

## 스테인레스 스틸 극세사와 Ti 극세사 제조 특성 평가

김태화 · 고재황 · 이동복<sup>†</sup>  
성균관대학교 금속재료공학부

### Characterization of Manufacturing Process of Metal Fibers of Stainless Steel and Titanium

T. H. Kim, J. H. Ko and D. B. Lee<sup>†</sup>

Dept. of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan Univ., 300 Chunchun-dong, Jangan-gu,  
Suwon Gyeonggi-do, 440-746, Korea

(2004년 9월 16일 받음, 2004년 12월 29일 최종수정본 받음)

**Abstract** Stainless steel fibers with a diameter of 17  $\mu\text{m}$  and 630 nm were produced from stainless steel wires by the drawing/annealing/exfoliation process. The suitable sheath material to draw the core stainless steel wires to fibers was the Cu coating. The low melting metal of Zn was not a suitable sheath coating. Also, an attempt was made to produce 20  $\mu\text{m}\Phi$  Ti fibers from the core titanium wires. The main obstacles in producing Ti fibers were their resistance to deformation owing to the Ti's hcp structure, and high reactivity of Ti with the exfoliation solution.

**Keywords** metal fiber, stainless steel, titanium, drawing

### 1. 서 론

Metal fiber는 부피 당 표면적비가 크기 때문에 각종 촉매로써 이용되거나, 금속섬유로 제작하여 산업현장에서 많이 쓰이는 열 차단용 직물, 소방관용 방열 의류 및 방열장갑제작 등에 사용된다. 또한, 원단에 metal fiber를 첨가함으로써 일상생활에서 많이 발생하는 전자파 차폐 및 정전기 방지 효과를 가지며, 극세사 특유의 뛰어난 굴곡 특성과 인장강도로 고급 직물을 제조할 수 있으며, 플라스틱에 혼합하여 전도성 플라스틱을 제조하여 전자파 차단 및 반도체 공정에 사용된다. 반도체에서 사용되는 gold wire의 경우 직경이 0.12  $\mu\text{m}$  정도인 극세선이 주로 사용되고, 최근 머리카락의 약 1/1250 굵기 정도인 직경 90 nm의 극세선이 개발되었다. 반도체의 경우 직경이 작을수록 고집적 제품의 생산이 가능할 뿐만 아니라 낮은 전압으로도 작동할 수 있는 장점 때문에 소형 경량의 모바일(Mobile) 기기에 적합한 첨단 제품을 생산하는데 중요한 역할을 한다.<sup>1-3)</sup>

현재 metal fiber를 자유자재로 조절 생산할 수 있는 기술을 보유하고 있는 국가는 세계적으로 몇 개국 정도이며, 국내에서 생산하여 원활히 공급하는 기업이 없는 상황이어서, 향후 급속도로 증가하게 될 시장수요를 충

족시킬 수 있는 metal fiber의 기술개발이 시급하다. 지금까지의 NMF급(Nano Metal Fiber) 제조는 120단계 이상의 인발 공정을 거치는 것으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

따라서, 본 연구에서는 core metal wire로부터 마이크로급 및 NMF급 metal fiber를 다발 선선법(bundle drawing)으로 만들때 관련된 금속학적 인자를 조사하였다. 사용한 core wire시편은 austenite계 스테인레스강(SUS 316 L)와 Ti(Grade 2)의 2종류이었다. 316 L은 내부식성과 고온강도가 우수하여 화학·석유공업 등에 널리 사용된다. Ti는 고융점, 저밀도, 높은 강도 및 표면에 부동태 산화피막을 생성하여 내식성이 우수하지만, 고온에서 급속히 산화되고, 산소나 질소를 흡수하여 고용경도가 상승한다. 본 연구에서의 metal fiber 제조에 관한 물리적·화학적 실험연구는 안정된 제품을 생산하기 위한 자료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 2. 실험 방법

Metal fiber를 제조하는 순서는, (1) 직경 1.2 mm의 metal wire를 차후 도금공정에서 건전한 도금층이 형성되도록 산세(탈지 및 녹제거)한다. (2) wire표면에 전기도금층을 입혀 metal wire간의 이형제 역할 및 wire 표면을 보호하도록 한다. (3) 도금된 wire를 1000개씩 묶어, wire 외피 역할을 하는 직경 18 mm의 저탄소강 봉

<sup>†</sup>E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

내에 삽입하는 bundling한다. (4) 연속 신선기(continuous wire drawing machine)를 이용하여, bundle을 50회 이상 반복 냉간인발하여 metal wire를 metal fiber로 만든다. 이 때 발생하는 가공응력을 제거하기 위해 냉간인발 중 열처리(annealing)한다. (5) 불필요한 저탄소강봉과 도금층을 제거하기 위해 전해박리 또는 화학용액내에서 박리하여 metal fiber만 얻는다. 이와 같이 제조된 metal fiber는 표면결합이 없고 균일한 두께의 장선(long wire)이어야 한다.

