

분산계 특성이 질화규소 미분의 과립특성 및 충전거동에 미치는 영향

이해원 · 오성록*

한국과학기술연구원 세라믹공정센터

*금강중앙연구소

(1994년 11월 28일 접수)

Effect of Suspension Property on Granule Characteristics and Compaction Behavior of Fine Si_3N_4 Powder

Hae-Weon Lee and Soeng-Rok Oh*

Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology

*Keumkang Central Research Institute

(Received November 28, 1994)

요 약

열분무과립의 특성은 다이채움, 컴팩션비, 성형미세구조에 지대한 영향을 미치기 때문에 일축가압성형에서 매우 중요한 공정인자중의 하나이다. 질화규소 미분의 분산계 특성을 조절하여 열분무과립의 형상 및 과립내 입자충진구조의 변화를 시도하였다. 과립 및 일축가압성형체의 기공구조를 수은침투법에 의하여 평가하였으며, 과립의 형상과 과립내 입자충진구조가 성형체의 미세구조와 소결거동에 미치는 영향을 살펴보았다.

ABSTRACT

The characteristics of spray-dried granules are important for dry pressing operation since they have great influences on die-filling, compaction ratio, and resulting green microstructure. An attempt was made to control granule morphology and the packing structure of fine Si_3N_4 particles in granules by adjusting suspension property. Mercury porosimetry was used to characterize the pore structures of both granules and green compacts. Finally, the effects of particle packing structure in granules and green microstructure on sintering behavior were investigated.

Key words: Floc size, Adsorption, Granule morphology, Tap density, Intergranular pore

1. 서 론

건식가압성형은 높은 생산성과 우수한 재연성 때문에 세라믹스 제조 현장에서 가장 많이 사용되는 성형방법이다. 일정한 부피를 가진 성형물드에 분말이나 과립을 넣고 충전과 형상화를 동시에 수행하는 것이 건식가압성형이다. 성형물드에 분말을 공급하는 가장 효과적인 방법은 분말을 공정조제와 함께 열분무법으로 과립화하여 공급하는 것이다. 따라서, 열분무과립(spray-dried granule)의 특성은 다이채움(die-filling), 컴팩션비(compaction ratio), 과립의 소성변형 및 파괴, 그리고 결과적으로 얻어지는 성형미세구조 등에 지대한 영향을 미치기 때문에 일축가압성형에서 매우 중요한 공정인자중

의 하나이다.

열분무과립의 특성은 과립밀도, 과립형상, 표면평활도, 과립크기분포 및 과립강도 등을 포함한다. 일반적으로 건식가압성형을 위한 과립은 세라믹 분말과 결합제, 가소제, 분산제로 구성된 공정조제, 그리고 용매로 형성된 슬러리를 열분무전조하여 제조한다. 지금까지 열분무과립의 특성이 과립의 충전거동에 미치는 영향에 대하여 많은 연구가 이루어졌지만, 이들은 주로 공정조제의 조성이나 성형조건에 의한 열분무과립의 소성변형능의 조정에 집중되어 왔다¹⁻⁴. 물론 공정조제를 이용하여 열분무과립의 물성을 제어하는 것도 중요하지만, 분말미세화 추세는 분말입자간의 비표면적 증가 때문에 공정조제의 양을 과도하게 증가시키게 된다. 이와 같이 증

가한 공정조제의 양은 슬러리의 용액점도를 증가시키고 분말미세화는 분말입자간에 형성된 모세관 크기의 축소와 totuosity 증가를 가져온다⁷⁾. 모세관을 통한 용액의 이동과 표면증발에 의하여 이루어지는 열분무건조에서 상기한 용액점도의 상승과 모세관 구조의 변화는 모세관을 통한 용액의 이동에 현저한 제한요소로 작용하여⁸⁾ 열분무건조과립의 형성에 큰 영향을 미치게 된다⁹⁾. 모세관 크기는 슬러리를 구성하는 기본흐름단위(basic flow unit)에 의하여 결정되기 때문에 슬러리의 분산조건에 따라 다양한 모세관크기의 조절이 가능하다. 즉, 제한된 응집(flocculation)에 의하여 형성된 응집체를 흐름단위로 하는 슬러리를 열분무건조한다면 응집체간에 형성된 모세관의 크기는 용액의 이동속도를 상승시킬 것은 자명한 사실이다.

본 연구에서는 미세한 질화규소 분말을 사용하여 고분자 분산제의 부분흡착에 의하여¹⁰⁾ 응집체크기의 제어를 시도하였으며 응집체크기에 따른 열분무과립의 형상 및 과립내 질화규소 분말입자의 충전구조를 관찰하였다. 또한 열분무과립의 형상과 과립내 입자충진밀도가 열분무과립의 충전 및 소결거동에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 상압소결을 위하여 소결성이 우수하다고 알려진 고순도의 미세한 Si_3N_4 분말(SN-E10, Ube)을 사용하였으며, 소결조제로는 5.5 mol%의 Al_2O_3 와 3.0 mol%의 Y_2O_3 를 첨가하였다. 결합제는 PVB(poly(vinyl butyral), B76, Monsanto), 분산제는 스테릭 분산제(Solsperse, ICI Chemical), 가소제는 PEG(#4000, Tokyo Chemical)를 사용하였다. 아세톤과 이소프로필 알코올의 1:1 혼합용매에서 0.5~2.0 wt%의 분산제를 첨가하고 16시간 밀링하여 분말의 부피분율이 20 vol%인 슬러리를 제조하였다. 분산제의 흡착량을 측정하기 위하여 밀링한 슬러리를 30,000 RPM으로 1시간 원심분리하여 투명한 supernatant를 얻었다. 분산제의 흡착량은 슬러리에 첨가한 분산제 양과 supernatant에 남은 양의 차로부터 계산하여 얻었다.

