

## Microstructure and Physical Properties of Porous Material Fabricated from a Glass Abrasive Sludge

Yong-Sik Chu,<sup>†</sup> Choon-Woo Kwon, Jong-Kyu Lee, and Kwang-Bo Shim\*

Ceramics and Building Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 7, 2006; Accepted May 3, 2006)

### 유리연마슬러지를 사용한 다공성 소재의 미세구조 및 물리적 특성에 관한 연구

추용식<sup>†</sup> · 권춘우 · 이종규 · 심광보\*

요업기술원 세라믹·건재본부

\*한양대학교 세라믹공학과

(2006년 3월 7일 접수; 2006년 5월 3일 승인)

#### ABSTRACT

A porous material with a surface layer was fabricated from glass abrasive sludge and expanding agents. The glass abrasive sludges were mixed with expanding agents and compacted into precursors. These precursors were sintered in the range of 700 – 900°C for 20 min. The sintered porous materials had a surface layer with smaller pores and inner parts with larger pores. The surface layer and closed pores controlled water absorption. As the expanding agent fraction and the sintering temperature increased, the porosity and pore size increased. The porous materials with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphite as the expanding agents had a low absorption ratio of about 3% or lower while the porous material with CaCO<sub>3</sub> as the expanding agent had a higher absorption ratio and more open pores.

**Key words :** Glass abrasive sludge, Expanding agents, Glass layer, Pore

#### 1. 서 론

세라믹 다공성 소재는 낮은 비중, 높은 흡수율 및 저장도 특성과 경량화 특성을 갖는다.<sup>1,2)</sup> 이러한 특징은 최종 제품의 제조를 위한 장점으로 작용하기도 하나, 일부 특성은 용도에 적합하지 않은 단점이 되기도 한다. 이중 10% 이상의 높은 흡수율은 대표적 단점이 되고 있으며, 이는 최종 제품으로의 적용 범위를 좁게 하는 원인이 되고 있다.<sup>3-5)</sup> 그러므로 흡수율을 제어하기 위해 다공성 소재의 표면에 코팅 층을 형성하고자 하는 연구가 일부 보고되기도 하였으나, 코팅층 형성을 위한 적절한 방법 도출이 용이하지 않다.<sup>6)</sup> 또한 다공성 소재 내에 존재하는 기공 특성은 소재의 경량화 및 기타 물리적 특성에 중요한 영향을 미치며, 이때 존재하는 기공이 개기공일 경우에는 흡수율에도 영향을 미친다. 그러므로 기공의 제어 및 이에 따른 흡수율 제어는 다공성 경량소재의 제조를 위한 중요 인자이다.

다공성 소재가 높은 기공율과 낮은 흡수율을 확보하기

위한 방법 중의 하나로 적절한 출발원료를 선정하는 방법이 있다.<sup>7)</sup> 이중 유리연마슬러지를 사용한 다공성 소재는 Fig. 1에서와 같이 표면층에 내부보다 작은 폐기공으로 구성될 수 있을 것이며, 이러한 폐기공이 많은 층(surface layer)을 형성할 것으로 판단된다. 특히 폐기공이 많은 surface layer는 수분 흡수율을 충분히 제어할 수 있을 것으로 예측되어진다. 그러므로 본 연구에서는 유리연마슬러지와 다양한 발포제를 사용하여 높은 기공율과 더불어 저흡수율의 다공성 소재를 제조하고자 하였으며, 이때 다공성 소재에서의 surface layer 생성 및 소재 내부의 기공 특성과 이에 따른 물리적 특성변화도 고찰하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 실험재료의 특성

판유리 가공공장에서 판유리의 면취과정중 발생·배출되는 유리연마슬러지와 발포제로 Kanto chemical사의 시약급 CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 graphite를 사용하였다. Fig. 2는 각 발포제의 열분해 특성을 나타낸 것으로, 발포제인 CaCO<sub>3</sub>는 CO<sub>2</sub> 분해, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 O<sub>2</sub>의 분해 및 graphite는 탄소가 산소와 반응하여 생성된 CO<sub>2</sub> 가스로부터 기공이 생성된

<sup>†</sup>Corresponding author : Yong-Sik Chu

E-mail : yschu@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2423 Fax : +82-2-3282-2430

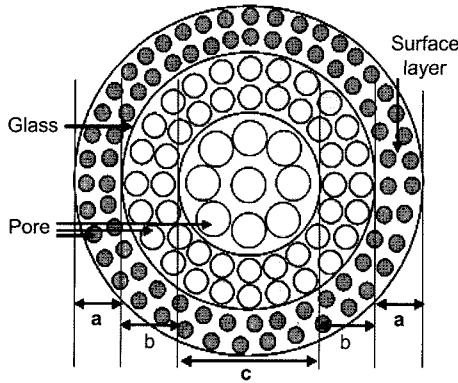


Fig. 1. Schematic diagram of porous material.

