

분무 건조에 의해 생성된 원료 입자로부터 유리 중공구체의 제조에 관한 연구

성우현 · 김기도 · 김희택[†]

한양대학교 공학대학 화학공학과
(1999년 8월 25일 접수, 2000년 5월 15일 채택)

A Study on the Fabrication of Hollow Glass Sphere Using Precursor Particles Prepared by Spray Drying Method

Woo Hyun Sung, Ki Do Kim and Hee Taik Kim[†]

Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received 25 August 1999; accepted 15 May 2000)

요 약

고분자 화합물의 첨가제로서 개질제, 물성향상제, 충전제, 강화제 등의 용도로 사용되고 있는 유리 중공구체(Hollow Glass Sphere; HGS)를 분무 건조에 의해 제조된 원료 입자를 사용, 로에 투입함으로써 제조하였다. 원료 입자를 제조하기 위해 본 실험에서 사용한 분무 건조기의 운전 조건은 시료의 투입 유량이 700 ml/h, 분무 압력이 100 kPa, 입구 온도는 200-250 °C, 그리고 출구 온도는 100 °C이었다. 또한 유리 중공구체 내에 첨가될 boric acid의 변화량에 따른 물성 변화를 조사하기 위해 boric acid의 조성을 0, 10, 20 g으로 증가하여 실험하였으며, 그 결과 조성비가 증가할수록 화학적 내구성(내수성, 내산성, 내알칼리성) 및 파쇄 강도는 증가하였고, 유리 중공구체의 평균 입경은 증가한 후 일정량 이상(20 g)에서 감소하는 결과를 보여 주었다.

Abstract – Hollow glass spheres were prepared by using spray dryer and gas flame furnace. To fabricate the precursor particles for preparing HGS, spray dryer method was used. Operating conditions of the spray dryer for precursor particles were sample flow rate 700 ml/h, spray air pressure 100 kPa, outlet temperature 100 °C and inlet temperature 200-250 °C. Also we checked the properties of the HGS according to the weight of boric acid. As a results, we found that the chemical durability and crush strength increased with increasing the weight of boric acid. The results also showed that the particle size of the HGS increased until the weight of the boric acid reached to 20 g.

Key words: Hollow Glass Sphere, Spray Dryer, Boric Acid

1. 서 론

고분자 화합물의 첨가제로서 개질제, 충전제, 강화제 등의 용도로 사용되는 유리 중공구체(Hollow Glass Sphere; HGS)는 속이 비어있는 미세 구형 입자로서 낮은 비중, 우수한 단열적 성질 그리고 첨가제로서의 유동성과 기계적 강도 등이 뛰어나 1950년대부터 연구가 활발히 진행되어 왔다. 지금까지 상업적으로는 3M, Emerson 등의 회사에서 대량생산, 연구되어 왔었는데 이 중 기술적으로 가장 진보된 연구는 미국 에너지성을 주축으로 개발되고 있는 Inertial Confinement Fusion(ICF) 분야의 저장 매체로 사용되는 유리 중공구체의 제조이다. 유리 중공구체를 가열하여 증수소나 삼중수소가 들어있는 고압의 용기 중에 넣고 장시간 방치하여 두면 유리구 내에 증수소 또는 삼중 수소가 확산되어 들어가는데 일단 확산된 이들 기체는 상압 하에서도 유리구 속에 채워져 있기 때문에 레이저 핵융합 실험용 저장 매체로 사용된다

[1]. 이러한 저장 매체로서의 유리 중공구체는 구형의 모양을 가지고 있어야 하며, 두께의 불 균일성은 3-5%이내의 것이 요구된다. 최근에는 극소전자 충전 시 고성능 Multi-Chip Module(MCM) 기판의 급증하는 수요를 충족시킬 저 유전율 물질로서 유리 중공구체가 개발되고 있으며, 의료 분야에서는 경량화가 요구되는 인공 유방과 정형 외과용 패드에 응용되고 있다. 또한 수심의 변화에 관계없이 일정한 부력과 단열의 효과가 있어 심해 잠수복과 단열 창틀의 용도로 사용되기도 한다 [2-4]. 이러한 중공구체의 제조 방법으로는 sacrificial core법, 에멀전/증발법, 그리고 노즐 반응기법 등이 있다[5]. Sacrificial core법은 주로 구형 고분자를 핵으로 선택하고 다양한 코팅 기술을 이용하여 이를 둘러싼 후 핵을 용매에 녹이거나 휘발시켜 제조하는 방법이며, 에멀전/증발법은 에멀전을 생성한 후, 용매를 모두 휘발시켜 중공구체를 생성하는 방법으로 열을 사용하는 단점이 있으며 물성의 제어도 쉽지 않다. 그 반면에 노즐 반응기법은 팽창제(blowing agent)를 사용하여 겔화나 분무 건조에 의해서 생성된 액적이나 분말을 수직의 가열로를 통과시켜 수증기로 내부에 구멍을 만들어내는 방법이다. 이 방법에 의해 균일한 크

