

방전플라즈마 소결법으로 제작된 순 마그네슘 분말 소결체의 특성평가

홍지민 · 손현택 · 장세훈 · 이재설 · 차용훈* · 오익현†

한국생산기술연구원 광주연구센터

*조선대학교 기계공학부

Characteristics of Pure Mg Powder Compacts Prepared by Spark Plasma Sintering Process

Ji-Min Hong, Hyeon-Taek Son, Se-Hun Chang, Jae-Seoul Lee, Yong-Hun Cha* and Ik-Hyun Oh†

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Gwangju Research center, Gwangju, 506-824, Korea

*Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea

(2007년 6월 12일 받음, 2007년 6월 20일 최종수정본 받음)

Abstract The pure Mg powder compacts were successfully fabricated using SPS process. The machined chip powder showed flake shaped morphology with coarse surfaces, while gas atomized powders were spherical in morphology with smooth surfaces. In this study, SPS process was used to consolidate the pure Mg powder because this process allows high density consolidation in a short time. The results showed that increased sintering temperature from 350°C to 500°C with pressure of 30MPa, the maximum values of the density was increased from 98.1% to 99.8% of theoretical density, respectively. However, density of the sintered chip powders was higher than that of gas-atomized powder due to larger contact areas between particles.

Key words magnesium powder, spark plasma sintering, gas-atomization powder, chip powder.

1. 서 론

마그네슘은 1.74 g/cm³의 밀도를 가지며, 대표적인 경량금속인 알루미늄보다 35.6%, 티타늄보다 61.3% 가벼운 금속으로 고비강도, 고비탄성 등 우수한 기계적 특성을 가지고 있으며 진동, 충격, 전자파 등에 대한 흡진성이 탁월하고, 전기, 열전도 등이 우수하여 경량화가 요구되고 있는 자동차, 우주항공분야의 구조용 재료 및 전기 기기부품의 기능성 재료로서 장래 수요가 증가될 전망이다.^{1,4)} 특히, 자동차산업의 경우 최근 세계적으로 에너지 절약 및 환경 오염에 의한 규제가 대폭 강화됨에 따라 마그네슘에 의한 소재경량화는 매우 긴박한 과제로 대두되고 있다.⁵⁾ 최근 마그네슘 분말법은 주조법보다 넓은 범위의 합금조성과 미세조직 제어가 가능하게 하여 합금특성의 향상시킬 수 있어 그에 대한 적용성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 마그네슘 분말은 대기중의 산소와 쉽게 반응하여 분말 표면에 산화층을 형성함으로써 성형의 어려운 문제점이 있다. 방전플라즈마 소결법은 단시간에 소결이 가능하고 기존의 공정에서 기대할 수 없는 미세조직의 제어가 가능할 뿐만 아니라 소

결중에 발생하는 고온 스퍼터(sputter) 현상에 의해 분말 입자 표면에 존재하는 흡착가스와 물순분들을 쉽게 제거할 수 있어 낮은 온도, 빠른 시간에 고품질/고밀도의 소결체를 얻을 수 있다고 보고 되고 있다.⁶⁾ 특히 마그네슘의 경우 높은 산화성과 낮은 내식성 그리고 난성형성이라는 단점을 지니고 있기 때문에 단시간의 소결 공정을 필요로 하며 방전플라즈마 소결 공법을 적용할 경우 급속가열 및 냉각이 용이하며, 단시간에 낮은 온도에서 성형하기 때문에 마그네슘의 결정립 성장을 최소화 할 수 있는 장점을 지니고 있다.^{7,8)} 이는 최종 성형체의 미세조직 및 기계적 특성의 향상에 크게 영향을 미칠 것으로 사료된다.

본 연구에서는 방전플라즈마 소결법을 난성형성 금속인 마그네슘 분말에 적용하여 소결한 후 소결특성 변화에 따른 미세구조 및 기계적 특성을 평가 하고자 하였다.

