

겔 캐스팅 공정을 위한 알루미나 슬러리에서의 첨가제 함량 변화에 따른 겔화특성 평가

정준기¹ · 오창용² · 하태권^{1,#}

Evaluation of Gelation Characteristics with The Variation of Additive Contents in The Alumina Slurry for Gel Casting Process

J. K. Chung, C. Y. Oh, T. K. Ha

(Received August 4, 2022 / Revised August 30, 2022 / Accepted September 19, 2022)

Abstract

Recently, the use of high-tech ceramic parts in functional electronic parts, automobile parts and semiconductor equipment parts is increasing. These ceramics materials are required to have high reproducibility, reliability, large size and complex shapes. The researchers initiated the work to develop a new shaping method called gel casting, which allows high performance ceramic materials with a complex shape to be produced. The manufacturing process parameters of gel casting include uniform mixing of the initiator, bubble removal, and slip injection.

In this study, we analyzed the dispersion and gelation characteristics according to the change in the additive content of the alumina slurry in the gel casting process. The alumina slurry for gel casting was prepared by mixing a solvent, a monomer and a dispersant through a ball mill. Alumina powder and a gelation initiator were added to the mixed solution, and ball milling was performed for 24 hours. A viscosity of 6,435 cps and a stable zeta potential value were obtained under the conditions of alumina powder content of 55 vol% and dispersant 2.0 wt%. After curing for 12 hours by adding aps 0.1wt%, TEMED 0.2wt%, and Monomer 3, 5wt%, it was possible to separate from the molding cup, confirming that the gelation was completed.

Keywords: Gel casting, Alumina powder, Slurry, Zeta potential, Viscosity

1. 서 론

최근 기능성 전자부품, 내마모 자동차용 부품, 특히 가혹 환경에서 사용되는 반도체 장비용 부품 등에서 첨단세라믹스 부품의 사용이 점점 더 증가하고 있으며, 이러한 세라믹 부품들은 높은 재현성과 신뢰성 및 대형 및 복잡 형상이 요구되고 있다. 세

라믹 소재를 산업용 재료로 적용하기 위해서 신뢰성 및 재현성의 향상과 제조비용의 절감이 요구되고 있으며, 그 대책의 하나로써 가공비용 절감을 위해 진형상(near net shaping) 기술의 확립이 필요하다.

기존 성형법의 공정 개선이 진행되고 있지만, 복잡형상 제품을 성형하는 데에는 작업성, 양산성, 신뢰성, 재현성 및 치수정밀도 등의 요건을 모두 만족시키지는 못하고 있는 실정이다. 복잡 형상을 제조하기 위한 기존의 세라믹스 성형기술은 주입성형, 냉간정수압성형, 압출성형, 가압주입성형 등이 있으나 저가의 복잡형상 세라믹 부품을 제조함에 여러 단점들이 있다. 주입성형의 경우 슬립(slip)의 조건과

1. 강릉원주대학교 비철산업기술연구센터, 교수

2. 강원대학교 기능소재공학과, 대학원생

Co-corresponding Author: Center for Industrial Technologies of Non-Ferrous Metals, Gangnung-wonju National University,
E-mail: tkha@gwnu.ac.kr

ORCID: 0000-0002-7098-82751

건조환경에 따라 성형체의 특성이 민감하게 작용하여 성형체 내에 밀도 구배가 발생하거나 성형강도가 낮아 대형부품 제조 시 균열이 발생하는 등 제조 수율이 낮은 문제점이 있다. 냉간정수압성형의 경우 고가의 장비가 필요하고 대형 성형 몰드 제작 시 제작 비용이 비싸서 대형 제품 생산에 어려움이 있으며, 압출성형의 경우 세라믹 분말 대비 약 15~30wt% 정도의 바인더를 사용해야 하므로 탈지 공정에서 많은 시간을 요구하며, 두꺼운 성형체 제조 시 탈지 시 크랙이 형성되는 단점이 있고, 소결 후 과량의 바인더 공극에 따른 소결 치밀도가 떨어지는 단점이 있다[1~3]. 위와 같은 기존 성형기술의 한계를 극복하기 위해 겔캐스팅(Gelcasting) 기술이 개발되었다. 겔캐스팅법은 슬립의 유동과정과 고화 과정을 완전히 분리할 수 있는 큰 특징을 가지고 있어, 복잡형상의 진형상 구현이 용이할 뿐만 아니라, 원형이나 사각형 등의 단순형태의 대형 성형체 제조에 응용될 가능성이 높은 특징을 가지고 있다. 또한, 성형체의 강도가 높아 기계가공을 실시할 수 있어 다품종소량 생산에도 그 수요를 충족시킬 수 있는 특징을 가지고 있으며, 세라믹 성형의 신뢰성 및 재현성의 향상과 제조비용을 절감시킬 수 있다[4]. 겔캐스팅 성형기술은 고형분이 40~50vol% 이상인 슬러리(slurry)를 금속, 유리, 플라스틱 등 몰드 재질에 상관없이 성형이 가능하며, 바인더 함량이 세라믹 분말 대비 4wt% 내외여서 기존의 사출성형에 비해 탈지가 쉽고 재현성이 우수하다. 겔캐스팅 성형기술은 여러 장점을 가지고 있으나, 고분자의 반응 조건에 따라 성형 조건이 민감하게 반응할 수 있어 조성의 선택이 매우 중요하며 수계와 비수계의 용매에 따라 겔형성용 유기물이 달라진 조건으로 슬립 조성을 선택해야 한다.

