

## 방전 플라즈마 소결법에 의한 다공성 알루미나 세라믹스의 제조

신현철\* · 조원승<sup>†</sup> · 신승용\*\* · 김준규\*\*\*

인하대학교 재료공학부

\*한국건설기술연구원

\*\*한국생산기술연구원

\*\*\*인하대학교 소재연구소

(2002년 12월 11일 접수; 2002년 12월 21일 승인)

## Fabrication of Porous Alumina Ceramics by Spark Plasma Sintering

Hyun Cheol Shin\*, Won-Seung Cho<sup>†</sup>, Seung-Yong Shin\*\* and Jun-Gyu Kim\*\*\*

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Korea Institute of Construction Technology, Ilsan 411-712, Korea

\*\*Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

\*\*\*Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received December 11, 2002; Accepted December 21, 2002)

### 초 록

고강도의 다공성 알루미나 세라믹을 제조하기 위하여, 기공 전구체로서 흑연을 첨가한 후, 방전 플라즈마 소결시의 제조조건을 체계적으로 조사하였다. 제조한 다공성 알루미나에 대하여, 기공률과 기공분포 및 압축강도 등을 조사하였다. 알루미나에 흑연을 10~50 vol%까지 첨가하여 방전 플라즈마 소결법으로 1차 소결체를 제조한 후, 공기 중 흑연을 열분해시켜 최종적으로 다공성 알루미나를 제조하였다. 그 결과, 소결온도 1000°C, 유지시간 3 min, 압력 30 MPa, 승온 속도 80°C/min, 펄스방법 12:2의 조건에서 높은 기공률의 다공성 소결체를 얻을 수 있었다. 일례로, 10~30 vol%의 흑연을 첨가하여 제조한 다공성 알루미나의 경우, 약 50~57%의 높은 기공률을 나타내었다. 또한, 흑연의 함량이 증가함에 따라 개기공률은 지속적으로 증가하였다. 이러한 기공특성과 흑연함량의 상호관계는 클러스터의 수와 크기에 의존하는 퍼콜레이션 모델에 의해 설명될 수 있다. 한편, 10~30 vol%의 흑연을 첨가하여 제조한 다공성 알루미나의 경우, 55~200 MPa의 높은 강도값을 나타내었다. 이와 같은 강도의 향상은 펄스전원에 의한 분말 입자간 방전 및 자기발열작용의 영향으로 생각된다.

### ABSTRACT

In order to develop the porous alumina ceramics with high strength, the pore characteristics and compressive strength were investigated in terms of relation to the conditions of spark-plasma sintering and the contents of graphite as a pore precursor. Porous alumina bodies were successfully prepared by spark-plasma sintering and burning out graphite in air. High porous bodies were fabricated by sintering at 1000°C for 3 min under a pressure of 30 MPa, heating rate of 80°C/min and on-off pulse type of 12:2. For example, alumina bodies prepared by the addition of 10~30 vol% graphite showed high porosity of 50~57%. Also, the open porosity increased with graphite content. The relationship between pore characteristics and graphite contents could be explained by percolation model depending on cluster number and size. Porous alumina bodies prepared by the addition of 10~30 vol% graphite showed the high compressive strength of 55~200 MPa. This great improvement in strength was considered to be mainly due to the spark-plasma discharges and the self-heating action between particles.

**Key words :** Porous ceramics, Alumina, Spark plasma sintering, Porosity

### 1. 서 론

다공성 세라믹(Porous Ceramics)은 필터류에서부터 저 유전율 기관, 캐패시터의 응용에 이르기까지 어느 정도 기공이 제어된 구조의 조합체를 말한다.<sup>1,2)</sup> 이것은 내열성, 내화학성 및 기계적 내구성이 우수한 재료로서, 종래에 널리

Corresponding author : Won-Seung Cho  
E-mail : wscho@inha.ac.kr  
Tel : +82-32-860-7528 Fax : +82-32-874-3382

사용되어 온 유기질 또는 고분자 다공성 재료로서는 감당하기 어려운 가혹한 환경에서도 사용될 수 있는 장점들을 갖고 있어서 그 응용분야가 더욱 확대되고 있다.

다공성 세라믹 중에서도 알루미늄이나 가격이 저렴하고 경도가 높고 내열성, 내 화학성 등이 우수하므로 구조용 세라믹으로 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 다공성 재료로도 개발되어, 가스분리, 고체분리, 제균 제진용 필터, 촉매 담체, 미생물 고정화용 담체 등의 환경 및 바이오 관련분야에도 널리 이용되고 있다.<sup>3-6)</sup>

일반적으로 다공성 세라믹 재료에서는 기공의 크기와 분포 및 체적분율 등의 미세구조를 제어함으로써 그 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 잘 알려진 바와 같이, 기공의 크기와 기공률이 증가할수록 기계적 강도는 감소한다.<sup>7)</sup> 다공성 알루미늄이 고온, 고압 등의 가혹한 환경에서의 담체 등으로 응용되기 위해서는 높은 기공률과 동시에 우수한 파괴강도를 겸비하는 것이 요구된다.

