

공정 계 동결제 슬러리의 동결건조 공정에 의한 Mo 다공체 제조

이규태 · 서한길 · 석명진^a · 오승탁*

서울과학기술대학교 신소재공학과, ^a강원대학교 재료금속공학과

Freeze Drying for Porous Mo with Sublimable Vehicles of Eutectic System

Gyu-Tae Lee, Han Gil Seo, Myung-Jin Suk^a and Sung-Tag Oh*

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

^aDepartment of Materials and Metallurgical Engineering, Kangwon National University,
Samcheok 245-711, Korea

(Received August 2, 2013; Accepted August 21, 2013)

Abstract Freeze drying for porous Mo was accomplished by using MoO₃ powder as the source and camphor-naphthalene eutectic system as the sublimable material. Eutectic composition of camphor-naphthalene slurries with the initial MoO₃ content of 5 vol%, prepared by milling at 55°C with a small amount of oligomeric dispersant, was frozen at -25°C. The addition of dispersant showed improvement of dispersion stability in slurries. Pores were generated subsequently by sublimation of the camphor-naphthalene during drying in air for 48 h. To convert the MoO₃ to metallic Mo, the green body was hydrogen-reduced at 750°C, and sintered at 1100°C for 2 h. The sintered samples, frozen by heated Teflon cylinder, showed large pores with the size of about 40 μm which were aligned parallel to the sublimable vehicles growth direction. The formation of unidirectionally aligned pores is explained by the rejection and accumulation of solid particles in the serrated solid-liquid interface.

Keywords: MoO₃/camphor-naphthalene slurry, Freeze-drying, Hydrogen reduction, Pore characteristics

1. 서 론

재료 내부의 기공이 외부와 연결된 개기공을 갖는 다공체는 액체 및 기체에 대한 투과성을 나타내기 때문에 오염물질 제거용 필터, 고체산화물 연료전지의 전극지지체 및 촉매 용 담체 등으로 이용되고 있다[1, 2]. 일반적으로 다공체의 성능은 기공도, 기공의 크기 및 형상과 방향성 등의 기공특성과 강도 등 기계적 특성에 의존한다. 특히, 유체 내에 존재하는 물질의 여과나 분리를 목적으로 다공체를 사용할 경우에는 이러한 기공특성의 제어가 매우 중요하다[3].

일반적으로 금속 또는 세라믹 다공체는 부분소결, 기공형성제, replica template 등의 공정을 사용하여 제조하고 있으나, 기공의 방향성을 정밀하게 제어하는 데는 어려움

이 있다[4-6]. 최근에는 동결건조법을 이용한 다공체 제조가 보고되고 있으며 이는 기공의 크기와 방향성을 정밀하게 제어할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 동결건조법은 고체분말과 동결제 (H₂O, camphene 등)를 혼합하여 슬러리로 제조한 후 일방향으로 동결 (응고)시키는 공정, 일방향으로 응고된 동결제를 건조 (승화) 시키는 공정, 부분소결 공정을 거쳐 다공체로 제조하는 기술이다. 이때 기공은 일방향으로 응고된 동결제가 승화된 자리에 형성되기 때문에 방향성을 갖게 되며, 기공도와 크기는 슬러리의 농도 및 동결조건으로 제어가 가능하다[7, 8].

동결건조법을 이용한 다공체 제조는 Al₂O₃, SiC 등의 세라믹 계와[7, 9] Cu, Mo 등의 금속 계에[10, 11] 대하여 다양하게 적용되고 있으나, 대부분은 H₂O 또는 camphene 등의 1성분계 동결제를 사용하는 경우이다. 한편, 1성분계

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

보다는 공정 계를 갖는 2성분계 동결제를 사용할 경우에는 상대적으로 응고거동의 다양한 제어가 가능하기 때문에 다양한 기공특성을 갖는 다공체 제조에 응용할 수 있다. 그러나 2성분계 동결제를 사용한 다공체 제조공정에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았으며 보고된 결과도 세라믹 계에 한정되어 있다[12].

