

급속승온공정을 이용한 사출성형된 Fe 소결체의 미세조직 및 소결거동

김기현 · 한재길 · 유지훈* · 최철진* · 이병택

공주대학교 나노소재응용공학부, *한국기계연구원 나노분말재료

Microstructure and Sintering Behavior of Injection Molded Fe Sintered Body Using Rapid Thermal Heating Process

Ki-Hyun Kim, Jae-Kil Han, Ji-Hun Yu*, Chul-Jin Choi*, Byong-Taek Lee

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 182

Shinkawan-dong, Kongju City, Chungnam, 314-701, Korea

*Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

(Received 20 November 2004 ; Accepted form 14 December 2004)

Abstract Using the nano Fe powders having 50 nm in diameter, Fe compact bodies were fabricated by injection molding process. The relationship between microstructure and material properties depending on the volume ratio of powder/binder and sintering temperature were characterized by SEM, TEM techniques. In the compact body with the volume percentage ratio of 45(Fe powder) : 55(binder), which was sintered at 700°C, the relative density was about 97%, and the values of volume shrinkage and hardness were about 66.3% and 242.0 Hv, respectively. Using the composition of 50(Fe powder) : 50(binder) and sintered at 700°C, the values of relative density, volume shrinkage and hardness of Fe sintered bodies were 73.3%, 47.6% and 152.8 Hv, respectively. They showed brittle fracture mode due to the porous and fine microstructure.

Key words : Fe nanopowder, Injection molding process, Rapid thermal annealing

1. 서 론

최근 Fe 나노재료에 대한 관심과 기대로 인해 산업 전반에 걸쳐서 나노 기술개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻²⁾. 나노 결정을 갖는 재료는 결정립계의 증가에 따라 기존재료들의 특성과 큰 차이를 나타내며 기존의 벌크재료에서 기대될 수 없는 새로운 특성들을 발현시킬 수 있다³⁾. 따라서 결정립의 크기 및 계면구조에 따른 성형성, 소결성 및 재료물성의 새로운 고찰이 요구된다⁴⁾. 나노 재료의 물성을 극대화하기 위해서는 분말이 소결되는 동안 결정립의 크기를 나노 크기로 억제해야 한다. 나노 크기 결정립을 갖는 완전 치밀한 소결체는 고강도 구조용 뿐만 아니라 전자기적 분야의 기능성 소재의 응용에 기대 되고 있다⁵⁾. 예를 들면 나노 크기 분말을 이용하

여 초소형 부품을 제조할 시 초기분말이 나노 크기를 갖는 것이 유리하며 가능한 입성장을 최소로 하는 소결조건의 도출이 선행되어야 한다. Fe 나노분체를 벌크재로 성형하는 여러 방법 중, 초 소형의 부품을 용이하게 제조할 수 있는 공정으로는 금속 사출 성형을 들 수 있다⁶⁾. 금속 사출성형 공정이란 금속분말과 유기 결합제를 혼합하여, 플라스틱 사출성형과 같은 원리로 사출하는 공정으로 분말유동의 제한이나 압축전달의 어려움 때문에 기존의 분말야금 공정으로 얻을 수 없는 소형이면서, 복잡하고 대량으로 부품을 제조할 수 있는 공정으로 고가이며, 정밀한 부품을 얻을 수 있는 기술이다⁷⁻¹⁰⁾. 그러나, Fe 분말의 사이즈가 미세할수록 분말의 가격이 고가이며, 미세한 나노 크기의 분말로 인한 높은 화학 반응성이 단점으로 지적되고 있다¹¹⁾. 그러나 최근

PAD¹²⁾(Plasma Arc Discharge) 공정으로 Fe 나노 분말의 대량 생산이 가능하게 되어 본 연구에서는 이들 분말을 초기분말로 사용하였다.

