

Expansion Characteristics of the Hydrated Sodium Silicate

Yang Pyo Kong[†], Ho Yeon Cho, and Dong Soo Suhr

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

(Received November 2, 2007; Accepted December 21, 2007)

수화된 규산소다의 팽창 특성

공양표[†] · 조호연 · 서동수

충남대학교 재료공학과

(2007년 11월 2일 접수; 2007년 12월 21일 승인)

ABSTRACT

Hydrated sodium silicate with 25 wt% water contents was synthesized by hydrothermal reaction using anhydrous sodium silicate. The hydrated sodium silicate was expanded at 370°C for 30 min. and then pulverized, classified (-200 mesh) and press-formed. The samples were heat treated at 400~900°C for 30 min. in order to study the expansion characteristics depending on heat treatment temperature. A porous body with closed pore was formed above 600°C. The volume expansion ratio and the pore size were increased and the specific gravity was decreased with increasing heat treatment temperature. However, the volume expansion ratio was decreased and the specific gravity was increased above 850°C due to the softening of the sodium silicate.

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

1. 서 론

일반적으로 다공성 소재는 건조제, 흡착제와 같은 일반 산업용 소재로 응용되어 왔으나, 현재는 첨단산업의 발전과 함께 기능성 소재로 각광받고 있으며, 다양한 특성의 다공성 소재의 제조방법이 활발하게 연구되고 있다.¹⁻⁶⁾ 특히 물유리를 이용한 다공성 소재의 제조 방법은 여러 가지가 있으나, 현재 알려진 다양한 제조 방법 중 대표적으로 졸-겔 방법과 건조 방법이 있다. 졸-겔 방법은 졸이 겔 상태로 변화하는 과정을 이용하여 다양한 특성의 무기소재를 합성하는 방법으로 규산소다를 출발 물질로 하여 황산으로 분해시키는 졸-겔 방법에 의해 Na⁺와 SO₄²⁻이온을 제거함과 동시에 실리카 표면의 실라놀기를 축중합시키기 위하여 aging 후 건조, 입도의 제어 및 합성의 과정으로 다공체를 제조하는 방법이다.⁷⁻⁹⁾ 건조 방법은 액상의 규산소다를 건조하여 건조체 내부의 수분함량을 조절하는 방법으로 액상규산소다 건조체의 내부에는 건조과정중에 생성되는 조대한 기공들이 존재하기 때문에 이를 제거하기 위하여 분쇄하고 체가름한 후, 압축성형과 열처리의 과정으로 다공체를 제조하는 방법이다.¹⁰⁾ 그러나 상기에 기술된 졸-겔 방법은 공정의 제어가 복잡하고 장시

간이 소요되며, 건조 방법의 경우는 에너지 비용이 크며 미세구조가 불균일한 단점들을 지니고 있다.

본 연구에서는 졸-겔 방법과 건조 방법의 단점들을 보완하기 위하여 무수규산소다를 출발원료로 사용하였으며, 열수반응에 의해 목표로 하는 수분함량을 갖는 hydrated sodium silicate를 제조하기 위한 공정을 연구하였다. hydrated sodium silicate는 팽창 열처리 과정 중에 수분의 증발 및 Si-OH계 수화물의 분해에 의하여 급격한 팽창이 일어남으로써 조대한 기공이 형성되어 다공체의 미세구조가 불균일하고 강도가 약해지게 된다. 따라서 본 연구에서는 1차 팽창 열처리를 통하여 팽창시키고, 이를 분쇄, 분급, 압축 성형 한 후, 2차 팽창 열처리 온도에 따른 팽창 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험방법

본 연구에서 사용된 무수규산소다는 (주)리디아 실리카의 지원을 받았으며 무수규산소다의 성분분석 결과는 Table 1과 같다. 피상의 무수규산소다를 disc mill로 분쇄한 후 -200 mesh로 체가름하고 분쇄 과정 중에 혼입되는 철분을 강한 자석으로 제거하였다. 25 wt%의 수분함량을 갖는 수화된 규산소다를 제조하기 위하여 무수규산소다 분말 25.5 g과 물 8.5 g을 혼합한 후, autoclave를 이용하여 열수반응을 수행하였으며 열수반응의 조건은 Table 2와

