

Effects of viscosities of slip on slip casting and properties of sintered bodies of cordierite

Yong-Hyuck Baik[†], Pok-Kie Chang and Hyo-Sup Kwak*

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Life & Science Technology, Daebul University, Youngam-Samho 526-702, Korea

(Received July 29, 2005)

(Accepted September 30, 2005)

Abstract We have investigated the relationship between a viscosity of the slip prepared from kaolin, quartz, $Mg(OH)_2$, etc and its influence on the speed of slip casting and the microstructure of a sintered body. The speed of slip casting decreases as a viscosity of a slip decreases. The optimized viscosity range of a slip was found to be around 3.0~17.0 cP. By careful controlling a viscosity of slip, homogeneous microstructure of outer surface layers, inner surface layers, intermediate layers, and inside layers were obtained by casting process. The specimen sintered at 1350°C consists of a cordierite crystalline phase only as a constituent mineral.

Key words Cordierite crystalline phase, Outer surface layers, Inner surface layers, Intermediate layers, Inside layers

Slip의 점도가 slip casting 및 cordierite 소결체의 특성에 미치는 영향

백용혁[†], 장복기, 곽효섭*

전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

*대불대학교 생명응용과학부, 영암, 526-702

(2005년 7월 29일 접수)

(2005년 9월 30일 심사완료)

요 약 Kaolin과 규석 및 $Mg(OH)_2$ 등의 원료로 만들어진 slip을 casting 할 때 slip의 점도가 slip casting 속도와 소결체의 미세조직에 미치는 영향을 보면 slip-casting 속도는 slip의 점도가 낮을 경우 감소하였으며 slip의 점도범위는 3.0~17.0 cP가 적당하였다. Slip의 점도를 조절하면 표면층, 표면 내부층, 중간층, 내면층의 미세조직을 비교적 균일하게 casting 할 수 있다. 소성온도 1350°C에서 시편의 구성광물은 cordierite 결정만으로 되어있었다.

1. 서 론

세라믹스의 성형방법 중에 slip-casting 방법이 있다. 이 방법은 세라믹 원료 분말을 물 또는 유기 용매에 분산시킨 후 석고형에 주입하여 성형하는 방법[1]으로 고압 press 방법이나 extruder를 이용한 방법에 비하여 생산 효율이 낮은 결점이 있으나 복잡하고 다양한 형태의 제품을 저렴한 비용으로 성형할 수 있을 뿐 아니라 성형 압력 분포가 균일하고, 치밀한 조직의 소결체를 얻을 수 있으며 또한 성형을 위한 설비비가 낮다는 장점을 가지고 있다. 그러므로 이 slip-casting 방법은 고품위의 도자기와 위생도기, ceramic filter, 자동차용 내열기관 부

품 등 고부가 제품의 성형에 이용되고 있다.

본 연구의 목적은 세라믹 소결체 중 열팽창율이 낮고, 열충격 저항성이 우수한 cordierite질 소결체[2, 3]를 천연 산 kaolin과 김천 규석 및 시약급 $Mg(OH)_2$ 등의 원료를 사용하여 slip-casting 방법으로 성형, 제조할 때 slip의 점도특성[4] 이 석고형에 대한 slip의 부착속도, 소결체의 흡수율 및 미세조직[5-8]에 미치는 영향을 연구, 검토함으로써 열충격 저항성이 우수한 다양한 cordierite질 제품의 slip-casting 성형조건을 확립하는데 있다. 또한 다공성 환경재료의 slip-casting 성형조건에도 기여할 것으로 기대하고 있다.