열분무건조를 위한 슬러리는 분산제만 넣고 16시간 밀링한 후 1 wt%의 결합제와 1 wt%의 가소제를 첨가하고 30분간 추가로 밀링하여 준비하였다. 준비한 슬러리는 열분무건조기(Pulvis GB22, Yamato)를 사용하여 과립화하였다. 열분무건조조건은 열풍입구온도 72°C, 열풍출구온도 38°C, 분무압력 0.2 kgf/cm², 건조공기량 0.3 m³/min, 슬러리 공급속도 20 ml/min이었다. 열분무건조기로 제

조한 과립은 눈금실린더를 사용하여 탭밀도(tap density)를 추정하였으며, 수은기공분석기(Poresizer 9320, Micromeritics)를 사용하여 과립내 기공율과 기공분포를 측정하였다. 또한, SEM을 사용하여 과립형상을 관찰·비교하였다.

열분무과립은 14~138 MPa의 성형압으로 일축가압성형하여 성형체를 얻었으며 성형체를 공기중 600°C에서 2시간 유지하여 시편내의 유기 고분자를 제거하였다. 탈지한 시편은 질화규소의 열분해 방지를 위하여 시편과 같은 조성의 분말로 충전한 다음 흑연저항로(1000-3060-FP12, Astro)를 사용하여 고순도 질소분위기에서 소결하였다. 1600°C까지는 20°C/min으로, 다시 1800°C까지는 10°C/min으로 승온하고, 1800°C에서 2시간 유지한 다음 로냉하였다. 소결체는 아르카메데스 원리에 의하여 소결밀도를 측정하였으며 상대밀도는 혼합율(rule of mixture)에 의하여 구한 이론밀도 3.28 g/cm³를 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산계 특성

Fig. 1은 분산제 첨가량에 대한 질화규소 분말의 입도 분포를 비교한 것이다. 2.0 wt%의 분산제를 첨가하였을 때 메디안 입경(실체는 응집체의 크기)은 약 0.5 μm이고 최대 입경은 약 2.0 μm으로 분산이 가장 우수한 상태를 보여준다. Table 1에 나타낸 제조회사가 제공한 입경과도 매우 잘 일치하여 분산제를 2.0 wt% 첨가하여 준비한 슬러리의 분산성이 매우 우수함을 알 수 있다. 그러나, 동일한 질화규소 분말의 일차입자크기가 약 0.2 μm에

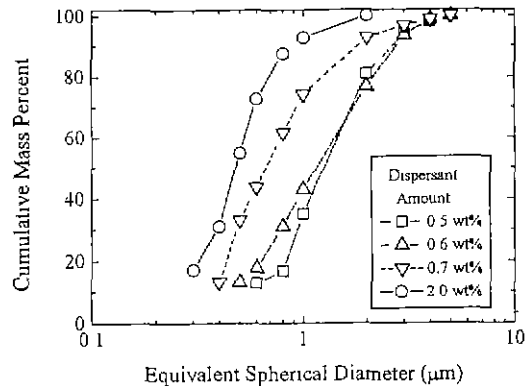


Fig. 1. Plots of floc size distributions of Si_3N_4 suspensions with various amount of dispersant.

Table 1. Characteristics of Starting Powders

| | Si ₃ N ₄ | Al ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ |
|--|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Purity(%) | 99.99 | >99.99 | 99.95 |
| Median Particle Size(μm) | 0.5 | 0.36 | ≈0.4 |
| Specific Surface Area(m ² /g) | 11.9 | 8~9 | 12~14 |

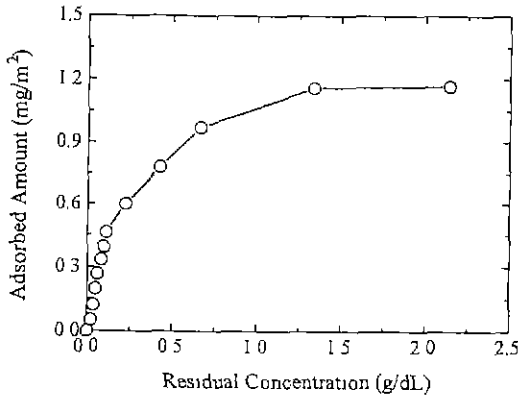


Fig. 2. Adsorption isotherm of dispersant onto Si₃N₄ surface.

불과하다는 Yamada¹¹⁾의 전자현미경 관찰결과로부터 본 연구에서 사용한 분말은 응집도가 심한 강응집체로 구성되어 있다고 판단된다. 분산제의 첨가량이 감소하면 분말입자간에 응집이 심화되어 0.6 wt% 이하의 분산제를 첨가한 경우 메디안 입경이 약 1.1 μm에 이르는 큰 응집체를 이루었다.

