

겔-캐스팅한 알루미나 성형체에서 출발입도가 공정변수 및 성형 미세구조에 미치는 영향

하창기 · 김재원* · 조창용* · 백운규** · 정연길†

창원대학교 세라믹공학과
*한국기계연구원 내열재료그룹
**한양대학교 세라믹공학과

Effects of particle size on processing variables and green microstructure in gelcast alumina green bodies

Chang-Gi Ha, Jae-Won Kim*, Chang-Young Jo*, Ungyu Paik** and Yeon-Gil Jung†

Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University
9, Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773

*Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam, Changwon Kyungnam 641-010

**Department of Ceramic Materials Engineering, Hanyang University # 17, Haengdang-dong, Seongdong-ku, Seoul 133-791

(2001년 7월 4일 받음, 2001년 10월 6일 최종수정본 받음)

Abstract Alumina (Al_2O_3) green bodies were fabricated by gel-casting using three kinds of alumina with different particle size (mean particle size: 4.6 μm , 0.32 μm , 10nm). The effects of particle size on gel-casting process and green microstructure were investigated. The optimum dispersion conditions using ammonium salt (D-3019) as dispersant were 0.2 wt% (4.63 μm), 0.5 wt% (0.32 μm), and 5.0 wt% (10 nm), in high solid loading. The optimum solid loading of each starting material for gel-casting was obtained as 59 vol% (4.63 μm), 57 vol% (0.32 μm), 15 vol% (10 nm), depending on particle size, indicating that nano-size particle (10 nm) represent lower solid loading as high specific surface area than those of other two starting materials. The drying at ambient conditions (humidity; $\approx 90\%$) was performed more than 48hrs to enable ejection of the part from the mold and then at 120°C for 2hrs in an air oven, showing no crack and flaw in the dried green bodies. The pore size and distribution of the gelcast green bodies showed the significant decrease with decreasing particle size. Green microstructure was dependent on the pore size and distribution due to the particle size, and on the deairing step. The green density maximum obtained was 58.9% (4.63 μm), 60% (0.32 μm), 47% (10 nm) theoretical density (TD), and the deairing step applied before gel-casting did not affect green density.

Key words: Alumina, Gel-casting, Particle size, Green microstructure, Green density

1. 서 론

알루미나와 같은 세라믹 재료는 뛰어난 내산화성, 화학적 및 열적 안정성, 우수한 전기절연성 등으로 금속재료가 갖는 물리적, 화학적 취약성을 보완하여 가스터빈 부품, 핵발전용 반응기 및 고온용 가스로 재료로 사용되고 있으며, 자동차 엔진부품에서도 광범위한 응용성을 갖고 있다.^{1,2)} 이러한 세라믹스의 넓은 응용성에도 불구하고 복잡형상으로의 제조에 따른 신뢰성 문제 및 높은 가공비 등으로 인하여 실 적용에는 제한을 받고 있다. 따라서 세라믹스의 고유 특성을 유지하면서 원하는 형상 혹은 복잡형상을 제조할 수 있는 공정개발에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이는 기존 공정을 개선하려는 노력과 아울러 새로운 개념을 도입하여 새로운 공정기술을 개발하려는 노력도 함께 이루어지고 있다.³⁻⁶⁾

현재 복잡한 형상의 세라믹 성형체를 얻기 위한 성형 방법은 기계적 가공을 포함하여 사출성형 (injection molding) 법, 주입성형 (slip casting) 법 등 여러 가지가 있다. 그러나 기계적 가공에 의한 성형체의 제조는 경제적 측면에서 적용에 어려움이 있으며, 사출성형법은 장비의 고가, 성형체의 크기 제한과 첨가된 유기결합제의 제거에 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라, short shots, flashing, sink marks, 접합선 등의 결함과 열응력을 가지는 단점이 있다. 또한 주입성형법은 성형체 크기의 제한은 없지만 성형체 제조에 장시간 요구, 성형체의 밀도구배 등에 있어서 문제점이 있다. 이러한 단점들을 보완하고 복잡한 형상의 구현과 치수 정밀도, 원하는 물성 등을 부여할 수 있는 방법으로써 유기 단량체를 함유한 고농도로 분산된 슬립내에 유기 단량체의 라디칼 중합을 이용하여 세라믹 성형체의 구조를 형성하고, 유기물을 제거하여 소결하는 방법인 겔-캐스팅 (gel-cast-

† E-mail: jungyg@sarim.changwon.ac.kr

Table 1. Properties of organic additives

Starting materials	Chemical Purity (%)	Average M.W	Function
D-3019	50.0	2,300	Dispersant
Acrylamide	98.0	71.08	Monomer
N,N'-methylenebisacrylamide	96.0	154.17	Dimer
Ammonium persulfate	99.0	228.19	Initiator
N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine	≤ 95.0	116.21	Catalyst

Table 2. Comparison of particle size calculated from BET and measured with light scattering method

Characteristics	NS-10(θ -Al ₂ O ₃)	AKP-30(α -Al ₂ O ₃)	AM-21(α -Al ₂ O ₃)
BET(m ² /g)	165.6	10.97	1.527
Mean particle diameter	^a 10nm	^b 0.32 μ m	^b 4.63 μ m

a: BET, b: light scattering method.

ing) 공정을 고려할 수 있다. Omatete⁷⁾에 의해 제안된 젤-캐스팅 공정법의 장점은 분산상의 분말이 그대로 성형체의 미세구조로 옮겨짐으로써 고화 (consolidation) 과정에서 발생하는 밀도구배가 거의 없고, 첨가제 제거가 용이하며, 건조, 탈지, 소성 및 소결과정에서 수축이 등방적일 뿐만 아니라 높은 치수정밀도와 성형체의 기계적 가공이 가능한 충분한 강도와 인성을 갖는 장점이 있다. 이와 함께 제조 공정이 경제적이란 잇점이 있다.⁸⁾

한편 젤-캐스팅 공정은 부가적인 첨가제의 첨가로 공정의 복잡화를 가지는 단점이 있는 대신에 성형시 단량체 (monomer), 개시제 (initiator) 및 촉매 (catalyst) 첨가량을 조절하여 슬립의 겔화 시간 (gelation time)을 제어할 수 있으므로 성형속도의 조절이 용이하다. 이러한 젤-캐스팅의 장점을 활용하기 위해서는 고농도로 분산된 균일한 슬립의 제조가 필요하며, 이를 통하여 성형체의 건조시 결함을 최소화하고 복잡한 형상의 성형체 제조가 가능하다.

