

구형 PMMA와 WO₃ 분말이 혼합된 Camphene 슬러리의 동결건조에 의한 W 다공체 제조

이한얼 · 전기철 · 김영도¹ · 석명진² · 오승탁[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과, ¹한양대학교 신소재공학과, ²강원대학교 재료금속공학과

Fabrication of Porous W by Freeze-Drying Process of Camphene Slurries with Spherical PMMA and WO₃ Powders

Han-Eol Lee, Ki Cheol Jeon, Young Do Kim¹, Myung-Jin Suk² and Sung-Tag Oh[†]

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

¹Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²Department of Materials and Metallurgical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received August 28, 2015 : Revised September 15, 2015 : Accepted September 22, 2015)

Abstract Porous W with spherical and directionally aligned pores was fabricated by the combination of sacrificial fugitives and a freeze-drying process. Camphene slurries with powder mixtures of WO₃ and spherical PMMA of 20 vol% were frozen at -25 °C and dried for the sublimation of the camphene. The green bodies were heat-treated at 400 °C for 2 h to decompose the PMMA; then, sintering was carried out at 1200 °C in a hydrogen atmosphere for 2 h. TGA and XRD analysis showed that the PMMA decomposed at about 400 °C, and WO₃ was reduced to metallic W at 800 °C without any reaction phases. The sintered bodies with WO₃-PMMA contents of 15 and 20 vol% showed large pores with aligned direction and small pores in the internal walls of the large pores. The pore formation was discussed in terms of the solidification behavior of liquid camphene with solid particles. Spherical pores, formed by decomposition of PMMA, were observed in the sintered specimens. Also, microstructural observation revealed that struts between the small pores consisted of very fine particles with size of about 300 nm.

Key words porous W, pore forming agent, freeze-drying, hydrogen reduction, pore structure.

1. 서 론

다공성 재료는 전체 부피의 15~95%를 기공이 차지하는 구조체이며, 재료에 존재하는 기공이 내부에 고립된 형태일 경우는 폐기공, 표면과 연결된 경우에는 개기공 다공체로 구분한다.¹⁾ 폐기공을 갖는 다공체의 대표적인 예가 발포금속이며 단열이 요구되는 내화벽돌 및 충격 에너지 흡수재 등에 사용한다.^{2,3)} 개기공을 갖는 경우는 유체를 투과시킬 수 있는 특성과 함께 높은 비표면적을 나타내기 때문에 촉매용 담체, 연료전지 전극지지체 및

필터 등에 이용된다.^{4,5)} 다공체의 산업적 응용에 있어서는 기공 함유량, 형상, 크기 및 분포 등의 정밀한 제어가 요구되며 이러한 기공특성은 제조방법과 관련된다.

금속 다공체의 제조방법으로는 크게 주조 및 분말야금 공정으로 구분할 수 있다. 주조공정의 대표적인 경우로는 TiH₂와 같은 발포제를 주입하여 기포를 형성시킨 후, 이러한 기포들이 재료 내에서 폐기공 형태로 존재하게 하는 발포공정이 있다.⁶⁾ 분말야금 공정으로는 성형체의 소결조건을 제어하여 인위적으로 기공을 소결체 내에 잔류시키는 부분소결,⁷⁾ 기공 형성제를 금속분말과 혼합한

[†]Corresponding author

E-Mail : stoh@seoultech.ac.kr (S.-T. Oh, Seoul Nat'l Univ. of Sci. and Technol.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

성형체를 소결 중에 분해하여 기공을 형성시키는 sacrificial fugitives,⁸⁾ 고체분말과 동결제를 혼합한 슬러리를 일방향 응고한 후 동결제를 승화 처리하여 기공으로 존재시키는 동결건조⁹⁾ 방법 등이 있다. 그러나 주조공정의 경우에는 고용점 금속 다공체 제조로의 적용에는 한계가 있으며 부분소결의 경우는 정확한 기공크기 및 분포에 어려움이 있다.

