

Achieve the mechanical strength of ceramic membrane using low temperature ceramic glaze

Jong-Chan Lee, Jin-Ho Kim and Kyu-Sung Han and Kwang-Taek Hwang[†]

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 17303, Korea

(Received November 13, 2017)

(Revised January 26, 2018)

(Accepted January 28, 2018)

Abstract Ceramic membrane has been widely used for water treatment due to its advantages of eco-friendly property and low energy consumption. However, high porosity of ceramic membrane higher than 40 % may cause a problem of strength, when it is applied to a water treatment module. In order to solve this problem, the strength of the membrane edge was improved by using the ceramic glaze. Four different glaze compositions for low temperature sintering was selected to minimize the deformation of the membrane microstructure. After coating with low temperature glaze, cracks were observed due to differences in thermal expansion coefficient between the membrane and glaze. Thus, the thermal expansion coefficient of glaze was controlled by addition of cordierite and petalite. As a results, the compressive strength of the ceramic membrane, which was coated with the optimized glaze composition, was increased from 27 N/m² to 117 N/m², indicating that the glaze coating can improve the disadvantages of the fragile ceramic membrane.

Key words Ceramic membrane, Ceramic glaze, Compressive strength, Coating

저온용 도자기 유약을 이용한 세라믹 분리막의 기계적 강도 증가

이종찬, 김진호, 한규성, 황광택[†]

한국세라믹기술원, 이천분원, 이천, 17303

(2017년 11월 13일 접수)

(2018년 1월 26일 심사완료)

(2018년 1월 28일 게재확정)

요 약 수처리에 사용되는 세라믹 분리막은 친환경적이고 낮은 에너지 소비 등의 장점으로 인해 많이 사용되고 있으나, 40 % 이상의 높은 기공률로 인해 수처리 모듈에 적용되는 과정에서 강도에 대한 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 도자기에 사용되는 유약을 이용하여 분리막 끝단의 강도를 향상시키고자 하였다. 분리막의 미세구조 변형을 최소화하기 위하여 낮은 소성온도에서 사용되는 저온용 유약 조성 4가지를 선정하였다. 저온용 유약을 이용하여 코팅 후 열팽창 계수 차이로 크랙 발생이 관찰되었다. 따라서 유약의 열팽창 계수를 cordierite와 petalite를 첨가하여 제어하였다. 코팅 후 세라믹 분리막의 압축강도는 27 N/m²에서 117 N/m² 증가하였으며, 이는 깨지기 쉬운 세라믹 분리막의 단점을 충분히 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

1. 서 론

수처리에 사용되는 분리막은 물은 통과시키지만 각종 오염물질이나 무기 이온 등을 통과하지 못하게 하는 여과 역할을 함으로서 분리수를 사용 가능한 깨끗한 물로 만드는 역할을 한다. 분리막 기술을 활용한 수처리 산업은 각 분야에서 연 평균 10~20 % 정도의 높은 성장률

을 기록하고 있으며, 각종 오염물질이나 무기 이온 등에 대한 높은 제거율, 기존 공정 대비 에너지 소비가 적고 친환경적이라는 장점을 가지고 있다[1-7].

수처리에 사용되는 분리막은 기본적으로 40 % 이상의 높은 기공률을 가지고 있으며, 이러한 분리막은 수처리 모듈에 적용되는 과정에서 낮은 강도로 인한 파손 가능성에 대한 문제점이 발생할 수 있다[4, 5]. 수처리 공정에서 최대한 넓은 표면적을 활용하여 공정을 진행하기 위해 분리막의 양 끝단을 기계적인 힘으로 고정시키고 수처리 공정을 진행하게 되며, 이 때 양 끝단에 가해지

[†]Corresponding author
E-mail: kthwang@kicet.re.kr

는 힘을 견딜 수 있는 충분한 기계적 강도를 얻기 위한 공정이 필요하다.

