

졸-겔법에 의한 ZrO_2-SiO_2 계 유리 제조

신대용·한상목·소명기·이풍현*

강원대학교 재료공학과

*홍익공전 요업공학과

(1990년 3월 20일 접수)

Glass Preparation of ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Method

Dae-Yong Shin, Sang-Mok Han, Myung-Kee So and Pung-Heon Lee*

Dept. of Materials Engineering, Kangweon National Univ.

*Dept. of Ceramics Engineering, Hong-Ik College

(Received March 20, 1990)

요 약

30mol%까지의 ZrO_2 를 함유한 ZrO_2-SiO_2 계 유리는 부분가수분해 시킨 TEOS 용액에 $Zr(OC_3H_7)_4$ 를 첨가시켜 형성된 복합용액으로 부터 얻어진 겔을 열처리 함으로써 제조할 수 있었다.

그 결과 알콕사이드 용액에 대해 2.7×10^{-3} 배 mol의 HCl, 8배 mol의 물과 40°C의 건조 온도에서 괴상의 겔을 제조할 수 있었으며, 0.5°C/min 이하의 승온속도로 900°C까지 열처리하여 투명한 ZrO_2-SiO_2 계 유리를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Glass in the ZrO_2-SiO_2 system containing up to 30mol% ZrO_2 were prepared by heating the gel made from the mixed solutions of $Zr(OC_3H_7)_4$ and partial hydrolysed $Si(OC_2H_5)_4$.

As a result, the monolith gel was made from the HCl and water content as 2.7×10^{-3} and 8 molar ratio to alkoxide and drying temperature as 40°C.

Heating rate of dry gel maintained under 0.5°C/min and heating at a temperature as 900°C was found to be for making the transparent glass.

1. 서 론

최근에 출발물질로서 유기화합물인 금속 알콕사이드를 상온 또는 상당히 낮은 온도에서 용액상태로 혼합하고 가수분해반응으로 부터 얻어진 겔을 가열하여 탈수, 다축합 반응을 통한 산화물 망목구조를 형성함으로써 유리를 제

조하는 연구가 진행되고 있다.

졸-겔법은 출발물질을 분자적인 차원으로 혼합시키는 방법이며, 동일조성의 산화물을 혼합용융하여 제조하는 종래의 용융법보다 반응물을 매우 낮은 온도에서 치밀하게 소결하기 때문에 고순도 및 고균질인 투명한 유리를 얻을 수 있다.

따라서 졸-겔법은 고융점이거나, 상분리 또는 냉각중 결정화가 일어나서 유리화가 극히 곤란하거나 불가능했던 유리 제조, 또는 새로운 비정질 재료를 제조하는데 매우 유망한 방법이다¹⁾.

반면 소요되는 출발원료가 비교적 고가이며, 제조 반응 시간이 길고, 대량 생산이 불가능하며 특정한 형태를 만들지 못한다는 단점이 있다.

최근에 기계적강도, 파괴인성 및 화학적 내식성등의 우수성으로 각광을 받는 ZrO₂를 함유한 세라믹스가 널리 사용되고 있으나²⁾, 유리공학 분야에서는 ZrO₂의 높은 융점 때문에 용융법으로는 ZrO₂를 20wt% 이상 함유한 유리를 제조하기가 곤란하며, 또한 ZrO₂-SiO₂의 2성분계에서는 용융 후 냉각 과정에서 부분 결정화가 일어나므로 용융법으로는 제작이 불가능하여³⁾ 결정화유리 및 내알칼리성 유리⁴⁾등에만 소량이 사용되어 왔다. 그러나 최근에 금속알루미늄산화물로부터 유리를 합성하는 졸-겔법의 개발로 인하여 용융법 보다 매우 낮은 온도에서 균질하며 고순도인 ZrO₂-SiO₂계 유리제조가 가능하게 되었다.

졸-겔법에 의한 ZrO₂-SiO₂계의 연구로는 Kamiya의 유리섬유 제조⁵⁾, Nogami와 Moriya의 유리막제조⁶⁾, Nogami 및 Tomozawa의 유리제조⁷⁾ 등이 있으나 졸-겔화에 영향을 미치는 Si(OC₂H₅)₄, [TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)]의 부분가수분해 조건과 그에 따른 이종 성분인 Zr(OC₃H₇)₄의 혼합시기에 대한 구체적인 연구와 균질한 졸-겔을 얻기위해 고려해야 할 원료의 첨가 순서와 물의 첨가량, 촉매의 종류와 양, 반응온도 및 반응시

간과 열처리 조건등에 관한 구체적인 연구가 보고되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다성분계 유리제조 기술을 확립하고자 TEOS의 부분 가수분해시 반응인자에 따른 TEOS 용액의 변화와 Zr(OC₃H₇)₄ 첨가시 복합용액과 겔의 변화에 관해 연구를 하였으며 제조된 겔로부터 유리의 전이과정에 대한 제조조건을 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 합성 용액의 조성

