

액상-고체입자 혼합물의 응고 시 응고계면에서의 입자의 거동

이호석 · 이규희 · 오승탁^a · 김영도^b · 석명진*

강원대학교 재료금속공학과, ^a서울과학기술대학교 신소재공학과, ^b한양대학교 신소재공학부

Interaction of Solid Particles with the Solidifying Front in the Liquid-Particle Mixture

Ho-Suk Lee, Kyu-Hee Lee, Sung-Tag Oh^a, Young Do Kim^b and Myung-Jin Suk*

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Samcheok 25913, Republic of Korea

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

^bDivision of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

(Received August 14, 2018; Accepted August 20, 2018)

Abstract A unique porous material with controlled pore characteristics can be fabricated by the freeze-drying process, which uses the slurry of organic material as the sublimable vehicle mixed with powders. The essential feature in this process is that during the solidification of the slurry, the dendrites of the organic material should repel the dispersed particles into the interdendritic region. In the present work, a model experiment is attempted using some transparent organic materials mixed with glass powders, which enable in-situ observation. The organic materials used are camphor-naphthalene mixture (hypo- and hypereutectic composition), salol, camphene, and pivalic acid. Among these materials, the constituent phases in camphor-naphthalene system, i.e. naphthalene plate, camphor dendrite, and camphor-naphthalene eutectic exclusively repel the glass powders. This result suggests that the control of organic material composition in the binary system is useful for producing a porous body with the required pore structure.

Keywords: freeze drying process, camphor-naphthalene eutectic, solidifying front, liquid-particle mixture

1. 서 론

다공체를 제조하는 방법은 다양하다[1]. 이 중 동결건조 공정은 액상 상태의 물질과 고체분말의 슬러리를 동결(응고)시킨 후 동결된 원래의 액상(동결제) 만을 건조(승화)시켜 제거한 후, 슬러리를 구성했던 고체분말의 소결을 통해 다공체를 제조하는 공정이다. 동결건조 방법에 의한 다공체 제조 시 동결제로는 승화가 용이한 유기물질이 주로 사용되는데 물 및 camphene이 주로 사용된다[2-4]. 기공은 동결제가 제거된 자리에 형성되므로 동결제의 응고조직이 곧 기공구조를 형성한다. 동결제/고체분말의 슬러리 응고 시 nonfaceted 상인 물 및 camphene은 수지상정을 형성하므로 수지상의 형태로만 기공이 형성된다. Nonfaceted-

faceted 공정계인 camphor-naphthalene 공정계 동결제를 사용할 경우 조성에 따라 다양한 형상의 응고조직이 형성되므로 그에 따라 다양한 기공조직을 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있다. 아공정 조성에서는 camphor 수지상정이 형성되며, 과공정 조성에서는 판상의 naphthalene 결정이 형성되고 공정 조성에서는 톱니형태의 응고계면을 형성한다[5]. Araki 와 Halloran[6]은 동결제로서의 적절한 물리화학적 특성(저융점, 저점도, 높은 증기압 등)을 가졌다는 점에 착안하여 camphor-naphthalene 공정계를 Al₂O₃ 다공체 제조를 위한 동결제로 사용한 바 있다. 최근 저자들의 연구 그룹에서도 조성에 따른 다양한 응고조직을 활용하기 위하여 camphor-naphthalene 공정계 동결제를 사용하여 Mo, Cu-Ni, Cu 다공체 제조의 연구를 수행하였다

*Corresponding Author: Myung-Jin Suk, TEL: +82-33-570-6413, FAX: +82-33-570-6419, E-mail: panpani@kangwon.ac.kr

[7-10]. 이 연구들은 camphor-naphthalene 공정계 동결제가 다양한 기공조직을 갖는 금속 다공체의 제조를 가능하게 한다는 것을 확인시켜 주었다.

