

온간성형법으로 제조된 Fe 분말의 성형특성

김세훈 · 이영중 · 이제성 · 김영도*
한양대학교 신소재공학과

Compaction Properties of Fe Powder Fabricated by Warm Compaction

Se Hoon Kim, Young Jung Lee, Jea Sung Lee and Young Do Kim*
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received May 7, 2007; Accepted June 8, 2007)

Abstract Various approaches have been proposed to increase the green density. Warm compaction method has been used for the reduction of residual stress, the improvement of magnetic properties and the higher densities. In this work, the effect of warm compaction on green density of Fe powder was investigated. After ball-milling of Fe oxide powder for 30 hours, Fe oxide powder was reduced through the hydrogen reduction process. The pure Fe powder and polymer binder were mixed by 3-D tubular mixer. And then the mixed powder was warm-compacted with various compaction pressure and binder contents. The green density of specimen was added polyvinyl binder was higher than any other specimens.

Keywords : Warm Compaction, Nanostructured Fe Powder, Polymer Binder

1. 서 론

나노구조 재료는 결정립의 크기가 나노미터 크기로 작아짐에 따라 입계나 상 경계 부위에서의 체적 분율이 커지게 된다. 이에 따라 수많은 결합으로 인한 비정질 혹은 결정질구조로 인해 기존의 재료와는 매우 다른 기계적, 물리적 및 화학적 특성을 보여주는 것으로 알려져 있다.^{1,7)}

또한 최근의 나노구조 재료의 분말성형에 있어서 고강도화, 고도의 가공성, 제품의 대형화로 진보되고 있으며, 비용절감 역시 요청되어 가고 있다. 이에 따른 방법으로는 고밀도화 및 합금원소의 첨가에 의한 방법, 소결 조건의 개선 등을 들 수 있다. 이 중 고밀도화의 수법으로서 원료적으로는 고압축성 원료의 개발, 제조공정으로는 2P-2S법(2회 프레스-2회 소결), 동용침법, 소결단조법 및 온간성형법 등을 들 수 있다.

위 열거한 방법들 중 온간성형법은 가장 최근 개발된 소결부품의 고밀도화 방법중의 하나로, 스웨덴의 헤가네스(Höganäs)사에 의해 개발되었다. 온간성

형법은 안정도가 증가하고 후가공이 불필요한 고밀도화, 복잡한 형상의 고난도 가공화, 제품중량의 대형화 및 비용절감 등의 요구에 대한 해결책으로써 그 응용범위가 확대되어 가고 있다. 온간성형법을 적용하기 위해서는 원료분말에 특수한 윤활제 및 바인더를 첨가해야 하고, 이러한 원료분말과 금형을 일정한 온도 가열한 상태에서 성형하여 1회 성형으로 2P-2S 법과 동일한 수준의 밀도까지의 성형체 밀도를 획득할 수 있는 것이 특징이다.⁸⁾

이러한 온간성형법은 금속의 온도상승에 따른 항복점 강하 특징을 이용하여 소성변형을 더욱 용이하게 함으로써 상온에서의 성형밀도에 비해 0.2-0.3g/cm³ 정도 상승하게 되어 기존의 분말야금으로는 생산하지 못했던 제품의 제조를 가능하게 하는 방법으로 앞서의 2P-2S 법과 비교할만 하며 생산비의 면에서도 약 25%의 절감효과가 있는 것으로 나타난 신 분말야금 공법 중의 하나이다.⁹⁾

온간성형 시 고려해야 할 조건에는 성형온도의 설정, 최적의 바인더 선택 등이 있다. 분말의 유동도

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

(flow)를 가장 최적화 시킬 수 있는 온도를 설정해야 하며, 이를 위해 대부분 고체 바인더가 사용되고 있다. 성형분말의 성분과 사용온도 등을 고려하여 최적의 바인더를 선택하는 것이 중요하며, 바인더 거동과 연관하여 성형온도를 설정해야 한다.⁸⁾

