

## Doctor blade 공정에 의한 세라믹스 열교환기 소자의 제조

김상우 · 송휴섭 · 장성도  
한국과학기술연구원 세라믹스공정연구실  
(1992년 2월 17일 접수)

### Fabrication of Ceramic Heat Exchanger Cores by Doctor Blade Process

Sang Woo Kim, H. Song and Sung Do Jang

Ceramic Processing Lab., KIST

(Received February 7, 1992)

#### 요 약

Doctor blade법에 의해 세라믹스 열교환기 소자를 제조하기 위한 공정을 확립하기 위해 이장의 조성 및 공정조건의 영향을 연구하였다. 이 두 변수의 영향은 서로 상관관계를 가지기 때문에, 본 실험에서는 공정조건을 제한적으로 변화시키면서 주로 이장의 조성, 특히 결합제와 가스제로 이루어진 결합제시스템의 영향에 대해 연구하였다. 제조 각 공정에서의 특성을 조사한 결과, 결합제시스템의 함량 및 조성은 green sheet의 밀도와 기계적 특성, 적층체의 압축특성과 결합강도 및 소결체의 수축율과 이방성을 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있었다. 그러나 소결체의 밀도 및 흡수율은 탈지 후 적층체의 상대밀도가 55% 이상에서는 결합제시스템의 함량이나 조성의 영향을 받지 않았다.

#### ABSTRACT

The effects of slip composition and processing conditions on the fabrication of ceramic heat exchanger cores by doctor blade process were investigated. Since the effects of those two variables were inter-dependent, the effects of binder system, binder plus plasticizer, were extensively studied for a limited range of processing conditions and a pre-determined ceramic composition. The content of binder system and the ratio of binder to plasticizer were identified as main variables to affect densities and mechanical properties of green sheets, compressive properties and bond strengths of laminates, and shrinkages and their anisotropy of sintered laminates. However, sintered densities and water absorptions of laminates were not influenced by either the content of binder system or the ratio of binder to plasticizer, when the debinded laminates had a relatively high density (relative density of >55% in this study).

#### 1. 서 론

고온용 열교환기는 열교환 방식에 따라서 고온의 폐가스와 저온의 연소 공기가 열교환기 벽면을 통해 열교환이 발생하는 recuperator와 폐가스의 열을 열교환기가 일단 저장한 후 저장되었던 열로 연소공기를 가열하는 regenerator로 나누어진다<sup>1)</sup>. 열교환기중 recuperator는 형상에 따라서 튜브형(tube and shell type)와 판형(plate and fin type)으로 구분되며, 각각 주로 대형 및 소형열교환기로 사용된다<sup>2)</sup>. 판형은 튜브형에 비해 무게가 가볍기 때문에 외부 지지 케이스의 장치가 간편하며, module 방식의 이용으로 결합부위가 폐열에

노출되지 않아 내구성이 상대적으로 우수하나, 얇은 두께로 인해 고온강도가 상대적으로 낮은 문제점이 있다<sup>3)</sup>.

열교환기의 교환효율은 교환기의 종류, 사용조건 등에 따라 변화하지만, 일정한 교환효율에서의 연료절약은 교환기에 들어오는 폐가스가 고온일수록 증가한다. 예를들어, 교환효율이 50%인 recuperator의 경우 폐가스의 온도가 700°에서 1000°C로 증가될 때 연료절약은 약 15%에서 25% 이상으로 증가한다<sup>4)</sup>. 열교환기의 연료절약이 고온일수록 증가하며 폐가스는 일반적으로 부식성 물질을 포함하고 있기 때문에, 열교환기의 소재로는 금속보다 세라믹스 재료가 적합하다. 그러나 고온안정성, 높은 내열충격성, 폐가스의 누출방지를 위한 낮은 흡수율 등의

요구조건 및 경제성이 있는 소재선정의 어려움과 선정된 소재로부터 열교환기를 제조하는 기술, 특히 성형기술의 어려움으로 인해 세라믹스 열교환기의 사용이 제한되어 왔다<sup>45)</sup>.

본 실험에서 개발을 목표로 하는 판형 recuperator는 green sheet로부터 제조되며, green sheet의 성형법은 이장을 이용하는 doctor blade법 및 roller법, 혼합물의 가소성을 이용하는 압축성형법 및 과립을 이용하는 건식가압법으로 분류된다<sup>6)</sup>. 이러한 sheet 성형법 중 판형 recuperator 제조에 가장 많이 응용되는 것은 doctor blade법으로, 소성수축율의 이방성, 가공치수의 공차, 소결밀도 등의 특성이 다른 성형법에 비해 우수하다<sup>6)</sup>.

Doctor blade 성형의 첫단계는 이장의 조합으로, 이장은 세라믹 분말과 성형체의 강도를 부여하는 결합제, 유연성을 부여하는 가소제, 분산성을 향상시키는 분산제와 용매로 이루어진다. 필요에 따라서는 세라믹 분말의 젖음현상을 돕는 습윤제(wetting agent), 이형성 및 성형성 향상을 위한 윤활제 등이 이장에 첨가되기도 한다. 이장의 구성성분간에는 상용성이 있어야 하며, 특히 용매는 세라믹스외의 구성성분을 모두 용해시킬 수 있어야 하기 때문에 종종 2종류 이상의 혼합용매가 사용되기도 한다. Casting된 green sheet는 건조 후 적층공정을 거쳐 원하는 형상으로 성형되며, 성형체는 결합제시스템을 제거하는 탈지공정 및 치밀화를 위한 소성공정에 의해 열교환기 소자가 제조된다<sup>7)</sup>.

본 실험의 목적은 판형 recuperator 소자를 doctor blade법을 이용하여 제조할 각 공정의 조건을 확립하는데 있다. 이장의 구성성분 중 세라믹스의 조성은 기존의 실험결과<sup>8)</sup>로부터, 나머지 성분들은 각각의 기능에 따른 요구특성<sup>9)</sup>을 고려하여 문헌으로부터 선정하였다. 따라서 본 실험에서는 출발원료의 선정보다는 doctor blade 성형시 green sheet의 제조, 적층, 탈지 및 소성공정을

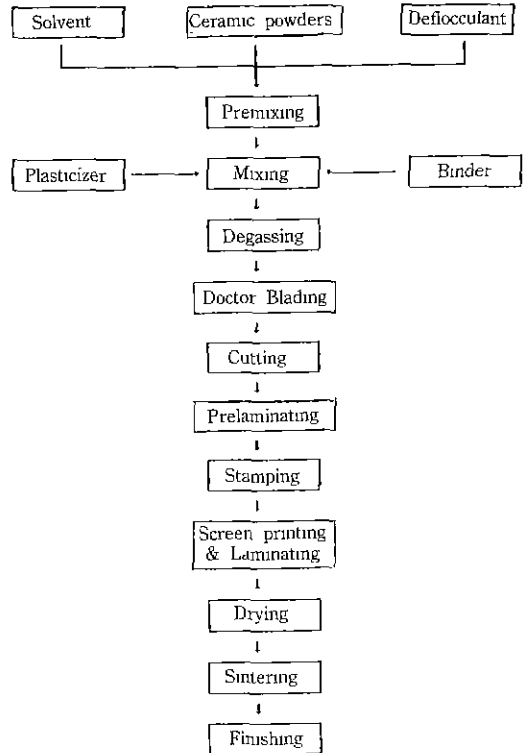


Fig. 1. Flow diagram for heat exchanger cores by doctor blade process.