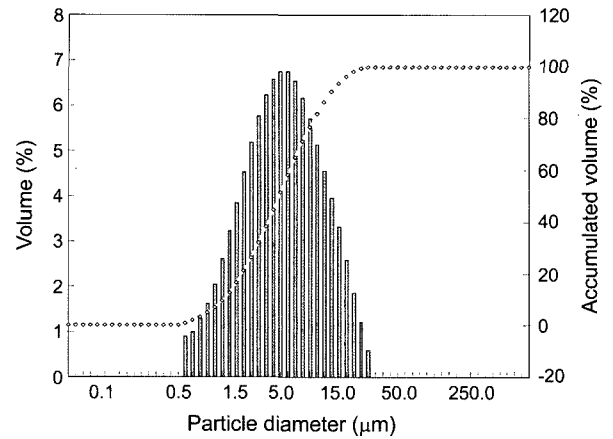


Fig. 3. Particle size distribution of glass abrasive sludge.

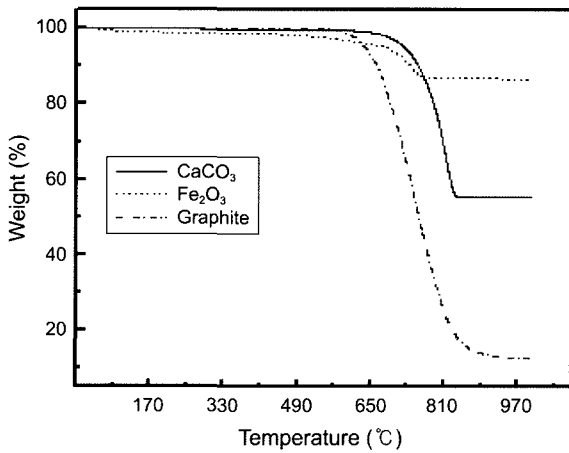


Fig. 2. Thermal analysis of expanding agents.

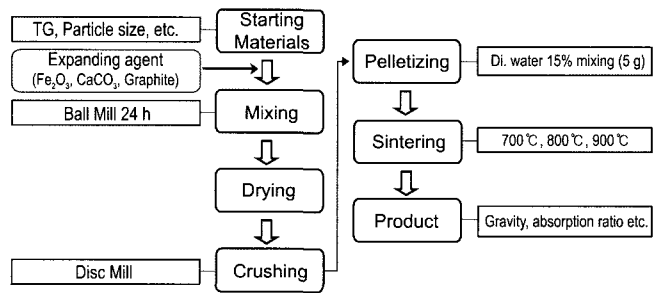


Fig. 4. Experimental process.

다. 판유리 가공 공장에서 수거한 유리연마슬러지는 100°C 조건에서 함량이 될 때까지 충분히 건조하였으며, 이후 화학분석과 입도분석을 행하였다.

유리연마슬러지의 화학분석 결과는 Table 1에 나타내었으며, SiO<sub>2</sub> 66.9%, CaO 7.38% 및 Na<sub>2</sub>O는 9.49%이었다. Fig. 3의 입도 분석결과와 같이 유리연마슬러지의 평균 입경은 4.71 μm이었으며, 비중은 2.51이었다.

2.2. 실험 방법

본 연구에서 목적으로 하는 surface layer의 형성 및 이에 따른 저흡수율의 소재를 제조하기 위해 Fig. 4와 같은 방법으로 실험하였다.

출발원료인 유리연마슬러지와 발포제인 CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 graphite를 각각 0.3%, 0.6%, 1.0%, 1.5% 첨가·혼합하

였다. 발포제가 첨가된 유리연마슬러지를 ball mill에서 증류수와 함께 24시간 동안 혼합하고, 혼합이 끝난 유리연마슬러지는 항량 건조 후 disc mill로 분쇄하였다. 분쇄가 완료된 원료는 15%의 증류수만을 사용하여 충분히 혼합한 후 pelletizer를 사용하여 약 3 ± 0.2 g의 성구로 제조·건조하였으며, 이때 건조 성구의 평균 지름은 1.55 cm이었다. 건조가 완료된 성구는 5°C/분의 승온 속도로 최대 온도까지 승온하여 소성하였으며, 최대 온도 및 유지시간은 700°C, 750°C, 800°C, 850°C 및 900°C에서 20분으로 고정하였다.

