

혼합액상 전구체를 이용한 유리 중공구체의 제조에 관한 연구

이 용빈 · 김기도 · 김희택[†]

한양대학교 공학대학 화학공학과
(1999년 8월 19일 접수, 1999년 11월 23일 채택)

A Study on the Fabrication of Hollow Glass Sphere by Using a Liquid-mix Precursor

Yong Bin Lee, Ki Do Kim, and Hee Taik Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received August 19, 1999; accepted November 23, 1999)

요약: 고분자 화합물의 첨가제로서 개질제, 물성 향상제, 충진제, 강화제 등의 용도로 사용되고 있는 유리 중공구체를 혼합액상 전구체를 사용하여 제조하였다. 혼합액상 전구체는 40% 규산나트륨($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:2$) 수용액에 불용제인 봉산과 팽창제인 요소를 혼합한 용액이며, 이 용액을 오븐에 건조시킨 후, 볼밀로 분쇄시켜 기체 화염로에 투입될 원료 입자를 제조하였다. 유리 중공구체의 물성에 영향을 미치는 인자로서는 로에 투입될 원료 입자의 크기(53~63 μm , 63~180 μm)와 로 내부의 온도(800~1200 °C), 그리고 요소의 변화량(0~30 g)을 택하여 실험하였으며, 실험 결과 유리 중공구체의 평균 입경은 원료 입자의 크기가 작을수록, 로 내부의 온도가 클수록, 그리고 요소의 조성이 증가할수록 증가하는 결과를 보여 주었다. 또한, 유리 중공구체의 파쇄 강도는 요소의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: By using a liquid-mix precursor, we prepared the hollow glass spheres(HGS) as an additive of polymer compound which are used in the field of modifier, promoter, filler, and reinforcement. Liquid-mix precursor is a mixture of 40% sodium silicate aqueous solution, boric acid as a insolubilizing agent, and urea as a blowing agent. To obtain the precursor particles which are fed into a gas flame furnace, the above liquid-mix precursor was dried in oven and crushed with ball mill. We assumed the size of precursor particles (53~63 μm , 63~180 μm), temperature of furnace(800~1200 °C), and amount of urea(0~30 g) as the parameters affecting on the properties of HGS. As a result mean particle size of HGS increases with increasing the temperature of furnace and the amount of urea and with decreasing the size of precursor particles. Also, we found that increasing the amount of urea is related to a decrease of the crush strength of HGS.

Keywords: hollow glass sphere, gas flame furnace, urea, boric acid

1. 서 론

고분자 화합물의 첨가제로서 개질제, 물성 향상제, 충진제, 강화제 등의 용도로 사용되고 있는 유리 중공구체(hollow glass sphere, HGS)는 비중이 매우 낮고, 구심율이 우수하며, 기계적 강도가 양호한 재료이다. 이러한 유리 중공구체는 여러 가지 활용성으로 인하여 1950년대부터 연구되어 왔는데 상업적으로는 3M Co., PQ Co., Emerson, 그리고 Cuming Inc. 등에서 대량 생산되어 왔다. 그중 가장 기술적으로 진보된 것은 미국 에너지성을 주축으로 유리 중공구체 내에 중수소와 삼중수소의 혼합 기체를 봉입하여 레이저 핵융합 실험용으로 사용하기 위한 유리 중공 미소구체의 제조이었다[1]. 이러한 목적으로 사용되는 유리 중공구체는 그 크기와 두께가 정밀하게 제어되어야 하기 때문에, 전기로[2]를 이용한 중공구 팽창 장치나 전위 차를 이용하여 균일한 액적을 생성시키는 장치와 같은 고가 장비가 공정에 사용되고 있는 실정이다. 그러나 본 연구에서와 같은 수지 보강제나 전자 재료용 중공구체 제조에는 보다 경제적인 기체 화염로[3-5]가 많이 사용되고 있다.

