

기계적으로 합성한 분말로부터 펄스전류 활성화 소결에 의한 나노구조 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ 복합재료제조

박나라* · 송준영* · 남기석** · 손인진****
*전북대학교 신소재공학부 신소재개발 연구센터
**한국기계연구원 부설 재료연구소
***전북대학교 수소연료전지 특성화 대학원

Fabrication of Nanostructured 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ Composite by Pulsed Current Activated Sintering from Mechanically Synthesized Powder

Na-Ra Park*, Jun-Young Song*, Kee-Seok Nam**, In-Jin Shon****

*Division of Advanced Materials Engineering, Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk National University, 664-14 Deokjin-dong 1-ga, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

**Korea Institute of Materials Science 531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam, 641-831, Korea

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

Abstract Dense 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ composite was consolidated from mechanically synthesized powders by pulsed current activated sintering method within 1 min. 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ powder was synthesized from 3CuO and 2FeAl using the high energy ball milling. Dense 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ with relative density of up to 95% was produced under simultaneous application of a 80 MPa pressure and the pulsed current. Mechanical properties and grain size of the composite were investigated.

(Received March 31, 2009; Revised April 8, 2009; Accepted April 14, 2009)

Key words: Nanomaterial, Composite, Nanopowder, Fe-Al₂O₃, Cu-Al₂O₃

1. 서 론

금속기지 세라믹 복합재료는 단일 재료가 가질 수 없는 물리적, 기계적 성질, 즉, 높은 탄성계수, 높은 비강도, 고온안정성과 내마모성을 동시에 만족시킬 수 있기 때문에[1-6]. 항공우주재료, 자동차재료, 생체재료와 방위 산업재료로 활용되어질 수 있을 것이다.

금속-세라믹 복합재료는 여러 종류의 제조방법과 분말야금법(연소합성과 고 에너지 볼밀링)에 의해 제조되고 있으며, 특히, 고 에너지 볼밀링 방법은 분말을 분쇄와 동시에 분말 표면에 많은 결함과 스트레인을 발생시키고, 밀링하는 도중 기계물리적 작용에 의해 합성이 쉽게 일어나는 것으로 보고되고 있다[7]. 또한 1960대 후반에 개발된 연소합성은 높은 생성열로 한번 점화하면 자동적으로 연소파가 진행되

어 반응물이 100% 생성물로 형성된다. 연소합성의 장점은 반응 시 높은 생성열로 생성물이 높은 온도로 올라가기 때문에 비등점이 낮은 불순물이 휘발하여 생성물의 순도가 높고, 반응속도가 빠르기 때문에 생산성이 높다는 것이다[8].

나노 구조 재료는 물리적, 기계적 성질이 우수하기 때문에 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다[9, 10]. 최근에는 100 nm 이하의 분말이 스프레이 컨버전 공정(spray conversion process), 공침법과 고에너지 볼 밀링등에 의해 제조되고 있다[11-13]. 하지만 결정립의 크기는 기존방법으로 소결할 시 소결중 결정립의 성장으로 인하여 조대화된다. 예를 들면, 100 nm 이하의 초기입자는 소결 후 결정립의 크기가 500 nm 이상으로 성장하였음을 보여준다. 따라서 나노 구조의 소결체를 제조하려면 소결중 결정립 성

*E-mail : ijshon@chonbuk.ac.kr

장을 억제하는 것이 중요한 문제가 된다. 이러한 관점에서 2분 이내의 짧은 시간내에 소결할 수 있는 펄스전류활성 소결 방법은 나노구조의 소결체를 제조하는데 매우 효과적이라 할 수 있다[14].

본 연구에서는 3CuO와 2FeAl 분말을 고 에너지 볼밀링을 이용, 나노분말로 합성한 후, 이 분말을 펄스전류 활성 소결로 1분 이내의 짧은 시간에 치밀한 나노구조의 $5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al_2O_3$ 복합재료를 제조하였으며, 경도 및 파괴인성을 조사 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 구리산화물은 시그마 준세이 화학 회사에서 구입하였으며, 분말의 크기는 325 메시 이하이고 순도는 99.99%이었다. FeAl 분말은 신아기공 회사에서 구입하였고 입자의 크기는 200 μm 이하이고 순도는 99%이었다. $5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al_2O_3$ 조성에 맞도록 3CuO와 2FeAl 분말을 측량한 후, 스테인레스 용기에 넣고 직경이 8.5 mm인 초경볼을 사용하여 10시간 동안 Pulverisette-5 유성 볼 밀링장치로 고 에너지 볼 밀링을 하였다.

