

In-Situ 측정에 의한 나노 Cu 분말의 소결 공정 시 치밀화 거동

윤승채¹ · 복천희¹ · 곽은정¹ · 이창규² · 김형섭[#]

In-Situ Measurement of Densification Behavior of Nano Cu Powders during Sintering

S. C. Yoon, C. H. Bok, E. J. Kwak, C. K. Rhee, H. S. Kim

(Received April 19, 2007)

Abstract

Manufacturing bulk nanostructured materials with least grain growth from initial powders is challenging because of the bottle neck of bottom-up methods using the conventional powder metallurgy via compaction and sintering. In the study, densification behavior of nano Cu powders during pressureless sintering was investigated using an in-situ optical dilatometer technique. The initial heating and steady temperature stages during the sintering of nano Cu powder compacts were observed. At the initial heating stage, the powder compact has many porosities and full densification needs high temperature and/or high pressure sintering. In the experimental analysis, changes in geometry and density were measured and discussed for optimal consolidation and densification by the in-situ optical dilatometer.

Key Words : Densification, Nano Copper Powder, In-situ Optical Dilatometer Method, Consolidation

1. 서론

기술의 발전과 더불어 환경 문제에 대한 중요성이 부각되면서 극한의 물성치를 요구하는 소재에 대한 수요가 점점 증대되고 있다. 이러한 기술적 요구에 부합하기 위한 차세대 핵심 기술인 나노 기술은 산업 전반에 걸쳐 큰 영향을 끼치고 있으며, 그 적용으로 인한 산업 기술의 발전에 중대한 전환점을 맞이하고 있다. 이처럼 나노 스케일 구조를 갖는 소재분야에 대한 연구가 다양한 공학적 분야에서 진행되고 있는데, 이는 나노 구조 재료가 가지고 있는 우수한 특성에 기인한다 [1~5]. 일반적으로 100nm 이하의 결정립 크기를 가지는 재료를 나노 결정립 구조 재료라 한다. 나노

재료는 기존의 상용화된 조대한 결정립 재료에 비해 경도, 인성, 연성 등의 물리적 특성뿐만 아니라, 전기적인 물성, 광학적, 그리고 촉매 기능 등에 있어서 매우 다양한 특성을 나타내기 때문이며, 특히 우수한 특성을 가지고 있는 나노 소재 제조 공정의 산업적 응용을 목표로 하는 연구 역시 활발히 진행되고 있다. 나노 결정립 구조 재료를 제조하기 위한 대표적인 공정들은 기체응축법 (Gas condensation) 이나 기계적합금화법 (Mechanical alloying), 강소성변형법 (Severe plastic deformation), 기상합성법, 침전법, 전기폭발법, 기계적분쇄법 등이 있으며, 이러한 방법들을 통해 다양한 미세조직 및 특성의 나노 결정립 재료의 제조가 시행되고 있다 [5~7].

1. 충남대학교 대학원 나노소재공학과
2. 한국원자력연구원
교신저자: 충남대학교 나노소재공학과,
E-mail:hskim@cnu.ac.kr

나노소재 제조법 중에서 나노분말을 사용하는 Bottom-up 공정은 분말야금 가공법을 이용한, 다양한 범위에 적용 가능한 크기의 벌크 소재의 제조에 집중된 관심을 받고 있다. 이런 벌크화 공정 중에 일어날 수 있는 문제로는 잔류 기공, 분말 결합의 어려움, 불충분한 밀도 혹은 다른 재료로부터의 오염 및 열가공 공정으로 인한 결정립 성장 등, 다분히 여러 요인들이 존재하기 때문에 벌크화 공정에 대한 변수 연구가 필수적으로 수반되어야 한다. 그러나 벌크화 공정 시 나노 분말의 치밀화 거동에 대한 이해 부족으로 인하여, 공정조건 설정에 많은 어려움을 겪고 있으며, 특히, 유효크기를 갖는 분말 벌크 성형체를 만들어 내는 벌크화 공정의 신뢰도를 높이기 위한 최적화된 변수는 더욱 연구가 부족하다 [8~12]. 공정의 최적화를 위해서는, 여러 공정 조건의 성형 가공들을 반복적으로 수행하거나 이론적인 접근을 통해 발생할 수 있는 문제를 해결해야 한다.

