

다공성 세라믹스와 다공질층을 포함하는 적층체의 제조에 관한 연구; I. 기공구조

이해원 · 윤복규 · 송휴섭

한국과학기술연구원 세라믹스연구부
(1994년 5월 2일 접수)

Fabrication of Porous Ceramics and Multi-layered Ceramics Containing Porous Layers; I. Pore Structure

Hae-Weon Lee, Bok-Gyu Yoon and Huesup Song

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received May 2, 1994)

요 약

다공성 세라믹스 및 다공질층을 포함하는 적층체의 제조를 위하여 속이 빈 구형 고분자를 기공전구체로 사용하여 테이프 캐스팅을 행하였다. 제한침강을 이용하여 밀도와 입자크기차에 의한 구성입자의 분리현상을 억제하였으며 이중층진에 따라 Al_2O_3 분말의 충전성을 향상시켰다. 본 연구에서 사용한 혼합 분말에 대하여 기공율과 소결수축율의 측정으로부터 두 가지의 전이현상을 확인하였다. 첫째 전이는 약 40~50% 사이의 기공전구체를 첨가하였을 때 기공전구체의 국부적 망목구조 형성, 즉 폐기공-개기공 전이에 따른 기공구조의 변화를 가져 왔다. 둘째 전이는 약 60~70% 사이의 기공전구체를 첨가한 경우 기공전구체의 연속적인 망목구조 형성으로 $\alpha-Al_2O_3$ 분말의 충전성 저하를 초래하였다.

ABSTRACT

Tape casting technique was successfully applied to produce porous ceramics and multi-layered ceramics containing porous layers, where spherical hollow polymer particles were introduced as pore precursors. In the presence of extreme differences in density and size between Al_2O_3 and pore precursor particles, hindered settling was effective in preventing segregation of component particles and packing behavior of mixed powders was improved through bimodal packing. There were two transitions in packing behavior of mixed powders. The first transition took place at 40~50 vol% pore precursor addition, where majority of pores changed from close to open pore state. The other transition occurred at 60~70 vol% pore precursor addition, where pore precursor particles formed a continuous network structure.

1. 서 론

다공성 세라믹은 자체 윤활 베어링(self-lubricating bearing)에서부터 다공성 저유전율 기판으로의 응용에 이르기 까지 제어된 기공구조와 공학적 구조의 조합체를 의미한다¹⁻⁵. 지금까지 대부분의 다공성 세라믹은 지나친 치밀화를 방지하여 기공을 확보하고 원하는 형상을 제조하기 위하여 낮은 성형압을 이용한 건조가압성형과 기계적 강도를 얻기 위한 최소한의 소결에 의하여 제조되어 왔다. 이 방법은 매우 경제적이고 공정이 간단한 장점은 있지만 기공구조는 매우 불규칙하여 여과분리막

에 주로 사용되어 왔다⁶.

최근, Sacks 등은 기공전구체를 세라믹 분말과 동시에 분산하여 고립기공을 가지는 복합기판을 제조하여 유전상수를 낮추는데 성공하였으며⁷, Kata와 Shimada도 약 26%의 기공을 첨가하여 유전상수가 2.9이고 열팽창계수가 Si과 거의 동일한 glass-ceramic 저온소성기판의 제조 가능성을 보였다⁸. 다공성 저유전율 기판의 경우 기판 특성을 저하시키고 metallization 등의 후속공정에 악영향을 주는 개기공을 최소화하여야 한다. 따라서, 기공전구체를 첨가하였을 때 폐기공-개기공 전이점을 확인하는 작업이 필요하다.

대부분의 기공전구체는 입자크기가 분말입자에 비하여 매우 크기 때문에 이중충진이론(bimodal packing theory)을 따른다. 이중충진구조는 거친 분말입자의 충전에 의하여 형성된 공극을 미세한 분말입자로 채우는 것으로 거친입자와 미세한 입자의 크기비가 크면 클수록 충전 밀도는 증가하게 된다⁶⁻⁹. 입자크기가 큰 기공전구체와 미세한 입자크기의 세라믹 분말을 충전할 때 기공전구체의 직접적인 접촉이 없으면 기공은 대부분이 폐기공 상태를 유지한다. 그러나, 기공전구체의 양이 더욱 증가하면 기공전구체의 직접적인 접촉이 일어나면서 개기공 상태의 기공이 발생한다. 이러한 기공전구체의 직접적인 접촉은 필콜레이션 이론으로 설명할 수 있는데 기공전구체가 전 시편에 걸쳐 국부적인 접촉을 이루기 시작하는 기공전구체의 부피분율을 필콜레이션 분기점(percolation threshold)이라 한다. 필콜레이션 분기점 이상의 기공전구체를 첨가할 경우 연속적인 접촉을 이루는 필콜레이션 밀도(percolation density)의 증가와 함께 개기공율은 더욱 증가하게 된다¹⁰.

