

## 비가압 성형한 Fe 나노분말응집체의 소결거동

유우경 · 정성수 · 이재성\*  
한양대학교 금속재료공학과

### Sintering Behavior of Fe Nanopowder Agglomerates Prepared by Pressureless Compaction

Woo-Kyung You, Sung-Soo Jung and Jai-Sung Lee\*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea  
(Received April 18, 2008; Accepted June 30, 2008)

**Abstract** Sintering behavior of iron nanopowder agglomerate compact prepared by slurry compaction method was investigated. The Fe nanopowder agglomerates were prepared by hydrogen reduction of spray dried agglomerates of ball-milled  $Fe_2O_3$  nanopowder at various reduction temperatures of 450°C, 500°C and 550°C, respectively. It was found that the Fe nanopowder agglomerates produced at higher reduction temperature have a higher green density compact which consists of more densified nanopowder agglomerates with coarsened nanopowders. The sintering behavior of the Fe nanopowder agglomerates strongly depended on the powder packing density in the compact and microstructure of the agglomerated nanopowder. It was discussed in terms of two sintering factors affecting the entire densification process of the compact.

**Keywords :** Nanopowder agglomerate, Pressureless slurry compaction, Sintering

### 1. 서 론

최근 나노재료연구 및 산업화에 대한 관심이 급증하면서 대두되는 가장 큰 이슈는 나노구조를 갖는 3차원 벌크재료의 가공기술개발이다. 실제로 다양한 성분을 갖는 나노벌크재료의 가공은 나노합금 및 나노복합분말을 성형, 치밀화 하는 분말기술이 가장 효율적인 것으로 인식되고 있다. 그러나 나노분말로부터 벌크소재부품을 제조하는 과정에서 나타나는 많은 문제점들은 나노분말의 소결, 치밀화 과정을 단순히 기존의 마이크론 분말소결의 연장선에서 이해하고 있다는 사실에서 출발한다.

최근 Lee 및 그의 동료들은 응집상태인 나노분말의 소결치밀화에 대한 연구결과에서 소결시 물질수송을 주도하는 입계 원자 확산거동과 미세구조의 변화에 두 개의 계면, 즉 나노분말이 이루고 있는 입계(nano grain boundary)와 응집분말간의 입계(agglomerate

boundary)가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 밝혔다[1-6]. 즉, 기존의 마이크론 분말에 비해 더 큰 응집체 형성을 이루는 나노분말의 소결과정에서는 나노분말간의 소결뿐만 아니라 응집체간의 소결과정 또한 무시할 수 없는 것으로 나타났다. 나노분말의 응집현상은 분말을 제조하는 과정에서나 혼합, 성형하는 공정에서 일어나며, 또한 소결과정에서도 비대칭 소결로 인한 국부적인 치밀화 현상으로 인해 나타난다[7,8]. 이러한 나노분말의 응집을 피하기 위해 나노분말의 분산특성을 향상시키려고 노력하고 있지만, 결국 소결치밀화하는 과정에서의 응집을 피할 수 없다. 경제적인 측면에서 응집을 최소화하기 위한 분산 공정 및 후처리공정에 소요되는 비용도 무시할 수 없다는 점에서, Lee등은 기술적인 경제성을 고려한 나노분말의 최적 소결기술 개념을 제안하였다[9]. NAS(nanopowder agglomerate sintering) process로 명명한 이 기술은 나노분말 응집체의 두 계면, nano

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5225; E-mail : jslee@hanyang.ac.kr]

grain boundary와 agglomerate boundary의 부피를 조절하여 소결치밀화 구동력과 물질수송 경로의 최적화를 이루는 것이다. 즉, 나노분말 응집체의 형상 및 크기, 내부기공특성을 제어하여 최적화 함으로써 최적의 소결조건과 미세구조를 설계하는 것이다.

본 연구에서는 상기한 NAS 공정을 가압성형하지 않은 Fe 나노분말응집체에 대해 적용하여 단순히 나노분말 응집체의 크기와 형상 조절만을 통해 비가압 성형 상태에서 나노분말의 소결과정을 이해하고자 하였다.

