

## 분상법을 이용한 붕규산염계 다공질 유리의 제조 및 특성; ZrO<sub>2</sub>와 MgO 첨가 영향

김영선 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과

(1994년 11월 4일 접수)

### Preparation and Characterization of Porous Glass in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System; Addition Effects of ZrO<sub>2</sub> and MgO

Yeong-Seon Kim and Se-Young Choi

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received November 4, 1994)

#### 요 약

내 알칼리성 다공질 유리가 ZrO<sub>2</sub>와 MgO가 첨가된 붕규산염계에서의 상분리법에 의해 제조되었다. ZrO<sub>2</sub>는 내 알칼리성을 위해, MgO는 용출시의 균열을 방지하기 위해 첨가하였다. ZrO<sub>2</sub>의 최적 첨가량은 7 wt%이었으며, 그 이상 첨가되었을 경우 분상 열처리시 실투가 발생하였으며, ZrO<sub>2</sub>의 첨가로 인해 상분리 속도가 느려져 기공 크기와 기공 부피는 감소하고 비표면적은 증가하였다. 7 wt%의 ZrO<sub>2</sub>가 함유된 모유리에 3 mol%의 MgO를 첨가함으로써 용출시의 균열을 방지할 수 있었는데, 이 경우 550°C 와 525°C 에서 20시간 분상 열처리시 균열이 없는 다공질 유리를 제조할 수 있었다. 550°C 열처리시 기공 크기와 열처리 시간에 대한 관계식은  $D=25.58+18.16\sqrt{t}$  이었다. 기체 투과율 측정 결과, 기체 투과 기구는 Knudsen 유동이었으며, 550°C 에서 20시간 열처리하여 제조한 다공질 유리에 대한 N<sub>2</sub>와 He의 기체 투과율은 상온에서 각각  $0.843 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ,  $2.161 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 이었다.

#### ABSTRACT

Alkali-resistant porous glass was prepared by phase separation in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system containing ZrO<sub>2</sub> and MgO. ZrO<sub>2</sub> was added for alkali-resistance and MgO for anti-cracking during leaching. Optimal content of ZrO<sub>2</sub> for alkali-resistance was 7 wt% and devitrification by heat treatment resulted from further addition. Pore size and pore volume were decreased and specific surface area was increased with ZrO<sub>2</sub> addition due to depression in phase separation. Addition of 3 mol% MgO to mother glass containing 7 wt% ZrO<sub>2</sub> was effective for anti-crack during leaching. In this case, with phase separation at 550°C and 525°C for 20 hrs. crack-free porous glasses could be prepared. The relation between pore size  $r$  and heat treatment time  $t$  at 550°C was  $D=25.58+18.16\sqrt{t}$ . According to measurement of gas permeability, the mechanism of gas permeation was Knudsen flow. N<sub>2</sub> and He permeability of porous glass which was prepared by heat treatment at 550°C for 20 hrs. were  $0.843 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  and  $2.161 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  respectively.

**Key words:** Alkali-resistance, Porous glass, Phase separation, Crack, Permeability

#### 1. 서 론

다공질 유리의 제법중에서 분상법이란 모유리를 열처리에 의하여 화학 조성이 서로 다른 미세한 상으로 분리시킨 후 가용상을 용제로 용출 제조하는 방법으로, 이 경우 열처리 조건, 용출 조건등의 제조 조건을 변화시킴으로써 기공크기를 용이하게 제어할 수 있으며, 유리

이기 때문에 성형이 용이하다는 장점을 갖고 있다.

이러한 특성으로 인하여 역삼투에 의한 해수의 담수화 및 고순도화<sup>1)</sup>, 생화학 분야의 효소의 농축 및 고정화<sup>2)</sup>, 촉매의 담체<sup>3)</sup>, 각종 흡착제<sup>4)</sup>, 고온에서의 분리막<sup>5)</sup>, emulsification<sup>6)</sup>, 전기적 광학적 특성을 가진 성분등의 합침<sup>7)</sup> 등에 이용될 수 있다.

기존에 연구되어져 온 조성은 저 알칼리 함유의 소다

붕규산염 유리계가 대부분이었으나, 다공성 골격 구조의 강화로 용출시 발생하는 균열을 방지하기 위해  $Al_2O_3$ 를 첨가하는 연구가 행해졌으며 그 외에  $TiO_2$ 와  $CaO$ <sup>9)</sup> 첨가와, 용출속도를 증가시키기 위한  $V_2O_5$ <sup>13)</sup>,  $MoO_3$ <sup>10)</sup>, halogen<sup>12)</sup> 등을 첨가한 조성에 대해서 많은 연구가 행해져 왔다. 그러나, 골격구조가 고 규산질이고 큰 비표면적으로 인해 취약한 내알카리성을 나타내며, 용출시 균열이 빈번하게 발생하여 bulk 상의 다공질 유리를 제조하기 어렵다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는  $ZrO_2$ 를 첨가하였을 경우 내알카리성과 분상에 미치는 영향을 고찰하였으며, 용출시 발생하는 균열을 방지하기 위해  $MgO$ 를 소량 첨가하여 그 영향을 알아보았다. 또한, 열처리 온도와 시간의 변화에 따른 기공크기, 기공부피, 비표면적의 변화를 고찰하였으며, 제조한 bulk 상의 다공질유리에 대한 균열 존재 유무와 He,  $N_2$  기체 투과율을 구하였다.