1990년대에 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)의 그룹에 의해서 개발된 세라믹 겔캐스팅 방법은 고분자 중합 반응을 활용한 기술로서, 세라믹 분말과 유기 모노머가 포함된 고농도 세라믹 분산액을 급형에 주입하고 고화시켜 세라믹 성형체를 제조하는 무가압 성형기술이며, 새로운 진형상기술로서 부각되고 있다. 이방법에 의하면 복잡한 형상을 갖는 진형상 제조가 용이하고, 건조, 탈지, 소결과정에서 수축이 등방적이고, 치수정밀도가 높은 특징을 가지고 있어, 균일한 초대형 세라믹 성형체 제조에 매우 유리하다. 또한 성형체의 높은 강도특성을 이용하여

기계가공을 실시할 수 있으므로 소량 다품종의 고부가가치 세라믹 성형체의 제조에 그 응용이 가능하다. 한편 겔캐스팅 공정은 부가적인 첨가제의 첨가로 공정의 복잡화를 가지는 단점이 있는 대신에 성형시 단량체(monomer), 개시제(initiator) 및 촉매(catalyst) 첨가량을 조절하여 슬립의 겔화 반응 시간을 제어 할 수 있으므로 성형속도의 조절이 용이하다. 이러한 겔캐스팅의 장점을 활용하기 위해서는 고농도로 분산된 균일한 슬립의 제조가 필요하며, 이를 통하여 성형체의 건조시 결함을 최소화하고 복잡한 형상의 성형체 제조가 가능하다[5~7].

겔캐스팅에 이용되는 겔화반응은 일반적인 졸겔법에서 용매량이 줄어들면서 일어나는 열적인 겔화가 아니고 단량체 또는 이량체의 형태로 슬립에 첨가한 유기물이 free radical 반응에 의하여 생성하는 중합체에 의한 화학적 겔화이다. 겔캐스팅 고화 메카니즘은 유기 단량체의 Polymerization에 의한 3차원 망목구조를 형성하는데, 단량체인 acrylamide는 free radical을 형성하고 이에 반응을 개시하도록 작용하는 개시제인 ammonium persulfate에 의해 연속적인 free radical 반응에 의해 linear-linking을 형성한다[8]. 단량체 중합반응을 겔캐스팅에 적용하기 위해서는 아직 겔화가 일어나지 않는 단계에서 겔캐스팅을 완료해야 하고, 재현성 있는 겔캐스팅 공정개발을 위해서는 중합반응제어는 필수적이다. 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작으로는 개시제의 균일혼합, 기포제거, 슬립주입 등의 시간이 필요하다[9].

슬러리를 이용한 세라믹스 성형방법은 성형 공정시 미립자의 높은 비표면적으로 인해 슬립 내에서 입자들이 쉽게 응집되는 성질이 있으며, 이는 성형체의 미세구조가 불균일한 원인이 되므로 최적 성형을 위해서는 이러한 응집군이 형성되지 않도록 슬립의 균일한 분산이 선행되어야 한다. 용액 내의 입자간의 힘은 반데르발스 인력과 정전기적 반발력의 합에 의해 결정되며 이러한 정전기적 반발력에 의한 입자의 안정성은 DLVO(Deryaguin-Landau-Verwey - Overbeek)이론으로 설명된다.

