

미세기공함유 유리의 제조 및 특성

채수진¹, 박만규¹, 강원호^{1*}
¹단국대학교 신소재공학과

Preperation and Properties of Fine Porous Glass

Chae, Soo-Jin¹, Park, Man-Gyu¹ and Kang, won-Ho^{1*}

¹The New Materials Science and Engineering, Dankook University

요 약 판유리 폐기물과 hydroxyapatite를 사용하여 미세기공 함유 다공성유리를 제조하여 미세기공의 형태와 기계적 강도를 평가하였다. 발포제의 함량은 7%이상 함유시 기공이 조대하여지고 불균질하게 형성되었으며, 3~5% 함유시 발포 열처리온도 830~840℃에서 10 μ m전후의 균일한 기공크기를 생성하였다. 기공성유리의 압축강도 및 곡강도는 각각 18kg/cm², 8kg/cm²를 나타내었다.

Abstract The waste sheet glass cullet and hydroxyapatite is applied to make the fine porous glass. It's mechanical strength is examined, and the structure of porous glass is observed. The pore size and shapes were not homogeneous and bigger pore size when HAp was over 7%. In the sintering temperature range of 830~840℃, and 3~5% of HAp were showed about 10 μ m pore size and homogenous morphology. The compressive strength and bending strength were appeared about 18kg/cm², 8kg/cm² respectively.

Key Words : Porous glass, Hydroxyapatite, Pore morphology

1. 서론

기공성 세라믹스의 제조방법은 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 분류되며, 화학적인 방법은 화학적 발포법과 화학적 용출에 의한 방법이 있다. 특히 화학적 발포에 의해 제조되는 기공성 세라믹스 발포시 유리질 내에 독립기공의 형성으로 흡수, 흡습, 통기성이 없고 장기간 사용에 의한 열화현상이 일어나지 않으며, 고온에서도 사용가능하다. 또한 산에 대한 부식이 일어나지 않고 기계적 강도와 내식성이 강하며, 무기질로서 해충이나 세균의 피해를 최소화하는 등 여러 장점을 가지고 있기 때문에 다공질 세라믹스는 현재 연돌 Lining제, FGD(Flue Gas Desulfurization), Duct Insulation, 건축용 단열재, 건축물 방음재, 보냉재(냉동창고, 시품냉장, 선박용) 및 LNG Tank Insulation 등에 응용되고 있다[1-5]. 본 연구는 화학적 발포를 통해서 미세하고 균일한 개기공을 갖고 물과 산으로부터 부식이 발생하지 않으며 장기적으로 안

정한 기능 및 형태가 유지될 뿐만 아니라 우수한 기계적 특성을 유지하는 반균성 및 항균 친화성을 갖는 기공성 Ceramics와 Glass를 제조하고 그 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

화학적 발포를 할 경우 유리의 조성, 입도, 발포제의 양, 발포제의 종류, 소성 및 서냉 조건, 열처리 스케줄, 거푸집의 구조, 가압요소 등 다양한 요소들을 제어함으로써 기공성을 제어할 수 있다. 본 실험에서 시료로 사용할 유리로는 판유리를 선택하였다. 개기공 형성 발포제로는 hydroxyapatite를 사용하였다. 수mm로 1차 파쇄된 폐유리는 TG, DTA를 이용하여 전이온도 및 연화온도 등의 열적특성을 평가하였다. 폐유리와 hydroxyapatite를 통하여 [그림 1]과 같이 실험을 진행하였다.

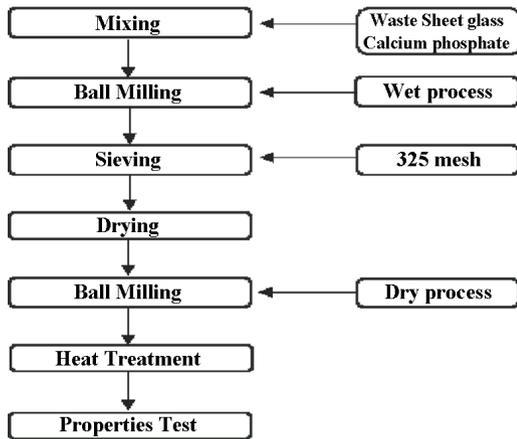
이 연구는 2006년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

*교신저자 : 강원호(whkang@dku.edu)

접수일 08년 12월 09일

수정일 (1차 09년 02월 23일, 2차 09년 03월 18일)

게재확정일 09년 03월 23일



[그림 1] 실험 공정도.

