

## Cu oxide 분산 및 환원에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 나노복합재료의 제조공정

고세진<sup>†</sup> · 민경호 · 강계명\* · 김영도 · 문인형

한양대학교 재료공학과, CPRC

\*서울산업대학교 신소재공학과

### Fabrication Process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu Nanocomposite by Dispersion and Reduction of Cu Oxide

Se Jin Ko<sup>†</sup>, Kyung Ho Min, Kae-Myung Kang\*, Young Do Kim and In-Hyung Moon

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

\*Dept. of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743

(2002년 7월 15일 받음, 2002년 8월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** It was investigated that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu nanocomposite powder could be optimally prepared by dispersion and reduction of Cu oxide, and suitably consolidated by employing pulse electric current sintering (PECS) process.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO powders were used as elemental powders. In order to obtain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> embedded by finely and homogeneously dispersed CuO particle, the elemental powders were high energy ball milled at the rotating speed of 900rpm, with the milling time varying up to 10 h. The milled powders were heat treated at 350°C in H<sub>2</sub> atmosphere for 30 min to reduce CuO into Cu. The reduced powders were subsequently sintered by employing PECS process. The composites sintered at 1250°C for 5 min showed the relative density of above 98%. The fracture toughness of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu nanocomposite was as high as 4.9MPa · m<sup>1/2</sup>, being 1.3 times the value of pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered under the same condition.

**Key words**: nanocomposite, high energy ball milling, hydrogen reduction, fracture toughness.

## 1. 서 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비중이 낮고, 매우 우수한 내 마모성과 고온 내 열특성, 내식성 등의 장점들로 인하여 공학적 응용에 많은 가능성이 있으나 금속재료에 비해 현저히 취약한 파괴인성으로 인해 활용이 크게 제한 받고 있다.<sup>1)</sup> 이에 일본과 미국 등에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기지에 나노크기의 제2상을 균일하게 분산시킨 나노복합재료의 개발에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다.<sup>2,3)</sup> 그러나 복합재료의 강도와 파괴인성이 동시에 증가하는 nano/nano-type 복합체의 제조하기 위해서 일반적으로 이용되는 hot pressing, 화학증착 방법(CVD) 등은 산업화에 이용하기에는 복잡하고 고가의 공정이며 대량생산에 불리한 공정이라 하겠다.<sup>4,5)</sup>

따라서, 본 실험에서는 나노크기의 상을 갖는 복합체를 제조하기 위해서 high energy ball milling으로 제조된 나노복합분말을 환원공정을 거친 후 pulse electric current sintering (PECS) 으로 소결하였다.<sup>6~8)</sup> 고에너지 볼 밀링은 분말을 반복적인 파쇄와 압접을 통해 미세한 분산상을 제조하는 공정으로서 복합분말을 대량생산 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 금속 Cu상이 아닌 CuO를 원료분말로 사용함으로써 밀링 중 산화의 문제를 배제하였고 전식으로 밀링을 진행하여 습식밀링에 비해 큰 결정립 미세화 효

과를 얻을 수 있으며 분말의 제조단계부터 나노복합체를 얻을 수 있다.<sup>9)</sup> 이렇게 미세화 된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO 혼합분말을 환원공정을 통해 복합분말 내의 금속 Cu상의 분산효과를 극대화하고자 하였다. PECS는 빠른 승온속도와 가압상태에서 소결이 진행되므로 낮은 온도와 짧은 유지시간으로 결정립 성장이 억제되어 미세하고 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

