

Characteristics of Porous Ceramics Depending on Water Content of the Water Glass and Heat Treatment Temperature

Yang-Pyo Kong, Sang-Hun Seo, Jong-Ho Kim, and Dong-Soo Suhr[†]

Department of Material Science and Engineering Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 23, 2005; Accepted September 30, 2005)

물유리의 수분 함량 및 열처리 온도에 따른 다공체의 특성

공양표 · 서상훈 · 김종호 · 서동수[†]

충남대학교 재료공학과

(2005년 9월 23일 접수; 2005년 9월 30일 승인)

ABSTRACT

Porous ceramics which have closed pore were fabricated by heat treatment at 100~600°C for 30 min using dried water glasses with 25, 35, and 45 wt% water contents. Size and distribution of the closed pore were varied depending on the water contents and heat treatment temperature. The expansion procedure could be distinguished by two stages. The first stage occurred around 100°C due to the evaporation of water and the second stage occurred at 200~400°C due to the decomposition of Si-OH compounds. The specimen was not expanded successfully because of the softening of the dried water glass at 500~600°C.

Key words : Water glass, Porous ceramics, Closed pore, Water content, Heat treatment, Expansion

1. 서 론

무기질 다공체는 치밀한 구조의 제품과는 달리 세라믹스 페트릭스 중에 다수의 기공을 포함한 불균일 소재라 할 수 있다. 다공체 내부에 존재하는 기공의 크기, 형상 및 기공율은 기공의 연속성 여부와 더불어 제품의 기계적 특성 및 열적 특성을 지배하는 기본 물성이 된다.¹⁾

다공체를 제조하는 방법으로는 여러 형태의 세라믹 원료로부터 제조하는데, 각 제조방법에 따라 기공구조의 특성 및 크기가 달라지므로 각 용도에 맞는 제조방법을 택해야 한다. 다공질 세라믹스를 제조하는 방법으로는 중합체 스폰지 방법, 소성온도를 조절하여 구성입자 사이의 간극을 이용하는 방법, 발포제나 유기물을 혼합하여 이를 차지하고 있는 공간을 이용하는 방법, 동결건조법을 이용하는 방법 등이 있다.²⁻⁸⁾

상기의 방법에서 중합체 스폰지 방법은 주로 망상형 다공체를 제조하는 방법으로 제조된 다공체의 물성을 우수 하지만, 다양한 형상의 다공체를 제조하기는 어렵다. 소성온도를 조절하여 구성입자 사이의 간극을 이용하는 방법은 입자의 크기와 충전법에 따라 형성되는 기공의 크기와 기공율이 결정되므로 비교적 다공체 물성을 쉽게 제

어할 수 있는 장점은 있으나, 기공율의 한계가 있다. 발포제나 유기물을 혼합하여 이들의 공간을 이용하는 방법은 제조공정이 간단하고, 부피비중은 낮지만, 기공크기를 제어하는데 한계가 있다. 동결건조법을 이용한 방법은 출발원료를 다공질 미립자로 성형하는 것인데, 어느 정도의 기계적 강도를 갖는 가압 조건을 찾는데 어려움이 있다.

이와 같은 제조방법이 개발됨에 따라 다공질 세라믹스는 여러 산업분야에서 이용도가 점차 확대되고 있으며 그에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁾ 공업용으로 많이 사용되는 물유리의 팽창성은 잘 알려져 있으나 물유리의 수분함량 및 열처리 온도가 다공체의 특성에 미치는 영향은 보고되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 무기물 접착제 및 건조제 등으로 사용되는 물유리(액상 규산소다)를 이용하여 다공체를 제조하였으며, 건조된 물유리 내부의 수분함량과 열처리 온도 변화에 따른 발포 현상 및 다공체 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 물유리는 (주)영일화성의 액상 규산나트륨 3호를 사용하였으며, 물유리의 특성분석 결과는 Table 1과 같다. 물유리를 마이크로웨이브 오븐을 이용하여 물유리 건조체 내부의 수분함량이 25, 35, 45 wt%가 되

[†]Corresponding author : Dong-Soo Suhr

E-mail : dssuhr@cnu.ac.kr

Tel : +82-42-821-6634 Fax : +82-42-822-3206

Table 1. Properties of Water Glass

| Property | Value |
|------------------------|-----------------------|
| Density (20°C) | 1.320 |
| Composition | SiO ₂ (%) |
| | Na ₂ O (%) |
| Ignition dregs (950°C) | 32.0 |

도록 건조하였으며 수분함량은 열분석장치(TG-DTA, 2000s)를 이용하여 측정하였다.

물유리 건조체의 내부에는 건조과정중에 1~3 mm 크기의 조대기공들이 발생하였다. 이를 제거하기 위해서 유발을 이용하여 분쇄한 후 체가름 하여 200~600 μm 크기로 선별하였다. 선별된 분말은 지름 16 mm인 몰드에 2.5 g을 장입하고 150 kg의 하중으로 압축 성형하였다.

