

Sol-Gel 법에 의한 ZrO_2 Ceramic Fiber 제조

김선욱·김성송·W.C. LaCourse*

산업과학기술연구소(RIST)

*N.Y. State College of Ceramics, Alfred University, Alfred N.Y.

(1990년 5월 10일 접수)

ZrO_2 Ceramic Fiber Fabrication by Sol-Gel Processing

Sunuk Kim, Sung Soong Kim and W.C. LaCourse*

Ceramics Lab. RIST, Pohang, Korea

*N.Y. State College of Ceramics, Alfred University, Alfred N.Y.

(Received May 10, 1990)

요 약

2,4-pentanedione 을 이용, 안정화된 Zirconium alkoxide 로 ZrO_2 gel fiber 를 제조하였으며 1500°C 까지 열처리하여 상변화와 그에 따른 fiber 의 미세구조를 관찰하였다. ZrO_2 fiber 는 500°C 부근에서 tetragonal 상을 형성하기 시작하며 1000°C 에서 열처리 후에는 monoclinic 상을 형성하고 1500°C 의 열처리 후에는 다시 tetragonal 상을 형성하나 상온에서는 monoclinic 상이 관찰된다. 열처리 후의 fiber 에서는 냉각중 tetragonal → monoclinic 상전이에 의한 체적증가로 fiber 의 grain boundary 를 따라 발생한 많은 crack 들이 발견되었다.

ABSTRACT

Zirconia gel fibers were fabricated by sol-gel processing using zirconium alkoxides and 2, 4-pentanedione. Their phase transformation and microstructural evolution were studied after heat treatments up to 1500°C. Tetragonal ZrO_2 began to form at 500°C and followed by monoclinic, tetragonal phase during subsequent heat treatments at 1000, 1500°C for 1hour respectively. During cooling from 1500°C, cracks were created, propagated along grain boundaries due to the volume change from tetragonal to monoclinic transformation.

1. 서 론

유리는 용융온도가 낮고 용융점 부근에서 일정한 모양으로 성형할 수 있는 점도를 가지므로 유리섬유 제조가 용이하나 용융온도가 높은 내화물용의 산화물은 용융에 의한 방법으로는 섬유제조가 불가능하다.

Ceramic fiber 는 대부분 oxychloride, acetate,

nitrate 등을 사용, 저온(상온) 화학합성을 이용해 섬유형태로 성형한 후 열처리하여 oxide 섬유로 제조할 수 있다^{1,2)}.

Sol-Gel 법으로 ceramic 섬유를 제조하기 위하여는 우선적으로 적당한 점도를 갖는 fiberizable sol 을 준비하는 것이 중요하다. Metal alkoxide 를 이용한 섬유제조용 sol 은 용액중의 precursor 를 1차원적인 중합체를 형성하도록

조건을 조절하여야 한다³⁾.

Sakka²⁾는 SiO₂ fiber 를 제조하기 위하여 TEOS(tetra ethyl ortho silicate)에 첨가되는 물의 양을 제한하고 낮은 pH 영역에서 fiber 를 만들 수 있는 sol 을 준비하였다. 이 조건에서 Si alkoxide sol 은 1차원적인 싹형 구조를 가지며 용이하게 fiber 모양으로 싹형을 할 수 있게 된다^{3,4)}.

ZrO₂ fiber 의 제조 방법으로는 Zr 염 용액에 유기질 첨이나 섬유를 담고어 난후 인소하면 무기질의 섬유상 물질만 남게하여 섬유를 제조하는 방법(일명 Relic process 라고 함)⁵⁾, Zr acetate⁶⁾, Zr oxychloride⁷⁾ 등의 용액을 이용, fiber 를 제조하는 방법들이 개발되었다

본 연구에서는 Zr alkoxide 만으로는 fiber 의 개조가 불가능 하기때문에 지금까지 개발된 방법과는 달리 alkoxide 에 2, 4-pentanedione(이하 HACac 로 칭함)을 첨가하여 ZrO₂ ceramic fiber 제조가 가능한 sol 을 준비하고 fiber 를 제조하는 방법과 열처리에 따른 ZrO₂ 섬유의 결정화 및 미세구조를 조사하였다.

