

열화학적 방법에 의한 전극용 나노 Cu/Al₂O₃ 복합분말 합성

이동원 · 배정현 · 김병기
한국기계연구원 재료연구부

Synthesis of Cu-Al₂O₃ Nanostructured Composite Powders for Electrode Application by Thermochemical Process

Dong-Won Lee, Jung-Hyun Bae and Byoung-Kee Kim

Nano P/M Group, Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and
Materials (KIMM), 66, Sangnam, Changwon, Kyungnam, Korea (641-010)

(Received 28 August 2003 ; Accepted form 25 September 2003)

Abstract Nanostructured Cu-Al₂O₃ composite powders were synthesized by thermochemical process. The synthesis procedures are 1) preparation of precursor powder by spray drying of solution made from water-soluble copper and aluminum nitrates, 2) air heat treatments to evaporate volatile components in the precursor powder and synthesis of nano-structured CuO + Al₂O₃, and 3) CuO reduction by hydrogen into pure Cu. The suggested procedures stimulated the formation of the gamma-Al₂O₃, and different alumina formation behaviors appeared with various heat treating temperatures. The mean particle size of the final Cu/Al₂O₃ composite powders produced was 20 nm, and the electrical conductivity and hardness in the hot-extruded bulk were competitive with Cu/Al₂O₃ composite by the conventional internal oxidation process.

Keywords : Nanocomposites, Nanomaterials, Thermochemical process, Powder technology, Oxide dispersion strengthening, Electrode

1. 서 론

고순도 Cu기지에 알루미늄 입자가 미세하게 분산된 복합재료는 효과적인 분산 강화효과에 의해 Cu의 용융온도 (1090°C) 근처까지 높은 기계적 특성과 전기전도도를 지니므로, 최근 자동차 차체 접합용 전극 재료로 활용도가 급증하고 있다¹⁻³⁾. 특히 일반 승용차용 접합용 전극 재료의 경우 저렴한 크롬동 소재가 활용되는데 반하여, 고성능 알루미늄 분산동 전극의 경우는 가압력이 1톤 이상 요구되는 전동차, 상용차 및 로봇 등의 특수용도의 접합에 사용되는 고성능 전극 재료로 사용된다.

이러한 고성능 전극에서 알루미늄 함량이 증가할 경우 재료의 경도는 향상되지만 전기전도도를 저하시켜 접합능력을 저해하게 된다. 따라서 높은 전기전도도를 유지하면서 우수한 분산강화 효과를 갖는 전

극을 제조하기 위해서는 알루미늄의 부피 분율을 최소화 시키면서 입자를 매우 미세하게 분산시키는 것이다.

종래의 주조법 혹은 일반 분말 성형/소결법으로는 초미세 알루미늄 입자를 균일하게 분포시키는데 한계가 있다. 한편 내부산화법의 개발로 약 20~100 nm의 알루미늄 입자를 copper 기지에 분산된 복합분말의 합성이 가능하였고, 현재 이 분말로 제조된 열간 압출재가 고성능 분산동 전극 원료로 상용화되고 있다^{4,5)}. 내부산화 공정은 Cu/Al 합금분말 및 주조 벌크재료를 약 800°C 이상의 산화성 분위기에서 열처리하여 산소의 내부 확산 침투로 CuO/Al₂O₃ 복합산화물을 형성시킨 후 수소분위기에서 CuO 성분을 Cu로 환원시켜 Cu/Al₂O₃의 복합 재료를 제조하는 기술이다. 여기서 내부산화법의 주요 단점으로는 Cu/Al 합금 내 Al 성분을 재료 내부에 매우 균일하게 분포

시키는데 한계가 있다는 점이며, 이 때문에 알루미늄의 입자크기가 수백 nm크기로 조대하게 형성되는 점이다. 특히 이러한 현상은 결정립계에서 두드러지게 나타나면서 편석을 유발시켜 이후 열간 압연/압출에 의해 제조된 벌크재에서의 전기전도도를 저하시킨다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위하여 내부산화 열처리 전에 Cu 기지에 Al 성분을 화학적으로 매우 균일하게 분포시키기 위한 방안으로 기계적 합금법 및 급냉응고법을 가미한 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 개개의 문제점에 의해 실효를 거두지 못하고 있다^{6,8)}.

