

Al₂O₃/Cu 나노복합분말의 제조 및 소결 특성

홍대희 · 오승탁* · 김지순** · 김영도 · 문인형

한양대학교 재료공학과, CPRC

*Fine Ceramics 연구조합, Synergy Ceramics 연구소

**울산대학교 지역협력연구센터

The Fabrication and Sinterability of Al₂O₃/Cu Nanocomposite Powder

Dae Hee Hong, Sung-Tag Oh*, Ji-Soon Kim**, Young Do Kim and In-Hyung Moon

Dept. of Materials Engineering, CPRC, Hanyang Univ., Seoul, Korea

*Synergy Ceramics Lab., Fine Ceramics Research Association, Nagoya, Japan

**Dept. of Materials Engineering, REMM, Univ. of Ulsan, Ulsan, Korea

(Received November 11, 1999)

Abstract Mechanical properties of oxide based materials could be improved by nanocomposite processing. To investigate optimum route for fabrication of nanocomposite enabling mass production, high energy ball milling and Pulse Electric Current Sintering (PECS) were adopted. By high energy ball milling, the Al₂O₃-based composite powder with dispersed Cu grains below 20 nm in diameter was successfully synthesized. The PECS method as a new process for powder densification has merits of improved sinterability and short sintering time at lower temperature than conventional sintering process. The relative densities of the Al₂O₃-5vol%Cu composites sintered at 1250 °C and 1300 °C with holding temperature of 900 °C were 95.4 % and 95.7 % respectively. Microstructures revealed that the composite consisted of the homogeneous and very fine grains of Al₂O₃ and Cu with diameters less than 40 nm and 20 nm respectively. The composite exhibited enhanced toughness compared with monolithic Al₂O₃. The influence of the Cu content upon fracture toughness was discussed in terms of microstructural characteristics.

1. 서 론

최근 산업의 여러 분야에서 이제까지는 금속 재료가 사용되던 영역에 세라믹 재료를 사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 특히 Al₂O₃는 뛰어난 내마모성, 내열성과 같은 기계적 특성과 저렴한 가격 등의 장점으로 인하여 대표적인 세라믹 구조재료로서 주목을 받고 있다. 그러나 Al₂O₃를 비롯한 세라믹 재료의 산업화 응용은 금속 재료에 비해 현저히 낮은 파괴인성 (2-4 MPa/m^{1/2}) 때문에 많은 제약을 받고 있다.¹⁾ 이로 인해 세라믹의 기지에 제 2상 또는 3상 등을 첨가하여 균열굴절(crack deflection), micro-cracking 그리고 pull-out 등의 기구로 파괴 인성을 증진시키려는 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.²⁻³⁾ 또한, 일본과 미국을 중심으로 나노크기의 제 2상이 분산

된 세라믹 나노복합재료의 개발에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 그러나, 세라믹의 강도나 파괴인성의 증가를 위하여 최적의 조건으로 제시된 nano/nano-type 복합체의 제조를 위해서는, 고가의 원료나 화학 증착(CVD) 방법 등을 사용하므로 높은 제조단가가 비해 제조량이 소량이어서 제조 공정을 산업적으로 응용하는데 많은 문제점이 있었다.

본 연구에서는 대량 생산이 가능한 방법으로 뛰어난 기계적 특성을 지닌 Al₂O₃ 복합체를 개발하고자 하였다. 이를 위해 세라믹 재료의 인성향상에 큰 효과가 있는 것으로 알려진 Cu를 제 2상으로 하는 복합체의 제조를 시도하였다.⁷⁾ 첨가된 제 2상은 소결체의 인성향상에 직접적으로 기여하는 동시에 상호 고용도가 없는 제 2상이 소결 도중에 기지상의 결정립 성장을 억제하는 효과를 통해 소결체의 기계적 특

성의 향상을 가능하게 한다.

