나노구조 CoTi-ZrO₂ 복합재료 합성과 금속소결

손인진*

전북대학교 신소재공학부 수소연료전지 연구센터

Synthesis and Rapid Sintering of Nanocrystalline CoTi-ZrO₂ Composite

In-Jin Shon*

Division of Advanced Materials Engineering, the Research Center of Hydrogen Fuel Cell, Chonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

Abstract: CoTi and ZrO₂ nanopowders were mechanochemically synthesized from CoTiO₃ and Zr powders according to the reaction ($2\text{CoTiO}_3 + 3\text{Zr} \rightarrow 2\text{CoTi} + 3\text{ZrO}_2$). The milled powders were then consolidated by pulsed current-activated sintering within two minutes under an applied pressure of 80MPa. The average hardness and fracture toughness of the nanostructured 2CoTi-3ZrO₂ composite sintered from high energy ball milled powder were 940 kg/mm² and 6 MPa·m^{1/2}, respectively. The mechanical properties of the composite were higher than those of monolithic CoTi or ZrO₂, respectively. The microstructure and phases of the composite were investigated using FE-SEM and XRD.

(Received May 4, 2016; Accepted May 23, 2016)

Keywords: sintering, composite materials, nanomaterials, mechanical properties, synthesis

1. 서 론

ZrO₂는 낮은 밀도 (5.98 g cm⁻³), 높은 탄성계수 (210 GPa), 우수한 고온 내산화성과 기계적 성질 및 생체적합성이 우수하기 때문에 고온재료, 방위산업재료 및 인공관절 용 생체재료에 적합한 것으로 판단된다. 하지만 공유결합과 이온결합을 하고 있는 많은 세라믹 재료와 같이 ZrO₂는 천이온도 이하에서 파괴인성이 매우 낮은 단점이 있다 [1]. ZrO₂를 폭넓게 공업적으로 사용하기 위해서 파괴인성을 향상시키는 방법은 첫 번째로 제 이상을 첨가해서 복합재료를 제조하는 것과 두 번째로 나노구조를 갖는 재료를 제조하는 것이다.

복합재료에서 파괴인성은 구성하고 있는 이종의 상들이 균열 전파를 억제시키기 때문에 향상되는 것으로 보고되고 있다 [2,3]. 그리고 결정립 크기가 매우 미세한 나노구조 재료는 경도의 증가와 더불어 파괴인성이 향상되기 때문에 많은 연구자들이 나노구조를 제조하고 특성 평가를 진행하고 있다 [4,5].

초 미립 분말은 여러 가지 방법 (고 에너지 볼 밀링, 공침

법, 졸-겔법, 전기폭발방법)들에 의해 제조 되고 있다 [6,7]. 이들 방법 중에서 고 에너지 볼 밀링 방법은 밀링 도중에 화학적 합성이 발생될 수 있고, 분말에 많은 결함이 도입되어서 낮은 온도에서도 소결이 가능하다 [8]. 그러나 소결 전 입자의 크기가 매우 미세하더라도 고온에서 장시간 가열하는 기존의 소결 방법에서는 소결 중 입자의 성장이 일어나서 나노구조의 벌크 재료를 제조 할 수 없다. 따라서 나노구조의 벌크 재료를 제조하기 위해서는 저온에서 빠른 시간 내에 소결해서 입자의 성장을 억제 시켜야 한다. 이러한 관점에서 펄스 통전활성 소결장치가 개발되었고, 이 소결장치로 많은 종류의 나노 복합재료, 금속재료 및 세라믹재료가 수분 이내에 제조 되었다 [9,10]. 소결 기구는 분말에 펄스전류를 가하면 분말 표면에 존재하는 산화물을 제거하는 정화 효과와 전기장 하에서는 원자의 확산이 빠르다는 것이다 [11,12].

본 연구에서는 CoTiO₃와 Zr분말을 고 에너지 볼 밀링하여 나노분말의 CoTi와 ZrO₂를 합성하고, 이 들 분말을 펄스통전활성 소결하여 2분 이내의 짧은 시간 내에 나노구조의 2CoTi-3ZrO₂ 복합재료를 제조하고자 한다. 또한 복합재료의 미세조직과 기계적 성질 (경도와 파괴인성)을 평가 분석한 후, 단상의 CoTi와 ZrO₂의 기계적 성질과 비교하고자 한다.