2. 실험 방법

두 종류의 순 마그네슘 칩(chip)분말과 구형분말은 SPS 공법을 적용하여 성형체를 제작하였다. 칩분말(대정화금, 순도: 99.8%)은 기계적 가공에 의해 제작된 분말을 사용하였으며, 구형분말(순도: 99.8%)은 가스아토마이저법에 의해 제조되었다. 구형분말의 제조는 순 마그네슘 모재를 철 도가니에 장입하고 750°C의 용해온도에서 SF₆와 Ar

†Corresponding author

E-Mail : ihoh@kitech.re.kr (I. - H. Oh)

분위기상태에서 용해 후 가스 분무법을 이용하여 구형 분말을 제작하였고, 이때 Ar의 압력은 1.2 MPa이었다. 성형체 제작을 위해 분급된 분말을 흑연 몰드 및 텅스텐 카바이드 몰드에 충전시킨 후 SPS 공법을 이용하여 성형하였다. 승온속도는 50°C/min, 성형온도는 350°C, 400°C, 450°C, 500°C로 구분하였고, 적용압력은 10 MPa, 15 MPa, 20 MPa, 30 MPa, 255 MPa의 압력을 적용하였다. 유지시간은 5분, 진공은 3×10^{-4} torr을 유지하였다. 또한, 미세조직을 관찰하기 위하여 초산-피그리산 용액(피그리산 4.2g, 초산 10ml, 에탄올 70ml, 증류수 10ml)에 에칭한 후 광학현미경(O.M; Nikon), 주사전자현미경(SEM; JSM640)을 이용하였다. 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였고, 기계적 특성평가는 비커스 경도기를 이용하여 4.9N의 하중으로 15초 유지 후 측정 하였으며, 압축시험은 고온만능시험기(Shimadzu AG-IS)을 이용하였으며, 변형속도는 10^{-3} /sec로 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 기계적으로 가공된 칩분말과 가스아토

마이저법에 의해 제조된 구형분말을 SPS공정 적용 후 성형 조건 및 분말 크기에 따른 성형체의 특성을 분석하였다. 또한 분말의 형상은 소결시 공정에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

3.1. 칩분말의 성형특성

Fig. 1은 칩분말과 구형분말을 SEM 사진에 의한 분말형상을 보여주고 있다. 칩분말은 거친 표면과 불규칙한 판 형상을 가지고 있었으며, 가스아토마이저법으로 제조된 분말은 매끄러운 표면과 더불어 구형의 형상을 지니고 있었다. 또한 분말의 표면에 작은 위성(satellites) 분말들이 부착되어 있음이 관찰 되었으며, 이는 분말 제조 과정 중 분쇄 및 용융 되어진 작은 분말들이 비산 하는 과정에서 큰 분말들과 충돌하여 순간적으로 점착된 현상으로 해석할 수 있다.

소결공정 중 분말 성형체의 치밀화에 영향을 주는 인자 중에서 소결온도와 소결압력은 가장 중요한 요소로 작용한다. 따라서, 본 연구에서는 칩분말에 대해 소결온도 및 소결압력에 변화에 따라 마그네슘 분말 성형체를 제조하였고 특성분석을 수행하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 마

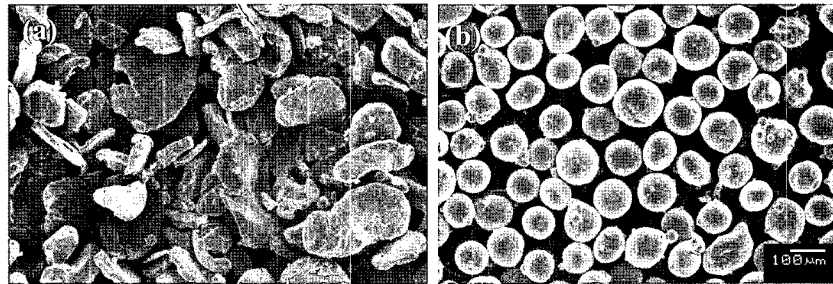


Fig. 1. SEM images of pure magnesium powders (a) machined chip powder and (b) gas atomized powder.

