

Porosity Control of Porous Zirconia Ceramics

Su-Ho Chae, Jung-Hye Eom, Young-Wook Kim[†], In-Hyuck Song*, Hai-Doo Kim*,
Ji Soo Bae**, Sang-Moon Na**, and Seung-il Kim**

Department of Materials Science and Engineering, the University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
*Powder Materials Research Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea
**Young-Jin Ceramics Co., Ltd., Chonnam 525-813, Korea
(Received November 16, 2007; Accepted January 10, 2008)

다공질 지르코니아 세라믹스의 기공을 제어

채수호 · 엄정혜 · 김영욱[†] · 송인혁* · 김해두* · 배지수** · 나상문** · 김승일**

서울시립대학교 신소재공학과

*재료연구소(KIMS)

**(주)영진세라믹스

(2007년 11월 16일 접수; 2008년 1월 10일 승인)

ABSTRACT

A simple pressing process using zirconia and microbead for fabricating porous zirconia ceramics is demonstrated. Effects of microbead content and sintering temperature on microstructure, porosity, compressive and flexural strengths were investigated in the processing of porous zirconia ceramics using microbead as a pore former. By controlling the microbead content and the sintering temperature, it was possible to produce porous zirconia ceramics with porosities ranging from 43% to 70%. Typical compressive and flexural strength values at ~50% porosity were ~150 MPa and ~35 MPa, respectively.

Key words : Porous ceramics, Zirconia, Processing, Porosity

1. 서 론

다공질 세라믹스는 기존의 치밀한 재료가 갖지 못하는 분리, 저장, 열 차단 등의 특성을 갖고 있기 때문에 촉매 담체, 필터, 연료전지용 전극재료, 단열재, 센서 등과 같은 여러 분야에서 그 응용 범위를 늘려가는 소재중의 하나이다. 또한 낮은 밀도, 높은 비표면적, 높은 비강도 등에 기인하여 경량 구조재료로서도 그 효용성이 증가하는 소재이다.¹⁻⁵⁾ 이러한 다공질 세라믹스의 물성은 기공의 크기, 형상, 기공율, 기공의 배향성 등의 다공질 소재의 기공에 영향을 주는 물성과 소재의 강도, 파괴거동, 열충격 저항성 등과 같은 내구성 및 신뢰성에 영향을 주는 물성에 의해 결정된다.^{6,7)} 또한, 이러한 물성은 다공질 소재의 제조공정에 의해 영향을 받는다. 따라서 제조공정에 대한 연구는 다공질소재의 물성제어 및 응용에 필수적인 분야이다.

다공질 지르코니아 세라믹스는 그 응용분야와 요구되는 물성에 따라 여러 가지 제조공정이 보고되었다. 이와

같은 제조공정은 크게 세가지 방법으로 나뉘어지는데 복제(replica)법, 템플레이트(template)법 및 부분소결법이다. 복제법은 고분자 스폰지에 지르코니아 슬러리를 코팅하고, 건조공정 및 열처리공정을 거침으로서 고분자 슬러리를 열분해 시켜 기공을 형성하는 공정이다.⁸⁾ 템플레이트법은 카본(carbon),⁹⁾ 라텍스,¹⁰⁾ 또는 고분자 미세구¹¹⁾ 등을 지르코니아 분말과 혼합하여 압출 또는 일축가압 성형법으로 성형체를 제조한 후에 열처리공정에서 템플레이트를 분해 또는 태워버리는 방법으로 다공질 지르코니아를 제조하는 공정이다. 최근에 Gain 등은⁹⁾ 템플레이트로서 카본을 사용하여 다중(multi-pass) 압출공정으로 일 방향으로 배열된 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하였다. 마지막으로 부분소결법은 지르코니아의 성형체를 소결하기에 최적 조건이 아닌 조건에서 소결함으로써 소결체 내에 인위적으로 기공을 남겨서 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하는 방법이다.¹²⁾

본 연구에서는 내화물에 사용되는 조립의 ZrO₂ 분말을 원료로 사용하고, 기공형성체로 PMMA 미세구를 사용하여 템플레이트법으로 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하는 공정을 고찰하였다. 특히 PMMA 미세구의 함량 및 소결 온도가 다공질 지르코니아 세라믹스의 미세조직

