

가스분무 Fe계 비정질 분말과 유체 내 전기선 폭발에 의한 나노 Cu 분말의 복합화와 방전플라즈마 소결

김진천* · 구왕희 · 유주식
울산대학교 첨단소재공학부

Composite and Spark Plasma Sintering of the Atomized Fe Amorphous Powders and Wire-exploded Cu Nanopowder in Liquid

Jin-Chun Kim*, Wang-Heo Goo and Joo-Sik Yoo

School of Materials Science & Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 680-749, Korea

(Received June 9, 2008; Accepted July 7, 2008)

Abstract Fe based ($Fe_{68.2}C_{5.9}Si_{3.5}B_{6.7}P_{9.6}Cr_{2.1}Mo_{2.0}Al_{2.0}$) amorphous powder were produced by a gas atomization process, and then ductile Cu powder fabricated by the electric explosion of wire(EEW) were mixed in the liquid (methanol) consecutively. The Fe-based amorphous - nanometallic Cu composite powders were compacted by a spark plasma sintering (SPS) processes. The nano-sized Cu powders of ~200 nm produced by EEW in the methanol were mixed and well coated with the atomized Fe amorphous powders through the simple drying process on the hot plate. The relative density of the compacts obtained by the SPS showed over 98% and its hardness was also found to reach over 1100 Hv.

Keywords : Amorphous metal, Gas atomization, Electric explosion of wire in liquid, Spark plasma sintering, Composite powders

1. 서 론

비정질(아몰퍼스) 금속은 용융상태에서 급냉 과정 중 원자들이 결정 핵성장을 위한 재배열에 충분한 시간을 가질 수 없게 하여, 결정화 없이 유리 전이온도(glass transition temperature, T_g)에 도달하여 유리(glass)의 형태로 제조되는 소재이다. 비정질 금속은 기존의 산화물 유리 보다 덜 취성이며 금속성 광택과 매끄러운 표면을 갖게 된다. 또한 원자배열 구조상 전위가 없기 때문에 통상의 결정질 금속 재료와는 다른 여러 가지 독특한 성질을 가지게 된다. 기계적 특성은 고강도(스테인리스강의 수 배), 높은 경도, 세라믹 보다 높은 인성, 높은 탄성계수와 높은 항복강도를 가진다[1-4]. 그러나 비정질 소재는 비정질 형성능이 낮아서, 제조 가능

한 형상이 두께 0.2 mm 이하의 판재나 분말 혹은 극세선 등으로 제한되며, 벌크화 성형이 쉽지 않은 단점을 가지고 있다. 따라서 비정질금속의 실용화를 위해서는 고강도를 유지하면서도 소성변형능을 갖춘 합금의 개발 및 벌크화를 위한 성형기술의 개발이 요구된다.

최근 Cu계 아몰퍼스 합금에서 고강도 입자를 복합화 하였을 때 고강도를 유지하면서, 연성이 크게 향상된 연구 결과가 제시되었으며[5], Zr기 벌크 아몰퍼스에 2상의 나노 입자를 분산하였을 때 고강도·고인성을 얻을 수 있음이 제시되었다[6]. 또한 Kim 등[7, 8]은 가스분무법(gas atomization process)으로 제조한 Ni기 비정질 합금분말에 나노 크기 연질의 Cu 분말을 분무건조공정을 이용하여 코팅 혹은 복합화 하는 연구 결과를 제시한 바 있다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-52-259-2231; E-mail : jckimpml@ulsan.ac.kr]

본 연구에서는 가스분무 공정으로 Fe계 비정질 분말을 제조하고, 이들 재료의 연성특성을 향상시키기 위하여, 연질 금속 재료를 복합화하는 새로운 공정 개발을 진행하고자 하였다. 연질 금속 재료 Cu 분말을 전기선 폭발공정으로 제조하여 Fe계 비정질 분말과 복합화 하였으며, 이들의 복합분말의 방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)에 의한 벌크화 공정을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. Fe계 비정질 분말 제조 및 연질 나노 Cu 분말 복합화 공정

비정질 합금소재로서는 Lee 등[9]이 개발한 Fe계 비정질 합금 중 ΔT_x 가 비교적 큰 소재인 $Fe_{68.2}C_{5.9}Si_{3.5}B_{6.7}P_{9.6}Cr_{2.1}Mo_{2.0}Al_{2.0}$ 을 선택하였다. 주 성분인 Fe는 68.2 at.%이며 기타 C, Si, B, P, Cr, Mo 및 Al 성분으로 구성되어 있다.