폐유리에 발포제를 각각 3, 5, 7, 10wt%의 비율로 혼합하고 5L의 볼밀포트에 30%가량 채운 후 증류수와 물을 70%까지 첨가하고 70RPM으로 48시간이상 혼합분쇄하였다. hydroxyapatite 발포제는 평균 4.4 μ m 정도로 분쇄된 시료를 사용하였다. 48시간동안 분쇄한 시료를 325mesh의 표준체에 걸러 시료의 최소입도를 44 μ m 이하가 되도록 하였다.

슬러리 상태의 시료를 건조기에 넣어 140 $^{\circ}$ C에서 8시간동안 완전건조 시켰다. 완전건조된 시료를 다시 막자사 발로 분쇄한 후 건조기에서 110 $^{\circ}$ C에서 4시간 건조함으로써 시료가 수분을 최대한 제거할 수 있도록 하였다. 완전건조된 시료를 5L의 볼밀포트에 넣고 12시간동안 재분쇄하였다.

2차분쇄한 시료는 칸탈로에서 810 $^{\circ}$ C, 830 $^{\circ}$ C, 850 $^{\circ}$ C로 열처리온도의 변화를 주었고 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온시켰다. 최고온도에서 20분 동안 유지한 후 로냉하였다. 제조된 시편은 압축강도, 곡강도 등 기계적 강도를 평가하였으며, 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 기공 사이즈 및 기공분포를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유리의 열적특성 평가

DTA(Rigaku, Japn)와 TMA(Rigaku, Japn)를 통하여 폐유리의 열적특성을 분석하였다. 분석시 판유리의 전이온도(Tg)는 510 $^{\circ}$ C, 연화점(Tf)은 735 $^{\circ}$ C이었다. [표 1]은 본 실험에서 사용한 판유리의 조성 분석 값을 보여주고 있다.

[표 1] 모유리의 조성. (wt%)

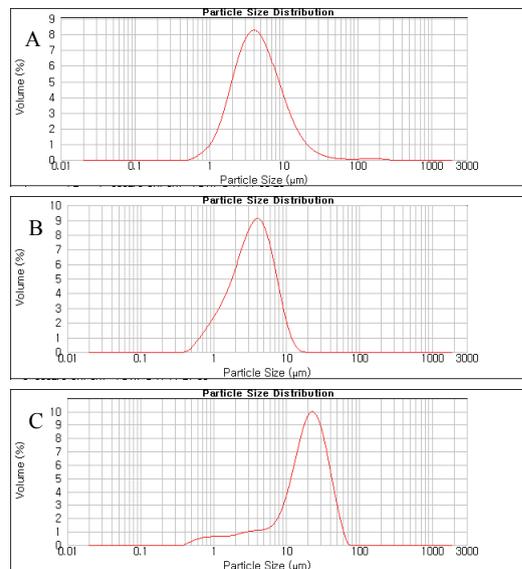
SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
71.00	15.00	0.76	8.04	3.70
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	TiO ₂	-
0.87	0.30	0.23	0.10	-

(폐유리 제조회사 자료)

