

원료분말에 따른 Al_2O_3/CuO 분말혼합체의 수소환원 거동 및 미세조직 특성

오승탁[†] · 김정남 · 강계명
서울산업대학교 신소재공학과

Hydrogen Reduction Behavior of Al_2O_3/CuO Powder Mixtures Prepared from Different Raw Powders and Their Microstructural Characteristics

Sung-Tag Oh[†], Jung-Nam Kim and Kae-Myung Kang

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

(2004년 8월 20일 받음, 2004년 9월 30일 최종수정본 받음)

Abstract The reduction behavior of Al_2O_3/CuO powder mixtures, prepared from Al_2O_3/CuO or Al_2O_3/Cu -nitrate, was investigated by using thermogravimetry and hygrometry. The powder characteristics were examined by BET, XRD and TEM. Also, the influence of powder characteristics on the microstructure and properties of hot-pressed composites was analyzed. The formation mechanism of nano-sized Cu dispersions was explained based on the powder characteristics and reduction kinetics of oxide powders. In addition, the dependence of the microstructure and mechanical properties of hot-pressed composites on powder characteristics is discussed in terms of the initial size and distribution of Cu particles. The practical implication of these results is that an optimum processing condition for the design of homogeneous microstructure and required properties can be established.

Key words Al_2O_3/CuO powder mixtures, hydrogen reduction, microstructure, nanocomposites.

1. 서 론

나노크기의 제2상 금속입자를 마이크론 또는 나노크기의 세라믹 기지상에 분산시킨 세라믹/금속 나노복합재료는 세라믹재료의 취약성과 낮은 가공성을 극복하여 고강도, 고인성 및 우수한 고온특성을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 예를 들어, W, Ni 및 Ni-Co 등의 나노크기 입자가 분산된 Al_2O_3 복합재료는 1 GPa 이상의 높은 강도와 증가된 파괴인성 값을 나타낸다.³⁻⁵⁾ 특히 나노크기의 Ni 또는 Ni-Co 상을 첨가한 경우, 세라믹재료의 향상된 기계적 특성과 함께 독특한 자기적 특성을 보여주어 새로운 기능성 재료로의 응용이 가능하다.

이러한 세라믹/금속 나노복합재료의 물리적 및 화학적 특성은 분산된 금속입자의 크기, 분포, 양 등 미세구조에 많은 영향을 받는다.^{4,6)} 따라서 요구되는 미세조직을 갖는 세라믹/금속 나노복합재료를 제조하기 위하여 세라믹 및 금속산화물 분말을 균일하게 혼합한 후, 수소분위기에서 금속산화물을 나노크기 금속입자로 환원하고 이

를 열간 가압 소결하여 치밀화하는 공정이 사용된다. 그러나 이러한 세라믹/금속 나노복합재료의 제조에 있어서 가장 큰 문제로 대두되는 것은 각 공정과정에서의 기초 현상에 대한 체계적인 연구, 즉 분말합성기구, 미세조직 발달과 원인 등에 관한 정확한 이해 없이 최종 물성과 미세구조의 해석에 기초한 재료의 응용에만 치중해왔다는 점이다. 따라서 실제 제조에 있어서는 재생성의 문제뿐만 아니라 정확한 미세조직 제어 및 특성구현에 많은 어려움이 있으므로, 요구되는 기계적 특성 및 기능성을 갖는 세라믹/금속 나노복합재료의 다양한 공업적인 응용을 위해서는 분말합성 및 치밀화 등 제조공정의 정량적인 이해가 필요하다. 특히, 초기 복합분말의 특성이 최종 소결체의 미세조직에 직접적으로 영향을 주는 것을 고려할 때, 금속산화물의 수소 환원을 통한 나노크기 금속입자의 합성에서 환원된 금속입자의 크기 및 분포 등에 미치는 공정조건의 영향 등에 관한 정량적인 해석이 요구된다.

