

소결 온도와 유지 시간에 따른 Fe-Cr-Al 다공성 금속의 제조

구본욱^{a,b} · 이수인^c · 박다희^b · 윤종열^{b,*} · 김병기^{a,*}

^a울산대학교 첨단소재공학부, ^b한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술연구소

^c고려융접합 중앙연구소

Fabrication of Fe-Cr-Al Porous Metal with Sintering Temperature and Times

Bon-Uk Koo^{a,b}, Su-in Lee^c, Dahee Park^b, Jung-Yeul Yun^{b,*}, and Byoung-Kee Kim^{a,*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

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

^cKISWEL R&D Center, Changwon, Kyungnam 641-120, Korea

(Received April 10, 2015; Revised April 22, 2015; Accepted April 23, 2015)

Abstract The porous metals are known as relatively excellent characteristic such as large surface area, light, lower heat capacity, high toughness and permeability. The Fe-Cr-Al alloys have high corrosion resistance, heat resistance and chemical stability for high temperature applications. And then many researches are developed the Fe-Cr-Al porous metals for exhaust gas filter, hydrogen reformer catalyst support and chemical filter. In this study, the Fe-Cr-Al porous metals are developed with Fe-22Cr-6Al(wt) powder using powder compaction method. The mean size of Fe-22Cr-6Al(wt) powders is about 42.69 μm . In order to control pore size and porosity, Fe-Cr-Al powders are sintered at 1200~1450°C and different sintering maintenance as 1~4 hours. The powders are pressed on disk shapes of 3 mm thickness using uniaxial press machine and sintered in high vacuum condition. The pore properties are evaluated using capillary flow porometer. As sintering temperature increased, relative density is increased from 73% to 96% and porosity, pore size are decreased from 27 to 3.3%, from 3.1 to 1.8 μm respectively. When the sintering time is increased, the relative density is also increased from 76.5% to 84.7% and porosity, pore size are decreased from 23.5% to 15.3%, from 2.7 to 2.08 μm respectively.

Keywords: Porous metal, Fe-Cr-Al alloy, Sintering Temperature, Porosity, Pore size

1. 서 론

최근 암모니아 제조, 원유 정제, 메탄올 합성 및 연료전지 자동차 시장의 성장에 수소 사용량이 폭발적으로 늘어나면서 수소 제조와 관련된 소재 부품 기술 확보가 관련 산업의 성장에까지 영향을 미칠 수 있는 중요한 요소가 되고 있다[1-4]. 현재 전 세계적으로 개질 반응에 소요되는 수소의 약 50% 이상이 메탄을 수증기로 개질하는 SMR(steam methane reforming) 공정으로 제조되고 있으며, SMR 공정의 대부분은 촉매가 코팅된 다공성 세라믹 소재가 사용되고 있다[5-6]. 따라서 SMR 공정과 관련된

다공성 소재는 수소 시장을 선점할 수 있는 핵심 소재 기술이 된다. 기존 수소 제조 공정에 사용되는 다공성 세라믹 소재는 세라믹과 활성 물질을 혼합하여 압출하여 제조하는데, 표면적을 넓히기 위해 펠렛(pellet), 볼(ball), 작은 안장(small saddle)형상으로 제조되며 가장 널리 사용되는 것이 펠렛형이다[7]. 다공성 세라믹 소재는 비표면적이 낮아 높은 효율 달성을 위해서는 부피와 사용량을 늘려야 하는 단점이 있으며 이런 문제점을 해결하고자 다공성 세라믹 소재의 중앙 hole의 수량을 늘리고, 표면에 홈을 내는 등 많은 연구가 진행되었다. 하지만 세라믹의 취성으로 인해 표면적과 기공율을 개선하기에는 매우 제한적인 문

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

*Corresponding Author: Byoung-Kee Kim, TEL: +82-52-259-2229, FAX: +82-52-259-1168, E-mail: kbk1649@ulsan.ac.kr

제가 있다[8].