ZrO₂의 함량을 10, 20 및 30mol%로 변화 시키면서 본 실험에서 사용한 조성은 Table 1에 나타내었다. 출발원료는 Si(OC₂H₅)₄, (Fluka, Ltd., Swiss), Zr(OC₃H₇)₄, (Fluka, Ltd., Swiss), 증류수, 99%의 에탄올과 35% 염산을 사용하였다. TEOS의 부분가수분해시 용액의 조성은 TEOS : C₂H₅OH : H₂O : HCl = 1 : 1 : 1 : 2.7 × 10⁻³ (molar ratio)을 기본 조성으로 하고 반응온도를 변화하여 촉매의 종류와 첨가량을 Table 1에 따라 변화시켰고, Zr(OC₃H₇)₄ 첨가 후 총 알루미늄산화물 1mol에 대해 물의 첨가량을 1, 2, 4, 8배 mol로 변화시키면서 C₂H₅OH 1배 mol, HCl 2.7 × 10⁻³배 mol을 적하시켜 가수분해를 행하였다.

2.2. 용액의 합성 및 겔화

본 실험에 대한 공정도는 Fig.1과 같다.

투명하고 균질한 복합 금속알루미늄산화물 용액을 제조하기

Table 1. Batch Amount of Alcohol, Water and Catalyst Used in Hydrolysis.

Partial hydrolysis of TEOS				Hydrolysis of mixed solution		
H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl		H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl
1	1	2.7 × 10 ⁻³	adding** Zr (OC ₃ H ₇) ₄	1	1	2.7 × 10 ⁻³
1	1	2.7 × 10 ⁻³		2	1	2.7 × 10 ⁻³
1	1	2.7 × 10 ⁻³		4	1	2.7 × 10 ⁻³
1	1	2.7 × 10 ⁻³		8	1	2.7 × 10 ⁻³
1	1	-		-	-	-
1	1	2.7 × 10 ⁻¹		-	-	-
1	1	2.7 × 10 ^{-3*}		-	-	-

* NH₄OH

** Various component of Zr(OC₃H₇)₄, (10mol%, 20mol% and 30mol%)

Partial hydrolysis of TEOS molar ratio TEOS

Hydrolysis of mixed solutions : molar ratio total alkoxide

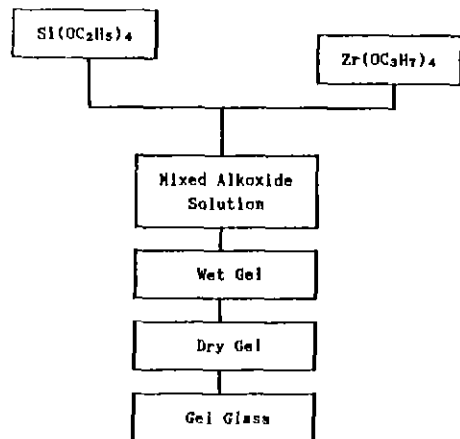


Fig.1. Procedure for the preparation of gel derived glass.

위하여 Yoldas의 방법⁸⁾에 따라 Table 1의 좌측에 나타난 양의 물, 에탄올 및 염산의 혼합용액을 반응용기에 넣고 교반하면서 조성에 따라 계산된 TEOS를 0.5g/min로 적하한 후 60분간 교반하여 TEOS의 부분가수분해를 행하고, 칭량된 $Zr(OC_2H_5)_4$ 를 첨가하여 다시 60분간 교반하였다. 복합 알콕사이드 용액의 가수분해는 Table 1의 우측에 나타난 양의 물, 에탄올 및 염산을 복합 알콕사이드 용액에 서서히 적하하면서 30분간 교반하여 가수분해를 행하였다.

합성된 복합알콕사이드 용액을 진공그리스를 탈형제로서 내면에 칠한 용기에 담아 알루미늄 호일로 밀봉하여 반응온도와 동일한 온도의 건조기에 넣어 겔화 시켰다. 용액을 3시간마다 관찰하여 용액의 유동성이 없어진 시간을 용액의 겔화 시간으로 하였다.

2.2.1. 반응온도에 따른 TEOS의 부분가수분해 영향

TEOS의 부분가수분해시 반응온도가 가수분해에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용액의 농도를 고정하고 반응온도를 30°C, 40°C 및 50°C로 변화하여 시간에 따른 에탄올 산출량을 Gas Chromatography (Perkin Elmer, Sigma 300)을 이용하여 조사하였다. 측정조건은 내부 표준 물질로 Methyl Ethyl Ketone, 칼럼물질은 2m×1/4" Porapak Q, 운반기체는 N_2 , 검출기는 FID를 사용하였다.

2.2.2. 촉매에 따른 TEOS의 부분가수분해 영향

TEOS의 부분가수분해시 촉매의 종류와 양에 따른 가수분해 영향을 알아보고자 촉매의 종류와 양을 Table 1에서처럼 변화하여 가수분해를 행하였으며, 이때 반응온도는 30°C로 고정하였다.