*Corresponding Author: In-Jin Shon

[Tel: +82-63-270-2381, E-mail: ijshon@chonbuk.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. FE-SEM images of raw powders of (a) CoTiO_3 , (b) Zr and FE-SEM image (c) and EDS (d) of mechanically milled powders.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 CoTiO_3 분말은 미국 Alfa 회사에서 구입하였고, 분말의 순도는 99.8%이었으며, 분말의 크기는 $45 \mu\text{m}$ 이하이었다. Zr 분말은 한국 세종회사에서 구입하였으며,

분말의 순도는 98%이었고, 분말의 크기는 $45 \mu\text{m}$ 이하이었다. $2\text{CoTi}-3\text{ZrO}_2$ 복합재료를 합성하기 위해서 2CoTiO_3 와 3Zr 분말을 측량하였다. 측량한 분말들을 용기에 넣고, 직경 9 mm인 WC-Co 초경 볼을 이용하여 10시간 동안 유성 볼 밀링 장치로 고 에너지 볼 밀링을 하였다.

고 에너지 볼 밀링 한 분말들을 흑연 다이 (높이 40 mm, 내경 10 mm, 외경 35 mm)에 충전한 후 펄스통전활성 소결장치로 소결하였다. 이 소결장치의 개략도는 참고문헌 [13]에 나타내었다. 분말에 일축 압력 (80 MPa)을 가한 후, 분위기를 진공상태로 만들었다. 그리고 흑연 다이와 분말에 2200 A의 펄스전류 (on time; 20 μs , off time; 10 μs)를 수축길이의 변화가 거의 없을 때 (소결이 완료되었다고 판단됨)까지 통전하였다. 시편의 수축길이는 수직길이 변화를 측정할 수 있는 리니어 게이지 (LVDT)로 측정하였고, 흑연 다이 표면 온도는 550°C 이상 측정 가능한 광 온도계로 측정하였다.

소결한 시편의 밀도는 아르키메데스 방법으로 시편의 부피를 측정하여 계산하였다. 미세조직은 입자 크기가 $1 \mu\text{m}$ 인 다이아몬드 페이스트와 Al_2O_3 분말을 사용하여 경면 연마하였다. 연마한 시편의 결정상은 X-선 회절로 분석하였고, 미세조직은 전계 방출 주사전자현미경으로 관찰하였다. 고 에너지 볼 밀링 한 분말과 급속 소결한 시편의 입자 크기는 X-선 회절피크의 반가폭을 측정한 후, Suryanarayana 식을 사용하여 계산하였다 [14]. $2\text{CoTi}-3\text{ZrO}_2$ 복합재료의 파괴인성과 경도는 경면 연마된 시편을 비커스 경도계를 사용하여 20 kgf 하중으로 15 초간 유지하여 압흔을 형성시킨 후, 형성된 압흔의 크기로부터 경도를 측정하였고, 압흔 모서리로부터 발생된 균열의 길이로부터 니하라 식 [15]을 사용하여 파괴인성을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노분말 합성

그림 1은 초기분말의 CoTiO_3 , Zr과 두 종류의 분말을 고 에너지 볼 밀링 한 분말의 전계 방출 주사전자현미경 미세조직과 EDS 분석을 나타낸 것이다. 그림 1 (a)와 (b)에서는 각각 CoTiO_3 , Zr 분말의 미세조직을 나타낸 것으로 입자의 크기는 조대하고 각진 형태를 나타내고 있다. 그림 1 (c)는 고 에너지 볼 밀링 한 분말의 미세조직을 나타낸 것으로 입자가 매우 미세하고 분말들이 응집되어 있음을 관찰할 수 있다. 밀링한 분말의 EDS분석 결과 그림 1 (d)에서는 Zr, Ti, Co와 O 피크만 관찰 되었고, 밀링 도중 용기나 볼로부터 오염될 수

Fig. 2. XRD pattern of mechanically milled powders ($2\text{CoTiO}_3 + 3\text{Zr}$) for 10 h.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the $2\text{CoTi}-3\text{ZrO}_2$ composite sintered at 1300°C .

Fig. 3. The variation of temperature and shrinkage displacement with heating time during the sintering of CoTi and ZrO_2 powders.