수소 제조 공정에 사용되는 다공성 세라믹 소재는 금속 와이어(metal wires) 구조물, 금속 섬유(metal fibers) 소결체, 금속 폼(metal foams), 금속 분말(metal powder) 소결체 등의 다공성 금속 소재로 대체할 수 있다[9-11]. 이러한 다공성 금속 소재는 금속이 가지는 우수한 연성 및 기계적 강도로 인해 다양한 형상으로 성형이 가능하고, 높은 열전도도로 인한 수소 제조 공정시 공급되는 열에너지를 저감시킬 수 있고, 높은 기공율로 인해 배압이 낮으며, 다양한 제조 공정의 적용으로 기하학적 표면적의 증대가 가능하여 넓은 반응 사이트를 제공할 수 있어, SMR 반응기의 운전 온도 및 압력 강하가 가능하여 수소 제조 효율의 증대가 가능할 것으로 예측되고 있다[8]. 특히 최근에는 연료 전지 차량과 가정 및 건물에 사용 가능한 수소 스테이션의 공급이 폭발적으로 늘어날 것으로 예측되면서 SMR 반응기의 소형화 및 고효율화가 필수적이며, 이를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[12-13].

본 연구에서는 수소 제조용 SMR 공정에 적용이 가능할 수 있는 다공성 금속 소재를 제조하고자 하였으며, 이를 위해 높은 온도에서 사용가능한 고온 소재인 Fe-Cr-Al 합금 분말을 이용하여, 소결 온도 및 유지 시간에 따른 기공 특성 변화를 알아보하고자 하였다.

2. 실험방법

Fe-Cr-Al계 금속 다공체 제조를 위한 실험 공정도를

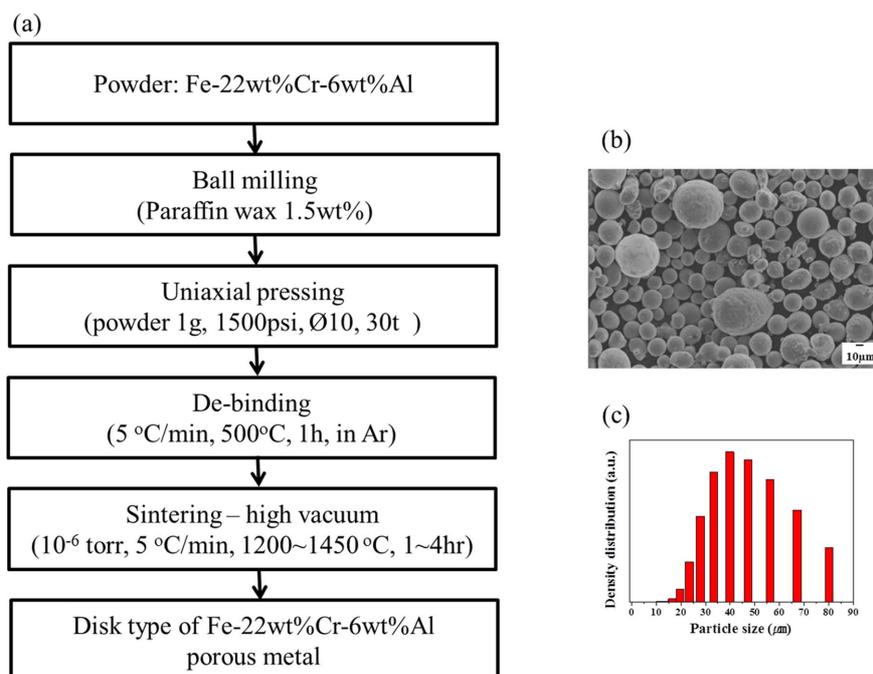


Fig. 1. (a) Flow chart of fabrication process for disk type of Fe-Cr-Al porous metal, (b) morphology, and (c) size distribution of particles.