[†]Corresponding author : Young-Wook Kim

E-mail : ywkim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2760 Fax : +82-2-2215-5863

Table 1. Batch Composition of Porous Zirconia Ceramics

Sample designation	Batch composition (wt%)
PZ1	88.44% ZrO ₂ +11.56% microbead*+4% polyethyleneglycol (PEG)+1% polyvinylalcohol (PVA)
PZ2	83.61% ZrO ₂ +16.39% microbead+4% PEG+1% PVA
PZ3	77.27% ZrO ₂ +22.73% microbead+4% PEG+1% PVA
PZ4	68.61% ZrO ₂ +31.39% microbead+4% PEG+1% PVA

*Poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) Microbead, ~20 μm, Sigma-Aldrich Inc, St. Louis, MO, USA.

과 기공율 및 특성에 미치는 영향을 고찰하여 기공율이 제어된 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하는 공정을 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발원료로 내화물용 ZrO₂ (<44 μm, MZY-6, 미래소재) 분말을 사용하였고, 기공형성제로 PMMA 미세구 (poly(methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate, ~20 μm, Sigma-Aldrich Inc, St. Louis, MO), 성형공정의 결합제로 poly-ethylene glycol (PEG)과 polyvinylalcohol (PVA)을 사용하였다.

Table 1에서 보여준 것처럼 PMMA 함량을 40-70 vol% 범위에서 변화시킨 4가지 원료조합을 준비하였다. 원료조합은 Al₂O₃볼과 폴리프로필렌 병을 사용하여 혼합하였고, 증류수를 용매로 사용하였다. 그 후에 건조된 원료를 사용하여 상온에서 40 mm×8 mm×4 mm크기의 시편으로 50 MPa의 압력을 사용하여 일축가압 성형하였다. 성형체는 전기로에서 5°C/min의 속도로 각각 1500°C, 1550°C, 1600°C로 승온하여 2시간 동안 공기분위기에서 소결하였다.

제조된 시편의 밀도는 질량과 부피를 측정하여 계산하였고, 기공율은 상대밀도로부터 측정하여 계산하였다. 기공구조는 주사전자현미경(SEM, S-4300, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 관찰하였고, 압축강도 및 곡강도는 만능시험기(Instron 4461, Norwood Co., USA)를 사용하여 측정하였다. 다공질 지르코니아 세라믹스의 압축강도는 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 하중을 가하여 측정하였고, 곡강도는 내부 span 10 mm, 외부 span 20 mm의 치구를 사용하여 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 4점 곡강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소결온도를 다르게 하여 제조한 다공질 지르코니아 세라믹스의 파단면을 보여준다. 소결온도가 1500°C에서 1600°C로 증가함에 따라, 미세한 입자가 사라지면서 입자간의 결합 부위가 성장하는 것을 보여준다. 1500°C, 1550°C, 1600°C에서 소결된 PZ3 시편의 기공율은 각각 60%, 56%, 53%로서, 소결 온도가 증가함에 따라 기공율

이 감소하였다. 이는 소결온도가 증가할수록 지르코니아 세라믹스의 치밀화가 촉진되어 소결밀도가 높아졌기 때문이다.

Fig. 2는 PMMA 미세구의 함량이 다공질 지르코니아 세라믹스의 미세조직에 미치는 영향을 보여준다. PMMA 미세구의 함량이 증가하더라도 같은 온도에서 소결된 경우에는 입자간의 결합 정도는 큰 차이를 보이지 않았다.