볼 밀링한 분말을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 넣고 한국 엘텍 회사에서

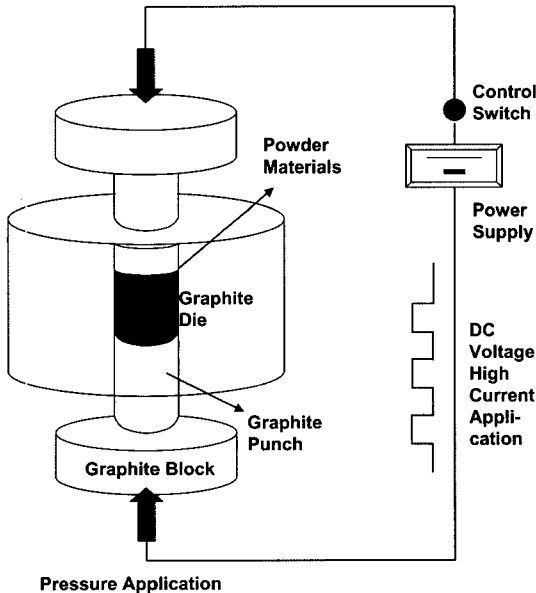


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for pulsed current activated sintering.

만든 펄스전류활성 소결 장치로 가열하였다. 이 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 분말에 80 MPa의 일축 압력을 가한 후, 진공상태로 만들었다. 그리고 펄스전류는 치밀화가 이루어질 때까지 가하였다. 시편의 수축길이는 수직길이 변화를 측정할 수 있는 리니어 게이지로 측정하였으며, 흑연 다이 표면의 온도는 광온도계로 측정하였다.

소결한 시편의 상대밀도는 아르키메데스 방법으로

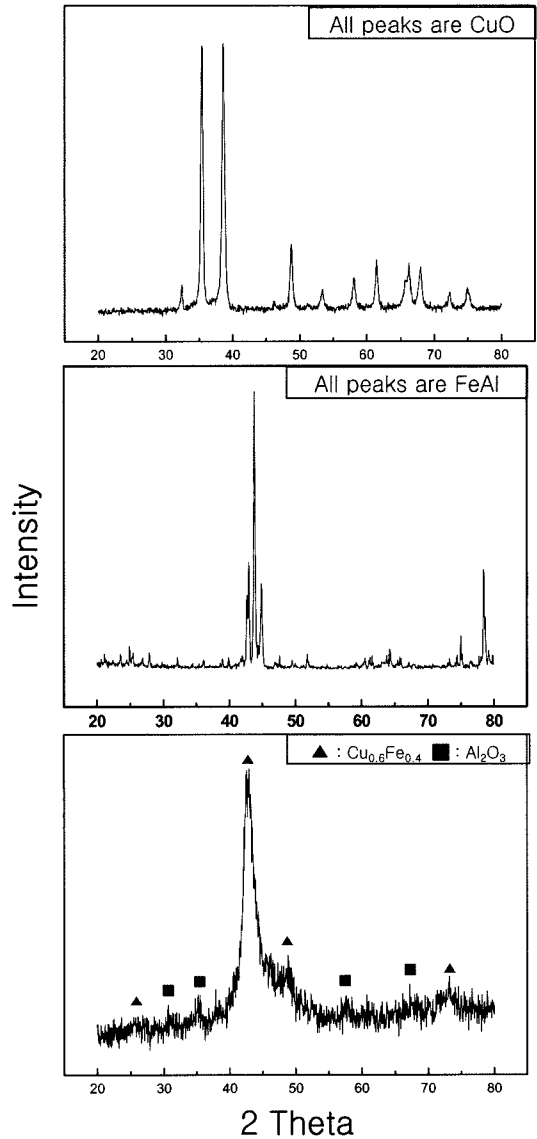


Fig. 2. XRD patterns of raw materials and mechanically milled powder : (a) CuO, (b) FeAl and (c) mechanically milled powder.

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 [15].

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

여기서, B_{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

Fig. 2는 각각 실험에 사용된 CuO, FeAl 원료분

말과 혼합분말을 고 에너지 밀링한 분말의 X선 회절 도형을 나타낸 것이다. 고 에너지 불밀링한 분말의 X선 회절 도형, Fig. 2(c)에서는 생성물인 Cu_{0.6}Fe_{0.4}와 Al₂O₃ 피크가 관찰된다. 따라서 고 에너지 불 밀링하는 도중에 합성이 일어난 것으로 생각된다. 또한 불 밀링한 분말의 반가폭은 초기분말의 반가폭보다 컸다. 이것은 밀링 도중에 입자의 미세화와 스트레인 발생에 기인된 것이다. 고에너지 불 밀링한 분말의 주사전자현미경 미세조직과 X선 맵핑한 것은 Fig. 3에 나타내었다. Cu_{0.6}Fe_{0.4}와 Al₂O₃ 분말은 매우 미세하고 균일하게 분포하고 있고, 서로 응집되어 있음을 알 수 있다.

