

발포 금속 및 다공성 금속의 제조와 응용

석명진 · 권영순*

삼척대학교 재료금속공학과

*울산대학교 지역협력연구센터 및 첨단소재공학과

Manufacture of Metal Foams and Porous Metal, and Their Application

Myung-Jin Suk and Young-Soon Kwon*

Dept. Materials and Metallurgical Engineering, Samchok National University, Samchok 245-711, Korea

*Remm and Dept. Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

1. 서 론

다공성 금속에 대한 관심은 공업적인 응용 혹은 학문적 관점에서 꾸준히 지속되어 오고 있다. 기공은 분말야금 공정에서는 완전 치밀화된 소결체를 얻기 위해서 제거되어야 할 대상이며 주조공정에서는 건전한 주물을 제조하기 위해서 억제되어야 할 결함으로 간주된다. 이는 역설적으로 분말야금 공정이나 주조 공정의 적절한 제어를 통해서 기공을 함유한 재료의 제조가 원활하게 이루어 질 수 있음을 의미하는 것이며, 실제 대부분의 금속계에 있어서의 다공성 금속은 이 두 가지 공정을 통해 제조되고 있다.

다공성 금속을 나타내는 용어는 기공의 함유량에 따라 혹은 기공의 형태에 따라 다양한데, 다공성 금속이란 표현 외에도 예를 들면 셀 금속(cellular metal), 발포(發泡)금속(metal foams), 금속스폰지(metal sponges) 등의 표현이 사용되고 있다. 셀 금속이란 내부에 수많은 작은 공간(cell)들이 규칙 혹은 불규칙적으로 분산되어 있는 금속의 총칭이며 다공체를 표현하는 가장 일반적인 용어이다. 셀 금속에서 금속상은 내부의 공간을 구획하는 벽의 역할을 하는 것에 불과하다. 다공성 금속이란 용어는, 넓은 의미로는 셀 금속의 표현과 마찬가지로 기공을 다량 함유한 금속이라는 일반적인 용어이지만 좁은 의미로는 기공의 형태가 둥글며 서로간에 고립되어 있는 경우를 말하는 셀 금속의 특별한 부류를 의미한다.

다공성재료의 밀도를 ρ^* , 벌크재의 밀도를 ρ_s 라

할 때, 다공성 재료의 상대밀도를 ρ^*/ρ_s 로 정의하는데, 간단히 이 상대밀도의 크기에 따라 용어를 달리 사용한다. ρ^*/ρ_s 가 0.3 이하인 경우 셀 금속, 0.3 이상인 경우 다공성 금속 혹은 다공체로 분류하기도 하는데¹⁾ 자의적인 분류법으로 볼 수도 있다.

발포금속은 엄밀하게 정의하면 셀 금속의 특별한 경우로서 액상금속 혹은 금속분말액상용매 슬러리에서 발포제(blowing agent)를 통하여 혹은 가스를 주입시켜 기포를 생성시키고 이 기포가 내부에 분산되어 존재하는 금속을 일컫는다. 이 경우 기공의 함유량이 매우 높아 상대밀도가 매우 낮게 되고 따라서 셀 금속이란 용어와 혼용되고 있다.

본 고에서는 발포금속 및 다공성 금속의 제조와 응용에 대한 리뷰를 하고자 한다. 부분적으로 금속분말을 사용하여 분말야금 공정이 가미된 발포금속 제조공정이 있긴 하지만 발포금속의 제조공정은 근본적으로 완전한 액상상태에서 기공이 형성된다는 점에서 주조공정의 한 분야로 간주할 수 있다. 따라서 PM 리뷰의 테마에 포함된 것이 적절치 않을 수도 있으나 본질적으로 넓은 의미의 다공성 재료는 분말야금 공정 혹은 주조 공정에 의해 제조되는 것이므로 공정의 비교 평가를 통한 다공성 금속의 제조에 대한 이해를 증진시킬 수 있다는 점에서 의의가 있다고 여겨진다.

