

초미세 결정립을 가지는 몰리브덴의 제조 및 기계적 특성

김세훈 · 서영익 · 김대건 · 석명진^a · 김영도*
한양대학교 신소재공학과, ^a강원대학교 재료금속공학과

Fabrication of Ultra Fine Grained Molybdenum and Mechanical Properties

Se Hoon Kim, Young Ik Seo, Dae-Gun Kim, Myung-Jin Suk^a and Young Do Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^aDepartment of Materials & Metallurgical Engineering, Kangwon National University,
Samcheok 245-711, Korea

(Received May 10, 2010, Revised May 24, 2010, Accepted June 4, 2010)

Abstract Mo nanopowder was synthesized by ball-milling and subsequent hydrogen-reduction of MoO₃ powder. To fabricate ultra fine grained molybdenum, two-step sintering and spark plasma sintering process were employed. The grain size of specimen by two-step sintering and spark plasma sintering was around 0.6 μm and 0.4 μm, respectively. Mechanical properties of ultra fine grained Mo with relative density of above 90% were significantly improved at room and high temperatures comparing to commercial bulk Mo of 99% relative density. This result was mainly explained by the grain size refinement due to diffusion-controlled sintering.

Keywords : Nanostructured Mo powder, Two-step sintering, Spark plasma sintering, Ultra fine grained molybdenum

1. 서 론

전기, 전자 및 반도체 산업의 급속한 발전과 우주 항공 및 원자력 산업의 기술적 진보에 따라 고온 성질과 열전특성이 뛰어난 고용점 금속에 대한 필요성이 나날이 증가하고 있다. 그 중 Mo는 주기율표 6 족에 속하는 은회색 금속으로 10.22 g/cm³의 밀도를 가지며 2610°C의 높은 융점으로 인하여 텅스텐, 탄탈륨 및 나이오븀과 함께 대표적인 고용점 내열 금속으로 분류된다[1]. 또한 우수한 내열성, 내식성 및 고온 안정성으로 인하여 가혹한 환경에서 우수한 물성을 요구하는 분야인 핵연료정제장치, 열차폐체 등의 원자력 분야 및 터빈엔진부품, 로켓 노즐 등의 우주 항공기 산업뿐만 아니라 발열체, 전극봉, 고온로의 구조재, 대전차 고폭탄의 라이너 등의 산업 전반에 사용되고 있으며[2-4], 5.43 ppm/K의 낮은 열팽

창계수와 1.38 W/cmK의 비교적 높은 열전도도로 인하여 열소산 기능을 담당하는 전자재료분야에서도 그 사용량이 증가하고 있는 추세이다[5].

그러나 최근 기술의 발달과 더불어 재료의 높은 기계적 특성이 요구되면서 나노 혹은 초미세결정립 (ultra fine grained, UFG) 재료의 제조를 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 일반적으로 Mo는 난소결성 재료로 알려져 있고 금속 나노분말의 저온 입자성장으로 인해 초미세결정립 재료의 제조에 대한 성과는 미진한 상태이다[2, 6-9]. 이러한 초미세 결정립 재료를 제조하기 위한 소결공정으로는 two-step 소결[10-12] 및 방전플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering) [13, 14] 등이 있다. 이 중 two-step 소결공정은 결정립성장이 억제된 조밀체의 제조를 위해 Y₂O₃와 같은 세라믹 재료에 처음으로 적용되었으며, 초기 밀도 확보를 위한 높은 온도에서 비등온

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

소결 후 결정립 성장을 억제하기 위한 상대적으로 낮은 온도에서의 등온 소결 단계로 구성되어 있다. 또한 방전플라즈마 소결은 급속승온과 고압상태에서 소결하여 결정립 성장을 억제할 수 있는 대표적인 소결방법이다.

