

## Processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with a Porous Cellular Structure

Byong Gu Lim, Lak-Hyoung Lee, and Jung-Soo Ha<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong, 760-749, Korea  
(Received August 22, 2007; Accepted August 31, 2007)

### 셀 다공구조를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 제조

임병구 · 이락형 · 하정수<sup>†</sup>

안동대학교 신소재공학부

(2007년 8월 22일 접수; 2007년 8월 31일 승인)

#### ABSTRACT

Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were prepared by the gelcasting foams method (a slurry foaming process) with acrylamide monomer. The foaming and gelation behavior was investigated with the parameters such as the type and concentration of surfactant, solid loading of slurry, and the concentrations of initiator and catalyst. Density, porosity, microstructure, and strength of the green and sintered samples were characterized. Of the four kinds of surfactants tested, Triton X-114 showed the highest foaming ability for the solid loading of 55-30 vol%. The gelation condition giving the idle time of 3 min was found to set the foamed structure without significant bubble enlargement and liquid lamella thinning. The green samples were fairly strong and machinable and showed maximum strength of 2.4 MPa in diametral compression. The sintered samples showed densities of 10-36% theoretical (i.e. porosity 90-64%) with a highly interconnected network of spherical pores with sizes ranging from 30 to 600 μm. The pore size and connectivity increased but the cell strut thickness decreased with decreasing the solid loading. Flexural strength of 37.8-1.7 MPa was obtained for the sintered samples.

**Key words :** Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Slurry foaming, Gelcasting, Cellular structure

#### 1. 서 론

다공질 세라믹스는 높은 투과성, 높은 비표면적, 높은 내화성, 가혹한 환경조건에서의 긴 수명과 화학적 안정성에 기인하여 단열재, 흡음재, 경량벽재, 흡습제, 탈취제, 배기가스정화용 필터 등에 다양하게 사용되어 왔다. 최근에는 기공의 크기, 모양, 기공률 그리고 기계적 특성들을 용도에 맞게 정밀 제어하여 반도체, 의약, 생물, 환경, 신소재 등의 첨단 분야로 응용이 확대되고 있다.<sup>1,2)</sup>

다공질세라믹스는 제조방법에 따라 기공의 구조와 특성이 달라지므로 사용하는 목적에 따라 적합한 제조 방법을 선택하여야 한다. 다공질 세라믹스의 많은 종류가 기공 직경이 50 nm 이상인 macropore 구조를 가지며, 이 경우 고분자 스폰지 방법<sup>3,4)</sup>과 기공전구체법<sup>5,6)</sup>이 일반적으로 사용되고 있다. 이들은 기공형성제로서 첨가된 유기물이 기화되고 남은 빈자리가 기공으로 남을 수 있도록 하는 방법으로 기공모양과 배향성을 조절할 수 있으며, 기공률을 정확히 제어할 수 있다는 것이 장점이다. 그러

나 기공형성제를 연소시켜 제거하는 과정에서 다공체 골격에 미세균열이 발생되어 기계적 특성이 저하되고 독성 물질이 배출되는 문제점이 있다.

이러한 고분자 스폰지 방법과 기공전구체법에 대한 대안으로 세라믹 슬러리 발포 공정(slurry foaming process)이 연구되고 있다.<sup>7-12)</sup> 이것은 계면활성제(foaming agent 역할)와 폴리머 바인더나 gelling agent가 첨가된 세라믹스 슬러리를 기계적 교반이나 기체를 주입하여 발포 한 후 슬러리를 고정하는 방법이며, 10-2000 μm 범위의 기공크기와 치밀한 골격을 갖는 균일한 다공질 셀 구조(porous cellular structure)를 얻을 수 있다.

