

PVP 결합제를 이용한 지르코니아/알루미나 복합분말의 분무건조

심형보*** · 문주호* · 김대준†**

*연세대학교 세라믹공학과

**한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터
(2001년 10월 19일 접수; 2002년 3월 28일 승인)

Spray Drying of Zirconia/Alumina Composite Powder Using PVP as a Binder

Hyung-Bo Shim***, Jooho Moon* and Dae-Joon Kim†**

*Department of Ceramics Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted March 28, 2002)

초 록

지르코니아/알루미나 복합분말의 분무건조로 제조된 과립들의 형상과 성형시 과립 경계면 파괴에 분말의 분산 정도, 결합제의 종류, 그리고 고형분말 함량이 미치는 영향을 관찰하였다. 구형의 과립은 복합분말 슬러리가 완전 분산이 되지 않고 약간의 floc을 형성하고 결합제로서 Polyvinyl Pyrrolidone(PVP)을 사용했을 때 얻어졌다. PVP를 결합제로 사용하고 분말함량이 32.5 vol%인 슬러리로 분무건조한 분말은 성형시 과립경계면이 파괴되어 소결밀도는 99.7%이었고 굴곡강도는 850 MPa이었다.

ABSTRACT

Zirconia/alumina mixture powder was spray-dried various degree of dispersion, type of dispersants and powder content in the slurry. The quality of the granule was determined by observation of the granule shapes after spray drying and fracture of intergranular boundaries during pressing. Defect-free granules were obtained from the powders that formed weak flocs in the slurry. The granules, spray-dried from the slurry containing 32.5 vol% powder mixture and PVP as a binder, were fractured completely during shaping and the sintered specimens showed a density of 99.7% and a flexural strength of 850 MPa.

Key words : Spray dry, Polyvinyl Pyrrolidoin(PVP), Dispersion

1. 서 론

분무건조법은 고온 건조 매체 안으로 슬러리를 분무하여 균일한 크기의 구형과립을 경제적이고 효율적으로 대량 제조하는 공정으로 세라믹뿐만 아니라 다른 여러 분말 제조공정에 널리 이용되고 있다.¹⁾

일반적인 세라믹 제조공정에서 성형공정은 성형체나 최종 소결체의 물성에 큰 영향을 미치며 공정상에서 발생하는 결함이나 기공들은 세라믹 제품들의 지나치게 이른 파괴의 원인이 되어 강도와 신뢰성에 치명적인 영향을 주는 문제점으로 널리 인식되어 왔다.^{2,3)} 따라서 분말의 성형성을 향상시키기 위해서는 가압성형의 전처리로서 분말의 과립화는 필수적인 절차이다. 분무건조된 과립은 금형 내 분말의 높은 충전율을 얻기 위한 과립의 유동성과

충전성 그리고 압축성형시 과립의 변형성 및 파괴성, 성형 후 금형으로부터의 이형성 등의 특성을 갖추어야 한다.^{4,5)} 이를 위해 적절한 유기 첨가제를 넣어 최적의 슬러리를 제조하여 과립화 하는 것이 필요하며⁶⁻⁹⁾ 이때 첨가되는 첨가제들은 분산제, 결합제, 가소제, 이형제 등이 있다.

성형성이 우수한 분말을 얻기 위해서 특히 과립의 모양과 특성이 매우 중요하다.²⁾ 분무건조시 이상적인 과립의 모양은 일정한 크기의 완전한 구형이지만 분화구 모양 또는 도우넛 모양의 결합을 갖는 과립들이 종종 관찰되고 있다.⁸⁾ 이러한 모양의 과립들은 부적절한 결합제의 선택이나 결합제와 다른 첨가제와의 반응에 의해 건조시 결합제가 과립표면으로 이동하여 딱딱한 과립표면을 만들거나¹⁾ 과립을 형성하는 과립내부의 입자들이 건조시 쉽게 과립표면으로 이동하여 두꺼운 표면층을 형성하기 때문이다.⁸⁾ 이러한 불완전한 과립들은 가압성형 후에도 잘 파괴되지 않으며 불완전하게 파괴된 과립은 최종 소결체 내부에서 결합으로 작용한다.⁸⁻¹⁰⁾ 불규칙한 모양 또는 큰

