

## 무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미나 세라믹스의 제조 (II) 무가압 분말 충전 성형법에 의해 제조된 소결체 특성 관찰

박정현 · 성재석

연세대학교 세라믹공학과  
(1994년 8월 24일 접수)

### Preparation of Alumina Ceramics by Pressureless Powder Packing Forming Method (II) Characterization of Sintered Body Fabricated by Pressureless Powder Packing Forming Method

Jeong-Hyun Park and Jae-Suk Sung

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received August 24, 1994)

#### 요 약

무가압 분말 충전 성형법이라는 새로운 성형법으로 성형체를 제조한 후 열처리하고 그 특성을 고찰하였다. 그 결과, 본 성형법에 의해 제조된 알루미나 세라믹스는 좁은 기공크기분포를 갖는 다공성 구조를 나타내었고, 연마재 분말의 경우에는 일축가압한 시편과 비슷한 소결밀도를 나타내었다. 특히 분무건조된 과립으로 제조된 시편은 성형 및 소성 공정중 과립상태가 변형되거나 파괴되지 않는 특성을 나타내었고, 이에 따라 기공율과 기공크기 제어가 용이하고, 높은 열적 안정성을 갖는 다공성 세라믹스 제조에 효과적임을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The green body was fabricated by a new forming method, pressureless powder packing forming method, and the characteristics of sintered specimen were investigated. It was found that alumina ceramics prepared by the present method showed porous structure with narrow pore size distribution, and in case of abrasive powder sintered body, compared with dry-pressed specimen, had the nearly same density. Especially, the specimen prepared with spray-dried granules showed the characteristic that granules were not either deformed or fractured during forming and sintering process. Therefore, it was found that this new forming method was effective method in fabrication of porous ceramics on account of easy control of porosity and pore size and its high thermal stability.

**Key words:** Powder packing, Forming method, Alumina, Porous ceramics

#### 1. 서 론

일반적으로 세라믹스의 물성은 여러가지 제조 공정에 의해 크게 좌우되고, 이에 따라 공정기술의 개발은 실용화 측면에서 큰 의의를 지니게 된다<sup>1)</sup>. 특히 성형기술은 세라믹스에 실제로 쓰일 수 있는 가치를 부여하는 것으로 이에 대한 개발이 요구되고 있는 실정이다<sup>2,3)</sup>. 이를 위해 기존 성형법들의 단점을 보완하는 성형기술 개발의 하나로써 무가압 분말 충전 성형법(pressureless powder packing forming method; PLPP forming method)이라

는 새로운 성형법에 대한 연구가 진행중<sup>4)</sup>에 있다. 본 실험에서는 이러한 새로운 성형법을 이용하여 출발입자 종류에 따른 여러가지 알루미나 성형체를 제조하고, 열처리한 후 그 특성을 관찰하고 가능한 응용 분야에 대해 알아본다.

#### 2. 실험방법

본 실험의 총괄적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 성형방법으로는 진동에 의한 분말충전법을 이용하였다.