본 연구에서는 2성분계 동결제를 이용하여 동결건조법으로 금속 다공체를 제조하였다. 2성분계 동결제로는 공정 계를 갖는 camphor-naphthalene을 선택하고 MoO₃를 원료분말로 하여 합성한 슬러리를 동결건조 및 환원 열처리를 통하여 Mo 다공체로 제조하였다. 다공체의 미세조직 특성을 관찰하여 기공형성 거동을 해석하고 요구되는 기공특성을 갖는 다공체 제조를 위한 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 MoO₃ 분말 (99.9%, < 10 μm, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)을 원료로 사용하였다. MoO₃ 분말은 응집체 제거 및 입도 미세화를 위하여 고순도 Al₂O₃ 불을 이용하여 24시간 동안 불 밀링한 후 사용하였으며, 그림 1에 밀링한 분말의 형상을 나타내었다. 동결제로는 camphor(C₁₀H₁₆O, 96%, Sigma-Aldrich Co., USA)와 naphthalene(C₁₀H₈, 99%, Sigma-Aldrich Co., USA)을 이용하였으며, 기존에 보고된 상태를 참고하여[13] 최종 조성이 camphor-35 wt% naphthalene의 공정조성이 되도록 하였다. Camphor와 naphthalene은 증기압이 다르기 때문에 액상상태에서의 증발거동에 차이가 발생된다[12]. 따라서 증발을 고려한 최종 조성이 공정조성을 갖도록 하기 위하여

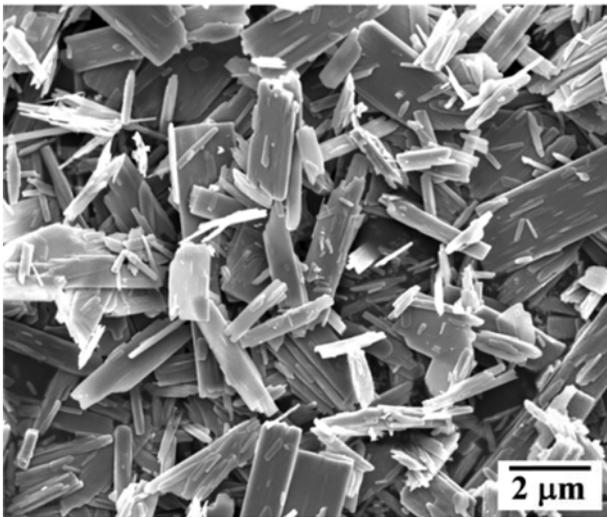


Fig. 1. SEM image of ball-milled MoO₃ powder.

동결제의 조성을 60 wt% camphor-40 wt% naphthalene로 하였다. MoO₃ 분말이 균일하게 혼합되고 분산안정성을 갖는 슬러리를 제조하기 위하여, 2성분계 동결제를 55°C로 가열하여 액상으로 만든 후, MoO₃ 분말 및 0.5 wt%의 oligomeric polyester 분산제를 함께 넣고 magnetic stirrer를 이용하여 30분 동안 혼합하였다. 이때 분말의 첨가량은 5 vol%로 하였다.

분말이 함유된 슬러리는 높은 열전도도를 갖는 Cu plate와 Teflon 실린더로 구성된 금형에 부은 후 -25°C의 에탄올 bath에서 동결하였다. 이러한 동결방법에서는 응고열이 하부의 Cu plate로 전달되나 일부는 Teflon 실린더의 원주방향으로도 전달된다. 따라서 일방향 응고 효과를 높이기 위해 Teflon 실린더를 약 40°C로 가열한 후 동결을 실시하여, 응고거동에 따른 기공구조의 특성변화를 분석하였다. 구체적인 금형의 구조와 동결방법은 기존에 발표한 논문에서 상세히 기술하였다[11]. 동결금형에서 분리한 동결시편은 공기 중에서 48시간동안 건조하여 동결제를 완전히 제거하였다. 성형체는 750°C에서 1시간동안 수소분위기로 가열하여 MoO₃를 Mo으로 환원하였고 계속해서 승온속도 10°C/min으로 1100°C까지 가열하여 2시간동안 소결하였다.

