Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 12, No. 1 (2002) 56-61

Fabrication of porous clay ceramics using surfactant

Yun Ju Kim† and Ok Jin Bae

Department of Ceramic Engineering, Dong Shin University, Naju 520-714, Korea

(Received November 27, 2001)

Abstract Porous clay ceramics was fabricated using the surfactant as a foaming agent in the secondary-clay produced at Young-Am area in Chun-Nam province. The concentration of surfactant in ceramic slurry was the key factor controlling the pore characteristics and physical properties of the porous ceramics. The more increase of the surfactant concentration increase the more foaming ability and the stability of foamed layer were improved, but the foaming ability was limited within 6.0 wt% of surfactant because the initial viscosity of the slurry increased with increasing the amounts of surfactant. The formed specimen were sintered at both 1150°C and 1200°C, the porous ceramics showed 0.9 of specific gravity, 50 % of water absorption, 45 % of apparent porosity, 14 % of shrinkage and 70 kgf/cm^2 of compressive strength.

Key words Porous ceramics, Surfactant, Foaming ability

계면활성제를 이용한 점토질 다공체 세라믹스 제조에 관한 연구

김윤주†, 배옥진

동신대학교 공과대학 세라믹공학과, 나주, 520-714

(2001년 11월 27일 접수)

요 약 전남 영암산 이차점토 출발원료에 계면활성제를 사용하여 고농도의 slurry를 발포시킨 후 성형하여 다공질 세라믹스를 제조하였다. slurry에서의 계면활성제 농도변화는 다공질 세라믹스의 기공변화 및 물리적 특성을 제어하는 중요한 요인이었다. 발포용 slurry의 농도는 발포제인 계면활성제 농도가 증가할수록 발포력과 포말층의 안정도는 향상되었으나, 6.0 wt% 농도 이상에서는 계면활성제 양이 많아짐으로써 초기 slurry의 점도가 높아져 발포력이 좋지 못했다. 성형시편을 1150°C와 1200°C 온도에서 소성하였고, 그 결과 부피비중은 약 0.9, 흡수율은 45 %, 겉보기 기공율은 50 %, 수축율은 14 % 그리고 압축강도는 70 kgf/cm^{2}인 다공질 세라믹스를 제조할 수 있었다.

1. 서 론

다공질 세라믹스는 유기나 금속재료에 비해 내열, 내식성이 우수하여 고온, 내식성이 요구되는 분야인 건축재료, 생활용품, 자동차용품, 산업분야 등에 사용되고 있으며 최근에는 세공의 물리, 화학적 성질을 정밀하게 제어하여 고기능성 분야인 화학 물질의 분리, 정제, 이온교환, 촉매작용, 화학반응 분야로의 이용이 점차 확대되고 있다[1-3].

일반적으로 다공질 세라믹스는 분말형태의 세라믹 원료로부터 제조하는데, 각 제조방법에 따라 기공구조의 특성 및 크기가 달라지므로 각 용도에 맞는 제조방법을 택해야 한다. 다공질 세라믹스를 제조하는 방법으로는 중합체 스폰지 방법, 소성온도를 조절하여 구성입자 사이의 간극을 이용하는 방법, 발포제나 유기물을 혼합하여 이들이 차지하고 있는 공간을 이용하는 방법, 동결건조법을 이용하는 방법, slurry 발포하여 포말 중의 기포를 기공으로 이용하는 방법 등이 있다[1, 4-9].

상기의 방법에서 중합체 스폰지 방법은 주로 망상형 다공체를 제조하는 방법으로 제조된 다공체의 물성은 우수하지만, 다양한 형상의 다공체를 제조하기는 어렵다. 다음으로 소성온도를 조절하여 구성입자 사이의 간극을 이용하는 방법은 입자의 크기와 충전법에 따라 형성되는 기공의 크기와 기공율이 결정되므로 비교적 다공체 물성을 쉽게 제어할 수 있는 장점은 있으나, 기공율의 한계가 있다. 발포제나 유기물을 혼합하여 이들의 공간을 이용하는 방법은 제조공정이 간단하고, 부피비중은 낮지만, 기공크기를 제어하는데 한계가 있다. 동결건조법을 이용한 방법은 출발원료를 다공질 미립자로 성형하는 것인데, 어느 정도의 기계적 강도를 갖는 가압 조건을 찾는데 어

†Corresponding author
Tel: +82-61-330-3185
Fax: +82-61-330-2909
E-mail: yjkim@white.dongshinu.ac.kr

려움이 있다. 마지막으로 slurry를 발포하여 포말중의 기포를 기공으로 이용하는 방법은 출발원료의 제약이 적고 소성체의 기공율 조절이 용이하고, 원하는 모양이나 망상형 다공체도 제조할 수가 있다.