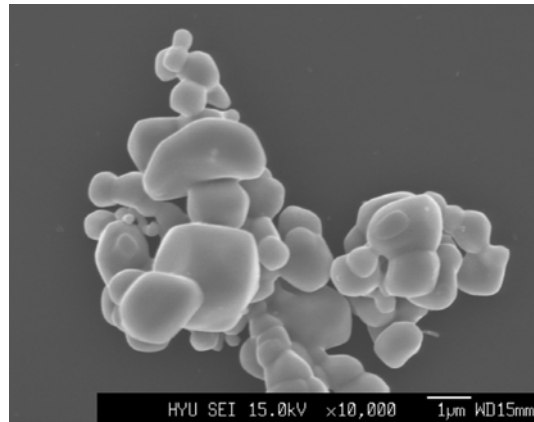
이에 본 연구에서는 Mo 산화물의 볼밀링과 환원 공정을 통해 Mo 나노분말을 제조하여 미세한 결정립 크기를 가지는 Mo 소결체를 제조하기 위해 등온, two-step 소결 및 방전플라즈마 소결 등의 다양한 방법으로 소결하여 초미세결정립을 가지는 Mo 벌크체를 제조하였으며, 그 결정립 크기에 따른 상온 및 고온 기계적 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

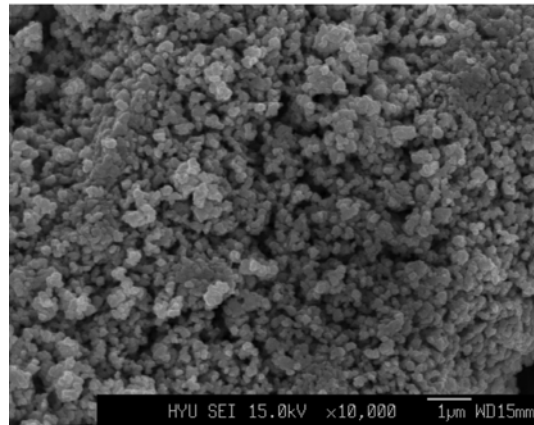
본 연구에서는 MoO₃ 분말(JunTech Co., Korea)을 원료분말로 사용하였다. MoO₃ 분말의 평균 입도는 2 μm 정도이며 판상 형태를 가지는 분말을 사용하였고 순도는 99.9% 이상이었다. MoO₃ 분말을 20 시간 동안 고에너지 볼밀링을 실시한 후 800°C의 수소 분위기에서 환원을 실시하여 약 150 nm의 평균입도를 가지는 Mo 나노분말을 제조하였으며, 그림 1에 상용 Mo 분말(JunTech Co., Korea)과 볼밀링 후 수소환원을 통해 제조된 Mo 나노분말을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다 [15, 16].

Mo 나노분말의 소결거동 관찰 및 소결 특성을 평가하기 위하여 1500°C까지 비등온 소결을 하였고, 1200°C에서 2 시간까지 등온 소결을 실시하였다. 이때 승온속도는 10°C/min으로 하였으며, 수소 분위기에서 소결을 진행하였다. 기계적 특성을 비교하기 위하여 상용 Mo 벌크체 및 상용 Mo 분말을 1500°C에서 3 시간 유지하여 소결한 시편, 그리고 본 연구에서 제조된 Mo 나노분말을 1200°C에서 1 시간 유지하여 소결한 시편을 각각 제조하였다.

초미세결정립을 가지는 Mo 소결체를 제조하기 위하여 two-step 소결 공정 및 방전플라즈마 소결 공정을 적용하였다. two-step 소결의 경우 분말을 250 MPa의 압력으로 일축 성형하고, 성형체를 10°C/min의 승온속도로 첫 번째 단계 온도인 1050°C까지 승온하였다. 이어서 두 번째 단계 온도인 950°C까지 냉각하여 20 시간 동안 등온소결하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. SEM images of Mo powder: (a) commercial Mo powder and (b) hydrogen-reduced Mo powder after ball-milled for 20h.