이에, 본 연구에서는 CuO를 이용하여 나노크기의 Cu가 균일하게 분포된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 복합체의 제조를 시도하였으며 첨가된 Cu의 분율에 따른 기계적 성질의 변화를 관찰하고자 하였다. 또한 제조된 소결체의 기계적 성질을 측정 후 균열이 전파되는 미세구조 관찰을 통해 분산된 제2상 금속의 파괴인성 증진효과와 원인을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험을 진행하기 위해 원료분말은  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.5%, 0.38 $\mu$ m, CERAC Inc., USA)와 CuO(99.9%, 1~2 $\mu$ m, High Purity Chemicals)를 사용하였다. 최종 소결체에서 Cu의 분율이 각각 5vol.%와 10vol.%가 되도록 칭량한 후 hard agglomeration을 방지하기 위해 0.1wt.%의 4-아미노벤조닉산(4-aminobenzoic acid)을 첨가하였다.<sup>11)</sup> 이렇게 준비된 분말을 3차원 혼합기에서 62rpm으로 20분간

<sup>†</sup> E-mail: ks@ihanyang.ac.kr

예비혼합하고 분말과 스텐인레스 볼의 비를 1:15로 하여 볼밀을 실시하였다. 볼밀은 수평식 로터리 볼밀(Simoliyer, Zoz GmbH)을 이용하였으며 속도를 900rpm으로 하여 0~10시간까지 밀링을 진행하였다. 각각 시간당 밀링한 분말을 수소분위기로 350℃에서 30분간 열처리하여 CuO를 Cu로 환원하였고 환원된 분말을 PECS(Model SPS-515S, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Japan)를 이용하여 소결을 진행하였다. 제조된 복합분말을 흑연 다이에 장입한 후 진공분위기에서 분당 100℃의 승온속도, 50MPa의 압력으로 14μs의 펄스 발생시간, 펄스발생 사이의 2.3μs의 시간간격을 조건으로 소결하였다. 승온도중 900℃에서 5분간 soaking하고, 1100~1300℃의 온도에서 5분동안 소결하였다. 소결체의 상대밀도는 Archimedes' principle을 이용하여 측정하였다. 복합분말과 소결체의 미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy : JEOL, JSM-6330F)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy : JEOL, JEM 2000EX II)을 통해 관찰하였으며 복합분말의 결정립 크기는 X선 회절분석기(X-Ray Diffraction : Rigaku, RINT/DMAX 2500, λ : CuKα=1.5406 Å)를 측정한 후 peak의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson식에 의해 계산되었다. 파괴인성은 Vickers 경도계를 이용하여 IF (Indentation Fracture) 방법으로 소결 시편 5개에 각각 4번씩 총 20번 측정 후 그 평균값을 구하였다.<sup>10)</sup> 또한 각 시편의 crack 부위에 대한 미세구조의 관찰을 통해 분산된 Cu의 파괴인성증진에 대한 효과를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

CuO를 최종조성이 5vol.%Cu, 10vol.%Cu가 되도록 칭량한 복합분말의 적정 밀링시간을 결정하기 위하여 10시간까지 시간을 변화시키며 밀링을 진행하였다. 초기분말은 0.38μm의 크기를 가지는 불규칙한 모양의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 1~2μm의 다각형의 CuO를 사용하였다.

Fig. 1은 각 시간당 밀링 후 XRD peak의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson 식<sup>12)</sup>에 의해 계산된 복합분말의 입도 변화이다. 이론적으로 결정립의 크기를 계산하는 방법으로는 대표적으로 Scherrer 식과 Hall-Williamson 식을 사용하는데 본 실험에서는 고에너지 볼밀링 과정에서 축적되는 내부변형과 입자미세화 등의 요인을 고려하여 Hall-Williamson 식을 사용하였다. 분말의 결정립크기는 두 가지 조성의 분말에서 비슷한 경향을 보이는데 초기 밀링 상태에서는 급격히 감소하다가 밀링시간이 증가함에 따라 그 기울기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 5시간에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 결정립크기는 50nm정도였고 이후의 실험에서도 미세하고 균일한 복합분말을 얻었으나 더 이상의 입도 감소는 없는 것으로 보인다.