성형체에 포함된 기공전구체는 이를 둘러 싸고 있는 분말입자가 치밀화와 입성장을 거치는 동안 소멸하지 않아야 기공으로 잔류하게 된다. Dihedral 각과 기공크기가 일정한 물질에 대하여 기공이 열역학적으로 불안정하여 수축/소멸되려면 결정립의 크기가 어떤 임계크기보다 커야한다고 알려져 있다^{11,12}. 인조기공을 첨가하여 잔류기공의 안정성 실험을 한 결과 기공크기에 비하여 훨씬 큰 결정립을 만들어도 기공은 소멸하지 않음을 확인하였다. 이것은 기공크기가 증가하여 기공/결정립 계면이 열역학적으로 불안정한 형상을 가지더라도 기공 표면적에 대한 결정립계 면적의 감소로 인하여 vacancy의 확산거리가 증가하기 때문이다. 따라서, 이들은 기공소멸은 열역학적 장애요인 보다는 속도론적인 제약에 의하여 지배된다고 주장하였다^{13,14}.

일반적으로, 세라믹 재료에서는 기공크기와 기공율이 증가할수록 기계적 강도가 감소한다. 기공율과 강도의 관계는 다음과 같은 경험식에 의하여 나타낼 수 있다¹⁵.

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp(-BP) \quad (1)$$

여기서, σ_p 와 σ_0 는 기공율이 각각 P와 0일 때의 강도이며 B는 기공의 분포와 형태에 따라 결정되는 상수이다. 즉, 일정한 기공율에서 기공의 형상과 기공의 분포상태에 따라 강도가 크게 달라질 것을 예상할 수 있다¹⁶.

본 연구에서는 분말의 밀도차와 크기차가 심한 구형 고분자 입자(기공전구체)와 알루미늄 입자의 동시분산을 시도하여 균일한 슬러리를 얻고, 테이프캐스팅에 의하여

성형 테이프의 균일성을 얻고자 하였다. 또한, 동시분산 슬러리의 기공전구체 첨가량에 따른 성형 테이프의 충전밀도 변화와 소결체 기공구조 변화의 상관관계를 살펴 보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 연구에서 사용한 세라믹 분말은 고순도 Al_2O_3 (일본 Smitomo사의 AKP-30)였으며 소결조제로는 MgO를 $MgNO_3$ 로 0.5 wt% 첨가하였다. 기공전구체는 탈지를 용이하게 하기 위하여 속이 비고 껍질의 두께가 약 $1 \mu m$ 인 구형의 고분자를 사용하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 $\alpha-Al_2O_3$ 와 기공전구체의 물리적 특성을 요약한 것인데 기공전구체의 입자크기가 Al_2O_3 분말에 비하여 약 100배 정도 크고 이론밀도는 약 1.3%에 불과함을 알 수 있다.

테이프캐스팅을 위한 결합제는 PVB(미국 Monsanto사의 B79)를 사용하였으며 가스제는 알칼리 프탈산을 사용하였다. Al_2O_3 분말과 기공전구체 분말의 동시분산성(co-dispersion)을 향상시키기 위하여 스테릭 분산제를 사용하였으며 두꺼운 성형 테이프를 얻기 위하여 증발 속도가 비교적 느린 혼합유기용매를 사용하였다.

2.2. 테이프 캐스팅

테이프 캐스팅 슬러리는 기공전구체의 첨가량이 0에서 70 vol%에 이르는 범위에서 준비하였으며 슬러리에서 Al_2O_3 분말과 기공전구체의 고형분이 차지하는 부피분율이 약 24~41%가 되도록하여 두 분말입자의 분리를 억제하였다(Fig. 1 참조). 이 때 기공전구체의 함량에 관계없이 혼합 슬러리의 점도는 거의 동일하게 준비하여 거의 동일한 두께의 성형 테이프를 얻고자 하였다. 건조된 성형테이프는 $3 cm \times 3 cm$ 의 크기로 잘라 그 무게와 치수측정으로부터 얻은 부피로 기하성형밀도를 계산하였다.

성형 테이프에서의 기공전구체의 분포상태와 Al_2O_3 분말의 충전성을 살펴 보기 위하여 주사전자 현미경으로

Table 1. Characteristics of Al_2O_3 and Pore Precursor Powders

	Al_2O_3	Pore Precursor
Mean Particle Size (μm)	0.45	40~45
Specific Surface Area (m^2/g)	7.2	
True Density (g/m^3)	3.98	0.05

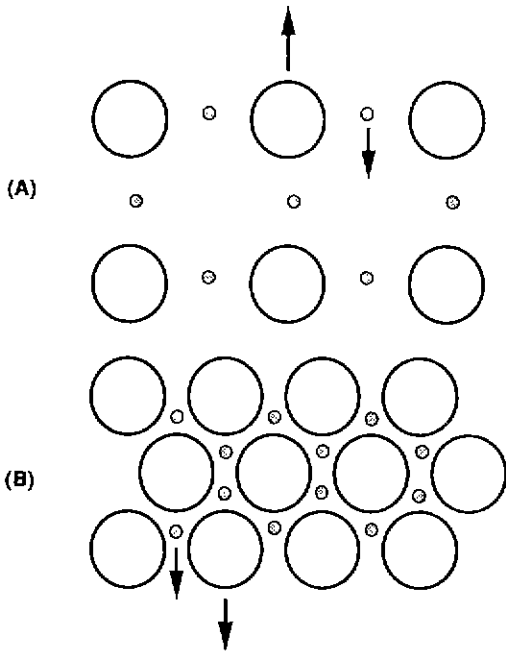


Fig. 1. Schematics illustrating settling behavior of suspensions containing two different particles with (A) low and (B) high solids loadings.

