

Cu 첨가량이 Al₂O₃/Cu 나노복합재료의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 영향

오승탁* · 윤세중
서울산업대학교 신소재공학과

Effect of Cu content on Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃/Cu Nanocomposites

Sung-Tag Oh* and Se-Joong Yoon

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

(Received December 21, 2005; Accepted February 10, 2006)

Abstract The effect of Cu content on microstructure and mechanical properties of nano-sized Cu dispersed Al₂O₃ (Al₂O₃/Cu) nanocomposites was investigated. The nanocomposites with Cu content of 2.5 to 10 vol% were prepared by reduction and hot-pressing of Al₂O₃/CuO powder mixtures. The nanocomposites with Cu content of 2.5 and 5 vol% exhibited the maximum fracture strength of 820 MPa and enhanced toughness compared with monolithic Al₂O₃. The strengthening was mainly attributed to the refinement of Al₂O₃ matrix grains. The toughening mechanism was discussed by the observed microstructural feature based on crack bridging.

Keywords : Al₂O₃/Cu Nanocomposites, Hot pressing, Microstructure, Mechanical properties

1. 서 론

나노크기를 갖는 금속 및 세라믹 등의 제 2상 입자를 세라믹 기지에 분산시킨 나노복합재료는 단상의 세라믹보다 우수한 기계적 특성을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구의 대상이 되고 있다^{1,2)}. 예로서, 마이크론미터 크기의 입도를 갖는 Al₂O₃ 기지상에 수십 나노미터 크기의 SiC를 입내 및 입계에 분산시킨 Al₂O₃/SiC 나노복합재료계의 경우이다.¹⁾ 순수한 Al₂O₃가 약 350 MPa의 파괴강도를 갖는데 비해, 이러한 나노복합재료는 약 1500 MPa 정도의 고강도를 나타낼 뿐 아니라 파괴인성도 순수한 Al₂O₃에 비하여 약 40% 증가된 값을 나타낸다. 세라믹 기지상에 금속입자가 분산된 Al₂O₃/W³⁾ 및 Al₂O₃/Ni-Co⁴⁾ 나노복합재료 등도 우수한 특성을 나타낸다. W입자가 분산된 Al₂O₃ 나노복합재료는 1

GPa 이상의 높은 강도와 증가된 파괴인성 값을 나타내며, 특히 나노크기의 Ni-Co 상을 첨가한 경우, 향상된 기계적 특성과 함께 독특한 자기적 특성을 보여 주어 새로운 기능성 재료로의 응용가능성을 보여 주고 있다.

나노복합재료의 기계적 특성 및 기능성은 기지상 내에 분산된 금속상의 입도 및 분산도 등 미세조직 특성에 크게 의존한다^{5,6)}. 특히, 저융점 금속이 분산된 세라믹 복합재료의 경우, 소결 중 액상으로 존재하는 금속입자들에 기인한 불균질한 미세조직과 이의 결과로 현저한 기계적 특성의 저하를 가져온다. 따라서 본 연구그룹은 소결공정 중 분산상이 액상으로 존재하는 나노복합계의 미세조직제어에 주목하여 기지상으로 Al₂O₃를, 분산상으로는 저융점 금속이며 일반적인 Al₂O₃의 가압소결시에(약 1450°C) 액상으로 존재하는 금속 Cu를(융점 1084°C) 선택하여 제

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-970-6631; E-mail : stoh@snut.ac.kr]

