

세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합(제1보) : 아마이드 고분자중합에 의한 질화규소 겔캐스팅 공정제어

류병환 · 김은영* · 이재도
한국화학연구소 화학소재단
*충남대학교 공업화학과
(1998년 11월 4일 접수)

Acrylamide Polymerization on Ceramic Powders(I) : The Process Control of Si₃N₄ Gelcasting by Polymerization of Acrylamide

Beyong-Hwan Ryu, Eun-Young Kim* and Jae-Do Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
Taejeon 305-600, Korea

*Department of Fine Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon, 305-764, Korea
(Received November 4, 1998)

초 록

Si₃N₄ 겔캐스팅공정 제어를 위하여, 슬립 조성의 영향이 슬립의 점성특성과 성형체의 기계적 특성 및 소결체의 밀도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 아크릴아마이드 모노머, 고분자전해질, 그리고 질화규소의 혼합물을 어트리터에 예비혼합한 후 볼밀링하여 슬립을 제조하였다. 개시제가 혼합된 슬립을 진공탈포하고 몰드에 주입하고 중합을 진행하였으며, 겔화된 슬립을 건조하여 성형체를 얻었다. 슬립의 특성과 성형체의 기계적 특성을 평가하기 위해, 슬립의 점도 측정과 직경방향 압축시험을 행하였다. 그 결과, near net shaping을 위한 낮은 점도를 갖는 46 vol%의 고농도 질화규소 슬립의 제조가 가능하였다. 성형체의 기계적 특성은 주로 모노머의 농도에 비례하여 증가하였다. 또한, 겔캐스트 성형체의 인장강도가 약 3 MPa이 넘으면 기계적 가공이 가능하였으며, 겔캐스팅 성형체를 1760°C, 3시간 상압소결하여 약 98.5%의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

For the process control of silicon nitride gelcasting, the composition effect of acrylamide system on the viscosity of slip and mechanical property of gelcast green body were investigated. The slip was prepared by ball milling of silicon nitride suspension prepared with acrylamide monomer and polyelectrolyte dispersant after premixing them by attritor. The slip mixed with initiator was vacuum deaired and cast into molds, and then polymerized. The consolidated green body was obtained by drying the gelated slip. The viscosity measurement and the diametral compression test were done to evaluate the rheological behavior of slip and mechanical property of gelcast body, respectively. Experimental results showed that the high solid loading of silicon nitride slip was obtained up to 46 vol% with a low viscosity. The mechanical property of gelcast body mainly increased with increasing the concentration of monomer. The gelcast body was machinable above the ~3 MPa of tensile strength. The relative density of pressureless-sintered body was 98.5% at 1760°C, 3 h.

Key words : Process control, Gelcasting, Acrylamide, Silicon nitride, Slip, Dispersion

1. 서 론

세라믹을 공업재료로서 보다 널리 보급시키기 위해서는, 신뢰성 및 재현성의 향상과 제조비용의 절감이 요구

되고 있으며, 그 대체의 하나로서 가공비용 절감을 위해 near net shaping 기술의 확립이 필요하다. 기존 성형법의 공정개선이 진행되고 있지만, 복잡형상품을 성형하는데에는 작업성, 양산성, 신뢰성, 재현성 및 치수정밀도

등의 요건을 모두 만족시키지는 못하고 있는 실정이다.

기존 성형법 중 복잡형상품의 near net shaping 기술로서 검토되어 온 주입성형법 및 사출성형법이 있다. 그러나, 기존 성형법은 성형원료의 유동과정과 고화과정을 완전히 분리할 수 없으며, 슬립 또는 용융 compound를 몰드에 충전하면 몰드 접촉면으로부터 착육 혹은 냉각고화가 일어나기 때문에, 성형체의 표면과 내부와의 고화시간의 불일치가 발생한다. 이는 성형체 내의 결합이나 불균일한 밀도분포를 발생시키거나, 건조 및 탈지과정에서의 변형, 깨어짐의 원인과 성형 가능한 크기의 제한 요소가 되기도 한다.

