

## Investigation on the Properties of a Microcellular Light-Weighted Humidity Controlling Tile

In-Hyuck Song<sup>†</sup>, Eun-Jung Lee, Hai-Doo Kim, Young-Wook Kim\*, and Dal-Woong Yun\*\*

Engineering Ceramics Research Group, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, the University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

\*\*Namgang Ceramics, Jinju 660-862, Korea

(Received August 16, 2011; Revised September 8, 2011; Accepted September 8, 2011)

### 마이크로셀룰라 경량 조습타일의 특성 고찰

송인혁<sup>†</sup> · 이은정 · 김해두 · 김영욱\* · 윤달웅\*\*

재료연구소 엔지니어링세라믹그룹

\*서울시립대학교 신소재공학과

\*\*남강세라믹스

(2011년 8월 16일 접수 ; 2011년 9월 8일 수정 ; 2011년 9월 8일 승인)

#### ABSTRACT

The humidity controlling ceramic materials was developed by applying the phenomena of dew condensation in the capillary. It is said that the humidity range which human feels comfortable is from 40 to 70% in relative humidity. In this study, the ceramic tile using natural soils such as diatomite for interior wall was investigated. In particular, we had introduced novel processing routes for fabricating microcellular ceramics tile using hollow microsphere as a pore former. The microcellular pores in the humidity controlling ceramic materials showed the superior properties such as light-weight, heat insulation. The cell density was  $\sim 1.0 \times 10^9$  cells/cm<sup>3</sup> and density of sample was 0.65 g/cm<sup>3</sup> in the case of 1.71 wt% hollow microsphere content. Also, it is observed that the BET surface area and the pore volume of the sintered diatomite tile have the values of 40.92 m<sup>2</sup>/g and 0.173 cm<sup>3</sup>/g.

**Key words** : Porous materials, Humidity, Diatomite, Adsorption

#### 1. 서 론

최근 들어 에너지의 효율적인 이용을 목적으로 하여 건물의 밀폐성이 증가함으로써 생활환경에서의 건강문제, 특히 습도의 문제가 주목을 받고 있다. 주거환경에서의 적당한 환경습도는 40~70% 범위로, 이것보다 습도가 높으면 곰팡이나 진드기의 왕성한 번식에 따라 이들의 배설물이나 유해한 미분말에 의해 천식이나 아토피성 피부염과 같은 알레르기 질환이 증가하게 되며, 이것보다 습도가 낮으면 감기 등 바이러스의 증식, 정전기의 축적으로 인한 정밀기기의 오작동, 발화 및 미술품의 열화 등의 원인이 된다. 이와 같이 습도 문제로 인하여 생활환경이 곰팡이나 병원균에 의해 오염되는 것을 방지하고 청결을 유지하기 위해서는 조습 건축타일의 개발이 필수적이며 사회적으로도 중요한 의의를 갖는다. 자율적으로 습기를 조절할 수 있는 조습 건축타일은 재료의 표면에 존재하는 모세관에 의해 환경 습도가

높아지면 수증기(기체)를 응축 액화하고, 환경 습도가 낮아지면 응축수를 증발하는 기능을 갖는 것으로, 건물 내부나 밀폐된 공간에서 외부 환경 변화에 대응하여 일정 범위의 습도를 유지시키게 되며, 이러한 기능을 갖기 위해서는 기공크기가 3~7 nm 범위에 분포되어야 한다. 그리고 건축용 조습 타일 소재로서는 화학적으로 나노 기공을 가지는 소재를 합성하기도 하지만 가격이 비싸기 때문에 경제성 등을 고려하여 나노 기공을 활용한 천연재료를 주로 사용하고 있다.<sup>1-8)</sup>

그러나 상기한 대부분의 조습 타일들은 재료 전체가 치밀한 조습 타일로 이루어져 있고 최근 들어 건축타일의 경우 대형화 추세이기 때문에, 상당한 무게를 가지게 되어 운반 및 시공의 편의를 위하여 경량화가 필수적인 요소이다. 이러한 타일의 경량화는 재료내부에 기공을 도입함으로써 이를 수 있으나, 기계적 특성(강도 등)의 열화를 초래할 수 있다. 일반적으로 경량화를 이루기 위한 방법은 기공형성제를 사용하여 다공성 조습 타일을 제조하는 것이다. 그러므로 효과적인 기공형성제를 선택하여 효과적인 기공을 형성하는 것은 매우 중요하다.

<sup>†</sup>Corresponding author : In-Hyuck Song

E-mail : sih1654@kims.re.kr

Tel : +82-55-280-3534 Fax : +82-55-280-3392

일반적으로 이와 같은 다공질 재료는 15~95%의 체적이 기공으로 이루어진 재료의 총칭으로, 기존의 치밀한 재료가 갖지 못하는 특성(예 :분리, 저장, 열차단 등)을 부여할 수 있기 때문에 치밀한 재료와 더불어 산업적 중요성이 증대되고 있다. 특히 셀룰라 구조를 가지고 있는 다공질 재료는 기존의 다공질 재료에 비하여 기공 함량에 대한 비강도가 우수하여 향후 응용 범위가 점차 확대 될 것으로 예상된다. 그러나 기존에 상용화되어지고 있는 셀룰라 구조를 가지고 있는 세라믹스 재료는 기공의 크기가 100 μm~2mm 범위로 매우 조대한 기공크기를 가지며 기공의 밀도(단위부피당 cell의 개수)가 낮아서 우수한 기계적 특성을 기대하기 어렵다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 기공의 크기가 수십 μm 이하이며, 기공밀도가 10<sup>9</sup> cells/cm<sup>3</sup> 이상 되는 마이크로셀룰라 세라믹스 제조에 관한 연구가 각종 공정에 의해 최근에 시도되어지고 있다.<sup>9-12)</sup>

