

NaCl을 Space holder로 이용한 타이타늄 다공체의 특성

손병희^{a,b} · 흥재근^a · 현용택^a · 김승언^a · 배석천^{b,*}

^a재료연구소(KIMS) 특수합금연구그룹, ^b계명대학교 신소재공학과

Characteristics of Porous Titanium Fabricated by Space-holder Method using NaCl

Byoung-Hwi Son^{a,b}, Jae-Geun Hong^a, Yong-Taek Hyun^a,
Seung-Eon Kim^a, and Seok-Choun Bae^{b,*}

^aSpecial Alloys Group, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

^bDepartment of Advanced Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received July 28, 2011; Revised September 19, 2011; Accepted October 3, 2011)

Abstract This study was performed to fabricate the porous titanium foam by space holder method using NaCl powder, and to evaluate the effect of NaCl volume fractions (33.3~66.6 vol.%) on the porosities, compressive strength, Young's modulus and permeability. For controlling pore size, CP titanium and NaCl particles were sieved to different size range of 70~150 μm and 300~425 μm respectively. NaCl of green Ti compact was removed in water followed by sintered at 1200°C for 2 hours. Total porosities of titanium foam were in the range of 38-70%. Pore shape was a regular hexahedron similar that of NaCl shape. Porous Ti body showed that Young's modulus and compressive strength were in the range of 0.6-6 GPa and 8-127 MPa respectively. It showed that pore size and mechanical properties of Ti foams was controllable by NaCl size and volume fractions.

Keywords: Space holder, NaCl, Porous titanium, Porosity

1. 서 론

최초로 분말을 소결하여 만들거나 선형태의 재료를 직물형태로 엮어서 제조한 다공체가 상용화된 이후 20세기말에 오면서 비표면적의 증가에 따른 기능(열교환 기능, 이물흡착 등), 상대밀도 감소에 따른 경량화, 방음, 충격흡수 등의 다공체의 특성들에 대한 관심이 높아지면서 현재에는 자동차 산업, 항공, 선박, 철도, 건축, 스포츠 산업, 생체 재료 등 다양한 분야로 연구 적용되고 있다[1].

타이타늄은 내식성과 비강도가 매우 우수한 것으로 알려져 있는 금속으로, 다공체 분야에서도 최근 이러한 우수한 특성을 이용하여 다양한 연구가 활발히 진행 중이다.

일례로 정수용 필터분야에서 기존에 주로 활성탄

이나 스테인리스강 필터를 사용하고 있었으나 교체 주기의 향상과 무게 경감을 위해 최근에는 비강도와 내식성이 좋은 타이타늄 합금 필터로 대체하려는 시도가 이루어지고 있다[2]. 그리고 전지전극 분야에서는 양극산화법으로 티타니아(TiO_2) 나노튜브를 제조하여 염료감응형 태양전지전극으로의 활용을 위한 연구도 진행되고 있다[3]. 또한, 타이타늄은 표면에 열역학적으로 매우 안정한 부동태 피막으로 인해 생체 적합성이 우수하기 때문에 생체재료 분야에서 각광 받고 있는 소재이기도 하다. 특히 정형외과분야에서는 오래전부터 대퇴골과 인공관절, 뼈의 결손부를 대체하는 지지체 등에 응용되고 있다. 그러나 최근에는 뼈에 비해 지나치게 높은 탄성계수로 인해 응력차폐 현상을 제어하고자 재료내부를 다공체화 함으로써 기계적 성질을 제어하여 응력차폐현상을 완화시키려는

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3370; E-mail : ddrt3@kmu.ac.kr]

시도가 이루어지고 있다[4].

지금까지 다공체 제조에 있어서 적용분야에 필요한 특성에 맞게 기공을 유도하기 위해 다양한 제조 방법들이 개발되어져 왔다[5]. 그중 연속기공 다공체는 주로 분말소결법, 복제법(replication), 연소합성법 등으로 제조할 수 있다. 그러나 복제법은 공정이 복잡하여 연속제조가 어려우며, 연소합성법의 경우 일부 재료로 응용범위가 국한되는 단점을 가지고 있다. 그래서 가장 널리 쓰이는 방법으로 공정이 단순하고 재료의 적용범위가 넓은 분말소결법이 주로 쓰이고 있다. 그 중에도 가장 널리 쓰이는 방법은 분말기압 성형법이며 이 방법은 복제생산이 가능하다는 장점이 있는 반면에 기공률은 50%를 넘지 못하는 한계를 갖고 있다. 그래서 이러한 기공률의 한계를 극복 할 수 있는 방법이 Space-holder법이다[6]. Space-holder법은 다공체를 제조함에 있어서 원소재의 특성을 이용해서 유도되는 기공 이외에 추가적인 기공을 생성시키기 위해 일시적으로 공간을 차지하는 물질을 첨가하여 성형 후에 제거하여 기공률이 높은 다공체를 제조하는 방법이다.

