

Ni-Fe 합금입자 분산 Al₂O₃ 나노복합재료의 미세조직 및 특성

남궁석 · 정재영 · 오승탁 · 이재성 · 이홍재* · 정영근*
한양대학교 금속재료공학과
*요업기술원 나노소재팀

Microstructure and Properties of Nano-Sized Ni-Fe Alloy Dispersed Al₂O₃ Composites

Seok Namkung, Jae-Young Jeong, Sung-Tag Oh, Jai-Sung Lee, Hong-Jae Lee* and Young-Keun Jeong*

Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

*Nano Materials Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,

233-5 Gasan-Dong, Seoul 153-023, Korea

(Received 23 April 2002 ; Accepted form 4 June 2002)

Abstract - Processing and properties of Al₂O₃ composites with Ni-Fe content of 10 and 15 wt% were investigated. Homogeneous powder mixtures of Al₂O₃/Ni-Fe alloy were prepared by the solution-chemistry route using Al₂O₃, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O and Fe(NO₃)₃ · 9H₂O powders. Microstructural observation of composite powder revealed that Ni-Fe alloy particles with a size of 20 nm were homogeneously dispersed on Al₂O₃ powder surfaces. Hot-pressed composites showed enhanced fracture toughness and magnetic response. The properties are discussed based on the observed microstructural characteristics.

Keywords : Nanocomposite, Chemical processing, Fracture toughness, Magnetic property

1. 서 론

나노크기의 금속입자를 세라믹 기지내에 분산시킨 나노복합재료는 세라믹재료의 취약한 열 충격성과 낮은 가공성을 극복하게 되며, 마이크로크기의 분산상을 갖는 일반적인 복합재료와 비교하여 고강도 및 고인성, 그리고 우수한 고온특성을 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구의 대상이 되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 세라믹/금속 나노복합재료는 향상된 기계적 특성과 함께 기능성 금속입자의 분산을 통하여 새로운 특성을 갖는 시너지 재료로의 응용이 가능하다. 예를 들어, Al₂O₃/W,⁴⁾ Al₂O₃/Ni⁵⁾ 및 Al₂O₃/Ni-Co⁶⁾ 등의 Al₂O₃/금속 나노복합재료는 1 GPa 이상의 고강도와 증가된 인성값을 나타내며, Ni 또는 Ni-Co 상을 첨가한 경우 독특한 자기적 특성 및 응력센싱 등의 시너지 기능성 등을 보여준다.

그러나 이러한 장점에도 불구하고 기능성 나노복합재료의 제조 및 응용에 있어서는 재생성의 문제뿐만 아니라, 정밀한 미세조직 제어 및 안정한 특성 구현 등에 많은 어려움이 있다.^{7,8)} 이는 고기능성 나노크기 금속입자의 분산을 통한 세라믹복합체의 기능화에 관한 지금까지의 연구가 기초현상에 대한 체계적인 해석, 즉 분말합성기구, 미세조직 발달과정과 원인 등에 관한 정확한 이해 없이 경험적인 방법으로만 제조되어 다양한 복합체에 대한 제조공정의 최적화와 정밀한 미세조직 및 특성제어가 어렵기 때문이다. 따라서 세라믹/금속 나노복합재료의 독특한 시너지기능성을 만족시키기 위해서는 제조공정에 관련된 금속분산입자의 합성기구, 최적의 첨가량 및 최종 별크화 과정에 이르기까지의 미세조직 발달과정과 치밀화거동에 대한 정량적인 해석이 요구된다.

