

배향된 판상 기공구조를 통해 열전도도 이방성을 갖는 다공질 재료의 제조

윤중열* · 송인혁* · 김해두**

Fabrication of Porous Materials having an Anisotropic Thermal Conductivity through the Alignment of Plate-shaped Pores

Jungyeul Yun · Inhyuck Song* · Haidoo Kim***

ABSTRACT

In order to fabricate porous materials having an anisotropic thermal conductivity by aligning plate-shaped pores structure, alumina powder (AM-21, mean particle size 4 μ m) and flake crystalline graphite was used. The aligned pore structure was realized using multi-pressing process. Degree of pore orientation increased with the number of pressing and thermal conductivity, parallel to the pressing direction, decreased with the number of pressing. Thermal conductivity decreased significantly to the addition of 30vol% crystalline graphite, however, in the case of 60vol%, thermal conductivity did not decrease significantly due to the breakage of crystalline graphite. An anisotropy of the thermal conductivity increased with the content of crystalline graphite up to 30vol%. Graded pore structure was fabricated by controlling the content and size of crystalline graphite, which provides, possibly, the enhancement in mechanical strength and thermal insulation properties of the insulating bricks.

Key Words : Alignment of plate-shaped pores, Crystalline graphite, Multi-pressing, Thermal conductivity.

* 재료연구부 세라믹재료그룹 선임연구원

** 재료연구부 세라믹재료그룹 책임연구원

1. 서 론

다공성 알루미늄이나 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 입자 충전법, 고분자 스폰지법, 발포법, 기공전구체법 등이 있다²⁻⁶⁾. 입자 충전법은 일반적으로 기공크기가 약 0.1 - 600 μm 이고 기공률이 약 40% 이상인 특성을 이용하여, 촉매담체, 가스 센서 등의 용도로 사용된다³⁾. 고분자 스폰지법은 주로 망목구조(reticulated structure)형태의 세라믹을 제조하는 방법으로서, 원료분말을 슬러리화하고 슬러리 내에 고분자 스폰지를 함침하여 탈지, 소성한다. 발포법은 미립의 세라믹 원료분말과 분산제, 결합제, 경화제, 거품안정제 등이 포함된 수계 세라믹 슬러리내에 발포제를 혼합 후 형틀 내에 주입하고, 일정한 조건을 유지하여 발포시킨 후 건조하여 소성하는 과정을 거쳐서 열린 기공 또는 닫힌 기공이 존재하도록 소결체를 제조한다.

또한, 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 형성해주는 방법으로 최근 많이 사용되고 있는 방법이다^{2,3)}. 이와 관련하여 Aksay 등은 열분해가 가능한 구형의 고분자 기공전구체를 사용하므로 다공성 세라믹스 지지상 내에 구형의 기공구조가 형성 되며, 기공의 크기와 기공률, 그리고 기공분포가 기

공 전구체의 종류에 따라 조절이 가능하다고 하였다⁶⁾.

그러나 이와 같이 세라믹 지지상과 기공전구체의 혼합 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.

Francl 과 Kingery^{2,7)}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.

일반적으로 기공구조를 일방향으로 배향시키기 위해서는 흑연과 같은 기공전구체를 첨가하여 주입 성형²⁾ 또는 테입 성형⁸⁾에 의하여 다공성 세라믹스를 제조하는 방법들이 있으나 단열재 또는 내화재료에의 응용에는 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 판상형상을 갖는 인상흑연을 사용하여 판상기공의 첨가량과 크기를 제어하여 열전도도 이방성을 갖는 다공질 재료를 제조하고자 한다. 이를 위하여 multi-press공정을 이용하여 프레스 횟수에 따른 판상기공의 배향성의 변화를 살펴보고, 인상흑연의 첨가량 및 크기변화에 따른 열전도도의 변화를 알아보았다. 또한 인상흑연의 첨가량, 크기, 첨가량과 크기를 동시에 변화시켜 판상기공이 경사진 형태를 갖는 판상기공 경사다