그림 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 금속 분말은 그림 1에 나타내었듯이 Fe-22wt%Cr-6wt%Al(Fe22Cr6Al) 합금 분말로 구형이며 평균 입자 크기는 약 42.69 µm를 갖는다. 먼저 Fe22Cr6Al 합금 분말의 성형성을 증가시키기 위하여 바인더로 파라핀 왁스(중량비 1.5wt%)를 사용하였으며, 균일한 혼합을 위하여 N-Hexane에 녹여 합금 분말과 혼합하였다. 그 후 바인더와 혼합된 합금 분말 1g을 일축 가압 성형기를 이용하여 1500 psi의 압력으로 성형하고 30초간 유지하여 직경 10 mm, 두께 3 mm의 디스크 형상의 시편을 성형하였다. 소결 온도 및 유지 시간에 따른 소결 거동을 알아보기 위해 각 조건당 3개씩 성형을 실시하였다. 성형체의 바인더를 제거하기 위하여 관상로에서 탈지를 하였다. 탈지 조건은 우선 합금 분말의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기(2 L/min)에서 실시하였으며, 파라핀왁스가 완전히 burn-out이 될 수 있도록 5°C/min로 승온하여 500°C에서 1시간 유지한 후 노냉을 실시하였다. 탈지된 시편은 산화 방지를 위해 고진공 분위기(10⁻⁶ torr)에서 소결을 실시하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 각각 5°C/min과 10°C/min 이었다. 소결 온도에 따른 영향을 살펴보기 위해 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1450°C에서 각각 2시간씩 소결하였으며, 유지 시간에 따른 영향을 확인하기 위하여 1300°C에서 각각 1 h, 2 h, 3 h, 4 h동안 유지하여 소결을 실시하였다. 소결된 시편의 상대 밀도는 Archimedes 법을 통하여 측정하였으며, 주사전자현미경(SEM, JSM-5800, JEOL)과 X선 회절(XRD, D/Max 2200, Rigaku)을 이용하여 미세조직과 상 분석을 실시하였다. 또

한 capillary flow porometer(CEP1200AEL, PMI, USA)를 이용하여 제조된 시편의 평균 기공 크기를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 Fe₂₂Cr₆Al 분말과 이를 이용해 제조된 금속 다공체 시편의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 소결 온도 및 유지 시간 변화와 관계없이 초기 분말의 상을 그대로 가지며, 다른 상이 생성되지 않는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 Al이 함유된 Fe-Cr-Al계 합금의 경우 Al의 높은 산화성 때문에 진공 소결을 실시하게 되며, 이에 본 연구에서도 10⁻⁶ torr의 고진공에서 소결을 실시하여 Al의 산화를 방지한 결과 다른 상이 생성되지 않고 초기 원료 분말의 상을 유지하게 된 것으로 판단된다.

그림 3은 Fe₂₂Cr₆Al 합금 분말로 제조된 금속 다공체의 소결 온도 및 유지 시간 변화에 따른 단면 조직을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 3(a)의 소결 온도 변화에 따른 단면 조직을 살펴보면 소결 온도가 1250°C인 경우 분말들 사이에 국부적으로 necking 현상이 발생하면서 치밀화가 시작되는 것을 알 수 있지만, 이때는 기공의 분포가 매우 불균일한 것을 알 수 있다. 반면에 소결 온도가 증가함에 따라 Fe₂₂Cr₆Al 분말의 치밀화가 이루어지면서, 분말 사이에 형성되는 기공의 크기가 감소함과 동시에 기공크기 또한 비교적 균일해 지는 것을 관찰할 수 있다. 특히 1450°C의 고온에서 소결한 경우에는 일부 큰 기공을 빼고는 충분히 치밀화가 이루어진 것을 알 수 있다. 그림 2(b)의 유지 시간 변화에 따른 단면 조직을 살펴보면 유지 시간이 증가할수록 Fe₂₂Cr₆Al 분말의 치밀화가 이루어지면서, 분말 사이에 형성되는 기공의 크기가 감소함과 동시에 기공 크기 또한 비교적 균일해 지는 것을 관찰할 수

