

개방셀 세라믹스의 압축강도에 대한 제조공정변수 및 미세구조의 영향

정한남 · 현상훈*

포항산업과학연구원 스트립캐스팅 프로젝트팀

*연세대학교 세라믹공학과

(1999년 6월 14일 접수)

Effects of Fabrication Variables and Microstructures on the Compressive Strength of Open Cell Ceramics

Han Nam Cheong and Sang Hoon Hyun*

Strip Casting Project Team, RIST, Pohang 790-330, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received June 14, 1999)

초 록

폴리머 스폰지법으로 제조한 개방셀 알루미나, 지르코니아 및 질화규소와 같은 세라믹스의 압축강도에 미치는 제조 공정변수와 미세구조의 영향을 연구하였다. 세라믹 슬러리에 의한 폴리머 스폰지의 피복특성이 개방셀 세라믹스의 골격 형상과 굵기, 골격내 결합발생 및 부피비중과 압축강도를 좌우하는 중요한 요인이었다. 개방셀 세라믹스의 골격강도와 압축강도 증진을 위한 소성온도가 최적화 되었으며, 이들의 상대밀도와 압축강도는 Cheong의 모델에 의해 비교적 잘 예측될 수 있었다. 1차 슬러리 코팅에 의해 제조된 개방셀 세라믹스(상대밀도 0.1 이하)에서는 가늘고 삼각기둥 모양의 골격이 일부 끊어지거나 골격내 세로 균열이 존재하였다. 2차 슬러리 코팅시에는 골격이 굵고 원통형으로 변화됨과 동시에 골격내의 결합은 감소되었으나, 상대밀도는 0.2 이상으로 증가하였다. 개방셀 지르코니아는 높은 부피비중과 압축강도를 갖는 반면에 알루미나는 부피비중에 비해 압축강도가 낮고, 질화규소는 부피비중은 작지만 비교적 높은 압축강도를 갖고 있어서 경량구조재료로서 적합한 것으로 평가되었다.

ABSTRACT

The effect of fabrication variables and microstructures on the compressive strength of open cell alumina, zirconia and silicon nitride ceramics fabricated by polymeric sponge method was investigated. Bulk density and compressive strength of open cell ceramics were mainly affected by coating characteristics of ceramic slurry on polymeric sponge that controlled a shape, thickness and defect of the struts. Sintering temperature was optimized for enhancement of strut strength and compressive strength of open cell ceramics. Relative density and compressive strength behaviors were relatively well matched with the predicted values. Open cell ceramics of lower relative density below 0.1 prepared by first coating of ceramic slurry had thin triangular prismatic struts that were often broken or longitudinally cracked. With an application of second coating of slurry, shape of struts was transformed into thicker cylindrical one and defects in struts were healed, but the relative density increased over 0.2. Open cell zirconia had both the highest bulk density and compressive strength, and alumina had the lowest compressive strength, while silicon nitrides showed relatively high compressive strength and the lowest density. Based upon the analysis, open cell silicon nitride was expected to be one of potential structural ceramics with light weight.

Key Words : *Open-cell ceramics, Density, Compressive strength, Microstructure*

1. 서 론

개방셀(open cell) 세라믹스는 세라믹 골격(strut)과 기공으로 이루어진 삼차원 망목상의 특이한 다공질 구조를 형성하고 있으며, 이와 같은 구조적인 특징에 기인하여 reticulated ceramics 또는 ceramic foam으로 불리우는 대표적인 셀 구조(cellular)의 세라믹스이다.¹⁾ 개방셀 세라

믹스의 셀 구조는 특정한 형상을 가진 개방형 단위셀(unit cell)들의 배열로서 나타낼 수 있으며, 단위셀들은 내부가 모두 공극(void)으로 되어 있고 각 단위셀 간에는 격막이 존재하지 않기 때문에 다공체 전체 중 기공의 부피가 약 70 % 이상이 되고, 유체투과율이 높은 특성을 갖고 있다.²⁾ 그러므로 개방셀 세라믹스는 높은 유체투과율과 여과효율 그리고 세라믹스의 장점인 열적, 화학적,

기계적 내구성을 이용하여 용융금속여과용 필터,³⁾ 고온 개스의 분진제거,⁴⁾ 디젤 배기가스의 매연포집,⁵⁾ 단열 및 축열 재료, 촉매담체 등에 널리 이용되고 있으며,⁶⁾ 산업의 발전에 따라서 그 용도도 보다 다양화 되고 있다. 최근 들어 경량고온구조재료의 개발에 대한 필요에 따라 다공질 세라믹스를 구조재료로 사용하기 위한 시도가 진행되고 있으며, 그 예로서 대형노체의 단열구조 및 우주 왕복선의 외부 단열시스템에 적용되는 재료들은 고온 내구성과 단열성이 우수하고 경량인 특성이 요구되기 때문에 일반적인 치밀질 세라믹스의 적용은 곤란하고, 밀도와 열전도율이 낮은 다공질 세라믹스를 적용하는 것이 필수적이다. 이와 같은 용도에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 섬유상 단열보드는 파괴강도가 매우 낮아 외력에 견디기 위한 재료의 설계에 있어서 기계적 성질이 제약요인이 되고 있으므로, 강도특성이 보다 우수하고 미세구조가 비교적 균일한 셀구조 세라믹스가 대체재료로 기대되고 있다.⁷⁾ 따라서 개방셀 세라믹스의 중량 대비 기계적 특성을 적정화하여 경량고온구조재료 분야에 적용하기 위한 연구^{8,9)}가 진행되고 있으며, 강도 및 파괴인성 등의 기계적인 내구성을 증진시키기 위한 방안들이 검토되고 있다.¹⁰⁾

개방셀 세라믹스는 일반적으로 발포법 또는 폴리머 스폰지법에 의해서 제조되며,¹¹⁾ 이 중에서 폴리머 스폰지법은 polyurethane과 같은 연질(flexible) 폴리머 스폰지의 골격표면에 세라믹 슬러리를 균일하게 피복시키고 소성하여, 모재로 사용된 폴리머 스폰지의 구조와 동일한 형태로 복제된 개방셀 세라믹스 소결체를 얻는 방법으로서 대량생산에 널리 이용되고 있다. 그러나 폴리머 스폰지법은 성형체의 소성 중에 세라믹 골격에 균열이 발생되기 쉬운 공정상의 문제¹²⁾로 인해서 개방셀 세라믹스의 강도가 저하되는 경우가 있으므로 강도를 증진시키기 위한 제조기술의 개선이 다양하게 진행되고 있다.^{10,11,13)} 따라서 개방셀 세라믹스의 강도를 향상시키기 위해서는 골격결합에 대한 제조공정변수의 영향을 조사하여 제어하는 한편, 중량 대비 강도를 적정화하기 위해서는 개방셀 세라믹스의 구조적인 특징에 따른 상대밀도와 기계적 강도거동을 명확히 이해하는 것이 필요하다.

