

면상해석에 의한 분체의 혼합도 평가

송경환* · 後藤誠史 심광보 이경희

<야마구치대학> <한양대학교> <명지대학교>

1. 서 론

시멘트, 내화물, 유리, 도자기, 무기안료 등 대표적인 무기화학 공업제품의 원료는 대부분 분체이며, 이러한 세라믹스 제조를 위한 주요공정은 분체 제조, 성형, 소성으로 나누어진다. 위의 공정들은 분체의 혼합상태와 밀접한 관계를 가지며, 공정의 제어가 원활하지 않을 경우, 소정의 특성을 갖는 세라믹스를 얻기란 쉽지 않다. 복합재료의 연구가 한창인 최근, 2종 이상의 분체를 이용해서 고강도, 고밀도, 고기능성의 제품 제조를 위해서는, 보다 나은 분체의 혼합상태가 선행되어야 한다.^{1, 2)} 게다가, 신기능을 부여하기 위해서는 매트릭스중의 첨가물의 분산상태가 제품의 기능과 품질에 큰 영향을 끼친다. 따라서, 혼합상태에 대한 적절한 혼합조작의 관리 및 혼합정도(혼합도)에 대한 정량적인 평가의 필요성이 대두된다.³⁾

그러나, 분체의 혼합도 및 분산상태에 대한 정량적인 평가에 대한 보고는 거의 없으며⁴⁾, 통상적으로 현미경관찰 등에 의한 정성적 또는 감각적으로 행해져 왔으나, 최근 Mandelbrot에 의해 제창된 프랙탈 수법(fractal method)이 이에 응용되고 있다.^{5, 6)}

최근, 의학, 생물학, 공학 등 많은 분야에서 스테레올로지(stereology)를 이용한 면상해석이 보급되기 시작하여, 미크로구조에 관한 과학의 길이 열렸다. 스테레올로지는 3차원의 형태를 2차원의 면상에서 평가하는 수법(예를 들어, 3차원에서의 입자의 체적분율VV는 2차원인 단면의 면적분율AA과 동일)이다.^{7, 8)}

본 연구에서는 분체의 혼합도를 정량적으로 표현하는 수법으로 면상해석이라는 툴(tool)을 이용했다. 각 조건에서 제조된 분체혼합물의 소결체 단면을 대상으로 면상해석의 결과로부터 분산입자의 면적분율을 구했다. 이 값을 기본으로 하여, 프랙탈 개념을 이용, 관찰영역의 크기를 변화시켜 혼합의 정도를 정량적으로 평가하는 혼합도를 제안했다.

2. 실 험

2.1 사용분체

2종 분체의 혼합도를 평가하기 위해, 분산입자로서 착색안료인 산화구리(CuO II, black, 밀도 6.32g/cm^3)를, 매트릭스는 시멘트공업에 널리 사용되는 반수석고($-\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, white, 밀도 2.64g/cm^3)를 이용했다. 위의 재료를 사용한 이유는, 시각적으로 구별이 쉽고, 혼합용기의 내벽에 부착이 잘 안되며, 900°C 에서도 분체상호간의 반응이 일어나지 않기 때문이다.

2.2 분체 혼합

2종 분체를, 105°C 에서 24시간 건조 후, 자체 제작한 스테인레스 재질의 회전원통형혼합기(직경 4.6cm, 길이 19cm, 용적 300cm^3 , 0.7cm^3 스틸 볼 3개)에 분체를 투입하고, 체적비(산화구리:반수석고=32.8:67.2)로 혼합했다. 회전속도는 36rpm이며, 건식혼합에서는 5~30분간(총회전속도 180-1080rot), 습식혼합에서는 37mass%의 메틸알콜

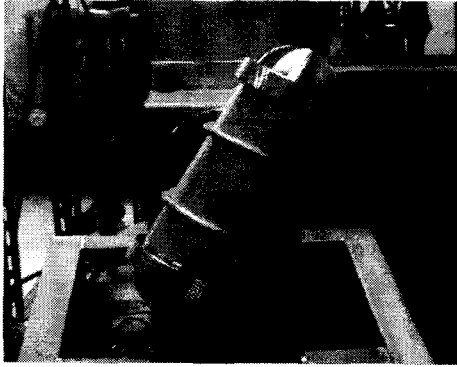


Fig. 1 Appearance of mixing apparatus.

