

소성 점토의 침탄 처리에 따른 물성 변화에 관한 연구

김상명^a, 김기호^{b*}

^a충북대학교 대학원(현 한국 건자재시험연구원), ^b충북대학교 신소재공학과

Characteristics of Calcined Clay by Carburization Treatment

Sangmyung Kim^a, Kiho Kim^{b*}

^aGraduate School of Chungbuk National University, Cheungju 361-763, Korea
 (Present address: Korea Institute of Construction Materials, 137-707, Korea)

^bDepartment of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheungju 361-763, Korea

(Received February 19, 2008 ; accepted February 22, 2008)

Abstract

Traditionally and generally used calcined clay was carburized, and its characteristics were studied. Carburization treatment was performed by the thermally decomposed carbon and the deposit carbon which occur in a so called 'Boudouard reaction ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$)' at fuel combustion process in a closed-type furnace. The color of the carburized calcine clay changed from yellow to black, and the carbon component revealed as crystalline graphite by the X-ray diffraction test. The weight of the carburized calcine clay decreased to about 4 wt.% by the 1st heating to 1400°C in air but it does not decreased by the 2nd heating of the same conditions. By the carburization treatment, the water absorption changed from 13 wt.% to 6 wt.%, and the contact angle for water drop changed, too, from 0 to 87° which was tested by the photograph of one minute after a water drop contact. It means the carburized calcine clay does not absorb water drop so it has a hydrophobic characteristic.

Keywords: Calcined clay, Carburization treatment, Crystalline graphite, Thermal analysis, Water absorption, Water contact angle, Hydrophobic

1. 서 론

소성 점토는 지각 상에 가장 흔한 재료인 점토를 원료로 하며 물로 반죽하여 점성을 주어 형태를 만들고 구워서 만드는 구조물 재료로서 인류 역사에서 가장 많이 사용되었고 손쉽게 만들어지는 구조물 재료의 하나이다. 그러나 소성 점토는 강도가 크지 않은 취약한 재료이며 따라서 용도에 제한이 있다. 종래에는 소성 점토의 강도 개선 등 여러 가지 특성을 향상시키기 위하여 고온 소성 등을 하였으며, 이때 온도를 올리기 위한 과다한 연료 사용으로 불완전 연소가 일어나 소성 점토는 검은 색으로 착색되고 이것은 기와, 담장, 바닥재 등의 고급 구

조재료로 이용되기도 하였다. 특히 예전의 궁궐 혹은 사찰의 건물에 권위와 아름다움을 부여하는 구조재료로서 다량 사용되었음을 알 수 있다¹⁻³⁾. 최근에 불에 탄 국보1호 승례문도 그 하나이며, 검게 만든 벽돌은 '전돌'이라고 불린다.

소성 점토에 다양한 특성을 부여하기 위하여 검은 색으로 착색시키기 위한 방법에는 여러 가지가 있을 수 있다. 즉 점토 구조물을 제조할 때 탄소성분이 들어가도록 탄소성분 함유 물질인 톱밥, 쌀겨, 중유, 석탄, 활성탄 등을 혼합하여 구조물을 만들고 이를 적당한 온도 및 분위기에서 소성하여 만드는 방법이 있다^{4,5)}. 그러나 이 방법은 소성 온도 및 분위기 조절이 중요하고 까다로워서 실패하기 쉽다. 또한 만들어지는 과정에서 점토 구조물은 탄소성분의 연소 증발로 다공질이 되기 쉬우며 강도가 약하다.

*Corresponding author. E-mail : kimkh@cbnu.ac.kr

본 연구에서는 침탄 처리된 소성 점토에 대한 체계적 연구가 없는 점에 착안하여 보다 손쉬운 침탄 처리 방법을 모색하게 되었으며, 연료가 불완전하게 연소할 때 발생하는 그을음(불완전 연소 탄소)을 이용하면 용이하게 소성 점토의 내부까지 침탄 처리할 수 있을 것으로 판단하였고 이를 실험으로 확인하게 되었으며 얻어진 침탄 처리된 소성 점토의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 점토의 조성 분석 및 침탄 처리

소성 점토 구조물을 만들기 위한 일반 점토는 자연에 널리 존재하는 황토로서 그 색상은 철분 함량에 따라 붉은색에서부터 흰회색에 이르기까지 다양하며, 그 조성도 산출지에 따라서 차이가 크다. 본 연구에서 사용된 경상북도 상주 지방의 점토에 대한 조성 분석은 KS L 4007 점토 분석 방법에 따라서 I.C.P. 원자흡광 분석기에 의하여 실시하였으며, 파단면 관찰을 위한 EDS 분석도 하였다.