본 연구에서는 열화학 공정을 도입하여 Cu 기지에 수십 나노미터의 미세한 알루미늄 입자가 균일하게 분산된 복합분말의 제조를 시도하였다. 본 공정은 Cu와 Al 성분을 포함한 수용성 염을 적정비율로 물에 녹여 제조한 용액을 분무 건조하여 시초분말을 얻은 다음 탈염 및 환원 열처리하는 순으로 진행된다. 이때 열처리 공정 조건에 따른 상변화 거동 및 입자 크기 등의 분말특성 변화를 관찰하였고, 얻어진 Cu/Al₂O₃ 복합분말을 열간 압출하여 전극재의 기초 요구 특성인 경도 및 전기전도도를 측정함으로써 본 공정에 의해 제조된 복합재료의 응용 가능성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

열화학적 방법에 의한 Cu/Al₂O₃ 나노 복합 분말의 합성은 1) Cu와 Al 원자성분이 포함되어 있는 수용성 염(Cu-nitrate : Cu(NO₃)₂·H₂O, Al-nitrate : (Al(NO₃)₃)₉·H₂O)으로 제조한 용액으로 분무건조(동진기연, DJ003R)하여 시초분말의 제조, 2) 시초 분말에 잔류하고 있는 NO₃ 기와 수분을 제거하기 위한 탈염열처리, 3) 알루미늄 합성 열처리, 4) Cu-Oxide를 Cu로 환원하는 순으로 진행된다.

Cu-0~3 wt%Al₂O₃의 범위를 목표 조성으로 하여 초기 용액을 제조하였고 66 mm 직경의 디스크 직경을 갖는 회전식 분무건조기에서 시초분말을 제조하였다⁹⁾. 이후 대기중 400°C에서 3시간 열처리함으로써 탈염처리를 수행하였다. 탈염 열처리 시 Cu 성분은 쉽게 CuO로 형성되지만 알루미늄 입자는 안정하게 형성되지 않음이 예비실험에서 확인되었다. 따라서 2차 대기중 열처리 즉 알루미늄 합성열처리를 750°C에서 1100°C 범위에서 각 2시간씩 수행함으로써

알루미늄 합성을 유도하였다. 알루미늄 합성 열처리 후 얻어진 각 조성별 복합 산화물(CuO-Al₂O₃) 분말을 150~200°C 범위에서 노점(dew point)이 -20°C 이하로 유지된 고순도 수소 분위기로 1시간 이내의 환원 열처리 실험을 수행 하여 에너지적으로 최소화된 최적 환원열처리 조건을 찾았다. 환원 열처리 후 얻어진 Cu-Al₂O₃ 복합분말에서의 알루미늄 상 및 입자 크기는, 30% 질산수용액으로 Cu 성분을 용해 후 얻은 알루미늄 입자를 여과방법으로 추출한 후 X-ray 회절 패턴 및 전자 현미경으로 분석하였다. 알루미늄 함량 별로 얻어진 최적의 복합분말을 4 ton/cm²의 압력에서 직경 30 mm, 높이 50 mm의 성형체를 제조하여 수소분위기로 900°C에서 2시간 소결하였다. 얻어진 소결체를 700°C에서 열간 압출하여 직경 5 mm의 압출봉을 제조하였고, 이의 경도 및 전기전도도(Centurion NTD FM-140)를 기존 내부산화 상용 제품의 특성 치와 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

미량의 알루미늄 함량의 변화가 합성 분말의 상 및 조직에 미치는 영향은 무시할 수 있으므로, 나노 복합분말이 합성되는 단계에서의 미세조직 관찰은 Cu-1.1 wt.%Al₂O₃ 조성의 시료에서만 조사하였다.

