

## Grain growth behavior of porous $\text{Al}_2\text{O}_3$ with addition of $\text{La}_2\text{O}_3$ prepared via freeze-casting

Sung-Hyun Kim, Jong-Won Woo and Sang-Chae Jeon<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

(Received November 16, 2022)

(Revised November 21, 2022)

(Accepted November 25, 2022)

**Abstract** To secure the mechanical strength of porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics, which can be utilized for filters and catalyst supports is essential for their functionality and durability. Superior mechanical strength would be obtained by tailoring the densification and grain growth during sintering. This study deals with grain growth behavior of a freeze-casted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with addition of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . In a temperature range between 1400 and 1600°C, variations of average grain size with sintering time and temperature were observed and analyzed with  $G_t^n - G_0^n = kt$  and with  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ . As a result,  $n$  value and activation energy ( $E_a$ ) for grain growth were calculated as 3 and 489.09 kJ/mol, respectively. These commonly confirms retardation effect of the La addition during sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porous structure. More accurate analysis on the La effect can be followed to provide useful guidance for the selection of additives for better mechanical strength in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porous structures.

**Key words** Porous ceramics, Freeze-casting,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sintering, Grain growth behavior

## 동결주조로 성형한 $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 다공체의 소결 중 입자성장 거동

김성현, 우종원, 전상채<sup>†</sup>

창원대학교 신소재공학부, 창원, 51140

(2022년 11월 16일 접수)

(2022년 11월 21일 심사완료)

(2022년 11월 25일 게재확정)

**요약**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  다공체는 필터 및 촉매 담체 등으로 활용되며 그 기능성과 내구성을 확보하기 위해서는 다공성 구조의 기계적 강도가 중요하다. 소결 중 치밀화 및 입자성장을 유리하게 제어하는 것이 기계적 강도 향상에 필수적이며, 본 연구에서는 그 일환으로 La를 첨가하여 동결주조로 성형된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  다공체의 입자성장 양상을 분석하였다. 즉, 250 ppm의 La를 첨가한 계에서 1400°C에서 1600°C에 이르는 온도 범위 내에서 소결 시간 및 온도에 대한 평균입도 변화를 관찰하여  $G_t^n - G_0^n = kt$  관계로부터 exponent( $n$  값)은 3으로,  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ 로부터 입자 성장에 대한 활성화 에너지( $E_a$ )는 489.09 kJ/mol로 각각 계산되었다. 이러한 결과는 입자 성장에 대한 La의 첨가 효과를 나타내며, La이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 입계 이동속도를 늦춰 입자 성장의 억제에 효과가 있음을 방증하므로 기계적 강도에 이롭다. 한편, 향후 원료 분말에 함께 포함되어 있는 미량의 불순물 작용을 관찰하면 La의 기여를 명확히 구분할 수 있으며, 이러한 접근은 향후 다공성  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서 입자 성장을 제어하는데 사용될 수 있는 첨가제를 선택하는 데 유용하게 사용될 수 있다.

### 1. 서론

다공성 세라믹스는 세라믹 소재 본연의 우수한 물리적 안정성 즉, 내열성, 내식성, 내오염성 등으로 항공소재, 에너지 소재, 구조재 및 촉매 담체 등에 광범위하게 활

용된다[1]. 다공성을 부여하는 성형법들은 그 동안 많은 연구에서 소개되어 왔고[2-4], 여러가지 방법들 중 동결주조(freeze casting)는 냉각온도, 속도, 슬러리 내 용질의 양 등 비교적 단순한 공정변수의 제어를 통해 층상(lamellar), 허니컴(honeycomb), 셀(cellular), 방사형(radial) 등의 매우 다양한 기공구조를 만들 수 있다는 장점에 기 인하여 그 동안 관련 연구가 이어져 왔다[1,2]. 다만, 대부분의 연구가 성형 과정에서 기공 형태를 변화시키는

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: scjeon@changwon.ac.kr

방법에 초점을 맞춰 온 까닭에 미세구조가 완성되는 소결 공정에 대한 연구는 비교적 미진하다[3,4]. 다공성 세라믹은 내부에 있는 기공이 기능성을 제공하지만 해당 기공구조를 유지하기 위해서는 기공을 둘러싼 고상 입자들이 견고해야 한다. 즉, 소결 시 기공을 둘러싼 입자계에서 충분한 치밀화가 일어나게 하고 입자크기를 조절하는 미세구조 제어기술이 요구되며 충분한 기계적 강도를 구현해야 한다.

