

나노크기 금속입자가 분산된 Al_2O_3 나노복합재료의 제조 및 마모거동

오승탁[†] · 윤세중 · 정영근*

서울산업대학교 신소재공학과

*요업기술원 나노소재팀

Fabrication and Wear Behavior of Nano-sized Metal Particle Dispersed Al_2O_3 Nanocomposites

Sung-Tag Oh[†], Se-Joong Yoon and Young-Keun Jeong*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

*Nano Materials Laboratory, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(2005년 7월 4일 받음, 2005년 7월 25일 최종수정본 받음)

Abstract Microstructure and wear behavior of Al_2O_3 -based nanocomposites with Cu and Ni-Co dispersions were investigated. Al_2O_3 /Cu and Al_2O_3 /Ni-Co nanocomposites were fabricated by hydrogen reduction and sintering method using metal oxide and metal nitrates. The nanocomposites showed increased mechanical properties compared with monolithic Al_2O_3 . In particular, high toughness and hardness were measured for the Al_2O_3 /Ni-Co nanocomposite consolidated by spark plasma sintering. A minimum value of wear coefficient comparable to the monolithic Al_2O_3 was obtained for Al_2O_3 /Ni-Co nanocomposite. Wear behavior is discussed in terms of microstructure and mechanical properties of nanocomposites

Key words Al_2O_3 -based metal nanocomposites, microstructure, mechanical properties, wear

1. 서 론

나노크기의 제2상 입자를 나노 또는 마이크로 크기의 세라믹 기지상에 분산시킨 나노/나노형 또는 마이크로/나노형 나노복합재료는 세라믹재료의 취약성과 낮은 가공성을 극복하여 고강도, 고인성 및 우수한 고온특성을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 최근에는 이러한 나노복합재료의 개념을 바탕으로, 기능성 나노크기 금속입자를 분산하여 세라믹 재료의 고강도화 및 기능화를 구현하는 연구들이 진행되고 있다. 예로서, Ni 입자가 분산된 Al_2O_3 (Al_2O_3 /Ni) 나노복합재료의 경우 1 GPa의 높은 파괴강도 및 향상된 인성뿐만 아니라, 첨가한 나노크기 자성입자의 영향으로 독특한 자기적 특성을 나타낸다.³⁾ 한편 세라믹/금속 나노복합재료의 고강도 등을 고려할 때 이들의 내마모 특성 또한 향상될 것으로 판단된다.

일반적으로 세라믹 재료의 내마모성은 강도와 경도 등의 기계적 특성과 입도 등의 미세조직 특성에 의존한다.⁴⁾ 따라서 나노복합재료의 향상된 기계적 특성 및 기지상의 입자미세화를 고려하면 이러한 재료에서의 우수

한 내마모성이 기대된다. 실제적으로 Al_2O_3 /SiC 나노복합재료의 경우 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 마모율의 뚜렷한 감소를 보여주고 있다.^{5,6)} 그러나 금속이 분산된 세라믹 복합재료의 경우, 낮은 강도 및 경도를 갖는 금속상이 분산된 복합체는 당연히 취약한 마모거동을 나타낼 것으로 판단되기 때문에 이에 대한 많은 연구가 진행되지 않았고, 특히 세라믹/금속 나노복합재료 계에서의 마모거동에 관한 연구는 전무한 형편이다. 그러나 나노크기 금속상의 기지상 입계결합력 강화에 의한 입계파괴 억제, 분산상과 기지상 간에 존재하는 열팽창계수 차이로 형성된 잔류응력에 의한 입계강화 등을 고려하면, 이러한 복합재료 계에서의 내마모 특성 또한 순수한 세라믹 기지상과 비교하여 어느 정도 향상될 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 분산상으로 Cu와 Ni-Co를 각각 선택하여, 나노크기 금속상 입자가 분산된 Al_2O_3 나노복합재료를 제조하고 마모거동을 포함한 이들의 기계적 특성을 평가하고자 하였다. Al_2O_3 /Cu 계에서는 Cu 입자의 크기를 다양하게 분산하여 복합재료를 제조한 후, 분산상 입자크기에 따른 강도, 인성 및 마모거동을 해석하였다. Al_2O_3 /Ni-Co 계에서는 열간가압소결 (hot pressing) 및 방전소결 (spark plasma sintering) 등 소결공정을 달리하여 분산상의 입자크기 및 존재위치를 제어한 후 이

[†]E-Mail : stoh@snut.ac.kr

에 따른 기계적 특성을 평가하여 순수한 Al_2O_3 의 거동과 비교분석하였다.

