슬러리 코팅 공정으로 제조된 Fe 폼의 기공 특성에 미치는 바인더 함량의 영향

최진호^{a,b} · 양상선^a · 김양도^{b,*} · 윤중열^{a,*}

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술연구실, ^b부산대학교 재료공학과

The Effect of Binder Content for the Pore Properties of Fe Foam Fabricated by Slurry Coating Process

Jin Ho Choi^a, Sangsun Yang^a, Yang-Do Kim^{b,*}, and Jung-Yeul Yun^{a,*}

^aPowder Technology Department, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^bDepartment of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 18, 2013; Accepted December 12, 2013)

Abstract Fe foam with above 90% porosity and 2 millimeter pore size was successfully fabricated by a slurry coating process. In this study, the binder contents were controlled to produce the Fe foam with different pore size, strut thickness and porosity. Firstly, the slurry was prepared by uniform mixing with Fe powders, distilled water and polyvinyl alcohol(PVA) as initial materials. After slurry coating on the polyurethane(PU) foam the sample was dried at 80°C. The PVA and PU foams were then removed by heating at 700°C for 3 hours. The debinded samples were subsequently sintered at 1250°C with holding time of 3 hours under hydrogen atmosphere. The three dimensional geometries of the obtained Fe foams with open cell structure were investigated using X-ray micro CT(computed tomography) as well as the pore morphology, size and phase.

Keywords: Metal foam, Slurry coating, Sintering, Porosity, Micro-CT

1. 서 론

최근 산업이 발달함에 따라 자동차 및 석유화학 산업 등에서 발생하는 배기가스의 정화가 지구 온난화 문제와 연계되어 심각한 이슈로 대두되고 있다. 특히 교토의정서, 발리로드맵 같은 온실가스 배출에 대한 기후변화 협약과 디젤자동차 CO₂ 배출에 대한 Euro 6 등 환경관련 규제는 전 세계적으로 필수사항이며, 이러한 이러한 규제에 대한 소재적인 측면에서의 가장 근본적인 해결책으로 환경 정화용 다공성 소재 개발이 필요하다. 금속 다공체의 경우 세라믹 다공체에 비해 변형의 자유도가 우수하고 통기도 및 기공제어가 용이하기 때문에 환경정화 산업에서 고온용 필터, 자동차용 필터, 촉매 담체, 석유화학 필터 등 다

양한 분야에서 적용되고 있다[1-3]. 일반적으로 다공성 소재의 기공은 기공의 형태에 따라 개기공(open pore)과 폐기공(closed pore)으로 대별할 수 있는데, 특히 환경정화용 소재로 사용하기 위해서는 개기공을 많이 포함하는 높은 기공율과 거대 기공 크기를 갖는 다공성 소재가 요구된다[4].

금속 다공체를 제조하기 위해서 direct electron beam deposition[5], casting replication method[6], combustion synthesis[7], powder sintering[8], spark plasma sintering[9], pack-cementation[10, 11] 등 다양한 공정이 시도되고 있는데, 본 연구에서는 공정이 매우 간단하고 약 90% 이상의 기공율을 갖는 다공성 금속을 제조하기 위해 슬러리 코팅 공정을 이용하였다. 슬러리 코팅 공정은 유기 바인더와 금속분말 또는 합금 분말을 혼합하여 슬러리를 제조한 후

*Corresponding Author : Jung-Yeul Yun, TEL: +82-55-280-3561, FAX: +82-55-280-3289, E-mail: yjy1706@kims.re.kr

*Corresponding Author : Yang-Do Kim, TEL: +82-51-510-2478, FAX: +82-51-512-0528, E-mail: yangdo@busan.ac.kr

폴리우레탄 폼에 슬러리를 코팅한 다음 탈지와 소결 공정을 거쳐 폴리우레탄 폼 구조가 복제된 다공성 금속 소재를 제조하는 공정이다[12-14]. 슬러리 코팅 공정은 템플릿으로 사용되는 폴리우레탄 폼과 유사한 형태의 기공 구조를 얻을 수 있기 때문에 기공 제어가 유리하며, 소재의 제한 없이 다양한 조성의 금속 다공체를 제조할 수 있으며, 특히 본 연구에서 목표로 한 높은 기공율과 거대 기공크기를 갖는 폼의 제조에 큰 장점이 있다.

