

열가소성 고분자를 이용한 다공질 알루미나의 제조

이상진 · 김해두[†]

한국기계연구원 세라믹재료그룹
(2004년 5월 17일 접수; 2004년 6월 8일 승인)

Fabrication of Porous Al₂O₃ Ceramics Using Thermoplastic Polymer

Sang-Jin Lee and Hai-Doo Kim[†]

Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Gyeongnam 641-010, Korea
(Received May 17, 2004; Accepted June 8, 2004)

초 록

기공크기와 형태를 제어하여 열전도도 이방성을 나타내기 위해 판상의 기공이 배향된 다공질 알루미나 소결체의 제조 방법을 연구하였다. 속이 가스로 차있는 열가소성 고분자 microsphere를 알루미나 분말과 혼합한 후 일축 가압 열변형 방법을 이용하여 15 MPa의 압력으로 가압한 상태에서 200°C까지 승온하여 microsphere를 판상으로 변형시킨 후, 1,000°C에서 1시간동안 소결하였다. Microsphere의 함량이 10 wt%인 경우 45.3%의 기공율을 나타내었으며, 44 MPa의 꺾임강도 값을 나타내었다. 미세구조를 살펴본 결과 판상기공이 압축방향과 수직방향으로 배향되었으며, 열전도도를 측정한 결과 압축방향으로 3.803 W/mK, 측면방향으로는 7.818 W/mK로서 두 값의 비는 2 이상이었다.

ABSTRACT

Porous alumina ceramics with aligned plate-shaped pores were fabricated by using thermoplastic microsphere in order to show the anisotropy in thermal conductivity. The mixed powder of alumina and microsphere was pressed under 15 MPa till 200°C to deform polymer into platelet-shape and sintered at 1,000°C for 1 h. The sintered specimen with 10 wt% microsphere has 45.3% porosity and the bending strength of 44 MPa. The microstructural investigation confirmed the pore structure of platelet-shape, the thermal conductivities for vertical and parallel directions are 3.803 W/mK and 7.818 W/mK, respectively, the ratio between two directions exceeds 2.

Key words : Porous alumina, Plate-shaped pore, Anisotropy in thermal conductivity, Microsphere

1. 서 론

다공성 알루미나는 내열성, 내약품성, 상온 및 고온강도 특성, 경량성, 저밀도 특성, 열충격 저항성 등의 우수한 특성을 가지므로 CO₂ 가스 분리막, 생활 폐수 및 하수정화용 분리막, 촉매담체, 흡음재, 경량건축재, 단열재 등 광범위한 산업분야에 널리 응용되고 있다.^{1,2)}

일반적으로 다공성 세라믹의 제조법은 소결법, 졸겔법, 기공전구체법, 발포법, 고분자 스폰지법 등이 알려져 있다.²⁻⁶⁾ 입자 충전법은 일반적으로 기공크기가 약 0.1~600 μm이고 기공률이 약 40% 이하인 특성을 이용하여, 촉매담체, 가스 센서 등의 용도로 사용되며,³⁾ 고분자 스폰지법은 주로 망목구조(reticulated structure)형태의 세라믹을 제조하는 방법으로서, 원료분말을 슬러리화하고 슬

러리 내에 고분자 스폰지를 함침하여 건조한 후 탈지, 소성하여 제조한다. 발포법은 미립의 세라믹 원료분말과 분산제, 결합제, 경화제, 거품안정제 등이 포함된 수계 세라믹 슬러리 내에 발포제를 혼합 후 형틀 내에 주입하고, 일정한 조건을 유지하여 발포시킨 후 건조하여 소성하는 과정을 거쳐서 열린 기공 또는 닫힌 기공이 존재하도록 소결체를 제조한다.

