

상압소결법으로 제조한 Cu 입자 분산 Al_2O_3 나노복합재료의 미세조직 및 특성

이경환 · 오승탁^{a,*}

신성대학 제철산업과, ^a서울산업대학교 신소재공학과

Microstructure and Properties of Cu Dispersed Al_2O_3 Nanocomposites Prepared by Pressureless Sintering

Kyong-Hwan Lee and Sung-Tag Oh^{a,*}

Division of Steel Industry, Shinsung University, Chungnam 343-861, Korea

^aDepartment of Materials Science and Engineering,

Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received June 30, 2009; Revised July 17, 2009; Accepted July 24, 2009)

Abstract The pressureless sintering behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ powder mixtures, prepared from $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$, has been investigated. Microstructural observation revealed that Al_2O_3 powders with nano-sized Cu particles could be synthesized by hydrogen reduction method. The specimens, pressureless-sintered at 1400°C for 4 min using infrared heating furnace with the heating rate of $200^\circ\text{C}/\text{min}$, showed the relative density of above 90%. Maximum hardness of 16.1 GPa was obtained in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{Cu}$ nanocomposites. The nanocomposites exhibited the enhanced fracture toughness of $4.3\text{--}5.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, compared with monolithic Al_2O_3 . The mechanical properties were discussed in terms of microstructural characteristics.

Keywords : Al_2O_3 based composites, Dispersion of Cu, Pressureless sintering, Properties

1. 서 론

나노크기의 세라믹 및 금속 입자를 세라믹 기지에 분산시킨 나노복합재료(nanocomposite)는 단상의 세라믹 재료보다 우수한 기계적 특성을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다[1, 2]. 특히 세라믹 기지에 나노미터 크기의 금속 입자를 분산시킨 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ [3] 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ [4] 등의 나노복합재료는 기계적 특성을 향상시킨 구조용 재료뿐만 아니라 새로운 기능성 재료로의 많은 응용가능성을 갖고 있다.

일반적으로 Al_2O_3 /금속 나노복합재료는 Al_2O_3 분말을 용해된 금속염에 첨가한 후 하소하는 용액화학법을 적용하거나 또는 금속산화물 분말을 균일하게 혼

합한 후, 수소분위기에서 나노크기 금속입자로 환원하고 이를 가압소결하는 방법으로 제조한다. 그러나 가압소결 공정에 의하여 제조된 소결체는 가압방향과 이에 수직인 방향 간에 기계적 성질의 이방성과 대량생산 및 실험상 제품의 제조가 어렵다는 단점을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 상압소결 방법을 이용한 치밀화 연구가 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 나노복합재료 등에서 일부 진행되었으며, MgO의 소결조제 첨가와 상압소결 및 후속 열간등압성형(HIP) 공정을 거친 나노복합재료는 열간가압소결과 동일한 우수한 기계적 특성을 보여주는 것으로 보고된바 있다[5]. 그러나 상압소결에 의한 치밀화는 주로 세라믹/세라믹 나노복합재료 계에 대하여 한정되고 있으며, 세라믹/금속 계의 경우는 상대적으로 저융점이며 빠른 확산을 보여

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

주는 금속 분산상 입자의 특성에 따른 미세조직 제어의 어려움으로 연구가 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 소결성을 향상시키며 동시에 요구되는 미세조직을 갖는 금속입자 분산 세라믹 나노복합재료의 제조를 위하여 급속승온 방법 및 소결조제를 적용하여 소결거동 및 특성변화를 분석하고자 하였다. 실험 계로는 5 vol% Cu입자가 분산된 Al_2O_3 복합재료를 선택하여 Cu의 첨가방법 및 소결조제인 MgO의 첨가 유무에 따른 소결거동을 분석하고자 하였다. 또한 공정조건에 따른 미세조직 변화와 기계적 특성의 분석을 통하여 최적의 상압소결 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%, 0.2 μm)와 CuO (99.9%, 1-2 μm) 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cu-nitrate)를 각각 초기분말로 사용하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 원료 계에서는 최종조성이 5 vol% Cu가 되도록 칭량하여 혼합한 분말을 습식 밀링하여 균일한 분말혼합체로 제조하였다[6]. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 혼합체는(최종조성 5 vol% Cu) 상기와 같은 방법으로 밀링 하여 350°C, 2시간 동안 하소하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 및 하소한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 분말은 수소분위기, 300°C에서 1시간 동안 환원하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 복합분말로 합성하였다. 소결조제의 영향을 평가하기 위하여 불밀 단계에서 MgO를 1 wt%첨가하였으며, 분말합성공정은 상기와 동일한 방법을 적용하였다.