개방셀 재료의 기계적 거동에 관한 연구에 있어서 Gibson-Ashby^{14,15)} 및 Zhang¹⁶⁾은 개방셀 구조에 대한 해석과 미소기계화적인 방법을 통하여 상대밀도(ρ/ρ_s)가 약 0.1 이하인 개방셀 재료의 상대밀도 및 골격강도에 대한 압축강도의 비(σ_{ic}/σ_s)를 각각 다음과 같이 나타내었다.

$$\rho/\rho_s = C_1(t/l)^2 \tag{1}$$

$$\sigma_{ic}/\sigma_s = C_2(\rho/\rho_s)^{3/2} \tag{2}$$

식 (1)과 식 (2)에서 ρ 와 ρ_s 는 각각 개방셀 재료와 골격재료의 밀도이며, σ_{ic} 와 σ_s 는 각각 개방셀 재료의 압축강도와 골격재료의 굽힘강도이다. t 와 l 은 골격의 굽기와 길이이며, C_1 과 C_2 는 각각 단위셀의 기하학적인 구조 또는 골격의 변형모드와 관련된 비례상수이다. Gibson-Ashby¹⁵⁾는 취성재료에 대해 C_1 과 C_2 를 각각 1과 0.65로 실험적으로 구하였으며, Zhang¹⁶⁾은 이론적인 계산을 통해 1.06과 0.16으로 제시하였다. 한편 Cheong¹⁷⁾ 등은 폴리머 스폰지법으로 제조된 개방셀 세라믹스의 미세구조와 압축강도에 관한 연구를 통해 상대밀도와 압축강도를 각각 다음과 같이 나타내었다.

$$\rho/\rho_s = 0.833(D/l)^2[1 - 0.551(b/D)^2] \tag{3}$$

$$\sigma_{ic}/\sigma_s = 0.103(D/l)^3[1 - 0.369(b/D)^4] \tag{4}$$

식 (3)과 식 (4)에서 D 는 원통형 골격의 직경(두께)으로서 식 (1)과 식 (2)에서 t 에 해당되며, b 는 골격내에 존재하는 삼각형 단면을 가진 공동의 변 길이이다.

개방셀 세라믹스의 압축강도와 상대밀도 등의 물성은 골격재료의 특성 및 골격의 크기와 직접적인 관계가 있으며, 특히 골격결합은 기계적 강도를 저하시키는 주요인이 된다. 그러므로 본 연구에서는 폴리머 스폰지법에 의해서 알루미늄, 지르코니아 및 질화규소계 개방셀 세라믹스를 제조하고, 제조공정변수에 따른 미세구조 및 골격의 물성 변화가 개방셀 세라믹스의 부피비중 및 압축강도에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 개방셀 세라믹스의 제조

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 폴리머 스폰지를 이용하여 개방셀 알루미늄, 지르코니아, 질화규소를 각각 제조하였다. 폴리머 스폰지는 셀의 크기가 각각 10과 20 PPI(pores per linear inch)인 연질 폴리우레탄(flexible polyurethane) 재질을 사용했으며, 스폰지의 골격표면에 코팅하기 위한 세라믹 슬러리는 원료분말, 결합제로서 polyvinyl alcohol(PVA, Aldrich, Mw. 85,000), 분산제 그리고 2차 증류수를 혼합하여 제조하였다. PVA는 5 N% 농도의 수용액으로 제조하여 첨가하였으며, 세라믹 슬러리는 원료분말에 따라서 Table 1과 같은 조성의 1차 코팅용 슬러리와 2차 코팅용 슬러리를 각각 제조하였다. 점성이 높은 1차 코팅용 슬러리는 유리용기내에서 원료를 시약스폰으로 약 10분간 hand mixing 하여 제조하였고, 2차 코팅용 슬러리는 ball mulling 방법으로 제조하였다.

폴리우레탄 스폰지를 1차 코팅용 슬러리에 담구고 약

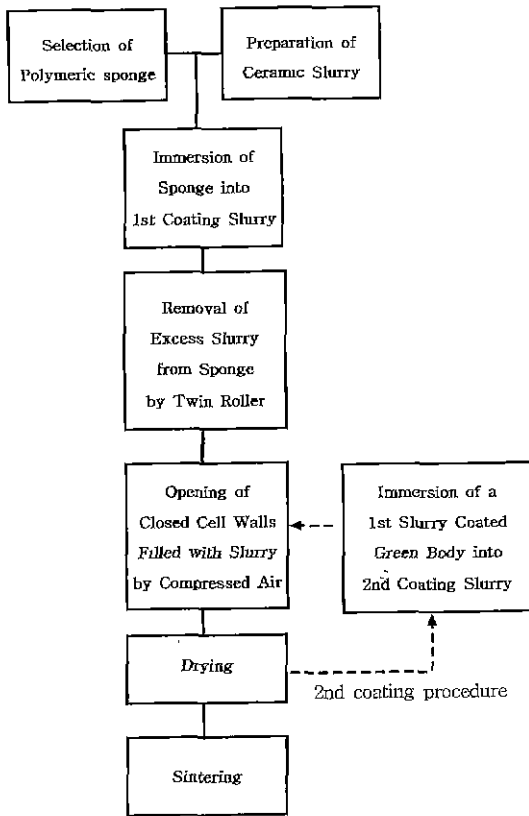


Fig. 1. Flow chart for the fabrication process of open cell ceramics.

5회 정도 스폰지를 반복압축하여 슬러리가 스폰지의 내부까지 완전히 침투되도록 한 후 꺼내어 스폰지가 약 75% 정도의 두께로 압착되도록 간격이 조정된 teflon roller 사이에서 3-4회 반복 통과시켜 잉여 슬러리를 제거하였으며, 이들의 표면으로 부터 약 10 cm 전방에서 air gun으로 압축공기를 분사하여 셀의 막힘이 없이 균일하게 세라믹 슬러리가 피복된 1차 코팅 성형체를 제조하였다. 한편 2차 코팅 성형체의 제조는 10 PPI의 스폰지를 사용하여 제조된 1차 코팅 성형체를 2차 코팅용 세라믹 슬러리에 조심스럽게 5초간 침지시킨 후, 금속망 위에 놓고 air gun으로 압축공기를 분사하여 잉여 슬러리를 배출시켜 제조하였다. 각 성형체들은 상온에서 24시간 건조시킨 후, 알루미늄과 지르코니아는 전기로내에서 소성하였으며, 질화규소는 1100°C까지는 진공을 유지하고, 1850°C까지는 30 bar의 N₂ 분위기에서 30분간 개스 압소결(GPS)을 하여 소결체를 얻었다. 1차 슬러리 코팅에 의해 제조한 개방셀 알루미늄은 1600°C에서 2시간 동안 소성하였으며, 2차 슬러리 코팅을 하여 제조된 알루미늄은 1500, 1600 및 1650°C에서 소성하였다. 개방셀 지르코니아는 1550°C 온도에서 2시간 소성하였다.