소재의 다양화 측면에서 그 동안 다양한 산화물/비산화물 세라믹 소재들이 동결주조에 적용되어 왔다. 산업에서 널리 사용되고 있는 대표적인 세라믹 소재인 알루미나( $Al_2O_3$ )도 동결주조 연구에 활용되어 왔다[3]. 그 동안  $Al_2O_3$ 는 구조재료로의 활용을 위해 기계적인 강도를 향상시키는 연구[5,6]가 많았고, 이러한 배경에서 최근 Jeon 등은 소결 미세구조 제어를 위해 벌크 계에서 정립된 치밀화 이론의 적용성을 검증하고 그에 기반하여 소결 중 치밀화 현상을 분석한 바가 있다[7]. 해당 연구에서는 dopant의 첨가 없이 Sumitomo 社の 상용  $Al_2O_3$  분말만 사용하였으나 분말속에 기 포함된 불순물들( $SiO_2$ : 300,  $Na_2O$ : 400,  $Fe_2O_3$ : 100,  $MgO$ : 500 in ppm) 이 작용하여 치밀화를 촉진시킨다는 것을 밝혔다. 즉, 국부적인 조성에 따라 소결 중 입계에 편석되어 입계 상을 적시는 액상을 형성하거나 액상의 형성 없이  $Al_2O_3$  격자 내 결함을 생성하여 치밀화에 요구되는 활성화 에너지를 현저히 감소시켜 치밀화가 촉진되었다. 또한, 해당 현상은 입계 확산이 주요 치밀화 기구로 작용하는  $1500^\circ C$  이하의 저온부에서 두드러진다고 보고되었다[8,9]. 여러 불순물 중 특히 Mg는  $Al_2O_3$  격자 내에 Al 자리를 치환하여 산소 공공을 형성하며 이렇게 형성된 공공을 통해 입계 확산이 촉진되었다. 이는 bulk에서 익히 보고되었던 Mg의 효과[10]와 일치하며, bulk에서 치밀화 향상 효과가 검증된 이종 원소들의 첨가로 다공성  $Al_2O_3$ 의 치밀화를 촉진할 수 있고 나아가서 기계적 강도를 향상시킬 수 있음을 증명한다.

치밀화 촉진을 통한 기계적 강도 향상 효과는 입자성장을 제한할 때 극대화될 수 있다. 밀도는 향상시키면서 입자크기를 미세하게 유지한다면 더욱 우수한 기계적 강도가 예상되며[11], 앞서 제시한 이종원소들의 선택 기준에 있어서 입자를 미세하게 하는 원소 또한 이로인한 효과를 기대할 수 있다. 따라서, 본 실험에서는, bulk  $Al_2O_3$ 에 첨가 시 입자성장은 제한하면서 치밀화에 있어서는 큰 악영향이 없다고 알려진[8,9] La를 동결주조로 성형된  $Al_2O_3$ 에 도입하여 입자성장에 미치는 효과를 살펴본다. 그 결과,  $1400^\circ C$ 에서는 La 첨가 효과가 미미한 반면,  $1500^\circ C$ 에서는 La 첨가로 더 미세한 입자크기를 얻을 수 있었고,  $1600^\circ C$ 에서는 소결 초기에는 입자가 오히려 더 커졌으나 이후 입자성장 속도가 현저히 낮아져

2h 소결한 시편에서 La를 첨가하지 않은 시편에 비해 더 미세한 입도를 얻었다. 입자성장 거동의 이해를 위해 속도론적 관점에서 입자성장에 대한 활성화 에너지( $E_a$ )를 계산하였고 상(phase) 분석을 병행하여 입자성장에 대한 이해를 높였다. 이러한 결과는 향후 동결주조로 만들어진 다공성  $Al_2O_3$ 의 물성을 향상시키는 데 활용될 수 있을 것이다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 시편 모두 상용 분말인  $Al_2O_3$  (99.8 % purity, AES-11C, Sumitomo Chemical Industry, Japan, marked as 'Easy Sintering' by the supplier)를 사용하였다. La의 첨가 효과를 살펴보기 위하여 상용 분말인  $La_2O_3$  (99.9 % purity, LAO01PB, Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd., Japan)를 0.025 mol. % 첨가한 후 분말 혼합기(Turbula Mixer)로 교반하였다. 사전 실험에서  $La_2O_3$ 의 분말 입도가  $12 \mu m$ 로  $0.39 \mu m$ 인  $Al_2O_3$ 에 비해 커서 균질한 교반이 어려워 미분을 얻기 위해 교반 전  $La_2O_3$  분말을 별도로 고순도 에탄올(99.9 % purity, Samchun Chemical, Korea)을 용매로 하여 24 h 동안 ball mill하였다. 분쇄 후 hot plate에서 고순도 에탄올을 충분히 증발시키고 건조 오븐에서 24 h 동안 추가 건조하여 수분을 제거하였다. 완전히 건조된 분말은 유발에서 응집체를 분쇄한 후 체거름(sieving)하여  $125 \mu m$  이하의 입도를 선별하였다. 해당 분말은 동결주조법으로 다공체로 성형하였으며 슬러리 제조를 위해 증류수 10 ml 기준으로 분말은 11.85 g, 결합제로 사용한 PVA(Poly Vinyl Alcohol, MW: 9,000~10,000)를 0.1185 g, 분산제로 사용한 DARVAN C-N도 0.1185 g 첨가하여 hot plate에서  $80^\circ C$ 를 유지하면서 250 rpm으로 30 min 동안 magnetic bar를 이용해 균질화 하였다. 제조된 slurry는 직경 20 mm인 실리콘 mold에 담아 20 min 동안 0.09 MPa로 진공 처리하여 기포를 제거했고, 항온조로  $-40^\circ C$ 로 냉각한 에탄올에 담긴 Cu 재질의 cold finger에 맞게 하여 냉각하였다. 성형체 간 미세구조 편차를 줄이고 소결변수의 효과를 관찰하기 위해 cold finger와 맞는 대면적 adaptor를 사용하여 약 10개의 시편을 동시에 동결주조 하였다. 몰드에 담긴 슬러리 최상층이 완전히 동결될 때까지 분당  $-1^\circ C$ 로 유지하여 냉각시킨 후 동결이 완료된 성형체는 몰드에서 분리하여 동결건조기(MLB-9003, Mareuda Co. Ltd., Korea)로 24 h 동안 시편 내 얼음을 승화시켜 제거하였다. 동결 건조된 성형체는 직경과 높이, 무게를 측정하여 bulk density를 측정하였고 성형체 간 밀도 편차가 1 % 이내인 것을 확인하였다. 동결주조를 통해 일축배향된 기공구조를 갖는 성형체는

box furnace를 사용하여 대기분위기, 1400~1600°C에서 다양한 시간(30 min~8 h) 동안 소결하였다. 승온/냉각 속도는 5°C/min로 동일하게 유지했다.