압축 성형된 시편을 각각 100, 200, 300, 400, 500, 600°C의 온도로 유지시킨 데에서 30분간 열처리를 한 후, 시편의 형상과 크기, 밀도의 변화를 관찰하였다. 또한 시편을 절단하여 주사전자현미경(SEM)으로 기공의 형상 및 크기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분함량에 따른 열분석

Fig. 1은 물유리 건조체의 열분석 결과로서 전체적인 TG/DT 곡선의 모양은 수분함량에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. 수분함량에 따라 100°C까지는 급격히 질량감소가 일어났고 100~400°C 구간에서는 완만한 질량감소를 보였으며, 400~800°C에서는 거의 질량변화가 없었다. 100°C内外에서의 질량감소는 물유리 건조체 내부에 포획되어 있는 수분의 증발에 의한 질량감소로 판단할 수 있으며, 100~400°C 구간에서의 변곡점(DT)들은 Si-OH군의 형태로 존재하는 수산화물이 열분해 됨으로써 나타난 것으로 생각되며 질량감소(TG)를 수반하고 있다.

3.2. 압축 성형체

물유리의 수분함량에 따른 압축 성형체의 두께와 밀도는 Table 2와 같다. 물유리를 건조시키면 수분함량이 줄어들수록 고화되어 유동성이 떨어지고 단단해져 수분함량이 45 wt%의 경우에는 젤리상태를 이루며 수분함량이 25 wt%가 되면 돌처럼 단단해 진다. 따라서 수분함량이 25 wt%의 경우에는 150 kg의 하중에서 충분히 압축 성형되지 못하고 성형체 내부에 많은 개기공을 함유하여 1.54 g/cm³의 낮은 성형밀도를 나타내었다. 수분함량이 35 wt%의 경우에는 적당한 유연성을 지녀 표면이 밀폐된 치밀한 성형체가 되어 1.77 g/cm³의 높은 밀도를 나타내었다. 한편 수분함량이 45 wt%의 경우에 표면이 밀폐된 치밀한

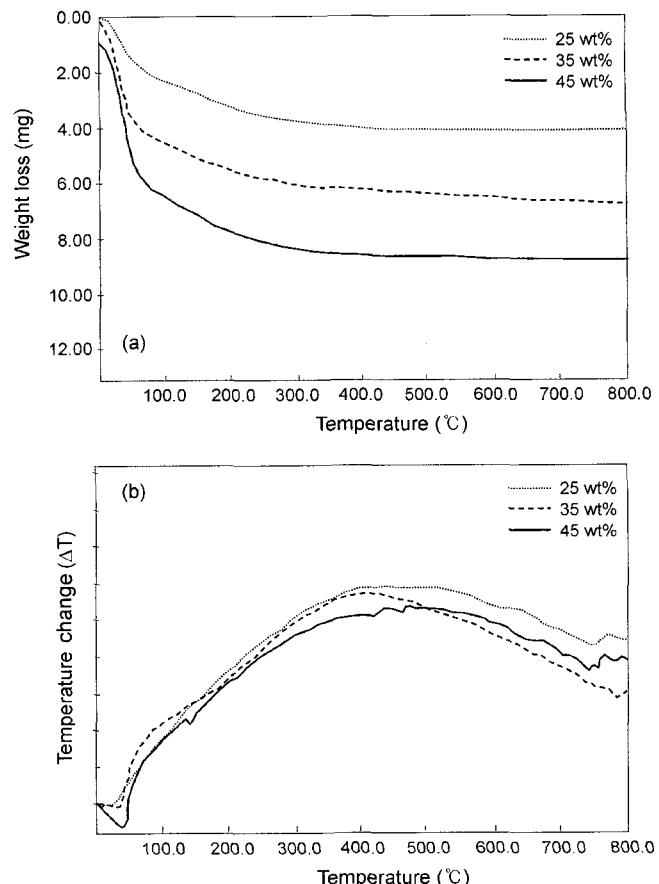


Fig. 1. (a) TGA and (b) DTA curve of the dried water glass depending on water contents.

Table 2. Density of the As-Pressed Specimen Depending on Water Contents

| Water Content (wt%) | Thickness (mm) | Density (g/cm ³) |
|---------------------|----------------|------------------------------|
| 25 | 8.17 | 1.54 |
| 35 | 7.05 | 1.77 |
| 45 | 7.80 | 1.61 |

성형체를 얻을 수 있었으나 젤리상태의 분말특성으로 인하여 탈형 후 spring back 현상이 발생하여 1.61 g/cm³의 밀도를 갖는 것으로 생각된다.

