

나노분말의 벌크화공정 기술 현황 및 전망

박종구 · 안재평
한국과학기술연구원 나노재료연구센터
jkpark@kist.re.kr

1. 서 론

나노크기의 결정립을 갖는 다결정 벌크소재(여기서는 간단히 ‘나노결정립 소재’라 함)는 미크론 크기의 결정립을 갖는 기존의 다결정 소재와는 구별되는 여러 가지 물성을 갖는다. 예를 들어 일반적으로 다결정 소재의 물성은 내부 결정립의 크기가 달라짐에 따라 연속적으로 달라진다. 잘 알려진 바와 같이 미크론 크기 영역에서 다결정 소재의 강도(σ)는 결정립의 평균크기(d)가 작아짐에 따라 결정립크기의 제곱근에 반비례($d^{-1/2}$)하여 증가한다($\sigma = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}$, Hall-Petch 식). 결정립의 크기가 어느 한계 이하(소재의 종류에 따라 차이가 있지만 대략 100 nm 크기)로 작아지면 미크론 영역에서의 거동에서 크게 벗어나는 현상들이 나타난다. 소재 강도의 경우 결정립의 크기가 작아짐에 따라 강도가 낮아지는 현상(inverse Hall-Petch 효과)이 나타난다.^{1,2)} 그 외에도 나노결정립 영역에서는 초탄성(super-modulus) 효과,³⁾ 저온 초소성⁴⁻⁶⁾ 등 미크론 결정립 영역에서는 관찰되지 않는 다양한 현상들이 관찰된다. 나노결정립 소재가 갖는 이러한 물성은 곧 새로운 성능의 소재 혹은 기존의 소재보다 물성이 현저히 개선된 소재의 탄생을 의미하므로 새로운 기술적, 산업적 가능성을 나타내는 것이라고 할 수 있다.

나노결정립 소재에는 나노결정립 벌크소재, 나노구조 복합소재 등이 있다. 나노결정립 벌크소재는 단일상 나노결정립 소재(single-phase nanocrystalline materials)를 의미하는 것으로 구성하고 있는 결정립의 크기가 100 nm 이하인 다결정 소재를 의미한다. 나노구조 복합소재는 다상 나노결정립 소재(multi-phase nanocrystalline

materials)로 소재를 구성하고 있는 상(相 phase) 중 적어도 한 상(분산상)의 결정립 크기가 100 nm 이하인 다결정 소재를 의미한다. 이때의 분산상은 기공일 수도 있으며 비결정질 입자일 수도 있다. 분산상의 모양이 막대형이나 판상인 경우에는 막대의 굵기나 판의 두께가 100 nm 이하인 복합소재를 말한다. Fig.1은 다양한 구조의 나노결정립 소재(복합소재 포함)의 형태를 제시하고 있다.⁶⁾ 단일상 나노결정립 소재는 구조상으로는 Fig. 1의 첫째 그룹(family)에 해당한다.

평균직경 100 nm 이하 크기의 결정립을 갖는 나노결정립 소재를 제조할 수 있는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 나노분말을 소결하여 벌크형태의 소결체로 제조하는 방법이다.^{5,7)} 둘째는 기존의 미크론 크기의 결정립을 갖는 벌크형 소재를 반복되는 상변태나

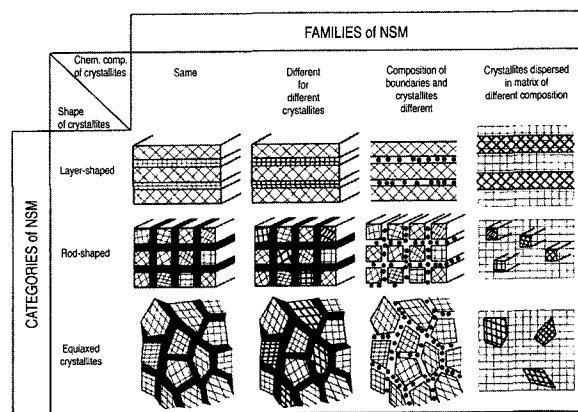


Fig. 1. 화학 조성 및 결정(구성요소) 형상의 관점에서 분류한 나노구조 소재(NsM)의 분류: 첫 번째 및 두 번째 그룹의 경계부(검은색으로 표시)는 결정과 경계면 사이의 원자 배열이 다르다는 것을 강조한 것이며 첫째 그룹에서는 경계 부분과 결정의 조성이 같으며 둘째 그룹에서는 경계 부분과 결정의 조성이 다름.⁶⁾

강한 소성가공 중 혹은 소성가공 후의 재결정화를 통하여 결정립의 크기를 나노크기화하는 방법이다. 후자에서 상변태를 이용하는 경우로는 고탄소강에서 배이나이트(bainite) 변태를 이용하여 제조한 나노크기의 탄소(혹연)입자가 분산된 소재를 예로 들 수 있으며⁸⁾ 강한 소성가공을 이용하는 경우로는 ECAP(Equal Channel Angular Pressing) 혹은 SPTS(Severe Plastic Torsion Straining, 냉간압연 >50%)⁹⁾를 예로 들 수 있다. 전자의 경우는 이미 다양한 종류의 나노분말이 생산되고 있거나 개발되고 있기 때문에 다양한 소재의 제조가 가능하다. 적어도 방법론상으로는 소결법이 나노결정립 소재를 제조하는 가장 이상적인 방법이라고 할 수 있다.

2. 나노분말 성형체의 소결기술

(1) 나노분말 성형체 소결에서의 문제점

나노분말 기술은 빠르게 발전하고 있으나 많은 장점과 가능성에도 불구하고 나노분말을 이용하여 나노결정립 소결체를 제조하는 기술은 크게 진전되고 있지 않다. 미크론 이하 크기를 갖는 분말 성형체의 소결기술이 성숙된 기술 수준에서 나노분말 성형체의 소결기술이 크게 발전하지 못하고 있는 이유는 나노분말을 이용하는 소결공정이 미크론 이하 분말을 이용하는 소결공정과 근본적으로 다른 점이 있기 때문이다.

