

소결분위기 변환온도가 Al_2O_3/Cu 나노복합재료의 미세조직과 파괴강도에 미치는 영향

오승탁 · 윤세종

서울산업대학교 신소재공학과

Effect of Sintering Atmosphere Changing Temperature on Microstructure and Mechanical Property of Al_2O_3/Cu Nanocomposites

Sung-Tag Oh and Se-Joong Yoon

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

(Received 16 September 2004 ; Accepted form 15 October 2004)

Abstract The microstructure and mechanical property of hot-pressed Al_2O_3/Cu composites with a different temperature for atmosphere changing from H_2 to Ar have been studied. When atmosphere-changed from H_2 to Ar gas at $1450^\circ C$, the hot-pressed composite was characterized by inhomogeneous microstructure and low fracture strength. On the contrary, when atmosphere-changed at low temperature of $1100^\circ C$, the composite showed more homogeneous microstructure, higher fracture strength and smaller deviation in strength. Based on the thermodynamic consideration and microstructural analysis, it was interpreted that the Cu wetting behavior relating to the formation of $CuAlO_2$ is probably responsible for strong dependence of microstructure on atmosphere changing temperature. The reason for a strong sensitivity of fracture strength and especially of its deviation to atmosphere changing temperature was explained by the microstructural inhomogeneity and by the role of $CuAlO_2$ phase on the interfacial bonding strength.

Keywords : Nanocomposites, Sintering atmosphere, Microstructure, Mechanical properties

1. 서 론

나노복합재료 공정은 순수한 재료와 비교하여 상온 및 고온에서 현저하게 향상된 기계적 특성을 나타내는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다^{1,2)}. 대표적인 예는, 마이크로미터 크기의 입도를 갖는 Al_2O_3 기지상에 수십 나노미터 크기의 SiC를 입내 및 입계에 분산시킨 Al_2O_3/SiC 나노복합재료계의 경우이다³⁾. 순수한 Al_2O_3 가 약 350 MPa의 파괴강도를 갖는데 비해, 이러한 나노복합재료는 $1300^\circ C$ 의 열처리를 통하여 약 1500 MPa 정도의 고강도를 나타낼 뿐 아니라 파괴인성도 순수한 Al_2O_3 에 비하여 약 40% 증가된 값을 나타낸다.

나노복합재료 공정 개념에 기초하여 최근에는 금

속이 분산된 세라믹(세라믹/금속) 재료의 제조에 관한 연구가 진행되었고 Al_2O_3/W ³⁾, Al_2O_3/Ni ⁴⁾ 및 $Al_2O_3/(Ni-Co)$ ⁵⁾ 등의 나노복합재료계가 성공적으로 제조되었다. W입자가 분산된 Al_2O_3 나노복합재료는 1 GPa 이상의 높은 강도와 증가된 파괴인성 값을 나타내며, 특히 나노크기의 Ni 또는 Ni-Co 상을 첨가한 경우, 향상된 세라믹재료의 기계적 특성과 함께 독특한 자기적 특성을 보여주어 새로운 기능성 재료로의 응용가능성을 보여주고 있다. 그러나 지금까지 개발된 나노복합재료는 Al_2O_3/W 제처럼 고융점 금속분산상을 갖거나 또는 Al_2O_3/Ni 처럼 최소한 세라믹 기지상의 일반적인 소결온도 이상의 용점을 갖는 금속분산상에 대하여 한정되어왔다.