제조한 수용성 Nitrate 용액은 분무건조기 내에서 수십 마이크론 크기의 작은 액적으로 분사되어 회전식으로 운동하면서 건조되어 분무건조기 하단에 위치한 용기에 회수된다. 얻어진 시초분말의 전자현미경사진을 그림 1(a)에 나타내었다. 이 시초분말은 용액상태로부터 약 120°C의 분무건조기 챔버내에서 급격히 건조되었기 때문에 Cu, Al 및 NO₃ 원자 혹은 분자들의 응집체 형태로 존재하는 비정질 형이다(그림 2). 이러한 비정질형 시초분말에는 다량의 NO₃ 분자를 함유하고 있으므로 약간의 수분과 접촉하여도 다시 쉽게 Nitrate 상태로 변태되는데, 이 경우 건조된 분말 상태로의 취급이 어려워진다. 따라서 분무건조 이후에는 곧바로 NO₃ 기를 제거함과 동시에 주성분 원소인 Cu와 Al을 산화물 상태 즉 CuO-Al₂O₃로 형성시키기 위한 탈염열처리가 요구된다. 따라서 열처리 중 NO₃ 기의 증발과 함께 발생하는 분말의 무게감량을 정밀 측정하여 NO₃ 기가 완전히 제거되는 조건(400°C, 3시간)을 찾았다. 분무건조 후

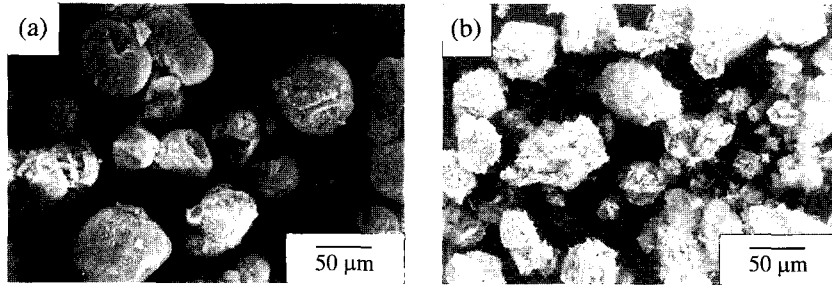


Fig. 1. SEM Microstructure of (a) precursor and (b) salt removed powder.

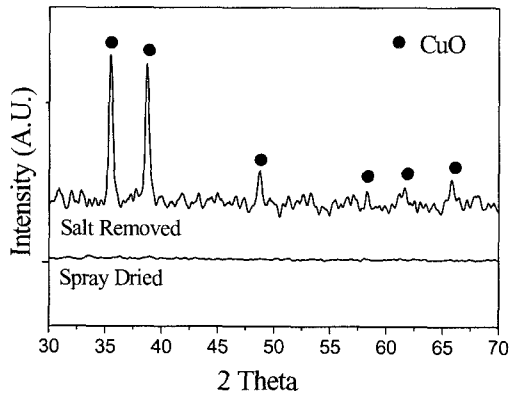


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of precursor, salt removed and reduced powder.

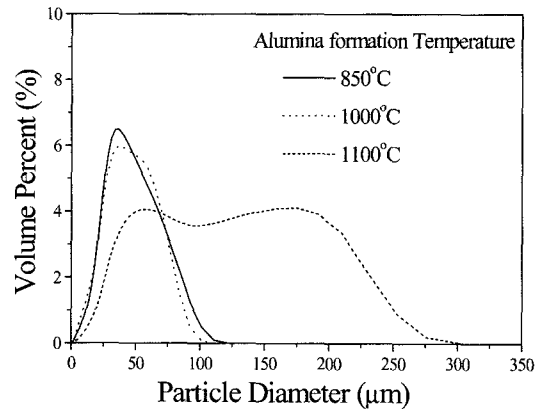


Fig. 3. Particle size distribution of CuO-Al₂O₃ composite powder obtained after alumina formation heat treatments with various temperatures.

