

에어로겔의 소결에 의한 실리카 유리의 제조

김동준 · 현상훈

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 12월 28일 접수)

Preparation of Silica Glasses via Sintering of Aerogels

Dong-Joon Kim and Sang-Hoon Hyun

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received December 28, 1996)

요 약

에어로겔을 소결하여 빠른 시간 내에 100% 재현성 있게 고순도 실리카 유리로 전이시킬 수 있는 공정이 최적화되었으며, 1100°C까지 0.1°C/min의 승온 속도로 열처리하여 제조한 실리카 유리의 밀도는 2.197 g/cm³이었다. 합성 실리카 유리(두께 = 5 mm)는 NIR 범위에서 92%의 높은 광투과도를 갖는 동시에 곡강도(162 MPa)와 경도(778 kg/mm²) 면에서도 상당히 우수한 기계적 물성을 갖고 있었다.

ABSTRACT

A fast process for producing pure silica glasses with the reproducibility of 100% by means of sintering of silica aerogels was optimized. The density of silica glasses synthesized by heat-treating upto 1100°C with the heating rate of 0.1°C/min was 2.197 g/cm³. Synthetic silica glasses(5 mm thickness) exhibited the transmittance of 92% in the near IR range as well as they had the excellent mechanical properties such as flexural strength of 162 MPa and hardness of 778 kg/mm².

Key words : Silica glass, Silica aerogel, Supercritical drying, Initial pressure method

1. 서 론

가시~근적외(0.4~2.5 μm) 광투과 특성을 갖는 focus lens나 image intensifier 등의 야간 투시용 또는 laser를 이용한 거리측정용 광학시스템은 현재 그 응용 분야가 날로 확대되어 가고 있다. 가시~근적외 투과 유리 재료로는 fused quartz, vitreous silica glass, 소다석 회유리, barium titanate glass 및 arsenic trisulphide glass 등이 있다. 이들 중에서 실리카 유리는 절단과 가공 등이 용이하며 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 열팽창계수가 $0.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 매우 낮기 때문에 열충격에 강하고 경도가 높은 장점을 갖고 있다.

실리카 유리의 제조 방법은 크게 용융법과 졸-겔법으로 구별할 수 있다. 일반적으로 용융법은 약 2000°C 정도의 높은 용융/성형 온도가 요구되어지나 졸-겔법은 용융 온도보다 상당히 낮은 온도에서 겔을 열처리하여 고순도의 균일한 유리를 합성할 수 있는 적합한 방법¹⁾으로 알려져 왔다. 반면에 졸-겔법으로 실리카 유리를

제조하기 위해서는 균열이 없는 monolith 형태의 건조겔을 재현성있게 제조해야만 한다. 따라서 습윤겔의 건조시 균열 발생의 원인이 되는 기공크기 분포에 따른 모세관 압력차를 최소화하여 균열이 없는 건조겔을 제조하는 방법들이 개발되었으나 이들 방법들은 오랜 시간의 건조 공정과 재현성 등의 문제들이 제기되고 있다. 이와는 달리 초임계건조 공정은 균열이 없는 monolith 형태의 건조겔을 빠른 시간 내에 재현성있게 제조할 수 있는 방법으로서²⁻⁵⁾ 초임계건조법으로 합성한 실리카 에어로겔을 단순히 열처리함으로써 성형이나 가공 단계 및 첨가제 등에 의한 불순물의 제거 없이 용융법으로 제조한 고순도 실리카 유리와 유사한 특성을 갖는 치밀한 유리로 쉽게 전이시킬 수 있다.⁶⁾ 그러나 에어로겔은 높은 다공성을 갖는 비정질 물질로써 내부에 유기물과 수산기들이 구조적으로 혹은 흡착된 상태로 잔존하므로 에어로겔을 유리화시키기 위해서는 비정질 상태를 유지한 채로 기공과 불필요한 화학물질들을 제거하기 위한 열처리 조건에 대한 연구는 필수적

이라고 할 수 있다.

본 연구는 합성 실리카 에어로겔의 응용 연구로서 높은 광투과 특성을 갖는 고순도 실리카 유리의 합성을 위하여 승온 속도 및 유지 시간과 같은 열처리 조건을 변화시켜 가면서 실리카 유리를 제조한 후 광투과 특성과 물리적 성질을 비교 분석하여 에어로겔의 유리화에 대한 최적조건을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 에어로겔의 소결

고순도 실리카 유리의 제조를 위하여 본 논문의 전편^{7a)}에서 선정된 최적의 초임계조건 조건에서 합성한 실리카 에어로겔을 출발 물질로 사용하였다. 즉, 실리카 에어로겔은 초기가압법(초기압=400 psig)에 의하여 250°C와 1350 psig에서 합성되었으며, 0.1 g/cm³의 밀도와 95%의 기공율을 갖는 직경이 6 cm 그리고 두께가 1.0~2.3 cm인 디스크 타입이었다. 합성 실리카 에어로겔을 균열이 없는 고순도 실리카 유리로 전이시키기 위하여 Table 1에서와 같이 열처리 조건을 변화시켰다. 본 논문의 전편⁸⁾에 의하면 1000°C에서 열처리한 에어로겔은 75% 정도의 높은 다공성을 갖기 때문에 잔존 유기물의 확실한 제거와 1000°C 이전의 기공 구조의 변화가 유리화에 미치는 잔존 기공의 영향을 규명하기 위하여 1000°C까지의 승온 속도와 1000°C에서의 유지 시간을 각각 0.1°C/min~10°C/min와 10 시간 이내의 범위에서 변화시켰다. 에어로겔의 소결이 급격하게 시작되는 1000°C 이상에서는 에어로겔의 유리화 중 빠른 승온 속도에 의해 발생할 수 있는 bloating 이나 foaming 현상을 억제하기 위하여 0.1°C/min와 1°C/min의 낮은 승온

속도로 열처리하였다. 최종 열처리는 에어로겔이 결정화되지 않도록 하기 위하여 1100°C에서 유지 시간을 변화시켜 가면서 소결하였다.

2.2. 유리의 물성 분석

합성 실리카 에어로겔을 유리화시키기 위한 최종 소결 온도를 결정하기 위하여 에어로겔을 1200°C까지 열처리한 후 X-선 회절분석을 행하였다. 또한 열처리 조건 변화에 따른 밀도, 광투과 특성, 강도 및 경도 등의 물성 변화를 연구하였다. 유리의 밀도 측정은 아르키메데스의 원리에 의한 함수법(ASTM C 373-72)에 의하였으며, 합성 유리의 광투과 특성 및 강도와 경도를 측정하기 위하여 다음과 같이 시편의 표면을 연마하였다. Canada balsam(Hayashi Pure Chemical Industries, Japan)으로 시편을 Lapping Machine(SW-06, Shuwa, Japan)에 접착시켜 diamond plate로 전처리한 후 5.4 μm의 cerium oxide(Lensmax R Polishing Compound, Ceracoa Inc., U.S.A)를 이용하여 Grinding machine(SGM-6301, Shuwa, Japan)으로 시편 양쪽 표면을 거울면으로 만들었다. UV/VIS/NIR Spectrophotometer(Lambda 19, Perkin Elmer, U.S.A)에 의하여 광투과 특성을 비교 분석하였으며, 소결 유리 내에 잔존하는 OH에 의하여 생성된 기공의 모양 및 분포를 금속현미경에 의해서 분석하였다. 유리의 기계적 특성은 시편의 모서리를 rounding한 후 UTM(H10K-C, Hounsfield, U.K)을 이용한 3점 꺾임 강도에 의하였으며, 경도는 거울면으로 연마된 면을 Digital microhardness tester(MXT-CX, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 100 g중의 하중으로 압입한 후 Vickers 경도 값으로 구하였다.

