

탄소나노튜브 - 알루미늄 나노복합재료의 제조 및 특성

한준현[†] · 석현광 · 지광구

한국과학기술연구원 재료소지본부

Manufacturing and Properties of Carbon Nanotube-Aluminum Nanocomposite

Jun-Hyun Han[†], Hyun-Kwang Seck and Kwang-Koo Jee

Materials/Devices Division, Korea Institute of Science & Technology (KIST), Seoul, 136-791, Korea

1. 서 론

나노기술은 21세기를 선도해 나아갈 에너지, 환경, 바이오, 전자통신 분야에서 없어서는 안 될 필수적인 기술로서 미래 산업의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구가 될 것이다. 특히 나노복합재료는 단일소재로서는 달성할 수 없는 뛰어난 기계적 강도와 전기적 특성 등을 지니고 있는 첨단소재이다. 이러한 나노복합재료는 분자레벨이나 나노미터 스케일의 이종물질들을 분산시켜 복합화 한 것으로 보통 분산상의 크기가 1~100 nm 정도이며 기존의 기지(matrix)재가 갖고 있는 고유의 기계적, 전기적 특성을 향상시키거나 기지재의 부족한 특성을 보완할 수 있어 자동차, 항공기와 같은 수송기기, 전기·전자 부품, 레저 스포츠 용품 등 넓은 범위에서 응용될 가능성이 높은 차세대 신소재로서 큰 관심을 끌고 있다.

금속기지 나노복합재료는 기지 금속의 특성을 뛰어넘는 높은 강도(strength)와 강성(stiffness), 우수한 마모특성, 크리프(creep) 저항특성을 가지고 있어 초기에는 군사용이나 우주용으로 개발되었지만 현재는 그 적용분야가 수송기기, 자동차, 화학플랜트, 전자부품, 레저용품 등으로 확대되고 있다. 나노복합재료에 사용되는 강화상으로는 일반적으로 연속섬유(continuous fiber), 불연속단섬유(discontinuous short fiber), 휘스커(whisker), 분말입자 등이 있으며 Table 1에 대표적인 강화상들을 예시하였다.

한편 수 년 전부터 강화상으로 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 사용한 탄소나노복합재가 연구되기 시작했는데 이는 탄소나노튜브가 가진 탁월한 물성 때문이다. 탄소나노튜브는 육방정계의 결정구조를 가지는 흑연의(0001)면이 10~20 nm 직경의 튜브형태로 말려있는 모양을 가지고 있는 것으로 이 (0001)면이 말려있는 각도와 구조에 따라 금속 혹은 반도체 특성을 나타낸다. 또한 나노튜브의 벽수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi wall carbon nanotube), 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube)로 구분된다. 탄소나노튜브는 전기전도도가 구리와 비슷하고 열전도율은 자연계에서 가장 우수한 다이아몬드와 같으며, 강도는

철강보다 100배나 뛰어나다. 또한 탄소섬유(carbon fiber)는 1%만 변형시켜도 파괴가 일어나는 반면 탄소나노튜브는 15%의 변형에도 견딜 수 있다.

최근에 특히 원유가격이 상승하고 이산화탄소 배출량 규제가 현실화 되고 있는 시점에서 항공기나 자동차 산업에서는 연료 소비를 줄이기 위해 경량 구조재료에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다. 일반적인 입자강화 금속기지 복합재료가 위에서 언급한 구조용 재료로 사용되기 위해서는 분말형상의 강화상이 25 vol.% 이상 함유되어야 하는데 이러한 많은 양의 강화상 첨가로 인해 나노복합재료의 무게가 증가하게 되어 복합재료의 비강도가 저하하게 된다. 일반적인 강화상 입자의 크기는 수 마이크로미터에서 수 백 마이크로미터에 이르게 되며 복합재료의 소성변형 시 강화입자들이 쉽게 파괴되어 인장강도와 연성이 떨어지게 된다. 이러한 입자의 파괴를 최소화하여 인장강도와 강성을 증가시키기 위해서는 강화입자의 크기를 나노 사이즈로 줄여야 하므로 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

Table 2에서와 같이 Tjong 등[1]은 순수한 Al 기지에 15 nm 직경을 갖는 Si₃N₄ 입자를 오직 1 vol.%만 넣은 재료의 강도와 연신율이 3.5 μm 직경의 SiC 입자 15 vol.%를 넣은 재료보다 더 뛰어남을 보여주었다. 그런데 나노입자를 강화상으로 사용한 경우 보다 큰 aspect ratio를 갖는 탄소나노튜브를 강화상으로 첨가한 경우가 더 높은 인장강도와 강성, 더 좋은 flexibility를 갖게 되므로 탄소나노튜브 강화 나노복합재료의 중요성은 더욱 증대되리라 생각된다.

