[논 문] 한국재료학회지
*Korean Journal of Materials Research*
Vol. 11, No. 2 (2001)

# 수용액 매체에서 젤-케스팅 공정을 이용한 세라믹 코어 제조에 관한 연구(Ⅰ) : 다성분계 분산 세라믹 슬립의 젤화 거동

김재원 · 김두현 · 김인수 · 유영수 · 김재철* · 조창용

한국기계연구원 내열재료그룹
*한전전력연구원 발전연구실

# Study on the Fabrication of Ceramic Core using a Gel-casting Process in Aqueous medium(Ⅰ): Gelation Behavior of Polydispered Ceramic Slip

J.W. Kim, D.H. Kim, I.S. Kim, Y.S Yoo, J.C. 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, Yusung, Taejon 305-380*

(2000년 11월 1일 받음, 2001년 1월 3일 최종수정본 받음)

초 록 수용액 매체에서 젤케스팅을 이용하여 복잡한 형상의 세라믹스를 제조하기 위한 새로운 공정을 연구하였다. 용융실리카 분말과 첨가제로서 지르콘과 코디어라이트 조성으로 혼합된 현탁액을 electrosteric 방법으로 안정화시켰다. 슬립은 다성분계 세라믹 현탁액에 단량체, 이량체 그리고 분산제를 혼합하고, 볼밀하여 준비하였다. 슬립의 유동학적 특성을 평가하기 위해 점도를 측정하였으며, 낮은 점도를 갖는 50vol%의 고농도 다성분계 세라믹 슬립의 제조가 가능하였다. 슬립의 점도는 고분자 분산제의 함량과 단량체 및 이량체의 혼합비에 크게 의존하였다. 성형체는 안정화시킨 슬립을 몰드에 부어 상온에서 젤화시킨 후 25℃, 80~85% 상대습도 분위기 하에서 48시간동안 건조시켜 제조하였으며 건조된 성형체에는 균열이 발생하지 않았다.

***Abstract*** A new process, gelcasting in aqueous medium, to fabricate complex-shaped ceramic core has been investigated. The ceramic slurry, mixture of fused silica powder and additives such as zircon and cordierite, was electrosterically stabilized. The slip was prepared by ball milling of polydispered ceramic suspension with monomer, dimer and dispersant. The rheological behavior of slip was evaluated by viscosity measurement. It was found that the high solid loading of polydispersed ceramic slip, which has low viscosity of 50vol%, is possible to obtained. The viscosity of the slip was significantly dependent upon the amount of polymer dispersant and the formulation of monomer and dimer. The green bodies were fabricated through casting and gelation at room temperature followed by drying at 25℃ for 48hrs under relative humidity of 80~85%. Crack-free green body was successfully fabricated through the above process.

***Key words*** : Ceramic core, Gelcasting, Fused silica, Slip, Dispersant, Monomer, Dimer

## 1. 서 론

가스터빈의 효율향상을 위해서는 터빈입구온도(turbine inlet temperature, TIT)가 상승되어져야 하며, 이를 위해서는 가스터빈용 부품의 사용온도를 높이는 것이 필수적이다. 그러나 합금의 사용온도 및 합금원가의 측면에서 가스터빈 엔진의 작동온도 상승을 위한 차세대 원소재의 이용가능성은 어느 정도 제한되어 있는 실정이며[1], 현재까지 Ni기 초내열합금을 대체할 수 있는 다른 재료의 발견은 거의 전무하다. 따라서 기존 재료를 이용하여 가스터빈 부품의 작동온도 상승을 위한 방법으로는 보다 효율적인 내부냉각회로를 갖는 매우 복잡한 중공형(hollow type) 가스터빈 부품을 사용하는 것이다.[2~6] 특히, 복잡한 내부 통로를 갖는 중공형 가스터빈 블레이드 제조는 세라믹 코어(중자) 주위에 초내열합금을 주조, 응고시킨 다음 주조품 내에 고립되어 있는 세라믹 코어를 고온 부식성 용액을 이용하여 화학적으로 용출, 제거시켜 블레이드 내부에 공랭 구조를 형성하게 되는 것이다. 코어재료로 사용되는 내화물은 용융실리카(fused silica)가 주류를 이루고 있으며, 이 외에 용도 및 특성에 따라 알루미나, 지르콘 등의 다성분계 혼합물을 이용하기도 한다.[7~10] 하지만 이에 대한 상세한 내용은 거의 보고되고 있지 않다.

진공정밀주조용 세라믹 코어제조공정으로는, 사출성형법(injection molding)이 일반적이며[11,12], 이 외에도 주입성형법(slip casting)과 고온압축법(hot pressing)[13] 등이 이용된다. 하지만 이러한 공정들은 3차원적인 복잡형상의 세라믹 코어 제조시 신뢰성, 재현성, 양산성, 치수정밀도, 제조비용 등의 요구조건을 모두 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 복잡형상의 구현과 치수정밀도, 높은 생산성 등을 부여할 수 있는 방법으로서 고분자의 라디칼 중합에 의한

겔-케스팅(gel-casting) 공정을 들 수 있으며, 이는 Omatete[14]에 의해 처음으로 제안되었다.

겔-케스팅법은 건조, 탈지, 소성 및 소결과정에서 수축이 등방적이며 밀도구배 등의 문제가 없고 높은 치수정밀도와 성형체의 기계적 가공이 가능한 충분한 강도와 인성을 갖는 장점이 있다. 또한 성형시 단량체(monomer), 개시제(initiator) 및 촉매(catalyst) 첨가량을 조절하여 슬립의 유동과정과 자경화 시간(self-gelation time)을 제어할 수 있으므로 성형속도의 조절이 용이하다. 이러한 겔-케스팅의 장점을 살리기 위해서는 우선적으로 고농도로 분산된 균일한 슬러리의 제조가 필요하며, 이를 통하여 성형체의 건조시 결함을 최소화하고 near net shaping을 가능케 할 수 있다.