이를 위하여 최근 개발단계에 있는 새로운 소결 방법인 방전 플라즈마 소결법(SPS, Spark Plasma Sintering)<sup>8)</sup>이 그 가능성을 보여주고 있다. 이는 직류펄스 상의 전기 에너지를 인가하여 분말 입자간 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온의 플라즈마 에너지와 자체 저항발열 에너지, 가압에 의한 기계적 에너지를 동시에 이용하며, 입자 사이에서 발생한 방전플라즈마는 입자 표면을 청정화하거나 활성화시키고, 전기장에 의한 확산 작용으로 소결을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 저온 단시간 소결을 특징으로 하는 방전 플라즈마 소결법을 이용하면, 분말 입자간에 강고한 neck이 형성되어 기공률 대비 강도의 특성이 비약적으로 향상될 것으로 기대되고 있으나, 이에 대한 체계적인 연구가 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 이 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 다공성 알루미늄을 제조하고자 하였다. 즉, 알루미늄에 기공 형성을 위한 물질로 흑연을 첨가한 후, 방전 플라즈마 소결시의 제조조건을 체계적으로 조사하였다. 최적의 소결 조건에서 제조한 다공성 알루미늄에 대하여, 기공의 체적 분율과 분포 및 압축강도 등을 조사하여, 기공률 대비 강도 특성을 크게 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료분말 및 시편 제조

출발원료는 고순도  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.33  $\mu$ m, 99.99%, AKP-30, Sumitomo chemical Co. 일본)를 사용하였다. 기공특성을 조절하기 위한 기공전구체 물질은 판상 형태의 흑연(평균 입경 4  $\mu$ m, 순도 99.5%, GRADE 9913, Branwell Co. 영국)을 선택하였다.

혼합분말의 제조에 있어서는, 우선 알루미늄과 흑연 분말을 혼합하여 볼밀(350 ml)에서 12시간 동안 알루미늄 불

(직경 10 mm, 250개)을 사용하여 에틸 알콜 중에서 습식 밀링하였다. 습식 밀링 후 분말의 건조에 있어서는 알루미늄과 흑연과의 비중차(알루미늄의 이론밀도; 3.97 g/cm<sup>3</sup>, 흑연의 이론밀도; 2.3 g/cm<sup>3</sup>)로 인한 중력 편석을 방지하기 위해, 알콜을 함유하는 혼합분말을 핫 플레이트와 교반기를 사용하여 균일하게 혼합·건조한 후 최종 건조로에서 80°C, 3 h 건조하였다. 건조 분말은 16 메쉬(MESH)의 체에서 체질 하여 1 mm 이하의 조립분말을 얻었다. 알루미늄과 알루미늄에 흑연 입자를 0~50 vol% 첨가한 조성의 시편을 제조하였다. Table 1에는 시편의 조성 및 기호를 나타내었다.

SPS법에 의한 소결체의 제조에 있어서는, 고 강도의 흑연 몰드에 혼합 분말을 충전시킨 후, 정확한 온도측정을 위해 몰드 내벽에서부터 2 mm 떨어진 곳까지 구멍(직경: 2 mm)을 뚫어 R-type의 열전대를 삽입하였다. 그리고, 전극으로 작용하는 상하 편치를 통해 on-off DC pulse를 인가시켜 진공 중에서 가압·소결하여 disk형태(직경 25 mm, 높이 14 mm)의 시편을 제조하였다. 최적의 SPS 소결 조건을 확립하기 위해, pulse type, 압력, 승온속도, 온도 등의 실험변수를 변화시켜가며 실험하였는데, 이때, 유지시간은 3분으로 고정하였다. Table 2에 각 조건을 나타내었다. pulse type에 대해서는 12:2와 1:1의 조건에서 실험을 행하였는데, 전자의 pulse 조건은 기존의 금속재료에 관한 연구결과에 의하면 양호한 조건으로서 보고 되어있으며,<sup>9)</sup> 후자의 pulse 조건은 가장 가혹한 실험조건으로 12:2의 pulse 조건과 비교하기 위해 선정하였다.

마지막으로 각종 조건하에서 제조한 흑연이 첨가된 소결체를 공기중 가열(승온속도; 5°C/min, 온도 및 시간; 850°C, 5 h)하여 기공전구체인 흑연이 제거된 다공성 시편을 얻었다.

Table 1. Composition and Symbol of Specimens

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%)	Graphite (vol%)	Symbol of specimens
100	0	A
90	10	AG1
80	20	AG2
70	30	AG3
60	40	AG4
50	50	AG5

Table 2. Conditions of Spark-plasma Sintering

Factor	Condition
Pulse Type (On/Off)	12:2, 1:1
Pressure (MPa)	30, 50, 70
Heating Rate (°C/min)	80, 160, 240
Temperature (°C)	900, 1000, 1100
Holding Time (min)	3

2.2. 물성 측정 및 미세조직 관찰

각 시편의 상대밀도(D)는 각 시편을 파라핀 내에서 기포가 발생하지 않을 때까지 가열하여 파라핀을 함침시킨 후 수중 무게를 측정하여 다음 식에 의해 부피 밀도를 측정하고, 부피밀도와 이론밀도의 비로써 상대밀도를 계산하였다. 단, 이론밀도는 원료분말의 조성과 성분원소의 밀도로부터 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 계산하였다.

