

## 전기도금법과 전기선폭발법을 이용한 Al-Cu 합금 나노분말제조

박제신\* · 서창열 · 장한권 · 이재천 · 김원백  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

### The Fabrication of Al-Cu Alloy Nano Powders by a New Method Combining Electrodeposition and Electrical Wire Explosion

Jeshin Park\*, Changyoul Suh, Hankwon Chang, Jaechun Lee and Wonbaek Kim

*Minerals and materials processing Division*

*Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejoen 305-350, South Korea*

(Received May 18, 2006; Accepted June 14, 2006)

**Abstract :** Al-Cu alloy nano powders were produced by the electrical explosion of Cu-plated Al wires. The composition and phase of the alloy could be controlled by varying the thickness of Cu deposit on Al wire. When the Cu layer was thin, Al solid solution and  $\text{CuAl}_2$  were the major phases. As the Cu layer becomes thicker, Al diminished while  $\text{Al}_3\text{Cu}_5$  phase prevailed instead. The average particle size of Al-Cu nano powders became slightly smaller from 63 nm to 44 nm as Cu layer becomes thicker. The oxygen content of Al-Cu powder decreased linearly with Cu content. It is well demonstrated that the electrodeposition combined with wire explosion could be simple and economical means to prepare variety of alloy and intermetallic nano powders.

**Keywords :** Electrical wire explosion, Al-Cu, Nano powder, Electrodeposition

## 1. 서 론

전기선폭발법은 금속선재를 원료로 사용하여 이에 순간적인 고전압, 대전류를 방전함으로써 증발, 응축 등의 과정을 거쳐 분말을 제조하는 방법이다. 이 방법은 다른 나노분말 제조방법에 비해 비교적 공정이 단순하고 생산성이 양호하여 Al 등 일부 순금속의 경우 이미 상용화가 진행중이다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 합금이나 금속간화합물의 경우 원료인 선재의 종류가 극히 제한되어 있어 이 방법의 적용에 결정적인 제한요소로 작용하는 것으로 생각된다.

전기선폭발법은 알루미늄, 텅스텐, 니켈, 구리 등 다양한 순금속 나노분말의 제조에 사용되어 왔다<sup>1-7)</sup>. 한편 합금의 경우를 살펴보면 선재의 구입이 용이한 Cu-Ni<sup>8)</sup>, Cu-Zn<sup>9)</sup> Ni-Ti<sup>10)</sup>합금에 대한 제한적인 연구 결과만이 보고되어 있다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 합금 선재대신 도금한 코팅선재를 전기선폭발법의 원료선재로 사용이 가능한지 여부를 확인하고자 하였다. 대상합금은 다수의 금속간화합물이 있는 Al-Cu 합금으로 정했으며 도금금속은 도금액의 관리가 용이하고 물성이 우수한 구리를 선택하였다.

## 2. 실험방법

코팅선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하는 경우 무엇보다도 먼저 코팅층의 두께를 균일하게 조절할 필요성이 있다. 일반적으로 선재는 형태상 균일한 전류밀도를 적용하기가 용이하지 않다. 이에 따라 본 연구에서는 자동도금 장치를 제작하였으며 그림 1은 이 장치의 개략도를 보여주고 있다.

Al-Cu 선재를 도금할 때 Cu 도금 층의 두께는 전

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3577; E-mail : jspark@kigam.re.kr]

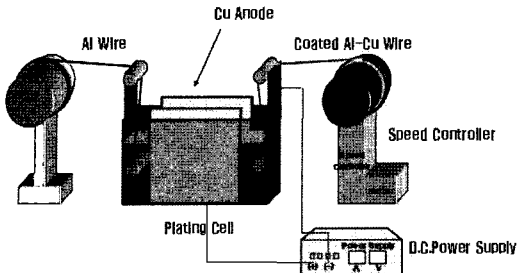


Fig. 1. Schematic of Cu plating device.

