

TiH₂/camphene 슬러리의 동결건조 및 열처리에 의한 Ti 계 다공체의 제조

서한길 · 김영도* · 석명진** · 오승탁[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과, *한양대학교 신소재공학부, **강원대학교 재료금속공학과

Fabrication of Porous Ti by Freeze-Drying and Heat Treatment of TiH₂/Camphene Slurries

Han Gil Seo, Young Do Kim*, Myung-Jin Suk** and Sung-Tag Oh[†]

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

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

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

(2013년 6월 17일 접수: 2013년 6월 17일 최종수정: 2013년 6월 17일 채택)

Abstract Porous Ti-systems with unidirectionally aligned channels were synthesized by freeze-drying and a heat treatment process. TiH₂ powder and camphene were used as the source materials of Ti and sublimable vehicles, respectively. Camphene slurries with TiH₂ content of 10 and 15 vol% were prepared by milling at 50°C with a small amount of oligomeric polyester dispersant. Freezing of the slurry was done in a Teflon cylinder attached to a copper bottom plate cooled at -25°C while unidirectionally controlling the growth direction of the camphene. Pores were generated subsequently by sublimation of the camphene during drying in air for 48 h. The green body was heat-treated at 1100°C for 1 h in a nitrogen and air atmosphere. XRD analysis revealed that the samples composed of TiN and TiO₂ phase were dependent on the heat-treatment atmosphere. The sintered samples showed large pores of about 120 nm which were aligned parallel to the camphene growth direction. The internal wall of the large pores had relatively small pores with a dendritic structure due to the growth of camphene dendrite depending on the degree of nucleation and powder rearrangement in the slurry. These results suggest that a porous body with an appropriate microstructure can be successfully fabricated by freeze-drying and a controlled sintering process of a camphene/TiH₂ slurry.

Key words Porous Ti, TiH₂/camphene slurry, freeze-drying, sintering, microstructure.

1. 서 론

다공체는 그 내부에 기공을 가지는 금속, 세라믹 및 폴리머를 의미하며 일반적으로 물체의 전체부피에서 기공이 차지하는 부피가 20~95%를 갖는 경우로 정의한다. 기공이 재료내부에서 고립된 상태인 폐기공을 갖는 다공체는 주로 높은 내열충격성과 저열전도도의 특성이 요구되는 내화벽돌, 충격에너지 흡수재 등에 이용된다. 내부의 기공이 외부 표면과 연결된 형태의 개기공을 갖는 다공체는 큰 비표면적과 유체에 대한 높은 투과성을 가

져 오염물질 제거용 필터, 촉매용 담체, 막 반응기, 센서재료, 연료전지의 전극지지체 등과 같은 환경 및 에너지 분야에서 활용되고 있다.^{1,2)}

일반적으로 개기공을 갖는 다공체는 기공의 크기 및 통기도를 제어하기 위하여 분말의 성형압력, 소결온도 및 시간 등을 조절하는 상압소결 방법으로 제조한다.^{3,4)} 그러나 분말만을 사용하는 한계 때문에 낮은 기공도를 가지고 있고, 기공의 크기와 분포 제어가 어렵다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 동결건조법을 이용한 다공체 제조공정이 적용되고 있다.

[†]Corresponding author

E-Mail : stoh@seoultech.ac.kr (S. -T. Oh, SNUT)

© 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.