[†]E-mail: khtaik@mail.hanyang.ac.kr

기의 중공구체 제조가 가능한데 특히, 분무 건조기를 이용할 경우, 피상 형태가 아닌 구형의 원료 입자를 얻을 수 있기 때문에 크기가 균일하고 두께가 일정한 중공구체를 얻을 수가 있다. Masaki 등[6]은 분무 건조에 의해 매우 얇은 두께를 가진 약 200 μm 크기의 TiO_2 중공구체를 제조하기도 하였다. 그러나 일반적으로 알려진 중공구체에 관한 정보는 대부분 유기 고분자 물질의 경우로 국한되어 있으며 유리 성분인 유리 중공구체의 경우에는 현재까지 그 용도의 개발이 극히 제한되어 있어서 기초적인 제조 기술을 축적하면서 그와 동시에 필요한 용도에 맞는 저렴하고 재연성있는 생산 방법을 개발하는 것이 매우 중요하다. 특히 국내에서는 이 분야의 제조 기술이 전무하며 기초 연구도 극히 미미한 상태이나 국의 동향을 검토해 보면 기존의 유리 중공구체가 일부 상업화되어 응용되고 있으며 특히 첨단 신소재용으로 응용될 수 있는 세라믹 중공구체의 경우는 활발한 연구가 진행되고 있다. 따라서 현 시점에서 볼 때 이 분야에 대한 기술 개발의 연구 및 상업화의 준비가 절실한 실정이므로 본 연구에서는 분무 건조 공정을 이용, 원료 입자를 만들고 이로부터 수지 보강용 유리 중공구체를 대량 생산하는 제조 공정의 개발을 위한 기초 연구로서 분무 건조의 다양한 제조 공정 변수를 파악하고 원료 성분인 boric acid의 조성비에 따른 유리 중공구체의 물성 변화와 그 상호 관계를 규명, 약 200 μm 크기의 구형인 유리 중공구체를 제조하고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 유리 중공구체의 반응 메커니즘

원료 입자가 초기에 열을 받으면 입자의 최 외각부터 안쪽으로 용융되면서 점도가 낮아진다. 동시에 기화할 수 있는 성분들이 내부에서 기체를 발생시켜 내부에서 외부로 일부 빠져나가고 나머지는 중공구체에 갇힌 상태에서 구를 팽창시켜주게 된다. 이때 용융된 유리의 점도는 20 cp 정도일 때 양호한 유리 중공구체가 제조되는 것으로 알려져 있다[7]. Fig. 1은 원료 입자가 유리 중공구체로 팽창하는 과정을 도식화한 것인데, 원료입자가 열을 받아 외각이 용융되면서 소결이 일어나고 이러한 소결로 인해 유리 층이 얇게 형성되기 시작한다. 그리고 계속적인 용융과 소결로 다공성이 없어지고 유리 층이 두꺼워짐과 동시에 유리 층 안에 갇힌 기체의 압력이 커져 안에서 밖으로 팽창해간다. 동시에 입자에는 표면 장력이 작용하여 완전한 구에 가깝게 된다[8].

2-2. R_2O 가 유리 중공구체 내의 유리 성분에 미치는 영향

Alkali metal silicate[(R_2O) $_x(\text{SiO}_2)_y$]는 유리 중공구체의 제조를 위해 사용되는 주원료 성분으로서 여기서 X는 1, Y는 0.5-5 그리고 R은 sodium(Na), potassium(K), lithium(Li)과 같은 알칼리 금속이다. 상기의 alkali metal silicate[(R_2O) $_x(\text{SiO}_2)_y$]의 구조식에서처럼 SiO_2 유리에 알칼리 산화물인 R_2O 가 첨가되면 유리 구조는 절단되며, 이때 Si^{4+} 이온은 오직 한 개의 O^{2-} 원자에만 결합, 형성되기 때문에 결과적으로 O^{2-} 이온을 통한 Si^{4+} 이온 상호간의 연결은 더 이상 발생하지 않게 된다. 하기의 (1) 식은 R_2O 의 R로서 sodium(Na)을 사용, SiO_2 유리에 첨가 시 유리 구조가 절단되는 과정을 보여준다[9-10].

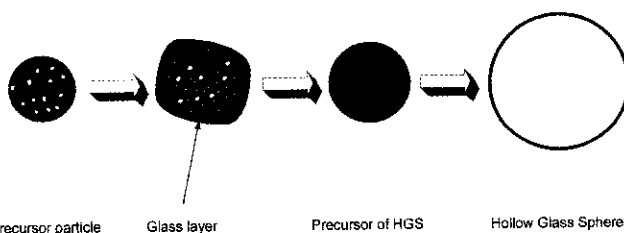


Fig. 1. Schematic diagram of the formation of hollow glass sphere.

화학공학 제38권 제4호 2000년 8월

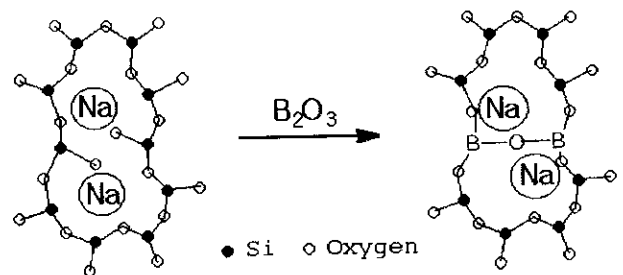
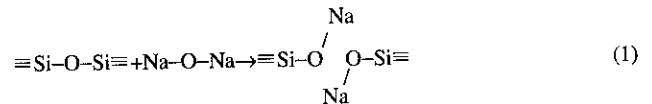


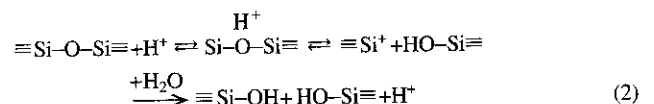
Fig. 2. Structure of alkali metal silicate replaced by B_2O_3 .