복합체 제조 공정의 경제적인 측면을 고려하여 제조 공정으로 대량생산이 가능한 방법인 high energy ball milling과 생산성이 뛰어난 Pulse Electric Current Sintering (PECS) 방법을 채택하여 개발된 공정의 산업적 가치를 높임과 동시에 결정립 성장을 크게 억제시킴으로써 인성이 큰 금속상을 첨가한 nano/nano-type 나노복합체의 제조를 시도하였다. High energy ball milling 방법은 나노 분말의 대량 생산이 가능하다는 점 이 외에도 Al_2O_3/Cu 계와 같이 상호 고용도가 없는 계의 미세한 혼합에도 큰 효과를 보인다.⁸⁾ 또한 성분의 합금화와 분산처리가 액상의 등장 없이 고상반응으로만 이루어지기 때문에 급냉응고 기술이나 기상증착법 등에 비하여 분말제조 단계에서부터 나노복합체 형태의 분말을 얻을 수 있다는 장점을 지닌다.

PECS방법은 직접 통전 소결과 가압 소결이 조합된 새로운 형태의 소결방법이다. 따라서 PECS방법을 사용하여 소결할 경우 몰드 및 시료 자체의 고유 저항에 의한 자기발열 작용, 가압력에 의한 기계적 치밀화 등의 영향으로 낮은 온도에서 짧은 시간 내에 소결을 완료함으로써^{9,10)} 생산성이 크게 향상되는 동시에 전체적으로 균일한 미세구조를 얻을 수 있으며, 결정립 성장이 억제되어¹¹⁾ 소결체의 기계적 특성이 향상되는 효과를 동시에 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

원료 분말로는 평균입도 $0.38 \mu m$, 순도 99.8%인 Al_2O_3 분말과 평균입도 $3 \mu m$, 순도 99.9%인 구형 Cu분말 5vol%를 혼합한 분말을 사용하였다. 실험은 크게 나노복합분말의 제조 공정과 소결체의 제조 공정으로 나뉘어 진행되었다.

나노복합분말의 제조 공정에서는 High energy ball milling 이후 건조과정에서 분말 입자간의 hard agglomeration을 방지하기 위하여 4-aminobenzoic acid를 첨가제로 사용하였다.¹²⁾ Attritor를 사용하여 에탄올 분위기, 400 rpm의 회전속도 등을 공정 변수로 설정하였으며, 최적의 밀링 공정을 확립하기 위하여 밀링 media, 밀링 시간 등을 변화시켜가며 그 영향을 분석하였다.

제조된 slurry는 건조과정과 건식 밀링, sieving의 과정을 거쳐 분말형태로 회수된 후, particle size analyzer와 주사전자현미경, XRD, 투과전자현미경, 표면적 측정기 등으로 분말 입도 변화, 미세구조, 결정립 크기, 상변화 등을 관찰하여 나노복합분말 형태로 제조되었는가 조사하였다.

나노복합분말은 PECS방법을 이용하여 소결하였는데 최적의 소결 조건을 확립하기 위하여 소결 시간, 소결 온도, 소결 분위기, pulse frequency, pulse On/Off ratio, 승온 도중 soaking의 유무 등 다양한 변수들의 영향을 분석하였으며 분석 결과를 기초로 최종적인 소결 변수로서 “분당 $100^\circ C$ 의 승온 속도, $900^\circ C$ 에서 5 분간 soaking, $1,250^\circ C$ 에서 5 분간 소결, 진공 분위기, $14 \mu sec$ 의 pulse frequency, 6:1의 pulse on/off ratio”를 결정하였다. 제조한 소결체는 XRD와 FE-SEM을 이용하여 미세구조를 분석하였다. 파괴인성값 (K_{IC})은 시편의 연마를 통하여 경면을 얻은 후, Vickers hardness tester (하중 98 N, 유지시간 15초)를 이용한 Indentation Fracture (IF)방법으로 측정하였다.¹³⁾

3. 결과 및 고찰

그림 1은 두 가지 milling media를 사용하였을 때 시간에 따른 분말의 비표면적 변화를 나타낸 것이다. 이 그래프를 통해 ZrO_2 볼을 milling media로 사용한 경우의 밀링 효과가 Al_2O_3 볼을 사용한 경우 보다 훨씬 우수하다는 사실을 알 수 있다. 이는 ZrO_2 볼의 밀도가 Al_2O_3 볼보다 더 큰 데 따른 밀링에