동결건조법은 분말과 동결제를 혼합하여 슬러리로 제조하고 이를 일방향으로 응고시킨 후, 동결제를 승화시켜 기공을 형성시키고 최종적으로 부분소결을 통하여 다공체로 제조하는 공정이다.^{5,6)} 이때 기공도 및 기공크기는 슬러리의 농도, 동결온도 및 소결조건으로 간단히 제어할 수 있다는 장점이 있다. 동결건조법을 이용하여 방향성 기공을 갖는 Al_2O_3 및 SiC 등^{6,7)} 다양한 세라믹 다공체의 제조가 이루어지고 있으며, 최근에는 금속산화물 또는 금속수화물 분말을 원료로 사용하고 동결제로는 융점이 45°C 인 camphene을 사용하여 상온동결과 수소환원 공정 등을 통하여 금속 다공체를 제조하는 연구결과가 일부 보고되고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 동결건조 공정을 이용한 다공체 제조의 다양한 응용을 위하여 우수한 기계적 성질을 갖는 Ti을 실험체로 선택하여 방향성 기공을 갖는 다공체를 제조하고자 하였다. TiH_2 를 원료분말로 하여 camphene과의 슬러리로 제조한 후, 동결건조 및 열처리를 통하여 Ti계 다공체를 제조하고 미세조직 특성을 분석하고자 하였다. 또한 기공형성 거동 및 열처리 분위기에 따른 미세조직 변화를 해석하여 요구되는 특성을 만족하는 다공체를 제조하기 위한 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99%, 평균 입자크기 $15\ \mu\text{m}$ 의 TiH_2 (MTIG Co., Korea)를 원료분말로 사용하였으며, Fig. 1에 분말의 형상을 나타내었다. 동결제로는 camphene($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, Sigma-Aldrich Co., USA)을 선택하여 TiH_2 분말 및 oligomeric polyester 분산제를 함께 넣고 약 50°C 로 가열한 후 magnetic stirrer를 이용하여 30분 동안 혼합하였다. 이때 TiH_2 분말은 10 및 15 vol%를 첨가하였다.

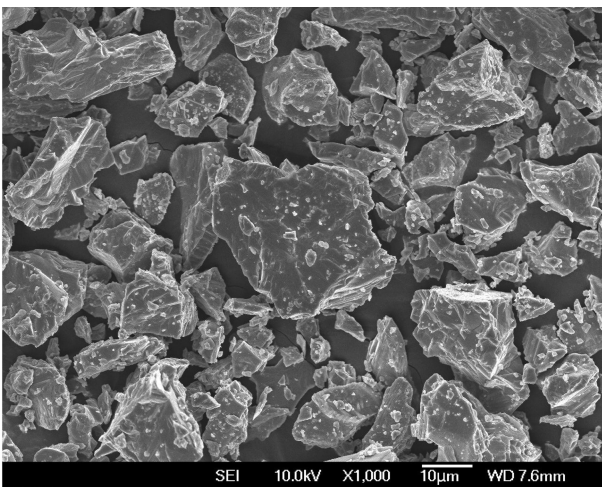


Fig. 1. SEM image of TiH_2 powder.



Fig. 2. Photograph of TiH_2 specimen, frozen at -25°C in Teflon container with Cu bottom plate.

제조한 camphene/ TiH_2 슬러리는 내부 직경 10 mm로 특수 제작한 Teflon 금형에 부은 후 -25°C 의 에탄올 bath에서 동결하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 동결용 금형에 슬러리를 응고시킨 상태를 나타낸 것으로, 하부에는 높은 열전도도를 갖는 Cu plate를 부착하고 상부에는 실린더 형태의 Teflon 몰드를 사용하였다. 슬러리의 응고열은 냉각된 에탄올 bath에 위치한 Cu plate를 통해서만 전달되기 때문에 camphene은 위쪽으로 일방향 응고가 진행된다. 동결한 시편은 금형으로부터 분리한 후 공기 중에서 48시간 동안 건조하여 동결제 camphene을 완전히 제거하였다. 성형체는 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 및 대기 분위기 중에서 1100°C 까지 가열하여 1시간 동안 열처리하였다.

TiH_2 분말의 열분해 거동을 분석하기 위하여 TG(thermogravimetry)를 이용하여 대기중에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 600°C 까지 가열하며 중량변화를 측정하였다. 동결건조한 시편 및 소결체에서의 상변화는 XRD를 이용하여 분석하였고 SEM을 이용하여 기공분포 및 크기 등 미세조직 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 하부 몰드가 -25°C 로 냉각된 금형에서 camphene/10 vol% TiH_2 슬러리를 동결한 후, 공기 중에서 48시간 동안 건조한 시편을 나타낸 사진이다. 상온에서 3 mm Hg의 증기압을 갖고 있는 camphene은¹⁰⁾ 건조과정 중 승화되어 camphene 결정 자리에 거대 기공이 형성됨을 알 수 있다. 또한, camphene의 일방향 응고에 기인하여 거대 기공들은 방향성을 가지며 존재함을 나타낸다.