파단면을 살펴 보았다.

2.3. 적층 및 탈지

준비된 테이프는 동기공을 적층체와 이기공을 적층체의 두 가지 형태의 적층구조로 적층하였다. 적층과정에서 기공전구체의 변형이 거의 없고 층간분리(de-lamination)가 일어나지 않는 최소 적층압인 10 kg/cm²의 압력을 사용하였다.

성형 테이프에 포함된 매우 높은 부피분율의 고분자가 탈지에 미치는 영향을 파악하기 위하여 선별된 시편에 대하여 열분석(TGA : thermogravimetric analysis)과 열기계분석(TMA : thermomechanical analysis)을 행하여 열감량과 열팽창거동을 관찰하였다. 탈지한 시편의 파면을 주사전자 현미경으로 관찰하여 탈지 결함을 살펴 보았다.

2.4. 소결 및 평가

탈지한 다공성 기판과 적층체는 1600°C에서 2시간 소성하였다. 기공전구체의 첨가량에 따른 소결수축율을 측정하였으며, 소결체의 밀도는 종류수를 사용하여 아르키메데스의 원리를 이용하여 얻었다. 상대밀도는 소결밀도를 이론밀도값으로 나눈 값의 백분율을 취하였다.

기공전구체의 첨가량에 따른 기공전구체 입자간의 접촉배위수를 결정하기 위하여 기공전구체에 의한 조대기공내에 존재하는 약 5~10 μm의 연결기공수를 측정하였다. 각 시편에 대하여 약 50개 이상의 조대기공내의 연결기공수를 측정하여 그 평균값을 보고하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형테이프의 특성

테이프 캐스팅으로 제조한 성형테이프의 두께는 약 650~800 μm 범위에 걸쳐 분포하였다. 본 연구에서는 일정한 두께를 얻기 위한 노력은 기울이지 않았지만 대체로 두껍고 구성분말들의 분리를 방지하기 위하여 슬러리내의 혼합분말 부피분율을 최대한 높여 사용하였다. Table 1에서 보는 것처럼, Al₂O₃ 분말과 기공전구체는 현격한 밀도차를 보이기 때문에 이로 인한 입자분리현상을 방지하는 것이 균일한 성형미세구조를 얻는 가장 중요한 공정이다. 즉, 높은 분말부피분율의 슬러리에서 분말입자끼리의 상호작용을 극대화하여 Fig. 1(B)에 식적으로 보인 제한침강(hindered settling)을 유도하였다¹⁷. 기공전구체의 밀도는 약 0.05 g/cm³이기 때문에 혼합용매에 비하여 비중이 낮아 부력이 발생하게 되는 반면 Al₂O₃ 분말은 중력에 의하여 침강하게 된다. 테이프캐스팅과 전조과정에서 이들 입자의 분리를 막기 위하여 입자간의 간격을 조밀하게 하여 입자간의 상호작용을 극대화함으로써 동시침강을 유도하는 방법을 효과적으로 사용하는 것이 바람직하다.

Fig. 2는 기공전구체의 첨가량을 증가시키에 따른 성형테이프의 상대밀도(Al₂O₃ 분말과 기공전구체가 차지하는 부피분율의 백분율)의 변화를 보인 것이다. 두 구성분말의 입자크기비가 약 100 : 1이기 때문에 혼합분말의 충전거동은 rule of mixture를 따르지 않고 이중충진거동(bimodal packing behavior)을 보일 것으로 예상된다. 실제로 Fig. 2에서 기공전구체의 증가에 대하여 거의 직선적인 충전밀도의 증가 경향을 볼 수 있지만 본 연구의 조성범위내에서는 최대충진밀도를 관찰할 수 없었다. Al₂O₃ 분말/기공전구체의 이중충진에서 최대충진밀도의 역수인 최소상대충진부피 V_{min}(minimum relative bulk volume)는 아래식으로 나타낼 수 있다¹⁸.

$$V_{min} = \frac{V_p \cdot V_s}{V_p + V_s - 1} \tag{2}$$

여기서, V_p와 V_s는 기공전구체와 고상분말인 Al₂O₃의 상대충진부피를 나타낸다. Fig. 2로부터 60%의 기공전구

체를 첨가하였을 때 최대충진밀도를 얻었다고 가정하면 식(2)를 이용하여 기공전구체만으로 이루어진 성형체의 충진밀도를 계산할 수 있다. Al_2O_3 분말의 상대충진부피는 2.08이고 혼합분말의 최소상대충진부피는 1.40이므로 기공전구체만의 상대충진부피는 약 2.22가 되므로

상대충진밀도는 약 45%가 될 것으로 예상된다. 불완전한 혼합과 분산 때문에 이중충진저동을 정확히 예측하기는 힘들지만, 본 연구에서 사용한 슬러리 분산조건하에서 Al_2O_3 분말외의 다른 분말을 사용하더라도 그 상대충진부피를 결정하면 식 (2)로부터 최대충진밀도를 예상할 수 있다. 또한, 아래의 식 (3)을 이용하여 최대충진밀도를 얻을 수 있는 조성도 계산할 수 있다⁶⁾.

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_o + V_p - 1} \quad (3)$$

여기서, ϕ_p 는 혼합분말의 최대충진밀도를 얻을 수 있는 기공전구체의 부피분율을 나타낸다.