최근에 본 연구그룹은 소결공정 중 분산상이 액상

으로 존재하는 나노복합체의 미세조직제어에 주목하여 지지상으로 Al_2O_3 를, 분산상으로는 저융점 금속이며 일반적인 Al_2O_3 의 가압소결시에 (약 $1450^\circ C$) 액상으로 존재하는 금속 Cu를 (융점 $1084^\circ C$) 선택하여 제조한 복합재료의 미세조직과 기계적 특성을 분석하였다^{6,7)}. 원료분말을 Al_2O_3 와 CuO 또는 Cu-nitrate로 선택하여 hot press 내에서 환원처리를 위하여 수소가스를 흘려준 후 치밀화 시에는 아르곤분위기로 변환하여 소결한 복합체는 나노크기의 Cu 입자가 균일하게 분산된 전형적인 나노복합재료의 미세조직 특성을 보여주었으며 기계적 특성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 그러나 Al_2O_3 와 Cu는 소결분위기중 산소의 함량에 따라 $CuAlO_2$ 등의 다양한 반응상이 형성됨을 고려할 때⁸⁾, 수소 및 아르곤가스를 소결분위기로 사용하는 본 실험 계에서도 분위기 내의 산소 함량에 따라 이러한 반응상의 형성이 가능할 것으로 예측된다. 특히 $CuAlO_2$ 과 같은 반응상은 Al_2O_3 에 대한 Cu의 습윤각을 변화시키며 Al_2O_3 와 Cu 계면에서의 접합강도에 영향을 주기 때문에 최종 소결체의 미세조직 및 기계적 특성에 커다란 영향을 미칠 것으로 판단된다^{9,10)}.

따라서 반응상의 형성과 관련된 미세조직 특성은 소결된 복합재료의 기계적 특성과 직접적인 상관관계를 갖기 때문에 요구되는 특성을 만족하는 나노복합재료의 제조를 위해서는 소결분위기가 소결체의 미세조직에 미치는 영향을 정량적으로 분석하는 것이 요구된다. 본 연구에서는 수소에서 아르곤가스로의 소결분위기 변환온도를 변수로 소결분위기가 Al_2O_3 /Cu 복합재료의 미세조직 변화와 파괴강도에 미치는 영향에 관하여 분석하였다. 또한 요구되는 기계적 특성을 갖는 Cu입자 분산 Al_2O_3 나노복합재료의 제조에 필요한 최적의 소결조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

$\alpha-Al_2O_3$ (순도 99.95%, 입도 $0.2 \mu m$, Sumitomo Chemical Co., Japan)와 CuO(순도 99.9%, 입도 $1-2 \mu m$, High Purity Chemetals Lab., Japan)를 원료분말로 사용하여 소결 후의 최종조성이 5 vol% Cu- Al_2O_3 가 되도록 계산하여 칭량하였다. Al_2O_3 /CuO 분말은 polyethylene pot을 사용하여 고순도의 Al_2O_3 불 및 에탄올 용액 내에서 24시간 동안 습식밀링 후,

오븐에서 건조하였다. 건조된 분말은 분말들 간에 형성된 응집체를 제거하기 위하여 24시간 동안 Al_2O_3 불을 이용하여 전식밀링 하였다.

분말혼합체를 흑연다이(graphite die)에 넣어 고온 가압소결기(hot press) 내에 장입한 후 수소환원 및 소결처리를 행하였다. Al_2O_3 /CuO 혼합체에서 Al_2O_3 /Cu로의 환원처리는 열처리 온도 $350^\circ C$ 에서 30분 동안 수소분위기 내에서 행하였다. 계속해서 수소분위기를 유지하며 $10^\circ C/min$ 의 속도로 승온한 후, 각각 $1000, 1100, 1200$ 및 $1450^\circ C$ 에서 소결분위기를 아르곤가스(0.5 ppm 불순물 산소 함유)로 변환하였다. 소결은 $1450^\circ C$ 에서 30 MPa의 압력으로 1시간동안 행하였다. 가압 소결한 시편들은 직사각형 형태로 (폭 $4 \times$ 두께 $3 \times$ 길이 37 mm^3) 가공되었으며 표면은 $0.5 \mu m$ 의 다이아몬드 입자로 연마하였다. 상분석 및 미세조직관찰은 X선 회절(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 행하였다. 파괴강도는 시편가공 중 도입될 수 있는 모서리 부분의 notch를 제거하기 위하여 1200-grit의 연마지를 이용하여 연마한 후 3중점 굽힘 법으로(3-point bending test) 측정하였다. 이때 시편 하부의 지지점 간의 거리는 30 mm, cross-head 속도는 0.5 mm/min 으로 하였고 5개의 시편을 측정하여 평균 파괴강도 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