각 시편의 압축강도는 고온 압축시험기 (대경정밀(주), 1 ton)를 이용하여 KSL 1601의 압축강도 시험 방법<sup>10)</sup>에 따라 실온에서 측정하였다. 시험편은 정밀 컷터로 절삭하여 사각시편(5×5×12.5±0.1 mm)으로 하였다. 단, 사각시편의 채취는 판상형태의 흑연이 성형 및 소결시의 가압 방향에 수직으로 배향되는 경향을 고려하여, 사각시편의 장축이 원형시편의 높이 방향과 평행한 방향에서 행하였다.

각 시편의 기공 분포는 Hg porosimeter(pore-sizer 9320, Micromeritics)를 이용하여 측정하였다. 겉보기 기공률은 최고의 압력에서 전체 침투 부피로부터 계산하였고, 기공분포, 즉, 압입된 수은의 부피(mL/g)와 기공크기(μm)와의 관계를 측정하였다.

기공 전구체인 흑연의 열분해 온도를 조사하기 위하여 소결체를 파쇄한 분말(약 20 mg)을 120°C에서 건조시킨 후 열분석(DTA-TG, TA Instrument SDT 2960)을 행하였다. 열분석은 백금도가나에 분말을 장입하고, 상온~1000°C의 온도구간에서 승온속도를 5°C/min로 하여 공기중에서 행하였다. 또한, 흑연분말과 알루미나의 반응에 의한 새로운 상 생성 여부와 열분해 후 흑연의 잔존 여부를 알아보기 위해 XRD 분석(PW-3020, Phillips사)을 하였다. 가속전압 및 전류는 40 kV, 40 mA로, 주사속도는 6°C/min, 주사범위(2θ)는 20~80°의 조건에서 측정하였다. 시편의 표면은 SEM(Hitachi; X-4200)으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공 전구체인 흑연의 열분해 조건

기공전구체인 흑연의 열분해 온도 결정하기 위하여, 30 vol%의 흑연을 함유하는 알루미나 소결체(AG3)를 파쇄하여 제조한 분말에 대하여 열분석을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. DTA 곡선의 경우 약 100°C에서 나타난 흡열 피크는 흡착수 탈리에 의한 것이며 200~600°C 온도 범위에서 나타난 넓은 흡열피크와 미세한 중량감소는 흑연 분말내에 존재하는 휘발분의 지속적인 열분해에 의한 것으로 생각된다. 발열피크는 약 640°C 이상에서 관찰되기 시작되어 830°C 부근에서 큰 발열 피크가 관찰되는데, 이는 기공 형성을 위해 첨가한 흑연이 산화되어 CO, CO<sub>2</sub>로 분해되는 데에 기인한 것으로 생각된다.

또한, 흑연분말과 알루미나의 반응에 의한 새로운 상 생성 여부와 열분해 후 흑연의 잔존 여부를 알아보기 위

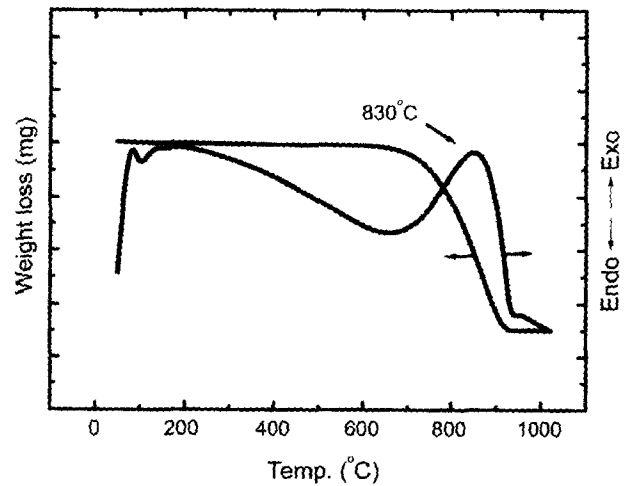


Fig. 1. DTA-TGA curves for alumina containing 30 vol% graphite particles acting as a pore precursor (in air).

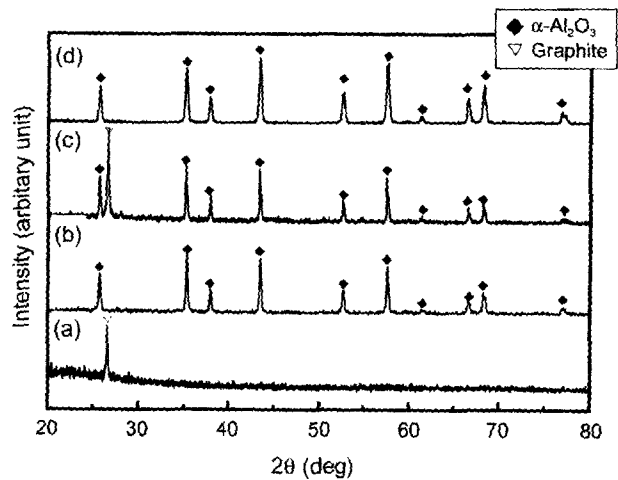


Fig. 2. XRD patterns for starting powders and sintered specimens prepared by SPS (heating rate 80°C/min, pulse type 12 : 2, holding time 3 min) (a) graphite powder, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, (c) as-sintered AG1 specimen and (d) after heat treatment of AG1 specimen at 850°C for 5 h in air.