제타 전위는 콜로이드 입자 표면에 반대 전하를 띠는 이온이 강하게 흡착되어 상대적으로 움직이지 않는 고정층인 stern layer와 콜로이드와 흡착력이 비교적 낮아 용액과 함께 움직이는 확산층의 차이인 전기이중층 두께를 측정하는 방법으로 주로 sub-micrometer 이상 크기의 입자일 경우 적용가능

하며, 제타 전위값이 통상 ± 30 이상일 경우 분산 안정성을 유추할 수 있다.

겔공정에서 소재의 대형화 경향에 따라 수축응력에 대한 제품 크랙도 많이 발생되고 있기에 진형상 성형체 제작시 제품 부위별 형상 및 크기에 따른 원료(알루미나, 모노머, 개시제 및 촉매제)의 함량 및 공정 최적화 프로세스 확립 필요하다.

본 연구에서는 겔 캐스팅 공정에 의한 알루미나 슬러리의 첨가제 함량 변화에 따른 분산 및 겔화 특성을 분석하여 경화가 최적화된 겔화 조건을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 겔캐스팅 슬러리 제조하기 위해 용매인 DI-water에 모노머인 아크릴아마이드(AM, acrylamide), 가교제인 메틸렌비스아크릴아마이드(MBA M, N,N-Methylenebisacrylamide) 및 분산제(SN-5468CF) 불밀에 투입하여 1시간 볼 밀링을 통해 용해시켜 혼합 용액을 제조하고, 상기 혼합용액에 알루미나(Alumina, Al_2O_3) 분말, 표면박리 억제제인 PEG600 및 겔화 개시제인 APS(ammonium persulfate)을 첨가하고 24시간 동안 볼 밀링하여 슬러리를 제조하였다.

볼 밀링 완료된 슬러리는 토출하여 촉매제인 TEMED(tetramethylethylenediamine)를 교반기에서 혼합하고 내부 기공을 제거하기 위하여 탈포 공정을 진행하였으며, 탈포가 완료된 슬러리는 성형 비이커에서 겔화 특성을 평가하였다. 1차 분말 혼합 후의 슬러리 점도 및 제타 전위 측정을 통해 슬러리 분산성을 평가하였으며, 점도는 Brookfield DV-E 점도계, 제타 전위는 PSS사 Nicomp 380으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 슬러리 분산성 평가

Fig. 1에 슬러리 주원료인 알루미나 원료의 입도 분석 결과(Mastersizer 2000)와 미세구조 사진을 나타내었다. D50의 경우 $0.84\mu m$ 로 분석되었으며, $10\mu m$ 이상의 입차크기를 나타내는 분율이 존재함을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 알루미나의 분말 함량을 53vol% 고정하고, 분산제(5468CF) 첨가량을 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 달리하여

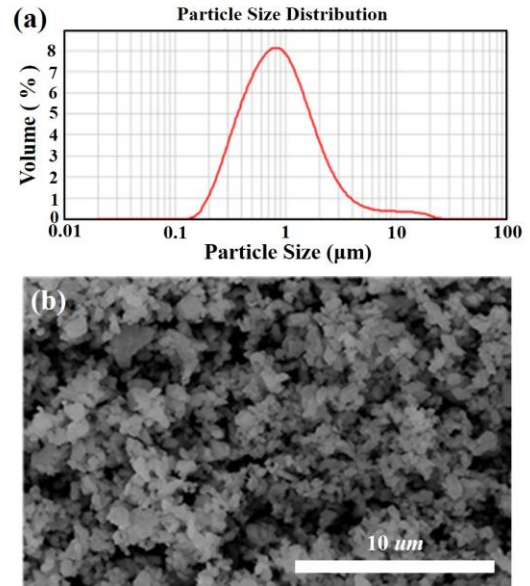


Fig. 1 (a) particle size analysis and (b) microstructure of Alumina powder

볼밀링 한 후 점도계를 이용하여 점도 측정을 진행한 결과이다. 분산제를 0.5wt% 넣은 경우, 10rpm에서 점도 12,712 cps로 매우 높은 값을 보였으며, 첨가량을 1.0wt%와 2.0wt%로 점차 늘렸을 경우, 10rpm에서 6,435cps에서 3,740 cps로 낮아짐을 볼 수 있었다.