순수한 Al_2O_3 분말 및 수소환원 한 나노복합분말을 약 20 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 실린더 형태로 제조하였다. 성형체의 소결은 Ar분위기로 채워진 투명 석영관 내에서 적외선을 집광 조사하는 적외선 가열로를 사용하여 행하였다. 승온속도는 200°C/min로 하여 급속승온 하였으며 소결온도는 1300-1500°C로 4분 동안 행하였다. 소결온도에서 상온까지의 냉각에는 약 16분 정도가 소요되도록 하였다. 소결시편은 디스크 형태로 가공한 후 표면을 0.5 μm 의 다이아몬드 입자로 연마하였다.

밀도는 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였고, 미세조직은 XRD, SEM 및 TEM을 이용하여 분석하였다. 소결체의 경도는 Vickers 경도계를 이용하여 하중 1-5 kg, 유지시간 15초의 조건으로 압입한 후

압흔자의 크기로부터 계산하였다. 파괴인성은 Vickers 경도계를 이용한 indentation fracture 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 연구에서 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 및 하소한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 분말혼합체를 수소분위기에서 가열하면 나노크기의 Cu입자가 분산된 Al_2O_3 복합분말을 제조할 수 있음을 보고하였다[6]. 그림 1은 본 연구에서 사용한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 분말혼합체를 350°C에서 하소한 후, 300°C 수소분위기에서 1시간 동안 환원한 복합분말의 TEM 미세조직 사진으로서, 화살표로 표시한 약 40 nm크기의 Cu입자들이 Al_2O_3 분말표면에 균일하게 분포함을 알 수 있다.

순수한 Al_2O_3 분말의 상압소결 거동을 해석하고자 소결온도 및 MgO첨가에 따른 미세조직 특성을 조사하였다. 순수한 Al_2O_3 및 MgO첨가 성형체의 경우 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도도 증가하는 경향을 나타내었다. 1400°C에서 소결한 경우 성형체는 각각 96.3% 및 96.6%의 상대밀도로 MgO의 첨가에 상관없이 거의 동일한 값을 나타내었으며, 이는 급속한 승온속도로 소결조제의 영향이 최소화되었기 때문으로 해석된다. 그림 2는 소결온도에 따른 미세조직 특성을 나타낸 것으로 온도가 증가할수록 치밀화와 입자성장이 일어남을 알 수 있으며 1500°C에서는 99% 이상의 소결밀도로 거의 치밀화된 미세조직 특성을 나타내었다. 일반적으로 순수한 Al_2O_3 의 치밀화

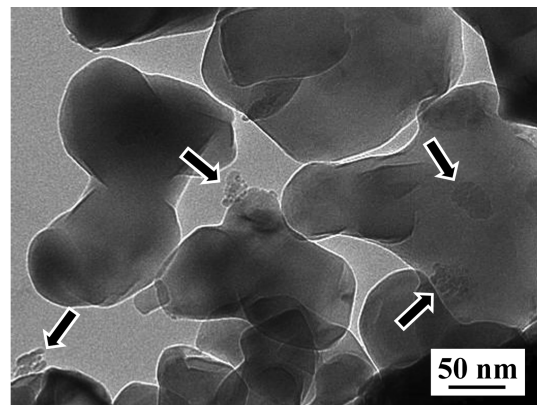


Fig. 1. TEM image of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ nanocomposites powder, hydrogen-reduced at 300°C for 1 h.

