

## 졸-겔법으로 합성된 $ZrO_2-SiO_2$ 유리전구체의 결정화구조에 미치는 열처리의 영향분석

전 경 수\*

경원대학교 자연과학대학 화학과

(2011. 8. 26. 접수, 2011. 10. 21. 수정, 2011. 10. 21. 승인)

## Influence analysis of heat treatment on crystalline structure of $ZrO_2-SiO_2$ glass precursor synthesized by sol-gel method

Kyung-Soo Chun\*

Department of Chemistry, Kyungwon University, Bokjeung-dong, Sujeong-gu,  
Sungnam-si, Gyeonggi-do 461-701, Korea

(Received August 26, 2011; Revised October 21, 2011; Accepted October 21, 2011)

**요 약:** 내구성 및 내알칼리성이 우수한 다공성 결정화 유리를 제조하기 위하여, zirconium propoxide의 물농도비가 높은 금속알콕사이드를 출발물질로 하여  $xZrO_2-(1-x)SiO_2$  구조의 유리전구체를 졸-겔법으로 합성하였다. 본 연구에서는 유리전구체를 500에서 1,100 °C의 범위에서 열처리하여, 열처리 조건이 유리전구체의 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다. X-선 회절분석에 의하면, 600 °C이상에서 결정피크가 발달하기 시작하였으며, 850 °C이상에 도달하면, 결정성은 확연하게 증가하였다. 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 결정 피크가 발달하며 2θ 값이 35°, 50° 및 60°에서 각각 baddelyite, tetragonal- $ZrO_2$ , zircon의 특성피크를 나타냈다.

**Abstract:**  $xZrO_2-(1-x)SiO_2$  glass precursor with relatively high concentration of zirconium propoxide in metal alkoxide solution was obtained by sol-gel method and then heated at various temperature from 500 to 1,100 °C to investigate the effect of the thermal treatment on the crystalline structure of the glass precursor. Based on X-ray diffraction analysis, the crystalline peak was started to develop at temperature higher than 600 °C, and the crystalline phase was considerably increased at 850 °C or higher. With increasing the thermal treatment temperature, the characteristic peaks, such as baddelyite, tetragonal- $ZrO_2$  and zircon, was shown at 35°, 50° and 60° of 2θ.

**Key words:** sol-gel method,  $ZrO_2-SiO_2$ , glass precursor, heat treatment, crystalline structure

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-750-5380 Fax : +82-(0)31-750-5389

E-mail : chunks@kyungwon.ac.kr

## 1. 서 론

결정화 유리를 제조하는데 많이 사용되고 있는 용융법에서는 제조공정에서 결정상핵 생성물질을 함유하는 원료분말을 1,500-1,600 °C의 고온에서 열처리하여야 한다. 그리고 1,500 °C 이상의 고온에서 용융하여 얻은 비정질의 성형물을 결정화 유리로 재처리하는 결정화공정에서 유리에 불균질한 부분이 존재한다면 결정속도의 차이에 의해 이중결정이 석출되거나, 얼룩, 균열이 발생되기도 한다. 또한 1,500 °C 이상의 고온에서 내화물재료중의 일부가 유리속으로 용융하여 결정화과정에서 물라이트(mullite)가 석출되기도 한다.<sup>1,2</sup>

한편, 졸-겔법에 의한 결정화 유리제조방법은 낮은 온도에서 균질한 유리를 제조할 수 있다는 점 이외에, 비정질 유리에 비하여 경화온도가 높아 내열성이 우수한 특성을 가지고 있다. 또한 유리의 결정크기를 조절하면, 기계적 강도가 큰 미결정 집합체를 만들 수 있을 뿐만 아니라, 유리의 조성을 변화시키면 다양한 열팽창계수를 갖는 균질한 결정유리를 얻을 수 있다. 그러나 출발물질이 고가이며 졸-겔 제조 과정에서 큰 부피변화를 동반함으로써 균열이 쉽게 일어나고 제조기간이 상대적으로 길다는 것은 극복해야만 하는 문제이다.<sup>3</sup>

최근, 기계적 강도, 파괴인성과 화학적 내구성이 우수한 zirconia ( $ZrO_2$ )의 물성을 활용하기 위하여 구조재료 및 핵생성제로서 zirconia를 이용한 졸-겔법으로  $ZrO_2$ - $SiO_2$ 계 결정화 유리를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4,5</sup> 이러한 연구결과에 의해, 금속알루미늄 용액내에서  $ZrO_2$ 와  $SiO_2$ 의 몰농도비가 30%:70%에 이르는 다량의 zirconia를 함유한 결정화 유리제조도 가능하게 되었다.<sup>5</sup> 하지만, 다량의 zirconia를 함유한  $ZrO_2$ - $SiO_2$ 계 결정화 유리를 졸-겔법으로 제조하는 과정에서 결정화 유리의 결정화 구조를 선택적으로 제어할 수 있는 방법에 대한 연구는 아직도 미진한 상태이다.