2. 실험 방법

본 연구는 제조 공정의 단순화를 고려하여 이미 합성

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-530-1712

Fax: +82-62-530-1699

E-mail: baikyh@chonnam.ac.kr

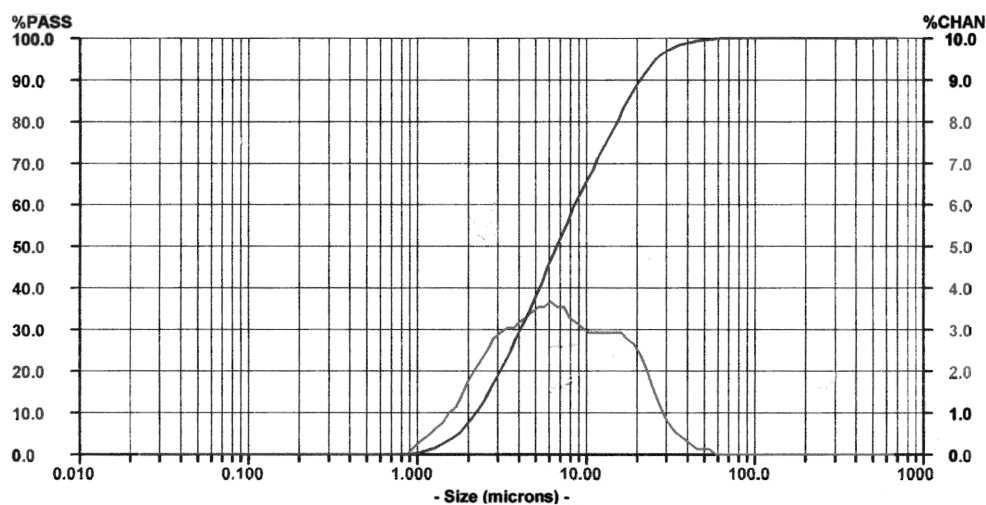


Fig. 1. Particle size distribution of mixed composition.

된 cordierite질 분말을 원료로 사용하지 않고 생(raw)원료를 사용, 조합함으로써 소성과정을 통하여 cordierite질 소결체를 얻고자 하였다.

Slip의 제조에 사용한 원료 중 주원료인 kaolin(경남산청, Al_2O_3 42.13 %, SiO_2 42.08 %)은 attrition mill에서 zirconia ball을 분쇄 매체로 하여 2시간 동안 습식으로 분쇄(평균입경 2.3 μm)하였으며, SiO_2 원(源)으로는 김천규석을 분쇄한 270 mesh 이하의 분말(SiO_2 99 % 이상), MgO 원으로는 cordierite의 합성반응을 촉진시키기 위하여 시약급 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 cordierite의 조성(MgO 13.8 %, Al_2O_3 34.9 %, SiO_2 51.3 %)으로 조합하였다. 조합물은 ball mill에서 습식으로 충분히 혼합한 후 건조하여 조합 원료로 하였다. 조합된 혼합물의 입도분포 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보면 평균 입경이 약 6.54 μm 이며 입자의 크기가 약 0.89 μm ~57 μm 로 비교적 넓은 분포를 나타내고 있다. Slip casting 방법에서 중요한 것은 slip 중의 원료 분말의 분산과 점도조정이며 일반적으로 slip은 농후(濃厚)하면서도 유동성이 좋으며 탈형(脫型)시간이 짧고 또한 성형물의 강도가 큰 것이 요구되고 있다. 특히 원료 분말의 분산이 충분하지 못하면 성형물의 국부적으로 밀도가 낮아지며 소결체에 기공을 형성하여 결합의 원인이 된다[3-6]. 입자들의 분산이 잘 일어난 안정한 slip을 사용하면 높은 성형밀도를 나타내며 또한 균질한 소결체를 얻을 수 있다[5, 6]. 안정한 slip을 제조하기 위해서는 원료는 미세해야 하고 적어도 50 %는 1 μm ~5 μm 범위에 있어야 한다. 일반적으로 점토 광물의 입경은 대부분 0.01 μm ~1 μm 로서 큰 표면적을 가지므로 주위의 액체와 이온 교환반응을 일으켜 해리하기 쉽다. 그러나 제품의 특성에 따라 점토를 첨가하지 않고 비 점토질 원료만을 사용할 경우가 있다. 이 경우에는 미분쇄가 필요

하다. 그러나 지나친 미분쇄는 slip의 점성, 주입 및 성형물의 특성에 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 우선 cordierite 조합물에 적당량의 물과 분산제를 0.2~1.0 wt% 범위 내에서 0.2 wt% 간격으로 첨가하고 6시간 동안 1차 ball mill에서 혼합 및 분산시켜 slip을 만든 후 이에 대한 점도를 측정(Brook Field 점도계 - RPM 100), 비교함으로써 적당한 분산제의 첨가량 범위를 구하였다.