수행하기 위한 이장의 조성을 규명하는데 중점을 두었다. 또한 이장의 유동학적 특성, green sheet의 기계적 특성, 소결특성 등 각 공정의 조건에 따른 특성변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험의 판형 열교환기 소자에 제조 공정도는 Fig. 1

Table 1. Functions and Sources of Raw Materials

Material	Function	Source (Grade)
Cordierite	Ceramic powder	정석 코디에라이트(주) (#50)
Aluminum titanate	Ceramic powder	자체 제조
Celsian	Ceramic powder	자체 제조
Polyvinyl butyral (PVB)	Binder	Monsanto Co., U.S.A. (B 79)
Dibutyl phthalate (DBP)	Plasticizer	國產化學(株), Japan (EP)
Ethyl alcohol (EtOH)	Solvent	동양화학(주) (EP)
Methyl isobutyl ketone (MIBK)	Solvent	Kanto, Japan (EP)
Fish oil	Dispersant	Stetson and Gyurk

과 같으며, 분말합성, doctor blade법에 의한 green sheet의 성형, 적층 및 소결이 중요 세부공정을 이루고 있다. 각 세부공정의 실험방법은 다음과 같다.

**2.1. 출발원료**

본 실험에 사용된 출발원료의 기능 및 공급원은 Table 1과 같다. 세라믹 소재는 3가지 원료로 이루어졌으며, 코디에라이트는 구입한 합성분말을 불밀에서 48시간 분쇄하여 사용하였다. 셀시안 및 티탄산 알루미늄은 각각 1200°C-6시간 및 1300°C-2시간의 조건에서 합성한 후 불밀에서 각각 48시간 및 24시간 분쇄한 분말들이다<sup>8)</sup>.

이장의 제조시 사용된 용매, 결합제, 가스제 및 해교제는 각 기능에 따른 요구조건<sup>9)</sup>을 만족하는 원료중에서 Table 1과 같이 선정하였다. 용매로는 낮은 점도를 제공하며 azeotropic 혼합물을 이루는 ethyl alcohol(EtOH) 및 methyl isobutyl ketone(MIBK)의 혼합용매를 사용하였다. Azeotropic 혼합용매의 사용은 공정중 용매의 증발을 최소화할 수 있는 이점이 있다<sup>9)</sup>. 결합제는 비교적 결합력이 우수하고, 유기용매에 대한 용해성이 좋은 polyvinyl butyral(PVB)를, 가스제로는 결합제인 PVB와 상용이 가능하며 보조적인 역할을 하는 2차 가스제가 요구되지 않는 dibutyl phthanlate(DBP)를 선정하였다. 이장의 분산성 향상을 위한 해교제로는 탈지시 완전히 분해되어 잔류물을 남기지 않는 fish oil을 사용하였다.

**2.2. 이장의 조성 및 제조**

이장에 사용된 세라믹 소재는 코디에라이트, 셀시안 및 티탄산 알루미늄으로 이루어진 복합재료 중 소결범위가 넓고, 기계적 및 열적 특성이 비교적 우수한 코디

에라이트가 80 wt%, 셀시안과 티탄산 알루미늄이 각각 10 wt%인 조성으로 선정하였다<sup>8)</sup>. 용매의 조성은 세라믹 분말, EtOH 및 MIBK 혼합물의 전단속도에 따른 점도의 변화로부터, 혼합용매인 EtOH와 MIBK의 함량비를 결정하였다. 이때 세라믹 분말과 혼합용매의 무게비는 2 : 1로 고정하였으며, 측정된 초음파교반기(Sonics & Materials Inc.)로 혼합하였다. 세라믹 분말에 대한 분산제의 적정함량은 상기한 실험에서 가장 낮은 점도를 보인 세라믹 분말과 혼합용매의 혼합물에 대해, 분산제의 첨가량에 따른 점도변화를 측정된 결과로부터 결정하였다.

용매의 조성 및 분산제의 첨가량을 결정한 후, 결합제 및 가스제의 함량 및 조성을 변화시킨 이장을 Table 2와 같이 조합하였다. Table 2의 1, 2, 3 및 4는 결합제의 가스제의 무게비가 각각 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1 및 7 : 1인 조성들로, 결합제와 가스제의 합은 30 vol%로 일정하다. Table 2의 5, 6, 7 및 8은 결합제와 가스제의 무게비를 3 : 1로 고정시키고, 두 성분의 함량을 각각 10, 20, 30 및 40 vol%로 변화시킨 조성들이다. 따라서 2 및 7은 동일한 조성을 가지는 이장이다. 이장에 첨가된 용매의 함량은 제조된 이장이 30 poise 이하의 점도를 가지도록 조절하였다.

이장은 원료중 우선 세라믹 분말, 용매 및 분산제를 플라스틱 용기에서 알루미늄이 불을 사용하여 24시간 1차 혼합한 후, 결합제와 가스제를 첨가하여 24시간 추가로 혼합하여 제조하였다. 제조된 이장의 밀도 및 점도는 각각 1.23~1.66 g/cm<sup>3</sup> 및 20~30 poise의 범위에서 조성에 따라 변화하였다.

**2.3. Green sheet의 제조**

**Table 2.** Batch Compositions of Slips before Deairing

(wt%)

Batch	Component	Powder	Binder	Plasticizer	Dispersant	Solvent
1*		54.46	6.40	3.20	1.09	34.85
2*		54.45	7.18	2.39	1.09	34.89
3*		54.41	7.91	1.58	1.09	35.01
4*		54.36	8.19	1.17	1.09	35.19
5**		72.33	2.71	0.91	1.45	22.60
6**		65.66	5.17	1.72	1.31	26.14
7**		54.45	7.18	2.39	1.09	34.89
8**		45.14	9.18	3.06	0.90	41.72

\*The ratios of binder to plasticizer are 2:1, 3:1, 5:1 and 7:1 by weight for batches 1, 2, 3, and 4, respectively. The content of binder+plasticizer is 30 vol%.

\*\*The ratio of binder to plasticizer is 3:1 by weight. The contents of binder+plasticizer are 10, 20, 30 and 40 vol% for batches 5, 6, 7, and 8, respectively.

혼합이 완료된 이장은 150 mesh 체를 통과시킨 후, 교반기가 부착된 탈포장치에서 상온 및 200 torr 이하의 압력조건에서 이장에 혼입된 기포를 제거하였다. 탈포 과정을 거친 이장은 기초실험에서 결정된 doctor blade 성형에 적합한 점도(100~150 poise)가 되도록 조절한 후, 1차 및 2차 blade의 높이가 각각 900 및 600  $\mu\text{m}$ 인 doctor blade 장치(DP-150, 津川精機)를 사용하여 Si가 도포된 Mylar film 위에 casting하였다. 제조된 green sheet는 공기중에서 24시간 건조한 후 적층하였다. 건조된 green sheet의 두께의 편차는  $\pm 3\%$ 보다 적었다.