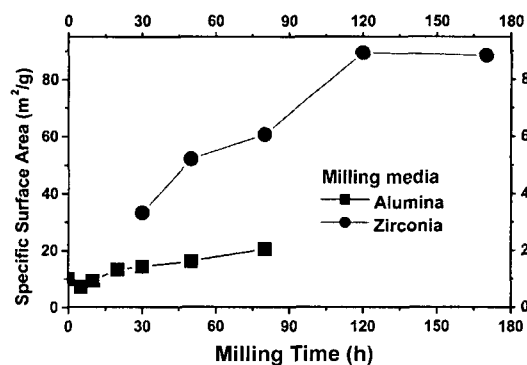


Fig. 1. Change of specific surface area with milling media and milling time.

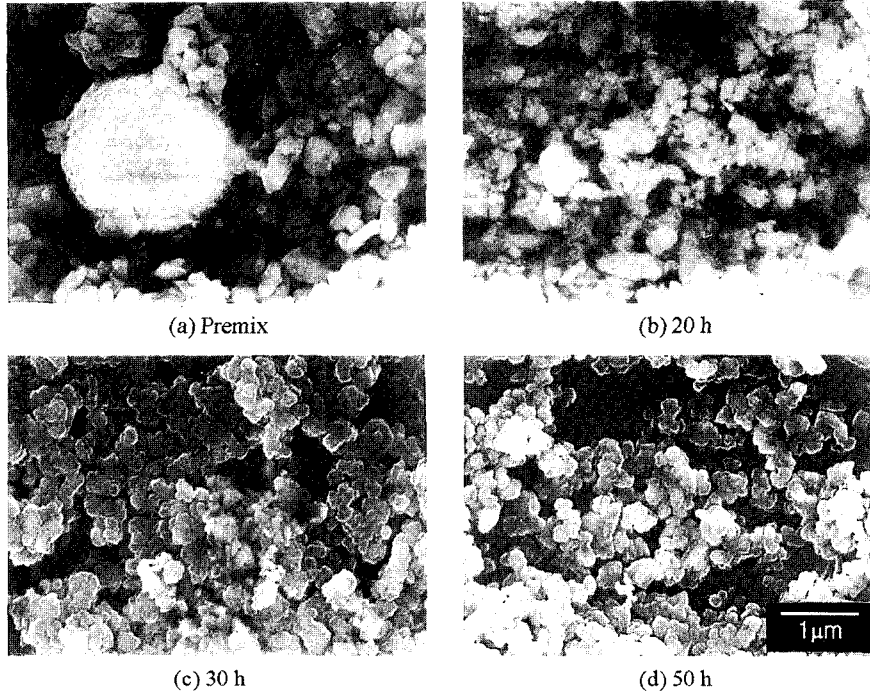


Fig. 2. SEM image of powders milled using zirconia ball.

니지의 차이에 의한 것으로 판단된다. ZrO₂ 볼을 사용하였을 경우 30 시간 정도의 밀링만으로도 분말의 비표면적을 33.17 m²/g까지 증가시킬 수 있었는데, 이 수치는 지름 60 nm의 구형 분말의 비표면적과 같은 수치이다. 이러한 결과는 초기 분말로 나노 크기의 분말을 사용하지 않은 경우에도, high energy ball milling을 통해 나노 크기의 분말을 만들 수 있다는 것을 의미한다.