본 연구에서는 평균 입자크기가 다른 세 가지 출발물질로 젤-캐스팅을 이용하여 알루미나 성형체를 제조하였으며, 이 때 요구되는 주요 공정 변수를 출발물질의 입자크기에 따른 점성거동, 최적 고형분량, 적정 성형시간 측정 등을 통하여 제시하였다. 또한 이러한 요소들이 최종 성형체의 미세구조에 미치는 영향을 기공크기 및 분포도, 성형밀도, 성형미세구조 등을 통하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

본 연구에서는 출발원료로 세 가지의 입도분포를 가지는 알루미나 분말을 사용하였으며, 분산 및 겔화를 위한 각종 유기 첨가제를 사용하였다 (Table 1). 나노 (nano) 크기의 알루미나는 Al(NO₃)₃·9H₂O (Junsei Chemical Co., Japan)와 NH₄OH의 침전법 (precipitation)에 의해 합성되어진 Al₂O₃ 전구체 (precursor)를 900℃에서 열처리한 θ -Al₂O₃를 사용하였으며 (이하 NS-10으로 명명), 마이크론 (micron) 및 마이크론 이하 (submicron) 크기의 세라믹 분말은 상업적으로 구입이 가능한 AM-21 (α -Al₂O₃, Sumitomo Co., Japan)과 AKP-30 (α -Al₂O₃, Sumitomo Co., Japan)을 사용하였다.

슬립 제조시 전체 부피는 100 ml를 기준으로 하였으며, 유기 첨가제 농도는 일정 비율로 고정하였다. 분산제인 DuramaxTM D-3019 (ammonium salt, Rhom and Haas Co., Philadelphia, U.S.A)는 사용 분말에 대한 무게 비로 첨가하였으며, 최적 첨가량은 점도측정 (Rheometer, RS75, Haake, Karlsruhe, Germany)을 통해 결정하였다. 슬립 내의 유기 단량체 (monomer)인 acrylamide (AM, H₂C=CHCONH₂, Duksan Pure Chemical Co., KOREA)는 각 상용 분말 (AM-21, AKP-30)에 대하여 3 wt% 첨가하였다. 나노 크기인 NS-10에 대한 유기 단량체 첨가량은 입자의 비표면적을 고려하여 6 wt% 농도로 첨가하였으며, 이는 겔화 거동에 관한 예비 실험을 통하여 설정하였다. 이량체 (dimer)는 N, N'-methylenebisacrylamide (MBAM, C₇H₁₀N₂O₂, Acros Organic Co., U.S.A)를 사용하였으며, 단량체 첨가 농도의 0.2배 농도로 고정하였다. 중합 개시제 (initiator)는 ammonium persulfate [APS, (NH₄)₂S₂O₈, Duksan Pure Chemical Co., KOREA]를 사용하였으며, 촉매 (catalyst)로는 N, N,N',N'-tetra methylethylenediamine (TEMED, C₆H₁₆N₂, Acros Organic Co., U.S.A)를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 상용 알루미나 분말 (AM-21 및 AKP-30)의 입자크기는 Light Scattering Method (Malvern Inst., Germany)로 분석하였으며, 나노크기 (NS-10)의 입자는 BET (ASAP2010, Micromeritics, U.S.A)를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 Table 2와 같다.

2.2. Nano-size θ -Al₂O₃ 합성

본 연구에서 나노크기의 출발물질로 사용한 θ -Phase Al₂O₃ 분말 합성공정은 다음과 같다. 상온에서 1M의 Al(NO₃)₃·9H₂O와 3M의 NH₄OH 수용액을 준비한 후 1M의 Al(NO₃)₃·9H₂O 수용액에 3M NH₄OH을 천천히 적가하면서 자력교반기로 약 2시간 동안 교반하여 pH가 약 8.0인 유유티 졸 (sol)을 얻었으며, 이를 감압 필터 장치로 걸러낸 후 약 90℃의 건조기에서 48시간 동안 건조하여 습윤 겔 (gel)상을 얻었다. 건조한 시료 내에 존재하는 유기물의 burn-out 및 결정화 온도영역을 관찰하기 위해 열중량분석 및 시차열분석 (TG/DTA, SDT2960, TA Instru-

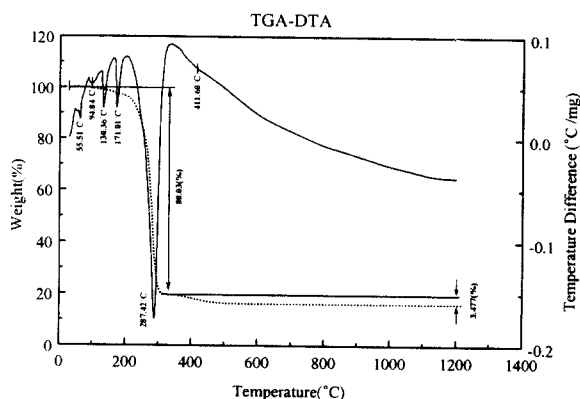


Fig. 1. TG/DTA curves for burn-out of organic additives and transformation of Al_2O_3 phase from dried gel.

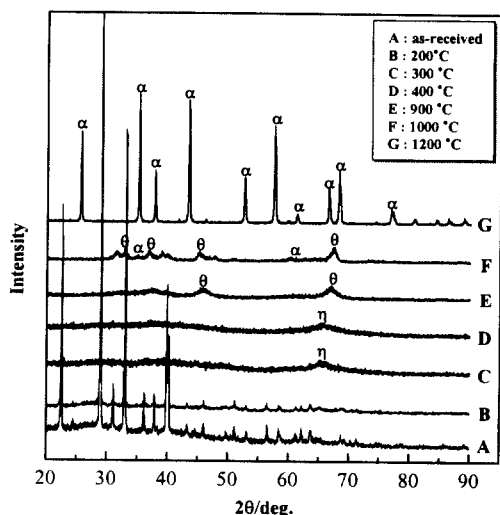


Fig. 2. Phase analysis with XRD for synthesized nano-sized Al_2O_3 particle as a function of calcination temperature.

ment, U.S.A.)을 수행하였다. 그 결과 건조시료 내에 존재하는 H_2O 와 유기물질은 $200 \sim 300^\circ C$ 영역에서 제거되었으며, $411.6^\circ C$ 영역에서의 소량의 흡열피크와 $300 \sim 500^\circ C$ 영역에서 미량의 무게감량은 $\eta-Al_2O_3$ 상의 dehydroxylation이 일어나는 과정임을 예상할 수 있었다 (Fig. 1). 열분석 결과를 토대로 $200^\circ C \sim 1200^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리한 시료를 X-선 회절분석 (Philips, Xpert MPD, pw3040, Holland)을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. As-received ($90^\circ C$, 48hrs) 시료와 $200^\circ C$ 에서 열처리한 시료에서는 과량의 NH_4NO_3 (s)가 석출되었음을 확인할 수 있었으며, $300^\circ C \sim 400^\circ C$ 에서 열처리한 시료에서는 NH_4NO_3 (s)가 완전히 열분해하여 XRD 상으로는 관찰되지 않았으며, $\eta-Al_2O_3$ 상으로 추정되는 상이 관찰되었다. 한편, $900^\circ C$ 에서 열처리한 시료에서는 $\theta-Al_2O_3$ 상이 관찰되었으며, $1000^\circ C$ 에서는 $\theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ 으로 상전이가 일어나는 과정임을 확인할 수 있었다. $1200^\circ C$ 에서는 $\alpha-Al_2O_3$ 으로 완전하게 상전이되었다.

