

소결법에 의한 다공질유리의 제조

박용완 · 이준영

한양대학교 무기재료공학과
(1994년 5월 12일 접수)

Preparation of Porous Glass by the Sintering

Yong Wan Park and Jun Young Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.
(Received May 12, 1994)

요 약

유리분말과 무기질 가용성 분말인 충전제를 혼합하여 소결한 후 충전제를 용출제거하여 다공질유리를 제조하는 방법에 대하여 연구하였다. 소다석회유리분말에 충전제로서 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄를 각각 혼합한 후 고온현미경과 열팽창수축곡선 측정장치를 이용하여 소결수축 거동의 차이를 비교관찰한 결과 Na₂SO₄<KCl<K₂SO₄ 순으로 소결수축이 큰 것을 알 수 있었다. 충전제의 종류 및 충전제의 입자크기 변화에 따른 소결수축 거동의 차이점을 규명하기 위하여 화학분석 및 X-선 회절분석을 통하여 반응생성물을 분석하였으며, 고온현미경을 이용하여 유리분말과 충전제와의 온도변화에 따른 접촉각 변화를 관찰하였다. 입자크기가 100~200 μm인 충전제를 혼합할 경우 60~90 μm의 기공크기를 갖는 다공질유리가 제조되었으며, 충전제의 혼합비를 변화시킴에 따라서 30~70 vol%의 개방기공률을 갖는 다공질유리의 제조가 가능하였다. 다공질유리가 제조 가능한 소결온도범위는 유리분말의 연화온도부터 DTA 곡선상의 유리분말과 충전제와의 공용에 의한 흡열반응 온도 부근까지였다.

ABSTRACT

Manufacturing process of porous glass by the filler method was studied. Commercial soda-lime-silicate glass powder was mixed with inorganic salt as the filler such as KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄. Sintering shrinkages of mixed powders with the variation of sintering temperature were compared, and the effects of the fillers to shrinkages of mixed powder were increased in the order of Na₂SO₄<KCl<K₂SO₄. The effects of particle size of fillers and reaction products to sintering shrinkage were also studied with chemical analysis and XRD patterns. Wetting behavior of glass powder to salt substrate at various sintering temperature was observed with heating microscope. Porous glasses which have 60~90 μm of pore diameter were manufactured when the filler sizes 100~200 μm. The open pore volume of porous glass is determined by the quantity of filler and porous glasses having open pore volume between 30 and 70 vol% are available. Available sintering temperature range for preparation of porous glass is from the softening temperature of the glass powder to eutectic melting temperature of DTA curve of mixed powder.

1. 서 론

무기질 다공체는 크게 세라믹 다공체와 유리 다공체로 분류된다. 세라믹 다공체는 소결법에 의해서 제조되며 비교적 기공이 크기 때문에 단열재, 흡음제¹⁾ 등의 건축 재료 및 흡습제, 탈취제²⁾ 등의 생활용품과 미생물 고정화 담체³⁾, 정수용 필터⁴⁾ 및 배기가스 정화용 필터⁵⁾ 등에 이용되고 있다. 유리 다공체는 상분리법⁶⁾ 또는 유리분말

소결법에 의해서 제조된다. 상분리법에 의해 다공질 유리를 제조하는 방법은 유리를 용융한 후 이를 다시 열처리하여 상분리시킨 다음 분상된 상을 선택적으로 용출 제거하여 제조하는 방법으로서⁷⁾ 이 방법에 의해서 제조된 다공질유리는 기공크기가 대단히 작아서 바닷물의 정제⁸⁾, 가스분리, 혈액분리¹⁰⁾, 단백질분리¹¹⁾ 및 효모고정화 담체¹²⁾ 등에 이용되고 있으나, 미세한 분상입자를 용출시켜서 제거해야 하는 공정으로 인해 다양한 형상의

제품을 제조하는데는 한계가 있어서 두께가 얇은 튜브 형태의 제품이 주로 생산되고 있으며 대단히 고가이고 알칼리에 약하다는 단점을 갖고 있다¹³⁾. 유리분말 소결법에 의해 다공질유리를 제조하는 방법은 연화온도 부근에서 소결이 이루어지므로 용융온도보다 훨씬 낮은 온도에서 제조가 가능하고, 세라믹 분말 성형기술을 이용하여 복잡한 형태의 유리제품을 제조할 수 있다는 장점이 있으며, 이 방법에 의해 제조된 다공질유리는 비교적 기공크기가 커서 화학분석용 필터나, 그밖에 혈장분리 등에 이용되고 있으나, 개방기공용적이 적으며, 기공크기를 임의로 조절하기가 어렵다는 단점이 있다. 최근 정밀화학공학, 생물공학 및 의학 등이 발달함에 따라서 미세한 기공을 갖는 다공질체의 필요성이 증대되고 있으며^{14,15)}, 이와 더불어 기공크기가 미세하고 균일하며 기공크기를 임의로 조절할 수 있는 정밀여과용 다공질체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁶⁾. 또한 최근 환경오염방지에 대한 관심이 높아짐에 따라 폐수 처리용 박테리아 담체¹⁷⁾로 사용 가능한 무기질 다공질체에 대한 연구도 많이 진행되고 있다¹⁸⁾.

본 연구는 기공크기와 기공용적의 임의조절이 가능하며 기공크기는 세라믹 다공체와 유사한 수 μm ~수백 μm 정도 되는 다공질유리를 제조할 수 있는 새로운 방법에 관한 것으로, 이 방법은 유리분말을 충전체인 무기가용성 분말과 혼합 소결한 후 충전제를 용출 제거하여 충전제가 차지하고 있던 공간이 기공이 되도록 하여 다공질 유리를 제조하는 방법이다. 본 연구에서는 이러한 충전제를 사용하여 다공질유리를 제조하는 방법에 있어서 특히 충전제와 유리분말의 소결거동을 주로 다루었다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

충전제를 사용하여 소결법에 의해 다공질유리 제조시 출발원료로 사용한 유리는 소다석회유리로 시중에서 손쉽게 파유리 분말을 구할 수 있는 유리이다. 본 실험에서 사용한 소다석회유리의 조성은 중량 %로 다음과 같다: 71.0 SiO₂; 3.0 Al₂O₃; 7.0 CaO; 2.0 MgO; 15.5 Na₂O; 1.5 K₂O. 가용성 물질인 충전제와 유리분말을 혼합한 후 소결하는 과정에서 유리입자와 입자의 접촉면간의 응력(interfacial tension)에 의해서 그물모양의 골격이 형성되는데 이것은 유리입자는 유리입자끼리 충전제는 충전제끼리 소결되기 때문이다¹⁹⁾.

그러므로 이러한 용도로 사용할 수 있는 충전제는 그물모양의 골격사이에 존재하고 있다가 쉽게 용출 제

거될 수 있어야 하므로 물 또는 산, 알칼리 용액에 쉽게 용해되는 물질임과 동시에 소결온도 범위 내에서 용융하지 않아야 한다. 따라서 본 연구에서는 용융온도가 유리분말의 소결온도보다 높고, 용해도가 커서 소결후 쉽게 용출제거가 가능한 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ 등과 같은 가용성 물질들을 충전제로 선정하였으며, Table 1은 선정된 가용성 물질의 특성을 나타낸 것이다.

