

알루미나/지르코니아 테이프 케스팅 슬러리의 분산과 레올로지에 미치는 용매혼합의 영향

김지현 · 양태영 · 이윤복 · 윤석영 · 박홍재

부산대학교 재료공학부

Effects of Solvent Mixtures on Dispersion and Rheology of Alumina/Zirconia Tape Casting Slurries

J. H. Kim, T. Y. Yang, Y. B. Lee, S. Y. Yoon and H. C. Park

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

(2001년 3월 26일 반송, 2001년 5월 31일 최종수정본 반송)

초록 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 비수성 혼탁액의 분산과 레올로지에 미치는 methyl isobutyl ketone(MIBK)/ethanol(EtOH) 용매혼합의 영향을 침전밀도, 점도를 측정함으로써 조사하였다. 분산제 'Hypermer' KD-1이 첨가된 다양한 MIBK를 함유하는 용매 (≥ 60 vol%)에서 Al_2O_3 과 ZrO_2 입자의 침전밀도는 증가하였다. 80MIBK/20EtOH(vol%)에서 ball milling한 혼탁액이 좁고 unimodal한 입자크기분포를 나타내었다. 모든 혼탁액은 의기소성유동을 나타내었으나 shear thinning은 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 의 혼합비, MIBK/EtOH의 혼합비에 따라서 다소 다르게 거동하였다. 순수한 MIBK를 사용한 $\text{Al}_2\text{O}_3(<300 \text{ s}^{-1})$ 및 $\text{ZrO}_2(<3000 \text{ s}^{-1})$ 혼탁액은 주어진 전단속도 범위내에서 가장 강한 shear thinning을 나타내었다. 동일한 용매(80MIBK/20EtOH, vol%)를 사용한 경우의 shear thinning은 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 의 혼합비에 거의 의존하지 않았다.

Abstract The effects of methyl isobutyl ketone(MIBK)/ethanol(EtOH) solvent mixtures on the dispersion, particle size distribution and rheology of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nonaqueous suspensions were investigated by measuring sedimentation density and viscosity. The sedimentation density of Al_2O_3 and ZrO_2 particles increased in MIBK-rich(≥ 60 vol%) solvents with 'Hypermer' KD-1 as a dispersant. The ball-milled suspensions in 80MIBK/20EtOH(vol%) solvent exhibited the narrow and unimodal particle size distribution. Although all suspensions exhibited the pseudo-plastic flow(shear thinning) the shear thinning behavior was somewhat different, depending on the mixture ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ and MIBK/EtOH. Under a given shear rate($<300 \text{ s}^{-1}$ for Al_2O_3 ; $<3000 \text{ s}^{-1}$ for ZrO_2) the strongest shear thinning appeared in the Al_2O_3 and ZrO_2 suspensions with pure MIBK solvent. The shear thinning was nearly independent on the mixture ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ in case of using the identical solvent(80MIBK/20EtOH, vol%).

Key words: methyl isobutyl ketone(MIBK)/ethanol(EtOH), dispersion, rheology, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nonaqueous suspensions, shear thinning

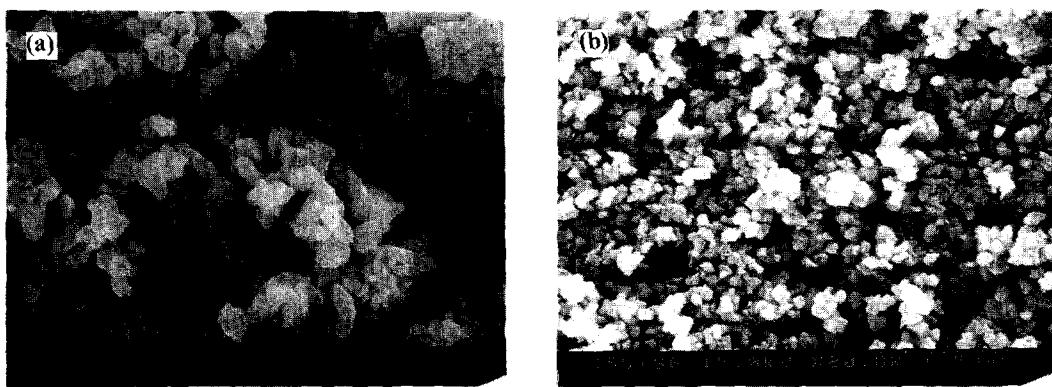
1. 서 론

알루미나(Al_2O_3)는 우수한 기계적 성질 및 열적·화학적 안정성으로 인하여 단상물질 뿐만 아니라 복합재료의 기지물질로서 각광을 받고 있다. 또한, 정방정 지르코니아($t\text{-ZrO}_2$)는 고강도·고인성 세라믹스로서 널리 알려져 있다. 세라믹 복합체의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 세라믹 기지내에 분산 또는 석출되어진 $t\text{-ZrO}_2$ 입자의 단사정으로의 상변태를 이용하고 있다.^{1~3)} 이 상변태시 수반되는 채적 팽창(~4%)과 전단변형(~6%)은 응력유기변태, 미세균열, 압축표면응력, 균열편향을 포함하는 여러 인성기구를 유발한다.⁴⁾ 이와 같은 원리를 이용한 대표적인 것이 알루미나/지르코니아 복합체이다.⁵⁾ 한편 $t\text{-ZrO}_2$ 입자를 함유하는 알루미나의 다층화는 미시적으로 작용하는 강화기구(준안정 정방정(t) 계재물의 응력유기상변태 및 냉각과정 중 전이된 단사정(m) 계재물 주위에 생성된 미세균열)나 다

층 복합재료에 있어서 거시적으로 작용하는 계면기구(다른 열수축의 결과 발생하는 내부응력을 계면 하에서 균열편향을 야기)에 의하여 기계적 성질의 향상을 기대할 수 있다.

