



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

스크린프린팅 공정을 이용한 복합 기
공구조를 갖는 Ni계 분말 다공체 제
조 및 특성연구

Fabrication and Study on Properties
of Ni-based Powder Porous Material
with Multi-Pore Structure by Screen
Printing Process

울산대학교 대학원

첨단소재공학부

이 유 정

스크린프린팅 공정을 이용한 복합 기
공구조를 갖는 Ni계 분말 다공체 제
조 및 특성연구

지도교수 김 병 기

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019년 2월

울산대학교 대학원

첨단소재공학부

이유정

이유정의 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 김 지 순 (인)

심사위원 김 병 기 (인)

심사위원 윤 중 열 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2019년

국 문 요 약

새로운 에너지원에 대한 교체 수요는 저유가 상황에도 불구하고 신재생 에너지 산업의 성장 동인으로 작용하고 있다. [1] 그 중 수소에너지는 청결에너지로서 장기적으로 에너지문제를 해결하는 대체에너지원으로서 유망하다. 수소의 생산에 사용되는 천연가스의 가격이 하락하면서 수소 시장에 긍정적인 영향을 미치고 현재 진행 중인 오일샌드 정유, 가스액화연료, 석탄 가스화 프로젝트 등으로부터 대량의 수소를 필요로 하고 있다. 수소생산기술 중에서 천연가스를 사용하여 수소를 생산하는 기술이 가장 널리 사용된다. [2] 세계적으로는 48%의 수소 생산이 천연가스를 원료로 하고 있고, 30%가 오일, 18%가 석탄을 원료로 하며, 나머지 4%는 전기분해로 생산한다. [4] 천연가스로부터 수소를 생산하는 대부분의 공정에는 수증기 개질법, 부분산화법, 자열 개질법, 건 개질법 등이 사용되고 있는데 수증기 개질법이 가장 높은 수율을 보인다. [5] 천연가스를 이용하는 수증기 메탄 개질 공정(SMR, Steam Methane Reforming)은 메탄을 1400°C 이상의 고온에서 수증기 또는 CO₂와 반응시켜 수소를 생산하는 방법이다. 수소 제조 공정에 사용되는 다공성 소재는 SMR 반응기의 운전 온도 및 혹한 환경에서 견디는 재료가 요구되고 있으며[5], 현재 Ni 계 합금소재 연구가 활발히 진행되고 있다. Ni 계 금속소재는 촉매, 촉매 지지체로서 우수한 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 Ni계합금소재를 이용하여 복합 기공 구조를 제조하고자 하였다. 실험에 사용된 소재는 40Ni-60Cr 합금 분말과 NiO (Nickel oxide) 분말 및 1 μ m이하의 미세입도 Ni 분말이며, 이중기공구조의 형성을 위해 Ni-Cr분말을 스크린 프린팅하여 적층하였고, 삼중 및 사중 기공구조의 형성을 위해 NiO분말과 1 μ m이하의 미세입도 Ni 분말을 이용하여 각각 슬러리로 제조하여 스크린 프린팅으로 적층하였다. 이중기공구조는 1200°C의 고진공 분위기에서 2시간 유지하여 압력을 가하는 가압소결을 진행해주었고, 삼중 및 사중기공구조는 슬러리의 형태로 스크린 프린팅해 주었으므로 유기용매의 탈지를 위해 550°C의 Ar분위기에서 1시간 유지하여 탈지 처리를 거친 뒤, 1200°C의 수소 환원 분위기에서 2시간 유지하여 소결해주었다.

각각의 형성된 기공구조들의 미세조직과 기공특성을 분석한 결과, 이중기공구조의 경우 압력에 따른 특성을 분석하고자 세 가지 종류의 기판을 이용하여 제조하였다. 그 중 한가지인 지르코니

아 기관으로 가압하여 형성한 이중기공구조체의 경우 시편의 손상이 심해 추가적인 실험이 불가능하였고, 알루미나 기관으로 가압소결한 시편의 기공율은 84.8%였으며 몰리브덴 기관으로 가압소결한 시편의 기공율은 86.2%정도로 측정되었다. 또한 각각의 기공크기는 Porometer장비로 분석한 결과 $7.03\mu\text{m}$, $6.25\mu\text{m}$ 정도로 측정되었다.

삼중 기공구조를 제조하기 위해 앞서 제작한 이중기공구조체 위에 NiO를 함유한 슬러리를 스크린프린팅하였고, 소결과정 중 NiO의 환원반응이 동시에 진행되므로 소결온도 1100°C , 1200°C , 1300°C 에서 각각의 시편으로 진행해 주었다. 그 결과 소결온도가 증가할수록 형성된 삼중기공구조의 기공율은 각각 80.9%에서 80.2%, 76.5%로 측정되었고 감소하는 경향을 보였으며, 기공크기 역시 $4.35\mu\text{m}$ 에서 $3.16\mu\text{m}$, $2.01\mu\text{m}$ 로 측정되어 감소하는 경향을 보였다. 통기도 역시 높은 온도에서 소결할수록 위 결과에 상응하게 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다.

사중 기공구조는 형성된 이중 기공구조 위에 NiO슬러리를 스크린 프린팅으로 적층한 다음 그 위에 $1\mu\text{m}$ 이하 Ni슬러리를 동일한 방식으로 적층하여 열처리를 거쳐 제조해 주었다. 미세한 입도의 분말을 이용하기 때문에 형성될 구조층의 두께에 따른 기공 특성의 변화를 분석하고자 스크린 프린팅 횟수를 1회, 3회, 5회로 각각 진행해주었다. 그 결과 프린팅 횟수가 증가할수록 기공율은 83.3%에서 82.6%, 82.1%로 감소하였고, 평균 기공크기 역시 $0.55\mu\text{m}$ 에서 $0.47\mu\text{m}$, $0.30\mu\text{m}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이에 따라 사중 기공구조의 형성으로 기공율80%이상과 $0.3\mu\text{m}$ 이하의 기공크기를 갖는 복합기공구조의 제조가 가능함을 확인하였다.

목 차

1. 서론.....	1
1-1. 연구배경	1
1-2. 연구이론	2
1-3. 연구목적	3
2. 이론적 배경.....	5
2-1. 다공성 금속소재	5
2-1-1. 다공성 금속소재의 제조방법.....	6
2-1-2. 분말 공정을 이용한 다공성 금속소재 제조.....	13
2-2. 촉매 지지체 및 Ni 계 소재의 특성	23
2-2-1. 촉매 및 촉매 지지체.....	23
2-2-2. Ni 계 합금 및 화합물의 특성	24
2-2-3. Ni 폼을 이용한 적층식 복합기공구조	27
2-3. 금속 슬러리의 제조와 적용	28
2-3-1. 슬러리 제조 및 특성.....	28
2-3-2. 금속 슬러리 적용 공정.....	28
2-3-2-1. 함침 코팅 (Dipping coating)	28
2-3-2-2. 스크린 프린팅 (Screen printing)	29
2-3-2-3. 테이프 캐스팅 (Tape casting)	30
3. 실험 방법.....	32
3-1. 합금 분말을 이용한 슬러리 제조	32
3-2. Ni 계 슬러리를 이용한 스크린 프린팅 공정방법	32
3-3. 실험 공정 변수	35
3-3-1. 이중기공구조 제조 방식의 영향.....	35
3-3-2. 지지 기관 무게의 영향.....	35
3-3-3. NiO의 환원과 치밀화에 대한 소결온도의 영향	36
3-3-4. 스크린 프린팅 횟수에 따른 사중층의 기공특성 영향.....	36
3-4. 특성평가	37
3-4-1. 조직 및 상 분석.....	37
3-4-2. 기공 특성 분석.....	37
4. 결과 및 고찰.....	39

4-1. 원료 소재 분석	39
4-2. 스크린 프린팅 공정으로 제조된 복합기공구조	41
4-2-1. 제조 방식에 따른 이중기공구조의 결과분석	41
4-2-2. 기관 무게에 의한 이중기공구조의 결과분석	42
4-2-3. 소결 온도에 의한 삼중기공구조의 결과분석	47
4-2-4. 스크린 프린팅 횟수에 따른 사중기공구조 결과분석	51
5. 결론	56
6. 참고문헌	58
7. Abstract	62

그림 목차

- Fig.1. Schematic diagram of hydrogen-decomposition reaction of SMR process
- Fig.2. Overview of the various “families” of production methods for cellular metallic materials
- Fig.3. Pore structure of a “gasar”. Surface normal to direction of pores is shown [21]
- Fig.4. Production of cellular metals by investment casting
- Fig.5. Nickel foam prepared by electro-deposition. Inset: micrograph of the edges of some of the hollow struts (source: Fraunhofer)
- Fig.6.”Incofoam” sample made via nickel carbonyl process (20ppi)
- Fig.7. Porous sintered bronze made from particles with about 100 mm diameter [31]
- Fig.8. Gas entrapment technique
- Fig.9. TiAl6V4 sandwich structure with a porous core made by the gas entrapment technique
- Fig.10. Space holder technique for making porous metallic structures from metal powders
- Fig.11. Cellular titanium made by powder metallurgy using polymer or magnesium granules as space holder
- Fig.12. Styrofoam coating process for making hollow sphere structures
- Fig.13. Open hollow sphere structure made from stainless steel spheres by sintering: after and before axial deformation (Diameter of parts about 20mm)
- Fig.14. Process for making cellular metals with oriented porosity from metal powders
- Fig.15. schematic diagram of multi- pore structure to be manufactured
- Fig.16. Schematic of Dipping coating process
- Fig.17. Schematic of Screen printing process
- Fig.18. Schematic of typical Tape-caster
- Fig.19. Schematic of doctor blade
- Fig.20. Schematic diagram of Screen printing progress
- Fig.21. Flow chart of fabrication process for Ni alloy porous metal having multi-pore structures. (a) double-pore structure (left: by powder, right: by slurry), (b) Triple-pore structure and (c) Quadruple-pore structure
- Fig.22. Diagram of screen printing and sintering process for using Ni-Cr powder
- Fig.23. Properties of Ni-Cr powder (a)Morphology, (b) distribution of particle size, (c) composition
- Fig.24. Properties of NiO powder (a)Morphology, (b) distribution of particle size, (c) composition

Fig.25. Properties of fine Ni powder (a)Morphology, (b) distribution of particle size, (c) composition

Fig.26. Image of Ni-foam (a) screen printed and (b) sintered by NiCr slurry

Fig.27. Image of manufactured double-pore structure using a pressing plate of (a) Alumina(Al_2O_3), (b) Molybdenum(Mo), (c) Zirconia(ZrO_2)

Fig.28. SEM images for double-pore structure of NiCr powder on Ni base foam (a),(c) by Al_2O_3 plate and (b),(d) Mo plate.((a),(b) : cross section, (c),(d): surface)

Fig.29. XRD data for double-pore structure of NiCr by Al_2O_3 plate and Mo plate

Fig.30. Porosity for double-pore structure of NiCr by Al_2O_3 plate and Mo plate

Fig.31. Permeability for double-pore structure of NiCr by Al_2O_3 plate and Mo plate

Fig.32. SEM images of cross section for triple-pore structure of NiO

Fig.33. SEM images of surface on triple-pore structure for NiO depending on sintering temperature (a)1100°C, (b)1200°C and (c)1300°C

Fig.34. XRD data for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature 1100°C, 1200°C and 1300°C

Fig.35. Porosity for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature 1100°C, 1200°C and 1300°C

Fig.36. Mean pore size for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature 1100°C, 1200°C and 1300

Fig.37. Permeability for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature 1100°C, 1200°C and 1300°C

Fig.38. SEM images for multi-pore structure of $1\mu\text{m}$ Ni by screen printing count (a),(d)1 time, (b),(e)3 times, (c),(f)5 times ((a),(b),(c): cross section, (e),(f),(g): surface)

Fig.39. Porosity and relative density for multi-pore structure of $1\mu\text{m}$ Ni by screen printing count 1 time, 3 times, 5 times

Fig.40. Mean pore size for multi-pore structure of $1\mu\text{m}$ Ni by screen printing count 1 time, 3 times, 5 times

Fig.41. Permeability for multi-pore structure of $1\mu\text{m}$ Ni by screen printing count 1 time, 3 times, 5 times

표 목 차

Table.1. Types and properties of Ni-based alloys [51]

Table.2. Mean pore size for double-pore structure of NiCr by Al₂O₃ plate and Mo plate

1. 서론

1-1. 연구 배경

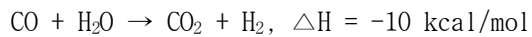
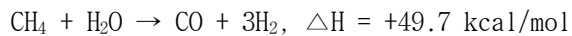
제한적인 화석연료와 석유에너지로 인해 태양열, 풍력, 수력, 수소 등 신재생 에너지가 새로운 에너지 대체자원으로 부상하고 있다. 세계 신재생 에너지 시장은 파리기후협약 타결 이후, 선진국에 국한되어 있던 수요가 개도국으로 확산되는 계기가 될 것으로 보여 세계 신재생 에너지 시장의 성장세가 상당 기간 지속될 전망으로 여겨진다. 또한, 새로운 에너지원에 대한 교체 수요는 저유가 상황에도 불구하고 신재생 에너지 산업의 성장 동인으로 작용하고 있다. [1] 그 중 수소에너지는 청결에너지로서 장기적으로 에너지문제를 해결하는 대체에너지원으로서 유망하다. 화석연료의 고갈에 따른 대체에너지로 중요하며 지구온난화 방지를 위한 환경 친화적 에너지로서 적합하다. 높은 효율성과 청정성을 모두 갖춘 수소에너지를 개발하여 이용함으로써 21세기에 예상되는 에너지자원 고갈과 환경문제를 동시에 해결할 수 있으며, 지구에서 가장 많은 에너지원으로 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. [2] 수소의 생산에 사용되는 천연가스의 가격이 하락하면서 수소 시장에 긍정적인 영향을 미치고 현재 진행 중인 오일샌드 정유, 가스액화연료, 석탄가스화 프로젝트 등으로부터 대량의 수소를 필요로 하고 있다. [1, 2]

한편, 수소에너지 수요는 현재의 발전용 수요 중심에서 가정용 및 상업용, 수송용 등 다양한 분야로 확대될 것으로 전망되고 있다. 수소에너지를 사용하는 세계 연료전지 시장은 발전용 및 가정용 연료전지의 상용화를 시작으로 수송용 등의 분야로 확대되고 있는 추세이며, 발전용 및 가정용 등의 고정형 연료전지가 시장성장을 주도해 왔으나, 최근 수송용 연료전지가 차지하는 비율이 급격히 확대되고 있다. 수소에너지에 대한 수요량은 꾸준히 증가할 것이며, 이러한 시점에서 수소에너지 제조기술의 개발은 매우 중요하다. [3]

1-2. 연구 이론

수소생산기술 중에서 천연가스를 사용하여 수소를 생산하는 기술이 가장 널리 사용된다. [2] 세계적으로는 48%의 수소 생산이 천연가스를 원료로 하고 있고, 30%가 오일, 18%가 석탄을 원료로 하며, 나머지 4%는 전기분해로 생산한다. [4] 천연가스로부터 수소를 생산하는 대부분의 공정에는 수증기 개질법, 부분산화법, 자열 개질법, 건 개질법 등이 사용되고 있는데 수증기 개질법이 가장 높은 수율을 보인다. [5] 천연가스를 이용하는 수증기 메탄 개질 공정(SMR, Steam Methane Reforming)은 메탄을 850℃ 이상의 고온에서 수증기 또는 CO₂와 반응시켜 수소를 생산하는 방법이다.

수증기 메탄 개질법의 전체적인 화학식은 일반적으로 다음과 같다.



상기와 같이, 개질 반응은 강한 흡열반응이며 고온 및 저압조건에 의하여 정반응의 진행이 유리하다. 반면 수성가스 전이반응은 온화한 발열반응으로 저온이 유리하며, 압력은 거의 영향을 미치지 않는다. 일반적인 수증기 개질 반응에 있어서 NiO/Al₂O₃, NiO/Al₂O₃/CaO, NiO/MgAl₂O₄ 등의 촉매가 사용되는 반응조건은 반응온도가 700 ~ 850℃, 압력은 상압 혹은 40기압, 그리고 공간속도 3,000 ~ 6,000 hr⁻¹ 정도이다. [6]

1-3. 연구 목적

메탄 수증기 개질 (SMR)공정 의 대부분은 촉매가 코팅된 다공성 소재가 사용되고 있다. SMR공정의 촉매소재로써, 기존의 세라믹 소재는 열에 강하고 구조적인 안정성이 우수하며, 수명이 길고 고압에서도 사용할 수가 있다는 장점이 있으나, 세라믹 재료가 갖는 취성으로 인하여 가공의 한계가 있고 기하학적 표면적이 $500\text{m}^2/\text{m}^3$ 정도로 반응면적이 작으며, 금속 소재에 비해 내열충격성 및 열전달 특성이 현저히 낮다는 단점을 갖고 있다. 이러한 세라믹 소재의 단점을 보완하고자, 금속의 다공성 소재를 개발하여 사용할 경우, 우수한 내열충격성 및 열전달 특성과 비교적 높은 기하학적 표면적으로 인해 운전온도 및 압력의 강하가 가능하여 운전 효율이 향상될 것으로 보인다. 또한 다공성 금속 지지체에 $0.3\ \mu\text{m}$ 급 극미세 기공 금속 소재를 접합한 복합 기공 구조 금속 소재를 개발하여 개질기에 적용할 경우, 높은 통기도 및 내구성으로 극미세 기공 분리막의 적용 효과가 극대화되어 수소 제조 효율이 증대되고, 내구성의 향상 및 조업 온도의 저하에 따른 설비 수명의 증가와 공정비용의 감소가 예상된다.

한편, 수소 제조 공정에 사용되는 다공성 소재는 SMR 반응기의 운전 온도 및 혹한 환경에서 견디는 재료가 요구되고 있으며[5], 현재 Ni 계 합금소재 연구가 활발히 진행되고 있다. Ni 계 금속 소재는 촉매 지지체로서 우수한 장점을 갖고 있다.[7]

따라서, 본 연구에서는 Ni계합금소재를 이용하여 복합 기공 구조를 제조하고자 하였고, 실험에 사용된 소재는 40Ni-60Cr 합금 분말과 NiO (Nickel oxide) 분말 및 미세입도의 Ni 분말이며, 기공구조를 형성할 각각의 소재와 제조 방법 및 공정 변수의 변화에 따른 복합 기공 구조체의 특성을 분석하여 촉매 소재로의 적용 가능성을 알아보기 위한 연구를 진행하였다.

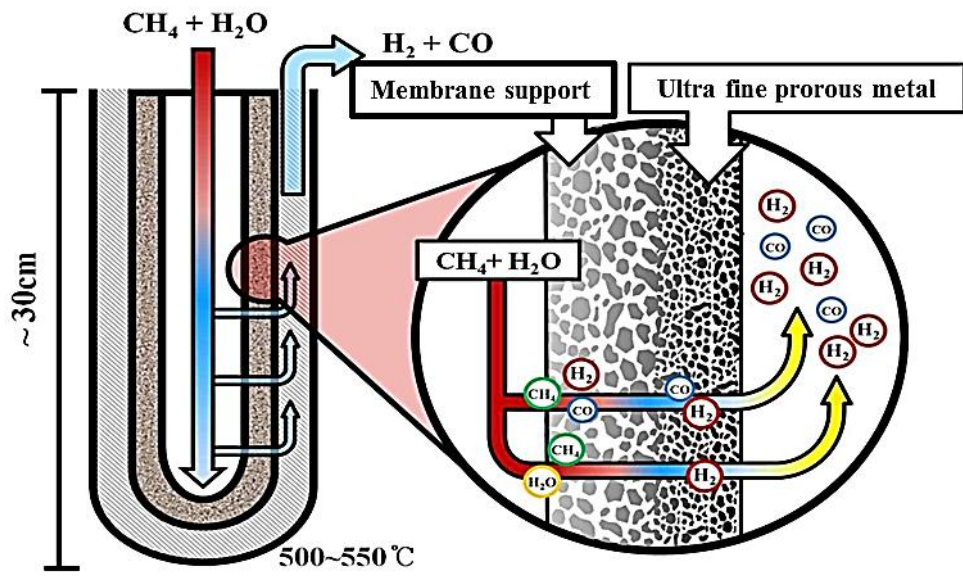


Fig.1. Schematic diagram of hydrogen-decomposition reaction of SMR process

2. 이론적 배경

2-1. 다공성 금속 소재

다공질 금속이란 내부에 많은 기공(pore)을 갖는 금속을 말하며 기공농도를 표시하는 데에는 기공의 체적 비율을 나타내는 기공률 또는 기공이 많은 재료의 밀도를 기공이 없는 치밀한 재료의 밀도로 나눈 상대밀도가 이용된다. 쿠션, 포장재, 단열재 등으로 이용되는 고분자 재료의 상대밀도는 보통 0.05~0.2정도이다. 금속의 경우 상대밀도가 약 0.3이하이면 기공이 세포형 구조(cellular structure)를 가지므로 메탈폼(metal foam)이라 부르기도 한다. 상대밀도가 0.3이상이면 다공성 구조(porous structure)로 이행하므로 엄밀히 말하면 기공률이 70%이하인 금속을 다공질 금속으로 정의할 수 있으나 기공률이 높은 세포형 구조의 금속을 포함하여 다공질 금속으로 지칭하는 것이 일반적이다.[8] 다공질 금속의 대표적인 제조법으로는 용탕 가스주입법(Melt gas injection), 용탕발포법(Melt foaming), 반응고금속 발포법(Semi-solid foaming), 소실주형법(Investment casting), 금속증착법(metal deposition), 일방향 응고법, 중공금속구 소결법, 연소 합성법 등 여러 가지 방법이 보고되고 있다. 다공질 금속의 기공의 형태에는 기공이 서로 연결된 개방형 기공(open pore), 각각의 기공이 격리된 폐쇄형 기공(closed pore), 기공이 한 방향으로 연신된 로터스형 기공(lotus-type pore)이 있다. 다공질 금속의 특성요인이 되는 기공의 형태, 기공크기, 상대밀도는 제조법에 따라 범위를 가지므로 목적하는 용도에 대응하여 제조방법이 선택된다.[9]

2-1-1. 다공성 금속 소재의 제조방법

다공성 금속소재를 제조하는 방법으로는 여러 가지가 있는데, 수성 또는 고분자 소재에 적용되는 기술과 유사한 방법들이 많다. 그 외에는 금속의 전기적 성질 및 소결의 활성화도 등의 특성을 이용하여 고안된 방법들이다. 다음 그림과 같이 다공성 금속 소재의 제조방법은 가공되는 금속의 물리적 상태의 4가지에 따라 분류될 수 있다.