## 2. 실험 방법 및 측정

### 2.1. 모유리 제조

다공질 유리를 제조하기 위한 공정도는 Fig. 1과 같다

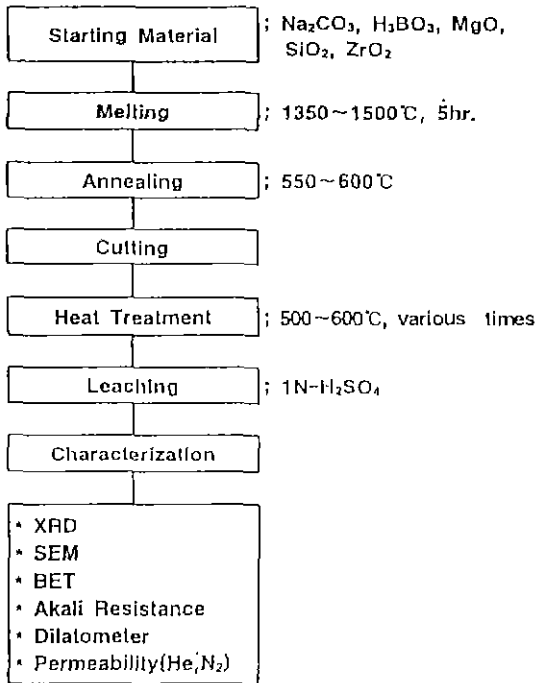


Fig. 1. Flow diagram for preparation and characterization of porous glasses.

며, 모유리 조성은 Table 1에 나타내었다.  $ZrO_2$ 가 첨가되지 않은 기본조성은 예비실험과 문헌의 보고<sup>13)</sup>를 토대로 한, 상분리가 용이하게 일어나는 조성이며, 내알카리성을 증진시키기 위해  $ZrO_2$ 를 5, 7, 9, 11 wt%로 변화 첨가하였다.  $ZrO_2$  만이 첨가된 조성의 경우 용출시 균열이 발생하였기 때문에 이를 방지하기 위해 분상 열처리 시 실투가 일어나지 않는 영역에서 가장 큰 내알카리성을 갖는 Z7 조성에 대해  $MgO$ 를 1, 3, 5 mol%로 변화 첨가하였다.

Batch를 습식 혼합한 후 백금도가니에 담아 조성에 따라 1350~1500°C에서 5시간 용융한 후 예열된 원형 구리 mold에 부어 냉각, 서냉의 과정을 거쳐 모유리를 제조하였다. 제조된 모유리를 직경 19 mm, 두께 2.5 mm의 disk-type으로 만들어 분상 열처리 시편으로 사용하였다.

### 2.2. 분상 열처리 및 용출

제조된 시편을 500~600°C의 온도범위에서 시간을 변화시켜 가며 분상 열처리를 행하였다. 분상 열처리한 시편중  $ZrO_2$  만이 첨가된 경우에는 용출시 균열이 발생하여 bulk 상의 다공질 유리를 제조할 수 없었다. 따라서, 그 첨가 영향만을 알기 위해 0.5~1.2 mm로 분쇄한 후, 90°C로 유지된 항온조내에서 1N- $H_2SO_4$ <sup>14)</sup> 수용액으로 5시간 용출처리함으로써 다공성 구조를 갖게 하였다. 균열 방지목적으로  $MgO$ 가 첨가된 조성은 disk-type의 bulk 상으로, 위의 용출조건에서 48시간동안 용출을 행하였으며 이를 증류수와 초음파 세척기를 이용하여 충분히 세척한 후 100°C로 유지된 건조기에서 48시간 이상 건조하여 다공질 유리를 제조하였다.

### 2.3. 측정

용융법에 의해 제조된 모유리의 유리화 및 분상 열

Table 1. Composition of Studied Glasses.

Element Specimen	Na <sub>2</sub> O (wt%)	MgO (mol%)	ZrO <sub>2</sub> (wt%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)
A	8.4	•	•	41.6	50
Z5		•	5		
Z7		•	7		
Z9		•	9		
Z11		•	11		
Z7Mg1		1	7		
Z7Mg3		3	7		
Z7Mg5		5	7		

처리한 시편과 분상 열처리 후 용출처리한 시편의 질적 상 생성 여부를 알기 위해 X선 회절 분석기(D-Max II X-ray Diffractometer, Rigaku, Japan)를 이용하였으며, 열처리 온도, 열처리 시간의 변화와 조성의 변화에 따른 기공 부피, 기공 크기, 비표면적의 변화를 알기 위해 질소 흡·탈착을 이용한 비표면적 분석기(ASAP 2400 V3.03, Micrometrics, Japan)로 분석하였으며, 미세구조 변화를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(XL20, Philips, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 제조된 disk-type의 다공질 유리에 대한 He, N<sub>2</sub> 투과율을 측정하였으며, 다공질 유리의 열적 안정성을 알고자 2.5×2.5×10 mm<sup>3</sup>의 bar 형태로 제조된 다공질 유리에 대해서 온도에 따른 선 수축율을 Dilatometer(TD 5200, Mac Science, Japan)를 이용하여 측정하였다. ZrO<sub>2</sub>의 첨가가 다공질 유리의 내알카리성에 미치는 영향을 알기 위해, 상온에서 0.2 N-NaOH 수용액의 부피(V)에 대한 비표면적(S)의 비 S/V를 0.001 cm<sup>-1</sup>으로 일정하게 하여 12시간동안 침적한 후, 단위 표면적당 무게 감소를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ZrO<sub>2</sub> 첨가 영향

##### 3.1.1. XRD 분석

분상법을 이용하여 제조된 다공질 유리는 고 규산질의 골격구조로 알카리 용액에서 망목 구조의 붕괴가 발생한다는 단점을 갖고 있기 때문에 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하여 내알카리성을 증진시키고자 하였다.