본 연구에서는 내구성 및 내열갈리성이 우수한 다공성 결정화 유리를 제조하기 위하여, zirconium propoxide의 몰농도비가 높은 금속알루미늄을 출발물질로 하는 졸-겔반응을 실시하였다. 금속알루미늄 용액으로 zirconium propoxide ( $Zr(OC_3H_7)_4$ )와 TEOS (tetraethylorthosilicate,  $Si(OC_2H_5)_4$ )를 선택하였고, zirconium propoxide와 TEOS의 몰비가 30%:70%로 하는  $30ZrO_2$ - $70SiO_2$ 계 유리 전구체를 합성하여 결정화 유리를 제조하였다. 본 연구에서는 특히, 가열처리 온도가

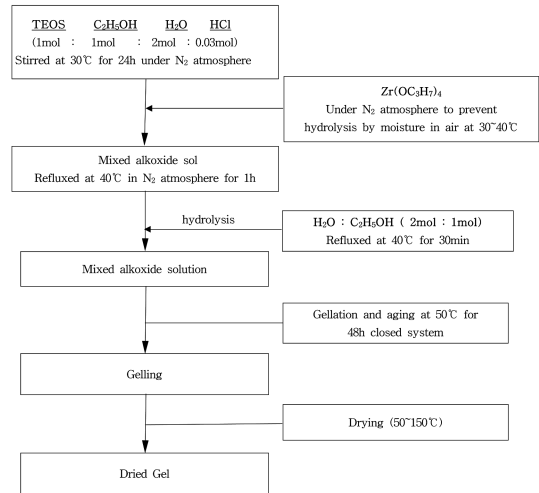


Fig. 1. Flow chart for preparation of  $30ZrO_2$ - $70SiO_2$  gel from Sol-Gel method using high concentration of metal alkoxides.

Table 1. Compositional ratio of starting alkoxide solutions

Reagent	$Si(OC_2H_5)_4$	$Zr(OC_3H_7)_4$	$C_2H_5OH$	$H_2O$	HCl
Mole	0.70	0.30	1.00	2.00	0.03

$30ZrO_2$ - $70SiO_2$ 계 합성겔체의 결정상 변화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 X-선 회절법과 적외선 흡수 분광법을 적용하여 결정구조변화를 분석하였다.

## 2. 실험

$30ZrO_2$ - $70SiO_2$ 계 유리 전구체를 사용하는 졸-겔법으로 제조되는 유리합성 반응경로에 대하여 Fig. 1에 나타내었다. 또한 Table 1에 각 반응물간의 몰비를 제시하였다. 본 연구에서는 250 mL 용량의 3구 둥근 플라스크를 반응기로 사용 하였고, 실리콘 오일로 증탕하여 반응온도를 조절하였으며, 용매 증발을 억제하기 위하여 환류 냉각기를 장착하였다. 금속 알루미늄들은 반응성이 높아서 공기 중에 있는 수분과 접촉하여 쉽게 가수분해 되거나 이산화탄소와 반응하기 때문에 반응기 내부는 질소 분위기 상태에서 실험하였다. 한편, 균질한  $30ZrO_2$ - $70SiO_2$ 계 전구체 용액을 얻기 위해 1몰의 TEOS에 에탄올을 혼합하고 촉매로써 HCl을 넣은 후 부분 가수분해 하기 위해서는 물을 3구 둥근 플라스크에 넣고 실온에서 30 min 교반하여 부분 가수분해 하였다. 그리고  $Zr(OC_3H_7)_4$ 의 에탄올에 의한 알콜리시스로 얻어진  $Zr(OEt)_4$  분산액을 부분 가수분

해 된 TEOS에 혼합시켜 1 h 교반하였다. 그 후에 가수분해와 축중합 반응을 위해 40 °C로 유지하면서 합성된 졸의 가수분해를 위해 물을 가한 후 밀봉하여 건조기 50 °C에서 겔화를 진행시켰다. 자세한 실험조건에 대해서는 기 보고된 실험조건을 활용하였다.<sup>6</sup>

졸-겔법으로 합성된 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub>계 유리 전구체는 건조공정이 완료된 이후에, 500, 600, 700, 850, 900 및 1,100 °C에서 소결반응을 추가로 실시하여 최종적인 유리제품을 제조하였다. 소결반응이 완료된 샘플에 대해서는 결정질 상전이 변화 상태를 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 D/max-2C X-선 회절 분석기를 사용하였다. 또한 결합 구조 변화를 관찰하기 위하여 일본 Shimadzu사의 FT-IR 8700 적외선 분광기를 사용하여 분석 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub>계의 X-선 회절분석