그렇지만 지금까지는 금속 기지내 탄소나노튜브 분산의 어려움과 탄소나노튜브와 금속기지 사이의 계면반응에 대한 충분한

Table 1. 금속기지 복합재료의 일반적인 강화상.

Continuous fiber	C, B, SiC, Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄
Short fiber	SiC, Al ₂ O ₃
Whisker	TiB, SiC, Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂
Particulate	SiC, TiC, B ₄ C, Al ₂ O ₃ , TiB ₂ , Si ₃ N ₄ , AlN

[†]E-mail : jhhan@kist.re.kr

Table 2. 분말법에 의해 제조된 순수 알루미늄과 알루미늄 복합재료의 인장특성 비교.

Materials	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Pure Al	68	103	-
Al/1vol%Si ₃ N ₄ (15 nm)	144	180	17.4
Al/15vol%Si ₃ N ₄ (3.5 μm)	94	176	14.5

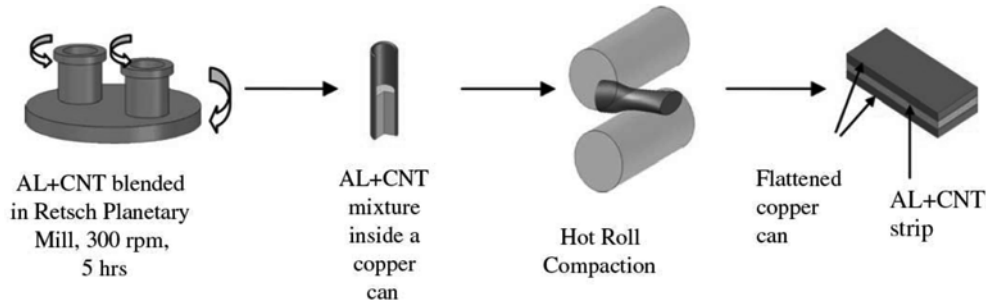


Fig. 1. Al/CNT복합재료 제조를 위한 분말교반 및 캔 압연 공정.

이해가 부족하여 실제로 탄소나노튜브/금속 나노복합재료에 대한 제조는 물론 물리적, 기계적 특성에 대한 연구는 매우 제한적이었다. 실제로 Kuzumaki 등[2]은 보편적인 분말야금법을 이용하여 Al/5vol% CNT, Al/10vol% CNT 나노복합재료를 제조하였으나 금속기내 탄소나노튜브의 불균일한 분산으로 인하여 두 종류의 나노복합재료에서 인장강도가 거의 개선되지 않았음을 보고하고 있다.

따라서 본 고에서는 금속기지 나노복합재료 중 최근 자동차의 연비개선에 의한 에너지 절감과 이산화탄소 배출량 저감을 위한 신소재로서 유망한 알루미늄기지 탄소나노튜브 복합재료의 제조방법과 제조된 나노복합재료가 갖는 물리적, 기계적 특성에 대한 몇 가지 예를 제시함으로써 금속기지 탄소나노튜브 복합재료에 대한 관심과 이해를 넓히고자 한다.

2. 알루미늄기지 탄소나노튜브 복합재료 제조 방법

알루미늄을 비롯한 대부분의 금속기지 내에 탄소나노튜브를 분산시켜 나노복합재료를 제조하는 방법으로는 크게 고상법, 액상법으로 분류할 수 있다. 고상법은 흔히 말하는 분말야금 공정을 이용하는 방법으로 금속분말과 탄소나노튜브를 혼합한 후 열간압축(hot pressing), 소결(sintering) 등의 공정을 이용하여 성형하는 방법 [2-7]이며, 액상법은 액상기지 금속에 탄소나노튜브를 균일하게 분산, 혼합시키는 방법으로 현재까지 스킵캐스팅(squeeze casting)법 [8], 스프레이포밍(Spray forming)법 [9], 컴포캐스팅(Compocasting)법 [10] 등이 보고되고 있다. 분말야금 공정을 이용하는 고상법은 액상법에 비해 기지 금속 내 탄소나노튜브의 분산이 용이한 반면 고가의 기지 금속 분말로 인해 제조원가 비싸며 대형의 빌렛 혹은 부품제조에 한계가 있는 단점이 있다. 이에 비해 액상법은 액상의 기지 금속 내 탄소나노튜브의 분산에 어려움이 존재하지만 분말법에 비해 제조원가가 저렴하며 대형 부품제조가 가능한 장점을 가지고 있다. 본 고에서는 이 방법들의 제조공정과 이 방법들에 의해 제조된 탄소나노튜브 복합재료의 물리적, 기계적 특성에 대해

간략히 소개 한다.