방전플라즈마 소결은 100°C/min의 승온속도로 1000°C까지 가열하고 압력은 50 MPa를 주었으며, 소결 유지시간은 3 분이였다.

소결밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하고 미세조직은 광학 및 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 상온에서의 경도는 비커스 경도기를 통하여 측정하였으며, 고온에서의 기계적 특성은 고온압축시험을 통해 얻었다. 고온압축 시 승온속도는 10°C/s로 하였고, 시편이 균일하게 가열될 수 있도록 1000°C에서 10 초간 유지시킨 후 압축하였다. 변형은 1000°C에서 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 압축시험을 실시하였다. 압축 실험결과는 응력-변형(stress-strain) 곡선의 형태로 얻어 항복강도를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 등온 및 비등온 소결 거동

Mo 나노분말의 고상소결 거동을 관찰하기 위해 등온 및 비등온 소결실험을 실시하였다. 먼저 제조된 Mo 나노분말을 일축 성형한 후 10°C/min의 승온속도로 각각 900~1500°C까지 소결한 후 급냉하여 그 밀도와 결정립 크기를 측정하여 그림 2(a)에 나타냈다. 상대밀도는 소결온도에 따라 S자 형태로 증가하는 경향을 나타내는 바, 1000~1100°C에서 큰 밀도 증가율을 보이고 이후 완만히 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 특히, 소결밀도 95%를 가지는 1400°C 이후는 소결온도가 1500°C까지 상승하여도 더 이상의 치밀화는 나타나지 않았다.

결정립 크기의 경우 소결온도 증가와 함께 1400°C까지 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 900°C 소

결시편의 경우 약 200 nm의 평균 결정립 크기를 가지는 것으로 분석되었고, 1400°C에서 약 1.4 μm, 이후 1500°C에서는 급격한 입자성장을 보이며 4.0 μm의 결정립 크기를 가지는 것으로 관찰되었다. 따라서 1500°C 이상의 소결온도는 미세한 결정립을 가지는 소결체의 제조에 적합하지 않은 조건임을 알 수 있다.

이렇게 소결한 시편의 미세조직 관찰을 통하여 Mo 나노분말의 고상소결 단계에 대해 고찰하였다. 그림 2(a)의 900°C 소결결과를 목(neck) 형성이 시작되고 밀도증가가 10% 미만인 소결의 초기단계 해당하고 이후 약 1400°C까지는 상대밀도가 약 93%까지로 고립기공이 형성되기 시작하는 중기 단계에 해당된다.