2.2. 소결수축곡선 측정

소결수축거동을 연속적으로 관찰하기 위한 시편은 44 μm 이하의 크기로 분쇄한 유리분말과 44 μm 이하 또는 100~200 μm 의 크기를 갖는 충전제를 1:1 부피비로 혼합한 시료에 결합제로서 니트로셀룰로오드가 10 wt% 함유된 부틸아세테이트 용액을 5 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후 직경 5 mm 길이 5 mm의 시편을 만들기 위해 500 kgf/cm²의 압력으로 전식가압 성형하여 제조하였다. 소결수축곡선은 dilatometer(Netzsch 402)를 이용하여 5 °C/min로 승온시켜가며 측정하였다. 측정과정에서 시료가 녹아 dilatometer의 시편지지대 및 석영유리로 된 표준시편에 응착되는 것을 방지하기 위하여 얇은 백금판을 시편과 시편 지지대 사이 및 표준시편사이에 끼워 넣어 시편과 직접 접촉하지 않도록 하였다.

2.3. 고온현미경을 이용한 소결수축거동 관찰

고온현미경을 이용하여 소결수축거동을 관찰하기 위한 시편은 44 μm 이하의 크기로 분쇄한 유리분말과 100~200 μm 의 크기를 갖는 충전제를 1:1 부피비로 혼합한 시료에 결합제로서 니트로셀룰로오드가 10 wt% 함유된 부틸아세테이트 용액을 5 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후 고온현미경 부속 기기인 hand press를 이용하여 3×3×3 mm의 정육면체로 가압성형하여 제조하였다. 이렇게 제조한 시편을 Al₂O₃(Al₂O₃ content 99.7%, W.Haldenwanger Co. German)로 된 기관 위에 올려놓고 heating microscope(Leitz ZA-P)내에서 소결수축률 측정시 승온속도와 같은 5°C/min로 온도를 올리다가 시료의 소결수축거동을 video camera로 관찰하였다.

2.4. 고온현미경을 이용한 충전제와 유리분말의 Wettability 관찰

충전제와 유리분말의 wetting 거동을 관찰하기 위하여 44 μm 이하로 분쇄한 충전제를 직경 10 mm 두께 1 mm의 disk로 가압성형한 후 그 위에 2.3에서와 같은 방법으로 제조한 유리분말 시편을 올려놓고 5°C/min로 온도를 올리다가 유리분말이 연화되어 가용성 물질에

응착되는 과정을 관찰하였다.

2.5. 다공질유리가 제조 가능한 소결온도범위 관찰

소결온도범위를 관찰하기 위한 시편은 유리분말입자를 44 μm 이하로 미분쇄하여 사용하였으며, 충전제의 크기가 기공크기에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 충전제는 모두 100~200 μm(70~140 mesh)의 크기를 갖는 입자로 분급하여 사용하였다.

유리분말과 충전제의 혼합은 혼합시의 분쇄효과를 배제하기 위하여 충전제의 크기보다 큰 번호의 체(45~50 mesh) 위에서 혼합할 분말을 부드러운 붓으로 섞으면서 수차례 통과시켜 균일하게 혼합하였다. 성형시에는 결합제 및 윤활제를 사용하지 않고 전식가압 press를 이용하여 500 kgf/cm²의 압력으로 직경 25.4 mm의 disk로 가압 성형하여 제조하였다. 소결시 승온속도는 5°C/min로 하였으며 최고소결온도에서 20분 유지한 후 노냉하였다.

소결이 완료된 시편을 56°C로 유지된 water bath에 2일 이상 침적시켜 충전제를 용출 제거한 뒤 유리상으로 이루어진 개방기공을 갖는 다공질유리의 제조가능 여부로 소결온도범위를 결정하였다. 용출하는 과정에서 충전제의 신속한 용출을 위하여 물을 수시로 교환하였으며, 사용한 물에서의 충전제의 존재유무 및 소결된 시편내의 충전제의 존재유무로 용출의 완료시점을 결정하였다.

2.6. 다공질유리 특성 측정 및 미세구조 관찰

다공질유리의 기공크기는 수은주입법을 이용한 porosimeter(Micromeritics Autopore II 9220)로 측정하였으며, XRD(Philips PW 1710) 및 SEM(JEOL JSM-35CF)을 이용하여 반응생성물의 결정상 분석 및 다공질유리의 미세구조 관찰을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가용성 물질의 종류에 따른 소결수축곡선 관찰

유리분말과 충전제와의 혼합물이 소결되는 과정에서의 충전제의 종류에 따른 소결수축 거동을 검토하였다. Fig. 1은 유리분말에 각각 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄를 1:1 부피비로 혼합한 시료의 소결온도 변화에 따른 소결수축 거동을 dilatometer를 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 glass+glass로 표시한 곡선은 충전제의 입자크기가 유리분말의 소결 수축거동에 미치는 영향을 상대 비교하기 위해서 44 μm 이하의 유리 분말과 100~200 μm의 유리 분말을 1:1 부피비로 혼합한 것

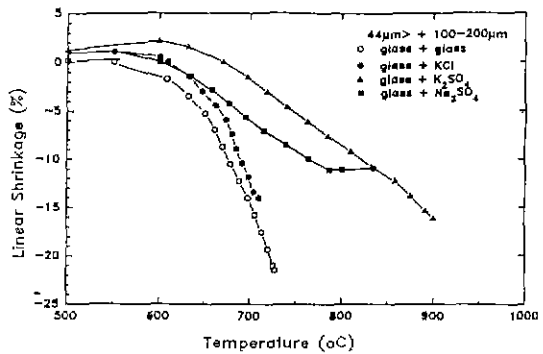


Fig. 1. Costant rate of sintering shrinkage curve of glass powder and mixed powders.

이다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 유리분말만을 소결한 경우에는 550°C에서부터 급격한 수축을 나타내며, KCl을 충전제로 혼합한 경우에는 600°C에서부터 730°C까지 급격한 수축을 하는 것을 알 수가 있다. 또한 K₂SO₄와 Na₂SO₄를 충전제로 사용한 경우에는 상대적으로 완만한 소결수축을 나타냄을 알 수가 있다.

이 실험에서 측정된 소결수축곡선은 시편이 dilatometer 내에서 연화되어 백금판 위에 들려붙어 더 이상 수축률을 측정할 수 없을 때까지 측정하였으며, 이 결과 최대수축률은 Na₂SO₄의 경우 11%, KCl의 경우 14%, K₂SO₄의 경우 16% 정도로서, Na₂SO₄<KCl<K₂SO₄ 순으로 수축률이 컸다. 즉 유리 분말에 K₂SO₄를 첨가한 경우 가장 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 이와 같은 소결수축거동의 차이점을 보다 직접적으로 관찰하기 위하여 고온현미경을 이용하여 소결수축거동을 육안으로 관찰하여 보았다.

Fig. 2는 44 μm 이하의 크기를 갖는 유리분말에 100~200 μm 크기를 갖는 유리분말 및 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄를 각각 1:1 부피비로 혼합한 시료의 소결수축거동을 관찰한 사진이다. 유리분말만을 소결한 경우에는 유리분말의 연화온도인 700°C 부근에서도 기관에 응착되지 않으며, 800°C 부근에서는 오히려 유리분말끼리의 소결에 의해 기관과의 접촉각이 커지는 것을 볼 수 있으나 KCl을 혼합한 경우 600°C 부근에서부터 690°C 부근까지 급격히 수축하며 700°C 부근에서부터 기관과의 접촉각이 커지기 시작하여 720°C 부근에서 기관에 응착되기 시작하는 것을 볼 수 있다.