조한 복합재료의 미세조직과 기계적 특성을 분석하였다⁷⁾. 원료분말을 Al_2O_3 와 CuO로 선택하여 수소환원 및 가압소결한 $Al_2O_3/5 \text{ vol\%}$ Cu 나노복합재료는 나노크기의 Cu 입자가 균일하게 분산된 미세조직 특성 및 향상된 기계적 특성을 나타내었다. 그러나 금속입자가 분산된 세라믹 나노복합재료의 다양한 응용을 위해서는 금속상의 첨가량에 따른 최적의 제조 공정 확립 및 미세조직과 기계적 특성 등의 상관관계에 대한 정량적인 분석이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 2.5 vol%에서 10 vol%로 Cu 첨가량을 변화하여 요구되는 특성을 갖는 Al_2O_3/Cu 나노복합재료의 제조를 위한 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다. 원료분말을 Al_2O_3 와 CuO로 선택하여 최적의 수소환원 및 소결조건을 조사하고 또한 미세조직 관찰과 이론적인 해석을 통하여 미세조직 특성이 나노복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 관하여 정량적인 설명을 하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 출발원료는 $\alpha-Al_2O_3$ (순도 99.95%, 입도 $0.2 \mu\text{m}$, Sumitomo Chemical Co., Japan)와 CuO(순도 99.9%, 입도 1-2 μm , High Purity Chemicals Lab., Japan)이다. 소결 후의 최종조성이 각각 2.5, 5, 7.5 및 10 vol% Cu가 되도록 계산하여 칭량한 Al_2O_3/CuO 분말은 polyethylene pot을 사용하여 고순도의 Al_2O_3 불(직경 5 mm) 및 에탄올 용액 내에서 24시간 동안 습식밀링 후, 오븐에서 건조하였다. 건조된 분말은 분말들 간에 형성된 응집체를 제거하기 위하여 24시간 동안 직경 10 mm의 Al_2O_3 불을 이용하여 진식밀링 하였다.

수소환원 및 소결은 Al_2O_3/CuO 분말혼합체를 graphite die에 넣어 열간가압소결기 (hot press) 내에서 행하였다. 앞선 연구결과⁷⁾를 기초로 Al_2O_3/CuO 혼합체에서 Al_2O_3/CuO 로의 환원처리는 열처리 온도 350°C 에서 30분 동안 수소분위기 내에서 행하였다. 계속해서 수소분위기를 유지하며 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온한 후, 1100°C 에서 소결분위기를 아르곤가스로 변환하였다. 소결은 1450°C 에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 행하였다. 가압 소결한 시편들은 직사각형 형태로(폭 $4 \times$ 두께 $3 \times$ 길이 37 mm^3) 가공되었으며 표면은 $0.5 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 입자로 연마하였다. 상

분석 및 미세조직관찰은 X-선 회절(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 행하였다. 기지상의 입도는 최소 500개의 입자를 선택하여 측정하였으며 밀도는 Archimedes원리를 이용하여 계산하였다. 파괴강도는 3중점 굽힘 법으로 (3-point bending test) 측정하였으며 시편 하부 지지 점간의 거리는 30 mm, cross-head 속도는 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 으로 하였고 5개의 시편을 측정하여 평균값을 구하였다. 탄성계수는 초음파 transducer를 이용하여 시편 표면에서의 sound속도를 측정하여 계산하였으며, 경도 및 파괴인성은 Vickers 경도계를 이용하여 하중 98 N, 15 s동안 유지하여 indentation fracture 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

불밀한 분말혼합체를 350°C 수소분위기에서 환원한 $Al_2O_3/5 \text{ vol\%}$ Cu 복합분말의 TEM 미세조직 사진을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 화살표로 표시한 곳이 환원된 Cu입자로서, 약 50 nm크기의 Cu 입자들이 Al_2O_3 분말표면에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

그림 2(a)와 (b)는 수소환원 및 열간가압소결한 복합재료의 XRD분석결과로 각각 2.5 vol% 및 10 vol% Cu가 첨가된 경우이다. $Al_2O_3/2.5 \text{ vol\%}$ Cu 복합재료에서는 단지 Al_2O_3 와 Cu의 피크만 나타내나 10 vol% Cu가 첨가된 경우에서는 추가적으로 Cu_2O 의 피크가 관찰된다. 이러한 산화물의 존재는 CuO의 함유량이 많은 경우 불충분한 수소환원에 기인한 것으로 판단되며, 따라서 7.5 vol% 및 10 vol% Cu가



Fig. 1. TEM image of the $Al_2O_3/5 \text{ vol\%}$ Cu powder mixture after hydrogen reduction at 350°C for 30 min.

