

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 나노복합분말의 치밀화중 분산상 Ni의 성장기구

김범성<sup>+</sup> · 이재성 · 오승탁 · 좌용호<sup>\*\*\*</sup> · T. Sekino\* · K. Niihara\*

한양대학교 금속재료공학과

\*Osaka대학교 산업과학연구소

현주소: <sup>+</sup>Osaka대학교 산업과학연구소, <sup>\*\*</sup>전북대학교 신소재공학부

## Growth Mechanism of Nickel Nanodispersoids during Consolidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni Nanocomposite Powder

Bum-Sung Kim, Jai-Sung Lee, Sung-Tag Oh, Yong-Ho Choa\*, Tohru Sekino\* and Koichi Niihara\*

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University,  
Ansan, Kyunggi 425-791, Korea

\*Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Osaka 567-0047, Japan

(Received November 23, 2000)

**Abstract** The property and performance of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni nanocomposites have been known to strongly depend on the structural feature of Ni nanodispersoids which affects considerably the structure of matrix. Such nanodispersoids undergo structural evolution in the process of consolidation. Thus, it is very important to understand the microstructural development of Ni nanodispersoids depending on the structure change of the matrix by consolidation. The present investigation has focused on the growth mechanism of Ni nanodispersoids in the initial stage of sintering. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni powder mixtures were prepared by wet ball milling and hydrogen reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni oxide powders. Microstructural development and the growth mechanism of Ni dispersion during isothermal sintering were investigated depending on the porosity and structure of powder compacts. The growth mechanism of Ni was discussed based upon the reported kinetic mechanisms. It is found that the growth mechanism is closely related to the structural change of the compacts that affect material transport for coarsening. The result revealed that with decreasing porosity by consolidation the growth mechanism of Ni nanoparticles is changed from the migration-coalescence process to the interparticle transport mechanism.

### 1. 서 론

세라믹 재료는 비중이 낮고, 매우 우수한 내마모성과 고온내열특성, 내식성 등의 특성을 갖고 있어 구조용 재료로 널리 사용되고 있다. 또한, 세라믹의 열적/전기적 부도체 특성이나 전·자기적 특성을 이용하여 각종 기능성 세라믹 재료로 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나, 세라믹재료는 취약하고, 가공성이 낮아 제조에 어려움이 있어 활용이 크게 제한되고 있는 실정이다. 최근 기존의 세라믹 소재의 단점들을 보완하여 구조용 및 기능성 재료로 응용하려는 노력들이 다각적으로 시도되고 있다. 그 중에서도 나노미터 크기의

미세한 금속입자 분산상을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지 또는 입계에 분포시켜 강도와 인성을 크게 향상시킨 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 등의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/금속 나노복합재료 설계가 제안, 활발히 연구되고 있다. 예를 들어, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 등은 나노분산금속의 첨가량에 따라 1 GPa 이상의 높은 파괴강도와 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 2배 이상의 인성을 갖는 것으로 보고되고 있다.<sup>3,4)</sup> 이들 복합재료는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 금속산화물과 혼합·밀링한 후 열간가압소결기 (hot press) 내에서 금속산화물을 수소 (H<sub>2</sub>)를 이용하여 순수금속으로 환원한 후 아르곤 (Ar) 분위기에서 치밀화 하는 연속과정으로 제조되고 있다.<sup>4,6)</sup>

세라믹/금속 나노복합재료의 기계적 및 기능적 특성은 분산상 금속의 크기, 분포(입내/입계), 양 및 세라믹/금속상간 계면구조, 화학적 상태뿐만 아니라 금속산화물의 환원에 따른 나노금속입자 생성과 치밀화 과정에서의 기공소멸 및 미세구조 발달과정에 크게 좌우된다. 그러나 세라믹/금속계 나노복합재료의 특성에 대한 지금까지의 해석은 주로, 최종 소결체의 미시적인 상간계면구조 관찰에 기초한 미세구조의 관점에서만 이루어지고 있다.<sup>7)</sup> 따라서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/금속계 나노복합재료의 특성에 대한 정량적인 해석과 공업적인 응용을 위해서는 미세구조에 직접 영향을 미치는 열간가압소결시 금속분산상의 성장과정에 대한 체계적이고 구체적인 연구가 요구된다.