배기가스 정화용 금속 다공체의 경우, 높은 온도의 배기가스에 대한 내식/내열성 특성이 요구되기 때문에 Fe 계 합금이 주로 이용되고 있으며, 배기가스가 필터를 통해 정화되기 위해서는 대기공(2 mm 이상) 및 대기공율(90% 이상)의 기공 특성이 갖는 폼이 요구된다[15]. 슬러리 코팅 공정을 이용하여 제조한 Fe 폼의 기공 크기 및 구조에 미치는 인자는 다양하게 고려될 수 있으나, 이 중 바인더 함량이 가장 중요할 것으로 사료되지만 이에 대한 구체적인 연구사례는 없다. 본 연구에서는 대기공과 대기공율을 가지는 Fe 폼을 제조하기 위해 기본적인 변수로 바인더 함량을 변화시켜 슬러리 코팅 공정으로 Fe 폼을 제조한 후 바인더 함량에 따른 기공의 크기, 구조 및 조직을 분석하였다.

2. 실험방법

슬러리 코팅 공정으로 Fe 폼을 제조하는 공정도를 그림 1에 나타내었다. 먼저 슬러리를 제조하기 위해서는 증류수에 바인더를 혼합하여, 바인더 함유량이 1~5 wt%를 갖는 바인더 용액을 제조한 다음 Fe 분말과 바인더 용액의 비율을 7:3으로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 혼합된 Fe:PVA:H₂O의 비율은 (70:1:29), (70:2:28), (70:3:27), (70:4:26), (70:5:25)이며, 이 때 사용된 바인더는 Polyvinyl alcohol(PVA 1500[CH₂CH(OH)], Junsei, Japan)이고, 평균 입도가 약 106 μ m를 갖는 Fe 분말 (ASC 100.29, >99.5%, Höganäs, Sweden)을 이용하였다. 제조된 슬러리에 폴리우레탄 폼을 함침한 후 롤러(roller) 및 air blowing으로 기공을 막고 있는 슬러리, 즉 과잉으로 코팅된 슬러리를 제거하였으며, 열처리 후 형상을 유지하기 위해 일정 이상의 두께가 요구되기 때문에 2회에 걸쳐 슬러리 코팅을 실시하고 80°C에서 3시간 이상 건조하였다. 탈지 온도를 설정하기 위해 바인더와 폴리우레탄 폼을 TG-DTA(STA 409PC, Netzsch, Germany)를 이용하여 열분석을 실시한 결과 바인더의 경우 약 450°C에서 완전히 제거되며, 폴리우레탄 폼은 약 680°C에서 완전히 제거된다는 것을 알 수 있었다(그림 2). 따라서 폴리우레탄 폼 및 바인더를 완전히 제거하기 위해 Air 분위기에서 3°C/min로 700°C까지

Fig. 1. Flow chart of slurry coating process.

Fig. 2. TGA analysis of the raw materials of (a) binder solution (polyvinyl alcohol + distilled water), (b) polyurethane foam.

Fig. 3. X-ray images of (a) X-Z plane, (b) X-Y plane, (c) Y-Z plane and (d) reconstructed 3D-image.