따라서, 본 실험에서는 5시간의 밀링을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기지상의 미세화와 CuO의 균일한 분산에 가장 적합한 밀링시간으로 결정하였다. 제조된 복합분말에서 금속 Cu상을 환원하기 위해, 각 볼륨당의 분말을 350℃에서 30분간 수소환원을

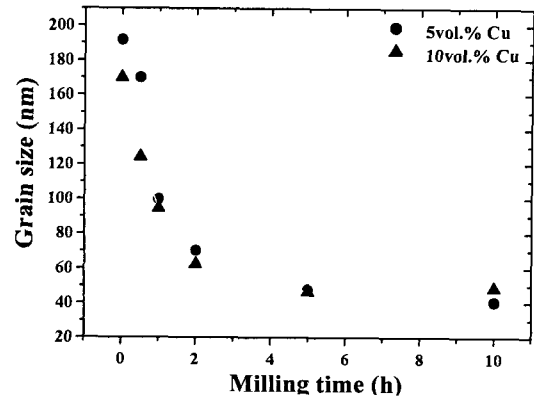


Fig. 1. Change of grain size of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ball-milled powders with milling time.

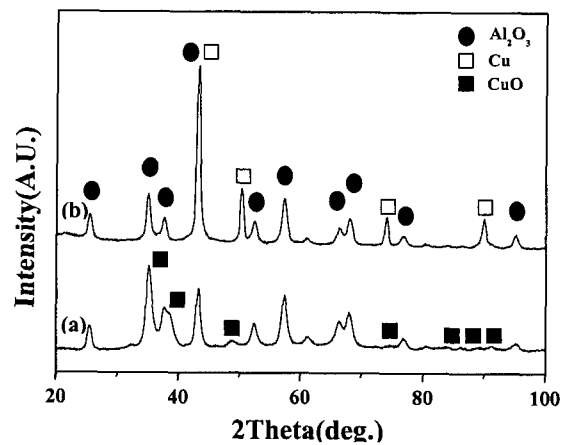
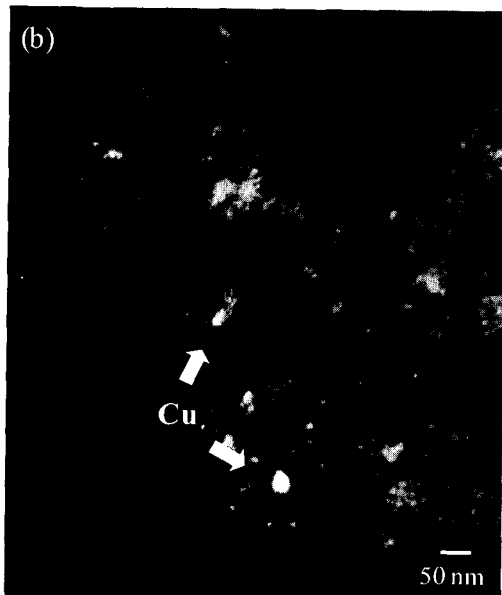
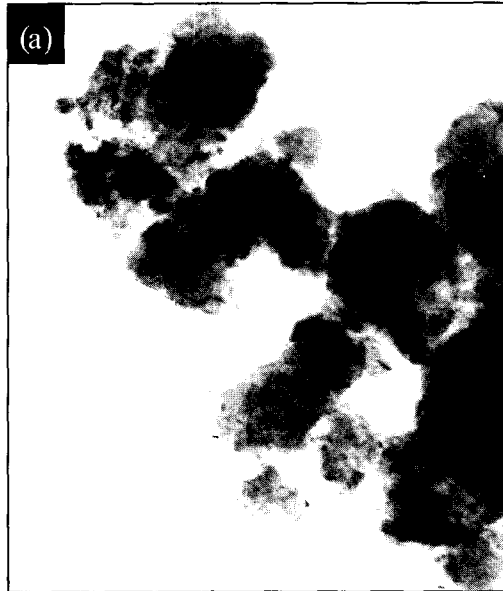


Fig. 2. XRD patterns of reduction powder; (a) before reduction, (b) after reduction.