다음 적당한 분산제의 첨가량 범위에서 일정량의 분산제를 첨가하여 충분히 분산시킨 후 여기에 결합제(PVA 10 % 용액, 이하 binder로 표시)를 1, 3, 5, 8 wt%씩 각각 첨가하고 다시 3시간 동안 ball mill에서 혼합하여 casting용 slip을 만들었다. 만들어진 casting용 slip의 점도를 측정하여 binder 첨가량과 점도의 관계를 비교하였다.

분산제와 binder가 첨가된 각각의 casting용 slip을 준비된 석고형에 붓고 3분 동안 casting한 후 drain 하였다. 이때 slip 중의 수분이 석고형으로 흡수되면서 감소하는 양만큼의 slip을 계속 공급하였다. 사용한 석고형은 역(逆)절두(截頭)추체형(錐體型)으로 상면(上面)과 하면(下面)의 직경이 각각 55 mm, 35 mm이었고 높이는 60 mm이었다.

Casting이 끝나고 어느 정도 건조되면 탈형(脫型)하여 완전히 건조시킨 후 casting된 시편의 두께를 측정하여 석고형에 부착되는 속도 즉, 착육속도(着肉速度)를 비교하였다. Casting된 시편의 두께는 시편 높이의 중간위치에서 측정하였다. 건조된 casting 시편은 소성온도 1350°C에서 3시간 유지시킨 후 전기로(爐) 내에서 자연 냉각하여 소성시편으로 하였다.

소성시편에 대한 구성광물은 XRD로 확인하였다. 또한 SEM으로 소성시편의 단면을 관찰하여 점도변화에

따른 미세조직의 변화를 비교 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산제의 첨가량과 점도의 변화

분산제만을 0.2~1.0 % 범위에서 0.2 % 간격으로 각각 첨가한 slip과 여기에 PVA 10 % 용액(이하 binder)을 3.0 %씩 각각 첨가하였을 때 slip의 점도 변화를 Fig. 2 에 나타내었다.

Fig. 2에서 분산제만을 첨가한 경우의 점도 변화를 보면 분산제 0.2 wt%에서 27.4 cp, 0.4 wt%에서 38.4 cp, 0.6 wt%에서 1.0 cp, 0.8 wt%에서 0.5 cp, 1.0 wt%에서 1.1 cp로, 분산제 0.6 wt% 첨가에서 점도가 크게 감소 하였 으며 분산제의 첨가량이 0.8 wt%일 때 점도가 가장 낮았다. 그 이상 1.0 wt%를 첨가하면 점도는 다소 증가하는 경향이 있었다. 즉, 분산제의 첨가량이 0.8 wt% 일 때 분산상태가 가장 양호하였다.

3.2. Binder 첨가량과 점도의 변화.

분산제의 첨가량을 0.8 %로 일정하게하고 여기에 binder 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 및 8 wt% 를 각각 첨가하였을 때 slip의 점도변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 binder 첨가량이 1.0 wt%에서 3.0 wt%로 증가하면 점도는 1.60 cp에서 3.0 cp로 약 1.9배 증가 하였으나 첨가량 3.0~5.0 wt%에서는 3.0 cp에서 17.0 cp로 약 5.7배로 크게 증가하였다. 첨가량 5.0 %~8.0 wt% 범위에서의 점도는 17.0 cp에서 22.0 cp로 비교적 완만하게 증가하였다. 즉, slip의 점도는 binder 1.0~3.0 wt% 범위에서는 비교적 완만하게 증가하였으나 3.0~5.0 wt%