- (1) 금속 액상
- (2) 금속 증기 및 기체 금속 화합물
- (3) 이온화 금속 용액
- (4) 고상의 금속 분말

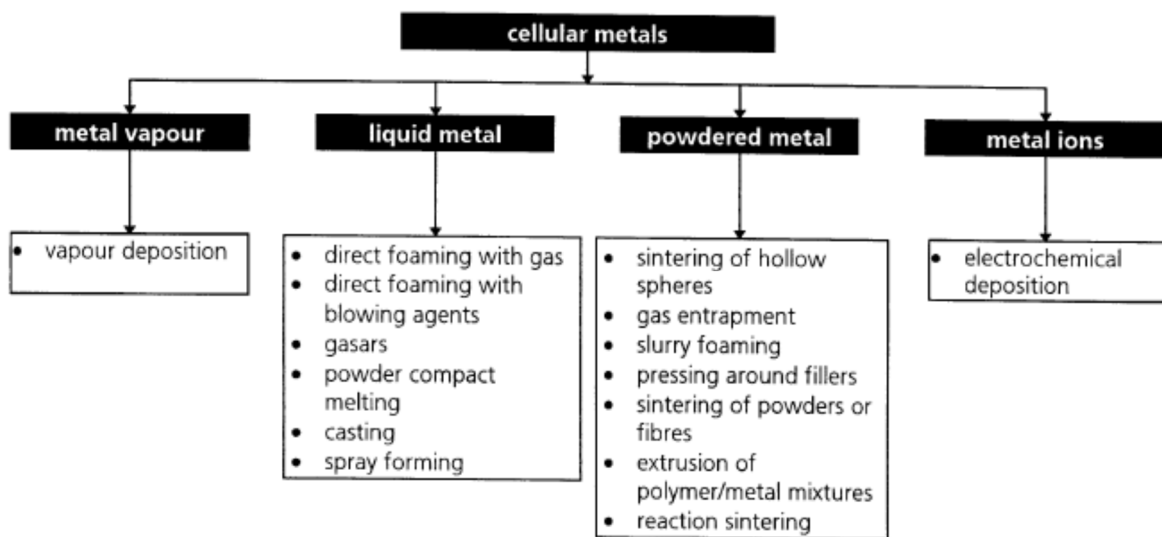


Fig.2. Overview of the various “families” of production methods for cellular metallic materials

2-1-1-1. 액상 금속을 이용한 다공성 소재 제조

첫 번째 유형은 액상 금속으로부터 다공성 소재의 세포 구조를 생성한다. 용융된 금속을 이용하여 다공성 소재를 제조하는 방법에는 직접적으로 기공을 형성시키는 방식과 공용 응고 체계를 이용한 방식, 가스 발포제를 포함한 금속 분말 성형체를 용융시키는 방식, 기공의 공간을 확보한 뒤 그 외의 공간을 용융 금속으로 캐스팅하여 제조하는 방식 등이 있다. [10,11]

직접적인 방식으로는 특수한 분위기에서 용융금속 내부에 기포를 생성시키는 방법이 있는데, 일반적으로 용융금속 내부에서 발생하는 기포는 고밀도의 액상에 대한 큰 부력으로 인해 표면으로 빠르게 빠져 나오기 쉬우나, 용융금속의 증가하는 점성이 이러한 기포방출을 방해할 수 있다. 이 방법은 용융금속 내 입자 안정화를 촉진시키는 합금원소 및 미세 세라믹 분말을 첨가함으로써 행해질 수 있다. 현재 금속 용융물을 이용하는 직접적인 다공질 제조 방식으로는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 외부로부터 가스를 주입하는 방법(Gas-injection)과 기체 발포제를 혼합하여 내부로부터 직접 가스를 방출하여 기공 형성을 유발하는 방법이 있다.[12-15]

“Gasars” 라고 하는 공정 반응을 이용하여 제조하는 방법(Solid-gas eutectic solidification)은 수소와 공정계의 형성이 가능한 액상금속을 이용하는 것으로 약 10년전에 개발된 방법이다.[16,17] 이에 해당하는 금속들 중 한 종류의 금속을 고압(최대 50 atm)의 수소 분위기에서 용융시킴으로써 수소로 충전된 균일한 용융물을 얻게 되는데, 이 때 온도를 낮추면 공정 변태가 일어나 고상과 기상이 혼재된 2상의 불균일 혼합물을 형성하게 된다. 공정계 조성이 공정점의 농도에 충분히 가까울 경우 해당 온도에서 석출반응이 일어나게 된다. 공정계 조성은 압력에 의존하기 때문에 외부압력과 수소 함량의 조정이 필요하다. 용융금속의 열이 제거되는 과정은 방향성 응고를 일으키며, 0.05 ~ 5 mm/s 범위의 응고속도로 액상을 거쳐 응고가 진행됨에 따라 응고면 부근에서 수소함량이 증가하게 되고, 기포가 형성된다. 이 기포들은 용융금속 밖으로 부유되거나 사라지지 않고, 내부 응고 영역 근처에 포집되어 존재할 수 있도록 공정변수를 설정해야 한다.[18] 생성된 기공의 형태는 주로 수소함량, 용융물의 압력, 열 제거방향 및 속도, 용융물의 화학적 조성에 의해 결정된다. 일반적으로, 응고 방향으로 연신된 기공들이 형성되며, 그림 에서

볼 수 있듯이 구형의 형상을 보인다. 기공의 크기는 $10\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 정도이며, 연신된 길이는 $100\mu\text{m} \sim 300\text{mm}$, 1 ~ 300 의 종횡비 및 5 ~ 75 %의 통기도를 갖는다. 기공크기의 분포는 균일하지 않은 것으로 보이는데, 이는 작은 기공과 큰 기공의 성장이 동시에 일어나 융합되기 때문이다.[17]

다음으로는, 용융금속의 인베스트먼트 캐스팅(Investment casting) 방식이 있는데, 폴리머 소재를 이용하는 방식과 격자형 블록 소재를 이용하는 방식 및 스페이스 홀더를 이용한 캐스팅 방식 등이 있다. 폴리머 소재를 이용한 방법은 용융금속을 바로 폼으로 만들지 않고 제조하는 것이다. 이 방법은 폴리우레탄 (Poly Urethane foam)과 같은 폴리머 폼이 개시점으로 사용된다. 폴리머 폼이 폐기공을 갖는 경우, 망상 처리에 의해 개기공으로 변형시켜야 한다. 이렇게 개방된 셀을 갖는 폴리머 폼은 내열성 재료의 슬러리로 채워지는데, 예를 들면 물라이트(mullite), 페놀수지 (phenolic resin), 탄산 칼슘(calcium carbonate) 혼합물 또는 석고 등이 있다. 혼합물 슬러리가 경화된 다음, 폴리머 폼은 열처리에 의해 제거되고 복제된 폴리머 폼 구조의 빈 공간을 용융금속으로 캐스팅한다. 이 때, 좁은 공간까지 중력만으로 완전한 캐스팅이 이루어지기 어려울 경우, 열과 압력을 가하는 것이 필요하다. 마지막으로 몰드를 형성하고 있는 재료를 제거하면 기존의 폴리머 폼 구조를 정확하게 복제한 금속 구조체가 형성된다. 이 공정의 단점은 용융금속을 좁고 가는 영역까지 완전히 충전시키기 어렵다는 것과 방향성 응고의 제어와 미세 결함이 없이 몰드 재료를 제거하기가 까다롭다는 것이다.[19,20]

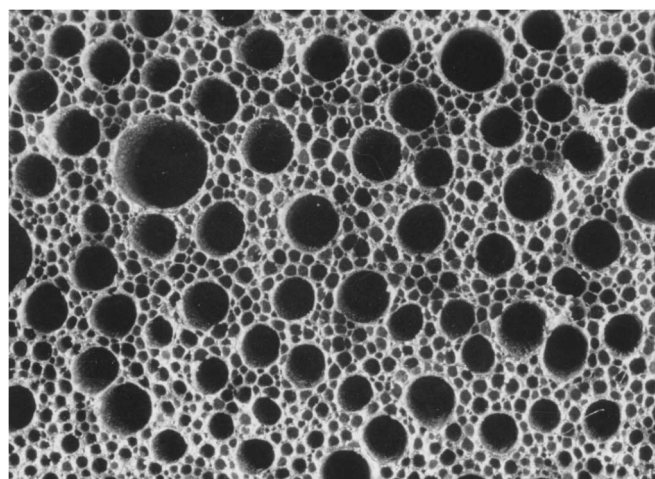


Fig.3. Pore structure of a “gasar” . Surface normal to direction of pores is shown [21]

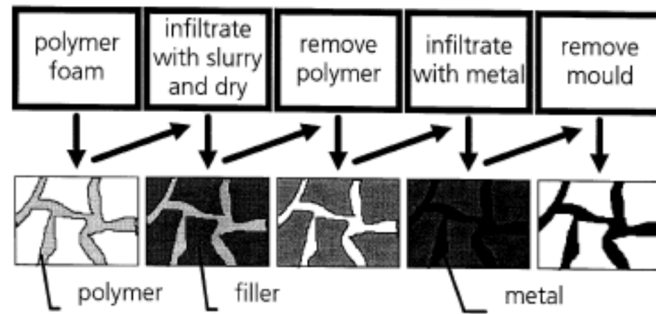


Fig.4. Production of cellular metals by investment casting

2-1-1-2. 전해도금을 이용한 다공성 소재 제조

증착 기술은 금속의 이온상태, 즉 전해질의 수용액으로부터 시작하는 기술이다. 금속은 추후 제거될 개방된 셀의 폴리머 폼 위에 전기적으로 증착된다. 이 공정은 앞서 설명한 인베스트먼트 캐스팅의 과정과 유사하게 금속 상태에서 발포시키지 않고, 금속으로 대체될 폴리머 폼을 사용한다. 폴리머 폼 위의 전해도금을 위해서는 시작 단계에 사용되는 폴리머 폼의 전기 전도성을 필요로 한다. 이것은 폴리머 폼을 흑연(graphite), 카본블랙(carbon black)과 같은 전도성을 띄는 슬러리 혹은 무전해 도금 용액에 함침하거나 폴리머 폼 위에 음극 스퍼터링을 이용하여 얇은 전도성 막을 코팅하여 달성할 수 있다. 금속으로 전해도금 된 폴리머는 열처리에 의해 제거될 수 있다. 그림은 전해도금법에 의해 얻어진 금속 스트럿(metallic struts)의 내부가 비어 있는 것을 보여주는 3차원 형상의 배열을 나타낸 것이다. 이 공정을 통한 금속 폼은 2.5 ~30 cells/cm (약 6-70 ppi)의 다양한 형상으로 제조될 수 있다. 그에 상응하는 셀 크기는 3.2 ~ 0.5 μ m 정도이며, 표면적 범위는 500 ~ 7500 m²/m³이다. 이 공정에 선호되는 금속은 니켈(Nickel)과 크롬(Chromium) 및 니켈-크롬 합금이다. 니켈-크롬 합금의 경우 니켈과 크롬을 교대 코팅한 후, 열처리를 통하여 두 금속의 상호확산을 유도함으로써 제조할 수 있다.[21-25]

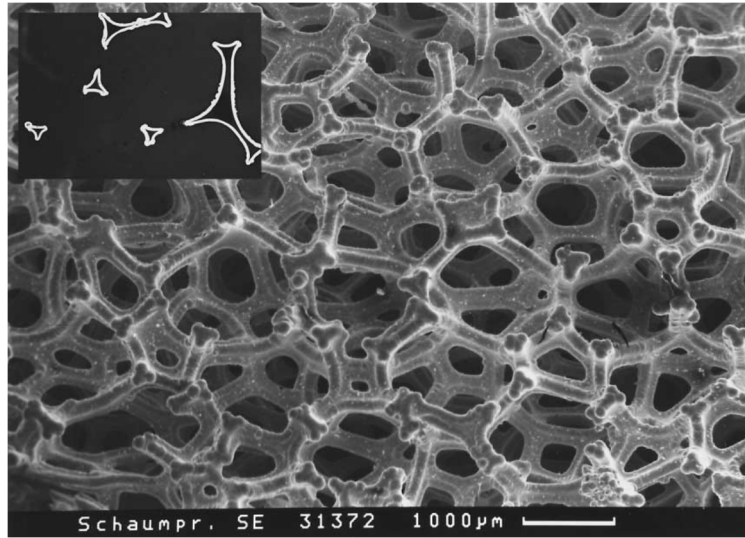


Fig.5. Nickel foam prepared by electro-deposition. Inset: micrograph of the edges of some of the hollow struts (source: Fraunhofer)

2-1-1-3. 증착법을 이용한 다공성 소재 제조

메탈 폼은 기상 금속 및 기상 금속 화합물로도 생성될 수 있다. 이 공정에서 역시 앞 절에서 언급한 망상 구조의 폴리우레탄 폼이나 격자 블록 폴리머 소재와 같은 폼 또는 세포질의 고체 전구체가 필요하다. 증기금속은 진공 챔버 내에서 생성되고 이 증기금속은 차가워진 폴리머 전구체 위에 응축하게 된다. 응축된 금속은 폴리머 표면을 코팅하게 되면서 증기금속의 농도와 이에 노출된 시간에 의해 특정 두께의 막을 형성하게 된다. 이 공정을 이용하는 제조방법 중 하나인 아크 증착법이 있다. 이 방법은 니켈 소재의 금속 폼을 형성하기 위해, 저온에서 니켈 카보닐($\text{Ni}(\text{CO})_4$)을 이용하여 전구체를 니켈로 코팅되게 하는 것이다. 니켈 카보닐은 $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ 의 화학 반응에 의해 생성될 수 있으며, 120°C 이상의 온도에서 Ni 과 CO로 분해되는 기체이다. 이를 이용하여 해당온도의 분위기에서 폴리머 전구체에 니켈 카보닐 가스를 흐르게 한다. 분해 반응이 일어나는 동안 형성된 니켈은 폴리머 전구체 위에 축적되어 금속 코팅막을 이루게 된다. 이 때 분해반응을 일으키는 반응온도는 적외선 열을 이용하며, 폴리머 전구체는 형태를 유지할 수 있어야 한다. 냉각 후, 폴리머는 열처리 및 화학적 처리에 의해 제거되어야 하며, 2-1-1-2의 전기화학적 방법으로 얻은 구조체와 동일한 속이 빈 구조체(struts)를 얻게 된다.[26-28]

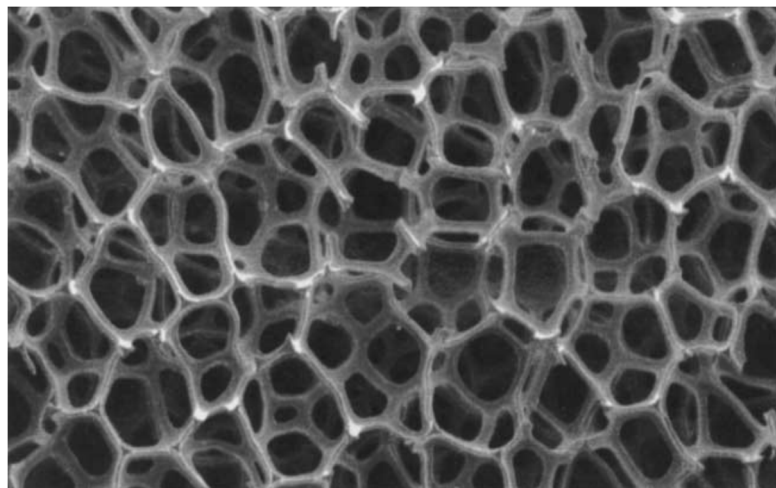


Fig.6. "Incofoam" sample made via nickel carbonyl process (20ppi)

2-1-1-4. 고상의 금속분말을 이용한 다공성 소재 제조

용융 금속 대신 분말 형태의 고체 금속을 사용하여 세포형 다공성 소재를 제조할 수 있다. 분말은 전체 공정 동안 고체로 남아 있고, 소결 처리가 이루어지거나 다른 고상 조직으로 변하게 된다. 액상에서는 오직 표면장력에 의해 폐기공을 형성하는 경향을 보이는 것에 반해, 소결된 다공성 소재는 전형적인 개기공을 보여주는데 이는 많거나 적은 구형의 고립된 입자들이 서로 소결목에 의해 연결되면서 발생하게 된다. 오늘날, P/M(Powder Metallurgy) 산업에서 다공성 금속을 제조하는 가장 쉬운 방법은 분말 또는 섬유소재의 느슨한 덩어리를 단순 공정으로 소결하는 것이다. 자세한 제조 방법은 다음 절에서 다룰 예정이다.

2-1-2. 분말 공정을 이용한 멤브레인 제조방법

2-1-2-1. 금속분말과 섬유소재의 소결

오늘날의 다공성 금속 제품은 수많은 용도로 대량 생산되고 있고, 청동 및 스테인리스 강이 대부분의 시장 응용 분야를 차지하지만 타이타늄 또는 초합금을 포함하여 다양한 종류의 금속이 사용된다. 일반적으로 분말을 이용한 다공성 소재의 생산은 분말의 분급 및 준비, 압축 또는 성형, 소결 등 다양한 단계로 이루어져있다. 저압 및 무가압소결은 주로 청동(Cu89-Sn11)에 사용되며 소결 온도는 약 820℃이고, 소결체의 기공율은 20 ~ 50 % 정도로 비교적 낮은 기공도에 속한다. 이러한 무가압소결로 제조된 청동의 미세조직은 Fig.7 과 같다. 소결 전 분말의 한 방향이 금형 압축, 등방향 압축 또는 롤 압축은 성형체의 강도를 증가시킨다. 이후 소결과정은 밀도와 강도를 더욱 증가시키며, 매우 미세한 다공성을 특징으로하는 부품을 제조할 수 있다.

또한, 분말과 용매제 역할의 바인더를 혼합하여 습식 형태의 슬러리로 만들어 지지체에 분무(spraying) 코팅함으로써 다공성 소재를 제조할 수 있다. 지지체의 표면을 슬러리 분무로 코팅한 다음 건조시켜 진공 또는 수소분위기에서 열처리를 진행해주어 확산 결합시키면 1mm이하의 작은 기공을 갖는 다공성 소재를 제조할 수 있다. [29]

알루미늄 합금 분말 또는 과립으로부터 다공성 금속을 만드는 것은 이미 언급 된 금속을 사용하는 것보다 더 어렵다. 알루미늄은 일반적으로 입자 간 소결을 방해하는 고밀도의 산화물 층으로 덮혀 있기 때문이다. 이 문제를 피하기 위해서는 프레스 중 분말 혼합물을 변형시켜 산화막을 파괴하여 입자 간 금속 결합을 가능하게 해주어야 한다. 대체적 방법으로는, 595-625℃에서 소결하는 동안 저 융점 공융 합금을 형성하는 구리, 실리콘 또는 마그네슘 분말과 같은 소결 조제(sintering aid)가 사용될 수있다. 무가압 소결을 위해, 알루미늄 분말과 소결 조제는 소결 전에 기계적으로 유도된 합금 공정을 위해 밀링과정을 거칠 수 있다.

금속 섬유로 분말을 대체하여 다공성 금속 구조를 제조 할 수도 있다. 다양한 종류의 금속을 섬유조직으로 제조하여 소결을 거치면 상용적인 제품으로 가공 할 수 있다. [30]

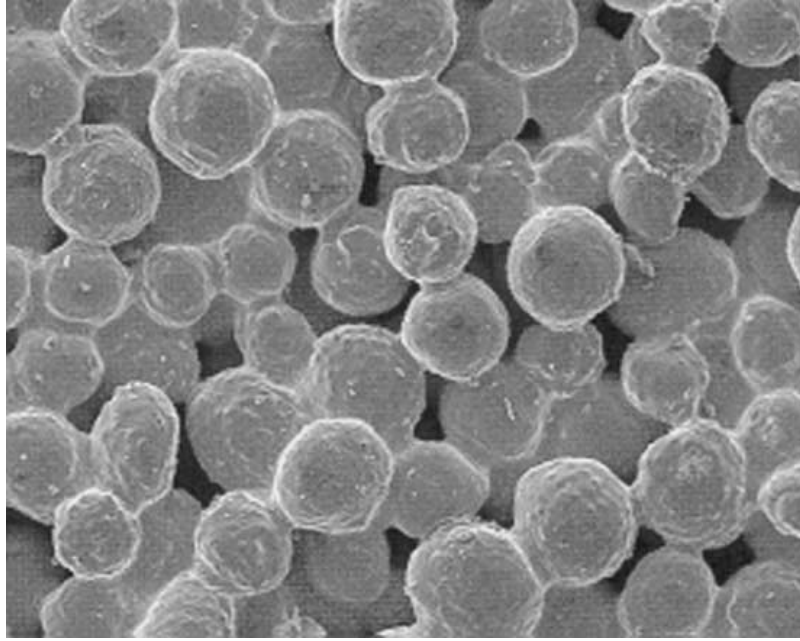


Fig.7. Porous sintered bronze made from particles with about 100 μ m diameter [31]

2-1-2-2. 가스 포집기술

세포형 금속은 금속을 녹이거나 발포제를 사용하지 않고 제조할 수 있다. 이를 위해, 먼저 분말은 고밀도 전구 물질로 압축된다. 압축 과정에서 기체는 물질에 포획 될 수있다. 두번째 단계에서 전구체 물질을 가열하면 포획된 기체에 의해 생성된 내부 압력에 기인한 금속 팽창이 일어난다. 팽창은 고체 상태에서 일어나므로 실제 거품식의 폼이 아니라 고체 상태 크리프 과정이다.