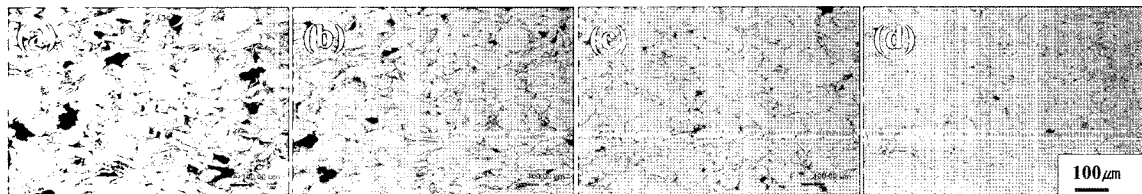


Fig. 2. Optical micrographs of Mg chip sintered at 350°C as a function of sintering pressure: (a) 10, (b) 15, (c) 20 and (d) 30 MPa.

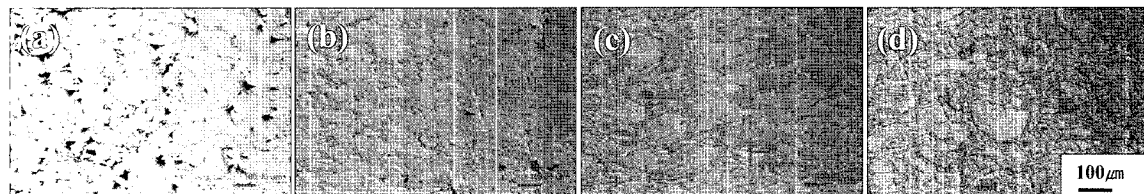


Fig. 3. Optical micrographs of Mg chip sintered at 500°C as a function of sintering pressure: (a) 10, (b) 15, (c) 20 and (d) 30MPa.

그네슘 칩분말에 대한 SPS공법을 이용하여 소결온도 350°C와 500°C로 변화시키고, 압력변화에 따라 제조된 성형체의 기공분포를 나타낸 사진이다. 소결온도 350°C(Fig. 5에서 소결압력이 10 MPa로 제조된 성형체의 경우 분말과 분말 사이에 큰 기공이 관찰되며, 압력이 증가함에 따라 기공이 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 소결온도 500°C의 경우(Fig. 3) 소결압력 10 MPa과 15 MPa일 때 약간의 기공이 관찰되는 반면 압력을 20 MPa과 30 MPa에서 성형시 기공은 관찰되지 않는 치밀한 성형체를 얻을 수 있었다. 또한, 압축방향에 수직하게 판 형상의 칩분말이 배열됨을 관찰 할 수 있었다.

칩분말의 소결온도 및 소결압력에 따른 밀도 및 경도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 소결온도 350°C에서 소결압력 10 MPa일 경우 상대밀도 및 경도가 79.2%와 20.9 Hv이며, 성형압력을 30 MPa로 증가 할 경우 상대밀도는 98.1%를 나타내었으며, 경도는 10 MPa과 비교하여 볼 때 59.5%증가한 35.1 Hv로 증가하였다. 또한 성형온도 500°C, 압력을 10 MPa로 성형시 상대밀도 94%의 성형체를 얻었고, 소결압력 30 MPa에서 성형시 상대밀도 99.9%의 매우 치밀한 성형체를 얻을 수 있었다. 또한 경도는 온도와 압력이 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하였다. 이는 소결온도 및 소결압력이 증가함에 따라 분말의 유동능력 감소 및 변형에 의한 치밀화에 기인한 것으로 사료된다.

3.2. 구형분말의 성형특성

가스아토타미저법으로 제조된 구형분말의 경우 성형특성을 관찰하기 하여, 분말 크기 변화에 따른 소결성에 대한 연구를 수행하였다.

Fig. 5는 소결온도 350°C, 소결압력 30 MPa에서 분말 크기 변화에 의해 제조된 성형체의 기공분포를 나타낸 그림이다. 분말크기가 증가하면서 기공 크기는 증가하다가 250~300 μm 분말에서는 기공 크기가 감소하였다. 또한 분말 크기가 증가함에 따라 초기 분말에 비교하여 분말의 변형 정도가 증가 하였으며, 기공률도 감소하였다. 특히, 250~300 μm의 분말 성형체에서는 작은 분말 성형체에서 보여졌던 큰 기공이 관찰 되지 않았다.

