

## 냉간소결법과 그 응용

김형섭  
충남대학교 금속공학과

### Cold Sintering and Its Applications

Hyoung Seop Kim

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea,  
(Received September 16, 2000)

#### 1. 서 론

금속응고 분말, 기계적합금화 분말, 초미세재료 분말 등으로부터 벌크형태의 고기능재료나 구조부품을 제조하기 위하여는 미세조직을 유지하면서 진밀도의 고형화 (consolidation)를 이룰 수 있는 분말성형법이 필요하다. 고상에서 분말의 고형화는 소성변형에 의하여 주로 이루어지므로 응력, 온도, 가공시간 및 응력/온도의 비가 미세조직을 유지하면서 치밀한 부품을 얻을 수 있는 중요한 공정변수가 된다. 지난 십여년 동안 분말 또는 리본의 미세조직을 유지하면서 진밀도를 얻으려는 시도가 재료과학 분야에서 계속 되어왔다. 이들 중 몇몇 방법은 높은 압력을 가하여 전위의 미끄러짐에 의한 분말입자의 소성변형을 이용하여 기공을 채우고, 또 다른 방법들은 높은 온도에서 압력을 가하여 전위와 확산유동을 동시에 이용하여 기공을 소멸시킨다.

고성능의 완전치밀화 분말야금재료를 얻기 위해서는 고형화공정에서 치밀화와 뿐만 아니라 분말간 결합 (adhesion)이 중요하며, 미세조직을 유지하며 이 두 가지 (치밀화, 분말결합)를 모두 얻기 위해서는 재료에 따른 공정의 선택 및 가공변수를 잘 조절할 필요가 있다. 특히 최근에 재료분야에서 중요하게 떠오르고 있는 나노분말재료와 비정질나노복합분말재료의 고형화 과정에서는 결정화 및 결정립성장을 억제해야 하므로 조대한 조직의 분말과는 다른 공정 및 가공기술이 필요하다.

이 기술해설에서는 나노분말, 비정질분말, 복합분말의 미세조직을 유지하면서 고형화를 이룰 수 있는

소결법으로서 Technion - Israel Institute of Technology의 Gutmanas 교수가 주로 연구하고 있는 냉간소결법 (cold sintering)<sup>1)</sup> 및 이의 응용에 관하여 기술하고자 한다.

#### 2. 냉간소결법의 개요

상온 또는 400°C 이하에서 고압을 가하여 분말의 고형화를 시키는 냉간소결법을 이용하면 진밀도에 가까운 치밀화와 분말입자간의 좋은 결합을 이루어 높은 기계적 강도의 부품을 제조할 수 있다. 냉간소결법을 이용하여 분말의 고형화를 이룬 예는 내화재분말,<sup>2)</sup> 고강도강,<sup>3)</sup> 알루미늄합금,<sup>4)</sup> 금속세라믹복합재료,<sup>5)</sup> 이온, 이온-공유결합의 재료,<sup>6)</sup> 고속도강과 고강도강의 접합,<sup>7)</sup> 금속응고 Ni-W-C-B합금분말,<sup>8)</sup> 나노결정분말<sup>9)</sup> 등에서 찾아볼 수 있다. 심지어 연성금속의 경우에는 액체질소 온도에서도 냉간소결법이 성공한 예<sup>10)</sup>가 있다. 냉간소결법은 고온의 제조공정에서는 분해되거나 기지에 용해되는 성분이 있을 경우에 특히 유리하며 금속-다이아몬드 복합재<sup>11)</sup>가 좋은 예가 된다. 이 방법은 현재까지는 주로 연구상태에 머무르고 있으며 상용화된 예로는 금속-다이아몬드 복합재료, 내마모용부품, 절단용공구 등이 있다.

대부분의 금속분말과 금속응고합금은 상온에서 3 GPa의 압력으로 이론밀도의 95% 이상(96-97%)이 얻어진다. 금속응고 비정질과 나노결정 분말에서는 훨씬 낮은 밀도가 얻어지므로 상온이상의 온도에서 가압이 필요하다. Fe-Ni계 내마모합금과 고속도강의 경우 온도 450°C에서 압력 3 GPa를 가하면 99%