있는 W이나 Fe 피크는 관찰되지 않았다. CoTiO_3 와 Zr 분말을 고 에너지 밀링 한 후 X-선 회절 피크 도형은 그림 2에 나타내었다. 회절 도형에서 반응물인 CoTiO_3 와 Zr 피크는 관찰되지 않고 생성물인 CoTi와 ZrO_2 피크만 관찰되었다. 이것으로부터 고 에너지 볼 밀링 도중 고상치환반응이 일어났음을 알 수 있다. CoTi에 대한 열역학 자료가 보고되지 않아서 생성상에 대한 깁스자유에너지 변화를 계산할 수는 없지만 반응식 (1)은 열역학적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

그리고 CoTi와 ZrO_2 피크의 반가폭이 큰 이유는 밀링에 의해 분말의 미세화와 분말에 도입된 스트레인에 기인된 것이다. Suryanarayana 식으로 구한 CoTi와 ZrO_2 입자의 크기는 각각 92와 19 nm이었다.

3.2. 나노분말 소결

그림 3은 밀링 한 $2\text{CoTi}+3\text{ZrO}_2$ 분말에 80 MPa의 기계적 압력과 2200 A의 펄스전류를 통전했을 때, 가열 시간에 따른 수축길이와 온도 변화를 나타낸 것이다. 수축 길이는 펄스전류를 통전했을 때 가열시간 약 20 초까지는 거의 일정하였고, 그 이상의 가열시간에서는 급격히 증가하였다. 그리고 수축 길이는 약 1250°C 까지 완만하게 증가하다가 그 이상의 온도에서는 변화가 거의 없었다. 이것은 치밀화가 완료된 것을 의미한다. 1300°C 로 가열 소결한 시편의 X-선 회절 도형은 그림 4에 나타내었다. X-선 회절도형에서는 CoTi와 ZrO_2 피크만 관찰되었다. 그림 5는 소결한 복합재료에서 ZrO_2 결정립의 크기를 Suryanarayana 식으로 측정하기 위해서 $\sin\theta$ 에 따른 $\text{BrCos}\theta$ 를 도식적으로 나타낸 것이다. 계산한 ZrO_2 결정립 크기는 65 nm이었다. 소결한 복합재료의 결정립 크기가 초기분말의 크기에 비해 크게 증가하지 않은 것은 가열속도가 약 $900^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 빠르고 소결 온도가 1300°C 로 낮기 때문에 시편이 고온에 노출될 시간이 짧아서 결정립 성장이 크게 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 1300°C 로 가열한 시편의 전계 방출 주사전자현미경의 미세조직과 EDS 분석 결과는 그림 6에 나타내었다. 소결체의 미세조직은 나노 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있다. EDS 분석 결과와 질

Fig. 5. Plot of $B_r \cos\theta$ versus $\sin\theta$ for ZrO_2 in the composite sintered at 1300 °C.

Fig. 6. FE-SEM image and EDS analysis of the 2CoTi-3ZrO₂ composite sintered at 1300 °C.

량효과에 의해서 검은색부분은 ZrO_2 이고, 회색 부분은 CoTi 임을 알 수 있다. 또한 EDS 분석에서 불 밀링하는 도중 용기 나 불로부터 오염될 수 있는 W이나 Fe는 검출되지 않았다. 소결한 이 시편의 상대밀도는 약 99%이었다. 2 분 이내의 짧은 시간 내에 치밀한 복합재료를 제조할 수 있는 것은 다음과 같은 이유 때문으로 사료된다. 전기장 하에서는 액상이 고상에 젖음성이 향상되고, 원자의 확산이 빠르고, 펄스전류를 분말에 통전하면 플라즈마가 발생되어 분말 표면에 존재하는 산화물이 제거되어 확산이 빠르고, 분말들 접촉 점에서 높은

Fig. 7. (a) Vickers hardness indentation and (b) median crack propagation in a 2CoTi-3ZrO₂ composite sintered at 1300 °C.

주울 열에 의해 국부적으로 온도가 높아서 원자의 확산이 용이하기 때문에 평가된다 [11,12,16].

