

PECS에 의해 제조된 $Al_2O_3/5vol.\%Cu$ 나노복합재료의 파괴인성

민경호 · 홍대희* · 김대건 · 김영도 · 문인형

한양대학교 재료공학부, CPRC

*(주)우리동명 치과재료연구소

Fracture Toughness of $Al_2O_3/5vol.\%Cu$ Nanocomposites Fabricated by PECS

Kyung Ho Min, Dae Hee Hong*, Dae-Gun Kim, Young Do Kim and In-Hyung Moon

Division of Materials Science and Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Dental Material Research Center, Wedongmyung Co. Ltd., Kwangmyung 423-060, Korea

(Received July 18, 2000)

Abstract In this study, the fabrication of $Al_2O_3/5vol.\%Cu$ nanocomposite and its mechanical property were discussed. The nanocomposite powders were produced by high energy ball milling of Al_2O_3 and Cu elemental powders. The ball-milled powders were sintered with Pulse Electric Current Sintering (PECS) facility. The relative densities of specimens sintered at 1200°C and 1250°C after soaking process at 900°C were 96% and over 97%, respectively. The sintered microstructures were composed of Al_2O_3 matrix and the nano-sized Cu particles distributed on grain boundaries of Al_2O_3 matrix. The nanocomposite exhibited the enhanced fracture toughness compared with general monolithic Al_2O_3 . The toughness increase was explained by the crack deflection and bridging by dispersed Cu particles.

1. 서 론

Al_2O_3 세라믹 재료는 금속에 비해 비중이 낮고, 매우 우수한 내마모성과 고온내열특성, 내식성 등의 특성 때문에 구조용 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나, 이러한 장점들에 비해 가공성이 낮아 제조에 어려움이 있어 활용이 크게 제한된다. 최근 이러한 단점을 보완하기 위하여 $Al_2O_3/Ni^{1)}$ 과 $Al_2O_3/W^{2)}$ 등의 Al_2O_3 /금속 나노복합재료 설계가 활발히 연구되고 있으며, Niihara 등에 의해 Al_2O_3 기지상에 W, Ni과 같은 나노크기의 금속분말을 소량 첨가한 복합재료는 1GPa 이상의 높은 파괴강도와 일반적인 Al_2O_3 에 비해 2배 이상의 파괴인성 값을 갖는다는 연구가 보고되고 있다.

이러한 복합체는 Al_2O_3 분말을 금속산화물과 혼합·밀링하는 방법이나 Al_2O_3 분말을 용해된 금속염에 첨가한 후 금속염을 공기중에서 하소하는 용액

화학법 등으로 복합분말을 제조한 후 hot press에서 수소분위기로 금속산화물만을 환원하여 Al_2O_3 /금속 나노복합분말을 제조하고 알곤 분위기에서 가압하여 성형/치밀화하는 연속공정으로 제조된다. 그러나 금속산화물 분말의 수소환원의 조절이 어렵고 최종적으로 얻어진 복합체에서 미세한 입도를 실현하기 어렵다는 문제점이 있다.^{3,4)} 또한 이 재료가 가지고 있는 많은 응용가능성을 볼 때, 환원과 hot press를 이용한 방법은 많은 양을 생산하기에 복잡하고 값비싼 공정이라 할 수 있겠다.

본 실험에서 나노크기의 상을 갖는 복합체를 제조하기 위해서 고에너지 불밀링으로 제조된 나노복합분말을 PECS (Pulse Electric Current Sintering)를 이용해 소결하였다.⁵⁻⁷⁾ 고에너지 불밀링은 분말의 예비혼합과정 없이 반복적인 파쇄와 압접에 의해 Al_2O_3/Cu 나노복합분말을 직접적으로 준비할 수 있는 큰 장점이 있다. 또한 PECS는 빠른 승온속도와

가압상태에서 소결을 진행할 수 있기 때문에 낮은 온도와 짧은 유지시간에서 높은 밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 실험에서, 일반적인 Al_2O_3 재료에 비해 기계적 성질이 향상된 Al_2O_3/Cu 나노복합분말의 제조를 위한 가장 적합한 조건을 알아보았으며, 이렇게 제조된 소결체의 미세구조를 관찰함과 동시에 파괴인성의 측정을 위해 IF (Indentation Fracture) 방법을 사용하였다. IF 방법은 경도측정기를 사용하여 시편의 표면을 압침으로 누르고 (일반적으로 5-20 kg의 무게와 5 mm/min의 속도로 약 15초 동안), 이에 의해 생겨난 균열 길이의 측정을 통해 파괴인성을 구하는 방법으로써 실험의 초기단계에 시편을 선별하는 경우에 알맞으며 가장 널리 사용되는 방법이다. IF 방법에 의해 파괴인성 값을 측정하고 균열이 전파되는 모습의 미세구조 관찰을 통해서 분산된 Cu의 파괴인성 증진효과에 대해 논의하였다.