소성 점토 제조에 사용되는 연료는 대부분 나무나 중유를 사용하며 연료를 완전 연소시키기 위해서는 완전 연소에 필요한 이론적 공기량보다 더 많은 공기를 공급해 주어야 하며 이를 과잉 공기량이라 한다. 과잉 공기량보다 적게 공기를 공급하면 연료의 불완전 연소에 의한 그을음이 생기며 이것의 주성분은 탄소이다. 이 탄소성분은 탄소 원자들이 뭉쳐있는 매우 미세한 크기의 입자로서 열분해 탄소라 하며, 이를 소성 점토에 침투시키면 내부까지 침투되어 침탄 처리가 되며 색깔은 검게 변한다. 본 연구에서는 액체 연료인 중유를 사용하였고 소성 점토 구조물로서 벽돌을 사용하였으며 침탄 처리 방법은 소성 점토 제조 과정에서 소성 후 연료의 추가 주입과 공기 차단에 의한 불완전 연소를 유발시켜 열분해 탄소를 만들어 소성 점토 내부까지 탄소가 침투되도록 하였다. 점토 벽돌의 소성 및 침탄 처리를 위한 가열 프로그램은 그림 1과 같다.

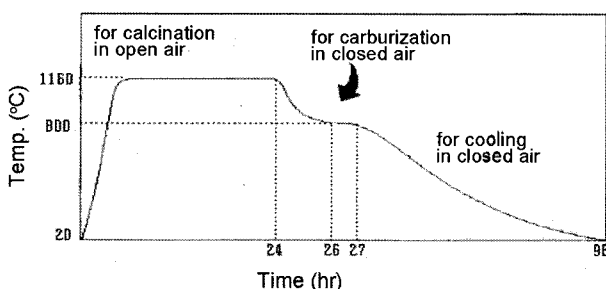


Fig. 1. Heating program for calcination and carburization of clay.

2.2 물성 측정

소성 점토와 침탄 처리 소성 점토의 결정학적 차이를 알아내기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였으며, 열분석은 시료의 열적 특성을 알아보기 위한 시험으로 일본 Shimatsu사의 DT-TGA50 모델에 의하여 실온에서 약 1400°C까지의 온도 범위에서 실시하였다. 흡수율은 KS L 4201에 의한 일반 점토벽돌의 흡수율 측정법에 따라서 하였다. 물 접촉각 측정은 KS L2110의 6에 의거하여 일본 Kyowa interface science사의 Analyzing system Drop-Master500으로 측정하였다. 측정 원리는 수평으로 놓은 시험편 위에 그림 2와 같이 물방울을 가만히 놓을 때 물방울의 용량이 4 μ l 이하인 경우 물방울의 모양은 구와 같다고 간주할 수 있으므로 접촉각 θ 와 물방울의 모양 사이에는 다음의 식 (1)과 같은 관계가 성립된다.

$$\theta = 2 \tan^{-1} \frac{h}{r} \quad (1)$$

여기에서 r 은 물방울의 시험편에 접하고 있는 면의 반지름(mm), h 는 시험편 표면에서 물방울의 꼭짓점까지의 높이(mm)이다. r 과 h 의 측정으로 식 (1)에 의거하여 접촉각을 구한다.

