

Gelcasting을 이용한 Mullite 세라믹스의 제조

최 연 규

한국과학기술원 재료계면공학연구센터
(1999년 6월 4일 접수)

Fabrication of Complex-shaped Mullite Ceramics by Gelcasting

Yeon Gyu Choi

Center for Interface Science and Engineering of Materials, Korea Advanced Institute of Science
and Technology, Chungnam, Taejeon 305-701, Korea

(Received June 4, 1999)

초 록

겔캐스팅(Gelcasting)을 통하여 복잡한 형상의 mullite 세라믹스를 제조하기 위한 새로운 방법을 연구하였다. 상용의 mullite 분말과 결합제로서 보헤마이트졸과 실리카졸로 혼합된 서스펜션을 electrosteric 방법으로 안정화시켰다. 서스펜션을 안정화시키기 위한 분산제로는 ammonium polymethacrylate을 사용하였다. 안정화시킨 서스펜션을 몰드에 부어 상온에서 겔화시킨 후 30°C, 98% 상대습도 분위기 하에서 건조시켜 성형체를 제조하였다. 건조된 성형체에는 균열이 발생하지 않았다. 1650°C에서 2시간 동안 상압소결하여 이룬 밀도의 98%인 소결체를 제조하였다. 소결체의 Vickers 경도는 11.0 GPa이고 4점 휨임강도는 150 MPa로서 상용의 mullite와 유사한 기계적 성질을 나타내었다.

ABSTRACT

A new technique to fabricate complex-shaped mullite has been developed through gelcasting without organic binder. The suspension of a commercial mullite powder and boehmite-SiO₂ sol as binder was electrosterically stabilized. Ammonium polymethacrylate was employed as a dispersant for the electrosteric stabilization. Complex-shaped bodies were made through casting and gelation at room temperature. The green bodies were dried at a temperature of 30°C and relative humidity of 98% without crack development. The dried bodies were then pressureless-sintered at 1650°C for 2 h to get a relative density of 98%. The Vickers hardness and 4-point flexural strength of sintered parts were 11.0 GPa and 150 MPa, respectively, which are similar to those of commercially available sintered mullite.

Key words : Sol-Gel, Stabilization, Dispersion, Viscosity, Mullite, Gelcasting

1. 서 론

Mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)는 Al₂O₃-SiO₂계의 화합물 중에서 가장 안정하게 존재하는 물질로서 높은 용융점(1800°C), 높은 크리프(creep)저항성, 낮은 열팽창·열전도율, 내침식성 및 우수한 전기 절연성 등 우수한 물성을 갖고 있다. 이에 따라 최근에는 mullite를 구조 및 기능성 세라믹스로서 이용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 특히 내마모 기계부품인 로울러나 체인 벨트, 고온 내열 부품인 노심판, 도가니, 보호관과 단열용 부재, 열 교환기 및 전기 절연 부품 재료 등으로 이용되고 있다.

Mullite의 우수한 기계적 성질에도 불구하고 다른 세라믹 재료와 마찬가지로, 구조재료로서 자동차 부품 등에 잘 적용하지 못하는 이유는 turbine rotor와 같이 복잡한

형상을 가진 제품의 제조가 용이하지 않기 때문이다. 기존의 성형법인 상압소결, 고온가압소결(HIP, HIP) 또는 니장주입(slip casting)으로는 단순한 형상의 제품을 생산할 수 있다. 이 방법으로 복잡한 형상을 가진 제품을 제조하기 위해서는 소결체를 정밀 가공하여야 하는데 가공이 쉽지 않고, 또한 가공할 때 발생하는 기계적 손상이 제품의 물성에 부정적인 영향을 미치기 때문에 복잡한 형상을 가진 제품의 제조에 적합하지 않다. 반면에 사출 성형(injection moulding)법은 복잡한 형상의 제품을 제조할 수 있지만, 제조 공정이 길고 생산비용이 비싼 단점이 있다.

Omatec등^{1,5)}은 최근 입자 응집체의 제거와 균일한 성형체의 미세구조를 구현할 수 있는 새로운 성형 방법으로서 서스펜션(suspension)을 이용한 겔캐스팅방법을 개발하였다. 겔캐스팅법으로는 안정화시킨 서스펜션을 복

잡한 형태를 갖춘 몰드에 직접 부어 복잡한 형상의 제품을 제조할 수 있다. Omatete등은 이 방법으로 Al_2O_3 ,^{1,2,5} Si_3N_4 ,³ SiC ,⁶ $Al_2O_3-ZrO_2$ ⁷ 등의 세라믹스 제품을 제조하였는데, 이 때의 소결온도는 기존의 알려진 소결온도 보다 약 100°C 낮았다. 그럼에도 불구하고 동일한 높은 소결밀도를 나타내었다. 즉 겔캐스팅법으로 복잡한 형상의 제품을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 소결온도 보다 더 낮은 소결온도에서 높은 소결밀도를 나타내는 제품을 생산할 수 있는 장점이 있다. 다만 Omatete등은 성형체를 제조하기 위해서 유기 결합제(organic binder)를 사용하였기 때문에, 유기 결합제를 제거하기 위해서 성형체는 소결전에 반드시 하소하여야 한다. 그러나 하소할 때에는 유기물의 배출로 인해 성형체에 미세균열이 형성될 수 있고 또한 유해한 가스가 발생할 수 있다.

본 연구에서는 유기 결합제 사용에 따른 기존의 겔캐스팅법의 단점을 극복하기 위하여 겔캐스팅법을 이용하여 치밀한 mullite를 제조할 수 있는 방법을 찾고 제조된 mullite의 특성을 평가하고자 한다. 결합제로서 비표면적(BET)이 큰 나노 크기의 분말을 함유한 mullite 전구체(precursor), 즉 보헤마이트졸(boehmite sol)-실리카졸(SiO_2 sol)로 혼합된 졸(sol)을 사용하였다

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구에서는 M72(VAW, Germany)와 SA193CR (Baikowski, France) mullite 분말을 출발원료로 사용하였다. 두 분말의 평균입도는 각각 6.2 μm (M72), 1.52 μm (SA193CR) 이며, 이는 비교적 조대하여 상압소결로는 치밀한 소결체를 제조할 수 없다. 따라서 소결성을 증진시키기 위하여 isopropanol을 용매로 하여 Al_2O_3 불과 ZrO_2 jar를 이용하여 attrition milling으로 각각 24시간(M72), 8시간(SA193CR) 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 oven에서 isopropanol을 증발 건조시키고 45mesh와 100mesh로 과립화한 후 평균입도를 측정하였고 화학성분을 분석하였다.

