

## GRC 제조용 내알칼리성 지르코니아계 고분자 겔섬유에 관한 연구

신대용 · 한상목 · 김경남 · 강위수

강원대학교 재료공학과

(1994년 6월 22일 접수)

### Study on the Polymer Gel Fiber of Alkali Resistance Zirconia System for GRC

Dae-Yong Shin, Sang-Mok Han, Kyung-Nam Kim and Wie-Soo Kang

Department of Materials Engineering, Kangwon National University

(Received June 22, 1994)

#### 요 약

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>와 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>의 가수분해와 중합반응을 이용하여 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성의 유리섬유를 제조하였다. 소량의 물(the mole ratio H<sub>2</sub>O/alkoxide, r≤2)과 HCl촉매의 사용시 1~100 poise의 점도 범위에서 겔섬유의 인상이 가능하였으며, 얻어진 겔섬유를 800°C 까지 열처리하여 유리화하였다. 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 유리섬유로 강화한 시멘트 혼합시편의 극강도 값은 E 및 A 유리섬유로 강화한 혼합시편의 극강도 값에 비하여 향상되었으며, 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 유리는 알칼리 용액에 대한 내식성이 우수하여 2N-NaOH 용액에서 25°C, 160시간 경과 후 0.31×10<sup>-2</sup> mg/dm<sup>2</sup>의 용출을 보였고, Vycor 유리에 비하여 알칼리 용액에 대한 내식성이 우수하였다.

#### ABSTRACT

Fibers of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system were prepared from the hydrolysis and condensation of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> with different H<sub>2</sub>O/alkoxide molar ratios. It was found that fibers could be drawn in the viscosity range of 1~100 poise from HCl catalyzed solutions with lower water contents of the mole ratio H<sub>2</sub>O/alkoxide, r≤2. The fibrous gels were converted into the corresponding oxide glass fibers by heating at 800°C. Mechanical test was performed on E, A and 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> glass fibers reinforced cement in order to investigate the flexural strength. The flexural strength value of 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> glass fibers reinforced cement was greater than those of E and A. The chemical durability of the fibers in alkaline solutions increased with ZrO<sub>2</sub> content. The weight loss due to the corrosion by 2N-NaOH solutions at 25°C for 160 hours was about 0.31×10<sup>-2</sup> mg/dm<sup>2</sup> for the 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> glass fibers, which was superior to that of Vycor glass.

#### 1. 서 론

시멘트의 기계적 강도 및 내충격성을 향상시키기 위하여 carbon steel이나 nylon, polypropylene같은 polymer 및 유리섬유가 시멘트의 보강재료로 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 시멘트 matrix 내에서 steel은 그 자체의 중량과 부식이 문제되며, polymer는 매우 낮은 elastic moduli 및 가연성이 문제로 된다. 또한, 유리섬유는 hydrating 시멘트의 알칼리 분위기에 안정치 못하다는 단점을 갖고 있어, 유리섬유에 내알칼리성을 부여하기 위한 시도가 진행되었다.

기계적 강도, 파괴인성 및 화학적 내구성이 우수한

성질을 지닌 ZrO<sub>2</sub>는 결정화 유리의 핵생성첨가제로서, 또 GRC(Glass Reinforced Cement)의 발전에 따라 내알칼리성을 향상시키기 위한 유리섬유의 중요한 성분으로 사용되어 왔다<sup>2)</sup>.

Majumdar와 Ryder<sup>3)</sup>는 유리섬유의 알칼리에 대한 내구성을 향상시키기 위하여 ZrO<sub>2</sub>를 함유한 G20 유리를 제조하였다. G20 유리는 A 및 E 유리에 비해 내알칼리성이 매우 우수하였으나, ZrO<sub>2</sub>의 높은 융점과 냉각 중 부분결정화로 인하여 용융법으로는 ZrO<sub>2</sub>를 20 wt% 이상 함유한 유리의 제조가 곤란하여 더 이상의 알칼리에 대한 내구성을 기대하기가 불가능하였다<sup>4)</sup>.