본 연구에서는 CuO 및 Cu -nitrate를 금속분산상 Cu 의 원료분말로 사용하여 Al_2O_3/Cu 나노복합분말의 합성에서 일어나는 수소 환원기구 및 미세구조의 발달과정과 특성 등을 실험적으로 분석하고자 한다. 또한 초기 원료분말

[†]E-Mail : stoh@snut.ac.kr

의 특성에 따른 환원거동의 차이가 최종 소결체의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하여 요구되는 특성을 갖는 Al₂O₃/Cu 나노복합재료 제조에 대한 최적의 합성공정을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 분말은 α -Al₂O₃ (0.2 μ m, 99.95%, Sumitomo Chemical Co., Japan)와 CuO (1-2 μ m, 99.9%, High Purity Chemicals Co., Japan) 및 동일회사의 Cu(NO₃)₂·3H₂O (Cu-nitrate) 등 2가지의 서로 다른 Cu 원료이며, 수소환원 후 최종조성이 Al₂O₃/5 vol% Cu를 갖도록 계산하여 분말혼합체를 제조하였다. Al₂O₃/CuO 분말혼합체의 경우는 고순도 Al₂O₃ 볼 (직경 5 mm, 99.5%)을 이용하여 에탄올 용액 내에서 24시간 밀링하여 제조하였다. Al₂O₃/Cu-nitrate 분말혼합체에서는 우선 Cu-nitrate를 에탄올 용액에 넣은 후 약 40°C의 온도로 가열하며 충분히 용해하였다. 이 용액에 Al₂O₃ 분말을 첨가하여 앞선 경우와 동일하게 볼 밀링을 행하였다. Evaporator를 이용하여 에탄올 등을 제거한 분말혼합체는 350°C, 공기 중에서 2시간 동안 하소처리를 하여 Cu-nitrate를 Cu-산화물 형태로 변환하였다. 하소한 분말은 재차 습식밀링을 행하여 분말간의 혼합도를 향상되게 한 후, 최종적으로 각 분말혼합체에 형성되는 응집체를 제거하기 위하여 직경 10 mm의 고순도 Al₂O₃ 볼을 이용하여 건식밀링을 행하였다.

분말혼합체의 환원거동은 열질량분석기(TG) 내에 분말을 장입한 후, 승온속도 10°C/min로 상온부터 500°C까지 가열하며 수소분위기(99.999%)에서 무게변화를 측정하였으며, 동시에 수증기 발생량을 전자식 습도분석기(hygrometry)를 사용하여 10초당 1회의 간격으로 연속하여 측정하여 분석하였다. 측정된 무게 및 습도를 온도에 따른 변화량으로 도시하여 원료분말 특성에 따른 환원거동의 변화를 분석하였다. 합성한 분말혼합체는 X-선 회절분석기(XRD) 및 농도 분석기(ICP)를 사용하여 형성된 상 및 불순물을 분석하였다. 또한 복합분말의 비표면적

은 BET를 적용하여 분석하였으며, 원료분말에 따른 환원전후의 미세조직 변화는 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다.

합성한 분말의 치밀화는 열간가압소결기(hot press)를 이용하여 행 하였으며 자세한 실험방법은 앞서 발표된 논문⁷⁾에 기술되어있다. 소결체의 파괴강도는 3중점 굽힘법(3-point bending test)을 이용하여 측정하였으며 파괴인성은 Vickers 경도계를 이용하여 IF (indentation fracture) 법⁸⁾으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

볼 밀링한 Al₂O₃/CuO 혼합분말 및 볼 밀링 후 하소 처리한 Al₂O₃/Cu-nitrate 분말의 SEM 미세조직 사진을 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었다. CuO를 첨가한 경우는 전체적으로 균일한 크기의 Al₂O₃와 CuO가 혼합되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 Cu-nitrate를 사용하여 볼 밀링 후 하소한 분말혼합체의 경우는 Fig. 1(b)에서 보여주듯이 상대적으로 커다란 응집체를 형성하며 약 30 nm 크기의 작은 입자들이 그 표면에 존재하는 미세조직 특성을 나타낸다. Fig. 2(a)의 XRD분석 결과에서 보여주듯이, 350°C, 공기 중에서 2시간 동안 하소처리를 한 Al₂O₃/Cu-nitrate 분말혼합체는 단지 Al₂O₃와 CuO 상으로만 이루어져 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1(b)의 작은 입자들은 하소처리를 통하여 형성된 CuO 입자들로 판단된다. 원료분말에 따른 이러한 미세조직상의 차이는 Al₂O₃/CuO의 경우 볼밀링을 통한 CuO 분말의 미세화 및 분말혼합체 내 분말간 응집의 역제가 이루어진 반면, Cu-nitrate 용액을 사용한 분말혼합체에서는 하소과정 중에 분말간의 새로운 응집이 형성되었기 때문으로 설명할 수 있다. 한편 Fig. 1(c)에 나타낸 바와 같이 하소한 분말들은 습식 및 건식의 재밀링을 통하여 응집체들의 제거가 어느 정도 가능성을 보여주나 아직까지는 부분적인 응집체들이 존재함을 알 수 있다.

