

Hydrophobic property of surface glaze of ceramic tiles by copper powder addition

Cheong-Soo Choi, Kyu-Sung Han, Kwang-Taek Hwang and Jin-Ho Kim[†]

Icheon Branch, Korean Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

(Received September 20, 2019)

(Revised October 11, 2019)

(Accepted October 15, 2019)

Abstract Ceramic tiles, which are widely used as interior and exterior materials for construction, have recently been required to have pollution prevention function. In order to remove contaminants, many researches of ceramic tiles with hydrophilic surface property through TiO₂ coating and hydrophobic surface property by improving the flow of water droplets have been proceeded. Expecially, it is very important to develop a surface glaze having hydrophobicity through a sintering process above 1000°C without an additional coating process and the degradation of mechanical properties. In this study, surface glaze with copper powder was applied to manufacture of ceramic tile. Contact angle of ceramic tile according to thickness of surface glaze layer was investigated after the conventional sintering process. The contact angle of the ceramic tile surface without the copper powder was shown to be 25.3°, which is close to hydrophilic surface. However, the contact angle was increased up to 109.8° when the thickness of surface glaze with the copper powder was 150 μm. The excellent hydrophobic property of the surface glaze with copper powder was resulted from the cellular structure of copper particles on the glaze surface. In addition, the mechanical properties of the developed hydrophobic ceramic tiles such as bending strength, chemical resistance, abrasion resistance, and frost resistance were well maintained and meet the criteria of 'KS L 1001 Ceramic tile'.

Key words Ceramic tile, Hydrophobic property, Copper powder, Surface glaze, Contact angle

구리 분말 첨가를 통한 도자타일 표면유약의 소수화 특성

최청수, 한규성, 황광택, 김진호[†]

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2019년 9월 20일 접수)

(2019년 10월 11일 심사완료)

(2019년 10월 15일 게재확정)

요약 건축용 내외장재로 사용되는 도자타일은 최근에 오염 방지 기능에 대한 시장의 수요에 따라, TiO₂ 코팅을 통한 친수성(hydrophilic property) 표면개발 연구와 더불어 표면에서 물방울의 흐름성을 향상시켜 오염물질을 제거하는 소수성(hydrophobic property) 표면을 갖는 도자타일에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히 추가적인 코팅 공정 적용 없이 1000°C 이상의 소결 과정을 통해서 소수성을 갖으며, 기존 도자타일의 기계적 물성의 저하가 나타나지 않는 표면유약의 개발이 매우 중요하다. 본 연구에서는 상용화 도자타일의 표면유약에 조성에 구리 분말을 첨가하여 기존 소결 공정을 적용하고, 추가 코팅 공정 없이 소수성 도자타일을 제작하고 표면유약의 두께에 따른 접촉각 특성 변화를 관찰하였다. 구리 분말이 첨가되지 않은 도자타일의 표면 접촉각은 25°로 친수성을 보이는 반면에 구리 분말이 첨가된 표면유약이 150 μm 두께인 경우에 접촉각이 109°까지 증가하는 것을 확인하였다. 이와 같은 구리 분말이 첨가된 표면유약의 우수한 소수성 발현은 유약 표면에서 구리 입자의 세포 구조(cellular structure) 분포에 의한 것으로 확인되었다. 또한 개발된 소수성 도자타일의 기계적 물성(꺾임강도, 내화학적, 내마모성, 내동해성)은 기존 도자타일과 거의 동일하고 'KS L 1001 도자타일'의 기준을 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

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

1. 서 론

고체 표면에서 액체의 젖음(wetting) 거동을 효과적으로 제어하는 기술은 과학적·산업적 응용 측면에서 매우 중요하게 부각되고 있다. 표면에서 물에 대한 접촉각(contact angle)이 90° 이상인 경우 소수성(hydrophobic property) 표면을 갖게 되며, 특히 150° 이상의 경우에는 초소수성(super-hydrophobic)으로 정의하고 있다[1]. 이와 같은 표면의 소수화 특성은 표면에너지와 표면의 마이크로/나노 크기의 복합구조 제어를 통하여 구현할 수 있다[1-3]. 이와 같은 소수성 표면은 일반적으로 자연에 존재하는 구조를 모방하고 있으며, 항상 깨끗한 표면을 유지하고 있는 연잎(lotus leaf) 표면의 복합 미세구조를 구현함으로써 실현할 수 있다. 연잎의 표면은 수십 나노 크기의 섬모들이 덮고 있는 마이크로 크기의 돌기 구조를 가지며, 이 표면을 표면에너지 낮은 소수성의 왁스(wax)가 코팅되어 물과의 접촉을 최소화할 수 있다. 이와 같은 소수성 표면 제어 기술은 발수(water repellency), 방오(anti-stain), 윤활(lubrication) 등의 기능성 부어를 통하여 건축자재, 화장품, 섬유, 고성능 전자부품 등 다양한 산업에서 응용이 기대되고 있다[4-9].