Fig. 3은 기공전구체의 첨가량이 20%에서 70%에 이르는 범위의 성형테이프 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 기공전구체의 첨가량이 적은 80% Al_2O_3 분말/20% 기공전구체 시편에서 미세한 Al_2O_3 분말의 충진성이 매우 우수함을 볼 수 있으며 전 시편에 걸쳐 구형의 기공전구체가 고립된 일차입자 상태로 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 이것은 Al_2O_3 분말/기공전구체의 동시분산성이 우수하였으며 테이프의 건조과정에서 구성입자의 분리나 재응집이 억제되었음을

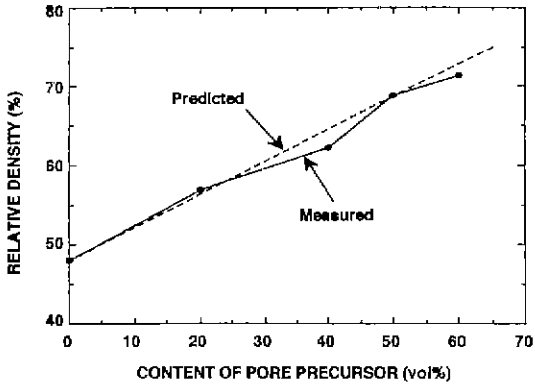


Fig. 2. Plot of green relative density vs. content of pore precursor for green tapes showing typical bimodal packing behavior due to extreme difference in particle size.

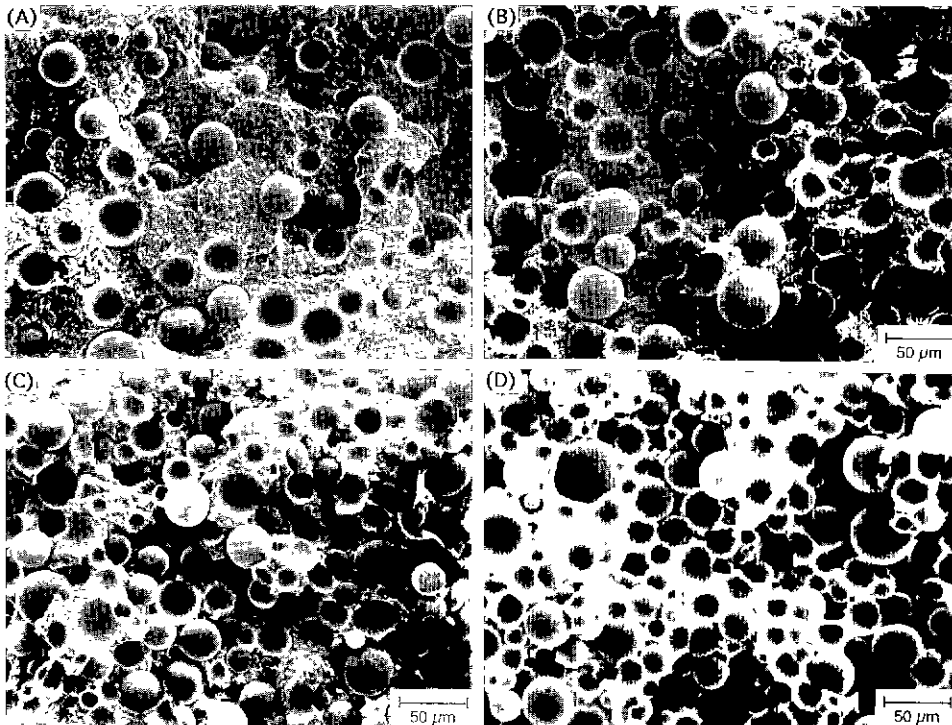


Fig. 3. SEM micrographs showing fracture surfaces of green tapes containing various amounts of pore precursor, (A) 20, (B) 40, (C) 50, and (D) 70 vol%.

의미한다.

그러나, 40%의 기공전구체를 포함한 시편에서는 기공전구체들의 국부적인 클러스터(local cluster) 형성을 관찰할 수 있다. 이것은 이중충진이론으로부터 계산한 바와 같이 약 45%의 충전밀도를 가지는 기공전구체간에 직접적인 접촉이 일어남을 의미한다. 기공전구체의 첨가량이 증가할수록 이러한 기공전구체간의 접촉빈도수가 높아지며 국부적인 클러스터의 크기도 증가하게 된다. 특히, 기공전구체의 첨가량이 70%에 이르면 거의 모든 기공전구체가 직접적인 접촉에 의하여 하나의 클러스터가 되는 것을 알 수 있다.

이중충진에 의한 충전밀도 분석과 미세구조 관찰로부터 개기공상태의 기공구조를 얻기 위하여 약 40% 이상의 기공전구체가 필요함을 알 수 있었다. 물론, 구성분말의 크기비가 달라지면 폐기공-개기공의 전이점도 이동하게 될 것은 자명한 사실이다.