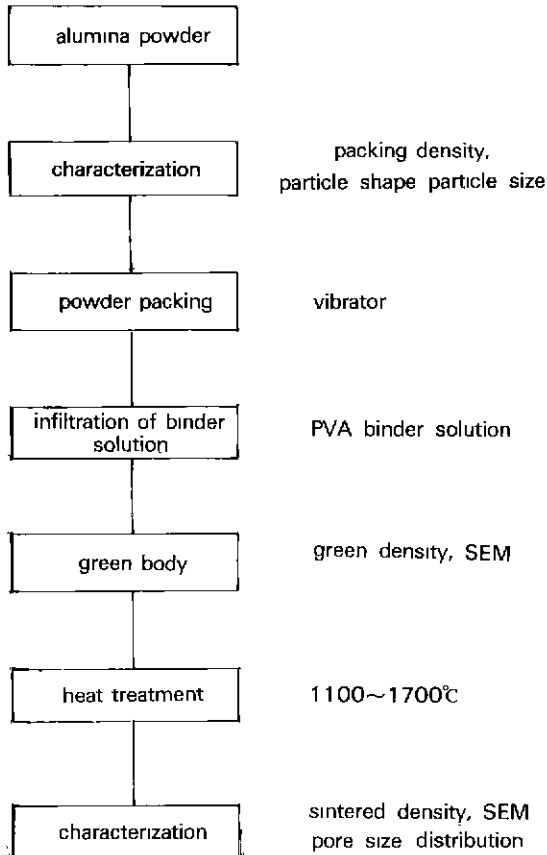


Fig. 1. Overall experimental procedure

이때 미세한 분말들은 입자간 응집이 일어나서 불균일성을 초래한다는 기존의 실험결과에 따라 본 실험에서는 응집이 일어나지 않는 알루미나 분말들을 선택하여 사용하였다. 이때 입자의 형상 및 미세구조는 SEM(Jeol, JSM 35-CF, Japan)을 이용하여 관찰하였고, 충전밀도는 분말들을 실린더 형태의 유리관내에 붓고 진동기를 이

용하여 충전시킨 후 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 본 성형법에 의한 성형시 결합제로는 PVA를 사용하였다. 이를 물에 녹여 일정한 농도의 결합제 용액을 제조한 후 충전된 분말내에 침투시킨 후 건조시켜 무가압 분말 충전 성형체를 제조하였다. 본 성형법에 의해 제조된 시편과의 특성 비교를 위해 60 MPa로 일축가압을 하여 디스크 형태의 시편을 제조하였다. 성형밀도는 부피와 무게를 측정하여 계산하였고, 소결밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였다. 시편의 열처리에는 각 구간 온도별로 2시간 동안 유지하여 행하였다. 열처리 시편의 균일성을 관찰하기 위해 Mercury Porosimeter(AutoporeII 9220V 1.05)를 이용하여 기공크기 분포를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 4가지 종류의 알루미나 분말의 특성을 Table 1에 나타내었고, 그 분말들의 입자의 형상은 Fig. 2에 나타내었다. 분말 SD1과 분말 SD2는 1차 입자의 평균크기가 0.4 μm인 알루미나 분말을 분무건조 공정을 통하여 제조된 과립형태의 분말들이다. 분무건조 공정의 조건에 따라 SD1은 과립크기가 비교적 작고 구형의 모양을 나타내며 SD2는 과립 크기가 큰 중공상 형태를 보이고 있다. 분말 FA는 220 mesh를 통과한 연마용 용융 알루미나 분말로서 각진 형상을 나타내었다. 분말 PM은 높은 충전밀도를 얻기위해 응집이 일어나지 않는 100, 220, 325 mesh 통과분 연마용 알루미나 분말들을 일정 비율로 섞은 분말이다. Table 1에 나타낸 각 분말들의 충전밀도를 비교하면, 분말자체의 밀도가 높은 용융 알루미나 분말을 충전시켰을 때 과립형태의 분말들보다 높은 충전밀도를 나타내었다. 특히 PM 분말은 입자크기비에 따른 효과적인 충전으로 가장 높은 충전밀도를 얻을 수 있었다. 이에 비해 SD 분말은 과립들간에 형성된

Table 1. Characteristics of Starting Particles

	starting particle	average particle size	particle shape	packing density
SD1	granule of calcined Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by spray drying	~25 μm	spherical	1.25 g/cm <sup>3</sup> (31.4%)
SD2	granule of calcined Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by spray drying	~85 μm	hollow spherical	1.23 g/cm <sup>3</sup> (30.9%)
FA	abrasive Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (-220 mesh)	~8 μm	angular	2.05 g/cm <sup>3</sup> (51.2%)
PM	powder mixture of abrasive Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~11 μm	angular	2.39 g/cm <sup>3</sup> (60.2%)