2.1 분말야금(Powder metallurgy)법

분말야금법은 기지 금속분말과 탄소나노튜브를 볼 밀링등과 같은 기계적 방법에 의해 혼합한 후 상온압축(cold pressing) 후 소결(sintering)을 하거나 고온압축(hot pressing) 혹은 고온 등압성형(hot isostatic pressing, HIP)을 행하는 것으로, 현재 금속기지 탄소나노튜브 복합재료 연구의 주류를 이룬다. 그 중 에서 일례로 planetary mill을 이용하여 제조한 CNT/Al 나노복합재료의 제조방법 [4]에 대해 소개 한다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 75 μm 이하의 순수 Al분말과 직경 140 nm, 길이 3~4 μm의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 planetary mill을 이용하여 5시간 동안 혼합하여 0.5 wt% 탄소나노튜브 복합분말을 제조한 후, 복합분말을 아르곤 분위기에서 구리 캔에 넣고 밀봉한 다음 열간압연 하였다. 압연된 캔은 300°C에서 3시간 동안 진공 중에서 소결되었으며, 구리 캔을 제거한 후 스트립은 550°C에서 다시 열처리되었다. 소결 후 인장시험을 진행하였으며 인장시험 시 파괴된 후의 파단면을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 연성파괴를 나타내는 구형의 딥플내에 탄소나노튜브들이 박혀있는 것을 알 수 있다. 그렇지만 탄소나노튜브의 함유량을 1 wt%로 증가시켰을 때 오히려 기계적 물성이 저하하였는데 이는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 탄소나노튜브들이 기지내에 뭉쳐있었기 때문이다. 따라서 탄소나노튜브 나노복합재료에서 강화상인 탄소나노튜브가 외부 응력을 지탱해 준다고 하지만 만약 탄소나노튜브들이 기지 금속 내에 균일하게 분산되어 있지 못하고 Fig. 3처럼 뭉쳐있다면 오히려 기지 금속의 기계적 특성을 떨어뜨릴 수 있으므로 양호한 분산상태를 유지하면서 강화상의 분율을 증가시키는 것이 매우 중요하다. 한편 최근에는 CNT/Al 혼합 분말의 성형방법으로 분말들 사이의 계면접합을 향상시키고 상대밀도를 높이기 위해 Fig. 4와 같은 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS)법 [11] 이용하기도 한다.

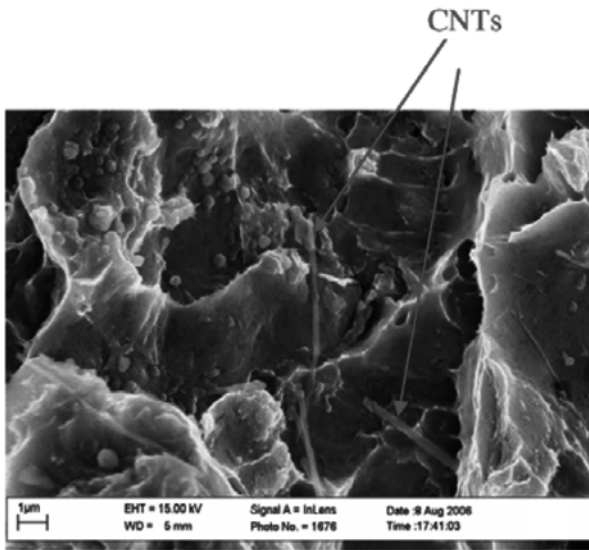


Fig. 2. 0.5wt% CNT-Al 스트립의 파단면을 보여주는 주사전자 현미경 사진.

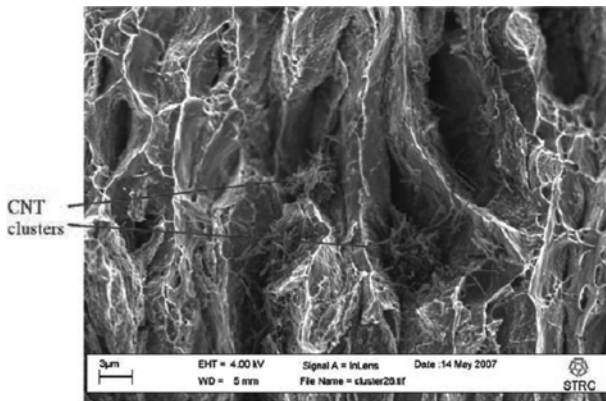


Fig. 3. 1.0wt% CNT-Al 스트립의 파단면을 보여주는 주사전자 현미경 사진.

2.2 스퀴즈캐스팅(Squeeze casting)법

스퀴즈캐스팅을 하기애 앞서 프리폼(preform)을 제작하며, 이 때 탄소나노튜브와 유기바인더를 섞고(대략 50 wt %) 아르곤 분위기에서 수 십분 가열하여 소결한다. 이렇게 제작된 프리폼은 예열 후 다이애 장착되며 용융금속 주입 후 압력을 가함으로써 용융금속이 탄소나노튜브 프리폼 사이를 침투하여 들어감으로써 복합재료가 만들어지게 된다. 이 때 용융금속에 너무 큰 압력이 가해질 경우 프리폼이 변형되기 쉬우므로 미리 임계압력을 측정할 필요가 있다. Fig. 5는 이러한 스퀴즈캐스팅법으로 제조된 CNT/A1050, CNT/AC8A 복합재료의 단면 미세조직을 보여준다.