진행하였다. 환원분말은 X선 회절 분석기를 이용하여 환원의 유무를 확인하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 환원 전의 분말에서 뚜렷하게 발견되는 CuO의 peak이 환원 후 사라지고 Cu의 sub peak이 뚜렷이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 환원 후의 분말에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 금속 Cu의 peak 이외에는 기타 산화물 및 화합물 상이 관찰되지 않은 것으로 보아 본 실험조건에 의해 CuO가 Cu로 성공적으로 환원되었다고 판단된다. 이와 같이 환원된 분말에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cu상의 결정립 크기를 직접적으로 관찰하기 위해, Fig. 3에 환원된 복합분말의 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 그림에서 화살표로 표시한 밝은 부분이 환원된 Cu입자로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기지상 위에 약 20nm정도의 Cu입자가 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 초기분말로 금속 Cu를 사용하였던 기존의 실험과 비교할 때<sup>13)</sup> 수소환원공정으로 Cu입자의 크기가 현저하게 감소함을 확인할 수 있다. 이러한 차이는 연한 금속입자는 볼밀링 동안에 Cu입자 분쇄 이외에도 압점에 의한 효과로 인하여 입도감소에 제한이 있지만 brittle한 금속산화물은 고에너지 볼 밀링을 통해 응집체가 미세하게 분쇄되고 이 밀링분말을 환원함으로써 더욱 미세한 2상과 균일하게 분산된 나노복합분말을 제조할 수 있기 때문이다. Fig. 3(a)의

Table 1. Relative density and mechanical properties of  $Al_2O_3/Cu$  composite consolidated by PECS.

$Al_2O_3-5Cu$	$\rho_{th}$ (%)	Hardness(Hv)	$K_{Ic}(MPa \cdot m^{1/2})$	$Al_2O_3-10Cu$	$\rho_{th}$ (%)	Hardness(Hv)	$K_{Ic}(MPa \cdot m^{1/2})$
1200°C	96.58	1240.30	4.301	1200°C	95.45	1207.39	4.54
1250°C	98.28	1564.60	4.83	1250°C	98.47	1508.01	4.90
1300°C	98.72	1600.41	4.90	1300°C	98.66	1457.47	4.81

Fig. 3. TEM morphologies of  $Al_2O_3/Cu$  reduced powders; (a) Bright field image, (b) Dark field image.

Bright field image에서  $Al_2O_3$  기지상의 입자 중 수십 nm 크기의 매우 작은  $Al_2O_3$  입자들이 보여지는데, 이는 습식 밀링에 비해 불균일하게 에너지가 가해지는 건식 밀링의 특징이라 할 수 있겠다. 기존의 연구에 따르면, 100nm 이하의

나노결정립을 갖는 경우, 최종 소결체에서 기계적 성질이 향상된다는 연구가 G. Li 등에 의해 보고되고 있다.<sup>14)</sup>

제조된 환원분말을 PECS를 통해 1200~1300°C의 온도로 진공분위기에서 5분간 소결하였다. 소결시 치밀화를 돕기 위해 50MPa의 압력을 주었으며 900°C에서 5분간 soaking을 수행하였다. Soaking은 빠른 승온 도중 시편에 발생하는 온도 구배를 효과적으로 감소시키기 위해 실행하였고 이 공정의 추가로 soaking을 수행하지 않은 시편과 비교하여 1% 내외의 상대밀도 향상효과를 얻을 수 있었다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 소결된 복합체의 상대밀도는 5vol%Cu, 10vol%Cu가 첨가된 경우, 1200°C에서 96% 정도였으며 1250°C 이상의 소결온도에서는 모든 시편에서 98% 이상의 값을 얻었다. 1300°C까지 소결온도를 증가시킨 경우 0.3~0.5% 가량의 상대밀도 증가를 얻을 수 있었으나 보다 낮은 온도에서의 소결이 결정립 성장의 억제가 유리하고, 온도의 증가량에 비해 상대밀도의 증가량이 적으므로 소결체 제조의 경제성을 고려하여 1250°C를 적정 소결온도로 결정하였다. Hot pressing을 이용하여  $Al_2O_3/Cu$  복합재료를 제조할 때 1450°C 이상의 온도에서 98% 이상의 밀도를 얻은 데 반해, PECS를 사용할 경우에는 1250°C에서 비슷한 밀도 값을 보여 낮은 온도에서 소결이 가능함을 확인하였다. 또한 PECS공정은 승온과 냉각을 포함하여 1시간 전후의 짧은 시간으로 소결이 거의 완료되었고, 따라서 낮은 온도와 소결 시간의 감소로 인한 결정립 성장의 최소화 및 기계적 성질의 증가도 기대된다 하겠다.