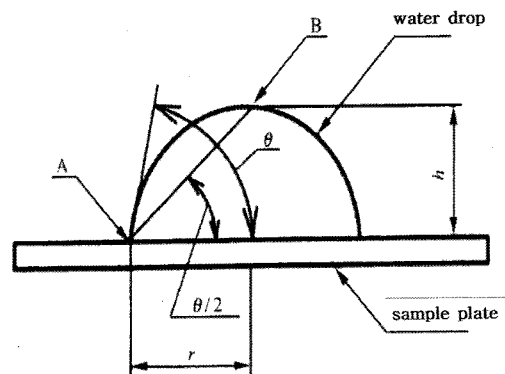


Fig. 2. Schematic for obtain repose angle.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시료 분석결과

본 연구에서 사용된 경상북도 상주 지방의 점토를 분석하여 얻어진 조성은 표 1과 같았다. 표 1에서와 같이 주성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 이고, 소성 전의 조성 and 소성 후의 조성은 약간의 변화를 나타내었다. 이것은 천연의 점토 원료에 존재하던 수분과 원료를 성형하기 위하여 점성을 부여하기 위한 첨가 수분 등이 소성을 위한 가열에 의하여 증발되기 때문인 것으로 판단된다. 특히 소성 전 점토의

Table 1. Composition of clay sample

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	CaO	MnO	Ig. loss
Wt. % before calcination	64.1	16.9	4.62	3.51	1.40	0.83	1.89	0.45	0.05	5.9
Wt. % after calcination	68.6	17.2	5.12	3.27	1.35	1.75	0.73	0.59	0.06	0.7

강열 감량은 약 6 wt.%를 나타내었으나 소성 점토에서는 약 0.7 wt.%로 줄어들었다. 이러한 강열 감량에 따라서 성형된 점토 구조물은 수축되고 소성 점토는 다공성을 가지게 되고 기계적 강도는 크지 않다.

다공성의 원인이 되는 내부의 공극들은 침탄 처리에 의해 탄소가 침착되는 장소를 제공하게 된다. 다공성의 원인인 내부 공극을 알아보기 위하여 파 단면을 관찰하였으며 그림 3은 소성 점토의 EDS 분석을 위한 파 단면의 확대 사진과 성분분석 결과의 한 예를 나타낸다. 사진에서와 같이 시료는 많은 공극을 포함하고 있음을 알 수 있고, 이 공극 부분에 수분 흡수 또는 탄소 침착이 일어날 수 있음을 예상할 수 있다.

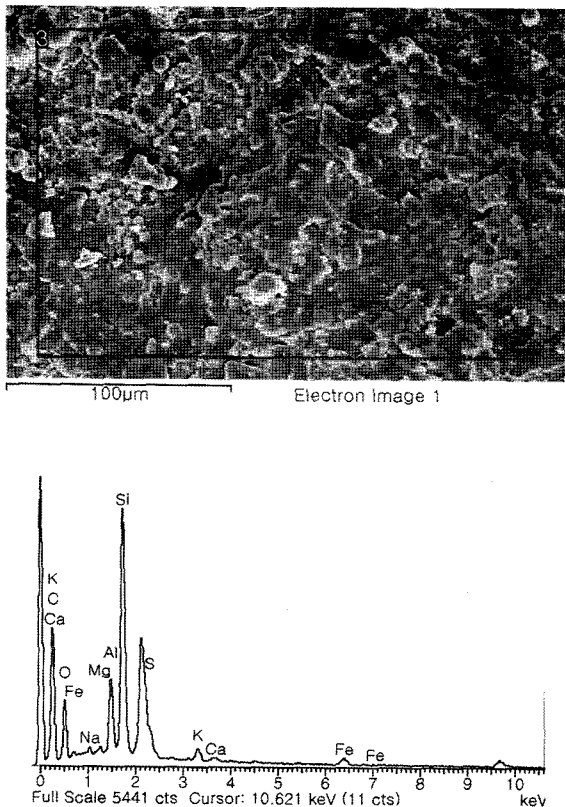


Fig. 3. Example of Photo and EDS test of calcined clay.

3.2 X선 회절 분석결과

소성 점토의 침탄에 따른 결정 성분분석을 위한 X-ray 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 (a)는 보통의 소성 점토이고 (b)는 침탄 처리된 소성 점토의 결과로서 그림에서 알 수 있는 바