2. 실험방법

$Al_2O_3/5vol.\%Cu$ 나노복합분말을 제조하기 위하여 원료분말로 $\alpha-Al_2O_3$ (99.5%, 0.38 μm , CERAC Inc., USA)와 분말 전체 부피의 5vol.%Cu (99.9%, 3 μm , High Purity Chemicals Lab., Japan)를 사용하였으며 hard agglomeration을 방지하기 위하여 0.1wt.%의 4-아미노벤조닉산 (4-aminobenzonic acid)을 첨가하였다. 그리고 분말의 혼합과 분쇄를 위해 Union Process사의 01-HD attritor를 사용하여 분말을 400rpm의 속도로 고에너지 볼밀링 하였다. Al_2O_3 용기에서 ZrO_2 볼을 이용하여 에탄올 분위기에서 분말과 용매를 1:4의 무게비로 습식 밀링 하였으며, 80시간까지 시간을 변화시키며 밀링을 진행하여 가장 적절한 밀링조건을 정하였다. 밀링된 분말을 오븐에서 충분히 건조한 후 agglomeration된 분말을 분쇄하기 위해 2시간 동안 전식 볼밀링 하였다. 제조된 복합분말을 PECS를 이용하여 진공분위기에서 소결하였다. $100^\circ C/min$ 의 승온속도와 50 MPa의 가압력으로 1100-1400 $^\circ C$ 의 온도에서 5분 동안 유지시켰으며 그밖에 14 μs 의 펄스 발생 시간, 펄스 발생 사이에 2.3 μs 의 시간 간격, 승온도중 900 $^\circ C$ 에서 5분간 soaking 등을 조건으로 하여 소결하였다.⁸⁾

소결체의 상대밀도는 Archimedes' 원리를 이용하여

측정하였다. 복합분말과 소결체의 미세구조를 Scanning Electron Microscopy (SEM)와 Transmission Electron Microscopy (TEM)를 통해 관찰하였으며 복합분말의 결정립 크기는 X-Ray Diffraction (XRD)을 측정된 후 피크의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson 식에 의해 계산하였다.⁹⁾ 파괴인성은 Vickers 경도계를 이용한 IF 방법으로 소결시편 5개에 각각 4번씩 총 20번 측정하여 그 평균값을 구하였다. 각 시편의 crack 부위에 대한 미세구조 관찰을 통해 분산된 Cu의 파괴인성증진에 대한 효과를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합분말의 제조

그림 1은 밀링시간에 따른 복합분말의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 초기분말은 불규칙한 형태의 Al_2O_3 와 구형의 Cu분말로 구성되어 있다. 20시간의 밀링이 진행된 후 분말의 입도는 현저하게 감소하였으나 분말간의 혼합도와 분포가 아직 불균일한 것을 관찰할 수 있었다. 밀링시간이 30시간으로 증가함에 따라 입도의 감소와 균일도의 증가를 얻을 수 있었다. 30시간 밀링한 경우 그림 1(c)에서 보는 바와 같이 약 100 nm 정도의 크기로 입도가 감소한 것을 확인할 수 있었으나 50시간 이상으로 밀링시간이 증가됨에 따라 그림 1(d)와 같이 더 이상의 입도의 감소는 관찰할 수 없었다.

그림 2는 XRD 피크의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson 식으로 계산된 밀링시간에 따른 밀링분말에서의 Al_2O_3 결정립 크기를 도시한 것이다. 분말의 결정립 크기는 초기 밀링상태에서 급격히 감소하다가 밀링시간이 증가함에 따라 그 감소의 정도가 느려지는 것을 볼 수 있었다. 30시간의 밀링후에 Al_2O_3 분말의 결정립 크기는 약 25 nm였고 30시간 이후 80시간까지 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 Cu의 결정립 크기는 같은 시간에서 10-20 nm까지 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 30시간의 밀링을 정상상태¹⁰⁾로서 고려하고 밀링공정의 최적 조건으로 결정하였다.