나노분말로부터 나노결정립 소결체를 제조하는 공정에서의 문제점은 다음과 같다. 첫째, 나노분말의 특성으로부터 오는 문제이다. 나노분말은 강한 응집을 형성하는 경향이 있고 응집된 분말은 분말입자의 충전밀도를 낮게 하며 유동성을 감소시켜 성형 시 결합을 발생시킬 우려가 있다. Fig. 2는 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 나노분말을 71.5 MPa의 압력으로 건식성형하여 1200°C에서 2시간 동안 대기 중에서 소결한 소결체의 수직단면 사진이다. 가



Fig. 2. 소결된 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 나노분말 성형체의 단면조직 사진(성형압력: 71.5 MPa, 소결: 1200°C에서 2시간).

압방향(성형방향)과 수직으로 많은 균열이 생겨있는 것을 볼 수 있으며 전체적으로 미세조직이 균일하지 못한 것을 볼 수 있다. 나노분말의 특성과 관련된 나노분말 공정에서의 문제점들에 관해서는 이미 다른 부분에서 설명되었기 때문에 자세한 설명은 생략한다. 둘째, 나노분말은 크기가 매우 작기 때문에 표면효과(capillarity effect)를 상대적으로 대단히 크게 받는다. 분말입자가 받는 표면효과(내부압력, P)는 표면장력(γ)에 비례하고 입자의 크기(반경, R)에 반비례한다. 즉, $P = 2 \cdot \gamma / R$ 의 관계가 있다. 따라서 분말의 직경이 각각 1 μm , 1 nm 일 때의 내부 압력을 비교하면 1 μm 일 때에 비하여 1 nm 분말은 1,000 배의 내부압력을 더 받게 된다. 이는 나노분말이 미크론 분말과는 다른 열역학적 조건에 놓일 수 있음을 의미한다(나노분말의相은 온도와 압력에 의하여 결정됨). 실제로 대부분의 나노분말은 미크론 분말과는 다른 상(준안정상, metastable phase)을 갖게 된다. Table 1은 대표적인 산화물계 나노분말에서 나타나는 준안정상의 종류 및 밀도를 보여주는 표이다. 알루미늄(Al_2O_3)와 산화티타늄(TiO_2)의 경우는 준안정상의 밀도가 안정상의 밀도보다 낮다. 산화지르코늄(ZrO_2)과 산화화프늄(HfO_2)의 경우는 반대로 준안정상의 밀도가 안정상의 밀도보다 높다. 나노분말이 갖는 준안정상이 중요한 이유는 소결 시 열적활성화 과정을 거쳐 입자성장이 일어나면서 준안정상 \rightarrow 안정상으로의 상변태가

Table 1. 나노분말에서 나타나는 준안정상, 안정상으로의 상변태에 따른 부피변화, 상변태의 임계 입자직경

소재	밀도 (g/cm^3) / 상(相)		부피수축율(%)	임계입자직경 (nm)
	준안정상	안정상		
Al_2O_3	3.67 gamma	3.99 alpha	- 8	17[10]
TiO_2	3.83 anatase	4.24 rutile	- 10	10~15[11]
ZrO_2	6.27 tetragonal	5.56 monoclinic	+ 13	30[12], 18[13]
HfO_2	10.01 tetragonal	9.61 monoclinic	+ 4	7.5[14]

일어나고 두 상간의 밀도차에 의해 부피변화가 발생하기 때문이다. 알루미늄과 산화티타늄의 경우는 급격한 부피수축으로 기공의 발생 내지는 확대의 가능성(치밀화과정과 반대)이 있으며 산화지르코늄과 산화하프늄의 경우는 급격한 부피팽창으로 성형체의 파손 혹은 균열 발생의 우려가 있다.

셋째, 금속계 나노분말에 국한된 문제(제한적으로는 산화물계 이외의 탄화물계 혹은 질화물계 나노분말에서도 나타남)이기는 하지만 나노분말이 갖는 높은 활성 때문에 분말이 폭발적으로 산화하거나 분말표면이 산화물로 덮이는 현상이 일어난다. 따라서 금속계 나노분말은 주로 불활성가스 분위기 중에서 제조되며 대기 중에 노출시키지 않고 곧바로 고밀도로 성형하는 경우가 많다. 나노분말 표면의 얇은 산화물 막(膜)은 소결 시 물질이동을 방해하므로 저온소결이 필요한 나노분말 성형체의 치밀화에 나쁜 영향을 준다.

(2) 나노분말 성형체 소결 기술

1) 고밀도 성형의 문제

앞 절에서의 설명과 같이 나노분말을 소결할 때는 기존의 마이크론 혹은 마이크론 이하(submicron) 크기의 분말을 소결할 때와는 다른 문제점들이 대두된다. 나노분말의 응집 문제는 나노분말 자체의 축성이기도 하지만 나노분말을 합성할 때부터 조절해야하는 문제이다. 즉, 나노분말을 합성할 때 급적 응집이 없는 분말을 합성하는 것이 중요하다.

나노분말 응집체는 작은 전단응력으로는 깨어지지 않으므로 통상적인 성형조건으로는 응집체가 파괴된 균일한 성형체를 제조할 수 없다. 응집이 있는 세라믹 나노분말의 소결 시 균일한 미세조직 및 높은 밀도의 성형체를 제조하기 위하여 대략 1 GPa 이상의 압력을 걸어서 소결하는 방법이 많이 시도되고 있다. 활성이 강한 금속계 나노분말은 대기 중에서 취급 시 산화되는 문제를 막기 위하여 분말을 합성한 후 대기 중으로 꺼내지 않고 곧바로 같은 조건에서 성형하는 방법이 채택되고 있다. 금속계 나노분말 역시 고밀도 성형이 용이하지 않기 때문에 높은 압력으로 성형하는 경우가 많다. 그러나, Cu,

Ni, Pd 등의 금속계 나노분말은 세라믹계 나노분말에 비하여 비교적 성형이 용이하기 때문에 상대적으로 낮은 성형압력을 사용한다.

2) 소결 시의 치밀화 및 결정립 성장

일반적으로 분말의 크기가 작아질수록 분말은 더욱 큰 표면에너지로 인해 치밀화속도가 빨라지고 저온에서 치밀화되는 경향이 있다. 즉 높은 소결밀도를 얻는데는 가급적 미세한 분말을 사용하는 것이 유리하다(앞서 설명한 것처럼 어느 한계 이하로 분말의 크기가 작아지면 성형밀도 자체가 낮아지기 때문에 오히려 완전치밀화에 나쁜 영향을 미친다). 나노분말 성형체의 소결에서 중요한 고려대상은 성형체의 완전치밀화 뿐만 아니라 치밀화 후 결정립 직경이 100 nm 이하가 되는 것이다. 왜냐하면 빠른 치밀화를 보이는 소결체는 동시에 결정립의 빠른 성장을 나타내는 것이 일반적인 현상이기 때문이다. 따라서 고밀도 성형의 문제는 논외로 하더라도 완전치밀화와 동시에 결정립 성장을 억제하는 것은 매우 어려운 문제라 할 수 있다.