분산제 첨가에 따른 슬러리의 분산 안정성은 분산안정화도 분석기(Turbiscan, France)를 이용하여 75°C에서 슬러리의 backscattering flux(%)를 시간의 함수로 측정하여 분석하였다. 동결제의 응고거동은 광학현미경이 장착된 Bridgman형 수평 일방향응고 장치 내에서 직접 관찰하였으며 구체적인 방법은 참고문헌[14]에 기술된 바와 같다. 시편의 미세조직은 SEM을 이용하여 관찰하였고 상은 XRD를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

MoO₃/camphor-naphthalene 슬러리의 분산안정성을 Turbiscan으로 측정하여 분산제 첨가유무에 따른 backscattering 값의 변화를 그림 2에 나타내었다. Backscattering 값은 시편용기에 빔을 가했을 때 시간 및 위치에 따라 반사되어 나오는 빔의 양을 정량적으로 표시한 것이다[15]. 그림 2(a)와 같이 분산제가 첨가되지 않은 슬러리의 경우는 초기에 backscattering 값이 급격하게 감소되며 이는 슬러리 내에서 분말의 침전에 기인한다. 반면, 분산제를 첨가한 경우(그림 2b)는 시간이 증가함에 따라 시편의 상단부에서만(시편 높이 약 35~39 mm) 약간의 backscattering 값이 감소함을 알 수 있다. 따라서 분산제인 oligomeric polyester의 사용으로 MoO₃ 분말이 균일 분산되고 또한 안정성을 갖는 camphor-naphthalene 슬러리의 제조가 가

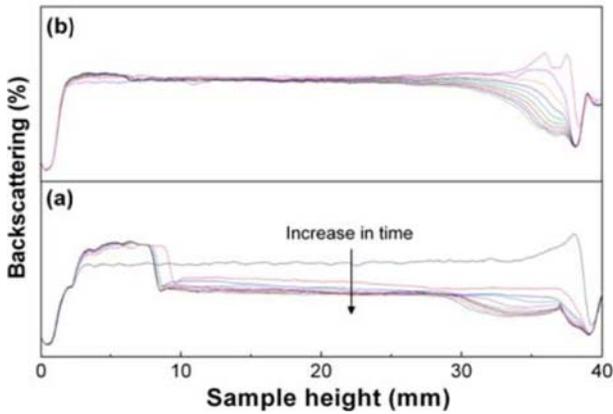


Fig. 2. Backscattering intensity versus the height in the sample at different times for the MoO₃/camphor-naphthalene slurries; (a) without and (b) with dispersant.

능함을 보여준다.

5 vol% MoO₃가 첨가된 camphor-naphthalene 슬러리를 동결한 후, 건조 및 수소분위기에서의 열처리를 거쳐 Mo 다공체로 제조하였다. 동결 건조한 시편은 일반적인 세라믹의 건조에서 발생하는 균열발생 및 뒤틀림 현상 등이 없이 우수한 형상 안정성을 보여주었다. 그림 3은 동결건조한 성형체를 750°C에서 1시간동안 수소분위기로 열처리한 후 XRD로 분석한 결과이다. 수소환원한 시편은 MoO₃ 및 중간 반응상의 형성이 없이 모두 순수한 Mo 상으로만 존재함을 알 수 있으며[16], 따라서 본 실험에서의 환원조건으로 순수한 Mo상의 형성이 가능함을 확인할 수 있다.