도자타일(ceramic tile)은 흙을 주원료로 1000°C 이상의 열처리 과정을 통하여 제작되어 건축물의 내외장재로 사용되는 대표적인 친환경 건축재이다. 생활밀착형 제품으로서 자기세정(self-cleaning)과 방오(anti-stain) 기능을 갖는 도자타일에 대한 시장의 수요가 증가하고 있다. Fagan 등은 TiO_2 에 N, F, P를 도핑하여 1000°C 이상의 고온에서도 저온 anatase 상을 안정화시킴으로써 UV 노출 시 항균기능이 뛰어난 친수성 도자타일 표면 코팅층에 대하여 보고하였다[10]. Farahandjou 등은 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 복합원료를 이용한 초소수 코팅층을 줄겔법으로 유리 기판에 코팅하여 자기세정 기능이 우수함을 보고하였다[11]. 그러나 1000°C 이상의 고온 소결 공정을 거쳐서 제작된 도자타일 제품의 표면에 이후에 추가 공정을 통하여 적용되는 기능성 코팅층은 건축용 내외장재로서 내구성이 매우 취약하며, 추가 공정으로 인한 가격 상승의 문제점을 야기하여 시장에서 큰 호응을 얻지 못하고 있다. 따라서 방오 기능의 도자타일 개발은 추가 공정 없이 기존 양산 공정을 통하여 표면 유약층에 소수성 기능이 발현되어야 하며, 이와 더불어 기존 제품과 비교하여 강도 및 내구성 등의 기계적 물성의 저하가 발생하지 않는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 벽재용 도자타일(wall ceramic tile)의 양산 공정에 사용되고 있는 표면유약(surface glaze) 원료에 구리(copper) 금속 분말을 첨가하고 양산 소결 공정을 적용하여 도자타일 시편을 제작함으로써 표면유약의 두께 변화에 따른 소수화 특성 변화 및 그 원인에

대하여 고찰하였다. 도자타일 소성 공정은 속성 연속식 가마(roller hearth kiln)를 사용하여 공기 분위기 조건에서 최대 온도 1050°C 에 50분 동안 진행되는 신속 소성 조건을 적용하였다. 유약 원료에 첨가된 구리의 경우 전통 도자기 유약에서는 환원 소성 조건에서 붉은색의 진사유(copper-red glaze)의 안료(pigment)로 사용되며, 산화 소성 조건에서는 녹색을 나타내는 녹유(copper-green glaze)의 안료로 사용되고 있다[12]. 또한 본 연구에서는 구리 금속 분말을 첨가한 표면유약으로 제작한 도자타일에 대하여 소수화 특성과 더불어 꺾임강도, 내화학적, 내마모성, 내동해성 등 기계적 물성에 대하여 측정하여 기존 제품과 비교하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 불투명(opaque) 광택유약(glossy glaze)을 사용하는 벽재용 도자타일의 원료 및 제조 공정 조건이 그대로 적용되었다. 또한 도자타일 시편 제작은 실제 제품과 유사하게 광물형 원료를 사용하여 소지(body), 엔고베(engobe) 및 표면유약을 제조하여 사용하였다. 소지는 점토 20~30 wt%, 석회석 10~15 wt%, 도석 40~45 wt%, 납석 10~15 wt%, 백토 10~15 wt%의 조합으로 제조되었으며, 엔고베는 프릿(frit) 60 wt%, 장석 23 wt%, 카올린 15 wt%, 지르콘 2 wt%의 조합으로 제조하였다. 표면유약은 상용 유약 원료에 구리 금속 분말을 첨가하여 제조하였으며, 조합비는 프릿(frit) 92 wt%와 카올린(kaolin) 8 wt%가 혼합된 상용 유약 원료의 전체 무게 대비 구리 금속 분말을 10 wt% 첨가하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 프릿의 화학조성 분석결과를 보여주고 있다. 소지 분말은 불밀 혼합 과정을 거쳐 분무건조기(Spray dryer, EYERA SD-1000)를 이용하여 수 mm의 입도의 과립으로 제조하였다. 과립 분말은 원형 금속 사각물드($30 \times 30 \text{ mm}$)에 장입하여 2000 kg/cm^2 압력으로 일축 가압하여 성형하였으며, 최대온도 1300°C , 전체 송차시간 1시간의 신속 소성 조건하에서 1차 소결체를 제조하였다. 이후 엔고베와 표면유약을 소지 시편 위에 차례로 스프레이 공정으로 도포한 후 3시간 건조하였으며, 이 때 구리 금속 분말이 첨가된 표면유약의 스프레이 코팅 시간을 조절하여 표면유약의 두께를 $50 \mu\text{m}$ 에서 $200 \mu\text{m}$ 까지 변화시켰다. 이 후에 최대온도 1050°C , 전체 송차시간 50분의 신속 소성 조건 하에서 최종 도자타일 시