본 연구에서는 Fe 나노 분말의 사출성형 및 소결 거동에 따른 미세조직을 고찰하기 위한 기초연구로 Fe 분말과 바인더를 2 가지의 조성비로 혼합 후, 사출성형공정을 이용하여 성형하였다. 성형체의 탈지 이후에 소결체 내부의 결정립 성장을 최소화 하기 위하여 급속열처리공정(Rapid Thermal Annealing Process)¹³⁾을 이용하여 소결체를 제조하였다. 짧은 소결스케줄을 갖는 급속 열처리공정을 이용하여 소결 온도 및 조성변화에 따른 소결체의 미세조직 및 소결거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

원료분말로서 평균입도 50 nm인 구형의 Fe 분말을 PAD(Plasma Arc-Discharge) 공정을 이용하여 제조하였다. 양극으로 사용된 Fe(고순도화학, 일본)은 99.9% 순도로 지름 16 mm, 길이 150 mm의 봉 타입을 이용하였으며, 텅스텐(2% 토륨 함유) 봉을 음극으로 사용하였다. 불순물 오염을 방지하기 위해 챔버 내 압력을 4×10^{-1} Pa까지 진공 배기 한 뒤 아르곤과 수소가스로 치환하였다. 대류가스로 사용될 아르곤과 수소를 사용하는 조건에서 먼저 아르곤을 챔버 내에 채운 뒤 두 전극을 붙이고 아크 전원을 작동하여 동시에 양극을 분리하여 아크를 발생시킨 뒤 수소를 천천히 유입시켜 전류 200A, 가스분압 Ar(50%)-H₂(50%), 챔버 압력 760 torr의 조건으로 제조하였다. Fe 나노 분말이 대기와 접촉 시 급격한 산화반응으로 인한 폭발의 위험이 있기 때문에 안정화 처리¹²⁾는 혼합가스(Ar+1%O₂)를 유입시켜 2 시간 동안 유지시켜 안정한 분말을 제조하였다. Fe 분말과 혼합할 바인더로는 3종으로 EVA, Paraffin wax, Stearic acid를 사용하였다. 주 결합제로 EVA(Ethylene Vinyl Acetate(EVA210, Dupont)을 사용하였으며, 유동성을 증가시키기 위해 파라핀 왁스(Paraffin wax : PW)를 첨가하였으며, 분말과 바인더 간의 습윤성을 증가시키기 위해 스테아린 산(Stearic acid : SA)을 첨가하였다. 이들의 vol.% 혼합비는 EVA : PW : SA = 50 : 45 : 5의 조성으로 하여 Fe 분말과 혼합하였다. Fe 분말과 바인더의 vol.% 혼합은 45(Fe 분말) : 55(바인더) 및

50(Fe 분말) : 50(바인더)의 2 가지 조건으로, 자체 설계하여 제작한 전단 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이때 산화방지를 위해 아르곤 분위기에서 온도를 100°C까지 충분히 유지한 후, 60 rpm의 속도로, 20 분간 유지하며 혼합체를 제조하였다. 이들 혼합체를 자체 설계한 사출 성형기에 장입하여 성형압력 130 MPa, 온도 55°C에서 직경 10 mm, 두께 2.5 mm의 원형시편을 각 조건에 동일하게 성형하였다. 성형 후 시료의 성형밀도를 측정하였으며, SEM으로 Fe 원료 분말과 유기 결합체의 균일하게 혼합된 여부를 관찰하기 위해 성형체 표면의 미세조직을 관찰하였다. 결합체의 탈지 및 소결은 수소환원처리를 위해 수소분위기에서 실시하였다. 결합체 제거를 위한 열처리 온도는 상온에서 480°C까지 각 바인더의 분해온도를 고려해 승온하여 480°C에서 30분간 유지하였다. 이들을 급속가열로(mila-3000, ULVAC)를 이용하여 30°C/min의 승온속도로 600°C, 650°C 및 700°C에서 1시간 유지하여 소결을 실시하였다. 소결 후, 소결체의 상대밀도 측정과 수축률을 계산하였다. 또한 소결체를 화학에칭 후, SEM(Scanning Electron Microscope)으로 소결온도 변화에 따른 결정립 크기변화를 관찰하였으며, 비커스 경도계를 이용하여 300 g의 하중으로 10 초간 유지하여 경도를 측정하였다. 또한 TEM(Transmission Electron Microscope)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 소결체 내의 결정립과 성분분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1(a)는 PAD공정으로 제조된 Fe 분말을 TEM으로 관찰한 미세조직이며, (b)는 고배율에서 관찰한 조직이다. 전체적으로 Fe 분말의 형상은 사출성형에 용이한 구형으로 비교적 20~140 nm 크기의 미세한 입도분포를 보였다.

