

TEM과 Ceramics Nanocomposites

정 덕 수
한국과학기술연구원
dscheo@kist.re.kr

1. 서 론

투과전자 현미경의 역사를 간단히 간추려보면, Ruska와 Knoll이 1932년 처음 작동을 성공한 이후 전자현미경의 분해한계(Resolution Limit)는 1938년에는 100 Å을 이었으나, 1980년대에는 분해한계가 전자 현미경인의 꿈이었던 원자분해가 가능한 1.5 Å에 도달하였다. 이 우수한 분해능이 다른 광학 분석기기에 비해 매우 큰 장점중 하나이다. 또한 그동안 기존의 투과전자 현미경(CTEM, Conventional Transmission Electron Microscopy)의 설계와 기계의 발달에 의해서, 고전압 전자현미경(HTEM, High Voltage Electron Microscopy)와 고분해 전자현미경(HREM, High Resolution Electron Microscopy)등이 등장했다. 그리고 자동정량화가 가능한 컴퓨터를 갖춘 부착기기들, EDS(Energy-Dispersive Spectroscopy)와 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)를 부착하여 화학분석까지 가능하게 함으로서 매우 중요한 종합분석 기기로서 유용하게 이용되고 있다. 최근 energy filtering system을 lens column에 부착하여 0.4nm까지의 성분분석이 가능한 전자현미경(Fig. 1, JEM-3000F)이 상용화하여, 계면분석의 전기가 될 것이며, 계면과 나노기술의 발전에 많은 공헌을 할 것으로 예상된다.

지난 80년대부터 각광을 받기 시작한 파인 세라믹스는 다른 재료(금속, 고분자재료)에 비해 고온강도, 고마모성, 고내식성 등의 잇점과, 전자세라믹스의 고 전/자기 특성 등을 활용한 적용분야가 매우 있어, 이 파인 세라믹스의 개발연구가 매우 활발하다. 새로운 세라믹스의 개발에는 공정 - 특성 - 미세구조의 함수관계의 이해가 매우 중요한 요인인데, 이중 미세구조분석은 다른 공학

분야에서 다룰 수 없는 재료공학의 특유의 분야이다. 허나 세라믹스인들에게 이 미세구조 분석에 대한 중요성의 인식과 활용이 미비한 경향이 있다. 본 고에서는 투과전자 현미경의 세라믹스의 미세구조분석에 대한 결과들과 특히 최근 많은 관심이 모아지고 있는 nanostructured 세라믹스의 분석결과에 정리하였다.

2. 본 론

2.1. 세라믹스에서 Dislocation의 투과전자현미경의 분석

무기재료에서 dislocation은 가장 대표적인 defect로서 이에 대한 연구는 1960년대부터 많은 연구가 되어 온 과제이다. 그러나 이에 대한 연구는 현재까지도 재료의 물성을 이해하는데, 매우 중요한 역할을 하고 있으므로, 1980년대에 phase transformation toughening을 보여 많은 관심이 모아졌던 ZrO₂의 고온에서 plastic deformation의 기구와 dislocation loop을 이용한 self diffusion에 대한 연구결과를 요약하였다.

Y-CSZ(Yttria Stabilized Zirconia Single Crystal)은

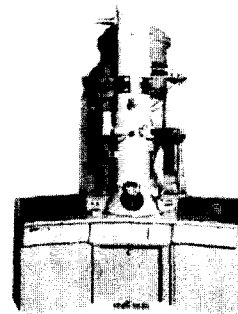


Fig. 1. Energy Filtering System이 장착된 고분해능 Electron Microscope(JEM-3000F).

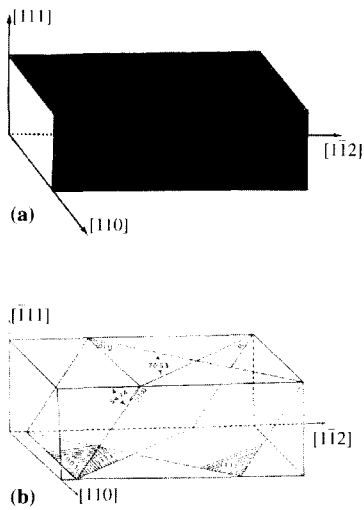


Fig. 2. Plastic deformation 후 slip의 광학현미경 관찰 결과 (a)와 계산한 결과(b).

