

졸-겔법에 의한 지르코니아 섬유 제조

황규홍 · 윤태경 · 고기준 · 김의훈*

경상대학교 무기재료공학과

*삼화화학주식회사

(1992년 5월 6일 접수)

The Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gel Process

K.H. Hwang, T.K. Yoon, K.J. Koh and E.H. Kim*

Gyeongsang Nat'l University

*Samhwa Chemical Co.

(Received May 6, 1992)

요 약

Ethylen glycol과 citric acid의 폴리에스테르(Polyester)화 반응 중에 zirconyl oxychloride를 반응시키면 Zr을 함유하는 linear polymer를 형성시킬 수 있어 인상에 의한 겔섬유 제조가 가능하였으며 이를 공기 중에서 하소하여 지르코니아 단섬유를 제조하였다. 이때 CaCl_2 를 같이 첨가시키면 입방정으로 안정화시킬 수 있었으며 유기물의 휘산에 따라 표면에 많은 미세기공을 갖는 지르코니아 섬유가 얻어졌다.

ABSTRACT

Zirconia gel fibers could be made by drawing from polyester sol containing zirconyl oxychloride during the reaction between ethylen glycol and citric acid. In this case, the critical mole ratio of zirconyl oxychloride to citric acid was about 4 and by adding CaCl_2 and calcining the gel fiber in the air, cubic stabilized zirconia fibers having much micropores at surface could be obtained.

1. 서 론

응점이 높고 화학적으로 안정한 지르코니아의 낮은 열전도도를 이용하면 내열성 및 내화학성이 우수한 고온단열재로 이용할 수 있으므로 이에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다^{1,2}. 그러나 입방정 지르코니아는 열충격에 약하므로 소결체로의 이용보다는 다음의 두가지 방향에서 고온 단열재로의 이용 방안이 제안되었다. 첫째는 지르코니아가 금속과 비슷한 높은 열팽창계수를 가지므로 금속 기판에 지르코니아를 단열코팅하여 가공성이 우수한 금속의 제반 특성을 고온에서도 활용하고자 하는 시도로써 현재 플라즈마를 이용한 내화단열코팅(Thermal Barrier Coating)법은³ 상업적으로 내연기관 등에 응용하려는 단계에 이르러 있다.

두번째로는 지르코니아의 섬유화를 이용한 단열 방법이 있는데 내열성, 내화학성 등이 좋아 유망하지만 응

점이 높으므로 용융법으로는 섬유 제조가 곤란하다는 단점이 있다^{4,7}. 따라서 상온에서 먼저 섬유 형태로 성형한 후 열처리하는 방법이 바람직한데 Zr 염 용액에 천이나 유기섬유를 담그어 낸 후 열처리하여 무기질의 섬유를 얻는 이른바 Relic process가 일반화되어 있다⁷. 한편 졸-겔법을 이용하여 저온에서 유리를 제조하는 공정이 가격 등 여러가지 면에서 연구의 대상이 되고 있는데^{4,5} 지르코니아의 경우 졸-겔법을 이용하면 유리 제조까지는 어렵지만⁶ Zr-alkoxide나 acetate로부터 섬유 화학하는 가능하다고 보고된 바 있다⁸⁻¹¹.

따라서 본 연구에서는 가격이 비싼 alkoxide나 제조 공정이 복잡한 acetate 대신 citrate의 ester화 반응을 이용한 졸-겔법에 의해 지르코니아 섬유를 제조하는 방법을 검토하고자 한다. 원래 citrate의 polyester화 반응을 이용하여 얻어지는 겔은 hygroscopic하여 공기 중에서 다소 불안정하므로 지금까지는 분말의 제조에만 일부

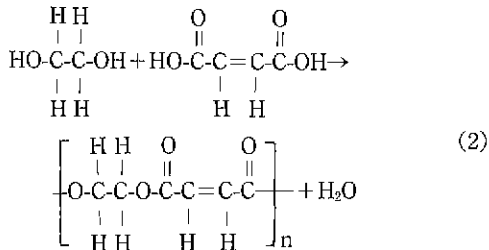
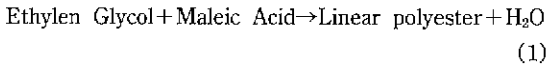
응용되어 왔는데^{12,13)} 본 실험에서는 얻어진 겔섬유의 공기 중 안정화 범위를 구하고 이렇게 제조된 섬유의 미세구조와 특성을 검토하여 이의 단열재료의 응용을 도모하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. Zirconium citrate 졸의 제조