2. 실험방법

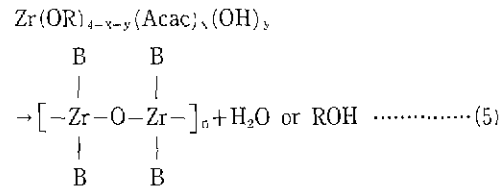
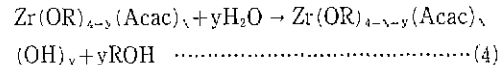
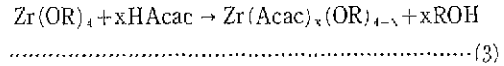
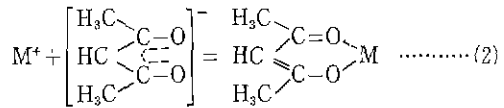
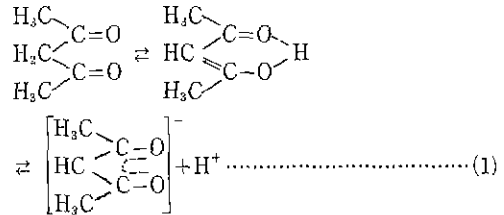
ZrO₂의 fiberizable sol 은 Zr(OBuⁿ)₄ 혹은 Zr(OPrⁿ)₄와 HACac 을 ethyl 내지 iso-propyl 알콜에 1 : 0.25~1 : 2 의 mol 비로 혼합하여 준비하는데 알콜의 부피는 보통 1.1이면 적당하나 조건에 따라 증감이 가능하며 알콜의 양은 준비된 sol 의 fiber 를 재조할 수있는 성질에 큰 영향을 미치지 않는다³⁾. 혼합된 용액에 0.1~0.2mol 비의 HCl 을 첨가하고 물의 총함량은 1mol 비 이하로 하였다. 혼합된 sol 을 aging 시켜 본 조성의 방사가 가능한 점도인 20~100poise 의 점도*에 도달하면 0.1~0.3mm 직경의 방사구를 갖는 회전 방사기에 넣고 3,000~8,000rpm 의 속도로 회전시키면 ZrO₂ gel fiber 제조가 가능하게 된다. 제조된 fiber 를 150℃의 건조로에 넣어 free 알콜 및 수분을 1일간 증발 건조시킨다. 건조된 gel fiber 는 500, 1000, 1500℃에서 각 1시간씩 열처리 후 I.R Spectroscopy 로 유기물의 잔류여부를 관찰하고 상변화와 미세구조는 XRD 와 SEM 으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Zr alkoxide sol 의 반응

Zr alkoxide 와 HACac 를 혼합하면 다음 식과 같이 반

응이 진행된다. HACac 는 일반적으로 ionization 에 의해 대부분의 금속과 안정한 화합물을 형성하는 특성⁸⁾이 있으므로 첨가되는 HACac 는 Zr 과 매우 안정한 결합을 형성하며 치환되는 alkyl 그룹 수는 HACac 첨가량에 비례한다.



여기서 B = OR 내지 Acac 이다.
Zr alkoxide 의 반응성이 높은 4개의 alkyl 그룹중 일부를 Acac 그룹으로 대체하면 그 만큼의 반응성이 높은 그룹의 속도를 느리게 하는 역할을 하므로 빠른 속도로 반응하는 alkoxide 의 반응속도 조절이 가능하게 된다¹⁰⁾. 식 (3)~(5)의 HACac 의 첨가량 외에도 fiber 제조가 가능한 sol 을 준비하는 데에는 첨가되는 물의 양도 중요한 역할을 하는데 물이 과량으로 첨가되면 3차원적으로 중합반응이 진행되어 monolithic gel 을 형성하므로 섬유제조가 불가능 하게 되므로 물의 양을 제한하여야 한다.

