

사출성형된 Fe-50%Ni 소결체의 제조

김기현 · 윤형철 · 최철진* · 이병택

공주대학교 나노소재응용공학부, *한국기계연구원 나노분말재료그룹

Fabrication of Injection Molded Fe-50%Ni Sintered Bodies

Ki-Hyun Kim, Hyeong-Chul Yoon, 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 4 October 2004 ; Accepted form 1 December 2004)

Abstract The Fe-Ni compact bodies were fabricated using Fe-Ni mixed powders with 50 nm in diameter by injection molding process. The relationship between microstructure and material properties was characterized with respect to the volume ratio of powder/binder and sintering temperature with SEM and TEM. In the compact body having the volume percent ratio of 45(Fe-Ni) : 55(binder), which was sintered at 900°C, the values of relative density and hardness were low about 97.7% and 277.1 Hv, respectively. Using the composition of 50(Fe-Ni) : 50(binder) and sintered at 900°C, the values of relative density and hardness were 98.5%, 294.4 Hv, respectively. The grain size of sintered bodies strongly depended on the sintering temperature. In both samples sintered at 600°C and 900°C, the average grain sizes were about 150 nm and 500 nm in diameter, respectively.

Key words : Nano Fe-Ni powders, Metal injection molding, Sintering, Microstructure

1. 서 론

최근 Fe계 나노 재료에 대한 관심과 기대로 인해 나노 분체의 제조 및 소결 기술개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. Fe계 나노 분체를 이용하여 벌크재로 제조할 경우 결정립 미세화에 의해 물성의 변화를 혁신적으로 개선시킬 수 있기 때문에 새로운 응용분야를 창출할 수 있다¹⁾.

Fe-Ni합금은 고투자율, 낮은 보자력 및 우수한 내부식특성을 갖는 재료로 많은 연구가 진행되었으며, 산업적으로 큰 활용이 되고 있다²⁻⁴⁾. 또한, 조성변화에 따라 다양한 자기적 특성을 나타내어 실용합금으로 활용되고 있다⁴⁾. Fe-50%Ni 합금조성을 Invar 또는 Permalloy 합금이라고 부르며 전화용 단전기, 자기코어, 자기차폐, 웨도우 마스크등에 활용되고 있다²⁻⁴⁾.

이러한 특성을 지닌 Fe-Ni합금의 금속분체를 벌크

재로 성형하는 여러 방법 중에 초소형의 부품을 제조할 수 있는 방법으로 금속사출 성형을 들 수 있다⁵⁾. 이 공정은 금속분말과 유기 결합제를 혼합하여, 플라스틱 사출성형과 같은 원리로 사출하는 공정으로 분말유동의 제한이나 압축전달의 어려움 때문에 통상적인 분말야금 공정으로 얻을 수 없는 소형이면서, 복잡하고 대량으로 부품을 제조할 수 있는 공정으로 고가이며, 정밀한 부품을 얻을 수 있는 기술이다⁶⁻⁸⁾.

현재 금속사출성형에서 사용되는 Fe계 분말은 상용화된 마이크론 크기에서 서브 마이크론 크기의 금속분말이 사용되고 있으나, 나노 크기의 Fe계 분말을 이용하여 사출성형을 실시한 연구는 보고 되지 않았다. Fe계 사출 성형에서 초기분말의 크기가 클수록 소결 후, 조대결정립으로 인하여 소결체의 물성은 저하될 수 있다. 따라서 초소형이며 정밀한 부품을 제조할 시에 나노 크기의 Fe 분말을 사용하는 것이 요

구된다. 그러나, 나노 분말의 특성인 높은 비표면적 때문에 수지흐름의 제한과 원료분말의 고가로 인하여 활발한 연구가 진행되지 못하였다.