학술적으로 규조토(diatomaceous earth)는 수중에서 서식하는 부유성 단세포 조류의 일종인 규조(diatom)의 잔해물로 구성된 퇴적물 또는 퇴적암을 지칭한다. 규조토는 대개 백색 또는 연미색을 띠고 미립질(대개 10~150 μm)이며 취약한 토상의 물성을 보인다. 이들이 숙성작용에 의해서 부분적으로 고화되어 퇴적암 내지 퇴적층의 형태를 이룬 것을 학술적으로 규조암(diatomite)이라고 부른다. 규조토는 규질 화석편의 특별한 공동 조직과 조성에 의해서 과생된 여과(filtration) 및 흡착 특성 그리고 물성적으로 가볍고 안정한 재질 특성 등을 지니는 산업적으로 유용한 광물 질이다.<sup>1,2,13)</sup>

본 연구에서는 조습재료로서 규조토를 이용하고, 기공형성제로 속이 비어있는 중공형 미세구를 첨가하여 재료 내부에 마이크로셀룰라 기공이 형성된 경량 조습 타일을 제조 하였다. 이를 위한 주요 실험 변수로는 중공형 미세구의 함량 변화에 따른 미세구조 변화 및 습기 조절 특성에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

조습 특성을 나타내기 위한 원료 분말로는 규조토(Pohang province, Korea)를 사용하였으며, 경량화를 위한 기공형성제는 직경이 80 μm이며, 밀도가 0.025 g/cm<sup>3</sup>인 중공형 미세구(hollow microsphere, 092DET80, Expancel, Sundsvall, Sweden)를 사용하였다. 중공형 미세구는 풍선같이 안이 비어있는 형태로서 poly-methylmethacrylate 성분으로 이루어져 있다. 그리고 측량된 원료 분말들은 습식으로 혼합되었으며, 용매는 증류수를 사용하였다.

원료 조합비는 Table 1에 표기 하였으며, 원료 조합은 습식으로 혼합하였다. 혼합은, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>볼과 폴리프로필렌 용기를 사용하여 24시간 볼 밀링(ball milling) 하였다. 이때 중공형 미세구의 양은 규조토 분말대비 겉보기 부피비로 0~50 vol%

**Table 1.** Batch Composition of This Study

Designation	diatomite (wt%)	hollow microsphere (vol, wt%)	sintering temperature (°C)
1	100	0, 0	800
2	99.81	10, 0.19	800
3	99.27	30, 0.73	800
4	98.29	50, 1.71	800

이며, 이는 규조토 무게비로 0~1.71 wt% 이다. 혼합된 슬러리는 필터프레스 공정에 의해 직경 10 cm 크기의 원판 형태로 성형하였다. 그 후에 건조된 성형체는 전기로에서 5°C/min의 속도로 800°C로 승온하여 2시간 동안 공기 분위기에서 소결하였다.

비표면적 및 기공 부피 비율을 알아보기 위해 N<sub>2</sub> 흡/탈착(Micromeritics ASAP 2010 Analyzer, USA)을 시행하였으며, 전처리 방법으로 350°C에서 5시간 유지 후 측정, N<sub>2</sub> gas 흡/탈착 등온선을 얻었고 BET법에 의해 비표면적, BJH식에 의해 나노기공 크기 분포를 구하였다. 추가적으로 기공의 분포를 수는 함침법을 이용한 porosimeter (AutoPore IV Series, USA)를 이용하여 거시적으로 고찰하였다. 또한 기공의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Jeol, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 조습타일의 기계적 특성은 시편의 크기를 8 mm × 8 mm × 50 mm로 제작하여, span 30 mm의 치구를 사용하여 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 3점 곡강도를 측정하였다. 열전도도는 Laser Flash법(NETZSCH LFA 457 MicroFlash, Germany)을 이용하여 측정하였다.

시간에 따른 조습 특성을 평가하기 위해 항온항습기(thermo-hygrostat, JEIO TECH, Models TH-ME-100)를 이용 하였다. 조건은 우선 105°C 오븐에서 24시간 건조한 후, 항온항습기에서 25°C 온도와 습도 50%에서 24시간 경과 시킨다. 이와 같이 준비된 조습 타일은 온도 25°C, 습도 90%에서 24시간 경과 시킨 후 무게를 측정하여 흡습량을 측정하였고, 온도 25°C, 습도 50%에서 24시간 경과 시킨 후 무게를 측정하여 방습량을 측정하였다. 또한 장시간 조습 특성을 평가하기 위하여 동일한 장비를 이용하여 동일한 방법으로 측정을 하였으며, 측정 기준은 7일간 흡습량과 방습량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 규조토에 대한 XRF 성분분석결과 주 성분인 SiO<sub>2</sub> 함량은 76.12%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 각각 10.41%와 7.70%이었다 (Table 2). 조습타일로 사용되어진

**Table 2.** Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

Materials	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
diatomite	76.12	10.41	7.70	0.28	3.18	0.18	0.30	0.53	1.12

원재료는 포항 흥해지역에서 생산되는 규조토로서, 좀 더 엄밀하게는 미세구조를 분석한 결과 규조토 특유의 기공 구조가 많이 파괴된 전형적인 화산쇄설성(pyroclastic) 퇴적환경에서 형성되었으며, 주요 광석 성분인 규조 잔해물 외에 점토광물, 화산재, 석고 등과 같은 불순 광물 성분들을 함유하는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 이와 같은 저품위 규조토 광석들은 고급 용도로는 사용할 수 없고 내화물 및 경량 전자재 제조용 등으로 그 응용 범위가 한정되지만, 부존자원의 수급 측면에서는 대규모로 이루어질 수 있는 여지가 있기 때문에 일부 국가에서는 별도의 광산물로 취급되고 있는 상황이다. 본 연구의 응용 소재는 조습타일로서 건축용 소재에 해당하는 가격 경쟁력이 매우 중요하므로

