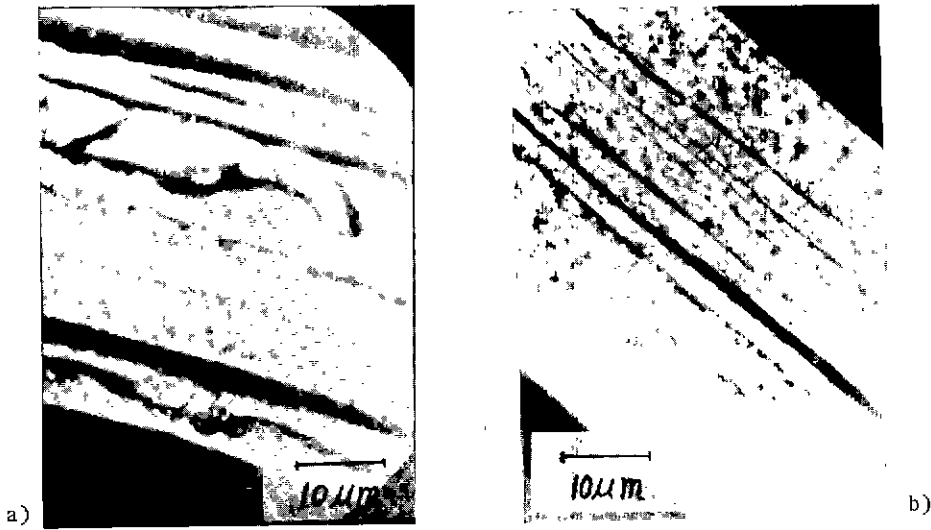


Fig. 13. Microstructure of the longitudinal section of fibers. a) pure  $ZrO_2$  fiber and b) 13m/o Ca doped fiber after sintered at  $1,300^\circ C$ .

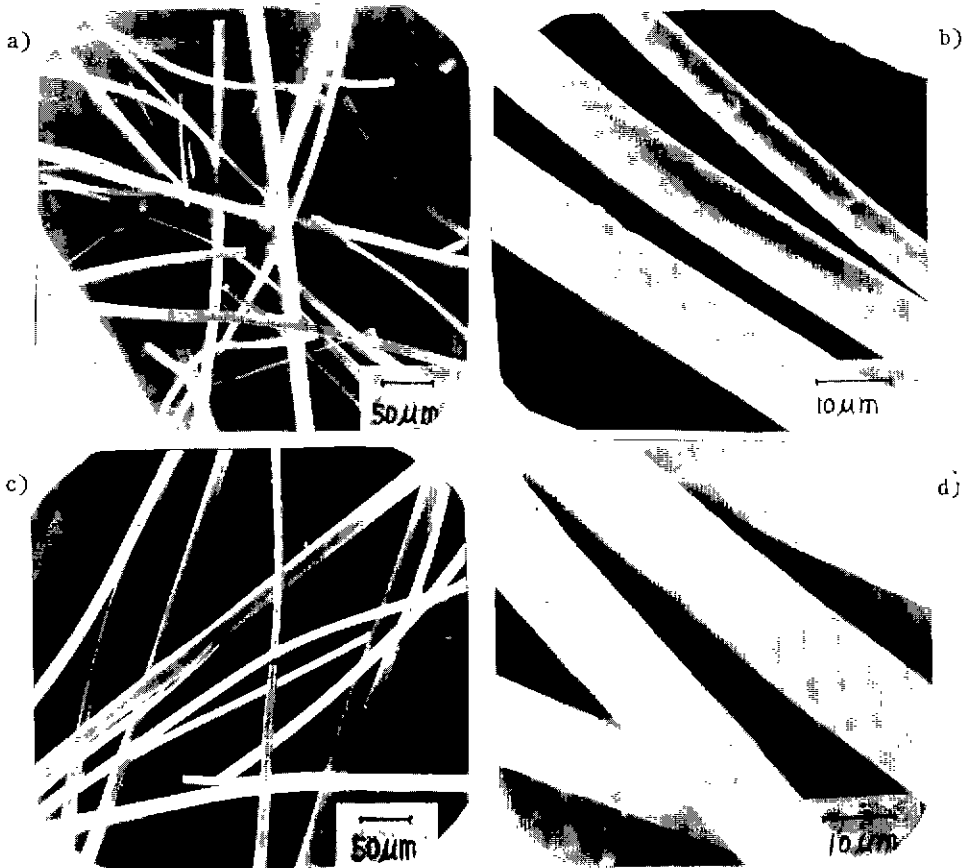


Fig. 14. Microstructure aspects of  $ZrO_2$  fibers calcined at  $1,300^\circ C$ . a), b) pure. c), d) 13m/o Ca doped

