

## 자기펄스성형법 및 통전기압소결법의 연속공정을 이용한 고밀도 나노 알루미늄 세라믹의 제조

이종극 · 홍순직 · 이민구 · 이창규\*  
한국원자력연구소

### Fabrication of Nanostructured Alumina by the Combined Processes of Magnetic Pulsed Compaction (MPC) and Spark Plasma Sintering (SPS)

J. K. Lee, S. J. Hong, M. K. Lee and C. K. Rhee\*

*Nuclear Materials Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 105, Yuseong, Taejeon, 305-353, South Korea*

(Received September 15, 2005; Accepted October 10, 2005)

**Abstract** In this study the nanostructured  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics have been fabricated by the combined application of magnetic pulsed compaction (MPC) and subsequent spark plasma sintering (SPS), and their density and hardness properties were investigated. The  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the combined processes showed an increase by 8.4% in density, approaching the value close to the true density, and an enhancement by 210~400 Hv in hardness, compared to those fabricated by MPC or static compaction method followed by sintering treatment.

**Key words** : Nanostructure,  $\alpha$ -alumina, Magnetic pulsed compaction (MPC), Spark plasma sintering (SPS), Relative density, Hardness

### 1. 서 론

분말야금법에서 성형체 제조 시 요구되는 두 가지 중요한 물성은 치밀성과 균질성이다. 분말 성형체는 대개의 경우 크거나 작은 기공을 가지며, 건조와 소결 과정에서 수축 현상이 발생하므로 치밀성과 균질성이 충분하게 만족되어 있지 않으면 소결중에 변형이 일어나거나 균열이 발생하여 소결체의 최종 특성을 저하시킨다. 특히, 입자의 크기가 작아질수록 비표면적이 증가하고 입자간 마찰력의 증가로 인하여 낮은 입자 충전율과 높은 응집 경향을 나타낸다<sup>1,2)</sup>. 나노결정 재료는 조대 결정립 재료에 비하여 경도, 인성, 연성 등의 기계적 특성 및 전자기적, 광학적

기능 등에서 우수한 성질을 보여, 입자의 크기가 작은 나노분말의 경우 성형 및 소결 시 입성장 제어의 어려움에도 불구하고, 나노분말의 성형 및 치밀화에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 중에서 균일하고 높은 밀도를 얻기 위한 분말의 성형 방법으로는 상압 압축(Pressureless pressing), 열간 압축(Hot pressing), 단조(Forging), 정수압 압축(Isostatic pressing) 등 여러 가지 방법들이 있다<sup>3-6)</sup>. 최근에는 자기 펄스를 응용하여 상당히 높은 압력으로 분말을 급속히 치밀화 시키는 동적 성형 방법<sup>6)</sup>이 개발, 적용되고 있다. 그 중 자기 펄스 압축성형 (Magnetic Pulsed Compaction, MPC)은 기존의 성형방법보다 매우 짧은 시간(마이크로 초) 동안에 수 GPa의 높은

\*Corresponding Author : [Tel : +82-042-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

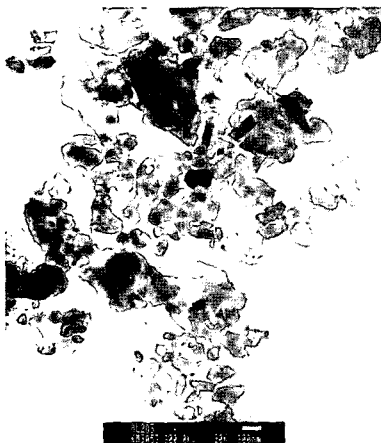
압력을 가하여 분말의 치밀화를 가능하게 한다. 또한, 소결공정 중 결정립 성장 억제와 함께 저온 소결이 가능하여 나노 분말의 소결 시 최근 각광을 받고 있는 통전가압소결법(Spark Plasma Sintering, SPS)은 역시 매우 짧은 시간에 가압 소결이 이루어지는 공정으로, 입자간의 통전 시 주울(joule) 열의 집중으로 인한 목(neck) 성장 촉진 등으로 기존의 소결법에 비해 급속한 승온과 동시에 소결 중 가압으로 인한 밀도 증가, 그리고 저온소결이 가능하여 결정립 성장이 억제되는 장점을 가지고 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 분말의 압축 성형 시 동적 성형방법인 MPC법과 정적 성형방법인 일축 압축법(Material Test System, MTS)의 두 가지 성형 공정을 이용하고, 성형체 제조 후 소결은 SPS법과 상압 소결법을 병행함으로써 총 다섯 가지 종류의 알루미늄 나 세라믹을 제조하였고, 각각의 공정이 밀도와 경도에 미치는 영향을 고찰하였다.