3.2. 탈지거동

Fig. 4(A)는 40% Al_2O_3 분말/60% 기공전구체 시편과 100% Al_2O_3 시편의 열분해거동을 TGA로 비교분석한 결과이다. 40% Al_2O_3 분말/60% 기공전구체 시편에 존재하는 기공전구체는 부피분율로는 60%를 차지하지만 무게분율로 환산하면 단지 약 8%에 지나지 않는다. 따라서, 무게감량을 분석하는 TGA 곡선에서는 큰 차이점을 발견할 수 없지만 기공전구체가 열분해에 의하여 제거되는 약 100°C 이상에서는 약간의 변화를 관찰할 수 있었다. 즉, 약 100°C까지는 거의 유사한 무게감량을 보이지만 100~250°C 구간에서는 기공전구체를 함유한 시편이 약간 빠른 무게감량 속도를 보이다가 250°C 이상에서는 100% Al_2O_3 시편의 무게감량 속도가 더 빠름을 볼 수 있다. 이것은 기공전구체가 열분해되는 100°C 부근에서 조대한 기공의 출현으로 인하여 40% Al_2O_3 분말/60% 기공전구체 시편에서 가소체의 점성유동과 표면증발에 의한 탈지속도가 기공구조가 미세한 100% Al_2O_3 시편보다 빠르기 때문에 초기 무게감량이 큰 것으로 보인다^{19,20)}. 반면에, 결합제가 분해되기 시작하는 약 200~250°C 부근에서부터 40% Al_2O_3 분말/60% 기공전구체 시편의 탈지속도가 상대적으로 느려지는 것은 곡률반경이 큰 조대기공의 내부로 반응생성물 기체의 이동과 증착이 일어나기 때문으로 추정된다. 그러나, 두 시편 모두 약 550°C 이하에서 거의 잔류물을 남기지 않고 깨끗하게 탈지가 됨을 알 수 있다.

기공전구체의 비교적 작은 무게분율은 열분석에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 부피분율이 큰 영향을 미치는

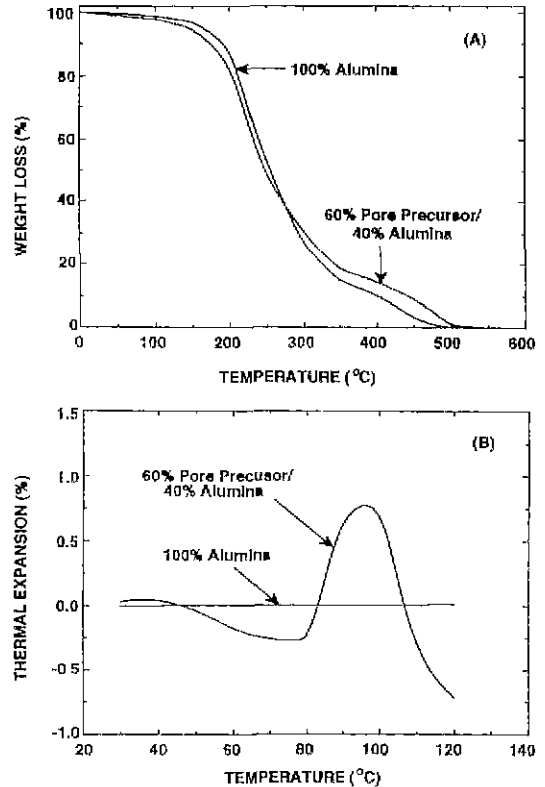


Fig. 4. (A) TGA and (B) TMA results obtained from green tapes of 100% Al_2O_3 and 60% pore precursor/40% Al_2O_3 .

열기체분석에서는 아주 큰 차이를 보여주었다. 열분석에서와 동일한 조성의 시편을 TMA로 열팽창거동을 분석한 결과가 Fig. 4(B)이다. 약 80°C까지는 약 0.3%의 열수축이 일어나다가 다시 열팽창으로 발전되어 약 95°C 부근에서 약 0.8%의 팽창을 보인 다음 그 이상의 온도에서는 급격히 열수축이 일어남을 보여준다. 반면에 100% Al_2O_3 시편은 거의 치수변화가 없음을 볼 수 있다. 초기 열수축은 가소체의 점도가 낮아지면서 입자의 국부적 재배열과 열가소성인 기공전구체의 변형에 따른 결과로 보이며 80°C 이상에서는 기공전구체 내의 기체 압이 온도에 따라 증가하면서 열팽창이 일어나는 것으로 보인다. 그러나, TGA에서 살펴본 바와 같이 기공전구체가 열분해되기 시작하면 다시 점도가 낮은 가소체의 이동과 표면장력의 영향으로 열수축이 급격히 일어나는 것으로 추정된다. 이러한 급격한 치수의 변화는 성형체이프의 충전구조와 적층과정에서의 테이프 사이의 계면 치밀화에 따른 불균일성이 심할 경우 탈지결함을 유발할 수 있으므로 본 연구에서는 약 100°C 부근에서 보온을