이에 본 연구에서는 나노미터 크기의 구리 분말에 대한 상압소결 공정 시 발생하는 치밀화 거동; 실시간(in-situ) 영상분석기를 사용하여, 고찰하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1 은 나노 구리 분말의 성형체가 열처리 공정 동안에 일어나는 현상을 분석하기 위해 본 연구실에서 제작한 영상분석 장치의 개략도이다. 분말 성형체의 경우 소결 시 성형체의 질량이 일정할 때, 열에 의하여 부피 수축이 발생되며 이때 상대 밀도가 증가하게 된다. Fig. 2 는 열처리 공정에서 일어날 수 있는 현상을 관찰하기 위해 설치된 장비 세트를 보여주고 있다. 효과적인 소결 분위기를 만들기 위해 제어기와 DAQ(data acquisition) 모듈장치를 사용하여 시간에 따른 온도 변화 측정 및 분위기 제어를 하였다. 또한 CCD 카메라를 통해 실시간으로 변화하는 분말 성형체의 형상 관찰을 수행한 이후, 그 결과를 영상분석기에서 비교 분석하였다.

본 연구를 위해 나노 구리 분말은 원형의 금형을 이용하여 상압 일축으로 초기 원형 디스크 형상을 만든 이후, 냉간 정수압 공정을 이용하였을 때 약 50%의 균일한 상대밀도를 갖는 초기 분말 성형체를 제조할 수 있었다.

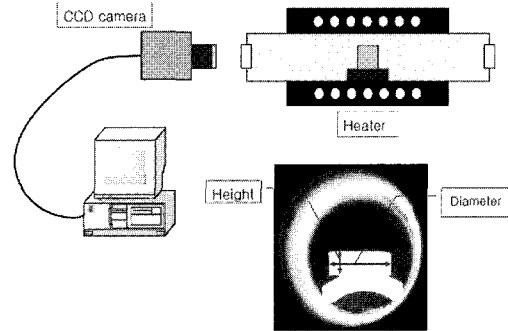


Fig. 1 Schematic diagram of the image analyzer

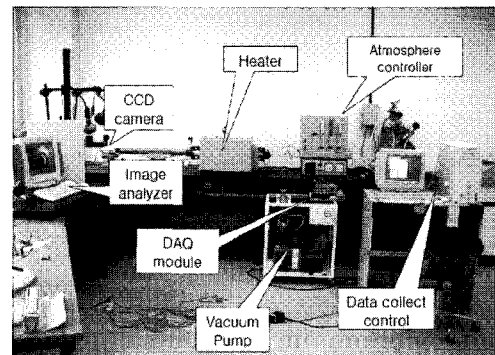


Fig. 2 Heat treatment equipment system for image analysis during nano Cu powder sintering

냉간 정수압 공정을 통해 낮은 상대 밀도를 얻었는데, 이는 초기 상대 밀도가 낮을수록 큰 부피 변화가 나타나므로 소결 처리 동안 큰 상대 밀도 변화를 관찰할 수 있기 때문이다. 초기 열처리 온도 100 °C에서 시작을 하여 800 °C까지 승온을 하였고, 최고 온도에서 1 시간 유지한 후 형상 및 부피 변화를 통한 밀도 분석을 시행하였다. 분위기는 소결 초기는 진공 상태로 유지한 이후, Ar 분위기에서 소결을 진행하여 열처리 동안 질량 변화가 없도록 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 한국원자력연구소에서 방전법으로 제조한 구리 나노 분말로써 평균 100nm의 크기를 가지는 것을 알 수 있었으며, Fig. 4는 나노 구리 분말 성형체를 열처리로에 넣은 초기 상태인데, 초기 높이는 5.5mm 이고, 직경은 21mm 이다.

