

## 산화물 수소환원에 의한 W-Ni-Fe 나노복합분말의 합성과 특성

이창우 · 윤의식 · 이재성  
한양대학교 금속재료공학과

### Synthesis and Characteristics of W-Ni-Fe Nanocomposite Powder by Hydrogen Reduction of Oxides

Chang-Woo Lee, Eui-Sik Yoon and Jai-Sung Lee

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan, 425-791 Korea

(Received January 15, 2001)

**Abstract** The synthesis and characteristics of W-Ni-Fe nanocomposite powder by hydrogen reduction of ball milled W-Ni-Fe oxide mixture were investigated. The ball milled oxide mixture was prepared by high energy attrition milling of W blue powder, NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for 1 h. The structure of the oxide mixture was characteristic of nano porous agglomerate composite powder consisting of nanoscale particles and pores which act as effective removal path of water vapor during hydrogen reduction process. The reduction experiment showed that the reduction reaction starts from NiO, followed by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and finally W oxide. It was also found that during the reduction process rapid alloying of Ni-Fe yielded the formation of  $\gamma$ -Ni-Fe. After reduction at 800°C for 1 h, the nanocomposite powder of W-4.57Ni-2.34Fe comprising W and  $\gamma$ -Ni-Fe phases was produced, of which grain size was 35 nm for W and 87 nm for  $\gamma$ -Ni-Fe, respectively. Sinterability of the W heavy alloy nanopowder showing full density and sound microstructure under the condition of 1470°C/20 min is thought to be suitable for raw material for powder injection molding of tungsten heavy alloy.

### 1. 서 론

텅스텐(W) 중합금은 90 wt% 이상의 W과 Ni-Fe 또는 Ni-Cu 합금기지상으로 이루어진 복합재료로서, 고밀도(16~18 g/cm<sup>3</sup>), 우수한 인장강도(1,000~1,700 MPa) 및 연신 특성(10~30%)을 가지고 있어 운동에너지탄의 관통자 소재로 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 중합금 관통자의 관통능력은 충격시 재료의 단열전단변형(adiabatic shear deformation)에 의한 self sharpening 현상에 크게 의존하고 있어, 최근 self sharpening 효과를 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. Self sharpening을 일으키는 단열전단변형은 W 입자미세화나 W/matrix 계면증대와 같은 미세구조제어에 의해 향상되는 것으로 보고됨으로써,<sup>2-5)</sup> Mo 또는 Re 같은 고용점 금속을 미량 첨가하거나<sup>6)</sup> 기계적합금화방법<sup>7)</sup>으로 W 입자미세화를 꾀하는 노력과, 약한 W/W 계면을 강한 W/matrix 계면으로

변환하기 위한 반복열처리법이 제시되어 왔다.<sup>8)</sup>

미세구조제어를 통한 재료성능의 향상노력과 함께, 분말사출성형기술과 같은 실험상 가공방법을 이용하여 W 중합금관통자의 후가공에 따른 재료의 손실을 최소화하는 연구가 보고되고 있다.<sup>9-11)</sup> 분말사출성형 기술의 일반적인 문제점으로서 사출성형에 이은 결합제 제거 후 존재하는 50%이상의 기공을 제품치수의 균일성을 유지하며 효과적으로 제거해야 하는 문제는 W 중합금 관통자의 실험상제품 설계에서도 대두된다. 즉, 분말사출성형특성 및 치밀화과정에서의 균일수축성과 효과적인 미세구조제어는 매우 중요한 요소이며 이러한 요소는 W 입도, 성분원소의 혼합도, 불순물 혼입등을 고려한 최적의 분말설계를 통해 해결될 수 있다. 합금 및 복합상 나노고속분말을 원료로 하여 이러한 문제를 해결하고자 하는 분말재료 설계개념은 이미 Lee 등<sup>12-14)</sup>에 의해 보고된 바 있다.

