

## Cu 입자분산 $Al_2O_3$ 나노복합재료의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 소결온도의 영향

정영근\* · 오승탁<sup>a</sup> · 좌용호<sup>b</sup>

부산대학교 하이브리드소재 솔루션 NCRC,  
<sup>a</sup>서울산업대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>한양대학교 재료화학공학부

### Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Cu Particles Dispersed $Al_2O_3$ Nanocomposites

Young-Keun Jeong\*, Sung-Tag Oh<sup>a</sup> and Yong-Ho Choa<sup>b</sup>

National Core Research Center for Hybrid Materials Solution,  
Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering,  
Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

<sup>b</sup>Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received September 28, 2006; Accepted October 16, 2006)

**Abstract** The microstructure and mechanical properties of hot-pressed  $Al_2O_3$ /Cu composites with a different sintering temperature have been studied. The size of matrix grain and Cu dispersion in composites increased with increase in sintering temperature. Fracture toughness of the composite sintered at high temperature exhibited an enhanced value. The toughness increase was explained by the thermal residual stress, crack bridging and crack branching by the formation of microcrack. The nanocomposite, hot-pressed at 1450°C, showed the maximum fracture strength of 707 MPa. The strengthening was mainly attributed to the refinement of matrix grains and the increased toughness.

**Keywords** :  $Al_2O_3$ /Cu nanocomposites, Sintering temperature, Microstructure, Mechanical properties

## 1. 서 론

나노 또는 마이크론 크기의 입도를 갖는 세라믹 기지상에 나노 크기의 금속 또는 세라믹 입자를 균일하게 분산시킨 나노복합재료 공정은 세라믹 재료의 취약성을 극복하여 상온 및 고온에서 현저하게 향상된 기계적 특성을 나타내는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다<sup>1-2)</sup>. 나노복합재료 공정을 적용한 대표적인 예는, 마이크론미터 크기의 입도를 갖는  $Al_2O_3$  기지상에 수십 나노미터 크기의 SiC를 입내 및 입계에 분산시킨  $Al_2O_3$ /

SiC 나노복합재료의 경우이다<sup>1)</sup>. 이러한 나노복합재료는 1300°C의 열처리를 통하여 순수한  $Al_2O_3$ 의 파괴강도 보다 약 3배정도 증가된 1500 MPa의 고강도를 나타낼 뿐 아니라 파괴인성도 약 40% 증가된 값을 나타낸다. 한편 나노복합재료 공정은 금속입자가 분산된 세라믹 복합재료의 제조에도 적용할 수 있으며 최근  $Al_2O_3$ /Fe-Ni<sup>3)</sup>,  $Al_2O_3$ /W<sup>4)</sup>,  $Al_2O_3$ /Ni<sup>5)</sup> 등의 나노복합재료가 성공적으로 제조되었다. 이러한 세라믹/금속 나노복합재료는 나노크기 금속입자의 독특한 물리적 및 화학적 특성을 이용하여 전기적 및 자기적 성질 등의 기능성을 부여할 수 있기 때문에 다양

\*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2483; E-mail : nano@pusan.ac.kr]

한 공업적 응용 가능성을 보여주고 있다.

그러나 지금까지 개발된 재료계는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo 처럼 고용점 금속 분산상을 갖는 경우이거나 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 처럼 최소한 세라믹 기지상의 일반적인 소결온도 이상의 금속 분산상을 갖는 계에 대하여 한정되어왔다. 따라서 본 연구그룹은 소결 중 분산상이 액상으로 존재하는 나노복합계에 주목하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 저용점 금속인 Cu(용점 1084)를 분산한 복합재료의 완전치밀화 공정 및 기계적 특성의 향상에 관한 연구를 진행하였다<sup>6,7)</sup>. 그러나 나노복합재료의 다양한 응용을 위해서는 최종물성뿐만 아니라 소결 공정에 따른 미세조직 및 특성 등의 변화에 대한 정량적인 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CuO의 분말혼합체를 원료분말로 선택하여 열간가압소결로에서의 조밀화 시 소결온도가 미세조직에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 또한 기지상 및 분산상의 입도 등 미세조직 특성이 소결체의 파괴강도 및 인성 등에 미치는 영향을 정량적으로 분석하여, 금속 분산 세라믹 나노복합재료의 제조에 있어 최적의 소결공정을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.95%, 0.2 μm, Sumitomo Chemical Co., Japan)와 High Purity Chemetals Lab. (Japan) 제품의 CuO(99.9%, 1-2 μm)를 출발원료로 사용하였다. 최종조성이 5 vol% Cu가 되도록 혼합한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO 분말은 polyethylene pot를 사용하여 고순도의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼 및 에탄올 용액 내에서 24시간 동안 습식 밀링을 통하여 균일한 분말혼합체로 제조하였다. 습식 밀링한 각각의 분말혼합체는 오븐에서 건조한 후 분말들 간에 형성된 응집체를 제거하기 위하여 24 시간 동안 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>볼을 이용하여 건식밀링 하였다.