본 연구에서의 하소온도에 따른 알루미나 분체의 상전이

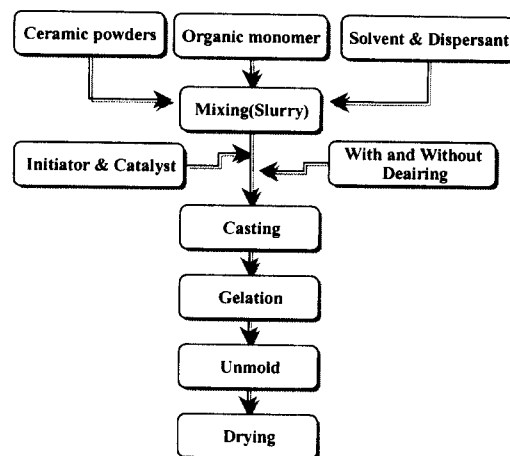


Fig. 3. Flow chart for gel-casting process.

과정은 $gel \rightarrow \eta-phase(300^\circ C \sim 400^\circ C) \rightarrow \theta-phase(900^\circ C) \rightarrow \alpha-phase(\geq 1100^\circ C)$ 으로 확인되었으며 알려진 보고와 일치하였다.⁹⁾

2.3. 성형체의 제조 및 특성평가

알루미나의 입도에 따른 각각의 알루미나 분말과 분산매인 초정수 (de-ionized H_2O), 분산제, 단량체, 이량체로 구성된 슬립을 제조하였다. 이때 단량체와 이량체는 세라믹 입자의 분산에는 영향을 거의 미치지 않는다는 보고⁷⁾에 따라 고농도로 분산된 슬립에 분산제의 다양한 농도 첨가에 따른 점도변화의 관찰로 최적의 슬립조건을 결정하였다. 최종적으로 제조된 슬립의 허용 점도범위는 성형공정시 슬립의 주입성을 고려하여 $\leq 600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (at 20 sec^{-1}) 이내로 제어하였으며, 제조된 슬립은 72시간 볼밀 (ball milling) 및 숙성 (aging) 과정을 거친 후 점도계를 이용하여 상온 ($25^\circ C$)에서 점도를 측정하였다. 세라믹 슬립의 점도는 금형에 슬립의 주입성, 슬립의 분산 등을 평가할 수 있는 중요한 특성으로 Einstein식¹⁰⁾에 의해 구하였으며, 성형체 제조를 위해 고농도로 분산된 슬립을 금형내에 주입하기 전에 개시제와 촉매를 첨가하였다.

본 연구에서 겔화 반응 유도시간은 개시제 및 촉매의 첨가량에 따라 관찰하였으며, 슬립의 겔화 반응이 시작되는 시간은 슬립의 최초 온도상승을 기준점으로 정하였다. 성형체 제조시 슬립내의 세라믹 입도와 작업성을 고려하여 겔화 유도시간은 10 ~ 15분 이내로 제어하였으며, 성형 전 기포제거를 수행한 시편 (deairing)과 기포제거를 하지 않은 시편 (non-deairing)의 두 종류의 성형체를 제조하였다. 이때 기포제거 공정은 일정 압력과 유지시간에 대하여 예비 실험을 거쳐 최적 조건을 선정하였다. 이러한 일련의 성형체 제조에 대한 공정도를 Fig. 3에 나타내었다.

금형에서 분리된 성형체는 대기 중 (상온, 습도 약 90%)에서 48시간 건조한 후 $120^\circ C$ 에서 2시간 동안 2차 건조하였다. 건조 과정을 거친 성형체의 기공분포는 수은 기공도 측정기 (Autoscan-25, 60, Quantachrome Co., U.S.A.)를 사용하여 기공분포를 측정하였으며, 이때 측정압력의 범위는 0 ~ 60,000 psi이다. 시편의 기공은

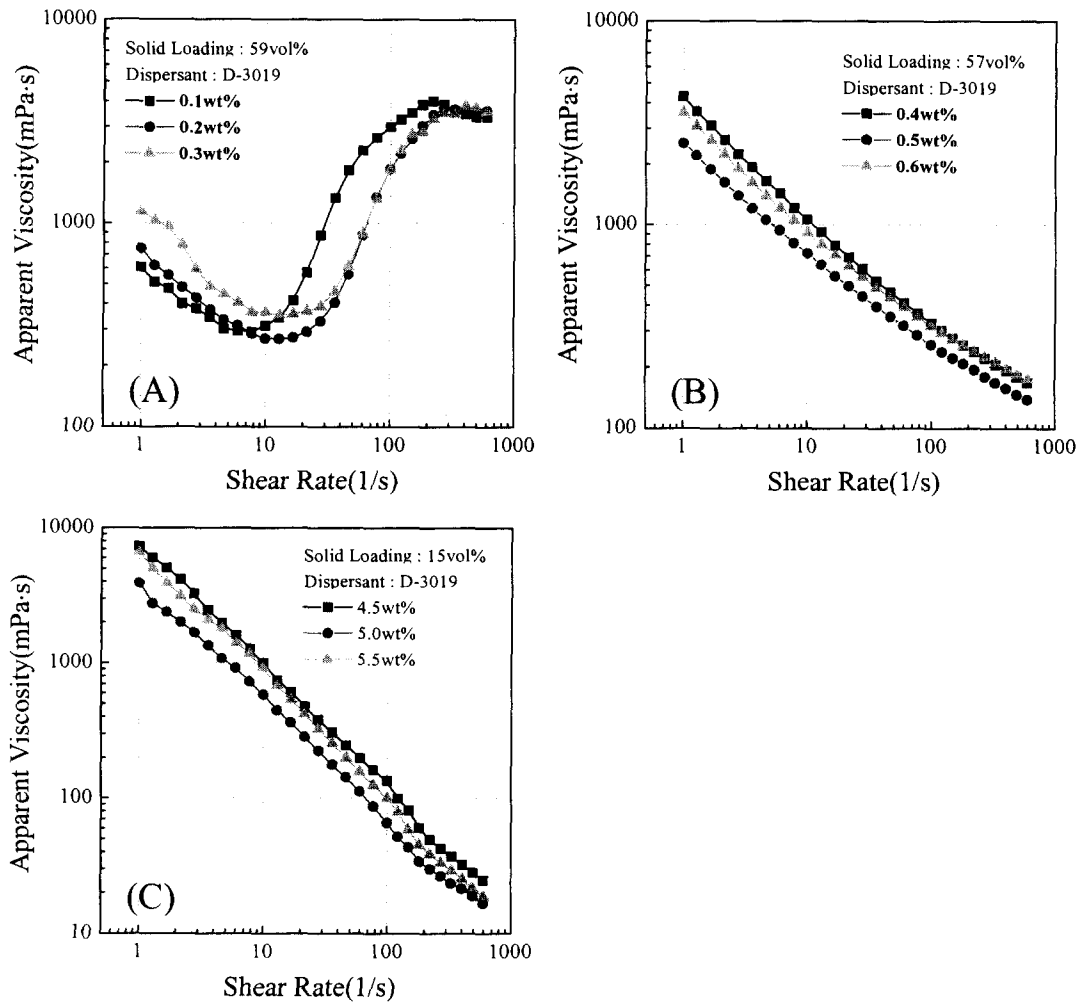


Fig. 4. Variation of apparent viscosity in each slip with particle size and amount of dispersant: (A) AM-21, (B) AKP-30, (C) NS-10.