†Corresponding author : djkim@kist.re.kr
Tel : 82-2-958-5552 Fax : 82-2-958-5489

내부 기공을 가진 과립의 형상을 피하기 위해서는 슬러리의 점도를 높힐 수 있도록 유기 첨가제의 선정 및 고형분말 함량 조절이 중요하다. 특히 성형체에 충분한 강도를 부여하기 위해 첨가하는 결합제는 그 종류와 양에 따라서 성형특성이 크게 달라진다.¹¹⁻¹⁴⁾ 분무건조 슬러리용 결합제로는 Polyvinyl Alcohol(PVA), Hydroethyl Cellulose(HEC), Polyethylene Glycol(PEG) 등이 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 이들 결합제들을 사용하여 분무건조한 지르코니아/알루미나 복합분말 과립의 형상 및 성형성을 물이나 극성용매에 잘 용해되며 소결시 잔류유기물이 거의 남지 않고 완전 연소된다고 알려진 polyvinyl pyrrolidone(PVP) 결합제^{15,16)}를 사용한 분무건조 과립과 비교하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 지르코니아/알루미나 복합분말의 조성 및 준비방법은 이미 다른 논문들에 보고되었다.¹⁷⁾ 분무건조를 위한 슬러리를 제조하기 위하여 지르코니아/알루미나 복합분말에 증류수를 혼합하고 분산제로 Duramax D-3005를, 가소제로 Triethylene Glycol(TEG)를 첨가하였다. 또한 최적의 분무건조 조건을 얻기위해 지르코니아/알루미나 복합분말을 용매인 물에 대해 부피비로 30%에서 32.5%까지 변화시켰고 슬러리 제조를 위해 분산제를 0.175 wt%에서 1.4 wt%, 결합제 1 wt%, 가소제 0.5 wt%를 첨가한 후 24시간 불밀하여 제조하였다. 실험에서 사용한 분산제, 결합제, 가소제의 종류 및 양을 Table 1에 요약하였다.

분무건조기(Spray-Dryer, atomizer type DCR-2, Sakamoto Eng, Co, Ltd, Japan)를 사용하여 입구온도 200°C, 출구온도 150°C, atomizer 회전속도는 10,000 rpm으로 유지하면서 여러 종류의 슬러리를 분무건조 하여 과립을 얻었다.

Table 1. Slurry Composition for Spray Drying of Zirconia/Alumina Composite Powders

Solid Loading (vol%)	Dispersant (wt%)		Binder (wt%)					Plasticizer (wt%)
	D3005	PVA ¹	PVP ²	PEG ³	HEC ⁴	PEG	TEG ⁵	
30	0.25	1					0.5	
30	0.25			0.7	0.3		0.5	
30	0.25		1				0.5	
32.5	0.25		1				0.5	