와 같이 주성분은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃이고, (b)에서는 침탄 처리에 의하여 탄소성분이 흑연으로서 혼입되어 있음을 나타내고 있다. 즉 침탄 처리에 의하여 Si나 SiC, Fe₃C, FeO 혹은 Fe₃O₄ 등의 환원상의 출현은 없었으며, 탄소는 비정질이 아닌 결정질 흑연으로 판명되었다. 탄화규소 생성에 대한 여러 연구자들에 의하면 탄소와 규소의 반응으로 β-SiC가 생성되는 온도는 1400°C 이상에서 α-SiC는 2000°C에서 시작되는 것으로 보고되어 있다^{6,7}. 본 연구에서의 점토의 소성 및 침탄을 위한 처리 온도는 1160°C 정도로 소성 분위기는 산화성이었고, 침탄 처리는 800°C 정도이었으므로 환원상의 출현은 없을 것으로 예상된다. 이러한 환원 상들이 나타나는 소성 처리 조건을 찾는다면 소성 점토의 특성을 다양화시킬 수 있을 것으로 판단되며, 이러한 연구

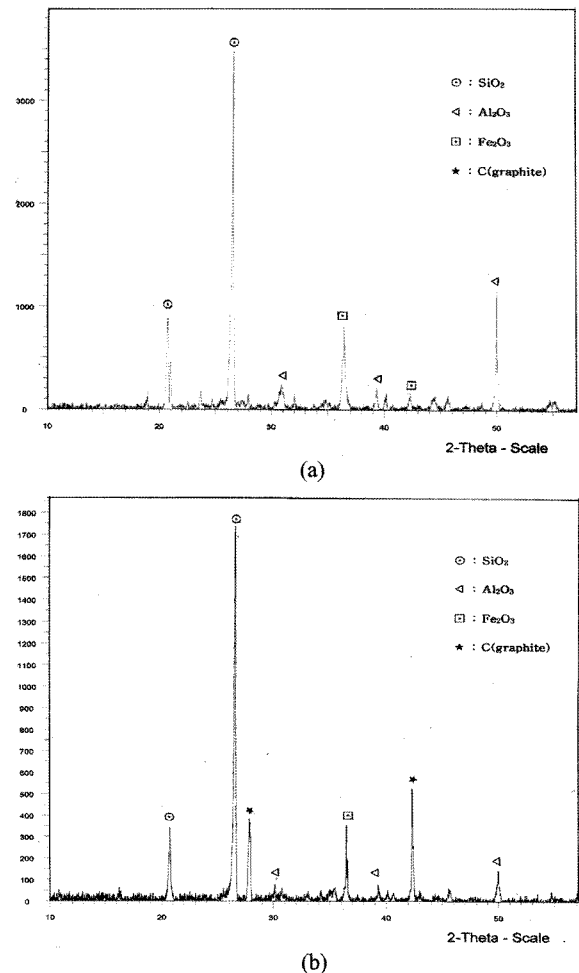


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for clay. (a) calcined, (b) carburized.

는 추후 계속될 예정이다.

3.3 열분석

소성 점토 및 침탄 점토의 열적 특성을 알아보기 위하여 열분석을 하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 열분석은 약 200 mg의 시료에 대하여 실온에서부터 약 1400°C까지 온도 범위에 걸쳐 공기 분위기에서 실행하였으며 2회 반복하여 실행하여 수분에 의한 영향과 반복에 따른 차이에 의하여 탄소 함량을 추정하였다.

그림 5에서 (a)는 일반 소성 점토에 대한 열분석 결과를 나타내었으며, 1차 가열에서 약 100~250°C 부근에서 약 0.1 mg의 감량을 나타내었으나 (b)의 2차 가열에서는 감량이 거의 없는 열분석 곡선을 나타내었다. 1차 가열에서의 감량은 흡수 수분의 증발에 의한 것으로 판단된다. (c)는 침탄 처리된 소성 점토를 가열했을 때의 열분석 곡선이고 (d)는 그 상태로 재 가열했을 경우의 열분석 곡선을 나타낸다. (c)에서 시료는 가열에 의하여 약 700°C에서부터 감량이 커지면서 발열을 하는 것을 알 수 있다. 이것은 침투되었던 탄소의 연소에 의한 것으로 약 0.8 mg의 감량을 나타내었다. 그러나 (d)의 2차 가열에서는 감량도 거의 없었으며, 발열도 거의 일어나지 않았으며, 이것은 소성 점토 내에 침탄되었던 탄소가 1차 가열에서 거의 다 연소되었기 때문이라고 판단되며 실제로 가열 후의 색깔은 검은색에서 황토색으로 변하였다. 침탄 처리로 약 0.4 wt.%

의 탄소가 침투되어 검은 색으로 변하는 것으로 판단된다. 또한 침탄 처리된 소성 점토에서는 100~250°C 부근에서 감량이 없었으며 이것은 수분 흡수가 거의 없는 것을 의미한다. 이와 같은 현상을 밝히기 위하여 흡수율 및 물과의 접촉각을 측정하여 보았다.