이에 반하여 K₂SO₄의 경우에는 650°C 부근에서부터 수축하기 시작하여 930°C 까지 완만한 수축을 나타내며

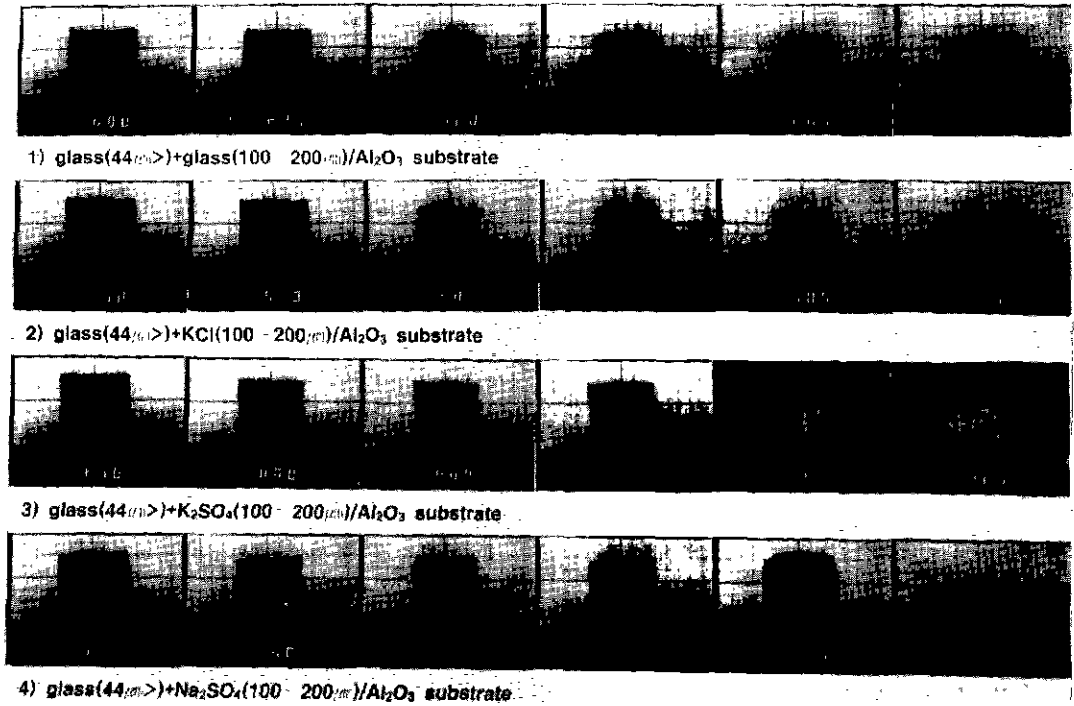


Fig. 2. Heating microscope observation of compact densification behaviour of glass powder and mixed powders with the increasing temperature.

Table 1. The Characteristics of Inorganic Salts Used as Filler

Chemical Composition	Melting Temp. (°C)	Density (g/cm ³)	Solubility (g/100 g)
KCl	770	2.0	35
K ₂ SO ₄	1074	2.7	12.0
Na ₂ SO ₄	884	2.7	3.6

940°C에서 연화되기 시작하여 960°C 부근에서 기관에 음착되기 시작하는 것을 보여주고 있다. 또한 Na₂SO₄의 경우에는 620°C에서 760°C까지 완전한 수축을 나타내며, 780°C 부근에서부터 880°C까지는 Na₂SO₄의 분해에 의해 부피팽창을 하다가 890°C 부근에서 급격히 연화되어 기관에 음착되기 시작하는 것을 보여주고 있으며 이러한 현상은 소결수축곡선 측정결과와 잘 일치하고 있다.

이상과 같이 dilatometer로 측정한 소결수축 곡선과 고온현미경을 이용하여 촬영한 소결수축 거동 관찰사진을 비교 검토한 결과 동일한 조성의 유리 분말을 사용한 경우라 하더라도 충전제의 종류에 따라서 소결수축 거동 및 최대 소결수축률이 크게 좌우됨을 알 수 있으며 또한 고온에서 연화되어 변형이 발생하는 과정이 서로 다를

알 수 있다.

3.2. 입자간 접촉각과 소결수축과의 관계

액상소결에 있어서 치밀화 소결이 잘 진행되기 위해서는 액상이 고체분말의 표면을 잘 적시어, 분말 입자들 사이를 파고 들어가 균일하게 분포되는 성질 즉 젖음성이 좋아야 하며, 소결되는 고체분말이 액상에 용해되어 용해 재석출에 의한 치밀화가 이루어지도록 하기 위한 고체 분말의 용해도가 좋아야 한다.

유리분말과 충전제와의 혼합물을 소결하는 과정에서 충전제의 유리분말에 대한 젖음성과 용해거동을 관찰하기 위하여 소결온도를 올라가면서 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄와 유리의 접촉각을 고온현미경으로 관찰하였다.

Fig. 3은 각각 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ 분말을 가압성형한 기관 위에 유리분말을 3×3×3mm의 정육면체로 성형한 시편을 올려놓고 5°C/min의 속도로 온도를 올라가며 관찰한 사진들이다.

이 그림에서 KCl을 기관으로 사용한 경우 온도가 올라가면서 760°C 부근에서부터 서서히 유리분말이 주저앉아 KCl 기관을 적시기 시작하나 K₂SO₄와 Na₂SO₄의 경우 Interfacial tension에 의해서 소결온도 범위 내에

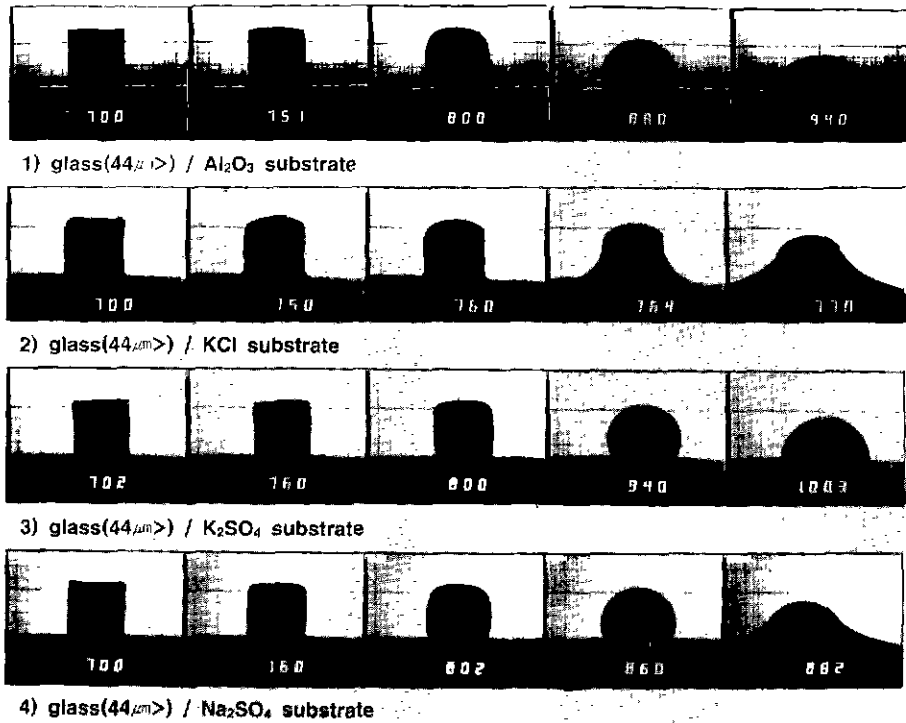


Fig. 3. Heating microscope observation of contact angle between pressed glass powder and inorganic salt substrates with the increasing temperature.