발포된 슬러리를 고정하는 방법으로 gelcasting이 매우 효과적인 것으로 보고 되었으며 이를 gelcasting foams 방법이라고 한다.<sup>8-11)</sup> Gelcasting은 주입성형과 고분자 중합반응을 병용한 기술로 유기 monomer 용액에 세라믹스 분말을 혼합하여 슬러리내의 유기 첨가제가 monomer 상태로 유지되는 동안 낮은 점도를 나타내고, 성형 시 반응개시제와 촉매를 첨가하여 polymer network을 형성함으로써 고화된 성형체를 얻는 방법이다.<sup>13,14)</sup> 일반 gelcasting에서 많이 사용되는 acrylamide monomer가 아닌 acrylic(또는 acrylate) monomer를 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>9)</sup>와 hydroxyapatite<sup>10,11)</sup> 다공체를 gelcasting foams 방법으로 제조한 연구가 보고 된 바

<sup>†</sup>Corresponding author : Jung-Soo Ha  
E-mail : jsha@andong.ac.kr  
Tel : +82-54-820-5637 Fax : +82-54-820-6211

있다. 다른 슬러리 발포 공정에 비해 gelcasting foams 방법은 소량의 유기 첨가제로 높은 성형체 강도를 얻을 수 있으며 슬러리 점도가 낮아 고형함량을 높일 수 있다. 슬러리의 고형함량과 계면활성제의 종류 및 첨가량은 발포와 foam 특성에 영향을 주며, 개시제와 촉매의 양에 의해 주로 조절되는 gelation에 대한 idle time(개시제와 촉매를 첨가한 이후 gelation이 시작될 때까지의 시간)은 최종 셀 크기의 분포와 strut 두께를 결정한다.

본 연구에서는 일반 gelcasting에서 흔히 사용되는 acrylamide monomer를 가지고 gelcasting foams 방법에 의해 다공질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조 하였다. 계면활성제의 종류와 양, 고형함량, 개시제와 촉매의 첨가량에 따른 발포와 gelation 거동을 조사하였고, 또한 제조된 성형체와 소결체 시편의 밀도, 기공률, 미세구조, 강도특성을 조사 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료

평균입도가 0.5 μm인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(99.8%, AES-11, Sumitomo Chemical Co., Japan)을 사용하였고, 이를 위한 분산제로는 Darvan C(R.T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT, USA)를 사용하였다. 유기 monomer는 1관능형인 acrylamide (AM; C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>; Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA)와 2관능형 가교제인 methylenebisacrylamide (MBAM; (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CONH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; Sigma)를 사용하였다. 고분자 중합 개시제와 촉매로는 ammonium persulfate (APS; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; Sigma)와 N,N,N',N'-tetramethylethylenediamide (TEMED; C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>; Sigma)를 각각 사용하였다.

이온성 계면 활성제는 슬러리의 분산에 영향을 줄 수 있기 때문에<sup>15)</sup> 기포발생을 위해 다음 4 가지의 비이온성 계면활성제를 사용하였다: Tween 80 (polyoxyethylenesorbitan monooleate; Aldrich, USA), Tergitol TMN 10 (polyethylene glycol trimethylnonyl ether; Fluka, Switzerland), M-OP 1019 (polyoxyethylene octylphenyl ether; Dongnam Chemical, Korea), Triton X-114 (polyethylene glycol-terc-octylfenyl ether ; Sigma).

### 2.2. 시편제조 및 특성조사

본 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. AM과 MBAM의 비율을 14:0.6 wt%로 하여 85.4 wt%의 증류수에 용해시켜 monomer 용액을 제조하였다.<sup>16)</sup> 슬러리는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 monomer 용액에서 30 min 간 ball milling 하여 30-55 vol%의 고형함량이 되도록 준비하였다. 이때 분산제인 Darvan C는 분말에 대하여 0.67 wt%를 사용하였다.