젤캐스팅법은 새로운 고화원리에 기초를 둔 성형법으로 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)의 그룹에 의해서 개발되어 어느 정도 응용화 단계에 접어들었다고 볼 수 있으나,¹⁻⁹⁾ 실제 산업계에서 응용화된 예는 아직 나타나지 않고 있다. 젤캐스팅법은 라디칼 중합하는 유기물 모노머 용액에 세라믹분말을 고농도로 분산시켜, 몰드에 주입하고, 적당한 시간경과 후 in situ로 중합반응을 진행시켜 세라믹입자를 포함한 습윤 폴리머겔상의 성형체를 얻는 방법이다. 즉, 슬립을 몰드에 주입한 후 게 전체에 걸쳐 중합반응을 진행하기 때문에, 세라믹분말 자체는 아무런 변화없이 분산매 중의 유기 모노머의 중합에 의한 겔화가 일어나는 점이 기존 성형법과의 차이점이다. 따라서, 이러한 성형과정은 유동과정과 고화과정을 완전히 분리하는 것이 가능하다. 그 외, 젤캐스팅법은 복잡형상의 near net shaping이 용이하고, 건조, 탈지, 소결과정에서 수축이 등방적이고, 치수정밀도가 높은 특징을 가지고 있으며, 또한 성형체의 강도가 높고, 기계가공을 실시할 수 있어, 다소 소극적인 near net shaping방법으로 소량 다품종 생산용의 등근봉이나 각기둥 형태의 성형체로서 응용될 가능성도 상당히 높다. 그러나, 겔화된 성형체는 물을 다량 함유하고 있으므로 건조과정에서 크랙이나 표면의 벗겨짐(peeling) 등의 결합이 발생할 가능성이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서, 건조과정의 문제점을 해소하고 젤캐스팅의 장점을 살리기 위해서는 우선적으로 고농도의 슬립을 제조해야 하며, 이를 통하여 건조시 결합을 최소화하고 보다 치밀한 성형체를 얻어 젤캐스팅법의 본래의 목적인 near net shaping을 달성하여야 한다. 한편, 젤캐스팅용 슬립제조에 대한 ORNL의 보고에 의하면,⁹⁾ 알루미나 분말은 최대 60 vol%의 슬립을, Si_3N_4 분말의 경우는 최대 40 vol%의 슬립을 제조할 수 있었으며, 이들 슬립의 레올로지 특성을 비교해 보면, 40 vol%의 Si_3N_4 슬립 특성은 60 vol% 알루미나 슬립특성과 유사함을 보고하고 있다. 이는 Si_3N_4 분말의 경우 고농도 슬립제조에의 어려움을 단적으로 나타내는 것으로서, Si_3N_4 슬립의 고농

도화 연구에 대한 필요성을 내포하고 있다.

본 연구에서는 Si_3N_4 슬립의 고농도화를 위하여 예비 실험을 통하여 선정된 고분자 전해질 분산제를 슬립에 적용 후 슬립의 점성비교를 행하여 슬립의 고농도화를 추구하고자 한다. 구체적으로는 Si_3N_4 슬립의 고농도화 및 점성특성 제어를 위하여 슬립특성이 좋은 분산제를 선택하고, 모노머와 분산제 양변화가 슬립의 점성특성에 미치는 영향에 대하여 연구하고자 하며, 또한 제어된 슬립으로부터 제조한 성형체의 기계적 특성 및 소결체의 밀도에 대하여 검토하고자 한다.

2. 실험

Si_3N_4 젤캐스팅 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 젤캐스팅 실험에 사용된 질화규소의 조성은 93SN4Y3A(93Si₃N₄-4Y₂O₃-3Al₂O₃; wt%)이었다. 용매/모노머/고분자 전해질 분산제로부터 구성된 예비혼합액을 준비한 후 93SN4Y3A 분말을 가하여 슬립을 제조하였다. 슬립의 점도는 탈포 후 측정하였으며, 개시제와 필요량의 촉매를 혼합한 후 50°C, 30분 중합하여 젤캐스팅 성형체를 제조하였다. 성형체는 건조 후 가공하여 기계적 특성을 측정하였고, 탈지 및 소결하여 소결체를 얻었다.

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,

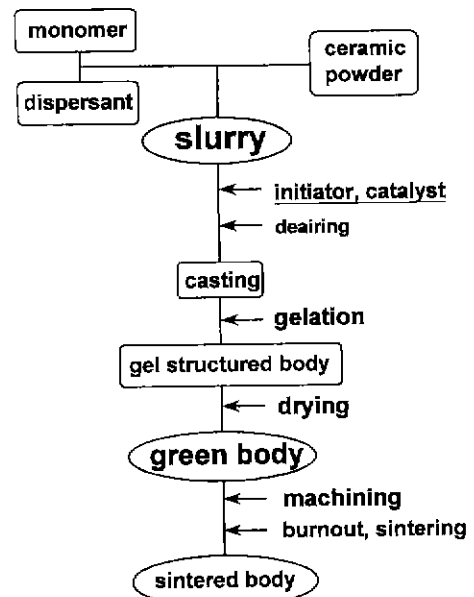


Fig. 1. Blockdiagram of gelcasting.

AES-11C, Japan)를 사용하였다. 분산제로는 PMAA (Darvan-C: polymethacrylic acid, ammonium salt; R. T. Vanderbilt Co. Inc. Norwalk, CT, U.S.A.)와 PAAm (HS5066: poly acrylic acid, amine salt; SANNOPCO KOREA, Korea)를 사용하였으며, 모노머는 acrylamide (시약급, Yakuri, Japan)와 N,N-dimethylene-bis-acrylamide(시약급, Aldrich, U.S.A.)의 혼합물(후자는 가교를 형성하는 3차원 망목구조 형성제; 모노머의 4%), 중합개시제로서 ammonium persulfate(시약급, Kanto, Japan) 촉매로서는 tetramethyl-ethylene-diamine(시약 특급, Aldrich, U.S.A.)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 슬립제조

본 연구에서는 93SN4Y3A 조성을 이용하여 침강법에 의해 현탁액의 분산특성을 검토한 후 분산제, 모노머 등의 유기물 첨가량 조절에 의해 슬립의 고농도화를 추구하였다. 어트리터 밀에서 약 1~2시간 동안 조금씩 분말을 넣어가면서 슬립을 제조하여 최종적으로는 폴리에틸렌 용기를 이용한 불밀에서 유기물의 평형흡착을 위하여 약 18시간 추가 불밀령을 하였다.