Table 1. Heating Schedules for the Preparation of Pure Silica Glasses

Heating Schedule		Heating Rate (°C/min)	Soaking Time (h)	Heating Rate (°C/min)	Soaking Time (h)	Heating Rate (°C/min)	Soaking Time (h)
		to/at 500°C		to/at 1000°C		to/at 1100°C	
I	1	10	0	10	0	0.1	0
	2				2		0
	3						2
	4						4
	5						0
II		0.5	2	0.5	2	1	2
III					2		2
IV					10		10
V		0.1	2	0.1	2	2	

3. 결과 및 고찰

3.1. 에어로겔의 유리화

3.1.1. 유리 소결 온도

에어로겔을 유리화시키기 위해서는 에어로겔을 비정질 상태로 유지한 채로 내부의 유기물과 기공을 제거하여야만 한다. 본 실험실의 열중량분석 결과⁶⁾에 의하면 1000°C까지 열처리한 에어로겔들은 75% 이상의 기공을 갖는 다공성 물질일 뿐만 아니라 비정질 상태이므로 에어로겔을 치밀한 실리카 유리로 소결하기 위해서는 1000°C 이상에서 열처리하여야 함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 에어로겔의 유리화 공정상의 실패 방지와 소결 온도를 결정하기 위하여 0.5°C/min의 승온 속도로

1200°C까지 각 온도에서 2 시간 동안 열처리한 후 Fig. 1에서와 같이 X-선 회절 분석을 하였다. 그림에서와 같이 1100°C까지 열처리한 에어로겔들은 비정질상이었음을 알 수 있었던 반면에 1200°C에서 열처리한 에어로겔에서는 α-quartz 결정상에 해당되는 피크와 표면의 미세한 백색 분말들을 관찰할 수 있었다. 백색 분말만을 따로 모아서 각각 X-선 분석을 한 결과 분말들은 α-quartz 결정상이었으며, 백색 분말을 제거한 monolith는 비정질이였다. 즉 에어로겔의 아주 낮은 열전도도 특성 때문에 에어로겔 monolith의 표면은 α-quartz로 결정화된 반면에 내부는 비정질상으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 본 연구에서는 실리카 유리를 제조하기 위한 최종 열처리 온도를 1100°C로 결정하였다.

3.1.2. 잔존 OH기의 영향

에어로겔을 열처리하여 치밀한 고순도 유리로 전이시

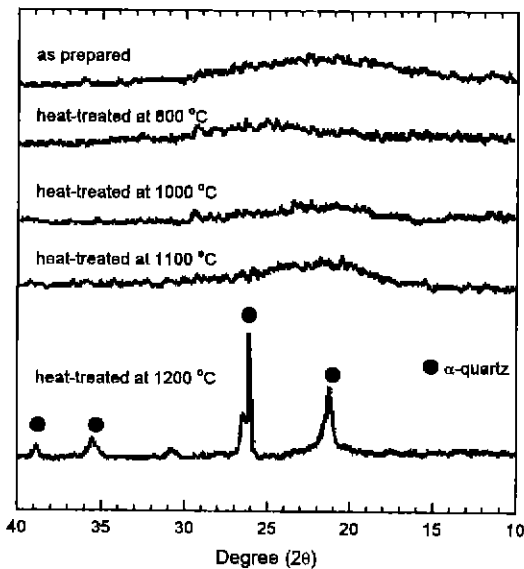


Fig. 1. XRD patterns of aerogels heat-treated at different temperatures.

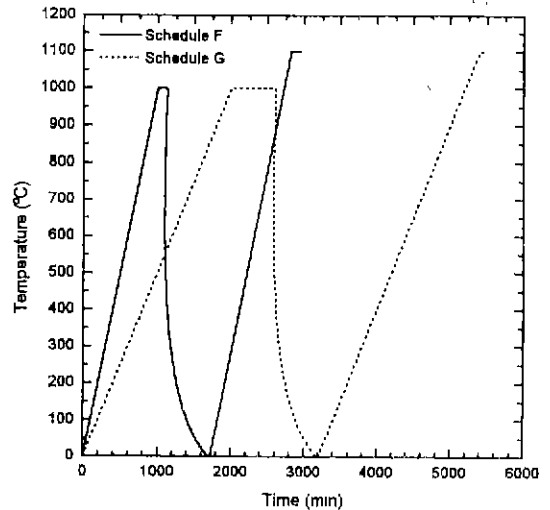


Fig. 2. Heating schedules for the preparation of silica glasses.

Table 2. Heating Schedules for the Preparatin of Silica Glasses

Heating Schedule	Heating Rate(°C/min) Soaking Time(h)		Heating Rate(°C/min) Soaking Time(h)		Remark
	to/at 1000°C		to/at 1100°C		
A	1.0	0	1.0	2	one-step
B	0.5	0	0.5	2	
C	1.0	10	5.0	2	
D			0.5	2	
E	0.5	0	1.0	2	
F	1.0	2	1.0	2	two-step*
G	0.5	10			

* Detail heating steps were shown in Fig. 2.

키기 위해서는 에어로겔 내부에 존재하는 유기물 뿐만 아니라 95%의 기공을 완전히 제거하여야만 한다. 특히 foaming 현상이나 실투의 원인이 되는 미세기공과 OH기가 잔존하지 않도록 열처리 조건을 결정해야만 한다. 문헌에 보고된 바에 의하면⁶⁾ foaming 현상은 1000°C 이상의 온도로 열처리하면서 에어로겔의 중심부에 구형의 기포(bubble)가 형성되므로써 시작된다. 열처리 온도가 증가하면 기포의 크기도 성장하면서 주변의 다른 기포들과 연결된다. 이와 같은 foaming 현상은 치밀화된 에어로겔의 내부에 존재하는 OH기에 의한 것이다. 열처리하는 동안 에어로겔의 표면이 먼저 치밀화되면서 내부

의 OH기는 외부로 빠져나가지 못하게 되며 OH기는 H₂O 증기상으로 전이되면서 에어로겔의 중심부로 이동하여 micropore로 남게된다. 열처리 온도가 에어로겔의 점성을 감소시킬 정도로 고온이 되면 micropore 내부의 증기압이 높아지게 되면서 bloating 이나 swelling 현상이 일어나게 된다.