그림 2는 Fe 사출 성형체 표면의 미세조직으로 Fe 분말을 바인더와 혼합 후 분말과 바인더의 균일 혼합여부를 SEM으로 관찰한 조직이다. (a)조직은 Fe 혼합분말과 바인더의 혼합비율이 vol.%로 45:55이며, (b)는 50 : 50인 성형체의 미세조직이다. 전체적으로 미세조직에서 보는 바와 같이 성형체는 분말과 바인더가 균일하게 혼합되어 있음을 알 수 있다.

그림 3은 소결온도에 따른 Fe 소결체의 상대밀도

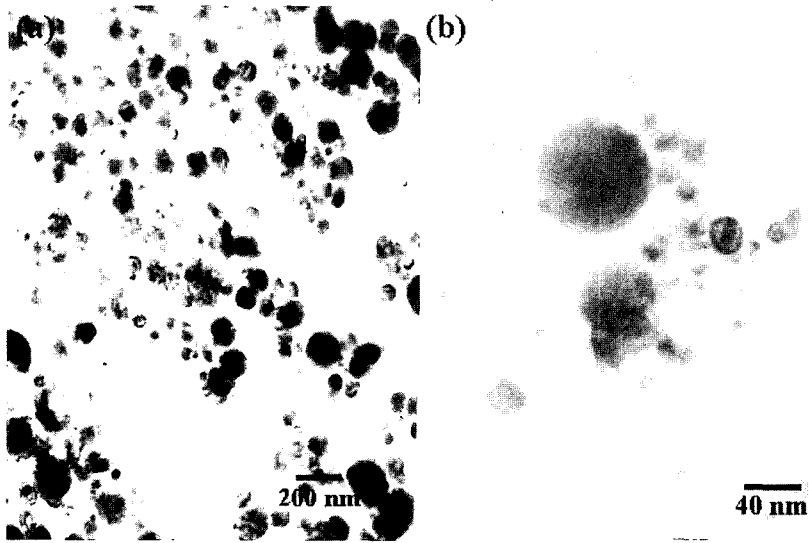


Fig. 1. TEM micrographs of starting Fe powders: (a) Fe powders and (b) enlarged image.

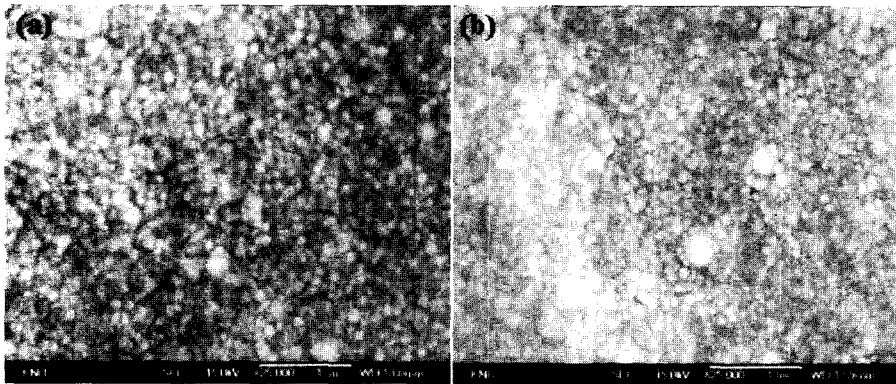


Fig. 2. SEM micrographs of brown bodies with the ratio of Fe powder and binder: (a) 45 : 55 and (b) 50 : 50.