#### 2.4. 적층공정

Green sheet를 V형 칼로 약  $5 \times 5 \text{ cm}$ 의 크기로 절단한 후, 3겹으로 적층하여 laminator(Model 150-C, Freds Carver Inc.)를 사용하여 두께가 약 900  $\mu\text{m}$ 인 1차 적층체를 제조하였다. 적층시의 압력 및 시간은 각각 250  $\text{kg}/\text{cm}^2$  및 5분으로 고정하였으며, 온도는  $65^\circ\text{C}$ 에서  $85^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}$  간격으로 변화하여 적층온도에 따른 적층체의 특성변화를 조사하였다. 본 실험에서 사용된 적층 온도는 green sheet가 가소성을 가질 수 있도록 결합제인 PVB의 유리전이온도<sup>10)</sup>인  $48^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ 보다 높은 온도를 선택하였다.

1차 적층체를 2차 적층단위의 형상으로 절단(stamping)한 후, screen printing 방법으로 적층과정을 반복하여 가로 및 세로가 각 2.5 cm인 cross-flow(HX-type) 열교환기 소자의 성형체를 제조하였다. Screen printing시에 사용된 screen은 325 mesh였으며, paste는 소자와 동일한 조성의 세라믹 분말과 10 wt% PVB 용액을 무게비 3:2로 3 roll mill에서 혼합하여 만든 것이다. 제조된 성형체는  $100^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 건조하였다.

#### 2.5. 소성공정

적층된 성형체는  $1275^\circ\text{C}$ -6시간의 조건으로 소성하였다. 승온시 잔류용매, 가소제 및 결합제의 제거를 위하여  $200^\circ\text{C}$  및  $350^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 및 2시간 유지하였으며, 또한 잔류유기물질의 완전한 제거를 위하여  $800^\circ\text{C}$ 에서도 2시간 유지하였다. 승온속도는 결합제시스템의 급격한 탈지로 인한 결합발생을 방지하기 위하여 비교적 느린 속도인  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

#### 2.6. 특성측정

세라믹 분말의 입자크기 및 분포는 X-ray를 이용하는 입도분석장치(Sedigraph 500ET, Micromeritics사)로 측정하였다. 측정시 코디에라이트 및 셀시안은 0.7 wt%

Darvan-C 수용액을, 티탄산 알루미늄은 absolute ethyl alcohol을 분산용매로 사용하였다. 세라믹 분말의 비표면적은 질소의 흡착을 이용하는 비표면적 분석기(Flow-sorb II 2300, Micromeritics사)를 사용하여 일점법으로 측정하였다.

결합제와 가소제 혼합물의 밀도는 일반적으로 각 성분의 산술평균값과는 차이가 난다. 본 실험에서는 결합제와 가소제의 비율에 따른 혼합물의 밀도를 비중법(KS M3016)을 이용하여 직접 측정하였다. 용매의 조성 및 분산제의 적정 첨가량은 이장의 조성 및 전단응력에 따른 점도변화로부터 결정하였다. 사용된 점도계는 cone형(Digital HBT-D V-II CP, Brookfield사)으로, 측정온도는  $30^\circ\text{C}$ 이었다.

Green sheet 및 적층체의 밀도는 세라믹 분말과 결합제시스템을 이루는 성분들간에 반응이 없다는 가정하에 세라믹 분말, 결합제 및 가소제 혼합물의 밀도를 함량비로 산술평균한 값으로부터 계산하였다. Green sheet의 인장강도 및 신장율은 KS M3006에 의해 만능시험기(model 1127, Instron사)로 측정하였다. 사용된 시편의 형상은 연성을 가지는 시편에 적합한 2호형으로, 측정조건은 cross head speed 10 mm/min, load cell 2 kg 및 chart speed 50 mm/min이었다.

Green sheet의 탈지특성을 조사하기 위한 열중량(TG) 및 시차열분석(DTA)은 동시 열분석기(Therflex TTG-8110, Rigaku사)로 측정하였다. 측정온도의 범위는 상온에서  $1000^\circ\text{C}$ , 승온속도는  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , 측정분위기는 static air이었으며, 표준물질로는 알루미늄이 사용되었다. 소결체의 소성수축율은 3방향을 모두 측정하였으며, 부피밀도 및 흡수율은 증류수를 medium으로 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였다. 소결체의 미세구조 및 접합 부위의 결합발생은 주사전자현미경(SX-40A, Akashi사)으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 출발원료의 특성

분말에서 분쇄된 세라믹 분말의 평균입경은 코디에라이트 및 셀시안이 약 2  $\mu\text{m}$ , 티탄산 알루미늄이 약 1.5  $\mu\text{m}$ 이었으며, 각 분말의 최대입경은 각각 8, 6 및 4  $\mu\text{m}$ 이었다. 코디에라이트, 셀시안 및 티탄산 알루미늄의 비표면적은 각각 3.9, 3.5 및  $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 분말간의 큰 차이는 없었다.

건조된 green sheet는 세라믹 분말, 결합제시스템 및 용매의 증발에 의해 형성되는 기공으로 이루어져 있다.

Table 3. Densities of Binder Systems

Batch	Composition (wt%)		Density (g/cm <sup>3</sup> )
	PVB	DBP	
1'	66.6	33.3	1.018
2'	75	25	1.015
3'	84	16	1.007
4'	87.5	12.5	0.994

따라서 결합제시스템의 밀도를 알면 이미 알고 있는 세라믹 분말들의 밀도값으로부터 green sheet의 이론밀도 및 상대밀도를 구할 수 있다. Table 3은 결합제와 가소제의 무게비가 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1 및 7 : 1인 혼합물의 밀도를 측정된 결과로 1', 2', 3' 및 4'는 각각 Table 2의 조성 1, 2, 3 및 4에 사용된 결합제시스템에 해당한다.

3.2. 이장의 특성

Fig. 2는 세라믹 분말과 혼합용매로 이루어진 이장에서 용매인 MIBK와 EtOH의 함량비에 따른 이장의 전단속도와 점도의 관계이다. 전단속도에 따른 이장의 점도변화는 사용된 모든 용매의 조성에서 전단속도가 낮은 경우 입자의 응집으로 인해 비교적 높은 점도를 나타내나, 전단속도가 증가함에 따라 응집체들이 파괴되어 점도가 감소하는 것을 보여준다. 이와같이 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 shear thinning 현상은 doctor blade 성형시 요구되는 이장의 특성으로, 본 실험에서 선정된 용매가 적합한 것임을 알 수 있다.