## 2. 실험방법

출발원료는 평균입도  $1\ \mu\text{m}$ , 이론 밀도  $5.25\ \text{g/cm}^3$ 를 갖는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Kojundo, 99.9%) 분말이었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  분말은 순환식 수평 밀링장치를 통해 10 시간동안 밀링하여 나노분말로 제조하였고, 이후 분무건조장치를 이용하여 건조하는 과정에서 응집체의 크기를 조절하였다. 분무건조조건은 분위기를 공기로 하였으며, 이때 주입압력은 80 kPa 이었다. 또한 원료용액의 주입속도는 2500 cc/h, 주입온도는  $30^\circ\text{C}$ 로 하였다. 산화물의 환원은 수소 유량을 4.5 l/min으로 유지하고  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 각각  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ 에서 50 분간 진행되었다.

환원처리된 구형의 Fe 나노분말응집체는 분말에 대해 10wt%에 해당하는 PVA(polyvinyl alcohol) 바인더와 DIW(deionized water)에 혼합하여 슬러리 상태로 준비하였다. 이 때 크기가 서로 다른 구형의 Fe 나노분말응집체는 적층부피를 최소화하여 최대의 치밀화를 얻기 위한 포화점(saturation point) 조건으로 bimodal 혼합하였으며, 아래의 식을 통해 혼합비율을 결정하였다.

$$X_L^* = f_L \rho_L / [f_L \rho_L + (1 - f_s) f_s \rho_s] \quad (1)$$

식 [1]에서  $L$ 은 큰 입자를,  $S$ 는 작은 입자를 의미하고  $X^*$ 는 입자의 포화점 질량비,  $f_s$ 는 상대밀도,  $\rho$ 는 이론밀도를 나타낸다. 구형의 큰 응집체와 작은 응집체는 식 [1]에 의해 각각 60% : 40%의 중량비율로 칭량한 후, 3차원 혼합기에서 1 시간동안 혼합하였다. 응집체의 성형은 혼합 후 침전된 응집체 바인더 슬러리를 성형 몰드에 채워  $60^\circ\text{C}$ 에서 건조하는 방식으로 하였다. 성형체의 소결은  $1000^\circ\text{C}$ , 수소분위기에서 1 시간동안 진행되었고, 이때 승온속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  이었다.

분말의 특성평가에 있어서 결정상은 X-선 회절분석 방법(XRD)으로 확인하였고, BET (Quantachrome, Autosorb-1) 분석을 통해 시편의 기공분포 변화를 측정하고, 분말의 평균입도 및 응집체와 시편의 미세구조적 특성은 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰하였다. 특히 소결 전과 후, 응집체의 부피 수축률 변화는 SEM 사진에서 무작위로 선택한 응집체의 평균 직경으로부터 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Fe 산화물로부터 Fe 나노분말응집체의 제조

그림 1과 2는 각각 수평밀링을 통해 제조한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

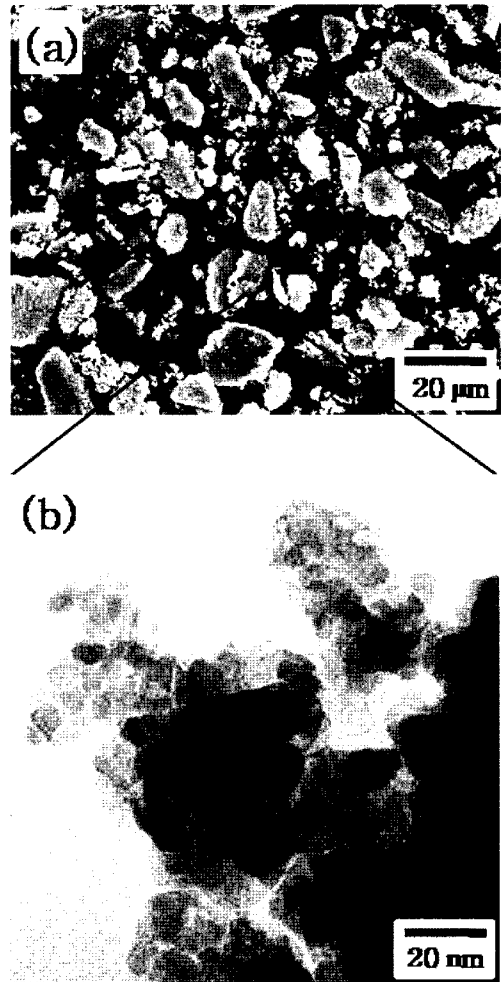


Fig. 1. (a) SEM- and (b) TEM-micrographs of agglomerated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder.