2.2. 결합제(binder phase)와 서스펜션 제조 및 성형

결합제는 mullite의 이론조성인 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($Al_2O_3 : SiO_2 = 71.8 \cdot 28.2$ wt%)가 되도록 5 wt%인 보헤마이트졸과 5 wt%인 실리카졸을 혼합하였다. 5 wt% 보헤마이트졸을 제조하기 위해 증류수 124.07 ml에 보헤마이트분말(Condea, Germany) 6.53g을 분산시키고 졸을 안정화시키기 위하여 질산을 첨가해 졸의 pH 값이 2~3 사이가 되도록 하였다. 이 졸을 환류냉각기가 부착되어 있는 반응기에 넣고 110°C로 유지된 기름중탕속에 잠기게 한 다

음 4시간 동안 격렬히 교반하였다. 교반중에도 pH 값이 2~3 사이에 고정되도록 질산을 첨가하였고 냉각후 이 좋은 자력교반기를 이용하여 계속해서 교반하였다. 실리카졸은 SiO_2 가 30 wt% 함유된 Ludox SM(Du Pont, USA)을 증류수를 첨가해 5 wt%로 희석하였으며 pH 값이 2가 되도록 질산을 첨가하였다. 제조된 실리카졸을 열처리한 후 mullite 조성이 되도록 교반하고 있는 보헤마이트졸에 화학양론적으로 혼합하여 겔캐스팅에 필요한 결합제를 제조하였다. 결합제에 분말을 분산시켜 서스펜션을 만들 수 있는데 이 때 만든 서스펜션을 안정화시켜야 한다. 따라서 본 연구에서는 두가지 방법으로 서스펜션을 안정화시켰다. 첫 번째로 정전기적 안정화(electrostatic stability)법으로 서스펜션을 안정화시키기 위해서는 50 vol%에 해당하는 칭량된 mullite 분말을 pH 값이 2로 고정된 30 ml 결합제에 서서히 분산시켰다. 분산시키는 중에도 pH 값이 일정하게 2~3을 유지하도록 질산을 첨가하였다. 두 번째로 electrostatic stability법으로 서스펜션을 안정화시킬 수 있는데 이 경우 먼저 1 wt%의 분산제(dispersion, Darvan C)를 결합제에 용해시킨 후 칭량된 양의 분말을 분산시켜 서스펜션을 만들었다. 이 두가지 방법으로 안정화시킨 서스펜션은 진공 히에서 기포를 제거한 후 복잡한 형태를 갖춘 몰드에 부었다. 상온에서 겔화시킨 후 온도와 습도를 동시에 조절할 수 있는 oven에서 300°C, 98% 상대습도 분위기에서 건조하여 성형체를 제조하였다. 성형체는 1650°C에서 2시간 동안 상압소결하였다.

2.3. 분석 및 측정

2.3.1 입자크기 분석

보헤마이트분말 및 실리카분말의 평균 입자크기와 분쇄시간에 따른 mullite분말의 평균입도 변화를 레이저를 이용한 입도분석기 UPA(Ultrafine Particle Analyser, Grunn, Germany)로 측정하였다. 입자크기를 측정하기 위해서는 각각 1 wt%의 안정화된 서스펜션(stable suspension)을 사용하였다.

2.3.2 X-선 회절분석

합성된 보헤마이트-실리카 건조겔 분말의 열처리온도에 따른 결정상(crystallization)의 변화를 관찰하기 위해 1000°C~1400°C에서 각각 열처리한 건조겔 분말과 mullite의 출발분말을 X-선 회절분석기(D-500, Siemens, Germany)로 $CuK \alpha$, 40 kV-20 mA, Scan speed 2°/min 조건하에 회절각(2 θ) 20~70° 범위에서 분석하였다.

2.3.3 비표면적 측정

비표면적을 측정하기 위해서는 분쇄한 각각의 mullite 분말을 120°C에서 2시간동안 건조한 후 BET(Brunauer-Emmet-Teller) 방법으로 측정하였다.

2.3.4. Zeta-Potential 측정

Microelectrophoresis법을 이용한 Zetasizer 4(Malvern Instruments, Germany)에서 분말의 표면전하를 측정하였다. 제타 전위 측정을 위해 0.1 wt%의 수용성 서스펜션을 만들어서 암모니아로 pH 값이 10.5가 되도록 고정시킨 후 측정을 시작하였으며 측정 중에는 pH 값이 점진적으로 2가 되도록 염산을 적정하였다.

2.3.5. 점도(Viscosity) 측정

보헤마이트졸(boehmite sol)-실리카졸(SiO₂ sol)로 혼합된 결합제와 서스펜션의 점도는 회전점도계(Physica, Germany)를 이용하여 0~1000s⁻¹ 범위의 전단속도로 측정하였다.