3.3. 밸포형상

수분함량과 열처리 온도에 따른 시편의 밸포형상은 Fig. 2와 같다. 수분함량이 25 wt%인 경우 100°C에서는 팽창이 일어나지 않았고 압축 성형된 상태의 형상을 그대로 유지하고 있다. 이와 같은 원인은 건조체 입자 내부에 존재하는 포획 수분이 열에 의하여 수증기화 되거나 건조체 입자가 단단해 수증기의 팽창압력에 의하여 건조체 입자의 균열을 발생시키거나 건조체 내에 포획되지 못하고

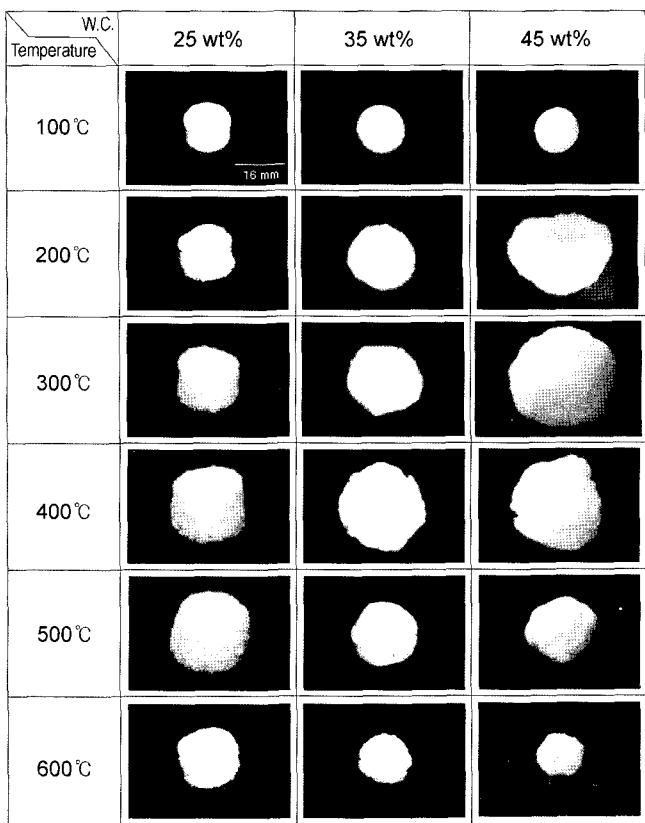


Fig. 2. Micrographs of the heat treated specimens depending on water contents.

압축 성형단계에서 형성된 개기공을 통하여 수증기가 시편 외부로 자유롭게 빠져나가 팽창에 기여하지 못한 것으로 생각된다(Fig. 5(a) 참조). 200°C에서는 팽창이 일어났으며 열처리 전의 시편과 비슷한 형상을 유지하고 있었다. 이는 열처리 온도가 높아짐에 따라 건조체의 점도가 낮아지면서 열처리시 발생되는 수증기가 포획되어 팽창이 일어나지만 대부분의 수증기는 성형된 시편에 형성된 개기공을 통하여 수증기가 방출되면서 열처리 전의 시편과 비슷한 형상을 보인 것으로 생각된다. 300°C에서는 200°C의 시편과 비슷한 형상을 보였나 더 많이 팽창되었다. 이것은 열처리 온도의 증가로 건조체의 점도가 더 낮아지고 내부의 수분증발과 Si-OH군의 수화물의 열분해가 빠르게 일어나면서 발포체가 더 많이 팽창된 것으로 생각된다. 400°C, 500°C에서도 300°C와 비슷한 형상을 보였으며 발포체가 더욱 팽창되었다. 이와 같은 원인은 열처리 온도가 상승할수록 건조체의 점도가 더욱 낮아져 발생된 가스의 포획이 효과적으로 이루어지기 때문인 것으로 판단된다. 600°C에서는 팽창된 발포체의 형상은 비슷하지만, 발포체가 크게 팽창되었다. 이것은 600°C에서 건조체가 연화되어 점도가 급격히 낮아져서 열처리시 발생되는 수증기의 압력을 견디지 못하고 외부로 방출되면서 발포체가 크게 팽창하지 못한 것으로 생각된다.

수분함량이 35 wt%인 경우에는 100°C부터 큰 팽창이 일어났으며 팽창된 발포체의 형상은 구형의 형상을 보였다. 이는 압축 성형체에서 언급한 바와 같이 건조체가 유연성을 갖고 있으며, 열처리시 건조체의 점성이 더욱 낮아져 수분이 증발될 때 수증기를 효과적으로 포획하기 때문이다. 한편 100°C 온도에서의 점성과 표면장력에 의해서 매끄러운 표면을 갖는 구형의 형상으로 팽창된 것으로 생각된다. 200°C에서는 발포체가 더 팽창되었으며 구형을 형상을 보였다. 이것은 열처리 온도가 증가하여 건조체의 점성이 더 낮아지고 건조체 내부의 수분증발과 수화물의 열분해가 빠르게 일어나면서 발포체가 더 팽창된 것으로 판단된다. 300°C와 400°C에서는 200°C의 발포형상과 비슷한 형상을 보였으며, 발포체가 더 크게 팽창하였다. 이는 200°C의 발포형상에서 기술한 내용과 같은 원인에 의해서 발포체가 더 크게 팽창한 것으로 생각된다. 500°C에서는 발포체의 형상은 비슷하되나 발포체가 크게 팽창하지 못하고 작아졌다. 이는 열처리 온도가 높아 건조체가 연화되면서 점도가 낮아져서 열처리시 발생된 수증기를 일부는 포획하고 일부는 수증기 압력을 견디지 못하고 방출되면서 발포체가 크게 팽창하지 못하여 작아진 것으로 생각된다. 600°C에서는 더욱 연화되어 적은 팽창이 일어났다.