열경화성의 폴리에스테르는 디올(두개의 -OH基)을 갖는 알코올에 2산基(-COOH基)를 갖는 유기산, 즉 maleic acid나 citric acid 등을 가열 반응시켜 얻어지게 된다.^{12,13)}

예를 들어



여기에 Zr의 무기염인 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하면 이 폴리에스테르의 결합 사이에 Zr 이온이 들어가는 선형 폴리머를 형성하게 된다. 본 실험에서는 먼저 용매로 물, 에탄올, 에틸렌 글리콜의 세 종류를 사용하여 보았는데 디올基가 없는 물과 에탄올의 경우 점도증가는 일어나지 않으나 증가속도가 너무 빨라 섬유화에 적절한 점도 범위를 빠르게 지나쳐 버리며 섬유 형태로 인상이 되더라도 건조시 끊어지므로 미분말이 얻어졌다. 또한 에스테르의 공급원으로는 2산基가 들인 maleic acid(HCCO)₂O와 2산基가 셋인 citric acid($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$)를 사용하여 보았는데 maleic acid의 경우 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하면 용해되지 않고 투석이 일어나 섬유제조가 곤란하였다.

따라서 용매로 에틸렌 글리콜(Junsei ; Guaranteed grade)을 택하였으며 먼저 이를 70°C로 가열하면서 citric acid(Duksan ; First grade)를 첨가하여 완전히 용해시켰으며 이때 용해도를 고려하여 citric acid에 대한 에틸렌 글리콜의 양을 이론적인 1 : 1보다 많은 2 : 5 정도로 에틸렌 글리콜의 양을 많게 고정하였다¹¹⁾. 이를 계속 70°C로 가열하면서 여기에 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /citric acid의 물비가 0.5~4가 되도록 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Junsei ;

Chemical pure)를 첨가하여 투명한 용액을 제조하였는데¹³⁾ 이때 얻어지는 지르코니아 섬유의 입방정으로서의 안정화를 위해 CaCl_2 (Shinyo ; First grade) 및 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Shinyo ; First grade)를 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에 대해 13 mole% 첨가하였다. 다음 이 용액으로부터 섬유화에 필요한 점성을 가진 졸(sol)을 제조하기 위하여 상기 (1)의 반응식과 같이 linear polyester가 형성되도록 80~100°C로 계속 가열하여 주었으며¹³⁾ 이를 냉각하면 상온에서 급격히 점성이 증가하므로 인상에 의해 겔섬유 제조가 가능하였다.

2.2. 지르코니아 섬유의 제조

Zirconium citrate 용액을 가열하여 고분자화를 유도한 졸을 대기 중에서 상온으로 aging시키면 방사(spinning)나 인상(drawing)법에 의해 섬유 형태로 만들 정도의 점도를 갖게 된다. 본 실험에서는 유리막대를 이용하여 섬유를 끌어 올리는 인상법을 사용하였는데 점도가 2.5×10^6 cp 정도가 되면 인상 중에도 쉽게 건조되어 공기 중에서 안정한 겔섬유를 얻을 수 있었으며 점도가 더 높으면 유리막대의 인상에 의해서는 섬유 제조가 곤란하였다. 반면 점도가 이보다 낮으면 섬유가 인상되면서 공기 중의 수분이나 건조 가열에 의해 다시 졸화되므로 얻어진 겔섬유를 신속히 아세톤에 처리하여야만 공기 중에서 안정하게 유지시킬 수 있었다.

이렇게 제조된 겔섬유를 100°C에서 24시간 건조시킨 후 DTA-TG 분석을 토대로 유기물의 휘산에 의해 섬유 형태가 파괴되지 않도록 0.5°C/min으로 400°C까지 가열하여 2시간 유지시킨 후 1°C/mm의 속도로 1000~1300°C까지 하소하여⁹⁾ 지르코니아 섬유를 제조하였다.

2.3. ZrO_2 섬유의 특성 분석

제조된 겔 및 하소된 ZrO_2 섬유의 두께와 표면의 미세구조를 주사전자현미경(ISI, model SX-40)으로 관찰하였으며 겔섬유의 DTA-TG(Rigaku, Thermoflex 8100) 및 IR(JASCO, BS-701 G) 분석을 통하여 가열에 따른 변화를 관찰하였다. 또한 겔섬유 및 이를 400°C, 1300°C에서 하소한 지르코니아 섬유의 X-선 회절분석(Rigaku)을 하였으며 BET법에 의해 비표면적(Micromeritics ; 2100D) 및 수은압입에 의한 기공분포(Micromeritics ; Poresizer 9300)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Zirconium citrate 졸 및 겔섬유의 제조