이와 같이 제조방법이 개발됨에 따라 다공질 세라믹스는 여러 산업분야에서 이용도가 점차 확대되고 있으나, 다양한 용도를 갖는 다공체의 출발원료 및 물성에 관한 연구는 드물다[8].

본 연구에서는 영암 지역에서 산출한 이차점토를 포말중의 기포를 기공으로 이용하는 방법으로 slurry에 계면활성제를 첨가하고 발포시켜, 다공체를 제조하였다. 농도에 따른 물리적 특성을 측정하고, 열처리 온도 및 발포시간 등의 변화를 측정하였다. 또한 SEM에 의해 제조된 시편의 단면을 관찰하였고, 압축강도를 측정하는 한편, 다공질 세라믹스 제조방법과 발포시의 계면활성제의 농도변화에 따른 기공변화와 물리적 특성에 관하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험공정도

본 연구의 실험공정도는 다음 Fig. 1과 같다.

2.2. 원료 및 Slurry 제조

영암 지역에서 산출한 이차점토를 출발원료로 하여 Fig. 1과 같이 다공질 세라믹스를 포말법으로 제조하였다. 제조공정은 slurry제조, 발포, 성형, 건조 및 소성공정으로 이루어지고, slurry는 이차점토를 증류수와 2~3시간 정도 magnetic stirrer로 분산시켰다. 제조한 slurry의 농도는 점토 60 vol%이었다.

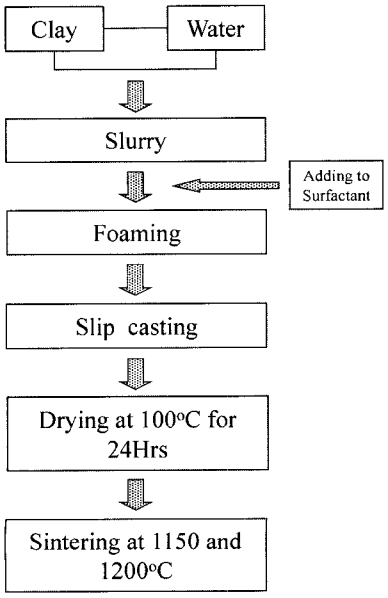


Fig. 1. Flow chart for the fabrication process of porous ceramics.

2.3. Slurry의 발포 및 성형, 건조, 소성

먼저 포말을 형성하는 방법에는 분산법(dispersion process)과 농축법(condensation process) 두 가지가 있다[10-14]. 분산법(dispersion process)은 연속적인 액체상 속에 교반이나 모세관 튜브를 이용하여 직접 기체를 넣어 포말을 형성하는 방법이고, 농축법(condensation process)은 온도나 압력을 조절하여 연속적인액체상 속에 기체를 석출시키는 방법이다. 맥주의 거품이나 포말 소화기는 농축법에 의한 포말형성의 대표적인 예이다.

본 실험에서는 slurry의 발포는 외부로부터 공기를 강제 유입하는 분산법을 시도했으나 발포되는 공기방울의 크기가 커서 모세관 tube의 hole과 입자층 사이의 간격을 불균일하게 형성되는데서 기인되는 성형의 어려움이 있어서 Hot plate 기능을 갖는 magnetic stirrer를 이용하여 상온에서 110°C까지 승온시키면서 교반하여 발포시켰다. 이 때 발포첨가제로는 시약급을 쓰지 않고, 주변에서 흔히 구할 수 있는 음이온 계면활성제인 분말세제(하이타이)를 이용하였다. 또한 slurry의 계면활성제농도는 0.5~13 wt%를 첨가하였다. 여기에서 slurry의 발포력은 일정량의 포말이 형성되는데 소요되는 시간을 측정함으로서 평가하였다. 그리고, 발포된 slurry는 ϕ50 mm, 깊이 3 cm의 원통형 석고 mold에 주입한 후 탈형 시키고 slip casting 방법으로 성형하였다.

