

알콕사이드로부터 졸겔법에 의한 물라이트 섬유 제조

김구대 · 정형진 · 이해옥

한국과학기술연구원 세라믹스부

(1990년 11월 19일 접수)

Preparation of the Mullite Fiber from Alkoxide by Sol-Gel Process

G D Kim, H.J. Jung and H.W Lee

Div. of Ceramics, KIST

(Received November 19, 1990)

요 약

Aluminum sec-butoxide 와 Tetraethyl orthosilicate 를 출발물질로 하여 각각 중합알루미늄졸 및 중합실리카졸을 합성한 후 혼합하여 투명한 물라이트졸을 만들었다. 이 졸을 건조하여 적당한 점도를 나타낼 때 방사하여 물라이트 섬유를 제조하였다.

물라이트졸의 점도는 10^3-10^4 cps 가 방사하기에 적당한 점도였으며 이 졸로 물라이트 단섬유 및 장섬유를 제조하였다. 소성후 X-ray 결과에 의하면 물라이트 성분이 주된 상이었으며 섬유의 직경은 약 $50\mu\text{m}$ 이었다.

ABSTRACT

Polymeric alumina sol and polymeric silica sol were synthesized from aluminum sec-butoxide and tetraethyl orthosilicate, respectively as starting materials. A clear mullite sol was obtained by mixing these sols. When the mullite sol had a proper viscosity which was dependent on drying time, the fibers were fabricated by spinning.

The optimum viscosity for fabrication of mullite fibers was 10^3-10^4 cps, and the fibers with various sizes were made using the sols. The mullite was a major phase of the calcined fibers and the diameters of the fibers were about $50\mu\text{m}$.

1. 서 론

요업재료는 금속재료에 비하여 내열성, 내산화성, 내마모성, 내식성 등의 우수한 장점을 가지고 있는 반면, 기계적 충격 혹은 급열, 급냉 등에 의해 생기는 열응력에 대한 저항이 적다¹⁻³⁾ 이러한 치명적인 결함을 제거하기 위하여 요업체를 섬유상으로 하거나 방사하여 기초잉을 부

어판 가소성 요업체의 개발연구가 진행되어 왔다⁴⁾. 이들 섬유는의 재료는 노운세, 단일계, 복합재료의 강화수준으로서 이용되어 왔을뿐만 아니라 새로운 용도의 개발을 연구 중이 있다⁵⁾. 섬유의 강도는 섬유자체의 기계적 특성에 의존하며 소지(matrix) 내에서 응력 전달의 매체로서 수용된다고 생각되어 고강도, 고탄성인것서 내열성, 강량성의 섬유 개발 연구는 대단히 활발하게 이루어졌다. 기계 의

국에서는 Al_2O_3 - SiO_2 계의 섬유에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 국내의 경우에는 이 분야에 대한 기초적인 연구단계를 시작하고 있는 실정이다. 또한 용융법에 의한 유리질 플라이트섬유가 시판되고 있으나 제조원가와 화학적인 안정성 및 장시간 사용에 따른 결정화에 의한 취약화가 일어나는 등의 문제점이 있다

현재까지 졸겔법에 의한 Al_2O_3 제조는 Yoldas의 방법에 의한 수용액에서 알루미늄 졸을 제조하는 방법¹⁾이 있으나 실리카계의 비수용액의 중합졸(polymeric sol)을 혼합하면 침전물이 생성되어 투명한 복합졸의 형성이 어려웠다.