2.3. 겔의 숙성 및 건조

생성된 겔이 수축하기 시작하였을 때 알루미늄 호일에 바늘구멍을 하루 한개씩 뚫어서 수분과 알코올의 증발을 촉진시켰다. 겔의 직경이 용기의 60% 정도 수축하였을 때 서서히 온도를 올려 150°C에서 72시간 유지하여 겔내부에 존재하는 수분과 알코올을 제거하였으며, 본 실험에서는 고화가 시작된 후 건조겔을 제조하는 데 약 20일이 소요되었다.

2.4. 건조겔의 열분석

건조가 완료된 시료에 대한 열처리 계획을 수립하기 위하여 열중량 및 시차열분석을 행하였다. 열분석 장치(Rigaku, PTC-10)를 사용하여 상온에서 1200°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하였으며 석영관으로 된 구

배로 속에서 150°C에서 1200°C까지 온도 구배를 두어 2시간 유지한 후 건조겔의 가열온도에 따른 변화를 관찰하였다.

2.5. 건조겔의 열처리

건조겔을 유리화 시키기 위하여 열분석과 구배로에서 얻은 겔의 변화를 근거로 하여 각 온도에서 충분한 유지시간을 가지며, 적절한 승온속도로 900°C까지 열처리하였다.

2.6. 열처리 온도와 조성에 따른 IR 분석

30mol % ZrO_2 (30 Z라 명명)를 함유한 겔을 150~900°C 사이의 각 온도에서 2시간씩 유지한 겔과 ZrO_2 함량변화에 따라 900°C에서 열처리 한 겔의 구조적 변화를 관찰하기 위하여 IR 분석장치(Perkin Elmer A30)를 사용하여 KBr 정제법으로 $200cm^{-1}$ ~ $2000cm^{-1}$ 범위에서 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 시편은 고체의 시료를 분쇄하여 KBr과 혼합하여 약 1000kg/cm²의 압력으로 진공 성형 하였다.

2.7. 열처리 온도와 조성에 따른 X-선회절분석

겔시료의 열처리온도 변화와 조성에 따른 구조적 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석장치(Philips, PW1710)를 사용하여 $CuK\alpha$, Ni filter, 40Kv, 30mA의 조건으로 측정하였다

2.8. 겔 및 겔유리의 표면 관찰

겔 및 겔유리의 표면을 관찰하기 위하여 금을 코팅한 후 주사전자현미경(Akashi, SS130) 관찰을 행하였다.

2.9. 열처리온도 변화에 따른 겔의 물리적 성질 변화

건조겔의 열처리온도 변화에 따른 물리적 성질을 고찰하고자 부피비중 및 200g/load, 15sec/load time으로 비커스 경도를 측정하였으며, 시료의 온도에 따른 부피 변화를 측정하기 위하여 시료의 단면을 캘리퍼로 측정하여 선수축률을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TEOS의 부분가수분해에서 반응인자에 따른 용액의 변화

3.1.1. 촉매에 따른 가수분해의 영향

반응온도를 30°C로 고정하고 촉매의 종류와 양을 변화하여 TEOS의 부분가수분해를 행한 후 $Zr(OC_2H_5)_4$ 를 첨가하였을 때의 복합용액 상태를 Table 2에 나타내었다.

촉매로 2.7×10^{-3} 배 mol의 NH_4OH , 2.7×10^{-1} 배 mol

Table 2. Hydrolysis Condition of Si(OC₂H₅)₄ and Zr-O-Si Alkoxide and the Characterization of Solutions (at 30°C).

Partial Hydrolysis of TEOS				Appearance after add Zr(OC ₂ H ₅) ₄	Hydrolysis of mixed solution		
H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl		H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl	
1	1	2.7×10 ⁻³	transparent	1	1	2.7×10 ⁻³	
1	1	2.7×10 ⁻³	transparent	2	1	2.7×10 ⁻³	
1	1	2.7×10 ⁻³	transparent	4	1	2.7×10 ⁻³	
1	1	2.7×10 ⁻³	transparent	8	1	2.7×10 ⁻³	
1	1	—	precipitate	—	—	—	
1	1	2.7×10 ⁻³	precipitate	—	—	—	
1	1	2.7×10 ⁻³ *	precipitate	—	—	—	

*NH₄OH

의 HCl과 촉매를 사용하지 않았을 때는 Zr(OC₂H₅)₄를 첨가하자마자 용기의 내벽에 백색의 앙금이 발생하였다. 이것은 미처 반응하지 못하고 용액중에 남아 있던 수분이 Zr(OC₂H₅)₄를 혼합하여 반응시킬 때 침전을 생성시키는 원인이 되었으므로 이들 조건은 반응액을 투명한 용액으로 유지하기에 부적당 하였다.

따라서, Zr(OC₂H₅)₄를 첨가시 투명한 상태로 용액을 유지할 수 있었던 2.7×10⁻³배 mol을 TEOS의 부분가수분해에서 HCl의 농도로 정하였다.