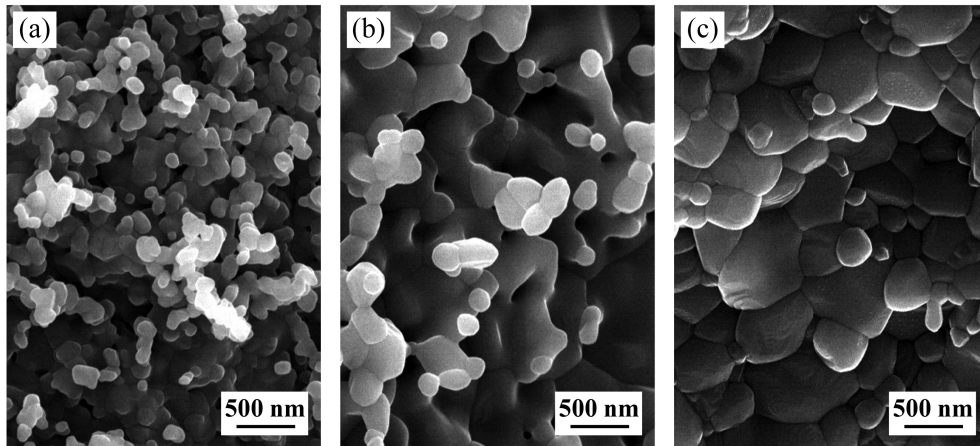


Fig. 2. Fracture surfaces of pressureless-sintered Al_2O_3 monoliths: (a) sintered at 1300°C, (b) sintered at 1500°C and (c) sintered at 1500°C with MgO additive.

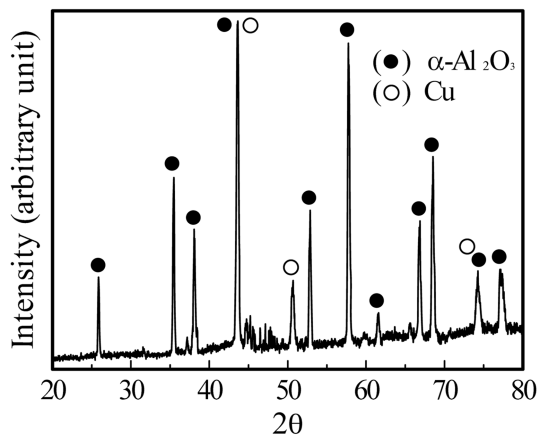


Fig. 3. XRD pattern of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ nanocomposites sintered at 1400°C for 4 min.

는 고온 장시간 소결이 필요함을 고려할 때, 4분 동안의 짧은 소결시간을 적용한 본 연구는 매우 흥미로운 결과이며 이는 주로 급속승온에 기인한 소결 구동력의 증가로 해석하였다[7].

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합분말을 1400°C에서 상압소결로 치밀화한 복합재료의 XRD 분석결과를 그림 3에 나타내었다. 소결체는 반응상의 형성 없이 단지 Al_2O_3 와 Cu상으로만 구성되어 있음을 보여주며, 소결온도에 상관없이 동일한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.

그림 4는 Cu의 첨가방법, 소결온도 및 MgO첨가에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 복합재료의 상대밀도 변화를 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 나타낸 것이다. 전체적으로 나노복합재료는 순수한 Al_2O_3 보다 낮은 상대밀도를

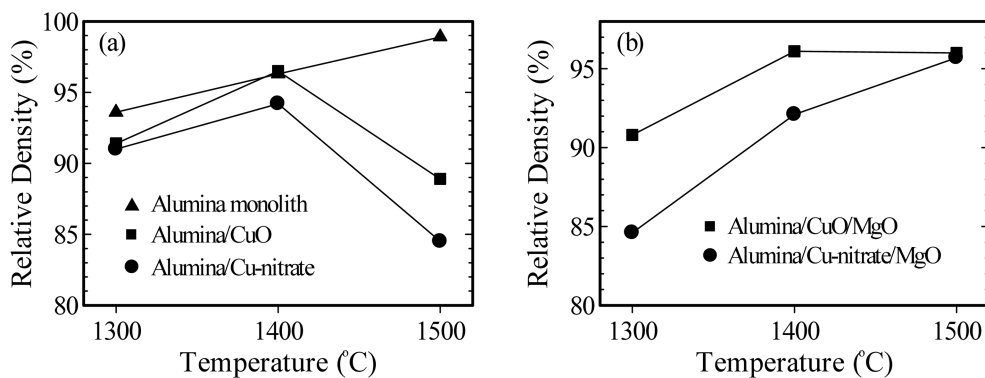


Fig. 4. Relative density change of specimens in a function of temperature: (a) monolithic Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ nanocomposites and (b) nanocomposites with MgO additive.

