

기계화학적 합금화된 나노 Fe-6.5Si 분말의 자기 펄스압에 의한 동적성형

이근희* · 이창규 · 김흥희 · 윤종운^a · 이기선^a

한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

^a국립공주대학교 신소재공학부 재료공학과

Dynamic Compaction of Mechanochemically Alloyed Fe-Si Nano Powders by Magnetic Pulsed Pressure

G. H. Lee*, C. K. Rhee, W. W. Kim, J. W. Yun^a, K. S. Lee^a

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjindong Yusonggu Daejeon, Korea

^aKongju National University, 182 Shinkwandong Kongju, Korea

(Received 3 December 2004 ; Accepted 11 January 2005)

Abstract Nano Fe-6.5wt%Si powders have been synthesized by mechano-chemical process (MCP) for an application of soft magnetic core. Owing to hard and brittle characteristics of Fe-6.5Si nano powders having large surface area, it is very difficult to reach high density more than 70% of theoretical density ($\sim 7.4 \text{ g/cm}^3$) by cold compaction. To overcome such problem a magnetic pulsed compaction (MPC), which is one of dynamic compaction techniques, was applied. The green density was achieved about 78% ($\sim 5.8 \text{ g/cm}^3$) by MPC at room temperature.

Keywords : Dynamic compaction, Fe-Si nano powder, Magnetic pulsed pressure, Magnetic core

1. 서 론

Fe-6.5Si 분말은 전자 산업에 있어서 고주파 자기 코어 재료로 많이 적용되고 있다¹⁾. 이것은 연자성체 (soft magnetic material)로서 스핀넬 페라이트 (spinel ferrite)가 적용되기 힘든 100MHz 이상의 높은 주파수 영역대에서 매우 우수한 성능을 보인다. 한편 높은 포화 자속 밀도, 낮은 손실, 높은 저항의 성질을 만족시키는 자기적 특성 측면에서 나노 구조를 갖는 Fe-Si은 매우 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다^{2,4)}.

기존의 연구자들이 나노 구조를 실현하기 위하여 주로 박막 형태의 연구에 집중하고^{3,4)} 나노 구조를 갖는 벌크 재료로의 제조에 관한 내용은 거의 보고되고 있지 못하다. 그것은 이 재료가 갖는 매우 단단하고 깨지기 쉬운 성질로 인해 분말을 이용하여 높

은 밀도의 성형체를 제조하는 것은 매우 어렵기 때문이다. 또한 기계적 합금화를 통해 제조되는 나노 Fe-Si 분말의 경우 그 형상이 복잡하고 나노화되면서 급격히 증가하는 표면적의 마찰에 의해 성형은 더욱 힘들어진다. 그렇지만 자성 재료로서 높은 투자율을 갖기 위해서는 높은 밀도를 갖게 하는 것이 반드시 필요하다.

한편 다양한 압축 성형 방법에 의해 나노 구조를 유지하면서 높은 밀도의 금속 성형체를 제조하고자 하는 연구 결과들이 보고되고 있다^{5,6)}. 나노 분말 재료의 성형에 있어서 가장 중요한 점은 나노 미세구조를 유지하면서 높은 밀도를 얻어야 한다는 것이다. 일반적으로 기계적인 힘이 가해지면서 나노 구조의 결합구조가 소멸하고 입자 성장이 일어나게 되어 결과적으로 더 이상 나노 구조를 유지하지 못하는 경우가 있다. 따라서 나노 구조를 유지할 수 있는 성형

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8359; E-mail : wghlee@kaeri.re.kr]