서는 접촉각이 오히려 커졌다가 어느 정도 고온이 되면 연화되어 기판에 융착되는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 유리분말을 Al_2O_3 기판위에 올려놓고 실험한 Fig. 3-1)의 경우와 같은 경향을 나타내고 있다.

즉 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 기판으로 사용한 경우에는 $700^\circ C$ 부근에서부터 유리분말 입자끼리의 액상소결이 진행되어 약 $800^\circ C$ 부근에서는 표면적을 줄이기 위해 구형으로 수축하면서 접촉각이 오히려 증가하나, KCl을 기판으로 사용한 경우에는 $760^\circ C$ 부근에서 유리와 기판이 서로 반응하기 시작하여 기판에 융착되기 시작하는 것을 볼 수 있다. 즉 유리분말에 액상이 형성되어 점성유동에 의해 유리분말끼리 서로 충분히 소결되기 이전에 유리분말과 KCl의 고용체 또는 KCl의 액상이 같이 생성되므로 유리분말의 KCl에 대한 젖음성은 K_2SO_4 또는 Na_2SO_4 와는 다른 경향을 갖는 것을 알 수 있다.

따라서 KCl을 충전제로 사용한 경우에는 유리분말끼

리 충분히 소결되기도 전에 KCl과 유리와의 반응이 저온부위에서 급격히 일어나기 때문에 K_2SO_4 또는 Na_2SO_4 를 사용한 경우에 비해서 충전제의 크기로 기공크기를 조절하는 것이 어려운 것으로 생각된다. 그러나 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 사용한 경우 소결과정에서 유리분말끼리 서로 충분히 소결이 이루어진 다음 충전제와 반응하기 시작하므로 충전제의 크기로 기공크기를 조절하기가 용이하다는 점을 알 수 있다.

3.3. 유리분말과 충전제와의 이온교환

3.2에서 이미 언급한 바와 같이 액상 소결과정에서 고체분말의 액상에 대한 용해도가 클수록 용해-재석출에 의한 치밀화가 더 잘 진행된다는 점을 확인하기 위하여 유리분말과 충전제와의 반응성 및 반응생성물에 대하여 검토하였다.

Table 2는 유리분말에 각각 KCl, K_2SO_4 , Na_2SO_4 를 1 : 1

Table 2. Comparison of Alkali Oxide Content and Linear Thermal Expansion Coefficients of Glass and Porous Glasses after Leaching out the Inorganic Salt Filler

Specimen	Alkali Oxide Content		Thermal Expansion ($10^{-7}/k$)
	Na ₂ O(wt.%)	K ₂ O(wt.%)	
Glass	15.5	1.5	105
Glass + KCl	7.93	12.1	109
Glass + K ₂ SO ₄	7.19	12.7	110
Glass + Na ₂ SO ₄	16.7	1.02	101

부피비로 혼합하여 700°C 에서 소결한 후 물에 담그어 충전제를 모두 용출 제거하여 만든 다공질유리와 원래 유리분말 중에 포함되어있는 K와 Na 성분의 함량 및 각각의 시료로 제조한 시편의 열팽창계수를 비교한 결과이다.

Table 2에서 KCl을 충전제로 사용한 다공질유리의 경우 잔존유리상층의 K₂O 함량이 원래 유리분말조성 중에 포함되어 있던 1.5 wt.%에서 12.1 wt.%로 증가되었으며, Na₂O 함량은 15.5 wt.%에서 7.93 wt.%로 감소되었음을 알 수가 있다. 즉 소결과정에서 유리와 KCl간에 이온교환이 일어나 유리층의 Na는 빠져나오고 K가 대신 들어갔음을 알 수 있다.

마찬가지로 유리분말에 K₂SO₄를 충전제로 사용한 다공질유리의 경우 잔존유리상의 Na 함량은 7.19 wt.%로 줄어들었고, K₂O 함량은 12.7 wt.%로 증가하여 이온교환이 일어났었음을 알 수 있으며 반면에 Na₂SO₄의 경우 잔존유리상 중의 Na 함량은 16.7 wt.%이고 K₂O 함량은 1.02 wt.%로 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

또한 열팽창계수를 측정한 결과 KCl과 K₂SO₄를 충전제로 사용한 다공질유리의 경우 이온교환에 의해 잔존유리상 내에 K함량이 증가됨에 따라 열팽창계수는 원래 유리소지보다 커졌으며, Na₂SO₄를 충전제로 사용한 경우 K함량이 오히려 감소하고 Na함량이 증가되어 열팽창계수가 약간 감소하는 것을 알 수 있다.

3.4. 충전제의 크기변화에 따른 소결수축곡선의 변화

충전제의 크기가 소결수축거동에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 충전제의 크기를 달리하여 dilatometer를 이용한 소결수축곡선을 측정하였다

Fig 4는 44 μm 이하로 분쇄한 유리분말과 동일한 크기로 분쇄한 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄를 1 : 1 부피비로 혼합한 시료에 대하여 3.1과 동일한 방법으로 소결수축곡선을 측정된 결과이다.

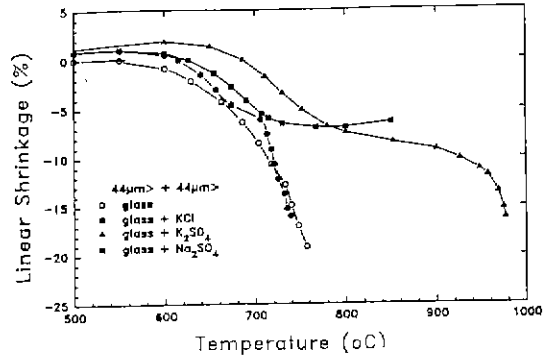


Fig. 4. Constant rate of sintering shrinkage curve of glass powder and mixed powders.

Fig. 4에서 최대 소결수축률은 Fig. 1에서와 같이 Na₂SO₄<KCl<K₂SO₄ 순으로 커지는 경향을 보여주고 있으며, 또한 Na₂SO₄를 혼합한 경우 780°C 부근에서부터 수축을 멈추고 약간씩 팽창하기 시작하는 동일한 경향을 보여주고 있다.