본 논문에서는 자기적 특성 및 우수한 기계적 특성을 나타내는 것으로 보고되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni 나노복합재료를 실험계로 선택하였다. 열간가압소결을 통한 분말성형체의 치밀화 과정에서 진행되는 미세구조, 특히 나노금속 분산상의 발달과정에 관련된 성장기구에 대하여 정량적인 해석을 하였다. 이러한 금속입자의 성장거동에 대한 이해는 복합재료의 미세구조 및 특성을 구현하는데 반드시 확보되어야 하는 승온속도, 소결온도 및 압력 등 공정변수 조건을 확립하는데 중요한 정보를 제공하리라 기대된다.

## 2. 세라믹/금속 복합재료에서 나노금속입자 성장기구

열간가압소결시 진행되는 치밀화에 따른 미세구조 발달과정과 나노분산입자의 성장과정은 세라믹에 분산된 나노금속입자의 성장이론을 기초로 이해가 가능하다. 최근, Harris 등<sup>8-12)</sup> 은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni, SiO<sub>2</sub>/Ni 등의 세라믹/금속 복합재료에서 나노금속입자의 성장에 관한 연구를 보고하였다. 이들의 결과에 의하면 나노 금속입자의 성장은 기본적으로 금속입자가 세라믹 기지상의 표면을 따라 migration-coalescence하여 성장하는 crystallite migration 기구와 작은 입자로부터 큰 입자로 interparticle transport하여 성장하는 atomic migration 기구로 나누어지며, 이들 기구는 다음의 입자성장 속도식의 시간지수로 부터 평가할 수 있다.

$$d_t^n - d_0^n = kt \quad (1)$$

여기서  $d_0$ 는 초기입도,  $d_t$ 는  $t$  시간후의 입도,  $k$ 는 속도상수,  $\tau_n$ 는 소결시간이다. 실험적으로 얻어지는 시간지수  $n$ 값은 성장기구에 영향을 받는 인자이고, 식 (1)의 양변에 대수를 취하여 다음과 같이 구할 수 있다. 여기서,  $C$ 는 상수이다.

$$n \log \left( \frac{d_t}{d_0} \right) = \log t + C \quad (2)$$

식 [2]의 시간지수( $n$ )를 이용해 주어진 온도에서 나노금속입자의 성장이 migration-coalescence 기구에 의해 일어날 것인지, interparticle transport 기구에 의해 일어날 것인지 예측할 수 있다.

일반적인 구형 입자가 migration-coalescence 기구에 의하여 성장한다면 식 (2)의 시간지수( $n$ )는 7의 값을 갖는다.<sup>8, 12)</sup> 그러나 각진 (facet) 모양의 입자가 migration-coalescence 기구로 성장할 경우 정확한  $n$  값을 유추하는 것은 불가능하다. 이러한 입자의 경우 입자크기에 대한 확산의 강한 의존성 때문에 구형 입자에 대해 유추되었던 7 이상의 높은 값을 갖는다고 보는 것이 타당하다. interparticle transport 기구로 나노금속입자가 성장할 때 일반적인 성장식으로 입자 하나의 성장비를 표현하면 시간지수는 나노금속 원자 확산기구 ( $n=4$ ), 금속산화물 분자확산 ( $n=4$ ), 금속산화물 기체확산 ( $n=2$ )를 갖는다. 각각의 경우 중 주어진 조건에서 낮은 에너지를 갖는 기구에 의해 금속입자는 성장하게 될 것이다. 주의할 점은 속도상수( $k$ )를 하나의 값으로 나타내는 것은 변수가 입도분포에 의존하기 때문에 불가능하다. 또한 입도분포는 시간에 따라 연속적으로 변화할 것이다. 제시한 지수값도 알려지지 않은 수많은 변수에 의존하기 때문에 단지 근사값으로 여겨야 한다. Bartholmew<sup>13)</sup> 등은 interparticle transport 기구의 시간지수를 3~5, migration-coalescence 기구의 시간지수를 2~13으로 넓은 범위의 지수영역을 제시하기도 하였다. 즉, 나노입자 성장거동의 이론적 모델은 간단한 공정과 거리가 먼 것은 분명하지만 위에서 제시한 개략적인 처리들은 실험결과들을 해석하는 데 있어 타당한 근거를 제공한다.