이 방법은 제조업체 Boeing(미국)사의 항공기에 의해 다공성 타이타늄 구조물을 제조하는 데 적용된다. Fig.8 은 시행가능한 이 제조방법을 구현하였다. 타이타늄 분말은 우선 진공으로 비워진 후, 3 ~ 5 atm 압력의 아르곤 가스로 분위기를 형성한 캔에 채워진다. 그런 다음, 캔을 밀폐시키고 등온적으로 열프레스하여 치밀한 구조를 형성시킨다. 아르곤 가스는 이에 따라 압축되고 높은 내부 압력에 의해 균일하게 분산된 기공을 형성하며, 전체 체적의 2% 이하를 차지한다. 치밀화된 재료는 최종적으로 그물 모양에 가까운 형태로 가공될 수 있고, 적절한 어닐링 처리를 통해 세포질 재료로 전환될 수 있다. 전형적으로, 이 어닐링 단계는 각 합금의 용융 온도에서 가스 압력과 금

속 강도 간의 평형을 이룰 때까지 내부 압력을 낮춘다. 이러한 공정으로 20 ~40 %의 기공율을 갖는 다공체가 얻어진다. 일반적인 기공 직경 범위는 10 ~ 100 μm 이다. 이론적 연구상 가스 포집 기술에 의한 다공체에서 50% 이상의 기공율은 기대될 수 없음을 보여준다. 분말을 함유한 캔의 벽은 분말을 밀봉하는 것 외에, 어닐링 후 세포의 코어 상에 조밀한 외층을 형성하므로 발포된 코어 및 2개의 표면 시트로 구성된 샌드위치 구조를 제조할 수 있다. 이러한 샌드위치 구조 중 한 단면이 Fig. 9 에 나와 있으며, 팽창되기 전의 치밀화를 위해 열간 압연된 큰 1.2 x 2.1 m 시트에서 잘라낸 모습이다. 제조된 다공체의 상대밀도는 벌크 타이타늄의 약 66%이다.[32-35]

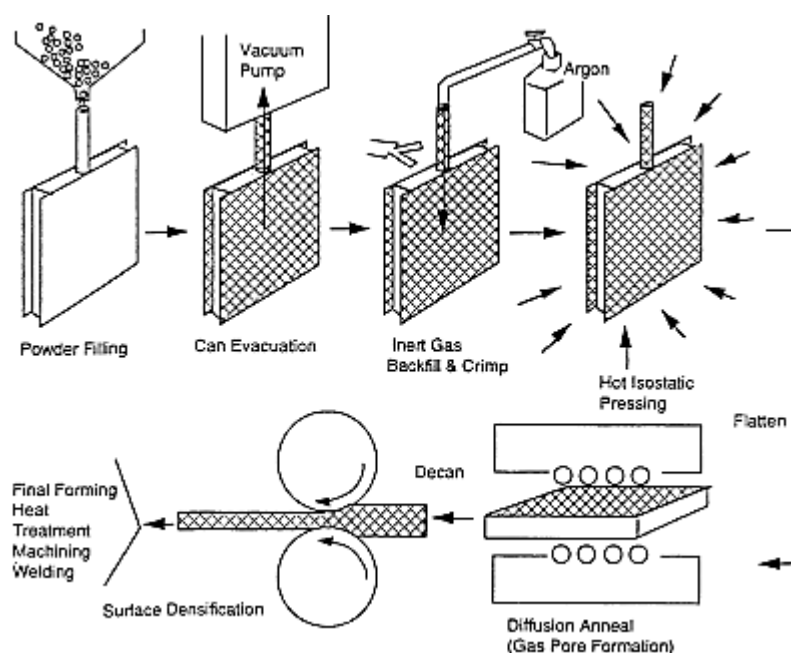


Fig.8. Gas entrapment technique

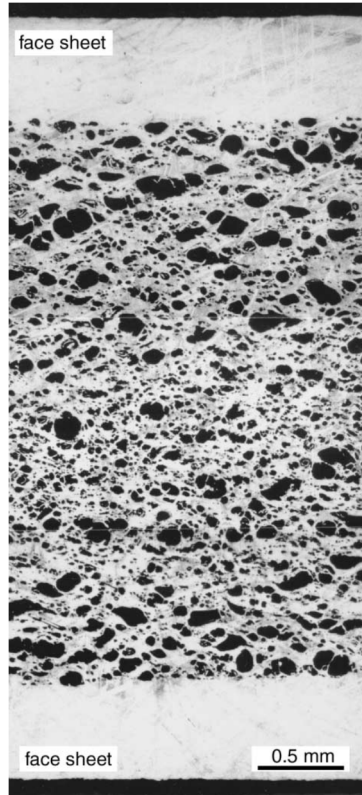


Fig.9. TiAl6V4 sandwich structure with a porous core made by the gas entrapment technique

2-1-2-3. 스페이스 홀더법

스폰지형의 다공성 소재는 충전제와 금속 분말을 사용하여 얻을 수 있다. 앞 절의 2-1-1-1에서 다른 액상 금속을 이용한 제조법과 유사하나, 차이점은 공간을 메우는 물질이 액상 금속으로 침투하는 것이 아닌 미세 금속분말로 채워진다는 것이다(Fig.10). 스페이스 홀더와 금속 분말을 혼합하기 위해, 건식의 벌크형 충전제나 적절한 용매제 또는 유기 바인더가 금속 분말과 함께 채워질 수 있다. 스페이스 홀더로는 세라믹 입자나 세라믹 중공 구체, 폴리머 입자나 폴리머 중공 구체, 염 또는 금속 소재가 사용될 수 있다. 충전된 벌크는 상온에서 단순 압축시키거나, 스페이스 홀더가 열 저항성을 지닌 경우, 성형체의 압축성 향상과 분말 입자 간의 소결 개시를 위해 승온과 동시에 가압시킨다. 두 경우 모두, 충전제 과립이 내포된 채 금속 기지로 구성된 복합체가 얻어진다. 금속재 함량이 적절히 낮으면, 충전제에 의해 형성된 네트워크가 상호 연결되기 때문에 추가 공정 단계에서 스페이스 홀더 재료를 거의 완전히 제거 할 수 있다. 이는 열처리, 침출 또는

수성 용매의 사용에 의해 행해질 수 있다. 최종 소결 단계는 다공성 금속 망을 더욱 치밀화하기 위해 적용될 수 있다.[36] 다공성 타이타늄 소재의 경우 다음 세 가지 방법으로 제조가 가능하다.

1. 폴리머 구를 공간 홀더로 사용하는 것이다. 타이타늄 분말과 폴리머 구를 함께 진동 로딩한 후 냉간 가압성형, 폴리머 구의 제거를 위한 열처리 그리고 최종적으로 소결을 진행하는 방식이다(Fig.11.a).
2. 마그네슘 금속 과립을 충전제로 사용할 수 있다. 이 공정에서, 마그네슘 과립과 타이타늄을 혼합한 후 마그네슘의 용점보다 충분히 낮은 온도에서 혼합물을 가열시킨다. 1400°C 이상의 온도에서 증기에 의해 마그네슘 과립은 제거되고, 이 때 동시에 타이타늄 입자들 간의 소결 과정이 일어난다. 마그네슘의 장점은 끓는점(1107°C)이 낮다는 것과 타이타늄과 전혀 혼합되지 않는다는 것이다(Fig.11.b).
3. 마지막으로, 높은 다공성 타이타늄은 스페이스 홀더로써 0.4 ~ 2.5mm의 입자 크기를 갖는 carbamide 입자를 사용하여 제조할 수 있다. 먼저, Carbamide를 벤젠으로 습윤시킨 후, 45 mm 미만의 입자 크기를 갖는 미세 타이타늄 분말에 첨가한다. 그 후, 혼합물을 166 MPa의 압력으로 압축하고 170°C에서 열처리 한 다음 1400 °C에서 소결을 목적으로 열처리를 진행한다. 결과적으로 얻은 다공성 소재에서 최대 70 %의 다공성이 관찰되었다. 이러한 방법으로 스테인리스 강과 일부 Ni계 초합금도 기공율이 60 ~ 80 % 인 다공성 소재로 가공될 수 있다.[37]

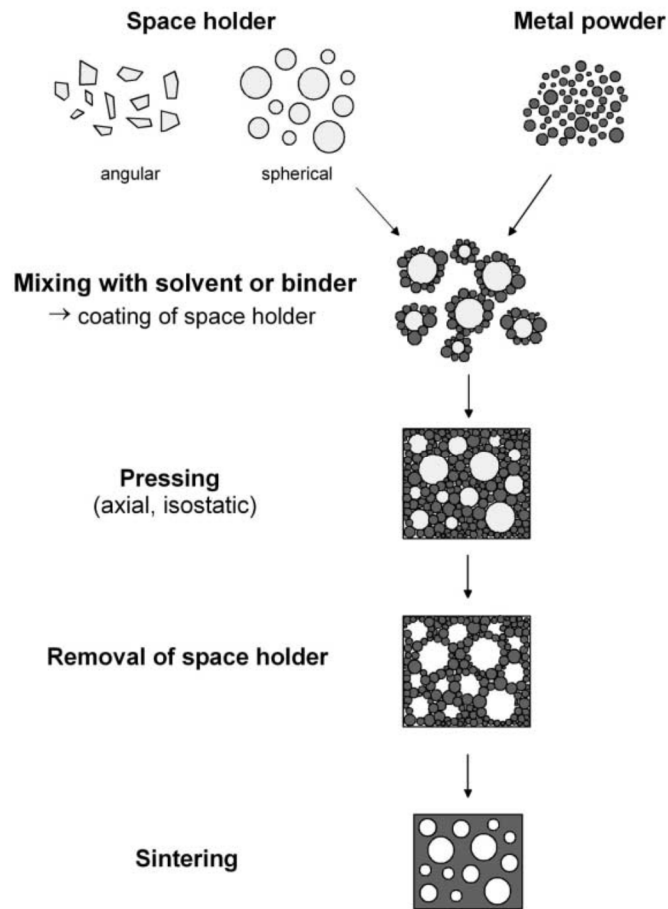


Fig.10. Space holder technique for making porous metallic structures from metal powders

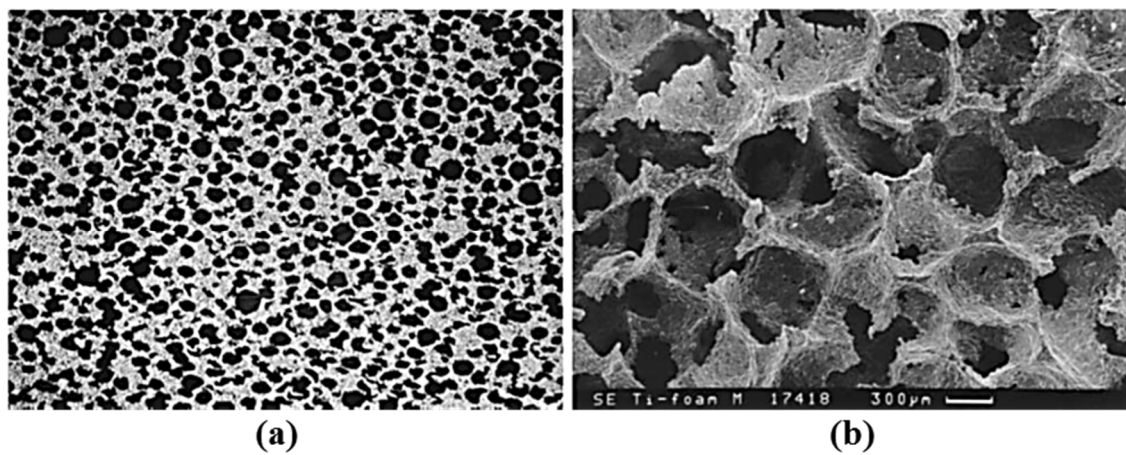


Fig.11. Cellular titanium made by powder metallurgy using polymer or magnesium granules as space holder

2-1-2-4. 금속 중공구(Hollow sphere)의 이용

구리, 니켈, 강 또는 타이타늄으로 제조된 중공 구체는 소결중 결합을 통해 높은 기공율을 지닌 다공성 구조를 제조하는데 사용될 수 있다. 금속성 중공 구체는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 폴리머 구체에 금속을 화학적 및 전기적으로 증착시켜 기존의 폴리머 구체를 제거하는 방식과 폴리스티렌 등의 폴리머 구체에 금속분말과 결합제를 혼합한 용액을 코팅하여 열처리를 통해 폴리머와 결합제를 제거한 다음 소결과정 중 금속분말의 입자간 결합을 통해 고밀도 금속 셀을 얻는 방식이 있다(Fig.12). 또 다른 방식으로, 동축 노즐을 사용하여 금속 분말, 금속 산화물 분말 또는 금속 수소화물 슬러리를 마이크로 단위의 구체에 붙여 코팅시켜 드롭 튜브에서 말린 다음, 건조된 구체를 소결시키거나 환원시키는 것이다. 일반적인 구체의 직경은 0.8 ~ 8mm정도이며, 중공 구체는 셀의 정렬되거나 무질서한 배열을 가진 개방형 혹은 폐쇄형 다공성의 경량 재료를 제조하는 데 사용될 수 있다.[38]

개방형 구조는 중공 금속 구체를 대량으로 소결하여 인접한 구체 간에 소결 소결목(neck)을 형성한다. 소결 동안 힘을가함으로써 구체는 다면체로 변형되어 소결 접촉의 증가뿐만 아니라 개방형 기공율의 감소로 이어진다. 또한 결합제를 함유한 슬러리를 사용하여 각 구체 간의 접촉을 향상시킬 수 있다. 슬러리를 이용하는 방법중 한 가지는 산화 구체와 산화물 슬러리를 함께 결합시키고 환원 및 소결을 한 번에 수행하는 것이다. 이러한 방법들 중 하나에 의해 얻어진 전형적인 다공성 금속은 Ti-6Al-4V 합금으로 제조될 수 있고, 36%의 관통 기공과 44%의 내부 기공을 포함할 수 있다. 이 다공성 금속의 밀도는 0.9g/cm^3 이며, 구 벽 내의 부피는 전체 부피의 20%정도이다. 해당 방법으로 제조한 다공성 금속의 구조는 Fig.13 과 같다.[39]

폐쇄형 구조는 구 사이의 틈새를 금속분말로 채우고 이어서 소결하여 얻을 수 있다. 이 경우 얻어지는 샌드위치형 구조는 2 개의 면 시트 사이에 대량의 중공구를 소결함으로써 직접적으로 제조할 수 있으며, 따라서 구 사이뿐만 아니라, 면 시트와 구체 사이에서도 결합이 형성된다.

중공 구 구조의 장점 중 하나는 기공 크기의 분포가 무작위가 아니라, 중공 구의 적절한 선택에 따라 조절할 수 있다는 것이다. 따라서 기계적 및 기타 물리적 특성이 비교적 예측 가능하다.

또 다른 장점은 초합금, 타이타늄 합금 및 금속 간 화합물과 같은 분말 야금에서 사용할 수 있는 전 범위의 물질을 이 공정에 사용할 수 있다는 것이다. 그러한 이유로 고온 응용 분야에서도 적용이 가능하다.[40]

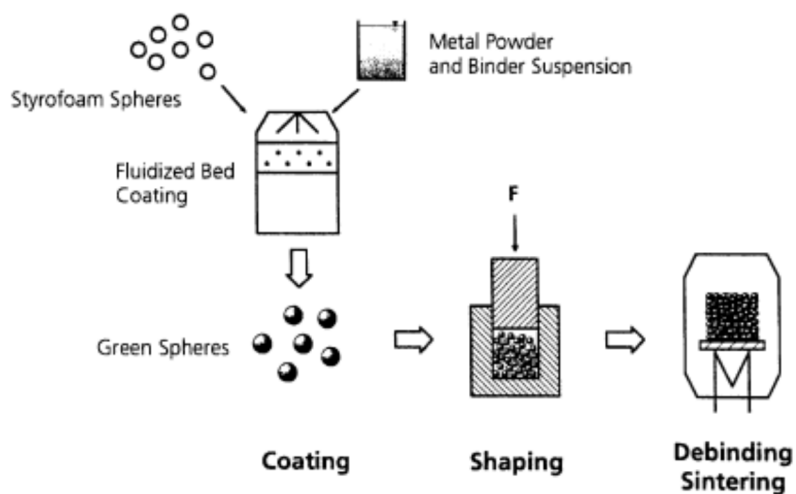


Fig.12. Styrofoam coating process for making hollow sphere structures

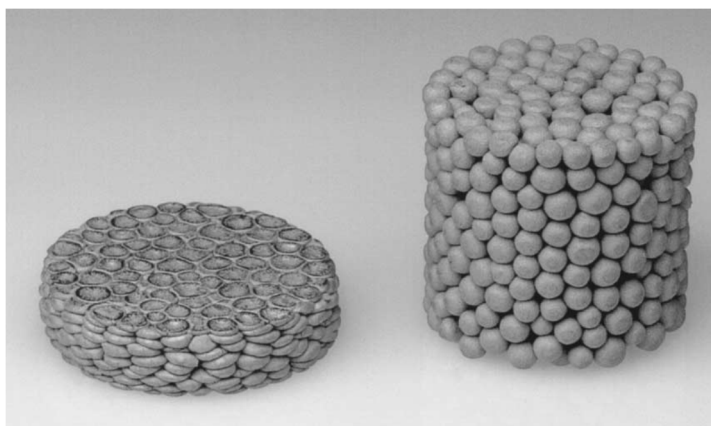


Fig.13. Open hollow sphere structure made from stainless steel spheres by sintering: after and before axial deformation (Diameter of parts about 20mm)

2-1-2-5. 금속분말과 바인더의 혼합

금속 분말과 폴리머 바인더의 혼합물은 압축되거나 압출된 다음 열처리를 거쳐 다공성 소재를 생산할 수 있다. 스페이스 홀더를 사용하지 않더라도, 최대 50 %의 기공율을 달성시킬 수 있다. 비슷한 방법으로, 여러 가지 금속과 합금을 기반으로 하여 직경이 수 μm 에서 수십 mm 에 이르는 관통 기공을 갖는 방향성 기공의 소재를 제조할 수 있다. 본 절의 공정은 Fig.14 에서 설명된다. 우선, 휘발성 스페이스 홀더를 갖는 플라스틱 바인더와 금속 분말과 바인더 혼합물의 셸로 이루어진 코어를 갖는 이중 재료의 로드(rod)가 제조된다. 다음으로, 이러한 로드들의 묶음이 가압된다. 이 때 제조하려는 형상에 따라 압력이 가해질 수 있다. 3단계의 열처리를 통해 바인더 및 스페이스 홀더는 제거되고, 금속 분말은 소결에 의해 결합된다. 그림. 14 은 철을 이용한 마이크로 허니컴의 예를 나타낸다.[41]

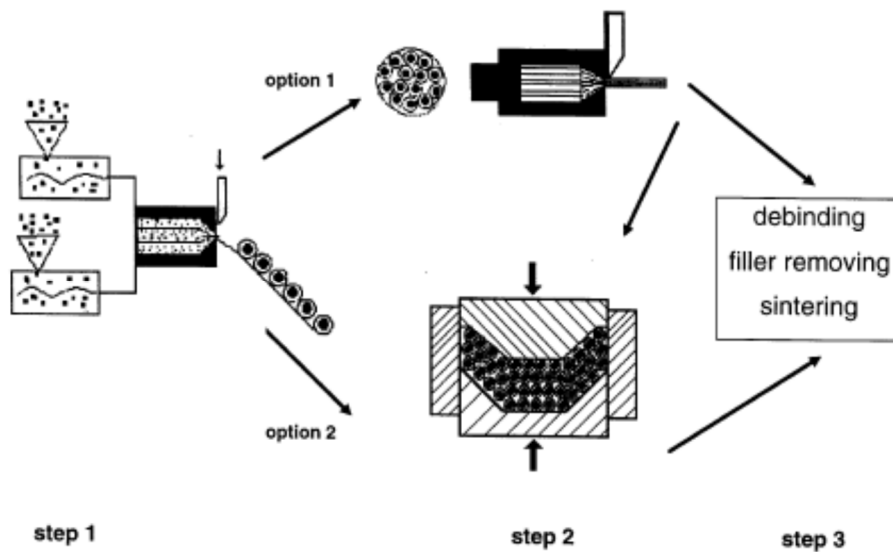


Fig.14. Process for making cellular metals with oriented porosity from metal powders

2-1-2-6. 슬러리 제조

금속 폼은 또한 금속 분말, 발포제 및 일부 반응성 첨가제의 슬러리를 제조함으로써 제조 될 수 있다. 슬러리를 혼합 한 후 금형에 부어 고온의 열처리를 진행한다. 첨가제와 발포제의 영향으로

슬러리가 점성이 되고 가스가 진화하기 시작함에 따라 팽창하기 시작한다. 충분한 안정화가 취해진 경우, 팽창된 슬러리는 보존되고 완전히 건조될 수 있으며, 이후 소결되어 상당한 강도의 금속 폼이 생성된다. 슬러리는 개방형 다공성 금속폼을 제조하는 또다른 방법으로 사용될 수 있다. 이 경우, 개방형 다공성 폴리머 폼을 은 및 산화은 분말을 함유한 슬러리에 담근 다음, 슬러리로 코팅된 폼을 건조시켜 고온에서의 열처리를 통해 폴리머는 제거되고 금속 분말 입자 간 소결이 이루어져 경질의 세포형 다공성 구조를 형성할 수 있다.[42]

2-2. 촉매 지지체 및 제조방법

2-2-1. 촉매 및 촉매 지지체

촉매는 ‘반응 중에 소모되지 않고 반응속도를 증진시키는 물질’로 정의된다. 무엇보다 반응 중에 소모되지 않은 장점 때문에 많은 연구에서 각광받고 있다. 촉매는 활성화 에너지를 낮추어 반응속도를 빠르게 하는 역할을 한다. 이런 특성을 이용하여 낮은 온도영역에서 반응을 진행시키거나 특정 반응을 활성화시켜 선택적으로 생성물을 얻는데 활용되고 있다.