최근에 본 저자들은 금속산화물의 수소환원 및 열

간가압소결을 통하여 증가된 기계적 및 자기적 특성을 갖는 $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Ni-Fe 나노복합재료의 제조에 관하여 보고한 바 있다.⁹⁾ 그러나 이러한 나노복합재료를 요구 성능에 부합하는 기능성 재료로의 응용을 위해서는 나노크기 금속분산상의 첨가량이 최종 미세조직 및 특성에 미치는 영향을 정량적이고 체계적으로 해석하는 연구가 필요하다. 또한 이러한 결과를 기초로, 요구되는 소결체의 특성 등에 부합하는 각각의 나노복합분말의 설계 및 제조공정의 최적화가 가능하다. 따라서 본 연구에서는 Al_2O_3 기지상에 Ni-Fe 합금 분산상을 각각 10 wt% 및 15 wt% 첨가하여 최종 소결체의 미세조직과 기계적 및 자기적 특성에 미치는 분산상의 영향에 관하여 조사한 후, 요구되는 특성에 부합하는 최적의 분말합성 공정을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 출발원료는, High Purity Chemetals Lab. (Japan) 제품의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.99%, 0.2 μm , Sumitomo Chem. Co., Japan) 이다. 분산상은 출발원료인 두 금속질산염을 최종 무게비가 $\text{Ni}_{0.5}\text{-Fe}_{0.5}$ 합금이 되도록 칭량하여 에탄올 200 ml 와 함께 플라스크에 넣고, 열판에서 40°C로 가열하여 완전히 용해시켰다. 용해된 금속염에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말 및 200 ml의 충전 부피를 갖는 Al_2O_3 볼 (직경 5 mm, 99.5%)을 폴리에틸렌 용기에 함께 넣어 3차원 혼합기에서 24시간 동안 습식 밀링 하였다. 이때, Al_2O_3 분말의 양은 소결 후 최종 조성이 각각 $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Ni-Fe과 $\text{Al}_2\text{O}_3/15 \text{ wt}\%$ Ni-Fe 복합체가 되도록 첨가하였다. 습식밀링에 의해 혼합된 분말은 증발기를 사용하여 완전히 건조를 하고, 400°C, 대기 중에서 2시간 동안 하소를 통하여 금속염을 금속산화물 상태로 변환하였다. 하소된 분말은 응집상태의 최소화과 균질한 혼합을 위하여 같은 조건으로 습식밀링을 행한 후, 직경 10 mm의 Al_2O_3 볼을 이용하여 24시간 동안 건식밀링 하였다.

소결은 열간가압소결기 (hot-press)를 이용하여, 복합분말을 흑연다이에 넣은 후 소결로에 장입하여 700°C 및 1100°C에서 각각 1시간 및 30분 동안 수소 환원한 후, 계속해서 아르곤으로 분위기를 변환하여 1450°C에서 1시간 동안 소결하였다. 가압은 30

MPa의 압력으로 1차 수소환원이 끝나는 온도인 700°C부터 행하였으며, 승온속도는 20°C/min로 일정하게 유지하였고 소결이 끝난 후는 노냉을 실시하였다. 비교시편으로는 순수한 Al_2O_3 분말을 사용하여 동일한 조건으로 소결하였다.

분말혼합체의 환원거동은 열질량분석기(TG) 내에 분말을 장입한 후, 승온속도 10°C/min로 가열하며 수소분위기에서 무게변화를 측정하여 분석하였다. 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 상 분석을 위하여 X-선 회절분석(XRD)을 수행하였다. 소결체의 밀도는 toluene 용액 내에 시편을 넣은 후 Archi-medes원리를 이용하여 계산하였다. 파괴인성 및 경도는 Indentation Fracture(IF) 방법¹⁰⁾으로 Vickers 경도계를 이용하여 하중 10 kg, 유지시간 15 s의 조건으로 측정하였다. 자기적 특성은 vibrating sample magnetometer(VSM)을 사용하여 최대 10 kOe의 자계를 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