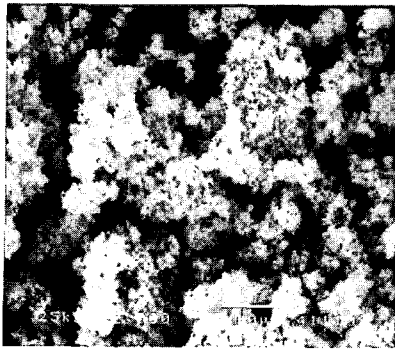


Fig. 3 Initial micrograph of nano Cu powder before sintering

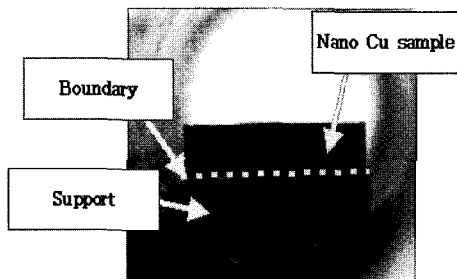
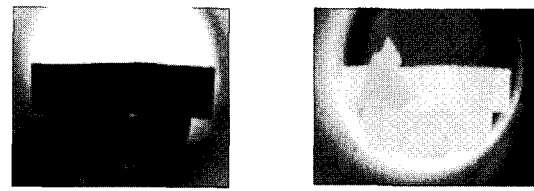


Fig. 4 Initial state nano Cu sample, the upper and lower parts are a sample and a supporter, respectively.

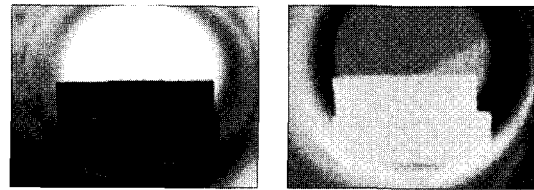
처음 초기 온도는 100℃로 하여 800℃까지 약 10℃/min 에 해당하는 온도 상승하였고, 사진에서는 명확히 나타나지 않으나 약 300℃ 부근에서 성형체가 파괴 되었다(Fig. 5). 이는 갑작스런 온도 변화로 인해 분말 성형체 내에 존재하는 기체 성분들이 급격히 빠져 나오는 현상으로 인한 것으로 예상되며, 추후 구체적인 원인 및 현상을 기체 분석을 통하여 규명하고자 한다. 또한 이러한 열처리 공정 시 급격한 온도 변화로 인한 파괴를 피하기 위해 200℃에서 300℃ 구간에서 약 0.5℃/min 에 해당하는 온도 상승률로 하여 다시 실험을 진행하였다.

Fig. 6 은 200℃에서 300℃까지 승온 속도를 약 0.5℃/min 으로 유지하였다가 300℃ 이후에서는 800℃까지는 약 10℃/min 의 높은 승온 속도로 소결을 수행하였을 때, 성형체의 변화 모습이다. 이때, 나노 구리 분말의 치밀화 성형을 성공적으로 이룰 수 있었다. 본 열처리 공정에서 영상분석기



(a) 300 ℃ (b) 800 ℃

Fig. 5 The nano Cu powders during high heating rate pressureless sintering, (a) 300℃, and (b) 800℃



(a) Initial state (b) 800 ℃

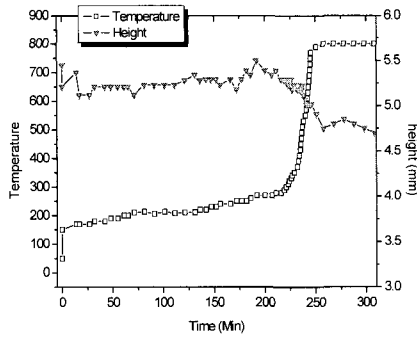
Fig. 6 The nano Cu powders during slow heating rate sintering, (a) initial state, and (b) 800℃

를 도입하여 시간에 따른 온도 증가를 통해 분말 성형체 형상을 촬영함으로써, 형상 및 부피의 변화를 고찰하였다.