Fig. 3은 TiO₂ 나노분말 성형체의 치밀화 및 결정립 성장 거동을 보여주는 그림이다.^{16,17)} Fig. 3은 압력(P=1 GPa)을 건 순수 TiO₂ 성형체 및 1.8% Y₂O₃를 첨가한 TiO₂ 성형체가 비슷한 치밀화거동(300°C부터 치밀화되기 시작하여 약 700°C 근처에서 치밀화가 완료)을 나타내는 것과 순수 TiO₂ 및 7.7% Y₂O₃가 첨가된 TiO₂ 성형체는 압력을 가하지 않은 상태(P=0)에서 유사한 치밀화거동(순수 TiO₂ 성형체는 550°C부터, Y₂O₃가 7.7% 첨가된 성형체는 350°C부터 치밀화되기 시작하고 1000°C 이상에서 치밀화가 완료)을 나타냄을 보여준다. 한편 Fig. 3에서 모든 소결체는 1000°C 이하에서 100 nm 이하의 결정립 크기를 나타내었다. 순수 TiO₂ 소결체는 치밀화가 시작되는 온도(550°C) 혹은 그 이하의 온도부터 결정립이 성장하기 시작하였으며 Y₂O₃를 첨가한 소결체는 치밀화가 거의 완료되는 700°C 이상의 온도에서 빠른 결정립 성장을 나타내었다(P=0). Y₂O₃가 첨가된 소결체에서 결정립 성장이 시작되는 온도는 대략 550°C이며 이는 성형체의 소결밀도가 대략 90%에 도달하는 온도에 해당한다.

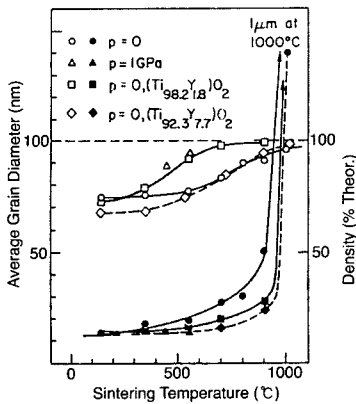


Fig. 3. TiO₂ 나노분말 성형체의 소결 시 소결온도에 따른 소결밀도 및 결정립 평균직경의 변화.^{16,17)}

Fig. 3에서 소결체의 결정립 성장거동은 나노분말 성형체의 소결에서 나타나는 전형적인 거동이다. 미크론 혹은 미크론 이하 크기 분말 성형체의 소결에서는 이른바 최종소결단계(final stage of densification)에 해당하는 약 90% 소결밀도 시점부터 결정립 성장이 나타난다. 반면에 나노분말 성형체(순수 TiO₂)의 소결에서는 소결밀도 90%보다 훨씬 낮은 소결밀도 영역 이전부터 결정립이 성장하기 시작하며(● 표시), 1000°C에서 1 μm까지 성장한다. 결정립계 혹은 삼중점(triple junction)의 이동을 억제하는 Y₂O₃가 첨가된 경우는 대략 90% 이상의 소결밀도에서 결정립이 성장하는 것을 알 수 있다(■ 및 ◆ 표시). Fig. 3이 제시하는 중요한 시사점은 나노분말 성형체 소결 시 나타나는 빠른 결정립 성장을 막기 위해서는 결정립계의 이동을 억제하는 것이 나노분말의 소결에서도 여전히 유효하다는 것이다.

3) 나노분말 성형체의 치밀화(소결)

Fig. 3에서와 같이 제2상을 분산시켜 결정립계의 움직임을 구속하는 방법은 소결법에 의한 복합소재의 제조에서 흔히 사용하는 방법이다. 그러나, 단일상(single phase 혹은 monolith) 소재를 소결법으로 제조할 경우는 이 방법을 사용할 수 없다. 나노분말로부터 단일상 소결체를 제조할 때 결정립 성장을 억제하는 방법으로는 소결온도를 낮추어 결정립 성장에 기여하는 물질이동(확산) 속도를 낮추는 방법과 소결시간을 대단히 줄여 물질이동에 필요한 시간을 줄이는 방법이 사용된다(전자는

저온소결법, 후자는 쾌속소결법(급속소결법)이라 할 수 있다).

저온소결법을 택하는 경우 소결온도를 낮추면 결정립의 성장이 억제되는 것과 동시에 치밀화도 함께 늦어지므로 저온소결법만으로는 결정립 성장 억제와 완전치밀화라는 목표를 달성할 수 없다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 외부로부터 성형체에 압력을 가하여 치밀화를 유도하는 방법이 채택되고 있다. 쾌속소결에서는 성형체를 빠른 속도로 가열할 수 있는 방법들이 이용된다. 펄스 전류 소결(pulse electric current sintering)^{18,19)} 혹은 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering)²⁰⁻²²⁾ 마이크로파 소결(microwave sintering)²³⁻²⁶⁾이 대표적인 쾌속소결법에 해당한다. 전자는 나노분말이 충전된 금형(흑연을 많이 사용함)에 압력을 걸고 동시에 펄스형의 직류를 순간적으로 흘려 고온에서 짧은 시간 동안 소결하는 방법이다. 초기에 분말입자 간에 플라즈마가 발생하기 때문에 분말표면이 청정해져 치밀화를 촉진하는 효과가 있고 가열과 동시에 압력이 가해지기 때문에 짧은 시간 동안에 치밀화가 완료되며 결정립 성장이 거의 일어나지 않는다. 나노결정립 소결체를 얻는데 유용한 방법이지만 탄소성분의 유입이 일어나는 문제점과 형상의 제어가 어려운 문제점이 있다. 마이크로파 소결은 성형체를 모든 부분에서 동시에 빠르게 가열할 수 있는 장점이 있다. 소재(주로 세라믹 소재)는 각각의 유전상수 값에 따라 마이크로파(0.3-300 GHz)와의 상호작용이 다르게 나타난다.^{24,25)} 공업적으로 사용되는 주파수는 915 MHz, 2.45, 5.85, 21.2 GHz이며 세라믹 소재의 소결에 많이 사용되는 주파수는 2.45 GHz이다. 아직까지 나노분말 성형체의 소결에 본격적으로 활용되고 있지는 않지만 몇몇의 예가 그 가능성을 제시하고 있다.²⁶⁾