2.3 스프레이포밍(Spray forming)법

스프레이포밍법은 금속은 물론 세라믹에 이르기까지 다양한 재료의 코팅에 효과적으로 이용되어 오던 방법으로 항공기 터빈, 자동차 엔진, 정형외과 재료, 전자소자 등에 널리 적용되어 왔다. 코팅물질은 고온으로 가열된 후 코팅하고자 하는 표면에

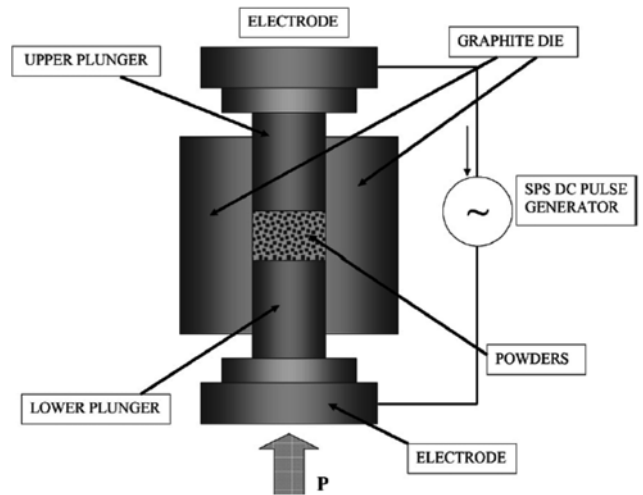


Fig. 4. 스파크 플라즈마 소결의 개념도.

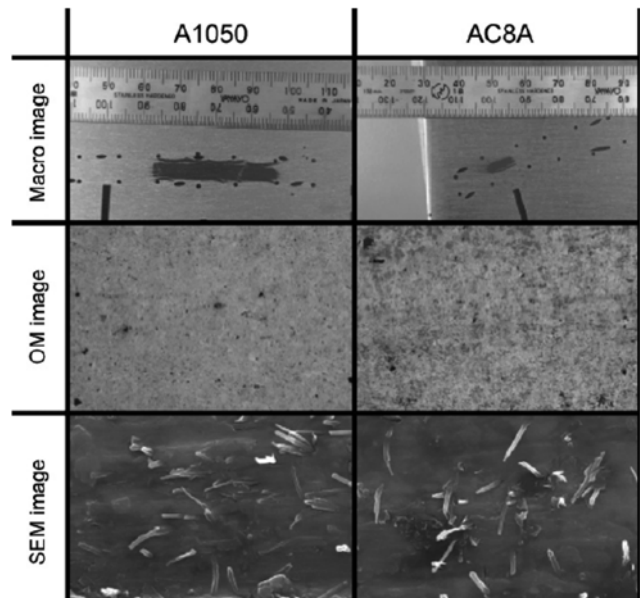


Fig. 5. 스퀴즈캐스팅으로 제조된 CNT강화알루미늄 복합재료(A1050/CNT, AC8A/CNT)의 미세조직.

고속으로 충돌하게 되며, 충돌 후 용융액적은 납작하게 변형되고 저온의 기관에 열을 빼앗기면서 급냉되게 된다. 이 방법에는 플라즈마 스프레이(Plasma spraying), 고속화염 스프레이(High velocity oxyfuel spraying, HVOF), 전기아크 스프레이(Electric arc spraying)등이 있으며, 이 중에서도 플라즈마 스프레이와 고속화염 스프레이가 가장 널리 이용된다. 이러한 방법 중에서 본 절에서는 플라즈마 스프레이를 이용하여 hollow cone 타입의 Al/CNT 복합재료 구조물을 제조한 예를 보여준다.

먼저 지지재로 사용될 Al-Si 합금 분말(14~45 µm)과 직경 40~70 nm, 길이 0.5~2.0 µm의 탄소나노튜브를 혼합한 후 48 시간 동안 볼 밀링하여 균일한 혼합분말을 제조한다[7]. Fig. 6은 Al-Si 합금분말과 탄소나노튜브의 혼합분말을 보여주는 것으로 Al-Si 분말표면에 탄소나노튜브들이 박혀있음을 알 수 있으며, Fig. 7은 이러한 혼합분말을 이용하여 6061Al 기관위에