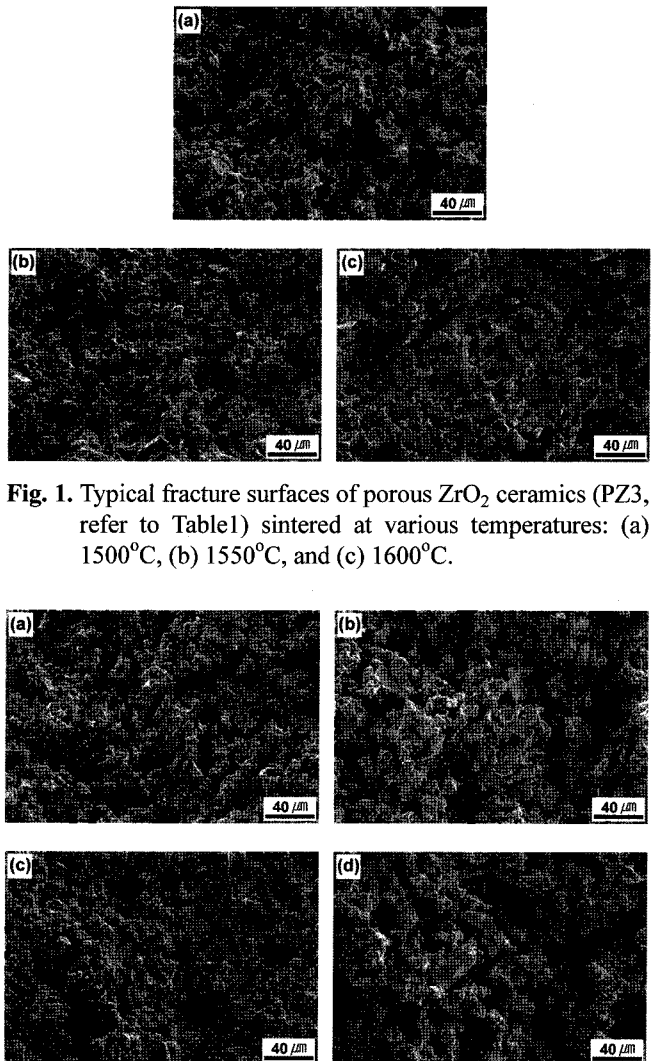


Fig. 1. Typical fracture surfaces of porous ZrO₂ ceramics (PZ3, refer to Table 1) sintered at various temperatures: (a) 1500°C, (b) 1550°C, and (c) 1600°C.

Fig. 2. Typical fracture surfaces of ZrO₂ ceramics sintered at 1550°C with various microbead contents: (a) PZ1, (b) PZ2, (c) PZ3, and (d) PZ4 (refer to Table 1).

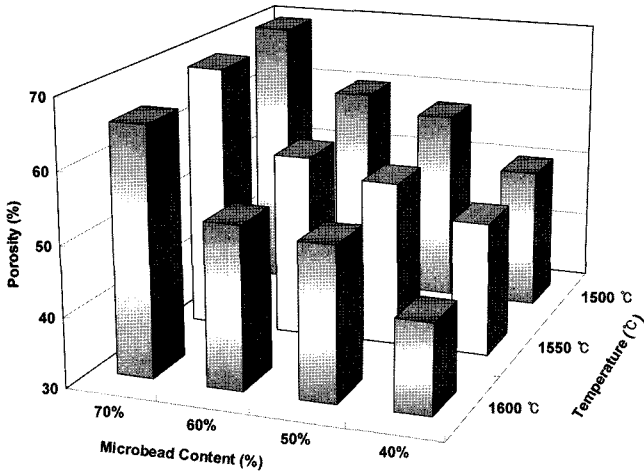


Fig. 3. Effects of Microbead content and sintering temperature on porosity of porous ZrO₂ ceramics.

반면, PMMA 미세구의 함량이 40%, 50%, 60%, 70%로 증가함에 따라, 기공 크기가 30~50 μm인 대형 기공의 형성이 더 많이 관찰되었다. 이러한 대형 기공은 20 μm 크기의 PMMA 미세구가 응집되어서 생긴 기공이라고 생각된다. 따라서, PMMA 미세구의 함량이 60 vol% 이상일 경우에는 이러한 대형 기공의 형성을 방지하기 위해서 균일한 혼합이 중요함을 알 수 있다. PMMA 미세구의 함량이 40%, 50%, 60%, 70%일 때, 1550°C에서 소결된 다공질 ZrO₂ 세라믹스의 기공율은 각각 49%, 54%, 56%, 68%로 증가하였다. 이는 출발 원료에 포함된 PMMA 미세구의 함량을 제어함으로써 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율을 제어할 수 있음을 나타낸다.