Dispersant : Rohm & Haas Co. Duramax D3005

¹PVA : Polyvinyl alcohol MW 31,000 ~ 50,000

²PVP : Polyvinyl pyrrolidone MW 1300,000

³PEG : Polyvinylene glycol MW 20,000/MW 400

⁴HEG : Hydroxyethyl cellulose

⁵TEG : Triethylene glycol

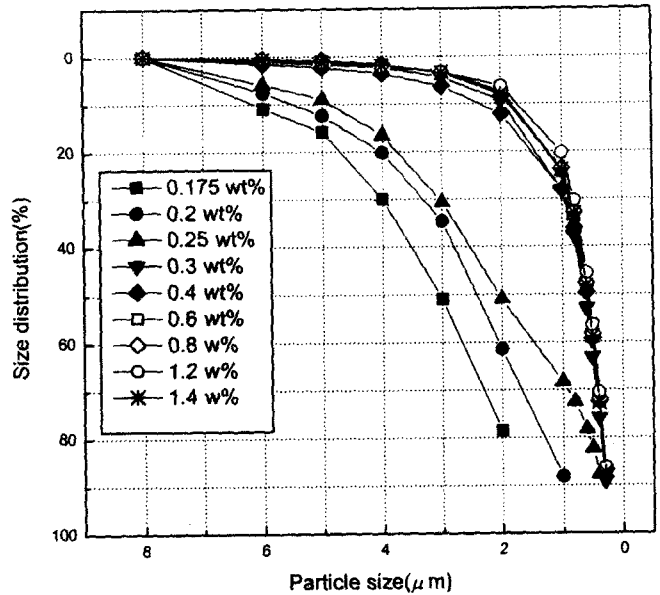


Fig. 1. Variation of particle size distribution of zirconia/alumina composite powders by adding different amounts of the dispersant of Duramax D3005.

건조된 과립을 100메쉬와 325메쉬 사이에서 체거름 하여 1차 일축성형한 후 175 MPa의 압력으로 정수압 성형한 성형체 파단면을 SEM으로 관찰하였다. 성형체들은 1550°C에서 5시간 동안 소결하였다. 소결밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며 강도는 이축강도법에 의해 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

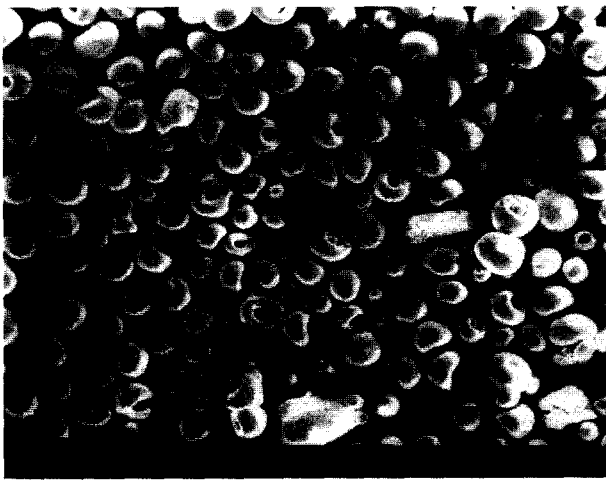
PVP를 결합제로 첨가한 슬러리의 분산 정도가 분무건조된 지르코니아/알루미나의 과립형상에 미치는 영향을 관찰하기 위해 분산제량을 달리하여 복합분말의 입경을 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분산제량이 0.3 wt% 이상 첨가될 때 완전한 분산이 일어나 평균입경이 0.6~0.7 μm이었다. 분산제량이 0.3 wt% 이하에서는 flocc이 형성되며 분산제량이 감소할수록 flocc의 크기가 증가한다. 분산제량이 0.25 wt%에서는 약 2 μm의 flocc 크기를 형성하는데 이 크기는 완전히 분산되기 바로 이전 형태의 flocc에 해당된다. Walker와 Reed⁸⁾에 의하면 분산제량이 많아질수록 슬러리의 항복강도(yield stress)는 감소하다가 일정한 분산제량 이상에서는 항복강도가 더 이상 낮아지지 않는다. 이 임계 분산제량에서 입자들은 완전히 분산되고 항복강도는 최소가 된다. 따라서 임계 분산제량 바로 이전의 분산제량에서 입자들은 약한 flocc을 형성하고 이러한 flocc을 갖는 슬러리는 분무건조시 구형의 과립을 형성한다. 이에 해당하는 분산제량이 본 연구에서는 0.25 wt%라고 할 수 있다. 이때 과립의 밀도는 최소가 되어 분무

건조시 수분증발과 함께 액적내 분말이 표면층으로 분리되는 현상이 최소화된다.

