경사 기공 구조를 가지는 규조토의 제조에 원심 분리 성형 공정 변수들이 미치는 영향

하장훈^{a,*} · 오은지^a · Rizwan Ahmad^{a,b} · 송인혁^{a,b}

^a한국기계연구원 부설 재료연구소, 분말/세라믹 연구 본부, ^b과학기술연합대학원대학교

The Effect of Processing Conditions on the Gradient Pore Structure of Diatomite by Centrifugal Molding

Jang-Hoon Ha^{a,*}, Eunji Oh^a, Rizwan Ahmad^{a,b} and In-Hyuck Song^{a,b}

^aPowder & Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero,
Seongsan-gu, Changwon, Gyeongnam 642-831, Korea

^bUniversity of Science & Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received May 31, 2012; Revised August 1, 2012; Accepted August 10, 2012)

Abstract The purpose of our study was to develop the fabrication method of porous diatomite ceramics with a porosity gradient by centrifugal molding. The processing variables of centrifugal molding were derived from Stoke's law of sedimentation, which were the radius of the particles, the acceleration due to centrifugal molding and the dynamic viscosity of the slurry. And these could be controlled by ball-milling conditions, centrifugal conditions, and the addition of methyl cellulose, respectively. The effects of processing conditions on the gradient pore structure of diatomite were investigated by particle size analysis, scanning electron microscope, and mercury porosimeter.

Keywords: Centrifugal casting, Gradient pore structure, Diatomite

1. 서 론

원심 분리 성형 공정은 19세기 초반, 얇은 실린더 형태의 금속을 주조 성형하기 위하여 고속으로 회전하는 몰드 내에 용융된 금속을 주입하여 냉각 후, 고상화하는 방법으로부터 시작되어 발전이 이루어져 왔다. 그 후, 시편 표면에 압력을 가하지 않으면서 성형할 수 있는 점에 착안하여 세라믹 성형 공정에서의 응용이 시작되었다[1-3]. 기존의 다른 일반적인 성형 방법 중, 시편 표면에 압력을 가하는 방법을 사용할 경우 시편 내부의 응력분포가 불균일해져 소결 후 미세 결함을 발생시키는 원인이 될 수 있다. 이에 비해 원심 분리 성형 공정은 외부에서 주어지는 기계적인 압력 대신, 내부의 입자들이 받은 원심력을 이용하여 성형이 되므로, 상대적으로 결함이 적은 소결체를 얻을 수 있다. 그러나, 원심 분리 성형 공정은 앞서 언급한 장점에도

불구하고 입자의 크기와 밀도에 따라 입자가 받는 원심력의 크기가 각각 다르기 때문에, 만약 원료 입자의 입도 분포가 넓거나 복합재료를 성형할 경우 입자 간 성분간 분리 현상이 일어나게 된다. 이렇게 되면, 오히려 시편 내부의 위치에 따라 성형밀도가 달라지게 되어 시편 내부의 응력분포가 불균일해지게 되어 원심 분리 성형 공정의 장점을 상실하게 된다.

하지만, 최근 이러한 원심 분리 성형 공정의 특성을 잘 제어하여 경사 기공 구조를 가지는 세라믹 성형체를 얻으려는 연구가 진행되고 있다[1-4]. 세라믹 원료 입자 자체의 입도 분포를 이용하거나, 입자 크기가 서로 다른 세라믹 입자들을 적절한 비율로 혼합하거나, 세라믹 입자와 고분자 입자를 복합화하여 이용하게 되며, 제조된 성형체는 원심 회전축에서 멀어지는 방향으로 점점 조대해지는 경사 기공을 가지게 된다. 하지만, 대부분의 세라믹을 이용

*Corresponding Author : Jang-Hoon Ha, TEL: +82-55-280-3350, FAX: +82-55-280-3392, E-mail: hjhoon@kims.re.kr