비정질 분말의 제조 공정은 Kim등[7, 10]이 기술한 바와 같이 가스분무법을 이용하였다. 진공분위기 하에서 1350~1450°C 온도 범위로 가열, 모재를 재용해한 후 40 bar의 가스압력으로 분사하여 비정질 분말을 제조하였다.

가스분무법으로 제조한 Fe 비정질 분말에 연질상 Cu 분말의 복합화는 유체내 전기선 폭발 공정(Electric explosion of wire in liquid: EEW in liquid)에 의한 in-situ 공정을 사용하였다. 유체내 전기선 폭발공정은 기존의 전기선 폭발을 가스매질이 아닌 유체내에서 일으켜 나노금속분말의 고분산을 이

룰 수 있는 신공정이다. 상세한 공정에 대한 설명은 Kim 등의 논문에 기술되어 있다[11]. 그림 1에서는 유체내 전기선 폭발공정을 이용한 Fe 비정질 분말과의 복합화 공정을 도식화 하였다.

유체내 전기선 폭발공정에 사용한 Cu선은 직경이 0.3 mm이며, 99.9%의 순도를 가지고 있다. Cu 조성의 조절은 유체내 전기선 폭발 횟수로 제어하였으며, 최종적으로 Fe 비정질 분말에 각각 5, 10, 15wt.%가 되도록 하였다

폭발 매질인 유체의 종류는 물, 알코올(에탄올, 메탄올), 오일 등이 사용 가능하나, 본 연구에서는 Fe 비정질 분말-Cu 나노분말을 복합화 후 건조하여 벌크화 공정을 진행하기 때문에, 건조가 용이한 휘발성이 좋은 메탄올 내에서 진행하였다. 후속 건조과정은 제조된 Fe 비정질-나노 Cu 복합분말 슬러리를 약 70°C 부근에서 가열 하였다. 최종 제조된 Fe 비정질 분말-Cu 나노분말의 미세조직을 FE-SEM, EDS 등으로 분석하였으며, XRD(Target: CuK α , Scan Speed: 2°/sec, Step Size: 0.05°)을 이용하여 상분석을 실시하였다.

2.2. SPS 공정에 의한 Fe 비정질 분말-나노 Cu 복합분말의 벌크화 공정

가스분무법과 후속 전기선 폭발법으로 제조한 Fe계 비정질 분말-나노 Cu 복합분말의 벌크화 공정 연구를 위하여, 방전플라즈마소결(SPS, Spark Plasma Sintering, SPS-515, 스미토모석탄광업, 일본) 공정을 응용하였다. 소결온도는 T_g - T_x 온도구간에 해당되는 530°C에서, 10분간 유지하였다.

통상적으로 SPS 공정에는 소결 몰드로 흑연(graphite)을 사용하는 데 본 연구에서는 500 MPa의 고압으로 고밀도 소결체를 제조하기 위하여 공구강 및 초경몰드를 사용하였다. 소결 온도는 K-type 열전대를 각각의 몰드 중앙에 삽입하여 정밀하게 제어하였다.

SPS 소결 후 소결체의 미세구조는 시편을 절단한 후 정밀 연마하여, 광학현미경현미경(OM, optical microscope)으로 분석하였다. 소결 온도에 따른 소결체의 상변화는 XRD(X-ray diffractometer)을 이용하였다. Cu 함량에 따른 소결체의 기계적 특성은 미소비커스 경도(Micro-Vickers Hardness)를 측정하여 분석하였다.