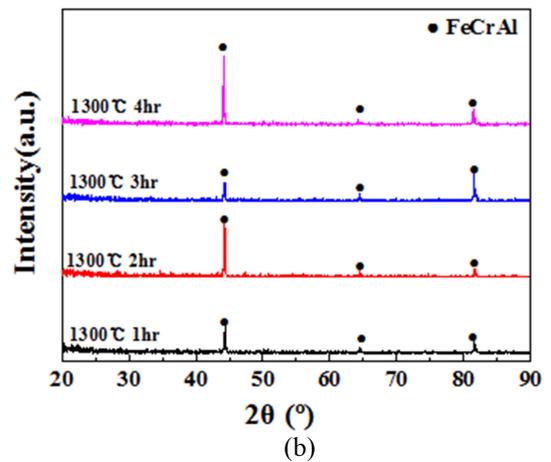
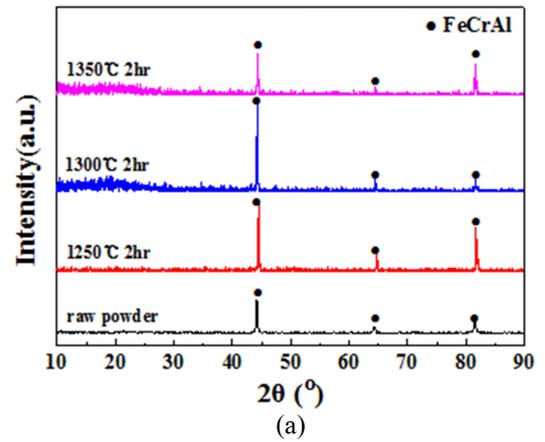


Fig. 2. XRD patterns for disk type of Fe-22wt%Cr-6wt%Al porous metal depending on (a) sintering temperature at 1250°C 2hrs, 1300°C 2hrs, 1350°C 2 hrs, and (b) sintering time at 1300°C 1 hr, 2 hrs, 3 hrs, and 4 hrs.

있다.

그림 4에는 Fe₂₂Cr₆Al 합금 분말로 제조된 금속 다공체의 소결 온도 및 유지 시간 변화에 따른 상대 밀도와 기

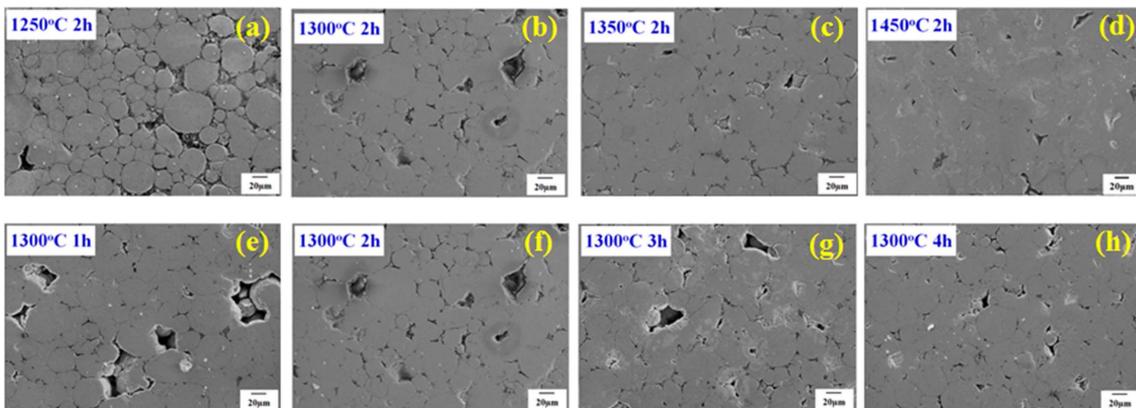


Fig. 3. SEM images for disk type of Fe-22wt%Cr-6wt%Al porous metal depending on sintering temperature (a) 1250°C 2 hrs, (b) 1300°C 2 hrs, (c) 1350°C 2 hrs, (d) 1450°C 2 hrs and depending on sintering time (e) 1300°C 1 hr, (f) 1300°C 2 hrs, (g) 1300°C 3 hrs, and (h) 1300°C 4 hrs.