3.4 흡수율과 물 접촉각

KS L 4201에 의한 일반 점토벽돌의 흡수율은 110 ± 5°C의 공기 중에서 24시간 건조하여 실온까지 방랭한 후 칭량하여 건조 무게(W₁)로 하고, 이 시료를 즉시 20 ± 5°C의 물속에 24시간 정지한 후 꺼내어 젖은 형겅으로 표면의 수분을 닦고 즉시 무게를 달아 이것을 수분을 포함한 무게(W₂)로 한다. 흡수율은 다음 식 (2)으로 계산된다.

$$\frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 = (\%) \quad (2)$$

이렇게 측정된 침탄 처리된 소성 점토의 흡수율은 약 6.3 wt.%이었으며, 이 결과는 일반 점토 구조물의 흡수율 10~15 wt.%보다 훨씬 적음을 알 수 있었다. 즉 침탄 처리된 소성 점토는 흡수성이 낮으며 소성 온도에서 수분 증발에 의해 생성된 공극에 탄소가 침착되고, 탄소 자체의 소수성에 의하여 수분의 흡수는 적어진다고 판단된다. 참고적으로 흡수율이 적어지면 겨울철의 동파의 위험성도 그만큼 낮아지며 이에 대한 자세한 내용은 추후의 논문

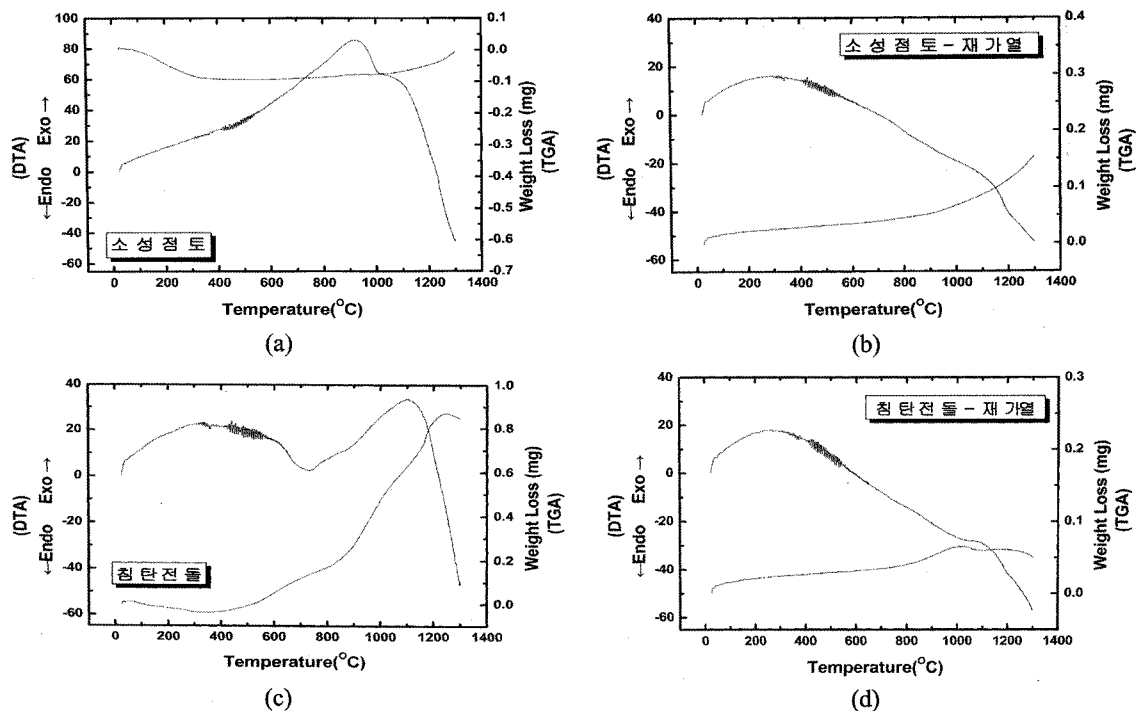


Fig. 5. DTA-TG curves for calcined clay (a)(b), carburization treated one (c)(d). (b)(d): re-heated.