X선 회절법(X-Ray Diffraction, XRD)으로 시편 내 결정상의 회절 패턴을 얻어 Jade software(Materials Data Inc., USA, version 6)로 상(phase)을 분석하였다. 소결된 시편은 미세구조를 관찰하기 위해 diamond saw로 절단하여 내부를 노출시키고 절단면을 polishing 한 후 입자와 입계 구조, 이차 상 등을 주사전자현미경(SEM, MIRA I, TESCAN, Czech Republic)으로 관찰하였다. 한편, HSC Chemistry(Outotec Research Oy, Finland, version 10)를 이용하여 평형상을 예측하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 동결주조를 통해 성형한 La이 첨가된 알루미늄 시편을 1500°C, 대기분위기에서 1 h 동안 소결한 샘플의 미세구조이다. 모식도에서 cold finger에 의한 온도구배 방향 즉, 몰드 내에 있는 슬러리에서 얼음이 자

라난 방향을 화살표로 표시하였고 SEM 사진에서도 같은 화살표로 얼음의 성장 방향(freeze direction)을 나타냈다. 파노라마 사진을 통해 mm 수준에서 cold finger와 맞닿은 시편의 바닥부에서 상단 끝까지 위치에 따라 변하는 기공구조를 볼 수 있다. 이는 익히 보고된 동결주조 성형체 기공구조의 특징[2]으로, 바닥부를 제외하면 온도구배 방향을 따라 기공과 층상 벽(lamellar wall)이 교대로 분포하며 연결되는 기공구조를 갖게 된다. 한편, La이 첨가되지 않은 상용 알루미늄 분말을 사용했던 이전 연구에서는 관찰한 것[12] 다소 뭉쳐진 입자들(agglomerates)이 시편의 바닥부에서 관찰되며 그 위로 갈수록 일축으로 배향된 기공구조가 뚜렷하게 나타난다. 다만 La을 첨가한 본 실험에서 Fig. 1에 화살표로 표시한 agglomerates의 number density가 다소 낮다. 이는 분산안정성이 개선되어 분말 입자의 뭉침이 완화되었음을 의미한다. 눈여겨 볼 것은, 층상 벽 영역에서 수-수백 마이크로 수준의 다양한 크기의 결함들이 흔히 관찰된다는 것이다. 이러한 결함들은 균열 전파 경로로 작용하여 기계적 강도를 약화시키게 되므로 필터 등 다공체로서의 활용에 있어서 불리하며 소결 중 미세구조 제어를 통해

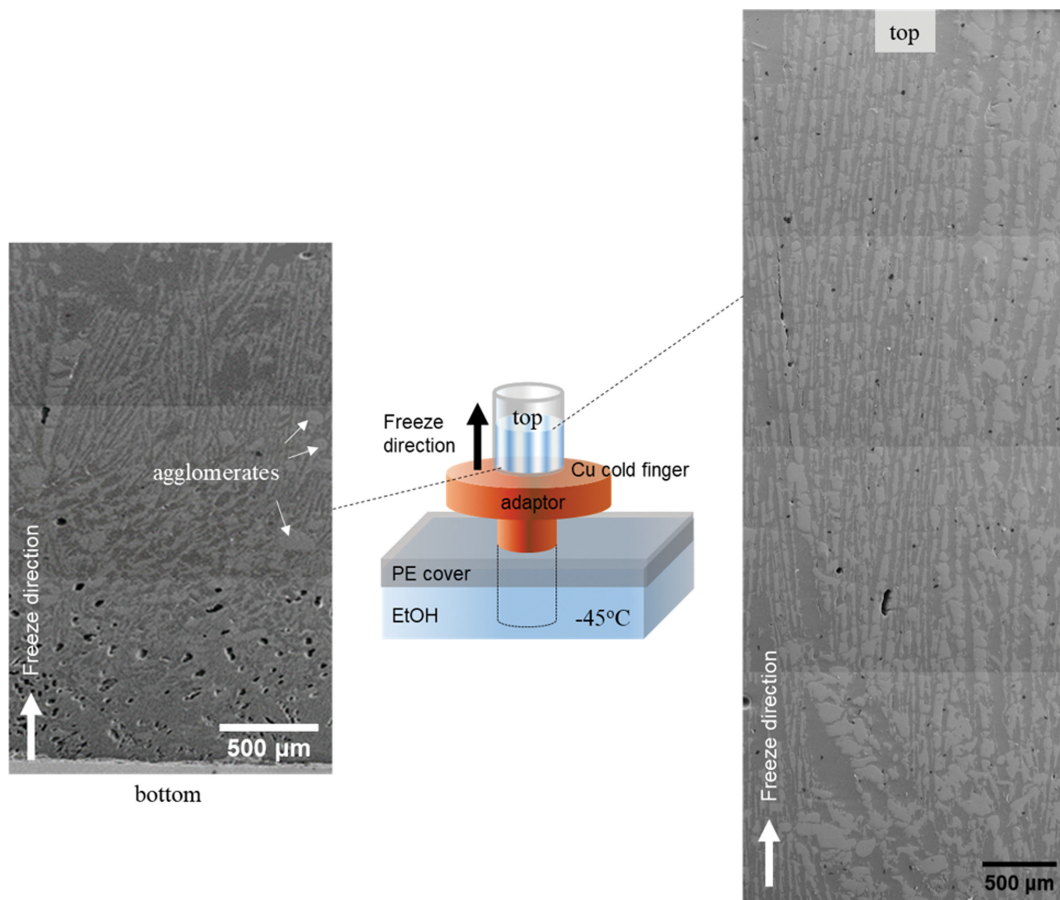


Fig. 1. SEM micrographs collected from different vertical position in a freeze-casted sample after sintering at 1500°C for 1 h. A schematic illustration denotes a freeze direction by an upward arrow.