수분함량이 45 wt%인 경우의 발포형상은 수분함량이 35 wt%인 시편과 유사하였으나 큰 팽창을 나타내었다. 이와 같은 원인은 건조체가 수분함량이 많아 유연하고 열처리시 건조체의 점도가 낮아진 상태에서 건조체 내부의 수분증발과 수화물의 열분해가 빠르게 일어나면서 보다 많은 수증기가 발생되어 급격히 팽창하면서 큰 팽창이 일어난 것으로 생각된다. 400°C 이상에서는 건조체의 점도가 낮아져 연화되므로 발포체가 충분히 팽창하지 못하였다.

3.4. 발포체 특성

Fig. 3은 팽창된 발포체의 부피의 변화를 나타낸 것으

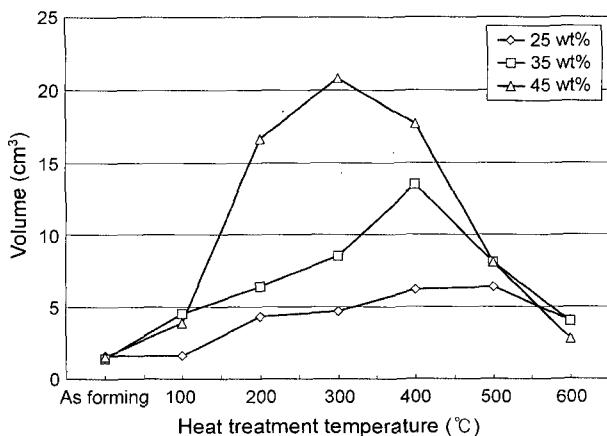


Fig. 3. Bulk volume of the heat treated specimens depending on water contents.

로 열처리 온도가 증가하면 발포체의 부피가 증가하다가 발포체가 연화되는 온도에서 부피가 작아졌다. 또한 수분 함량이 증가할수록 발포체의 최대 부피가 되는 온도는 낮아졌다. 수분함량이 25 wt%인 경우 500°C에서 열처리 전의 시편보다 약 4배 팽창되었으며, 35 wt%인 경우 400°C에서 9.6배, 45 wt%인 경우는 300°C에서 13.4배 팽창되었다. 이와 같은 원인은 수분함량이 증가할수록 건조체의 점도가 낮아지고 건조체의 연화 온도가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 팽창된 발포체의 밀도를 측정한 결과로서 수분함량에 따라 최대 부피를 갖는 온도에서 최저 밀도를 보였다. 수분함량 25 wt%인 경우 500°C에서 0.27 g/cm³의 밀도를 35 wt%인 경우 400°C에서 0.10 g/cm³, 45 wt%인

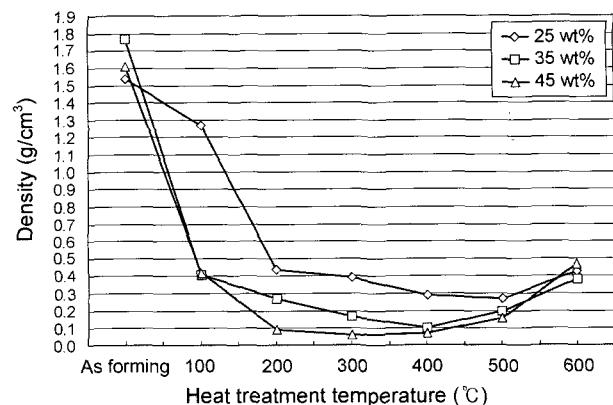


Fig. 4. Bulk density of the heat treated specimens depending on water contents.

