

## Expansion Characteristics of the Hydrated Sodium Silicate which Synthesized by Hydrothermal Reaction

Ho Yeon Cho<sup>†</sup>, Yang Pyo Kong\*, and Dong Soo Suhr

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

\*Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-707, Korea

(Received November 12, 2008; Revised November 25, 2008; Accepted November 26, 2008)

### 열수반응으로 합성된 수화규산소다의 팽창 특성

조호연<sup>†</sup> · 공양표\* · 서동수

충남대학교 재료공학과

\*한국건설자재시험연구원

(2008년 11월 12일 접수 ; 2008년 11월 25일 수정 ; 2008년 11월 26일 승인)

#### ABSTRACT

Hydrated sodium silicate was synthesized by hydrothermal reaction using anhydrous sodium silicate. The optimum additions of water was 25 wt% to make hydrated sodium silicate with homogeneous and purposed water contents. Porous ceramics with homogeneous microstructure and spherical closed pore can be fabricated by elimination of the large pores(a few mm in size) which was formed during first heat treatment through the decomposition of water. Spherical closed pore was formed above 600°C and the pore size was increased with increasing second heat treatment temperature due to growth of pores. The size of spherical closed pore was varied from 35 to 233 μm and specific gravity was varied from 0.2 to 1.02 depending on the combinations of the first and second heat treatment temperature.

**Key words :** Hydrothermal reaction, Anhydrous sodium silicate, Hydrated sodium silicate, Closed pore, Porous ceramics

#### 1. 서 론

다공성 소재는 체적의 15~95% 정도의 기공을 가지며, 치밀한 재료에 비하여 낮은 열전도율, 낮은 부피비중 및 특유한 미세구조를 나타낸다. 따라서 건축, 자동차, 금속, 기계부품 산업과 같은 다양한 산업에서 단열재, 촉매용 담체, 필터와 같은 핵심 부품에 적용되고 있으며, 첨단산업의 발전과 더불어 더욱 많은 연구와 활용이 기대되고 있다.<sup>1)</sup>

물유리를 이용한 다공성 소재의 제조 방법<sup>2-5)</sup>에는 여러 가지가 있으나, 공업적으로 널리 응용되고 있는 방법은 졸-겔 법<sup>6-7)</sup>과 팽창 열처리법<sup>8)</sup>이다. 졸-겔 법은 50 nm 크기의 초미세기공을 갖는 다공체를 제조할 수 있으나 공정의 제어가 복잡하고 장시간이 소요되는 단점이 있다. 한편, 팽창 열처리법의 경우에는 보통 상업적으로 쓰이고 있는 물유리를 출발원료로 사용하므로 수분함량이 80 wt%에 달하기 때문에 팽창 열처리에 적합한 20~30 wt%의 수

분함량을 갖도록 하기 위하여서는 건조공정이 필요하고 건조과정에서 막대한 에너지가 소요되며, 건조체의 수분함량을 적절히 조절하기 어려운 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 무수규산소다를 출발원료로 사용하고, 이를 수화시켜 팽창 열처리에 적합한 수분함량을 갖는 수화규산소다를 제조하기 위한 열수반응(Hydrothermal Reaction) 조건을 조사하였다. 열수반응은 100°C 이상의 고온과 고압의 반응조건에서 수화시키고자하는 물질을 용해상태로 변화시킨 후, 이 용액을 필요한 과포화 상태의 화합물로 재결정화 하는 기술이며, 수산기 치환 및 탈수 산기 치환, 다양한 형태의 결합수 생성, 형상 재구성, 결정화 공정 등이 이루어지는 합성법이다.<sup>9-11)</sup>

수화규산소다의 팽창은 열처리 과정에서 수분 및 Si-OH 계 수화물의 분해에 의하여 생성되는 수증기가 점도가 낮은 규산소다 재료내부에 포획됨으로써 일어난다. 수분의 분해는 일반적으로 100°C 이하의 낮은 온도에서 일어나며, 급격한 수분의 분해로 인하여 조대한 기공이 형성됨으로써 미세구조가 불균일하고 낮은 강도를 갖는 팽창체가 생성된다. 한편, Si-OH계 수화물의 분해는 100~400°C의 온도구간에서 서서히 분해되며 분해되는 가스의