폴리에스테르화 반응 중에 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하면 현재로서는 이 폴리에스테르 선형 폴리머의 어느 결합 사이에 정확히 Zr 이온이 들어가는지는 알 수 없다. 하지만 일반적으로 폴리에스테르화 반응 중에 금속염을 첨가하면 결합에 참여하지 않는 여분의 2산기에 금속 이온이 결합한다고 제안되고 있으며^{12,13)} 본 실험에서도 2산기(-COOH)가 들인 maleic acid($(HCCO)_2O$)를 사용하는 경우 중합은 일어났지만 Zr 염의 투석 때문에 Zr 이온을 포함하는 고분자는 형성되지 않는 것으로 미루어 2산기(-COOH)가 셋인 citric acid($C_3H_4(OH)(COO)_3$)에서는 polymer의 가교결합에 참여하지 않는 나머지 여분의 2산기와 Zr^{4+} , 또는 Zirconyl(ZrO^{2+}) 이온이 결합되기 때문으로 생각된다.

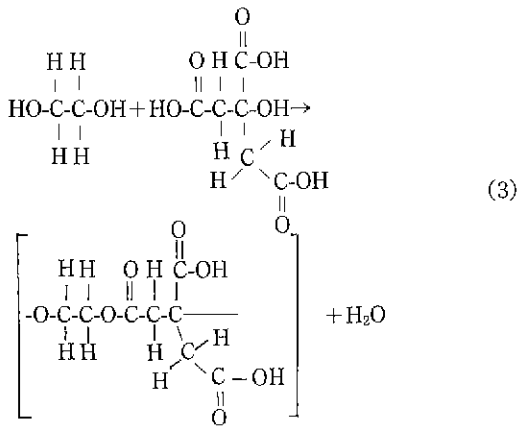


Fig. 1에는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비가 1일 때 80°C 및 100°C에서의 숙성 처리시간에 따른 점도의 변화를, Fig. 2에는 80°C에서 5~15시간 숙성처리 후 상온으로 냉각했을 때 시간에 따른 점도의 변화를 나타내었다. 에틸렌 글리콜의 끓는 온도(boiling point)가 198°C이므로 80°C 및 100°C에서 숙성하는 경우 에틸렌 글리콜보다는 주로 결정수 등 수분이 증발되는 것으로 생각된다. 또한 숙성온도를 높이면 점도가 빠르게 증가하며 이를 상온으로 냉각시 처음 1~3시간 사이에 점도가 빠르게 증가한 후에는 거의 일정한 점도를 유지함을 볼 수 있다. Fig. 3에는 100°C에서의 증발 처리하는 경우 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비에 따른 점도의 변화를 나타내었는데 전반적으로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 첨가량이 많아지면 점도가 빠르게 증가함을 볼 수 있으나 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비가 5을 넘으면 졸내에 흰 투석이 일어남을 관찰할 수 있었다.

한편 본 실험에서의 같이 유리막대를 이용하여 섬유를 끌어 올리는 인상법을 사용하는 경우 2500 poise 이상의

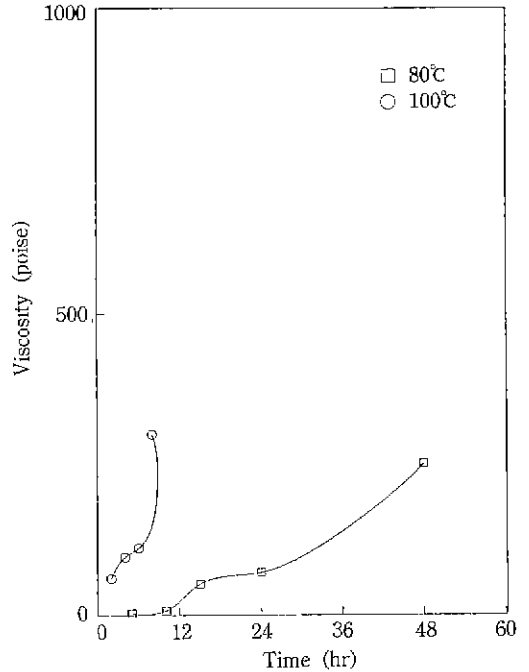


Fig. 1. Viscosity of zirconium citrate sol as a function of aging temperature and time ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio is 1).

