

슬러리 발포에 의한 연속성 무기질 다공체의 제조

박재구 · 이정식

한양대학교 공과대학 자원·환경공학과
(1998년 8월 10일 접수)

Preparation of Porous Inorganic Materials by Foaming Slurry

Jai-Koo Park and Jung-Shick Lee

Department of Resources and Environment Engineering, Ceramic Processing Research Center,
Hanyang University

(Received August 10, 1998)

요 약

고령토, 규석 그리고 플라이애쉬의 고농도 분산 슬러리를 발포 성형하여 70~75%의 기공율을 갖는 다공체를 제조하였다. 소성체의 기공 크기는 평균 70~150 μm 정도이며 연속성 기공구조를 이루었다. 슬러리의 발포제로는 음이온성 계면활성제인 sodium lauryl sulfate를 사용하였다. 발포제의 농도가 증가함에 따라 슬러리의 발포력 및 형성된 포말층의 안정도는 증가하였으나, 포말 층의 구성기포의 크기에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 따라서 소성체의 기공크기는 발포후의 건조공정 중에 발생하는 기포의 크기변화, 즉 포말층의 안정도와 밀접한 관련이 있음이 확인되었다.

ABSTRACT

Foaming method is presented the preparation of porous materials from high-concentrated kaolin, silica and flyash slurries. The slurries were foamed, dried and sintered respectively. The porosity of sintered materials was about 70~75%. Mean pore-size was the range of 70~150 μm and pore structure was continuous. Sodium lauryl sulfate, anionic surfactant was used as a foaming agent. The foaming ability and the froth stability were increased with increasing the concentration of the foaming agent. But the size of the constituent bubble of froth after foaming process was not affected by the concentration of the foaming agent. These results showed that the mean pore-size of sintered materials was closely related to the froth stability which is related to the change of bubble-size during the drying process.

Key words : Porous materials, Foaming agent, Froth stability

1. 서 론

무기질 다공체는 치밀한 구조의 제품과는 달리 세라믹스 매트릭스 중에 다수의 기공을 포함한 불균일 소재라 할 수 있다. 다공체 내부에 존재하는 기공의 크기, 형상 및 기공율은 기공의 연속성 여부와 더불어 제품의 기계적 특성 및 열적 특성을 지배하는 기본 물성이 된다.¹⁾ 다공체를 제조하는 방법으로는 소성체의 간극을 기공으로 이용하는 방법, 유기물을 세라믹 슬러리에 혼합 소성하는 방법 그리고 슬러리 발포법 등이 있다.^{2,4)} 상기 방법 가운데 전자의 두 가지 방법은 높은 기공율의 다공체를 제조하기 어렵다. 발포슬러리 즉 3상 포말을 이용하는 방법은 출발원료의 제약이 적을 뿐 아니라 소성체의 기공율 조절이 용이한 이점이 있다. 여기서 3상 포말이

란 액체 중에 고체입자와 기포가 분산되어 있는 분산체인 발포된 세라믹 슬러리를 말한다. 포말법에 의해 제조된 다공체는 기공간의 연속성으로 인하여 2차원적인 벌집구조와는 달리 일반적으로 3차원 망상구조를 갖는다. 망상구조의 다공체는 높은 비표면적과 낮은 겉보기 밀도로 인하여 단열재, 함침재, 고온 여과재, 미생물 고정화 담체 등의 용도로 활용 가능하다.⁵⁾ 그러나 이와 같이 다양한 용도를 갖는 다공체의 특성을 극대화하기 위한 출발원료 및 다공체 물성 제어에 관한 연구는 매우 드물다.

본 연구에서는 규석, 고령토, 플라이애쉬의 고농도 분산 슬러리를 발포하여 기공율이 약 70~75%가 되는 높은 기공율의 다공체를 제조하였다. 이때 소성체의 기공 크기는 수십~수백 μm 인 macropore를 갖는 것으로 판

명되었다. 이하 다공체 제조방법과 발포공정에서 유입 되는 공기량 및 첨가제의 농도 변화에 따른 소성체의 기공구조 조절 방법에 관하여 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 분산 슬러리의 제조

출발원료로 고령토, 규석, 플라이애쉬를 사용하였다. 고령토(평균입도 $d_{50}=150\ \mu\text{m}$)는 경남 산청지역에서 생산된 저 품위의 백색 고령토이며, 규석($d_{50}=300\ \mu\text{m}$)은 경기도 가평지역에서 생산된 판유리 제조용 원료를 사용하였다. 플라이애쉬($d_{50}=35\ \mu\text{m}$)는 보령 화력발전소에서 발생된 것으로 미연탄소를 약 6~8 wt.% 함유하는 것을 사용하였다. 각 시료에 대한 화학분석은 Table 1과 같다.