<sup>†</sup>Corresponding author : Ho Yeon Cho

E-mail : toughjhy@naver.com

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

량이 적기 때문에 미세한 기공을 형성하게 된다.<sup>12,13)</sup>

따라서 본 연구에서는 1차 팽창 열처리를 통하여 팽창체의 특성에 악영향을 미치는 수분을 분해시켜 제거하였다. 1차 팽창 열처리된 팽창체는 조대한 기공과 불균일한 미세구조를 갖기 때문에 팽창체를 분쇄하였으며, 분쇄된 분말은 100°C 이상의 고온에서 분해가 일어나는 Si-OH계 수화물만을 함유할 것으로 예상되며, 이를 2차 팽창 열처리시켜 미세한 기공크기와 균일한 미세구조를 갖는 다공체를 제조하고, 1차 및 2차 팽창 열처리 온도에 따른 다공체의 팽창 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 열수반응

괴상의 무수규산소다를 디스크 밀로 분쇄한 후, -200 mesh로 체가름하고 분쇄 과정 중에 혼입된 철분을 강한 자석으로 제거하였다. 직경 4.5 cm의 플라스틱 컵 안에 무수규산소다 분말 25.5 g과 5, 15, 25, 35 wt%의 물을 혼합하고 오토클레이브를 이용하여 반응온도 120°C, 반응압력 1.2 kg/cm<sup>2</sup>, 반응시간 30분의 조건으로 열수반응을 하였다.

### 2.2. 팽창 열처리

균질한 열수반응이 이루어진 25 wt%의 수분함량을 갖는 수화규산소다를 이용하여 200, 300, 400, 500°C의 온도에서 30분 동안 1차 팽창 열처리 하였다. 1차 팽창 열처리된 팽창체는 수 mm 이상의 조대한 기공을 갖고 있기 때문에, 이를 분쇄하고 -200 mesh로 분급하였다. 분급된 분말 1.5 g에 3 wt% P.V.A 용액을 3 wt% 첨가한 후, 지름 1.5 cm의 원통형 몰드를 이용하여 1 ton의 압력으로 1분 동안 압축 성형하였다. 성형체는 550, 600, 650, 700°C에서 30분 동안 2차 팽창 열처리를 수행하였다. 550°C부터 2차 팽창 열처리 온도를 설정한 이유는 이미

500°C에서 1차 팽창 열처리하였기 때문에 그 이하의 온도에서는 더 이상의 분해 및 팽창이 일어나지 않을 것으로 판단되었기 때문이다.

## 2.3. 분석

수화규산소다의 수분함량은 열분석 장치(TG-DTA, 2000S, MAC Science)로 측정하였으며, 결정상은 XRD(PANalytical X'Pert PRO PW 3040)를 이용하여 분석하였다. 팽창체의 부피 및 부피비중의 측정은 KS A-0602에 의거하여 수행하였고, 표면 및 단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, S2350, Hitachi)으로 관찰하였다. 팽창체의 기공크기는 전자 현미경 사진을 이용하였으며, 1개 시편에 대하여 50개 체를 선정하여 측정 후, 평균값을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열수반응

열수반응에 의하여 제조된 시편은 물 첨가량에 따라 상부와 하부의 형상이 상이하였으며, 일반적으로 하부는 치밀하고 회색을 띠는 반면, 상부는 치밀하지 못하고 흰색을 띠었다.

Fig. 1은 15 wt% 물을 첨가하여 열수반응 시킨 시편의 상부와 하부에 대한 열분석 결과로서, 상부는 7.3 wt%의 수분함량을 가지나 하부는 22.5 wt%의 수분함유량을 가짐을 알 수 있다. 따라서 상기와 같은 형상의 불균일성은 상, 하부의 수분함량이 상이함으로써 나타난 것으로 판단된다. 상, 하부의 불균일성은 물 첨가량이 증가할수록 감소하였으며, 물 첨가량이 25 wt% 이상에서는 균질한 형상을 나타내었다.

Fig. 2는 5, 15, 25, 35 wt% 물을 첨가하여 열수반응 시킨 시편의 열분석결과로서, 시편은 균질한 형상을 가지며, 수화반응이 잘 이루어진 하부에서 채취하였다. 100°C 이하

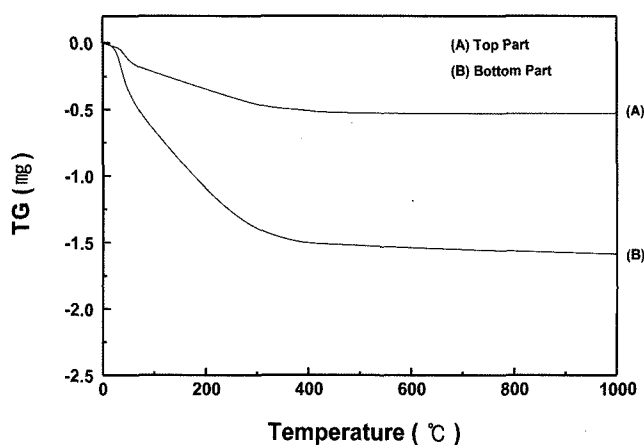


Fig. 1. TGA curve of the hydrated sodium silicate with 15 wt% water additions.

