

Characteristic Changes of the Hydrated Sodium Silicate Depending on Heat Treatment Temperature

Yang Pyo Kong^{*,**†}, Ho Yeon Cho^{*}, 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 February 29, 2008; Accepted March 7, 2008)

수화된 규산소다의 열처리 온도에 따른 물성변화

공양표^{*,**†} · 조호연^{*} · 서동수^{*}

^{*}충남대학교 재료공학과

^{**}한국건설자재시험연구원

(2008년 2월 29일 접수; 2008년 3월 7일 승인)

ABSTRACT

In order to fabricate porous ceramics, hydrated sodium silicate was synthesized by hydrothermal reaction using anhydrous sodium silicate. The microstructural and the structural characteristics of the expanded ceramics were observed depending on heat treatment temperature (550, 600, 650, 700°C) and then the effect of these characteristics on the compressive strength and the temperature gradient was investigated. As the heat treatment temperature was increased, the compressive strength was decreased from 0.717 KN/cm² (550°C) to 0.166 KN/cm² (700°C). The temperature gradient was increased with increasing the experimental temperature regardless of the heat treatment temperature. The temperature gradient of the expanded ceramics which was heat treated at 650°C was 300°C. The bulk specific gravity, porosity, pore size, pore characteristics and wall thickness were varied depending on heat treatment temperature, and the compressive strength and the temperature gradient were governed by the complex effects of these factors.

Key words : Hydrated sodium silicate, Porous ceramics, Closed pore, Compressive strength, Temperature gradient

1. 서 론

최근 BRICs(브라질, 러시아, 인도, 중국) 국가들의 급속한 경제성장에 따른 에너지 및 자원의 사용이 폭발적으로 증가하고, 부존자원이 고갈되어감에 따라 이들에 대한 절약 및 효율성 제고에 세계적인 관심이 고조되고 있다. 특히 우리나라와 같이 에너지 및 자원을 수입에 의존하고 있는 나라에서는 에너지 절약 및 효율 향상이 매우 필요한 실정이므로 각종 산업용 재료의 개발과 더불어 단열성능 등 다양한 특성을 지닌 다공질 재료의 개발에 대한 관심이 증가되고 있다.¹⁾ 다공질 재료는 그 재료가 갖는 고유한 특성 즉, 낮은 열전도율, 낮은 부피비중 및 특유한 구조 등으로 인하여 단열재, 경량 구조재, 촉매용 담체, 필터 등의 제품들이 환경 에너지 산업, 정밀기계 산업, 자동차 산업, 의료 산업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 첨단산업의 발전과 더불어 더욱 많은 활용이 기대되고 있다.^{2,3)}

다공질 재료는 기공의 형성 메카니즘에 따라 다양한 제조방법이 있다. 예를 들면 용액을 겔화 하여 초임계 진공 상태로 액상을 증발시켜 미세기공을 형성하는 졸-겔법, 세라믹 원료에 탄소, Na₂SO₄ 등의 발포제를 첨가하여 소성 과정에서 기공을 형성하는 소성 발포방법, 제조과정 중 세라믹 원료에 유기물 등을 첨가 그 성분을 연소, 증발 및 용출 등의 방법으로 제거하여 기공을 형성하는 특정 성분 제거 방법, 연질 폴리머 스폰지의 골격표면에 세라믹 슬러리를 균일하게 피복시키고 소성하여 세라믹스 소결체를 얻는 폴리머 스폰지법, 세라믹 원료의 성형시 분체 입자의 접촉으로 성형체 중에 공극이 생겨 소결 후 제품 내부에 잔류토록 하여 기공을 형성 시키는 방법, 그리고 펄라이트, 질석, 무수규산소다와 같이 자체 내에 결정수 및 수화물 등을 내포하고 있는 재료의 열처리 시 발생하는 수증기 및 분해가스에 의해 기공을 생성시키는 방법 등이 있다.^{4,9)}

본 연구실에서 수행된 연구¹⁰⁾에서는 무수규산소다를 이용하여 열수반응으로 수화규산소다를 제조하고, 팽창 열처리 온도에 따른 수화규산소다의 팽창 특성에 대하여 고찰하였으며, 본 연구에서는 팽창 열처리 온도에 따른 팽

[†]Corresponding author : Yang Pyo Kong

E-mail : ball@kicm.re.kr

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

창체의 구조적 특성이 압축강도 및 단열효과에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 팽창체 제조방법

본 연구실에서 수행한 연구 방법¹⁰⁾에 의하여 25 wt%의 수분함량을 갖는 수화규산소다를 열수반응으로 합성하고, 이를 1차 팽창 열처리 및 2차 팽창 열처리하여 시편을 제조하였다. 2차 팽창 열처리는 기공의 형상, 크기 및 분포가 팽창체의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 550°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 30분 동안 수행하였다.