Fig. 1은 슬러리 발포법에 의한 다공체 제조공정을 나타낸 것이다. 제조공정은 슬러리제조, 발포, 성형, 건조 및 소성공정으로 이루어진다. 고령토 및 규석의 분산슬러리는 소형 교반밀을 이용한 습식분쇄로 제조하였다. 플라이애쉬 분산슬러리는 건식분쇄로 제조한 미립분체를 물에 분산시켜 제조하였다. 이때 교반밀에 사용한 알루미늄이나 볼의 직경은 3.5 mm였다. 제조한 슬러리 농도는 각각 고령토 45 vol.%, 규석 50 vol.%, 플라이애쉬 45 vol.%이며, 이때 슬러리의 분산제로는 sodium hexametaphosphate(덱산화합사, $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$)를 사용하였다.

2.2. 슬러리의 발포

슬러리의 발포는 외부로부터 공기를 강제 유입하는 방법을 사용하였다. 1회 발포공정에 사용된 슬러리의 초기부피는 200 cc이었다. 첨가제는 발포제로 sodium lauryl sulfate (Samchun Pure Chemical Co., $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), 결합제로 polyvinyl alcohol(Yakuri Pure Chemical Co., $(-\text{CH}_2\text{CHOH})_n$)을 각각 사용하였다. 각 슬러리의 발포제 농도는 약 0.007~0.098 mole이었으며, 결합제는 0.18~0.2 wt.%를 첨가하였다. 이때 슬러리의 발포력은 일정량의 포말이 형성되는데 소요되는 시간을 측정하여 평가하였다. 발포 슬러리는 mold에 주입한 후 70°C에서 6~7시간 동안의 건조 성형하였다.

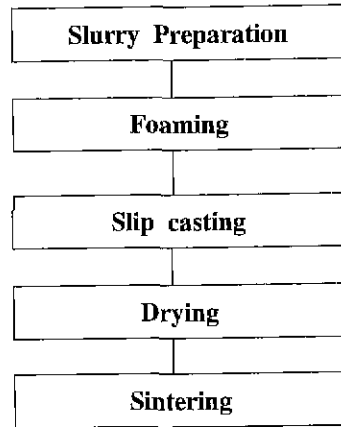


Fig. 1. Flow chart of porous ceramic process by using foam method.

고령토와 규석은 1200°C에서 6시간, 플라이애쉬는 1150°C에서 4시간 소성하였다.

2.3. 분석 및 측정방법

분쇄물의 입도는 레이저 회절방법(Sald2001, Shimadzu)으로 측정하였으며, 슬러리의 점도는 concentric cylinder viscometer(max. 300 cp)로 측정하였다. 입자의 zeta-potential은 전기영동속도를 측정(Zetasizer, Malvern)하여 계산하였다. 포말 중의 구성기포의 크기는 화상해석시스템을 이용하여 zoom camera로 얻은 2차원상으로부터 면적상당경을 측정하였다. 기공물은 소성체의 벌크밀도 및 출발원료의 진밀도로부터 환산하였으며, 소성체의 기공형태 및 크기분포 또한 SEM과 zoom camera로 얻은 상을 화상해석처리하여 측정하였다. 평균 기공크기는 1개 샘플에 대하여 300~1000개의 개체를 측정한 후 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산 슬러리의 특성

Fig. 2는 각 원료별 분쇄시간에 따른 분쇄물의 평균입도를 나타낸 것이다. 분쇄물의 평균입도는 분쇄시간에 따라 플라이애쉬, 고령토, 규석의 순서로 크게 감소하였

Table 1. Chemical Analysis of Kaolin, Silica and Flyash (wt.%)

Component Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig. loss
Kaolin	45.60	34.50	0.53	0.22	9.90	0.25	0.19	3.36	0.10	4.65
Silica	98.50	0.80	0.12	-	0.00	0.20	0.17	0.02	0.03	0.16
Flyash	71.90	17.50	2.42	-	1.77	0.48	0.69	0.64	1.01	3.59