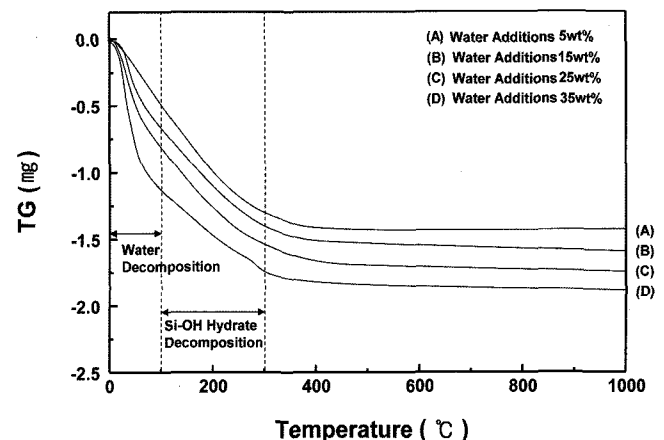


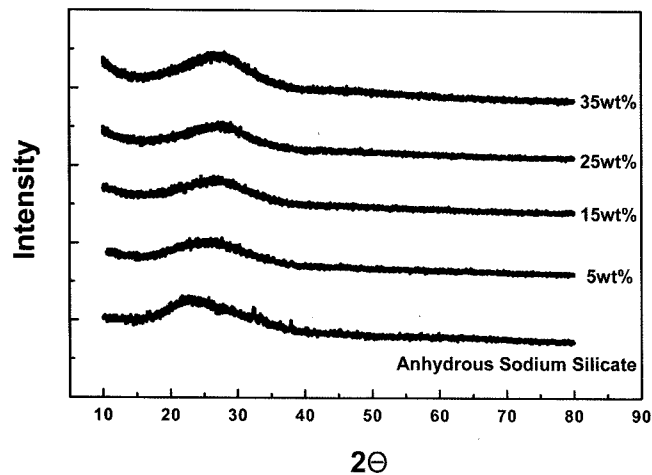
Fig. 2. TGA curve of the hydrated sodium silicate depending on water additions.

**Table 1.** Weight Loss (wt%) of Hydrated Sodium Silicate depending on Water Additions

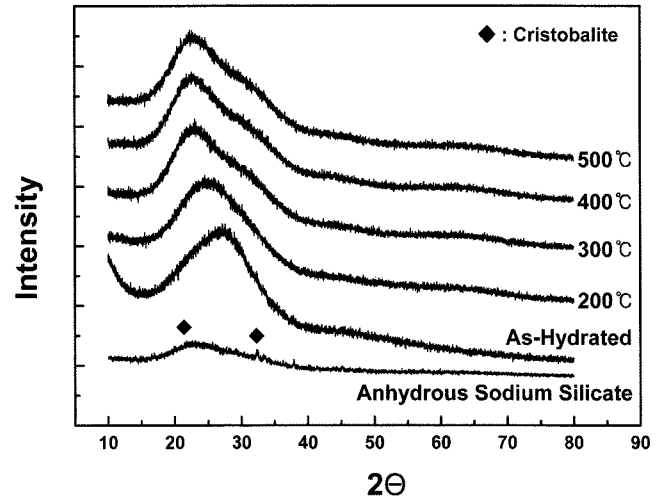
Temperature (°C)	Water Additions (wt%)			
	5	15	25	35
~100	7	10	12	17
100~300	11	10	10	9
Total (~1000)	20.7	22.5	24.5	28.3

의 중량 감소는 수분의 분해에 의한 것이며, 100~300°C 구간에서의 중량 감소는 Si-OH계 수화물의 분해에 의한 것이다.<sup>12)</sup> 대부분의 중량 감소는 300°C 이하의 온도에서 일어나고 있다.

