Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 7, No. 4, 2000

Al_2O_3/5vol%Cu 나노복합재료의 제조 및 기계적특성

오승탁 · 이재성 · Koichi Niihara*
한양대학교 금속재료공학과
*Osaka대학교 산업과학연구소

Preparation and Mechanical Properties of Al_2O_3/5vol%Cu Nanocomposites

Sung-Tag Oh, Jai-Sung Lee and Koichi Niihara*
Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan, Kyunggi 425-791, Korea
**Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Osaka 567-0047, Japan*
(Received October 13, 2000)

Abstract An optimum route to fabricate the Al_2O_3/Cu nanocomposites with sound microstructure and improved mechanical properties was investigated. Microstructural investigations for the composites prepared using Al_2O_3/Cu-nitrate showed that fine Cu particles with average size of 150 nm were homogeneously distributed within the Al_2O_3 matrix grains and at the grain boundaries. Fracture strength of 953 MPa and toughness of 4.8 MPa$\sqrt{m}$ were measured for the composite. The strengthening and toughening of the composites are explained by the refinement of the microstructure and the crack bridging/deflection, respectively.

1. 서 론

나노크기의 제2상 입자를 세라믹기지에 분산시킨 나노복합재료는 세라믹재료의 취약성과 낮은 가공성을 극복하여 고강도, 고인성 및 우수한 고온특성을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구의 대상이 되고 있다.[1-4] 최근에는 이러한 나노복합재료의 개념을 바탕으로, 나노크기 금속 상을 분산시킨 세라믹기 나노복합재료들의 제조에 관한 연구도 활발히 진행되어 좋은 결과들을 얻고 있다. 예로서, W 입자가 분산된 Al_2O_3 (Al_2O_3/W),[5] Al_2O_3/Ni[6] 및 Al_2O_3/Ni-Co[7] 등의 나노복합재료는 1 GPa이상의 높은 강도와 증가된 파괴인성 값을 나타내며, 특히 나노크기의 Ni 또는 Ni-Co 상을 첨가한 경우, 향상된 세라믹재료의 기계적 특성과 함께 독특한 자기적 특성을 보여주어 새로운 기능성 재료로의 응용이 가능하다.

일반적으로, 세라믹/금속 나노복합재료의 기계적 특성은 기지상 내에 존재하는 나노크기 금속입자의 균일한 분산을 통하여 향상시킬 수 있다.[5] 그러나, 초기의 원료분말로부터 또는 소결중의 입자성장 등으로 형성된 조대한 금속입자가 세라믹 기지의 입계 등에 존재한다면, 나노크기 금속상 분산에 의한 기계적 특성의 향상과 독특한 기능성 부여라는 장점들이 없어지게 된다.[5,8] 특히, 낮은 융점을 갖는 금속이 분산된 복합재료의 경우, 소결중 입계나 삼중점등에서 액상으로 존재하는 금속원자들의 빠른 확산에 기인한 입자성장이 발생하여, 조대화된 분산상을 갖는 불균질한 최종 소결조직과 이의 결과로 현저한 기계적 특성의 저하를 가져온다. 따라서, 향상된 기계적 특성 및 독특한 기능성을 구현할 수 있는 금속분산 나노복합재료의 다양한 산업적 응용을 위해서는 저융점 금속 등이 분산된 복합재료에서의 미세조직 제어를 위한 최적의 제조공정 확립과 미세조직과 특성 등의 관계에 대한 기초적인 이해에 대한 연구가 요구된다.