## 3. 실험방법

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 나노복합재료를 제조하기 위한 혼합분말

의 제조방법은 용액화학방법<sup>4)</sup>을 이용하였다. 최종 조성이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni을 갖도록 Ni의 원료인 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (99.9%) 58.21 g를 플라스크에 넣고 n-BuOH (99%) 100 ml를 첨가하여 열판 위에서 60°C로 가열하며 완전히 용해시켰다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP-53, 住友化學, 0.2 μm) 100 g를 폴리에틸렌 용기에 (500 ml) 에 넣고 위 용액을 혼합하였다. 전체 용액이 500 ml를 유지하도록 약 50 ml의 n-BuOH를 용기에 추가하고 200 ml의 충전부피를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼(직경 5 mm, 99.5%) 460 g과 함께 24시간 동안 볼밀링 (ball milling)하였다. 제조된 슬러리는 1000 ml 플라스크에 넣어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼을 제거하였고, 마이크로웨이브 오븐(microwave oven)에서 최소출력으로 5분 간격으로 슬러리가 완전 건조될 때까지 반복하였다. 이후 50°C로 유지된 건조기에서 48시간동안 완전히 건조하였다. 응집체를 형성하고 있는 건조된 분말을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유자에서 미세하게 갈아 석영 도가니에 담은 후 수평관상로에 장입하여 400°C에서 2시간동안 대기 중에서 하소 (calcination)하였다. 하소 후 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 혼합분말은 폴리에틸렌 용기에서 에탄올(99.5%) 200 ml와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼과 함께 24시간 동안 습식 볼밀 하였다. 상기한 건조 방법으로 완전히 건조하였다. 건조된 분말은 위와 동일한 용기에 넣고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼 500 ml를 첨가하여 24시간 동안 건식볼밀하여 균질한 혼합분말을 제조하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO 혼합분말은 -76°C의 노점을 가지는 수소가스 (99.999%)분위기에서 유속을 0.4 l/min으로 유지하며 700°C에서 열처리하여 산화물 Ni을 금속Ni로 환원하였다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni 나노복합분말의 치밀화 단계에서 일어나는 입자성장 거동을 조사하기 위하여 복합분말을 직경 10 mm의 원통형을 갖도록 125 MPa의 압력으로 성형하여 55±0.5%의 이론밀도를 가지는 성형체를 얻었고, 이를 1000, 1200, 1300, 1400°C 아르곤(Ar) 분위기에서 각각 10분간 소결하여 치밀화와 입자성장을 조사하였다. 특히, 치밀화가 거의 일어나지 않는 온도인 1000°C에서 상기한 형태의 시편을 62 MPa로 냉간 성형하여 시간을 변수로 Ni입자의 성장기구를 조사하였다.

X선 회절분석기(XRD, Phillips Co. PW1730)를 이용하여 상 분석 및 선폭증가치를 측정하고 이를 Scherrer 법<sup>14)</sup>을 이용하여 평균 결정립 크기를 계산

하였다. 이 결과를 각각의 등온에서의 소결시간에 대해 도시하였다. 성장기구는 입도의 대수(log(d<sub>t</sub>/d<sub>0</sub>))를 소결시간(log(t))에 대해 도시하고, 그 기울기로부터 시간지수 *n* 값을 측정하여 결정하였다. 복합재료의 미세구조는 주사전자현미경 (SEM, S-5000, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan)과 투과전자현미경 (TEM, H-8100, 200 kV, Hitachi Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