발포금속의 중요한 특성중의 하나는 경량이라는 점이다. 최근에는 발포금속을 사이에 두고 양면을 강판으로 접합시킨 sandwich panel의 제조를 통해 견고

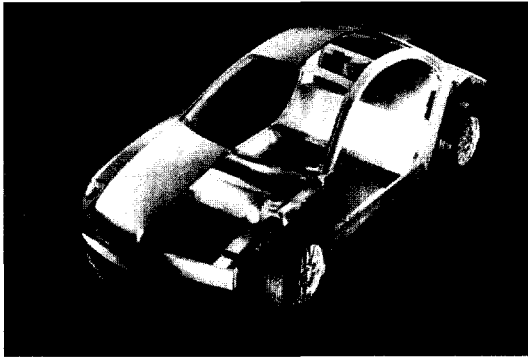


Fig. 1. Modern car body concept (AFB, Karmann).³⁾

함과 경량을 동시에 요구하는 부분에서도 적용되고 있다. 그림 1은 독일의 자동차 메이커 Karmann사와 Fraunhofer 연구소(IFAM)에서 개발한 sandwich panel이 자동차 차체에 사용될 수 있음을 보여주는 사진이다. 그림 2에 발포재료와 벌크재료의 물리적 성질을 비교하였다. 단열재, 방진재, 충격완화재 등 구조용 재료로서의 적용이 가능함을 알 수 있다. 경량 구조용 재료로서의 기능외에도 높은 비표면적을 이용한 여과 장치, 촉매, 미생물 반응기 등으로서의 용도로도 사용된다. 표 1에 비구조용 용도로 사용되

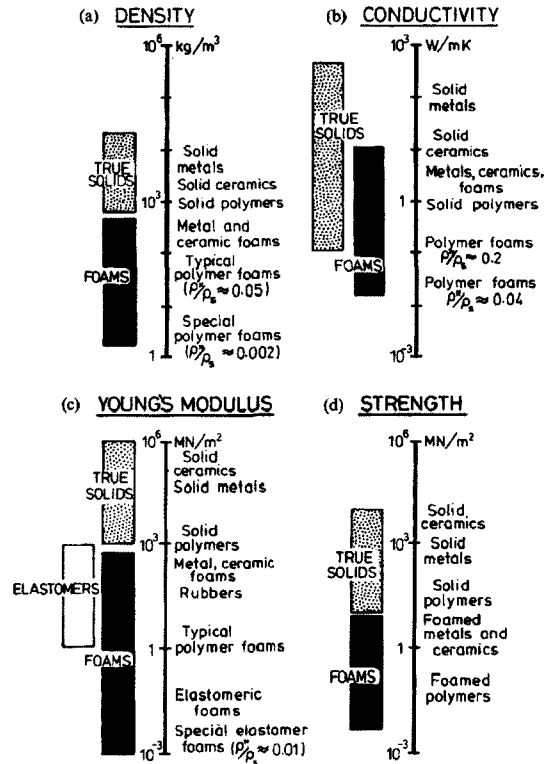


Fig. 2. The range of properties available to the engineer through foaming.⁴⁾

Table 1. Porous materials and their requirements for different application.⁵⁾

	Filter	Catalyst	Bioreactor	gas distributor	Swensor	Oil-containing bearing
Open porosity (%)	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	20-40
Pore size	Appropriate size, depending on applications	Appropriate size, depending on applications	For bacteria: 5-30 μm For enzymes: 10-100 nm	> μm	Depending on applications	> μm
PSD ^a	Narrow	Narrow (depending on application, bimodal)	Narrow (depending on application, bimodal)	Narrow	Narrow	Insesntive
SSA ^b	Depending on applications	1-2000 m ² /g	> 1 m ² /g	Depending on pore size	> 1 m ² /g	Insesntive
Permeability	High	Depending on applications	Depending on applications	High	Depending on applications	Insesntive
Mechanical strength	High	Depending on applications	High	High, depending on application	Depending on applications	High
Others	Chemical resistance	Catalysis function	Appropriate surface potential		Sensing function Appropriate surface condition	Chemical and wear resistance

^aPSD = pore size distribution,

^bSSA = specific surface area per unit volume

는 다공성재료의 제반 요건을 요약하였다. 2절의 발포금속 제조방법의 내용중 일부는 Banhart²⁾와 Nakajima¹⁾의 리뷰에서 발췌한 것임을 밝혀두며, 보다 상세한 내용은 해당 문헌을 참고하기 바란다.