한편, 겔-케스팅 공정에 의해 제조한 성형체에서 발생할 수 있는 결함은 대부분 건조공정에서 발생한다. 즉 성형체 내에 잔류하는 용액의 양이 많아 이를 제거하는 과정에서 균열이나 휨 등의 문제점이 발생할 수도 있다. 이러한 건조공정에서 발생하는 건조수축에 의한 응력을 감소시키기 위해 분산매에 알콜류를 첨가시키는 경우도 보고된 바가 있다.[15] 또한 수용액상에서 알콜류의 첨가는 겔화 반응속도를 감소시킬 수도 있다.[16]

이상과 같이 겔-케스팅법의 기술적인 문제로는 성형시 개시제 및 촉매의 부가적인 공정을 들 수 있으나 겔-케스팅의 장·단점을 효율적으로 제어할 수 있다면 기존 코어 제조 공정에 비해 환경 친화적이며, 성형체의 제반 특성향상 및 제조비용의 절감 등의 효과를 가질 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 수용성 매체에서 겔-케스팅 공정을 이용하여 용융실리카를 기본으로 하는 다성분계 세라믹 코어 제조에 있어서, 첨가제에 따른 슬립의 겔화 거동이 성형미세조직에 미치는 영향을 고찰하고, 성형성, 금형에서의 분리성 및 상온 건조가 가능한 최적 조건을 확보하고자 하였다.

## 2. 실 험 방 법

### 2.1. 출발 원료

출발원료로 사용된 내화물은 평균 입도가 약 34.23㎛인 용융실리카($SiO_2$, Ranco-Sil CO., U.S.A), 입도가 8.16㎛와 40㎛인 이중입도분포를 가지는 지르콘($ZrSiO_4$, Remet CO., U.S.A) 그리고 코디어라이트($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 조성의 혼합물을 소결첨가제로 사용하였다. 각 내화물 입자의 입도는 Light Scattering Method(Malvern Inst., Germany)를 이용하여 분석하였다.

코디어라이트 조성에서 MgO의 공급원으로 K. Sumi[17,18]가 제시한 방법을 이용하여 평균 입도가 약 0.4(±0.2)㎛인 $Mg(OH)_2$를 합성하여 사용하였으며, 알루미나(Showa Denko CO., Japan)는 평균입도가 약 52.63㎛이고, 비정질 실리카 입자는 평균입도가 $(8\sim13)\times10^{-3}$㎛인 콜로이달 실리카(NALCO 1130, Nalco CO., U.S.A)를 사용하였다. 세라믹 코어 제조의 주원료분말인 용융실리카와 지르콘 분말의 기본적인 화학조성을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions of refractory materials.

| Materials | Chemical composition | Content(%) |
|---|---|---|
| Fused Silica | $SiO_2$ | ≥99.8 min. |
| | $Al_2O_3$ | 0.1 max. |
| | $TiO_2$ | 0.025 max. |
| | $Fe_2O_3$ | 0.035 max. |
| | CaO | 0.010 max. |
| | MgO | 0.010 max. |
| | Na2O | 0.005 max. |
| | K2O | 0.010 max. |
| Zircon | $ZrSiO_4$ | ≥97.4 min. |
| | free $SiO_2$ | 0.2 max. |
| | $TiO_2$ | 0.35 max. |
| | $Fe_2O_3$ | 0.05 max. |
| | $Al_2O_3$ | 2.0 max. |

슬러리 제조 및 성형공정에 있어 유기 첨가제 농도는 일정 비율로 고정하였다. 분산제인 Duramax™ D-3019(ammonium salt, Rhom and Haas Co., Philadelphia, U.S.A)의 첨가량은 내화물 분말에 대한 무게비(wt%)로 첨가하였으며, 최적 첨가량은 점도측정으로 결정하였다. 슬립내의 유기 단량체(monomer)인 Acrylamide($H_2C=CHCONH_2$, Mw=71.08, 98%, DUKSAN PURE CHEMICAL CO., KOREA)의 첨가량은 내화물 분말에 대해 3~12wt%로 첨가하였으며, 이량체(Dimer), 즉 3차원 망목형성제인 N, N′-methylenebisacrylamide($C_7H_{10}N_2O_2$, Fw=15417, 96%, ACROS ORGANIC CO., U.S.A)는 각 단량체 첨가 농도의 1/5배로 고정하였다. 중합 개시제(initiator)로는 Ammonium persulfate($(NH_4)_2S_2O_8$, Fw=228.19, ≤95%, DUKSAN PURE CHEMICAL CO., KOREA)를 사용하였으며, 단량체 첨가량에 대해 0.2, 0.4, 0.8, 1.6배 농도로 일정 비율로 첨가하였다. 촉매(catalyst)로는 N,N,N′,N′-tetramethylethylenediamine($C_6H_{16}N_2$, Fw=116, 21, 99%, ACROS ORGANIC CO., U.S.A)를 사용하였으며, 개시제 첨가 농도에 대하여 1 또는 2배로 고정하였다.

### 2.2. 성형체 제조 및 분석

#### 2.2.1. 다성분계 세라믹 입자의 분산성 및 슬립제조

본 실험의 전반적인 공정도를 그림 1에 도시하였다. 세라믹 코어 제조시 원료분말의 혼합조성은 용융실리카(Fused $SiO_2$) : 지르콘($ZrSiO_4$) : 코디어라이트 조성($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)의 질량비로서 75 : 20 : 5로 고정하였다. 분산매인 $H_2O$에 단량체, 망목형성제(cross-linking agent)인 이량체 그리고 고분자 분산제로 구성된 혼합액에 원료분말을 가하여 슬립을 제조하였다. 이때 이량체는 물($H_2O$)에 대한 용해성이 매우 낮아 순도 99.99%인 에틸알콜($C_2H_5OH$)을 분산매인 2차 증류수에 대한 무게비가 0.063, 0.127, 0.191, 0.257이 되도록 첨가한 후 상온에서 약 20분간 교반하여 완전히 용해하여 사용하였다.

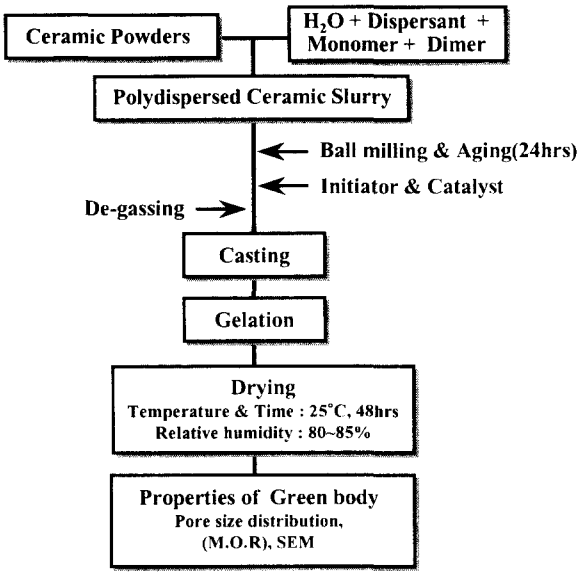


Fig. 1. Procedure of gel-casting.