본 연구에서는 기지상으로 Al_2O_3를, 분산상으로는 저융점 금속이며 일반적인 Al_2O_3의 가압소결시에 (약

1400°C) 액상으로 존재하는 금속 Cu를 (융점 1084 °C) 선택하였다. 제조공정에 따른 미세조직의 변화를 조사하기 위하여 3가지 서로 다른 Cu원료를 사용한 분말혼합체로부터 수소환원 및 고온 가압소결법에 의하여 5 vol% Cu 첨가 Al_2O_3 (Al_2O_3/5 vol% Cu) 복합재료를 제조하였다. 초기 Cu 분말의 종류에 따른 소결후 미세조직과 기계적 특성 등을 분석하여 최적의 제조공정을 제시하였으며, 또한 미세조직 특성의 분석과 이론적인 해석 등을 통하여 나노복합재료에서의 강인화기구에 대하여 논의하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 분말은 α-Al_2O_3 (99.95%, 0.2 μm, Sumitomo Chemical Co., Japan)와 High Purity Chemetals Lab. (Japan) 제품의 Cu (99.99%, 1 μm), CuO (99.9%, 1-2 μm) 및 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Cu-nitrate) 등 3가지의 서로 다른 Cu 원료이다. 최종조성이 5 vol% Cu가 되도록 혼합한 Al_2O_3/Cu (이하 CUU) 및 Al_2O_3/CuO (이하 CUO) 분말들은 polyethylene pot을 사용하여 고순도의 Al_2O_3 볼 및 에탄올 용액 내에서 24시간 동안 습식밀링을 통하여 균일한 분말혼합체로 제조되었다. Al_2O_3/Cu-nitrate 혼합체는 (이하 CUN) 상기와 같은 방법으로 볼밀링하여 450°C, 2시간 동안 하소한 후, 균일한 혼합을 위하여 같은 조건으로 볼밀링을 행하였다. 습식밀링을 한 각각의 분말혼합체는 오븐에서 건조한 후 분말들간에 형성된 응집체를 제거하기 위하여 24 시간 동안 Al_2O_3볼을 이용하여 건식밀링 하였다.

소결은 고온가압소결기 (hot-press)를 이용하여, 분말혼합체를 흑연다이(graphite die)에 넣은 후 350°C와 1100°C 에서 각 30분 동안 H_2분위기에서 열처리를 하였고, 계속해서 소결온도인 1450-1600°C로 승온하여, Ar 분위기에서 30 MPa의 압력으로 1시간동안 행하였다. 비교를 위하여 순수한 Al_2O_3분말도 같은 조건으로 소결 하였으며 상세한 소결조건은 이미 발표한 논문에 기술하였다.[9] 고온 가압소결한 시편들은 직사각형 형태로 (폭 4 × 두께 3 × 길이 37 mm^3) 가공되었으며 표면은 0.5 μm의 다이아몬드 입자로 연마하였다.

상분석 및 미세조직관찰은 X-선 회절(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 분석을 이용하여 행하였으며, 분산상 및 기지상의 입도는 최소 500개이상의 입자를 측정하여 결정하였다. 밀도는 toluene용액 내에 시편을 넣은 후 Archimedes원리를 이용하여 측정하였고, 복합재료의 이론밀도는 Al_2O_3과 Cu의 밀도 및 부피분율을 고려하여 혼합법칙으로 계산하였다. 파괴강도는 시편가공중 도입될 수 있는 모서리부분의 notch를 제거하기 위하여 1200-grit의 연마지를 이용하여 연마한 후 3중점 굽힘 법으로 (3-point bending test) 측정하였다. 이때 시편 하부의 지지 점간의 거리는 30 mm, cross-head 속도는 0.5 mm/min으로 하였고 5개의 시편을 측정하여 평균 파괴강도 값을 구하였다. 파괴인성은 Vickers 경도계를 이용하여 하중 98 N, 15 s 유지하여 indentation fracture 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 (a)와 (b)는 Al_2O_3/Cu-nitrate를 원료분말로 사용한 CUN 분말혼합체에 대한 하소 및 소결후의 XRD 분석결과이다. 하소 후에는 Cu-nitrate가 CuO상으로 변환되었으며, 수소환원 및 소결과정을 거쳐 치밀화된 분말혼합체는 단지 Al_2O_3와 Cu 상으로만 구성되어 있음을 알 수 있다. 보고된 CuO의 수소환원온도가 약 200°C임을 고려할 때,[10] 본 실험조건에서 Cu 산화물은 완전히 Cu 금속으로 환원되었으며, 또한 XRD 분해능 내에서도 기타의 산화물상이나 화합물상들은 관찰되지 않았다. Al_2O_3/Cu 및

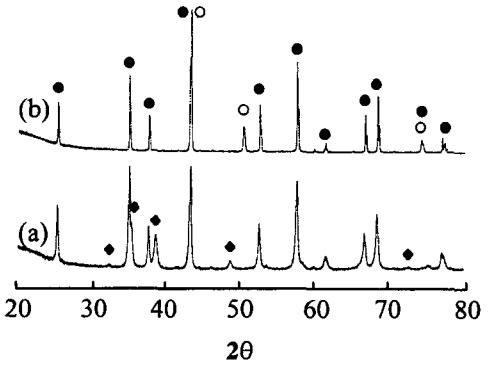

Fig. 1. XRD profiles of the powder mixtures at different stage of processing; (a) after calcination in air at 450°C for 2 h and (b) after reduction/hot-pressing at 1450°C and 30 MPa for 1 h ((●) Al_2O_3, (○) Cu and (◆) CuO).