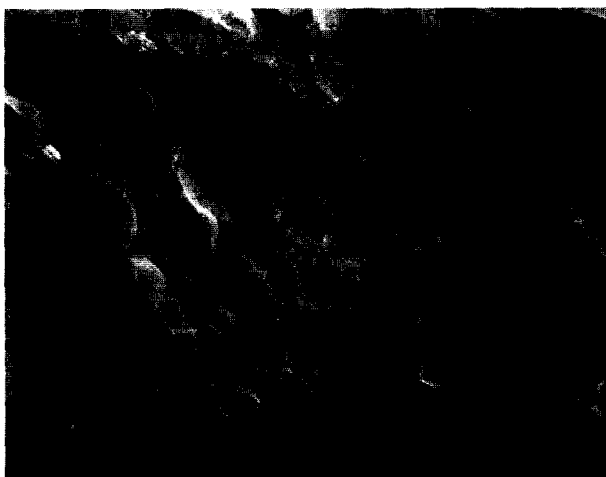
지르코니아/알루미나 복합분말의 분무건조에 가장 적합한 결합제 선택을 위해 분말함량이 30 vol%가 되도록 슬러리를 제조하였다. 일반적으로 세라믹 분무건조에서 고품분말 함량은 20~40 vol%이다.^{1,8,10)} 제조된 슬러리에 0.25 wt% 분산제와 0.5 wt% 가스제를 넣고 결합제를 달리하여 분무건조 하였다. 분산제량이 0.25 wt% 이하의 슬러리는 점도가 지나치게 높아 분무건조가 불가능하였다. 0.25 wt% 이상을 첨가한 슬러리는 도넛형태의 결합을 갖는 과립을 보였는데 이는 액적내 완전 분산된 분말들이 건조시 액적표면으로 이동하여 두터운 과립표면층을 형

성하기 때문이다. 결합제를 달리하여 제조된 과립들의 형상과 이 과립들을 175 MPa로 성형한 성형체의 파단면을 주사현미경으로 관찰하여 그 결과를 Figs. 2~5에 나타내었다.

Fig. 2(a)와 2(b)는 분무건조용 결합제로 가장 보편적으로 응용되고 있는 PVA 결합제를 첨가하여 분무건조한 과립의 형상과 성형체 파단면을 보였다. 과립 형상은 도넛형태의 결합을 보이고 성형체 파단면의 관찰로부터 과립의 변형만 약간 일어나고 과립이 완전히 파괴되지 않아 과립 경계면이 뚜렷이 존재함을 알 수 있다. 도넛형태의 결합은 분무건조 중 수분의 이동에 따라서 PVA 결합제가 과립의 표면층으로 분리되어 딱딱한 표면층을 형성하고 과립표면 내외의 압력 차이에 따라 과립의 붕괴가 일

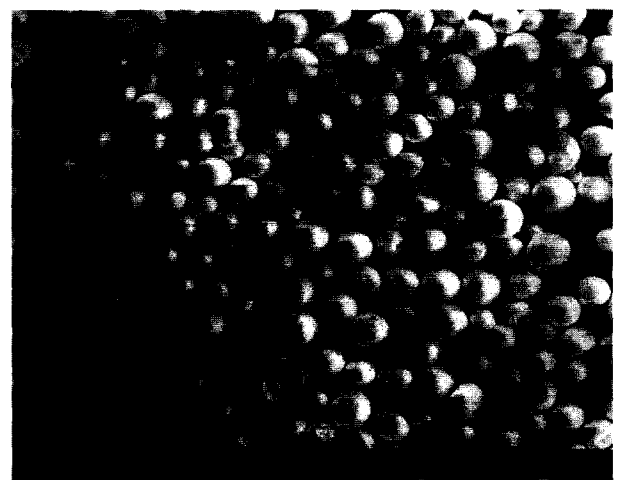


(a)