2.2. 폴리머 스폰지의 특성개질

폴리우레탄 스폰지의 골격표면 특성에 따른 알루미늄 세라믹 슬러리의 피복량 및 피복특성을 조사하기 위해서 셀의 크기가 10 PPI인 폴리우레탄 스폰지의 골격표면에 비수용성인 polyvinyl butyral(PVB, Aldrich, Mw. 70,000~

Table 1. Slurry Compositions for Fabrication of Open Cell Ceramics

Slurry type	Alumina		Zirconia		Silicon nitride	
	1st coating	2nd coating	1st coating	2nd coating	1st coating	2nd coating
Ceramic powder & sintering aid, (g)	100 Mg(OH) ₂ 0.7		100 (Y ₂ O ₃ stabilized)		100 Y ₂ O ₃ 6 Al ₂ O ₃ 3	
PVA, (g) (Mw, 85,000)	1.2	0.3	1.2	0.15	2	0.2
Dispersant, (cc)	4	2	2	1	6	3
	Darvan-C (R.T.V.anderbilt Co.)		DOLAPLX PC-33 (Zschimmer & Schwarz)		SN dispersant, 7347C (SANOPCO)	
Water	23	65	20	60	40	70
Ceramic powder (maker)	Al ₂ O ₃ : AKP-30 (Sumitomo)		ZrO ₂ : HYS-3.0 (Dachi Kigenso)		Si ₃ N ₄ : SN-E-10 (Ube)	
Particle size(µm)	0.4-0.6		0.4-0.7		0.55	
Specific surface area (m ² /g)	4-6		4-10		~11	

100,000) 피막을 피복하였다. PVB 분말을 ethyl alcohol 에 용해시켜 제조한 3, 5, 7, 10 N% PVB 용액에 스폰지를 약 2분간 함침시켜 골격표면에 PVB를 흡착시킨 후, 스폰지로 부터 잉여용액을 제거하였다. PVB가 피복된 스폰지는 상온에서 건조하고 증류수 내에서 수회 반복흡착시켜 스폰지의 탄력성을 회복시키는 동시에 피복된 PVB는 수화되도록 하여 폴리우레탄 스폰지의 골격표면을 개질하였다. 이와 같이 PVB 용액의 농도에 따라서 제조된 폴리우레탄 스폰지에 대해서 골격표면의 PVB 피막상태를 관찰하였으며, 이들에 대해 각각 1차 코팅용 알루미늄 슬러리를 사용하여 개방셀 알루미늄을 제조하고, PVB 피복조건변화에 따른 성형체와 소결체들의 부피비중을 비교하였다.

2.3. 개방셀 세라믹스 및 골격의 물성측정

개방셀 세라믹스 성형체와 소결체의 부피비중은 육면체로 제조한 시편의 치수와 중량을 측정하여 부피에 대한 중량의 비로 부터 계산하였다. 소결체 시편의 압축강도는 시편의 높이를 가압축방향으로 하고 0.01 mm/s의 속도로 가압하여 변위에 따른 하중의 변화를 측정하여 선형탄성변형이 종료되고 골격의 파괴가 발생되기 시작하는 시점의 하중으로 부터 계산하였다.¹⁷⁾ 압축강도 실험시 가압면상에 있는 골격들의 평탄도 불균일을 해소하기 위해서 0.2 mm 두께의 teflon sheet를 압자와 시편 사이에 놓고 가압하였다. 개방셀 세라믹스의 골격들을 실체현미경(stereomicroscope)으로 관찰하여 골격의 형상 및 길이와 굽기 그리고 공동의 크기를 측정하였으며, 골격의 기공률은 수은입법으로 측정하여 구하였다 한편 세라믹 슬러리와 동일한 조성으로 제조된 원료분말을 0.5 톤 CIP에 의해서 판상의 시편으로 성형한 후 기공률의 차이가 발생되도록 온도별로 소성하여 3×4×50 mm의 굽힘강도 시편으로 가공하고, 겉보기 기공률과 4점 굽힘강도를 측정하였으며, 이들의 관계에 대한 표준곡선(standard curve)을 작성하여 실제 골격들로부터 측정된 기공률에 해당되는 굽힘강도를 표준곡선으로부터 구함으로써 각 개방셀 세라믹스의 골격강도를 예측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부피비중 및 압축강도에 대한 제조공정변수의 영향

3.1.1 폴리머 스폰지의 영향

셀의 크기가 10 PPI인 폴리우레탄 스폰지를 전처리 없이 사용한 경우 및 PVB/EtOH 용액으로 전처리하여 골격의 표면에 PVB 피막을 입힌 경우에 대하여 각각 Table 1에 나타난 1차 코팅용 알루미늄 슬러리를 피복한 성형체와 1600°C에서 2시간 소성한 소결체의 부피비중

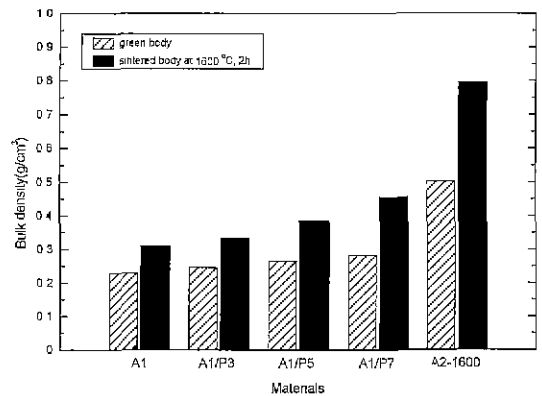


Fig. 2. Effects of polyurethane sponge pretreatments with PVB solutions or alumina slurry on the bulk density of open cell aluminas

을 측정한 결과들을 Fig. 2에 비교하였다. 또한 PVB 피막 처리없이 제조된 1차 코팅 성형체에 다시 2차 코팅용 알루미늄 슬러리를 피복한 성형체와 소결체의 부피비중도 비교하였다. 폴리우레탄 스폰지를 PVB로 전처리하지 않고 사용한 경우(A1)는 알루미늄 슬러리의 피복량이 가장 적어 성형체의 부피비중이 가장 낮았으며, 스폰지를 전처리한 PVB/EtOH 용액의 농도가 3, 5, 7 N%로 높아질수록 개방셀 알루미늄(A1/P3, A1/P5, A1/P7)의 부피비중이 증가되었다. A1 성형체에 다시 2차 코팅용 슬러리로 재피복한 알루미늄(A2-1600)은 A1에 비해 부피비중이 약 2배 이상 증가되었다. A1과 A1/P3는 소결에 의한 부피비중의 증가가 적은 반면, 다른 시편은 부피비중의 증가율이 높았다. PVB로 피막처리한 10 PPI의 폴리우레탄 스폰지 골격표면 및 세라믹 슬러리로 1차 피복한 성형체의 골격상태를 처리된 스폰지의 미세구조와 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, PVB 용액의 농도가 증가됨에 따라서 스폰지의 골격에 피복된 PVB 막이 점차 골격표면 전체에 균일화되는 것으로 확인되었다. 한편 Fig. 3(d)와 같이 폴리머 스폰지의 표면을 개질하지 않고 알루미늄 슬러리로 1차 피복만 실시한 성형체의 경우는 삼각형 단면을 가진 스폰지 골격의 뾰족한 모서리 부분에는 알루미늄 슬러리의 피복층이 얇거나, 피복되지 못한 결함들이 관찰되었다. 따라서 A1은 스폰지 골격에 대한 세라믹 슬러리의 피복량이 적고 불균일하여 국부적으로 피복층이 매우 얇은 부위가 존재하며, 그 결과 소성중에 세라믹 피복층이 탈락되거나 골격이 끊어지게 되어 소결체들의 부피비중 증가율이 낮게 된 것으로 생각된다. 알루미늄 슬러리를 2차 피복하여 제조된 A2-1600은 폴리머 스폰지의 골격표면에 1차 코팅된 세라믹 피복층에 의해 2차 코팅용 슬러리의 젖음성이 향상됨으로써 세라믹 슬러리의 피복률이 크게 증가되는 것으로 판단된

