

## 졸 - 겔법에 의한 실리카 유리의 제조와 DCCA로서의 Glycerol의 영향

이경희 · 이병하 · 이현식\* · 오부근

명지대학교 무기재료공학과

\*삼성코닝(주) 연구소

(1988년 3월 17일 접수)

---

### Silica Glass Preparation by The Sol - Gel Process and The Effects of Glycerol as a DCCA

**Kyung - Hee Lee, Byung - Ha Lee, Hun - Sik Lee\* and Bu - Keun Oh**

Dept. of Inorganic Mat. Eng. Myong Ji University

Samsung Corning\*

(Received March 17, 1988)

#### 요 약

본 연구에서는 Sol-Gel 법을 이용하여 피상 석영유리를 제작하는데 있어 가장 큰 문제점인 crack을 효과적으로 방지하고 건조시간을 단축시키기 위해 합성용액에 글리세롤을 첨가하여 글리세롤의 건조 조정 화학 첨가제(DCCA : Drying Control Chemical Additive)로서의 기능을 시험하고자 하였다.

출발물질로는 특급의 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)를 사용하여 TEOS : H<sub>2</sub>O : EtOH : HCl의 첨가비 1 : 4 : 4 : 0.0007(mol)을 기준으로 하여 실험하였다. 글리세롤의 첨가량은 에탄올의 양을 100 vol%로 할때 0.1-5 vol%까지 변화시켜塊狀석영유리 제조를 시도하였다. 글리세롤 첨가량이 상이한 여러 합성용액에서 GEL의 제조, 건조 및 열처리 각 단계에서 DT-TG 분석, FT-IR 분석, 물성 시험등을 하여 합성용액으로부터 유리로의 변화 과정을 관찰하였다.

실험결과, 에틸알코올 첨가량의 0.1-1.0 vol%의 글리세롤을 첨가하여 제조된 건조겔을 850°C까지 열처리하여 최대직경 25 mm의 무색 투명한塊狀의 석영유리를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

In this study we studied the function of Glycerol as a DCCA(Drying Control Chemical Additives)in the preparation of silica bulk glass through Sol-Gel method.

We used TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate) and maintained the mixing ratio of TEOS : H<sub>2</sub>O : EtOH : HCl as 1 : 4 : 4 : 0.0007(mol) and varied glycerol input quantity from 0.1 vol% to 5.0 vol% considering the ethanol input quantity as 100 vol%. We investigated the changes from Sol-Gel Synthetic solutions to the glass using DT

- TG, FT-IR and other instruments.

The results obtained from this experiment showed that the dried gels made from the synthetic solutions containing 0.1-1.0 vol% of glycerol were easily heat-treated up to 850°C so that the transparent bulk silica glass was prepared.

### 1. 서 론

졸-겔법은 유리를 비롯한 세라믹 재료의 새로운 공법으로, 액상으로 출발한 금속화합물(ALKOXIDE) 또는 질화물(NITRIDE)을 상온 가까이에서 固化(겔화)시켜 비교적 저온의 열처리를 함으로써 유리등을 제조하며 특징으로는 최고 열처리 온도가 용융법에 비하여 낮아지며, 재료의 균질성 및 고순도화가 가능하고, 상분리가 되기 쉬운 유리의 제조가 가능<sup>1)</sup>하므로 고부가가치, 정밀소재산업 분야에의 응용이 기대되고 있다.

졸-겔법에 의한 괴상의 석영유리 제조시 특히 중요한 점은 용액으로 합성, 건조된 겔의 미세구조의 조절과 적절한 열처리 스케줄에 있으며, 합성용액이 건조겔로, 다시 겔유리로의 전환에 있어 물성측정 방법으로는 건조겔의 기공 크기와 비표면적측정등이 있다<sup>2)</sup>

겔의 미세구조는 상호연결된 기공으로 둘러 쌓인 실라놀(Silanol)기로 연결되어 일종의 산화물 골격구조를 이루고 있으며, 미세 구조 형성에 크게 영향을 주는 요인으로 산성촉매와 염기성촉매의 역할을 들 수 있다. 일반적으로 소량의 산성촉매 첨가는 치밀한 조직의 겔을 형성하며, 반면에 염기성 촉매는 입자크기를 진자 현미경으로 확인할 수 있을 정도로 粗大한 입자들의 조직을 갖게 한다.<sup>3)</sup>

최근에는 DCCA(Drying Control Chemical Agent)를

사용하여 겔을 구조적으로 강화시키는 방법이 있다

본 실험에서는 고온에서인 제조가능하였던 석영유리를 졸-겔법을 적용하여 제조함으로써 졸-겔법이 갖는 고순도화 및 열처리 온도의 지하면에서 바람직한 공정의 개선이 될것이라는 생각하에 1 성분계 석영유리를 졸-겔법으로 제조하민서 출발물질을 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)로 하여 DCCA 가 괴상의 겔유리 제조에 미치는 영향과 최적의 DCCA 첨가량을 글리세롤의 경우에 대하여 조사한후, TEOS 에서 겔유리로 전환하는 과정에 대하여 FT-IR 및 BET 등을 이용한 미세구조의 해석 및 괴상 석영유리 유사체 제조를 위한 열처리 조건의 검토를 통하여 괴상의 겔유리 제조를 그 목적으로 하였다

### 2. 실험방법

본 실험에 대한 공정도는 Fig.1과 같다.