나노크기의 금속입자가 분산된 Al₂O₃ 복합분말을 제조하기 위한 Al₂O₃/CuO 혼합체의 수소환원 공정에서, 초

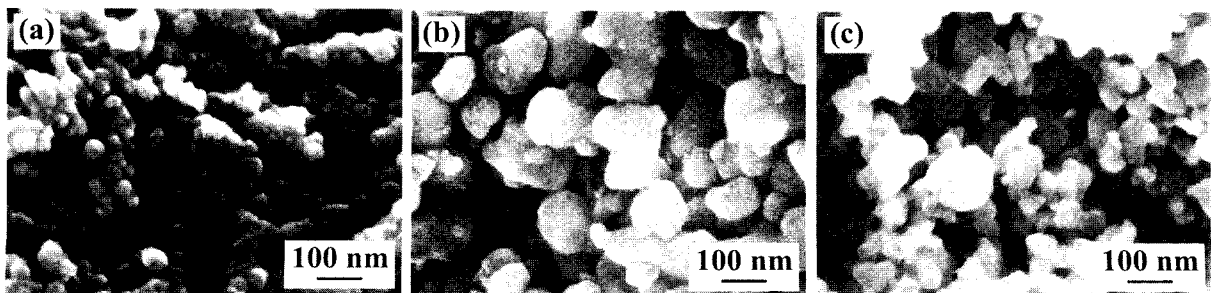


Fig. 1. SEM microstructure of powder mixtures; (a) ball-milled Al₂O₃/CuO, (b) ball-milled and calcined Al₂O₃/Cu-nitrate and (c) ball-milled Al₂O₃/Cu-nitrate after calcination.

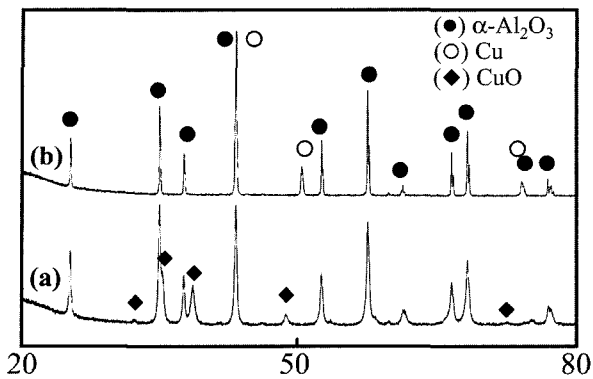


Fig. 2. XRD profiles of the powder mixtures at different stages of processing; (a) after calcination in air at 350°C for 2 h and (b) after hydrogen-reduction at 500°C.

기원료분말의 특성이 수소환원 거동 및 최종 미세조직에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. Fig. 3(a) 및 (b)는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 를 원료로 사용한 분말혼합체를 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 상온부터 500°C 까지 가열하며 습도 (H_2O 발생량) 및 무게 감소율을 측정된 결과이다. 그림에서 보여주듯이 두 분말혼합체는 약 80°C 및 200°C 에서 습도피크 및 무게변화가 발생함을 알 수 있으며, 80°C 에서의 변화는 혼합체 내에 존재하는 유기물 및 일부 수증기의 증발에 기인한 것으로 해석된다. 일반적으로 CuO 는 다음의 반응식, $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ 에 따라 환원이 이루어지며 금속산화물의 환원과 함께 H_2O 의 형성 및 증발을 동반한다. 따라서 약 200°C 에서의 습도피크 및 무게감소는 CuO 상이 금속 Cu 로의 환원에 기인한 H_2O 의 증발 때문으로 해석되며 이러한 환원온도는 기존에 보고된 실험결과와 일치한다.⁹⁾