본 실험에서 사용된 metal wire는 ferrite에 비해 인발성이 뛰어난 austenite계 스테인레스강 wire (SUS 316L; 18%Cr-12%Ni-2.5%Mo-0.03%C, Fe=bal.)와 Grade 2의 Ti(0.25%O-0.03%N- 0.08%C-0.015%H-0.3%Fe, Ti=bal.)의 2종류이었다. 전기도금의 종류로는 연성이며, 광택이 나기 쉽고, 도금이 쉬운 Cu와 Zn을 선택하였는데, 특히, Zn의 경우 hot dipping법에 의해서도 쉽게 도금될 수 있는 특징을 지니고 있다. 도금층의 두께는 마이크로급 fiber 제조시에는 30  $\mu\text{m}$ , 나노 fiber 제조시에는 75  $\mu\text{m}$  정도이었다.

인발과정중의 wire의 형상과 조직변화는 광학현미경, 주사전자현미경(SEM) 및 미소탐침분석기(EPMA)를 이용하여 분석하였고, 상은 X선 회절기(XRD)를 이용하여 판별하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)은 인발/열처리공정중인 직경 135  $\mu\text{m}$ 의 SUS wire와 Cu 도금층에 대한 광학 현미경사진이다. 냉간 가공된 SUS wire조직에서 회복(recovery)이 관찰되며, wire를 분리시키고 있는 Cu도금층은 15  $\mu\text{m}$  두께로 감소되었다. wire는 축소되면서 hexagonal 형상을 가지며, 여러 번의 인발에 의한 냉간가공 조직은 중간 열처리공정을 통하여 회복시킨 후, 다시 인발로 단면을 연속적으로 축소시킨다. Fig. 1(b)와 (c)는 각각 EPMA 미세조직과 선분석 결과를 나타낸다. Cu와 SUS wire간 상호확산은 관

찰되지 않는다. 이것은 인발/열처리는 fiber의 화학적 특성에는 영향을 미치지 않음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 SUS wire에 Zn 전기도금을 30  $\mu\text{m}$  두께로 실시한 후, 직경 120  $\mu\text{m}$ 까지 인발한 후의 횡단면 사진이다. Zn 전기도금층과 SUS wire 경계면이 불분명한데, 이는 Zn이 인발/열처리 동안 SUS 내부로 확산이 일어났기 때문이다. 따라서, 인발시 큰 마찰력이 생겨서 인발이 잘되지 않았으며, 인발 완료 후 SUS fiber가 박리되지 않는 문제점이 있었다. 또한, 용융 Zn이 SUS wire표면에 불균질하게 도금되어 저탄소강 Pipe 내에서 균질한 경계면을 형성할 수도 없었다. 즉, Zn 전기도금은 경계성과 도금성은 있었으나, 공정상 적용할 수 없었다. 또 다른 이형재인 BN(Boron Nitrate) 코팅액, 흑연 코팅액도 시도하였으나, 균질한 코팅이 불가능하였으며, 인발시 과도한 마찰열 발생, 열처리시 저 탄소강 봉이 터지는 현상, 인발 완료후 fiber 박리가 불가능하였다.