따라서 본 연구에서는 aluminum sec-butoxide를 출발

물질로 하여 중합 알루미늄졸을 합성하고, Tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 출발물질로하여 중합실리카졸을 합성한 다음 이 두 졸을 일정비를 혼합하여 투명한 플라이트졸을 만들었다. 이 졸을 건조하여 적당한 점도를 나타낼 때 본 실험실에서 제작한 가스압을 이용한 방사장치를 사용하여 방사한 다음 소성과정을 거쳐 플라이트 섬유를 제조하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 졸의 합성

알루미늄졸의 합성은 상온에서 비이커에 4몰의 이소프

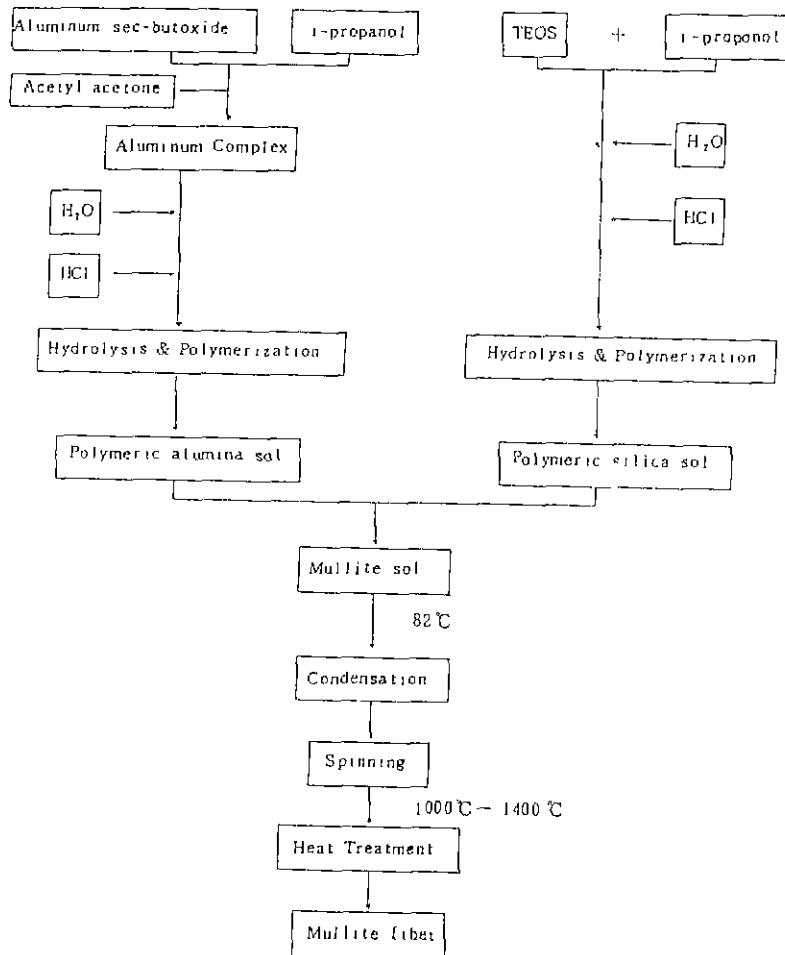


Fig. 1. A flow chart of the forming process of mullite fibers.

로판올을 넣은 다음 1몰의 aluminum sec-butoxide를 천천히 6-7분 동안 떨어뜨렸다. 그후 아세틸아세톤을 0.5몰 첨가한 다음, 물과 염산을 각각 1몰과 0.0015몰 첨가하였다. 아세틸아세톤을 첨가한 후 충분한 반응을 시키기 위하여 2시간 이상 유지하였으며 물과 염산의 첨가시 가수분해를 위하여 1시간 이상 교반하였다. 실리카졸의 합성은 상온에서 3몰의 이소프로판올에다 1몰의 TEOS를 첨가한 다음 물과 염산을 각각 1몰 및 0.0007몰 첨가하였다. 이 반응에서도 각각의 반응이 일어나도록 충분한 시간을 유지시켰다. 알루미늄아졸과 실리카졸을 일정비율로 혼합한 다음 회전진공증발기(rotary vacuum evaporator)에서 용매를 증발시킨 다음 건조오븐에 넣어 82°C에서 농축시켰다. 본 실험의 공정도를 Fig.1에 나타내었다.