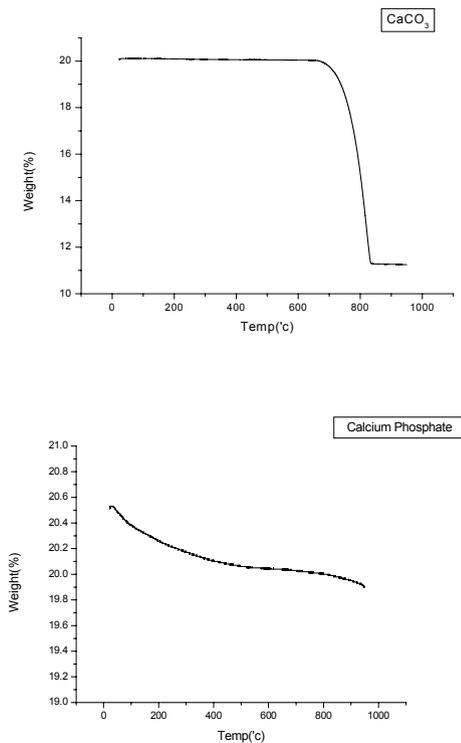
3.2 분쇄 및 발포특성

파쇄한 시료의 입자가 크고 불균일하게 되면 기공의 팽창성이 나쁘고 조대한 포유리가 되며, 입자가 미세해지면 기공의 부풀림 등은 좋으나 발포제의 균일한 혼합이 어려워지는 점이 있다. 미세한 입자를 형성하고 발포제의 균일한 혼합을 하기 위해 1차 습식분쇄를 하고, 건조 후 건식볼밀로 2차 분쇄를 하였다. 폐 판유리와 발포제를 혼합하여 48시간동안 분쇄한 시료의 입도는 [그림 2]에 나타내었다.

일반적으로 다공성 시편을 제작할 때 CaCO₃, Fe₂O₃, Na₂CO₃ 등 CO₂가스를 방출하는 발포제를 사용하지만, 기공을 보다 조밀하고 지속적으로 배출하여 미세한 골격 구조를 만들기 위해서 hydroxyapatite 를 사용하였다. Fig. 2의 (A)는 발포인산의 입도분포이며, 평균 5 μ m의 입도를 나타내고 있다. [그림 2]의 (B)는 습식볼밀분쇄를 48시간 이상 진행한 폐유리와 발포제 혼합시료의 입도분포이다. 평균입도는 6 μ m를 나타내고 있다. [그림 2]의 (C)는 습식 시료를 건조 및 건식분쇄한 후의 입도분포를 나타내고 있다. 평균입도는 15 μ m를 나타내었다.



[그림 2] 분쇄된 샘플의 입자사이즈 분포도



[그림 3] CaCO₃와 calcium phosphate의 열분석.

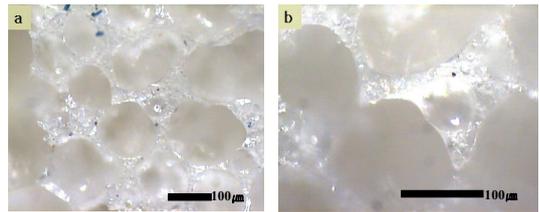
[그림 3]은 hydroxyapatite 와 CaCO₃의 열분석표이다. CaCO₃는 680°C 부근부터 급격히 가스를 배출하여 800°C 초반에서 가스의 배출이 급격히 감소하고, hydroxyapatite 는 CaCO₃와 같은 많은 양은 아니지만 1000°C 부근까지 지속적으로 가스를 배출함을 확인 할 수 있었다.

판유리가 연화온도를 지나 페유리입자가 발포제를 완전히 감싸게 될 때의 가스 배출은 미세한 기공을 형성한다. 하지만 그런 가스배출과 기공 형성시에 CaCO₃와 같이 많은 양의 가스가 배출되면 기공골격이 무너지고 기공이 조대하게 형성될 것이다. 그러므로, 보다 미세한 기공을 형성하기 위해 hydroxyapatite 를 사용하게 되었다.