20-50 ml 슬러리를 가지고 플라스틱 비이커(250 ml)에서 계면활성제를 첨가하여 triple blade mixer로 교반(700

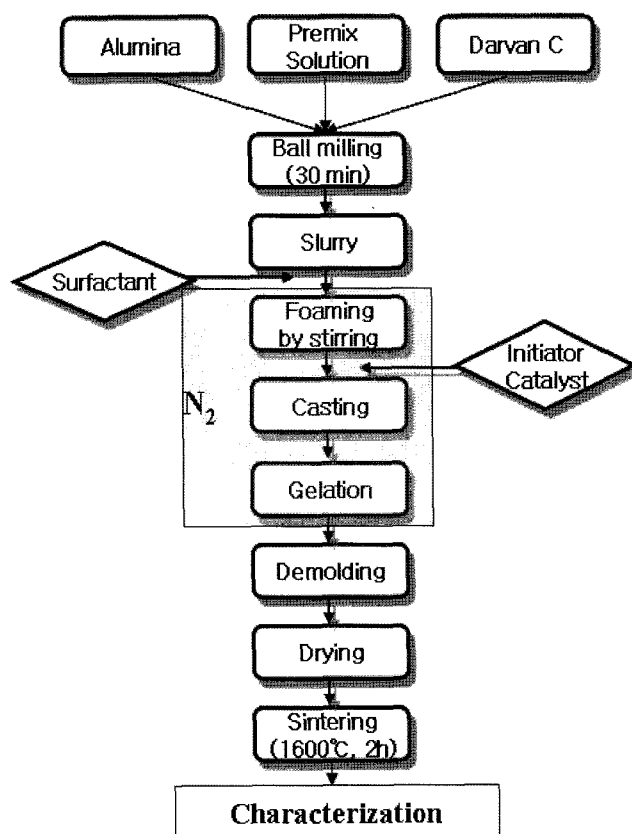


Fig. 1. Experimental procedure for preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples by the gelcasting foams method.

rpm, 5 min)하여 기포를 발생시켰다. Monomer들의 고분자중합을 위한 개시제 APS(1 wt% 수용액 형태)와 촉매 TEMED는 교반 마지막 시기에 첨가되었다. 발포된 슬러리는 발포된 부피를 측정할 수 있도록 눈금이 있는 유리 비이커에 부어 gelation 시켰다. 이러한 과정은 monomer들의 free-radical 중합반응을 방해하는 산소 원자와의 접촉을 막기 위해 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 이루어졌다. Gelation이 완료된 성형체는 탈형되어 상온에서 72 h, 60°C에서 24 h 동안 건조된 후 1600°C에서 2 h 동안 공기 분위기 하에서 소결되었다.

한편, monomer, 개시제와 촉매가 첨가되지 않은 슬러리를 가지고 계면 활성제 종류와 양에 따른 발포 특성을 조사하였다. 이를 위해 고형함량 55 vol% 슬러리에 4 가지 계면활성제들(M-OP 1019, Triton X-114, Tregitol TMN 10, Tween 80)을 각각 0.1-1.5 wt% 첨가 한 후 대기 중에서 5분 동안 교반하여 슬러리의 부피 변화를 측정하였다. 또한 계면활성제들의 첨가량을 최적(0.32 wt%)으로 고정 시키고 고형함량의 변화(55, 40, 30 vol%)와 함께 슬러리의 발포 부피를 측정하여 계면활성제의 발포 능력을 비교하였다.

또한, 계면활성제가 첨가 되지 않은(즉, 발포되지 않은) 슬러리를 가지고 개시제와 촉매의 첨가량에 따른 idle time

의 변화를 조사하였다. Idle time은 슬러리 발포공정에서 가장 중요한 특성이다. 이를 위해 슬러리(고형함량 55, 50, 45, 40 vol%)에 32, 38, 45 g/L의 개시제와 2.93, 4.31 g/L의 촉매를 각각 첨가하여 균일하게 혼합한 후 gelation 시 슬러리의 온도 변화를 측정하였다.