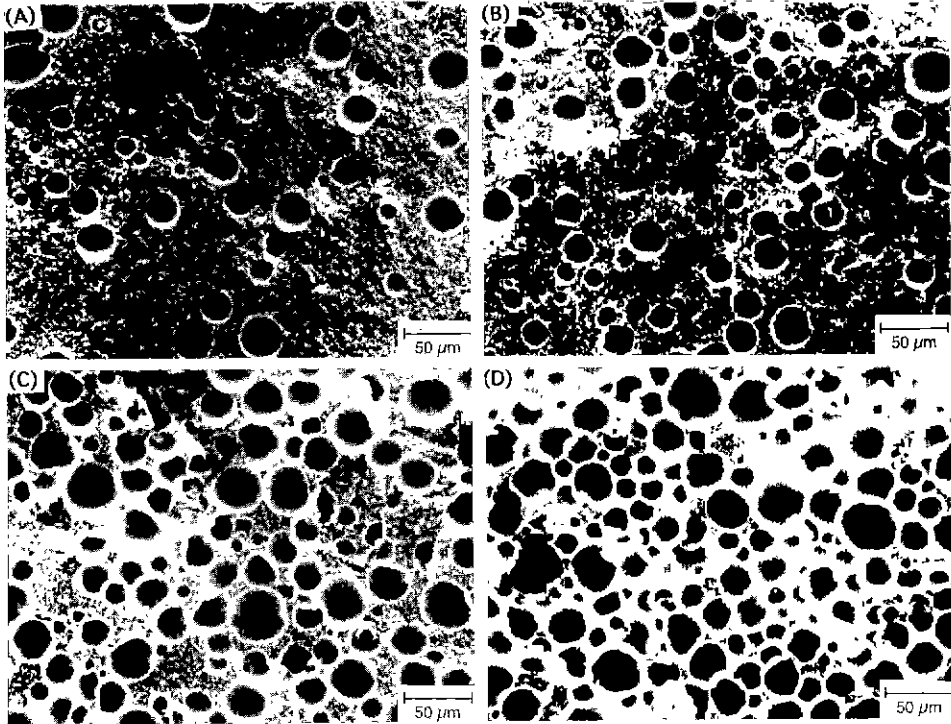


Fig. 5. SEM micrographs showing homogeneous distribution of pores throughout Al_2O_3 matrix for samples with various amounts of pore precursor: (A) 20, (B) 40, (C) 50, and (D) 70 vol%.

하여 이를 극복하였다.

Fig. 5는 탈지한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 기공전구체가 열분해되어 형성된 조대 기공은 대부분 완전한 구형을 유지하는 것으로부터 적층압에 의한 기공전구체의 변형이나 파괴가 없었음을 확인 할 수 있었다. 또한, line intercept법으로 측정된 평균기공의 크기는 약 $43.7 \mu m$ 로 기공전구체 분말의 평균 크기인 $40 \sim 45 \mu m$ 와 잘 일치하여 탈지공정에서 기공전구체의 열수축이나 열팽창 거동이 시편의 성형미세구조에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 소결특성

3.3.1. 폐기공-개기공 전이

Fig. 6은 $1600^\circ C$ 에서 2시간 소성하여 얻은 다공성 Al_2O_3 의 상대소결밀도를 기공전구체 첨가량의 함수로 표시하였다. 예상대로 기공전구체의 첨가량을 증가함에 따라 소결밀도는 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 70%의 기공전구체를 첨가한 경우 기공율이 약 55%에 이르는 것으로 나타났다. 물론, 기공전구체를 포함하지 않은 시편은 98.8%의 상대밀도를 보여 다공성 Al_2O_3 시편에서 Al_2O_3 분말 입자간에 존재하는 입자간 기공은

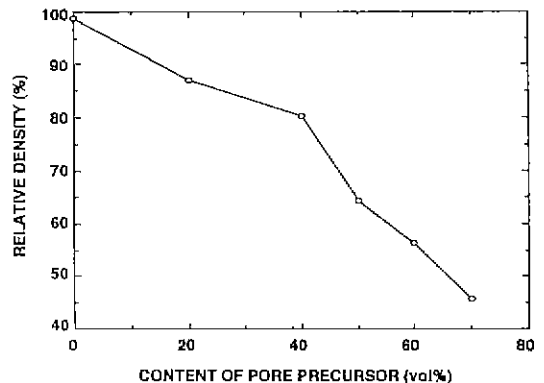


Fig. 6. Plot of sintered relative density vs. content of pore precursor.

거의 소멸되었고 기공전구체에 의한 조대기공들이 기공율을 결정한다고 볼 수 있다. 따라서, 지지상인 Al_2O_3 분말을 부분 소결하게 되면 Al_2O_3 분말입자에 의한 미세기공과 기공전구체에 의한 조대기공으로 구성된 이중기공구조의 제조도 가능할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 기공전구체의 첨가량을 증가함에 따라 전체 기공율에 대한 개기공율의 변화추이를 보여준다. 40%의

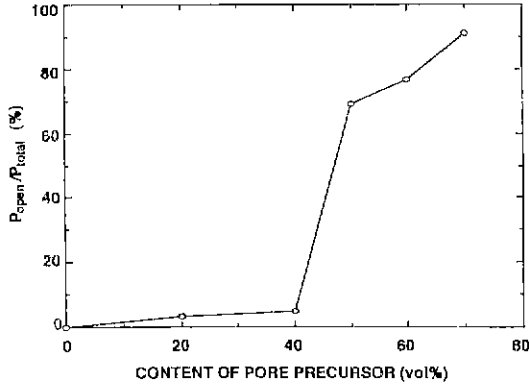


Fig. 7. Plot of open porosity relative to total porosity as a function of pore precursor addition.