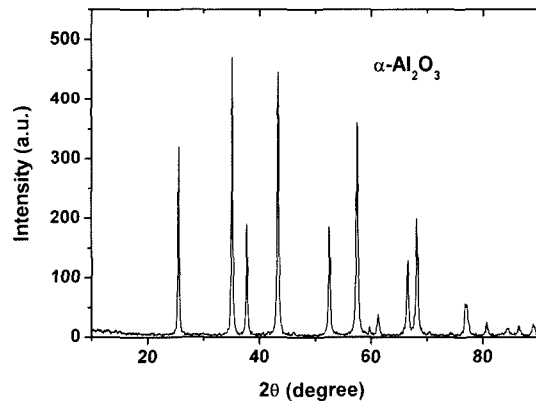
## 2. 실험방법

본 연구에 이용된 알루미늄 분말은 미국 Inframat Advanced Materials Company에서 공급된 것으로서

99.8%의 순도와  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  상을 나타냈고 분말의 크기는 제조사의 사양에서는 150 nm로 되어 있으나, 실제로 투과전자현미경 사진을 통해 분석해 본 결과 평균 200~300 nm의 크기의 다각형의 입자들로 구성되어 있음을 확인하였다(그림 1(a)와 1(b)). 본 연구에서는 알루미늄 나노분말의 성형을 위하여 동적 성형 방법인 MPC와 정적 성형방법인 MTS의 두 가지 성형 공정을 이용하여 판상디스크를 제조한 후 상압 소결과 SPS로 최종 소결체를 제조하였다. 알루미늄 나노분말은 내경 15 mm 금형에 1.5 g을 각각 장입하여 판상디스크를 제조하였다. 본 연구에서는 각각의 성형 및 소결 공정에 따라 다음과 같이 다섯 가지 종류의 시편들이 제작되었다. 시편 No. 1은 MTS로 압축성형하였으며, 이때 압축압력은 110 MPa로 30초간 유지하였다. 시편 No. 2는 MPC를 이용하여 2.1 GPa의 압력으로 압축하였다. 각각의 공정에서 압축성형된 시편은 6.7°C/분의 승온속도로 1450°C에서 2시간 동안 소결처리 하였다. 시편 No. 3 및 No. 4는 상기의 성형 공정을 이용하지 않고 직접 SPS를 이용하여 소결을 행하였으며, 이때 시편온도는 1350°C, 승온속도는 100°C/분, 인가압력은 50MPa이었고, 유지시간을 각각 0분 및 10분으로 변화시켰다.



(a)



(b)

Fig. 1. Characteristics of the starting alumina powder: (a) TEM image and (b) X-ray diffraction scan pattern.

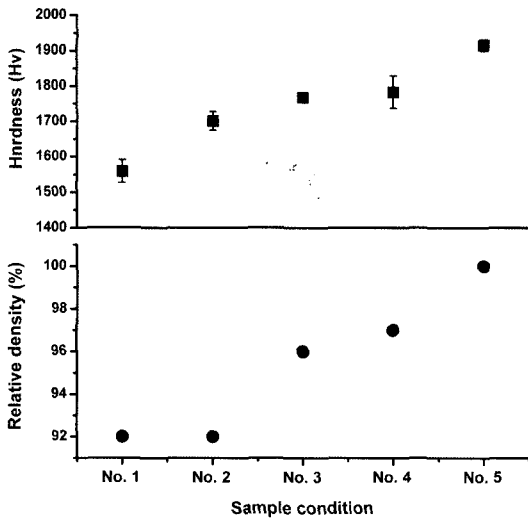


Fig. 2. Vickers hardness and relative density of the samples prepared by various compaction and sintering conditions.