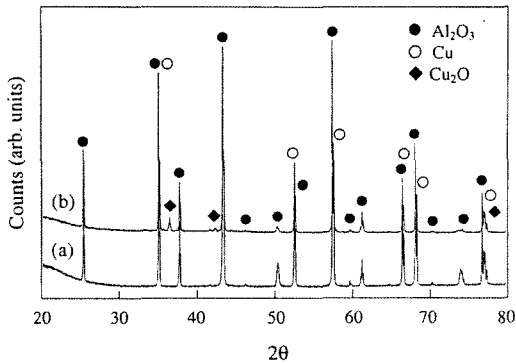


Fig. 2. XRD patterns of hot-pressed Al₂O₃ composites with Cu contents of (a) 2.5 vol% and (b) 10 vol%.

첨가된 경우는 수소환원 시간을 각각 1시간 및 2시간으로 연장하였다. XRD분석결과 이러한 실험조건으로 제조한 나노복합재료는 Cu 산화물이 존재하지 않고 단지 Al₂O₃와 Cu상으로만 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 열간가압소결한 Al₂O₃ 및 Al₂O₃/Cu 복합재료를 1400°C에서 15분 동안 열적부식(thermal etching) 후 관찰한 미세조직사진이다. 복합재료의 경

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

Cu content (vol%)	Relative density (%)	Al ₂ O ₃ grain size (μm)
0	99.2	0.89 ± 0.55
2.5	99.5	0.68 ± 0.33
5	99.3	0.67 ± 0.33
7.5	99.1	0.60 ± 0.32
10	98.8	0.52 ± 0.32

우(그림 3b-3c) 기공들이 관찰되는 바, 이는 열적부식 시 액상으로 존재하던 Cu상의 증발에 의하여 형성된 것으로 판단된다. 미세조직 사진에서 명확하게 구분되듯이 복합재료의 기지상 Al₂O₃ 입자크기는 순수한 Al₂O₃소결체의 입자크기보다 더 작음을 알 수 있다. 또한 Cu첨가량이 증가함에 따라 복합체는 많은 기공들을 함유하는 불균질한 미세조직 특성을 나타낸다. 고체 내 기공들의 합체현상을 고려하면⁸⁾, 이러한 불균질한 미세조직은 Cu 첨가량 증가에 따른 결정입계 및 삼중점에서의 커다란 Cu-pool의 형성에 기인한 것으로 판단된다.