2.2. 분석방법

2차 팽창 열처리 온도에 따른 팽창체 단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, S2350, HITACHI)으로 관찰하였으며, 팽창체의 기공 크기 및 기공과 기공 사이의 골격 두께는 전자현미경 사진을 이용하여 1개 시편에 대하여 50개체를 선정하여 측정 후 평균값을 구하였다. 팽창체의 압축강도 시험은 만능재료 시험기(UTM, MTS 810, 10 ton)를 이용하였으며, 변형속도는 0.05 mm/sec로 하였다.

팽창체의 단열효과는 높이 10 mm의 원통형 시편 하부면을 실험온도로 가열하고 상부면의 온도가 평형을 이룰 때의 온도를 측정하여 온도 구배(Temperature Gradient; ΔT)로 구하였다. 실험온도가 2차 팽창 열처리 온도보다 높을 경우에는 팽창체의 미세구조가 변화되므로 실험온도 범위는 100°C에서부터 2차 팽창 열처리 온도까지 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Fig. 1은 2차 팽창 열처리 온도에 따른 미세구조이다. 550°C에서 열처리된 시편의 경우에는 1차 팽창 열처리 후, 분쇄하여 -200 mesh(-74 μm)로 분급한 입자들이 2차 팽창 열처리 과정 중에 연화되고 점성유동에 의한 소결이 진행되었음을 알 수 있다. 또한 전체적인 미세구조는 매우 불규칙하나 입자 사이에 존재하는 불규칙 형상의 기공과 입자 내부에 존재하는 구형의 기공으로 구성되어 있다. 입자 사이의 불규칙한 형상의 기공은 압축성형 과정에서 시편에 형성되었던 기공이 550°C 열처리 후에도 잔존한 것으로서 개기공으로 판단된다. 한편 입자 내부에 존재하는 기공은 Si-OH계 수화물의 분해에 의하여 생성된 기공¹⁰⁾으로서 폐기공으로 판단된다.

600°C에서 열처리된 시편의 미세구조는 열처리 온도가 높아짐에 따라 점성유동에 의한 소결이 더욱 진행되어 550°C에 비하여 균일한 미세구조를 나타내고 있으며, 구형의 형상을 갖는 59.4 μm 크기의 기공과 11.6 μm 크기의

Table 1. Median Pore Size, Median Pore Size within Wall and Wall Thickness depending on Heat Treatment Temperature

Temperature (°C)	Median pore size (μm)	Median pore size within wall (μm)	Wall thickness (μm)
550	23.8	7.1	-
600	59.4	11.6	13.5
650	192.0	29.4	8.5
700	316.6	41.3	2.5

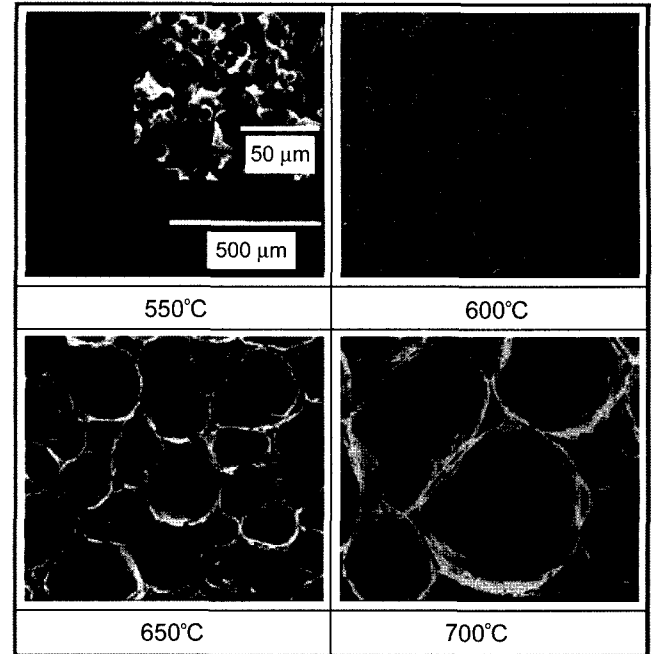


Fig. 1. Cross-sectional microstructure depending on heat treatment temperature.