Washburn¹¹⁾ 식으로부터 계산하였으며, gelcasting한 성형체에서 출발입도에 따른 미세조직 변화를 주사전자현미경 (SEM ; S-2700, Hitachi, Japan) 과 전계방사형 주사전자현미경 (FESEM, S-4200, Hitachi, Japan) 으로 관찰하였고, 성형체의 밀도는 mercury 변위법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세라믹 슬립제조

본 연구에서는 고농도 슬립의 최적 분산거동을 고찰하기 위해 각 분말 (AM-21, AKP-30, NS-10) 과 분산제 첨가량이 점도 거동에 미치는 영향을 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분산제의 첨가량을 달리하였을 경우 동일 슬립내의 최적 분산거동 혹은 가장 낮은 점도값은 AM-21에서 0.2 wt% (Fig. 4A), (B) AKP-30에서 0.5 wt% (Fig. 4B), NS-10에서 5.0 wt% (Fig. 4C) 의 분산제를 첨가하였을 나타났다. 이때 세라믹 입자가 미세할수록 적정 분산제 함량이 증가함을 알 수 있는데, 이는 세라믹 입자의 비표면적과 관계하며 NS-10 슬립에서 보는 바와 같이 비표면적이 큰 입자일수록 고분자 전해질의 흡착

량이 증가하기 때문이며, 세 종류의 모든 슬립에서 최적 분산제 함량을 초과하였을 때 오히려 점도가 증가하는 electrosteric stabilization 현상을 보였다. 이는 음이온으로 해리된 고분자 전해질에 의한 정전기적 반발력 (electrostatic repulsion) 과 용액 중에 잔류하는 염 (salt) 이 해리된 고분자 전해질 사이에서 shielding 효과를 이루어 중합체가 loop를 형성하는 steric stabilization의 복합 작용인 electrosteric stabilization 효과에 의한 것으로 판단된다.^{12,13)}

한편, AKP-30 (Fig. 4B) 과 NS-10 (Fig. 4C) 의 점성 거동은 슬립의 전단속도가 증가할수록 물리적으로 응집된 분말내에 포획되어 있던 용매 (H₂O) 가 빠져 나오면서 슬립의 점도를 낮추는 shear thinning (pseudoplastic) 거동을 보여주고 있으나 AM-21 (Fig. 4A) 의 점성거동은 전단속도가 증가할수록 점도값이 점점 증가하는 shear thickening (dilatant) 거동을 보였다. AM-21 (Fig. 4A) 슬립에서와 같은 shear thickening 거동은 슬립 내에서 병진운동을 하고 있는 세라믹 입자간에 전단속도가 증가할수록 입자간 상호작용 (전단응력) 이 증가하여 전체 슬립의 점도를 높이는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 이러한 AM-21 (Fig. 4A)

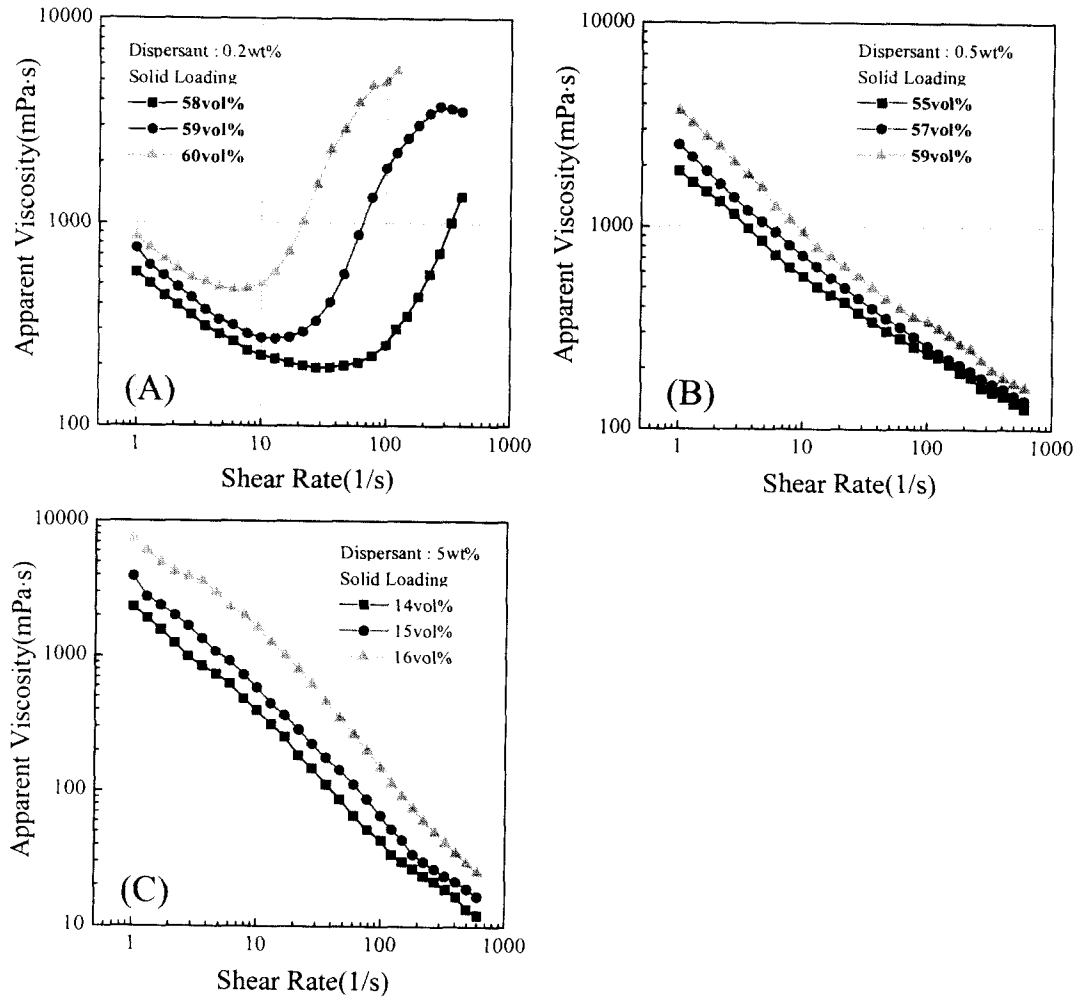


Fig. 5. Apparent viscosity with solid loading in each slip with different particle size: (A) AM-21, (B) AKP-30, (C) NS-10.

에서의 shear thickening 거동은 고농도 슬립일수록 쉽게 확인할 수 있으며 슬립의 농도가 낮아질수록 shear thinning 현상으로 전이하는 것을 확인하였다. 또한 균일한 입자가 아닌 불균일한 입도와 형상에 크게 의존성이 있는 것으로 사료되며 이에 대한 자세한 원인 규명을 위한 연구가 현재 진행 중에 있다.