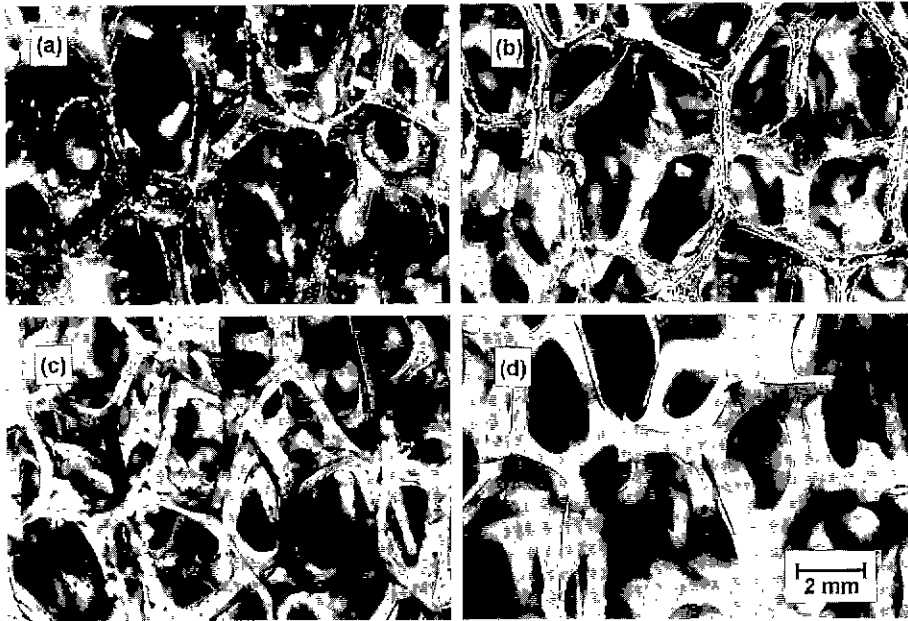


Fig. 3. Strut surfaces of 10 PPI polyurethane sponges : (a) as recieved, (b) pretreated with 3 N% PVB/EtOH solution, (c) 7 N% PVB/EtOH solution and (d) 1st coating slurry.

다. 폴리우레탄 스폰지의 골격에 대한 세라믹 슬러리의 젖음특성은 스폰지 골격에 피복되는 세라믹 슬러리의 양과 피복상태를 결정하기 때문에 소결체의 골격형상은 골격의 표면특성에 따라 Fig. 4와 같이 변화되는 것으로 관찰되었다. Fig. 4(a)에 나타낸 A1은 슬러리의 피복량이 적고 피복층이 얇기 때문에, 소결체의 골격이 폴리머 스폰지의 골격단면과 유사한 삼각형을 나타내었으며, 슬러리의 피복량이 증가될수록 골격들은 점차 단면의 형상이 원형으로 변화되었다. 2차 슬러리 코팅을 실시한 A2-1600의 골격은 넓고 원통형을 나타내었으며, 모든 소결체 골격 단면 중심에는 폴리머 스폰지가 열분해되고 남은 공동(hollow)이 삼각형으로 존재하였다.

3.12 소결온도의 영향

10 PPI의 셀 크기를 가진 폴리우레탄 스폰지에 1차 슬러리 코팅을 하여 제조한 개방셀 알루미늄나 성형체에 다시 2차 슬러리 코팅을 실시하여 제조한 개방셀 알루미늄나 성형체들을 1500, 1600 및 1650°C에서 각각 2 h 소성하고, 소결온도에 따른 부피비중과 압축강도의 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 1600°C와 1650°C에서 각각 소성한 소결체들(A2-1600 및 A2-1650)의 부피비중은 0.795와 0.801 g/cm³ 이었으며, 압축강도는 39.553과 37.264 Kg/cm² 으로서 부피비중은 A2-1650이 높았으나, 압축강도는 A2-1600이 다소 높았다. 한편 1500°C에서 소성한 소결체(A2-1500)는 부피비중과 압축강도가 각각 0.784 g/cm³와 28.886 Kg/cm²으로 모두 낮았다. 따라서

요약하자

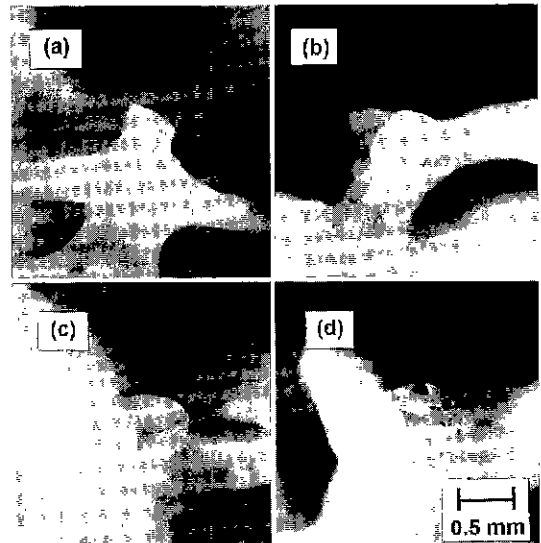


Fig. 4. Cross sectional shapes of struts of open cell alumina sintered at 1600°C for 2 h.; (a) A1. (b) A1/P3, (c) A1/P7 and (d) A2-1600.

소결온도의 증가에 따라 개방셀 알루미늄나 치밀화로 부피비중은 1650°C까지 점차 증가되나, 압축강도는 1600°C 이상에서는 변화가 거의 없거나 오히려 약간 감소되었다.

3.13 재질특성 및 미세구조의 영향

개방셀 알루미늄나, 지르코니아 및 질화규소 세라믹스를

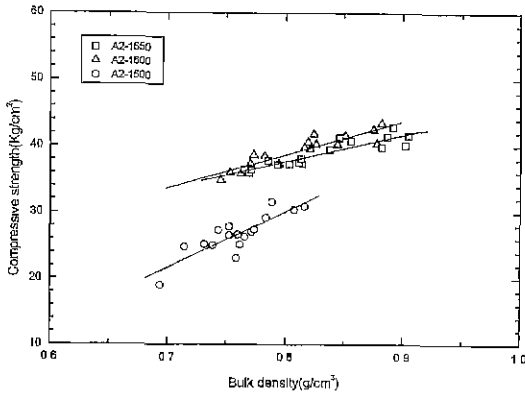


Fig. 5. Compressive strength vs. bulk density of open cell aluminas(fabricated by 2nd slurry coating) sintered at different temperatures.

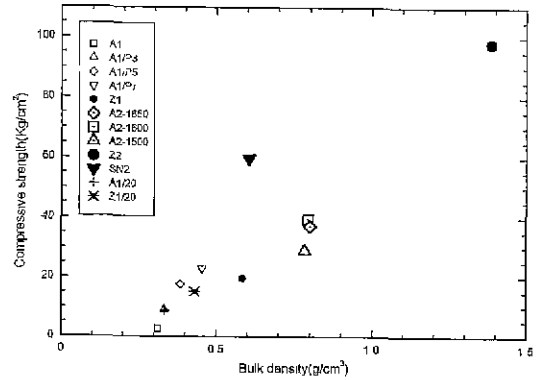


Fig. 6. Compressive strength vs. bulk density of open cell alumina, zirconia and silicon nitride ceramics fabricated at different conditions.