테이프 케스팅은 doctor blade기술을 이용하여 다층복합체의 적층을 위한 복합물질의 얇은 단일 구성층을 제조하기 위한 경제적이고 신뢰성이 있는 공정이다.^{6,7)} 이 공정에 있어서 슬러리의 쿨로이드화는 필수적이다. 양질의 테이프 소지(green tapes)를 만들기 위해서 슬러리는 분산성이 우수하고 적당한 점도 및 shear thinning 거동을 나타내어야 하며 건조와 소성시 수축을 감소시키기 위하여 높은 고체함량을 가져야만 한다. 이러한 목적을 위하여 보통 다수의 공정첨가제(분산제, 가소제, 결합제 등)가 사용된다. 따라서 테이프 케스팅 슬러리의 화학적 복잡성으로 인하여 이들 계에 있어서의 안정화 기구를 규명하기는 상당히 어렵다.

테이프 케스팅 슬러리에 있어서 세라믹 입자의 분산은 분말특성(입자크기, 비표면적, 형상, 응집강도 등)과 공정첨

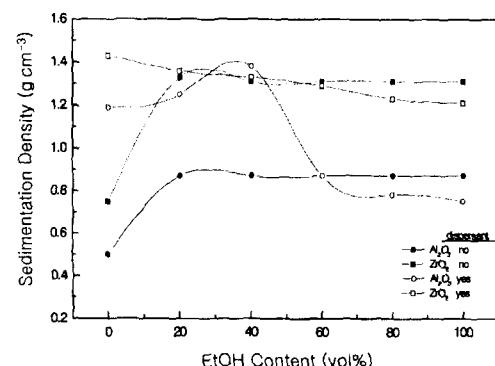
Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) Al_2O_3 and (b) ZrO_2 powders.Table 1. Characteristics of Al_2O_3 and ZrO_2 powders.

	Al_2O_3	ZrO_2
Major crystalline phase	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$t\text{-ZrO}_2$
Particle size distribution (μm)		
<10, <50, 90%	0.37, 0.56, 0.72	0.36, 0.49, 12.21
Bulk density(g/cm^3)	2.62	3.87
Surface area(m^2/g)	9.1	14.2
Major chemical component (wt%)	$\text{Al}_2\text{O}_3(99.8)$	$\text{ZrO}_2(94.3), \text{Y}_2\text{O}_3(5.2)$

가제 뿐만 아니라 용매의 영향을 받는다. 일반적으로 물보다 표면장력과 유전상수가 낮은 여러 종류의 유기용매⁸⁾가 테이프 캐스팅의 제조에 사용된다. 유기용매는 낮은 점도, 낮은 끓는점, 높은 증기압을 갖는다. 유전상수와 표면장력(분산을 위한) 사이의 적당한 조화, 낮은 끓는점, 적당한 점도를 얻기 위하여 혼합용매가 사용되기도 한다.^{9,10)}

높은 입자충전을 얻기 위해서는 분말은 작은 입자크기를 가져야하나 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 커져 보다 큰 수축을 야기시키고 또한 분산을 위한 보다 많은 양의 첨가제를 필요로 하므로 결과적으로 후속 공정에 있어서 많은 문제를 야기시킨다. 더구나 입자크기는 최종 제품의 요구물성에 부합되게 선정되어야만 하는데, 세라믹공정에 있어서는 보통 50~5000 nm의 크기를 갖는 입자가 요구된다. 또한 출발분말중에 강한 응집입자의 존재는 입자의 충전밀도를 낮추고 불균질한 미세구조의 발달을 만드는 요인으로 작용하기 때문에 제거되어져야만 한다.

테이프 캐스팅 슬러리의 제조에 있어서 용매내에서의 입자분산은 흔히 분말의 기계적인 분쇄를 요구하고 이것은 주로 ball milling과정을 통하여 이루어 진다. 그런데 ball milling에 의한 응집입자의 분쇄정도는 용매에 다소간 의존하며, 이로 인한 분산성에도 차이가 있다.¹¹⁾ 본 연구에서는 알루미나/지르코니아 테이프 캐스팅 슬러리의 ball milling에 의한 입자크기분포, 분산성, 레올로지에 미치는 혼합용매(MIBK/EtOH)의 영향을 검토하고자 하였다. 알루미나/지르코니아 혼탁액을 제조하기 위한 혼합용매로서 TCE(trichloroethylene)/EtOH 및 MEK/EtOH를 사용한 경우는 있으나^{12~14)}, MIBK/EtOH에 대한 연구는 없는 것 같다.

Fig. 2. Sedimentation density of 10 vol% Al_2O_3 and ZrO_2 suspensions with and without 3 wt% dispersant, prepared by MIBK/EtOH mixtures.

