

점토계 고형화소지의 입계함수율과 기공구조

이기강 · 박천주 · 김유택 · 김석범 · 김정환

경기대학교 공과대학 재료공학과

(1997년 4월 8일 접수)

Critical Moisture Content and Pore Structure of Clay Based Consolidated Body

Ki-Gang Lee, Cheon-Joo Park, Yoo-Taek Kim, Seok-Buom Kim and Jung-Hwan Kim

Dept. of Materials Sci. & Eng., Kyonggi Univ.

(Received April 8, 1997)

요 약

주입성형공정 중 슬립의 제조, 성형과 건조 등에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나, 성형과 건조의 중간 단계인 고형화 소지에 대한 연구는 미비한 실정이다. 고형화소지는 탈형과 가공이 이루어지는 단계로 건조강도 및 탄성과 가소성을 동시에 지녀야 한다. 본 연구에서는 잘 분산된 슬립과 약간 응집된 슬립으로 제조한 점토계 고형화소지에 대해서 미세구조와 입계수분량을 비교함으로써 고형화소지의 유동학적 거동에 대해 연구하였다. 고형화소지의 유동학적 거동은 소지 내의 기공 및 수분의 분포와 밀접한 연관을 가지며, 100% 점토로 제조한 고형화소지의 경우는 잘 분산된 슬립으로부터 제조한 소지가 입계수분량이 작았지만, 비가소성이며 점토와 입도분포가 다른 석탄회가 첨가된 경우에는 약간 응집된 슬립으로부터 제조한 소지가 입계수분량이 작았으며 가소성이 우수하였다.

ABSTRACT

There have been many studies on the preparation of slip, forming and drying in the slip casting process. However, it has not been yet on the rheological properties of consolidated body which largely affect on the workability. It was investigated that the rheological properties of the consolidated bodies formed by slip casting in the form of cakes from well dispersed (slip C) and weakly agglomerated slip (slip B) in the clay and clay-fly ash systems. The state of dispersion of slip was found to affected the critical moisture content which was largely affected by the pore and moisture distribution of the consolidated body. The cake C show lower critical moisture content than cake B in the clay system. However, the cake B gives lower critical moisture content than cake C in the clay-fly ash system.

Key words : Rheological properties, Consolidated body, Critical moisture content clay-fly ash.

1. 서 론

주입성형 공정은 슬립의 제조, 성형, 탈형, 건조등의 단계를 거쳐서 이루어지며, 슬립의 제조, 성형, 건조등에 관하여는 많은 연구가 되어 왔으나, 성형과 건조과정 사이의 고형화소지(Consolidated Body)에 대한 연구는 미비한 실정이다. 고형화소지란 완전히 건조되지 않은 성형체로 주입성형 공정에서 탈형이나 가공 등의 작업이 이루어지는 단계이다. 고형화소지는 자체무게를 견딜수 있는 건조강도 및 응력의 변화에 대한 탄성 및 가소성도 지니고 있어야 하며, 이러한 특성은 고형화 소지내의 수분의 분

포 및 수분함량, 입자들사이의 상호작용등에 의해 결정되므로 고형화소지내의 수분량 및 수분분포, 미세구조 등의 관계를 규명하여 유동학적 거동을 연구할 필요가 있다.

최근 연구를 보면 Phelps 등¹⁾은 매우 응집된 상태, 약간 응집된 상태, 분산된 상태 등의 세 가지 슬립에 대하여 그 특성을 매우 응집되어 미세구조가 나빠서 성형체의 강도가 낮은 슬립 (slip A), 약간 응집되었으나 미세구조가 양호하고, 성형속도가 빨라 작업성이 좋은 슬립 (slip B), 분산이 되어 미세구조가 치밀하나 성형속도가 느린 슬립 (slip C)으로 표현하였다. 이러한 슬립의 특성들을 이용하여 Lange 등^{2,3)}은 알루미늄 슬립의 pH를 조