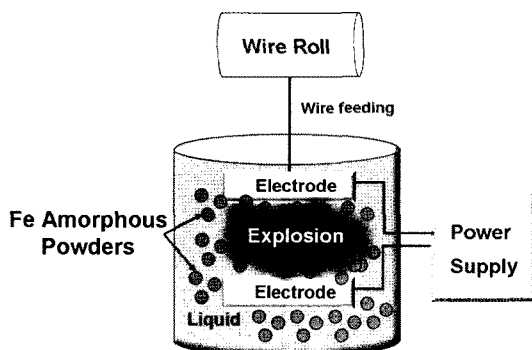


Fig. 1. Schematic diagram of the in-situ composite process using EEW in liquid.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fe 비정질 분말 제조와 전기선 폭발공정 응용 복합화 거동

그림 2는 가스분무법으로 제조한 분말을 분급하여 비정질화 거동을 XRD를 사용하여 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 분말의 크기가 작아질수록 결정성을 보여주는 피크가 줄어들면서, 40-50° 사이에서 폭넓은 비정질 상 고유의 halo 피크가 형성되었다. 특히 170 mesh(95 μm) 이하에서는 완전한 halo 피크가 관찰되었다. 분말 크기가 가장 큰 100 mesh(150 μm)이상의 분말은 비정질 특성을 보여주는 데 이는 제조 중에 분무 액적이 가스분무 장치의 벽면과 충돌/냉되어 생성되는 판상의 분말 스크랩(scrap)으로 본 연구에서는 사용하지 않았다.

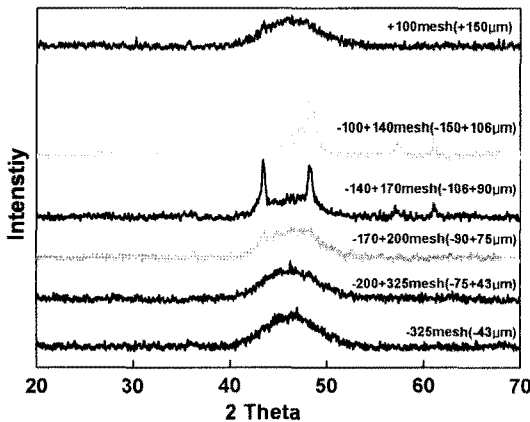


Fig. 2. XRD results of the atomized Fe amorphous powders with their size.

Table 1. Thermal properties of the atomized Fe amorphous powders

Temp.	T_g	T_x	ΔT_x	$\Delta H(J/g)$
K	787	821	34	-84
°C	514	548	34	-84

그림 3은 가스분무법으로 제조한 분말을 체(sieve) 분급하여 각 크기별로 구분한 분말의 외형을 SEM으로 관찰한 그림이다. 그림에서 살펴보면 대부분의 분말이 진구형화가 잘 형성되어 분무공정이 매우 우수함을 보여준다.

표 1에서는 시차열분석 방법으로 제조된 분말의 열적 특성을 보여준다. T_g 는 514°C(787K), T_x 는 548°C(821K)이며, ΔT_x 는 34K이다. 또한 합금의 고상선 온도는 940°C, 액상선 온도는 999°C임을 확인하였다.

그림 4는 앞서 제조된 Fe 비정질 분말을 3리터 용기의 알코올 내에 분산시킨 후, 유체내 전기선 폭발법으로 Cu 나노분말을 제조하여 in-situ 복합화한 분말의 FE-SEM 미세구조이다. Cu 함량을 각각 5wt%, 10wt.%, 15wt.%로 변화시켰다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu 함량이 증가할수록 전체적으로 큰 비정질 분말 외부에 Cu 나노금속분말 양이 증가함을 보여준다. 최종적으로 복합화 된 Cu 분말의 크기는 그림 4의 고배율사진에서 보는 바와 같이 수십 nm에서 200 nm급 크기를 가짐을 알 수 있다.