2.2. 섬유화

섬유화를 위하여 질소가스를 이용한 가스압 방사장치를 실험실적으로 제작하였다. 질소가스 압력은 통상 40-60 psi 정도이며 노즐의 크기는 0.2-1.0mm 까지 조절하였으며 와류에 의하여 sanycle holder 벽면에 붙는 졸의 손실을 줄이기 위하여 가스는 윗부분과 옆부분에서 압력을 가하도록 설계하였다.

2.3. 섬유의 특성측정 및 관찰

2.3.1. 합성졸의 pH 및 점도 측정

각 공정에서의 pH 및 점도는 Fisher Model 82 MP pH meter 및 Brookfield Model LVDT Digital viscometer를 사용하여 25°C에서 600cc 용기에 거의 일정량의 용액을 넣고 측정하였으며 이때 회전속의 속도는 0.3-6rpm였다.

2.3.2. X-선 회절 분석

시료의 상진이를 확인하기 위해 각 조성별, 온도별로 1시간 소성한 후 X-선 회절분석기(Model D/Max-2A, Rigaku)를 이용하여 상분석을 행하였다.

2.3.3. FT-IR 분석

온도에 따른 결합상태의 변화를 알아보기 위하여 각 온도별로 열처리한 분말을 FT-IR 분광기(Polaris, Mattson)를 사용하여 KBr pellet 법으로 분석하였다.

2.3.4. 열분석

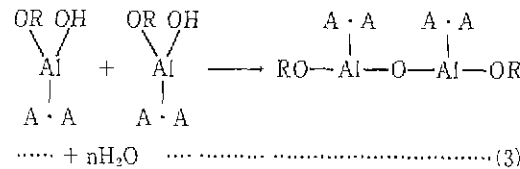
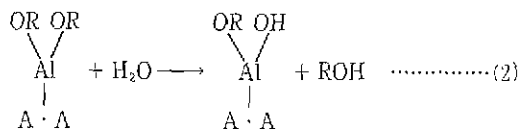
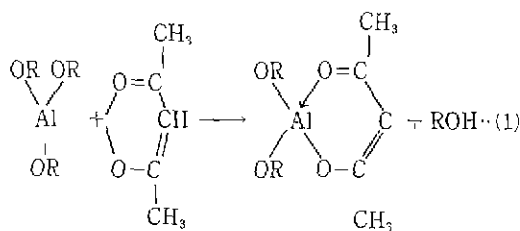
온도에 따른 시료의 감량과 변이를 관찰하기 위하여 열분석기(Model 881H, Rigaku)를 사용하여 실온에서 1200°C까지 5°C/min의 속도로 승온시키면서 열분석 하였다.

2.3.5 주사전자현미경 관찰

방사된 섬유를 온도별로 열처리한 후에 주사전자현미경(ESI DS-130, International Science Instrument Inc.)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

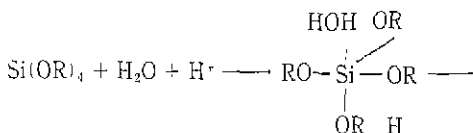
일루미늄 알루미늄사이드와 아세틸아세톤과의 반응에 의한 알루미늄아졸의 생성은 다음과 같이 일어난다.

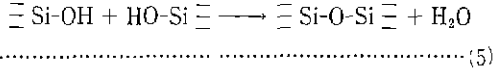
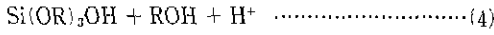
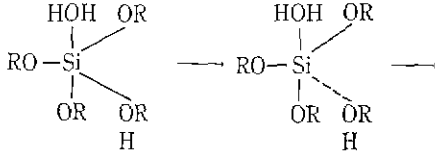


where A · A · Acetyl Acetone
R · Butyl group

(1)번은 아세틸아세톤화반응이며 (2)번은 수화반응, (3)번은 중합반응으로서 (2)번과 (3)번은 거의 동시에 일어난다고 할 수 있다. 아세틸아세톤 및 물의 양이 많으면 침전물 및 급격한 겔화가 일어나므로 여기서 아세틸아세톤, 물 및 염산의 양이 투명한 졸을 얻는데 중요한 인자가 된다. 졸의 투명도는 그 졸의 균질성과 관계되기 때문이다.