그러나, 1971년 Dislich<sup>5)</sup>가 금속알루미늄을 원료로

하여 다성분계 유리를 저온합성한 후, 비교적 저온에서 다량의 ZrO<sub>2</sub>를 함유한 고순도의 균질한 세라믹스의 제조가 가능하게 되었다. 졸-겔법에 의한 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리 및 세라믹스 제조에 관한 논문으로는 Kamiya<sup>51</sup> 등의 33 wt% ZrO<sub>2</sub>를 함유한 유리섬유 제조, Nogami<sup>52</sup>의 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리 제조, Nogami와 Moriya<sup>71</sup>에 의한 40 mol% ZrO<sub>2</sub>를 함유한 유리막 제조가 있으나, 졸-겔법에 의한 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리섬유에 관한 연구는 Kamiya 외에는 구체적인 연구 논문이 아직 발표되고 있지 않은 실정이다.

따라서, 본 논문에서는 이전의 연구<sup>8-15)</sup> 중 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 용액과 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 혼합용액의 rheological properties 및 반응인자에 따른 겔섬유의 인상 조건<sup>15)</sup>을 기초로 하여, 다량의 ZrO<sub>2</sub>를 함유한 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리섬유를 제조하여 SiO<sub>2</sub> 유리섬유의 가장 큰 취약점인 내알칼리성을 향상 시키고 시멘트-유리섬유 혼합시편의 기계적 성질의 향상을 목적으로 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유리섬유의 제조

#### 2.1.1. 용액의 제조

용액의 제조는 ZrO<sub>2</sub>의 함량을 10~30 mol%로 변화하며 이전의 보문<sup>15)</sup>과 같이 가수분해 속도가 느린 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(Tetraethyl Orthosilicate)의 가수분해를 먼저 행한 후, Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>를 첨가하여 가수분해를 행하였다. TEOS의 가수분해시 용액의 조성을 TEOS : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH비를 1 : 1 : 1(molar ratio)의 기본조성으로 교반을 행하며 TEOS의 부분가수분해를 마친 후, 칭량된 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>를 첨가하고 교반을 행하며 잔여량의 물과 촉매 및 알콜을 첨가하여 혼합알콜사이드용액의 가수분해를 행하였다. 제조한 졸용액을 용기에 옮겨 담고 용기의 cover를 제거한 후, 30°C로 유지하여 가수분해와 중합반응을 진행시켰다.

#### 2.1.2. 겔섬유의 인상

가수분해와 중합반응의 진행 중, 졸용액으로부터 겔섬유를 인상하기 위하여 지름이 3mm인 유리봉을 졸용액에 담가 손으로 인상하였다. 이 작업을 졸용액의 겔화가 진행되어 겔리 상태의 겔로 변화할 때까지 반복하여 행하였다.

#### 2.1.3. 건조겔의 열분석

건조가 완료된 겔섬유를 분쇄하여 분말화한 후, 겔 내에 남아있는 미반응 물질의 정량화와 열처리 계획을 수립하고자 TG-DTA(Rigaku, PTC-10, Japan)를 사용하여 상온에서 800°C까지 표준시료로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하여

10°C/min의 승온속도로 가열하였다.

### 2.1.4. 겔섬유의 열처리

얻어진 겔섬유를 유리화 하기 위하여 TG-DTA 결과를 근거로 하여 30°C/h의 속도로 150, 250, 550 및 700°C에서 일정시간을 유지하여 800°C까지 열처리를 하였다.

## 2.2. 겔섬유의 분석

### 2.2.1. 겔섬유의 IR분석

겔섬유를 분쇄하여 얻어진 분말을 물의 첨가량 및 각각의 온도에서 열처리하여 2시간 유지한 후, 겔 내에 존재하는 미반응 유기물질과 구조적 변화를 조사하기 위하여 IR분광분석장치(Perkin Elmer A30, U.S.A)를 사용하여 KBr법으로 200 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 흡수 스펙트럼을 관찰하였다.

### 2.2.2. 겔섬유의 X-선 회절분석

겔섬유의 열처리 온도에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석장치(Philips, PW1710, Holland)를 사용하여 CuKα, Ni filter, 40 Kv, 30 mA의 조건으로 측정하였다.

### 2.2.3. 유리섬유의 표면관찰

유리섬유의 표면을 관찰하기 위하여 SEM(Akashi, SS 130, Japan) 관찰을 행하였다.