최근 본 연구그룹에서는 기공 형성제 분해 또는 동결 건조 방법을 이용한 고용점 금속의 다공체 제조에 관하여 보고한 바 있다.^{10,11)} 그러나 기공 형성제를 이용하는 공정에서는 방향성 개기공을 갖는 다공체의 제조가 어렵고, 동결건조 공정에서는 일부 미세한 폐기공을 갖는 다공체의 제조가 가능하나 조대한 폐기공의 경우에는 한계가 있다. 이러한 공정들의 장단점을 고려할 때, 기공 형성제와 동결건조 공정을 조합하면 폐기공과 방향성 개기공이 동시에 존재하는 다공체의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 기공 형성제인 구형의 PMMA (polymethylmethacrylates)와 WO₃의 혼합분말에 camphene 을 첨가하여 슬러리로 제조한 후, 동결건조 및 수소환원 열처리를 통하여 기공특성이 제어된 고용점의 W 다공체를 제조하고자 하였다. 또한 혼합분말의 첨가량에 따른 기공구조의 변화를 해석하여 요구되는 특성을 만족하는 다공체 제조의 최적조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9%, 평균 입자크기 0.2 μm의 WO₃(Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)를 W 다공체 제조를 위한 원료분말로 사용하였다. 평균크기 8 μm인 구형 PMMA(Sigma-Aldrich Inc., USA)를 기공 형성제로 선택하여 20 vol%의 PMMA를 원료분말과 함께 증류수에 넣고 10시간 동안 볼 밀링하여 혼합체로 제조하였다. 동결제로는 순도 95%의 camphene(Sigma-Aldrich Inc.,

USA)을 사용하였으며, 볼 밀링한 WO₃-20 vol% PMMA 혼합분말을 첨가하여 약 50 °C로 가열한 후 magnetic stirrer를 이용하여 30분동안 혼합하여 균일한 슬러리로 제조하였다. 이때 WO₃-20 vol% PMMA 혼합분말은 각각 5, 10, 15 및 20 vol%를 첨가하였으며, 슬러리의 분산안정성에 미치는 분산제의 영향을 분석하고자 0.1 wt%의 oligomeric polyester를 첨가하였다. Camphene 슬러리는 하부만 -25 °C로 냉각된 내부 직경 10 mm의 Teflon 금형에서 동결한 후, 상온에서 48시간동안 유지시켜 동결제를 완전히 제거하였다. 동결건조한 시편은 기공 형성제의 제거를 위하여 400 °C에서 1시간동안 열처리 하였고, 계속해서 승온속도 10 °C/min로 수소분위기에서 1200 °C까지 가열하여 2시간동안 유지하였다.

WO₃-PMMA가 혼합된 camphene 슬러리에서 분산제 첨가에 따른 분산안정성의 변화는 분산안정화도 분석기 (Turbiscan, France)를 이용하여 60 °C에서 위치에 따른 transmission percent를 시간의 함수로 측정하여 분석하였다. 기공 형성제인 PMMA와 원료분말인 WO₃의 열분해 및 수소환원 거동은 열중량분석기(TGA, Shimadzu, Japan)를 이용하여 수소분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 가열하며 분석하였다. 원료 및 수소환원 한 분말의 상변화는 XRD(D/Max-IIIc, Rigaku Denki Co., Japan)로 평가하였고, 분말 및 소결체의 기공구조 등 미세조직 특성은 SEM(JSM-6700F, JEOL Co., Japan)을 이용하여 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

원료로 사용한 WO₃ 분말과 기공 형성제인 8 μm 크기의 PMMA를 혼합한 후에 관찰한 미세조직 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(b)에서 보여주는 바와 같이, WO₃와 PMMA를 습식 볼 밀링으로 10시간동안 혼합하였음에도 불구하고 원료분말 사이의 비중차이 때문에 균일한 혼합분말의 제조에는 어려움이 있음을 알 수 있다.

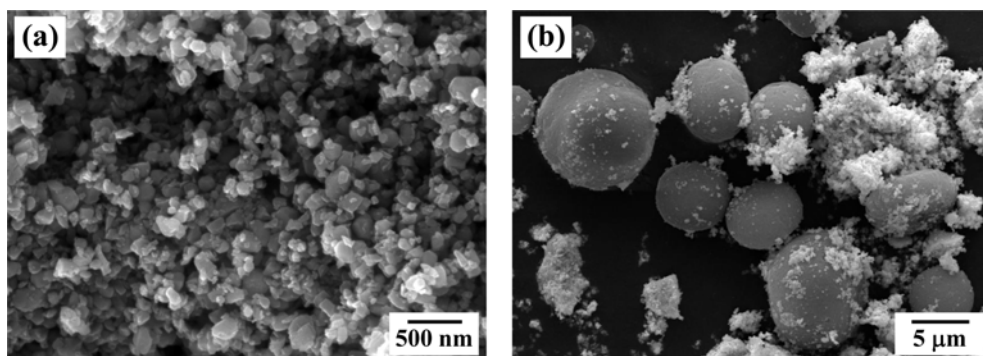


Fig. 1. SEM images of (a) WO₃ powder and (b) WO₃-20 vol% PMMA powder mixture.