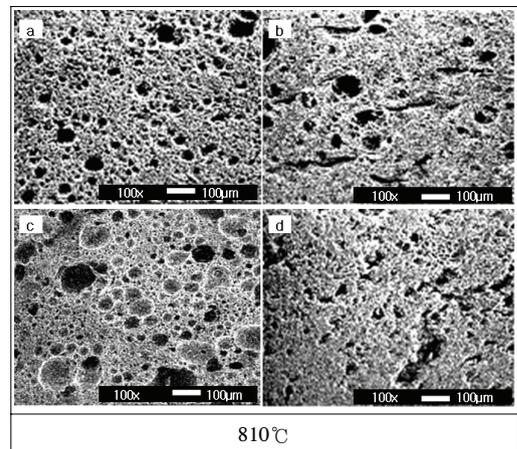
3.3 미세구조관찰

[그림 4, 5]에서는 온도변화에 따른 시편의 내부 기공 형태 및 특징을 광학현미경 및 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 4는 발포제의 함량이 5wt%일 때의 조성으로 830°C에서 열처리한 시편을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. [그림 4]의 (a)는 200배율로, (b)는 400배율로 찍은 사진이다. (b)사진을 관찰하면 아직 구조내부에 미세한 기공이 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 시편관찰 결과,

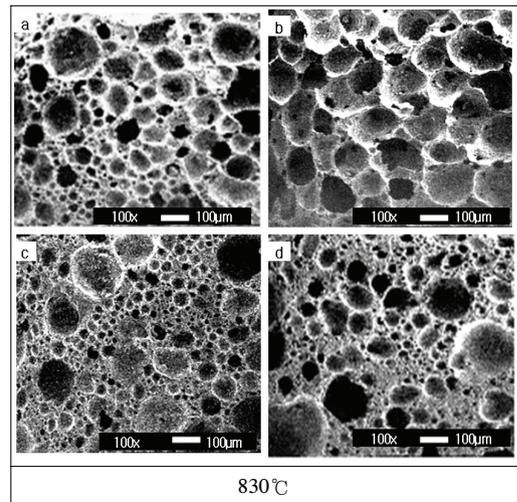
발포제의 함량이 증가할수록 기공의 크기 및 개수가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 발포제의 함량이 7wt% 이상으로 과다하게 되면, 기공이 불균일하고 조대해져서 균일기공성이 사라지는 경향을 나타내었다. 그리고 열처리 온도가 페 판유리의 연화온도 이상으로 증가할수록 기공의 크기가 점차 증가함을 알 수 있었다.



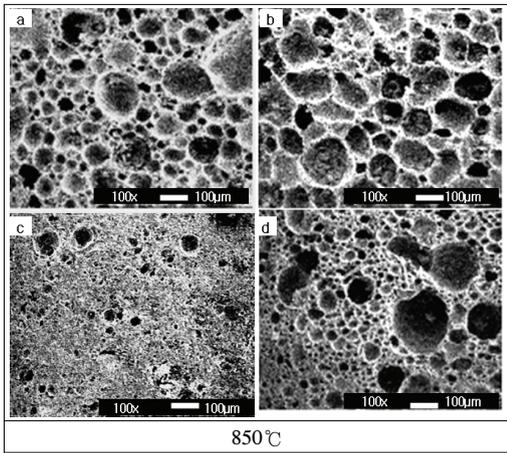
[그림 4] 5%-830°C에서의 광학현미경 이미지(a:200X, b:400X).



810°C



830°C

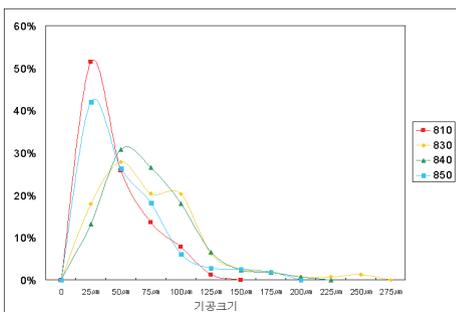


[그림 5] 열처리온도와 발포제함량 변화에 따른 기공크기와 형태의 변화 관찰.