3.2. 소결체의 제조

밀링공정에 의해 얻어진 복합분말을 PECS를 이용

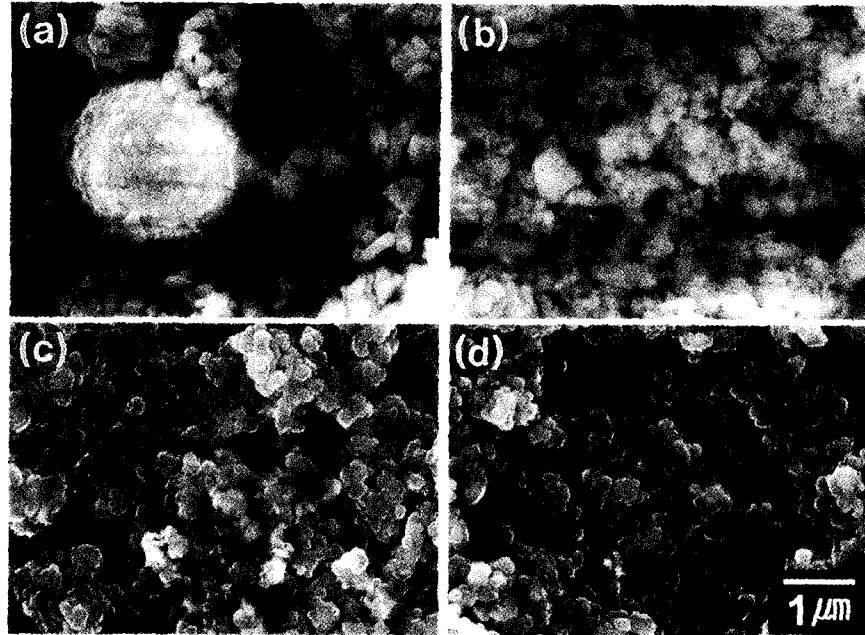


Fig. 1. SEM images of the $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\% \text{Cu}$ powder mixtures as milling time; (a) 0 h, (b) 20 h, (c) 30 h and (d) 50 h.

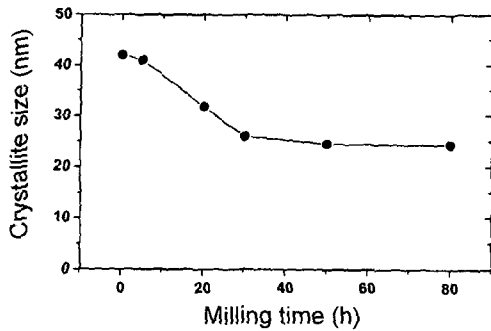


Fig. 2. Change of crystallite size of Al_2O_3 in ball-milled powders with milling time.

하여 1100-1400°C의 온도에서 5분간 소결하였다. 소결시 치밀화를 돕기 위해 50MPa의 가압력을 주었으며, 900°C에서 5분간 soaking을 수행하였다. Soaking은 빠른 승온 도중 시편에 발생하는 온도구배를 효과적으로 감소시키기 위해 실행하였다. Soaking 공정의 추가로 인해 soaking을 수행하지 않은 소결체와 비교해 1% 내외의 상대밀도의 향상효과를 얻을 수 있었다. 이러한 상대밀도 향상의 결과는 승온 도중에 soaking을 실시함으로써 좀 더 치밀화된 소결체를 얻을 수 있는 동시에 더 높은 기계적 특성에 관한 신