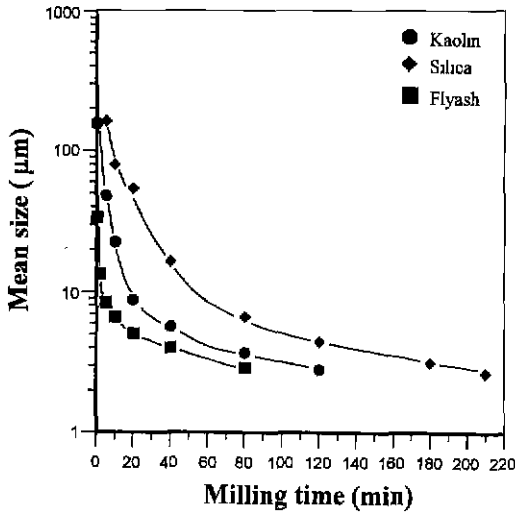


Fig. 2. Mean size of kaolin, silica and flyash as a function of milling time.

다. 따라서 발포용 슬러리 제조에 필요한 평균입도 $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ 를 얻는데 소요된 분쇄시간은 고령토 120분, 규석 210분, 플라이애쉬 80분으로 나타났다. Fig. 3은 발포용 슬러리를 구성하는 입자의 입도분포 곡선이다. 고령토, 규석, 플라이애쉬의 입도분포 곡선이 거의 일치함을 알 수 있다. 슬러리의 원료입자는 다공체의 골격(strut)을 형성하므로 입자의 크기가 증가할수록 일반적으로 기공 크기는 증가하게 된다. 본 실험에 사용된 각 원료의 입도분포는 거의 일치하므로 기공크기에 미치는 입자크기의 영향은 거의 없는 것으로 생각된다.

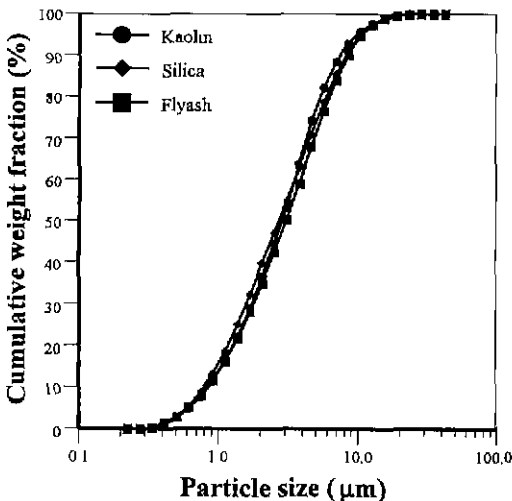


Fig. 3. Particle size distributions of kaolin, silica and flyash slurry.

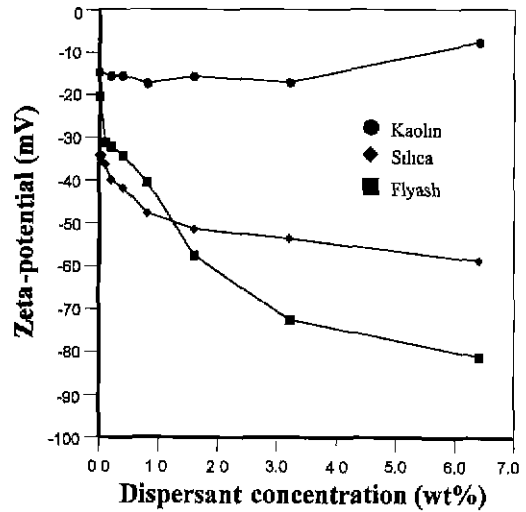


Fig. 4. Zeta-potential of kaolin, silica and flyash as a function of dispersant concentration.

일반적으로 슬러리의 점도가 낮은 경우에는 발포력은 우수하나 형성된 포말의 안정성이 급격히 낮아지므로 발포공정에는 적절한 점도의 슬러리가 필요하게 된다.⁵⁾ 본 실험에서는 분쇄시간 및 슬러리농도를 조절하여 슬러리의 점도를 약 100 cp로 일정하게 조절하여 발포공정에 사용하였다. 이때 제조한 발포용 슬러리의 농도는 고령토와 플라이애쉬의 경우에는 45 vol.%, 규석은 50 vol.%이었으며, 첨가한 분산제의 양은 각각 0.8 wt.%, 0.8 wt.%, 2.0 wt.%이었다.

