

고주파유도가열 연소합성에 의한 4.25 Co_{0.53}Fe_{0.47}-Al₂O₃ 복합재료 제조

박나라^a · 남궁훈^a · 고인용^a · 손인진^{a,b,*}
^a전북대학교 신소재공학부 공업기술 연구센터
^b전북대학교 수소연료전지 특성화 대학원

Fabrication of 4.25 Co_{0.53}Fe_{0.47}-Al₂O₃ Composite by High Frequency Induction Heated Combustion Synthesis

Na-Ra Park^a, Kung-Hoon Nam^a, In-Yong Ko^a and In-Jin Shon^{a,b,*}

^aDivision of Advanced Materials Engineering, the Research Center of Industrial Technology,
Chonbuk National University, 664-14 Deokjin-dong 1-ga, Deokjin-gu,
Jeonju, Jeonbuk 561-756, Republic of Korea

^bDepartment of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School,
Chonbuk National University, 664-14 Deokjin-dong 1-ga, Deokjin-gu,
Jeonju, Jeonbuk 561-756, Republic of Korea

(Received January 23, 2009; Revised February 17, 2009; Accepted March 3, 2009)

Abstract Nanopowders of Co₃O₄ and FeAl were fabricated by high energy ball milling. Dense 4.25 Co_{0.53}Fe_{0.47}-Al₂O₃ composite was simultaneously synthesized and consolidated by high frequency induction heated combustion method within 2 min from mechanically activated powders. Consolidation was accomplished under the combined effects of a induced current and mechanical pressure of 80 MPa.

Keywords : Combustion synthesis, Composite materials, Nanopowder, Fe-Al₂O₃, Co-Al₂O₃

1. 서 론

우주항공산업, 자동차산업과 방위산업이 발전함에 따라 여러 종류의 복합재료가 개발되었다. 그 중에서 금속기지 복합재료는 연성과 인성이 풍부한 금속기지에 경도, 내마모성과 고온 화학적 성질이 우수한 세라믹이 분산된 재료이다. 따라서 이 복합재료는 비강도가 높고, 피로강도, 고온 안정성과 내마모성이 우수한 것으로 보고되고 있다[1-5]. 전통적으로 금속기지 세라믹 복합재료는 분말야금법, 여러 종류의 주조 방법, 연소합성과 고 에너지 불필링에 의해 제조되고 있다. 이 중에서 고 에너지 불필링 방법은 분말을 분쇄와 동시에 분말 표면에 많은 결합과 스트레인을 발생시켜서 합성이 쉽게 일어나는 것으로 보고되고 있

다[6]. 또한 1960대 후반에 Merzhanov에 의해 개발된 연소합성[7,8]은 한번 집화하게되면 자동적으로 연소과가 진행되어 반응물이 전부 생성물로 형성된다. 연소합성의 장점은 반응시 높은 반응열로 생성물이 높은 온도로 올라가기 때문에 비등점이 낮은 불순물이 휘발하여 생성물의 순도가 높고, 반응속도가 빠르기 때문에 생산성이 높다.

나노 구조 재료는 물리적, 기계적 성질이 우수하기 때문에 많은 연구자들이 연구하고 있다[9, 10]. 최근에 100 nm이하의 분말들은 스프레이 컨버전 공정(spray conversion process), 공침법과 고에너지 불필링등에 의해 제조되고 있다[11-13].

본 연구에서는 3/4Co₃O₄와 2FeAl 분말을 고 에너지 불필링으로 나노분말을 제조한 후, 이 분말을

*Corresponding Author : [Tel : +82-63-270-2381; E-mail : ijshon@chonbuk.ac.kr]

고주파유도가열 연소합성으로 2분이내의 짧은 시간 내에 치밀한 $4.25 \text{ Co}_{0.53}\text{Fe}_{0.47}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 복합재료를 제조하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 Co_3O_4 는 시그마 알드리치 회사에서 구입하였으며, 분말의 크기는 약 $10 \mu\text{m}$ 이하이고 순도는 99%이었다. FeAl 분말은 신아기공 회사에서 구입하였고 입자의 크기는 $200 \mu\text{m}$ 이하이고 순도는 99%이었다. FeAl , Co_3O_4 초기분말의 주사전자현미경 사진을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 FeAl 분말과 Co_3O_4 들은 각형의 형태를 나타냈다. $4.25 \text{ Co}_{0.53}\text{Fe}_{0.47}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 조성에 맞도록 $3/4\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 2FeAl 분말을 측량한 후, 스테인레스 용기에 넣고 직경이 8.5 mm인 초경볼을 사용하여 10시간 동안 Pulverisette-5 유성 볼 밀링장치로 고 에너지 볼

