[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 8 (1999)

Al 첨가에 따른 소성중 쉘 몰드의 뮬라이트화 거동

김재원 · 김두현 · 서성문 · 조창용 · 김주량* · 최승주

한국기계연구원 내열재료그룹
*KPC 기술연구소

Effect of Al addition on Mullitization Behavior of Shell Mold during Sintering

J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, J.R. Kim* and S.J. Choe

Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010
**Research Center, KPC Corp, Taegu 701-290*

(1999년 4월 1일 받음, 1999년 7월 1일 최종수정본 받음)

초 록 Al 분말의 첨가량을 변화시킨 알루미나 쉘 몰드를 제조하여 소성조건에 따른 알루미나/실리카의 뮬라이트화 거동을 관찰하였다. 알루미나/실리카의 뮬라이트화 반응은 소성온도 및 Al 함량의 증가에 따라 증대함을 알 수 있었으나 쉘 몰드의 상온강도는 감소하였다. 각 소성조건에서 측정된 쉘 강도는 2.0~2.6 kg/mm²임을 알 수 있었다. Al의 첨가는 고온에서 쉘 몰드의 변형을 억제시켰다. 특히 2.5wt%의 Al을 첨가한 후 1000℃에서 1시간 유지한 시편에서는 변형이 일어나지 않았으며, 또한 Al을 첨가하지 않은 시편을 1500℃에서 4시간동안 소성한 시편에서도 변형이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

Abstract The effect of Al addition and sintering condition on mullitization behavior between alumina and silica in alumina-based shell mold was investigated. Al addition and high sintering temperature increased the degree of mullitization between alumina/silica but decreased the room temperature strength of the shell molds. It was identified that the sintered strength of the shell molds was in range of 2.0~2.6 kg/mm². Al addition suppressed deflection of the shell molds at high temperature. Especially, no deflection was observed in the specimen which was sintered at 1000℃ for 1hr with 2.5wt% Al. The specimen sintered at 1500℃ for 4hrs with no Al addition also displayed no deflection.
Key Words : shell mold, mullitization, deflection, sintered strength

1. 서 론

가스터빈 부품과 같은 고온용 부품들의 수명을 향상시키고 기계적 성질을 개선하기 위해 초내열합금을 일방향응고 또는 단결정으로 제조하는 것이 많으며 이에 따라 기존의 세라믹 몰드에 비해 고온특성이 더욱 우수하고 주조시 용융합금과의 반응성이 적은 주형재의 개발이 요구되고 있다.[1] 방향성응고용 세라믹 쉘 몰드는 고온(약 1500℃~1600℃)에서 장시간(2~6시간) 용융금속과 접촉하여야 하며 기존의 세라믹 몰드보다 고온 특성이 우수하고 반응성이 적어야 한다. 이러한 고온용 세라믹 쉘 몰드는 용융알루미나와 콜로이달 실리카를 사용하여 성형하고 소성처리 된다. 이때 뮬라이트화 되지 않고 남은 잔류 유리실리카는 초내열합금에 존재하는 원소(예: Zr, Ti, Al, C 등)와 급격한 반응을 일으킬 수 있으며 주물의 표면이 거칠어지고 조성이 변하는 결과를 가져온다. 따라서 콜로이달 실리카가 잔류실리카로 남지 않고 알루미나와 가능한 반응해야 한다는 점이 중요하며 이때 일어나는 실리카의 확산기구나 뮬라이트 생성거동이 최종 몰드의 물성에 영향을 미치게 된다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 세라믹분말과 분산매체 상호간의 물리화학적 계면의 상호작용에 대한 연구가 요구된다. 특히 신소재 개발의 핵심기술 중 하나인 분산과 성형기술은 복잡하고 정교한 정밀요업부품의 개발에 있어서 필수적 요건이라 할 수 있다.[2,3] 따라서 요업공정에서 임자가 분산용매에 잘 분리된 분산계는 높은 성형밀도를 나타내며, 이것은 우수한 소결성과 균일한 미세구조의 소결체를 가능하게 한다.[4~5]

쉘 몰드 성형공정에서 첨가제의 물성으로 인해 발생하는 문제점을 몇 가지로 분류하면 세라믹 슬러리의 안정성 및 성형체의 불균일성, 그리고 다성분 소결 첨가물의 사용으로 인한 동시분산 등이 있다. 이들 외에도 제조 공정상 발생되는 여러 가지 크고 작은 문제들이 있으며, 이에 따른 체계적 연구를 통한 문제점 극복이 필요하다.