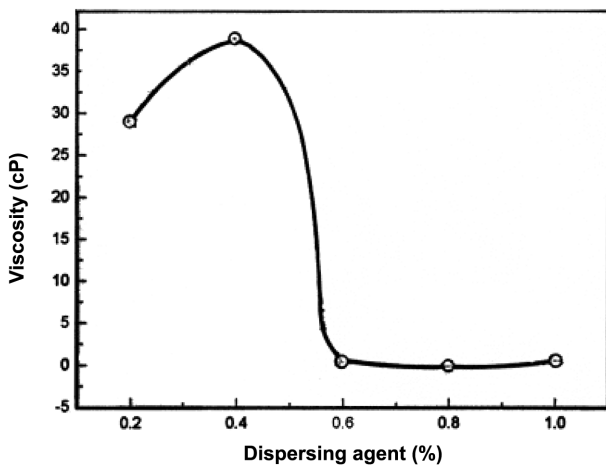


Fig. 2. Variation of viscosities with dispersing agent contents.

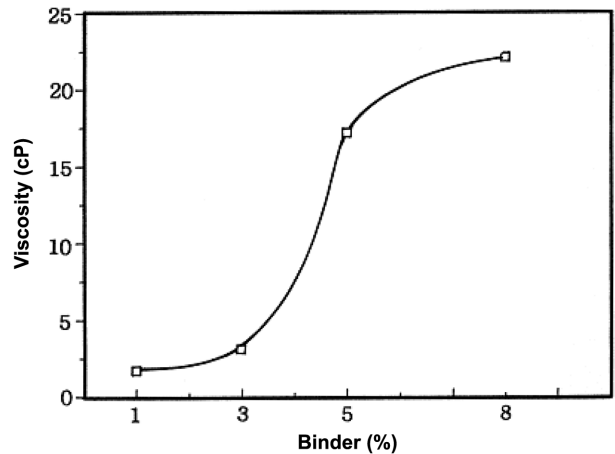


Fig. 3. Variation of viscosities with binder contents.

에서는 급격하게 증가되었고 그 이상으로 첨가되면 다시 완만하게 증가하였다. 즉, binder의 첨가량은 5 wt%의 경우가 가장 적당하다고 생각된다.

3.3. Binder 첨가에 따른 casting 속도

분산제를 0.8 %로 일정하게하고 여기에 binder를 1.0 wt%, 3.0 wt%, 5.0 wt% 및 8.0 wt%를 각각 첨가한 slip을 casting 하였을 때 시편의 두께 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 binder 첨가량이 1.0 wt%에서 3.0 wt%로 증가하면 두께는 4.9 mm에서 6.5 mm로 약 1.3배 증가 하였으나 그 이상 5.0 wt%로 되면 두께는 6.5 mm에서 7.0 mm로 거의 차이가 없었다. 5.0 wt%에서 8.0 wt%로 증가되면 두께는 7.0 mm에서 8.5 mm로 약 1.2배로 증가하였다. 즉, slip의 점도가 증가하면 casting 시편의 두께가 증가하고 반대로 점도가 낮으면 두께가 감소하고 있으며

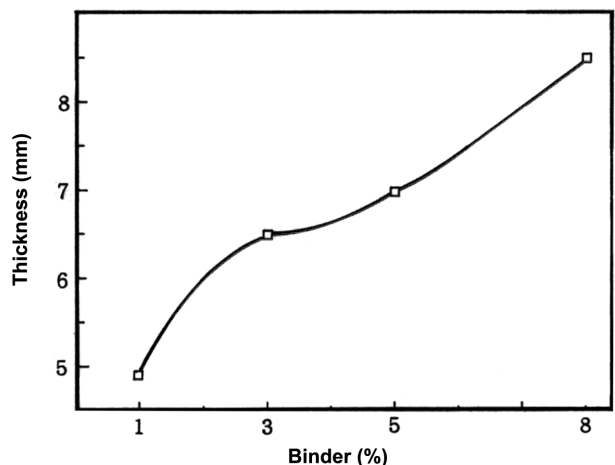


Fig. 4. Variation of casting thickness with binder contents.