정하여 slip A, C를 조제한 후 주입성형하여 0.2초 동안 2%의 스트레인을 가한 결과 응집이 많이 일어날수록 (slip A) 균열의 발생이 더욱 많이 일어난다고 보고하였다. 그리고 Tsao 등⁵⁾은 slip A, B, C로 제조된 성형체를 건조시키면서 항복응력을 측정한 결과 잘 분산된 상태의 성형체 (slip C)가 분산이 안된 성형체 (slip A)보다 항복점이 높다고 하였다. 이러한 항복점은 미세구조가 파괴되어 소성변형을 일으키는 시점이라 추측하였으며, 잘 분산된 상태의 성형체가 항복점이 높은 것은 가소성이 크다는 것을 의미하고 수분함량이 줄어들며 따라 항복응력은 증가한다고 하였다. 앞의 결과는 단일물질의 분산을 관찰한 결과이며, Lange 등⁵⁾은 2가지 이상의 복합체를 분산시킬 경우를 관찰하였는데 입도분포가 다른 2가지 이상의 물질을 혼합할 때 층분리 현상이 일어나기 쉬우며 층분리 현상은 입자의 층진도를 낮춘다고 하였다. 또한 여과성형이나 원심분리성형을 할 경우의 3가지 슬립의 상태를 정의 (slip A, B, C)하고, 완전분산된 슬립 (slip C)에 비하여 약간 응집된 슬립 (slip B)이 성형 시간은 물론 작업성도 좋다고 하였다.⁶⁾

본 실험에서는 평균 입경이 크고, 비가소성 물질인 석탄회와 비교적 가소성이 좋고 미세한 점토의 2성분계에서 slip B와 slip C로 제조한 고흥화소지에 대해 입계함수율 측정 및 미세구조의 관찰을 통해 고흥화소지의 가소성 및 유동학적 거동을 살펴보았다. 성형체의 가소성을 나타내는 중요한 변수로는 입도분포, 입자모양, 기공분포 및 함수율들이 있다. 입자형태의 경우 가소성에 큰 영향을 미치는 변수이지만, 점토와 석탄회의 경우 입자형태가 매우 다양하여 일정한 입자의 모양을 규정할 수가 없으므로, 본 연구에서는 성형체내의 수분함량과 전단응력 변화에 따른 균열발생을 측정하여 성형체가 탄성에서 소성으로 전이하는 입계수분함량을 측정하고 이를 미세구조와 연관시켜 해석함으로써 슬립의 분산도와 고흥화소지의 가소성 및 유동학적 거동의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 실험에 사용된 원료의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 점토는 석탄회의 화학성분에 철분이 약간 포함

되어 있으므로 철분이 포함된 청자용 점토를 사용하였고, 석탄회는 경기도 화력발전소에 생산되는 석탄회를 사용하였는데 비교적 입경이 큰 미연소 탄소입자를 함유하고 있었다. 따라서 본 실험에서는 입경이 큰 미연탄소 입자를 제거하기 위하여 표준망체 200 mesh 통과분을 사용하였다.

2.2. Slip의 제조

본 실험에서는 점토에 석탄회를 5, 10, 20 wt%로 첨가하여 혼합하여 비중 1.6의 A0, A5, A10, A20슬립을 제조하였다. 슬립의 해교는 물유리(Sodium Silicate, Na₂O 2SiO₂, Showa Chemical Co. Inc.)를 첨가시켜 해교한 슬립을 24시간 숙성하였다. 숙성시킨 슬립을 교반기로 재교반한 후 물유리를 첨가하여 점도 500 cp의 slip B, 점도 200 cp의 slip C를 조제하였고, 각각의 슬립에 대하여 점도계(Brookfield Viscometer, DVII+)를 이용하여 물유리 첨가에 따른 점도변화(20 rpm, 15초후)를 측정하였으며, 조제된 슬립의 입도분석을 행하였다.