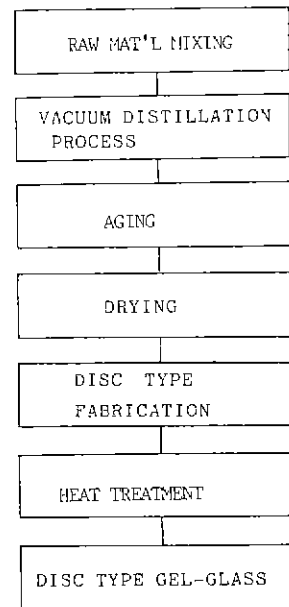
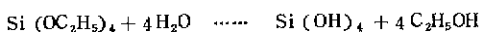


Fig.1. Procedure for the preparation of gel dried glasses.

Table 1. Chemical Composition of Solutions.

TEOS Si(OET) <sub>4</sub> MOLES	SOLVENT ETOH MOLES	H <sub>2</sub> O MOLES	HCl MOLES	GLYCEROL
1	4  VARIABLE	4	0.0007	ETOH =
		8		100 Vol %
		12		물 기준으로
		16		하여 치환
		20		0.5 Vol.%
				1.0 Vol.%
				2.0 Vol.%
				3.0 Vol.%
				5.0 Vol.%



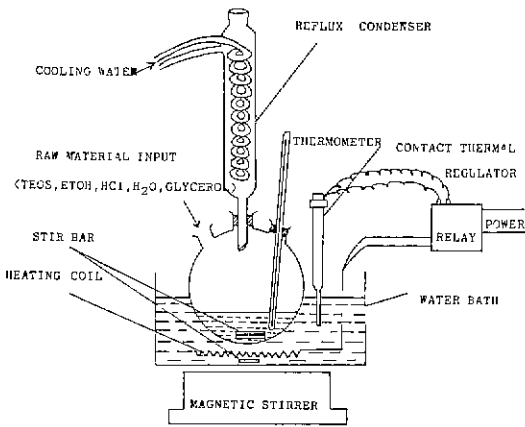


Fig. 2. Synthetic apparatus.

### 2. 1 합성용액의 조성

Table 1의 각각의 조성을 취하여 합성용액의 조성으로 하고, TEOS : H<sub>2</sub>O EtOH : HCl의 비를 1 : 4 : 4 : 0.0007 (mol)을 기본조성으로 물의 양, 에탄올 및 소량의 글리세롤의 양을 변화시켜 실험하였다. 글리세롤의 양은 에탄올의 양을 100 vol%로 할때 1 vol%를 글리세롤로 치환시킨 양을 기준으로 그 양을 변화시켰다. 글리세롤은 겔의 건조조절기능 첨가제(DCCA)로서의 기능을 시험하고자 첨가하였다.

TEOS는 ALDRICH社 시약특급, 물은 증류수, 에탄올은 아나케미아社의 무수에탄올 그리고 글리세롤은 일본 준카이社 1급 시약을 사용하였다.

### 2. 2 가수분해반응

반응용기는 500 ml 3구 Flask를 사용하였으며, 환류 냉각기를 부착하였다. 교반은 용액의 온도조절이 편리한 수조(water bath)내에서 실시하였으며 자석교반기로 교반하였다. 또한 반응온도의 조절을 위하여 더미스터 제어를 실시하여 ±1°C 내에서 온도조절이 가능하였고, 반응장치는 Fig.2와 같다.

반응액은 TEOS, 증류수, HCl, 에탄올 및 소량의 글리세롤의 순으로 각각 소요량을 무게 및 부피로 제어 넣은 후 격렬하게 교반하였다. 이때의 반응온도는 40°C, 50°C, 60°C로 실시하여 반응시간을 단축 시키고자 하였으며, 3시간 교반하여 반응을 완료하였다.

### 2. 3 진공증류장치에 의한 용액의 후처리

용액의 겔화 및 건조에 필요한 시간을 1/3 정도 단축시키기 위하여, 합성된 용액을 진공증류장치로 10 mm Hg 이

하의 진공상태에서 1시간 이상 유지하여 반응 후에 생성된 에탄올 및 물을 강제 제거하여 용액의 농도를 높였다.

### 2. 4 속성 및 겔의 건조

높이 17 cm, 직경 7.2 cm 정도의 P-E 용기에 진공증류에 의한 후처리를 거친 투명한 용액을 약 20 mm 높이로 따라 넣었다. 용기는 film으로 밀봉하여 수분과 알코올이 증발하지 않도록 하고 60°C, 70°C, 80°C의 항온 항습조에서 속성을 실시하였다. 속성 중 4~5 시간내에서 겔화현상이 일어났으며 속성 기간중에는 겔내에서 빠져나온 수분과 알코올에 의해 겔이 잠겨 있었으며, 24시간이 경과한 후 마개인 film에 pin-hole을 1개 뚫어 건조를 시작하였다. 약 0.2 g/day 이하의 감량을 나타내는 시점에서 건조가 완료된 것으로 판단하였다.