기공전구체를 첨가할 때 까지 개기공이 차지하는 비율은 전체 기공의 약 5% 이하의 수준에 머물러 있음을 알 수 있다. 그러나, 50%의 기공전구체를 첨가한 경우 기공의 70% 이상이 개기공상태가 됨을 보여준다. 기공전구체의 첨가량이 40%와 50% 사이일 때 개기공이 차지하는 비율이 급격히 달라지는 현상은 앞서 살펴 본 충전거동으로부터 이미 예상한 것이다. 따라서, 본 연구에서 사용한 기공전구체와 Al_2O_3 분말의 입경비에서는 약 40~50%의 기공전구체를 첨가할 때 폐기공-개기공 전이 발생을 알 수 있다. 앞서 지적한 바와 같이, 기공전구체의 첨가량의 증가와 함께 기공전구체의 필콜레이션 클러스터(percolation cluster)의 수와 크기가 증가하여 개기공율은 계속 증가하게 된다. 따라서, 70%의 기공전구체를 첨가한 시편은 90% 이상의 기공이 개기공상태가 되어 기공전구체가 전 시편에 걸쳐 하나의 필콜레이션 클러스터를 이룸을 짐작할 수 있다.

Fig. 8은 기공전구체로 형성된 조대기공의 내부를 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 기공 내부에 존재하는 5~10 μm 의 작은 기공은 기공전구체의 직접적인 접촉으로 형성된 연결기공이다. 개기공율을 증가시키기 위하여 기공전구체의 연결도(connectivity)가 높아져야 한다. 기공전구체의 연결도가 높아진다는 것은 결국 기공전구체 분말간의 직접적인 접촉의 빈도수, 즉 기공전구체의 배위수가 증가함을 의미한다. 각 조성에서 조대기공의 기공배위수를 측정할 결과를 Table 2에 요약하였다. 기공전구체의 첨가량이 증가함에 따라 조대기공의 배위수도 급격히 증가함을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 구성분말의 입경비에 대하여 기공배위수가 적어도 약 2.5가 되어야 현저한 개기공 상태의 기공구조를 얻을 수 있음을 보여준다.

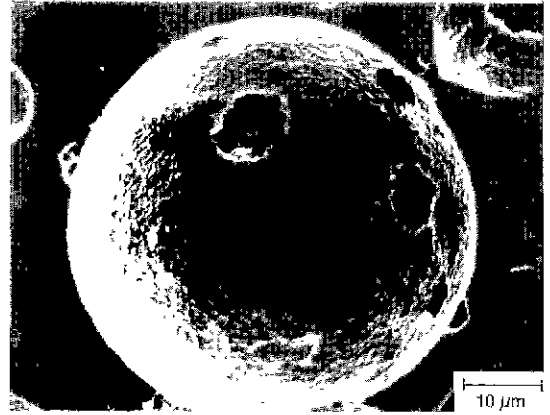


Fig. 8. SEM micrograph showing internal structure of a large pore formed by pore precursor where small pores are interconnected pore channels to surrounding large pores.

Table 2. Average Coordination Number of a Large Pore in a Variety of Sintered Tapes Prepared with Different Amount of Pore Precursor

Content of Pore Precursor (Vol%)	Average Pore Coordination Number
20	0.38
40	1.06
50	2.44
60	5.41
70	7.12

3.3.2. 소결수축율

Fig. 9는 1600°C에서 2시간 소성한 시편의 평균 소결수축율을 기공전구체의 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. 소결수축율은 20% 기공전구체/80% Al_2O_3 시편에서 약 16.5%로 가장 높았으며 60% 기공전구체/40% Al_2O_3 시편에서 가장 낮은 약 15.5%였다. 대체로, 기공전구체의 양이 증가할수록 소결수축율이 감소하다가 60% 기공전구체/40% Al_2O_3 시편에서 최소수축율을 보인 다음 70% 기공전구체/30% Al_2O_3 시편에서는 급격히 증가하여 약 16.1%의 소결수축율을 보였다. 70% 기공전구체/30% Al_2O_3 시편에서의 소결수축율 증가는 이미 시편 전체에 걸쳐 하나의 클러스터를 이루고 있는 기공전구체 입자들 사이에 존재하는 Al_2O_3 분말입자의 충전밀도가 저하되었기 때문이다. 즉, 본 연구에서 행한 두 구성분말의 조성범위에서는 기공전구체 첨가량이 60%일 때 기공전구체 분말과 Al_2O_3 분말이 공히 주어진 충전조건에서 가장 이상적인 충전구조를 가지는 반면 그 이상의 기

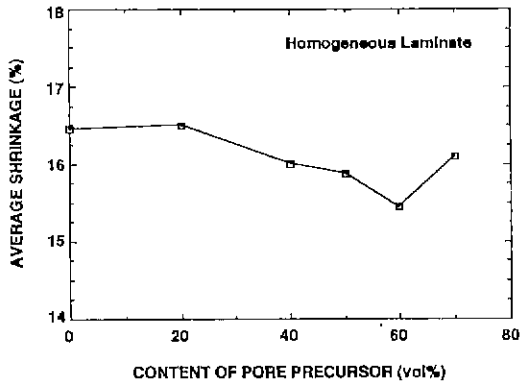


Fig. 9. Plot of average linear shrinkage vs. content of pore precursor for samples sintered at 1600°C for 2 hrs.