Fig. 4는 초기 원료분말에 따른 환원거동의 변화를 명확히 비교하고자 Fig. 3의 습도변화를 같은 온도영역에서 동시에 도시한 것이다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 분말혼합체의 경우 수소 환원과 관련된 두 번째 피크가 약 210°C 에서 관찰되나 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 의 경우는 약 240°C 정도로 30°C 정도 높은 온도에서 수소 환원이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 환원거동 차이는 불밀한 원료분말의 미세조직 특성에 기인한 것으로 우선적으로 해석할 수 있다. 즉, Fig. 1에 나타난 바와 같이 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 를 원료분말로 사용한 경우는 환원전의 분말혼합체에서 응집체들이 형성된 것을 알 수 있다. 일반적으로 이러한 조대한 응집체들은 환원반응으로 형성되는 H_2O 의 빠른 확산과 증발을 억제하게 되어 환원온도의 증가를 초래한다.¹⁰⁾ 따라서 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 복합분말에서의 높은 환원온도는 이러한 응집체 형성과 관련된 것으로 설명할 수 있다.

한편 환원 과정이 수소와 CuO 의 반응 및 이로부터 형성되는 H_2O 의 확산 등에 영향을 받는 것을 고려할 때

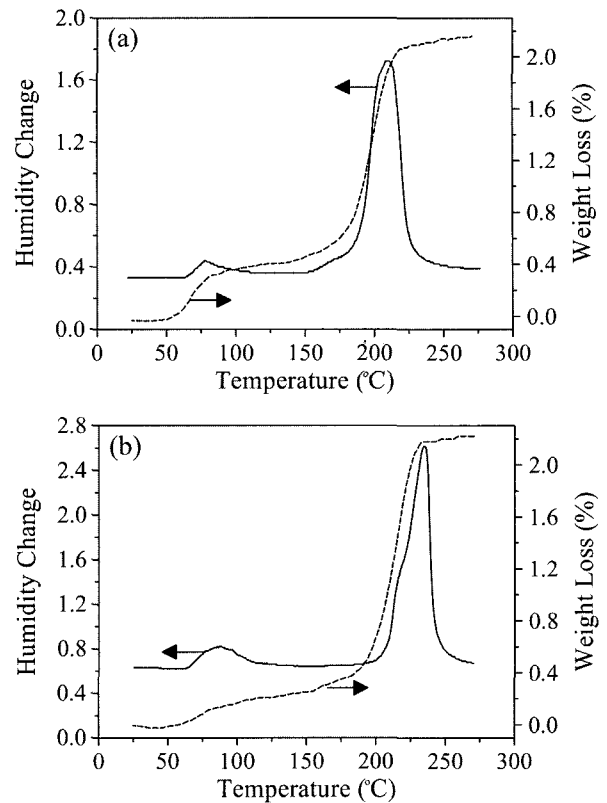


Fig. 3. Humidity change and weight loss during heat-up in hydrogen atmosphere of (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ powder mixture.

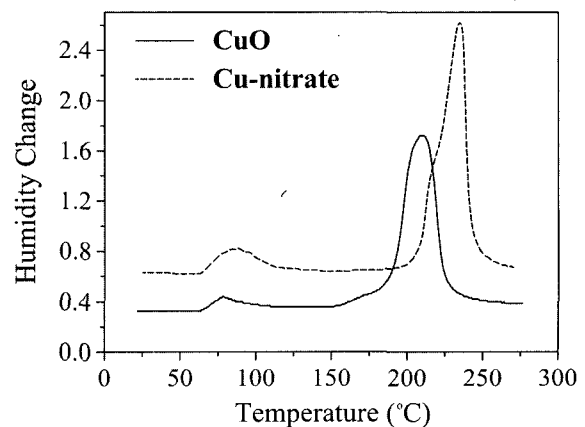


Fig. 4. Humidity change of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ powder mixture as a function of temperature.