그러나 최근 PAD¹⁰⁾(Plasma arc discharge)공정으로 평균입도 80 nm를 갖는 Fe 나노 분말과 Ni 나노 분말의 대량 생산이 가능하게 되어 본 연구에서는 이들 분말을 초기원료로 이용하였다. 본 연구에서는 Fe계 나노분말의 사출성형 및 소결거동을 고찰하기 위한 기초연구를 Fe 50vol.% : Ni 50vol.%의 조성비로 혼합 후, 바인더와 혼합하여 사출성형공정을 이용하여 성형하였으며, Fe-Ni 소결체를 제조하였으며, 소결온도 및 조성변화에 따른 소결체의 미세조직 및 치밀화 거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말제조

원료분말로서 평균입도 50 nm인 구형의 Fe 분말과 Ni 분말을 PAD(Plasma Arc-Discharge)공정을 이용하여 제조하였다. 양극으로 사용된 Fe와 Ni(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} Pa⁻¹ 까지 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 아크 발생을 시킨 뒤 수소를 천천히 유입시켜 전류 200A, 가스분압 Ar(50%)-H₂(50%), 챔버 압력 760torr의 조건으로 제조하였다. Fe 나노 분말이 대기와 접촉 시 급격한 산화반응으로 인한 폭발의 위험을 방지하기 위한 안정화 처리는 혼합가스(Ar+1%O₂)를 유입시켜 2시간 동안 Fe와 Ni 나노 입자 표면에 산화층이 생성된 안정한 분말을 제조하였다.

2.2. 혼합공정 및 성형공정

Fe와 Ni 분말을 50 : 50 조성으로 균일하게 혼합하였으며, 이 혼합분말과 혼합할 바인더로는 주 결합제로 EVA(Ethylene Vinyl Acetate : EVA210, Dupont)을 사용하였으며, 유동성을 증가시키기 위해 파라핀왁스(Paraffin wax : PW)를 첨가하였으며, 분말과 바인더

간의 습윤성을 증가시키기 위해 스테아린 산(Stearic acid : S.A)을 첨가하였다. 이들의 혼합비는 EVA : P.W : S.A = 50 wt.% : 45 wt.% : 5 wt.%의 조성으로 하여 Fe-Ni 혼합분말과 혼합하였다.

바인더의 혼합은 Vol.% 비 45(Fe-Ni분말) : 55(바인더)와 50(Fe-Ni분말) : 50(바인더)의 두 조건으로, 자체 설계하여 제작한 전단 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 혼합조건으로는 온도를 100°C까지 충분히 유지한 후, 속도 60 rpm의 속도로, 20분간 유지하며 혼합체를 제조하였다. 혼합체를 사출 성형기에(그림 1) 장입하여 성형압력 130 MPa, 온도 60°C에서 직경 10 mm, 두께 2.5 mm의 디스크형 시편을 각 조건에 동일하게 성형하였다. 성형 후 시료의 성형밀도를 측정하였으며, SEM으로 Fe 원료분말과 유기 결합제의 균일하게 혼합된 여부를 관찰하기 위해 성형체 표면의 미세조직을 SEM으로 관찰하였다.

2.3. 바인더 탈지 및 소결공정

결합체의 탈지 및 소결은 수소환원처리를 위해 수소분위기에서 실시하였다. 결합체 제거를 위한 열처리 온도는 상온에서 60°C까지 3°C/min으로, 60°C~150°C까지 0.1°C/min으로, 150~300°C까지

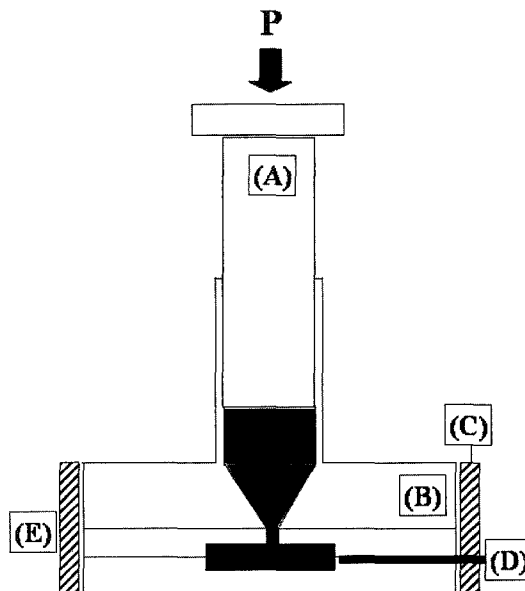


Fig. 1. Schematic diagram of injection molding apparatus: (a) punch, (b) mold, (c) heat bend, (d) thermocouple and (e) temperature controller.