일반적으로 촉매로 사용되는 물질들은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 등 고가이며, 소량의 촉매로 반응면적을 넓혀 반응성을 향상시키거나 촉매와의 접촉성을 향상시키기 위한 목적으로 촉매지지체를 사용한다. 사용목적에 따라 다양한 종류의 촉매지지체가 선택되며, 촉매지지체의 형태에 따라 크게 Pack-bed 형과 Film coating 형으로 분류할 수 있다. Pack-bed 형은 다공성 재질로 구성된 부피를 지닌 물질을 말하며, 모노리스(monolith), 세라믹 폼(ceramic foam), 금속 폼(metal foam) 등이 있다. Film coating 형으로는 다공성 표면을 임의의 다른 물질에 코팅하여 제작되며, AAO(Anodized Alumina Oxide), 다공성 실리콘(porous silicon) 등이 있다.

본 연구에서 제작하고자 하는 촉매 지지체는 SMR 공정에서 사용될 목적으로, 오랜 시간이 지나도 변하지 않고 촉매를 충분히 지지하고 있어야 하며, 촉매 연소에 의해 생성된 열을 외부로 효과적으로 전달시킬 수 있어야 한다. 열 전달율이 낮으면 열점의 발생으로 균열이 생기거나 파괴가 발생할 수 있고 점화원 역할을 하여 위험할 수 있다. 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 재료가 발포 금속 즉, 금속 폼이다. 금속 폼은 금속재질이기에 때문에 충분한 강도를 얻을 수 있으며, 구조적으로 매우 큰 표면적을 가지고 있고 이러한 넓은 표면적은 촉매를 넓게 분포시켜 반응물과 촉매와의 반응면적 증가로 인해 성능을 향상시킬 수 있다. 열전달 관점에서 보면 금속이기 때문에 연소반응에서 주로 사용되는 재질인 세라믹 계열의 다공성 지지체보다 열 충격에 강하며, 열전달 속도가 빠르기 때문에 열점의 생성을 방지하여 점화원 역할을 하거나 촉매가 파괴되는 현상을 막을 수 있는 장점이 있다.[43]

2-2-2. Ni계 합금 및 화합물 특성

니켈(Nickel)은 철과 성질이 비슷한 은백색의 금속으로, 니켈 도금 외에 스테일리스강, 구조용강, 내열 재료, 내식 재료 등의 합금 원소로 널리 쓰인다. 강도와 경도가 크고 연성 및 전성이 풍부하며, 니켈을 이용하여 단접과 용접을 할 수 있다. 또한 니켈은 강자성체이며 공기와 해수 중에서 내식성이 우수하다.

2-2-2-1. Ni-Cr 합금

Ni-Cr합금은 전기 저항, 내열성 및 내산화성이 크고, 고온에서 경도와 인성의 저하가 적으므로 전열선, 내열 및 내식 합금으로 쓰인다. 12~15% Cr의 합금은 인코넬(Inconel)이라 하는데, 내열성이 좋고, 내식성이 있어서 염류 용액에서도 부식에 잘 견디며, 기계적 성질이 좋으므로 전열기 부품, 열전쌍의 재료로 쓰인다. 20%Cr의 합금은 니크롬(Nicrome)이라 하며, 전기 저항이 크고, 고온에서 거의 산화하지 않으며, 고온에서 강도를 유지하고 내산성, 내알칼리성이 우수하여 전열선으로 쓰인다.[44]

2-2-2-2. Inconel

니켈을 주체로 하여 15%의 Cr, 6~7%의 Fe, 2.5%의 Ti, 1%이하의 Al, Mn, Si를 첨가한 내열합금이다. 내열성이 좋고, 900℃이상의 산화기류 속에서도 산화되지 않고, 황을 함유한 대기에도 침지되지 않는다. 신장·인장강도·항복점 등 여러 성질도 600℃정도까지 대부분 변화하지 않는 등 기계적 성질에 우수하며, 유기물·염류용액에 대해서도 부식하지 않는다.

2-2-2-3. Ni-Cu 합금

Ni-Cu 합금은 일반적으로 전연성이 풍부하고, 냉간 및 열간 가공이 쉽다. 또, 주조성이 좋고 기계적 성질이 우수하며, 내식성이 완전하다. 니켈의 함유량과 기계적 성질은 60%Ni 정도에서 브리넬 경도가 가장 크고, 연신율은 가장 작다. 인장강도는 니켈의 비율이 많아질수록 커진다. 10~30% Ni을 함유하는 구리 합금을 Cupro-nickel이라 한다. 이와 같은 종류의 합금은 전연성이 크고, 소성 가공이 쉬우며, 또 내식성이 좋으므로 콘덴서, 열교환기 등의 파이프에 쓰인다. 40~45% Ni 합금을 콘스탄탄(Constantan)이라 하며, 전기 저항이 크고, 저항 온도 계수가 낮으므로, 열전쌍, 전기 저항선으로 쓰인다. 65~70%Ni 합금을 Monel metal이라고 하며, 기계적 강도와 내식성이 크고 화학 기계, 광산 기계, 열기관의 재료에 쓰인다.[45]

2-2-2-4. Monel

니켈과 구리의 합금으로 캐나다 서드베리 지구에서 생산되는 자황철광석을 전로로 제련하는 과정에서 생성물을 배소하고, 목탄가루로 환원해서 얻은 구리와 니켈의 자연합금이다. 대표적인 합금은 모넬400이며, 60~70%Ni, 26~34%Cu, 그 외에 소량의 Fe, Mn, Si등을 포함한다. Ni의 내식성을 개량한 것이고, 보통강보다 강인하며, 내식성을 요구하는 구조재료로서 용도가 다양하다. 모넬은 개량합금이 있으며, R모넬은 절삭성이 좋고, K모넬을 Al과 Ti 첨가로 석출경화성을 갖는다. 용도로는 화학기계, 광산기계, 열기관 등에 사용된다.[46]

2-2-2-5. 산화니켈 (NiO)

니켈 산화물 중 아산화니켈(NiO)은 회녹색의 분말형태로 존재한다. 분자량은 74.69g/mol이며, 6.67g/cm³의 밀도를 갖는다. 물에는 불용성을 띄며, 산 및 암모니아 등에 용해되고 융점은 1900℃ 정도이다. 산화니켈은 착색재료, 촉매제, 축전지, 산화제 등으로 쓰이며, Ni 금속의 고가재료를 대신하여 비교적 저렴한 NiO소재의 환원과정을 거쳐 순수Ni를 얻어 이용하거나, 다양한 환원반응을 통하여 박막소재로 사용하기도 한다.[47-49]

합금명	UNS No	주 성분 (%)	밀도 (g/cm ³)	기계적 성질 (상 온)			특징	
				상태	인장강도 1000PSI (Mpa)	항복강도 1000PSI (Mpa)at 0.2%offset		경도 Brinell (ROCKWELL)
NICKEL 200	N02200	Ni 99.6, C 0.15, MAX	8.89	Annealed	55-80 (380-550)	15-30 (100-210)	90-120	순수 니켈로 양호한 기계적 성질과 우수한 내식성을 띤
MONEL 400	N04400	Ni 66.5, Cu 31.5	8.83	Annealed	70-90 (480-620)	25-50 (170-340)	110-149	강도가 있고 용접성이 좋으며 광범위하게 적용될 수 있는 내식성이 우수한 합금
INCONEL 625	N06625	Ni 61, Cr 21.5, Mo 9, Nb+Ta3.6	8.44	Annealed	135 -930	75-520	180	극저온에서 980℃의 고온까지 높은 강도와 인성, 내산화성 피로 강도를 갖는 내식성이 우수한 합금
HASTELLOY C-276	N10276	Ni BAL, W4, Mo 28, Co 2.5 Cr 15.5, Mn 1.0, Fe 5.5, C 0.01	8.89	Annealed	114.9 - 792	51.6-356	184 (B-90)	용접열 영향부의 내식성을 향상시킨 합금
HASTELLOY G	N06007	Ni BAL, Co 2.5, Cr 22, Cb+Ta 2 Fe 19.5, Cu 2, Mo 6.5, Mn1.5, W 1, Si 1	8.30	Annealed	102 -703	46.2-319	161 (B-84)	고온의 황산이나 인산에 우수한 내식성을 나타냄
HASTELLOY X	N06002	Ni BAL, Co 1.5, Cr 22, Si 1, Fe 18.5, Mn 1, Mo 9, W 0.6, Co 1, Al 0.5, Ti 0.15	8.22	Annealed	109.5 - 755	55.9-385	194 (B-92)	높은 고온 강도와 우수한 내식성을 갖는 합금

Table.1. Types and properties of Ni-based alloys [51]

2-2-3. Ni 폼을 이용한 적층식 복합기공구조

위와 같은 Ni 및 Ni 계 합금소재의 특성으로 하여 Ni 계 합금을 이용한 촉매 지지체를 제조하고자 한다. 천연가스인 메탄가스가 통과되면서 분해반응을 일으킬 수 있도록 충분한 기공크기를 갖는 기공구조체를, 기공크기가 감소하는 경향으로 적층하게 되면 표면적의 증가로 인한 촉매 반응의 효율을 높여 성능을 증가시킬 수 있다. 가스가 통과되는 첫번째 구조면은 비교적 조대한 기공크기를 갖는 구조체로 정하고, 그 다음 가스가 통과되는 순으로 기공크기를 감소시켜 이중 및 삼중 등의 기공구조체를 적층하여 제조하면 Ni 폼 전후의 압력강하를 최소화시킬 수 있다. 분말의 입도별 적층되는 순서는 Fig.15 와 같다.

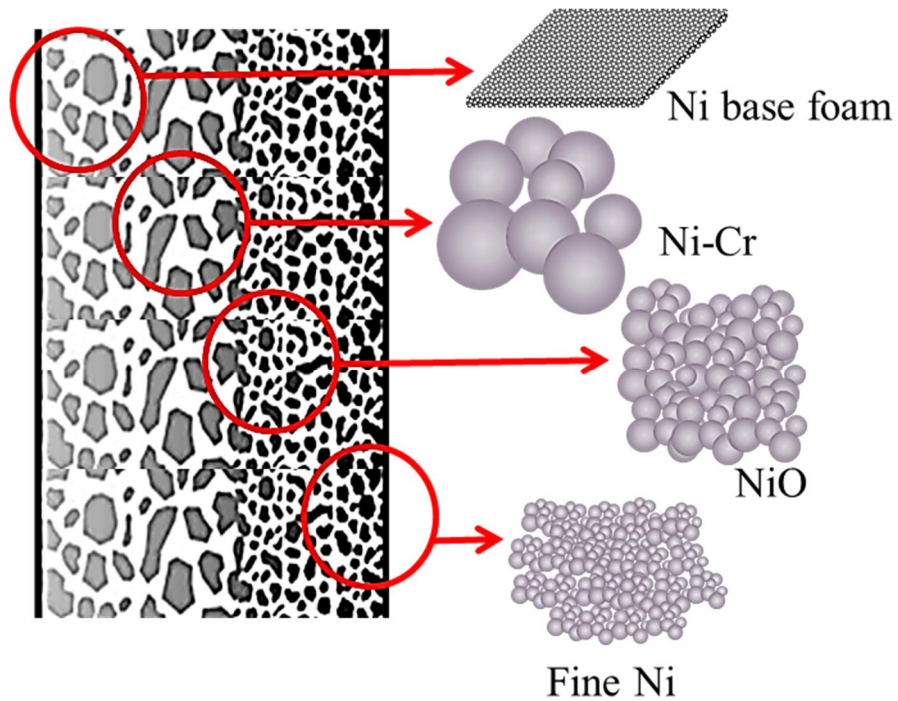


Fig.15. schematic diagram of multi- pore structure to be manufactured

2-3. 금속 슬러리의 제조와 적용

적층식의 복합기공구조를 제조하기 위해서 유동성의 슬러리 제형을 이용하고자 한다. 금속 분말을 함유한 슬러리의 특성과 이를 이용한 공정에 대한 설명은 다음과 같다.

2-3-1. 슬러리 제조 및 특성

슬러리란 다양한 불용해물과 액의 혼합현탁액을 말하며, 고형물이 분산되어 있는 용액 상태이다. 분말과 용매를 섞어 만든 슬러리는 가능한 한 분말의 함량이 높고 점성이 적당해야 한다 (보통 점도 1000 mPas 이상). 따라서 슬러리를 만들 때는 유기용매 밖에도 해교제(해교제, dispersant), 결합제(binder), 가소제(plasticizer) 등이 첨가된다. 또 슬러리로 형성된 성형체에 기포가 생기는 것을 막기 위해서 진공 하에서 혼합을 함으로 섞여 들어간 공기는 모두 뽑아주기도 한다.

슬러리는 성형속도, 시간에 의해 점도가 변화하지 않는 뉴턴운동(Newtonian flow)을 나타내는 것이 기대되지만, 입자가 분산된 유기용매를 점결제(binder)로 사용하는 슬러리 계에서는 뉴턴운동으로부터 벗어난 Thixotropy 라고 하는 점성거동을 나타낸다. Thixotropy 는 시간경과나 전단속도에 의해 점도가 변화하는 성질로, 방치시간이 길고 전단속도가 작을수록 점도는 낮게 측정된다. 이것은 슬러리 내 분산 입자간의 응집력에 의해 약한 구조가 형성되고, 방치되는 시간이 경과되면서 입자간의 강한 구조가 형성되는데, 이 때 전단응력이 함께 작용하면서 동시에 구조의 파괴와 재건이 진행되기 때문에 결과적으로 전단속도에 의해 점도가 변화하게 되는 것이라 할 수 있다.

2-3-2. 금속 슬러리 적용 공정

이러한 슬러리를 이용하여 다공성 소재를 제조하는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 대표적이다.

2-3-2-1. 함침 코팅 (Dipping coating)

코팅방법의 한 종류이며, 재료를 코팅용액 또는 슬러리에 담그어 재료 표면에 전구체(precursor)층을 형성한 후 적당한 온도로 소성하여 도막을 얻는 방법을 말한다. 비교적

소형제품을 처리하는데 적당한 방법이며, 스프레이법과 비교했을때 표면이 균일하고 코팅액의 손실률을 줄일수있다.

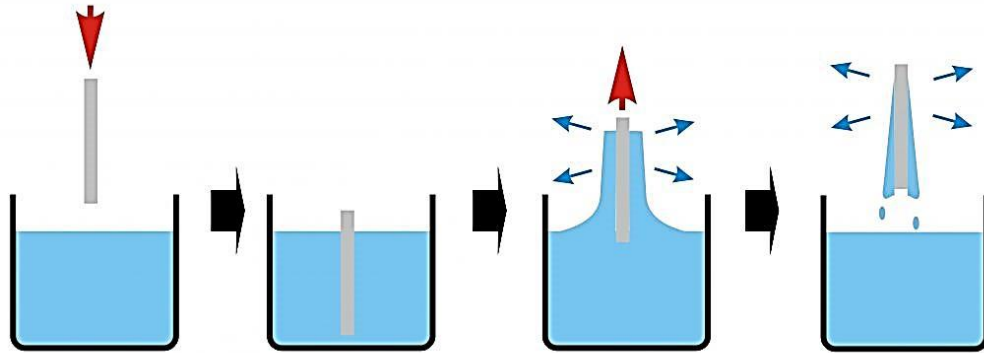


Fig.16. Schematic of Dipping coating process

2-3-2-2. 스크린 프린팅 (Screen printing)

나일론(Nylon), 폴리에스터(Polyester) 또는 스테인리스 강 등으로 짜여진 스크린 망(mesh)을 나무나 알루미늄 등의 틀에 고정시켜 그 위에 판막을 만들어 필요한 상 외의 부분을 막고 인쇄잉크 즉, 슬러리를 부어 스퀴지(Squeegee)라 불리는 주걱으로 스크린 내면을 가압하여 밀어내면 슬러리는 막이 없는 부분의 망을 통과하여 아래에 놓여 있는 피 인쇄체에 찍혀 나와서 인쇄된다. 이러한 인쇄방식을 스크린 프린팅(Screen printing)이라 한다. 이와 같은 스크린 프린팅 방식은 미세패턴 형성기술 및 전자 디스플레이 인쇄에 주로 활용되는데, 그 이유는 원하는 곳에 원하는 만큼의 슬러리를 전이시킬 수 있어 고가의 재료 이용효율이 우수하고, 설비투자 및 생산성 측면에서 유리한 효과를 갖기 때문이다. 그러나 이러한 스크린 프린팅은 mesh 구조의 프린팅 영역 상에서 스퀴지를 이동시킬 때 mesh 가 아래로 밀려 프린팅 영역의 소재, 메쉬 크기 등에 따라 슬러리가 떨어지는 위치가 달라진다. 따라서, 프린팅 위치의 정밀도가 떨어져 실제로 프린팅하고자 하는 부위와 슬러리의 낙하 부위 사이에 오차가 발생한다는 단점이 있다.[50,51]

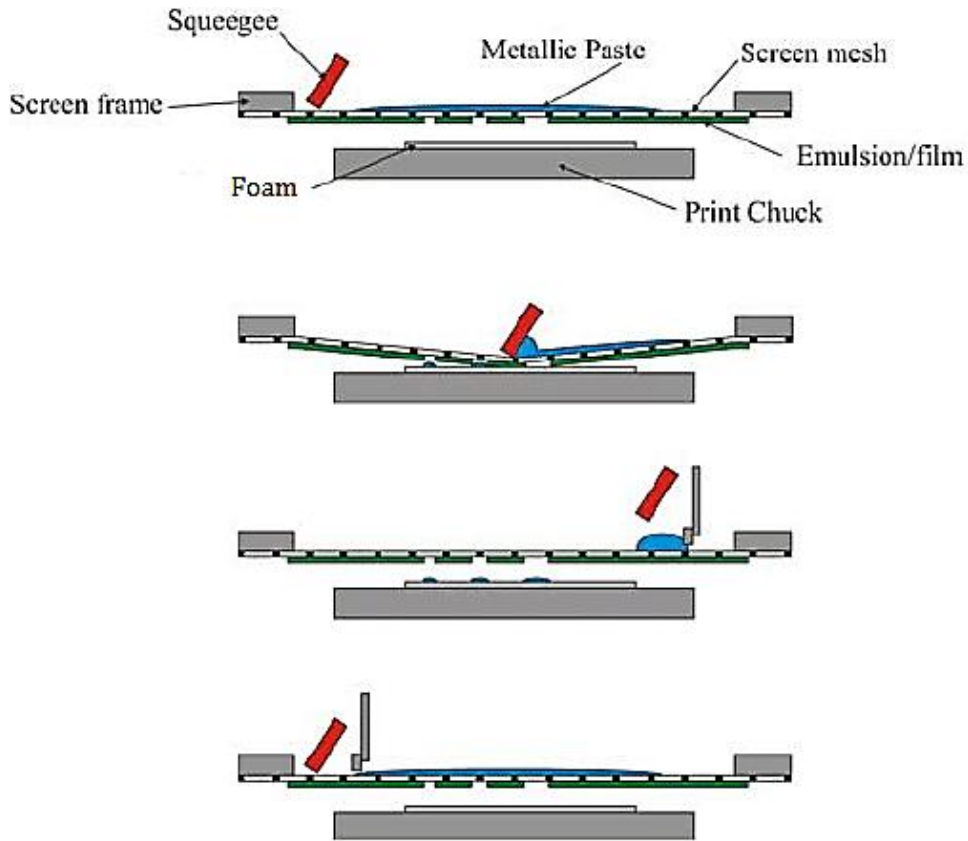


Fig.17. Schematic of Screen printing process

2-3-2-3. 테이프 캐스팅 (Tape casting)

분말을 알콜이나 물과 같은 액상 용매(solvent)와 섞어 슬러리(slurry)를 만들고, 이 슬러리를 그림. 과 같은 테이프 캐스터(tape caster)를 써서 바탕 테이프(스테인레스 강, 기름 종이, MYLAR, ACLAR 등의 고분자 테이프) 위에 얇게 펼친 다음 용매는 날려 버리고 바탕 테이프에서 떼어 냄으로써 테이프형 성형체를 얻는 것이다. 테이프 캐스터는 Fig.18 에서 보는 바와 같이 슬러리 챔버(slurry chamber), 닥터 블레이드(doctor blade), 바탕 테이프(carrier tape), 건조실(drying chamber) 등으로 되어있다. 테이프 캐스터에는 캐스팅 속도(casting speed), 온도구배(temperature profile), 용매 농도구배(solvent gradient), 건조공기 흐름속도 (air flow rate), 성형되는 테이프 두께(casting thickness) 등이 정밀하게 제어되어야 한다. 특히 테이프의 두께를 직접 좌우하는 닥터 블레이드의 높이는 정밀하게 조절되고 고정되어야 하며,

테이프의 두께를 간접적으로 좌우하는 바탕 테이프의 진행속도 역시 일정하게 유지되어야 한다.[52-54]