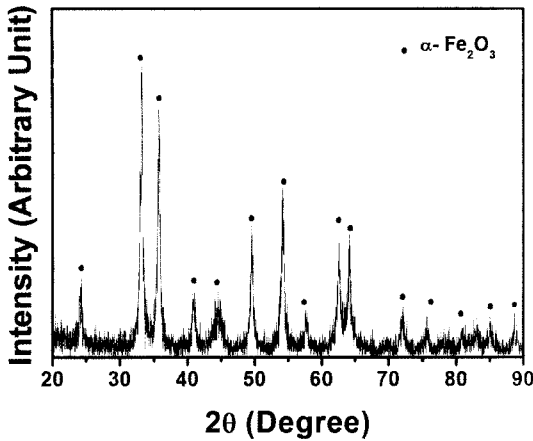


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the ball-milled Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders.

나노분말의 SEM, TEM 및 XRD 결과이다. 분말의 크기는 평균 10~15 nm였으며, 각각의 응집체는 서로 다른 형상과 크기를 나타내었다. 또한 XRD 결과로부터 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외의 상은 관찰할 수 없었다. 상기한 산화물 분쇄분말을 분무건조하여 구형의 산화물로 제조하였으며, 그 결과를 SEM으로 관찰하여 그림 3에 나타내었다. 분무건조 장치 내 분말포집위치에 따라 응집체의 크기분포가 다르게 나타났다. 실험 결과, 조대(coarse)포집부에서 평균 15 μm의 크기를 갖는 구형의 산화물 응집체를 얻었으며, 미세(fine)포집부에서 얻은 응집체는 평균 4.6 μm의 크기를 나타냈다. 서로 다른 크기의 구형응집체를 혼합하여 사용하는 경우, 성형시 분말충진율을 높일 수 있기 때문에 본 실험에서는 비가압 성형 및 소결을 위한 산화물응집체 시편으로서 상기한 포집과정에서 대량으로 포집한 조대, 미세응집분말을 준비하였다. 두 응집체가 갖는 약 1:3의 크기 비율은 혼합적층시 이상적인 충진율을 나타낸다고 알려져 있는 4:5~1:20 범위[11-13]를 만족하는 조건이었다.

상기공정을 통해 준비한 산화물 나노분말 응집체를 450~550°C의 온도구간에서 환원한 결과를 그림 4와 5에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이, Fe 입자들로 구성된 응집체는 환원 온도조건이 증가할수록 다소 거친 표면을 형성하였다. 이는 환원과정에서 형성된 Fe 나노분말의 소결이 일어나기 때문이다. 소결수축현상에 의해 결과적으로 응집체의 크기는 환원온도가 증가함에 따라 작아졌다. 소결과정에서 수

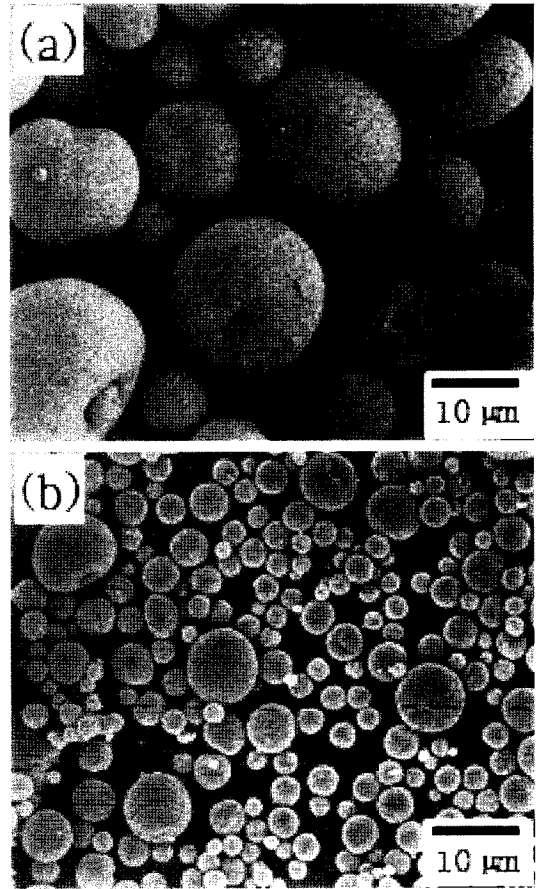


Fig. 3. SEM micrographs of spray dried Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> agglomerates : (a) coarse and (b) fine.