실리콘 알루미늄사이드(TEOS), 물 및 산에 의한 실리카졸 반응은 다음과 같이 일어난다"





(4)번의 경우는 산촉매 하에서의 가수분해반응이며 (5)번의 경우는 응축(condensation)반응이다. 이 경우에서도 촉매의 종류 및 양, 물의 양, 용매의 종류에 따라 반응이 달라진다.

본 실험에서는 알루미늄나졸과 실리카졸을 Aluminum sec-butoxide와 TEOS에 있는 Al과 Si의 무게비가 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 및 몰라이트 조성이 되도록 혼합졸을 형성하였다. 혼합졸을 진공증발건조기(rotary vacuum evaporator)에 넣고 알코올을 증발시킨 후 건조오븐에서 80°C로 건조시키면서 농축하였다. 이때 무게비가 9:1, 8:2인 경우에는 하루가 지난후 침전물이 형성되어 투명한 졸을 형성시킬 수 없었으나 무게비가 7:3 및 몰라이트 조성에서는 40일 경과한 후에도 투명한 졸의 상태가 그대로 유지되었다. 건조후 졸의 상태는 Table 1에 정리되어 있다. 현재까지는 알루미늄나졸과 실리카졸이 어떻게 반응되어 몰라이트를 형성하는지 알 수 없으며 이에 대한 연구는 현재 진행되고 있다. 시간에 따른 몰라이트 전구졸(precursor sol)의 pH 변화가 Fig.2에 나타나 있다. 산을 첨가하기 전까지 각 졸은 ROH의 생성으로 인해 pH가 증가하였지만 산을 첨가한 후에는 pH가 감소하였다. 그리고 각각의 알루미늄나졸과 실리카졸을 혼합할 경우 약 pH10 정도에서 일정한 값을 유지하는 것으로 나타

Table 1. The Appearance of Alumina-Silica Sol after Drying at 80°C.

Al	Si(wt%)	Drying Temp	Hrs	Appearance
95	5	80°C	24	White precipitation
90	10	"	"	"
85	15	"	"	"
80	20	"	"	"
75	25	"	96	Clear Sol
70	30	"	96	"
60	40	"	24	White precipitation

났다.

몰라이트졸의 최대 장점은 점도변화에서 나타나고 있다. Fig.3은 알루미늄나졸의 점도변화로써 일정 시간이 지난후 점도는 급격히 상승하여 방사에 적당한 점도를 유지시키기가 어려웠으나, 몰라이트졸의 경우에는(Fig.4) 건조오븐에서 96시간 유지시킨 후 밀봉하여 상온에서 유지시키면 방사하기에 적당한 점도인 10⁸-10⁴cps를 계속 유지시킬 수가 있었다. 또한 투명도 역시 그대로 유지되어 방사하는 데는 어려움이 없었다. Fig.5는 Al:Si의 무게

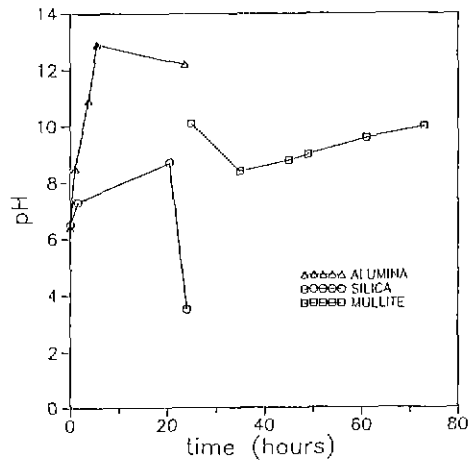


Fig. 2. pH of various sols as a function of duration time.