을 이용 2~5분간(총회전속도 72-180rot) 혼합했다. 혼합기는 모타를 회전축에 대해서 수직으로 설치한 원통용기를 회전시키는 구조이다 (Fig. 1).

2.3 소결체

혼합한 분체는 약 80°C에서 24시간 건조후, 금형몰드로 일축가압(300MPa)하여, 직경 약 8mm, 높이 약 13mm의 성형체를 제작하였다. 이것을 900°C에서 10시간 소성하여 소결체로 하였다. 반수석고는 105~240°C에서 무수석고(CaSO₄, 밀도 2.96g/cm³)로 전이되는 과정에서 체적변화가 발생하므로, TG-DTA측정에 의해 반수석고의 중량감소율을 구하여 분산입자의 면적을 보정했다. 관찰용 박편은 에폭시수지를 이용, 15분간 공극을 매우기 위해서 진공함침 시켰다. 단면은 표면연마와 정연마를 거쳐, 1.38M의 초산수용액을 이용하여 에칭처리 하였다. 각 조건에서 만들어진 소결체의 단면을 랜덤하게 10매씩 촬영하였다.

2.4 면상해석

면상해석의 기본은, 아날로그의 면상을 유한의 면소(pixel)를 갖도록 디지털화 시키는 작업이며, 면상해석은 디지털화 된 면상을 적절히 처리하여 목적으로 하는 입자에 대한 연산(면적, 수, 거리, 좌표, 최대직경 등)을 하는 작업이다. 이 때 선행되어야 할 것은, 노이즈가 포함된 면상의

면질개선으로, 농도보정, 필터링 등의 면상전처리가 필요하다. 본 연구의 전처리공정은, 우선 현미경 촬영에 의한 사진을 해상도 600dpi로 스캔하여 컴퓨터에 저장하고, flatten, threshold 등의 필터를 이용했다. 특히, threshold는 면상내의 목적으로 하는 입자를 배경으로부터 유출하기 위해, 면상이 갖는 threshold value를 이용하여 픽셀값을 0(흑색), 255(백색)의 2值化시키는 작업이다.^{9, 10} 면상전처리를 마친 사진에 대해서 면상해석프로그램(Image Pro Plus Version 4.0, Media Cybernetics. LP사)을 이용하여 면상내의 목적으로 하는 입자의 수, 면적 등을 측정했다. 면적의 측정원리는, 디지털화 된 면상은 픽셀단위로 구성되어 있기 때문에, 전체 픽셀수에 대한 입자의 픽셀수로 하였다.

2.5 혼합도의 평가

혼합조건에 대해 관찰영역의 크기가 다른(현미경 배율조절) 면상을 이용, 분산입자의 면적율의 표준편차가 일정하게 유지되는 "관찰영역의 크기"와 "분산입자의 평균면적"에 의해, 혼합도를 정량적으로 표현했다. 관찰영역의 크기란, 8.66105 μm^2 , 2.17105 μm^2 , 5.41104 μm^2 , 1.35104 μm^2 의 4영역으로, 최대관찰영역의 한 변을 1로 했을 때 그것을 반으로 분할하여 한 변이 최대관찰영역에 대해 (1/2), (1/2)², (1/2)³의 길이를 갖는 면상을 말한다. 즉 입자경이 1 μm 의 혼합을 고려할 때, 한 변이 그것의 1000배의 크기인 1mm정도의 면적을 최대관찰영역(8.66 $\times 10^5\mu\text{m}^2$)으로 하였다. 기준면적의 크기 A에 대해 "분할의 크기"를 1/2, "분할의 차수"를 N으로 하여, 식(1) 또는 식(2)와 같이 표현했다.

$$A_0 = A(1/2)^0$$

$$A_1 = A(1/2)^1$$

$$A_2 = A(1/2)^2$$

:

$$A_N = A(1/2)^N$$

또는,

$$N = (\log A_N - \log A) / \log(1/2)$$

여기서 A_N은 분할의 차수 N의 관찰영역의 크기를 말한다.