본 연구에서는 space holder로 NaCl을 사용하여 타이타늄 다공체를 제조하는 기술로, NaCl의 첨가량에 따른 기공률 및 기공특성의 변화를 분석하였고 기공률에 따른 기계적 특성의 변화, 통기도를 측정하여 상호작용관계에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원소재 분말

본 연구에서는 CP titanium Gr.4 분말을 원료로 사용하였고 순도 99.5% 이상의 NaCl을 space holder로 사용하였다. 타이타늄 및 NaCl 원료분말은 기공 크기 제어를 위하여 각각 70~150 μm 과 300~425 μm 입도 크기를 가지도록 체질하였다. 사용된 분말들은 입도분석장비(BECKMAN, Laser Diffract ion Particle Size Analyzer-LS 13 320)를 이용해 분말크기분포를 측정하였다.

2.2. 시편 제조

본 연구에서는 그림 1의 공정에 따라 시편을 제작하였다. 타이타늄과 NaCl의 혼합 시에 분말사이의 밀도와 분말크기차이로 인한 충분리현상을 완화시키

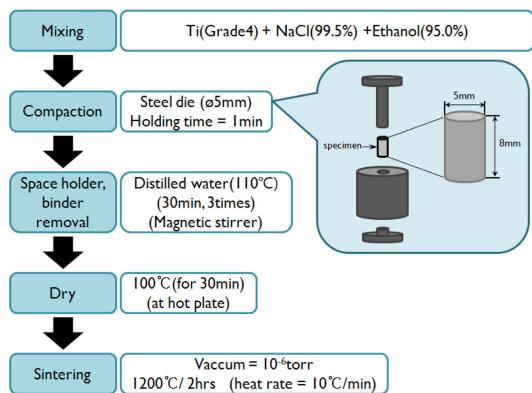


Fig. 1. The flow chart of space holder method for titanium foam.

Table 1. Particle size and volume fraction of titanium compacts

Particle size (μm)	Ti : NaCl (NaCl vol.%)
Ti	NaCl
	1 : 2 (66.6%)
	1 : 1.5 (60%)
75-150	300-425
	1 : 1 (50%)
	1 : 0.67 (40%)
	1 : 0.5 (33.3%)

기 위해 에탄올(SAMCHUN, Ethanol 95.0%)을 타이타늄과 1:1비율로 첨가하였다. 표 1에서와 같이, 300-425 μm 범위로 체질된 NaCl 분말을 체적비로 약 33.3-66.6% 사이에서 다섯 가지 조건으로 첨가한 후 분말가압성형법을 이용해 680 MPa의 압력으로 직경 5 mm, 높이 8 mm의 타이타늄 압분체를 제조하였다.

성형공정 후에 중류수를 이용하여 110°C에서 30분간 고관하면서 3회 세척하여 NaCl을 제거하였다. 그 후에 100°C로 1시간동안 건조하였고, 진공소결로를 이용해 1200°C로 2시간동안 소결하였다. 또한 NaCl의 첨가전과 후의 특성을 비교를 위해 NaCl을 첨가하지 않고, 340 MPa, 680 MPa, 1020 MPa의 3가지 응력조건으로 성형한 타이타늄 다공체를 제조하여 NaCl을 첨가한 시편과 상대비교를 통해 다공체의 특성을 분석하였다.

2.3. 기공 특성 평가

광학현미경(OLYMPUS-GX51)과 IMT isolution DT

7.9(Copyright(C) 2001-2007 IMT I-Solution Inc)를 이용해 기공의 크기와 분포를 관찰하였으며 전체적인 조형형상을 실체현미경(Nikon, SMZ1500)으로 관찰하였다.

이와 함께 자세한 표면기공형상의 관찰을 위해 주사전자현미경(JEOL, JSM-7 001F, Scaning Electron Microscope(SEM))을 이용하였다.

기공률은 전체 기공률(P_T)과 연속 기공률(P_O), 독립 기공률(P_C)로 나누어 아르카메데스법을 이용하여 측정하고, 함침오일은 파라핀(SAMCHUN PURE CHEMICAL CO., LTD. Paraffin solid, pellet form, mp 58-60°C)을 사용하였다.

