슬러리 코팅 공정으로 제조된 Fe 폼의 기공 특성에 미치는 Fe 및 Fe_2O_3 분말의 혼합 비율의 영향

최진호 · 정은미 · 박다희 · 양상선 · 한유동 · 윤종열*

한국기계연구원 부설 재료연구소 분말/세라믹 연구본부

The Effect of Fe and Fe_2O_3 Powder Mixing Ratios on the Pore Properties of Fe Foam Fabricated by a Slurry Coating Process

Jin Ho Choi, Eun-Mi Jeong, Dahee Park, Sangsun Yang,
Yoo-Dong Hahn, and Jung-Yeul Yun*

Powder & Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received June 10, 2014; Revised June 26, 2014; Accepted June 27, 2014)

Abstract Metal foams have a cellular structure consisting of a solid metal containing a large volume fraction of pores. In particular, open, penetrating pores are necessary for industrial applications such as in high temperature filters and as a support for catalysts. In this study, Fe foam with above 90% porosity and 2 millimeter pore size was successfully fabricated by a slurry coating process and the pore properties were characterized. The Fe and Fe_2O_3 powder mixing ratios were controlled to produce Fe foams with different pore size and porosity. First, the slurry was prepared by uniform mixing with powders, distilled water and polyvinyl alcohol(PVA). 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 a holding time of 3 hours under hydrogen atmosphere. The three dimensional geometries of the obtained Fe foams with an open cell structure were investigated using X-ray micro CT(computed tomography) as well as the pore morphology, size and phase. The coated amount of slurry on the PU foam were increased with Fe_2O_3 mixing powder ratio but the shrinkage and porosity of Fe foams were decreased with Fe_2O_3 mixing powder ratio.

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

1. 서 론

산업의 발달에 따라 석유화학 필터, 소각로의 집진장치, 승용차 및 각종 내연기관의 배기가스 정화장치 등에 환경 정화용 필터의 사용량이 증가하고 있는데 이러한 환경정화용 필터 소재로 사용되기 위해서는 개기공을 많이 포함하는 높은 기공율과 거대 기공 크기를 갖는 다공성 소재가 요구된다[1-4]. 현재 자동차 정화용 필터의 경우 honeycomb 구조의 세라믹 필터가 많이 사용되고 있으나 반복적인 고온의 배기가스 유입에 따른 배압특성의 저하, 취약한 내열충격성 등의 문제를 내포하고 있어, 최근에는

내열성과 내식성 등이 우수한 금속 소재를 사용하여 배압 특성이 좋은 다공성 금속으로 대체하고자 하는 연구가 이루어지고 있다[5-7]. 환경 정화용 다공성 금속의 주된 제조 방법은 주조 공정을 이용한 미국의 ERG사의 “Duocel” 폼으로 개기공을 가지는 폴리머 폼에 물라이트, 폐놀수지, 탄산칼슘 또는 석고와 같은 열 저항성이 높은 재료를 채운 다음 열처리를 통해 폴리머 폼을 제거한 후, 용융 금속을 주입하여 초기 폴리머 폼과 거의 유사한 금속 구조를 얻는 방식으로 다공성 금속을 제조하고 있다[8-9]. 주조 공정을 이용한 다공성 금속 제조방법은 복잡한 부품의 형상으로 제조가능하고 기공율의 범위는 80~97%를 가진다

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

는 장점이 있지만, 공정이 매우 복잡하고 가격 경쟁력에 있어서 취약하다는 단점을 가진다. 본 연구에서는 공정이 매우 간단하고 약 90% 이상의 기공율을 갖는 다공성 금속을 제조하기 위해 슬러리 코팅 공정을 이용하였다. 슬러리 코팅 공정은 유기 바인더와 금속 분말 또는 합금 분말을 혼합하여 슬러리를 제조한 후 폴리우레탄 폼에 슬러리를 코팅한 다음 탈지와 소결 공정을 거쳐 폴리우레탄 폼 구조가 복제된 다공성 금속 소재를 제조하는 공정이다 [10-12]. 슬러리 코팅 공정은 템플릿으로 사용되는 폴리우레탄 폼과 유사한 형태의 기공 구조를 얻을 수 있기 때문에 기공 제어가 유리하며, 소재의 제한 없이 다양한 조성의 다공성 금속을 제조할 수 있는 장점이 있다.