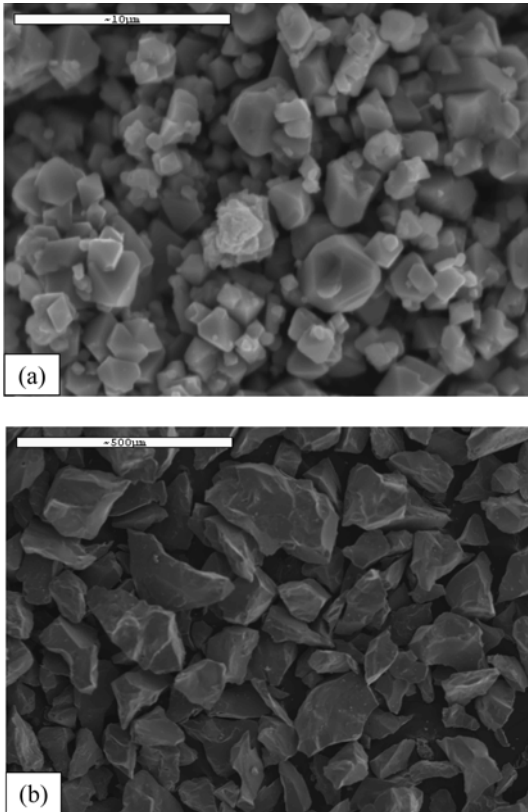


Fig. 1. Scanning electron microscope images of raw materials: (a) Co_3O_4 and (b) FeAl powders.

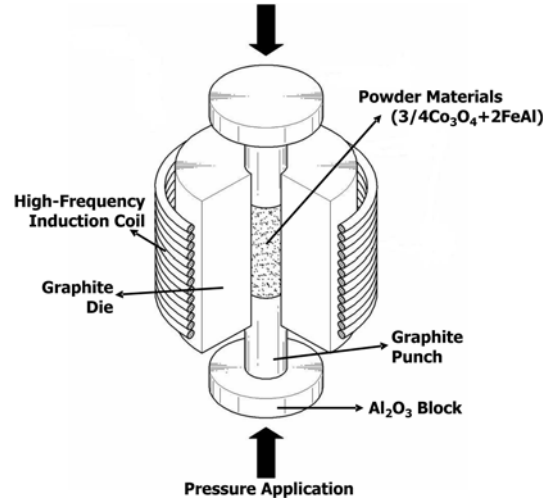


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for high-frequency induction heated combustion synthesis.

밀링을 하였다.

볼 밀링한 분말을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 넣고 한국 엘텍 회사에서 만든 고주파유도 가열 연소합성 장치로 가열하였고, 이 장치는 그림 2에 나타내었다. 분말에 80 MPa의 일축 압력을 가한 후, 진공상태(0.1 torr)로 만들었다. 그리고 유도전류는 치밀화가 이루어질 때까지 유지하였다. 시편의 수축길이는 수직길이 변화를 측정할 수 있는 LVDT로 측정하였으며, 흑연 다이 표면의 온도는 광 온도계로 측정하였다.

소결한 시편의 상대밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였으며, 미세조직은 다이아몬드와 알루미늄으로 경면 연마한 후 주사전자 현미경으로 관찰하였고, 결정상은 X선 회절 방법으로 분석하였다. 결정립의 크기는 다음과 같은 X선 회절시험 결과로부터 C. Suryanarayana and M. Grant Norton 식을 이용하여 결정립 크기를 구하였다[14].

$$B_r (B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos\theta = k\lambda/L + \eta \sin\theta \quad (1)$$

여기서, $B_{\text{crystalline}}$: 미세화에 의한 반가폭 증가
 B_{strain} : 변형(strain)에 의한 반가폭 증가
 k : 상수(0.9)
 λ : 파장
 L : 결정립크기
 η : 변형(strain)
 θ : 회절각도