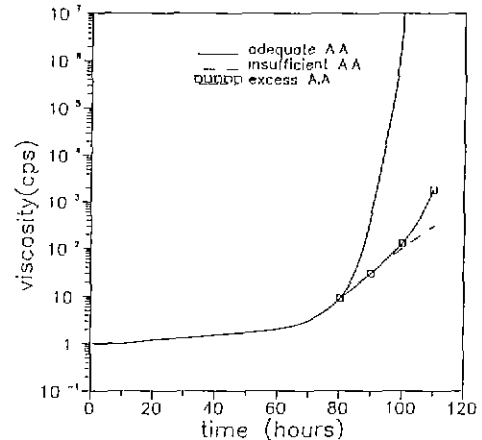


Fig. 3. Viscosity of the alumina sols as a function of duration time for various addition of acetylacetone.

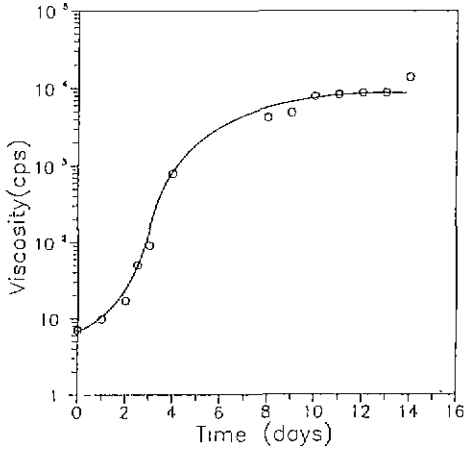


Fig. 4. Viscosity of the mullite sol as a function of time in a dry oven (4 days) followed by in a sealing at room temp.

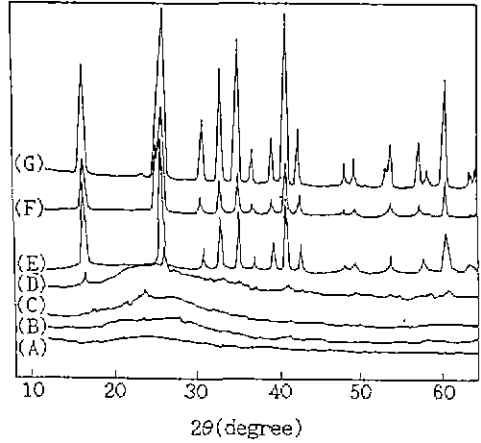


Fig. 6. XRD patterns of the mullite sols calcined at various temperatures .
(A) 90°C, (B) 300°C, (C) 500°C, (D) 700°C, (E) 1100°C, (F) 1300°C, (G) 1400°C

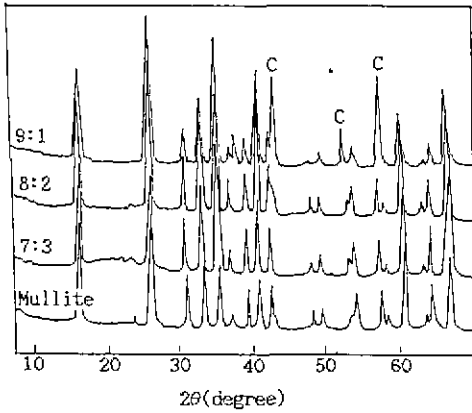


Fig. 5. XRD patterns of the composite sols with various Al:Si weight ratio, C represents a corundum phase.

