

세라믹 겔캐스팅 공정 제어를 위한 유기첨가제가 슬립의 유변특성에 미치는 영향

류병환, 김진우*, 김도진*, 이재도
한국화학연구소 화학소재팀
충남대학교 재료공학과*

Effects of Organic Additives on Fluidity of Gelcasting Ceramic Slip

Beyong-Hwan Ryu, Jin-Woo Kim*, Do-Jin Kim*, and Jae-Do Lee
Adv. Mater. Div., Korea Research Institute of Chemical Technology
Dept. of Mater. Sci. and Eng., Chungnam Nat'l University*

1. 서론

겔캐스팅법은, 기존의 세라믹 성형방법과는 달리 새로운 고화원리에 기초를 둔 성형방법으로, 라디칼 중합하는 유기물 모노머 용액에 세라믹분말을 고농도로 분산시켜 몰드에 주입하고 in situ로 중합반응을 진행시켜 세라믹입자를 포함한 습윤 폴리머겔상의 성형체를 얻는 방법이다¹⁻²⁾.

따라서, 겔캐스팅법은 슬립의 유동과정과 고화과정을 완전히 분리할 수 있는 큰 특징을 가지고 있어, 복잡형상의 near net shaping이 용이할 뿐만 아니라, 원형이나 사각형 등의 단순형태의 대형 성형체 제조에 응용될 가능성이 높은 특징을 가지고 있다. 또한, 성형체의 강도가 높아 기계가공을 실시할 수 있어 다 품종 소량 생산에도 그 수요를 충족시킬 수 있는 특징을 가지고 있다¹⁻²⁾.

결국, 겔캐스팅법은 세라믹 성형의 신뢰성 및 재현성의 향상과 제조비용을 절감시킬 수 있어, 세라믹을 공업재료로서 보다 널리 보급시키는 계기를 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

겔캐스팅의 특징을 충분히 살리기 위해서는 가능한 고농도의 슬립을 유동성이 좋은 상태로 제조할 수 있어야 하며, 또한 제조된 슬립으로부터 겔화의 최적화가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 세라믹 겔캐스팅 공정제어를 위하여 유기첨가제가 겔캐스팅 슬립의 유변특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 구체적으로는 분산제의 분자구조 그리고, 모노머와 분산제의 조성비율에 따라 슬립의 점성 및 유변특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

겔캐스팅 실험에 사용된 질화규소의 조성은 93SN4Y3A(93Si₃N₄-4Y₂O₃-3Al₂O₃; wt%)이었으며, 슬립의 농도, 분산제의 종류, 분산제와 모노머의 함량변화에 따라 슬립을 제조하였다. 예비혼합액을 준비한 후 93SN4Y3A분말을 가하여 슬립을 제조하였다. 슬립의 점도는 탈포 후 측정하였으며, 개시제와 필요량의 촉매를 혼합한 후 50℃, 30분 중합하여 겔캐스팅 성형체를 제조하였다.

2.1. 원료

세라믹 원료는 Si_3N_4 (Ube, SN-E10, Japan), Y_2O_3 (H.C. Starck, Fine Grade, German), Al_2O_3 (Sumitomo, AES-11C, Japan)를 사용하였다. 분산제는 PMAA(Durvan-C: R.T. Vamderbilt Co., Norworwalk, CT., Mw = 15,000, polymethyl methacrylic acid, ammonium salt)와 PAA(Ceraspere 5468cF: poly acrylic acid, ammonium salt; SANNOPCO KOREA, Korea) PAAm(HS5066: poly acrylic acid, amine salt; SANNOPCO KOREA, Korea)를 사용하였다. 모노머는 acrylamide(시약급, Yakuri, Japan)와 N,N-dimethylene-bis- acrylamide(시약특급, Aldrich, U.S.A.)의 혼합물(후자는 가교를 형성하는 성분, 3D: network 형성제, 모노머의 4%), 중합개시제로서 ammonium persulfate (시약급, Kanto, Japan) 촉매로서는 tetramethyl-ethylene-diamine(시약특급, Aldrich, U.S.A.)을 사용하였다.

2.2. 겔화유도시간 확보

슬립 중 모노머의 중합반응을 겔캐스팅법에 적용하기 위해서는 겔화가 일어나기 전 단계에서 겔캐스팅 조작을 완료해야 한다. 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작시간으로서 20~30분을 확보하고자 하였으며, 겔화유도시간 조절을 위하여 개시제와 필요에 따라 촉매의 양을 조절하였다. PMAA 분산제를 사용한 슬립의 경우 2.5g/L의 개시제와 0.1g/L의 촉매를 투입하였고, PAA의 경우 3.0g/L의 개시제를 투입하였으며, PAAm의 경우 0.1~0.5g/L의 개시제를 투입하였다. 개시제와 촉매는 약 3%로 희석하여 사용하였다.