소성이 완료된 다공성 소재는 구체의 중앙을 절단한 후, 절단면의 기공 특성 등 미세구조를 관찰하였으며, 흡수율, 비중 등 물리적 특성도 검토하였다. 미세구조는 절단면을 Scanning Electron Microscope(SEM)으로 분석하였으며, 소재 내부에 존재하는 기공의 양 및 크기를 정량화하기 위해서 이미지 분석기(Media Cybernetics사, Image-Pro Plus)를 사용하였다.

Table 1. Chemical Composition of Glass Abrasive Sludge

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
wt%	66.9	1.14	0.16	7.38	3.82	0.28	9.49	0.18

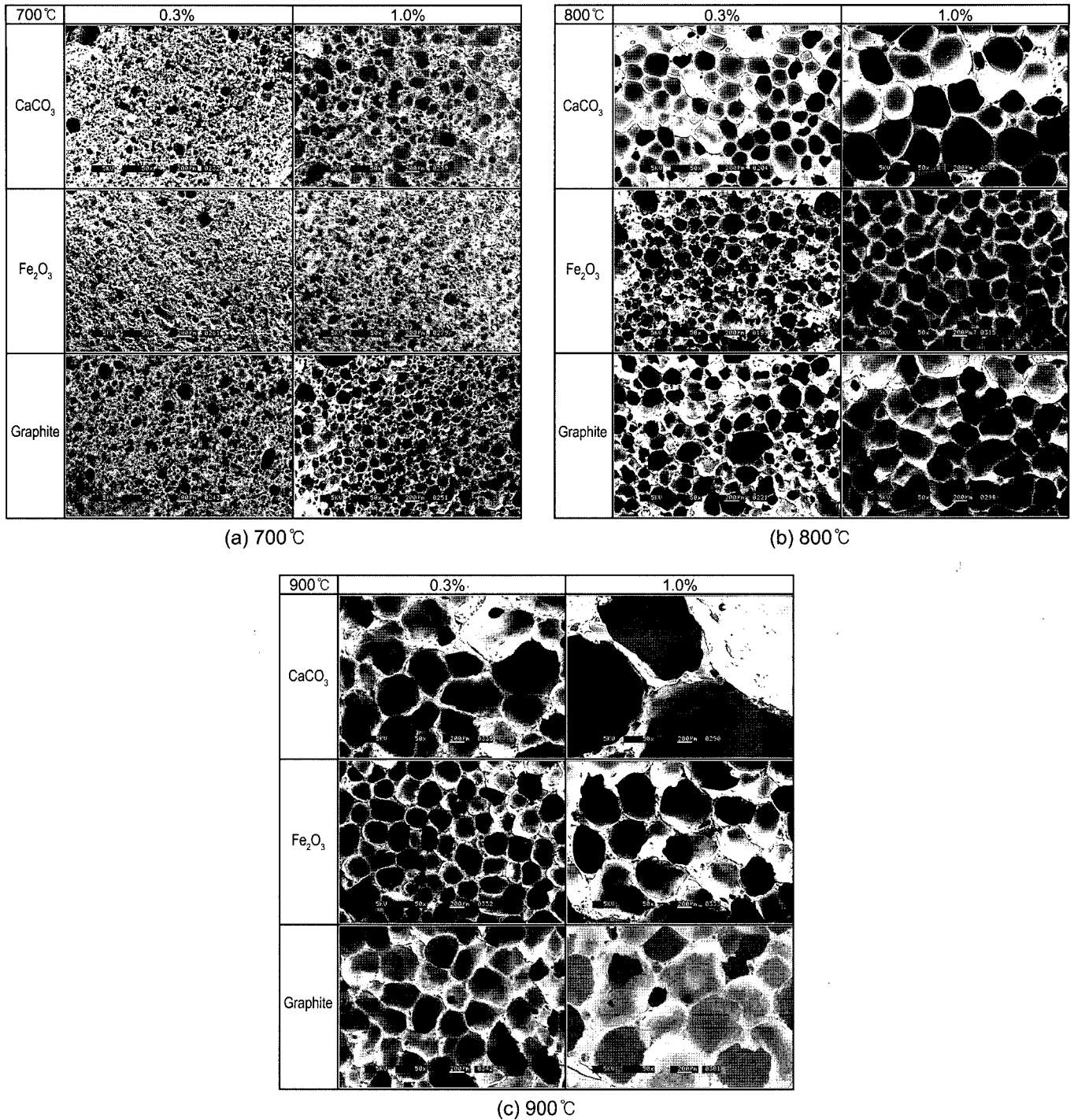


Fig. 5. SEM photographs on the cutting plane of porous materials (center area).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조 관찰

##### 3.1.1. 소재의 내부 중심영역 기공 특성

다공성 소재의 내부 중심영역 기공 관찰 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, Fig. 5에서와 같이 소성 온도 상승 및

발포제 함량 증가에 따라 기공의 양 및 크기도 증가함을 확인할 수 있었다.