Table 1
XRF analysis results of frit used in this study

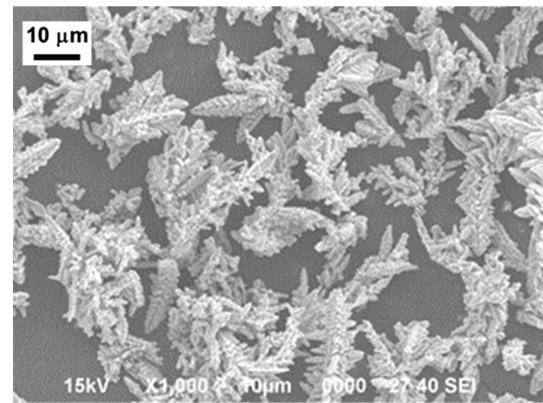
	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	K_2O	CaO	ZnO	Others
wt%	18.7	3.8	41.5	7.1	24.6	1.8	2.5

편을 제작하였다.

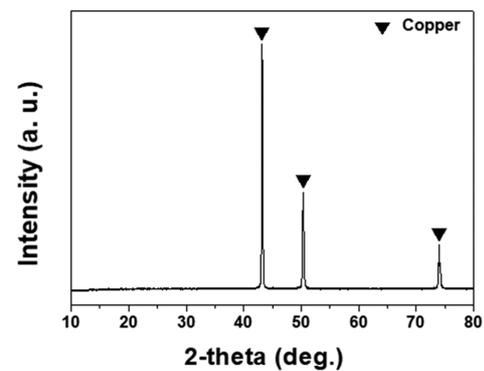
원료 조성에 대한 화학분석은 X-선 형광분석기(X-ray fluorescence, XRF, ZSX-Primus, Rigaku) 측정을 이용하였으며, 입도 및 결정구조는 입도분석기(Particle size analyzer, PSA, LA-950V2, Horiba)와 X-선 회절분석(X-ray diffractometer, XRD, D-Max 2500, Rigaku)를 이용하여 분석하였다. 또한, 구리 분말의 미세구조 분석은 전계방사 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-6390, Jeol)를 사용하였다. 기존 표면유약과 구리가 첨가된 표면유약의 열적 거동에 대한 분석은 고온현미경(Heating Microscope, HSM-1400, Misura)을 이용하였으며, 측정 조건은 최고 온도 1050°C, 승온속도 10°C/min을 적용하였다. 도자타일 표면유약에 대한 소수화 특성은 접촉각 측정을 이용하여 분석하였으며, 표면장력 측정기(DST-60, Surface electro optics)를 사용하였다. 도자타일의 표면분석은 3차원 레이저 현미경(OLS40-SU, Olympus)을 이용하여 측정하였다. 도자타일 표면유약의 광택도(glossiness)는 Glossimeter(Rivers park II 9104, BYK gardner)를 사용하였으며 측정 각도는 60°를 적용하였다. 백색도(whiteness)는 whiteness colorimeter(ME-WSB-1, PCE instruments)를 사용하여 측정하였다. 도자타일 시편에 대한 기계적 물성 평가는 격임강도, 내화학적, 내마모성, 내동해성을 측정하였으며, 'KS L 1001 도자타일' 평가 기준에 의거하여 한국세라믹기술원 분석지원센터에 의뢰하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