0.2°C/min으로, 300~480°C까지 0.25°C/min으로 각 바인더의 분해온도를 고려해 승온하여 480°C에서 30분 유지하였으며, 소결은 소결온도 600°C, 700°C, 800°C, 900°C에서 5°C/min으로 승온하여 1시간 유지시켜 실시하였다.

2.4. 물성평가

소결 후 소결온도에 따른 상대밀도변화를 측정하였다. 또한 TEM을 이용하여 소결온도 변화에 따른 결정립 크기변화를 관찰하였으며, 비커스 경도계를 이용하여 300 g의 하중으로 10초간 유지하여 경도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2(a)는 출발원료로 사용된 Fe 및 Ni의 혼합분말을 TEM으로 관찰한 미세조직이며 (b)는 고배율에서 관찰한 조직이다. 전체적으로 Fe 및 Ni 분말의 형상은 사출성형에 용이한 구형으로 비교적 20~120 nm 크기의 입자로 평균입도는 약 50 nm를 보였으며, TEM 조직에서 Fe 및 Ni 나노 입자의 콘트라스트 차가 없기 때문에 각각 입자 구분이 어려웠으나 EDS 분석 결과로 이들 분체의 분포를 확인할 수 있었다.

그림 3은 Fe-Ni 사출 성형체 표면의 미세조직으로 Fe-Ni 분말을 바인더와 혼합 후 분말과 바인더의 균일 혼합여부를 SEM으로 관찰한 조직이다. (a) 조직은 Fe-Ni 혼합분말과 바인더의 vol.% 혼합비율이 45 : 55이며, (b)는 50 : 50인 성형체의 미세조직이다. 바인더의 비율 55vol.%에서 분말과 바인더간의 혼합

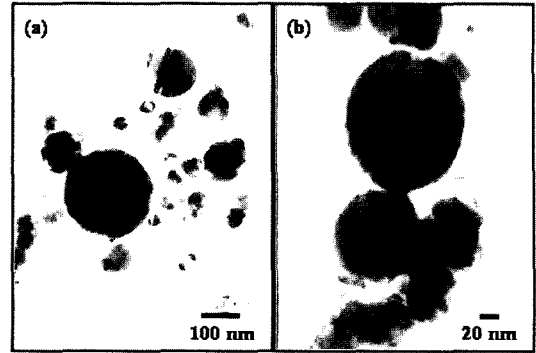


Fig. 2. TEM micrographs of starting Fe-Ni powders: (a) Fe-Ni mixed powders and (b) enlarged images of (a).

과 성형 시 50vol.%보다 용이하였다. SEM을 이용하여 관찰한 결과, 전체적으로 조직에서 보는 바와 같이 성형체의 표면에서 분말과 바인더는 두 조성에서 균일하게 혼합되어 있음을 알 수 있다. 그림(a)와 (b)의 성형체의 성형밀도는 분말과 바인더가 혼합된 성형체에서 Fe-Ni분말을 고려하여 계산된 결과 각각 45.08%, 46.53%를 나타냈다.