Fig. 2는 질화규소 표면에 흡착된 분산제의 흡착곡선(adsorption isotherm)을 보여준다. 초기에 아주 작은 양의 분산제를 첨가하면 거의 모든 분산제가 분말표면에 흡착하여 용매에 남는 잔류 분산제의 양이 극히 적다. 분산제의 첨가량을 증가시키면 흡착량과 용매내 잔류분산제의 양이 동시에 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. 결국에는 분말표면은 흡착된 분산제에 의하여 완전히 둘러 싸이게 되는 포화상태에 이르게 된다. 흡착곡선의 결과는 분산제 첨가량에 대한 응집체크기분포의 변화를 보이는 Fig. 1의 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

슬러리의 구조는 보통 전단응력-전단속도 관계를 나타내는 흐름곡선으로 나타나는 유동특성에 의하여 분석한다. 일치입자를 기본흐름단위로 하는 잘 분산된 슬러리는 전단응력이 증가하더라도 기본흐름단위의 구조변화가 없기 때문에 직선적인 전단응력-전단속도 관계를 가지는 뉴턴유동(Newtonian flow)을 보여준다. 대조적으로 응집된 슬러리의 경우 전단속도가 증가함에 따라

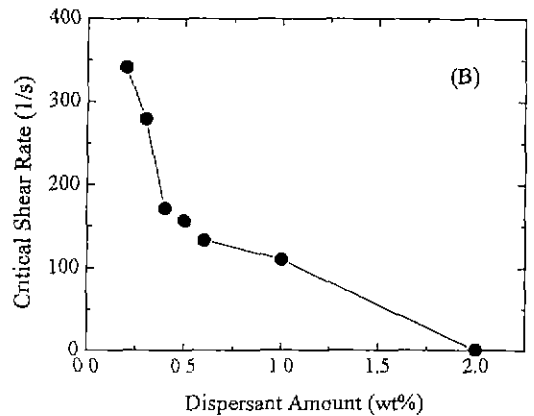
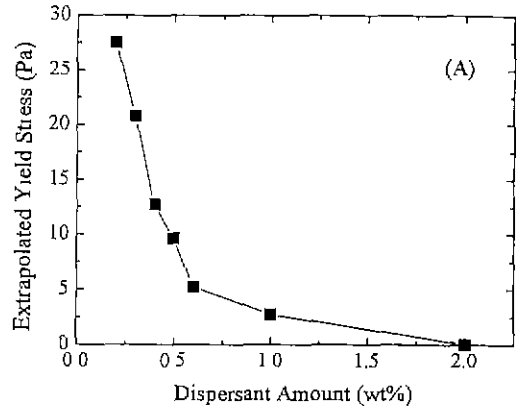


Fig. 3. Plots of (A) extrapolated yield stress and (B) critical shear stress as a function of the amount of dispersant for 20 vol% Si₃N₄ suspensions.

기본흐름단위를 구성하는 응집체의 구조가 점진적으로 파괴되어 마침내 더 이상의 구조변화가 없는 상태가 된다. 응집체의 구조변화가 더 이상 일어나지 않는 최소전단속도를 임계전단속도라 하며 응집체의 구조변화가 없는 직선적인 전단응력-전단속도 부분을 연장하여 전단속도가 영일 때 얻는 절편값을 연장항복응력(또는 절보기항복응력)이라 한다. Fig. 3은 분산제의 첨가량에 따른 20 vol% 슬러리의 흐름곡선(flow curve)으로부터 얻은 연장항복응력과 임계전단속도를 비교한 것이다. 분산제의 첨가량이 감소함에 따라 분말입자 사이에 형성된 고분자가교에 의하여 형성된 응집체의 크기와 강도가 증가하여 항복응력과 임계전단속도가 증가하는 경향을 보여준다. 너무 높은 항복응력과 임계전단속도는 분무 자체를 불가능하게 하는데, 본 연구에서는 0.3 wt% 이하의 분산제를 첨가한 경우, 즉 연장항복응력이 약 13

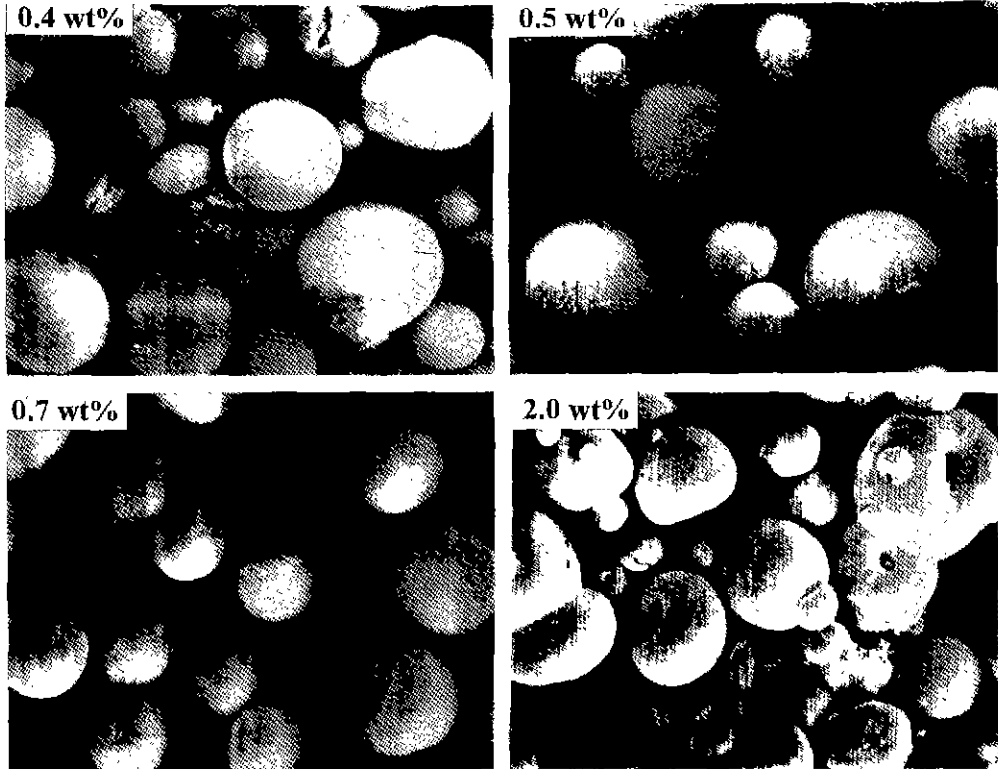


Fig. 4. SEM micrographs of spray-dried granules prepared with 20 vol% Si_3N_4 suspensions with various amount of dispersant.