Table 1은 ~100°C 및 100~300°C의 각 온도 구간에서 발생하는 중량 감소량과 전체 중량 감소량을 나타낸 결과이다. 물 첨가량이 5 wt%에서 35 wt%로 증가할수록 ~100°C 구간에서는 수분의 분해에 의한 중량 감소량이 7 wt%에서 17 wt%로 증가하였다. 그러나 100~300°C 온도구간에서는 물 첨가량에 관계없이 9~11 wt%의 비교적 일정한 중량감소를 나타내었다. 이와 같은 이유는 열수반응에 의하여 생성되는 Si-OH계 수화물의 생성량이 물 첨가량에 관계없이 거의 일정하게 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 5 wt% 및 15 wt%의 물이 첨가된 시편에서 물 첨가량보다 큰 중량감소를 갖는 이유는 Fig. 1에서 고찰한 바와 같이 열수반응 후 시편의 상부와 하부가 불균질한 수분함량을 가지며 하부에서 높은 수분함량을 갖기 때문인 것으로 생각된다. 25 wt%의 물이 첨가된 시편의 경우에는 물 첨가량과 열수반응 후의 목표치에 가장 근접한 24.5 wt%의 중량 감소량을 나타내었다. 한편, 35 wt% 물이 첨가된 시편에서는 물 첨가량보다 적은 28.3 wt%의 중량 감소량을 나타내었다. 이와 같은 이유는 열수반응에



**Fig. 3.** XRD of the hydrated sodium silicate depending on water additions.



**Fig. 4.** XRD of the hydrated sodium silicate depending on first Heat treatment temperature.

의하여 생성되는 수화물의 수분함유량에는 한계가 있고, 여분의 물은 수증기로 손실되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 열수반응 후, 물 첨가량에 따른 XRD 분석결과로서 수분첨가량이 5 wt%에서 35 wt%로 증가할수록 최대강도를 갖는 회절각은 26°에서 28°로 변화하였으며, 이는 출발원료로 사용한 무수규산소다로부터 수화물이 형성됨을 알 수 있다.

### 3.2. 1차 팽창 열처리

열수반응 결과를 검토한 바에 의하면, 물 첨가량을 25 wt%로 하였을 때 수화반응이 가장 균질하게 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서 1차 팽창 열처리 및 2차 팽창 열처리의 영향을 알아보기 위하여 25 wt% 물 첨가량을 갖는 시료를 선택하였다. 1차 팽창 열처리된 시편은 100°C 미만의 온도에서 분해되는 수분에 의한 급격한 팽창으로 인하여 200~500°C의 1차 팽창 열처리 온도에 관계없이 매우 불균일한 미세구조를 나타내었으며, 수 mm 이상의 조대한 기공이 형성되고, 매우 낮은 강도를 나타내었다. Fig. 4는 1차 팽창 열처리 후 XRD 분석 결과로서, 열처리 온도가 200~500°C로 상승함에 따라 수화물의 분해 및 상변화가 이루어져 최대 강도를 갖는 회절선의 회절각이 28°에서 22°의 저각으로 이동하고 32° 부근에서 새로운 회절선이 생성되는 것을 알 수 있다. 22° 및 32° 부근의 회절선은 출발원료로 사용된 무수규산소다에서도 관찰되고 있으며, 이는 cristobalite 상으로 분석된다.<sup>12)</sup>

### 3.3. 2차 팽창 열처리

Fig. 5는 1, 2차 팽창 열처리 온도에 따른 팽창체의 표면미세구조이다. 550°C에서 2차 팽창 열처리된 시편들은 1차 팽창 열처리 온도가 높아짐에 따라 거친 표면 상태로부터 매끄러운 표면 상태로 변화되고 있다. 이와 같은