**Table 3.** Pore Characteristics of Diatomite Powder Measured by Physisorption Analyzer

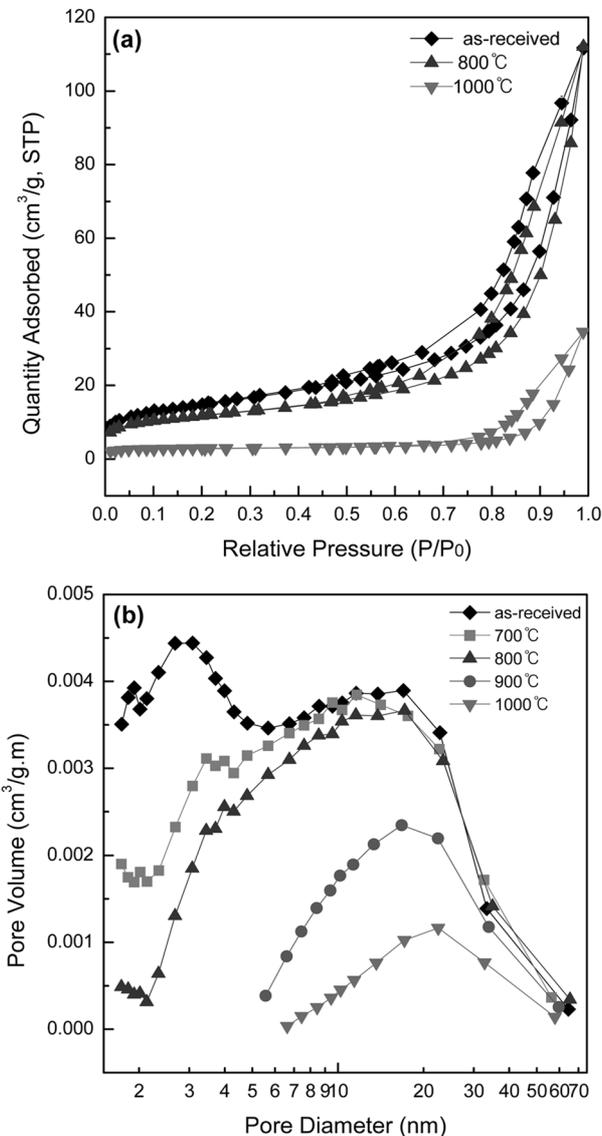
Condition	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore size (nm)	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
as-received	0.187	12.42	58.50
sintered at 700°C	0.180	14.67	48.14
Diatomite sintered at 800°C	0.173	16.65	40.92
sintered at 900°C	0.111	20.66	21.55
sintered at 1000°C	0.053	21.38	10.05

저품의 규조토가 적절한 것으로 판단하였다.

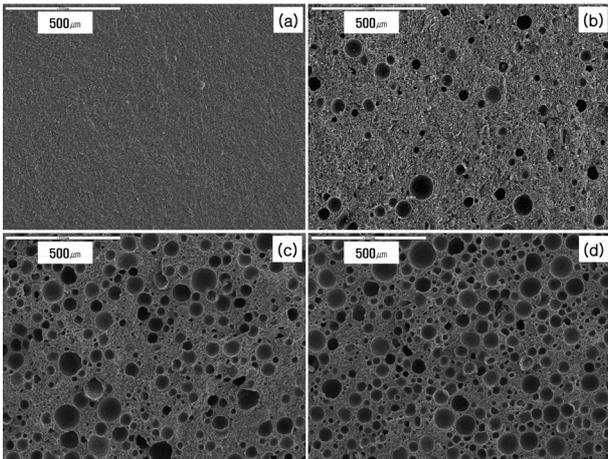
Fig. 1과 Table 3는 원재료로 사용되어진 규조토와 이를 700~1,000°C 범위에서 열처리하여 흡착량을 측정하여 BET 법으로 비표면적을 측정하였고, BJH 법으로 기공 분포도를 측정한 결과이다. BET를 사용하여 측정된 열처리 전의 규조토의 비표면적은 58.50 m<sup>2</sup>/g 이었으나, 열처리 온도 변화에 따른 비표면적을 살펴보면 700, 800°C에서는 48.14, 40.92 m<sup>2</sup>/g 정도의 경미한 감소를 보여주고 있으나 900°C 이상에서는 비교적 급격한 비표면적의 감소가 이루어지고 있다. Fig. 1(b)의 기공 크기 분포 면에서도 조습 타일의 흡방습 특성을 극대화 시킬 수 있다고 보고<sup>14)</sup>되고 있는 2-7 nm 크기 영역의 기공이 900°C 이상의 온도에서는 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 Table 3에 나타난 바와 같이 열처리 하지 않은 경우 평균 기공 부피는 0.187 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> 과 평균 기공크기는 12.42 nm을 나타내었으나, 비표면적 변화와 마찬가지로 기공 부피가 열처리 온도가 증가함에 따라 900°C 이상에서는 비교적 급격하게 감소하고 평균 기공크기는 급격하게 증가하였다.

일반적으로 나노 기공 구조는 열에 취약하여 온도 증가시 일반적으로 열화되는 경향을 보여주고 있으며, 열처리 시 나노 기공 구조의 파괴를 최소화 할 수 있는 구간을 찾는 것은 매우 중요하다. 본 연구에 사용된 규조토는 900°C를 기준으로 급격한 열화가 이루어짐으로 소결 시 최적 온도 조건은 800°C로 판단되며, 이에 본 실험에서 소결 시 열처리 온도는 800°C로 정하였다. 즉 소결 온도가 800°C 보다 낮은 700°C인 경우에는 조습특성은 우수하나 소결성이 감소하여 타일의 기계적 특성이 낮을 것을 예상할 수 있기 때문이다.

Fig. 2는 중공형 미세구의 함량이 증가함에 따른 조습 타일의 파단면 미세구조를 관찰한 사진이다. 중공형 미세구의 함량이 증가함에 따라서 구형 기공구조는 점차적으로 발달하는 경향을 보여 주고 있으며, 중공형 미세구의 함량이 1.71 wt% 첨가된 시편의 경우 구형의 셀밀도가 ~1.0 × 10<sup>9</sup> cells/cm<sup>3</sup>이다. 이는 전형적인 마이크로셀룰라 세라믹스의 미세조직으로서 기공 간의 건전한 네트워크를 구성하는 잘 발달된 기공 구조를 관찰할 수 있다. 또한 조습



**Fig. 1.** Effect of sintering temperature on diatomite raw material : (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution.