기공으로 구성되어 있다. 59.4 μm 크기의 기공은 입자 사이에 존재하는 불규칙 형상의 기공이 열처리 온도가 높아짐에 따라 규산소다가 연화되어 표면장력에 의한 구형화와 기공성장에 의하여 폐기공을 형성한 것으로 판단된다. 한편 11.6 μm 크기의 기공은 입자 내부에서 Si-OH계 수화물의 분해에 의해 생성되는 기공들이 성장하여 폐기공을 형성하고 있다.

650°C와 700°C에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 규산소다가 더욱 연화되고 기공의 성장이 진행되어 구형의 기공 크기는 증가하는 반면 기공과 기공 사이에 존재하는 골격 두께는 점점 얇아지고 있다. 600°C 이상의 온도에서 열처리된 모든 시편에 존재하는 기공은 구형의 형상을 갖는 폐기공으로 생각된다.

열처리 온도에 따른 평균 기공 크기, 골격 내부에 존재하는 기공의 평균 기공 크기 및 골격 두께는 Table 1과 같다.

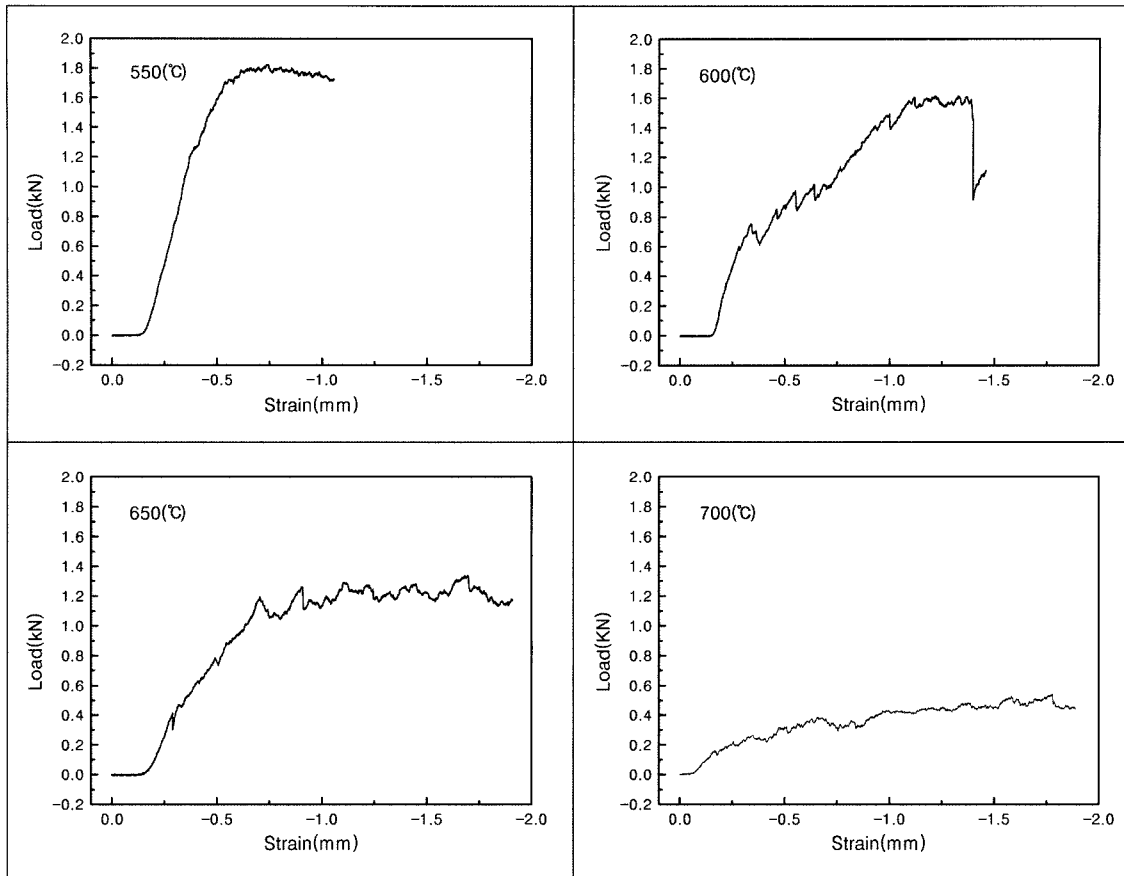


Fig. 2. Load-strain curve depending on heat treatment temperature.