해 행한 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에는 원료분말의 분석결과(a, b)와 흑연을 10 vol% 포함하는 AG1 소결시편(c), 850°C에서 5시간 동안 공기중에서 열분해 처리한 후의 AG1 시편(d)의 분석결과를 함께 나타내었다. 참고로, 흑연 첨가량이 높은 소결체들에 대해서도 분석하였으나, AG1 시편의 분석결과와 동일하였으므로 생략하였다. 그림에 보는 바와 같이, 흑연/알루미나간 반응에 의한 새로운 상의 형성은 관찰되지 않았다. 그리고, 열분해 처리후 소결체에서 흑연 회절피크는 관찰되지 않았다. 따라서, 흑연이 모두 열분해 되었음을 알 수 있으며, 이는 SEM 관찰결과로부터도 확인하였다.

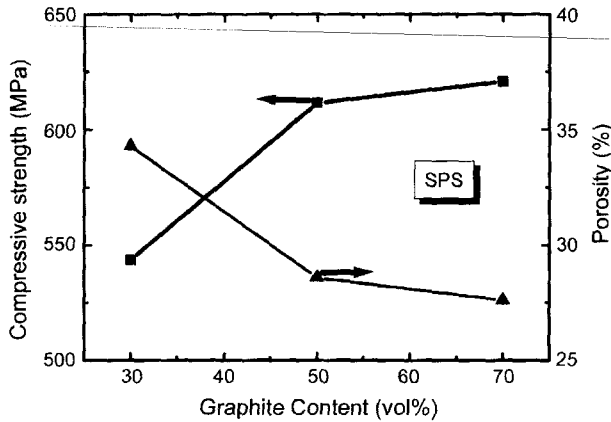


Fig. 3. Effects of pressure on porosity and compressive strength for a specimen (SPS conditions : 1000°C, 30 MPa, heating rate 80°C/min, pulse type 12 : 2, holding time 3 min).

3.2. 기공률과 압축강도에 미치는 SPS소결 조건 및 흑연 첨가의 영향

Fig. 3에 압력을 각각 30, 50, 70 MPa로 변화시켰을 때 단일 알루미늄 소결체(시편 A)의 기공률 및 압축강도를 측정 한 결과를 나타내었다. 인가압력을 30 MPa에서 50 MPa로 변화시켰을 경우 기공률은 12%의 비교적 큰 감소를 나타냈으며, 압축강도값은 약 100 MPa 증가하였다. 또한, 인가 압력을 70 MPa로 증가시켜 보았으나, 별다른 변화가 없었다. 따라서, 다공성 알루미늄 제조시 기공률이 상대적으로 높은 30 MPa를 인가 압력으로 선택하였다. Fig. 4에 초기 승온속도를 80, 160, 240°C/min으로 변화시켰을 때 다공성 알루미늄의 기공률 및 압축강도를 측정 한 결과를 나타내었다. 이때, 각 시편 A, AG1, AG3, AG5은 850°C에서 5시간 동안 공기중에서 열분해 처리하여 흑연을 제거한 후, 기공률과 압축강도를 측정하였다. SPS에서 초기 승온속도는 소결시 초기단계에서 입자간의 플라즈마 방전 효과를 극대화하고 알루미늄 입자표면의 불순물을 효과적으로 제거하며 동일 기공률에서의 강도가 증진 될 것이라 생각되었다. 그러나, 초기 승온 속도를 80°C/min에서 160°C/min로 증가하였을 경우 기공률은 3-5% 정도 낮아지는데 비하여 압축강도값은 큰 차이가 없었다. 이는 기공률 대비 강도면에서 초기 승온속도를 80°C/min로 하였을 경우가 더 우수하다는 것을 의미한다. 또한, 승온속도를 240°C/min로 증가하였을 경우, 기공률과 압축강도값은 거의 일정하였다. 이상의 결과로 판단할 때 기공률 대비 강도특성은 승온속도를 80°C/min으로 하였을 경우가 가장 우수하였다.

또한, 시료에 인가하는 on-off 펄스형 직류의 인가 방법에 의한 분말표면의 활성화 효과 이외에도 입자간의 on time에 의한 플라즈마 방전가열, off time에 의한 냉각과정을 인위적으로 적절히 조합함으로써 소결 특성을 향상

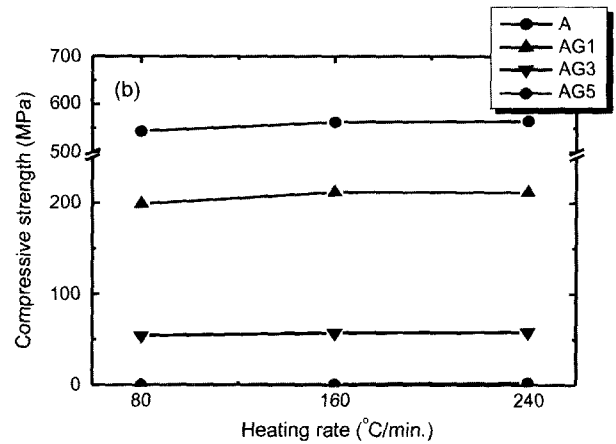
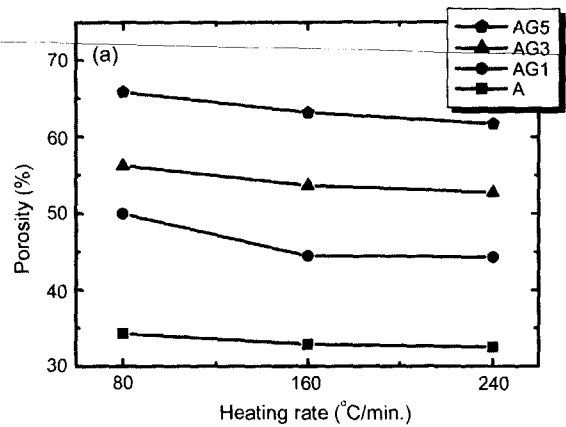