각각 10 wt% 및 15 wt% Ni-Fe의 첨가량을 갖는 Al_2O_3 분말혼합체를 밀링 및 하소처리한 후 TG를 이용하여 수소환원 거동을 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 하소 후 Al_2O_3 /금속산화물 상태로 존재 하였던 복합분말들은 수소분위기에서 가열시, 시편내의 H_2O 또는 유기불순물들의 증발에 기인하여 약 300°C 까지 점진적으로 무게가 감소한다. 300°C 이상으로 승온하면, 약 400°C 까지 급격한 시편의 무게 감소가 관찰되는바, 이는 Fe- 및 Ni-산화물의 수소환원 과정으로 생성되는 H_2O 의 증발에 기인한 것으로 설명된다.¹¹⁾ 지속적인 가열로 분말혼합체의 무게는 감소하나 온도가 600°C 에 이르면 거의 일정한 값을 유지하여 반응이 완료되었음을 알 수 있다. 이러한 거동은 10 wt% 및 15 wt% Ni-Fe의 첨가량을 갖는 Al_2O_3 분말혼합체에서 동일하나 그림 1에 나타낸 바와 같이 합금상 첨가량에 따라 무게감소량은 차이를 나타내고 있다. 따라서 본 실험조건에서 Al_2O_3 /금속산화물 분말혼합체는 600°C 이상에서 수소환원에 의하여 모든 금속분산상의 산화물들이 금속으로 환원된다고 판단된다. 위의 결과를 통하여 Al_2O_3 /Fe- 및 Ni-산화물 혼합체의 수소환원 조건을 700°C, 1시

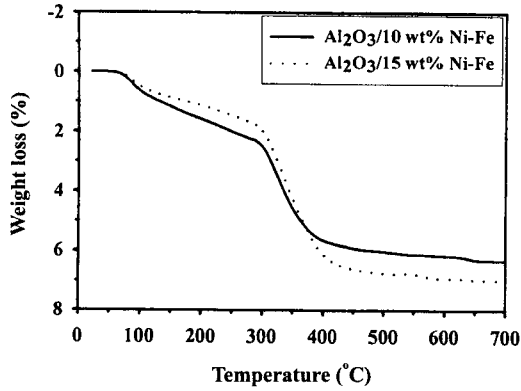


Fig. 1. Thermogravimetry curves for hydrogen reduction of the calcined powder mixture with 10 wt% Ni-Fe and 15 wt% Ni-Fe in the final composite during heat up to 700°C at a rate of 10°C/min.

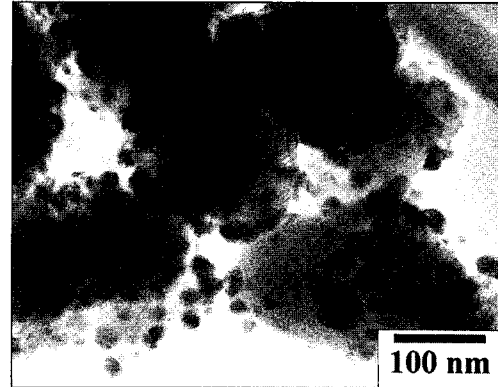


Fig. 3. TEM micrograph of hydrogen-reduced powder mixture.

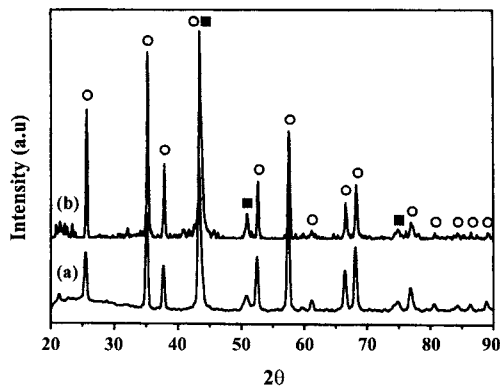


Fig. 2. XRD profiles for powder mixtures of (a) Al₂O₃/10 wt% Ni-Fe and (b) Al₂O₃/15 wt% Ni-Fe, reduced by hydrogen at 700°C for 1 h ((○) Al₂O₃, (■) γ-Ni-Fe).