방법이 필요하다. 본 연구에서는 높은 밀도와 균일한 나노 구조를 얻기 위하여 동적 성형의 한가지 방법인 자기 펄스 압축법⁷⁾을 이용하였다. 자기 펄스 압축법은 전자기 펄스에 의해 매우 큰 압력(수 GPa)이 매우 짧은 시간(수~수십 마이크로 초)동안 인가할 수 있는 특징이 있다. 이 방법은 입자 성장없이 나노 분말을 높은 밀도로 성형할 수 있는 장점이 있음이 보고 되었다⁸⁾. 또한 본 연구에서는 자기펄스 압축법과 비교하기 위하여 재료 시험기(Materials testing system, MTS)를 이용한 일축 정적 압축을 동시에 수행하였다. 제조된 Fe-Si 분말과 성형된 코어의 미세 조직을 관찰하였고, 상대 밀도와 투자율을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 나노 Fe-6.5Si 분말의 제조

가스 분무법(gas atomization)으로 제조된 20~40 μm 크기의 Fe-6.5Si 구형 분말을 기계 화학적 합금화법(Mechanochemical alloying method)으로 분쇄하였다. 기계 화학적 합금화는 전기 저항을 증가시키고 보다 쉽게 분쇄될 수 있도록 초기 분말을 질화(nitridation) 시킨 뒤 기계적 밀링(mechanical milling)에 의해 분쇄하는 방법이다. 질화 공정은 873K(600°C), 40%의 수소암모니아(H₂/NH₃+H₂) 혼합 가스 분위기에서 약 1 시간 동안 진행되었다. 기계적 분쇄를 위해 강(steel)볼과 분말의 비율을 약 20 대 1로 하고, 수평식 장치에서 약 900 rpm으로 회전시켰다.

2.2. 나노 Fe-6.5Si 분말의 성형 및 특성 평가

파쇄되어 형성된 나노 Fe-6.5Si 분말을 이용하여 환형 코어 성형체를 재료시험기(MTS, Materials Testing System)와 자기펄스성형법(MPC, Magnetic Pulsed Compaction)으로 제조하였다. 성형 압력은 0.3 GPa부터 2.6 GP까지 변화시켰으며, 성형 온도도 상온에서 673K(400°C)까지 변화시켰다. 제조된 분말 및 성형체의 결정성을 X선 회절법(XRD, Rigaku D/MaxIII, Japan)으로 측정, 분석하였다. 분말 및 성형체의 미세조직을 투과전자현미경(TEM, JEOL 200CX, Japan) 및 전계 방출 주사전자 현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL 6350, Japan) 으로 관찰하였다. 성형체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용한 침수법

(Immersion method)으로 측정하였으며, RF-Impedance analyzer를 이용하여 주파수에 따른 코어의 투자율(permeability)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 초기 분무 분말과 질화 처리 후, 그리고 기계적 분쇄 후의 Fe-6.5Si 분말 형상을 주사 전

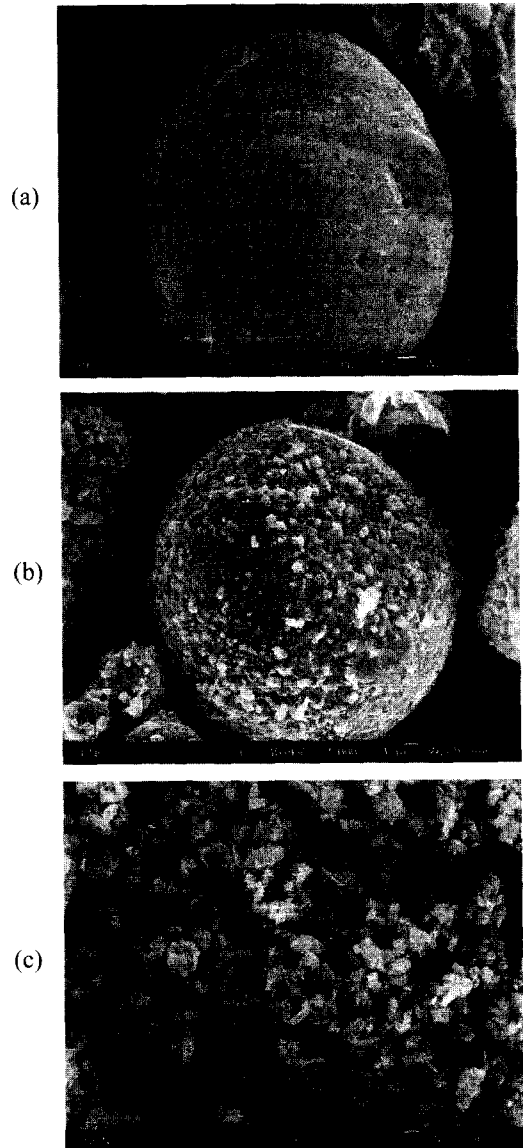
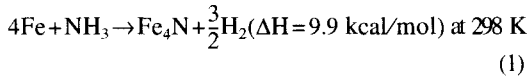