그러나 KCl과 K₂SO₄를 혼합한 경우에는 Fig. 1에서와 달리 각각 680°C 와 770°C 부근에서 변곡점을 나타내고 있다. 일반적으로 이러한 변곡점은 소결과정에서 입자간에 형성된 액상의 점성유동과 모세관력에 의한 입자의 재배열에 의해서 생기거나 또는 반응물질이 생성되어 소결수축거동에 영향을 주기 때문에 생기는 것이라고 할 수 있다. 그러나 본 실험은 동일한 조성의 유리분말에 충전제의 종류만 달리하여 혼합한 경우로서 입도가 다른 유리분말을 혼합하여 소결한 경우와 동일한 크기의 유리분말에 입도가 서로 다른 Na₂SO₄를 혼합한 경우에는 변곡점이 생기지 않았으며, 또한 KCl과 K₂SO₄를 혼합한 경우에서도 충전제의 크기가 100~200 μm로 큰 경우에는 변곡점이 관찰되지 않았고, 44 μm 이하인 경우에만 변곡점이 관찰되었기 때문에 이러한 변곡점이 생기는 원인을 반응물질의 생성에 의한 것으로 추정하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

Fig. 5는 X-선 회절분석 결과로서 Fig. 5(a)는 44 μm 이하의 유리분말과 100~200 μm의 크기를 같은 유리분말 또는 충전제를 혼합한 시료의 XRD 분석결과이며 Fig. 5(b)는 44 μm 이하의 유리분말과 44 μm 이하의 충전제를 혼합한 시료에 대한 분석결과이다.

변곡점의 생성과 반응물질의 생성과의 관계를 보다 정확하게 관찰하기 위하여 유리분말만 소결한 경우와 KCl을 혼합하여 소결한 경우에는 Fig. 4의 glass + KCl 곡선에서 변곡점이 생성된 직후인 700°C 에서 시료를 dilatometer 내에서 꺼내 공기중에서 급냉시킨 후 XRD

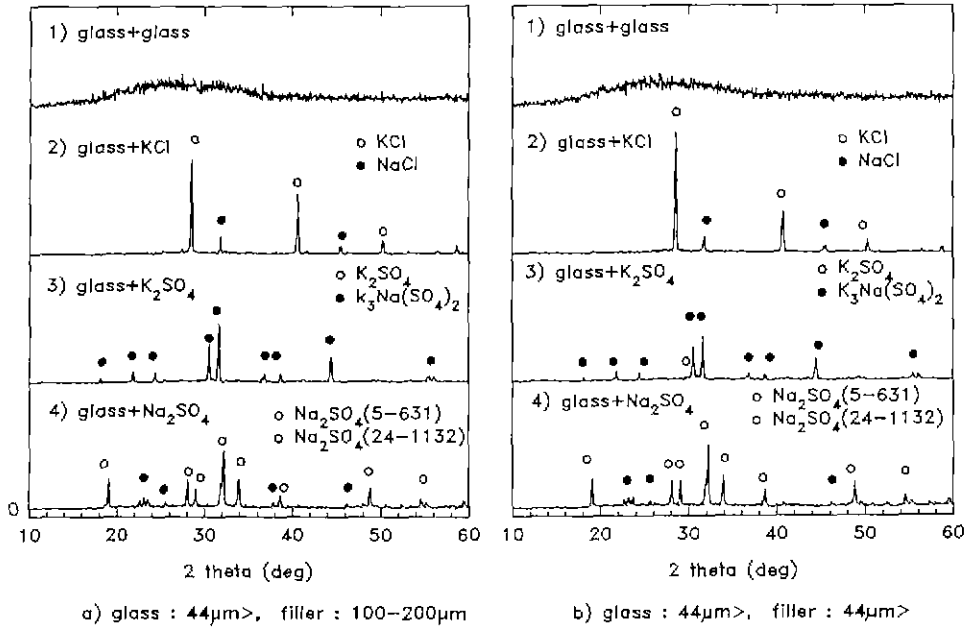


Fig. 5. XRD patterns of glass powder and mixed powders sintered at 700°C, 800°C.

분석을 하였으며, K_2SO_4 와 Na_2SO_4 혼합하여 소결한 경우에는 Fig. 4의 glass+ K_2SO_4 곡선에서 변곡점이 생성된 직후인 800°C에서 시료를 꺼내 공기중에서 급냉시킨 후 XRD 분석을 하였다.

유리분말을 소결한 경우와 유리분말에 KCl, Na_2SO_4 를 혼합하여 소결한 경우 충전제의 입자 크기에 관계없이 동일한 결과를 나타내었다. 즉 KCl을 혼합한 경우에는 KCl 및 충전제와 유리분말과의 이온교환 반응에 의해 생성된 NaCl이 충전제의 크기에 관계없이 분석되었으며, Na_2SO_4 를 혼합한 경우에는 양쪽 모두 Na_2SO_4 만 분석되었으며 반응생성물은 분석되지 않았다. 그러나 K_2SO_4 를 혼합한 경우에는 양쪽 모두 반응생성물인 $K_3Na(SO_4)_2$ 가 생성되었으며 충전제 크기가 작은 경우 즉 변곡점이 생기는 경우보다 충전제의 크기가 큰 경우 즉 변곡점이 생기지 않은 경우가 오히려 반응 생성물인 $K_3Na(SO_4)_2$ 가 더 많이 생성되었음을 보여주고 있다. 따라서 변곡점의 생성과 반응물질은 관계가 없음을 알 수 있다. 본 연구에서는 소결수축곡선의 변곡점의 생성원인을 규명하고자 하였으나 위와 같은 실험결과 변곡점의 생성원인을 명확히 규명하지 못하였다.

3.5. 다공질 유리의 소결온도 범위

Rabinovich는 비정질유리 분말이 유리형태로 고화되는 과정이 액상온도 이하에서 이루어지면 소결이고, 액상

온도 이상에서 이루어지면 용융이라고 정의하였다. 그러나 이때의 액상온도는 유리공학에서 일반적으로 실루온도와 같은 개념으로 통용되는 액상온도가 아니고, 유리조성을 이루고 있는 결정질 혼합물이 모두 액상으로 되는 열역학적 용융온도를 의미한다¹⁹⁾.

본 연구에서는 실제 다공질유리제조에 있어서 소결 가능한 온도 범위를 선정하기 위한 기준으로, 소결체가 다공질유리로 사용할 수 있을 정도의 소성강도를 갖는 온도에서부터, 소성변형을 일으키는 온도까지로 하였다. 이러한 기준으로 정한 소결온도 범위와 유리의 점도 특성점 및 충전제와 유리와의 용해반응 온도와의 관계를 검토하고자 하였다.

유리분말과 충전제를 혼합하여 소결한 후 충전제를 용출 제거하여 다공질 소결유리를 제조할 때, 이들 충전제가 차지하고 있던 공간이 기공으로 존재하기 위해서는 충전제의 용융온도 및 분해온도 이하에서 소결해야 한다. 그러나 유리분말과 충전제를 혼합하여 소결할 경우 충전제와 유리분말이 반응하여 용융온도가 낮아지므로 충전제의 용융온도는 물론 두 물질이 서로 공용하여 연화되는 온도보다도 낮은 온도영역에서 소결해야 변형 일어나지 않는다.