먼저 전체기공률은 식 (1)에 따라 계산하였다.

$$P_T = \left(1 - \left(\frac{W \times \rho_w}{m_a - m_w} \right) / (\rho_{Ti}) \right) \times 100 \quad (1)$$

W 는 시편의 건조 무게, m_a 는 파라핀이 함침 된 시편의 무게, m_w 는 수중에서의 함침시편의 무게, ρ_w 는 물의 밀도(0.998 g/cm³), ρ_{Ti} 는 타이타늄의 밀도(4.51 g/cm³)이다.

연속 기공률은 파라핀이 침투할 수 있는 공간을 모두 연속 기공으로 가정하고 파라핀의 함침부피를 이용해 식 (2)에 따라 계산하였다.

$$P_O = \left(\frac{m_a - W}{\rho_p} \right) / V_s \quad (2)$$

여기서 ρ_p 는 파라핀의 밀도(0.89 g/cm³), V_s 는 시편의 부피이다.

독립 기공률은 전체기공률과 연속 기공률의 차이 값으로 계산하였다.

2.4. 기계적 특성 및 통기도 평가

기계적 특성은 ASTM E9에 근거하여 INSTRON 인장시험장비를 이용하여 상온압축시험을 통해 측정하였다. 시편의 형상은 직경 5 mm, 높이 8 mm의 원통형 시편을 이용하였고, Crosshead speed는 1 mm/min으로 하여 시험하였다. 탄성계수는 응력-변형률 곡선에서 탄성영역의 기울기로, 항복응력은 탄성영역의 그래프와 평행한 직선을 0.2% offset하여 계산하였다.

또한, 타이타늄 다공체의 필터 적용성을 평가하기 위하여 통기도시험장비(PMI, Capillary flow porometer)를 이용해 0-30 psi의 압력범위에서 통기도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사용 분말 입도 분석

그림 2에 본 연구에서 사용한 타이타늄 및 NaCl 분말의 주사전자현미경 관찰결과를 나타낸 것이다. 타이타늄 분말은 불규칙한 형상이었고 NaCl은 육면체의 형상이었다.

다공성 타이타늄 제조에 사용된 타이타늄 분말의 입도분포를 분석한 결과, 그림 3에 나타낸 바와 같이 75% 이상이 75-150 μm 사이로 일부 75 μm이하의 분말이나 150 μm 이상의 분말이 소량 첨가되어 있다. 그리고 NaCl의 경우 70% 이상이 300-425 μm 사이로 부서진 미립자들이 일부 포함되어 있었다.

3.2. 기공 형상 및 기공률

그림 4에 Space holder법으로 제조한 타이타늄 소결체를 실체현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이

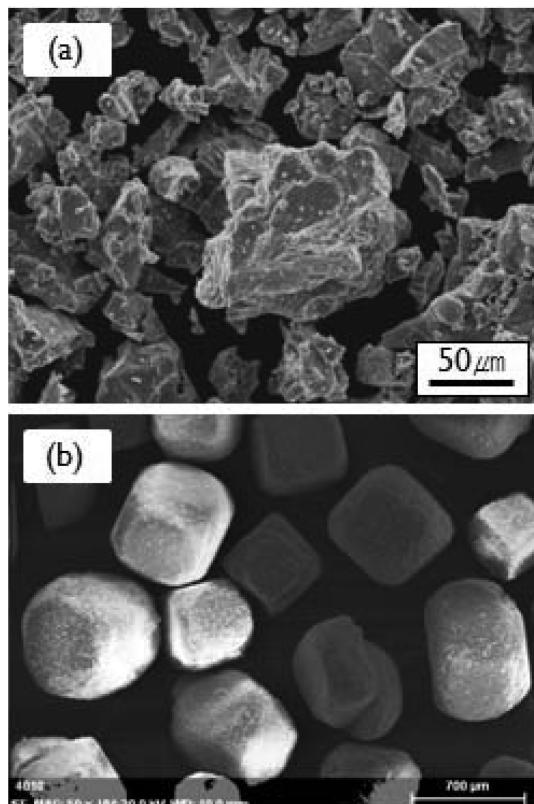


Fig. 2. SEM micrograph of powders: (a) titanium and (b) NaCl.