이들은 금속산화물을 분쇄혼합한후 수소환원하는

공정으로 불순물 혼입을 최소화하고 혼합특성을 극대화한 W-Cu<sup>15)</sup> 또는 Fe-Ni<sup>16)</sup>계 나노분말을 제조하여 분말사출성형제품의 원료로 성공적으로 적용됨을 확인하였다. 최근에는 W-15 wt%Cu 나노복합분말을 제조하여 완전치밀화와 평균 1 µm의 W 입자크기를 갖는 균일한 미세구조, 그리고 균일수축성을 만족하는 분말사출성형제품을 성공적으로 제작할 수 있었다.<sup>17)</sup>

이상의 연구개념 및 성과를 토대로, 본 연구에서는 우수한 관통성능을 갖는 W 중합금 실험상제품 제조를 최종 목표로, 분말사출성형용 최적 W 중합금 나노복합분말제조를 위한 기초조사를 하고자 하였다. 목표재료의 분말조성은 W-4.9Ni-2.1Fe로 하였고 분말제조는 금속산화물을 분쇄혼합하고 수소환원하는 방법으로 하였다. 볼밀링 방법으로 분쇄혼합한 W-Ni-Fe 혼합산화물분말의 특성으로부터 수소환원에 따른 상변화과정에서 진행되는 나노복합분말의 형성 과정을 산화물 분말의 입자크기, 기공구조, 상변화와 같은 분말특성과 thermogravimetry(TG), hygrometry 분석에 의한 환원거동을 조사하였고, 아울러 합성된 W 중합금 나노복합분말이 이루고 있는 합금상과 분말형상, 결정립 크기등 의 분말특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 출발시료로서, W 산화물 분말은 W blue powder로 순도 99.5% 이상, 평균입도 20 µm이었으며, 니켈산화물 분말은 NiO로 순도 99.9%, 평균입도 7 µm이었다. 철산화물은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 순도 99.9%, 평균입도 1 µm이었다. 각각의 산화물 분말을 최종 조성이 무게비로 W-4.9Ni-2.1Fe가 되도록 칭량을 하여 3차원 혼합기에서 42 rpm의 회전속도로 2시간 동안 1차 혼합하였다. 1차 혼합분말은 attritor에서 300 rpm으로 1시간동안 분쇄혼합되었고, 이때 볼과 분말의 중량비는 50:1이었으며, 용기와 볼(직경 3/16")의 재질은 스테인레스강(SUS 304)이었다. 볼밀링 과정에서 산화물 입자의 엉김현상을 방지하기 위하여 공정제어제로 메틸알코올(순도: 99%)을 200 ml 첨가하였다. 분쇄혼합한 산화물은 70°C에서 5시간 전조하여 알코올을 제거하였고 볼과 함께 100 mesh로 체질하였다.

산화물분말의 수소환원특성은 TG와 hygrometry가

동시에 장착된 측정장치를 이용하여 수소분위기(노점: -76°C)에서 분당 10°C/min의 속도로 승온하는 과정에서의 무게감소와 수증기발생속도를 측정하였다. 이 결과를 토대로 W 중합금 나노복합분말을 제조하기 위한 수소환원조건은 수평관상로에서 800°C, 1시간으로 하였다. 분말특성의 평가를 위해 산화물 및 환원분말의 형상은 SEM으로 관찰하였고, 비표면적과 미세기공분포는 BET로 분석하였다. 이때 미세기공분포는 질소의 탈착등온선을 측정해 300 nm 미만의 기공에 대해 BJH 법으로 계산하였고, 기공의 부피는 기공분포곡선의 적분면적으로부터 계산하였다. 산화물 및 환원분말의 상과 조성은 각각 XRD와 EDS로 분석하였으며, 분말의 결정입도는 주피크의 반가폭을 Scherrer 식에 대입하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화물분말특성

그림 1(a-c)는 볼밀링한 W-Ni-Fe 혼합산화물 분말의 분말형상, 상 및 기공구조를 나타내는 결과이다. SEM 관찰결과(그림 1(a)) W-Ni-Fe 산화물 분말은 볼밀링에 의해 약 40~50 nm 크기의 입자들로 유사한 크기의 기공과 함께 응집체를 이루고 있다. BET로 측정한 혼합산화물 분말의 비표면적은 20.41 cm<sup>2</sup>/g이었고 비표면적으로 평균입도를 계산한 결과 46 nm이었다.