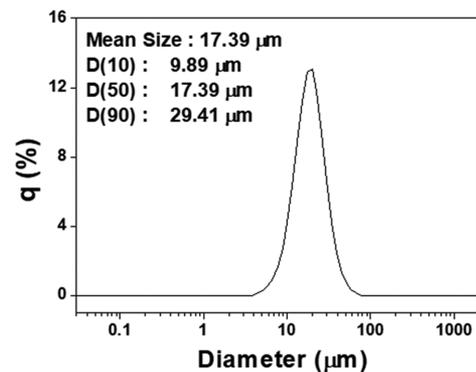
Fig. 1은 도자타일의 표면유약에 첨가한 구리 분말에 대한 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 1(a)의 FE-SEM 결과에서 표면유약에 첨가되는 구리 분말은 30~90 nm 크기의 입자들이 모여서 잎사귀 형태의 15~30 μm 입도의 형태를 나타내고 있다. 도자타일 유약에서 금속성 광택을 보이는 리스터 유약의 경우 금속성 입자가 유약 내 수~수십 nm 크기의 입자 크기로 존재하며[12], Ambrosi 등은 세피올라이트(sepiolite) 원료에 수십 nm 크기의 지르코니아(ZrO_2) 입자를 분산시켜 도자타일 표면유약에 첨가시켜 방오 유약 개발에 관하여 보고한 바 있다[13]. 이와 같이 도자타일의 표면유약에서 컬러 및 광택 특성을 발현할 수 있는 금속 입자는 일반적으로 수십 nm의 크기를 가져야 하며, 본 실험에서 사용하는 구리 분말의 경우 수십 nm 크기의 1차 입자가 결합된 형태이기 때문에 표면유약에 사용이 적합한 입도를 보이고 있다. 또한 Fig. 1(b)의 입도 분석 결과에서 사용한 구리 분말의 평균 입도는 17.39 μm로 측정되었으며, 이와 같은 마이크



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. (a) FE-SEM image, (b) XRD pattern and (c) particle size distribution of copper powders used in this study.

로 크기의 입도 분포는 나노 금속 분말을 사용하였을 때 발생할 수 있는 유약 내 나노 입자의 분산성 문제를 최소화할 수 있다는 장점을 보여주고 있다. 또한 Fig. 1(c)의 XRD 분석 결과에서는 사용한 구리 분말은 구리 조성(JCPDS 01-070-3038) 이외에 제 2상의 존재는 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 실험에 사용하는 도자타일의 표준 표면유약과 구리 분말을 10% 첨가한 표면유약에 대한 고온현미경 실험을 통한 열적거동을 분석한 결과이다. 구리 분말 첨가에 따라 표면유약의 연화점(softening temperature)

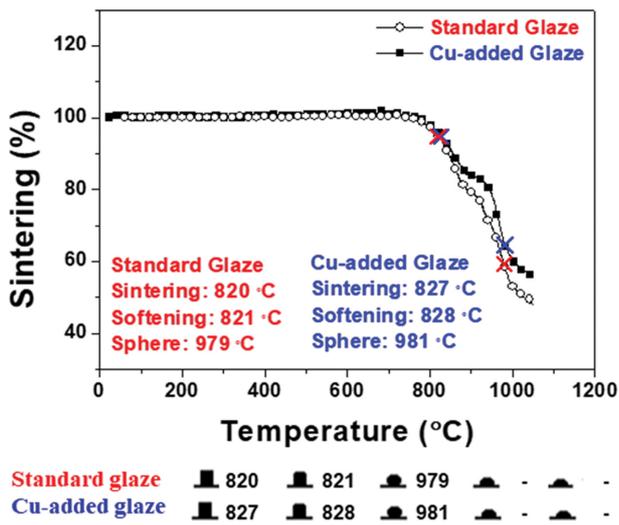


Fig. 2. Thermal behavior curves (Cu 0wt%) and Cu-added surface glaze (Cu 10 wt%).

및 온도 증가에 따른 녹는 형상이 표준 표면유약과 큰 차이를 보이는 경우 소결 공정에서 도자타일 소지(body)와 열팽창 차이에 의한 크랙 발생 및 자화(vitrification) 거동 변화에 따른 표면 특성의 변화를 보이게 된다. 실험 결과에서 표준 표면유약의 연화점은 821°C에서 관찰되며, 979°C에서 유약의 구상(sphere) 형상이 나타나고 있다. 또한 구리 분말이 10% 첨가된 표면유약의 경우에도 연화점은 828°C, 표면의 구상화 온도는 981°C로 기존 표면유약과 큰 차이를 보이지 않는다. 따라서 2가지 종류의 표면유약에 대하여 동일한 소결 조건을 적용하는 것이 가능하며, 또한 구리 분말이 10% 첨가된 표면유약의 경우에도 이후에 도자타일 양산 공정에 그대로 적용이 가능함을 확인하였다.