2. 실험 방법

Al_2O_3 (AES-11C, Sumitomo Chemical Co., Japan)와 3 mol% Y_2O_3 가 첨가된 ZrO_2 (HWA-ZY3, Hanwha Advanced Ceramics, Australia)를 출발물질로 사용하였다. 이들 분말의 SEM 사진을 Fig. 1에, 주요 특성을 Table 1에 나타내었다. Methyl isobutyl ketone(MIBK, Aldrich Chemical Co., USA)과 ethanol(EtOH, Aldrich Chemical Co., USA)을 용매로, polyester/polyamine condensation polymer('Hypermer' KD-1, ICI Chemical Co., Spain)을 분산제로, dibutyl phthalate(Aldrich Chemical Co., USA)를 해교제로, poly(vinyl butyral)(PVB, Aldrich Chemical Co., USA)을 결합제로 사용하였다. 분산제, 가소제, 결합제가 각각 3, 5, 6 wt%(산화물

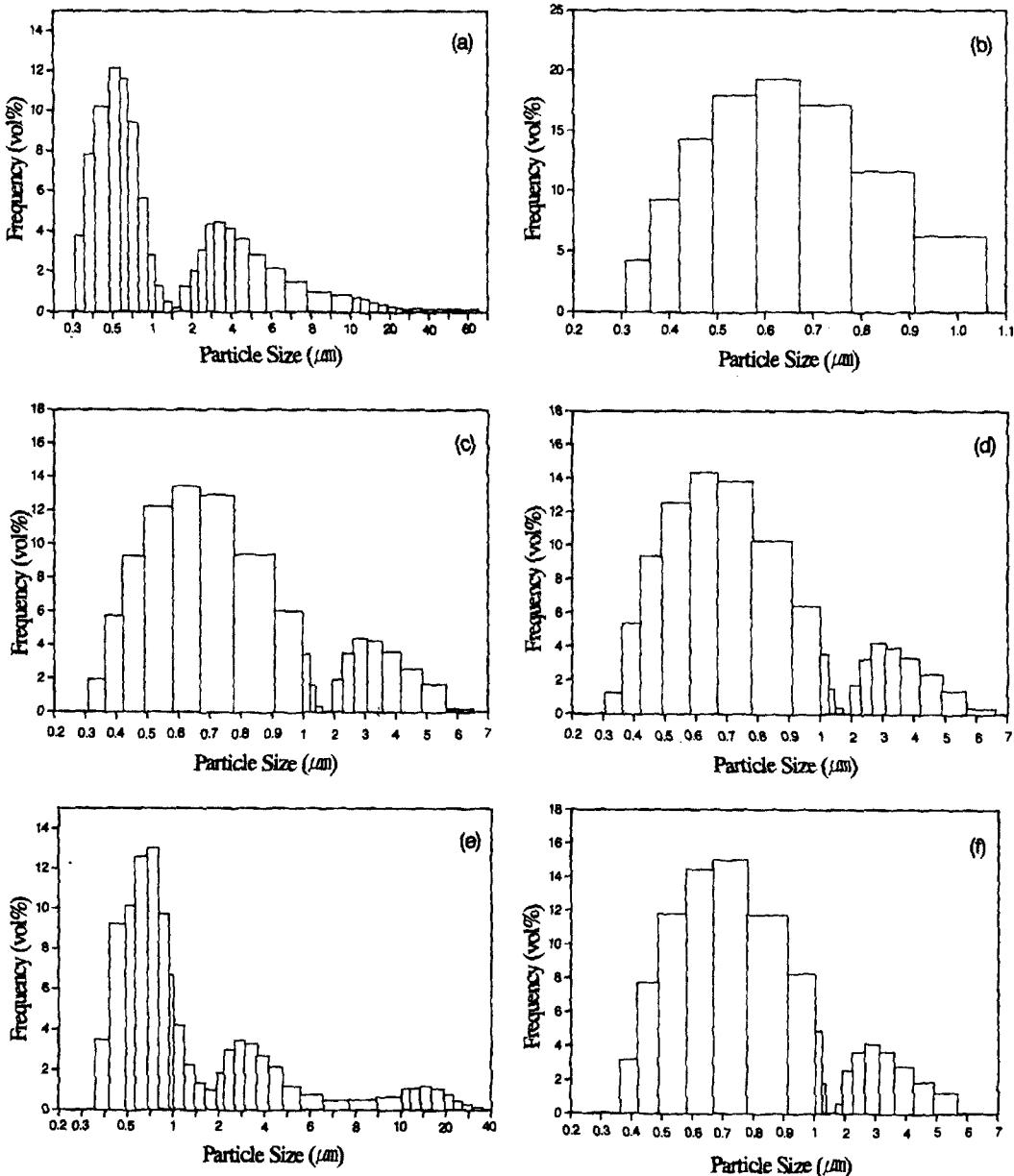


Fig. 3. Particle size distribution of Al_2O_3 suspensions prepared by (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 20/80 and (f) 0/100 vol%, MIBK/EtOH mixtures, after ball milling for 24 h.

기준) 첨가된 30 vol% 고체와 70 vol% 액체로 구성된 슬러리를 제조하였다. 용매비 (MIBK/EtOH(vol%)) = 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100) 와 산화물비, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{vol}\%)$ = 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100를 다양하게 변화시켰다. 슬러리 조합물을 고밀도 ZrO_2 lining과 ball media를 사용하여 90 rpm의 회전속도로 24시간 ball milling하였다.

입자의 분산성에 미치는 분산제의 영향을 파악하기 위하여 10 vol% 혼탁액에 대하여 침전시험을 행하였다. 유기 용매의 증발을 억제시키기 위하여 혼탁액을 20 mL 용량의 유리튜브에 주입하고 주입구를 막았다. 침전시험을 행하기 전에 튜브를 수차례 손으로 흔든 뒤 60분간 초음파 분산시켰다. 시간의 경과와 더불어 더 이상 침전물의 높이 변화가 없을 때까지 침강시켰다. 침전부피밀도는 산화물 분말의 무

게를 매스류브로부터 직접 읽은 최종 침전물의 높이에 해당하는 부피를 나눔으로써 결정하였다.