또한 doctor blade 성형을 위한 이장은 높은 고체함량을 갖는 것이 성형 후 건조 및 소성공정에서 유리하다. 따라서 주어진 고체함량에서 낮은 점도를 갖는 이장이 바람직하며, 낮은 점도는 제조된 이장의 분산성이 좋다는 표시가 되기도 한다. Fig. 2에서 단일용매보다는 혼합용매를 사용한 이장의 점도가 실험구간의 모든 전단속도에서 낮은 것을 알 수 있으나, 혼합용매의 조성에 따른 차이는 실제 doctor blade 성형시 사용되는 전단속도인 10<sup>2</sup> S<sup>-1</sup> 이하에서는 볼 수 없었다. 이와같이 혼합용매, 특히 azeotropic 혼합용매의 경우 단일용매에 비해 제조된 이장의 점도가 낮아지는 현상은 잘 알려진 결과이며, 고체의 젖음성에 관련된 것으로 추정되나 정확한 기구는 알려지지 않고 있다. 본 실험에서 용매는 분산제인 fish oil의 용해를 용이하게 하기 위해, MIBK와 EtOH의 함량비가 80 : 20인 조성을 선정하였다

이장의 점도감소 즉 분산성 향상을 위해서 fish oil을 분산제로 사용하여 전단속도 및 분산제의 첨가량에 따른

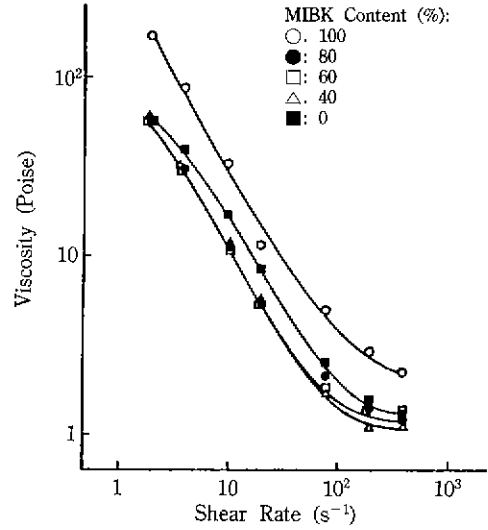


Fig. 2. Effect of solvent composition on slip viscosity as a function of shear rate.

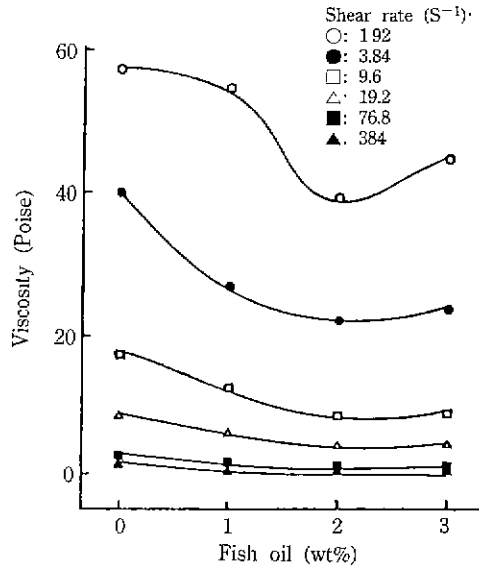


Fig. 3. Variation of slip viscosity with dispersant content and shear rate.

이장의 점도를 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 전단속도에 따라 분산제에 의한 점도의 감소량은 분산제의 양에 따라 차이를 보이나, 모든 전단속도에서 분산제의 함량 2 wt%에서 점도는 최소값을 나타낸다. Fish oil의 분산기구는 입자표면에 거대분자가 흡착됨으로써 입자간의 인력을 감소시키는 steric hindrance 모델<sup>11)</sup>로 설명되며, 2 wt%의 fish oil은 분말입자의

표면을 포화시키는 양으로 판단된다.

### 3.3. Green sheet의 특성

Doctor blade 성형에 의해 제조된 green sheet의 특성을 평가하는 항목은 적층 및 그 이후의 공정에서의 특성도 포함되나<sup>6)</sup>, 본 항에서는 green sheet의 밀도, 기계적 특성 및 green sheet에 발생할 수 있는 결함만을 조사하였다. 성형된 green sheet의 밀도는 casting시 이장의 유동성을 반영하는 특성으로, 적층특성을 통한 소결밀도 및 소결치수의 제어, 또는 인쇄성 및 탈지특성에 영향을 주는 중요한 인자이다. Green sheet의 기계적 특성중 인장강도 및 신장율은 가공성 및 취급용이성의 척도로 간주된다. Green sheet의 결함에는 표면결함, 층분리, 기포생성 등이 포함된다.

Fig. 4(a)는 결합제와 가소제로 이루어진 결합제시스템의 함량을 30 vol%로 고정하고 결합제와 가소제의 함량비를 변화시킨 Table 2의 조성 1, 2, 3 및 4로부터 제조된 green sheet의 밀도 및 상대밀도를 가소제의 함량에 대해 나타낸 것이다. Green sheet의 밀도는 가소제의 함량이 25 wt%(결합제 : 가소제 = 3 : 1)까지는 가소제의 함량에 따라 급격한 증가를 보이나, 25 wt%를 초과하면 가소제는 밀도의 증가에 기여하지 못함을 알 수 있다. 특히 가소제의 함량이 12.5 wt%인 조성 4의 green sheet가 상대밀도 70%에 미치지 못하는 낮은 값을 가지는 것은 가소제의 함량비가 낮은 경우 이장이 적합한 유동성을 갖지 못하는 것을 나타낸다. Fig. 4(a)에서 green sheet의 밀도와 상대밀도가 동일한 경향을 보이는 것은 Table 3에서 보는 바와 같이 결합제와 가소제의 밀도값이 비슷한 것에 기인한다.

Fig. 4(a)에서 가장 높은 밀도값을 보인 결합제와 가소제의 함량비 3 : 1에 대해, 결합제시스템의 함량을 변화시킨 Table 2의 조성 5, 6, 7 및 8로부터 제조된 green

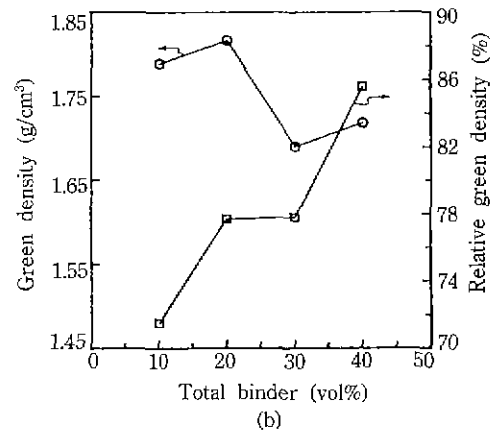
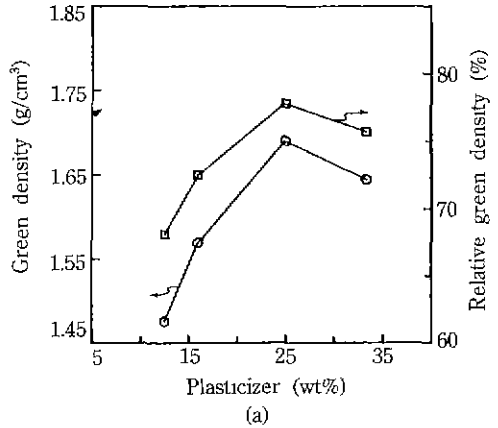


Fig. 4. Density of green sheets as a function of (a) ratio of binder to plasticizer and (b) binder system content.