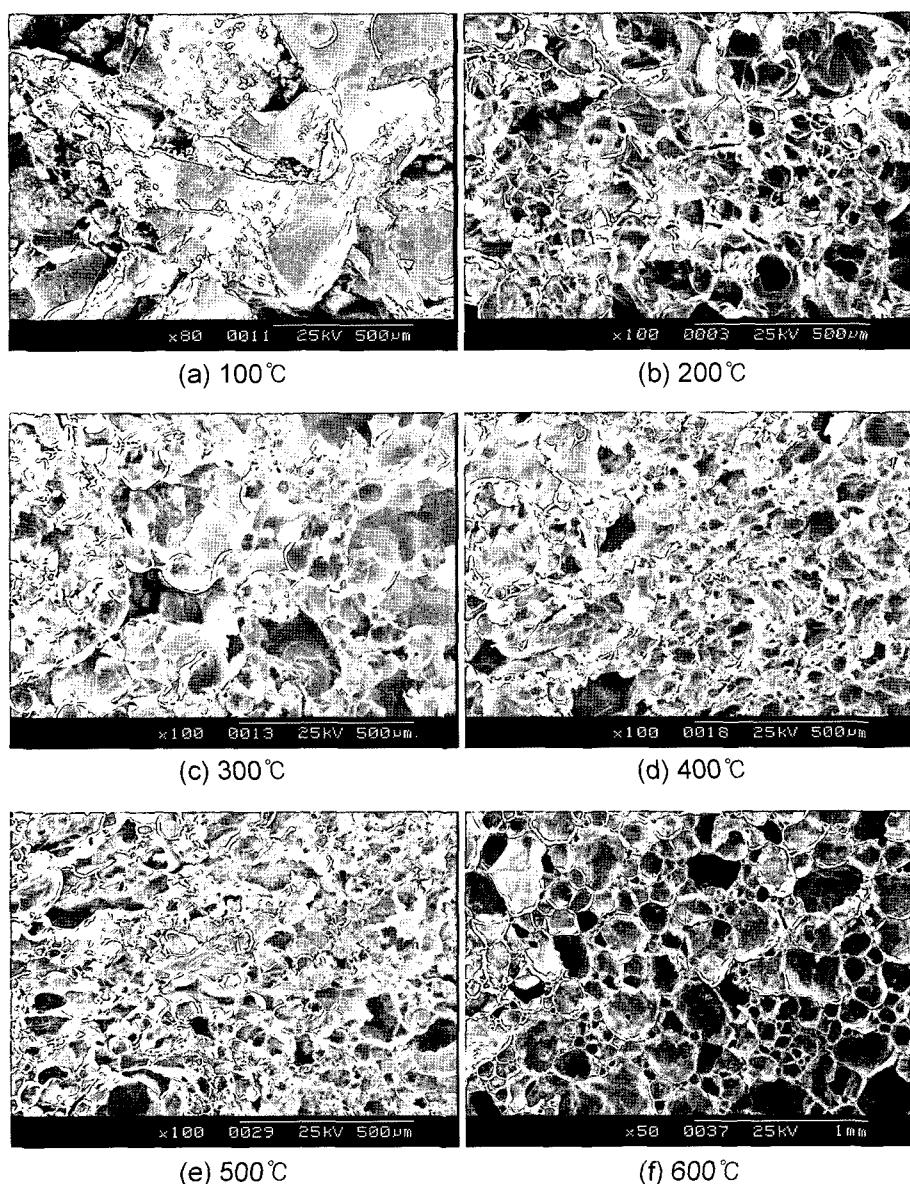


Fig. 5. Cross-sectional SEM photographs of the heat treated specimens depending on 25 wt% water content.