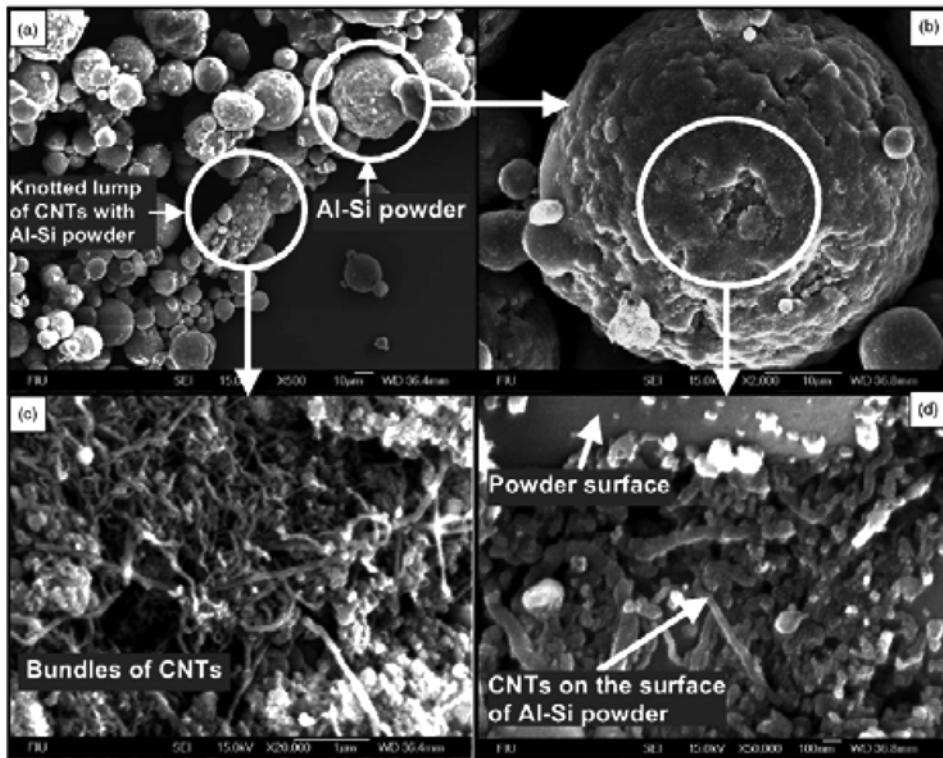


Fig. 6. 균일하게 혼합된 Al-Si 분말과 CNT의 주사전자현미경 사진. (a) 혼합분말, (b) and (d) Al-Si분말표면의 CNT, (c) 뭉쳐있는 CNT.

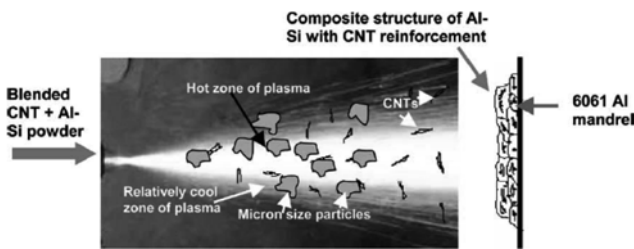


Fig. 7. 혼합분말의 플라즈마 스프레이포밍 개념도.

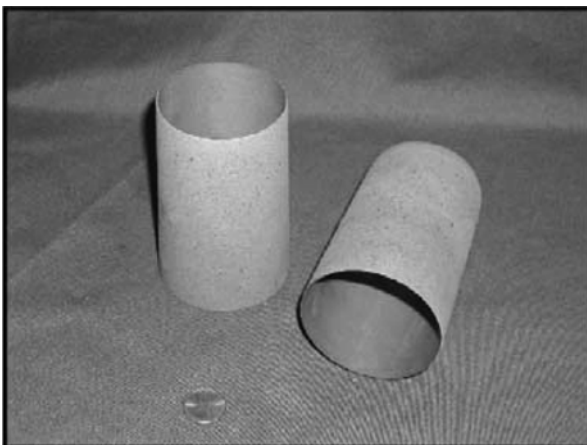


Fig. 8. Cone 모양의 Al-CNT 복합재료 사진.

스프레이 코팅하는 공정을 보여준다. 플라즈마 내에서 용융된 액적은 회전하는 6061Al 맨드릴(mendrel)에 균일하게 코팅되

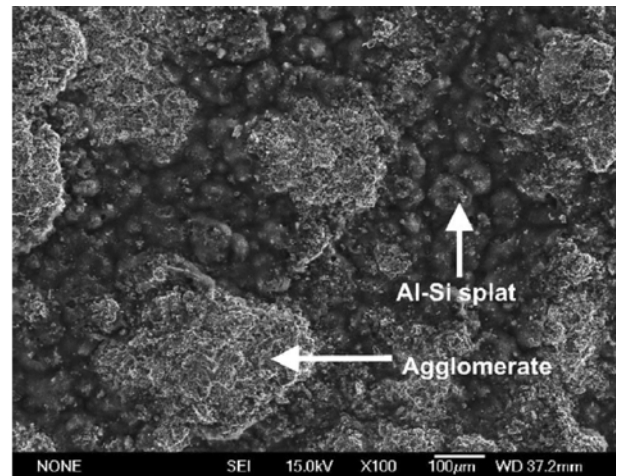


Fig. 9. 스프레이포밍에 의해 제조된 Al/CNT 복합재료의 표면 주사전자현미경 사진.