Table 2와 Fig. 2에 나타낸 열처리 조건에 따라서 소결한 유리 시편들에 대한 사진이 Fig. 3에 주어졌다. 승온 속도, 유지 시간 및 열처리 단계 등의 변화에 따라서 swelling 현상, foaming 현상 및 균열들이 발생하였으며 각 열처리 조건에 따른 결과는 다음과 같다. Fig. 3

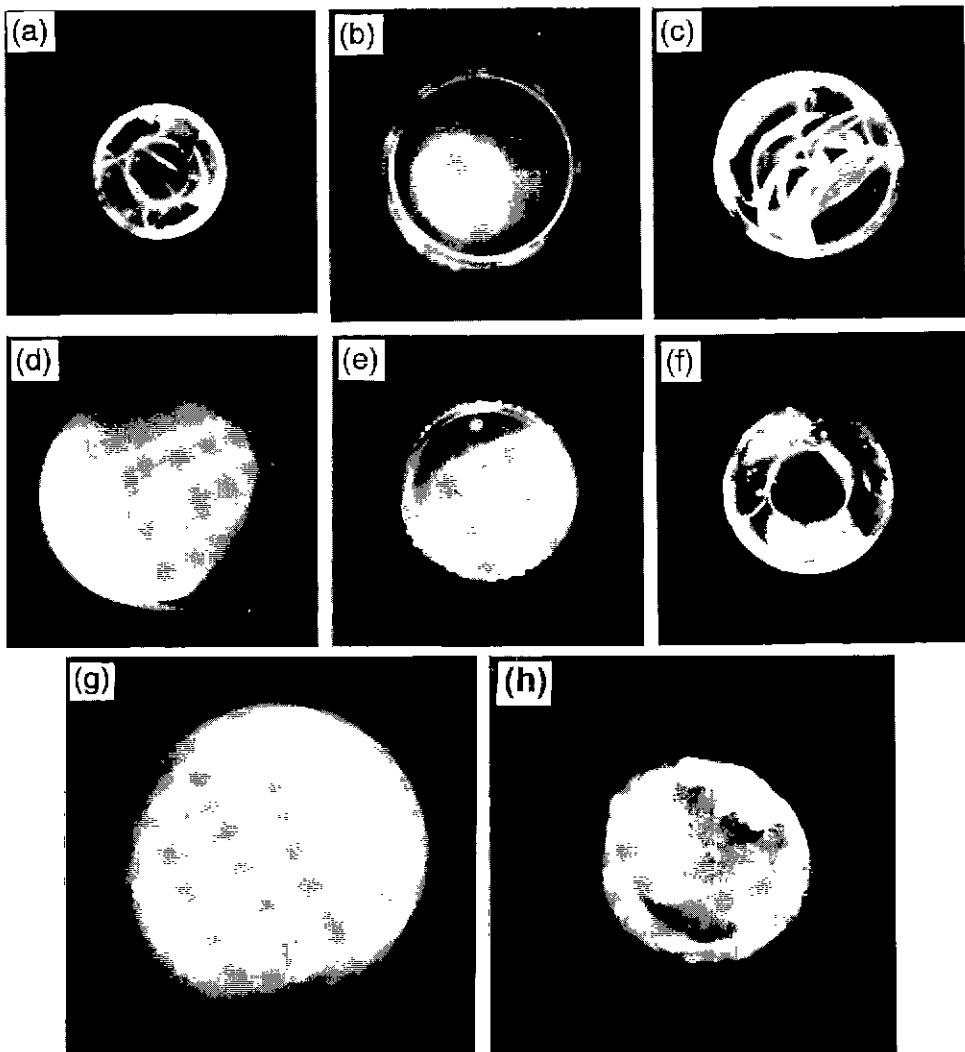


Fig. 3. Growth of bubbles and foaming in gels heat-treated at 1100°C with different heating schedule: (a)heating schedule A, (b)heating schedule B, (c)heating schedule C. (d)heating schedule D, (e)heating schedule E, (f)heating schedule F, (g)heating schedule G, and (h)heated up to 1200°C.

(a)와 (b)는 각각 승온 속도 1.0°C/min와 0.5°C/min으로 1100°C까지 가열하여 2 시간 유지시킨 경우로서 (a)는 유리화 되었으나 균열이 발생한 반면에 (b)는 유리화 되었으나 foaming 현상에 의한 불투명한 부분을 눈으로 식별할 수 있었다. Fig. 3 (c)는 1000°C까지 1°C/min로 승온시켜 10 시간 동안 유지한 후 1100°C까지 5°C/min으로 승온시켜 2 시간 유지하여 제조한 유리로서 균열이 발생하였으며, 1000°C 이상에서 승온 속도를 0.5°C/min으로 낮추어 제조한 (d)는 온도가 상승하므로써 겔의 외부가 먼저 유리화되면서 잔존하던 OH기들과 기공들이 유리의 내부에 남아 있다가 고온에서 내압의 상승으로 인하여 유리 외부로 부풀어오르는 swelling 현상을 나타내었다. Fig. 3 (e)는 0.5°C/min로 1000°C까지 승온시킨 후 1000°C에서 유지 시간 없이 바로 1100°C까지 1°C/min로 1100°C까지 승온시킨 경우로서 (d)보다 그 정도는 덜할지라도 형태가 망가져 버리는 foaming 현상이 일어났다. Fig. 3의 (f)와 (g)는 Fig. 2에 주어진 것과 같이 1000°C까지 1°C/min와 0.5°C/min로 승온시켜 각각 2 시간 및 10 시간 유지시킨 후 상온으로 냉각한 다음 1°C/min의 동일한 승온 속도로 1100°C까지 승온시켜 2 시간 유지시켜 제조한 유리들이다. (f)의 경우 형태는 유지하였을지라도 foaming 현상에 의한 불투명한 부분과 균열이 발생한 반면에 (g)에서는 swelling 현상 정도가 너무 커서 그 형태를 유지하지 못하였다. Fig. 3 (h)는 0.5°C/min으로 1200°C까지 승온시켜 2 시간 유지시켜 제조한 것으로 내부의 비정질상과 표면의 결정화된 분말상을 확인할 수 있었다. 이상의 결과에서 알수 있듯이 승온 속도, 유지 시간 및 열처리 단계와 같은 열처리 조건은 높은 광투과 특성을 갖는 실리카 유리를 제조하기 위하여 상당히 중요하기 때문에 본 연구에서는 Table 1에 주어진 열처리 조건을 선정하였으며, 승온 속도와 유지 시간 등이 에어로겔의 미세구조의 변화에 미치는 영향을 연구하므로써 다음 절에서와 같이 소결 조건을 최적화하였다.