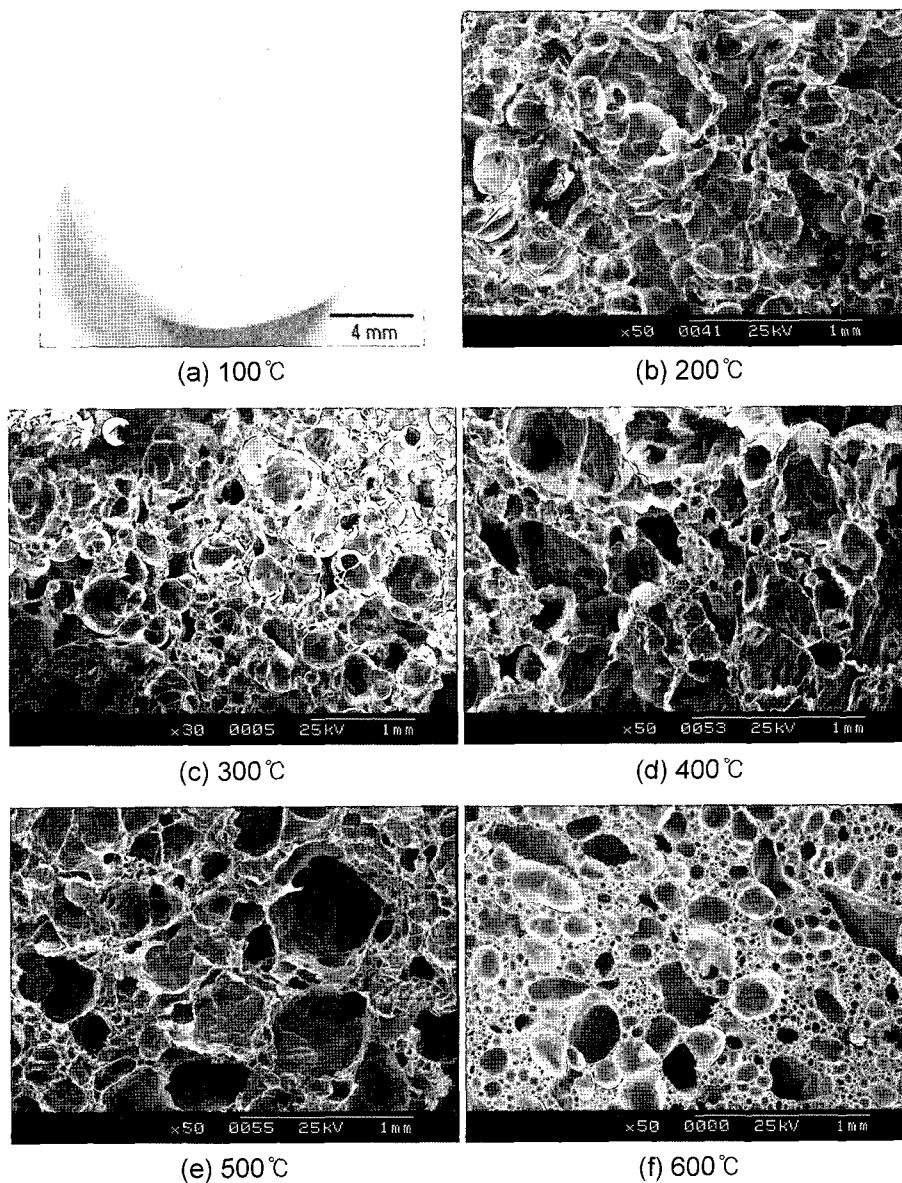


Fig. 6. Cross-sectional SEM photographs of the heat treated specimens depending on 35 wt% water content.

경우 300°C에서 0.06 g/cm^3 의 밀도를 나타내었다.

3.5. 발포체의 단면 분석

Figs. 5, 6, 7는 수분 함량이 25, 35, 45 wt%인 성형체의 열처리 온도에 따른 시편 단면의 기공 분포 및 크기의 변화를 보여주는 것이다. 수분함량이 25 wt%인 경우 100°C에서는 팽창이 일어나지 않았으며, 건조체 입자에 균열이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 이는 건조체가 수분이 적고 단단하기 때문에 팽창이 일어나지 못하고 열처리시 발생된 수증기 압력에 의해서 건조체에 균열이 발생한 것으로 생각된다. 200°C에서는 기공이 형성되었다. 기공의 크기는 20~50 μm 크기의 미세 기공과 100~200 μm 크기의 기공, 600~800 μm 크기의 거대 기공의 분포를 보였으

며 100~200 μm 크기의 기공이 가장 큰 분포를 나타내었다. 이와 같은 기공의 생성은 건조체 내부에 존재하는 수분의 증발에 의해 발생하는 1차 팽창과 수화물이 열분해에 의한 2차 팽창에 의해서 기공이 형성된 것으로 생각된다. 거대 기공의 형상은 구형이 아니었으며, 이는 팽창에 의해 형성된 기공이 아니고 압축 성형시 형성된 개기 공이 남아있는 것으로 생각된다. 300°C와 400°C에서는 거대 기공의 분포는 줄어들고 미세 기공과 100~200 μm 크기의 기공의 분포가 증가하였다. 이것은 건조체 내부의 수분이 증발되면서 1차 팽창이 일어나 거대 기공을 형성하고 거대 기공의 벽에 존재하는 수화물이 열분해 되는 2차 팽창에서 100~200 μm 크기의 기공과 미세 기공이 형성되어 거대 기공의 분포는 줄어들고 100~200 μm 크기의