Fig. 1. SEM images of Fe-6.5Si powders are shown (a) as sprayed, (b) the nitrided (2h at 873K), and (c) mechanically milled (36h) powders.

자 현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 초기의 분말 분말은 약 20~40 μm 크기의 구형이었다. 이러한 분말을 암모니아-수소 혼합가스 분위기에서 질화시키면 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 구형 분말의 표면에 매우 작은 크기의 철 질화물이 형성된다. 이 질화물은 Fig. 2(a)의 XRD 결과에서 보는 바와 같이 주로 Fe₄N 상으로 분석되었다. 여기서 Fe₄N이 형성되는 질화 반응은 다음과 같다”.



이 반응은 상온에서는 흡열 반응(ΔH>0)으로 외부

에서 에너지를 가해줘야만 일어날 수 있는 반응으로 따라서 본 연구에서는 약 600°C에서 질화 반응을 수행하였다. 질화된 분말을 기계적으로 분쇄하게 되면 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 2~4 μm 크기의 보다 미세한 분말로 바뀐다. 이 때 기계적 분쇄 과정이 진행되면서 질화에 의해 생성된 Fe₄N 상은 점점 관찰이 어려워지고 보다 미세화된 Fe 합금이 되는 것을 Fig. 2(b)를 통하여 확인할 수 있다. XRD 결과 결정질의 Fe₄N 화합물은 사라지고 α-Fe 주피크가 약 2~3° 왼쪽으로 이동하면서 분말의 미세화에 의해 폭이 증가했음을 알 수 있다. 한편 Fig. 1(c)의 관찰로서는 이 상태를 나노구조(nanostructure)라 할 수 없지만 이것을 고해상도 투과전자현미경(High

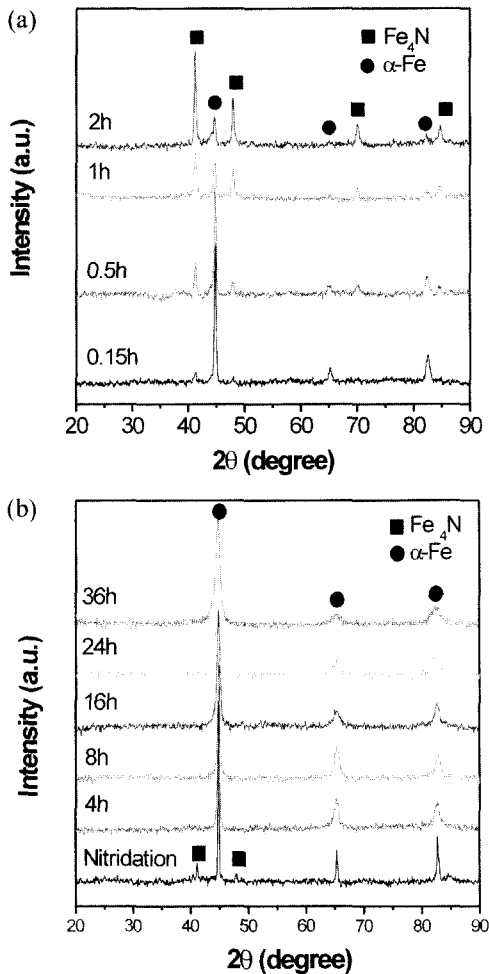


Fig. 2. X-ray diffraction spectrums of Fe-6.5Si powders are shown (a) during nitridation and (b) during mechanical milling.