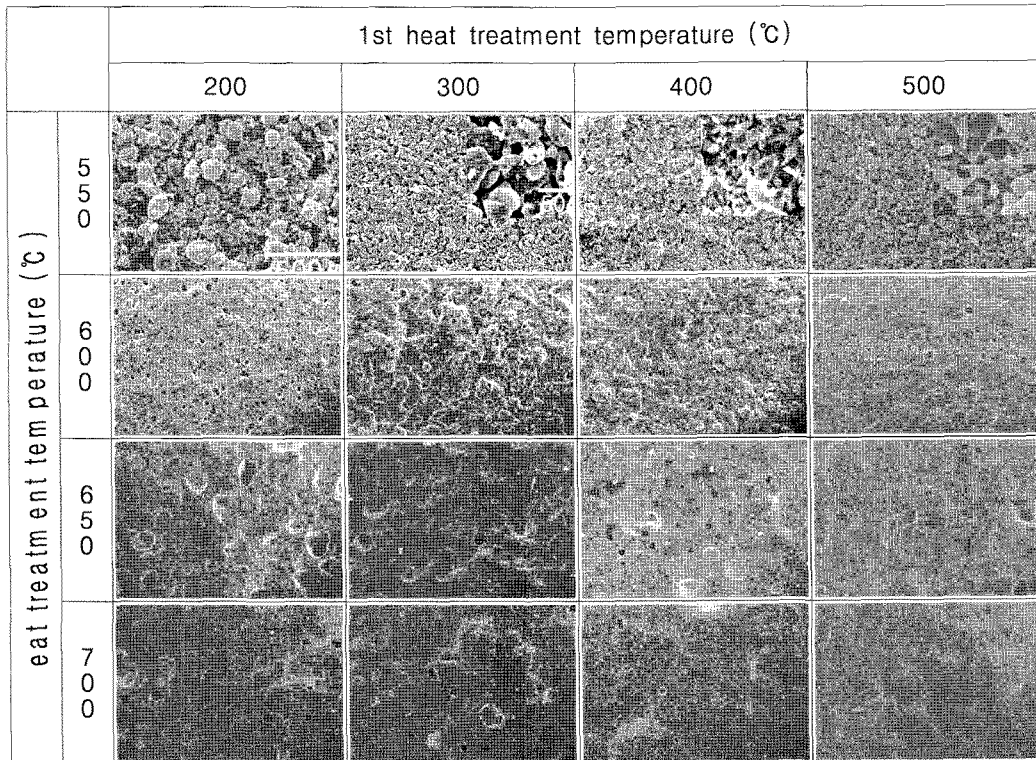


Fig. 5. Surface morphology depending on first and second heat treatment temperature.

표면 형상 변화는 1차 팽창 열처리 온도에 따른 분해가스의 양이 달라짐으로써 팽창성이 변화하기 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 분해가스의 양이 많은 200°C의 1차 팽창 열처리 온도인 경우가 가장 거친 표면 상태를 보이는 반면, 500°C 1차 팽창 열처리 경우에는 분해가스의 양이 가장 적기 때문에 가장 매끄러운 표면 상태를 보이고 있다. 또한 1차 팽창 열처리 후, 분쇄된 입자 상태가 관찰되며, 입자 내에는 1~10 μm 크기의 미세한 기공이 형성되고, 입자들 사이에는 개기공이 존재함을 알 수 있다. 2차 팽창 열처리 온도가 550°C에서 700°C로 상승함에 따라 표면 상태는 점차 매끄러워지고 표면에 존재하는 기공이 없어지고 있다. 200°C에서 1차 팽창 열처리된 시편의 경우에는 600°C 2차 팽창 열처리 후에도 표면에 5~30 μm 크기의 기공들이 관찰되고 있으며, 이 기공들은 개기공으로 보여진다. 이러한 개기공이 존재할 경우에는 분해가스가 개기공을 통하여 시편 외부로 방출됨으로써 팽창에 효율적으로 기여하지 못하게 된다. 300°C와 400°C, 500°C에서 1차 팽창 열처리된 시편의 경우에도 표면에 1~10 μm 크기의 기공이 관찰되고 있으나, 이 기공들은 개기공이 아닌 폐기공으로 생각된다. 그 이유는 Fig. 6에 보이는 바와 같이 550°C 2차 팽창 열처리 온도에서 규산소다의 연화에 의한 소결수축이 일어나고, 2차 팽창 열처리 온도가 600°C로 상승함에 따라 연화가 더욱 진행되어 개기공이 막히기 때문이다. 650, 700°C에서 2차 팽창 열

처리된 시편의 표면은 매우 매끄러운 상태를 나타내고 있다.