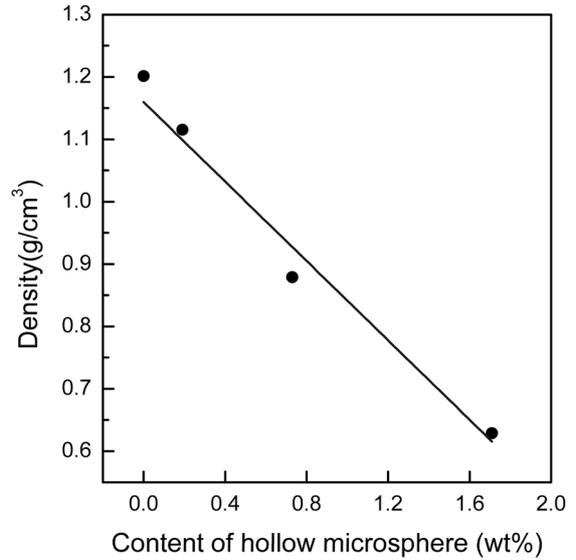


**Fig. 2.** Microstructure change after sintering at 800°C for 2 h : (a) 0 wt% hollow microsphere, (b) 0.19 wt% hollow microsphere. (c) 0.73 wt% hollow microsphere, and (d) 1.71 wt% hollow microsphere.

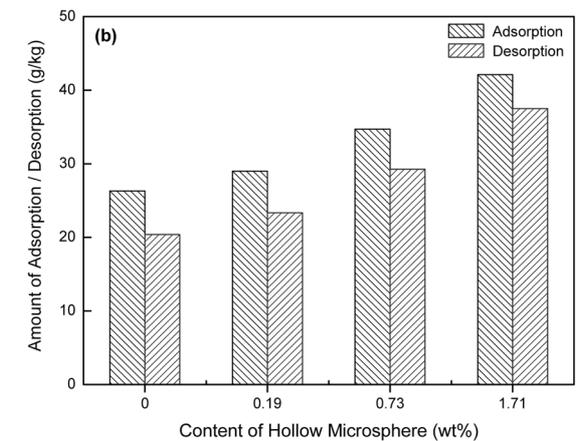
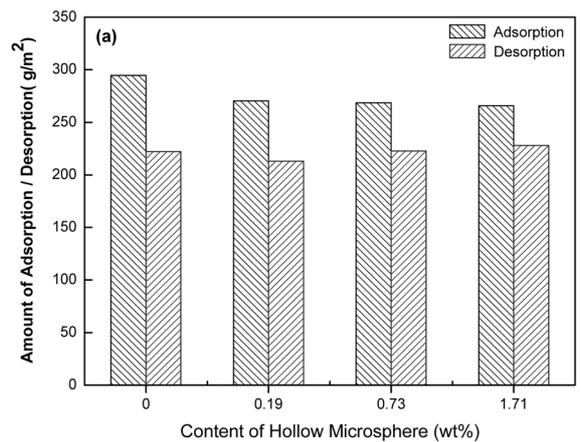
타일의 소결을 대기 분위기에서 비교적 낮은 온도인 800°C 임에도 불구하고 기지 조직은 비교적 치밀한 미세구조를 보여 주고 있다. 일반적으로 800°C의 소결 온도는 규조토가 치밀한 구조를 보여주기에는 낮은 온도이나, 본 실험에 사용된 원재료는 저품위 규조토임으로 내부에는 다량의 점토 성분이 포함되어 있어서 비교적 치밀한 구조를 가질 수 있는 것으로 판단된다. 또한 기공형성제인 증공형 미세구가 다량 첨가되었음에도 불구하고 소결 공정 중 균열 등이 발생되지 않고 건전한 소결구조를 가질 수 있는 이유는, 기존에 사용되어지던 치밀한 기공 형성제인 PMMA와 비교하여 열처리시 미소한 기체를 발생시키며 제거가 상대적으로 용이하기 때문이다.

Fig. 3은 조습타일 내부에 증공형 미세구의 함량 변화에 따른 밀도 변화를 나타낸 것이다. 기공형성제로서 증공형 미세구가 첨가되지 않은 경우 밀도가 1.20 g/cm<sup>3</sup>을 보이고 있으며, 이는 기존의 상용화 되고 있는 화산재를 이용한 조습타일의 밀도가 1.5 g/cm<sup>3</sup> 이상인 점을 감안하면 매우 낮은 값에 해당한다. 이는 규조토 자체가 가지는 경량 특성에 기인하는 것으로 판단되며, 특히 증공형 미세구가 1.71 wt% 첨가된 경우에는 소결 밀도가 0.62 g/cm<sup>3</sup>으로 경량화가 매우 효율적으로 이루어졌다고 판단된다.

Fig. 4는 단위 면적당 또는 단위 무게당 조습타일의 흡방습 특성을 나타낸 그림이다. 조습 타일의 흡방습 특성은 온도 25°C, 습도 90%에서 24시간 경과 시킨 후 무게를 측정하여 흡습량을 측정하였고, 온도 25°C, 습도 50%에서 24시간 경과 시킨 후 무게를 측정하여 방습량을 측정하였다. 기공형성제인 증공형 미세구의 양이 증가함에 따라 단위 면적당 수분의 흡방습량(Fig. 4(a))은 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 조습타일의 습기 조절 능



**Fig. 3.** Density change in variation with hollow microsphere content.



**Fig. 4.** Amount of adsorption/desorption of a porous humidity-control tile according to the amount of hollow microsphere of the porous humidity-control tile. (a) the amount of adsorption/desorption of per unit area and (b) the amount of adsorption/desorption of per unit weight.