2.3. 성형 및 입계가수율 측정

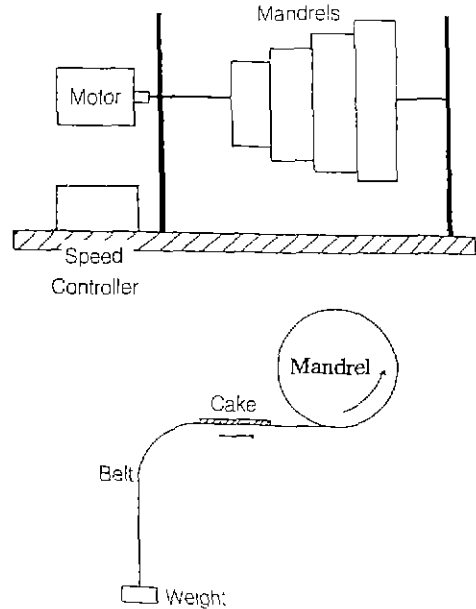


Fig. 1. Schematic diagram of mandrel tester

Table 1. Chemical Analysis of Clay and Coal-Fly-Ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	C	Ig-loss
Clay	61.67	22.74	3.49	0.61	0.48	0.42	1.57	0.29	0.05	-	8.67
Fly Ash	40.78	31.59	2.17	4.43	0.99	0.13	0.50	1.51	1.10	14.14	2.63

제조된 slip B와 slip C를 석고몰드위에서 가로 20 mm, 세로 70 mm, 높이 2 mm의 고무판 형틀에 부어 주입성형을 하였다. 성형체가 완전히 건조되지 않은 상태에서 Fig. 1에 나타나있는 Mandrel tester를 이용하여 가소수량을 측정하였다. 고풍화 소지에 가해지는 응력은 식 (1)에서 보여지는 것과 같이 나타낼 수 있다.⁴⁾

$$\text{Strain (\%)} = \frac{\text{Cake thickness}}{\text{Mandrel Dia.} + \text{Cake thickness}} \times 100 \quad (1)$$

그러므로 응력의 변화는 mandrel dia.의 변화와 회전 속도의 변화를 주어 시행하였으며, mandrel dia.는 60 mm, 120 mm, 190 mm의 세가지로 하였고, 회전속도는 20 rpm, 50 rpm의 두가지로 행하였다. 측정된 성형체는 균열발생 여부를 관찰한 후 건조기에서 95°C에서 24시간 건조시켜 함수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Slip의 특성

본 실험에서는 슬립의 분산상태와 입도분포와의 상관관계를 알아보기 위하여 각 조성별 슬립의 물유리 첨가에 따른 점도변화를 측정하였으며, Fig. 2의 해교곡선에 나타낸 바와같이 석탄회 첨가량이 증가할수록 물유리의 양도 증가하였다. 해교된 슬립의 입도분석 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. Fig. 3은 점토의 입도분포인데 slip B는 평균입경이 23 μm, slip C는 평균입경이 18 μm이었으며, slip B가 slip C에 비하여 평균입경이 크고 입도분포가 넓은 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 점토에 석탄회를 20 wt% 첨가하여 제조한 슬립의 입도분포 곡선으로 slip B는 평균입경이 33 μm, slip C는 28 μm이었으며, 역시 slip B의 입도분포가 넓은 것을 알 수 있다. 이는 슬립의 응집정도에 따라서 평균입경과 입도분포가 영향을 받기 때문이다.