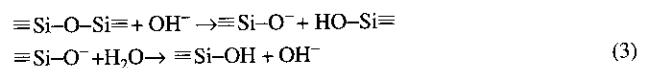
2-3. 불용제(B_2O_3)가 유리 중공구체내의 유리 성분에 미치는 영향
 SiO_2 와 R_2O 로 이루어진 유리에는 상기의 (1) 식에서와 같은 비 가교 산소가 존재하게 되는데, 여기에 불용제인 B_2O_3 를 첨가하게 되면 유리 구조 내에 $[\text{BO}_4]$ 의 사면체가 형성되어 SiO_2 를 B_2O_3 로 치환함에 따라 절단된 비가교가 재 연결되어 유리 구조가 강해지는 역할을 하게 된다. 따라서 불용제인 B_2O_3 는 실제적으로 화학적 내구성과 내열 충격성을 향상시켜주는 주요 구성 성분이다. Fig. 2는 불용제인 B_2O_3 가 첨가됨에 따라 유리 구조가 강해지는 과정을 보여주고 있다[11].

2-4. 화학적 내구성

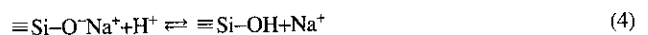
유리의 화학적 내구성이란 일반적으로 수용액이나 물에 대한 유리의 저항성을 의미한다. 이와 같은 거동은 개략적으로 두 가지 기본 반응인 용해 반응과 용출 반응으로 분류할 수 있으며, 유리의 특성(조성, 균질도, 표면처리 상태, 표면적 크기)과 용액의 특성(조성, 체적, 온도) 인자들이 고려된다. 석영유리 및 모든 SiO_2 는 다음 (2) 식과 같이 미량이나마 물에 용해되어 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 로 존재한다.



또한 규산염 유리는 아래 (3) 식과 같이 염기성 용액에 잘 용해되며, 마지막 항에서처럼 수분과 계속적인 반응을 하게 된다.



여기서 OH^- 이온은 촉매제로 작용하게 되며, 이 반응으로 인하여 망목 구조가 용해되어 유리 구조가 붕괴된다. 이와는 달리 규산염 유리가 산 용액과 접촉할 시에는 (4) 식에서 보듯이 유리 속의 알칼리 이온(Na^+)과 산 용액 중의 H^+ 이온과의 이온 교환이 발생하여 망목 구조 자체는 변하지 않게 된다.



이때 유리 속에는 $\text{Si}-\text{OH}$ 군이 형성되고 용액 속에는 H^+ 이온이 감소하여 pH값이 상승하는 원인이 된다. 이온교환 과정은 산성 용액의 침식에 의하며, 용액 중에서 용출되어 나오는 알칼리 함량이 시간의 1/2승에 비례한다[12]. 여기에 불용제인 B_2O_3 를 첨가하게 되면 유리의 화학적 내구성은 증가하게 된다[13].

3. 실험

본 실험 과정의 전체 흐름도가 Fig. 3에 나타나 있으며 시료와 원료

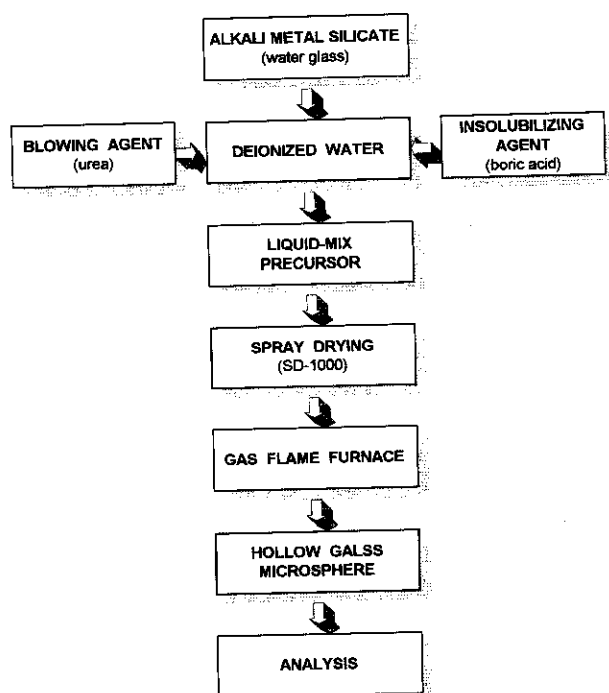


Fig. 3. Flow diagram of experimental procedure.

Table 1. Agents for preparing liquid-mix precursor

Agent	Water glass	Boric acid	Urea	Deionized water
Weight(g)	380	0, 10, 20 each	8	400

입자 제조, 실험 장치도 및 분석 방법은 다음과 같다.

3-1. 혼합 액상 전구체(liquid-mix precursor) 제조

주성분으로는 Na_2O 와 SiO_2 의 비가 1:3인 물유리(water glass) 3號($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Samchun Chem. Co.)를 사용하였으며, 불용제(insolubilizing agent)로 boric acid(Samchun Chem. Co.)를, 팽창제(blowing agent)로 urea(Samchun Chem. Co.)를 사용하였다. 혼합 액상 전구체를 제조하기 위해 사용된 시료의 양은 Table 1과 같다. 이중 boric acid의 변화량에 따른 유리 중공구체의 물성 변화를 조사하기 위해 boric acid의 양을 변화시켜 실험하였으며, 실험방법은 50-60 °C의 가열된 증류수 230 g에 boric acid(0 g, 10 g, 20 g)와 urea 8 g을 넣고 강하게 교반시켜 완전 용해시킨 후, 상기 시료를 물유리 380 g과 증류수 170 g이 완전 혼합된 용액에 천천히 첨가하면서 30 여분간 교반하여 혼합 액상 전구체를 제조하였다. 제조된 혼합 액상 전구체의 점도는 boric acid의 양이 20 g 이하일 때에는 그 양과는 무관하게 상온에서 대략 20 cp를 나타내었다.