Fig. 4는 1250°C에서 5분간 50MPa의 가압에서 소결한 시편의 미세조직으로, Fig. 4(a)는 순수한  $Al_2O_3$ , (b)와 (c)는 각각 5vol.%와 10vol.%의 Cu가 첨가된 소결체의 파단면이다. 조직사진에서 명확하게 확인할 수 있듯이 복합재료에 Cu가 첨가됨으로 인해 기지상의 입도가 현저하게 감소함을 알 수 있었다. 이는 복합재료에서 기지상의 입계에 위치한 분산상이 입계에 고착되어 입자의 성장을 방해하여 성장이 억제되었다고 설명할 수 있다. 10vol.%Cu를 첨가한 복합재료에서도 5vol.% Cu를 첨가한 소결체와 비교해 보았을 때 입도의 크기가 감소하지 않고 거의 비슷함을 볼 수 있다. 이는 1250°C의 소결온도에서 액상으로 존재하는 Cu입자가 서로간의 결합에 의해 5vol.%Cu를 첨가한 경우와 비교하여 Cu입자들 사이의 간격에 별다른 차이를 보이지 않고, 첨가량에 관계 없이 입자성장 억제효과가 비슷한 것으로 판단된다.<sup>4)</sup>

소결체를 IF(Indentation Fracture) 방법을 이용하여 파괴인성과 경도를 측정하였다. IF방법은 Vickers경도기를 사용하여 시편의 표면을 압침으로 누르고, 이에 의해 생

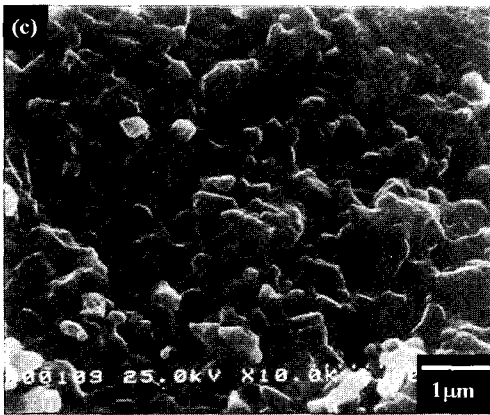
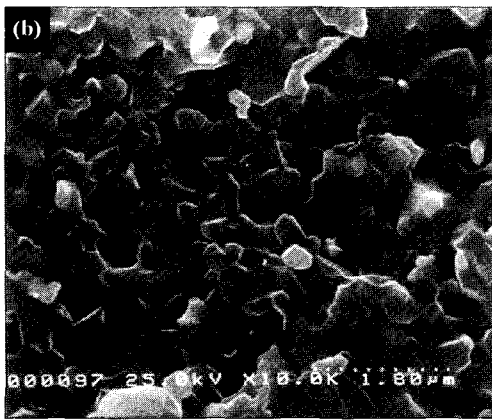
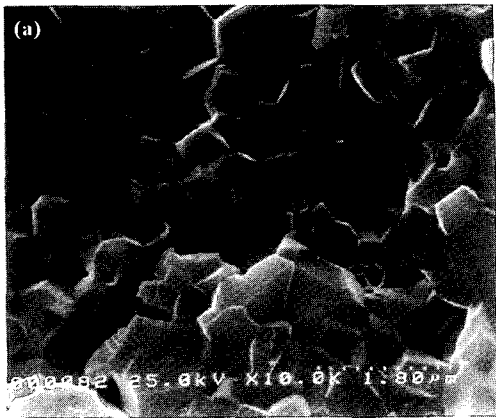