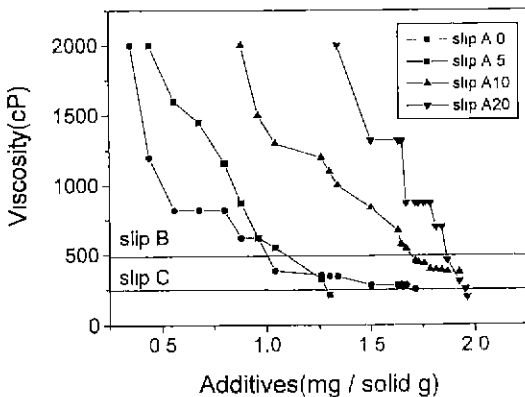


Fig. 2. Deflocculation curve of clay-ash slip

요업학회지

3.2. 성형체의 기공분포

슬립의 응집정도는 성형체의 미세구조에 영향을 미치며, 성형체의 가소성에도 영향을 미치게 되므로 성형체의 기공률 및 기공분포 등을 측정하였다. Table 2은 각 조성별로 5개씩의 성형체를 임의로 선정하여 측정된 부피비중의 평균값을 나타내었다. 각 조성에서 slip B, C로 제조한 성형체(cake B, C)의 부피비중은 점토의 경우는 이론밀도의 약 64%정도를 나타냈고, 석탄회가 20 wt% 첨가된 성형체(A20)의 경우는 약 54%정도로서 10%정도의 차이를 보였으며, 석탄회의 첨가량이 증가할수록 부피비중이 감소하였다. 점토의 경우 slip C로 제조한 성형체의 부피비중이 큰 것으로 나타났으나, 석탄회의

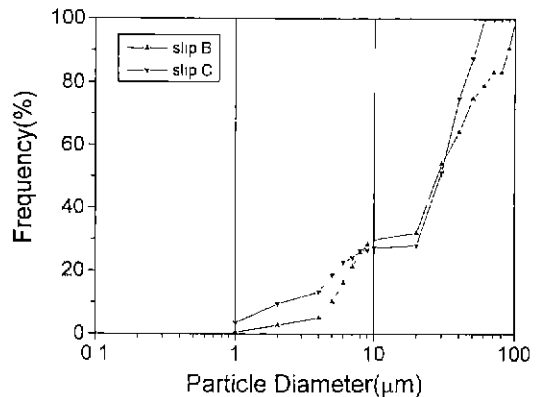


Fig. 3. Particle size distribution of A0 slip

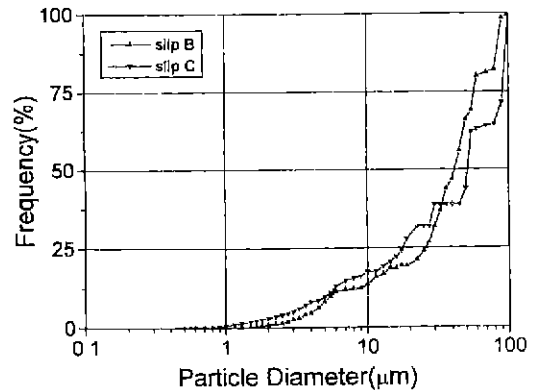


Fig. 4. Particle size distribution of A20 slip

Table 2. Bulk Density of Clay-Ash

Composition \ Slip	Slip B	Slip C
Clay 100wt%	1.65	1.69
Clay 95wt%-Ash 5wt%	1.60	1.56
Clay 90wt%-Ash 10wt%	1.53	1.52
Clay 80wt%-Ash 20wt%	1.43	1.43