앞선 설명의 미세조직 차이뿐만 아니라 시편 내에 존재하는 미량의 불순물들도 환원거동에 영향을 미칠 것으로 판단된다. Table 1은 수소 환원 전의 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 분말혼합체에 대한 산소 및 질소 등의 불순물 성분에 대한 분석 결과이다. 분말 혼합체 내에 존재하는 산소의 함량은 원료 분말의 종류에 상관없이 거

Table 1. Oxygen and nitrogen contents of ball-milled Al₂O₃/CuO and calcined Al₂O₃/Cu-nitrate powder mixtures.

Powder mixtures	O ₂ (wt%)	N ₂ (wt%)
Al ₂ O ₃ /CuO	3.26	0.017
Al ₂ O ₃ /Cu-nitrate	3.23	0.135

의 일정한 값을 나타낸다. 그러나 질소의 경우 Al₂O₃/Cu-nitrate를 원료로 사용한 경우가 0.135 wt%로 Al₂O₃/CuO의 0.017 wt%와 비교하여 약 10배 정도 높은 함량을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 차이는 원료에 존재하였던 질소 성분이 하소를 통하여 완전히 제거되지 않았기 때문으로 해석된다. 따라서 하소한 Al₂O₃/Cu-nitrate 분말혼합체에서 불순물 상태로 존재하는 이러한 질소성분들은 CuO 분말의 수소 환원을 방해하여 Fig. 4의 결과와 같이 상대적으로 높은 온도에서 환원반응을 야기한 원인이 된 것으로 판단된다.

수소 환원한 분말혼합체의 미세조직을 평가하기 위하여 XRD 및 TEM 등의 분석을 행하였다. Fig. 2(b)는 500°C에서 수소 환원한 분말혼합체의 XRD 결과로서 원료분말의 종류에 상관없이 환원 후에는 단지 Al₂O₃와 Cu 상으로만 존재하며 다른 반응상 들이 형성되지 않았음을 확인하였다. Fig. 5(a) 및 (b)는 수소 환원한 Al₂O₃/CuO 및 Al₂O₃/Cu-nitrate 분말혼합체의 전형적인 TEM 미세조직 사진이다. 화살표로 표시한 나노크기의 Cu 입자들이 Al₂O₃ 분말의 표면에 균일하게 분포함을 확인할 수 있으며, Al₂O₃/Cu-nitrate를 원료분말로 사용한 시편의 Cu 입자가 전체적으로 더 작은 크기를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 차이는 BET의 분석을 통한 결과로서도 비교가 가능한바, CuO를 원료로 사용한 경우 환원한 분말혼합체의 비표면적은 13.0 m²/g로 또한 Cu-nitrate를 사용한 경우는 13.9 m²/g로 측정되었다. 실험에서 사용한 Al₂O₃ 분말의 크기가 동일함을 고려할 때 Cu-nitrate 혼합체에서의 증가된 비표면적은 주로 Cu 입자의 미세화에 기인한 것으로 해석되며 이는 Al₂O₃/Cu-nitrate를 원료분말로 사용한 경우가 수소 환원 후에 더 작은 Cu 입자로 형성됨을 나타낸다. 따라서 혼합분말의 크기 및 불순물 등의 차이가 수소 환원거동 및 최종 미세조직에 영향을 주기 때문에 요구되는 특성을 갖는 나노복합분말을 합성하기 위해서는 이러한 영향들이 고려되어야 하며, 좀더 정량적인 해석을 위하여 체계적인 후속연구가 요구된다.

초기 원료분말의 특성이 최종 소결체의 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Al₂O₃/CuO 및 Al₂O₃/Cu-nitrate의 분말혼합체를 사용하여 1450°C, 1시간 및 30 MPa의 압력으로 열간가압 소결하였다. Fig. 6은 소결한 시편의 미세조직을 관찰한 SEM 사진으로서 그림 (a)와 (b)는 각각 Al₂O₃/CuO와 Al₂O₃/Cu-nitrate를