[†]Corresponding author : Yang Pyo Kong

E-mail : ball@kicm.re.kr

Tel : +82-2-3415-8726 Fax : +82-2-3415-8890

Table 1. Chemical Composition of the Anhydrous Sodium Silicate

Element	wt%
SiO ₂	75.46
Na ₂ O	23.98
Impurities	0.56

Table 2. Conditions for Hydrothermal Reaction

Parameter	Condition
Temperature (°C)	121
Pressure (kg/cm ²)	2.1
Reaction Time (min)	45

같다. 수화된 규산소다를 370°C에서 30분 동안 1차 팽창 열처리하여 막자사발로 분쇄하고 -200 mesh로 체가름 하였다. 수화된 규산소다를 1차 팽창 열처리 한 이유는 370°C 이전의 온도에서 분해되는 수분 및 수화물의 분해에 의하여 급격한 팽창이 일어나고 조대한 기공이 생성됨으로써 미세구조가 불균일하고 강도가 매우 낮은 팽창체가 형성되기 때문이다. 분급된 분말 1.5 g에 3% P.V.A 용액 3 wt%를 첨가한 후, 원통형 몰드를 이용하여 1 ton의 성형압력으로 5분 동안 압축하여 시편을 제조하였다. 성형된 시편은 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C에서 30분 동안 유지시켜 2차 팽창 열처리를 수행하였다. 400°C부터 열처리를 시작한 이유는 이미 370°C에서 1차 팽창 열처리를 하였기 때문에 370°C 이하의 열처리 온도에서는 더 이상의 분해 및 팽창이 일어나지 않을 것으로 판단되었기 때문이다.

2.2. 분석방법

출발 원료인 무수규산소다의 성분분석은 X-선 형광 분석기(XRF, ZSX PrimusII, Rigaku)를 이용하여 측정하였으며, 수화된 규산소다의 수분함량은 열분석장치(TG-DTA, 2000s, MAC Science)를 이용하여 측정하였다. 부피 및 부피 비중의 측정은 KS A-0602에 따랐으며, 표면 및 단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, S2350, HITACHI)으로 관찰하였고, 결정상은 XRD(PANalytical X'Pert PRO PW 3040)를 이용하여 분석하였다. 평균 기공 크기의 측정은 1개 샘플에 대하여 50개의 개체를 측정한 후 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

Fig. 1은 열수반응에 의하여 수화된 규산소다의 열분석 결과로써, 1000°C까지 열처리하였을 때 3.4 mg의 중량 감소를 나타내었다. 열처리 전 시료의 중량이 13.6 mg임을

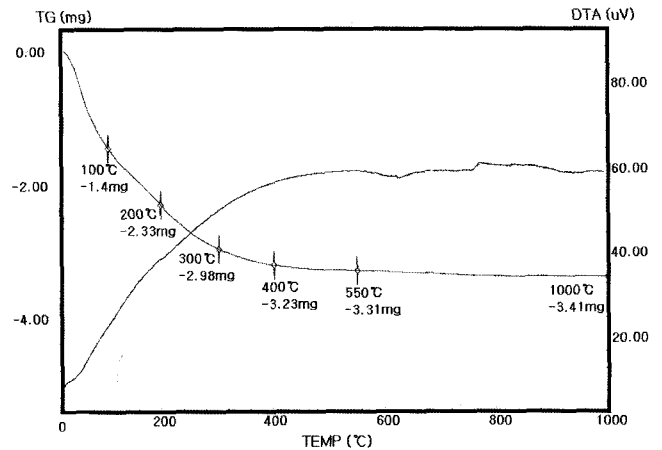


Fig. 1. TG-DTA curve of the hydrated sodium silicate.