성형·건조한 시편의 소성 공정은 Fig. 2와 같이, 승온속도는 3°C/min, 각 소정온도에서의 유지시간은 1 hr으로 하고, 5°C/min로 실온까지 냉각하였다.

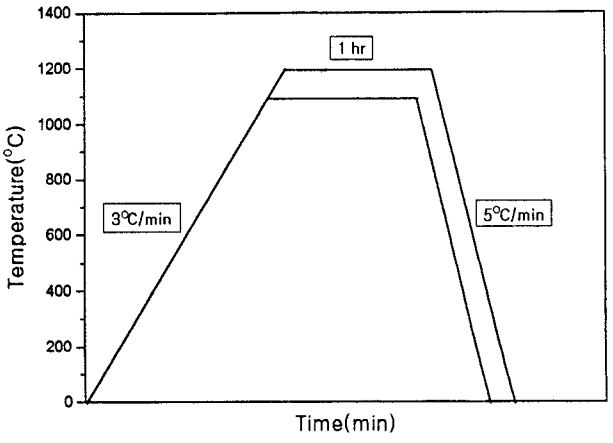


Fig. 2. Heat treatment schedule.

2.4. 분석 및 측정방법

원료의 화학성분은 프랑스 JY38+의 ICP에 의한 분광분석법으로 정량분석 하였고, 1000°C에서의 가열감량을 KS E 3807에 의하여 측정하였다. 또한 XRD 분석은 일본 Rikagu사의 30 KV, 15 mA, scan speed = 10° deg/min, 2θ = 5~70°의 조건으로 측정하였고, 입도 분석은 Micromeritics사의 model mastertech 51와 sedigraph 5100에 의하여 0.1~100 μm 범위에서 측정하였다. 그리고 slurry의 점도는 Brookfield의 model DV-II- Viscometer에 의하여 실온에서 측정하였다. 시편의 미세구조관찰은 JEOL사의 JSM-5200 주사전자현미경에 의해 소성 된 시편의 단면 미세구조를 확인하였고, 압축강도 측정은 가압축 방향으로 25 mm/s의 속도로 가압하여 단위면적당 하중의 변화를 측정하였다. 소성 된 시편의 흡수율, 부피비중, 겉보기 기공율 및 소성 수축율 등의 물성은 KS L 3114에 의하여 측정하였다

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 원료의 특성 조사

Table 1은 원료의 화학분석을 나타낸 것이다. Table 1에 나타난 바와 같이 출발원료는 Fe_2O_3 1.25 %, K_2O 2.45 %, Al_2O_3 25.9 % 등으로 나타나 국내산 점토의 일반적인 함량의 범위를 보여주고 있고 Fig. 3의 XRD 분석 결과에

Table 1
The chemical compositions of raw material

Chemical compositions (%)									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Ig.loss	Total
57.8	25.9	1.25	0.29	0.34	2.45	0.26	0.40	11.3	99.99

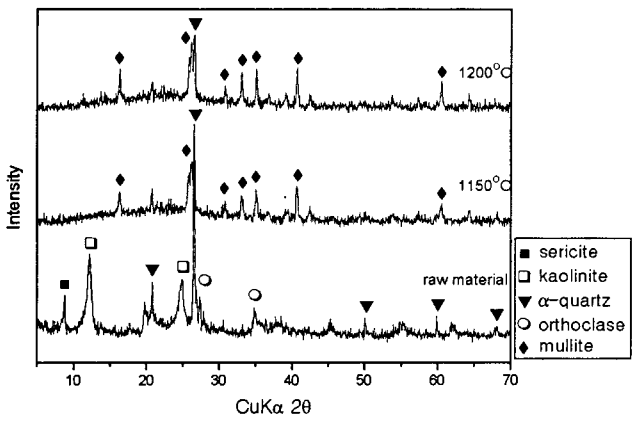


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of raw material and heated at 1150°C and 1200°C.