소결은 열간가압소결기(hot-press)를 이용하여, 분말혼합체를 흑연다이(graphite die)에 넣은 후 350°C와 1000°C 에서 각 30분 동안 H<sub>2</sub>분위기에서 열처리를 하였고, 계속해서 소결온도인 1400-1600°C로 승온하여, Ar 분위기에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 행하였다. 비교를 위한 시편으로 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1450°C에서 동일 조건으로 소결하였다. 열간가압소결

한 시편들은 직사각형 형태로(폭 4 × 두께 3 × 길이 37 mm<sup>3</sup>) 가공되었으며 표면은 0.5 μm의 다이아몬드 입자로 연마하였다.

미세조직분석은 X선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 관찰을 이용하여 행하였으며, 기지상의 입도는 최소 500개 이상의 입자를 측정하여 결정하였다. 밀도는 toluene용액 내에 시편을 넣은 후 Archimedes원리를 이용하여 측정하였고, 복합재료의 이론밀도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과 Cu의 밀도 및 부피분율을 고려하여 혼합법칙으로 계산하였다. 탄성계수는 초음파 transducer를 이용하여 시편표면에서의 sound속도를 측정하여 계산하였다. 파괴강도는 시편가공 중 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

기존의 연구결과에서 보고한 바와 같이<sup>7)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO 분말혼합체를 수소환원 및 1450°C에서 열간가압소결 과정을 거쳐 치밀화한 복합재료는 반응상의 형성 없이 단지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cu상으로만 구성되어 있음을 보여주었다. 또한 본 연구의 소결온도 조건에서도 동일한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

그림 1은 각각 다른 온도로 1 시간 동안 열간가압 소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Cu 복합재료의 파단면을 관찰한 미세조직사진이다. 그림에서 주로 입계에 존재하며 상대적으로 밝게 보이는 입자가 Cu 상을 나타낸다. 그림 2는 비교를 위하여 1450°C 에서 동일조건으로 소결한 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 파단면을 나타낸 사진이다. 미세조직 사진에서 명확하게 알 수 있듯이 소결온도의 증가에 따라 기지상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 분산상 Cu의 입자크기가 증가함을 알 수 있으며, 1450°C 에서 소결한 복합재료의 경우(그림 1b) 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 입자크기가 작음을 알 수 있다. 한편 저온소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5 vol% Cu 복합재료의 경우 약 200 nm 이하의 Cu입자가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 균일하게 존재함으로써