고온에서 plastic deformation을 나타내는데, (001)의 plastic deformation을 시키기 위하여 [112] 방향으로 compression test를 수행하였다. 이 시편은 X-Ray Back Laue 법을 이용하여, 원하는 방향을 찾아서 준비하였다. Compression 실험 후의 결과는 Fig. 2에 정리하였는데, 위 그림은 compression 시험 후 시편의 양 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과(Fig. 2a)인데, 이론적으로 계산한 slip면, (001)이 일치하고 있는 것을 알 수 있다.(Fig. 2b) 이 (001)에서의 dislocation들을 plastic deformation 실험 중 interruption방법을 이용하여 각 단계에서 관찰하였다. Fig 3는 yield point를 지난 후, (001)에서 dislocation을 보여주고 있는데, $g \cdot b$ 분석결과, primary dislocation의 Burger's vector는 $1/2[110]$ 이며, secondary dislocation(Burger' Vector; $1/2[101]$)이 발견되었는데, 이 dislocation들의 활동이 yield drop의 기구로 제안되었다.¹⁾

이 연구의 결과는 온도, 결정방향과 strain rate의 plastic deformation의 영향에 대한 연구로 확대하여 수행하였는데, 이론과 동의하는 연구결과를 도출하였다.²⁻⁴⁾

다음은 Y-CSZ에서 dislocation loop annealing test를 이용한 self diffusion에 대한 연구를 요약하였다.

이 실험은 dislocation loops를 (001)에서 관찰 분석한



Fig. 3. Yield point 후 dislocations(s: Secondary dislocation)

후, 시편을 box로에서 열처리 후, 다시 TEM에서 dislocation loop들을 찾아서 loops들의 크기의 변화를 관찰하는 실험상 어려움이 많은 과제이다. 이 실험에서 활용한 dislocation loop들은 prismatic loop들로 vacancy 또는 interstitial type이다. 이 연구는 1200, 1250, 1275와 1300°C에서 10, 30, 70과 120분 동안 열처리를 수행하였는데, 1275°C에서 실험한 연구결과는 Fig. 5에 정리되어 있다. 이 TEM 연구결과에서 볼 수 있는 것같이, 각 열처리 단계 후 dislocation loop들이 점차 작아지는데 이는 atom들이 표면으로 diffusion한다는 가정 하에서 전개된 dislocation의 이론⁵⁾을 적용하여, cation의 diffusivity를 측정하였다. 이 실험의 결과는 다음과 같다.

$$D_s = 2.29 \times 10^{-4} \exp(-450[\text{kJ/mol}]/RT)$$

이 결과는 diffusion coupling 실험을 한 Oishi et al⁶⁾의 결과와 활성화에너지에서 약 10%의 차이가 있는데, ZrO₂계 단결정에서 ion self-diffusion의 유일한 결과들이다. Y-CSZ에서 diffusion rate가 가장 낮은 rate-controlling 원자인 yttrium의 diffusivity의 결과로 추정된다.

2.2. Nanostructured 세라믹스에서 TEM분석

Nanostructured 세라믹스중 가장 먼저 연구개발이 수행된 세라믹스 nanocomposites은 1980년대 초 K. Niihara

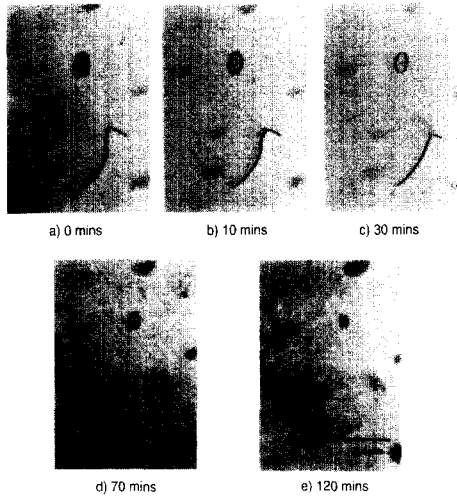


Fig. 4. TEM micrograph shows the sequential shrinkage of a dislocation loop annealed at 1275°C for 0, 10, 30, 70, 120 min.