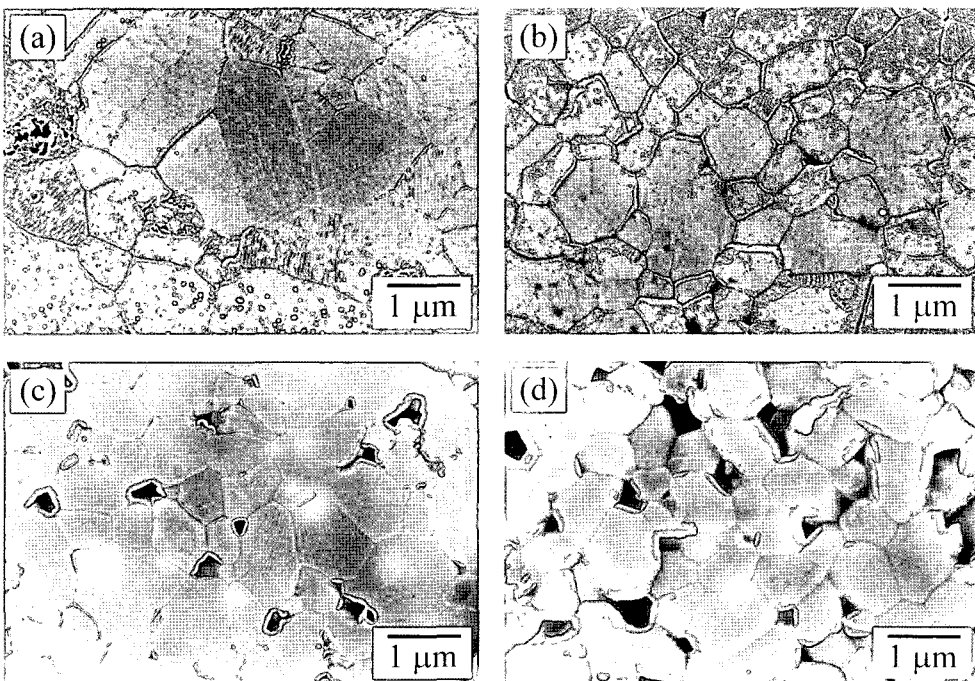


Fig. 3. Thermally etched surfaces of the hot-pressed specimens observed in SEM. (a) monolithic Al₂O₃, (b) 2.5 vol% Cu, (c) 5 vol% Cu and (d) 10 vol% Cu/Al₂O₃ composite.

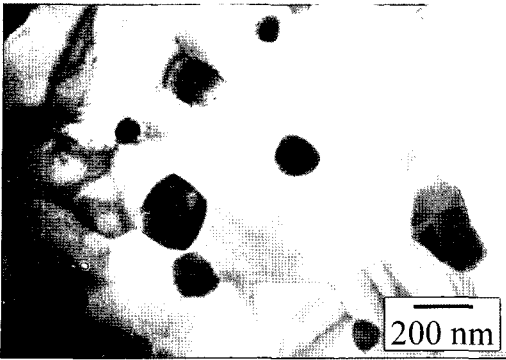


Fig. 4. TEM micrograph for $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\%$ Cu nanocomposite, hot-pressed at 1450°C for 1 h.

미세조직 특성의 정량적인 분석을 위하여 소결체의 상대밀도 및 기지상 결정립 크기를 측정하여 표 1에 나타내었다. Cu 첨가량이 증가함에 따라 약간의 상대밀도 감소를 보여주나 전체 시편은 98.8% 이상의 높은 소결체 밀도를 나타내었다. 기지상 입자크기의 경우 Cu 첨가량이 증가함에 따라 $0.68 \mu\text{m}$ (2.5 vol%)에서 $0.52 \mu\text{m}$ (10 vol%)로 감소하며 이러한 값들은 순수한 Al_2O_3 의 $0.89 \mu\text{m}$ 보다는 낮은 값이다. 제 2상을 갖는 복합재료에서는 분산상에 의한 기지상 입계의 pinning effect 때문에 기지상의 입자성장이 억제된다⁹⁾. 따라서 Cu 첨가량의 증가에 따른 기지상 입도의 감소는 이러한 pinning effect에 의한 분산상 Cu의 Al_2O_3 입자 성장억제 효과로 설명된다.

그림 4는 $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\%$ Cu 복합재료의 전형적인 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰한 사진으로 약 200 nm 크기의 Cu 입자가 Al_2O_3 의 입계에 균일하게 존재함을 알 수 있다. 따라서 이러한 복합재료는 intergranular 형태의 나노복합재료로 정의된다¹⁾.