3.2. ZrO₂ fiber 제조 및 열처리

ZrO₂ gel fiber 는 aging 하여 점도가 20~100 poise 에 도달하면 회전방사하여 fiber 를 제조할 수 있게 된다. 방사구의 직경과 sol 의 점도에 따라 회전속도를 조절하여 fiber 를 제조하나 점도가 100poise 이상 증가하면 방사하여 fiber 를 제조하기가 곤란해진다.

* Brookfield Viscometer 를 사용

gel fiber는 1500°C에서 1시간 열처리하면 1μm~15μm 직경의 ZrO₂ fiber가 된다.

제조된 gel fiber는 400~600°C의 열처리로 대부분의 유기물의 제거된다. Fig.1의 IR spectra에서 관찰되는 gel fiber의 Acac 그룹과 iso-propyl 그룹에 의해 나타나는 흡수대(absorption band)들이 500°C의 열처리 후에는 1500°C에서 열처리한 것과 유사한 spectrum을 갖고 있음을 알 수 있다.

열처리 전 gel fiber의 I.R. spectra에서 관찰되는 흡수대의 위치는 3400, 1576, 1533, 1448, 1364, 1285, 1028, 646cm⁻¹으로 3400cm⁻¹의 흡수대는 gel fiber내의 물에 의한 것이고 1576, 1533cm⁻¹는 Zr에 결합되어 있는 Acac 그룹의 C-O stretching에 의한 것으로 독립되어 HACac로 존재할 때에는 1700cm⁻¹ 부근에서 관찰된다¹⁾. 나머지 흡수대는 Acac과 iso-propyl 그룹에서 대부분 같이 관찰되는 흡수대로서 본 연구에서 그 이상의 자세한 규명은 실시하지 않았으며 I.R. spectrum에 의한 유기물의 제거가 완료되는 온도를 파악하고자 하였다. 그 결과 대부분의 수분과 유기물이 500°C 정도의 열처리로 제거됨을 알 수 있다.

ZrO₂ fiber는 약 500°C 이상의 온도에서 유기물이 제거되며 pyrolysis에 의해 잔류 alkyl 그룹, 혹은 Acac 그룹이 동종의 그룹이나 잔류 OH 그룹과 반응, 결합을 형성하며 소결이 진행되어 강도가 증가하게 된다. 500°C보다 낮

은 온도에서는 유기물이 점차 제거되기 시작하지만 소결이 이루어지지 않은 상태로 취급시 쉽게 부서지는 정도로 약한 강도를 갖는다. 유기물이 제거된 후 더 높은 온도에서 열처리를 하여야만 gel fiber의 소결이 이루어져 강도를 증가시킬 수 있다. 1000°C~1500°C의 열처리후 bulk fiber의 부피는 60~80% 감소된다. ZrO₂세라믹 fiber의 직경이 크면 강도의 급격한 감소²⁾가 예상되며 1μm 이하일 경우에는 인체내에 흡입되어 치명적인 환경 공해문제가 발생되므로³⁾ 3~5μm가 적합하며 상용되는 단일용 fiber도 이 범위에 속한다.

3.3. ZrO₂ fiber의 상변화

본 실험에서 monoclinic과 tetragonal 상의 격자간 거리(회절이 일어나는 d)값은 2.8Å (=31.4° in 2-theta) 이하에서는 유사한 값을 가지며 대부분 중복되거나 부근의 두개의 peak가 한개로 합쳐 나타나는 경우가 많으므로 두상이 공존하는 본 실험의 ZrO₂ fiber 상변화는 monoclinic과 tragonal 상의 주 회절 peak인 28.16, 31.4와 29.86의 회절각(2θ)을 이용 상변화를 관찰하였다.