공질 재료를 제조하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 평균 입자크기가 $4\mu\text{m}$ 인 알루미늄 분말(AM-21, Sumitomo, Japan)과 +100mesh인 인상흑연(China)을 원료로 사용하였다. 인상흑연은 sieve를 이용하여 평균입자 크기에 따라 4종류로 분급하였다. 그림 1은 분급된 후의 인상흑연의 크기분포를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 분급하지 않은 인상흑연은 매우 넓은 범위의 크기를 갖고 있었지만 4종류의 sieve를 사용하여 평균입경 200, 270, 300, $400\mu\text{m}$ 을 갖도록 분급하였다.

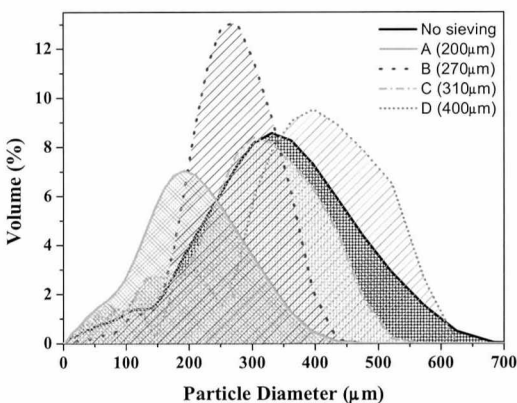


그림. 1 인상흑연의 크기 분포

알루미늄 분말과 인상흑연의 혼합은 습식 불밀링을 이용하여 5시간동안 혼합한 후 vacuum evaporator로 건조시켰다. 이렇게 제조된 혼합분말은 직경 35mm의 원통형 몰드를 사용하여 multi-press법으로 성형하였으며, 분당 5°C 의 승온속도로 850°C 까지 가열하여 10시간 유지시킴으로써 첨가된 인상흑연을 burn-out시켰다. 인상흑연이 burn-out되고 남

은 빈공간이 판상기공의 형태를 유지하도록 다시 1600°C 에서 5시간동안 소결을 실시하였다.

Multi-press법은 원료분말 10g을 각각 1, 2, 5, 10, 20등분으로 나누어 성형하는 공정을 말한다. 예를 들어 2단 프레스의 경우 준비된 원료분말 중 먼저 1/2등분(즉 10g중 5g)을 성형몰드에 장입하여 20MPa의 압력으로 성형한 후 다시 그 위에 나머지 1/2등분(나머지 5g)을 성형몰드에 장입한 후 동일한 압력으로 성형체를 제조하였다. 동일한 방법으로 20단 프레스는 원료분말을 20등분(0.5g씩)으로 나눈 후 20회의 프레스를 통해 제조할 수 있다.

본 연구에서는 multi-press에 의한 인상흑연의 배향성을 알아보기 위해 1-20회에 걸쳐 multi-press를 실시하였으며, 또한 인상흑연의 첨가량 (0 - 80%) 및 크기에 따라 형성된 판상기공의 미세구조와 열전도도를 비교하였다. 또한 인상흑연의 첨가량과 크기를 변화시켜, 기공율과 기공 크기가 시편 내부에 경사지게 배열된 판상기공을 갖는 다공질 재료를 제조하였다. 제조된 판상기공을 갖는 다공질 재료는 프레스방향에 수직으로 절단하여 미세조직을 관찰하였으며, 열전도도 측정기(TPA-501, Sweden)를 사용하여 판상기공의 배향에 따른 열전도도 변화를 살펴보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 다단프레스 횟수, 첨가량, 크기에 따른 판상기공의 배향성

인상흑연과 알루미늄 분말이 혼합된 혼합분말은 multi-press 횟수에 따라 인상흑연의 배향성의 변화를 살펴보았다. 혼합분말 10g을 각각 1, 2, 5, 10, 20회에 나누어 multi-press