2.2.2. 겔화유도시간 확보

중합속도를 보면,¹⁰⁾ 첫 단계에서는 모노머가 고분자로 전환되지만 분자량이 낮은 상태로 아직 겔화가 일어나지 않은 범위이며 점도는 낮다. 본 연구에서는 이 구간을 겔화유도구간이라 부른다. 그러나, 일정 전환율을 넘으면서 자가축진(autoacceleration)에 의해 급격하게 분자량이 커지면서 겔화가 진행하여 점도가 급증하는 현상을 나타낸다. 따라서, 중합반응을 겔캐스팅에 적용하기 위해서는 겔화가 일어나지 않는 단계에서 겔캐스팅을 완료해야 한다. 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작시간으로서 약 20분을 확보하고자 하였으며, 겔화유도시간 조절을 위하여 개시제와 촉매의 양을 필요에 따라 조절하였다. PMAA를 사용한 슬립의 경우 2.5 g/L의 개시제와 0.1 g/L의 촉매를 투입하였고, PAAm을 사용한 경우 0.1~0.5 g/L의 개시제를 투입하였다. 개시제와 촉매는 약 3%로 희석하여 사용하였다.

2.2.3. 건조, 탈지 및 소결

겔캐스팅한 성형체의 건조는 1차 수축이 일어나는 범위에서의 건조는 약 25°C, 90%의 상대습도에서 약 100시간 이상 건조하였으며, 건조한 성형체는 10°C/min의 승온속도로 600°C에서 1시간 burn out한 후, 1760°C에서 3시간 질소 분위기에서 소결하였다.

2.3. 측정

2.3.1. 점도

슬립의 점도는 B형 점도계(Brookfield, DV-II, U.S. A.)를 이용하여 전단속도(shear rate)별로 점도를 측정하였다.

2.3.2. 밀도측정 및 미세구조 관찰

성형체 및 소결체의 밀도는 기하학적 밀도측정법 및 아르키메데스법에 의하여 상대밀도를 측정하였다. 성형체 및 소결체는 SEM으로 미세구조 관찰하였다.

2.3.3. 성형체의 강도 측정

성형체의 기계적 특성을 측정하기 위하여 인스트롱(Instron 1122, USA)을 사용하여, cross head speed는 0.5 mm/min으로 일정한 상태에서 시편의 인장강도와 변형율을 구하고자 시편의 직경방향 압축시험(diametral compression test)을 실시하였다. 시편의 크기는 직경 약 20 mm, 두께는 약 6 mm이었으며, 시편의 인장응력을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma = 2P / (\pi D \cdot t)$$

단, σ : 인장응력, P: 적용 응력, D: 시편의 직경, t: 시편의 두께이다.

3. 결과 및 고찰

세라믹스의 near net shaping을 달성하기 위해서는 겔캐스팅 슬립은 가능한 고농도로 제조되어야 한다. 따라서, 슬립을 제조할 때 필요한 구성 유기물 중 분산제의 종류나 분산제와 모노머의 구성비율을 통하여 입자의 분산조건을 파악하고 슬립의 점성에 미치는 유기물들 사이의 상호작용을 고찰하는 것은 매우 중요하다. 입자의 분산상태에서 첨가된 유기물이 슬립의 점성특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 분산제의 선정과 분산제와 모노머의 구성비율이 슬립의 점성거동에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 하며, 분산제는 PMAA와 PAAm를 사용하였다.

수계 슬립의 분산거동은 각 분말의 표면하전 특성이나 유기물의 흡착특성에 크게 의존한다. 각 분말의 등전점(IEP: isoelectric point)은 Si_3N_4 의 경우¹¹⁾ pH 6.5~7, Al_2O_3 의 경우¹²⁾ 약 pH 8, Y_2O_3 의 경우¹³⁾ 약 pH 8.5~9으로 보고되어 있다. 본 연구에서 제조된 슬립의 pH는 약 9.5~10을 나타냈으며 안정한 분산상태에 도달하기 위해서는 분산제가 다소 필요한 것을 예상할 수 있다. 93SN4Y3A 분말의 침강 안정성은 약 0.03 wt% 이상의 고분자전해질 분산제를 첨가하면 분산 안정성이 나타나기 시작하였다. 슬립 제조시 모노머는 50 g/L, 분산제는 0.3 wt%로 일정하게 하였으며 분산제가 PMAA인 경우 고체입자의 농도변화를 41~46 vol%, PAAm인 경우 43~47 vol%로 하여 슬립의 점성을 조사하고 그 결과를

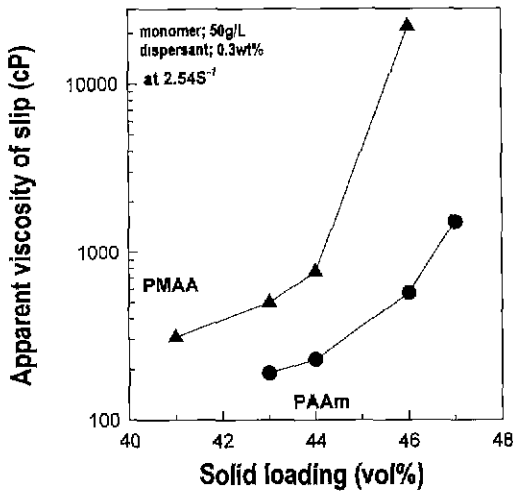


Fig. 2. Apparent viscosity of slip vs. solid loading.

Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 40 vol% 이상의 고농도 슬립은 thixotropy를 나타내어 슬립의 점성은 전단속도 의존성을 나타내므로, 실제의 세라믹공정에 해당하는 전단속도 범위에서 점성을 측정해 주어야 한다. 습식공정에서 슬립주입(pouring)¹⁵⁾의 전단속도 범위는 1~10 S⁻¹에 해당하므로, 본 연구에서는 슬립의 점성은 0.25~25.4 S⁻¹의 전단속도 범위에서 측정하였고, 슬립 점도 비교는 전단속도 2.54 S⁻¹에서 측정한 값을 사용하였다. 제조한 슬립은 PAAm 분산제를 사용한 경우는 PMAA 분산제를 사용한 경우보다 낮은 점도를 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 또한, PAAm 분산제의 경우 46 vol% 슬립을 제조할 때 조성물에 분말을 첨가하지 않은 예비혼합용액의 점도를 측정한 결과, 분산제의 양과 모노머의 양에 관계없이 1~1.5 cP로 나타났으며, 거의 물의 점도에 유사한 수준이었다. 따라서, 슬립의 점도변화는 분말표면에 흡착된 유기물들간의 상호작용에 의하여 나타난 것임을 알 수 있다. 구체적으로는 46 vol% 고체의 농도에서 PMAA 분산제를 사용한 경우 12800 cP, PAAm 분산제를 사용한 경우는 570 cP를 나타내고 있어, PAAm 분산제를 사용한 슬립의 점도가 약 1/20로 낮은 점도를 나타내고 있었다. 이는 분산제의 분자구조에 의한 효과로 볼 수 있으며 추가 연구가 필요한 부분이라고 사료된다.

한편, 실리카 분말을 포함한 메틸메타아크릴레이트(Methyl Methacrylate) 모노머 현탁액에 밀링에 의한 기계적 충격을 가하면 모노머가 활성화되어 중합반응이 진행되는 소위 메카노케미칼 중합반응에 대한 보고가 있다.¹⁴⁾ 따라서, 모노머가 포함된 겔캐스팅 슬립을 제조하기 위하여 일정한 밀링시간을 선택할 필요가 있으며

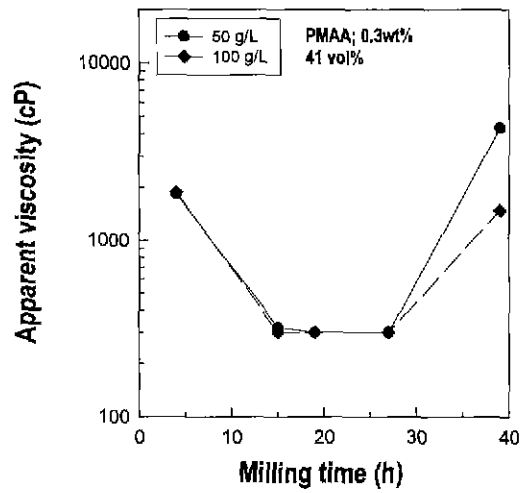


Fig. 3. Apparent viscosity of slip vs. milling time.

로 밀링시간에 따라 슬립의 점도를 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 밀링시간 변화에 대한 슬립의 점성변화는 밀링시간이 15시간 이내에는 점도가 높고, 15~27시간 범위에서는 낮은 점도를 나타내다가 밀링시간이 더욱 증가하면 점도는 다시 높아지고 있다. 이는 밀링시간에 따라 슬립의 분산성이 증대되어 점도가 낮아지면서 일정기간 낮은 점도를 유지하였으나 지나친 밀링은 메카노케미칼 효과에 의해 모노머의 활성화 및 부분적인 중합반응을 유발한 것으로 사료된다. 본 연구에서는 모노머의 활성화 현상이 나타나지 않고 낮은 점성을 유지하는 적정 밀링시간을 약 20시간으로 선택하였다.

이상의 결과를 종합하면, PAAm를 사용한 경우 슬립의 분산특성이 우수한 것을 알 수 있으므로, 본 연구에서는 PAAm을 선택하여 슬립 제조를 진행하였다. 46 vol%의 고체입자 농도에서 PAAm 0~1.0 wt% 범위(0.1, 0.3, 0.5, 1.0 wt%는 분산매 기준으로 2.9, 8.8, 14.7, 29.8 g/L에 해당)와 모노머 0~150 g/L의 범위(25, 50, 100, 150 g/L는 분말기준으로 0.9, 1.7, 3.4, 4.7 wt%에 해당)에 대하여 2.54 S⁻¹의 전단속도에서 슬립의 점성변화를 조사하고 그 결과를 Fig. 4에 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 증가하고 있다. 분산제의 양이 0.3~0.5 wt%에서는 슬립의 점성은 약 2000~6000 cP로 크게 증가하였으며 분산제양이 1.0 wt%에서는 슬립의