이밖에도 유리 중공구체는 인공유방 기관과 같은 의료장치, 정형외과용 패드의 경량화, 그리고 심해 잠수복과 창틀의 단열과 같은

곳의 보강제로서 다양한 용도를 지닌 재료이다[6-8]. 그러나 유리 중공구체가 삼기와 같은 다양한 용도를 지님에도 불구하고 그 제조 및 응용 기술이 특허 등의 문현을 제외하고는 일반적인 문현을 통해서는 상세히 공개되고 있지 않는 실정이며, 이중 유리 중공구체의 물성에 영향을 미치는 로(furnace)에 대해서는 자세한 도면과 구체적인 치수 등이 공개되어 있지 않고 있다. 또한 국내에서도 이 분야에 대한 제조 기술 및 연구가 매우 저조한 수준으로 유리 중공구체 및 관련 제품들이 생산되고 있지 않으며, 대부분을 수입에 의존하고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 혼합액상 전구체를 이용한 수지 보강용 유리 중공구체의 대량생산 공정 개발을 위한 기초 연구로서 기체 화염로를 제작, 유리 중공구체의 물성 및 구조를 제어할 수 있는 공정변수의 영향을 조사하고 유리 중공구체의 제조 기술을 국산화하여 관련 제품에 대한 생산의 길을 열고자 한다. 즉, 유리 중공구체 제조에 관한 모든 장치를 확대하여 상업화하는데 필요한 여러 조건들을 수립하고 이에 맞는 공정 장치를 구상, 설계하여 시작품을 제작함으로써 제조 기술의 상업화를 이루는데 그 목적이 있다.

2. 실험

본 실험 과정의 전체 흐름도가 Figure 1에 나타나 있으며 장치 및 혼합액상 전구체, 원료입자, 그리고 유리 중공구체의 제조와

† 주 저자 (e-mail: khtaik@mail.hanyang.ac.kr)

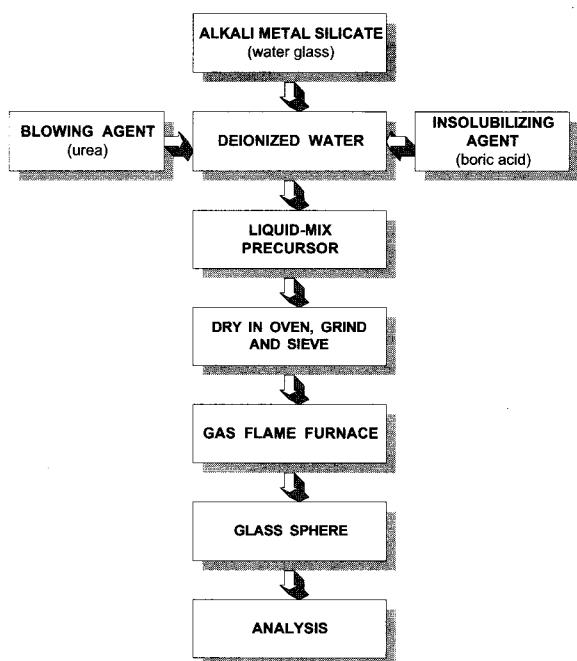


Figure 1. Flow sheet of the procedure for preparing the HGS.

분석 방법은 다음과 같다.

2.1. 기체 화염로 및 주변 장치

본 실험에서는 수지 보강용 유리 중공구체의 제조용으로 경제적인 면을 고려, 기체 화염로를 사용하였다. 그리고 유리 중공구체를 팽창시키기 위해 베너를 수직관의 하부에 위치시켜 원료 입자를 기체 흐름과 함께 상승시켰다. 초기에는 원료 입자를 로의 상부에 주입하여 낙하시키는 방법을 적용하였으나 입경이 큰 입자일수록 열을 받는 시간이 감소되는 문제점으로 인하여 로의 하부에 주입시켜 부력에 의해 떠오르도록 하는 방법을 적용하였다. 한편, 로에 투입될 원료 입자의 제조에는 여러 원료를 수용액으로 만들어, 오븐에서 건조시킨 후 분쇄시키는 방법을 이용하였다.

유리 중공구체를 제조할 때 가장 중요시되는 공정 변수로는 로의 온도와 로에서 원료 입자의 잔류 시간이다[9]. 온도는 투입되는 물질의 용융 온도에 따라 선택되어 지는데, 이러한 온도는 원료 입자를 녹일 만큼 충분히 높아야 하지만 비용을 감안, 최대한 줄이면서도 용이하게 제어 할 수 있는 방법을 강구해야 한다. 그리고 로에서의 잔류시간은 투입되는 원료 입자의 크기와 로에 들어가는 전체 기체 흐름이 주 변수이므로 전체 기체 흐름과 원료입자 크기의 상호 작용을 고려한 후, 각각의 범위를 최적화 하는 것이 필요하다. 원료 입자가 용융하여 중공구로 팽창할 수 있는 적절한 시간 동안 로의 고온 지역에서 부상 되도록 한 다음 회수시 외부 벽이 깨지지 않고 단단해질 시간을 주도록 점차적으로 고온지역에서 낮은 온도로 뜨거운 기체와 함께 상부로 운반되도록 하는 운전 조건이 필요하다. 일반적으로 잔류시간은 0.1~5초가 적당하다. 이러한 공정 변수를 감안, 최소 1200 °C의 온도에 견딜 수 있는 castable cement와 단열재를 사용하여 로를 제작하였다. 유리 중공구체의 제조에 사용된 로의 장치도는 Figure 2에 나타나 있으며 로의 사양은 Figure 3에 보여지는 것처럼 원료 입자의 잔류 시간이 1~2초 정도인 로 제작을 위해 로의 높이를 120 cm, 내경을 16 cm로 하였다. 그리고 1200 °C의 고온을 유지하기 위한 연료로 LPG와 산소를 혼합하여 로의 하부에서 가열하였다.