마이크로파 소결에서는 형상의 선택이 자유롭고(성형방법을 다양하게 할 수 있음) 성형체 전체를 균일하게 가열함으로써 성형체 각 부분에서의 불균일한 수축 때문에 발생하는 균열(치밀화속도가 빠른 나노분말 성형체에서는 대단히 중요한 문제임)을 방지할 수 있는 장점이 있다(그러나 아직까지 크기가 큰 성형체를 소결하는 것에는 문제가 있음).

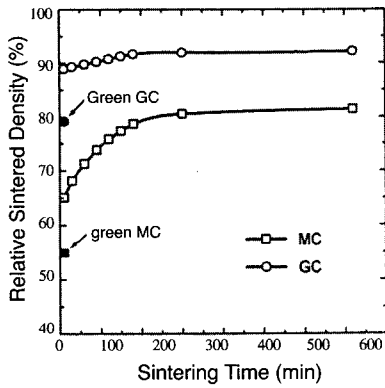


Fig. 4. 주석산화물(SnO_2) 나노분말을 500 MPa(MC), 4.5 GPa(GC)의 압력에서 성형(각각의 성형밀도는 55%, 88%)한 후 1020°C에서 소결했을 때의 소결밀도 곡선.²⁷⁾

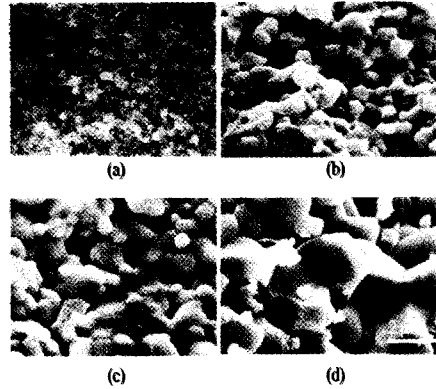


Fig. 5. 주석산화물(SnO_2) 나노분말을 500 MPa 압력에서 성형(성형밀도 55%)한 후 1020°C에서 소결했을 때 각 소결시간에서의 시편 파단면의 미세조직: (a) 10분, (b) 1시간, (c) 1.5 시간, (d) 2.5 시간²⁷⁾

(3) 나노결정립 소결체의 제조 방안

앞서 설명한 바와 같이 나노분말을 소결하여 나노크기의 결정립을 갖는 나노결정립 소결체를 제조하는데 있어서 잘 알려진 장애요소는 나노분말의 나쁜 충전성, 나노분말의 높은 에너지 상태에 기인한 소결 시의 빠른 치밀화 및 동시에 발생하는 빠른 결정립 성장이다. 지금까지 많이 연구되지는 않아서 잘 알려지지 않은 요소들 중 앞의 두 요소에 못지않게 큰 장애가 될 수 있는 것이 나노분말이 갖는 준안정상의 영향이다(뒤에서 자세하게 설명될 것임). 나노분말의 나쁜 충전성, 소결 시의 빠른 결정립 성장, 소결 시의 상변태에 따른 문제를 해결하지 못하면 나노결정립 소결체는 특별한 방법으로만 제조될 수 밖에 없기 때문에 큰 실용성을 가질 수 없다.

1) 충전밀도의 중요성

Fig. 4는 주석산화물(SnO_2) 나노분말을 500 MPa(MC), 4.5 GPa(GC)의 압력에서 각각 성형(각각의 성형밀도는 55%, 88%)한 후 1020°C에서 소결했을 때의 소결밀도 곡선이다.²⁷⁾ MC는 시간이 경과함에 따라 서서히 치밀화되어 약 82%에서 포화된다. 반면에 GC는 소결 초기 밀도가 88%로 빠르게 높아진 다음 92% 수준에서 포화된다. 충전밀도에 따라 치밀화거동이 상당히 달라지는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 MC 소결체의 파단면 미세조직 사진이다. 소결온도에서의 시간 경과에 따라 결정립이 대단히 빠르게 성장한다. 2.5 시간이 경과

한 후에는 결정립의 크기가 수 μm 에 달하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 Fig. 5와 같은 조건에서 관찰한 GC 소결체의 미세조직이다(길이 표시의 단위가 다름). Fig. 5에 비하여 조직이 빠르게 치밀화되고 있는 것을 볼 수 있다. 특히 시간의 경과에도 불구하고 결정립의 크기가 거의 증가하지 않고 있음을 볼 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 나노분말 성형체의 성형밀도가 소결체의 미세조직 변화(결정립 성장 및 치밀화)에 결정적인 영향을 미치는 것을 보여주는 결과이다. Fig. 7은 같은 소결체에서 관찰된 소결 시간 경과에 따른 결정립 크기의 변화를 나타내는 그래프이다. MC 소결체에서는 결정립이 2 μm 까지 빠르게 성장하지만 GC 소결체에서는 12.5 시간 후에도 약 120 nm 정도의 매우 작은 크기를 갖는 결정립이 측정된다.