본 연구에서는 camphor-naphthalene 공정계 액상에 유리 분말을 혼합한 모델 동결제 슬러리를 만들어 광학 현미경이 부착된 일방향 응고 장치에서 동결제 슬러리의 응고과정 중에 일어나는 유리분말의 움직임을 직접 관찰하였으며, 이를 통해 camphor-naphthalene 공정계가 동결건조 방법에 의한 다공체 제조시 동결제로서 널리 사용될 수 있음을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 유기물질은 camphor, naphthalene, salol, camphene, pivalic acid이며 salol, camphene, pivalic acid는 camphor-naphthalene 공정계 동결제와의 비교를 위하여 선택되었다. Camphene은 동결건조 다공체 제조 시의 동결제로서 널리 사용되고 있으며 salol, pivalic acid는 저융점의 물질로서 승화성도 좋기 때문에 동결제로서의 사용 가능성이 많다. 이들 유기물질 들은 Aldrich 제품으로 순도는 다음과 같다. Naphthalene 99%, camphor 98%, salol 99%, pivalic acid 99%. Camphene은 95%의 순도의 제품이었으나 진공승화 방법[11]으로 두 차례 정제하여 사용하였다. 유기물질들은 질소 분위기 하의 유리 챔버 내에서 용해되었다. 용해 후 유리 챔버는 10³Pa의 진공으로 유지시킨 후 챔버 내의 유기물질에 질소압력을 가하여 유기물질을 얇은 직육면체 형상(4×0.2×300 mm³)의 유리(borosilicate) 셀에 주입하였다. 제조된 시편 셀은 그림 1과 같은 수평식 일방향 응고 장치에 장입하였고 이 일방향 응고장치에 부착된 광학현미경으로 유기물질 동결제의 응고 과정과 유리분말의 움직임을 직접관찰 하였다. 유기

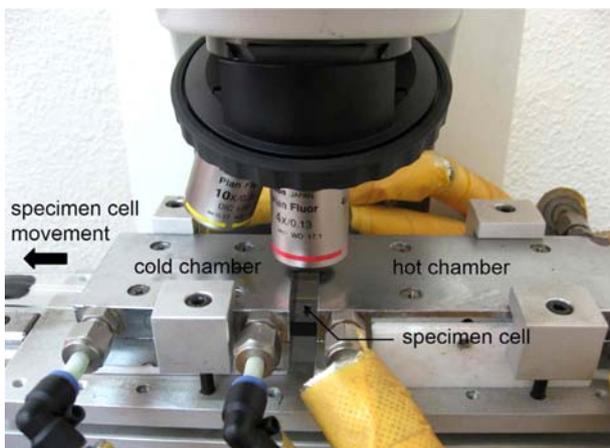


Fig. 1. Bridgman heating stage for solidifying the slurry of organic material mixed with glass powders.

Table 1. Composition of glass powder

Component	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Others
Composition (wt%)	77.4	17.0	1.12	2.1	1.14	1.24

물질과 혼합되는 유리분말은 평균직경 약 86.4 μm의 구형 분말이었으며 XRF로 분석한 성분은 표 1과 같다. 유리분말은 유기물질의 응고 시 움직임을 쉽게 관찰할 수 있을 정도의 적당량을 유기물질과 혼합하였으며 유리분말의 겉보기 체적이 슬러리 전체 체적의 약 10% 정도가 되도록 하였다. Camphor-naphthalene 공정계는 과공정 조성으로 camphor-70wt% naphthalene, camphor-40wt%naphthalene, 아공정 조성으로 camphor-33wt% naphthalene을 택하였으며, 나머지 유기물질들은 순물질 상태로 사용하였다. 일방향 응고시 응고속도는 구성 상과 유리분말의 움직임을 관찰하기에 용이한 10 μm/s로 유지하였으며, 온도구배는 일방향 응고 장치의 고온 챔버의 유체온도와 냉각 챔버의 냉매온도를 적절히 유지함으로써 2.3-2.5K/mm 범위에서 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 camphor-70wt% naphthalene 슬러리의 응고시 유리분말의 움직임을 보여주는 연속 사진이다. 과공정 조성이므로 판상의 naphthalene 결정이 공정계면의 전방에 돌출하여 성장하는데[5, 12] naphthalene 결정과 유리분말이 접촉하게 되면 유리분말이 naphthalene의 성장 축으로부터 옆으로 밀려남을 관찰할 수 있다. Naphthalene 결정