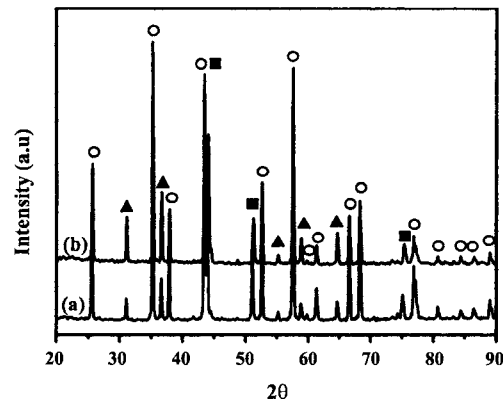


Fig. 4. XRD profiles of (a) Al₂O₃/10 wt% Ni-Fe and (b) Al₂O₃/15 wt% Ni-Fe composites, hot-pressed at 1450°C and 30 MPa for 1 h ((○) Al₂O₃, (■) γ-Ni-Fe, (▲) FeAl₂O₄).

간으로 정하고, 환원된 혼합분말의 특성을 XRD와 TEM을 이용하여 평가하였다.

그림 2는 수소환원 처리한 분말의 XRD 분석결과로서 첨가량에 관계없이 각각의 시편들은 Al₂O₃상과 γ-Ni-Fe 합금상만으로 존재하며 다른 반응상들이 형성되지 않았음을 나타낸다. 그림 3은 환원한 Al₂O₃/10 wt% Ni-Fe 복합분말의 TEM 미세조직사진으로서 Al₂O₃분말표면에 약 20 nm 크기의 Ni-Fe 합금입자가 균일하게 분산되어 나노복합분말을 형성하였음을 알 수 있다. 여기서 γ-Ni-Fe 나노합금상의 직접적인 형성 즉, 수소환원처리 후에 금속산화물이 순수한 금속 Fe 및 Ni로 환원되지 않고 합금상으로 존재하는

것이 관찰되는바 이는 Lee등¹²⁾에 의해 보고된 동시 합금화 (in-situ alloying) 현상에 의한 것으로 해석된다. 특히, 이러한 동시합금화 현상은 나노크기의 입자미세화와 분말간의 혼합도가 증가함에 따라 더욱 명확하게 나타나는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서, 본 연구에서 사용한 금속질산염을 이용한 합성법은 나노합금입자가 균일하게 분산된 Al₂O₃ 기지 나노복합분말 제조에 있어서 최적의 방법으로 판단된다.

그림 4의 (a)와 (b)는 하소한 복합분말을 700°C 및 1100°C에서 각각 1시간 및 30분동안 수소 환원한 후, 계속해서 소결로내의 분위기를 아르곤으로 변환하여 1450°C에서 1시간 동안 30 MPa의 압력으로 소결한 시편의 XRD 분석결과이다. 측정된 각 시편

들의 상대밀도는 98% 이상의 치밀화를 나타내었다. XRD 분석에서는 수소환원한 분말의 경우와 (그림 2 참고) 달리 소결한 두 복합재료에서는 Al_2O_3 상과 Ni-Fe 합금상 이외에 반응상으로서 FeAl_2O_4 의 spinel상이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 반응상은 합금상으로부터 분해된 Fe 원소나, 또는 합금상을 형성하지 않고 있었던 일부 잔류 Fe원소들이 Al_2O_3 상과 소결중 상호 반응하여 형성된 것으로 해석되어진다. 한편, 그림 4의 XRD결과로부터 알 수 있듯이 $\text{Al}_2\text{O}_3/15 \text{ wt}\%$ Ni-Fe소결체의 경우 $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Ni-Fe와 비교하여 상대적으로 높은 spinel상의 intensity를 확인할 수 있다. 이를 전체상의 peak intensity합에 대한 FeAl_2O_4 상 intensity의 비로 수치화하면 각각 0.193과 0.088로서 15 wt% Ni-Fe 이 첨가된 복합재료에서 더 많은 양의 FeAl_2O_4 상이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 상대적으로 많은 양의 Ni-Fe이 Al_2O_3 기지상에 첨가되었기 때문으로 해석되며 자세한 반응기구에 대해서는 현재 연구를 진행 중이다.