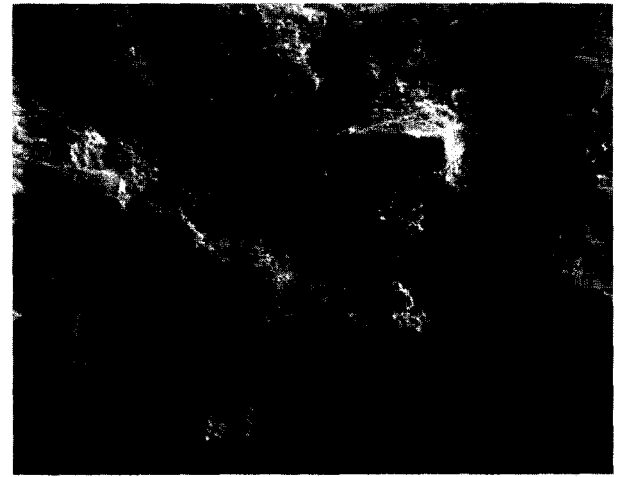


(b)

Fig. 2. SEM micrographs of (a) spray-dried granules and (b) fracture surface of granule compact prepared from zirconia/alumina composite slurry containing 1 wt% PVA as a binder, 1 wt% PEG as a plasticizer and 0.25 wt% Duramax D3005 as a dispersant. The powder content in the slurry was 30 vol%.



(a)



(b)

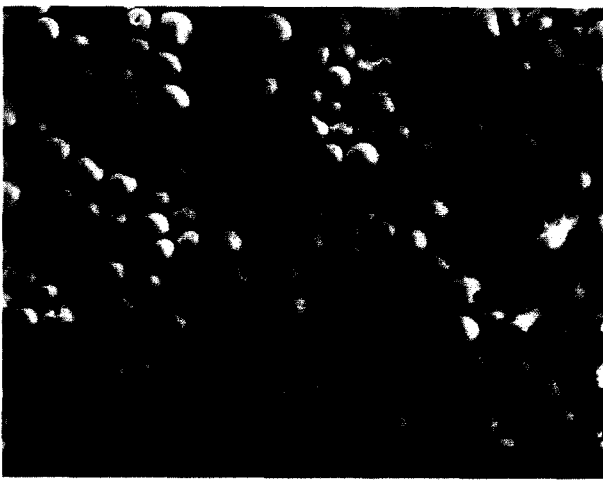
Fig. 3. SEM micrographs of (a) spray-dried granules and (b) fracture surface of granule compact prepared from zirconia/alumina composite slurry containing 0.7 wt% PEG20M-0.3 wt% HEC binder and 0.25 wt% Duramax D3005 as a dispersant. The powder content in the slurry was 30 vol%.

어남으로 발생하였다. 이러한 문제점은 슬러리내 고휘분말의 함유량을 높히고 슬러리 점도를 높이는 결합제의 사용으로 건조시 결합제의 액적표면 이동을 최소화하여 결합제 분포를 액적 내에서 균일하게 유지함으로써 해결될 수 있다.

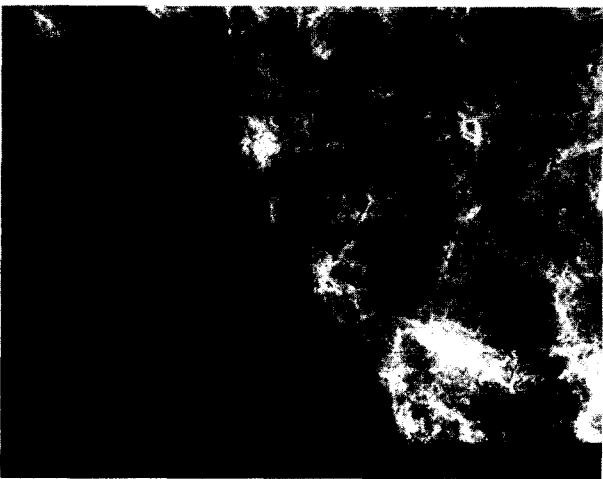
Fig. 3(a)와 3(b)에 PEG20과 HEC의 복합결합제를 사용하여 분무건조한 과립의 형상과 성형체 파단면을 나타내었다. PEG20과 HEC의 복합결합제는 분무건조 후 구형의 분말을 얻게 하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 보고된 바와 같이 과립의 형상은 도넛모양의 결합이 없는 완전 구형으로 과립내 분말들은 적당한 *floc networking*을 유지하고 있는 것으로 사료된다. 그러나 성형체 파단면에서 과립의