반되는 기공변화는 환원온도에 따라 차이를 나타내었다. BET 분석을 통해 응집체의 기공분포 변화를 분석한 결과에 따르면, 그림 6에서 보는 바와 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>응집체의 환원 시 200 nm 이하의 미세기공들은 환원온도가 증가하면서 급격한 부피 감소거동을 나타내었다. 그러나 200 nm 이상의 조대한 기공의 변화는 BET 분석에서 검출되지 않기 때문에 결과에서는 나타나지 않았으나, 전술한 SEM 조직사진에서는 환원온도증가에 따라 조대한 기공이 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 그림 7은 XRD를 통한 상 분석 결과로서 Fe 환원 응집체에서 Fe 이외의 상을 발견할 수 없었다.

3.2. 슬러리 혼합 응집체분말의 성형 및 소결거동  
그림 8은 슬러리 성형한 Fe 나노분말응집체의 미

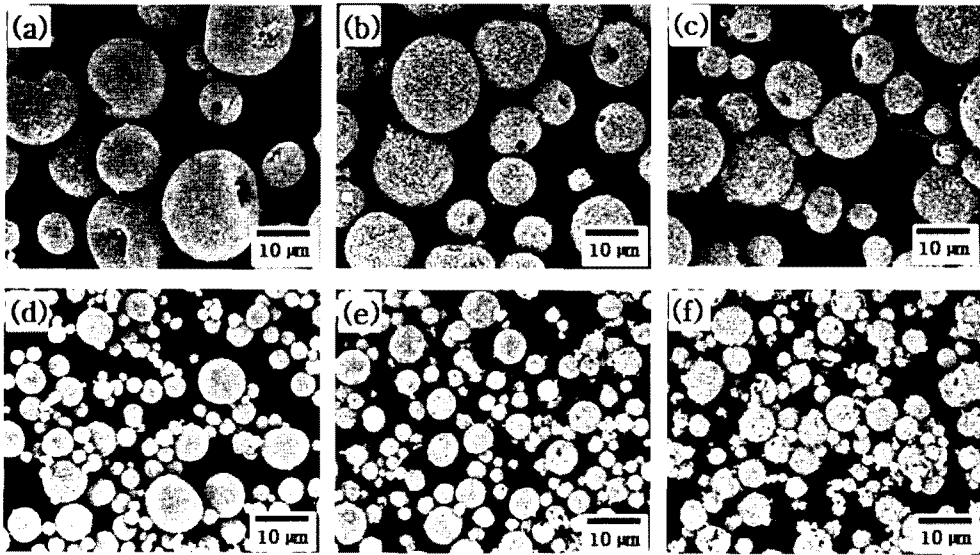


Fig. 4. Micrographs of the coarse (a-c) and fine Fe agglomerates (d-f) prepared by  $H_2$ -reduction of spray dried  $Fe_2O_3$  agglomerates at (a, d) 450°C, (b, e) 500°C and (c, f) 550°C.