Fig. 3은 표준 표면유약과 구리 분말 10%가 첨가된 표면유약 두께에 따른 소결 공정 전후의 도자타일 표면 특성 변화를 보여주고 있다. 실험에서 표준 표면유약을 적용한 시편의 유약 두께는 기존 도자타일 제품과 유사

한 100 μm 두께로 조절하였으며, 구리 분말이 첨가된 시편의 유약 두께를 50 μm에서 250 μm까지 변화시켜 진행하였다. 결과에서 소결 공정 이전의 표준 표면유약의 색상은 백색을 보이는 반면에, 구리 분말이 첨가된 표면유약은 연한 핑크색을 띄고 있으며, 유약 두께에 따른 뚜렷한 색상 변화는 관찰되지 않았다. 소결 공정 이후의 결과에서 표준 표면유약이 적용된 도자시편은 유백 컬러에 우수한 광택 특성을 보이는 것을 확인하였으며, 표준 표면유약의 백색도(whiteness, L)는 86.2, 광택도(glossiness, @GU60)은 63.1으로 측정되었다. 실험 결과에서 구리 분말이 첨가된 표면유약의 경우 열처리 후 모든 시편에 녹색이 나타나며, 유약 두께에서 따라서 표면 광택도에 큰 차이를 보이고 있다. 앞서 언급하였던 것처럼 구리는 산화 분위기의 소결 조건에서 녹유(copper-green glaze) 특성을 보이게 된다[12]. 유약 두께 증가에 따라 표면유약의 광택도는 150 μm 조건에서 가장 우수한 결과를 보이고 있으며, 그 외 조건에서는 회색(grey)의 석출상이 발생되면서 광택도가 저하되는 것이 확인되었다. 유약 두께 150 μm 표면유약의 광택도는 64.6으로 표준 시편과 거의 유사한 결과를 보이고 있다. 유약 표면에 대한 원소 분석 결과 회색의 석출상은 구리 분말이 유약 내 존재하지 못하고 표면에 석출되어 광택도가 낮아지는 것이 확인되었으며, 이러한 결과로부터 도자타일 소결 과정에서 표면유약의 특성은 유약 두께에 영향을 받으며, 구리 분말이 첨가된 표면유약의 최적 두께는 150 μm임을 보여주고 있다.

Fig. 4는 구리 분말 첨가에 따른 도자타일 표면유약에서의 접촉각(contact angle) 측정 결과를 보여주고 있다. 구리 분말이 첨가되지 않은 표준 시편의 접촉각은 25.3°이며, 이러한 결과는 판매중인 건축 벽재용 도자타일의 측정 결과(24.8°)와 동일하며 본 실험에 사용하는 상용화 표면유약이 제대로 사용되고 있음을 보여주고 있다. 그리고 결과에서는 구리 분말이 첨가된 표면유약의 접촉각은 유약 두께에 따라 점차 증가하여 150 μm 두께의 조

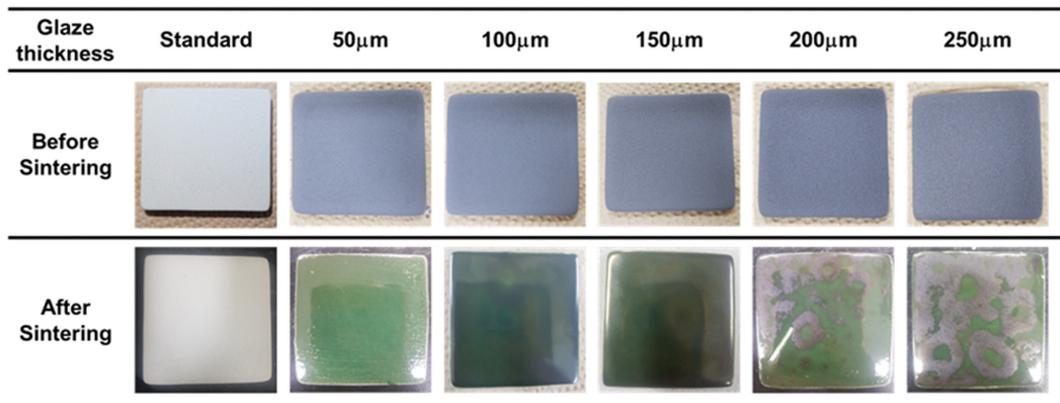


Fig. 3. Photo images of ceramic tile specimens coated by Cu-added surface glaze before and after sintering.