MPa 이상, 임제전단속도가 약 180 이상인 경우에 해당된다. 0.3 wt% 이하의 분산제를 첨가한 경우 높은 항복 응력 때문에 분무기를 통과하더라도 구형과립을 만들지 못하고 짧은 섬유형태를 유지하게 된다. 따라서, 이하의 실험결과에서는 0.4 wt% 이상의 분산제를 첨가한 슬러리를 열분무건조하여 얻은 과립에 관하여 논하기로 한다.

3.2. 열분무과립의 특성

Fig. 4는 서로 다른 분산조건인 슬러리로부터 열분무 건조에 의하여 얻은 질화규소 과립의 형상을 비교한 것이다. 2.0 wt%의 분산제를 첨가하여 잘 분산된 슬러리로부터는 아무리 열분무조건을 변화시켜도 항상 중공상(hollow)의 과립만을 얻을 수 있었다. 이것은 슬러리 내의 흐름단위가 가장 작은 상태인 $0.5 \mu\text{m}$ 로 존재하여 입자간에 형성된 모세관의 크기가 매우 작기 때문에 용매의 표면증발속도보다 모세관을 통한 표면으로의 용매이동속도가 훨씬 느리기 때문으로 생각된다. 반면에 분산제의 양이 0.5 wt% 이하인 경우 과립형상이 거의 완전한 구형을 보이고 있다. 이때 슬러리내의 흐름단위의

크기는 약 $1.1 \mu\text{m}$ 에 이르러 모세관의 크기도 증가할 것은 당연하다. 증가된 모세관의 크기는 용매의 이동속도를 증가시키기 때문에 액적표면에서 펜들러 상태의 크리스트 형성을 억제하고 표면증발에 의한 용매체거시간을 연장시킬 수 있게 된다⁸⁾. 따라서, 분산성의 변화에 따른 흐름단위의 크기조정이 과립형상에 지대한 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 이러한 분산성의 변화는 과립내 입자충진구조에 직접적인 영향을 미치지 때문에 이에 대한 평가가 뒤따라야 한다.

Fig. 5는 수은기공분석기로 얻은 각종 열분무과립에 대한 수은의 침투곡선을 비교한 것이다. 수은침투곡선은 측정 셀에 과립을 채운 후 얻은 것으로 크게 두 영역으로 나누어진다. 즉, 제 I 영역의 수은침투는 열분무과립간에 형성된 공극을 채우는 과정에서 나타나는 반면, 제 II 영역의 수은침투는 과립내의 흐름단위입자간의 기공을 채우는 과정에서 나타난다고 볼 수 있다. 수은은 대체로 세라믹 분말에 대하여 젖임성이 좋지 않기 때문에 외압을 가하여야 기공으로 침투를 하게 된다. 따라서, 저압에서는 큰 기공을 채우고 외압이 증가함에 따라 미세한 기

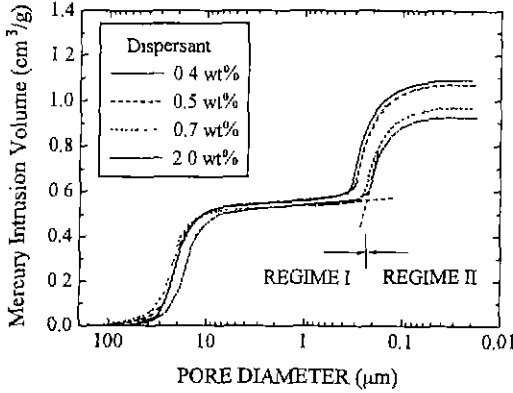


Fig. 5. Mercury intrusion curves obtained from mercury porosimetry for various spray-dried granules prepared with 20 vol% Si₃N₄ suspensions with various amount of dispersant.

공을 채우게 된다. Fig. 5에서 나타나는 수은침투영역의 현저한 차는 두 영역에 존재하는 지배적인 기공의 크기 차에 기인한다.

Fig. 5의 결과를 분석하여 비교한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6(A)는 두 영역에서의 기공율을 분산제 첨가량의 함수로 비교한 것이다. 제 I 영역 기공율은 분산제의 양이 증가할수록 점진적인 증가추세를 보여주는 반면, 제 II 영역의 기공율은 분산제의 양에 따라 감소하는 경향을 보여준다. Fig. 4에서 살펴 본 것처럼 분산제의 첨가량에 따른 파립크기분포의 차는 크지 않을 것으로 예상되므로 제 I 영역에서 나타나는 기공율의 차는 파립형상의 차에 기인한다고 판단된다. 즉, 분산제의 첨가량이 증가하면 중공상 파립의 분율이 증가하게 되므로 중공상파립의 분율이 증가함에 따라 파립의 충전밀도가 현저히 감소함을 보여준다. 대조적으로 분산제의 양이 많으면 제 II 영역의 분말입자간 기공에 의한 기공율은 급격히 감소하는 경향을 보여준다. 제 I 영역과 제 II 영역에서 관찰되는 기공율의 변화추세는 일축가압성형의 다이체움에서 서로 상반되는 영향을 미치게 될 것은 자명하다. 즉, 파립자체의 다이체움능은 분산제의 양이 적을수록 우수하지만, 파립내에 존재하는 입자충진밀도는 낮아진다.