동일한 소결온도임에도 불구하고 수소에서 아르곤가스로의 변환온도를 각각 $1000, 1100, 1200$ 및 $1450^\circ C$ 로 달리하여 열간 가압소결한 Al_2O_3 /Cu 복합재료의 미세조직은 변환온도에 따라 커다란 차이를 나타내었다. 기존의 연구에서 발표한 바와 같이¹¹⁾ 변환온도에 상관없이 가압소결한 모든 시편들은 99.3% 이상의 거의 동일한 밀도를 보여주었으며 아르곤가스로의 변환온도가 증가함에 따라 소결체는 불균질한 미세조직 특성을 나타내었다. 그림 1은 $1100^\circ C$ 및 $1450^\circ C$ 의 분위기 변환온도를 갖는 소결체에서, 열적부식(thermal etching) 후 및 파단면에 대한 대표적 미세조직 사진을 나타낸 것이다. 열적부식을 행한 시편의 경우(그림 1a 및 1c) 많은 기공들이 관찰되는 바, 이는 열적부식 시 액상으로 존재하던 Cu 상의 증발로 형성된 기공으로 판단된다. 미세조직 사

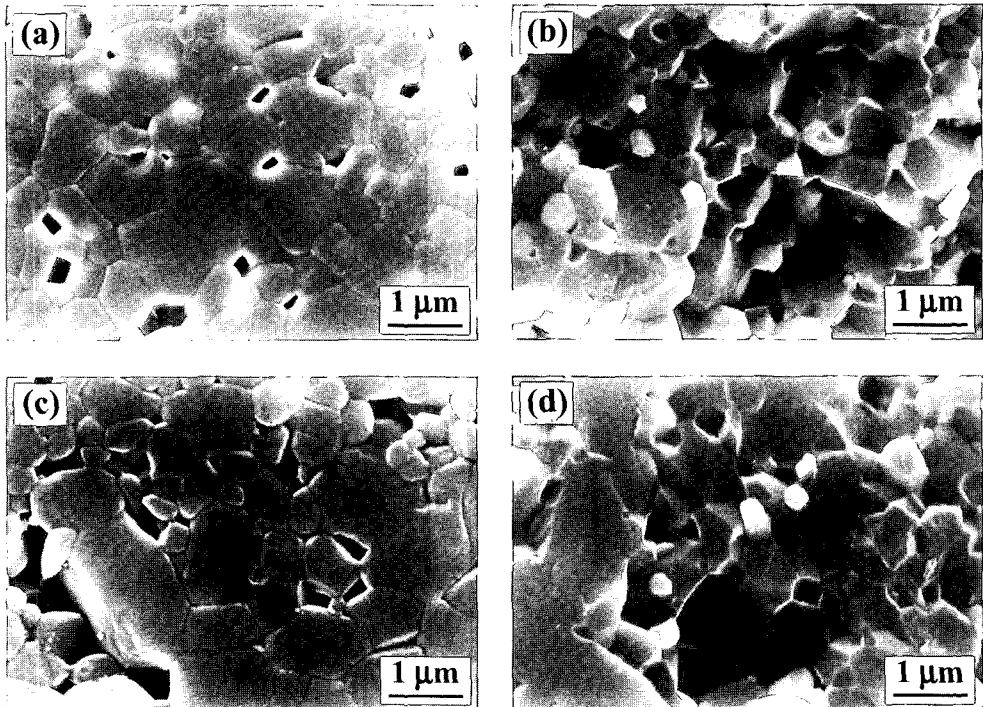


Fig. 1. Etched and fracture surfaces of the hot-pressed composites observed in SEM. Composites atmosphere-changed at 1100°C: (a) etched, (b) fractured. Composites atmosphere-changed at 1450°C: (c) etched, (d) fractured.