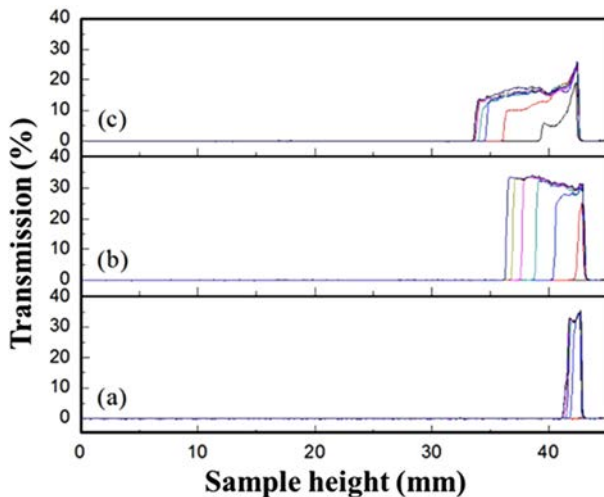


Fig. 2. Transmission percent versus the sample height at different times for the camphene slurries mixed with (a) WO_3 , (b) WO_3 -PMMA and (c) dispersant-added WO_3 -PMMA.

Fig. 2는 분산제가 첨가되지 않은 WO_3 및 혼합분말, 분산제가 첨가된 혼합분말 슬러리의 분산안정성 변화를 transmission percent 값으로 나타낸 결과이다. 이 값은 슬러리가 담긴 용기에 빔을 가했을 때 위치 및 시간의 경과에 따라 용기를 투과하여 나오는 빔의 양을 나타낸 것으로, 슬러리의 분산안정성을 정량적으로 평가할 수 있는 척도이다.¹²⁾ Fig. 2(a) 및 (b)와 같이 WO_3 만 첨가된 경우보다 WO_3 -PMMA가 혼합된 슬러리에서 시간이 증가함에 따라 transmission이 넓은 구간으로 확대되어 분산 안전성이 감소됨을 알 수 있다. 한편 분산제를 첨가한 경우에는(Fig. 2c) 오히려 transmission이 더 넓은 구간에서 나타나는 결과를 나타낸다. 기존 논문에서는¹¹⁾ camphene 슬러리에 분산제를 첨가할 경우 분산안정성이 향상되는 경향을 보였으나, Fig. 2와 같이 PMMA가 첨가된 경우는 분산안정성이 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 분산제를 첨가하지 않고 슬러리를 제조하여 동결건조를 실시하였다.

WO_3 -PMMA가 혼합된 슬러리를 사용하여 동결건조한 시편은 열처리를 통하여 PMMA를 분해하여 제거하고 WO_3 을 W으로 환원시켜야 한다. 따라서 열분해 및 환원조건을 결정하기 위하여 수소분위기에서 TGA 분석을 하였다. Fig. 3은 온도에 따른 TGA 곡선의 변화를 나타낸 것으로 334°C와 550°C에서 급격한 무게감소를 확인할 수 있다. 일반적으로 PMMA의 열분해는 약 270°C에서 시작되어 330°C 이상에서는 95% 이상이 분해되며,¹³⁾ WO_3 의 경우는 약 520~690°C에서 수소환원이 발생한다고 보고되었다.¹⁴⁾ 또한 Fig. 4의 XRD 분석결과와 같이, 800°C에서 1시간 동안 수소분위기에서 열처리한 WO_3 분말의 경우 반응상의 형성 없이 모두 순수한 W 상으로

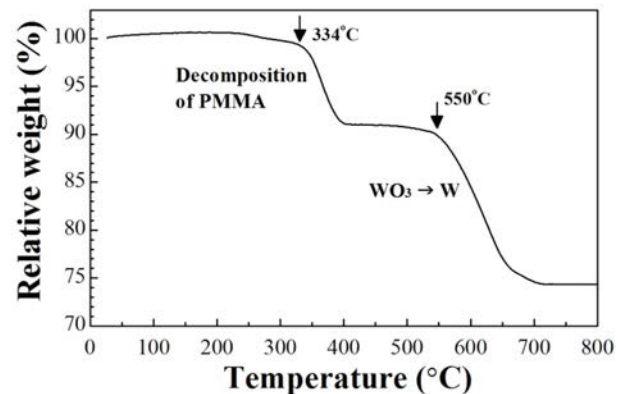


Fig. 3. TGA curve for WO_3 -20 vol% PMMA powder mixture obtained at a scanning rate of 10 °C/min in hydrogen atmosphere.