Fig. 6은 유리분말과 가용성 물질을 1:1 부피비로 혼합한 시료와, 순수한 충전제만의 DTA 곡선을 비교한 것이다. Fig. 6으로부터 KCl과 K_2SO_4 를 혼합한 경우 유

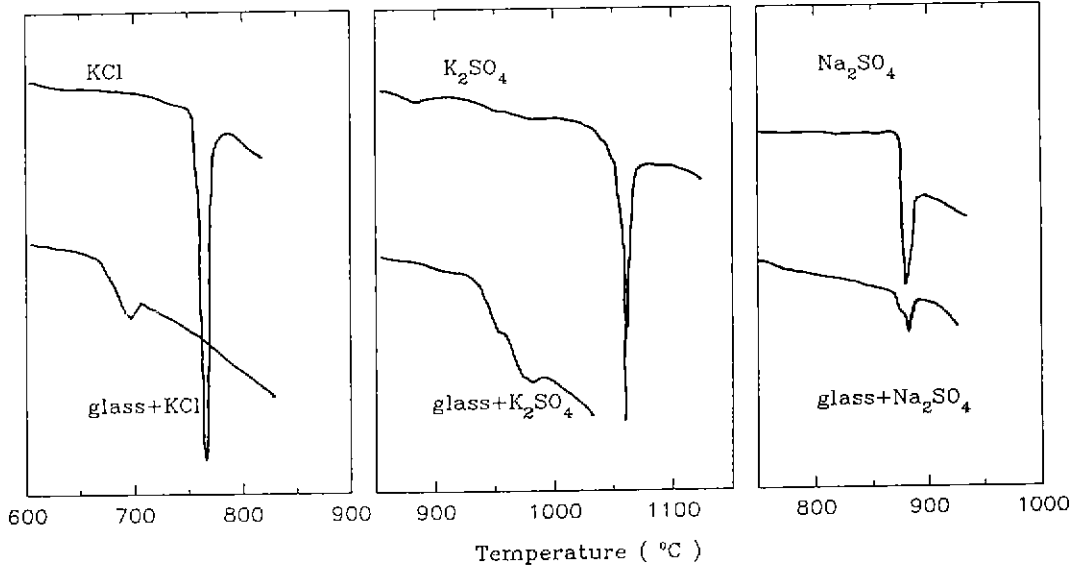


Fig. 6. DTA curves of inorganic salts and mixed powders.

Temp (°C)	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
KCl (770°C)	○	●	●	○	○	○	○	○	○
Glass + K ₂ SO ₄ (1074°C)	○	●	●	●	●	●	●	○	○
Na ₂ SO ₄ (864°C)	○	●	●	●	●	●	●	○	○

particle size : glass : 44 μ m >
 salt : 100~200 μ m
 mixing ratio : glass : salt = 1 : 1 vol%

() : melting temperature of inorganic salt filler
 ● : available sintering temperature for preparation of porous glass
 ○ : sintering temperature

Fig. 7. Sintering temperature range of porous glasses.

리분말과 충전제와의 공융온도는 충전제만의 용해온도보다 각각 70°C, 90°C 정도 낮으며, Na₂SO₄의 경우에는 공융온도와 충전제만의 용융온도가 거의 같음을 알 수 있다.

Fig. 7은 실제로 유리분말에 충전제를 1:1 부피비로 혼합하여 소결한 후 충전제를 용출제거하는 방법으로 다공질소결유리를 제조할 수 있었던 소결온도 범위를 나타낸 것이다.

소결온도 범위는 소결과정에서 연화되어 변형되는 현상이 일어나지 않고 성형체가 원래의 형상을 유지할 수 있는 온도를 최고온도로 하였으며, 최저소결온도는 소결후 가용성 물질을 완전 용출제거한 후에도 성형체의 형상을 유지하며, 잔존유리상끼리 서로 연결되어 어느 정도 기계적 강도를 갖는 개방 기공성 다공체를 얻을

수 있는 온도를 최저온도로 하여 소결온도범위를 정하였다.

따라서 소결온도 범위 이하에서는 소결이 이루어지지 않았거나 또는 소결이 이루어진 경우라 하더라도 유리 분말 입자끼리 서로 충분히 연결되어 골격을 이루지 못하였기 때문에 충전제를 용출제거하게 되면 시료가 붕괴되었고, 소결온도 범위 이상의 온도에서는 시료가 고온에서 연화되어 변형되거나 또는 가용성 물질이 유리상 내에 고립되어 용출제거가 불가능하여 개방 기공을 형성하지 못하였다.

Fig. 6과 7로부터 소결온도범위의 최저온도는 대략 유리의 연화온도 부근에서 형성되며, 최고온도는 충전제와 유리와의 공융온도 부근에서 형성됨을 알 수 있다.

3.6. 다공질유리의 미세구조 관찰

Fig. 8은 전자현미경을 이용하여 다공질유리의 미세구조를 관찰한 사진들이다. Fig. 8의 (a)는 700°C에서 소결한 후 가용성 물질을 용출시키지 않는 상태의 시료의 사진들이며, (b)는 가용성 물질을 용출시켜 제거한 후의 사진들이며 (c)는 기공의 내벽을 관찰한 사진들로서, (b) (c)의 사진들을 통하여 가용성 물질을 용출제거한 후 유리만으로 된 skeleton 구조를 잘 관찰할 수 있다.

Fig. 8(b)의 1, 2, 3은 각각 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄를 첨가한 경우의 다공질유리를 관찰한 사진들로서, 표면에 노출된 기공의 크기는 첨가한 충전제의 크기와 유사한

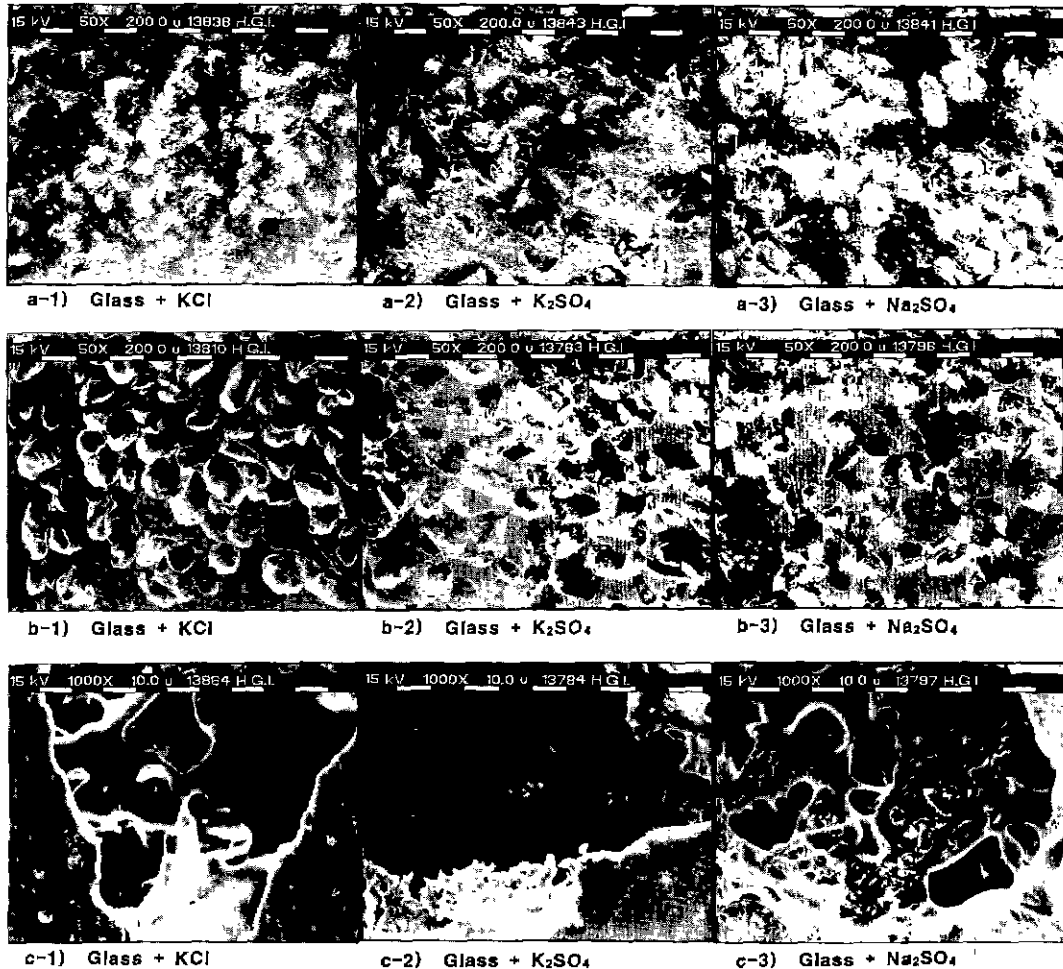


Fig. 8. SEM photographs of sintered powders mixed with filler and skeleton structure of porous glasses after leaching out the fillers.