2.3. 측정

(1) 점도

슬립의 점도는 B형 점도계와 콘앰플레이트형 점도계를 이용하여 전단속도 별로 점도를 측정하였으며, 묽은 현탁액의 점도는 모세관 점도계를 사용하였다.

(2) 입자의 유효체적

아인스타인 점도식을 이용하여 현탁액의 농도를 5vol% 이하에서 입자의 유효체적을 측정하였다.

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5 \varphi_{eff}$$

$$\varphi_{eff} = \varphi_s (1 + \Delta/R)^3$$

단, η_{rel} : 현탁액의 상대점도(현탁액과 분산매의 점도 비)

φ_{eff} : 유효체적 분율

φ_s : 실제 입자의 체적 분율

Δ : 입자의 유효두께

R: 입자의 반경

3. 결과 및 고찰

입자의 분산상태에서 첨가된 유기물에 의해 슬립의 점성특성에 미치는 영향을 보기 위하여 분산제의 분자구조와 분산제와 모노머의 구성비율이 슬립의 점성거동에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 하였다.

수계 슬립의 분산거동은 각 분말의 표면하전 특성이나 유기물의 흡착특성에 크게 의존한다. 각 분말의 등전점(IEP: isoelectric point)은 Si_3N_4 의 경우 pH 6.5~pH7, Al_2O_3 의 경우 약 pH 8, Y_2O_3 의 경우 약 pH8.5~pH9으로 보고되어 있

다. 본 연구에서 제조된 슬립의 pH가 약 9.5~10으로 나타나고 있고 안정한 상태의 분산에 도달하기 위해서는 분산제가 다소 필요한 것으로 예상할 수 있다.

슬립의 농도변화에 대한 슬립의 점성을 파악하기 위하여, 사용한 유기물은 모노머는 150g/L, 분산제는 0.3wt%로 일정하게 하였으며 분산제가 PMAA인 경우 고체입자의 농도변화를 41vol%~46vol%, PAA와 PAAm인 경우 43vol%~47vol%에서 슬립의 점성을 조사하여 그림 1에 나타내었다.

한편, 슬립을 제조할 때 조성물에 분말을 첨가하지 않은 예비혼합액(분산제/모노머/물)의 점도는, 분산제의 종류와 양, 그리고 모노머의 양에 관계없이 1~1.5cP로 나타났으며, 거의 물의 점도에 유사한 수준이었다. 따라서, 슬립의 점도변화는 유기물 흡착층을 가진 입자간 상호작용에 의하여 나타난 것으로 추정된다. 분산제를 0.3wt% 사용한 46vol% 슬립의 점도를 보면, PMAA를 사용한 경우 12,800cP, PAA를 사용한 슬립은 950cP, 그리고 PAAm을 사용한 경우는 570cP를 나타내고 있어, PAAm을 사용한 슬립의 점도가 PMAA를 사용한 경우에 비하여 약 1/20로 낮은 점도를 나타내고 있었다. 슬립의 점도는 PMAA 분산제를 사용한 슬립의 점도는 상당히 높게 나타났으며 PAA와 PAAm 분산제를 사용한 슬립의 점도는 비교적 낮게 나타났다.

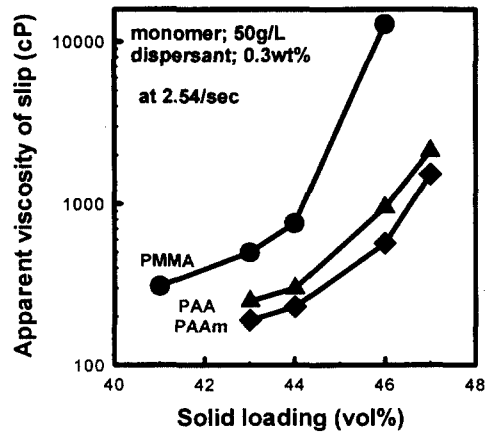


그림 1. 고체농도와 슬립의 점도변화.

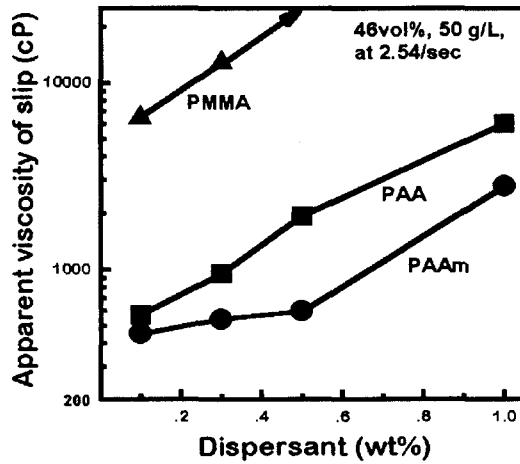


그림 2. 분산제 양과 슬립의 점도변화.