### 2.2.4. 겔유리섬유의 밀도 측정

겔섬유를 각각의 온도에서 열처리한 시료의 밀도를 Archimedes법을 이용하여 측정하였다.

## 2.3. 유리섬유의 곡강도 측정

곡강도 측정을 위하여 시멘트 paste(portland 325 w/c=0.45)와 10 vol%(유리섬유/시멘트)의 유리섬유(E, A and 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub>)를 10 mm로 절단 후, 교반기를 이용하여 혼합한 후, 10×10×50 mm<sup>3</sup>의 polypropylene 몰드에 넣어 성형하였다. 이렇게 제조된 시멘트-유리섬유의 혼합시편을 몰드에서 꺼내 25°C의 수조(98~100% relative humidity)에 담가 30일, 60일, 90일 및 120일간 유지한 후, 곡강도를 측정하였다. 3-point 곡강도의 측정은 bar 형태의 시편을 computer-controlled servo hydraulic dynamic testing machine(MTS 180, U.S.A)을 이용하여 변위 제어하에서 0.5 mm/min의 cross head speed로 측정하여 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$\sigma_{bd} = \frac{3PL}{2bW^2}$$

여기서, σ<sub>bd</sub>는 3-점 곡강도, P는 최대 하중, L은 하부 지지점간 거리(20 mm), b는 시편의 두께 및 W는 시편의

폭이다.

2.4. 유리섬유의 내알칼리성 측정

섬유의 인상 후 고화하여 겔화한 시료 1g을 800°C에서 열처리하여 진공펌프로 탈기시킨 후, Vycor 유리와 함께 100 ml의 2N-NaOH 수용액에 침적하여 25°C로 유지된 건조기에 넣어 일정시간 유지하였다. 그 후, 이 시료를 증류수로 수세하여 수 중에서 그 무게를 측정하였으며, 이 조작을 반복하여 얻어진 시료의 무게 변화를 조사하여 내알칼리성의 척도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔섬유의 인상

겔섬유의 인상 조건은 이전의 연구<sup>13)</sup>에서, 혼합알콕사이드용액의 점도가 10 poise, 촉매로서 0.3 mol의 HCl, 용액에 첨가한 물이 소량일 때( $r=1, 2$ ) 섬유의 인상이 가능하였으며, 촉매의 종류와 관계없이 첨가한 물의 양이 다량일 때는 가수분해와 중합반응 도중 섬유의 인상이 불가능하며 그대로 고화하여 괴상의 겔로 변화하였다.

TMS화한 중합체를 함유한 벤젠용액의 환원점도( $\eta_{sp}/C$ )와 농도( $C$ )의 관계에서 섬유의 인상이 가능한 용액의 환원점도는 고분자의 농도에 의존하였으나, 섬유의 인상이 불가능한 용액의 환원점도는 그 용액 중에 함유된 고분자의 농도에 의존하지 않음을 알 수 있었다.

진성점도( $\eta$ ) 및 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )의 관계로부터, 즉  $[\eta]=KM_n^a$ , 촉매로 HCl을 물의 첨가량이 1, 2 mol인 용액의  $b$ 값은 0.56과 0.81으로 혼합용액 중에는 사슬상 또는 선상의 고분자가 존재하여 겔화 도중 섬유의 인상이 가능하고, 물의 첨가량이 4 mol인 용액의  $a$ 값은 반응초기에는 0.51로서 선상 또는 사슬상의 고분자가 존재하

다가 반응말기에는 0.41로 3차원 망목의 고분자나 구상의 입자가 존재하여 괴상의 겔로 변화하였다. 물의 첨가량이 8 mol인 경우에는  $a$ 의 값이 0.35로서 4 mol의 물을 첨가하였을 때와 마찬가지로 괴상의 겔로 고화 하였다.

즉, 0.3 mol의 HCl, 물의 첨가량이 2 mol 이하와 혼합용액의 점도가 10 poise 정도일 때 약 50 cm 길이의 겔섬유를 인상할 수 있었다. 본 실험에서 제조한 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub>겔 섬유의 사진을 Fig. 1에 보인다.