Fig.2의 500°C에서 1시간 열처리된 ZrO₂ fiber의 XRD pattern은 거의 비정질에 가까우나 그중 발달되기 시작하는 main peak는 tetragonal ZrO₂의 main peak와 일치하여 ZrO₂ fiber 중에 tetragonal상이 형성되고 있음을 보

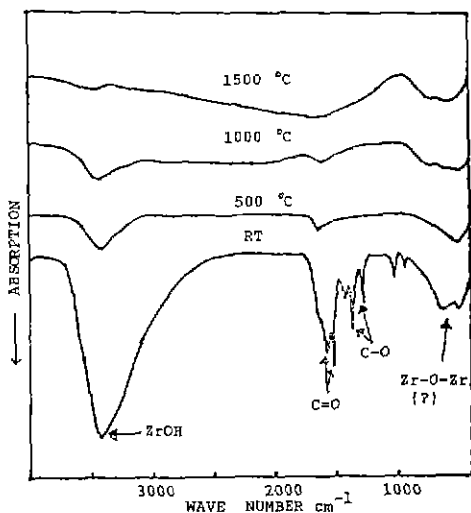


Fig.1. FTIR spectra of ZrO₂ gel fibers heat treated at different temperatures.

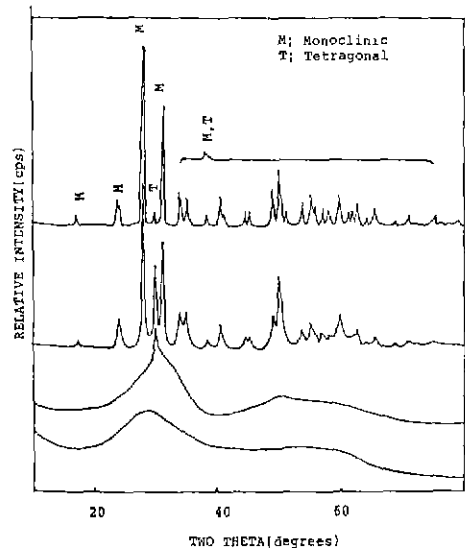


Fig.2. X-ray diffraction patterns of pure zirconia gel fibers after heat treatments at 150, 500, 1000, 1500°C (bottom to top) for 1 hour respectively.

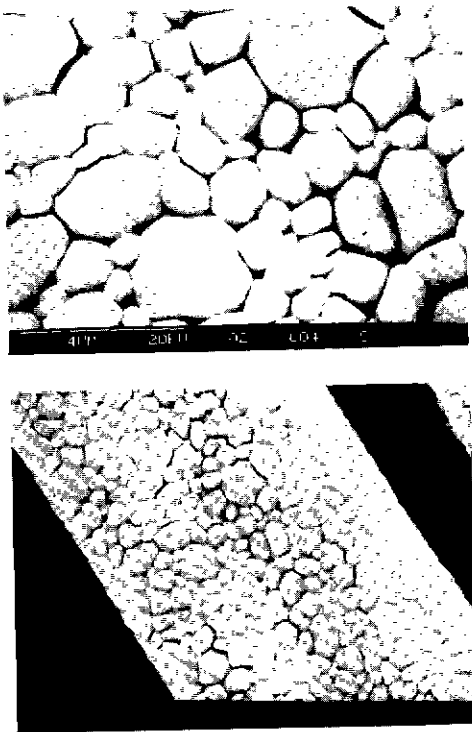


Fig. 3. SEM electronmicrographs of pure zirconia fiber after heat treatment at 1500°C for one hour