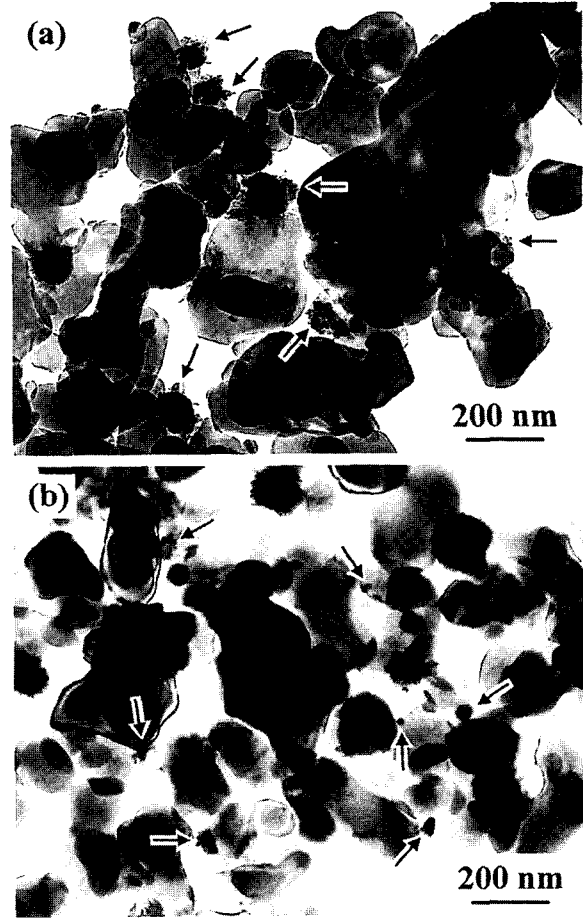


Fig. 5. TEM image of the (a) Al₂O₃/CuO and (b) Al₂O₃/Cu-nitrate powder mixture, hydrogen-reduced at 500°C.

원료분말로 사용한 Al₂O₃/Cu 복합재료의 파단면이다. 조직사진에서 명확하게 보여주듯이 Al₂O₃/Cu-nitrate 분말혼합체를 사용하여 소결한 복합재료의 경우에서 (Fig. 6b) 기지상 Al₂O₃ 및 분산상 Cu의 입자크기가 더 작게 나타남을 알 수 있다. 소결체에서의 이러한 미세조직 특성은 Fig. 5 및 BET 분석에서 보여준 수소 환원된 복합분말에서의 Cu 입도차이로 설명할 수 있다. 일반적으로 제2상을 갖는 복합재료에서는 분산상에 의한 기지상 입계의 고착효과 (pinning effect) 때문에 소결 중 기지상의 입자성장이 억제된다.¹¹⁾ 따라서 같은 분율의 제2상이 분산된 본 실험계의 경우 작은 Cu 입자의 균일한 분산을 갖는 Al₂O₃/Cu-nitrate 복합분말계에서 더욱 효과적으로 소결 중에 기지상의 입자성장을 억제할 수 있게 되어 Fig. 6과 같은 미세조직 특성을 나타낸다.

Table 2는 초기 원료분말의 특성에 따른 소결체의 기계적 특성을 나타낸 것이다. 순수한 Al₂O₃에 비하여 Al₂O₃/Cu 복합재료는 증가된 파괴인성 및 파괴강도를 보여준다. 특히 Al₂O₃/Cu-nitrate 복합재료의 경우 953 MPa의 파괴강도를 나타내어 819 MPa의 Al₂O₃/CuO 복