3.2. 열분석 및 유리화를 위한 열처리

촉매로 0.3 mol의 HCl을 사용하고 물의 첨가량이 2 mol인 겔섬유를 분쇄하여 분말로 한 후, 잔류유기물 및 OH기의 제거와 유리화까지의 상전이를 조사하고자 10 °C/min의 승온속도로 800°C 까지 가열한 TG-DTA곡선을 Fig. 2에 보인다

DTA곡선 상에서 100°C 부근의 흡열피크는 겔 내에 물리적으로 흡착되어 있는 수분의 증발에 의한 것이며, 250°C ~550°C 범위에서의 발열피크는 겔 내에 존재하는 유기물의 연소에 의한 것이다. TGA의 곡선에서는 150°C 까지 수분과 용매의 증발에 의한 급격한 중량감소가 나타나며, 250°C ~550°C 사이에서는 유기물의 연소에 의한 중량감소가 나타나고, 이 온도 이상에서도 잔존하는 미량의 유기물의 제거에 의하여 미소한 중량감소를 보인다. 또한, 인접된 silanol기로부터 물이 빠져나와 siloxane결합을 형성할 때, 아래 식과 같이 OH기의 방출에



Fig. 1. Photograph of 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> gel fibers.

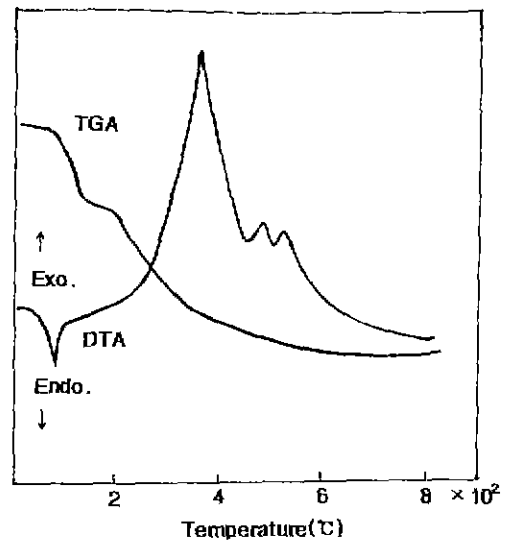


Fig. 2. The TG-DTA curves of 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> gel with the mole ratios of H<sub>2</sub>O/alkoxide=2 and HCl/alkoxide=0.3.

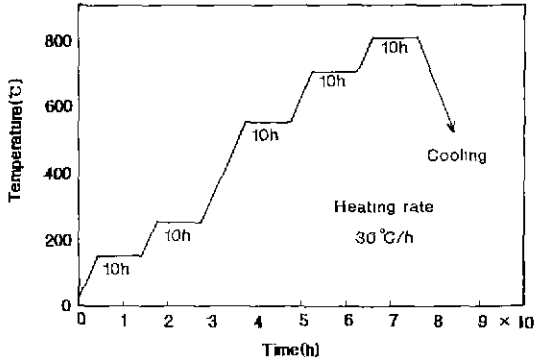
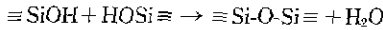


Fig. 3. Heat treatment schedule of gel fiber.

Table 1. The Variation of Bulk and Apparent Density of The 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> Gel Heated at Various Temperatures

Temperature (°C)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )
150	1.54	2.64
300	1.62	2.63
600	2.12	2.71
700	2.46	2.73
800	2.72	2.74

의하여 지속적인 증량감소를 보인다.



겔섬유를 유리화하기 위한 열처리계획을 Fig. 3에 보인다. 30°C/h의 승온속도로 800°C까지 단계적인 열처리를 행하였다. 150°C에서의 유지시간은 겔의 미세기공에 부착되어 있는 수분과 용매를 제거하기 위함이고, 250°C와 550°C에서의 유지시간은 각각 겔 내에 잔류하여 있는 유기물의 제거를 위함이다. 700°C와 800°C에서의 유지시간은 겔 내에 존재하여 있는 세공의 제거를 촉진하여 겔의 골격을 강화하기 위함이다.