본 연구에서는 분리막 양 끝단의 강도를 증가시키기 위해 도자용 유약을 사용하여 분리막의 양 끝단에 코팅함으로써 강도를 높이기 위한 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 유약은 열처리 과정에서 분리막의 미세구조에 영향을 주지 않기 위해 가능한 낮은 온도에서 사용 가능한 저온용 유약 원료를 사용하여 실험을 진행하였다. 코팅 후 발생한 크랙은 열팽창 계수 차이로 인해 발생하므로, 열팽창 계수 조절제인 cordierite, petalite를 첨가하여 열팽창계수를 조절함으로써 제어하고자 하였다. 코팅 후 분리막 끝단의 강도 향상여부는 압축강도를 측정하여 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 물질

알루미나로 제조된 분리막의 구조에 영향을 주지 않기 위해 낮은 온도(800°C)에서 사용되는 4가지 저온용 유약(A, B, C, D)을 사용하여 실험을 진행하였다. Table 1에는 4가지 유약의 성분 분석에 대한 ICP-OES 분석 결과를 나타내었다. 각 유약은 SiO₂ 베이스로 유약을 용융시키고 접착시키는 용제인 장석질 함유량이 각각 다른 것을 알 수 있으며, D 유약의 경우 장석질 함유량이 가장 높은 것 나타났다. 유약의 분산성을 확보하기 위해 수계

Table 1
Analysis of ICP-OES for composition of four low-temperature glazes

Component	A	B	C	D
SiO ₂	58.86	55.64	55.65	64.53
Al ₂ O ₃	6.08	7.77	8.22	3.65
Fe ₂ O ₃	0.24	0.23	0.19	0.29
TiO ₂	0.16	0.05	0.06	0.01
MnO	0	0.003	0.00	0.00
CaO	6.86	12.16	11.74	6.26
MgO	1.8	2.02	2.35	0.18
Na ₂ O	4.21	1.71	1.44	23.48
K ₂ O	4	3.51	4.56	1.48
P ₂ O ₅	0.06	0.05	0.01	0.02
ZrO ₂	8.74	6.93	7.36	0.08
HfO	0.23	0.19	0.20	0.00
ZnO	0.03	0.003	0.89	0.00
BaO	0.15	0.21	0.07	0.00
B ₂ O ₃	8.35	8.71	6.94	0.00
Li ₂ O ₃	0.17	0.16	0.18	0.00
SrO	0.02	0.42	0.12	0.00
SnO	0.04	0.24	0.04	0.00
Total	100	100	100	100

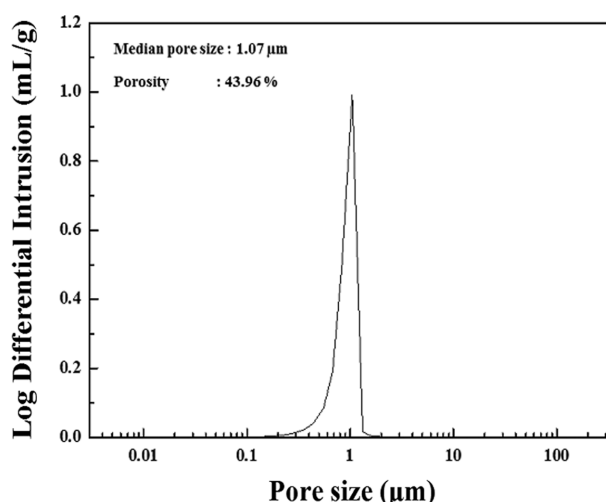


Fig. 1. Pore size and pore distribution of membrane.

세라믹용 분산제(44CF, San Nopco, Japan)를 이용하여 유약 슬러리의 분산성을 향상시켰다. 분리막과 유약의 열팽창 계수 차이를 조절하기 위하여 열팽창 계수 조절에 사용되는 첨가제인 cordierite, petalite(주)맥테크를 첨가하여 열팽창 계수를 조절하였다. Cordierite는 용융 온도가 1455°C인 물질로 25~900°C 영역에서 평균 $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창계수를 가지는 물질이며, petalite는 열팽창 계수가 0에 가까우며 저 팽창 세라믹과 유리 제조에 기초가 되는 물질이다[8-10].