그림 5의 SEM 사진은 1450°C 에서 1시간 동안 가압소결한 시편의 미세조직으로서, 그림 (a)는 순수한 Al_2O_3 , (b)와 (c)는 각각 10 wt% 및 15 wt% Ni-Fe이 첨가된 복합재료의 파단면이다. 순수한 Al_2O_3 소결체의 입자와 비교하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Ni-Fe 복합재료의 기지상 입자크기는 약 $2\sim 3 \mu\text{m}$ 로써 거의 동일한 값을 나타내며, 15 wt% Ni-Fe가 첨가된 복합재료의 경우는 약간 미세화된 입자크기를 보여준다. 일반적으로 복합재료에서는 분산상에 의한 기지상 입계의 고착효과 (pinning effect)¹⁴⁾ 때문에 단상계와 비교하여 미세한 입도를 나타낸다. 그러나 본 연구결과에서 10 wt% Ni-Fe가 첨가된 복합재료의 기지상 미세화는 관찰되지 않으며, 15 wt% Ni-Fe가 첨가된 경우에서만 뚜렷한 미세화가 관찰된다. 이러한 현상은 분산상 첨가에 의한 입계 고착효과와 함께 반응상의 형성이 기지상 입자성장에 영향을 주었기 때문으로 판단되며 이에 대한 구체적인 연구가 요구된다. 한편, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Fe}$ 복합재료에서의 분산상은 (그림 5b 및 c) 약 600 nm 크기로 Al_2O_3 입계와 삼중점에 균일하게 분산되어 있어 전전한 미세조직을 갖는 복합재료가 제조되었음을 나타낸다.

미세조직과 기계적 특성간의 관계를 해석하고자 순수한 Al_2O_3 와 복합재료의 파괴인성을 측정하여 표

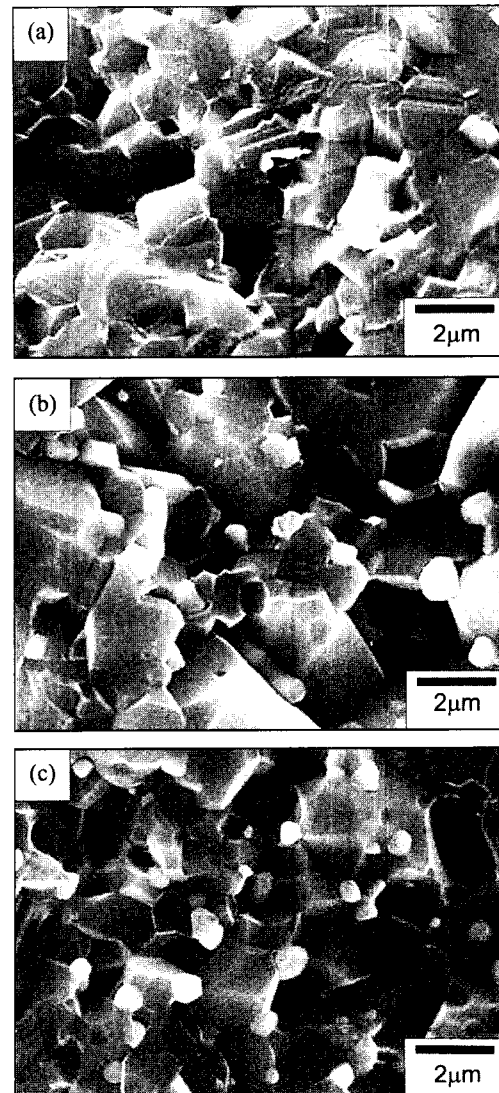
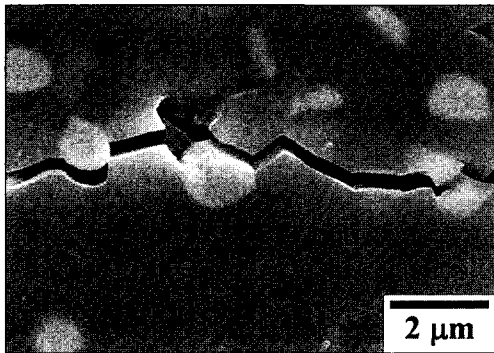


Fig. 5. Fracture surface of the hot-pressed specimens observed in SEM; (a) monolithic Al_2O_3 , (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Ni-Fe and (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/15 \text{ wt}\%$ Ni-Fe composite.