겔-캐스팅 공정 중 금형 내의 주입성을 고려한 적정 점도영역을 선택하고자 Fig. 4에서 최적 분산제 함량을 제어한 조건으로 다양한 고형분량의 슬립을 제조하여 점성거동을 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Bowen¹²⁾은 고농도로 분산된 세라믹 입자는 성형공정시 높은 성형밀도를 가지는 균일한 성형체의 제조를 가능케하여 소결시 소결시간을 줄이고 소결온도를 낮출 수 있음을 제시한 바 있다. 따라서 본 연구에서 금형내의 주입성을 고려한 적정 점도영역은 전단속도가 20 sec⁻¹인 영역에서 약 ≤ 600 mPa·s 인 조건으로 선택하였으며, AM-21 슬립은 shear thickening 현상을 고려하여 적정 점도영역을 선택하였다. 그 결과 AM-21 슬립의 최적 고형분량은 59 vol%로 나타났으며, AKP-30 및 NS-10의 최적 고형분량은 각각 57 vol% 및 15 vol%로 슬립의 제조가 가능하였다.

3.2. 겔화거동

Fig. 4와 Fig. 5에서 최적 분산제 함량에 대한 적정 고형분량의 슬립을 제조하였으며, 개시제 및 촉매의 첨가에 따른 슬립의 온도 변화를 측정하여 겔화거동을 고찰하였다. 겔-캐스팅하기 위한 적정 슬립은 Table 3에 나타낸 조건으로 하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

일반적으로 AM의 라디칼 중합은 단량체와 개시제의 농도에 직접적으로 비례하며, 온도의 의존성을 나타낸다.⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 모든 슬립의 온도를 27(±1) °C로 유지하였으며, 겔화반응 유도시간은 개시제 및 촉매의 첨가량을 조절하여 10 ~ 15분 이내로 제어하였다. 그 결과 Table 3에서 나타난 바와 같이 모든 슬립에 대해 유사한 겔화 반응시간 (10 ~ 15분)을 유도하였을 때 슬립의 고형분량이 높은 슬립일수록 더 적은 개시제 및 촉매첨가량이 요구됨을 알 수 있었다. 이는 높은 고형분량의 슬립일수록 슬립내의 입자간 근접거리가 짧아져 cross-linking이 형성될 수 있는 확률이 크기 때문이다.

3.3. 건조 성형체의 물성

Table 3의 조건으로 각 분말 (AM-21, AKP-30, NS-10)의 입자크기에 따라 제조한 슬립으로 기포제거 (deairing)를 수행한 시편과 기포제거를 하지 않은 (non-

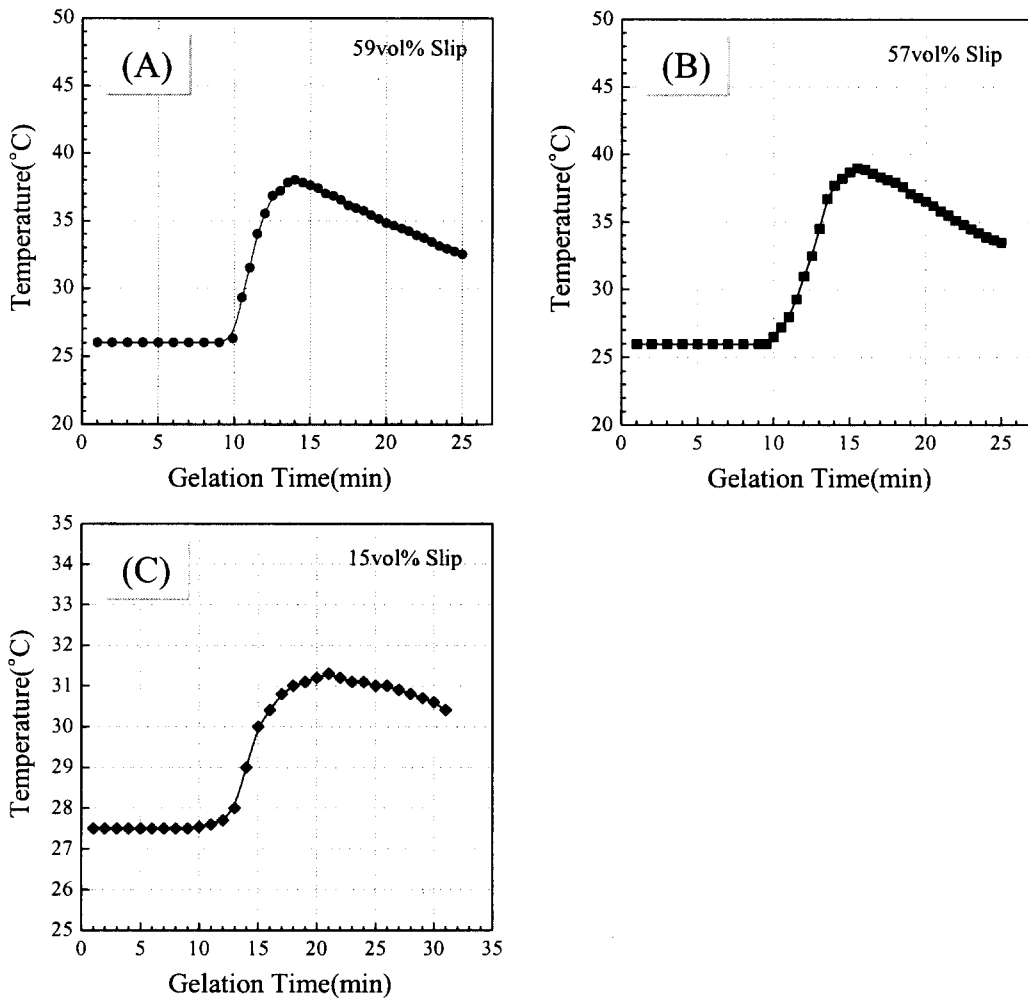


Fig. 6. Gelation time of each slip with different particle size : (A) AM-21, (B) AKP-30, (C) NS-10.

Table 3. Optimum conditions for gel-casting in each slip with different particle size

Gelcasting conditions	Aluminium oxide		
	AM-21(α -Al ₂ O ₃)	AKP-30(α -Al ₂ O ₃)	NS-10(θ -Al ₂ O ₃)
Solid loading (vol%)	59	57	15
Dispersant (wt%)	0.2	0.5	5.0
Monomer : Dimer (wt%)	3 : 0.6	3 : 0.6	6 : 1.2
pH of slip	9.8(\pm 0.5)	9.8(\pm 0.5)	9.3(\pm 0.5)
Slip temperature(°C)	27(\pm 1)	27(\pm 1)	27(\pm 1)
Initiator : Catalyst($\times 10^{-5}$ mol)	14.39 : 28.25	15.45 : 30.34	24.26 : 47.64
Derivative gelation time(min.)	10~15	10~15	10~15

deairing) 시편의 두 종류의 성형체를 실온에서 겔-캐스팅 하였다. 일반적으로 기포제거 공정시 유의해야 할 점은 슬립의 기포제거 유지 시간을 길게 주었을 경우에는 슬립의 용매의 증발에 의한 점도 상승을 초래하여 금형내에 슬립의 주입성을 저하시키며, 너무 짧은 시간을 주었을 경우에는 슬립내에 기포가 잔류하게 되므로 적정 압력 및 기포제거 유지시간의 제어는 필수적이다. 본 연구에서의 기포제거 조건은 약 10 torr의 진공 데시케이트 내에서 자력 교반기로 교반하면서 약 4분간 유지하는 것이 적정 조건임을 확인하였다. 이러한 기포제거공정의 중요성은 Fig. 7의 결과로 확

인할 수 있었으며, 실제 슬립의 기포제거공정에서 쉽게 제거될 수 있는 기포는 슬립 내에 존재하고 있는 거대 (macro) 기공을 위주로 제거되어짐을 알 수 있었다.