2.3.6. 경도와 강도 측정

기계적 성질을 측정하기 위해 시편을 3×4×45 mm이 되도록 절단한 후 각각 30, 15, 6, 9, 3, 1 μm의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 연마하였고 각 시편의 모서리도 연마를 함으로서 미소결함에 의한 강도저하요소를 제거하였다. Vickers 경도계를 이용하여 하중 0.5 kg, 시간 10s에서 생긴 압흔으로 경도를 측정하였고 만능시험기(Zwick, Germany)를 이용하여 4점 꺾임강도를 측정하였다. 상부 지지 점간 거리 20 mm, 하부 지지 점간 거리 40 mm인 치구를 이용하여 0.1 mm/min의 크로스헤드 속도로 측정하였다. 이 때 사용한 시편은 각각 15개였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발분말

Mullite 분말 M72와 SA193CR의 평균입도는 비교적 조대하여 attrition milling으로 분쇄하였다. Fig. 1은 분쇄시간에 따른 mullite 분말의 입자크기의 변화를 나타낸다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 M72 분말의 경우 분쇄시간이 5시간 경과할 때까지는 급격히 입자크기가 감소하였으며, 12시간 경과되면 입자들의 평균크기는 약 1.78 μm, 24시간이 경과되면 약 0.65 μm로 감소하였다. 반면에, SA193CR 분말의 경우에는 출발분말의 평균입도가 상대적으로 M72 분말보다 작아 8시간 분쇄한 후 입자들의 평균입도가 0.62 μm가 되었다. M72 분말의 비표면적은 분쇄하기 전 1.52 m²/g에서 24시간 분쇄한 후 11.83 m²/g로 증가하였으며 SA193CR 분말의 경우 분쇄하기 전 3.51 m²/g에서 8시간 분쇄한 후 11.23 m²/g로 증가하였다. 본 연구에서는 두 가지 분말이 유사한 크기가 되도록 M72 분말과 SA193CR 분말을 각각 24시간, 8시간 동안 분쇄한 분말을 사용하였다. Table 1에 각각 24시간, 8시간 동안 분쇄한 분말의 화학조성을 유도플라즈마분광분석(ICP/AES)으로 측정하여 나타내었다. 각 분말의 Al₂O₃조성이 mullite의 화학양론적(Al₂O₃:SiO₂=

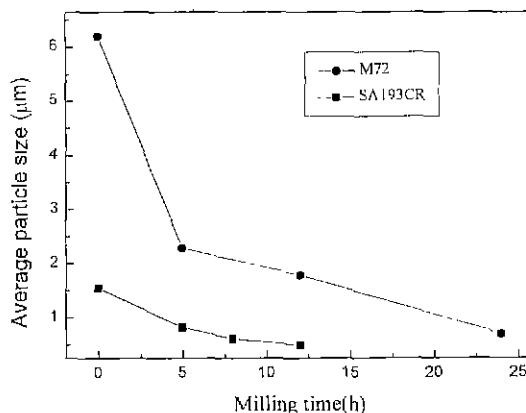


Fig. 1. Reduction in average particle size with attrition milling time.

Table 1. Chemical Composition of Mullite Powders after Attrition Milling

Materials	M72	SA193CR
Composition(wt%)		
Al ₂ O ₃	74.0	72.5
SiO ₂	25.4	26.3
Fe ₂ O ₃	<0.3	<0.03
Na ₂ O	<0.2	<0.12
K ₂ O	<0.4	
CaO	<0.05	<0.05
MgO	<0.04	
TiO ₂	<0.1	

71.8:28.2 wt%)인 비율보다는 높지만 상태도에서 나타난 Al₂O₃조성의(71.8~74 wt%) 범위 내에 있는 것을 알 수 있다. Mullite의 결정상을 조사하기 위해 분쇄한 각각의 분말을 XRD로 분석하였다. Fig. 2에서 보는 것처럼 대부분의 회절피크는 mullite 결정상의 피크와 일치하였다. 그러나 SA193CR 분말의 경우 그림에서 보는 바와 같이 cristobalite와 corundum의 회절피크로 나타나, 이 분말에는 미세한 양의 cristobalite와 corundum이 포함되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 결합제(Binder phase)의 제조와 특성

본 연구에서는 수용성의 무기결합제(inorganic binder)를 이용하는 겔캐스팅법을 사용하므로, 이 무기결합제가 출발분말과 혼합한 후 소결할 때 mullite의 결정상을 나타내야한다. 따라서 이에 적합한 결합제를 mullite 전구체(precursor)에서 선택해야만 한다. Ismail등⁸과 Kindl등⁹에 의하면, 나노크기의 보헤마이트 분말을 물에 분산시

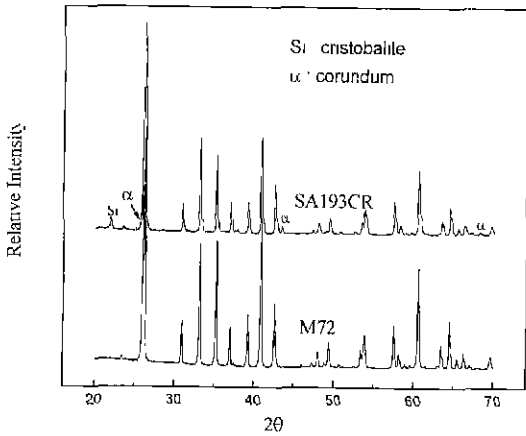


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of mullite powders M72 and SA193CR.

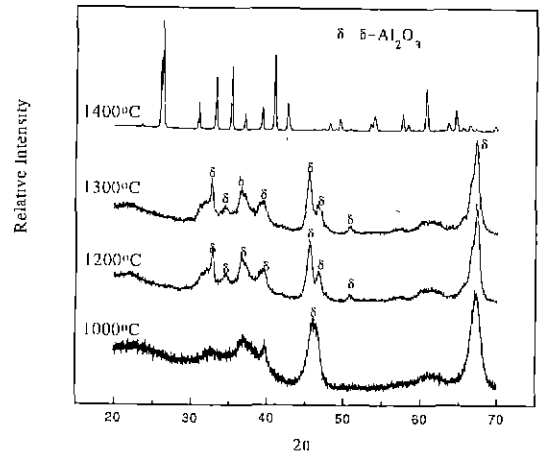


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of mullite gel heat-treated at various temperatures for 1h.

켜 만들 수 있는 보헤마이트졸과 수용성인 실리카졸을 열처리 후 mullite 결정상이 되도록 화학양론적으로 혼합함으로써 mullite의 전구체를 만들 수 있을 뿐만 아니라 또한 이 mullite 전구체로 제조한 mullite 분말은 다른 전구체로 제조한 mullite 분말보다 더 우수한 소결성을 보여준다. 본 연구에서는 이들의 연구 결과를 고려하여 보헤마이트졸과 실리카졸을 열처리 후 mullite 결정상이 되도록 화학양론적으로 혼합한 졸을 결합제로 선택하였다.