그림 4는 초기분말로 사용된 Fe-Ni 혼합분말(a)과 사출성형 후 수소환원분위기에서 탈지 및 소결 후 얻은 소결체(b)의 X선 회절 결과를 나타내었다. 초기 혼합분말상태의 분석 결과 α -Fe와 Ni의 주피크가 관찰되었으며, 약간의 Fe_3O_4 산화물이 검출되었다. 이들 산화물이 검출된 것은 분말 제조 시 나노분말이 대기와 접촉 시 급격한 산화반응으로 야기되는 폭발 방지 및 대기상태에서 더 이상의 산화를 방지하기 위해 안정화처리(passivation)를 하였기 때문에 생성된

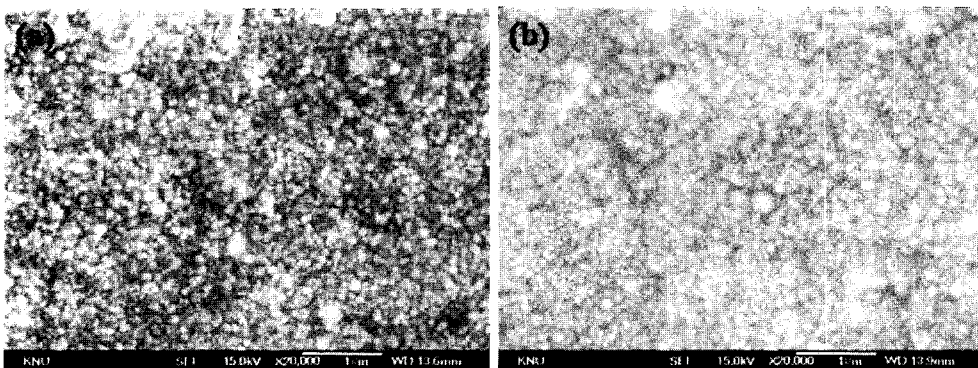


Fig. 3. SEM micrographs of brown bodies: (a) 45(Fe-Ni)Vol.% : 55(binder) vol.% and (b) 50(Fe-Ni)vol.% : 50(binder) vol.%.

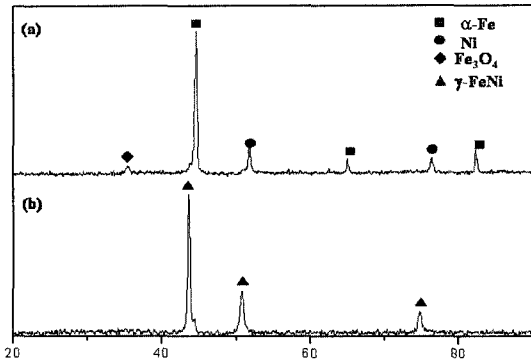


Fig. 4. XRD patterns of (a) Fe, Ni mixture powders and (b) Fe-Ni sintered body.

결과이다⁹⁾. 한편 소결체의 X선 분석결과에서는 γ -FeNi의 단상 피크만 검출되었다. 이는 소결을 통해 Fe와 Ni가 고용되어 합금화 되었기 때문으로 판단된다. 또한 분말 상태에서 검출되었던 산화물은 소결 공정 시 수소환원반응에 의해 환원되어 소결 후에는 검출되지 않았다.

그림 5는 소결온도에 따른 Fe-Ni 소결체의 상대밀도를 나타내고 있다. 소결온도가 증가되면서 상대밀도는 증가하여 치밀화되는 거동을 보인다. 소결체의 최대 상대밀도는 Fe-Ni분말(바인더 vol.%비가 50 : 50인 조성)의 시료를 900°C에서 소결하였을 경우에 98.5%의 비교적 높은 상대밀도를 나타냈다. 이것은 분말의 양이 많은 조성의 성형체가 소결 후에 다른 조성에 비해 치밀화가 더욱 크게 이루어짐을 알 수 있다. 바인더의 양이 적기 때문에 분말간에 접촉하는 거리가 짧아 소결 시 더욱 치밀한 소결체를 얻은 것이라 생각된다. 따라서 분말과 바인더의 조성비가 50 : 50인 시편의 수축률은 다른 조성에 비해 낮을 뿐만 아니라, 치밀한 소결체와 물성의 향상이 기대되는 조성이라 판단된다.

