

저급점토를 이용한 다공성 세라믹스 제조

한상목 · 신대용 · 강상규
강원대학교 공과대학 재료공학과
(1998년 4월 3일 접수)

Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay

Sang-Mok Han, Dae-Yong Shin and Sang-Kyu Kang

Dept. of Materials Eng., Kangwon National Univ.

(Received April 3, 1998)

요 약

강원도 정선군에서 산출되는 증산점토에 첨가물로서 석탄폐석인 셰일, 돌로마이트 슬러지, 안양장석 및 알루미나를 이용하여 조성, 열처리 온도 및 열처리 시간을 변화하여 다공성 세라믹스를 제조하고 물리적 성질과 발포기구에 대하여 조사하였다. 그 결과 800°C로 하소한 증산점토에 5 wt%의 안양장석과 알루미나를 첨가하고 1200°C에서 30분간 급속가열하여 부피비중이 0.45 g/cm³, 흡수율 1.34% 및 압축강도가 85 kg/cm²인 초경량 다공성 세라믹스를 제조하였다. 발포기구는 시편 내외의 큰 온도차이로 인하여 시편의 표면에 유리질층이 형성되어 외부로 CO₂ 가스의 유출을 억제시켜 시편 내에 CO₂ 가스를 함유하여, 이 CO₂ 가스와 조립시 간극 내에 존재하는 공기의 고온해리에 의하여 발생한 O₂ 가스 등이 열처리 온도가 증가함에 따라 형성되는 고점도의 액상에 의하여 가스압이 높아져 발포한다.

ABSTRACT

Suitability of Jungsan clay, shale, dolomite sludge, Anyang feldspar and alumina as raw materials for light-weight porous ceramics was examined. In order to find optimum manufacturing conditions, compositions, heating temperatures and heating times were varied and their effects on physical properties were measured and bloating mechanism was investigated. Jungsan clay seems suitable as raw material to make the light-weight constructional materials with 5 wt% of Anyang feldspar and alumina added in calcined clay (800°C) having bulk density of 0.45 g/cm³, water absorption of 1.34% and compressive strength of 85 kg/cm² rapid-heated at 1200°C for 30 min. It is suggested that bloating mechanism depends on the difference of temperatures between the inside and outside in specimen, the remained gases in interstices can bloat by the liquid phase of surface with high viscosity and gas pressure at elevated temperature.

Key words : Porous ceramics, Bloating mechanism, Light-weight constructional materials

1. 서 론

최근, 구조물의 대형화와 단열, 방음 및 에너지절약 등의 추세에 따라 구조물의 경량화와 고기능성을 부여하기 위한 방법으로 인공경량골재 및 경량건축자재를 위한 다공성 세라믹스(이하 간단히 다공성 세라믹스라고 함)가 사용되며, 품질관리 및 매장량 등의 문제점으로 종래의 천연산 건축자재는 새로운 인공건축자재로 대체되고 있다.¹⁾ 인공경량골재 및 건축자재 등은 1917년 셰일(shale)을 가열 팽창시켜 경량골재를 제조한 최초의 특허를 위시하여 1930년경부터는 미국과 구주 각국에서

팽창성 점토(expanded clay), 셰일(shale), 석탄회(fly-ash) 및 광재(slag) 등을 이용한 제품 등이 본격적으로 상품화 되기 시작하였다.^{2,4)}

국내에서 최근에 들어와 건축 및 토목업의 급속한 성장으로 다공성 세라믹스의 개발이 요구되어 원료구입이 가장 용이한 점토를 이용하여 다공성 세라믹스를 제조하려는 연구가 시도되고 있다. 또한, 다공성 세라믹스는 밀도가 낮으며 열용량이 적고 단열효과가 우수하여 축매담체, 전자부품의 소성용 도구재, 단열내화재 및 각종 여과재의 용도로 수요가 증가하고 있다.⁵⁾