### 2. 5 합성용액의 점도 측정

합성용액의 시간 경과에 따른 점도 변화를 HAKKE社 ROTOVISCO-TYPE VISCOMETER를 사용하여 측정, 반응에 첨가된 물과 글리세롤 양 변화에 따른 영향을 조사하였다.

### 2. 6 건조겔의 열분석과 열처리

건조겔의 열처리 조건을 정하기 위하여 열분석장치(SHIMADZU DT-30)를 사용하여 시차열 분석을 실시하였다. 즉 상온에서 800°C까지 2°C/mm의 속도로 가열하였으며 동시에 열중량 분석을 실시하여 감량변화를 측정하였으며, 건조한 겔을 유리로 전이시키는 과정에서 승온 속도, 유지시간등을 관계별로 구분하여 850°C까지 공기 분위기에서 열처리 하였다.

### 2. 7 FT-IR에 의한 합성용액 및 겔의 구조분석

합성용액 및 겔의 조건별 구조변화를 비교 관찰하기 위하여 PERKIN ELMER社 FT-IR 장치로 용액 및 겔 시료를 각각 측정하였다. 합성용액은 KRS-5(THALLIUM BROMO- IODIDE)디스크에 균질하게 도포하여 IR-SPECTRA의 변화를 반응시간별로 측정하고, 겔화 및 속성 과정에 있는 시료를 별도로 측정하였다. 열처리에 따른 겔의 구조 변화를 측정하기 위하여 고체시료를 분말상으로 만든 후 KBr과 섞은 Pellet로 제조하여 IR-Spectra를 측정하였다.

### 2. 8 X선 회절분석

겔구조를 유리구조로 전이하는 과정과 겔유리가 결정화하는 과정을 조사하기 위하여 PILLIPS 1710 X-선 분석 장치로 X-선 회절분석을 실시하였다.

### 2. 9 미세경도 측정

열처리 과정에서 각 온도별로 얻은 시편을 경면 연마한 후 AKASHI社 MVK-E 미소경도 측정기로 500 g 하중에 10 초 loading으로 측정하였다.

2. 10 밀도 및 수축율의 측정

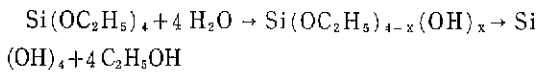
건조겔 및 열처리 완료된 시편을 MICROMETRIC社 AUTOPYCNOMETER를 사용하여 밀도를 측정하고, 각 온도별 시료의 부피변화 측정의 한 방법으로 젤 및 젤 유리의 단면을 켈리피어스로 재이 선 수축율 변화를 조사하였다

3. 결과 및 고찰

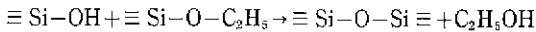
3. 1 반응 인자에 따른 가수분해 반응의 결과

신성 촉매에서의 TEOS는 cross-rink 정도가 작은 化學種이 큰 化學種으로 되기 전에 빠른 속도로 축합반응을 일으킴으로써 결과적으로 생성되는 겔입자의 크기가 작고 cross-rink 정도가 낮은 결합체가 되어, 구조적으로 기공이 작고 치밀한 구조를 형성하게 된다<sup>4)</sup>

가수분해 반응은 아래와 같은 반응식으로 반응이 일어나며,



축합반응은



으로 진행된다. pH에 의한 영향은 일반적으로 산도가 높으면 반응속도가 빠르며 실험적으로  $1.3 \times 10^{-4}$ 배 mol HCl에서 2~3 hr 내에 반응은 평형상태에 도달하고 있다.<sup>5)</sup> 반응에 필요한 물의 양은 이론적으로 4 배물의 양이 적합하지만 피상의 젤유리를 재조하기 위하여는 그 이상의 양이 요구되고 있다.<sup>6)</sup>

Table 2. Gellation times according to the changes of temperature and water quanting.

Gellation amo-unt of water \ Temp	60 °C	70 °C	70 °C (V D P treatment)	80 °C
4 Times (of TEOS in put mol)	12 (HR)	—	—	—
8 " "	14	5	3	3
12 " "	8	4	2	2
16 " "	7	3	2	2
20 " "	4	3	2	2

<Synthesized solution, Ethanol . Glycerol =99 : 1(vol%)>

본 실험에서는 산성촉매인 HCl의 농도를 TEOS에 대하여 0.0007배 mol로 고정하고 물의 양은 4배 mol에서 20배 mol까지 4, 8, 12, 16 및 20배 mol H<sub>2</sub>O/TEOS 1 mol로 하여 반응을 3 시간에 걸쳐 완료하고 60, 70 및 80°C의 온도별로, 그리고 V.D.P(vacuumdistillation process)처리를 한 시료에 대한 각각의 젤화시간의 차이를 측정된 결과를 table.2와 같다.