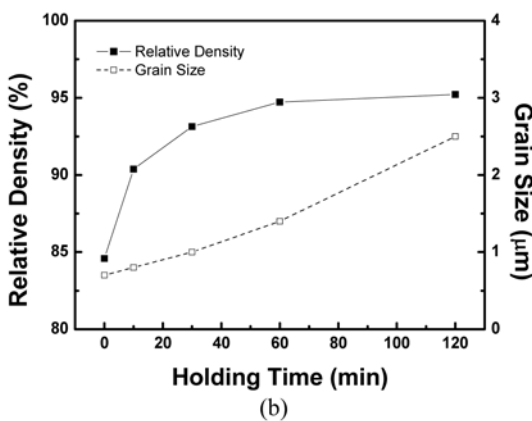
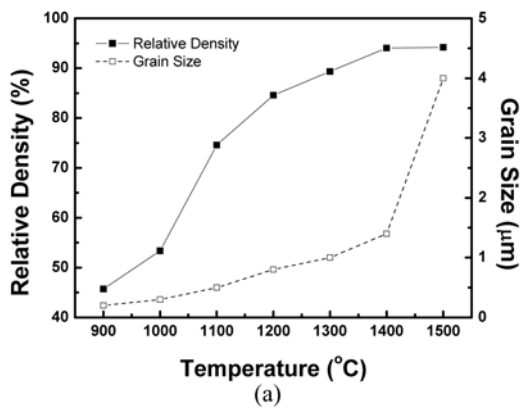
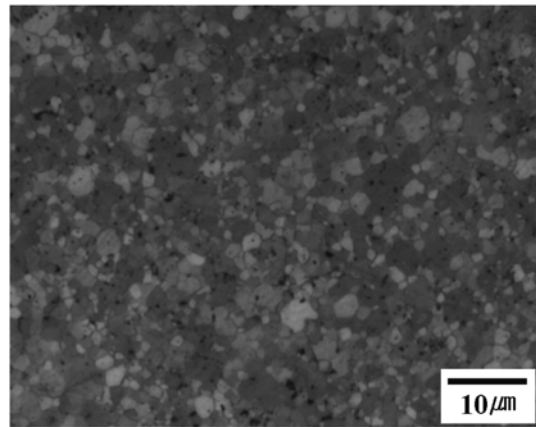
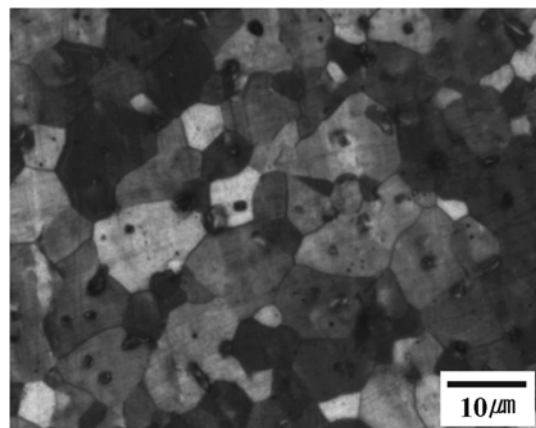


Fig. 2. Densification behavior and grain growth during (a) non-isothermal up to 1500°C and (b) isothermal sintering at 1200°C.



(a)



(b)

Fig. 3. 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 [10].

그 이후는 후기 단계로서 이때 소결은 매우 느리게 진행되며 결정립의 성장이 크게 일어나게 된다. 따라서, 1500°C에서의 급격한 결정립 성장은 고립기공의 형성과 소멸과정의 후기단계에 접어들어 따라 열에너지의 대부분을 입자성장에 소모하기 때문인 것으로 판단된다.

다음은 등온 소결과정 중의 치밀화에 대해 고찰하기 위해 1200°C에서 0~120 분 동안 유지하며 소결 거동을 관찰하였으며, 그림 2(b)에 그 결과를 나타내었다. 소결 유지 초기에 급격한 치밀화가 일어나 60 분 소결하였을 경우 95%의 상대밀도를 나타내었으며, 이후 120 분까지 유지한 경우 소결시간이 두 배 길어졌음에도 불구하고 더 이상의 치밀화는 나타나지 않았다. 입자크기의 경우 소결 시간의 증가에 따라 증가하여 60 분 소결하였을 경우 1.4 μm , 120 분 소결하였을 경우 2.5 μm 로 나타나, 그림 2 (a)의 1500°C 소결결과와 같은 특정 소결조건 이상에서의 급격한 입자성장은 나타나지 않았다.

그림 3은 95%로 같은 상대밀도를 가지는 Mo 나노분말을 이용하여 1200°C에서 1 시간 등온소결한 시편과 상용Mo 분말을 이용해 1500°C에서 3 시간 소결한 시편의 미세구조를 관찰한 결과이다. 두 시편 모두 초기 분말 크기에 비해 크게 입자성장이 일어난 것을 확인할 수 있으며, 1200°C 소결체의 경우 평균 입자 크기가 1.4 μm , 1500°C 소결체의 경우 6.2 μm 를 가지는 것으로 나타났다[15, 16].