그러나, 국내의 점토 자원은 매장량이 풍부함에도 불

구하고 품질이 낮아 세라믹스 산업의 발전에 큰 장애가 되고 있어 국내 점토자원의 부가 가치를 향상시키기 위해서는 분리 정제기술을 통한 분체소재로서의 활용방안을 개발함과 동시에 이를 이용하여 각종 산업에 이용되는 소재로서의 개발이 요구되고 있으며, 또한 자원절약 및 환경보존의 관점에서 볼 때 점토에 첨가물로서 산업 폐부산물을 이용하여 다공성 세라믹스를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 미립질 불순물의 경제적인 분리나 제거가 곤란한 저품위의 강원도 정선군의 증산점토에 첨가물로서 산업폐부산물인 강원도 장성광업소의 석탄폐석인 셰일, 강원도 영월군 소재 (주)쌍용의 돌로마이트 슬러지, 안양장석 및 알루미늄을 이용하여 조성, 열처리 온도 및 열처리 시간 등의 반응인자를 변화하여 다공성 세라믹스를 제조하고 이들의 물리적 성질인 부피비중, 흡수율 및 기계적 강도의 값을 측정하였으며, 또한 반응 인자에 따른 발포기구에 관하여 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 연구에서 사용한 원료는 강원도 정선군에서 산출되는 증산점토에 첨가물로서 강원도 (주)장성광업소의 석탄폐석인 셰일, 강원도 영월군 소재 (주)쌍용의 돌로마이트 슬러지, 안양장석 및 알루미늄을 이용하였다. 이들의 화학조성은 Table 1과 같다. 시편의 제조는 각 원료를 불밀을 이용하여 30 μm 이하로 분쇄한 후, 20~40 wt%의 증류수를 가하여 증산점토에 각 첨가물을 10~30 wt% 혼합하여 10~15 mm의 구형과 50×50×10 mm³의 판상으로 성형하고 상온에서 7일 건조한 후 건조오븐을 이용하여 110°C에서 72시간 유지하여 건조를 행하였다. 건조된 시편의 열처리기는 내경 60 mm, 길이 400 mm의 관상로 및 박스로를 사용하여 1000~1200°C로 setting한 후 5~30분간 유지하여 다공성 세라믹스를 제조하였다. 본 실험의 제조공정은 Fig. 1과 같다.

2.2. 측정 및 분석

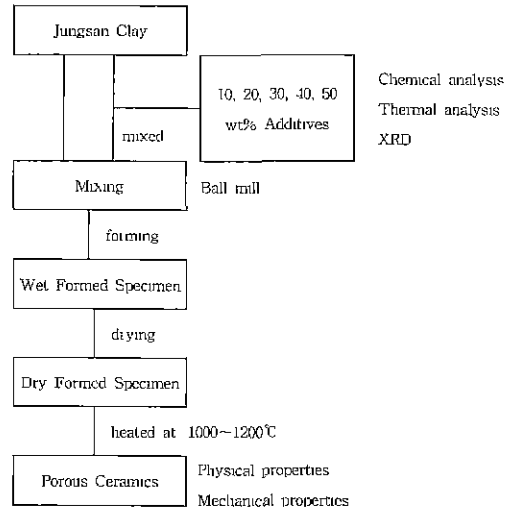


Fig. 1. The procedure for the preparation of light-weight constructional materials.

2.2.1. 성분분석

증산점토와 첨가물의 성분분석은 30 μm 이하의 미분을 이용하여 KSL 3120에 의하여 습식분석하였다.

2.2.2. 열분석

증산점토의 열처리 온도에 따른 열간변화와 중량감소를 조사하기 위하여 시차열분석기(Rigaku, PTC-10)를 이용하여 증산점토와 800°C에서 하소한 증산점토를 표준시료로 α-Al₂O₃를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지 분석하였다.

2.2.3. X-선회절분석

열처리 온도에 따른 결정상을 조사하기 위하여 30 μm 이하의 증산점토를 이용하여 X-선회절분석기(Philips, Co., PW 1710)로 분석하였다. 시료의 측정에는 CuKα, Ni filter를 사용하였으며 30 kV, 15 mA의 조건으로 측정하였다.

2.2.4. 시편의 물리적 성질 측정

각각의 조성과 온도로 열처리한 시편의 부피비중과 흡수율은 KSL 3304와 KSF 2533의 방법에 따라 행하였으며, 시편의 압축강도 측정은 10~15 mm의 구형시편

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

(Unit: wt%)

Sample \ Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	lg. loss
Jungsan clay	67.54	16.98	0.74	3.87							10.87
Jangsung shale	62.15	18.87	6.20	0.19	0.68	0.86	0.03	3.61	0.11	0.09	
Youngweol dolomite sludge	2.40	1.05	1.01	32.57	16.82			0.34	10		45.81
Anyang feldspar	69.96	17.64	0.51	0.90	0.16			1.89	10.33		1.37

을 이용하여 KSL 3305에 의하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 증산점토의 성분분석

다공성 세라믹스의 제조에 있어서 가장 중요한 반응 인자는 열처리 온도와 화학조성이다.²⁾ Fig. 2는 Conley 등에 의하여 제시된 경량골재 제조시 1000~1300°C에서 발포성이 양호한 점토의 화학조성을 보인 것으로 점토의 발포반응에서 중요한 화학조성은 Al₂O₃에 대한 SiO₂의 상대적인 조성비율과 용제(flux)로 작용하는 성분의 종류와 함량이다.⁶⁾ 일반적으로 Al₂O₃에 대한 SiO₂의 상대적인 함량이 증가하면 형성되는 용융액의 양이 증가하고 용점이 낮아진다. 또한, 용융액 중에 Al₂O₃의 양이 다량이면 점성이 낮아지고, 특히 MgO와 CaO는 점성감소의 효과가 크기 때문에 과량으로 함유되면 개기공(open pore)의 형성과 기공의 파괴로 발포성에 악영향을 미치므로 발포성 점토의 화학조성은 일반적으로 Fig. 2와 같이 한정된다.