기공전구체법은 크기와 밀도차가 큰 기공 전구체를 세라믹 분말과 동시에 분산하여 주로 주입 성형이나 테입 성형 방법과 같이 세라믹스와 기공전구체의 혼합 슬러리를 이용하는 방법으로서 세라믹 지지상 내부에 인공적으로 기공을 형성해 주는 방법으로 최근 많이 사용되고 있는 방법이다.^{2,3)} 이와 관련하여 Aksay 등⁷⁾은 열분해가 가능한 구형의 고분자 기공전구체를 사용하므로 다공성 세라믹스 지지상 내에 구형의 기공구조가 형성되며, 기공의 크기와 기공율, 그리고 기공분포가 기공 전구체의 종류에 따라 조절이 가능하다고 하였다.

그러나 이와 같이 세라믹 지지상과 기공전구체의 혼합

[†]Corresponding author : Hai-Doo Kim
E-mail : khd1555@kmail.kimm.re.kr
Tel : +82-55-280-3399 Fax : +82-55-280-3399

슬러리를 이용하는 방법의 경우에는 촉매담체 또는 여과재 등으로 다공성 세라믹스의 사용이 제한되며, 특히 다공성 세라믹스 전체에 걸쳐 형성된 구형의 기공 구조로 인해 동일한 열전도 특성을 나타내게 된다. 그러므로 효과적인 단열 및 열방출 특성이 요구되는 단열재 또는 내화재에 사용하기 위해서는 기공의 형상 및 기공 구조를 조절하여 열전도도 이방성을 가지는 다공성 세라믹스를 제조하여야 한다.

Francl과 Kingery⁸⁾는 실린더 형태의 기공이 배향된 알루미늄 세라믹스의 열전도도 측정결과에서 기공에 수직인 방향과 수평 방향으로 열전도도 차이가 나타나는 것을 확인하였으며, 구형 기공의 경우 그 차이가 줄어드는 것으로 나타났다.

기공구조를 일방향으로 배향시키기 위해 흑연과 같은 기공전구체를 첨가하여 태잎 성형⁹⁾에 의하여 다공성 세라믹스를 제조하는 방법이 소개되었으나 단열재 또는 내화재료에의 응용에는 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 기공크기와 형태를 제어하여 열전도도 이방성을 가지는 다공성 알루미늄 세라믹스를 제조하고자 하였다. 이를 위하여 다공성 세라믹스의 제조법 중에서 기공의 크기와 형태가 첨가하는 기공전구체에 의하여 제어될 수 있는 기공전구체법을 이용하고자 하였다. 특히 열전도도 이방성을 부여하기 위하여 기공전구체의 형태를 판상으로 배향시키고, 또한 다공질 알루미늄 소결체의 기공 함량별 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

고순도 알루미늄 분말(AKP-30, Sumitomo Co. Japan)을 세라믹스 지지상으로 사용하였으며, 기공전구체로는 밀도가 1 g/cm^3 인 고분자 microsphere(평균입경 : $30 \mu\text{m}$, Akzo Nobel, Sweden)를 사용하였다. 사용된 microsphere는 속이 빈 구형의 열가소성 고분자 물질로서 껍질은 염화비닐(vinylidene chloride)과 메틸메타아크릴(methylmethacrylate) 같은 복합고분자 물질로 이루어져 있으며, 구의 내부는 이소부탄(isobutane) 또는 이소펜탄(isopentane)과 같은 기체상이 채워져 있어 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 사이의 온도범위에서 팽창하는 특성을 가지고 있다.

밀도가 서로 다른 기공전구체와 알루미늄을 균일혼합하기 위하여, 알루미늄 지지상에 대한 기공전구체의 함량을 1 wt%, 2 wt%, 4 wt%, 그리고 10 wt% 첨가하고 에탄올을 분산매로 사용하여 12시간동안 볼밀(ball mill)하였으며, 제조된 혼합 슬러리를 rotary evaporator를 이용하여 건조한 후 체가름하여 각각의 혼합 분말을 제조하였다.