본 연구에서 선택한 mullite 전구체의 특성을 조사하기 위해 Huling과 Messing¹⁰⁾이 사용한 졸-겔법을 이용하여 mullite 분말을 제조하였다. 즉 20 wt%의 보헤마이트졸(평균입도=34 nm)과 20 wt%의 실리카졸(평균입도=7 nm)을 혼합하여 mullite겔을 만들었고, 온도에 따른 mullite 결정상을 조사하기 위해 이 겔을 1000°C와 1400°C 사이에서 1시간 동안 열처리한 후 XRD로 분석하였다. Fig. 3은 그 결과로서 1300°C까지는 δ-Al₂O₃상과 비정질 SiO₂상이 존재하고 있으나 1400°C의 열처리 온도에서는 mullite 단일 상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Ismail등⁸⁾과 Kindl등⁹⁾의 결과와 같다. 즉 보헤마이트졸과 실리카졸을 혼합한 졸로 제조한 mullite겔 분말은 1400°C에서 열처리한 후 mullite 결정상을 보여주었기 때문에 본 연구를 위한 결합제로서 적합한 것을 알 수 있다. 본 연구에서 선택한 결합제인 mullite 전구체는 겔 캐스팅 공정을 위해 다음의 조건들을 만족시켜야 한다.

- 1) 결합제는 낮은 점도를 나타낼 것
- 2) 50 vol%의 분말이 결합제에 분산하여 안정화된 서스펜션을 제조할 수 있을 것
- 3) 겔화 상태를 조절할 수 있을 것

이 요구조건을 만족시키기 위해서는 먼저 안정화된 결합제를 제조해야 한다. 따라서 결합제로 선택한 보헤마

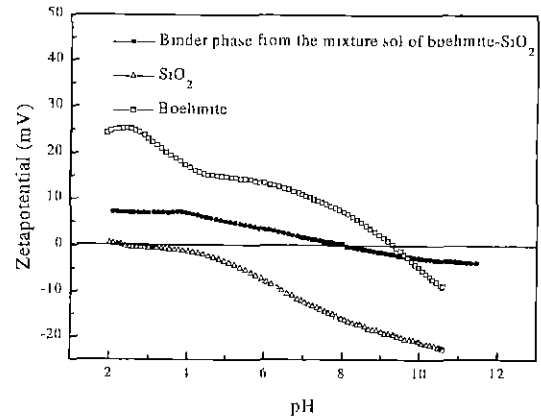


Fig. 4. Zetapotentials of boehmite-SiO₂ binder, boehmite sol and SiO₂ sol.

이트졸과 실리카졸을 혼합한 졸의 안정화를 시킬 수 있는 최적의 pH 범위를 선택하기 위해 혼합한 졸의 제타전위를 측정하였다. 비교하기 위하여 순수한 보헤마이트졸과 실리카졸의 제타전위도 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 예상했던 것처럼 결합제의 제타전위는 보헤마이트졸과 실리카졸의 사이에 놓여있고 결합제로 선택한 혼합한 졸의 등전점(isoelectric point, iep)의 pH 값은 8.2이다. 혼합한 졸은 pH 값 2~3에서 최고의 제타전위를 나타내었기 때문에 이 pH 값 범위 내에서 결합제를 안정화시킬 수 있다. 결합제의 안정화된 상태를 조사하기 위해 pH 값을 2~11까지 변화시킨 각각의 5 wt% 결합제를 제조한 후 회전점도계를 이용하여 점도를 측정하였다. Fig 5는 pH 값에 따른 점도를 나타낸 것이다. pH 값이 1.8인 결합제의 점도는 shear rate에 관계없이 가장 낮고 일정한 점도를 나타내는 Newtonian 거동을 보여준

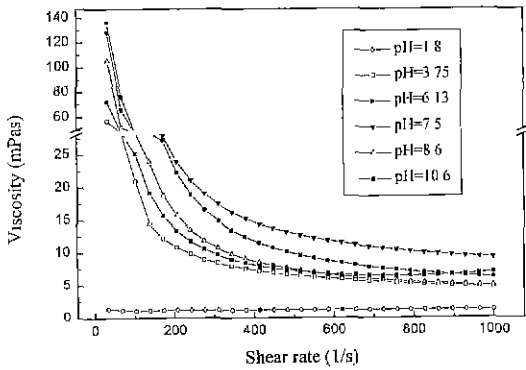


Fig. 5. Effect of pH on the viscosity of 5 wt.% boehmite-SiO₂ binder.

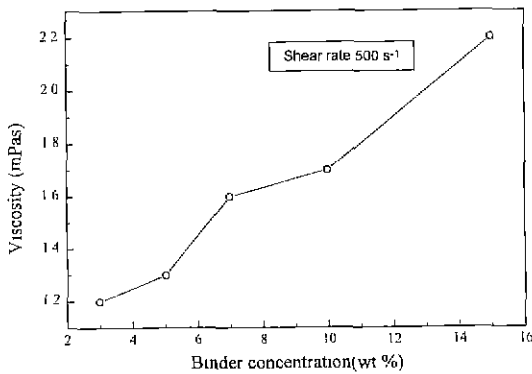


Fig. 6. Effect of binder concentration on the viscosity of 5 wt% boehmite-SiO₂ binder at pH 2.

반면에 pH 값이 1.8 이상인 경우에는 shear rate가 증가할수록 점도는 감소하는 pseudoplastic 거동을 나타내었다. 이 결과를 통해서 pH 값이 2로 고정된 결합제는 높은 분산율을 보여 가장 낮은 점도를 나타내는 것을 알 수 있다. 다음에는 pH 값을 2로 고정하고 결합제의 농도 변화에 따른 점도를 측정하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼 결합제의 농도가 높을수록 점도는 증가하는 경향을 보였다. 그 이유는 결합제의 농도가 높을수록 분말 입자 사이의 간격이 가까워져서 입자 사이에 작용하는 반 데르 발스 인력(Van der Waals attraction)이 증가하기 때문이다. 따라서 본 연구에 적합한 최적의 결합제 농도는 pH 값을 2로 고정된 결합제에 mullite 분말을 분산시켜 서스펜션을 제조한 후 점도, 성형체의 밀도 등 여러 가지 특성을 조사하여 결정할 수 있다.