3-2. 원료 입자(precursor particle) 및 유리 중공구체의 제조

로에 투입될 원료 입자를 제조하기 위해 상기에서 제조된 혼합액상 전구체를 분무 건조기를 이용하여 제조하였으며, Fig. 4에는 본 실험에서 사용한 분무 건조기의 장치도가 나와 있다. 원료 입자 제조에 사용된 혼합액상 전구체의 온도는 25 °C, 점도는 20 cp이었다. 또한, boric acid의 변화량에 따른 유리 중공구체의 물성 변화를 조사하기 위해 조성이 각각 다른 원료 입자를 1,150-1,200 °C의 로에 투입하여 실험을 하였다. Van der Waals 인력과 공기 중 수분의 영향으로 인해 생기는 원료 입자의 응집 현상을 해결하기 위해 입자를 초음파 분산시켰으며, 또한 공기 중 수분의 영향을 최소화하기 위해 로에 투입되기 바로 직전까지 원료

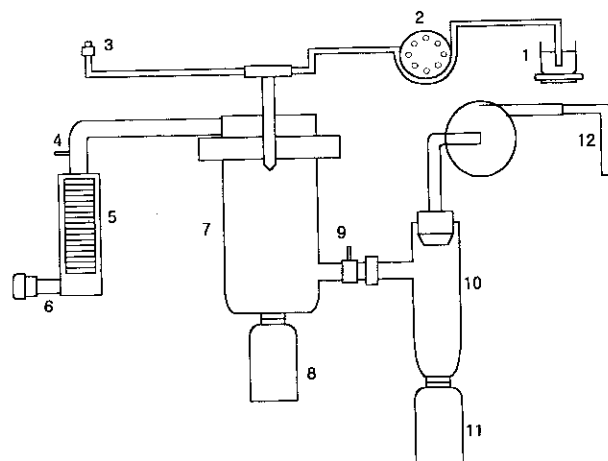


Fig. 4. Spray dryer for spraying the liquid-mix precursor.

1. Sample stirring plate
2. Pump for sample
3. Air supplying port for sample
4. Inlet temperature sensor
5. Heater
6. Air supplying port for heating
7. Evaporating tube
8. Separator
9. Outlet temperature sensor
10. Cyclone
11. Receiving flask
12. Blower exhaust port

입자를 진공 건조기에 보관하였다. 원료 입자 제조와 로를 통한 중공구체 제조는 연속 공정이 가능하나 본 실험에서는 연속적인 원료 투입 장치를 갖추지 못한 관계로 두 단계로 나누어 실험을 실시하였다.

3-3. 로(furnace) 및 주변장치

유리 중공구체를 제조할 때 가장 중요시되는 공정 변수로는 로의 온도와 로에서 원료 입자의 잔류 시간이다. 이러한 공정 변수를 고려, 최소 1,200 °C의 온도를 견딜 수 있는 시멘트와 단열재를 사용하여 로를 제작하였다. 유리 중공구체 제조에 사용된 로의 장치도는 Fig. 5에 나타나 있다. 원료 입자의 잔류 시간이 1-2초 정도인 로 제작을 위해 로의 높이를 120 cm, 내경을 16 cm로 하였으며, 1,200 °C의 고온을 유지하기 위한 연료로 LPG와 산소를 혼합하여 로의 하부에서 가열하였다. 부대 설비로는 집진 장치와 원료 입자를 로 내부로 투입하기 위해 스테인레스 스틸 관으로 된 원료 투입장치를 로의 1/2지점에서 사선으로 설치하였다. 그리고 원료 입자를 분산시키며 투입할 수 있는 운반 가스로는 일반 질소를 사용하였으며 온도계는 로의 상부 1/4 지점에 위치시켜 온도를 측정하였다.

3-4. 유리 중공구체의 분석

Boric acid의 조성에 따른 유리 중공구체의 화학적 내구성을 분석하기 위해 내수성, 내산성, 내알칼리성 분석을 하였다. 내수성 분석은 25 °C의 증류수 40 g에 boric acid의 조성비가 다른 유리 중공구체 0.2 g을 각각 1시간 동안 넣고 pH 변화를 관찰함으로써 수행하였다. 내산성 분석과 내알칼리성 분석은 25 °C의 0.01 N HCl 용액과 0.01 N NaOH 용액에 boric acid의 조성비가 다른 유리 중공구체 0.2 g을 각각 6시간 동안 넣고 pH 변화를 관찰함으로써 수행하였다. 로에 투입되는 원료 입자의 형상과 회수된 생성 입자가 구형인지 그리고 속이 빈 중공구인지 확인하기 위하여 SEM 사진을 통하여 분석하였으며, 입자 크기와 입도 분포를 알아내기 위하여 SEM 사진과 함께 Image analyzer(Q520, Leica Co.)로 평균 크기와 입도 분포를 분석하였다. 유리 중공구체의 파쇄 강도(crush strength)를 조사하기 위하여 Universal Testing Machine(EXT 62 LOE, United Co.)으로 부피 감소에 따른 힘을 그래프로 나타내어 강도를 비교 분석하였다.