실험에 사용된 분리막은 알루미나로 제조된 벌집 모양의 하니컴 필터를 사용하여 실험을 진행하였으며, 분리막의 기공크기와 기공률은 Fig. 1에 나타내었다. 분리막의 기공크기는 1.07 μm, 기공률은 41.96%로 측정되었다.

2.2. 유약 슬러리 제조

4가지 저온용 유약과 증류수를 1:2 무게 비율로 혼합하고 균일하게 분산시키기 위해 분산제를 고행분 양 대비 0.2 wt% 장입하여 24시간 동안 300 rpm으로 ball-milling하였다. 혼합 후 제조된 슬러리를 분리막에 5초간 dip-coating하여 800°C에서 열처리 하였다. 열처리 후 4가지 유약의 코팅층의 용융된 정도, crack, droplet, exfoliation 형성 여부를 관찰하였다.

저온용 유약 D의 경우 표면의 균열을 제어하기 위해 cordierite와 petalite를 첨가하여 열팽창 계수를 조절하였다. 유약과 증류수를 1:2 무게 비율로 혼합 후 cordierite는 고행분 양 대비 5, 10, 15 wt% 첨가하고, 분산제를 고행분 양 대비 0.2 wt% 장입하여 24시간 동안 300 rpm으로 ball-milling하였다. Petalite는 고행분 양 대비 5~80 wt% 첨가하고, 분산제를 고행분 양 대비 0.2 wt% 장입하여 24시간 동안 300 rpm으로 ball-milling하였다. 혼

합 후 제조된 슬러리를 분리막에 5초간 dip-coating하여 800°C에서 열처리 하였다.

2.3. 특성 분석

분리막에 유약을 코팅 후 강도의 증가폭을 확인하기 위해 압축강도기(Compression testing machine, shingang Co.)를 사용하여 압축강도를 측정하였다. 측정된 시편의 크기는 알루미늄 다공체의 경우 직경 60 mm의 원형 내에 2×1 mm 크기의 직사각형 셀이 46개, 한변의 길이가 2 mm인 육각셀이 226개의 홀이 존재하는 시편을 사용하였다. 도막두께 측정기(Thickness meter A-3)를 사용하여 코팅 된 유약층의 두께를 확인하였다. 유약과 분리막의 열팽창 계수는 직경 5 mm, 길이 40 mm의 원통형 시편을 제작하여 dilatometer(DIL 402C, Netzsch)로 측정하였다. 분리막의 기공크기와 기공률은 수은압입법(Porosimeter, Autopore IV 9500, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

4가지 저온용 유약(A, B, C, D)을 분리막에 코팅시 유약층이 생성되는 가장 적절한 조건으로 5초간 dip-coating하였다. 알루미늄으로 제조된 분리막의 미세구조에 영향을 주지 않기 위해 800°C에서 열처리 하였다. Fig. 2에서는 4가지 저온용 유약의 열처리 후 결과를 나타내었다. 동일한 온도에서 4가지 유약을 열처리 후 관찰결과 800°C 4가지 유약의 용융 정도가 다른 것을 확인하였으며, Fig. 2의 A, B, C 유약의 경우에는 용융이 잘 되지 않고 표면이 거칠게 형성되었다. 반면에 D 유약의 경우에는 용융은 잘 되었으나, 표면에 crack이 형성된 것을 확인할 수 있었다. D 유약은 Table 1의 4가지 유약 성분분석 결과에서 나타낸 것과 같이 A, B, C 유약에 비해 CaO, K₂O, Na₂O와 같은 유약을 용융 시키고 접착시키는 용제인 장석질 함유량이 높기 때문에 용융이 잘 된 것을 알 수 있다[11-13].