감안할 때 25 wt%(3.4/13.6×100=25%)의 수분함량을 갖는 규산소다로 수화된 것을 알 수 있었다. 열분해에 의한 중량 감소는 크게 2단계의 과정을 거쳐 일어났다.

제 1 단계는 상온에서 100°C 내외의 온도 구간으로써 전체 중량 감소의 약 40%의 급격한 중량 감소를 나타내었으며, 수분의 증발에 의한 것으로 판단된다.

제 2 단계는 100°C 내외에서 1000°C의 온도 구간으로써 전체 중량 감소의 약 60%를 차지하며, Fig. 2에 보이는 바와 같이 비정질 상태의 Si-OH계 수화물의 열분해에 의한 것으로 판단된다. Fig. 2는 수화된 규산소다를 200°C, 300°C, 400°C, 500°C에서 30분간 열처리한 후의 XRD결과이다.

3.2. 발포체의 팽창 특성

Fig. 3에는 2차 팽창 열처리 온도에 따른 시편의 형상 변화를 나타내었으며, Fig. 4는 2차 팽창 열처리 온도에 따른 부피 변화율과 부피 비중 변화를 분석한 결과이다. 400°C에서 열처리 된 시편은 압축 성형된 원통형의 형

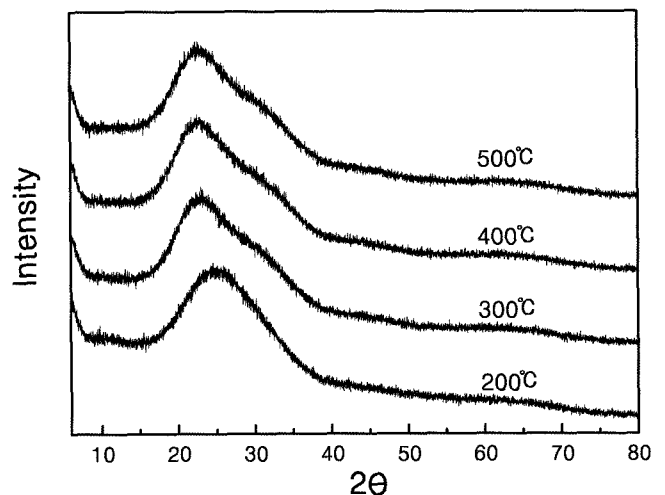


Fig. 2. XRD of the hydrated sodium silicate.

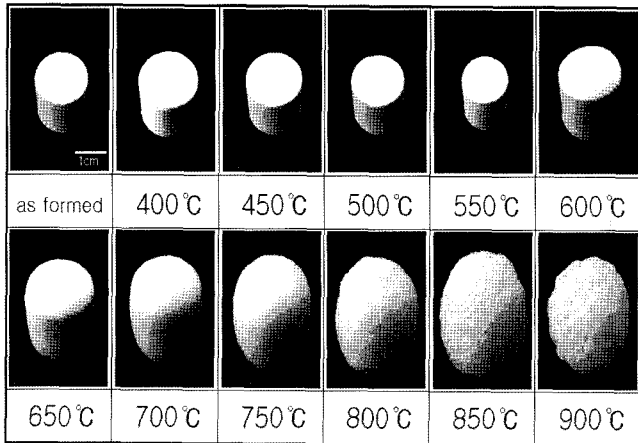


Fig. 3. Micrographs of the heat treated specimens.

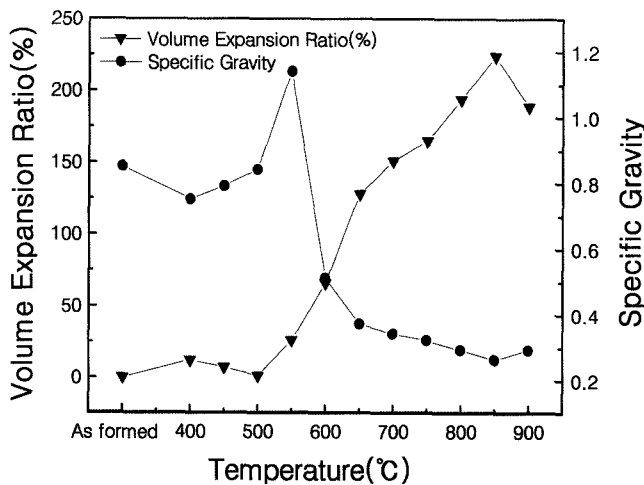


Fig. 4. Volume expansion ratio and specific gravity depending on heat treatment temperature.