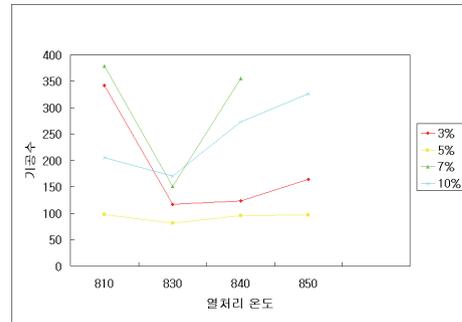
또한, 발포제의 함량이 높으면 기공이 조대화하면서 균일성이 사라지고 소멸되어버리는 것을 SEM사진의 비교를 통해 확인할 수 있었다. 연화온도 이후 장시간의 열처리는 시편의 유리 골격구조가 무너져 기공을 점점 독립화, 미세화 하도록 만들어 원하는 다공성 세라믹스화하기가 어렵게 되었다. 하지만 이러한 특성을 활용하면 더 미세한 구조의 기공을 형성할 수 있다.

[그림 5]의 (a)에서 (d)로 갈수록 발포제의 함량을 증가시켰다. 일반적으로 발포제가 많이 첨가되면 일정 wt%까지는 기공의 형성이 증가하나, 그 이상 첨가될 경우 기공의 크기, 개수 및 균질성에 좋지 않은 영향을 끼치게 된다. 850°C의 (d)의 경우 발포제의 과량첨가로 인해 기공이 불규칙하게 일그러지고 뭉쳐지는 현상이 나타났다.

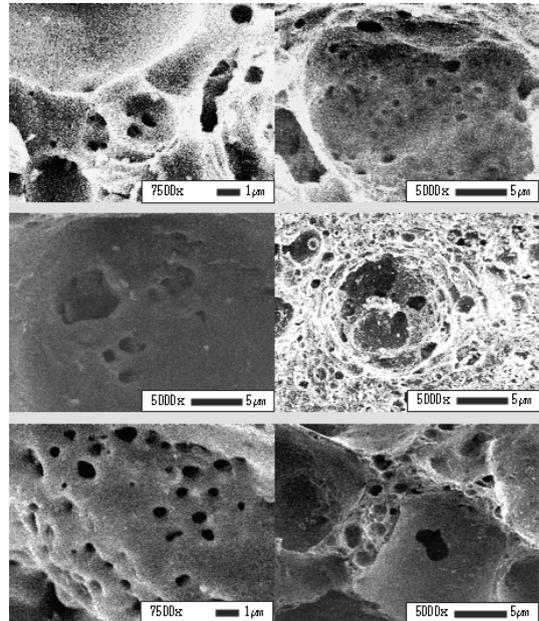
하지만, 810°C에서의 열처리보다 상대적으로 균일하고 조대함을 확인할 수 있었으며, 독립기공 및 연결기공이 다양하게 존재함도 확인할 수 있다. 발포제 함량당 시편들의 기공크기의 분포 및 기공수의 분포를 [그림 6, 7]에 나타내었다.



[그림 6] 열처리온도에 따른 폐기공크기 분포측정.



[그림 7] 열처리온도와 발포제 함량에 따른 폐기공수 측정.



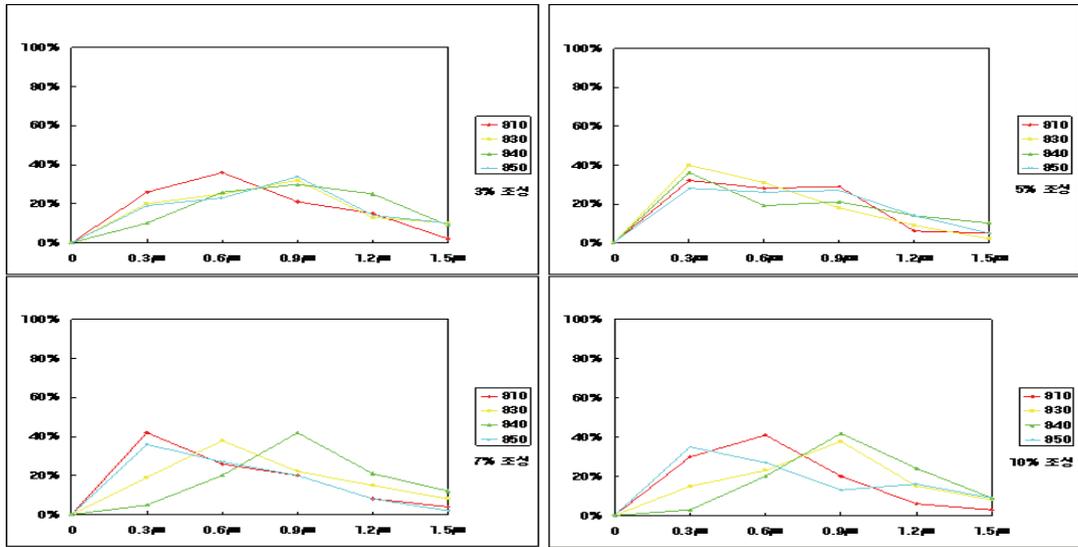
[그림 8] 폐기공 내의 개기공 특성.