Fig. 4. Fracture surfaces of the specimens observed in SEM, PECSed at 1250°C ; (a) monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5vol.%Cu nanocomposite, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10vol.%Cu nanocomposite

겨난 균열의 길이를 측정함으로써 파괴인성을 구하는 방법이다. 본 실험에서는 5개의 소결시편에 10kg의 하중을 10μm/sec의 속도로 10초 동안 각각 4번씩의 압침을 가하여 총 20번의 경도측정으로 평균값을 구하고 Antis 식을 이용하여 파괴인성 값을 계산하였다. Antis 식은 압침방법에 있어서 논리적으로 구해진 인성 값 계산식으로써, 압침에 의해 재료의 표면에 일어나는 탄성 및 비탄성 요소들을 모두 고려하여 얻어진 식이다.<sup>10)</sup>

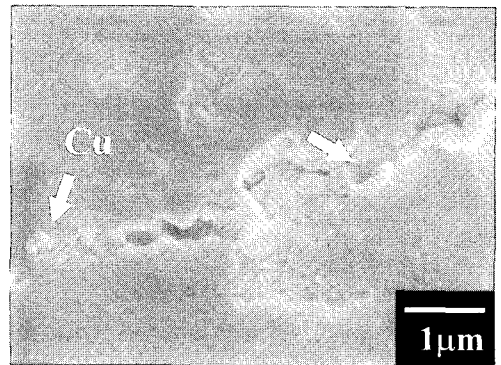
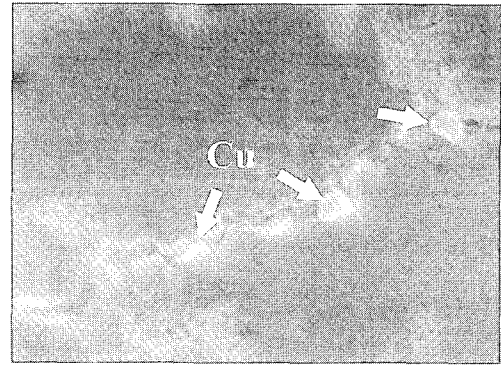


Fig. 5. SEM images showing crack propagation on the surface of sintered parts consolidated by PECS.

$$K_{Ic} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c^{3/2}) \quad (1)$$

여기서  $K_{Ic}$ 는 파괴인성, E는 탄성계수, H는 미세경도이고, P는 압침에 가한 하중, 그리고 c는 압침에 의해 생긴 균열의 반경이다. 각각의 조성에 따른 파괴인성과 경도값을 Table 1에 나타내었다. 경도는 연성재료인 Cu의 첨가로 1877Hv인 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비하여 다소 낮은 값을 보인다. 또한 10vol.%Cu를 첨가한 경우 Cu첨가량이 증가되어 5vol.%Cu의 경우보다 경도값이 더 감소함을 확인할 수 있다. 파괴인성은 차이가 크게 없었으며 두 경우 모두 1250°C에서 4.9MPa·m<sup>1/2</sup>로 비교적 높은 값을 가졌다. 이 값은 PECS를 이용하여 1250°C에서 5분간 소결한 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 파괴인성값인 3.6MPa·m<sup>1/2</sup>보다 약 1.3배 높은 값이다. 그러므로, 5vol.%Cu가 첨가된 경우와 10vol.%Cu가 첨가된 소결체의 경우 파괴인성값은 비슷하나 연성이 큰 Cu의 영향으로 10vol.%Cu의 경우가 경도 등의 기계적 성질이 악화되는 것으로 나타났다. 위의 결과로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 복합재료의 제조는 경제성과 기계적 성질의 결과로 보아 5vol.%Cu를 첨가하여 제조하는 경우가 적당하며 그 이상의 첨가는 이렇다 할 효과가 없음을 알 수 있으며 향후 5vol%이하의 Cu를 첨가했을 경우 기계적 거동에 대한 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