일반적으로 나노 금속분말을 기존의 마이크로 크기의 분말과 혼합/복합화하기 위해서는 기계적 밀링공정을 사용한다. 그러나 기계적 밀링과정 중 혹은

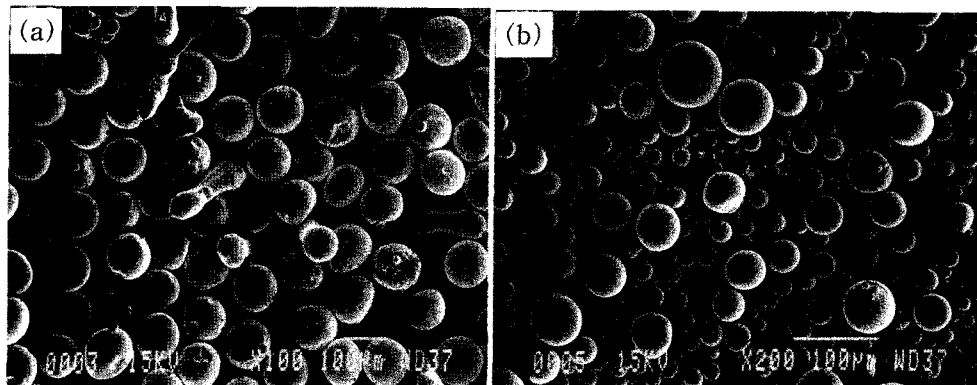


Fig. 3. FE-SEM of the atomized Fe amorphous powders; (a)-140+170 mesh (-106+90 μm) and (b) -200+325 mesh (-75+43 μm).

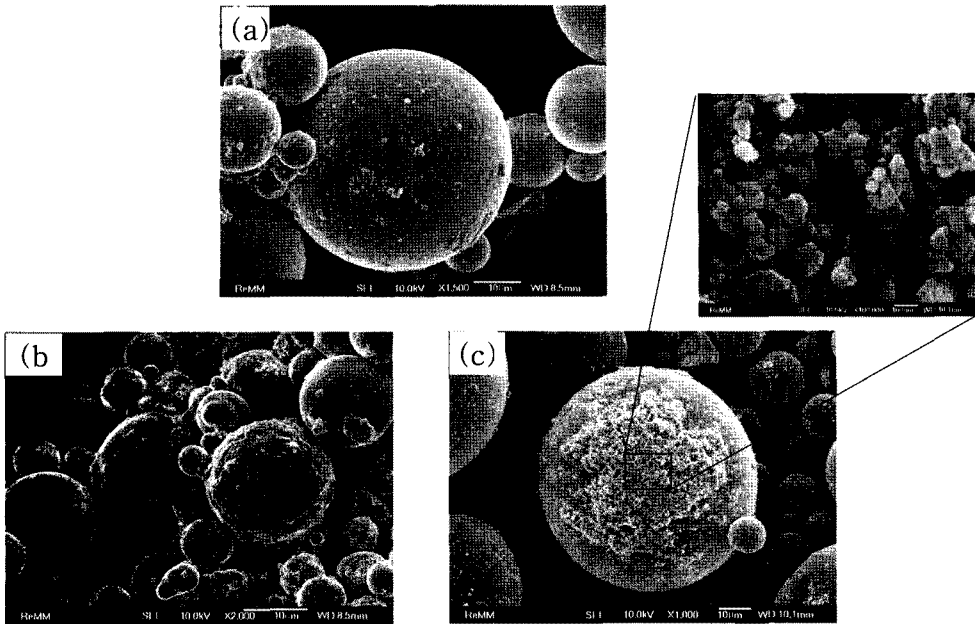


Fig. 4. FE-SEM of the atomized amorphous Fe-exploded nanometallic Cu composite powders. (a) 5wt.%, (b) 10wt.% and (c) 15wt.% Cu