Fig. 2는 열처리 후의 Z7, Z9, Z11 조성에 대한 열처리 후의 XRD 분석결과이다. ZrO<sub>2</sub>가 7 wt%까지 첨가된 경우는 분상 열처리 영역인 500~600°C에서 20시간의 열처리에 의해 실투가 발생하지 않았으나 9, 11 wt% 첨가된 경우에는 575°C 이상의 열처리에 의해 실투가 발생하였다. 이는 silica-rich phase와 borate-rich phase로의 상분리가 일어남으로 해서 조성의 변동이 발생하고, 동시에 silica-rich phase 내에서 ZrO<sub>2</sub>의 용해 한계를 넘음으로 인한 실투 경향성<sup>15)</sup>이 커져, 본 실험결과에서처럼 t-ZrO<sub>2</sub> 결정상이 생성되었다 할 수 있다. 이러한 조성의 유리를 실투가 발생하지 않는 온도에서 열처리하여 다공질 유리를 제조하였다 하더라도 실제 고온에서 응용될 때, 실투로 인한 균열 및 물성의 변화가 초래될 것이기 때문에 안정한 내알카리성 다공질 유리를 제조하기 위한 ZrO<sub>2</sub>의 한계 첨가량은 7 wt%라 할 수 있다.

##### 3.1.2. ZrO<sub>2</sub> 첨가에 따른 미세구조 변화

ZrO<sub>2</sub>가 다공질 유리의 미세구조에 미치는 영향을 알기

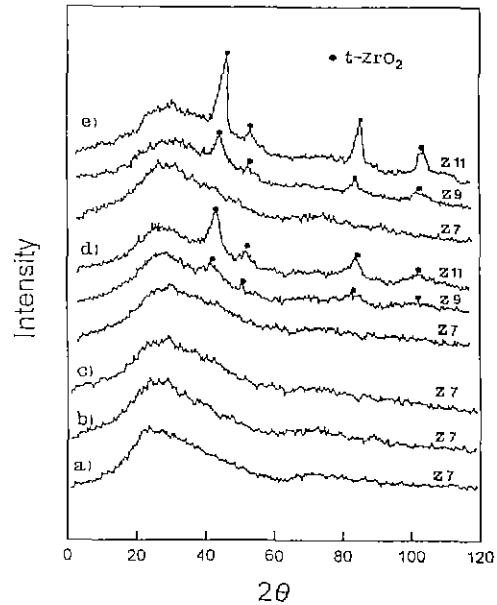


Fig. 2. XRD patterns of Z7, Z9 and Z11 glasses; phase separated at a) 500°C for 20 hrs. b) 525°C for 20 hrs. c) 500°C for 20 hrs. d) 575°C for 20 hrs. e) 600°C for 20 hrs.

위해, 실투가 발생하지 않는 분상 열처리 온도인 550°C에서 20시간 열처리 하여 제조한 다공질 유리에 대해, ZrO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 비표면적과 기공 크기 변화를 Fig. 3에, 총 기공 부피 변화를 Fig. 4에 나타내었다. ZrO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 총 기공 부피는 감소하여 5 wt% 첨가된 경우 0.45 cc/g이나 11 wt% 첨가된 경우 0.37 cc/g으로 감소하였으며, 평균기공크기는 78.2 Å에서 58 Å으로 감소함을 알 수 있다. 그러나 비표면적은 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라, 기공 부피의 감소에도 불구하고 평균기공 크기의 감소로 인해 증가하는 경향을 나타내고 있다. 총 기공 부피의 감소는 ZrO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 상분리 영역이 좁아져 용출상인 borate-rich phase의 용적비가 감소하기 때문이며, 평균 기공 크기의 감소는 ZrO<sub>2</sub> 첨가로 상분리가 억제되어 분상 속도가 감소한다는 보고<sup>16)</sup>와 잘 일치하고 있다.

#### 3.2. MgO 첨가 영향

##### 3.2.1. 가용상 용출 특성

ZrO<sub>2</sub> 만이 첨가된 조성의 경우 가용상 용출시 균열이 발생하였는데, 이는 Eguchi<sup>14)</sup> 등이 보고한 바와같이 용출시 수축과 팽창의 복잡한 요인에 의한 것이라 사

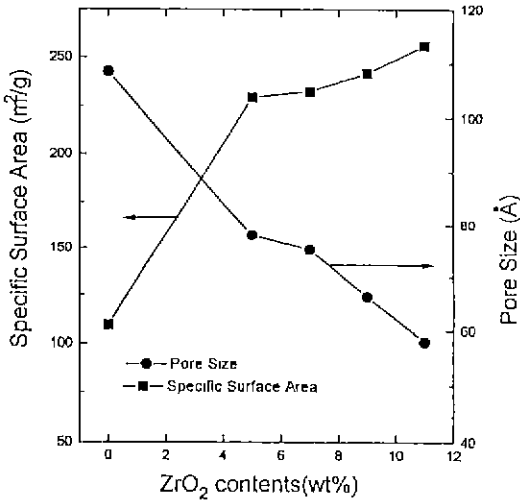


Fig. 3. Dependence of specific surface area and pore size of porous glasses on ZrO<sub>2</sub> contents (phase separated at 550°C 20 hrs. and leached for 5 hrs. at 90°C in 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