가처음으로 제안하여, 많은 연구 결과가 보고되고 있다.⁷⁾ 이 nanocomposites은 두 가지 이상의 특성이 동시에 향상하거나 획기적인 특성의 향상이 보고되고 있으나, 이 기구들의 설명이 명확히 제시되지 않았다. 이 기구들의 설명에는 종합적인 미세구조의 분석이 깊이 있게 수행되어야 하는데, 세라믹스 nanocomposites의 TEM 연구 결과들의 소개한다.

Si₃N₄/SiC nanocomposites은 Si₃N₄에 수십 nm크기의 SiC입자를 보강시킨 복합재료로 실온에서 약 2 GPa, 1400°C에서 약 1.0 GPa로 획기적인 강도의 향상을 보여주고 있는데, 특히 고온강도의 향상은 Si₃N₄의 낮은 creep의 저항을 향상시켜, 1400°C이상에서 사용할 수 있는 초고온용 재료로 사용할 수 있는 계기가 될 수 있다. Fig. 5는 Si₃N₄/SiC nanocomposites의 대표적인 미세구조를 보여 주고 있는데, 수십 nm 크기의 SiC입자들이 입내 및 입계에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 초고온 강도는 Si₃N₄의 입계면에 의해 가장 큰 영향을 받으므로, 입계면의 상을 HREM으로 깊이있게 분석하였는데, 이 결과는 Fig. 6에서 보여 준다. 이 HREM은 계면에 존재하고 있는 SiC의 계면을 분석하였는데, Fig. 6에서 보는 것 같이 계면에서 비정질 또는 2차상이 없이 직접 결합을 하고 있다.⁸⁾ Fig. 6a의 diffraction은 6b에 있는



Fig. 5. TEM micgraph of Si₃N₄/SiC nanocomposites.

데, Si₃N₄의 (1230)와 SiC의 (111) spot이 겹쳐지고 있으며, zone axis는 각각 [0001]와 [011]이다. Fig. 6c와 6d는 Fig. 6a의 1과 2로 표시된 부분의 각각 고배율 사진으로, 비정질상이 없이 직접결합을 하고 있다. 이러한 계면의 HREM 관찰은 30여 곳을 관찰하였는데, 직접결합을 하는 예가 비정질상을 갖는 계면보다 더 많았

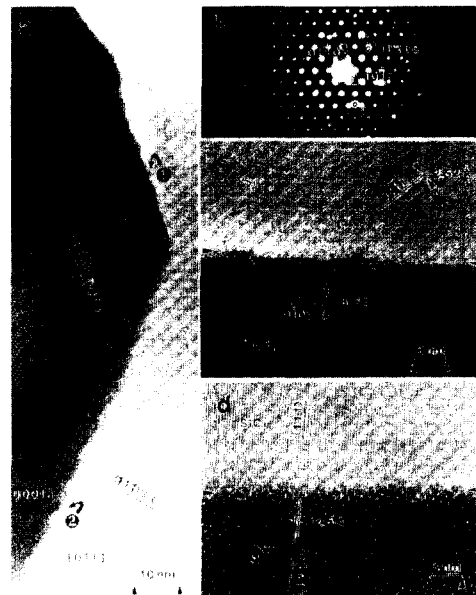


Fig. 6. HREM micrographs of interface between Si₃N₄ and SiC in Si₃N₄/SiC nanocomposites.

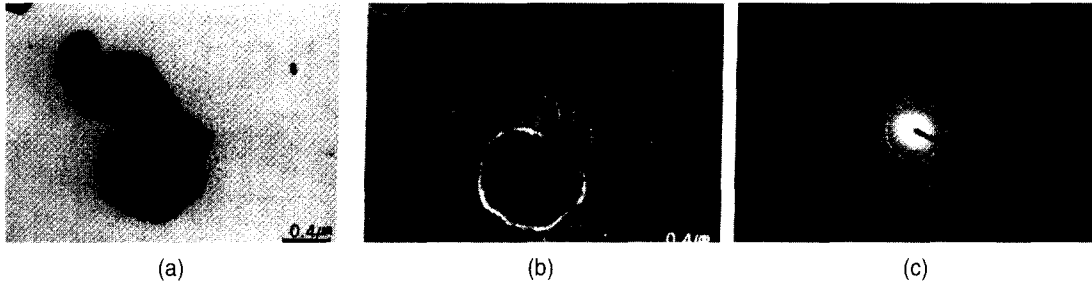


Fig. 7. TEM micrographs of PZT/Ag(BF)(a), DF images(b) and diffraction pattern(c).