층상 벽을 기계적으로 보다 견고하게 만들어야 할 것이다[7]. 이를 위해 입자성장과 치밀화를 유리하게 재단해야 하며, 우선 본 실험에서는 입자성장 거동에 대한 La의 첨가효과를 살펴보았다.

Figure 2는 La이 첨가된 원료 분말의 XRD 결과 및 1400~1600°C의 온도에서 소결한 시편의 XRD 패턴을 함께 나타낸다. 원료 분말에 기 포함된 불순물 원소들 및  $\text{La}_2\text{O}_3$  모두 XRD 패턴에는 나타나지 않았고 소결

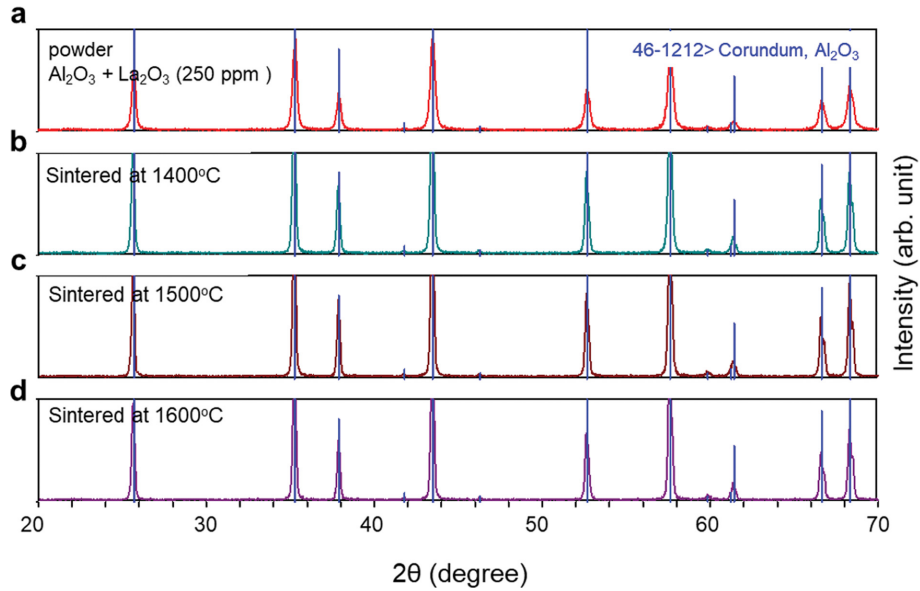


Fig. 2. XRD patterns of (a) raw powder ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  with 250 ppm of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), sintered samples at (b) 1400°C, (c) 1500°C, and (d) 1600°C, respectively.