본 연구에서는 코팅용 슬러리의 물리 · 화학적 계면특성을 관찰하여 정밀주조용 쉘 몰드 제작을 위한 슬립조건을 고찰하고자 하였으며, 또한 저융점의 Al 금속을 첨가한 Al_2O_3/SiO_2 쉘 몰드를 온도에 따른 대기압 분위기에서 소성하여 뮬라이트 생성량을 극대화 하고자 하였다. 또한 알루미나를 기본으로 하는 방향성응고용 주형에 소량의 Al을 첨가하여 보다 낮은 온도에서 알루미나와 실리카 계면에서 고온 안정상인 뮬라이트 생성을 촉진시키고 소성 후 쉘 몰드의 수축 안정성을 제어하고자 하였다. 이에 따라 뮬라이트의 형성에 따른 주형의 물성을 고찰하였다.

2. 실 험 방 법

본 실험에서 사용한 슬러리용 내화물은 평균 입경이 50 ㎛ 알루미나(99.8%)이며 스타코(stucco) 입자는 500㎛ 크기의 알루미나(99.9%)를 사용하였다. 바인더로는 Dupont사의 Ludox™을 사용하였고, 콜로이달 실리카의 크기는 22nm, 비표면적은 140(m^2/g), 실리카 함량과 pH는 각각 30wt%, 9.1을 사용하였다. 실리카의 pH 조절제는 NH_4OH를 사용하였다. 콜로이달 실리카 결합제의 비중은 1.25 g/cm^3, 1차 코팅용 결합제의 비중은 1.18 g/cm^3로 하여 Al_2O_3 : SiO_2 무게비를 87 : 13으로 1차 슬러리를 침적의 용이성과 뮬라이트 형성을 최적화 할 수 있는 슬러리 배합비로 결정하였으며 방향성응고용 주형을 위한 1차 슬러리의 특성을 Table 1에 나타내었다. 그리고 본 실험에서 첨가제로 사용한 Al분말은 고순도(≥99.9%)분말로 미세한 구형 및 봉상(rod)의 이중 입도분포(bimodal distribution)를 가지는 분말을 사용하였다.

Table 1. Slurry formula of coating layer for ceramic shell mold.

	Colloidal Silica	Primcote binder
Al_2O_3 : SiO_2	87 : 13	87 : 13
Slurry	· colloidal silica · alumina · surfactant · defoaming agent	· colloidal silica · alumina
Viscosity(Zahn cup #5)	20~25 sec	20~25 sec

수용액에서 세라믹 현탁액은 슬립의 준비과정(혼합순서, 숙성시간, 슬립온도 등)에 따라 영향을 받으므로 모든 슬립의 준비과정을 동일하도록 하였다.[7] 건조된 분말을 수용액에 분산시킨 후 초음파분쇄기(Sonifier 450, Branson, Ultrasonics, Danbury, CT, U.S.A)를 사용하여 슬립내에 존재하고 있는 응집입자를 제거하였으며, 슬립의 온도변화 방지를 위하여 직경 3 inch의 cup horn을 이용하여 수냉시키면서 슬립의 온도를 일정하게 유지시켰다. 초음파 처리한 슬립은 24시간 볼밀에서 숙성시키면서 첨가된 고분자와 세라믹 입자간의 반응시간을 부여하였다. 이렇게 준비한 코팅용 슬러리의 전기적 거동을 관찰하였다. 수용액에서 세라믹 입자의 표면전위는 electrokinetic sonic amplitude (ESA-8000, Matec Applied Sc., Hopkinton. MA, U.S.A)를 사용하여 2 vol% 알루미나와 실리카의 고형분량(Solid loading)에서 측정하였다.

세라믹 쉘 몰드는 일반적인 정밀주조 주형과 동일한 공정으로 콜로이달 실리카 바인더에 소량의 중성적 전하를 띄는 계면활성제와 소포제 및 알루미나 분말을 첨가하여 제작하였다. 몰드 시편에 남아 있는 왁스 및 첨가제를 제거한 다음 1000℃에서 2시간 동안 1차 소성을 한 후 로냉 하였다. 1차 소성한 시편을 1400, 1500, 1550℃에서 각각 2시간 동안 2차 소성을 하였다. 2차 소성한 시편의 뮬라이트 생성거동은 XRD(D-MAX3C, Rigaku Co., Japan) 및 SEM(JSM-5800, JEOL Co., Japan)으로 확인하였다.