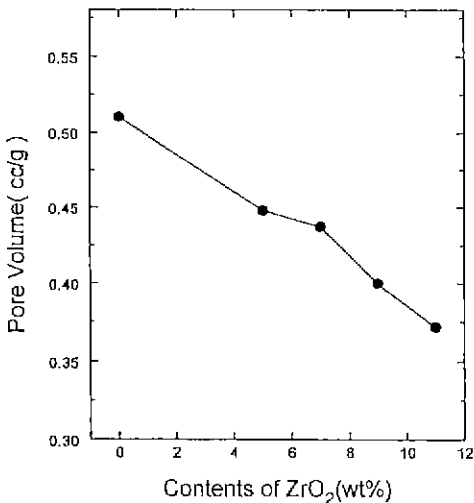


Fig. 4. Dependence of pore volume of porous glasses (phase separated at 550°C 20 hrs. and leached for 5 hrs. at 90°C 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on ZrO<sub>2</sub> contents.

료된다. 실제 용출중의 시편을 꺼내 관찰해 본 결과 용출이 덜 된 부분의 방향으로 휘어져 있는 것을 관찰할 수 있었는데, 이 사실로부터 용출시 팽창이 일어남을 알 수 있다. 이를 방지하기 위해, 내알카리성 증가와 Spinodal 분상 영역을 넓힌다고 알려진<sup>17)</sup> 알카리 토류 금속 산화물중 MgO와 CaO를 각각 5 mol% 씩 첨가한 결과

Table 2. Phase Separation in the Na<sub>2</sub>O-MgO-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems.

Specimen	Heat Treatment Temperature	Heat Treatment Time	Appearance of Porous Glass	Crack
Z7Mg1	550°C	20 hrs.	transparent blue	yes
Z7Mg3	500°C		transparent blue	yes
	525°C		transparent blue	no
	550°C		transparent blue	no
	575°C		opaque blue	yes
	600°C		opaque white	yes
Z7Mg5	550°C	transparent blue	no	

이온장 강도가 보다 커 Spinodal 상분리를 용이하게 일으키는<sup>17)</sup> MgO 첨가시 균열이 발생하지 않았다. MgO의 첨가량의 변화와 열처리 온도 변화에 따른 균열 유무에 대해 Table 2에 그 결과를 나타내었으며, MgO를 3, 5 mol% 첨가하였을 경우 용출 시 균열이 발생하지 않았다. 그러나, Z7Mg5 조성의 경우 진조시의 응력에 의해 균열이 자주 발생하였기 때문에 용출 시 균열 방지를 위해서는 MgO의 3 mol% 첨가가 보다 더 효과적이었다. 그러나, MgO가 소량 첨가되었기 때문에 본 실험결과만으로는 용출시의 팽창응력을 근본적으로 제거하였다고는 볼 수 없으며, 첨가된 MgO가 안정화제로 작용하여 용출시 응력에 견딜 수 있는 기계적 강도를 부여하였기 때문에 균열을 방지할 수 있었다고 사료된다. 이 조성에 대해서 열처리 시간을 20시간으로 고정하고, 열처리 온도를 변화시켰을 경우, Table 2의 결과에서처럼 525°C와 550°C 열처리시 균열이 없는 bulk 상의 다공질 유리를 제조할 수 있었으며 따라서, 균열이 없는 다공질 유리를 제조할 수 있는 열처리 온도영역이 상당히 좁음을 알 수 있다.

### 3.2.2. 열처리 조건에 따른 미세구조 변화

Heller<sup>18)</sup>의 보고에 따르면, 다공질 유리의 비표면적 A (m<sup>2</sup>/g)과 분상 열처리 시간 t(hr.), 분상 열처리 온도 T(K)의 관계는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

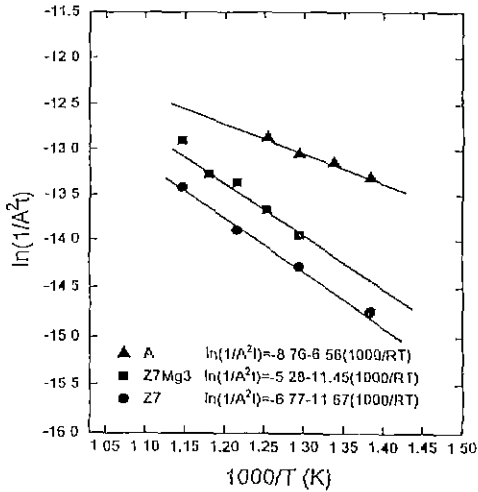


Fig. 5. Arrhenius plots of A, Z7 and Z7Mg3 glasses (phase separated at each temperature for 20 hrs. and leached for 5 hrs. at 90°C in 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) between 1/A<sup>2</sup>t and 1/T (A: specific surface area, t: phase separation time, T: phase separation temperature).