원료분말인 TiH_2 의 열분해 거동을 TG를 이용하여 분

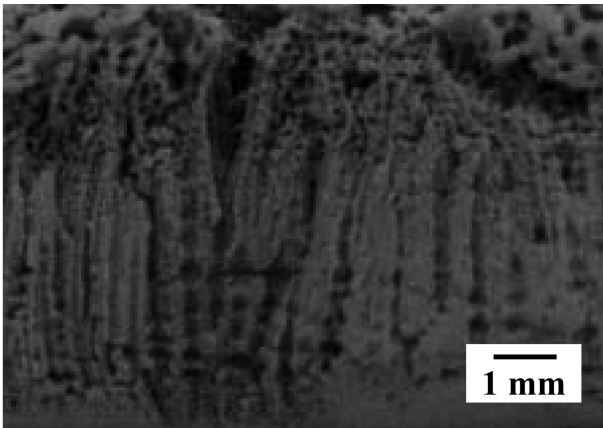


Fig. 3. Photograph of cross section of a fracture surface of TiH₂ specimen processed by freeze-drying.

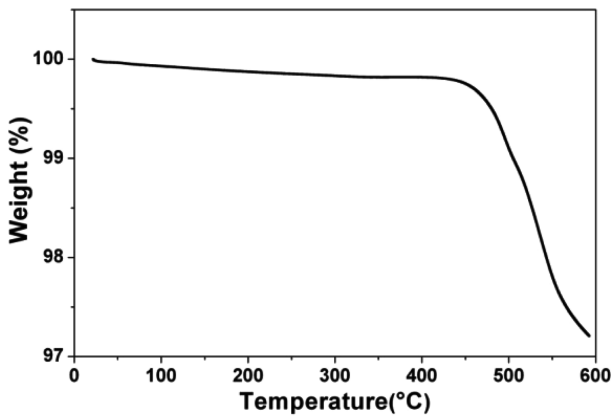


Fig. 4. TG curve for TiH₂ powder, obtained at a scanning rate of 10 °C/min in air.

석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 상온에서 약 450 °C까지는 온도증가에 따라 무게변화가 없으나, 450 °C 이후로는 급격한 무게감소가 발생함을 알 수 있다. 이러한 무게변화는 본 실험에서 사용한 TiH₂가 Ti와 H₂로 분해되

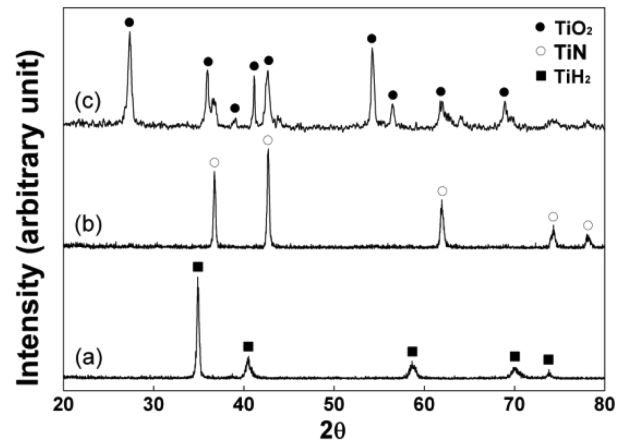


Fig. 5. XRD patterns of the samples (a) before, (b) after heat-treatment in N₂ and (c) after heat-treatment in air atmosphere.

기 때문이며 이는 기존의 연구보고와도 잘 일치한다.¹¹⁾ 동결건조한 TiH₂ 성형체를 1100 °C로 가열한 후, 1시간 동안 각각 질소 및 대기 분위기 중에서 열처리한 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(b)와 (c)에서 명확하게 보여주듯이, TiH₂상으로 존재했던 성형체 (Fig. 5a)는 질소 및 대기 중에서의 열처리를 통하여 각각 TiN상과 TiO₂ 상으로 변환됨을 알 수 있다. 이러한 상변화는 Fig. 4에서 설명한 것처럼 약 450 °C에서 TiH₂가 Ti로 분해되고, 1100 °C에서 소결이 진행되는 동안 각각의 분위기에 따라 질소 및 산소등과 반응하여 형성된 것으로 해석된다. 따라서 TiH₂의 분해열처리와 소결 분위기 제어를 통하여 다양한 Ti 상의 형성이 가능함을 확인할 수 있다.