그림 2는 밀링된 분말의 FE-SEM 사진이다. 이 사진들을 통해 밀링 시간이 20 시간 이하인 분말은 충분한 밀링이 이루어지지 않았기 때문에 볼 밀링의 중간 단계에서 나타나는 불규칙한 형상을 가지고 있으나, 30 시간 이 후에는 그 분말 입도가 일정하고 약 100 nm 크기의 분말이 얻어졌다. 한편, Laser diffraction particle size analyzer를 통하여 측정하였을 때, 30 시간 밀링한 분말의 크기는 약 100 nm를 나타내었는데, 이러한 수치는 앞서의 비표면적 측정으로부터 계산된 완전구형분말의 크기 60 nm보다는 큰 값을 보여준다. 이러한 차이는 분말의 표면이 거친 다면체 형태를 나타내어 분말의 실제 크기에 비해 훨씬 넓은 비표면적을 가지기 때문인 것으로 판

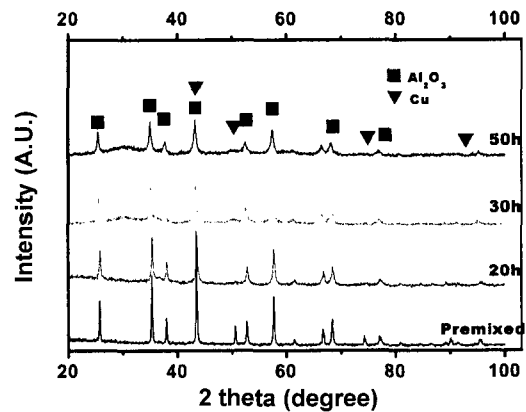


Fig. 3. XRD patterns of milled powders.

단된다. 분말의 입도는 30 시간 이 후에도 계속 감소 하였으나, 30 시간의 밀링으로 충분한 소결 구동력을 가질 수 있는 비표면적을 가지며 Al₂O₃의 abnormal grain growth가 크게 나타나지 않을 정도로 균일한 크기 및 형태를 지니는 분말을 얻을 수 있었다. 따라서 공정상의 효율성을 고려하여 분말의 최적 밀링 시간을 30 시간으로 결정하였다.

제조된 분말이 나노 복합체의 형태를 갖는 지를

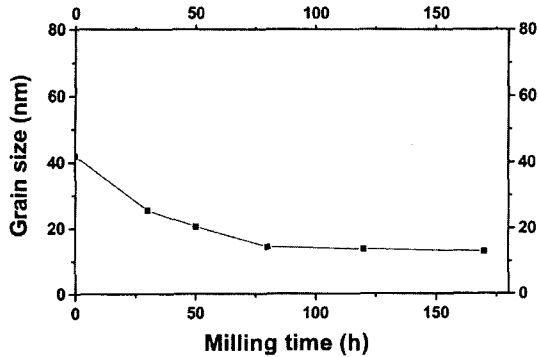
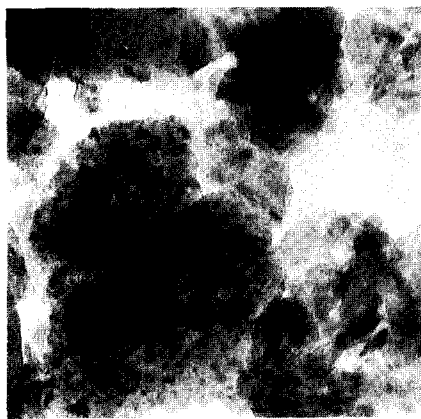


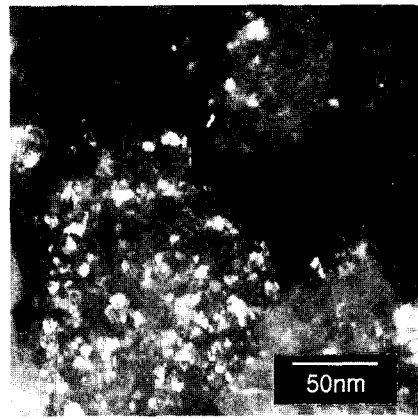
Fig. 4. Al₂O₃ grain size of milled powders calculated by Hall-Williamson equation.