80 MPa의 기계적 압력과 유도 전류를 가한 상태에서 Cu_{0.6}Fe_{0.4}와 Al₂O₃ 분말 혼합체를 가열했을 때 가열 시간에 따른 수축 길이와 온도의 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 수축길이는 LVDT로 측정하였고, 온도는 550°C 이상 측정 가능한 디지털 광 온도계를 사용하여 다이 표면을 측정하였다. 펄스 전류가 가해 지면 시간의 경과에 따라 온도가 거의 직선적으로

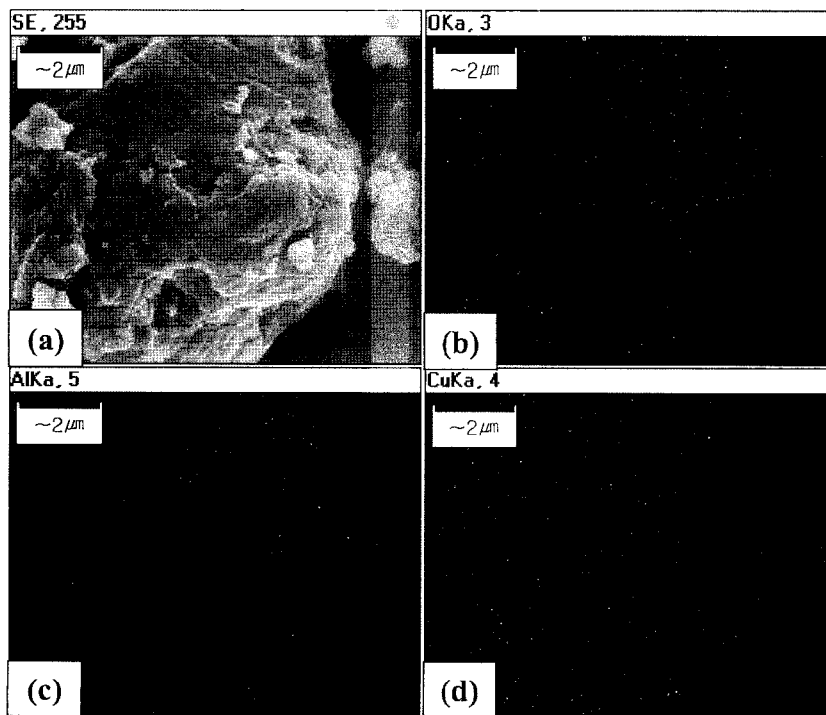


Fig. 3. SEM image and X-ray mapping of mechanically milled powders : (a) SEM image, (b) oxygen mapping, (c) aluminum mapping, and (d) cooper mapping.

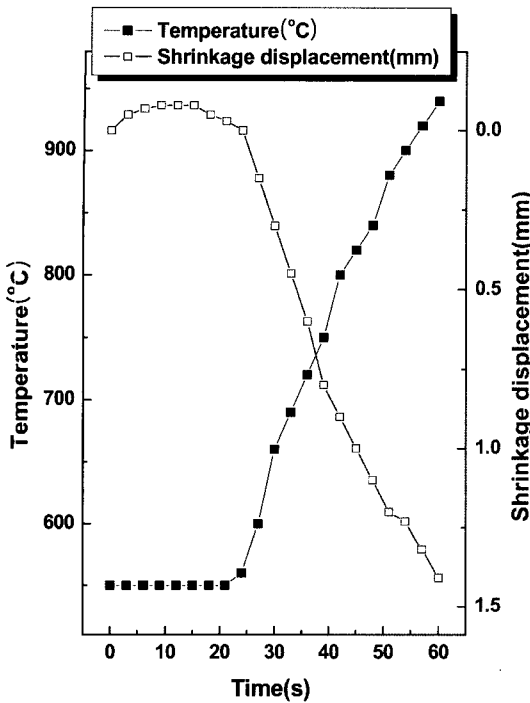


Fig. 4. Variation of temperature and shrinkage displacement with heating time during pulsed current activated sintering of 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃.

상승하게 되고, 초기에는 시편과 흑연 펀치의 열팽창 효과를 나타내고, 550°C 정도 온도에서 시편의 수축 길이는 급격히 증가하기 시작 하였다.