Table 2에서 보면, 물의 양이 많아지면 가수분해반응이 촉진되며 또한 반응액의 희석효과에 따른 젤화지연현상이 일어나리라 예상되었지만, 본 실험에서는 물의 양의 증가에 따라 가수분해 및 축합반응을 촉진하는 현상이 강하여 젤화시간이 줄어들고 있으며 V.D.P.처리한 합성용액의 경우 1 내지 2 시간 단축 가능함을 알 수 있었으므로 각 온도에 따라서도 이와같은 현상이 나타나라 예상된다.

\*V.D.P ; 시료용액이 든 flask에 vacuum pump를 연결하고 용기의 기압을 10 mmHg로 낮추어 0°C에서 1 시간 30 분 유지

3. 2 반응용액의 점도 측정

합성반응이 완료된 용액이 젤화하는 시점까지 변화하는 점도 변화를 Fig.3에서 물의 양을 16배 mol로 고정하고

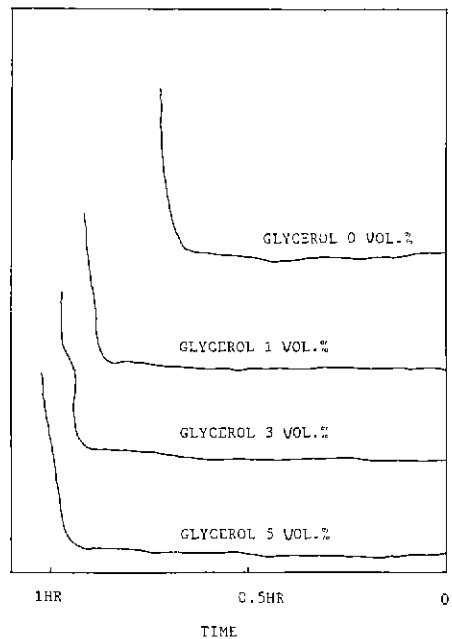


Fig.3. Change in viscosity of teos hydrolyzed under various glycerol content.

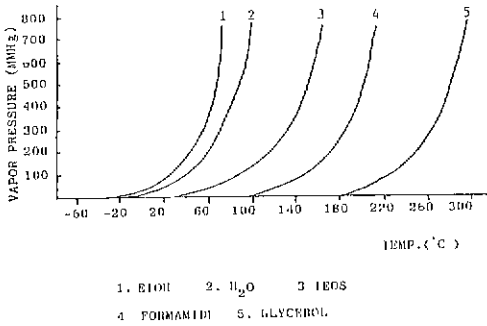


Fig. 4. Vapor pressure curve.

글리세롤의 vol% 에 따라 0, 1, 3, 5 vol% 로 변화시킨 합성용액에서는 글리세롤이 첨가되지 않은 것이 40분 정도, 글리세롤이 1, 3, 5 vol% 첨가된 경우 거의 50~60분에 겔화가 완료되었다. 실험의 결과로는 첨가된 글리세롤이 겔화를 억제하는 것으로 나타났다.

3. 3 글리세롤의 반응과정

DCCA 로서 작용을 하고 있다고 판단되는 글리세롤은 반응에 소요된 각각의 화합물의 온도 對 증기압곡선 Fig. 4 를 보면, 7) 보편적으로 DCCA 로 사용되고 있는 포름아미드와 글리세롤이 TEOS, 에탄올 및 물에 비하여 동일한 온도에서 증기압의 차이가 매우 큰 것을 알 수 있다. 본 실험에서 DCCA 로 사용된 글리세롤은 혼합용액의 증기압을 떨어뜨리는 역할을 하며, 숙성 및 겔의 건조과정에서 에탄올과 물의 증발을 다소 억제하는 역할을 하는 것

으로 보인다. 글리세롤은 Silane 과 반응하여 겔구조내에 다리결합을 많이 갖는 3차원적 구조인 글립탈 (GLYPTAL) 구조로 형성되리라 추측되며, 본 실험에서 글리세롤의 양이 많을수록 건조겔의 겔보기부피가 상대적으로 큰 것도 이에 기인하는 것으로 판단된다.

3. 4 건조겔의 열분석

건조 겔의 열분석 결과는 Fig. 5 및 Fig. 6 과 같다. Fig. 5 의 시차열분석은 열처리 과정에서 제거되는 잔존 유기물과 OH 기의 제거가 이루어지는 과정을 조사코자 실시한 것으로, 100°C 전.후의 흡열피크는 건조 겔에 흡수된 수분과 유기물의 증발에 기인하는 것으로 판단되며, Fig. 5 에서 290~300°C 帶에서의 발열피크는 유기물의 분해에 의한 것이지만 첨가제 글리세롤의 양에 따라 피크의 크기가 커지는 것으로 보아 건조 겔 내부에 남아있던 글리세롤에 의한 발열반응이라고 판단된다. 합성반응에 함께 섞여있던 에탄올의 분해반응은 글리세롤만큼 발열피크가 크게 나타나지 않고 미약하게 발열반응의 흔적만 남기는 것으로 보인다.