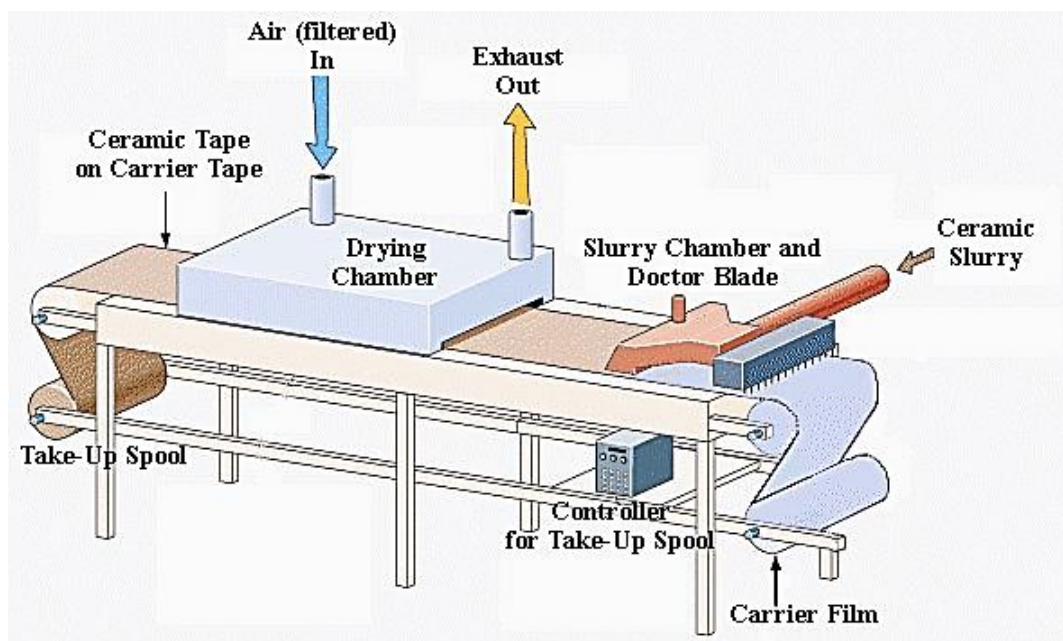


Fig.18. Schematic of typical Tape-caster

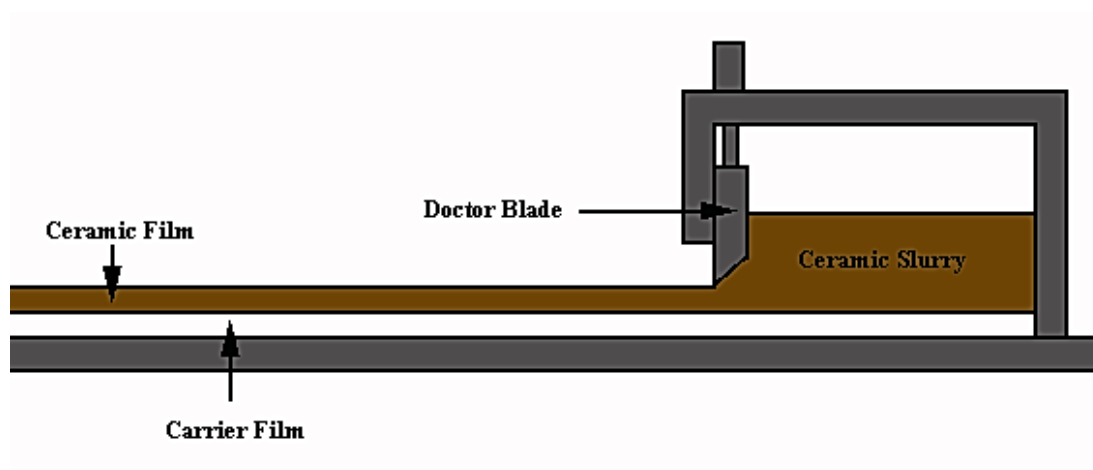


Fig.19. Schematic of doctor blade

3. 실험 방법

3-1. 합금 분말을 이용한 슬러리 제조

본 실험에서 복합기공 구조체의 이중층을 형성하기 위해 사용한 원료분말은 Ni-Cr 합금분말 (H.C.Starck 사 10-45 μm)이며, 그 위의 삼중층의 소재로는 비교적 가벼운 NiO (1-15 μm)분말을 사용하였고, 상단의 표면을 이를 삼중층은 미세 입도의 Ni(< 1 μm)분말을 사용하였다. Ni-Cr 분말의 경우, Ni 베이스 폼 위에 Ni-Cr 소재의 이중층을 형성하기 위하여, 바인더를 혼합한 슬러리를 사용하는 방식과 기관과 하중을 이용하여 원료분말인 상태로 사용하는 두가지 방식을 시도하였으며, NiO 분말과 D 1 μm Ni 분말은 각각 Terpeneol(Aldrich 사)과 Ethyl Cellulose(Sigma 사)를 일정 비율로 혼합한 슬러리로 제조하여 사용하였다. Terpeneol 은 접착성을 가해 용매제 역할을 하며, 이 Terpeneol 에 Ethyl Cellulose 고체분말을 첨가하게 되면 점도가 높아진다. 슬러리의 혼합 비율은 100g : 29.6g : 0.4g 으로 정하였으며, 이는 슬러리 1 회 제조 시, 100ml 부피의 용기에 적절한 중량과 침전 정도를 고려한 것이며, 코팅 시 형상을 유지할 수 있고 균일한 도포가 가능한 정도의 최적 비율조건이다. 혼합한 슬러리는 Mixer 를 이용하여 평균 1,200 rpm 의 회전과 50-70°C의 온도를 가해 주어 균일하게 섞이도록 하였다.

3-2. Ni 계 슬러리를 이용한 스크린 프린팅 공정방법

Cell size 450 μm 인 Ni 베이스폼 위에 이중, 삼중 및 사중 기공구조체를 형성시키기 위해 Ni 계 분말을 함유한 각각의 슬러리를 이용하여 스크린 프린팅을 진행하였다. 우선, Ni 베이스 폼을 위치시키고 그 위에 스크린형 200 mesh (망사이즈 74 μm) 얇은 상태에서 슬러리를 도포시킨다. 그림 과 같이 슬러리는 스크래퍼로 밀어내어 막힌 부분을 제외하고 mesh 의 뚫린 부분을 통과하여 프린팅되며 균일한 층을 형성한다. 각각의 슬러리 또한 동일한 방식으로 스크린 프린팅하였다. 스크린 프린팅공정 및 열처리의 순서는 다음과 같다.

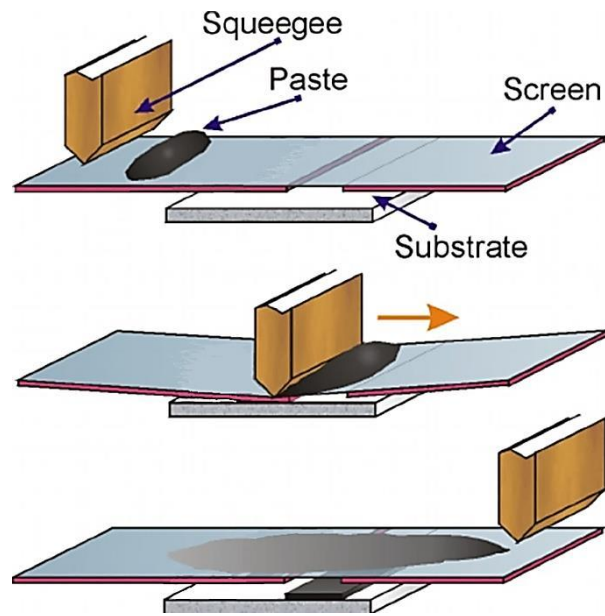


Fig.20. Schematic diagram of Screen printing progress

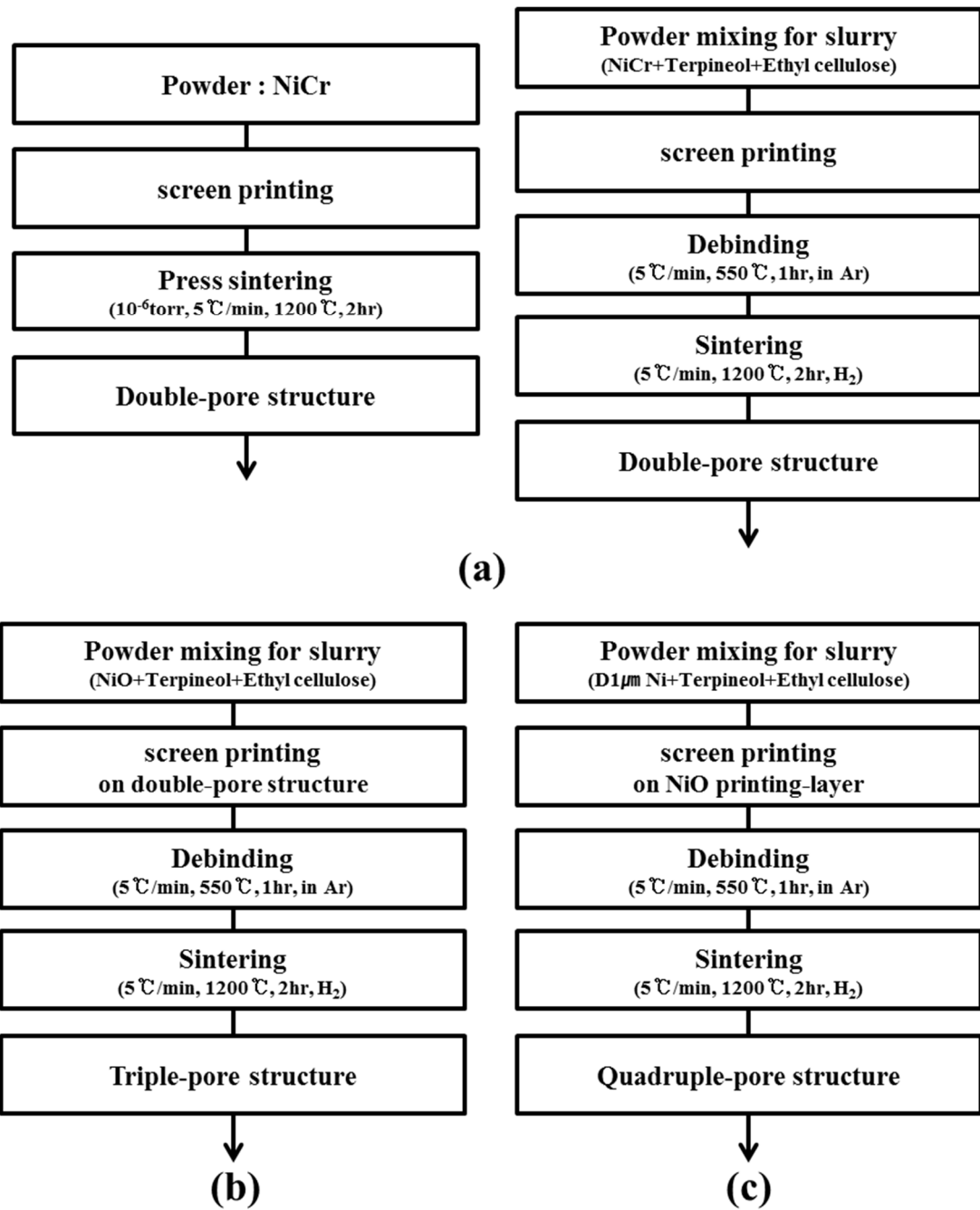


Fig.21. Flow chart of fabrication process for Ni alloy porous metal having multi-pore structures. (a) double-pore structure (left: by powder, right: by slurry), (b) Triple-pore structure and (c) Quadruple-pore structure

3-3. 실험 공정 변수

3-3-1. 이중기공구조 제조 방식의 영향

Cell size 450 μm 인 Ni 베이스 폼 위에 Ni-Cr 분말을 사용하여 이중층을 형성하기 위해 슬러리를 이용하는 방법 및 점성을 가하지 않은 원료 분말을 이용하는 방법 두가지를 고려하였다.

전자의 방식으로는 앞 절에서 설명한 바와 같이 슬러리를 제작하여 Ni 베이스 폼위에 스크린 프린팅을 진행하는 방식이며, 후자의 방식은 다음과 같다. 먼저, SUS 소재의 강판에 분말이 통과할 크기의 형상(5x5 cm)을 뚫고, 기판 위에 위치시켜 원료 분말을 스크래퍼로 밀어내어 프린팅한다. 연이어 이 위에 NI 베이스 폼의 프린팅 될 면이 닿도록 얹고, 소결 과정 중 충분한 접합을 위해 하단과 동일한 소재의 기판을 얹어 하중을 가해 준다. 그림 22 는 원료분말을 이용하여 이중층을 형성하기 위한 모습을 나타낸다.

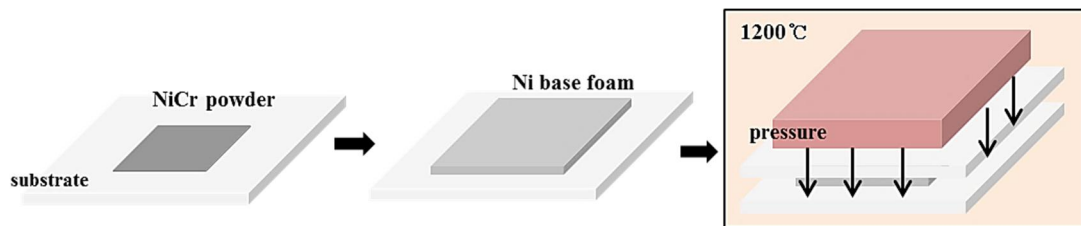


Fig.22. Diagram of screen printing and sintering process for using Ni-Cr powder

3-3-2. 기판 무게의 영향

이중 기공 구조층을 형성할 때 Ni-Cr 을 원료 분말인 상태로 사용하므로 기판의 하중에 따른 기공구조의 변화를 관찰하고자 하였다. 또한, 프린팅된 NiCr 분말은 하단의 기판과 직접적으로 닿기 때문에 기판 소재의 영향을 받거나, 기판과 접촉될 가능성이 있어 이를 고려하여

알루미나(Al_2O_3)와 몰리브덴(Molybdenum), 지르코니아(Zirconia) 소재의 세 가지의 다른 종류 및 비중을 갖는 기관을 이용하여 각각 비교 실험하였다.

3-3-3. NiO의 환원과 치밀화에 대한 소결온도 영향

형성된 이중기공 구조체 위에 삼중기공구조를 형성하기 위해 NiO 슬러리를 스크린 프린팅하였다. NiO 분말은 열처리 중 $700^{\circ}C$ 이상의 온도에서 환원과정을 거쳐 치밀화된다. 이 때, 환원 과정이 소결온도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 수소 환원분위기 속 $5^{\circ}C/min$ 의 속도로 승온하여 최고온도 2 시간씩 유지하는 조건으로 각각 $1100^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$, $1300^{\circ}C$ 의 온도에서 소결을 진행해 주었다.

3-3-4. 스크린 프린팅 횟수에 따른 기공특성 영향

삼중기공구조를 형성할 $D1 \mu m$ Ni 분말의 경우 복합 기공구조의 가장 작은 기공크기를 갖는 상단면의 소재가 되기 때문에 프린팅 횟수를 각각 1 회, 3 회, 5 회로 정하여 진행하였다. 1 회 프린팅 한 후, 프린팅된 면의 균일성을 보존하고 달라붙는 현상을 최소화하기 위해 상온의 대기분위기에서 자연 건조시켜 습기를 제거한 다음 스크린 프린팅을 하였다. 횟수 변수는 스크린 프린팅 횟수의 차이에 따른 뚜렷한 영향을 관찰하기 위해 2 회씩 차이를 두어 1 회, 3 회, 5 회로 정한 것이다.

3-4. 특성평가

3-4-1. 조직 및 상 분석

형성된 복합기공구조의 미세조직 및 소결거동을 분석하기 위해 각각의 시편을 커팅하여 마운팅과 폴리싱을 진행하였고, SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-5800, JEOL)을 통하여 관찰하였다. 제조된 시편은 동일한 크기인 약 1 cm²로 준비하여 분석하였다.

3-4-2. 기공 특성 분석

본 실험에서 평가하는 기공 특성은 기공율, 기공크기 및 통기도이다. 기공율은 제조된 시편의 무게와 부피를 측정한 값으로 실제밀도를 계산하여 구하고, 시편이 순수 Ni 이라는 가정 하에 이 값을 Ni 의 이론밀도와 비교하여 겉보기 기공율을 계산하였다. 기공율을 구한 적용 공식은 다음과 같다.

Theoretical density : 8.89g/cm³

Volume density : $\frac{\text{Weight (g)}}{\text{Volume (cm}^3\text{)}}$

$$\text{Porosity} : 1 - \frac{\text{measured density}}{\text{Theoretical density}} \times 100(\%) \quad (\text{Eq.1})$$

또한, 통기도와 기공크기 평가를 위해 Capillary flow porometer(CEP1200AEL, PMI, USA)를 이용하였다. 통기도는 Gas permeability 를 통해 측정하였으며, 이는 시편 위에서 기체를 가압하였을 때 시편 내부를 통과하는 기체 부피와 실제압력 및 실제오도를 측정한 값과, 시간에 따른 관통기체의 압력변화율을 측정하여 계산하였다.

$$F = \left(\frac{V \cdot T}{T \cdot P} \right) \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (\text{Eq.2})$$

F 는 상온에서의 기체 유속을, V 는 시편을 통과하는 기체의 부피, P 는 가압 시 기체 압력, T 는 실제온도를 나타낸다.

기공크기는 동일한 장비로 Capillary flow porometer 를 통해 측정이 가능하며, 물(72.0 Dynes/cm)보다 낮은 표면장력을 갖는 Galwick 용액(15.9 Dynes/cm)에 다공체 시편을 담가 기공을 막은 후 시편의 윗면으로부터 공기압을 가하여 세기를 서서히 올리면서 시편을 통과하는 공기의 양을 측정하여 기공크기를 분석하였다.

$$D = \frac{4}{p}$$

(Eq.3)

여기서 D는 기공의 크기, p는 차압, γ 는 용액의 표면장력이 된다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 원료 소재 분석

본 실험에서 사용된 금속 분말은 (Ni-Cr, 28 μm) Ni-Cr 합금 분말과 금속산화물 NiO (2 μm) 분말 및 미세입도의 순수 Ni (< 1 μm) 분말을 사용하였다. 각각의 분말은 SEM 으로 형상 및 입도를 확인하였으며, XRD 분석을 통해 성분을 관찰하였다. 또한 비교적 입도가 큰 NiCr 분말의 입도 분포를 확인하기 위해 입도분석기를 이용하여 관찰하였다.