$$\frac{1}{A^2t} = K \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

즉, 상분리에 의해 두개로 분리된 각각의 유리상의 성장은 온도와 시간의 함수로써 표시될 수 있으며, 상분리를 위한 구동력은 유리상 사이의 계면 에너지로서, 상분리 속도를 결정하는 인자는 확산 활성화 에너지가 된다. 따라서, 식 (1)에 의해 열처리 온도가 높을수록, 시간이 길수록 제 2상의 성장이 많이 진행되어 기공 크기가 증가하고 비표면적이 감소하게 된다. ZrO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 A 조성과 분상 열처리에 의해 실투가 일어나지 않는 한계조성인 Z7 조성, 그리고 MgO가 3 mol% 첨가된 Z7Mg3 조성에 식 (1)의 관계와 그 관계식을 Fig. 5에 나타내었다. 이 관계식으로부터 A 조성의 경우 분상을 위한 확산 활성화 에너지는 6.56 kcal/mol이었으며, Z7 조성의 경우 이보다 큰 11.67 kcal/mol이었다. 즉, ZrO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 기공 크기는 감소하고, 비표면적이 증가하는 3.12 절의 결과와 연관시켜 보면, 내 알카리성의 증가를 위해 첨가한 ZrO<sub>2</sub>는 분상속도를 느리게 함을 재확인할 수 있다. 또한, Z7Mg3 조성의 경우 활성화 에너지는 Z7 조성의 그것보다 약간 작은 11.45 kcal/mol이 얻어졌다. 실험 오차와 첨가량이 소량임을 감안한다면 첨가한 MgO가 분상속도에 큰 영향을 준다고는 볼 수 없으나, 같은 온도인 550°C에서 20시간

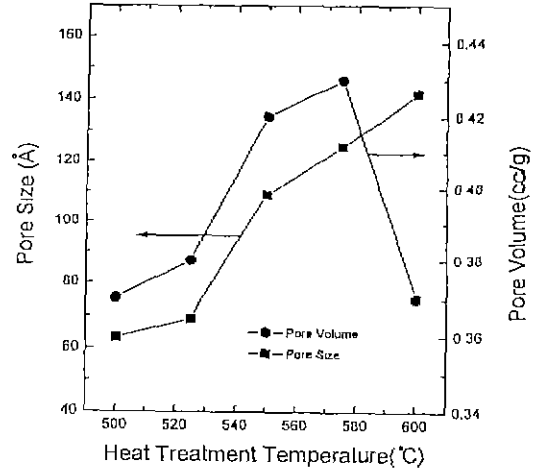


Fig. 6. Dependence of pore size and pore volume of Z7Mg3 glass on phase separation temperature (phase separated at each temperature for 20 hrs. and leached for 48 hrs. at 90°C in 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

열처리 하였을 때 기공 크기가 Z7 조성의 경우 75.3 Å 이었고, Z7Mg3의 경우 이보다 약간 큰 108.9 Å 임을 고려할 때 MgO 첨가로 인해 상분리 속도가 약간 증가하였다고 할 수 있다.

Z7Mg3 조성의 다공질 유리에 대해 열처리 온도 변화에 따른 기공 크기와 기공 부피변화를 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 상분리 현상이 더욱 빠르게 진행되어, 기공 크기는 500°C에서의 20시간 열처리시 63.5 Å에서 600°C의 20시간 열처리시에는 141.8 Å으로 증가하였으며 기공부피는 550°C와 575°C 20시간 열처리시 각각 0.42 cc/g, 0.43 cc/g이었다. 이 중, 용출시 균열이 없는 다공질 유리를 제조할 수 있는 범위 내에서 가장 큰 기공부피를 갖는 분상 열처리 온도인 550°C가 다공질 유리제조를 위한 최적 열처리 온도라 할 수 있으며 이후 이 온도에서 시간을 변화시켜 열처리 함으로써 다공질 유리의 미세 구조 변화를 관찰하였다.

비표면적 A, 기공 부피 V, 기공 크기 D의 다음과 같은 관계식으로부터

$$A = \frac{4V}{D} \quad (2)$$

식 (1)은

$$D^2 = 16 \cdot K \cdot V^2 \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

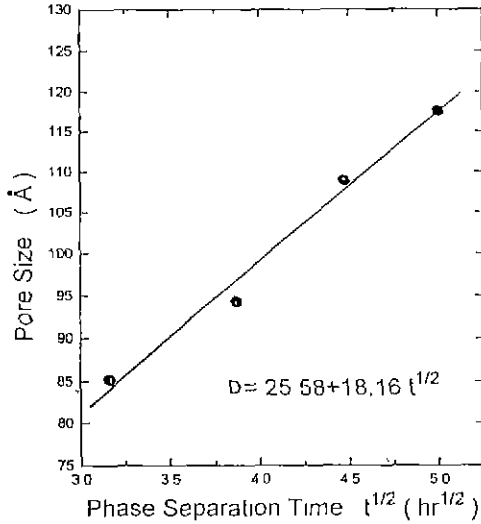


Fig. 7. Relationship between pore size  $D$  of Z7Mg3 glass (phase separated at 550°C and leached for 48 hrs. at 90°C in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and  $t^{1/2}$ .