또한 열처리 중인 시료를 외관상 관찰한 결과도 340°C 정도까지 유기물에 의한 황갈색을 띄우고 있었으며, 340°C 에서 장기간 유지한 후에는 제차 맑고 투명해졌던 것으로 미루어 볼때 유기물질의 분해반응이 340°C 이하에서 가능하다는 것을 알 수 있었다.

열중량 분석 결과인 Fig. 6 을 보면 유기물 및 잔류수분에 의한 감량변화가 급격하지 않게 일어나고 있으며 800°C 까지에서 감량변화는 대부분 15% 정도였다.

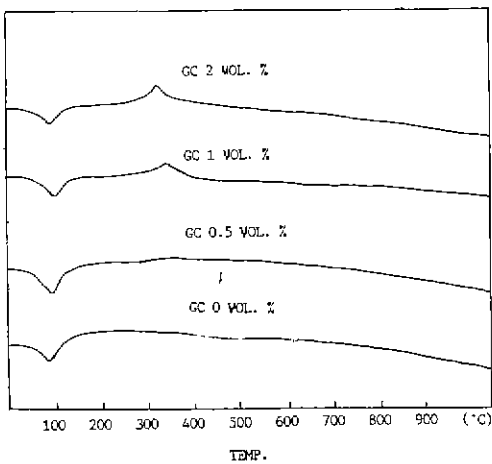


Fig. 5. DTA curve of dried gels. (ΔT ; temperature difference)

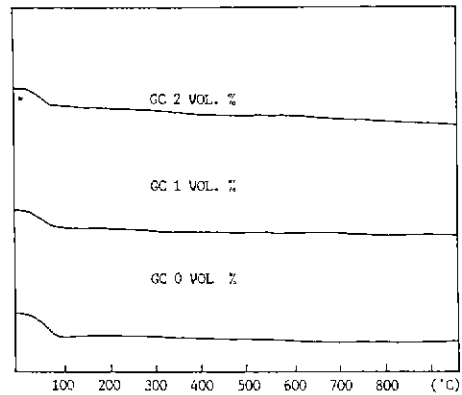


Fig. 6. TGA curve of the dried gels. (ΔW ; weight difference)

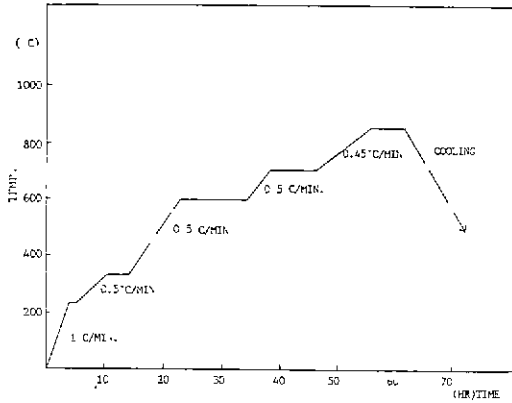


Fig. 7. Heating schedule for gel-to-glass conversion.

또한 數回의 열처리 실험에서 700°C~800°C 구간에서의 승온속도가 빠르면 겔-유리의 내부에 백탁을 남긴다는 사실을 알 수 있었다.

이상의 열처리 분석 결과와 승온실험에서 얻은 결과를 종합하여 작성된 열처리 승온계획은 Fig. 7과 같다.

3. 5 건조 겔의 열처리와 DCCA의 영향

열처리 전 건조 겔은 table 3에서 나타난 바와 같이 글리세롤 3 vol% 이상 첨가된 시료에서는 겔의 겔보기 부피가 크고 자연상태에서 쉽게 깨어지는 결과를 가져와 그 이상의 글리세롤 첨가로는 과량의 겔을 얻을 수 없었다. 과량의 건조 겔을 얻는 글리세롤 0 vol%로부터 3 vol%까지의 겔 시료를 Fig. 7의 열처리 계획대로 열처리 실험을 실시한 결과 글리세롤의 첨가 시료만이 깨어지지 않는 상태로 850°C로 열처리 할 수 있었다.

이는 문헌상에 언급되었던, DCCA의 첨가가 Na<sub>2</sub>O-

Table 3. Comprasion of dried gels at various glycerol contents.

	GC 0 VOL. %	GC 0.5 VOL. %	GC 1.0 VOL. %	GC 3.0 VOL. %
SA (m <sup>2</sup> /g)	74.3	62.0	59.1	34.0
DRIED GEL APPEARANCE				

SiO<sub>2</sub> 2 성분계 및 다성분계의에도 단성분계 실리카 유리에서 깨어지지 않게 하여주는 결과를 얻을 수 있음을 입증하고 있다. 즉, 소량의 첨가로 겔의 깨어짐에 영향을 주는 미세기공의 크기를 크게하여 주고 있는 것으로 판단된다. 그러나 과량의 첨가는 3.4항에서 언급한 바와 같이 건조 겔의 겔보기 부피를 크게하여 열처리시 보다 큰 수축을 일으켜 깨어지는 정도도 매우 컸다.