본 실험에서 적용한 알루미나를 기본으로 한 주형제작 조건은 Table 2에 나타내었다. 주형시편의 고온특성을 조사하기 위하여 고온변형측정을 수행하였다. 고온 변형량을 측정하기 위하여 120×8×8 ㎜의 판상 시험편을 60 ㎜ 간격의 지지대 위에 올려놓고 그 중앙에 3.14g의 load를 올려놓은 상태에서 원하는 온도와 시간으로 시편을 유지시킨 후 그 시편을 꺼내서 flatness의 변화량을 calipus 등으로 측정하여 변형량을 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

주형은 원하는 형상의 제품을 얻기 위한 중간 공정재로서 정밀주조(investment casting)공정 중 중요한 부분을 차지한다. 세라믹 주형을 만들기 위해서 사용되는 재료들은 내화물과 결합제 및 소결첨가제 그리고 공정상의 물리화학적 환경조건이 주형의 성형강도, 주조시의 주형강도, 주형통기성, 주형의 탈사에 크게 영향을 주며, 또한 최종 주조품의 품질에 중요한 영향을 미친다. 본 연구에서는 세라믹 입자의 전기적 거동을 고찰하고 이를 기초로 쉘 몰드를 제작하였으며, 알루미늄 첨가량을 달리하여 소성 온도 및 시간에 따른 주형의 특성을 고찰하였다.

3.1. 이성분계 세라믹 입자의 전기적 거동

Al_2O_3 및 SiO_2 입자의 표면전위는 ESA를 이용하여 관찰

Table 2. Alumina base slurry formula to fabricate directional solidification ceramic shell molds.

Coating layers	No. 1		No. 2		No. 3	
	slurry	stucco	slurry	stucco	slurry	stucco
1-layer	alumina base	alumina	alumina + (1.0 wt% Al)	alumina	alumina + (2.5 wt% Al)	alumina
2-layer	〃	〃	〃	〃	〃	〃
3-layer	〃	〃	〃	〃	〃	〃
4-layer	〃	〃	〃	〃	〃	〃
5-layer	〃	〃	〃	〃	〃	〃
6-layer	〃	〃	〃	〃	〃	〃
7-layer	〃	〃	〃	〃	〃	〃
final layer	〃	none	〃	none	〃	none

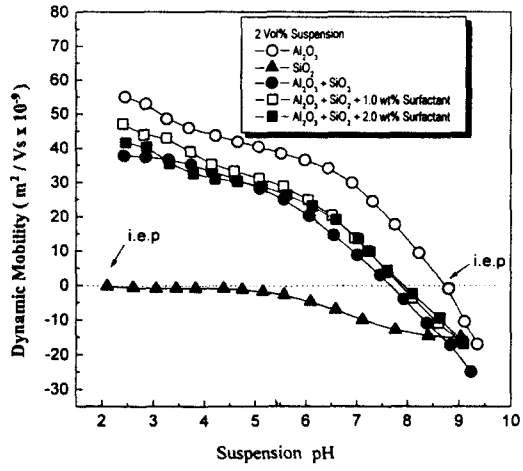

Fig. 1. Electrokinetic titration curves of Al_2O_3/SiO_2 suspensions.

하였으며, ESA는 입자의 전기적 이동도(electrical mobility)와 연계할 수 있다.[8]

Al_2O_3 및 SiO_2 그리고 Al_2O_3/SiO_2의 전기적 거동을 Fig 1에 나타내었다. Al_2O_3/SiO_2의 이성분계에서의 표면전위는 Al_2O_3 및 SiO_2의 양성적 전위와 음성적 전위의 합으로써 전체 계면전위가 나타나고 있음을 알 수 있으며, 입자의 영전위점은 7.7로 나타났다. 전체적으로 이성분계의 표면전위는 염기영역으로 갈수록 감소하였다. 이 결과를 참고로 하여 이성분계 영전위점에 가까운 pH 6.5~7.5로 조절 및 응집체를 유도하여 쉘 제작의 작업속도와 1차 코팅표면층의 기공을 증가시켰다. 이러한 조건으로 제작된 쉘 몰드의 미세 기공들은 실제 합금을 진공에서 용해 및 정밀주조 하는 동안 통기성과 주조 후 쉘 몰드의 탈사성을 부여할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 주형재의 고온특성