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노분말 제조

그림 3은 실험에 사용된 원료분말인 Co₃O₄, FeAl 그림 3(a), (b)와 원료분말을 혼합하여 고 에너지 밀링한 분말(그림 3(c)의 X선 회절 도형을 나타낸 것이다. 고 에너지 볼밀링한 분말의 X선 회절 도형인, 그림 3(c)에서 알 수 있듯이 새로운 생성물의 피크는 관찰되지 않고, 혼합분말인 Co₃O₄,

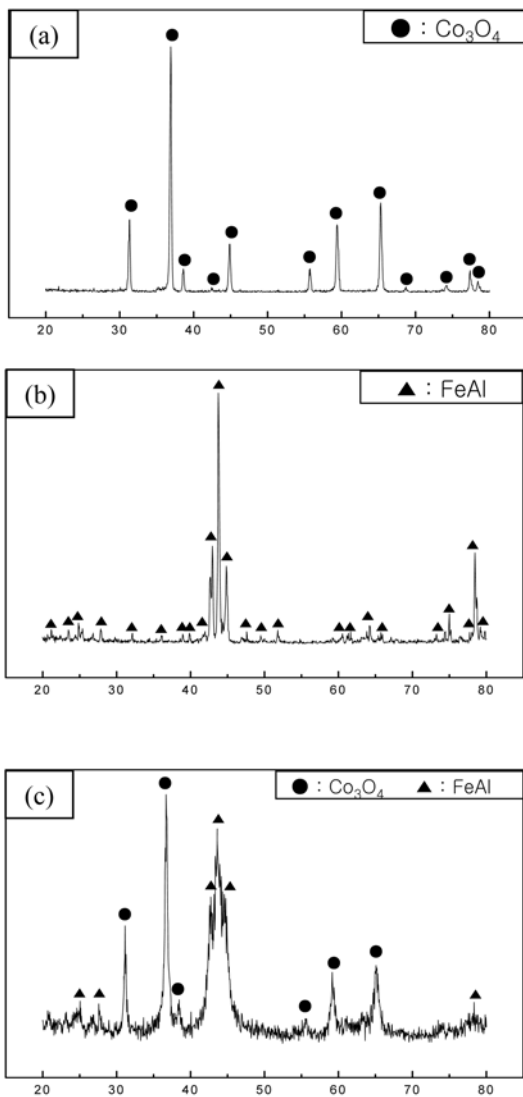


Fig. 3. XRD patterns of raw materials and mechanically milled powder: (a) Co₃O₄, (b) FeAl and (c) mechanically milled powder.

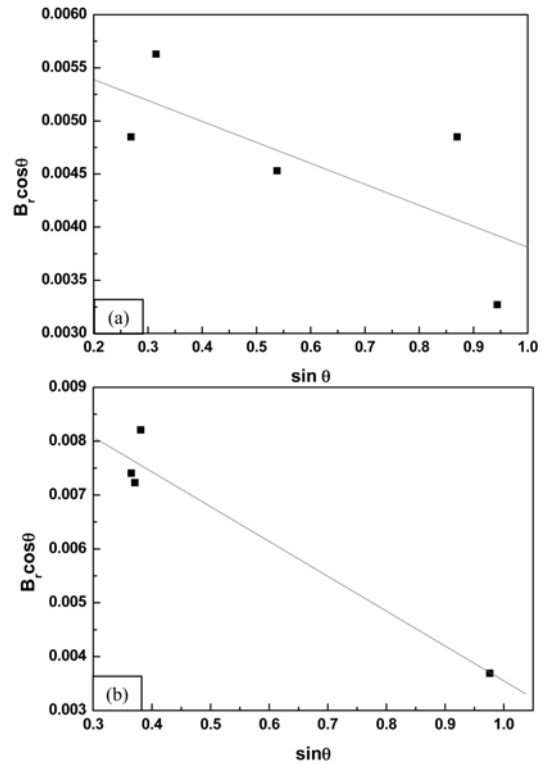


Fig. 4. Plot of $B_r \cos\theta$ versus $\sin\theta$ for (a) Co₃O₄ and (b) FeAl in high energy ball milled powders.