완전파괴가 일어나지 않았고 이는 PEG20과 HEC의 복합결합제도 건조시 PVA 결합제와 같이 수분과 함께 과립 표면층으로 쉽게 분리되어 강한 과립표면을 형성하는 것으로 보인다.

Fig. 4(a)와 4(b)는 결합제로 PVP를 사용하여 분무건조한 과립의 형상과 성형체 파단면을 보였다. 과립의 형상은 일부 도넛모양의 결합을 보이거나 성형체 파단면으로부터 알 수 있듯이 과립들은 거의 파괴가 일어나 과립 경계면을 관찰할 수 없다. 이는 PVP의 점도가 PVA나 PEG20/HEC 복합결합제 보다 높아 건조시 과립표면으로 결합제 분리가 일어나지 않고 과립내부에 균일하게 분산됨으로 과립파괴가 용이하기 때문이다.¹⁾



(a)

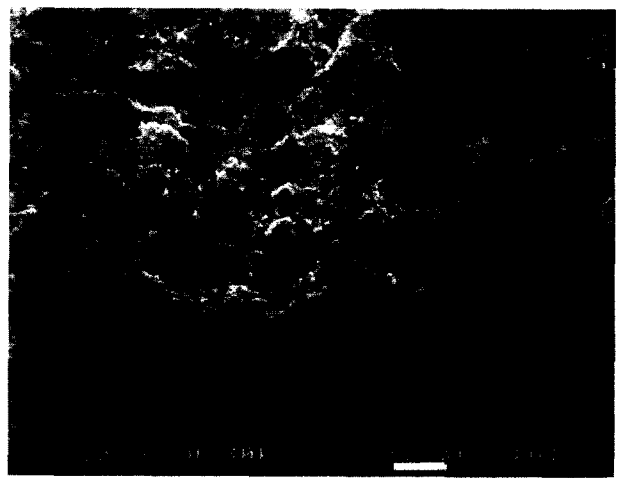


(b)

Fig. 4. SEM micrographs of (a) spray-dried granules and (b) fracture surface of granule compact prepared from zirconia/alumina composite slurry containing 1 wt% PVP as a binder, 0.5 wt% PEG as a plasticizer and 0.25 wt% Duramax D3005 as a dispersant. The powder content in the slurry was 30 vol%.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrographs of (a) spray-dried granules and (b) fracture surface of granule compact prepared from zirconia/alumina composite slurry containing 1 wt% PVP as a binder, 0.5 wt% TEG as a plasticizer and 0.25 wt% Duramax D3005 as a dispersant. The powder content in the slurry was 32.5 vol%.

Figs. 2와 4에서 관찰된 도넛모양의 과립은 슬러리 내 낮은 분말량, 기포의 존재와 높은 분무건조 온도에 의해 일어나나 이 경우 주원인은 분말 함유량이 적기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 파괴 변형률이 크고 결합력이 낮은 PVP 결합제를 사용하고 슬러리 내 분말 함유량을 32.5 vol%로 상향시키며 슬러리 내의 기포생성을 억제하여 분무건조한 과립은 Fig. 5에서 처럼 구형의 과립형태를 취하면서도 성형시 과립이 완전히 파괴됨으로 과립경계면이 관찰되지 않았다. 분말 함유량이 32.5 vol% 이상이면 슬러리의 점도가 높아 분무건조가 불가능하였다.