2. 발포금속의 제조 방법

발포금속의 여러 가지 제조방법을 공정상의 특징에 따라 분류한 계통도를 그림 3에 도시하였다. 가장 큰 구분점은 전구체(precursor)로서 액상을 사용하는가 아니면 금속분말 성형체를 사용하는가에 달려 있다. 또한 기포를 생성시킴에 있어 인위적으로 가스를 주입시키기도 하고 발포제(blowing agent)를 사용하기도 하며, 공정에 따라 즉각적인 발포(instantaneous foaming)나 지연 발포(delayed foaming)가 이루어

진다. 생성되는 기포의 안정화를 위해 액상의 점도조절이 필수적인데 인위적으로 점도를 향상시키기 위한 미량의 원소나 화합물을 첨가한다. 그림 3에 나타난 제조방법 외에도, 전기도금법, 스퍼터(sputter)법, PECS(Pulsed Electric Current Sintering) 소결법 등 다양한 방법이 있으며 이들에 대해서도 간단히 기술한다.

1) 가스주입에 의한 발포(Hydro/Alcan)

이 방법은 Norway의 Hydro Aluminum사와 Canada의 Cymat Aluminum사에서 발포Al합금을 제조하기 위하여 개발되었다. 그림 4에 이 공정에 대한 개괄적인 그림을 나타냈다. 용탕의 점도를 증가시켜 기포를 안정화 시키기 위해 SiC, Al₂O₃, MgO 입자들을 첨가한다. 그림 5에 점도에 미치는 입자의 크기