FeAl 의 피크만 관찰된다. 따라서 고 에너지 볼 밀링하는 도중에는 반응이 일어나지 않은 것으로 생각된다. 밀링된 Co₃O₄, FeAl 분말들의 반가폭은 초기분말의 반가폭 보다 컸다. 이것은 밀링 도중에 입자의 미세화와 스트레인 발생에 기인된 것이다. 그림 4는 밀링한 분말에서 FeAl과 Co₃O₄에 대해 $\sin\theta$ 에 따른 $B_r \cos\theta$ 를 도시한 것이다. C. Suryanarayana and M. Grant Norton 식에서 절편값으로부터 구한 Co₃O₄, FeAl 입자의 크기는 각각 약 65 nm와 653 nm 이고, 기울기로부터 구한 스트레인은 각각 약 0.0025과 0.0163 이었다. 고에너지 볼 밀링한 분말의 주사전자현미경 미세조직과 X선 맵핑결과를 그림 5에 나타내었다. Co₃O₄, FeAl 분말은 매우 미세하고 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 연소합성 및 소결

80 MPa의 기계적 압력과 유도 전류를 가한 상태

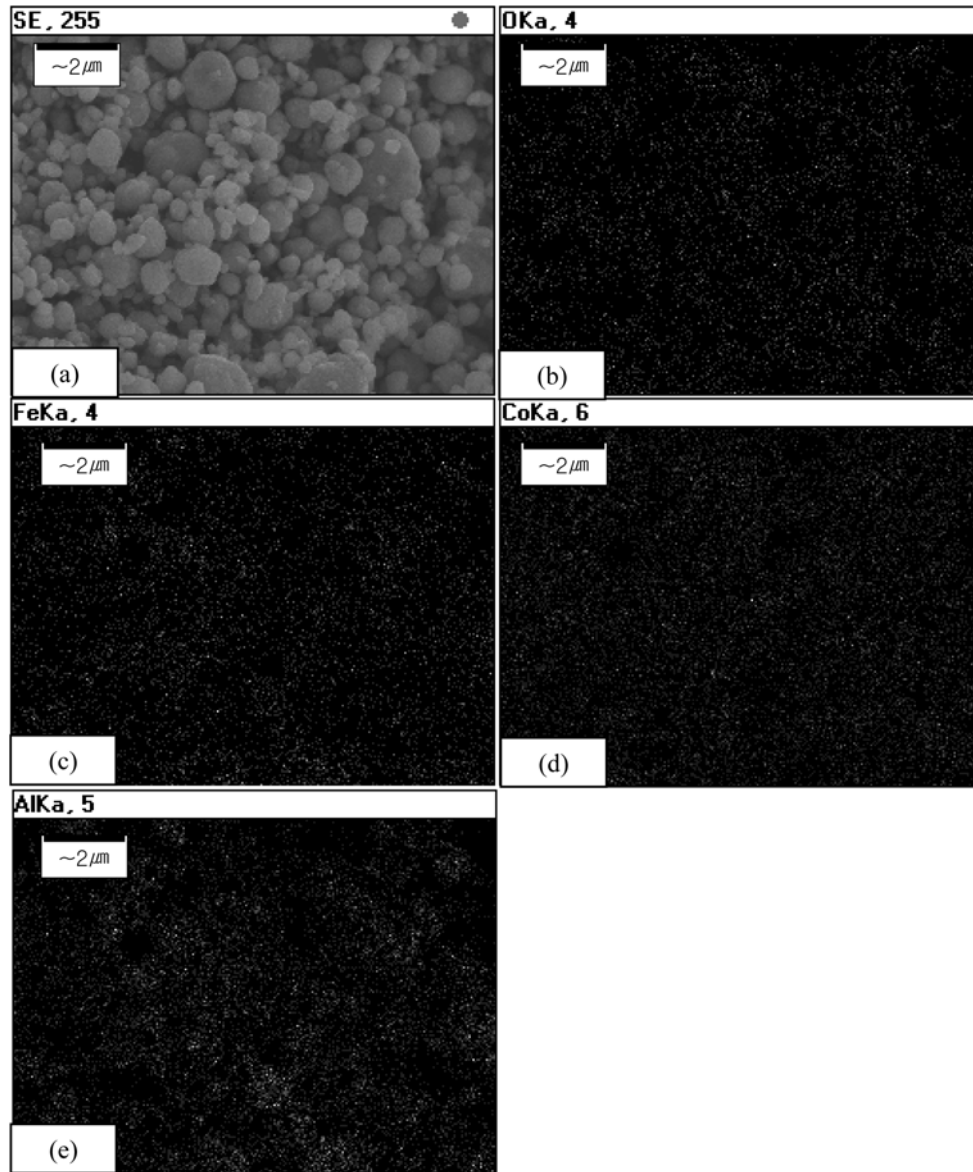


Fig. 5. SEM image and X-ray mapping of mechanically milled powder: (a) SEM image, (b) oxygen mapping, (c) iron mapping, (d) cobalt mapping and (e) aluminum mapping.