Fig. 4는 각각의 분산제 농도에서의 입자의 제타포텐셜(ζ -potential)을 나타낸 것으로 고령토, 규석, 플라이애쉬의 경우 각각 18 mV, 47 mV, 62 mV로 나타났다. 규석입자는 고령토에 비하여 상대적으로 높은 제타포텐셜로 인하여 분산성이 양호한 것으로 생각되며, 플라이애쉬의 경우에는 높은 제타포텐셜에도 불구하고 잔존 미연탄소(unburned carbon)로 인한 입자 표면의 소수성으로 인하여 슬러리의 분산성이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.⁶⁾

3.2. 발포제 농도에 따른 발포슬러리의 특성

Fig. 5는 발포제 농도에 따른 각 원료별 슬러리의 발포시간을 나타낸 것이다. 이때 발포시간은 초기 슬러리 부피의 2배가 되는 포말량이 형성되는데 소요된 시간을 말한다. 슬러리의 발포시간은 발포제의 농도가 증가함에 따라 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. 즉 발포제의 농도가 비교적 낮은 범위에서는 발포시간의 변화율이 크게 나타나지만 일정농도(고령토; 0.04 mole, 규석; 0.03 mole, 플라이애쉬; 0.03 mole) 이상에서는 거

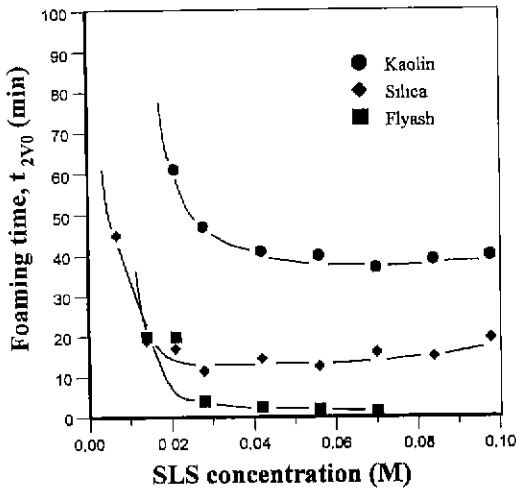


Fig. 5. Foaming time of kaolin, silica and flyash slurry as a function of sodium lauryl sulfate concentration.

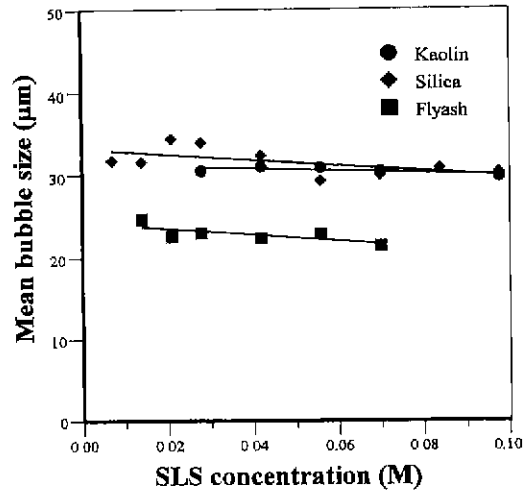


Fig. 6. Mean bubble size of kaolin, silica and flyash foam as a function of sodium lauryl sulfate concentration.

의 일정한 경향을 보이고 있다. 이는 저농도 범위에서 발포제의 농도가 증가함에 따라 슬러리의 표면장력의 감소하였기 때문이다. 고농도범위에서 더 이상의 발포 시간이 감소하지 않는 것은 표면장력이 감소하지 않는 cmc(critical micelle concentration)에 이르렀기 때문이다.^{7,11)}

또한 슬러리의 발포시간이 고령토>규석>플라이애쉬의 순으로 나타난 것은 고체-액체 계면에서의 발포제의 흡착량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 입자의 표면전위의 차(Fig. 4 참조)로 인하여 규석슬러리의 경우 음이온성 발포제의 기체-액체 계면의 흡착량이 고령토에 비하여 크기 때문에 발포시간이 상대적으로 짧게 나타난 것으로 사료된다. 플라이애쉬 슬러리의 경우에는 겔을 형성하는 슬러리의 특성으로 인하여 기포의 파괴속도가 감소하여 발포력이 우수하게 나타난 것으로 생각된다.⁸⁾