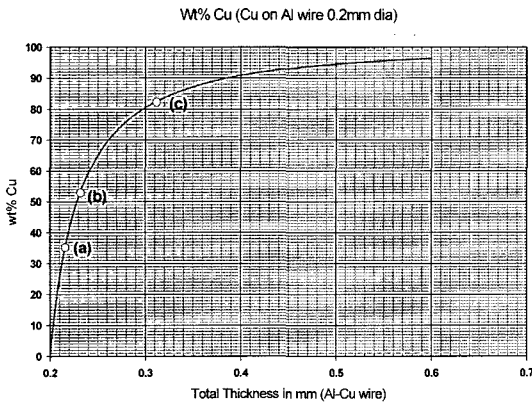


Fig. 2. The composition of Al-Cu wire calculated from the thickness of Cu deposit assuming complete reaction between Al and Cu. (a) 0.216 mm (b) 0.232 mm (c) 0.312 mm.

류, 전압 및 선재의 이동속도 등을 통하여 조절이 가능하다. 실험에 사용한 Cu 도금액의 조성은 195 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  및 30 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  이었으며 전해동을 음극으로 사용하였다. 통상 전해도금시에는 전체면적이 일정하기 때문에 전류(밀도)를 조절하는 것이 일반적이다. 그러나 선재도금의 경우 선재의 직경이 도금두께가 증가함에 따라 지속적으로 증가하기 때문에 전류대신 전압을 조절하여 도금하였다. 사용한 전압은 1~1.5 볼트이었다. 도금에 사용한 Al 선재의 직경은 0.2 mm 이었다.

도금반응이 균일하게 일어나 두께가 일정하다고 가정하여 Al-Cu 선재의 두께에 따른 합금조성을 계산할 수 있다. 그림 2는 두께에 따른 합금조성의 변화를 계산한 결과이며 실험상 최대두께는 사용한 전기폭발장치의 사양을 고려하여 0.3 mm 정도로 제한하였다. 본 실험에서 제조한 Al-Cu 선재의 도금 후 최종 두께는 ○로 표시한 바와 같이 (a) 0.216 mm,

Table 1. Diameter of Cu-plated Al wire and corresponding alloy composition

Thickness of coated Al-Cu wire	Estimated alloy composition (wt%)
(a) 0.216 mm	Al-35%Cu
(b) 0.232 mm	Al-53%Cu
(c) 0.312 mm	Al-82%Cu

(b) 0.232 mm, 및 (c) 0.312 mm 이었으며 이는 Al-35 wt%Cu, Al-53 wt%Cu 및 Al-82 wt%Cu 에 해당한다. 표 1에 Al-Cu 선재의 두께와 예상조성을 정리하였다.

위와 같은 방법으로 목표두께를 갖는 Al-Cu 선재를 도금에 의해 제조한 후 이를 전기폭발장치에 장입하고 분말제조 실험을 수행하였다. 전기폭발 장치는 (주)나노기술의 NT-10P 모델을 사용하였으며 전압은 6 kV 이었다. 산화방지 등의 목적으로 약 3기압의 알곤 분위기 하에서 폭발실험을 수행하였다. 실험이 끝난 분말은 안정화처리를 한 후 Scanning Electron Microscope(SEM), Transmission Microscope (TEM) 및 Cu-K $\alpha$ 를 사용한 X-ray Diffraction(XRD)를 통해 상 및 미세구조를 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 Al-Cu 합금의 평형상태도이며 그림 상에 본 실험에서 제조한 Al-Cu 선재의 이론적인 조성도 함께 표시하였다. 여기서 평형상태도상의 해당조성을 살펴보면 0.216 mm(a) 선재는 35 wt%로 공정 조성 부근, 과공정조성의 0.232 mm(b) 선재는 53 wt%로  $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$  부근, 그리고 0.312 mm(c) 선재는  $\text{Al}_4\text{Cu}_9(\gamma_1)$ 의 조성에 해당한다.