Fig. 6은 1, 2차 팽창 열처리 온도에 따른 부피 팽창율을 측정된 결과로서, 300, 400, 500°C 1차 팽창 열처리된 경우에는 유사한 팽창 거동을 나타내고 있으나 200°C에서 1차 팽창 열처리된 경우에는 상이한 팽창 거동을 나타내고 있다. 상이한 팽창 거동은 시편에 존재하는 기공의 특성에 따라 달라지는 것으로 생각되며, 전술한 바와 같이 300, 400, 500°C에서 열처리된 경우에는 기공이 폐기공이고, 200°C의 경우에는 개기공이 형성되기 때문인

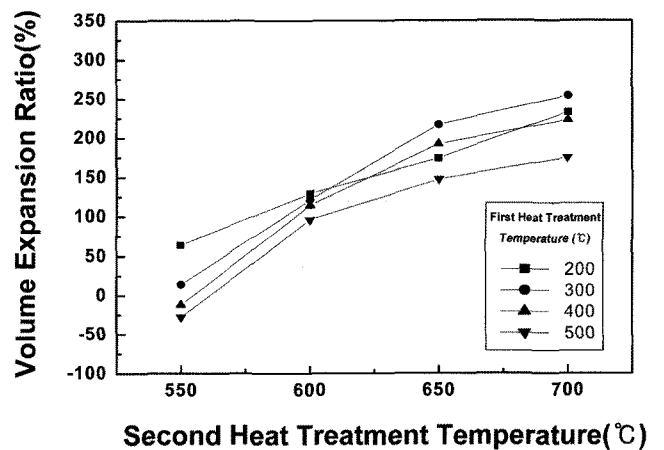


Fig. 6. Volume expansion ratio depending on first and second heat treatment temperature.

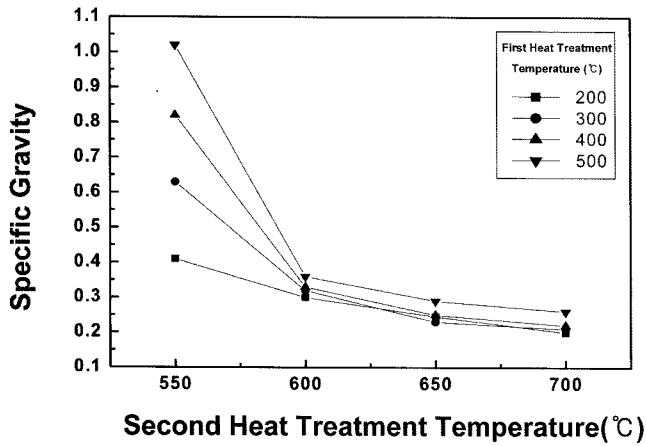


Fig. 7. Specific gravity depending on first and second heat treatment temperature.

것으로 생각된다. 유사한 팽창 거동을 보이는 300, 400, 500°C 1차 팽창 열처리 시편에서는 1차 팽창 열처리의 경우 550°C에서 600°C로 2차 팽창 열처리 온도가 상승함에 따라 약 100%의 급격한 팽창율을 보이거나 2차 팽창 열처리 온도가 600°C에서 650, 700°C로 상승함에 따라 팽창율은 완만하게 증가하였다. 또한 600~700°C 2차 팽창 열처리 온도 구간에서의 팽창율은 1차 팽창 열처리 온도가 낮아짐에 따라 큰 팽창율을 보이고 있다. 700°C 2차 팽창 열처리 후의 팽창율은 1차 팽창 열처리 온도 300°C에서

254%, 400°C에서 223%, 500°C에서 175%로 1차 팽창 열처리 온도가 상승할수록 부피 팽창율은 낮아졌다. 이러한 원인은 1차 팽창 열처리 온도가 낮을수록 분해 가능한 Si-OH계 수화물의 잔류량이 많기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 부피 비중 측정결과로서 300, 400, 500°C에서 1차 팽창 열처리된 경우에는 유사한 경향을 보이거나, 200°C에서 1차 팽창 열처리된 경우에는 상이한 경향을 나타내었다. 550°C 2차 팽창 열처리 온도에서는 1차 팽창 열처리 온도에 따라 0.41~1.02의 비교적 높은 부피 비중 값을 나타내지만, 600°C 이상의 2차 팽창 열처리 온도에서는 0.35~0.2의 낮은 부피 비중 값을 보이고 있다. 이와 같은 급격한 부피 비중 변화는 600°C 이상의 2차 팽창 열처리 온도에서 소결수축 및 연화에 의해서 개기공이 폐기공화함으로써 효과적인 팽창이 일어났기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 1, 2차 팽창 열처리 온도에 따른 단면 미세구조이다. 550°C 2차 팽창 열처리 온도에서는 Fig. 5에 보인 표면 미세구조와 유사하게 개기공이 관찰된다. 그러나 600°C 이상의 2차 팽창 열처리 온도에서는 1차 팽창 열처리 온도에 관계없이 구형의 폐기공이 관찰되며, 1차 팽창 열처리 온도가 높을수록 기공크기는 작고, 2차 팽창 열처리 온도가 상승할수록 기공의 성장이 일어남을 볼 수 있다.