### 3.3. 겔섬유의 분석

#### 3.3.1. 열처리 온도에 따른 겔의 물리적 성질 변화

Table 1에 본 실험에서 얻어진 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 겔섬유의 열처리 온도에 따른 부피비중(bulk density)과 겔보기비중(apparent density)의 변화를 보인다. 열처리 온도가 증가함에 따라 부피비중의 값은 증가하였지만, 겔보기비중의 값은 큰 변화를 보이지 않으나 800°C에서 열처리하여 얻은 부피비중의 값과 거의 일치하였다. 겔보기비중은 겔의 기질 내부 구조와 폐기공에의 유무에

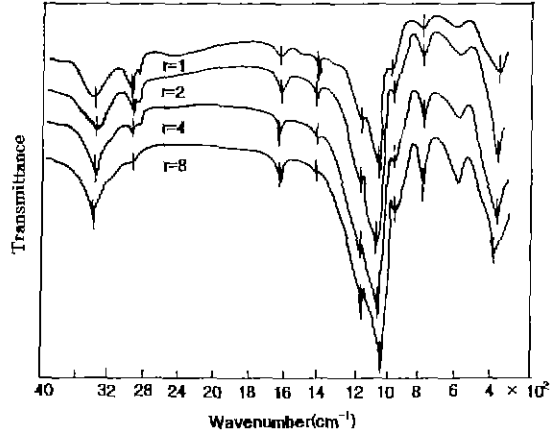


Fig. 4. The IR spectra of 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> gels with various water content after heated at 150°C (the mole ratio of HCl/alkoxide=0.3).

의존하는 값이나 겔 내에는 폐기공이 함유되어 있지 않고, IR분석 결과 저온에서 열처리한 겔의 구조가 본질적으로 유리의 구조와 동등하기 때문이다<sup>13)</sup>. 또한, 열처리 온도가 증가함에 따라 겔의 표면적이 감소하고 잔류기공의 제거로 인한 치밀화 때문이다.

#### 3.3.2. IR분광분석

0.3 mol의 HCl을 사용하였을 때 물의 첨가량 변화에 따른 150°C에서의 건조겔의 IR분광분석을 Fig. 4에 보인다. 물의 첨가량이 증가할수록 Si-O결합에 의한 1200, 1080, 800과 460 cm<sup>-1</sup>의 흡수대와 Si-OH결합에 의한 3420, 1620, 960 cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 증가하였으며, C-H결합에 의한 1460과 2970 cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 감소하였다. 이는 물의 첨가량이 증가할수록 겔 내에 잔존하는 유기물이 감소하고 중합이 더욱 진행되어 Si-O 결합량이 증가하여 SiO<sub>2</sub>의 중합화가 형성되기 때문이다<sup>14)</sup>. 그러나, 본 실험에서는 물의 첨가량이 2 mol 이상인 경우에 용액은 섬유의 인상이 불가능하고 그대로 고화하여 과상의 겔로 변화하나, 섬유의 인상이 가능한 용액(r≤2) 내에는 미반응의 유기물이 다량으로 존재하여 유리화를 위한 열처리시 탄화에 의한 흑화 및 팽포(bloating)현상이 나타나기 때문에 세심한 주의가 요구되었다.

열처리온도에 따른 IR분광분석의 결과를 Fig. 5에 보인다. O-H에 의한 3420, 1620 및 960 cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 열처리온도가 증가함에 따라 OH기가 제거되어 흡수대의 세기가 감소하였으나 700°C까지 가열한 시료에 미량 남아있는 것은 Si-OH기의 다중합 반응이 완전히 진행되지 않아 이로부터 생성된 축합수가 겔의 내부에 미량 존재하기 때문이다. Si-O 결합에 의한 1080, 800 및 460

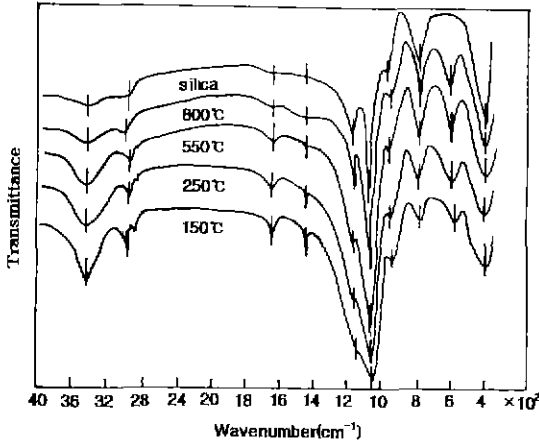


Fig. 5. The IR spectra of a 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> gel with heated at various temperatures obtained from the mole ratios of H<sub>2</sub>O/alkoxide=2 and HCl/alkoxide=0.3 and silica glass fiber.

cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 온도가 증가함에 따라 축합반응에 의해 겔 내에 Si-O 생성량이 증가하여 이들 흡수대의 세기가 점점 증가하였다.