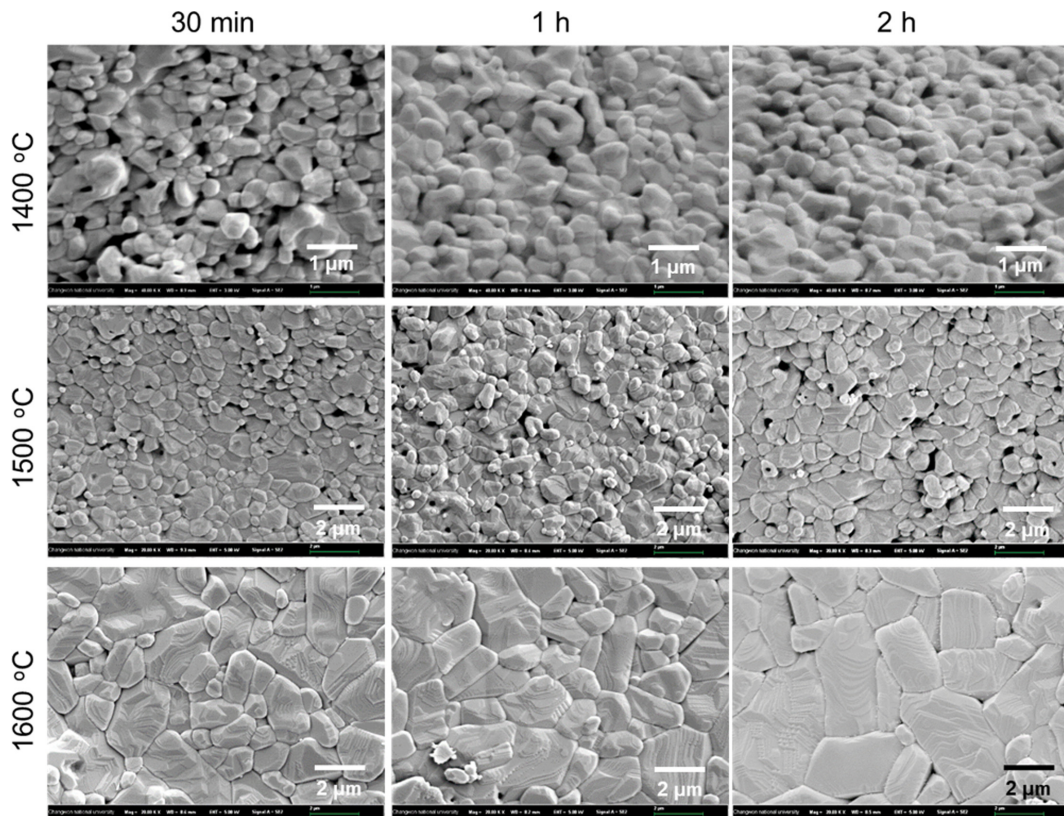


Fig. 3. SEM micrographs showing grain structure within a lamellar walls in the La-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples after sintering at 1400~1600°C for 30 min~2 h.

후에도 소결 온도와 관계없이 모두 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak만 관찰된다. 불순물 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 모두 수 백 ppm 단위임을 고려하면 분석에 사용된 XRD 장치의 분해능으로 검출되기에는 적은 양이라고 판단된다. 같은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용했던 이전 연구[7]에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 다른 peak가 관찰되지 않았다. 그러나 XRD 패턴만으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일상이라고 단정지을 수는 없으므로 본 연구에서는 HSC Chemistry를 이용하여 평형상을 예측하였다.

Figure 3은 250 ppm의 La이 첨가된 알루미늄 시편의 소결 온도와 시간에 따른 층상 벽 내 입자계를 보이는 SEM 사진이다. 본 실험에서는 층상벽의 두께가 약 20~40 μm에 이르므로 분말의 입도에 비해 충분히 크기 때문에 층상 벽 내에는 일반적인 다결정체 벌크와 유사하다고 간주할 수 있다[7]. 일반적인 경향에 따라 소결 시간과 온도에 따라 평균입자크기는 커지며 동시에 치밀화에 의해 입자들 사이의 기공은 점점 기지상 물질로 채워진다. 앞선 연구에서 벌크에서 정립된 Coble의 치밀화 이론이 동결구조로 형성된 층상 벽 내에서도 유효함을 확인하였고[13], 본 실험에서 얻은 층상구조 또한 거의 같은 구조적인 특징(슬러리 내 고상입자의 투입량, 층상벽의 두께 등)을 가지므로, 벌크이론이 유효할 것이라고 본다. 이 가정에 기반하면 벌크에서 통용되는 다음 식(1)을 적용하여 입자성장 거동을 속도론적 관점에서 분석할 수 있다.

$$G_t^n - G_0^n = kt \quad (1)$$

$G_0$  및  $G_t$ 는 각각 소결 전 및 소결 시간  $t$  이후 및 평균입자크기를 나타내고  $n$ 은 입자성장 exponent,  $k$ 는 온도의존성이 있는 속도 상수를 의미한다. Figure 4는 본 실험에서 측정된 소결 온도별, 시간별 평균입자크기를 보인다. 소결 초기 입자크기 변화에서 온도에 따라 입자성장 속도가 빨라짐을 알 수 있고, 소결 시간에 따라 입

자크기의 변화율이 큰 변화가 없는 반면 1600°C의 경우, 소결 초기 30 min까지 눈에 띄게 입자가 성장하였으나 그 이후 급격히 성장속도가 현저히 낮아진다. Figure 4(b)에는 La 첨가 없이 본 실험과 동일한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하여 만든 동결구조 시편에서 측정된 소결 시간과 온도에 따른 평균입자크기 변화를 나타내며 La이 첨가된 시편에서 얻은 본 실험 결과인 Fig. 4(a)와 비교하면 La에 의해 1500°C 이상의 고온에서 입자크기 억제효과를 볼 수 있다. 1500°C의 경우 모든 소결 시간에서 더 작은 입도를 갖게 되고 1600°C의 경우 소결 시간 1h 이내인 초기에는 La이 첨가되지 않은 시편에 비해 더 큰 입도를 갖지만 2h 동안 소결된 시편에서는 더 미세한 입자를 얻을 수 있다. 이와 유사하게 La의 첨가로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자크기가 작아진 것을 관찰한 이전 논문[8,9]이 있고, 해당 논문들에서는 0.1 wt.%의 La를 첨가하여 5시간 소결 후 약 50% 더 작은 입도를 얻을 수 있었다.

본 실험에서 측정된 평균입도를 식(1)에 적용하여 Fig. 5에 그 관계를 그래프로 나타냈고, 1400~1600°C의 온도에서  $n$  값을 임의로 2, 2.5, 3으로 각각 적용하여 선형도를 비교하였다. 식(1)을 잘 따르는 경우 높은 선형도를 얻게 되는데 본 실험에서 exponent( $n$  값)가 3일 때 가장 높은 선형도를 보였다. 벌크 다결정체에서 기존에 알려진대로[9], 순수한 물질계에서는  $n$  값이 2에 가까운 반면 dopant가 첨가된 계에서는 3에 이른다. 이는 입자성장 속도가 감소함을 의미한다. 이에 기반하면 본 실험에서는 본래 출발 분말에 있는 불순물 원소들과 추가로 첨가된 La에 의해 입자성장 속도가 늦춰졌고, 식(1)을 이용한 분석에서  $n$  값이 3에 이르는 것으로 본다. 보다 고온인 1500 및 1600°C에서도 동일한 경향을 보인다. La의 입계 편석은 Fig. 6에 나타낸대로 입계 부근에서 La의 농도가 높은 것으로 뒷받침된다.