뢰도를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 소결된 $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\% \text{Cu}$ 복합체의 상대밀도는 1100°C에서 91.6%, 1200°C에서 96%로 온도증가에 따라 급격하게 증가하며 1250°C 이상의 온도에서는 거의 이론밀도에 근접한 값을 얻었다. $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\% \text{Cu}$ 복합분말이 hot press를 이용하여 제조되는 경우 1450°C 이상의 온도에서 소결되는 것을 고려할 때¹¹⁾ PECS에 의한 소결공정은 승온과 냉각을 포함하여 1시간 전후의 짧은 시간동안 1250°C의 상대적으로 낮은 온도에서 소결을 완료할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 3은 1250°C에서 소결된 $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\% \text{Cu}$ 복합체의 TEM 사진을 보여준다. 그림에서 200 nm 이하의 크기를 갖는 등축상의 Cu 결정립이 200-500 nm의 크기를 갖는 등축상의 Al_2O_3 로 구성된 기지에 균질하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있었으며, Cu 결정립의 일부가 기지의 결정립계에 위치하여 intergranular 나노복합체를 형성하는 것을 볼 수 있었다.¹²⁾ 위 결과들을 종합해 볼 때 나노크기로 분산된 Cu 결정립을 갖는 소결체가 고에너지 불밀링에 의해 제조된 나노복합분말과 PECS를 이용한 낮은 온도에서의 소결을 통해 성공적으로 제조되었음을 보여준다.

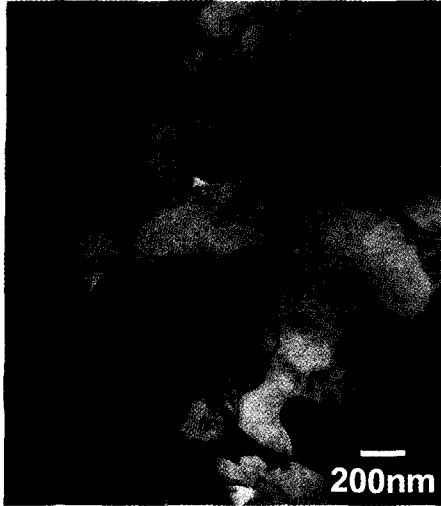


Fig. 3. Typical TEM microstructure for $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\%$ Cu nanocomposite, sintered at 1250°C .

3.3. 소결체의 파괴인성 측정

1250°C 에서 소결된 복합체의 파괴인성을 Vickers 경도계를 이용한 IF 방법을 이용하여 측정하였으며 그 개략도를 그림 4에 나타내었다.¹³⁾ IF 방법은 굽힘시험법과 같은 다른 파괴인성 측정법에 비해 그 신뢰도가 비교적 낮다는 단점이 있지만 파괴인성 측정법 중 가장 간단하고 1 cm^3 정도의 작은 시편으로도 많은 실험치를 얻을 수 있다는 장점 때문에

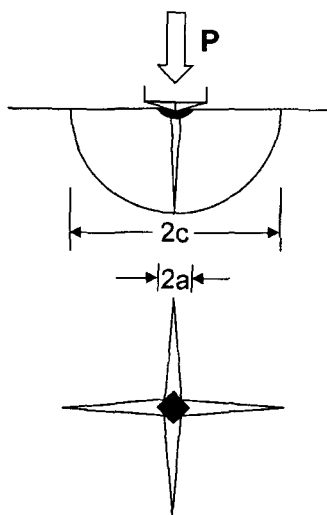


Fig. 4. Schematic diagram of Vickers-produced direct indentation method.

Table 1. Fracture toughness of sintered parts measured by Indentation Fracture method.

Sample Number	Crack Size (2c, μm)	Cone Size (2a, μm)	K_{IC} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
1	280.75	102.75	4.874
2	291.50	104.50	4.687
3	297.25	102.00	4.441
4	285.25	103.50	4.794
5	285.25	103.25	4.782
Average	288.00	103.20	4.712

Al_2O_3 와 같이 시편제작이 힘든 재료의 개발 초기단계에 파괴인성 측정법으로 매우 알맞은 방법이다. 본 실험에서는 5개의 소결시편에 98N의 하중으로 15초 동안 각각 4번씩의 압침을 가하여 총 20번의 경도측정으로 평균값을 계산하였고 Antis 식을 이용하여 파괴인성 값을 계산하였다. Antis 식은 압침방법에 있어서 논리적으로 구해진 인성값 계산식이므로써, 압침에 의해 재료의 표면에 일어나는 탄성 및 비탄성 요소들을 모두 고려하여 얻어진 식이다.¹⁴⁾

$$K_{IC} = 0.016(EH)^{1/2}(P/c^{3/2})$$

여기서 E 는 탄성계수, H 는 미세경도, P 는 가해진 하중, c 는 압침후 발생한 균열의 반지름이다.

