

## 무전해코팅법으로 제조한 $Al_2O_3/Ni$ 나노 Composite의 TEM 미세조직

한재길 · 이재영 · 김택수 · 이병택

공주대학교 공과대학 신소재공학부, 충남나노연구센터

## TEM Microstructure of $Al_2O_3/Ni$ Nanocomposites by Electroless Deposition

Jae-Kil Han, Jae-Young Lee, Taek-Soo Kim and Byong-Taek Lee

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

Chungnam Research Center for Nanomaterials, Kongju 314-701, Korea

(Received 14 March 2003; Accepted from 22 May 2003)

**Abstract** Ni coated  $Al_2O_3$  composite was successfully prepared by the electroless deposition process. The average size of Ni particles coated on the  $Al_2O_3$  matrix powder was about 20 nm. It was hard to find any reaction compound as an impurity at interfaces between  $Al_2O_3$  and Ni particles after sintering. The characterization of microstructure crystal structure and fracture behavior of the sintered body were investigated using XRD, TEM and Vickers hardness tester, and compared with those of the sintered  $Al_2O_3$  monolithic body. Many dislocations were observed in the Ni phase due to the difference of thermal expansion coefficient between  $Al_2O_3$  and Ni phase, and no observed microcracks at their  $Al_2O_3$  and Ni interface. In the  $Al_2O_3/Ni$  composite, the main fracture mode showed a mixed fracture with intergranular and transgranular type having some surface roughness. The fracture toughness was slightly increased due to the plastic deformation mechanism of Ni phase in the  $Al_2O_3/Ni$  composite.

**Keywords :**  $Al_2O_3/Ni$  composite, Electroless Deposition, Microstructure

### 1. 서 론

세라믹 제품들 중에서  $Al_2O_3$ 는 비교적 저가이며 경도, 내마모성 및 내화학 특성이 우수하여 산업소재로 다양하게 이용되고 있다. 그러나 소결체의 파괴인성이 낮아 파괴인성의 개선이 요망되어 다양한 연구 개발이 시도되었다<sup>1,4)</sup>. 대표적인 예로  $Al_2O_3$  기지에  $ZrO_2$  입자분산에 관한 연구로서 지난 10여 년에 걸쳐 진행되어 왔으며 이들 소결체는 현재 내마모성 부품 및 절삭공구로 실용화되고 있다. 이들 소재의 대표적인 파괴인성 향상기구로서 미소균열형성에 의한 균열편향기구를 들 수 있다<sup>5)</sup>. 그러나 기대되었던 부분 안정화  $ZrO_2$  (3 mole%  $Y_2O_3$ ) 분산의 경우  $Al_2O_3$  기지 내에서 유기응력 상변태에 의한 파괴인성향상은 큰 효과를 나타내지 못한다고 알려져 있다. 이것은 결정립 크기가 작을수록 더욱 현저하며 수 마이

크론 크기의 결정립에서  $ZrO_2$  입자 주변의  $Al_2O_3$  결정립에 의한 강한 압축 응력장에 의해 균열 전파 시 완전한  $ZrO_2$ 의 유기응력 상변태가 일어나지 않고 균열선단에서 균열 전파 에너지를 현저하게 흡수하지 못하기 때문이다<sup>6,7)</sup>.

한편, 낮은 파괴인성을 나타내는  $Al_2O_3$  세라믹스에 소성변형이 용이한 금속을 첨가 하면 파괴인성이 상당히 향상될 수 있다는 사실에 착안하여 많은 연구가 시도 되어 왔으며, Ni 첨가량 증가에 따른 파괴인성이 현저한 개선이 보고 되었다<sup>8,9)</sup>. 이러한 공정의 일환으로서 전기를 사용하지 않고 금속이온을 환원제를 사용하는 화학적 환원법을 이용하여 피도금 물질에 임의의 두께로 피막을 코팅 시킬 수 있는 무전해코팅의 응용이 제시되었다<sup>10)</sup>. 그러나 이들 연구의 대부분은 공정연구에 치중되어 있으며 나노미세조직 및 파괴특성에 대한 체계적인 고찰이 요망되고 있다.

