

Mo 나노분말의 소결거동 및 기계적 특성

김해곤 · 김길수 · 오승탁^a · 석명진^b · 김영도*
한양대학교 신소재공학과, ^a서울산업대학교 신소재공학과,
^b강원대학교 재료금속공학과

Sintering Behavior and Mechanical Property of Mo Nanopowders

Hai-Gon Kim, Gil-Su Kim, Sung-Tag Oh^a, Myung-Jin Suk^b and Young Do Kim*
Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of
Technology, Seoul 139-743, Korea
^bDepartment of Materials and Metallurgical Engineering, Kangwon National University,
Samcheok 245-711, Korea

(Received November 26, 2007; Accepted December 12, 2007)

Abstract The sintering behavior and mechanical property of Mo nanopowder was investigated as a function of various sintering condition. Mo oxide nanopowders were milled using a high energy ball-milling process. After the ball milling for 20h, the crystalline size of MoO₃ was about 20 nm. The MoO₃ nanopowders were reduced at the temperature of 800°C without holding time in H₂ atmosphere. The sinterability of Mo nanopowder and commercial Mo powder was investigated by dilatometric analysis. Mo nanopowder and commercial Mo powder were sintered at 1200°C for 1 h and 1500°C for 3 h, respectively. In both specimens the measured relative density was about 95%. But the measured hardness values were 2.34 GPa for nanopowder and 1.87 GPa for commercial powder. Probably due to finer grain size of the sintered body prepared from Mo nanopowder than that prepared using commercial Mo powder. The mean grain sizes were measured to be about 1.4 μm and 6.2 μm, respectively.

Keywords : Molybdenum nanopowder, High-energy ball milling, Sintering, Hardness

1. 서 론

몰리브덴(Mo)의 용점은 2610°C로써 상용금속 중 높은 용점을 가진 재료중의 하나이다. Mo은 우수한 내아크성 및 낮은 열팽창 계수를 가질 뿐만 아니라 높은 밀도에 의한 고온 고강도 구조재, 접점재, 방사능 차폐재 및 합금원소 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 일반적으로 벌크 Mo의 제조를 위해서는 분말 야금법이 사용된다. 그러나 90% 이상의 이론 밀도를 얻기 위해서는 1800~2000°C의 높은 소결온도에서 장시간 소결을 해야 하는 단점이 있어왔다¹⁻³⁾. 이 때문에 Mo의 소결성을 향상시키는데 연구의 초점이 맞

추어져 왔으며 이러한 난소결성을 극복할 수 있는 방안으로 미량의 Ni, Pt, Pd, Co등의 활성원소를 첨가하여 소결성을 향상 시키는 실험들이 진행 되었으나 소결체의 물성 저하를 일으키는 단점이 보고되고 있다⁴⁻¹⁰⁾.

최근 몰리브덴의 난소결성을 극복하기 위해 고압성형법이나 초미세 분말을 이용한 방법들이 제안되고 있다³⁾. 특히 나노크기의 미세분말을 제조할 경우 원자확산 경로인 입계의 양이 증가하기 때문에 소결성이 향상되고 저온 조밀화가 가능하다¹¹⁾. 이에 본 논문에서는 Mo 나노분말을 이용한 저온조밀화 공정에 대하여 연구를 진행하였다. Mo 나노분말을 제조하기 위해서

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

기계화학적 공정(Mechanochemical Process, MCP)을 이용하였으며¹²⁾ 제조된 Mo 나노분말의 소결성을 dilatometric 분석을 통하여 상용분말과 비교, 분석하였다. 그리고 다양한 조건에서 소결을 실시하여 소결 밀도와 결정립 크기를 측정하였다. 또한 결정립 미세화의 영향을 평가하기 위해 나노분말과 상용분말로 제조된 시편의 기계적 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 준텍사의 MoO₃ 분말을 원료분말로 사용하였다. 분말의 평균 입도는 0.5~10 μm이고 판상 형태를 나타내고 있으며 순도는 99.9% 이상이었다.

Mo 나노분말을 얻기 위하여 기계화학적 공정을 수행하였다. 먼저, 준비된 분말은 수평식 Attritor인 Simoloyer(Zoz GmbH, CM101)에 400 rpm으로 20 시간 동안 고에너지 볼밀링을 실시하였다. 볼과 분말의 장입비는 16:1 이었고, 장입한 후 산화를 막기 위해 아르곤 분위기를 유지하며 밀링을 실시하였다. 이 때 밀링 매체로부터 생기는 오염을 방지하기 위하여 100 시간 이상의 예비 볼밀링으로 볼과 밀링장비의 내벽을 MoO₃ 분말로 충분히 코팅하였다.