전기폭발의 초기단계에서는 방전에 의해 가열된 선재내부에서 용융, 증발 등에 의한 급격한 팽창이 일어난다. 따라서 Al-Cu 선재의 경우 저용융점 금속인 Al이 먼저 용체를 형성하고 접촉하고 있는 외부의 구리 도금층과 반응하여 합금을 형성하는 것으로 생각된다. 제조한 분말의 상분석 결과 미반응 Al 이나 Cu가 확인되지 않아 Al-Cu 선재의 합금화는 비교적 균일하게 일어난 것으로 판단된다.

그림 4(a) (b) (c)는 Al-Cu 합금들의 X-선 회절분석결과를 요약한 것으로 각각 0.216 mm, 0.232

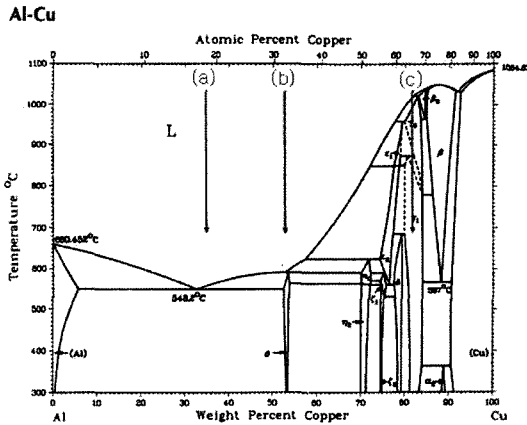


Fig. 3. Phase Diagram of Al-Cu alloy(11).

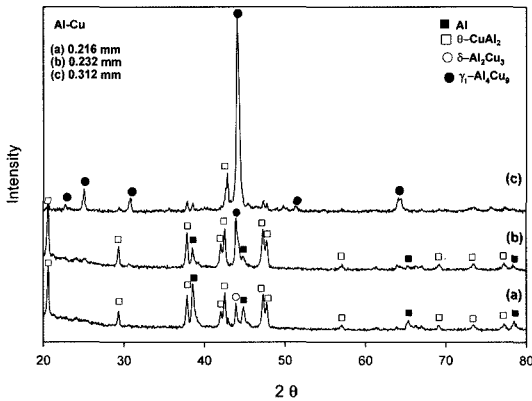


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Al-Cu nano powders. (a) 0.216 mm (b) 0.232 mm (c) 0.312 mm

mm, 및 0.312 mm Al-Cu 선재들의 전기폭발 실험결과이다. 공정 조성부근인 0.216 mm 선재를 전기폭발시킨 경우 그림 4(a)에서 볼 수 있는 것처럼 Al 고용체(■)와 CuAl<sub>2</sub>(□) 상이 주류를 이루고 있으며 Al 고용체 피크가 CuAl<sub>2</sub>보다 크다. 이 조성에서는 Liquid ⇌ (Al고용체) + θ 반응이 일어나며 이러한 공정반응이 전기폭발에 의해 생성된 Al-Cu 용체의 냉각 중에 일어난 것으로 판단된다. 회절곡선상의 피크

들로부터 계산한 Al의 격자상수는 4.0385 Å로 순 Al의 격자상수 4.0494 Å 보다 작게 나타났다. 이는 원자반경이 작은 Cu가 Al 격자를 치환하기 때문으로 생각된다. 따라서 Al 피크는 미반응 Al이 아니고 Al(Cu) 고용체임을 알 수 있다. Draissia와 Debili도 Al-Cu 합금에서 Cu의 격자상수는 Al함량(y)이 증가함에 따라  $3.615 + 2.4 \times 10^{-4} y$ 와 같이 증가하였다고 보고하고 있다<sup>12)</sup>. 이 조성에서는 Al 고용체와 CuAl<sub>2</sub> 외에도 ○로 표시한 1개의 피크도 관찰되고 있으며 Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(δ)로 추정하고 있다.