이며, 분상 열처리 온도가 일정할 경우 식 (3)으로부터 기공크기  $D$ 는

$$D = K' \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

으로 표시할 수 있다. Z7Mg3 조성의 유리에 대해 용출시 균열이 발생하지 않는 분상 열처리 온도범위에서, 최대 기공 부피를 갖는 분상 열처리 온도인 550°C에서 시간을 변화시켜 열처리 하였을 경우 열처리 시간과 기공크기와의 관계와 그 관계식을 Fig.7에 나타냈다.

이상의 결과들로부터 다공질 유리의 제조시 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길수록 기공크기가 증

가하고 비표면적이 감소하는 경향이 나타남을 알 수 있다.<sup>19,20)</sup>

Fig. 8은 Z7Mg3 조성의 유리를 550°C에서 10, 15, 20시간으로 변화시켜 열처리하여 제조한 다공질 유리의 파단면에 대한 SEM 사진으로 열처리 시간이 길어짐에 따라 기공크기가 커지고 있음을 확인할 수 있다.

### 3.2.3. 다공질 유리의 기체 투과 특성

다공질 유리 전체에 대한 균열 존재 유무를 판별하기 위해서는 Hyun 등의 보고<sup>21)</sup>를 토대로 한 기체 투과율을 구함으로써 알 수 있다.

다공질 유리를 통한 기체의 투과율  $q$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \alpha + \beta \cdot P_{av} \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{8r}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \cdot \frac{\epsilon}{K_t} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{r^2}{3L\mu RT} \cdot \frac{\epsilon}{K_t} \quad (7)$$

여기서,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 각각 Knudsen과 Viscous flow에 의한 투과율 계수이며,  $r$ 은 기공 반경,  $R$ 은 기체 상수,  $T$ 는 측정 온도,  $M$ 은 투과 기체의 분자량,  $\mu$ 는 투과기체의 점도,  $\epsilon$ 과  $K_t$ 는 각각 기공율과 tortuosity를 나타낸다.

Fig. 9에는 Z7Mg3 조성의 유리를 525°C와 550°C에서 20시간 열처리하여 제조한 다공질 유리에 대한 He과 N<sub>2</sub>의 기체 투과율을 나타냈다. He과 N<sub>2</sub>의 25°C 1기압에서의 평균 자유 행로(mean free path)는 각각 193 nm, 64 nm로, 본 연구에서 제조한 다공질유리의 기공 반경이 525°C 20시간 분상열처리시 34.5 Å, 550°C 열처리시 54.5 Å이기 때문에, 다공질 유리를 통한 기체 이동이 내부에 균열이 없다면 순수한 Knudsen 유동에 의해 일어남을

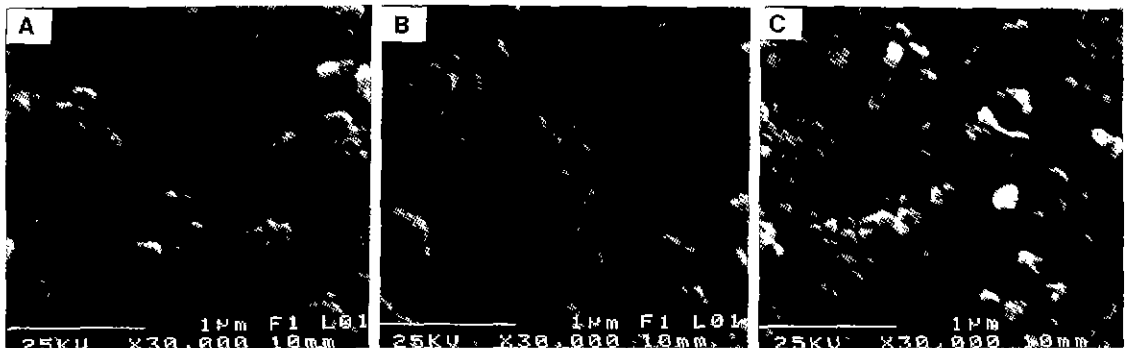


Fig. 8. SEM photographs of Z7Mg3 glass (phase separated at 550°C for A) 15 hrs., B) 20 hrs., C) 25 hrs. and leached for 48 hrs. at 90°C in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

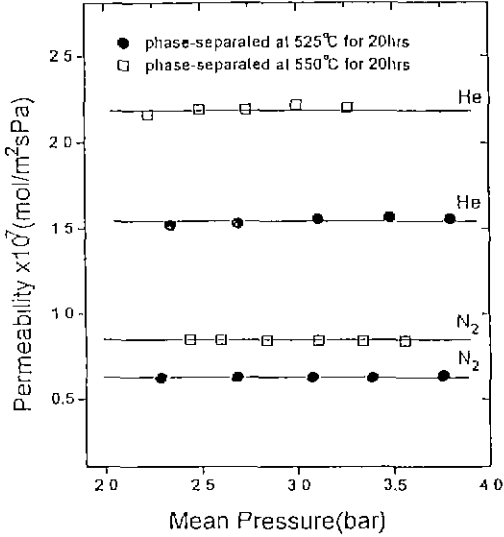


Fig. 9. Nitrogen and helium permeabilities of Z7Mg3 glass (phase separated at 550°C for 20 hrs. and leached for 48 hrs. at 90°C in 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

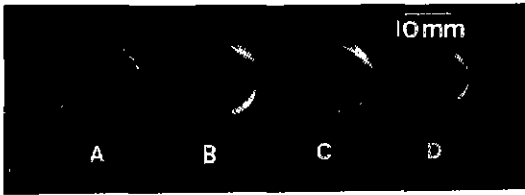


Fig. 10. Photographs of specimens; A) parent Z7Mg3 glass, B) after phase separation at 550°C for 20 hrs., C) after leaching with 90°C 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 48 hrs., D) after sintering at 1000°C for 2 hrs.