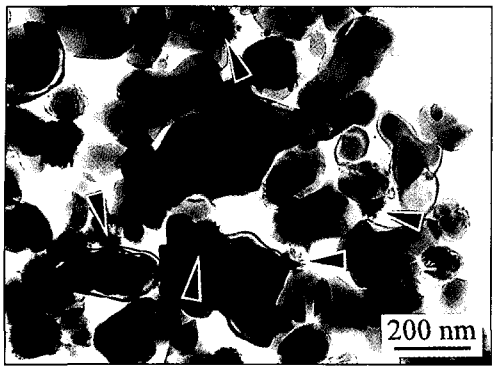

Fig. 2. TEM image of the CUO powder mixture after H_2 treatment at 350°C for 30 min.

Al_2O_3/CuO를 초기분말로 사용한 CUU 및 CUO시편에서도 소결후의 XRD 분석결과 단지 상기의 두상으로만 이루어져 있음을 확인하였다.

CUO 분말혼합체를 350°C, 30분간 수소분위기에서 환원한 후 TEM으로 관찰한 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 화살표로 표시한 곳이 환원된 Cu 입자로서, Al_2O_3 표면 위에 평균크기 50 nm 정도로 균일하게 분포함을 알 수 있다. CUN 분말혼합체의 경우는 Cu입자의 크기가 약간 작게 관찰되나 형태는 거의 동일하였다. 일반적으로, 초기원료로서 금속 nitrate를 사용한 경우와 금속산화물을 사용한 경우를 비교할 때, 전자에서 수소환원후 더욱 미세한 금속입자의 크기를 보여준다.[6] 이러한 차이는 금속 nitrate의 하소를 통하여 더 작은 크기의 금속산화물을 얻을 수 있고 또한, 재밀링을 통하여 분말 응집체를 분쇄할 수 있기 때문이다. 따라서, 입도가 작은 분말들은 수소열처리과정에서 더욱 미세화된 금속입자로 환원된다. 결론적으로, 초기원료로서 금속 Cu를 사용한 CUU 분말혼합체의 경우는 볼밀링 후에도 Cu입자의 크기 변화가 거의 없었다는 점을 고려할 때, CuO 또는 Cu-nitrate로부터 나노크기의 Cu를 합성할 수 있는 수소환원법은 나노복합재료의 제조에 있어서 매우 유익한 공정이라고 판단된다.

그림 3 (a) 및 (b)는 각각 CUU 및 CUO 분말혼합체를 사용하여 1600°C, 1시간, 30 MPa의 가압 하에서 소결한 복합재의 파단면으로서 뚜렷한 조직상의 차이를 나타낸다. 금속 Cu 분말을 사용한 CUU 복합재료에서는 약 3 μm 크기의 Cu상과 조대화된 기지상을 갖는 조직을 보여준다. 그러나, CUO복합재

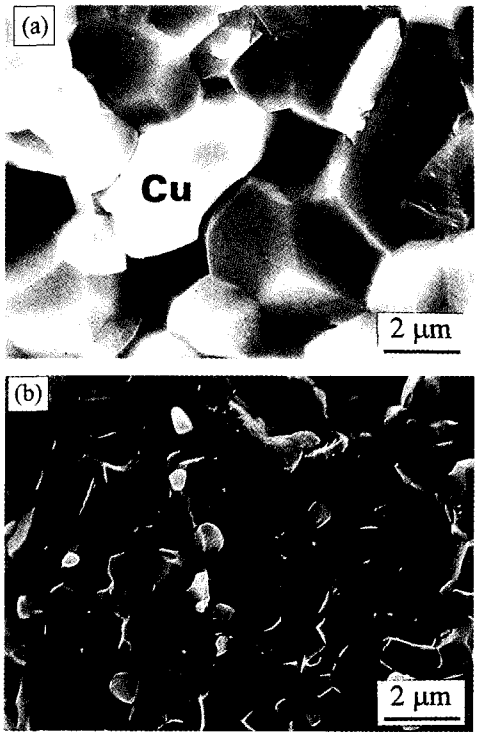

Fig. 3. Comparison of the fracture surface on the composites, hot-pressed at 1600°C using different powder mixtures; (a) Al_2O_3/Cu (CUU) and (b) Al_2O_3/CuO (CUO).

