

산화물 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 기계적 강도 및 열전도도

손봉희 · 김계태 · 현상훈 · 성대진*

연세대학교 세라믹공학과

*한국표준과학연구원, 온도그룹

(1999년 3월 26일 접수)

Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Silica Aerogels Opacified by Adding Oxides

Bong Hee Son, Gye Tai Kim, Sang Hoon Hyun and Dae Jin Seong*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Temperature Group, Korea Research Institute of Standards and Science,

Taejeon 305-600, Korea

(Received March 26, 1999)

초 록

산화물 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔이 졸-겔 초임계 건조법으로 제조 되었으며 그들의 기계적 강도 및 열전도도 특성이 연구되었다. SiO_2 -10 mol% TiO_2 와 SiO_2 -10 mol% Fe_2O_3 에어로겔의 압축강도는 순수 실리카 에어로겔의 강도(0.025 MPa)에 비해 훨씬 높은 0.11 MPa과 0.047 MPa 정도 이었으며 TiO_2 에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 열전도도는 400°C 에서 0.0205 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 정도로 매우 낮은 값이었다. 순수 실리카 에어로겔의 기계적 강도 증진 및 고온 열전도도 증가를 억제하기 위한 불투명화제로는 TiO_2 가 Fe_2O_3 에 비해 훨씬 효과적임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The silica aerogels opacified via adding oxides were prepared by the sol-gel supercritical drying technique, and their characteristics of mechanical strength and thermal conduction were investigated. The compressive strength of SiO_2 -10 mol% TiO_2 and SiO_2 -10 mol% Fe_2O_3 aerogels were 0.11 and 0.047 MPa, respectively, much higher than 0.025 MPa of pure silica aerogels. The thermal conductivity of silica aerogels opacified by TiO_2 was as low as 0.0205 $\text{W/m} \cdot \text{K}$ at 400°C . It was found that the TiO_2 -opacifier for improving mechanical strength and suppressing high temperature conduction of pure silica aerogels was more effective than the Fe_2O_3 -opacifier.

Key words : Sol-gel supercritical drying, Opacified silica aerogel, TiO_2 -opacifier, Mechanical strength, Thermal conductivity

1. 서 론

실리카 에어로겔은 90% 이상의 기공과 나노크기의 미세한 고상 입자들이 망목구조를 형성하고 있는 다공성 물질로 상온에서 매우 낮은 열전도도를 가지므로 기존 단열재의 대체재로 주목받고 있다. 그러나 높은 기공율로 인해 기계적 강도가 매우 낮을 뿐만 아니라 고온에서 열전도도가 급격히 상승한다는 문제점을 갖고 있으므로 실리카 에어로겔이 초단열 재료로 실용화되기 위해서는 기계적 강도를 증진시키고 고온에서 방사 열전도에 의한 열전도도의 상승을 억제하는 것이 선결과제라 할 수 있다.

에어로겔의 열전도는 고상 망목구조를 통한 고체전도, 기상에 의한 기체전도 그리고 적외선 방사에 의한 방사 열전도의 세가지 기구를 통하여 발생하게 된다. 상온에서는 에어로겔의 대부분을 차지하고 있는 기공 내부에 존재하는 기상에 의한 열전도가 총 열전도도에 가장 크게 기여하지만 고온에서의 열전도도는 주로 열적외 방사에 의한 방사열전도에 의해 결정되는데 실리카 에어로겔의 경우는 2~8 μm 파장 대역의 적외선을 대부분 투과하므로 적외선 방사에 의한 열전도도가 급격히 상승하게 된다.^{1,2)} 방사 열전도도를 낮추는 방법으로는 8 μm 이하 파장 대역의 적외선을 흡수할 수 있는 불투명화제를 실리카 에어로겔 내에 첨가하는 방법이 주로 연구되고 있

으며, carbon black²⁴⁾이나 titania powder, iron oxide, aluminum oxide 그리고 ilmenite 등과 같은 mineral powder^{5,6)}들이 효과적인 불투명화제로 알려져 있다. Ebert 등⁴⁾은 carbon black을 첨가하여 현재까지 상압 하에서 가장 낮은 0.012 W/m·K의 열전도도를 갖는 불투명화 실리카 에어로겔을 제조한 바 있으며, Wang⁶⁾ 등은 TiO₂ 분말을 합침시켜 800 K에서 0.038 W/m·K의 열전도도를 갖는 에어로겔을 제조하여 고온 단열재로서의 응용성을 제시하였다.