슬립의 제조는 우선적으로 코어 성형체의 제조시 작업성이 가능한 점성을 가진 고농도로 분산된 슬립으로 준비하였다. 이때 단량체와 이량체는 세라믹 입자의 분산에는 크게 관여하지 않는 것으로 가정하고 고농도로 분산된 슬립에 분산제의 다양한 농도 첨가에 따른 점도변화의 관찰로 최적의 슬립조건을 결정하였다. 통상 주입성형법(slip casting)에서의 이용되는 점도는 전단속도가 1~10 $sec^{-1}$에서 1000cP 영역이나 본 연구에서는 실제 예비실험을 통하여 금형내의 주입이 가능한 점도영역을 선택하였다. 최종적으로 제조된 슬립의 허용 점도범위는 성형공정시 슬립의 주입성을 고려하여 1000 cP (at 50 $sec^{-1}$) 이내로 제어하고자 하였다.

제조된 슬립은 24시간 볼밀(ball milling) 및 숙성(aging)과정과 기포 제거과정을 거친 후 점도계(Rheometer, RS75, Haake, Karlsrube, Germany)를 이용하여 상온(25℃)에서 점도를 측정하였다. 세라믹 슬립의 점도는 금형에 슬립의 주입성, 슬립의 분산 등을 평가할 수 있는 중요한 방법으로 Einstein식[19]에 의해 구할 수 있다.

2.2.2. 젤화유도시간 제어

고분자 중합반응을 젤-케스팅에 적용할 경우 특히 고려해야 할 사항은 젤화 유도시간이다. 이는 성형체 제조를 위해 고농도로 분산된 슬립을 금형내에 주입하기 전 예비적인 작업시간의 확보와 재현성 있는 젤-케스팅 공정 확립을 위해 젤화가 시작되는 최소한의 시간확보는 매우 중요하다.

라디칼 중합반응에 이용한 단량체인 acrylamide의 개시제에 의한 중합반응속도식은 다음 반응식과 같이 보고되고 있다.[20]

$$R_p = k[M]^{1.3\sim1.6}[I]^{0.5}$$

여기서 $k$는 반응속도상수, $M$은 단량체의 농도, $I$는 개시제의 농도이다.

본 연구에서 젤화의 유도 시간은 단량체, 개시제 및 촉매의 첨가량에 따라 관찰하였으며, 또한 촉매의 첨가 없이 실온에서 젤화를 유도하였다. 슬립의 젤화가 시작되는 시간은 슬립의 최초 온도상승을 기준점으로 정하였으며 실제 코어 제조시 작업성을 고려하여 4~6분 이내로 제어하고자 하였다.

2.2.3. 성형 및 건조

실온(25℃, 30℃)에서 개시제 및 촉매를 첨가하여 젤화 유도시간을 4~6분 이내로 조절한 성형체는 금형에서 분리하여 항온 · 항습(25℃, 80~85%)에서 48시간 건조하였다.

2.2.4. 성형체의 기공 및 상온강도 측정

항온 · 항습(25℃, 80%) 분위기에서 24시간 건조 후 다시 100℃에서 24시간 동안 유지하여 수분을 제거하였으며, 건조 과정을 마친 각 성형체의 기공분포와 기공의 비표면적은 360㎛부터 3nm까지 범위의 기공들의 침투가 가능한 수은 기공도 측정기(Autoscane-25, 60, Quantachrome Co., U.S.A)를 사용하여 기공과 비표면적을 측정하였으며, 이때 측정 압력의 범위는 0~60,000 psi이다. 시편의 기공은 Washburn[21] 식으로부터 계산된다.

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

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 다성분계 세라믹 입자의 분산 및 슬립제조

본 연구에서는 슬립의 분산성을 평가하기 위해 고분자 전해질의 첨가량을 변화시키면서 50vol%의 슬립을 제조한 후에 점도를 측정하였다.

그림 2에서와 같이 분산제를 첨가하지 않았을 때에는 471cP의 높은 점도를 유지하다가 분산제의 첨가량이 0.1~0.7wt%로 증가할수록 점도가 365~324cP로 감소하였으며, 첨가량이 0.7wt%일 때 최고의 분산거동을 보임을 알 수 있다. 그러나 0.9~1.0wt%로 첨가하였을 때 오히려 점도가 상승함을 알 수 있다. 이는 음이온으로 해리된 고분자 전해질(negative charged polymer)에 의한 정전기적 반발력과 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.[22,23] 따라서 슬립 제조시 분산제의 최적 첨가량을 0.7wt%로 정하였다.

일반적으로 40vol% 이상의 고농도의 슬립은 흔들리면 gel에서 유동성의 sol로 변화하지만 정지하면 서서히 gel로 돌아가는 성질인 thixotropy성을 나타내므로 적절한 전단속도(shear rate)에서 점도에 대한 평가가 필요하다. 본

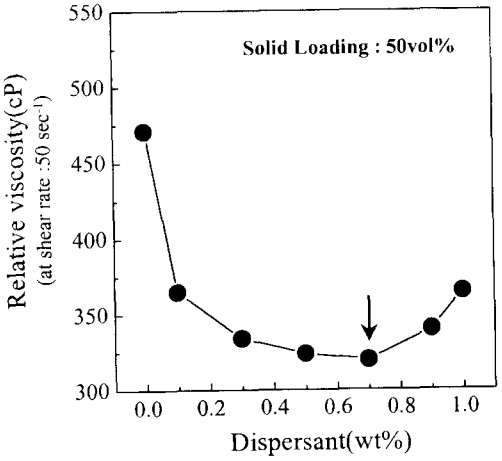


Fig. 2. Variation on the relative viscosity of the slip according to addition of dispersant.

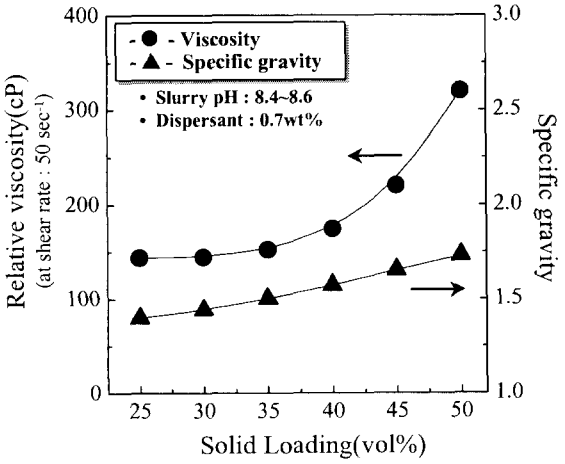


Fig. 3. Variation on the relative viscosity and specific gravity of the slip with solid loading.