료에서는 상대적으로 미세한 분산상 및 기지상의 조직을 나타내며, 또한 Cu상이 기지상 내에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 이러한, 미세조직상의 차이는 소결초기에 존재하는 Cu상의 크기에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 즉, CUO복합재료는 분말혼합체의 수소환원 후에 Cu의 크기가 50 nm 인 반면 (그림 2), CUU의 경우는 원료분말의 크기인 1 μm 임으로, 이러한 초기 Cu입자의 차이가 소결조직에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 따라서, 미세한 분산상과 균일한 조직을 나타내는 복합재료를 제조하기 위해서는 Cu 산화물을 사용한 수소환원 및 소결이 최적의 공정으로 판단된다.

그림 4의 SEM 사진은 1450°C, 1시간, 30 MPa의 가압에서 소결한 시편의 미세조직으로서, 그림 (a)는 순수한 Al_2O_3, (b)와 (c)는 Al_2O_3/Cu 복합재료의 파단면이다. 조직사진에서 명확히 알 수 있듯이 복합재료는 순수한 Al_2O_3 에 비하여 작은 입자크기를 나타내며, 측정된 평균입도는 순수한 Al_2O_3의 경우

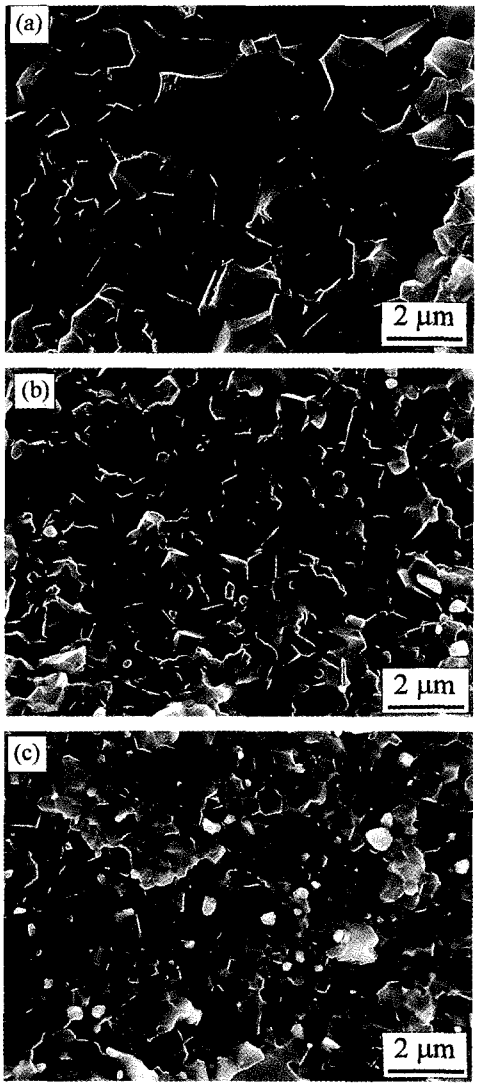

Fig. 4. Fracture surfaces of the specimens observed in SEM, hot-pressed at 1450°C; (a) monolithic Al_2O_3, (b) CUO and (c) CUN.

0.89 μm, CUO 복합재료는 0.67 μm 및 CUN은 0.60 μm이었다. 일반적으로 제2상을 갖는 복합재료 계에서는 분산상에 의한 기지상 입계의 고착효과 (pinning effect) 때문에 기지상 입자성장이 억제된다.[11] 따라서, 순수한 Al_2O_3 소결체와 비교하여 Al_2O_3/Cu계에서 더 작은 기지상 입도를 나타내는 것은 소결중 Al_2O_3의 입자성장에 대한 Cu입자의 효과적인 방해 때문으로 설명할 수 있다. 한편, CUN복합재료에의 기지상 입도가 CUO보다 더 작게 나타나는데, 이는 앞서의 분말특성에서 설명하였듯이 환원된 금속 Cu의 입도차 때문으로 설명할 수 있다. 즉, 같은 분율의 Cu상이 분산되어있을 때 작은 입자의 균일한 분산은(CUN 복합계), 더욱 효과적으로 소결중에 기지상의 입자성장을 억제할 수 있기 때문이다.