2. 실험 방법

$\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\% \text{ Cu}$ 나노복합재료의 제조에 있어서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%, $0.2 \mu\text{m}$)와 CuO (99.9%, $1\text{-}2 \mu\text{m}$) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cu-nitrate) 등 2가지의 Cu 원료가 초기분말로 사용되었다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 원료 계에서는 최종조성이 5 vol% Cu가 되도록 칭량하여 혼합한 분말을 polyethylene pot 내에서 고순도의 Al_2O_3 볼 및 에탄올 용액과 함께 24시간 동안 습식밀링을 통하여 균일한 분말혼합체로 제조하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 혼합체는 상기와 같은 방법으로 밀링 하여 450°C , 2시간 동안 하소한 후, 불밀링 하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Co}$ 나노복합재료는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 Ni-4.5 wt% Co의 원료분말로 사용하여 제조하였으며 기지상내 합금의 분산량은 5 vol%로 하였다. 분말합성 방법은 Cu-nitrate계의 경우와 동일하다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 계의 치밀화는 열간가압소결기를 이용하여 행하였으며 자세한 실험방법은 앞서 발표된 논문에 기술되어있다.⁷⁾ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Co}$ 계는 열간가압소결 및 방전소결법을 적용하여 치밀화하였다. 방전소결에서는 우선 하소한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-}$ 및 Co-oxide 분말혼합체를 흑연다이에 넣은 후 열처리로서 700°C , 60분 동안 H_2 분위기에서 Ni 및 Co 금속산화물을 Ni-Co 금속으로 환원 처리하였다. 환원된 분말이 장입된 흑연다이를 방전소결로로 옮겨 놓은 후, 승온속도 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하여 온도 1350°C , 진공분위기에서 30 MPa의 압력으로 10분 동안 소결하였다.

소결한 시편들은 직사각형 형태로 (폭 $4 \times$ 두께 $3 \times$ 길이 37 mm^3) 가공한 후 표면을 0.5 mm 의 다이아몬드 입자로 연마하여 기계적 특성을 측정하였다. 탄성계수는 초음파 transducer를 이용하여 시편 표면에서의 sound 속도를 측정하여 구하였으며 파괴강도는 시편가공 중 도입될 수 있는 모서리부분의 notch를 제거하기 위하여 1200-grit의 연마지를 이용하여 연마한 후, 3중점 꺾임 강도법 (3-point bending test)으로 측정하였다. 이때 시편 하부의 지지점간 거리는 30 mm , cross head 속도는 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 하였다. 파괴인성은 IF (indentation fracture) 방법으로 Vickers 경도계를 이용하여 하중 10 kg , 유지시간 15초의 조건으로 측정된 후, 압흔자의 크기로부터 경도를, 균열의 길이로부터 파괴인성을 계산하였다. 소결체의 마모 특성은 pin-on-disk tester를 사용하여 건식법으로 평가하였다. 순수 Al_2O_3 및 나노복합재료의 표면에 직경 6 mm 의 Al_2O_3 로 150 N 의 하중을 가하여 접동속도 0.0675 m/s , 마모거리 486 m , 대기 (습도 60%) 중의 조건에서 측정하였다. 마모계수 (wear coefficient) K는 식 $K = V/(DF)$ 를

사용하여 구하였으며 여기서 V는 마모체적, D는 마모거리, F는 하중이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열간가압소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 복합재료를 TEM으로 관찰한 미세조직 사진을 나타낸 것으로서 (a)와 (b)는 원료분말을 각각 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 로 사용한 경우이다. 조직사진에서 명확히 나타나듯이 약 200 nm 크기를 갖는 분산상 Cu가 기지상의 입계 및 입내에 균일하게 분포함을 알 수 있다. Table 1은 나노복합재료 및 순수한 Al_2O_3 소결체의 밀도와 기지상 및 분산상의 크기를 측정한 결과이다. 순수한 Al_2O_3 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합재료에서 상대밀도는 99% 이상의 값을 나타내었다. 기지상 입도는 순수한 Al_2O_3 의 경우 $0.89 \mu\text{m}$ 로 측정되었으며 CuO 및 Cu-nitrate 를 원료분말로 사용한 나노복합재료는 각각 $0.67 \mu\text{m}$ 및 $0.60 \mu\text{m}$ 이었다. 일반적으로 복합재료에서는 분산상에 의한 기지상 입계의 고착효과 때문에 기지상 입자성장이 억제되며 동일한 양에서는 분산입자의 크기가 작을수록 더 효과적으로 작용된다.⁸⁾ 따라서 나노복합재료의 경우가 순수한 Al_2O_3 보다 더 작은 기지상 입도를 보여준다. 한편 같은 분율의 Cu상이