3.2. 압축강도

Fig. 2에 압축시험을 통하여 얻어진 하중-변형 곡선을 나타내었으며, 2차 팽창 열처리 온도에 따른 최대 압축강도, 부피비중 및 기공율은 Table 2와 같다.

전체적인 하중-변형 곡선의 형태는 다공질체의 특성을 잘 나타내고 있으며, 2차 열처리 온도가 상승할수록 최대 압축강도는 낮아져 0.717 KN/cm^2 (550°C)에서 0.166 KN/cm^2 (700°C)로 감소하였다.

550°C 에서 열처리된 시편은 Table 2에 보이는 바와 같이 부피비중 0.59, 기공율 75%를 갖는 다공체이나 점성 유동에 의한 소결이 일어나 입자끼리 강하게 결합되고 다른 종류의 시편에 비하여 기공크기가 적어 큰 강도 값을 나타내는 것으로 생각된다. 한편 600°C 이상의 열처리 온

Table 2. Compressive Strength, Bulk Specific Gravity and Porosity depending on Heat Treatment Temperature

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Compressive strength (KN/cm^2)	Bulk specific gravity	Porosity (%)
550	0.717	0.59	75
600	0.493	0.43	81
650	0.400	0.32	85
700	0.166	0.30	86

도에서는 열처리 온도가 높아질수록 기공의 성장과 분해 가스에 의한 팽창이 일어나 Table 2에 보이는 바와 같이 부피비중은 낮아지고 기공율은 증가함으로써 강도값은 감소하였다.

일반적으로 다공체의 압축강도는 기공율에 따라 변화하며 Ryskewitsch는 기공율에 따른 강도 변화를 다음과 같이 제안하였다.¹¹⁻¹⁴⁾

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-np)$$

여기서 σ_0 는 고유 강도, p 는 기공율이며 n 은 4~7의 값을 갖는 상수이다. 상기 식에 의하면 기공율이 증가할수록 강도는 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있다. 그러나 상기 식으로는 본 연구의 시편과 같이 기공 크기, 기공의 구조(개기공, 폐기공), 골격 두께가 강도에 미치는 영향을 알 수 없으므로 이에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.3. 단열 효과

Fig. 3은 단열효과(Temperature Gradient; ΔT)를 측정된 결과로서 2차 팽창 열처리 온도에 관계없이 실험온도가 높아질수록 단열효과는 높아지며, 300°C 의 실험온도까지

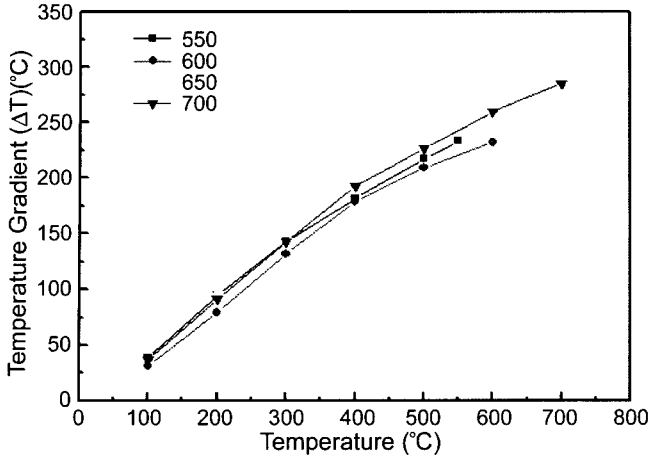


Fig. 3. Temperature gradient with experimental temperature.

는 단열효과가 실험온도에 비례하여 직선적으로 변화하였으나, 300°C 이상에서는 단열효과가 완만히 감소하였다.

개기공을 갖는 다공체의 열전도도는 다음과 같은 식으로 얻어진다.^{15,17,20)}

$$K_{\text{total}} = K_s + K_r + K_g + K_c$$

여기에서, K_{total} 은 다공체의 열전도도, K_s 는 고체골격을 통한 열전도도, K_r 은 복사 에 의한 열전도도, K_g 는 기체분자들의 충돌에 의한 열전도도 그리고 K_c 는 대류에 의한 열전도도이다.