그리고 볼밀링된 MoO₃ 산화물 분말을 판상로(Lindburg.Co.LTD)에서 10°C/min의 승온속도로 800°C 까지 유지시간 없이 환원하였으며, 이때 -76°C의 이슬점을 가지는 고순도(99.999%) 수소 가스를 1 l/min 유속으로 공급하였다.

제조된 나노구조 Mo 분말을 325 mesh로 체질한 후 건조대에서 6 시간 동안 건조시켜 진공상태에서 보관하였다.

입자미세화가 성형성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 나노분말과 상용분말로 제조된 성형체를 1400°C 까지 가열하여 dilatometric 분석을 실시하였다. 그리고 1000°C, 1200°C, 1400°C에서 소결한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하였다. 나노분말은 직경 9 mm 원통형 다이에서 250 MPa의 압력으로 일축 성형하였고 소결시 동일한 밀도를 얻기 위해 상용분말은 600 MPa로 성형하였다. 이 때 성형체 내부압력의 편중을 막기 위해 50 MPa로 10 초간 예비압력을 가하였으며 1 분 동안 250 MPa 및 600 MPa로 본 성형을 유지하였다.

결정립 미세화의 영향을 보기 위해 Mo 나노분말

을 이용하여 1200°C에서 1시간 동안 소결한 시편과 평균입도가, 1~5 μm 인 상용분말을 이용하여 1500°C에서 3시간 동안 소결한 시편의 경도값을 비교하였다. 그리고 광학현미경(Optical Microscope:OM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

기계화학적 공정을 통하여 Mo 나노분말을 제조하였다. 밀링시간에 따른 XRD 분석결과를 토대로 피크의 반가폭을 측정하여 결정립의 크기를 계산하였다. 그 계산 결과를 그림 1에 나타내었다. 밀링 초기부터 결정립의 크기가 급속하게 감소하여 5시간의 밀링 후에는 원료분말의 결정립 크기의 절반 이하로 감소한다. 볼 밀링이 진행될수록 결정립의 미세화는 계속되고 20시간 이후에는 10 nm 이하의 결정립 크기로 정상상태가 됨을 확인 할 수 있다.

볼 밀링에 의한 MoO₃의 비표면적 변화를 BET로 측정한 결과를 볼 밀링 시간에 따라 그림 2에 나타내었다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 초기에 급격한 비표면적의 증가를 보이고 어느 정도 선형적으로 증가하는 형태를 나타내고 있었다. 최종적으로 20시간 볼 밀링한 분말의 경우 약 32.5 m²/g의 비표면적을 나타내었다.

20시간 밀링된 MoO₃ 산화물 응집체는 약 100 nm의 크기로 균일한 형태의 형상을 나타내었다[13]. 이 분말을 수소분위기에서 10°C/min의 승온속도로 800°C까지 승온 하면서 환원하였다. 그림 3의 (a)는

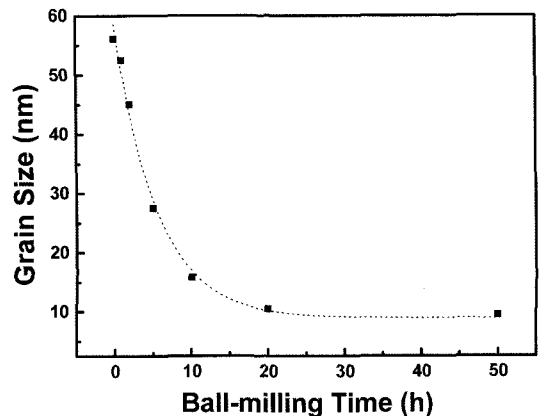


Fig. 1. Crystalline size of MoO₃ powders as a function of high energy ball-milling times.