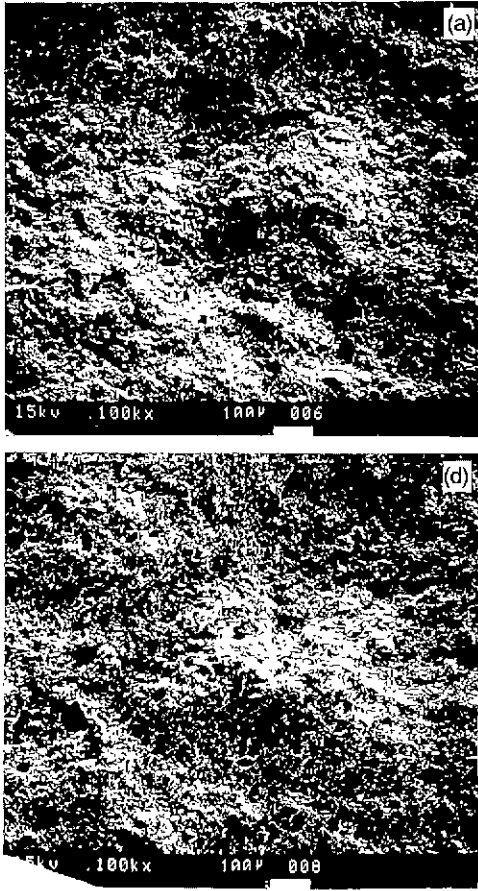


Fig. 5. SEM photographs of fracture surface of A20 greenbodies. (a) Slip B (×100) (b) Slip C (×100)

함량이 10%이상인 조성에서는 slip B, C에 따른 성형체의 부피비중의 차이는 거의 없었으며, 파단면에 대한 SEM관찰결과(Fig. 5)에서도 슬립의 조건에 따른 미세구조 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

성형체에 존재하는 기공의 형태는 일차입자들의 응집체에서 일차입자들 사이에 존재하는 1차기공과 이러한 응집체들이 응집하여 생기는 2차기공, 그리고 큰응집체들 사이에 존재하는 3차기공 등으로 구분할 수 있으며⁷⁾, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 부피비중과 미세구조의 관찰 결과 기공률이 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며 이는 cake B, C의 2, 3차 기공의 양이 비슷하다는 것을 의미한다. 수은 침투법을 이용하여 기공분포를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7, 8, 9, 10에 나타내었다. 기공의 크기는 0.85 μm이하였으므로 3차기공은 존재하지 않고 1차, 2차 기공만 존재하는 것으로 나타났다. 점토 100 wt%(A0)의 경우 잘 분산된 slip C로부터 제조한 cake C의 경우 단봉분포에 가까운 기공분포를 갖고 있었

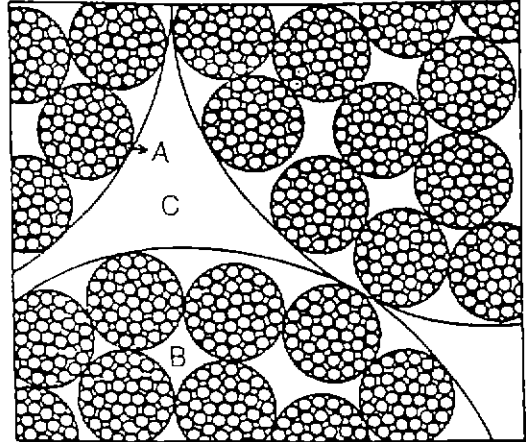


Fig. 6. Schematic representation of pore structure of agglomerates. A : 1st pore B : 2nd pore C : 3rd pore⁷⁾

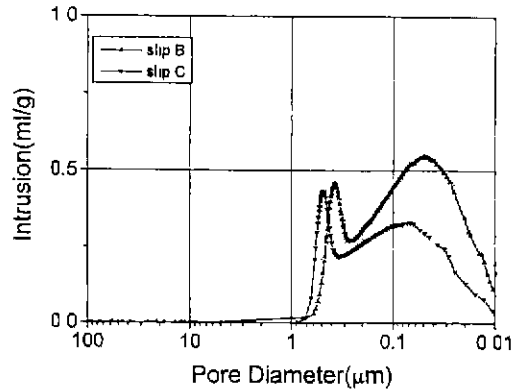


Fig. 7. Pore distribution of A0 greenbody

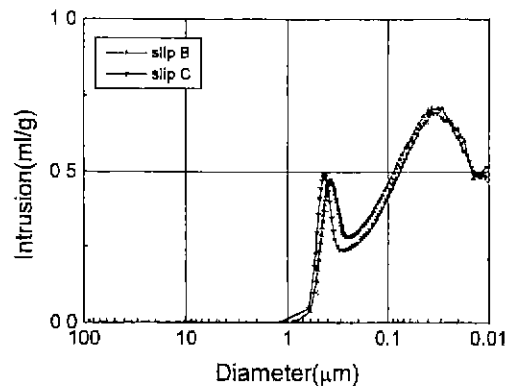


Fig. 8. Pore distribution of A5 greenbody

며, 약간 응집된 상태인 slip B로부터 제조한 cake B의 경우 1차기공의 양이 증가하고 2차기공의 평균크기와 양이 약간 감소하여 쌍봉분포의 기공구조를 갖고 있었