Table 1에 나타난 슬러리들을 사용하여 폴리머 스폰지법으로 제조하였으며, 각 조건별로 제조된 소결체들의 부피비중과 압축강도를 15개 이상의 시편들에 대해서 측정하여 그 평균값을 Table 2에 나타내었다. 제조된 각 개방셀 세라믹스들의 부피비중과 압축강도의 분포를 Fig. 6에 나타내었으며, 이들의 미세구조는 Fig. 7에 보인 바와 같다. 지르코니아의 1차 슬러리 코팅에 의해 제조된 Z1과 Z1/20는 동일한 조건으로 제조한 알루미늄이인 A1과 A1/20에 비해서 압축강도가 높았으며, 2차 슬러리 코팅에 의해서 제조된 지르코니아(Z2)는 부피비중과 압축강도가 가장 높았고 알루미늄(A2-1600)에 비해서 강도가 약 2배 이상 높았다. 질화규소(SN2)는 부피비중은 0.6 g/cm³ 정도로서, 2차 슬러리 코팅을 실시하여 제조된 알루미늄들의 약 0.8 g/cm³에 비해 낮았지만, 압축강도는 약 60 Kg/cm²

으로 알루미늄에 비해 20 Kg/cm² 정도 높은 값을 나타내어 중량 대비 강도특성이 가장 우수하였다. 한편 1차 슬러리 코팅에 의해 제조된 질화규소는 골격결합이 많고 강도가 낮아 물성측정이 곤란하였다.

1차 슬러리 코팅으로 제조한 알루미늄들의 경우에는 A1의 부피비중과 압축강도가 가장 작았으며, A1/P3, A1/P5, A1/P7는 그 값들이 점차 증가되었다. 이들은 모두 셀 크기가 10 PPI인 폴리머 스폰지와 동일한 조성의 알루미늄 슬러리 그리고 동일한 소성온도에서 제조되었으므로 소결체의 경우에도 골격재료의 강도와 골격의 길이 등은 거의 유사함을 가정할 수 있는 한편, 골격의 굵기는 Fig. 4에서 설명했던 바와 같이 부피비중에 따라서 점차 증가되었다. 또한 A1, A1/P3 및 A1/P5는 Z1에 비해서 부피비중과 압축강도가 모두 낮았지만 골격이 비교적 굵은

Table 2. Typical Properties of Open Cell Ceramics and Struts

Material	$\rho(g/cm^3)$	$\rho_s(g/cm^3)$	$\sigma(kg/cm^2)$	$\sigma_s(kg/cm^2)$	l(mm)	D(mm)	b(mm)	p(%)
A1	0.311	3.80	2.69	3278.7	1.308	0.447	0.211	4.56
A1/P3	0.333	3.77	9.07	3110.9	1.309	0.459	0.215	5.25
A1/P5	0.385	3.77	17.60	3110.9	1.298	0.480	0.226	5.25
A1/P7	0.455	3.80	22.91	3273.7	1.254	0.520	0.216	4.58
A2-1500	0.784	3.58	28.89	2155.5	1.17	0.653	0.222	10.07
A2-1600	0.795	3.76	39.55	3038.4	1.188	0.648	0.217	5.56
A2-1650	0.801	3.79	37.26	3110.9	1.175	0.650	0.220	4.83
A1/20	0.334	3.81	8.75	3323.9	0.821	0.265	0.141	4.38
Z1	0.585	5.88	19.65	5801.1	1.236	0.429	0.197	1.13
Z2	1.386	5.87	98.11	5760.4	1.108	0.641	0.226	1.28
Z1/20	0.432	5.88	15.12	5798.4	0.786	0.253	0.138	1.14
SN2	0.603	3.06	59.84	4474.5	1.267	0.700	0.301	3.90

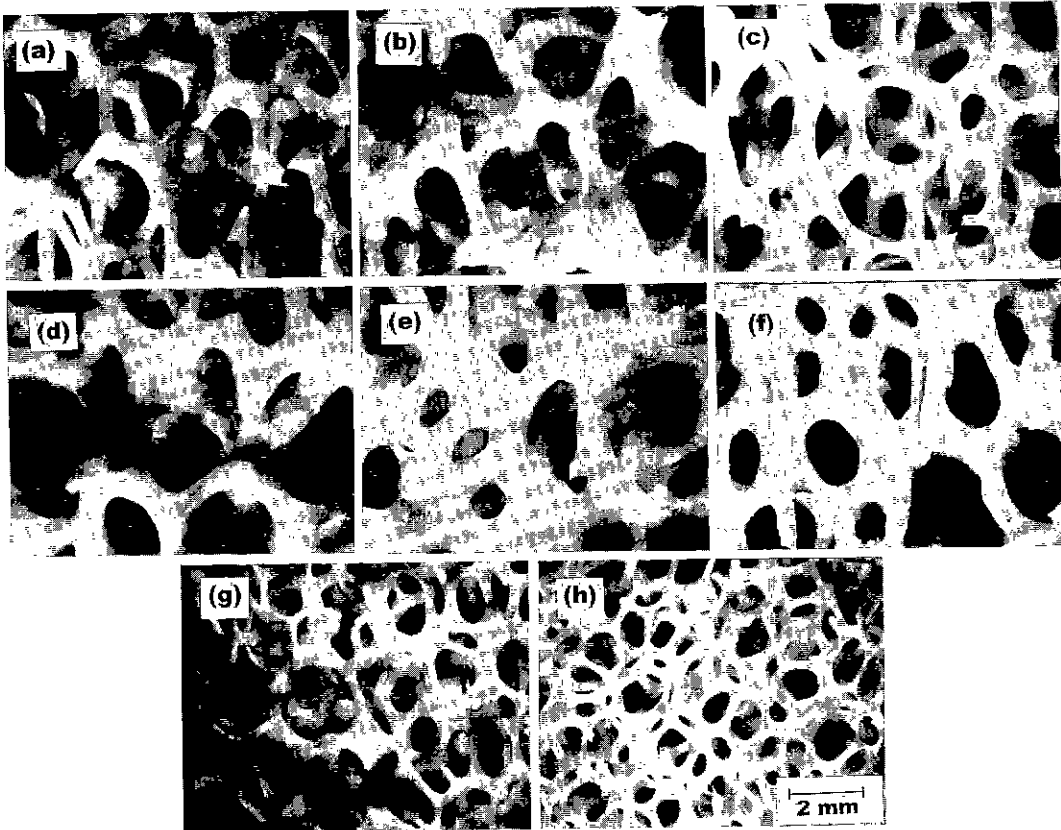


Fig. 7. Typical microstructures of open cell ceramics : (a) A1, (b) A1/P5, (c) Z1, (d) A2-1600, (e) Z2, (f) SN2, (g) A1/20 and (h) Z1/20.

A1/P7은 Z1에 비해 부피비중은 낮았으나 압축강도는 다소 높았다. 셀의 크기가 작은 A1/20은 A1에 비해 압축강도와 부피비중이 모두 높았고, Z1/20은 Z1에 비해서 부피비중과 압축강도가 낮았다. A1/20과 Z1/20은 골격의 단면이 A1 또는 Z1과 같이 대부분 삼각형이고 골격은 가늘고 짧았으며, 특히 A1/20은 슬러리에 의해서 부분적으로 셀이 딱혀 있는 부위가 일부 존재하였으나, Z1/20은 셀의 딱힘이 거의 없었다. Brezny¹⁸⁾ 등의 연구에 의하면 개방셀 비정질 카본의 부피비중은 셀의 크기와는 무관하고, 셀 크기가 증가되면 압축강도는 다소 감소된다고 발표하였으나, 본 연구에 있어서 알루미늄과 지르코니아는 서로 반대의 결과가 나타나 셀 크기에 따른 압축강도와 부피비중의 변화에 관한 명확한 설명은 곤란하였다.