승온하여 3시간동안 탈지를 실시하였고, 탈지된 시편은 다시 H_2 분위기(99.999%, 03 L/min)에서 $1250^\circ C$ 에서 3시간 동안 소결하여 Fe 폼을 제조하였다. 이때 바인더 함량에 따른 슬러리의 점도 및 코팅 횟수에 따른 무게 증가량을 측정하였으며, 마이크로 X-ray 컴퓨터 단층 촬영(CT, computed tomography) 기술을 이용하여 제조된 Fe 폼의 기공 구조를 분석하였다(그림 3). 사용된 마이크로 X-ray CT(Skyscan 1272, Bruker, America)는 20~100 kV와 10 W의 X-ray 소스를 가지며, 11 Mp 카메라가 장착되었으며 단위 픽셀(pixel)의 크기는 $4.92 \mu m$ 로 하여 촬영하였다. 단층 촬영된 이미지를 이용하여 3차원 형상으로 재구성한 다음 strut(뼈대) 두께, 기공율, 기공형상 및 기공크기 등을 분석하였다. 그리고 주사전자현미경(JSM-5800, Jeol, Japan)과 X선 회절(D/MAX 2200, Rigaku, America)을 이용하여 미세조직과 상 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

바인더 함량에 따라 제조된 슬러리는 점도계(LVDV-

II+P, Brookfield, America)를 이용하여 점도값을 측정하였고, 단위 체적 당 슬러리가 코팅된 폴리우레탄 폼의 무게 변화를 살펴보았다(그림 4). 바인더의 함량이 증가할수록 점도 값이 증가하는 경향을 보이며, 3 wt% 이상에서는 점도가 급격히 증가하여 5 wt%에서는 약 10,000 Cp 값을 나타내었다(그림 4(a)). 그림 4(b)에서는 코팅 횟수가 증가함에 따라 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양이 증가하였고, 점도 값이 증가할수록 코팅되는 슬러리의 양이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 5에는 원료소재인 Fe 분말과 탈지 및 소결 후 제조된 폼의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 원료 분말인 Fe 분말이 탈지 후에는 모두 산화되어 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 상으로 바뀌었다가 환원/소결 후에는 모두 Fe 상으로 변한 것을 확인하였다.

그림 6은 바인더 함량에 따른 열처리 과정 중에 나타나는 수축률과 제조된 Fe 폼의 기공율을 나타내었다. 그림 6(a)의 수축률은 폴리우레탄 폼의 x, y, z 축에 대한 수축률의 평균값으로 바인더 함량이 1~5 wt%로 증가할수록 슬러리가 코팅된 폴리우레탄 폼의 수축률은 각각 33.9,

Fig. 4. Slurry viscosity and coated foam weight changes; (a) slurry viscosity depending on binder contents, (b) coated weight per unit volume depending on the coating numbers.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) raw Fe powder, (b) debinded foam after slurry coating and (c) Fe foam obtained by reduction and sintering process.

20.0, 20.0, 18.33, 15.28%로 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 바인더 함량이 1 wt%의 슬러리로 제조된 Fe 폼의 수축률은 33.9%로 가장 큰 값을 가지는데, 이것은

Fig. 6. Shrinkage and porosity changes depending on binder contents; (a) shrinkage of Fe foam and (b) porosity of Fe foam.

폴리우레탄 폼의 strut에 코팅되는 슬러리 양이 적기 때문에 폴리우레탄 폼에 슬러리가 불균일하게 코팅된 부분이 발생되고, 이로 인해 탈지 및 소결 시 폴리우레탄 폼의 3차원 망상구조가 유지되지 못하고 일부 무너지는 현상이 발생되면서 큰 수축이 일어났다고 판단된다. 그림 6(b)는 바인더 함량의 증가에 따라 제조된 Fe 폼의 기공율 변화를 나타낸 것으로, 바인더 함량이 증가할수록 기공율이 95.2, 90.3, 86.4, 86.4, 78.6%로 작아지는 것을 알 수 있었다. 이는 바인더 함량이 증가할수록 슬러리는 높은 점도를 가지게 되므로 슬러리 코팅 시 폴리우레탄 폼 strut에 슬러리가 두껍게 코팅되며, strut뿐만 아니라 폼의 셀(cell) 구조를 막는 기공막힘(pore blocking)현상이 발생하기 때문에 기공율이 작아진다고 판단된다. 따라서 90% 이상의 기공율을 갖는 Fe 폼을 제조하기 위해서는 바인더의 함량이 2 wt%가 가장 적합하다고 판단된다.

