텅스텐 다공체의 기공특성에 미치는 분말특성 및 동결조건의 영향

권나연 · 오승탁*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Effect of Powder Characteristic and Freeze Condition on the Pore Characteristics of Porous W

Na-Yeon Kwon and Sung-Tag Oh*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received June 8, 2012; Revised July 5, 2012; Accepted July 16, 2012)

Abstract Dependence of the freeze-drying process condition on microstructure of porous W and pore formation mechanism were studied. Camphene slurries with WO_3 contents of 10 vol% were prepared by milling at 50°C with a small amount of dispersant. Freezing of a slurry was done in Teflon cylinder attached to a copper bottom plate cooled at -25°C . Pores were generated subsequently by sublimation of the camphene during drying in air for 48 h. The green body was hydrogen-reduced at 800°C for 30 min, and sintered in the furnace at 900°C for 1 h. After heat treatment in hydrogen atmosphere, WO_3 powders were completely converted to metallic W without any reaction phases. The sintered samples showed large pores with the size of about $70\ \mu\text{m}$ which were aligned parallel to the camphene growth direction. Also, the internal wall of large pores and near bottom part of specimen had relatively small pores with dendritic structure due to the growth of camphene dendrite depending on the degree of nucleation and powder rearrangement in the slurry.

Keywords: Porous W, Freeze-drying process, Camphene-based slurry, Hydrogen reduction of WO_3

1. 서 론

다공체는 그 내부에 기공을 가지는 재료를 의미하며, 일반적으로 물체의 전체부피에서 기공이 차지하는 부피가 20~95%를 갖는 경우로 정의한다. 다공체에 존재하는 기공은 형태에 따라 폐기공(closed pore) 및 개기공(open pore)으로 분류한다. 폐기공은 기공이 재료내부에서 고립된 경우이며, 개기공은 내부의 기공이 외부 표면과 연결된 경우이다. 대부분의 다공체는 개기공을 가지며 높은 비표면적과 유체에 대한 투과성을 나타내기 때문에 오염물질 제거용 필터, 촉매용 담체 및 연료전지의 전극지지체 등에 활용하고 있다. 그러나 다공체의 다양한 응용을 위해서는 높은 강도, 내열성, 내화특성과 함께 기공의 양, 기공의 구조, 기공의 크기 및 분포, 배향성 등의 정밀한 제어가 필요하다[1-3]. 따라서 이러한 기공특성을 만족시켜주는 다

양한 제조공정이 연구되고 있으며 최근에는 동결건조법에 의한 다공체 제조기술이 주목 받고 있다.

동결건조 공정은 고체 분말과 동결제를 혼합한 슬러리를 일방향으로 응고시킨 후 동결제를 승화시켜 기공을 형성시키고 최종적으로 부분소결을 통하여 50%이상의 높은 개기공도를 가지면서 거대기공과 미세기공이 동시에 존재하는 다공체로 제조하는 기술이다[4]. 이때 기공은 동결제가 승화된 자리에 커다란 크기로 형성되기 때문에 소결 후에도 소멸되지 않고 방향성을 가지며 존재하게 된다. 또한 응고 및 소결조건의 변화에 따라 기공의 크기 및 분포를 용이하게 제어할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이러한 동결건조법을 이용하여 Al_2O_3 및 Si_3N_4 등 다양한 세라믹 다공체의 제조에 대한 연구가 진행되고 있으나, 우수한 분산 안정성을 갖는 슬러리 제조의 어려움 때문에 금속 계에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다[5-7].