여 주고 있다. 고온 상이 gel matrix의 첫 번째 결정상으로 나타나는 이유는 gel 상태와 가장 가까운 구조를 갖는 고온상이 적은 에너지로 쉽게 결정화될 수 있기 때문이다¹²⁾. 600°C 열처리 후에는 monoclinic 상으로 전이되고 1000°C에서는 다시 tetragonal 상이 발달되기 시작하며 1500°C에서 열처리 후 상온으로 냉각 후에는 monoclinic 상이 관찰되었다. 1500°C에서 fiber는 tetragonal 상이었을 것이나 냉각 중 tetragonal → monoclinic 상전이를 한 것으로 예상되며 이를 Fig. 3의 1500°C에서 열처리한 ZrO_2 fiber의 미세구조가 뒷받침해 주고 있다. Fig. 3의 S.E.M. 사진은 tetragonal → monoclinic 상전이에 동반되는 부피 변화에 따른 stress에 의해 grain boundary를 따라 crack이 매우 심하게 형성되어 있음을 보여주어 순수 ZrO_2 의 기계적 강도가 상변화에 의한 체적 변화에 의해 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 또한 균열이 일어난 부분이 날카로운 것을 냉각시 상변화로 인한 부피 변화로 균열이 형성되었음을 뒷받침 해준다.

4. 결 론

1) Zr alkoxide를 단독으로 사용시 alkoxide의 빠른 반응속도로 인해 sol의 준비가 어려우나 HAcac을 적당량(0.25~2mol 비/Zr) 사용하여 alkoxide의 alkyl 그룹을 Acac 그룹으로 대체하면 alkoxide는 그만큼 안정한 특성을 갖고 용이하게 ZrO_2 fiber를 제조할 수 있는 sol을 준비할 수 있고 고온용(2000°C 이상) 단열체로 사용되는 ZrO_2 fiber를 제조할 수 있는 새로운 방법을 제시하였다.

2) 본 실험에서 제조된 ZrO_2 섬유는 가열시 tetragonal → monoclinic → tetragonal의 순으로 전이하고 냉각시 tetragonal → monoclinic으로 전이하며 체적 변화에 의해 입체면을 따라 균열이 발생하였고 날카로운 입체면들이 냉각시에 균열이 발생했음을 입증한다.

3) 제조된 ZrO_2 fiber가 높은 강도를 요구하는 용도로 사용될 때는 균열이 발생치 않도록 결정상을 안정화시킬 필요가 있다.

REFERENCES

1. E. Leroy et. al, "Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gels," pp.219-231 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* edited by L.L. Hench & D.R. Ulrich, John Wiley and Sons Inc. NY, 1984.
2. W. W and B.V. Perov, *Strong Fibers* (1985) North Holland, pp.117-120. 135-136.
3. K. kamiya & S. Sakka, "Preparation of Refractory Oxide Fibers from Metal Alcholates," *Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics* (1978) Japan, pp 614-618.
4. S. Sakka & K. Kamiya, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO_2-SiO_2 and $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ Systems form Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mat. Sci.* **15** pp.1765-1771, (1980).
5. U.S. Patent No. 3860529 (1968).
6. T. Kokubo et. al, "Preparation of Amorphous ZrO_2 Fibers by Unidirectional Freezing of Gel," *J Non-Cryst. Sol.*, **56** pp.411-416, (1983).

7. M.J. Morten et al. "Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gels," in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* edited by L.L. Hench & D.R. Ulrich, John Wiley and Sons Inc. NY, 1984.
8. S. Kim, "The Use of Titanium di iso-propoxy bis-acetylacetonate and The Formation of TiO_2 and TiO_2-SiO_2 Soils, Gels and Glasses," Ph. D. Thesis, Alfred University, Alfred (1986)
9. F. A. Cotton & G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed: John Wiley & Sons, N.Y. 1980 pp 166-167
10. S. Kim & W. C. LaCourse, "Fabrication of TiO_2 , TiO_2-SiO_2 Gels and Their Crystallization Behaviors," Submitted to J. Ceram. Soc. of Korea (1990)
11. S. Kim & W.C. L. Course, Hydrolysis of Double Alkoxide," Submitted to J. Ceram. Soc. of Korea (1990)
12. A. Matthews, "The Crystallization of Anatase and Rutile form Amorphous TiO_2 under Hydrothermal Conditions," *American Mineralogist* vol. 61 pp 419-424, 1976.