이에 본 연구에서는 높은 주파수에서 우수한 코어 자성특성을 나타내는 분말코어를 제조함에 있어 고에너지 볼밀링법을 이용하여 나노구조 Fe 분말을 제조한 후 고유저항이 작은 Fe 분말의 유동도 및 분말 간 접합성 향상을 통한 성형밀도의 증가 및 공극 감소를 목적으로 고분자 바인더를 첨가하여 온간성형을 실시하였다.^{8,9)} 또한 최적의 성형조건을 위한 바인더의 선정 및 바인더 첨가량, 온간성형 압력 등에 따른 성형밀도 변화에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 99.9%의 순도를 가지는 Fe_2O_3 상용 분말(Kojundo chemetals, Japan)을 원료분말로 사용하였다. 이때 분말의 평균 입자 크기는 약 15 μm 정도였다. 원료 분말은 아르곤 분위기에서 용기에 밀봉되어, 수평식 볼밀링기인 Simoloyer(Zoz GmbH, Germany)에서 400 rpm의 회전속도로 30시간 동안 볼밀링 과정을 수행하였다. 이때 볼 대 분말의 장입비는 15:1이었으며, 밀링 매체는 스테인리스 스틸 볼을 사용하였다. 원료분말과 30시간 볼밀링한 분말의 주사전자현미경(SEM) 관찰 사진을 그림 1에 나타내었다. 볼밀링된 분말은 수소분위기에서 승온속

도 10°C/min으로 550°C의 온도에서 1시간 동안 유지하여 환원을 실시하였으며, 이때 얻어진 Fe 분말은 폴리비닐계 고분자를 첨가하여 3차원 혼합기(Turbular)에서 1시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말은 240°C의 다이 온도에서 50 MPa에서 최대 700 MPa의 압력으로 온간성형을 실시하였다.

제조된 분말의 상분석과 결정립 크기를 계산하기 위하여 X선 회절 분석기(XRD)를 통해 분석을 실시하였으며, Hall-Williamson 식을 이용하여 분말의 결정립 크기를 계산하였다. 조직형태, 입자크기, 결정구조 같은 미세구조적 특성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경과 투과전자현미경(TEM) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 원료분말과 30시간 볼밀링한 Fe_2O_3 분말의 X선 회절분석 결과이다. 원료분말의 경우 α - Fe_2O_3 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 30시간 볼밀링한 분말의 경우 γ - Fe_2O_3 상으로 상변화가 일어나 α - Fe_2O_3 상과 혼재되어 있는 것으로 분석되었다.¹⁰⁾ 또한 5시간 볼밀링한 분말의 X선 회절패턴에서부터 α - Fe_2O_3 상을 발견할 수 있으며, 볼밀링 시간이 증가함에 따라 γ - Fe_2O_3 상의 비율이 증가하는 것으로 나타났다. α - Fe_2O_3 의 피크의 세기가 감소하고 폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 알려진 바와 같이 고에너지 볼밀링 과정에서 결정립 크기의 감소와 외부 에너지에 의한 내부 변형의 증가가 동시에 일어나기 때문이다.

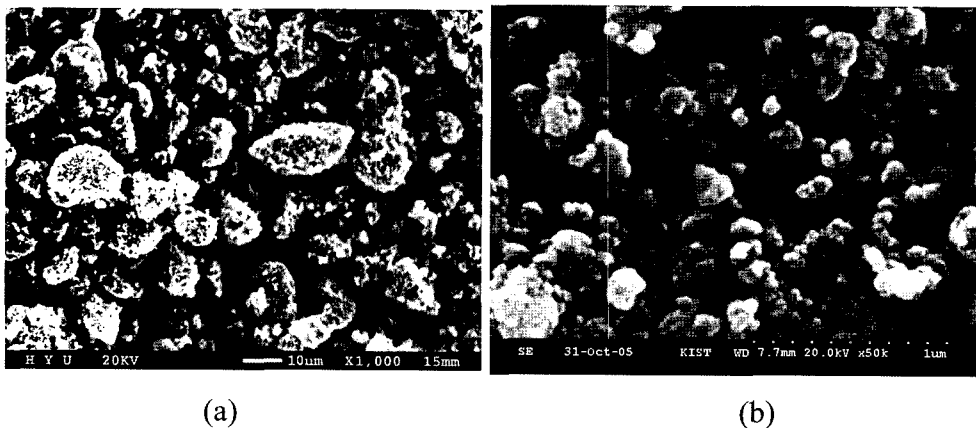


Fig. 1. Microstructures of starting materials; (a) α - Fe_2O_3 powders and (b) ball-milled Fe_2O_3 powders for 30h.

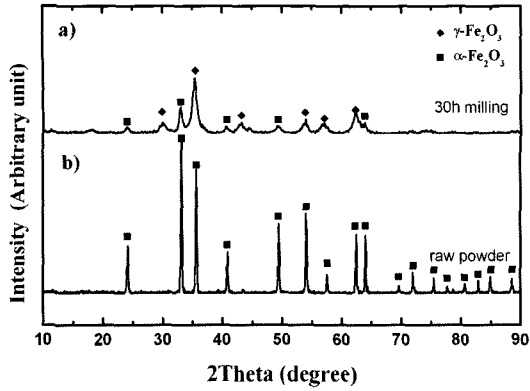


Fig. 2. XRD patterns of iron oxides; (a) ball-milled powder and (b) raw powder.

