

수용액 매체에서 젤-캐스팅 공정을 이용한 세라믹 코어 제조에 관한 연구(II) : 세라믹 코어 소결체의 물성

김재원 · 김두현 · 김인수 · 유영수 · 최백규 · 김의환* · 조창용

한국기계연구원 내열재료그룹

*한전전력연구원 발전연구실

Study on the Fabrication of Ceramic Core using a Gel-casting Process in Aqueous Medium(II) : Physical Properties of Sintered Ceramic Core Body

J.W. Kim, D.H. Kim, I.S. Kim, Y.S. Yoo, B.K. Choi, E.H. Kim* and C.Y. Jo

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

*Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji, Yusong, Taejon 305-380

(2001년 2월 9일 받음, 2001년 5월 8일 최종수정본 받음)

초 록 수용성 매체에서 젤-캐스팅 공정을 이용하여 용융실리카를 기본으로 하는 다성분계 세라믹 코어(中子)를 제조하고, 소결조건에 따른 제반 기계적 물성과 알칼리 부식용액에 의한 용출특성을 고찰하였다. 1000cP (at 50sec⁻¹) 이하의 낮은 점도를 갖는 50vol%의 고농도 다성분계 세라믹 슬립의 제조가 가능하였다. 성형체는 안정화시킨 슬립을 몰드에 부어 상온에서 겔화시킨 후 25℃, 80% 상대습도 분위기 하에서 48시간동안 건조시켜 제조하였으며 건조된 성형체에는 균열이 발생하지 않았다. 세라믹 코어 성형체의 소결온도가 상승할수록 상온강도, 겔보기 밀도, 수축률은 시편의 기공도와 역비례하여 증가하였다. 세라믹 코어 용출속도는 동일한 온도에서 알칼리 부식용액의 농도에 의존하였으며, 소결체의 기공도가 클수록 증가하였다.

Abstract The effect of sintering condition on the mechanical properties and leachability of polydispersed ceramic core body made by gel-casting process in aqueous medium have been investigated.

The polydispersed ceramic slip that has low viscosity($\leq 1000\text{cP}$, at 50sec^{-1}) and high solid loading(50vol%) was obtained. The green bodies were fabricated through casting and gelation at room temperature followed by drying at 25℃ for 48hrs under relative humidity of 80%. Crack-free green body was successfully fabricated through the above process.

The strength at room temperature, apparent bulk density, and shrinkage of the ceramic core body increased proportionally with increasing sintering temperature(1100~1500℃). However, porosity of the ceramic core body showed relatively low value. Leaching rate of sintered core body increased with increasing porosity of the sintered body, and was significantly dependent upon the concentration of alkali caustic solution at the same leaching temperature.

Key words: Ceramic core, Gel-casting, Fused silica, Slip, Leaching rate, caustic solution

1. 서 론

최근 에너지 효율화와 환경문제 등으로 고효율의 에너지 절약형 가스터빈이 요구되고 있으며, 블레이드는 합금의 국부 용융온도(incipient melting point)보다 100℃ 이상 높은 온도에서 수천 시간 이상 안전하게 사용되어야 하므로 블레이드 표면에 공기피막을 형성하고 내부에 복잡한 공냉 구조를 가진 중공형 블레이드(hollow blade) 형태로 설계되고 있으며, 다결정 부품에서 일방향용과 및 단결정 제품으로 전환되는 추세이다. 중공형 블레이드는 정밀단조에 의한 방법으로 생산이 불가능하고 주로 정밀주조(lost wax process)법 등의 방법으로 제조할 수 있다.¹⁾ 이러한 중공형 가스터빈 부품 제조기술은 1960년대 중반을 기점으로 하여 1970년에 들어서 더욱 활발한 연구가 이루어져 왔으며^{2~7)},

중공형 터빈 블레이드 제조기술이 날로 발전하여 최근에는 그 절정을 이루고 있다.[참고: 그림 1] 한편, 현재 미국 등 선진국에서는 정밀주조 공정 및 전체 시스템의 획기적인 운영으로 블레이드 제조원가를 대폭적으로 낮추고 있다. 하지만 국외의 터빈 부품 개발 기술과 견주어 보았을 때 국내 수준은 아직 선진국에 이르지 못하고 있는 실정이다.

최근 국내에서도 터빈 블레이드 및 베인 등과 같은 중공형 가스터빈 엔진 부품의 고효율 에너지를 얻기 위한 방안으로 내부에 복잡한 냉각회로를 지니는 중공형 터빈 부품을 개발하기 위한 연구, 즉, 진공정밀 주조용 주형재와 세라믹 코어(中子) 제조기술 등에 관한 기초적 연구가 활발히 진행되고 있다.

복잡한 내부 통로를 가지는 중공형 터빈 블레이드 제조는 세라믹 코어 주위에 초내열합금을 주조 및 용고시킨 다음

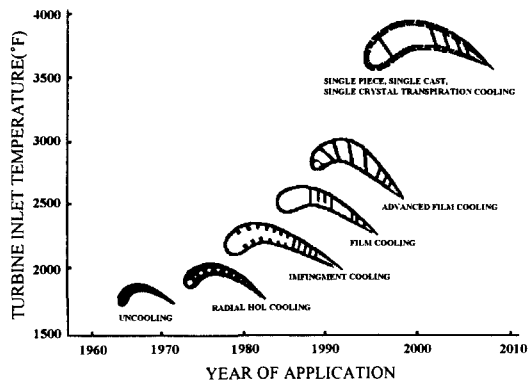


Fig. 1. Progressive development turbine-blade designs.²⁾

구조물 내에 고립되어 있는 세라믹 코어를 고온 부식성 용액을 이용하여 화학적으로 용출 및 제거시켜 블레이드 내부에 공랭 구조를 부여하게 된다.