시편 No. 5의 경우는 MPC에 의해 압축 성형 후 SPS의 소결 공정에 의해 제작되었고, MPC 및 SPS의 공정 조건은 상기 언급된 조건과 동일하였다. 제조된 시편은 미세 연마과정을 거친 후 XRD 분석과 밀도 및 비커스 경도 측정, 파단면의 FE-SEM 분석 등을 실시하였고, Computer image analyzer(Olympus STM6)를 이용하여 결정립의 크기 및 평균 입도를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

다양한 성형 및 소결 공정에 의해 제작된 다섯 종류의 시편들에 대해 XRD에 의한 상분석 결과 초기 분말의 상구조인  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  구조를 그대로 유지하고 있었으며, 공정 후 상구조 변화가 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 그림 2는 제조된 다섯 종류 시편들의 상대밀도와 비커스 경도를 보여준다. MPC 성형 공정 후 SPS 소결 과정을 거친 시편 No. 5의 경우 가장 밀도가 높게 측정되었고, MTS 후 상압소결한 시편과 MPC후 상압소결한 시편의 경우 밀도가 가장 낮게 측정 되었다. 밀도측정 값은 MTS 후 상

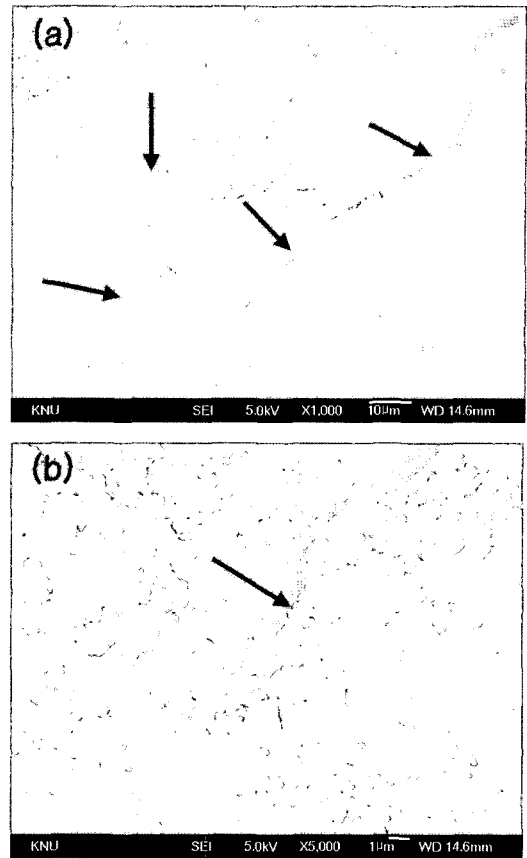


Fig. 3. Formation of the cracks and induced peeling in sample No. 2 (MPC + sintering); (a) low magnification, (b) high magnification.

압소결한 시편 No. 1과 MPC후 상압소결한 시편 No. 2의 측정된 밀도는 값이 92%로 가장 낮았고, 분말상태에서 SPS 소결을 한 시편 No. 3와 No. 4는 96~97%의 비교적 높은 상대밀도 값을 보였으며, MPC와 SPS 공정에 의해 제조된 시편 No. 5의 경우 상대 밀도가 99.7% 이상으로 이론 밀도(3.99 g/cm<sup>3</sup>)에 거의 근접하는 값을 나타내었다. 측정된 비커스 경도 결과로부터 밀도의 증가 경향과 경도의 증가 경향이 잘 일치함을 알 수 있다.

그러나 MPC 후 상압소결한 시편 No. 2의 경우 일축 압축법으로 가압후 상압소결한 시편 No. 1에 비해 경도는 증가하나 밀도가 유사한 값을 보인 것은 그림 3에서 보는 바와 같이 판상형의 박리결함이