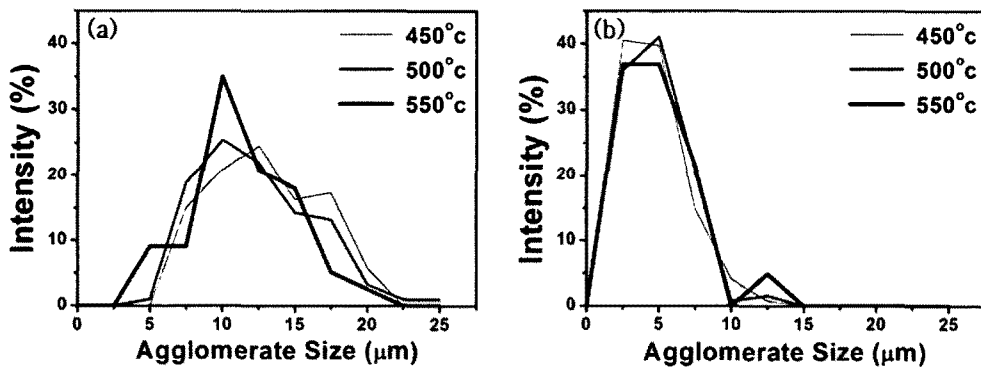


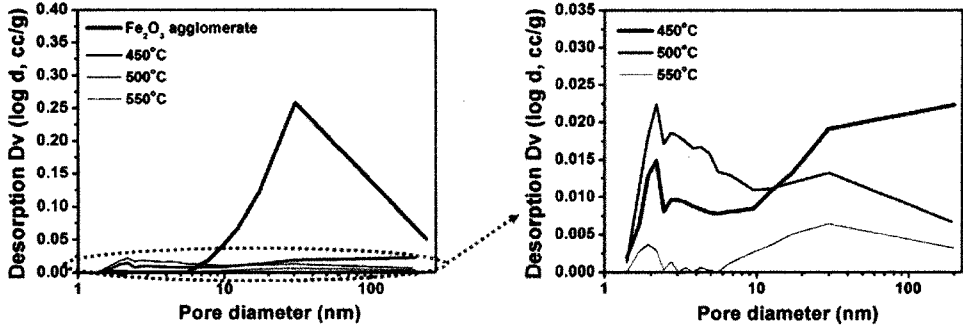
Fig. 5. Size distributions of the Fe nanopowder agglomerates prepared by  $H_2$ -reduction of spray dried  $Fe_2O_3$  agglomerates: (a) coarse part and (b) fine part.

세구조를 보여 주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 성형체내의 응집체들은 전체적으로 구형상을 유지하였다. 이는 바인더로 첨가한 PVA수용액의 모세관 응축효과로 인한 결과로서, 환원온도에 따라 다소 차이를 보였다. 즉, 환원 후 표면이 조밀한 450°C 조건의 응집체는 PVA의 응축이 응집체 표면에서 주로 이루어졌고, 상대적으로 소결이 많이 일어난 550°C 환원조건의 응집체에서는 입자성장과 기공조대화로 인한 미세조직의 변화로 인해 PVA 응축이 응집체 내부의 Fe 입자사이에서 일어나 상대적으로 응축효과가 컸던 것으로 생각된다. 결과적으로 환원온도 증가에 따라 성형밀도는 각각 8.7% T.D.(450°C),

12.8% T.D.(500°C), 13.5% T.D.(550°C)로 증가하여 550°C에서 환원한 응집체 분말의 성형충진율이 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 나타난 슬러리 성형체의 성형밀도가 매우 낮게 나타나고 있으나, 본 연구의 목적은 나노분말응집체의 비가압 성형에 따른 소결과정을 이해하기 위한 기초연구이라는 점에서 초기 성형밀도의 절대값 보다는 상대적인 변화에 따른 거동을 이해하는데 큰 의미를 두었다.

그림 9는 슬러리 성형체를 1000°C에서 1 시간 소결한 후, 미세구조를 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 환원온도가 높은 조건의 시편일수록 소결 후 구형 응집체의 형상이 많이 소멸되어 전체적

a) Coarse agglomerates



b) Fine agglomerates

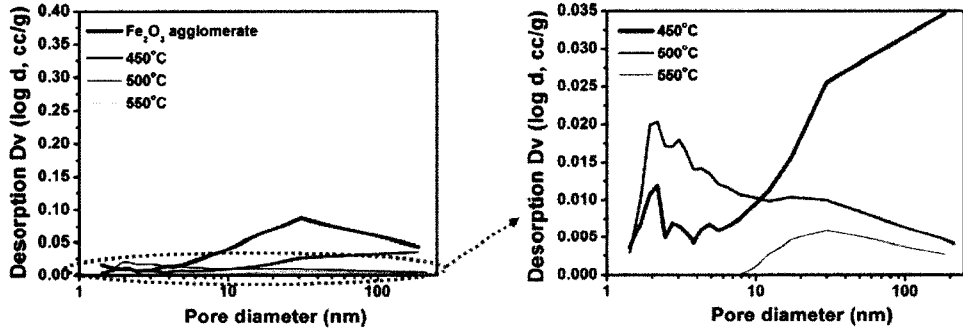


Fig. 6. Pore size distributions of spray dried Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> agglomerate and H<sub>2</sub> reduced Fe nanopowder agglomerates. (a) coarse and (b) fine.