Ball milling 효과에 미치는 용매혼합의 영향을 레이저 산란법 (Microplus, Mastersizer, Malvern Instruments Ltd., England)으로 슬러리의 입자크기를 분석함으로써 검토하였다. 투과전자현미경 (JEM-2010, Jeol, Japan)을 사용하여 분산상의 미세구조를 관찰하였다. 전단속도 < 3000 s^{-1} 범위에서의 점도를 controlled stress rheometer (CSL500, Carri-MED Ltd., England)의 콘-평판계에서 지름 4 cm, 2° 콘을 사용하여 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3 wt% 분산제를 함유하는 10 vol% Al_2O_3 및 ZrO_2 현

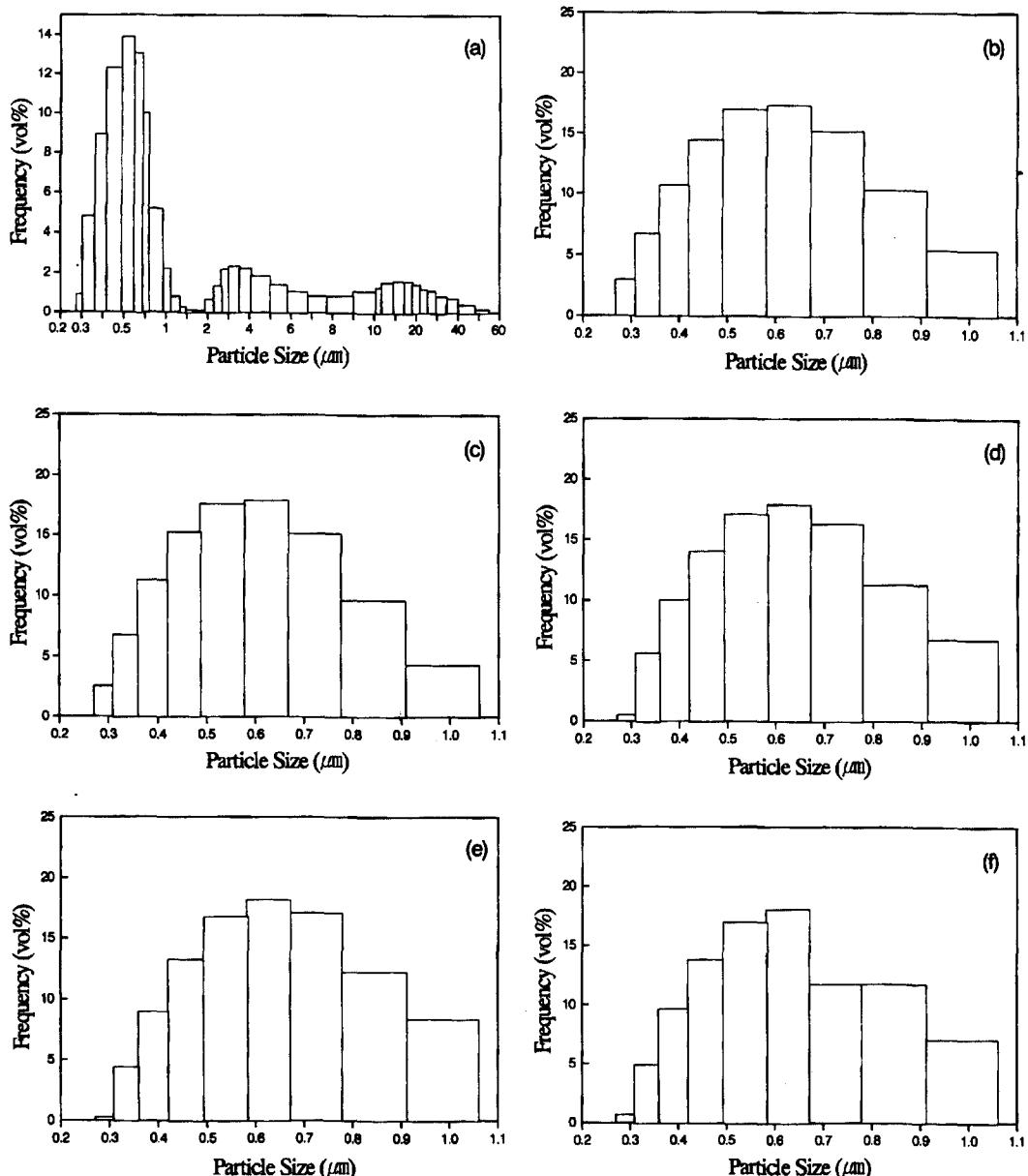


Fig. 4. Particle size distribution of ZrO_2 suspensions prepared by (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 20/80 and (e) 0/100 vol%, MIBK/EtOH mixtures, after ball milling for 24 h.

탁액의 최종 침전밀도를 분산제를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 단일 용매에서의 입자의 분산은 분산제를 첨가하지 않은 경우는 EtOH가, 첨가한 경우는 MIBK가 효과적이었다. 분산제를 함유하지 않는 혼탁액에 있어서 EtOH의 혼합에 따른 침전밀도의 증가는 알코올 분자의 수산기 그룹(hydroxyl groups)과 산화물 입자 표면 사이의 수소결합으로 인하여 EtOH가 산화물에 강하게 흡착¹⁵⁾하여 정전기적인 반발력을 유발하고, 이로 인하여 입자의 분산성은 향상되는 것으로 생각된다. 약한 양이온 염기성 분산제인 'Hypermer' KD-1의 첨가는 MIBK가 풍부한 액상에 있어서는 입체적 안정화(steric stabilization)로 인하여 입자의 분산성을 증가시켰다. 그러나 EtOH의 혼합량이 ≥ 60 vol%로 증가하면서 과량의 EtOH가 산화물 표면 위로의 분산제의 흡착을 방해함에 따라 흡착되지 못한 여

분의 분산제가 유기용매 내에서 입자를 가교시킴으로써 분산제를 첨가하지 않은 경우에 비하여 오히려 슬러리의 침전밀도를 감소시켰다. 이러한 경향은 Al_2O_3 의 경우가 ZrO_2 에 비하여 현저하였다.