일반적으로 터빈 블레이드와 베인과 같은 중공형 가스터빈 엔진 부품의 진공정밀주조에 있어 세라믹 코어 재료로는 실리카 (SiO₂)를 주로 사용한다.⁸⁾ 이는 실리카의 높은 내화도와 고온강도 및 크리프 (creep) 저항성이 우수하고, 알칼리 부식 용액에 의한 용출성이 우수하여 생산성을 높일 수 있기 때문이다. 하지만 실리카계 코어는 일반적인 초합금 주조 온도 (1480~1600℃)에서 반응성, 변형성 등의 문제를 야기할 수 있다. 이에 대한 방안으로 Si₃N₄, Y₂O₃, SiC, 3Y₂O₃·5Al₂O₃ 등과 같이 높은 내화도를 가지는 재료를 이용할 수 있지만 일반적으로 이들 재료는 가격적 측면에서 불리하고 코어가 요구되는 내화도와 강도를 가지기 위해 높은 소결온도가 요구되며 용출이 어렵다. 이러한 내화도가 높은 재료를 이용하여 제조된 코어의 용출성 (leachability)을 향상시키기 위한 연구^{9~11)}도 일부 알려져 있으나 코어 재료로 이용하기 위해서는 보다 효율적인 용출특성을 가지는 코어 제조공정과 조성개발이 필요하다.

결과적으로 국외의 코어 개발동향과 여러 측면을 고려해 보았을 때 적절한 내화물의 선택은 우선적으로 코어가 가져야 하는 기본적인 특성과 경제적인 측면에 부합할 수 있어야 한다.

따라서 본 연구에서는 수용성 매체에서 젤-캐스팅 공정을 이용하여 용융실리카를 기본으로 하는 다성분계 세라믹 코어 (중자) 제조기술을 개발하였으며, 코어 성형체의 소결 온도에 따른 제반 물성과 알칼리 부식성 용액에 의한 용출성 (leachability)과 같은 실제 정밀주조공정에서 필요한 기초적 Data를 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 원료

출발원료로는 평균 입도가 약 34 μ m인 용융실리카 (SiO₂, Ranco-Sil CO., U.S.A)와 평균 입도가 약 8.2 μ m인 이중 입도분포를 가지는 지르콘 (ZrSiO₄, Remet CO., U.S.A) 내화물을 사용하였다. 각 내화물 입자의 입도는 Light Scattering Method (Malvern Inst., Germany)를 이용하

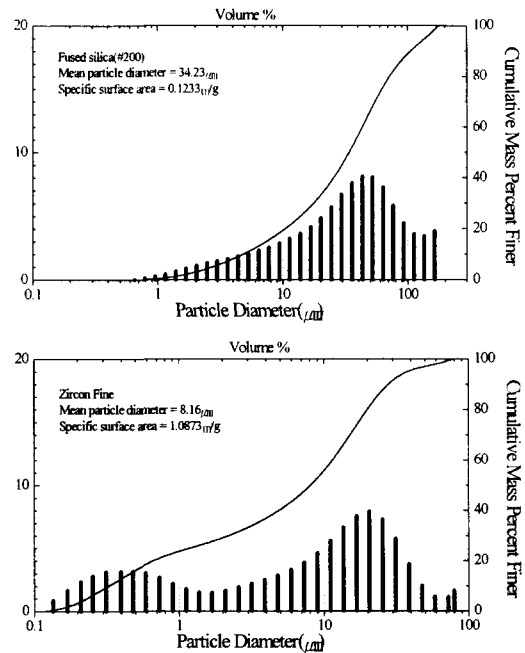


Fig. 2. Particle size distribution of refractory materials.

여 분석하였다. 그 결과를 그림 2에 도시하였다.

소결첨가제로 평균 입도가 약 0.4 (± 0.2) μ m인 Mg (OH)₂를 합성하여 사용하였으며, 알루미나 (Showa Denko CO., Japan)는 평균입도가 약 52.6 μ m이고, 비정질 실리카 입자는 평균입도가 (8~13) $\times 10^{-3}$ μ m인 콜로이달 실리카 (NALCO 1130, Nalco CO., U.S.A)를 사용하였다. 세라믹 코어 제조의 주원료분말인 용융실리카와 지르콘 분말의 기본적인 화학조성을 제 1보¹²⁾에서 언급한 바 있다.

슬러리 제조 및 성형공정에 있어 유기 첨가제 농도는 일정비율로 고정하였다. 즉, 분산제인 Duramax™ D-3019 (ammonium salt, Rhom and Haas Co., Philadelphia, U.S.A)의 첨가량은 내화물 분말에 대한 일정한 무게비 (0.7wt%)로 유지하였다.