쉘 몰드의 고온변형량을 측정하기 위하여 1000℃에서 1시간 및 1500℃에서 4시간 동안 예비 소성하였다. 예비 소성한 모든 시편의 고온변형측정은 1500℃에서 4시간의 소성조건에서 시험하였으며 고온변형측정 결과는 Table 3에 나타내었다. 1000℃에서 1시간동안 예비 소성한 순수 알루미나 주형에서는 약 4.5 ㎜의 변형이 발생하였다. 순수 알루미나에 Al 1.0wt%를 첨가한 2번 주형에서는 약 1 ㎜의 변형이 일어났으며, 2.5wt%를 첨가한 3번 주형에서는 변형이 없었다. 그리고 1 및 2번 주형을 1500℃에서 4시간 동안 예비 소성 후 고온변형을 시험한 결과에서도 변형이 발생하지 않았다. 그러나 첨가제를 첨가하지 않은 시험편의 변형을 억제하기 위해 첨가제가 포함된 시험편에서 보다 더 높은 예비 소성온도가 필요함을 알 수 있었다. 이러한 이유는 1000℃에서 예비 소성 중 1차 슬러리층의 미세한 입자의 소결 수축과 가해진 하중에 의존하여 변형이 일어나며 1500℃에서 예비소성 중 1차 슬러리층의 미세한 입자의 우선적인 소결 수축과 입자가 큰 스타코 입자의 소결 수축이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 1500℃에서 예비소성 후 고온변형 시험편에서는 1차층 이후의 알루미나 스타코 입자의 소결 수축으로 1차 슬러리 층에서 발생한 소결수축을 보강상쇄 하는 것으로 추측된다. 결과적으로 스타코 입자의 소결수축을 일으켜 변형을 억제시키기 위해서 1500℃이상의 예비소성이 필요하리라 판단된다. 그러나 1000℃에서 1시간동안 예비 소성을 한 3번 시험편은 1000℃에서 1시간동안 예비 소성을 한 후 1500℃에서 4시간의 조건으로 고온변형시험을 하였을 때에도 변형이 일어나지 않았다. 따라서 첨가제의 첨가는 주형의 소성시 고온안정상을 형성시켜주는 역할을 하는 것으로 사료된다.

결과적으로 순수 알루미나/실리카에 2.5wt% 이상의 첨가제를 첨가한 주형이 일방향응고나 단결정 주조시 용탕의 주입 후에 고온변형을 방지하여 주형의 파손을 억제하고 치수안정성을 유지시켜 줄 수 있는 것으로 판단된다.

3.3. Mullite 생성 및 주형의 상온강도

세라믹 쉘 몰드의 특성에 미치는 공정상의 변수들 중 소결조건에 따른 쉘 강도에 영향을 미치는 뮬라이트 형성에 관하여 조사하였으며, 특히 알루미나를 코팅 재료로 사용하였을 때 결합제인 실리카와 알루미나와의 반응에 의해 고온안정상인 뮬라이트의 생성에 미치는 소성조건의 영향을 고찰하였다. 소성조건은 Table 2에서 1, 2 및 3번 시편에 대하여 온도(1400℃, 1500℃, 1550℃) 및 시간에 따라서 구분하였다.

소결시에 세라믹 쉘 몰드 내 Al_2O_3와 SiO_2의 반응에 의해 충분히 뮬라이트가 형성되기는 힘들며, 비록 충분한 뮬라이트가 형성되었다 하더라도 Al_2O_3와 SiO_2 그리고 뮬라이트 간의 열팽창계수 차이로 인한 응력의 발생 및 미세 균열이 존재할 수 있으며 결국 성형체의 주형강도를 감소시키게 된다. 그리고 알루미나의 소결시에 발생되는 주형재의 소결수축은 최종 주조품의 치수안정성에 영향을 주게 된다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 Al이 산화하면서 생기는 부피팽창이 소결수축을 감소시킬 수 있는 RBAO(Reaction Bonded Aluminum Oxide)공정을 응용하였다. 낮은 융점(660℃)을 가진 Al의 산화는 660℃ 이상에서 표면에서부터 서서히 산화가 진행되지 않고 Al입자가 뭉쳐 액상이 되며 알루미나와는 적심성이 없기 때문에 본 실험에서는 승온속도를 5℃/min로 조절하였다. RBAO 세라믹스에 강화목적의 첨가제를 사용한 연구는 ZrO_2 입자, SiC, Al_2O_3 입자를 사용한 것이 있으나 본 실험은 이성분계의 Al_2O_3/SiO_2 현탁액에 Al 금속분말을 첨가한 슬러리를 준비하여 주형을 제작하였으며, Al함량과 소성조건에 따른 주형의 상온 강도변화와 뮬라이트 형성을 관찰하였다.

뮬라이트상으로 구성된 세라믹 쉘 몰드는 높은 융점을 갖기 때문에 SiO_2나 $ZrSiO_4$보다 고온에서 더욱 안정하다. 한편 주조시에 세라믹 쉘 몰드내의 잔류 SiO_2는 용융금속과 반응하며 주형재 내부로 금속의 침투현상을 일으키므로 결과적으로 주조품의 표면상태를 악화시키고 초내열합금의 강화원소의 손실을 유발하게 된다. 따라서 소성시 결합제로 사용한 SiO_2와 알루미나와의 뮬라이트화 반응으로 잔류 SiO_2량을 줄여야 한다. SiO_2는 1200℃ 이하의 온도범위에서 비정질을 형성하지만 1200℃ 이상의 온도에서는 어느 정도 유효시간을 가진 후 β-cristobalite로 전이되는 것으