가능한 저온에서 사용 가능한 유약을 사용하는 것을

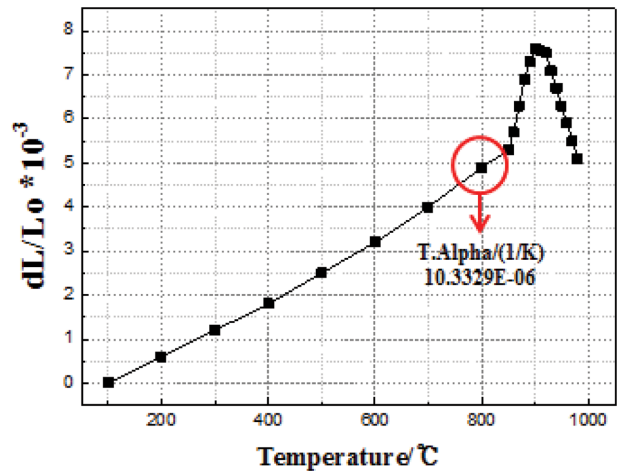


Fig. 3. Thermal expansion coefficient of D glaze.

목표로 실험을 진행하였기 때문에, 800°C에서 용융이 완전히 되지 않은 3가지 저온용 유약 A, B, C를 제외하고 D 유약을 사용하여 실험을 진행하였다. D 유약을 사용하여 분리막에 dip-coating하였을 경우에 Fig. 2(D)의 표면에 균열이 발생하였다. 이 현상은 열처리 과정에서 분리막과 D 유약 간의 열팽창 계수 차이로 인하여 발생했다고 판단하였으며, 분리막과 D 유약의 열팽창계수를 확인하였다[13]. Fig. 3에서는 D 유약의 열팽창 계수 측정 그래프를 나타내었다. 분리막의 열팽창계수는 $7.1 \times 10^{-6}/K$ 이었으나 D 유약의 열팽창계수는 $10.3 \times 10^{-6}/K$ 으로 측정되었다. 측정 결과 분리막과 D 유약의 열팽창계수 차이로 인해 열처리 과정에서 crack이 발생한 것을 알 수 있었고, 열처리 과정에서 균열 형성을 방지하기 위해 낮은 열팽창계수를 가지는 두 물질인 cordierite와 petalite를 첨가하여 열팽창 계수 변화를 확인하고 그에 따른 코팅막 변화를 관찰하였다. D 유약에 cordierite, petalite를 5, 10, 15 wt% 첨가하여 첨가량에 따른 열팽창 계수 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Cordierite, petalite 첨가량이 증가할수록 혼합된 D 유약의 열팽창계수가 낮아지는 것을 확인하였다. Cordierite를 5, 10, 15 wt% 첨가함에 따라 $7.3 \times 10^{-6}/K$, $7.1 \times 10^{-6}/K$, $6.9 \times 10^{-6}/K$ 으로 감소하였으며 5 wt% 첨가하였을 경우 분리막의 열팽창 계수와 흡사한 $7.3 \times 10^{-6}/K$ 의 열팽창 계수를 가지는

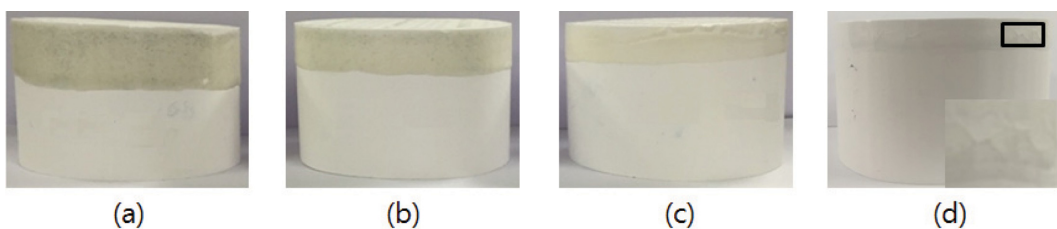


Fig. 2. After dip-coating the low-temperature glaze for 5 seconds on the membrane (sintering at 800°C) (a) A glaze (b) B glaze (c) C glaze (d) D glaze.