Cu 첨가량에 따른 나노복합재료의 탄성계수 및 경도변화를 표 2에 요약하였다. Cu 첨가량의 증가에

Table 2. Dependence of the elastic modulus and Vickers hardness on Cu contents

Cu content (vol%)	Elastic modulus (GPa)	Vickers hardness (GPa)
2.5	386	17.9
5	373	16.8
7.5	368	15.8
10	350	14.7

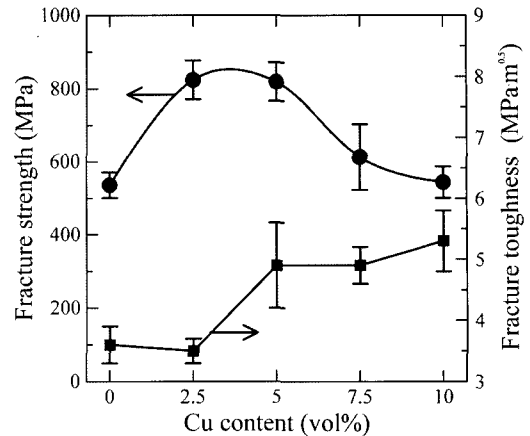


Fig. 5. Effect of the volume fraction of Cu dispersion on the fracture strength and toughness for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composites.

따라 탄성계수는 386 GPa 에서 350 GPa로, 경도는 17.9 GPa에서 14.7 GPa로 감소함을 알 수 있다. 순수한 Al_2O_3 및 Cu의 탄성계수가 390 GPa 및 130 GPa이고 경도가 18 GPa 및 0.5 GPa임을 고려하면¹⁰⁾, Cu 첨가량의 증가에 따른 측정값의 감소는 복합체에서의 혼합법칙으로 설명된다.

그림 5는 순수한 Al_2O_3 및 다양한 Cu 첨가량을 갖는 Al_2O_3 나노복합재료의 파괴강도 및 인성을 나타낸 것이다. 2.5 vol% Cu가 첨가된 나노복합재료의 경우 파괴강도는 824 MPa로 최대값을 보여주며 이는 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 약 1.5배 정도 증가한 값이다. 2.5 vol%를 초과하여 Cu 첨가량이 증가하면 파괴강도는 감소하나 10 vol%의 경우도 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 높은 강도 값을 나타내었다. 일반적으로 취성재료의 파괴강도 (σ_f)는 파괴인성 (K_{Ic}) 및 결함크기의 반값 (c) 등에 의존하며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다¹¹⁾.

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

식 (1)에서 c 값은 조밀한 다결정체의 경우 입자크기와 비례하므로, 입도가 작아질수록 파괴강도는 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 표 1의 Al_2O_3 기지상 입자크기를 고려하면 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 나노복합재료에서 증가된 파괴강도 값을 나타내는 이유를 이러한 입자크기의 감소로 설명할 수 있다.

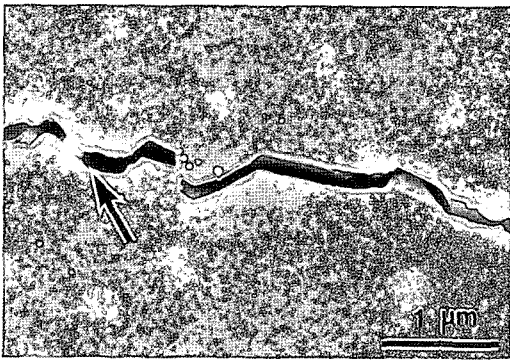


Fig. 6. Typical microstructure of Al₂O₃/5 vol% Cu nano-composite. The cracks were introduced by indentation.

그러나 나노복합재료에서의 파괴강도만 비교하면, 표 1과 같이 Cu 첨가량의 증가에 따라 기지상의 입자크기가 감소함에도 불구하고 파괴강도는 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 복합재료에서 분산상이 뭉쳐진 커다란 응집체가 존재하면 이들이 파괴에 대한 source로 작용하게 되어 파괴강도를 저하시키게 된다¹²⁾. 따라서 그림 3(d)에서 보여주듯이, Cu 첨가량이 많은 복합체에서의 Cu응집체 형성에 따른 Cu-pool의 존재가 오히려 파괴강도의 감소를 초래한 것으로 판단된다.