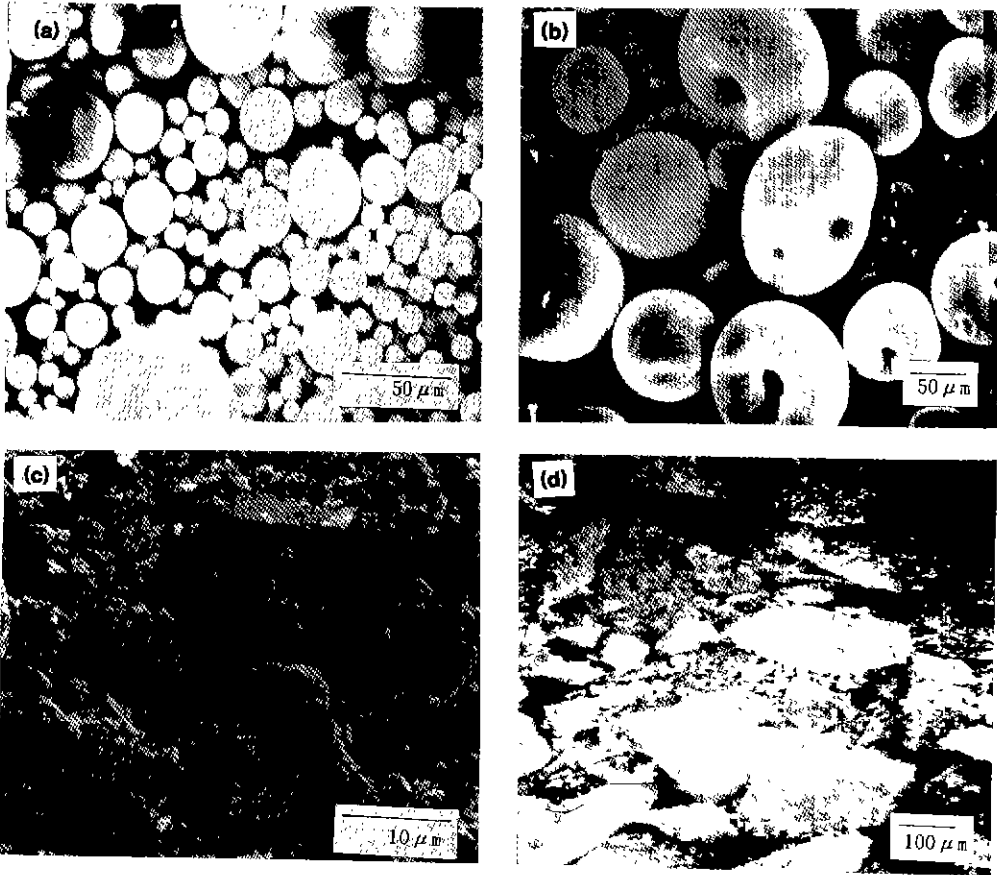


Fig. 2. SEM photograph of starting powders  
(a) SD1, (b) SD2, (c) FA and (d) PM

큰 기공 뿐만 아니라 과립내에 존재하는 미세기공의 존재로 인하여 낮은 충전밀도 값을 나타낸 것으로 생각된다.

Table 2에는 무가압 분말 충전 성형법을 이용하여 제조된 성형체들의 성형밀도 측정값을 나타내었고, 이를 일축가압한 성형체의 성형밀도 값과 비교하였다. 충전 밀도가 높았던 연마제용 분말의 경우에는 일축가압한 시편과 비슷한 밀도값을 나타내었고, 분무전조를 통한 과립 분말의 경우 일축가압한 시편에 비해 낮은 성형 밀도를 나타내었다. 이는 본 방법에 의한 성형시 압력을 가하지 않는 공정으로 인해 일반적인 가압성형 공정에서 나타나는 과립의 변형 및 파괴 현상<sup>5)</sup>이 일어나지 않았기 때문으로 생각된다.

Fig. 3에는 무가압 분말 충전 성형법으로 제조한 SD1, SD2 성형체들의 파단면과 1700°C에서 2시간 동안 열처리한 시편들의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었고, Table 3에는 열처리 시편의 밀도측정 결과를

Table 2. Green Density with Different Forming Method

alumina powder	green density (g/cm <sup>3</sup> )	
	PLPP forming	dry pressing
SD1	1.48 (37.3%)	2.18 (54.9%)
SD2	1.28 (32.2%)	2.22 (55.9%)
FA	2.17 (54.6%)	2.63 (66.2%)
PM	2.40 (60.6%)	2.49 (62.8%)