한 원심 분리 성형 공정에 대한 연구는 가장 일반적인 세라믹 재료라 할 수 있는 알루미늄에 국한되어 있으며, 최근 각광을 받고 있는 천연 재료인 규조토에 대한 연구는 부족한 실정이다. 규조토는 아주 미세한 단세포 식물인 규조의 유해가 해저 또는 호수 밑에 쌓여 생성된 것으로서, 일반적으로 백색의 점토 모양으로, 가볍고 흡수율이 크고, 가격이 저렴하여 내화재, 단열재, 흡수재 등으로 널리 쓰이고 있다[5-8]. 이러한 규조토가 경사 기공 구조를 가질 수 있도록 성형 및 소결할 수 있다면 현재보다 더욱 더 그 응용 분야를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 원심 분리 성형 공정을 이용하여 경사 기공 구조를 가지는 다공성 규조토 소결체를 제조하였으며, 원료 입자의 크기, 원심 분리 성형 공정 변수, 소결 공정 변수 등의 변화에 따른 규조토 미세구조의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 원료 분말은 규조토 분말(Celite 281, Celite Korea Ltd., Korea)이며, 이 원료 분말의 조성은 표 1에 나타내었다. 원료 분말은 폴리에틸렌 병에 알루미늄아 불과 분말의 비율을 1:2로 하여, 물을 혼합하여, 200 RPM의 회전 속도로 습식 분쇄하였다. 또한, 원심 분리 성형 공정은 범용 원심분리기(HERMLE Z 300, HERMLE Labortechnik GmbH, Germany)를 사용하였으며, 원료 분말 2 g에 물 15 mL를 원심 성형 몰드에 장입하였으며 실험 조건에 따라,

Table 1. Specification of as-received diatomite (CELITE 281)

Type	Weight percent	Type	Weight percent
SiO ₂	89.6	TiO ₂	0.2
Al ₂ O ₃	4	CaO	0.5
Fe ₂ O ₃	1.3	MgO	0.6
P ₂ O ₅	0.2	Na ₂ O + K ₂ O	3.3

Fig. 1. Schematic diagram of centrifugal casting process.

Methyl cellulose(평균 분자량(M_n)-40,000, Sigma-Aldrich, USA)의 양을 변화시키며 첨가하였다. 원심 분리 성형 공정에 대한 개략도는 그림 1에 나타내었다. 회전축을 중심으로 성형 몰드가 고속으로 회전하게 되면 조대한 입자들이 침전속도가 빠르므로 우선적으로 침전되고 그 후에 미세한 입자들이 침전된다. 따라서 미세 구조 상, 회전축으로부터 멀어질수록 점차적으로 조대한 입자들의 비율이 높아지고, 회전축으로부터 가까울수록 미세한 입자들의 비율이 높아지게 된다. 원심 분리 성형이 끝난 성형체는 60°C로 온도가 유지되는 오븐에서 24 시간 건조 후, 147 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(Nikkiso, Nikkiso Co. Ltd., Japan)을 실시하였다. 그 후, 대기 분위기에서 분당 5°C의 속도로 1100~1200°C까지 승온한 후, 1 시간 유지한 후, 분당 5°C의 속도로 냉각하는 소결 공정을 진행하였다. 입자 크기 분포 분석은 입도 분석기(LS™ 13 320 MW, Beckman Coulter, USA)를 이용하였다. 또한, 소결된 시편을 회전축에서 가까운 쪽에서 중간 지점까지의 절반과 중간 지점에서 회전축에서 먼 쪽까지의 나머지 절반으로 나누어서 저속 회전 다이아몬드 절단기를 이용하여 절단하였다. 기공 크기 분포는 수은 함침법을 이용한 수은 Porosimeter(AutoPore IV Series, Micromeritics, U.S.A.)를 이용하여 측정하였으며, 기공 형상 및 미세 구조는 주사전자현미경(JSM-5800, Jeol, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