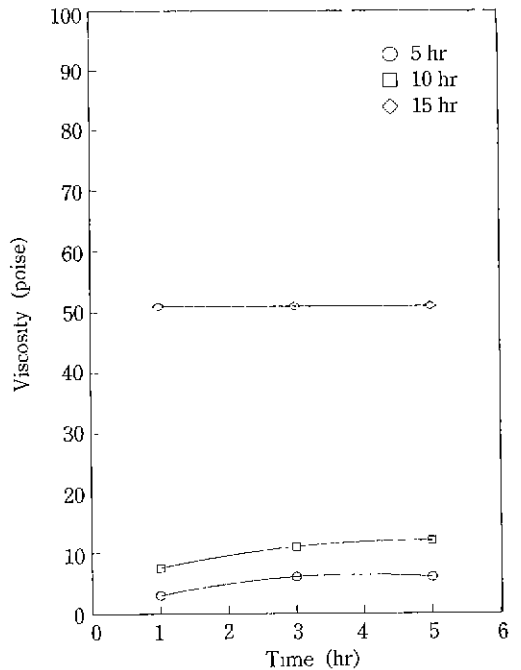


Fig. 2. Viscosity of zirconium citrate sol as a function of holding time at 20°C ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio is 1 and aged at 80°C).

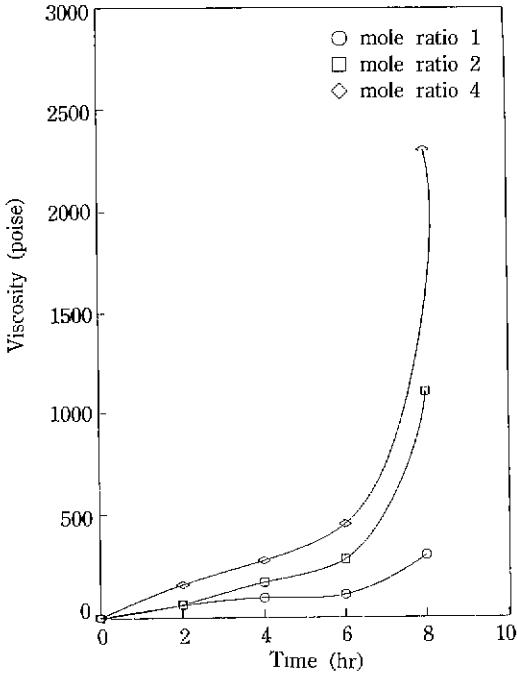


Fig. 3. Viscosity of zirconium citrate sol as a function of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio and aging time at $100^\circ C$.

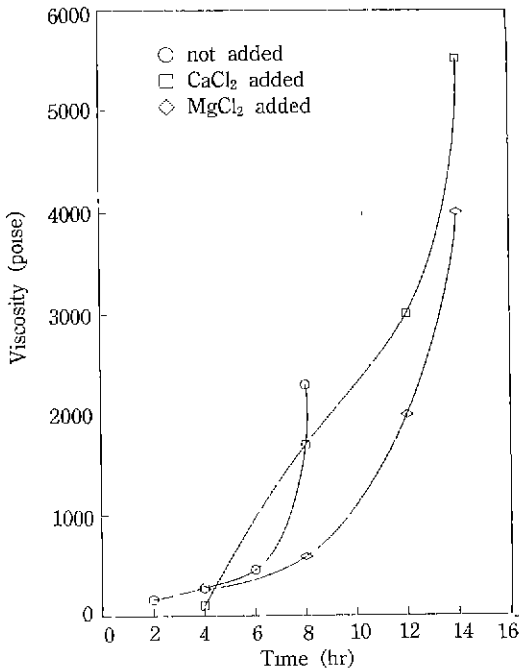


Fig. 4. Viscosity of zirconium citrate sol as a function of aging time at $100^\circ C$ and stabilizing agent ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio is 4).

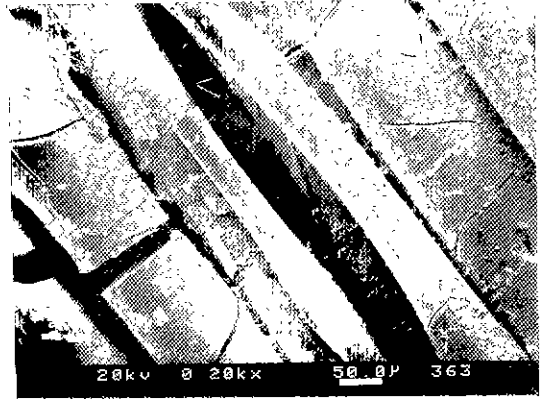


Fig. 5. The micrograph of drawn gel fibers from zirconium citrate sol having $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio of 4.