Figs. 4~7로부터 알 수 있는 것은 나노분말 성형체의 성형밀도를 어느 한계 이상으로 높이면 결정립의 성장을 억제하는 것과 동시에 치밀화를 달성할 수 있다는 점이다. 성형체 내의 각 분말입자는 소결 초기 자발적인 재배열(rearrangement)을 하게 되는데 성형밀도가 낮으면 자발적인 배열이 용이하여 가장 낮은 에너지 상태의 입계를 갖는 구조로 재배열이 일어난다. 이러한 재배열의 결과로 빠른 입자성장이 수반된다. 반면에 성형밀도가 높은 성형체 내의 분말입자들은 인접하고 있는 분말입자들의 영향(마찰)으로 재배열이 용이하지 못하다. 따라서 안정한 결정립계로의 변화에 시간이 많이 걸리므

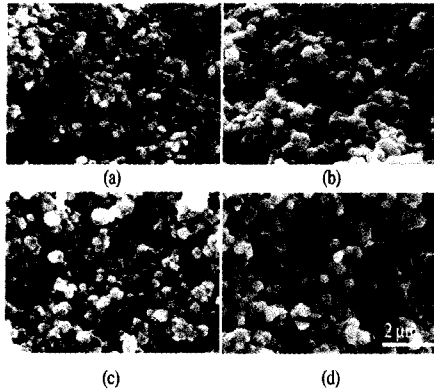


Fig. 6. 주석산화물(SnO₂) 나노분말을 4.5 GPa 압력에서 성형(성형밀도 88%)한 후 1020°C에서 소결했을 때 각 소결시간에서의 시편 파단면의 미세조직: (a) 10분, (b) 1시간, (c) 1.5 시간, (d) 2.5 시간.²⁷⁾

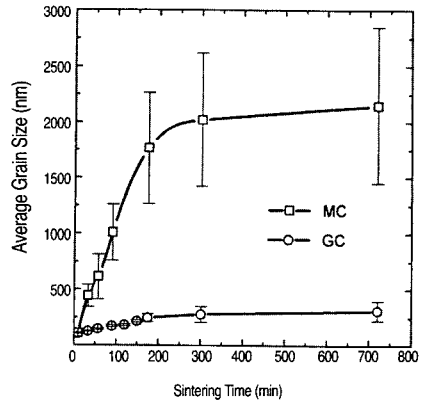


Fig. 7. 주석산화물(SnO₂) 나노분말을 500 MPa(MC), 4.5 GPa(GC)의 압력에서 성형(각각의 성형밀도는 55%, 88%)한 후 1020°C에서 소결했을 때의 결정립 성장곡선.²⁷⁾

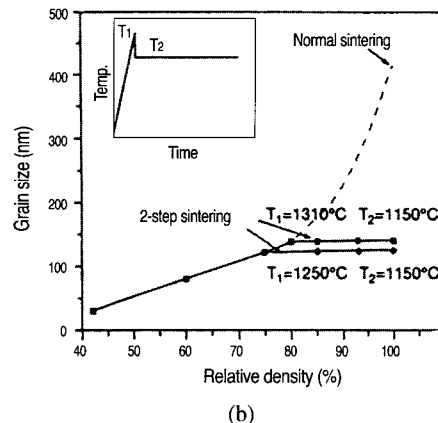
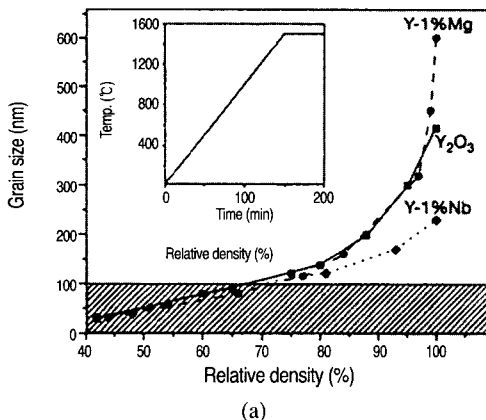


Fig. 8. Y₂O₃ 나노분말 성형체의 소결 시 소결밀도와 결정립 크기간의 관계: (a) 통상적인 소결, (b) 2단소결.²⁸⁾

로 소결 초기의 빠른 결정립 성장을 상당히 지연시킬 수 있다. 소결 후기에 높은 성형밀도로부터 소결된 소결체(GC)에서 결정립 크기가 크게 증가하지 않는 것은 그때까지 유지되고 있는 미세한 결정립 사이사이(triple junction 혹은 four grain corner)에 골고루 분포하고 있는 기공들이 입계의 이동을 구속하기 때문으로 생각된다.

최근 Chen과 Wang은 소결 최종단계에서 결정립 성장이 없는 소결법을 제안하였다.²⁸⁾ Y₂O₃ 나노분말의 성형체(성형밀도 약 45%)를 기존의 방법으로 소결했을 때는 Fig. 8(a)와 같은 상대소결밀도-결정립 크기의 관계를 얻었다. 소결밀도가 95%일 때 이미 결정립 크기는 약 300 nm에 달하며 그 이후 소결밀도가 증가함에 따라 결정립 크기는 급격히 증가하여 완전히 치밀화되었을

때는 결정립 크기가 450 nm 이상이 된다. 소결방법을 달리하여 2단소결(2-step sintering)을 채택하였을 때의 결과가 Fig. 8(b)에 제시되어 있다. 첫 단계에서 고온(1250°C 혹은 1310°C)으로 가열하여 소결밀도를 높인 다음 다시 온도를 낮추어 1150°C에서 장시간(20 시간) 동안 유지하여 완전치밀화시키는 방법이다. Fig. 8(b)에서 중요한 점은 1단계에서 소결밀도가 75% 내지 80% 정도 되면 저온소결 동안에는 결정립이 거의 성장하지 않는다는 것이다.

Chen과 Wang²⁸⁾은 자신들의 방법에서 중요한 점은 1단계 고온소결에서 소결체의 밀도가 75% 이상이 되는 것이라 하였다. 이들의 이러한 주장은 Figs. 2~4에서 MC와 GC를 비교했을 때 얻는 결론과 같은 것이라 할

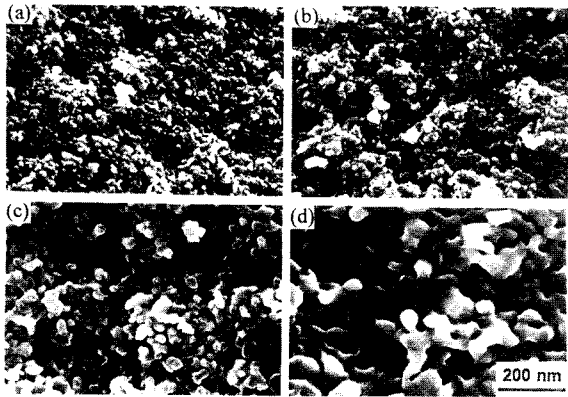


Fig. 9. 감마상 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 나노분말을 약 65 MPa의 압력으로 건식성형(성형밀도 59%)한 후 1100°C(a), 1150°C(b), 1250°C(c), 1350°C(d)에서 각각 0 시간 소결한 소결체의 파단면 미세조직.