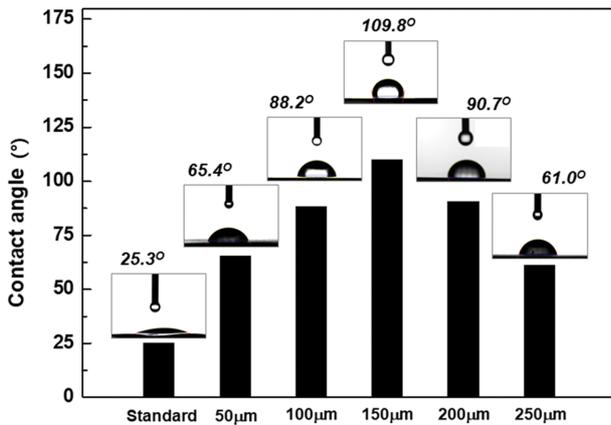


Fig. 4. Effect of Cu-added surface glaze thickness to contact angle of ceramic tile after sintering.

건에서 109.8°로 가장 높게 나타나고 이후에 유약 두께가 더 증가하면서 접촉각이 다시 감소하는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 1050°C의 소결 과정을 거친 후에 도자타일 시편의 표면유약에서 100° 이상의 접촉각이 확인된 것으로, 기존에 유기계 발수제를 표면에 코팅하여 판매되고 있는 방오 도자타일이 300°C 이상의 열처리 과정을 거친 후에 소수화 특성이 사라지는 것과는 확연히 다른 결과를 보여주고 있다. Table 2는 표준 표면유약 시편과 구리 분말이 첨가된 표면유약을 150 μm 두께로 시유한 도자타일 시편에 대한 기계적 물성 평가 결과를 보여주고 있다. 물성 테스트는 'KS L 1001 도자타일' 규정의 측정방법에 준하여 진행되었으며, 구리 분말이

첨가된 표면유약 시편의 경우 꺾임강도, 내화학성 및 내구성 지표로 사용되는 내마모성과 내동해성이 표준 시편과 거의 동일하며, 'KS L 1001' 기준값을 모두 만족하는 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과로부터 구리 분말 첨가한 표준유약은 기존 건축용 도자타일의 기능성 유약으로 사용이 가능함을 확인하였다.

표면 접촉각이 90°를 넘는 경우는 소재 자체의 소수성보다는 표면의 미세구조, 즉 Cassie-Baxter 이론에 의한 표면구조 특성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1]. 이번 실험 결과에서도 구리 분말이 첨가된 표면유약의 두께가 150 μm의 조건에서 109.8°의 매우 높은 접촉각이 확인되었으며, 따라서 표면유약 두께에 따른 도자타일 시편의 표면 특성 변화를 3차원 레이저 현미경으로 분석하였다. Fig. 5(a)는 3차원 레이저 현미경 분석을 통한 도자타일 시편의 표면거칠기(surface roughness, Ra)를 결과를 보여주고 있다. 결과에서 표준시편의 표면거칠기는 0.143 μm이며, 구리 분말이 첨가된 표면유약 시편의 경우 50 μm와 250 μm 유약 두께에서는 각각 0.351 μm와 0.345 μm가 측정된 반면에 접촉각이 가장 높은 150 μm 시편의 경우 0.141 μm로 표준시편과 거의 유사한 결과를 확인하였다. 이러한 표면거칠기 특성은 광택도와 매우 깊은 관련이 있으며, 소결 공정의 유약의 자화 거동 과정에서 구리가 유약 표면에 석출되지 않고 유약 내에 존재하는 경우 매우 우수한 광택도를 갖게되며, 결과와 같이 150 μm 두께의 표면유약에서 가장 우수한 표면거칠기 값과 광택도를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5(b)는 구리 분말이 첨가된 표면유약 시편에

Table 2
Mechanical properties of ceramic tiles with standard surface glaze and Cu-added surface glaze (t: 150 min) after sintering

	Bending strength (N/cm)	Chemical resistance	Wear resistance (g)	Frost resistance
Standard (Cu 0 wt%)	51	No change	< 0.05	No change
Cu-added Glaze (Cu 10 wt%)	54	No change	< 0.05	No change