그림 6은 Fe-Ni 소결체의 경도를 측정한 결과로서 분말(바인더 조성비가 소결온도의 변화에 따른 결과를 나타내고 있다. 소결온도가 증가함으로써 모든 조성의 소결체 경도값은 증가함을 보인다. 이는 그림 5의 상대밀도의 결과를 통하여 소결온도가 증가함으로써 소결체가 치밀화되어 경도값이 증가됨을 알 수 있다. Fe-Ni분말(바인더 조성비가 50 : 50이며 소결온도 900°C로 상대밀도가 가장 큰 시편에서의 경도값

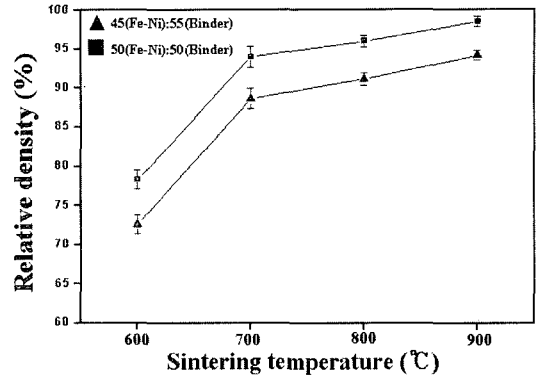


Fig. 5. Relative density of Fe-Ni sintered bodies with respect to sintering temperature and composition.

은 294.4 Hv를 나타냈다. 또한 동일한 소결온도에서 분말과 바인더 vol.%비가 45 : 55인 시편에서는 277.1 Hv값을 나타냈다. 소결온도의 증가로 인한 결정립의 조대화로 인하여 경도값의 감소하는 반면 900°C의 높은 소결온도에 따른 치밀화로 인해 경도값의 증가에 기인하여 800°C까지 급격하게 증가하던 경도값은 800°C 이상의 온도에서 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

그림 7은 소결온도 변화에 따른 Fe-Ni 소결체의 미세조직 변화를 TEM으로 관찰한 결과이다. 그림 7(a), (b), (c) 및 (d)는 각각 소결온도 600°C, 700°C, 800°C, 900°C에서 소결한 미세조직이다. 그림 7(a)에서 흰 부분은 잔류기공부분으로 낮은 소결온도로 인하여 치밀화가 일어나지 않았으며 다수의 잔류기공이 관찰된다. 또한 결정립의 크기가 150 nm의

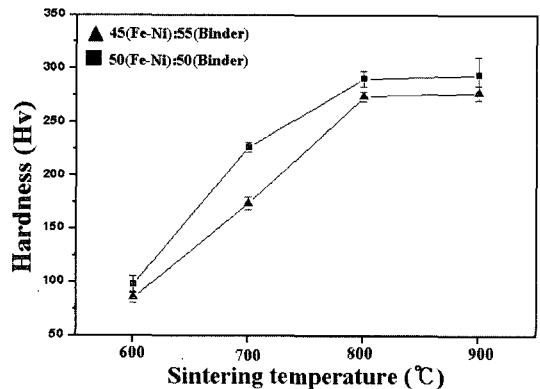


Fig. 6. Hardness of Fe-Ni sintered bodies with respect to sintering temperature and composition.