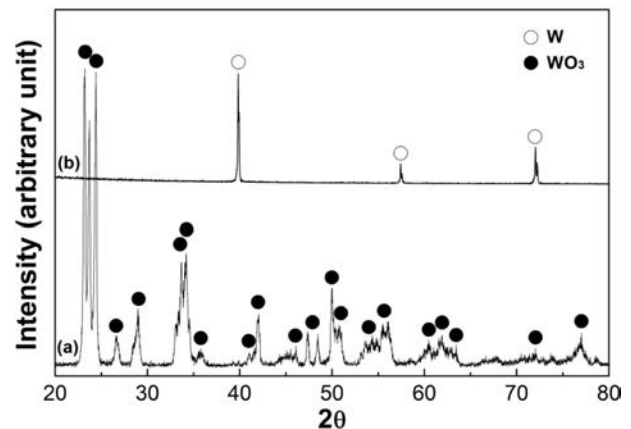


Fig. 4. XRD patterns of (a) the initial WO_3 powder and (b) hydrogen-reduced specimen at 800 °C.

환원됨을 알 수 있다. 따라서 TGA에서 관찰되는 무게 감소는 각각 PMMA의 분해와 WO_3 의 환원에 기인한 것으로 판단할 수 있으며, 본 실험에서는 400°C에서 1시간 동안 열처리와 수소분위기에서 1200°C까지의 가열공정으로 PMMA의 분해 및 WO_3 의 환원과 소결이 일어나도록 하였다.

Fig. 5는 15 및 20 vol%의 WO_3 -PMMA 혼합분말이 첨가된 camphene 슬러리를 동결건조 후 소결한 시편의 미세조직 사진으로, 방향성을 갖는 거대기공이 존재함을 알 수 있다. 이러한 방향성 기공의 형성은 동결과정에서 camphene의 일방향 응고와 동결체 승화 및 소결과정을 거쳐 camphene이 존재했던 자리가 기공으로 변환되었기 때문이다.⁹⁾ Fig. 6은 WO_3 -PMMA 혼합분말의 첨가량을 5~20 vol%로 변화하여 제조한 W다공체의 기공구조를 나타낸 조직사진이다. 방향성을 갖는 기공은 혼합분말의 첨가량이 적을 경우에는(Fig. 6a 및 b) 관찰되지 않으며, 15 vol% 이상을 첨가할 경우만 존재함을 알 수 있다. Camphene에 10 vol%의 WO_3 를 첨가한 기존의 연구에서는 뚜

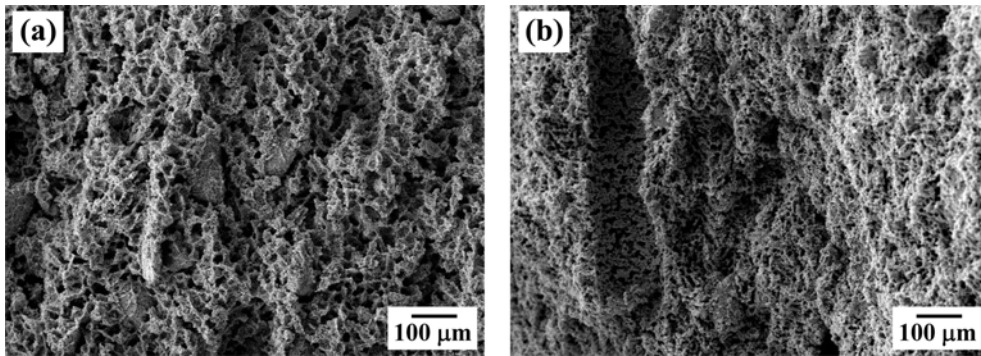


Fig. 5. SEM images of cross section parallel to the camphene growth direction of the porous W, sintered for 2 h at 1200 °C: (a) 15 vol% and (b) 20 vol% of WO₃-PMMA in camphene slurries.