수 있다. 즉 초기 성형밀도를 75% 이상으로 할 수 있으면 결정립의 성장을 억제하고 완전치밀화를 달성할 수 있다. Chen과 Wang²⁸⁾의 결과가 의미를 갖는 것은 Fig. 6의 GC를 성형하는 것과 같은 특수한 방법을 사용하지 않고 일반적으로 성형한 낮은 밀도의 성형체를 완전치밀화시킬 수 있는 가능성을 제시하는 것이기 때문이다.

2) 나노분말 성형체의 치밀화에 미치는 상변태의 영향

Table 1에 나타난 바와 같이 대부분의 나노분말은 미크론 크기 분말과는 다른 준안정상을 갖는다. 나노분말이 갖는 준안정상은 소결 시 분말입자가 성장함에 따라 안정상으로 변태하게 된다. 준안정상 → 안정상으로의 변태는 두 가지 측면에서 문제가 된다. 문제 중의 하나는 상변태 시 급격한 부피변화가 수반되어 정상적인 치밀화과정을 거치지 못하고 소결체 내부에 기공이 발생(부피수축의 경우)하거나 급격한 부피팽창으로 균열이 발생하는 것이다. 다른 하나의 문제는 상변태 시 상경계(相境界)가 준안정상 쪽으로 빠르게 이동하고 뒤에 길쭉한 벌레모양의 조직(vermicular structure)을 남기는 것이다.²⁹⁻³¹⁾ 이 벌레모양의 조직은 다공질의 대단히 큰 결정립으로 구성되어 있어서 치밀화가 대단히 어렵다.

Fig. 9는 감마상 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 나노분말을 약 65 MPa의 압력으로 건식성형(성형밀도 59%)한 후 1100°C(a), 1150°C(b), 1250°C(c), 1350°C(d)에서 각각 0 시간 소

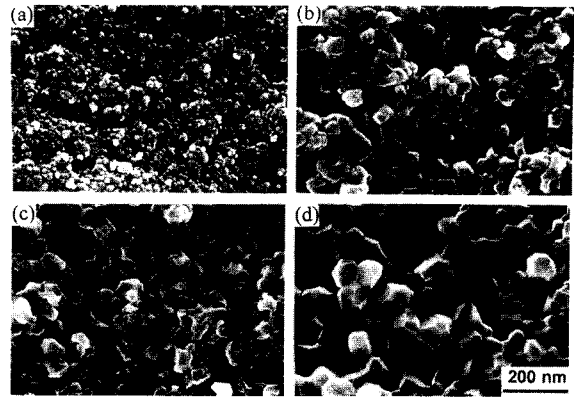


Fig. 10. 감마상 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 나노분말을 약 4.5 GPa의 압력으로 건식성형(성형밀도 83%)한 후 1100°C(a), 1150°C(b), 1250°C(c), 1350°C(d)에서 각각 0 시간 소결한 소결체의 파단면 미세조직.

결(소결온도에 도달한 후 곧바로 냉각)한 소결체의 파단면 미세조직이다.³²⁾ 나노분말을 사용하였음에도 불구하고 1530°C에서 완전치밀화되지 않는 것을 알 수 있다. Fig. 9(d)는 상변태의 결과로 생기는 전형적인 벌레모양의 조직이다. Fig. 9(d)와 같은 조직에서 큰 결정립 내에 있는 미세한 기공들은 거의 체확산만으로 소멸하여야 하기 때문에 높은 소결온도 및 장시간의 소결이 필요하다. Fig. 9에서 알 수 있는 것은 알루미늄과 같이 부피수축을 수반하는 상변태가 개재된 나노분말의 소결에서는 일반적인 방법으로 완전히 치밀화된 나노결정립 소결체를 제조하는 것은 불가능하다는 것이다.

Fig. 10은 알루미늄($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 나노분말을 약 4.5 GPa의 압력으로 성형(성형밀도 83%)한 후 Fig. 9와 같은 조건에서 소결한 미세조직이다. 소결체의 미세조직이 Fig. 9와는 판이하게 다름을 알 수 있다. 상변태의 영향으로 불규칙한 작은 기공들이 1250°C(c)에서 다수 보인다. 그러나 Fig. 9(c)와 같은 아령모양의 결정립 구조는 관찰되지 않는다. 특히 1350°C(Fig.10(d))에서의 조직은 Fig. 9(d)와 완전히 다르다. 83% 성형밀도를 갖는 성형체를 1350°C까지 가열하였을 때 100 nm 이하의 등축결정립을 가진 소결체를 얻었다.

Fig. 10은 일반적인 소결방법으로 나노결정립 소결체를 제조할 수 없는 상변태가 수반되는 소결에서도 성형밀도를 매우 높이면 상변태의 영향을 거의 배제하고 나

Table 2. 나노 결정립 Cu의 확산계수와 Cu의 체확산 및 입계 확산 계수와의 비교

온도(K)	나노결정질 Cu(8 nm)	입계확산 *	체확산
393	1.7×10^{-17}	2.2×10^{-19}	2×10^{-31}
353	2×10^{-18}	6.2×10^{-21}	2×10^{-34}
293	2.6×10^{-20}	4.8×10^{-24}	4×10^{-40}

(* 입계 두께를 1 nm로 가정하고 bi-crystal에서 측정함 값)

나노결정립 소결체를 제조할 수 있다는 것을 보여주는 결과이다. Fig. 9는 앞에서 설명한 Chen과 Wang²⁸⁾의 제안이 상변태가 있는 경우에는 큰 효과가 없을 가능성이 있다는 것을 시사하는 것이다. 왜냐하면 1단계소결에서 성형체의 낮은 밀도를 높일 수 있어야 하는데 상변태가 이를 방해할 가능성이 높기 때문이다.