를 실시하였으며, 각각의 프레스시 성형압력은 20MPa이었다. 사용한 인상흑연의 크기는 평균입자크기 310 μm 인 것을 사용하였다. 제조된 성형체는 burn-out과 소결공정을 거쳐 판상기공을 갖는 다공체로 제조하였다. 그림 2와 3에는 multi-press횟수에 따른 다공질 재료의 미세구조 및 배향성을 나타내었다. 그림

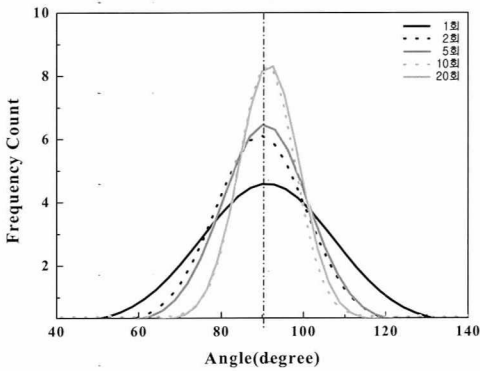


그림. 2 Multi-press횟수에 따른 판상기공의 배향성

2에 나타난 FWHM(full width of half maximum)을 비교하면 프레스 횟수가 증가함에 따라 배향분포가 프레스방향에 수직인 방향으로 배향됨을 알 수 있으며, 특히 프레스 횟수가 10회 이상이 되면 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

그림 3을 살펴보면 프레스횟수가 증가함에 따라 흰색으로 표현된 판상기공이 수평방향으로 배향성이 증가하는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 직경 35mm의 원통형물드에 혼합분말 10g을 multi-press에 의해 판상기공을 배향시키는 공정에서는 10회 정도의 multi-press만으로 충분한 배향된 판상기공을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

그림 4는 인상흑연을 4가지 크기(A : 200 μm , B : 270 μm , C : 310 μm , D : 400 μm)로 분급하여 인상흑연의 크기 변화에 따른 다공질 재료의 미세구조 변화를 나타내었다. 그림을 살펴보면 인상흑연의 크기가 증가할수록 가압방

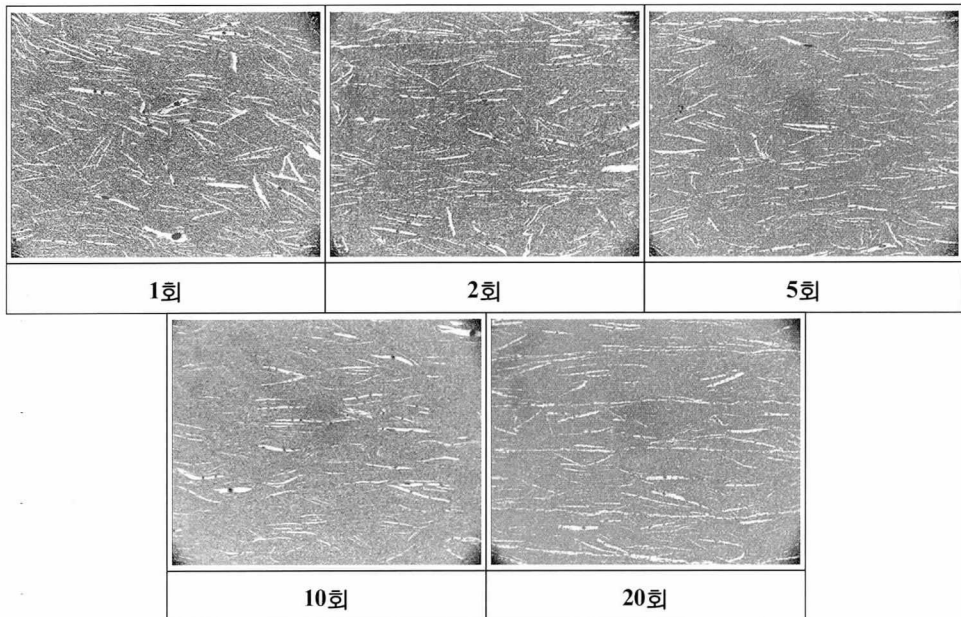


그림. 3 Multi-pressing횟수에 따른 다공질 재료의 미세구조

향에 수직인 방향으로 판상기공이 배향되는 정도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 성형시 가압력이 인상흑연의 배향

에 미치는 최소 성형두께와 인상흑연의 크기와 관련되어 있다고 판단된다.