겔-캐스팅한 후 성형체는 금형으로부터 분리하여 대기 중 (상온, 습도 약 90%)에서 48시간 이상 자연 건조한 후 120 °C에서 2시간 2차 건조한 결과 균열이 발생하지 않는 성형체의 제조가 가능하였다. 건조한 성형체의 기공분포를 Fig. 8에서 나타내었으며, 각 건조 성형체의 특성을 Table 4에서 비교하였다. AKP-30과 NS-10 시편에서 기포제거 과정의 유무에 대하여 성형체의 중심기공크기는 AM-21

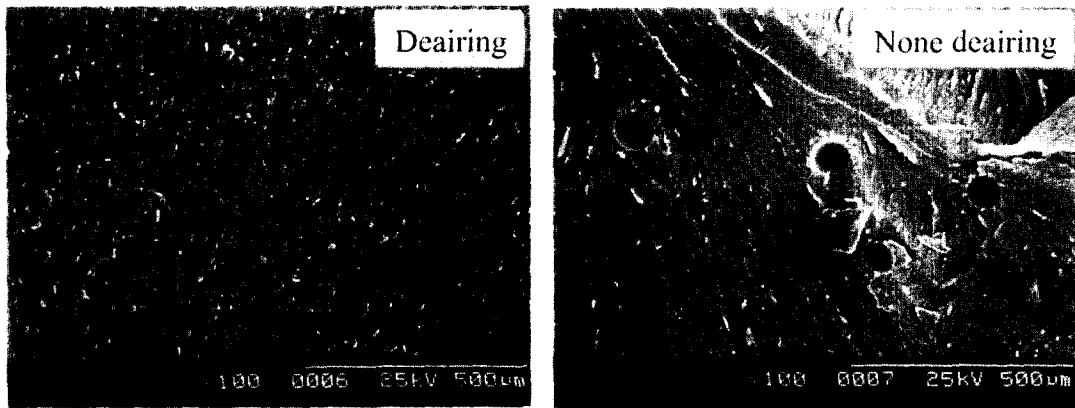


Fig. 7. Fracture surfaces of gelcast green bodies prepared with and without deairing step in case of AKP-30.

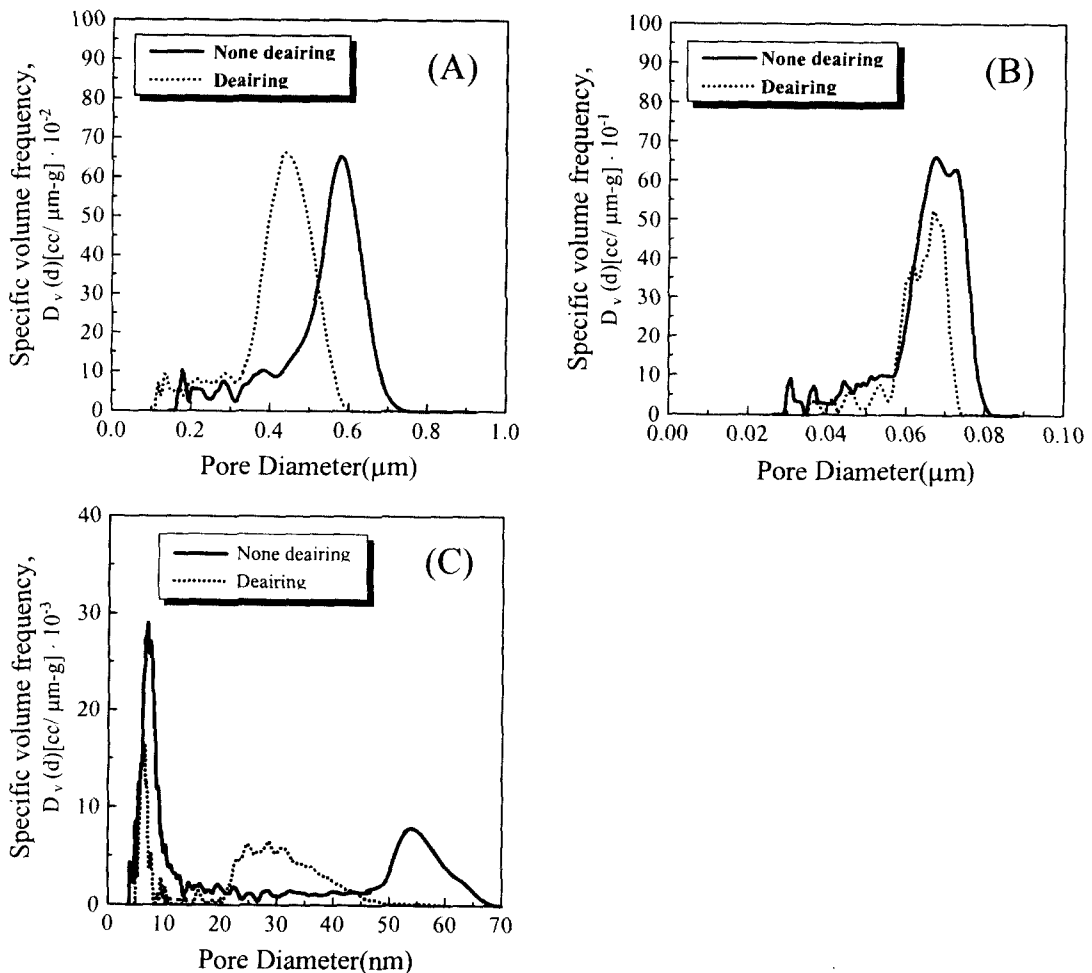


Fig. 8. Pore size distribution of gelcast green bodies with and without deairing step as a function of particle size : (A) AM-21, (B) AKP-30, (C) NS-10.

의 시편에 비해 그다지 큰 차이를 보이지 않았지만 상대적으로 수은이 관입 (intrusion) 된 함량의 차이를 보였다. 그러나 출발입도가 미세화될수록 중심기공크기의 차이에 비해 관입된 수은의 상대적 함량에서 큰 차이를 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, NS-10에서는 bi-modal 형태의 기공분포를 나타내었다.