이러한 결과는 그림 1(a)의 SEM 관찰결과와 잘 일치하고 있다. XRD 분석결과(그림 1(b)) 이들 산화물분말은 초기구성분말상들과 같이 WO<sub>3</sub>, WO<sub>2.9</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로 존재하고 있으며 다른 상은 관찰되지 않았다. 혼합산화물내에 존재하는 기공은 수소환원에 의해 합성되는 금속분말의 특성에 영향을 준다. 이것은 산화물 응집체내의 미세기공이 환원시 형성되는 수증기의 제거통로 역할을 하여 W 금속분말의 핵생성 및 성장속도<sup>18)</sup>와 Ni-Fe 분말의 합금화 과정<sup>19)</sup>에 중요한 역할을 하기 때문이다. 이러한 점에서 혼합산화물의 기공구조를 조사하기 위해 BET의 질소탈착등온선을 이용하여 기공분포를 분석하였다. 여기에서 300 nm 크기 이상의 기공들은 BET 장치의 측정제한범위로 인해 측정에서 제외되었다. 그림 1(c)에서 나타난 바와 같이 기공분포곡선은 20 nm에서 피크를 나타내며 4~70 nm 크기 범위를 갖는 log

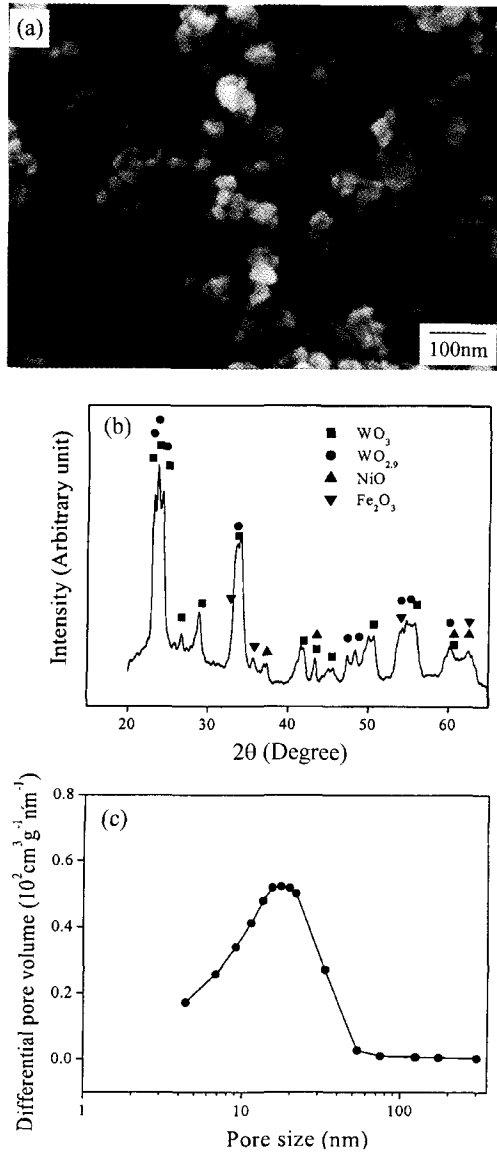


Fig. 1. (a) SEM micrograph, (b) XRD pattern and (c) pore size distribution (by BET analysis) for ball milled W-Ni-Fe oxide mixture.

normal 분포를 나타내었다. 기공분포곡선의 적분면적으로 분말내에 존재하는 미세기공의 총부피를 계산한 결과에 의하면  $8.17 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ 이었다. 이러한 기공들은 기공이 존재하지 않는 원료산화물분말과는 달리 수소환원과정에서 상변화속도를 제어할 수 있는 수증기의 기체확산 통로 역할을 하여 환원분말의 특성에 영향을 주게된다.