3.2. 초미세결정립을 가지는 Mo 소결체의 제조

앞서의 비등온 및 등온소결 거동에서 나타난 바와 같이 나노분말의 경우 증가된 비표면적에 의한 저온 조밀화가 가능하지만 후기 소결단계에서 급격한 입자 성장이 일어난다[17, 18]. 따라서 나노분말의 특성을 벌크화된 소재에도 계속 유지시키기 위해서는 입자 성장이 억제된 치밀화 공정의 연구가 필요하다. 본 연구에서는 결정립 성장을 억제하기 위한 two-step 소결공정을 적용하였다. Chen[10] 등은 30 nm 크기를 가지는 Y_2O_3 나노분말을 1250°C 에서 비등온 소결한 후 1150°C 에서 20 시간 동안 등온소결하는 two-step 소결을 통해 최종 약 100 nm 크기의 결정립을 가지는 Y_2O_3 소결체를 제조하였다고 보고하였다. 그림 4(a)는 Mo 나노분말의 성형체에 two-step 소결을 적용한 소결체의 파단면을 관찰한

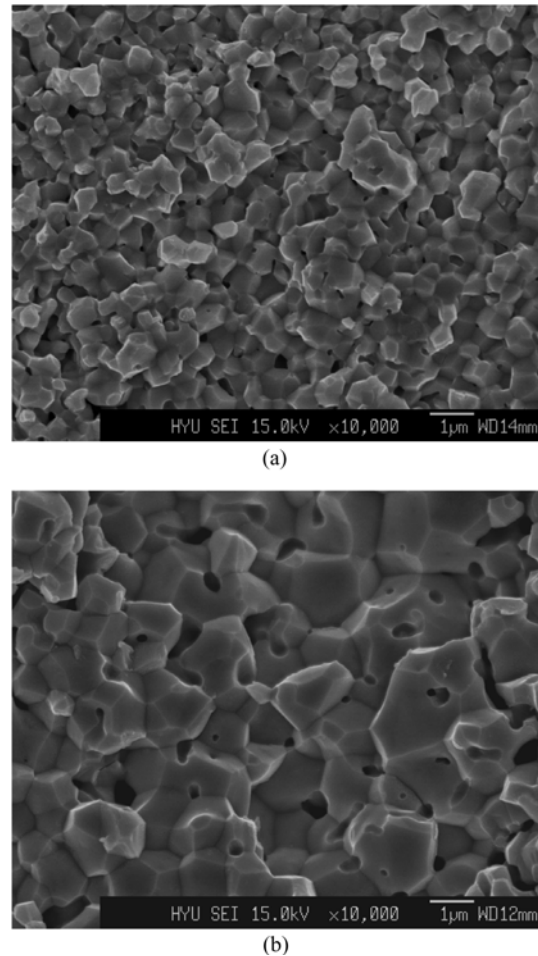


Fig. 4. Fractured surface morphologies of (a) two-step sintered and (b) non-isothermal sintered Mo nanopowder.

결과이다. Two-step 소결 조건은 선행연구를 통하여 가장 최적 조건이라고 판단되는 첫 번째 단계에서 유지시간 없이 1050°C 소결하여 두 번째 단계로 들어가기 전의 가장 이상적인 상대밀도인 70~80%를 맞추었다. 이후 두 번째 단계인 950°C까지 급냉하여 20 시간 유지하여 소결을 진행하여 최종 상대밀도 90%를 달성하였다. 또한 그림 4(b)는 two-step 소결 시편과 같은 상대밀도인 90%를 가지는 조건인 1300°C 에서 유지시간 없이 소결한 시편의 파단면을 관찰한 결과로 two-step 소결 시편의 평균결정립 크기인 0.6 μm 보다 크게 증가한 약 1.0 μm 의 평균 결정립 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 평균 결정립 크기의 차이는 소결 중 확산기구의 차