에서 $3/4\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 2FeAl 의 혼합분말을 소결했을 때 소결 시간에 따른 수축 길이와 온도의 변화를 그림 6에 나타내었다. 수축길이는 LVDT로 측정하였고, 온도는 550°C 이상 측정 가능한 디지털 광 온도계를 사용하여 다이 표면을 측정하였다. 유도 전류가 가해지면 시간의 경과에 따라 온도가 거의 직선적으로 상승하게 되고, 시편의 수축 길이는 550°C 이하에서

급격한 수축이 일어난 후 그 이상의 온도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

그림 7은 수축길이가 급격히 변화하기 직전까지 가열한 시편과 980°C 로 가열한 시편의 X-선 회절 도형을 나타낸 것이다. 그림 7(a)에서는 반응물인 Co_3O_4 , FeAl 의 피크만 관찰되고 생성물은 관찰되지 않았다. 그림 7(b)에서는 반응물인 Co_3O_4 , FeAl 은

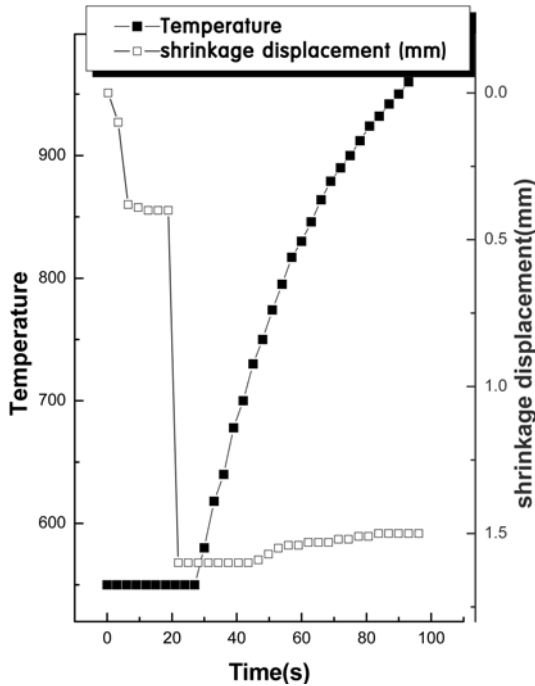


Fig. 6. Variation of temperature and shrinkage displacement with heating time during high frequency induction heated combustion synthesis and sintering of 4.25 Co_{0.53}Fe_{0.47}-Al₂O₃.

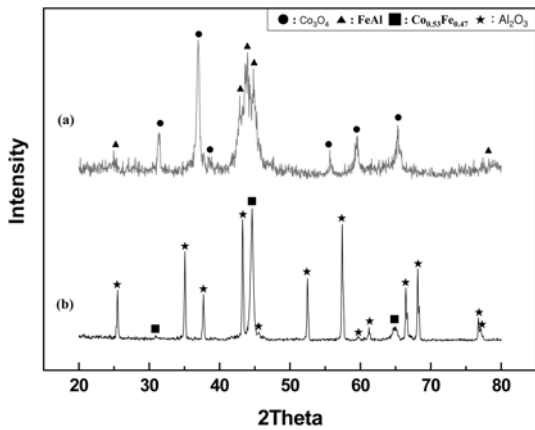
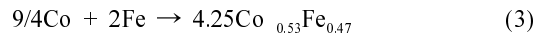
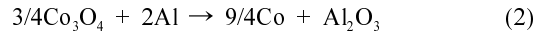


Fig. 7. XRD patterns of the 4.25 Co_{0.53}Fe_{0.47}-Al₂O₃ system: (a) before combustion synthesis, (b) after combustion synthesis heated to 980°C.