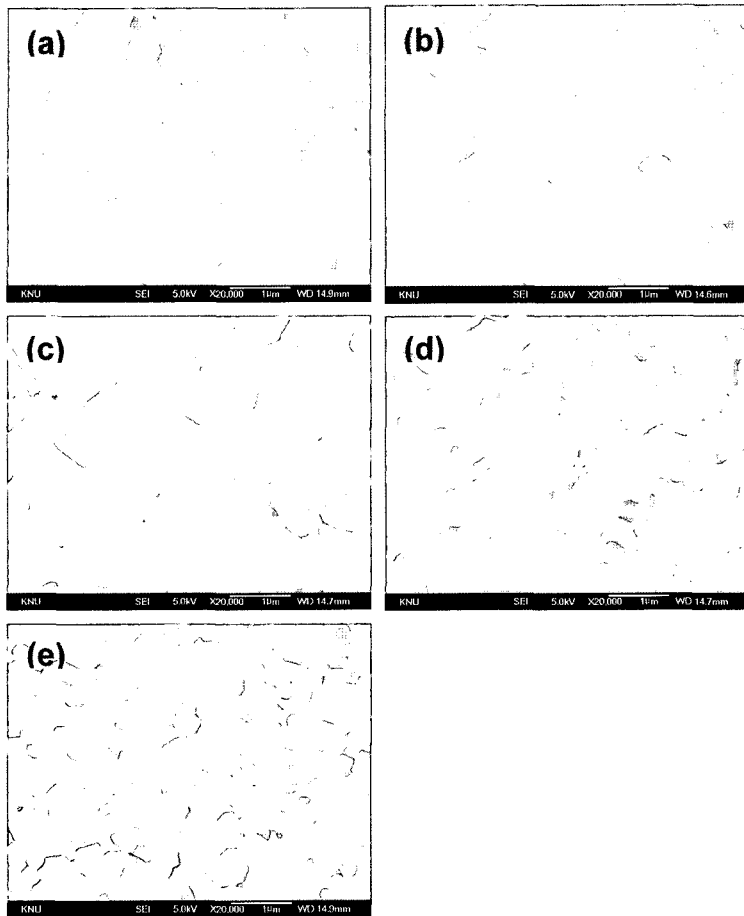


Fig. 4. FE-SEM images of the sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples with different preparation conditions; (a) MTS + sintering (No. 1), (b) MPC + sintering (No. 2), (c) SPS+ holding 0 min (No. 3), (d) SPS + holding 10 min (No. 4), and (e) MPC + SPS (No. 5).

발생하였기 때문이다. 이는, MPC법으로 성형체 제조 후 상압소결한 시편의 경우 MPC 성형 시 매우 높은 압축력으로 인해 성형체 내부에 과도한 탄성에너지가 축적되고, 이러한 탄성에너지가 파괴에 필요한 에너지를 초과하였기 때문으로 해석된다. 일반적으로 연성 금속분말의 경우 분말의 압축에 따라 입자들의 변형과 입자간의 결합에 의해 충전도가 높아지고, 주된 변형은 입자들 간의 접촉점에서 발생하며 이러한 접촉점 증가는 기공크기 및 기공률을 감소시키므로 높은 밀도를 갖게 한다<sup>8)</sup>. 그러나, 전자와 원자간의 결합이 강력한 공유결합과 이온결합으로 이루어진 세

라믹의 경우에는 소성변형이 일어나기 힘들어, 입자 충전 중에 접촉점이 증가하기 힘들고, 축적된 과도한 탄성에너지를 이형과정에서 이완시키지 못하고 박리 현상이 발생하는 것으로 보고된다<sup>9)</sup>. 따라서 짧은 시간에 매우 높은 성형 압력을 이용하는 MPC 공정으로 세라믹을 성형하는 경우 시편에 인가되는 압축응력 제어의 필요성을 시사한다.

그림 4는 본 실험에서 제조된 다섯 가지 시편을 파단 처리 후 FE-SEM으로 관찰한 파단면의 사진을 보여준다. FE-SEM으로 파단면 분석 결과 MTS를 이용하여 성형하고 상압소결한 시편의 경우 충분한

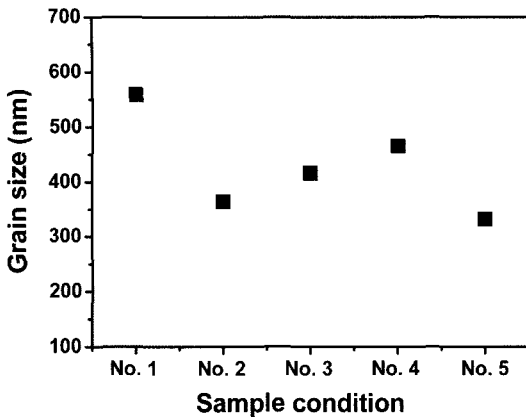


Fig. 5. Average grain size of the sintered samples.