Antis 식으로 계산된 파괴인성 값을 표 1에 나타내었다. 계산된 값을 통상적인 Al_2O_3 소결체와 비교할 때, 복합체의 파괴인성은 같은 조건하에서 Al_2O_3 의 파괴인성 값인 $2.5\sim 3.0\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 보다 1.5배 이상 증가된 $4.71\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 값을 갖는다. 일반적으로 복합재료의 파괴인성 증가효과는 crack bowing, crack deflection, crack bridging과 induced micro-cracking 등의 강화기구에 기인한다.¹⁵⁾ 본 실험에서는 crack deflection과 crack bridging에 의해 파괴인성이 향상된 것으로 보여지며 이와 관련하여 복합체의 표면에 vickers 압흔에 의해 발생된 crack 전파의 미세구조 사진을 그림 5(a), (b)에 나타내었다. 각각의 사진에서 밝은 부분으로 균일하게 분포하고 있는 것이 Cu 분산상이다. 그림 5(a), (b) 모두에서 crack이 전파하면서 계속적으로 deflection을 일으키는 것을 관찰할 수 있었으며 그림 5(b) 그림의 중앙부에 분산된 Cu 입자가 전파된 crack을 crack bridging에 의해 지지하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 본 계에서는 crack deflection과 crack

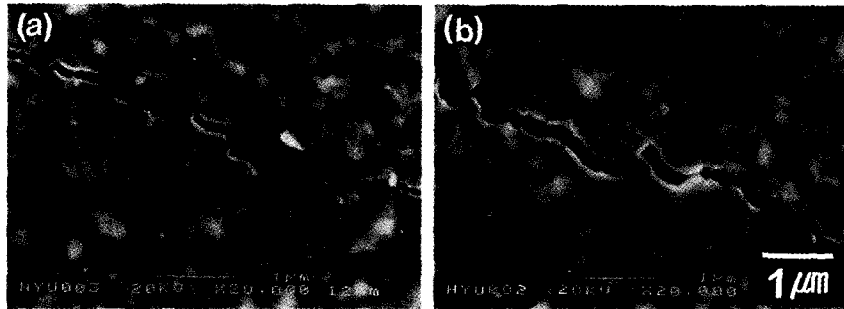


Fig. 5. SEM micrograph showing crack propagation on the surface of $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\% \text{Cu}$ nanocomposite sintered at 1250°C . Cracks were introduced by the Vickers indentation.

bridging과 같은 강화기구가 복합체에서의 인성향상의 주된 원인인 것으로 판단되며, 이러한 강화기구 이외에도 파괴인성의 향상에 영향을 주는 인자로는 Al_2O_3 와 Cu 사이의 열팽창계수차이에 의한 압축 열응력과 입계강화¹⁶⁾등을 고려할 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합분말이 분말제조과정과 소결공정의 제어를 통해 단순하고 값싼 방법으로 제조될 수 있음을 알 수 있었다. 25 nm의 입도를 갖는 나노복합분말이 고에너지 볼밀링을 통해서 성공적으로 제조되었다. 1250°C 에서 5분간 소결된 복합체는 97%이상의 상대밀도와 $4.71 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 향상된 파괴인성 값을 보여주었다. 소결체의 미세구조관찰을 통해 나노크기의 Cu입자가 Al_2O_3 기지의 입계에 고르게 분포하고 있음을 볼 수 있었으며 파괴인성의 증진기구는 분산된 Cu에 의한 crack deflection과 crack bridging이라는 것을 미세구조의 확인을 통해 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 세라믹 공정 연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1139.
2. T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 663.
3. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **10** (1998) 327.
4. T. Sekino and K. Niihara: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3943.
5. C. C. Koch: Nanostruct. Mater., **2** (1993) 109.
6. J. C. Kim and I.-H. Moon: Nanostruct. Mater., **10** (1998) 283.
7. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita: J. Ceram. Soc. Jpn., **103** (1995) 740.
8. 홍대회, 오승탁, 김지순, 김영도, 문인형, 한국분말약금학회지, **6** (1999) 301.
9. G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1** (1953) 22.
10. J. S. Benjamin and T. E. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
11. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: J. Europ. Ceram. Soc., **18** (1998) 31.
12. K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 974.
13. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 533.
14. 이준근: 세라믹스의 기계적 특성, 반도체출판사, 서울 (1994) 51.
15. A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 187.
16. I. Levin, W. D. Kaplan, D. G. Brandon and A. A. Layyous: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 254.