부대 설비로는 후드 장치와 원료 입자를 로 내부로 투입하기 위

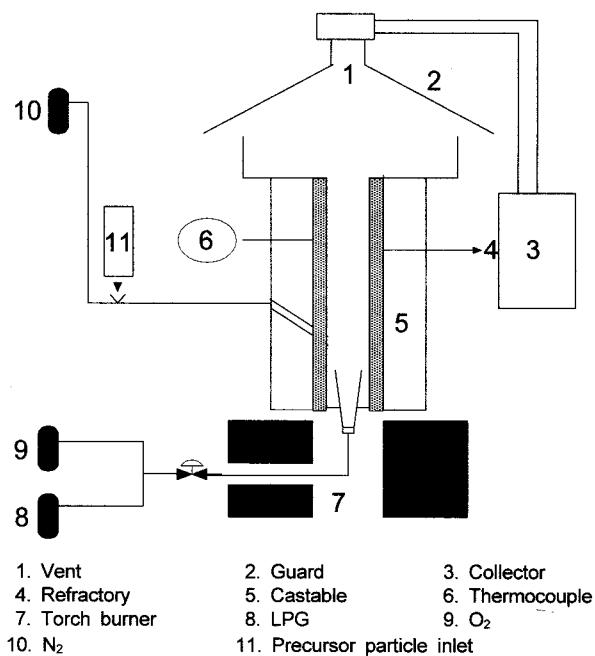


Figure 2. Apparatus for producing hollow glass sphere.

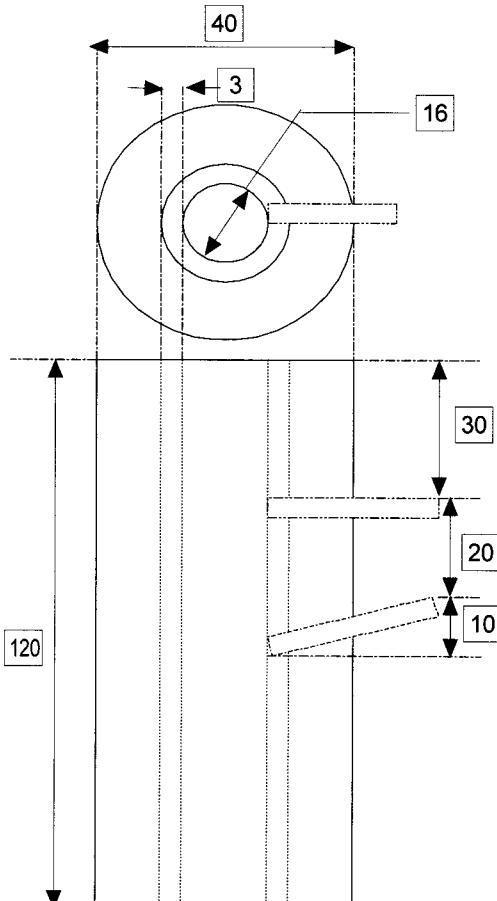


Figure 3. Specification of furnace for producing hollow glass sphere.

해 스테인레스 스틸관으로 된 주입 장치를 로의 1/2지점에서 사선

Table 1. Materials for Preparing Liquid-mix Precursor

Sodium silicate	Boric acid	Urea	Deionized water
400 g	60 g	0, 10, 20, 30 g	600 g

으로 설치하였다. 그리고 원료 입자를 분산시키며 투입할 수 있는 운반 기체로 질소를 사용하였고, thermocouple은 로의 상부 1/4 지점에 위치시켜 온도를 측정하였다.