Fig. 4. Effects of heating rate on (a) porosity and (b) compressive strength for various specimens (SPS conditions : 1000°C, 30 MPa, pulse type 12 : 2, holding time 3 min).

시키고, 다공성 알루미늄의 물리적인 성질을 향상시킬 수 있으리라 생각되었다. 따라서, Fig. 5에는 흑연함량이 각기 다른 시편에 대하여 펄스 방법을 각각 12:2와 1:1로 변화시켰을 때 다공성 알루미늄의 기공률 및 압축강도를 측정 한 결과를 나타내었다. 이때, 각 시편은 850°C에서 5시간 동안 공기중에서 열분해 처리하였다. 참고로, 두 경우 모두 흑연의 함량이 증가함에 따라 기공률은 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 펄스 방법을 1:1로 한 경우에 비하여 12:2의 경우가 기공률이 전반적으로 약간 높게 측정되었다. 그러나, 압축 강도값은 12:2와 1:1의 경우 모두 거의 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다. 따라서, 다공성 알루미늄 제조시 펄스 인가방법은 12:2가 더 유리함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 실험에서 SPS법으로 다공성 알루미늄을 제조할 경우, 인가 압력은 30 MPa, 초기 승온속도는 80°C/min, 그리고 펄스 인가방법은 12:2로 고정하였으며, 이후의 실험에서는 기공전구체인 흑연의 첨가량 및 소결 온도 등을 변화시켰다.

SPS 소결 온도를 900, 1000, 1100°C로 변화시켜, 각 소

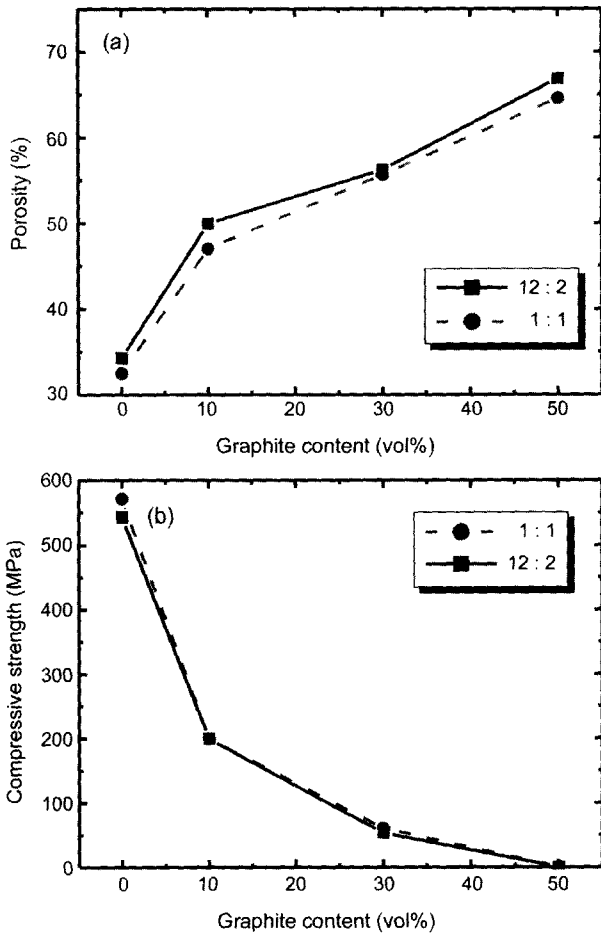


Fig. 5. Effects of pulse type on (a) porosity and (b) compressive strength for various specimens (SPS conditions : 1000°C, 30 MPa, heating rate 80°C/min, pulse type 12 : 2, holding time 3 min).

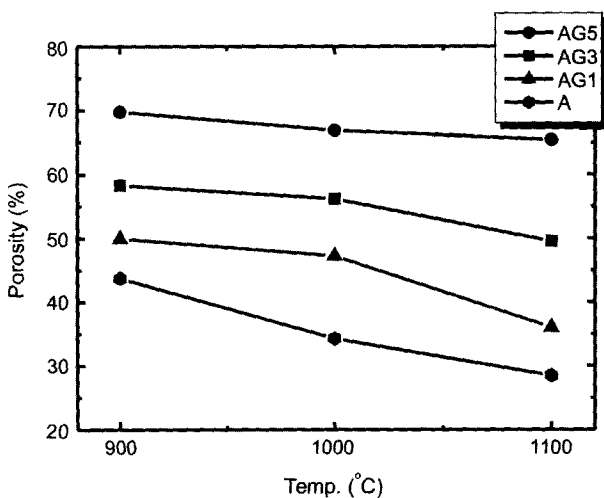


Fig. 6. Variation of porosity as a function of sintering temperature and graphite content (SPS conditions : 1000°C, 30 MPa, heating rate 80°C/min, pulse type 12 : 2, holding time 3 min).