를 나타낸 결과이다. 소결온도가 증가함으로써 상대 밀도는 증가하여 치밀화되는 거동을 나타낸다. 소결체의 최대 상대밀도는 Fe 분말/바인더가 vol.%로 45 : 55 조성의 시료를 700°C에서 소결하였을 때에 97%의 비교적 높은 상대밀도를 보였다. 그러나, 혼합비율이 50 : 50의 조성에서는 동일한 소결온도에서 79.8%로 낮은 상대밀도를 나타냈다. 이들의 결과는 승온속도가 0.5°C/min의 결과와 상반되는 결과이다¹⁴⁾. 즉, 낮은 속도의 승온조건에서 성형체를 치밀화시킬 경우 가능한 Fe 분말/바인더의 함량비를 높이는 것이 소결체의 상대밀도를 높일 수 있는 것으로 이해되고 있으나, 급속 소결인 경우 등조성 범위보다 낮은

45(Fe) : 55(바인더)의 소결성이 보다 용이한 점은 보다 체계적인 고찰이 요구된다.

그림 4는 Fe 분말/바인더 조성비와 소결온도 변화에 따른 Fe 소결체의 수축률을 나타낸 결과이다. 소결온도가 증가할수록 분말과 바인더 비가 50 : 50의 조성에서는 수축률이 최대 47.6%의 수축률을 나타낸다. 반면에 분말과 바인더 비가 45 : 55의 조성은 소결온도 600°C에서 66.3%의 수축률을 보였다. 소결온도 증가에 따라 거의 유사한 수축률을 보인다. 이것은 급속열처리 시에 시료의 표면부터 소결이 진행됨에 따라 600°C의 비교적 낮은 소결온도에서 쉽게 소결이 진행되어 큰 수축률을 보였지만, 이 이상의 온

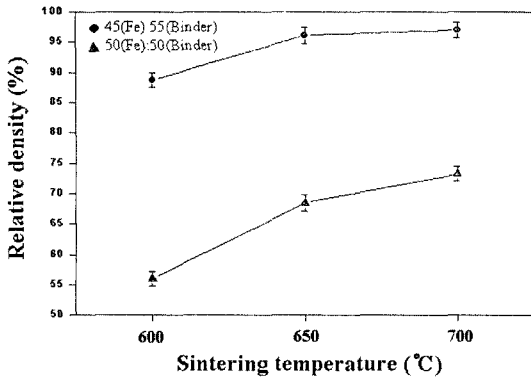


Fig. 3. Relative density of Fe sintered bodies with sintering temperature and composition.

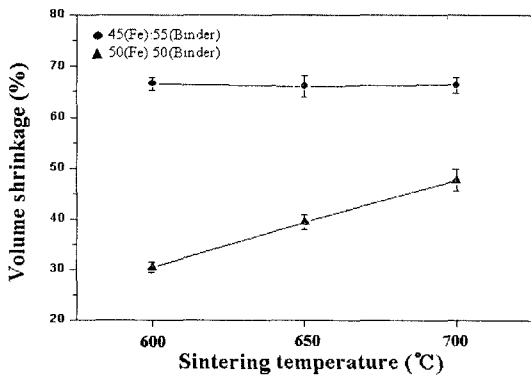


Fig. 4. Volume shrinkage of Fe sintered bodies depending on the sintering temperature and composition.

도에서는 소결온도가 증가할지라도 시료의 내부에 존재하고 있는 폐기공 및 개기공들의 소멸이 어려워지면서 수축률의 증가를 지연시키는 것으로 이해된다. 따라서 소결체의 부피 수축률 변화는 그림 3의 상대 밀도 변화거동과 유사한 경향이 보임을 알 수 있다.

그림 5는 사출성형으로 제조된 Fe 소결체의 미세조직으로 소결온도와 조성에 따른 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 부식 후 SEM으로 관찰 한 조직이다. (a)와 (b)는 Fe 분말과 바인더의 혼합비율 45:55 조성의 시료를 600°C와 650°C에서 소결한 소결체의 미세조직이며, (c)는 Fe 분말과 바인더의 혼합비율이 50:50인 성형체를 650°C에서 소결한 소결체의 미세조직이다. 소결온도가 증가할수록 평균 결정립의 크기는 약간 증가함을 알 수 있으며 잔류기공도 감소함을 알 수 있다. 반면에 (c)의 미세조직은 그림 3에서 지적하였 듯이 다수의 기공이 포함된 조직으로 결정립의 크기는 (a), (b)의 것보다 미세함을 알 수 있다.