일반적으로 세라믹에서 인성증가기구는 crack bowing, crack deflection, crack bridging, stress-induced microcracking 등으로 설명할 수 있다. 본 실험에서는 crack deflection, crack bridging에 의해 파괴인성이 향

상된 것으로 보여지며, 이와 관련하여 복합재료표면에 Vickers경도계에 의해 소결체에 유발된 crack의 전파사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 화살표로 표시한 분산된 Cu의 입자가 전파된 crack을 crack bridging에 의해 지지하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, crack이 전파하면서 계속적으로 deflection을 일으켜 파괴경로를 증가시키므로 인성에 영향을 주는 것으로 보여진다.

#### 4. 결 론

초기분말로 금속산화물을 사용하여 더욱 미세한  $Al_2O_3$ /Cu 나노복합재료를 만들고 보다 적합한 밀링시간과 향상된 기계적 특성을 보이는 조성에 대해 연구하였다. 고에너지 볼밀링을 이용하여 5시간의 밀링으로  $Al_2O_3$ 결정립의 크기를 50nm까지 감소시킬 수 있었고 제조된 분말을 환원하여  $Al_2O_3$ 기지 내에 20nm크기의 Cu상이 고르게 분산된 복합분말을 성공적으로 제조하였다. PECS를 이용하여 1250°C에서 5분간 소결된 복합체는 98%이상의 상대밀도를 보였으며, 제 2상으로 인해 기지의 입도가 현저하게 감소함을 확인할 수 있었다. 이 소결체는 순수  $Al_2O_3$ 와 비교하여 1.3배가량 향상된  $4.9MPa \cdot m^{1/2}$ 의 파괴인성값을 보여주었다. 5vol%Cu이상을 제 2상으로 첨가한 소결체의 경우 파괴인성값은 비슷하였으나, 경도값은 오히려 감소하여 기계적 성질이 감소됨을 확인하였다. Crack이 전파된 미세구조를 관찰한 결과 주된 파괴인성 향상기구는 crack bridging과 crack deflection임을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부 한국과학재단 지정 한양대학교 세라믹공정 연구센터 지원에 의해 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Sternitzke, M. Knechtel, M. Hoffman, E. Broszeit and J. Rodel : J. Am. Ceram. Soc., **79**(1), 121 (1996).
2. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara : J. Am. Ceram. Soc., **80**(5), 1139 (1997).
3. T. Sekino and K. Niihara : Nanostruct. Mater., **6**(5~8), 663 (1995).
4. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara : Nanostruct. Mater., **10**(2), 267 (1998).
5. T. Sekino and K. Niihara : J. Mater. Sci., **32**(15), 3943 (1997).
6. J.S. Benjamin : Metall. Trans., **1**, 2943 (1970).
7. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara : J. Europ. Ceram. Soc., **18**(1), 31 (1998).
8. S.J. Bennison and M.P. Harmer : J. Am. Ceram. Soc., **68**, C-22 (1985).
9. S.-T. Oh, J.S. Lee, K. Niihara : J. Kor. Pow. Metall. Ins., **7**(4), 213 (2000).
10. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D. B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc., **64**, 533 (1981).
11. M. Kitayama and J.A. Pask : J. Am. Ceram. Soc., **79**, 2003 (1996).
12. G.K. Williamson and W.H. Hall : Acta Metall., **1**, 22 (1953).
13. K.H. Min, D.H. Hong, D.G. Kim, Y.D. Kim, I.-H. Moon : J. Kor. Pow. Metall. Ins., **7**(3), 149 (2000).
14. G. Li, A. Jiang and L. Zhang : J Mater. Sci. Lett., **15**, 1713 (1996).