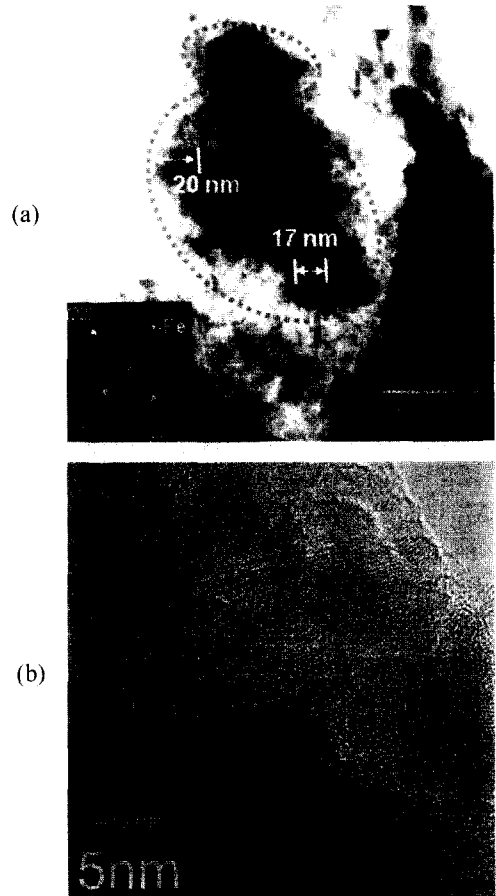
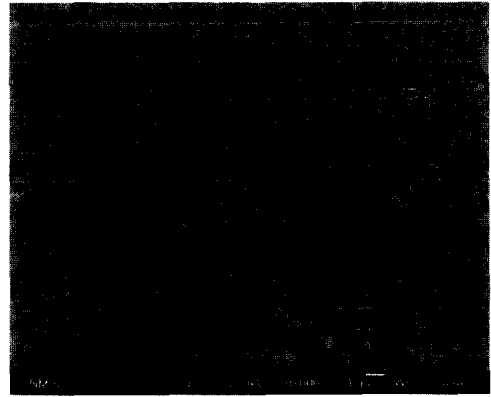


Fig. 3. High resolution TEM images of MCPed powders. 2~4 μm particles (shown in Fig.1(c)) containing (a) 20~30 nm sized α-Fe crystals which consist of (b) amorphous and crystallized region with stacking faults.

resolution TEM, HRTEM)으로 관찰하면 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 20~30 nm 크기의 α -Fe 상들이 응집되어 있음을 알 수 있다. 더불어 Fig. 3(b)의 결과 응집체 내에는 α -Fe 결정상 뿐만 아니라 비정질상(amorphous phase)과 적층결함(stacking fault)으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 기계적 합금화를 통해 제조된 Fe-6.5Si 분말은 나노구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