그림 7~8은 마이크로 CT 분석 장비를 이용하여 슬러리 코팅 공정에 의해 제조된 Fe 폼의 기공 구조 및 기공 특성 분석 결과를 나타내었다. 그림 7은 슬러리 코팅 공정으로 제조된 Fe 폼의 단위 셀(unit cell)의 형상을 나타낸 것

Fig. 7. Geometry of Fe foam unit cell fabricated by slurry coating process; (a) pore size, (b) strut thickness (c) cell size.

으로, 이를 이용하여 기공 크기, 단위 셀의 크기 및 strut 두께를 측정할 수 있으며, 각각 100회 이상 측정하여 평균 값을 나타내었다. 기공 크기의 경우 단위 셀 내에 포함된 기공을 측정하였고, 단위 셀의 크기는 X, Y, Z축 모두 측정하여 비교하였으며, strut 두께의 경우에는 strut 중심부를 기준으로 측정하였다. 그림 8은 슬러리 코팅 공정으로 제조된 Fe 폼의 바인더 함량 변화에 따른 기공 크기, 단위 셀 크기 및 strut 두께 변화를 나타내었다. 그림 8(a)를 보면 바인더 함량이 1~5 wt%로 증가할수록 기공크기가 2.75, 2.40, 2.18, 2.05, 1.82 mm로 작아짐을 알 수 있었다. 그림 8(b)는 바인더 함량에 따른 strut 두께 변화를 나타낸 것으로, 그림 6에 나타난 바와 같이 바인더 함량이 증가할수록 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양이 증가되기 때문에 결국 폼의 strut에 슬러리가 두껍게 코팅되므로, 제조된 Fe 폼의 strut의 두께가 0.45, 0.64, 0.67, 0.70, 1.09 mm로 커지는 것을 알 수 있었다. 그림 8(c)는 단위 셀의 크기를 나타낸 것으로, 바인더의 함량이 증가함에 따른 단위 셀의 X, Y, Z 축에 대한 단위 셀의 크기 변화를 살펴보면, X축의 경우 셀의 크기가 4.21, 3.99, 3.62, 3.48, 3.40 mm, Y 축의 경우 4.23, 3.54, 3.47, 3.41, 3.07 mm, Z축의 경우 4.54, 4.38, 4.36, 4.24, 3.98 mm로 셀의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다.

그림 9는 슬러리 코팅 공정으로 제조된 Fe 폼의 미세 조직을 나타낸 것으로, 바인더 함량의 증가에 따라 strut의

Fig. 8. Pore structure analysis of Fe foam fabricated by slurry coating process; (a) pore size, (b) strut thickness and (c) cell size.

두께가 증가하고 기공크기가 작아지는 것을 확인 할 수 있었다. 이상의 결과로부터 바인더의 함량이 증가함에 따라 슬러리 코팅 시 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양을 제어할 수 있으며, 이를 통해 제조된 Fe 폼의 기공크기, strut 두께 및 셀의 크기를 제어 할 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 바인더 함량을 2 wt%로 하였을 경우 기공크기 2.4 mm, strut 두께 0.64 mm, 셀 크기 4.38 mm의 기공구조를 가지면서 기공율 90%를 갖는 Fe 폼을 제조할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 9. Low and high magnification SEM images of Fe foams fabricated by slurry coating process with different binder contents.

4. 결 론

바인더 비율을 변화시켜 제조된 슬러리를 이용하여 Fe 폼을 제조한 결과 바인더 함량이 2 wt%일 경우 90% 이상의 기공율과 2 mm 이상의 기공크기를 갖는 Fe 폼을 제조할 수 있었다.