연구에서는 고농도 슬립의 thixotropy성과 금형에 대한 주입성을 고려하여 전단속도가 50 $sec^{-1}$에서의 점도거동을 관찰하였으며 그 결과를 그림 3과 그림 4에 도시하였다.

그림 3은 전반적으로 고체함량이 증가할수록 슬립의 점도와 비중이 상승하였다. Bowen[22]은 고농도로 분산된 세라믹 입자는 성형공정시 높은 성형밀도를 가지는 균일한 성형체의 제조를 가능케 하며 소결시 소결시간과 온도를 상당히 줄일 수 있음을 제시한 바 있다. 따라서 본 연구에서의 슬립제조는 50vol%의 고농도로 분산된 슬립을 기준으로 하였다.

그림 4는 50vol%의 분산 슬립에 단량체와 이량체의 첨가량에 따른 점도거동을 나타내었다. 이때 슬립에 에틸알콜(순도 99.99%, $C_2H_5OH$)을 소량 첨가한 이유는 망목형성제인 이량체는 물($H_2O$)에 대한 용해성이 매우 낮은 반면에 물에 비해 에틸알콜은 어느정도 용해성이 있음을 예비실험을 통해 확인하였다. 그리고 Jaroslav Barton[15] 등이 제시한 바와 같이 젤-캐스팅 후 성형체의 건조과정에서 발생하는 건조수축에 의한 균열을 감소시키기 위해 분산매에 알콜류를 소량 첨가하였다. 그림 4에서의 점도는 단량체와 이

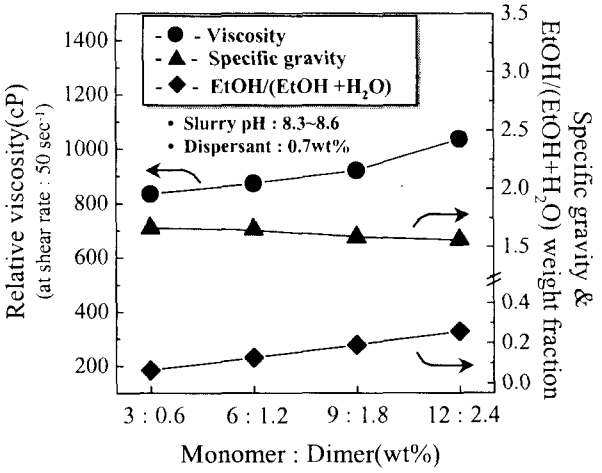


Fig. 4. Variation on the relative viscosity and specific gravity of the slip with the amounts of monomer and dimer.

량체의 농도가 증가할수록 상승하였으며 최고 점도값은 1038 cP이었다. 실제 금형내의 슬립 주입성은 모든 슬립에서 양호하였다.

그림 4에서 단량체 및 이량체의 농도와 에틸알콜의 무게분율[EtOH/(EtOH+$H_2O$)]이 증가할수록 슬립의 비중은 1.66~1.56으로 미소하게 감소하였다. 이러한 근본적인 이유는 일정부피의 슬립내에 존재하는 에틸알콜과 같은 유기용매, 단량체, 이량체, 물($H_2O$)의 혼합조성비에 따른 복잡한 물리화학적 상호작용 때문인 것으로 판단된다. 즉 세라믹 입자의 분산매체 내에서 물에 비해 비중이 낮은 에틸알콜의 함량의 증가는 이량체의 용해성(solubility)은 향상시키는 반면에, 수용액 매체내에서 단량체 및 이량체 등의 첨가에 따른 분산매체내의 물리화학적 상호작용에 의해 슬립의 비중의 미소한 차이를 보인 것으로 추측된다. 하지만 이러한 비중의 미소한 변화는 최종 성형체에 미치는 영향이 미미할 것으로 사료된다.

한편, 유기 단량체 및 이량체의 첨가량에 따른 부가적인 변수가 최종 성형체에 미치는 영향이 클 것으로 사료되어 더욱 심도있게 고려할 필요성이 있다. 이러한 관점에서 단량체와 이량체의 적절한 농도비와 성형조건에 따른 개시제와 촉매의 적정량의 제어가 필요하다고 판단된다.

### 3.2. 젤화 유도시간 제어

Acrylamide 단량체의 중합은 개시제인 ammonium persulfate의 free radical 반응에 의하여 연속적인 중합을 유도하며, 망목형성제인 이량체의 첨가로 공중합체(copolymer)를 형성하게 하는 방법이다. 본 연구에서 50vol%의 고형분량(solid loading)으로 준비된 슬립으로 젤화거동을 관찰하였으며 젤화의 유도 시간은 단량체, 개시제 및 촉매의 첨가량에 따라 관찰하였다. 또한 촉매의 첨가 없이 실온에서 젤화를 유도하였으며 그 결과를 그림 5와 그림 6에 도시하였다.

그림 5에서는 젤화 시작시간을 확보하기 위해 슬립의 온도가 30(±0.5)℃인 조건에서 개시제의 첨가량에 따라 젤화거동을 관찰하였다. 본 연구에서 제어하고자 한 젤화 유