진에서 명확히 구분되듯이 1100°C에서 소결분위기를 수소에서 아르곤가스로 변환한 경우는(그림 1a 및 1b) 전체적으로 균일한 Al_2O_3 기지상의 입자형태를 보여준다. 그러나 변환온도가 1450°C인 경우는(그림 1c 및 1d) 조대한 Al_2O_3 입자가 존재하는 불균질한 미세조직 특성을 나타내고 있다.

그림 2는 변환온도에 따른 미세조직 변화를 TEM 을 이용하여 분석한 사진으로서 (a)는 1100°C 및 (b)는 1450°C에서 소결분위기를 변환한 경우이다. 모든 시편에서 Cu 분산상은 기지상의 입계 및 삼중점에 존재하며 약 400 nm 이상의 조대한 Cu입자 주변에는 기공들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 그

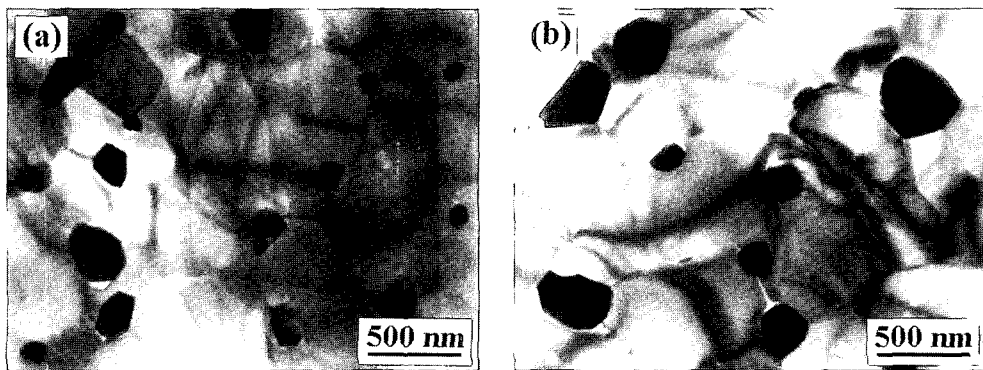


Fig. 2. TEM micrographs of hot-pressed composites, atmosphere-changed at (a) 1100°C and (b) 1450°C.

림에서 명확히 보여주듯이 변환온도가 증가하면 Cu 입자의 평균크기도 증가함을 알 수 있다. 앞선 발표 논문 및 그림 1과 그림 2의 결과를 종합하면 변환온도가 증가할수록 Al_2O_3 기지상의 평균입도는 거의 동일하나 조대화된 입자의 수가 증가하며, Cu 분산상의 경우는 $1000^\circ C$ 및 $1100^\circ C$ 변환온도의 경우 평균 크기가 190 nm 로 동일하나 $1450^\circ C$ 인 경우 약 300 nm 로 크게 증가함을 알 수 있다.

소결분위기 변환온도의 증가에 따른 복합체의 미세조직 변화는 각각 조대화된 기지상 입자의 존재 및 분산상 크기의 증가인 2가지로 특징지을 수 있다. 고온에서 분위기를 변환한 시편의 경우 조대화된 기지상 입자의 존재는 분산상 크기의 증가와 관련된다. 즉, 동일한 분산상 첨가량을 갖는 복합체내에서 분산상 크기의 증가는 곧 기지상내 분산상 개수의 감소 및 비균질 분산을 가져온다. 따라서 분산상이 존재하지 않는 영역이 증가되며, 이러한 장소에서는 Cu 입자가 기지상의 입자성장에 대한 억제제(grain growth inhibitor)¹²⁾ 역할을 효과적으로 할 수 없게 되어 국부적으로 조대화한 입자성장을 나타낸다. 따라서 분위기 변환온도에 따른 미세조직 특성의 해석에는 Cu 분산상 크기의 변화에 대한 이유가 우선적으로 설명되어야 한다.