Silica 유리섬유와 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 겔 유리섬유의 IR 흡수대를 비교하면 silica 겔에는 존재하지 않던 600 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대가 나타나는데, 이는 Zr<sup>4+</sup>이온이 SiO<sub>2</sub> 그룹의 망목구조에 침입형으로 존재하여 나타나는 흡수대이다. 따라서, 겔 내에는 Si-O 결합 뿐만 아니라 Zr-O 결합도 존재하여 내일칼리성을 나타나게 된다<sup>6)</sup>.

일반적으로 금속알콕사이드를 이용하여 만든 겔을 가열하면 저온에서도 겔의 내부는 이미 유리 구조와 동등한 구조를 형성하므로, 800°C 로 가열하여 제조한 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 유리섬유는 용융법으로 제조한 silica 유리섬유와 동등한 구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

3.3.3. X-선 회절분석

겔섬유의 열처리온도에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 보인다. XRD 분석 결과 150°C, 600°C 및 800°C로 열처리한 시료 모두 결정화로 인한 피크는 보이지 않으므로 이들 모두 비정질임을 알 수 있었다.

3.3.4. 미세구조 관찰

용액으로부터 인상한 겔섬유의 열처리시, 잔존 유기물에 의한 흑화 및 발포현상과 수축에 의한 균열을 방지하기 위하여 30°C/h의 승온속도로 800°C로 열처리한 유리섬유의 SEM 사진을 Fig. 7에 보인다. 점성의 겔을 유리막대로 인상하였기 때문에 표면은 매끄럽고 균열이 없음을 확인할 수 있었다.

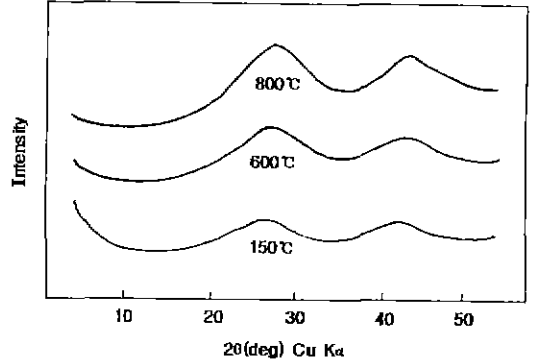


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of a 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> gel with heated at various temperature obtained from the mole ratios of H<sub>2</sub>O/alkoxide=2, and HCl/alkoxide=0.3.

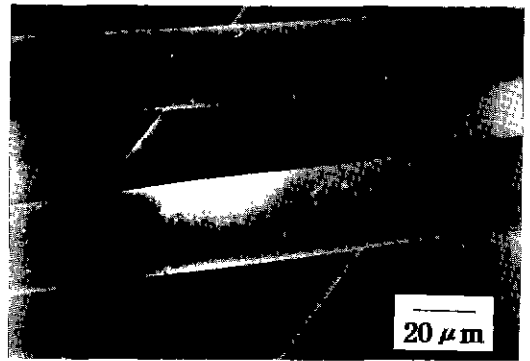


Fig. 7. SEM micrograph of 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> gel glass fiber heated at 800°C.