3.3. 서스펜션의 제조와 특성

겔캐스팅을 통한 우수한 품질 즉 높은 밀도, 작은 기공크기 및 좁은 기공 분포도를 나타내는 제품을 생산하

기 위해서는 가능하면 결합제에 다량(≈ 50 vol% 이상)의 mullite 분말이 분산되고 또한 입자의 응집(flocculation)과 침전(sedimentation)없이 겔화가 일어나는 서스펜션이 필요하다. 즉 서스펜션의 안정화가 중요한 요소이다. 서스펜션은 제타전위를 이용한 정전기적(electrostatic) 메커니즘과 다전해질(polyelectrolyte)을 이용한 electrosteric 메커니즘에 의해서 안정화시킬 수 있다. 정전기적으로 서스펜션을 안정화시키기 위해서는 mullite 분말과 결합제의 제타전위를 측정하여야 한다. Fig. 7에 M72와 SA193CR mullite 분말에 대해 측정한 제타전위를 나타내었다. 두 종류의 mullite 분말도 결합제의 제타전위와 같이 pH 2~3에서 가장 높은 제타전위 값을 나타내었다. 따라서 pH 2~3에서는 결합제뿐만 아니라 mullite 분말도 가장 높은 값을 나타내었기 때문에 pH 2~3 범위에서 서스펜션을 안정화시켰다. 우선 먼저 겔캐스팅을 위한 최적의 결합제 농도를 조사하기 위해 3 wt%, 5 wt%와 10 wt%의 결합제에 mullite 분말 M72를 분산시켜 서스펜션을 제조한 후 점도, 분산시킬 수 있는 분말의 최대 양과 성형체의 밀도를 측정하였다. 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 실험을 통해서 5 wt% 결합제로 제조한 서스펜션의 점도는 캐스팅할 수 있을 정도로 낮을 뿐만 아니라 이 서스펜션으로 제조한 성형체는 가장 높은 성형

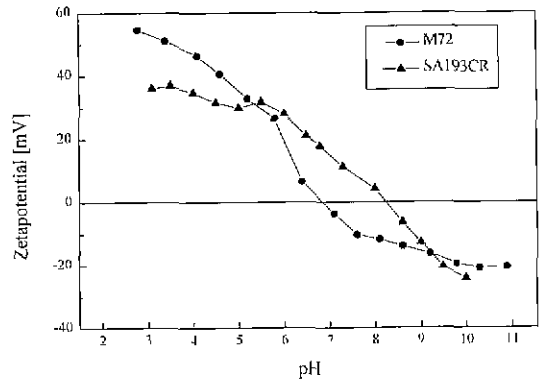


Fig. 7. Zetapotentials of mullite powders M72 and SA193CR.

Table 2. Viscosity, Maximum Solid Loading and Green Density of Various Suspensions with 3, 5 and 10 wt% Binder for M72 Mullite Powder

Concentration of binder (wt%)	Maximum solid loading	Viscosity at a shear rate 10s ⁻¹ (Pa · s)	Green density (%)
3	45	1.52	48
5	43	1.78	54
10	42	1.28	53

밀도를 나타내었기 때문에 5 wt%의 결합제를 최적의 결합제로 선택하였다. 따라서 선택한 5 wt%의 결합제에 mullite 분말 M72를 분산시켜 정전기적 방법으로 서스펜션을 안정화시켰다. 이 때 결합제에 분산된 분말의 최대의 양은 43 vol%이다. 이 결과에 의해 정전기적 방법으로는 결합제에 43 vol% 이상의 분말을 분산시키는 것이 어렵다는 것을 알 수 있다. 따라서 두 번째 방법인 electrosteric 메커니즘으로 서스펜션의 안정화를 시도하였다.

Electrosteric 메커니즘으로 mullite 서스펜션을 안정화시키기 위해서는 적합한 분산제가 필요한데 Ushifusa와 Cina,¹¹⁾ Hirata¹²⁾ 등이 실험에서 사용했던 Darvan C(ammonium polymethacrylate, APMA)를 선택하였다. 그 이유는 mullite 분말의 표면화학적 특성으로 설명할 수 있다. Fig. 7에 나타내었던 것처럼 mullite는 pH 7에서 등전점을 나타내었다. 즉, pH 7 이하에서는 분말의 표면에 양의 하전을 가지며 pH 7 이상에서는 음의 하전을 가진다. 따라서 mullite 서스펜션은 이론적으로 산 영역 또는 염기영역에서 안정화를 시킬 수 있다. 본 연구에서 선택한 polymethacrylate는 염기영역에서 mullite 분말을 안정화시킬 수 있다. 그 이유를 mullite 분말과 분산제인 Darvan C에서 일어나는 화학반응을 Fig. 8과 같은 모델로 설명할 수 있다. Polymethacrylate는 물에 전리(dissociation)되어서 많은 carboxylate group이 생기고 이 carboxylate group은 정전기적 상호작용에 의해 mullite 분말표면에 흡착된다. Carboxylate group의 흡착을 통해서 mullite 분말표면의 전하밀도가 증가함으로써 보다 큰 입체반발력이 작용하여 제타전위를 증가시킬 수 있다. Mullite 분말표면에서 발생하는 전하밀도의 현상을 조사하기 위해 제타전위를 측정하였다. Fig. 9에 1 wt% Darvan C가 용해된 서스펜션(suspension)과 비교하기 위하여 분산제가 용해되지 않은 서스펜션의 제타전위를 측정하여 나타내었다. Fig. 9에서 보여주는 것처럼 분산제가 용해되지 않은 서스펜션의 제타전위의 곡선과 확실히 구별된다. 즉 1 wt% Darvan C가 용해됨으로써 등전점은 pH=6.9에서 pH=3.9 이동하였고 또한 제타전위는 다전해질(polyelectrolyte)의 흡착에 의해서 오직 염기영역에서만 -20 mV에서 -58 mV로 증가하였다. 따라서 가장 높은 제타전위를 가지는 pH 7이상의 영역에서는 분말사이에 작용하는 반발력의 증가로 더 많은 분말이 분산될 수 있다는 것을 예상할 수 있다. Ushifusa와 Cina¹¹⁾도 이와 유사한 결과를 보여주었다