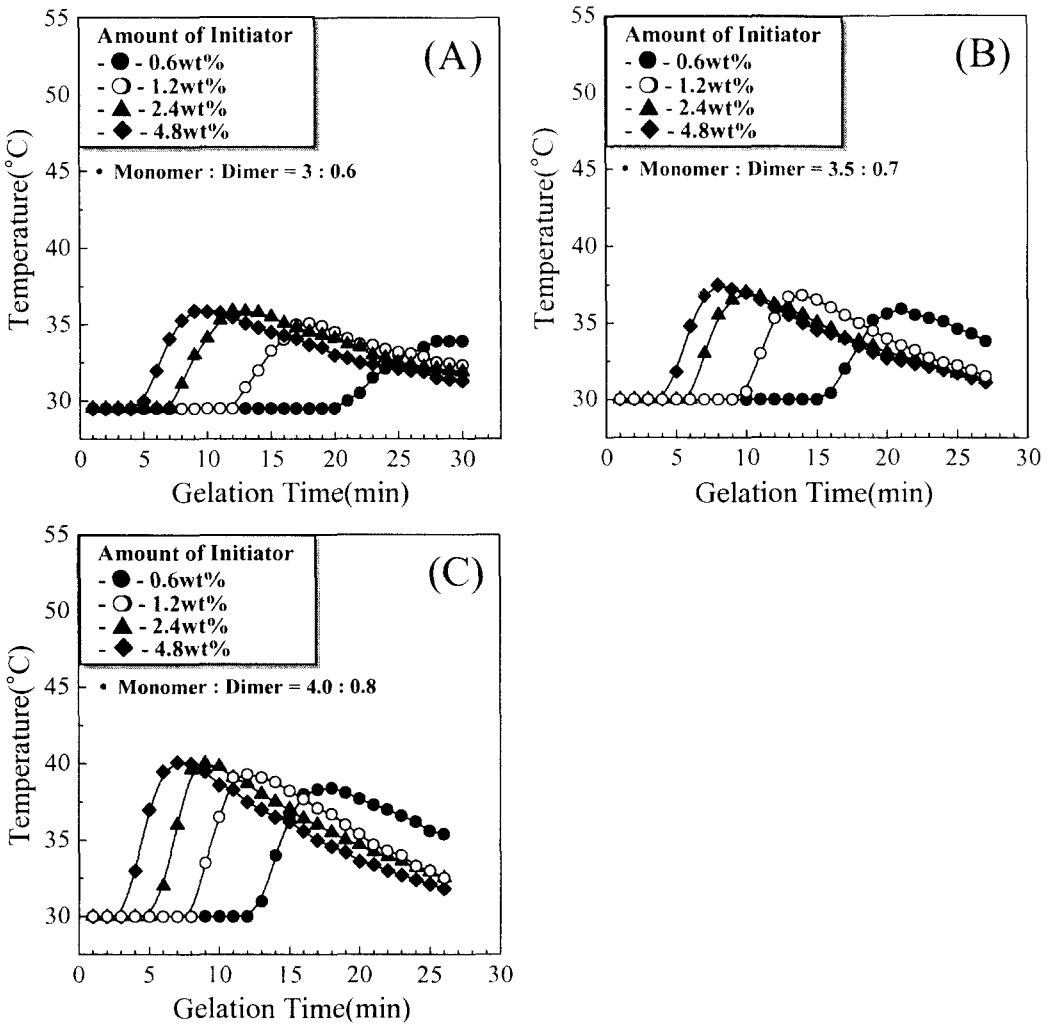


Fig. 5. Effect of additives on the slip temperature and gelation time during gel-casting.[Initial slip temperature : 30(±0.5)℃]

도시간은 약 4~6분으로 단량체의 농도가 3wt%인 (A) 시료는 4.8wt%의 개시제가 필요하였으며, 단량체의 농도가 3.5, 4.0wt%인 (B) 및 (C)의 시료는 각각 2.4wt%의 개시제가 요구되었다.

결과적으로 일정한 개시제 농도의 첨가에 따른 젤화 시작 시간은 단량체 및 이량체의 농도가 증가함에 따라 단축되었으며, 젤화과정시 발생하는 발열반응에 의한 온도는 단량체 및 이량체의 농도에 비례하여 더욱 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 젤-케스팅 후 금형에서의 성형성은 모두 양호하였으며 금형으로부터의 성형체의 분리성은 단량체의 농도가 증가할수록 유리하였다.

한편 그림 6에서는 개시제 및 촉매 첨가량에 따른 젤화 거동을 관찰하였다. 젤화속도는 개시제의 농도뿐만아니라 촉매의 부가적인 첨가에 따라 급격하게 증가한다. 본 실험에서 준비한 슬립의 초기 온도는 25(±0.5)℃인 조건으로 준비하였으며 단량체의 농도는 3~4wt% 질량비로 첨가하였다. 그 결과 젤화 거동은 그림 5에서의 젤화거동을 따름을 알 수 있었다. 하지만 젤화속도는 촉매를 첨가하지 않은 그림 5에서의 젤화속도에 비해 현저하게 단축됨을 알 수 있었다. 슬립의 온도와 촉매의 첨가의 변수를 동시에 평가하는데 있어 어려움이 있으나 그림 5에 비해 슬립온도가 약 5℃ 낮은 그림 6에서의 gelation 결과로 보아 촉매의 부가적인 첨가가 gelation을 더욱 가속화시키며 슬립의 온도차이에 비해 촉매 첨가가 젤화속도에 더 의존성이 있는 것으로 사료된다.

그림 5 및 그림 6에서 조사한 젤화속도를 시간에 대하여 미분하였을 때 젤화반응의 시작과 종결의 시간은 약 10분 이내로 대체적으로 짧음을 알 수 있었다. 또한 개시제 및 촉매의 첨가에 따라 젤화가 일단 시작되면 급격한 반응과 함께 온도상승을 야기하게 되며 실제 젤화반응의 종결시간이 짧으므로 젤화반응 동안 슬립 내의 변화, 즉 불균일한 입자분포에 대한 영향은 미미할 것으로 판단된다.

### 3.3. 성형체의 제조 및 건조

실온에서 개시제 및 촉매를 첨가하여 젤화 유도시간을 4~6분 이내로 제어한 성형체를 금형에서 분리하여 항온·항습(25℃, 80%) 분위기에서 24시간 자연 건조하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 (A)~(C)의 성형체는 단량체의 농도가 3.0~4.0wt%인 슬립을 개시제만