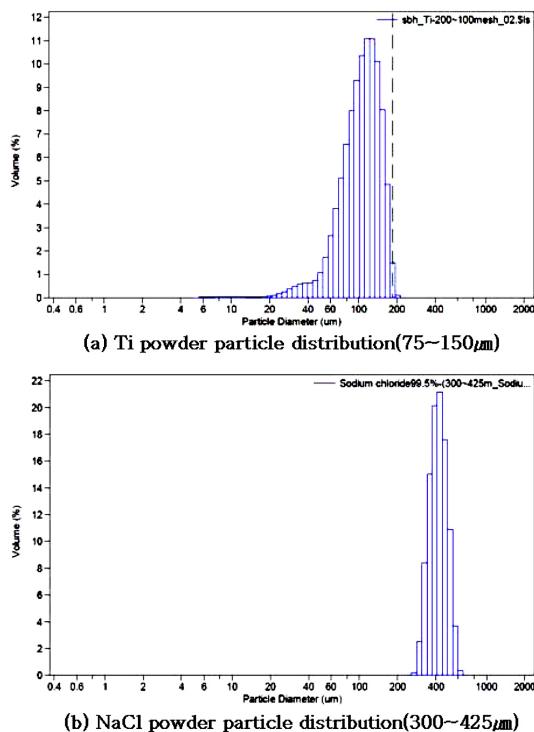
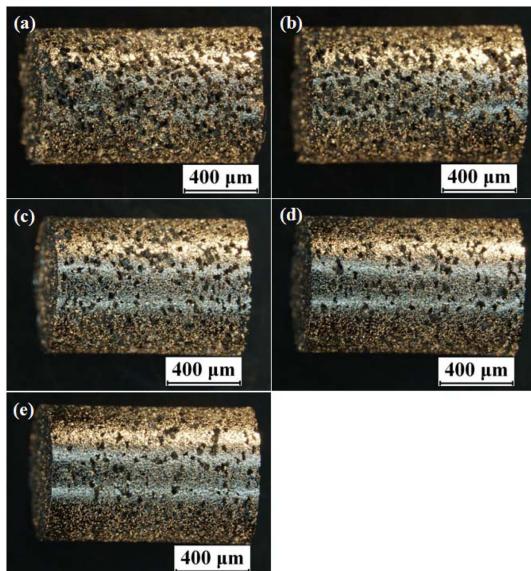


Fig. 3. Particle size distributions of titanium and NaCl.

Fig. 4. Stereoscopic microscope image ($\times 7.5$) of sintered porous titanium : (a) 66.6%, (b) 60%, (c) 50%, and (d) 40%, (e) 33.3% (NaCl vol.%).

다. NaCl의 첨가량이 증가할수록 기공의 양이 점차 증가한 것을 확인할 수 있다.

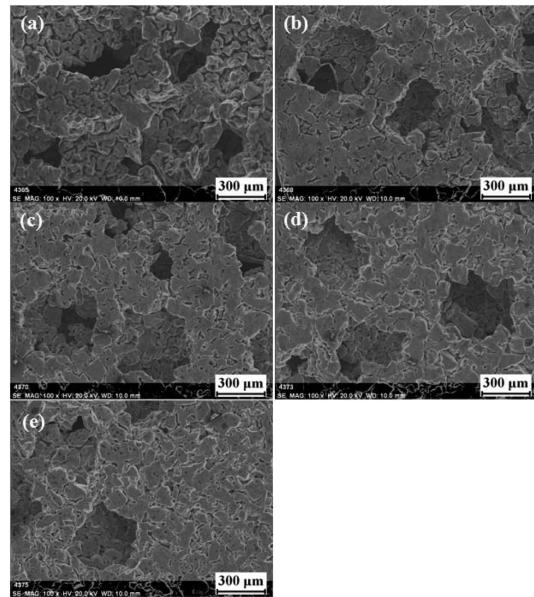
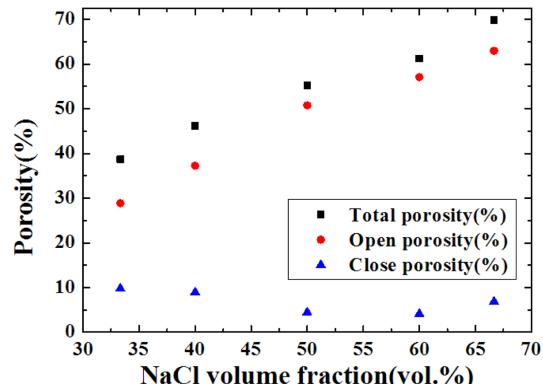
Fig. 5. SEM image ($\times 100$) of sintered porous titanium : (a) 66.6%, (b) 60%, (c) 50%, (d) 40%, and (e) 33.3% (NaCl vol.%).

Fig. 6. Porosity of porous titanium prepared using various NaCl volume fractions.

그림 5에서와 같이 기공의 형상이 NaCl의 형상인 정육면체의 형상을 유지하고 있음을 알 수 있으며 기공의 크기는 소결로 인해 수축되어 원료분말인 NaCl의 크기보다 조금 작아진 것을 확인할 수 있다.