Fig. 3은 PMMA 미세구의 함량과 소결온도에 따른 기공율의 변화를 보여준다. 1500°C에서 소결한 시편의 기공율은 50%에서 70%의 범위를 가지며, 1550°C에서 소결한 시편의 기공율은 49%에서 68%의 범위를 갖고, 1600°C에서 소결한 시편의 기공율은 43%에서 65%의 기공율 범위를 갖는다. 이러한 기공율의 범위는 PMMA 미세구의 함량과 소결온도에 의존함을 보여준다. 모든 시편에서 기공율은 PMMA 미세구의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 PMMA를 기공형성제로 첨가한 다공질 SiC⁷⁾ 및 다공질 몰라이트(mullite) 세라믹스에서도 관찰되었다.¹³⁾ 반면, 동일한 PMMA 미세구의 함량에서 소결온도가 증가할수록 낮은 기공율을 나타내는데, 이는 소결온도가 높아짐에 따라, 내화물용 지르코니아 분말의 소결이 촉진되기 때문이다. 이러한 결과는 PMMA 미세구의 함량과 소결온도를 제어함으로써 43%에서 70%의 범위에서 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율을 제어하는 것이 가능함을 나타낸다.

Fig. 4는 1500°C, 1550°C, 1600°C에서 소결한 시편의 기공율에 따른 강도를 보여준다. 다른 다공질 세라믹스와 마

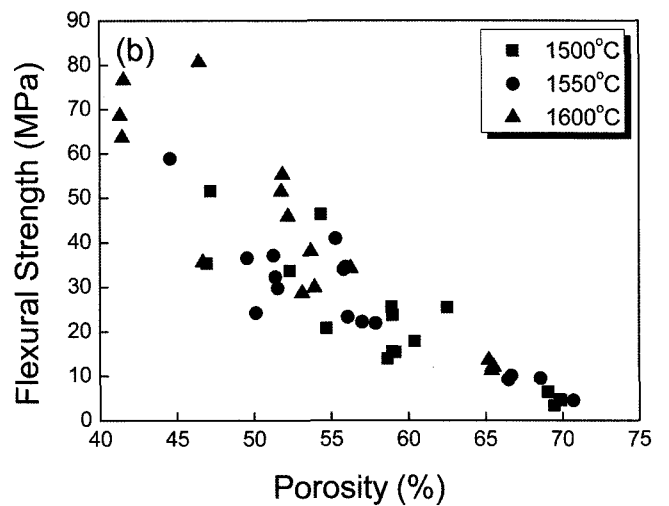
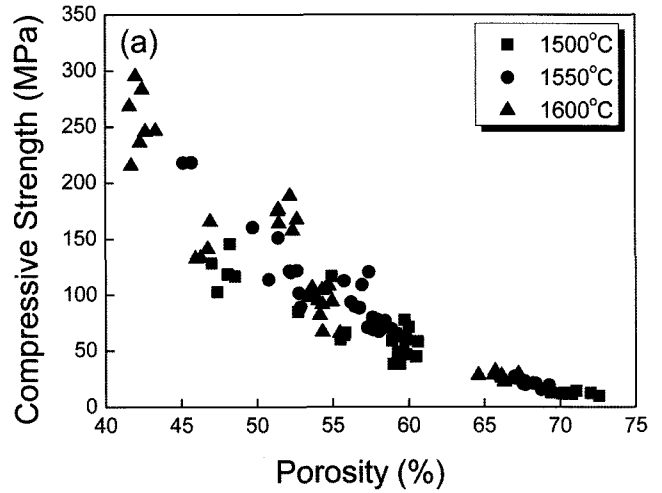


Fig. 4. Strength of porous ZrO₂ ceramics as a function of porosity: (a) compressive strength and (b) flexural strength.