소재 내부 중심영역의 기공을 image analyzer로 분석한 기공율 및 평균 기공크기의 결과를 Table 2에 나타내었다. 기공율은 발포제 함량 증가와 소성 온도 상승에 따라 증가하였다. 발포제의 종류에 따라서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 가장 낮

**Table 2.** The Porosity and Pore Diameter of Porous Materials (Center Area)

(a) Porosity		(Unit:%)			
Temperature	Kind	Content			
		0.3%	0.6%	1.0%	1.5%
700°C	CaCO <sub>3</sub>	8.6	12.6	17.3	29.9
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	13.1	15.1	16.7
	Graphite	13.7	20.3	23.9	30.6
800°C	CaCO <sub>3</sub>	36.8	46.1	56.0	67.1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.8	43.3	46.7	49.3
	Graphite	40.3	45.4	50.8	54.0
900°C	CaCO <sub>3</sub>	51.1	60.4	70.4	87.3
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.3	47.5	49.6	50.7
	Graphite	51.4	53.0	56.5	59.2

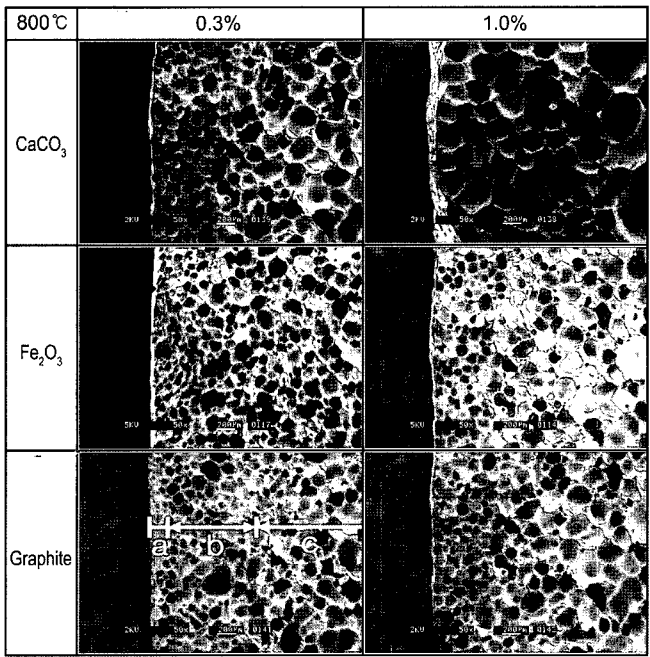
(b) Pore diameter		(Unit : μm)			
Temperature	Kind	Content			
		0.3%	0.6%	1.0%	1.5%
700°C	CaCO <sub>3</sub>	59	66	89	119
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52	55	55	57
	Graphite	61	70	83	113
800°C	CaCO <sub>3</sub>	190	247	348	526
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105	146	196	262
	Graphite	158	209	270	329
900°C	CaCO <sub>3</sub>	268	411	1114	1796
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	251	308	394	448
	Graphite	293	381	452	546

은 기공율을, CaCO<sub>3</sub>에서 가장 높은 기공율을 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 발포제를 사용하여 700°C에서 소성한 소재의 기공율은 10~17%, 900°C에서 소성한 소재는 40~50% 수준을 나타내었다. 이는 발포제 1% 첨가 조건에서 graphite를 사용한 경우보다 700°C/900°C 소성 조건 각각에서 37%, 12% 정도 낮으며, CaCO<sub>3</sub>를 사용한 경우보다 700°C 소성 조건에서 13%, 900°C 소성 조건에서는 30% 정도 낮은 결과이다. 이는 Fig. 2에서와 같이 다른 발포제보다 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 발생하는 가스(O<sub>2</sub>)의 양이 적어, 기공형성에 큰 기여를 할 수 없기 때문이다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 graphite 발포제는 800°C 이후 기공율이 큰 폭으로 증가하지 않으나, CaCO<sub>3</sub>는 800°C 이후에서도 기공율이 크게 증가하는 특징이 관찰되었다. 이는 CaCO<sub>3</sub>가 탈탄산된 후 남아있는 CaO가 유리의 망목구조를 붕괴시키는 역할을 수행하여 점도를 낮추고, 이러한 점도 저하가 기공 형성 및 증가에 일정부분 영향을 미치는 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>

평균 기공크기도 기공율과 유사한 경향을 나타내었으며, 발포제의 종류에 관계없이 0.3%-700°C 조건에서는 평균기공크기가 50~60 μm 수준으로 큰 차이가 없었으나, 1.5%-900°C 조건에서는 CaCO<sub>3</sub> 1800 μm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 450 μm 및 graphite 550 μm 수준이었다. 특히 CaCO<sub>3</sub> 발포제에서는 평균 기공크기가 최대소성온도에 따라 계속적으로 증가하는데, 이는 유리연마슬러지 내에 존재하는 기공 벽의 붕괴와 이에 따른 기공의 병합 효과에 의한 것으로 판단되어진다.