이형재로써의 주요 특성은 기본적으로 용융온도가 열처리온도보다 높아야하며 인발시 신율이 높아야한다. 따라서, 상기의 이형재중 아연은 용융점이 약 400°C 정도이기 때문에 적합하지 않음을 알 수 있었고, BN 코팅

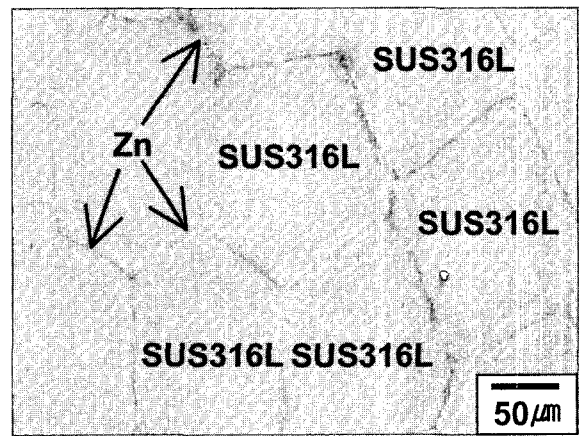


Fig. 2. Etched SEM cross-sectional view of Zn-plated SUS fibers drawn to 120  $\mu\text{m}\Phi$

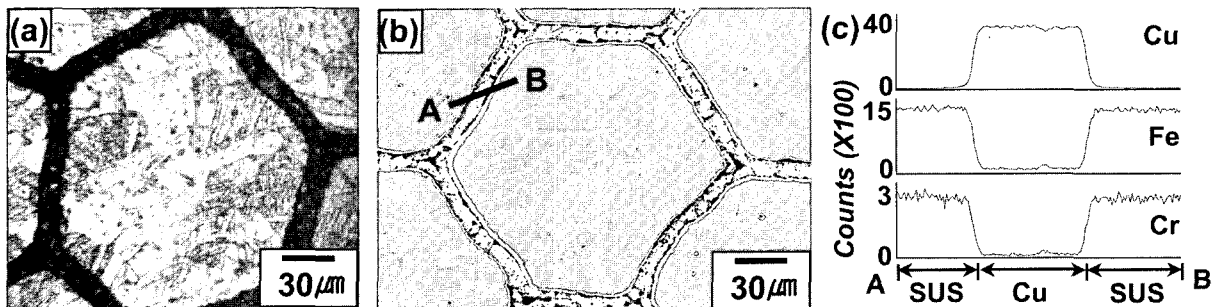


Fig. 1. Cu-coated SUS wires after drawing to 135  $\mu\text{m}\Phi$  (a) cross-sectional optical microstructure, (b) cross-sectional EPMA image, (c) EPMA line profiles of (b).

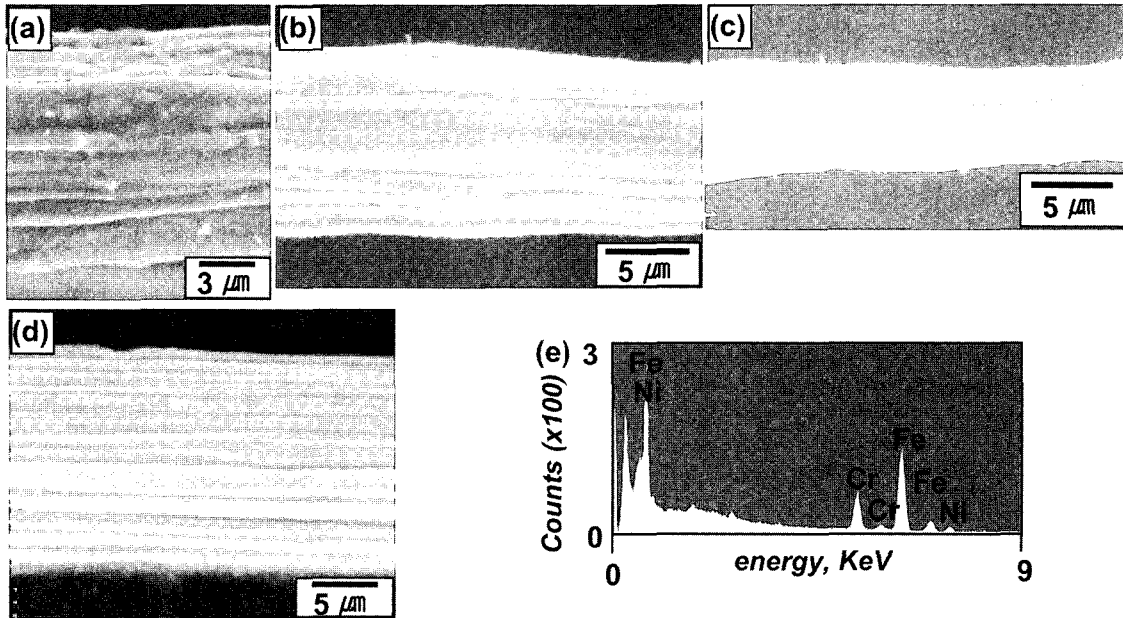
액은 제조원가 경쟁력도 없을 것이므로, SUS wire의 경우 Cu 전기도금층이 가장 적합한 것으로 사료된다.