본 연구에서 사용한 증산점토의 성분은 SiO₂ 67.54 wt%, Al₂O₃ 16.98 wt%, Fe₂O₃ 0.74 wt%, CaO 3.87 wt% 및 강열감량이 10.87 wt%로 Fig. 2의 경량골재를 제조하기 위하여 Conely 등이 제시한 화학조성과는 일치하지는 않았다.

Fig. 3은 증산점토와 800°C에서 하소한 증산점토의 열분석 결과이다. Fig. 3의 증산점토의 열분석결과 DTA곡선상의 80~150°C에서 증산점토에 물리적으로 흡착되어 있는 흡착수의 이탈로 인한 흡열피크가 관찰되었으며, 300~700°C에서는 증산점토에 함유되어 있는 유기물의 연소로 인한 발열피크가 관찰되었다. 850°C에서의 발열 피크는 증산점토 내에 함유되어 있는 실리카의 전이(α -

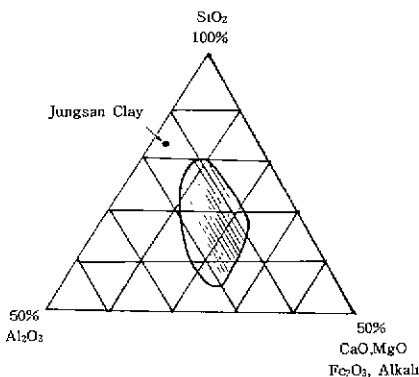


Fig. 2. Composition diagram of major oxides showing area in clays fire to mass viscous enough to insure good bloating (Ref. 6).

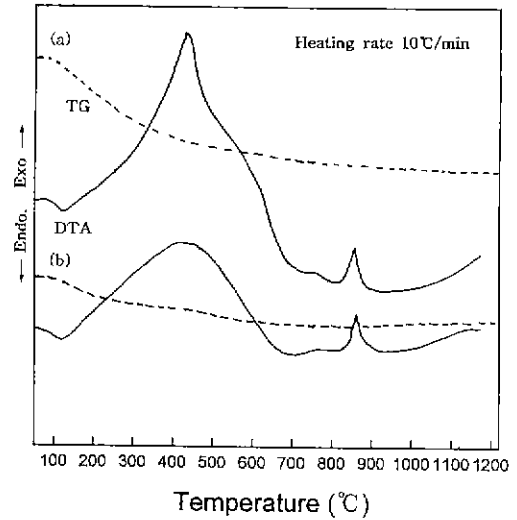


Fig. 3. TG-DTA curves of Jungsan clay. (a) non-calced clay and (b) calced clay at 800°C.

quartz로부터 β -quartz)에 의한 것이다.⁷⁾ TGA곡선에서는 80~150°C와 300~700°C에서 흡착수의 이탈과 증산점토 내의 유기물의 연소로 인하여 약 11 wt%의 중량 감소가 관찰되었는데, 이는 Table 1의 증산점토의 강열감량 결과와 일치하여 증산점토 내에는 다량의 유기물이 함유되어 있음을 알 수 있다. 800°C로 하소한 증산점토는 하소하지 않은 증산점토에 비하여 유기물의 연소로 인한 발열피크가 크게 감소하였으며, TGA곡선에서 약 3%의 중량감소가 관찰되었다.

Fig. 4는 증산점토의 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석을 보인 것으로 열처리를 행하지 않은 시료에서는 석영의 피크가 관찰되나 열처리 온도가 증가함에 따라 석영의 피크는 감소하여 석영은 용융하여 유리액으로 변화함을 알 수 있다.

본 연구에서 사용한 증산점토는 Table 1의 성분분석 결과 Fig. 2의 화학조성과는 일치하지 않지만, Al₂O₃에 대한 SiO₂의 상대적인 비율(SiO₂/Al₂O₃=4)이 높아 열처리시 용융액의 양이 증가하고 약 11%의 유기물을 함유하여 열처리시 발생하는 가스에 의하여 발포성을 나타내어 다공성 세라믹스의 제조가 가능하였다.

3.2. 다공성 세라믹스 제조 및 발포기구

다공성 세라믹스를 제조하는 방법으로는

- ① 소성온도를 조절하여 구성입자 사이의 간극을 이용하는 방법
- ② 세라믹 슬러리를 발포하여 포말 중의 기포를 기공으로 이용하는 방법
- ③ 발포제나 유기물을 세라믹스에 혼합하여 이들이

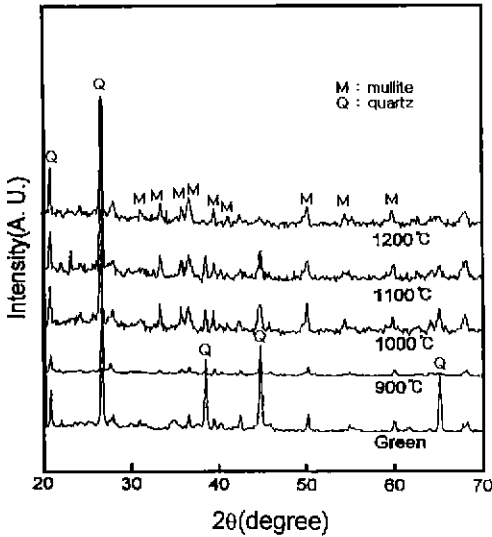


Fig. 4. XRD patterns of Jungsan clay heated at different temperatures for 30 min.