500°C에서 소결한 성형체의 경우(Fig. 6), 350°C의 제조된 성형체와 비교해 볼 때 큰 기공은 관찰 되지 않았으며 성형체의 치밀화가 이루어졌음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 소결온도 350°C, 500°C, 소결압력 30 MPa로 고정 후 분말 크기의 변화가 제조된 성형체의 밀도 및 경도변화를 나타내고 있다. 350°C에서 500°C의 소결온도 증가와, 분말 크기가 75~106 μm에서 250~300 μm로 증가 하면서 성형체의 밀도는 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 7(a)). 이는 큰 분말의 경우 SPS공정 동안에 동일 압력하에 더 쉽게 변형되어 밀도가 상승 하였을 것으로 사료된다. 반면 분말 크기 변화에 따른 경도 변화(Fig. 7 (b))는 350°C에서 소결한 경우 분말 크기가 증가함에

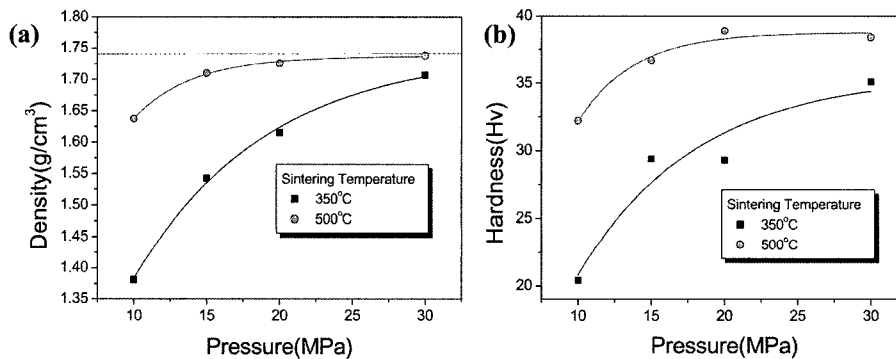


Fig. 4. Effect of sintering temperature and pressure on density (a) and hardness (b) of Mg chip.

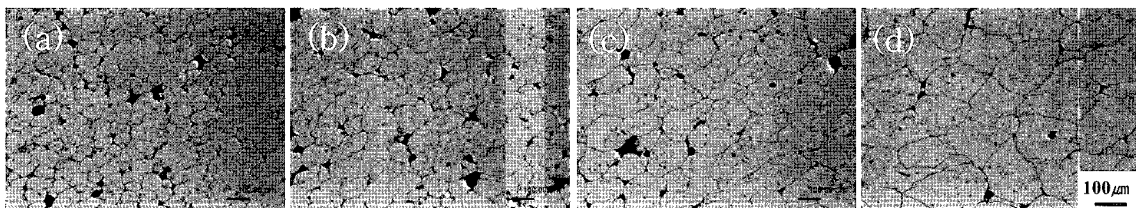


Fig. 5. Optical micrographs of Mg specimen under load and sintering temperature of 30 MPa and 350°C, respectively as a function of powder size: (a) machined chip powder 75~106 μm, (b) machined chip powder 150~250 μm (c) gas atomized powder 75~106 μm and (d) gas atomized powder 150~250 μm.

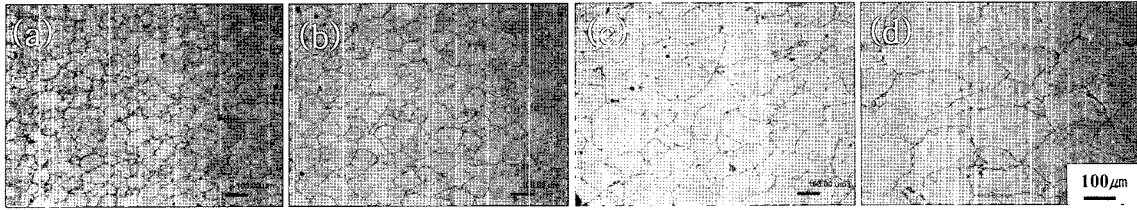


Fig. 6. Optical micrographs of Mg specimen under load and sintering temperature of 30 MPa and 500°C as a function of powder size: (a) machined chip powder 75~106 μm, (b) machined chip powder 150~250 μm (c) gas atomized powder 75~106 μm, (d) gas atomized powder 150~250 μm.