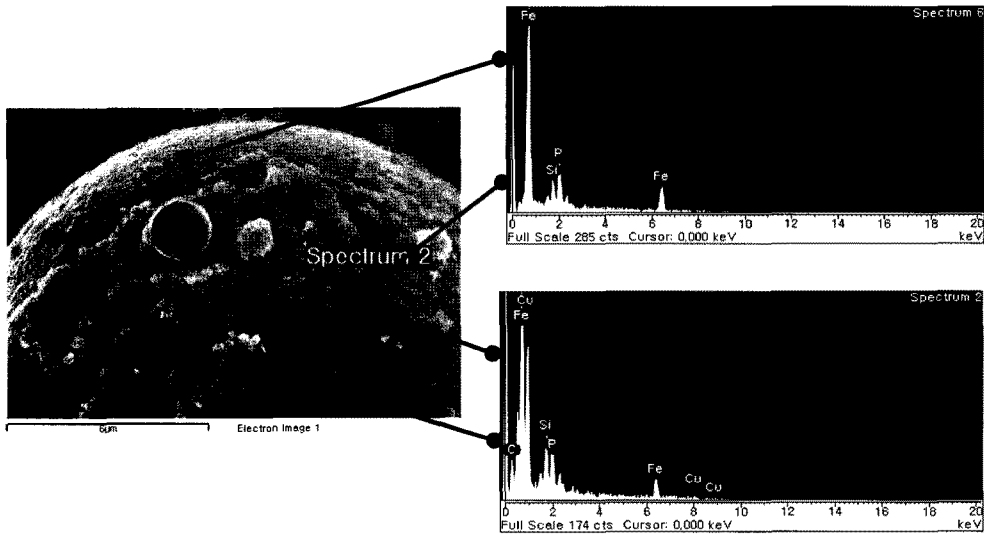


Fig. 5. EDS results of the as-prepared amorphous Fe-nanometallic Cu composite powders.

이를 위한 취급과정에서 나노 크기 금속분말은 넓은 비표면적으로 인하여 분말응집체가 빠르게 형성되어 균일한 복합 조직을 얻기가 매우 어렵다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, Kim[7, 8] 등은 분무건조공정을 이용한 in-situ 공정으로 나노 Cu 분말-마이크론 크기의 비정질 Ni 분말 고혼합화 과정을 제시한

바 있다. 그러나 분무 건조에 의한 나노 Cu 분말의 제조는 Cu 전구체로 금속염을 사용하기 때문에 환경 오염의 문제점이 있으며, 공정 또한 ① 금속염 용액 제조 과정, ② Slurry화 과정 ③ 분무건조 과정, ④ 환원 과정 등의 여러 공정을 거치는 문제점이 있다. 그러나 본 연구에서 적용한 유체내 전기선 폭발법

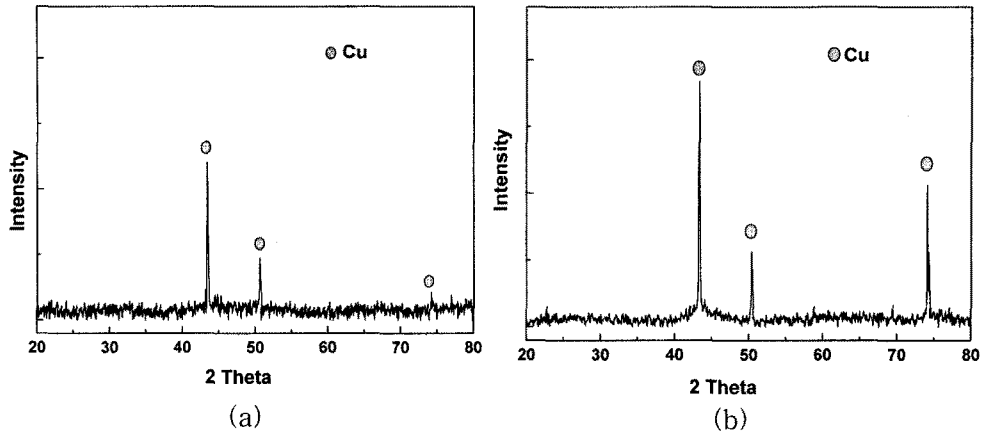


Fig. 6. XRD results of the as-prepared amorphous Fe-nanometallic Cu composite powders: (a) 5wt.% Cu and (b) 15wt.% Cu

에 의한 나노 Cu분말의 제조는 고순도의 Cu 선을 사용하므로 순도 제어가 용이하며, 금속염을 사용하지 않기 때문에 매우 친환경적인 공정이 된다. 아울러 전기선 폭발을 유체내에 발생하여 나노 Cu 분말이 유체내에서 고분산을 일으켜 in-situ 공정으로 마이크로 비정질 Fe 분말과 용이하게 복합화 된다. 또한 유체(메탄올)만을 70°C 부근의 저온에서 단순 건조시키는 과정을 거치기 때문에 매우 단순한 공정으로 나노분말-마이크론 분말 복합화에 매우 경제적인 방법이라 판단된다. 본 공정에 의한 복합분말 회수율은 약 98% 이상으로 제조공정 중에 분말 손실이 거의 없는 매우 효과적인 공정이자.