인발시 사용된 저탄소강 pipe와 Cu도금층을 제거하기 위한 박리조건별 SUS wire 외관을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 20%황산 용액 내에서 전해박리한 Fig. 3(a)의 경우 박리시간이 10시간 정도 소요되고, 외관에는 부식 생성물이 존재하여 양산적용이 곤란하였다. (질산+60%불산)용액 내에서 화학박리한 Fig. 3(b)와 (c)의 경우, 적정 박리시간인 20분 이후에는 SUS fiber 표면이 침식되어 직경이 감소하였다. 20%질산용액 내에서 화학박리한 Fig. 3(d)의 경우, 박리시간이 2~3분으로 우수하며, 시간경과에 따른 침식도 없고, 외관도 우수하였다. Fig. 3(e)의 EDS분석에서도 단지 SUS가 함유한 성분만 관찰되고 어떠한 잔여물도 존재하지 않아서 직경 17  $\mu\text{m}$

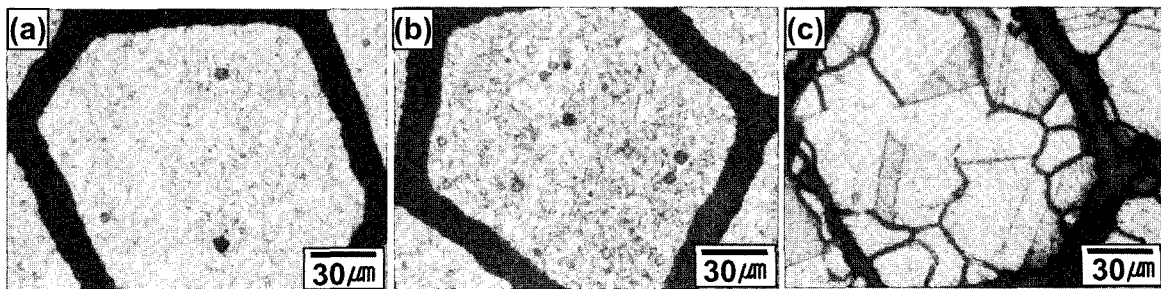
SUS metal fiber가 성공적으로 생산가능함을 알 수 있다. 그러나, 거친 표면을 가지고 있어 방열 직물분야에서는 사용가능하지만, 반도체 산업분야에서의 적용을 위해서는 차후 매끄러운 표면으로 가공할 필요가 있다.

Fig. 4는 인발 과정중 냉간가공된 조직을 열처리(annealing)함에 따른 SUS wire의 미세조직 변화를 관찰한 것이다. 800°C에서는 30분 가열하더라도 완전한 풀림효과는 관찰되지 않으며, 인발시 과도한 인발력이 요구되었으며 (Fig. 4(a), (b)), 1100°C에서는 과도한 결정립 성장과 함께 (Fig. 4(c)) 저탄소강이 표면으로부터 산화되었다. 따라서, 산화가 억제되고 용이하게 인발할 수 있는 적정 열처리 온도는 900~1000°C로 결정되었다.

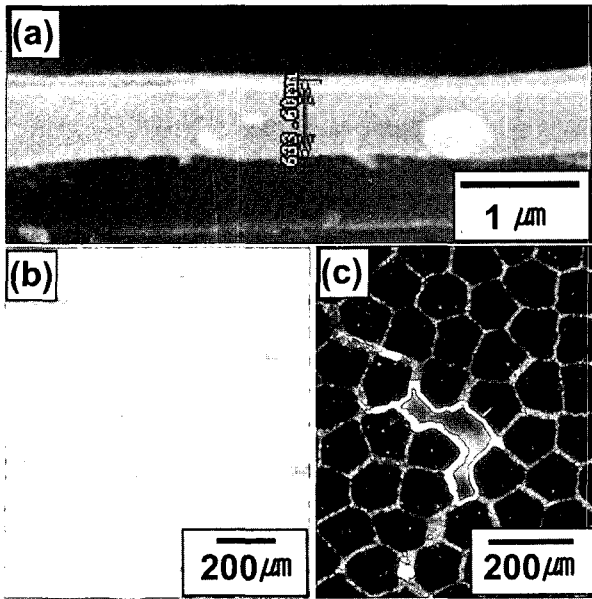
이상의 연구결과를 바탕으로, SUS wire에 약 75  $\mu\text{m}$  두께만큼 Cu를 전기도금함  $\rightarrow$  wire 외피 역할을 하는 직