Fig. 6은 발포제의 농도에 따른 포말중의 구성기포(Constituent bubble)의 평균크기를 나타낸 것이다. 각 포말중의 구성기포의 크기는 발포제의 농도에 큰 영향을 받지 아니하고 거의 일정함을 알 수 있다. 고령토, 규석 포말에서의 평균기포의 크기는 약 30 μm 정도이며, 플라이애쉬 포말의 경우에는 약 23 μm이다. 플라이애쉬 포말의 기포 크기가 상대적으로 작은 이유는 슬러리의 유동성 저하에 따른 포말의 안정도가 증가하였기 때문으로 사료된다. 포말 중의 구성기포 사이에 존재하는 현탁액의 유동성이 감소하여 기포액막의 수명이 연장되기 때문으로 설명된다.^{7b)}

3.3. 소성체의 기공 특성

다공체의 기공율은 발포시 유입된 공기량 즉, 형성된 포말의 부피를 일정하게 유지함으로써 70~75%로 일정하게 유지할 수 있었다. 다공체의 기공형상은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 대체적으로 구형이었다. 다공체 기공형상을 회상해석장치로 측정된 결과 기공의 원형도(circularity)는 1.1~1.6으로 나타났다. 이때 기공의 원형도는 (perimeter)²/(단면적)으로 계산하였다. Fig. 8은 규석 다공체의 단일 기공의 구조를 나타낸 SEM 사진이다. 기공과 기공이 window를 통해 연결되어 있는 연속성 기공임을 알 수 있다.

Fig. 9는 발포제 농도에 따른 각 원료별 소성체의 평균 기공 크기를 나타낸 것이다. 각 소성체의 평균 기공 크기는 약 70~150 μm로 발포제의 첨가량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 발포제의 농도가 증가

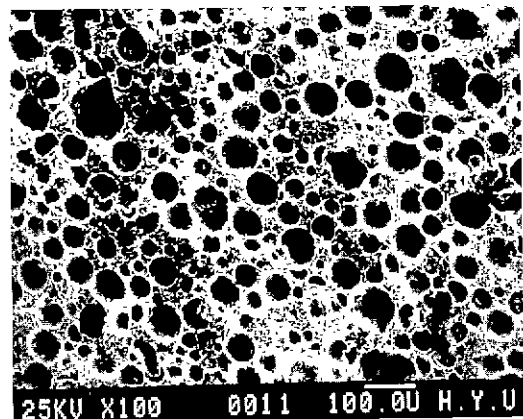


Fig. 7. Surface of porous structure of sintered silica.

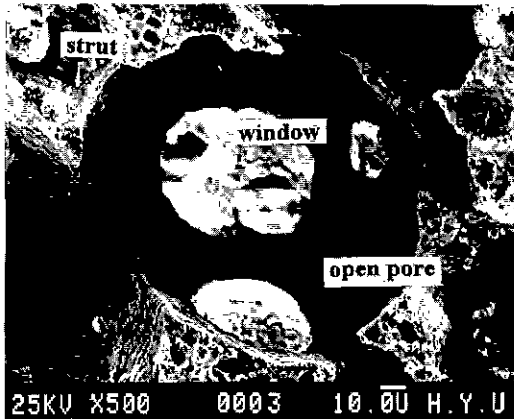


Fig. 8. Microstructure of the pore of porous silica.

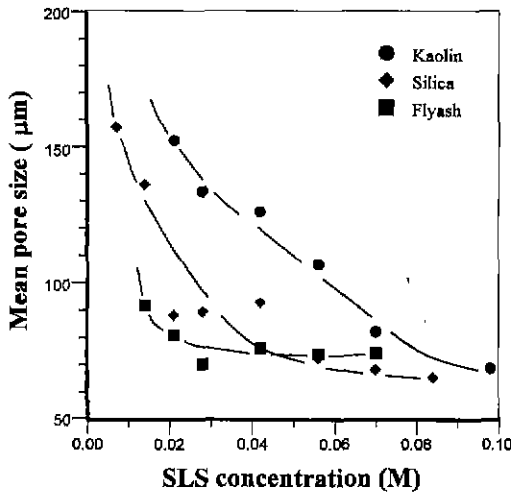


Fig. 9. Mean pore size of porous kaolin, silica and flyash materials as a function of sodium lauryl sulfate concentration.