*Corresponding Author : Sung-Tag Oh, TEL: +82-2-970-6631, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: stoh@seoultech.ac.kr

이러한 문제점을 해결하고자 금속분말 대신 CuO 등의 금속산화물 또는 TiH_2 의 수화물 분말을 원료분말로 사용하여 동결건조 및 수소환원 공정 등을 통하여 Cu와 Ti 금속 다공체를 제조하는 연구가 일부 보고되고 있다[8, 9]. 앞선 연구에서는 WO_3 를 원료분말로 하여 camphene과의 슬러리로 제조한 후, 동결건조 및 수소분위기에서의 소결을 통하여 W 다공체의 제조가 가능함을 제시한 바 있다[10]. 그러나 기공특성의 정밀한 제어를 위해서는 다공체 특성에 미치는 공정변수의 영향에 관한 해석이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 원료분말의 특성 및 동결조건이 W 다공체의 기공특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 또한 동결제의 응고거동과 관련된 미세조직 변화를 분석하여 다공체 제조에 있어서 기공형성 기구를 정량적으로 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 WO_3 분말(99.9%, 0.2 μm , Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)과 동결제인 camphene($C_{10}H_{16}$, Sigma-Aldrich Co., USA)을 원료로 사용하였다. 금속 산화물 분말이 균일하게 혼합되고 분산안정성을 갖는 슬러리를 제조하기 위하여, 동결제를 약 50°C로 가열하여 액상으로 만든 후, WO_3 분말 및 oligomeric polyester 분산제를 함께 넣고 magnetic stirrer를 이용하여 30분 동안 혼합하였다. Camphene 슬러리에는 10 vol%의 WO_3 분말을 첨가하였으며, 원료분말의 특성에 따른 동결건조 시편의 미세조직 변화를 관찰하고자 고순도 Al_2O_3 볼을 이용하여 24시간 동안 볼 밀링하였다.

제조한 camphene/ WO_3 슬러리의 일방향 응고를 위하여 높은 열전도도를 갖는 Cu plate와 Teflon의 몰드로 구성된 금형에 부은 후 -25°C의 에탄올 bath에서 동결하였으며 구체적인 금형의 구조는 기존에 발표한 연구논문에서 상세히 설명하였다[10]. 기존의 금형구조에서는 응고열이 하부의 Cu plate로 전달되나 일부는 Teflon 몰드의 원주방향으

Fig. 1. Schematic illustration for the heat release direction used in freezing of slurry: (a) bottom and radial direction and (b) bottom direction.

로도 전달된다(그림 1a). 따라서 일방향 응고 효과를 극대화하기 위하여 Teflon 몰드를 약 40°C로 가열한 후 동결을 실시하였으며, 이러한 경우의 열전달은 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 하부의 Cu plate 방향으로 대부분이 발생한다고 할 수 있다.

동결한 시편은 금형으로부터 분리한 후 공기 중에서 48 시간동안 건조하여 동결제 camphene을 완전히 제거하였다. 성형체는 800°C에서 30분동안 수소분위기로 가열하여 WO_3 를 W으로 환원하였고 계속해서 승온속도 10°C/min으로 900°C까지 가열하여 1 시간동안 소결하여 다공체 W으로 제조하였다. 수소환원에 따른 상변화는 XRD를 이용하여 분석하였고 SEM을 이용하여 기공분포 및 크기 등 미세조직 특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

WO_3 원료분말 및 볼 밀링한 분말의 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 2(a) 및(b)에 각각 나타내었다. 원료분말은 약 10 μm 크기의 응집체가 일부 관찰되나, 밀링한 경우는 응집체가 제거되었으며 상대적으로 미세한 입도를 보여주고 있다. 한편, oligomeric polyester를 분산제로 사용하여

Fig. 2. SEM image of (a) the initial and (b) ball-milled WO_3 powder.

Fig. 3. XRD pattern of the porous W, hydrogen-reduced at 800°C and sintered at 900°C.

제조한 camphene/ WO_3 슬러리는 앞선 연구결과에서 보고한 바와 같이 우수한 분산 안정성을 나타내었다[10].

Camphene/10 vol% WO_3 슬러리는 하부 몰드가 -25°C로 냉각된 금형에서 동결한 후, 건조 및 열처리 공정을 거쳐 W 다공체로 제조하였다. 그림 3은 800°C에서 30분동안 수소분위기로 열처리한 후, 900°C로 승온하여 1시간동안 소결한 시편의 XRD분석 결과이다. XRD 결과에서 명확하게 보여주듯이 소결한 시편은 원료 분말인 WO_3 상 및 중간 반응상의 형성이 없이 모두 순수한 W 상으로만 존재함을 알 수 있다.