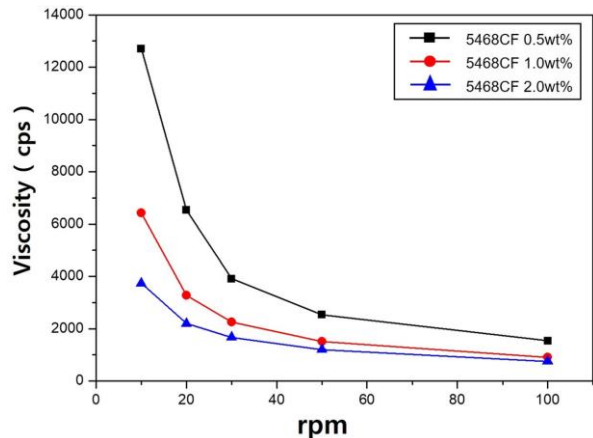


Fig. 2 Viscosity change according to the amount of dispersant added

가장 낮은 분산 특성을 보였던 첨가량 2.0wt%에 대해 분말함량을 좀 더 세분화하여 점도 측정일 진행하였으며, 분말함량 57vol%의 경우, 너무 점도가 높아 볼밀 후에 토출의 어려움이 있었다(Fig. 3).

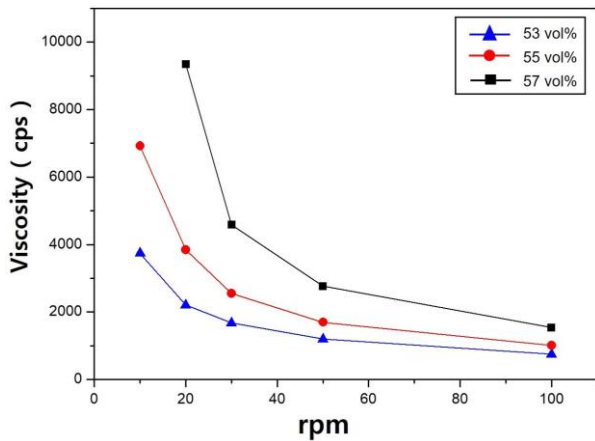


Fig. 3 Viscosity change with alumina content

슬러리 분산성의 평가를 위해, 제타 전위 측정을 실시 하였고, 겔캐스팅의 경우 성형 시 많은 수분 함유가 예상되므로 가급적 분말함량이 높은 슬러리 조건을 가지는 것이 바람직하다 판단되어 작업이 가능한 슬러리 점도 조건인 분산제 2.0wt%, 분말함량 55 vol% 조건의 슬러리를 이용하여 제타 전위 측정을 진행하였다(Fig 4).

분산제 첨가 전과 후를 비교 측정하였는데, pH 8~10 근처에서 제타전위가 -40mV ~ -60mV 정도 값을 나타내었으며 분산제 외에 HCl 등 다른 pH 조절제 없이도 55vol%의 알루미나 분말 분산 안정성이 우수함을 유추할 수 있었으며, 분산제 2.0wt%, 분말함량 55 vol%로 슬러리 제조 조건으로 결정하였다.

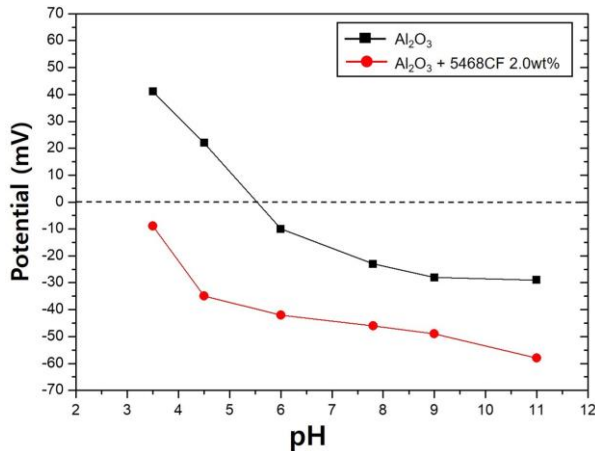


Fig. 4 Zeta potential measurement: Alumina powder content 55 vol%, dispersant 2.0wt%

3.2 슬러리 겔화 특성 평가

Table. 1은 모노머와 반응개시제 및 촉매제 양에 따른 겔화시간을 나타내었다. 모노머와 촉매제 양이 많을수록 겔화시간이 매우 짧아지는 것을 알 수 있었으며, 특히 모노머양이 일정양 이하에서는 개시제 및 촉매제 양에 상관없이 겔화시간이 매우 오래 걸렸으며, 너무 과량일 경우 성형틀에 붓는 동안 덩어리가 발생하는 등의 매우 빠른 겔 형성이 일어남을 관찰하였다.