그림 1은 1000, 1200°C, 1300°C 그리고 1450°C의 소결온도에서 각각 10분간 유지한 시편들의 이론밀도와 분산된 Ni의 크기 변화를 나타내고 있다. 소결온도를 1000°C에서 1450°C로 점차 증가시킴에 따라 밀도는 이론밀도의 56%에서 95%로 증가하였다. XRD를 이용한 입도분석 결과에 의하면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지상에 분산된 Ni의 평균 결정입도는 시편의 표면부분(outside)과 시편의 중심 (inside)에 차이 없이 비교적 균일한 것으로 나타났다. 한편, 소결온도가 증가함에 따라 평균입도도 증가하였으나, 95%의 이론밀도를 갖는 1450°C에서는 오히려 감소하는 결과를 나타내었다.

그림 2(a)-(c)는 각각 1200°C, 1300°C 및 1450°C에서 10분간 소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni 복합재료를 FE-SEM으로 관찰한 사진이며, 전체적으로 그림 1에 나타난 밀도곡선 결과를 뒷받침해 주고 있다. 그림 2(c)에 나타낸 1450°C 소결 시편의 경우 Ni 입자(흰

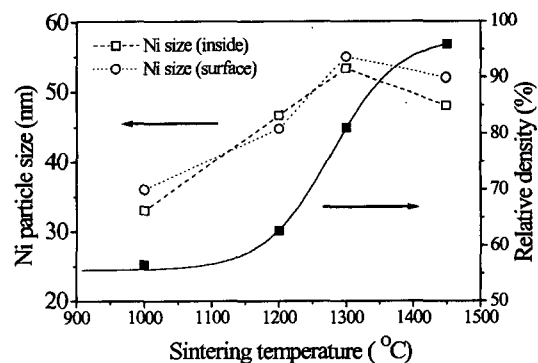


Fig. 1. Variation of Ni particle size and relative density for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni nanocomposite compacts as a function sintering temperatures.

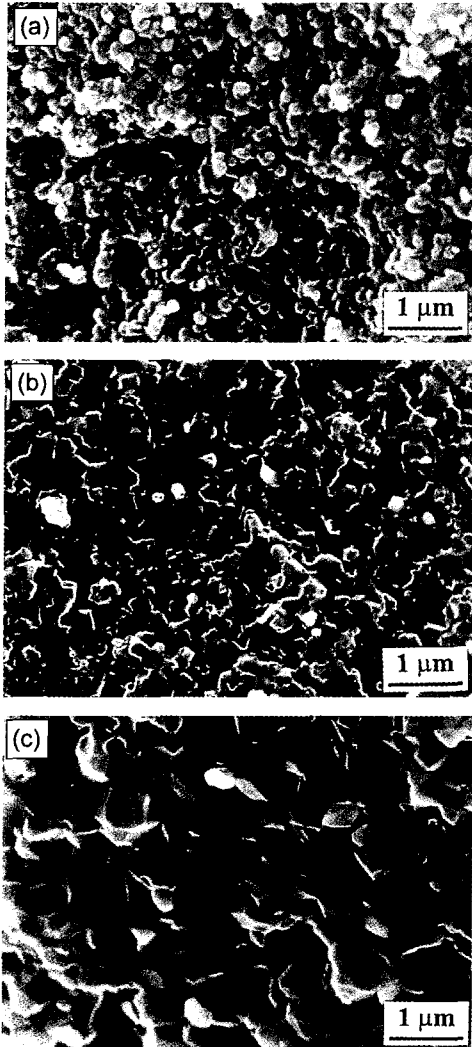


Fig. 2. FE-SEM micrographs of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/5$  vol% Ni composites, sintered at a)  $1200^\circ\text{C}$ , b)  $1300^\circ\text{C}$  and c)  $1450^\circ\text{C}$  for 10 min.

색상은 XRD로부터 구한 입도(그림 1) 보다 더 큰 크기를 갖고 분포하고 있다. 따라서, 그림 1에서 나타난  $1450^\circ\text{C}$  소결시편의 감소된 입도크기는 본 측정에서 사용한 Scherrer 법을 이용한 입도측정 한계의 범위를 초과한 오차 때문으로 해석되며 실제크기는 그림 2(c)의 값을 갖는다고 설명할 수 있다.