2.2. 혼합액상 전구체(liquid-mix precursor) 제조

원료 성분으로는 alkali metal silicate($(Me_2O)_x(SiO_2)_y$)가 주로 사용되는데 여기서 X는 1, Y는 0.5~5이다. Me는 sodium(Na), potassium(K), lithium(Li)과 같은 알칼리 금속으로서, 35~50%의 규산을 함유하고 있는 수용액 또는 슬러리로 만들어 사용하는 것이 편리하다. 본 실험에서는 규산 나트륨을 원료 성분으로 사용하였으며, 화학적 내구성과 내열 충격성을 향상시켜주는 봉산을 불용제로, 입자의 팽창률을 높이는 팽창제로 요소를 첨가하였다. 그런데 이 중 요소는 양이 증가할수록 입자의 팽창률이 커진 후 붕괴, 고체 상태로 되는 점을 고려하여 적절한 양을 첨가하는 것이 필요하였다. 주 성분으로 사용된 규산 나트륨은 SiO_2/Na_2O 의 비율이 약 2인 Samchun Chem. Co.의 파우더를 사용하였으며, 봉산과 요소는 Junsei Co.의 것을 사용하였다. 시료의 양은 Table 1과 같으며, 요소의 경우 조성에 따른 영향을 파악하기 위해 시료량을 각각 0, 10, 20, 30 g으로 증가하여 실험하였다. 혼합액상 전구체 제조는 물을 80~100 °C로 가열한 후 봉산과 요소를 먼저 용해한 후, 규산 나트륨 파우더를 첨가하여 완전 용해가 될 때까지 교반시키는 방법으로 하였다.

2.3. 원료 입자의 제조

로에 투입될 원료 입자를 제조하는 방법에는 크게 세 가지로 나뉘는데, 첫 번째는 여러 가지 원료 성분의 고체 염을 일정한 비율로 혼합한 뒤 이를 도가니에 넣어 1500 °C 정도의 온도에서 용융시킨 후, 물에 넣어 금냉시켜 얹어지는 고체를 분쇄하는 방법이며, 두 번째는 저온에서 파우더를 준비하는 방법으로서 수용성 염 상태의 원료를 준비하여 수용액으로 만든 다음 이를 300 °C 정도에서 건조시켜 고체로 만들고 분쇄하는 방법이다. 마지막으로 수용액을 분무 건조기에 투입하여 액적 형태로 건조시킴으로써 직접 입자를 얻는 방법 등이 있다[10-12]. 본 연구에서는 상기에서 제조된 혼합액상 전구체를 오븐에서 250 °C, 16시간 정도 충분히 건조시킨 후, 직경 25 cm, 높이 25 cm 크기의 그릇과 2, 3, 4 cm 직경의 구슬로 구성된 볼밀을 이용, 75 rpm의 속도로 1시간 정도 분쇄시킨다. 그리고 분쇄된 입자를 53, 63, 125, 180, 600 μm 크기의 체로 크기별로 분류하여 로에 투입될 원료 입자를 준비하였다.

2.4. 유리 중공구체 제조

유리 중공구체를 제조하는 방법은 크게 두 가지로 금속이나 세라믹 파우더를 제조하는데 혼히 사용되는 노즐-반응기 공정과 아주 작은 미세 유리 중공구체를 생성하고 상온에서 합성을 요하며 구형의 입자 제조에 적당한 에멀젼/상분리 방법 등이 있는데 이중 널리 사용되고 있는 방법은 노즐-반응기 공정과 에멀젼 방법이다 [13]. 본 연구에서는 연료로 산소와 LPG를 혼합 사용하고, 원료 입자를 로에 불어넣는 운반 기체로 질소를 사용하였다. 실험은 크게 세 가지 변수에 대하여 그 결과를 살펴보았다. 우선 원료 입자 크기에 대한 영향을 살펴보기 위해 입자 크기를 53 μm 이하, 53~63, 63~180, 180~600 μm의 크기별로 나누어 로에 투입하였으며, 로 내부의 온도 변화에 따른 영향을 조사하기 위해 온도를 800 °C에

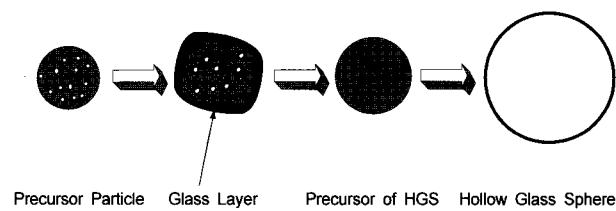


Figure 4. Schematic diagram of the formation of hollow glass sphere.

서 1200 °C까지 변화시키며 실험하였다. 이때 질소는 25 L/min 유량의 속도로 원료 입자를 로에 불어넣었다. 그리고 마지막으로 1200 °C의 온도 하에서 요소의 변화량에 따른 영향을 조사하기 위해 0, 10, 20, 30 g의 양으로 요소를 증가시켜 각각에 대한 유리 중공구체의 크기 및 강도를 분석하였다.