그림 5는 인상흑연의 첨가량의 변화시켜 제조한 다공질 재료의 단면조직으로 이때 multi-press는 20회 실시하였다. 그림을 살펴보면 인상흑연의 첨가량이 증가할수록 다공질 재료에 생성되는 판상기공의 양이 증가함을 알 수 있으며, 60-80vol%의 인상흑연이 첨가된 경우에는 기공의 모양이 판상형태를 유지하지 못함을 볼 수 있다. 이것은 인상흑연의 첨가량이 60vol% 이상으로 증가되면 성형시 인상흑연간의 접촉양이 증가하여 인상흑연의 파괴가 일어나 판상형태를 유지하지 못하는 것으로 판단된다. 따라서 판상형태의 기공을 생성시키면서 배향성을 갖는 다공질 재료를 제조하기 위해서는 약 60vol%이하의 인상흑연이 첨가된 경우만 가능한 것으로 생각된다.

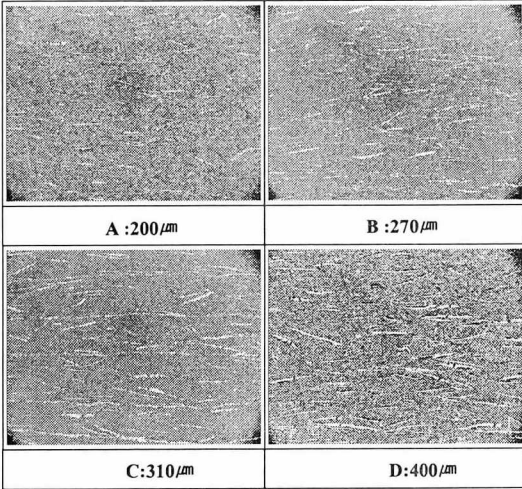


그림. 4 인상흑연입자 크기변화에 따른 다공질 재료의 미세구조

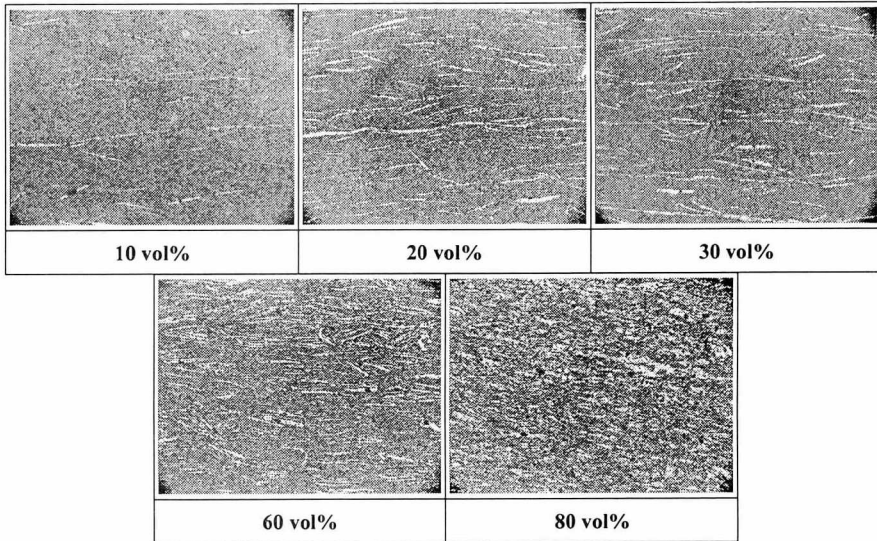


그림. 5 인상흑연의 첨가량에 따른 다공질재료의 미세구조

3.2. 판상기공을 갖는 경사다공질 재료의 제조

인상흑연의 첨가량과 크기를 변화시켜 판상기공이 경사진 형태를 갖는 판상 경사 다공질 재료를 제조하였다. 판상 경사 다공질재료는 인상흑연의 첨가량, 크기, 첨가량과 크기를 변화시켜 3가지 형태로 제조하였다. 각각의 경사구배의 변수는 표 1에 나타내었다. 혼합분말은 10g을 사용하였으며 multi-press는 20회 실시하였다.