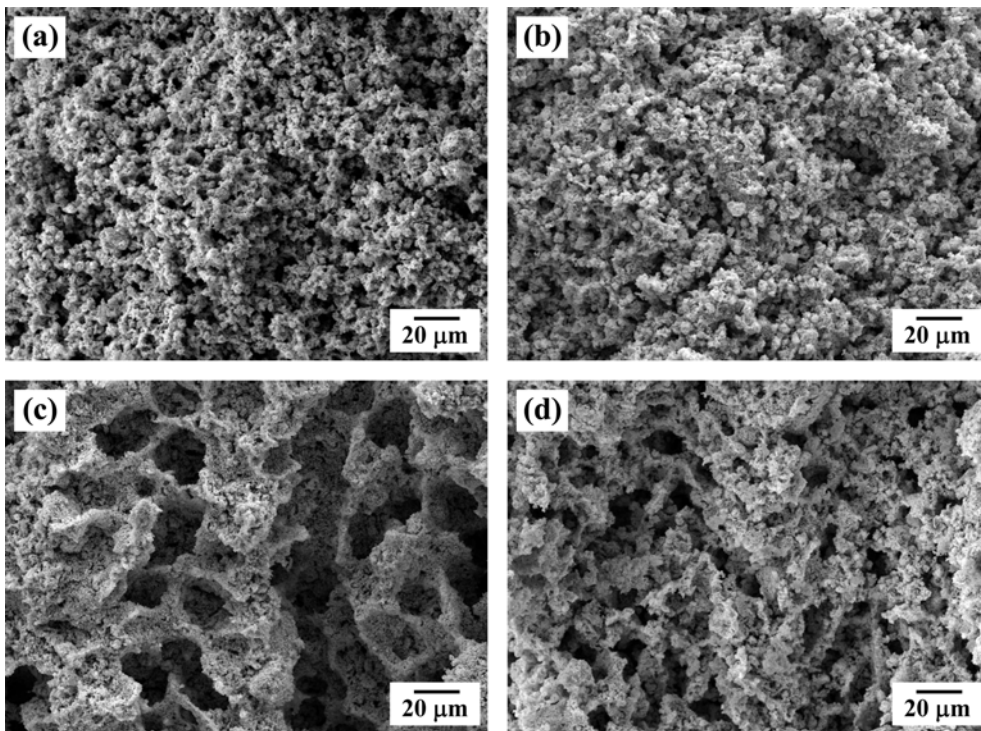


Fig. 6. SEM micrographs of the porous W: WO₃-PMMA contents of (a) 5 vol%, (b) 10 vol%, (c) 15 vol% and (d) 20 vol%.

렸한 방향성 거대기공의 존재가 관찰된 바,¹⁵⁾ 본 실험에서의 상이한 결과는 우선적으로 PMMA의 첨가에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 6(c) 및 (d)에서 내부에는 20 μm 크기 이하의 기공이 관찰되며 혼합분말의 첨가량이 증가할 경우에는 기공의 크기가 감소함을 알 수 있다. Fig. 5의 거대기공과 비교하여 내부에 존재하는 작은 기공들은 동결과정에서 camphene이 수지상(dendrite) 형태로 응고되는 것과 관련된다.¹⁶⁾ 즉, 거대기공을 형성시키는 1차 수지상 주변으로 형성되는 2차 수지상 사이로 WO₃-PMMA 혼합분말들이 축적되고 최종적으로 건조과정을 거쳐 수지상이 제거되면 그 자리가 기공으로 존재하기 때문이다. 또한 혼

합분말의 첨가량 증가는 축적되는 양도 동시에 증가하기 때문에 상대적으로 camphene이 존재할 수 있는 공간의 크기 및 분율이 감소하여 Fig. 6(d)와 같이 작은 크기의 기공이 관찰된다.