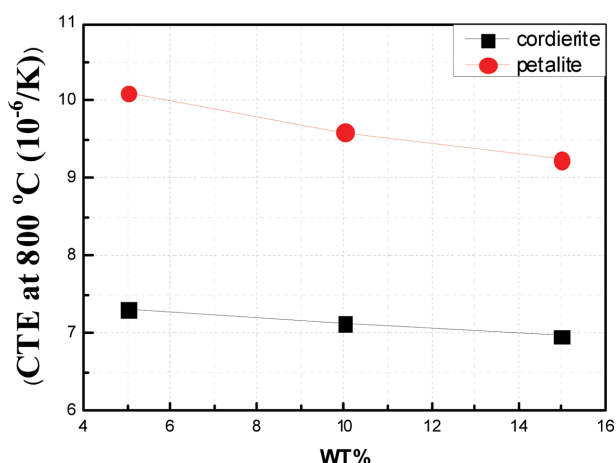


Fig. 4. Change of thermal expansion coefficient of D glaze by addition of cordierite, petalite.

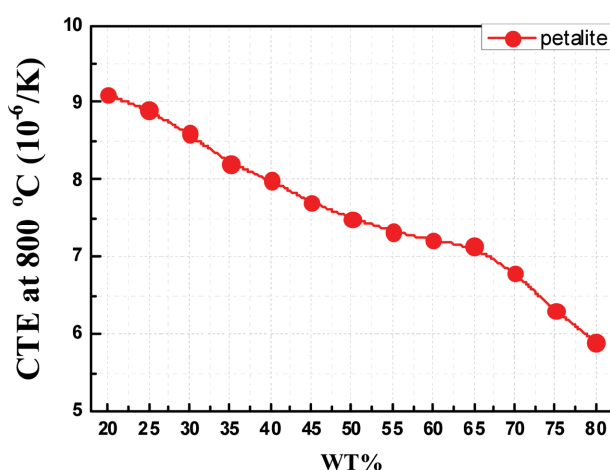


Fig. 5. Change of thermal expansion coefficient of D glaze by addition of petalite 20~80 wt%.

Table 2
Crack, droplet, exfoliation depending on the amount of cordierite added in D glaze

Cordierite (wt%)	5	10	15
Crack	×	×	×
Droplet	×	○	○
Exfoliation	×	×	×

Table 3
Crack, droplet, exfoliation depending on the amount of petalite added in D glaze

Petalite (wt%)	5	10	15
Crack	○	○	○
Droplet	○	○	○
Exfoliation	×	×	×

것을 확인하였다. Petalite를 첨가하였을 경우에는 5, 10, 15 wt% 첨가함에 따라 $10 \times 10^{-6}/K$, $9.6 \times 10^{-6}/K$, $9.16 \times 10^{-6}/K$ 으로 cordierite를 첨가한 경우보다 변화량이 작은 것으로 나타났다. Cordierite를 5~15 wt% 첨가하여 800°C에서 열처리한 결과를 Table 2에 나타내었고, petalite를 5~15 wt% 첨가하여 800°C에서 열처리한 결과를 Table 3에 나타내었다. Cordierite 첨가량이 5 wt%일 경우 표면에 균열, droplet, exfoliation이 없는 코팅층이 형성되었으나 10, 15 wt% 첨가하였을 경우에는 droplet 현상이 발생하였다. 이것은 cordierite 첨가량이 증가함에 따라

분리막과의 열팽창 계수 차이가 증가하였기 때문에 이 현상이 발생한 것으로 판단하였다. Cordierite를 5 wt% 첨가하였을 경우에는 분리막과의 열팽창계수가 거의 동일하게 나타났기 때문에 표면에 crack, exfoliation, droplet이 없는 깨끗한 표면을 얻을 수 있었다. 반면에 petalite 첨가량이 5~15 wt% 일 경우에 전부 crack, droplet 현상이 나타나는데 이는 cordierite와 마찬가지로 petalite를 첨가한 유약과 분리막의 열팽창계수 차이로 인한 것에 기인한다.

Petalite를 5~15 wt% 첨가한 경우에는 Table 3에서 보여지듯이 분리막과 유약간의 열팽창 계수 차이로 인하여 crack, droplet이 모든 경우에서 일어났기 때문에 crack, droplet 현상이 일어나지 않는 균일한 코팅층을 얻기 위하여 petalite 첨가량을 증가시켜 추가 실험을 진행하였다.