2.5. 분석 방법

로에 투입되는 원료 입자의 형상과 회수된 중공구체의 입자가 구형인지, 그리고 비공질이며 속이 비었는지를 SEM 사진을 통하여 확인하였으며, 입자 크기와 입도 분포를 측정하기 위해 한 시료 당 5번의 SEM 사진을 찍어, 각각의 사진에서 얻은 개개의 중공구체를 OHP용지에 모두 그린 후, Image analyzer(Q520, Leica Co.)를 이용, 평균 입경을 측정하고 입자 크기별 분율(%)을 각각 계산한 후, spline curve의 형태로 그래프를 나타내었다. 또한 중공구체의 파쇄 강도를 조사하기 위해 Universal Testing Machine (EXT 62 LOE, United Co.)으로 부피 감소에 따른 힘을 그래프로 나타내어 강도를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

유리 중공구체의 반응 메카니즘은 혼합액상 전구체로부터 만들어진 원료 입자가 열을 받으면서 최 외각에서 안쪽으로 용융되면서 점도가 낮아지게 된다. 이와 동시에 기화할 수 있는 성분들이 내부에서 기체를 발생시켜 이중 일부는 내부에서 외부로 빠져나가고, 나머지는 내부에 갇힌 상태에서 구를 팽창시켜 주게 된다. Figure 4는 원료 입자가 유리 중공구체로 팽창하는 과정을 도식화 한 것인데 큰 다공성을 지닌 괴상 형태의 원료 입자가 열을 받아 외각이 용융되면서 소결이 일어나게 된다. 그리고 이러한 소결로 인하여 얇은 유리 층이 형성되면, 계속적인 용융과 소결의 반복으로 다공성이 없어지고 유리 층이 두꺼워져 최종적으로 유리층 안에 갇힌 기체의 압력은 커지게 되고, 내부에서 외부로 팽창, 결국 입자에는 표면장력이 작용하여 완전한 구에 가깝게 된다. 이렇게 제조된 유리 중공구체의 밀도, 크기, 강도, 수율 그리고 화학적 내구성 등의 물성에 영향을 주는 인자로는 로에 투입되는 원료 입자의 크기, 로의 온도와 그 온도에서의 체류시간, 유리의 화학적 조성 그리고 산화 또는 환원 분위기 등이 있는데 이러한 인자들의 조건을 변화시킴에 따라 유리 중공구체의 특성들이 변하게 된다.

3.1. 원료 입자의 크기에 따른 영향

원료 입자의 크기에 따른 영향을 살펴보기 위해 Figure 5와 같은 원료 입자를 약 14 g/min의 유량으로 로에 투입하였다. 로에 투입되는 원료 입자의 크기는 53 μm 이하, 53~63, 63~180, 180~600 μm의 크기별로 실험하였는데 180~600 μm 크기의 큰 입자들은 로 내부에서 부상하지 않아 회수가 거의 안 되었고, 53 μm 이하의 작은 입자들의 경우는 응집 현상으로 인하여 입자를 분산시키기가 어려웠다. 따라서 본 실험에서는 53~63, 63~180 μm의 두

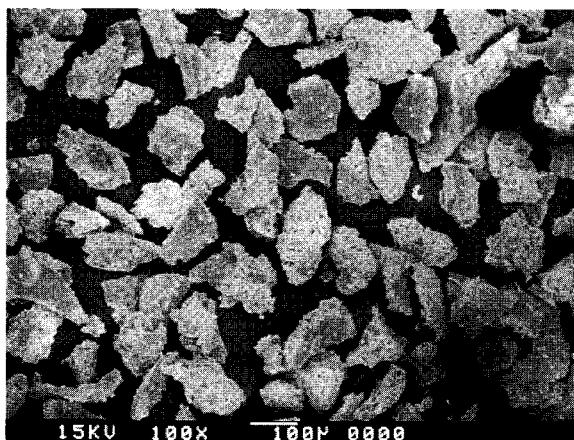


Figure 5. SEM photograph of precursor particles

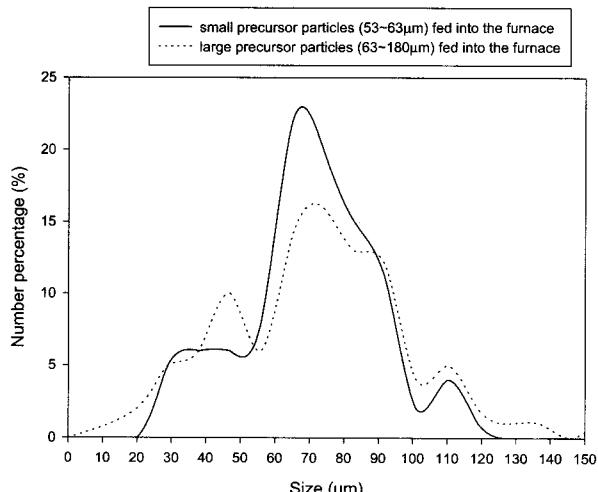
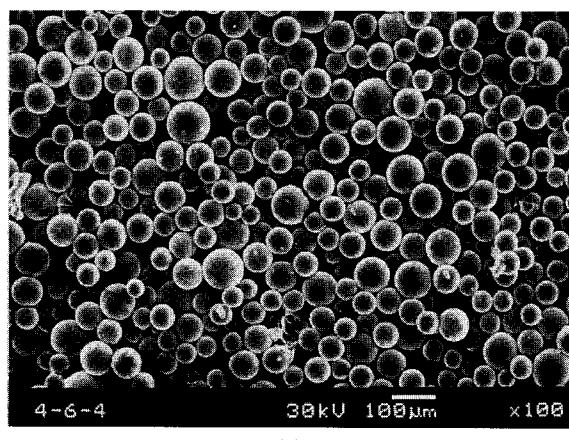


Figure 6. Particle size distribution of HGS in accordance with size of precursor particles in case that urea is 20 g.