소결밀도에 따른 입자성장 기구는 기지상인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 치밀화 진행정도에 따라 변화할 것으로 생각된다. 그러나 입자성장과 치밀화가 동시에 일어나는 소결 조건에서 입자성장 속도 및 기구를 분석하기에는 많

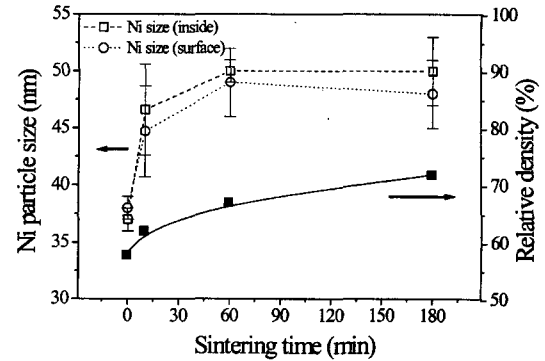


Fig. 3. Ni particle size and relative density for the  $\text{Al}_2\text{O}_3/5$  vol% Ni nanocomposites sintered at  $1200^\circ\text{C}$ .

은 어려움이 있다. 따라서 등온소결시 치밀화가 진행되지 않는 온도조건에서 소결한 시편을 대상으로 Ni 분산상의 입자성장 기구를 조사하였다.

그림 3은 소결초기 상태를 유지하고 있는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 0시간 소결한 시편을 출발시편으로 각각의 시간동안 등온소결 후 Ni 분산상의 평균 결정입도 변화를 조사하여 시편의 밀도변화와 나타낸 것이다.  $1200^\circ\text{C}$ 에서 3시간 등온소결하는 동안 밀도는 이론밀도의 58%에서 72%로 약 14% point 증가하여 초기 개기공 (open pore) 상태를 유지하였으나 성장 기구를 평가하기 위한 정상상태는 아님을 알 수 있었다. Ni 분산상은 초기에 급격한 성장이 일어난 후 완만하게 입자가 성장하는 특징을 보여주었다. 특히, 초기 10분간의 등온소결에서는 밀도가 약 4% 증가하여 정상상태를 유지하고 있었으나 입자성장은 빠르게 일어났다. 따라서 성장속도가 빠른 초기 10분간 Ni의 성장기구를 살펴보기 위해서  $1200^\circ\text{C}$ 에서 0, 1, 2, 4, 10분 동안 등온 소결하여 평균결정입도를 분석하였다. 또한,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 밀도증가가 나타나지 않는  $1000^\circ\text{C}$ 에서 0시간 소결한 시편을 출발시편으로 최대 4시간까지 12개의 시간 조건으로 나누어 등온 소결하여 나노 Ni 분산상의 결정입도 변화를 조사하였다. 그림 4는  $1000^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간(a) 4시간(b) 소결한 시편의 파면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과로서 본 소결조건이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 성장이나 치밀화가 발생하지 않는 정상상태임을 나타내고 있다.

그림 5는  $1000^\circ\text{C}$ 와  $1200^\circ\text{C}$ 의 등온소결조건에서 시간에 따른 Ni의 입도변화를 식 (2)를 이용하여  $\log(d_t/d_0)$  대  $\log(t)$ 의 함수로 나타낸 것이다.  $1200^\circ\text{C}$