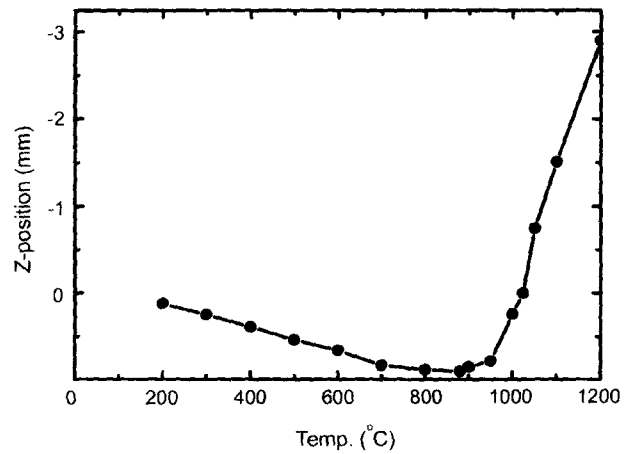
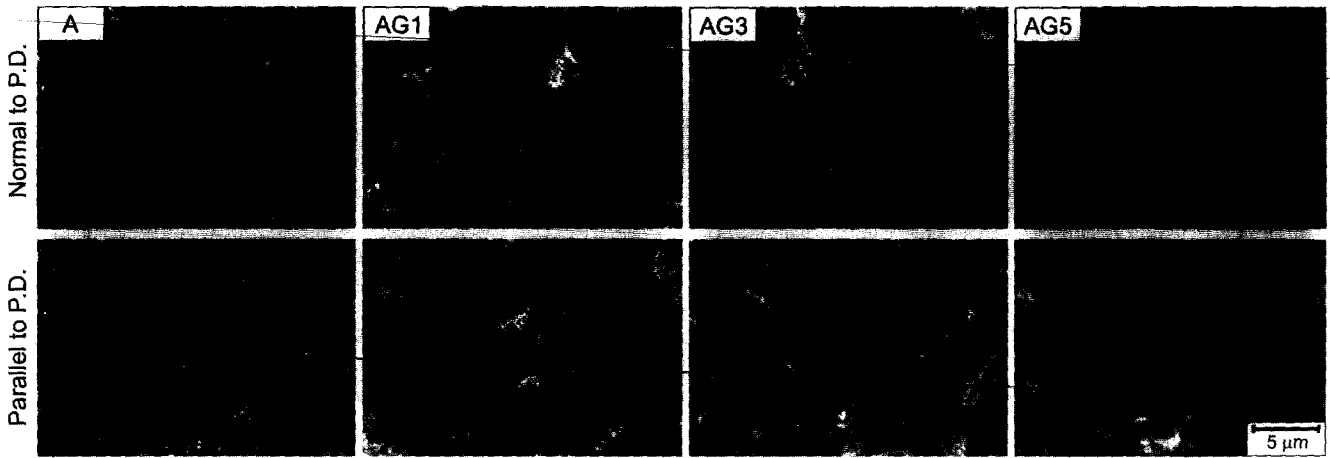


Fig. 7. Z-position variation of the AG1 specimen during the SPS process (SPS conditions : 1000°C, 30 MPa, heating rate 80°C/min, pulse type 12 : 2, holding time 3 min).

결 온도마다 A, AG1, AG3, AG5 시편을 제조한 후, 각 시편을 850°C 5h 동안 공기중 열 분해하여 최종적으로 다공성 알루미늄을 제조하였다. 이와 같이 제조한 시편들에 대하여 기공률을 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 기공률은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 개 기공률의 경우에서도 마찬가지로 동일한 경향을 관찰할 수 있었다. 소결온도의 증가에 따른 알루미늄 매트릭스의 치밀화는 당연한 결과라고 생각된다. 이러한 소결 거동에 대해 좀더 알아보기 위하여 SPS 소결 공정에서 소결 온도에 따른 소결체 높이방향(z-position)의 선 수축률을 AG1시편에 대하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기의 미소한 팽창은 전극으로 작용하는 카본 펀치가 가열됨에 따라 팽창이 일어나는 것으로 생각되어지며, 약 900°C에서부터 선 수축이 시작되어 1200°C 이상의 영역까지 지속적으로 선 수축량이 증가되고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 900°C에서부터 소결이 시작되고 있음을 의미한다. 또한, 1000°C 부근에서부터 선 수축률이 크게 증가하고 있는데 이는 1000°C 부근의 온도에서부터 알루미늄 분말입자 접촉면에서의 소결이 빠르게 진행되고 있음을 의미한다. 참고로 AG1조성으로 제조된 다공성 알루미늄의 소결 온도 변화에 따른 기공분포를 수는 porosimeter를 사용하여 조사한 결과, SPS 소결 온도가 높아짐에 따라 압입된 수은의 적분 면적, 즉, 기공률이 감소되는 것을 확인하였다. 측정된 기공분포는 주로 약 0.05~0.09 μm의 sub-micron 크기를 갖는 기공분포를 나타내었다.