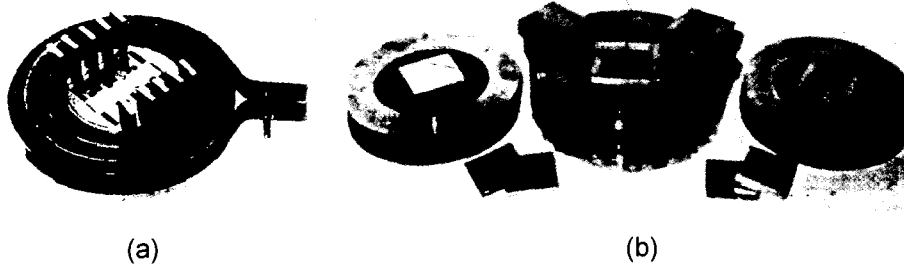


Fig. 1. Examples<sup>12)</sup> of pressure cells used for high pressure consolidation cold sintering of powders, (a) a die and punches for preparation of 10 specimens, and (b) die, powders and examples of prepared flat specimens, die opening  $88 \times 88 \text{ mm}^2$ .

이상의 상대밀도가 얻어진다.<sup>12)</sup> 고속도강, 스테인레스강, 수퍼알로이에서는  $400^\circ\text{C}$ 에서 3 GPa의 압력으로 진밀도와 좋은 입자결합을 얻을 수 있다. 많은 경우에 3 GPa로 가압 후의 가열을 이용하면 진밀도에 도달할 수 있다.<sup>12)</sup> 또한, 비정질 Fe-B-Si와 Fe-B-Si-C합금 리본은 0.78 GPa과 2 GPa의 압력에서 유리 천이온도보다 낮은  $350\text{--}380^\circ\text{C}$ 의 가열 (warm consolidation)을 이용하면 96% 이상의 이론밀도를 얻을 수 있다.<sup>13)</sup>

냉간소결 공정에서 가해지는 3 GPa까지의 압력을 견디기 위해서는 공구강으로 제조된 금형과 펀치의 설계가 무엇보다도 중요하다. 기체분무법으로 제조한 급속응고 분말을 열간정수압압축법 (HIP)으로 성형한 CPM T15 고속도강이 금형재료로 주로 사용되며, 균일하게 분산된 12W, 5V, 5Cr, 5Co, 1.6C (wt%)으로 인하여 내마모성이 우수하여 수백 회의 성형이 가능하다.<sup>14)</sup> 금형의 외경은 내경에 비하여 3배 정도이면 되고, 2 GPa의 압력을 수 초간에 걸쳐 가압하고 3 GPa까지의 압력은 10-15 초에 걸쳐 느리게 가압하여 도달한다. 카바이드 재료의 금형을 사용하면 4.5 GPa까지의 가압이 가능하지만, 취성이 심하여 수회의 공정으로도 금형의 파괴가 발생하기도 한다. 그림 1은 (a) 10 개의 시편용 금형과 (b) 금형, 시편의 형상의 예<sup>12)</sup>를 보여준다.

낮은 온도에서 분말 간 좋은 결합을 얻기 위해서는 분말입자의 표면 산화층을 제거하는 것이 매우 중요하므로, 이를 위하여 환원분위기를 사용하기도 한다. Ni, Co, Fe, Cu 분말의 표면 산화층은 상대적으로 낮은 온도에서도 제거가 가능하므로 진밀도로 냉간소결된 시편은 좋은 분말간 결합과 강한 기계적 강도를 나타낸다. 다른 금속과 합금의 산화막은 환원분

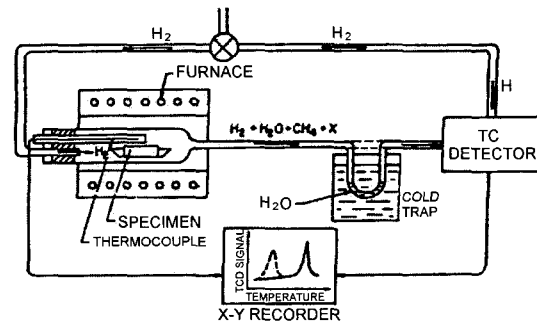


Fig. 2. Schematic of the apparatus used for study of reduction diagrams-reaction of hydrogen with powders and powder compact<sup>15)</sup>.