3.1.2. 반응온도에 따른 가수분해 영향

반응온도가 가수분해에 미치는 영향에 대하여 2.2.1항에 따라 30°C에서 실험한 결과를 Fig.2에 나타내었다.

촉매량을 2.7×10⁻³배 mol의 HCl로 하고 30°C, 40°C 및 50°C의 반응 온도에서 시간에 따른 에탄올 산출량은 약 10분이 경과한 후 평형상태에 도달하였다. 따라서 본 실험

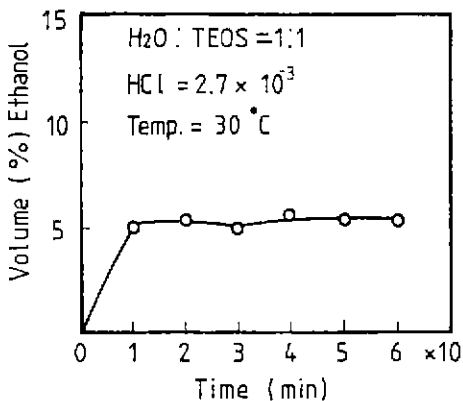


Fig. 2. Volume percentage of ethanol as a function of time with reaction temperature

험에서는 TEOS의 부분가수분해시 반응온도는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이는 산성용액중에서 가수분해 반응이 급속히 일어나, 용액중의 TEOS분자는 출발용액을 제조한 시점에서 가수분해가 거의 종료된다는 것을 의미한다.

3.2. 물의 첨가량과 겔화온도에 따른 겔화시간

각각의 조성에 대하여 물의 첨가량과 겔화온도에 따른 겔화시간을 Table 3에 나타내었다. 물의 첨가량이 증가함에 따라 겔화시간은 단축되었는데 이는 물의 첨가량이 증가하면 가수분해와 축합반응을 촉진시키기 때문이라 생각되며, 겔화 온도가 높을수록 겔화시간이 짧아졌다. 30Z인 경우 물의 첨가량이 8mol, 온도가 50°C였을 때 3시간의 겔화 시간이 소요되었다.

3.3. 물의 첨가량과 건조온도에 따른 겔의 외형 변화

각각의 조성에 대하여 물의 첨가량과 건조온도에 따른 겔의 외형 변화를 Table 4에 나타내었다. 물의 첨가량이 증가할수록 균열이 없는 괴상(monolith)의 겔을 얻을 수

Table 3. Gelling Time with Water Content and Gelling Temperature. (Unit : hr)

	10Z			20Z			30Z		
	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
1mol	43	38	24	16	14	10	13	12	9
2mol	35	24	20	11	10	8	10	10	7
4mol	24	20	15	9	6	5	6	5	5
8mol	20	18	12	7	5	6	3	3	3

10Z : 10mol% of ZrO₂
 20Z : 20mol% of ZrO₂
 30Z : 30mol% of ZrO₂

Table 4. Appearance of Gels with Water Content and Drying Temperature.

(at 2.7×10⁻³ mol HCl)

	10Z			20Z			30Z		
	T	T	T	T	T	T	T	T	T
1mol	2P	4-5P	5P	M	M	2-3P	M	M	2P
2mol	T	T	2P	T	T	2P	T	T	T
4mol	M	M	3P	M	M	2P	M	M	2P
8mol	T	T	2P	T	T	M	T	T	T

M Monolith T Transparent P Piece

있었으며, 물의 첨가량이 적은 경우에는 겔이 4~5조각으로 갈라지는 등 균열이 심하였다. 이는 Sakka와 Kamiya의 보고⁹⁾에서처럼 물의 첨가량이 알루미나 2배 mol 이하일 때는 Si-O-Si의 가교(cross linking)가 형성되지 않고 알루미나 2배의 알킬기 중 일부만 물과 치환되어 사슬구조(chain structure)가 되기 때문이다. 한편, 건조온도가 높을수록 건조겔의 균열이 심하게 발생하였으며 낮은 온도에서는 균열이 거의 없었지만 건조시간이 상대적으로 지연되었다. 건조 온도가 높을 때 겔의 균열이 심한 이유는 겔의 세공에 부착되어 있는 알콜과 수분의 증발속도 때문이다.

3.4. 건조겔의 열분석

건조겔의 열분석 결과를 Fig.3에 나타내었다. DTA 곡선에 있어서 150°C 부근의 흡열피크는 겔의 세공에 흡착되어 있는 수분과 알콜의 증발에 의한 것이고, 300°C, 450°C에서의 발열피크는 알콜 및 유기물의 분해 때문이다. 또한 30Z, 20Z 및 10Z의 940°C, 980°C와 1060°C의 발열피크는 결정화에 기인한 것으로서 X-선 회절분석 결과 tetragonal-ZrO₂임을 알 수 있었다.