Calcline clay					
Time (sec.)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.2
Carburized calcine clay					
Time (min.)	1	3	5	10	14

Fig. 6. Photograph of water drop on calcine clay and carburized calcine clay.

서 밝힐 예정이다.

물과의 접촉성이 좋으면 접촉각이 작아지고, 접촉성이 나쁘면 접촉각이 커진다. 그림 6은 소성 점토와 침탄 처리된 소성 점토의 표면부에 접촉시킨 물방울의 접촉각의 시간 경과에 따른 변화를 나타낸 사진으로, 소성 점토의 표면부에 접촉시킨 후 약 3초 후의 물방울의 접촉각은 거의 0°이며 대부분 내부로 스며들었다. 그러나 침탄 처리된 소성 점토의 표면부에 접촉시킨 물방울은 접촉 초기에 약 87° 정도이었으며, 14분이 경과 후에도 내부로 스며들지 않고 대부분 증발되어 없어졌다. 내부로 스며들지 않고 증발되어 없어진다는 증거는 침탄 처리된 소성 점토 표면에 커다란 물방울을 오래 놓으면 오랜 시간 동안 거의 그대로 있다는 사실로 확인할 수 있었으며, 이것은 탄소판 위에서도 같은 현상을 볼 수 있었다. 즉, 침탄 처리 소성 점토와 탄소판의 소수성에 의한 것으로 판단된다.

침탄 처리된 소성 점토에 관한 여러 가지 물성을 계통적으로 측정하여 특성을 밝히고자 하는 연구의 일환으로 성분분석, x-선 회절분석, 열분석, 흡수율, 물 접촉각 시험 등을 통하여 얻어진 내용으로 볼 때 침탄 처리에 의하여 특성이 달라지는 부분은 수분과 관련된 것으로 흡수율과 물 접촉각이다.

흡수율이 소성 점토의 10~15 wt.%에서 침탄 처리에 의하여 6.3 wt.%로 줄어드는 것은 소성 과정에서 생긴 공극에 탄소가 침착되기 때문인 것으로 판단된다. 탄소의 침착이 일어나는 과정은 다음과 같다. 연료의 연소에서 기체 연료를 완전 연소시키기 위한 과잉 공기량은 약 20%, 액체 연료를 완전 연소시키기 위한 과잉 공기량은 약 30%, 고체연료를 완전 연소시키기 위한 과잉공기량은 약 50% 필요한 것으로 알려져 있다⁸⁾. 이와 같은 과잉 공기량보다 적게 공기를 공급하면 연료의 불완전 연소에 의한 그을음이 생기며 이것의 주성분은 탄소이다.

이 탄소성분은 탄소 원자들이 뭉쳐있는 매우 미세한 크기의 입자로서 열분해 탄소라 하며, 이들이 소성 점토의 표면뿐만 아니라 내부의 공극에까지 침투되어 침탄 처리가 되며 색깔은 검게 변한다. 한편, 연료를 연소시키는 과정에서 불완전 연소로 발생하는 일산화탄소는 온도가 낮아지면 소위 'Boudouard reaction(2CO→CO₂+C)'에 의하여 탄소를 유리시키며 이들 탄소를 퇴적 탄소(Deposit carbon)라하며 이 반응도 침탄 처리 과정에서 일어난다고 할 수 있다⁹⁻¹³⁾. 다시 말해서, 소성 점토의 침탄 처리 방법은 소성 점토 제조 과정에서 소성 후 연료의 추가 주입과 공기 차단에 의한 불완전 연소를 유발시켜 열분해 탄소를 만들고, 온도 강화 과정에서 Boudouard reaction에 의한 퇴적 탄소를 만들어 주어 소성 점토 내부까지 탄소가 침투되는 것이다.

침탄 처리에 의하여 소성 점토는 표면은 물론 내부에도 존재하는 침착 탄소에 의하여 수분에 대한 소수성은 커지고 흡수율은 적어지며 물 접촉각은 커지는 것이다.