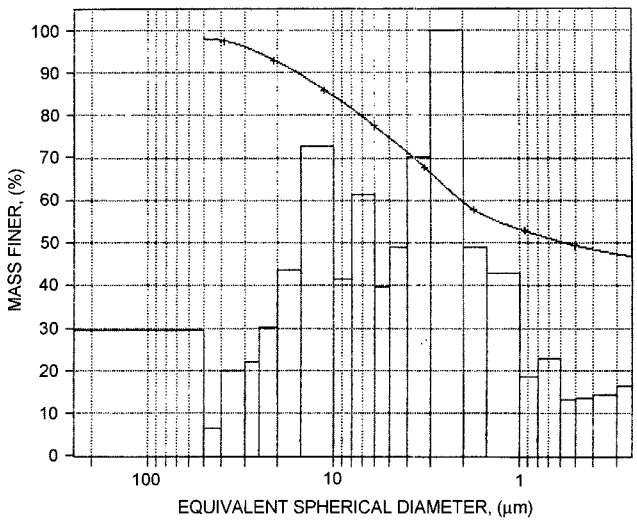


Fig. 4. Particle size distribution of raw clay.

서는 원료에서 sericite, kaolinite, orthoclase 및 α-quartz peak가 확인되었고, 1150°C와 1200°C에서는 α-quartz peak는 감소하고 mullite가 생성되었음을 볼 수 있었다.

3.2. 원료의 입도 분석 및 분산 slurry의 특성[10]

Fig. 4는 발포용 slurry를 구성하는 입자의 입도 분포 곡선이다. 본 실험에서 출발원료의 평균 입도는 약 3 μm로 나타났는데, slurry의 원료입자는 다공질 세라믹스의 골격(strut)을 형성하므로 입자의 크기가 증가할수록 일반적으로 기공크기는 증가하게 된다. 따라서, 본 실험에서 다공질 세라믹스를 제조하는데 발포되는 기공크기에 미치는 입자크기의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

일반적으로 분산 slurry의 점도가 낮을 경우 발포력은 좋으나 형성된 포말의 안정성이 낮아지는 반면 점도가 높을 때는 발포의 형성이 취약하다. 따라서 발포공정에는 적절한 점도의 slurry가 필요하게 되는데[4], 본 실험에서는 slurry의 점도를 약 100 cp로 조절하였고 이때의 slurry는 점토 60 vol%의 농도였다.

3.3. 계면활성제 농도에 따른 발포 slurry 특성

Fig. 5는 계면활성제 농도에 따른 slurry의 발포시간을 나타낸 것이다. 이 때 발포시간은 초기 slurry의 2배가 되는 포말량이 형성되는데 소요시간을 말한다[10]. 발포시간을 초기 slurry의 2배가 되는 시간으로 고정한 이유는 농도가 낮은 경우 2배 이내의 발포력을 나타내었고, 농도가 높아도 3배를 넘지 못했기 때문이다.

Slurry의 발포시간은 계면활성제의 농도가 6.0 wt% 때까지 감소함을 알 수 있다. 즉 농도가 6.0 wt%(발포시간 약 13분)까지는 농도가 증가함에 따라 slurry의 표면장

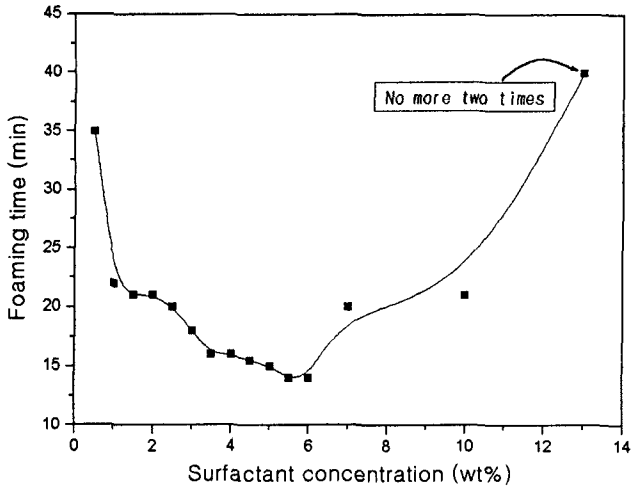


Fig. 5. Foaming time of slurry as a function of surfactant.