두 영역에서 나타나는 분산제 양에 따른 기공크기의 변화를 살펴보면, Fig. 6(B)에서처럼 두 영역의 매디안 기공경(MPD)이 공히 분산제의 양을 증가할수록 감소하는 경향을 보여준다. 제 II 영역에서 관찰되는 기공경의 감소는 입자분산성의 향상에 의하여 향상된 입자충진거동을 반영하는 것이라 볼 수 있다. 즉, 앞서 Fig. 1에서 살펴 본 분산제 양에 따른 흐름단위의 변화가 입자충진에

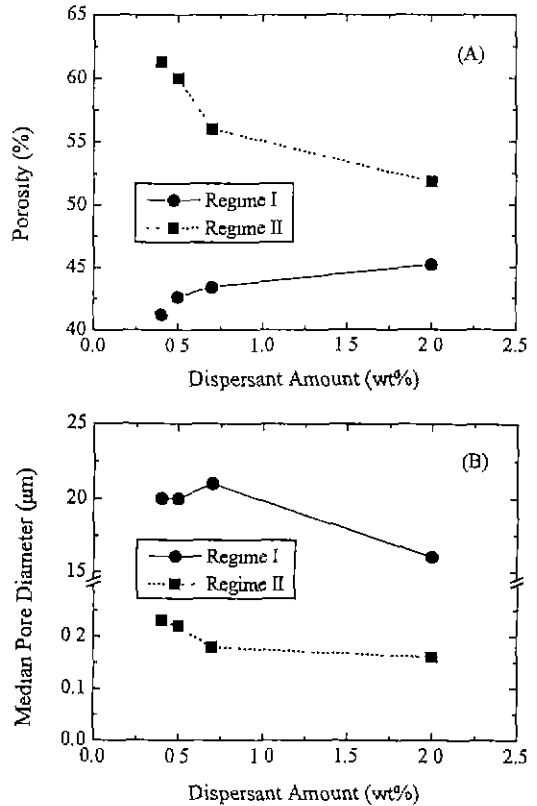


Fig. 6. Plots of (A) porosity and (B) median pore diameter as a function of the amount of dispersant for granules in Fig. 5.

그대로 반영되었다는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 열분무건조과정에서 파립형성속도가 매우 빠르기 때문에 일반적으로 입자충진속도가 느린 이상성형체나 슬러리침강에 의한 성형체에서 관찰되는 기공경/분말입경의 비에는 미치지 못함을 보였다. Khadiilkar¹⁰⁾는 평균입경이 0.4 및 0.7 μm인 단분산 실리카 분말에 PVA를 흡착시켜 슬러리침강에 의하여 얻은 성형체에서 분말의 입경에 관계없이 슬러리 분산성에 따라 기공경/분말입경의 비가 약 0.165에서 0.25 사이에 존재한다고 보고하였다. 물론, PVA로 완전히 흡착된 슬러리에서는 기공경/분말입경 비가 약 0.165인 반면, 부분흡착에 의한 응집이 일어난 슬러리로부터는 그 비가 약 0.25에 이르러 기공경이 약 50% 증가함을 보고하였다. Fig. 6(B)에 나타난 분산제의 첨가량에 따른 제 II 영역에서의 기공경은 최소흐름단위인 응집체 크기($d_p \approx 0.5 \mu m$)에 대하여 약 0.32~0.46로 Khadiilkar의 결과에 비하여 훨씬 크게 나타난다. 이것은 열분무건조에 의한 파립형성속도가 슬러리침강에 의한

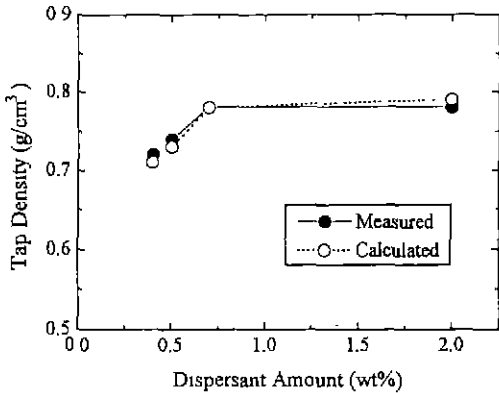


Fig. 7. Comparison of between measured and calculated tap density values.

성형속도에 비하여 훨씬 빠르기 때문에 기본 흐름단위를 이루는 응집체가 재분포를 할 시간이 없기 때문으로 보인다. Fig. 1에서 나타난 각 슬러리에 대한 기본 흐름단위에 대하여 계산해 보면, 기공경/분말입경 비가 약 0.20~0.32에 존재하여 Khadilkar의 결과보다 약간 증가한 값을 보였다. 따라서, Khadilkar의 실험에서처럼 입자충진속도가 느릴 때는 흐름단위인 응집체가 평형위치에 충전이 되지만, 입자충진속도가 본 연구처럼 매우 빠른 경우 응집체는 평형위치를 찾기 전에 용매의 감소에 의하여 모세관력에 의한 재배열기구를 상실하게 되는 것으로 보인다.