구형의 열가소성 고분자를 판상으로 변형시키고 알루미늄 지지상 내에 배향하기 위하여 Fig. 1의 성형 및 소성 스케줄과 같이 15 MPa의 압력으로 가압한 상태에서

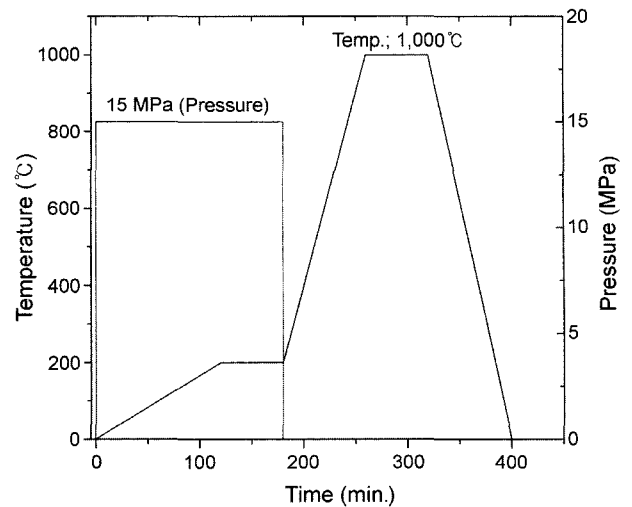


Fig. 1. Schematic diagram of the pressurizing and sintering schedules.

200°C 까지 승온하여 열가소성 고분자 microsphere를 변형시킨 후, $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 소결하여 다공성 알루미늄 세라믹을 제조하였다. 이와 같이 제조한 다공성 알루미늄 소결체의 특성을 살펴보기 위하여 각각의 소성 시편에 대하여 광학현미경 및 주사전자 현미경을 사용하여 기공의 구조를 살펴 보았으며, 부피밀도, 기공율, 3점 꺾임 강도, 그리고 열전도도를 측정하였다. 다공질 시편의 강도는 $3 \times 4 \times 30 \text{ mm}$ 의 시편에 대해 3점 곡강도를 측정하였다. 열전도도는 열전도도측정기(Thermophysical Properties Analyzer, TPA-501, Sweden)를 이용하여 hot disk법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 기공전구체의 무게함량에 따른 각각의 소결체

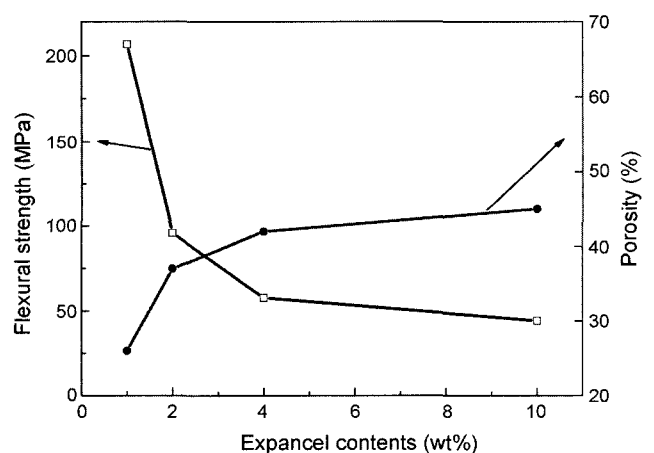


Fig. 2. Change in bending strength and porosity with the microsphere contents.

에 대하여 기공율과 꺾임 강도의 측정 결과를 나타낸 것이다. 기공전구체인 *microsphere*의 함량이 증가함에 따라 각각의 시편에 대한 기공율이 증가하였으며, 그에 따라 강도 값이 감소하였다. 이와 같은 결과는 일반적으로 알려진 바와 같이 재료의 강도는 기공율에 크게 의존하기 때문에 나타나는 결과이다.^{11,12)} 이 결과에서 *microsphere*의 함량이 10 wt%인 경우 45.3%의 기공율을 나타내었으며, 이 때 꺾임 강도는 44 MPa로서 일반적인 알루미늄 소결체의 기공율이 40%일 때의 강도 값¹³⁾인 10-20 MPa의 2배 이상의 높은 값을 나타내었다. Shigegaki 등^{14,15)}은 질화규소 세라믹에서 침상기공을 배향시켜 기공율이 30%까지 증가하여도 강도 저하가 거의 일어나지 않는 것을 보고하였으며, 이는 응력과 수직한 방향으로 배향되어 있는 침상기공이 효과적으로 응력 집중을 완화한 것에 기인된 것으로 사료된다. 본 실험에서 판상기공이 배향된 시편의 강도값이 일반적인 경우 보다 높은 이유도 상기와 같이 응력에 수직한 방향으로 배향된 판상기공이 응력 집중을 효과적으로 완화한 것에 기인한 것으로 사료된다.