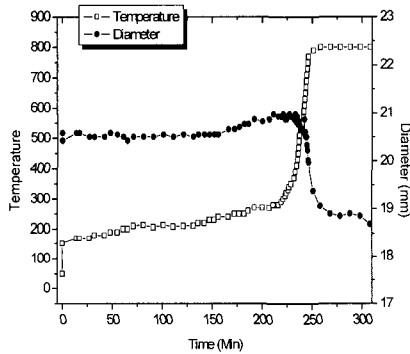
Fig. 7 은 각 시간 별 온도에 따라 얻은 성형체 형상을 분석한 결과 그래프로써, (a)는 온도에 따른 높이 변화이며, (b)는 온도에 따른 직경의 변화를 나타낸다. 초기에 승온 속도가 약 0.5℃/min 의 경우, 재료가 초기 부피변화가 진동 하는 것처럼 보이는데 이는 나노 분말 사이에 존재하는 기체들이 서서히 빠져 나가기 때문으로 사료된다.

승온속도 약 10℃/min 의 구간에서는 굉장히 빠른 속도로 높이 및 직경의 변화를 관찰할 수 있었다. 이 구간에서 나노 구리 분말이 열에 의한 물질 확산, 즉 실제적인 소결이 이루어지는 구간으로 관찰된다.

또한 Fig. 8 은 Fig. 7 의 결과를 바탕으로 한 부피 변화 및 구리의 진밀도를 고려하여 나타낸 온도에 따른 상대밀도 그래프이다. 본 Fig. 8 은 나노 구리 분말의 성형체에 온도 영향에 의한 치밀화 공정이 이루어짐을 나타내는 것으로써, 앞에서 관찰된 바와 같이 200℃~ 300℃ 구간에서 상대밀도의 증가가 미비한 것을 알 수 있는데, 이는 내부 공간의 잔류 기체를 제거한 이후, 나노 구리 분말의 치밀화가 빠른 속도로 이루어지는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 다시 말해, 300℃에서 800℃까지



(a) Height



(b) Diameter

Fig. 7 Temperature and sample geometries with sintering time

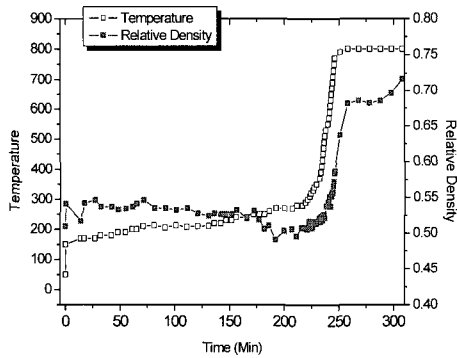


Fig. 8 Temperature and relative density with sintering time

의 구간에서 가장 많은 상대 밀도 증가를 이루었다. 이후 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도 측정된 결과와 영상 분석기를 통해 얻은 밀도가 동일한 상대밀도, 약 72% 정도의 값을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

반면, 초기에 높은 충전 밀도를 가지는 성형체가 작은 크기의 기공을 가지고 있을 경우, 이 작은 기공으로 인해 입자 성장을 억제될 수 있으며, 치밀화 속도 또한 빠를 수 있기 때문에 기공 크기가 작을수록 성형 밀도가 높을 수 있다[13]. 그러나 본 연구에서는 성형 온도가 높음에도 불구하고 72% 정도의 낮은 상대밀도 값을 얻은 것은, 응집체 분말의 경우에는 하나의 큰 집합체와 같이 형성되어 있기 때문에, 소결되는 동안 국부적인 치밀화 영역을 형성하여, 응집체 사이는 수축되기 어려운 큰 기공을 남기 때문이다. 따라서 응집된 나노 분말 사이의 거대 기공은 성장하는 반면 응집된 나노 분말 내부에 존재한 미세 기공은 수축하게 되는 것이 때문으로 사료된다.