Fig. 7은 10 vol% WO₃-PMMA 혼합분말이 첨가된 시편의 확대조직 사진으로, 약 300 nm 이하의 미세한 입자들이 결합되어 지지대(strut)를 형성하고 있으며 일부에서는 PMMA의 열분해에 의한 구형의 기공이 존재함을 보여준다. 원료분말의 크기가 0.2 μm인 WO₃ 분말을 불밀링한 경우 수소환원을 통하여 형성되는 W입자는 나노크기를 갖게 된다.¹⁷⁾ 따라서 환원과정으로 형성된 나노크기 W 입자들이 소결과정 중에 입자성장 및 치밀화

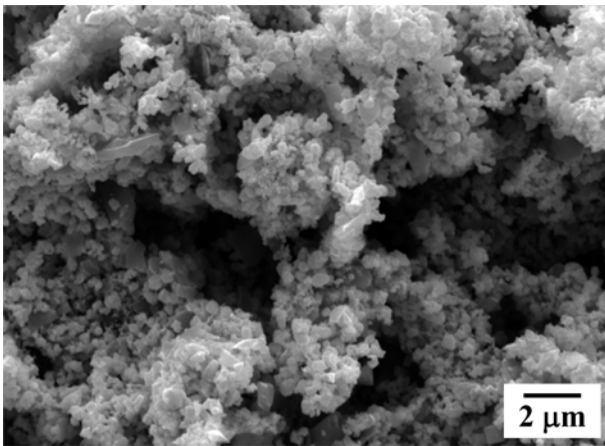


Fig. 7. Magnified image of porous W shown in Fig. 6(b).

가 발생하여 지지대를 구성하고 있는 것으로 해석된다.

4. 결 론

기공 형성제 분해 및 동결건조 공정을 조합하여 구형의 내부기공과 방향성 개기공이 동시에 존재하는 W 다공체를 제조하였다. WO₃에 20 vol%의 구형 PMMA가 첨가된 분말을 동결제인 camphene과 혼합하여 슬러리로 제조한 후, 동결건조 및 수소분위기에서의 소결을 진행하였다. TGA 분석으로 PMMA의 열분해 및 WO₃의 수소환원 온도를 확인하였으며, XRD 분석을 통하여 800 °C에서 1시간 동안 수소분위기에서 열처리한 혼합분말은 순수한 W 상으로만 존재함을 확인하였다. Camphene에 첨가되는 WO₃-PMMA 혼합분말의 양을 5~20 vol%로 변화하여 제조한 W다공체에서, 방향성을 갖는 거대기공은 혼합분말의 첨가량이 15 vol% 이상일 경우에만 관찰되었다. 거대기공 주변에는 미세기공 들이 관찰되었으며 혼합분말의 첨가량을 증가시키면 미세기공의 크기와 분율은 감소하였다. W 다공체 내부는 약 300 nm 이하의 미세한 W 입자들이 결합되어 지지대를 형성하고 있으며 일부에서는 PMMA의 열분해에 의한 구형의 기공이 존재하였다.

Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIP) (No. 2012R1A2A2A02046179).

References

1. P. S. Liu and K. M. Liang, *J. Mater. Sci.*, **36**, 5059 (2001).
2. J. Banhart, *Prog. Mater. Sci.*, **46**, 559 (2001).
3. M. -J. Suk and Y. -S. Kwon, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **8**, 215 (2001) (in Korean).
4. H. Nakajima, *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 1091 (2007).
5. T. Ohji and M. Fukushima, *Intern. Mater. Rev.*, **57**, 115 (2012).
6. D. H. Yang, B. Y. Hur and S. R. Yang, *J. Alloy. Compd.*, **461**, 221 (2008).
7. Z. -Y. Deng, J. -F. Yang, Y. Beppu, M. Ando and T. Ohji, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1961 (2002).
8. I. H. Song, I. -M. Kwon, H. D. Kim and Y. W. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 2671 (2010).
9. T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 230 (2001).
10. K. C. Jeon, Y. D. Kim, M. -J. Suk and S. -T. Oh, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **22**, 129 (2015) (in Korean).
11. S. -T. Oh, Y. D. Kim and M.-J. Suk, *Mater. Lett.*, **139**, 268 (2015).
12. O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech and P. Snabre, *Talanta*, **50**, 445 (1999).
13. N. H. Kim, H. Song, S. C. Choi and Y. H. Choa, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **16**, 262 (2009) (in Korean).
14. T. R. Wilken, W. R. Morcom, C. A. Wert and J. B. Woodhouse, *Metall. Trans. B*, **7**, 589 (1976).
15. Y. -S. Lee and S. -T. Oh, *Korean J. Mater. Res.*, **21**, 520 (2011) (in Korean).
16. S. Deville, *Adv. Eng. Mater.*, **10**, 155 (2008).
17. D. -G. Kim, S. -T. Oh, H. Jeon, C. -H. Lee and Y. D. Kim, *J. Alloy. Compd.*, **354**, 239 (2003).