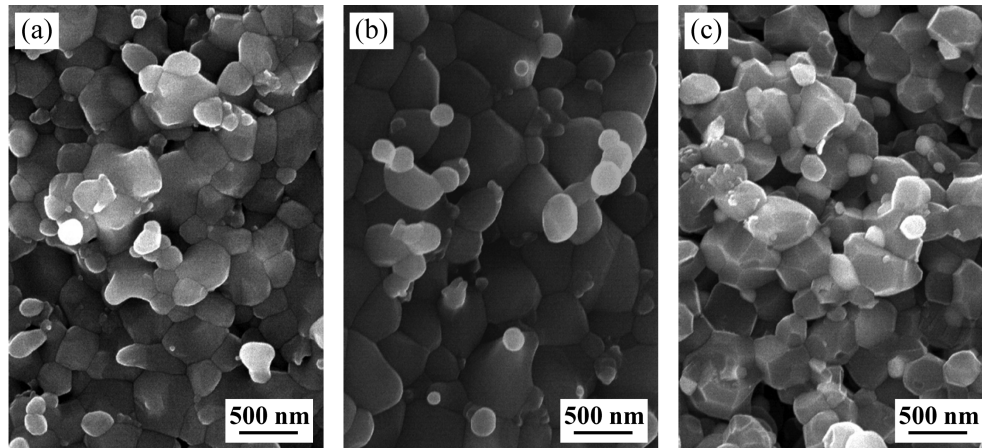


Fig. 5. Fracture surfaces of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ nanocomposites: (a) sintered at 1400°C with MgO, (b) sintered at 1500°C with MgO and (c) sintered at 1500°C without MgO additive.

Table 1. Properties of the monolithic Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ vol}\% \text{ Cu}$ composites

Specimen	Sintering temperature (°C)	Relative density (%)	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Al_2O_3	1500	99.0	17.5 ± 1.0	3.5 ± 0.5
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$	1400	96.5	13.7 ± 2.5	4.3 ± 1.5
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{Cu}$	1500	96.0	16.1 ± 0.6	5.7 ± 0.9

나타내었으며 이는 주로 분산상에 의한 기지상 입자의 확산억제 때문으로 해석된다[8]. 나노복합재료는 MgO 첨가에 상관없이 분산상 Cu의 원료분말로써 Cu-nitrate를 사용한 경우가 CuO를 사용한 경우보다 약간 낮은 상대밀도를 나타내는 바, 이는 합성법에 따른 Cu입자의 크기 및 분산도가 치밀화에 영향을 주었기 때문으로 설명된다[9]. 그러나 그림 4(a) 및 (b)에서 알 수 있듯이, MgO의 첨가가 소결성 향상에는 뚜렷한 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 향후 승온속도의 영향 등 이에 대한 상세한 분석이 요구된다.

한편, MgO가 첨가되지 않은 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합재료의 경우 1400°C까지 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하다 1500°C에서는 급격한 밀도감소를 나타낸다. 이는 그림 5(c)의 미세조직 사진을 고려할 때 고온열처리에 따른 Cu입자의 증발에 기인한 기공의 형성 때문으로 설명된다. 그러나 그림 4(b) 및 그림 5(a)와 (b)에서 알 수 있듯이 MgO가 첨가된 경우에는 1500°C 소결온도에서도 상대밀도의 감소가 발생하지 않는다. 이는 우선적으로 MgO와 Cu의 반

응에 의하여 MgO가 Al_2O_3 입계에 존재하지 않고 Cu 주위에 존재하는 등 MgO의 역할에 기인한 것으로 판단된다. 따라서, 급속승온을 적용한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합재료의 상압소결에서는 적절한 소결공정의 제어가 중요함을 알 수 있다.