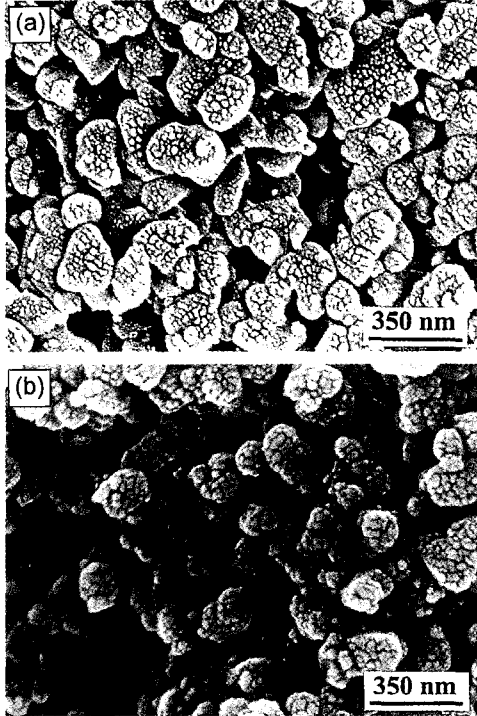


Fig. 4. FE-SEM micrographs of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni compacts, sintered at 1000°C for a) 1 h and b) 4 h.

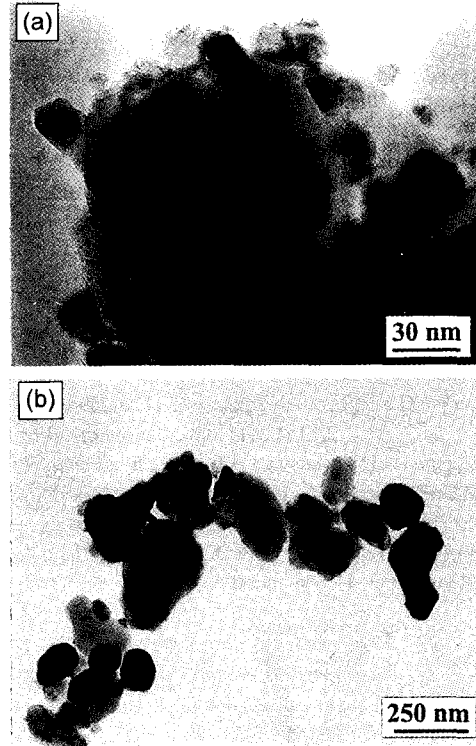


Fig. 6. TEM micrographs of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni; a) starting powders and b) sintered compact at 1000°C for 1 h.

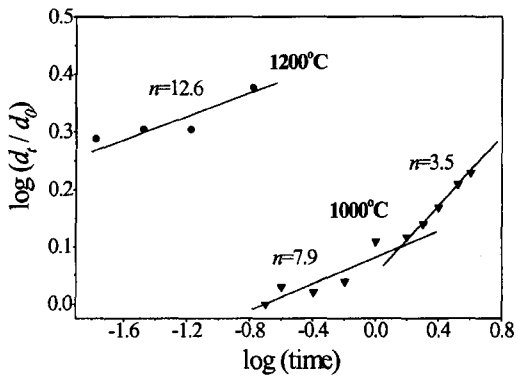


Fig. 5. Plot of  $\log(dt/d_0)$  versus  $\log(t)$  at the sintering temperature of 1000°C and 1200°C.

소결시편의 경우, 그림 5의 기울기로부터 구한 시간지수( $n$ )는 12.6으로 이는 나노복합재료에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지상에 분포된 Ni은 소결초기에 migration-coalescence 기구로 성장하는 것을 의미한다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치밀화 정도가 더욱 낮은 1000°C 소결시편의 경우 소결초기에는 시간지수 7.9를 갖지만, 소결시간이 1시간 이상 증가하면 3.5를 나타내었다. 한편, 그림 6의 TEM

관찰결과와 같이 원료분말 (그림 (a)) 에서는 약 30 nm 크기의 불규칙한 모양을 갖던 Ni입자가 1000°C에서 1시간 (그림 (b)) 소결 후에는 약 100 nm 크기의 각진 모양을 가짐을 확인할 수 있었다. 따라서, 소결온도 1000°C에서 시간지수 값의 변화는 Ni의 성장기구가 각진 모양을 가진 입자의 migration-coalescence 기구에서 interparticle transport 기구에 의한 성장으로 바뀌었음을 암시하는 결과이다.