3.1.2. 소재의 Surface Layer 특성

소재의 흡수율 특성을 좌우하는 가장 중요한 요소는 소재의 표면 상태이며, surface layer가 개기공으로 구성될 경우 흡수율은 높아지고, 폐기공인 경우에는 흡수율이 낮아질 수 있다. 또한 surface layer에 존재하는 기공의 연결 상태 및 독립상태 등도 흡수율에 영향을 줄 수 있으리라 예측된다. 이러한 상태를 관찰하기 위해 본 연구에서는 발포제의 종류/함량에 따라 소재 파단면의 외각 부분을 관찰해 보았으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 1의 모식도에서와 같이 모든 다공체에서 surface layer가 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 형성된 surface layer의 두께는 약 10~400 μm 수준이었다. Surface layer로부터 소재의 내부쪽으로 약 1000~3000 μm 영역(b 영역)은 Fig. 5에서 관찰한 중심 기공보다 작은 기공으로 구성되어 있었다. 즉 소재의 표면(outer part)에서 내부(inner part)로 들어갈수록 기공의 크기가 점차 커지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 소재의 표면에 가까울수록 발포제로부터 생성된



**Fig. 6.** Microstructure on the surface layer of porous material (800°C).

가스가 소재 밖으로 좀 더 용이하게 빠져나가, 기공의 크기가 작아질 수 있기 때문으로 판단된다. B 영역은 inner part 영역으로서, 기공의 크기는 100~150 μm 수준이었으며, a 영역보다 3~4배 정도 큰 기공으로 구성되어 있었다. B 영역보다 내부인 c 영역에 존재하는 기공의 크기는 약 200 μm 수준으로, b 영역의 기공보다 약 2배 정도 커짐을 확인할 수 있었다. 또한 1000~3000 μm 영역에 존재하는 기공들도 발포제의 함량이 증가함에 따라 점차적으로 커지는 현상도 관찰되었다.

Surface layer를 좀 더 자세히 관찰하기 위해 800°C-1.0% graphite 조건으로 제조된 소재의 미세구조를 SEM으로 관찰하였으며, 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서와 같이 surface layer(a 영역)는 평균적으로 5~50 μm 수준의 기공으로 구성되어 있었으며, 폐기공 및 개기공이 혼재하여 있음을 확인할 수 있었다. Surface layer에 존재하는 기공들은 내부 중심영역 기공보다 작은 크기로 존재하였으며, 정확한 상관성은 도출하기 어려웠으나 중심 영역보다 많은 폐기공으로 구성되어 있음이 관찰되었다. Fig. 8은 graphite 1.0%를 첨가하고 800°C에서 소성한 다공성 소재

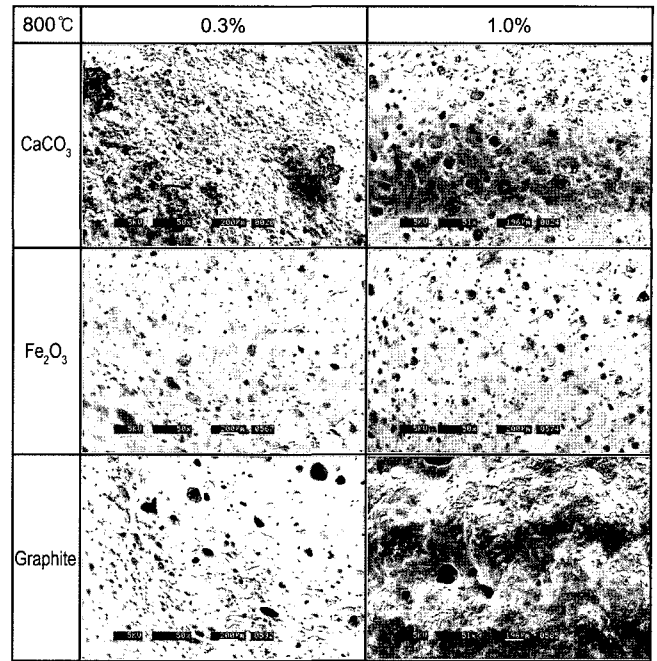


Fig. 9. Microstructure on the surface of porous materials.