TGA 곡선에서 수분과 유기물의 증발에 의한 중량 감소를 볼 수 있으며, 900°C까지의 경미한 감량 변화는 OH기의 지속적인 증발로 인한 것이다. 구배로에 의한 열처리에서는 250°C, 600°C 사이에서 유기물의 탄화에 의한 흑화 현상이 일어나고 균열이 매우 심하였다. 따라서 충분한 유지 시간을 가지며 열처리를 조심스럽게 함으로써 겔의 균열을 방지하고 겔 내에 남아있는 유기물의 제거가 가능하다고 판단하였다.

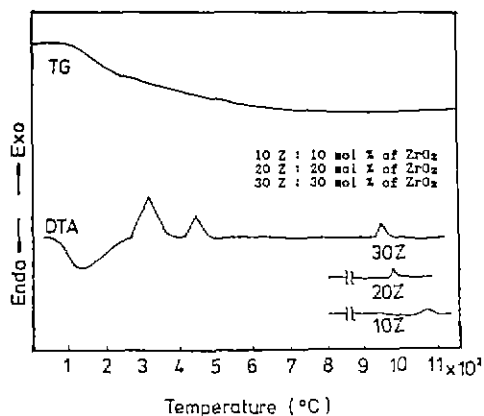


Fig. 3. TG and DTA curves of gel.

3.5. 건조겔의 열처리

열분석과 구배로에서 건조겔을 열처리 한 결과를 근거로 한 열처리 계획을 Fig.4에 나타내었다. 150°C, 250°C, 600°C 및 900°C에서 4시간의 유지시간을 가지며 0.5°C/min의 승온속도로 900°C까지 가열하였다. 150°C에서의 유지시간은 겔 표면의 흡착수 및 알콜 등의 용매를 제거하기 위함이고, 250°C에서는 분해 반응에 의한 유기물의 완전연소를 도모하여 탄화물 형태의 잔여물들을 시료로부터 완전히 제거하는 목적이었다. 600°C에서는 겔내의 기공을 제거하여 치밀화하기 위함이며, 900°C에서는 겔의 구조를 강화시키기 위함이었다. 900°C에서 열처리하여 얻은 겔 유리의 사진을 Fig.5에 실었다. Fig.5의 (a)는 건조겔이며, (b)는 1°C/min, (c)는 0.5°C/min의 승온속도로 900°C까지 열처리 한 겔 유리의 사진이다. 1°C/min의 승온속도로 열처리 한 겔 유리는 다소 불투명하고 균열이 심하였으나, 0.5°C/min이었을 때는 투명한 괴상의 겔 유

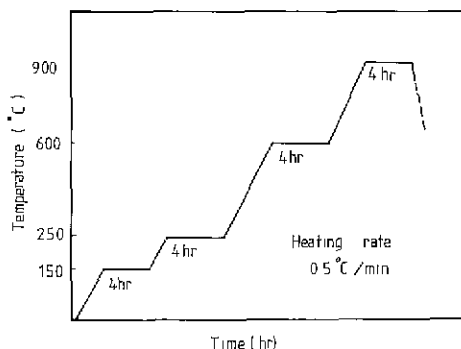


Fig. 4. Heat treatment schedule of dry gel.



Fig. 5 Photograph of gel and gel glass.
(a) dry gel, (b) gel glass at heated 1°C/min,
(c) gel glass at heated 0.5°C/min.

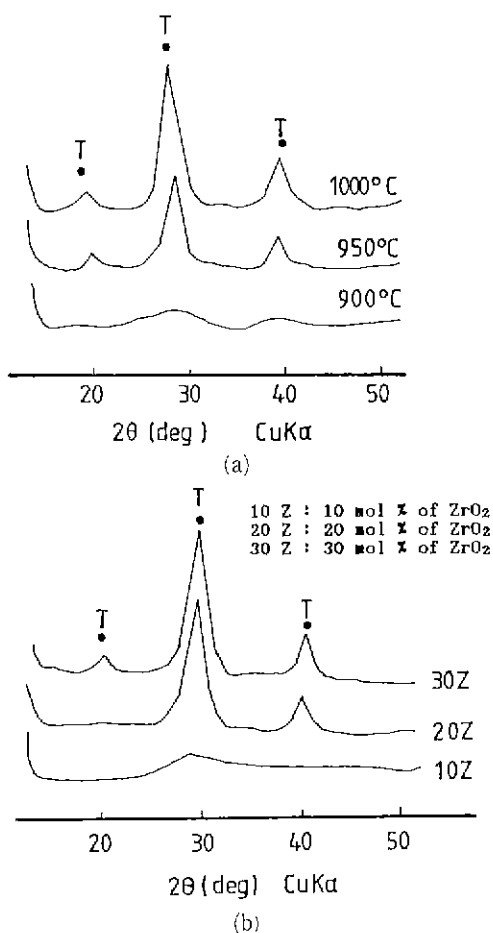


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of a gel.
 (a) heat treated at various temperature of 30 Z for 2hr, (b) various components at heated 1000°C for 2hr.

리를 얻을 수 있었다.