나타내었다. 이들의 결과를 보면, FA, PM 시편에서는 열처리에 따른 큰 밀도증가 현상은 나타나지 않았고, 약간의 neck단이 형성되었음을 알 수 있었다. 그리고, 이 시편들의 소결밀도를 일축가압한 시편의 소결밀도와 비교해 본 결과 큰 차이는 나지 않았고, 특히 PM 시편의 경우는 거의 비슷한 밀도를 나타내었다. 이와같은 현상은 용융 알루미나 분말의 경우 소결성이 나쁘고, 본 성형

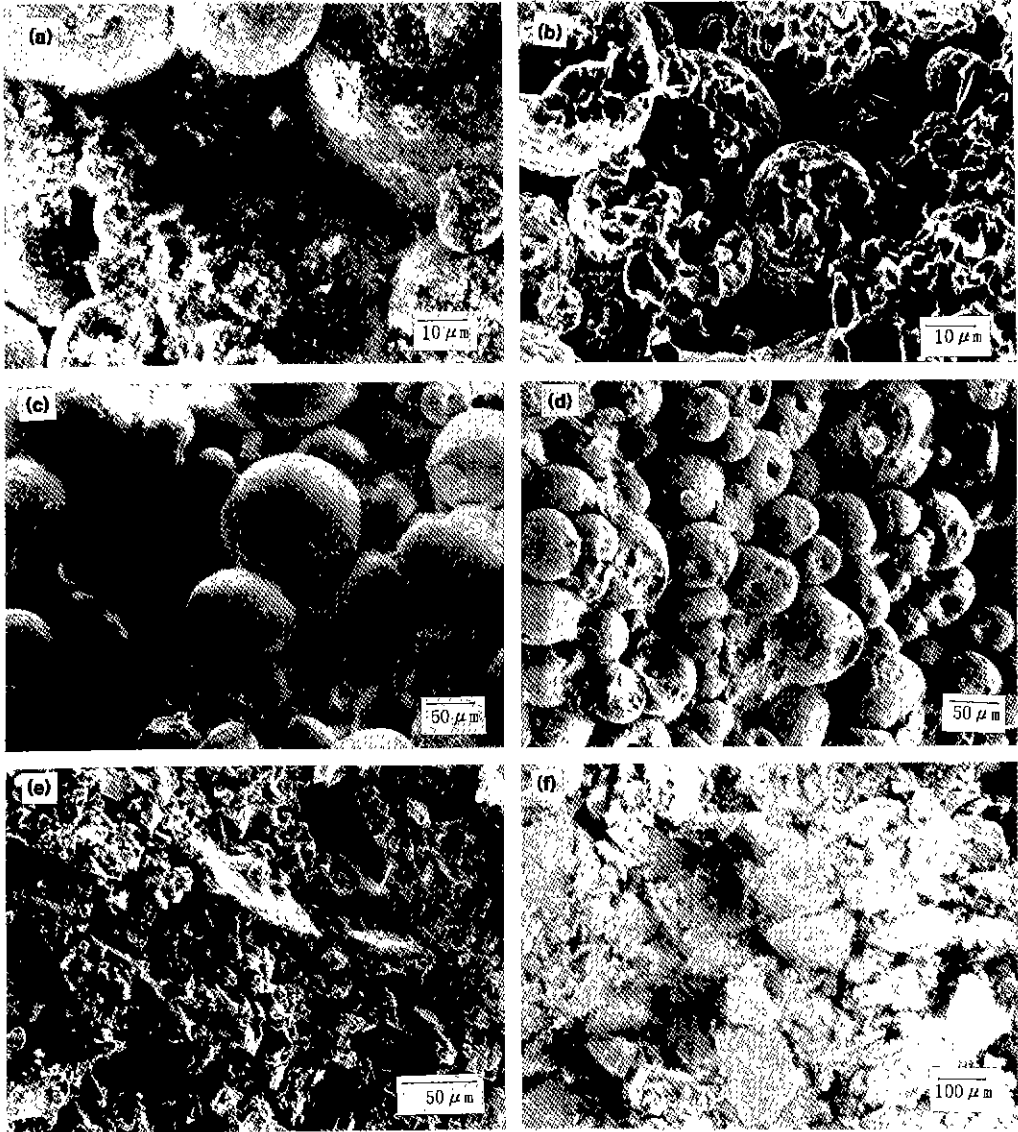


Fig. 3. SEM photograph of the fracture surface (a) green body of SD1, (b) sintered body of SD1, (c) green body of SD2, (d) sintered body of SD2, (e) sintered body of FA and (f) sintered body of PM