과공정조성을 갖는 0.232 mm 선재의 경우도 공정 조성의 경우와 상이 거의 유사한 결과를 보였다. 그림 4(b)에 표시된 바와 같이 대부분의 상들은 Al 고용체(■)와 CuAl<sub>2</sub>(□) 상으로 확인되었으며 공정조성의 경우와 달리 출발조성에 해당하는 CuAl<sub>2</sub>(□)이 Al 고용체(■) 피크보다 크게 나타났다. Aravind등은 유사한 조성의 Al-Cu 합금을 용해한 후 냉각속도에 따른 생성상의 변화를 보고한 바 있다<sup>13)</sup>. 이들에 의하면 공정조성(본 실험의 (a)조성부근)에서는 Al 고용체와 Al<sub>2</sub>Cu 상을 얻었으며 이는 본 실험결과와도 일치하고 있다. 그러나 과공정조성(본실험의 (b)조성부근)에서는 모든 냉각조건에서 Al<sub>2</sub>Cu와 AlCu 상만을 보고하고 있으며 이 중 AlCu상은 냉각속도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 관찰하였다. 그러나 본 실험에서는 모든 조건에서 AlCu 상을 확인할 수 없었다. 전기폭발법에서는 선재의 용융, 팽창등에 의한 미분화가 일어날 때 냉각속도가 매우 클 것으로 예상된다. 이러한 급냉 조건에서는 η<sub>1</sub> ⇌ θ + η<sub>2</sub> 반응에 의한 AlCu상의 포석반응은 고상반응이므로 반응속도가 느려 미처 생성되지 못하기 때문이라고 생각된다. 한편 ●로 표시된 피크는 금속간화합물 중 가장 넓은 조성을 갖는 Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(γ<sub>1</sub>)로 확인되었으며 이 상은 Cu 도금층이 더욱 두꺼워짐에 따라 현저하게 증가하는 경향을 보였다.

그림 4(c)는 0.312 mm의 Al-Cu 선재의 상분석 결

Table 2. Summary of phases of Al-Cu alloy nano powders

Diameter of Al-Cu wire	Wt % Cu	Al	Al <sub>2</sub> Cu (θ)	AlCu (η <sub>2</sub> )	Al <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> (δ)	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> (γ <sub>1</sub> )	AlCu <sub>3</sub> (β)	Cu
(a) 0.216 mm	35	◆	◆		◆			
(b) 0.232 mm	53	◆	◆			◆		
(c) 0.312 mm	82		◆			◆		

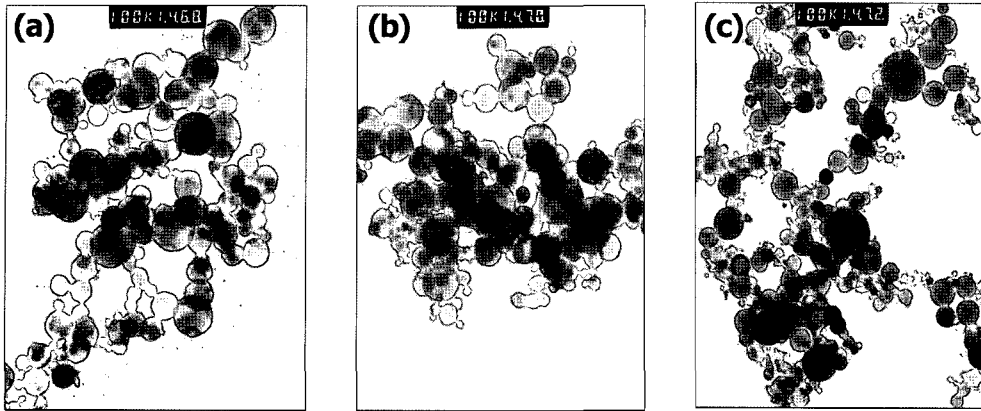


Fig. 5. TEM micrographs of Al-Cu nano powders. (a) 0.216 mm (b) 0.232 mm (c) 0.312 mm