그림 6에는 인상흑연의 첨가량과 크기를 변화시켜 제조한 판상기공 다공질재료의 미세구조를 나타낸 것으로 multi-press공정으로 인상흑연의 첨가량, 크기, 첨가량과 크기를 동시

Table 1. 판상 경사 다공질재료 제조 조건

구 분	인상흑연 첨가량 (vol%)	인상흑연 크기 (μm)	각 조건별 프레스 횟수	총 프레스 횟수
기공율 경사	10	310	4	20
	20		4	
	30		4	
	60		4	
	80		4	
기공크기 경사	30	200	5	20
		270	5	
		310	5	
		400	5	
기공율 및 크기 경사	150 μm -10vol%,		5	20
	270 μm -30vol%,		5	
	310 μm -60vol%,		5	
	400 μm -80vol%		5	

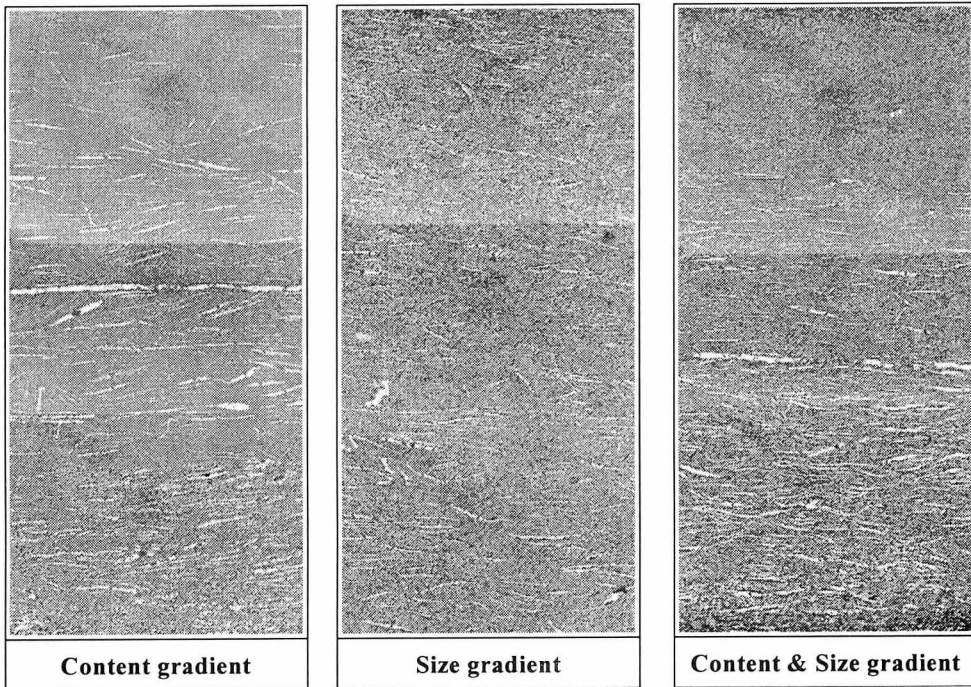


그림. 6 인상흑연의 첨가량과 크기 변화를 이용한 경사 다공질 재료의 미세구조

에 변화시켜 다양한 기공크기와 기공을 경사를 갖는 판상기공 경사다공질 재료를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