카본블랙(carbon black)을 불투명화제로 사용하는 경우는 제조가 용이하다는 장점이 있으나 500°C 이상에서는 산화되므로 그 이상의 온도에서 사용하고자 할 때에는 열적외 방사를 억제하려는 효과를 거둘 수 없게 된다. 따라서 500°C 이상의 고온에서 단열재로 사용하고자 할 때에는 mineral powder가 실리카 에어로겔의 불투명화제로 적합할 것으로 기대되며 특히 titania와 iron oxide의 첨가에 의한 적외선의 흡수효과가 큰 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 또한 이와 같은 mineral powder의 첨가가 에어로겔의 강도 증진에도 효과적인 것으로 알려지고 있다.⁷⁾

본 연구에서는 부분 가수분해된 실리카 졸에 티타늄 알콕사이드와 Fe₂O₃ 분말을 첨가하는 방법으로 불투명화 실리카 에어로겔을 제조하였으며 합성 에어로겔의 기계적 강도 및 열전도도를 측정하여 고온 단열재로서의 응용성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 불투명화 실리카 에어로겔의 제조

졸-겔 초임계건조법에 의한 순수 실리카 에어로겔과 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 제조는 본 논문의 전편¹⁰⁾에서와 동일한 방법에 의하였으며 산화물 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔을 제조하기 위한 전체적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 습윤겔은 실리콘 알콕사이드를 부분가수분해 시킨 후 평균 입자 크기가 0.2 μm 정도인 Fe₂O₃ 분말을 첨가하는 방법으로 제조되었다. SiO₂-Fe₂O₃ 졸을 제조하기 위하여 우선 SiO₂-TiO₂ 졸 제조시와 동일한 방법으로 0.01 M HCl 용액을 촉매로 사용하여 TEOS를 부분가수분해 시킨 후 이소프로판올과 증류수의 혼합 용액 속에서 분산시킨 Fe₂O₃ 분말을 TEOS : Fe₂O₃의 몰비가 0.9 : 0.1이 되도록 첨가하였다. Fe₂O₃가 첨가된 졸에 TEOS : H₂O의 몰비가 1 : 2.5가 되도록 0.9 M NH₄OH 수용액을 서서히 첨가하여 중합반응이 완결되도록 하였으며, Fe₂O₃의 침전을 방지하기 위하여 졸을 폴리프로필렌 용기에 넣은 후 수 분 이내에 겔화가 진행되도록 하였다. 초임계건조를 위한 습윤겔은 상온에

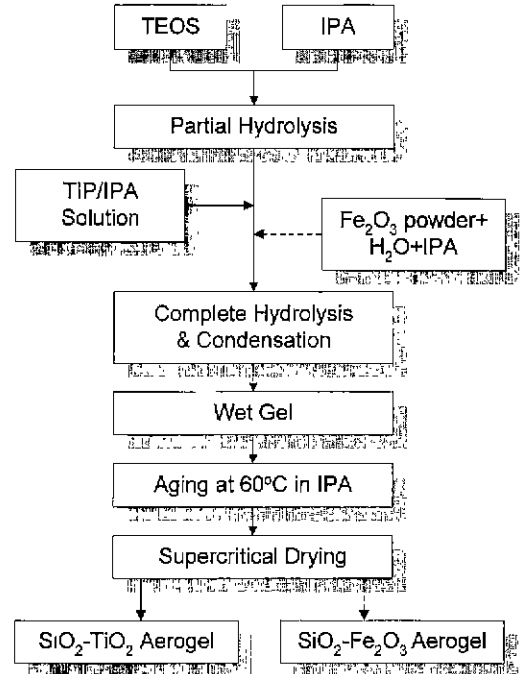


Fig. 1. Overall flowchart for preparation of opacified silica aerogels.