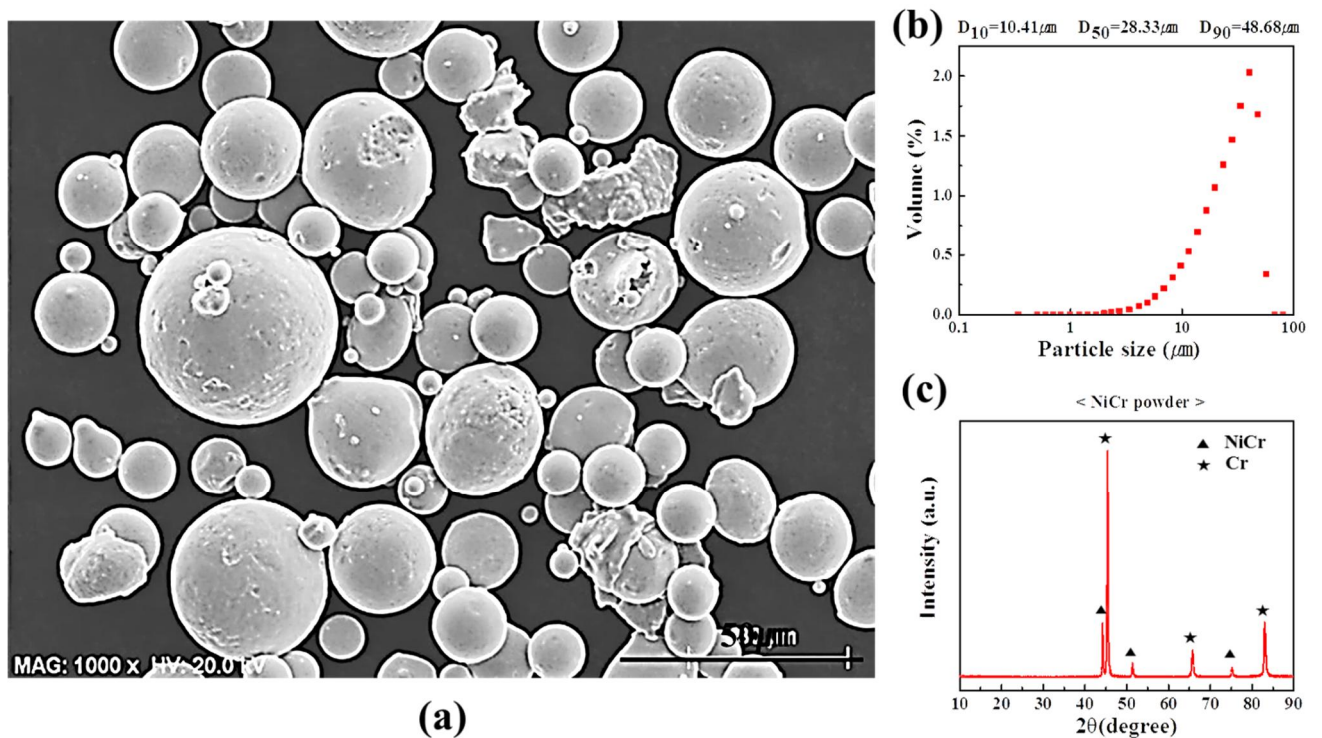


Fig.23. Properties of Ni-Cr powder (a)Morphology, (b) distribution of particle size, (c)

composition

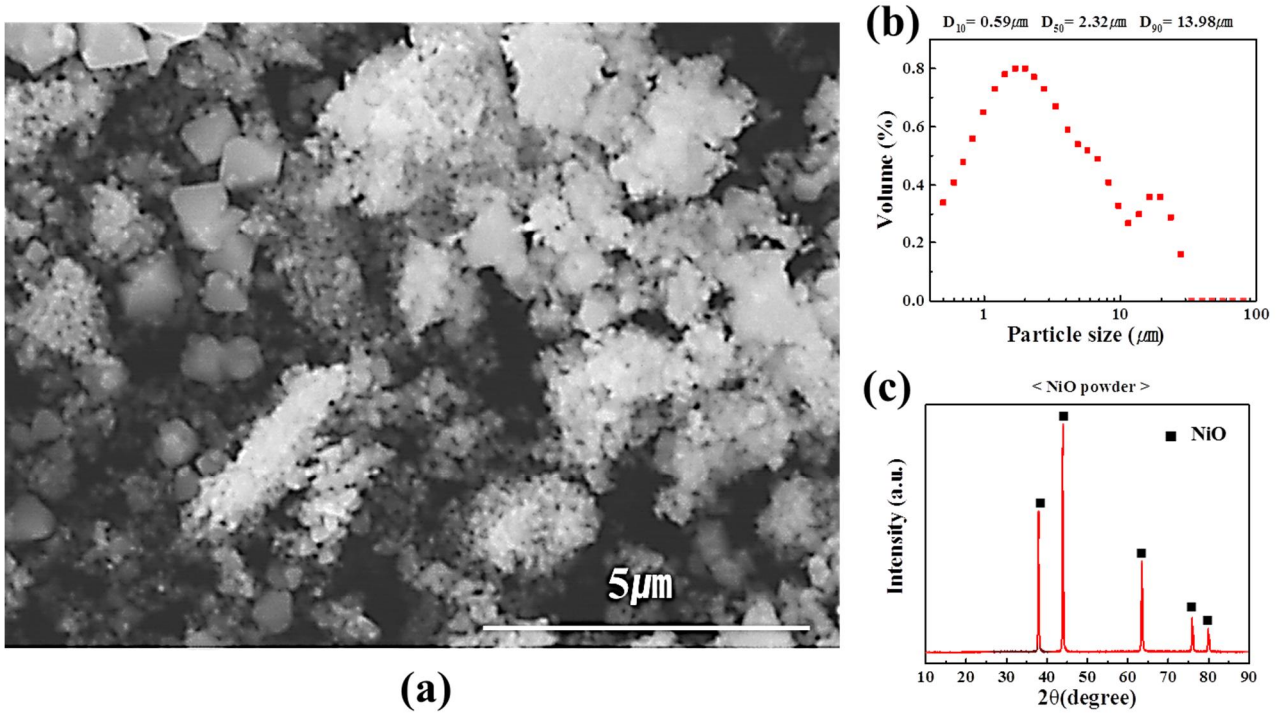


Fig.24. Properties of NiO powder (a)Morphology, (b) distribution of particle size, (c) composition

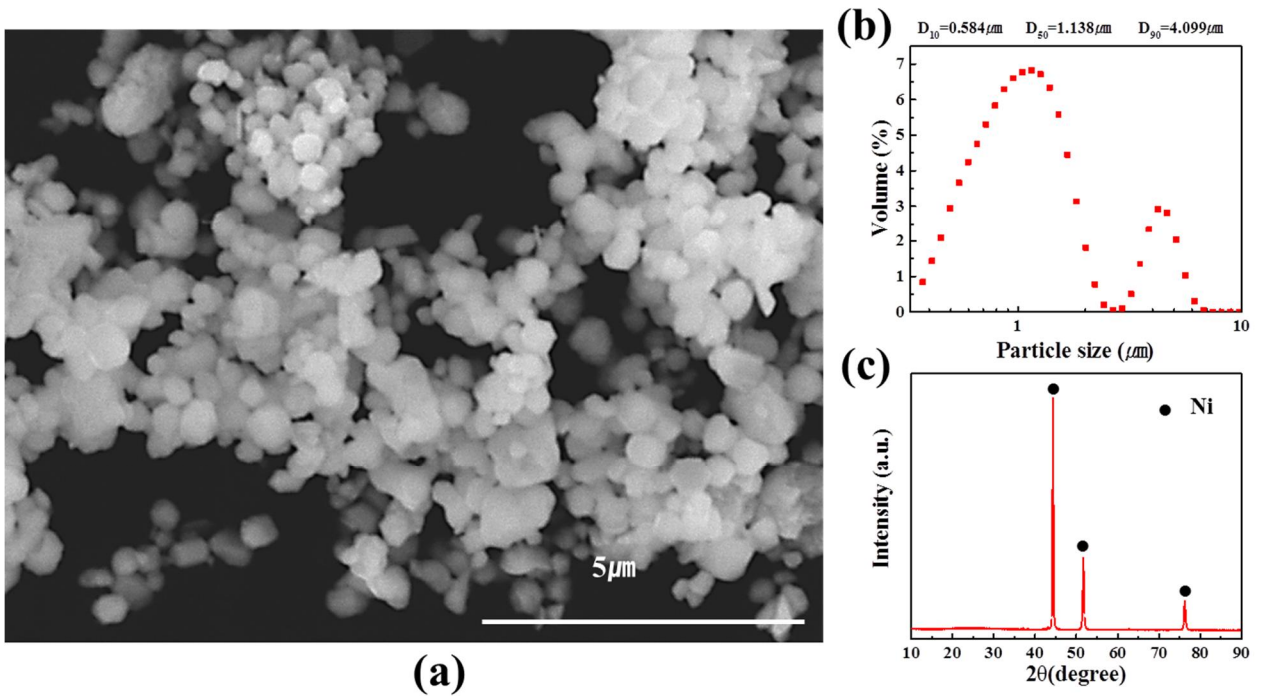


Fig.25. Properties of fine Ni powder (a)Morphology, (b) distribution of particle size, (c) composition

4-2. 스크린 프린팅 공정으로 제조된 복합기공구조

4-2-1. 제조 방식에 따른 이중기공구조의 결과분석

Fig.26 은 Ni 베이스 폼 위에 NiCr 을 함유한 슬러리를 스크린 프린팅한 직후의 모습과 탈지 및 열처리를 한 후의 모습을 나타낸 것이다. Ni 베이스 폼 위에 점성이 있는 슬러리를 도포할 경우, 건조 과정 중 슬러리가 폼 기공을 통해 내부로 들어가는 현상이 발생하였다. 이는 슬러리에 함유된 NiCr 분말의 무게에 의한 중력으로 인해 침투된 것으로 판단된다. 프린팅한 면을 바닥에 닿지 않도록 띄운 채로 뒤집어 건조하여도 건조된 슬러리가 소결과정 중에 가라앉아 베이스 폼의 표면층에 완전한 이중기공 구조층을 형성시키지 못했다. 반면, 슬러리가 아닌 NiCr 분말을 이용하여 스크린프린팅 한 시편의 경우 소결 처리 후, 베이스폼과 프린팅층이 각각 분리된 상태로 이중기공구조가 형성되었다. 하지만, 분말이 도포되는 지지 기관의 표면 조도와 기관 소재에 따른 영향에 의해 이중기공 구조층의 표면이 영향을 받는 것으로 고려된다. 다음 4-2-2 에서 지지기관의 종류에 따른 영향을 알아보려고 한다.

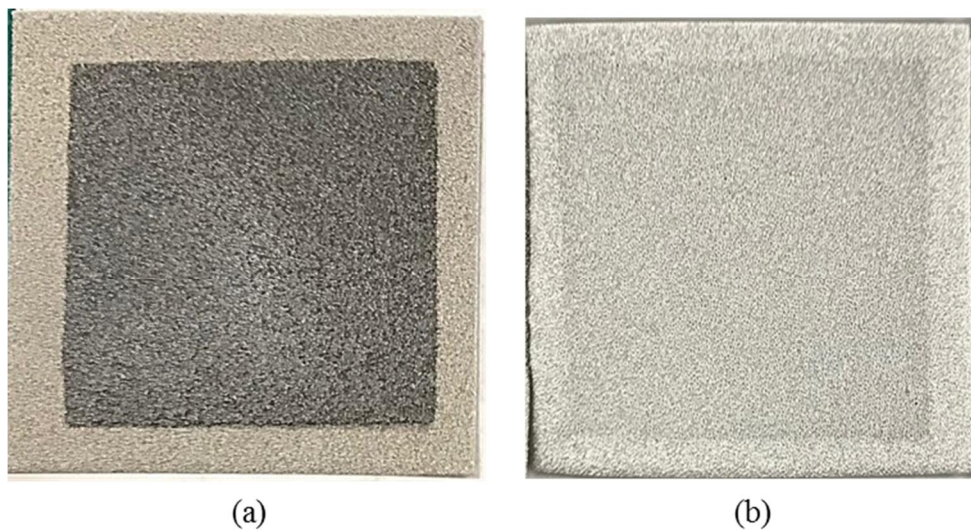


Fig.26. Image of Ni-foam (a) screen printed and (b) sintered by NiCr slurry

4-2-2. 기판 무게에 의한 이중기공구조의 결과분석

Fig.27 은 Ni 베이스폼위에 NiCr 분말을 스크린프린팅 한 다음, 고진공 분위기에서 1200℃에서 소결한 시편들의 모습이며, 각각 (a)알루미나, (b)몰리브덴 및 (c) 지르코니아 소재의 기판 위에서 진행하였다. 알루미나 소재는 비중이 3.95(밀도 3.95g/cm³)정도 이고, 몰리브덴과 지르코니아 소재의 비중은 각각 10.28(밀도 10.28g/cm³) 및 5.68(밀도 5.68g/cm³)정도이다. 각각의 기판으로 하중을 가하였을 때, 단위면적당 무게로 알루미나 기판은 4.68g/cm², 지르코니아 기판은 10.2g/cm², 몰리브덴 기판은 29.16g/cm²으로 압력이 가해진다. 아래 시편의 이미지에서 알 수 있듯이 알루미나 기판 위에서 분말의 스크린 프린팅을 진행한 경우 비교적 균일하고 오염이 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 몰리브덴 기판을 이용하여 압력을 가한 시편의 경우, 몰리브덴 기판의 무게가 다른 기판에 비해 무거워 NiCr 분말이 퍼지는 현상이 발생하였다. 이러한 과하중으로 인한 기판과 NiCr 분말 간의 화학적인 상호작용으로 프린팅 층의 산화오염도 확인할 수 있다. 지르코니아 기판을 이용한 경우, NiCr 의 프린팅 층 뿐만 아니라 베이스 폼까지 오염된 것을 관찰할 수 있으며, 기판 소재와 NiCr 분말간의 부분적인 화학반응에 의해 시편이 손상된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 알루미나 기판과 몰리브덴 기판을 이용하여 제조한 두이중기공구조의 비교하여 기공특성 및 조직을 분석하였다.

Fig.28 은 알루미나 기판과 몰리브덴 기판을 이용하여 NiCr 분말로 제조한 이중기공구조의 조직 이미지이다. (a)알루미나 기판으로 제조한 시편에 비해(b) 몰리브덴 기판으로 제조한 시편의 이중기공 구조층은 얇게 형성되었다. 이는 위 Fig.의 시편모습에서 알 수 있듯이, 몰리브덴 기판의 무게에 의한 과하중으로 인해 NiCr 분말이 퍼져나갔기 때문이다. (c)와 (d)는 기판의 표면과 직접 닿은 채로 형성된 이중기공구조의 표면모습이다. (c)의 몰리브덴 기판 위에서 열처리를 거친 NiCr 분말의 표면은 알루미나 기판을 이용한 시편보다 비교적 많은 오염이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이 역시 몰리브덴 기판의 과하중으로 인하여 NiCr 분말과 몰리브덴 기판 사이의 물리적인 접촉이 강해 분말 입자의 표면에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 또한, Fig.31 의 XRD 분석 결과, 두 기판에서 형성된 이중기공 구조에서 동일한 NiCr 성분이 검출된 것으로 보아, 기판 소재의 직접적인 영향은 없었음을 확인할 수 있다.

Fig.30 은 알루미나 기판과 몰리브덴 기판을 이용하여 형성한 이중기공 구조의 기공율을 각각 나타낸 것이고, 비교를 위해 Ni 베이스 폼의 기공율도 함께 나타냈다. Ni 베이스 폼의 기공율은 92.5%으로 측정되었고, 알루미나 기판과 몰리브덴 기판으로 제조한 이중기공구조의 기공율은 각각 84.8%, 86.2%로 측정되었다. 각각의 기판으로 제조된 이중기공구조의 기공율은 큰 차이를 보이지 않았다.

Table.2 는 알루미나 기판과 몰리브덴 기판을 이용해 제조한 이중기공 구조의 기공특성중 평균 기공크기를 측정한 표이다. Ni 베이스폼은 셀의 평균기공크기가 450 μm 이며, 알루미나 기판과 몰리브덴 기판으로 제조한 이중기공구조의 평균기공 크기는 각각 6.25 μm , 7.03 μm 로 측정되었다. 기공크기의 측정결과 역시 두 시편 간의 기공특성에 큰 차이는 없으며, Fig. 의 기공율과 상응하는 결과를 나타낸다.

Fig.31 은 각각의 기판으로 제조한 이중기공 구조의 통기성을 측정한 결과이다. 통기도 또한 기공율 및 기공크기의 측정결과에 부합하는 결과를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 결과적으로, 알루미나 기판으로 제조한 시편이 몰리브덴 기판으로 제조한 시편보다 비교적 기공크기가 크고, 기공율 및 통기성이 높게 측정되었다.

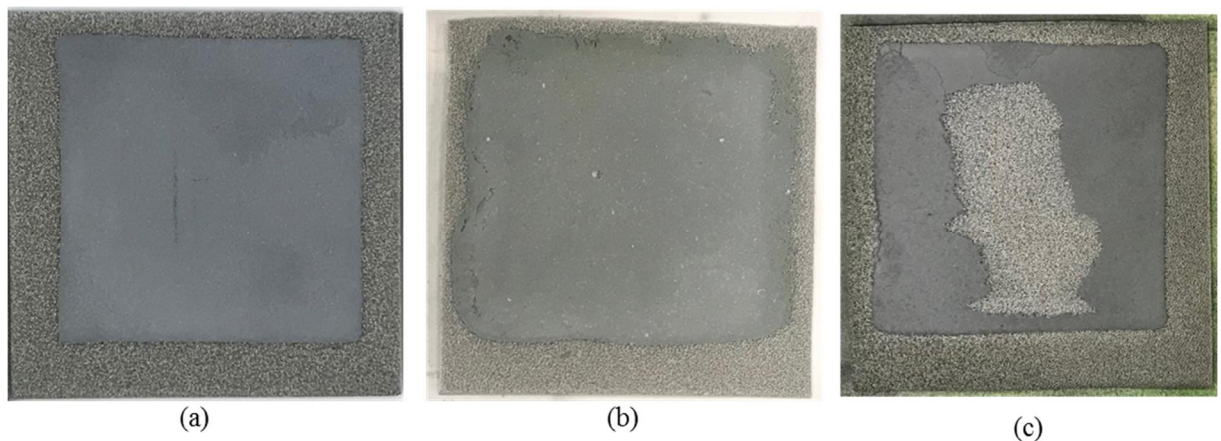


Fig.27. Image of manufactured double-pore structure using a pressing plate of (a) Alumina(Al_2O_3), (b) Molybdenum(Mo), (c) Zirconia(ZrO_2)

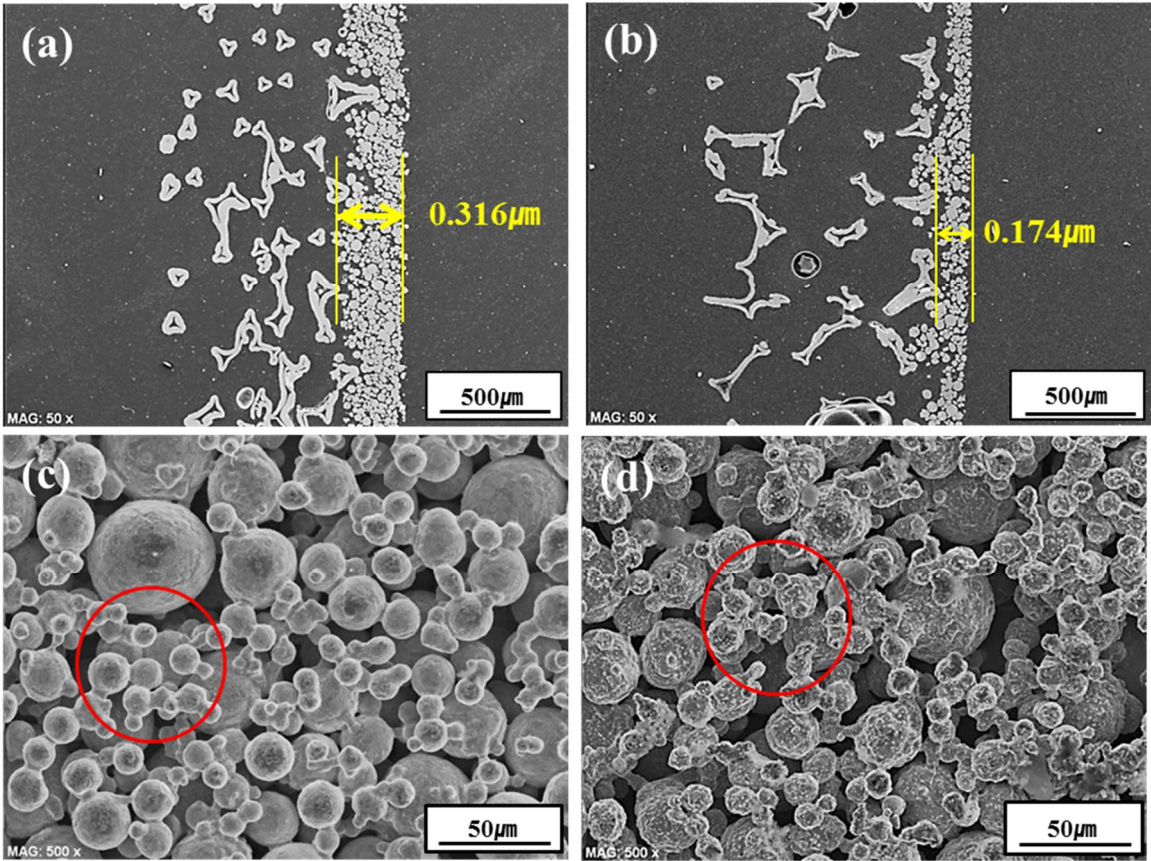


Fig.28. SEM images for double-pore structure of NiCr powder on Ni base foam (a),(c) by Al_2O_3 plate and (b),(d) Mo plate. ((a),(b) : cross section, (c),(d): surface)

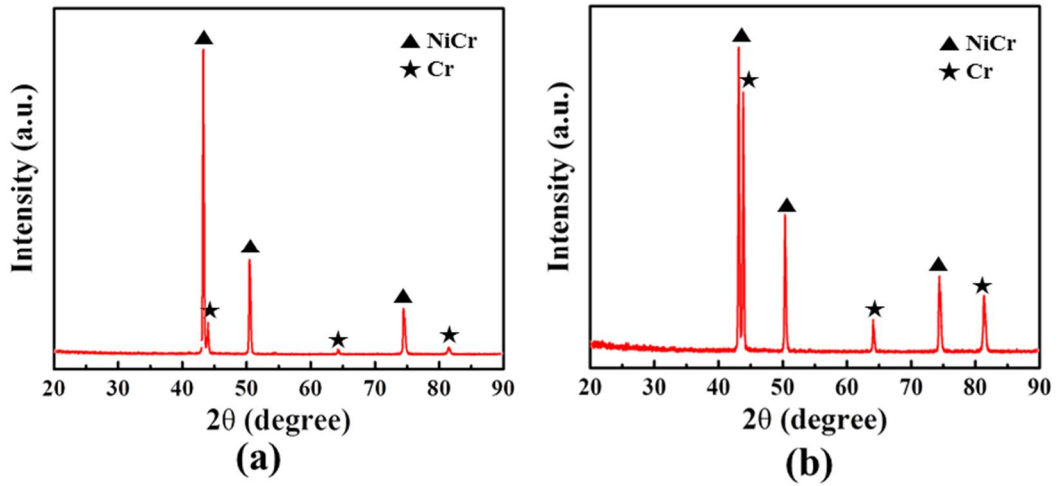


Fig.29. XRD data for double-pore structure of NiCr by Al_2O_3 plate and Mo plate

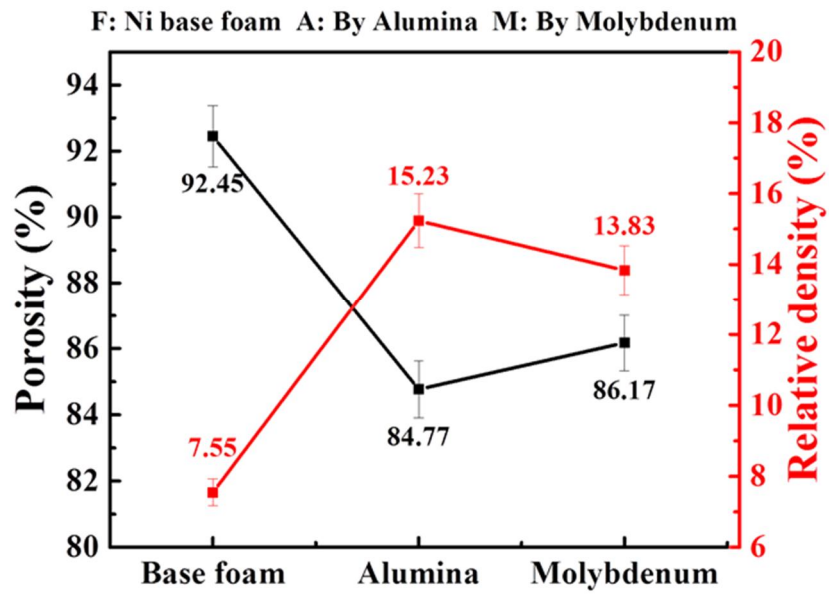


Fig.30. Porosity for double-pore structure of NiCr by Al_2O_3 plate and Mo plate

	Ni base foam	By Molybdenum	By Al_2O_3
Pore size (μm)	450	7.03	6.25

Table.2. Mean pore size for double-pore structure of NiCr by Al_2O_3 plate and Mo plate