상을 그대로 유지하고 있었으며, 11.9%의 작은 부피 팽창을 나타내었다. 이와 같은 원인은 1차 팽창 열처리 (370°C, 30분)과정 중에 열분해 되지 않은 결정수 및 압축 성형시 결합제로 작용하는 P.V.A에 의한 carbohydrate (결정상 분석 참조)가 열분해되어 팽창에 기여하는 수증기 및 탄산가스가 발생되나 대부분의 발생가스는 Fig. 5에 보이는 바와 같이 압축 성형된 시편에 존재하는 개기공을 통하여 시편 밖으로 빠져나감으로써 팽창에 기여하지 못하기 때문으로 판단된다. 450°C부터 550°C 온도 구간에서는 열처리 온도가 높아질수록 부피 팽창율은 감소하고 부피 비중은 증가하였으며, 550°C 열처리 온도에서 -26%의 부피 팽창율과 1.14의 부피 비중을 나타내었다. 이는 소결에 의한 수축이 지배적으로 일어나고 개기공을 통한 분해가스의 유출로 인하여 효과적인 팽창은 일어나지 않았음을 알 수 있다. 시편의 전체적인 형상은 550°C 까지 원통형을 유지하고 있으나 규산소다 입자의 형태는 규산소다의 연화에 의하여 각형의 모서리를 갖는 입자 형