그림 6은 사출성형으로 제조된 Fe 소결체를 소결온도와 조성변화에 따른 경도값을 측정 한 결과이다. Fe 분말/바인더의 혼합 비율이 50:50인 소결체의 경우 매우 낮은 경도값을 보여주고 있는데 이는 그림 4에서 지적하였 듯이 낮은 상대밀도에 기인한다. 그러나 소결온도가 증가함에 따라 경도값은 증가하

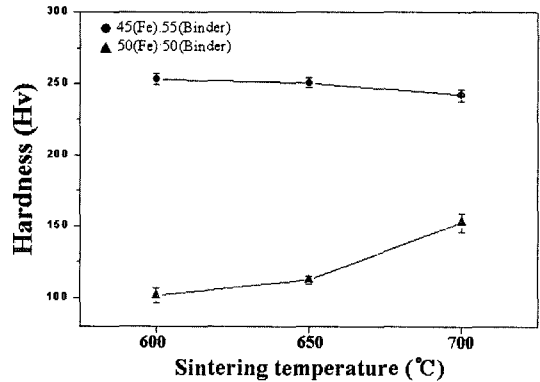


Fig. 6. Hardness of Fe sintered bodies with sintering temperature and composition.

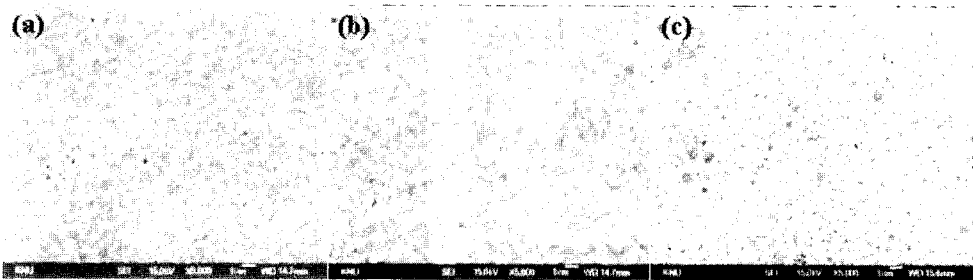


Fig. 5. SEM microstructures of Fe sintered bodies with sintering temperature and composition: (a) 600°C, 45(Fe powder) : 55(binder), (b) 650°C, 45(Fe powder) : 55(binder), (c) 650°C, 45(Fe powder) : 55(binder).

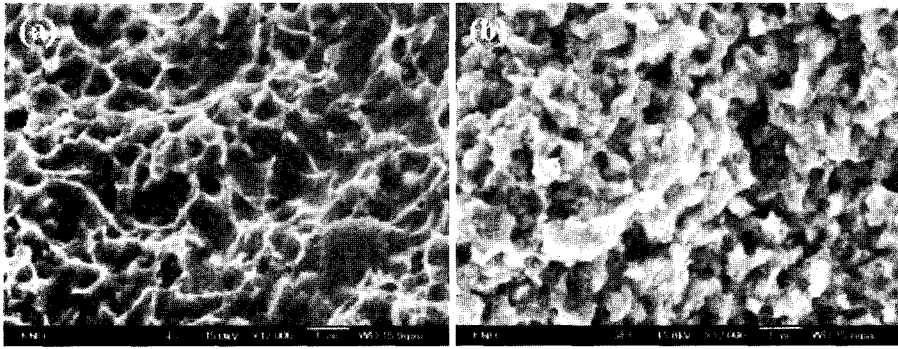


Fig. 7. Fracture surface of Fe sintered bodies at 700°C: (a) 45(Fe powder) : 55 (binder), (b) 50(Fe powder) : 50 (binder).