따라서 본 연구에서는 나노 크기의 미세한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 이용하여 무전해도금법에 의해 Ni을 코팅한 후 하소 및 소결에 따른 나노 미세조직과 파괴 특성 간의 상호관계를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용한 코팅장치는 교반과 가열을 할 수 있는 hot plate와 삼구플라스크에 냉간관을 부착하였다. 코팅용액 조성은 금속염 황산니켈( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 30 g/L), 환원제인 차아인산나트륨( $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 15 g/L), 그리고 착화제로 아세트산 나트륨( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ : 15 g/L)을 넣고 아세트산을 이용하여 pH 5.0을 맞추었다. 무전해코팅 방식은 회분식 도금으로 반응액이 들어 있는 반응기내에 평균 200 nm의  $\alpha$ -알루미나 분말(Sumitomo chem. Co., 99.9%)을 넣어 분체 표면에 금속을 코팅시키는 방법을 사용했다. 산성코팅액을 가열하여 90°C 내외의 온도가 되면 알루미나 분말을 첨가하여 반응을 진행시켰다. 얻어진 금속코팅 분말은 미량의 염산을 첨가하여 pH=4-5 내외에서 10분간 방치한 후에 초음파 세척을 하고 암모니아수로 중화를 시켜서 초음파 세척을 실시하였다. 그리고 탈이온수를 이용하여 세척과 원심분리를 반복하였다. 코팅된 알루미나 분체는 건조기에서 80°C, 6시간 동안 건조 시켰으며 전기로에서 450°C, 1시간 동안  $\text{N}_2$  분위기에서 하소하여 미량의 존재 가능한 유기물을 제거하였다. 코팅된 분말은 uniaxial press를 사용하여 pellet 형태의 시편을 제작하였고 아르곤 분위기로에서 1450°C, 2시간 동안 소결을 실시하였다. 코팅분말의 상분석은 XRD(Rigaku, D/MAX-250)를 사용하였고 미세조직은 SEM(JEOL JSM-635F)

과 TEM(JEOL-2010)을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말(a) 및 Ni입자를 무전해 코팅 후 하소 처리한  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  분말(b)의 TEM 미세조직이다. 초기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 평균 입도는 약 300-500 nm 이고, Ni입자들은 약 20 nm의 크기로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말표면에 비교적 균일하게 코팅되어 있음을 Fig. 1(b)를 통하여 확인할 수 있다. 분말의 Ni 농도는 ICP-AES(perkin-elmer optima 3000)로 측정된 결과 8.9 wt.%이었다.

Fig. 2(a-b)는 각각 TEM으로 관찰한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  소결체의 명시야상이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말만을 소결한 경우(a), 입자내에 형성된 약 150 nm 크기의 폐기공( $\rightarrow$ 로 표시)과 삼중점에서 형성된 약 400 nm 크기의 개기공( $\Rightarrow$ 로 표시)으로부터 소결성이 좋지 않음을 알 수 있다. 측정된 상대밀도도 약 96.5%로서 소결성의 저하를 뒷받침하고 있다. 그러나 Ni코팅 소결체의 경우(b)에는 Fig. 2(a)에서 볼 수 있는 기공들이 현저히 감소된 치밀한 소결조직을 형성하고 있다(상대밀도 약 98.5%). 또한 소결 후 Ni 입자(N으로 표시)는 길이가 약 2.5  $\mu\text{m}$ , 넓이가 1  $\mu\text{m}$  이하의 크기로 미세함을 알 수 있으며, 약 200 nm 이하인 구형의 Ni(O로 표시)과 함께 세라믹 모재와 결합되어 있음을 알 수 있다. 상대밀도의 증가와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  단상에 비해 미세한 입자들의 분포는 Ni상의 첨가가  $\text{Al}_2\text{O}_3$  세라믹 분말의 소결성을 증가시키는 역할을 하였다고 판단된다. 한편, Ni입자 내에는 금속과 세라믹간의 열팽창계수 차이에 기인해 형성된 다수의 전위를 관찰할 수 있다.