제조된 성형체의 밀도는 질량과 크기를 측정하여 구하였고 강도는 디스크 형태의 시편(직경 38 mm, 두께 10 mm)을 가지고 diametral compression test<sup>17)</sup>에 의해 측정하였다. 소결된 시편은 Archimedes법으로 밀도를 측정하였고, 이로부터 기공률을 구하였다. 그리고 SEM(scanning electron microscope, JSM 6300, JEOL, Japan)을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였으며, 만능시험기(H10K-S, Hounsfield, UK)를 사용하여 3-point flexural test(시편 너비 20 mm, 두께 10 mm; span 20 mm)를 통해 강도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 슬러리의 발포 특성

Fig. 2는 55 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 슬러리의 계면활성제의 종류와 양에 따른 foam 부피 변화를 보여준다. 초기에는 계면활성제 첨가에 따라 foam 부피 증가를 보였다. 이는 첨가된 계면활성제가 슬러리와 기체가 혼합 할 수 있도록 표면 장력을 낮추기 때문이다. 이 후 foam 부피는 변화가 없거나 오히려 약간 감소하는 경향을 볼 수 있었고, 계면 활성제 양이 0.32 wt% 부근에서 가장 높은 foam 부피가 관찰되었으며 다른 계면활성제에 비해 Triton X-114가 가장 높은 foam 부피를 보였다.

55 vol% 슬러리에서 0.32 wt% 계면활성제 첨가가 가장 높은 foam 부피를 보였기 때문에 계면활성제량을 0.32 wt%로 고정하고 고형 함량을 변화(55, 40, 30 vol%) 시켜

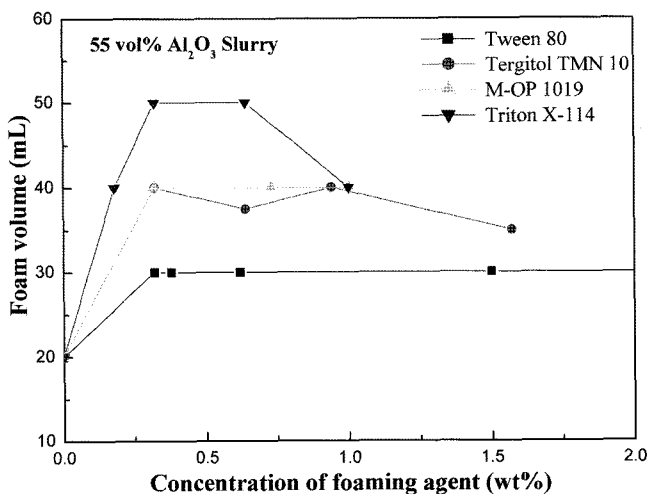


Fig. 2. Variation of foam volume with surfactant type and concentration.

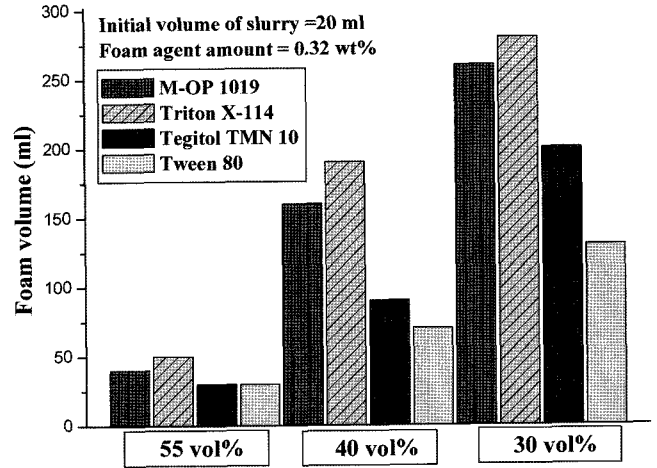


Fig. 3. Variation of foam volume with surfactant type and solid loading.

foam 부피 변화를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 고형함량이 작아질수록 foam 부피는 크게 증가 하였으며 40, 30 vol% 슬러리에서도 Triton X-114가 가장 높은 foam 부피를 나타냈다.

이상의 결과들로부터 Triton X-114를 0.32 wt% 첨가하는 것을 최적 조건으로 결정하여 시편을 제조하고 특성 조사를 실시하였다.