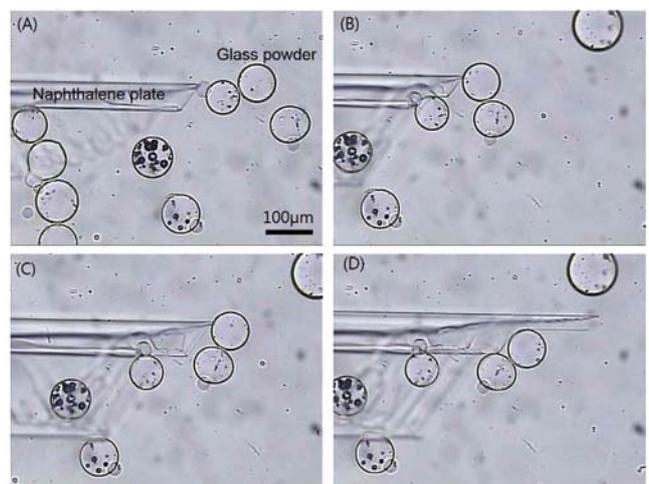


Fig. 2. Consecutive photographs showing the glass powders pushed away when they contacted the growing naphthalene plate (camphor-70wt% naphthalene). Growth velocity is 10 μm/s. (A) 0s, (B) 52s, (C) 73s, (D) 91s.

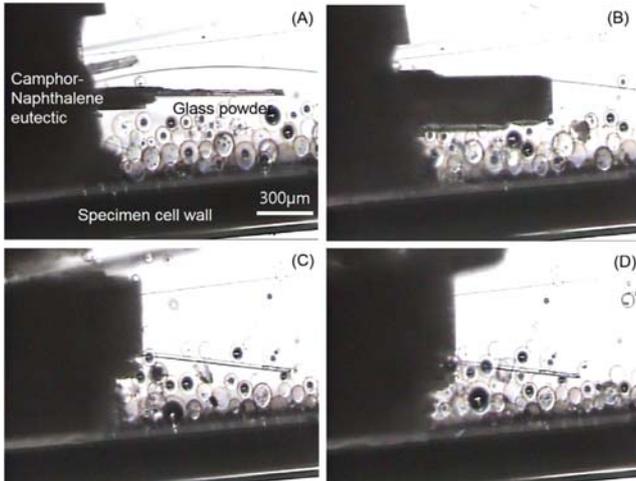


Fig. 3. The similar situation to Fig. 2. The camphor-naphthalene eutectic pushed away the glass beads as the interface advanced through glass powders (camphor-40wt% naphthalene). Growth velocity is 10 $\mu\text{m/s}$. (A) 0s, (B) 9s, (C) 30s, (D) 36s.