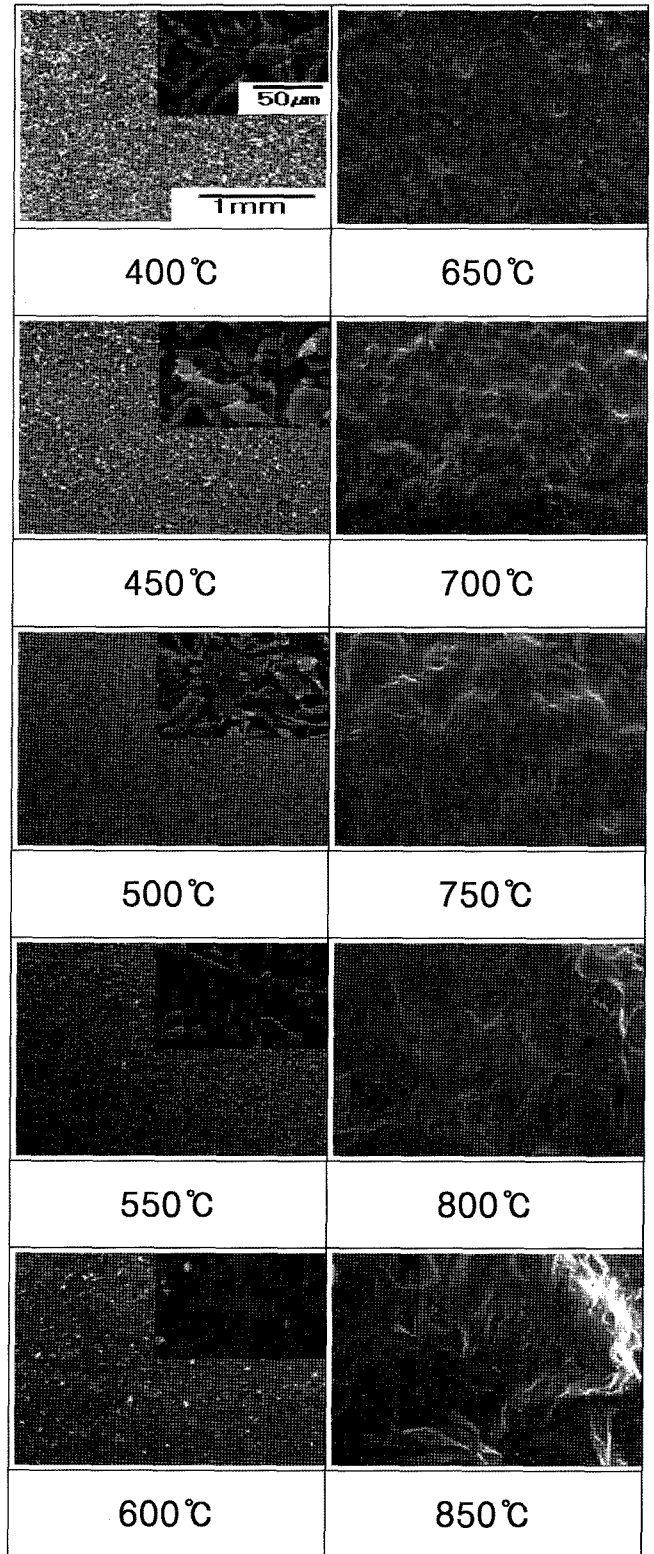


Fig. 5. Surface morphology depending on heat treatment temperature.

태(Fig. 5, 400°C~500°C)에서 둥근 모서리를 갖는 입자 형태(Fig. 5, 550°C)로 변화 되었다. 한편 600°C~850°C에서