확인하기 위하여 먼저 XRD pattern을 토대로 Hall-Williamson equation을 사용하여 나노 분말 내부의 결정립 크기를 조사하였다. 그림 3과 그림 4는 각각 제조된 분말의 XRD pattern을 이용하여 Hall-Williamson 식으로 계산된 결정립 크기이다. 이 결과를 통해 Al₂O₃의 결정립 Al₂O₃의 크기가 20 nm 정도까지 감소하였다는 것을 알 수 있었으나, Cu의 주 피크가 Al₂O₃의 주 피크와 중복되고 20 시간 이후 Cu의 다른 피크가 모두 소멸되었기 때문에 Cu의 결정립 크기를 정량화 할 수 없었다.

그림 5의 (a)와 (b)는 각각 TEM으로 관찰한 분말의 명시 및 암시상이다. 사진을 통해 분말이 거친 표면을 지님으로 인하여 분말의 비표면적이 분말의 입자 크기에 비하여 대단히 크다는 사실을 알 수 있었



(a) Bright field image



(b) Dark field image

Fig. 5. TEM images of powder milled for 30 h.

다. 또 10-20 nm 정도 크기의 Cu 입자들이 약 25 nm의 결정립 크기를 가지는 Al₂O₃ 기지상 속에 고르게 분포하는 나노복합분말이 제조된 것을 확인할 수 있었다. 상호 불용인 Al₂O₃ 기지상에 Cu 결정립이 서로 고립되어 있는 이러한 조직상의 특성으로 인하여 소결이 Cu의 용점 이상의 온도에서 행하여져도 Cu의 결정립 성장은 그다지 크지 않을 것이라 예상되며 이는 다른 나노 결정립 분말의 제조 공정과 구별되는 high energy ball milling 방법의 큰 장점을 보여 주는 것이다.

그림 6과 그림 7은 각각 소결 중의 치밀화 곡선과 소결 온도에 따른 소결체의 상대밀도 변화 곡선이다. 이들 두 그림을 통해 치밀화는 950 °C와 1,200 °C 사이에서 일어난다는 것을 알 수 있다. 일반적으로

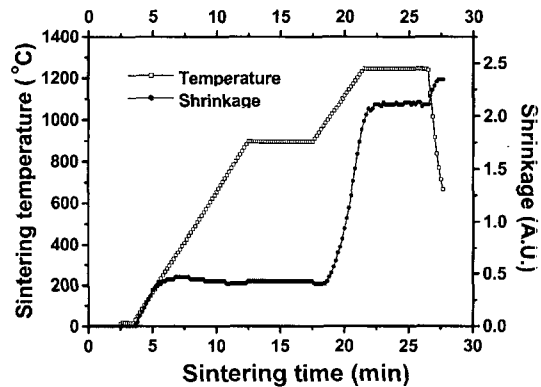


Fig. 6. Heating profile of PECS and corresponding shrinkage curve of the compact.

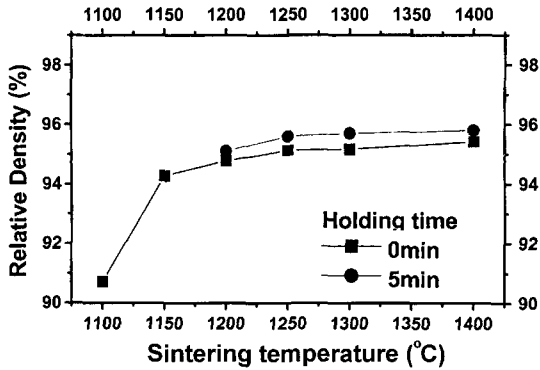


Fig. 7. Change of relative sintered density with sintering temperature.

가압 소결 방법을 이용하여 단상 Al₂O₃를 소결할 경우 1,400°C 이상의 소결 온도가 필요하다는 것과 비교하여, PECS 방법을 사용할 경우 훨씬 더 낮은 온도에서 치밀화가 가능하다는 사실을 보여준다. 이것은 PECS 방법을 통해 소결할 경우 일반적인 가압 소결에서 작용하는 소결기구 이외에, 가해진 전기장에 의한 분말사이의 물질 이동 촉진 효과 등이 추가적으로 작용하여 소결성을 증진시켰기 때문으로 해석된다. 설정된 공정 변수들을 이용하여 1,250°C 이상의 온도에서 소결된 시편은 95.4%의 상대 소결 밀도를 가지고 있었다.