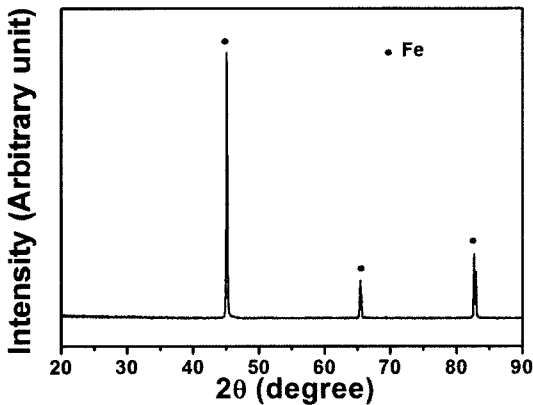


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the Fe nanopowder agglomerates.

으로 균일한 입자분포를 나타내었다. 동시에 환원온도가 증가함에 따라 입자성장도 크게 나타났음을 관찰할 수 있다. 아르키메데스 법으로 측정된 각 소결체의 상대밀도는 환원온도가 증가함에 따라 각각

30% T.D.(450°C), 37.6% T.D.(500°C), 45.2% T.D.(550°C)로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 소결치밀화 정도의 차이는 1차적으로 성형밀도차이에 기인한다. 그러나 소결체의 겉보기 밀도의 비교만으로는 나노분말응집체의 소결거동을 정확하게 이해할 수 없다. 따라서 성형 및 소결거동에서 큰 차이를 보여주는 450°C와 550°C 두 환원 시편에 대해 미세구조관점에서 분석한 치밀화 정도, 즉 기공도의 변화를 측정하여 그 결과를 표 1과 2에 비교하였다. 상기한 성형체와 소결체의 밀도와 각 시편의 질량으로부터 계산한 부피변화율은 각각 71%(450°C)와 70%(550°C) 감소하였다. 이러한 시편의 소결수축은 나노분말응집체를 구성하는 두 개의 미세구조적 요소, 즉 나노분말과 응집체의 소결에 의해 주도된다. 따라서 나노분말응집체의 소결특성을 정확히 이해하기 위해선 각각의 소결주체의 소결수축률을 비교, 고찰하는 것이 중요하다. 표 2는 슬러리 성형체의 소결수축률을 전 시편에 대한 결과와 함께, 미세구조요소의 결과를