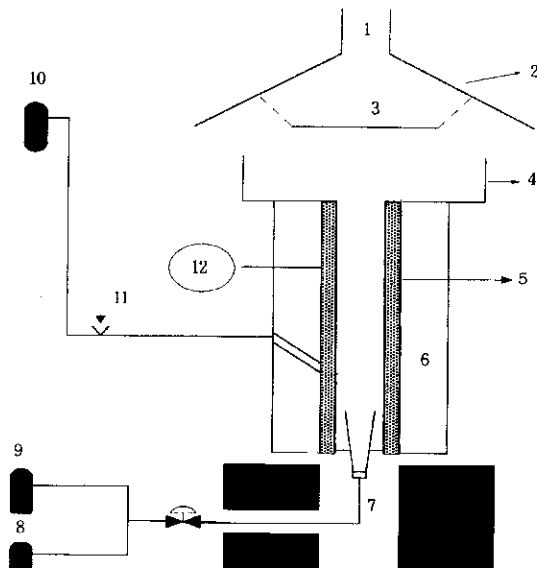


Fig. 5. Apparatus for producing Hollow Glass Sphere.

1. Vent
2. Guard
3. Obstacle plate
4. Collector
5. Refractory
6. Castable
7. Torch burner
8. LPG
9. O₂
10. N₂
11. Particle inlet
12. Thermocouple

4. 결과 및 고찰

4.1. 혼합 액상 전구체 제조시 점도의 변화

SiO₂와 R₂O로 이루어진 유리는 비 가교 산소가 존재하는데, 불용제인 B₂O₃의 첨가에 따라 유리 구조 내에 [BO₄]사면체가 형성되며, 이때 전자가 보충은 인접한 R⁺이온들에 의하여 이루어진다. 따라서 SiO₂를 B₂O₃로 치환함에 따라 절단된 비가교가 재 연결되어 유리의 점도가 상승하는 효과를 초래한다. 이러한 현상은 모두 B₂O₃의 배위 전환으로 인하여 일어나는 현상이다. 결과적으로 불용제인 boric acid는 화학적 내구성과 내열 충격성을 향상시켜주는 주요 구성 성분으로, 질화가 발생하지 않는 범위 내에서 boric acid의 첨가 가능한 최대 양을 결정하기 위해 물 유리 380g에 boric acid를 서서히 투입하여 교반하는 실험을 반복한 결과 boric acid의 양이 20g일 때 상기 조건을 만족하였다. Boric acid의 양이 20g일 때를 최대의 조성으로 하고 20g이하의 점도를 회전원통 점도계(Model DV-III, Brookfield)를 이용하여 측정한 결과 boric acid의 조성에 무관하게 19-20 cp를 나타냈다. 이러한 결과는 B₂O₃에 비해 알칼리 함량이 낮을 경우 B₂O₃와 알칼리 이온이 인접하게 되어 비 가교 절단부가 형성되지 않고 망목 구조가 강해지게 된다. 그리고 결과적으로 알칼리 산화물의 역할을 감소시켜 점도가 상승하게 된다. 그 반면 알칼리 함량이 높을 경우, 점도에는 커다란 영향을 미치지 않게 되는데, 이는 비 가교 절단부는 형성되지만 그 수가 절대적으로 적기 때문인 것으로 추정된다.

4.2. 원료 입자에 영향을 미치는 분무 건조기의 운전조건

분무 건조기를 이용한 원료입자 제조에서 원료 입자의 형태와 물성에 영향을 주는 변수들은 혼합액상 전구체를 분무 건조기에 투입하는 유량과 점도, 혼합액상 전구체를 분무하는 공기의 분무 압력, 그리고 입구 온도와 출구 온도 등이 있다. 먼저 혼합액상 전구체에서 boric acid의 조성이 20g 이하일 때에는 그 조성에 무관하게 상온에서 대략 20