서 30 분 동안 방치하여 겔화시킨 후 60°C 건조기 내에서 이소프로판올 용액에 담가 3일 동안 숙성시켜 제조되었다. SiO₂-Fe₂O₃ 습윤겔의 초임계건조는 순수 실리카 에어로겔 제조시에 적용했던 방법으로 실시하였다. 즉 습윤겔을 반응기에 넣고 100 ml의 이소프로판올 용액을 첨가한 후 400 psig의 초기압력을 가한 다음 2°C/mm의 승온속도로 250°C까지 가열하였다. 최종 건조 온도와 압력은 250°C, 1250 psig였으며 초임계 유체는 대략 1시간 이내에 제거되었다.

2.2. 기계적 물성 분석

에어로겔의 기계적 강도는 UTM(H10K-C, Hounsfield, U.K.)을 사용하여 동일한 높이(12 mm)로 표면을 연마한 원통형 시편들에 대하여 5 mm/min의 down cross head speed로 일축가압(uniaxial pressing)에 의한 변형 정도로 평가하였다. 불투명화 실리카 에어로겔의 열처리 온도에 따른 구조강화 효과를 규명하기 위하여 각 온도까지 5°C/min의 승온 속도로 승온시킨 후 최종 처리온도에서 120분 동안 유지한 시편들에 대해서도 동일한 분석을 시행하였다.

2.3. 열전도도 측정

에어로겔의 열전도도 측정은 본 논문의 전편²⁾에서 가

장 적합한 방법으로 선택된 transient hot wire 법에 의하였으며, 한국표준과학연구원이 설계 제작한 장비를 사용하였다. Transient hot wire 법은 시료에 박혀있는 열선의 온도증가곡선으로부터 열전도도를 계산해내는 방법으로 시험편은 SiC 연마지로 표면을 연마한 원통형의 에어로겔 2개를 1개조로 하였으며 열선은 지름이 0.0125 mm 인 백금선(고유저항계수 : $3.9 \times 10^{-3} \Omega$)을 사용하였다. 열전도도 측정은 상온에서부터 400°C까지의 범위 내에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 강도

3.1.1. 불투명화 실리카 에어로겔

본 논문의 전편⁸⁾에서 언급한 바와 같이 부분 가수분해된 TEOS에 titanium isopropoxide를 첨가한 후 중합반응을 완결시키는 방법으로 합성한 습윤겔을 250°C와 1250 psig 압력하에서 초임계 건조하여 SiO₂-10 mol% TiO₂ 불투명화 에어로겔(밀도 0.23 g/cm³, 기공율 90%)을 제조하였으며 또한 같은 방법으로 불투명화제 Fe₂O₃ 분말을 첨가한 SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔(밀도 0.14 g/cm³, 기공율 94%)을 적절한 크기의 디스크 타입으로 제조하여 본 실험에서의 시편으로 사용하였다.

산화물 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 구조 강화 효과를 규명하기 위하여 이미 본 연구실에서 실리카 에어로겔에 대해 적용했던 방법³⁾에 의하여 기계적 강도를 측정하였으며, 불투명화 에어로겔의 일축 가압에 따른 기계적 거동을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔은 순수 실리카 에어로겔과 거의 동일한 압축응력-변형 곡선을 보이며 전형적인 elastomer 적인 탄성거동을 나타내는 반면에 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔은 다공성 물질(cellular material)을 압축할 때 나타나는 elastic buckling 현상을 보여 주어 실리카 에어로겔에 비해 상당히 구조가 강화되었음을 알 수 있다. 이처럼 SiO₂-Fe₂O₃와 SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 기계적 거동이 다르게 나타나는 것은 Fe₂O₃ 분말이 첨가된 경우는 주상인 실리카 내에 단지 분산상으로 존재하므로 고상 구조만을 다소 강화시키는 효과가 있는 반면 TIP를 첨가한 경우는 초임계건조시 입자 응집 등의 구조적 변화에 의한 수축이 발생하면서⁸⁾ 상당한 구조 강화 효과가 수반되었기 때문으로 보인다.