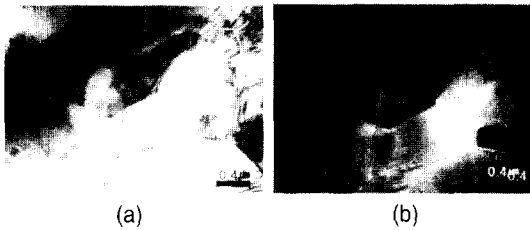


Fig. 8. TEM micrographs of PMNT/Ag nanocomposites showing nano-sized Ag particles at grain boundaries. BF(a), DF(b) images.

으며, Si_3N_4 와 SiC 의 이러한 직접결합이 고온에서 grain boundary sliding을 저해하여 고온강도 향상의 기구로 제시되었다.⁸⁾

최근 많은 관심이 되고 있는 nanostructured 세라믹스 중에서 다기능성 nanocomposites에 대한 TEM분석결과를 정리하였다.⁹⁾ Metal salt를 이용하여 환원법으로 제조된 nano크기의 Ag입자가 PMNT($PbO/MgO/NbO/TiO_2$ 계 Oxide)분말의 표면 및 주위에 분산되어 있는 것을 Fig. 7에서 볼 수 있는데, BF(Bright Field) image(Fig. 7a)는 Ag의 입자들의 관찰에 어려움이 있어 DF(Dark Field) image로 관찰하였다.(Fig. 7b) Fig. 7b에서 볼 수 있는 것 같이 수 nm크기의 Ag의 입자들을 DFimage에서 선명하게 볼 수 있으며, electron diffraction pattern(Fig. 7c)에서 Ag상의 ring을 관찰할 수 있다. 이 분말들을 hot press공정을 이용하여 PMNT/Ag nanocomposites을 제조하였다. 이 nanocomposites의 TEM분석 결과는 Fig. 8에 있는데, Ag의 입자들이 PMNT입자의 계면에 존재하고 있는 것을 알 수 있다.(DF image, Fig. 8b)

2.3. Porous Al_2O_3 Membrane의 TEM 분석

21세기 주요 기술로 전망되고 있는 ET(Environmental

Technology)의 핵심인 환경용 무기재료의 대표적인 inorganic membrane의 TEM분석결과를 정리하였다. Fig. 9는 metal alkoixde를 사용하여 sol-gel법으로 코팅된 Al_2O_3 membrane의 TEM 사진인데, 평균기공이 약 50 nm이다.

이 시편은 slip casting으로 제조된 Al_2O_3 층에 코팅된 1 μm 두께의 Al_2O_3 membrane을 평상적인 세라믹스 TEM 시편의 방법으로 준비하였다. 이러한 membrane이 코팅된 세라믹스 필터는 강도, 내열성과 내화학성이 우수하여, 기존에 많이 사용되고 있는 고분자 membrane의 대체 및 극한환경의 필터로 점차 적용분야 및 시장을 확대하고 있다. 이러한 membrane에 항균특성이 우수한 Ag를 나노크기의 입자로 부착시킨 연구결과이다.(Fig. 10) PMNT/Ag 경우와 같이 나노크기의 Ag입자들이 Al_2O_3 표면에 골고루 잘 분포되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 10b). 이 나노입자의 평균 크기는 약 5 nm이었다. Fig. 10c는 10a와 b의 diffraction pattern으로 Ag의 diffraction ring을 관찰할 수 있다.



Fig. 9. TEM Micrograph of Al_2O_3 membrane fabricated by sol-gel method.