예상할 수 있다. Fig. 9에서의 결과에서처럼 He과 N<sub>2</sub>의 투과율이 측정 압력에 무관하다는 사실로부터 Knudsen 유동이 지배적이며 다공질 유리내에 균열이 없음을 알 수 있다. 550°C 에서 20시간 분상 열처리하여 제조한 다공질 유리의 He과 N<sub>2</sub>에 대한 기체 투과율은 상온에서 각각  $2.161 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ,  $0.843 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 비교적 작은 값이었는데 차후에 이들 기체 투과율 값을 보다 크게 하기 위한 다공질 유리의 성형이나 표면 개질에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

Fig. 10은 본 연구에서 제조된 Z7Mg3 조성의 모유리와, 550°C 에서 20시간 열처리한 후와 용출 후, 그리고 1000°C 에서 2시간 소결처리한 후의 시편사진으로, C에서처럼 가용상의 용출에 의해 시편이 푸른색을 띠고

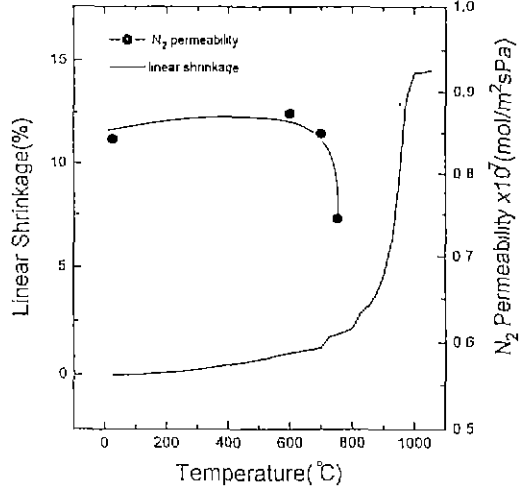


Fig. 11. Dependence of linear shrinkage and N<sub>2</sub> permeability of Z7Mg3 glass (phase separated at 550°C for 20 hrs. and leached for 48 hrs. at 90°C in 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on re-heat treatment temperature.

Table 3. Weight Loss of Porous Glasses (Phase Separated at 550°C for 20 hrs. and Leached at 90°C for 48 hrs. in 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution 48 hrs.) Immersed in 0.2 N-NaOH Solution for 12 hrs. at Room Temperature.

Composition	Weight Loss (g/m <sup>2</sup> )
A	$3.9 \times 10^{-3}$
Z7	$2.2 \times 10^{-3}$ (43.5% ↓)
Z7Mg3	$2.0 \times 10^{-3}$ (48.7% ↓)

있다.

### 3.2.4. 다공질 유리의 열적 안정성

다공질 유리가 고온에서 무기막으로 사용될 경우 유리자체가 연화하여 기공 크기가 커지고, 수축에 의한 기공 부피의 감소가 발생할 것이다. Fig. 11에는 Z7Mg3 조성의 유리를 550°C 에서 20시간 분상 열처리한 후 용출처리한 다공질 유리에 대한 선 수축율과 2시간 재열 처리하였을 경우 N<sub>2</sub> 기체 투과율 변화를 나타냈다. 약 700°C 에서부터 급격한 수축이 일어나, 1000°C 에서는 약 14.5%의 선 수축율을 보이고 있으며, 이러한 수축에 의한 N<sub>2</sub> 기체 투과율은 약 700°C 에서의 재 열처리에 의해 급작스런 투과율 감소를 나타내고 있다. 따라서, 본 실험에서 제작된 다공질 유리는 약 600°C 정도까지 열적

으로 안정하다 할 수 있다.

3.2.5. 다공질 유리의 내알카리성

ZrO<sub>2</sub> 첨가에 의한 다공질 유리의 내알카리성 증가 정도를 알기 위해 ZrO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 A 조성과 ZrO<sub>2</sub>가 7 wt% 첨가된 Z7 조성, 여기에 MgO가 3 mol% 첨가된 Z7Mg3 조성의 유리를 550°C에서 20시간 분상 열처리 후 용출처리한 다공질 유리를 상온에서 0.2 N-NaOH 수용액에 12시간 침적한 후의 단위 표면적당 무게감량<sup>22)</sup>과 A 조성과의 비교치(%)를 Table 3에 나타내었다. A 조성에 비해 Z7과 Z7Mg3 조성의 경우 각각 43.5%, 48.7%의 무게 감소량의 감소가 나타났다. 따라서, 다공질 유리의 내알카리성의 증가를 위해 ZrO<sub>2</sub>의 첨가가 효과적이었다.

4. 결 론

분상법을 이용한 불규산소다계 다공질 유리제조시, ZrO<sub>2</sub>, MgO의 첨가영향에 관한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 내알카리성 다공질 유리의 제조를 위한 최적의 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량은 분상 열처리에 의해 실패되지 않는 7 wt%이었으며, 알카리 용액내에서의 무게 감소량은 ZrO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우보다 약 43.5% 감소하였다.