공전구체를 첨가하였을 경우 기공전구체 입자들 사이에 존재하는 공극을 채우기에 Al_2O_3 분말의 양이 부족하여 Al_2O_3 분말의 충전밀도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, 가장 이상적인 개기공구조를 가지는 다공성 Al_2O_3 는 기공전구체가 시편 전체에 걸쳐 불규칙 최밀충진조건을 만족하는 하나의 클러스터를 이루고 동시에 기공전구체 분말입자 사이의 공극을 Al_2O_3 분말이 불규칙 최밀충진조건을 만족하면서 채우는 것이라 할 수 있다.

4. 결 론

다양한 기공구조를 가지는 다공성 세라믹스의 제조에 속이 빈 구형 고분자를 기공전구체로 사용하는데 성공하였다. 테이프캐스팅 공정에서 기공전구체와 Al_2O_3 분말간의 극한적인 밀도 및 크기차를 제한침강으로 극복함으로써 구성입자의 분리현상을 억제하였으며 우수한 동시분산성에 의하여 치밀한 이중충진구조를 갖는 균일한 테이프를 얻었다.

기공전구체/ Al_2O_3 분말의 이중충진에 의하여 향상된 Al_2O_3 분말의 충전성은 기공전구체의 첨가량이 증가함에 따라 소결수축율의 감소를 가져오며 60%의 기공전구체를 첨가하였을 때 최소 소결수축율을 나타내고 다시 증가하기 시작한다. 개기공율과 소결수축율의 측정으로부터 두 가지의 중요한 전이점을 확인하였다. 입자크기비에 따라 다르지만 본 연구에서 사용한 분말에 대하여 첫번째는 폐기공-개기공 전이점으로 기공전구체의 첨가량이 40~50%일 때 기공전구체의 직접적인 접촉이 왕성해지는 조성에서 나타났으며, 두번째는 기공전구체가

완전한 망목구조를 형성하여 두 구성분말이 모두 불규칙 최밀충진을 하는 전이점으로 기공전구체의 첨가량이 약 60~70%일 때 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 기본연구사업(BSE 12220)의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.M. German, "Porous Materials"; pp. 225-51 in Advances in Powder Technology. Edited by G.Y. Chun, Am. Soc. for Metals, Metals Park, OH, 1982.
2. L.M. Sheppard, "Corrosion Resistant Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **70**(7), 1145-1166 (1991).
3. M.A. Alvin, T.E. Lippert, and J.E. Lane, "Assessment of Porous Ceramic Materials for Hot Gas Filtration Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(9), 1491-1498 (1991).
4. K. Kata and Y. Shimada, "Low Dielectric Constant Glass-Ceramic Composite with Controlled Isolated Porosity," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(4), 570-576 (1992).
5. M.D. Sacks, M.S. Randall, G.W. Scheiffele, R. Raghunathan, and J.H. Simmons, "Processing of Silicate Glass/Silicon Nitride Composites with Controlled Microporosity"; pp. 407-420 in Ceramic Transactions, Vol. 19. Edited by M.D. Sacks, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
6. K. Ridgway and K.J. Tarbuck, "Particulate Mixture Bulk Densities," *Chemical and Process Engineering*, **49**(2), 103-105 (1968).
7. C.C. Furnas, "Grading Aggregates I-Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maximum Density," *Industrial and Engineering Chemistry*, **23**, 1052-1058 (1931).
8. R.F. Fedors and R.F. Landel, "An Empirical Method of Estimating the Void Fraction in Mixtures of Uniform Particles of Different Size," *Powder Technology*, **23**, 225-231 (1979).
9. G.Y. Onoda and G.L. Messing, "Packing and Sintering Relations for Binary Powders"; pp. 99-112 in Processing of Crystalline Ceramics. Edited by H. Palmour, R.F. Davis, and T.M. Hare, Plenum Press, New York, NY, 1978.
10. R. Zallen. The Physics of Amorphous Solids, Wiley, New York, 1983.
11. W.D. Kingery and Francois. "The Sintering of Crystalline Oxides, I, Interaction between Grain Boundaries

- and Pores"; pp. 471-98 in *Sintering and Related Phenomena*. Edited by G.C. Kuczynski, N.A. Hooten, and G.N. Gilbon, Gordon and Breach, New York, 1967.
12. F.F. Lange and B.I. Davis, "Sinterability of ZrO_2 and Al_2O_3 Powders: The Role of Pore Coordination Number Distribution"; pp. 699-713 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.
 13. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First and Second-Generation Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 530-539 (1988).
 14. E.B. Slamovich and F.F. Lange, "Densification of Large Pores. I, Experiments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2498-2508 (1992).
 15. W. Duckworth, "Discussion of Ryshkewitch Paper," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(2), 68 (1953).
 16. J.P. Singh, "Effect of Flaws on the Fracture Behavior of Structural Ceramics: A Review," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(1), 18-27 (1988).
 17. M.D. Sacks, Hae-Weon Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al_2O_3/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 370-379 (1988).
 18. J.P. Smith and G.L. Messing, "Sintering of Bimodally Distributed Alumina Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 238-242 (1984).
 19. M. Cima, M. Dudzjak, and J. Lewis, "Observation of Poly(Vinyl Butyral)-Dibutyl Phthalate Binder Capillary Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 1087-1090 (1989).
 20. P. Calbert and M. Cima, "Theoretical Model for Binder Burnout," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 575-579 (1990).
 21. H.W. Lee, "Aluminum Nitride Ceramics through Tape Casting," Keramont Report No. RD-805-91-1 (1991).