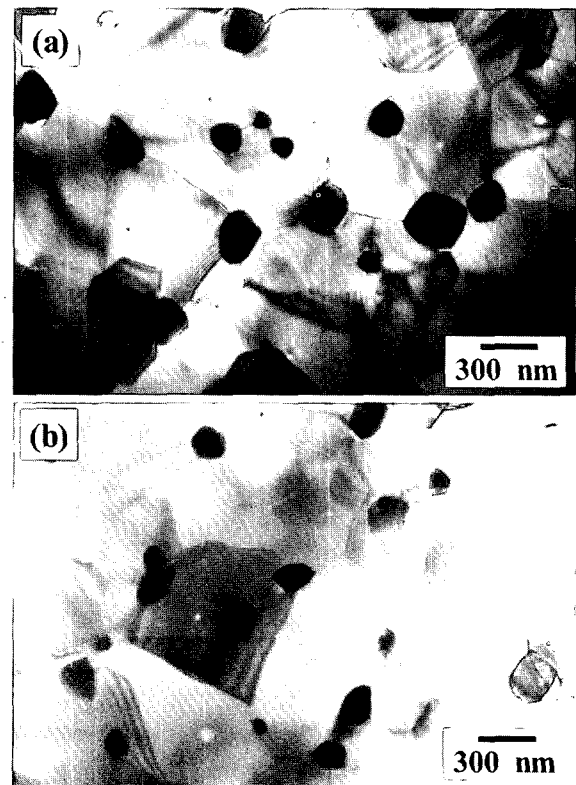
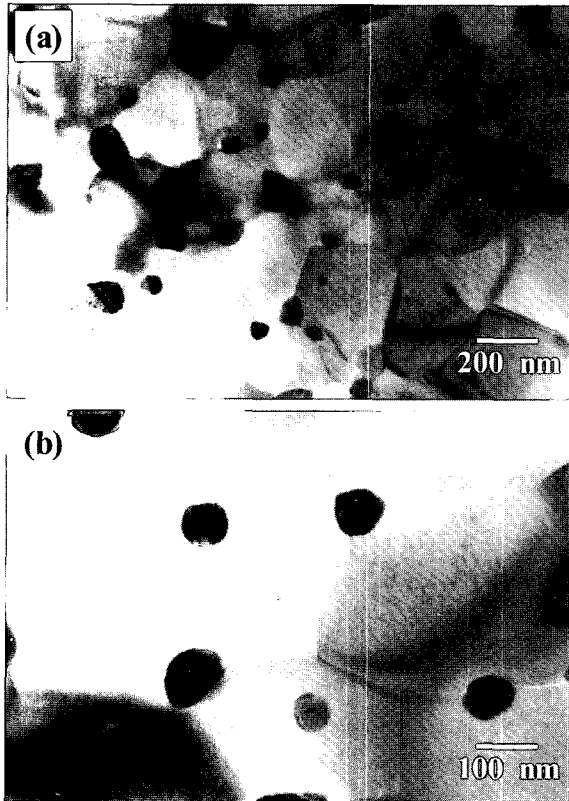


Fig. 1. TEM microstructure of hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\% \text{ Cu}$ nanocomposites, prepared from (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ powder mixture.