앞선 논문에서 보고한 바와 같이¹¹⁾, 소결분위기에 따른 Cu 분산상 입도변화는 Al_2O_3 와 Cu 상간의 반응상 형성으로 설명할 수 있다. Cu-Al-O 계의 상태를 기초하여 열역학적으로 고려할 때 $1000^\circ C$ 에서 수소가스가 아르곤가스로 변환된 경우는 Cu_2O 와 $CuAlO_2$ 상이 형성되며, $1100^\circ C$ 에서는 $CuAlO_2$ 상이 그리고 $1450^\circ C$ 에서 변환된 경우는 반응상이 형성되지 않고 단지 Cu와 Al_2O_3 상만으로 존재하게 된다. 따라서 $1450^\circ C$ 에서 분위기가 변환된 경우는 분산상 Cu입자와 기지상 Al_2O_3 와의 낮은 흡윤 거동으로 Cu 입자는 migration and coalescence 기구 또는 interparticle transport 기구에 의하여 소결 중 입자성장이 일어나게 된다. 그러나 저온에서 분위기를 변환한 시편은 $CuAlO_2$ 상의 형성으로 Cu와 Al_2O_3 의 흡윤각이 90° 이하로 되어 고온변환 시편과 비교하여 상대적으로 입자성장이 억제되게 된다. 결론적으로, 분위기 변환온도의 증가는 Cu 분산상의 입자성장을 초래하여 소결중 Al_2O_3 입자의 성장을 효과적으로 억제할 수 없게 되어 그림 1과 2에 나타난 바와 같이

불균질한 미세조직을 나타낸다.

변환온도에 따른 $CuAlO_2$ 상의 형성유무를 관찰하기 위하여 고분해능 TEM을 통한 분석을 행하였으나 다른 논문에서도 지적한 바와 같이¹³⁾ 본 실험조건인 경우 매우 적은 양의 반응상 형성 및 시편준비의 어려움으로 성공적인 해석이 이루어지지 않았다. 따라서 XRD를 이용한 분석을 행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 (a)는 $1100^\circ C$ 에서 분위기를 변환한 소결체의 경우이고 (b)는 $1450^\circ C$ 에서 변환한 경우로서, 복합재료 내 Al_2O_3 의 경우 두 시편에서의 peak가 동일한 위치에 존재하며 보고된 위치(선 표시)와도 일치함을 알 수 있다. 그러나 Cu의 경우 두 시편 간에 peak위치 차이가 존재하며 $1100^\circ C$ 에서 변환한 경우가 더 큰 면간거리 방향으로 이동하였음을 알 수 있다. 일반적으로 이러한 면간거리의 증가는 Cu상내 Al 및 O의 용해나 또는 잔류 열응력에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 소결온도 및 냉각조건이 두 시편에서 동일함을 고려할 때 면간거리 증가는 Cu 내 O의 용해에 의한 것으로 판단되며 이는 변환온도의 차이 즉, 분위기내 산소분압 차이에 기인한 것으로 설명될 수 있다. 따라서 $1450^\circ C$ 의 변환온도를 갖는 시편의 경우 순수한 Cu 상태로 존재하는 반면 $1100^\circ C$ 의 경우는 $CuAlO_2$ 의 반응상이 형성되었음을 간접적으로 증명하는 결과라고 판단되며, 정확한 해석을 위한 TEM 분석 등의 후속연구가 진행 중이다.