D 유약에 petalite를 5~80 wt% 첨가하여 실험을 진행하였으며, 첨가량에 따른 열팽창계수 변화는 Fig. 5에 나타내었고, 800°C에서 열처리 한 결과 균열, droplet, exfoliation 유무를 Table 4에 나타내었다. Fig. 5에 나타내듯이 petalite 첨가량이 증가함에 따라 열팽창 계수가 감소하는 모습을 보이고 있으며, 분리막과 유약원료의 열팽창 계수 차이가 감소함에 따라 droplet 현상이 점점 개선되었고 첨가량이 60 wt% 일 때 droplet 현상이 나타나지 않았다. Petalite 첨가량이 65 wt% 일 때 혼합된 유약의 열팽창 계수는 $7.1 \times 10^{-6}/K$ 로 분리막과 흡사한 열팽창 계수를 가지며, 균열, droplet, exfoliation이 없는

Table 4
Crack, droplet, exfoliation due to addition of 5~80 wt% petalite in D glaze

Petalite (wt%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Crack	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
Droplet	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
Exfoliation	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○

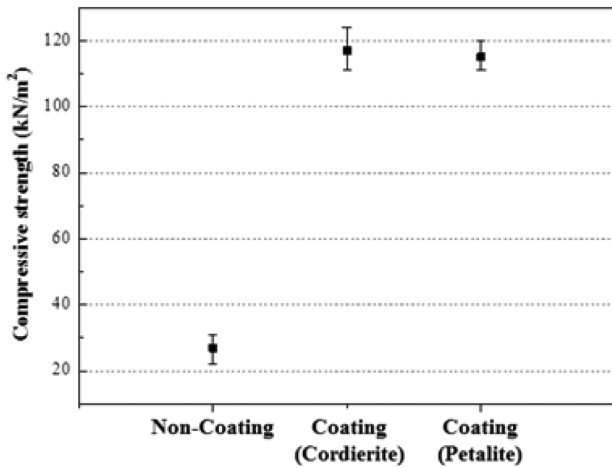


Fig. 6. Graph of compressive strength change of membrane before and after coating of D glaze with cordierite and petalite.

균일한 코팅층을 얻을 수 있었다. 그리고 petalite 첨가량이 70 wt% 이상일 때 exfoliation 현상이 일어나는 것을 관찰하였다. 따라서 최적의 petalite 첨가량은 65 wt% 인 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6에서는 분리막에 D 유약에 cordierite, petalite를 첨가하여 제조한 유약 슬러리를 이용한 코팅 전 후의 압축 강도 변화를 측정하였다. 코팅 전 분리막은 27 N/m²의 압축 강도를 가지고 있었으나, cordierite, petalite를 첨가한 D 유약을 사용하여 표면에 코팅 후 강도를 측정하였을 때 각각 117, 115 N/m²의 압축 강도 값을 나타내었다. 이는 일반적으로 사용되는 도자기의 압축강도와 비교하여 크게 차이가 나지 않는 측정치를 얻었으며, 모듈에 적용하였을 때 깨지기 쉬운 분리막의 단점을 충분히 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

기공율이 40% 이상인 세라믹 분리막은 분리막 모듈에 적용하여 사용할 때 강도에 대한 문제점이 야기될 수 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 4가지 저온용 유약을 이용하여 실험을 진행하였다.

4가지 저온용 유약은 벌집 모양의 하니컴 분리막에 dip-coating 후 800°C에서 열처리를 진행하였으며, 열처리 후 A, B, C 유약은 완전히 melting 되지 않았고, A, B, C 유약에 비해 장식질 성분이 많이 함유된 D 유약은 완전히 melting 되었으나 표면에 균열이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

A, B, C 유약에 비해 장식질 성분이 많이 함유된 D 유약을 하니컴 분리막에 dip-coating 후 800°C에서 소결하였을 때 발생한 균열을 제어하기 위해 열팽창 계수를

측정하였다. 기존 다공체의 열팽창계수는 $7.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고 D 유약의 열팽창계수는 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 측정되어, 첨가제로 cordierite와 petalite를 첨가하여 열팽창계수를 조절하였다.