Table 1. Relative density and average size of matrix grain and dispersion of sintered specimens

Specimens	Raw powder/sintering	Relative density (%)	Matrix grain size (μm)	Dispersion size (nm)
Al ₂ O ₃ /5 vol% Cu	CuO/hot pressing	99.3	0.67	200
Al ₂ O ₃ /5 vol% Cu	Cu nitrate/hot press	99.0	0.60	150
Al ₂ O ₃ /5 vol% Ni-Co	Ni-Co nitrate/hot press	98.6	0.65	145
Al ₂ O ₃ /5 vol% Ni-Co	Ni-Co nitrate/SPS	99.3	0.62	90
Al ₂ O ₃ monolith	hot press	99.2	0.89	-

**Fig. 2.** Typical TEM microstructure of the Al₂O₃/5 vol% Ni-Co nanocomposites, sintered by (a) hot pressing and (b) spark plasma sintering.

분산된 경우 합성공정에 따른 분말특성에 기인하여⁹⁾ Al₂O₃/Cu-nitrate 복합분말의 경우가 Al₂O₃/CuO 보다 더

작은 Cu입자가 크기를 나타내게 되어 최종적으로 Table 1에 나타난 소결체에서 기지상입도의 차이를 보여준다.

소결방법을 달리하여 제조한 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료의 TEM 미세조직 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 열간가압소결 법으로 제조한 나노복합재료의 경우 (Fig. 2a) Ni-Co 입자가 기지상 입계에 균일하게 분포하고 있으며 방전소결한 나노복합재료에서는 (Fig. 2b) 더 미세한 분산입자들이 입계뿐만 아니라 입내에도 분포함을 확인할 수 있다. 한편 Table 1의 측정결과를 참고하면 방전소결의 경우가 열간가압소결 보다는 약간 높은 밀도를 나타내고 있으며 Ni-Co 입자크기는 방전소결의 경우가 약 90 nm로 열간가압소결의 145 nm 보다 더 미세함을 알 수 있다. 방전소결은 높은 승온속도와 짧은 소결시간을 적용하는 공정임을 고려할 때, 소결체의 미세한 분산상 크기는 소결공정 중 분산입자의 성장억제에 기인한 것으로 해석된다.¹⁰⁾

Table 2는 나노복합재료 및 순수한 Al₂O₃ 소결체의 기계적 성질을 나타낸 것이다. ductile한 금속상이 분산된 나노복합재료의 탄성계수는 373-388 GPa로 측정되었으며 순수한 Al₂O₃의 탄성계수 396 GPa와 비교하여 낮은 탄성계수를 나타내었다. 순수한 Al₂O₃와 비교하여 나노복합재료의 파괴강도는 최대 2배 정도 증가된 값을 나타내었으며 파괴인성도 최대 40% 정도 증가된 값을 보여주었다. 순수한 Al₂O₃의 경도는 17.8 GPa로 측정되었으며 방전소결한 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료의 경우가 19.1 GPa로 최대의 경도 값을 나타내었다.

나노복합재료의 기계적 특성 향상은 주로 나노크기 금속분산상의 기지상 입계이동 방해에 의한 기지상 입자 미

Table 2. Mechanical properties of sintered specimens

Specimens	Elastic modulus (GPa)	Fracture strength (MPa)	Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	Hardness (GPa)
Al ₂ O ₃ /5 vol% Cu	373	819±53	4.9±0.7	17.0
Al ₂ O ₃ /5 vol% Cu [†]	380	953±59	4.8±0.2	17.2
Al ₂ O ₃ /5 vol% Ni-Co	388	1070±72	4.3±0.5	19.0
Al ₂ O ₃ /5 vol% Ni-Co [‡]	383	not meas.	5.0±0.3	19.1
Al ₂ O ₃ monolith	396	536±35	3.6±0.3	17.8

[†] using Al₂O₃/Cu-nitrate powder mixture

[‡] densified by spark plasma sintering

세화¹¹⁾ 및 입계존재 분산상에 의한 입계강화 기구¹²⁾ 등을 이용하여 설명된다. 일반적으로 세라믹 복합재료에서의 인성증가기구는 crack bowing, crack deflection, crack bridging 등으로 설명할 수 있으며 또한 기지상과 금속상간의 열팽창 계수 차이에 의한 잔류응력도 인성증가에 기인하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 본 실험 계에서 관찰되는 crack deflection 및 bridging을 고려할 때 이러한 기구들이 나노복합재료의 인성증가에 기인한 것으로 판단된다. 세라믹 재료의 파괴강도는 결함크기 또는 결정립 크기와 반비례 관계를 갖으며 또한 인성증가에 따라 파괴강도도 증가한다.¹¹⁾ 따라서 나노복합재료에서의 증가된 파괴강도 값은 감소된 기지상 입도 및 파괴인성 증가에 기인함을 알 수 있다. 경도 값도 파괴강도와 유사한 이론으로 설명이 가능하다. 한편, 제조한 나노복합재료 중에서는 방전소결한 Al₂O₃/Ni-Co 계가 최대의 경도 및 인성 값을 보여준다. 이러한 결과는 주로 나노크기의 분산상 (평균크기 90 nm)이 입내 및 입계에 균일하게 분산하여 잔류응력에 의한 강인화의 역할이 증대되었기 때문으로 해석된다.¹⁴⁾