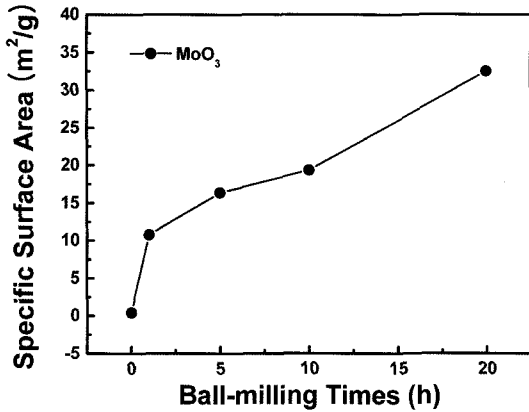


Fig. 2. Variation of specific surface area of MoO₃ with of ball-milling time.

환원이 완료된 Mo 나노분말의 미세조직을 SEM을 이용하여 관찰한 것으로 100~200 nm 크기의 균일한 형상을 보였다. 나노분말이 소결성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 상용분말과 비교 평가하였다. 그림 3의 (b)는 평균입도 1~5 μm인 Mo 상용분말의 SEM 사진이다.

그림 4는 Mo 나노분말과 상용분말의 dilatometer 측정 결과이다. 나노분말은 상용 분말과는 다르게 훨씬 더 낮은 온도인 800°C 정도부터 소결이 진행됨을 확인할 수 있었다. 수축율 데이터는 선수축 데이터를 미분하여 수축율과 온도와의 관계를 나타내는 그래프이다. 나노분말의 경우 급속한 수축을 보이며 약 900°C에서 치밀화 속도가 가장 빠르게 나타났다. 반면 상용분말의 경우 1200°C에서 가장 빠른 치밀화를 나타내었다. 또한, 1400°C에서 선 수축율은 나노분말

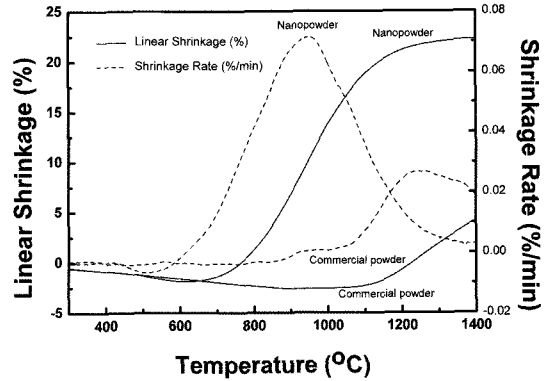


Fig. 4. Densification Behavior of Mo Nano and Commercial powder.

과 상용분말 각각 22%와 4%로 많은 차이를 보였다.

그림 5는 Mo 나노분말을 각각 1100, 1200 및 1400°C에서 유지시간 없이 소결한 시편의 미세조직을 나타낸다. (a)의 1100°C에서 소결한 시편에서는 초기 분말의 크기와 큰 차이를 보이지 않으며 미세한 입자형태를 가지고 있으며, 입자간 neck 형성이 관찰되며, 이는 소결의 초기 단계에 해당된다. 이때의 소결밀도는 53%였다. (b)의 1200°C에서 소결한 시편에서는 1100°C에서 소결한 시편에 비해 치밀화와 입자성장이 현저히 증가된 것을 확인할 수 있다. 입자는 700 nm까지 커졌으며, 기공이 구형화되며, 소결밀도 또한 85%까지 증가하였다. 이는 고상소결에서의 중기단계에 해당된다고 할 수 있다. 마지막으로 (c)의 1400°C에서 소결한 시편에서는 입자크기가 1200°C에서 소결한 시편에 비해 두 배정도 증가하여 1.4 μm로 나타났다. 소결은 이미 많이 진행된 치밀

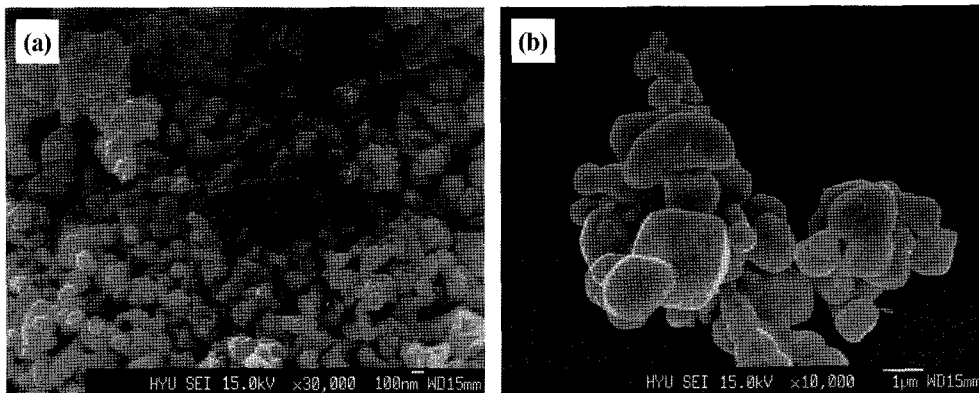


Fig. 3. SEM micrographs of (a) Mo nanopowder and (b) commercial Mo powder.