압축응력-변형 곡선에서 모든 에어로겔은 elastic buckling 현상이 시작되기 이전 선형 탄성 거동과 같이 응력에 대해 직선적으로 비례하는 변형을 나타내는데 이 구간의 기울기로부터 압축율을 구했으며, 압축강도는 직선으로부터 이탈하여 buckling 현상이 일어나기 시작하는

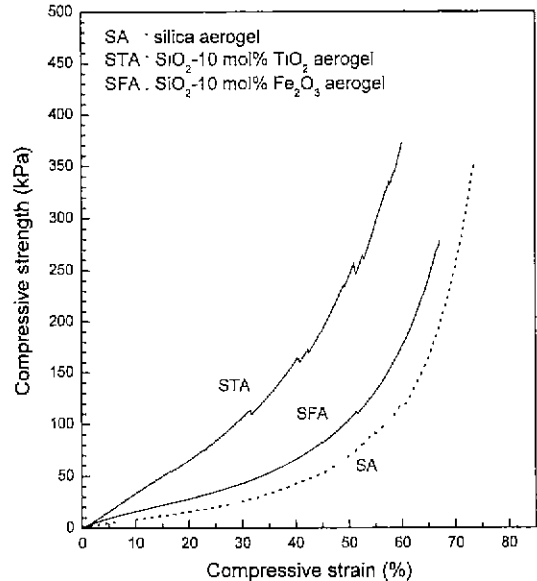


Fig. 2. Compression curves for aerogels.

점으로부터 계산하였다. SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔의 압축율과 압축강도는 각각 0.14 MPa와 0.047 MPa로 순수 실리카 에어로겔의 압축율(0.1 MPa)과 압축강도(0.025 MPa)에 비해 1.4배와 2배 정도 증가하였으며 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 경우는 각각 0.35 MPa와 0.11 MPa로 순수 실리카 에어로겔에 비해 3.5 배와 4.4배 정도 증가하여 산화물 첨가가 실리카 에어로겔의 구조 강화에 효과적임을 확인할 수 있었다.

3.1.2 열처리에 따른 구조강화 효과

불투명화 실리카 에어로겔의 열처리에 따른 구조강화 효과를 규명하기 위하여 Fig. 3과 4에서와 같이 열처리한 시편들에 대한 강도 분석을 실시하였다. Fig. 3에서 500°C로 열처리한 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔은 명확한 항복점을 갖는 선형 탄성 거동을 보여 초임계건조한 에어로겔에 비해 기계적 강도가 상당히 증진되었음을 알 수 있다. 반면 Fig. 4에서 500°C로 열처리한 SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔은 다공성 물질을 압축할 때 나타나는 elastic buckling 현상을 보이는 탄성 거동을 하고 있으며, 800°C 이상으로 열처리하였을 때 선형 탄성 거동을 나타내고 있다.

Fig. 3과 4의 압축응력-변형 곡선으로부터 계산한 불투명화 실리카 에어로겔의 압축율과 압축강도 값이 Fig. 5와 6에 주어져 있다. 500°C로 열처리한 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 압축율과 압축강도는 각각 1.5 MPa와 0.16 MPa로 초임계건조한 에어로겔에 비해 4.3배와 1.5 배 정도 그리고 순수 실리카 에어로겔에 비해서는 15배와 6배 정도의 높은 기계적 강도를 보여주었으며, 700°C

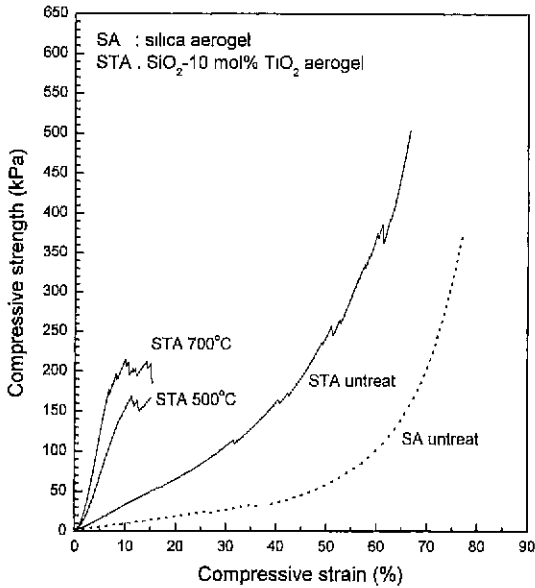


Fig. 3. Compression curves for SiO_2 -10 mol% TiO_2 aerogels heat-treated at various temperatures.