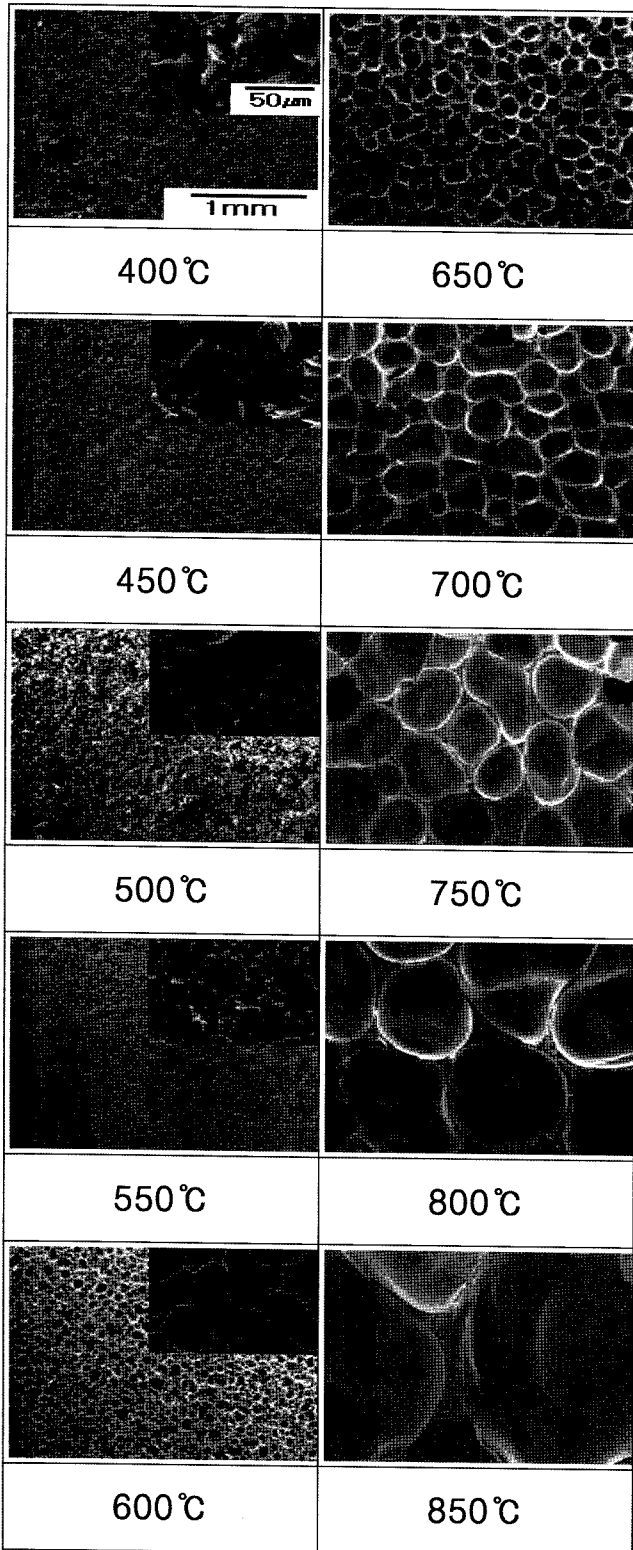


Fig. 6. Cross-sectional morphology depending on heat treatment temperature.

열처리 할 경우에는 열처리 온도가 높아질수록 부피 팽창율은 증가하고 부피 비중은 감소하였다. 그러나 600°C~650°C 열처리 온도 구간에서는 급격한 부피 팽창이 일어

나고 650°C~850°C 열처리 온도 구간에서는 완만한 부피 팽창이 발생하였다. 600°C~650°C 열처리 온도 구간에서의 급격한 부피 팽창은 Fig. 5(600°C~850°C)에 보이는 바와 같이 규산소다의 연화가 충분히 이루어져 표면이 막힘으로써 개기공을 통한 분해가스의 유출이 차단되어 분해가스가 효율적으로 팽창에 기여한 것으로 생각된다. 한편 600°C 이상의 열처리 온도에서는 유리 상태의 매끄러운 표면 형상을 나타내고 있다. 650°C~850°C 열처리 온도 구간에서의 완만한 팽창은 Si-OH계 수화물과 carbohydrate의 고갈로 인한 분해가스의 감소에 의한 것으로 생각된다. 850°C 열처리 온도에서 최대 부피 팽창율은 223.7%와 최소 부피 비중 0.26을 나타내었다. 900°C에서 열처리된 시편은 규산소다의 연화가 심화되어 구형의 형상(Fig. 3, 900°C)을 유지하지 못하였으며, 850°C에서 열처리된 시편에 비하여 부피 팽창율은 감소하고 부피 비중은 증가하였다.

3.3. 미세구조

2차 팽창 열처리 온도에 따른 시편 표면의 미세구조 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 400~500°C 열처리 온도 구간에서는 날카로운 모서리를 갖는 불규칙 형상의 입자들이 서로 접촉하고 있으며 입자들 사이에는 개기공으로 판단되는 기공이 존재하고 있다. 또한 전체적으로 표면은 거친 상태를 보이고 있다. 550°C 열처리 온도의 경우에는 입자의 모서리가 둥글어지고 입자끼리 서로 밀착됨을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 열처리 온도가 높아짐에 따라 규산소다가 연화되어 표면장력에 의한 구형화와 점성유동에 의한 소결이 촉진되기 때문인 것으로 판단된다. 550°C에서 -25.99%의 부피 팽창율(수축)과 1.14의 가장 큰 부피 비중을 나타내는 이유는 개기공을 통한 분해가스의 유출로 인하여 팽창은 작게 일어나고 소결에 의한 수축이 커지기 때문이다. 한편 600°C~850°C 열처리 온도 구간에서는 규산소다의 연화가 더욱 진행되어 입자와 기공을 관찰할 수 없는 유리질의 매끄러운 표면 상태를 나타내고 있다. 따라서 600°C 이상의 열처리 온도에서는 표면이 막힘으로써 개기공을 통한 분해가스의 유출이 방지되고 분해가스가 시편 내부에 효과적으로 포획됨으로써 팽창에 기여할 것임을 예측할 수 있다.