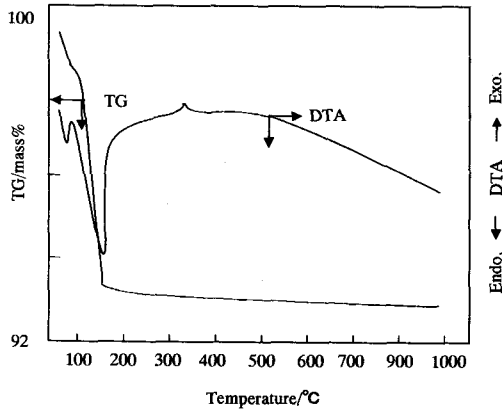


Fig. 2 TG-DTA of hemihydrate gypsum.

3. 결과 및 고찰

3.1 체적보정

Fig. 2의 TG-DTA 측정(승온속도 10°C/min, 최고온도 1030°C) 결과, 반수석고가 무수석고로의 전이에 의한 체적변화 및 밀도의 변화가 관찰되었다. 반수석고의 중량감소율은 약 6mass%였으며, 화학식량에서 구한 이론값과도 거의 일치하였다. 따라서, 분산입자의 체적율은 종전의 32.8%에서 36.8%로 보정되었다. Fig. 3은 건식혼합(D) 및 습식혼합(W)의 회전수에 대하여 최대 관찰영역에서 면상해석에 의해서 얻은 분산입자의 평균 면적율이며, 단면에서의 분산입자의 평균 면적율이 이론값(점선)에 근사하는 것을 알 수 있다.

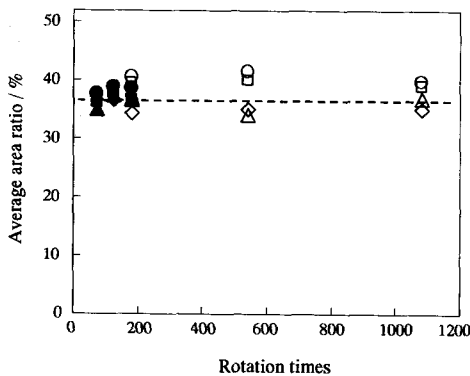


Fig. 3 Average area ratio of dispersed particles for dry and wet mixing
 ●○:D-W($8.66 \times 10^5 \mu m^2$), ■□:D-W($2.17 \times 10^5 \mu m^2$)
 ▲△:D-W($5.41 \times 10^4 \mu m^2$), ◆◇:D-W($1.35 \times 10^4 \mu m^2$)

3.2 분체 혼합상태의 관찰

Fig. 4는 건식혼합(a, b, c)와 습식혼합으로 제작한 소결체 단면의 반사현미경 사진(최대 관찰 영역)이다. 본 연구의 반수석고의 크기는 10~20 μm 정도이지만 건식혼합 180rot에서는 200~400 μm 의 응집괴가 관찰되었으며, 540rot에서는, 보다 작은 100~200 μm 의 응집괴가 관찰되었다. 게다가 1080rot에서는 더 작은 응집괴가 관찰되었는데, 이것은 혼합시간의 영향이라고 생각되며 혼합이 잘 진행되고 있음을 나타낸다. 또한 산화구리는 혼합시간이 증가할수록 긴 나선형의 모양에서 짧은 응집띠를 형성하는 것을 관찰 할 수 있었다. 한편, 72rot의 습식혼합에서는 100~200 μm 의 산화구리입자와 반수석고의 응집괴가 관찰되었는데, 이것은 에탄올에 의한 일시적인 응집이 원인이라고 생각한다. 125rot 및 180rot의 혼합물에서는 그보다 작은 응집괴가 관찰되었으며, 공통적으로 건식혼합과 습식혼합에 있어서 최대혼합 시간에서는 비교적 양호한 입자들의 분산상태가 관찰되었다.

3.3 혼합도의 평가

Fig. 5와 6은 2종의 혼합방식에 의한 혼합물 분체를 4영역에서 관찰하여 면상해석에 의해 정량화된 분산입자의 면적율(%)의 측정 결과(점선은 분산입자의 이론치)이다. 혼합방식에 관계없이, 관찰영역이 증대되면 분산 입자간의 면적율 상호간의 변동이 작은 것이 관찰되었다. 한편, 관찰영역이 작아질수록 면적율 상호간의 변동이 큰 것을 알 수 있다. 이것으로부터, 혼합 회전수와 관찰영역이 커질수록 혼합물 분체의 면적율은 거의 이론치에 가깝게 되는 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 8에서는, 혼합방식과 관계없이, 관찰 영역의 증가 및 혼합회전수의 증가와 동시에, 어느 관찰영역에서도 분산입자 면적율간의 표준편차가 작게 되는 것을 알 수 있다. 또한 최대 관찰 영역에선, 회전수와 관계없이 비교적 균일한 혼합상태를 나타내고 있다고 말할 수 있다. 한편, 최소 관찰영역에서의 분산입자의 면적율간의 표