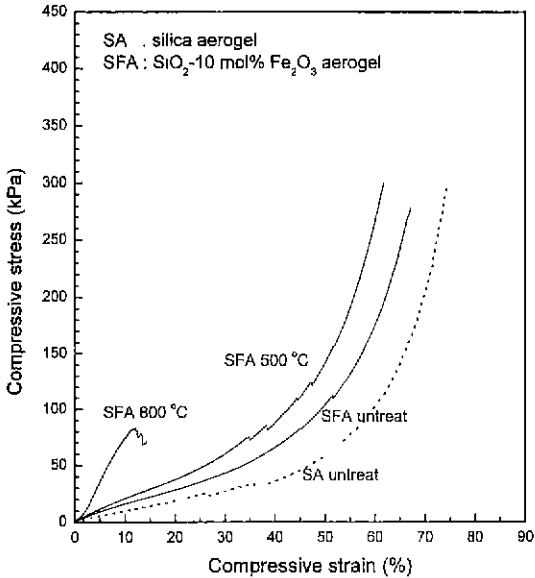


Fig. 4. Compression curves for SiO_2 -10 mol% Fe_2O_3 aerogels heat-treated at various temperatures.

로 열처리함으로써 압축율과 압축강도를 2.3 MPa와 0.19 MPa 정도로 증진시킬 수 있었다. 또한 800°C로 열처리한 SiO_2 -10 mol% Fe_2O_3 에어로겔 압축율과 압축강도는 각각 0.7 MPa와 0.08 MPa로 초임계건조한 에어로겔에 비해 5배와 1.7배 정도 증진시킬 수 있었다. 이러한 결과로부터 상압 열처리가 불투명화 실리카 에어로

요업학회지

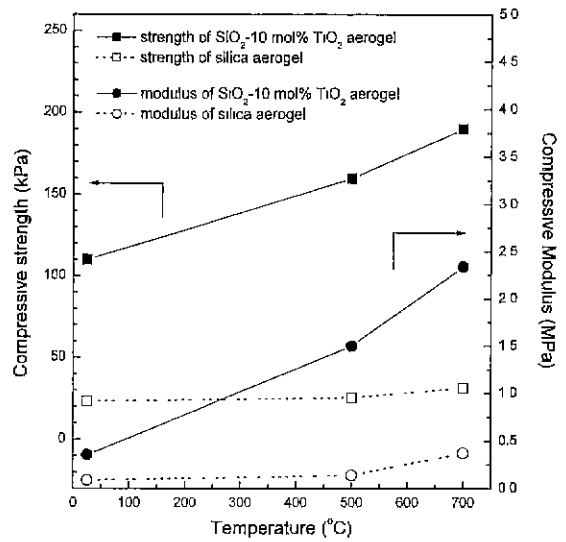


Fig. 5. Evolution of compressive strength and modulus of aerogels heat-treated as a function of temperature.

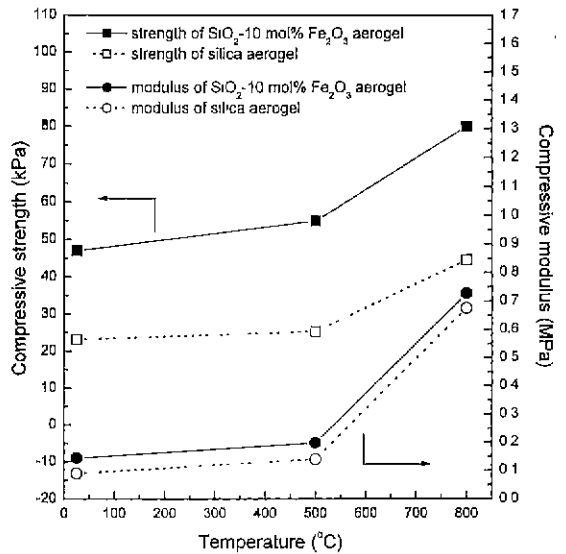


Fig. 6. Evolution of compressive strength and modulus of aerogels heat-treated as a function of temperature.