순수한 Al₂O₃ 및 나노복합재료의 마모특성을 pin-on-disk tester를 사용하여 평가한 후 마모계수 값으로 계산하여 Table 3에 나타내었다. 측정된 Al₂O₃/Cu 나노복합재료의 마모계수는 $17 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 로 순수한 Al₂O₃의 마모계수 $2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 보다 매우 높은 값을 나타내었다. 그러나 열간가압소결 및 방전소결한 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료의 마모계수는 각각 $3.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 및 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 로 순수한 Al₂O₃와 거의 동일한 값을 나타내었다.

일반적으로 Al₂O₃ 등 세라믹재료의 내마모성은 입도감소, 경도 및 인성의 증가에 따라 향상되며, 마모기구는 입계를 따른 응력의 축적, 입계에서의 microcracking, 입계파괴에 의한 grain pullout (Fig. 3a)으로 설명된다.¹⁵⁾ 따라서 입자간의 입계강화 및 입자 bridging 등에 의한 인성증가가 가능하다면 Al₂O₃ 재료의 내마모성은 증가할 것으로 기대된다. 이러한 관점에서 Al₂O₃/Cu 나노복합재료 계의 높은 마모계수는 낮은 경도에 기인한 것으로 해석된다. 한편 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료에서는 Al₂O₃/Cu 계와 비교하여 향상된 내마모성을 나타내는 바 이는 증가된 경도 및 강도로 설명할 수 있다. 즉, 방전소결한 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료의 기지상 입도 미세화 및 입내존재 분산상의 잔류응력에 의한 강인화와 입계존재 분산상에 의한 기지상 입계결합력 강화 등이 내마모 특성

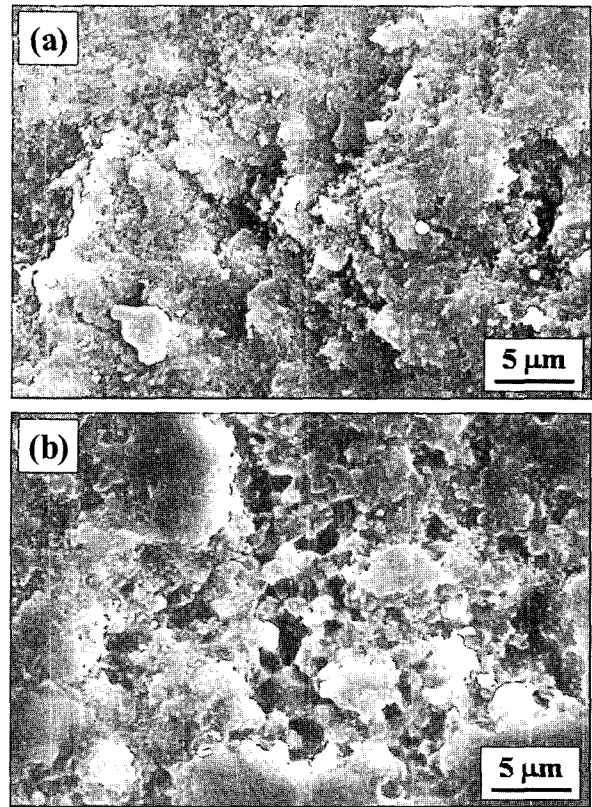


Fig. 3. SEM micrographs of worn surfaces of (a) Al₂O₃ monolith and (b) Al₂O₃/Ni-Co nanocomposite fabricated by spark plasma sintering.