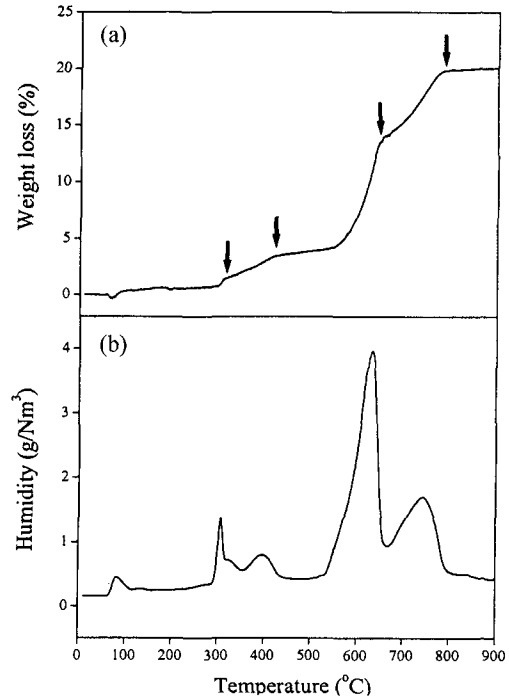


Fig. 2. (a) TG and (b) hygrometry curves for hydrogen reduction of the ball-milled oxide powder during heat-up to 900°C at a rate of 10°C/min.

### 3.2. 수소환원거동

그림 2는 수소분위기에서 10°C/min로 승온하는 과정에서 혼합산화물의 TG 곡선(그림 2(a))과 수증기 방출곡선(그림 2(b))을 나타내고 있다. TG 결과에서 보는 바와 같이 100°C에서 분말에 흡착된 수증기의 탈가스에 의한 무게감소를 제외하고는 수소환원에 의한 무게감소는 300°C에서 시작되어 4개의 변곡점을 나타내며 800°C에서 종료되었다. 무게감소율의 변화를 의미하는 변곡점의 출현은 환원반응의 변화를 간접적으로 나타내는 것으로 이러한 결과는 그림 2(b)의 수증기 방출곡선을 고려할 때 확인된다. 금속산화물의 수소환원반응에 따른 무게감소는 생성물인 수증기발생에 의존하기 때문에 수증기방출속도를 나타내는 그림 2(b)의 결과는 바로 무게감소율을 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 수증기 방출곡선은 4개의 뚜렷한 피크를 나타내어 TG 곡선에서 나타난 변곡점들의 출현온도와 일치하고 있다. 이러한 결과는 W-Ni-Fe 산화물의 수소환원반응에 의한 무게감소가 수증기 방출에 의해 주도되고 있음을 나타내는 것이다.

더욱이 환원반응 종료후 전체 무게감소량이 W-Ni-Fe 산화물의 산소분율과 일치하는 20.5%를 나타냄으로써 800°C까지 승온하는 과정에서 혼합산화물분말이 완전히 환원된다는 사실과 함께 수증기 발생과정이 환원거동에 중요한 요소임을 알 수 있다. 환원반응의 변화가 나타나는 TG 변곡점 또는 수증기 방출곡선의 피크에 대해서는 이미 보고된 결과<sup>16,18</sup>로부터 쉽게 확인할 수 있다. 첫 번째 피크는 NiO의 환원반응, 두 번째는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 환원반응에 의한 것이며, 보다 높은 온도에서 나타나는 세 번째, 네 번째 피크는 분쇄후 미세화된 다공성 W 산화물의 환원반응에 것임을 알 수 있다. 산화물분말의 구조변화에 따른 수소환원반응속도는 수증기 방출속도에 크게 의존하며 나노크기의 금속입자가 생성되는 경우 환원과 동시에 진행되는 소결에 의한 기공구조의 변화는 그림에서 나타난 바와 같은 수증기 방출곡선의 변화를 야기시킨다. 본 실험에서도 46 nm의 미세한 산화물 입자들이 형성하고 있는 4~70 nm 기공들은 효과적인 수증기 방출통