sheet의 밀도 및 상대밀도는 Fig. 4(b)에 보였다. Fig. 4(b)의 조성들은 결합제시스템의 함량을 변화시켰기 때문에 Fig. 4(a)의 결과와는 달리 green sheet의 상대밀

Table 4. Densities, Mechanical Properties and Surface Defect of Green Sheets

Property	Green density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative green density (%)	Tensile strength (g/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Surface defect
Batch 1	1.64	75.7	95 ± 3	15.0	○
Batch 2	1.69	77.8	200 ± 16	11.0	○
Batch 3	1.57	72.5	230 ± 31	5.7	○
Batch 4	1.48	68.1	366 ± 32	1.4	X
Batch 5	1.79	71.5	105 ± 7	6.4	▲
Batch 6	1.82	77.7	176 ± 9	8.9	○
Batch 7	1.69	77.8	200 ± 16	11.0	○
Batch 8	1.72	85.6	252 ± 4	19.2	○

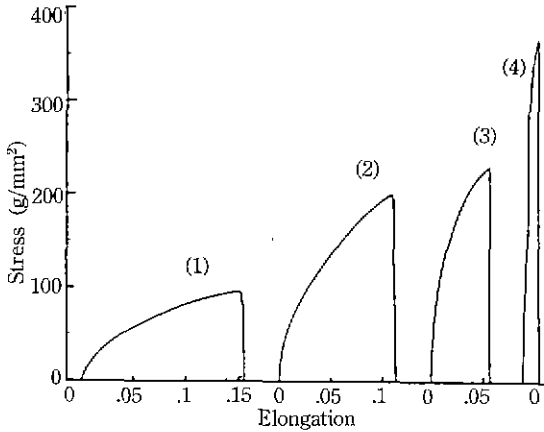


Fig. 5. Stress-strain curves of green sheets with 30 vol% binder system. The ratios of binder to plasticizer are (1) 2:1, (2) 3:1, (3) 5:1, and (4) 7:1.

도가 밀도값에 비례하지 않음을 볼 수 있다. 예를들어 결합제시스템의 함량이 10 및 40 vol%인 소지 5 및 8을 비교하면, 소지 8은 소지 5보다 높은 결합제시스템의 함량으로 밀도가 낮음에도 불구하고 증가된 유동성으로 인해 상대밀도는 약 15% 높다. 또한 결합제시스템의 함량이 20 vol%인 소지 6의 상대밀도가 결합제시스템의 함량이 30 vol%이고 가소제의 함량비가 낮은 소지 3 및 4의 상대밀도보다 높은 값을 가지는 것으로부터 이 장의 유동성에는 결합제시스템의 함량보다는 결합제와 가소제의 비가 더 중요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

성형된 green sheet의 기계적 특성 및 표면결합의 정도를 Table 4에 정리하였다. 결합제시스템의 함량을 30 vol%로 고정한 경우 결합제와 가소제는 각 성분의 역할에서 예상되는 바와 같이 결합제의 상대적인 양이 증가함에 따라 green sheet의 인장강도는 증가하나 신장율은 감소함을 보여준다. 각 조성의 green sheet의 기계적 특성 측정시 나타난 stress-elongation 곡선들은 Fig. 5와 같으며, 결합제와 가소제의 함량비가 5:1 및 7:1인 경우 green sheet의 적은 연성 및 높은 탄성율로 인해 천공 및 절단가공성이 나쁠 것으로 예상되며, 실제 1차 적층체를 절단시 큰 힘이 요구되며 절단면이 불균일한 것을 확인하였다. 결합제와 가소제의 함량비가 2:1 및 3:1인 green sheet들은 모두 연성이 크고 탄성율이 낮아 가공성이 우수하였으나, 함량비가 2:1인 green sheet는 약 100 g/mm<sup>2</sup>의 낮은 인장강도로 인해 함량비 3:1인 green sheet에 비해 취급용이성이 좋지 못하였다.

결합제와 가소제의 함량비가 3:1로 고정한 경우 결합제시스템의 함량증가에 따라 green sheet의 인장강도 및 신장율이 모두 증가하는 것을 볼 수 있다. 결합제시스템의 함량이 10 vol%인 조성 5의 green sheet는 낮은 인장강도와 적은 신장율로 인해 가공성 및 취급용이성이 좋지 못하였다. 이에 비해 결합제시스템의 함량이 40 vol%인 조성 8의 green sheet는 인장강도와 신장율이 모두 가장 높은 값을 가지나, 너무 큰 신장율로 인해 적층 후 형상변화 및 치수안정성이 좋지 못하였다. 또한 많은 양의 결합제시스템의 양으로 탈지특성이 나쁘고, 소성 수축율도 큰 단점이 있었다(3.4 및 3.5 참조). 결합제시스템의 함량이 20 및 30 vol%인 조성 6 및 7의 green sheet들은 가공성 및 취급용이성이 우수한 인장강도 및 신장율을 가지고 있었다.

Table 4에는 또한 각 조성으로부터 제조된 green sheet의 표면결합을 관찰결과를 정리하였다. Table 4에서 표면결합이 발생하지 않은 경우, 발생하나 심하지 않은 경우 및 표면결합이 심하게 발생한 경우에 대해 각각 ○, ▲ 및 ×로 표시하였다. 표면결합은 가소제의 함량비가 낮은 조성 4 및 결합제시스템의 함량이 낮은 조성 5의 green sheet에서 발생하였다. 표면결합이 발생한 green sheet들은 밀도 및 신장율이 비교적 낮은 공통점을 가지나, 표면결합의 발생은 인장강도와는 직접적인 관계가 없는 것으로 판단된다. 또한 결합제시스템의 함량이 30 vol%인 조성 4의 green sheet에서 결합제시스템의 함량이 10 vol%인 조성 5의 green sheet보다 더 심한 표면결합을 보인 것은 표면결합의 발생에는 가소제의 절대함량보다는 결합제와의 비율이 더 중요한 인자임을 암시한다.

### 3.4. 적층특성

Green sheet의 적층특성은 일반적으로 적층시 sheet의 변형정도를 나타내는 압축특성과 적층체의 층간 결합력을 나타내는 결합강도로 표시된다<sup>12)</sup>. 압축 특성은 적층시 물질의 흐름을 나타내는 것으로, 본 실험에서는 sheet의 적층 후 상대밀도를 그 척도로 사용하였다. 적층체의 결합강도는 직접 측정하지 않고, 층간의 delamination 발생여부만을 관찰하였다.