Fig. 6(a)와 (b)는 15 vol% TiH₂가 첨가된 슬러리의 동결건조체를 1100 °C에서 질소분위기로 1시간 열처리한 시편의 파단면을 저배율 및 고배율로 관찰한 것이다. 응고열이 전달되는 Cu plate (-25 °C)가 시편의 아래쪽에 존재하기 때문에 camphene은 아래부터 위쪽을 향하여 성

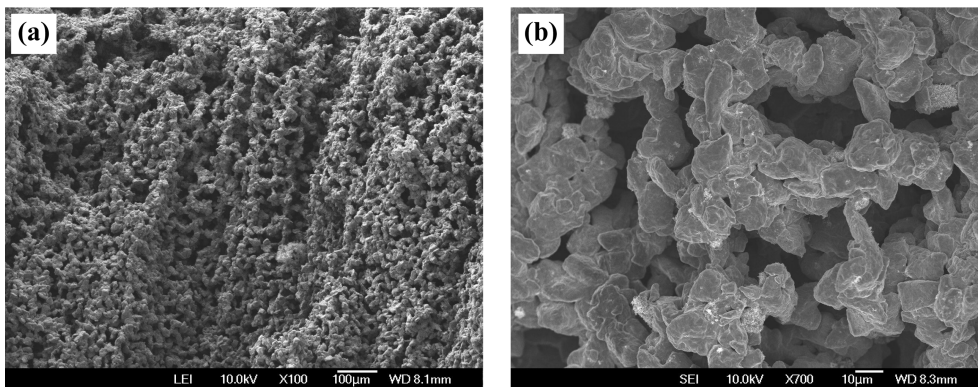


Fig. 6. SEM micrographs of porous TiN synthesized by using a freeze-drying process and heat treatment in a N₂ atmosphere at 1100 °C for 1 h : (a) Cross section perpendicular to the macroscopic camphene growth direction. (b) Magnified image of an internal wall of the macroscopically aligned pore in (a).

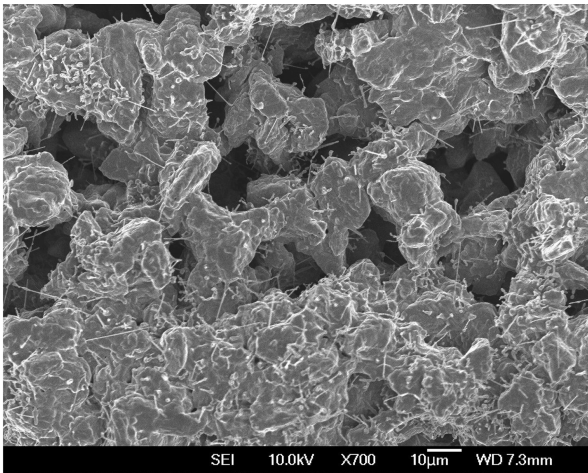


Fig. 7. Typical SEM micrograph of porous TiO_2 , heat-treated in air at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h.

장하였으며¹²⁾ 동결제 제거 및 소결공정을 거쳐 camphene이 존재했던 자리에서 약 $120\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 거대기공들이 방향성을 나타내며 존재함을 알 수 있다. 일반적으로 이러한 거대기공은 커다란 곡률반경에 기인한 작은 소결구동력으로 치밀화가 발생하지 않고 존재하게 된다.

한편, Fig. 6(b)에서 보여주는 바와 같이, 방향성을 갖는 거대기공의 내부 벽(internal wall)에서는 TiN 입자들의 neck 형성과 함께 미세기공들이 관찰된다. 이러한 미세기공은 우선 TiH_2 의 분해에 기인한 내부기공의 존재로 해석할 수 있으며, 또한 슬러리의 동결과정에서 camphene의 응고거동과도 관련된다. 일반적으로 본 실험계와 같이 고체입자가 혼합된 슬러리의 응고에서는 고체-액체 계면 이동속도가 어떤 임계 값보다 작을 경우 고체입자는 고체-액체 계면으로부터 배척(rejected)되고 진행되는 계면의 앞쪽으로 밀려나 존재하게 된다.^{13,14)} 따라서 camphene이 수지상(dendrite) 형태로 응고되는 본 실험 계에서 고체입자들은 수지상 주변으로 배척되어 수지상사이의 공간(inter-dendritic spaces)에 축적되고, 건조 및 열처리 공정을 통하여 camphene의 제거 및 고체입자들간의 부분소결로 Fig. 6(b)와 같은 미세조직 특성을 나타내게 된다. 따라서 본 연구에서 적용한 금속수화물 슬러리의 동결건조 및 소결공정으로 방향성 거대기공 및 수지상 형태의 미세기공을 갖는 다공체의 제조가 가능함을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 10 vol% TiH_2 가 첨가된 슬러리의 동결건조체를 대기 중에서 열처리한 시편의 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. Fig. 5(c)에서 나타난 바와 같이 다공체는 TiO_2 상으로 존재하며, 질소분위기에서 열처리한 경우와 동일하게 내부에 기공을 갖는 미세조직 특성을 보여준다. 한편, TiO_2 다공체의 입자표면에는 나노로드 형태의 특이한 미세조직이 관찰되는 바, 이는 TiH_2 의 열