한편, 소결한 복합재료에서 초기원료분말에 따른 분산상 Cu 크기를 비교해보면, CUO의 경우가 (그림 4b) CUN (그림 4c)보다 더 큰것을 알 수 있다. TEM으로 조직을 관찰하면 이러한 Cu상의 크기 및 분포를 좀더 명확히 구분할 수 있는바, CUO 시편인 그림 5(a)의 경우 약 200 nm 크기의 Cu상 (구형의 검은 상)이 입계에 균일하게 분포하며, CUN의 경우는 평균크기 150 nm의 Cu상이 입계 및 입내에 존재함을 알 수 있다. 따라서, 전자는 intergranular-, 후자는 intra/intergranular-type 나노복합재료로 정의 할 수 있다.[2]

복합재료 및 순수한 Al_2O_3 소결체에서 밀도 및

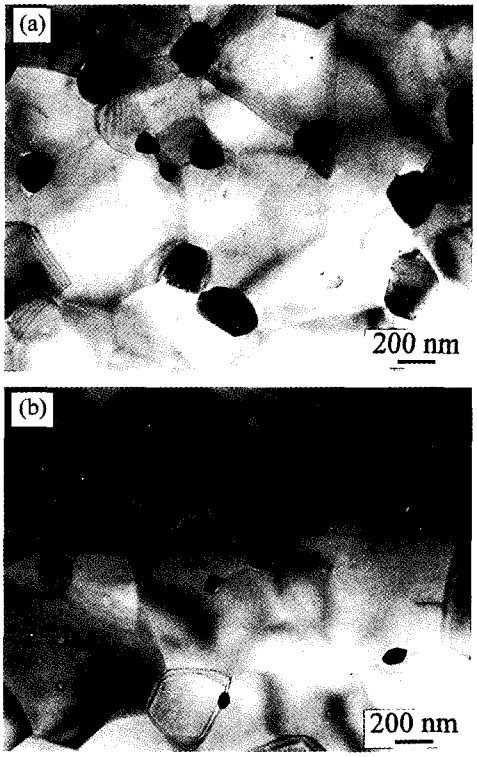

Fig. 5. Typical microstructure of the Al_2O_3/5 vol% Cu nanocomposites; (a) CUO and (b) CUN powder mixture. Sintering conditions of both composites were 1450°C and 30 MPa for 1 h.

Table 1. Relative density and mechanical properties of monolithic Al_2O_3 and composites, hot-pressed at 1450°C for 1 h

Specimen	ρ_{th} (%)	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa$\sqrt{m}$)
Al_2O_3	99.2	536±35	3.6±0.3
CUO	99.3	819±53	4.9±0.7
CUN	99.0	953±59	4.8±0.2

기계적 특성을 측정하여 표 1에 제시하였다. 밀도는 전 시편에서 99%이상의 값을 나타내었으며, 복합재료에서의 파괴강도는 순수한 Al_2O_3와 비교하여 1.5배 이상 증가한 값을 나타내었다. 동일한 소결조건 및 조성을 갖는 복합체에서는 CUN 분말혼합체를 사용한 경우가 953 MPa로 최대강도 값을 보여주었다. 이러한 차이는, 세라믹과 같은 취성재료에서의 파괴강도와 파괴인성 (K_{Ic}), 결함크기의 반값 (c), 결함의 기하학적 상수 (Y) 등에 관련된 다음 식을 고려하여 설명할 수 있다.[12]

$$\sigma_f = \left(\frac{1}{Y}\right)\frac{K_{Ic}}{c^{1/2}} \quad (1)$$

일반적으로, 식(1)에서 결함크기의 반값 c 는 조밀한 다결정체의 입자크기와 비례하므로, 입도가 작아질수록 재료의 파괴강도는 높은 값을 나타나게 된다. 따라서, 본 실험 계에서 측정한 순수한 Al_2O_3의 기지상 평균입도 (0.89 μm : 최대입도 3.5 μm)와 복합재료인 CUO(0.67 μm : 2.1 μm) 및 CUN(0.60 μm : 1.6 μm) 의 입도크기를 고려할 때, CUN복합재료에서 최대 강도 값을 나타내는 이유는 이러한 입자 미세화에 따른 영향으로 설명할 수 있다. 또한, 각 시편에서의 최대입도값은 CUN시편에서 최소의 값을 나타내는 바, 이러한 값의 감소 즉, 입도의 균일성증가도 재료의 강화에 기여한 것으로 해석된다.