Fig. 6(a)는 결합제시스템의 함량이 30 vol%인 green sheet로 제조된 적층체의 조성 및 온도에 따른 상대밀도의 변화이다. Fig. 6(a)에서 적층온도가 55°C인 경우, 가소제의 함량비가 가장 낮은 조성 4의 적층체는 79%의 낮은 상대밀도를 가지는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 55°C의 적층온도가 가소제의 영향으로 물질이동이 활발

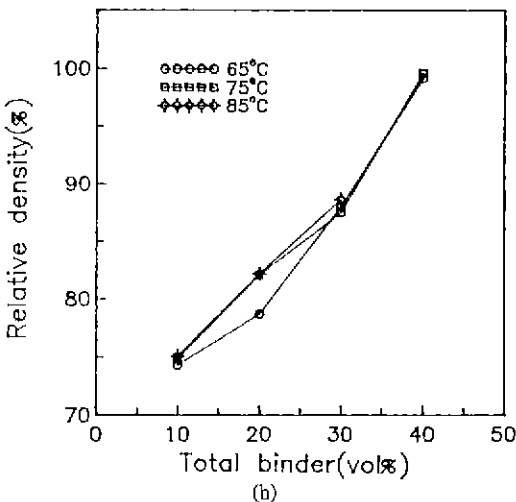
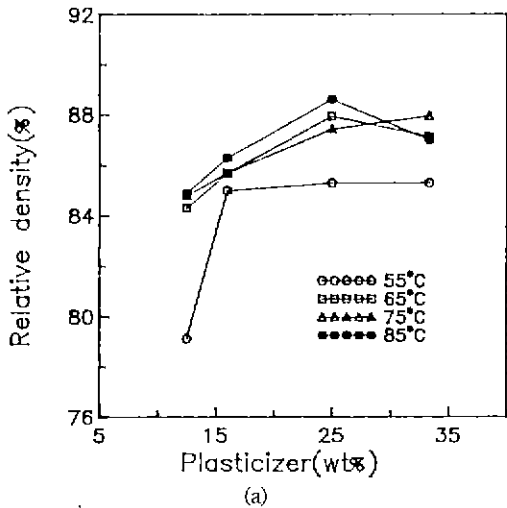


Fig. 6. Relative density of prelaminated green sheets as a function of (a) ratio of binder to plasticizer and (b) binder system content.

하게 일어나기에는 낮은 온도임을 나타낸다. 적층온도가 65°C~85°C의 범위일 경우, 55°C의 경우에 비해 모든 조성의 적층체의 상대밀도가 증가하였다. 조성에 따른 적층체의 상대밀도의 변화는 green sheet의 상대밀도의 변화(Fig. 4(a))와 비슷한 경향을 보이나 온도에 따른 상대밀도의 변화는 크지 않았다.

압축특성을 변형의 정도라는 관점에서 본다면 적층체의 상대밀도보다는 적층전후의 밀도변화가 더 정확한 척도가 될 수 있다. 그러나 이러한 판단기준은 green sheet의 기공율이 동일한 경우에만 적용될 수 있다. 예를 들어 본 실험에서 green sheet의 기공율이 가장 높은

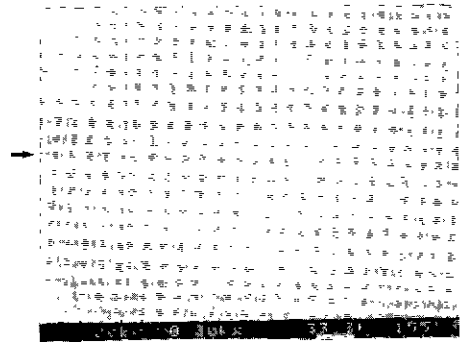


Fig. 7. Fracture surface of sintered laminate. Arrow indicates the screen printed layer.

조성 4의 적층체가 가장 큰 적층전후의 밀도변화를 보였으나, 소지의 압축특성으로는 간주할 수 없다. 압축특성을 적층 후의 상대밀도를 판단할 때 결합체와 가소제의 함량비가 3:1인 조성 2의 적층체가 가장 우수한 압축특성을 가지고 있다. 적층 후의 delamination은 가소제의 함량비가 가장 낮은 조성 4의 green sheet를 55°C에서 적층한 경우에만 발견되었다.

결합제시스템의 함량에 따른 적층체의 상대밀도의 변화는 Fig. 6(b)와 같다. 모든 적층온도에서 상대밀도는 결합체의 함량에 따라 직선적으로 증가하며, 특히 결합체의 함량이 40 vol%인 조성 8의 적층체는 이론치에 가까운 상대밀도를 가지고 있다. 적층온도 65°C~85°C의 범위에서 결합체의 함량이 20 vol%인 조성 6을 제외하면 적층체의 상대밀도에 대한 적층온도의 영향은 없었다. Fig. 6(b)의 적층체에서 delamination은 결합제시스템의 함량이 10 vol%인 조성 5는 모든 적층온도에서, 결합제시스템의 함량이 20 vol%인 조성 6에서는 적층온도가 65°C인 경우에만 발생하였다. Fig. 6(a) 및 (b)에서 delamination이 발생한 적층체는 모두 80%보다 낮은 상대밀도를 가지는 공통점이 있으며, delamination 발생여부를 결정하는 결합강도는 충전밀도 및 층간의 접착면적에 비례함을 나타내는 것으로 해석될 수 있다. 또한 Fig. 6(a) 및 (b)의 결과를 비교하면 적층체의 압축특성은 결합제시스템의 조성보다는 함량에 더 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

1차 적층체로부터 열교환기 소지의 형태를 제조하기 위한 2차 적층공정은 screen printing 방법을 이용하였다. Fig. 7은 결합제시스템의 함량이 20 vol%이고 결합체와 가소제의 함량비가 3:1인 조성 6의 적층체를 소결 후 관찰한 미세구조이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 접합면이 약간 높은 기공율을 가지는 점외에는 내부와 구



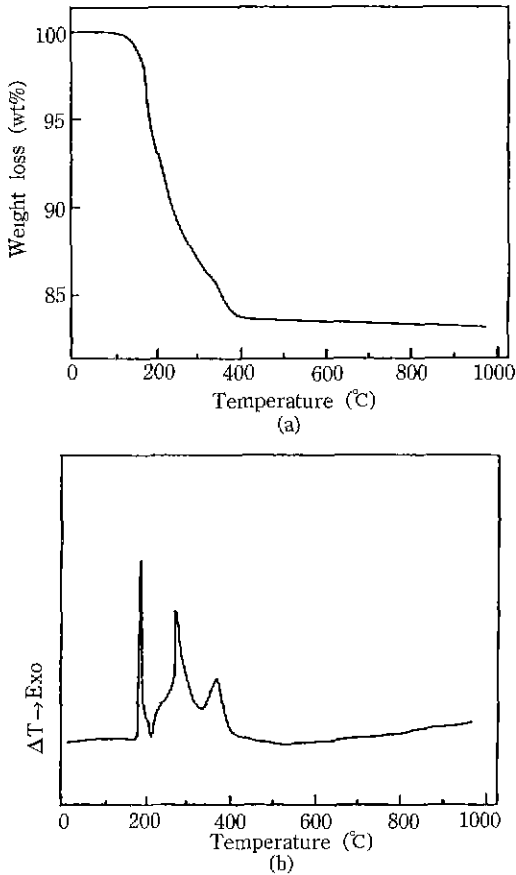


Fig. 8. Thermal decomposition of laminates with 30 vol% binder system and the binder to plasticizer ratio of 3:1: (a) TG and (b) DTA

별되지 않는 것으로부터, screen printing이 적층에 성공적으로 응용될 수 있음을 알 수 있다.