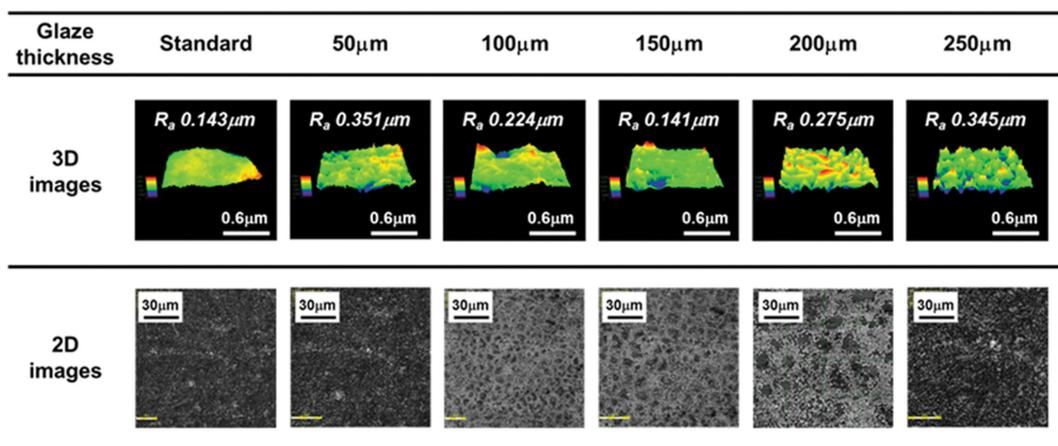


Fig. 5. Surface properties of ceramic tiles with standard surface glaze and Cu-added surface glaze by 3D laser microscope.

대한 3차원 레이저 현미경 측정에서 표면 높낮이에 따른 명도 조절 기능을 통한 평면 분석 결과를 보여주고 있다. 결과에서 표면유약 두께가 증가함에 따라 세포 구조(cellular structure) 형태가 나타나고 있으며, 150 μm 두께 조건에서 가장 뚜렷하게 세포 구조가 확인됨을 알 수 있다. 반면에 유약 두께가 50 μm 로 매우 낮거나 250 μm 로 클 경우 세포 구조는 관찰되지 않으며, 세포 구조는 관찰되지 않고, 표준 시편과 거의 유사한 표면 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이와 같은 세포구조는 100° 이상의 소수성을 갖는 표면 구조에 대한 Cassie-Baxter 모델 및 연꽃잎 표면의 소수성 특성에 대한 로터스 효과(Lotus effect)와 유사함을 알 수 있다[1]. 일반적으로 도자기 유약은 소결 과정의 냉각 단계에서 유약의 표면과 유약의 내부가 급격한 온도 차이가 발생하여 국부적인 환류 거동이 일어나고, 이러한 과정에서 산화물 형태의 유약 조성과 밀도 차이를 갖는 금속 분말이 표면에 위치하면서 환류 거동에 의한 세포 구조가 나타나는 것으로 알려져 있다[14-17]. 이상의 결과로부터 도자타일 표면 유약에 첨가된 구리 분말이 소결 과정의 냉각 단계에서 유약 표면에 석출되어 광택도를 저하시키지 않으면서도 국부적인 환류 현상에 의한 세포 구조의 발현이 가장 효과적으로 나타나는 표준유약의 최적의 두께 조건이 존재하며, 본 실험에서는 150 μm 영역임을 확인하였다.

4. 결 론

도자타일의 표면유약에 구리 분말을 첨가하여 소결 공정 이후에 접촉각 측정을 통한 소수화 특성 변화를 관찰하였다. 표면유약은 기존 도자 벽타일 유약의 조성에 구리 분말을 10 wt% 혼합하였으며 1050°C 온도에서 45분의 신속 소성 공정을 적용하였다. 실험에 사용된 구리 분말은 평균입도는 17 μm 이지만, 30~90 nm 크기의 1차 분말이 잎사귀 형태로 응집된 것으로 확인되었다. 구리 분말이 첨가된 표면유약은 소결 공정 이후에 녹색을 띠고 있으며, 이러한 결과는 산화 조건에서 유약 내 구리 분말이 보이는 일반적인 현상과 동일하다. 구리 분말이 첨가된 표면유약의 두께에 따라 소결 이후에 유약 표면의 광택도는 큰 차이를 보이고 있으며, 유약 두께가 150 μm 조건에서 표준 시편의 결과와 유사한 가장 우수한 광택도(64.6@GU60) 및 표면거칠기(0.141 μm) 값을 보이는 것을 확인하였다. 또한 접촉각 측정 결과에서도 구리 분말 첨가 표면유약의 두께가 150 μm 의 경우에 109.8°의 매우 높은 접촉각으로 우수한 소수성을 확인하였으며, 구리 분말이 첨가되는 표준 시편의 경우에 접촉각 25.3°로 친수성을 갖는 것과 매우 큰 차이를 보이고 있다. 가장 우수한 접촉각을 보이는 도자타일 시편의