관찰되지 않고 생성물인 Co_{0.53}Fe_{0.47}와 Al₂O₃ 피크만 관찰되었다. 따라서 가열 도중 연소합성이 완전히 일어났음을 알 수 있다. 그림 8은 980°C로 가열한 시

편의 주사전자현미경 미세조직을 나타낸 것이다. 시편의 상대밀도는 96%이고, 회색은 Co_{0.53}Fe_{0.47}이며, 검은색은 Al₂O₃으로 두상이 분포되고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 반응은 다음과 같이 두 단계로 이루어진다고 생각할 수 있다.



(2) 반응은 잘 알려진 발열반응으로 표준 반응 엔탈피는 700°C(알루미늄의 용융온도 660°C 직상)와 1400°C(코발트의 용융온도 1495°C 직하) 범위에서 -981에서 -977 kJ 범위의 값을 갖는다. 그림 6에서 550°C 이하에서 수축길이가 급격히 증가하는 것은 이론밀도가 낮은 반응물로부터 이론밀도가 높은 생성물의 형성과 동시에 생성물의 치밀화가 이루어졌기 때문으로 생각된다. 또한 낮은 온도에서 연소합성이 이루어진 것은 반응물이 고 에너지 불 밀링으로 인한 입자의 미세화와 분말 표면에 많은 결함과 스트레인으로 활성화 되었기 때문으로 생각된다.

짧은 시간내에 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 유도전류를 시편과 흑연 다이에 흘려주면 주울열에 의해 급속히 가열되고, 분말과 분말 사이에 플라즈마가 발생되어 분말표면 정화가 일어나고, 전기장하에서는 원자의 확산이 빠르기 때문에 분석된다[15-18].

4. 결 론

3/4Co₃O₄와 2FeAl 분말을 고에너지 불 밀링해서 나노분말을 제조하였다. Co₃O₄와 FeAl 분말의 크기와 스트레인은 각각 65 nm, 653 nm와 0.0025, 0.0163이었다. 이 나노분말을 사용하여 고주파 유도 가열 연소합성 장치로 2분 이내의 짧은 시간에 합성과 동시에 소결하였다. 합성과 동시에 소결한 4.25 Co_{0.53}Fe_{0.47}-Al₂O₃ 복합재료의 상대밀도는 96%이었다. 550°C 이하의 온도에서 수축길이의 급격한 증가는 이론밀도가 낮은 반응물로부터 이론밀도가 높은 생성물의 형성과 동시에 생성물이 치밀화되었기 때문으로 분석된다.