비에 따른 XRD 분석 결과로서 모두 몰라이트 피이크를 나타내는데 9:1의 경우에는 몰라이트외에 코린덤 (corundum)이 1400°C에서 존재하였다. Fig.6은 몰라이트 조성을 갖는 시료의 온도에 따른 XRD 결과로서 700°C까지는 비정질 상태로 남아 있었으나 900°C에서부터 모두 몰라이트 조성이 나타나서 1400°C에서 최대의 결정성을 나타내었다. Fig 7은 몰라이트 침유에 대한 DTA/TGA 결과로서 310°C 부근에서 나타나는 피이크는 유기물이 연소되면서 나타나는 피이크이며 대부분의 무게감량은

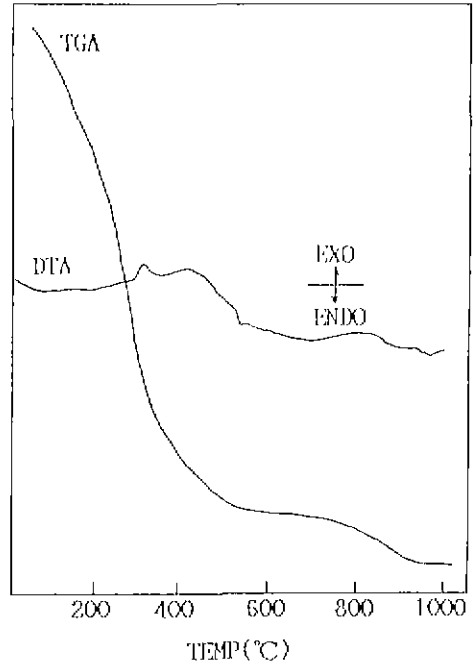


Fig.7. DTA/TGA curves of the dried mullite gel.

400°C 이하의 저온에 급격히 나타나며 전체 무게감량은 약 22% 정도였다. Fig 8은 몰라이트침유의 건조상태에서의 SEM 사진으로서 직경은 약 40 μ m 이며 표면은 아주 매끈

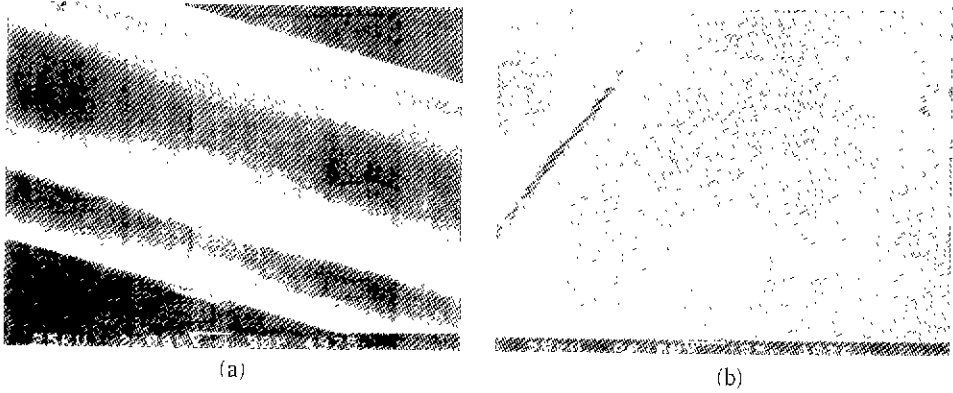


Fig.8. SEM photographs of mullite fibers ; (A) X 2000, (B) X 80000.