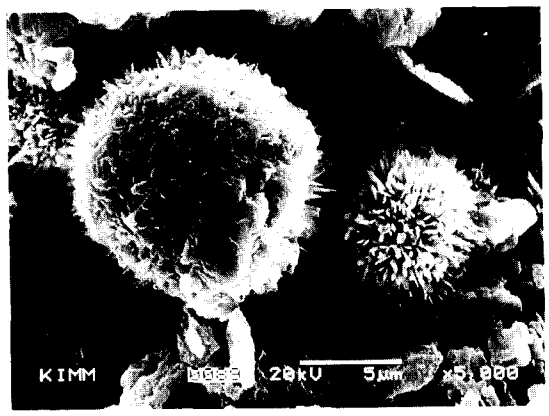

Fig. 2. SEM micrographs of rehydrated aluminum on rehydration temperature (100~120℃).

로 보고되고 있다.[9]

본문에 자세히 언급하지는 않았지만 Table 2에서 뮬라이트가 형성된 소성 조건들을 보면 1번 시편은 1500℃에서 6시간 유지하였을 때 미량의 뮬라이트가 생성되었으며 1550℃에서 소성시간이 증가할수록 뮬라이트 생성량이 증가하였다. 그리고 1.0wt% Al을 첨가한 후 1400℃에서 6시간 소성한 2번 시편은 미량의 뮬라이트가 생성하기 시작하였으며 1500~1550℃에서 소성시간이 증가할수록 뮬라이트 생성량이 증가하였다. 그런데 1400℃에서 1시간 소성한 2.5wt% Al을 첨가한 3번 시편에서는 이미 뮬라이트가 생성하기 시작하였다. 따라서 3번의 시편은 1 및 2번 시편보다 낮은 소성온도 및 시간에서 뮬라이트 생성이 촉진됨을 XRD로 확인할 수 있었다.

세라믹 현탁액 내에서 Al분말은 표면이 얇은 유리상의 산화막 또는 수화막으로 덮여 있으며, 이들의 유리상은 γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ 상으로 발견되기도 하고,[10,11] 이들 상은 아주 적은 양으로 입자가 대단히 미세하고 결정도가 낮아 XRD 상으로 측정되지 못한다.[11] 세라믹 현탁액으로 세라믹 쉘 몰드를 제작하였을 때 미세구조는 알루미나를 중심으로 코팅하고 있는 실리카층과 약한 반데르발스(Van der waals)형태의 결합을 하고 있는 Al 수화상을 이루고 있다. 이들 수화상이 Al_2O_3상으로 바뀌는 온도는 대략 300℃~600℃영역이다.

그림 2는 상온 건조된 몰드 시편들을 120℃의 온도로 하여 증기 고압솥에서 왁스 모형을 녹여낸 다음 100℃에서 건조한 후 관찰한 SEM 조직이다. 여기서 알 수 있는 것은 수용액 내에서 부분적으로 Al의 수화반응이 진행되는 초기에 $[Al(H_2O)OH]^{2+}$의 물분자와 수산기를 포함한 복합 젤이 형성되어 수화하는 과정에서 젤 내부의 수산화 음이온이 물분자와 치환되는 속도에 의존하여 솜털 같은 침상의 의사베마이트(pseudo-boehmite)를 생성시킴을 알 수 있다. 여기서 의사베마이트는 γ-알루미나의 전구물질로 상 조성 및 형태에 따라서 비표면적, 기공부피 등과 같은 물리적 특성을 저하시키며 구형 또는 실린더형의 성형체를 제조할 때 강도에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 그러나 본 실험에서 세라믹 쉘 몰드 내의 이러한 의사베마이트 형성량은 미량 존재하였으며 실제 XRD 측정시에는 나타나지 않았다. 따라서 쉘 몰드 제작시 성형강도에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다.

Table 3. The hot deformation results of alumina base ceramic shell molds.

	No. 1	No. 2	No. 3
Presintering	1000℃/1hr	1000℃/1hr	1000℃/1hr
Deflection at center of sample(㎜)	4.5	1.0	none
Presintering	1500℃/4hr	1500℃/4hr	•
Deflection at center of sample(㎜)	0	0	•

Table 4. The strength of sintered shell molds as function of sintering temperature & additives.