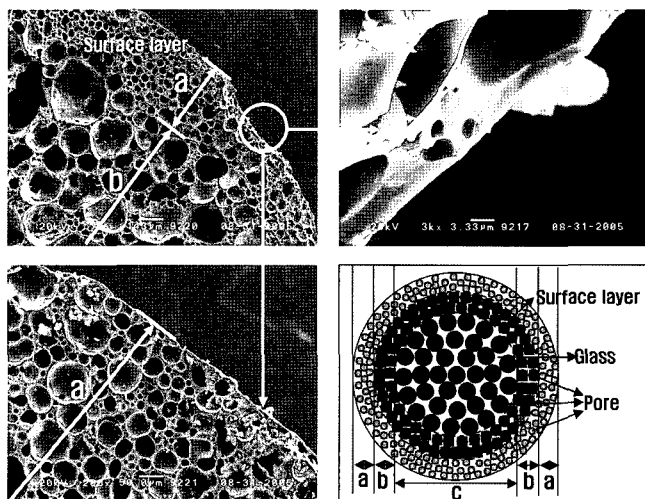


Fig. 7. SEM photographs on the cutting plane of porous material (Outer Part-Graphite 1.0%, 800°C).

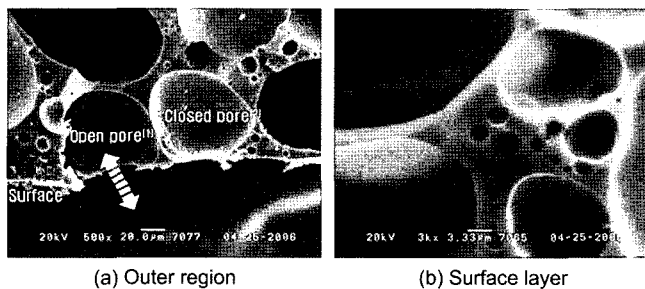


Fig. 8. Microstructure on the closed pore of porous material (Graphite 1.0%, 800°C).

의 최외각 surface부근의 기공상태(a)와 surface layer(b)에 존재하는 기공상태를 나타낸 것이다. 미세구조 사진(a)에서와 같이 다공성소재의 표면으로 연결된 open pore(1)가 존재하였으나, 다공성소재의 내부까지 충분히 연결되지 않았으며, surface layer(b)의 기공들은 closed pore(2)가 많이 존재함을 알 수 있었다.

3.1.3. 소재의 표면 특성

Fig. 9는 800°C에서 소성한 다공성 소재의 표면을 관찰한 미세구조사진이다. 사진에서와 같이 다공성 소재의 표면에도 기공이 존재함을 알 수 있었으며, 표면의 기공 크기 및 분포는 발포제의 종류와 큰 관련이 없었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 발포제의 경우에는 발포제 첨가량이 증가함에 따라 표면 기공의 크기가 커지는 현상이 관찰되기도 하였으나, 정확한 상관성을 도출하기에는 어려움이 있었다. 이러한 현상은 다공성 소재의 표면에 기공이 생성된다 할지라도 고온조건에서 용해된 유리로 다시 채워질 수 있기 때문으로 판단된다.

3.2. 다공성 소재의 물리적 특성

3.2.1. 소성 전후 소재의 부피 변화

다공성 소재의 소성 전후 부피변화를 관찰하기 위해 각 온도에서 소성한 다공성 소재의 지름을 3회 측정하였다. 소성 전 성구의 부피는 1.95 cm<sup>3</sup>이었으며, 소성 온도 및 발포제의 종류와 함량에 따라 다공성 소재의 부피는 최소 1.29배에서 최대 7.17배로 증가하였다. CaCO<sub>3</sub> 발포제를 사용한 소재에서 최대 부피로 증가하였으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 최소 증가를 나타내었다. 이는 3.1.1에서 언급한 바와

같이  $Fe_2O_3$ 의 경우, 고온에서 발생하는 산소의 양이 적어 부피증가에 기여하는 폭이 적기 때문이며,  $CaCO_3$ 는  $CO_2$  가스의 영향과 더불어  $CaO$ 의 flux 작용이 동반되기 때문으로 판단된다. 즉  $CaCO_3$ 는  $CO_2$  가스로 인한 기공 증가와  $CaO$ 의 플럭스 역할에 의한 유리의 점도 감소 및 이들의 상호작용에 의해 좀 더 많은 팽창이 발생한다. 이때 소재의 점도감소는 소재 내부에 동일한 팽창압이 작용한다 할지라도 좀 더 자유로운 팽창을 일으키는데 긍정적 효과를 미칠 것으로 예측된다.