그림 4는 분말특성이 최종 소결체의 기공특성에 미치는 영향을 고찰하고자 밀링 처리 없이 사용한 WO_3 분말로 제조한 W 다공체의 미세조직을 관찰한 결과이다. 그림 2에서 설명한 바와 같이, 밀링 전에 약 10 μm 크기의 응집체가 밀링 후에는 약 3 μm 이내로 크기가 감소하였다. 이러한 응집체 크기의 효과는 동결건조 후 소결한 시편에서 확연한 미세조직 차이를 나타낸다. 즉, 밀링 처리한 분말을 사용한 경우인 그림 5와 비교하여, 그림 4에서는 조대한 분말 응집체가 거대기공 주변에 존재하며 미세기공의 경우 불균일한 크기분포를 나타냄을 알 수 있다. 한편, 그림 4에서 관찰되는 방향성을 갖는 약 50 μm 크기의 거대기공들은 camphene의 일방향 응고와 동결제 제거 및 소결공정을 거쳐 camphene이 존재했던 자리가 기공으로 변환되었기 때문이다[11].

슬러리의 동결과정에서 열전달 방향에 따른 기공구조의 특성변화를 분석하기 위하여 Teflon 몰드의 가열유무에 따른 최종 소결체의 미세조직을 관찰하였다. 그림 1에서 설명한 바와 같이, 금형의 하부는 -25°C로 냉각되어있고 Teflon 몰드는 상온을 유지하는 경우와 Teflon 몰드가 45°C로 유지되는 경우를 비교하였다. 그림 5(a)는 Teflon 몰드를 상온으로 유지하면서 동결한 시편의 미세조직 사진으로서 기공들이 일부 방향성을 가지며 존재함을 알 수

Fig. 4. SEM image of cross section parallel to the camphene growth direction for the porous W by using the initial WO_3 powder without ball milling, sintered at 900°C for 1 h.

Fig. 5. SEM image of cross section parallel to the camphene growth direction for the porous W: (a) heat release to bottom and radial direction and (b) heat release only to bottom direction.

있다. 그러나 그림 5(b)에서 명확하게 보여주듯이, Teflon 몰드를 가열하여 동결한 경우는 거대기공들이 수직방향으로 배향성을 가지며 발달한 미세조직 특성을 나타낸다. 액

Fig. 6. SEM image of cross section parallel to the camphene growth direction: (a) near the top part and (b) near the bottom part of the porous W.

상의 응고 시 열이 방출되는 방향과 반대방향으로 결정이 성장하는 것을 고려할 때, Teflon 몰드가 가열된 경우에는 대부분의 응고 열이 원주방향 보다 -25°C 로 냉각된 하부의 Cu plate로 방출된다[12, 13]. 따라서 배향성을 갖는 거대기공의 존재는 동결제인 camphene의 일방향 응고 효과가 극대화 되었기 때문으로 해석할 수 있다.

그림 6은 소결한 W 다공체에서 시편 내 위치에 따른 미세조직 특성을 보여주는 사진이다. 그림 6(a)는 시편의 상단부 즉, 응고열이 방출되는 Cu plate의 반대쪽 부분에 대한 미세조직을 나타내는 것으로 그림 5(b)와 동일하게 배향성을 갖는 거대기공을 보여주고 있다. 그러나 Cu plate와 인접한 하단부에서는 거대기공의 크기와 간격이 작아지며 소결체의 미세조직은 좀 더 조밀한 구조를 나타낼 수 있다(그림 6b).