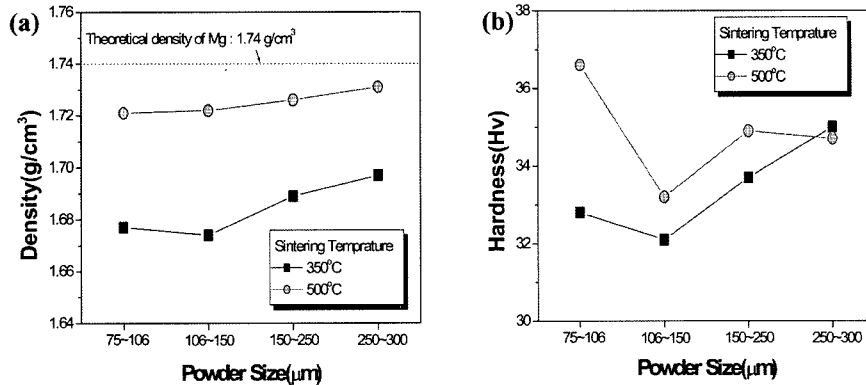


Fig. 7. Density and hardness variation of the gas atomized powder sintered under pressure of 30 MPa as a function of powder size: (a) Density and (b) Hardness.

따라 증가하나, 500°C의 경우는 감소함을 알 수 있었다. 이는 500°C에서 소결할 경우 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 결정립 성장이 발생하여 결정립 크기 증가에 의해 경도가 감소된 것으로 사료된다.

3.3 칩분말과 구형분말의 성형특성 비교

칩분말과 구형분말의 방전 플라즈마 소결에 의한 성형 특성을 비교하기 위하여 75~106 μm, 150~250 μm의 특정 분말 크기 범위를 체분급한 후 소결 및 특성 분석을 수행하였다.

Fig. 8은 마그네슘 칩분말과 구형분말을 소결온도 350°C에서 분말 크기 75~106 μm, 150~250 μm를 성형한 성형체의 미세조직을 나타내고 있다. 350°C에서 소결한 성형체의 경우 분말 크기가 75~106 μm에서 큰 기공이 관찰되었으나, 150~250 μm로 분말크기가 증가함에 따라 치밀화 되는 경향을 나타내었으며, 결정립 크기는 칩분말의 경우 분말 크기에 따라 큰 차이가 없었으나, 구형분말이 경우 분말크기가 증가 함에 따라 평균 결정립 크기는 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 9은 마그네슘 칩분말과 구형분말을 SPS공법을 이용하여 500°C에서 소결한 성형체에 대한 미세조직을 보여주고 있다. 소결온도 500°C에서 소결한 성형체는 350°C에서 제조된 성형체(Fig. 8) 보다 기공이 거의 관찰되지 않은 치밀한 성형체를 나타내고 있으며, 온도가 증가함

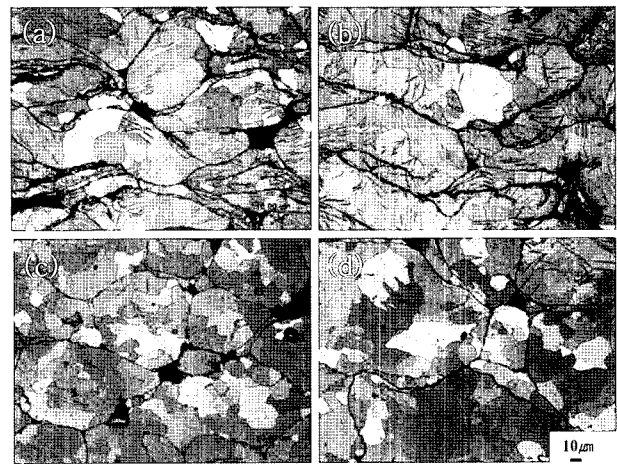


Fig. 8. Optical micrographs images of Mg specimen under load and sintering temperature of 30 MPa and 350°C, respectively as a function of powder size: (a) machined chip powder 75~106 μm, (b) machined chip powder 150~250 μm (c) gas atomized powder 75~106 μm and (d) gas atomized powder 150~250 μm.

에 따라 결정립이 성장하는 것을 관찰되었다. 특히, 150~250 μm 분말크기의 성형체의 경우 소결온도 350°C의 성형체의 경우 칩분말의 결정립의 평균 크기가 20 μm(Fig. 8(b))에서 500°C의 성형체의 결정립의 평균크기가 24 μm로 성장하였고(Fig. 9(b), 구형분말의 경우 소결온도 350°C에서 결정립의 평균크기가 18 μm이고 (Fig. 8(d)), 500°C

는 34 μm (Fig. 9(d))로 결정립 크기가 증가함을 알 수 있었다.