550°C에서 열처리된 시편은 100°C~300°C의 온도 범위에서는 600°C 및 650°C에서 열처리된 시편에 비하여 큰 단열효과를 나타내었으나, 300°C 이상의 온도 범위에서는 600°C 열처리 시편보다는 단열효과가 크고, 650°C 열처리 시편보다는 단열효과가 작게 나타났다. 이러한 원인은 550°C 열처리 시편에 존재하는 불규칙한 형상의 기공은 개기공이므로 개기공을 갖는 시편의 열전달기구와 600°C 이상에서 열처리된 시편에 형성된 폐기공을 갖는 시편의 열전달 기구가 상이함으로써 나타나는 현상으로 생각된다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 550°C에서 열처리된 시편과 같이 개기공을 갖는 다공체의 열전달은 $K_s + K_r + K_g + K_c$ 에 의하여 지배되나 기공크기가 작을 경우에는 K_r 및 K_g 에 의한 영향이 적으며, 일반적으로 대류에 의한 열전도도 K_c 는 1기압하에서 개기공의 크기가 1 mm 이하일 경우에는 다공체의 전체 열전도도에 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다.^{20,21)} 따라서 550°C에서 열처리된 시편이 100~300°C의 온도 구간에서 양호한 단열효과를 나타내는 이유는 Table 1에 보이는 바와 같이 입자 사이에 존재하는 불규칙 형상의 개기공(23.8 μm) 및 골격 내부에 존재하는 기공(7.1 μm)의 크기가 작아 단열효과가 크게 나타난 것으로 생각된다. 또한 Fig. 1에 보이는 바와 같이 550°C에서 열처리된 시편은 점성유동에 의한 소결이 이루어져 입자끼리 neck을 형성함으로써 불균일한 골격구조를 나타내어 K_s 에 의한

열전달이 낮아지기 때문인 것으로 판단된다.

600°C, 650°C, 700°C에서 열처리된 시편에 존재하는 기공은 모두 구형의 형상을 갖는 폐기공으로서 열처리 온도가 상승할수록 평균 기공크기와 골격내부에 존재하는 기공크기가 증가하였으며, 골격 두께는 얇아졌다. 폐기공을 갖는 다공체의 $K_{\text{total}} = K_s + K_r$ 에 의하여 지배되고 K_g 및 K_c 는 무시된다. 또한 기공율이 클수록 열전도도는 저하되고 같은 기공율에서는 다량의 작은 기공으로 구성되어 있을 때가 소량의 큰 기공으로 분포되어 있을 때보다 단열효과가 좋아진다고 보고되고 있다.²²⁾ 600°C에서 열처리된 시편은 기공의 크기가 작음에도 불구하고 전 실험온도 범위에서 가장 낮은 단열효과를 나타내었다. 이는 Fig. 1의 미세구조에서 알 수 있듯이 다공체의 골격이 연속적으로 형성되고 골격 두께(13.5 μm)가 두꺼워 골격을 통한 열전달(K_s)이 원활하기 때문인 것으로 생각된다. 650°C와 700°C에서 열처리된 시편의 기공율은 Table 2에 보이는 바와 같이 각각 85%와 86%로 매우 유사한 값을 갖는다. 그러나 평균기공의 크기는 열처리 온도가 상승함에 따라 192.0 μm에서 316.6 μm로 성장하였다. 전술한 바와 같이 유사한 기공율을 갖을 경우에는 기공크기가 작을수록 단열효과가 좋아져²²⁾ 650°C에서 열처리된 시편이 700°C에서 열처리된 시편보다 양호한 단열효과를 나타내어 실험온도 650°C에서 300°C의 단열효과를 나타내었다. 한편 650°C에서 700°C로 열처리 온도가 높아짐에 따라 골격 두께는 8.5 μm에서 2.5 μm로 감소하여 골격을 통한 열전달(K_s)은 열처리 온도가 상승함에 따라 낮아질 것으로 예상되나, 기공율이 매우 높은 다공체에서는 골격을 통한 열전달보다 기공을 통한 열전달이 전체 열전도도(K_{total})에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 결 론

수화규산소다를 원료로 사용하여 팽창 열처리 온도에 따른 팽창체의 미세구조 및 구조적 특성을 관찰하고, 이러한 특성이 압축강도 및 단열효과에 미치는 영향을 고찰하여 검토한 결론은 다음과 같다.