함에 따른 포말의 안정도가 증가하였기 때문이다. 즉 발포제 농도가 증가함에 따라 포말층에서의 중력배수 및 plateau border에서의 압력차에 의한 기포의 합일 (coalescence)이 억제되었음을 의미한다.⁸⁾ Fig. 10은 발포제 농도에 따른 소성체의 기공 크기 분포를 나타낸 것이다. 발포제의 농도가 증가함에 따라 분포 폭이 좁아지며 큰 기공의 비율이 감소함을 알 수 있다. 이는 저농도 범위에서는 포말의 안정성이 낮아 성형 건조공정을 거치는 동안 기포의 합일이 발생으로 인하여 최종 기공의 크기가 커지기 때문이다. 한편, 0.30 mole 이상의 고농도에서도 소성체의 기공크기가 감소하는 원인은 발포제의 기체-액체 계면으로의 확산속도 증가로 인한 슬러리의 동적 표면장력이 지속적으로 감소하기 때문으로 판단된다.⁹⁻¹¹⁾

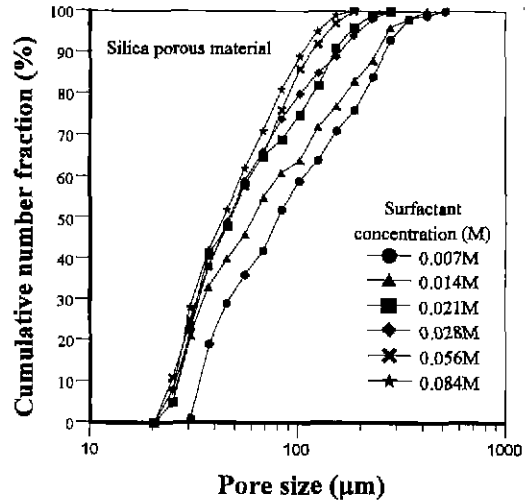


Fig. 10. Pore size distribution of porous silica.

4. 결 론

고령토, 규석 및 플라이애쉬 고농도 분산 슬러리를 발포, 성형하여 높은 기공율의 다공체를 제조하였다. 제조된 다공체는 약 70~75%의 높은 기공율을 가지며 기공의 평균크기는 70~150 µm이었다. 시제품의 기공 구조를 화상해석 시스템으로 측정한 결과, 기공형태는 구형에 가까우며 서로 연속성을 갖는 것으로 판명되었다. 슬러리 발포제의 첨가량은 발포적후의 포말 층의 구성기공의 크기(약 20~30 µm)에는 큰 영향을 미치지 않으나, 발포제의 농도 증가에 따라 슬러리의 발포력은 우수하게 나타났다. 또한 발포제 첨가량이 증가함에 따라 소성체의 기공크기가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 발포제의 농도 증가에 따라 포말층 안정도는 향상되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 세라믹공정연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Rasto Brezny and David J. Green, "Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(7) 1145-1152 (1989).
2. Jeannine Saggio Woyansky and Curtis E. Scott, "Processing of Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc. Bul.*, **71**(11), 1674-1682 (1992).
3. Takamitsu Fujiu, "Processing and Properties of Cel-

- ular Silica Synthesized by Foaming Sol-Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 85-90 (1990).
4. S. Furuta, H. Nakao and H. Katsuki, "Preparation of Porous Ceramics from Industrial Waste Silica Mineral," *J. Materials Science Letters*, **12**(1), 286-287 (1993).
 5. 이해영, 신방섭, "석탄회로 제조한 인공제오라이트에 의한 암모니아 제거 특성," *한국자원공학회지*, **32**(1), 209-216 (1995)
 6. James S. Reed, Principles of Ceramics Processing, Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 150-157 (1992).
 7. 임정렬, 박재구, "발포제 수용액의 기포력 및 포말안정도에 관한 실험적 연구," *한국자원공학회지*, **32**(3), 230-236 (1995).
 8. J. J. Birkerman, Foams, Springer-verlag, New York, Inc., pp 231-245 (1973).
 9. P. Joos, J. P. Fang and G. Serrien, "Comments on Some Dynamic Surface Tension Measurements by the Dynamic Bubble Pressure Method," *J. Colloid and Interface Sci.*, **151**(1), 144-149 (1992).
 10. T. Horozov and P. Joos, "Dynamic Surface Tension of Surfactant Solutions Studied by Peakensiometry," *J. Colloid and Interface Sci.*, **173**(1), 334-342 (1995).
 11. B. W. Brian and J. C. Chen, "Surface Tension of Solid-Liquid Slurries," *AIChE Journal*, **33**(2), 316-318 (1987).