는 경향을 보이며 700°C에서 소결한 경우 152.8 Hv를 나타냈다. 반면 Fe 분말/바인더 비가 45 : 55인 경우 약 250 Hv로 비교적 높은 값을 보이는데 이는 나노분말을 이용한 결정립 미세화 결과로 이해된다. 그러나 600°C에서 700°C로 소결온도가 증가함에 따라 결정립 성장에 기인하여 약간의 경도 감소 현상을 보였다.

그림 7은 700°C에서 소결된 Fe 분말/바인더 혼합 비율이 45 : 55(a)와 50 : 50(b)인 소결체의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. (a)의 경우 전형적인 Fe의 연성파괴에서 나타나는 덩굴파단면이 관찰되며, 파단면 조직에서도 소결체가 치밀한 조직임을 확인할 수 있다. 그러나, (b)의 경우 낮은 상대밀도로 인하여 파단면에서도 다수의 기공이 관찰되며 세라믹 재료에서 흔히 관찰되는 입체파괴와 입내파괴가 흔해진 취성파괴 양식을 보였다.

그림 8은 Fe 분말/바인더 혼합비가 45 : 55인 조성의 소결체를 소결온도 변화에 따른 Fe 소결체의 미세조직 변화를 TEM으로 관찰한 결과이다. 그림(a), (b) 및 (c)는 소결온도 600°C, 650°C, 700°C에서 소결한 미세조직이다. 전체적으로 소결체 내부의 미세조직은 소결온도가 증가함에 따라 결정립은 증가되는 경향을 보인다. 즉, 600°C의 소결체의 경우, 평균 결정립 사이즈는 200 nm를 보였으나, 소결온도 700°C에서는 550 nm로 입성장이 이루어짐을 알 수 있다. (d)는 그림(b), (c)에서 흔히 관찰되는 결정립 내부의 분산상들을 EDS로 분석한 결과이다. 주피크는 순수한 철로 분석되었으나, 탄소와 미량의 산소, Si 및 Mn 불순물이 검출되었다. 이것은 탈지 시에 바인더

가 제거되는 도중 탄소가 결정립 내부에 잔존한 것으로 생각되며 미량의 산소는 철 분말의 산화층이 수소환원 반응 중 짧은 소결시간에 의해 완벽히 환원 반응이 이루어지지 못하여 출현되는 결과로 생각된다. 그러나 이와 같은 산화물들은 Fe 결정립의 입내 또는 입계에 나노 사이즈로 존재함으로써, 강화상 효과도 기대된다. 한편, Fe 분말/바인더 조성비가 50 : 50인 경우 소결체의 낮은 상대밀도에 기인하여 TEM 시편의 준비가 어려울 정도로 취약한 다공질 조

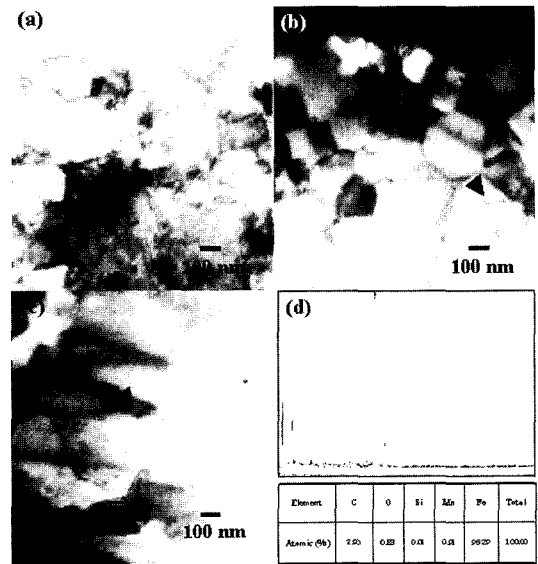


Fig. 8. TEM micrographs and EDS profiles of Fe sintered bodies (using 45(Fe powder) : 55 (binder)) with sintering temperature; (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 700°C and (d) EDS profiles.