Table. 1 Gelation time according to the amount of monomer, reaction initiator and catalyst

No	Al ₂ O ₃ (g)	AM (g)	MBAM (g)	APS (g)	TEMED (g)	Gelation time (min)
1	1000	10	2	0.5	0.1	300
2	1000	30	6	0.5	0.1	180
3	1000	50	10	1	0.2	45
4	1000	40	8	1	0.2	60
5	1000	40	8	0.5	0.1	90

Fig. 5에 모노머 함량에 따른 점도 변화를 나타내었으며, 알루미나 분말 함량 55vol%, APS 0.1wt%, TEMED 0.2wt% 조건에서 모노머 양을 1~3wt%로 늘렸을 경우, 초기 점도는 3,000~4,000cps 로 크게 차이가 없었으나, 시간이 지남에 따라 점차 점도가 높아짐을 알 수 있었으며, 이는 슬러리의 겔화가 진행되고 있음을 나타낸다.

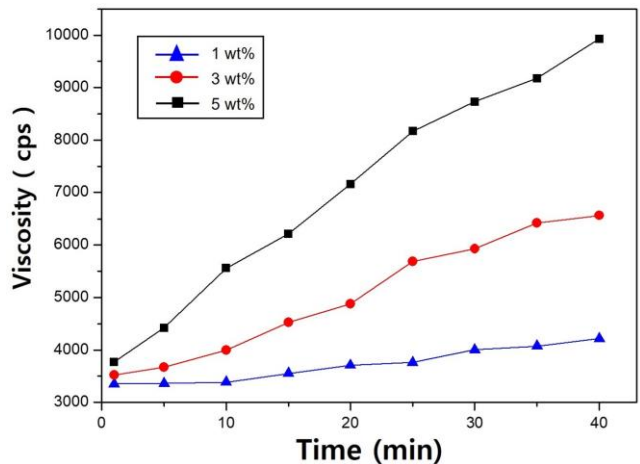


Fig. 5 Viscosity change with monomer content: Alumina powder content 55vol%, APS 0.1wt%, TEMED 0.2wt%

Fig. 6에 알루미늄 슬리드 함량에 따른 점도 변화를 나타내었으며, 모노머 5wt%, APS 0.1wt%, TEMED 0.2wt% 조건에서 알루미늄 함량이 53vol%, 55vol% 인 경우, 초기 점도 측정값은 3,000~4,000cps 정도로 비교적 낮았으며, 30분 정도 지난 뒤의 점도는 7,000~9,000cps 정도 값을 나타내었다. 다만, 알루미늄 함량이 57vol% 조건에서는 초기 점도가 5,000cps 이상 값을 나타 내었으며, 20분이 지난 이후에는 점도 측정을 할 수 없을 정도로 급격한 점도 상승 현상을 관찰하였다.

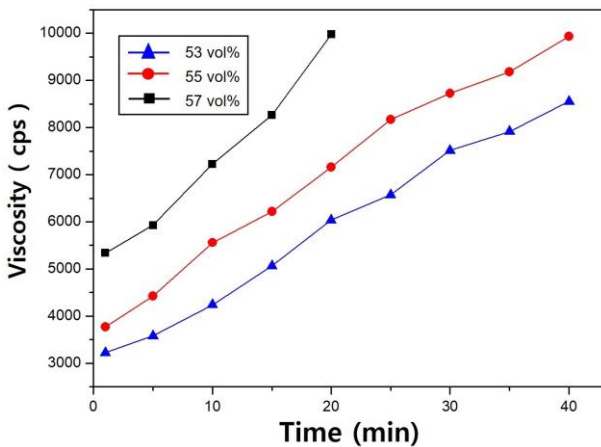


Fig. 6 Viscosity change with different alumina powder content: Monomer 5wt%, APS 0.1wt%, TEMED 0.2wt%