위기에서 높은 환원온도가 필요하거나 전혀 환원되지 않으며, 표면층의 환원처리 시의 높은 온도로 인하여 결정립성장이 일어난다. 따라서, 표면산화층의 제거에 필요한 온도와 노출시간, 소결된 재료의 미세 조직과 기계적 거동에 미치는 환원처리의 효과를 아는 것이 매우 중요하다. 환원에 필요한 온도를 설정하기 위해서는 분말에 수소를 통과시켜 반응 시 발생하는 기체의 양을 열전도도로부터 측정하여 구한 환원도 (reduction diagram)이 매우 유용하다. 그림 2에 분말환원 시 기체발생량을 측정하는 장치<sup>15)</sup>를 나타내었고, 그림 3에 이 장치를 이용하여 얻은 환원도의 예<sup>15)</sup>를 나타내었다.

### 3. 냉간소결기구

분말입자의 소성변형은 산화물과 오염물들이 존재해 있는 자유표면들 사이의 밀접한 접촉을 이루어 화학결합과 접촉을 생성시킨다. 그림 4의 (a) 순Al 분

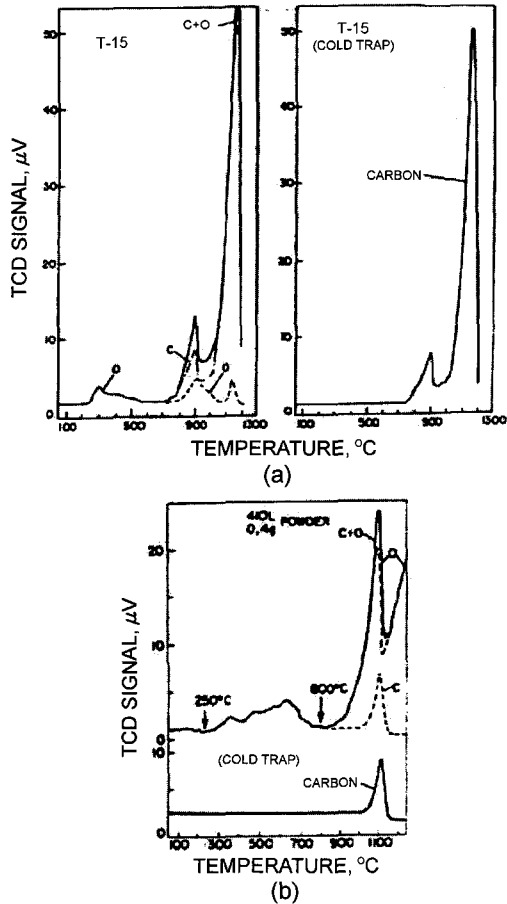


Fig. 3. Reduction diagrams for 80% dense compacts with interconnected system of pores (water atomized powders): (a) high speed steel T15 and (b) 401L stainless steel<sup>15)</sup>.

말과 (b) 순Cu 분말의 투과전자현미경 사진<sup>16)</sup>을 보면, 분말 입자간의 계면에 깨어진 산화층들이 고립되어 존재함을 알 수 있다. 이러한 양상은 Fe와 스테인레스강에서도 관찰된다. 분말입자간의 계면은 고형화 후에 결정립계로 변화한다. 순금속 분말이 고형화 전에 분위기 상태에서 환원처리를 받게되면 결정립계와 냉간소결 후의 분말 간 계면을 TEM 상에서 구별하기는 매우 어려워진다. 그러나 고압의 소성변형으로 인하여 분말입자의 표면으로부터 생성된 결정립계는 무질서한 방위를 나타내어 부정합 (incoherent) 상태가 된다. 다결정 재료의 소성변형은 결정결합을 유발시키고 무질서 정도를 증가시키므로, 재결정의 구동력이 증가된다. 저온·고압 하에서 분말이 고형화된 경우, 계면에서 소성변형과 표면확산으로 인하여

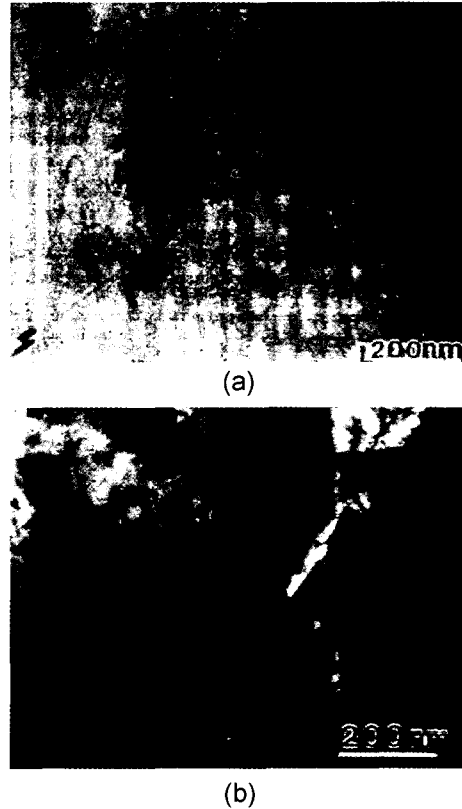


Fig. 4. TEM micrographs of the interface regions between particles for powders cold sintered at P=3 GPa: (a) pure aluminium and (b) pure copper.