직을 보였다. 그림 3의 상대밀도에서 지적 했듯이 Fe 분말싸인더의 조성비가 45 : 55인 경우보다 50 : 50인 경우 낮은 소결밀도를 보였으며, 그림 5의 미세조직에서도 이들의 경향이 확인되었다. 이로 인한 경도값의 차이(그림 6)와 파괴모드의 변화도 명확한 차이를 보였는데 이는 탈지 후, 소결공정의 각 단계를 고찰함으로써 이해될 수 있다. 즉, 탈지처리 후, 급속 가열로를 이용하기 전 단계에서 Fe 분말싸인더비가 높을수록 단위 부피당 산화막의 형성량이 많기 때문에 소결성이 낮아지는 원인으로 판단된다. 또한 본 실험의 경우, Fe 산화막 제거를 위해서는 충분한 시간이 요구됨을 의미하며 따라서 Fe 나노분말을 이용한 나노조직 제어를 위해서는 연속 탈지 및 급속 소결공정이 요구된다.

4. 결 론

사출성형공정을 이용하여 평균입도 50 nm를 갖는 Fe 분말싸인더 vol.%비가 45 : 55과 50 : 50인 성형체를 제조하였다. 이들 성형체를 탈지처리 후, 소결 온도 600~700°C에서 급속소결을 통해 미세조직 및 물성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Fe 분말싸인더 비가 45 : 55의 조성을 갖는 소결체의 상대 밀도 및 경도값은 50 : 50조성의 값들 보다 현저히 높았으며, 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 증가하여 700°C의 경우, 이 들 값은 450 nm를 나타냈다. 또한 주로 파단형상은 덩글파괴로 전형적인 연성파단면을 보였다. Fe 분말싸인더의 비가 50 : 50인 경우, 상대밀도가 낮아 다공질 조직을 보였으며 취성파괴를 나타냈다. 이것은 탈지처리 후, 급속소결이 진행되기 전 단계에서 형성된 산화피막이 급속소결과정에 의해 충분히 제거되지 못하였기 때문으로 판단되며, Fe 나노분말을 이용한 나노미세조

직제어를 위해서는 탈지 및 급속소결공정이 연속적으로 수행되어야 됨을 의미한다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 나노소재 기술개발사업의 지원(과제 번호: 04K1501-00410)으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. Y. Chen, N. Glumac, B. H. Kear and G. Skandan, *Nanostruc. Mater.*, **9** (1997)101.
2. Z. H. Wang, C.J. Choi, B.K. Kim and Z.D. Zhang, *Mater. Lett.*, **573** (2003) 560.
3. M. L. Trudeau, V. Provenzano, R. D. Shull and J. Y. Yin(editors), *Nanostructured Mater.*, **6** (1995).
4. H. Tanimoto, P. Farber, R. Wurshum, R. Z. Valiev and H.-E. Schaefer, *Nanostructured Mater.*, **12** (1999) 681.
5. J. R. Groza, *Nanostructured Mater.*, **12** (1999) 987.
6. G. Fu, N. H. Loh, S. B. Tor Y. Murakoshi and R. Maeda, *Mater. Design* (2004).
7. Benzler T, Piotter V, Ruprecht R and Hausselt J, *Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress and Exhibition.*, **3** (1998) 9.
8. M. Duttly, O. Ghouati and J. C. Gelin, *J. Mate. Proc. Tech.*, **83** (1998) 170.
9. N. H. Loh, S. B. Tor and K. A. Khor, *J. Mate. Proc. Tech.*, **108** (2001) 389.
10. R. M German, *Powder Injection Moulding*, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, (1990).
11. A. R. Erickson and R. E. Wiech Jr, *Metals Handbook* (2nd ed.) ASM Met. Park, Ohio., **7** (1986) 495.
12. W. Y. Park, C. S. Yoon, S. D. Kim, J. H. Yu, Y. W. Oh and C. J. Choi, *J. Kor Powder Metallurgy Institute*, **4** (2004) 11.
13. H. H. Yee, C. P. Yu, *Applied Optics.*, **42** (2003) 2695.
14. K. H. Kim, J. K. Lim, C. J. Choi and B. T. Lee, *Kor. J. Mater. Res.* **14** (2004) 1.