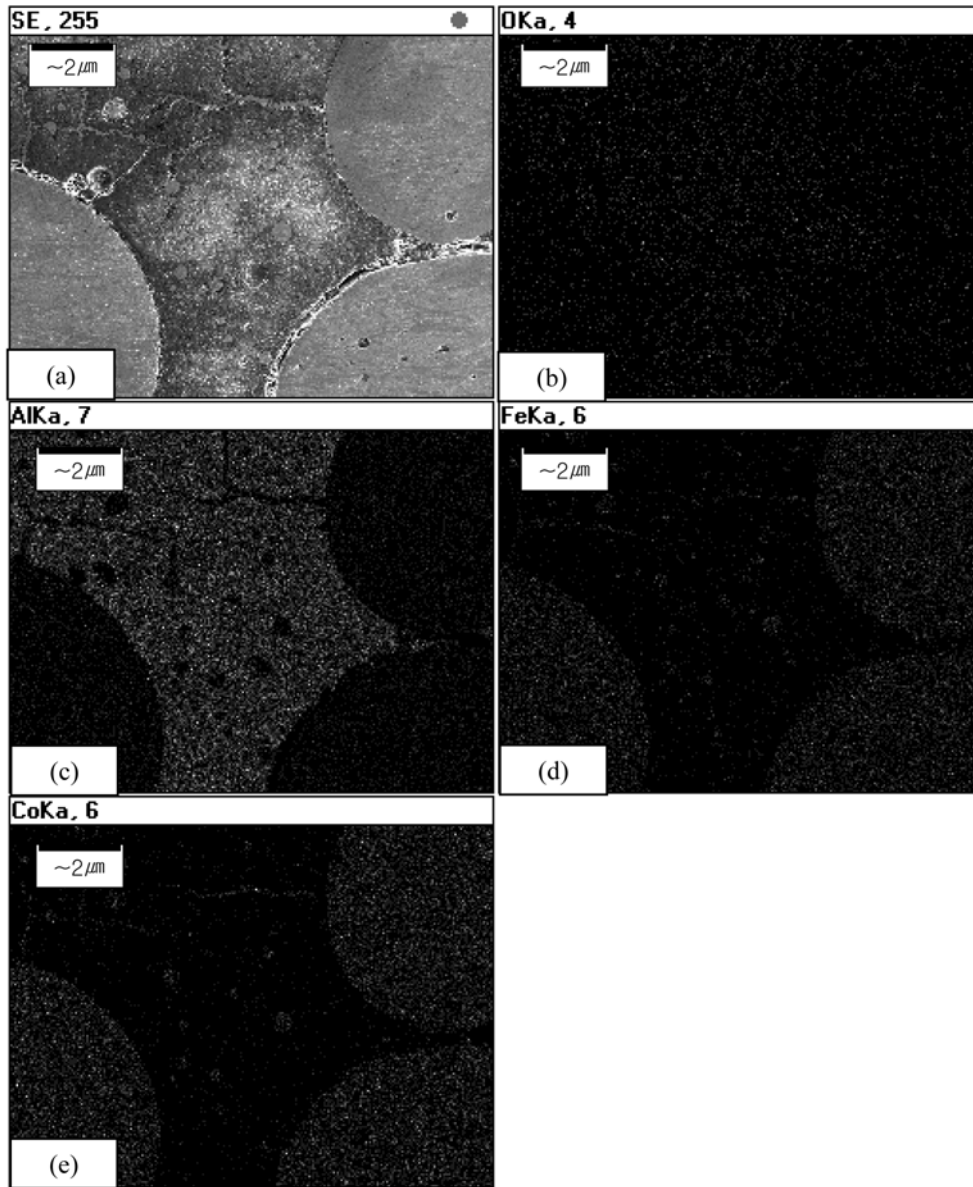


Fig. 8. SEM image and X-ray mapping images of the $4.25 \text{ Co}_{0.53}\text{Fe}_{0.47}\text{-Al}_2\text{O}_3$ $2.25\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ composite heated to 980°C : (a) SEM image, (b) oxygen mapping, (c) aluminum mapping, (d) iron mapping and (e) cobalt mapping.

참고문헌

- [1] L. Ceschini, G. Minak and A. Morri: Composites Science and Technology., **66** (2006) 333.
- [2] S. C. Tjong and Z. Y. Ma: Mater Sci Eng., **29** (2000) 49.
- [3] D. J. Lloyd: Int Mater Rev., **39** (1994) 1.
- [4] J. M. Torralba and F. Velasco: J Mater Proce Tech., **133** (2006) 203.
- [5] R. Fan, B. Liu, J. Zhang, J. Bi and Y. Yin: Mater. Chem. Phys. **91** (2005) 140.
- [6] S. K. Bae, I. J. Shon, J. M. Doh, J. K. Yoon and I. Y. Ko: Scripta Materialia., **58** (2008) 425.
- [7] I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, N. P. Novikov and A. K. Filonenko: Combust. Explos. Shock Waves., **10** (1974) 2.
- [8] A. G. Merzhanov, G. G. Karyuk, I. P. Borovinskaya, V.

- A. Prokudina, E. G. Dyad, Ko: *Sov. Powder Metall. Met Ceram.*, **20** (1981) 709.
- [9] M. S. El-Eskandarany: *J. Alloys & Compounds.*, **305** (2000) 225.
- [10] L. Fu, L. H. Cao and Y. S. Fan: *Scripta Materialia.*, **44** (2001) 1061.
- [11] I. J. Shon, D. K. Kim, I. Y. Ko, J. K. Yoon and K. T. Hong: *Materials Science Forum.*, **534-539** (2007) 525.
- [12] Z. Fang and J. W. Eason: *Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater.*, **31** (1995) 297.
- [13] A. I. Y. Tok, I. H. Luo and F. Y. C. Boey: *Mater Sci Eng A.*, **383** (2004-2005) 229.
- [14] C. Suryanarayana and M. Grant Norton: Plenum Press., New York (1998) 207.
- [15] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren: *J. Am. Ceram Soc.*, **85** (2002) 1921.
- [16] J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade and P. Asoka-Kumar: *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 573.
- [17] J. R. Friedman, J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir: *Intermetallics.*, **12** (2004) 589.
- [18] J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir: *Acta Mater.*, **51** (2003) 4487.