Fig. 9는 600°C 2차 팽창 열처리 온도 이상에서 형성되

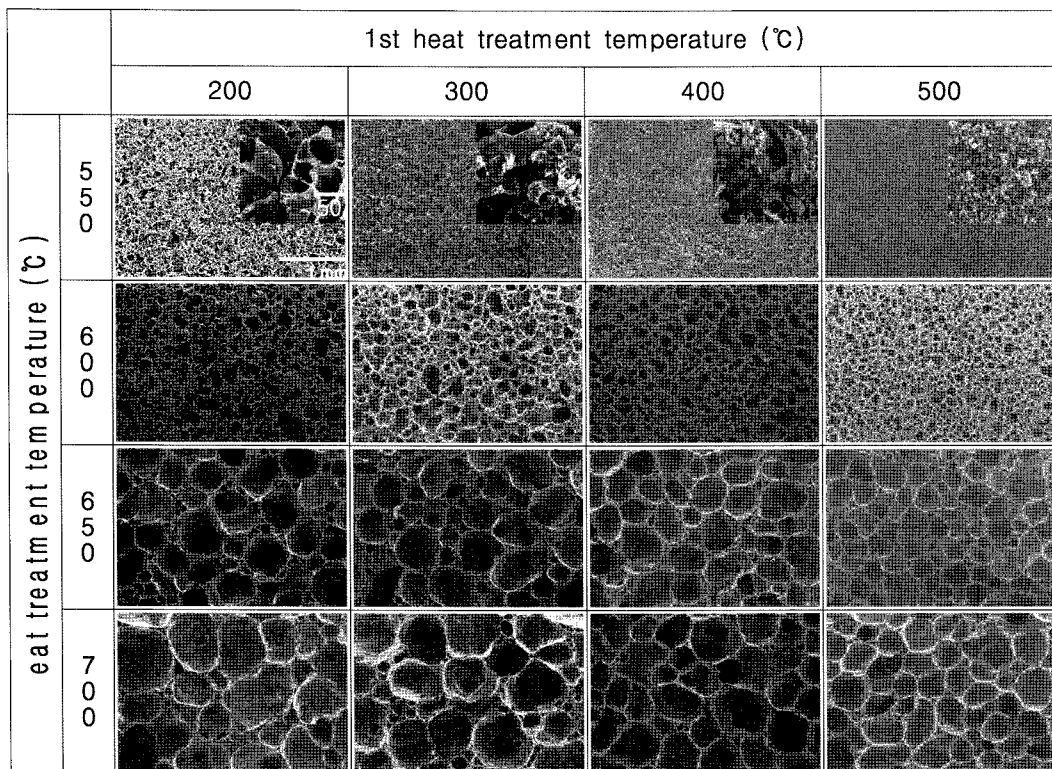


Fig. 8. Cross-sectional morphology depending on first and second heat treatment temperature.

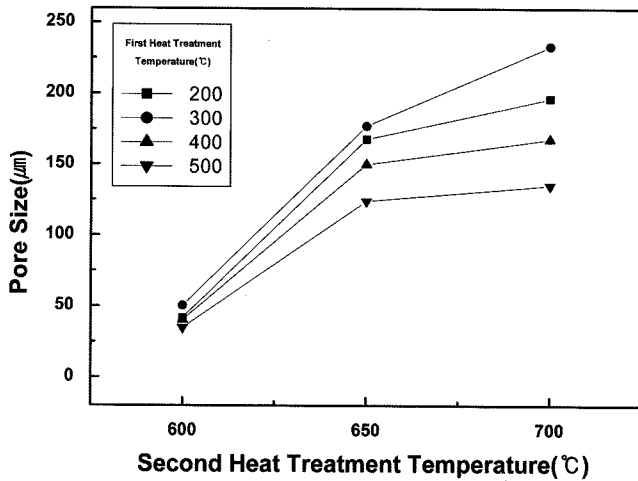


Fig. 9. Average pore size depending on first and second heat treatment temperature.