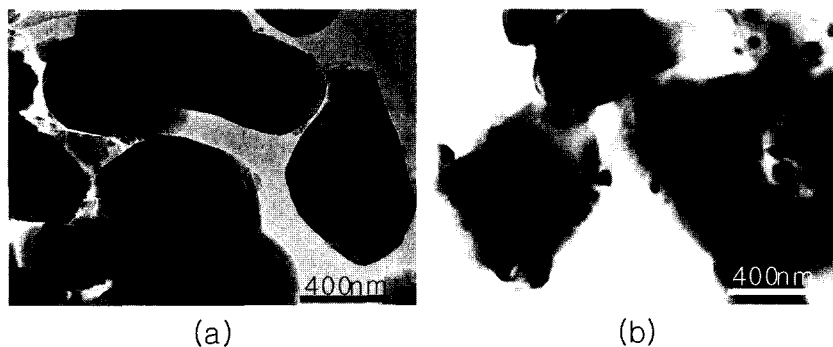


Fig. 1. TEM micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), calcinated  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (b) powder.

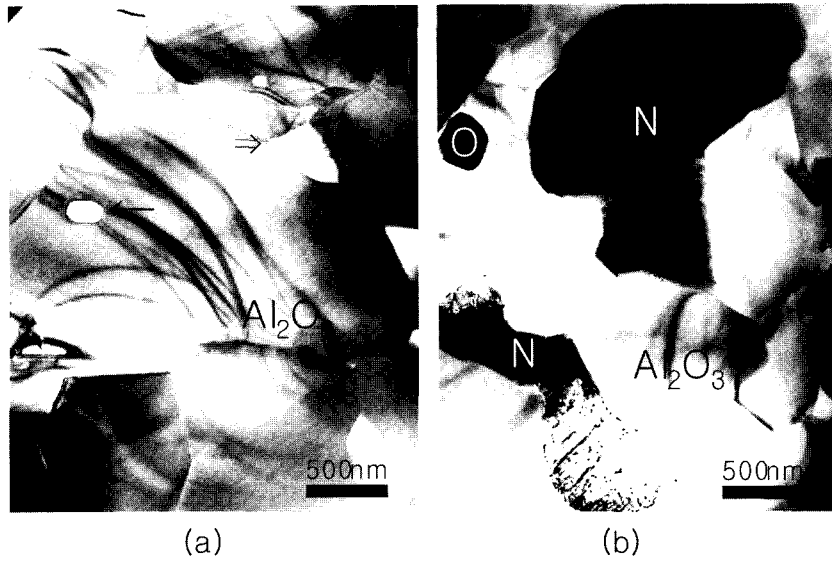


Fig. 2. TEM micrographs of sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), calcinated  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (b) composite.

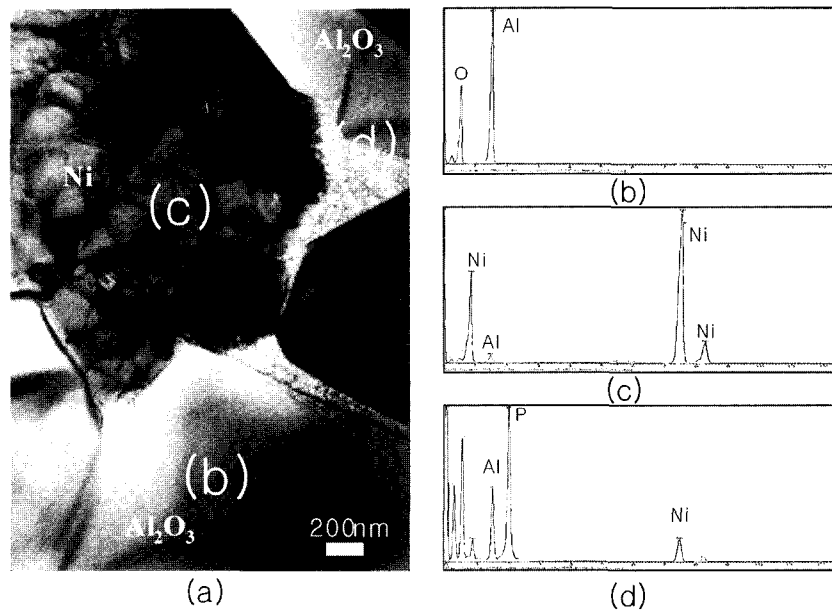


Fig. 3. TEM micrograph of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  composites and EDS profiles.