Fig. 5는 950°C로 가열한 시편의 X선 회절 도형을 나타낸 것이다. 생성물인 Cu_{0.6}Fe_{0.4}와 Al₂O₃ 피크만 관찰되었다. C. Suryanarayana and M. Grant Norton 식을 이용하여 결정립 크기를 계산한 결과 Cu_{0.6}Fe_{0.4}와 Al₂O₃는 각각 110 nm와 65 nm 이었다. Fig. 6은 950°C로 가열한 시편의 주사전자 현미경 미세조직을 나타낸 것이다. 시편의 상대밀도는 95%이고, 회색은 Cu_{0.6}Fe_{0.4}이며, 검은색은 Al₂O₃으로 두상이 분포되고 있음을 알 수 있다. 1분 이내의 짧은 시간내에 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 펄스전류를 시편과 흑연 다이에 흘려주면 주울열에 의해 급속히 가열되고, 분말과 분말 사이에 프라즈마가 발생되어 분말표면 정화가 일어나고, 전기장하에서는 원자의 확산이 빠르기 때문에 분석된다[16-19].

이상의 결과로부터 반응은 다음과 같이 두 단계로 이루어진다고 생각할 수 있다.

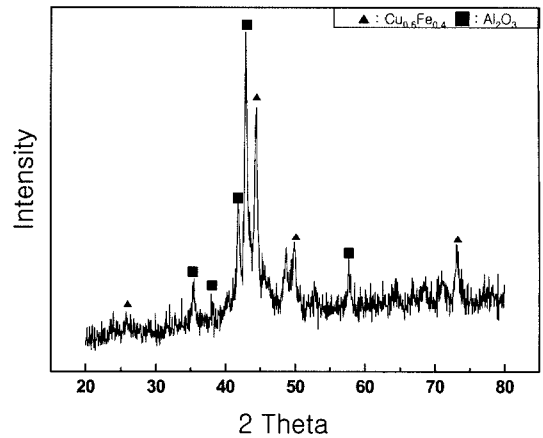


Fig. 5. XRD patterns of the 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ composite heated to 950°C.

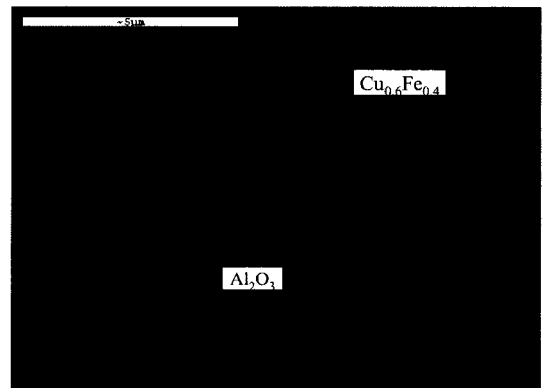
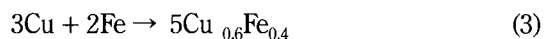
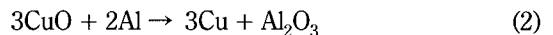


Fig. 6. SEM image of the 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ composite heated to 950°C.



(2) 반응은 잘 알려진 발열반응으로 표준 반응 엔탈피는 700°C (알루미늄의 용융온도 660°C 직상)와 1080°C(구리의 용융온도 1085°C 직하) 범위에서 -196에서 -1,861 kJ 범위의 값을 갖는다.

5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ 복합재료의 경도는 비커스 경도계로 측정하였으며, 하중을 20 Kg_f 가했을 때 압흔 모서리에서 크랙이 전파되었다. 이 크랙의 길이를 측정해서 Niihara 식으로 파괴 인성을 측정하였다[20, 21].