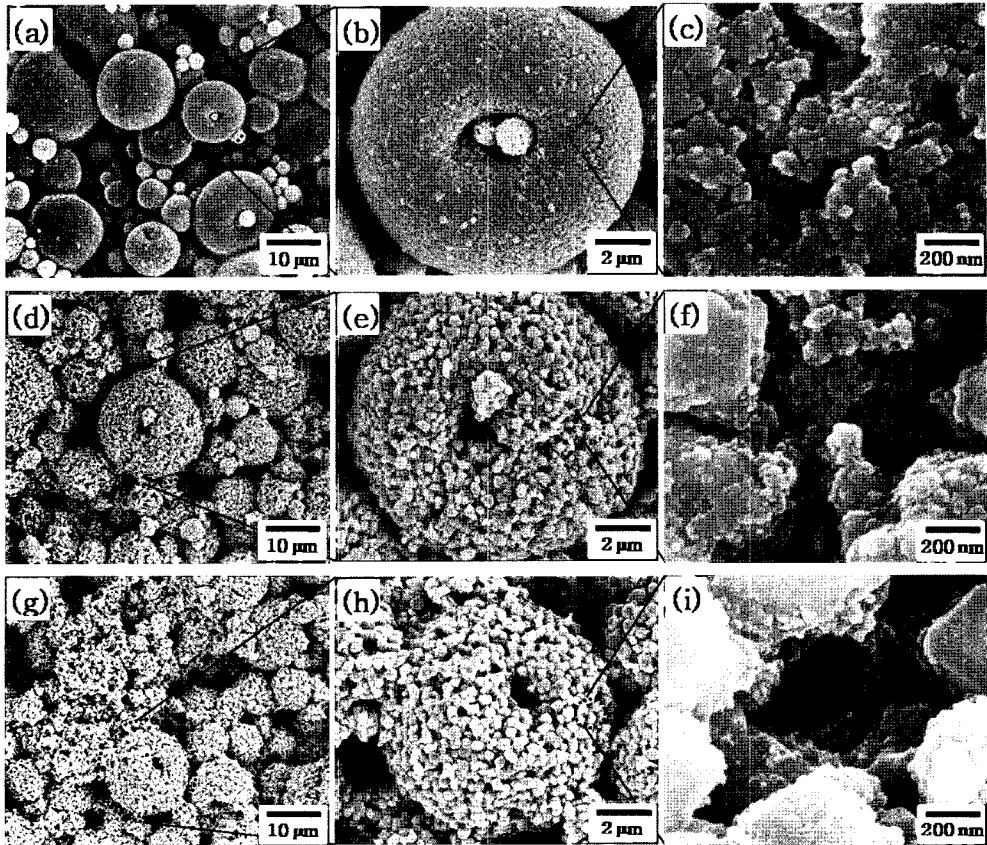


Fig. 8. SEM micrographs of the slurry compacts of mixed agglomerates of Fe nanopowders prepared by  $H_2$ -reduction of spray dried  $Fe_2O_3$  agglomerates at (a-c) 450°C, (d-f) 500°C and (g-i) 550°C.

비교한 것이다. 여기서 응집체의 소결수축률은 미세 조직사진에서 관찰된 응집체의 크기로부터 부피를 계산하여 그 변화를 계산한 결과이다. 즉, 소결 전후의 응집체 평균크기는 450°C에서는 8.1  $\mu m$ 에서 5.8  $\mu m$ 으로, 550°C에서는 8.4  $\mu m$ 에서 8.1  $\mu m$ 으로 각각 감소하였고 이를 부피로 변환하여 계산한 소결 후 응집체의 수축률은 각각 63%(450°C)와 10%(550°C)로 큰 차이를 나타내었다. 이러한 결과가 의미하는 것은 낮은 성형밀도를 보인 450°C 환원분말응집체의 경우 전체 소결수축에서 응집체 자체의 수축이 차지하는 비중이 매우 크다는 점이며, 반면에 높은 성형밀도를 갖는 550°C 환원시편에서는 응집체내의 나노분말의 소결치밀화 보다는 응집체간의 소결이 전체 소결수축을 주도한다는 사실이다. 즉, 후자의 경우 (550°C 시편), 시편 전체의 기공 감소율은 응집체 사이 조대기공의 감소에 의존하였고, 이에 반해 초기

소결거동을 확인할 수 없었던 450°C 환원 시편은 전체 시편 수축량의 대부분이 응집체 내부의 미세기공 소멸에 의존하였다. 소결체 내부의 기공 분포를 측정 한 그림 10의 결과에서, 이미 SEM 사진으로 관찰된 마이크로 크기의 응집체간 기공을 제외한 미세 기공들은 더 작은 크기로 수축되거나 소멸된 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 두 가지 크기의 구형 Fe 나노분말응집체의 슬러리를 비가압 성형한 후, 소결하는 과정에서 일어나는 소결거동을 나노분말응집체의 분말특성과 미세구조변화의 관점에서 조사하였다. 특히 분말 특성 및 미세구조 변수의 조절은 Fe 나노분말응집체의 원료인  $Fe_2O_3$  나노분말응집체에 대한 수소환원 온

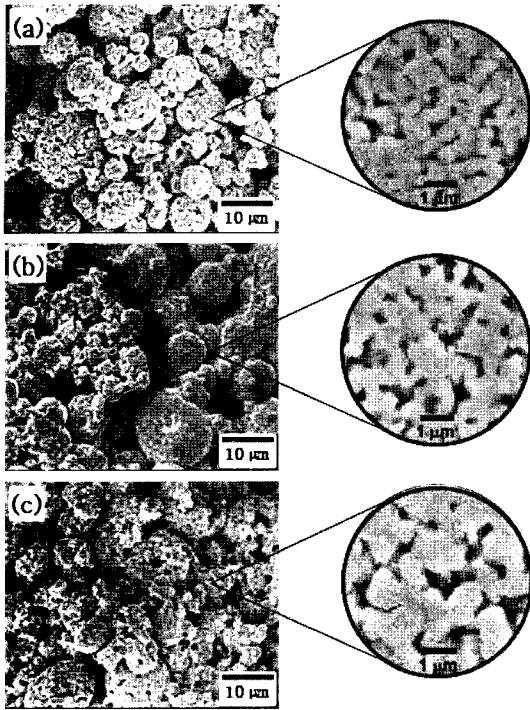


Fig. 9. SEM micrographs of the sintered compacts of mixed agglomerates of Fe nanopowders prepared by H<sub>2</sub>-reduction of spray dried Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> agglomerates at (a-c) 450°C, (d-f) 500°C and (g-i) 55°C.