이상의 성장기구 천이 현상은 입자확산계수 ( $D_p$ )와 입자크기의 관계로부터도 설명이 가능하다. 일반적으로  $D_p$ 는 입자의 모양을 구형으로 가정하여 Fick의 법칙에 의해 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$D_p = \frac{24}{\pi} \left[ \frac{a^4}{d} \right] D_s \quad (3)$$

식 (3)은  $D_p$ 가 원자 지름  $a$ 와 입자의 지름  $d$ 에 크게 의존함을 보이며, 동일한 재료의 경우 입자가 커짐에 따라  $D_p$ 가 급속히 감소함을 알 수 있다. 따라서, 기지상의 표면에서 분산입자가 이동하여 성장하는

**Table 1. Reported growth mechanism of metal nanodispersoid in ceramic/metal nanocomposite systems.**

Composite system	Atmosphere	Temp. (°C)	Time exponent, (n)	References
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5vol%Ni	Ar	1000	7.9 (1 h ≤)	Present work
		1000	3.5 (1 h ≥)	
		1200	12.6 (<10 min)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pt	Air	600	13 (≤2 h)	{8}
		600	6 (≥2 h)	
		700	4 (≤4 h)	
		700	1 (≥4 h)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni	H <sub>2</sub>	600	9.5	[10]
		700	11	
		800	9 (≤10 h)	
		800	2 (≥10 h)	
SiO <sub>2</sub> /Ni	N <sub>2</sub>	500	12	[9]
		600	12	
		700	10	
		800	5	
	H <sub>2</sub>	500	13	
		600	13	
		700	13	
800	13 (≤10 h)			
800	13 (≥10 h)			

migration-coalescence 기구를 고려할 때, 이러한 입자조대화에 따른 입자확산계수의 급격한 감소는 위의 기구에 의한 입자성장이 어려워짐을 의미한다. 입자성장에 따른 성장기구의 천이현상은 다른 연구자들의 실험결과<sup>8-10)</sup>에서도 보고되어 있다. 예를 들어,

Table 1에서 요약하였듯이 소결초기에는 시간지수의 값이 7이상 (n = 9~13)을 나타내나, 소결시간이 증가함에 따라 시간지수의 값이 감소하여 성장기구가 migration-coalescence 기구에서 interparticle transport 기구로 변화함을 보여준다. 한편, Sekino 등<sup>15)</sup>은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% W 나노복합분말을 직접 가열하며 TEM으로 미세구조를 연속 관찰하는 연구를 수행하여, 합성된 복합분말에서 텅스텐(W) 입자는 모두 각진 모양으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말표면과 접촉하며 소결초기에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에서 W 입자들이 migration-coalescence 기구로 성장하고 있음을 보고하였다.

이상의 결과를 종합하면 승온과정과 소결초기 상태의 밀도를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 나노복합재료에서 Ni 입자는 migration-coalescence 기구로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면을 이동하여 성장하며, 소결의 진행에 따라 일정크기 이상으로 성장한 금속입자는 입자확산계수(D<sub>p</sub>) 값을 급속히 감소시켜 migration-coalescence에 의한 입자의 이동이 제한되고 interparticle transport로 성장기구가 변화함을 나타낸다. 즉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/금속 나노복합재료의 치밀화 상태와 나노금속입자의 성장 경로에 따른 가능한 성장기구를 정상상태(steady state)로 가정하여 개략적으로 나타내면 그림 7과 같다. 먼저, 소결 초기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 분산된 나노금속입자는 높은 기공률을 유지하고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 넓은 표면을 이동 경로로 하여 성장할 수 있다. 이때 가능한 성장기구는 금속입자가 직접 이동하는 migration-coalescence 기구와 표면확산과 같은 interparticle transport 기구이다. 소결 중기 조건의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지상간 거리가 Ni입



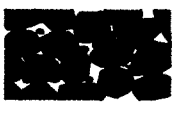



Stage	Microstructure	Phase distribution	Coarsening mechanism
Initial stage			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Migration &amp; Coalescence</li> <li>• Interparticle transport</li> <li>• Surface Diffusion</li> </ul>
Intermediate stage			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interparticle transport</li> <li>• Surface Diffusion</li> <li>• Grain Boundary Diffusion</li> </ul>
Final stage			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interparticle transport</li> <li>• Grain Boundary Diffusion</li> </ul>

Fig. 7. The growth mechanism of nanodispersoid in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni nanocomposites during consolidation process.