Al_2O_3 과 ZrO_2 테이프 캐스팅 슬러리(농도: 30 vol%)의 ball milling 후의 입자크기분포에 미치는 혼합용매의 영향을 조사하고, 이를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 순수한 MIBK를 용매로 사용한 Al_2O_3 (Fig. 3) 및 ZrO_2 (Fig. 4) 슬러리는 순수한 EtOH를 사용한 경우(Al_2O_3 : 0.3~6 μm , ZrO_2 : 0.3~1.1 μm)에 비하여 보다 넓은 범위의 bimodal한 입자크기분포(0.3~60 μm)를 나타내었으나, 평균입경(d_{50}) (μm) (Al_2O_3 : 0.71(MIBK); 0.76(EtOH), ZrO_2 : 0.64(MIBK); 0.60(EtOH))은 비슷하였다. 20 vol% EtOH의 혼합은 슬러리의 효과적인 분쇄로

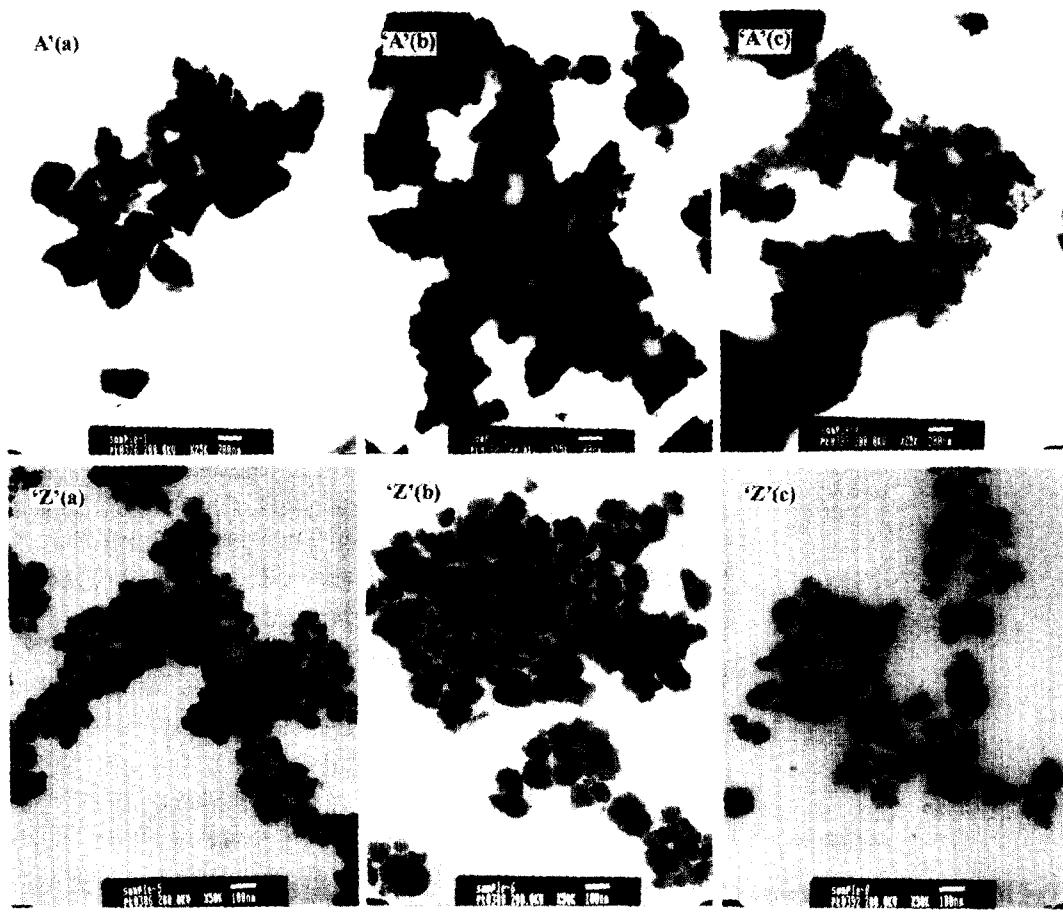


Fig. 5. Transmission electron micrographs of Al_2O_3 ('A') and ZrO_2 ('Z') suspensions prepared by (a) 100/0, (b) 80/20 and (c) 0/100 vol%, MIBK/EtOH.

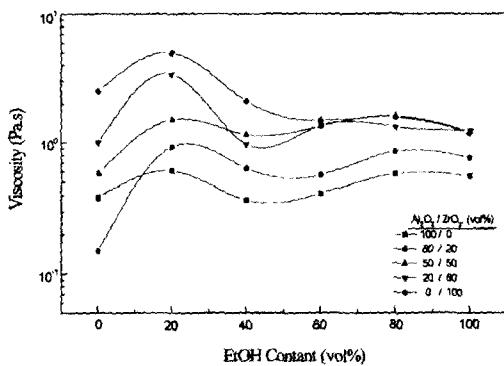


Fig. 6. Plots of apparent viscosity at shear rate of 50 s^{-1} of Al_2O_3 / ZrO_2 suspensions prepared by MIBK/EtOH mixtures.