3.2.2. 흡수를 및 비중

본 연구에서는 유리연마슬러지를 출발원료로 선정하여

소재 표면에 surface layer를 형성하였으며, surface layer를 형성한 다공성 소재의 흡수율을 Fig. 10에 나타내었다. 1.5%의  $CaCO_3$ 가 사용되고  $900^\circ C$ 에서 소성된 다공성 소재에서 20%의 흡수율로 최대치를 나타내었으며, 최소 흡수율은  $Fe_2O_3$  발포제를 0.3% 사용하고  $700^\circ C$ 에서 소성한 소재에서 1% 수준이었다.  $Fe_2O_3$  발포제를 사용한 소재는 대부분 3% 이하의 저흡수율 특성을, graphite 발포제 사용시에는  $800^\circ C$  소성시까지 3% 수준의 흡수율을 나타내어 저흡수율의 다공성 소재를 제조할 수 있음을 확인하였다. 이는 다공성 소재가 일부 폐기공을 함유하는 surface layer를 가지며, 이들 폐기공이 수분 흡수를 일정 부분 제

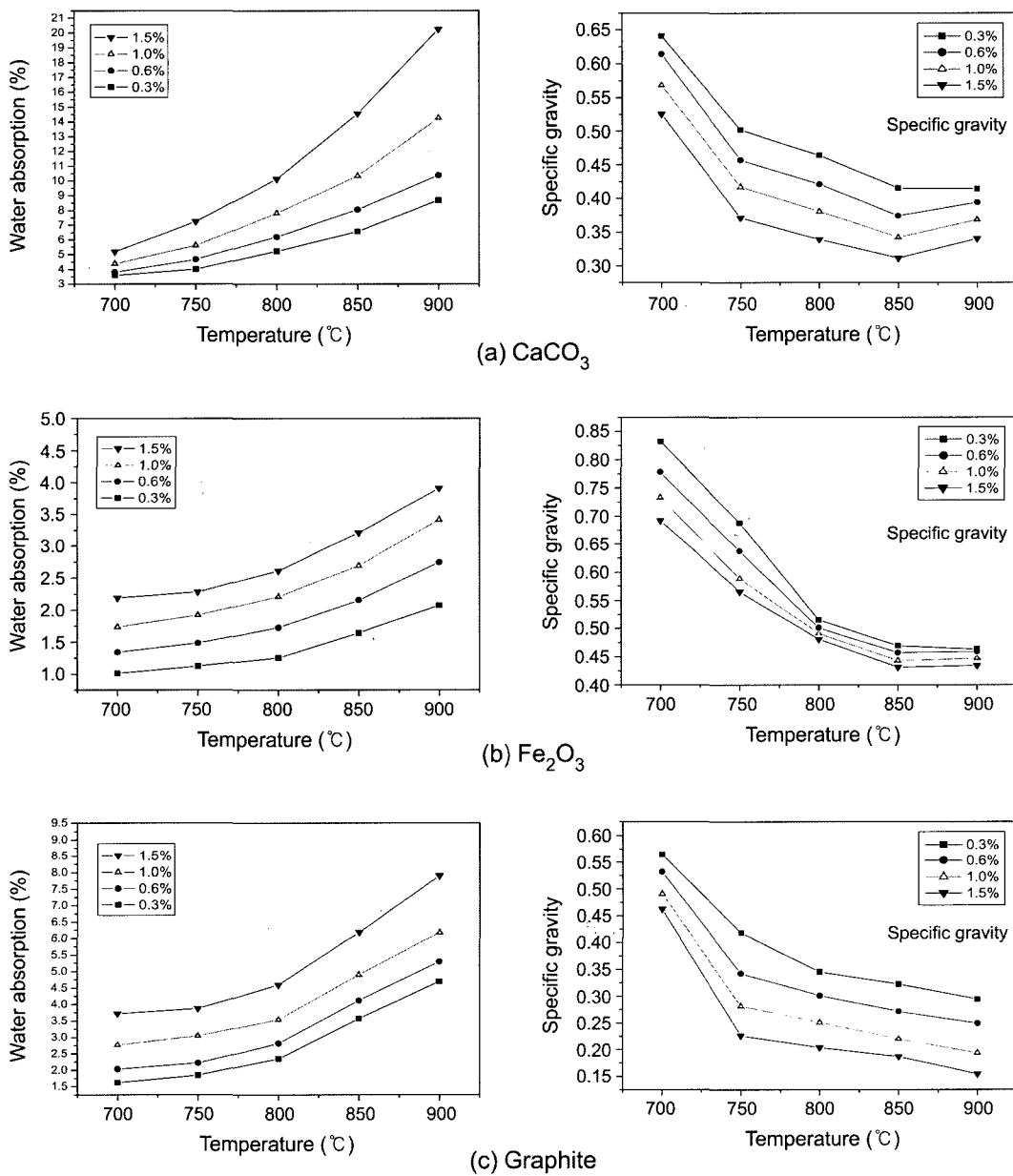


Fig. 10. Water absorption and specific gravity of porous materials.