칩분말 및 구형 분말에 대한 분말 크기 및 소결온도에 따른 밀도 및 경도 변화를 Table 1에 나타내었다.

350°C에서 소결한 성형체의 경우 밀도와 경도가 온도와 분말 크기에 비례하는 경향을 나타내지만, 소결온도 500°C에서는 밀도는 증가하지만 경도는 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하여 경도가 감소한 것으로 사료된다. 또한 Table 1에 나타난 것과 같이 칩분말이 구형분말에 비해 높은 밀도와 경도를 얻을

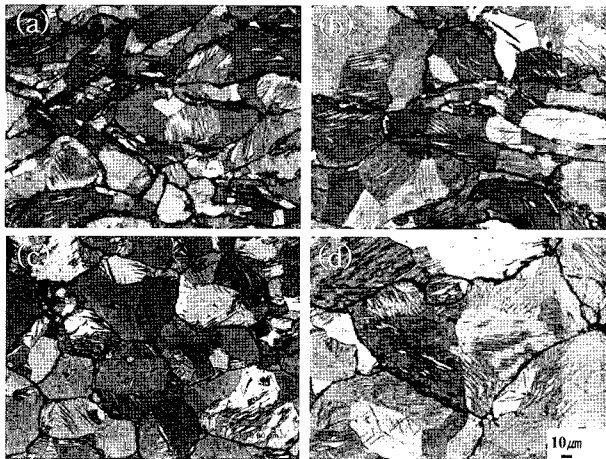


Fig. 9. Optical micrographs of specimen sintered under load and sintering temperature of 255 MPa and 350°C respectively as a function of powder size: (a) machined chip powder 75~106 μm , (b) machined chip powder 150~250 μm (c) gas atomized powder 75~106 μm and (d) gas atomized powder 150~250 μm .

수 있었다. 이러한 이유는 방전플라즈마 소결의 경우 일반 소결방법과 달리 분말과 분말 사이의 접촉 부분에서 방전에 의한 국부적인 가열에 의해 소결되는 메커니즘을 가지고 있으며, 칩분말의 경우 구형분말과 비교하여 불 때 소결 초기에 더 넓은 접촉면을 가짐으로써 성형체의 치밀화가 더 쉽게 일어나기 때문으로 사료된다.

Table 2는 칩분말과 구형분말을 SPS공법을 이용하여 소결온도 350°C 성형압력 255 MPa로 소결한 성형체의 밀도 및 경도 변화를 보여주고 있다. 30 MPa의 소결압력에서 제조된 성형체(Table 1)와 비교하여 불 때 낮은 소결온도(350°C)임에도 불구하고 마그네슘의 이론밀도(1.741 g/cm^3)의 99.7%이상의 치밀한 성형체를 얻을 수 있었다. 전체적으로 칩분말과 구형분말 성형체의 밀도는 큰 차이

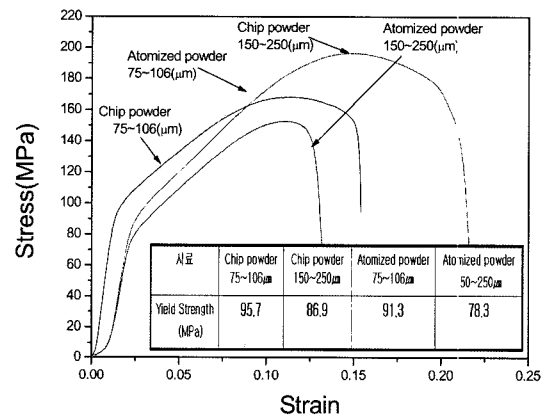


Fig. 10. Stress-strain curves and compressive strength of Mg compacts sintered with machined chip powder and gas atomized powder.

Table 1. Density and hardness of pure Mg compacts sintered under load of 30 MPa using SPS as a function of sintering temperature and powder size.