게 되며, 코팅 후 액체 이산화탄소를 이용하여 6061Al 맨드릴을 냉각시키고 두껍게 스프레이 코팅된 CNT/Al-Si 복합재료와 Al 맨드릴사이의 열팽창계수 차이를 이용하여 Fig. 8과 같은 cone모양의 CNT/Al-Si 복합재료를 분리할 수 있다. Fig. 9는 이렇게 제조된 복합재료 표면의 주사전자현미경(SEM) 사진으로 응고된 Al-Si 액적과 탄소나노튜브 덩어리가 분리되어 있는 것으로 보아 기계적 특성이 크게 향상되지 못했음을 예상할 수 있다.

한편 Fig. 10은 스프레이포밍법에 의해 대형 빌렛을 제조하는 방법을 나타낸 개략도로 불활성 가스 분위기에서 임펠러를

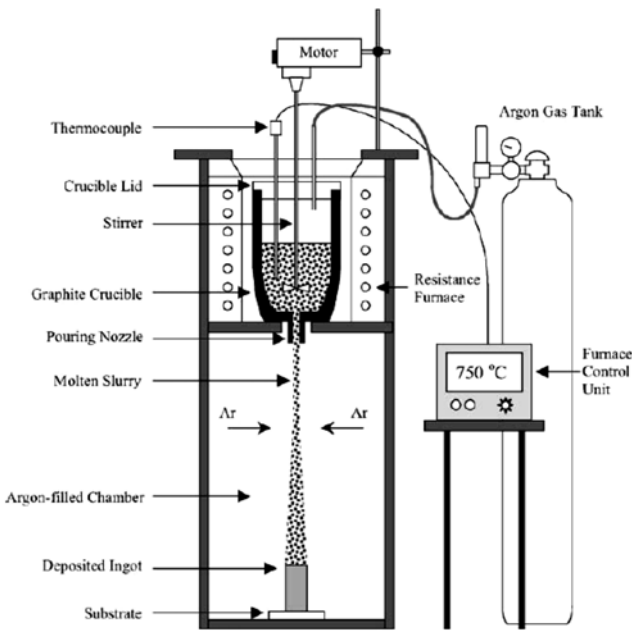


Fig. 10. 스프레이포밍 공정 개략도.

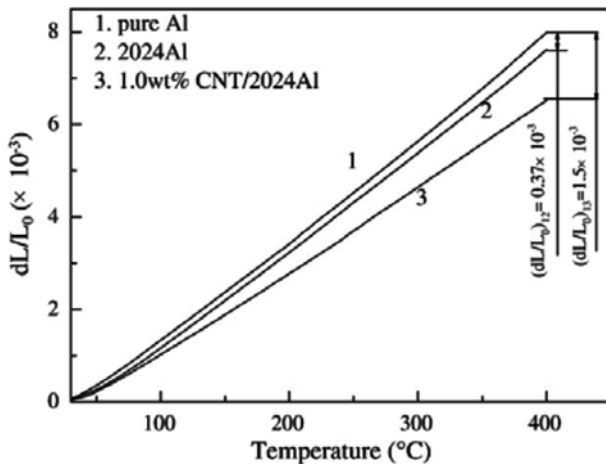


Fig. 11. 1.0wt% CNT/2024Al과 순수 Al, 2024Al 기지재의 온도에 따른 길이변화.

이용하여 기지 금속 용탕과 탄소나노튜브를 혼합, 교반한 후 도가니 하부의 출구를 통해 혼합용탕이 출탕될 때 고압의 불활성가스에 의해 혼합용탕을 작은 액적으로 분부시키며 분부된 액적들은 챔버하부에 설치된 회전기판에 적층되면서 빌렛이 만들어지게 된다[12]. 이러한 방법은 탄소나노튜브의 분산성이 양호한 대형빌렛 제조에 유용하게 적용되리라 예상된다.

3. 물리적 특성

본 절에서는 CNT/Al 나노복합재료의 물리적 특성 중에서 복합재료의 열적거동을 좌우하는 열팽창계수의 온도 의존성에 대해 알아보았다. Fig. 11은 냉간등압성형(cold isostatic pressing, CIP)과 고온 압출공정을 통해 제조된 1.0 wt% CNT/Al 복합재료의 온도에 따른 길이변화에 대한 결과로서 순수 Al,

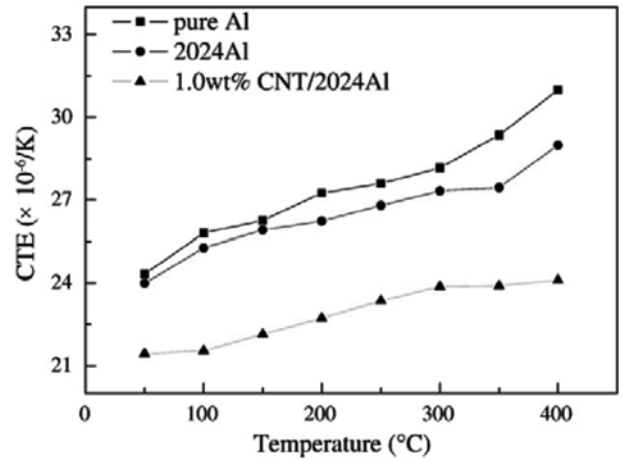


Fig. 12. 1.0wt% CNT/2024Al과 순수 Al, 2024Al 기지재의 온도에 따른 열팽창계수(CTE)의 변화.