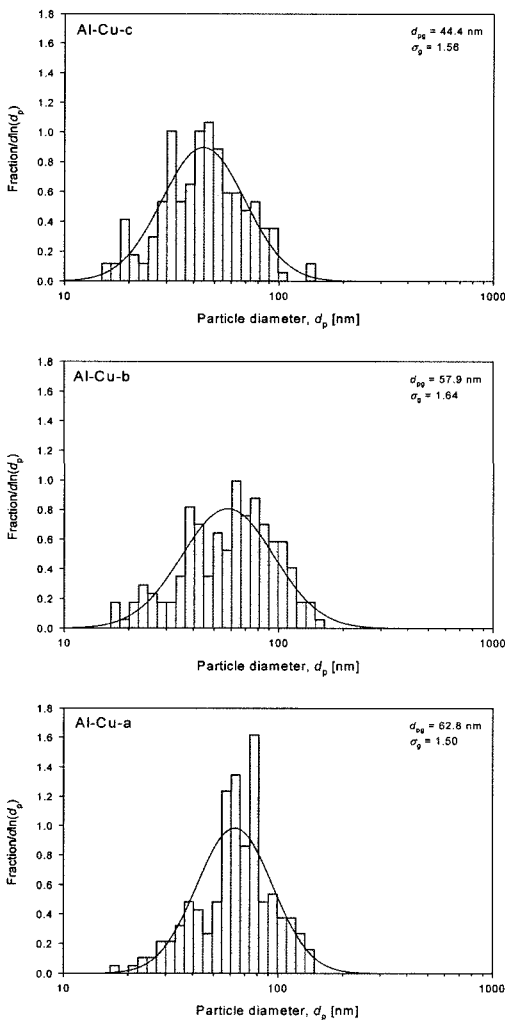


Fig. 6. Particle size distribution of Al-Cu alloy nano powders. (a) 0.216 mm (b) 0.232 mm (c) 0.312 mm

과이다. 이 경우 ●로 표시된  $Al_4Cu_9(\gamma_1)$  상이 주상을 이루고 있으며  $CuAl_2(\square)$  상도 일부 잔류하고 있는 것을 볼 수 있다. 이때도 역시 AlCu 상은 확인되지 않고 있다. 그림 3의 평형상태도에서 볼 수 있는 것처럼 0.312 mm Al-Cu 선재의 예상조성은  $Al_4Cu_9(\gamma_1)$  구역에 해당되며 급냉에 의해 고상반응들이 억제되고 이에 따라 평형상이 얻어진 것으로 판단된다. 표 2는 Al-Cu 상태도상의 고용체 및 금속간화합물상들을 Cu%가 증가하는 순서대로 표시한 것이며 각 조건에서 확인된 상을 ◆로 나타내었다. 모든 실험조건에서  $Al_2Cu$  및  $AlCu_3$  상은 생성되지 않았다.

그림 5는 본 실험에서 제조한 Al-Cu 분말들의 TEM 사진을 보여주고 있다. Al-Cu 선재의 두께는 (a) 0.216 mm, (b) 0.232 mm, 및 (c) 0.312 mm 이었으며 사진에서 볼 수 있는 것처럼 모든 조건에서 구형의 형태를 하고

있다. 그림 6은 이들의 입도분포를 나타낸 것으로 (a)(b)(c) 시편의 입도는 각각 62.8, 57.9, 및 44.4 nm로 Cu 도금층의 두께가 증가할수록 즉 Cu 량이 증가할수록 감소하였다. 이러한 차이점은 (a)와 (b)의 경우 주상이 Al 고용체(■)와  $CuAl_2(\square)$  이며 (c)의 경우

Table 3. Summary of physical properties of Al-Cu alloy nano powders

시편	Cu (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	Geometric Particle Size, nm $d_{pg} (\delta_g)$
(a) 0.216 mm	35	4.36	0.08	62.8 (1.50)
(b) 0.232 mm	53	3.28	0.06	57.9 (1.64)
(c) 0.312 mm	82	1.39	0.03	44.4 (1.56)