이러한 조직 특성은 camphene/ WO_3 슬러리의 응고거동 차이에 기인한 것으로 해석할 수 있다[14, 15]. 동결의 초기단계에서는 냉각된 Cu plate로 슬러리가 직접 접촉하기 때문에 매우 빠른 고체핵 생성속도를 갖게 되어 응고된

camphene 결정은 미세한 크기를 나타낸다. 따라서 승화 및 소결과정에서 camphene이 제거되면 그림 6(b)와 같이 미세한 기공 층이 형성되며 상대적으로 W입자들의 소결조직이 치밀화된 특성을 나타낸다. 그러나 계속적으로 응고가 진행되게 되면 이미 응고된 camphene이 Cu plate로의 열방출을 방해하게 되어 슬러리의 동결속도가 급속히 감소하게 된다. 따라서 슬러리에 분산된 고체입자들은 재배열에 필요한 충분한 시간을 갖게 되며 배향성이 향상된 거대한 camphene결정이 서서히 성장하여 그림 6(a)와 같은 기공특성을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 일부 부분에서는 기공크기의 차이가 발생하지만 본 연구에서 적용한 금속산화물 슬러리의 동결건조 공정으로 배향성 기공을 갖는 금속 다공체의 제조가 가능함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

동결건조법을 이용한 W 다공체의 제조에서 원료분말의 특성 및 동결조건이 기공특성에 미치는 영향을 조사하고 다공체의 기공형성 기구를 해석하였다. 분산안정성을 갖는 camphene/ WO_3 슬러리는 하부 몰드가 -25°C 로 냉각된 금형에서 동결하였으며 공기 중에서 48시간동안 승화과정으로 camphene을 제거하여 형태 안정성을 갖는 성형체를 제조하였다. 성형체는 800°C 에서 30분동안 수소분위기로 가열하여 WO_3 를 W으로 환원하였고 계속해서 900°C 까지 가열하여 1시간동안 소결하였다. 밀링 처리 없이 사용한 원료분말로 제조한 다공체는 조대한 분말 응집체가 거대기공 주변에 존재하며 미세기공의 경우 불균일한 크기분포를 나타내었다. Teflon 몰드를 가열하여 동결한 경우는 거대기공들이 수직방향으로 배향성을 가지며 발달한 미세조직 특성을 나타내었으며, 이는 동결제인 camphene의 일방향 응고 효과가 극대화 되었기 때문으로 해석하였다. 소결한 다공체의 상단부, 즉 응고열이 방출되는 Cu plate의 반대쪽 부분에서는 배향성을 갖는 거대기공으로 존재하나, 하단부에서는 거대기공의 크기와 간격이 감소하였다. 이러한 조직 특성은 고체핵 생성속도 및 고체입자의 재배열과 관련된 응고거동 차이에 기인한 것으로 해석하였다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J. Banhart: Prog. Mater. Sci., **46** (2001) 559.

- [2] H. Nakajima: Prog. Mater. Sci., **52** (2007) 1091.
- [3] P. S. Liu and K. M. Liang: J. Mater. Sci., **36** (2001) 5059.
- [4] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 230.
- [5] Y.-H. Koh, J.-H. Song, E.-J. Lee and H.-E. Kim: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 3089.
- [6] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki: J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 2151.
- [7] K. K. Mallick: J. Am. Ceram. Soc., **92** (2009) S85.
- [8] M.-S. Kim, S.-T. Oh, S.-Y. Chang and M.-J. Suk: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 327 (*Korean*).
- [9] S.-W. Yook, B.-H. Yoon, H.-E. Kim, Y.-H. Koh and Y.-S. Kim: Mater. Lett., **62** (2008) 4506.
- [10] Y.-S. Lee and S.-T. Oh: Kor. J. Mater. Sci., **21** (2011) 520 (*Korean*).
- [11] K. Araki and J.W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 1859.
- [12] H. J. Hwang and J.-W. Moon: J. Korean Ceram. Soc., **41** (2004) 229 (*Korean*).
- [13] B.-H. Yoon, E.-J. Lee, H.-E. Kim and Y.-H. Koh: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1753.
- [14] N.O. Shanti, K. Araki and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 2444.
- [15] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup and C. Guizard: Nature Mater., **8** (2009) 966.