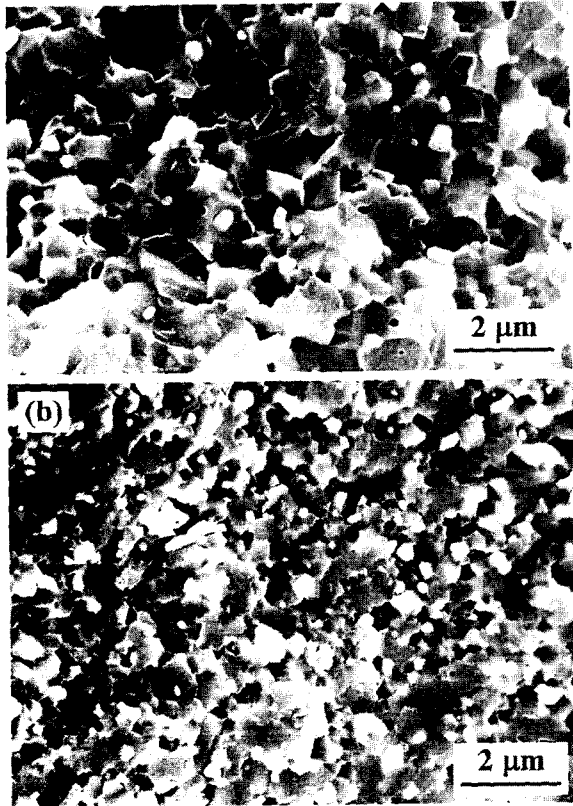


Fig. 6. Fracture surfaces of hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composites using (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ powder mixture.

Table 2. Mechanical properties of monolithic Al_2O_3 and composites, hot-pressed at 1450°C for 1 h

Specimens	Fracture Toughness ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	Fracture Strength (MPa)
Al_2O_3 monolith	3.6 ± 0.3	536 ± 35
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$	4.9 ± 0.7	819 ± 53
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$	4.8 ± 0.2	953 ± 59

합재료로 보다 크게 증가된 값을 보여준다. 일반적으로 세라믹과 같은 취성재료의 파괴강도가 결합크기 또는 결정립 크기와 반비례 관계임을 고려할 때,¹²⁾ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 계에서의 증가된 파괴강도 값은 소결체의 작은 기지상 입도에 기인함을 알 수 있다. 따라서 최종 소결체의 기계적 특성은 초기 분말특성에 크게 의존함을 확인할 수 있으며, 요구되는 강도를 갖는 나노복합재료의 제조에 있어서는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 를 원료분말로 사용하는 경우가 최적의 공정임을 알 수 있다.

4. 결 론

분산상 Cu의 원료분말을 각각 CuO 및 Cu-nitrate로

선택하여 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 혼합분말에서의 나노금속 입자 형성기구를 정량적으로 해석하여, 분말제조 공정과 산화물 환원거동의 관계 및 이러한 거동이 최종 소결체의 미세조직과 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 분말합성 공정의 경우, 수소 환원은 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 의 경우가 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ 혼합분말 보다 더 높은 온도에서 시작되었으며, 이는 수소 후 불순물로 존재하는 질소가 환원 과정에 관련된 생성기체의 이동을 방해하는 요소로 작용하기 때문으로 해석하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-nitrate}$ 를 원료분말로 사용한 경우에서, 수소 환원 후에 미세한 Cu입자의 균일한 분포를 갖는 복합분말을 제조할 수 있었다. 치밀화한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 나노복합재료는 원료분말에 따라 상이한 기계적 특성을 나타내는데, CuO 및 Cu-nitrate를 원료분말로 사용한 경우 복합재료의 파괴강도는 각각 819 MPa 및 953 MPa를 나타내었다. 이러한 차이는 주로 원료분말의 환원특성에 따라 Cu 분산상 및 Al_2O_3 기지상의 크기 및 분포 등 최종 소결체의 미세조직 특성이 변화하였기 때문으로 해석하였다.

감사의 글

본 논문은 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 974 (1991).
2. T. Sekino and K. Niihara, J. Mater. Sci., **32**, 3943 (1997).
3. T. Sekino and K. Niihara, Nanostruct. Mater., **6**, 663 (1995).
4. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **80**, 1139 (1997).
5. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 3013 (1998).
6. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara, Nanostruct. Mater., **10**, 327 (1998).
7. S.-T. Oh, J.-S. Lee, T. Sekino and K. Niihara, Scripta Mater., **44**, 2117 (2001).
8. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett., **1**, 13 (1982).
9. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie-Cu. 8, 8. Aufl., System-Nummer 60, p. 84, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Germany, (1958).
10. D.-G. Kim, S.-T. Oh, H. Jeon, C.-H. Lee and Y.D. Kim, J. Alloys and Comp., **354**, 239 (2003).
11. C.S. Smith, Trans. Metall. Soc. AIME, 175, 15 (1948).
12. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D.r. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., p. 765, John Wiley and Sons, New York, USA, (1976).