### 3.5. 탈지 및 소성특성

적층체의 탈지특성은 결합제시스템의 함량이 30 vol% 이고 결합제와 가스제의 함량비를 변화시킨 조성 1, 2, 3 및 4로부터 제조된 적층체의 열분해 특성으로 조사 하였다. Fig. 8(a) 및 (b)는 각각 결합제와 가스제의 함량비가 3:1인 조성 2의 적층체의 열중량 및 시차열분석 결과이나, 다른 조성을 가진 적층체의 열분해 특성의 결과와 peak 크기를 제외하면 차이가 없었다.

Fig. 8에서 결합제시스템의 열분해는 약 450°C에서 종료되며, 450°C 이하에서는 3개의 발열 peak와 이에 수반되는 급격한 무게감량의 3단계 반응으로 이루어졌음을 알 수 있다. 첫단계는 170°~220°C의 발열 peak로 약 35%의 무게감량이 발생하며, 가스제인 DBP의 분해로 설명될 수 있다<sup>6)</sup>. 따라서 각각 약 40% 및 15%의 무게 감량을 보이는 220°~350°C의 비교적 넓은 범위의 발열 peak와 350°~400°C의 발열 peak는 결합제인 PVB의 분해반응이다. 그러나 PVB 단일재료의 열분석 결과<sup>13,14)</sup>와 비교하면 두번째 및 세번째 발열 peak의 상대적인 크기가 반대인 것을 알 수 있다. 본 실험에서 두번째 peak의 크기가 세번째 peak보다 큰 것은, 두번째 peak의 반응에는 PVB의 분해외에 분산제인 amin계 fish oil의 분해가 발생한 것에 기인한 것으로 추정된다.

적층체의 탈지 및 소성은 1단계로 이루어졌으며, 결합제의 열분해 특성으로부터 탈지시 무게감량이 큰 첫 번째 발열 peak 온도인 200°C에서 1시간, 두번째 및 세 번째 발열 peak들의 중간온도인 350°C에서 2시간 유지 하였다. 상기한 유지시간을 채용한 경우 승온속도가 5 °C/min 이상이 되면 소결 후 층간분리 등의 결함이 발생하였다. 따라서 본 실험에서는 승온속도를 2.5°C/min로 하고, 기존의 실험결과<sup>8)</sup>로부터 결정한 1275°C-6시간의

Table 5. Physical Properties of Debinded and Sintered Laminates\*

Batch	Properties	Relative laminate density (%) after debinding	Relative sintered density (%)	Water absorption (%)	Shrinkage (%)**	
					x, y	z
1		57.9	98.7	0.06	13.6	14.7
2		57.4	97.8	0.07	13.6	14.4
3		55.7	96.0	0.08	13.6	14.5
4		54.8	96.4	0.08	14.1	15.5
5		64.8	98.6	0.05	11.7	12.6
6		62.1	98.2	0.07	11.9	13.0
7		57.4	97.8	0.07	13.6	14.4
8		59.6	98.6	0.05	15.7	16.1

\*Sintered at 1275°C for 6 h

\*\*x, y and z are directions parallel and perpendicular, respectively, to the sheet plane.

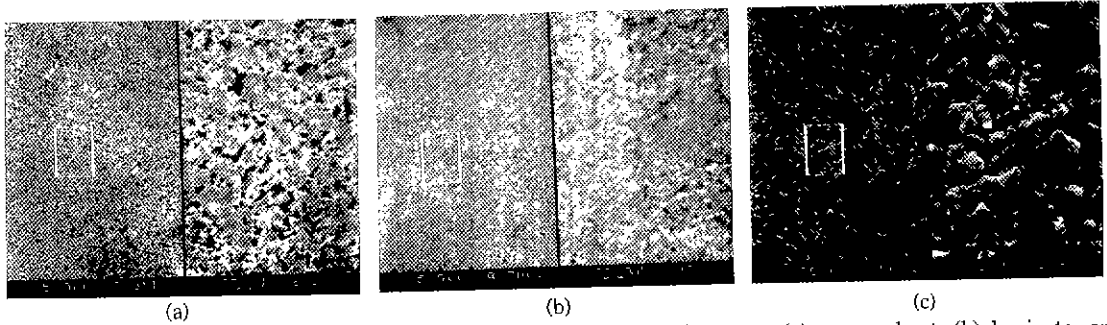


Fig. 9. Microstructural changes of batch 2 (Table 2) at each fabrication step: (a) green sheet, (b) laminate, and (c) sintered laminate. Square regions in the left side of (a), (b) and (c) are enlarged 5 times at the right side.

조건으로 적층체를 소성하였다.

Table 5는 결합체와 가소제의 함량비 및 결합제시스템의 함량을 변화시킨 Table 2의 조성들로부터 제조된 적층체의 탈지 후 상대밀도 및 소결 결과를 정리한 것이다. Table 5에서 보는 바와 같이 조성에 따른 적층특성의 차이로 인해 소결체의 상대밀도 및 흡수율은 탈지 후 적층체의 상대밀도와 상관관계를 보이지 않는다. 특히 결합제시스템의 함량을 변화시킨 조성 5, 6, 7 및 8의 경우 탈지 후 적층체의 상대밀도가 57~65%의 비교적 넓은 범위에서 변함에도 불구하고 조성에 따른 소결체의 상대밀도 및 흡수율의 변화는 거의 없다. 또한 Table 5에 나타난 흡수율의 값으로부터 이들 소지가 열교환기 소자로 사용될 때 모두 가스누출성의 요구조건을 만족할 수 있을 것으로 판단된다 이러한 결과는 탈지 후 적층체의 상대밀도가 모두 55% 이상의 비교적 높은 값을 가진데 기인한 것으로 생각되며, 따라서 적층체의 탈지 후 상대밀도가 일정한 값 이상인 경우 소성공정의 성공여부는 세라믹스 소지의 조성에만 국한되는 것으로 판단된다.

소결체의 수축율은 일반적으로 결합제시스템의 함량에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 결합제시스템의 함량이 40 vol%인 조성 8의 적층체는 모든 방향으로 15% 이상의 높은 수축율을 갖기 때문에 치수안정성의 문제점이 예상된다. 수축율의 이방성은 대부분의 적층체는 약 1%이었으나, 결합제시스템의 함량이 40 vol%인 조성 8의 적층체는 0.4%로 가장 적은 값을, 가소제의 결합체에 대한 상대적인 비율이 가장 낮은 조성 4의 적층체가 1.4%의 가장 큰 값을 가지고 있었다.