에 나타내었다. 표에서 보여주는 바와 같이 $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\%$ Ni-Fe 복합재료의 경우 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 증가된 파괴인성을 나타내며 $\text{Al}_2\text{O}_3/15 \text{ wt}\%$ Ni-Fe는 $5.26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로서 약 1.7배 높은 값을 보여준다. 일반적으로, 세라믹에서의 인성증가기구는 crack bowing, crack deflection, crack bridging 및 microcracking등으로 설명할 수 있다.¹⁵⁾ 특히, ductile한 분산상이 첨가된 복합재료 계, 예를 들어

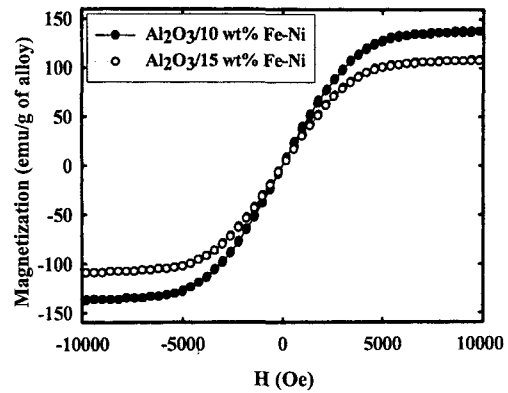
Table 1. Fracture toughness for Al₂O₃ and Al₂O₃/Ni-Fe composites.

	MPa · m ^{1/2}
Monolithic Al ₂ O ₃	3.32±0.18
Al ₂ O ₃ /10 wt% Ni-Fe	3.87±0.23
Al ₂ O ₃ /15 wt% Ni-Fe	5.26±0.79

**Fig. 6. SEM microstructure of Al₂O₃/15 wt% Ni-Fe composite. Crack introduced by indentation.**

세라믹/금속 복합재료에서는 crack bridging 및 crack deflection 등의 기구가 파괴인성 증가에 기여하는 것으로 보고 되었다. 본 실험 계의 경우, crack 전파를 관찰한 SEM 조직사진 (그림 6)에서 이러한 현상이 관찰되고 있다. 따라서 분산상 Ni-Fe의 첨가량에 따라 증가된 파괴인성은 crack bridging 및 crack deflection 등의 기구에 의한 것으로 해석된다. 또한, Al₂O₃와 합금상간의 상이한 열팽창계수로부터 기인한 잔류응력 및 합금상 자체에 의한 강화 등도 일부는 인성증가에 기여하는 것으로 판단된다.¹⁶⁾

그림 7과 표 2에 10 wt% 및 15 wt% Ni-Fe 첨가량을 갖는 복합재료에 대해서 VSM을 통해 측정된 자기이력곡선과 계산된 포화자화 및 보자력 값을 나타내었다. 두 복합재료는 전형적인 ferromagnetism의 특성을 보여주며, 측정된 포화자화 값과 보자력은 순수한 Ni-Fe합금에 대한 기존의 연구 결과와 유사한 값을 나타낸다.^{17,18)} 그러나, 두 복합재료를 비교할 때 Al₂O₃/15 wt% Ni-Fe의 소결체가 Al₂O₃/10 wt% Ni-Fe 보다 더 낮은 포화자화 및 보자력 값을 보여 준다. 따라서, 정확한 해석을 위해서는 반응상인 FeAl₂O₄의 자기특성과 소결된 복합재료에서 반응상이 자기적 특성에 미치는 영향 및 Ni-Fe합금입자