또한 mullite 서스펜션을 안정화시키기 위한 최적의 분산제 농도를 조사하기 위해 점도를 측정하였다. 즉 결합제에 0.5에서 2.0 wt%의 분산제를 용해시킨 후 45 vol%의 분말을 분산시켜 서스펜션을 제조한 후에 점도를 측

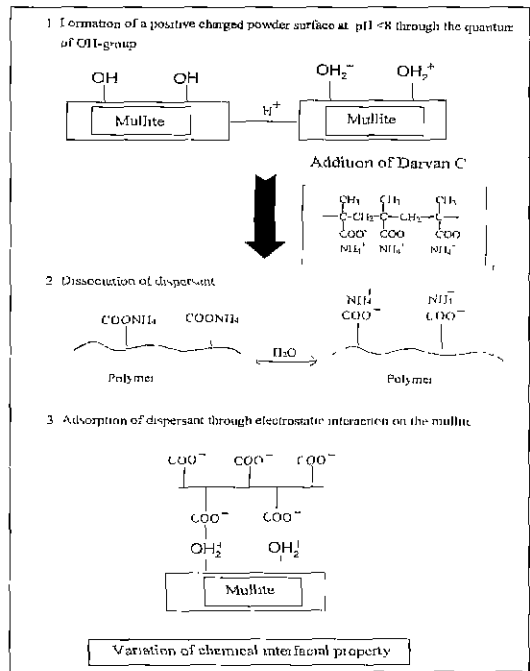


Fig. 8. Schematic showing of the dissociation of ammonium polymethacrylate and its adsorption on the particle surface.

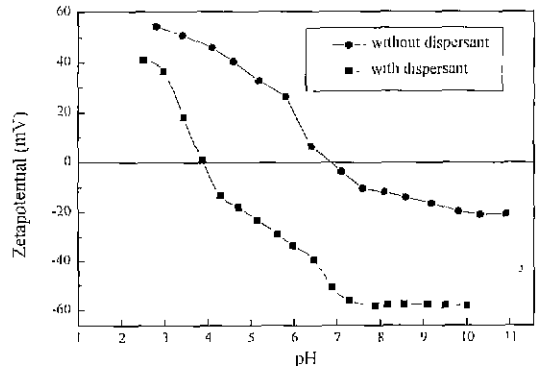


Fig. 9. Zetapotentials of mullite powder M72 with and without dispersant darvan C.

정하였다. 회전점도계에서 측정된 모든 서스펜션의 점도는 shear rate가 증가하면 점도가 감소하는 pseudoplastic의 거동을 보여주었다. 50s⁻¹ shear rate에서 측정된 각각의 점도를 Fig. 10에 나타내었다. 0.5 wt% 분산제가 용해된 서스펜션은 2.5 Pa·s 점도를 나타내었으며 1 wt%에서 가장 낮은 점도를 보여주었고 1 wt% 이상의 분산제가 용해된 서스펜션의 점도는 용해된 분산제의 농도가 증가할수록 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 즉 용해된 분산제의 농도가 1 wt% 보다 낮을 경우 플러머사슬

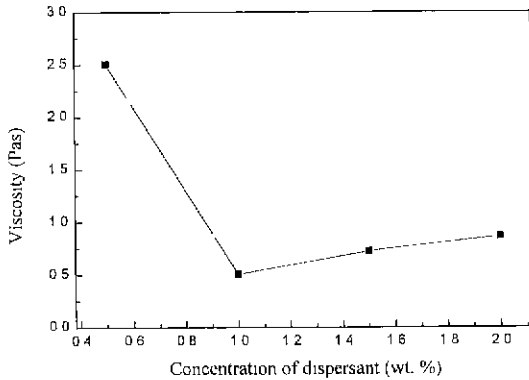


Fig. 10. Effect of dispersant concentration on the viscosity of 45 vol.% suspension.

구조(polymer chain)를 가지고 있는 분산제가 모든 분말 표면에 완전히 흡착하지 못하기 때문에 분말표면에 작용하는 반발력이 충분하지 않다. 따라서 분말사이의 간격이 감소되어 Van der Waals의 인력이 증가해 분말의 응집이 발생하여 점도가 증가하였다. 반면에 분산제의 농도가 1 wt% 보다 높을 경우 분말표면에 더 이상 흡착되지 못한 폴리머 사슬이 분말사이에서 엉킴현상(Ioccculation)을 일으킴으로서 다리(bridge)를 형성하기 때문에 bridging flocculation 메커니즘에 의해 점도가 증가한다.¹³⁾ 이 실험결과를 통해서 서스펜션을 electrosteric 방법으로 안정화시키기 위하여 서스펜션에 용해되는 최적의 분산제 농도는 1 wt% 인 것을 알 수 있다.

따라서 결합제에 분산제인 Darvan C를 1 wt%로 용해시킨 후 mullite 분말을 분산시켜 안정화된 서스펜션을 제조하였다. 정전기적 방법과 비교하여, 낮은 점도를 가지며 얼마나 많은 양의 mullite 분말이 결합제에 분산될 수 있는지 알아보기 위하여 1 wt% 분산제가 용해된 결합제에 45, 48과 50 vol% 분말을 분산시킨 후 점도를 측정하였다. Fig. 11 그 결과로서 정전기적 방법으로 서스펜션(43 vol% 분말을 포함)을 안정화시켰을 때의 점도도 같이 나타내었다. Fig. 11에서 보는 것처럼 정전기적 방법으로 서스펜션을 안정화시켰을 때 보다는 electrosteric 방법으로 서스펜션을 안정화시켰을 때 분말사이에서 작용하는 반발력의 증가로 인하여 분산된 분말의 양이 증가하였을 뿐만 아니라 점도도 감소하였다. 또한 electrosteric 방법으로 안정화시킨 서스펜션의 점도도 pseudoplastic 거동을 나타내었고 분산된 분말의 양이 45 vol%에서 50 vol%로 증가할수록 점도도 증가하였다. 또한 50 vol% 분말이 분산된 서스펜션의 점도는 충분히 낮아서 복잡한 형태를 갖춘 몰드에 케스팅 하는 데는 어려움이 없었지만 그 이상의 분말이 분산된 서스펜션의 경우는 점도가 높기 때문에 케스팅할 수가 없었다.