이렇게 제조된 분말을 이용하여 환형 자기 코어(toroidal magnetic core)를 제조하기 위하여 재료시험기(Materials Testing System)와 자기펄스성형장치(MPC)로 일축 성형하였다. 제조된 코어는 외경 15 mm (혹은 10 mm), 내경 6 mm (혹은 5 mm), 두께 약 2 mm로 제조되었다. 제조 후 코어의 단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 재료시험기로 제조된 시편의 단면 관찰 결과이며, Fig. 4(b)는 자기펄스 성형으로 제조된 시편의 단면 관찰 결과이다. 정적 성형방법인 재료시험기 일축 성형은 1개의 성형체 제조에 2 초가 소요되며 본 연구에서 인가할 수 있는 최대 압력은 약 0.9 GPa이었다. 반면 동적 성형 방법인 자기 펄스 성형의 경우 압력의 인가 시간은 오실로스코프를 통한 측정 결과 약 300 μ s였고, 최대 압력은 약 2.6 GPa이었다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 재료시험기로 압축한 경우 중간 중간에 빈 공간들이 많고 전체적으로 고르지 않은 성형 상태를 보인다. 재료 시험기를 이용하는 경우 0.9 GPa 이상의 압력을 인가하는 것이 불가능하였는데 이것은 가압시 성형체의 표면에서 크랙이 발생하였기 때문이다. 이것은 정적 성형의 경우 일정 하중이 오랜 시간 동안 작용할 때 입자간의 마찰에 의해 국부적으로 결합이 일어나면 더 이상 압축이 되지 못하고 빈 공간을 유지하는 상태로 압축이 되기 때문이며 더 큰 힘이 작용하게 되면 먼저 결합이 된 부분에서 크랙이 발생하게 된다. 반면 자기펄스 성형법으로 제조된 코어는 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 빈 공간이 거의 관찰되지 않는 매우 균일한 성형 상태를 나타내었다. 동적 성형에서는 초기에 가해지는 큰 압력에 의해 성형체 표면에서 압력파가 발생하여 이 파동이 각각의 분말을 흔들어 주는 효과를 야기함으로써 각 분말의 재배열을 증진시키고 그 결과 압축되는 동안에 빈 공간들을 효과적으로 채움으로서 (재배열이 효과적으로 이루어지

(a)



(b)

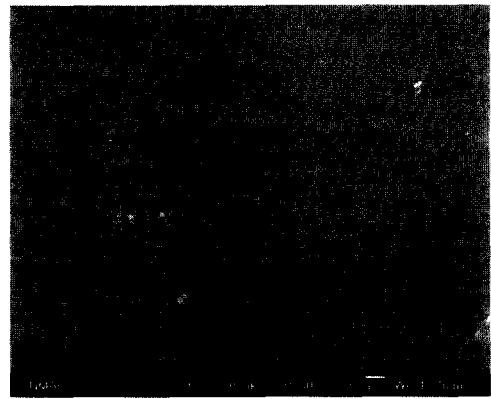


Fig. 4. Microstructures of powder cores: the microstructures of cross section of (a) static compacted core (0.9 GPa, R.T., MTS) and (b) dynamic compacted core (2.1 GPa, 200°C, MPC) are shown.

고 있는 것임) 전체적으로 균일한 압축 상태를 나타내는 것으로 사료된다. 이것은 정적 성형과 동적 성형의 대표적인 차이점¹⁰⁾으로 볼 수 있다.

성형 압력과 성형 온도에 따른 성형체의 밀도 변화를 Fig. 5(a)에 도시하였다. 0.3~0.9 GPa의 압력 범위에서 재료시험기에 의한 정적 성형을 수행한 결과 성형압과 온도가 증가함에 따라 밀도가 직선적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 때 최대 성형 밀도는 약 4.6 g/cm³으로 Fe-6.5Si의 이론적 밀도를 7.4 g/cm³로 가정했을 때 약 62%에 해당하는 값이다. 하지만 위에서 언급한 바와 같이 이 방법으로는 0.9 GPa 이상에서 성형을 하는 것은 불가능하였다. 반면 자기펄스 성형법의 경우 인가 압력이 1.8~2.3 GPa로 정적 성형의 경우보다 쉽게 높은 압력을 인가할 수 있었으며 이와 같은 높은 압력에서도