일정한 점도를 지닌 액체 내에서 특정 입자 크기와 밀도를 가지는 입자가 침전되는 속도는 일정하다. 이는 Stokes' Law로 설명되며 다음의 수식으로 표현된다[9].

$$V_g = d^2 (\rho_p - \rho_l) / 18 \mu g$$

(V_g = 침전 속도, d = 입자의 직경, ρ_p = 입자의 밀도, ρ_l = 액체의 밀도, μ = 액체의 점도, g = 중력 가속도)

여기서 중력 가속도를 원심력으로 치환하면 원심 분리 성형 공정 시 입자의 침전속도와 공정 변수와의 상관 관계를 알 수 있다. 입자의 침전 속도는 액체의 밀도와 입자의 밀도 차이에 비례, 입자의 크기의 제곱에 비례, 인가되는 원심력에 비례, 액체의 점도에 반비례한다. 일반적으로 중력에 비해 원심 성형 공정 시의 인가되는 원심력이 수 천 배 이상 크므로 원심 성형 공정 시 입자들은 빠른 속도로 침전 되어 성형되게 된다. 단, 침전 속도가 너무 빠르면 원심 분리로 인한 입자 크기 별, 분리 침전 효과가 나타나기 전에 급속히 침전되어 성형이 일어나기 때문에 원심 분리 성형의 효과를 볼 수 없으며, 침전 속도가 너무 느리면 원심 분리 성형 공정에 너무 오랜 시간이 걸리거

Fig. 2. (a) A Scanning Electron Microscope (SEM) image of as-received diatomite, (b) A SEM image of diatomite after ball-milled for 24 hours.

나, 현실적으로 구현 가능한 속도보다 더 빠른 원심 분리 회전 속도를 요구하게 된다. 본 연구에서는 입자가 원심력에 의하여 침전되는 속도를 조절하여 경사 가공 구조를 구현하기 위하여 입자의 크기의 변화: d^2 , 규조토 수용액의 점도: μ , 원심 분리 속도의 변화: g , 위의 세 가지 변수를 이용하여 실험을 진행하였다.

먼저 침전 속도에 가장 영향이 큰 입자의 크기를 제어하기 위하여 볼밀링을 4 시간과 24 시간, 실시하였다. 그림 2(a)는 규조토 원료 입자의 주사 전자 현미경 사진이며, 그림 2(b)는 원료 입자를 24 시간 볼밀링 한 후의 사진이다. 24 시간 볼밀링 후에도 입자의 크기는 감소했지만, 규조 고유의 형상이 부분적으로 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 보다 정성적인 입자 크기 변화 양상을 분석하기 위하여, 입도 분석을 실시하였으며 이는 그림 3에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있듯이, 규조토 원료 입자의 평균 입자 크기에 비하여, 볼밀링 4 시간 후에는 1/2, 24 시간 후에는 1/3로 평균 입자 크기가 감소하였다. 이를 입자의 크

Fig. 3. The effect of ball-milling on the particle size distributions of diatomite.

Table 2. The effect of ball-milling on the average particle sizes of diatomite

	Mean
As-received	20.34 μm
Ball-milled for 4 hours	10.36 μm
Ball-milled for 24 hours	6.22 μm

기가 침전 속도에 미치는 영향성으로 판단해보면, 볼밀링 4 시간 후에는 1/4, 24 시간 후에는 1/9로 침전 속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 실제 실험 결과에서 규조토 원료 입자를 그대로 원심 분리 성형 할 경우, 입자 크기 외에 앞서 언급한 나머지 두 가지 변수를 조절하여도 어떠한 경우에도 미세 구조 상 경사 가공의 효과를 확인할 수 없었다. 이는 뒤에서 상세히 기술 할 가공 분포도 그림 6(a)에서도 알 수 있듯이 수은 가공도 장비를 이용하여 정량적으로 확인하였다. 4 시간 볼밀링 한 경우부터 시편의 안쪽과 바깥쪽의 가공 분포가 다른 경사 가공이 구현되기 시작하는 것을 실험적으로 확인하였으나, 입자 크기 감소로 인한 침전 속도 감소 효과를 안정적으로 유지하기 위하여, 이 후 모든 실험은 24 시간 볼밀링 한 규조토 원료 입자를 사용한 조건을 이용하여 진행되었다.