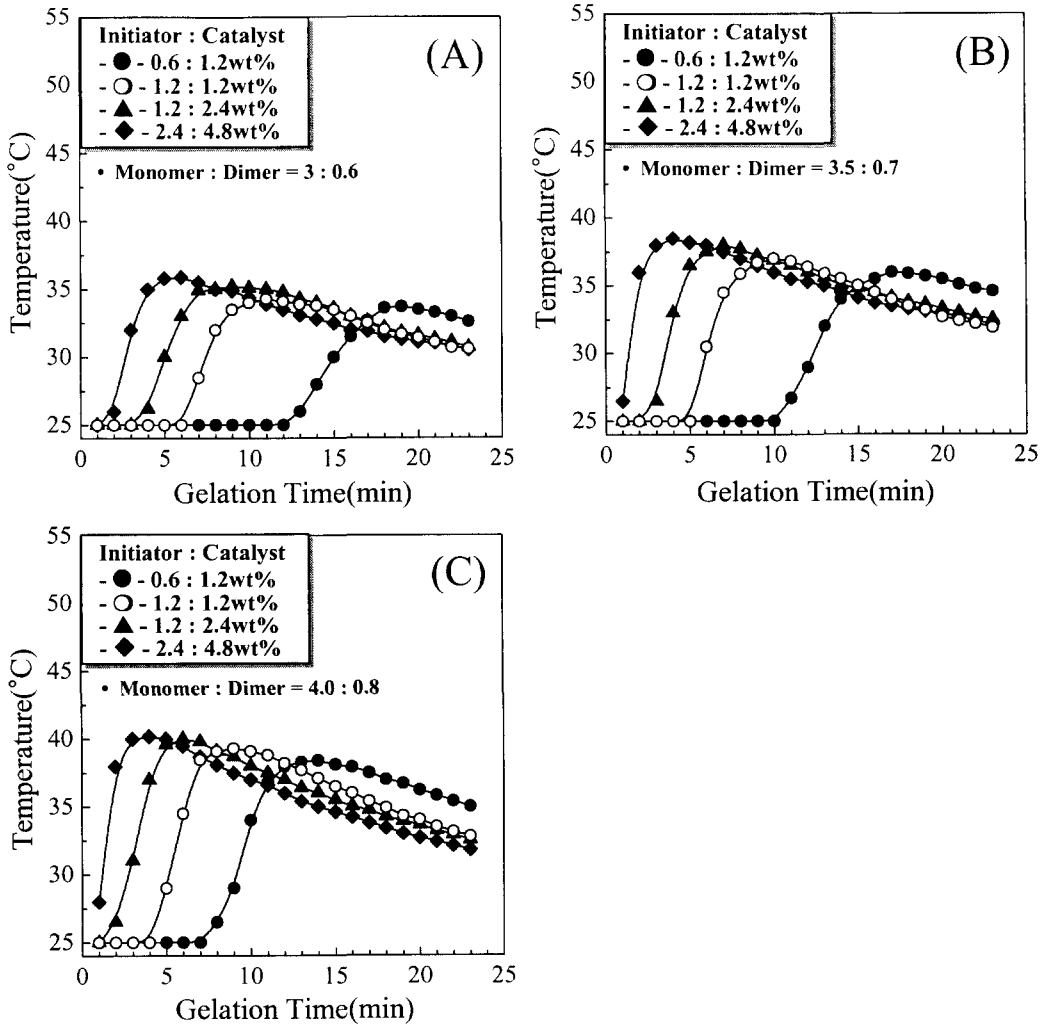


Fig. 6. Effect of additives on the slip temperature and gelation time during gel-casting.[Initial slip temperature : 25(±0.5)℃]

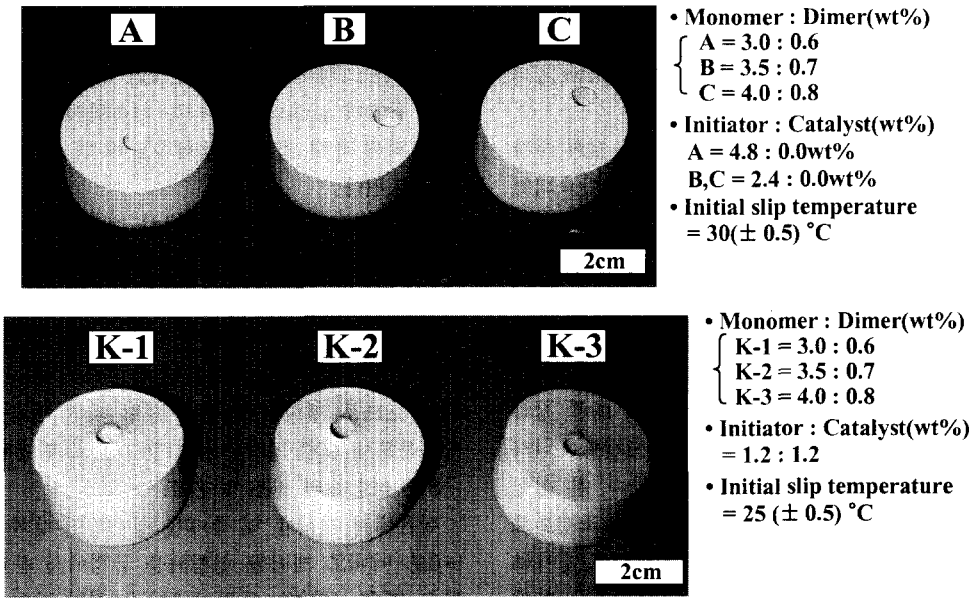


Fig. 7. Effect of monomer addition on the drying characteristics of the green body dried at room temperature for 48 hours.

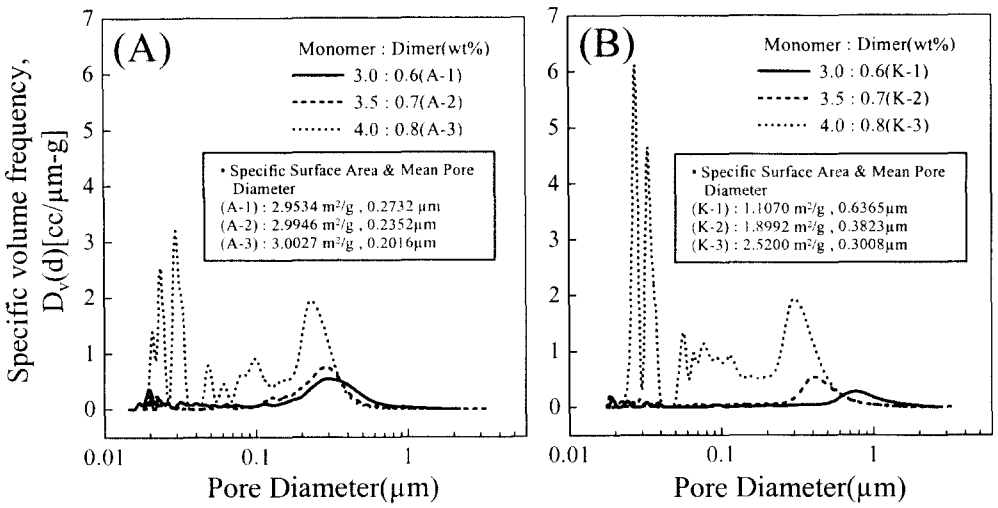


Fig. 8. Pore size distributions on the green body dried at room temperature for 48 hours.[Initial slip temperature : (A) ; 30(±0.5)℃, (B) ; 25(±0.5)℃]