Fig. 6은 2차 팽창 열처리 온도에 따른 시편내부의 미세구조이며 400~500°C 열처리 온도 구간에서는 표면과 유사한 미세구조를 나타내고 있다. 550°C 열처리 온도에서는 입자 내부에 ~5µm 크기의 미세한 폐기공이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 600°C의 경우에는 입자 및 기공의 성장이 일어났으며 기공 크기는 5~200µm의 넓은 분포를 나타내고 기공의 형상은 불규칙하였다. 한편 650°C~850°C 열처리 온도 구간에서는 열처리 온도가 상승함에 따라 기공의 형상은 구형화 되었으며 기공의 크기는 Fig. 7

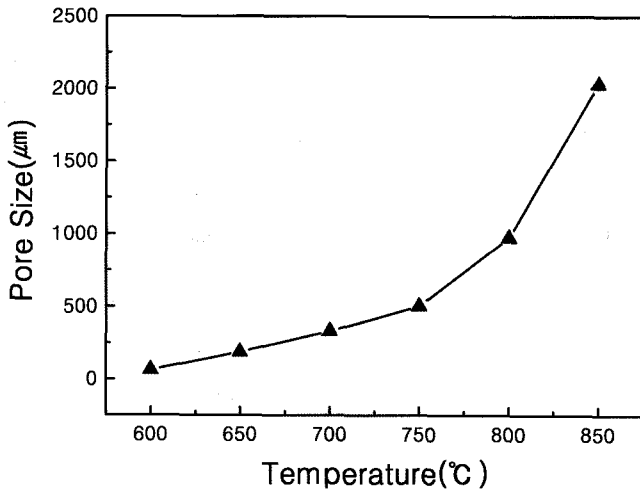


Fig. 7. Average pore size depending on heat treatment temperature.

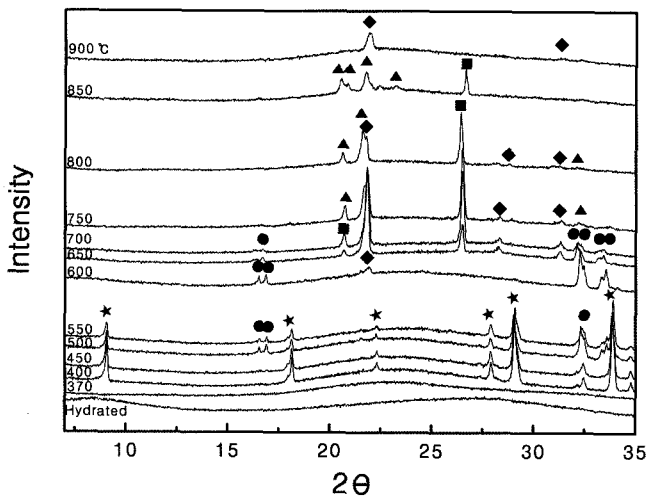


Fig. 8. XRD depending on heat treatment temperature. (▲: Tridymite, ◆: Cristobalite, ■: Quartz, ●: Thermonatrite, ★: Trisodium hydrogen decarbonate dihydrate)

에 보이는 바와 같이 열처리 온도가 상승함에 따라 증가하고 비교적 균일한 기공 크기 분포를 나타내었다.

3.4. 결정상

Fig. 8은 열처리 온도에 따른 결정상 분석 결과이다. 열수반응에 의하여 수화된 규산소다(hydrated sodium silicate)는 9°, 28°에서 최대강도를 갖는 완만한 회절선을 나타내고 있으며, 비정질의 Si-OH계 수화물에 의한 것으로 판단된다. 370°C에서 1차 팽창 열처리 후에는 Si-OH계 수화물이 열분해 되면서 유리화가 이루어져 22° 부근에서 발생하는 silica glass의 비정질 회절선의 강도는 강해지고 Si-OH계 비정질 회절선의 강도는 감소됨을 알 수 있다. 한편 400~900°C의 열처리 온도 구간에서는 비정질 회절상과 여러 가지 종류의 결정상에 의한 회절선이 관찰되