두 번째로, 규조토가 분산되어 있는 규조토 슬러리의 점도를 변화시키기 위하여, 메틸 셀룰로오스를 이용하였다. 메틸 셀룰로오스의 양을 증가시키기에 따라, 수용액의 점도가 점차로 증가한다. 또한, 메틸 셀룰로오스는 건조 후, 소결 공정 전까지 성형체 형태를 유지시키기 위한 유기 바인더의 역할도 수행한다. 표 3에 표기된 결과에서 알 수 있듯이 메틸 셀룰로오스 0.5~1 wt.%를 첨가하였을 경우에

Table 3. The effect of solution's viscosity, rotating speed, and rotating time on the centrifugal casting results

		4000 RPM for 3 mins	4000 RPM for 15 mins
Methyl cellulose	0.1 wt.%	Poor	Poor
	0.5 wt.%	Moderate	Moderate
	1 wt.%	Moderate	Good
	2 wt.%	Poor	Poor

*All samples were ball-milled for 24 hours.

**Methyl cellulose 1 wt.% and 4000 RPM for 15 minutes were used as a standard processing condition.

(a)

(b)

Fig. 4. Scanning Electron Microscope (SEM) images of (a) the outer layer and (b) the inner layer of the specimen sintered at 1100°C for 1 hour.

건조 시, 성형체의 뒤틀림이 발생하지 않으며, 성형 몰드에서 분리 시 성형체의 형태를 잘 유지하는 성형체를 얻을 수 있었다. 메틸 셀룰로오스의 양이 적어 규조토 슬러리의 점도가 낮을 경우, 원료 입자 중, 조대한 입자는 원심 분리 성형 준비과정 도중에 바로 침전되어 버리고, 점도가 높을 경우, 미세한 입자가 원심 분리 후에도 침전되

(a)

(b)

Fig. 5. Scanning Electron Microscope (SEM) images of (a) the outer layer and (b) the inner of the specimen sintered at 1200°C for 1 hour.

지 않았다.

세 번째로, 원심 분리 조건을 조절하여, 원심력을 변화시켰다. 표 3에서 표기된 대로, 메틸 셀룰로오스 1 wt.%를 첨가하고, 4000 RPM에서 15 분 간, 원심 분리 성형 할 경우, 가장 분명한 경사 기공 구조가 구현되었다. 이를 주사전자 현미경을 이용하여 미세 구조 사진으로 확인하였다. 그림 4(a)와 (b)는 앞서 설명한 조건으로 준비된 시편을 1100°C에서 1 시간 소결하였을 경우의 위치에 따른 미세 구조의 차이를 알려준다. 그림 4(a)는 회전축에서 멀어지는 방향의 시편의 미세구조 사진으로서, 조대한 입자의 비율이 높은 것을 확인할 수 있다. 대조적으로 그림 4(b)는 회전축에서 가까운 위치의 시편으로서 상대적으로 미세한 입자들이 높은 비율로 구성되어 있다.

마지막으로, 경사 기공 구현 시, 소결 온도에 따른 미세 구조의 변화를 살펴 보았다. 규조토는 소결 시, 1100°C까지는 규조 고유의 형태를 유지하지만, 그 이상의 온도에서

Fig. 6. The pore size distribution of the inner layer and outer layer of the specimen from (a) as-received diatomite and sintered at 1100°C for 1 hour; (b) 24 hours ball-milled diatomite and sintered at 1100°C for 1 hour; and (c) 24 hours ball-milled diatomite and sintered at 1200°C for 1 hour.