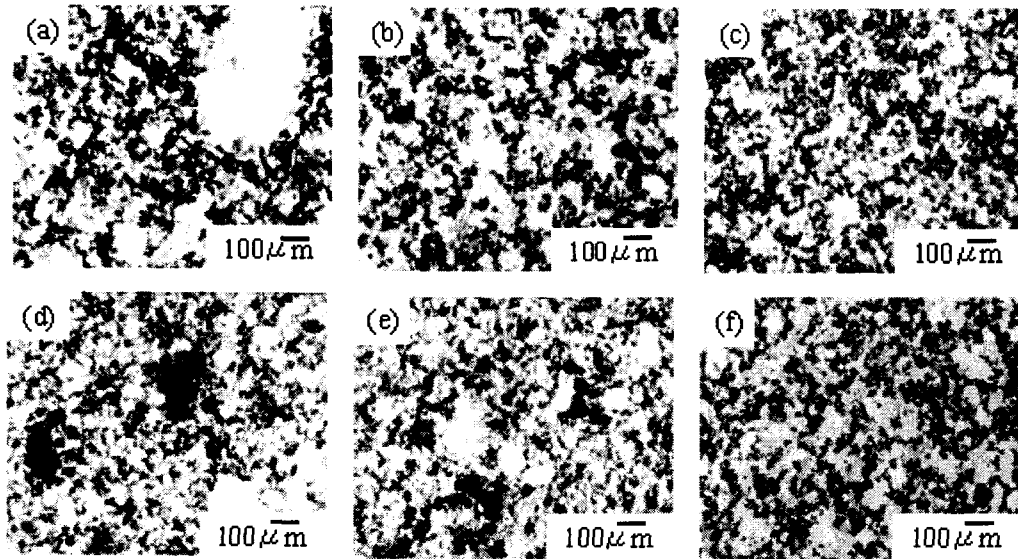


Fig. 4 Microscopic images of the sintered body by dry mixing (a, b, c) and wet mixing (d, e, f)
 (a): 180rot, (b): 540rot, (c): 1080rot
 (d): 72rot, (e): 125rot, (f): 180rot

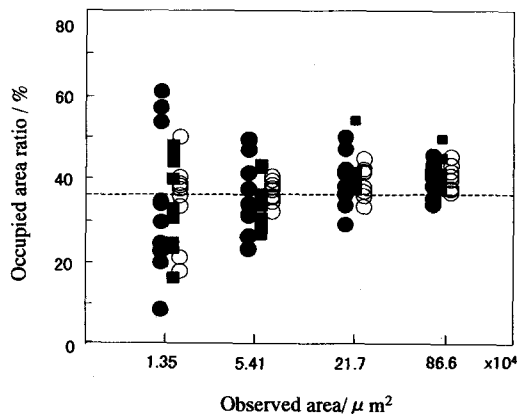


Fig. 5 Occupied area ratio of dispersed particles for dry mixing
 ●: 180rot, ■: 540rot, ○: 1080rot.

준편차는, 혼합방식에 관계없이, 타 관찰영역보다 표준편차가 큰 것을 알 수 있다. 1080rpm의 건식혼합에서는, $8.66 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 에서 $5.41 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 까지 면적율의 표준편차가 거의 일정한 값을 유지하기 때문에, $5.41 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 까지 프랙탈적으로 혼합이 균일하다고 생각된다. 그러나 180rot의 건식

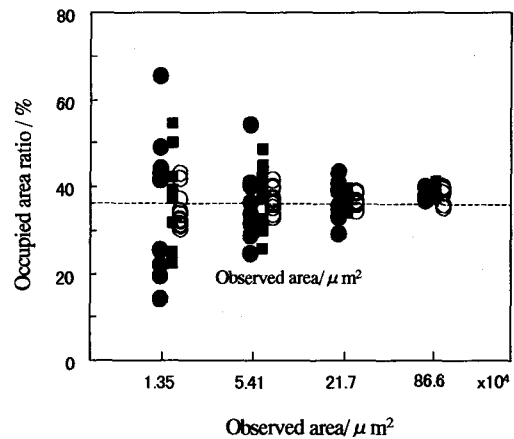


Fig. 6 Occupied area ratio of dispersed particles for wet mixing
 ●: 72rot, ■: 125rot, ○: 180rot