다. 이와같이 기공구조가 단봉분포에서 쌍봉분포로 바뀌는 것은 응집체의 형성에 의한 것이다.⁴⁾ 입자크기가

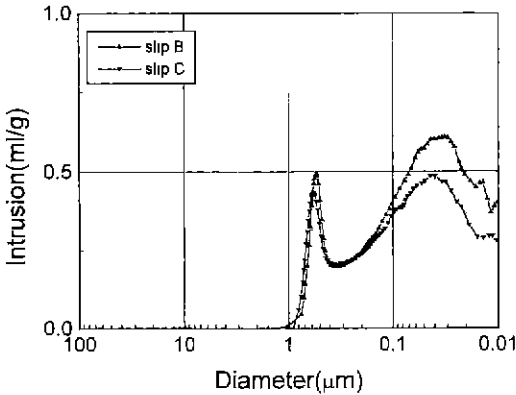


Fig. 9. Pore distribution of A10 greenbody

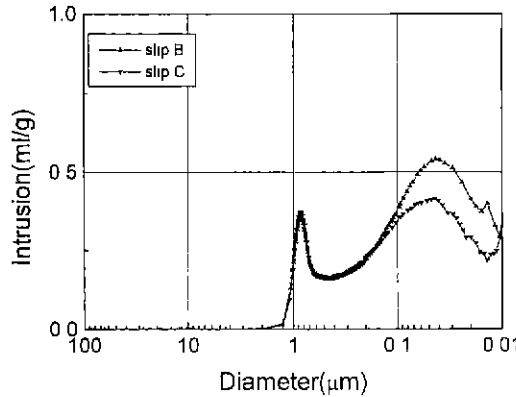


Fig. 10. Pore distribution of A20 greenbody

크고 입도분포가 넓은 석탄회를 첨가한 경우(A5, A10, A20)에는, cake B와 C가 모두 쌍봉분포의 기공구조를 갖고 있었다. 슬립의 조건에 따른 이차기공의 크기와 양의 변화는 거의 없으며, cake B의 경우 일차기공의 양이 증가하는 경향을 보였다. Table 3에는 각 조성에서 cake B와 cake C의 최빈기공의 크기를 나타내었다. 석탄회의 양이 증가할수록 2차기공의 크기는 증가하였으며, 슬립의 조건에 따른 2차기공의 차이가 감소하여, A20인 경우 cake B, C의 이차기공의 크기가 같은 것으로 나타났다.

3.3. 고풍화 소지의 유동학적 거동

고형화소지가 응력을 받았을때의 고풍화소지의 거동, 즉, 응력의 변화에 대한 고풍화소지의 균열발생 여부를 관찰하였고⁸⁾, 균열이 발생하는 시점의 함수율인 임계함수

Table 3. Maximum Frequency Pore Size of Clay-Ash Bodies

	Slip	1st Pore (μm)	2nd Pore (μm)
Clay 100wt%	Slip B	0.05	0.38
	Slip C	0.07	0.48
Clay 95wt%-Ash 5wt%	Slip B	0.035	0.38
	Slip C	0.035	0.45
Clay 90wt%-Ash 10wt%	Slip B	0.035	0.55
	Slip C	0.045	0.6
Clay 80wt%-Ash 20wt%	Slip B	0.045	0.85
	Slip C	0.045	0.85