로 역할뿐만 아니라 동시에 급속한 소결에 의해 쉽게 폐쇄되어 반응을 억제함으로써 결과적으로 수소환원 반응속도의 변화를 초래하는 것으로 판단된다.<sup>18,19</sup>

### 3.3. W 중합금 복합분말특성 및 미세구조

그림 3은 상기한 환원실험결과를 토대로 하여 혼합산화물분말을 800°C에서 1시간 환원하여 제조한 W-Ni-Fe 복합분말의 미세구조 사진이다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 텅스텐 중합금 분말은 1~2 μm 크기의 응집체를 형성하고 있으며, 응집체는 약 200 nm 크기의 입자로 구성되어 있었다(그림 3(b)). 이 분말의 평균입도는 구형으로 가정하고 비표면적으로부터 계산한 결과 375 nm이었다. 이러한 결과는 1~2 μm의 응집체가 미세한 복합분말입자로 구성되어 있음을 의미한다. 중합금 복합분말의 상분석 및 조성 분석결과를 그림 4의 XRD와 EDS 면분석 결과로 나타내었다. 먼저 XRD 분석결과(그림 4(a)), 텅스텐 중합금분말은 W와 γ-Ni-Fe의 두 상만으로 이루어

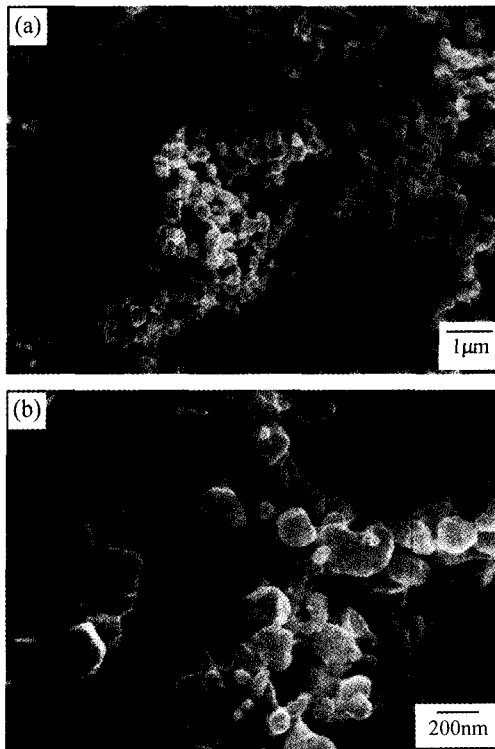


Fig. 3. SEM micrographs of tungsten heavy alloy nanocomposite powder produced by hydrogen reduction (800°C/1 h) of the ball milled oxide mixture.

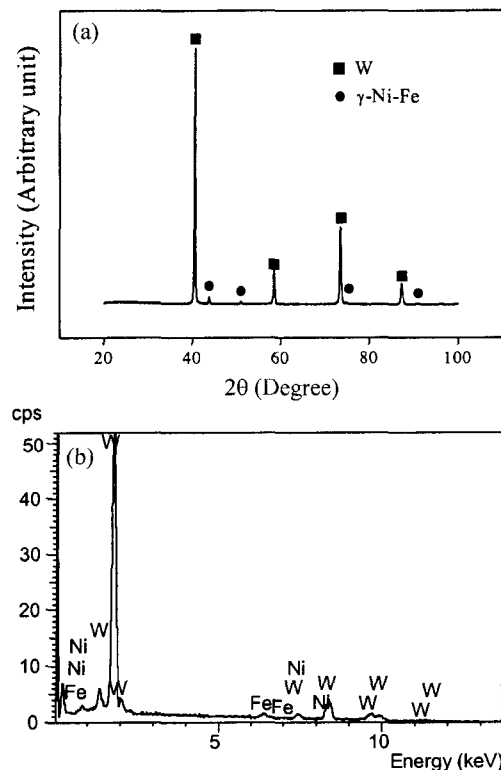


Fig. 4. (a) XRD and (b) EDS patterns for tungsten heavy alloy nanocomposite powder.