Hall-Williamson equation을 통해 계산된 소결체내 Al₂O₃와 Cu의 결정립 크기는 각각 40 nm와 20 nm였으며, 이러한 값은 그림 8에 나타난 소결체의 미세 구조 조직사진 상의 입자크기와 일치한다. 일반적인 소결 방법에 의하여 제조된 Al₂O₃/Cu 복합체의 기지

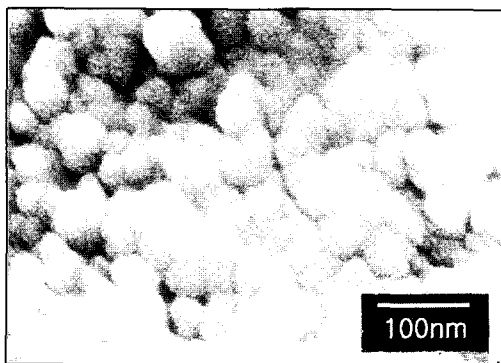


Fig. 8. FE-SEM image of sample sintered for 5 min at 1250°C.

Table 1. Change of relative density with sintering variables

Sintering condition	Relative density(%)
1,25°C	95.4 (SD=0.31)
1,250°C, soaking for 10min	95.5 (SD=1.04)
1,250°C, in Ar atmosphere	95.1 (SD=0.88)
1,300°C	95.7 (SD=0.45)
1,300°C, pulse frequency 24msec	94.8 (SD=1.34)
1,300°C, pulse On/Off ratio 8/2	94.9 (SD=1.28)

상 크기가 1~2 μm인 것과 비교할 때,⁷⁾ 본 실험에서 얻어진 입자크기는 대단히 작은 값이다. 이러한 결과들은 PECS에서의 저온소결과 짧은 소결 시간에 기인하며, 아울러 high energy ball milling을 통하여 얻어진 균질한 복합분말에서 Cu 분산상이 효과적으로 Al₂O₃ 기지상의 결정립 성장을 억제했기 때문이다.¹⁴⁾ 본 실험에서 PECS를 이용한 총 공정시간이 30 분 이하인 것과 미세하고 균일한 소결조직을 얻을 수 있다는 것을 고려할 때, PECS 방법은 제조 공정의 생산성을 크게 향상시키는 효과가 있으며 다른 소결 방법들에 비해 월등한 공학적 가치를 지닌다는 것을 보여 준다.

소결 변수들의 영향을 분석하기 위하여 초기 설정 값 중에 한 가지씩을 변화시키며 소결하였을 때 나타난 상대밀도의 변화와 측정된 상대밀도의 표준 편차(Standard Deviation, SD)를 표 1에 나타내었다. 표에서 보여주듯이, soaking의 유무 이외의 변수들에 의한 변화는 오차 범위 내의 값으로써 변화된 각 변수들이 소결체의 밀도 향상에 큰 영향을 미치지 못한 것을 알 수 있다. 그러나 변화값이 오차범위 내에 있기 때문에 각 변수들의 정확한 영향을 분석하기 위해서는 추가적인 실험이 필요할 것으로 생각된다. 한편, soaking이 다른 소결 변수들과는 달리 소결체의 밀도 향상에 뚜렷한 효과를 나타낼 수 있는 원인은, soaking을 통하여 PECS의 높은 승온 속도로 인하여 생긴 소결체내의 온도 구배를 제거할 수 있기 때문이며 이러한 결과들은 승온 도중에 soaking을 실시함으로써 좀 더 균일한 미세 구조를 얻을 수 있는 동시에 좀 더 높은 기계적 특성에 관한 신뢰도를 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

소결체의 산업적 응용가능성을 확인하기 위하여, 소결체의 기계적 특성들 중 공학적 응용에 가장 큰 영향을 미치는 파괴인성을 Indentation Fracture 방법