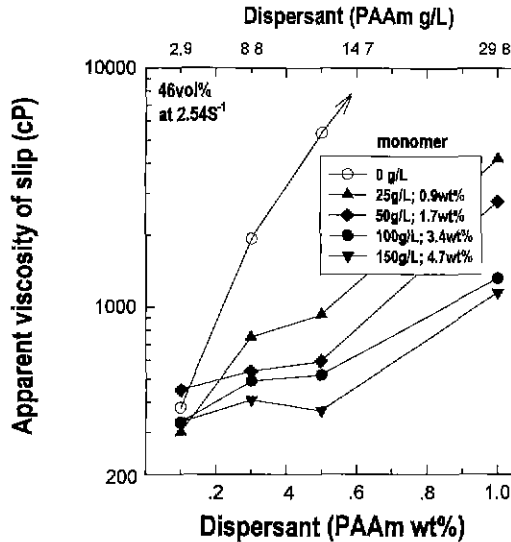


Fig. 4. Apparent viscosity of slip vs. amounts of dispersant and monomer.

제도가 불가능하였다. 그러나, 모노머가 소량 첨가되면서 슬립의 점도는 급격히 감소하였다. 결국, 모노머와 분산제의 비율조절에 의해 슬립의 점도를 낮출 수 있으며, 슬립의 고체입자의 농도를 높이는 방법을 추론할 수 있다. 이는 분산제와 모노머의 경쟁흡착에 의해 생긴 입자간 상호작용의 차이에 의한 것으로 추정되지만 더욱 연구가 진행되어야 할 것이다.

한편, 슬립의 기포제거와 주입성형시 기포의 포획을 방지하기 위하여 슬립의 점성이 문제시되므로 슬립의 점성은 약 1000 cP 이하의 것이 좋을 것으로 사료된다. 따라서, 슬립의 점성이 1000 cP 이하가 되는 영역을 기준으로 하면, 겔캐스팅에 적절한 슬립의 제조범위는 분산제 0.5 wt% 이하, 모노머 25 g/L 이상의 범위인 것을 알 수 있었다.

겔화 완료직후의 성형체는 세라믹입자 사이에 용매를 포함한 상태이고, 건조를 급격히 하면 균열이 발생하므로, 습도를 조절하면서 신중히 건조해야 한다. 건조 초기에는 실온 정도에서 상대습도를 90% 이상 유지하여야 하며, 건조가 진행됨에 따라 서서히 상대습도를 낮추면서 건조할 필요가 있다.⁷⁾ 본 연구에서 겔캐스팅한 성형체의 전형적인 건조 예를 Fig. 5에 나타내었다. 슬립의 조성은 46 vol%, PAAm 0.3 wt%, 모노머 50 g/L이고, 건조수분량은 25 wt%이었다. 중합은 50°C에서 30~120분 유지하였고, 개시제의 양은 0.5 g/L이었다. 성형체의 형태는 사각형태(약 90×55×15 mm)와 원기둥형태(약 25φ×90 mm)를 취했으며, R.H. 90% 정도에서 상온건조를 실시하였다. 사각형과 원기둥형 시료의 건

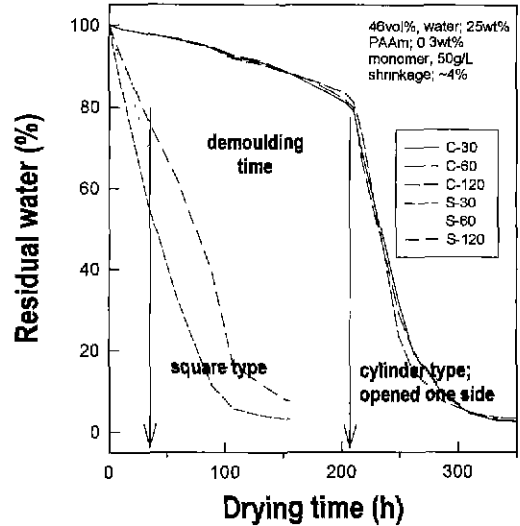


Fig. 5. Residual water of green body vs. drying time.

조 단면적당 건조될 수분량은 각각 약 0.75 g/cm²과 4.5 g/cm²이었으며, 시편의 건조 깊이는 약 15 mm와 약 90 mm이었다. 결과적으로 사각형 시편은 건조표면적이 크고 건조되는 시료의 깊이도 낮으므로 원기둥형태의 시편보다 훨씬 빠른 속도로 건조되고 있음을 볼 수 있다. 완전히 탈형이 가능한 시간도 사각형 시편은 약 40시간, 원기둥 시편은 약 200시간이 경과한 후 가능하였다. 탈형 후 원기둥형 시편은 건조 표면적이 크게 증가(건조될 수분량; 약 0.3 g/cm²)하므로 건조속도는 사각형태 시편의 것파 비슷하였다. 원통형 시편의 건조는 사각형 시편의 경우와 비교하면 탈형에 소요되는 시간만큼 건조시간이 지연되는 것을 알 수 있었다.