Fig. 3(a-d)는 Fig. 2의 삼중점 부위를 확대한  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  소결체의 TEM 명시야상 및 EDS 분석결과로서, (a)의 그림에서 각각  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), Ni(c) 및 두 상이 P와 함께 공존하는 삼중점을(d) 나타내고 있다. 이때 검출된 P원소는 니켈무전해 도금시에 환원제로 사용한 치아인산 나트륨으로부터 비롯된 것으로 생각된다.

Fig. 4는 원료  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말(a), Ni 코팅 후 하소 처

리된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말(b) 및  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  소결체(c)의 XRD 실험결과이다. 초기원료 분말의 경우,  $\alpha$ -type의 hexagonal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $a=b=0.476$  nm,  $c=12.991$  nm)만이 검출되지만, Ni 코팅 후 하소 처리한  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 의 경우에는,  $a=b=c=0.3499$  nm의 cubic 구조인 Ni과  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ (결정구조,  $a=b=0.574$  nm,  $c=0.7135$  nm)가 존재함을 알 수 있다. 여기서 NiS의 검출은 기지재료를 Ni 코

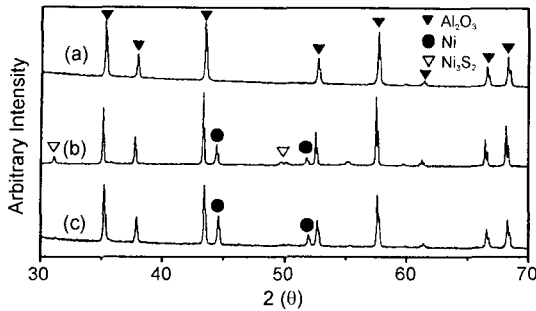
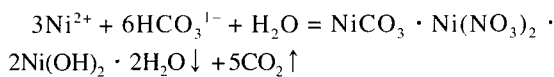


Fig. 4. XRD profiles raw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), calcined  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  powder (b) and sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (c).

팅하기 위한 도금용액의 금속염인  $\text{NiSO}_4$ 로부터 비롯된 것으로, 코팅반응 완료 후 불완전한 세척에 기인한다고 판단된다. 소결 후에는 설계조성인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Ni이 대부분 검출되었으나, low angle에서 약간의 잔류 황화물이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는  $\text{NiS} \rightarrow \text{Ni} + \text{S}$ 의 반응을 통해 NiS가 Ni과 S로 분해되었기 때문으로, 위의 분해반응을 위해서는 일반적으로 약  $1761^\circ\text{C}$ 가 필요하지만<sup>11)</sup> 본 연구에서의 소결온도는 이보다 낮은  $1450^\circ\text{C}$ 로서 이론적인 분해는 일어나지 않는다. 그러나 황화물의 양이 매우 적고 나노 크기에 의한 반응표면 에너지가 높기 때문에 본 소결온도 및 시간 동안에 충분히 분해 될 수 있었으리라 판단된다. 약간의 잔류 황화물의 완전한 제거를 위해서는 소결온도를 약간 상승시킬 필요가 있으리라 사료된다.

한편, 본 연구에서는 그 동안 Ni을 코팅한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  복합재료에서 하소 후 반드시 형성하는 NiO가 형성된다는 보고와는<sup>11,12)</sup> 달리, NiO 대신 황화물이 형성됨을 알 수 있다. 세라믹의 Ni코팅에 관한 보편적인 연구보고를 살펴보면, 출발원료로서  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 와 분산제로서 polyacrylic acid를 사용하여 다음 식을 기초로 Ni 코팅반응을 진행시킨다.