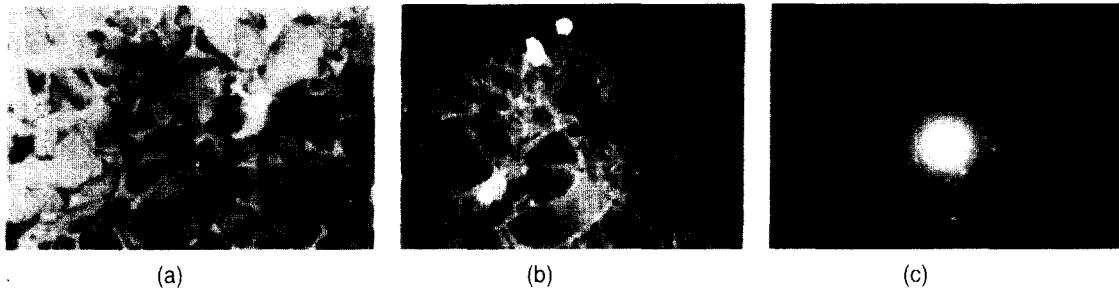


Fig. 10. TEM micrographs of porous Al₂O₃/Ag nanocomposites, BF(a), DF(b) images and diffraction pattern(c).

3. 결 론

세라믹스의 TEM분석은 80년대부터 세라믹스연구에 매우 중요한 자료로 활용되어 왔으나, 최근 nano재료에 대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있어, TEM분석은 점차 중요성이 더해 갈 것으로 예상된다. 더구나 energy filtering system의 개발로 0.4 nm크기의 probe형성은 나노재료에서의 특성에 크게 영향을 미칠 것으로 예상되는 계면분석의 획기적인 계기가 될 것으로 전망된다.

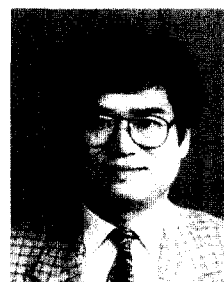
본 고에서는 파인세라믹스 중 ZrO₂에서 dislocation, Si₃N₄/SiC와 PMNT/Ag nanocomposites과 porous Al₂O₃ membrane 등 다양한 재료에서 TEM 분석결과들을 본 연구팀의 연구결과를 토대로 간략하게 소개하였다. 세라믹스의 물성에 큰 영향을 미치는 dislocation과 최근 세라믹스 분야에서 많은 관심이 모아지고 있는 nanocomposites과 porous membrane의 TEM분석 결과들이 향후 이 분야의 연구자들에게 도움이 되었으면 한다.

참고 문헌

1. E. Fries, F. Guiberteau, A. Dominguez-Rodriguez, D.-S. Cheong and A.H. Heuer, "High Temperature Plastic Deformation of Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Single Crystal:I. The Origin of the Yield Drop and Associated Glide Polygonization" in *Phil. Mag. A*, **60**(1), 107-122, 1989.
2. D.-S. Cheong, A. Dominguez-Rodriguez and A. H. Heuer "High Temperature Plastic Deformation of Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Single Crystal:II. Electron Microscopy Studies of Dislocation Structures" in *Phil. Mag. A*, **60**(1), 123-138, 1989.
3. D.-S. Cheong, A. Dominguez-Rodriguez and A. H. Heuer, "High Temperature Plastic Deformation of Y₂O₃

Stabilized ZrO₂ Single Crystal:III. Variation in Work Hardening Between 1200 and 1500 °C' in *Phil. Mag. A*, **63**(3), 377-388, 1991.

4. A. Dominguez-Rodriguez, D.-S. Cheong and A. H. Heuer "High Temperature Plastic Deformation of Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Single Crystal:IV. The Secondary Slip Systems" By in *Phil. Mag. A*, **64**(4), 923-929 (1991).
5. J. P. Hirth and J. Lothe, "Theory of Dislocation" McGraw-Hill Pub/ Corp., New York, N. Y., 1968.
6. Y. Oishi, K. Ando and Y. Sakka, in "Advanced in Ceramics", Vol 7, Edited by M.F. Yan and A. H. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983.
7. K. Niihara, "The Centennial Memorial Issue of Ceramic Society, Japan", 1991.
8. D. S. Cheong, K-T. Hwang and C-S. Kim, "High Temperature Deformation and Micro Structural Analysis in Si₃N₄/20vol% SiC Nanocomposites" in *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 4 981-986 (1999).
9. D.S. Cheong, et al "Cermics Nanocomposites개발", KIST2000 reports, 1996-2000.



정 덕 수

- 1972년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1980년
- 1981년 Iowa State University
- 1984년 금속공학 석사 U.S.DOE Ames Lab. 연구조교
- 1985년 Case Western Reserve University
- 1989년 University 졸업학 박사
- 1989년 NASA Lewis Research Center, Research Associate
- 1990년
- 1991년 KIST 재료연구부, 책임연구원
- 현재