3.1.3. 소결 조건의 최적화

열처리하지 않은 에어로겔 내부에는 C-H 결합에 의한 유기물, OH기, free silanol 및 흡착수 등이 존재하며, 1000°C까지 열처리한 경우에도 OH기, free silanol 및 흡착수가 잔존한다.⁸⁾ 또한 1000°C까지 열처리한 겔은 상당히 큰 기공을 및 비표면적을 갖는 열린 기공구조로 형성되어 있으므로 실리카 에어로겔을 유리로 전이시킬 때 OH기와 silanol group들에 의하여 형성된 기공들에 의하여 유리의 광투과 특성과 기계적 성질에 상당한 영향력을 미치게 된다.

Table 1의 열처리 조건 I은 1000°C까지 10°C/min로 승온시켜 유기물을 산화시키고 동시에 치밀화시킨 후

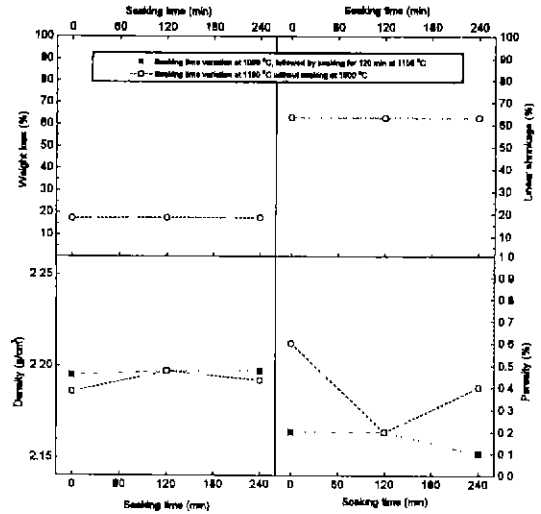


Fig. 4. Textural evolution of the silica aerogel vs soaking time.

계속해서 1100°C까지 0.1°C/min의 낮은 승온속도로 가열하므로써 승온 중의 급격한 온도 상승에 기인한 균열을 방지한 경우로서 1000°C와 1100°C에서의 유지 시간 변화에 따른 밀도와 기공률 등의 변화가 Fig. 4에 주어 져 있다. 유지 시간의 변화에 따른 수축률과 중량 감소는 모든 열처리 조건에서 거의 일정하였다. 18% 정도의 중량 감소는 1000°C에서 열처리한 경우보다 약 2% 증가한 값으로 흡착수와 잔존하는 OH기들이 siloxane bond를 형성하면서 부산물로 생성된 H₂O가 외부로 빠져나갔기 때문이며 다음 절의 광학적 특성에서도 확인할 수 있었다. 수축률은 1000°C에서의 값보다 2 배정도 큰 63% 정도를 나타내었는데 이는 고상 망목구조가 점성 유동 기구에 의해 소결되었기 때문이다.⁹⁾ 밀도와 기공률은 유지 온도와 유지 시간에 따라서 변화가 있었다. 1000°C에서 유지 시간을 변화시킨 경우(그림에서 -■-) 유지 시간이 길수록 기공률은 다소 낮았다. 반면에 1100°C에서 유지 시간을 변화시킨 경우(그림에서 -○-)에는 밀도와 기공률 변화에 일관성을 찾을 수 없었다. 1100°C에서 온도를 유지시키지 않고 제조한 유리는 완전 치밀화가 이루어지지 않아서 낮은 밀도값과 큰 기공률을 나타내었으며 유지 시간이 4 시간일 때는 소결 반응이 진행되면서 내부에 잔존하던 OH기들에 의해 형성된 기공이 밖으로 빠져나오지 못하고 내부에서 성장한 결과로 다소 낮은 밀도와 높은 기공률을 나타내었다.

Table 1의 조건 II-V는 에어로겔이 완전히 소결되기 이전에 고상 망목구조를 강화시켜 OH에 의해 형성된 미세기공이 밖으로 빠져나갈 통로를 만들기 위하여 열처리 조건 I보다 느린 승온 속도인 0.5와 0.1°C/min로

1000°C까지 승온 시켜 2~10 시간 유지 시켰을 뿐만 아니라 500°C에서도 2~10 시간 유지시켰으며 소결이 급격히 진행되는 1000°C 이상에서의 승온 속도 변화에 따른 밀도와 기공율의 변화를 규명하기 위하여 1.0와 0.1°C/min로 1100°C까지 승온시켜 2 시간 동안 유지시킨 경우로 밀도와 기공율의 변화가 Fig. 5에 주어져 있다. 1000°C까지 0.5°C/min로 승온 시킨 후 1°C/min로 1100°C까지 승온 시킨 조건 II의 경우에는 1000°C 이하에서의 느린 승온 속도와 500°C에서의 유지에 의하여 고상 망목구조가 강화되었으나 1000°C 이상에서의 1°C/min의 빠른 승온 속도로 소결이 급격히 진행되어 에어로겔의 외부가 먼저 유리화되면서 OH기들에 의해 형성된 기공들이 상당량 내부에 존재하였기 때문에 밀도값의 저하는 물론 기공율 및 OH 함량의 증가를 수반하였다. 1000°C 이상의 온도에서 0.1°C/min로 느리게 승온시킨 결과(열처리 조건 III) 조건 II보다는 치밀화가 더욱 일어났기 때문에 밀도값은 상승하였다. 반면에 1000°C 이하에서 승온 속도가 0.5°C/min로 10°C/min인 조건 I-3보다는 느렸기 때문에 표면이 먼저 치밀화 되면서 silanol group에 의해 생성된 H₂O가 외부로 빠져나오지 못한 양이 많았고 따라서 다소 낮은 밀도값과 증가된 기공율을 가지고 있었다. 열처리 조건 IV는 500과 1000°C에서 장시간 유지시키므로써 폐기공이 발생하여 밀도값이 유지시간이 2 시간 짧은 조건인 III보다는 낮았고 1000°C 이상에서의 승온 속도가 빨랐던 조건 II보다는 다소 높은 결과를 보였다. 승온 속도가 0.1°C/min로 가장 느린 조건 V에서 가장 높은 밀도값(2.197 g/cm³ 정도)과 낮은 기공율(0.1% 정도)을 얻을 수 있었다. 1000°C 이하에서 승온 속도가 낮았음에도 불구하고 폐기공이 발생하지 않

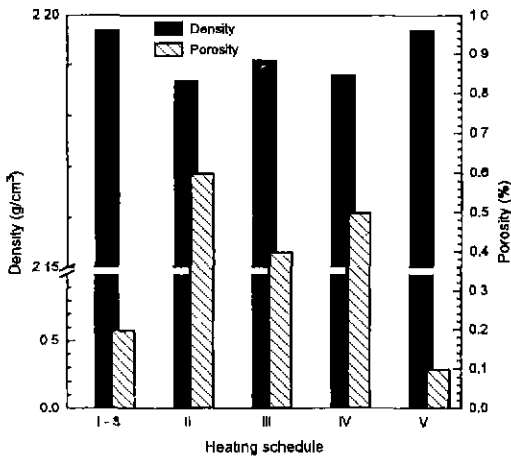


Fig. 5. Textural evolution of the silica aerogel vs heating schedule.