이 과정 중에 형성되는 화합물이 NiO로서, 이를 제거하기 위해서는 최소한 약  $55.70 \text{ Kcal/mol}$  이상의 에너지가 필요하다. 그러나 본 연구에서 사용한  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 환원제인  $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  및 착화제인  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  조건에서는 NiO대신 NiS가 생성되며, 분해에너지는 약  $19.0 \text{ Kcal/mol}$ 이다. 이때의 Ni 코팅반응은 다음 식으로 간략히 표현할 수 있다.

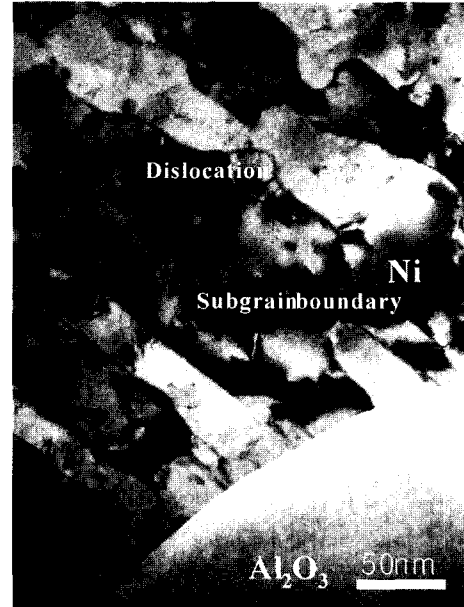
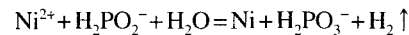


Fig. 5. HRTEM image of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  composite.



이 에너지는 NiO의 분해에너지에 비해 약 3배 정도 낮아서 저온의 후속 공정에서 쉽게 제거할 수 있는 이점이 있다. 또한, 산화물을 환원할 경우에는 산화물의 안정성에 기인하여 주로 수소로에서 실시하므로 장비제어에 어려움이 보고 되어지고 있으나, 황화물의 경우에는 대기분위기에서도 제거반응이 가능하다.

Fig. 5는 Fig. 2의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정립과 결합하고 있는 Ni 입자의 계면을 관찰 한 TEM 명시야상으로서, 계면에는 crack이나 제2의 반응상이 형성되지 않고 매우 양호한 결합을 하고 있으며, Ni상 입내에 다수의 전위들이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 Ni과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 Table 1에서 보는 바와 같이 열팽창계수 및 용점의 차이가 매우 높아 소결과정에서 상당한 열응력을 받게 된다. 즉 소결온도까지 승온하는 과정에서 두 상의 열팽창률의 차이(약  $4.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )에 의해 Ni이  $\text{Al}_2\text{O}_3$  보다 더 팽창하게 되어 상대적으로 Ni에는 커다란 압축응력이 작용하게 되어 전위의 밀도가 증가되게 된다. 반면에 소결 후 냉각 시에는 금속의 큰 수축량과 치밀한 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  계면에 기인하여 인장응력이 작용하게 되므로 전위의 생성이