도넛모양의 결합을 지닌 과립(Fig. 2)과 구형과립(Fig. 5)의 지르코니아/알루미나 복합분말 소결체의 표면을 Fig. 6에 비교하였다. PVA를 결합제로 사용하여 분무건조된 복합분말의 성형시 파괴되지 않고 존재한 과립경계면이 소결시 완전히 제거되지 못하고 결합으로 남아 소결체 표면에 기공을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이에 비해 PVP를 결합제로 사용한 과립은 성형시 과립경계면이 완전히

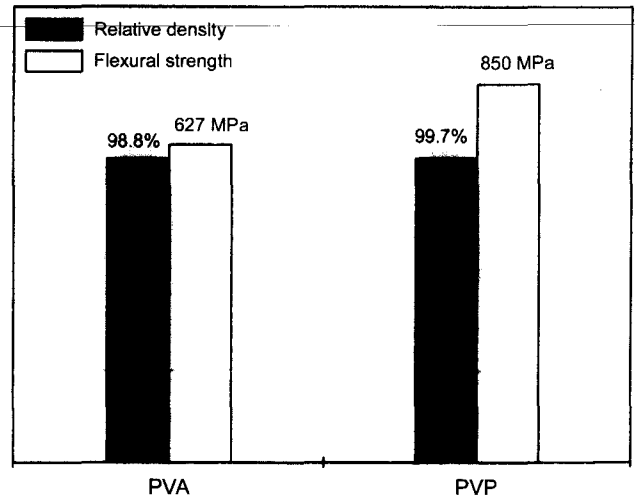


Fig. 7. Relative density and flexural strength of TZP/Al₂O₃ composites prepared from granules containing PVA and PVP binders.

파괴되어 소결체 표면에 기공이 Fig. 6(b)에서와 같이 관찰되지 않았다.

Fig. 6에 보인 소결체 시편의 밀도와 굴곡강도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Figs. 2, 5 및 6에서 예상할 수 있는 것처럼 PVP를 결합제로 사용하여 분무건조된 과립으로부터 소결된 시편의 밀도는 99.7%로 PVA를 결합제로 사용한 시편밀도 98.8% 보다 높았다. 이에 따라 PVP를 결합제로 사용한 지르코니아/알루미나 복합체의 강도는 소결체 내 기공크기가 아주 작거나 거의 없어서 850 MPa를 나타내었다. 그러나 PVA를 결합제로 사용한 복합체는 소결체 내 기공크기가 아주 작거나 거의 없어서 850 MPa를 나타내었다. 그러나 PVA를 결합제로 사용한 복합체는 소결체 내 기공크기가 아주 작거나 거의 없어서 850 MPa를 나타내었다. 그러나 PVA를 결합제로 사용한 복합체는 소결체 내 기공크기가 아주 작거나 거의 없어서 850 MPa를 나타내었다. 그러나 PVA를 결합제로 사용한 복합체는 소결체 내 기공크기가 아주 작거나 거의 없어서 850 MPa를 나타내었다.