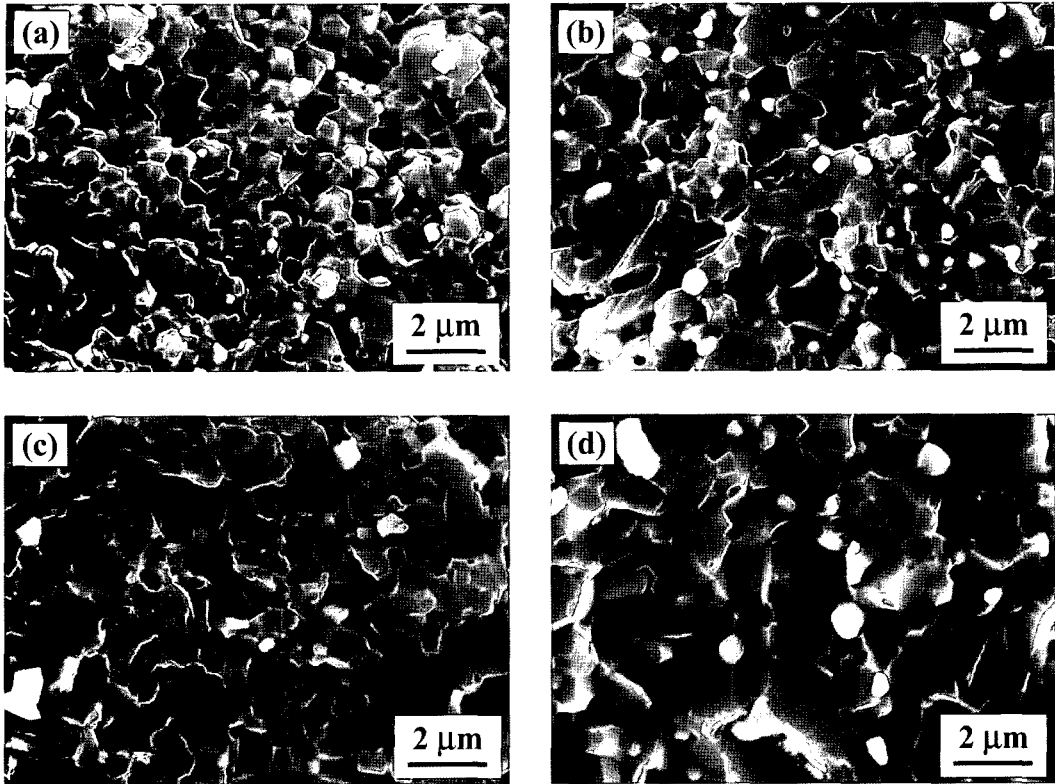


Fig. 1. Fractured surfaces of the hot-pressed specimens observed in SEM. Hot-pressed at (a) 1400°C, (b) 1450°C, (c) 1500°C and (d) 1600°C.

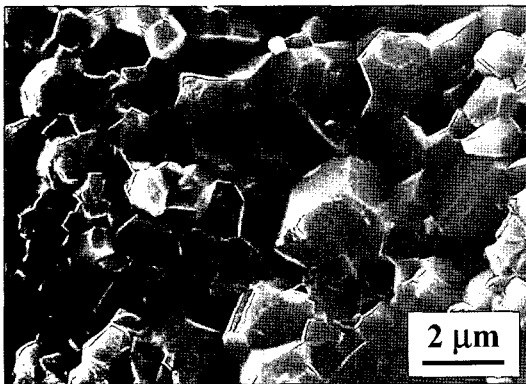


Fig. 2. Fracture surface of monolithic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hot-pressed at 1450°C.

이러한 복합재료는 intergranular 형태의 나노복합재료로 정의된다<sup>1)</sup>.

미세조직 특성의 정량적인 분석을 위하여 소결체의 상대밀도 및 기지상 결정립 크기를 측정하여 표 1에 나타내었다. 소결온도가 1500°C까지 증가함에 따

Table 1. Relative density and matrix grain size of hot-pressed specimens

Sintering temperature (°C)	Relative density (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ grain size ( $\mu\text{m}$ )
1400	99.2	$0.63 \pm 0.32$
1450	99.3	$0.67 \pm 0.28$
1500	99.4	$0.84 \pm 0.40$
1600	98.0	$1.37 \pm 0.71$
1450 (monolith)	99.2	$0.89 \pm 0.55$

라 미세한 상대밀도의 증가를 보여주나 그 차이는 크지 않으며 복합재료 및 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  모두 99% 이상의 높은 소결체 밀도를 나타내었다. 그러나 1600°C에서 소결한 복합재료의 경우는 98%로 상대밀도가 감소하며 이는 고온소결에 의한 Cu 액상의 증발 등에 기인한 것으로 해석된다. 기지상 입자크기의 경우 1400°C 소결온도에서는 0.63  $\mu\text{m}$ 를 나타내며 온도가 증가함에 따라 1600°C에서는 1.37  $\mu\text{m}$ 로 증가함을 알 수 있다. 한편 동일한 소결온도(1450°C)에서 순수

Table 2. Dependence of mechanical properties on hot-pressing temperatures

Sintering temperature (°C)	Elastic modulus (GPa)	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (MPa·m)	Fracture strength (MPa)
1400	371	17.2	3.65	668±46
1450	370	17.0	4.28	707±45
1500	370	16.5	4.45	668±55
1600	369	15.5	5.40	583±47
1450 (monolith)	390	17.8	3.57	536±35

한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다는 복합재료에서 더 작은 입자크기를 나타낸 바 이는 분산상에 의한 기지상 입체의 pinning effect에 의한 것으로 설명된다<sup>8)</sup>.