#### 3.2 슬러리의 고화 특성

Fig. 4는 개시제와 촉매의 첨가량에 따른 발포되지 않은 슬러리의 온도 변화를 보여준다. 중합반응은 발열 반응이기 때문에 idle time은 시간에 따라 증가하는 온도의 곡선으로부터 쉽게 측정 될 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 개시제 및 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 idle time이 짧아지는 경향을 보였다. 이는 중합시 개시제의 양이 증가할수록 촉매를 활성화시켜 라디칼 생성 속도가 빨라지고, 촉매의 양이 증가할수록 생성 라디칼의 양이 증가하여 C=C결합을 가지고 있는 monomer간 중합 반응을 동시에 다발적으로 일으키기 때문이다. Gelation 시간은 촉매의 양보다도 개시제의 양에 더욱 민감하게 영향을 받았는데 이는 촉매가 개시제에 의존하며 중합반응의 속도가 결정되기 때문이다. 발포된 슬러리는 고화되기 전까지 기포가 계속 변화하므로 빠른 고화가 요구된다. 따라서 idle time이 짧고 최고 온도에 도달하는 시간(즉, gelation이 완료되기까지의 시간) 역시 짧은 조건이 필요하다. Fig. 4에서 보듯이 개시제 38 g/L, 촉매 4.31 g/L 조건이 이에 부합되며 이를 최적조건으로 결정하였고, 이 경우 idle time은 약 3 min이었다. 이 조건에서 계면활성제를 첨가하여 발포시켰을 때 기포 확대와 liquid lamella thinning이 거의 없이 foam 구조가 성공적으로 고화되었다.