그림 4는 슬러리를 동결 건조한 후, 수소환원 및 1100°C에서의 소결을 거쳐 제조한 다공체의 미세조직을 나타낸 것

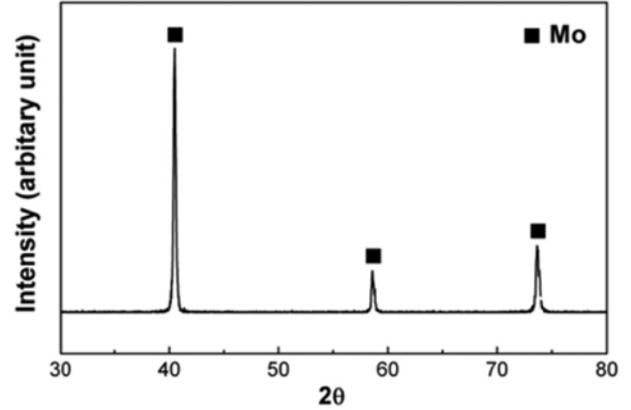


Fig. 3. XRD pattern of the porous Mo, hydrogen-reduced at 750°C for 1 h.

으로 시편의 아래쪽이 Cu plate와 접했던 부분이다. 그림 4(a)에서 보여주듯이, Teflon 실린더를 가열하지 않고 동결한 시편에서는 기공들이 특별한 방향성을 갖지 않고 무질서하게 존재함을 알 수 있다. 반면, Teflon 실린더를 가열하여 동결한 경우에는(그림 4b) 기공들이 수직방향으로 일정한 방향성을 가지며 발달한 미세조직 특성을 나타낸다. 일반적으로 액상의 응고 시 열이 방출되는 방향과 반대로 결정이 성장하는 것을 고려할 때, Teflon 실린더가 가열된 경우에는 대부분의 응고열이 원주방향보다는 -25°C로 냉각된 하부의 Cu plate로 방출된다[9, 11]. 따라서 Teflon 실린더를 가열할 경우에는, camphor-naphthalene 액상 동결제의 일방향 응고 효과가 극대화 되어 최종적으로 건조 및 소결과정을 거쳐 그림 4(b)와 같이 방향성을 갖는 기공으로 존재하게 된다.

한편, 그림 4(b)에서 응고가 먼저 시작된 아래쪽이 위쪽

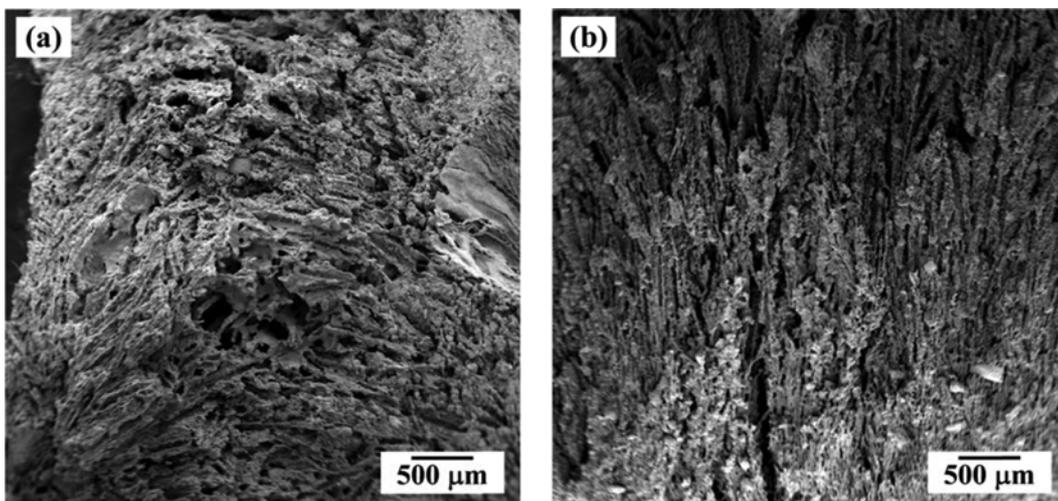


Fig. 4. SEM image of cross section parallel to the camphor-naphthalene growth direction for the porous Mo: (a) heat release to bottom and radial direction and (b) heat release only to bottom direction.