Fig. 9의 (a), (b) 및 (c)는 각각 본 실험의 특성측정을 통하여 열교환기 소자를 제조하기에 가장 적합하다고 판단된 결합제시스템이 30 vol%이고 결합체와 가소제의

함량비가 3 : 1인 조성 2로부터 제조된 green sheet, 적층체 및 소결체의 미세구조이다. Fig. 9의 (a)에서 green sheet는 비교적 균일한 기공의 분포를 가지고 있음을 알 수 있으며, Fig. 9의 (b)에서 적층에 의한 기공율의 감소를, Fig. 9의 (b)에서는 고밀도의 소결체가 제조되었음을 알 수 있다 소결체에는 최대 수  $\mu\text{m}$ 의 기공이 존재함을 볼 수 있으나, 흡수율값으로부터 대부분이 폐기공임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Doctor blade 공정에 의해 코디에라이트에 셀시안 및 티탄산 알루미늄이 각각 10 wt% 첨가된 세라믹스 소지로 열교환기 소자를 제조하기 위한 이장의 조성 및 공정 조건을 확립하였다 세라믹 분말과 용매로 이루어진 이장에서 MIBK와 EtOH의 혼합용매(MIBK의 함량은 40~80 wt%)를 사용할 경우, MIBK 또는 EtOH의 단일 용매보다 분산성이 우수한 이장을 얻을 수 있었다. 분산제가 첨가된 이장의 최대 분산성은 분산제인 fish oil의 함량이 2 wt%에서 나타났다.

이장의 최적조성은 결합제인 PVB와 가소제인 DBP가 첨가된 이장으로 제조된 green sheet, 적층체 및 소결체의 특성으로부터 결정되었다. 이장의 유동성을 반영하는 green sheet의 밀도는 결합제시스템의 함량이 일정한 경우에는 가소제의 함량비가 비교적 높은 2 : 1 및 3 : 1의 조성에서, 결합체와 가소제의 함량비가 일정한 경우에는 결합제시스템의 함량이 20 vol% 이상에서 75%보다 높은 값을 가졌다. 결합제시스템의 함량이 일정한 경우 가소제의 함량비가 증가함에 따라 green sheet의 인장강도는 증가하나 신장율은 감소하였다. 결합체와 가소제의 함량비가 일정한 경우 green sheet의 인장강도

및 신장율은 결합제시스템의 함량에 따라 모두 증가하였다. Green sheet의 표면결합은 낮은 밀도 및 신장율을 나타내는 조성에서 발견되었다.

Green sheet를 압력 250 kg/cm<sup>2</sup> 및 유지시간 5분의 조건으로 적층할 때 1차 적층체의 적절한 압축특성 및 결합강도를 위해서는 조성에 따라 65° 또는 75°C 이상의 온도가 필요하였다. 적층 후 상대밀도로 판단한 압축특성은 결합제시스템의 함량이 일정한 경우에는 green sheet의 밀도에 대체적으로 비례한 반면, 결합제와 가소제의 함량비가 일정한 경우에는 결합제시스템의 함량에 따라 증가하였다. 적층 후 낮은 결합강도로 인해 발생하는 delamination은 상대밀도가 80%보다 낮은 적층체에서만 발견되었다. 1차 적층체로부터 열교환기 소자의 형상을 제조하는 2차 적층은 paste에 의한 screen printing 방법으로 층간의 균일한 결합을 얻을 수 있었다.

적층체의 탈지는 450°C 이하의 온도에서 가소제의 분해, 결합제의 일부 및 분산제의 분해와 결합제가 분해되는 3단계의 반응으로 이루어져 있었다. 탈지시 결합 발생을 방지하기 위해서는 5°C/min보다 낮은 승온속도가 필요하였다. 결합제시스템의 분해가 활발한 온도에서 유지시간을 채용하고 1275°C까지 2.5°C/min의 속도로 승온하여 6시간 소결한 경우, 모든 조성의 소결체는 상대밀도 96% 이상 및 흡수율 0.1% 이하의 값을 가졌다. 소성수축율은 결합제시스템의 함량이 40 vol%인 조성에서, 소성수축율의 이방성은 결합제시스템의 함량이 30 vol%이고 가소제의 함량비가 가장 낮은 소지에서 가장 큰 값을 가졌다.

이상의 결과에서 green sheet의 밀도변화 및 표면결합의 발생 등의 특성은 가소제의 절대함량보다는 결합제에 대한 상대적인 함량비에 의존하였다. 이에 비해 적층체의 특성은 결합제시스템의 조성보다는 함량에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단되었다. 적층체의 소결밀도 및 흡수율을 결정하는 가장 큰 인자는 탈지 후 적층체의 밀도이나, 소성수축율 및 이방성은 각각 결합제시스템의 함량 및 조성의 영향을 받았다. 본 실험의 공정조건에서 doctor blade 성형에 의해 열교환기 소자의 제조에 가장 적합한 결합제시스템의 조성은 함량이 30 vol%이고 결합제와 가소제의 함량비가 3 : 1인 것으로 판단되었다.

### 감사의 글

본 연구는 과기처 특정연구개발사업(2N6533)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. R.A. Penty and J.W. Bjerklie, "Silicon Carbide for High-Temperature Heat Exchangers," *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, **3**, 120 (1982).
2. B.D. Foster, "Ceramics in Heat Exchangers-An Overview Update," *ibid.*, **8**, 75 (1987).
3. C. Bliem *et al.*, "Recuperator Designs and Applications," pp. 13-64 in *Ceramic Heat Exchanger Concepts and Materials Technology*. Noyes Pub., New Jersey, 1985.
4. W.T. Bakker and D. Kotchick, "Materials Requirements for High Pressure Ceramic Heat Exchangers," *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, **3**, 793 (1982).
5. W.E. Cole, P. Reagan, C.I. Metcalfe, S.R. Wysk, and K.W. Jones, "Ceramic Composite Heat Exchanger," *ibid.*, **8**, 968 (1987).
6. 齊藤勝義, *ファインセラミックスの成形と有機材料*, (株) シ-エムシー, 東京, 1985.
7. J. Heinrich, J. Huber, H. Schelter, R. Gauz, R. Golly, S. Foester, and P. Quell, "Compact Ceramic Heat-Exchangers Design, Fabrication and Testing," *Brit. Ceram. Tran. & J.*, **86**, 178 (1987).
8. 장성도, 송휴섭, 김상우, "국산점토광물을 이용한 저열 팽창성 세라믹스의 개발에 관한 연구," 2NO475, 과학기술처, 1989.
9. J.C. Williams, "Doctor-Blade Process," pp. 173-198 in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 9, Ceramic Fabrication Processes. Ed. by F.F.Y. Wang, Academic Press. New York, 1976.
10. Properties of Butvar Polyvinyl Butyral Resins, Monsanto Catalogue, 1985.
11. K. Mikeska and W.R. Cannon, "Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate," pp. 164-183 in *Advances in Ceramics*, Vol. 9, Forming of Ceramics. Ed. by J.A. Mangles, Am. Ceram. Soc., Ohio, 1984.
12. R.A. Gardner and R.W. Nufer, "Properties of Multilayer Ceramic Green Sheets," *Solid State Technology*, **38** (1974).
13. R.R. Tummala, "Ceramic Packaging," pp. 455-522 in *Microelectronics Packaging Handbook*, Ed. by R.R. Tummala and E.J. Rymaszewski, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988.
14. W.K. Shm, M.D. Sacks, G.w. Scheffele, Y.N. Sun, and J.W. Williams, "Pyrolysis of Poly (Vinyl Butyral) Binders: I, Degradation Mechanism," pp. 549-548 in *Ceramic Transactions*. Vol. 1, Ceramic Powder Science II, A. Ed. by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr., and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Ohio, 1988.