는 고유의 구조 형상을 상실하기 시작하므로, 구조도에 구현된 경사 기공 구조가 유지 가능한 최대 소결 온도를 확인해야 할 필요가 있다. 앞서 살펴 본 그림 4(a)와 (b)에서 적용하였던 것과 같은 조건으로 제작한 시편을 1200°C에서 1시간 동안 소결한 결과, 그림 5(a)와 (b)에서 확인할 수 있듯이, 보다 고온에서 소결한 결과, 1100°C에서 소결한 결과보다 입자들이 조대화되고, 구조도 고유의 특성 중 하나인, 구조도 입자 내부에 규칙적이고 미세한 기공을 가지는(해양 구조의 모양에서 유래한) 특성이 상실되었음을 확인할 수 있다. 이 때, 원심 분리 성형 공정으로 구현된 경사 기공이 유지되었는지 알아보기 위하여, 수은기공도 측정 장비를 이용하여 기공 분포를 측정하였다. 그림 6(b)와 (c)에서 알 수 있듯이 1100°C에서 소결한 시편에서 0.69 μm와 1.13 μm의 크기를 보였던 시편의 위치에 따른

평균 기공 크기 차이가, 1200°C에서 소결한 시편에서는 0.80 μm와 1.62 μm의 크기 차이를 유지하고 있는 것을 확인하였다. 이 결과로 구조도를 원심 분리 성형 공정으로 경사 기공 구조를 구현한 후, 1200°C에서 소결하여도 경사 기공 구조가 유지되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 원심 분리 성형 공정을 이용하여 구조도에 경사 기공 구조를 구현하였다. 구조도의 입자 크기, 구조도 슬러리의 점도, 원심 분리 조건 등의 원심 분리 성형 공정 변수를 제어하여 구조도의 경사 기공 구조를 변화시켰으며, 공정 변수들의 상호 상관 관계를 고찰하였다. 구조도 원료 입자를 24 시간 볼밀링 한 후, 메틸 셀룰로오즈

1 wt.%를 첨가하고, 4000 RPM에서 15 분 간, 원심 분리 성형 한 후, 1100°C에서 1 시간 소결 한 경우, 소결체의 외부와 내부의 기공 크기 분포가 다른 경사 기공 구조가 구현되었다. 또한, 1200°C의 소결 온도에서도 규조토에 구현된 경사 기공 구조가 유지되는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소 주요사업의 지원으로 이루어진 결과입니다.

참고문헌

- [1] K. H. Kim, S. J. Cho, K. J. Yoon, J. J. Kim, J. Ha and D. I. I. Chun: J. Membr. Sci., **199** (2002) 69.
- [2] C.-H. Chen, K. Takita, S. Ishiguro, S. Honda and H. Awaji: J. Eur. Ceram. Soc., **25** (2005) 3257.
- [3] Y. Kinemuchi, K. Watari and S. Uchimura: Acta Mater., **51** (2003) 3225.
- [4] C. Falamaki and J. Veysizadeh: Ceram. Inter., **34** (2008) 1653.
- [5] D. Losic, J. G. Mitchell and N. H. Voelcker: Adv. Mat., **21** (2009) 2947.
- [6] N. van Garderen, F. J. Clemens, M. Mezzomo, C. P. Bergmann and T. Graule: Appl. Clay Sci., **52** (2011) 115.
- [7] B. Michen, F. Meder, A. Rust, J. Fritsch, C. Aneziris and T. Graule: Environ. Sci. Technol., **46** (2012) 1170.
- [8] N. van Garderen, F.J. Clemens, J. Kaufmann, M. Urbanek, M. Binkowski, T. Graule and C. G. Aneziris: Micropor. Mesopor. Mat., **151** (2012) 255.
- [9] G. K. Batchelor: An Introduction to Fluid Dynamics, Cambridge University Press, (1967) 233.

[1] K. H. Kim, S. J. Cho, K. J. Yoon, J. J. Kim, J. Ha and D.