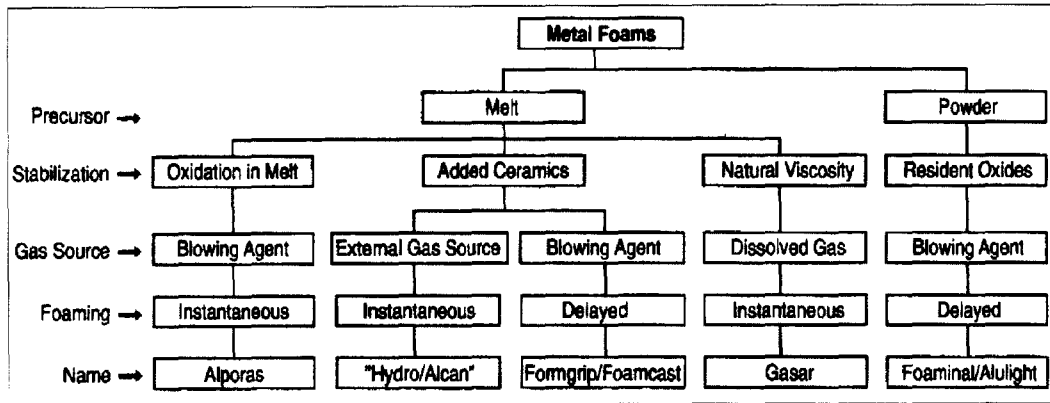


Fig. 3. A family tree of metal foams.²⁾

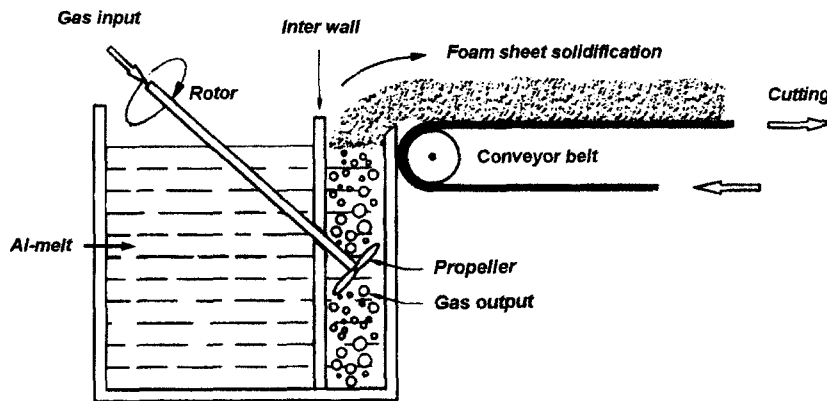


Fig. 4. Principle sketch of the melt foaming route employed by Norsk Hydro.⁶⁾

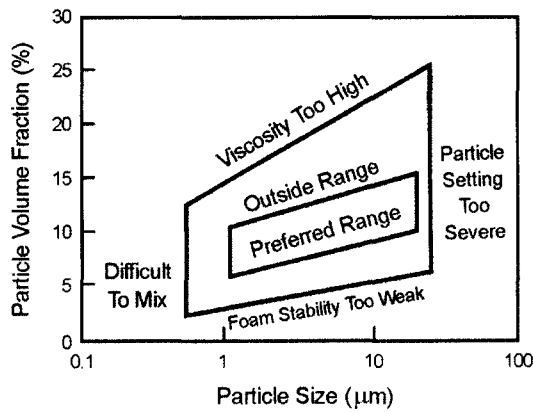


Fig. 5. Preferable range of stabilizing powders.⁷⁾

와 입자 첨가량의 영향을 도시하였는데 적절한 범위의 입자크기와 양이 최적의 점도를 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 용탕내에서의 발포는 공기, 질소, 아르곤 등의 가스를 회전 임펠러나 진동 노즐을 통해 직접 주입함으로써 이루어진다. 기포와 용탕의 혼합체는 용탕 표면쪽으로 상승하며 컨베어 벨트에서 응고되면서 당겨져 연속적인 생산이 가능하게 된다. 기공의 크기는 기공벽의 두께와 밀도에 반비례하며 가스의 주입량, 임펠러의 회전속도 혹은 노즐의 진동수 등에 의해 영향을 받는다. 응고가 이루어지는 컨베어 벨트의 전단하중에 의해 최종제품의 기공(셀: cell)에 변형이 이루어지게 되고 기계적 성질의 이방성이 나타날 수도 있다. 이 공정의 가장 큰 장점은 발포금속의 대량 생산이 가능하며 기공도가 매우 높은 저밀도의 제품을 얻을 수 있다는 점이다.

2) 발포제를 사용한 용탕의 발포(Alporas)

용탕을 발포시키는 또다른 방법은 발포제를 사용

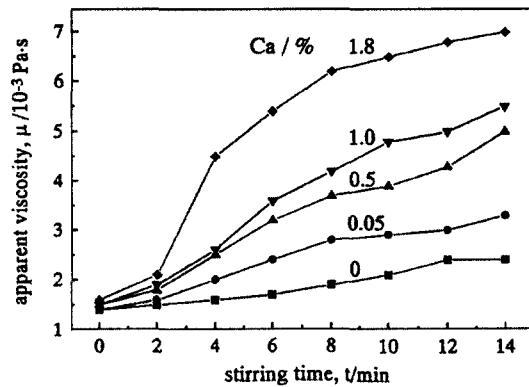


Fig. 7. Relation of stirring time and Ca content with apparent viscosity.⁹⁾

하는 것이다. 고온에서 발포제는 분해되어 가스를 방출시키게 된다. 일본의 Sinko Wire Co.에서 개발하여 1986년 이래 Al 발포금속을 제조해 오고 있다. 그림 6은 Alporas 공정을 도식적으로 나타내고 있다. 우선 680°C 정도의 Al 용탕에 1.5 wt%Ca를 첨가하여 수 분정도 교반하면 CaO, CaAl₂O₄, Al₄Ca 등이 형성되어 점도가 5배 정도까지 증가한다. 그림 7은 Ca의 첨가량, 교반시간, 점도의 상관 관계를 보여주고 있다. Ca의 첨가량이 증가할수록, 교반 시간이 길어질수록 용탕의 점도가 향상됨을 알 수 있다. 적정 점도에 도달한 후 발포제로서 TiH₂를 약 1.6wt% 정도 첨가하면 고온에서의 분해반응에 의해 수소가스가 방출되고 용탕은 용기체적 범위내에서 팽창하게 된다. 발포금속 블록으로 제조되며 2,050×650×450 mm³의 크기를 제조하는데 약 15분 정도 소요된다. 이 방법으로 제조된 Al 발포금속은 현재 상용화되고 있는 것 중 가장 균질한 발포금속으로 알려지고 있다.