본 연구의 효과로서 침탄 처리된 소성 점토와 일반 소성 점토의 차이점을 응용하는 여러 가지 용도에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 침탄 처리 소성 점토의 압축강도, 동결 파괴 시험, 열전도도, 내마모성, 전기적 특성, 원적외선 방사특성 등에 관한 시험도 진행되고 있으며, 이에 대한 결과는 추후의 논문에서 밝힐 예정이다.

4. 결 론

역사적으로 인류가 가장 많이 사용하는 재료의 하나인 소성 점토를 침탄 처리하여 그 물성의 변화를 연구하여 다음의 결론을 얻었다. 소성 전 점토의 강열 감량은 약 6 wt.%를 나타내었으나 소성 점

토에서는 약 0.7 wt.%로 줄어들었다. 소성 점토의 침탄에 따른 결정 성분분석을 위한 X-ray 회절분석 결과 주성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 이고, 고온에서의 침탄 처리에 의하여 다른 성분과의 화학 반응에 의한 Si , SiC , Fe_3C , FeO 혹은 Fe_3O_4 등의 환원 상 등의 출현은 없었으며, 침착된 탄소는 비정질이 아닌 결정질 흑연으로 판명되었다.

침탄 처리된 소성 점토를 가열했을 때의 열분석에서 시료는 가열에 의하여 약 700°C 에서부터 감량이 커지면서 발열을 하는 것을 알 수 있었다. 이것은 침투되었던 탄소의 연소에 의한 것으로 약 0.8 mg의 감량을 나타내었다. 그러나 2차 가열에서는 감량도 거의 없었으며, 발열도 거의 일어나지 않았으며, 이것은 소성 점토 내에 침탄되었던 탄소가 1차 가열에서 거의 다 연소되었기 때문이라고 판단되었다. 즉 침탄 처리로 약 0.4 wt.%의 탄소가 침투되어 검은 색으로 변하는 것으로 판단된다.

침탄 처리된 소성 점토의 흡수율은 약 6.3 wt.%이었으며, 이 결과는 일반 점토 구조물의 흡수율 10~15 wt.%보다 훨씬 적음을 알 수 있었다. 소성 점토의 표면부에 접촉시킨 물방울의 접촉각은 거의 0° 이며, 표면에 접촉시킨 후 약 3초 정도 지나서 대부분 내부로 스며들었다. 그러나 침탄 처리된 소성 점토의 표면부에 접촉시킨 물방울은 접촉 초기에 접촉각이 약 87° 정도이었으며, 14분이 경과 후에 내부로 스며들지 않고 대부분 증발되어 없어졌다. 이상으로 미루어 볼 때 소성점토와 침탄처리 소성 점토의 큰 차이점은 흡수율 및 물 접촉각이었으며 침탄처리 소성 점토는 소수성을 갖는다고 판단되었다.

후 기

본 연구는 2007년도 충북대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

1. 국립부여박물관 편집부, '박물관 들여다보기', 국립부여박물관, 부여, (2006) 8.
2. 국립공주박물관, '공주박물관과 공주의 유적', 국립공주박물관, 공주, (1991) 30.
3. 충남대학교, '백제와전도보', 충남대학교 백제연구소, 대전, (1972) 150.
4. 최현진, 이준근, 한국세라믹학회지, 36.1 (1999) 36.
5. 朴光源, 金壽植, 대한금속학회지, 25 (1987) 579.
6. 岡部安三, 北條純一, 加藤昭夫, 日本化學會誌, 2 (1980) 188.
7. Q. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, Energy and Fuels, 9(4) (1995) 630.
8. 國井大藏, "爐と燃燒裝置", 科學技術社, 東京, (1976) 104.
9. W. R. Smith, M. H. Polly, J. Phys. Chem., 60 (1956) 689.
10. H. Marsh, D. A. Talor, J. R. Lander, Carbon, 19 (1981) 375.
11. J. F. Strange, P. L. Walker, Jr, Carbon, 14 (1976) 345.
12. M. Menster, S. Ergun, US Bur. Mines, Bull., 42 (1973) 664.
13. T. Hirasaki, T. Meguro, J. Tatami, J. Ceramic Process Research, 8(1) (2007) 12.