은 이유는 아주 느린 승온에 의하여 기공이 소멸되기 이전에 에어로겔 고상 망목구조가 더욱 치밀화되어 기공이 소멸되는 정도가 느리게 진행되면서 서로 연결된 기공 사이로 siloxane bond를 형성하면서 생성된 H₂O 들이 기공 사이로 빠져나간 양이 많았기 때문에 높은 밀도와 낮은 기공율을 보인 것으로 생각된다. 이들 합성 실리카 유리의 기공율, 밀도 및 OH 함량과 광투과 특성 및 기계적 강도 등의 물성과는 서로 밀접한 의존성을 보이며 이와 관련된 광학적 특성과 기계적 특성은 다음 절에 주어진다.

3.2. 합성 실리카 유리

3.2.1. 광학적 특성

합성 실리카 유리의 두께 변화에 따른 광투과 특성 변화가 Fig. 6에 주어져 있다. 합성 실리카 유리는 같은 소결 공정에 의해 제조되어도 두께에 따른 투과도에는 변화가 있다. Lambert-Beer 식¹⁰⁾에 의한 두께의 변화에 대한 식을 적용한 결과 합성 유리들간의 두께 변화에 따른 광투과율에 대한 계산값과 실제값이 잘 일치되었다. 일례로 0.1°C/min로 열처리한 조건 V의 유리는 소결후의 두께가 3.4 mm 그리고 광투과율이 1.06 μm에서 91%인 유리가 4.2 mm 두께가 되었을 때의 투과율을 계산하면 89%의 투과율을 얻을 수 있었는데 이 값은 실제 측정값인 89%와 잘 일치하는 값이었다. 합성 실리카 유리의 표면 연마 기술에 따른 광투과 특성의 변화가 Fig. 7에 주어져 있다. 5.4 μm의 cerium oxide로 자동 연마한 경우가 1 μm의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 손으로 연마한 경우보다 보다 높은 광투과도를 나타내고

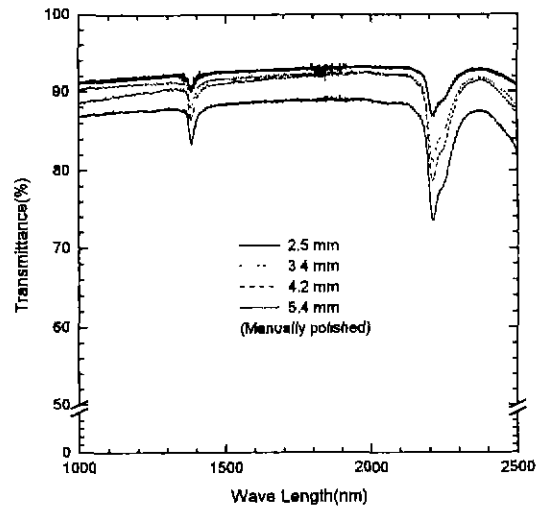


Fig. 6. Near infrared transmittance vs thickness of the silica glass.

있는데 이는 연마제의 입도 보다는 연마된 표면의 균질도와 합성 실리카 유리의 양쪽 면을 평행하게 연마한 정도가 광투과도 향상에 보다 중요하다는 것을 입증하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 합성한 실리카 유리를 모두 자동 연마한 후 광투과도를 측정하여 두께 5 mm 일 때의 투과도로 환산하여 나타내었다.

Fig. 8에는 10°C/min의 승온 속도로 열처리하여 합성한 실리카 유리(열처리 조건 I-2~4)에 대한 1100°C에서의 유지 시간 변화에 따른 광투과 특성 변화가 주어져 있다. 그림에서 알 수 있듯이 합성 실리카 유리는 2.20

μm 영역에서 1000°C에서 열처리한 에어로겔과 동일한 free silanol 피크가 관측된 반면에 흡착수에 의한 피크는 사라졌다. 또한 Si-OH 피크가 질 구조에서 나타나는 1.36 μm에서 유리 구조에서 나타나는 1.38 μm로 이동하였다. 광투과도는 1100°C에서 4 시간 유지시켜 제조한 유리가 가장 높은 투과도를 나타낸 반면에 2 시간 유지시켜 제조한 유리는 가장 낮은 투과도를 나타내었는데 그 이유는 4 시간 동안 유지시킨 경우 기공이 합성 실리카 유리 전체에 일정하게 분포하는 것이 아니라 점성 유동에 의해 유리의 일부분으로 이동하면서 성장하

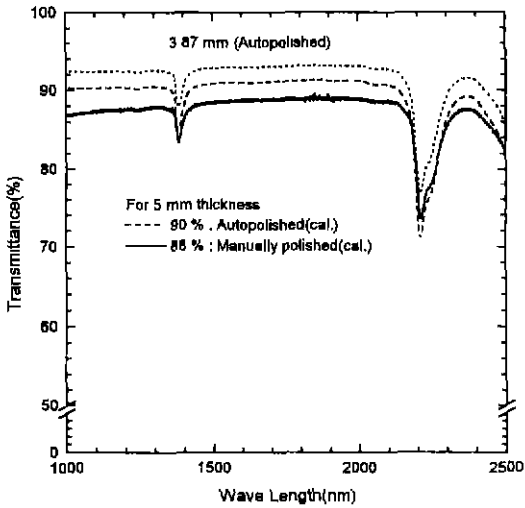


Fig. 7. Effect of polishing on the transmittance of the silica glass.

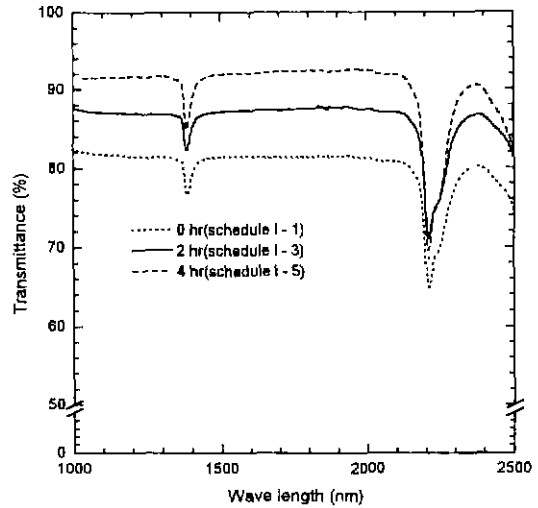


Fig. 9. Near infrared transmittance of the silica glass vs soaking time at 1000°C