개방셀 세라믹스들의 부피비중과 압축강도 특성을 비교한 결과들에 따르면, 부피비중과 압축강도는 골격에 대한 슬러리의 피복량 즉, 동일한 셀 크기에 있어서는 골격의 굵기에 따라 좌우되었다. 압축강도는 골격재료의 강도에 의해서 가장 크게 지배되는 한편, 셀의 크기가 크고 골격의 굵기가 비교적 가는 경우에는 골격재료의 강

도보다 오히려 골격의 결함과 같은 요인들이 보다 크게 작용되는 것으로 나타났다. 따라서 개방셀 세라믹스의 부피비중 및 압축강도는 여러 모델^{1,6,17)}들을 통해 제시된 바와 같이 골격재료의 특성과 길이에 대한 굵기의 비율에 따라 좌우되며, 골격의 결함 및 미세구조의 불균일에 의해 변화되는 것으로 평가되었다.

3.2. 개방셀 세라믹스의 상대밀도 및 압축강도 특성

3.2.1. 골격재료의 특성

개방셀 세라믹스의 압축강도는 골격재료의 특성에 의해 좌우되는 것으로 나타났으며, 따라서 골격의 물성들을 측정하는 것은 개방셀 세라믹스의 강도 예측에 매우 중요하다. 그러나 실질적으로 매우 가늘고 짧은 골격들의 강도특성을 개방셀 세라믹스로부터 직접 측정하는 것은 매우 어렵고, 많은 편차를 나타낼 수 있으므로 골격의 기공률로부터 골격의 강도를 예측하였다.¹⁷⁾ 개방셀 지르코니아에 대해서 수은압입법에 의해 측정된 기공분포를 Fig. 8에 나타내었다. 셀의 크기가 10 PPI인 스폰지에 슬러리를 2차 코팅하여 소결한 Z2에서는 약

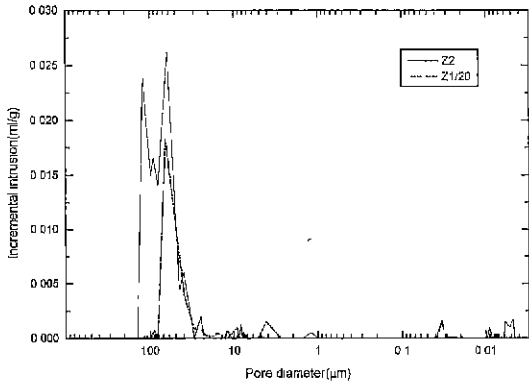


Fig. 8. Typical pore size distributions in the struts of open cell zirconias fabricated with 10 PPI sponge(Z2) and 20 PPI sponge(Z1/20).

20~150 μm 정도의 크기를 갖는 기공과 10 μm 이하의 크기를 갖는 기공들로 구분될 수가 있었으며, 20 PPI 스폰지를 사용한 Z1/20는 약 10~80 μm의 크기를 갖는 기공과 그 이하의 기공들로 구분될 수 있었다. 10 PPI의 스폰지를 사용한 경우는 20 PPI 경우에 비해 큰 기공들이 많았으며, 이는 10 PPI 스폰지의 폴리머 골격들이 보다 굵기 때문에, 스폰지의 열분해 후 세라믹 골격내에 발생된 공동이 보다 컸던 이유로 예상된다. 따라서 10 μm 이상의 기공경을 가진 것은 폴리머 골격에 의해 발생된 공동이기 때문에 실제 골격내의 미세기공은 10 μm 이하의 것으로 가정하여, 0.03~10 μm 영역에 대한 기공률을 측정하였다. 한편 골격의 굽힘강도는 골격과 동일한 재료의 기공분률(P)과 굽힘강도(σ)의 관계를 $\sigma = a \cdot \exp(-kP)$ 로 나타내고 재료별로 상수 a와 k를 구하여, Fig. 9와 같이 작성된 표준곡선으로부터 골격의 기공률 측정값에 해당하는 골격강도들을 구하였다. 골격재료의 강도는 지르코니아가 가장 높았으며, 질화규소, 알루미늄의 순서로 높았고, 기공율이 약 13% 이상에서는 지르코니아 보다 질화규소의 굽힘강도가 높았다. 각 개방셀 세라믹스에 대해서 측정된 골격의 기공률과 이로부터 예측된 굽힘강도를 Table 2에 나타내었다. 알루미늄 2차 코팅 소결체에서 골격의 기공률은 소결온도에 따라 감소되었다. 재질별 골격의 기공률은 전반적으로 알루미늄이 가장 높고, 지르코니아가 가장 낮았으며, 2차 코팅한 골격들이 1차 코팅한 것들에 비해 기공률이 다소 높게 나타났다. Table 2는 재료에 따른 개방셀 세라믹스의 골격의 길이, 굽기 및 삼각형 공동의 변 길이를 측정하여 약 20개 이상의 측정값에 대한 평균값을 보여준다. 지르코니아는 소성시 수축이 심하고 골격 길이와 굽기가 다른 재료에 비해 작게 나타났다. 질화규소는 기공률은 비교적 낮게 측정되었지만, 골격의 굽기와 길이, 그리고 공동의 크기가 가장

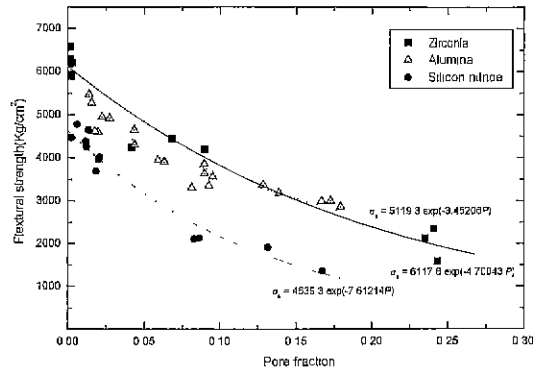


Fig. 9. Standard curves for the flexural strength of strut materials as a function of pore fraction.

큰 것으로 측정되어 소결특성은 다른 재료들에 비해 양호하지 못하였다.

3.2.2. 상대밀도와 압축강도의 예측 및 미세구조의 영향

개방셀 세라믹스의 부피비중, 압축강도, 골격밀도 및 골격의 굽힘강도로 부터 상대밀도와 골격강도에 대한 개방셀 세라믹스의 압축강도 비(상대강도)를 구하였다. 각 재료별로 상대밀도와 상대강도를 식 (1) 및 식 (2)와 같이 골격의 길이에 대한 굽기의 함수로서 Fig. 10의 (a)와 (b)에 각각 나타내었으며, 이들의 관계들을 선형으로 나타낸 결과, 상대밀도는 기울기가 0.7, 압축강도는 약 0.08로서 적정화되었다. 이 결과들은 앞에서 언급한 Gibson-Ashby 모델(1, 0.65) 및 Zhang의 모델(1.06, 0.177)에서 적정화된 비례상수들 보다 매우 낮게 나타났지만, 공동의 영향을 고려하지 않을 경우 Cheong의 모델(0.833, 0.103)에서와 비교적 유사한 값을 나타내었으며, Brezny¹⁸⁾ 등이 여러 가지 개방셀 알루미늄들에 대해 실험적으로 적정화한 비례상수들과 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 폴리머 스폰지법의 특성인 골격내 공동의 영향을 고려하여 식 (3)과 식 (4)에 의해 상대밀도와 상대강도를 Fig. 11과 같이 골격의 치수와 공동크기의 함수로서 각각 나타내고 모델의 예측값들과 비교하였다. 개방셀 세라믹스들의 상대밀도는 식 (3)에 의해 비교적 잘 예측되고 있었으나, Fig.11(b)의 상대강도는 A1과 A1/P3가 식 (4)에 의한 예측값에서 크게 벗어나 있었다. 따라서 제조된 개방셀 세라믹스들의 미세구조는 전반적으로 균일한 것으로 예상되지만, A1과 A1/P3의 경우는 미세조직내에 결합이 존재하여 압축강도의 저하를 초래한 것으로 예상되었다. 한편 2차 슬러리 코팅에 의해 제조된 재료들은 모두 D/I가 0.5 이상이 되었으며, 실제 값들에 비해 모델에 의한 예측값들이 높았다. 이와 같은 결과는 Gibson-Ashby, Zhang 및 Cheong 등의 모델이 단위셀의 크기를 골격길이(l)로 나타내기 위한 가정에 있어서, 단위