Fig. 5는 최적 조건(개시제 38 g/L, 촉매 4.31 g/L)일 때

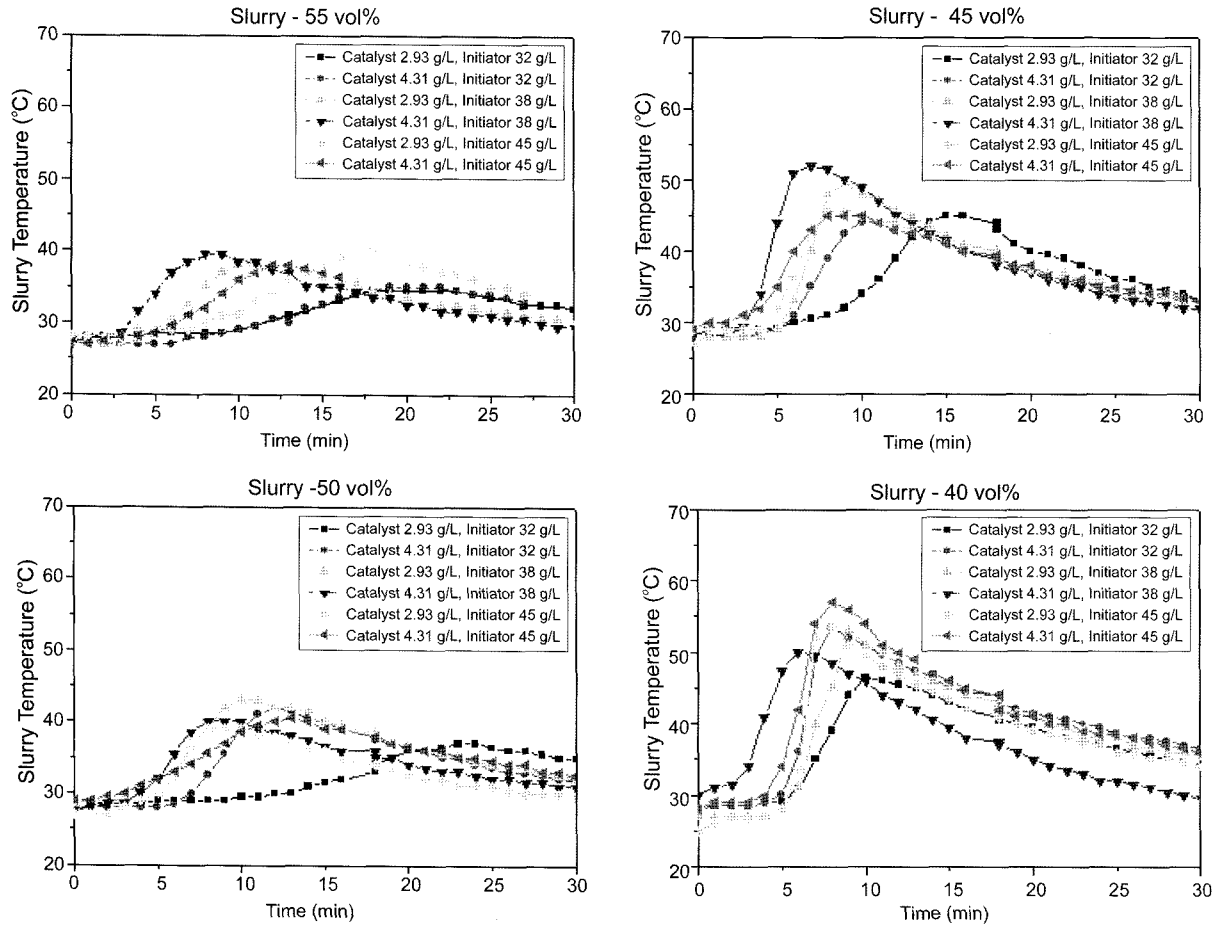


Fig. 4. Variation of the temperature of non-foamed slurry with time during gelation for different additions of catalyst and initiator at solid loadings of 55 - 40 vol%.

고형함량(55, 50, 45, 40 vol%)에 따른 슬러리의 온도 변화를 보여준다. Idle time은 슬러리의 고형함량이 낮아질수록 다소 짧아짐을 알 수 있는데 이는 고형함량이 줄어

들수록 상대적으로 더 많은 monomer, 개시제와 촉매량으로 인해 중합반응이 더욱 가속되기 때문인 것으로 생각된다.

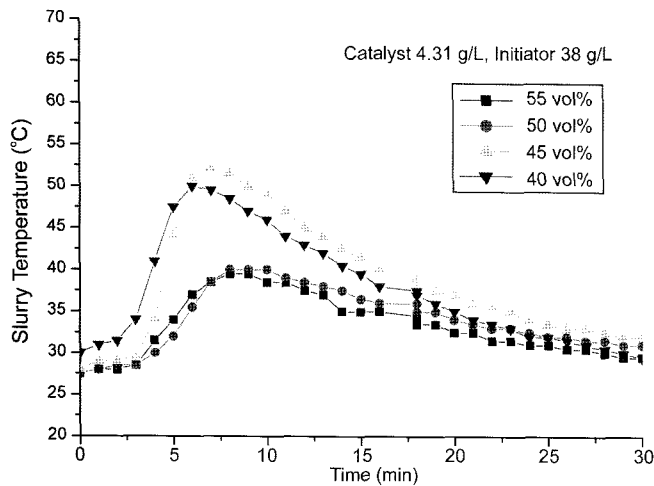


Fig. 5. Variation of the temperature of non-foamed slurry with time during gelation for different solid loadings at optimum additions of catalyst (4.31 g/L) and initiator (38 g/L).

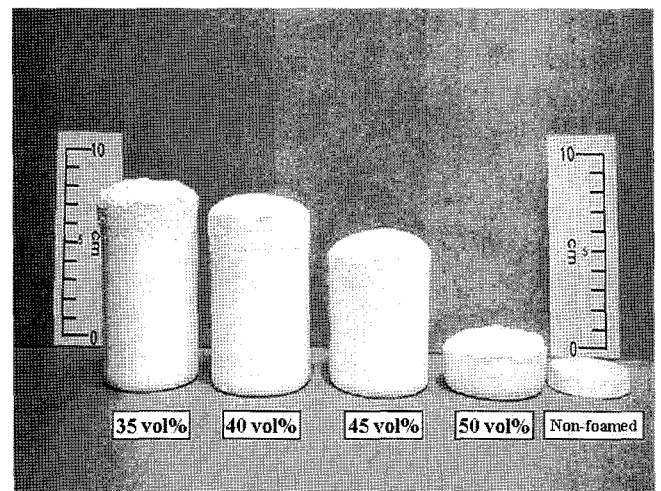


Fig. 6. Photograph of green bodies prepared using Triton X-114 with different solid loadings of slurry, comparing the foam volumes.