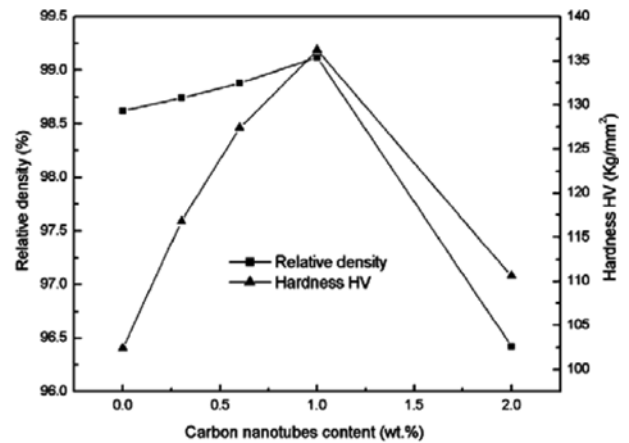


Fig. 13. CNT/2024Al 복합재료에서 CNT함량에 따른 경도와 상대밀도의 변화.

2024Al 합금과 비교되었다[6]. Fig. 11에서 보는 바와 같이 CNT/Al 복합재료가 온도 증가에 따른 길이변화가 가장 작았으며, Fig. 12는 온도에 따른 열팽창계수의 변화를 나타낸 그래프로 제조된 CNT/Al 복합재료의 열팽창 계수가 모든 온도에서 가장 작았으며 온도에 따른 열팽창 계수의 변화 또한 가장 작았다. 따라서 CNT/Al 나노복합재료는 온도변화에 따른 열팽창 계수의 변화가 작아야 하는 기계부품이나 전자패키징 재료에 넓게 이용될 수 있다.

4. 기계적 특성

Fig. 13은 CNT/2024Al 나노복합재료에서 탄소나노튜브의 함량에 따른 복합재료의 상대밀도와 경도값의 변화를 나타낸 그래프이다[5]. 소량의 탄소나노튜브 첨가 시(< 1.0 wt%) 탄소나노튜브 함량 증가에 따라 상대밀도와 경도값이 증가하는 반면, 대량첨가 시(> 1.0 wt%) 상대밀도와 경도값이 감소하는데 이는 소량의 탄소나노튜브를 첨가하는 경우 탄소나노튜브가 금속기지 내 미소기공(microvoid)을 채워 밀도를 증가시키기 때문이며, 대량을 첨가한 경우에는 탄소나노튜브들이 서로 뭉치게

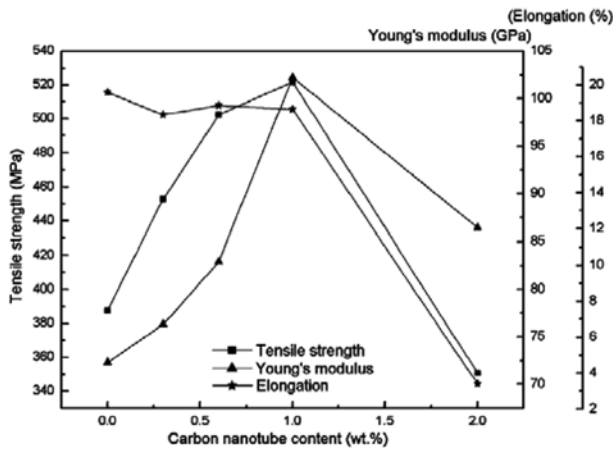


Fig. 14. CNT/2024Al 복합재료에서 CNT함량에 따른 인장강도, 연신율, 탄성계수의 변화.

되어 복합재료의 상대밀도를 떨어뜨리고 오히려 결합으로 작용하게 되어 경도를 떨어뜨리게 된다.