한편, 건조된 성형체의 유기물 함유량 검사를 위하여 원통시편의 깊이방향으로 3부분 샘플링하여 열중량분석을 행한 결과, 각각의 시편은 슬립 제조시 첨가한 이론치의 값을 나타내어 시편내의 유기물은 균일한 분포를 유지하고 있음을 확인할 수 있었으며, 첨가된 유기물은 약 500°C에서 열분해되어 탈지성이 매우 양호함을 알 수 있었다. 슬립의 고체농도 변화에 의해 제조된 겔캐스팅 성형체의 상대밀도를 Fig. 6에 나타낸 것이다. 열분석 결과로부터 탈지된 유기물의 함량은 투입량과 거의 일치하였으므로, 모든 성형체의 상대밀도는 유기물을 제외하고 순수한 무기물만의 상대밀도로 비교하고자 하였다. 모노머 50 g/L와 분산제 0.3 wt%인 슬립에서 고체농도가 높아질수록 분산제의 종류에 관계없이 겔캐스팅 성형체의 상대밀도는 증가하는 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있다. PMAA 분산제를 사용한 슬립의 경우 성형체의 상대밀도는 48.3~51%를 나타내고, PAAm 분산제

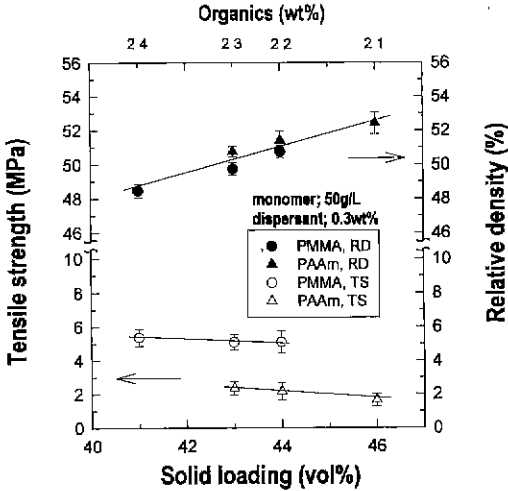


Fig. 6. Tensile strength and relative density vs. solid loading.

를 사용한 슬립의 경우 성형체의 상대밀도는 50.5~52.5%를 나타내고 있었다. 결국, 성형체의 밀도를 증진시키기 위하여 슬립의 고농도화가 매우 중요함을 알 수 있었다.

젤캐스팅 성형체의 기계적 특성은 전체적으로 슬립 중 고체의 농도변화에 대하여 인장강도와 변형율은 그다지 크게 변하지 않았다. 그러나, PMAA를 사용한 성형체(개시제; 2.5 g/L 촉매; 0.1 g/L 투입)의 인장강도와 변형율은 각각 약 5 MPa와 3.5%로 나타났고 PAAm을 사용한 경우(개시제; 0.1~0.5 g/L 투입)는 약 2.5 MPa와 약 2%의 변형율을 나타내었다. 이는 슬립을 구성하는 유기물 조성, 특히 모노머의 농도와 투입한 개시제의 양은 아크릴아마이드 중합반응의 고분자 전환율과 중합율(분자량; $R_p \propto [M][I]^{1/2}$, $[M]$; 모노머의 농도, $[I]$; 개시제의 농도)에 영향을 주고 이는 젤캐스팅 성형체의 기계적 특성과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.¹⁰⁾ 결국, 젤캐스팅이 가능할 수 있는 최소한의 겔화유도시간 배려에 의해 투입 개시제의 양이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

0.3 wt% PAAm을 사용한 46 vol%의 경우 성형체의 기계적 특성이 낮게 나타난 것을 고려하여, 모노머의 농도를 50~200 g/L로 변화시켜 성형체의 기계적 특성을 조사한 결과 Fig. 7과 같이 모노머의 농도가 증가할수록 성형체의 변형율은 직선적으로 2~5%까지 증가하였고, 인장강도 역시 2~9 MPa로 크게 증가하여 모노머의 농도가 약 125 g/L부터는 약 8 MPa로 포화되었다.

46 vol%의 고체농도, 150 g/L에서 PAAm 분산제의 농도를 Si_3N_4 분말에 대하여 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 wt% 변화함에 따라 인장강도와 변형율의 변화를 연속적으로

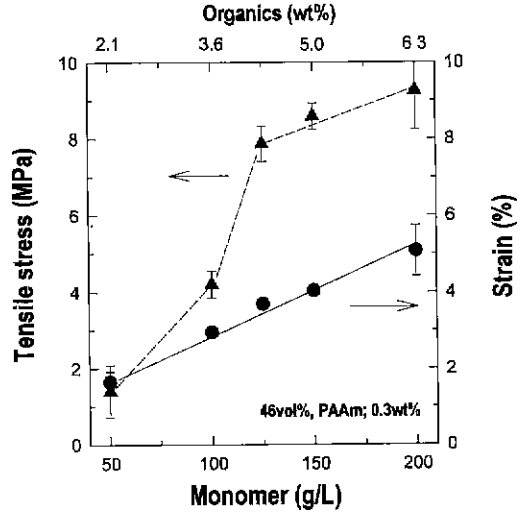
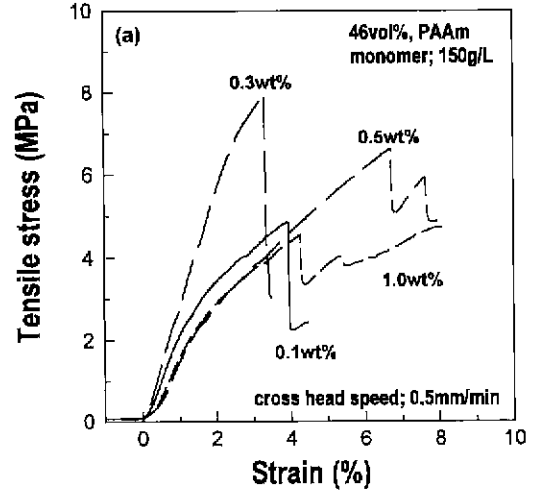


Fig. 7. Tensile stress and strain of green body vs. monomer concentration.