3. 나노결정립 소결체의 물성

나노결정립 소재(소결체 포함)는 거의 모든 물성이 기존의 미크론 결정립 소재와는 다르다. 나노결정립 소재의 물성에 관한 연구가 대단히 활발하며 많은 연구결과가 발표되고 있다. 그러나 현재 발표되고 있는 물성자료들은 연구자에 따라 편차가 심하여 신뢰성이 높지 않다. 그 이유는 두 가지로 요약된다. 하나는 물성 측정에 적합한 균일한 시료의 제작이 아직까지 보편화되고 있지 않다는 점이다. 완전치밀화된 소결체의 제조가 용이하지 않으므로 약간의 기공을 포함하고 있는 시료를 사용해서 물성을 측정하기 때문에 오는 편차가 있을 수 있다. 다른 하나는 나노결정립 소재를 평가할 수 있는 정확한 방법이 아직까지 확립되어 있지 않다는 점이다. 예를 들어 기존의 Micro-Vickers 경도기로 나노결정립 소재의 경도를 측정하면 inverse Hall-Petch 효과에 의해 안정한 경도값을 얻을 수 없다. 따라서 지금 발표되고 있는 나노결정립 소재의 물성은 다양한 물성을 나타내는 예로서 중요하며 물성치 자체는 크게 중요하지 않다.

참고로 나노결정립 소재가 나타내는 몇 가지 물성을 제시하는 것은 나노결정립 소재의 특성을 이해하는데 다소 도움이 될 것이다.

(1) Inverse Hall-Petch 효과: 가스응축법으로 제조한

구리(Cu), 팔라듐(Pd)의 나노분말을 5 GPa까지의 압력을 가하여 성형한 나노결정립 Cu, Pd 소재는 결정립 크기가 작아짐에 따라 경도가 낮아지는 경향(inverse Hall-Petch 효과)을 나타내는 것으로 보고되었다(결정립의 크기는 5~10 nm이며 log-normal 크기분포를 가짐).¹⁾

(2) Cu 나노결정에서의 확산계수, Cu의 체확산계수, Cu bicrystal에서의 입계확산계수: 나노결정립 Cu에서의 확산계수는 Cu의 체확산계수에 비해 대단히 큰 것($10^{14} \sim 10^{20}$ 배)은 물론 입계 두께를 1 nm로 가정하고 해석한 입계확산계수보다도 $10^2 \sim 10^4$ 배 정도 더 크다.³³⁾

(3) 나노결정립 금속 소재의 물성: 지금까지 보고된 대표적인 나노결정립 금속 소재의 물성은 Table 3가 같다.³⁴⁾

Table 3. 나노 결정립 소재의 물성과 기존의 결정질 및 비정질 소재 물성의 비교

물 성	소 재	결정질 (기준)	비정질	나노 결정질
열팽창($10^{-6}/K$)	Cu	16	18	31
295K에서의 비열(J/g/K)	Pd	0.24	-	0.37
밀도(g/cm ³)	Fe	7.9	7.5	6
탄성계수(GPa)				
Young's modulus	Pd	123	-	88
Shear modulus	Pd	43	-	32
포화자화값(4K, emu/g)	Fe	222	215	130
자화율(10^{-6} emu/Oe/g)	Sb	-1	-0.03	20
파괴응력(GPa)	Fe-1.8%C	0.7	-	8
초전도온도(T_c , K)	Al	1.2	-	3.2
확산의 활성화에너지(eV)	Ag in Cu	2.0	-	0.39
-	Cu in Cu	2.04	-	0.64
Debye 온도(K)	Fe	467	-	3

(4) TiO₂ 소결체(성형체)의 경도 및 파괴인성: 소결온도가 1000°C까지 높아짐에 따라 소결밀도는 성형밀도

75%로부터 95%까지 증가한다. 소결밀도의 증가에 따라 경도값은 급격하게 상승한다. 반면에 파괴인성값은 소결밀도에 비교적 둔감하여 800°C 이상, 소결밀도 90% 이상에서는 크게 달라지지 않았다.¹⁷⁾

Table 4. TiO₂ 소결체의 물성

소결온도(°C)도	성형체	600	800	1000
경도(Vickers)	210	190	630	925
파괴인성(K _{IC} , MPa · m ^{1/2})	0.8	1.0	2.8	2.8
기공도(%)	25	20	10	5

4. 나노분말 소결의 향후 과제 및 전망

(1) 향후 과제

1) 실험상 성형(net-shaping)³⁵⁾

나노분말 공정에서 언급되었지만 나노분말의 활용범위를 넓히기 위해서는 성형체의 형상을 자유롭게 조절할 수 있어야 한다. 앞에서 설명한 문제들이 해결된다하더라도 건식성형으로 충족될 수 있는 범위는 분말공정의 일부에 지나지 않는다. 따라서 나노분말을 본격적으로 활용하기 위해서는 현재의 마이크론 크기 이하의 분말을 채택하고 있는 슬러리(slurry) 공정을 이용할 수 있는 정도의 공정기술이 개발되어야 한다. 이때의 공정상의 문제는 나노분말 공정에서 언급되었기 때문에 여기서는 생략한다. 다만 소결부분에서 언급한 것처럼 완전치밀화된 나노결정립 소결체를 얻기 위해서는 슬러리공정으로 나노분말을 성형할 때 분말의 충전밀도를 가급적 높이는 것이 중요하다.

2) 무가압 소결(Pressureless Sintering)의 문제

열간정수압(HIP) 공정을 제외하고 거의 모든 가압소결 공정은 소결체의 형상을 제어할 수 없다는 문제점을 갖고 있다. 나노분말 성형체를 소결단조, 플라즈마 활성소결 등의 방법으로 나노결정립 소결체로 만들었다하더라도 형상 부여를 위해 재가공하여야 한다. 따라서 Ahn 등^{27,32)}과 같이 성형공정과 소결공정을 분리하여 소결하거나 Chen 등²⁸⁾과 같이 2단소결을 하는 방법을 개발하는 것이 중요하다. 마이크로파 소결과 같은 무가압상태에서의 급속소결법을 찾는 것도 해결책이 될 수 있다.

특히 단일상(monolith) 소재가 아닌 나노결정립 복합소재의 경우에는 완전치밀화를 위하여 압력을 인가하는 것이 보편적인데, 이 경우에도 압력을 가하지 않거나 낮은 압력을 가하는 공정을 개발하는 것은 실제적인 측면에서 매우 중요하다.

(2) 전망

나노결정립 소결체의 물성과 참고문헌들을 통해서 알 수 있듯이 나노결정립 소결체는 기계적, 광학적, 전기적, 전자적, 자기적 성질 등에서 특이한 물성을 나타내는 것이 확인되고 있다. 이러한 나노결정립 소결체의 성질은 첨단산업이 필요로 하는 다양한 기술적 요구를 충족시켜줄 수 있을 것이다. 나노분말을 제조하는 기술은 이미 상당히 진척되었기 때문에 나노결정립 소결체를 효과적으로 제조할 수 있는 기술이 개발되면 나노분말의 실용화에 기여함은 물론 나노결정립 소재를 기반으로 하는 많은 새로운 산업들의 창출에 기여하게 될 것이다.