인하여 조립자($< 2 \mu\text{m}$)의 크기를 현저히 감소시켰으며, 그 결과 Al_2O_3 ($d_{50}: 0.60 \mu\text{m}$) 와 ZrO_2 ($d_{50}: 0.57 \mu\text{m}$)는 unimodal한 좁은 입자크기분포 ($0.3 \sim 1.1 \mu\text{m}$)를 나타내었다. 그 이상으로 EtOH의 혼합은, ZrO_2 의 입자크기분포에는 거의 영향을 주지는 않았으나 보다 큰 1차 입자를 갖는 (Fig. 1(a)) Al_2O_3 의 경우는 용매의 혼합비에 따라 다소간의 차이는 있지만 입자크기분포가 넓어지면서 bimodal한 양상을 다시 나타내게 하였다.

순수한 MIBK 와 EtOH, 80/20 vol%, MIBK/EtOH 을

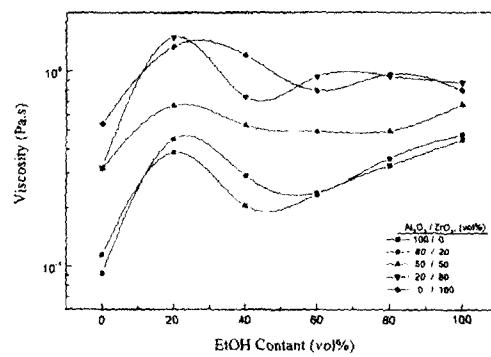


Fig. 7. Plots of apparent viscosity at shear rate of 200 s^{-1} of Al_2O_3 / ZrO_2 suspensions prepared by MIBK/EtOH mixtures.

사용한 Al_2O_3 및 ZrO_2 슬러리의 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Al_2O_3 ($\sim 200 \text{ nm}$)에 비하여 ZrO_2 ($\sim 100 \text{ nm}$)의 1차 입자의 크기가 현저히 작았다. 또한, 동일한 산화물 슬러리에 있어서, 레이저 산란에 의하면 80/20 vol%, MIBK/EtOH (Figs. 3(b), 4(b))를 사용한 경우가 순수한 용매 (MIBK 또는 EtOH)를 사용한 경우보다 용접입자의 크기가 작고 좁은 입경분포를 나타내었으나, 이들의 국소적인 TEM 관찰에서는 반드시 이와 일치하지는 않았다.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 슬러리의 용매혼합에 따른 전단속도 50 및

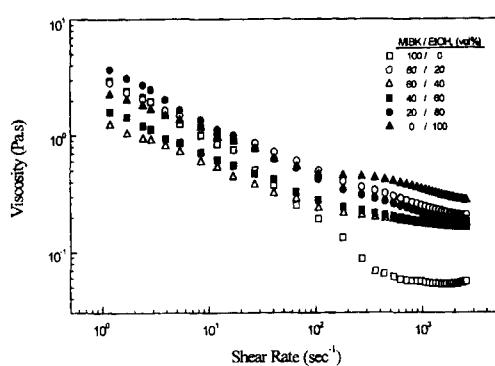


Fig. 8. Log-log plots of apparent viscosity of Al_2O_3 suspensions prepared by MIBK/EtOH mixtures.

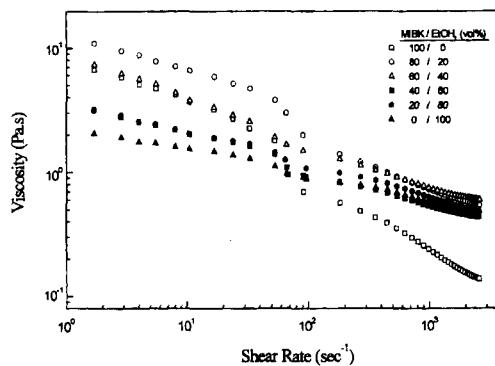


Fig. 9. Log-log plots of apparent viscosity of ZrO_2 suspensions prepared by MIBK/EtOH mixtures.

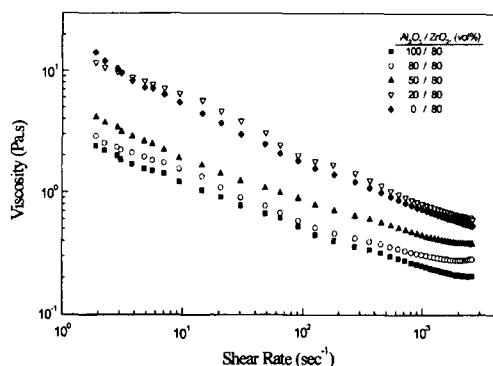


Fig. 10. Log-log plots of apparent viscosity of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ suspensions prepared by 80/20 vol%, MIBK/EtOH.