그림 5는 Fe 비정질-Cu 나노금속분말 복합분말의 EDS 결과를 보여준다. 나노 Cu 분말이 코팅되지 않

은 매끈한 비정질 분말 표면을 EDS 분석하면 원료 소재인 Fe가 확연하게 나타나며, 이들 비정질 분말 위에 코팅된 나노 Cu 분말을 점 분석하면 Cu가 확연하게 나타남을 보여준다.

그림 6은 Cu 함량이 각각 5, 15wt.%인 나노 Cu 분말-비정질 Fe 분말 복합분말의 XRD 분석결과를 보여준다. 비정질의 Fe halo 피크에 결정상의 Cu 피크가 매우 뚜렷함을 보여준다. 즉 전기선 폭발법으로 제조된 Cu 분말은 우수한 결정성을 가짐을 보여준다. 이러한 복합화 거동은 Kim[7, 8]등의 분무건조 나노 Cu-비정질 Fe 복합분말의 XRD 분석결과 경향과 거의 일치한다. XRD 분석에서는 Cu 산화물, Fe 산화물 등이 검출 안 되어 폭발과정에서의 산화물 형성은 일어나지 않았음을 보여 준다.

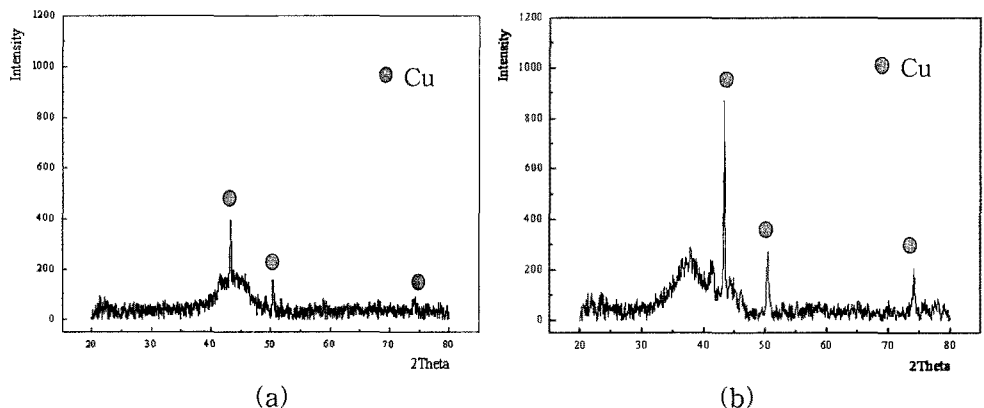


Fig. 7. XRD results of the amorphous Fe-nanometallic Cu bulk composite prepared by SPS at 530°C; (a) 5wt.% Cu and (b) 15wt.% Cu

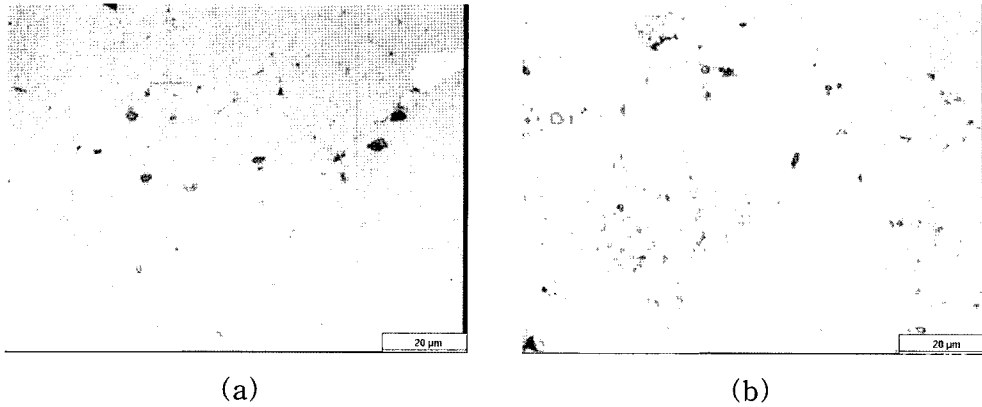


Fig. 8. Optical micrographs of the amorphous Fe-nanometallic Cu bulk composite prepared by SPS at 530°C; (a) 5wt.% Cu and (b) 15wt.% Cu