차지하고 있는 공간을 이용하는 방법이 있다.⁸⁾

이중 ①의 방법은 기공크기의 조절과 기공률의 조절이 불가능하며, ②의 방법은 슬러리의 포말형성 능력, 포말의 안정화와 구성기포의 크기 조절 등이 불가능하다. 그러나, ③의 방법은 제조공정이 간단하며 발포제로서 젤라틴, 규조토 및 세일 등이 이용되어 발포제의 선택이 용이하다는 장점이 있다.²⁾ 본 연구에서 사용한 증산점토는 약 11%의 유기물을 함유하여 열처리시 발생하는 가스에 의하여 발포성과 팽창성을 나타내어 ③의 방법을 이용하여 다공성 세라믹스를 제조하였다.

증산점토 단미로 성형한 시편의 열처리 공정은 Fig. 5와 같고, 열처리 온도와 유지시간에 따른 물리적 성질인 부피비중, 흡수율 및 압축강도의 변화는 Table 2와 같다. 열처리 온도와 유지시간이 증가함에 따라 시편의

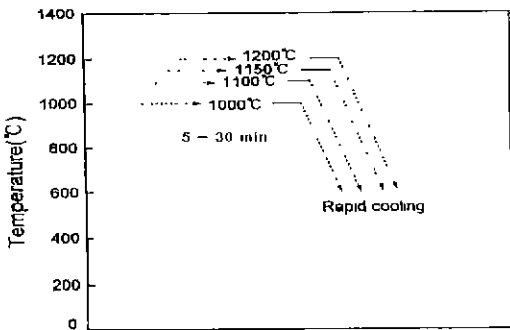


Fig. 5. Heating schedule for light-weight constructional materials.

Table 2. Physical Properties of Light-Weight Constructional Materials Synthesized Using Jungsan Clay at Various Temperatures and Holding times

Temp. (°C)	Holding time (min.)	Bulk density (g/cm ³)	Absorption (%)	Compressive strength (kg/cm ²)
1100°C	10	1.35	14.0	140
	20	1.22	10.2	132
	30	1.08	6.3	124
1150°C	10	1.20	8.0	121
	20	1.04	6.3	104
	30	0.96	3.4	93
1200°C	10	1.08	4.4	84
	20	0.53	3.2	77
	30	0.31	1.02	69

물리적 성질의 값은 감소하여 1200°C에서 30분간 급속 가열하였을 때 부피비중 0.31 g/cm³, 흡수율 1.02% 및 압축강도는 69 kg/cm²으로 물위에 부유하는 초경량 다공성 세라믹스의 제조가 가능하였다. 부피비중과 흡수율의 감소는 열처리 온도와 유지 시간이 증가할수록 시편 내부에 형성된 다량의 기공 때문이며, 흡수율의 감소는 점토의 일부가 용융되어 시편의 표면에 유리질 피막이 형성되어 수분의 흡수가 불가능하기 때문이다. 그러나, 증산점토 내에 다량 함유되어 있는 유기물의 분해로 발생하는 가스에 의하여 급격한 발포성과 팽창성을 나타내어 균질한 기공을 갖는 다공성 세라믹스의 제조는 불가능하였다.

증산점토의 우수한 발포성과 팽창성을 이용해서 균질한 기공을 갖는 다공성 세라믹스를 제조하기 위하여 증산점토에 첨가물로 세일, 돌로마이트 슬러지, 안양장석 및 알루미늄을 혼합하여 Fig. 5의 열처리 공정에 의하여 제조한 시편의 배합비와 물리적 성질의 값은 Table 3과 같다. 첨가물로서 세일과 돌로마이트 슬러지를 이용한 경우에는 증산점토 단미만을 이용한 경우에 비하여 물리적 성질의 값들은 더욱 감소하여 7JC:3S시편을 1200°C에서 30분 열처리하였을 때 부피비중은 0.25 g/cm³, 흡수율 0.9% 및 압축강도는 65 kg/cm²의 값을 나타내었으며, 돌로마이트 슬러지를 첨가한 경우에도 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나, 세일과 돌로마이트 슬러지는 발포성을 향상시키는 발포제로서 사용되기 때문에 증산점토 내에 함유되어 있는 다량의 유기물의 분해와 세일과 돌로마이트 슬러지에서 발생하는 가스에 의하여 급격한 발포성을 나타내어 균질한 기공을 갖는 다공성 세라믹스의 제조는 불가능하였다. 또한 돌로마이트

Table 3. Physical Properties of Light-Weight Constructional Materials Synthesized Using Jungsan Clay and Different Additives at Various Temperatures and Holding Times