이와 입계에 존재하는 미세한 기공에 의한 입계 이동의 억제로 설명될 수 있다[18]. 일반적으로 고상소결 중 치밀화 및 입자 성장은 입계확산 및 체확산에 의해 지배되는데, 이 두 가지 확산기구의 활성화에너지 차이에 의해 입계확산이 더 낮은 온도에서부터 주도적으로 일어나기 시작하고 체확산은 온도가 높아짐에 따라 주도적으로 일어나게 된다. 이러한 확산기구의 차이는 입계에 존재하는 기공의 이동도의 차이로 나타나게 되고 입계확산에서 기공이 체확산에서보다 입계의 이동을 억제하여 결정립 성장을 억제할 수 있다. 따라서 입계확산 경로를 확보할 수 있도록 초기 소결밀도를 얻은 후 온도를 낮춰 입계확산 주도의 소결을 장시간 함으로서 결정립성장이 억제된 소결체의 제조가 가능해 지는 것으로 판단된다.

또한 결정립 성장을 억제하기 위한 저온순간소결

의 대표적인 공정으로 방전플라즈마소결이 알려져 있다[13, 14]. 이에 본 연구에서는 Mo 나노분말을 방전플라즈마 소결을 통해 제조하였다. 그림 5는 방전플라즈마 소결한 시편의 파단면 관찰 이미지와 결정립 크기분포를 나타낸 결과이다. 방전플라즈마 소결 시편의 경우 상대밀도는 95%이고 그림 5(b)에 나타난 바와 같이 0.1~0.8 μm 크기의 입자들이 분포하고 있음을 확인할 수 있었으며, 평균 결정립 크기는 0.4 μm로 계산되었다. 따라서 방전플라즈마 소결 공정의 적용으로 평균 결정립 크기가 가장 미세한 Mo 소결체의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

3.3. 기계적 특성

일반적으로 잘 알려진 Hall-Petch 관계식은 진밀도를 가지는 다결정 재료의 결정립 크기에 대한 강도 또는 경도의 의존성을 나타내며, 다음과 같이 표현된다[17, 19].

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

이때, σ_0 와 k 는 상수이고, d 는 결정립 크기이다. 이러한 관계를 이용하여 앞서 다양한 방법으로 소결된 소결체의 기계적 특성을 비교 평가하였다. 측정된 미세경도 값은 평균 입자크기 2 μm를 가지는 상용 분말을 1500°C, 3 시간 소결한 소결체의 경우 1.87 GPa, 150 nm의 평균 입자 크기를 가지는 Mo 나노분말을 1200°C에서 1 시간 소결한 소결체의 경우 2.34 GPa이었다. 또한, Mo 나노분말을 two-step 소결한 시편의 경우 3.15 GPa, 방전플라즈마 소결을 실시한 경우 4.40 GPa의 경도값을 가지는 것으로 측정되었으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 본 연구에서 소결된 Mo 소결체의 상대밀도는 two-step 소결(90%)을 제외하고 모두 95%를 가졌는데, 앞서 언급한 바와 같이 Hall-Petch 식은 진밀도를 가지는 재료를 가정하였기 때문에 본 연구결과의 진밀도와 밀도차이만큼의 편차를 가지게 된다. 그림 6에서 나타난 바와 같이 상대밀도 98% 이상의 상용 벌크체는 점선으로 표시된 경향성에서 경도값이 높은 쪽으로 편향되었으며, 90%인 two-step 소결체의 경우는 이론값보다 낮은 경도를 갖는 것을 확인할 수 있다. 그러나 결과적으로 결정립 성장을 억제하여 미세 결정립을 가지도록 소결한 시편 모두 소결 후 열간