구형상태를 유지하고 있는 구형 시초분말은 탈염처리 후에 염성분의 무질서한 증발로 인해 괴상 형태로 변함을 알 수 있으며(그림 1b), X-ray 패턴 분석 결과 Cu-Oxide가 잘 형성되어 있음을 볼 수 있다(그림 2). 탈염처리 후 Al₂O₃가 잘 형성되었는지의 여부는 X-ray 패턴 분석 결과에서는 판단이 곤란하다. 따라서 탈염처리 분말을 수소 환원 열처리한 다음 질산수용액으로 용해 후 추출한 잔류물질에 대해서 X-ray 회절 분석을 수행하였는데, 역시 알루미늄 상을 얻을 수 없었고 결정 피크가 전혀 나타나지 않는 비정질 형태로 분석되었다. 따라서 400°C에서의 탈염처리 시에는 반응온도가 낮아 알루미늄을 형성시키기 위한 산소의 내부 확산에 어려움이 있었던 것으로 판단하였다.

따라서 탈염처리 분말에 대해 대기중 더욱 높은 온도에서의 재열처리, 즉 알루미늄 합성 열처리가 요구되었다. 그림 3에는 850°C, 1000°C 및 1100°C에서 알루미늄 합성 열처리를 수행한 후에 측정된 입도분석 결과를 나타낸다. 그림 3에서 보여지듯이

850°C와 1000°C에서 처리 한 후의 평균 입도 및 분포는 거의 유사하였으나 1100°C에서 처리했을 경우는 수백마이크론 크기의 조대 입자가 형성됨을 알 수 있었다. 즉 탈염처리 분말을 대기중의 1100°C에서 재열처리 할 경우는 분말 내부에서 심한 확산을 동반한 어떠한 상변태를 유발시키고 새로운 상형성과 이 상이 크게 성장하는 것으로 추정할 수 있다. 따라서 이러한 현상을 규명하기 위해 Cu-1.1 wt.%Al₂O₃와 Cu-2.7 wt.%Al₂O₃ 시료에 대해 알루미늄 합성 열처리를 수행한 분말을 400°C에서 1시간 수소 환원 열처리한 다음 Cu 용해와 여과법으로 잔류물질을 추출하여 X-ray 분석을 수행하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4의 결과에서 나타나듯이, 탈바인딩 분말에서 얻을 수 없었던 알루미늄 상이 이후 850°C와 1000°C에서의 열처리에 의해 감마알루미늄상이 잘 형성됨을 알 수 있었고, 1100°C에서 열처리 할 경우 CuAlO₂의 복합산화물이 형성됨이 밝혀졌다. 또한 이러한 복합

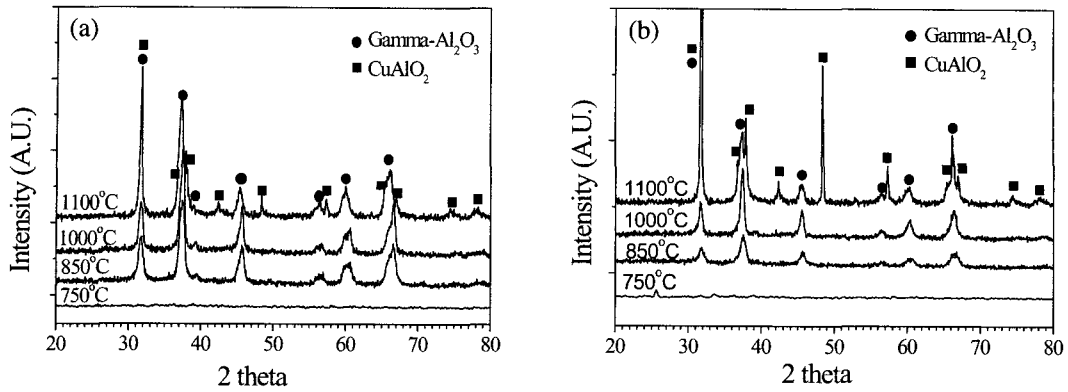


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for materials obtained after copper dissolving in Cu-(a) 1.1 wt.% Al_2O_3 and (b) 2.7 wt.% Al_2O_3 composite powders produced at various alumina formation heat treatment temperatures.