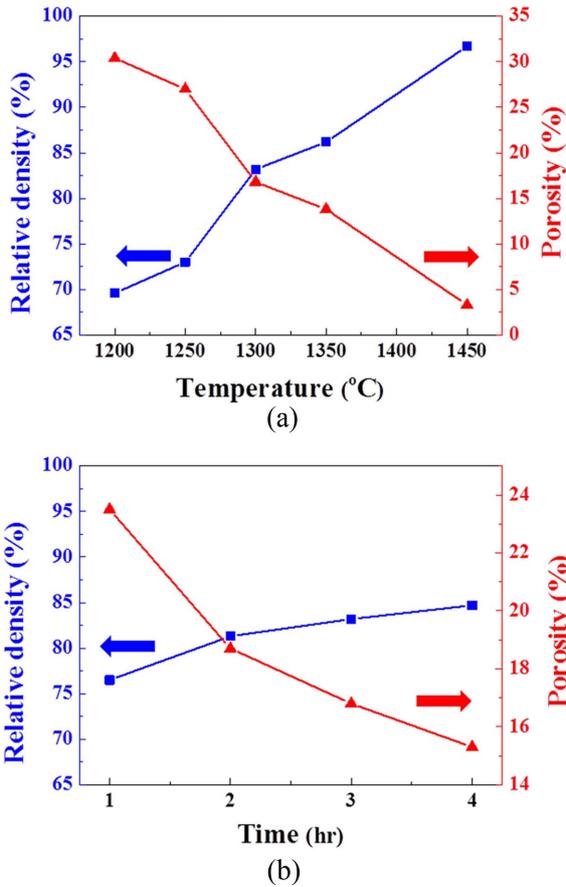


Fig. 4. Relative density and porosity for disk type of Fe-22wt%Cr-6wt%Al porous metal depending on (a) sintering temperature 1200 to 1450°C and (b) sintering time 1, 2, 3, and 4 hr.

공을 변화를 나타내었다. 그림을 살펴보면 그림 3(a)의 단면조직에서 예상한 바와 같이 소결 온도가 각각 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1450°C로 증가함에 따라 치밀화가 진행되면서 상대 밀도 값이 각각 73%, 83.2%, 86.2%, 96.7%로 증가하는 반면에 기공율은 각각 27%, 16.8%, 13.8%, 3.3%로 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 1450°C에서 소결한 시편의 경우 상대 밀도 96% 이상으로 소결이 진행되었기 때문에 높은 통기성이 요구되는 필터용 소재로의 적용은 불가능하지만, 1300°C 이하에서 소결한 시편의 경우 15% 이상의 기공율을 가지기 때문에 필터 소재로의 적용은 가능할 것으로 판단된다. 그림 4(b)는 유지 시간의 증가에 따른 상대 밀도와 기공율의 변화를 나타낸 그림으로, 유지 시간이 각각 1 h, 2 h, 3 h, 4 h으로 증가함에 따라 치밀화가 진행되면서 상대 밀도 값이 각각 76.5%, 81.3%, 83.2%, 84.7%로 증가하는 반면에 기공율은 각각 23.5%, 18.78%, 16.8%, 15.3%로 감소하는 것을 알 수 있다. 금속 다공체를 수소 제조용 반응기에 적용하여 수소 제조 효율을 증가시키기 위해서는 높은 반응 면적과