수은침투에 의한 기공분석결과로 얻은 제 I 영역과 제 II 영역의 기공율에 의하여 과립의 텡밀도(ρ_{lap})를 계산할 수 있는데, 이는 아래 식에 의하여 계산할 수 있다.

$$\rho_{lap} = \frac{\rho_s \cdot (1 - P_{II})}{(1 - P_I)} \quad (1)$$

여기서, ρ_s 는 분말의 이론밀도, P_I 과 P_{II} 는 각각 제 I과 제 II 영역에서의 기공율을 나타낸다. Fig. 7에 식(1)에 의하여 계산한 텡밀도와 실제로 측정된 텡밀도를 비교하였다. 측정치와 계산치가 거의 일치함으로써 수은침투법에 의한 텡밀도의 추정치 과립의 다이체용능을 평가하는데 매우 유용한 수단이 될 수 있다는 것을 알 수 있다. 측정치와 계산치 모두 분산제의 양이 증가할수록, 즉 슬러리의 분산성이 향상될수록 텡밀도가 약간 증가하는 경향을 보였다. Fig. 6(A)에서 관찰한 제 I 및 제 II 영역 기공율의 서로 상반된 경향성에 의하여 그 효과가 상쇄되어 과립의 텡밀도는 분산제의 양에 대하여 크게 의존하지 않음을 확인할 수 있다. 그러나, 분산성이

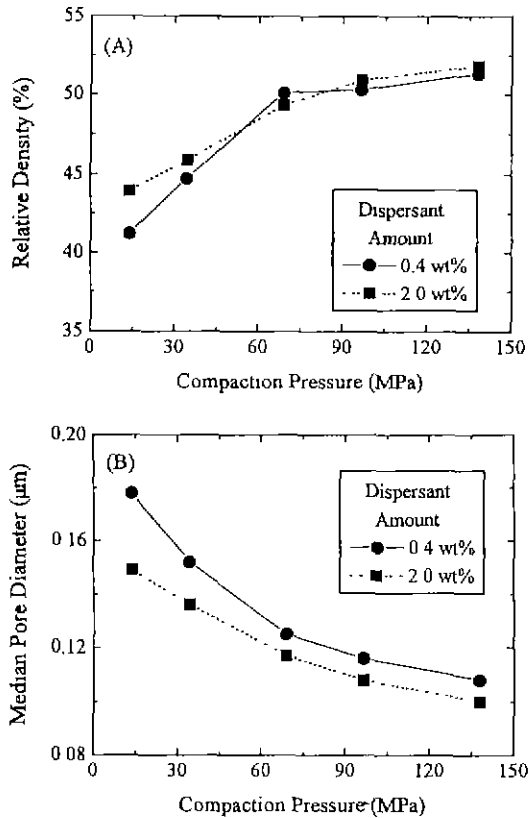


Fig. 8. Plots of (A) green density and (B) median pore diameter as a function of compaction pressure for green compacts obtained from spray-dried granules prepared with 20 vol% Si_3N_4 suspensions with 0.4 and 2.0 wt% dispersant additions.

우수한 슬러리(2 wt% 분산제 첨가시)로부터 얻은 중공상 과립형상에 의한 텡밀도의 감소가 높은 과립내 분말충진성에 의하여 충분히 극복되어 텡밀도에서는 비록 2%의 작은 차이지만 오히려 더 높은 값을 보여주고 있다.

3.3. 과립의 충전 및 소결거동

Fig. 8은 분산제 첨가량이 0.4 wt%인 슬러리로 부터 얻은 완전한 구형 과립과 분산제 첨가량이 2.0 wt%인 슬러리로 부터 얻은 중공상 과립에 대하여 성형압에 따른 일축가압 성형체의 상대밀도 및 매디안 기공경의 변화를 비교한 그림이다. 성형압이 14~40 MPa인 범위에서는 0.4 wt%의 분산제를 포함한 구형과립에 의한 시편의 성형밀도가 2.0 wt%의 분산제를 포함한 중공상 과립에 의한 시편에 비하여 약간 낮게 나타나지만, 그 이상에서는 거의 유사한 성형밀도를 얻는다는 것을 Fig. 8(A)에서