재료의 열전도도(k)는 재료의 미세구조에 의하여 직접적인 영향을 받으며 특히, 다공성 알루미늄 세라믹스와 같은 전기절연성 재료의 경우에서 열전도도는 포논(phonon) 전도에 의하여 결정된다.²⁾ 일반적으로 상온에서의 포논 전도에 의한 열전달은 재료 내부의 기공, 입계, 그리고 재료의 결합에 의하여 간섭을 받게 되며 따라서 열전도도가 감소하게 된다.

Fig. 3에 *microsphere* 기공전구체의 함량에 따른 상온에서의 열전도도 결과를 나타내었다. 기공전구체의 함량이 증가함에 따라 열전도도가 감소하였으며, 특히 10 wt% 함량을 첨가한 경우 3.803 W/mK의 낮은 열전도도 값을 나타내었다. 이것은 알루미늄 기지상 내에 구형 기공을 인위적으로 형성하여 기공율에 따른 열전도도 값을 나타낸

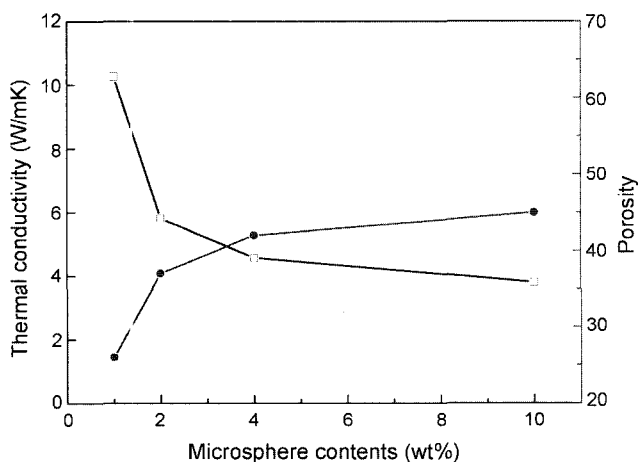


Fig. 3. Change in thermal conductivity and porosity with the microsphere contents.

결과(기공율 44-48%, 열전도도 15-20 W/mK)¹³⁾와 비교해 매우 낮은 값이었으며, 따라서 판상기공을 배향시키는 것이 열전도도를 낮추는데 큰 효과가 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 *microsphere* 함량에 따른 다공성 알루미늄의 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 1 wt% *microsphere*가 첨가된 경우 구형 혹은 타원형의 기공형상을 나