Cordierite와 petalite를 첨가함에 따라 유약의 열팽창계수가 감소하였으며, cordierite의 경우 5 wt% 첨가하였을 때 균열, droplet, exfoliation이 없는 유약층이 생성되었고, petalite의 경우 65 wt% 첨가하였을 때 균열, droplet, exfoliation 없는 유약층을 얻을 수 있었다.

Cordierite, petalite를 첨가한 D 유약의 코팅 전 후 분리막의 압축 강도를 측정한 결과 27 N/m²에서 117, 115 N/m²로 압축강도가 증가하였다. 이는 일반적으로 사용되는 도자기의 압축강도와 비교하여 크게 차이가 나지 않으며, 깨지기 쉬운 분리막의 단점을 충분히 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통산자원부에서 주관하는 전략적 핵심 소재 기술개발사업(과제번호: 10053611)의 지원으로 인해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] K. Alexander and J. West, "Chapter 4: 'Water'-Resource Efficiency in Asia and the Pacific", United Nations Environment Programme (2006) 85.
- [2] Z. IXhaoxiang, L. Weixing and X. Nanping, "Cross-flow filtration of nanosized catalysts suspension using ceramic membranes", Separation and Purification Technology 76 (2011) 223.
- [3] B.A. Agana, D. Reeve and J.D. Orbell, "Performance optimization of a 5 nm TiO₂ ceramic membrane with respect to be beverage production wastewater", Desalination 311 (2013) 162.
- [4] T. Zsirai, A.K. Al-Jaml, H. Qiblawey, M. Al-Marri, A. Ahmed, S. Bach, S. Watson and S. Judd, "Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module", Separation and Purification Technology 165 (2016) 214.
- [5] S.W. Lee, H.D. Lee, M.H. Han, D.H. Gwak and C.H. Kim, "Principle and application of elevation of water treatment", J. U Yong (DongHwa Technology Publishing Co., Seoul, 2003) p. 229.
- [6] S.S. Park, G.S. Seo, C.H. Kim, M.C. Sin, H.S. Lee, U.S. Um and J.H. Lee, "Characteristics on ceramic membrane of alumina synthesized by precipitation method", J. Cryst. Growth 9 (1999) 113.
- [7] J.T. Kim, B.S. Kim, H.S. Jeong, Y.K. Heo, S.W. Shin, J.Y. Lee, Y.H. Shim and D.Y. Lee, "Effect of surface-treatments on flexibility and guided bone regeneration

- of titanium barrier membrane”, *J. Cryst. Growth* 25 (2015) 98.
- [8] N.R. Kim, “Preparation and Thermal Properties of Mullite/Cordierite Nano-Composite”, Master’s thesis Kyungnam Univ. (2014) 10.
- [9] H.L. Lee, S.K. Kim, O.Y. Jeong, C.E. Kim and H.S. Lee, “Preparation of cordierite fine powder by an alkoxide sol-gel process = fabrication and sintering characteristics of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system ceramic raw materials mullite, spinel and cordierite”, *J. Eng. Res.* 30 (1989) 111.
- [10] S.I. Jeong, N.I. Kim and S.J. Lee, “Synthesis and sintering behavior of cordierite prepared from multi-component materials including alkaline-earth minerals”, *J. Met. Mater.* 10 (2016) 752.
- [11] S.M. Han, “Commentary for beginners-glass and glaze”, *Ceramics Research* 3 (1981) 26.
- [12] J.G. Song, “Study on basic clear glaze altering CaO, K₂O and SiO₂”, *J. Korea. Soc. Basic Designs & Art* 15 (2014) 175.
- [13] D.H. Kim, J.H. Maeng, Y.S. Han, H.T. Kim, S.C. Choi and H.J. Kim, “Mechanical properties of porcelain with thermally and chemically induced residual stress on glaze”, *J. Korean Ceram. Soc.* 51 (2014) 487.