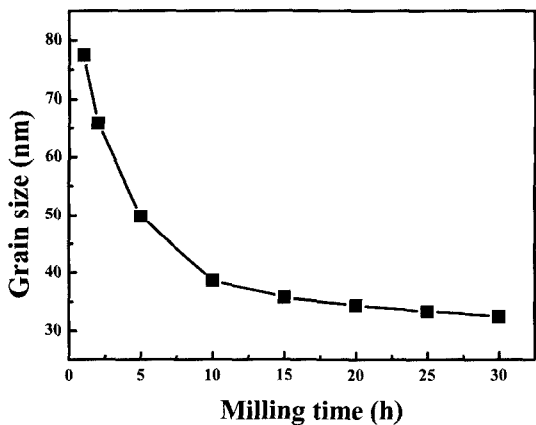


Fig. 3. Change of average grain sizes of iron oxide powders with various ball-milling times.

그림 3은 Fe₂O₃ 분말의 밀링시간에 따른 결정립 크기의 변화를 나타낸 결과이다. 결정립 크기는 X선 회절분석을 통해 Hall-Williamson 식을 이용하여 계산하였다. 결정립의 크기는 10시간의 불밀링까지 급격하게 감소하였고 그 이후 약 35 nm 정도에서 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 30시간의 불밀링 후 결정립 크기는 평균 32 nm였다. 일반적으로 불밀링한 후의 분말 응집체의 입도분포가 크므로 최대한 고른 입도를 가지게 하기 위하여 30시간 불밀링한 분말을 선택하였다. 입도분석기를 통해 분석한 결과 30시간 불밀링한 후 분말 응집체의 입도는 100-300 nm 였다.

30시간 불밀링한 Fe₂O₃ 분말을 수소분위기에서 10°C/min의 승온속도로 500°C와 550°C에서 1시간

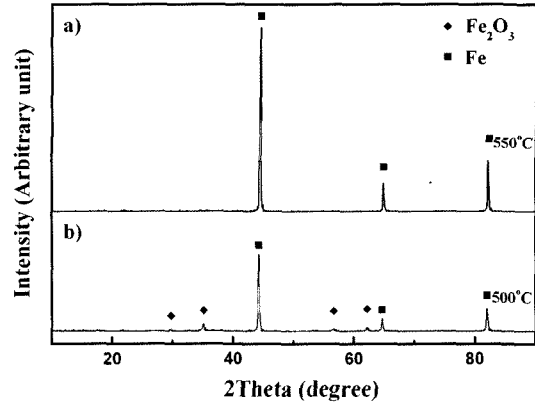


Fig. 4. XRD patterns of hydrogen reduced Fe powders; (a) 550°C and (b) 500°C.

동안 유지하여 수소환원한 후 X선 회절분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 수소환원 과정에서 발생하는 H₂O의 양을 측정된 결과 500°C에서 환원반응이 모두 끝나는 것으로 관찰되었으나 실제 X선 회절분석 결과에서 약간의 Fe₂O₃ 피크가 발견됨으로써 Fe₂O₃가 완전히 환원되지 않고 잔류하고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 550°C에서 수소환원한 경우에 모두 Fe로 환원된 것으로 분석되었다.

550°C에서 수소환원한 Fe 분말의 결정립 크기를 관찰하기 위하여 투과전자현미경 분석을 실시하여 그림 5에 나타내었다. 수소환원한 Fe 분말의 평균 결정립 크기는 약 40 nm로 나타났으며 응집체의 크기는 300-500 nm 입도분포를 가졌다.