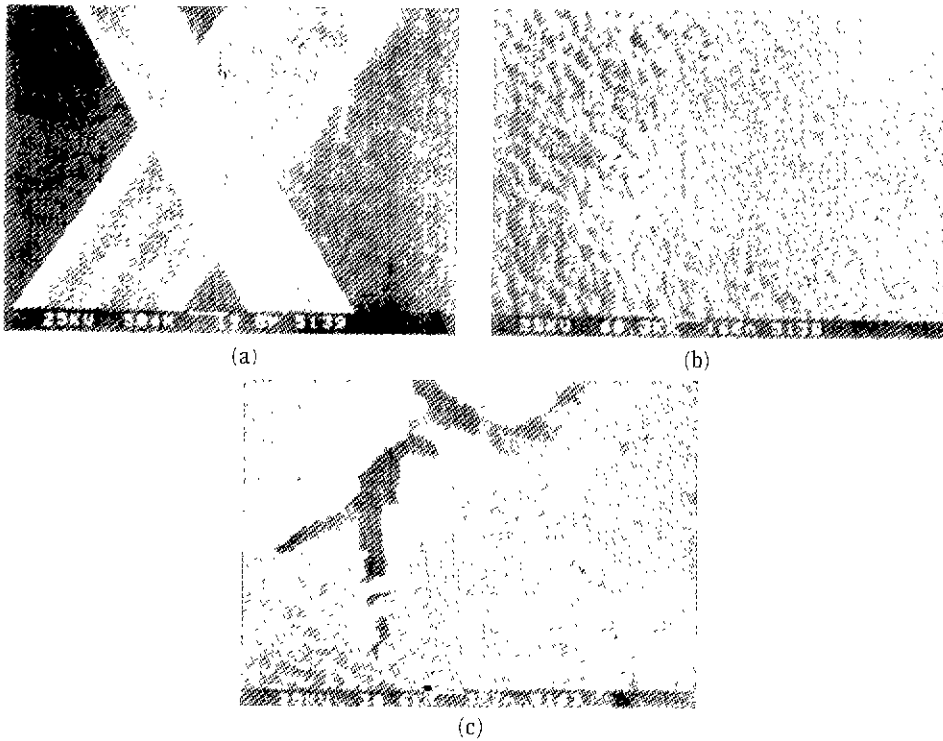


Fig.9. SEM photographs of mullite fibers calcined at ;(a) 1000°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C.

힌 비정질상태이다. Fig 9의 (a)는 1000°C 소성후의 섬유로서 직경은 약 45와 60 μm 이며 직경은 섬유의 점도 및 노즐의 굵기에 따라 변하였다 (b)와 (c)는 1300°C와 1400°C에서 소성한 섬유의 결정상을 나타내며 섬유의 지름 및 결정의 크기는 강도에 결정적인 영향을 주므로 앞으로의 과정은 이들의 크기를 최소한으로 줄이는 데 있다

4. 결 론

알루미나졸의 출발물질로는 aluminum sec-butoxide, 실리카졸의 출발물질로는 TEOS를 사용하여 비수용액인 알콜용매에서 중합알루미나졸 및 중합실리카졸을 합성한 후 두가지 졸을 혼합하여 투명한 육합 물라이트졸을 제조

하였다. 물라이트졸의 점도는 10^3-10^4 cps 가 방사하기에 적당한 점도로 나타났다. 가스압을 이용한 단섬유 및 장섬유 방사장치를 실험실에서 제작한 후 물라이트졸을 이용하여 물라이트 단섬유 및 장섬유를 제작하였다. 섬유의 길이는 최대 약 80cm 까지 방사할 수 있었으나 건조 및 소성후의 강도가 문제가 되어 이에 대한 연구가 진행중이다. 소성한 섬유의 X-ray 회절분석 결과에 의하면 물라이트의 성분이 주된 상이었으며 섬유의 직경은 약 $50\mu\text{m}$ 의 두께이었다. 또한 건조한 섬유의 소성과정에서 발생하는 무게감량은 약 22% 정도였다.

REFERENCES

1. M.G.M.U. Ismail, Zenjiro Nakai, and Shigeyuki Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method." *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C-7 (1987).
2. P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdiyasi. "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3-4) 149 (1975).
3. P.C. Dokko, J.A. Pask and K.S. Mazdiyasi. "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (3-4) 150 (1977).
4. P. Bracke, H. Schurmans, and J. Verhoest, *Inorganic Fibers & Composite Materials*, Pergamon Press, New York (1984).
5. Lisa C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, and Speciality Shapes*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 140-97 (1988).
6. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (3) 289 (1975).
7. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 131-134 (1990).