어할 수 있기 때문이라고 판단된다. 또한 비중의 증가에 따라서도, 즉 다공성 소재 내부에 존재하는 기공의 양이 적어짐에 따라서 흡수율이 낮아질 것으로 판단된다.

CaCO<sub>3</sub> 발포제를 900°C에서 소성한 다공성 소재가 흡수율이 높은 이유는 소재내부의 기공 벽이 붕괴하고 병합되어 개기공으로 변화하기 때문으로 판단된다. 그러므로 기공의 조성은 흡수율을 제어하는 중요한 인자임을 확인할 수 있었다. 또한 기공율이 증가함에 따라 흡수율도 증가하는 비례적 결과치도 확인할 수 있었다.

비중은 흡수율과 정반대의 경향을 나타내어 CaCO<sub>3</sub> 발포제에서 가장 낮은 비중값을, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 가장 높은 비중값을 나타내었다. 그러나 제조된 다공성 소재 모두 비중이 1 이하로, 다공성 경량 소재임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구의 목적인 glass layer를 형성하는 저흡수율 다공성 경량 소재를 제조하기 위한 실험 결과로부터, 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

1. 유리연마슬러지를 사용한 다공성 소재 제조 시, 3종의 발포제 모두에서 700°C 이상의 소성조건에서는 다공성 소재의 표면에 5~100 μm의 기공으로 구성되는 surface layer가 존재함을 확인할 수 있었다.

2. 다공성 소재의 기공율 및 기공의 크기는 소성 온도 및 발포제의 함량에 비례하여 증가하는 특징을 나타내었다. 특히 CaCO<sub>3</sub> 발포제를 사용한 경우에는 기공의 크기가 다른 발포제보다 커지는 현상이 관찰되었으며, 이는 CO<sub>2</sub> 가스 발생과 더불어 CaO에 의한 유리 점도 저감 효과가 동반되기 때문으로 추측되어졌다.

3. 다공성 소재의 낮은 흡수율은 surface layer의 개기공을 제외한 폐기공들이 수분 흡수를 일정 부분 제어할 수 있기 때문이며, 또한 비중 증가에 따라서도 소재 내부에 존재하는 기공의 양이 줄어들기 때문으로 판단된다.

4. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 발포제를 사용한 소재는 대부분 3% 이하의 저

흡수율 특성을, graphite 발포제 사용 시에는 800°C 소성 시까지 3% 수준의 흡수율을 나타내어, 저흡수율의 다공성 소재를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 특히 이들 다공성 소재는 비중이 1 이하로 다공성 경량소재를 제조할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. V. Ducman, A. Mladenovic, and J. S. Suput, "Lightweight Aggregate Based on Waste Glass and Its Alkali-Silica Reactivity," *Cement and Concrete Research*, **32** [2] 223-26 (2002).
2. J. H. Seo, "Development Status and Properties of Artificial Lightweight Aggregate," *Proceeding Kor. Con. Institute*, **3** [2] 17-21 (1991).
3. Y. J. Choi, J. O. Kim, and H. J. Kim, "A Study for Development of Artificial Lightweight Aggregate Concrete Using EAF Dust, Clay(in Korean)," *Proceeding Kor. Con. Institute*, **15** [1] 31-4 (2003).
4. S. Mindess, J. F. Young, and D. Darwin, *Concrete*, 158-59 (2003).
5. J. A. Rossignolo and M. V. C. Agnesini, "Mechanical Properties of Polymer-Modified Lightweight Aggregate Concrete," *Cement and Concrete Research*, **32** [4] 329-34 (2002).
6. S. K. Kim, T. W. Kim, D. K. Kim, and K. S. Lee, "Cracking Behavior under Contact Stress in Densely Coated Porous Engineering Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [8] 554-60 (2005).
7. Y. S. Chu, J. G. Lee, W. G. Kim, and G. B. Sim, "A Study on the Preparation of Lightweight Aggregate Using Glass Abrasive Sludge(in Korean)," *Kor. Soc., Waste Management*, **20** [8] 765-72 (2003).
8. Y. S. Lee, T. M. Yoon, and W. H. Kang, "Dissolution Properties of K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [11] 1132-37 (2003).
9. Y. J. Kwon, Y. T. Kim, K. G. Lee, Y. J. Kim, S. G. Kang, J. H. Kim, and M. S. Park, "Lightweight Aggregate Bloating Mechanism of Clay/Incinerated Ash/Additive System(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [9] 811-16 (2001).