표 2는 소결온도에 따른 복합재료 및 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기계적 특성변화를 나타낸 것이다. 소결온도에 상관없이 복합재료의 탄성계수는 약 370 GPa로 거의 동일한 값을 나타내며 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cu의 탄성계수가 각각 390 GPa 및 130 GPa임을 고려할 때 측정된 값은 복합재료의 물성에 대한 혼합법칙에 잘 적용됨을 알 수 있다. 한편 경도 값은 소결온도가 증가함에 따라 17.2 GPa에서 15.5 GPa로 감소함을 알 수 있으며, 이러한 경도 값의 감소는 표 1에 나타낸 바와 같이 기지상 입자크기의 증가에 기인한 것으로 해석된다.

파괴인성은 소결온도의 증가에 따라 3.65 MPa·m<sup>1/2</sup>에서 5.40 MPa·m<sup>1/2</sup>로 증가하며, 동일 소결온도에서 비교 시 나노복합재료의 파괴인성은 4.28 MPa·m<sup>1/2</sup>로 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 3.57 MPa·m<sup>1/2</sup>보다 증가된 값을 나타낸다. 일반적으로 분산상이 존재하는 복합재료에서의 파괴인성 증가 기구는 열팽창 계수 차이에 기인한 잔류응력의 영향, 분산상에 의한 crack bridging 및 기지상 자체의 microcracking 영향 등으로 설명된다<sup>9,10)</sup>. 우선, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열팽창계수 8×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> 및 Cu의 열팽창계수 17×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>를 고려하여 Taya 등<sup>11)</sup>이 제시한 식에 따라 잔류응력을 구한 후 이러한 값이 인성증가에 기인하는 값을 계산하면 5 vol% Cu가 함유되고 1450°C에서 소결한 복합재료의 경우 약 0.15 MPa·m<sup>1/2</sup>로 매우 작은 기여도를 나타낸다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cu 사이에 커다란 열팽창 계수 차이를 가짐에도 이러한 낮은 값을 보여주는 이유는 주로 Cu의 낮은 용점에 기인한다.

한편, 금속이 분산된 세라믹 복합재료계에서 금속 입자의 소성변형으로 야기되는 crack bridging이 파

괴인성 증가에 기여하는 효과는 Ashby 등<sup>12)</sup>이 제시한 아래의 (1)식으로 계산할 수 있다.

$$\Delta K_k = E \left( C V_f \frac{\sigma_o}{E} \right)^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $\Delta K_k$ 는 파괴인성 증가량, C는 세라믹/금속 계면강도에 의존하는 상수로 1.6-6의 값을 나타내며,  $V_f$ 는 균열면의 면적비로 첨가한 금속상의 부피분율 (5 vol%)과 동일하며,  $\sigma_o$ 는 금속의 flow stress(Cu; 78 MPa), E는 금속의 탄성계수(Cu; 130 GPa) 및 a는 금속입자의 반경으로 1450°C에서 소결한 나노복합재료의 경우 100 nm이다. (1)식에 각각의 값을 대입하여 계산하면 0.29 MPa·m<sup>1/2</sup>(C=1.6)에서 0.56 MPa·m<sup>1/2</sup>(C=6)로 crack bridging에 의한 파괴인성 증가 값이 계산되며, 분산된 금속입자의 크기가 증가할수록 파괴인성도 증가함을 알 수 있다.

한편, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 이방성을 갖는 재료에서는 기지상 자체의 microcracking에 의한 인성증가가 가능한 것으로 보고되었다<sup>13)</sup>. 즉, 이방성에 따라 결정입계에서는 잔류응력이 작용하게 되며 작은 입자크기 보다는 큰 입자에서 이러한 이방성이 크게 작용하여 잔류응력에 의한 microcrack의 형성이 가능하다. 이러한 microcrack의 존재는 crack branching이 일어날 수 있도록 하게 되어, crack의 path가 증가하게 되고 파괴인성이 증가하게 된다. 따라서 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비하여 나노복합재료에서의 증가된 파괴인성은 열팽창 계수 차이에 기인한 잔류응력, 분산상에 의한 crack bridging 및 기지상 자체의 microcracking 영향 등에 의한 것을 결론지을 수 있다. 한편 소결온도의 증가에 따른 파괴인성 증가는 주로 기지상의 입자 성장에 의한 microcracking과 그림 1의 미세조직 사진에서 보여주듯이 분산상 입자크기 증가에 따른 crack bridging에 의한 것으로 해석된다.