참고 문헌

1. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Scripta Metall.*, **23**, 1679-1684 (1989).
2. K. Lu, M. L. Sui, *Scripta Metall.*, **28**, 1465-1470 (1993).
3. D. Baral, J. B. Ketterson and J. E. Hilliard, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1076-1083 (1985).
4. T. G. Nieh, C. M. McNally, J. Wadsworth, *JOM*, **41**, 31 (1989).
5. M. J. Mayo, D. C. Hague and D. J. Chen, *Mater. Sci. & Eng.*, **A166**, 145-159 (1993).
6. Y. Ma and T. G. Langdon, *Mater. Sci. & Eng.*, **A168**, 225-230 (1993).
7. H. Gleiter, *Acta mater.*, **48**, 1-29 (2000).
8. R. S. Averback, H. J. Hofler and R. Tao, *Mater. Sci. & Eng.*, **A166**, 169-177 (1993).
9. J. G. Nawrocki, J. N. DuPont, D. W. Ackland and A. R. Marder, *Scripta Metall.*, **45**, 139-144 (2001).
10. T. Tsuji, R. Ueji, Y. Minamino and Y. Saito, *Scripta Metall.*, **46**, 305-310 (2002).
11. F. S. Yen, H. L. Wen and Y. T. Hsu, *J. Cryst. Growth*, **233**, 761-773 (2001).
12. A. A. Gribb and J. F. Banfield, *Am. Min.*, **82**, 717 (1997).
13. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238-1243 (1965).
14. T. Chraska, A. H. King and C. C. Berndt, *Mater. Sci. & Eng.*, **A286**, 169-178 (2000).

- & Eng., **A286**, 169-178 (2000).
15. J.E. Bailey, P. M. Bills and D. Lewis, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **74**, 247-252 (1975).
 16. H. Hahn, J. L. Logas and R. S. Averback, *J. Mater. Sci.*, **5**, 609-614 (1990).
 17. R. S. Averback, H. Hahn, H. J. Hofler, J. L. Logas and T. C. Shen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **153**, 3-12 (1989).
 18. D. D. Jayaseelan, D. A. Rani, T. Nishikawa, H. Awaji, T. Ohji, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 1113-1117 (2002).
 19. J. W. Lee, Z. A. Munir and M. Ohyanagi, *Mater. Sci. & Eng.*, **A325**, 221-227 (2002).
 20. T. S. Srivatsan, B. G. Ravi, A. S. Naruka, M. Petraroli, R. Kalyanaraman, T. S. Sudarshan, Influence of consolidation parameters on the microstructure and hardness of bulk copper samples made from nanopowders, *Mater. & Design*, **23**, 291-296 (2002).
 21. L. Gao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 785-789 (2002).
 22. γ -Al₂O₃: R. S. Mishra, J. A. Schneider, J. F. Shackelford, A. K. Mukherjee, *NanoStruct. Mater.*, **5**, 525-544 (1995).
 23. D.K. Agrawal, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **3**, 480-485 (1998).
 24. A. Chatterjee, T. Basak and K. G. Ayappa, *AICHE Journal*, **44**, 2302-2311 (1998).
 25. D. D. Upadhyaya, A. Ghosh, K. R. Gurusurthy and R. Prasad, *Ceram. Int.*, **27**, 415-418 (2001).
 26. (마이크로파 소결의 예): Z. Xie, J. Yang, Y. Huang, *Mater. Lett.*, **37**, 215-220 (1998); A. Goldstein, M. Kravchik, *J. European Ceram. Soc.*, **19**, 989-992 (1999); A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy, M. Kravchik, *J. European Ceram. Soc.*, **19**, 2067-2072 (1999); N.A. Travitzky, A. Goldstein, O. Avsian, A. Singurindi, *Mater. Sci. & Eng.*, **A286**, 225-229 (2000); B. Vaidhyanathan, D.K. Agrawal, T.R. Shrout, Y. Fang, *Mater. Lett.*, **42**, 207-211 (2000); C.Y. Tsay, K.S. Liu, T.F. Lin, I.N. Lin, *J. Magnetism & Magnetic Mater.*, **209**, 189-192 (2000); S. T. Oh, K. Tajima, M. Ando, T. Ohji, *Mater. Lett.*, **48**, 215-218 (2001).
 27. J. P. Ahn, M. Y. Huh and J. K. Park, *NanoStruct. Mater.*, **8**, 637-643 (1997).
 28. I. W. Chen and X. H. Wang, *Nature*, **44**, 168-171 (2000).
 29. T. C. Chou and T. G. Nieh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2270-79 (1991).
 30. S. J. Wu and L. C. De Jonghe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2207-11 (1996).
 31. C. S. Nordahl and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3149-54 (1996).
 32. J. P. Ahn, J. K. Park and H. W. Lee, *NanoStruct. Mater.*, **11**, 133-40 (1999).
 33. H. Gleiter, *Progress in Materials Sci.*, **33**, 223-315, 1989.
 34. C. Suryanarayana, F. H. Froes, *Metall. Trans.*, **23A**, 1071-1081 (1992).
 35. J. Karch and B. Birringer, *Ceram. Int.*, **16**, 291-294 (1990).



박종구

- 1982년 경북대학교 금속공학과(학사)
- 1984년 KAIST 재료공학과(석사)
- 1990년 KAIST 재료공학과(박사)
- 1984년 KIST 재료공학부 연구원
- 1990년
- 1990년 KIST 재료연구부 선임연구원
- 1997년
- 1997년 KIST 재료연구부 책임연구원
- 현재
- 2000년 KIST 세라믹공정연구센터장
- 2001년
- 2001년 KIST 나노재료연구센터장
- 현재



안재평

- 1988년 고려대학교 금속공학과 학사
- 1992년 고려대학교 금속공학과 석사
- 1996년 고려대학교 재료공학과 공학박사
- 1996년 한국과학기술연구원 Post Doc.
- 1999년 Lawrence Berkeley Lab.
- 1999년 Post Doc.
- 2000년
- 2000년 한국과학기술연구원 연구원
- 현재