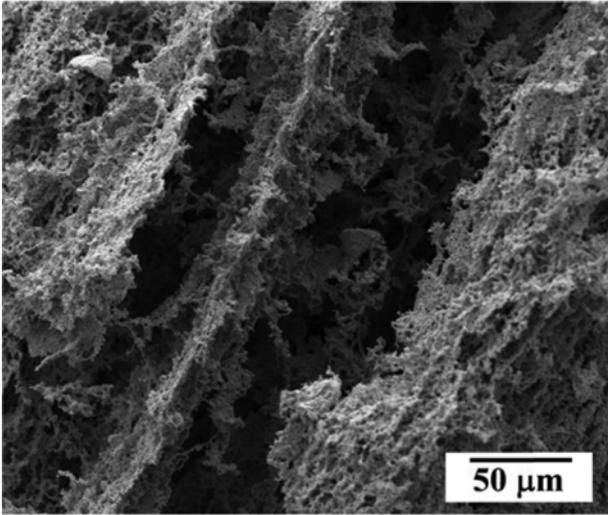


Fig. 5. Magnified SEM image of the macroscopically aligned pore in Fig. 4(b).

보다는 상대적으로 치밀화된 미세조직 특성을 보여준다. 앞선 연구결과에서 설명한 바와 같이[16, 17], 이러한 미세조직 차이는 슬러리의 동결 과정 중에서 동결제의 응고속도 차이에 기인한다. 즉, 냉각된 Cu plate와 직접 접촉하는 시편의 아래쪽은 매우 빠른 고체핵 생성속도를 갖게 되어 응고된 동결제 결정은 미세한 크기를 나타내나, 시편의 위쪽 부분에서는 먼저 형성된 아래쪽의 동결제 결정이 열전달을 방해하기 때문에 상대적으로 슬러리의 동결속도는 감소하게 되어 거대한 결정으로 성장하기 때문이다.

그림 5는 Teflon 실린더를 가열하여 동결한 그림 4(b) 시편의 기공부위에 대한 확대사진이다. 일방향으로 응고된 camphor-naphthalene 결정이 존재했던 부분은 건조 및 소결공정을 거쳐 최대 40 μm 크기의 방향성을 갖는 기공들로 변환되었음을 알 수 있다. 일반적으로, camphene 또는 H₂O 등 1성분계의 동결제로 이루어진 슬러리를 응고할 경우에는 동결제가 수지상 형태를 가지면서 고체 결정상으로 바뀐다. 이때 슬러리 내에 존재하는 고체입자는 성장하는 고체-액체 계면으로부터 배척되고 진행되는 계면의 앞쪽이나 수지상사이의 공간에 축적되어 최종 소결체에서는 방향성을 갖는 수십~수백 μm 크기의 거대기공과 미세기공 형태로 존재하게 된다[18, 19].

1성분계와는 상이하게 2성분계(camphor-naphthalene)의 공정조성을 갖는 동결제를 사용하는 경우에는 응고 시에 형성되는 고체결정은 camphor-rich 상과 naphthalene-rich 상의 층상구조를 갖는다. 분말의 첨가량이 약 20 vol% 이상인 공정계 슬러리의 응고거동에 관한 Araki 등의 논문에 의하면[12], 이때 형성되는 층상구조의 간격(lamellar spacing)은 냉각속도에 의존하나 camphor-naphthalene 계의 경우 약 10 μm 정도인 것으로 보고하였다. 또한, 이러



Fig. 6. Photo image of the eutectic interface during unidirectional solidification of camphor-43 wt% naphthalene. Lamellar spacing is very fine, the solid eutectic being dark (growth velocity: 1.8 μm/s, temperature gradient: 4.6 K/mm).

한 작은 크기에서는 성장하는 고체-액체 계면으로부터 고체입자의 배척이 어렵기 때문에 최종 기공구조는 방향성을 갖는 기공이 형성되는 것이 아니고 시편 내에 커다란 기공형태로 존재한다고 보고하였다.