형성되었다. 수소환원 과정에서는 나노크기의 Fe 산화물의 환원과 소결이 동시에 일어났다. 이러한 현상은 환원온도에 의존하는데, 온도가 증가함에 따라 응집체내의 기공도가 감소하고 Fe 나노분말입자가 성장하는 것으로 나타났다. 그러나 Fe 나노분말응집체의 크기는 본 연구의 환원온도구간에서는 큰 차이를 보이지 않았다. Fe 나노분말응집체의 분말특성과 미세구조를 변수로 하여 행한 소결거동 연구결과, 소결 밀도는 초기 성형밀도에 의존하였다. 즉, 성형밀도가 가장 높은 550°C에서 환원한 시편에서 가장 높은 소결밀도를 보였다. 이러한 소결치밀화는 크게 두 가지 소결요인에 기인하는데, 하나는 응집체내의 나노분말의 소결이고, 다른 하나는 응집체간의 소결이었다. 초기 높은 상대 성형밀도를 나타낸 550°C 환원시편에서는 소결과정에서 응집체 간 소결이 크게 진행된 반면, 성형밀도가 낮은 450°C 환원시편에서는 응집체내 나노분말의 소결이 크게 나타났다. 이러한 결과는 응집구조를 갖는 나노분말의 소결과정이 두 개의 결정계면(nano grain boundary와 agglomerate boundary)의 부피에 의존하는 NAS process의 관점에서 이해되는 결과로서, 나노분말응집체의 소결치밀화는 나노분말 및 응집체간 계면부피의 제어를 통해 최적화 할 수 있음을 의미한다.

Table 1. The results of relative density and volume shrinkage of the slurry compacts of Fe nanopowder agglomerates after sintering at 1000°C for 1 hour

Sample	Relative sintered density (%)		Volume shrinkage (%)
	Before sintering	After sintering	
A	8.7	30	71
B	13.5	45.2	70

Table 2. The results of volume shrinkage of the microstructural constituents of Fe nanopowder agglomerates after sintering at 1000°C for 1 hour

Sample	Volume shrinkage (%)		
	Sintered compact	Intra-agglomerate (nanopowder)	Inter-agglomerate (agglomerate)
A	71 (100%)	45 (63%)	26 (37%)
B	70 (100%)	7 (10%)	63 (90%)

\*(The percentage ratio of volume shrinkage)

도의 변화(450~550°C)를 통해 이루어 졌다.

본 연구에서 택한 환원온도에서는 완전한 Fe 상이

### 참고문헌

- [1] P. Knorr, J. G. Nam and J. S. Lee: Metall. and Mater. Trans. A, **A31** (2002) 503.
- [2] J. S. Lee and Y. S. Kang: Scripta Mater., **44** (2001) 1591.
- [3] Y. S. Kang, B. H. Cha, H. G. Kang and J. S. Lee: Mater. Sci. Forum, **534** (2007) 505.
- [4] S. V. Divinski, F. Hisker, Y. S. Kang, J. S. Lee and Chr. Herzig: Z. Metallkd., **93** (2002) 256.
- [5] S. V. Divinski, F. Hisker, Y. S. Kang, J. S. Lee and Chr. Herzig: Z. Metallkd., **93** (2002) 265.
- [6] S. V. Divinski, F. Hisker, Y. S. Kang, J. S. Lee and Chr. Herzig: Interface Sci., **11** (2003) 67.
- [7] G. Petzow and H. E. Exner: Z. Metallkd., **67** (1976) 611.
- [8] J. S. Lee, W. A. Kaysser and G. Petzow: Modern Development in Powder Metallurgy, **15** (1985) 489.
- [9] J. S. Lee, H. G. Kang and Y. S. Kang: To be printed in the Proceedings of World Congress on PM 2008, MPIF, Washington D.C, 2008.
- [10] R. M. German: Particle Packing Characteristics, MPIF, Princeton, NJ, (1989) 141.

- [11] K. Ridgway and K. J. Tarbuck: *Chemical and Process Engineering*, **49**(2) (1968) 103.
- [12] N. Epstein and M. J. Young: *Nature*, **196** (1962) 885.
- [13] G. D. Scott and G. J. Kovacs: *J. Physics D: Applied Physics*, **6** (1973) 1007.