찬가지로 다공질 지르코니아 세라믹스도 기공율이 증가함에 따라 압축강도 및 곡강도가 낮아지는 것을 보여준다. 소결온도가 강도에 미치는 영향은 명확하지 않았고, 다공질 지르코니아 세라믹스의 강도는 기공율에 크게 의존하였다. 다공질 지르코니아 세라믹스의 압축강도와 곡강도는 기공율 ~50%일 때 각각 ~150 MPa와 ~35 MPa를 나타내었고, 기공율 ~60%일 때 각각 ~60 MPa와 ~20 MPa의 값을 나타내었다. 한편 Gain 등은¹¹⁾ 70 nm 크기의 나노 ZrO₂ 분말에 150-200 μm 크기의 PMMA를 첨가하여 일축가압 성형한 후, PMMA 미세구의 분해 및 소결공정을 거쳐서 다공질 ZrO₂ 세라믹스를 제조하였고, 그렇게 제조된 다공질 ZrO₂ 세라믹스의 곡강도는 60 vol% PMMA를 첨가하였을 때 170 MPa로 매우 우수하였다. 본 연구결과와 상기 보고된 결과의 곡강도 차이는 출발원료의 입자크기 차이에 기인한다고 생각된다. 따라서, 출발원료가

미세하면 동일한 소결 조건에서 더 치밀한 기공벽 (strut) 이 형성되고, 강도가 촉진된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

ZrO₂ 분말과 PMMA 미세구를 사용하여 1500°C~1600°C 의 온도 범위에서 기공율 43-70%의 범위를 갖는 다공질 ZrO₂ 세라믹스를 제조할 수 있었다. 다공질 지르코니아 세라믹스의 제조공정에서 기공율은 PMMA 미세구의 함량이 증가할수록, 소결온도가 감소할수록 증가하였다. 따라서, 소결 온도와 PMMA 함량을 제어함으로써 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율을 43%-70%의 범위에서 제어하는 것이 가능하다. 상기 공정으로 제조된 다공질 지르코니아 세라믹스의 강도는 기공율이 증가함에 따라 감소하였고, 기공율 ~60%일 때 압축강도와 곡강도는 각각 ~60 MPa과 ~20 MPa이었다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어연구개발 사업의 일환인 차세대소재성형기술개발사업단 (the Center for Advanced Materials Processing, CAMP)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. J. W. Baek and D. J. Kim, "Ceramic Foams by the Self-Blowing of Polymer (in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 555-59 (2004).
2. D. B. Kim, D.-S. Park, B. D. Hahn, and Y. G. Jung, "Effect of Si/Si₃N₄ Ratio on the Microstructure and Properties of Porous Silicon Nitride Prepared by SHS Method (in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [6] 338-42 (2007).
3. J. Adler, "Ceramic Diesel Particulate Filters," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2** [6] 429-39 (2005).
4. M. Fukushima, Y. Zhou, H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Iwamoto, S. Yamazaki, and T. Nagano, "Microstructural Characterization of Porous Silicon Carbide Membrane Support with and without Alumina Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [5] 1523-29 (2006).
5. S. H. Lee and Y.-W. Kim, "Processing of Cellular SiC Ceramics Using Polymer Microbeads," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [8] 458-62 (2006).
6. B. H. Yoon, E. J. Lee, H. E. Kim, and Y. H. Koh, "Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [6] 1753-59 (2007).
7. Y.-W. Kim, S. H. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and C. B. Park, "Fabrication of Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [10] 2949-51 (2005).
8. I. K. Jun, Y. H. Koh, J. H. Song, S. H. Lee, and H. E. Kim, "Improved Compressive Strength of Reticulated Porous Zirconia Using Carbon Coated Polymeric Sponge As Novel Template," *Mater. Lett.*, **60** 2507-10 (2006).
9. A. K. Gain and B. T. Lee, "Microstructure Control of Continuously Porous t-ZrO₂ Bodies Fabricated by Multi-Pass Extrusion Process," *Mater. Sci. & Eng. A*, **419** 269-75 (2006).
10. B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, and D. S. Smith, "Thermal Conductivity of Highly Porous Zirconia," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26** 3567-74 (2006).
11. A. K. Gain, H. Y. Song, and B. T. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of Porous Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Using Poly Methyl Methacrylate Powder," *Scripta Mater.*, **54** 2081-85 (2006).
12. Z. Y. Deng, J. F. Yang, Y. Beppu, M. Ando, and T. Ohji, "Effect of Agglomeration on Mechanical Properties of Porous Zirconia Fabricated by Partial Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1961-65 (2002).
13. Y.-W. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of Microcellular Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [12] 3311-15 (2005).