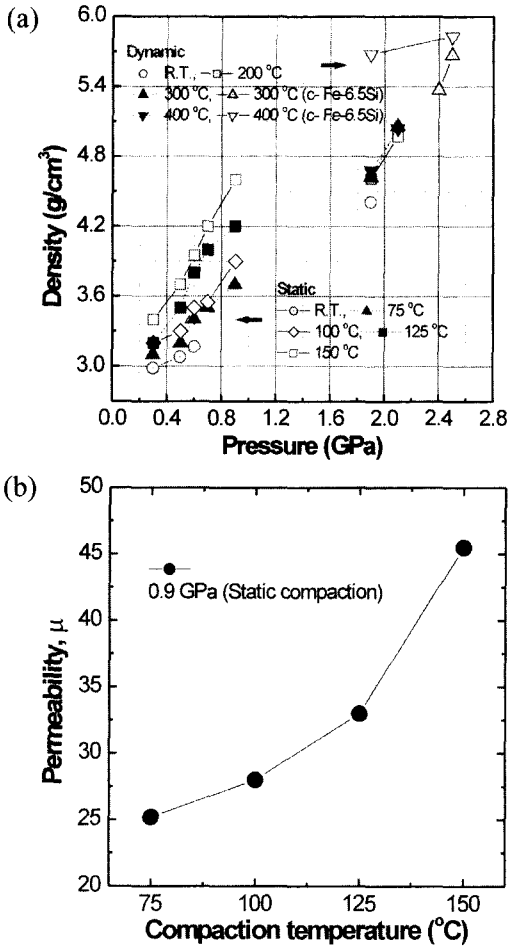


Fig. 5. Effect of compaction temperature and pressure on the density and permeability of powder core: (a) effect of compaction temperature and pressure on green density. (b) effect of compaction temperature on permeability of magnetic core in low frequency range (100 kHz).

성형체에 거시적인 크랙이 발생하지 않았다. 성형 밀도는 정적성형과 동일하게 압력과 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이며 현재 실험까지의 최대 밀도는 약 5.8 g/cm³으로 이론 밀도의 78%까지 가능하였다. 이것은 이상적으로 단일 크기의 구형 분말로 가정했을 때 분말의 변형 없이 갖을 수 있는 최대 밀도보다도 높은 밀도로서 분말의 변형이나 크기 분포를 갖는 효과에 의해 가능해진 값으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서 수행한 자기펄스 성형은 동적 성형법으로서 높은 성형 밀도를 얻는데 기존의

정적 성형법보다 효과적인 방법임을 보이고 있다. 이 방법은 높은 압력에 도달하는 과정이 매우 쉽고 이 압력이 인가되는 시간이 매우 짧기 때문에 압력과 효과에 의해 균일한 미세구조를 이루면서 크랙이 발생하지 않으며, 초기에 사용한 나노 분말의 크기를 유지하여 입자 성장 없이 성형체가 나노 구조를 갖도록 하는 장점이 있음을 확인할 수 있었다.

한편 제조된 Fe-Si 코어를 이용하여 투자율을 측정하였다. 일반적으로 높은 밀도를 갖을 때 높은 투자율을 나타낼 수 있다. 본 실험에서도 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 성형 온도가 증가하여 성형 밀도가 증가함에 따라 투자율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 현재까지는 정적 성형된 코어의 투자율만을 측정

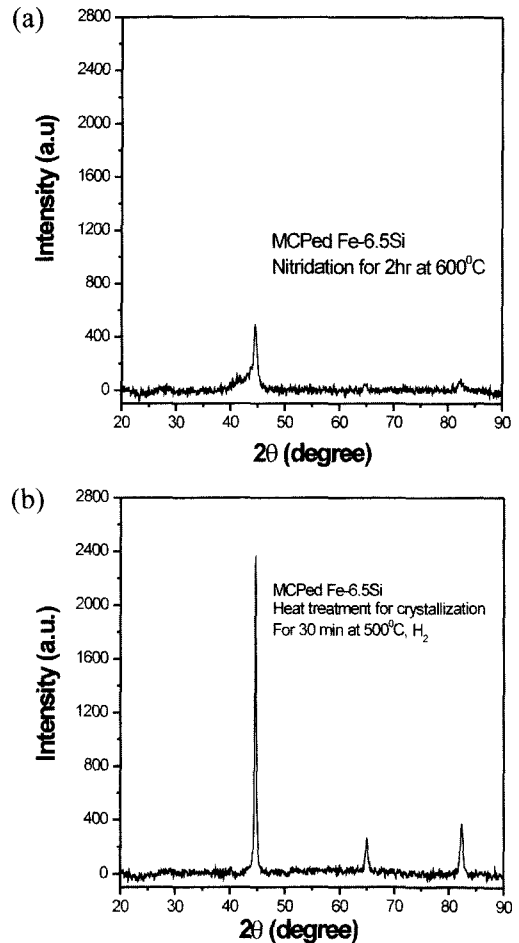


Fig. 6. X-ray diffraction spectrums are shown (a) before and (b) after the crystallization at 500°C for 30 min in H₂ atmosphere.