3.6. 열처리 온도와 조성에 따른 X-선 회절 분석

건조겔의 열처리 온도와 조성에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 30Z의 겔을 900°C에서 열처리 하였을 때는 비정질인 유리임을 알 수 있었고 950°C, 1000°C에서는 tetragonal- ZrO_2 가 확인되었다. Fig. 6의 (b)에서 10Z인 경우는 1000°C에서 비정질인 유리이며 20Z, 30Z인 경우는 tetragonal- ZrO_2 가 확인되었다. 이것은 Fig. 3의 DTA 곡선상의 결정화 피크와 일치함을 알 수 있었다

3.7. 열처리 온도와 조성에 따른 IR 분석

30Z를 900°C까지 열처리하여 IR분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었으며 각 흡수대에 대하여 조사한 결과를 Table 5에 실었다. 1620 cm^{-1} 의 흡수대는 KBr 펠렛 제조시 KBr 분말의 흡착수에 의한 H-O-H 결합의 deformation vibration이며, 1200 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} 의 흡수대는 Si-O-Si 결합의 stretching vibration 이고, 800 cm^{-1} , 460 cm^{-1} 의 흡수대는 Si-O-Si 결합의 stretching 및 bending vibration 이다.

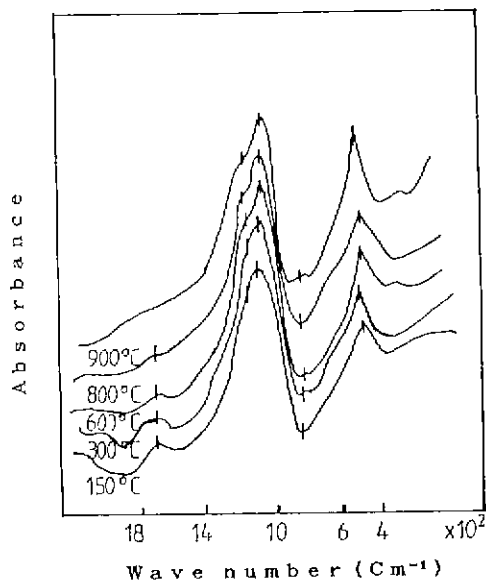


Fig. 7. IR spectra of 30Z gel, at various temperature for 2hr.

Table 5. Position of the Observed Frequencies in the IR Spectra and Their Possible Assignment.

Aproximate frequency (cm^{-1})	Assignment	Reference
460	Si-O-Si bending vibration	10, 11
800	Si-O-Si stretching vibration	"
1080	Si-O-Si stretching vibration	"
1200	Si-O-Si stretching vibration	"
1620	H-O-H deformation vibration	"

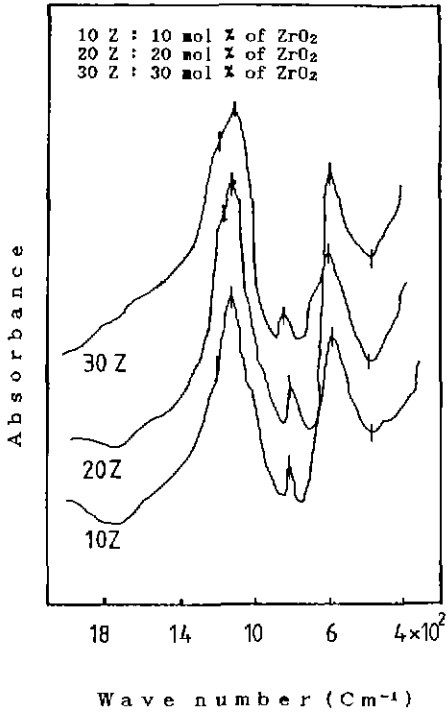


Fig.8 IR spectra of a gel glass in the ZrO_2-SiO_2 system at various component (at heated $900^\circ C$ for 2hr).

$1620cm^{-1}$ 의 흡수대가 $800^\circ C$ 까지 가열한 시료에 남아있는 것은 Si-OH 기의 다축합 반응이 진행되고 있으며, 이로부터 생성된 축합수가 겔의 내부에 상당량 존재하고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 $1620cm^{-1}$ 의 피크는 감소하는 반면 $1200cm^{-1}$, $1080cm^{-1}$, $800cm^{-1}$ 및 $460cm^{-1}$ 의 흡수대는 열처리 온도와 더불어 피크의 강도가 증가함을 알 수 있는데, 이는 겔내의 SiO_2 결합량이 증가하여 SiO_2 의 증합화가 형성됨을 의미한다¹⁰⁾ 각 조성을 $900^\circ C$ 에서 열처리 하여 IR 분석한 결과를 Fig.8에 나타내었다. Fig.8은 Fig 7의 결과와 거의 일치하였다.

3.8. 겔 및 겔 유리의 표면관찰

30Z를 각각의 온도에서 열처리 하였을 때의 주사전자현미경 사진을 Fig.9에 나타냈다. 겔 속에는 많은 기공들이 서로 연결되어 스폰지 같은 조직으로 구성되어 있다.