3.2. SPS에 의한 Fe 비정질 분말- 나노 Cu 복합 분말 벌크화

순수 Fe 비정질 분말의 열적특성 분석 결과를 바탕으로 제조된 비정질 Fe-나노 Cu 복합분말을 방전 플라즈마 소결법으로 조밀화를 진행하였다. 그림 7은 SPS 온도를 T_g - T_x 의 온도구간인 530°C에서 500 MPa로 소결한 시편의 XRD 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 비정질 특성에 의한 넓은 halo 피크와 결정성 Cu 피크만이 확인되었다. 이러한 SPS 소결체의 XRD 결과는 그림 6에서 보여준 소결 전 복합분말의 XRD 분석결과와 같은 경향을 보여준다. 이는 소결 온도가 완전하게 T_g - T_x 구간에 유지되어 결정화가 진행되지 않았음을 제시하는 결과이며, SPS 공정이 매우 적절하게 이루어졌음을 제시한다. 그러나 비정질 Fe-15wt.%Cu 복합분말에서는 약간의 Fe-결정질 피크가 확인되었는데 이는 열전도율이 좋은 Cu 함량의 증가로 SPS시 국부적인 온도상승을 일으켜, 발생된 것으로 판단된다.

530°C의 온도에서 SPS로 소결한 Cu 함량이 5, 15wt.% 인 Fe 비정질 분말-Cu 나노분말의 복합분말 소결체 미세조직을 그림 8에 나타내었다. 이 온도 조건에서는 기공들이 거의 제거되어, 조밀화가 97% 이상 되었음을 알 수 있다. 그림에서 보듯이 분말들 사이의 입계가 확연히 구분되며, 비정질 소재에서 초소성 변형(Superplasticity)이 일어나는 T_g - T_x 온도구간에서 Fe 비정질 분말은 파괴가 일어나지 않고, 충분한 소성변형이 진행되었다. 즉, 초기 구형의 분말 형상을 거의 관찰할 수 없을 정도로 변형이 진행되었

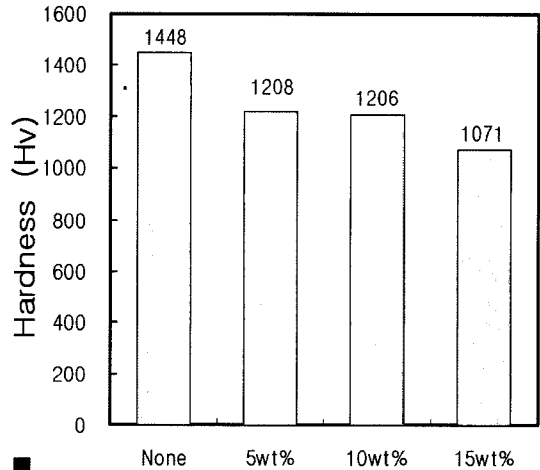


Fig. 9. Micro-Vickers hardness of the SPS amorphous Fe-nanometallic Cu composites with Cu contents.

다. SPS 성형 시 비정질 성형체 내부는 고온, 고압의 정수압 상태가 되어, 분말들의 변형이 진행되는데, 그림에서와 같이 조밀화 된 소결체 처럼 분말 입계가 직선적으로 변화하고, 삼중점에서 입체들이 힘의 균형을 이루어 결합없이 조직의 균일성을 보이고 있다.

한편 Cu 함량이 15wt.% 인 경우에는 과량의 Cu 량으로 작은 분말들이 응집되어 있는 곳에 Cu pool을 확인할 수 있고, 이들 Cu pool 주변에 작은 비정질 분말들은 변형이 일어나지 않아 초기 구형의 형상을 가짐을 보여준다.