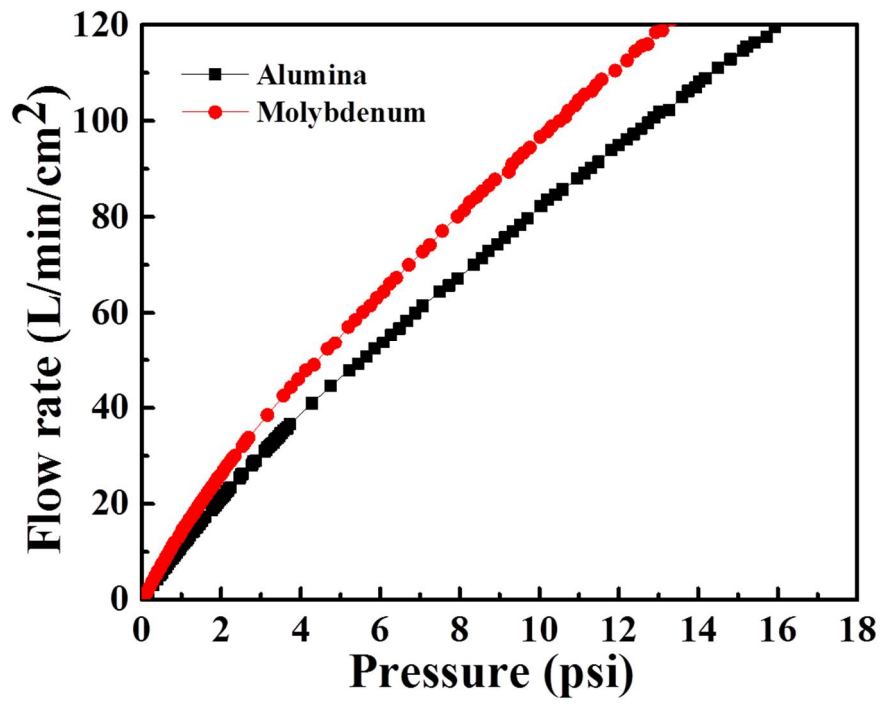


Fig.31. Permeability for double-pore structure of NiCr by Al₂O₃ plate and Mo plate

4-2-3. 소결 온도에 의한 삼중기공구조의 결과분석

본 절은 앞 4-2-3 에서 제조된 $1\ \mu\text{m}$ Ni 에 의한 삼중기공구조를 형성하기 전 NiO 슬러리에 의한 삼중기공구조 대한 결과를 다루고자한다. Fig.32 는 NiCr 에 의해 제조된 이중기공구조위에 NiO 슬러리를 스크린프린팅하고 열처리한 시편의 단면 조직사진이다. 확대한 오른쪽 사진을 보면 NiO 가 환원되어 형성한 Ni 층의 경계를 관찰할 수 있다. 시편의 표면층에 많은 겉기공들이 존재하는 것을 확인할 수 있는데 이는 NiO 가 700°C 이상의 온도에서 환원되기 시작할 때, 특정 온도에 도달하면 환원과정과 소결에 의한 치밀화과정이 동시에 일어나는 현상에 의한 것으로 판단된다. 즉, NiO 의 산소성분이 제거되면서 표면층의 겉기공을 형성하게 되고, 환원된 Ni 는 근접한 입자들간에 결합만이 가능하였을 것으로 추측된다.

Fig.33 은 환원된 NiO 에 의해 제조된 삼중기공구조의 표면조직이며, 각각 1100°C , 1200°C , 1300°C 에서 소결이 진행되었다. 소결온도가 높아질수록 표면은 더 많은 치밀화가 진행되었으며, 각각의 조직에서 기공들 사이로 이중기공구조층인 NiCr 층이 확인된다. 이는 NiO 의 프린팅이 1 회였고 이에 따라 매우 얇게 형성되어 아랫면이 기공사이로 보이게 된 것으로 판단된다. 또한, Fig.34 의 XRD 분석결과를 통해 각각의 소결온도에서 소결된 시편에서 모두 동일한 Ni 성분이 검출된 것으로 보아, 1100°C ~ 1300°C 사이의 소결온도 차는 NiO 의 환원반응에 영향을 끼치지 않는 것으로 알 수 있다.

Fig.35 는 제조된 삼중기공구조의 소결온도에 따른 기공율을 측정하여 비교한 것이다. 1100°C 의 온도에서 소결된 시편의 기공율은 80.9%이며, 소결온도가 1200°C 에서 1300°C 로 증가할수록 각각 80.2%, 76.5%로 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 표면조직에서 알 수 있듯이, 소결온도가 증가할수록 환원된 Ni 입자들의 표면이 더욱 활성화되어 많은 양의 치밀화가 발생한 것으로 관찰된다. 결과적으로 소결온도 1300°C 에서는 기공율이 80%이하로 감소하므로 1100°C 와 1200°C 가 충분한 치밀화를 위한 적합한 소결온도로 볼 수 있다.

Fig.36 은 제조된 삼중기공구조의 소결온도에 따른 평균기공크기를 측정한 것으로, 1100°C에서 평균 기공크기는 4.35 μm , 1200°C와 1300°C에서 각각 3.16 μm 와 2.01 μm 의 값으로 측정되었다. 이 역시 소결온도가 증가할수록 치밀화되는 양의 증가로 인해 기공크기가 줄어드는 것으로 예상된다. Fig.37 은 제조된 삼중기공구조의 소결온도에 따른 통기성을 나타내는데, 위의 결과에 상응하는 측정값을 보인다. 소결온도가 증가할수록 통기성은 감소한다.

1300°C의 소결온도에서 2.01 μm 의 가장 작은 평균 기공크기를 보이지만, 기공율이 80%이하로 감소하기 때문에 미세필터로의 적용에 적합하지 못하고, 그 이하의 온도중 NiO 의 환원과 소결에 적합한 온도는 1200°C인 것으로 분석된다.

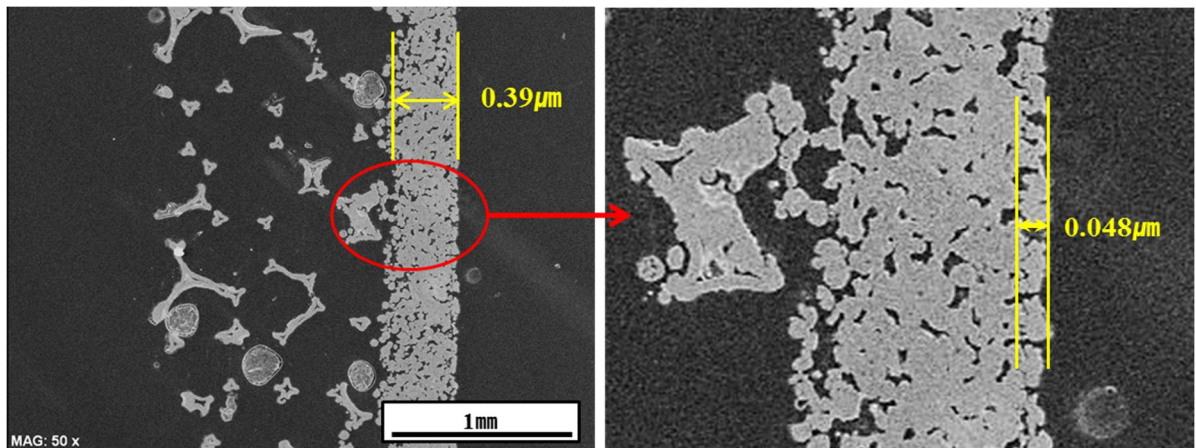


Fig.32. SEM images of cross section for triple-pore structure of NiO

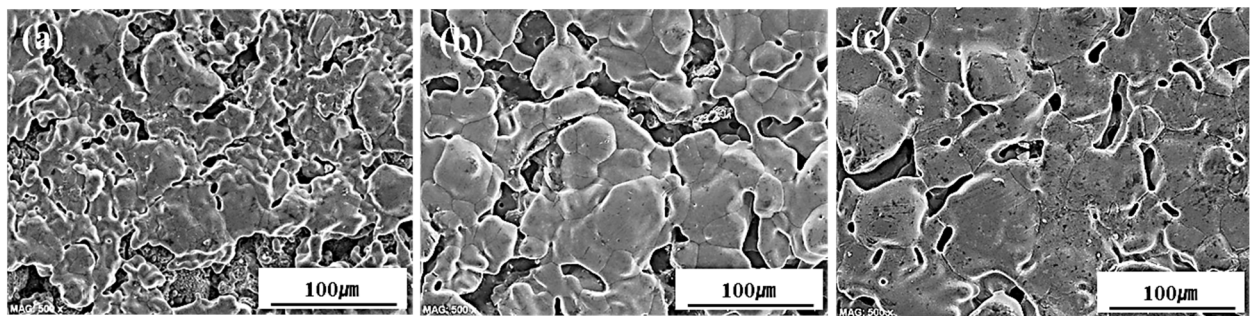


Fig.33. SEM images of surface on triple-pore structure for NiO depending on sintering temperature (a)1100°C, (b)1200°C and (c)1300°C

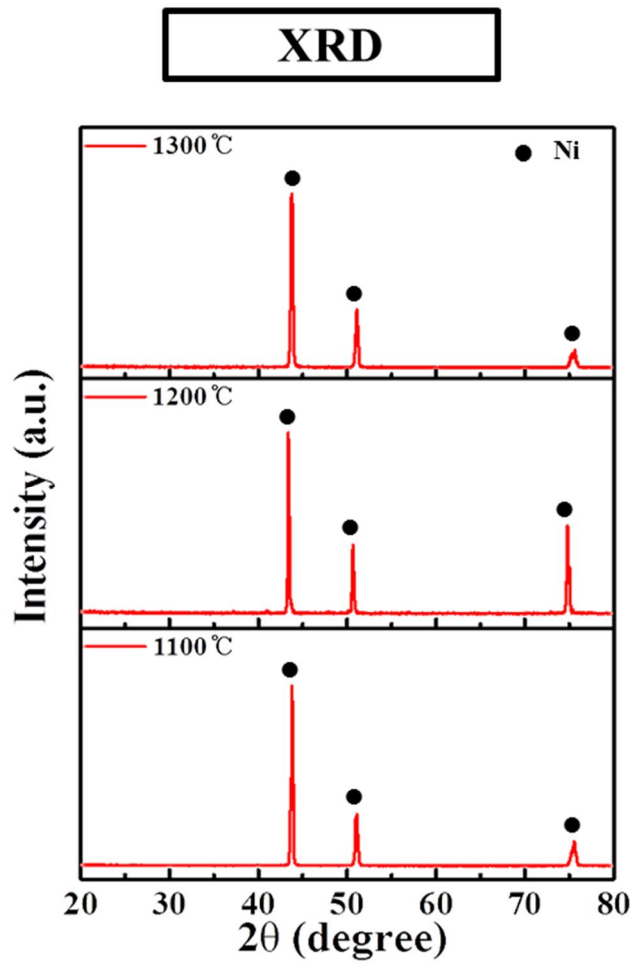


Fig.34. XRD data for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature

1100°C, 1200°C and 1300°C

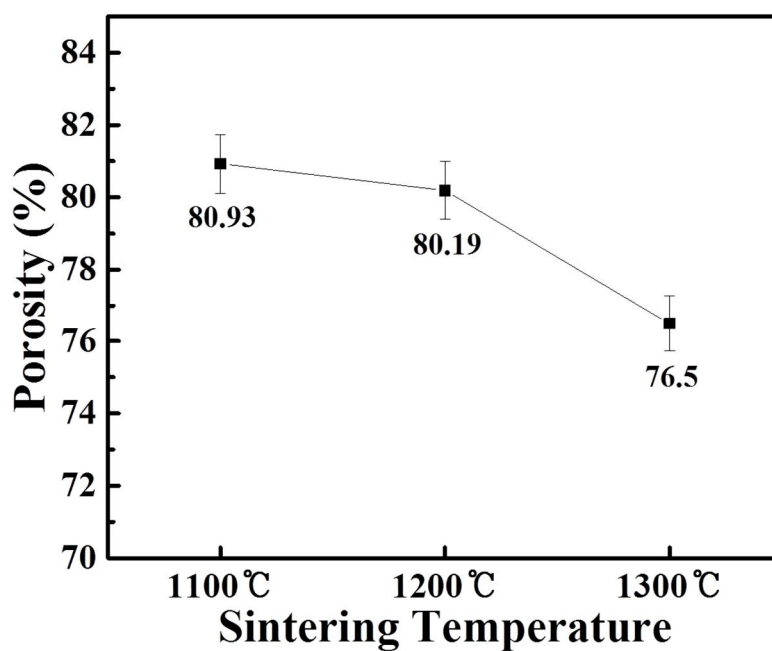


Fig.35. Porosity for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature

1100°C , 1200°C and 1300°C

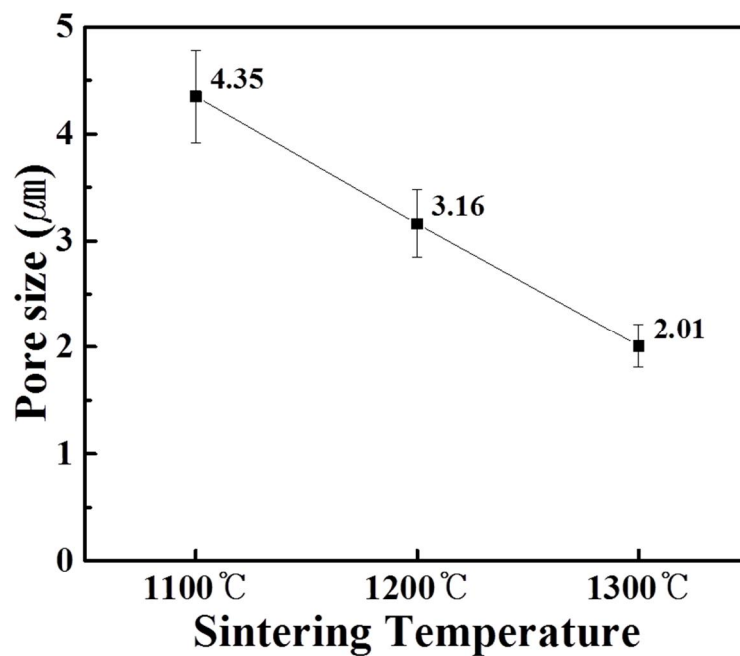


Fig.36. Mean pore size for Triple-pore structure of NiO depending on sintering

temperature 1100°C , 1200°C and 1300

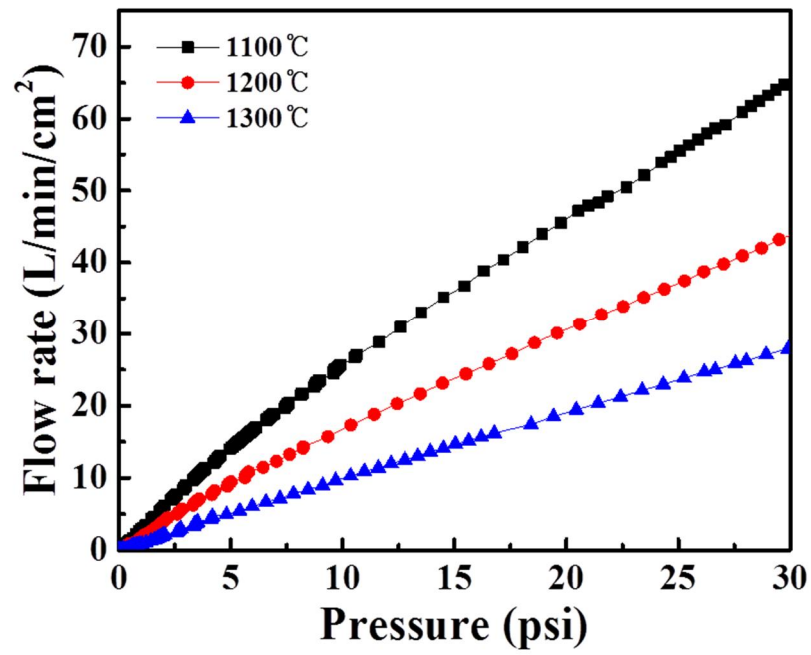


Fig.37. Permeability for Triple-pore structure of NiO depending on sintering temperature 1100°C , 1200°C and 1300°C

4-2-4. 스크린 프린팅 횟수에 따른 사중기공구조의 결과분석

Fig.38 는 이중기공구조위에 NiO 슬러리를 스크린 프린팅하고 자연건조시킨 뒤, 그 위에 $1\ \mu\text{m}$ Ni 슬러리를 1 회, 3 회, 5 회 스크린프린팅하여 열처리를 거쳐 형성된 사중기공 구조의 단면 및 표면 조직이다. 표면층인 $1\ \mu\text{m}$ Ni 의 스크린 프린팅 횟수가 증가할수록 두께가 증가된 것을 관찰할 수 있으며, 또한 증가한 프린팅 횟수에 의한 중량의 증가로 인해 아랫층의 NiO 슬러리로 부터 형성된 층과의 결합력이 우수해진 것으로 판단된다. 이는 프린팅 횟수가 증가할수록 $1\ \mu\text{m}$ Ni 층의 경계가 사라지는 것으로부터 추측할 수 있다. 1 회와 3 회 프린팅한 사중기공구조의 표면 조직은 큰 차이를 보이지 않으나, 5 회 프린팅한 사중기공구조의 표면 조직은 비교적 표면 기공들이 미세한 것으로 관찰된다.

Fig.39 는 제조된 사중기공 구조의 기공율과 상대밀도를 측정한 것이다. $1\ \mu\text{m}$ Ni 를 1 회 프린팅한 시편의 기공율은 83.3%이고, 3 회, 5 회 프린팅한 시편은 각각 82.6%와 82.1%의 기공율을 보인다. 프린팅 횟수가 증가할수록 기공율은 감소하며, 상대밀도는 이와 반대로 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 Fig 조직의 결과에 상응하는 측정값이다. 표면층이 두꺼워질수록 시편의 전체 부피당 무게가 증가하여 상대밀도는 증가하게 되고, 더욱 균일한 적층으로 인해 기공율은 감소한 것으로 예상된다.

Fig. 40 은 $1\ \mu\text{m}$ Ni 의 스크린 프린팅 횟수에 따른 사중기공 구조의 평균기공크기를 측정하여 비교한 것이다. 평균기공크기는 횟수가 1 회에서 3 회, 5 회로 증가할수록 $0.55\ \mu\text{m}$ 에서 각각 $0.47\ \mu\text{m}$, $0.30\ \mu\text{m}$ 으로 감소한 것을 확인할 수 있다. 측정된 평균기공크기의 결과는 Fig.33 의 SEM 조직에서 분석한 결과와 일치한다. 프린팅 횟수가 증가할수록 증가된 $1\ \mu\text{m}$ Ni 슬러리가 표면의 기공을 많이 메우게 되면서 기공율과 기공크기가 감소하게 된 것이다.

Fig.41 은 $1\ \mu\text{m}$ Ni 의 스크린 프린팅 횟수에 따른 사중기공 구조의 통기성을 측정하여 비교한 것이다. 스크린 프린팅 횟수가 증가할수록 통기성은 감소하는 것으로 나타난다.