Table 3. Sintered Density with Different Forming Method

alumina powder	sintered density (g/cm <sup>3</sup> )	
	PLPP forming	dry pressing
SD1	2.96 (74.5%)	3.82 (96.2%)
SD2	2.46 (61.8%)	3.80 (95.7%)
FA	2.43 (61.1%)	2.82 (70.9%)
PM	2.52 (63.4%)	2.63 (66.3%)

범으로 제조된 성형체의 밀도가 상대적으로 높았기 때문으로 생각된다.

Fig. 3의 SD1, SD2 시편들의 성형체 및 소결체의 파단면 관찰 결과, 앞서 설명한 바와 같이 압력없이 분말 자체의 충전단을 이용하였으므로 성형시 파립의 형태가 파괴되지 않고 초기상태 그대로를 나타내고 있었음을 확인할 수 있었다. 이처럼 본 성형법에 의한 성형시 파립의 형태를 유지하면서 성형하기 위해서는 적절한 결

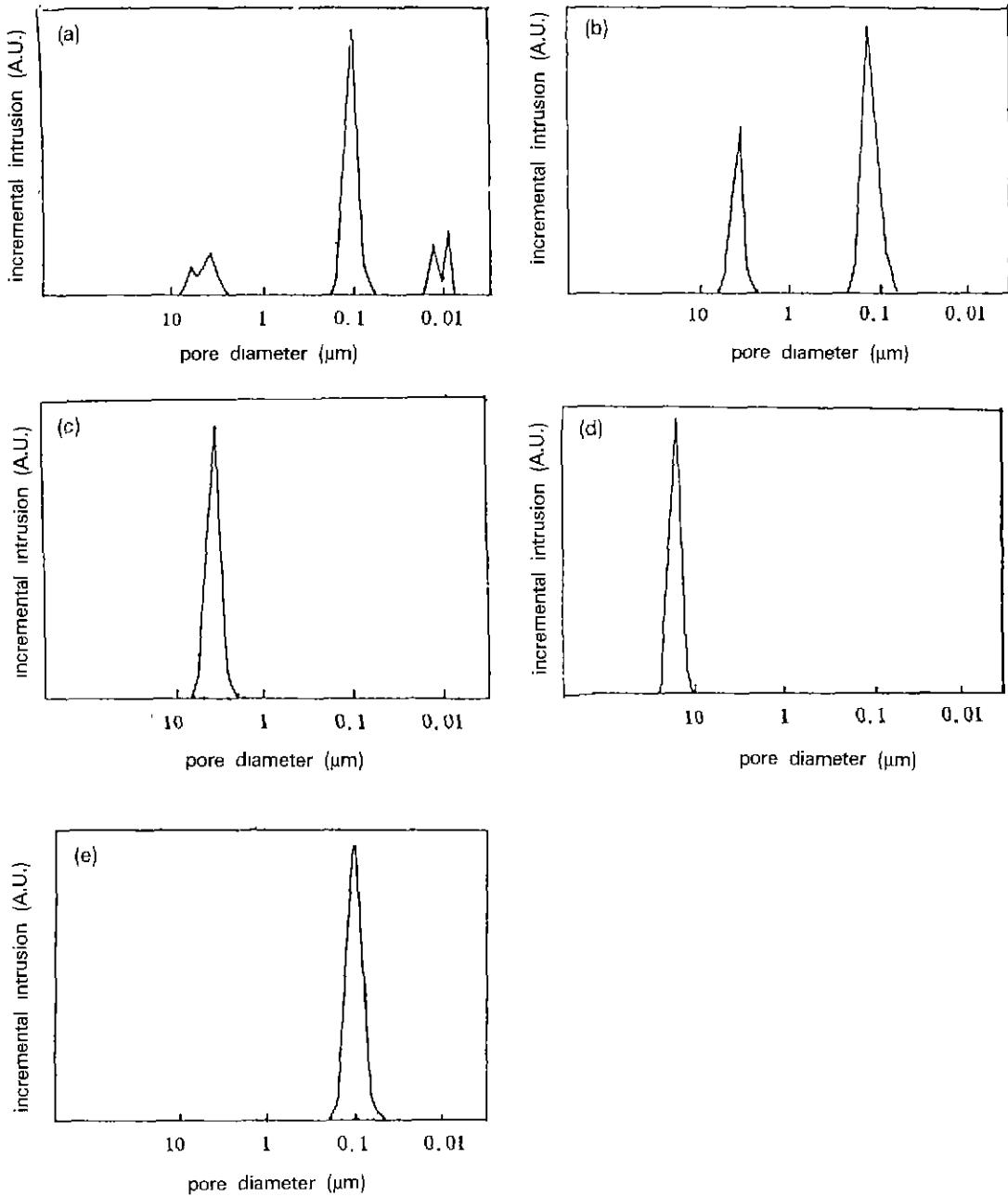


Fig. 4. Pore size distribution with heating temperature.

(a) SD1 at 1100°C, (b) SD1 at 1300°C, (c) SD1 at 1700°C, (d) SD2 at 1700°C and (e) dry pressed SD1 at 1100°C

합제의 선택 및 결합제 용액의 농도 조절, 결합제 용액과 파립 표면간의 젖음성 향상을 위한 처리 과정등의 작업을 해야 한다. 이러한 변수들의 조건을 만족시키지 못할 경우에는 파립의 파괴등의 현상이 일어나서 기공이나

균열등이 생성되게 된다. 그리고, 본 실험에서의 미세구조 관찰 결과로부터 변수의 제어가 적절하였음을 알 수 있었다. 또한 이런 상태는 열처리 후에도 어떠한 변형 없이 유지하고 있었다. 본 시편의 경우에는 열처리하는