여 결정구조는 국부적으로 규칙화된다. 나노결정 분말을 냉간소결시켜 만든 시편의 계면에서는 원자의 질서도가 거의 없으므로,<sup>17)</sup> Cu의 경우 자기확산<sup>9)</sup>과 Cu에서 Ag의 확산을 증진시킨다.<sup>18)</sup> 냉간소결된 시편에서의 증진된 원자의 확산속도로 인하여 분말입자들의 결합이 강화된다. 마찬가지로, 불밀링하는 동안에 분말들 사이에 밀접한 접촉이 발생하면 무질서하게 배향된 분말 입자계면이 형성되는데, 이것도 고압에서의 냉간소결과 같은 현상으로 볼 수 있다.

#### 4. 비정질/나노결정 분말에의 적용

비정질분말에서는 점성유동에 의한 비탄성/소성변형이 발생한다. 유리의 점성은 온도가 증가함에 따라 감소하며 유리전이온도 T<sub>g</sub> 이상에서는 점성이 급격히 감소한다. 금속유리는 준안정상태이므로 유리전이

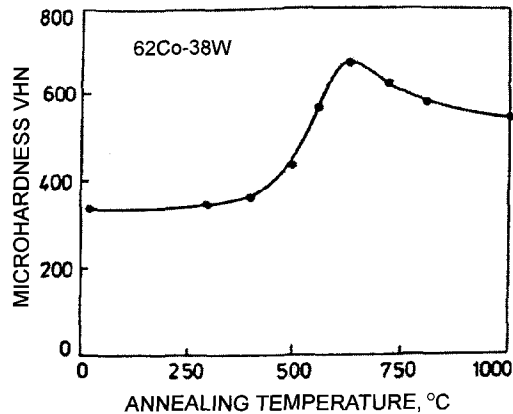
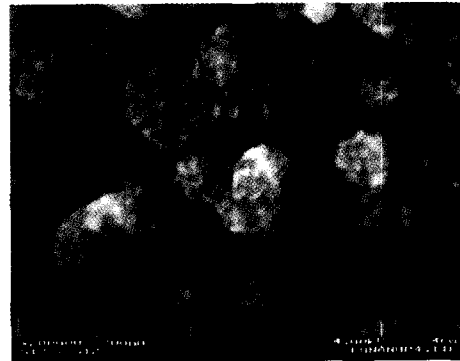
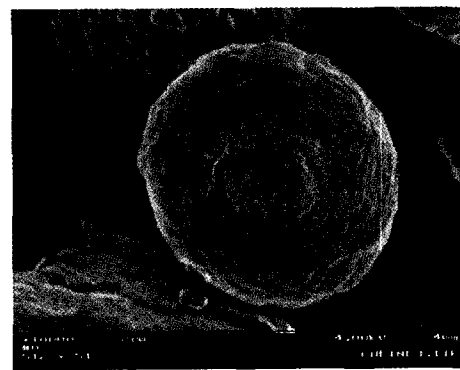


Fig. 5. Microhardness as a function of annealing temperature (1 hr exposure) for 62 Co-38W alloy obtained by electrochemical deposition at high current density<sup>22</sup>. In the initially amorphous material crystallization starts at  $T=500$  °C.