과 접촉하지 않은 유리분말들은 움직이지 않는다는 것도 확인할 수 있다. 그림 3은 camphor-40wt% naphthalene 슬러리에서 camphor-naphthalene 공정조직과 유리분말이 접촉하였을 경우의 상황을 보여주는 사진이다. 판상의 초정 naphthalene 결정 후방에서 성장하는 camphor-naphthalene 공정계면(검은색)과 유리분말이 접촉하게 되면 그림 2의 naphthalene과 유리분말의 관계에서처럼 유리분말들이 액상 내에서 고정된 위치를 차지하지 못하고 원래의 위치에서 이동한다는 것을 알 수 있다. 뭉쳐있는 다수의 유리분말들이 공정계면과 접촉한 유리분말들이 밀려남에 따라 연속적으로 이동하고 있다. (Camphor-naphthalene 공정조직은 라멜라(lamella) 층간 거리가 미세하기 때문에 저배율의 광학현미경 사진상에서 검게 나타남[5, 12].) 아공정 조성인 camphor-33wt% naphthalene 슬러리에서 초정으로 성장하는 camphor 수치상정과 접촉한 유리분말도 naphthalene이나 camphor-naphthalene 공정과 접촉한 유리분말과 마찬가지로 움직임을 보여주었다. 그러나 salol 슬러리에서는 salol 결정과 접촉한 유리분말이 전혀 움직이지 않았다. 이 같은 사실은 그림 4의 일련의 연속사진으로부터 확인할 수 있다. Salol 뿐만 아니라 camphene과 pivalic acid 슬러리에서도 유리분말의 움직임은 일어나지 않았다. Shanti 등[13]에 의하면 슬러리에서 분말 입자를 밀어내는 힘은 동일한 분말의 체적에서 입자의 크기에 반비례하고 고액(고상-액상) 계면에너지에 비례한다. 동일한 조건이지만 동결제 물질에 따라 밀어내는 힘이 달라짐은 자명하다. Gupta 등[14]의 실험에 따르면 그들의 실험조건에서 camphene 고액계면은 naphthalene에 비하면 현저히 작은 힘을 분말입자에 발휘하였다. 그러나 동결건조 다공체 제조 연구에서

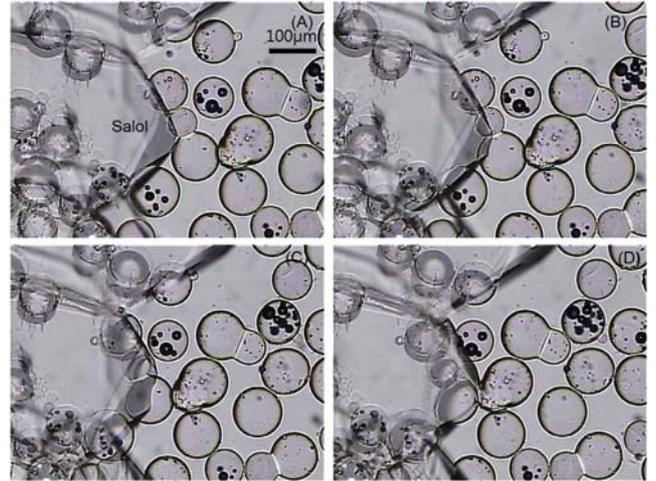


Fig. 4. Consecutive photographs showing the glass powders during the growth of salol. The glass powders did not move when they contacted the growing salol crystal, as contrasted with the case of naphthalene (pure salol). Growth velocity is 10 $\mu\text{m/s}$. (A) 0s, (B) 3s, (C) 11s, (D) 15s.

camphene은 동결제로서 많이 사용되어 왔다 [2, 3, 15, 16]. Camphene을 동결제로 사용한 이 연구들과 본 연구-동일하게 camphene을 사용한-의 차이점은 동결제의 냉각 속도와 슬러리를 구성하는 분말에 있다. 실제 다공체 제조에서 동결제의 냉각속도는 급랭인 반면에 본 연구에서 동결제의 냉각속도는 10 $\mu\text{m/s}$ 에 불과하였다. Uhlmann 등[17]에 의하면 액상에 혼합된 분말들이 액상이 응고할 때 고액계면에 의해 밀려나려면 계면의 이동속도가 임계치 이하가 되어야 한다. 실제 동결건조 다공체에서는 분말들이 급랭 응고하는 camphene의 수치상정에 의해 수치상 사이의 공간으로 밀려나서 다공체의 골격을 형성하는데 이 사실로 미루어보면 camphene에서의 임계치는 상당히 높은 응고속도 임을 추정할 수 있다. 동결건조 다공체 제조 시 사용되는 분말의 입도는 수 μm 혹은 서브 μm 에 불과하여(본 연구에 사용된 유리 분말은 직경 86.4 μm) 고액계면이 미치는 힘은 충분하여 쉽게 이동할 수 있었을 것이라는 추론이 가능하다. 이 같은 논리는 salol, pivalic acid에서도 동일하게 적용되어 이들 물질을 실제 동결 건조 다공체 제조 시의 동결제로 사용한다면 동결제 수치상정이 성장하면서 분말들을 수치상 사이의 공간으로 밀어낼 수 있을 수도 있겠다.

