기계적 합금화법에 의한 Al/AlN 복합체 제조 및 PCA 영향

김석현 · 김용진^a · 안중호*

안동대학교 신소재공학부, ^a재료연구소 기능재료연구그룹

Synthesis of Al/AlN Composites by Mechanical Alloying and the Effect of PCA on Their Properties

Seok Hyeoun Kim, Yong Jin Kim^a and Jung-Ho Ahn*

School of Material Engineering, Andong National University, Andong 760-010, Korea

^aFunctional Materials Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

(Received February 10, 2011; Revised March 7, 2011; Accepted April 25, 2011)

Abstract Al/AlN composites were synthesized by mechanical alloying using process control agents(PCAs). Three different PCAs which contain N element, were examined to see the effectiveness of ball-milling and the nitridation during sintering. Among examined PCAs, $C_8H_6N_4O_5$ was the most effective to facilitate ball-milling and to form nitrides during a subsequent sintering. By a proper control of ball-milling and sintering, we could obtained surface-hardened Al-based composites.

Keywords : Ball-milling, Process control agents, Mechanical alloying

1. 서 론

질화알루미늄(aluminum nitride, AlN)은 높은 열전도도와 전기절연성, 우수한 강도, 규소와 비슷한 열팽창계수 등의 우수한 물리적 특성으로 인해 많은 잠재적 응용분야를 가지고 있다[1-7]. 특히 AlN을 Al 합금의 분산 강화제로 사용할 경우 기존 SiC, Al_2O_3 강화 Al기지 복합재료에서 문제 되었던 기지와 강화상 간의 계면 부정합 문제가 거의 없어 보다 향상된 특성을 기대할 수 있다. 실제로 Al을 기상 질화 또는 화학적 반응으로 합성한 AlN을 강화제로 사용할 경우 기지 금속인 Al과의 계면특성이 매우 우수한 것으로 보고되었다[8-12].

그러나 Al의 기상 질화법은 공정 중 Al 표면에 형성된 질화막으로 인해 질화 유도가스와 Al의 직접적인 접촉이 차단된다. 그 결과 Al의 질화 반응이 방해 받으며, 따라서 Al의 가스 질화법은 고순도 AlN을 합성하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다[13].

이를 개선하기 위한 방법 중 하나가 질소 분위기하에서의 기계적 합금화법(mechanical alloying; MA)이다[14-15]. 기계적 합금화법은 용기 내 강구와 분말간의 반복적 충돌, 마찰을 통해 Al분말 표면의 질화막을 분쇄하므로 지속적인 질화 반응을 유도할 수 있다. 그러나 Al분말을 기계적 합금화 할 경우 과도한 냉간압접(Cold welding)이 발생하기 쉽고, 결과적으로 불균일한 미세구조와 특성에 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 따라서 과도한 냉간압접을 효과적으로 방지하는 방안이 필요하며, 그 중 하나가 밀링조제(process control agents; PCA)를 사용하는 것이다. 그러나 PCA 첨가 시 원하지 않는 불순물이 유입될 수 있다.

본 연구에서는 세 종류의 각기 다른 유기물을 PCA로 사용하여 Al을 볼밀링 하였으며, 이들이 볼밀링과 최종 Al/AlN 소결체의 소결성과 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 사용한 PCA는 질소를 함유하고, 염가이며 유독하지 않은 유기물을 대상

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-821-5648; E-mail : jhahn@andong.ac.kr]

으로 선정하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 Al은 평균입도 50 μm , 순도 >99%의 분말이었다. 첨가된 PCA는 세 종류로, 각기 nitrofurantoin($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$), 4-nitroimidazole($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$), 5-nitro-2-furaldehyde semicarbazone($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$)였으며 무게비로 3%를 첨가하였다. PCA의 조성 및 이를 사용해 제조한 Al 시편의 종류는 표 1과 같다. 기계적 합금화는 수평밀을 사용하여 행하였다. 밀링 용기와 볼($\text{O}6.3 \text{ mm}$)은 마르텐사이트계 스테인리스강이었다. 밀링은 질화반응을 보다 효과적으로 하기 위해 1기압의 NH_3 가스 하에서 행하였다. 밀링시간 중 각 시간 별로 분말을 채취하여 형상을 관찰하였으며, 분말의 냉간압접과 파단이 균형을 이루어 균일한 입도를 갖는 24시간을 최종 밀링시간으로 하였다. 볼과 분말의 무게비는 50:1 이었으며, 밀링용기의 회전속도는 80 rpm 이었다. 밀링 후 분말채취는 산화방지를 위해 글러브 박스 내 Ar 분위기 하에서 행하였다. 밀링 한 분말은 150°C , Ar 분위기에서 1시간 동안 탈가스 처리를 하였다. 성형은 $\text{O}16 \text{ mm}$ 의 금형을 사용하여 성형압 300 및 600 MPa으로 행하였다. 소결은 알루미늄 튜브로 된 수직로를 사용하여 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 620°C 에서 2시간 동안 유지 후 노냉 하였다. 소결 분위기는 N_2 이었다. 이때 표면 경화층의 유도를 목적으로 수직로의 시편 지지대로 사용하는 작은 튜브 내에 공기가 남아있게 하였으며, 따라서 수직로 내의 잔존 산소량이 약 3%가 되게 하였다.