배기가스 정화용 다공성 금속의 경우 높은 온도의 배기가스에 대한 우수한 내열 및 내식성이 요구되기 때문에 Fe 계 합금이 주로 이용되고 있으며, 필터로 이용되기 위해서는 대기공(2 mm 이상) 및 대기공율(90% 이상)의 기공 특성을 갖는 폼이 요구된다[13]. 슬러리 코팅 공정을 이용해 제조한 Fe 폼의 기공 크기 및 구조에 미치는 인자는 다양하게 고려될 수 있으나, 이 중 기공특성 제어 및 고가의 금속분말 저감방안에 대한 구체적인 연구사례는 없다. 본 연구에서는 대기공과 대기공율을 가지는 Fe 폼을 제조하기 위해 Fe 분말과 Fe 분말의 1/5가격[14] 인저가의 산화물 분말인 Fe₂O₃ 분말을 혼합하여 슬러리 코팅 공정으로 Fe 폼을 제조하였으며, 특히 Fe₂O₃ 분말의 혼합 비율에 따른 기공의 크기, 구조 및 조직을 분석하였다.

2. 실험방법

슬러리 코팅 공정을 이용하여 Fe 폼을 제조하는 공정을 그림 1에 나타내었다. 먼저 증류수와 바인더를 38:2의 비율(wt%)로 혼합하여 바인더 용액을 제조한 후 바인더 용액과 분말의 비율(wt%)을 40:60이 되도록 분말을 첨가한 후 약 5분동안 교반하여 슬러리를 제조하였다. 이 때 사용된 바인더는 Polyvinyl alcohol(PVA 1500[CH₂CH(OH)]_n, Junsei, Japan)이고, 평균입도가 약 106 μm를 갖는 Fe 분말(ASC 100.29, >99.5%, Höganäs, Sweden)과 평균입도 5 μm 이하인 Fe₂O₃ 분말(≥ 99%, < 5 μm, Sigma-Aldrich, America)을 이용하였으며, Fe와 Fe₂O₃ 분말의 혼합 비율에 따른 기공 특성 변화를 살펴보기 위하여 Fe와 Fe₂O₃ 분말을 (100:0), (70:30), (50:50), (30:70), (0:100)의 혼합비율(wt%)로 첨가하였다. 제조된 슬러리 속에 폴리우레탄 폼을 함침한 후 롤러(roller) 및 air blowing을 이용하여 과잉으로 코팅되어 폴리우레탄 폼(10 ppi, 에코텍, Korea)의 기공을 막고 있는 슬러리를 제거하고, 80°C에서 3시간 건조를 실시하였다. 바인더와 폴리우레탄 폼의 열분석 결과를 바탕으로[15]

Fig. 1. Flow chart of slurry coating process.

폴리우레탄 폼 및 바인더를 완전히 제거하기 위해 Air 분위기에서 3°C/min로 700°C까지 가열하여 3시간동안 탈지를 실시하였고, 탈지된 시편은 다시 H₂ 분위기(99.999%, 0.3L/min)에서 1250°C에서 3시간 동안 소결하여 Fe 폼을 제조하였다. 이때 Fe 분말과 Fe₂O₃ 분말의 혼합비율에 따른 슬러리의 점도(LVDV-II+P, Brookfield, America) 및 코팅 횟수에 따른 무게를 측정하였으며, 마이크로 X-ray 컴퓨터 단층 촬영(CT, computed tomography, Skyscan 1272, Bruker, America) 기술을 이용하여 제조된 Fe 폼의 기공 구조를 분석하고 주사전자현미경 (JSM-5800, Jeol, Japan) 과 X선 회절(Cu Kα radiation, D-MAX 2200, Rigaku, Japan)을 이용하여 미세 조직과 상 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 Fe 분말과 Fe₂O₃ 분말의 혼합비율에 따라 제조된 슬러리의 점도 값을 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가할 수록 슬러리의 점도값이 60, 120, 36, 780, 2670 cP로 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 Fe₂O₃ 분말의 밀도(5.242 g/cm³)가 Fe 분말의 밀도(7.86 g/cm³)에 비해 낮은 밀도 값을 가지므로 Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가할 수록 동일 부피의 용매에 첨가되는 분말의 총 부피가 5.09 cm³에서 7.63 cm³로 증가하기 때문으로 사료된다[16]. 그림 2(b)는 슬러리가 코팅된 후의 단위 체적당 폴리우레탄 폼의 무게를 나타낸 것으로, Fe₂O₃ 분말의 비율이 증가할수록 슬러리의 점도가 증가하고, 결국 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양도 증가하는 것

Fig. 2. Slurry viscosity and coated foam weight changes; (a) slurry viscosity depending on Fe₂O₃ powder ratios, (b) coated weight per unit volume depending on the coating numbers.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) raw Fe powder, (b) raw Fe₂O₃ powder, and (c) Fe foam obtained by reduction and sintering process.