본 연구에서의 실험조건은 일반적인 동결건조 다공체 제조 공정보다는 ‘분말 밀어내기’ 조건이 가혹하여 동결제로서의 능력을 검증하는데 변별력을 부여할 수 있으며, 이 실험조건에서도 ‘분말 밀어내기’ 능력을 보여준 camphor-naphthalene 계는 그 동안 널리 사용되어 왔던 물이나 camphene에 못지 않은 우수한 동결제로서 선택 받을 수

있을 것이다. 더욱이 camphor-naphthalene 계는 앞서 언급한 순물질 동결제와는 달리 조성에 따라 다양한 응고조직을 얻을 수 있고 궁극적으로 동결제 조성을 달리 선택함으로써 다양한 기공구조를 갖는 다공체의 제조가 가능하다는 장점을 제공해 준다.

4. 결 론

동결제는 응고시 수지상정이나 판상 결정의 응고계면에서 고체 분말입자를 결정들 사이로 쉽게 밀어내야 하는데 camphor-naphthalene계 동결제가 이러한 능력에서 다른 유기물질들(camphene, salol, pivalic acid)보다 더 우수함을 본 연구에서 확인하였다. 용이한 관찰을 위하여 조대한 크기의 분말을 사용하였는데 여타의 유기물질보다도 ‘밀어내기’ 능력이 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 연구비(2012R1A2A2A02046179) 지원과 2016년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비(관리번호-620160051)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

- [1] M.-J. Suk and Y.-S. Kwon: J. Korean Powder Metall. Inst., **8** (2001) 215.
- [2] S.-T. Oh, S.-Y. Chang and M.-J. Suk: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **22** (2012) s688.
- [3] S.-T. Oh, W. Lee, S.-Y. Chang and M.-J. Suk: Res. Chem. Interm., **40** (2014) 2495.
- [4] S.-T. Oh, G.-T. Lee, K.-J. Lee and M.-J. Suk: Korean J. Met. Mater., **52** (2014) 219.
- [5] M.-J. Suk and K. Leonartz: J. Crystal Growth, **213** (2000) 141.
- [6] K. Araki and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 2014.
- [7] G.-T. Lee, H. G. Seo, M.-J. Suk and S.-T. Oh: J. Korean Powder Metall. Inst., **20** (2013) 253.
- [8] M.-J. Suk, J.-S. Kim and S.-T. Oh: J. Korean Powder Metall. Inst., **21** (2014) 366.
- [9] N.-Y. Kwon, M.-J. Suk and S.-T. Oh: J. Korean Powder Metall. Inst., **22** (2015) 362.
- [10] S.-T. Oh, Y. D. Kim and M.-J. Suk: Mater. Letters, **139** (2015) 268.
- [11] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz and R. G. Engel: Introduction to Organic Laboratory Techniques-A Microscale Approach (4th Ed.), Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA (2007) 745.
- [12] M.-J. Suk and K. Leonartz: J. Crystal Growth, **208** (2000) 809.
- [13] N. O. Shanti, K. Araki and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 2444.
- [14] G. Gupta, R. Rice and W. Wilcox: J. Colloid and Interface Sci., **82** (1981) 458.
- [15] B.-H. Yoon, Y.-H. Koh, C.-S. Park and H.-E. Kim: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1744.
- [16] B.-H. Yoon, W.-Y. Choi, H.-E. Kim, J.-H. Kim and Y.-H. Koh: Scr. Mater., **58** (2008) 537.
- [17] D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson: J. Appl. Phys., **35** (1964) 2986.