Table 4. Conditions of Mandrel Test and CMC of Clay-Ash

Mandrel Diameter(mm)	Strain (%)	Strain Rate (rpm)	Slip Conditions	Critical Moisture Content(%)			
				A0	A5	A10	A20
60	2.28	20	B	14.1	19.0	19.9	30.2
			C	13.1	18.7	20.1	31.0
		50	B	14.0	18.1	19.6	29.0
			C	12.9	18.6	19.8	32.5
120	1.15	20	B	13.5	17.5	19.2	30.4
			C	12.4	17.6	19.4	31.0
		50	B	13.6	16.5	19.6	29.0
			C	12.4	17.4	19.8	30.3
190	0.73	20	B	12.1	15.9	17.0	29.8
			C	11.5	16.2	16.4	30.0
		50	B	11.8	16.0	17.2	28.5
			C	12.0	16.4	17.5	29.0

A0 : Ash 0 wt%, A5 : Ash 5 wt%-Clay 95 wt%, A10 : Ash 10 wt%-Clay 90wt%, A2 : Ash 20 wt%-Clay 80 wt%

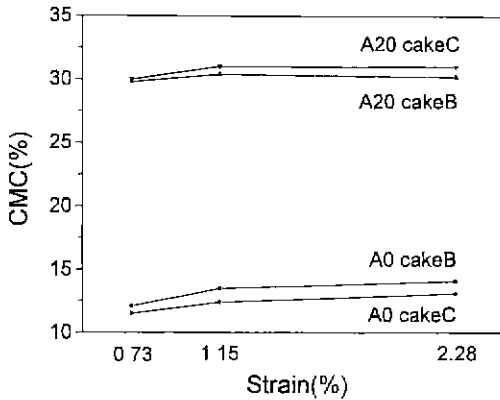


Fig. 11. CMC with different strain at 20 rpm

율을 측정하였다. Table 4와 Fig. 11에서 보면 점토의 경우는 입계함수율이 11~14%정도이고, 석탄회가 20 wt% 첨가된 고형화소지의 경우는 28~31%의 범위를 나타내었으며, 응력이 증가할수록 입계함수율이 증가하였다.

점토의 경우 분산이 잘된 slip C로부터 제조한 cake C가 약간 응집된 slip B로부터 제조한 cake B에 비해서 입계함수율이 작은 것으로 나타났다. Cake C와 같이 단봉분포에 가까운 기공구조가 쌍봉분포를 갖는 경우에 비해서 가소성이 우수한 것으로 나타났으며, 이는 다른 계에서의 연구결과와 일치하는 것이었다.²³⁾

점토와 석탄회의 복합계에서 석탄회의 첨가량이 증가할수록 cake B와 C의 입계함수율의 차이는 작아지며, 석탄회가 20 wt% 첨가된 경우에는 cake B가 더 낮은 입계함수율을 가지며 가소성이 좋은 것으로 나타났다. 석탄회가 첨가된 경우 cake B와 cake C의 기공구조는 모두 쌍봉분포를 가지며, 석탄회가 20 wt%인 경우에는 이차기공의 크기 및 양은 같으며, cake B의 일차기공의 양이 많았다. 즉, 일차기공이 많이 존재하는 cake B의 가소성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 입자크기가 다른 두 성분으로 이루어진 계에서 기공분포가 쌍봉분포를 갖는 경우 일차기공의 분포가 많을수록 입자사이에 작용하는 모세관힘에 의해 가소성이 좋아지는 것으로 생각된다. 점토와 석탄회의 복합계에서 주입성형법으로 성형체를 제조할 경우에는 분산이 잘 된 slip C로 제조된 성형체보다는 약간 응집이 일어난 slip B로 제조된 성형체가 가소성이 더욱 좋으며, 잘 분산된 슬립에 비해 약간 응집된 슬립의 경우 성형속도가 빠르기 때문에 slip B의 조건이 더 유리한 것으로 생각된다.