열처리 승온계획에서 120°C에서 1시간 유지는 겔 표면의 흡착수를 날려보내며, 안정된 겔 표면상태를 갖게 하기 위한 것이며 250°C 및 340°C의 유지는 에탄올과 글리세롤 성분의 잔존 유기물 제거를 위한 것이었다. 600°C대에서의 유지는 겔 내부의 미세기공이 함몰하기 시작하는 온도로서<sup>9)</sup> 20 Å~80 Å 범위의 기공들이 충분히 제거되기 위해서는 600°C대에서 장시간 유지가 필요하다. 이후 800°C 이상으로 가열할때 겔표면의 소결에 의하여 내부에서 미처 빠져나오지 못한 -OH기에 의한 부풀림 및 백탁화 현상을 피하기 위하여 실시한 것으로 850°C까지 열처리하는 가운데 겔-유리의 투명성 유지에 기여하는 바가 컸다. 700°C에서의 유지는 겔의 소결이 이루어지기 전에 좀더 겔의 내 외부 구조를 강화시키는 작용을 하도록 설정한 것으로 850°C까지 열처리하여 얻은 겔-유리의 사진을 Fig. 14에 실었다.

3. 6 FT-IR 분석결과

3. 6 1 혼합용액의 FT-IR 분석

TEOS, 에탄올, 물, 글리세롤을 혼합한 용액을 반응과정에 대하여 분석 대상의 적외선 분광흡수단과 본 실험에

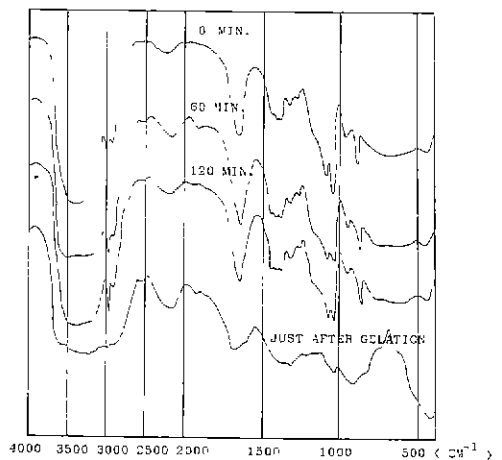


Fig. 8. FT-IR spectra of the mixed solutions and gel.

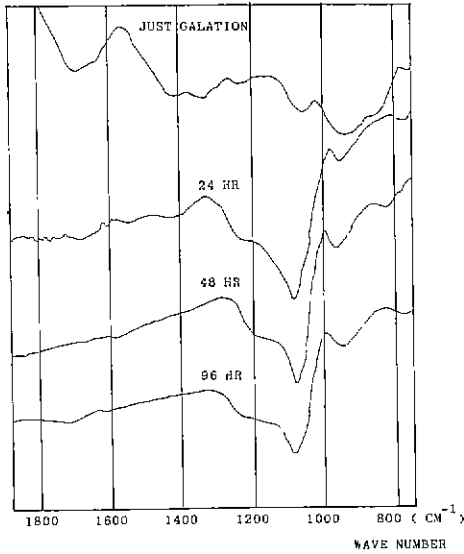


Fig.9. FT-IR spectra of drying stage.

서 확인된 해당 흡수피크들을 Fig. 8 과 Table. 4 에 실었다

혼합용액의 반응과정중에 나타난 IR-spectra 가운데 Si-O-C 결합에 기인하는  $800\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대에서 피크를, Si-OH의 결합에 기인하는  $960\text{ cm}^{-1}$  흡수대에서 피크를 생성을 확인할수 있었으며, 이는 가수분해에 의한 것이라고 판단된다.

3. 6. 2. 건조 겔의 숙성 및 건조과정에서의 FT-IR 분석  
겔화 직후의 24 hr 숙성 및 계속되는 건조 과정에서의 겔 구조변화를 FT-IR로 분석한 결과를 Fig.9에 나타내었다. 겔화 직후까지 남아있던 Si-O-C 결합의  $800\sim 850\text{ cm}^{-1}$  흡수피크는 24 hr의 숙성과정을 거치면서 피크가

Table 4. Absorption Band from Various Bond.

APPROXIMATE FREQUENCY( $\text{Cm}^{-1}$ )	ASSIGNMENT
780 - 800	Si-O-Si SYMMETRIC STRETCHING
800 - 850	Si-O-C
960	Si-OH STRERTCHING
1000 - 1200	Si-O-Si ASYMMETRIC STRETCHING
1380	C-H BENDING
1460	C-H BENDING
3420	OH...O STRETCHING

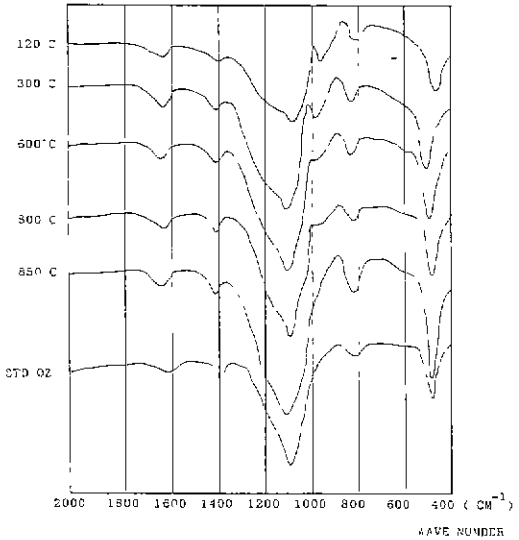


Fig.10. FT-IR spectra of heat treatment stage.