력이 감소하였기 때문이다. 그러나 그 이상에서는 발포 시간이 증가하였고, 13 wt%에서는 발포량이 초기 slurry의 2배가 되지 못하였는데, 그것은 6.0 wt% 이상에서는 계면활성제의 양이 많아짐으로써 초기slurry의 점도가 높아졌기 때문이다. 따라서 본 연구에서의 초기slurry 점도에 영향을 거의 주지 않고, 최적의 포말량을 주는 계면활성제의 농도는 6.0 wt%로 확인되었다.

3.4. 시편의 특성조사

Fig. 6은 계면활성제 농도에 따른 각 온도별 시편파단면의 SEM 사진이다. Fig. 6의 (a), (b), (d) 및 (e)는 계면활성제의 농도 1, 3, 6 및 13 wt%일 때 형성된 다공체 시편을 1200°C의 온도로 소성한 것이고, Fig. 6의 (c)는 계면활성제의 농도 6 wt%의 시편을 1150°C로 소성한 결과이며, Fig. 6의 (f)는 계면활성제의 농도 6 wt%일 때의 건조시편 사진이다. 계면활성제농도가 1 wt%에서 6 wt%로 증가함에 따라 기공크기는 다소 작아졌고, 기공사이의 거리는 더 가까워졌다. 본 연구에서 최적의 포말량이 형성되는 6.0 wt%에서의 기공크기는 약 100~ 250 μm였다. 6.0 wt% 넘는 13 wt%의 농도에서는 기공크기가 증가하고 있고 기공들 사이의 거리가 멀어졌는데, 이것은 과량의 계면활성제가 첨가되어 초기 slurry의 점도가 높아져서 slurry에서의 발포력이 저하되기 때문인 것으로 사료된다. 건조 시편에서는 Fig. 6(f)에서 나타난 바와 같이

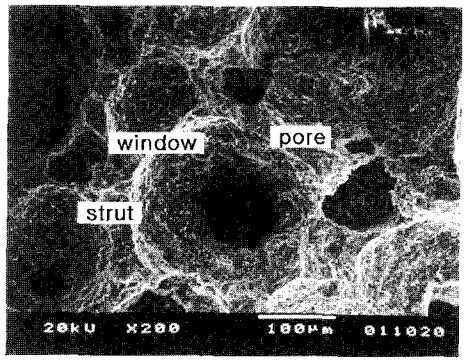
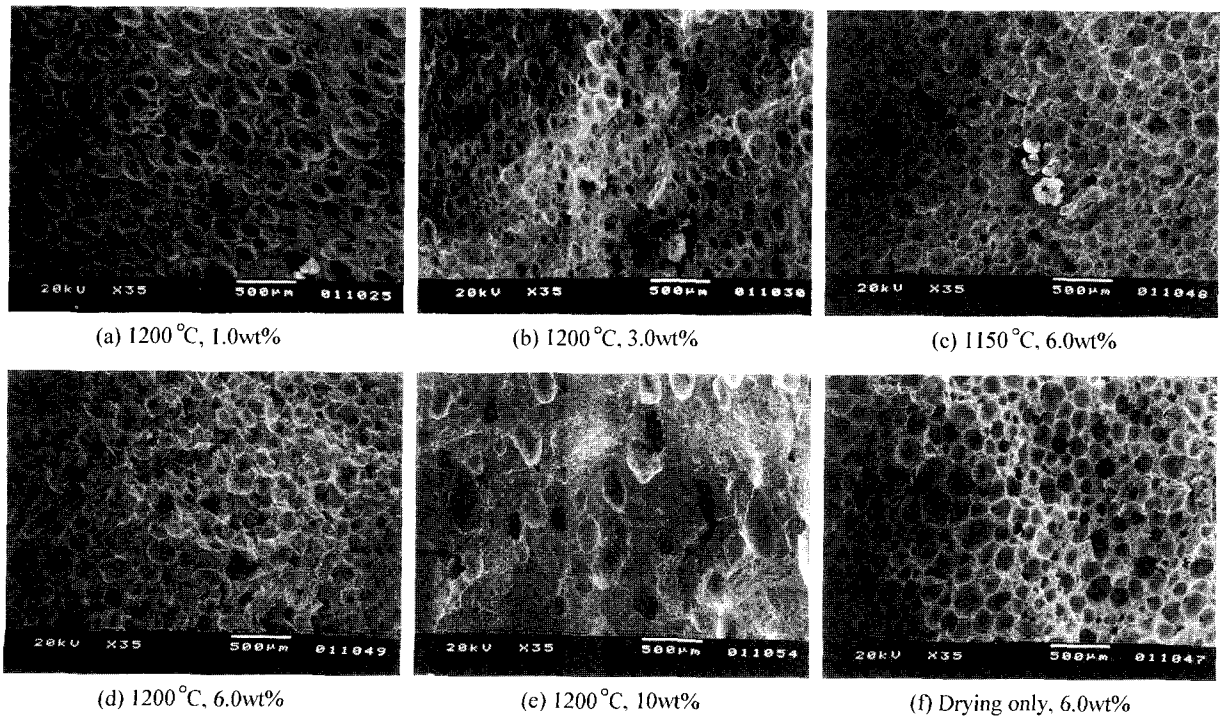