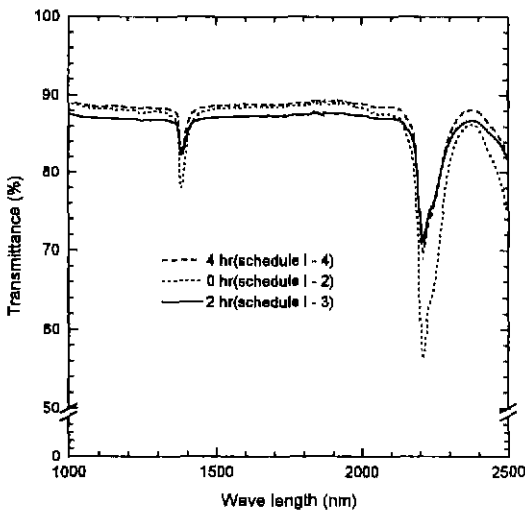


Fig. 8. Near infrared transmittance of the silica glass vs soaking time at 1100°C

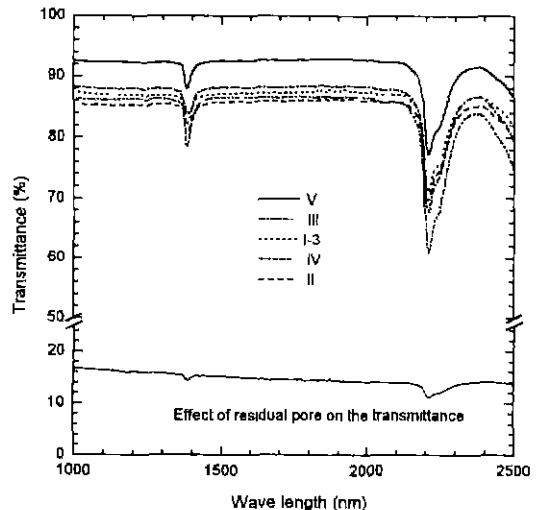


Fig. 10. Near infrared transmittance of the silica glass vs heating schedule.

였기 때문에 유리 전체의 밀도는 낮을지라도 부분적인 치밀화 정도는 높았기 때문이다. 1100°C에서 유지시키지 않고 합성한 경우(열처리 조건 I-2)에는 2.20 μm 영역에서의 free silanol 및 1.38 μm 에서의 Si-OH에 의한 피크의 강도에서도 알 수 있듯이 상당수의 기공이 잔존하였다. 그러나 치밀화 정도가 약하기 때문에 큰 기공으로 성장하지 않고 미세한 기공들로 이루어져 산란 인자로써의 강도가 약화됨으로써 광투과도가 다소 높았다. 그러나 1000°C에서 유지 시간을 변화시킨 경우보다는 유지 시간에 따른 투과도의 변화가 크지 않았다. 1000°C에서의 유지 시간의 변화에 따른 광투과 특성의 변화는 Fig. 9에 주어져 있다. 1000°C에서의 유지 시간이 길수록 투과도는 급격히 증가되었는데 이는 앞절의 밀도와 기공율의 변화와 아주 잘 일치하는 결과로서 1000°C에서의 유지 시간이 길수록 겔 구조의 치밀화 정도가 이후의 소결 과정 중 기공 사이로 H_2O 가 빠져나갈 통로를 잘 유지시켰기 때문이다.

Fig. 10에는 1100°C에서 2시간 동안 유지시켜 합성한

실리카 유리에 대한 광투과 특성을 나타내었다. 1000°C 이상에서 1°C/min로 소결한 유리(열처리 조건 II)는 상당량의 OH 함량이 잔존하고 있음을 Fig. 11의 금속현미경 사진을 통하여 내부에 존재하는 기공들로 관찰할 수 있었다. Fig. 11의 (a)는 열처리조건 II에 따라서 소결한 실리카 유리의 사진으로써 유리 내부에 존재하는 기공들이 하얀점으로써 나타났다. 이들을 금속현미경 사진으로 관찰한 결과 (b)에서와 같이 유리 내부에 100 μm 정도의 커다란 기공과 그 주위에 10 μm 정도의 작은 기공들이 산재하고 있었다. 합성 유리를 연마하여 내부에 존재하는 기공을 표면에 노출시켜 관찰한 사진이 Fig. 11 (c)에 주어져 있다. 100 μm 정도의 크기로 보였던 기공은 그 보다 작은 기공들이 서로 연결되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 1000°C 이상에서의 승온 속도가 너무 빠르기 때문에 기공들이 밖으로 빠져나가기 이전에 표면이 치밀화되어 나타난 현상이었다.

1000°C 이상에서 0.1°C/min로 열처리한 유리(열처리 조건 III)는 1.0°C/min로 열처리한 유리(열처리 조건 II)

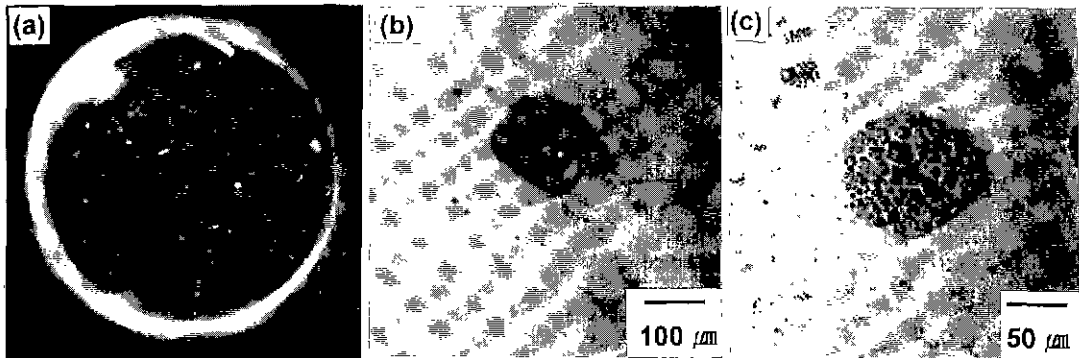


Fig. 11. Photographs of the sintered aerogel(heating schedule III): (a)bulk silica glass, (b)pores trapped in the bulk, and (c)pores at the surface after polishing.

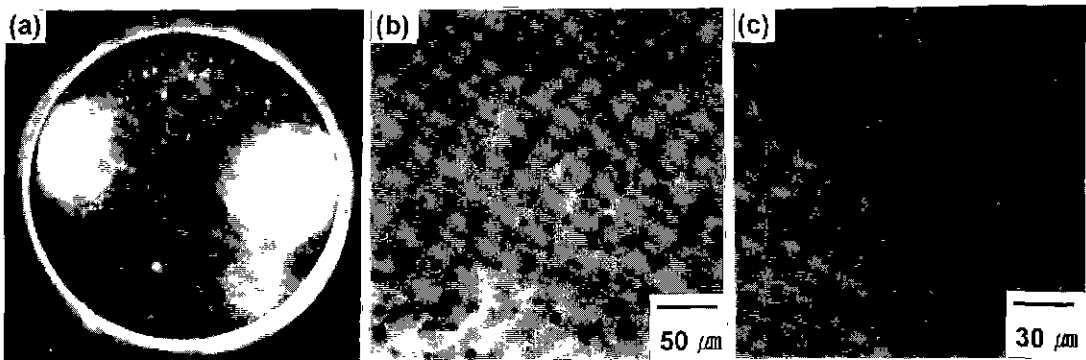


Fig. 12. Photographs of the sintered aerogel(heating schedule IV): (a)bulk silica glass, (b)pores trapped in the bulk, and (c)pores in the bulk.