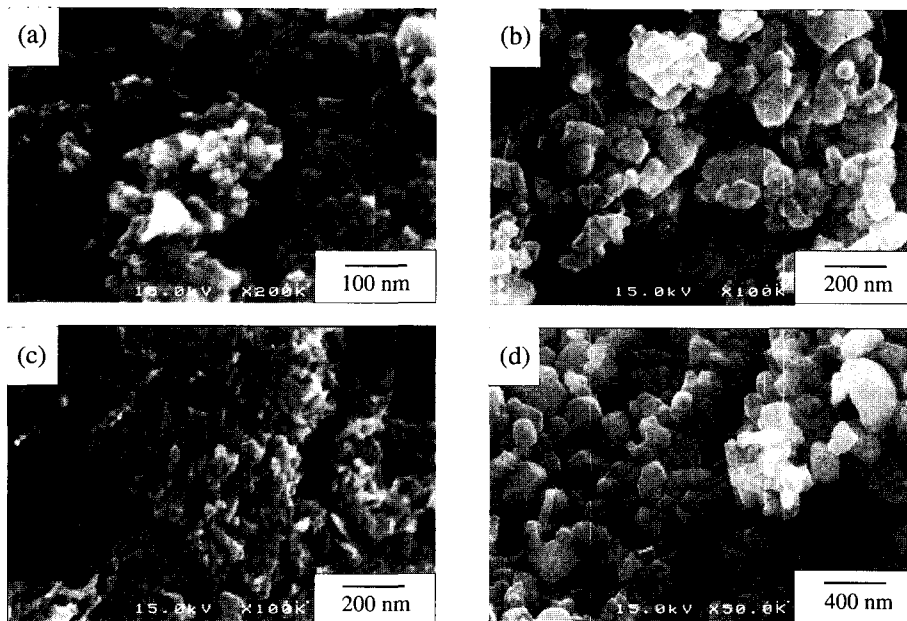


Fig. 5. SEM micrographs for materials obtained after copper dissolving Cu- Al_2O_3 composite powders produced at various samples and alumina formation heat treatment temperatures. (a) Cu-1.1 wt.% Al_2O_3 , 850°C, (b) Cu-1.1 wt.% Al_2O_3 , 1100°C, (c) Cu-2.7 wt.% Al_2O_3 , 850°C and (d) Cu-2.7 wt.% Al_2O_3 , 1100°C.

산화물의 경우 단일 감마알루미나 입자에 비해 크게 성장한 형태의 조대한 입자로 나타났다(그림 5). 그림 4와 그림 5를 살펴볼 때 탈염처리한 분말을 850°C 이상에서 재열처리 할 때 단일상 감마 알루미나가 형성되기 시작하며 이러한 단일 알루미나 상은 1000°C 이상에서 인접한 CuO와 상호 반응하여 조대한 $CuAlO_2$ 로 변태되는 것으로 판단할 수 있다. 감마알루미나는 1000°C 부근에서 알파알루미나로 서서히 변태되는 것으로 보고되어 있다⁽¹⁰⁻¹¹⁾. 즉 1100°C

에서 감마 알루미나상이 붕괴 후 알파 알루미나상으로 변태되기 전인 중간 단계에서 안정한 $CuAlO_2$ 로 형성된 후 성장하였음을 유추할 수 있으며, 이러한 경향은 알루미나 함량이 많은 시료에서 더욱 두드러지게 나타났다(그림 5). 한편 1000°C 열처리 경우에 있어서도 X-ray 패턴 측정결과에서는 나타나지 않았지만 약간의 복합산화물이 내재되어 있을 가능성이 크다. 이러한 조대 산화물의 형성은 이후 벌크재의 전기전도도에 악영향을 미치므로, 본 연구에서

는 최적의 알루미나 합성온도를 850°C로 설정하였다. 한편 이때 형성되는 감마알루미나 입자의 크기는 대략 20 nm이었음을 알 수 있다(그림 5).