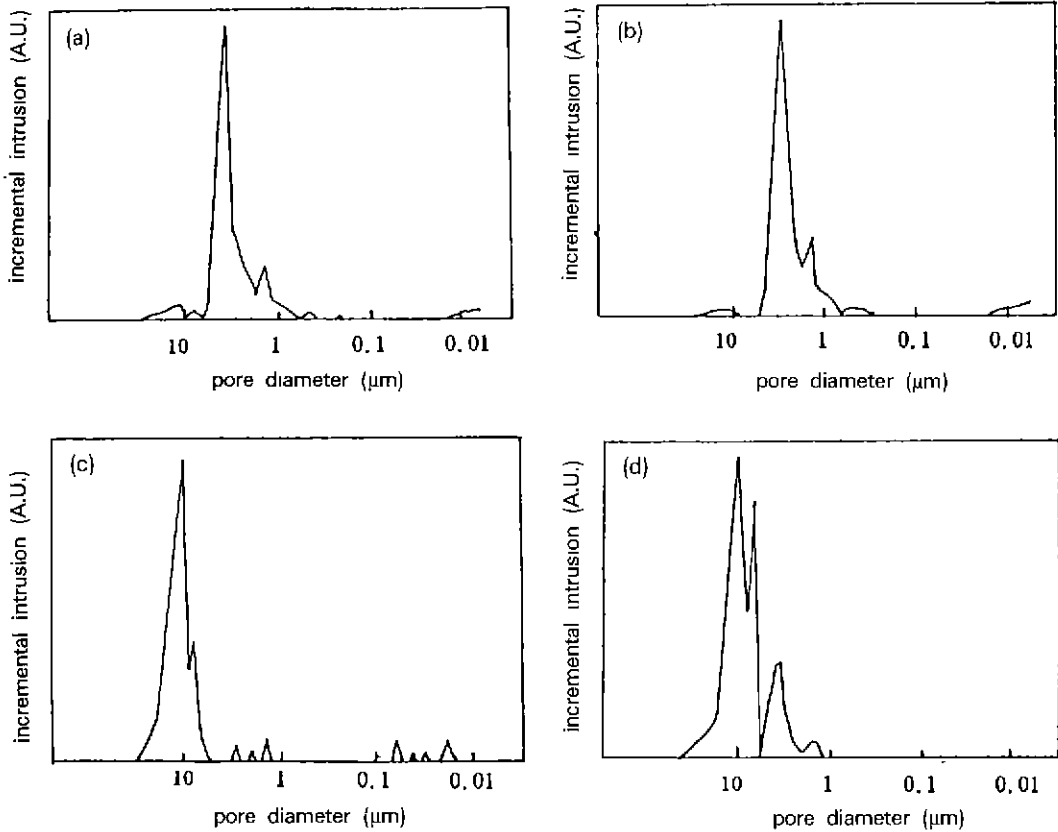


Fig. 5. Pore size distribution with forming method.

(a) FA formed by PLPP forming at 1500°C, (b) FA formed by dry pressing at 1500°C, (c) PM formed by PLPP forming at 1500°C, (d) PM formed by dry pressing at 1500°C

동안 과립을 이루고 있는 1차 입자들이 우선적으로 치밀화되고, 과립들간에는 neck이 형성되는 이중적인 소결기구를 나타낸다고 생각된다.

SD1과 SD2 시편은 과립을 이루고 있는 1차 입자는 같은 종류이나 과립의 크기와 형상이 다른 과립으로 이루어진 시편이다. 이들 두 시편들간의 충전밀도 및 성형밀도 차이는 수% 이내로 거의 비슷한 값을 나타내고 있으나, 열처리한 후의 밀도는 SD1 시편이 높은 값을 보이고 있다. 이러한 현상은 과립의 형상차이에 의한 것으로 생각된다. 즉, 분말충전의 경우에는 과립의 크기 및 형상의 복합 효과로 인하여 거의 같은 충전밀도를 나타내었으나, 성형시 건조과정에서 약간의 수축이 일어나면서 SD2 시편을 이루고 있는 중공상 형태의 과립에서 중심부의 기공이 상대적으로 커지게 되어 SD1에 비해 약간 낮은 성형밀도를 나타내게 된다. 그리고, 1700°C 까지 열처리하는 동안 과립자체의 소결로 인한

큰 수축으로 이러한 현상이 심화되어 SD2 시편이 더욱 큰 기공율을 갖게 되는 것으로 생각된다.