**Fig. 3.** SUS metal fiber. (a) SEM image of 12  $\mu\text{m}\Phi$  fiber after electrolytic etching in 20%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 10 hr, (b) SEM image of 12  $\mu\text{m}\Phi$  fiber after chemical etching in HNO<sub>3</sub>+60%HF solution for 20 min, (c) SEM image of 6.5  $\mu\text{m}\Phi$  fiber after chemical etching in HNO<sub>3</sub>+60%HF solution for 60 min, (d) SEM image of 17  $\mu\text{m}\Phi$  fiber after chemical etching in 30%HNO<sub>3</sub> solution for 2 min, (e) EDS spectrum of (d).



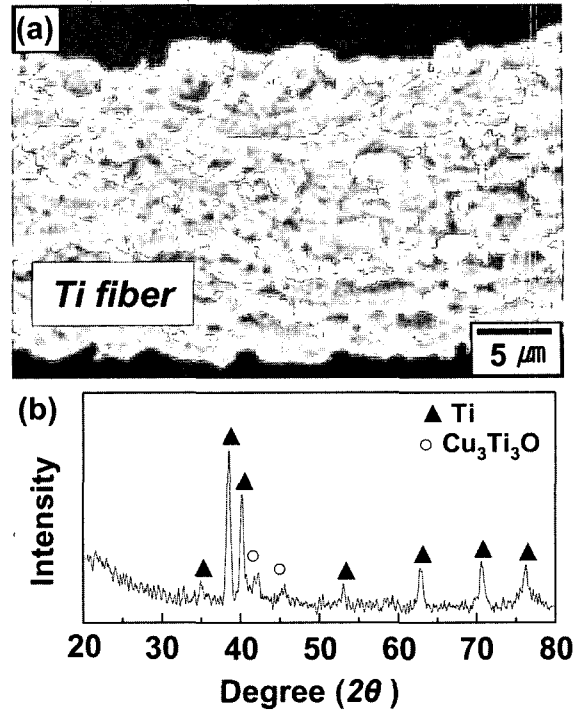
**Fig. 4.** Cross-sectional SEM microstructure of SUS metal fiber after annealing in air. (a) at 800°C for 10 min, (b) at 800°C for 30 min, (c) at 1100°C for 20 min.



**Fig. 5.** (a) SEM microstructure of 633.6 nm  $\Phi$  SUS metal fiber, (b) longitudinal SEM image of 105  $\mu\text{m}$   $\Phi$  SUS metal fibers having nonuniform diameter, which may have arisen by improper bundling, (c) cross-sectional SEM image of 110  $\mu\text{m}$   $\Phi$  SUS metal fibers having pores, which results in burst of the low carbon steel pipe during drawing.

경 18 mm의 저탄소강 봉내에 wire bundle을 충진율 70~80%로 장입하는 bundling  $\rightarrow$  약 80회의 인발과 900~1000°C에서의 열처리  $\rightarrow$  30%  $\text{HNO}_3$  용액에서 2~3분 동안 박리함으로써, Fig. 5(a)와 같이 630 nm급 SUS nano fiber도 제조할 수 있었다. 그러나, 제조 공정중 Fig. 5(b)와 (c)에 나타낸 바와 같은 두께 불균일성과 fiber적층불량도 일부 관찰되어 차후 엄밀한 인발공정이 요구되었다.