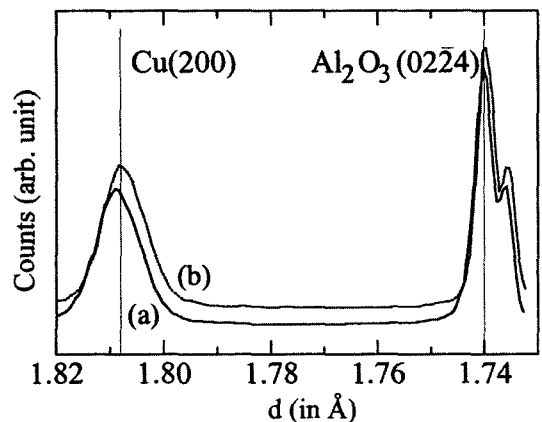


Fig. 3. Part of X-ray diffraction spectrum of hot-pressed Al_2O_3/Cu composites, atmosphere-switched at $1100^\circ C$ (a) and $1450^\circ C$ (b). Cu (200) and Al_2O_3 ($02\bar{2}4$) peaks are shown along with their expected positions.

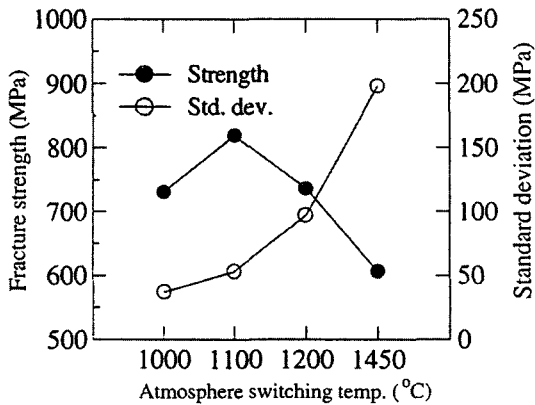


Fig. 4. Fracture strength and standard deviation of the hot-pressed composites as a function of atmosphere changing temperatures.

소결분위기 변환온도에 따른 미세조직 차이가 나노복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소결체의 파괴강도를 측정하였다. 그림 4는 분위기 변환온도의 함수로서 표시한 Al₂O₃/Cu 소결체의 파괴강도 및 표준편차이다. 1100°C에서 수소를 아르곤 가스로 변환한 복합재료에서 최대강도 값인 819 MPa를 나타내며 변환온도가 증가함에 따라 강도 값은 감소하여 1450°C에서 변환한 경우는 606 MPa로 낮은 파괴강도 값을 나타내었다. 한편 분위기 변환온도에 따른 파괴강도 값의 표준편차 변화는 1000°C의 경우 37 MPa에서 변환온도가 증가함에 따라 증가하여 1450°C에서 198 MPa 로 최대 값을 나타내었다. 이러한 흥미로운 변화는 소결체의 파괴강도 및 특히 표준편차가 분위기 변환온도에 강하게 의존함을 나타낸다.

일반적으로 세라믹 복합재료에서 분산상의 비균일 분포 및 기지상의 비정상 입자성장 등은 파괴에 대한 origin으로 작용하여 재료의 기계적 특성을 크게 저하시키는 것으로 보고되어 있다^{14,15}. 이러한 관점에서 변환온도가 높을수록 불균질한 미세조직을 보여주는 그림 1의 결과는 소결체의 파괴강도 및 표준편차변화와 정성적으로 잘 일치함을 알 수 있다. 한편 Al₂O₃와 Cu 상 사이의 계면강도 변화도 소결체의 파괴강도를 변화시키는데 영향을 미칠 것으로 판단된다. 많은 연구자들이 Cu-Al₂O₃ 접합공정에서 미세조직과 결합강도에 미치는 Cu₂O, CuAlO₂ 및 CuAl₂O₄ 등의 반응상 영향을 조사한바, Kim 등¹⁰

은 Al₂O₃/Cu 계면에서 열처리 조건에 따라 CuAlO₂ 상이 형성되고 그 두께가 약 0.1에서 8 μm로 증가할 때 접합강도는 40에서 250 MPa로 증가함을 보고하였다. 또한 Yoshino 등¹³은 계면에서 CuAlO₂ 조성을 갖는 비정질 연속막(두께 약 5 nm)이 존재할 경우 높은 peel strength를 나타낸다고 보고한 바 있다.