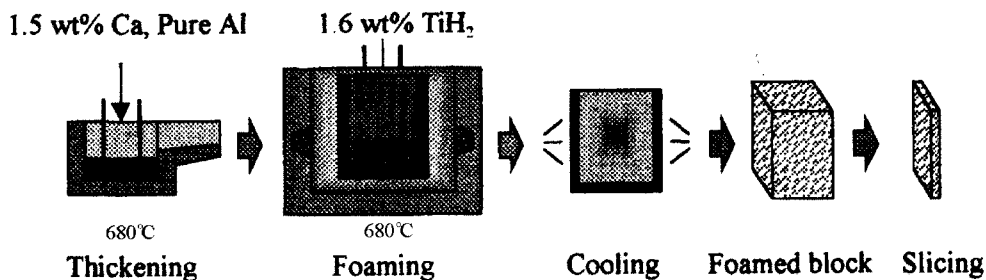


Fig. 6. Manufacturing process of ALPORAS.⁸⁾

3) 분말성형체의 발포(Foaminal/Alulight)

그림 8은 금속분말을 사용하여 발포금속을 제조하는 공정을 계통적으로 나타낸 그림이다. 금속분말을 발포제와 혼합한 후 성형하는데, 이때 성형체내에 개기공이 존재하지 않도록 하는 것이 중요하며, 등압성형이나 분말압출 혹은 분말 압연 등의 방법이 사용 가능하다. 이 성형체를 용접 근처의 온도로 가열하면 액상이 형성되고 동시에 발포제가 분해되어 가스가 방출되며 이 방출 가스에 의해 기포가 형성되면서 액상의 전구체는 팽창하게 된다. 이 방법을 사용하면 복잡한 형태의 발포금속도 제조될 수 있다. 전구체에서 발포가 이루어 지는 동안 어떤 특정한 형태의 주형으로 사출시키게 되면 복잡한 형태의 제품도 생산이 가능하다. 그림 1은 sandwich panel의 차체를 보여준다. 이 sandwich panel은 발포Al 전구체의 양면을 roll-cladding 이나 결합제를 사용하여 강판과 결합시킨 후 발포시켜 제조된 것이다. 그림 9는 sandwich panel 제조공정을 도식적으로 보여주고 있다. 이 공정은 현재 독일과 오스트리아의 몇몇 업체

에서 소규모로 상용화되고 있다.

4) 발포제를 함유한 주괴의 발포(Formgrip/Foamcast)

이 방법은 분말을 사용하여 발포용 전구체를 제작하는 대신에 TiH_2 발포제를 직접 용탕에 첨가하여 발포제가 함유된 주괴를 제조하고 이것을 적당한 용기내에서 재용융시켜 발포시키는 방법이다. 주괴 제작시 TiH_2 발포제의 조기분해를 방지하기 위하여 급속응고 시키기도 하고 TiH_2 입자를 부동태화 시키기도 한다. 전자의 경우 급속응고가 다이캐스팅에 의해 이루어지는데 Foamcast라 불리우며, 후자의 경우는 Formgrip(Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursor)이라 칭한다. Formgrip 공정에서는 TiH_2 의 자연 분해를 위해 TiH_2 입자 표면에 산화물을 형성시키기 위한 별도의 열처리를 행하며 용탕의 점도를 증가시키기 위해 SiC가 사용된다. 점도 증가를 위해 첨가되는 SiC는 자연적으로 금속기지를 강화시키는 역할을 하게 된다.

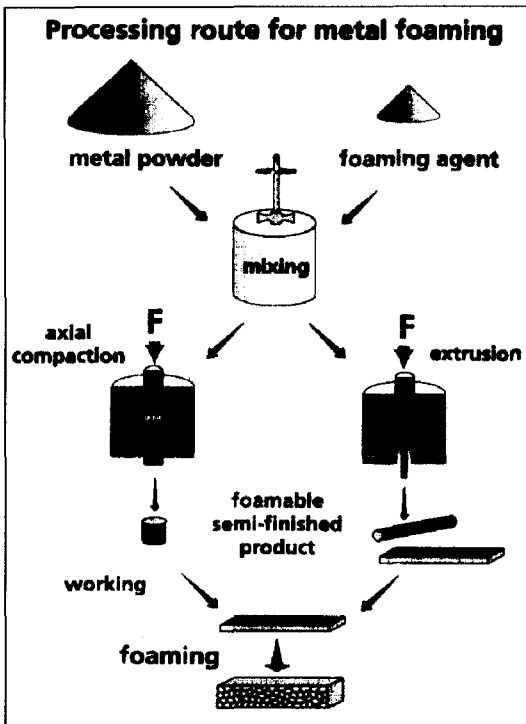


Fig. 8. Production of metal foams by powder metallurgical IFAM-Process.¹⁰⁾

5) GASAR 공정

약 20여년 전에 러시아 과학자들은 많은 금속들이 수소를 비롯한 기체상과 공정계(eutectic system)를 형성한다는 사실로부터 다공성 금속의 제조 기술을 개발해 왔다.¹²⁾ 그림 10은 금속-수소 공정계의 도식적인 상태도를 보여준다. 액상에 함유되는 수소의 농도는 식 (1)에 나타난 Sievert의 법칙에 따라 수소의 압력에 의존하므로 정확한 공정 조성을 유지하기 위해서는 액상에 가해지는 수소의 압력제어가 절대적으로 필요하다. 공정조성에서 벗어날 경우 균일한 기