3.3. 기계적 특성

2CoTi-3ZrO₂ 복합재료의 경도는 비커스 경도계로 측정하였다. 하중을 20 kgf 가했을 때 압흔 모서리에서 균열이 전파하였다. 그림 7은 비커스 경도의 압흔 자국과 크랙 전파를 나타내었다. 경도는 압흔의 면적으로부터 계산하였고, 파괴인성은 압흔 모서리로부터 전파된 균열의 길이를 측정해서 니하라 식 [15]으로부터 계산하였다. 2CoTi-3ZrO₂ 복합재료의 파괴인성과 경도를 측정한 결과 각각 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 과 940 kg/mm^2 이었다. Kaneno 등 [17]은 CoTi를 용해 주조 및 열간 압연과 열처리를 하여 약 $100 \mu\text{m}$ 결정립 크기를 가진 CoTi를 제조하였고 경도를 측정한 결과 240 kg/mm^2 이었다. 본 연구 결과와 Kaneno 등의 결과와 비교하면, 본 연구에서의 2CoTi-3ZrO₂ 복합재료의 경도는 Kaneno 등의 값보다 높았다. 이것은 본 연구의 복합재료 결정립 크기가 매우 미세한 나노구조이고 경도가 높은 ZrO_2 가 66vol% 첨가되었기 때문으로 분석된다. 본 연구의 파괴인성은 단상 ZrO_2 의 $3.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [1]보다 크게 높았다. 이것은 그림 7 (b)에서 관찰할 수

있듯이 균열이 굴곡지고 ($\uparrow$), 가교지면서($\downarrow$) 전파하고 있음을 알 수 있다. 따라서 2CoTi-3ZrO_2 복합재료에서 CoTi 상과 ZrO_2 상이 각각 균열 전파를 억제시키기 때문에 생각된다.

4. 결 론

CoTiO_3 와 Zr 분말을 고 에너지 볼 밀링으로 CoTi와 ZrO_2 나노분말을 합성하였다. 이 나노분말을 펄스통전활성 소결장치로 2 분 이내의 짧은 시간에 치밀한 나노구조의 복합재료를 제조하였다. 2CoTi-3ZrO_2 복합재료의 상대밀도는 99%이었고, 파괴인성과 경도는 각각 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 과 940 kg/mm^2 이었다. 이 2CoTi-3ZrO_2 복합재료의 경도는 결정립이 나노 크기로 미세하고 경도가 높은 ZrO_2 의 첨가 때문에 결정립이 조대한 단상의 CoTi 보다 높았다. 또한 2CoTi-3ZrO_2 복합재료의 파괴인성은 파괴인성이 $3.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 보고 되고 있는 ZrO_2 보다 높았다. 이것은 2CoTi-3ZrO_2 복합재료에서 CoTi와 ZrO_2 상이 각각 균열 전파를 억제시키기 때문에 분석된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2015R1D1 A1 A01056600). 그리고 본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20164030201070)

REFERENCES

1. S. M. Kwak, H. K. Park, and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 341 (2013).
2. I. J. Shon, H. G. Jo, B. S. Kim, J. K. Yoon, and K. T. Hong, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 474 (2015).
3. S. M. Kwon, N. R. Park, J. W. Shin, S. H. Oh, B. S. Kim, and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 555 (2015).
4. M. S. El-Eskandarany, *J. Alloys Compd.* **305**, 225 (2000).
5. L. Fu, L. H. Cao, and Y. S. Fan, *Scripta Mater.* **44**, 1061 (2001).
6. S. Berger, R. Porat, and R. Rosen, *Prog. Mater. Sci.* **42**, 311 (1997).
7. B. R. Kang, J. K. Yoon, K. T. Hong, and I. J. Shon, *Met. Mater. Int.* **21**, 698 (2015).
8. I. J. Shon, H. J. Kwon, and H. S. Oh, *Electron. Mater. Lett.* **10**, 337 (2014).
9. I. J. Shon, H. S. Kang, J. M. Doh, and J. K. Yoon, *Met. Mater. Int.* **21**, 345 (2015).
10. I. J. Shon, H. G. Jo, and H. J. Kwon, *Korean J. Met. Mater.* **52**, 343 (2014).
11. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1921 (2002).
12. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade, and P. Asoka-Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 573 (2004).
13. I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **52**, 573 (2014).
14. C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-ray diffraction: A practical approach*, p. 213, Plenum Press, New York (1998).
15. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 13 (1982).
16. Y. Gu, P. Shen, N. N. Yang, and K. Z. Cao, *J. Alloys Compd.* **586**, 80 (2014).
17. Y. Kaneno, T. Takasugi and S. Hanada, *Mater. Sci. Eng. A* **302**, 215 (2001).