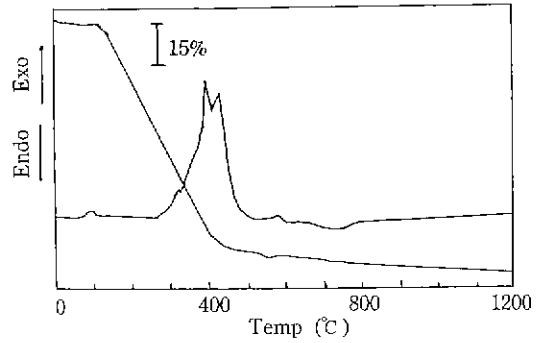


Fig. 6. The DTA-TG curves for drawn gel fibers from zirconium citrate sol having $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio of 1.

높은 점도에서 인상해야만 인상 중에 쉽게 건조되어 공기 중에서도 안정한 겔섬유를 얻을 수 있었으며 $CaCl_2$ 나 $MgCl_2$ 가 첨가되면 Fig. 4에서 보듯이 약간 점도 증가속도가 늦어지고 3500~4000 poise 정도의 점도가 되어야만 안정한 겔섬유를 인상할 수 있었다. 이때 작업성을 향상시키기 위하여 점도가 약간 낮은 졸을 인상하면 겔섬유의 길이는 길어지지만 공기 중에서 흡습하여 다시 졸 상태로 되므로 공기 중 안정화를 위해 아세톤 처리를 행해야 하였으며 이를 하소하면 많은 유기물이 산화되므로 똑같이 단섬유만이 얻어지게 된다.

Fig. 5에는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비율 4로 한 zirconium citrate 졸로부터 얻어진 겔섬유의 형태를 나타내었는데 전반적으로 점도가 높은 졸을 유리막대로 인상하였기 때문에 표면은 매끄럽지만 굵기가 굵고 불규칙한 형상의 단섬유가 주로 얻어졌음을 볼 수 있다.

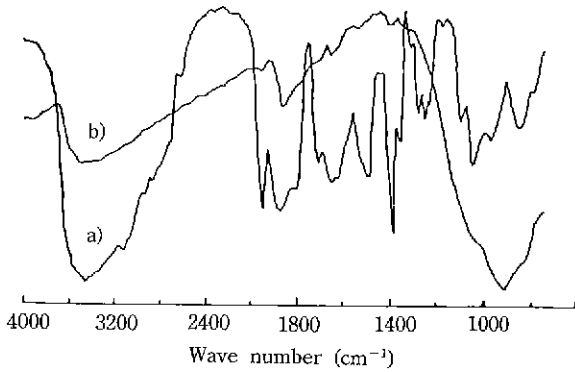


Fig. 7. IR spectra of a) drawn gel fibers, and b) fibers fired at 400°C ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio of 4).

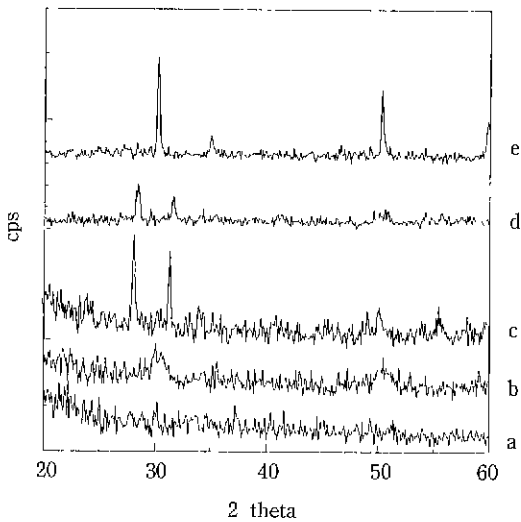


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of a) drawn gel fibers, b) fibers fired at 400°C, c) pure ZrO_2 fired at 1000°C, d) 13 mole% MgO-doped ZrO_2 fibers fired at 1300°C, and e) 13 mol% CaO-doped ZrO_2 fibers fired at 1300°C ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio of 4).

3.2. 하소에 따른 겔섬유의 변화

Fig. 6에는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비를 1로 한 zirconium citrate 졸로부터 얻어진 겔섬유의 DTA-TG 열분석한 결과를 나타내었다. Zirconium citrate의 경우 400°C 정도에서 유기물의 산화와 결정화가 거의 동시에 일어나며 감량도 거의 60%에 이르는 것을 볼 수 있는데 이 감량은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비를 높이면 줄일 수 있다. Fig. 7에는 이 zirconium citrate로부터 얻어진