을 사용하여 측정하였다. 측정은 1,250°C에서 소결된 시편 5 개를 사용하여 각각 4번씩 반복하여 실시하였다. 측정된 소결체의 평균 파괴인성은 $K_{IC}=4.51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 였으며, 이는 일반적인 Al_2O_3 재료의 파괴 인성값인 $2.5\sim 3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에 비해서 향상된 값이다. 일반적으로 인성이 큰 입자 형태의 분산상이 함유된 복합재료의 경우, 파괴인성의 증가는 crack deflection, crack bridging, 그리고 pull-out 등의 기구로 설명할 수 있으며, 본 계에서도 이러한 기구에 의하여 파괴인성이 증가된 것으로 판단된다.^{15,16)}

4. 결 론

High energy ball milling과 PECS 방법을 이용하여, 원하는 미세조직을 갖는 세라믹 나노복합재료의 제조가이 가능하였고, 또한 대량생산 및 공정시간의 단축 등 경제적인 측면에서의 효율성을 확인할 수 있었다. High energy ball milling 방법을 이용할 경우 25 nm 정도의 결정립 크기를 가지는 Al_2O_3 기지상 속에 Cu 입자가 10-20 nm 크기로 고르게 분산된 100-200 nm 크기의 나노복합분말을 생산할 수 있었다.

PECS 방법을 통하여 1250°C에서 5 분간의 소결만으로 95% 이상의 상대 밀도를 가지는 소결체를 제작할 수 있었으며, 소결의 총 공정 시간은 30 분 이내로 단축할 수 있었다. 소결에 사용되는 각각의 공정 변수들 중 soaking이 소결체의 밀도 향상에 유용한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 그 이외의 소결분위기, On/Off pulse ratio, pulse frequency 등은 소결체의 밀도 향상에 그다지 큰 영향을 미치지 않았다.

PECS 방법을 이용하여 평균 40 nm 크기의 Al_2O_3 기지상 속에 20 nm 크기의 Cu 결정이 고르게 분산된 nano/nano-type의 나노복합체를 제조할 수 있었으며, 제조된 소결체의 파괴인성이 일반적인 Al_2O_3 재료에 비해 상당히 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

한국과학재단 지정 세라믹 공정 연구센터의 연구

비 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. M. Sternitzke, M. Knechtel, M. Hoffman, E. Broszeit and J. Rodel: Journal of the American Ceramic Society, **79**(1) (1996) 121-128.
2. B. D. Flinn, M. Ruhle and A. G. Evans: Acta Metallurgica, **37**(11) (1989) 3001-3006.
3. Y. Sakka, D. D. Bidinger and I. A. Aksay: Journal of the American Ceramic Society, **78**(2) (1995) 479-486.
4. K. Niihara: Journal of Ceramic Society of Japan, **99**(10) (1991) 974-982.
5. Y. H. Choa, A. Nakahira, T. Sekino and K. Niihara: Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **4**(3) (1997) 151-169.
6. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: Nanostructured Materials, **10**(2) (1998) 327-332.
7. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: Journal of the European Ceramic Society, **18**(1) (1998) 31-37.
8. L. Schultz: Material Science and Engineering, **97** (1988) 15-23.
9. L. L. Ye, A. G. Liu, K. Raviprasad, M. X. Quan, M. Umamoto, Z. Z. Hu: Materials Science and Engineering, **A241** (1998) 290-293.
10. D. S. Perera, M. Tokita and S. Moricca: Journal of the European Ceramic Society, **18** (1998) 401-404.
11. S. J. Bennison and M. P. Harmer: Journal of the American Ceramic Society, **68**(1) (1985) C-22-C-23.
12. M. Kitayama and J. A. Pask: Journal of the American Ceramic Society, **79**(8) (1996) 2003-2011.
13. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman: Journal of Material Science Letter, **1**(1) (1982) 13-15.
14. C. O. McHugh, T. J. Whalen and M. Humenik, Jr.: Journal of the American Ceramic Society, **49**(9) (1966) 486-491.
15. A. G. Evans : Journal of the American Ceramic Society, **73**(2) (1990) 187-206.
16. J. B. Wachtman: *Mechanical properties of ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1996) 162.