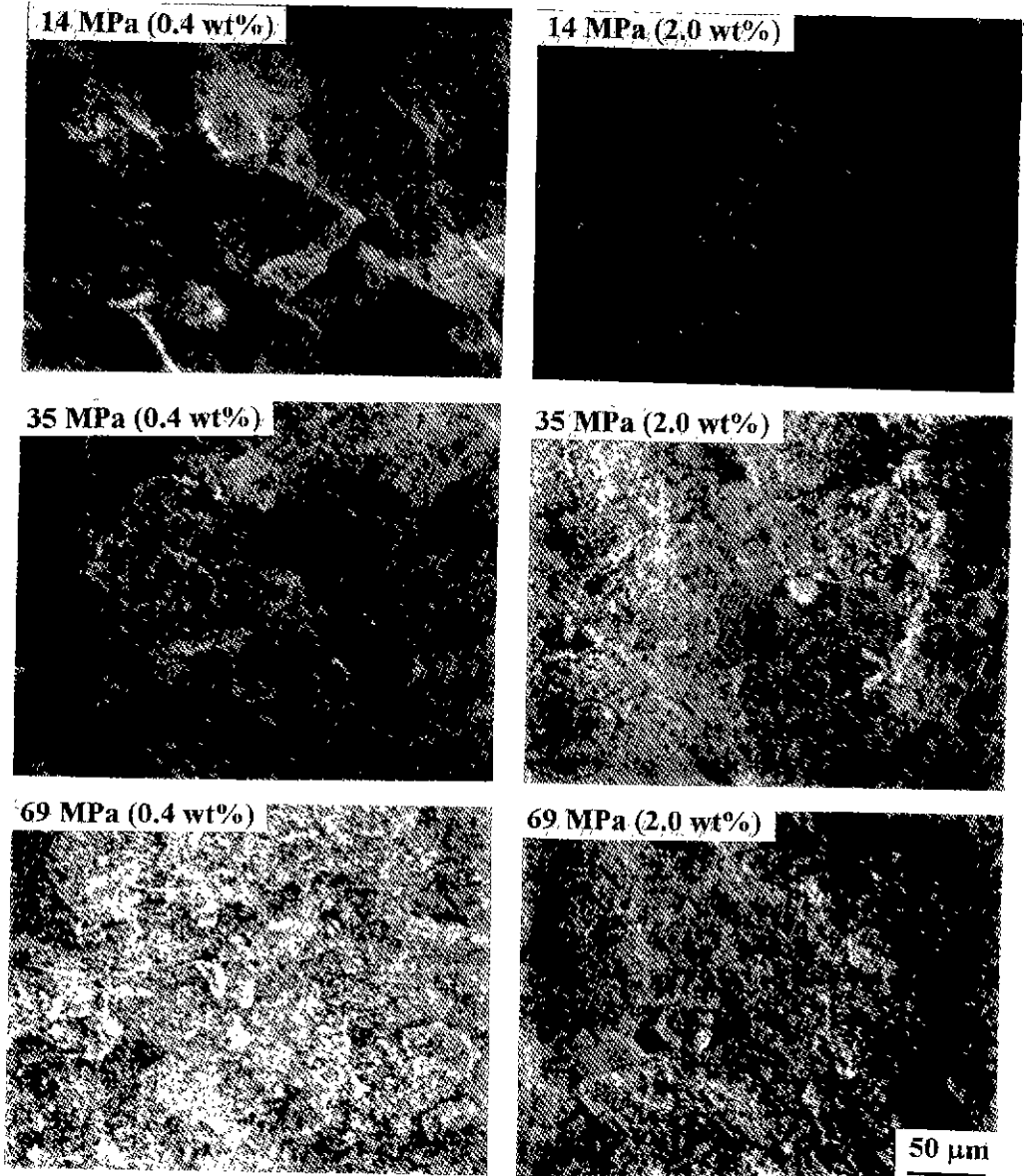


Fig. 9. SEM micrographs showing fracture surfaces of green compacts drypressed at various compaction pressures with spray dried granules prepared with 20 vol% Si_3N_4 suspensions with 0.4 and 2.0 wt% dispersant additions.

관찰할 수 있다. 낮은 성형압에서 0.4 wt%의 분산제를 포함한 시편의 성형밀도가 낮게 나타나는 것은 완전한 구형의 과립형상에도 불구하고 과립내 입자충진밀도가 낮기 때문에 텅밀도, 즉 다이체움능이 저하되었기 때문이다. 그러나, 성형압이 증가함에 따라 0.4 wt%의 분산제를 포함한 시편의 밀도증가가 2.0 wt%의 분산제를 포함한 시편보다 훨씬 효과적으로 일어남을 볼 수 있는데,

이것은 0.4 wt%의 분산제를 포함한 구형과립이 소성변형과 파괴가 훨씬 효과적으로 일어남을 의미한다. 수은 침투법으로 얻은 기공분석결과도 상대밀도의 변화와 거의 유사함을 Fig. 8(B)에서 확인할 수 있다. 즉, 0.4 wt%의 분산제를 포함한 시편의 매디안 기공경이 전 성형압에 걸쳐 2.0 wt%의 분산제를 포함한 시편에 비하여 약간 크게 나타나고 있지만, 성형압에 대한 매디안 기공경의

변화율이 0.4 wt%의 분산제를 포함한 시편에서 더 큰 점으로부터 과립의 변형 및 파괴에 의한 치밀화가 매우 효과적으로 일어남을 알 수 있다.

Fig. 9는 성형압에 따른 0.4 및 2.0 wt%의 분산제를 포함한 과립으로 일축가압성형한 시편의 파단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 약 14 MPa에서는 과립의 소성변형이 심하게 일어났음을 볼 수 있으며, 성형압이 증가함에 따라 파단면에서 차지하는 파괴되지 않은 과립표면의 분율이 감소하여 약 69 MPa에서는 몇몇 과립을 제외하고는 모든 과립이 과립내 분말입자의 상호침투에 의하여 과립계면의 존재를 확인하기 어려운 상태에 도달함을 관찰할 수 있다. Zheng과 Reed는 성형압을 증가시켜 성형체의 밀도가 과립내의 분말입자 충전밀도 이상에 도달하면 대부분의 과립간 기공이 소멸된다고 보고한 바있다¹²⁾. 이에 따르면 과립내 분말입자의 충전밀도가 각각 39.7%와 48.2%인 0.4 및 2.0 wt%의 분산제를 포함한 과립에 대하여 과립간 기공을 없애는데 필요한 최소 성형압은 본 연구의 범위내에서 각각 14 MPa과 69 MPa이다. 그러나, Fig. 9의 파단면 관찰에서 보는 것처럼 파단면 자체의 미세구조는 성형압에 따라 두 과립간에 그 차이를 거의 발견할 수 없다. 즉, 파단면 관찰로부터 열분무과립간의 경계면을 구별할 수 없는 최소압력을 최적성형압으로 간주하는 것은 매우 위험한 판단기준임을 알 수 있다. 또한, Fig. 8(B)에서 살펴 본 바와 같이 메디안 기공경이 성형압이 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 점으로 미루어 보아 Zheng과 Reed가 주장한 것처럼 조대기공의 소멸이 미세기공의 소멸에 우선하지 않고 조대기공과 미세기공의 크기가 동시에 감소한다는 사실을 확인할 수 있었다. 잔류 과립간 기공이 존재하면 소결거동은 물론 최종물성에도 악영향을 미치기 때문에 성형과정에서 일어나는 과립간 기공의 소멸과정에 대한 보다 정밀한 미세구조연구가 뒤따라야 할 것으로 보인다.