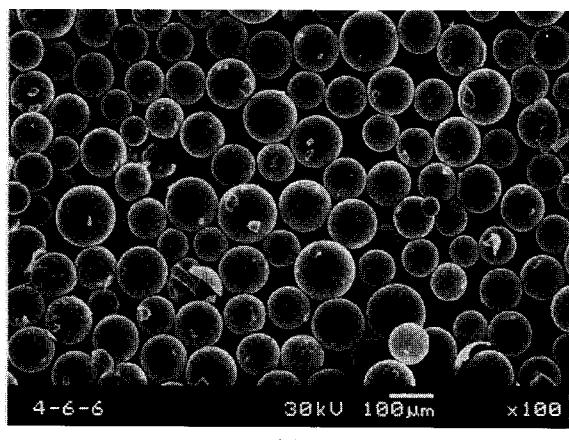
종류의 크기로 실험을 진행하였다. Figure 6은 루에 투입되는 두 종류의 원료 입자에 대하여 각각 생성된 유리 중공구체의 입도분포 그래프로서 원료 입자가 작은 경우가 큰 경우보다 평균 입경이 다소 크고, 입도 분포도 다소 양호함을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 원료 입자의 크기가 작은 경우 큰 경우보다 체류 시간이 상대적으로 짧지만 열 확산 속도가 빨라 모든 입자들이 고르게 팽창하는 반면, 원료 입자가 큰 경우는 로 내부에서의 체류 시간이 길지만 열 확산 속도가 느리고, 입자 크기별로 주어진 시간 동안에 충분히 가열되지 못함으로써 팽창된 정도의 편차가 심하여, 평균 입경은 작아지고 입도 분포도 불리하게 나온 것으로 사료된다.

3.2. 로 내부의 온도 변화에 따른 영향

로 내부를 800~900 °C의 온도와 1100~1200 °C의 높은 온도에서 실험하여 각각의 온도에서 생성된 유리 중공구체를 SEM 분석 확인한 결과 Figure 7에서 보는 바와 같이 800~900 °C에서 실험한 경우는 평균 입경이 약 74 μm로서 1100~1200 °C에서의 경우(약 121 μm) 보다 상대적으로 작은 입자가 생성되어 평균 입경이 약 40% 감소됨을 알 수 있었다. 이는 낮은 온도의 경우 가열로 내에서 입자가 주어진 체류 시간 내에 충분히 가열되어 팽창하지 못하기 때문인 것으로 사료되며, 이는 Figure 8에서 보듯이 일부 입자들이 충분히 구형을 이루지 못한 채 내부에 기포가 형성된 후



(a)



(b)

Figure 7. SEM photographs of hollow glass sphere: (a) mean particle size: 74 μm (at low temp.: 800~900 °C); (b) mean particle size: 121 μm (at high temp.: 1100~1200 °C).

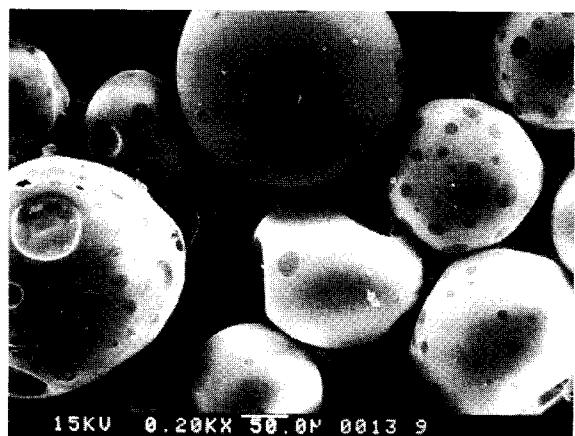


Figure 8. SEM photograph of expanded HGS incompletely.

그대로 로를 빠져 나오게 되어 평균 입경이 작아진 것이라고 사료된다.