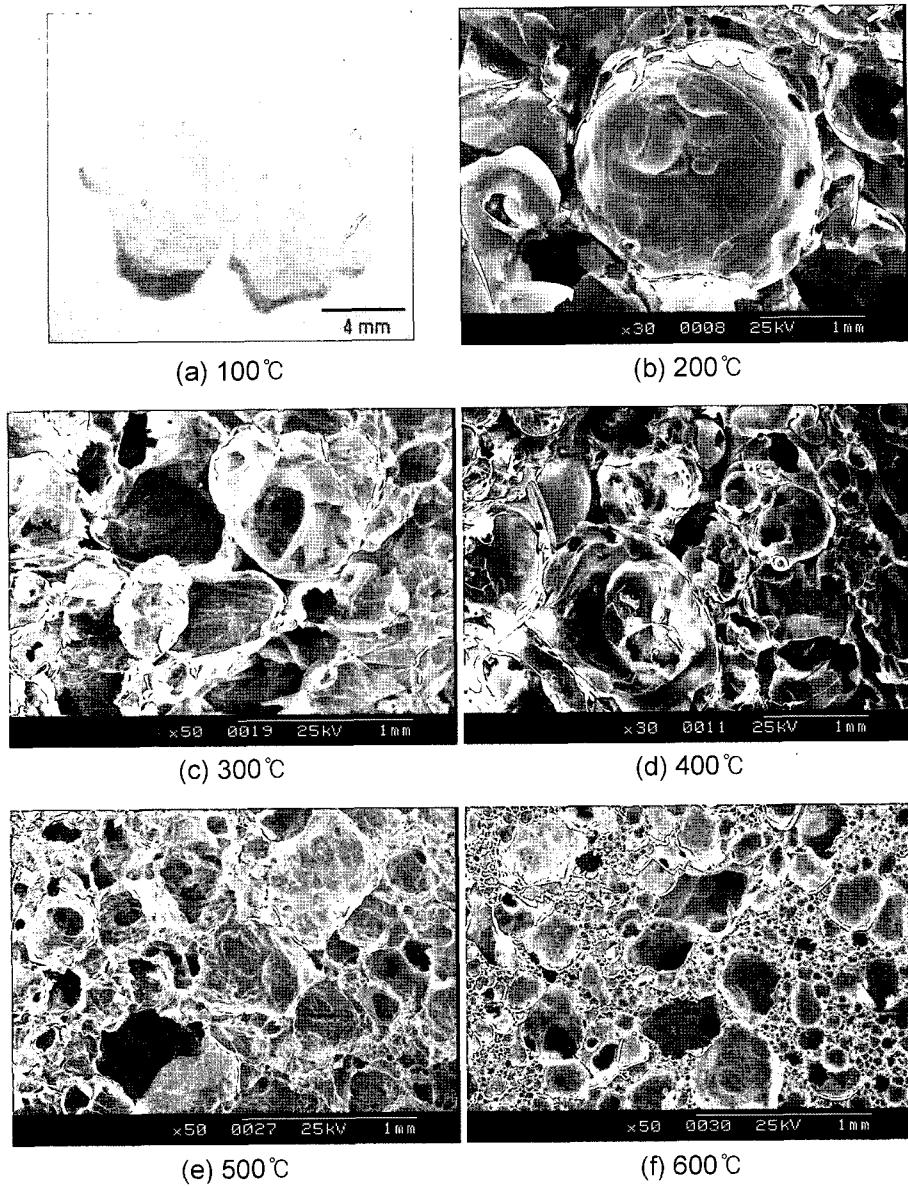


Fig. 7. Cross-sectional SEM photographs of the heat treated specimens depending on 45 wt% water content.

기공과 미세기공의 분포가 증가된 것으로 판단된다. 500°C에서는 거대 기공과 100~200 μm 크기의 기공의 분포가 줄어들고 미세기공의 분포가 증가하였다. 이는 300, 400°C에서 분해되지 못한 수화물이 열분해 되면서 미세 기공의 분포가 증가한 것으로 생각된다. 600°C에서는 기공의 크기가 변하여 200~500°C에 비하여 기공의 크기와 분포가 달라졌다. 이는 3-3절의 발포형상 분석에서 언급한 바와 같이 발포체가 연화되어 점도가 낮아져 미세 기공들이 합쳐지면서 성장하여 기공의 크기와 분포가 달라진 것으로 생각된다.

수분 함량이 35 wt%인 경우 100°C에서는 Fig. 6(a)와 같이 전자현미경으로는 관찰할 수 없는 3~5 mm 크기의 기공과 600~800 μm의 거대 기공의 분포를 확인할 수 있었

다. 이것은 건조체의 수분함량이 많아 유연하고 압축 성형시 치밀하게 성형되어 열처리시 발생되는 수증기가 잘 포획되어 매우 큰 기공이 형성된 것으로 생각된다. 200°C에서는 3~5 mm의 크기의 기공이 없어지고 600~800 μm 크기의 거대기공과 100~200 μm 크기의 기공의 분포가 증가 하였으며, 100~200 μm 크기의 기공의 분포가 많았다. 이는 건조체 내부의 수분증발에 의한 1차 팽창에서 형성된 3~5 mm 크기의 기공의 벽에 남아 있던 수분이 증발하고 수화물의 일부가 열분해 되는 2차 팽창이 일어나 3~5 mm 크기의 기공은 사라지고 거대 기공과 100~200 μm 크기의 기공이 발생한 것으로 생각된다. 300°C에서는 거대 기공의 분포는 줄어들고 100~200 μm 크기의 기공과 20~50 μm 크기의 미세 기공의 분포가 증가하였다. 이는