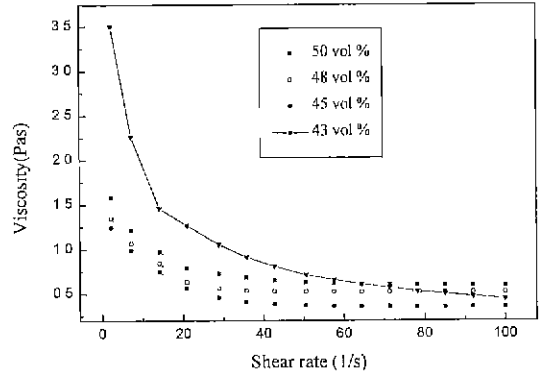


Fig. 11. Viscosity of suspensions produced by electrostatic (43 vol.%) and electrosteric (45, 48, 50 vol.%) stability techniques

분말 SA193CR 경우도 분말 M72와 마찬가지로 정전기적 방법과 electrosteric 방법으로 서스펜션을 안정화시켰다. 분말 SA193CR도 정전기적 방법으로 서스펜션을 안정화시켰을 때 분산된 분말의 양(43 vol%)보다는 분산제인 Darvan C를 이용한 electrosteric 방법으로 서스펜션을 안정화시켰을 때 분산된 분말의 양이 증가하였을 뿐만 아니라 점도도 감소하였다. 다만 분말 M72에 비해 SA193CR 경우에는 분산될 수 있는 분말의 최대 양은 48 vol.%이었다.

겔캐스팅법으로 고품질의 세라믹 제품을 제조할 때 치수의 정확한 조절을 위해서는 세라믹스 원료 분말의 함유량이 높은 것이 바람직하기 때문에 많은 분말이 분산된 서스펜션을 케스팅하여야 한다. 반면에 용매가 많은 서스펜션의 경우 점도는 낮아지지만 케스팅한 후 건조과정에서 제거될 용매의 양이 많아지게 되므로 성형체의 수축이 낮아지고 성형과정에서 균열이 발생하는 등 부정적인 영향을 미치게 된다. 정전기적 방법으로 안정화시킨 서스펜션보다는 electrosteric 방법으로 안정화시킨 서스펜션에 더 많은 양의 분말이 분산되어있으므로, 이 서스펜션을 케스팅하였고 이 때 함유한 분말의 양은 각각 50 vol%(M72)와 48 vol%(SA193CR)이었다.

3.4. 겔화(gelation)와 건조

결합제로서 사용한 줄이 높은 비표면적과 높은 밀도의 기능적 그룹(functional group)을 가지고 있기 때문에 결합작용을 한다. 따라서 용매가 증발한다면 이 기능적 그룹사이에서 응축(condensation)이 발생하여 겔화가 일어난다. 겔화가 일어나기 위한 최적의 조건에 대한 실험 결과에 의해서 제조한 서스펜션을 복잡한 형태를 갖춘 몰드에 케스팅한 후 상온에서 겔화시켰다. 겔화후 건조할 때 주의할 점은 표면과 내부의 서로 다른 수축으로

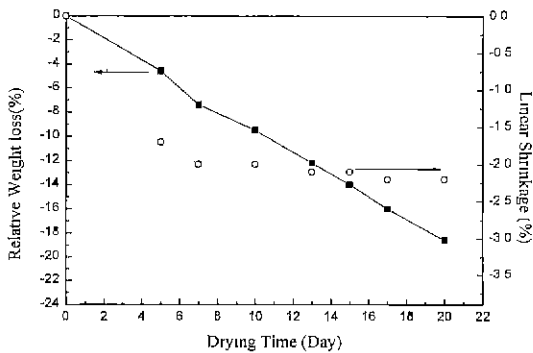


Fig. 12. Drying history of M72 green compact with 50 vol.% powders at 30°C and 98% relative humidity.

인하여 성형체에 균열이 발생할 수 있기 때문에 균열을 피하기 위한 최적의 건조조건을 조사하여야만 한다. 따라서 성형체에 발생할 수 있는 균열을 피하기 위해서는 겔화된 시편을 온도와 습도를 동시에 조절할 수 있는 oven(Heraeus, Typ: Hc 2020, Germany)에서 건조하였다. 최적의 건조조건을 조사하기 위해 실험한 결과 30°C, 98% 상대습도에서 건조한 성형체에서는 균열이 발생하지 않았다. Fig. 12는 건조과정을 측정된 실험 결과로서 선 수축률은 시편 M72 경우 2.2%이고 SA193CR 경우 2.5%이다. 또한 시편 M72는 19.8% 질량감소를 나타내었고 시편 SA193CR은 22%를 나타내었다.

3.5. 성형체와 소결체의 특성

Mercury porosimetry로 측정된 성형체(green body)의 밀도는 이론밀도의 57%~61% 이었다. 즉 겔캐스팅법으로 성형한 성형체의 밀도는 일반적인 방법, 예를 들면 냉간정수압(cold isostatic pressing, CIP)법으로 성형한 성형체의 밀도보다 높았다. 즉 전식방법으로 성형체를 제조할 때 발생할 수 있는 응집을 습식방법인 서스펜션을 안정화시킴으로서 분말의 응집을 제거할 뿐만 아니라 분말이 잘 분산되어 성형체의 밀도를 높일 수 있었다. 이 성형체를 1650°C에서 2시간 동안 상압소결하였다. 소결체의 소결밀도는 각각 97.5%(M72)와 95.2%(SA193CR)이었으며 Vickers 경도값은 10.9 GPa(M72), 11.4 GPa(SA193CR) 이고, 4점 쥘임강도 값은 각각 150±20 MPa(M72), 147±25 MPa(SA193CR) 이었다. 즉 순도가 다르기 때문에 결합체에 분산된 분말의 양이 각각 50 vol%(M72)와 48 vol%(SA193CR)로 약간의 차이가 있음에도 불구하고, 평균 입도 크기가 유사한 상용의 두 분말을 사용하여 겔캐스팅법으로 만든 mullite 세라믹스는 거의 동일한 물성값들을 나타내었다. 이들 값은 다른 일반적인 성형법에 의해서 제조된 소결체의 물성값들과 유사하다.^[3-16]