Figure 6은 HSC Chemistry software를 사용하여 입계

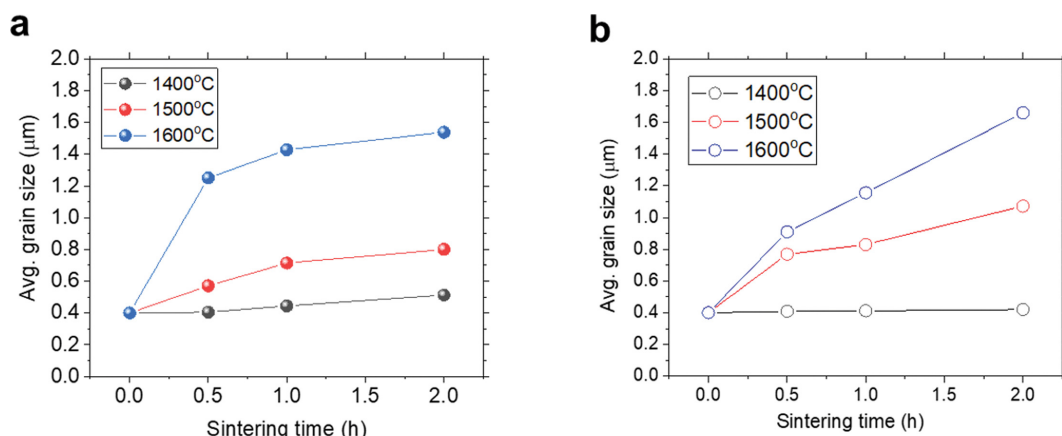


Fig. 4. Variations in average grain size with time and temperature after sintering prepared different powders (a) with and (b) without La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

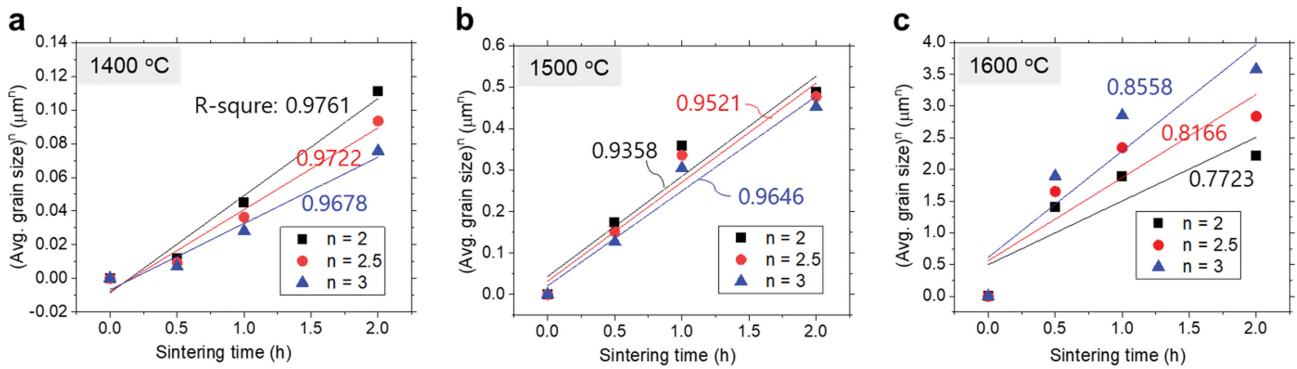


Fig. 5. Grain growth kinetics using a relationship,  $G_t^n - G_0^n = kt$  with different exponent (n value) between 2 and 3 at different temperature (a) 1400°C, (b) 1500°C, and (c) 1600°C.

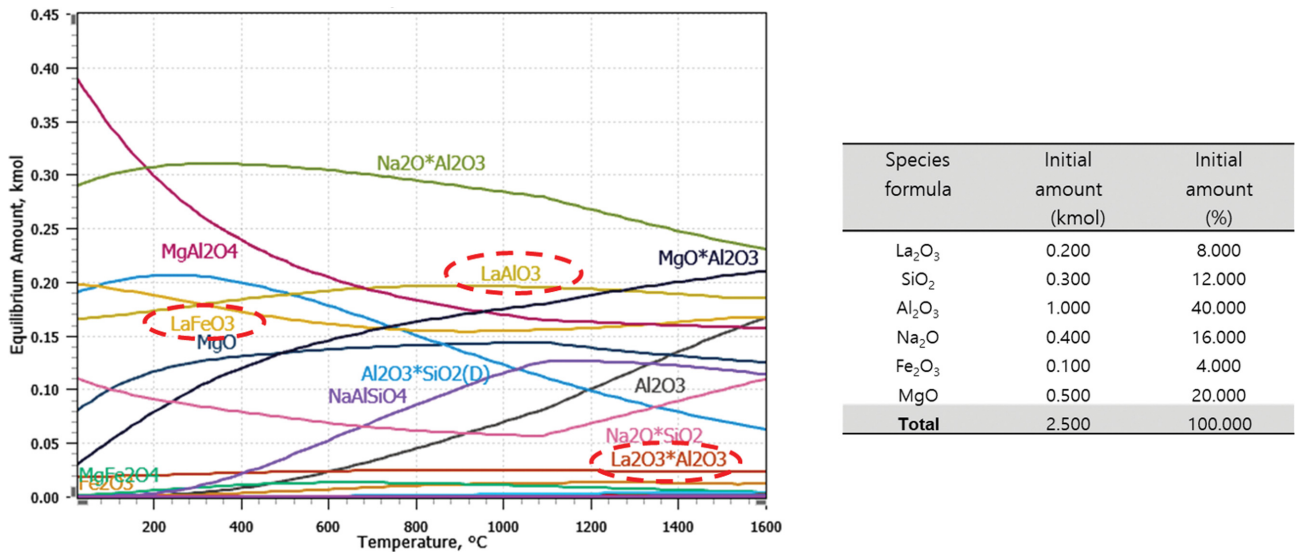


Fig. 6. Expectation on the equilibrium phase containing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and other impurities in the raw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO in a temperature range up to 1600°C.