NaCl을 space holder로 제조한 타이타늄 다공체의 기공률을 측정한 결과 약 38-70%로 나타났다. 그림 6에서 보는 바와 같이 전체 기공률은 NaCl의 체적비가 증가할수록 증가하였다. 이는 열간동기압소결법(Hot Isostatic Press, HIP)에 Space holder법을 적용하여 제조한 형상기억합금 타이타늄 다공체가 31-

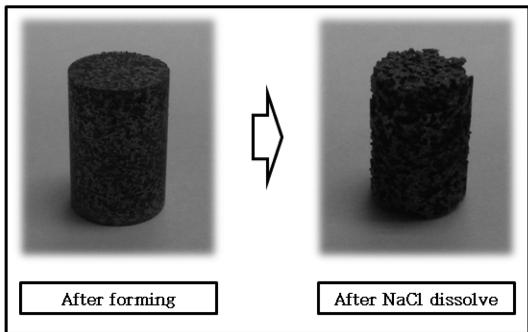


Fig. 7. Collapse of green compact after removing 80vol.% NaCl.

34%대의 기공률을 가지는 것과[7, 8] 방전플라즈마소결법(Spark Plasma Sintering, SPS)에 Space holder법을 적용하여 가압력이 없었음에도 기공률이 21-56%로 그치는 것에 비해 본 연구에서 제안한 space holder법이 적용된 분말가압성형법은 기공률 제어가 용이한 것으로 나타났다.

또한, NaCl 혼합비가 증가할수록 연속 기공의 기공률이 증가하고 독립 기공의 기공률이 반비례적으로 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 NaCl의 첨가량이 늘어날수록 성형체 내에서 NaCl분말들이 서로 인접한곳에 분포하게 되고, 그로 인해 NaCl분말 간에 접촉하게 되는 점이 증가하게 됨으로써 NaCl이 제거되고 나면 기공들이 상호연결 되는 확률이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

그러나 그림 7과 같이 NaCl의 비율이 약 80%를 넘어서면 NaCl을 제거 시에 성형체가 형상을 유지하기가 어렵기 때문에 분말의 일부가 떨어져 나가면서

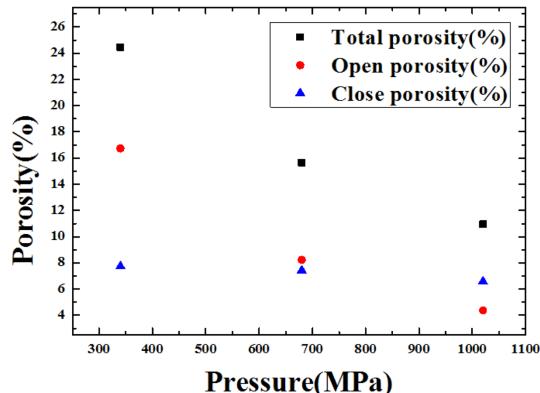


Fig. 9. Porosity of porous titanium by die-compaction.

기공 넓어지거나 전체적으로 붕괴되는 현상을 볼 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 그림 8에서와 같이 타이타늄의 분말의 크기를 더욱 미세하게 하여 분말 간의 접촉점을 증가시킴으로써 성형당시에 분말사이의 접촉면적을 높임으로써 분말사이의 결합력을 개선하여 NaCl의 제거 후에도 성형체의 형태가 유지될 수 있도록 한다면 70%이상의 기공률도 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Space holder법으로 제조된 타이타늄 다공체와 분말압축성형 타이타늄 다공체와의 특성비교를 위하여 NaCl space holder의 사용없이 타이타늄 분말로만 압축소결하여 타이타늄 다공체를 제조한 후 기공률을 측정하였다. 그림 9에서 보는 바와 같이 압축성형 타이타늄 다공체의 기공률은 가압력 340 MPa에서 약 25%, 680 MPa에서 약 16%, 1020 MPa에서 약 11%로 각각 나타났다. 타이타늄 다공체의 전체기공률은

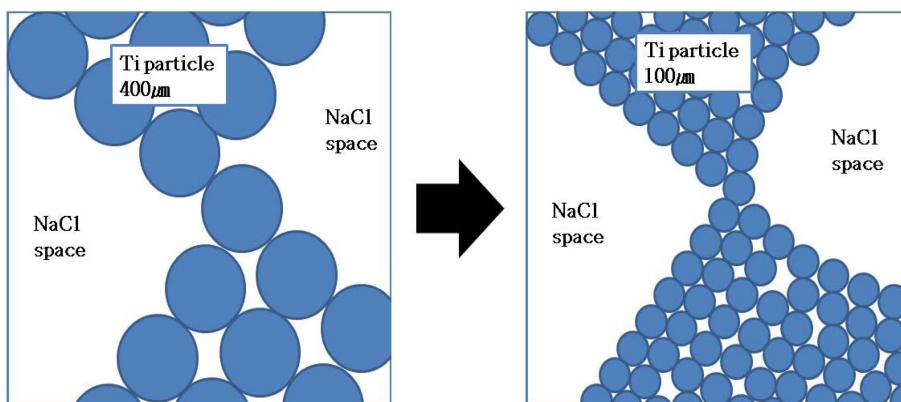


Fig. 8. Increase in contact points followed by titanium particle size reduction.