Sample	Temp. Holding time	Physicall property	1100	1150	1200
			°C	°C	°C
7JC:3S	10 min	A	1.25	1.13	1.02
		B	12.0	5.3	3.0
		C	125	86	65
	20 min	A	1.21	0.97	0.42
		B	8.3	5.3	2.7
		C	116	105	76
	30 min	A	0.94	0.82	0.25
		B	5.4	2.9	0.9
		C	112	85	65
7JC:3D	10 min	A	1.23	1.10	1.03
		B	11.9	6.2	2.7
		C	121	85	66
	20 min	A	1.22	0.65	0.46
		B	7.6	5.6	3.2
		C	114	108	79
	30 min	A	0.92	0.80	0.24
		B	5.3	2.5	0.8
		C	108	91	63
7JC:2F:1A	10 min	A	1.46	1.36	1.12
		B	14.6	9.1	5.2
		C	146	127	103
	20 min	A	1.31	1.0	0.62
		B	10.6	6.6	3.3
		C	133	110	72
	30 min	A	1.09	0.99	0.43
		B	6.5	4.6	1.43
		C	126	105	79

A: Bulk density(g/cm³), B: Absorption(%), C: Compressive strength(kg/cm²), JC: Jungsan Clay, S: Shale, F: Feldspar, D: Dolomite, A: Alumina.

트 슬러지의 주성분인 MgO와 CaO는 점성감소의 효과가 크기 때문에 과량으로 함유되면 개기공이 형성되거나 기공의 파괴로 인하여 시편 표면에 파괴가 발생하였 다.

첨가물로서 안양장석과 알루미늄을 이용하였을 때는 증산점토 단미만을 이용한 경우에 비하여 물리적 성질은 증가하여 7JC·2F·1A인 경우 1200°C에서 30분 열처리하였을 때 부피비중은 0.43 g/cm³, 흡수율 1.43% 및 압축강도는 79 kg/cm² 값을 나타내었다. 단미의 증산점토와 첨가물로서 세일과 돌로마이트 슬러지를 이용

하였을 때에 비하여 균질한 기공을 얻을 수 있었으며 안양장석과 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 기공의 크기는 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 증산점토 내에 과량 함유되어 있는 SiO₂의 상대적인 함량을 감소시켜 생성되는 용융액의 양과 점성을 감소시키고 용점을 상승시켜 열처리시 시편내부에 형성된 가스의 양을 일부 외부로 유출시켜 발포를 억제시키기 때문으로 생각된다. Fig. 6은 1200°C에서 30분간 열처리한 증산점토 단미, 7JC:3S, 7JC:3D 및 7JC·2F·1A 시편의 미세구조이다.

이상의 예비실험을 근거로 증산점토의 급격한 발포성을 억제시키고 균질한 기공과 기공크기의 조절이 가능한 다공성 세라믹스를 제조하고자 800°C에서 하소한 증산점토에 첨가물로서 안양장석과 알루미늄을 첨가하였다. 그 배합비와 물리적인 값은 Table 4와 같다. 열처리 온도와 유지시간이 증가할수록 물리적 성질의 값은 감소하나 첨가물의 양이 증가하면 물리적 성질의 값은 오히려 증가하는 경향을 나타내어 9CJC·0.5F·0.5A의 시편을 1200°C에서 30분 열처리하였을 때 부피비중은 0.45 g/cm³, 흡수율 1.34% 및 압축강도는 85 kg/cm² 값을 나타내었다. 또한, 안양장석과 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 균질한 기공을 얻을 수 있었으며 기공의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 7은 9CJC·0.5F·0.5A, 8CJC 1F·1A 및 7CJC·2F·1A 시편을 1200°C에서 30분간 열처리하여 제조한 다공성 세라믹스의 미세구조이다. Fig. 8과 9에는 9CJC·0.5F·0.5A 조성의 경량골재 외관과 경량화로 인하여 물위에 부유되어 있는 판상형의 다공성 세라믹스를 보인다.

따라서, 균질한 기공과 기공크기의 조절이 가능한 다공성 세라믹스를 제조하기 위하여는 800°C에서 하소한 점토에 10~30 wt%의 안양장석과 알루미늄을 혼합한 시편을 로의 중앙부에 급속히 장입하여 1200°C에서 30분간 유지하였을 때 다공성 세라믹스의 제조가 가능하였다. 그 이상의 온도에서는 시편에 과량의 유리용융액이 형성되어 다공성 세라믹스의 제조는 불가능하였다.

3.3. 증산점토의 발포기구

다공성 세라믹스를 제조하기 위하여 Fig. 2의 Conley 등에 의하여 제안된 화학성분 이외에 점토의 발포반응에서 고려해야 할 반응기구는 다음과 같다.