열처리한 시편의 균일성을 알아보기위해 기공크기분포를 조사하였고 이를 Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 4는 과립으로 이루어진 SD1과 SD2 시편들의 열처리 온도에 따른 기공크기분포 관찰결과이다. 그림(a)에서 볼 수 있듯이 1100°C 열처리에서는 수 μm 정도의 큰 기공과 1 μm 이하의 미세기공들이 공존함을 알 수 있었다. 이처럼 여러크기의 기공이 존재하는 것은 이 온도가 소결온도 이하이므로 과립내의 1차 입자로 인한 미세기공들이 존재하고, 또 이러한 과립들간의 틈새로 인하여 큰 기공들이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 그림을 보면 열처리 온도가 높아짐에 따라 치밀화가 진행되어 bimodal 형태의 기공분포가 뚜렷해짐을 알 수 있다. 1700°C 열처리에서는 과립내의 미세기공들은 치밀화 과정을 통하여 완전히 소멸하였고, 과립들간에 존재하였던 큰 기공

들은 약 4  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지며 시편내에 고르게 분포하고 있음을 알 수 있었다. SD2 결과를 나타낸 그림(d)를 보면 SD1에 비해 과립의 크기가 크고 중공상 형태의 모양으로 인해 약 15  $\mu\text{m}$ 의 큰 기공이 역시 균일한 분포를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 분무 건조에 의한 과립 제조시 중공상 형태는 일축가압 성형시 불균일성을 초래할 수 있어 배척되고 있으나, 본 성형법에 이용하여 다공성 재료개발을 목적으로 할 경우에는 기공크기를 크게하는 새로운 하나의 방법으로 제시될 수 있으리라 생각된다. 그림(e)는 일축가압성형 후 1100°C에서 열처리한 후의 결과를 나타낸 것으로 성형체 제조시 압력으로 인하여 과립들은 파괴되고 1차 입자들만 존재하기 때문에 앞서 관찰되었던 큰 기공들은 보이지 않고 미세기공만 남기 때문에 0.1  $\mu\text{m}$  크기의 기공만 나타났다고 생각된다.