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 미세조직은 광학 및 주사전자 현미경(Jeol, JSM-6300)으로 관찰하였다. 또 XRD(Rigaku D/MAX-2000)를 통해 소결 전후의 상변화를 관찰하

였다. 기계적 특성은 비커스경도계(Akashi, AVK-C100)로 15초 동안 0.5 kgf의 하중을 적용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 24시간 밀링된 분말의 SEM 사진으로

Fig. 1. Morphology of Al powders after ball-milling for 24h: (a) specimen No.1, (b) No.2 and (c) No.3.

Table 1. Composition of PCA and mechanically alloyed Al alloys

Specimen No.	Composition
No.1	Al + 3% Nitrofurantoin ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$)
No.2	Al + 3% 4-Nitroimidazole ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$)
No.3	Al + 3% 5-Nitro-2-furaldehyde semicarbazone($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$)

Fig. 2. Yield ratio of powders after ball-milling for 24h for the specimens using different PCAs.

$C_8H_6N_4O_5$, $C_3H_3N_3O_2$, $C_6H_6N_4O_4$ 를 첨가하였을 때의 분말 형상의 차이를 보여주고 있다. 24시간 밀링 후의 분말은 사진에서와 같이 $C_8H_6N_4O_5$ 를 PCA로 사용한 No.1 시편의 경우가 다른 시편에 비해 가장 미세하였으며(그림 1a), 수 $\sim 15 \mu m$ 의 입도를 보여주었다. 한편 $C_3H_3N_3O_2$ 를 사용한 No.2 시편과 $C_6H_6N_4O_4$ 를 사용한 No.3 시편은 No.1 시편에 비해 비교적 큰 입도를 보여주었고 그 크기는 약 10~40 μm 정도로 나타났다.

그림 2에는 24시간 밀링 후 채취된 분말 수율을 나타내었다. $C_8H_6N_4O_5$ 를 PCA로 사용한 No.1 시편의 경우가 95.7 %의 가장 높은 수율을 보여주었다. 나머지 두 종의 시편 중 $C_6H_6N_4O_4$ 를 사용한 No.3 시편은 94.9%의 수율을 보이며 큰 차이는 없었지만 $C_3H_3N_3O_2$ 를 사용한 No.2 시편은 79.2%의 낮은 수율을 보여주었다. 이는 그림 1의 입도 비교를 통해서도 알 수 있듯이, $C_8H_6N_4O_5$ 를 PCA로 사용한 경

Fig. 4. Relative theoretical density after sintering at 620°C for 2h in N_2 .

우가 밀링 중 발생하는 과도한 냉간압축을 효과적으로 가장 잘 방지하기 때문으로 판단된다.

밀링 된 분말의 X-선 회절 결과는 그림 3(a) 나 나타내었다. 회절 결과에서 보듯이 PCA를 무게비로 3% 첨가하였음에도 밀링 후에는 Al 회절선 만이 관찰되었다. 그러나 밀링 된 분말을 620°C에서 2시간 소결한 후에는 그림 3(b)와 같은 X-선 회절 결과를 얻었다. 이 경우 Al 이외에 $Al_3O_3N(Al_2O_3 \cdot AlN)$ 회절선도 함께 관찰되었다. 이로 미루어 볼 때, Al의 질소분위기 하에서의 볼 밀링 중 X-선 회절로는 나타나지 않는 Al-N-O 및 AlN계 준 평형상 전구체가 먼저 형성되고, 이것이 후속 소결 중에 $Al_3O_3N(Al_2O_3 \cdot AlN)$ 결정상으로 변하기 때문으로 여겨진다 [16-19].

그림 4에는 300 및 600 MPa로 금형 성형 후 소결한 Al 복합체의 상대밀도가 비교되었다. 300

Fig. 3. XRD patterns of different specimens after ball-milling (a) and after sintering at 620°C for 2h in N_2 (b).

Fig. 5. Microstructures after sintering at 620°C for 2h in N_2 , showing hardened surface layers. Previously die-compacted at 300 MPa (a) and at 600 MPa (b).