분해에 의해 형성된 Ti과 소결분위기 내에 존재하는 산소와의 반응에 의하여 성장된 것으로 해석된다.¹⁵⁾ 나노로드의 형성은 다공체의 비표면적을 크게 증가시킬 수 있다는 점에서 흥미로운 결과이며 정확한 형성기구에 대하여 연구가 진행 중이다.

4. 결 론

방향성 기공을 갖는 Ti 계 다공체를 제조하고자 금속수화물 분말이 균일하게 분산된 camphene 슬러리를 제조하고 동결건조와 열처리하는 공정을 도입하였다. Camphene/ TiH_2 슬러리는 하부 몰드가 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각된 금형에서 동결하였으며 공기 중에서 48시간동안 승화과정으로 camphene을 제거하여 형태 안정성을 갖는 성형체를 제조하였다. Thermogravimetry를 이용한 열분해 거동의 분석으로, 동결건조한 TiH_2 성형체는 약 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Ti와 H_2 로 분해됨을 확인하였다. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 질소분위기에서 소결한 시편은 camphene이 제거된 자리에 약 $120\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 거대기공이 방향성을 나타내며 존재하였다. 거대기공의 내부 벽에서는 미세기공이 존재하며, 이는 camphene의 수지상 응고에 기인한 것으로 해석하였다. 동결건조한 TiH_2 성형체를 대기 중에서 열처리한 다공체는 TiO_2 상으로 이루어져 있으며, 입자표면에는 나노로드 형태의 새로운 조직이 성장하였음을 확인하였다. 따라서 열처리 분위기 등 공정조건의 제어를 통하여 요구되는 기공특성과 미세조직을 갖는 다공체의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012R1-A2A2A02046179).

References

1. J. Banhart, Prog. Mater. Sci., **46**(6), 559 (2001).
2. K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nanko, Porous Materials, p. 181, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1998).
3. M. -J. Suk and Y. -S. Kwon, J. Korean Powder Metall. Inst., **8**(4), 215 (2001) (in Korean).
4. N. -H. Kim, H. Song, S. -C. Choi and Y. -H. Choa, J. Korean Powder Metall. Inst., **16**(4), 262 (2009) (in Korean).
5. T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc., **84**(1), 230 (2001).
6. T. Fukasawa, Z. -Y. Deng, M. Ando, T. Ohji and Y.

- Koto, J. *Mater. Sci.*, **36**(10), 2523 (2001).
7. B. -H. Yoon, E. -J. Lee, H. -E. Kim and Y. -H. Koh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(6), 1753 (2007).
 8. Y. -S. Lee and S. -T. Oh, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**(9), 520 (2011) (in Korean).
 9. S. -W. Yook, B. -H. Yoon, H. -E. Kim, Y. -H. Koh and Y. -S. Kim, *Mater. Lett.*, **62**(30), 4506 (2008).
 10. K. Araki and J.W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(10), 1859 (2004).
 11. V. Bhosle, E. G. Baburaj, M. Miranova and K. Salama, *Mater. Eng.*, **A356**(1-2), 190 (2003).
 12. Y. -H. Koh, J. -H. Song, E. -J. Lee and H. -E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(10), 3089 (2006).
 13. K. Araki and J.W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(10), 1859 (2004).
 14. S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup and C. Guizard, *Nature Mater.*, **8**(12), 966 (2009).
 15. L. Dong, K. Cheng, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen and G. Han, *Thin Solid Films*, **519**(15), 4634 (2011).