3.4. 유리섬유-시멘트 혼합시편의 곡강도

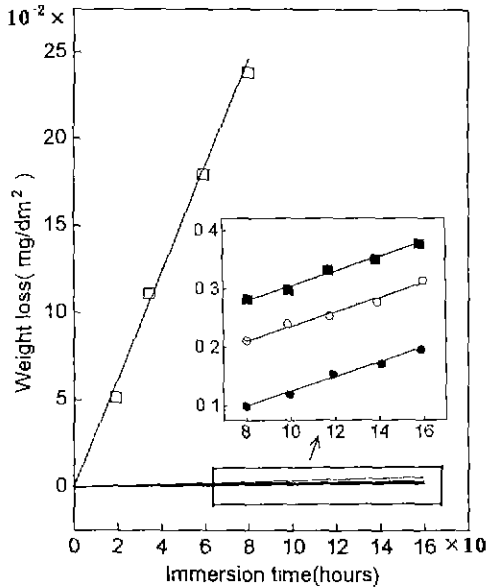
유리섬유-시멘트혼합시편의 곡강도의 값을 Table 2에 보인다. 본 실험에서 제조한 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 유리섬유를 첨가하여 합성한 혼합시편의 경우 25°C의 수조에서 장시간 유지하여도 그 기계적 강도의 값은 서서히 증가하였다. 이는 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 겔 유리섬유가 시멘트의 알칼리 수용액에 대하여 내식성이 강하며, 또한 시멘트의 경화에 의하여 곡강도의 값이 증가하였다<sup>10)</sup>. 반면, E-유리섬유나 A-유리섬유를 첨가하여 혼합한 시편의 곡강도의 값은 첨가한 유리섬유가 알칼리에 의해 침식되어 곡강도의 값은 20ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 유리섬유를 첨가한 경우에 비하여 감소하였다.

3.5. 유리섬유의 내일칼리성 측정

Fig. 8에 ZrO<sub>2</sub>의 함량 변화에 따른 Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리

**Table 2.** Flexural Strength of Cement Paste Samples Reinforced with Fiber Strands after Ageing in Water at 25°C and 30 days, 60 days, 90 days and 120 days

Samplex	30 days	60 days	90 days	120 days
Reinforced with 20ZrO <sub>2</sub> -80SiO <sub>2</sub> fiber	12.98	13.74	14.83	15.39
Reinforced with E glass fiber	11.93	11.75	11.23	10.39
Reinforced with A glass fiber	8.15	8.0	7.69	7.45



**Fig. 8.** Weight loss of Vycor glass and ZrO<sub>2</sub> containing glass exposed 2N-NaOH solution at 25°C (□: Vycor glass, ■: 10ZrO<sub>2</sub>·90SiO<sub>2</sub>, ○: 20ZrO<sub>2</sub>·80SiO<sub>2</sub>, ●: 30ZrO<sub>2</sub>·70SiO<sub>2</sub>).

Vycor 유리의 25°C, 2N-NaOH 수용액에서의 침식량과 침식시간과의 관계를 보인다. ZrO<sub>2</sub>의 함량이 전혀 없는 Vycor 유리의 침식속도는 매우 빨라 알칼리에 대한 내식성이 전혀 없음이 확인되었다. 10 mol% 이상의 ZrO<sub>2</sub>를 함유한 유리는 수일간 침적시킨 후에도 거의 중량감소가 일어나지 않아 ZrO<sub>2</sub>가 내알칼리성의 향상에 우수한 효과가 있음이 확인되었으며, ZrO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 알칼리에 대한 내구성이 향상되었다.

ZrO<sub>2</sub>를 함유한 유리의 Zr<sup>4+</sup>이온은 silica 망목구조의 공극에 침입하여 8개의 산소이온에 둘러싸인 충전도가 높은 유리구조를 형성한다. ZrO<sub>2</sub>를 함유한 유리를 알칼리 용액에 침적시키면 그 표면에 Zr이 풍부한 피막이 형성되어 용액 또는 유리로부터의 이온의 이동을 방해하여 유리의 내알칼리성을 향상시키기 때문이다<sup>17)</sup>.

#### 4. 결 론

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>와 Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 혼합용액의 가수분해와 중합반응 중 젤섬유의 인상 조건을 조사하여 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리섬유를 제조한 후, 기계적 성질 및 내알칼리성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 촉매로서 HCl, 물의 첨가량이 2 mol 이하, 용액의 점도가 10 poise에 도달하였을 때 젤섬유를 손으로 인상하여 30°C/h의 승온속도로 150, 250, 550 및 700°C에서 겔 내에 존재하는 수분 및 유기물과 OH기의 제거를 위하여 10h을 유지하며 800°C로 열처리하여 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리섬유를 제조하였다.