3.3. 배향된 판상기공을 갖는 다공질체의 열전도도 이방성

재료의 열전도도(k)는 재료의 미세구조에 의하여 직접적인 영향을 받으며 특히, 다공성 알루미늄 세라믹스와 같은 전기절연성 재료의 경우에는 열전달의 매체는 포논(phonon) 전도에 의하여 결정된다²⁾. 일반적으로 상온에서의 포논 전도에 의한 열전달은 재료 내부의 기공, 입계, 그리고 재료의 결함에 의하여 간섭을 받게 되며 따라서 열전도도가 감소하게 된다.

다공질 재료에 포함된 기공의 모양이 등방성일 경우에는 다공질 재료의 방향과 관계없이 열전도도나 기계적 성질이 동일할 것이지만 판상기공 같이 이방성을 갖는 기공이 포함된 경우에는 다공질 재료의 방향에 따라 물리적 특성이 달라질 것으로 예측된다. 본 연구에서는 인상흑연을 이용하여 판상기공이 배향된 다공질 재료를 제조한 후 판상기공이 다공질 재료의 열전도도에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

그림 7은 multi-press 횟수에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 Z-direction이라고 표시한 것은 프레스방향에 수평인 방향, X-Y plane이라고 표시한 것은 프레스방향에 수직인 방향을 말한다. 열전도도 측정에 사용된 판상기공 함유 다공질재료의 기본 제조 조건은 3.1절에 기술한 바와 같다.

그림을 살펴보면 프레스횟수가 증가함에 따라 열전도도의 이방성, 즉 수평방향과 수직방

향의 열전도도 차이가 증가하여 약 2배 이상 차이가 남을 알 수 있다. 참고로 알루미늄 분말만을 이용하여 동일한 기공율을 갖도록 제조한 시편의 열전도도는 그림에 나타난 바와 같이 약 10.26W/mK의 값을 나타내고 있다. 따라서 수백 μm 크기를 갖는 판상형태의 기공을 삽입하는 것만으로도 열전도도 이방성을 갖는 재료를 제조할 수 있으며, 프레스 횟수가 증가하면 이방성의 정도가 2배 이상으로 향상됨을 알 수 있다.

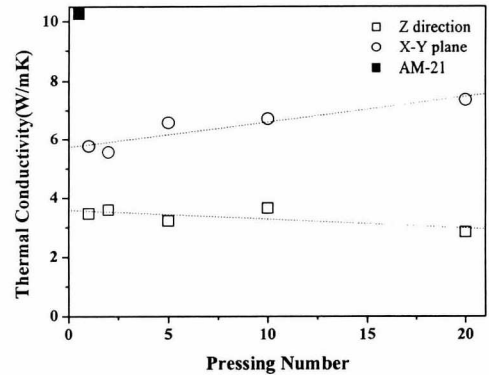


그림. 7 Multi-press 횟수에 따른 열전도도 변화

그림 8은 인상흑연의 첨가량에 따른 열전도도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림을 살펴보면 인상흑연의 첨가량이 증가할수록 열전도도가 감소함과 동시에 열전도도의 이방성이 증가함을 알 수 있다. 인상흑연의 첨가량이 60vol% 이상 첨가되면 전술한 바와 같이 프레스에 의해 인상흑연의 파괴가 일어나기 때문에 판상형태의 기공을 형성되지 않기 때문에 판상기공의 배향성이 현저하게 떨어져 인상흑연의 첨가량에 따른 열전도도의 변화기울기가 완만해짐을 알 수 있다.