점토를 고온에서 열처리하였을 때 시편 내에 형성되는 생성물은 SiO₂와 Al₂O₃가 용제역할을 하는 여러 성분과 반응하여 생성되는 유리용융액, 몰라이트(mullite) 및 석영과 크리스토파라이트(cristobalite)이다.⁷⁾ 경량골재의 제조온도로 알려진 1100~1300°C에서 점토질 원료의 발포기구에 영향을 미치는 생성물은 유리용융액이며 몰라이트와 실리카는 발포에 영향을 미치지 못한다. 일

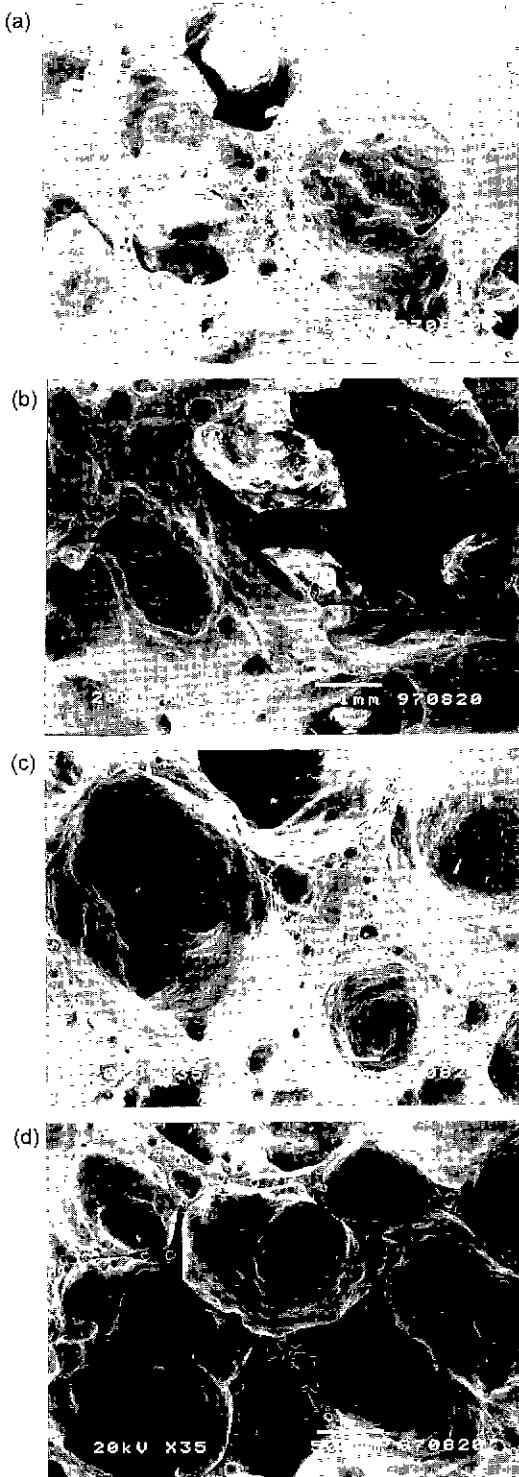


Fig. 6. SEM photographs of light-weight constructional materials prepared with different compositions, heated at 1200°C for 30 min. (a) 10JC, (b) 7JC:3S, (c) 7JC:3D and (d) 7JC:2F:1A.

Table 4. Physical Properties of Light-Weight Constructional Materials Synthesized Using Calcined Jungsan Clay and Anyang Feldspar, Alumina Heated at Various Temperatures and Holding times

Sample	Temp. Holding time	Physical property	1100	1150	1200
			°C	°C	°C
7CJC:0.5F:0.5A	10 min	A	1.26	1.11	0.95
		B	9.9	7.8	6.9
		C	146	135	121
	20 min	A	1.02	0.96	0.86
		B	5.2	4.9	3.6
		C	120	108	95
	30 min	A	1.01	0.88	0.45
		B	4.5	3.25	1.34
		C	116	105	85
8CJC:1F:1A	10 min	A	1.46	1.35	1.16
		B	12.5	10.5	7.2
		C	153	150	133
	20 min	A	1.24	1.06	0.94
		B	10.6	7.5	5.9
		C	133	116	111
	30 min	A	1.13	1.06	0.63
		B	9.3	6.2	6.0
		C	118	106	95
7CJC:2F:1A	10 min	A	1.68	1.45	1.33
		B	14.3	13.5	12.1
		C	159	142	133
	20 min	A	1.61	1.42	1.29
		B	13.2	12.6	10.9
		C	141	126	95
	30 min	A	1.43	1.38	1.21
		B	10.2	9.8	8.1
		C	126	109	86

A: Bulk density(g/cm³), B: Absorption(%), C: Compressive strength(kg/cm²), CJC: Calcined Jungsan Clay, S: Shale, F: Feldspar, D: Dolomite, A: Alumina.