(2) X-선 회절과 IR분광분석 결과 800°C에서 열처리하여 얻어진 유리섬유는 비정질이며 용융법으로 제조한 실리카 유리섬유와 구조적으로 동등하였다.

(3) 유리섬유-시멘트 혼합시편의 곡강도 측정 결과 20 ZrO<sub>2</sub>-80SiO<sub>2</sub> 유리섬유를 첨가한 경우, E 및 A 유리섬유를 첨가한 경우에 비하여 그 값이 50~100% 향상되었으며, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리와 Vycor 유리를 2N-NaOH 용액에 침적하여 내알칼리성을 측정된 결과, Vycor 유리에 비하여 ZrO<sub>2</sub>를 함유한 유리가 알칼리에 대한 내식성이 우수하였다. 이는 Zr<sup>4+</sup>이온의 도입으로 유리를 알칼리 용액에 침적시키면 그 표면에 Zr이 풍부한 피막이 형성되고, 이 피막이 용액 또는 유리로부터의 이온의 이동을 방해하여 유리의 내알칼리성을 향상시키기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Reserach Fund for Advanced Materials in 1993)에 의하여 이루어졌음.

#### REFERENCES

1. A.J. Majumdar and J.F. Ryder, "Glass Fiber Reinfor-

- cement of Cement Product," *Glass Technology*, **9**(3), 78-84 (1968).
2. H.H. Zender, H. Leistner and H.R. Searle, "ZrO<sub>2</sub> Materials for Application in the Ceramic Industry," *Inter-ceram*, **39**(6), 33-36 (1990).
  3. 神谷寛一, 黄尾俊信, 岩中雅文, 坂井章人, 作花濟夫. "ゾル-ゲル法で調製した ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラスの性質," *ジルコニア セラミックス*, **5**, 39-52 (1987).
  4. H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glass," *Angewandte Chemie., Int. Ed.*, **10**, 363-370 (1971).
  5. K. Kamiya and S. Sakka, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems from Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution," *J Mater Sci.*, **15**, 1765-1771 (1980).
  6. M. Nogami, "Glass Preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *J Non-Cryst Sol*, **69**, 415-423 (1985).
  7. M. Nogami and Y. Moriya, "On the Properties of Non-crystalline Films," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 448-452 (1987).
  8. D.Y. Shin and S.M. Han, "Glass Preparation ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by the Sol-Gel Method," *J Kor Ceram. Soc.*, **27**(5), 668-676 (1990).
  9. D.Y. Shin and S.M. Han, "Hydrolysis of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by the Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram Soc.*, **28**(8), 635-639 (1991).
  10. D.Y. Shin, S.M. Han and J.M. Seo, "Preparation of Silica Glass Using TEMOS Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(4), 324-328 (1991).
  11. D.Y. Shin and S.M. Han, "Porous Alkali Resistance Glass Preparation of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(1), 35-40 (1992).
  12. J.M. Seo, S.I. Choi, D.Y. Shin and S.M. Han, "The Preparation of Porous Silica Glass by the Sol-Gel Method: Change of Properties of Gel by Addition of Formamide," *J Kor Ceram. Soc.*, **30**(3), 169-174 (1993).
  13. D.Y. Shin and S.M. Han, "Control of Pore Characteristics of Porous Glass in the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(6), 485-491 (1993).
  14. S.I. Choi, D.Y. Shin, S.M. Han and S.B. Lee, "Effect of Organics Substances in the Preparation of Porous Silica Glass by the Sol-Gel Process," *J. Kor. Ceram Soc.*, **30**(10), 838-844 (1993).
  15. D.Y. Shin and S.M. Han, "The Shape of Polymers Resulted condensation in the Mixed Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> and Zr(O-nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> Solutions," *J. Kor. Ceram Soc.*, **31**(2), 220-226 (1994).
  16. A. Maddalena, M. Guglielmi, V. Gottardi and A. Raccanelli, "Interactions with Portland Cement Paste of Glass Fibers Coated by the Sol-Gel Method," *J. Non-Crystal. Sol.*, **82**, 356-365 (1986).
  17. 野上正行, "金屬アルコキシドのゾル-ゲル法による ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系 多孔質ガラスの作製とその耐アルカリ性," *日本窯業協會誌*, **93**(4), 195-200 (1985).