Fig. 7. Horizontal microstructure of porous ceramics.



(a) 1200 °C, 1.0wt% (b) 1200 °C, 3.0wt% (c) 1150 °C, 6.0wt%

(d) 1200 °C, 6.0wt% (e) 1200 °C, 10wt% (f) Drying only, 6.0wt%

Fig. 6. SEM photographs of porous ceramics.

소성한 시편의 기공보다 다소 큰 200~300 μm의 기공들이 보이고 있다. 한편, Fig. 6(c)의 6 wt% 1150°C의 기공크기가 1200°C 보다 작게 나타나는 것은 소결이 진행될 수록 기공크기가 작아지는 것을 확인하게 하는 결과이다.

다음 Fig. 7은 6.0 wt%의 농도에서의 단일기공의 구조를 나타낸 SEM 사진이다. 시편내부에는 기공과 기공이 window를 통해 연속성 기공으로 서로 연결되어 있음을 확인 할 수 있다.

3.5. 압축강도 측정

압축강도는 다음 식에 따라 계산하고 KS A 0021에 따라 정수자리로 끝맺음하였다.

$$C = \frac{W}{A} \quad (1)$$

C : 압축강도(kgf/cm^2)
A : 개구부를 포함하는 가압 면적(cm^2)
W : 최대 하중(kgf)

온도와 계면활성제 농도에 따른 압축강도의 변화를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 소성온도 1150°C의 시편보다 1200°C의 시편들의 압축강도가 10 kgf/cm^2~30 kgf/cm^2 높았고, 음이온계면활성제 농도가 6.0 wt%까지 증가에 비례하여 압축강도가 낮아졌다. 이것은 기공양의 증가에서 기인되는 것으로 여겨진다. 1200°C의 소성시편