4. 결 론

점토 및 점토와 석탄회의 혼합 슬립을 제조하고 이를

주입성형하여, 성형체의 유동학적 거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 점토의 경우에 비하여 석탄회의 첨가량이 증가할수록 슬립의 입도분포가 크고 넓어지며, 성형체의 기공분포가 넓어지고 기공크기가 증가하였다.
2. 점토 및 점토-석탄회의 slip B와 slip C로 성형된 고형화 소지(cake B, C)의 부피비중의 차이가 거의 없었으며, 미세구조도 거의 유사하였다.
3. 점토에서는 cake C가 입계함수율이 적으며, 가소성이 우수하였다.
4. 점토에 석탄회가 첨가되어 입도분포가 넓어지면 cake C에 비하여 cake B가 입계함수율이 적으며 따라서 가소성이 좋다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정기초 연구과제(94-0300-01-3) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. W. Phelps, et. al., "Rheology and Rheometry of Clay-Water System" published by Cyprus Industrial Minerals Co., Sanderville, GA (1993).
2. F. F. Lange, B. V. Velamakanni, J. C. Chang and D. S. Pearson "Colloidal Powder Processing for Structural Reliability: Role of Interparticle Potential on Particle Consolidation," in Proceeding of the 11th Riso International Symposium on Metallurgy and Material Science: Structural Ceramics-Processing, Microstructure and Properties, Ed. J. J. Bentzen et. al., Denmark (1990)
3. F. F. Lange, B. V. Velamakanni, J. C. Chang and D. S. Pearson. "New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubricating Hydration Forces," 6(7), 1323-1325 (1990).
4. I. Tsao and R. A. Haber, "The Effect of Dispersant Concentration on the Cast Cake Structure and Rheology," CCR Report, Rutgers Univ, N. J., DI-20 (1991).
5. F. F. Lange, B. V. Velamakanni, J. C. Chang and D. S. Pearson, "Centrifugal Consolidation of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ Composite Slurries vs Interparticle Potentials: Particle Packing and Mass Segregation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(9), 2201-2204 (1991).
6. P. A. Smith and R. A. Haber, "Effect of Particle Packing on the Filtration and Rheology Behavior of Extended Size Distribution Alumina Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(7), 1737-1744 (1995).
7. G. Y. Onoda and J. Toner. "Fractal Dimensions of

- Model Particle Packings Having Multiple Generations of Agglomerates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), C278-279 (1986).
8. D. M. Shemo, et. al., "Effect of Colloidal Modifiers on Time-dependent Rheology and Casting Behavior of Clay Slurries," CCR Report, Rutgers Univ, N. J., A9-37 (1991).
 9. M. D Sacks and J. A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials : I, Effect of Composition," *J. Am Ceram. Soc.*, **65**(2), 65-70 (1982).
 10. M. D Sacks and J. A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials : II, Effect of Agglomeration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(2), 70-77 (1982).
 11. F. F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders." *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83-89 (1984).
 12. F. F. Lange, L. T Kuhn and R. M. McMeeking, "A Model for Powder Consolidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(3), 682-685 (1991).
 13. H. Tanaka, S. Fukai, N. Uchida and K. Uematsu, "Effect of Moisture on the Structure and Fracture Strength of Ceramic Green Bodies," *J. Am Cera Soc.*, **77**(12), 3077-3080 (1994).
 14. 이기강, 이효진, 박천주, 김동원, 김유택, 김석범, "석탄화-점토계 소지의 가소성 증진에 관한 연구," 한국요업학회지, **33**(2), 135-142 (1996).
 15. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Ceramic Powder Processing," *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **5**(5-6), pp. 285-297 (1984).
 16. A. V. Galakhov, V. Y. Shevchenko, "Analysis of Two-Dimensional Packings," *Ceramics International*, Vol 18, pp. 213-227 (1992)
 17. F. F. Lange, et. al., "Effect of Interpotentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration." *J. Am. Soc.*, **74**(1), pp. 166-172 (1991).