Fig. 14는 CNT/2024Al 나노복합재료에서 탄소나노튜브의 함량에 따른 인장강도, 탄성계수, 연신율의 변화를 나타낸 그래프이다. 인장강도와 탄성계수는 1.0 wt%에서 최대값을 나타내며 이 값은 기지재인 2024Al 합금보다 각각 35.5%, 41.3% 증가한 값이다. 이 결과는 탄소나노튜브를 소량 첨가한 경우 탄소나노튜브가 기지내에 균일하게 분포하여 분산강화를 일으키고 미소기공을 채움으로써 밀도를 증가시키기 때문이다. 또한 균일하게 분산된 탄소나노튜브는 복합재료 제조 동안 Al 결정립의 성장을 억제시켜 입자 미세화 강화를 일으키기도 한다. 하지만 1.0 wt% 이상의 탄소나노튜브를 첨가할 경우 탄소나노튜브들이 서로 뭉치기 쉬워져 상대밀도가 감소하고 탄소나노튜브사이의 결합이 약화되어 인장강도, 탄성계수가 감소하게 된다. 그런데 여기에서 흥미있는 결과는 탄소나노튜브 함량이 1.0 wt% 미만일 때 복합재료의 연신율이 거의 변하지 않고 유지되는 것으로서 이것은 탄소나노튜브가 전통적인 섬유나, 휘스커보다 훨씬 더 플렉시블하여 외부 하중에 대해 에너지 흡수 능력이 우수하기 때문이며 따라서 높은 인성이 기대될 수 있다[5]. 위의 결과로부터 CNT/Al 복합재료가 우수한 기계적 특성을 가지기 위해서는 Al 기지내 탄소나노튜브의 균일분산이 매우 중요함을 알 수 있다.

한편 Al 기지내 탄소나노튜브의 균일분산 이외에도 탄소나노튜브와 기지 금속과의 계면접합성 또한 기계적 특성에 매우 큰 영향을 미치는 요소로서 이에 관한 고찰은 다음 기회에 진행하기로 한다.

5. 맺음말

이상에서 기술한 바와 같이 탄소나노튜브 복합재료는 기지 금속보다 월등한 물리적, 기계적 특성을 보유할 수 있는 첨단 소재로서 각광받기에 충분한 신소재이다. 그렇지만 이러한 우수

한 특성의 탄소나노튜브 복합재료를 제조하기 위해서는 기지금속 내 탄소나노튜브의 균일분산, 탄소나노튜브와 기지금속과의 계면반응 제어 등과 같은 필연적으로 해결해야 할 문제들이 아직 존재하고 있다. 따라서 전 세계적으로 녹색성장을 추구하고 에너지 전쟁을 벌이고 있는 이 때, 당면한 에너지 위기를 극복하기 위해서는 지금까지 불가능이라고 생각했던 신개념 재료에도 새로운 도전과 많은 연구가 이루어져야 하며, 이러한 요구가 반영된 것 중의 하나가 바로 금속기 탄소나노튜브 복합재료이다.

감사의 글

본 기술자료는 지식경제부 부품소재기술개발사업의 연구비 지원으로 작성되었습니다.

참고 문헌

- [1] Z. Y. Ma, Y. L. Li, Y. Liang, F. Zheng, J. Bi, S. C. Tjong: Mater. Sci. Eng., "Nanonometric Si3N4 particulate-reinforced aluminum composite", A219 (1996) 229-231.
- [2] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito: J. Mater. Res., "Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite", 13 (1998) 2445-2449.
- [3] R. Zhong, H. Cong, P. Hou: Carbon, "Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes", 41 (2003) 848-851.
- [4] A. M. Esawi, M. A. El Borady: Comp. Sci. Tech., "Carbon nanotube reinforced aluminum strips", 68 (2008) 486-492.
- [5] C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, A. B. Li: Mater. Sci. Eng., "Processing and properties of carbon nanotube reinforced aluminum composite", A444 (2007) 138-145.
- [6] C. F. Deng, Y. X. Ma, P. Zhang, D. Z. Wang: Mater. Lett., "Thermal expansion behavior of aluminum composite reinforced with carbon nanotubes", 62 (2008) 2301-2303.
- [7] T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal: Mater. Sci. Eng., "Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminum composite", A381 (2004) 249-258
- [8] H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Nakanishi, Tadashi Matsunaga, K. Shinozaki, H. Sakamoto, T. Tsukada, C. Masuda, M. Yoshida: Mater. Sci. Eng., "Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composite", A495 (2008) 282-287.
- [9] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal: Mater. Sci. Eng., "Challenges and advanced in nanocomposite processing technique", R54 (2006) 121-285.
- [10] T. Honma, K. Nagai, A. Katou, K. Arai, M. Sugauma, S. Kamado: Scripta Mater., "Synthesis of high strength magnesium alloy composites reinforced with Si-coated carbon nanofibers", 60 (2009) 451-454.
- [11] R. Licheri, S. Fadda, R. Orru, G. Gao, V. Buscaglia: J. European Ceramic Soc., "Self-propagating high temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS)", 27 (2007) 2245-2253.
- [12] K. F. Ho, M. Gupa, T. S. Srivatsan: Mater. Sci. Eng., "The mechanical behavior of magnesium alloy AZ91 reinforced with fine copper particulates", 369 (2004) 302-308.