MPa의 압력으로 성형한 No.1, 2, 3 시편의 620°C, 2시간 소결 후 상대밀도는 각기 94.3%, 94.7%, 93.5%이었다. No.1 및 No.2 시편에 비해 No.3 시편의 경우가 가장 낮은 상대밀도를 보여주었는데, 이는 소결 미세조직 분석 결과 상대적으로 많은 기공 때문이었다. 상대적으로 많은 기공은 소결체의 기계적 특성에 큰 영향을 주기 때문에 기공의 존재와 제어에 관한 고찰이 필수적이며 이는 향후 연구를 통해 명확히 규명해야 할 것으로 생각한다. 한편, 600 MPa의 압력으로 성형압을 증가하여 소결한 시편들의 상대 밀도는 각기 98.8%(No.1), 98.8%(No.2), 97.5%(No.3)이었다. 이 경우에도 No.1와 No.2 시편은 98.8%의 높은 상대밀도를 보여주었으며 No.3 시편이 가장 낮은 밀도를 보여주었다. 성형압이 300에서 600 MPa으로 증가함에 따라 소결 밀도는 ~94%에서 ~98% 이상으로 증가하였다.

그림 5에는 각 시편의 소결 후 미세조직이 비교되어있다. 소결은 밀링 된 각 분말을 각기 300 및 600 MPa 의 압력으로 금형 성형한 후 620°C에서 행하였다. No.1, 2, 3 시편의 경우 미세조직에서 보듯이 모든 시편의 표면에 약 200 μm 두께의 내부와 다른 층이 형성된 것을 관찰 할 수 있었다. 이러

Fig. 6. Micro-XRD pattern of the surface layer and the inner part for the specimen No.1.

한 표면층은 밀링 하지 않은 순수 Al 소결체의 경우에는 관찰되지 않았다.

표면층과 시편 내부의 상을 비교 분석하기 위해 미소 X-선 회절을 통해 조사하였다(그림 6). 먼저 시편 내부에서는 기지상인 Al 과 미량의 AlN 회절선이 관찰되었다. 반면, 표면층에서는 Al 외에 $Al_3O_3N(Al_2O_3 \cdot AlN)$ 회절선이 높은 강도로 관찰되었다. 이로 미루어 볼 때, 시편 내부에서는 밀링 중

Fig. 7. Variation of vickers hardness with the distance from surface to inner part of sintered specimens : Previously die-compacted at 300 MPa (a) and at 600 MPa (b).

형성된 준평형상 Al-N계의 전구체가 AlN로 결정화되는 반면, 시편표면에서는 노 내의 잔류산소와 기계적 합금화된 분말이 반응하여 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN})$ 이 형성되는 것으로 판단된다.

한편, 그림 7에는 시편 표면에 형성된 층으로 부터 내부까지의 거리에 따른 비커스 경도값의 변화를 나타내었다. 경도 측정은 각기 300 및 600 MPa의 성형압으로 성형 후 소결한 No.1, 2, 3 시편을 대상으로 하였다. 먼저 300 MPa로 성형 후 소결한 경우 PCA를 사용하지 않은 순수 Al 소결체가 약 $\text{Hv}=24$ 값을 보여주는데 비하여 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ 를 PCA로 사용한 No.1 시편 표면의 경우 $\text{Hv}=85$ 로 순수 Al 소결체와 비교해 약 3.5배 이상의 경도 증가를 보여주었다. 또 시편의 내부에서 표면으로 나감에 따라 경도가 점차적으로 증가하여, No.1 시편의 내부는 약 $\text{Hv}=68$, 표면은 $\text{Hv}=85$ 값을 나타내었다. 이러한 표면경도 증가는 No.1 시편뿐만 아니라 모든 시편에서 관찰되어, No.2, 3 시편의 경우도 내부보다 표면의 비커스 경도가 평균 15 정도 높은 값을 보여주었다. 또한 성형압을 600 MPa로 증가하였을 때도 소결체의 경도값이 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ 를 PCA로 사용한 No.1 시편의 표면에서 가장 높은 약 $\text{Hv}=132$ 의 값을 보여주었다. 이는 동일 조건에서 소결한 순수 Al 소결체와 비교해 약 4.7배 이상 높은 값이다. No.2, 3 시편의 경우도 각기 $\text{Hv}=124$, $\text{Hv}=121.5$ 의 표면 경도값을 나타내었다.