져 있었고, EDS로 대략적인 조성을 분석한 결과 (그림 4(b)), W, Ni, Fe 의 3성분만으로 구성되었고 조성은 93.09%W, 4.57%Ni, 2.34%Fe이었다. 이는 목표조성인 93%W-4.9%Ni-2.1%Fe에 근사하여 본 연구에서 사용한 산화물분쇄-수소환원공정에 의한 텅스텐 중합금 나노복합분말 제조시 상 및 조성제어가 용이함을 나타낸다. 또한, 볼밀링 공정에서 첨가된 알콜로부터 잔류하는 탄소는 800°C에서 환원하는 과정에서 CO 가스로 제거되었을 것으로 판단된다.<sup>17)</sup> XRD 결과에서 보여주는 매우 흥미있는 점은 복합분말이 W과  $\gamma$ -Ni-Fe의 두 상만으로 이루어졌다는 점이다. 이러한 결과는 순수한 Ni-Fe 나노합금분말제조<sup>16)</sup>의 경우와 같은 결과로, 중합금분말제조에서도 산화물환원시에 Ni-Fe 산화물환원에 따른  $\gamma$ -Ni-Fe상의 형성이 매우 빠르게 일어남을 의미하는 것이다. 더욱이  $\gamma$ -Ni-Fe 상은 내산화성이 큰 안정한 상이기 때문에 입자 미세화에 따른 산화반응에 대한 가능성은 낮을 것으로 생각된다. XRD 주 피크로부터 Scherrer식을 이용하여 계산한 성분상의 결정립은 W은 35 nm이었

고  $\gamma$ -Ni-Fe은 87 nm이었다. 이러한 결과는 그림 3에서 관찰한 W 중합금 응집체를 구성하고 있는 약 200 nm 크기의 입자들이 형태의 W과  $\gamma$ -Ni-Fe의 두 결정상의 복합체로 이루어진 것임을 암시하는 것이다. 이러한 각상의 결정립분석을 위해서는 보다 정밀한 TEM 구조분석이 요구된다.

그림 5는 본 연구에서 제조한 W 중합금 나노복합분말의 소결성을 평가하기 위해 500 MPa의 압력으로 낮은 상대밀도 58%의 성형체를 제작한 후 1470°C, 수소분위기에서 20분 동안 소결한 시편의 미세조직을 보여 주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 완전치밀화와 함께 W 입자크기 평균 10  $\mu$ m 미만의 건전한 W-Ni-Fe 중합금 미세조직을 나타내고 있다. 이러한 소결체의 미세조직 관찰결과는 본 연구에서 목표한 산화물분쇄-수소환원에 의해 제조한 W-Ni-Fe 나노복합분말이 분말사출성형후 소결과정에서 치밀화와 미세조직제어가 우수할 것으로 기대되는 W 중합금 분말사출성형제품의 원료로 적합함을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 볼밀한 W-Ni-Fe 혼합산화물의 수소환원에 의한 W-Ni-Fe 나노복합분말의 합성과 특성에 관해 연구하였다. 볼밀한 혼합산화물 분말은 W blue powder, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 1시간동안 고에너지 attrition 밀링하여 제조하였다. 혼합산화물은 수소환원공정중 수증기의 효과적인 방출경로 역할을 하는 나노크기의 입자와 기공으로 구성되어있는 나노 다공성 응집체 복합분말이었다. 환원실험결과, NiO부터 시작하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W blue powder의 순서로 환원반응이 진행되었다.