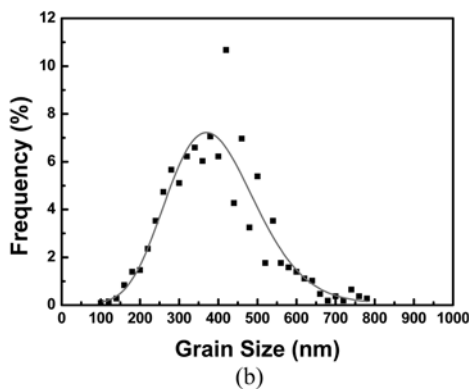
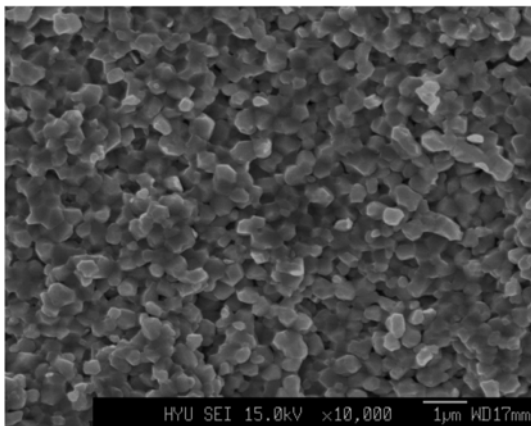


Fig. 5. (a) Fractured surface morphology and (b) grain size distribution of specimens sintered at 1000°C with pressure of 50 MPa using SPS.

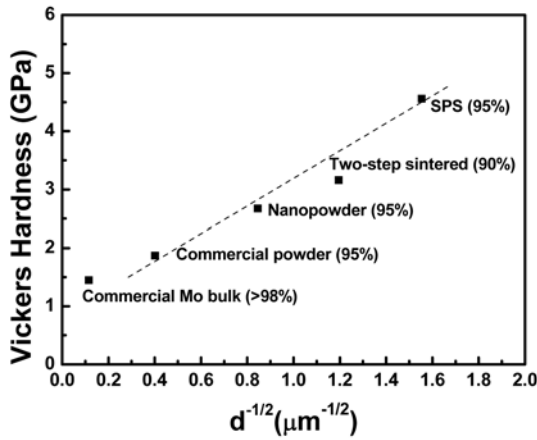


Fig. 6. Relationship between Vickers hardness and $d^{-1/2}$ of sintered Mo with various sintering methods.

압연 또는 열간단조공정으로 제조되는 진밀도를 가지는 상용 벌크 Mo의 경도값과 비교하여 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

또한, Mo은 높은 용점을 가지기 때문에 고온용 구조재료로 많이 사용이 되고 있다. 따라서 고온강도는 Mo 소결체의 기계적 특성을 평가하는 지표이므로 Two-step 소결체를 제외한 상용 벌크 Mo을 비롯하여 나노분말 소결체, 상용분말 소결체 그리고 나노분말을 방전플라즈마 소결한 소결체에 대한 항복강도를 측정하여 비교 평가하였다. 고온강도는 1000°C의 온도에서 압축시험을 통해 응력-변형 곡선을 통해 0.2% off-set을 취하여 계산하여 표 1에 각 시편의 밀도, 결정립크기, 상온 경도 특성과 함께 나타내었다. 98% 이상의 진밀도를 가지는 상용 벌크 Mo의 항복강도는 180 MPa으로 나타났고, 상용분말을 이용하여 소결한 경우 120 MPa 정도의 항복강도를 나타내었다. Mo 나노분말을 95%의 소결밀도를 가지도

록 1200°C에서 1 시간 소결한 시편은 253 MPa의 항복강도를 가지며 마지막으로 방전플라즈마 소결한 시편의 경우 385 MPa의 매우 높은 항복강도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 나노분말을 이용하여 미세 결정립을 가지도록 소결한 시편의 경우 일반 상용 벌크 Mo나 상용 Mo 분말을 소결한 시편보다 상온 및 고온 기계적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 Mo 나노분말의 일반소결을 통한 저온 조밀화 과정만으로도 열간압연 또는 열간단조 공정을 거친 상용 벌크 Mo와 견주어 월등히 우수한 상온 및 고온 기계적 특성을 나타내 후 공정 없이도 현재수준의 기계적 특성보다 우수한 벌크 Mo을 제조할 수 있을 것으로 판단된다. Two-step 소결체의 경우 1000°C에서의 항복강도를 측정하지 못하였으나 결정립 크기와 밀도를 고려하였을 때 300 MPa 이상의 항복강도를 가질 것으로 기대된다.