력은 조습타일의 나노기공을 형성하고 있는 원재료의 양에 직접적으로 비례하게 된다. 그러므로 본 연구에서와 같이 동일한 부피의 시편에서 증공형 미세구의 함량 증가는 조습타일을 형성하고 있는 원재료 양을 감소시켜 구형 기공이 없는 조습 타일에 비하여 낮은 조습 조절 능력을 가지는 것은 당연한 결과이다. 그러나 Fig. 3의 밀도 변화와 비교해 보면 밀도 감소율에 비하여 조습특성 저하는 매우 미미한 수준이다. 또한 Fig. 4(b)와 같이 조습 타일의 무게당 흡방습량을 비교해 보면 기공형성제인 증공형 미세구의 함량이 증가함에 따라 단위 무게당 흡방습량은 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 조습타일의 미세구조를 조대구형 기공과 나노기공 구조의 이중기공 구조를 통하여 단위 무게당 흡방습량을 증진시킴으로서, 이와 같은 효과는 단순 경량화뿐만 아니라 조습효율을 증진시킬 수 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 기공형성제인 증공형 미세구의 첨가 유무 변화에 따른 흡습특성 변화를 시편 두께 변화에 따라서 측정된 결과이다. 조습특성은 일반적으로 조습재료의 질량에 비례하며, 이는 일정한 밀도를 가진다면 타일의 두께가 증가하면 흡습 능력도 증가가 예상된다. 따라서 두께 변화에 따른 조습특성의 변화를 정량적으로 고찰하였으며 (Fig. 5(a)), 두께가 증가함에 따라 단위면적당 흡습량이 증가하는 경향을 보여 주고 있다. 또한 기공형성제인 증공형 미세구의 첨가에 따라서 단위 면적당 수분의 흡습량은 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 조습 타일의 무게당 흡습량을 비교해 보면 타일의 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다 (Fig. 5(b)). 또한 기공형성제인 증공형 미세구가 첨가됨에 따라 단위 무게당 흡습량은 증가한 것을 관찰할 수 있었다. 결론적으로 단위 무게당 효율적인 흡습 특성을 유지하기 위해서는 타일의 두께는 얇고 기공도는 높은 것이 유리하였다.

또한 Fig. 5(a)의 결과를 통하여 개략적으로 증공형 미세구의 첨가 여부에 따른 시편 두께의 영향을 계산해보면 다음과 같다. 증공형 미세구를 첨가하지 않고 0.5 cm 두께로 조습타일을 제조한 경우 약 175 g/cm<sup>3</sup>의 흡습특성을 가지게 되며, 여기에 증공형 미세구(0.71 wt%)를 첨가하면 125 g/cm<sup>3</sup>의 흡습특성을 가지게 된다. 즉 동일한 두께에서 경량화에 따라 흡습특성이 약 28% 감소한다. 그러나 증공형 미세구의 첨가에 따라 밀도가 약 50% 정도 감소함으로, 동일한 증량으로 시편을 제조하는 경우 약 1 cm 두께의 시편을 제작할 수 있고, 이때의 조습특성은 약 225 g/cm<sup>3</sup>으로 약 80% 증가한다. 그러므로 동일한 무게기준으로 조습타일을 제작하면 증공형 미세구가 첨가됨에 따라 비록 두께가 증가하더라도 조습효율은 증가하여 매우 효율적인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 항온 항습기를 이용하여 조습 특성을 대표하는 흡방습량을 장기(1주일)적으로 측정된 결과이다. 장기 조습

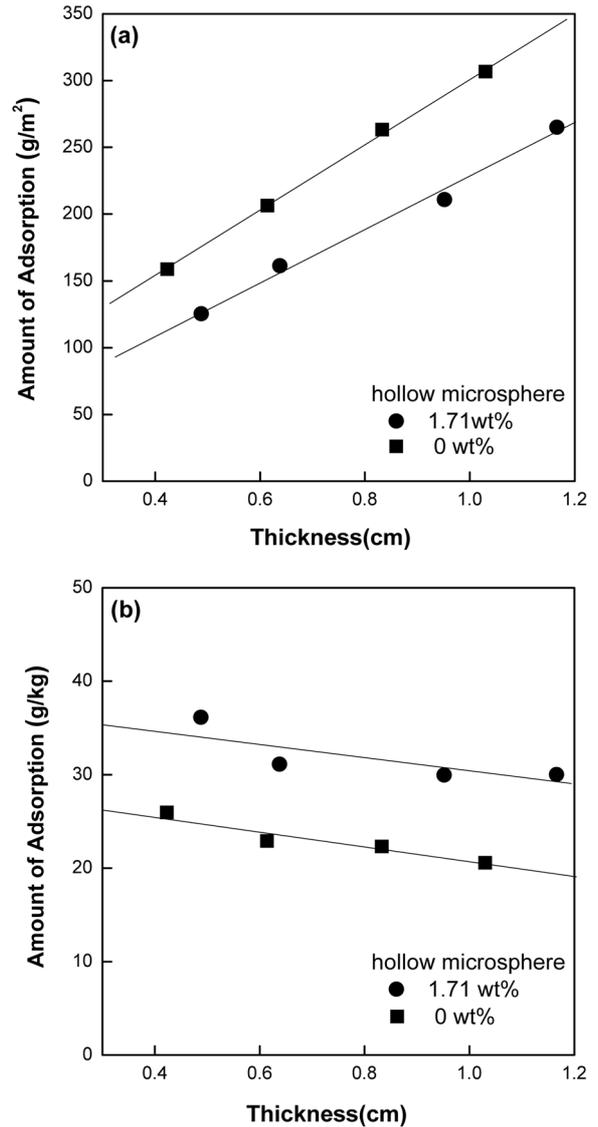


Fig. 5. Changes of the amounts of adsorption on the thickness of specimen according to variations in the amount of hollow microsphere.

특성 평가 결과, 24시간 까지는 흡습량이 급격히 증가하다가 점차적으로 증가 속도가 감소하였으나 비교적 지속적인 증가 형태를 보여 주었다. 또한 단위 면적당 흡방습량은 증공형 미세구의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 4(a)의 결과와 유사한 증공형 미세구 첨가량이 적을수록 우수한 높은 흡방습 특성을 보여 주었다. 그러나 단위 무게당 흡방습량은 반대로 증공형 미세구의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 4(b)와 같이 우수한 흡방습 특성을 보여 주었다. 특히 장기 흡방습량 측정시에는 증공형 미세구의 함량이 1.71 wt%인 경우 높은 단위 무게당 흡방습량을 보여주었다.