Table 1  
Thermodynamic parameters regarding the following reaction:  $La_2O_3 + Fe_2O_3 = 2LaFeO_3$

T (°C)	ΔH (kcal)	ΔS (cal/K)	ΔG (kcal)	K	Log K
0	-28.715	-0.281	-28.638	8.230E+022	22.915
500	-28.818	-0.517	-28.418	1.081E+008	8.034
1000	-25.635	2.281	-28.540	7.935E+004	4.900
1500	-16.179	8.457	-31.175	6.963E+003	3.843

에서 주로 관찰되는 La가 어떤 평형 상(equilibrium phase)으로 분포 해 있는지를 예측한 결과를 보인다. La 위주의 예측을 위해 실제에 비해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지상의 양을 대폭 줄였고 이미 포함되어 있는 불순물 원소들을 분말 공급사에서 제공한 함량 정보(SiO<sub>2</sub>: 300, Na<sub>2</sub>O: 400, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100, MgO: 500 in ppm)를 반영해서 반응물로 입력했다. 그 결과, 점선으로 표기한 것처럼, La는 주로 기지상과 화합물을 이루거나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 LaFeO<sub>3</sub> 상을 이루는 것으로 예측되었다. Table 1에서 나타낸 것

처럼 LaFeO<sub>3</sub> 상은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 자발반응을 통해 형성한 평형 상으로 보인다. 즉, 상온부터 본 실험에서 설정한 최고 소결 온도에 이르기까지 해당 반응의 자발성(음의 ΔG 값)이 확인된다. 앞서 보인 Fig. 2의 XRD 결과에서 살펴본대로 La이 특별한 이차상을 형성하지 않았고, Fig. 6 및 Table 1에서 보인바와 같이 상당량의 La이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 화합물을 이루었으며, 지난 연구[7]에서 Fe를 비롯한 불순물 원소들은 입계 부근에 편석되어 있었으므로 결과적으로 La이 불순물과 함께 입계 부근에

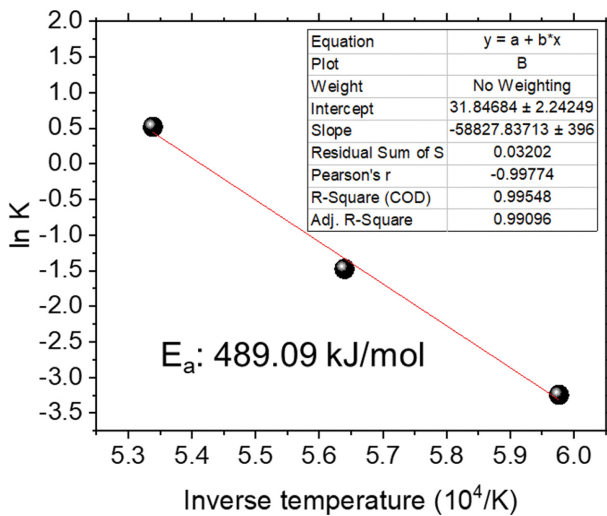


Fig. 7. Activation energy of the La-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous sample calculated from the cubic grain growth kinetics.

분포하는 것으로 예상할 수 있다. 이는 본 실험에서 관찰된 입자성장에 대한 exponent가 3에 근접하는 결과와 정합을 이룬다.

Figure 7에서는 식(1)에서 얻어진 속도 상수인  $k$ 의 지수함수적인 온도 의존성으로부터 도출할 수 있는 입자성장에 대한 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하기 위해 온도별 속도 상수의 변화를 linear fitting한 그래프를 보인다. 온도 의존성은 다음 식(2)로 표현된다.

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

$k_0$ 는 온도와 무관한 frequency factor이고  $E_a$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도를 의미한다. Fitting에서 0.99 이상인 높은 R-square 값으로부터 높은 신뢰성을 기대할 수 있으며 얻어진 기울기에 기체상수  $R$ 을 곱하면  $E_a$  값이 489.09 kJ/mol로 얻어진다. 이는 문헌에 알려진 La이 첨가된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 측정된  $E_a$  값인  $418 \pm 22$  kJ/mol[9] 보다 다소 큰 값으로, La 첨가의 영향으로 판단한다. 다만, 본 실험에 사용된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 포함된 몇 가지 불순물들의 영향이 함께 작용한 것으로 본다. 해당 문헌에서는 순수 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 측정된  $E_a$  값인 443 kJ/mol보다 다소 작은 결과가 측정되었으나 그 차이가 미미해 유사하다고 판단하였다[14,15]. La의 기여와 다른 불순물의 기여를 나눠 보다 정확하게 분석하기 위해서 본 실험에서 사용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 La의 첨가 없이  $E_a$ 를 측정할 계획이다. 이러한 접근은 입자성장에 대한 근본적인 이해를 높일 뿐 아니라, 입자크기를 유리하게 재단하는 데 실제적인 데이터를 제공한다. 나아가서 치밀화 향상을 위해 입자크기를 미세하게 제어하는 소결 공정(Fast firing, two-step sintering 등)을 도출하는 데에도 기초자료로 활용될 수 있다.