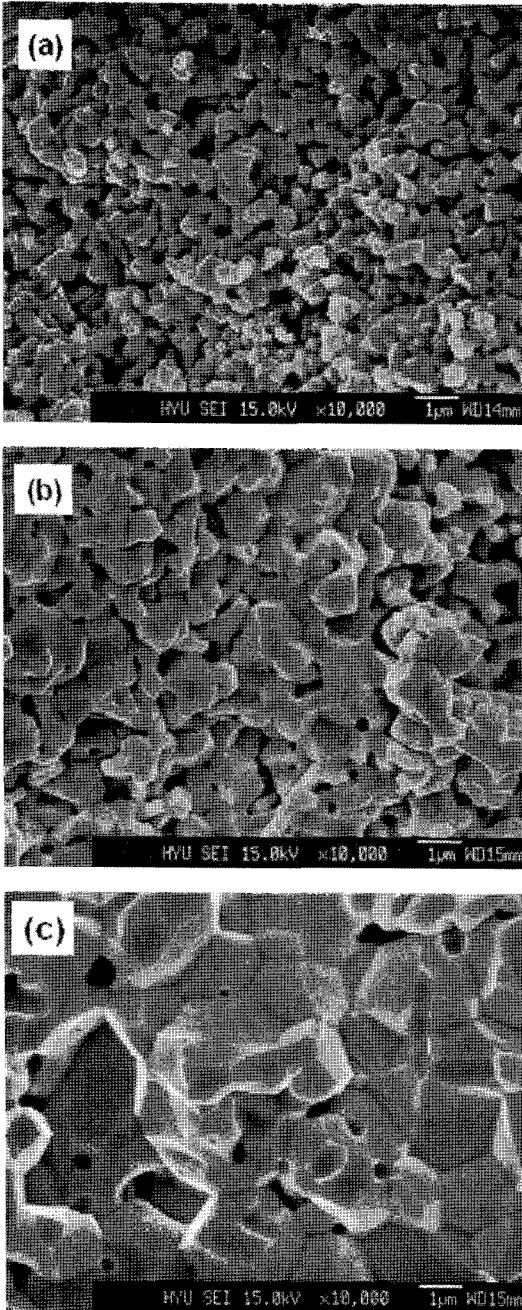


Fig. 5. SEM micrographs of fractured surface of sintered specimens using Mo nanopowder under non-isothermal sintering conditions ((a) 1100°C, (b) 1200°C and (c) 1400°C).

화의 마지막 단계로 판단된다. 소결밀도는 95%로 나타났으며, 고상소결의 말기단계에 해당된다.

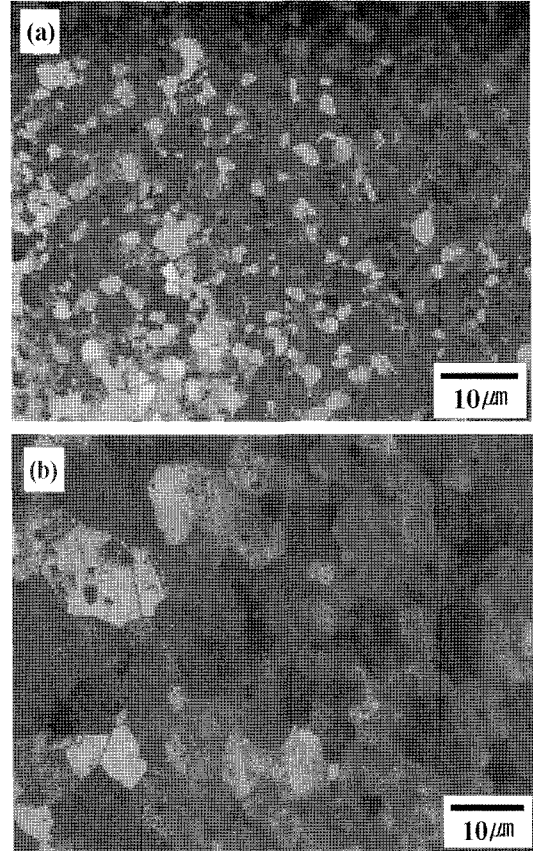


Fig. 6. Micrographs of cross-sectioned surface of (a) Mo nanopowder sintered at 1200°C for 1 h and (b) commercial Mo powder sintered at 1500°C for 3 h.