다음으로, 흑연 함량에 따른 기공률과 기공분포를 조사하기 위해 SPS법으로 A, AG1, AG3, AG5의 조성을 갖는 다공성 알루미늄을 제조하였다. 소결 온도는 Fig. 7에서 조사한 바와 같이 소결이 빠르게 시작되는 온도인 1000°C에서 소결하였으며, 기타 열분해 및 소결 조건은 앞에서



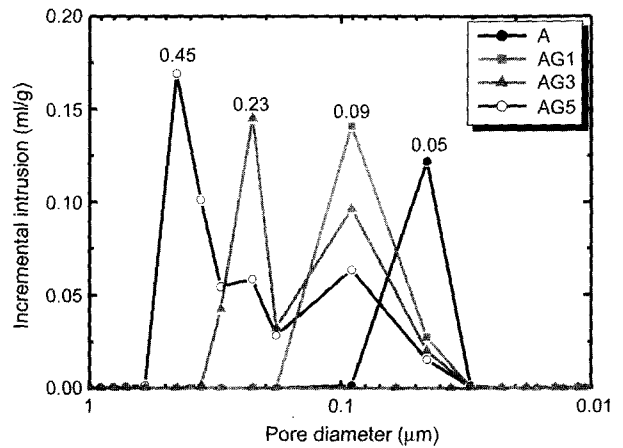
**Fig. 8.** SEM photographs of fractured surfaces for porous alumina specimens after decomposition of graphite at 850°C for 5 h. The P.D. in figure denotes pressing direction during spark-plasma sintering.

의 실험과 동일한 조건으로 행하였다.

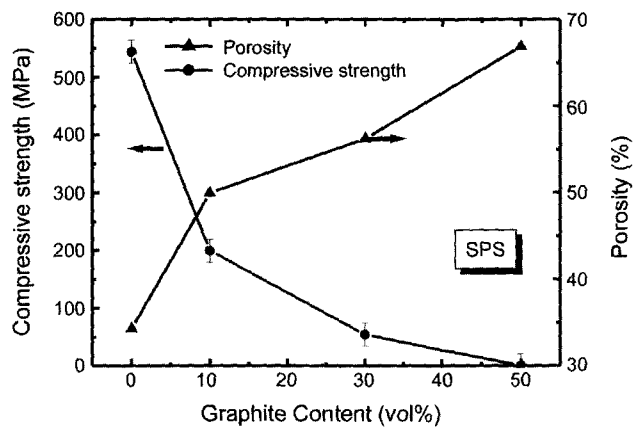
흑연의 첨가량이 증가함에 따른 조직의 치밀화 경향을 알아보기 위하여 SPS법으로 제조된 다공성 알루미나 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 8에 나타내었다. 4가지 조성(A, AG1, AG3, AG5) 모두에서 입자성장은 관찰되지 않았다. 그리고, 흑연의 열분해로 인해 발생한 기공이 균일하게 분포되어 있으며, 흑연의 첨가량이 증가할수록 단위 면적당 기공의 수가 점차 증가되는 것을 관찰할 수가 있다. 이와 같은 기공률의 증가는 흑연이 850°C 정도에서 열분해되기 때문에 흑연이 열분해한 자리에 기공이 형성되어 그 첨가량이 많을수록 기공률이 증가되는 것으로 생각된다. 한편, 흑연이 판상 구조이므로 가압 방향과 가압 방향에 수직인 면에서 기공형태 및 분포가 이방성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 9는 흑연함량에 따른 기공 분포 변화이다. 흑연 함량이 증가함에 따라 기공의 크기가 증가함을 알 수 있다. 또한, 흑연 함량이 증가되더라도 그 전 단계에서 나타나는 기공들은 그대로 존재하고 있으며, 단지, 기공 분포 피크의 상대적 비율만이 줄어들고 있음을 알 수 있다. A시편 내에 존재하는 0.05 μm 크기의 기공은 전체 조성에서 모두 관찰되고 있는데, 이는 알루미나 골격 내에 존재하는 기공으로 생각되어지며, 이후, 흑연이 첨가량이 증가함에 따라 관찰되는 0.09, 0.23, 0.45 μm의 비교적 조대한 크기의 기공은 기공전구체인 흑연의 첨가량이 증가함에 따라 기공전구체인 흑연 분말간의 접촉점의 증가에 따른 퍼콜레이션 클러스터(percolation cluster)의 수와 크기가 커짐으로 인해 기공 전구체간의 연결도(connectivity)가 높아지는 것으로 생각된다. AG1, AG3, AG5 시편에서는 0.09~0.45 μm의 크기를 갖는 기공들이 전체 기공 분포의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

다공성 알루미나의 기공률 대비 강도 특성을 고찰하기



**Fig. 9.** Effects of graphite content on the distribution of pore size. The sintered bodies were prepared by spark-plasma sintering at 1000°C for 3 min and then decomposed the graphite by heating at 850°C for 5 h in air.