자의 크기보다 좁다면 migration-coalescence 기구는 배제될 것이며, 표면확산과 국부적인 입계확산에 의한 interparticle transport 기구가 가능한 나노금속입자 성장기구이다. 소결 말기 조건에서는 체확산을 제외하면 오직 입계확산에 의한 물질전달 기구만이 가능할 것이다. 이상의 이론은 입자성장에 의한 입계 이동에 따른 금속입자의 성장으로 고려하지 않았지만, 나노복합재료의 소결 초기 및 중기 상태에서 나노금속입자의 발달과정을 이해하는데 적용이 가능하다.

## 5. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Ni 나노복합재료의 치밀화 과정 중 나노금속입자의 성장기구에 대하여 조사하였다. 나노 크기 Ni입자의 성장은 소결온도 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치밀화 정도에 의존하였다. 소결초기 상태로 높은 기공률을 가지고 있는 성형체를 1000°C에서 등온소결 하였을 때, 금속입자 성장에 대한 시간지수는 각진 모양을 가진 입자의 migration-coalescence 기구를 의미하는 7.9의 값을 갖지만 소결 1시간 이후에는 interparticle transport 기구를 의미하는 3.5를 나타내었다. 1200°C 등온실험의 경우, 초기 10분간의 소결에서 시간지수 ( $n$ )는 12.6을 나타내며 이는 각진 모양의 Ni입자가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면을 이동하여 성장함을 의미한다. 이상의 결과를 종합하면 승온과정과 소결초기 상태의 밀도를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 나노복합재료에서 Ni입자는 migration-coalescence 기구로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면을 이동하여 성장하며, 소결의 진행에 따라 일정크기 이상으로 성장한 금속입자는 입자확산계수( $D_p$ ) 값을 급속히 감소시켜 migration-coalescence에 의한 입자의 이동이 제한되고 interparticle transport로 성장기구가 변화함을 나타낸다. 이러한 나노금속입자의 성장에 대한 기구해석은 요구되는 미세조직 및 특성을 갖는 세라믹

/금속계 소재의 제조시 고려하여야 할 공정변수 조건을 확립하는데 중요한 정보를 제공하리라 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 97년도 한국과학재단의 한일기초과학교류위원회 지원사업 (Contract No. 976-0800-002-2)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. G. B. Kenney and H. K. Bowen : Am. Ceram. Soc. Bull., **62**(5) (1983) 590.
2. K. Niihara, K. Sukanuma and K. Izaki : J. Mater. Sci., **9** (1990) 112.
3. T. Sekino and K. Niihara : Nanostruct. Mater., **6** (1995) 663
4. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara : J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1130
5. E. Breval, G. Dodds and C. G. Pantano : Mater. Res. Bull., **20** (1991) 1191.
6. Y. H. Choa, Ueda and K. Niihara : Ceram. Trans., **44** (1994) 417.
7. P. Luo, T. G. Nieh, A. J. Schwartz, and T. J. Lenk : Mater. Sci. & Eng., A **204** (1995) 59.
8. P. J. F. Harris: Intern. Mater. Reviews, **40**(3) (1995) 97.
9. H. K. Kuo, P. Ganesan and R. J. de Angelis : J. of Catalyst, **64** (1980) 303.
10. K. T. Kim and S. K. Ihm : J. of Catalyst, **96** (1985) 12.
11. D. D. Beck and C. J. Carr : J. of Catalyst, **110** (1988) 285.
12. P. J. F. Harris, E. D. Boyes and J. A. Cains : J. of Catalyst, **82** (1983) 127.
13. C. H. Bartholomew and W. L. Sorensen : J. of Catalyst, **81** (1983) 131.
14. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Com., (1978) 24.
15. T. Sekino : Dissertation, Osaka University, (1997).