었다. 400°C와 450°C의 열처리 온도에서는 trisodium hydrogen decarbonate dihydrate[Na₃H(CO₃)₂(H₂O)₂]상이 관찰되었다. 이와 같은 carbohydrate의 생성은 압축성형을 위하여 첨가된 P.V.A에 의한 것으로 판단되며, 이에 대한 상세한 연구가 필요할 것으로 생각된다. 500°C와 550°C에서는 trisodium hydrogen decarbonate dihydrate [Na₃H(CO₃)₂(H₂O)₂]상과 thermonatrite[Na₂CO₃(H₂O)]상이 관찰되었다. thermonatrite 상은 trisodium hydrogen decarbonate dihydrate의 열분해에 의한 것으로 생각된다. 600°C에서는 thermonatrite 상과 cristobalite상이 관찰되었다. 따라서 trisodium hydrogen decarbonate dihydrate 상의 열분해는 600°C 이하의 온도에서 완료되는 것으로 판단된다. 650°C나 700°C에서는 thermonatrite의 분해가 더욱 진행되고 cristobalite 및 quartz의 결정화가 이루어 졌으며, 750°C와 800°C에서는 SiO₂의 3가지 동소체인 cristobalite, tridymite, quartz가 혼재하였다. 그러나 750°C에서는 thermonatrite가 완전히 분해되어 회절상을 관찰할 수 없었다. 900°C에서는 SiO₂의 고온 안정상인 cristobalite상만이 관찰되었다.

4. 결 론

무수규산소다를 열수반응시켜 수화규산소다를 제조하고 이를 열처리하여 팽창 특성을 고찰한 결론은 다음과 같다.

1. 열수반응에 의하여 수화규산소다의 수분함량을 용이하게 조절할 수 있었으며, 졸-겔 방법 및 물유리를 건조하여 수분함량을 조절하는 경우에 비하여 공정이 간단하고 에너지를 절약할 수 있었다.

2. 수화규산소다를 370°C의 1차 팽창 열처리 온도에서 팽창시키고 이를 분쇄 및 성형한 후, 2차 팽창 열처리를 통하여 팽창시킴으로써 균일한 미세구조를 갖는 다공체를 얻을 수 있었다.

3. 600~850°C 열처리 온도 구간에서 폐기공이 형성되었으며, 열처리 온도가 상승함에 따라 분해가스에 의한 팽창과 기공의 성장에 의하여 기공 크기가 증가하였다.

4. 팽창에 기여하는 분해가스는 Si-OH계 수화물의 분해에 의한 수증기와 성형과정에서 결합제로 첨가된 P.V.A로 인해 형성된 carbohydrate의 분해에 의한 탄산가스인 것으로 생각된다.

5. 850°C 이상의 온도에서는 규산소다의 과도한 연화에 의하여 팽창율은 감소하고 부피 비중은 증가하였다.

Acknowledgment

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

REFERENCES

1. T. Fujiu, "Processing and Properties of Cellular Silica Synthesized by Foaming Sol-Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 85-92 (1990).
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 Kor*)," *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 Kor*)," *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 Kor*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1280-88 (1998).
6. H. N. Choi and S. H. Han, "Effects of Fabrication Variables and Microstructures on the Compressive Strength of Open Cell(*in Kor*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 954-61 (1999).
7. S. H. Ahn, S. Y. Kim, K. P. Yoo, and K. H. Lee, "Manufacturing Porous Transparency Aerogel Using Water Glass(*in Kor*)," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **1** [2] 1285-88 (1995).
8. S. H. Ahn, S. Y. Kim, K. H. Lee, S. Y. Bae, and K. P. Yoo, "Manufacturing Ultraporous Transparent Aerogel from Water Glass by Sol-Gel Processing and Supercritical Drying(*in Kor*)," *HWAHAK KONGHAK*, **35** [4] 552-56 (1997).
9. K. J. Bae, K. H. Kim, and D. J. Seo, "Fabrication & Application of Ultra-Porous Aerogel(*in Kor*)," *Korea Institute of Science and Technology Information*, 3-15 (2005).
10. 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 Kor*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [10] 691-97 (2005).