혼합에서는 $8.66 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ (최대관찰영역)에서만 혼합의 균일성을 나타낸다. 한편, 습식혼합의 경우, 72rot에서는 최대관찰영역에서만 혼합의 균일하나, 180rot에 거의 전영역에 걸쳐서 혼합분체는 균일한 혼합상태를 나타내고 있다고 생각할 수 있다.

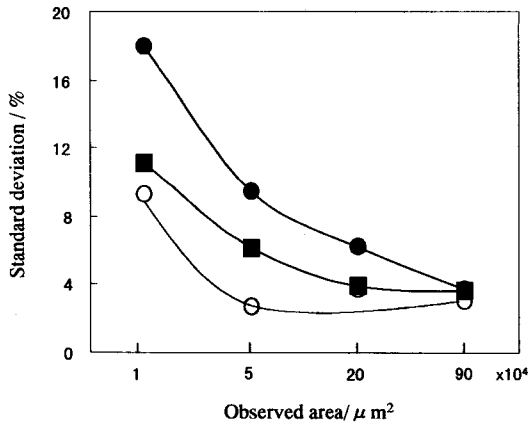


Fig. 7 Relation of observed area and standard deviation for dry mixing.
●: 180rot, ■: 540rot, ○: 1080rot.

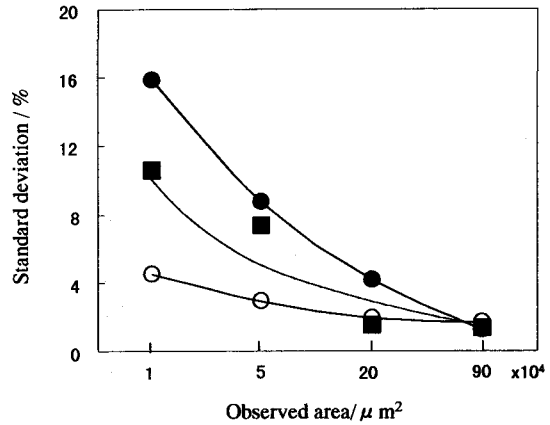


Fig. 8 Relation of observed area and standard deviation for wet mixing.
●: 72rot, ■: 125rot, ○: 180rot.

3.4 혼합도

Fig. 9와 10은, 분체혼합물의 "분활의 차수"와 "표준편차"와의 관계이다. X축에 평행한 직선은, 최대관찰영역에서의 표준편차 값에 대한 직선이며, 이 직선은 "임계차수" N_c 를 구하는 기준선으로 하였다. 즉, 기준선을 상회하는 각 혼합물의 표준편차값에 대해 근이직선을 그어, 근이직선과 기준선이 교차하는 "분활의 차수" 값을 임계차수로 하였다. 그 결과, 180, 540, 1080rot의 건식혼합에서의 N_c 는 각각 1.06, 3.25, 4.08을 나타냈다. 반면, 72, 125, 180rot의 습식혼합에서의 N_c 는 각

각 1.13, 2.45, 4.72를 나타냈다. 여기서 N_c 가 증가한다는 것은, 관찰영역의 크기가 작더라도 임계차수까지 분산입자의 면적울간의 표준편차가 일정하게 유지되고 있다는 것을 의미한다.

Fig. 11은 2중 혼합방식에 의한 회전수와 N_c 의 관계이다. 원점을 통과하는 근이직선식의 기울기가, 습식혼합의 회전수에 따른 N_c 가 건식혼합방식보다 5.4배 큰 것을 알았다. 따라서, 같은 혼합의 정도를 얻으려고 할 때, 습식혼합이 건식혼합보다 5.4배 빠른 시간에 가능하다는 것을 알 수 있다. 또한 혼합도는 회전수에 비례하는 것도 알 수 있다.