추적한 것을 Fig. 8에 나타내었고 시편의 파괴형태를 같이 나타내었다. PAAm 분산제의 농도를 변화시키에 따



(b) Fracture shape; PAAm; 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%, 1.0wt%

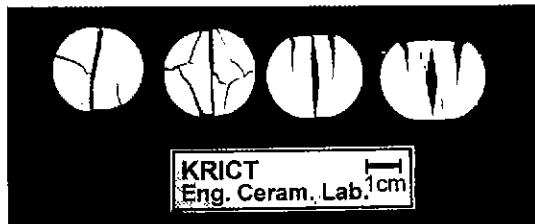


Fig. 8. Mechanical property (a) and fracture shape (b) of green body.

라 인장강도는 약 5~8 MPa, 변형율은 약 3~7% 변화하였다. 파괴시편의 모양은 변형율이 적고 인장강도가 큰 PAAm 0.1~0.3 wt%인 시편은 작은 조각의 형태로

나타나고, 변형율이 큰 PAAm 0.5~1.0 wt%인 시편은 조각보다는 크랙의 형태로 나타나고 있었다. 이 중 0.5 wt% 분산제를 사용한 슬랩으로부터 제조한 성형체는 약 6.5 MPa의 큰 인장강도와 약 7%의 가장 큰 변형율을 나타내고 있었다. 이 조성에서 제조한 겔캐스팅 성형체의 가공시편을 Fig. 9에 나타내었고, 가공상태가 양호한 것을 볼 수 있었다. 한편, 본 연구에서 겔캐스팅 성형체의 가공은 시편의 인장강도가 약 3 MPa 이상이면 가능하다고 판단되었다.

겔캐스팅 성형체와 소결체의 상대밀도를 측정하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 소결전 겔캐스팅 성형체의 상대밀도는 약 53%였으며 이들을 600°C 1시간에서 burn out한 후 1760°C, 3시간 질소 분위기에서 상압 소결하였다. 소결체의 상대밀도는 약 98.5 wt%의 범위를 나타내어 양호한 상태이었다. 또한, 겔캐스팅 성형체 및 소결체의 과단면의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 성형체의 치밀한 미세구조로 인하여 소결 후에도 소결성이 양호한 것을 알 수 있었다.

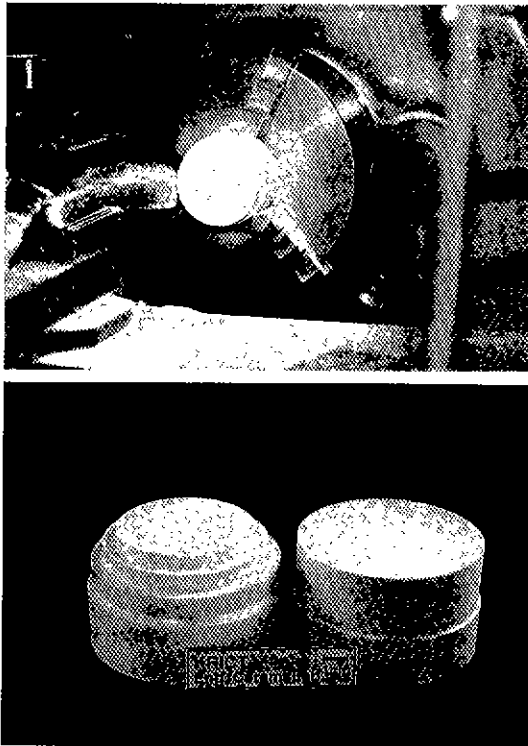


Fig. 9. Photographs of machined-gelcast body (PAAm: 0.5 wt%, monomer: 150 g/L).

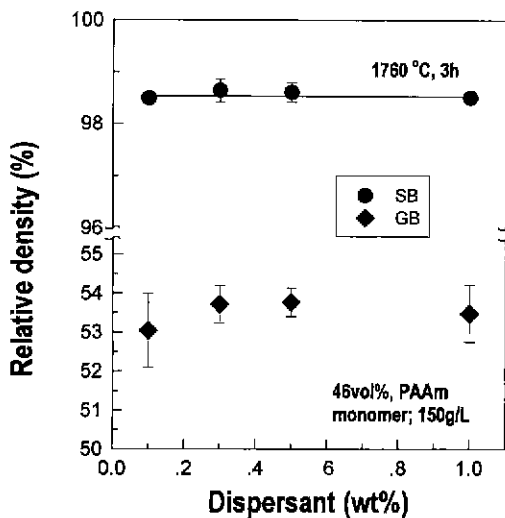


Fig. 10. Relative densities of green and sintered body vs. amount of dispersant.