cp의 점도를 나타냈다. 따라서 분무 건조에서 중요 인자 중의 하나인 시료의 점도는 일정한 변수로 얻을 수 있었다. 그리고 분무 건조기의 여러 공정 인자들 중에서 우선 입구 온도와 출구 온도를 고려하였다. 입구 온도를 최고 온도인 200-250 °C로 일정하게 유지시키고 출구 온도를 60 °C에서 100 °C로 변화시켜가며 실험한 결과, 출구 온도가 60 °C일 때는 입자의 생성이 이루어지지 않았고, 입자끼리의 응집이 발생, 커다란 덩어리 형태를 유지하여 로에 투입할 수 없었다. 그리고 약 80 °C에서는 완전한 건조가 일어나지 않아 찌그러져 있는 입자의 형태를 보였다. 그러나 입구 온도의 최대치인 100 °C에서는 주로 5-10 μm의 solid 입자가 생성되었고 그중 일부는 10-40 μm의 상대적으로 큰 입자가 생성되었는데 이는 일부 방울에 갇혀있던 물과 암모니아가 기화하면서 부풀어진 것 또는 큰 액적들에 의해서 발생된 것으로 추정된다. 유리 중공구체를 만들기 위해 로에 투입되는 원료입자는 완전 건조되어, 하나의 입자 형태를 가져야 하기 때문에 분무 건조 시, 최적의 온도 조건은 입구 온도와 출구 온도가 각각 200-250 °C와 100 °C임을 확인할 수 있었다. 다음으로 혼합액상 전구체를 분무 건조기에 투입하는 유량 변수는 투입 유량이 많아지면 사이클론을 통해 얻어지는 원료 입자의 양은 많아지나 출구 온도가 100 °C이하로 낮아져서 최적의 원료 입자를 얻을 수 없었으며 반대로 투입 유량을 적게 하면 출구 온도 조절은 용이하나 많은 양의 원료 입자를 얻지 못하였다. 따라서 출구 온도가 100 °C로 유지되면서 많은 양을 얻을 수 있는 최적의 투입 유량을 반복 실험한 결과 투입 유량이 약 700 ml/h일 때 최적 유량 조건임을 확인할 수 있었다. 그리고 마지막으로 혼합액상 전구체를 분무하는 공기의 분무 압력은 분무 압력이 낮으면 노즐 출구에서 혼합액상 전구체와 고온상태의 건조 공기와의 순간적인 접촉으로 인하여 질화가 발생, 노즐 막힘 현상이 나타난다. 그리고 분무 압력이 높으면 높은 압력으로 인해 액적의 입도가 상대적으로 작아져 사이클론을 통해 얻어지는 원료입자가 적정 크기보다 작아져 로에 투입할 수가 없다. 따라서 최적의 분무압력 조건을 조사하기 위해 반복 실험하였으며 그 결과 분무 압력이 100 kPa인 조건이 최적의 조건임을 찾을 수 있었다. 이상의 결과를 통해 얻어진 분무 건조기의 최적운전 조건은 Table 2와 같다.

4.3. Boric acid의 조성에 따른 유리 중공구체의 화학적 내구성 변화

Boric acid의 변화량에 따른 내수성, 내산성, 내알칼리성 변화를 실험해 본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 먼저 내수성 실험의 경우 Fig. 6에서처럼 boric acid의 양이 증가할수록 pH 값이 감소됨을 볼 수 있는데, 이는 유리 중공구체가 순수한 물에 의해 침식될 경우 알칼리와 H⁺이온간의 이온 교환 과정에 의해 지배되어 물 속의 H⁺이온이 유리 속으로 들어가고 대신 알칼리 이온이 이온 교환되어 알칼리성이 높아져 유리의 망목 구조를 파괴시키기 때문이다. 따라서 boric acid의 양이 많이 첨가된 유리 중공구체일수록 알칼리와 H⁺이온간의 이온 교환 과정이 억제되기 때문에 pH 값이 낮아진 것으로 사료된다. 또한 이러한 내수성 실험은 Table 3에서 보는 바와 같이 boric acid의 양이 증가할수록 물에 의해 침식된 유리 중공구체의 질량은 감소함으로써 내수성이 증가함을 확인할 수 있었다. 다음으로 내산성 실험의 경우 Fig. 7과 같이 boric acid의 증가에 따라 pH값은 낮아져 내산성이 향상됨을 볼 수 있는데, 이는 유리 속의 알칼리 이온(Na⁺)이 산 용

Table 2. The optimal operating conditions of the spray dryer for preparing precursor particles

Spray air pressure	100 kPa
Viscosity of sample	20 cp
Sample flow rate	700 ml/h
Inlet temperature	200-250 °C
Outlet temperature	100 °C

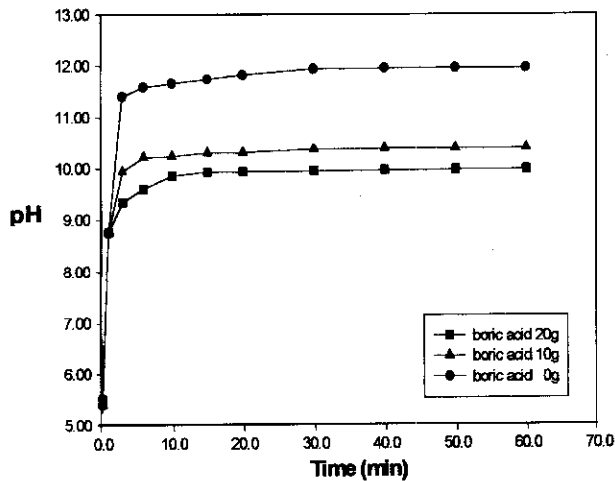


Fig. 6. Water resistance in accordance with boric acid composition.

Table 3. Weight of the HGS melting in water

Boric acid(g)	20	10	0
Weight(g) of the HGS melting in water	0.002	0.006	0.040

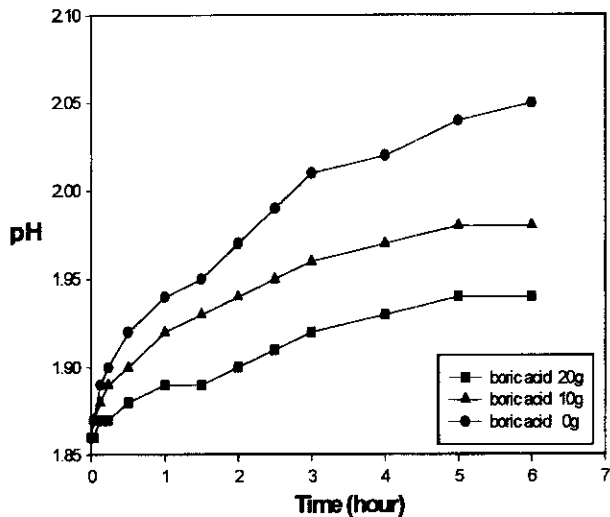


Fig. 7. Acid resistance in accordance with boric acid composition.