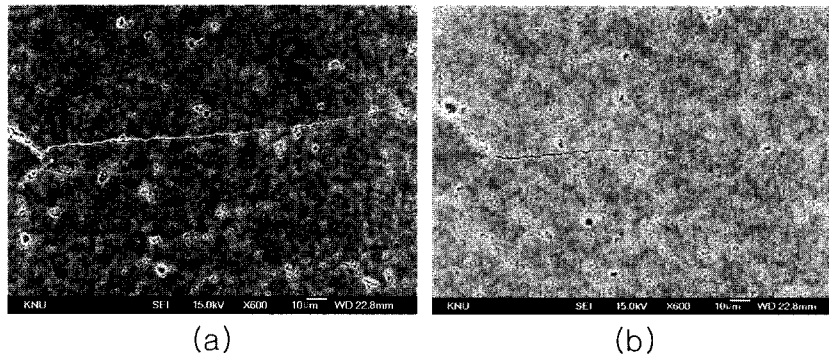
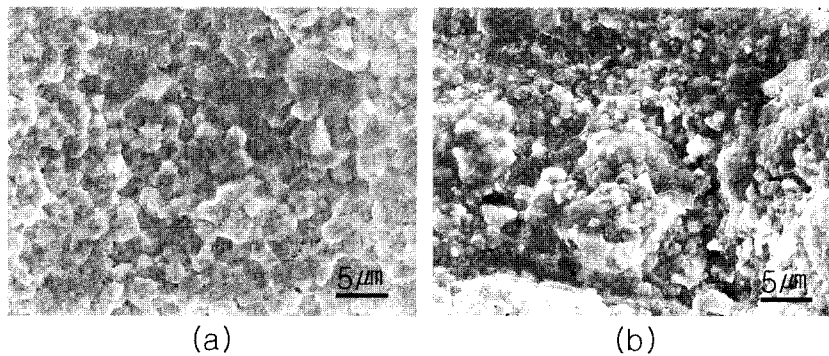
Table 1. Some properties of Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composite

	T <sub>m</sub> (°C)	TEC (×10 <sup>-6</sup> /°C)	Sintering temp.(°C)	Hardness (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Fracture toughness (MPa · m <sup>1/2</sup> )
Ni	1455	13	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	8.8	1450	1834	2.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni	-	-	1450	861	3.4

증가하게 된다. 이와 같이 가열 및 냉각 동안에 두 상의 열팽창계수 차이로 형성된 복합응력에 기인하여 금속입자에 많은 전위가 형성되었으리라 판단된다.

Table 1은 1450°C에서 2시간 동안 동일조건에서 소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 이용한 단상 소결체 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 소결체의 경도와 파괴인성의 비교치이며, 이때 소결온도는 모두 1450°C로 동일하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹 단상 소결체와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 소결체의 경도는 각각 17.97 GPa과 8.4 GPa으로, 전자의 경우가 후자에 비해 2배 이상 높음을 알 수 있다. 이는 세라믹재료에 비해서 상대적으로 경도가 매우 낮은 Ni 금속의 코팅에 기인한다. 연성의 금속이 코팅된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 복합체는 단상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹에 비해 경도가 저하되는

사실은 많이 보고되어 있고 또한 쉽게 이해할 수 있는 원리이다. Rodeghiero 등은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Ni을 코팅하여, Ni양의 변화에 따른 Vickers 경도의 변화를 보고한 바 있다<sup>13)</sup>. 이 연구에서 경도는 Ni의 양이 0~33 vol.%로 변화될 때 Vickers 경도값이 22 GPa로부터 6.9 GPa로 급격히 저하됨을 보고하였으며, colloidal 공정으로 제조한 경우에는 Ni양 (40~67 vol.%)이 변화됨에 따라 경도값이 6~2.8 GPa로 저하된다고 하였다. 한편 파괴인성의 경우에는 Table 1에서 제시한 바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 경우 약 2.6 MPa · m<sup>1/2</sup>이지만, 동일 조건(20 Kgf Vickers hardness testing)에서 실시한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 소결체의 경우에는 약 3.4 MPa · m<sup>1/2</sup>로 다소 향상되었다. 이는 소성변형이 용이한 Ni상이

Fig. 6. SEM images of showing the crack propagation made by Vickers indentation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composite.Fig. 7. Fracture surfaces of the sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composites (b).

세라믹재료의 파괴인성 향상에 기여하였기 때문이라 판단된다. 즉, 금속 입자가 연성파괴 양식을 도입시켜 세라믹의 취성파괴 거동을 약화시키기 때문이며, Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 입자들 간의 양호한 계면과 Ni상의 함량 증가에 의해 효과가 더욱 커질 것으로 기대된다. Indentation법에 의해 도입된 crack의 전파거동은 Fig. 6에 나타내었다.  $Al_2O_3$  단상 소결체보다  $Al_2O_3/Ni$  복합체에서 crack 전파길이가 작은 것을 확인할 수 있었다.