100~200 μm 정도임을 볼 수 있다. 수은주입법에 의한 porosimeter를 이용하여 기공크기분포를 측정한 결과는 Fig. 9와 같으며 각 시료의 평균기공크기는 KCl을 혼합한 경우 24 μm , K_2SO_4 를 혼합한 경우 70 μm , Na_2SO_4 를 혼합한 경우 72 μm 이었다. 수은주입법에 의한 기공측정은 기공내에 수은을 침투시킬 때의 압력을 측정하여 침투된 기공의 직경을 계산하는 방식으로서²⁰⁾ 수은을 침투시킬 때의 압력은 기공과 기공이 연결된 neck의 영향을 많이 받으므로 표면사진으로 관찰한 것보다는 적은 값을 갖는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 각각 혼합하여 870°C에서 소결한 후 K_2SO_4 와 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 및 Na_2SO_4 등과 같은 가용성 물질을 용출 제거한 다공질유리시료로서, 소결

온도가 올라감에 따라서 유리분말은 보다 치밀하게 소결되어 skeleton 구조가 잘 발달된 것을 알 수 있다. 또한 소결온도가 Fig. 8의 경우에 비해서 170°C 나 올라갔음에도 기공의 크기는 700°C 와 거의 유사한 것을 볼 수 있다. 따라서 소결온도범위 내에서는 주로 충전제의 크기에 의하여 기공의 크기가 결정됨을 알 수 있다. Fig 11은 소결온도 변화에 따른 기공크기 변화를 나타낸 것으로 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 충전제로 사용한 경우, 소결초기상태인 700°C 까지는 기공크기가 급격히 증가하다가 730°C 이후부터는 거의 일정한 값을 갖는 것을 볼 수 있다.

3.7. 충전제 첨가량 변화 실험

충전제의 첨가량과 다공질유리의 개방기공률(open

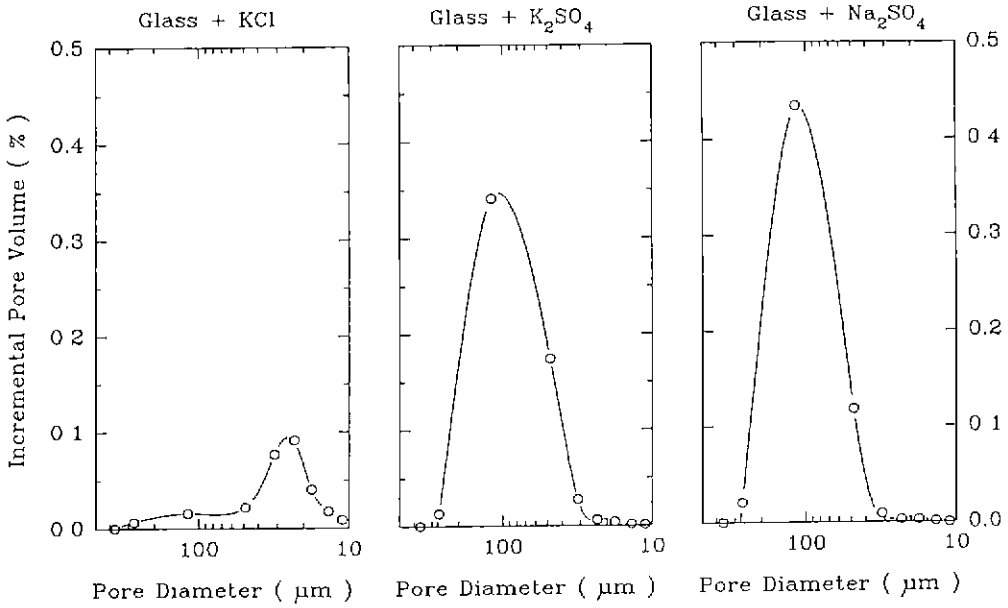


Fig. 9. Pore size distribution of three different porous glass as sintered at 700°C.

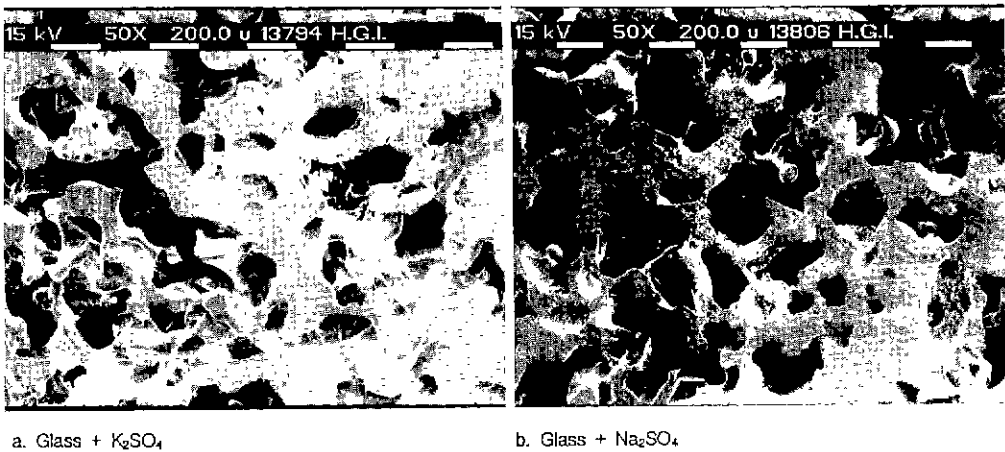


Fig. 10. SEM photographs of the porous glasses sintered at 870°C.

pore volume)과의 관계를 검토하기 위하여, K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 각각 부피비로 30~70%까지 첨가하여 870°C에서 소결한 후 DIN51056에 의거하여 개방기공률을 구하였다.

그 결과 Fig. 12에서와 같이 충전제의 함량이 증가할수록 개방기공률도 거의 같은 비율로 증가함을 알 수 있으며, 충전제의 함량이 20 vol% 이하일 경우에는 충전제가 유리상 내에 고립되어 용출제거가 안되므로 개방기공을 갖는 다공질유리의 제조가 불가능하였으며 80

vol% 이상일 경우에는 과도한 충전제로 인해 소결과정 중에 유리입자끼리 서로 충분히 연결되지 못하여 skeleton 구조를 이루지 못하기 때문에 다공질유리의 제조가 어려웠다.