**Fig. 10.** Changes of porosity and compressive strength of sintered bodies with graphite content.

위하여, 각 시편에 대해 기공률과 압축강도를 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. A시편은 기공률 34.29%에서 약 543.5 MPa의 높은 강도값을 나타내었고, AG1시편의 경우 기공률이 약 50%에서 200 MPa, 그리고 AG3의 경우 약 57%의 기공률에서 약 55 MPa의 높은 값을 나타내었다. AG5의 경우는 강도가 매우 낮아 압축강도용 시편 제조 과정에서 균열이 발생하는 등의 문제로 측정이 곤란하였으며, 5개의 시편 중 측정된 2개의 값을 평균하여 67% 기공률에서 0.44 MPa의 강도 값을 얻었다. 위의 결과에서 주목할 점은 판상의 흑연을 10~30 vol% 첨가한 알루미늄 분말을 1000°C의 저온에서 3 min의 단시간 동안 소결을 하여 약 50~57%의 기공률에서 200~55 MPa 정도의 강도값을 나타낸 점이다. 기존 시제품으로 사용되어지는 다공성 세라믹의 경우 대개 1300~1500°C의 고온에서 2시간정도 소결하여 약 55%의 기공률에서 10~50 MPa를 나타내는 것과 비교하였을 때 이는 매우 우수한 결과임을 알 수 있다. 이러한 강도 증가는 SPS 소결시 입자 사이의 방전 효과와 자기 발열작용으로 인해 강고한 알루미늄 골격이 형성되었기 때문으로 생각된다. 이상의 결과로부터, 높은 기공률과 높은 강도를 겸비하는 다공성 알루미늄을 제조할 때 SPS 소결이 아주 효과적인 방법임을 알 수 있었다. 참고로, 본 실험의 경우 판상의 흑연이 첨가되었으나, 기존 연구된 바에 의하면 구형의 기공형태를 갖는 다공체가 판상의 기공형태를 갖는 다공체에 비해 기공률도 높고, 약 2배 정도의 강도 증진 효과가 있다<sup>11)</sup>고 보고되어 있는 바, 향후 구형의 기공전구체를 사용한다면 기공률 대비 강도특성을 좀 더 향상시킬 수 있을 것이라 사료된다.

#### 4. 결 론

방전 플라즈마 소결법을 이용한 다공성 알루미늄 제조 시 최적조건을 조사하였으며, 최적조건하에서 제조한 다공성 알루미늄의 기공률 대비 강도 특성 및 기공 구조에 미치는 영향에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 방전 플라즈마 소결법으로 다공성 알루미늄 제조시 인가압력 30 MPa, 초기승온속도 80°C/min, 펄스인가방법 12:2 그리고, 소결 온도를 1000°C로 하였을 경우 기공률 대비 강도특성이 가장 우수하였다.
2. 다공성 알루미늄 시편의 경우 소결온도가 증가함에 따라 sub-micron 크기의 기공률은 감소하였으며, 흑연의 함량이 증가함에 따라 sub-micron 영역에서의 개기공량은 지속적으로 증가하였다. 이는 기공전구체의 퍼콜레이션 클러스터(percolation cluster)의 수와 크기가 커짐으로 인

해 기공 전구체간의 연결도가 높아지는 것으로 생각된다.

3. 알루미늄에 흑연을 10~30 vol% 첨가하여 30 MPa, 80°C/min, 12:2, 1000°C, 3 min의 저온 단시간의 방전 플라즈마 소결 조건하에서 제조한 다공성 알루미늄 세라믹은 50~60% 기공률에서 200~55 MPa 정도의 우수한 압축 강도값을 나타내었다. 이는 방전 플라즈마 소결시 입자 사이의 방전 효과와 자기발열작용에 기인하여 강고한 골격의 형성에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-99-005-E00034).

#### REFERENCES

1. K. Kata and Y. Shimada, "Low Dielectric Constant Glass-ceramic Composite with Controlled Isolated Porosity," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [4] 570-76 (1992).
2. J. H. Park, M. I. Hwang, D. H. Kim, H. U. Choi and Y. N. Kim, "The Fabrication and Characteristics of Porous Alumina Ceramics by Pressureless Powder Packing Forming Method : I. Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [6] 662-70 (1999).
3. J. S. Woyansky and C. E. Scott, "Processing of Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** [11] 1674-82 (1992).
4. J. F. Zievers and P. Eggerstedt, "Porous Ceramics for Gas Filtration," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [1] 108-11 (1991).
5. Y. Seki, S. Kose, T. Kodama, M. Kadota, T. Ogura, D. Tanimoto and I. Matsubara, "Production Method of Porous Silica Compacts Containing Submicron Pores," *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **96** [9] 920-24 (1988).
6. B. E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** [3] 286-88 (1975).
7. K. Ishizaki, *Porous Materials*, pp.218-20 Kluwer Academic Publishers, London, 1982.
8. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76** [10] 61-5 (1997).
9. S. H. Shim, K. H. Kim and K. B. Shim, "Characteristics of Grain Orientation and Grain Boundaries of the ZrB<sub>2</sub>-ZrC Composite Densified by Spark Plasma Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [10] 914-20 (2001).
10. J. H. Sun, "Study on Fabrication and Properties of Diamond Sintered Joint by Spark Plasma Sintering," Master Thesis, Chungbuk University, Chungbuk, 2001.
11. KSL 1601, "Testing Method for Compressive Strength of Fine Ceramics," Korea Standards Association, 1991.
12. P. K. Chang and J. B. Im, "Microstructural Effects Influencing the Thermal Conductivity of High-temperature Insulation Firebricks," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [6] 729-34 (1990).