이는 일정량의 분산제를 첨가하고 binder의 첨가량을 증가시켰을 때 점도의 변화 경향(Fig. 3)과 일치하고 있다.

이는 slip의 점도가 낮으면 분산된 미립자들이 굽은 입자들 보다 우선 석고형 면으로 이동, 부착하여 미립자층을 형성하게 되므로 이 미립자 층이 석고형의 흡수력을 방해하기 때문이라 생각된다. 반대로 slip의 점도가 높으면 굽은 입자들 보다 미립자들의 우선 이동이 방해를 받게 되므로 석고형의 흡수력 방해가 적어지게 되어 casting시편의 두께가 증가하는 것으로 생각된다. 그러므로 분산이 충분하게 이루어져 slip의 점도가 낮아지게 되면 오히려 석고형의 흡수력을 억제하게 되므로 casting 속도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. XRD 분석 결과

1350°C에서 소성된 시편의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 시편의 구성광물은 cordierite 결정만으로 되어있었으며 그 외 다른 결정상은 확인할 수 없었다. 즉, 천연 원료인 kaolin 과 규석, 및 $Mg(OH)_2$ 를 사용하여 cordierite 조성으로 조합하고 1350°C에서 소성하면 cordierite 결정질만의 소결체를 얻을 수 있었다.

3.5. 미세구조 관찰

분산제 0.8 wt%와 binder 1.0 wt%, 3.0 wt%, 5.0 wt% 및 8.0 wt% 를 각각 첨가한 slip을 casting 한 후 1350°C에서 소성하고 시편 높이의 중간위치에서 밀면에 수평방향으로 절단한 후 절단면의 표면층(outer layer), 중간층(intermediate layer) 및 내면층(inner layer)의 미세조직을 SEM으로 관찰($\times 150$)하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 binder 1.0 wt%, 3.0 wt%, 5.0 wt% 및 8.0 wt% 를 첨가한 시편 표면 층(석고면과 접촉된 부분)의 미세조직을 보면 1.0 wt%를 첨가한 시편 표면에는 약

20~30 μm 두께의 치밀조직 층이 형성되어 있었으나 binder 3.0 wt%, 5.0 wt%, 및 8.0 wt% 시편에서는 이와 같은 층이 형성되지 않았다. 또한 표면 내부층(표면층으로부터 약 500 μm 내부)의 미세조직을 보면 binder 1 wt%에서는 기공의 크기가 클 뿐 아니라 기공이 많은 다공질 조직의 구조를 나타내고 있으나 그 외의 시편에서는 기공의 크기도 적고 비교적 치밀한 조직을 나타내고 있다. 이는 slip을 충분히 분산시키고 적은양의 binder를 첨가하여 slip의 점도를 낮게 하면 casting 초기에 석고형 부근에 있는 미립자들이 석고형의 큰 흡수력 때문에 굽은 입자들 보다 우선 석고형 면으로 빠르게 이동하여 미립자의 치밀 조직 층을 형성하게 되고 이 치밀 조직 층 이웃부분(표면 내부층)에는 굽은 입자들이 남아 기공이 큰 다공질 조직이 형성되는 것으로 생각된다. 또한 이 치밀 조직 층은 석고형의 흡수력을 방해하여 casting 속도를 급격하게 저하되는 것으로 생각된다.