종래 내부산화법의 경우에 있어서, 가스분사법으로 제조한 Cu/Al 합금 분말을 내부산화 시키기 위한 온도는 약 800°C-900°C로 알려져 있다. 이때 입자크기는 10 nm에서 150 nm로 넓게 분포하며, 알파와 감마알루미나가 혼재된 상태로 형성된다. 특히 100 nm의 조대한 알루미나의 경우가 알파 상으로 존재한다. 이와 같은 조대 알루미나의 형성은 초기 합금 분말 내에서 결정 입계와 같은 위치에서의 알루미늄 편석에 기인하며, 이후 압출재의 전기전도도 저하의 원인이 된다. 한편 그림 5에서 보여지듯이 본 연구에서 얻어진 복합분말에 존재하는 약 10-20 nm 크기의 알루미나 입자 크기는 매우 균일한 것으로 알 수 있다.

CuO/Al₂O₃ 복합산화물을 합성한 다음의 단계는 CuO를 Cu로 환원시키는 것이다. 일반적으로 수십나노미터의 산화물입자의 경우 보유하고 있는 큰 표면에너지 덕분에, 이를 환원하기 위한 온도는 수십 마이크로 크기의 분말을 환원시킬 수 있는 온도 대비 약 1/2 이하의 온도에서 가능하다. 문헌에 의하면 약 20 nm 크기의 CuO 입자의 경우 약 200°C 부근에서 완전 환원이 가능한 것으로 보고되어 있다¹²⁾. 본 실험에서 합성한 분말의 경우에 있어서도 200°C에서 30분의 극히 저에너지 상태에서 완전 환원이 이루어짐을 그림 6으로부터 알 수 있다.

환원분말의 거시적인 미세조직은 그림 1의 탈염처리 분말과 동일한 형태를 나타내었고, 이를 확대한

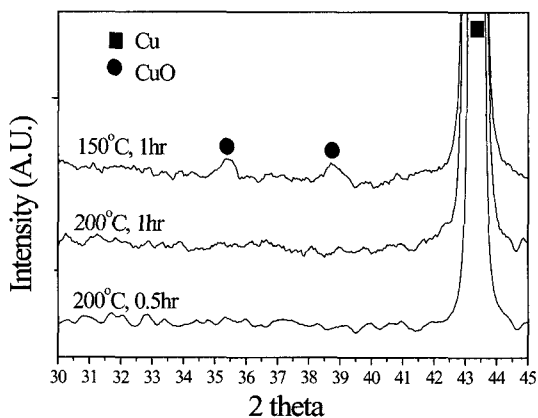


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of powders hydrogen-reduced with different temperatures and times.

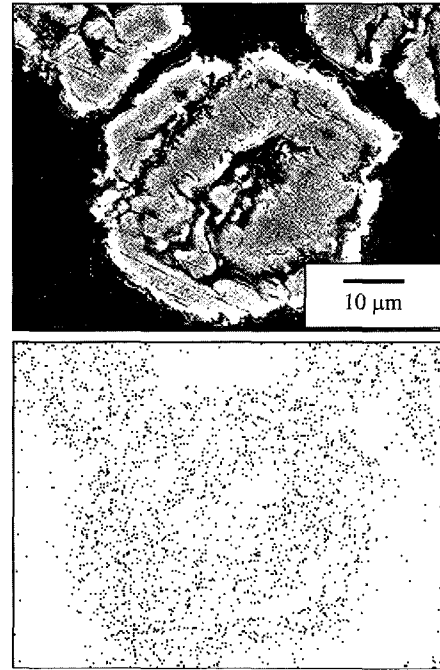


Fig. 7. Mapping analysis of aluminum element on cross sectional microstructure of Cu-2.7 wt.% Al₂O₃ composite powders.

미세조직을 그림 8에 나타내었다. 약 20 nm 크기의 입자들이 약하게 응집되어 있는 형태를 볼 수 있으며, 이 중 약 수 %가 분명 감마 알루미나 입자일 것이다. 따라서 그림 8에서 산재되어 있을 알루미나 입자들의 분포도를 확인하기 위하여 큰 응집입자 하나에 대한 거시적인 단면 조직에서 알루미늄 맵핑 분석을 수행하였으며, 그 결과 형성된 감마알루미나 입자들은 상당히 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다(그림 7).