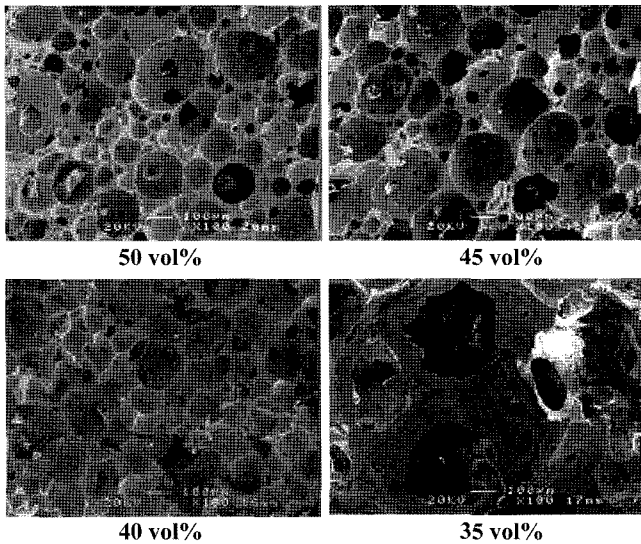


Fig. 7. SEM micrographs of sintered samples prepared using Triton X-114 with different solid loadings of slurry.

Table 1. Density, Porosity, and Strength of Green and Sintered Samples

Solid loading (vol%)	Green samples				Sintered samples			
	50	45	40	35	50	45	40	35
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	1.15	0.75	0.31	0.27	1.45	0.78	0.43	0.38
(%)		-			36	19	11	10
Porosity (%)		-			64	81	89	90
Strength (MPa)	2.4	1.1	*	*	37.8	11.1	2.3	1.7

\*Samples too weak to measure the strength.

### 3.3. 성형체 및 소결체 특성

Fig. 6은 슬러리의 고형함량에 따른 foam 성형체의 부피 변화를 확실하게 보여주는 사진이다. 35 vol%의 경우 발포되지 않은 경우와 비교했을 때 매우 크게 팽창되었음을 알 수 있으며 그 부피증가는 14배나 되었다. 이러한 결과는 발포된 기공 구조가 효과적으로 잘 고화되었음을 말해준다.

Fig. 7은 소결된 시편들의 파단면 미세구조를 보여준다. 상호 연결된 네트워크를 갖는 구형의 기공들로 이루어졌으며, 기공크기는 30-600  $\mu\text{m}$  범위였다. 발포된 기공 구조는 이웃 하고 있는 구형의 셀들과 이 셀들을 연결하는 windows들과 셀을 분리하는 strut들로 되어있다. 슬러리의 고형함량은 기공의 미세구조를 결정하는데 중요한 역할을 하는데 고형함량이 감소함에 따라 기공크기와 연결성은 증가 했지만, strut 두께는 감소하였다.

성형체와 소결체 시편들의 밀도, 기공률, 강도 특성을 Table 1에 정리하였다. 슬러리 고형함량 50-35 vol%에 대해 성형체의 경우 밀도는 1.15-0.27  $\text{g/cm}^3$ 이었으며, diamet-

ral compression으로 측정된 강도는 50, 45 vol%에서 각각 2.4, 1.1 MPa이었다. 40과 35 vol% 경우엔 시편이 너무 약해서 강도 측정을 할 수 없었다. 소결체의 경우 밀도는 1.45-0.38  $\text{g/cm}^3$ (즉, 36-10% 이론밀도와 64-90% 기공률)를 보였으며, flexural로 측정된 강도는 37.8-1.7 MPa이었다. 시편의 매우 높은 기공률을 고려하면 상당히 우수한 강도가 얻어졌음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