3.3. 요소의 변화량에 따른 영향

원료 입자의 팽창을 돋는 요소의 양을 0, 10, 20, 30 g으로 변화 시켜 첨가한 후 각각의 조성에 따른 입자 크기와 팽창 정도를 조사하였다. Figure 9, 10에서 보는 바와 같이 로 내부로 첨가되는

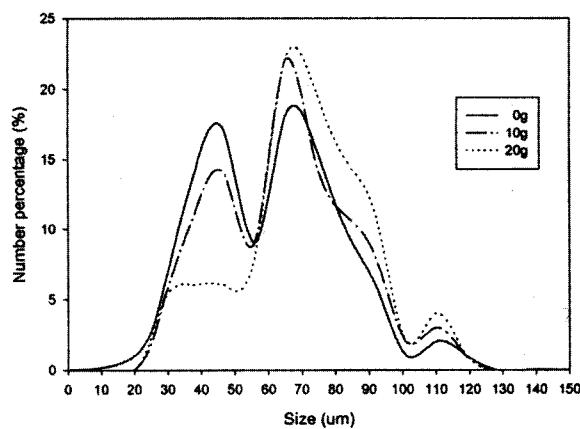


Figure 9. Particle size distribution of HGS in accordance with urea composition in case of small precursor particles (53~63 μm).

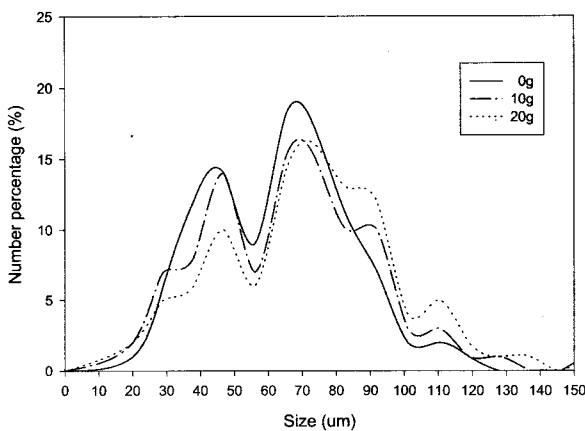


Figure 10. Particle size distribution of HGS in accordance with urea composition in case of large precursor particles (63~180 μm).

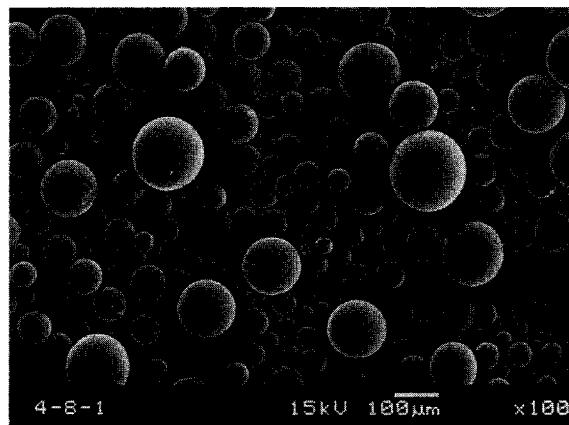


Figure 11. SEM photograph of HGS in case that the amount of urea is 30 g.

원료 입자의 크기에 관계없이 요소의 양이 0, 10, 20 g으로 증가할 수록 평균 입경이 커지고 있음을 보여주고 있다. 이러한 이유는 팽창제의 양이 증가할수록 원료 입자의 내부압력이 증가하게 되어 팽창율이 높아지기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Figure 11에서 보는 바와 같이 요소 30 g의 조건에서는 오히려 작은 입자가 많이

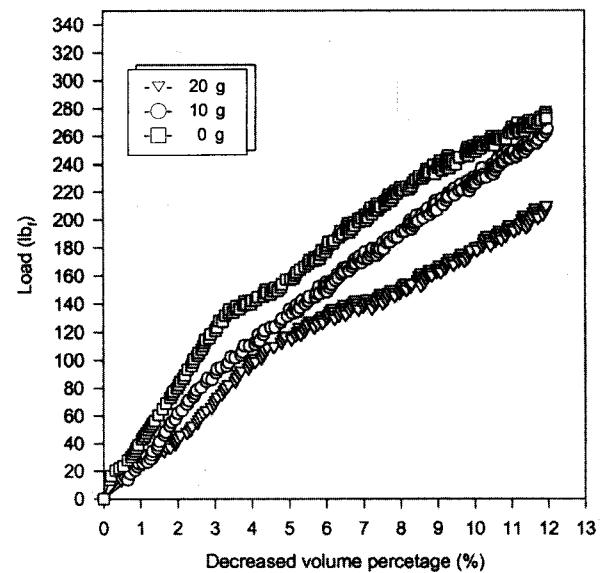


Figure 12. Crush strength in accordance with urea composition in case of small precursor particles (53~63 μm).