가압력이 증가할수록 감소하였고 그 중 독립 기공의 비율이 증가하는 특징을 볼 수가 있다. 이것은 압력에 의해 분말들이 압착될수록 압착된 분말 사이에 고립된 기공의 생성률이 증가하게 되기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 다공체의 기계적 특성

Space holder 법으로 제조된 타이타늄 다공체의 압축시험에서 나타나는 응력-변형률 곡선(NaCl vol.% =40%)을 그림 10에 나타내었는데 초기에 3%정도의 소성변형 후에 탄성변형이 나타난다. 이는 분말소결체의 압축되는 표면의 형상을 통해 추측할 수 있는데 표면형상이 불규칙하여 초기 압축 시에 상대적으

로 튀어나온 부분이 하중을 먼저 받게 되는데 이때 하중에 비해 단면적이 작기 때문에 쉽게 압착되어 표면이 치밀화 된다. 그 이후에 시료 전체에 하중이 전달되어 시료의 탄성거동이 나타나는 것으로 추측된다. 이러한 과정을 그림 11에 도식적으로 나타낸 것이다. 이를 검증하기 위해서는 향후 추가적인 실험을 통해 3%이하 영역에서의 단면양상에 대한 분석이 요구된다.

압축시험결과 NaCl 부피분율에 따라 탄성계수는 약 0.96-6.19 GPa로 나타났으며, 항복응력은 약 8.32-118.27 MPa로 나타났다. 그림 12과 13에서와 같이 NaCl의 분율이 감소할수록 탄성계수와 항복응력 모두 증가하는 경향으로 나타났다. 이는 NaCl 분

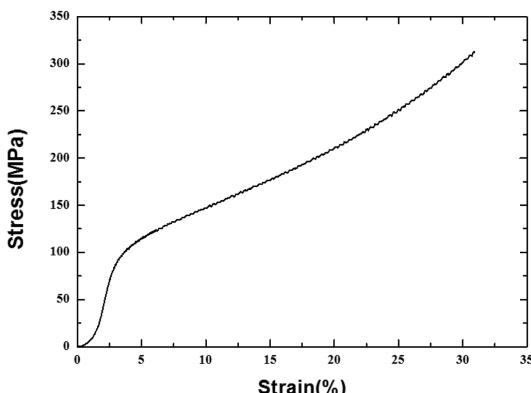


Fig. 10. Stress-Strain curve of porous titanium by space holder method (NaCl vol.%=40%).

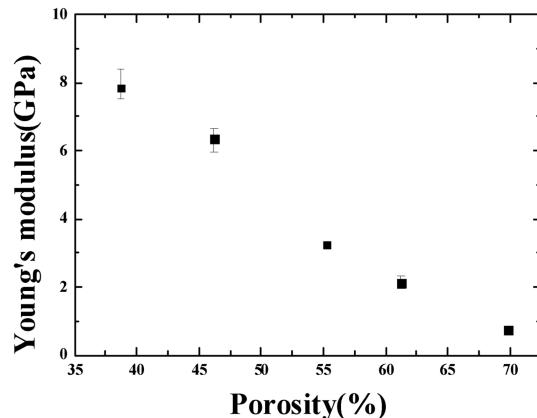


Fig. 12. Young's modulus of porous titanium fabricated by space holder method.