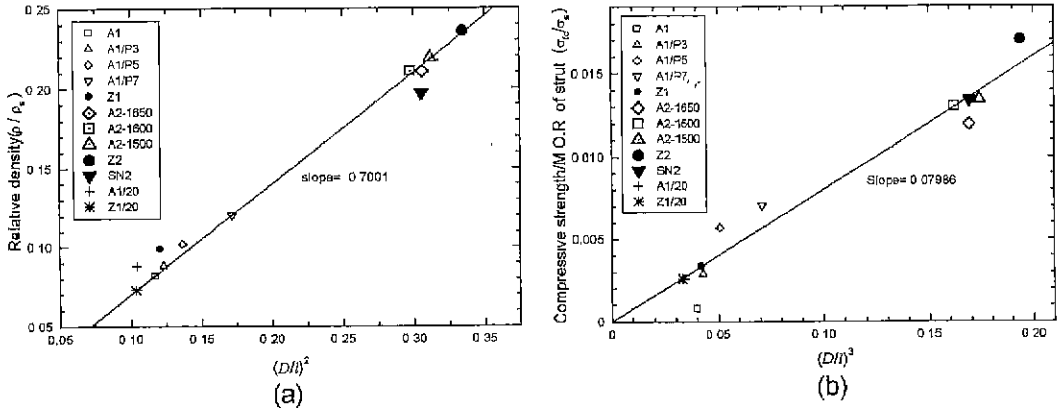


Fig. 10. Relative densities (a) and ratios of compressive strength to strut strength (b) of open cell ceramics as a function of the ratio of thickness to length of strut.

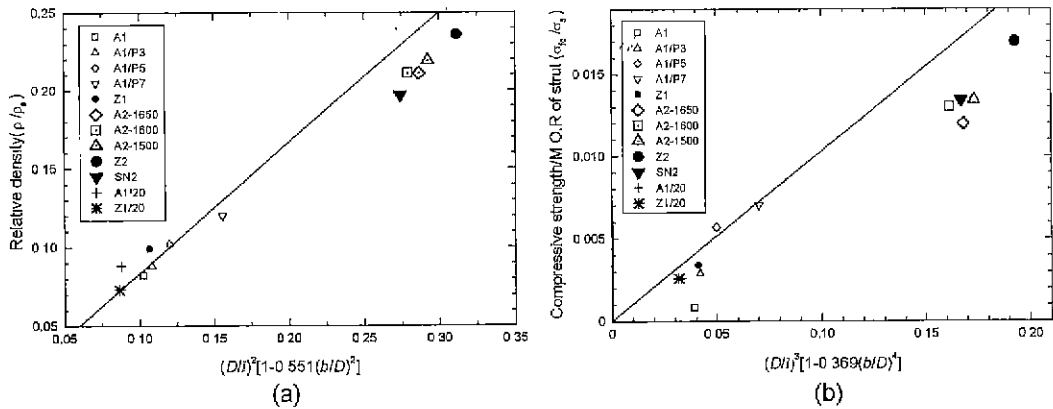


Fig. 11. Relative densities (a) and ratios of compressive strength to strut strength (b) of open cell ceramics as a function of the strut dimension : - , predicted line by the hollow struts model

셀 꼭지점에서의 골격크기를 무시함으로써, 단위셀의 크기가 실제 보다 작게 평가되어 비롯되었으며, 또한 골격 길이에 대한 굽기의 비가 높을 경우에는 단위셀의 크기를 보다 크게 고려하여야 한다는 것이 이전의 연구^{1,15,17)} 들에서 지적되었다. 그러나 Cheong의 공동골격 모델은 기존의 모델들에 비해서 개방셀 세라믹스의 상대밀도와 압축강도 특성을 가장 잘 예측할 수 있었기 때문에 식 (3)과 식 (4)의 관계로부터 Fig. 12와 같이 상대강도를 상대밀도에 대한 함수로써 나타내었다. 개방셀 세라믹스들의 상대강도(σ_c/σ_s)는 공동의 영향(b/D)을 반영하여 상대밀도(ρ/ρ_s)의 3/2승에 비례하여 증가됨을 나타낼 수가 있었으며, 예측결과와도 전반적으로 잘 일치되었다. 따라서 Fig. 11에서 나타낸 예측값과의 차이는 앞에서 설명된 바와 같이 모델의 가정에서 비롯된 것임을 확인할 수 있었다. 그러나 A1은 Fig. 11(b)와 마찬가지로 상대강도가 크게 낮은 값을 갖고 있었으며, A1/20과 Z1도 비교

적 낮은 값을 나타내었다. A1은 Fig. 4(a)와 같이 골격이 가늘고 삼각기둥모양이었으며, Fig. 13(a)에 나타난 바와 같이 미세조직이 불균일하여 골격이 끊어진 조직이 일부 존재하였고, Fig. 13(b)와 같이 골격의 모서리에 길이 방향을 따라서 세로 균열들이 관찰되었다. 이와 같은 원인은 Fig. 3(d)에서 나타낸 바와 같이 A1의 성형체는 폴리머 스폰지 골격의 날카로운 모서리에 슬러리의 피복층이 매우 얇게 형성되어 소결중에 세로균열이 발생되어 상대밀도는 크게 저하되지 않으나 압축강도는 균열들에 의해서 크게 저하된 것으로 생각된다. Z1의 경우도 A1과 같은 이유들로서 예측값에 비교적 크게 벗어난 것으로 평가되며, 따라서 개방셀 세라믹스의 기계적 성질을 증진시키기 위해서는 A1/P5 및 A1/P7과 같이 폴리머 스폰지의 표면개질을 통해 슬러리의 피복상태를 안정화시키거나 세라믹 슬러리의 성질을 개선하여 슬러리 피복층의 두께와 균일성을 제어하는 등의 피복공정이 개선되

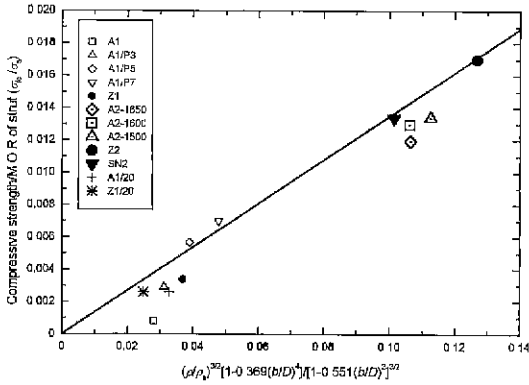


Fig. 12. Ratios of compressive strength to strut strength of open-cell ceramics as a function of relative density and hollow size of the strut, predicted by the hollow strut model.