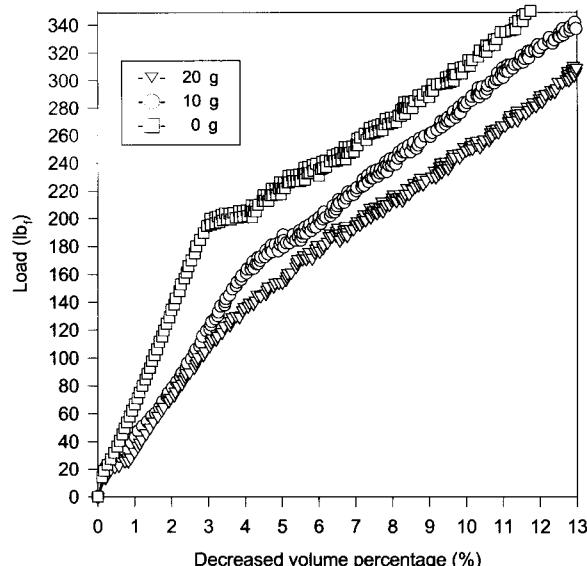


Figure 13. Crush strength in accordance with urea composition in case of large precursor particles (63~180 μm).

생성되고 입도 분포가 좋지 않은 것을 볼 수 있는데, 이는 내부압력이 표면장력을 초과하여 상당히 많은 구가 터져 붕괴되어 작은 입자로 재 생성되고, 일부 구만 내부압력을 견디어 상대적으로 큰 입자가 생성되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 각각의 조건에서 생성된 유리 중공구체의 강도를 알아보기 위한 실험으로 UTM에 의한 파쇄 강도를 실험한 결과 Figure 12, 13에서 보는 바와 같이 원료 입자의 크기에 관계없이 요소의 양이 20, 10, 0 g의 순으로 감소할수록 유리 중공구체의 강도는 높아짐을 보여줘 큰 입자들보다는 작은 입자들이 더 강한 강도를 가지고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

혼합액상 전구체를 이용, 원료 입자를 제조한 후 원료 입자의 크

기, 로 내부의 온도, 요소의 조성 변화에 따른 유리 중공구체의 형태, 입경, 입도분포 및 파쇄 강도를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 로에 투입될 원료 입자의 크기가 작은 경우($53\sim63 \mu\text{m}$)는 큰 경우($63\sim180 \mu\text{m}$)보다 평균 입경이 증가했음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 원료 입자가 큰 경우 주어진 시간동안 가열 로를 지나면서 팽창되는 정도가 원료 입자가 작은 경우보다 편차가 심하고 불 균일하기 때문인 것으로 사료된다.
- 2) 로 내부의 온도가 낮은 경우($800\sim900^\circ\text{C}$) 유리 중공구체의 평균 입경은 약 $74 \mu\text{m}$ 로서 높은 온도($1100\sim1200^\circ\text{C}$)의 경우(약 $121 \mu\text{m}$)보다 약 40% 감소한 결과를 보였다.
- 3) 로에 투입될 원료 입자의 크기에 관계없이 팽창제인 요소의 양이 0, 10, 20 g으로 증가할수록 평균 입경이 증가하는 반면, 유리 중공구체의 파쇄 강도는 감소함을 보여줘 큰 입자들보다는 작은 입자들이 더 강한 강도를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.
- 4) 본 실험 결과 유리 중공구체의 평균 입경은 원료 입자의 크기가 작을수록, 로 내부의 온도가 클수록 그리고 요소의 조성이 증가할수록 증가하는 결과를 보였으며, 파쇄 강도는 요소의 조성이 증가할수록 감소하는 결과를 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. C. D. Hendricks, U.S. Patent, 4,133,854 (1979).
2. A. Rosencwaig, J. L. Dressler, J. C. Koo, and C. D. Hendricks, "Laser fusion hollow glass microspheres by the liquid-droplet method", University of California (1978).
3. R. H. Potters, U.S. Patent, 2,619,776 (1952).
4. T. K. Wood, U.S. Patent, 2,945,326 (1960).
5. F. Veatch, U.S. Patent, 3,230,064 (1966).
6. J. S. Hudock, U.S. Patent, 3,866,373 (1975).
7. H. W. Lynch, U.S. Patent, 3,986,213 (1976).
8. N. Jonnes, U.S. Patent, 3,660,849 (1972).
9. R. L. Downs and M. A. Ebner, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes", ed. L. C. Klein (1988).
10. P. A. Howell, U.S. Patent, 4,391,646 (1983).
11. H. E. Alford, U.S. Patent, 3,230,184 (1966).
12. J. Block, U.S. Patent, 5,176,732 (1993).
13. D. L. Wilcox, *MRS Symp. Proc.*, 372, 3 (1995).