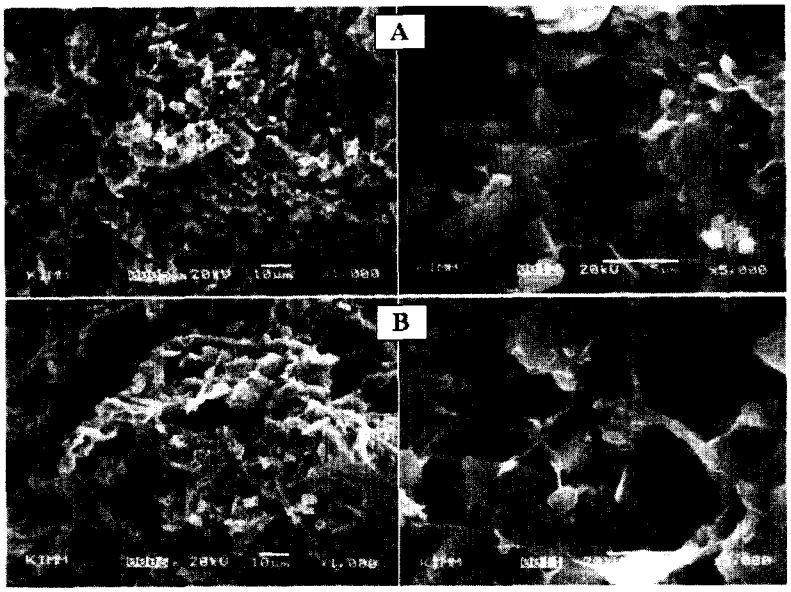


Fig. 9. Fractographs of the green body that artificially fractured.[Initial slip temperature : (A) ; 30(±0.5)℃, (B) ; 25(±0.5)℃]

을 첨가하여 겔-케스팅하여 항온 · 항습(25℃, 80%) 분위기에서 24시간 자연 건조하였다. 그 결과 전반적으로 균열이 없는 성형체의 제조가 가능하였다. 한편, 단량체의 농도가 6.0~12wt%로 증가할수록 균열은 현저히 증가하였으며, 균열양상은 종단에서 종단 및 횡단균열로 발전함을 확인하였다. 성형체에서 균열의 주된 원인으로는 단량체 및 이량체의 첨가량이 증가한 성형체일수록 세라믹 입자로 이루어진 기공보다 중합체에 의해 형성된 더욱 미세한 기공을 통한 유체흐름이 일어나기 때문에 건조시 액체의 흐름과 확산이 더욱 어려워지며, 성형체 외부와 내부의 압력차이에 의한 증발속도의 큰 차이에 의해 균열양상이 증가한 것으로 생각된다.[23]

한편 단량체의 농도가 3.0~4.0wt%인 슬립을 개시제 및 촉매를 첨가하여 겔-케스팅하여 항온 · 항습(25℃, 80%) 분위기에서 24시간 자연 건조하였다. 그 결과 전반적으로 균열이 없는 성형체의 제조가 가능하였으나 단량체의 농도가 4.0wt%인 K-3 시편의 중앙부에서 미세한 균열이 발생하였다. 하지만 동일한 건조 온도에서 습도를 85%로 상승하였을 때 미세균열 발생을 억제할 수 있었다. 이러한 균열은 상기에서 언급한 바와 같이 성형체 외부와 내부의 압력차이에 의한 증발속도의 큰 차이에 기인하는 것이라고 생각된다. 본 연구에서 균일한 성형체의 제조는 단량체의 최적 함량이 3.0~4.0wt%인 조건에서 가능하였다.

### 3.4. 성형체의 기공 및 비표면적 측정

단량체의 최적 함량이 3.0~4.0wt%인 건조한 성형체를 항온 · 항습(25℃, 80%) 분위기에서 48시간 건조 후 다시

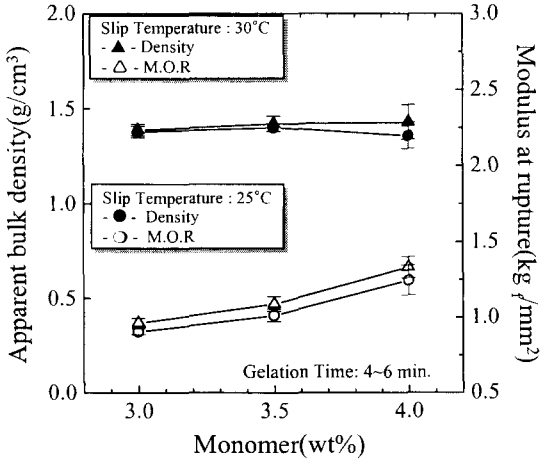


Fig. 10. Room temperature strength and apparent bulk density of the green body versus monomer concentration.

100℃에서 24시간 동안 유지하여 수분을 제거하였다. 건조한 성형체의 기공분포 및 비표면적을 측정하였으며 그 결과를 그림 8에 도시하였다. 그림 8의 (A)는 슬립의 초기 온도가 30(±0.5)℃인 조건에서 개시제만을 첨가하여 젤화 유도시간을 약 4~6분으로 제어한 성형 시편이며, (B)는 슬립의 초기 온도가 25(±0.5)℃인 조건에서 개시제 및 촉매의 농도를 각각 1.2wt%를 첨가하여 성형한 시편이다. (A) 및 (B)의 성형체에서 동일한 농도의 단량체 및 이량체를 첨가하였을 때 성형체의 기공은 촉매의 유무와 슬립의 온도에 영향을 받음을 알 수 있다. 즉 (B) 성형체에 비해 슬립의 초기 온도가 높은 (A) 성형체에서 더욱 미세한 기공을 가진 성형체의 제조가 가능함을 알 수 있다. 이러한 차이는 주어진 슬립의 온도가 높을수록 세라믹 입자에 흡착되어 있는 단량체 및 이량체의 중합 수율이 일반적으로 높음을 감안할 때 성형체의 미세기공형성의 미소한 차이를 초래할 수 있는 것으로 판단된다. 따라서 슬립의 초기 온도가 낮은 성형체는 슬립의 초기 온도가 높은 성형체에 비해 기공 크기가 미소하게 증가함을 알 수 있다. 또한 (A) 및 (B) 성형체에서 단량체의 농도가 증가할수록 기공의 크기가 감소함은 세라믹 입자간에 과량의 유기중합체가 흡착하여 세라믹 입자에 의해 형성된 기공을 포획한 것으로 사료된다. 따라서 단량체 및 이량체의 농도가 증가할수록 젤-케스팅의 최종 목표인 세라믹 입자간의 near net shaping 달성을 위해서 불리함을 알 수 있다.