Fig. 7은 모노머 함량을 달리하여 슬러리를 제조하고 실제 성형컵에 부어서 상온에 유지한 후 시간에 따른 겔화 진행 상황을 비교한 사진이다. 30분이 경과한 후 모노머 함량이 5wt%인 샘플의 경우, 겔화가 상당히 진행되어 성형컵 표면과 성형체가 분리되기 시작한 것을 볼 수 있었으며, 모노머 함량 1wt%, 3wt% 샘플의 경우 겔화된 성형체 강도는 3wt%가 더 높았으나 여전히 말랑말랑한 젤리 형태를 나타내었으며, 60분이 지났을 때는 모노머 함량 3wt%, 5wt% 샘플 모두 성형컵 벽과 성형체가 분리되는 것을 볼 수 있었으며, 모노머 함량 1wt% 샘플의 경우는 여전히 젤리 형태를 유지하고 있었다. 12시간이 지난 후 모노머 함량 3wt%, 5wt% 샘플은 모두 성형컵에서 분리가 가능한 수준으로 겔화가 완료된 것을 볼 수 있었으며, 모노머 함량 1wt%인 샘플의 경우는 젤리인 형태를 그대로 유지하며 성형컵에서 분리가 되지 않았다.



Fig. 7 Drying time change with monomer content

4. 결론

겔캐스팅용 알루미늄 슬러리를 용매, 모노머, 가교제 및 분산제를 혼합하여 불밀을 통해 혼합용액을 제조하고 상기 혼합용액에 알루미늄 분말 및 표면박리 억제제 및 겔화 개시제를 첨가하고 24시간 동안 불밀링하여 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

알루미늄 분말 함량 55vol%, 분산제 2.0wt% 조건에서 6,435cps의 점도와 안정적인 zeta 포텐셜 값을 얻을 수 있었으며, aps 0.1wt%, TEMED 0.2wt%, Monomer 3, 5wt%를 첨가하여 12시간 경화 후, 성형컵에서 분리가 가능한 수준으로 겔화가 완료됨을 확인할 수 있었다.

이와 같은 공정으로 제품생산 적용시 슬러리 토출 후, 촉매제 투입 및 탈포 시간 등의 작업시간을 고려하여 겔화시간은 30~60min 정도가 적당하며, 모노머 양은 5.0 wt%, 개시제 및 촉매제는 각각 0.1wt%, 0.2wt%로 슬러리 조건을 결정할 수 있다.

후기

본 논문은 2021년도 강릉원주대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

- [1] Omatete. O. O., Janney. M. A., Nunn. Stephen. D., 1997, Gelcasting: From laboratory development toward industrial production. J. Eur. Ceram. Vol. 17, Issues 2-

- 3, pp. 407-413.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00147-1)
- [2] David W. Richerson, William E. Lee, 2018, Modern ceramics Engineering, CRC Press, pp. 523~542
- [3] I. Minkoff, 1992, Materials Processes, Springer-Verlag, pp.72~87
- [4] Beyon-Hwan Ryu, Jun-Woo Kim, Do-Jin Kim, Jae-Do Lee, 2000, Effect of organic additives on fluidity of gel casting ceramic slip. Proceedings of the Korean Society of Rheology Conference, 2000, 5a, pp. 100~103.
- [5] Chang-Gi Ha, Jae-Won Kim, Chang-Yong Jo, Un-Gyu Baek, Yeon-Gil Jeong, 2001, Effects of particle size on processing variables and green microstructure in gelcast alumina green bodies, J. Kor. Mat. Res, Vol. 11, No 10, pp. 869~878
- [6] Eun-Hee Kim, YoonSuk Oh, Yeon-GilJung, 2015, Relationship between network structure and fracture strength of ceramic core in a gel-casting process, Ceramics International, Vol. 41, No 3, pp. 3396-3399.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.124>
- [7] Kuo-Yang Lee, Chih-Cheng Chen, Hsing-I Hsiang, Jun Wang, Dingyuan Tang, Fu-Su Yen, Chi-Yuen Huang, 2021, Effects of glycerol addition on the slurry dispersion and mechanical properties of alumina ceramics prepared by gel-casting process, Ceramics International, Vol. 47, No 14, pp. 20260-20267.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.033>
- [8] Wiley J., Sons., 1985, Encyclopedia of polymer science and engineering Vol 1, Acrylamide Polymers. In G. Menges (Ed), Wiley-Interscience, pp. 169~209
- [9] Ryu, B H, Kim, E Y, Lee, J D, 1999, Acrylamide polymerization on ceramic powders(III)-effect of molecular structure of polymer dispersant on Si₃N₄ gelcasting process, J. kor. Ceram. Soc., Vol.36, No. 3, pp. 266~273