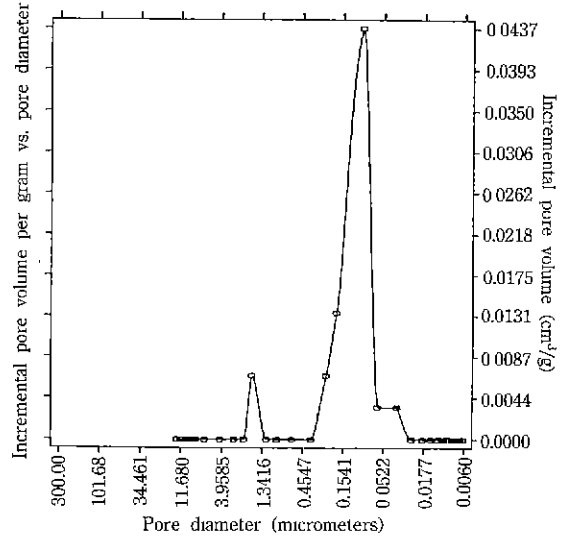


Fig. 9. The pore size distribution of drawn gel fibers ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio of 4).

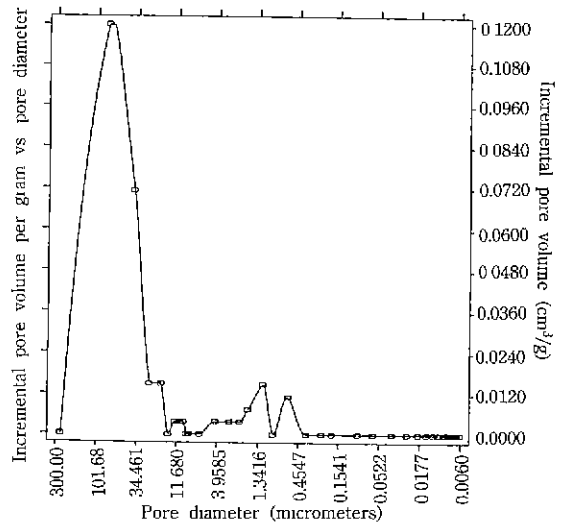


Fig. 10. The pore size distribution of ZrO_2 fibers fired at 1300°C ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid mole ratio of 4).

겔섬유 및 이를 400°C로 하소한 섬유의 IR 분석 결과를 나타내었다. 겔섬유의 경우 섬유내 수분, 즉 ZrOH에 의한 3400 cm^{-1} 에서의 흡수대 및 2산기에 의한 1070, 880 cm^{-1} 에서 생기는 흡수대를 볼 수 있으며 citric acid와 ethylen glycol 사이의 에스테르화(esterification)에 의한 1740 cm^{-1} 에서의 C=O stretching mode 및 기타 상이한 여러 흡수대를 볼 수 있다³⁾. 이 겔을 400°C로 하소하면 대부분의 흡수대는 사라져 전형적인 ZrO_2 의 IR pat-

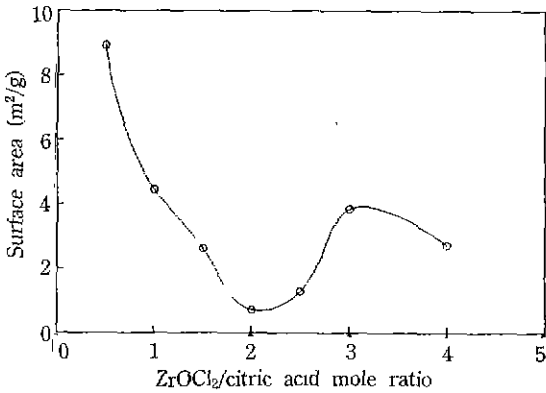


Fig. 11. The BET surface areas of ZrO₂ fibers fired at 1300°C as a function of ZrOCl₂·8H₂O/citric acid mole ratio.

tern을 보여주며⁸⁾ Fig. 8의 X-선 회절 분석 결과를 보아도 400°C로 하소하면 정방정상으로 어느 정도 결정화가 일어났음을 알 수 있다. 또한 CaCl₂를 첨가한 겔섬유를 1300°C에서 하소하는 경우 입방정상으로 안정화되었으나 MgCl₂·6H₂O를 같은 조건으로 첨가하는 경우 상온에서는 단사정으로 존재함을 볼 수 있다.