합성한 최종 Cu/Al₂O₃ 환원 분말을 이용하여, 약 4 ton/cm²의 압력으로 성형한 성형체의 상대밀도는 약 65%이었고, 900°C에서 두 시간의 소결에 의해 그 밀도는 약 75%로 증가하였다. 이렇게 해서 얻어진 소결체로 열간 압출재를 제조하였고 열간압출 봉재 일부로 20% 가량의 냉간 압출을 추가 수행하였다. 각각의 압출 조건 그리고 알루미나 함량 별로 제조한 봉재에 있어서 측정된 비커스 경도 및 전기전도도 변화 경향을 내부산화로 제조한 제품의 특성치와 함께 그림 9에 나타내었다¹³⁾. 알루미나 량에 관계없이 전반적으로, 제조한 열간 압출재의 경도는 내부산

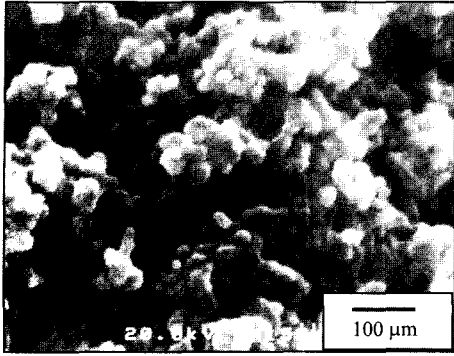


Fig 8. SEM micrographs of produced Cu-1.1 wt.% Al₂O₃ composite powders.

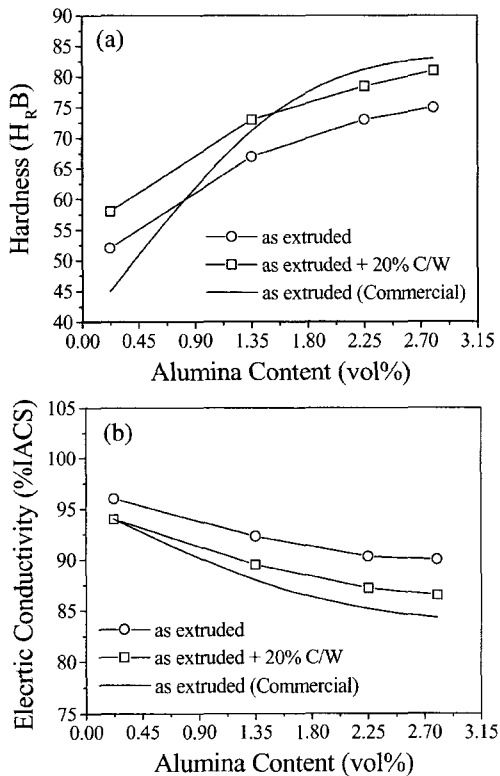


Fig. 9. Hardness ($H_R B$) and electric conductivities (%IACS) of developed rods compared to the commercially produced rods.

화제품의 경우 대비 저조하였고, 이와 같은 저조한 경도치는 20% 가량의 2차 냉간압출에 의해 어느 정도 개선되었음을 알 수 있다. 개발 제품에서 나타난 다소 저조한 경도의 직접적인 원인으로는 알루미늄상의 형태이다. 개발품에서 존재하는 알루미늄의 경우 모두 감마상으로 나타났고, 반면 종래 내부 산화