본 실험에서 제조한 사중기공구조는 80%이상의 높은 기공율과 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세한 평균기공크기를 갖는 결과를 나타내는 것으로, 필터소재로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

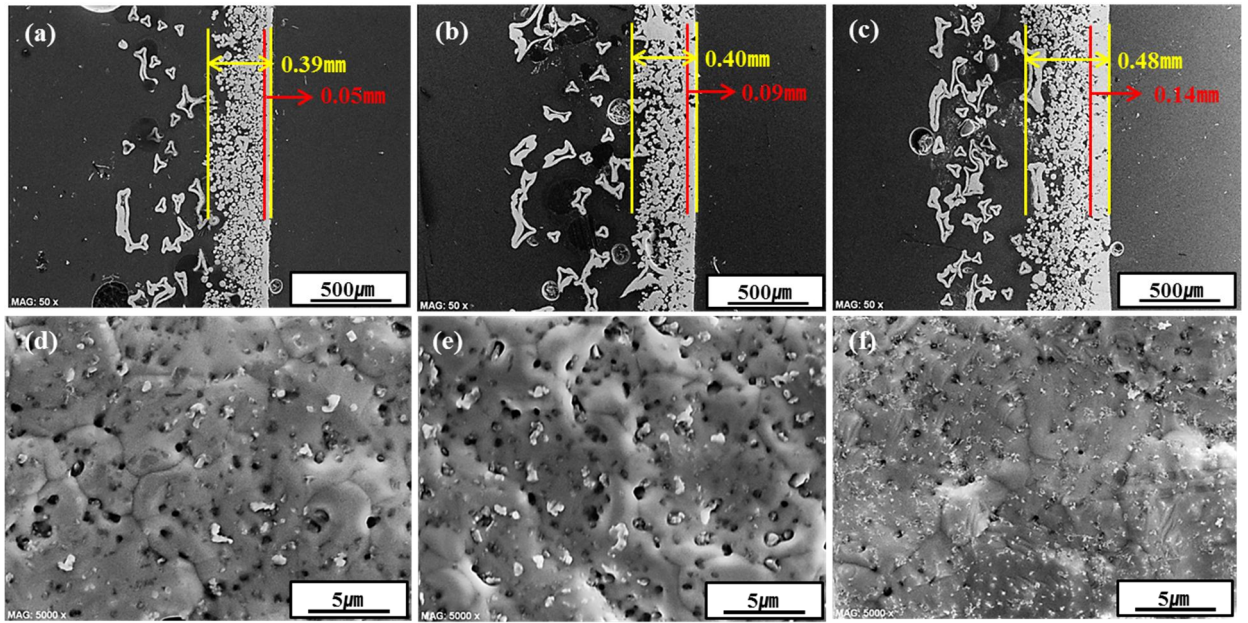


Fig.38. SEM images for multi-pore structure of $1\mu\text{m}$ Ni by screen printing count
 (a),(d)1 time, (b),(e)3 times, (c),(f)5 times ((a),(b),(c): cross section, (e),(f),(g):
 surface)

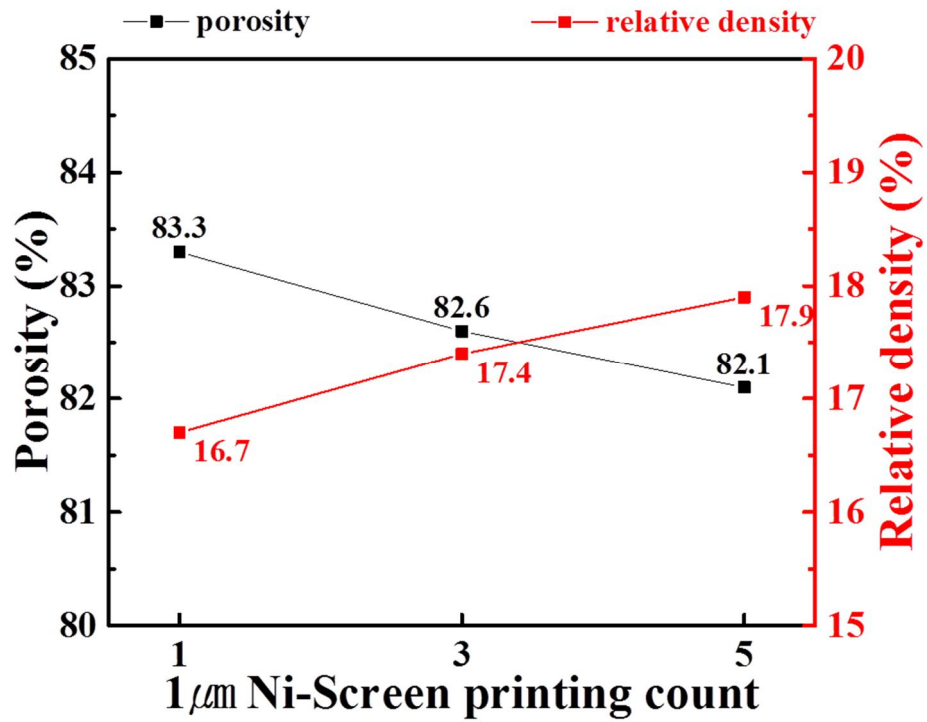


Fig.39. Porosity and relative density for multi-pore structure of 1 μm Ni by screen printing count 1 time, 3 times, 5 times

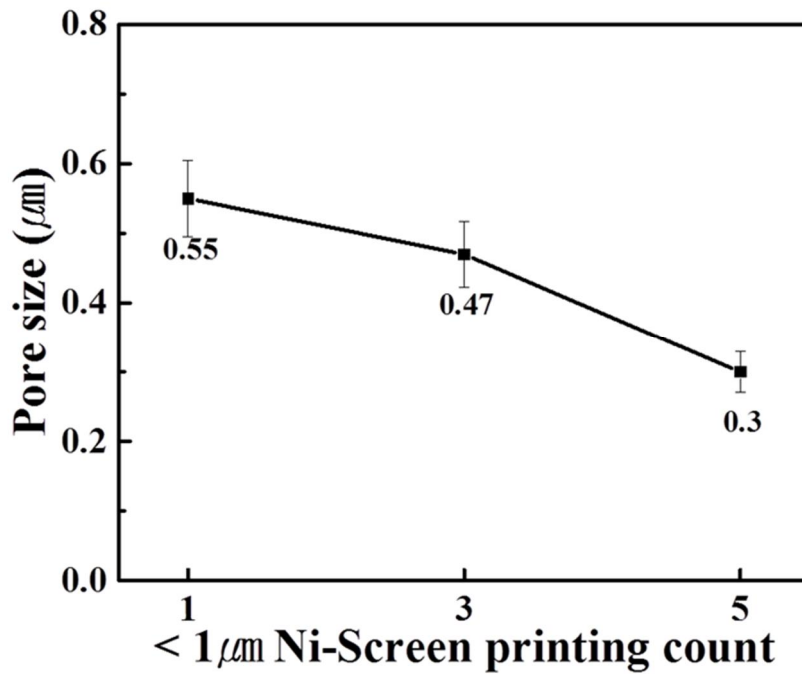


Fig.40. Mean pore size for multi-pore structure of 1 μm Ni by screen printing count 1 time, 3 times, 5 times

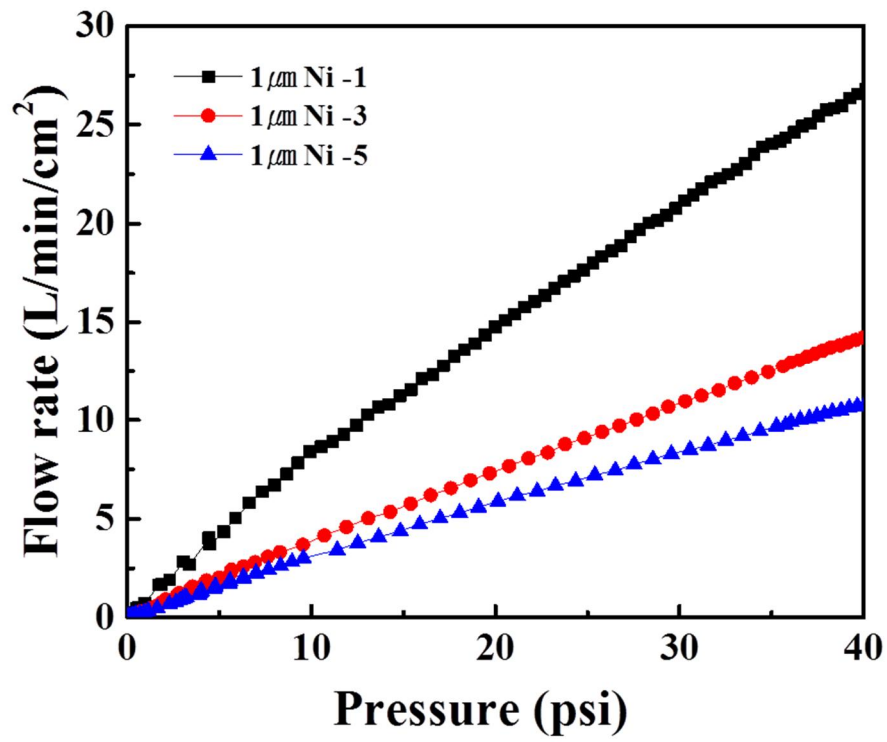


Fig.41. Permeability for multi-pore structure of $1\ \mu\text{m}$ Ni by screen printing count 1 time, 3 times, 5 times

5. 결론

본 연구에서는 Ni계합금소재를 이용하여 복합 기공 구조를 제조하고자 하였다. 실험에 사용된 소재는 40Ni-60Cr 합금 분말과 NiO (Nickel oxide) 분말 및 1 μ m이하의 미세입도 Ni 분말이며, 이중기공구조의 형성을 위해 Ni-Cr분말을 스크린 프린팅하여 적층하였고, 삼중 및 사중 기공구조의 형성을 위해 NiO분말과 1 μ m이하의 미세입도 Ni 분말을 이용하여 각각 슬러리로 제조하여 스크린 프린팅으로 적층하였다. 이중기공구조는 1200 $^{\circ}$ C의 고진공 분위기에서 2시간 유지하여 압력을 가하는 가압소결을 진행해주었고, 삼중 및 사중기공구조는 슬러리의 형태로 스크린 프린팅해 주었으므로 유기용매의 탈지를 위해 550 $^{\circ}$ C의 Ar분위기에서 1시간 유지하여 탈지 처리를 거친 뒤, 1200 $^{\circ}$ C의 수소 환원 분위기에서 2시간 유지하여 소결해주었다.

1. 이중기공구조를 제조함에 있어 Ni베이스 폼 위에 슬러리를 적층하는 방식과 분말을 이용하여 적층하는 방식을 각각 실험한 결과 슬러리의 경우 폼 내부로 모두 침투하는 현상이 발생하였다. 이에 따라 이중기공구조의 형성은 슬러리가 아닌 건식의 분말형태로 적층하는 방식을 선택하였다.
2. 이중기공구조의 경우 폼과 분말의 직접적인 소결을 위해 가압소결을 진행해 주었고, 압력에 따른 특성을 분석하고자 세 가지 종류의 기판을 이용하여 제조하였다. 그 중 한가지인 지르코니아 기판으로 가압하여 형성한 이중기공구조체의 경우 시편의 손상이 심해 추가적인 실험이 불가능하였고, 알루미늄 기판으로 가압소결한 시편의 기공율은 84.8%였으며 몰리브덴 기판으로 가압소결한 시편의 기공율은 86.2%정도로 측정되었다. 또한 각각의 기공 크기는 Porometer장비로 분석한 결과 7.03 μ m, 6.25 μ m정도로 측정되었다.
3. 사중 기공구조는 형성된 이중 기공구조 위에 NiO슬러리를 스크린 프린팅으로 적층한 다음 그 위에 1 μ m이하 Ni슬러리를 동일한 방식으로 적층하여 열처리를 거쳐 제조해 주었다. 미세한 입도의 분말을 이용하기 때문에 형성될 구조층의 두께에 따른 기공 특성의 변화를 분석하고자 스크린프린팅 횟수를 1회, 3회, 5회로 각각 진행해주었다. 그 결과 프린팅 횟수가 증가할수록 기공율은 83.3%에서 82.6%, 82.1%로 감소하였고, 평균 기공크기 역시 0.55 μ m에서 0.47 μ m, 0.30 μ m로 감

소하는 경향을 나타내었다.

4. 삼중 기공구조를 형성은 소결과정 중 NiO의 환원반응이 동시에 진행되므로 소결온도 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 각각의 시편으로 진행해 주었다. 그 결과 소결온도가 증가할수록 형성된 삼중기공구조의 기공율은 각각 80.9%에서 80.2%, 76.5%로 측정되었고 감소하는 경향을 보였으며, 기공크기 역시 4.35 μm 에서 3.16 μm , 2.01 μm 로 측정되어 감소하는 경향을 보였다. 통기도 역시 높은 온도에서 소결할수록 위 결과에 상응하게 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다.

이에 따라 사중 기공구조의 형성으로 기공율80%이상과 0.3 μm 이하의 기공크기를 갖는 복합기공구조의 제조가 가능함을 확인하였다.

본 연구에서 관찰된 기공보다 더 미세한 크기를 갖는 기공구조를 제조하기 위해, 비교적 더 미세한 입도의 분말을 이용하거나, 승온속도와 유지시간 등을 조절하여 최적의 소결조건을 적용할 수 있을 것이다.

6. 참고문헌

- [1] IHS, Chemical Economics Handbook -Hydrogen (2015)
- [2] 김지동, 수소에너지 제조기술 동향, 한국과학기술정보연구원 (2004)
- [3] 최동원, 에너지포커스, “주요국과의 비교를 통한 국내 수소산업의 발전 방안 도출”, 14, 에너지경제연구원 (2017)
- [4] 김동훈, 수증기 개질 반응기에서의 촉매 특성에 따른 열전달 효과 연구, 연세대학교 (2017)
- [5] 성민준, 이영철, 박영권, 전종기, 니켈촉매상에서 천연가스와 메탄의 수증기 개질 반응에 관한 Kinetics 연구, Appl. Chem. Eng., Vol.24, no.4 (2013)
- [6] 공개특허정보 제10-2015-0148346호 (2015.10.23) “수증기 개질 촉매”
- [7] F. Gallucci, L. Paturzo, and A. Basile, Int. J. Hydrog. Energy, 29, 611 (2004)
- [8] Gibson LJ, Ashby MF, Cellular solids, Cambridge UK: Cambridge University Press, 1997.
- [9] Banhart J. Europhys News 1999, 30, 17 (1999)
- [10] Elliot JC. US Patent 2, 983,597 (1961)
- [11] Fiedler WS. US Patent 3, 214,265 (1965)
- [12] Jin I, Kenny LD, Sang H. US Patent 4,973,358 (=Int. Patent Application WO 91/03578) (1990)
- [13] Ruch W, Kirkevåg B. Int. Patent Application WO 91/01387 (=European Patent Application EP 0,483,184, B1) (1991)
- [14] Jin I, Kenny LD, Sang H. US Patent 5,112, p697 (1992)
- [15] Thomas M, Kenny LD, Sang H, Int. Patent Application WO 94/17218 (1994)
- [16] Shapovalov VI, US Patent 5, 181, p549 (1993)

- [17] Shapovalov VI, Porous and cellular materials for structural applications, In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, Wadley HNG, editors. MRS Symp. Proc., 521, p281 (1998)
- [18] Apprill GM, Poirier DR, Maguire MC, Gutsch TC. Porous and cellular materials for structural applications, In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, Wadley HNG, editors. MRS Symp. Proc., 521, p291 (1998)
- [19] Yosida Y, Hayashi C. Conf. Casting Science and Technology, p103 (1990)
- [20] Yamada Y, Shimojima K, Sakaguchi Y, Mabuchi M, Nakamura M, Asahina T, Mukai T, Kanahashi H, Higashi K. Advanced Engineering Materials, 2, p184 (2000)
- [21] Shapovalov VI, Private communication (1999)
- [22] Cohen LA, Power WH, Fabel DA. Mater Eng, 67, p44 (1968)
- [23] Bugnet B, Doniat D. European Patent Application, 0,151,064 (1985)
- [24] Badiche X, Forest S, Guibert T, Bienvenu Y, Bartout JD, Ienny P, Croset M, Bernet H. Materials Science and Engineering, A289, p176 (2000).
- [25] Sumitomo Electric, Japan. Product data sheet of 'Celmet' (1986)
- [26] Pickering S. Metal Powder Report, 53, p24 (1998)
- [27] Ettl VA, Taipei Battery Forum (1999)
- [28] Babjak J, Ettl VA, Paserin V, US Patent 4,957,543 (1990)
- [29] Neumann P. Metal foams and porous metal structures. In: Banhart J, Ashby MF, Fleck NA, editors. Int. Conf., Bremen, Germany, Bremen: MIT Press-Verlag, p167 (1999)
- [30] Lotze G, Stephani G, Budach P, Albracht F, Schneider K. Proc. 1998 PM World Congress. European Powder Metallurgy Association, 5, p195,259 (1998)
- [31] Eisenmann M. Metal powder technologies and applications. In: ASM Handbook, vol. 7. Materials, Park, USA: ASM International, p1031 (1998)

- [32] Kearns MW, Blenkinshop PA, Barber AC, Farthing TW. Int J Powder Met, 24, p59 (1988)
- [33] Martin RL. US Patent 5, 564,064 (1996)
- [34] Martin RL, Lederich RJ. Metal Powder Report, p30 (1992)
- [35] Elzey DM, Wadley HNG. Acter Mater, 49, p849 (2001)
- [36] Stiller C, Buchkremer HP, Joos R, StÖver D, Nelles H. Proc, PM World Congress European, Powder Metallurgy Association, 5, p189 (1998)
- [37] Bram M, Stiller C, Buchkremer HP, Sto " ver D, Bauer H. Advanced Engineering Materials, 2, p196 (2000)
- [38] Andersen O, Waag U, Schneider L, Stephani G, Kieback B. Advanced Engineering Materials, 2, p192(2000)
- [39] Sypeck DJ, Parrish PA, Wadley HNG, Porous and cellular materials for structural applications, In:Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, Wadley HNG, editors. MRS Symp. Proc., 521, p205 (1998)
- [40] Smarsly W, Track W. German Patent 3,902,032 (1990)
- [41] Zhevnovatyi AI, Shenberg GF. Soviet Powder Met Metal Ceram, 2, p95 (1965)
- [42] Drolet JP. Int J Powder Met, 13, p223 (1977)
- [43] 조성권, 다공성 촉매지지체를 이용한 수소제거 반응기의 성능향상, 한국과학기술원 (2008)
- [44] 한국아이티에스, "니켈합금", http://itscorea.com/steel/steel6_3.php (2018)
- [45] K-special Metal, "Inconel", <http://inconel.co.kr/product1.htm> (2018)
- [46]EN Tech, "Monel", http://www.en-techalloy.co.kr/html/product_03.php (2018)
- [47] Ruiguanya, "NiO특성", <http://kr.gdxgy.com> (2018)

- [48] 대명케미칼, “니켈산화물”, <http://www.daemyungchem.co.kr/shop/main/index.php> (2018)
- [49] 공개특허정보 제10-2009-0043627호 (2009.05.19) “산화니켈의 환원방법 및 그 방법에 의해 제조되는 니켈”
- [50] 한국스크린인쇄공업협회, “스크린인쇄”, http://www.spak.or.kr/print/print_010100.html (2018)
- [51] 공개특허정보 PCT/KR2015/006811 {2015.02.07} “스크린 인쇄 방법”
- [52] J.C. Williams, in *Treatise on Material Science and Technology*, 9, Ceramic Fabrication Processes (edited by F. Wang), p173, Academic Press, New York (1976)
- [53] 오영제, 정형진, "세라믹스 테이프 캐스팅 성형기술", *요업기술*, 12(1) pp3-11 (1997)
- [54] E.M.Anderson et al., "Tape Casting Reactive Aluminas," *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 76(7) pp45-50 (1992)

Abstract

Replacement demand for new energy sources is a growth driver for the renewable energy industry despite the low oil prices. Among them, hydrogen energy is a clean energy and promising as an alternative energy source to solve the energy problem in the long term. As the price of natural gas used for hydrogen production declines, it has a positive effect on the hydrogen market, and it needs a large amount of hydrogen from the oil refinery, gas liquefied fuel and coal gasification projects currently in progress. Among the hydrogen production technologies, the technology of producing hydrogen using natural gas is most widely used. Globally, 48% of hydrogen production is from natural gas, 30% from oil, 18% from coal, and the remaining 4% from electrolysis. Most of the processes for producing hydrogen from natural gas are steam reforming, partial oxidation, autothermal reforming, and dry reforming. Steam reforming is the most efficient process. Steam Methane Reforming (SMR) using natural gas is a method for producing hydrogen by reacting methane with water vapor or CO_2 above 1400°C . Porous materials used in the hydrogen production process are required to withstand operating temperatures of SMR reactors and harsh environments. Currently, Ni-based alloy materials are being actively researched. Ni-based metal materials have excellent advantages as catalysts and catalyst supports.

In this study, we tried to fabricate a composite pore structure using Ni - based alloys. Ni-Cr powder, NiO (Ni-oxide) powder and Ni powder less than $1\ \mu\text{m}$ were used for the experiment. Ni-Cr powder was screen-printed to form a double pore structure. NiO powder and Ni powder less than $1\ \mu\text{m}$ were prepared as slurries and then laminated by screen printing. The double pore structure was maintained in a high vacuum atmosphere at 1200°C for 2 hours and pressure sintering was performed. The triple and quadruple pore structures were maintained in an Ar atmosphere at 550°C for 1 hour to remove the organic solvent due to the application of the slurry. Thereafter, sintering was carried

out by keeping at 1200°C in reduction atmosphere for 2 hours.

As a result of analyzing the microstructure and pore properties of each formed pore structure, three types of substrates were used to analyze the properties depending on the pressure in case of the double pore structure. In the case of the double-pore structure, which is one of them, pressed and sintered with a zirconia substrate, the damage of the specimen was severe and further experiments were impossible. The porosity of the specimen pressed and sintered with alumina substrate was 84.8%, and the porosity of the specimen pressed and sintered with molybdenum substrate was measured to be about 86.2%. The porosity of each pore size was measured to be 7.03 μm and 6.25 μm , respectively.

To manufacture the triple pore structure, a slurry containing NiO was screen-printed onto the previously prepared double-pore structure. Since the reduction reaction of NiO proceeds simultaneously during sintering, sintering was performed at 1100 ° C, 1200 ° C and 1300 ° C, respectively. As a result, as the sintering temperature increased, the porosity of the formed triple pore structure was decreased from 80.9% to 80.2% and 76.5%, respectively, and the pore size tended to decrease from 4.35 μm to 3.16 μm and 2.01 μm . It was also observed that the air permeability decreased with the sintering at higher temperature.

The quadruple-pore structure was manufactured by laminating NiO slurry on the formed double-pore structure by screen printing, and then laminating 1 μm Ni slurry on it in the same manner, followed by heat treatment. In order to analyze the change of pore properties according to the thickness of the structure layer to be formed, the number of times of screen printing was progressed once, three times, and five times, respectively. As a result, the porosity decreased from 83.3% to 82.6% and the average pore size decreased from 0.55 μm to 0.47 μm and 0.30 μm as the number of printing was increased. As a result, it

was confirmed that it is possible to manufacture a multi-pore structure having a porosity of 80% or more and a pore size of 0.3 μm or less by forming a quadruple-pore structure.