조습타일은 재료의 표면에 존재하는 모세관에 의해 습

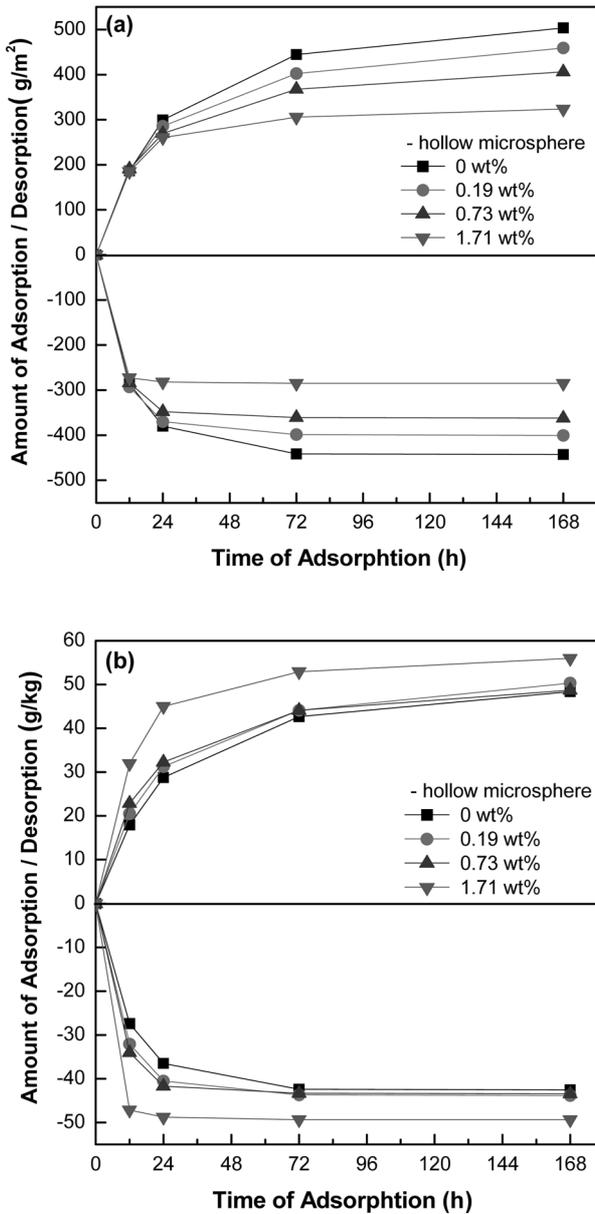


Fig. 6. Changes of the amounts of adsorption on the long time exposure according to variations in the amount of hollow microsphere. (a) the amount of adsorption/desorption of per unit area and (b) the amount of adsorption/desorption of per unit weight.

도가 높아지면 수증기를 응축 액화하고, 환경 습도가 낮아지면 응축수를 증발하는 기능을 갖는다. 즉 나노기공 구조의 물질 반경( $r_p$ )과 습도를 나타내는 적정 상대압력( $P/P_0$ )에서 모세관 응축현상에 의해 수증기가 응축되는 현상을 Kelvin 식으로 아래와 같이 유도된 것은 잘 알려진 사실이다.<sup>14)</sup>

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma V_L \cos\theta)/(r_p RT) \quad (1)$$

이때  $\gamma$ ,  $V_L$ ,  $\theta$ ,  $R$ ,  $T$ 는 각각 표면장력, 액상의 분자 부피, 접촉각, 기체상수, 온도 등을 나타낸다. 이와 같은 관계식은 기공의 크기를 조절함으로써 수증기의 흡착과 탈착을 마음대로 조절할 수 있음을 뜻한다. 예로서 모세관의 크기가 5 nm의 기공을 가진 경우 표면장력이  $g = 0.078 \text{ Nm}^{-1}$ 이고 접촉각이  $0^\circ$ 라면  $20^\circ\text{C}$  65%의 습도에서 수증기를 흡착/탈착시킬 수 있다.

이미 보고된 논문<sup>15)</sup>에 의하면 실리카겔의 연구결과를 통하여 나노기공과 조대기공이 혼합된 이중 기공구조를 가지는 경우, 나노 크기의 기공은 수증기를 흡착하는 기능성 표면(functional surface)로서 작용하고 조대기공은 나노기공으로 기상 및 액상 분자들을 빠른 속도로 이동시키는 경로(high-speed pathway)의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 중공형 미세구조로 인한 셀룰라형 조대기공과 규조토로 이루어진 나노 크기의 기공이 조화된 이중 기공 구조를 가짐으로 조습타일로서 습기를 조절하는데 있어서 우수한 결과를 보여 줄 수 있는 것으로 판단된다.

또한 전술한 바와 같이 일반적으로 조습타일의 능력은 일정한 두께에서 단위면적당 흡방습 특성으로 평가되는데, 이는 경량화된 다공성 조습타일의 경우 기능성 표면을 제공하는 나노 물질의 감소로 상대적으로 불리할 수 있다. 그러나 Figs. 4~6의 결과를 통하여 단위 무게당 조습 타일의 특성을 비교해보면 전술한 이중 기공구조의 장점에 의하여 우수한 흡방습 특성을 나타낼 수 있었다.