시편 중간(두께)부와 내면층(slip을 drain한 면)의 미세조직을 비교해 보면 binder 1 wt% 시편과 3 wt% 시편은 기공이 비교적 크고 다공조직이었으나 binder 5 wt% 시편과 8 wt% 시편은 비교적한 치밀 조직을 나타내고 있었다. 또한 이들 시편의 표면 내부층, 중간층, 내면층의 미세조직을 비교해보면 표면 내부 층에서 내면층으로 가면서 비교적 기공이 크며 다공조직으로 되는 경향이 있다. 이는 casting이 진행될 때 slip 중 미립자들이 굽은 입자들 보다 다소 먼저 석고형면 방향으로 이동하였기 때문(drain한 slip 중에는 굽은 입자들이 상대적으로 많음)이라 생각된다. 즉, binder의 첨가량으로 slip의 점도와 casting 속도를 조절하고 조합 원료의 입도분포를 조절하여 slip 중 원료입자들의 우선 이동을 억제 하면 표면층 - 표면 내부층 - 중간층 - 내면층의 미세조직이 비교적 균일하게 casting 할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Kaolin과 규석 및 $Mg(OH)_2$ 등의 원료로 만들어진 slip을 casting 할 때 slip의 점도가 slip casting 속도와 소결체의 미세조직에 미치는 영향을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) Slip의 점도는 분산제 0.6%에서 급격하게 감소하였으며 분산제 첨가량은 0.6~0.8%의 범위가 적당하였다.
- 2) Casting 속도는 slip의 점도가 3.0~17.0 cp일 때 가장 적당하였다.
- 3) 소성온도 1350°C에서 cordierite 결정만의 소결체를 얻을 수 있었다.
- 4) 소결체의 미세조직은 binder 5%를 첨가하였을 때 가장 적당하였다.

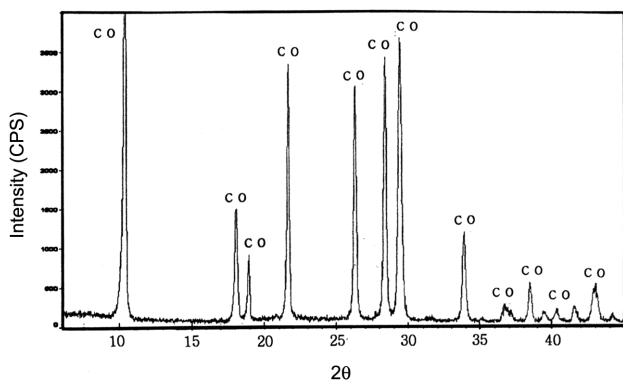


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of sintered specimen sintered at 1350°C for 3 hrs.