200 s^{-1} 하에서의 점도를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 슬러리의 점도는 분산상 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 혼합비와 용매 MIBK/EtOH의 혼합비에 의존하였다. 동일한 분산상의 경우 용매-점도 곡선은 두 전단속도에서 유사하였다. MIBK만을 용매로 사용한 슬러리의 점도가 전단속도 50 s^{-1} 에서의 ZrO_2 슬러리를 제외하고는 분산상의 종류에 관계없이 제일 낮았다. 20 vol% EtOH의 혼합은 순수한 MIBK에 비하여 슬러리의 점도를 상당량 증가시켰다. 이러한 결과는 분산제만을 사용한 10 vol% 현탁액에서 얻은 침전밀도의 측정결과와는 상반되는 것으로, 이는 첨가된 결합제의 입자간 가교효과가 분산제의 해고보다 우세하기 작용하기 때문

으로 생각된다. EtOH의 첨가량이 증가할수록 분산상에 따른 점도차이는 감소하였다. 전단속도 200 s^{-1} 하에서의 $\geq 80/20 \text{ vol\%}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 슬러리를 제외하고는, 동일한 분산상의 점도에 미치는 $\geq 40 \text{ vol\%}$ EtOH의 첨가영향은 작았다. 순수한 MIBK에서의 낮은 점도는 입자표면에의 용매와 분산제 사이의 경쟁적 흡착과정^{16,17)}에서 강한 수소결합 능력을 갖는 EtOH에 비하여 입자들의 대부분의 표면자리에 분산제의 흡착을 보다 용이하게 하기 때문이라고 생각되나, 결합제가 동시에 첨가된 경우에는 이를 구성물질간에 보다 복잡한 상호작용을 할 것으로 추정된다.

Al_2O_3 및 ZrO_2 슬러리의 용매에 따른 점도를 전단속도의 함수로서 Fig. 8 및 Fig. 9에 각각 나타내었다. 전반적으로는 전단속도가 증가할수록 슬러리의 점도가 감소하는 의사소성유동(pseudo-plastic flow; shear thinning)을 두 영역(점도의 감소가 급격한 영역과 완만한 영역)에서 나타내었다. Al_2O_3 에 비하여 ZrO_2 슬러리의 점도가 대체적으로 높았다. 순수한 MIBK를 용매로 사용했을 때가 가장 강한 shear thinning을 보였으며, 전단속도가 $> 200 \text{ s}^{-1}$ 로 증가시 제일 낮은 점도를 나타내었다. 이 용매를 사용한 Al_2O_3 슬러리는 높은 전단속도($> 600 \text{ s}^{-1}$)에서 Newtonian plateau를 나타낸 반면에 ZrO_2 의 경우는 지속적인 shear thinning거동을 하였다. 전단속도의 증가와 더불어 MIBK를 제외한 용매의 상이에 따른 슬러리의 점도차이는 점차 감소하여 최종적으로 비슷한 값을 나타내었다.

혼합용매(MIBK/EtOH=80/20, vol%)에 서로 다른 조합의 산화물을 분산시킨 슬러리의 레올로지 성질을 살펴보면(Fig. 10), Al_2O_3 에 $\geq 80 \text{ vol\%}$ ZrO_2 의 첨가는 주어진 전단속도 범위내에서 유사한 shear thinning 거동을 하였으며 다른 조합물에 비하여 전단속도의 증가에 따른 점도의 감소정도가 커졌다. 이 혼합용매에 대한 분말의 분산성은 Al_2O_3 의 함량이 증가할수록 우수한 경향을 나타내었으며, $\geq 50 \text{ vol\%}$ ZrO_2 의 분산상의 경우 높은 전단속도(10^3 s^{-1}) 하에서는 점도의 변화가 거의 없었다.

진한 농도의 안정한 콜로이드 현탁액은 전단에 의해서 현탁액의 구조가 동요되기 때문에 shear thinning 거동을 나타낸다.¹⁸⁾ 낮은 전단속도하에서는 열운동에 의해서 현탁액은 평형구조에 가까이 도달하게 되지만, 전단속도가 높아지게 되면 점성력(viscous flow)이 현탁액의 구조에 더 큰 영향을 미치게 되고, 이로 인하여 shear thinning이 일어난다. 응고된 현탁액에서 입자간 상호작용에 의해서 형성된 응집구조의 파괴에 따른 shear thinning이 있을 수 있다. 전단속도가 증가할 때 점성력은 응집체의 크기를 감소시킬 수 있고, 이 과정에서 응집체 사이에 부동화된 분산매가 유출되어 유동성이 증가하게 된다.

제조된 테이프 케스팅 슬러리는 그 형상 및 크기에는 차이가 있을지라도 용접입자를 함유하고 있다(Fig. 5). 다수의 입자/유기용매/고분자로 구성된 슬러리계에 있어서는 이들 구성물질간의 복잡한 상호작용으로 인하여 입자의 응집화 기구를 규명하기가 용이한 일은 아니다. 따라서 결과적으로 나타난, 전단속도의 증가에 따른 점도의 감소경향을

용접입자의 관점(용접입자의 감소는 점도의 감소를 유발)에서 살펴보면, i) 순수한 용매 MIBK에서 전단속도가 600 s^{-1} 이상으로 증가하면서 Al_2O_3 용접입자는 더 이상의 감소없이 슬러리는 안정화 되는데 반하여 ZrO_2 용접입자는 지속적으로 파괴가 일어난다; ii) 순수한 용매 EtOH를 포함하여 혼합용매에서는 전단속도가 어느 임계값($\sim 200 \text{ s}^{-1}$) 이상으로 증가하면서 Al_2O_3 용접입자는 더 이상의 현저한 감소없이 슬러리는 거의 평형상태에 도달하는데 반하여, ZrO_2 의 경우는 최종 전단속도에 도달할 때까지 용접입자의 파괴가 계속되었다; iii) Al_2O_3 와 ZrO_2 용접입자의 전단속도에 대한 이러한 상이한 응답은 ZrO_2 의 보다 작은 1차입자(Fig. 5)들이 Al_2O_3 에 비하여 상대적으로 강한 용접강도를 갖는 것으로 생각된다; iv) 혼합용매 80/20 vol%, MIBK/EtOH에서는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 의 혼합비가 감소할수록 전단속도의 증가에 따른 용접입자의 감소는 우세하였으며, $\leq 50 \text{ vol\%}$ ZrO_2 에서는 최종 전단속도에 균접하면서 더 이상 용접입자의 감소가 일어나지 않음으로 인하여 점도는 평형상태에 거의 도달하였다; v) 낮은 전단속도하에서는 용접입자간 결합의 파괴로 인하여 급격한 shear thinning을 나타내었다.