반적으로 유리용융액의 점성은 온도가 높아질수록 감소하며, 소성가스의 유리용융액에 대한 용해도는 온도가 상승함에 따라 증가된다.⁹⁾

다공성 세라믹스 제조를 위한 열처리시 가열속도가 빠르면 경량화 효과가 증가한다.¹⁰⁾ 이는 가열반응의 각 단계가 급속가열에 의하여 동시에 진행되어 점토가열체의 용융연화와 가스의 발생과정이 중복되기 때문이다. 즉, 점토질 원료의 표면이 용융되어 유리질 피막이 형성됨과 동시에 원료 중에 함유되어 있던 수분이나 유기물

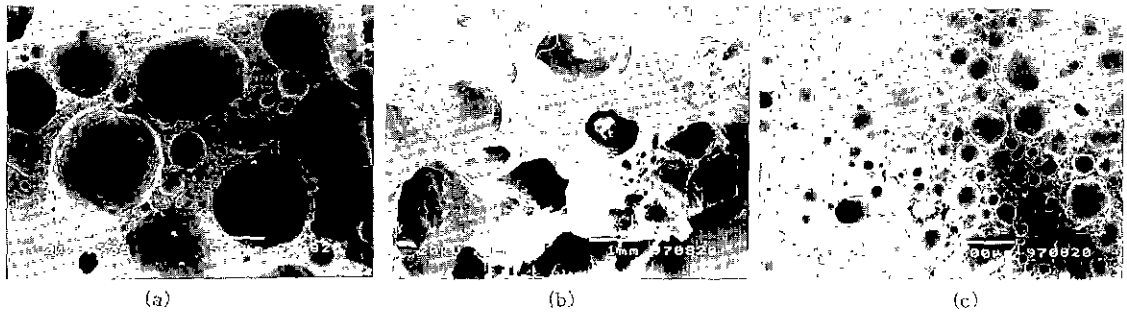


Fig. 7. SEM photographs of light-weight constructional materials prepared with different compositions, heated at 1200°C for 30 min. (a) 9CJC:0.5F:0.5A, (b) 8CJC:1F:1A and (c) 7CJC:2F:1A.

이 분해되어 H_2O 및 CO_2 등의 가스를 발생시켜 유리질 피막을 팽창시켜 발포한다.¹⁰⁾ 이와 같은 발포반응기구로 인하여 다공성 세라믹스의 제조에 있어서 필수조건은 급속가열을 해주어야 하는 것이다.

온도 이외에 다공성 세라믹스의 발포에 영향을 미치는 기구로서는 원료가 가열됨에 따라 유리상이 생성하고 적당한 점성에 도달하였을 때 발생된 가스가 시편 내에 보존된다는 것이다.²⁾ 이 반응기구에 대하여는 여러 연구자들의 의견이 일치되나, 가스가 시편 내에 보존되는 방법에 대하여는 여러 가지 의견이 있다. Riley는 한번 분해한 가스가 다른 성분과 재결합하여 안정한 상을 만든다는 재결합설을 제시하였으며,²⁾ Everhart는 시편 내외의 온도차에 의하여 표면이 고점성의 유리상으로 되었을 때 내부의 온도 상승으로 미분해물이 분해되어 발생된 가스에 의하여 발포한다고 발표하였다.¹¹⁾ Dettmer는 원료 중에 존재하는 Fe_2O_3 나 기타 가스가 액상 중에 용해 및 파괴되어 유리구조 중에 핵을 생성하므로 발포한다고 하였으며,¹²⁾ Kondo는 액상의 고점성에 의한 내부 가스압의 증가로 인하여 발포한다고 발표하였다.¹³⁾

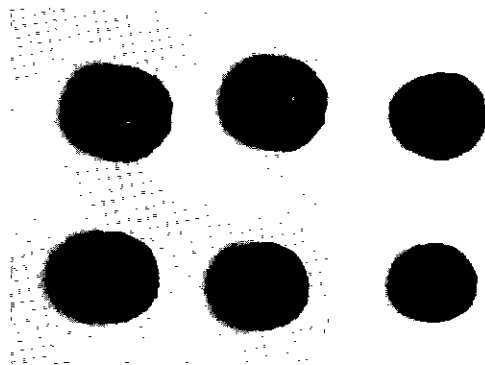


Fig. 8. Appearance of light-weight aggregated bloated, heat at 1200°C for 30 min.

본 연구에서는 증산점토의 성분 및 열분석의 결과 약 11%의 중량감소가 발생하였는데, 이는 증산점토 내에 함유되어 있던 유기물의 분해에 의한 것으로 열처리시 발생하는 가스는 주로 CO_2 임을 추측할 수 있다. 시편의 단면 관찰로부터 표면은 유리질의 피막으로 둘러싸여 있고 시편 내부에 발포현상이 관찰되었으며 발포부분의 일부는 파손되어 연결되거나 큰 기공을 이루고 있는 것이 관찰되어 기공 내부의 가스압이 매우 높음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 본 연구에서의 발포기구는 다음과 같다. 시편 내외의 큰 온도차에 의하여 시편의 표면에 유리질층이 형성되어 외부로 CO_2 가스의 유출을 억제시켜 시편 내에 CO_2 가스를 함유하여, 이 CO_2 가스와 조립시 간극 내에 존재하는 공기의 고온해리에 의하여 발생한 O_2 가스가 열처리 온도가 증가함에 따라 형성되는 고점도의 액상에 의하여 가스압이 높아져 발포한다고