Fig. 4. Shrinkage and porosity changes depending on Fe₂O₃ powder ratios.

을 알 수 있다. 또한 1회 코팅 보다는 2회 코팅했을 때 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양이 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 3에는 원료소재인 Fe 분말, Fe₂O₃ 분말 및 소결 후 제조된 폼의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 원료 분말인 Fe 분말과 Fe₂O₃ 분말은 환원/소결 후에는 모두 Fe 상으로 변하는 것을 알 수 있다.

그림 4에는 제조된 Fe 폼의 Fe₂O₃ 분말의 비율에 따른 수축률과 기공률 변화를 나타내었다. 그림을 살펴보면 Fe₂O₃ 분말의 비율이 증가할수록 제조된 Fe 폼의 수축률은 각각 21.7, 22.2, 27.2, 27.94, 38.17%로 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. Fe₂O₃ 분말은 환원분위기에서 소결시 환원소결이 이루어지기 때문에 수축률이 증가하는 것으로 예측할 수 있다. 또한 제조된 Fe 폼의 기공률은 Fe₂O₃ 분말의 비율이 증가할수록 94.3, 93.1, 93.5, 91.7, 89.3%로 작아지는 것을 알 수 있었다. 이는 Fe₂O₃ 분말의 비율이 증가할수록 슬러리의 높은 점도 값으로 인해 슬러리 코팅 시 폴리우레탄 폼 strut에 슬러리가 두껍게 코팅되고 일부 영역에서는 폼의 셀 구조를 막는 기공막힘 현상도 발생됨과 동시에 Fe₂O₃ 분말의 환원소결시 발생하는 높은 수축률의 영향으로 전체 기공률이 작아진다고 유추할 수 있다.

그림 5는 마이크로 CT 분석 장비를 이용하여 슬러리 코팅 공정에 의해 제조된 Fe 폼의 기공 구조 및 기공 특성 분석 결과를 나타내었다. 기공 크기의 경우 단위 셀 내에 포함된 기공의 직경을 측정하였고, strut 두께의 경우에는 strut 중심부를 기준으로 측정하였다. 또한 단위 셀의 크기는 X, Y, Z축 모두 측정하였다[14]. 그림 5(a)를 보면 Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가할 수록 기공크기가 2.78, 2.51, 2.43, 2.32, 2.17 mm로 작아짐을 알 수 있었다. 그림 5(b)는 Fe₂O₃ 분말의 비율에 따른 strut 두께 변화를 나타낸 것

Fig. 5. Pore structure analysis of Fe foam fabricated by slurry coating process; (a) pore size, (b) strut thickness and (c) cell size.

으로 Fe₂O₃ 분말의 함량의 증가와 관계없이 제조된 Fe 폼의 strut의 두께는 0.43, 0.43, 0.40, 0.37, 0.36 mm로 유사

한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그림 5(c)는 단위 셀의 크기를 나타낸 것으로, Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가함에 따른 단위 셀의 X, Y, Z 축에 대한 단위 셀의 크기 변화를 살펴보면, X축의 경우 셀의 크기가 4.03, 3.97, 3.88, 3.29, 3.24 mm, Y 축의 경우 4.00, 3.74, 3.72, 3.19, 3.17 mm, Z축의 경우 4.77, 4.19, 4.23, 4.13, 3.51 mm로 셀의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다. Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가함에 따라 제조된 Fe 폼의 기공 크기 및 셀 크기는 작아지는 반면에 strut 두께는 유사한 경향을 띄는 것을 확인할 수 있는데, 이 중에서 기공 및 셀 크기의 감소는 폼의 수축률의 증가에 기인한 것으로 판단되며, 반면에 strut 두께의 경우는 Fe₂O₃ 분말의 함량의 증가에 따라 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양은 증가하여 코팅된 분말의 두께는 증가하지만 상대적으로 환원 소결 과정에서 5 μm 크기의 미세한 Fe₂O₃ 분말이 Fe로 환원됨과 동시에 소결 수축이 가속화되기 때문으로 사료된다.

그림 6은 슬러리 코팅 공정으로 제조된 Fe 폼의 미세 조직을 나타낸 것으로, Fe₂O₃ 분말의 비율의 증가에 따라 기공 크기는 작아지지만 strut의 두께가 유사하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Fe₂O₃ 분말의 평균 입도가 Fe 분말의 평균 입도보다 약 13배가 작기 때문에, Fe₂O₃ 분말의 비율이 증가할수록 strut의 미세 조직은 매우 치밀한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 strut의 미세 조직의 차이는 Fe 폼의 기계적 특성에 영향을 줄 것으로 유추할 수 있으며, 향후 기계적 특성 평가를 수행할 예정이다.