1. 550°C에서 2차 팽창 열처리된 시편에서 입자 사이의 불규칙한 형상의 기공은 압축 성형시 형성되었던 개기공이 열처리 후에도 잔존한 것이며, 입자 내부의 기공은 Si-OH계 수화물의 분해에 의하여 생성된 폐기공으로 판단된다. 600°C 이상에서 열처리된 시편은 열처리 온도가 높아질수록 규산소다가 연화되어 표면장력에 의한 구형화와 기공 성장에 의해 폐기공을 형성한 것으로 생각되며, 기공 사이에 존재하는 골격 두께는 열처리 온도가 증가할수록 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

2. 2차 팽창 열처리 온도가 상승할수록 최대 압축강도는 낮아져 0.717 KN/cm² (550°C)에서 0.166 KN/cm² (700°C)로

감소하였다. 550°C에서 열처리된 시편은 부피비중 0.59, 기공을 75%를 가지며, 입자끼리 강하게 결합되고 기공크기가 작아서 큰 강도 값을 나타냈으며, 600°C 이상의 열처리 온도에서는 열처리 온도가 높아질수록 기공의 성장과 분해가스에 의한 팽창이 일어나 부피비중은 낮아지고 기공율은 증가하여 강도값이 감소한 것으로 나타났다.

3. 2차 팽창 열처리 온도에 관계없이 실험온도가 높아질수록 단열효과는 높아지며, 300°C의 실험온도까지는 실험온도에 비례하여 직선적으로 변화하였으나, 300°C 이상에서는 단열효과가 완만히 감소하였다. 650°C에서 열처리된 팽창체의 단열효과가 가장 우수하여 실험온도 650°C에서 300°C의 단열효과를 나타내었다.

4. 열처리 온도에 따라 비중, 기공율, 기공 크기, 기공 특성 및 골격 두께가 변하였고, 이들의 복합적인 영향에 의하여 압축강도 및 단열효과가 지배되는 것으로 판단되었다.

Acknowledgment

본 연구는 충남대학교 2단계 BK21의 연구지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 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).
2. J. Y. Yoon, I. H. Song, D. S. Park, and H. D. Kim, "Technology Trend of Porous Material," *Eng. & Mat.*, **15** [3] 98-108 (2003).
3. J. Y. Yun, H. D. Kim, and C. H. Park, "Fabrication of double-layered Porous Materials(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 919-27 (2002).
4. 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).
5. 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).
6. Fujii, "Processing and Properties of Cellular Silica Synthesized by Foaming Sol-Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 85-92 (1990).
7. J. S. Woyansky and C. E. Scott, "Processing of Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [11] 1674-80 (1992).
8. 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).
9. J. K. Park and J. D. Lee, "Preparation of Porous Inorganic Materials by Foaming Slurry(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1280-8 (1998).
10. 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).
11. H. N. Choi and S. H. Han, "Effects of Fabrication Variables and Microstructures on the Compressive Strength of Open Cell(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 954-61 (1999).
12. E. Ryskewitsch, "Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** [2] 65-8 (1953).
13. T. Matusinovic, J. Sipusic, and N. Vrbos, "Porosity-Strength Relation in Calcium Luminat Cement Pastes," *Cement and Concrete Research*, **33** 1801-6 (2003).
14. E. M. Prshedromirskaya, Y. P. Kukota, and V. M. Sleptsov, "Strength Characteristics of Porous Materials of Refractory Compounds," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **5** [3] 238-41 (1966).
15. W. J. Kim, D. K. Kim, and J. H. Kim, "Thermal Conductivity of AlN Ceramics(in Korean)," *Sci. & Tech. of Ceram. Mat.*, **9** [6] 621-9 (1994).
16. S. H. Hyun, C. H. Lee, D. J. Kim, and D. J. Seong, "Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Pure/Opacified Silica Aerogels(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [9] 969-78 (1997).
17. J. Gross, J. Fricke, R. W. Pekala, and L. W. Hrubesh, "Elastic nonlinearity of aerogels," *Phys. Rev. B*, **45** [22] 12774-7 (1992).
18. A. L. Loeb, "Thermal Conductivity 8-A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials, Part2," *J. Am. Ceram. soc.*, **37** [2] 96-9 (1954).
19. E. Schlegel and R. Boldt, "Dependence of Specific Thermal Conductivity of the Silton-therm Cellular Concrete on its Apparent Density and Pore Size," *Silikaty*, **31** [5] 227-36 (1987).
20. O. J. Lee, K. H. Lee, T. J. Yim, S. Y. Kim, and K. P. Yoo, "Thermal Conductivity of Polyisocyanurate Aerogel for Vacuum Panel Insulator," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **6** [2] 4509-12 (2000).
21. L. W. Hrubesh, and R. W. Pekala, "Thermal Properties of Organic and Inorganic Aerogels," *J. Mater. Res.*, **9** [3] 731-8 (1994).
22. P. K. Chang and J. B. Im, "Microstructural Effect Influencing the Thermal Conductivity of high-Temperature Insulation Firebricks(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [6] 729-34 (1990).