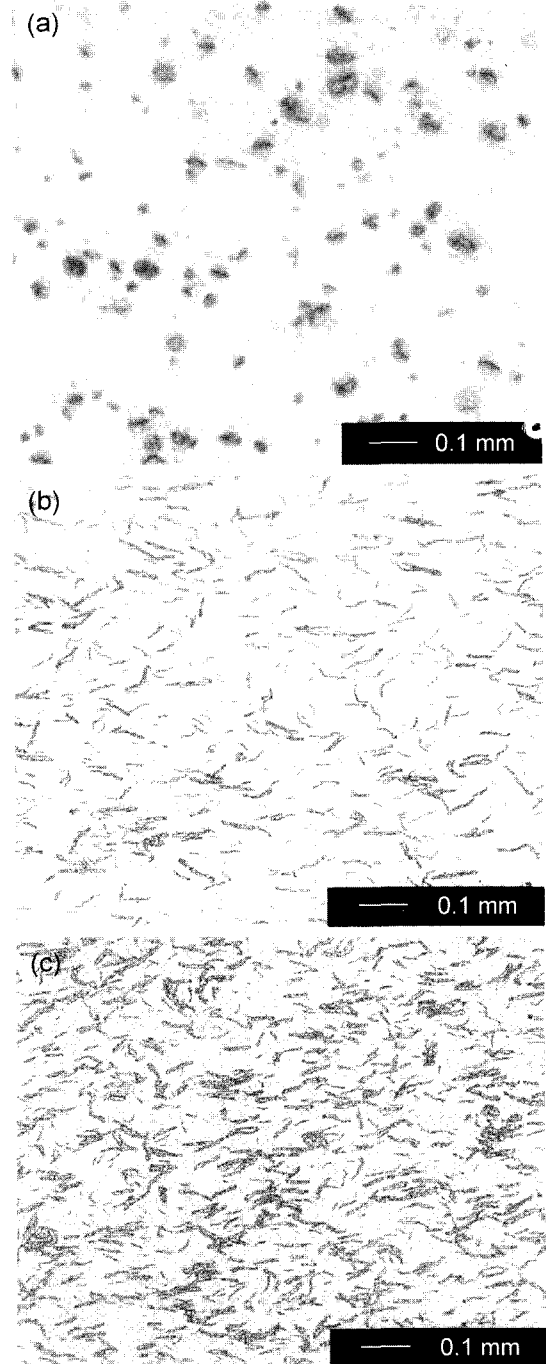
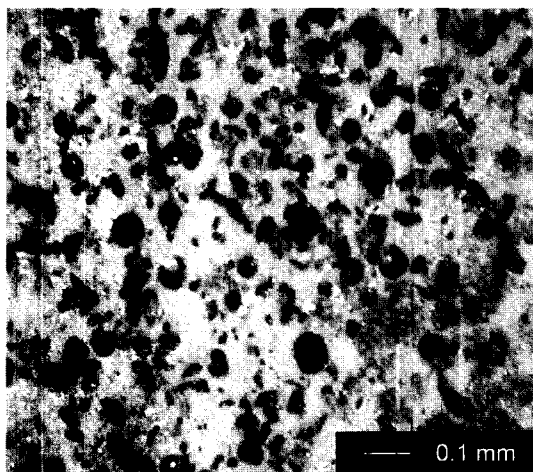


Fig. 4. Optical microscopic images of porous alumina with different content of microsphere (Magnification : $\times 100$): (a) 1 wt%, (b) 4 wt%, and (c) 10 wt%.

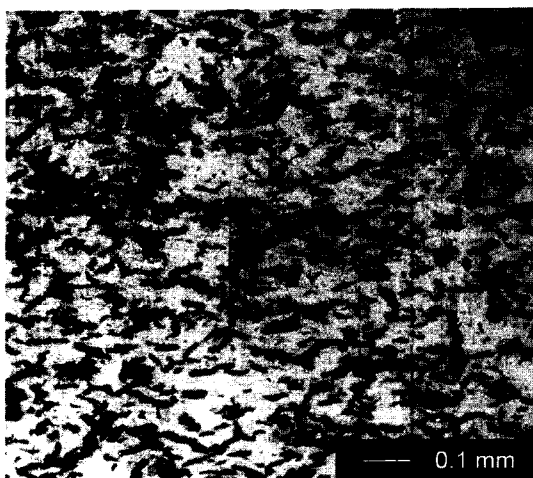
타내며 microsphere 첨가량이 증가할수록 기공형상이 판상을 나타내고, 판상기공이 배향성을 나타내며, 판상기공량이 증가함을 알 수 있다.