Washburn 등¹¹⁾은 성형체의 기공크기와 관련하여, 일반적인 기공의 크기는 출발원료의 입자 크기의 약 1/10 ~ 1/20배 정도인 것으로 보고하고 있다. Fig. 8에서 나타낸 것과 같이 기포제거를 한 시편의 경우 입자크기가 상대적으로 큰 AM-21은 중심 기공크기가 약 0.443 μm였으며 입자 크기가 상대적으로 작은 AKP-30의 경우 기공크기는 약

Table 4. Comparison of pore size, green density, and drying shrinkage in each gelcast body with and without deairing step as a function of particle size

Specimens	Median pore diameter		Apparent bulk density(%)		Drying shrinkage(%)	
	deair	non-deair	deair	non-deair	deair	non-deair
AM-21	0.443 μ m	0.573 μ m	58.9	58.6	0.5	1.0
AKP-30	0.065 μ m	0.068 μ m	60.0	59.7	2.45	2.5
NS-10	^a 6.08nm ^b 28.0nm	^a 7.00nm ^b 54.0nm	47.0	46.6	23.1	23.3

a : smaller pore diameter in bi-modal pore size distribution

b : larger pore diameter in bi-modal pore size distribution.

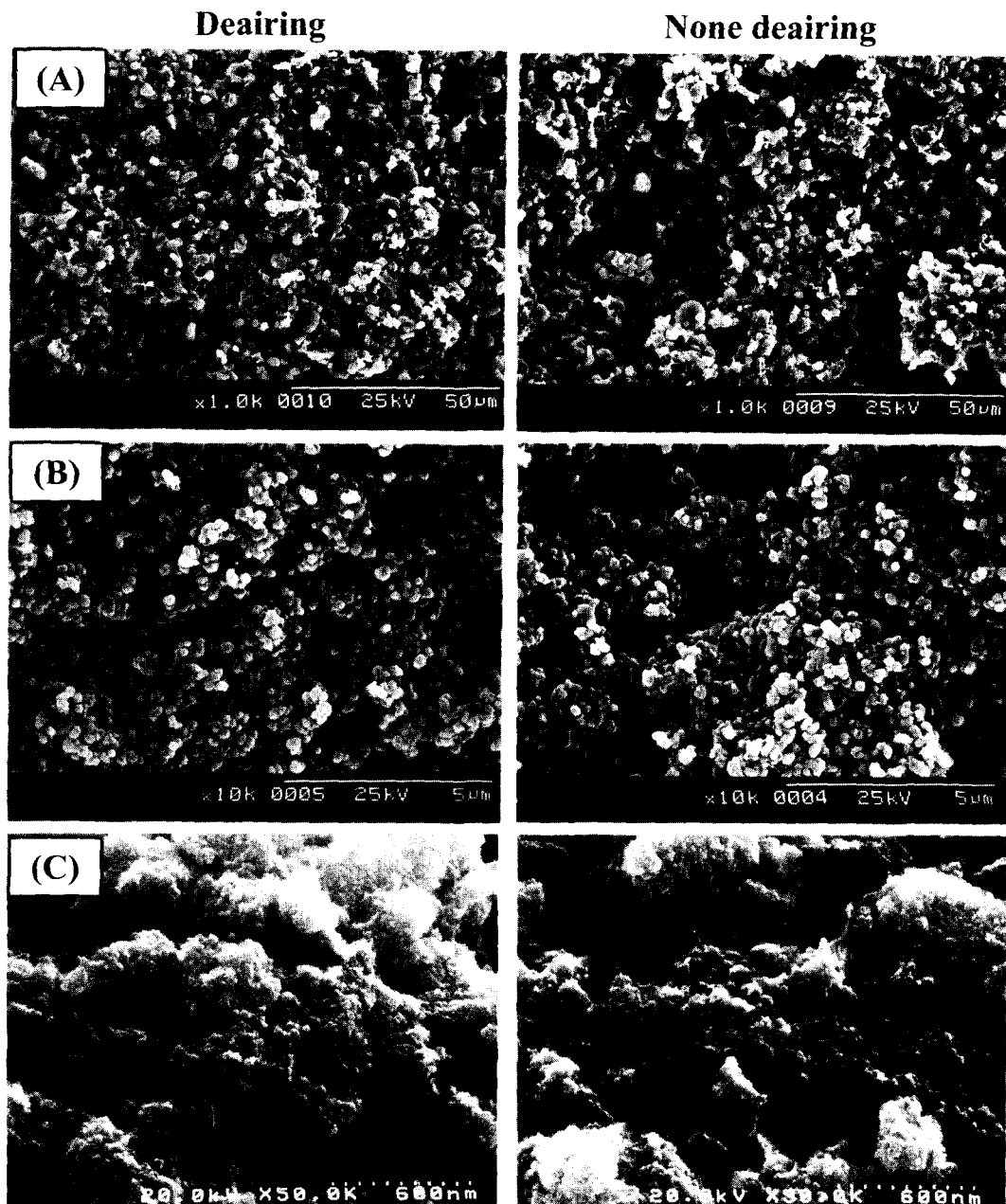


Fig. 9. Green microstructure of gelcast green bodies with and without deairing step as a function of particle size: (A) AM-21, (B) AKP-30, (C) NS-10.

0.065 μ m로 관찰되었다. 또한 NS-10의 경우 기공크기가 약 6.08 nm로 나타났다. 따라서 초기 출발입자크기에 대해

AM-21인 경우 약 0.1배 크기의 기공이 존재하고 있음을 알 수 있으며 알려진 결과와 일치하였다. 그러나 AKP-30

인 경우 출발입자크기에 대해 성형체의 기공은 약 0.2배 크기로 존재하고 있으며, NS-10인 경우는 출발입자크기에 대한 성형체의 기공 크기가 약 0.6배로 출발 입도가 미세할수록 알려진 보고¹⁴⁾에 비해 기공크기가 증가함을 알 수 있다. 이는 출발입도가 초미세화될수록 고농도의 슬립제조가 어려우며, 따라서 최종 성형체의 출발입도에 대한 기공크기가 증가됨을 알 수 있다. 또한 나노크기의 NS-10에서는 높은 비표면적에 기인하는 응집체의 형성과 이로 인해 출발입자 보다 큰 기공 (Table 4 및 Fig. 8에서 나타낸 28 nm 및 54 nm의 평균 기공크기)이 성형체 내에 잔류하고 있음을 알 수 있으며, 이러한 기공은 성형미세구조에서도 관찰되었다. 따라서 나노크기의 NS-10 성형체 내에 잔류하고 있는 기공의 제어를 위해서는 보다 낮은 점도에서의 겔-캐스팅이 이루어져야 하겠지만 이 경우 고형분량의 저하로 인한 성형밀도의 저하가 문제점으로 나타날 수 있을 것이다.