표 2는 1450°C에서 소결한 나노복합재료의 경우 파괴강도는 707 MPa로 최대값을 보여주며 소결온도가 증가함에 따라 파괴강도는 감소함을 나타낸다. 일반적으로 취성재료의 파괴강도( $\sigma_f$ )는 파괴인성 ( $K_{Ic}$ ) 및 결함크기의 반값 ( $c$ ) 등에 의존하며 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다<sup>14)</sup>.

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

식 (2)에서  $c$  값은 조밀한 다결정체의 경우 입자크기와 비례하므로, 입도가 작아질수록 또는 파괴인성이 증가할수록 파괴강도는 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 우선 표 1을 참고하여 동일온도에서 소결한 순수한  $Al_2O_3$ 와 나노복합재료를 비교하면 나노복합재료에서 증가된 파괴강도 값을 나타내는 이유는 기지상 입자크기의 감소로 설명할 수 있다. 그러나 소결온도가 1500°C 및 1600°C일 경우 기지상의 입자크기 증가와 함께 파괴인성도 증가함으로 파괴강도의 유지가 예상되나 실제적으로는 표 2와 같이 감소된 경향을 나타낸다. 이러한 이유는 그림 1(d)에서 알 수 있듯이 고온소결에 의한 Cu 입자 성장 및 증발 등에 의한 결함 등이 fracture origin으로 작용했기 때문으로 해석된다<sup>15)</sup>. 한편 1400°C에서 소결한 나노복합재료의 경우 기지상 입자크기가 작음에도 낮은 파괴강도를 나타내는 바 이는 낮은 파괴인성에 기인한 것으로 설명된다.

#### 4. 결 론

$Al_2O_3$ 와 CuO를 원료분말로 하여 열간가압소결로에서의 조밀화 시 소결온도가 복합재료의 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 소결온도의 증가에 따라  $Al_2O_3/5 \text{ vol\% Cu}$  복합재료의 기지상 및 분산상 입자크기는 증가하였다. 동일한 소결온도에서 순수한  $Al_2O_3$  보다는 복합재료에서 더 작은 입자크기를 나타낸 바 이는 분산상에 의한 기지상 입계의 pinning effect에 의한 것으로 설명하였다. 복합재료의 경도 값은 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 파괴인성은 소결온도의 증가에 따라  $3.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서  $5.40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 증가하며, 나노복합재료의 경우가 순수한  $Al_2O_3$  보다

더 높은 파괴인성 값을 나타내었다. 이러한 파괴인성의 향상 기구를 열팽창 계수 차이에 기인한 잔류응력의 영향, 분산상에 의한 crack bridging 및 기지상 자체의 microcracking 영향 등으로 해석하였다. 1450°C에서 소결한 나노복합재료의 경우 파괴강도는 707 MPa로 최대값을 보여주며 소결온도가 증가함에 따라 파괴강도는 감소함을 나타내었다. 소결온도에 따른 파괴강도의 변화는 복합재료의 입자크기 등 미세조직 특성의 해석으로 설명하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-01002-0) 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 974.
2. K. Niihara and A. Nakahira: Mater. Sci. Monogr. (Adv. Struct. Inorg. Compos.), **68** (1991) 637.
3. H.-J. Lee, Y.-K. Jeong, S.-T. Oh, J.-S. Lee and T. Sekino: J. Korean Ceram. Soc., **39** (2002) 199 (Korean).
4. T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 663.
5. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1139.
6. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **10** (1998) 327.
7. S.-T. Oh, J.-S. Lee and K. Niihara: J. Korean Powder Metall. Inst., **7** (2000) 212 (Korean).
8. C.S. Smith: Trans. Metal. Soc. AIME, **175** (1948) 15.
9. A.G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 187.
10. T. Ohji, Y.-K. Jeong, Y.-H. Choa and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 1453.
11. M. Taya, S. Hayashi, A. Kobayashi, H.S. Yoon: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 1382.
12. M.F. Ashby, F.J. Blunt and M. Bannister: Acta Metal., **37** (1989) 1847.
13. E. Charkaluk, M. Bigerelle, A. Iost: Eng. Fract. Mech., **61** (1998) 119.
14. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York (1976) 765.
15. M.P. Harmer, S.J. Bennison and C. Narayan: Mater. Sci. Res., **15** (1983) 309.