2성분 용매계에서 용매의 혼합비는 분말의 분산 뿐만 아니라 결합제와 가소제를 함유하는 테이프 케스팅 슬러리의 최종 레올로지 성질에 영향을 줄 수 있다. 용매 MIBK/EtOH계에 있어서 EtOH의 첨가는 모든 공정첨가물을 통해하고 아울러 슬러리의 레올로지 성질을 조절하기 위하여 필요하다. 결론적으로 본 연구의 실험결과로부터, 분산제를 함유하는 경우와 함유하지 않는 경우에 있어서 현탁액의 분산에 미치는 용매의 혼합이 다르게 작용하였으며, 테이프 케스팅 슬러리의 분산과 레올로지에 미치는 용매혼합의 영향은 분산상의 종류에 따라서 다양하게 나타났으나 EtOH의 혼합은 슬러리의 점도를 다소간 상승시켰으나 분산안정성에 기여하였다.

4. 결 론

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 테이프 케스팅 슬러리의 침전밀도, ball milling후의 입자크기분포, 점도에 미치는 용매혼합의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 분산제를 첨가하지 않은 현탁액의 경우는 MIBK에 $\geq 20 \text{ vol\%}$ 의 EtOH의 혼합은 침전밀도를 증가시켰으나 분산제를 첨가한 경우의 $> 60 \text{ vol\%}$ EtOH 혼합은 분산제를 첨가하지 않은 경우에 비하여 오히려 침전밀도를 감소시켰다.

2) 80/20 vol%, MIBK/EtOH의 혼합용매에서 ball milling한 슬러리는 다른 용매에 비하여 입자의 크기($\sim 0.6 \mu\text{m}$)가 작은 unimodal한 입자크기분포(레이저 산란)를 나타내었다. 임의의 전단속도(200 s^{-1}) 하에서 분말의 혼합비에 관계없이 슬러리의 점도는 순수한 MIBK에서 가장 작았으며, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합비가 $\geq 80/20 \text{ vol\%}$ 인 슬러리(80/20 vol%, MIBK/EtOH)를 제외하고는 순수한 EtOH에서 가장 컸다.

3) 모든 슬러리는 의가소성유동을 나타내었다. 용매의 혼합비에 관계없이 ZrO_2 에 비하여 Al_2O_3 슬러리의 점도가 전반적으로 낮았다. 순수한 MIBK를 사용한 슬러리가 주어진 전단속도범위($1 \sim 3000 \text{ s}^{-1}$) 내에서 제일 강한 shear thinning을 보였으며, 그 이외의 용매에서는 다소간의 차이는 있으나 shear thinning 정도는 유사하였다.

감사의 글

“이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음” (KRF-99-042-E00132 E5203)

참 고 문 헌

- N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **59**(1-2), 49, (1976).
- W. C. Moffatt and H. K. Bowen, J. Mater. Sci., **24**, 3984, (1989).
- D. J. Green, J. Am. Ceram. Soc., **65**(12), 610, (1982).
- D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, pp. 57-93, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1989).
- J. Wang and R. Stevens, J. Mater. Sci., **24**, 3421, (1989).
- R. E. Mistler, D. J. Shanefield and R. B. Runk, *Ceramic Processing Before Firing*, pp. 411-448, Edited by G. Y. Onoda and L. L. Hench, Wiley, New York, 1978.
- J. C. Williams, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 9, pp. 173-198, Edited by F. F. Y. Wang, Academic press, New York, (1976).
- R. Moreno, Am. Ceram. Soc. Bull., **71**(10), 1521, (1992).
- L. Braun, J. R. Morris Jr. and W. R. Cannon, Am. Ceram. Soc. Bull., **64**(5), 727, (1985).
- P. Boch and T. Chartier, J. Am. Ceram. Soc., **74**(10), 2448, (1991).
- M. D. Sacks and C. S. khadilkar, J. Am. Ceram. Soc., **66**(7), 488, (1983).
- C. Fiori and G. De Portu, *Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications*, pp. 213-215, Edited by R. W. Davidge, The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, U.K. (1986).
- P. Boch, T. Chartier and M. Huttepaint, J. Am. Ceram. Soc., **69**(8), C191, (1986).
- T. Chartier and J. L. Besson, *Science of Ceramics*, Vol. 14, pp. 639-644, Edited by D. Taylor, The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, U.K., (1988).
- A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. CRC Press, Boca Raton, FL, (1983).

16. D. J. Shanefield, *Multilayer Ceramic Devices*, pp. 155–160, edited by J. B. Blum, American Ceramic Society, Westerville, OH, (1986).
17. E. S. Tormey, R. L. Pober, H. K. Bowen and P. D. Calvert, *Forming of Ceramics*, pp. 140–149, edited by J. A. Mangels, American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984).
18. C. G. de Kruif, *Hydrodynamics of Dispersed Media*, edited by J. P. Hulin, A. M. Cazabat, E. Guyon and F. Carmona, p. 79, Elsevier, North Holland, (1990).