발포제 함량의 증가에 따라 기공이 점차 증가하다가 7wt% 이상 첨가하게 되면, 기공이 불균일하게 변했고 열처리온도의 상승에 의해서도 기공의 크기가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 기공의 균일도는 발포제가 얼마나 균일하게 분포되었는가에 의해서도 영향을 받을 수 있다.

발포제가 제대로 분산되지 않고 뭉쳐있게 되면 시편의 일부분에서 조대한 기공을 형성하고, 조대기공은 주변기공과 합쳐져 불균일한 기공을 형성하도록 한다.

[그림 8]은 기공내부에 존재하는 개기공을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 기공이 크고 기공 골격사이의 막이 얇을수록 개기공이 많이 나타남을 확인할 수 있다.

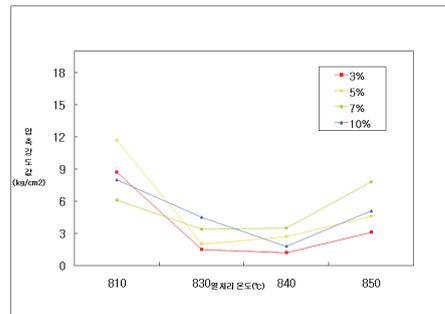
[그림 9]는 개기공의 크기분포를 나타낸 그래프이다. 기공의 분포는 거의 모든 조성에서 비슷하게 나타났다.



[그림 9] 열처리온도에 따른 개기공 분포도.

3.4 기공성 유리의 기계적 평가

[그림 10]은 압축강도와 곡강도 값을 나타내었다. 압축 강도와 곡강도는 기공의 분포와 크기에 크게 영향을 받는다. 압축강도는 발포가 가장 활발하게 일어나는 830~840℃ 부근에서는 강도값이 3kg/cm² 정도로 가장 낮게 나타났으며 850℃로 온도가 증가 되면서 발포가스의 방출 및 기공크기의 감소로 강도 값이 증가되는 것으로 나타났다. 곡강도의 경우도 발포가 활발한 830~840℃에서 6kg/cm²로 가장 낮은 값이 나왔으며 810℃에서는 값의 차이가 상당히 컸다. 특히 3wt%의 경우는 기공이 거의 존재하지 않아 그 값이 타 시편에 비해 아주 높았다. 10wt%의 경우 발포제의 다량함량으로 810℃에서부터 기공이 보다 많이 형성되어 곡강도 값이 낮았으나, 점차 온도상승에 따른 가스의 방출, 기공크기 감소로 그 값이 증가했다. Abdrakhimov[6,7]의 연구에서와 같이 유리함량이 증가에 따라 유리상 형성으로 강도가 감소되는 것과 일치한다.



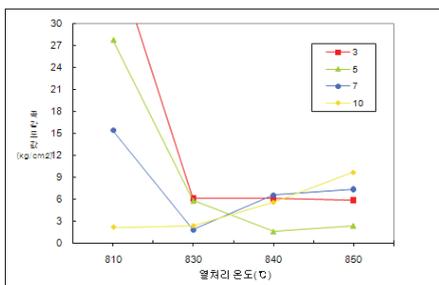
[b] 휨강도

[그림 10] 열처리온도에 따른 발포제함량별 기계적 특성 변화.