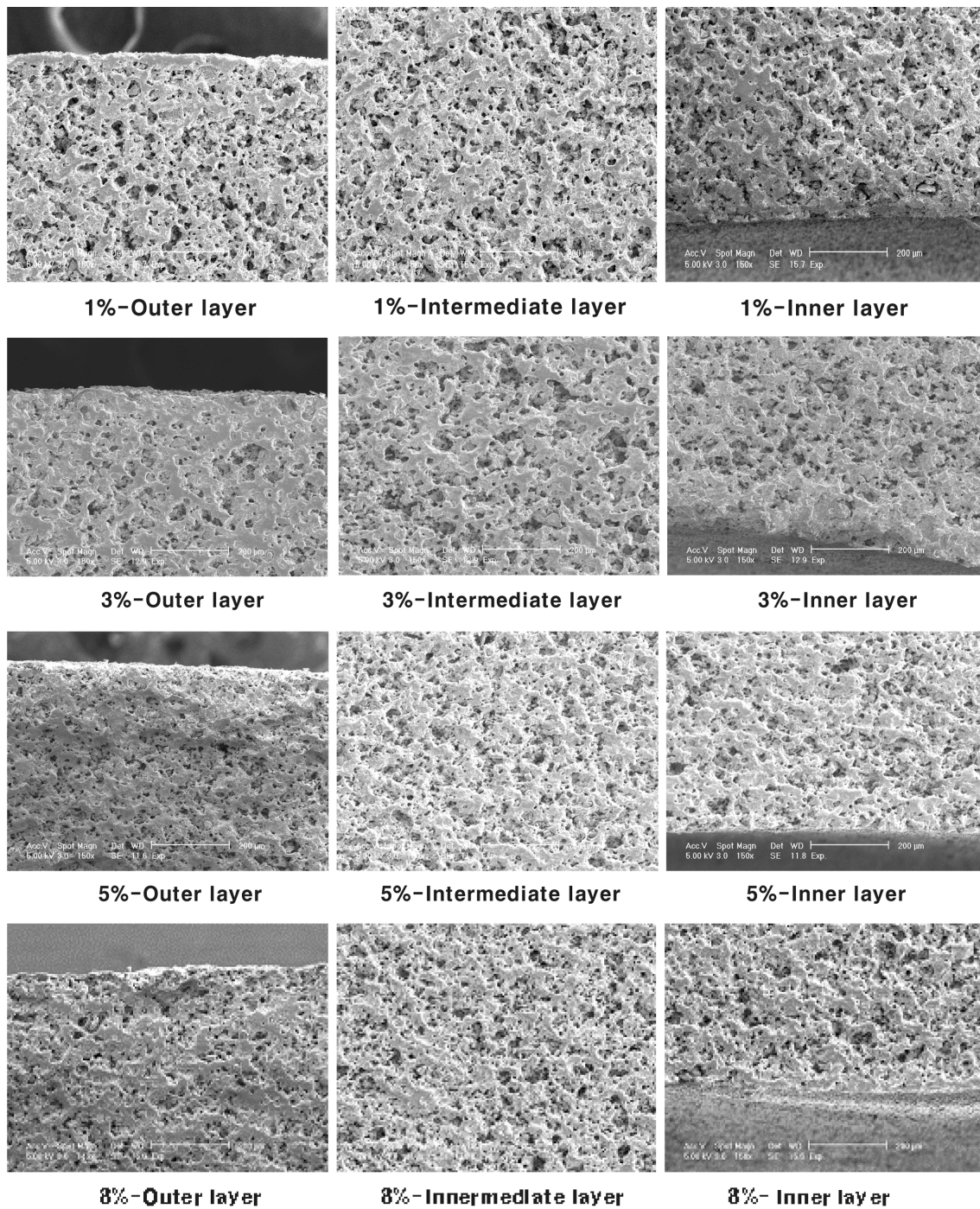


Fig. 6. Cross-sectional SEM micrographs of sintered specimens with various binder contents.

즉, 표면층, 표면 내부층, 중간층, 내면층의 미세조직이 비교적 균일하였다.

감사의 글

“이 논문은 2002년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음”.

참고 문헌

- [1] D.S. Adcock and I.C. Macdowall, “The mechanism of filter pressing and slip casting”, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 355.
- [2] I.M. Lachman, “Thermal expansion of extruded cordierite ceramics”, Am. Ceram. Soc. Bull. 60(2) (1981) 202.
- [3] B.H. Mussler and M.W. Shfer, “Preparation and properties of mullite/ cordierite composition”, Presented at 85th Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc., Chicago

- (1983).
- [4] N. Celik, I.E. Melton and B. Rand, "Rheological and casting behaviour of kaolinite clay suspensions", *Tran. J. Br. Ceram. Soc.* 82 (1983) 136.
- [5] I.A. Aksay, "Microstructural control through colloidal consolidation", in *Advances Ceramics*, Vol. 9. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH. 94 (1984).
- [6] N.M. Alford, J.D. Birchall and K. Kendall, "High strength ceramics through colloidal control to remove defects", *Nature London* 330 (1987) 51.
- [7] D.W. Fuerstenau, R. Herrera-Urbina and J.S. Hanson, in "Ceramic powder science II, A", Vol. 1. edited by G.L. Messing, E.R. Fuller, Am. Ceramic Soc., Columbus, OH, 333 (1988).
- [8] "Better ceramics through chemistry 1", *Materials Research Society Symposia Proceedings*. Vol. 32. edited by C.J. Brinker, D.E. Clark and. North-Holland. Amsterdam (1984).

K C I