사용된 microsphere는 온도가 증가함에 따라 microsphere 내부 가스가 팽창하며 열가소성 표피도 동시에 팽창한다. microsphere 첨가량이 적을 경우 microsphere가 팽창하는 부피가 성형체 내부 기공 부피를 초과하지 못하며 이 경우 구형 혹은 타원형의 기공이 생성된다. Microsphere 첨가량이 증가하여 microsphere가 팽창하는 부피가 성형체 내부 기공 부피를 초과할 경우 일축 가압 상태에서 팽창된 microsphere가 압력의 수직방향으로 변형될 것이며 따라서 microsphere는 판상을 나타낼 것이다.

다공성 알루미나 세라믹스 내에 형성된 기공구조의 이방성을 확인하기 위하여 압축면과 측면의 미세구조를 비교한 결과가 Fig. 5에 나타나 있으며, 미세구조의 이방성을 잘 보여주고 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. Optical microscopic images of porous alumina with 10 wt% microsphere : (a) top view and (b) side view.

상세한 기공구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 다공성 알루미나 세라믹스의 미세구조를 관찰한 사진이 Fig. 6에 나타나 있다. 이 그림에서 기공의 구조는 판상을 나타내고 있으며, 기공의 내부에 알루미나 기지상이 차 있는 것을 알 수 있다.

기공의 내부에 알루미나 기지상이 들어 있는 것은 열

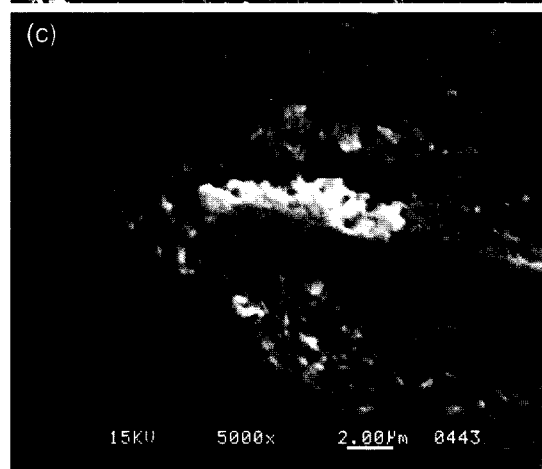
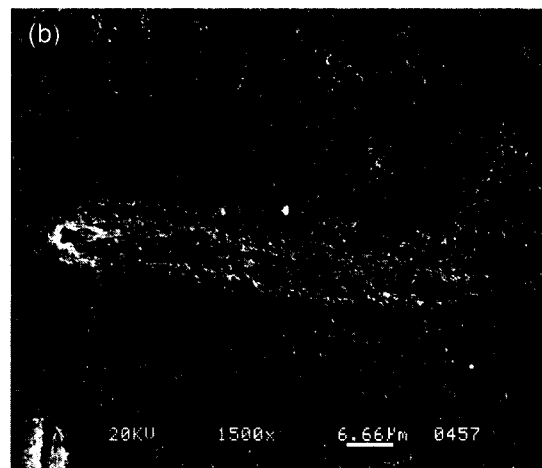
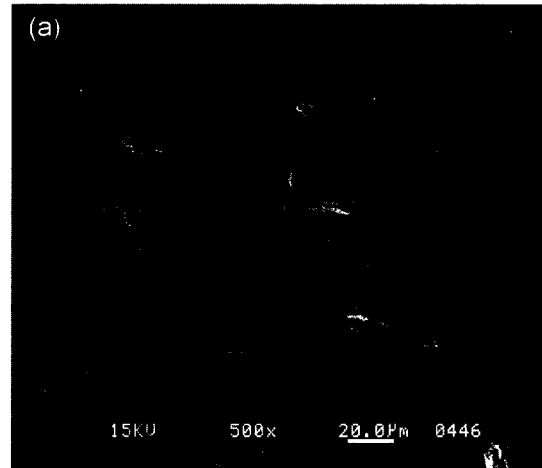


Fig. 6. SEM images for the deformed pore structure : (a) $\times 500$, (b) $\times 1,500$, and (c) $\times 5,000$.