Fig. 7은 수은 함침특성을 이용하여 조습타일의 기공 분포를 측정된 결과이다. 전체적으로  $0.1 \mu\text{m}$  영역에서 큰

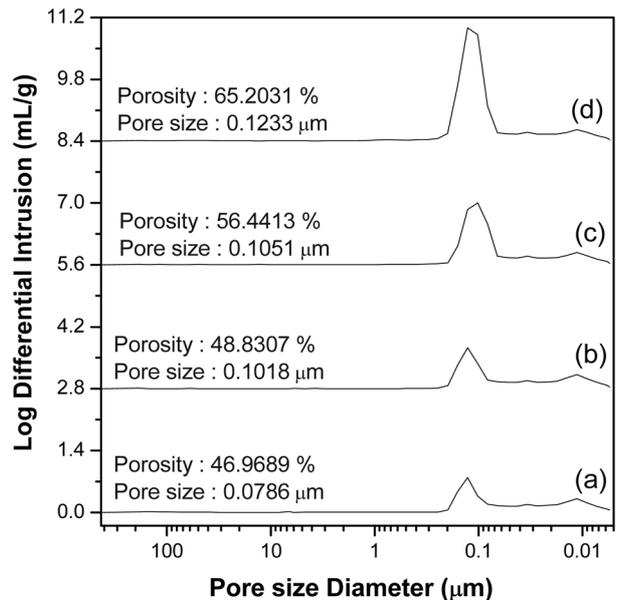


Fig. 7. Pore size distribution measured by mercury porosimeter : (a) 0 wt% hollow microsphere, (b) 0.19 wt% hollow microsphere, (c) 0.73 wt% hollow microsphere and (d) 1.7 wt% hollow microsphere.

피크가 관찰되며,  $0.01 \mu\text{m}$  영역에서 작은 피크가 관찰되었다.  $0.01 \mu\text{m}$  영역에서 관찰된 피크는 구조도 특유의 조습 특성의 향상을 주는 나노 기공을 나타내는 것이다. 그러나  $0.1 \mu\text{m}$  크기 영역에서 형성된 기공은 실제 중공형 미세구의 크기인  $80 \mu\text{m}$  보다 훨씬 작은 기공을 나타내고 있다. 즉, 기공크기는 중공형 미세구의 함량이 감소함에 따라  $123 \text{ nm}$ 에서  $78 \text{ nm}$  정도로 감소되어 측정되었다. 이는 중공형 미세구에 의해 형성된 구형의 기공 크기가 아닌 구조도 분말입자가 소결시 완전히 치밀화가 되기 전에 형성된 입자간 기공 크기로 판단된다. 즉 입자간 기공 경로를 따라서 액체 수분이 조대한 구형 기공으로 침투되어 측정되었으므로 실제적으로 조대 구형 기공의 크기가 아닌 구조도 입자사이에서 형성된 기공의 크기가 측정된 것이다. 또한 중공형 미세구의 함량이 증가할수록 기공도를 측정하기 위한 수분의 함침량(피크의 단면적)은 증가하였다. 기공도는 중공형 미세구를 첨가하지 않은 경우  $46.96\%$ 에서  $1.71 \text{ wt}\%$ 를 첨가한 경우  $65.20\%$ 로 증가하였다. 이는 중공형 미세구의 첨가와 무관하게 지지조직 내부에 구조도 타일 고유의 상당량의 개기공(open pore)을 포함한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 중공형 미세구 함량 변화에 따른 기계적 특성 및 열전도를 측정된 결과이다. 본 연구에서는 중공형 미세구를 이용하여 조습타일을 경량화 시키고자 하였으나, 근본적으로 소재 내부에 기공의 함량이 증가함에 기계적 강도가 감소하는 것을 자연스러운 현상이다. Fig. 8 (a)에서 중공형 미세구가 첨가되지 않은 경우에는 3점 곡강도 실험결과 약  $9 \text{ MPa}$ 의 값을 보여 주며 점차적으로 강도가 감소하며,  $1.71 \text{ wt}\%$ 의 중공형 미세구가 첨가된 경우 약  $4 \text{ MPa}$ 의 강도 값을 보여 주었다. 그러나 소재 내부에 기공의 형태가 구형으로 형성됨으로 부정형의 기공 형태에 비하여 기계적 강도 면에서 유리하며, 또한 밀도가  $1 \text{ g/m}^3$  이하로 떨어짐에도 불구하고 비교적 높은 값을 가지는 것으로 판단된다. 물론, 높은 기공율을 유지한 상태에서 좀 더 높은 기계적 특성을 나타내기 위하여 제 2상의 첨가에 의한 기계적 특성 향상에 대한 추가적인 연구가 필요하다. Fig. 8(b)는 중공형 미세구의 함량 변화에 따른 열전도도 측정결과이며,  $0.4 \sim 0.6 \text{ W/mK}$ 의 비교적 작은 값을 보여 주고 있다. 이는 우선적으로 조습타일의 원료로 사용된 구조도 소재 자체가 매우 낮은 열전도도를 보여 주고 있으며, 우수한 단열 재료인 것으로 판단된다. 또한 중공형 미세구의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이는 중공형 미세구 첨가로 인하여 가장 중요한 경량화 효과뿐만 아니라 단열 특성 향상 효과도 보여 주는 것을 알 수 있다.

본 실험 결과를 통하여 기존의 마이크로셀룰라 다공질 소재에 나노 기공의 개념을 도입하여 계층구조로 인한 조습 특성 향상을 도모하고, 단열 효과의 극대화, 중량 감소 등의 효과를 얻을 수 있었다. 특히 건축 타일은 대형화되어 생