사라지는 현상을 보이는 것으로 보아 일부 이 반응의 TEOS가 전부 가수분해 되는 것으로 생각되며 Si-O-Si 결합에 기인하는  $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  흡수피크와 Si-OH 결합의  $960\text{ cm}^{-1}$  흡수피크가 상대적으로 커지고 있음을 알 수 있었다. C-H 결합에 기인하는  $1380\text{ cm}^{-1}$ 과  $1460\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크도 24 hr 경과 이후에는 거의 나타나지 않는 것으로 보아, 겔의 축합반응이 진행되면서 에탄올 화합물의 추출이 동시에 진행되는 것으로 판단되었다.

3. 6. 3 건조 겔 열처리 과정의 FT-IR 분석

Fig.10의 열처리 온도별 IR-spectra의 변화에서는 Si

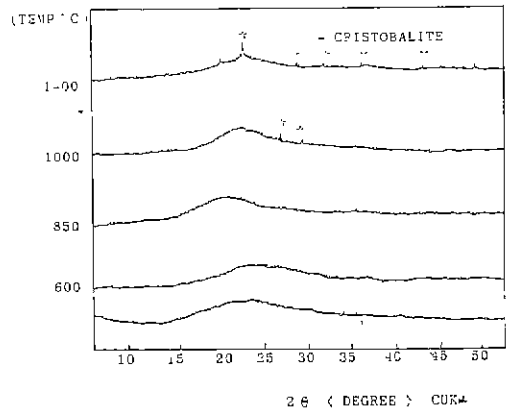


Fig.11. X-RAY diffraction pattern of gels.

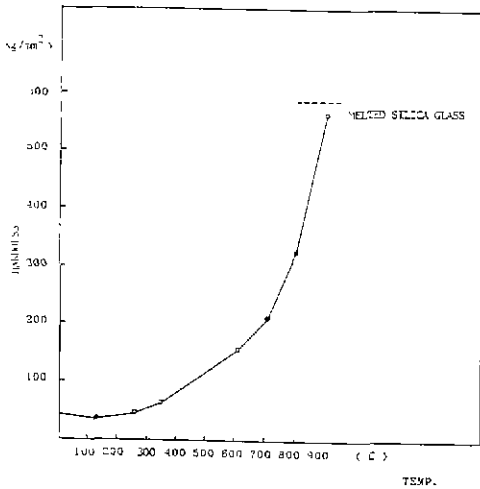


Fig. 12 Hardness(vicker's)variation during heat treatment.

-OH 결합의  $960\text{ cm}^{-1}$  흡수피이크가  $800^\circ\text{C}$  까지 존재하였지만  $850^\circ\text{C}$  에서 소멸하고 있어, 비교 시료인 용융 석영유리와 거의 흡사한 피이크를 나타내고 있다.

3. 7 X-선 회절 분석 결과

Fig. 11 은 글리세롤 1.0 vol% 의 겔 시료를 열처리하는 온도별로 X-선 회절피이크를 측정 한 것으로 건조 겔 상태에서는 고분자 구조가 갖는 특유의 저각(低角)산란 현상이 나타나고 있으나,  $1000^\circ\text{C}$  까지 가열하여 비정질 구조를 갖는 것을 알 수 있었다.  $1200^\circ\text{C}$  에서 겔-유리는 실투하기 시작하여 실리카  $\alpha$ -cristobalite 상이 생성됨을 확인하였다.

3. 8 겔 및 겔-유리의 미소경도 측정 결과

열처리 온도별로 미소경도를 측정 한 결과는 Fig. 12 와 같다.  $700\sim 800^\circ\text{C}$  구간 및  $800^\circ\text{C}$  이상에서 겔-유리의 구조가 크게 치밀해지는 것으로 판단되었다.

3. 9 열처리 겔의 밀도 및 선수축을 측정

$850^\circ\text{C}$  까지 열처리하여 얻은 겔-유리와 용융석영유리의 밀도를 비교한 결과는 Table. 5 와 같이 유사한 값을 나타내었다.

Table 5. Density comparison

Species	Dried Gel	Glass from Gel	Quartz Glass
DENSITY (G/ cm)	1.64	2.15	2.20

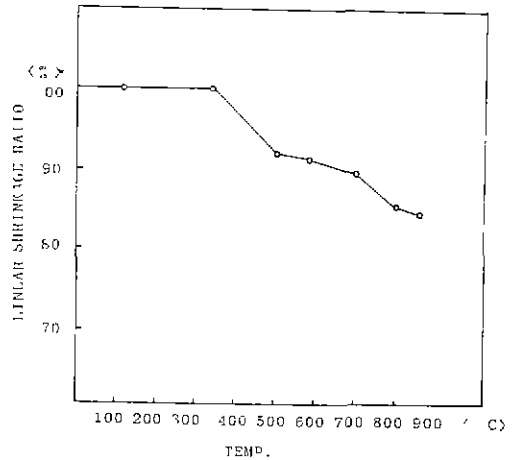


Fig. 13. Linear shrinkage curve of gels.