Sintering conditions	Strength of sintered shell molds(kg/mm²)		
	No. 1	No. 2	No. 3
1400℃/1hr	2.4	2.1	2.0
1500℃/1hr	2.6	2.5	2.1
1550℃/1hr	2.6	2.6	2.2

그림 3과 4는 소성온도/시간 및 Al첨가에 따른 SEM 미세조직을 나타내었다. 그림 3은 Al 첨가량을 달리하여 1400℃에서 1시간동안 소성한 미세조직이며 일정한 소성시간에서 2.5wt% Al을 첨가했을 때 뮬라이트 생성량이 증가되었음을 보여준다. 그림 4는 그림 3의 소성온도보다 높은 1550℃에서 1시간동안 소성처리한 미세조직을 나타내었으며 그림 3에서 보다 뮬라이트 생성량이 촉진되었음을 알 수 있다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때 소성온도 및 첨가제의 증가가 뮬라이트 생성을 촉진시킴을 알 수 있다. 특히 1번 시편보다 3번 시편에서 뮬라이트 생성이 촉진되는 원인은 Al_2O_3/SiO_2와 수화상을 이루고 있는 Al층이 보다 낮은 소성온도에서 Al_2O_3와 SiO_2의 계면에서 액상이 형성되어 알루미나와 실리카의 반응을 촉진시키는 것으로 판단되며, 이미 언급한 바와 같이 2.5wt% 이상의 Al를 첨가한 주형이 일방향응고나 단결정 주조시 용탕의 주입 후에 고온변형 특성을 향상시켜 주형의 파손을 억제하고 치수안정성을 유지시켜 줄 수 있음을 알 수 있다.

소성온도에 따라 형성되는 뮬라이트 생성량이 주형강도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Table 4의 1, 2 및 3번 주형을 1400℃, 1500℃, 1550℃에서 각각 1시간동안 소성하여 강도시편을 준비하였으며 그림 5의 XRD 결과와 비교하였다. 그림 5에서는 소성온도가 증가할수록 뮬라이트 피크가 증가하고 있음을 보여 주며 특히 Al 첨가량이 많을수록 피크는 증가함을 알 수 있다. 이는 그림 3과 4의 결과와 연계될 수 있다. Table 4의 상온강도 측정결과와 비교하여 보았을 때 동일한 소성온도에서 첨가제의 증가는 뮬라이트 생성을 촉진시켰으며 상온강도는 감소함을 알 수 있었다. 이것은 세라믹 쉘 몰드 소성시에 Al의 산화량이 증가하면서 이후에 형성되는 뮬라이트 생성량이 증가하는 경향

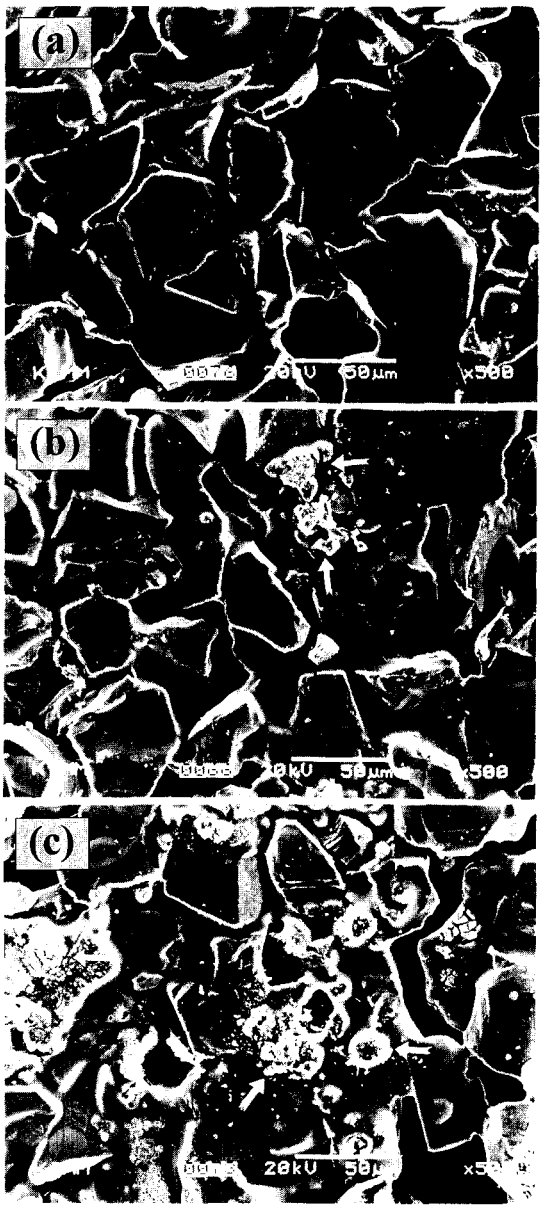

Fig. 3. SEM micrographs of Al_2O_3/SiO_2 specimens sintered at 1400 ℃/1hr as amount of (a) 0.0 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 2.5 wt% aluminum.[the arrow = mullite phase]