Fig. 2는 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub>계 유리 전구체를 500 °C에서 1,100 °C까지의 온도에서 10 h 동안 소결시키고,

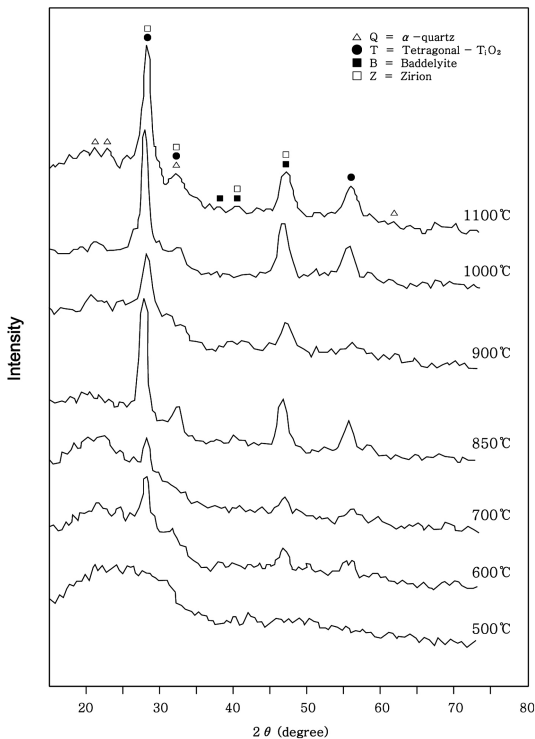


Fig. 2. XRD patterns of 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub> gel after heat treatment for 10 hours.

각각의 온도에서 소결처리된 전구체들에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 500 °C에서는 산봉우리 모양으로 비정질 형태의 결정구조를 나타내었지만, 600 °C에서 결정피크가 발달하기 시작하였고, 850 °C 이상에서는 결정피크가 확연하게 발달하여 결정상이 증가함을 확인할 수 있었다. 그리고 2θ가 23° 부근에서 β-quartz가 나타났고, 30°, 35° 부근에서는 d값이 2.94 Å, 2.60 Å인 tetragonal-ZrO<sub>2</sub> 결정 피크가 나타났다. 그리고 2θ가 50°에서는 d값이 1.80 Å인 baddelyite-ZrO<sub>2</sub>가 나타났으며, 2θ가 60°에서는 2.54 Å의 d값을 가진 zircon 결정형태로서 나타남을 확인할 수 있었다.<sup>7,8</sup> 이러한 현상은 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리결정구조가 소결온도가 올라감에 따라서 정방정구조에서 단사정 구조로 전이가 일어났음을 의미한다.

한편, 열처리 온도가 높아짐에 따라 2θ 값이 41°에서 d값이 2.1 Å인 baddelyite 결정형태가 나타났고, 65° 부근에서는 d값이 1.41 Å인 hexagonal 결정형태의 Zr만이 분리함을 확인할 수 있었다. 이는 동질이상인 지르코니아가 단사정-정방정의 전이를 일으킬 때 부피변화가 크기 때문에 균열이 생기면서 분리되는 것으로 추정되었다.

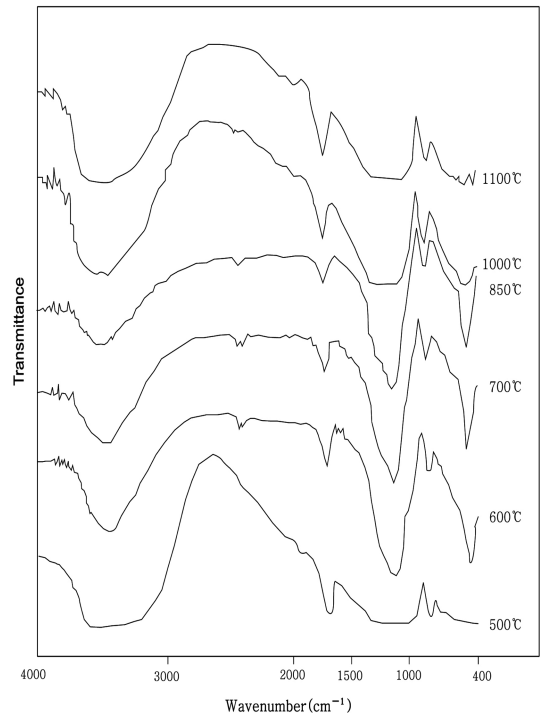


Fig. 3. FT-IR spectra of 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub> gel after heat treatment for 10 hours.