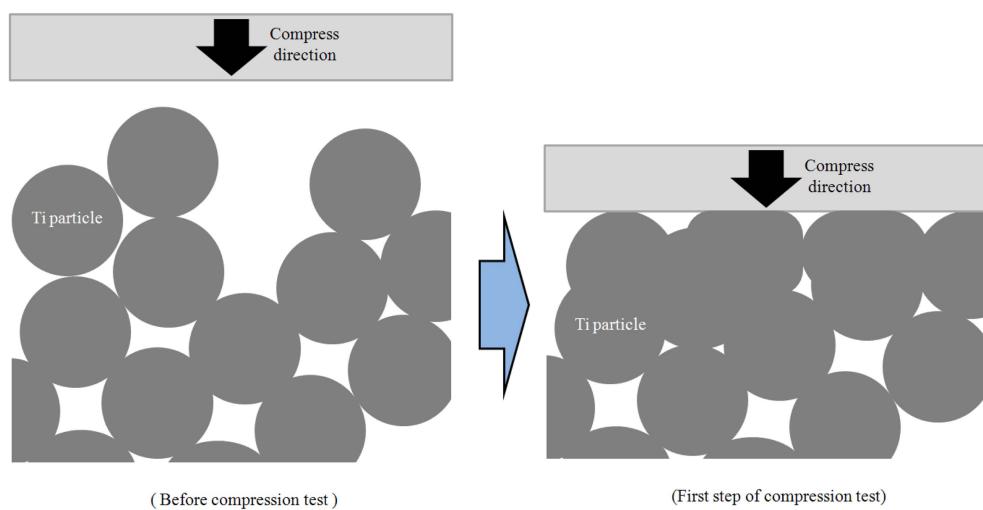


Fig. 11. Plastic deformation prediction of Surface shape at first step of compression test.

율이 감소할수록 기공률이 감소하게 때문에으로 판단된다.

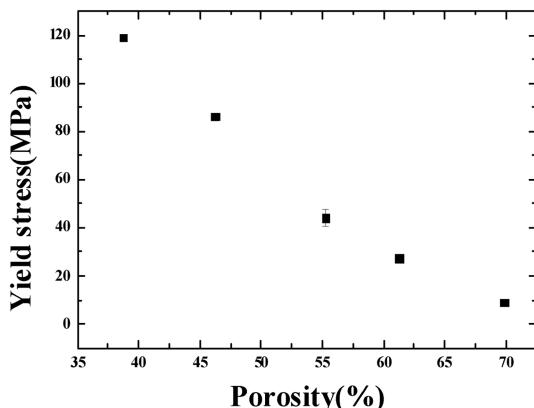


Fig. 13. Yield stress of porous titanium fabricated by space holder method.

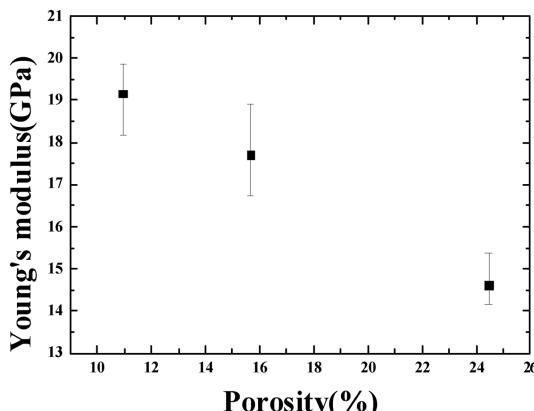


Fig. 14. Young's modulus of sintered titanium foam by die-compaction.

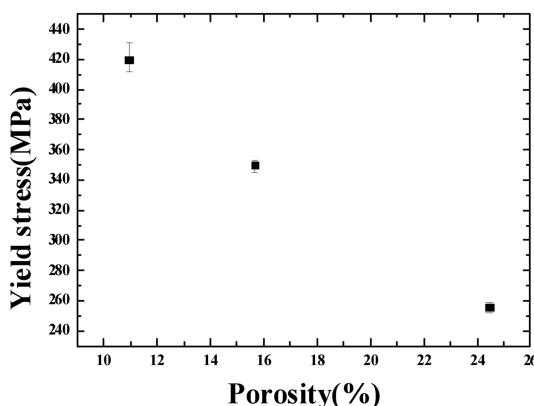


Fig. 15. Yield stress of sintered titanium foam by die-compaction.

NaCl 없이 타이타늄 분말만을 압축소결한 시편의 탄성계수 및 항복응력을 그림 14 및 15에 각각 나타냈다. 가압력에 따라, 탄성계수는 약 14-19 GPa의 범위로 나타났으며, 항복응력은 약 251-431 MPa의 값으로 나타났다. Chen¹⁰이 사출성형법에 Space holder법을 적용하여 탄성계수가 0.28-3.03 GPa, 강도가 17.5-316.6 MPa인 것과 비교했을 때 유사한 기공률을 나타낸에도 불구하고 사용분말의 크기차이에 의해 본 연구에서 더 우수한 기계적 물성을 나타내고 있음을 알 수 있다[9].

그래프에서도 볼 수 있듯이 탄성계수와 항복응력 모두 가압력의 증가에 따라 증가했지만 그 증가폭이 점점 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 가압력이 높아질수록 비례적으로 증가하지 않고 일정 수준 이상의 가압력 이상에서는 분말 간에 서로 더 이상 압착되지 않는 한계점이 있음을 의미한다.