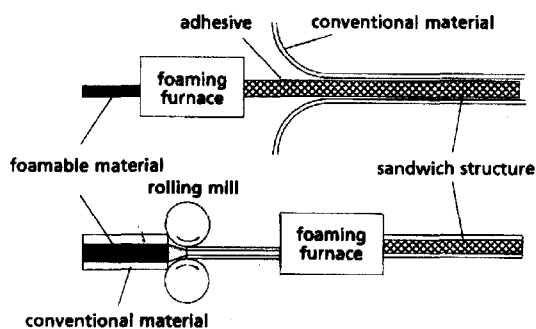


Fig. 9. Schematic illustration for the production process of steel sandwich with aluminum foam core.¹⁰⁾

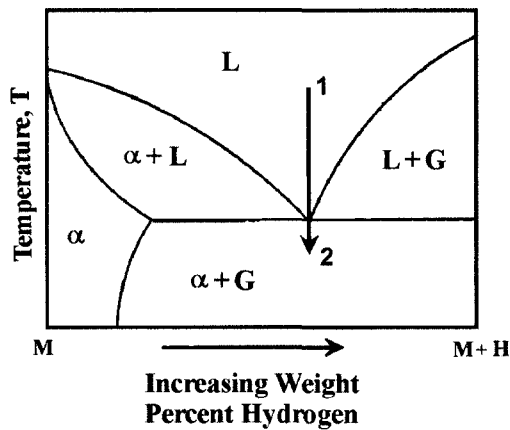


Fig. 10. Schematic phase diagram for metal-hydrogen eutectic system.¹¹⁾

공을 가진 조직을 형성시키기 어렵기 때문이다.

$$\log C = -\frac{A}{RT} + B + \log \sqrt{P_{H_2}} \quad (1)$$

C: 용해된 수소의 농도, A, B: 상수, R: 기체상수, T: 온도, P_{H_2} : 용탕에 가해지는 수소압력

공정조성의 금속-수소 합금을 일방향응고 시키게 되면 냉각시의 열전달 방향을 적절히 조절 함으로써 다양한 형태의 기공조직을 얻을 수 있게 된다. 그림 11에 GASAR 공정을 통해 얻을 수 있는 다양한 형태의 기공조직을 도식적으로 나타냈다. GASAR 공정의 가장 유용한 점의 하나는 그림 11(d)와 같은 적층구조의 기공조직을 1회의 응고과정에서 얻을 수 있다는 사실이다. 따라서 sandwich panel을 별도의 금속판을 발포금속에 접합시키지 않고 응고과정을 통해 직접 제조할 수 있게 된다. 또한 가공의 방향, 기공의 크기, 기공도 등을 응고 변수의 제어를 통해 쉽게 제어 할 수 있다는 장점을 지니고 있다. GASAR 공정에 의해 Ni, Cu, Mg, Al, Mo, Be, Co, Cr, W, 황동, 강,¹³⁾ 스테인레스강 등의 다공성 금속이 제조되어 왔는데 그림 12에 현재 이 방법으로 제조되는 다공성 금속의 기공크기와 기공도의 범위를 도시하였다. "GASAR"란 "gas-reinforced"의 의미를 지닌 러시아어의 축약어이다.²⁾