그러나 그림 4(b) 및 그림 5와 같이 본 실험결과에서는 방향성을 갖는 기공이 관찰된다. 그림 6은 광학현미경이 장착된 수평 일방향응고 장치 내에서 camphor-naphthalene 공정계면을 직접 관찰한 것이다. Camphor-naphthalene 공정계면이 평활 하지 못하고 톱니 모양(serrated)을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 평활한 공정계면을 나타내는 규칙 공정계와는 달리 camphor-naphthalene 계는 불규칙 공정계로서[14] 본질적으로 울퉁불퉁한 공정계면을 나타내게 된다. 응고 시 열 방출이 일방향으로 이루어질 경우 이러한 계면도 거시적으로 방향성을 갖고 성장하기 때문에, 슬러리의 응고 시에 고체입자는 톱니 모양의 사이로 배척되면서 축적되어 최종적으로 방향성을 갖는 기공구조를 형성할 수 있게 된다.

4. 결 론

공정조성의 camphor-naphthalene를 동결제로 선택하고 MoO₃를 원료분말로 하여 동결건조 및 환원 열처리를 통하여 방향성 기공을 갖는 Mo 다공체를 제조하였다. 분산안정성을 갖는 5 vol% MoO₃/camphor-naphthalene 슬러리는 하부 몰드가 -25°C로 냉각된 금형에서 동결하였으며, 공기 중에서 48시간동안 승화과정으로 동결제를 제거하여 성형체를 제조하였다. 성형체는 750°C에서 수소분위기로 가열하여 MoO₃를 Mo로 환원하였고, 1100°C에서 2시간동안 소결하였다. Teflon 실린더를 가열하여 동결한 경우에

는 약 40 μm 크기의 기공들이 일정한 방향성을 가지며 발달한 미세조직 특성을 나타내었으며, 이는 동결 시에 액상 camphor-naphthalene의 일방향 응고에 기인한 것으로 해석하였다. Mo 다공체는 응고가 먼저 시작된 아래쪽이 위쪽보다는 상대적으로 치밀화된 특성을 보여주었으며, 이는 슬러리의 동결 과정 중에서 동결제 결정의 형성 속도 차이에 기인한 것으로 해석하였다. 2성분계 동결제인 camphor-naphthalene의 응고거동은 광학현미경이 장착된 수평 일방향 응고 장치를 이용하여 관찰하였으며, 공정계면이 평활 하지 못하고 톱니 모양 (serrated)을 나타내는 것을 확인하였다. 따라서 동결 시 열 방출이 일방향으로 이루어질 경우 이러한 계면도 거시적으로 방향성을 갖고 성장하기 때문에, 본 연구에서 사용한 슬러리의 응고 시에 고체입자는 톱니 모양 사이로 배치되면서 축적되어 최종적으로 방향성을 갖는 기공구조를 형성하는 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] T. Ohji and M. Fukushima: Intern. Mater. Rev., **57** (2012) 115.
- [4] Z.-Y. Deng, J.-F. Yang, Y. Beppu, M. Ando and T. Ohji: J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 1961.
- [5] N.-H. Kim, H. Song, S.-C. Choi and Y.-H. Choa: J. Kor. Powd. Met. Inst., **16** (2009) 262 (Korean).
- [6] P.S. Liu and K.M. Liang: J. Mater. Sci., **36** (2001) 5059.
- [7] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 230.
- [8] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji and Y. Goto: J. Mater. Sci., **36** (2001) 2523.
- [9] B.-H. Yoon, E.-J. Lee, H.-E. Kim and Y.-H. Koh: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1753.
- [10] S.-T. Oh, S.-Y. Chang and M.-J. Suk: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **22** (2012) s688.
- [11] N.-Y. Kwon and S.-T. Oh: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 259 (Korean).
- [12] K. Araki and J.W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 2014.
- [13] P.M. Robinson, H.J. Rossell and H.G. Scott: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **10** (1970) 61.
- [14] M.-J. Suk and K. Leonartz: J. Crystal Growth, **213** (2000) 141.
- [15] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech and P. Snabre: Talanta, **50** (1999) 445.
- [16] W. Lee and S.-T. Oh: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 446 (Korean).
- [17] N.O. Shanti, K. Araki and J.W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 2444.
- [18] K. Araki and J.W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 1859.
- [19] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup and C. Guizard: Nature Mater., **8** (2009) 966.