열처리 과정에서 건조 겔의 선수축 변화를 Fig. 13 에 나타내었다.  $700\sim 800^\circ\text{C}$  구간에서 가장 크며,  $800\sim 850^\circ\text{C}$  에서는 수축변화가 거의 없었다. 선수축율은  $850^\circ\text{C}$  까지 약 16% 정도였다.

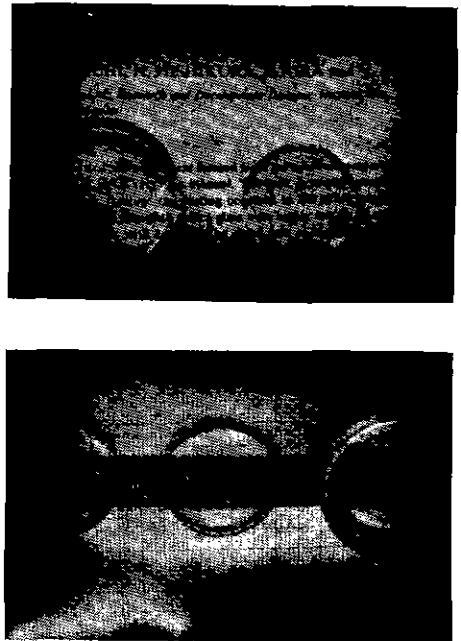


Fig. 14. Samples of Dried Gel and Gel-Derived glass.

(1) (3) , Dried Gel  
(2) (4) (5) ; Gel-Dried Glass



### 3. 10 피상 겔의 건조

반응에 소요된 물의 양, 겔화 및 건조온도, V.D.P 처리에 의한 건조시간 단축에 따른 깨어지지 않는 최적 건조조건 선정 결과 가능한 최적조건은 건조온도 70°C 에서 물의 양 16 배 mol 이상 및 V.D.P. 처리한 방법으로서, 겔의 건조에는 대부분 10~14 일이 소요되었으며 건조하는 동안 약 57% 의 신수축이 일어났다. 대표적인 건조겔의 형태를 Fig.14 에 실었다.

글리세롤의 첨가에 따른 건조겔의 변화는 글리세롤 0.5, 1.0, 2.0 vol% 로 그 양을 증가시킬 경우 겔의 외관상 부피가 커졌으며, 글리세롤 3~5% 건조겔은 부피가 크면서 깨어지는 현상이 나타나, 건조과정에서 글리세롤 3 vol% 이상은 피상겔 제조에 부적합하다고 판단하였다.

### 4. 결 론

출발물질로 TEOS 를 사용하여 순수한 석영 유리를 졸겔법으로 제조하는 실험의 결과는 다음과 같다.

- 1) TEOS 에 대한 반응수의 양이 증가할때, 가수분해 반응이 물에 의한 희석작용보다 우세하여, 가수분해 반응이 빨라지는 것을 알 수 있었다.
- 2) 70°C 건조시, 피상 건조겔을 얻는 최적의 조건으로, 16 배 mol 이상의 물과 V.D.P. 처리한 조건으로서, 건조에 14 일 정도 소요되었다.
- 3) 열분석 결과 겔은 340°C 이하에서 잔존 유기물의 제거가 가능하였다.
- 4) EtOH 에 치환하여 0.1~1.0 vol% 글리세롤 첨가시 피상의 겔-유리를 850°C 까지 열처리 할 수 있었다.
- 5) 글리세롤이 미량 첨가된 건조 겔을 850°C 까지 열처

리 함으로써, 무색 투명한 피상 겔-유리를 제조할 수 있었다.

### REFERENCES

1. J. D. Mackenzie, "Glasses from Melts and Glasses from Gels, A Comparison. *J. Non-Crystalline Solids*. 48, (1) (1982) 1-10
2. C. I. R. Gonzalez-Oliver et al. "Silica and Silica-Titania Glasses Prepared by the Sol-Gel Process", *J. Non-Crystalline Solids*. 48, (1982) 129-152
3. C. J. Brinker et al. "Sol-Gel Transition in Simple Silicates" *J. Non-Crystalline Solids*, 48, (1) (1982) 47-64
4. M. Nogami et al. "Glass Formation Through Hydrolysis of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{HCl}$  Solution", *J. Non-Crystalline Solids*. 37, (1980) 191-201
5. Jhun Lee, "졸-겔법에 의한 10  $\text{TiO}_2 \cdot 90 \text{SiO}_2$  유리의 제조", *J. Korean Ceramic Society*, 23, (4) (1986) 27-34
6. K. Kamiya and S. Sakka, *Chem. Soc. Japan*, 10, (1980) 1571-1576
7. CRC Handbook of Chemistry & Physics 59th Edit. CRC-Press 1978-1979
8. M. Yamane et al. "Low Temperature Synthesis of a Monolithic Silica Glass", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 87 (8) 1979
9. W. D. Kingery et al. "Introduction to Ceramics", 2nd Edit. Wiley Interscience Publication. 96