2. ZrO<sub>2</sub>가 7 wt% 첨가된 조성에 MgO를 3 mol% 첨가함으로써 용출 시의 균열을 방지할 수 있었으며, 550°C에서 20시간 분상 열처리 후 90°C의 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액으로 48시간 용출 처리함으로써 균열이 없고 기공크기와 기공 부피 그리고 비표면적이 각각 108.9 Å, 0.42 cc/g, 178.47 m<sup>2</sup>/g인 다공질 유리를 제조할 수 있었다.

3. 비표면적과 기공크기의 온도에 대한 Arrhenius 식으로부터, ZrO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 조성의 활성화 에너지는 6.56 kcal/mol이었으며, ZrO<sub>2</sub>가 7 wt% 첨가된 조성은 11.67 kcal/mol이었다. 따라서, ZrO<sub>2</sub>는 상분리를 억제함을 알 수 있었다.

4. 550°C와 525°C에서 20시간 분상 열처리에 의해 균열이 없는 다공질 유리를 제조할 수 있었으며, 550°C 분상 열처리시 열처리 시간에 따른 기공 크기는  $D = 25.58 + 18.16\sqrt{t}$ 에 따라 변하였다. 550°C에서 20시간 분상 열처리하여 얻은 다공질유리에 대한 N<sub>2</sub>와 He permeability 측정 결과 Knudsen 유통을 나타냈고, permeability는 상온에서 각각  $0.843 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>·s·Pa,  $2.161 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>·s·Pa이었다.

REFERENCES

1. K.A. Kraus, A.E. Marcinkowsky, J.S. Johnson and A.J.

Shor, "Salt Rejection by a Porous Glass.," *Science*, **151** (3707), 194-95 (1966).

2. R. Schnabel, P. Langer and S. Breitenbach, "Separation of Protein Mixtures by Bioran Porous Glass Membranes," *J Memb. Sci.*, **36**, 55-66 (1988).

3. Y.M. Sun and S.J. Khang, "Catalytic Membrane for Simultaneous Chemical Reaction and Separation Applied to a Dehydrogenation Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1136 (1988).

4. S. Sakka, "セラミックス多孔體の細孔の生成並びに化學的機能," *セラミックス*, **23**(8), 702-706 (1988).

5. 中島忠夫, 清水正高, "多孔質ガラス膜の液體透過性と微構造," *J Ceram. Soc. Japan*, **100**(5), 528-532 (1993).

6. T. Nakashima, M. Shimizu and M. Kukizaki, "Membrane Emulsification by Microporous Glass," *Engineering Materials*, Vol. **61-62**, 513-516 (1991).

7. C. Cannon, J. Hacskeylo, "Evaluation of Palladium-Impregnation on the Performance of a Vycor Glass Catalytic Membrane Reactor," *J. Memb. Sci.*, **56**, 259-268 (1992).

8. T. Takahash, C. Go-Ha, Y. Ogura and T. Kai, "Effect of Alumina Content on Surface Area and Micropore Distribution of Porous Glass Prepared from Borosilicate Glass," *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 604-607 (1992).

9. Huang Xihuai, "Manufacture of Porous Glass," *J Non-Cryst. Solids*, **112**, 58-63 (1989).

10. Zhang Chaowu, Ye Ruilun, "Effects of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Phase Separation and Leaching of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **112**, 244-250 (1989).

11. Y. Kawamoto, K. Clemens and M. Tomozawa, "Effects of MoO<sub>3</sub> on Phase Separation of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses," *J. Amer. Ceram Soc.*, **64**, 292-296 (1982).

12. M. Uo, Y. Yamashima, K. Morita, I. Karube and A. Makishima, "Phase Separation of Halogen-Containing Sodium Borosilicate Glasses," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 17-21 (1992).

13. M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, 158-207, Elsevier Science Publishers, the Netherlands, 1984.

14. K. Eguchi, T. Uetuki and S. Tarumi, "酸處理時の分相性ホウケイ酸ガラスの伸縮," *J. Ceram. Soc. Japan*, **87** (11), 18 (1979).

15. Li Jiazhi and Fang Chih-yao, "Prospects of the Relationship between Liquid-Phase Separation and Crystallization in Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 387-391 (1986).

16. S. Morimoto, "SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-RO-R<sub>2</sub>O 系ガラスの分相," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**(10), 1093-96 (1990).

17. T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi and T. Arai, "Addition Effects of Alkali-Earth Metal Oxides on Mother Glass of Alkali Durable Porous Glass," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(4), 341-343 (1991).

18. W. Haller, "Rearangment Kinetics of the Liquid-Liquid Immiscible Microphases in Alkali Borosilicate



- Melts," *J. Chem. Phys.*, **42**(2), 686-693 (1965).
19. T. Nakashima and Y. Kuroki, "シラスを主原料にした  $CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  系ガラスの分相 におよぼす化学組成と熱処理条件の影響," *日本化学會誌*, **8**, 1231-1238 (1981).
20. T. Nakashima, "CaO- $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  系ガラスにおける多孔質ガラス(SPG)の調製と利用," *New Glass*, Vol. **3** (3), 20-24 (1989).
21. S.H. Hyun, S.P. Yoon and B.S. Kang, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. III, Examination of Membrane Characteristics by the Gas Permeation Model," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(11), 905-911 (1992).
22. M.A. Res, S. Hart and R.W. White, "Heat Resistant Nonsilicate Porous Glasslike Material," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66**(3), 221-224 (1983).