## 4. 결 론

필터, 촉매 담체 등으로 활용되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다공체는 기계적 강도가 중요하며 이는 소결 중에 일어나는 치밀화 및 입자성장 제어로 실현될 수 있다. 그 일환으로 본 실험에서는 일축배향된 기공구조를 특징으로 하는 동결주조로의 성형된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 다공체에서 입자성장 거동을 파악하고 나아가서 이를 유리하게 재단하기 위한 기초 자료를 얻고자 소결 온도와 소결 시간에 따른 평균 입자크기 변화를 관찰하였다. 즉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 La이 첨가될 때, 보다 미세한 입자를 얻을 수 있다는 문헌에 착안하여 250 ppm의 La를 첨가한 계에서 1400°C에서 1600°C에 이르는 온도 범위 내 입자성장 억제효과를 살펴보았다. 그 결과, La이 첨가되지 않은 시편과 비교할 때, 1500°C의 경우 30 min에서 2 h에 이르기까지 입자크기가 줄어드는 현상을 관찰했고, 1600°C에서는 30 min 및 1 h 소결한 시편에서 소결 후 평균 입자크기가 La를 첨가하지 않은 경우에 비해 오히려 컸으나 2 h 소결한 시편에서 더 미세한 평균입도를 얻을 수 있었다. 초기 비교적 빠른 입자성장 속도를 보이다가 2 h 이후 급격히 느려지는 추이는 이후에도 유효할 것으로 예측하며 그 결과 긴 시간 동안 소결하면 La를 첨가하지 않은 시편에 비해 더 미세한 입자크기를 얻을 수 있을 것으로 기대한다. 해당 온도 범위에서 관찰된 입자성장의 속도론적 분석을 위해  $G_t^n - G_0^n = kt$  관계를 적용하여 exponent( $n$  값)가 3임을 밝혔고, 이는 La를 첨가한 결과로 입자성장 속도가 느려짐을 시사한다. 한편, 입자성장 거동에 대한 이해를 높이기 위해 평균입도 변화의 시간 의존성을 함께 고려하여 입자성장에 대한 활성화 에너지( $E_a$ )를 489.09 kJ/mol로 구했다. 이는 유사한 계에서 알려진  $E_a$ 에 비해 다소 큰 값으로 La의 효과로 판단할 수 있으나 본 실험에서 사용한 원료 분말에 포함된 다른 불순물들이 복합적으로 작용한 결과로 본다.

## 감사의 글

이 논문은 2022학년도 창원대학교 맞춤형 연구역량 대학혁신지원사업 연구비에 의하여 연구되었음.

## References

- [1] E.C. Hammel, O.L.-R. Ighodaro and O.I. Okoli, "Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review", *Ceram. Int.* 40 (2014) 15351.
- [2] C. Gaudillere and J.M. Serra, "Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports

- for energy applications”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 55 (2016) 45.
- [ 3 ] Y. Zhang, L. Hu, J. Han and Z. Jiang, “Freeze casting of aqueous Alumina slurries with glycerol for porous ceramics”, *Ceram. Int.* 36 (2010) 617.
- [ 4 ] B.-H. Yoon, Y.-H. Koh, C.-S. Park and H.-E. Kim, “Generation of large pore channels for bone tissue engineering using camphene-based freeze casting”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1744.
- [ 5 ] C. Kim, S.-K. Kim, T.-W. Kim and K.-S. Lee, “Mechanical behavior of Glass/Porous Alumina by contact loading”, *J. Korean Ceram. Soc.* 51 (2014) 399.
- [ 6 ] H. Cay, H. Xu and Q. Li, “Mechanical behavior of porous Magnesium/Alumina composites with high strength and low density”, *Mater. Sci. Eng. A.* 574 (2013) 137.
- [ 7 ] S.-C. Jeon, T.-U. Wi, J.-H. Yang, K.-S. Moon, D.-Y. Yang and H.-W. Lee, “Densification behavior of freeze-casted alumina with grain boundary segregation of impurities”, *Appl. Surf. Sci.* 593 (2022) 153437.
- [ 8 ] J. Fang, A.M. Thompson, M.P. Harmer and H.M. Chan, “Effect of Yttrium and Lanthanum on the final-stage sintering behavior of ultrahigh-purity alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2005.
- [ 9 ] S.K. Behera, “Kinetics of grain growth in La-doped ultrapure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 444.
- [10] K.A. Berry and M.P. Harmer, “Effect of MgO solute on microstructure development in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 143.
- [11] A.K. Mukhopadhyay and Y.-W. Mai, “Grain size effect on abrasive wear mechanisms in alumina ceramics”, *Wear.* 162 (1993) 258.
- [12] C. Tallon, R. Moreno and M.I. Nieto, “Shaping of porous alumina bodies by freeze casting”, *Adv. Appl. Ceram.* 108 (2009) 307.
- [13] R.L. Coble, “Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models”, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 787.
- [14] F. Wang, S. Chen, W. Shao, J. Wang and Z. Wang, “Influence of La doping on the apparent activation energy of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  during the densification process at constant heating-rate”, *Adv. Mater.* 709 (2013) 23.
- [15] S.J. Dillon and M.P. Harmer, “Intrinsic grain boundary mobility in Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3885.