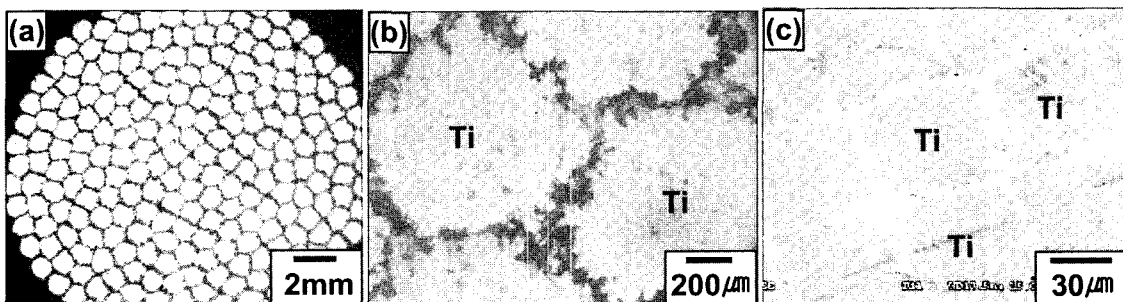
Fig. 6(a)와 (b)는 30  $\mu\text{m}$  두께로 Cu도금된 Ti wire bundle을 저탄소강 봉내에 충진율 70~80%로 장입한 후, 냉간인발을 반복하여 직경 950  $\mu\text{m}$ 까지 인발된 Ti fiber bundle에 대한 광학현미경사진이다. Ti fiber 표면은 거칠고 불규칙한 표면을 가져 이상적인 Ti fiber를 만드는 데 부적합하였다. 이는 Ti는 hcp구조를 가져 변형되기 힘



**Fig. 7.** Exfoliated 20  $\mu\text{m}$   $\Phi$  Ti fibers. (a) SEM surface image, (b) XRD pattern.

들기 때문에 사료된다. 변형을 용이하게 하기 위하여, 저탄소강 봉내의 Ti wire bundle의 충진율을 55% 정도로 낮춘 후, 직경 60  $\mu\text{m}$ 까지 인발하였을 때는 Fig. 6(c)와 같이 Cu도금층에 의해 분리되어 있는 Ti fiber는 사각형 형상을 지녔지만, 이 경우도 30회 정도 냉간인발을 계속 반복하면 단면이 육각형에 가깝게 변형되었다. 이와같이 충진율을 낮춘 경우에도 Cu도금과 Ti fiber와의 계면은 여전히 요철되어 있어, 열악한 박리성을 야기하였다.

마이크로급으로 최종 인발된 Ti fiber를 30% 질산 용액에서 Cu 도금 층을 제거한 후의 표면사진을 Fig. 7(a)에 나타내었다. 박리된 Ti fiber 표면은 반응생성물로 덮여 있었으며, Fig 7(b)이 나타낸 바와같이 XRD를 사용



**Fig. 6.** Drawn Ti fibers. (a) and (b) etched optical image of 950  $\mu\text{m}$   $\Phi$ , (c) etched SEM image of 60  $\mu\text{m}$   $\Phi$

해 분석한 결과, Ti표면에  $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ 가 형성되는 문제가 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 Metal fiber 제조공정상의 공정인자에 대한 다음 결과를 얻었다.

(1) 직경  $17\ \mu\text{m}$  stainless steel fiber를 만들기 위한 적절한 이형제 도금은 Cu이며, 생산성 및 fiber 표면 품질을 위한 적절한 이형제 두께는  $30\ \mu\text{m}$ 이다. Zn 도금의 경우에는 Zn의 낮은 용점으로 인해 인발 및 열처리 과정에서 상호확산되고, 인발 완료 후 fiber가 박리되지 않아 이형제로 부적합하다.

(2) 직경  $630\ \text{nm}$  stainless steel fiber도  $75\ \mu\text{m}$  두께의 Cu전기도금, 약 80회의 인발과정중  $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서의 열처리, 30% $\text{HNO}_3$ 용액에서 박리함으로써 제조할 수 있었다.

(3) Ti microfiber의 생산을 위해 Cu도금적용 후, 직경  $20\ \mu\text{m}$  fiber까지 인발하였는 데, Ti fiber는 인발이 어려워 불규칙한 형상을 가지며, 반응성이 높아 박리용액과 반응하여 표면에  $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ 가 생성되는 문제가 발생하였다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Liu, Z. Zeng and D. Ming, J. Mater. Proc. Technol., **142**, 562 (2003).
2. A. Hochberg and J. Versieck, Plastic Additives & Compounding, **3**, 24 (2001).
3. H. Jang, K. Ko, S. J. Kim, R. H. Basch and J. W. Fash, Wear, **256**, 406 (2003).
4. D. I. Kim, S. G. Kim and H. J. Choi, J. of the Korean Inst. Met. & Mater., **33**, 928 (1995).
5. Y. D. Hahn and I. H. Song, Bulletin of the Korean Inst. of the Mat. & Mater., **10**, 737 (1997).