$$K_{IC} = 0.023(c/a)^{-3/2} \cdot H_v \cdot a^{1/2} \quad (4)$$

여기서 C는 압흔은 중심으로부터 크랙의 길이이고,

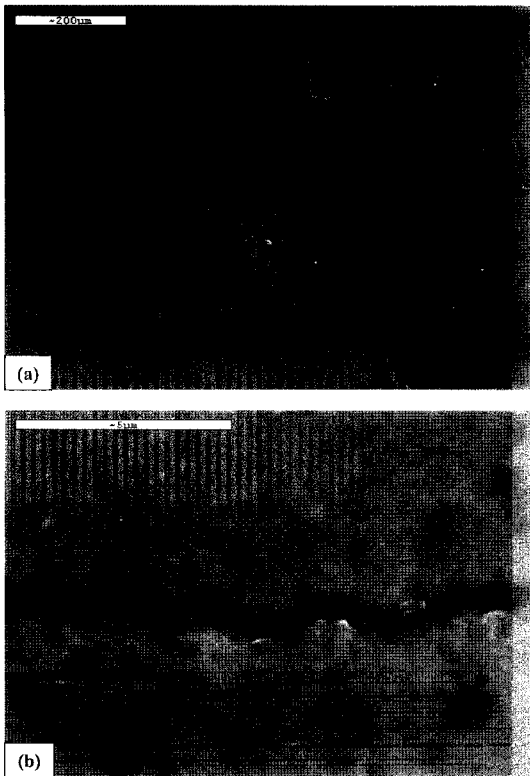


Fig. 7. Vickers hardness indentation (a) and median crack propagating (b) in 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ composite.

a는 압흔 대각선 길이의 반이고, H_v는 경도이다. 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ 복합재료의 파괴인성과 경도를 계산한 결과 각각 10.4 MPa · m^{1/2}, 560 kg/mm²이었다. 이 복합재료의 경도값은 결정립크기가 4.5 μm인 단상 Al₂O₃의 1800 kg/mm² [22]보다 낮았지만, 연성이 좋은 Cu_{0.6}Fe_{0.4}의 첨가로 파괴인성은 2.5배 정도 높았다.

Fig. 7은 비커스 경도 압흔 자국과 크랙 전파를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)에서는 압흔자국 모서리에서 크랙이 전파되고 있음을 알 수 있으며, Fig. 7(b)에서는 크랙이 굴절되면서 전파되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

3CuO와 2FeAl 분말을 고에너지 볼 밀링에 의해 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ 분말을 합성하였다. 이 합성한 분말을 사용하여 펄스전류 활성화 연소합성 장치로 1분

이내의 짧은 시간에 상대밀도가 95%인 치밀한 시편을 소결하였다. 5Cu_{0.6}Fe_{0.4}-Al₂O₃ 복합재료의 파괴인성과 경도는 10.4 MPa · m^{1/2}, 560 kg/mm²이었다. 이 복합재료의 경도값은 결정립크기가 4.5 μm인 단상 Al₂O₃의 1800 kg/mm²보다 낮았지만, 연성이 좋은 Cu_{0.6}Fe_{0.4}의 첨가로 파괴인성은 높았다.

참고문헌

1. J. S. Moya, S. L. Esteban, and C. Pecharrroman : Progress in Materials Science, **52** (2007) 1017.
2. L. Ceschini, G. Minak, and A. Morri : Composites Science and Technology, **66** (2006) 333.
3. S. C. Tjong, and Z. Y. Ma : Materials Science and Engineering, **29** (2000) 49.
4. D. J. Lloyd : Int. Mater. Rev., **39** (1994) 1.
5. J. M. Torralba, and F. Velasco : J. Mater. Process Technol., **133** (2003) 3.
6. R. Fan, B. Liu, J. Zhang, J. Bi, and Y. Yin : Mater. Chem. Phys., **91** (2005) 140.
7. S. K Bae, I. J. Shon, J. M Doh, J. K. Yoon, I. Y. Ko : Scripta Materialia, **58** (2008) 425.
8. Z. A. Munir, Encyclopedia of Materials : Science and Technology, **83** (2008) 23.
9. M. S. El-Eskandarany : J. Alloys & Compounds, **305** (2000) 225.
10. L. Fu, L. H. Cao, 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, **534-536** (2007) 525.
12. Z. Fang, J. W. Eason : Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater., **13** (1995) 297.
13. A. I. Y. Tok, I. H. Luo, and F. Y. C. Boey : Materials Science and Engineering A, **383** (2004) 229.
14. I. J. Shon, D. K. Kim, I. Y. Ko, J. K. Yoon, and K. T. Hong : Materials Science Forum., **525** (2007) 534.
15. C. Suryanarayana and M. Grant Norton : X-ray Diffraction A Practical Approach, Plenum Press, New York, (1998) p. 213.
16. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren : J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002) 1921.
17. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade and P. Asoka-Kumar : Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 573.
18. J. R. Friedman, J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir : Intermetallics, **12** (2004) 589.
19. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir : Acta Mater., (2003) 51.
20. K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman : J.

- Mater. Sci. Lett., **1** (1982) 12.
21. D. Y. Oh, H. C. Kim, J. K. Yoon and I. J. Shon : J. Alloys & Compound **395** (2005) 174.
22. M. N. Rahaman, A. Yao, B. S. Bal, J. P. Garino, and M. D. Ries : J. Am. Ceram. Soc., **7** (2007) 1965.