결정립 성장과 동시에 목 생성과 소결이 진행되었음을 볼 수 있다(그림 4(a)). 그러나, 그림 4(b)의 MPC 후 상압소결한 시편의 경우 상대적으로 결정립 성장이 적었던 반면, 다른 시편들의 파단면과는 달리 결정립의 목성장을 관찰하기 힘들었고 타원형에 가까운 모습인 것으로 보아 상압소결에 의한 입자간 소결 효과는 적었던 것으로 보인다. 압축 성형 공정을 이용하지 않고 SPS 소결 공정 처리된 시편 No. 3 및 No. 4의 경우 SPS 공정 유지시간이 증가하면서 균테균테 에서 결정립들의 병합(coalescence) 및 성장이 진행되었음을 관찰할 수 있다(그림 4(c)와 (d)). MPC 성형 후 SPS 소결 처리된 시편 No. 5의 경우 그림 4(e)에서 볼 수 있듯이 결정립의 크기가 가장 작았으며 동시에 매우 치밀한 소결 조직이 형성되었음을 확인할 수 있는데, 이와 같이 미세하고 치밀한 조직은 그림 2에서 보여주듯이 경도의 증가에 크게 기여하였다. 각각의 공정으로 제조된 5개 시편의 FE-SEM 이미지로 OM computer image analyzer를 이용하여 평균 결정립의 크기를 비교해 본 결과를 그림 5에 나타내었다. MTS 후 상압소결한 시편 No. 1의 평균 결정립 크기는 약 570 nm 이었고, MPC후 상압소결을 거친 시편 No. 2의 평균 결정립 크기는 약 370 nm로 나타났다. SPS공정을 거친 시편의 입자크기는 약 420 nm 이었고 10분의 소결 유

지시간을 가진 시편 No. 4는 결정립 성장으로 인해 약 470 nm의 크기를 나타내었다. 특히 MPC 성형 후 SPS 소결 처리된 시편 No. 5의 경우 결정립의 크기는 약 330 nm로 나타났는데, 이는 초기 분말의 입자 크기와 거의 유사한 값으로서 압축 성형 및 소결 공정 중 초기 분말 입자의 결정립 성장이 거의 일어나지 않았음을 의미한다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 동적 성형방법인 MPC법과 정적 성형방법인 일축 압축법, 그리고 통전가압소결법(SPS)과 상압소결법을 이용하여 다섯 가지 종류의 알루미늄 세라믹을 제조하였고, 각각의 공정이 밀도와 경도에 미치는 영향을 고찰하였다. MPC 성형 후 상압소결한 시편의 경우 일축 압축법으로 성형 후 상압소결한 시편에 비해 경도는 증가하였으나, 과도한 탄성 에너지 축적으로 인해 소결 시 균열 및 판상형의 박리결함이 발생하였고, 이로 인해 상대 밀도는 약 92%의 유사한 값을 나타내었다. 기존의 일축 압축성형(MTS) 및 상압소결처리된 시편에 비해 MPC법과 SPS공정으로 제조된 시편은 매우 미세하고 치밀한 조직이 형성되었으며 측정된 상대밀도는 이론밀도( $3.99 \text{ g/cm}^3$ )에 근접하는 99.7%의 매우 높은 값을 나타냈으며, 가장 우수한 경도 값( $\sim 1920 \text{ Hv}$ )을 나타내었다. 특히 MPC 성형 후 SPS 소결 처리된 시편의 경우 결정립의 크기는 초기 분말의 입자 크기와 거의 유사한 약 330 nm로 나타났으며, 성형 및 소결 공정 중 결정립 성장이 거의 일어나지 않았음이 관찰되었다.

### 감사의 글

“본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 ‘차세대소재성형기술개발사업단’의 연구비 지원으로 수행되었습니다.” 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. W. H. Rhodes : J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 19.
2. F. W. Dynys and J. W. Halloran : J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984) 596.
3. J. Besson and M. Abouaf : J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 2165.
4. J. Xu and R. M. McMeeking : Int. J. Mech. Sci., **34** (1992) 167.
5. K. R. Venkatachai and R. Raj : J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986) 499.
6. B. H. Rabin, G. E. Korth and R. L. Williamson : J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2156.
7. M. Ishiyama : Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, (1993) 931.
8. R. A. Andrievski : Int. J. Powder Met., **30** (1994) 59.
9. Hae-Weon Lee, Jong-Ho Lee, Hyung-Woo Jun, and Hwan Moon : J. Kor. Ceram. Soc., **37** (2000) 1072.