FA 및 PM 시편을 1500°C에서 열처리한 후 같은 방법으로 기공 크기 분포를 관찰하였고, 이를 Fig.5에 나타내었다. 과립으로 이루어진 시편에서 관찰되었던 미세기공은 용융알루미늄의 치밀한 입자특성으로 인하여 나타나지 않았다. FA의 경우 입자간 공간으로 인한 기공만이 비교적 균일한 분포를 하고 있었으며, 일축가압 시편과 거의 비슷한 형태를 나타내었고, PM 시편의 경우 가압시편에 비해 균일한 기공분포를 하고 있음을 알 수 있었다. 이는 3가지 크기의 단일 분말들을 혼합하였기 때문에 시편 내부에 불균일성이 초래될 확률이 높게 되고 이런 상태에서 일축가압의 방법으로 성형하였을 경우 이러한 불균일성은 해소되지 못하게 된다. 그러나, 본 성형법을 이용하였을 때 이러한 불균일성은 많이 해소되고 이러한 영향이 혼합분말에서는 상대적으로 커지기 때문에 본 시편의 기공크기 분포가 더욱 균일하였다고 생각된다.

이상의 결과로부터 본 성형법을 이용할 경우 균일한 조직을 갖는 다공성 세라믹스 제조가 가능함을 알 수 있었다. 특히 각진 입자형상의 용융 알루미늄 시편은 성형도 용이하였고, 균일한 조직을 나타내며, 일축가압한 시편과 밀도도 비슷하여 일축가압성형법과의 직접적인 대체가 가능함을 알 수 있었다. 그리고 과립형태를 출발물질로 할 경우 다공성 세라믹스 제조에 효과적인 새로운 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다. 다시 말해서 초기의 과립상태가 성형 및 소결과정 중에서 변형되거나 파괴되지 않으므로 출발과립의 크기 및 형상 등의 변수를 조절하여 최종 소결시편의 기공률 및 기공 크기제어가

용이하게 되고, 고온에서 열처리하여도 일정한 기공률 및 기공크기를 유지할 수 있으므로 높은 열적 안정성을 갖게 된다.

#### 4. 결 론

무가압 분말 충전 성형법이라는 새로운 성형법에 의해 제조한 시편을 열처리한 후 그 특성에 대해 관찰하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. 본 성형법에 의해 제조된 세라믹스는 균일한 기공 크기를 갖는 다공성 구조를 나타내었다.
2. 각진 형상의 알루미늄 분말의 경우, 일축가압한 시편과 비슷한 소결밀도를 나타내었고, 균일한 조직을 얻을 수 있었다.
3. 분무건조된 과립으로 제조된 시편은 과립상태가 파괴되지 않는 특성을 나타내었고, 이에 따라 기공율과 기공크기제어가 용이하였고, 높은 열적 안정성을 얻을 수 있어서 다공성 세라믹스 제조에 본 성형법이 효과적임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 학술 연구 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. 한국요업학회, "파인 세라믹스의 기술 현황," pp 246-336, 고도 기술 세라믹스, 반도출판사, 1990.
2. David W. Richerson, "Shape Forming Process," pp 418-518, in Modern Ceramic Engineering, 2nd., Marcel Dekker, Ind., 1990
3. James S. Reed, "Casting Process," pp 380-402, in Principles of Ceramic Processing, Wiley-Interscience, Inc., 1988.
4. G.C. Robinson, "Extrusion Defect," pp 391-407, in Ceramic Processing Before Firing, edited by G.C. Onoda and L.L. Hench, Wiley-Interscience, Inc., 1978.
5. 박정현, 성재석, 이상진, "무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미늄 세라믹스의 제조(I)," 요업학회지, 31(1), 31-38 (1994).
6. Stanley J. Lukasiewicz and James S. Reed, "Character and Compaction Response of Spray-Dried Agglomerates," *Ceram Bull*, 57(9), 798-801 (1978).