4. 결론

본 연구는 폐유리와 hydroxyapatite 무기발포인산을 사용하여 미세기공을 갖는 다공성 Glass Ceramics를 제조하였다. 그리고, 폐 판유리를 모재로 발포제와 열처리 온도변화에 따른 기공특성 및 기계적, 화학적 평가를 실시하였다.

hydroxyapatite의 함량이 3%, 5% 첨가되었을 때 더 안정적인 기공이 형성되었고, 7% 이상으로 증가하면 기공이 조대하고 불균형적으로 성장하여 균일기공을 형성할 수 없었으며, 열처리온도는 3%, 5%- 830℃, 840℃에서 보다 균일한 10μm 전후의 기공을 갖는 기공성 Ceramics를 생성할 수 있었다. 또한 이때 압축강도 및 곡



[a] 압축강도

강도는 3kg/cm² 및 6kg/cm²의 값을 나타내었다.

본 연구에서는 폐유리를 활용하여 미세기공을 만들기 위해, hydroxyapatite 를 사용하여 온도와 발포제의 함량의 변화를 통해 시편을 제조하였다. 앞으로 더 미세하게 모유리의 입도를 보정하고 발포제의 분산성을 향상시킨다면, 더욱 높은 강도를 갖고, 미세하고 균일한 기공을 갖는 Ceramics를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] 한상목, 신대용, 강상규, “저급점토를 이용한 세라믹스 제조”, 강원대학교 공과대학 재료공학과, 1998.
- [2] 조혜용, 김형주, 장필규, 최창하, 이수완, “재생 발포 유리의 물리적 특성에 관한 연구”, 한국산화기술학회 논문지, vol. 6, No. 6, pp 473-477, 2005
- [3] 이철태, “폐유리 리사이클링 발포유리 제조 기술과 전망”, 공업화학지, Vol. 3 No. 2 pp. 1-14, 2000
- [4] 박재구, “폐수처리용 세라믹 담체”, 한국세라믹학회지, Vol 3, No. 6, pp.11-20, 2000
- [5] 이상진, 김혜두, “열가소성 고분자를 이용한 다공질 알루미늄의 제조”, 한국세라믹학회지, Vol. 41, No. 7, pp.513-517, 2004
- [6] V. Z. Abdrakhimov, “Phase Composition of Ceramic Tiles from Teslinograd Clays with Addition of Waste from Nonferrous Metallurgy and Power Plants,” Stroit. Arkhit., 462-4, 1990
- [7] V. Z. Abdrakhimov, “Properties and Phase Composition of Facing Tiles Firing Techniques in Wall Tiles Using Industrial Wastes and Wollastonite,” Stroit.lk, Arkhit., 462-5, 1991

강 원 호(Won Ho Kang)

[중신회원]



- 1971년 2월 : 한양대학교 요업공학과 (공학사)
- 1973년 2월 : 한양대학교 대학원 무기재료공학과 (공학석사)
- 1985년 2월 : 한양대학교 대학원 무기재료공학과 (공학박사)
- 1975년 ~ 1989년 : 삼성코닝(주) 연구소
- 1989년 3월 ~ 현재 : 단국대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>
무기재료, 요업

박 만 규(Park Man Gyu)

[정회원]



- 1996년 2월 : 단국대학교 신소재공학과 학사
- 1998년 2월 : 단국대학교 대학원 신소재공학과 석사
- 2006년 ~ 현재 : 단국대학교 대학원 신소재공학과 박사과정
- 2005년 ~ 현재 : 에프엔티주식회사 대표이사

<관심분야>
무기재료

채 수 진(Chae Su Jin)

[준회원]



- 2006년 2월 : 단국대학교 대학원 신소재공학과 학사
- 2008년 2월 : 단국대학교 대학원 신소재공학과 석사
- 2009년 3월 ~ 현재 : 에프엔티주식회사 기술연구소

<관심분야>
무기재료