슬립내의 유기 단량체 (monomer)인 Acrylamide (H₂C=CHCONH₂, Mw=71.08, 98%, DUKSAN PURE CHEMICAL CO., KOREA)의 첨가량은 내화물 분말에 대해 3wt%로 첨가하였으며, 이량체 (Dimer), 즉 3차원 망목형성제인 N,N'-methylenebisacrylamide (C₇H₁₀N₂O₂, Fw=154.17, 96%, ACROS ORGANIC CO., U.S.A)는 단량체 첨가 농도의 1/5배로 고정하였다. 중합 개시제 (initiator)로는 Ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈, Fw=228.19, $\leq 95\%$, DUKSAN PURE CHEMICAL CO., KOREA)를 사용하였으며, 단량체 첨가량에 대해 0.4배 농도로 첨가하였다.

촉매 (catalyst)로는 N,N,N',N'-tetramethylethylene-diamine (C₆H₁₆N₂, Fw=116.21, 99%, ACROS ORGANIC CO., U.S.A)를 사용하였으며, 개시제 첨가 농도와 동일한 질량비로 고정하였다.

Table 1. Physical properties and gelling condition of polydispersed ceramic slip for gelcasting process.

Condition of polydispersed ceramic slip	
Solid loading(vol%)	50
Dispersant, D-3019(wt%)	0.7
Monomer : Dimer(wt%)	3.0 : 0.6
EtOH/(EtOH+H ₂ O) weight fraction	0.063
pH of slip	8.32
Specific gravity of slip	1.66
Viscosity(cP) at 50 sec ⁻¹	836.9
Gelling control of polydispersed ceramic slip	
Initial gelcasting temperature(°C)	25
Initiator : Catalyst(wt%)	1.2 : 1.2
Derivative gelling time(min.)	6

2.2. 성형체 제조 및 분석

2.2.1. 다성분계 세라믹 슬립 및 성형체 제조

본 실험의 전반적인 성형체의 제조 공정은 전보¹²⁾와 동일한 과정으로 다음과 같다.

세라믹 코어 제조시 원료분말의 혼합조성은 용융실리카(Fused SiO₂) : 지르콘(ZrSiO₄) : 소결첨가제(2Mg(OH)₂-2Al₂O₃-5SiO₂)의 질량비율 75 : 20 : 5로 고정하였으며, 세라믹 내화물 입자의 고형분량은 50vol%로 선정하였다. 분산매인 H₂O와 단량체, 이량체 그리고 고분자 분산제로 구성된 혼합액에 원료분말을 가하여 슬립을 제조하였다. 이때 이량체는 물(H₂O)에 대한 용해성 향상과 성형 후 건조 과정에서 발생할 수 있는 건조수축에 의한 균열 억제체를 위해 순도 99.99%인 에틸알콜(C₂H₅OH)을 분산매인 2차 증류수에 대한 무게비가 0.063이 되도록 첨가한 후 상온에서 약 20분간 교반하여 완전히 용해하여 사용하였다. 제조된 슬립은 24시간 볼밀(ball milling) 및 숙성(aging) 과정과 기포 제거과정을 거쳤다. 그리고 겔화를 위한 슬립의 허용 점도범위는 성형공정시 슬립의 주입성을 고려하여 점도가 상온(25°C)에서 1000cP(at 50 sec⁻¹) 이하가 되도록 제어하였다. 이때 점도값은 Einstein식¹³⁾에 근거하여 산출하였다.

한편, 실리카 및 지르콘 내화물 입자의 다양한 입도분포에 따른 겔화반응 동안 슬립내의 변화, 즉 불균일한 입자분포에 대한 영향을 고려하여 슬립의 겔화 시작 시간을 10분 이내로 제어하였다.

본 연구에서 다성분계 세라믹 입자의 분산 슬립의 물성과 슬립의 겔-캐스팅 조건을 표 1에 나타내었다.

2.2.2. 건조, 탈지 및 소결

단량체의 농도에 대해 개시제 및 촉매의 적정 첨가량으로 겔-캐스팅한 코어 성형체는 금형에서 분리하여 환온·합습(25°C, 80%)에서 24시간 건조 후 다시 100°C에서 24시간 동안 유지하여 수분을 제거하였다. 건조 시편의 탈지(burn-out) 및 소결 조건을 설정하기 위하여 열중량분석(TGA, thermal gravimetric analysis)을 하였으며, 동시에 세라믹 코어의 결정화온도 영역을 관찰하기 위해 시차열분석(DTA, differential thermal analysis)을 수행하였

다. 이때 실험 조건은 약 10mg의 시료를 채취하여 승온속도를 180°C/hour로 하고 carrier gas로는 공기를 사용하였다. 또한 소결온도에 따른 세라믹 코어의 결정화 거동을 고찰하기 위해 X-선 회절분석(XRD, D-MAX3C, Rigaku Co., Japan)을 수행하였다.

2.2.3. 성형체의 기공도 및 상온강도 측정

건조, 탈지 및 소결 과정을 마친 각 성형체의 기공도는 360µm부터 3nm까지 범위의 기공들의 침투가 가능한 수는 기공도 측정기(Autoscane-25, 60, Quantachrome Co., U.S.A)를 사용하여 측정 및 계산¹⁴⁾하였으며, 이때 측정 압력의 범위는 0~60,000 psi였다.