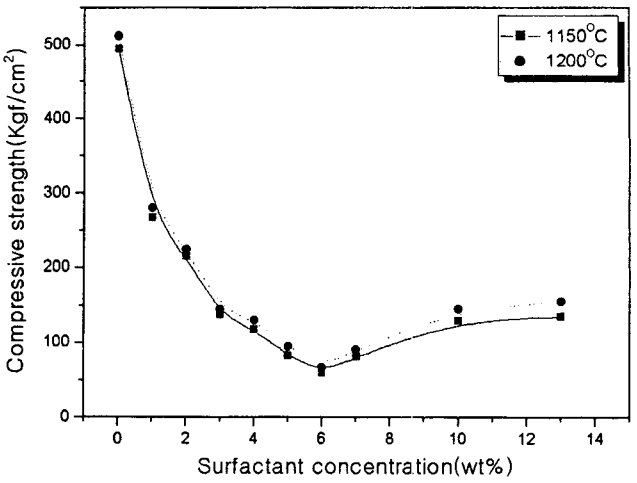
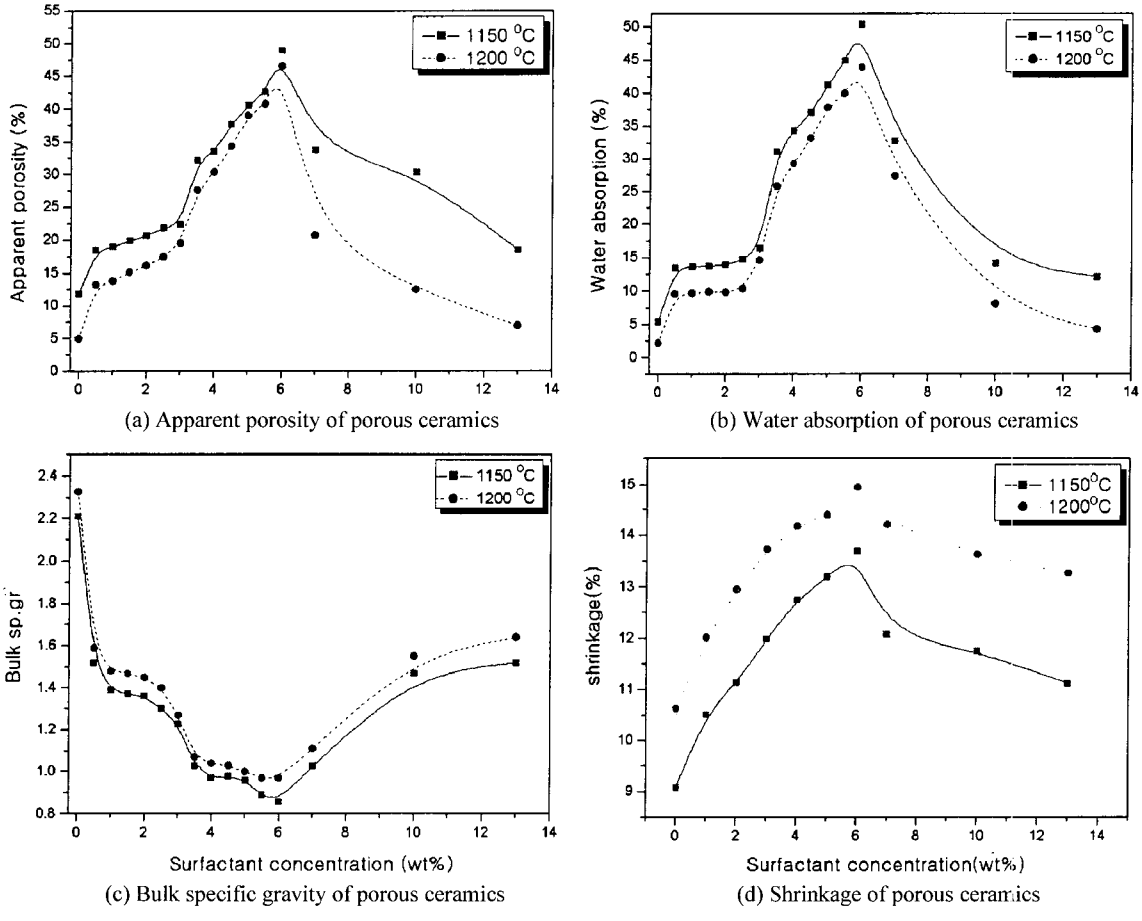


Fig. 8. Compressive strength of porous ceramics sintered at 1150°C and 1200°C.



(a) Apparent porosity of porous ceramics
(b) Water absorption of porous ceramics
(c) Bulk specific gravity of porous ceramics
(d) Shrinkage of porous ceramics

Fig. 9. Physical properties of porous ceramics.

에서 출발원료만으로 제조한 시편의 압축강도는 약 500 kgf/cm^{2}였고, 기공이 가장 많이 확인 된 농도 6.0 wt%의 시편은 약 70 kgf/cm^{2}로 나타났다. 이 결과는 구조용 경량골재의 압축강도기준에서(구조용 경량골재 KS F 2534)의 압축강도 170 kgf/cm^2 보다는 낮은 값이지만, 스폰지 방법(약 39 kgf/cm)[9]으로 만들어진 다공성 세라믹스 보다 약 1.5배 이상 압축강도가 높았고, 유기물이 함유된 점토를 높은 온도에서 단시간 급속가열 한 것 즉, 유기물 이용법(약 85 kgf/cm)[7]에 의한 다공성 세라믹스 보다는 다소 낮은 값을 나타냈다. 한편 계면활성제 농도가 13.0 wt%일 때는 Fig. 6의 (e) 미세구조관찰에서 보여주는 바와 같이 100~250 μm의 사이의 기공양이 적어서 압축강도는 높았다.