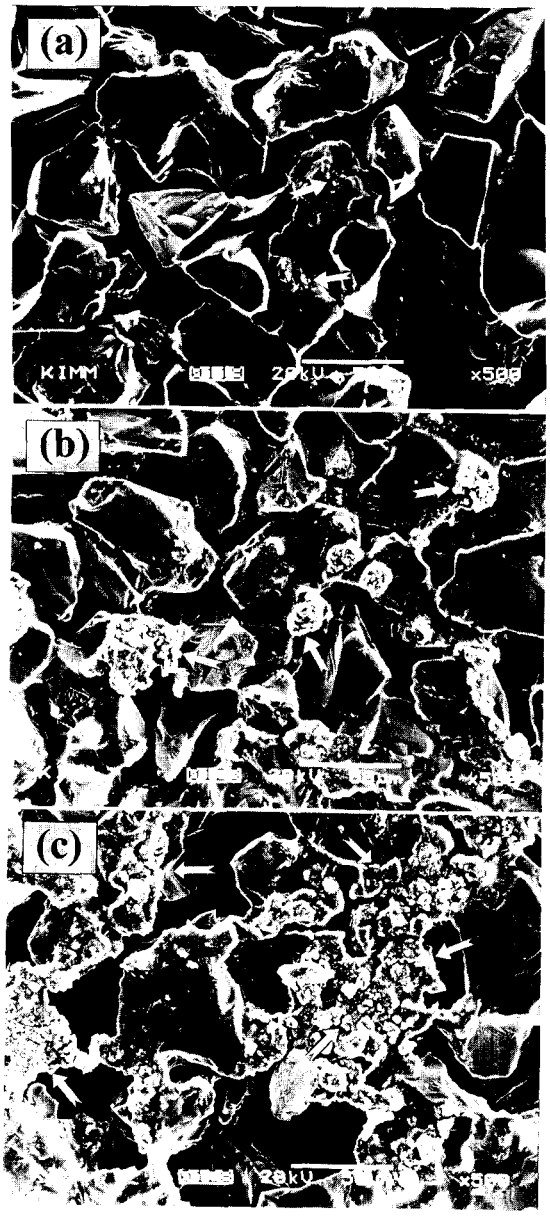

Fig. 4. SEM micrographs of Al_2O_3/SiO_2 specimens sintered at 1550 ℃/1hr after addition of (a) 0.0 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 2.5 wt% aluminum.[the arrow = mullite phase]

을 보이나, 동일한 소성조건에 따라 과량의 뮬라이트가 생성했을 때 알루미나와 뮬라이트간의 열팽창계수[참고: Al_2O_3 ; 7.9×10^{-6}/K, mullite ; 5.0×10^{-6}/K][12] 차이로 인한 응력의 발생 및 부분적으로 미세 균열이 존재하게 되어 성형체의 주형강도를 감소시키게 되는 것으로 사료된다. 그러나 일반적으로 다결정 주조용으로 사용되는 주형의 소성강도가 1.0~1.5 kg/mm^2 정도임을 감안할 때 본 실험에서 사용한 모든 조건의 주형 상온강도는 실제 주조시 문제가 없는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이성분계 알루미나/실리카 현탁액의 물리 · 화학적 계면특성을 기초로 하여 세라믹 쉘 몰드를 제작하였으며, 알루미나를 기본으로 하는 방향성응고용 주형에 소량의 저융점을 가진 Al 첨가제를 넣어 보다 낮은 온도에서 알루미나와 실리카 계면에서 고온 안정상인 뮬라이트 생성을 촉진시키고 소성 후 쉘 몰드의 물성을 제어하고자 하였다. 이에 따른 결론은 다음과 같다.

1) 쉘 몰드 제작의 작업속도를 향상시키는 동시에 코팅층 표면의 미세 기공을 증가시키기 위해서 이성분계 현탁액의 영전위점(pH 8)에 가까운 pH 6.5~7.5로 조정하여 응집을 유도하였다

2) 1000℃에서 1시간동안 소성한 순수 Al_2O_3/SiO_2 주형에서는 약 4.5 ㎜, 1.0wt% Al을 첨가한 주형에서는 약 1 ㎜ 변형이 발생하였으며, 2.5wt% Al을 첨가한 주형에서는 변형이 없었다.