한편, AM-21 시편에서 기포제거과정을 거친 시편의 경우 기포제거를 하지 않은 시편에 비해 기공크기의 감소는 있었으나 겔보기 성형밀도에서는 현저한 차이를 나타내지 않았다. 기포제거를 수행한 성형체의 겔보기 밀도는 AM-21의 경우 이론밀도의 58.9%, AKP-30의 경우 이론밀도의 60.0%로 관찰되었으며, NS-10의 경우 이론밀도의 약 47%의 성형밀도를 나타내었다. 건조 수축율은 출발입도가 미세할수록 그리고 슬립의 고형분량이 낮을수록 증가하였다. 결과적으로 다양한 출발입도에 따라 준비된 고농도로 분산된 슬립이 겔화과정을 거쳐 높은 성형밀도를 갖는 성형체의 제조가 가능하였으며, 특히 나노크기의 입도를 갖는 NS-10의 경우 낮은 고형분량에도 불구하고 상대적으로 높은 성형밀도를 얻을 수 있었으며, 이것은 나노크기 TiN의 겔-캐스팅에서 보고된 26%의 성형밀도에 비해 높은 성형밀도라 할 수 있다.¹⁵⁾

3.4. 성형체의 미세구조

출발물질의 입자크기에 따른 성형미세구조를 Fig. 9에 나타내었으며, AM-21과 AKP-30의 경우 성형체가 겔화 과정에서 그대로 유지되어 전반적으로 균일한 미세구조를 갖는 성형체의 제조가 가능함을 보여주고 있다. 각 출발물질의 미세구조에서 기포제거를 수행한 경우가 수행하지 않은 경우 보다 균일한 고화형상을 나타내고 있으며, 이것은 Fig. 7 및 8의 결과와도 일치하는 것이다. 이러한 미세구조의 영향은 소결공정을 통해 재료의 물성 (강도, 경도, 인성 등)에 영향을 미치며, 기포제거 단계의 수행이 보다 치밀한 소결체를 얻을 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

그러나 나노크기의 출발입자인 NS-10의 경우 일부의 1차 입자 (primary particles)와 2차 입자 (secondary particles)의 군 (cluster)으로 이루어진 분산 시스템과 이로 인한 미세구조에서의 특징을 나타내고 있다. 특히 매우 큰 비표면적 (165.6 m²/g)으로 인한 응집체를 형성하고 있었으며, 낮은 성형밀도에 기인하는 기공도 관찰되었다. 그러나 낮은 고형분량과 큰 비표면적에도 불구하고 2차 입자군에서는 균일한 입자분포를 갖는 미세구조를 나타내고 있으며, 기포제거 단계를 수행한 것과 수행하지 않은 것에

따른 미세구조에서의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 것은 높은 비표면적으로 인한 높은 점도와 이로 인한 내부기공의 제거가 이루어지지 않은 결과이며, 또한 낮은 고형분량 (다른 두 개의 출발물질에 대한)에 따른 상대적으로 낮은 성형밀도로 두 공정단계에서 미세구조의 차이는 크게 나타나지 않는다.

4. 결 론

본 연구에서는 수용액 매체에서 입자크기가 다른 알루미늄 출발물질을 이용하여 겔-캐스팅 공정으로 성형체를 제조하였으며, 이때 분산제, 고형분량, 첨가제 등에 따른 점성거동 및 겔화 거동이 성형체에 미치는 영향을 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최적의 분산성을 가지는 고농도의 슬립을 제조하기 위한 분산제 (D-3019)의 농도는 출발물질의 입자크기에 따라 달랐으며, 입자크기가 4.63 μm의 경우 0.2 wt%, 0.32 μm의 경우 0.5 wt%이 최적의 첨가량이었다. 초미세분체인 10 nm의 경우 5.0 wt%가 최적 분산조건이었다.

2) 출발물질의 입자크기에 따른 단량체의 첨가량은 4.63 μm 및 0.32 μm의 경우 3 wt%, 그리고 10 nm의 경우 높은 비표면적을 고려하여 6 wt%으로 하였으며, 이량체는 단량체 첨가량에 대한 0.2배의 농도로 첨가하였다. 이때 금형 내의 주입성을 고려하여 슬립의 점도를 600 mPa·s (at 20 sec⁻¹) 이하로 제어하였을 경우 최적 고형분량은 입자크기에 따라 각각 59 vol% (4.63 μm), 57 vol% (0.32 μm), 그리고 15 vol% (10 nm)으로 나타났다. 출발물질이 초미세화됨에 따라 급격한 비표면적의 증가로 낮은 고형분량에서도 높은 점도값을 나타내었으며, 고농도의 슬립제조가 어렵다는 것을 알 수 있었다.

3) 모든 슬립의 온도와 겔화 반응시간을 유사하게 유도하였을 때 (10 ~ 15분), 립의 고형분량이 높은 슬립일수록 적은 개시제 및 촉매 첨가량이 요구됨을 알 수 있었으며, 나노크기의 입자를 가진 슬립은 동일한 겔화 반응시간을 유도함에 있어 더 높은 농도의 유기 단량체가 요구되었다.

4) 제조된 성형체에서 얻어진 최대의 상대밀도는 58.9% (4.63 μm), 60.0% (0.32 μm), 그리고 47.0% (10 nm)였다. 출발물질의 입자크기가 큰 경우 (4.63 μm) 성형체 내에 잔류하는 큰 기공으로 인하여 높은 고형분량에도 불구하고 상대적으로 작은 입자크기 (0.32 μm) 보다 낮은 성형밀도를 나타내었다. 출발물질이 나노크기인 경우 높은 비표면적에 기인하는 응집체의 형성과 출발입자보다 큰 기공의 형성으로 인해 낮은 성형밀도를 나타내었다.

5) 기포제거과정을 거친 시편의 경우 기포제거를 수행하지 않은 경우에 비해 기공크기가 줄었음을 알 수 있었으나 겔보기 성형밀도에서는 현저한 차이를 나타내지 않았다. 건조수축율은 출발입도가 미세할수록 그리고 슬립의 고형분량이 낮을수록 증가하였다.

6) 다양한 출발입도에 따라 준비된 고농도로 분산 (electrosteric stabilization 효과)된 슬립이 겔화 과정에서

그대로 유지되어 균일한 미세구조를 갖는 성형체의 제조가 가능하였다. 낮은 고형분량의 나노크기 입자에서도 상대적으로 높은 성형밀도와 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었으며, 4.63 μm 과 0.32 μm 의 경우와는 달리 국부적으로 응집체를 이룬 미세구조를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 과학기술부 국제공동연구사업의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 640 (1980).
2. S. Sakka, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1463 (1985).
3. G. S. Grader and L. Zuri, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (7), 1809-1814 (1993).
4. A. J. Fanelli and R. D. Silvers *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (10), 1833-1836 (1989).
5. E. Linger and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (11), 843-849 (1987).
6. P. A. Smith and R. A. Haber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (2), 290-294 (1992).
7. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, and P. A. Menchhofer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (3), 612-618 (1991).
8. O. O. Omatete, M. A. Janney, and R. A. Strehlow, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** (10), 1641-1649 (1991).
9. Alumina Chemicals, *Science and Technology Handbook*, pp. 13-20, Edt., L. D. Hart, The American Ceramic Society Inc. Westerville, Ohio, 1990.
10. A. Einstein, *Investigation on the theory of Brownian Motion*, Matheun Publishers, London 1986.
11. M. E. Washburn and W. S. Coblenz, *Ceram. Bull.*, **67** (2), 356-363 (1988).
12. A. Roosen and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (11), 970 (1998).
13. O. O. Omatete, *Ceramic Transaction Series*, **26**, 101-107 (1992).
14. J. S. Reed, *Principles of Ceramics processing*, 2nd ed., pp. 277-309, Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., 1995.
15. R. Wäsche and G. Steinborn, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17**, 421-426 (1997).