겔의 구조 강화에 매우 효과적임을 알 수 있었으며 특히 SiO_2 - TiO_2 에어로겔은 500°C 정도의 낮은 온도에서 열처리하여 에어로겔의 형상 및 다공 특성은 그대로 유지한 채로 강도를 상당히 증진시킬 수 있었다.

3.2. 열전도도 특성

에어로겔을 고온 단열재로 사용하기 위해서는 고온에서도 상온에서의와 같은 낮은 열전도도를 유지해야 하는데

순수 실리카 에어로겔의 경우 고온에서는 2~8 μm 파장 대역의 적외선을 투과시킴으로 온도상승에 따라 적외선 방사에 의한 열전도도가 급격히 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서는 순수 실리카 에어로겔의 방사 열전도도를 억제하기 위하여 불투명화제로 산화물을 첨가하여 불투명화 에어로겔을 제조하였으며 고온에서의 열전도도 변화를 hot wire method로 측정하였다.

상온에서 400°C까지의 온도 범위에서 순수 실리카 에어로겔과 불투명화 실리카 에어로겔의 열전도도 변화를 측정된 결과가 Fig. 7에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 열전도도는 0.0125 W/m·K로 순수 실리카 에어로겔과 유사하나 온도가 높아질수록 순수 겔에 비해 열전도도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 결국 400°C에서 측정된 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 열전도도는 0.0205 W/m·K로 순수 실리카 에어로겔의 열전도도 값(0.023 W/m·K) 보다 낮은 값을 보여 주었다. 상온에서 실리카 에어로겔과 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 열전도도 값이 동일하다는 것은 상온에서의 주요 열전달 기구인 기체전도나 고체전도에 의한 열전도도 차이는 거의 없다는 것을 보여주는 것이다. 따라서 에어로겔의 열전도도 메카니즘을 고려해 볼 때 온도가 증가함에 따라 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 열전도도 증가율이 낮아져 실리카 에어로겔에 비해 낮은 열전도도 값을 갖는 것은 TiO₂ 입자들에 의한 방사 열전도의 억제효과로 인한 것임을 알 수 있다.

SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔의 상온 열전도도는 0.0155 W/m·K로 에어로겔 중 가장 높은 값을 보였는데 이는 Fe₂O₃ 분말의 첨가에 의해 고체 전도에 의한 열전도도가 증가했기 때문으로 보인다. 그러나 온도가 증가하여 에어로겔의 총열전도도에 대한 고체 전도의 기여도가 작아지고 방사 열전도에 의한 기여도가 증가할수록 온도 상승에 따른 열전도도 증가율이 순수 실리카 에어로겔보다 작아질 것을 알 수 있다. 결국 400°C에서 SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔의 열전도도는 순수 실리카 에어로겔과 비슷한 0.023 W/m·K 값을 나타내었으며, 이는 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 경우와 동일하게 Fe₂O₃ 분말에 의한 방사 열전도의 억제 효과로 인한 것이다. 또한 온도 상승에 따른 열전도도 증가 경향으로 볼 때 400°C 이상의 고온에서는 순수 실리카 에어로겔에 비해 낮은 열전도도 값을 나타낼 것으로 예상된다.

이상의 결과로부터 400°C까지의 온도 범위에서 순수 실리카 에어로겔의 급격한 열전도도 증가 경향은 관찰할 수 없었으나 고온 영역에서 불투명화 실리카 에어로겔들의 온도 상승에 따른 열전도도 증가율이 순수 겔에 비해 작아지는 경향으로 봐서 산화물 첨가에 의한 불투명화가 방사 열전도의 억제에 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 실험 장치상의 문제로 400°C 이상의 고온에서는 열전도도를 측정할 수 없었으므로 좀더 명확하게 산화물 첨가에 의한 방사 열전도의 억제 효과를 규명하기 위해서는 보다 고온에서 열전도도 측정 실험이 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

산화물 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 합성 및 그들의 기계적 강도와 열전도 특성에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 부분 가수분해된 TEOS에 titanium isopropoxide와 Fe₂O₃ 분말을 첨가한 후 중합 반응을 완결시키는 방법으로 제조한 습윤겔을 250°C와 1250 psig 하에서 초임계 건조하프로서 SiO₂-10 mol% TiO₂(밀도 0.23 g/cm³, 기공율 90%)와 SiO₂-10 mol% Fe₂O₃(밀도 0.14 g/cm³, 기공율 94%) 불투명화 에어로겔을 합성할 수 있었다.

2. SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 압축율과 압축강도는 각각 0.35 MPa와 0.11 MPa 그리고 SiO₂-10 mol% Fe₂O₃ 에어로겔에 대해서는 각각 0.14 MPa와 0.047 MPa 정도이었으며 압축강도는 순수 실리카 에어로겔에 비해 TiO₂와 Fe₂O₃ 첨가시 각각 4배와 2배 정도 증진되었다.

3. TiO₂ 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 상온 열전도도는 순수 실리카 에어로겔(0.0125 W/m·K)

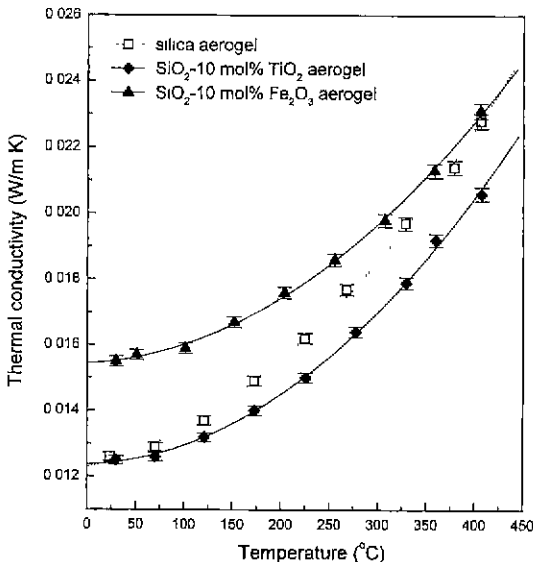


Fig. 7. Thermal conductivities of aerogels as a function of temperature under ambient pressure.

과 비슷하나 400°C에서의 고온 열전도도는 순수 에어로겔(0.023 W/m·K)에 비해 낮은 0.0205 W/m·K 정도 이었다. 순수 실리카 에어로겔의 기계적 강도 증진 및 고온 열전도도 증가를 억제하기 위한 TiO₂ 불투명화제가 Fe₂O₃에 비해 훨씬 효율적임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. E. Hümmer, X. Lu, Th. Rettelbach and J. Fricke, "Heat Transfer in Opacified Aerogel Powders," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 211-216 (1992).
2. 현상훈, 이찬호, 김동준, 성대진, "순수/불투명화 실리카 에어로겔의 기계적 강도 및 열전도도," *요업학회지*, **34(9)**, 969-978 (1997).
3. D. Lee, P. C. Stevens, S. Q. Zeng and A. J. Hunt, "Thermal Characterization of Carbon-Opacified Silica Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 285-290 (1995).
4. H. P. Ebcrt, V. Beck, O. Nilsson and J. Fricke, "The Hot-Wire Method Applied to Porous Materials of Low Thermal Conductivity," *High Temp.-High Press.*, **25**, 391-402 (1993).
5. J. Kuhn, T. Gleissner, M. C. Arduini-Schuster, S. Korder and J. Fricke, "Integration of Mineral Powders into SiO₂ Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 291-295 (1995).
6. J. Wang, J. Kuhn and X. Lu, "Monolithic Silica Aerogel Insulation Doped with TiO₂ Powder and Ceramic Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 296-300 (1995).
7. Z. Deng, J. Wang, A. Wu, J. Shen and B. Zhou, "High Strength SiO₂ Aerogel Insulation," *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 101-104 (1998).
8. 손봉희, 현상훈, "TiO₂ 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 합성 및 특성화," *요업학회지*, **36(2)**, 159-166 (1999).