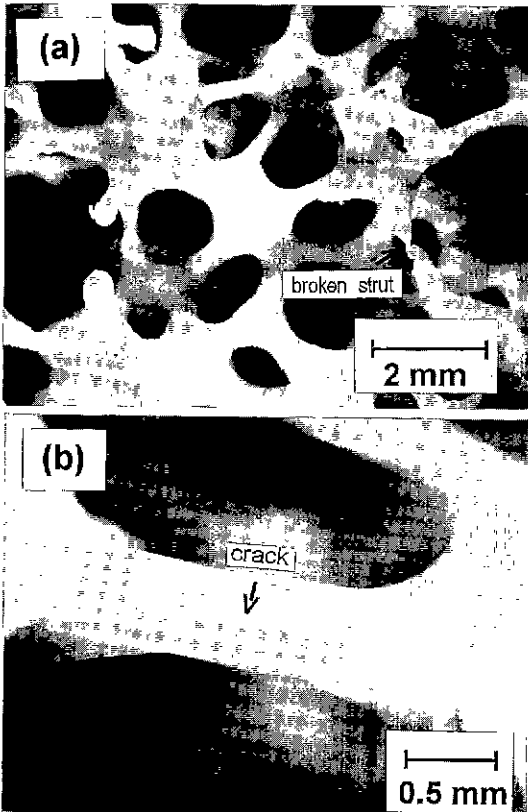


Fig. 13. Microstructures of open cell aluminas(1st slurry coating) sintered at 1600°C: (a) broken struts and (b) longitudinal crack at sharp edge of the strut.

어야 할 것으로 생각된다. 또한 A1/20은 Fig. 7(g)와 같이 슬러리에 의한 셀의 막힘으로 부피비중이 증가되어 Fig. 10(a)에서와 같이 상대밀도가 높게 나타났으나, 셀의

막힘에 의한 상대밀도의 증가가 압축강도의 증가에는 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 한편 슬러리의 2차 코팅에 의해 제조된 알루미늄의 경우에는 A2-1500이 상대밀도와 상대강도가 가장 높았으며, A2-1650은 상대강도가 가장 낮았다. A2-1500의 경우에는 소결상태가 미흡하여 부위별 불균일성이 크고 따라서 골격의 밀도와 강도가 실제에 비해서 낮게 평가됨으로써 상대강도는 높게 계산되었다. A2-1650은 실제 측정된 압축강도가 A2-1600에 비해 유사하거나 다소 낮았으며, 이는 골격강도 저하의 영향으로 예상되나, Fig. 9의 표준곡선에서 기공분률에 의해 예측된 A2-1650의 골격강도는 실제보다 높게 예측됨으로써 상대강도가 낮은 것으로 평가되었다.

4. 결 론

폴리머 스폰지법으로 제조된 개방셀 알루미늄, 지르코니아 및 질화규소와 같은 세라믹스의 부피비중 및 압축강도에 미치는 제조공정변수, 재질 및 미세구조의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개방셀 세라믹스의 골격형상과 미세구조특성은 폴리머 스폰지의 골격표면에 대한 세라믹 슬러리의 피복량과 피복상태에 의해 지배되며, 세라믹 슬러리의 피복량이 적은 경우에는 골격 단면이 삼각형이고 골격내 결함이 존재하는 반면, 피복량이 증가할수록 골격의 단면이 원형으로 변화됨과 동시에 결함이 감소되었다

2. 폴리머 스폰지의 골격표면을 PVB 피막으로 개질하거나 또는 세라믹 슬러리를 2차 코팅하는 방법에 의해서 골격의 굽기를 증가시키고 결함을 감소시켜 개방셀 세라믹스의 부피비중과 압축강도를 향상시킬 수 있었으나, 부피비중을 크게 증가시키기 때문에 경량재료 측면에서는 부피비중과 압축강도 제어를 위한 성형공정의 개선이 요구됨을 알 수 있었다.

3. 개방셀 세라믹스의 부피비중과 압축강도는 골격재료의 밀도와 굽힘강도에 의해 지배되었으나, 골격의 굽기가 가는 경우에는 골격재료의 강도특성보다 오히려 골격에 발생된 세로 균열과 같은 미세구조적 결함들이 압축강도 저하의 지배적인 요인이었다.

4. 개방셀 세라믹스의 셀 구조 및 상대밀도와 압축강도 거동은 Cheong의 모델에 의해서 비교적 잘 예측되었으나, 상대밀도가 약 0.2 이상인 재료들에 대해서는 모델의 예측값이 다소 높았다.

5. 본 연구에서 제조한 개방셀 세라믹스 중에서 압축강도면에서는 개방셀 지르코니아가 가장 우수한 재료인 반면에, 경량구조재료로 이용하기 위한 중량 대비 압축강도면에서는 개방셀 질화규소가 최적이었다. 개방셀 질화규소의 강도와 파괴인성을 보다 증진시키고, 개방셀 지

르코니아의 부피비율을 제어할 수 있다면 경량고온구조 재료로서 이들의 응용이 기대된다.

REFERENCES

1. L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids : Structure & Properties*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1988.
2. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**(10), 61-65 (1997).
3. J. W. Brockmeyer and L. S. Aubrey, "Application of Ceramic Foam Filters in Molten Metal Filtration," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**(1-2), 63-74 (1987).
4. H. Makino, "Prospect of High Temperature Dust Collection Technology," 5th Korea-Japan Powder Technology Joint Seminar, 87-93 (1993).
5. M. Tomita and S. Takaki, "Method for Producing a Ceramic Filter for Cleaning Exhaust Gases from a Diesel Engine," US Patent 4,540,535, Sep.10, (1985).
6. L. M. Sheppard, "Porous Ceramics : Processing and Applications"; pp. 3-23 in *Ceramic Transactions*, Vol 31, Porous Materials. Edited by K. Ishizaki et al. Am. Ceram. Soc., 1993.
7. D. J. Green, "Fabrication and Mechanical Properties of Lightweight Ceramics Produced by Sintering of Hollow Spheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(7), 403-409 (1989).
8. R. Brezny and D. J. Green, "Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1145-1152 (1989).
9. H. Hagiwara and D. J. Green, "Elastic Behavior of Open-Cell Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(11), 811-815 (1987).
10. M. Wu and G. L. Messing, "SiC-Wisker-Reinforced Cellular SiO₂ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3497-99 (1990).
11. J. Saggio-Woyansky, C. E. Scott and W.P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(11), 1674-1682 (1992).
12. D. D. Brown and D. J. Green, "Investigation of Strut Crack Formation in Open Cell Alumina Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1467-1472 (1994).
13. P. M. Hargus, J. A. Mula and M. K. Redden, "Process for Forming a Ceramic Foam," US Patent 4,866,011, Sep. 12 (1989).
14. M. F. Ashby, "The Mechanical Properties of Cellular Solid," *Metall. Trans. A.*, **14A**, 1755-1769 (1983).
15. L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials," *Proc. R. Soc. Lond.*, **A382**, 43-59 (1982).
16. J. Zhang and M. F. Ashby, *Theoretical Studies on Isotropic Foams*. Cambridge University Publication, UK, (1989).
17. 정한남, 현상훈, "공동공격을 가진 개방셀 세라믹스의 상대밀도와 압축강도 모델," *요업학회지*, **34**(11), 1139-1150 (1997).
18. R. Brezny and D. J. Green, "The Effect of Cell Size on the Mechanical Behavior of Cellular Materials," *Acta Metall. Mater.* **38**(12), 2517-2526 (1990).