3) Al을 첨가하지 않은 시편보다 Al을 첨가한 시편에서 뮬라이트 생성이 촉진되었으며, 이것은 Al_2O_3/SiO_2와 수화

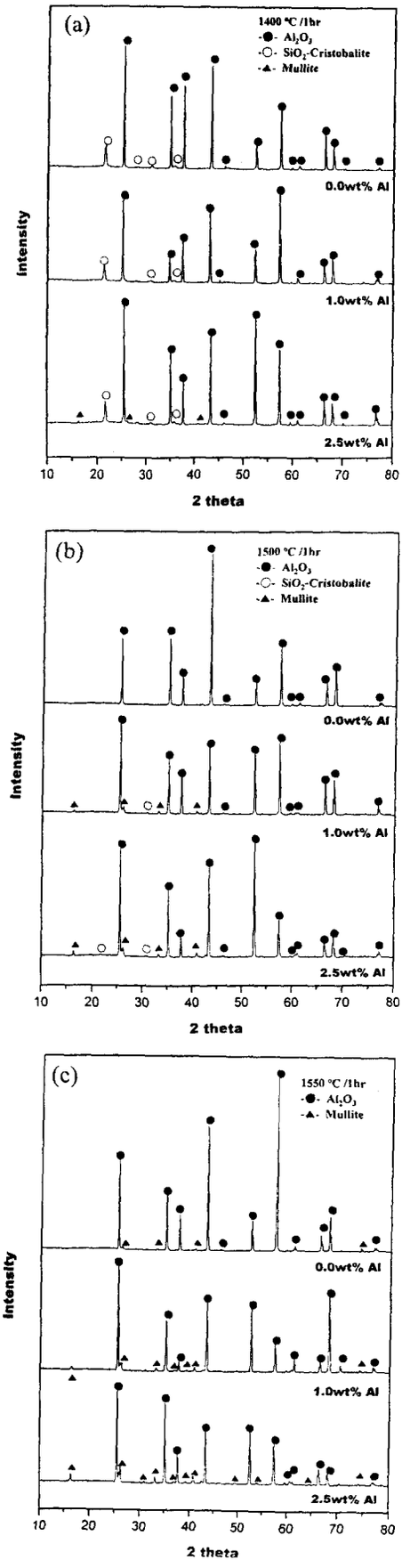

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of specimens after heat treatment at (a) 1400 ℃, (b) 1500 ℃, (c) 1550 ℃ for 1hr.

상을 이루고 있는 Al층이 보다 낮은 소성온도에서 Al_2O_3와 SiO_2의 계면에 액상이 형성되어 알루미나와 실리카의 반응을 촉진시키는 역할을 하여 고온 안정상인 뮬라이트 생성을 증가시키는 것으로 판단된다. 하지만 과량의 뮬라이트 생성은 주형재의 상온강도에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

4) 1400℃, 1500℃, 1550℃에서 각각 1시간 조건으로 소성한 시편의 상온강도를 측정한 결과 동일한 시험조건에서 뮬라이트 생성량이 많을수록 상온강도가 저하되었으며, 이것은 알루미나와 뮬라이트 간의 열팽창계수의 차이로 인한 응력의 발생 및 미세 균열이 존재하게 되어 성형체의 주형강도를 감소시키게 되는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. L. D. Hart, Alumina Chemicals, pp. 511, American Ceramic Society, (1990).
2. I. A. Aksay, "Microstructure Control Through Colloidal Consolidation," pp. 94-104 in Advances in Ceramics, Vol. **9**, Forming of Ceramics, edited by J. A. Mangles, Am. Cera. Soc, Columbus, OH, 1984.
3. F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Cera. Soc.*, **72**(1), 3-15(1989).
4. M. D. Sacks, "Rheological Science in Ceramic Processing," pp. 522-538 in Science of Ceramic Chemical Processing, edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, Wiley-Interscience, NY, 1986.
5. R. J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, London, 1981.
6. M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, R. Yamaguchi, and Y. Ishikawa, "Effect of Carboxylic Acid Adsorption on the Hydrolysis and Sintered Properties of Aluminum Nitride Powder," *J. Am. Cera. Soc.*, **77**(7), 1793-1798(1994).
7. U. Paik, V. A. Hackley, S. Choi, and Y. Jung, "The effect of Electrostatic Repulsive Forces on the Stability of $BaTiO_3$ Particles Suspended in Non-aqueous Media," *Colloids Surf. A.*, in Press(1998).
8. R. W. O'Brien, B.R. Midmore, A. Lamb and R. J. Hunter, "Electroacoustic Studies of Moderately Concentrated Colloidal Suspensions," *Disc. Faraday Soc.*, **90**, 301-12(1990).
9. W. L. Vaughn, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6) 1540-43(1990).
10. S. Wu et. al., "Mechanisms and Kinetics of Reaction bonded Aluminum Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3) 1970-1980(1993).
11. D. Holz et. al., "Effect of Processing Parameters on Phase and Microstructure Evolution in RBAO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10) 2509-2517 (1994).
12. R. W. Cahn, "The Encyclopedia of Advanced Materials," vol. **2**, pp. 1211-1212, edited by D. Bloor, R. J. Brook et. al, Cambridge, UK.