3.4. 통기도 측정 결과

Space holder법에 의해 제조된 타이타늄 다공체의 통기도는 그림 16에서와 같이 NaCl의 비율에 따라 약 26.43-203.19 l/min/cm²으로 나타났고, NaCl의 첨가량이 증가할수록 통기도 또한 증가하는 것으로 나타났다. 이는 위의 기공률 측정 결과에서 서술한 바와 같이 NaCl의 첨가량이 증가할수록 연속 기공의 생성률이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다.

한편, 타이타늄 분말만을 압축성형후 소결한 타이타늄 다공체는 그림 17에서와 같이 340 MPa의 하중조건에서 성형한 시험편은 약 16.14 l/min/cm²로

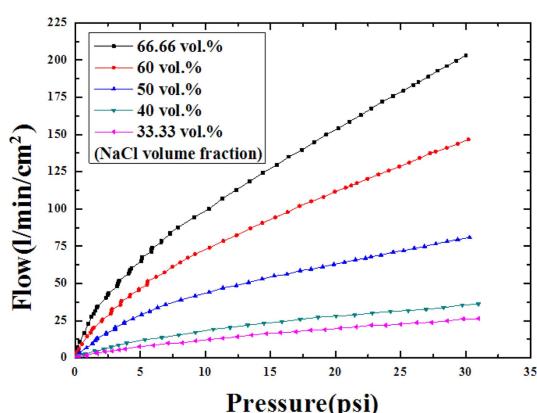


Fig. 16. Permeability of porous titanium of porous titanium fabricated by space holder method.

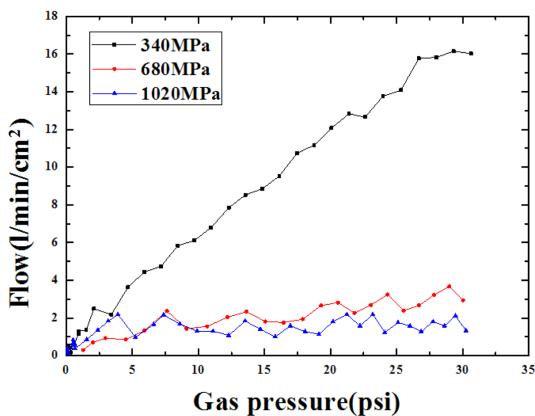


Fig. 17. Permeability of sintered titanium foam by die-compaction.

낮은 통기도를 나타내었으며 680 MPa와 1020 MPa의 조건에서는 낮은 기공률과 상호 연결되지 못한 기공구조로 인해 기체가 거의 통과하지 못하는 것으로 나타났다. 이것은 680 MPa와 1020 MPa에서도 연속 기공은 존재하지만 연속 기공의 상호 연결성이 낮고 전체적인 상호연결이 이루어지지 않기 때문에 판단된다.

4. 결 론

NaCl을 Space holder로 이용하여 타이타늄 다공체를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 680 MPa의 동일한 압력 조건에서 NaCl의 첨가를 통해 기공률의 제어 범위가 16-70% 사이로 넓게 분포하며, NaCl 분말이 차지하는 공간과 분말사이의 기공이 더해져 NaCl의 분율보다 높은 수준의 기공률을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다.

2. NaCl의 혼합비가 증가 할수록 높은 기공률을

얻을 수 있는 반면, 탄성계수와 항복강도는 감소하는 경향을 나타냈다.

3. NaCl 체적비가 33.3-66.6%인 경우 탄성계수는 0.96-6.19 GPa, 항복응력은 8.32-118.27 MPa의 범위를 나타냈다. 이와 같은 결과를 바탕으로 NaCl을 이용한 Space-holder법을 타이타늄 다공체에 적용시킴으로써 기공특성과 기계적 특성을 제어할 수 있는 범위를 현저하게 증가시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소의 기본사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] John Banhart: Progress in Materials Science., **46** (2001) 618.
- [2] KAIST: Development of porous Ti filter (Report.), (2005) 2 (*Korean*).
- [3] S.-M. Kim, K.-K. Cho, K.-W. Kim and K.-S. Ryu: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 216 (*Korean*).
- [4] I.-H. Oh, Naoyuki Nomura, Naoya Masahashi and Shuji Hanada: Scripta Materialia., **49** (2003) 1197.
- [5] L.-P. Lefebvre, John Banhart and David C. Dunand: Advanced Engineering Materials., **10** (2008) 781.
- [6] Niu Wenjuan, Bai Chenguang, Qiu GuiBao and Wang Qiang: Materials Science and Engineering., A **506** (2009) 151.
- [7] A. Bansiddhi and D. C. Dunand: Acta Biomaterialia., **4** (2008) 1996.
- [8] B. Ye, David C. Dunand: Materials Science and Engineering., A **528** (2010) 691.
- [9] L.-J. Chen: Trans. Nonferrous Met. Soc. China., **19** (2009) 1174.