6) 그 외의 방법

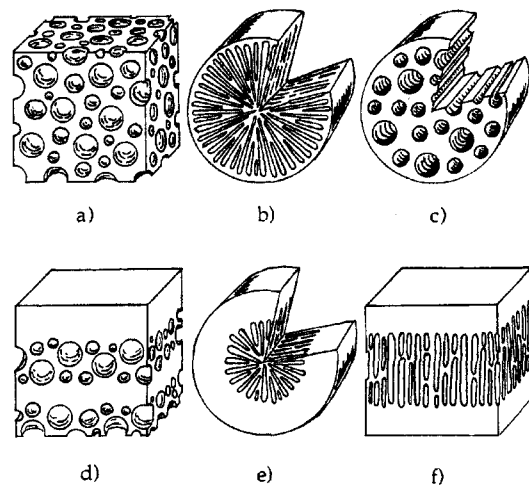


Fig. 11. Pore morphologies potentially available with the GASAR process.¹¹⁾

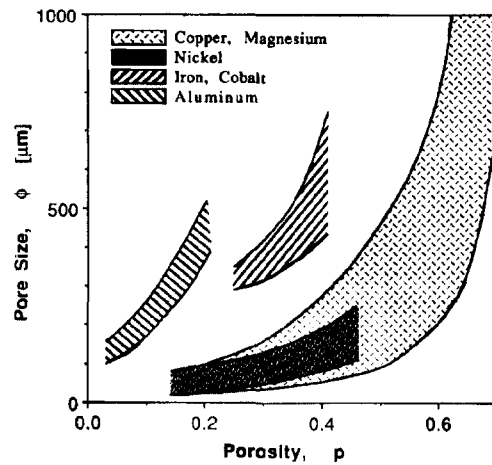


Fig. 12. Porosities and pore sizes of pure metals currently formed by the GASAR process.¹¹⁾

(1) 전기도금법

발포 polyurethane의 표면에 Pd 등을 화학적으로 피복시켜, 이것을 음극으로 사용하여 전해욕조에서 Ni을 코팅시킨다. polyurethane을 열적으로 제거시키면 발포 Ni이 형성된다.

(2) 분말야금법

유기용매, 금속분말, 발포제를 혼합한 슬러리(slurry)를 기계적으로 교반시켜 기포를 생성시킨 후 가열하여 다공성 금속을 제조하는 방법, polyurethane 스폰지에 금속분말의 슬러리를 코팅시킨후 건조시키고

polyurethane을 열분해에 의해 제거시켜 발포금속을 얻는 방법, 일반적인 상압 소결법 등이 있다. 또한 MIM(Metal Injection Molding) 공정에서 결합제를 제거하여 얻은 brown part를 적절한 온도에서 단시간 소결하여 어느정도의 기계적 강도를 갖게한다면 이것 역시 다공성 금속으로 간주될 수 있을 것이다.

(3) 스퍼터(sputter)법

불활성 가스 분위기 하에서 기판 위에 금속을 스퍼터링 시켜 박막을 합성하게 되면 통상 20-200 ppm정도의 불활성 가스가 혼입되는데 이를 용접 근처의 온도에서 가열하면 혼입가스의 원자가 확산하여 기포가 생성된다. 생성된 기포는 가열에 의해 팽창하며 기포의 상태에 따라 폐기공 혹은 개기공의 다공체가 형성된다.

(4) PECS (Pulsed Electric Current Sintering) 소결법

SPS (Spark Plasma Sintering: 방전플라즈마 소결) 소결법이라고도 불리우며 일본 Sumitomo사에서 개발된 SPS 장비를 사용하여 금속분말 혹은 세라믹분말을 저온에서 단시간에 소결을 행한다. 이 장비를 사용하면 분말 입자간에 국부적으로 목 형성을 촉진시키면서도 기공도를 어느 정도 유지시킬 수 있다. SPS 소결의 특징에 대하여는 본 학회지의 PM 리뷰(2000년 12월)에 상세히 기술되어 있다.¹⁴⁾ 적절한 형태의 mold를 사용하면 기공도의 구배를 갖는 다공성 금속의 제조가 가능하다.¹⁵⁾

(5) 응결-건조(freeze-dry) 공정

금속염 용액이나 물-금속(세라믹) 슬러리를 금속 응결시킨후 응고된 액체 용액 혹은 얼음을 진공중에서 승화시켜 기공이 함유된 다공체 금속(세라믹)을 얻을 수 있는 방법이다. 이 방법에 의해 제조된 다공체의 기공조직의 특징은 응결시킬 때 형성된 dendrite가 승화되어 그 자리에 거시적인 기공이 형성되고 interdendritic 영역에 미세한 기공들이 존재한다는 것이다.¹⁶⁾ 그림 13은 이 방법에 의해 제조된 다공체의 기공조직을 보여준다.