이상의 결과로부터 Fe₂O₃ 분말과 Fe 분말의 비율을 변화 시킴으로써 슬러리 코팅 시 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양을 제어할 수 있으며, 이를 통해 제조된 Fe 폼의 기공 크기, strut 두께 및 셀의 크기를 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 결론적으로 슬러리 코팅공정을 이용하여 Fe₂O₃ 분말의 비율에 관계없이 기공 크기는 2 mm 이상이며, 셀 크기 3 mm 이상의 기공 구조를 가지면서 최소 기공율 89%를 갖는 Fe 폼을 제조할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 6. Low and high magnification SEM images of Fe foams fabricated by slurry coating process with different Fe₂O₃ powder ratios.

4. 결 론

본 연구에서는 슬러리 코팅 공정시 사용되는 Fe와 Fe₂O₃ 분말의 비율을 변화시켜 Fe 폼을 제조하고 기공특성을 분석하였다. Fe₂O₃ 분말의 비율이 증가할수록 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양이 증가하였으며, 제조된 Fe 폼의 수축률은 21.7~38.17%로 증가하고, 기공율은 94.3~89.3%로 감소하였다. 마이크로 X-ray 분석을 통해 제조된 Fe 폼의 기공 구조를 분석한 결과, Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가할 수록 기공 크기 및 단위 셀의 크기가 감소하였고 strut 두께는 폴리우레탄 폼에 코팅되는 슬러리의 양과 무관하게 약 0.4 mm로 유사한 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 Fe₂O₃ 분말의 함량이 증가할수록 제조되는 Fe 폼의 strut이 치밀한 조직을 가지는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 슬러리 코팅 공정의 여러 가지 제어인자 중 분말의 혼합비율을 조절하여 다양한 수축률, 기공크기, 단위 셀 크기, strut 두께를 갖는 Fe 폼을 제조 할 수 있었으며, 향후 폴리우레탄 폼의 종류, 소결 조건 등을 변화시켜 다양한 기공구조를 갖는 Fe 폼을 제조하고, 기공 구조에 따른 물리적 특성을 평가할 계획이다.

감사의 글

This study was supported financially by Fundamental Research Program of the Korean Institute of Materials Science (KIMS) and by a grant from the Fundamental R&D Program for Strategic Core Technology of Materials funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea.

참고문헌

- [1] J. Banhart: Prog. Mater. Sci., **46** (2001) 559.
- [2] M. A. Alvin, T. E. Lippert and J. E. Lane: Ceram. Bull., **70** (1991) 1491.
- [3] J. H. Choi, I.S. Ahn, Y.C. Bak, S.Y. Bae, S. J. Ha and H.J. Jang: Powder Technol., **140** (2004) 98.
- [4] J. Banhart: Adv. Eng. Mater., **2** (2000) 188.
- [5] K. Morris, C. J. Cursley and R. W. K. Allen: Powder Technol., **86** (1991) 21.
- [6] Y. M. Jo, R. B. Hutchison and J. A. Raper: Powder Technol., **91** (1997) 55.
- [7] C. Y. Zhao, T. J. Lu, H. P. Hodson and J. D. Jacson: Mater. Sci. Eng. A., **367** (2004) 123.
- [8] Y. Boonyongmaneerat and D. C. Dunand: Adv. Eng. Mater., **10** (2008) 379.
- [9] ERG Inc. Oakland, USA. Product information of "Duo-cel" and (<http://www.ergaerospace.com>), (1996).
- [10] Andersen O, Waag U, Schneider L, Stephani G and Kieback B: Adv. Eng. Mater., **2** (2000) 192.
- [11] P. Quadbeck, G. Stephani, K. Kummel, J. Adler and G. Standke: Mater. Sci. Forum., **534-536** (2007) 1005.
- [12] X. Zhou, S. Li, J. Li and Y. Liu: J. Cent. South Univ. Technol., **15** (2008) 209.
- [13] B. A. A. L. Van Setten, M. Makkee and J. A. Moulijn: Catal. Rev. Sci. Eng., **43** (2001) 489.
- [14] J. Porwoll: Handbook of Fine Chemicals Aldrich Advancing Science, Wisconsin (2007-200) 1500.
- [15] J. H. Choi, S. Yang, Y. D. Kim and J. Y. Yun: J. Kor. Powd. Met. Inst., **20** (2013) 439 (Korean).
- [16] M. Y. Jung, M. C. Jung and Y. W. Choi: Econ. Environ. Geol., **37** (2004) 143 (Korean).