금속코팅에 의한 세라믹재료의 파괴양식의 변화는 Fig. 7의 SEM으로 관찰한 두 재료의 파단면 사진으로 확인할 수 있다. Fig. 7(a)는  $Al_2O_3$  세라믹 소결체의 파단면으로서 전형적인 입내 및 입계파괴가 혼재되어 있는 취성파괴가 지배적임을 알 수 있다. 반면  $Al_2O_3/Ni$  소결체(b)의 경우, 입계 및 입내 파괴가 혼합된 파괴거동을 보이지만 소성변형이 용이한 Ni상의 분산에 의해 파단면에 표면기복이 더 심한 것을 알 수 있다. 이와 같이 혼합된 파괴모드에 Ni 첨가에 의한 소성변형기구가  $Al_2O_3/Ni$  복합체에 작용되고 있음을 알 수 있다. 결과적으로, 세라믹 재료에 Ni 나노입자를 코팅함으로써 소결체에 미세한 Ni를 분산시킬 수 있었으며 약간의 파괴인성 향상을 유도할 수 있었다. 이들 파괴인성의 혁신적인 개선을 위해서는 Ni 함유량의 최적화가 요구되며 이에 대한 연구가 계속될 것이다. 더 나아가서는 무전해도금법을 이용하여 Ni 이외 다른 조성 금속에 대한 합금실계를 통해 세라믹에 도입하여 소결 및 파괴인성을 향상을 위한 기초 연구가 요구된다.

#### 4. 결 론

무전해도금법을 이용하여 Ni입자를  $Al_2O_3$ 에 코팅한 결과, 약 20 nm 크기의 Ni입자가 균일하게 분산된  $Al_2O_3/Ni$  복합분체를 제조할 수 있었다. 세라믹 단상 소결체에는 폐기공 뿐만 아니라 삼중점에 개기공이 다수 존재하는 미세조직을 나타내었지만, Ni이

코팅된  $Al_2O_3$  세라믹 복합재료의 경우에는 비교적 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 금속과 세라믹의 열팽창계수의 차이에 기인한 압축 및 인장응력의 작용으로 Ni내부에는 많은 전위가 형성되어 있었다. 또한,  $Al_2O_3/Ni$  복합재료에서 Vickers hardness indentation법을 이용하여 파괴인성을 계산한 결과,  $Al_2O_3$  단상 재료의  $2.6 MPa \cdot m^{1/2}$ 에 비해 약  $0.8 MPa \cdot m^{1/2}$  정도 향상되었고, 이는 나노 Ni 분산상에 의한 소성변형 기구에 기인한다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실(NRL)사업비로 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. W. H. Tuan and R. J. Brook: J. Eur. Ceram. Soc., **6** (1990) 31.
2. T. Sekino and K. Niihara: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3943.
3. S. C. Wang and W. C. J. Wei: Nanostruc. Mater., **10** (1998) 938.
4. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda, and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1139.
5. Dean-Mo Liu, W.H. Tuan, and Chien-China Chin: Mater. Sci. & Eng., **B31** (1995) 287.
6. B. T. Lee, A. Nishiyama, and K. Hiraga: Mater. Trans. JIM, **34** (1993) 682.
7. B. T. Lee and K. Hiraga: J. Mater. Res., **9** (1994) 1199.
8. T. Sekino, T. Nakajima, and K. Niihara: Material Lett., **29** (1996) 165.
9. J. Lu and J. Guo: Mater. Chem. and Phys., **72** (2001) 352.
10. H. J. Park and H. T. Yeoo: Chem. Eng., **32** (1994) 358.
11. G. J. Li, X. Z. Huang, J. K. Guo and D. M. Chen: Ceram. Inter., **28** (2002) 623.
12. T. Fujimura and S. I. Tanaka: Acta Mater., **45** (1997) 4917.
13. E. D. Rodeghiero, O. K. Tse, J. Chisaki and E. P. Gianellis: Mater. Sci. Eng. A, **195** (1995) 151.