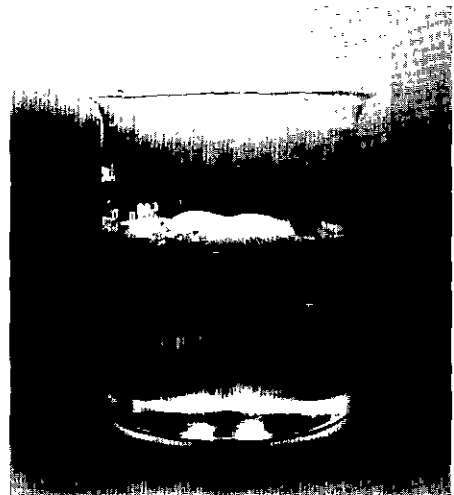


Fig. 9. Appearance of light-weight constructional materials, heated at 1200°C for 30 min.

추측할 수 있다.

4. 결 론

강원도 정선군에서 산출되는 증산점토에 첨가물로서 석탄폐석인 세일, 돌로마이트 슬러지, 안양장석 및 알루미늄을 이용하여 조성, 열처리 온도 및 열처리 시간을 변화하여 다공성 세라믹스를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증산점토에는 저온용융에 필요한 알칼리금속(Na_2O , K_2O) 등은 함유되어 있지 않으나, Al_2O_3 에 대한 SiO_2 의 상대적인 비율($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$)이 높아 열처리시 용융액의 양이 증가하며 용점이 낮고 점토 내에 함유되어 있는 약 11%의 유기물에 의하여 발생하는 가스에 의하여 발포성과 팽창성을 나타내어 다공성 세라믹스의 제조가 가능하였으나 급격한 발포 및 다량의 가스에 의하여 기공이 크며 불규칙하였다.

2. 증산점토에 세일과 돌로마이트 슬러지를 첨가하면 증산점토 내에 함유되어 있는 다량의 유기물의 분해와 세일과 돌로마이트 슬러지로부터 발생하는 가스에 의하여 급격한 발포성과 팽창성을 나타내어 균질한 기공을 갖는 다공성 세라믹스의 제조는 불가능하였다.

3. 800°C 로 하소한 점토와 5 wt%의 안양장석과 알루미늄을 혼합한 시편을 1200°C 에서 30분간 급속가열하였을 때, 발생하는 가스량의 조절에 의하여 기공 크기의 조절이 가능하며 부피비중은 약 0.45 g/cm^3 , 흡수율은 1.34%, 압축강도는 85 kg/cm^2 로 물위에 부유하는 다공성 세라믹스의 제조가 가능하였다.

4. 증산점토의 발포기구에는 시편 내외의 큰 온도차이로 인하여 시편의 표면에 유리질 층이 형성되어 외부로 CO_2 가스의 유출을 억제시켜 시편 내에 CO_2 가스를 함유하여, 이 CO_2 가스와 조립시 간극 내에 존재하는 공기의 고온해리에 의하여 발생한 O_2 가스 등이 열처리 온도가 증가함에 따라 형성되는 고점도의 액상에 의하여 가스압이 높아져 발포한다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

1. 西岡 健, "建築 土木分野", pp. 312-351 in アドベント セラミックスの新展開, Ed. by 西岡 健, (株) 東レリサーチセンター, 東京, 1990.
2. C. M. Riley, "Relation of Chemical Properties to the Bloating of Clay," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(4), 121-128 (1951).
3. G. L. Fisher, "Physical and Morphological Studies of Sized-Classified Coal Fly ash," *Am. Chem. Soc.*, **12**(4), 447-451 (1978).
4. C. M. Riley, "Possibilities of Bloating Clays in Minnesota," Minnesota Geological Survey, Summary Report, No. 5. 1950.
5. L. M. Sheppard, "Porous Ceramics: Processing and Applications," pp. 3-23, in Porous Materials, ED. by K. Ishizaki *et al.*, Am. Ceram. Soc., Ohio, 1990.
6. J. E. Conley *et al.*, "Production of Lightweight Concrete Aggregates from Clays, Shales, Slates and Other Materials," U. S. Bur Mines reports, No. 4401, pp. 121-128, 1948.
7. 이종근 "점토," pp. 58-88, 무기재료원료공학, 반도출판사, 1990.
8. 박재홍, "국내 저급 고령토를 이용한 다공성 촉매담체 개발에 관한 연구," 대한광업진흥공사 보고서, 1995.
9. T. D. McGEE, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(2), 527-537 (1958).
10. H. Wilson, "Ceramic-Clay Technology," pp. 269 in Ceram. Abstracts, McGraw-Hill Book Co. Inc., Newyork, Vol. 6. No. 11, pp. 547, 1927.
11. J. O. Evehart *et al.*, Eng. Expr. Station Collg. of Eng., Ohio State Univ., Columbus, Vol. 27, No. 3, 1958.
12. F. Dettmer, *Keram. Z.*, **13**(58), 373-382 (1961).
13. R. Kondo *et al.*, 日本セメント技術年報, **18**, 457 (1964).