### 3.5. 성형미세구조 및 상온강도 측정

젤-케스팅으로 제조한 시편의 건조과정에서는 상대습도의 조절이 상당한 변수로 작용함을 그림 8에서 확인하였다. 그림 9는 건조를 마친 시편의 파단면 미세구조를 나타낸 SEM 사진(좌 : ×1,000배, 우 : ×5,000배)으로 그림 8에서 기공분포의 현저한 차이를 나타내고 있는 단량체가 3wt%인 시편을 비교하여 나타내었다.

세라믹 입자의 분포는 출발 입도분포가 다양함에도 불구하고 상당히 균일하게 이루어져 있음을 알 수 있으며, 단량체 및 이량체의 고분자 중합에 의해 세라믹 입자를 강하게 연결하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 다성분계 세라믹 입자가 응집되지 않고 균일하게 분산된 슬립의 분산구조가 그대로 성형체의 미세구조로 이어졌기 때문이다. 이들 건조 성형체의 미세구조는 다음 공정단계인 탈지 및 소결거동에 직접적인 영향을 주며, 또한 진공정밀주조 후 알칼리부식성 용액에 의한 세라믹 코어의 용출특성(leachability)에 직접적인 영향을 미칠것으로 사료된다.

그림 10은 단량체의 농도가 3.0~4.0wt%인 시료를 그림 8에서 언급한 바와 같이 슬립의 초기 온도가 30(±0.5)℃인 조건에서 개시제만을 첨가한 성형 시편과 슬립의 초기 온도가 25(±0.5)℃인 조건에서 개시제 및 촉매의 농도를 각각 1.2wt%를 첨가하여 젤화 유도시간을 약 4~6분으로 조절하여 준비한 성형체의 성형밀도 및 상온강도 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 전반적으로 단량체의 농도가 증가할수록 상온강도는 증가하였으며 성형체의 겉보기 밀도는 유사하게 나타났다.

한편, 뚜렷한 차이를 보이지 않았지만 슬립의 초기 온도가 30(±0.5)℃인 시편이 슬립의 초기 온도가 25(±0.5)℃인 시편에 비해 약간 크게 나타났다. 이러한 차이는 주어진 슬립의 온도가 높을수록 세라믹 입자에 흡착되어 있는 단량체 및 이량체의 중합 수율이 높음을 예측할 수 있다. 결과적으로 성형체의 상온강도는 단량체의 첨가량에 주로 의존성이 있음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 수용성 매체에서 젤-케스팅 공정을 이용하여 용융실리카를 기본으로 하는 다성분계 세라믹 코어를 제조함에 있어, 첨가제에 따른 젤화 거동이 성형체에 미치는 영향을 고찰하였으며, 기타 성형성, 금형에서의 분리성 그리고 상온 건조가 가능한 최적 조건을 확보하고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고분자 분산제(D-3019)의 농도가 0.7wt%, 단량체 3.0~9.0wt%이하의 범위에서 점도가 1000cP 이하인 50vol% 고농도 슬립의 제조가 가능하였으며, 금형내의 슬립 주입성은 모두 양호하였다.

2) 일정한 개시제 및 촉매 농도의 첨가에 따른 젤화 시작 속도는 단량체 및 이량체의 농도가 증가함에 따라 단축되었으며, 젤화과정시 발생하는 발열반응에 의한 온도는 단량체 및 이량체의 농도에 비례하여 더욱 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 전반적인 젤화 경향은 슬립의 온도차이(약 5℃)에 비해 촉매의 부가적인 첨가가 젤화속도에 더 의존성이 있는 것으로 나타났다.

3) 단량체의 농도가 3.0~4.0wt%인 슬립을 젤-케스팅하여 항온·항습(25℃, 80~85%) 분위기에서 24시간 자연 건조하였다. 그 결과 균열이 없는 성형체의 건조가 가능하였다.

4) 단량체의 농도가 3.0~4.0wt%인 성형체의 성형밀도 및 상온강도는 전반적으로 단량체의 농도가 3.0~4.0wt%로 증가할수록 상온강도는 증가하였으며 성형체의 겉보기 밀도는 1.36~1.43g/cm³로 유사하게 나타났다.

## 참 고 문 헌


1. M.J. Goulette, Superalloys 1996, edited by R.D. Kissinger et al., TMS, Warrendale, PA, **5-6** (1996).
2. A.M. Isburgh, C.P. Lee, U.S. Pat. No. 5,484,258, Jan. 16 (1996).
3. H. Wettstein, U.S. Pat. No. 5,586,866, Dec. 24 (1996).
4. D.L. Deptowicz, F.O. Soechting, U.S. Pat. No. 5, 599,166, Feb. 4 (1997).
5. R.J. Corsmeier, et al, U.S. Pat. No. 5,813,835, Sept. 29 (1998).
6. H.R. Przirembel, F.O. Soechting, U.S. Pat. No. 6, 004,100, Dec. 21 (1999).
7. J.J. Miller, U.S. Patent, No. 4,093,017, June 6 (1978)
8. T.A. Loxley, U.S. Pat. No. 3,824,113, July (1974).
9. R.B. Forker, U.S. Pat. No. 3,839,054, Oct. 1 (1974).
10. H.A. Roth, U.S. Pat. No. 4,989,664, Feb. 5, (1991).
11. R.M. German & K.F. Hens, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70 (8)**, 1294 (1991).
12. K.F. Hens, et al, U.S. Pat. No. 5,332,537, July 26 (1994).
13. C.O. Hulse, U.S. Pat. No. 3,643,728, Feb. 22 (1972).
14. A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney, and P.A. Menchhofer, *J. Am. Ceram. Soc., 73(3)*, 612-618 (1991).
15. V. Vaskova, Daniela Oremusova, and Jaroslav Barton, *Makromol. Chem.*, **198**, 709-713 (1988).
16. M.A. Janney and O.O. Omatete, U.S. Patent, No. 5, 145,908, Sept. 8 (1992).
17. K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81 (1)**, 1029-1032 (1998).
18. K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82 (3)**, 783-785 (1999).
19. A. Einstein, in "Investigation on the theory of Brownian Motion", Matheun Publishers, London (1986).
20. D. Hunkeler and A.E. Hamielec,"Mechanism and Kinetics of the Persulfate Initiated Polymerization of Acrylamide," Water-Soluble Polymers, Edited by C.L. McCormick and G.B. Butler, American Chemical Society, Washington DC, 1991.
21. R.J. Hunter, Principles of Ceramics Processing, 2nd ed., pp. 123-125, Wiley & Sons, New York, U.S.A, (1995).
22. A Roosen and H.K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71 (111)**, 970 (1988).
23. O.O. Omatete, *Ceramic Transaction Series*, **26**, 101-107 (1992).