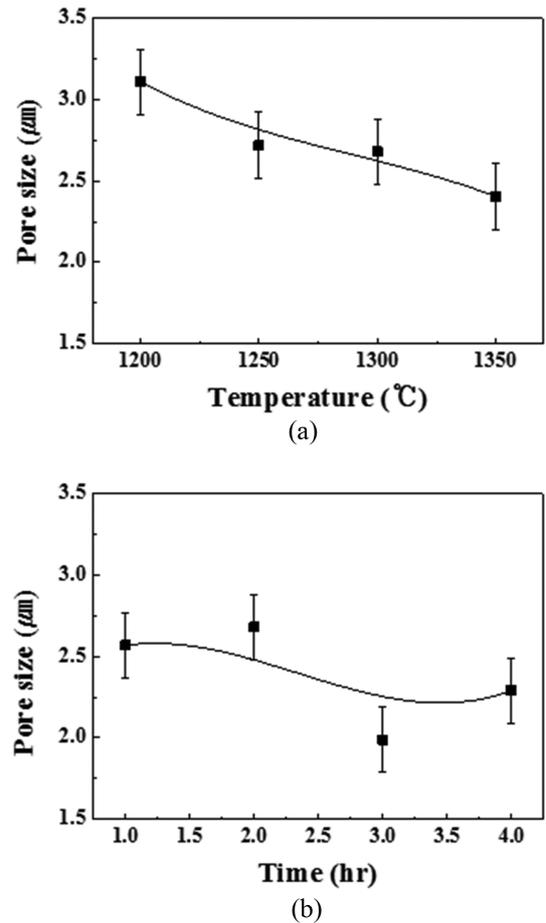


Fig. 5. Pore size for disk type of Fe-22wt%Cr-6wt%Al porous metal depending on (a) sintering temperature at 1250°C 2 hrs, 1300°C 2 hrs, 1350°C 2 hrs, 1450°C 2 hrs and (b) sintering time at 1300°C 1 hr, 2 hrs, 3 hrs, and 4 hrs.

낮은 배압이 요구되며[10], 이를 위해서는 50% 이상의 높은 기공율이 요구되는데, 본 연구에서 제조한 시편의 경우 기공율이 15~27%로 매우 작아 향후 기공율을 향상시키는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

그림 5에는 Fe22Cr6Al 합금 분말로 제조된 금속 다공체의 소결 온도 및 소결 시간 변화에 따른 평균 기공 크기 변화를 나타내었다. 일반적으로 다공체의 기공은 크게 개기공(Open pore)과 폐기공(Closed pore)로 대별되며, 개기공의 경우 표면에만 기공이 형성되어 있는 비관통 기공(non-penetrating pore)과 시편을 관통하는 관통기공(penetrating pore)로 구분된다. 다공체를 경량 소재로 적용하기 위해서는 개기공과 폐기공 관계없이 기공율이 높은 소재를 제조하는 것이 유리하나, 필터용 소재로 적용하기 위해서는 폐기공이나 비관통 기공보다는 관통기공의 역할이 중요하다. 관통기공의 비율이 증가하게 되면 통기도 특성이 향상되어 배압이 줄어들고, 동일한 기공율을 가지면서 기공의 크기가 작아지면 반응 면적이 증가하나 통기도 특성이 나빠

지고 배압이 증가하는 경향을 보이게 된다. 즉 기공율과 기공 크기가 필터용 소재의 통기도 및 배압 특성을 결정 짓는 중요한 변수인데, 특히 시편을 관통하는 관통기공의 크기가 매우 중요한 변수로 작용하게 된다[14]. 관통기공의 크기는 일반적으로 capillary flow porometer로 측정이 가능한데, 낮은 표면 장력을 갖는 액체에 다공체 시편을 담그어서 기공을 막은 다음에 시편의 한쪽에서 공기압을 서서히 올리면서 시편을 통과하는 공기의 양을 측정하여 기공의 크기를 평가할 수 있다. 식 (1)의 capillary flow porometer를 이용한 기공 크기 측정시 적용하는 식을 나타내었다[15].

$$D = \frac{4\gamma}{p} \quad (1)$$

여기서 D는 기공의 크기(pore diameter), p는 차압(differential pressure), γ 는 : 다공체 시편을 담그는 용액의 표면 장력(surface tension of the wetting fluid)이 된다. 본 연구에서 제조한 Fe₂₂Cr₆Al 합금 분말 다공체의 경우 소결 온도 및 유지 시간이 증가하면서 평균 기공 크기가 감소하는 경향을 나타내며, 소결 온도가 증가함에 따라서는 약 3.1~1.8 μm 의 평균 기공 크기를 가지고, 유지 시간의 증가에 따라서는 약 2.7~2.0 μm 의 평균 기공 크기를 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 멤브레인 필터는 기공 크기에 따라 0.1~10 μm 는 정밀여과(MF: microfiltration), 1~10 nm는 나노여과(NF: nanofiltration), 10~100 nm는 한외여과(UF: ultrafiltration), 1 nm이하는 역삼투(RO: reverse osmosis)로 분류된다. 본 연구에서 제조한 Fe-Cr-Al 다공성 금속의 평균 기공크기는 3.1~1.8 μm , 2.7~2.08 μm 로 정밀여과용 필터로 적합할 것으로 판단된다[16].