건조 및 소결 성형체의 미세조직은 SEM(JSM-5800, JEOL Co., Japan)으로 관찰하였다. 성형체의 기계적 특성을 고찰하기 위해 시편[80(길이)×14(너비)×5(두께)mm]들을 하부 간극 60mm, 상부 간극 30mm, cross head speed 0.3mm/min의 조건에서 3점 굽힘강도를 측정하였다. 시험장비로는 단능시험기(Series IX Automated Materials Testing System 1.0, Instron Co., U.S.A)를 이용하였다.

2.2.4. 소결체의 용출특성(leachability)

세라믹 코어 소결체의 알칼리 부식성 용액에 의한 용출거동은 D. Sangeeta¹⁰⁾가 제시한 속도식에 의해 간단히 표현될 수 있다.

$$K = \Delta w / (A \cdot t^{1/2} \cdot d)$$

여기서 Δw는 시편의 전체 무게 감량(g), A는 초기 시편의 표면적(cm²), t는 용출시간(hr), d는 소결체의 밀도(g/cm³)이다.

용출시험편은 겔-캐스팅한 건조성형체의 소결조건을 달리하여 두 종류로 준비하였다. 첫째 조건은 겔-캐스팅한 건조 성형체를 1300°C에서 2시간 동안 1차 소결한 것이며, 둘째 조건은 1300°C에서 2시간 동안 1차 소결한 시편을 다시 실제 정밀주조시 가해지는 온도와 유사한 1500°C에서 2시간 동안 2차 소결한 것이다. 각 시편의 평균 무게는 약 0.24g으로 동일하게 준비하였으며 시편은 봉상형태로 겔-캐스팅한 성형체를 사용하였다.

부식성 알칼리 용액은 NaOH(≤96%, Oriental Chemical Industries., KOREA)분말을 25~40wt% 첨가한 수용액으로 다양하게 준비하였으며, 전체 수용액의 무게를 30g으로 고정하였다. 이때 세라믹 코어 용출실험 조건은 97(±1)°C에서 1시간 동안 중탕 가열하였으며, 용출실험에서 autoclave용기는 녹는점이 약 185°C 이상인 P.P(polypropylene, NALGENE®)를 사용하였다. 용출실험을 마친 시편은 2차 증류수 내에서 약 30초간 초음파 세척 및 2차 증류수로 수차례 세척한 후 약 150°C의 온도에서 5시간 건조하여 무게를 칭량하였다. 알칼리 부식성 용액에 의한 세라믹 코어 제거 장치는 그림 3에 도시하였다.

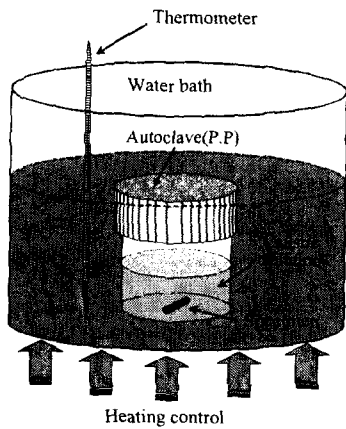


Fig. 3. A scheme of leaching system.

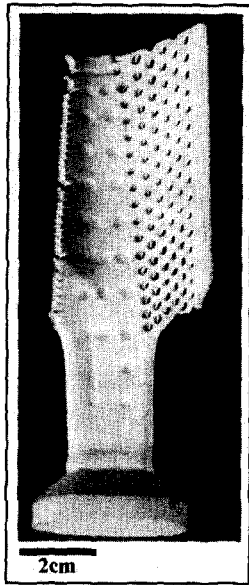


Fig. 4. The fused silica-based ceramic core fabricated through gelcasting process.

3. 결과 및 고찰

3.1 다성분계 세라믹 입자의 분산 슬립 및 성형체 제조

전반적인 슬립의 젤-캐스팅 조건과 다성분계 세라믹 입자 분산 슬립의 물성을 표 1에 나타내었다. 제조된 슬립은 점도가 상온(25℃)에서 836.9 cP으로 나타났으며, 금형으로의 주입성이 양호하였다.

단량체의 농도가 3.0wt%인 슬립에 개시제 및 촉매의 첨가량을 단량체의 농도에 대해 각각 1.2wt%로 첨가한 결과, 겔화의 유도 시간은 10분 이내로 제어가 가능하였다. 이러한 조건으로 실온에서 슬립의 겔화를 유도하여 젤-캐스팅 한 코어 성형체는 금형으로부터 성형성과 탈형성이 양호하였다. 그리고 금형에서 분리한 성형체는 항온·항습(25℃, 80%)에서 24시간 건조 후 다시 100℃에서 24시간 동안 유지하여 수분을 제거하였다. 그 결과 그림 4에서와 같이 전반적으로 균열이 없고 미려한 표면성을 가지는 복잡형상의 세라믹 중자(core) 성형체의 제조가 가능하였

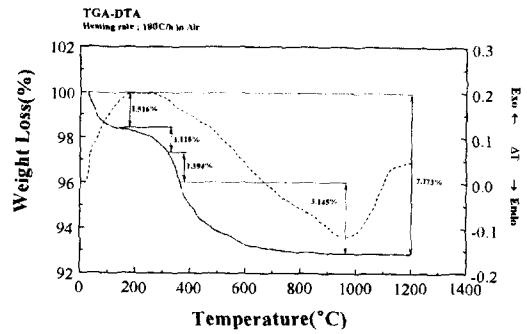


Fig. 5. Thermal gravimetric and differential thermal analysis of the gelcasted body.