1) 바인더 함량이 증가할수록 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양이 증가하고, 바인더 함량이 1~2 wt%인 경우 90% 이상의 기공율을 가지지만, 바인더 함량이 1 wt%의 경우 불균일 코팅과 이로 인한 매우 큰 수축으로 인해 균일한 폼의 형상을 유지되지 않았다.

2) 마이크로 X-ray 분석을 통해 제조된 Fe 폼의 구조를 분석하였고, 바인더의 함량이 1~4 wt%의 경우 모두 기공 크기 및 단위 셀의 크기가 2 mm 이상의 값을 가졌고, strut 두께는 바인더의 함량이 증가할수록 증가하였다.

3) XRD 분석을 통해 탈지 중 산화되었던 Fe 분말이 모두 환원되어 Fe 상을 가진다는 것을 확인하였으며, 미세 조직 분석을 통해 바인더 함량의 변화에 따라 기공 크기, strut 두께가 변화됨을 확인하였다.

본 연구에서는 슬러리 코팅 공정의 여러 가지 제어인자 중 바인더 함량을 조절하여 다양한 수축률, 기공크기, 단위 셀 크기, strut 두께를 갖는 Fe 폼을 제조할 수 있었으며, 향후 코팅 횟수, 분말 조성, 폴리우레탄 폼 종류, 소결 조건 등을 변화시켜 다양한 기공구조를 갖는 Fe 폼을 제조할 계획이다.

참고문헌

- [1] M. German: Powder Metallurgy of Iron and Steel (Ed), John Wiley and Sons, New York, NY, (1997).
- [2] R. F. Conley: Practical Dispersion A guide to Understanding and Formulation Slurries (Ed) Wiley-VCN, New York, NY, (1996).
- [3] Y. I. Kim, J. H. Kim, J. K. Lee and D. Kim: Trans. Mater. Process, **7** (2011) 20 (Korea).
- [4] K. O. Oh, E. S. Lee, J. S. Bae, M. J. Jang, R. Poss, B. Kieback, G. Walther and B. Kloeden: Met Foam., (2011) Korea.
- [5] D. T. Queheillalt, D. D. Hass, D. J. Sypeck and H. N. G. Wadley: J. Mater. Res., **16** (2001) 1028-1036.
- [6] Y. Boonyongmaneerat and D. C. Dunand: Adv. Eng. Mater. **10** (2008) 379-383.
- [7] O. Smorygo, V. Mikutski, A. Leonov, A. Marukovich and Y. Vialiuh: Scr. Mater., **58** (2008) 910-913.
- [8] D.T. Queheillalt, Y. Katsumura and H. N. G. Wadley: Scr. Mater., **50** (2004) 313-317.
- [9] K. A. Khor, L. G. Yu, O. Andersen and G. Stephani: Mater. Sci. Eng. A, **356** (2003) 130-135.
- [10] H. Choe and D. C. Dunand: Mater. Sci. Eng. A, **384** (2004) 184-193.
- [11] H. Choe and D.C. Dunand: Acta Mater., **52** (2004) 1283-1295.
- [12] O. Andersen, U. Waag, L. Schneider, G. Stephani, B. Kieback: Adv. Eng. Mater, (2000); 2: 192.
- [13] Sumitomo Electric, Japan. Product data sheet of "Celmet", 1986.
- [14] Neumann P. Metal foams and porous metal structures (Ed). In: Banhart J, Ashby MF and Fleck NA. Int. Conf., Bremen, Germany, 14-16 June. Bremen: MIT Press - Verlag, 1999. p. 167.
- [15] B. A. A. L. Van Setten, M. Makkee and J. A. Moulijn: Catal. Rev. - Sci. Eng, **43** (2001) 489-564.

[1] M. German: Powder Metallurgy of Iron and Steel (Ed),