반면 인상흑연의 크기 변화를 주어 제조한 다공질 재료의 경우는 인상흑연의 크기가 작

은 부분에 열원을 두었을 때는 4.31W/mK, 인상흑연의 크기가 큰 부분에 열원을 두었을 때는 4.01W/mK로 큰 차이를 보이지 않았다. 조성과 크기를 모두 변화시켜 제조한 다공질 재료의 경우는 인상흑연의 크기와 조성이 작은 부분에 열원을 두었을 때는 3.0W/mK, 큰 부분에 두었을 때는 1.23W/mK를 나타내었다.

이상의 결과를 통해 인상흑연의 조성, 크기, 조성 및 크기를 경사지게 변화시켜 제조한 다공질체의 경우 시편의 상하에 열전도도가 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. 일반적으로 다공질 재료의 경우 기공이 많이 함유될수록 강도가 작아지기 때문에 구조용 재료로의 사용이 제약적이었지만 상기와 같이 기공의 함량, 크기, 함량 및 크기를 경사지게 해서 제조한 다공질 재료의 경우는 기공의 함량, 크기, 함량 및 크기가 작은 쪽은 구조재의 지지체로 적용하고 반대 면은 낮은 열전도도를 이용해 열차단 효과를 얻을 수 있기 때문에 새로운 응용처를 기대할 수 있다.

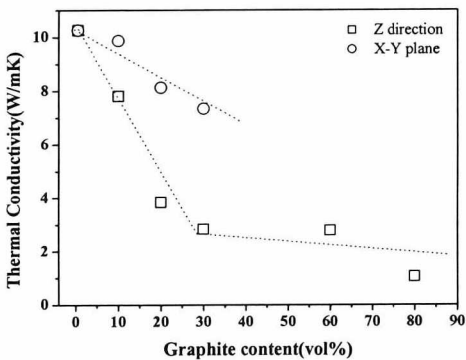


그림. 8 인상흑연 첨가량에 따른 열전도도 변화

4. 결 론

본 연구에서는 판상 인상흑연을 알루미늄나 분말과 혼합한 후 multi-press공정을 이용하여 판상의 기공을 갖는 다공질 재료를 제조하고자 하였다. Multi-press횟수가 증가함에 따라 판상기공의 배향성이 증가하였다. 또한 인상흑연의 첨가량이 60vol%이상 증가하면 프레스시 가압력에 의해 인상흑연의 파괴가 발생해 판상기공의 형태를 유지하지 못함을 관찰할 수 있었다.

판상기공이 배향된 다공질 재료는 동일한 기공율을 갖지만 판상기공이 없는 다공질 재료(10.26W/mK)에 비해 현저히 열전도도가 낮아 저하되었으며, 판상기공의 배향성이 증가할수록 다공질 재료의 Z-방향과 X-Y 방향과의 열전도도가 2배 이상의 차이를 나타내었다. 또한 다공질 재료의 기공율이 10 - 80vol%로 증가함에 따라 열전도도는 7.81W/mK에서 1.06W/mK로 감소하였다.

인상흑연의 첨가량, 크기 등을 변화시켜 판상 기공이 경사진 판상기공 경사다공질 재료를 제조한 결과 한쪽 면은 강도가 높고 반대 면은 판상기공이 많이 존재해 열전도도가 낮은 새로운 기공구조 및 특성을 갖는 다공질체로 향후 새로운 응용처를 기대할 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 “차세대소재성형기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행 되었습니다.

References

1. K. Ishizaki and S. Komarneni, "Porous materials process technology and applications" Kluwer Academic Publishers, 1998.
2. R. W. Rice, "Porosity of ceramics," Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
3. P. Sepulveda, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 76, 61, (1997).
4. D. J. Green, J. Am. Ceram. Soc., 68, 403 (1985).
5. T. Fujii, G. L. Messing and W. Huebner, J. Am. Ceram. Soc., 73, 85 (1990).
6. U.S. Patent, US-4777153, 1988.
7. J. Francl and W.D Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 37(2), 99 (1954).
8. S. F. Corbin, J. Am. Ceram. Soc., 82(7), 1693 (1999).