Fig.9의 SEM 사진에서 (a)의 건조겔은 Si-O-Si 입자 사이에 미세한 기공들이 산재해 있으나 (b), (c), (d)의 열처리 온도가 상승함에 따라 겔의 구조는 점점 섬세하게 되며 (e)의 $900^\circ C$ 로 열처리 한 시료는 비정질인 유리임을 알 수 있었다. 이는 열처리 온도가 상승함에 따라 겔 속의 기공이 감소하여 겔조직이 치밀화 되기 때문이다.

이러한 겔의 형태조직 변화는 Fig.10, 11, 12의 기공의 소멸로 인한 부피비중, 비커스경도, 선수축률의 증가로 설

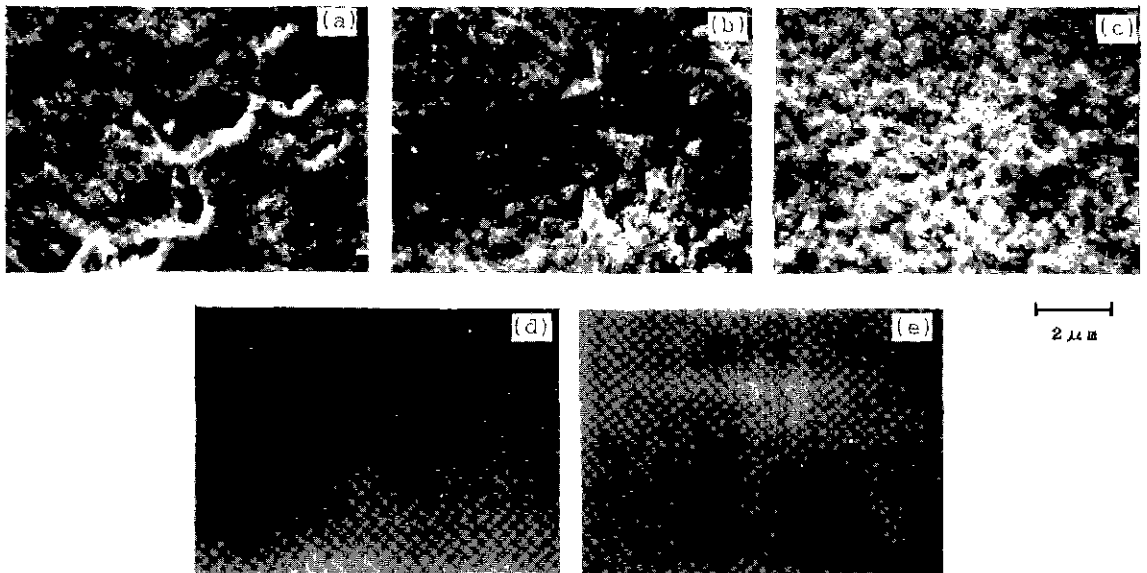


Fig.9 SEM micrographs of gel and gel glass.
(a), (b) dry gel at $40^\circ C$, $150^\circ C$, (c), (d) gel at $300^\circ C$, $600^\circ C$, (e) gel glass at $900^\circ C$.

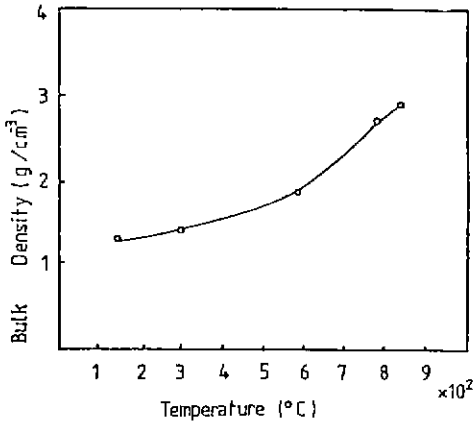


Fig. 10. Change in bulk density with increasing temperature at 30Z.

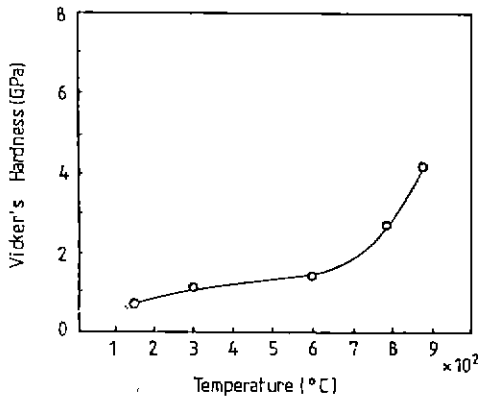


Fig. 11. Change in vicker's hardness of gel with increasing temperature at 30Z.