### 3.2. 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub>계의 적외선 흡수 분광 분석

Fig. 3은 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub>계 건조 겔체를 X-선 회절 분석과 같은 온도별로 열처리 하여 얻어진 소결시료에 대한 결합구조를 적외선 흡수분광법으로 분석한 결과이다. 각각의 결과들을 비교해 보면, 3,000~3,400 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크는 소결시료의 기공에 흡수되어 있었던 흡착수에 의한 O-H의 신축진동에 의한 것으로서 제조된 유리시료가 다공성 물질임을 보여주고 있다. 그리고 H-O-H의 굽힘 진동에 기인하는 1636 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 열처리 온도가 증가함에 따라 흡수강도가 감소하였으며, Si-O-Si의 비대칭 신축진동을 보여주는 1,080~1,200 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수피크도 열처리 온도가 증가함에 따라 강도가 감소하였다. 이러한 현상은 겔체내에 존재하는 SiO<sub>2</sub> 결합량이 증가함으로써 SiO<sub>2</sub> 중합화가 진행되었음을 보여준다.<sup>9</sup>

또한, 800 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 흡수 피크는 SiO<sub>2</sub> 그룹들의 고리구조에 기인하는 것으로서 열처리 온도가 높아짐에 따라 흡수띠의 폭만이 현저히 좁아졌다. 600 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 피크는 Zr-O 굽힘 진동에 기인하는 것으로 Zr<sup>4+</sup>이온이 SiO<sub>2</sub>그룹의 망목구조에 침입형으로 존재하여 나타나는 것이다.<sup>9</sup> 따라서 졸-겔법으로 제조된 유리샘플 내에는 Si-O결합과 Zr-O결합이 모두 존재하게 되어 내알칼리성을 나타내게 된다.<sup>9,10</sup> 하지만, 460~470 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 O-Si-O의 변형 진동에 의한 흡수피크는 열처리 온도가 높아질수록 그 강도가 증가하였고 모양도 뚜렷하게 나타났다. 이러한 현상은 열처리 온도가 높아지면서 실리카 망목구조를 나타내고 있는 흡수띠 (1,080~1,200 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 460~470 cm<sup>-1</sup>) 피크의 폭이 좁아지고 강도는 커지게 되는 것으로, 열처리에 의해 Si-O결합이 형성되어 그 구조가 보강되고 있는 것으로 판단된다.<sup>11</sup>

## 4. 결 론

금속 알콕사이드 용액 내에서 zirconium propoxide와 TEOS의 몰비가 30:70인 고농도의 zirconium propoxide를 출발물질로 하는 졸-겔반응으로 30ZrO<sub>2</sub>-70SiO<sub>2</sub>계

유리 전구체를 합성하고, 열처리 온도가 내열 알칼리 결정화유리의 결정성과 구조상에 미치는 영향을 조사하였다. X-선 회절분석에 의하면 열처리 온도가 증가함에 따라 결정 피크가 발달하며 2θ 값이 35°, 50° 및 60°에서 각각 baddelyite, tetragonal-ZrO<sub>2</sub>, zircon의 특성피크를 나타냈으며, 이는 결정구조가 지로코니아와 동질이상임을 알 수 있었다. 적외선 흡수 분광 분석에 의해 파장 460~470 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup> 및 1,080~1,200 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 Si-O-Si구조이고, 600 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 Zr-O, 1610 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 H-O-H 구조로 확인되었다.

## 감사의 글

이 논문은 2011년 경원대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (KWR2011-R289).

## 참고문헌

1. B. K. Kim et al., 'Inorganic Industrial Chemistry', Chung-Mun-Gak, Seoul, 1991.
2. J. H. Lee, 'Optical Glass', Bando Publication, Seoul, 1991.
3. C. W. Turner, *Ceram. Bull.*, **70**, 1487-1492 (1990).
4. Y.-H. Kim and S.-Y. Bae, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(2), 267-275 (1997).
5. D.-Y. Shin, S.-M. Han and W.-S. Kang, *J. of the Korean Ceram. Soc.*, **37**(1), 50-56 (2000).
6. K. S. Chun and Y. H. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **21**(2), 123-128 (2008).
7. A. S. T. M. X-ray diffraction Index card file No. 31-707 (1991).
8. A. S. T. M. X-ray diffraction Index card file No. 6-0266 (1991).
9. M. Nogami, *J. Non-Crystal. Solids*, **69**, 415-419 (1985).
10. R. H. Stolen and C. Z. Walarfen, *J. Chem. Phys.*, **64**(6), 2623-2632 (1976).
11. J. C. Debsikdar, *J. Non-Crystal. Solids*, **87**, 343-349 (1986).