는 폐기공에 대한 평균기공크기를 측정된 결과이다. 600°C 2차 팽창 열처리 온도에서는 1차 팽창 열처리 온도에 따라 큰 차이를 보이고 있지 않으며, 35~50 μm의 기공분포를 갖는다. 그러나 2차 팽창 열처리 온도의 상승에 따른 기공 성장률은 1차 팽창 열처리 온도에 따라 큰 차이를 나타내고 있다. 300°C 1차 팽창 열처리 시편의 경우에는 가장 큰 기공 성장이 이루어져 600°C 2차 팽창 열처리 온도에서 50 μm의 평균기공크기를 나타내고 있으며, 650°C에서 177 μm, 700°C에서 233 μm로 성장하였다. 한편, 500°C 1차 팽창 열처리인 경우에는 600°C에서 35 μm, 650°C에서 124 μm, 700°C에서 135 μm으로 가장 적은 기공 성장을 보였다.

#### 4. 결 론

무수규산소다를 열수반응 시켜 수화규산소다를 제조하고, 1, 2차 팽창 열처리 온도에 따른 팽창 특성을 고찰한 결론은 다음과 같다.

1. 무수규산소다를 열수반응 시켜 수화규산소다를 제조할 수 있었으며, 본 실험의 열수반응 조건으로 균질한 수분함량과 목표수분함량을 갖는 수화규산소다를 제조하기 위한 물 첨가량은 25 wt%이었다.

2. 200~500°C의 1차 팽창 열처리를 통하여 100°C 미만에서 증발되는 수분을 분해시킴으로써 조대한 기공의 생성을 방지할 수 있었으며, 1차 팽창 열처리 온도가 높아질수록 Si-OH계 수화물의 분해에 의한 분해가스의 양이 적어지기 때문에 미세기공을 갖는 다공체를 얻을 수 있다.

3. 600°C 이상의 2차 팽창 열처리 온도에서 구형의 폐기공이 생성되었으며, 2차 팽창 열처리 온도가 높아질수록 기공이 성장하여 기공크기가 증가하였다.

4. 1, 2차 팽창 열처리 온도를 조절함으로써 600°C 2차

팽창 열처리 온도 이상에서만 구형 및 폐기공을 가지며, 35~233 μm 기공크기 및 0.2~1.02의 부피비중을 갖는 다공체를 제조할 수 있었다.

#### Acknowledgment

본 연구는 충남대학교 BK 21의 연구지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. J. Y. Yoon, I. H. Song, D. S. Park, and H. D. Kim, "A Technical Trend of the Porous Material," *KIMM*, **15** [3] 98-108 (2004).
2. J. S. Woyansky and C. E. Scott, "Processing of Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [11] 1674-80 (1992).
3. G. Y. Jang, S. R. Kim, K. H. Lee, and J. H. Jung, "Manufacturing Method of Porous Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc. Bull.*, **10** [2] 193-202 (1995).
4. S. M. Han, D. Y. Shin, and S. K. Kang, "Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [6] 575-82 (1998).
5. J. K. Park and J. D. Lee, "Preparation of Porous Inorganic Materials by Foaming Slurry(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1280-88 (1998).
6. Y. S. Choi and H. K. Kim, "Research of Incombustible Low Vacuum Insulating Material Using Silica Gel," *Ministry of Commerce, Industry and Energy*, 3-13 (2005).
7. T. Fujiu, "Processing and Properties of Cellular Silica Synthesized by Foaming Sol-Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 85-92 (1990).
8. Y. P. Kong, S. H. Seo, J. H. Kim, and D. S. Suhr, "Characteristics of Porous Ceramics Depending on Water Content of the Water Glass and Heat Treatment Temperature(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [10] 691-7 (2005).
9. H. S. Yu, D. H. Yang, K. I. Rhee, and C. K. Lee, "Transformation and Morphology of Crystalline Phases in the Hydrothermal Processing of Amorphous Silica(in Korean)," *J. Kor. Ins. Mineral & Energy Res. Eng.*, **38** [2] 69-75 (2001).
10. S. K. Yang, S. H. Jung, and J. B. Kang, "Fabrication of Porous Ceramics for Microorganism Carrier by Hydrothermal Reaction(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1213-19 (2003).
11. B. H. Kim and Y. H. Na, "Characteristics of Porous Wollastonite Ceramics Fabricated by Hydrothermal Synthesis(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [8] 893-900 (1995).
12. Y. P. Kong, H. Y. Cho, and D. S. Suhr, "Expansion Characteristics of the Hydrated Sodium Silicate(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [1] 54-9 (2008).
13. Y. P. Kong, H. Y. Cho, and D. S. Suhr, "Characteristics Changes of the Hydrated Sodium Silicate Depending on Heat Treatment Temperature(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [3] 185-89 (2008).