경우 기계적 물성(격입강도, 내화확성, 내마모성, 내동해성)도 표준 시편과 동일하고, KS L 1001 기준에 만족하는 결과를 얻을 수 있었다. 금속 분말이 첨가된 표면유약의 우수한 소수화 특성은 유약 표면의 세포 구조(cellular structure) 발현에 의한 것으로 판단되며, 이러한 표면 미세구조는 소결 공정의 냉각 단계에서 발생하는 유약의 내외부 온도차이에 의한 환류 거동 및 밀도 차이에 의한 구리 입자의 표면 분포에 의한 것으로 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부의 2019년도 수송분야 비배기관 미세먼지 저감사업(과제번호: 20003782)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] H.S. Lim, "Development of nanostructured superhydrophobic surfaces", KIC News. 15 (2012) 1.
- [2] T.L. Sun, L. Feng, X. Gao and L. Jiang, "Bioinspired surfaces with special wettability", Acc. Chem. Res. 38 (2005) 644.
- [3] S.R. Coulson, I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer and C. Willis, "Super-repellent composite fluoropolymer surfaces", J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8836.
- [4] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred louts, or escape from contamination in biological surfaces", Planta 202 (1997) 1.
- [5] X. Gao, and L. Jiang, "Water-repellent legs of water striders", Nature 432 (2004) 36.
- [6] T. Wagner, C. Neinhuis and W. Barthlott, "Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures", Acta Zool. 77 (1996) 213.
- [7] W. Lee, M.K. Jin, W.C. Yoo and J.K. Lee, "Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability", Langmuir 20 (2004) 7665.
- [8] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C.D.W. Wilkinson and M.O. Riehle, "Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns", Nano Lett. 5 (2005) 2097.
- [9] P. Roach, N.J. Shirtcliffe and M.I. Newton, "Progress in superhydrophobic surface development", Soft Matter 4 (2008) 224.
- [10] R. Fagan, D.E. McCormack, S. Hinder and S.C. Pillai, "Improved high temperature stability of anatase TiO₂ photocatalysts by N, F, P co-doping", Mater. Des. 96 (2016) 44.
- [11] M. Farahmandjou and P. Khalili, "Study of nano SiO₂/TiO₂ superhydrophobic self-cleaning surface produced by sol-gel", Australian J. Basic Appl. Sci. 7 (2013) 462.
- [12] H.G. No, U.S. Kim and K.T. Hwang, "Evaluation of

- antimicrobial activity of red copper glaze”, *J. Kor. Soc. Color Stud.* 33 (2019) 1.
- [13] M. Ambrosi, S. Santoni, R. Giorgi, E. Fratini, N. Toccafondi and P. Baglioni, “High-performance and anti-stain coating for porcelain stoneware tiles based on nanostructured zirconium compounds”, *J. Colloid Interface Sci.* 432 (2014) 117.
- [14] J.J. Reinoso, J.J. Romero, P. Jaquotot, M.A. Bengochea and J.F. Fernandez, “Copper based hydrophobic ceramic nanocoating”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 277.
- [15] T.N. Dinh, Y.Z. Yang, J.P. Tu, R.R. Nourgaliev and T.G. Theofanous, “Rayleigh-Bénard natural convection heat transfer: pattern formation, complexity and predictability”, In: *Proceedings of ICAPP'04 (2004) Paper 4241.*
- [16] J.H.E. Cartwright, O. Piro and A.I. Villacampa, “Pattern formation in solutal convection: vermiculated rolls and isolated cells”, *Physica A* 314 (2002) 291.
- [17] J.J. Reinoso, J.J. Romero, M.A. Rubia, A. Campo and J.F. Fernandez, “Inorganic hydrophobic coatings: Surfaces mimicking the nature”, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2489.