**Fig. 7. Room-temperature magnetization versus applied magnetic-field curve for hot-pressed composites.****Table 2. Magnetic saturation and coercive force for each hot-pressed specimens and pure Fe-Ni.**

	Saturation Magnetization	Coercive Force
Al ₂ O ₃ /10 wt% Ni-Fe	138 emu/g of alloy	16.82 Oe
Al ₂ O ₃ /15 wt% Ni-Fe	109 emu/g of alloy	6.94 Oe
γ-Ni-Fe alloy	140~180 emu/g of alloy	0.1~200 Oe

크기와 보자력간의 관계¹⁹⁾ 등의 연구가 계속 되어져야 할 것이다.

4. 결 론

Ni-Fe합금이 분산된 Al₂O₃기 나노복합분말 제조를 위한 최적의 합성공정을 제시하고 또한 순수 Al₂O₃ 소결체와 Ni-Fe 합금분산상의 양을 10 wt%와 15 wt%로 조절한 소결체의 기계적 특성과 자기적 특성을 평가하여 비교하였다. 금속질산염의 하소 및 수소 환원 공정을 통하여 약 20 nm 크기의 Ni-Fe합금상을 합성하였고, Al₂O₃ 기지상 입자에 균일하게 분포된 나노복합분말을 제조하였다. 열간가압 소결법으로 98% 이상의 상대밀도를 나타내는 소결체를 제조하였다. 소결체는 Al₂O₃상과 Ni-Fe 합금상 이외에 반응상인 FeAl₂O₄가 형성되었으며, 분산상을 많이 첨가한 소결체에서 더 많은 반응상이 나타났다. 파괴인성은 순수한 Al₂O₃와 비교하여 복합재료에서 분산상이 많아질수록 증가된 값을 나타내었고, 인성증가기구는 crack bridging 및 crack deflection 등으로 설명하였다. 증가된 파괴인성과 함께 첨가된 Ni-Fe 상에 기인

하여 복합재료는 전형적인 강자성 특성을 나타내고 있으며, 따라서 본 실험에서 사용한 분말합성 공정은 새로운 시너지 기능성 재료의 제조에 응용가능한 방법으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 2001년 국가지정연구실사업지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 974.
2. T. Sekino and K. Niihara: Nanostr. Mater., **6** (1995) 663.
3. S. -T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: J. Eur. Ceram. Soc., **18** (1998) 31.
4. T. Sekino and K. Niihara: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3943.
5. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1139.
6. S. -T. Oh, M. Sando and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 3013.
7. S. -T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: Nanostr. Mater., **10** (1998) 327.
8. Y. K. Jeong, A. Nakahira: P. E. D. Morgan and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1307.
9. 남궁석, 오승탁, 이재성, 정영근, 김형섭 : 한국재료학회지, **11** (2001) 986.
10. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman: J. Mater. Sci. Lett., **1** (1982) 13.
11. S. -T. Oh, S. Namkung and J. S. Lee: J. Mater. Sci. Lett., **21** (2002) 275.
12. J. S. Lee, T. H. Kim, J. H. Yu and S. W. Chung: Nanostr. Mater., **9** (1997) 153.
13. P. Knorr, B. S. Kim and J. S. Lee: Mat. Res. Symp. Proc., **577** (1999) 409.
14. C. S. Smith: Trans. Metall. Soc. AIME, **175** (1948) 15.
15. A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 187.
16. B. Budiansky, J. C. Amazigo and A. G. Evans: J. Mech. Phys. Solids., **36** (1988) 167.
17. B. D. Cullity: *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Massachusetts (1972) 525.
18. X. Y. Qin, J. G. Kim and J. S. Lee: Nanostr. Mater., **11** (1999) 259.
19. X. Y. Qin, J. S. Lee and J. G. Kim: J. Appl. Phys., **86** (1999) 2146.