한편 Fig. 9의 기공분포도를 보면 하소전의 겔섬유 상태에서는 섬유내에 상당히 많은 미세기공이 있음을 알 수 있다. 이는 건조과정에서 증발되는 수분이나 유기물이 많기 때문으로 보이는데 특히 ZrOCl₂·8H₂O/citric acid의 몰비가 2.5를 넘으면 80°C에서만 건조해도 유기물들이 타서 검게 되어버리는 것으로도 알 수 있다. 그러나 이를 1300°C에서 하소하면 Fig. 10에서 보듯이 기공의 크기는 약간 커지지만 전반적인 기공량은 겔섬유 때보다 감소하며 Fig. 11에서 보듯이 전반적으로 낮은 비표면적을 나타내며 Zr 염의 첨가량이 많아지면 감량이 작아지므로 비표면적이 낮아지다가 ZrOCl₂·8H₂O/citric acid의 몰비가 2.5를 넘어 건조시 유기물들이 타버리는 현상이 생기는 경우 다시 약간 증가함을 볼 수 있다. Fig. 12에는 겔섬유를 1300°C로 하소한 섬유의 미세조직을 나타내었는데 감량이 많아 생긴 기공들을 볼 수 있으며 안정화제가 없거나 MgCl₂·6H₂O를 첨가하면 정방-단사 상전이에 의해 파괴된 섬유형상을 볼 수 있다. 반면 CaCl₂를 첨가하여 입방정으로 안정화시키면 섬유의 파괴도 없으며 하소온도가 1300°C로 소결이나 입성장이 일어나기에는 낮으므로 Fig. 13(b)에서 보듯이 미세한 결정립을 가지는 섬유가 얻어졌다. 하지만 전반적으로 섬유형태가 굵고 불균질한 형상의 단섬유가 주로 얻어짐을 볼 수 있어 미세하면서도 형상이 규칙적인 섬유의 제조방법이 필요하다고 생각된다.

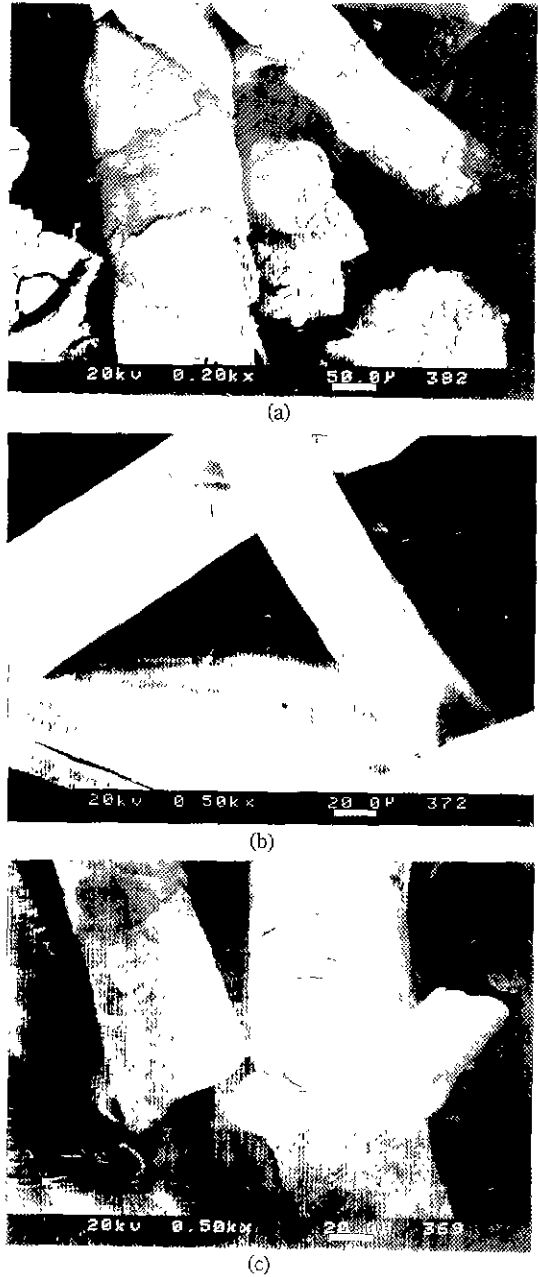


Fig. 12. The SEM micrographs of a) pure ZrO₂, b) 13 mole% CaO-doped, and c) 13 mole% MgO-doped Zirconia fibers fired at 1300°C (ZrOCl₂·8H₂O/citric acid mole ratio is 4).