4가지 계면활성제중에 Triton X-114가 가장 높은 foaming 능력(슬러리 고형함량이 35 vol%일 경우 부피 14배 증가)을 보였다. Idle time이 3 min인 gelation 조건은 기포 확대와 liquid lamella thinning이 거의 없이 foam 구조를 성공적으로 고화시켰다. 성형체는 기계가공이 가능할 정도로 충분히 강하였다. 소결된 시편은 슬러리 고형함량(50-35 vol%)에 따라 36-10%의 이론밀도(기공률 64-90%)를 보였고, 상호 연결된 네트워크를 갖는 구형의 기공들로 이루어졌으며 기공크기는 30-600  $\mu\text{m}$  범위였다. 고형 함량이 감소함에 따라 기공크기와 연결성은 증가했지만 strut 두께는 감소하였다. 소결체의 강도는 37.8-1.7 MPa이었으며 기공률이 매우 높은 것을 감안하면 상당히 우수한 강도가 얻어졌다.

## Acknowledgment

이 논문은 2005학년도 안동대학교 학술연구지원사업에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

1. K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, "Porous Materials: Process technology and applications," pp. 181, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1998.
2. S.-H. Kim, Y.-W. Kim, J.-Y. Yun, and H.-D. Kim, "Fabrication of Porous SiC Ceramics by Partial Sintering and their Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 541-47 (2004).
3. F. F. Lange and K. T. Miller, "Open-Cell, Low-Density Ceramics Fabricated from Reticulated Polymer Substrates," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [4] 827-31 (1987).
4. J. Saggio-Woyansky, C. E. Scott, and W. P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [11] 1674-82 (1992).
5. J.-S. Ha and C.-S. Kim, "Processing of Porous Ceramics with a Cellular Structure Using Polymer Beads," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1159-64 (2003).
6. S.-J. Lee and H.-D. Kim, "Fabrication of Porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramics Using Thermoplastic Polymer," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 513-17 (2004).
7. S. J. Powell and J. R. G. Evans, "The Structure of Ceramic Foams Prepared from Polyurethane-Ceramic Suspensions,"

- Mater. Manufact. Process.*, **10** [4] 757-71 (1995).
8. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76** [10] 61-9 (1997).
  9. P. Sepulveda and J. G. P. Binner, "Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 2059-66 (1999).
  10. P. Sepulveda, F. S. Ortega, M.D.M. Innocentini, and V.C. Pandolfelli, "Properties of Highly Porous Hydroxyapatite Obtained by the Gelcasting of Foams," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [12] 3021-24 (2000).
  11. P. Sepulveda, J. G. P. Binner, S. O. Rogero, O. Z. Higa, and J. C. Bressiani, "Production of Porous Hydroxyapatite by the Gel-casting of Foams and Cytotoxic Evaluation," *J. Biomed. Mater. Res.*, **50** [1] 27-34 (2000).
  12. M. Pradhan and P. Bhargava, "Effect of Sucrose on Fabrication of Ceramic Foams from Aqueous Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [1] 216-18 (2005).
  13. O. O. Omatete, M. A. Janney, and R. A. Strehlow, "Gelcasting-A New Ceramic Forming Process," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [10] 1641-49 (1991).
  14. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, and P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [3] 612-18 (1991).
  15. F. S. Ortega, P. Sepulveda, M. D .M. Innocentini, and V. C. Pandolfelli, "Surfactants A Necessity for Producing Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **80** [4] 37-42 (2001).
  16. J. S. Ha, "Effect of Atmosphere Type on Gelcasting Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Evaluation of Green Strength," *Ceramics International*, **26** [4] 251-54 (2000).
  17. J.S. Reed, "Principles of Ceramics Processing; Second Edition," pp. 262-263, John Wiley & Sons, New York, 1995.