다.

3.2 성형체의 탈지 및 소결

건조 시편의 burn-out 및 소결 조건을 설정하기 위하여 열중량분석(TGA)을 하였으며, 동시에 세라믹 코어의 결정화 온도 영역을 관찰하기 위해 시차열분석(DTA)을 수행하였다. 그 결과를 그림 5에 도시하였다.

약 200℃~250℃ 부근에서의 감량은 잔류하고 있는 용매가 제거되기 때문에 나타난 것이고 유기물은 약 250℃에서부터 제거되기 시작하여 약 600℃~950℃의 부근에서 완전히 제거되어짐을 알 수 있다. 따라서 열중량분석 결과 1차 소성(탈지과정)은 600℃~1000℃의 영역이 적절한 것으로 제시되었다. 하지만 본 연구에서 주로 사용된 내화물인 용융 실리카(75%)의 입도가 200mesh로 입자가 상당히 조대하여 성형체의 소성(600℃~1000℃) 후 입자간의 neck 형성이 이루어지지 않은 단계로 판단되며, 단지 유기물의 제거로 인하여 성형체의 강도가 저하될 가능성이 있으므로 1차 소결 과정 이외에 1100~1300℃ 이상에서 1~2시간 이상의 소결과정이 필요함을 그림 6의 결과로 보아 알 수 있었다.

그림 6에서 성형체 및 소결 미세구조에서 뚜렷한 차이점이 없는 이유는 세라믹 코어 제조시 균일하게 분산된 세라믹 입자의 상태가 그대로 소결체의 미세구조로 이어졌기 때문이며, 이에 따라 균일한 미세구조를 갖는 세라믹 코어의 제조를 가능케함을 제시하고 있다.^{15, 16)}

소결온도에 따른 세라믹 코어의 결정화 정도를 비교한 X-선 회절 분석 결과를 그림 7에 도시하였다. 그 결과 유기물이 완전히 제거되어진 800℃의 소결온도에서는 결정 peak가 broad한 비정질 용융실리카 상과 지르콘 결정상으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 소결온도가 1100~1500℃로 증가할수록 비정질 용융실리카는 보다 안정한 크리스토팔라이트 결정상으로 상변태가 이루어짐을 알 수 있다. 크리스토팔라이트 결정상은 비정질 용융실리카에 비해 고온 안정상이며, 실제 진공정밀주조시 용융금속과의 반응성에 있어 비정질 용융실리카에 비해 다소간 유리함을 예상할 수 있다. 한편, 소결조제에 대한 소결온도 상승에 따라 예상되는 미량의 spinel(MgO·Al₂O₃), α-cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) 등의 결정상은 X-선 회절 분석 결과로는 관찰되지 않았다.

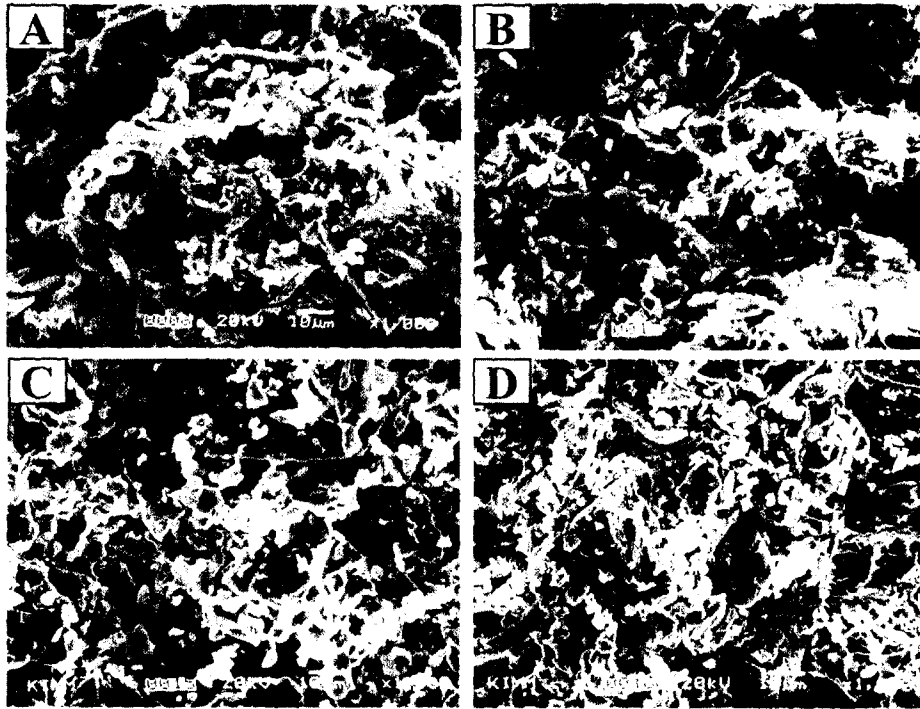


Fig. 6. Scanning electron micrographs of fracture surface of the fused silica-based ceramic core sintered at various sintering temperature for 2hrs. [A: green body, B: 1100°C, C: 1200°C, D: 1300°C]