액 중의 H^+ 이온과 이온 교환이 발생하여 망목구조 자체는 변하지 않게 되고 H^+ 이온이 감소하여 결과적으로 pH값이 덜 상승하기 때문인 것으로 사료된다. 마지막으로 Fig. 8은 내알칼리성 실험의 결과로서 일반적으로 알칼리 용액에 의한 침식은 Si-O-Si 결합 자체를 붕괴시키며, 적절한 조건하에서는 저 분자의 용해성 규산 음이온도 형성될 수 있는데 그 결과로서 boric acid가 증가할수록 pH값은 증가하여 내알칼리성이 향상됨을 알 수 있었다. 결과적으로 이상의 내구성 실험을 통하여 boric acid의 조성비가 높아지면 망목 수식이온인 Na 이온이 용출되지 못하게 가교가 형성되어, 그 조성비가 높은 유리 중공구체는 내수성, 내산성, 내알칼리성 등 모든 화학적 내구성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

4.4. Boric acid 조성에 따른 유리 중공구체의 입경과 파쇄강도 변화

Table 4와 Fig. 9에서 보는 바와 같이 boric acid의 조성이 20g인 경우, 평균 입경은 237 μm 로서 boric acid의 조성이 10g인 경우(479 μm)보다 작은 결과를 보였는데 이는 boric acid의 조성이 클수록, 유리 내

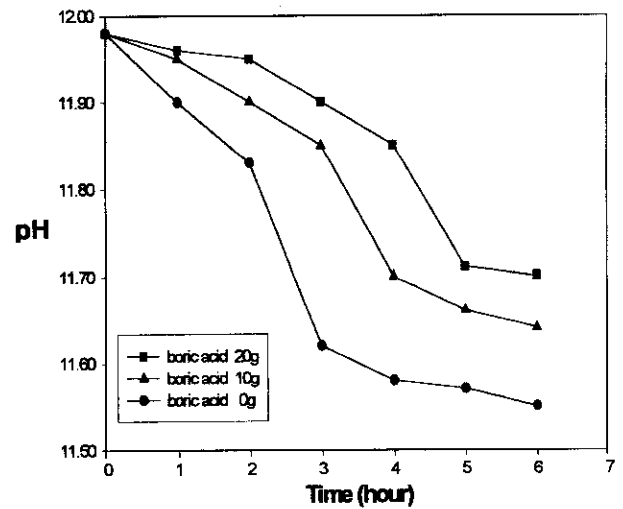


Fig. 8. Alkali resistance in accordance with boric acid composition.

Table 4. HGS mean size according to boric acid composition

Boric acid(g)	20	10	0
Mean size of HGS(μm)	237	479	263

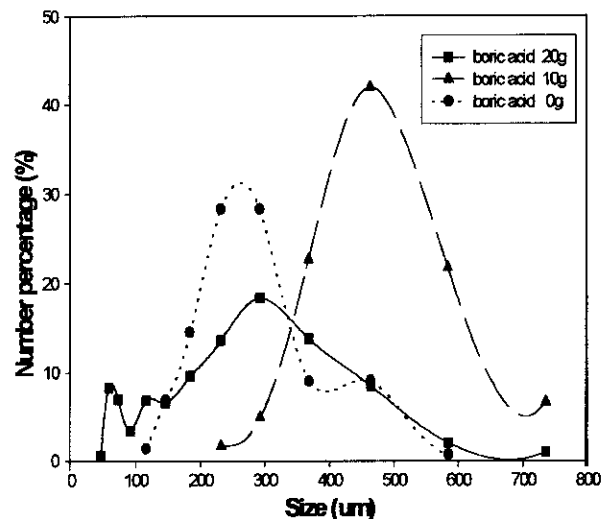


Fig. 9. Comparison of HGS size distribution according to boric acid composition.

부의 망목 구조상에서 B 원소로 인해 형성된 가교의 영향으로 가스 성분의 팽창억제 역할이 커지게 되기 때문이다. 그리고 또한 boric acid의 성분이 없는 경우에는 망목 구조상에서 비 가교 절단 부에 의한 가스 성분의 팽창 시, 팽창 억제 역할을 할 수 없게 되어 팽창 중 터져서 큰 입자가 작은 입자들로 변한 것으로 예상되며, Fig. 10(a)의 SEM 사진에서 깨짐 현상을 발견할 수 있었다. Fig. 10(b)는 깨진 중공구체의 확대 사진으로 속이 비어있는 구형의 입자가 생성되었음을 확인할 수 있었다. Boric acid의 조성이 20g일 때의 유리 중공구체 SEM 사진 [Fig. 10(c), (d)]에서도 속이 빈 구형의 입자가 생성되었음을 확인할 수 있었으며, 깨진 정도는 (a)와 비교 시, 덜 발생됨을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 11은 boric acid의 조성에 따른 파쇄 강도의 그래프로서 boric acid의 양이 증가할수록 파쇄 강도가 증가함을 볼 수 있었으며, 이로 인해 boric acid가 증가함에 따라 유리 중공구체의 강도는 향상됨을 확인할 수 있었다.