3. 발포금속 및 다공성 금속의 응용분야

1절에서도 언급한 바와 같이 발포금속, 다공성 금속의 응용분야는 크게 두 가지로 구분된다: 구조용 소재 및 기능성 소재. 폐기공을 갖는 경우, 경량소재,

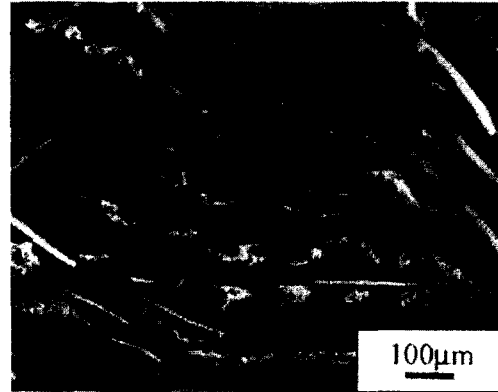


Fig. 13. Typical microstructure of the porous sample prepared by freeze-dry process (porosity: 61.6%).¹⁶⁾

에너지 흡수재, 단열재 등 구조용 소재로서 응용될 수 있는 반면, 높은 비표면적을 요구하는 필터나 촉매재 등의 기능성 소재분야에는 개기공의 구조가 필수적이다. 이상의 특징으로부터 다공성 금속의 응용분야를 다음과 같이 열거할 수 있다.¹⁾

가열증기 발생 장치	LSI 기판 방열판	촉매재료	방진재료
경로방지 재료	충격완충재	전자파차단재	자동차의 경량화 부품
소음기	필터	무금유 베어링	열교환기
전지전극재료	전해셀	액체분리기	액체유량 조절기
산소처리기	합판의 충전재	복합재료의 모재 구조체	

최근의 수송용 장비에서의 에너지 효율을 감안한 경량화 추세, 그리고 환경소재에 대한 관심과 더불어 발포금속, 다공성 금속에 대한 연구개발이 활발히 추진되고 있다.

1997년을 시작으로 매 2년마다 독일 Bremen에서 개최되고 있는 발포금속 국제학회에서의 참가인원수 및 발표논문 수의 증가, 그리고 매년 미국에서 열리는 분말야금 분야의 학술회의인 PM2TEC에서도 올해부터 발포금속 및 다공성금속 분야의 session이 개설되기 시작했다는 사실 등이 이를 뒷받침한다. 이 같은 국제적인 동향을 감안하면 발포금속, 다공성 금속 분야는 최근 연구대상으로서 가장 큰 모티브를 갖고 있는 나노소재 분야와 더불어 향후 많은 발전이 기대되고 또한 절실히 요구되는 분야라고 생각되며

국내에서도 이 분야에서 더욱 많은 관심과 배전의 연구활동이 이루어지기를 기대한다.

참고문헌

1. H. Nakajima, Materials Integration (in Japanese), **12** (1999) 37
2. J. Banhart: JOM, **52** (2000) 22
3. J. Banhart, J. Baumeister, A. Melzer, W. Seelinger and M. Weber: Werkstoffe in Automobilbau 98/99, 1
4. L. J. Gibson and M. F. Ashby: Cellular Solids (2nd Ed.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1999) 7
5. K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nanko: Porous Materials, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1998) 4
6. P. Asholt: Metal Foams and Porous Metal Structures (Eds. J. Banhart et al), MIT Verlag, Bremen, (1999) 133
7. O. Prakash, H. Sang and J. D. Embury: Mater. Sci. Eng., **A199** (1995) 195
8. T. Miyosh, M. Itoh, S. Akiyama and A. Kitahara: in Ref. 4, 125
9. L. Ma and Z. Song: Scripta mater., **39** (1998) 1523
10. J. Baumeister: in Ref. 4, 113
11. A. E. Simone and L. J. Gibson: Acta mater., **44** (1996) 1437
12. V. I. Shapovalov and A. G. Timchenko: Physics Metals Metallogr., **76** (1993) 335
13. S. K. Hyun and H. Nakajima: Cellular Metals and Metal Foaming Technology (Eds. J. Banhart et al), MIT Verlag, Bremen, (2001) 181
14. 김환태, 김지순, 권영순, M. Tokita: 한국분말야금학회지, **7** (2000) 179
15. 석명진: 2nd Japan-Korea SPS Forum (Oct. 25, 2001), 발표자료
16. T. Fukusawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji and Y. Goto: J. Mater. Sci., **36** (2001) 2523