그림 6은 광학현미경으로 촬영한 동일한 소결 밀도를 갖는 두 소결체의 단면 사진이다. (a)는 기계화학적 공정으로 제조된 Mo 나노분말을 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지 승온하여 1시간 동안 소결한 소결체의 단면이며 (b)는 평균 입도 1~5 µm인 상용 분말로 1500°C에서 3시간 소결한 소결체의 단면으로 두 시편은 동일한 95%의 소결 밀도를 갖는다. 그러나 나노분말로 제조된 (a)소결체는 1.4 µm의 평균 결정립 크기와 2.34 GPa의 경도 값을 갖는 반면 상용 분말로 제조된 (b)소결체는 6.2 µm의 평균 결정립 크기와 1.87 GPa의 경도 값을 나타내었다. 이는 미세 결정립의 영향으로 인하여 Mo 소결체의 기계적인 강도가 향상되었음을 나타내는 것이다. 식 (1) Hall-Petch relation에서 확인할 수 있듯이 결정입계 강화는 항복강도의 증가를 가져온다⁽¹⁴⁻¹⁵⁾.

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

따라서 나노분말로 제조된 소결체의 결정립 미세화는 소결체의 경도향상 뿐만 아니라 항복강도 또한 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MoO₃ 분말을 사용하여 고에너지 볼밀링 및 수소환원 공정을 거쳐 나노구조 Mo 분말을 제조하였다. 제조된 Mo 나노분말을 이용하여 dilatometric 분석을 실시한 결과 나노분말로 제조된 시편이 상용분말에 비하여 저온에서 조밀화가 가능함을 확인할 수 있었다. Mo 나노분말을 1200°C에서 1시간 동안 소결한 시편은 상용분말로 1500°C에서 3시간 소결한 시편과 동일한 95%의 소결 밀도를 갖는다. 또한 나노분말로 제조된 소결체는 1.4 mm의 평균 결정립 크기와 2.34 GPa의 경도 값을 갖는 반면 상용분말로 제조된 소결체는 6.2 μm의 평균 결정립 크기와 1.87 GPa의 경도 값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-042-D00380).

참고문헌

1. E. F. Baroch, M. Ostermann and G. Patrick: *Adv. Powder Metall.*, **5** (1991) 321.
2. T. S. Srivatsan, B. G. Ravi, M. Petraroli and T. S. Sudarshan: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **20** (2002) 181.
3. P. Garg, S. J. Park and R. M. German: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **25** (2007) 16.
4. R. M. German and C. A. Labombard: *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, **18** (1982) 147.
5. P. E. Zovas and R. M. German: *Metall. Trans. A*, **15A** (1983) 1103.
6. H. Hofmann, M. Grosskopf, M. Hofmann-Amtenbrink and G. Petzow: *Powder Metall.*, **29** (1986) 201.
7. Y. Hiraoka, T. Ogusu and N. Yoshizawa: *J. Alloys Compd.*, **381** (2004) 192.
8. K. S. Hwang and H. S. Huang: *Acta Mater.*, **51** (2003) 3915.
9. K. S. Hwang and H. S. Huang: *Int. J. Refract. Hard Mater.*, **22** (2004) 185.
10. R. M. German and Z. A. Munir: *J. Less-Common Met.*, **58** (1978) 61.
11. C. Herring: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950) 301.
12. G. S. Kim, Y. J. Lee, D. G. Kim and Y. D. Kim: *J. of Alloys Compd.* (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.039.
13. G. S. Kim, Y. J. Lee, D. G. Kim, S. T. Oh, S. Y. Chang and Y. D. Kim: *J. Alloys Compd.* (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.039 submitted.
14. R. M. German: *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, (1996) 67.
15. E. O. Hall: *Proc. Phys. Sot. London B*, **64** (1951) 747.