Fig. 10은 0.4 및 2.0 wt%의 분산제를 포함하는 과립을 14~138 MPa로 일축가압성형하여 얻은 시편의 소결밀도를 비교한 것이다. 0.4 wt%의 분산제를 포함하는 과립으로 제조한 시편은 상기 성형압 범위에서 성형압에 관계없이 본 연구에서 사용한 소결조건에서 얻을 수 있는 최대소결밀도에 도달하였음을 알 수 있다. 반면에, 2.0 wt%의 분산제를 포함하는 과립으로 제조한 시편의 소결밀도는 성형압이 증가함에 따라 증가하여 약 70 MPa의 성형압에 이르면 거의 최대소결밀도에 이르는 것을 알 수 있다. Fig. 10의 소결밀도-성형압의 관계에서 가장 현저한 차이점은 낮은 성형압으로 제조한 시편에서 과

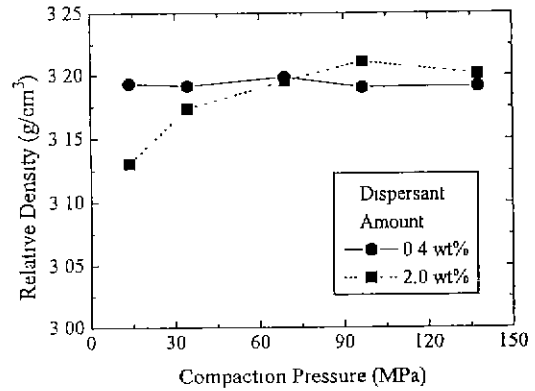


Fig. 10. Sintered density vs. compaction pressure for samples obtained with spray-dried granules prepared with 20 vol% Si_3N_4 suspensions with 0.4 and 2.0 wt% dispersant additions.

립특성에 따라 큰 차이를 관찰할 수 있는 것이다. 수은 기공분석에 의하여 Zheng과 Reed의 과립간 조대기공 소멸조건에서 이들 기공의 완전한 제거에 의한 이론밀도의 소결밀도를 얻는 것은 기대할 수 없지만, 그들이 제시한 조건이 주어진 열분무과립에 대하여 최대소결밀도를 얻을 수 있는 최소성형압을 제시한다는 점에서 실제적으로 상당히 유용한 기준을 제공한다고 보인다¹²⁾. 그러나, 소결밀도가 이론밀도에 이르기 위하여 여전히 과립간 기공구조의 발달과정을 살펴보는 것이 매우 중요하다고 사료된다.

4. 결 론

열분무과립의 형상은 용매이동속도에 영향을 주는 모세관크기를 결정하는 슬러리 분산성에 따라 좌우된다. 본 연구에서는 가교응집에 의하여 응집체의 크기가 약 1 μm 이상일 때 완전한 구형의 열분무과립을 얻을 수 있었다. 분산제의 첨가량에 따른 응집효과는 과립의 형상과 과립내 분말입자의 충전밀도에 서로 상충되는 영향을 미치 과립의 텡밀도에는 비교적 큰 영향을 미치지 않았다. 특히, 수은기공분석에 의한 과립의 텡밀도의 계산치가 실측치와 거의 일치한다는 점으로부터 수은침투법에 의한 기공분석이 과립평가에 활용될 수 있음을 확인하였다. 파단면 관찰에 의한 일축가압 성형체의 충전거동평가는 거의 유용성이 없는 반면, 과립내 분말입자의 충전밀도를 최저 기준값으로 하는 것이 현실적으로 공정제어에 유용한 것으로 나타났다. 특히 소결밀도-성형압의 관계에서 과립내 입자충전밀도가 낮은 과립이

파립간 기공의 제거에 훨씬 효과적임을 확인하였다. 그러나, 수은기공분석결과 성형압이 증가함에 따른 메디안 기공경의 지속적인 감소로 부터 파립간 기공의 완전한 제거보다는 미세구조분석을 통하여 소결에 의하여 소멸 가능한 파립간 기공경의 설정이 필요하다고 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 공업기반기술(M04830)과 KIST-2000 연구 프로그램(V00022)의 연구비 지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S.J. Lukasiewicz and J.S. Reed, "Character and Compaction Response of Spray-Dried Agglomerates," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(9), 798-801 (1978)
2. J.A. Brewer, R.H. Moore, and J.S. Reed, "Effect of Relative Humidity on the Compaction of Barium Titanate and Manganese Zinc Ferrite Agglomerates Containing Polyvinyl Alcohol," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 212-220 (1981).
3. R.A. Youshaw and J.W. Halloran, "Compaction of Spray-Dried Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(2), 227-30 (1982).
4. R.A. Dimilia and J.S. Reed, "Dependence of Compaction on the Glass Transition Temperature of the Binder Phase," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**(4), 484-88 (1983).
5. C.W. Nies and G.L. Messing, "Effect of Glass Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 301-4 (1984).
6. R.G. Frey and J.W. Halloran, "Compaction Behavior of Spray-Dried Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 199-203 (1984).
7. R.M. German, Particle Packing Characteristics, MPIF, Princeton, NJ, 1989.
8. E.W. Washburn, "The Dynamics of Capillary Flow," *Phys. Rev.*, **17**(3), 273-83 (1921).
9. K. Masters, Spray Drying, Leonard Hill Books, London, 1972.
10. C. Khadilkar, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1988.
11. T. Yamada, "Preparation and Evaluation of Sinterable Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(5), 99-106 (1993).
12. J. Zheng and J.S. Reed, "The Different Role of Forming and Sintering on Densification of Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 1410-16 (1992).