따라서 이러한 연구결과와 본 실험계의 미세조직과 열역학적 해석을 통해서 고찰한 앞서의 결과를 고려할 때, 1000°C 또는 1100°C에서 분위기 변환처리를 한 시편의 경우 CuAlO₂ 상이 형성되고 이러한 반응상이 Al₂O₃와 Cu 상간의 결합을 강화해 복합재료의 파괴강도 증가에 기여한 것으로 설명될 수 있다. 한편 CuAlO₂ 상의 존재에도 불구하고 1000°C에서 분위기 변환처리를 한 시편의 경우는 1100°C의 시편과 비교하여 낮은 파괴강도 값을 나타낸다. 이러한 차이는 우선적으로 Cu₂O 상의 형성과 관련된 것으로 판단되나, Al₂O₃와 Cu 상간의 접합강도 및 재료의 파괴강도에 미치는 Cu₂O 상의 영향에 대해서는 아직 보고된 결과가 없어 이에 대한 지속적인 연구가 요구된다.

4. 결 론

Al₂O₃/CuO 분말혼합체의 소결 중에, 수소에서 아르곤가스로의 분위기 변환온도가 최종 소결체의 미세조직 특성 및 파괴강도에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 1000°C에서 1450°C로 분위기 변화온도가 증가할수록 최종 소결체는 조대한 기지상 및 분산상 입자 등이 존재하는 비균질 조직으로 변화하였다. 이러한 미세조직 특성은 변환온도에 따른 분위기 가스 내 산소분압의 변화에 의한 CuAlO₂ 상의 형성과 이에 따른 Cu 상의 입자성장 거동으로 설명하였다. 파괴강도의 경우 1100°C에서 수소를 아르곤가스로 변환한 복합재료에서 최대값인 819 MPa를 나타내며 변환온도가 증가함에 따라 강도 값은 감소하여 1450°C에서 변환한 경우는 606 MPa로 낮은 파괴강도 값을 나타내었다. 또한 파괴강도 값의 표준편차는 변환온도가 증가함에 따라 증가하여 소결체의 기계적 특성이 분위기 변환온도에 크게 의존함을 보여주었다. 이러한 파괴강도의 변화는 변환온도에 따른 미세조직 특성과 반응상에 의한 Al₂O₃와 Cu 상간의 결합강도 증가 등으로 해석하였다. 이러한 실험결과

는 요구되는 미세조직 및 기계적 특성을 소결공정의 변화를 통하여 제어할 수 있다는 점에서 세라믹/금속계 나노복합재료의 제조 및 응용에 있어서 중요한 참고자료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

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. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 1139.
5. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara: J. Mater. Sci., **36** (2001) 1817.
6. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara: J. Europ. Ceram. Soc., **18** (1998) 31.
7. 오승탁, 이재성, K. Niihara: 한국분말야금학회지, **7** (2000) 212.
8. K. T. Jacob and C.B. Alcock: J. Am. Ceram. Soc., **58** (1975) 192.
9. S. Mellul and J.P. Chevalier: Phil. Mag. A., **64** (1991) 561.
10. S. T. Kim and C. H. Kim: J. Mater. Sci., **27** (1992) 2061.
11. 강계명, 오승탁: 한국재료학회지, **13** (2003) 59.
12. C. S. Smith: Trans. Metal. Soc. AIME, **175** (1948) 15.
13. Y. Yoshino and T. Shibata: J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 2756.
14. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York (1976) 768.
15. M. P. Harmer, S. J. Bennison and C. Narayan: Mater. Sci. Res., **15** (1983) 309.