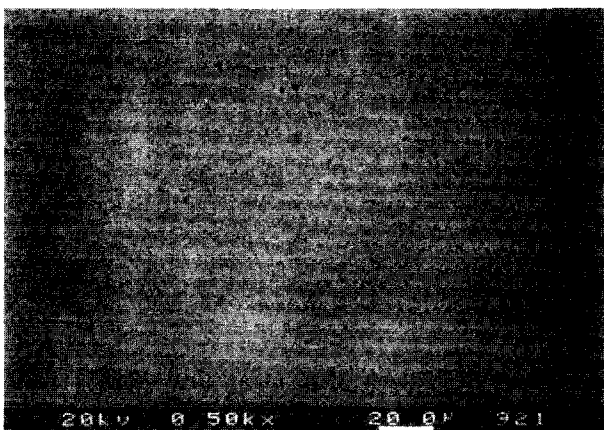
4. 결 론

분무건조법에 의한 지르코니아/알루미나 복합분말 제조 시 결합제의 종류를 변화시킴에 따라 과립의 형상, 성형 특성, 소결밀도 및 강도에 미치는 영향의 관찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬러리 내 적당한 flocc을 형성시켜야 분무건조 과정 시 구형의 분말과립을 제조하는데 용이하였으며 이에 해당하는 Duramax D3005 분산제의 양은 지르코니아/알루미나 복합분말에 대해 0.25 wt%였다.
2. 점도가 비교적 높은 PVP를 결합제로 사용했을 때 분무건조 후 과립은 완전 구형을 보였고 성형시 과립경계면이 완전히 파괴되었다.
3. 분무건조한 과립형상이 결합이 없는 구형일수록 그리고 성형시 과립경계면 파괴가 쉽게 일어날수록 과립 소결체의 소결밀도와 굴곡강도가 높았다.



(a)



(b)

Fig. 6. Sintered surfaces of specimens prepared from granules containing (a) PVA and (b) PVP binders.

REFERENCES

1. S. J. Lukasiewicz, "Spray-drying Ceramic Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [4] 617-24 (1989).
2. W. J. Walker Jr., J. S. Reed and S. K. Verma, "Influence of Granule Character on Strength and Weibull Modulus of Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [1] 50-6 (1999).
3. S. Baklouti, Thierry Chartier and Jean Francois Baumard, "Mechanical Properties of Dry-pressed Ceramic Green Products: The Effect of the Binder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [8] 1992-96 (1997).
4. R. G. Frey and J. W. Halloran, "Compaction Behavior of Spray Dried Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [3] 199-203 (1984).
5. R. A. DiMilia and J. S. Reed, "Stress Transmission During the Compaction of a Spray-dried Powder in a Steel Die," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [9] 667-72 (1983).
6. W. J. Walker Jr., J. S. Reed and S. K. Verma, "Polyethylene Glycol Binders for Advanced Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** [11-12] 58-79 (1993).
7. K. Masters, "Applying Spray Drying to Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73** [1] 63-72 (1994).
8. W. J. Walker, Jr. and J. S. Reed, "Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-dried Granules," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [7] 1711-19 (1999).
9. F. S. Shaw, "Spray Drying: A Traditional Process for Advanced Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** [9] 1484-89 (1990).
10. J. S. Reed, "Spray Drying and Implications for Compactibility of Product Granules," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18** [2] 343-58 (1997).
11. R. A. Dimillia and J. S. Reed, "Dependence of Compaction on the Glass Transition Temperature of the Binder Phase," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62** [4] 484-88 (1983).
12. L. M. Shepard, "The Changing Demand for Ceramic Additives," *Ceram. Bull.*, **69** [5] 802-06 (1990).
13. S. L. Bassner and E. H. Klingenberg, "Using Poly(Vinyl Alcohol) as a Binder," *Ceram. Bull.*, **77** [5] 71-5 (1998).
14. R. Bast, "Organic Additives for Dry-pressing," *Interceram.*, **39** [6] 13-4 (1990).
15. D. J. Shanefield, *Organic Additives and Ceramic Processing*, 2nd Ed., pp. 255-79 Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
16. H. Kozuka and M. Kajimura, "Single-step Dip Coating of Crack-free BaTiO₃ Film > 1 μm Thick: Effect of Poly(Vinylpyrrolidone) on Critical Thickness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1056-62 (2000).
17. D. Y. Lee, D. J. Kim, M. H. Lee and J. W. Jang, "Flaw Tolerance of (Y, Nb)-TZP/Al₂O₃ Composites(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [1] 56-60 (2000).
18. A. S. Barnes, J. S. Reed and E. M. Anderson, "Using Cobinder to Improve Manufacturability," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76** [7] 77-82 (1997).