의 향상에 기여하나 한편으로 금속입자의 존재에 의한 변화된 마모기구에 기인한 내마모 특성 감소로 순수한 Al₂O₃와 동일한 마모거동을 나타낸 것으로 해석된다. 이러한 경향은 Fig. 3(b)의 Al₂O₃/Ni-Co 계처럼 순수한 Al₂O₃ 소결체 (Fig. 3a)와 비교하여 거의 유사한 grain pullout의 거동으로도 확인된다. 따라서 세라믹 재료의 강인화 및 내마모 특성 등의 향상을 위해서는 나노크기의 분산상을 입내 및 입계에 균일하게 분산시키는 화학적인 분말합성 공정과 또한 소결체의 미세조직 제어를 위하여 방전소결 등의 단시간 저온 소결 방법의 적용이 요구된다.

4. 결 론

5 vol% Cu 및 5 vol% Ni-Co 분산상을 갖는 Al₂O₃-기지 나노복합재료의 미세조직 특성 및 내마모성을 포함한 기계적 성질에 관해서 연구하였다. CuO 및 Cu-nitrate를

Table 3. Wear coefficient of sintered Al₂O₃ monolith and nanocomposites

	Al ₂ O ₃ monolith	Al ₂ O ₃ /5 vol% Cu		Al ₂ O ₃ /5 vol% Ni-Co	
		by CuO	by Cu-nitrate	hot press	SPS
Wear coeff. (mm ³ /Nm)	2.00×10^{-5}	1.66×10^{-4}	1.71×10^{-4}	3.66×10^{-5}	2.33×10^{-5}

이용하여 수소환원/소결방법으로 Al₂O₃/Cu 및 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료를 제조하였다. 소결한 나노복합재료는 나노크기의 금속상이 균일하게 분산된 미세조직 특성을 보여주었고 순수한 Al₂O₃와 비교하여 증가된 파괴강도 및 파괴인성 값을 나타내었다. 특히 방전소결 법을 이용하여 제조한 Al₂O₃/Ni-Co 나노복합재료는 최대의 인성 및 경도 값을 보여주었다. 파괴강도와 파괴인성의 증가는 각각 나노크기 금속입자의 분산에 의한 기지상 입도의 감소와 crack bridging 및 잔류응력에 의한 것으로 해석하였다. 순수한 Al₂O₃의 마모계수는 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 로 측정되었고 나노복합재료에서는 방전소결한 Al₂O₃/Ni-Co 계가 $2.33 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 로 가장 작은 값을 나타내었다. 금속입자가 분산된 복합재료임에도 불구하고 순수한 Al₂O₃와 거의 동일한 마모거동을 보이는 이유는 나노복합화에 의한 증가된 파괴인성 및 경도로 설명하였다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2003-003-D00173).

참고 문헌

1. K. Niihara and A. Nakahira. in *Advanced Structural*

- Inorganic Composites*. ed. P. Vincenzini (Elsevier, Trieste, Italy, 1990) p. 637.
2. K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(10), 974 (1991).
 3. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1139 (1997).
 4. S. M. Wiederhorn and B. J. Hockley, *J. Mater. Sci.*, **18**, 766 (1983).
 5. R. W. Davidge, R. J. Brook, F. Cambier, M. Poorteman, A. Leriche, D. O'Sullivan, S. Hampshire and T. Kennedy, *British Ceram. Trans.*, **96**(3), 121 (1997).
 6. S.-H. Kim, S. W. Lee, Y.-H. Kim, D.-H. Riu, T. Sekino and K. Niihara, *J. Korean Ceram. Soc.*, **38**(12), 1080 (2001).
 7. S.-T. Oh, J.-S. Lee, T. Sekino and K. Niihara, *Scripta Mater.*, **44**(8-9), 2117 (2001).
 8. C. S. Smith, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **175**, 15 (1948).
 9. S.-T. Oh, J.-N. Kim and K.-M. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**(10), 696 (2004).
 10. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(7), 740 (1995).
 11. W. D. Kingery, H. K. Bowen and Dr. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., p. 765, John Wiley and Sons, New York, USA, (1976).
 12. S. Jiao, M. L. Jenkins and R. W. Davidge, *Acta Mater.*, **45**(1), 149 (1997).
 13. A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 187 (1990).
 14. T. Ohji, Y.-K. Jeong, Y.-H. Choa and K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1453 (1998).
 15. S. J. Cho, B. J. Hockey, B. R. Lawn and S. J. Bennison, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1249 (1989).