본 연구에서 Fe-Cr-Al계 합금 분말을 이용하여 소결 온도 및 시간을 변화시켜 금속 다공체를 제조한 결과 기공율 및 기공 크기를 제어할 수 있음을 확인하였으며, 향후에는 합금 분말 입도, 성형압, 기공형성제의 종류 및 함량 등을 제어하여 기공율을 증가시키면서도 기공 크기는 줄여서 통기도 특성이 우수한 금속 다공체를 제조할 계획이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe₂₂Cr₆Al 합금 분말을 사용하여 금속 다공체를 제조함에 있어, 소결 온도 및 유지 시간에 따른 미세구조 변화 및 기공 특성을 분석하였다. 소결 온도가 증가함에 따라서는 상대밀도가 73%에서 96.7%로 증가하였고 이에 따른 기공율은 27%에서 3.3%로 감소하였으며, 약 3.1~1.8 μm 의 평균 기공 크기를 가짐을 알 수 있었다.

소결 유지 시간이 증가함에 따라서는 상대 밀도가 76.5%에서 84.7%로 증가하였으며, 이에 따른 기공율은 23.5%에서 15.3%로 감소하였고, 약 2.7~2.08 μm 의 평균 기공 크기를 가짐을 알 수 있었다. 결론적으로 소결 온도와 소결 유지 시간을 제어함으로써 Fe₂₂Cr₆Al 금속 다공체의 기공율과 기공 크기를 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 향후에는 다공체의 중요한 인자인 비표면적에 대한 결과와 합금 분말의 입도, 성형 압력 제어, 기공형성제의 도입(종류 및 함량) 등을 통해 보다 높은 기공 율과 작은 기공 크기를 갖는 금속 다공체를 제조하고, 이에 따른 미세조직, 기공율, 기공크기 및 통기도 특성을 평가할 계획이다.

Acknowledgments

This study was supported financially 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.

References

- [1] 2010 Fuel cell technologies market report, Breakthrough technologies institute, Inc., Washington, DC., (2011) 4.
- [2] M. T. VERGIS: M. S. thesis, Univ. Florida, (2007) 11.
- [3] S. Angel, A. Akhras, D. Yankowski, E. Menezes and J. Sawyer: PRAXAIR, (2011) 9.
- [4] O. S. Joo: Korea. Chem., **49** (2011) 688 (Korean).
- [5] K. Wawrzinek and C. Keller: Linde, New Jersey, (2007) 7.
- [6] G. B. Hawkins: GBH enterprise. LTD. Chicago, (2013) 3.
- [7] J. Boudreau and A. Rocheleau: Degree of bachelor, Worcester Polytechnic Institute, (2010) 1.
- [8] G. B. Hawkins: GBH enterprise. LTD. Chicago, (2013) 33.
- [9] A. Anderson: PCI, (2013) 4.
- [10] W. A. Whittenberger: Stackable Structural Reactor (SSR) Technology, Catacel, (2010) 7.
- [11] J. H. Choi, S. S. Yang, Y. D. Kim and J. Y. Yoon: Powder Metall., **20** (2013) 439.
- [12] W. W. Yoon, J. W. Park, M. W. Han, J. H. Jeong, J. S. Park, H. Jung, H. T. Lee and C. S. Kim: HWAHAK KONGHAK, **41** (2003) 389 (Korean).
- [13] Frost & Sullivan: Technical Insight, (2010) 3.
- [14] K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nanko: Porous Materials, Kluwer Academic Publishers, Japan (1998) 3.
- [15] International Standard ISO 4022-1977 (E).
- [16] I. H. Song, J. H. Ha, B. S. Bae, Y. J. Park and J. W. Ko: Powder Metall., **21** (2014) 62.