그림 6은 고분자 바인더의 종류에 따른 상온에서의 일축성형 및 온간성형시 성형밀도의 변화를 나타낸 결과이다. 그림 (a)의 경우 바인더 1과 바인더를 섞지 않은 순수 Fe분말을 일축성형한 결과이며, 그림 (b)의 경우 분해온도가 300°C이상인 폴리비닐계 2종류 (바인더 1, 2)와 폴리에스테르계 (바인더 3), 폴리아미드계 (바인더 4)의 총 4가지 고분자를 0.2 wt.% 섞은 Fe 분말을 4가지 고분자의 분해 온도 이하인 120°C의 온도에서 압력 별로 온간성형을 하여 성형밀도를 측정하였다. 제조된 순수 Fe 분말을 일축성형할 경우 성형 후 외부 힘에 쉽게 부스러져 성형자체가 매우 어려웠으며 400MPa 이상의 압력에서는 성형이 거의 되지 않았다. 또한 성형밀도가 47% 정도에서 거의 변화가 없었다. 바인더 1을 혼합하여 일축성형한 경우도 밀도 향상은 2-3%정도로 큰 차이를

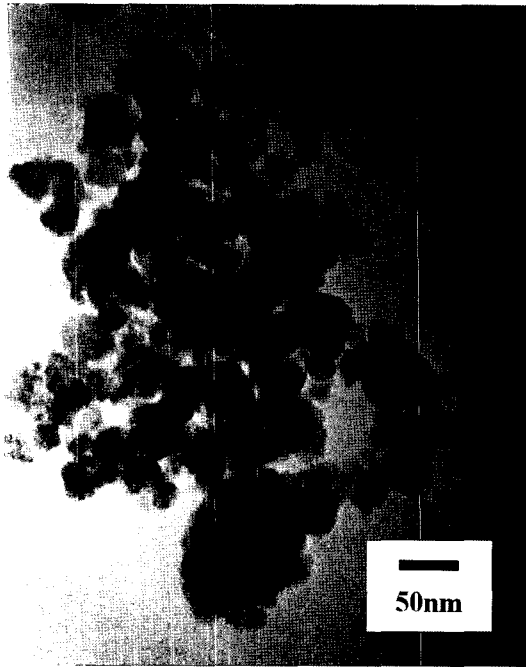


Fig. 5. TEM micrograph of hydrogen reduced Fe powders after ball milling for 30h.

보이지 못했다. 그러나 온간성형한 경우 바인더 2, 3, 4를 혼합하였을 때 상온에서 일축성형에 비해 약간의 성형밀도의 향상은 있었으나 압력에 따른 큰 성형밀도 향상은 없는 것으로 관찰되었으나, 바인더 1의 경우 성형압력이 늘어날수록 다른 바인더와 비교하여 큰 밀도차이를 보였다. 이는 바인더 1의 경우 젖음 특성이 우수하고 쉽게 코팅층을 형성한다고 알려져¹²⁾ 있는데, 이러한 특성에 기인한 것으로 판단된다. 분

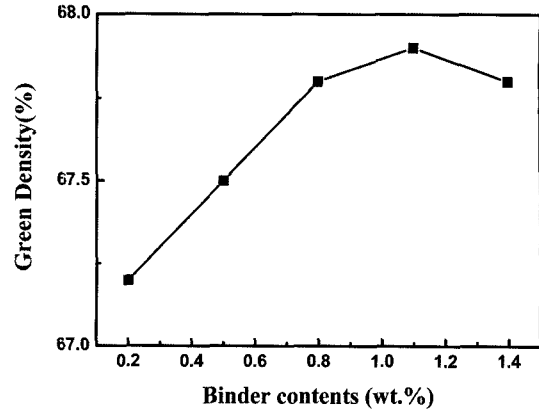
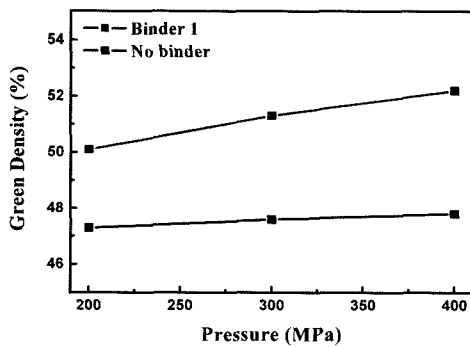


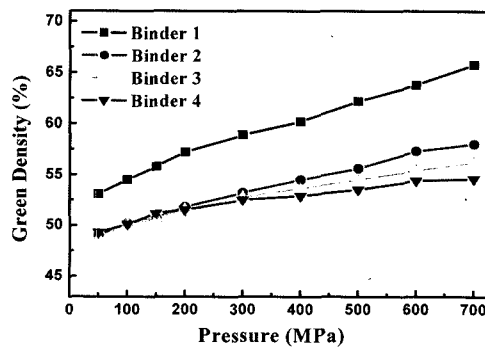
Fig. 7. Change of relative density of Fe powder with various polymer binder contents.