3.6. 물리적 특성

계면활성제의 농도를 1~13 wt%로 증가시키면서 1150°C 및 1200°C의 온도에서 소성한 시편의 물성을 측정한 결과는 Fig. 9와 같다. 1200°C의 시편이 1150°C 보다 수축율 및 비중은 증가하고 기공율 및 흡수율은 감소하는 경향으로 나타났고, 계면활성제 증가에 따른 물성의 변화는 계면활성제의 농도가 1~6 wt%로 증가함에 따라 1150°C의 온도에서 기공율 18 %~50 %, 흡수율 13 %~45 %, 수축율 11 %~14 % 등으로 증가하고, 부피비중은 1.4~0.9로 감소하였다. 6.0 wt% 이상 13 wt%에서는 반대의 현상으로 나타났는데 13 wt%, 1150°C의 시편에서 기공율 20 %, 흡수율 15 %, 수축율 11 %, 부피비중 1.5 등으로 나타났다. 이러한 결과는 계면활성제 농도의 변화에 따른 Fig. 6 기공의 미세구조와 Fig. 8에서의 압축강도의 변화의 경향과 일치하고 있다.

5. 결 론

1) 이차 점토를 출발 물질로 한 점토질 다공체 세라믹스의 성형조건은 slurry의 점도 약 100 cp, 점토 60 vol%의 농도였다. 이 조건에서의 분산 slurry에서의 발포력은 계면활성제 농도 6.0 wt%에서 초기 slurry양의 2배가 되었을 때, 건조 시편의 기공의 크기는 200~300 μm로 균질하였다.

2) 다공질 세라믹스의 최적 물성은 계면활성제의 농도 6 wt%, 1150°C의 온도에서 기공율 50 %, 흡수율 45 %, 수축율 14 %, 부피비중 0.9였고, 같은 농도로 1200°C에서 제조한 소성시편의 압축강도는 약 70 kgf/cm^{2}였다.

3) 계면활성제농도가 1 wt%에서 6 wt%로 증가함에 따라 기공크기는 다소 작아졌고, 기공사이의 거리는 더 가까워졌다. 6.0 wt% 에서의 기공이 가장 균질하고 많이 형성되었고 기공의 크기는 약 100~250 μm였다. 또, 시편내부에는 기공과 기공이 window를 통해 연속성 기공으로 서로 연결되어 있었다.

참 고 문 헌

[1] T. Yokota, T. Aono and Y. Matsuda, Preparation Technique of High-Porosity Ceramics., Soc. Chemical Eng. Japan 25(1) (1999) 126.

[2] R. Brezhy and David J. Green, Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics., J. Am. Ceram. Soc. 72(7) (1989) 1145.

[3] K.K. Chan and M. Brownstem, Ceramic Membranes Growth Prospects Opportunities., Ceram. Bul. 70(4) (1991) 703.

[4] T. Fujiu, Processing and Properties of Cellular silica Synthesized by Foaming Sol-Gels., J. Am. Ceram. Soc. 73(1) (1990) 85.

[5] J.S. Woyansky and C.E. Scott, Processing of Porous Ceramics., J. Am. Ceram. Soc. Bul. 71(11) (1992) 1674.

[6] S. Furuta, H. Nakao and H. Katsuki, Preparation of Porous Ceramics from Industrial Waste Silica Mineral., Soc. Chemical Eng. Japan 12(1) (1993) 286.

[7] S.M. Han, Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay., J. Kor. Ceram. Soc. 35(6) (1998) 575.

[8] J.K. Park, Preparation of Porous Inorganic Materials by Foaming Slurry., J. Kor. Ceram. Soc. 35(12) (1998) 1280.

[9] H.N. Choi and S.H. Han, Effects of Fabrication Variables and Microstructures on the Compressive Strength of Open Cell Ceramics., J. Kor. Ceram. Soc. 36(9) (1999) 954.

[10] J.K. Park and J.R. Lee, Experimental Study on Foaming Ability and Foam Stability of Surfactant Aqeous Solution., J. Kor. Ins. Mineral Energy Resource Engineers 32(3) (1995) 230.

[11] J. J. Bikerman, Foam., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1973) 33.

[12] Derw Myers, Surfaces interfaces and colloids., VCH Publishers Inc. (1991) 251.

[13] Felix Sebba, Foams and Biliquid Foams-Aphrons., John Wiley and Sons Ltd. (1987) 47.

[14] R.J. Milton, Surfactants and Interfacial Phenomena., John Wiley and Sons Ltd. (1978) 200.