추후 Sintering Potential 이 고려된 유한요소법을 이용하여 소결 공정 시 발생하는 밀도 변화와 결정립 효과를 비교 분석을 진행하고자 한다.

4. 결론

본 연구는 나노 구리 분말 성형체가 열간 소결 공정 시 발생하는 현상을 실시간 영상 분석기를 사용하여 측정하였다. 실험을 위해서 각 온도 변화에 따라 영상 분석기로 시편 형상을 촬영하였으며, 이를 통해 얻은 결과로부터 부피 및 밀도 변화 측정을 수행하였다.

나노 구리 분말의 성형체의 갑작스런 온도 변화는 분말 성형체 파괴의 원인으로 작용할 수 있는 반면, 열처리만으로 분말 치밀화 공정을 시행할 때 효과적인 밀도 증가를 이룰 수 있었다. 실험에서는 약 300°C에서 800°C의 온도 구간에서 높은 치밀화가 짧은 시간에 이루지는 것을 알 수 있었으며, 최종적으로 약 72% 정도의 상대 밀도를 얻을 수 있었다. 이는 높은 열처리 온도임에도 불구하고, 상대밀도가 높지 않은 것은 나노 분말이 응집됨으로 인해 나노 분말 응집체 사이에 수축되기 어려운 큰 기공들이 존재하기 때문으로 사료된다.

참고 문헌

[1] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, 2000, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Prog. Mater. Sci., Vol. 45, pp. 103~189.

- [2] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, 2002, The use of severe plastic deformation for microstructural control, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 324, pp. 82~89.
- [3] R. Z. Valiev, 2006, Some new trends in SPD processing for fabrication of bulk nanostructured materials, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 503-504, pp. 3~10.
- [4] H. S. Kim, M. H. Seo, S. I. Hong, 2000, On the die corner gap formation in equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 291, pp. 86~90.
- [5] H. Gleiter, 1989, Nanocrystalline materials, *Prog. Mater.*, Vol. 33, pp. 223~315.
- [6] S. C. Yoon, M. H. Seo, H. S. Kim, 2006, Preform effect on the plastic deformation behavior of workpieces in equal channel angular pressing, *Scripta Mater.*, Vol. 55, pp. 159~162.
- [7] B. S. Moon, H. S. Kim, S. I. Hong, 2002, Plastic flow and deformation homogeneity of 6061 Al during equal channel angular pressing, *Scripta Mater.*, Vol. 46, pp. 131~136.
- [8] S. C. Yoon, H. S. Kim, 2006, Equal channel angular pressing of metallic powders for nanostructured materials, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 503~504, pp. 221~226.
- [9] H. S. Kim, 2003, Densification modelling for nanocrystalline metallic powders, *J. Mater. Proc. Technol.*, Vol. 140, pp. 401~406.
- [10] H. S. Kim, D. N. Lee, 2004, Prediction of forming limit of porous metals using the finite element analysis, *Mater. Trans.*, Vol. 45, pp. 1829~1832.
- [11] K. Matsuki, T. Aida, T. Takeuchi, J. Kusui, K. Yokoe, 2000, Microstructural characteristic and superplastic-like behavior in Al powder alloy consolidation by ECAP, *Acta Mater.*, Vol. 48, pp. 2625~2632.
- [12] J. Robertson, J. T. Im, I. Karaman, K. T. Hartwig, I. E. Anderson, 2003, Consolidation of amorphous copper based powder by equal channel angular extrusion, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 317, pp. 144~151.
- [13] Randall M. German, 2000, *Sintering Theory and Practice*, Wiley & Sons. Inc, pp. 181~225.