Magnesium powder	Temperature (°C)	Powder size (μm)	Density (g/cm^3)	Hardness (Hv)
Chip powder	350	75~106	1.677	33.5
		150~250	1.703	33.6
	500	75~106	1.730	39.1
		150~250	1.732	36.8
Atomized powder	350	75~106	1.677	32.8
		150~250	1.689	33.7
	500	75~106	1.721	36.6
		150~250	1.726	34.9

Table 2. Density and hardness of pure Mg compacts sintered under load of 255 MPa using SPS as a function of sintering temperature and powder size.

powder	Temperature (°C)	Powder size(μm)	Density (g/cm^3)	Hardness (Hv)
Chip powder	350	75~106	1.736	39.8
		150~250	1.729	38.8
Atomized powder	350	75~106	1.734	38.5
		150~250	1.738	36.2

가 없었으나, 경도는 분말크기가 작은 성형체에서 높은 값을 나타내었다. 이는 분말 크기가 작아짐에 따라 결정립의 감소에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 10은 소결온도 350°C에서 255 MPa의 소결조건으로 성형된 성형체의 압축강도 시험 후 S-S곡선을 나타내었다. 얻어진 S-S커브에서 나타나듯이 칩분말이 구형분말 보다 높은 항복강도 값을 나타내었으며, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 SPS 소결공정시 칩분말이 구형분말 보다 더 넓은 접촉면을 가지기 때문으로 사료되며, 또한 입자 크기가 작아짐에 따라 결정립의 미세화에 의해 항복강도가 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

마그네슘 분말을 방전 플라즈마소결(SPS) 공법을 적용하여 성형체를 제조하였다. 기계적 방법으로 제조된 칩분말은 불규칙한 판 형상을 나타내었고, 가스 분무법에 의해 제작된 구형분말은 매끄러운 표면과 구형 형상을 나타내고 있었다. 따라서 본 연구에서는 초기 분말 형상에 따른 SPS 성형특성에 대한 연구를 수행하였다.

30 MPa의 소결압력에서 제조된 성형체의 경우, 칩분말이 구형의 분말보다 더 높은 밀도 값을 나타내었으며, 이는 SPS 소결 공정시 칩분말의 경우 구형분말과 비교하여 불 때 소결 초기에 더 넓은 접촉면을 가짐으로써 성형체의 치밀화가 더 쉽게 일어나기 때문으로 사료된다. 또한, 소결온도가 350°C에서 500°C으로 증가 함으로서 소결체의 결정립의 크기는 증가 하였으며, 특히 구형분

말의 결정립의 크기는 칩분말의 결정립의 크기보다 커짐을 확인 할 수 있었다.

칩 분말과 구형분말을 소결온도 350°C, 소결압력 255 MPa에서 성형할 경우 칩분말에서 분말크기가 작은 75~106 μm의 분말 성형체에서 가장 높은 항복강도 95.7 MPa과 약 23.9%의 파단 연신율을 나타내었다. 이러한 이유는 분말 크기가 작아짐에 따라 결정립의 감소 및 칩분말이 구형분말보다 더 넓은 면적의 접촉면을 가져 항복강도가 상승 한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. G.Y. Yuan, Z.L. Liu, Q.D. Wang, W.J. Ding, *Materials Letter.*, **56**, 53-58 (2002).
2. Lihua Liao, Xiuqing Zhang, Haowei Wang, *Materials Letter.*, **59**, 2702-2705 (2005).
3. Ya Zhang, Xiaoqin Zeng, Liufa Liu, Chen Lu, Hantao Zhou, Qiang Li, Yanping Zhu., *Mater. Sci. Res. Int. A* **373**, 320-327 (2004).
4. Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, Taketoshi Ishida., *Mater. Sci. Res. Int.* **A380**, 93-99(2004).
5. G.Y. Yuan, Z.L. Liu, Q.D. Wang, W.J. Ding., *Materials letters*, **56**, 53-58 (2002).
6. Mamoru Omori, *Mater. Sci. Eng.*, **A287**, 183-188 (2000).
7. Ik-Hyun Oh, Hyeon-Taek Son, Se-Hun Chang, Hyung-Mo Kim, Ki-Yong Lee, Sun-Sub Park and Ho-Yeon Song, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **44**(6), 441-445 (2006).
8. Information on <http://www.scm-sps.com>