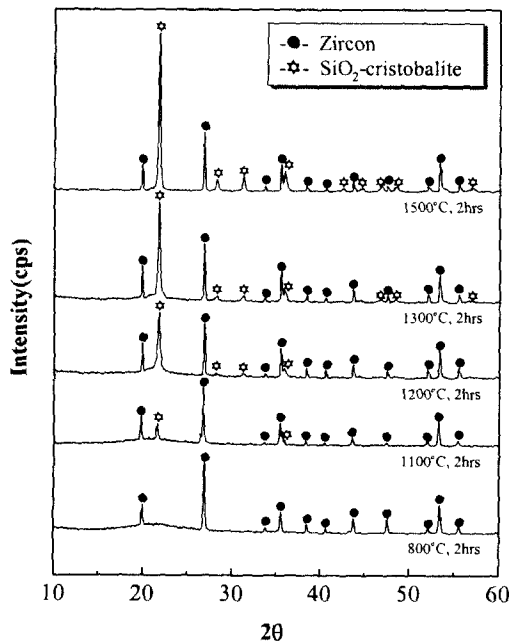


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for specimens sintered at the indicated sintering conditions.

그림 8은 본 연구의 성형법에 의해 제조한 세라믹 코어 건조 및 소결체의 상온강도, 기공도 및 겔보기 밀도를 나타낸 것이다. 세라믹 코어 성형체의 소성영역이 1100~1300°C에서 2시간 소결한 시편의 겔보기 밀도는 1.35~1.42(g/cm³)로 건조성형체(1.38g/cm³)의 값과 거의 유사하게 나타났으며 1500°C에서 2시간 소결한 시편의 겔보기 밀도는

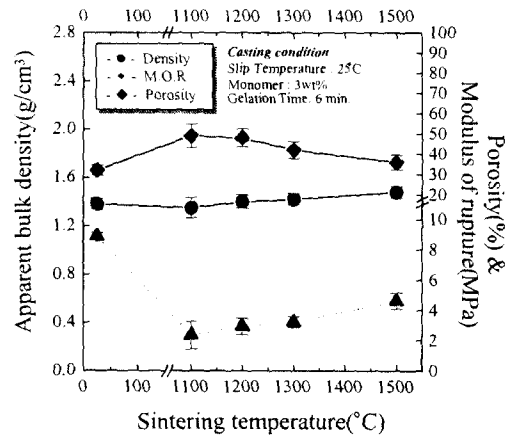


Fig. 8. Effect of sintering temperature on the strength, porosity and apparent bulk density of sintered ceramic core.

1.47(g/cm³)로 소결온도가 상승할수록 증가함을 알 수 있었다.

소결온도에 따른 시편의 상온강도 측정 결과, 1100°C에서 소결한 시편의 상온강도 값(2.35MPa)은 건조 성형체의 상온강도 값(8.87MPa)에 비해 낮은 값을 나타내었으며 소결온도가 1200~1500°C로 상승할수록 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 건조 성형체의 상온강도 값에 비해 소결체의 상온강도 값이 낮은 이유는 건조성형체의 상온강도 값은 주로 3차원적으로 망목구조를 형성하고 있는 고분자 중합체에 의존하며, 1100°C 이하의 소결온도에서는 고분자 중합체 및 유기물의 열분해가 이루어진 단계로 아직 조대한 세라믹 입자간의 neck이 원활하게 형성되지 않았기

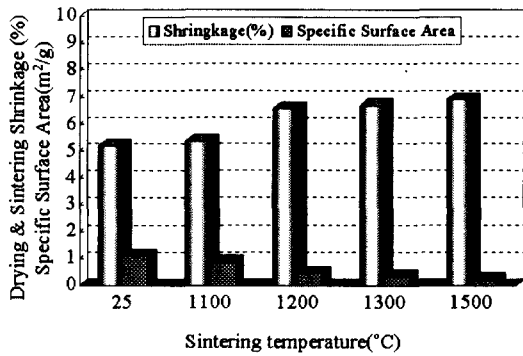


Fig. 9. Relation between shrinkage and specific surface area of the fused silica-based ceramic core and sintering temperature.

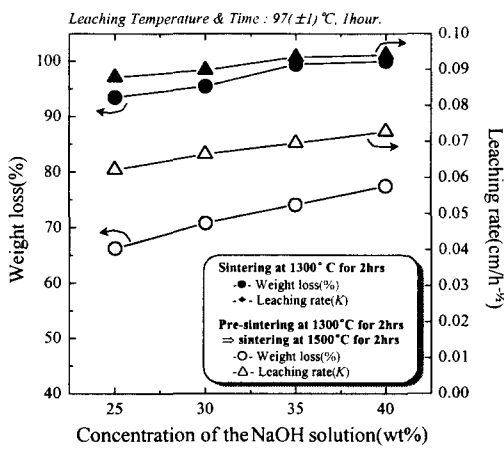


Fig. 10. Leaching rate of the fused silica-based ceramic core as a function of the caustic concentration.

때문인 것으로 판단된다. 따라서 세라믹 소결체의 강도 향상을 위해 1100 °C 이상의 온도에서 소결과정이 필요함을 알 수 있었다.