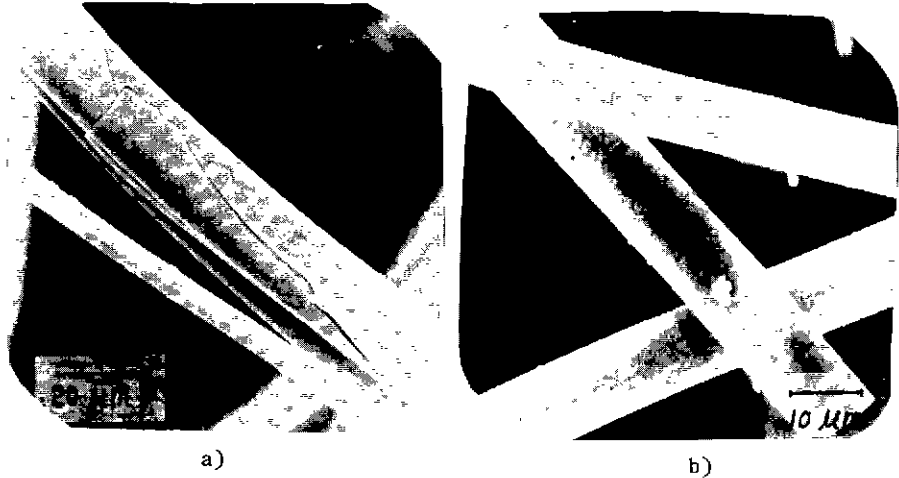


Fig. 15. SEM photographs of a) the breakdown in pure  $ZrO_2$  fibers, and b) the grain developments in 13 m/o Ca-doped fibers.

온도에서 행함으로써 1~2 시간 내에 높은 점도의 증가를 이룰 수 있었다.

2)  $\phi$  5 mm의 유리봉으로 인상법에 의해 섬유를 제조할 경우 3,000~3,500 CP 이상이 되면 인상에 의한 섬유화가 가능하였으며 800,000 CP 이상에서는 곤란하였다. 한편 점도가 100,000 CP 이하에서는 점도에 크게 관계없이 굵기가  $\phi$  6~12  $\mu$ m의 하소섬유를 제조할 수 있었으나 그 이상에서는  $\phi$  40  $\mu$ m 이상되는 하소섬유가 제조되었다.

3) 순수한  $ZrO_2$  섬유의 경우 900°C 이상에서 하소함으로써 단사정상의 섬유를 얻을 수 있었다. 그러나 CaO를 첨가하면 섬유는 정방정내지는 일방정으로 안정화되고 하소시 섬유의 파괴도 그다지 없는 우수한 섬유를 제조할 수 있었으나 섬유내부에 섬유방향에 평행한 균열이 존재하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국 학술진흥재단의 1985년도 연구비 지원에 의해 수행되었음.

#### REFERENCE

- 1) E. Leory, et al., "Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gels", pp 219-231 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, edited by L. L. Hency and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons (1984).
- 2) I. N. Yermolenco, et al., "Synthesis and Sintering of  $ZrO_2$  Fibers", pp 826-832 in *Advances in Ceramics*, vol. 12, edited by N. Claussen, et al., The American Ceramics Society, Inc., (1984).
- 3) T. Kokubo, et al., "Preparation of Amorphous  $ZrO_2$  Fibers by Unidirectional Freezing of Gel", *J. Non-Crystalline Solids*, **56**, 411-416 (1983).
- 4) B. H. Hamling, USP 3,385,915 (1968).
- 5) E. Wainer, et al., USP 3,180,741 (1965).
- 6) W. B. Blumental. "Zirconium Chemistry in Industry", *J. Chem. Educ.*, **39** (12), 604-610 (1962).
- 7) K. Kamiya, et al., "Preparation of Glass Fibers of the  $ZrO_2-SiO_2$  System from Metal Alcoholates", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85** (6), 64-65 (1977).
- 8) J. P. Sterry, et al., USP 3,311,489 (1967).
- 9) R. C. Garvie, et al, *Nature*, **258**, 703-704 (1975).