4. 결 론

본 연구에서는 충전제와 유리분말을 혼합한 후 소결한 다음 충전제를 용출 제거하여 다공질유리를 제조하는

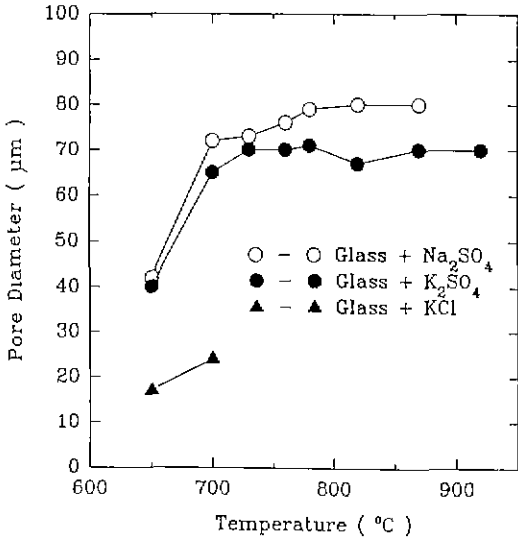


Fig. 11. Pore diameters of porous glasses at various sintering temperature.

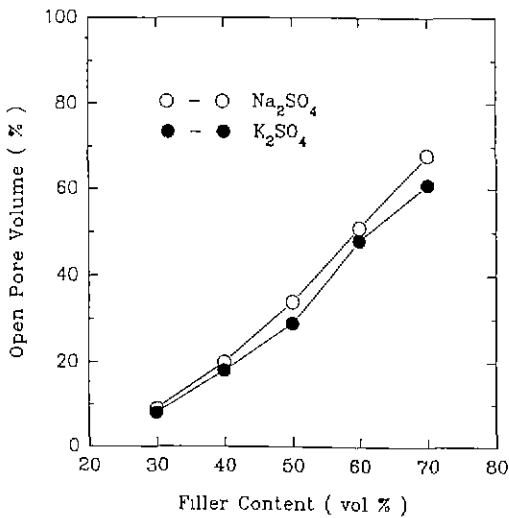


Fig. 12. The relationship between the open pore volume and filler content of porous glasses sintered at 870°C.

방법에 대하여 연구하였다. 또한 충전제와 유리분말과의 용해반응온도, 반응생성물의 생성 등이 소결수축, 소결 온도 및 다공질유리의 물성에 미치는 영향에 대하여 검토하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 유리분말과 충전제를 혼합 소결한 후 충전제를 용출 제거하면, 충전제가 차지하고 있던 공간이 기공이 되어, 다공질유리의 제조가 가능하였다. 100~200 μm의 크기를

갖는 충전제를 사용할 경우 60~90 μm의 기공크기를 갖는 다공질유리의 제조가 가능하였으며, 충전제의 혼합비를 변화시키기에 따라서 30~70%의 개방기공률을 갖는 다공질유리의 제조가 가능하였다.

2) 충전제의 종류 및 크기에 따라 소결수축거동의 차이를 나타냈으며, dilatometer를 이용하여 측정된 소결수축곡선 측정결과 최대 수축률은 충전제의 크기가 100~200 μm일 때 Na₂SO₄의 경우 11%, KCl의 경우 14%, K₂SO₄의 경우 16% 정도였으며, 충전제의 크기가 44 μm 이하일 때 Na₂SO₄의 경우 7%, KCl의 경우 16%, K₂SO₄의 경우 16% 정도였다.

3) 유리분말에 충전제로 KCl과 K₂SO₄를 혼합한 경우 충전제의 크기가 44 μm 이하인 경우에는 소결수축곡선상에 변곡점을 나타내고 있으나 100~200 μm인 경우에는 변곡점을 나타내지 않았으며, 이러한 변곡점이 나타나는 원인은 밝혀내지 못하였다.

4) 유리분말과 100~200 μm의 크기를 갖는 충전제를 혼합하여 다공질유리 제조시 소결온도범위는 KCl을 충전제로 사용할 경우 650~700°C, K₂SO₄를 사용한 경우 650~920°C, Na₂SO₄를 사용한 경우 650~870°C였으며 이러한 온도범위는 유리분말의 연화온도에서부터 DTA 곡선상의 유리분말과 충전제와의 공용온도 이하임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. T. Huoki, "Ceramic Porous Media and Its Application," *Ceramics Japan*, **20**(3), 168-174 (1985).
2. K. Arai and R. Naka, "Deodorant Ceramic Catalyst," *Ceramics Japan*, **28**(7), 668-673 (1993).
3. H. Horitsu, "Production of Brewage and Fermented Foods by Bioreactor with Ceramics," *Ceramics Japan*, **24**(7), 628-632 (1989).
4. S. Sakka, "Formation and Chemical Properties of Fine Pores of Porous Ceramics," *Ceramics Japan*, **23**(8), 702-706 (1988).
5. T. Matsuhisa, "Honeycomb Ceramics for Porous Body," *Ceramics Japan*, **23**(8), 714-719 (1988).
6. Y. Suzuki, "An High Grade Porous Glass". *New Glass*, No. 4, 40-46 (1987).
7. M.E. Nordberg, "Properties of some VYCOR-brand Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**(10), 299-305 (1944).
8. T.H. Elmer, "Evaluation of Porous Glass as Desalination Membrane," *Ceramic Bulletin*, **57**(11), 1051-53 (1978).
9. A. Makishima and J.D. Mackenzie, "Desalination Using Porous Glass Tube Coated with Thin Cellulose Ace-

- tate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83**(10), 43-46 (1975).
10. S. Sakka, "Development of Bioceramics," *Ceramics Japan*, **24**(7), 601-607 (1989).
 11. M. Kawase and M. Koketsu, "Porous Ceramics Carrier for Bioreactor," *Ceramics Japan*, **24**(7), 618-623 (1989).
 12. T. Kashihara "Porous Glass Carrier for Immobilization of Brewer's Yeast," *Ceramics Japan*, **28**(7), 662-667 (1993).
 13. S. Matoba, "Manufacturing Method and Application of Porous Glass Filter," *Ceramics Japan*, **23**(8), 730-734 (1988).
 14. Y. Katoh, "Ceramic Filter for Microfiltration and Ultra filtration," *Ceramics Japan*, **23**(8), 726-729 (1988).
 15. 유영제, "생물화학에서의 막분리공정," *Chemical Industry and Technology*, **7**(2), 155-161(1989).
 16. R. Schnabel and P. Langer, "Structural and Chemical Properties of Glass Capillary Membranes and Their Use in Protein Separation," *Glastech. Ber.*, **62**(2), 56-62 (1989).
 17. 황경엽, "혈기성 폐수처리에서의 바이오 매스 분리," *Chemical Industry and Technology*, **7**(2), 169-177 (1989).
 18. F.B. Siebers, Norbert Greulich and Werner Kiefer, "Manufacture, Properties and Application of Open-pore Sintered Glasses and Open-pore Sintered Glass-ceramics," *Glastech Ber.*, **62**(2), 63-73 (1989).
 19. E.M. Rabinovich, "Review Preparation of Glass by Sintering," *Journal of Materials Science*, **20**, 4259-4297 (1985).
 20. J.S. Reed, "Introduction to The Principle of Ceramic Processing," pp. 110-111, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1988.