IV. 결 론

폴리에스테르화 반응에 의한 졸-겔법을 이용한 지르코니아 섬유의 제조에 관하여 연구한 결과 다음의 결론을

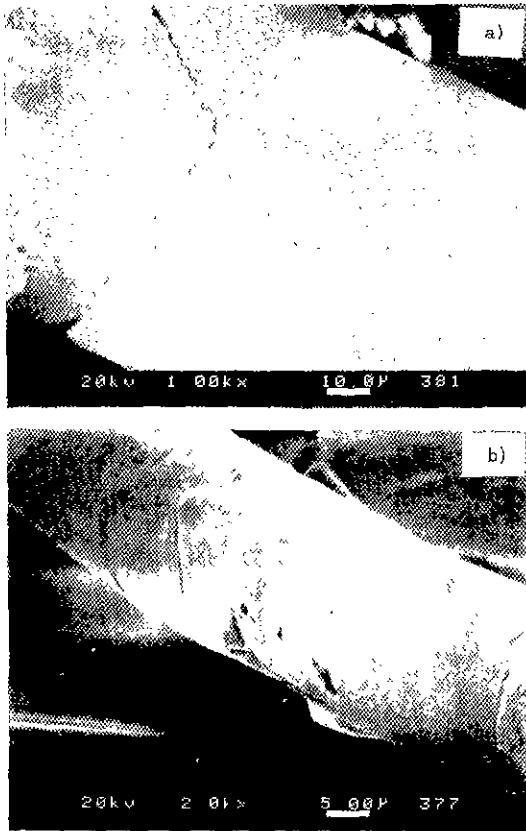


Fig. 13. The SEM micrographs of a) pure ZrO_2 fiber and b) 13 mole% CaO-doped zirconia fiber.

일었다.

1) Ethylen Glycol과 citrate의 폴리에스테르화 반응 중에 무기 Zirconium 염인 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 반응시키면 투석없이 linear polymer를 형성시킬 수 있기 때문에 유리막대의 인상에 의해서도 겔섬유 제조가 가능하였다.

2) 2500 poise 이상의 높은 점도를 갖는 졸에서 인상된 겔섬유는 공기 중에서도 안정하게 존재하였지만 낮은 점도에서 인상하면 흡습하여 다시 졸 상태로 되므로 아세트 처리가 필요하였다.

3) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /citric acid의 몰비가 증가하면 점도의 증가속도도 빠르며 낮은 무게감량으로 하소된 섬유는 비표면적이 감소되지만 몰비가 2.5 이상이 되면 건조시에 일어나는 산화로 약간의 비표면적 증가가 일어난다. 또한 몰비가 5 이상이 되면 에스테르화 과정 중에 투석이 일어나므로 섬유화가 곤란하였다.

4) 폴리에스테르화 반응 중에 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 에 안정 화제로 $CaCl_2$ 를 첨가해도 점도의 증가속도는 느려지지만 linear polymer를 형성시킬 수 있었으며 입방정으로 안

정화된 지르코니아 섬유를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 학술진흥재단의 지방대 육성 연구비의 지원 사업에 의해 행해진 것으로 관계기관에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie *et al.*, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
2. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC)," pp. 325-351 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Ed. by N. Claussen *et al.*, Am. Cer. Soc. Inc., Ohio (1984).
3. P. Boch *et al.*, "Plasma-Sprayed Zirconia Coatings," pp. 488-502 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Am. Cer. Soc. Inc., Ohio (1984).
4. S. Sakka *et al.*, "Glasses from Metal Alkoxolates," *J. Non-Crystalline Solids*, **42**, 403-422 (1980).
5. S. Sakka *et al.*, "Formation of Sheets and Coating Films from Alkoxide Solution," *J. Non-Crystalline Solids*, **63**, 223-235 (1984).
6. J.C. Debsikdar, "Transparent Zirconia Gel-Monolith From Zirconium Al-Koxide," *ibid*, **86**, 231-240 (1986).
7. J.P. Sterry *et al.*, "Refractory Fibers and Methods of Making Them," U.S. Patent 3,311,481 (1962).
8. E. Leroy *et al.*, "Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gels," pp. 219-231 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, ed. by L.L. Hench, *et al.*, John-Wiley & Sons (1984).
9. 김 환, 김영정, 황규홍, "졸-겔법에 의한 지르코니아 섬유 제조 및 그 특성." 한국요업학회지, **23**(4), 78-84 (1986).
10. 김선옥 외, "Sol-Gel법에 의한 ZrO_2 Ceramic Fiber 제조," 한국요업학회지, **27**(6), 824-828 (1990).
11. 김선옥 외, "Sol-Gel법에 의한 ZrO_2 Ceramic Fiber 제조: (II) CaO 첨가가 미세구조 및 상전이에 미치는 영향," 한국요업학회지, **28**(10), 819-823 (1991).
12. N.G. Eror *et al.*, "Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials," pp. 571-577 in *Better Ceramics Through Chemistry*, ed. by C.J. Brinker *et al.*, MRS (1986).
13. D.J. Anderson *et al.*, "Production of Conducting Oxide Powders by Amorphous Citrate Process," *Powder Metall.*, **22**(1), 14-21 (1979).