열처리 온도의 증가로 1차 팽창에 의해서 생성된 기공의 벽에 존재하는 수화물이 더 많이 열분해 되면서 100~200 μm 크기의 기공과 미세 기공을 형성하면서 거대 기공의 수가 줄어든 것으로 생각된다. 400°C에서는 100~200 μm 크기의 기공의 분포는 줄어들고 미세 기공의 분포가 증가하였다. 이는 300°C에서 열분해 되지 못한 수화물이 열분해 되면서 미세 기공의 분포가 증가한 것으로 생각된다. 500°C에서는 400°C의 형상과 비슷한 형태를 보였으며, 기공의 형태가 부분적으로 구형의 형태가 아닌 형상을 나타내었다. 이는 발포체의 일부가 연화되면서 점도가 낮아져 열처리시 발생되는 수증기를 포획하지 못하고 방출되면서 기공의 형태가 변화된 것으로 생각된다. 600°C에서는 수분함량 25 wt%의 형상과 비슷한 형상을 보였다.

수분함량이 45 wt%인 경우 100°C에서는 속이 빈 중공구의 형태를 나타내었다. 이는 건조체의 수분함량이 많아 점도가 낮고 수증기 압력이 높아져 미세 기공을 형성하지 못하고 속이 빈 중공구의 형태가 된 것으로 생각된다. 200°C에서는 600~800 μm 크기의 거대 기공과 100~200 μm 크기의 기공이 분포하였으며, 600~800 μm 크기의 거대 기공이 많이 분포하였다. 이것은 건조체 내부의 수분이 증발되는 1차 팽창과 건조체내의 수화물의 일부분이 열분해 되는 2차 팽창이 일어나면서 600~800 μm 크기의 거대 기공과 100~200 μm 크기의 기공이 나타난 것으로 생각된다. 300°C, 400°C에서는 수분함량이 35 wt%, 열처리 온도 400°C의 시편과 비슷한 형상을 보였으며, 거대 기공의 분포는 줄어들고 200~400°C 크기의 기공과 미세 기공의 분포가 증가하였다. 또한 300°C 보다 400°C에서 미세 기공의 분포가 더 많았다. 500°C, 600°C의 형상도 수분함량 35 wt%의 시편과 비슷한 형태를 보였다.

4. 결 론

1. 불유리를 건조한 후 이를 열처리 하여 폐기공을 갖는 다공체를 제조할 수 있었다. 기공의 크기, 분포, 형태는 수분함량과 열처리 온도에 따라 상이하게 나타났으며 수분함량이 증가할수록 최소 밀도를 나타내는 열처리 온도는 낮아졌다.

2. 발포는 100°C 내외에서 발생하는 1차 팽창과 200~400°C에서 발생하는 2차 팽창으로 구분할 수 있었다. 100°C 내외의 1차 팽창은 수분의 증발에 의한 팽창이며, 200~400°C에서의 2차 팽창은 Si-OH군의 수화물의 열분해에 의한 것으로 생각된다.

3. 1차 팽창은 600~800 μm 크기의 거대 기공을 형성하고 2차 팽창은 100~200 μm 크기의 기공과 20~50 μm 크기의 미세 기공을 형성한다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교 고기능성 자성재료연구센터의 연구지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. R. Brezny and D. J. Green, "Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [7] 1145-52 (1989).
2. T. Yokota, T. Aono, and Y. Matsuda, "Preparation Technique of High-Porosity Ceramics," *Soc. Chem. Eng. Jpn.*, **25** [1] 126-32 (1999).
3. T. Fujiu, "Processing and Properties of Cellular Silica Synthesized by Foaming Sol-Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 85-92 (1990).
4. J. S. Woyansky and C. E. Scott, "Processing of Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [11] 1674-80 (1992).
5. S. Furuta, H. Nakao, and H. Katsuki, "Preparation of Porous Ceramics from Industrial Waste Silica Mineral," *Soc. Chem. Eng. Jpn.*, **12** [1] 286 (1993).
6. S. M. Han, "Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [6] 575-82 (1998).
7. H. Scholze and J. H. Lee, *Glass Science & Engineering*, Cheongmunkak, 1996.
8. J. K. Park, "Preparation for Porous Inorganic Materials by Foaming Slurry(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1280-88 (1998).
9. H. N. Choi and S. H. Han, "Effects of Fabrication Variables and Microstructures on the Compressive Strength of Open Cell," *Ceram. Soc.*, **36** [9] 954-61 (1999).
10. J. K. Park and J. R. Lee, "Experimental Study on Foaming Ability and Foam Stability of Surfactant Aqueous Solution," *J. Kor. Ins. Mineral Energy Resource Eng.*, **32** [3] 230-36 (1995).
11. J. J. Bikerman, "Foam," Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 33 (1973).
12. D. Myers, "Surfaces Interfaces and Colloids," VCH Publishers Inc., 251 (1991).
13. F. Sebba, "Foams and Biliquid Foams-Aphrons," John Wiley and Sons Ltd., 47-52 (1987).
14. R. J. Milton, "Surfactants and Interfacial Phenomena," John Wiley and Sons Ltd., 200-08 (1978).