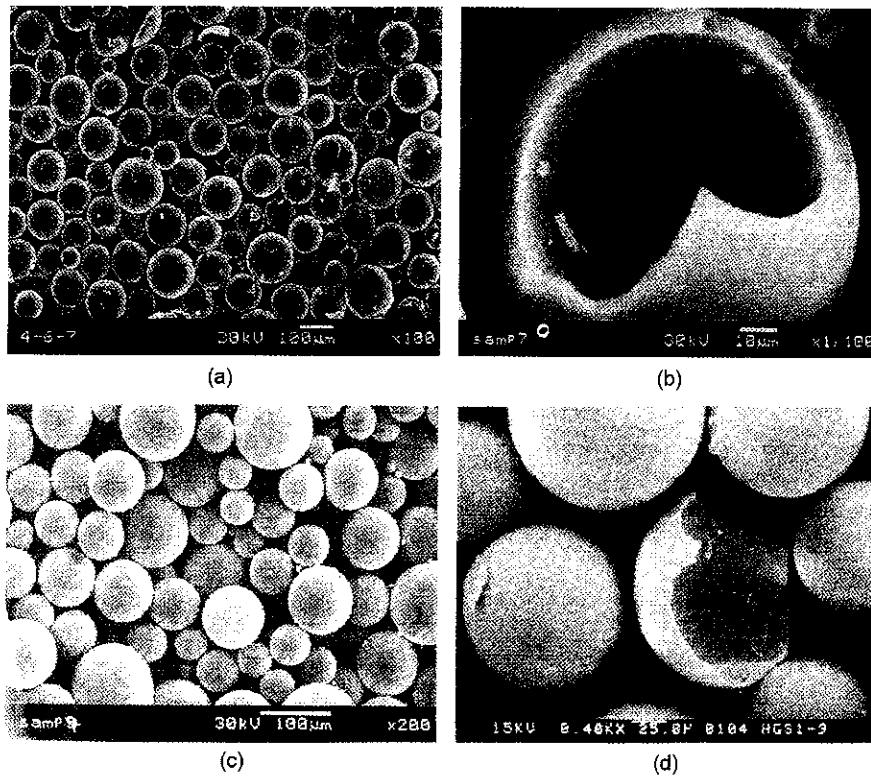


Fig. 10. SEM photographs of the particles.

(a, b) boric acid composition: 0 g, (c, d) boric acid composition: 20 g

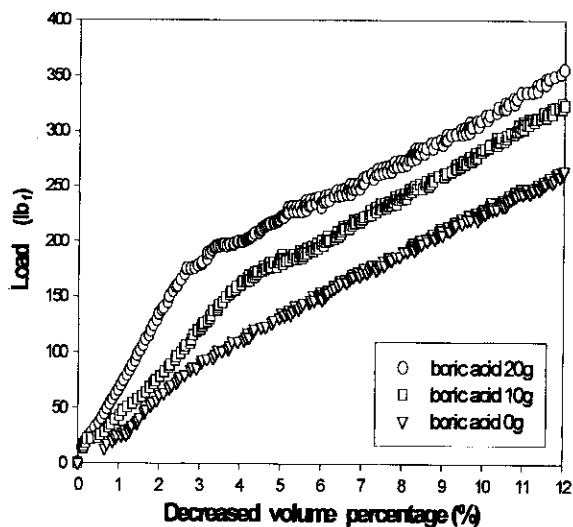


Fig. 11. Crush strength according to boric acid composition.

5. 결 론

분무 건조법을 이용, 원료 입자의 제조 시 분무 건조기의 운전 조건과 boric acid의 변화량에 따른 유리 증공구체의 내구성과 파쇄 강도 및 평균 입경을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 주요 원료성분인 boric acid는 화학적 내구성(내수성, 내산성, 내알칼리성)과 파쇄 강도에 대해 중요한 영향을 미치는 인자임을 확인하

였으며, 그 조성비가 증가할수록 화학적 내구성 및 파쇄 강도가 증가함을 확인할 수 있었으며, 평균 입경은 증가한 후 일정량(20 g) 이상에서는 감소하는 결과를 보여 주었다.

(2) 평균 입경이 200-300 µm 크기인 구형의 유리 증공구체를 제조하는 데에 필요한 분무 건조기의 운전 조건은 시료 투입 유량이 700 ml/h, 분무 압력이 100 kPa, 입구 온도는 200-250 °C, 그리고 출구 온도는 100 °C일 때였다.

(3) 분무 건조기를 이용한 증공구체 제조 시 에멀전/증발법과 같은 다른 방법 및 동일 제조 방법에 의한 결과(구형, 입경)와 유사한 증공구체를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- Hendricks, C. D.: U.S. Patent, 4, 133, 854(1979).
- Hudock, J. S.: U.S. Patent, 3, 866, 373(1975).
- Lynch, H. W.: U.S. Patent, 3, 986, 213(1976).
- Jonnes, N.: U.S. Patent, 3, 660, 849(1972).
- Wilkox, D. L. and Berg, M.: *MRS Symp. Proc.*, **372**, 3(1995).
- Masaki, I., Takayoshi, S. and Mamoru, W.: *Chem. Mater.*, **10**, 3780(1998).
- Howell, P. A.: U.S. Patent, 4, 391, 646(1983).
- Lee, K. H. and Kim, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 5(1998).
- Zachariasen, W. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 317(1932).
- Weyl, W. A.: *Centr. Glassceram. Res. Inst. Bull.*, **22**, 511(1975).
- Scholz, H.: *Glas Natur Struktur und Eigenschaften*, **17**, 260(1964).
- Newton, R. G.: *Glass Tech.*, **26**, 21(1985).
- Bunker, B. C.: *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 226(1986).