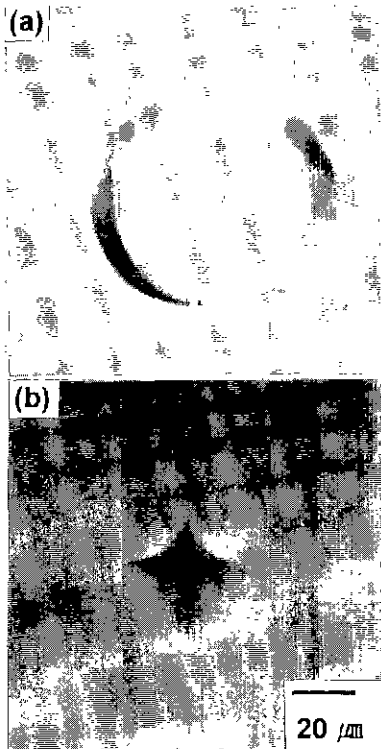


Fig. 13. Photographs of the sintered aerogel(heating schedule V). (a)bulk silica glass and (b)polished surface.

보다 훨씬 감소된 OH 함량과 보다 증가된 광투과 특성을 나타내었으나(Fig. 10), 유지 시간이 증가되면(열처리 조건 IV) 광투과 특성은 저하되었을 뿐만 아니라 잔존 OH함량도 증가하였다. Fig. 12 (a)는 열처리 조건 IV로 소결한 유리의 사진으로써 foaming 현상이 일어난 부분을 금속현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 12의 (b)와 (c)와 같다. Fig. 10에 나타난 20% 이하의 아주 낮은 투과율 곡선은 foaming 현상이 발생한 부분에 대한 것으로 OH기에 의해 형성된 30 μm 이하의 작은 기공들이 산재하여 있음을 관찰할 수 있었으며 이로 인하여 광투과 특성의 저하와 동시에 보다 많은 양의 OH기가 유리 내부에 존재함을 알 수 있었다. 이는 장시간의 유지 시간 때문에 겔의 수축이 증가하고 이로 인하여 겔의 외부에서부터 먼저 유리화되어 보다 많은 양의 OH기가 유리 내부에 잔존함과 동시에 기공들이 점성 유동에 의해서 한곳으로 이동하면서 성장하였기 때문에 발생한 결과이다. 결과적으로 1100°C까지 열처리하는 동안에 foaming 현상에 의해 유리 내부에 구형의 기포가 형성될 수 있으며, 생성된 기포들은 그 크기가 증가할 수도 있고 주변의 기포들과 합쳐지면서 그 모양이 변화될 수

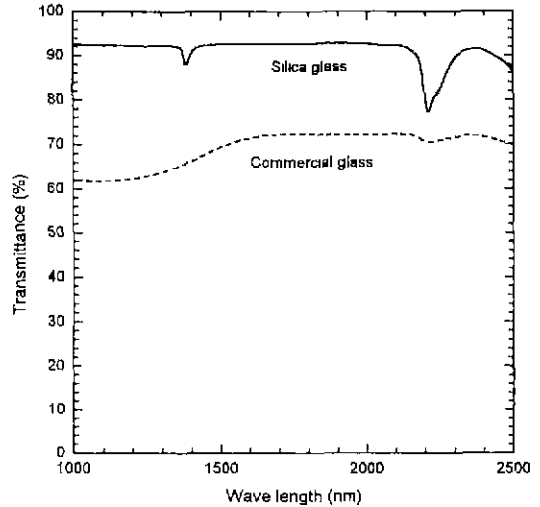


Fig. 14. Near infrared transmittance of pure silica and commercial soda lime glasses.

도 있음을 광투과 특성 및 금속현미경 사진을 통하여 확인할 수 있었다.

Foaming 현상을 방지하기 위하여 겔의 망목구조의 수축은 보다 적게 일어나면서 단단한 구조를 이루며 보다 많은 양의 OH기가 유리 밖으로 빠져나갈 수 있도록 하기 위하여 느린 승온 속도(0.1°C/min)로 소결을 시도하였다(열처리 조건 V). 소결한 유리의 사진 및 경도 측정을 한 유리의 표면 사진을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 광투율이 향상되었을 뿐만 아니라 잔존하는 OH 함량도 상당히 감소하였다. 또한 Fig. 13에 나타난 바와 같이 합성된 실리카 유리는 육안으로 보기에 상당히 깨끗한 표면 및 내부를 가지고 있으며, 금속현미경 사진에서도 거의 기공을 찾아볼 수 없는 아주 치밀하게 소결된 유리임을 알 수 있었다. 느린 승온 속도로 인한 고상 망목구조간의 치밀화는 진행된 반면에 전체적인 유리의 치밀화는 약화되어 기공을 통하여 생성된 H₂O가 빠져나갈 기공 구조가 오래도록 유지된 결과로 생각된다. Fig. 14는 에어로겔을 소결하여 제조한 두께 5 mm의 실리카 유리와 두께 5 mm의 상용 소다석회유리(한국유리)에 대한 광투과특성을 보여주고 있다. 본 연구에서 제조된 고순도 실리카 유리가 보통 유리보다 훨씬 높은 광투과도를 나타내고 있음을 알 수 있었으며 1200과 2500 nm의 파장에서 보여지고 있는 흡수대는 유리 내부에 잔존하는 OH기에 의한 것임을 알 수 있었다.

3.2.2. 기계적 특성

Fig. 15에는 10°C/min로 승온시켜 합성한 실리카 유리(열처리 조건 I)의 경도 및 강도값을 나타내었다. 이

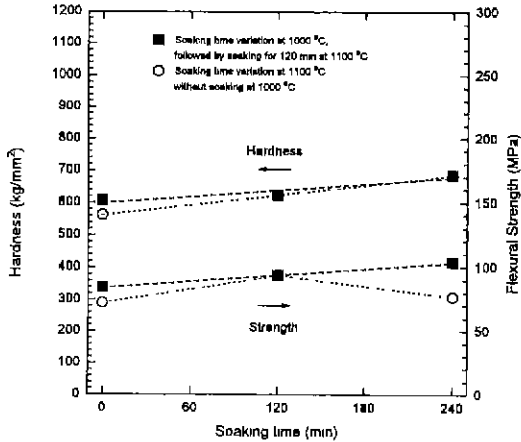


Fig. 15. Variations of mechanical properties of the silica glass with the soaking time.