가소성 고분자인 *microsphere* 내부의 가스가 팽창하는 과정에서 *microsphere* 껍질이 터지면서 빈 공간에 알루미늄 기지상이 유입되기 때문인 것으로 추정된다. 기공의 형상은 파괴된 *microsphere* 표피가 고온에서 분해되면서 기공으로 남게 되는 것으로 사료된다.

이와 같은 기공의 이방성 구조는 수직면과 수평면의 단면적이 다르기 때문에 다공성 알루미늄 세라믹스의 열전도도 특성에 직접적인 영향을 미치게 된다. 기공 구조에 따른 열전도도의 이방성을 살펴보기 위해 10 wt% 기공전구체를 첨가하여 제조한 다공성 시편에 대하여 각 방향에 대해 열전도도를 측정하고 압축방향은 3.803 W/mK, 측면방향은 7.818 W/mK로 나타났으며, 두 값의 비는 약 2배의 차이가 나타나는 것을 확인하였다.

4. 결 론

열가소성 고분자 *microsphere*를 기공전구체로 첨가하여 판상기공이 배향된 다공성 알루미늄 세라믹스를 제조하였다. 기공전구체의 함량이 증가함에 따라 기공형상이 구형에서 타원형, 판상으로 변화하였다. *Microsphere* 기공전구체를 10 wt% 첨가한 시편의 경우 기공율은 45.3%를 나타내었으며, 판상의 기공이 압축면에 수직된 방향으로 배향되었으며, 동일한 기공율을 갖는 일반 다공질 알루미늄과 비교하여 꺾임 강도 값이 2배 정도임을 나타내었다. 열전도도를 측정하고 결과 동일한 시편에서 수직, 수평 방향 간 약 2배의 열전도도 차이를 나타내었다.

REFERENCES

1. J.-G. Kim, H.-C. Shin, J.-H. Shim, W.-S. Cho, and J.-H. Oh, "Development of High-Performance Porous Ceramic Membrane," *Ceramist*, **4** [6] 47-55 (2001).
2. R. W. Rice, "Porosity of Ceramics," *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 1998.
3. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **76** [10] 61-6 (1997).
4. D. J. Green, "Fabrication and Mechanical Properties of Lightweight Ceramics Produced by Sintering of Hollow Spheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [7] 403-09 (1985).
5. T. Fujii, G. L. Messing, and W. Huebner, "Processing and Properties of Cellular Silica Synthesized by Foaming Sol-gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 85-90 (1990).
6. Y.-J. Kim and O.-J. Bae, "Fabrication of Porous Clay Ceramics Using Surfactant," *J. Kor. Asso. Crys. Growth*, **12** [1] 56-61 (2002).
7. U.S. Patent. US-4777153, 1988.
8. J. Francl and W. D. Kingery, "Thermal Conductivity : IX, Experimental Investigation of Effect of Porosity on Thermal Conductivity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [2] 99-107 (1954).
9. S. F. Corbin and P. S. Apte, "Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolyzable Particulates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [7] 1693-701 (1999).
10. G. Zhang, J. Yang, and T. Ohji, "Fabrication of Porous Ceramics with Unidirectionally Aligned Continuous Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [6] 1395-97 (2001).
11. H.-W. Lee, B.-G. Yoon, and H. Song, "Fabrication of Porous Ceramics and Multi-Layered Ceramics Containing Porous Layers : I. Pore Structure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [9] 1044-52 (1994).
12. H.-W. Lee, B.-G. Yoon, and H. Song, "Fabrication of Porous Ceramics and Multi-Layered Ceramics Containing Porous Layers : II. Heterogeneous Laminates," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [11] 1323-29 (1994).
13. R. Morrell, *Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics*, pp. 225-31, 1989.
14. Y. Shigegaki, M. E. Brito, K. Hirao, M. Toriyama, and S. Kanzaki, "Strain Tolerant Porous Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [2] 495-98 (1997).
15. C. Kawai and A. Yamakawa, "Effect of Porosity and Microstructure on the Strength of Si_3N_4 : Designed Microstructure for High Strength, High Thermal Shock Resistance, and Facile Machining," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2705-08 (1997).