온도이상에서는 결정화가 일어난다. 일반적으로 미세 결정구조의 금속은 같은 조성의 유리질 상태에서보다 변형저항이 더 크다. 어떤 경우에는 결정화 시 물리적 성질이 저하되므로 (예를 들면, 연자성 또는 취성) 결정화를 피해야 한다. 비정질 재료의 결정화에 따른 기계적 성질의 변화는 잘 이미 실험적으로 알려져 있으며, 그 기구 및 기계적 성질의 변화,<sup>19)</sup> 연성 취성전이형상의 이론적 해석<sup>20)</sup>도 최근에 저자에 의하여 수행된 바 있다. 그림 5에 높은 전류밀도를 이용하여 전기화학적으로 도금되어 얻은 62Co-38W (wt%) 비정질합금의 온도에 따른 기계적 성질의 변화<sup>1)</sup>를 나타내었다. 결정화 시작온도인 500°C 이상에서부터 경도가 증가하여 600-650°C에서 최고점에 이른다. 상태도에 의하면 상온에서의 안정한 결정질 상태는  $\epsilon(\text{HCP})\text{-Co}$ 와  $\text{Co}_3\text{W}$ 의 1:2의 혼합물이다. 그러나 500°C에서의 열처리 후에는  $\alpha(\text{FCC})\text{-Co}$ 가 먼저 나타나는데, 이것은 결정화 시 부피감소로 인해 생성된 결정상에서의 인장응력이 발생하여 안정하고 치밀한  $\epsilon(\text{HCP})\text{-Co}$  대신에  $\alpha(\text{FCC})\text{-Co}$ 가 생성되는 것이다. 금속유리상은 큰 비탄성변형<sup>21)</sup>을 하는데,  $T_g$  이하의 온도에서도 오랜 시간을 열처리하면 급속응고되었던 비정질합금은 국부적인 규칙화와 상의 분해로 인하여 밀도가 증가하고 취화가 된다. 이러한 비정질합금의 열적인 취화는 고형화에도 악 영향을 미친다. Kawamura 등<sup>22)</sup>에 의하면,  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$



(a)



(b)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of copper powders with (a) 100 nm and (b) 2.5  $\mu\text{m}$  in diameter.

합금에서 압력을 가하면 결정화 온도가 증가함이 알려졌다. 이는 압력에 의하여 핵생성이 억제되었기 때문으로, 이러한 형상은 대부분의 경우에는 결정화 시 부피가 감소하므로 일반적으로 성립하지는 않는다.

나노결정 금속 분말의 냉간소결은 조대한 결정립도 금속분말의 경우에서 보다, 기지 자체의 변형저항이 크므로 동일한 밀도를 얻기 위해서는 훨씬 높은 압력이 필요하다. 그림 6에 평균입도 100 nm와 2.5  $\mu\text{m}$ 의 순Cu 분말의 SEM 사진을 나타내었고, 그림 7에 이 분말들의 냉간소결 시 압축곡선<sup>23)</sup>을 나타내었다. 그림 7에서 곡선은 전위밀도에 기초한 점소성 모델과 다공질 금속의 소성변형 이론에 기초한 모델링 결과를 함께 나타내었다. 입도 100 nm의 초미세 Cu 분말에서 90% 이상의 상대밀도를 얻기 위해서는 입도 2.5  $\mu\text{m}$  분말의 Cu에서 가해야 하는 압력의 2 배 이상이 필요함을 알 수 있다.

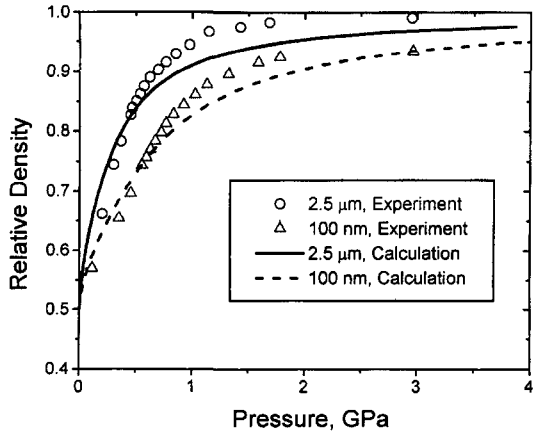


Fig. 7. Comparison of calculated and measured compaction curves of coarse and fine copper powders<sup>23</sup>. Symbols represent the experimental values and the curves correspond to the calculated results.

### 5. 부품의 제조

고압 냉간소결 공정에서 강도가 높은 금형을 사용하면 진밀도가 얻어질 수 있으므로 매우 정밀한 치수의 부품 (10 mm 크기의 제품에서 0.01 mm 이하의 오차<sup>2)</sup>)을 생산할 수가 있다. 따라서, 후 기계가공이 필요없는 정형성형 (net shape forming)이 가능해진다. 그러나 이 공정에서도 하중이 제거된 후의 탄성팽창은 고려되어야 한다. 냉간소결법이 응용가능한 부품으로는 우선 비정질금속 및 기계가공이 어려운 수퍼알로이, 스테인레스강, Ti합금으로 이루어진 내마모 부품 및 공구 등을 들 수 있다. 그림 8에 공구강



Fig. 8. Examples of parts produced by cold sintering of powders with the composition of a tool steel<sup>1)</sup>.