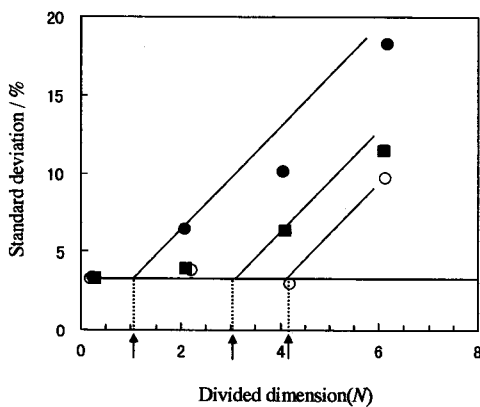


Fig. 9 Relation of divided dimension(N) and standard deviation for dry mixing
●: 180rot, ■: 540rot, ○: 1080rot.,
↑: Critical dimension(N_c)

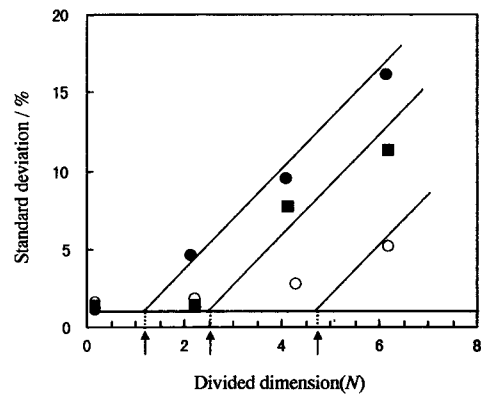


Fig. 10 Relation of divided dimension(N) and standard deviation for wet mixing
●: 72rot, ■: 125rot, ○: 180rot.,
↑: Critical dimension(N_c)

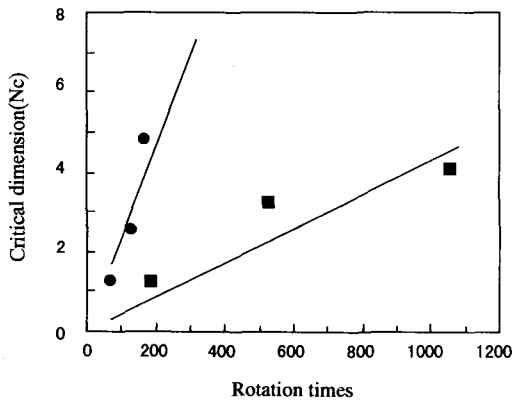


Fig. 11 Relation of rotation times and critical dimension(N_c) in different mixing
 ●: wet mixing ■: dry mixing

4 결 론

본 연구는, 원료의 배합 및 제품의 균질화에 중요한 공정인 혼합에 착목, 각 조건에서 제작된 분체혼합물의 혼합상태를 면상해석에 의해 정량적으로 평가하여 정량적 "혼합도"를 제안했다. 평가방법으로는, 관찰영역의 크기를 순차적으로 변화시킨 분할의 차수에 대한 분산입자의 표준편차의 면적으로부터 "임계차수"를 구하여 그 값은 "혼합도"로 하였다. 즉, 최대관찰영역을 입자 평균직경의 1000배로 하여 그 크기를 $(1/2)^N$ 으로 분할한 것으로 혼합도를 0~10의 수치로 표현하는 것이 가능했다.

< 참고 문헌 >

- 1) 窯業協會, "セラミックスの製造プロセス-粉末調製と成形", 社団法人窯業協會(1986) p.1, p.16.
- 2) 荒井康夫, "粉體の材料化學", 培風館 (1987) p.1.
- 3) 川北公夫, 小石眞純, "粉體工學 (應用編)", 槇書店(1974), p.117.
- 4) 矢部成男, 寺下敬次郎, 泉田喜市, 材料, 37, 1344(1988).
- 5) Clark, N.N, *Powder Technology*, 46, 45 (1986).
- 6) M. Suzuki, *J.Soc.Powder, Technol. Japan*, 27, 639 (1990).
- 7) 渡邊治夫, *J.Soc.Powder Technol. Japan*, 8, 3 (1990).
- 8) R.T.DeHoff, F.N.Rhines, "計量形態學—ミク組織をはかる", 内田老鶴圃, (1983) p.6, 51, 145, 167, 351.
- 9) M. Okuniya, I.Yasui, *J.Soc.Inorg.Mater. Japan*, 2,258 (1995).
- 10) Media Cybernetics, Image Pro Plus manual (2000).