이상을 요약해보면, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ 를 PCA로 사용한 No.1 시편은 600 MPa로 성형한 소결체에서 보듯이 98.8 %의 우수한 소결 밀도와, $\text{Hv}=132$ 의 가장 높

은 표면 경도값을 보여주었다. 또한 No.1 시편은 앞서 살펴보았듯이, 밀링 후 분말이 보다 균일하고 미세한 입도를 갖기 때문에 결과적으로 타 PCA와 비교하여 더 우수한 소결 특성을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적 합금화법을 이용한 Al/AlN 복합체 제조에 대해 조사하였다. 특히 질소를 함유하는 각기 다른 세 종의 PCA의 영향에 대해 살펴보았다. PCA는 볼 밀링 중 질화반응의 유도과 과도한 냉간압접을 예방하기 위한 두 가지 목적으로 사용하였다. 그 결과, 3 wt.%의 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ 를 PCA로 사용한 경우가 다른 PCA를 사용한 분말에 비교하여 가장 미세하고 균일한 입도를 가지었으며, 밀링 후 분말 수율도 높아 냉간압접을 효과적으로 방지하였다. 한편 밀링 중에는 Al과 질소를 함유하는 PCA, 또는 Al과 밀링 분위기인 NH_3 가 반응하여 AlN 상이 직접 형성 되지는 않았다. 그러나 N_2 분위기에서의 후속 소결 과정 중 AlN 및 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN})$ 과 같은 질소화합물이 형성 되었다. 기계적 합금화를 통해서는 AlN 형성을 위한 전구체만이 형성되는 것으로 생각된다. 한편 소결 후에는 조사한 3종의 모든 시편 표면에서 약 200 μm 두께의 경화층이 형성되었다. 특히 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ 를 PCA로 첨가한 경우 가장 높은 경도값을 얻을 수 있었다. 결론적으로, 본 연구에서 사용한 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$ 는 효과적인 밀링 조제로서의 역할뿐만 아니라, 후속 열처리 중 경화층을 형성하는

두 가지 효과가 있었다. 가장 우수한 특성을 보인 것은 600 MPa의 압력으로 성형한 No.1 시편으로, 소결 후 98.8%의 상대밀도, Hv=132의 표면 경도값을 얻을 수 있었다. 이상과 같은 방법을 통하여 표면경화 열처리가 매우 어려운 것으로 알려진 Al 합금에서 시편 내부에 비해 약 25% 이상 경도가 높은 표면층을 가진 Al 소결체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업의 일환인 차세대소재성형기술개발사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] I. Dutta, S. Mitra and J. Cooper: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **264** (1992) 395.
- [2] S. Loughin, R. H. French, W. Y. Ching, Y. N. Xu and G. A. Slack: Appl. Phys. Lett., **6** (1993) 1182.
- [3] A. F. Wright: J. Appl. Phys., **82** (1997) 2833.
- [4] Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez and Pere Alemany: Phys. Rev. B, **49** (1994) 7115.
- [5] S. H. Yu, Y. S. Lee and K.-S. Shin: J. Korean Powder Metall. Inst., **12** (2005) 214. (Korean)
- [6] J. Cintas, F. G. Cuevas, J. M. Montes and E. J. Herrera: Scripta Mater., **53** (2005) 1165.
- [7] H. Abdoli, H. Asgharzadeh and E. Salahi: Journal of Alloys and Compounds, **473** (2009) 116.
- [8] F. Delannay, L. Froyen and A. Deruyttere: J. Mater. Sci., **22** (1987) 1.
- [9] G. Elssner and G. Petzow: ISIJ International, **30** (1990) 1011.
- [10] Pere Alemany: Surf. Sci., **314** (1994) 114.
- [11] Koji Atarashiya: J. Mater. Process. Tech., **54** (1995) 54.
- [12] J. M. Haussonne, J. Lostec, J. P. Bertot, L. Lostec and S. Sadou: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **72** (1993) 84.
- [13] Y. Miyazawa, H. Ueshimo, Y. Hashizume and E. Uchimura: Journal of Japan Institute of Metal and Materials, **27** (1988) 486.
- [14] J. H. Ahn, Y. J. Kim and H. S. Chung: Rev. Adv. Mater. Sci., **18** (2008) 329.
- [15] G. B. Schaffer, B. J. Hall, S. J. Bonner, S. H. Huo and T. B. Sercombe: Acta Mater., **54** (2006) 131.
- [16] H. U. Joo and W. S. Jung: J. Mater. Process. Tech., **204** (2008) 498.
- [17] A. Maghsoudipour, M. A. Bahrevar, J. G. Heinrich and F. Moztarzadeh: J. Eu. Ceram. Soc., **25** (2005) 1067.
- [18] T. Suehiro, N. Hirotsaki and K. Komeya: Nanotechnology, **14** (2003) 487.
- [19] Y. Kameshima, M. Irie, A. Yasumori and K. Okada: Solid State Ionics, **172** (2004) 185.