법의 경우는 알파와 감마의 두 상이 존재한다¹⁴⁾. 감마 알루미늄은 알파 알루미늄에 비해 경도와 영스모듈러스(Young's modulus)가 낮은 것으로 보고되어 있다¹⁵⁾. 즉 개발 압출재 경도의 저하 원인은 이러한 감마 알루미늄의 고유 특성과 관련한 다소 저조한 분산강화 효과와 연관하여 생각할 수 있다. 2차 냉간 압출에 의해 경도의 증가를 유발시킬 수 있었지만, 그와 무관하게 열간 압출재 자체에서도 알루미늄 함량의 조절에 의해 내부산화에 의한 상용품 경도치를 만족시킬 수 있음을 알 수 있다. 한편 전기전도도의 경우 모든 조건에서 개발품의 값이 우수하게 나타났다. 개발품의 우수한 전기전도도는 알루미늄 입자 크기의 균일도 및 균일 분포에 기인한 것으로 사료된다. 가스아토타미징에 의해 제조되는 동 분말의 순도는 약 99.5%인데 반하여, 개발품의 Cu 기지 순도는 약 99.94%로 나타났다. 즉 이러한 Cu 순도 역시 개발품의 전기전도도 향상에 기여했을 것으로 판단된다. 기존 내부산화법으로 제조한 전극시제품의 경우 주로 1.1 wt.% 알루미늄이 상용화되어 있는데, 결론적으로 개발품의 특성을 상용품과 경쟁시키기 위해서는, 감마 알루미늄 함량을 약 2~2.5 wt.% 정도로 증가시키는 것이 바람직하다고 판단된다.

4. 결 론

Cu-Al₂O₃ 복합분말을 열화학 공정을 적용하여 성공적으로 제조하였고, 최적의 공정은 1) 수용성 Cu-nitrate와 Al-nitrate로 제조한 용액을 분무건조하여 시초분말 제조, 2) 400°C에서 3시간 대기중 탈염 열처리, 3) 850°C에서 두시간 대기 중 알루미늄 합성 열처리 그리고 4) 200°C에서 30분 환원열처리 순으로 확립되었다. 수십 마이크론 크기의 시초 분말은 비정질 구형으로 나타났고 합성한 Cu-Al₂O₃ 복합분말의 입자크기는 약 20 nm이었고 여기에 함유되어 있는 알루미늄은 역시 감마상으로써 균일하게 분포하였다. 합성분말로 제조한 열간 압출재의 기계적 특성의 경우, 동일한 알루미늄 조성에 한해서는 내부산화 제품 대비 저조하였고, 이는 개발품의 알루미늄 함량을 증대시킴으로써 개선 가능하다. 한편 전기전도도의 경우 개발품에 있어서의 알루미늄 입자 크기, 분포도 그리고 Cu 기지 순도의 우수성으로 내부산화 제품 대비 우수하게 나타났다.

참고 문헌

1. K. R. Anderson, J. R. Groza, R. L. Dreshfield and D. Ellis : Metall. Mater. Trans.A, **26A**(9) (1995) 2197.
2. J. B. Correia, H. A. Davies and C. M. Sellars : Acta Mater., **451** (1997) 177.
3. Y. Tamaka and M. Noguchi : Weld. Int., **111** (1987) 1074.
4. O. Preston and N. J. Grant : Trans. AIME, **221** (1961) 164.
5. P. Bronsted and T. O. Sorensen : J. Mater. Sci., **136** (1978) 1224.
6. A. Upadhyaya and G. S. Upadhyaya : Mater. Des., **161** (1995) 41.
7. H. Ferkel : Nanostr. Mater., **115** (1999) 595.
8. D. Y. Ying and D. L. Zhang : Mater. Sci. Eng. A, **2261** (2000) 152.
9. D. W. Lee, G. G. Lee, B. K. Kim and G. H. Ha : J. Kor. Powd. Metall. Inst., **51** (1998) 28.
10. J. Wrzyszczyk, W. Mista, D. Hreniak, W. Strek, M. Zawadski and H. Grabowska : J. Alloys & Comp., **341**(1-2) (2002) 358.
11. C. S. Nordahl and G. L. Messing : J. Europ. Ceram. Soc., **22** (2002) 415.
12. D. W. Lee, G. H. Ha and B. K. Kim : Scrip. Mater., **44** (2001) 2137.
13. SCM Products Inc., A material for today, a technology for tomorrow "GridCop" (Cleveland, OH, 1988).
14. N. Kamatsu and N. J. Grant : Trans. AIME, **224** (1962) 705.
15. T. C. Chou, T. G. Nieh, S. D. McAdams and G. M. Pharr : Scrip. Metall. Mater., **2510** (1991) 2203.