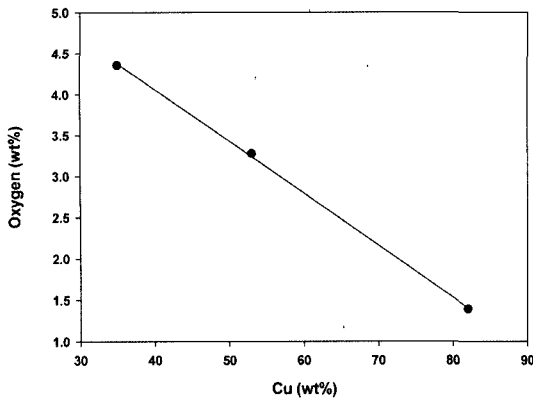


Fig. 7. Effect of Cu on the oxygen content of Al-Cu alloy nano powders

$Al_4Cu_6(\gamma_1)$ 이 주상인 것과 관련하여 합금원소의 재배열에 시간이 더 걸리는 금속간화합물의 경우가 Al 보다 입자성장이 느리기 때문이라 생각된다. 표 3은 이들 분말의 산소, 질소 및 입도측정결과를 요약한 것이다.

Al-Cu 합금분말의 산소분석결과에 의하면 합금중의 산소량은 Cu의 량이 증가함에 따라 약 1/3정도 까지 현저하게 감소 것을 알 수 있다(표 3). 일반적으로 순금속 나노분말의 경우 입도가 작아질수록 즉 표면적의 증가에 따라 산소량이 증가하는 것이 보통이나 실험결과에서는 입도가 가장 작은 0.312 mm 선재의 경우 오히려 가장 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 현상은 Al 과 Cu의 산소친화력의 차이 때문인 것으로 판단된다. 그림 7은 분말중의 산소량과 합금 조성의 관계를 나타냈다. 합금분말중의 산소량이 합금중의 Cu량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하고 있어 이러한 해석을 뒷받침하고 있다.

#### 4. 결 론

1) 전기도금법으로 제조한 Al-Cu 선재를 사용하여

다양한 조성 및 상을 갖는 Al-Cu 합금 나노분말을 전기선평발법에 의해 제조하였다.

2) 전기도금한 Cu 층이 두꺼워짐에 따라 합금분말 중의 상은 Al 고용체,  $CuAl_2$ ,  $Al_4Cu_6$  순으로 증가하였으며  $CuAl$ 상은 관찰되지 않았다.

2) Al-Cu 합금나노 분말은 구형으로 44~63 nm 범위의 입도를 가졌으며 합금 중 산소량은 Cu 량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다.

#### 참고문헌

1. Y.S. Kwon, Y.H. Jung, N.A. Yavorovsky, A.P. Ilyin, and J.S. Kim: Scripta Mater, **44** (2001) 2247.
2. S. Dong, G. Zou and H. Yang: Scripta Mater., **44** (2001) 17.
3. Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ilyin, E.M. Popenko, G.H. Rim: Combustion and Flame, **133** (2003) 385.
4. A.A. Gromov, U. Forter-Barth, U. Teipel: Powder Technology, **164** (2006) 111.
5. S. Dong, P. Hou, H. Yang, and G. Zou: Intermetallics, **10** (2002) 217.
6. Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ilyin, A.A. Ditts, J.S. Kim, S.H. Park, M.H. Hong: Int. J. Refract. Met. Hard Mater, **22** (2004) 235.
7. W. Fu, H. Yand, L. Chang, M Li, H.Bala, Q. Yu and G. Zou: Colloids and Surfaces, **262** (2005) p.71.
8. J.H. Park, Y.R. Uhm, K.H. Kim, W.W. Kim and C.K. Rhee, J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **10** (2003) 83.
9. Q. Wang, H. Yang, J. Shi, G. Zou: Materials Science and Engineering A, **307** (2001) 190.
10. Y. Fu and C. Sherwood: Scripta Mater, **50** (2004) 319.
11. Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park OH, 1986.
12. M. Draissia, and M.Y. Debili: J. of Crystal Growth, **270** (2004) 250.
13. M. Aravind, P. Yu, M.Y. Yau, D.H.L. Ng: Materials Science and Engineering A, **380** (2004) 384.