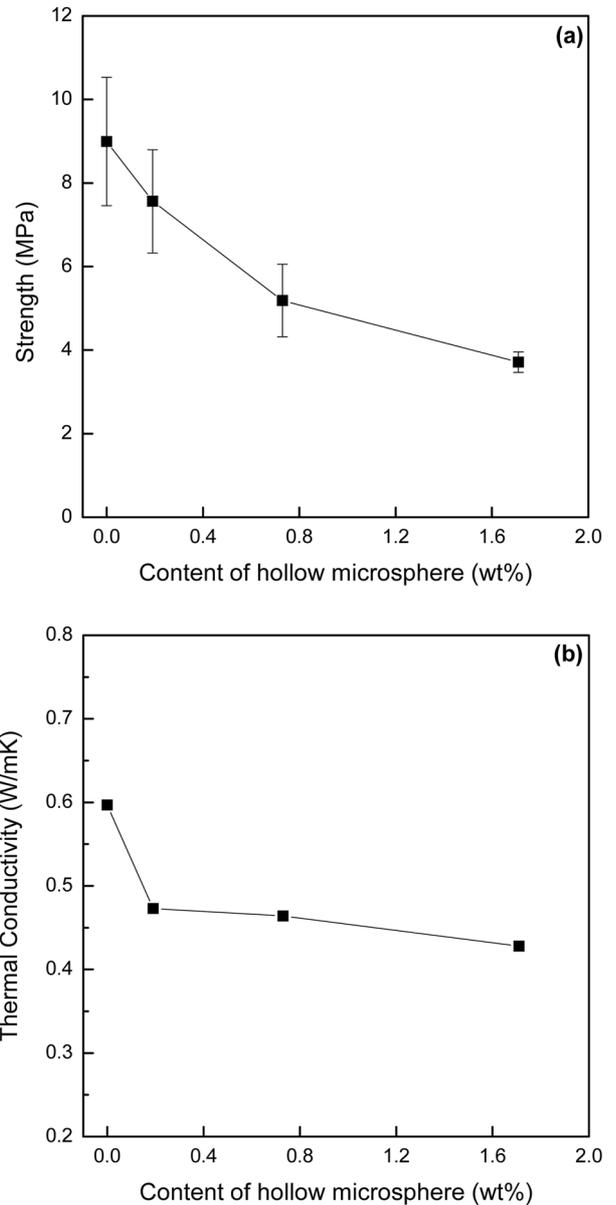


Fig. 8. Flexural strength (a) and thermal conductivity (b) of the porous humidity-control according to variations in the amount of hollow microsphere.

산되는 추세이며, 이는 조습 기능에 경량화를 취하는 것은 필수적으로 요구될 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 경량 조습타일 개발하기 위하여 저가의 구조도를 이용하였으며, 기공형성제로 속이 비어있는 중공형 미세구를 재료에 첨가하여 재료 내부에 구형의 기공이 형성된 경량 조습타일을 제조하였다. 적정 소결 온도는  $800^\circ\text{C}$ 이었으며, 이때 구조도의 비표면적은  $40.92 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 중공

형 미세구의 함량이 1.71 wt% 첨가된 시편의 경우 구형의 셀밀도가  $\sim 1.0 \times 10^9$  cells/cm<sup>3</sup> 이며, 소결 밀도가 0.62 g/cm<sup>3</sup> 으로 경량화가 매우 효율적으로 이루어졌다. 본 연구를 통하여 구형 조대 기공과 구조토 특유의 나노 기공의 계층적 기공구조를 형성하여 경량화 하였으며, 기공형성제인 중공형 미세구의 함량이 증가함에 따라 단위 무게당 흡방습량은 증가하였다. 단위 무게당 효율적인 흡방습 특성을 유지하기 위해서는 타일의 두께는 얇고 기공도는 높은 것이 유리하였다. 또한 중공형 미세구 첨가를 통하여 경량화 이외에 단열 특성의 개선 효과를 볼 수 있었다.

### Acknowledgment

본 연구는 지식경제부 차세대소재성형기술개발사업단 (the Center for Advanced Materials Processing, CAMP)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. K. Pimraksa and P. Chindapasirt, "Lightweight Bricks Made of Diatomaceous Earth, Lime and Gypsum," *Ceramics International*, **35** [1] 471-78 (2009).
2. Y. Yang, J. Zhang, W. Yang, J. Wu, and R. Chen, "Adsorption Properties on Local Diatomite Surface," *Applied Surface Science*, **206** 20-8 (2003).
3. H. Hadjar, B. Hamdi, M. Jaber, J. Brendle, Z. Kessaissia, H. Balard, and J. B. Donnet, "Elaboration and Characterisation of New Mesoporous Materials from Diatomite and Charcoal," *Microporous & Mesoporous Materials*, **107** 219-26 (2008).
4. K. Okada, S. Matsui, T. Isobe, Y. Kameshima, and A. Nakajima, "Water-retention Properties of Porous Ceramics Prepared from Mixtures of Allophane and Vermiculite for Materials to Counteract Heat Island Effects," *Ceramics International*, **34** 345-50 (2008).
5. Y. S. Chu and C. W. kwon, "Hygroscopic Characteristic of Hydrothermal Reacted Panels Using Porous Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [12] 832-38 (2008).
6. J. C. Gonzalez, M. Molina-Sabio, and F. Rodriguez-Reinoso "Sepiolite-based Adsorbents as Humidity Controller," *Applied Clay Science*, **20** 111-18 (2001).
7. F. Ohashi, M. Maeda, K. Inukai, M. Suzuki, and S. Tomura "Study on Intelligent Humidity Control Materials: Water Vapor Adsorption Properties of Mesostructured Silica Derived from Amorphous Fumed Silica," *J. Mater. Sci.*, **34** 1341-46 (1999).
8. F. Caturla, M. Molina-Sabio, and F. Rodriguez-Reinoso "Adsorption-desorption of Water Vapor by Natural and Heat-treated Sepiolite in Ambient Air," *Applied Clay Science*, **15** 367-80 (1999).
9. I. H. Song, M. J. Kim, H. D. Kim, and Y.-W. Kim, "Processing of Microcellular Cordierite Ceramics from a Pre-ceramic Polymer," *Scripta Mater.*, **54** 1521-25 (2006).
10. Y.-W. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of Microcellular Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [12] 3311-15 (2005).
11. Y.-W. Kim, Y. J. Jin, Y. S. Chun, I. H. Song, and H. D. Kim, "A Simple Pressing Route to Closed-Cell Microcellular Ceramics," *Scripta Mater.*, **53** 921-25 (2005).
12. E. J. Lee, I. H. Song, H. D. Kim, Y.-W. Kim, and J. S. Bae, "Investigation on the Pore Properties of the Microcellular ZrO<sub>2</sub> Ceramics Using Hollow Microsphere," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 108-15 (2009).
13. J. H. Noh, "Occurrence and Applied-mineralogical Characterization of Diatomite from the Pohang-Gampo Area," *J. Miner. Soc. Kor.*, **19** [4] 311-24 (2006).
14. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity," p.121, 2nd edition, Academic Press, New York, 1982.
15. Y. Tomita, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, and M. Otsuda, "Humidity Control Ability of Silica with Bimodal Pore Structures Prepared from Water Glass," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** [9] 491-95 (2004).