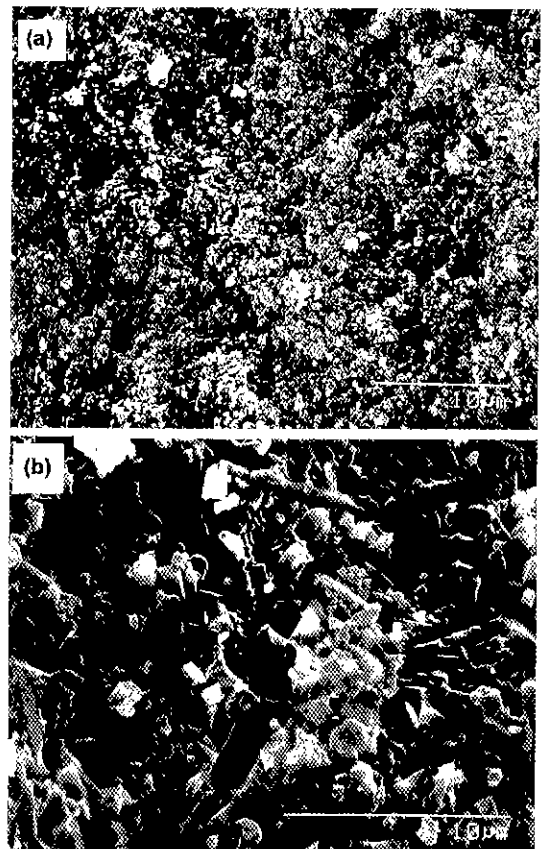


Fig. 11. SEM photographs of green body (a) and sintered body (b).

4. 결 론

본 연구는 아크릴아마이드 모노머의 중합반응을 이용한 Si_3N_4 겔캐스팅 공정 제어에 관한 것으로서, 첨가한 유기물 조성이 슬립의 점성특성, 성형체의 밀도 및 기계적 특성, 그리고 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAAm 분산제 0.5 wt% 이하, 모노머 25 g/L 이상의 범위에서 점도가 1000 cP 이하인 46 vol% 슬립의 제조가 가능하였으며, PAAm 0.3 wt% 분산제, 150 g/L 모노머에서 제조한 46 vol% Si_3N_4 슬립의 점도는 약 350 cP를 나타내었다.

2. 46 vol% 슬립(0.3 wt% PAAm)으로 제조한 성형체의 기계적 강도는 모노머의 농도에 크게 의존하였으며, 모노머 50~200 g/L 범위에서 인장강도는 2~9 MPa 변형율은 2~5%의 범위에서 크게 증가하였다. 또한, 겔캐스팅 성형체는 약 3 MPa 이상의 강도를 갖게되면 기계적 가공성이 우수함을 확인하였다.

3. 성형체의 밀도는 Si_3N_4 슬립의 농도에 크게 의존하였으며, 이를 1760°C, 3시간 질소 분위기에서 상압소결하면 약 98.5%의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

- 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).
- 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).
- O. O. Omatete, A. C. Young and M. A. Janney, "Investigation of Dilute Gelcasting Alumina Suspensions," *Ceram. Trans.*, **12**, 537-544 (1990).
- M. A. Janney, "Method for Molding Ceramic Powders," U.S. Pat. No. 4894194 (1990).
- M. A. Janney and O. O. Omatete, "Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gel Casting," U.S. Pat. No. 5028362 (1991).
- M. A. Janney and O. O. Omatete, "Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gel Casting Process," U.S. Pat. No. 5145908 (1992).
- O. O. Omatete, "Drying of Gelcast Ceramics," *Ceramic Transaction Series*, **26**, 101-107 (1992).
- M. Takahashi and H. Unuma, "Gelcasting," *Ceramics, Jap.*, **32**(2) 102-105 (1997).
- O. O. Omatete and A. Bleier, "Tailoring Suspension Flow for the Gelcasting of Oxide and Nonoxide Ceramics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346** (Better Ceramics through Chemistry IV), 357-63 (1994).
- G. Odian, "Principles of Polymerization," 3rd ed., Chp. 3. Radical Chain Polymerization, pp. 198-334, John Wiley & Sons, Inc. (1991).
- V. A. Hackley, R. Premachandran and S. G. Malghan, "Surface Chemical Interactions of Si_3N_4 with Polyelectrolyte Deflocculants," *Key Eng. Mat.*, **89-91**, 679-682 (1994).
- M. A. Blesa, P. J. Morando and A. E. Regazzoni, "Chemical Dissolution of Metal Oxides," pp. 127-186, CRC Press, London, 1994.
- M. Yasrebi, M. Z. Moroz, W. Kemp and D. H. Sturgis, "Role of Particle Dissolution in the Stability of Binary Ytria-Silica Colloidal Suspensions," *J. Am. Soc.*, **79**(5), 1223-27 (1996).
- M. Hasegawa, M. sato, S. Sakuyama and M. Kimata, "The Mechanochemical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by the Grinding of Quartz and Quartz Glass," *J. Soc Powder Technol.*, Japan, **34**, 10-16 (1997).
- J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," Chap. 15, Rheological Behavior of Slurries and Pastes, pp. 227-252, John Wiley & Sons (1988).