Cu 첨가량에 따른 파괴인성의 변화를 나타낸 그림 5에서 보여주듯이, 2.5 vol% Cu가 첨가된 나노복합재료의 파괴인성은 3.5 MPa·m^{1/2} 이며, 5 vol% 이상이 첨가된 나노복합재료의 파괴인성은 4.9-5.3 MPa·m^{1/2} 로 순수한 Al₂O₃의 3.6 MPa·m^{1/2} 보다 증가된 값을 나타낸다. 일반적으로, 세라믹 복합재료에서의 인성 증가 기구는 crack bowing, crack deflection, crack bridging 등으로 설명된다¹³⁾. 본 실험의 복합재료 계에서도 이러한 거동이 일부 관찰되는 바, Al₂O₃/5 vol% Cu 나노복합재료의 표면에 Vickers 경도계를 이용하여 crack을 도입한 후, SEM으로 관찰한 대표적인 crack 형태를 그림 6에 나타내었다. 조직사진에서 보여주듯이 crack deflection 및 crack bridging (화살표) 등이 관찰되며 따라서 이러한 기구가 본 실험 계에서의 주된 인성증가 요인으로 작용한 것으로 판단된다. 한편 Cu 첨가량이 많은 복합체에서 커다란 Cu응집체가 형성됨을 고려할 때(그림 3d), 이러한 조대입자 주변으로의 커다란 crack deflection이 인성을 더욱 증가시킨 것으로 해석된다. 또한 Al₂O₃와

Cu상간의 열팽창계수 차이에 기인한 잔류응력의 존재 및 가공경화에 의한 Cu상 자체의 강화 등¹⁴⁾도 일부 인성증가에 기여한 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al₂O₃/CuO 분말혼합체의 수소환원과 열간가압소결을 통하여 Cu 첨가량에 따른 Al₂O₃ 나노복합재료의 미세조직 및 기계적 특성을 조사하였다. XRD분석결과 10 vol% Cu가 첨가된 복합재료에서는 Al₂O₃ 및 Cu와 함께 불충분한 수소환원에 기인한 Cu₂O의 피크가 관찰되었으며, 완전한 수소환원을 위하여 환원 시간의 연장이 요구되었다. 전체 시편은 98.8% 이상의 높은 소결체 밀도를 나타내었으며 TEM을 이용한 미세조직 분석결과 약 200 nm 크기의 Cu입자가 균일하게 분산된 intergranular 형태의 나노복합재료가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. Cu 첨가량이 증가함에 따라 복합체는 많은 기공들을 함유하는 불균질한 미세조직 특성을 나타내며 이는 입계 및 삼중점에서의 Cu-pool 형성에 기인한 것으로 해석하였다. 2.5 vol% Cu가 첨가된 나노복합재료의 경우 파괴강도는 824 MPa로 최대값을 보여주었으며 순수한 Al₂O₃와 비교하여 증가된 파괴강도 값은 기지상 입자 미세화로 설명하였다. 한편 나노복합재료에서는 Cu 첨가량의 증가에 따라 입자크기가 감소함에도 불구하고 파괴강도가 오히려 감소하는바 이는 응집체의 형성이 파괴에 대한 source의 역할을 하였기 때문으로 해석하였다. 나노복합재료에서의 파괴인성 증가는 crack deflection 및 crack bridging 등의 기구에 의한 것으로 설명하였다.

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. T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 663.
4. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara: J. Mater. Sci., **36** (2001) 1817.
5. 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. R. M. German: Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York (1985) 132.
9. C. S. Smith: Trans. Metal. Soc. AIME, **175** (1948) 15.
10. C. J. Smithells: Metals Reference Book, 5th Ed., Butterworths, London (1976).
11. W. D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York (1976) 765.
12. M. P. Harmer, S.J. Bennison and C. Narayan: Mater. Sci. Res., **15** (1983) 309.
13. A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 187.
14. B. Budiansky, J.C. Amazigo and A.G. Evans: J. Mech. Phy. Solids, **36** (1988) 167.