하였으며, 차후 동적 성형된 코어의 투자율을 측정할 예정이다. 밀도의 측면에서만 보면 동적성형된 시편의 경우 훨씬 높은 투자율을 보일 것으로 예상하고 있다.

한편 현재의 상대 밀도를 더 높이고자 하는 연구를 계속해서 추진하고 있다. 우선적인 접근 방법은 현재 많은 비율을 차지하고 있는 조직 내의 비정질 부분을 결정화하면 보다 높은 성형 밀도가 가능할 것으로 예상된다. 실제 실험 결과를 보면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 500°C에서 약 30분 이상 열처리를 하면 비정질의 철 상들이 결정화되어 뚜렷한 결정상을 나타냄을 알 수 있다. 이 분말을 이용하여 동적 성형한 결과가 Fig. 5(a)에서 열린 삼각형(c-Fe-6.5Si)으로 표시된 결과들이다. 비정질이 많은 분말에 비하여 밀도값이 약 1 g/cm³ 정도 증가했음을 알 수 있다. 이 외에 몇 가지 변수들을 조절함으로써 80% 이상의 성형 상대 밀도를 얻을 때 보다 좋은 코어 재료로서의 활용을 기대하고 있다.

4. 결 론

이상의 실험을 통하여 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 연자성 코어 재료로 활용하기 위한 나노 Fe-6.5Si 분말을 기체적 합금화에 의하여 약 20 nm의 입자 크기를 갖도록 제조하였다.
2. 정적 성형(MTS)와 동적 성형(MPC)를 통하여 Fe-6.5Si 분말 코어를 제조하였다. 정적 성형의 경우 최대 0.9 GPa의 압력에서 4.6 g/cm³의 밀도를 얻었으며, 동적 성형의 경우 최대 2.8 GPa에서 약 5.8 g/cm³의 높은 초기 성형 밀도를 보였다.

3. 나노 분말의 성형에 있어서 높은 압력을 매우 짧은 시간동안 인가할 수 있는 동적 성형이 균일한 미세구조의 높은 밀도를 갖는 성형체 제조에 있어서 효과적인 성형법임을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 21세기 프론티어 사업인 “차세대 소재성형 기술 개발 사업”의 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. J. Yamauchi: Appl. Phys., **64** (1988) 6044.
2. U. Koster, and J. Meinhardt: Mat. Sci. Eng. A, **178** (1994) 271.
3. N. Murillo, J. Gonzales, J. M. Blanco, and J. M. Gonzalez: J. Appl. Phys., **79** (1996) 5465.
4. T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim, and I. K. Kang: J. Appl. Phys., **67** (1990) 5568.
5. H. Wolf: Proceeding of the 7th International Conference of High Energy Rate Fabrication, (1981).
6. W. Chen, A. Pechenik, S. J. Dapkunas, G. J. Piermarini, and S. G. Malghan: J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 1005.
7. C. G. Lee, G. H. Lee, H. H. Kim, J. H. Hong and J. P. Kim: Korean Patent, Application number 10-2004-0022892 (2004).
8. G. H. Lee, M. K. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, and V. V. Ivanov: Mat. Sci. Eng. A, **375-377** (2004) 647.
9. C. H. P. Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, Prentice hall, New York (1993) 512.
10. P. Knauth, and J. Schoonman: Nanostructured Materials, Kluwer academic publishers, Boston (2002) 55.