들 유리의 기계적 특성은 Fig. 4에 나타낸 밀도값과 기공율등의 변화와 좋은 일치를 보여주고 있다. 즉, 밀도가 높고 기공율이 낮을수록 강도와 경도값이 높아짐을 알 수 있었다. Fig. 16에는 각 열처리 조건에 따라서 합성한 고순도 실리카 유리의 강도와 강도값들이 주어져 있다. 열처리 조건 II와 IV의 값들이 앞의 밀도값의 경향 (Fig. 4)과는 달리 높은 수치를 보이고 있는데 이는 강도와 경도 측정시 기공이 내재된 부분은 측정이 불가능하여 기공이 없는 부분을 측정하였기 때문이다. 그럼에도 불구하고 앞의 사진 및 광투과 특성에서도 확인하였듯이 승온속도가 느릴수록 같은 승온속도에서는 유지시간이 짧을수록 높은 밀도를 나타냄과 동시에 높은 기계적 성질을 가짐을 알 수 있었다. 실리카 유리의 기계적 성질인 꺾임 강도의 경우 열처리 조건 II로 합성한 실리카 유리에서는 문헌상에 보고된 값과 거의 유사한 값 (113 MPa)을 가지고 있었으며, 그 이외의 열처리 조건으로 합성된 실리카 유리들에서는 보다 우수한 강도치를 나타내고 있었다. 이 강도의 경우 열처리 조건 V로 합성한 유리에서는 문헌상의 값보다 우수한 특성치(778 kg/mm²)를 나타내었으며, 다른 열처리 조건으로 소결한 유리에서는 약간 떨어지는 수치를 보여주었으나, 이들 강도값의 변화폭은 상당한 편차를 가지고 있으므로 기존의 값들과 거의 유사한 강도값을 가지고 있다고 하여도 무방할 것이다.

모든 열처리 조건에서 치밀한 고순도 유리를 용융법에 비해서 아주 낮은 온도인 1100°C에서 합성할 수 있었으며, 0.1°C/min의 승온 속도로 1100°C에서 소결하므로써 5 mm두께에서 92% 정도의 높은 광투과 특성과 113 MPa과 778 kg/mm² 정도의 높은 곡강도와 강도를 갖는 유리를 합성할 수 있었다.

요약회지

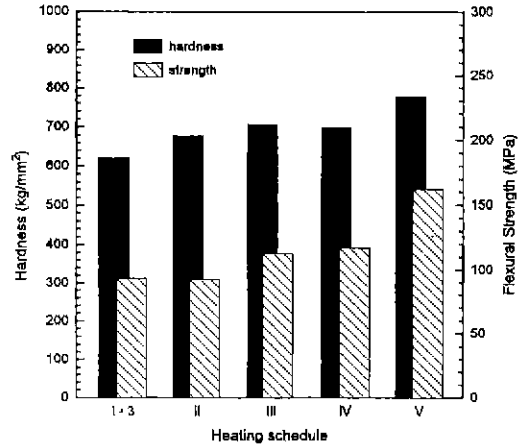


Fig. 16. Variations of mechanical properties of the silica glass with the heating schedule.

4. 결 론

초기가압 초임계조건법으로 제조한 0.1 g/cm³의 밀도와 95%의 기공율을 갖는 실리카 에어로겔의 소결에 의한 고순도 실리카 유리의 제조와 물성에 대한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 실리카 에어로겔은 1000°C 이상의 온도에서 급격히 소결되어 유리화가 되지만, 1200°C 이상에서는 α-quartz 결정이 석출되므로 최적 소결 온도는 1100°C 정도이었다. 실리카 에어로겔의 유리화시 수반되는 수축률과 중량 감소는 밀도와 기공율과는 달리 열처리 조건에 거의 무관하게 각각 63%와 18% 정도이었다.
2. 소결시 1000°C 이상에서 1°C/min 정도의 빠른 승온 속도로 열처리한 실리카 유리 내에는 많은 기공이 잔존하므로 유리의 광투과 및 기계적 특성이 저하되었다. 또한 1000°C에서 장시간 유지하였을 때에는 유리 구조 내에 폐기공을 유발시켜 미세기공이 성장하는 foaming 현상을 관찰할 수 있었다.
3. 승온 속도를 0.1°C/min로 느리게 하여 소결이 급격히 진행되기 이전에 에어로겔의 고상 망목구조를 강화하여 유리 내부에 폐기공 생성을 억제하므로써 이론 밀도와 거의 유사한 밀도(2.197 g/cm³)를 갖는 실리카 유리를 제조할 수 있었다. 에어로겔을 1100°C까지 0.1°C/min의 승온 속도로 열처리하여 합성한 실리카 유리는 NIR 범위에서 92%의 높은 투광성을 갖는 동시에 곡강도(162 MPa)와 강도(778 kg/mm²) 면에서도 상당히 우수한 물성을 갖고 있었다.
4. 실리카 에어로겔의 소결에 의한 유리화는 기존의 줄-겔 유리화 공정에 비해 훨씬 빠른 시간 내에 재현성 있게 결함이 없는 고순도 실리카 유리를 제조할 수 있는

효율적인 공정으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 국방과학연구소 기초연구비 (UD940102BD)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. J. Phalippou, T. Woignier and J. Zarzycki, "Behavior of Monolithic Silica Aerogels at Temperatures above 1000°C," p.70 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, 1984.
2. J. Fricke(Ed.), *Aerogels*, Springer Proceedings in Physics, Vol. 6, Springer Verlag, Heidelberg, 1986
3. J. G. van Lerop, A. Huizing, W. C. P. M. Meerman, and C. A. M. Milder, "Preparation of Dried Monolithic SiO₂ Gel Bodies by an Autoclave Process." *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 265-270 (1986).
4. J. Phalippou, T. Woignier and M. Prassas, "Glasses from Aerogels Part 1. The Synthesis of Monolithic Silica Aerogels," *J Mater. Sci.*, **25**, 3111-3117 (1990).
5. A. V. Rao, G. M. Pajonk and N. N. Parvathy, "Effect of Solvents and Catalysts on Monolithicity and Physical Properties of Silica Aerogels," *J Mater. Sci.*, **29**, 1807-1817 (1994).
6. T. Woignier, J. Phalippou and M. Prassas, "Glasses from Aerogels: Part 2. The Aerogel-Glass Transformation," *J Mater. Sci.*, **25**, 3118-3126 (1990).
7. Dong-Joon Kim and Sang-Hoon Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(5), 485-494 (1996).
8. Dong-Joon Kim, "Synthesis of Silica Aerogels by the Isopropanol-Supercritical Drying Technique and Effects of Heat-treatment on Their Properties." Ph. D. Thesis. Yonsei University (1996).
9. A. Emmering, J. Gross, R. Gerlach and R. Goswin, "Isothermal Sintering of SiO₂-Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **125**, 230-243 (1990).
10. F. T. Tooley(ed.), *Handbook of Glass Manufacture*, pp. 31-34, Ogden Publishingn Company, New York, 1953.