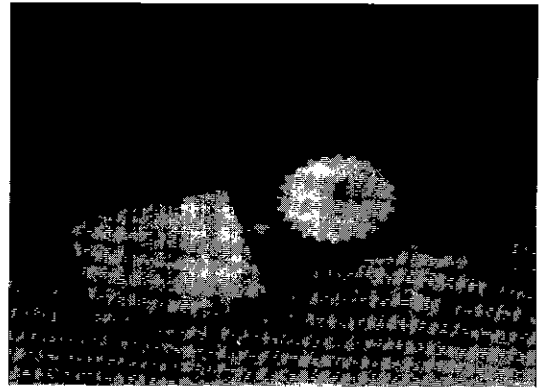


Fig. 13. Various-shaped mullite ceramics produced by the present gelcasting technique.

따라서 겔캐스팅법으로 높은 밀도와 높은 기계적 성질을 나타내는 우수한 세라믹스 제품을 생산할 수 있을뿐만 아니라 특별한 가공 공정없이 복잡한 형상의 제품을 제조할 수 있다. Fig. 13은 본 연구에서 겔캐스팅법으로 후처리없이 제조한 복잡한 형상의 mullite 소결체를 보여준다.

4. 결 론

복잡한 형상을 가진 고품질의 세라믹스 제품을 제조하기 위해 무기결합제(inorganic binder)인 졸(sol)을 사용한 겔캐스팅법을 개발하였다. 본 연구에서는 결합제로 보헤마이트졸과 실리카졸로 구성된 mullite 전구체를 사용하였고 세라믹스 원료 분말로는 mullite 분말 M72와 SA193CR을 사용하여 서스펜션을 제조하였다. Electro-steric방법으로 서스펜션을 안정화시킴으로서 50 vol.% 분말을 함유한 서스펜션을 제조할 수 있었다. 이 서스펜션의 점도는 캐스팅할 수 있도록 충분히 낮아서 복잡한 형태를 가진 몰드에 부어 성형체를 만들 수 있다. 성형체의 밀도는 이론밀도의 60%에 도달하였으며 1650°C에서 2시간 상압소결한 소결체의 소결밀도는 이론밀도의 98%에 도달하였다. 본 연구에서 측정하였던 mullite의 vickers 경도는 11.0 GPa이고 4점 쥘임강도는 150 MPa이다. 측정하였던 물리적 물성값은 다른 일반적인 방법으로 성형한 소결체의 기계적 물성값과 유사한 값을 보여주었다. 따라서 본 연구는 무기결합제인 졸(sol)을 이용한 겔캐스팅 방법으로도 거의 동일한 물리적 특성을 갖는 제품뿐만 아니라 복잡한 형상의 mullite 제품을 제조할 수 있다는 것을 보여준다.

REFERENCES

1. O.O. Omatete, M.A. Janney and R.A. Strehlow,

- "Gelcasting-A New Ceramic Forming Process," *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).
 3. O.O. Omatete, R.A. Strehlow and B.L. Armstrong, "Forming of Silicon Nitride by Gelcasting," pp. 244-51 in Proceeding of the Annual Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting, P-243 Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1991.
 4. M.A. Janney and O.O. Omatete "Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gelcasting," U.S., Pat No. 5028362, July 2 (1991).
 5. O.O. Omatete and A.C. Young, M.A. Janney, "Investigation of Dilute Gelcasting Alumina Suspensions," in Ceramic Transaction, Vol. 12, Ceramic Powder III, Edited by G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., 1990.
 6. A. Bleier, "Dispersion Aspects of Silicon Carbide Gelcasting," Oak Ridge National Laboratory, TM-11843 (1991).
 7. O.O. Omatete, A. Bleier, C. G. Westmoreland and A.C. Young, "Gelcast Zirconia-Alumina Composites," The 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, CoCoa Beach, FL., Jan., 14-16 1991
 8. M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai and K. Minegishi, "Synthesis of Mullite Powder and its Characteristics," *Int. J. High Technology Ceramics* **2**, 123-134 (1986).
 9. B. Kndl, D.J. Carlsson, Y. Deslandes and M.A. Hoddenbagh, "Aluminium Hydroxide Sols as Processing Aids for Alumina Ceramics," *J. Canadian Ceram. Soc.*, **60**, 53-58 (1991).
 10. J.C. Huling and G.L. Messing, "Processing of Mullite with Powders Processed by Chemical Vapor Deposition," pp. 221-229 in Ceramic Transaction, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composite, Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask, Am. Ceram. Soc., 1990.
 11. N. Ushifusa and M.J. Cina, "Aqueous Processing of Mullite-Containing Green Sheets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2443-2447 (1991).
 12. Y. Hirata, I. Aksay, R. Kurita, S. Hori and H. Kaji, "Processing of Mullite with Powders Processed by Chemical Vapor Deposition," pp. 323-338 in Ceramic Transaction, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composite, Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask, Am. Ceram. Soc., 1990.
 13. D.H. Everett, "Grundzuege der Kolloidwissenschaft" (in Dtsch), Steinkopff. Verlag, Darmstadt (1992).
 14. H. Ohnishi, T. Kawanami, A. Nakahira and K. Niihara, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**, 22-28 (1990).
 15. H. Ohnishi, K. Maeda, T. Nakamura and T. Kawanami, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Ceramics," pp. 605-612 in Ceramic Transaction, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composite, Edited by S. Somiya, R.F. Davis and J.A. Pask, Am. Ceram. Soc., 1990.
 16. S. Kanzaki, O. Abe, M. Ohashi and H. Hausner, "Mechanical Properties of Pressureless Sintered Mullite Ceramics," pp. 625-631 in Ceramics Materials and Components for Engines, Edited by W. Bunk and H. Hausner, Dtsch. Keram. Ges., 1986.