말 표면의 코팅층 형성은 성형 시 분말 사이의 마찰력을 감소시켜 더 높은 성형밀도를 나타낸 것이다. 또한 온간성형기의 최대 압력인 700 MPa까지 성형밀도의 증가가 이루어진 것으로 보아 더 높은 압력에서도 성형밀도가 향상될 것으로 판단된다.

그림 7은 바인더 1의 함량에 따른 상대밀도의 변화를 표시한 것이다. 성형 온도는 바인더 1의 분해 온도 이하인 240°C, 압력은 700 MPa로 온간성형을 실시하였으며, 바인더의 함량 변화는 0.2, 0.5, 0.8, 1.1, 1.4 wt.%로 변화시켜 성형한 결과 평균 0.7% 포인트 정도의 성형밀도 향상이 있었으며, 그림 7에서 표시한 성형밀도는 바인더를 고려하지 않은 Fe만의 밀도를 나타낸 것이다. 또한 고분자 바인더의 함량이 1.1 wt.% 이상일 경우 성형 후 밀도가 오히려 감소하는 것으로 나타났고 코어 자성특성에 있어



(a)



(b)

Fig. 6. Changes of green density of Fe powders as a function of compaction pressure; (a) cold compaction and (b) warm compaction with various binders.

서도 성형밀도가 높은 것이 유리함으로 최적 바인더 함량은 1.1 wt.% 인 것으로 판단된다.

일반적으로 상용분말과 윤활제를 사용한 온간성형의 경우 상온에서 일축성형한 것에 비해 2-6% 정도의 밀도향상이 있다고 보고되고 있다.¹¹⁾ 또한 본 실험에서 사용된 수소환원된 Fe 분말의 경우 입자 크기가 작아짐에 따라 비표면적이 증가하기 때문에 성형 시 분자간 마찰력이 커져 성형이 힘들며 외부 힘에 쉽게 부스러지는 경향을 보였다. 이에 따라 다양한 특성을 가지는 고분자 바인더가 첨가되었으며, 특히 바인더 1의 경우 성형밀도가 기존 성형방법에 비해 5-10%정도 향상되었다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 바인더 1이 우수한 젖음 특성을 가지며 용액상태에서 쉽게 막을 형성하는 특성으로 인하여 분말과 혼합하는 과정에서 분말 표면에 코팅층을 형성하고, 이 코팅층으로 인해 온간성형 시 분말의 유동도를 향상시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

가장 우수한 성형밀도 향상을 보인 폴리비닐계 바인더(바인더 1)의 경우 1.1 wt.% 이상 혼합 시 성형 밀도 향상은 거의 없었으며, 바인더의 양이 많을수록 오히려 성형밀도가 감소하는 경향을 보였다. 또한 분말 성형 시 바인더가 분말 표면을 코팅하고 있을 경우 그렇지 않은 경우보다 높은 성형밀도를 얻을 수

있었다. 온간성형과 폴리비닐계 바인더 첨가를 통해 일반 일축성형에 비해 높은 성형밀도를 가지는 Fe 성형체를 성공적으로 제조하였으며, 이 때의 온간성형 조건은 다이 온도 240°C, 성형 압력은 700 MPa 이었다. 이 때 성형 압력은 온간성형기의 최대 압력이며, 압력 증가에 따른 성형밀도 향상을 고려할 때 더 높은 압력에서도 성형밀도는 증가할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. R.W. Siegel and G. E. Fougere: *Nanostruct. Mater.*, **6** (1995) 205.
2. C. Suryanarayana: *J. Korean. Powder. Metall. Inst.*, **3** (1996) 233.
3. R. Birringer: *Mater. Sci. Eng. A*, **117** (1989) 33.
4. J. Eastman, R. W. Siegel: *Res. Dev.*, **31** (1989) 56.
5. R. W. Siegel: *Nanostruct. Mater.*, **3** (1993) 1.
6. H. Gleiter: *Pro. Mater. Sci.*, **33** (1989) 223.
7. C. Suryanarayana: *Int. Mater. Rev.*, **40** (1995) 41.
8. HÖGANÄS, *Handbook for Sintered Components*, **4** (1998).
9. J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 'Today and Tomorrow of the Sintering Technology', **42** (1995).
10. J.-S. Lee, C.-S. Lee, S.-T. Oh and J.-G. Kim : *Script. Mater.*, **44** (2001) 2023.
11. Abolfazl Babakhani, Ali Haerian and Mohammad Ghambari: *Mate. Sci. Eng. A*, **437** (2006) 360
12. H. R. Allcock, F. W. Lampe and J. E. Mark: *Contemporary Polymer Chemistry*, Pearson Education Inc, 3rd edition (2003) 659.