표 1에서 제시하였듯이, 복합재료의 파괴인성은 4.8-4.9 MPa$\sqrt{m}$으로서 순수한 Al_2O_3에 비하여 증가된 값을 나타낸다. 일반적으로, 세라믹에서의 인성증가기구는 crack bowing, crack deflection, crack bridging 및 microcracking등으로 설명할 수 있다.[13] 본 실험의 복합재료 계에서도 이러한 거동이 나타나는바, 대표적인 형태를 그림 6에 나타내었다. CUO복합재료의 표면에 Vickers 경도계를 이용하여 crack을 도입한 후, SEM통하여 crack의 전파를 관찰한 조직

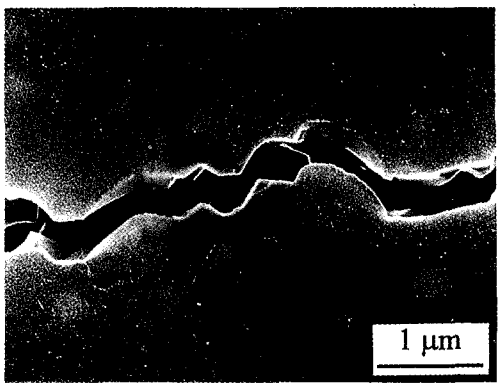

Fig. 6. SEM micrographs showing crack propagation on the surface of Al_2O_3/5 vol% Cu nanocomposite. Cracks were introduced by the Vickers indentation.

사진에서 crack deflection 및 crack bridging 등이 나타난다. 따라서, 본 실험 계에서의 파괴인성 증가는 이러한 기구에 의하여 이루어진 것으로 해석되며, Al_2O_3와 Cu 상간의 상이한 열팽창계수로부터 기인한 잔류응력 및 Cu 상 자체에 의한 강화 등도 일부는 인성증가에 기여했을 것으로 판단된다.[14, 15]

4. 결 론

3가지의 각각 다른 원료분말을 사용하여 건전한 미세조직 및 향상된 기계적 특성을 갖는 Cu상 분산 Al_2O_3기 나노복합재료의 최적 제조공정에 관하여 연구하였다. 저융점의 Cu상이 분산되었음에도 불구하고 초기 원료분말로써 Al_2O_3/Cu-nitrate를 사용한 경우, Al_2O_3기지 내에 150 nm 크기의 Cu 입자가 균일하게 분산된 복합재료를 성공적으로 제조할 수 있었다. 이러한 나노복합재료는 순수한 Al_2O와 비교하여 상당히 향상된 기계적 특성을 나타내었으며, 측정된 파괴강도 및 인성 값은 각각 953 MPa 및 4.8 MPa$\sqrt{m}$ 이었다. 복합재료에서의 강도증가는 분산상의 입자성장 억제에 기인한 기지상의 입자미세화와 균질성의 영향으로 설명하였으며, 파괴인성 증가는 crack전파에 대한 crack deflection 및 crack bridging 등의 기구에 의한 것으로 해석하였다.

감사의 글

이 연구는 한양대학교 BK21 사업단 재료분야의

지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. K. Niihara, A. Nakahira and G. Sasaki: Proceedings of the First MRS International Meeting on Advanced Materials, M. Doyama, S. Somiya and R.P.H. Chang (Ed.), Vol. 4, Pittsburg, PA (1989) 129.
2. K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 974
3. M. Sternitzke: J. Europ. Ceram. Soc., **17** (1997) 1061
4. S.-T. Oh, K. Tajima, M. Ando and T. Ohji: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 1314
5. T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 663
6. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1130
7. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 3013
8. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara: Scripta Mater., **39** (1998) 1413
9. S.-T. Oh, M. Sando, T. Sekino and K. Niihara : Nanostruct. Mater., **10** (1998) 267
10. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Cu., 8. Aufl., System-Nummer 60, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1958) 84
11. C.S. Smith : Trans. Metall. Soc. AIME, 175 (1948) 15
12. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York (1976) 765
13. A.G. Evans : J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 187
14. B. Budiansky, J.C. Amazigo, A.G. Evans: J. Mech. Phy. Solids, **36** (1988) 167
15. W.H. Tuan and R.J. Brook: J. Europ. Ceram. Soc., **6** (1990) 31