한편, 세라믹 코어 성형체의 기공도는 1100~1500 °C 소결온도에서 49~36%로 소결온도가 상승할수록 전반적으로 감소하였다. 그러나 1100~1200 °C의 소결온도에서는 평균 기공도는 약 48.5%로 건조성형체의 기공도 (32%)에 비해 상승하였다. 건조성형체는 세라믹 입자간에 유기중합체가 흡착하여 세라믹 입자에 의해 형성된 기공을 포획한 결과로 소결체에 비해 낮은 기공도가 나타난 것으로 사료되며, 1100~1200 °C의 소결영역에서는 세라믹 입자간에 흡착되어 있는 유기중합체의 열분해에 따른 기공의 미소한 증가를 야기하게 된다. 그리고 1200 °C의 소결온도에서는 비정질 용융실리카 입자의 크리스토파라이트 (crystalite)로의 상전이에 따른 Si-O-Si 결합의 분리 및 이온간의 재배열에 의한 비가역적인 실리카의 전이가 일어나며, 이러한 전이는 팽창을 동반하며 가열과 냉각시 소재에 영향을 미치게 된다.¹⁷⁾ 따라서 이러한 영향들이 기공의 증가를 초래한 것으로 추측된다.

그림 9는 1100~1500 °C 온도에서 2시간 동안 소결한 코어 성형체의 소결수축률을 도시한 것으로 소결온도가 상승할수록 ≤7% 이내의 미소한 증가를 보였다. 이러한 낮은

수축률은 세라믹 코어 제조시 균일하게 분산된 세라믹 입자의 상태가 그대로 소결체의 미세구조로 이어졌기 때문이며, 특히 본 연구에서 주로 사용된 내화물인 용융 실리카 입도가 200mesh로 상당히 조대하므로 이론밀도에 가까운 치밀화를 이루기 위해서는 1500 °C 이상의 온도에서 수 시간 동안의 소결이 필요함을 제시하여 준다. 그러나 성형체의 치밀화의 증가는 정밀주조 후 알칼리 부식성 용액에 의한 세라믹 코어 용출속도 (leaching rate)를 저하시키므로 바람직하지 않다.

그림 8 및 그림 9에서 보는 바와 같이 세라믹 코어 성형체의 소결온도가 상승할수록 상온강도, 겔보기 밀도, 수축률은 시편의 기공도 및 비표면적에 역비례하여 증가하였다.

3.3. 소결체의 용출특성 (leachability)

소결조건이 다른 두 종류의 젤-케스팅한 건조성형체를 준비하여 부식성 알칼리 용액의 농도에 따른 세라믹 코어의 용출거동을 그림 9의 결과와 연계하여 관찰하였다. 이때 알칼리 부식성 용액은 모두 pH 12 이상이며, 용출실험 온도 및 시간은 각각 97(±1) °C 및 1시간으로 고정하였다. 그 결과를 그림 10에 도시하였다.

동일한 온도하에서 세라믹 코어 소결체의 용출속도는 알칼리 부식용액의 농도에 의존하였으며, 소결체의 기공도 및 겔보기 밀도에 역비례하여 증가하였다. 즉, 1300 °C에서 2시간 동안 1차 소결한 시편은 1, 2차 소결 (1300 °C, 2hrs ⇒ 1500 °C, 2hrs) 한 시편에 비해 용출속도가 상당히 증가하였으며, 알칼리 부식성 용액의 농도가 40wt%일 때 1시간 이내에 완전히 제거가 가능하였다. 하지만 1, 2차 소결한 시편을 동일한 농도의 알칼리 부식용액으로 1시간 동안 용출 (leaching) 하였을 때의 무게 감량은 77.5%에 그쳤다. 이러한 차이는 소결체의 기공도 및 비표면적이 소결체의 용출속도에 직접적으로 영향을 주고 있음을 보여준다. 즉, 1차 소결한 시편 (겔보기 밀도 & 기공도 = 1.420g/cm³, 42%)에 비해 1, 2차 소결한 시편 (겔보기 밀도 & 기공도 = 1.475g/cm³, ≤36%)은 밀도가 높아 상대적으로 용출속도를 가속화시키는 개기공이 존재할 확률과 비표면적이 감소하기 때문이다.

세라믹 소결체의 용출반응은 SiO₂ 표면의 화학적 변화와 구조적인 변화를 야기하는데, 알칼리의 화학반응, 확산 및 이온교환 등에 의한 실리카 구조의 지속적인 붕괴과정에 의한 것으로 생각해 볼 수 있다.^{18~21)} 그러나 이러한 여러 연구가 발표되어 있기는 하지만 이들에 대한 해석기구가 명확하지 않다.