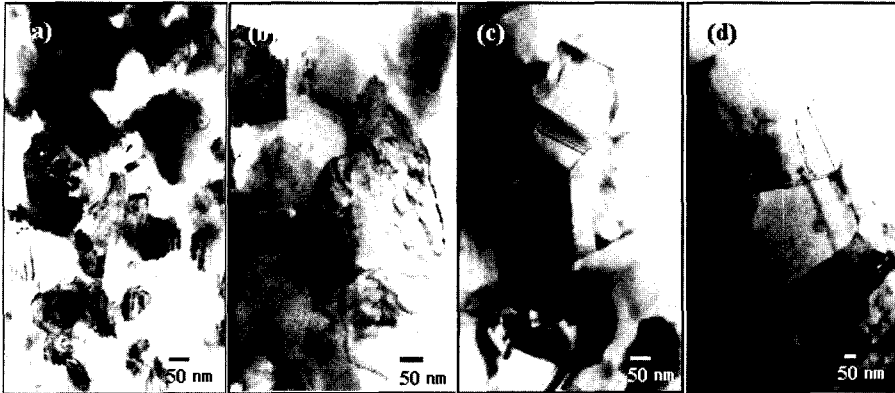


Fig. 7. TEM micrographs of Fe-Ni sintered bodies sintered at : (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C.

미립자로 결정립 성장이 일어났음을 알 수 있다. 그림(b)~(d)에서는 소결온도가 증가함으로써 미세조직의 치밀화와 조대화가 관찰된다. 결정립 크기는 200 nm, 300 nm, 500 nm로 각각 증가되며 치밀한 미세조직이 관찰된다. 결정립 내에서 다수의 쌍정결합과 전위가 관찰되며, 이것은 소결 중 Fe 및 Ni 나노 입자간의 합금화에 따른 결과로 생각된다¹¹⁾. 특히 Fe-Ni 결정립내에 Ni의 고용량이 증가할수록 쌍정결합이 현저하게 발달하였다.

4. 결 론

평균입도 50 nm를 갖는 Fe-Ni 혼합분말을 이용하여 사출성형공정에 의해 건전한 성형체를 제조하였다. 이들 성형체를 탈지처리한 후, 소결온도 600~900°C에서 소결하여 미세조직 및 물성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Fe-Ni 분말싸인더 vol.% 비가 45:55인 성형체를 900°C에서 소결한 경우, 소결체의 상대밀도와 경도는 각각 94.2%와 277.1 Hv로 비교적 낮은 값을 보였다. 반면에 Fe-Ni 분말싸인더 vol.% 비가 50 : 50로 900°C에서 소결한 경우, 상대밀도와 경도값은 각각 98.5%와 294.4 Hv를 보였다. 따라서 Fe-Ni 분말싸인더비에서 분말의 부피가 큰 조성에서 물성이 증가되었다. 또한 소결온도의 증가에 따른 소결체의 미세조직은 600°C에서는 기공을 다수 포함하며 150 nm의 미세한 결정립을 갖는 반면 900°C에서 소결한 경우 입성장에 의해 500 nm로 성장되어 치밀한 미세조직을 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 04K1501-00410)으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. T. S Kim, H. J Lee, I. H Oh, J. K Han, C. J Choi and B. T Lee: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **12** (2003) 41.
2. R. Gupta, A. Gupta, S. M. Chaudhari, M. Gupta and P. Allenspach: Applied surface science, **238** (2004) 254.
3. J. Neamtur: J. Magn. Magn. Mater., **157** (1996) 461.
4. S. C Yoo, H. J Kim and I. H Moon: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **9** (1990) 28.
5. E. L. Jr, V. Drago, R. Bolsoni and P. F.P. Fichtner: Solid State Communication, **125** (2003) 256.
6. Benzler T, Ptotter V, Ruprecht R and Hausselt J, Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress and Exhibition., **3** (1998) 9.
7. M. Dutilly, O. Ghouati and J. C. Gelin, J. Mate. Proc. Tech, **83** (1998) 170.
8. N. H. Loh, S. B. Tor and K.A. Khor, J. Mate. Proc. Tech., **108** (2001) 389.
9. H. J Kim, M. K Kang, K. M Lee and I. H Moon: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **8** (1993) 31.
10. W. Y Park, C. S Yoon, S. D Kim, J. H Yu, Y. W Oh and C. J Choi: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **4** (2004) 11.
11. Y. A. Abdu, H. Annersten, T. Ericsson and P. Nordblad: J. Magn. Magn. Mater., **243** (2004) 280.