분말을 이용하여 제조한 냉간소결 부품의 모양<sup>1)</sup>을 나타내었다.

### 6. 맺음말

산업이 고도화에 됨에 따라 기존 재료보다 우수한 성능의 분말이 개발되고 있으며, 이에 따라 개발된 분말의 특성을 유지하면서 부품을 제조할 수 있는 분말성형 공정의 개발도 따라서 요구되어지고 있다. 최근 나노결정분말을 포함한 초미세 분말 및 비정질 분말, 나노복합재료 분말 등의 개발은 매우 우수한 탄성, 강도, 미소강도, 초소성, 전기적, 자기적, 화학적, 광학적 성질을 보임으로써 광범위한 산업분야에서 발전을 이룰 수 있는 혁신적인 재료기술로 예상되는 바, 냉간소결법은 이들 분말의 특성을 해치지 않으며 별 크형태를 제조할 수 있는 공법이라는 점에서 그 의미가 크다고 하겠다. 그러나 아직은 장비용량의 한계 등으로 인하여 그 적용이 확대되지는 않고 있으나, 소결기구 및 성형조건 등이 점차 밝혀지면 공정의 최적화가 이루어질 가능성이 큰 공법이다. 또한, 구체적인 적용부품을 위한 합금 및 미세조직의 개발이 함께 병행된다면 분말야금법의 새로운 중요한 영역으로 자리잡을 수 있을 것이다.

### 참고문헌

1. E. Y. Gutmanas: Prog. Mater. Sci. **34** (1990) 261.
2. E. Y. Gutmanas: Powder Metall. Int. **15** (1983) 129.
3. E. Y. Gutmanas and D. Zak: Modern Developments in Powder Metallurgy V.20, p. 421, MPIF, Princeton, NJ (1988).
4. O. Botstein, E. Y. Gutmanas and A. Lawley: Modern Developments in Powder Metallurgy V.17, p. 761, MPIF, Princeton, NJ (1985).
5. E. Y. Gutmanas: Modern Developments in Powder Metallurgy V.15, p. 175, MPIF, Princeton, NJ (1985).
6. E. Y. Gutmanas, A. Rabinkin and M. Roitberg: Scripta Metall. **13** (1979) 11.
7. I. Gotman and E. Y. Gutmanas: Powder Metall. Int. **19** (1987a) 11.
8. M. A. Otooni, Science and Technology of Rapidly Quenched Alloys, M. Tenhover, W. L. Johnson and L. E. Tanner eds., p. 121, MRS, Pittsburg, PA (1986).
9. R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter: Suppl. Trans. Jpn. Inst. Met. **27** (1986) 43.
10. J. S. Benjamin and E. Y. Gutmanas: Abstract in Solid

- State Powder Technology, E. Artz and L. Schults eds. p. 263, DGM Informationsgesellschaft, Oberuesel (1989).
11. E. Levin and E. Y. Gutmanas: *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990) 726.
  12. E. Y. Gutmanas: *New Materials by Mechanically Alloying Techniques*, E. Artz and L. Schults eds. p. 129, DGM Informationsgesellschaft, Oberuesel (1989).
  13. H. H. Lieberman, *Mater. Sci. Eng.* **46** (1980) 241.
  14. A. Kasak and E. J. Dulis: *Powder Metall.* **21** (1978) 14.
  15. D. B. Goldman: *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 811.
  16. D. Shechtman and E. Y. Gutmanas: *Prakt. Metallographie* **18** (1981) 587.
  17. X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter: *Phys. Rev.* **B35** (1987) 9085.
  18. S. Schumacher, R. Birringer and H. Gleiter: *Acta Metall.* **37** (1989) 2485.
  19. H. S. Kim, P. J. Warren, B. Cantor and H. R. Lee, *Nanostructured Mater.* **11** (1999) 241.
  20. H. S. Kim and S. I. Hong: *Acta Metall Mater.* **47** (1999) 2059.
  21. A. S. Argon: *Rapidly Quenched Metals*, S. Steeb and H. Warlimont eds. p. 1325, Elsevier-North-Holland, Amsterdam (1985).
  22. Y. Kawamura, M. Tagaki, M. Senoo and T. Imura: *Mater. Sci. Eng.* **98** (1988) 415.
  23. H. S. Kim, Y. Estrin and E. Y. Gutmanas: *Mater. Sci. Eng.* (2000) submitted.