본 연구에서 세라믹 소결체의 용출속도는 동일한 온도 및 시간에 대하여 수용액 중 알칼리의 농도에 의존하게 되는데, 수용액 중 OH⁻ 이온은 실리카 (SiO₂) 입자의 표면에서 화학적반응에 의한 피로 현상과 pH 12 이상의 수용액 중 존재하는 OH⁻ 이온이 실리카 내부 구조를 직접 파괴하여 실리카의 용출 및 Na⁺ 이온과의 규산나트륨 수화물 형성과 관계하는 것으로 추측된다. 이때 실리카를 기본으로하는 코어 소결체의 부피와 질량은 시간이 경과함에 따라 감소하였으며 알칼리 부식용액의 혼탁도는 증가하였다. 이러한 혼탁

화는 용출시험 중 생성될 수 있는 규산나트륨 수화물 형성 때문인 것으로 추정되며, 앞으로 이에 관한 세심한 연구가 더 필요함을 제시하여 주었다. 한편, 용출속도의 시너지 효과 (synergy effect) 를 위해 소결체의 기공도 및 비표면적의 증가가 중요한 인자임을 그림 10의 결과로 확인할 수 있었다.

결론적으로 본 연구에서 젤-캐스팅 공정을 이용하여 제조한 용융 실리카를 기본으로 하는 세라믹 코어는 정밀 주조 후 주조체 내에 포함되어 있는 중자체 (core body) 를 알칼리 부식성용액을 이용하여 비교적 낮은 온도에서 수 시간 이내에 완전히 용출 및 제거가 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

수용성 매체에서 젤-캐스팅 공정을 이용하여 용융실리카를 기본으로 하는 다성분계 세라믹 코어 (中子) 를 제조하고, 소결조건에 따른 제반 물성과 알칼리 부식성 용액에 의한 용출특성 (leachability) 을 고찰하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 단량체의 농도가 3.0wt%인 슬립에 개시제 및 촉매의 첨가량을 단량체의 농도에 대해 각각 1.2wt%로 첨가한 결과, 젤화의 유도 시간은 10분 이내로 제거가 가능하였다. 이러한 조건으로 제조된 성형체는 전반적으로 균열이 없고 미려한 표면을 가지는 복잡형상의 세라믹 코어 성형체의 제조가 가능하였다.

2) 세라믹 코어 성형체의 열중량분석 (TGA) 및 시차열 분석 (DTA) 결과, 유기고분자의 열분해는 약 250℃에서부터 제거되기 시작하여 약 600℃~950℃의 부근에서 완전히 제거되었으며, 1000℃ 이상에서부터 크리스토팔라이트의 결정화가 일어남을 알 수 있었다.

3) 소결온도에 따른 세라믹 코어 성형체의 X-선 회절 분석 결과, 소결온도가 1100~1500℃로 증가할수록 비정질 용융실리카는 보다 안정한 크리스토팔라이트 결정상으로의 상전이가 이루어짐을 알 수 있었으며, 소결 중 형성될 수 있는 spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$), α -cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 등과 같은 결정상은 관찰되지 않았다.

4) 1100~1500℃의 소결온도에서 세라믹 코어 성형체의 상온강도, 겔보기 밀도, 수축률은 소결온도가 상승할수록 시편의 기공도와 역비례하여 증가하였다.

5) 세라믹 코어 소결체의 용출속도는 동일한 온도에서 알칼리 부식용액의 농도에 의존하였으며, 소결체의 기공도가 클수록 증가하였다.

참 고 문 헌

1. B.A. Manty et al., Pratt and Whitney Technical Re-

port, (1967).
 2. D.J. Frasier, U.S. Pat. No. 5,924,483, July 20, (1999).
 3. A.M. Isburgh, C.P. Lee, U.S. Pat. No. 5,484,258, Jan. 16, (1996).
 4. H. Wettstein, U.S. Pat. No. 5,586,866, Dec. 24, (1996).
 5. D.L. Deptowicz, F.O. Soechting, U.S. Pat. No. 5,599,166, Feb. 4, (1997).
 6. R.J. Corsmeier, et al, U.S. Pat. No. 5,813,835, Sept. 29, (1998).
 7. H.R. Przirembel, F.O. Soechting, U.S. Pat. No. 6,004,100, Dec. 21, (1999).
 8. H.L. McCormick, J.H. Reed : SAE J. 96, May (1961), 102.
 9. G. Kaes, U.S. Pat. No. 5,076,855, Dec. 31, (1991).
 10. D. Sanggeeta, U.S. Pat. No. 5,779,809, July 14 (1998).
 11. Fellers. Sr. et al., U.S. Pat. No. 6,017,399, Jan. 25 (2000).
 12. J.W. Kim, D.H. Kim, I.S. Kim, Y.S. Yoo, J.C. Kim and C.Y. Jo, Kor. J. Mat. Res., 11[2], 137-145 (2001).
 13. A. Einstein, in "Investigation on the theory of Brownian Motion," Matheun Publishers, London (1986).
 14. R.J. Hunter, Principles of Ceramics Processing, 2nd ed., pp. 123-125, Wiley & Sons, New York, U.S.A., (1995).
 15. F.F. Lange, J. Amer. Ceram. Soc., 72[1], 3-15 (1989).
 16. 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, Amer. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984.
 17. 한상목, 세라미스트, 1[2], 40-44 (1998).
 18. S.M. Wiederhorn, J. Amer. Ceram. Soc., 55[2], 81-85 (1972).
 19. S.M. Wiederhorn, J. Amer. Ceram. Soc., 52[2], 99-105 (1969).
 20. R.w. Douglas & T.M.M. El-Shamy, J. Amer. Ceram. Soc., 50[1], 1-7 (1967).
 21. F.F. Wang & F.V. Tooley, J. Amer. Ceram. Soc., 41[11], 467 (1958).