그림 9는 Cu 함량을 달리하여, SPS 소결한 시편의 미소비커스 경도값을 보여준다. Cu를 첨가하지

않은 경우 순수 비정질 분말의 미소경도값은 약 1449 MPa를 보여주며, Cu가 증가할수록 경도값은 대체로 감소하여 Cu 함량이 5wt.%인 경우에는 1208, 10wt.%에서는 1206, 15wt.% Cu에서는 1071 MPa의 값을 가졌다. 경도값이 떨어지는 이유는 연질의 Cu가 비정질 분말을 지지하는 기지상 역할을 하기 때문이라 판단된다. 그러나 Cu 함량에 따라 미소경도값이 큰 차이가 나지 않는 것은 본 연구에서 미소경도 측정을 분말 내부에서만 측정하였기 때문이다.

4. 결 론

가스분무 공정으로 제조한 Fe계 비정질 분말에 유체내 전기선 폭발법으로 제조한 Cu 나노분말을 복합화한 후, 방전플라즈마 소결 조밀화 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 가스 분무한 Fe 비정질 분말을 유체내에 분산시킨 후 전기선 폭발법으로 나노 Cu 분말을 제조하여 in-situ 복합화하여, Fe 비정질 분말-수 nm에서 200 nm 크기 Cu 복합화를 매우 경제적으로 제조할 수 있었다. Cu 함량은 폭발횟수로 5-15wt.%까지 제어할 수 있었다.

2. XRD 분석결과 전기선 폭발 후에도 Fe 분말은 비정질 특성을 잘 유지하였으며, 제조된 Cu 분말은 결정성을 잘 유지하였다. 전기선 폭발 과정 중에 산화는 일어나지 않았다.

3. 복합분말을 530°C에서 SPS한 결과 기공이 거의 제거되어, 조밀화가 97% 이상 되었으며, 비정질 분말 경계면이 소결체 조직처럼 직선적으로 변화하여 T_g - T_x 온도 구간에서 초소성(superplasticity) 변형을 일으킨 것으로 판단된다.

4. T_g - T_x 온도구간에서의 SPS 소결로 Fe 비정질 분말의 결정화는 일어나지 않았으며, Cu 상도 결정성을 잘 유지하였다. Cu 15wt.%인 경우에는 과량의

Cu pools이 작은 분말들 사이에 존재하여 비정질 분말의 완전한 소성변형이 일어나지 않았다.

4. SPS 소결체의 미소경도값은 Cu 함량을 0, 5, 10, 15wt.% 변화시 1448 Hv에서 1071 Hv로 감소하였다. 이는 Cu 함량이 증가하면서, 분말들 사이에 연질 Cu가 증가하여, 경도값이 감소한 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원의 ‘별크비정질나노소재 개발 사업’의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] P. Duwez: Progress in Solid state chemistry, **3** (1967) 377
- [2] P. K. Rastogi and P. Duwez, J. Non-crystalline Solids, **5** (1970) 1.
- [3] W. L. Johnson: Current Opinion in Solid State and Materials Science, **1** (1996) 383.
- [4] A. Inoue: Acta Materialia., **48** (2000) 279.
- [5] H. Fu, H. Zhang, H. Wang, Q. Zhang, Z. Hu: Scripta Materialia, **52** (2005) 669.
- [6] C. C. Hays, C. P. Kim and W. L. Johnson, Materials Science and Engineering A, **304-306** (2001) 650.
- [7] Y. J. Kim, B. K. Kim and J. C. Kim: Materials Science and Engineering A, to be published, (2006).
- [8] J. C. Kim, Y. J. Kim, B. K. Kim and J. S. Kim: Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **13** (2006) 35.
- [9] S. H. Lee, H. S. Lee, M. I. Hur, J. C. Lee, D. J. Yoo, S. H. Kwon, C. W. Kim, J. W. Kim and I. S. Hwang: Korea Patents 10-0690281-0000 (2007).
- [10] B. K. Kim, B. K. Kim, J. C. Kim: Materials Science Forum, **534-536** (2007) 133.
- [11] E. J. Park, J. S. Yoo, H. D. Lee, J. S. Lee, J. S. Kim and J. C. Kim: Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, to be submitted (2008).