결론

볼밀링과 환원공정을 통해 제조된 Mo 나노분말을 이용하여 two-step 소결 및 방전플라즈마 소결 공정을 통해 초미세결정립을 가지는 Mo 소결체를 제조하였다. 이 때 두 소결체의 평균 결정립 크기는 각각 600 nm와 415 nm를 가지며, 소결밀도는 상대밀도로 90%와 95%를 가지는 것으로 확인되었다. 이는 상용 및 나노분말을 이용하여 등온소결한 시편의 결정립 크기인 6.2 μm, 1.4 μm에 비해 두 배 이상 작은 결정립 크기를 가지는 것으로 잘 설계된 저온 치밀화 공정에 통해 소결 중 입자성장을 억제하여 초미세결정립 소결체를 제조할 수 있음을 의미한다. 또한 제조된 초미세결정립 Mo 소결체의 기계적 특성을 측정한 결과 수백 나노크기의 결정립을 가지는 시편들

Table 1. Mechanical properties of sintered Mo with various sintering methods

	Relative density	Grain size	Vickers hardness at room temp.	Yield strength at 1000°C under strain rate of 10 ⁻³ /s
Commercial bulk Mo	>98%	~150 μm	1.45 GPa	180 MPa
Sintered specimen of commercial Mo powder	95%	6.2 μm	1.87 GPa	120 MPa
Sintered specimen of Mo nanopowder	95%	1.4 μm	2.34 GPa	253 MPa
Two-step sintered specimen	90%	0.6 μm	3.16 GPa	-
SPS of Mo nanopowder	95%	0.4 μm	4.40 GPa	385 MPa

모두 상용 제품에 비해 상온 및 고온에서 월등히 우수한 기계적 특성을 가지며 이는 Hall-Petch 관계식을 따라 증가하고 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum>.
- [2] J. Choi: Development and Production Process of Refractory Metals, Korea Advanced Institute of Science and Technology (1988) (*Korean*).
- [3] Y. M. Kim, E.-P. Kim, S. Lee and J.-W. Noh: J. Korean Powder Metall. Inst., **14** (2007) 221 (*Korean*).
- [4] M. Katayama and S. Kibe: Int. J. Impact Eng., **26** (2001) 357.
- [5] John A. Shields Jr. and Pete Lipetzky: Molybdenum Applications in the Electronics Market, Refractory Metal Markets Overview (2000).
- [6] R. M. German and C. A. Labombard: Int. J. Powder Metall. Powder Technol., **18** (1982) 147.
- [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] I. W. Chen and X. H. Wang: Nature, **404** (2000) 168.
- [11] X. H. Wang, X. Y. Deng, H. L. Bai, H. Zhou, W. G. Qu, L. T. Li and I. W. Chen: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 438.
- [12] X. H. Wang, P. L. Chen and I. W. Chen: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 431.
- [13] J. C. Kim, E. H. Kang, Y. S. Kwon, J. S. Kim and S.-Y. Chang: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 36 (*Korean*).
- [14] S. M. Kim, T.-S. Kim, Y. D. Kim and J. G. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **16** (2009) 63 (*Korean*).
- [15] H.-G. Kim, G.-S. Kim, S.-T. Oh, M.-J. Suk and Y. D. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **14** (2007) 1 (*Korean*).
- [16] G.-S. Kim, H.-G. Kim, D.-G. Kim, S.-T. Oh, M.-J. Suk and Y.D. Kim: J. Alloys Compd., **469** (2009) 401.
- [17] R. M. German: Sintering Theory and Practice, Pennsylvania State University, John Wiley & Sons, (1996).
- [18] S. J. Kang, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Butterworth-Heinemann, Elsevier, (2005).
- [19] E. O. Hall: Proc. Phys. Sot. London B, **64** (1951) 747.