분산제의 양변화에 대한 슬립의 점성을 파악하기 위하여 모노머 50g/L, 고체농도 46vol%와 분산제양 0.1~1.0wt% 범위에서 슬립의 점성을 조사하고 그림 2에 나타내었다. PMAA를 사용한 슬립은 모두 10,000cP이상의 높은 점도를 나타내었고, PAA의 경우는 600~6,000cP, PAAm의 경우는 450~2,450cP를 나타내고 있었다. 슬립의 점도는 그림 2에서와 동일한 경향을 가지고, PMAA > PAA > PAAm 분산제의 순서로 나타났다. 이는 슬립중 각 분산제의 흡착과 퍼짐성에 의한 것으로 추정된다.

46vol%의 고체입자 농도에서 PAAm 0~1.0wt% 범위와 모너머 25~150g/L

의 범위에 대하여 $2.54S^{-1}$ 의 전단속도에서 슬립의 점성변화를 조사하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 슬립의 점성은 전반적으로 분산제와 모노머의 양 모두에 의해 변화하고 있었다. 모노머의 양이 일정한 상태에서 분산제의 양이 증가함에 따라 슬립의 점성은 높아지고 있으며, 또한, 분산제의 양이 일정한 상태에서 모노머의 양이 증가할수록 슬립의 점성은 낮아지고 있다. 슬립에 분산제만을 첨가한 경우 분산제의 양이 증가함에 따라 슬립의 점도는 크게 증가하였다. 분산제의 양이 0.3~0.5wt%에서는 슬립의 점성은 약 2000~6,400cP로 크게 증가하였으며 분산제양이 1.0wt%에서는 슬립의 제조가 불가능하였다. 그러나, 슬립에 분산제와 모노머가 동시에 첨가되면서 슬립의 점도는 급격히 감소하였다.

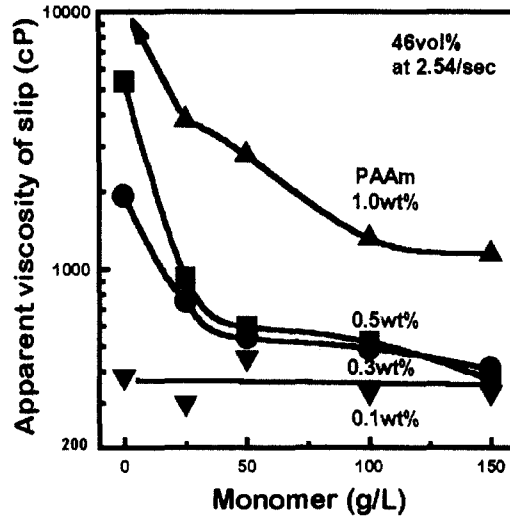


그림 3. 모노머 양과 슬립의 점도변화.

분산제가 1.0wt%인 경우 슬립의 점도는 모노머양 100~150g/L에서 약 1,500cP, 0.3~0.5wt%인 경우 슬립의 점도는 모노머양 50~150g/L에서 400~600cP로 나타났다. 결국 분산제의 양이 0.3wt% 이상인 경우 모노머 첨가되면서 슬립의 점도는 매우 감소하고 있음을 보여주었다. 이는 무기물 입자 표면에서 모노머와 분산제 사이의 경쟁 흡착에 의한 입자간 상호작용에 의한 것으로 추정된다.

4. 결론

세라믹 겔캐스팅 공정제어를 위한 유기첨가제가 슬립의 유변특성에 미치는 영향을 조사하고자, 슬립 중 분산제의 분자구조 및 분산제와 모노머의 구성비율이 슬립의 점성특성에 미치는 영향을 조사하고, 슬립의 유변특성을 종합적으로 검토하였다.

그 결과, 겔캐스팅 슬립의 점성은 분산제의 분자구조에 크게 의존하였으며, 모노머와 분산제의 구성비율에 크게 의존하였다. 분산제의 구조변화에서는 PMAA가 가장 높은 점성을 나타냈으며, 상대적으로 PAA 및 PAAm 분산제는 낮은 점도를 나타내어 고농도의 슬립을 제조할 수 있다. 또한, 점성이 높은 슬립의 경우 전단속도에 따른 "shear thinning 효과"가 크게 나타났다. 이러한 슬립의 유변특성은 첨가되는 고분자 분산제의 흡착 및 퍼짐성의 차이와 입자표면에 모노머와 분산제의 경쟁흡착에 의한 입자간 상호작용에 의한 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) O.O. Omatete, M.A. Janney and R.A. Strehlow, "Gelcasting - A New Ceramic Forming Process," J. Am. Ceram. Bull., 70(10), 1641-1649 (1991)
- 2) A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney and P.A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," J. Am. Ceram. Soc., 74(3), 612-618 (1991)