상압소결한 Al_2O_3 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합재료의 상대밀도와 기계적 특성을 표 1에 나타내었다. 나노복합재료의 경도는 13.7-16.1 GPa로 순수한 Al_2O_3 보다 낮은 값을 보여주며 이는 주로 낮은 소결밀도에 기인한 것으로 해석된다. 거의 동일한 소결밀도에서 나노복합재료는 MgO의 첨가에 따라 경도와 파괴인성이 증가하며, 1500°C에서 소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{Cu}$ 나노복합재료의 경우는 $5.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 최대값을 나타내었다.

금속입자 분산 세라믹 나노복합재료의 경도증가는 주로 나노크기 금속분산상의 기지상 입계이동 방해에 의한 기지상 입자 미세화 및 열팽창 계수 차이에 의한 잔류응력[10] 등에 기인한다. 한편 세라믹 복합재료에서의 인성증가기구는 crack bowing, crack deflection, crack bridging 등으로 설명할 수 있다

[11]. 본 연구에서 제조한 나노복합재료의 경도 값은 비록 이론적인 값보다는 작으나, 상압소결에 의해 저온 단시간으로 제조하여 상대적으로 낮은 상대밀도를 갖는 소결체임을 고려할 때 의미 있는 결과이다. 또한 순수한 Al_2O_3 와 비교하여 나노복합재료에서는 증가된 파괴인성 값을 나타내는 바, 이는 금속분산상에 의한 영향으로 해석할 수 있다. 한편, MgO 가 첨가된 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합재료의 경우 우수한 기계적 특성을 나타내며 이는 주로 MgO 와 관련된 강인화에 기인한 것으로 해석되나 후속적인 연구가 필요하다.

따라서 본 연구는 상압소결에 의한 Al_2O_3 /금속 나노복합재료의 제조 및 기계적 특성의 향상이 가능함을 확인하였다는 점에서 흥미로운 결과이며, 향후 소결조건의 영향 및 완전 치밀화를 위한 공정조건의 개선에 관한 연구가 요구된다.

4. 결 론

상압소결에 의한 금속입자 분산 Al_2O_3 나노복합재료의 제조를 위한 최적의 공정조건을 제시하기 위해 나노복합분말의 특성 및 소결조건에 따른 미세조직과 기계적 특성의 의존성을 고찰하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나 나노복합분말은 CuO 및 Cu-nitrate 를 원료로 수소환원 공정을 통하여 제조하였다. 상압소결은 승온속도 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 급속승온을 적용하여 $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ 에서 4분간 소결하였으며, 순수한 Al_2O_3 의 경우 99% 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 의 경우 최대 96.5%의 상대밀도를 얻을 수

있었다. 제조된 나노복합재료는 나노크기의 금속입자가 균일하게 분산된 미세조직 특성을 나타내었다. 상압소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{Cu}$ 나노복합재료는 16.1 GPa의 최대 경도 값을 보여주었으며 순수한 Al_2O_3 의 $3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 와 비교하여 나노복합재료는 4.3-5.7 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 증가된 파괴인성 값을 나타내었다. 이는 나노크기 금속분산상의 존재에 의한 강인화 기구 및 MgO 의 영향으로 해석하였다.

참고문헌

- [1] K. Niihara: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 974.
- [2] M. Sternitzke: J. Europ. Ceram. Soc., **17** (1997) 1061.
- [3] T. Sekino and K. Niihara: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 663.
- [4] T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1130.
- [5] Y.-K. Jeong, A. Nakahira, P.E.D. Morgan and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1307.
- [6] S.-T. Oh, J.-N. Kim and K.-M. Kang: Korean J. Mater. Res., **14** (2004) 696 (Korean).
- [7] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York (1976) 474.
- [8] L.C. Stearns, J. Zhao and M.P. Harmer: J. Europ. Ceram. Soc., **10** (1992) 473.
- [9] S.-T. Oh, J.-S. Lee, T. Sekino and K. Niihara: Scripta Mater., **44** (2001) 2117.
- [10] Y.-K. Jeong, S.-T. Oh and Y.-H. Choa: J. Korean Powder Metall. Inst., **13** (2006) 366 (Korean).
- [11] A.G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 187.