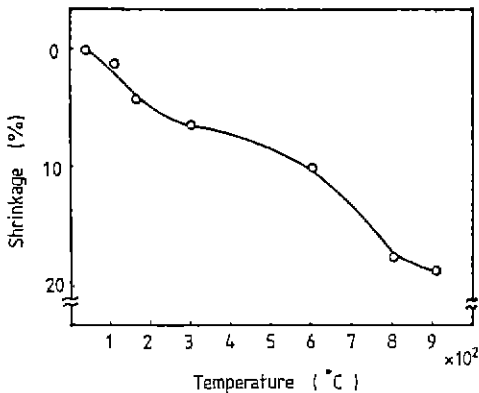


Fig. 12. Change in linear shrinkage of gel with increasing temperature at 30Z.

명할 수 있다.

3.9. 열처리 온도 변화에 따른 겔의 물리적 성질변화

건조겔의 열처리 온도 변화에 따른 부피비중(bulk density), 비커스경도(Vicker's hardness), 선수축률(linear shrinkage)을 Fig. 10, 11 및 12에 나타내었다. Fig. 10, 11과 12의 부피비중, 비커스경도, 선수축률은 열처리 온도가 높아짐에 따라 그 값도 증가함을 알 수 있었다. 부피비중과 선수축률은 겔 내에 존재하는 수분과 미반응 유기물질의 지속적인 증발로 인하여 그 값이 증가하나, 600°C 부근에서 부피비중, 비커스경도의 급격한 증가는 겔 내에 존재하는 세공의 소멸로 인한 겔의 치밀화 과정 때문으로 생각된다. 겔 상태에서 물리적 성질의 값이 작은 이유는 겔이 다공질이며, 실록산골격이 미립자들로 모여져 있어 입자간의 결합이 약하기 때문이다. 따라서, 겔의 물리적 성질은 겔 내부에 존재하는 세공에 의해 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 900°C에서 30Z의 부피비중은 3.12, 비커스 경도는 4.4GPa, 선수축률은 18%였다.

4. 결론

$Si(OC_2H_5)_4$ 와 $(OC_3H_7)_4$ 를 출발 물질로하여 ZrO_2-SiO_2 계 조성의 유리를 저온 합성하기 위한 원료의 혼합조건, 숙성온도, 열처리 조건 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TEOS를 1배 mol의 H_2O 로 가수분해 시킬 때 2.7×10^{-3} 배 mol HCl/mol TEOS의 조건하에서 $Zr(OC_2H_5)_4$ 혼합시 균질한 용액을 제조할 수 있었다. 또한 TEOS의 가수분해시 반응온도는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

2) 피상의 겔 제조시 30°C의 겔화 및 건조온도, 8배 mol H_2O /mol total alkoxide일 때 겔화 시간이 길어지지만 투명한 피상의 겔을 얻을 수 있었다.

3) 건조겔을 열처리 할 때 250°C 이하에서 흡착수 및 미반응 물질이 대부분 제거되며, Si-OH 탈수 반응은 600°C 부근에서 거의 완료되지만, 그 이상의 온도에서도 기공의 소멸로 인한 수축이 계속 일어난다. 따라서, 열처리시 250°C 이하와 600°C 부근에서 유지시간을 충분히 해야 하며, 승온 속도는 0.5°C/min 이하로 하여야 한다.

4) 조성에 따라 다소 차이는 있으나 900°C 부근의 비교적 저온에서 피상의 ZrO_2-SiO_2 계 유리를 얻을 수 있었다.

「감사의 글」

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Sakka, "Glass and Glass-Ceramics from Gel," *J. Non-Cryst Solids*, **73**, 651~660, (1985).
2. A.H. Heuer and L.W. Hobbs, *Adv. Ceram.*, Vol.3, (Am. Ceram. Soc. Columbus.) (1981).
3. M. Yoshimura, M. Kaneto and S. Somiya, "Preparation of Amorphous Materials by Rapid Quenching of Melts in the System $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1082~1088, (1985).
4. T. Baak, C.F. Rapp, H.T. Hartely and B.E. Wiens, "Chemical Durability of a Soda-Lime Glass with TiO_2 , GeO_2 · ZrO_2 , and Al_2O_3 Partially Substituted for SiO_2 ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**, 727~734, (1968).
5. K. Kamiya, S. Sakka and Y. Tatemichi, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO_2-SiO_2 and $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ System from Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765~1771, (1980).
6. M. Nogami and Y. Moriya, "On the Properties of Noncrystalline Films," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 448~452 (1987).
7. M. Nogami and K. Nagasaka, "Hydrolysis-Condensation of Zr-O-Si Alkoxide." *日本 窯業 協會 學術 論文誌*, **96** (9), 925~929, (1988).
8. B.E. Yoldas, "Preparation of Glass and Ceramics from Metal Organic Compounds," *J. Mater. Sci.*, **12**, 1203~1208, (1977).
9. S. Sakka and K. Kamiya : *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31~46, (1982)
10. M. Nogami, "Glass Preparation of the ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxide," *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 415~423, (1985).
11. R.H. Stolen, G.Z. Walarfen, "Water and it's Relation to Broken Bond Defects in Fused Silica," *J. Chem. Phys.*, **64** (6), 2623~2632, (1976).