또한, 환원공정중 Ni-Fe의 급속한 합금화가  $\gamma$ -Ni-Fe를 형성한다는 것을 알았다. 800°C에서 1시간동안 환원한후, W과  $\gamma$ -Ni-Fe 상으로 구성된 W-4.57Ni-2.34Fe 나노복합분말이 제조되었으며, W과  $\gamma$ -Ni-Fe의 결정립크기는 각각 35 nm, 87 nm 이었다. W 중합금 나노분말은 1470°C에서 20분 동안 수소분위기에서 소결한후 완전치밀화와 건전한 미세조직을 나타내어, 본 연구에서 목표한 산화물분쇄-수소환원에 의해 제조한 W-Ni-Fe 나노복합분말이 분말사출성형용 원료분말로 적합할 것으로 생각된다.

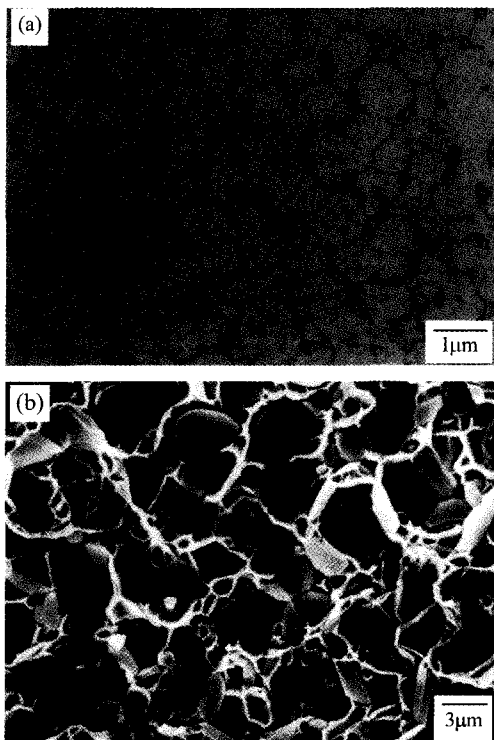


Fig. 5. (a) OM and (b) SEM micrographs of W-4.57Ni-2.34Fe heavy alloy sintered at 1470°C for 20 min.

## 감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음.

## 참고문헌

1. B. Nathan : Metal Powder Report, (1985) 271
2. B. H. Rabin and R. M. German : Metall. Trans. A, **19** (1988) 1523
3. 김동국, 이성학, 노준웅 : 대한금속학회지, **33** (1995) 1528
4. H. J. Ryu, S. H. Hong, and W. H. Baek : Mater. Sci. Eng., **A291** (2000) 91
5. K. T. Ramesh, R. S. Coates : Metall. Trans. A, **23** (1992) 2625
6. A. Bose, G. Jerman, and R. M. German : Powder Metall. Int., **21** (1989) 9
7. H. J. Ryu, S. H. Hong, and W. H. Baek : J. Mater. Processing Technol., **63** (1997) 292
8. J. W. Noh, E. P. Kim, S. H. Song, W. H. Baek, K. S. Churn, and S.-J. L. Kang : Metall. Trans. A, **24A** (1993) 2411
9. T. S. Wei, R. M. German : Int. J. Powder Metall., **24** (1988) 327
10. A. Bose, H. Zhang, P. Kemp, and R. M. German : Adv. Powder Metall., E. R. Andreotti, P. J. McGeehan (Eds.), MPIF, Princeton, NJ, **3** (1990) 401
11. A. Bose, R. J. Dowding, and C. M. Allen : Powder Injection Molding Symp. -1992, P. H. Booker, J. Gaspervich, R. M. German (Eds.), MPIF, Princeton, NJ, (1992) 261
12. J. S. Lee and T. H. Kim : Solid State Phenomena, **25&26** (1992) 143
13. J. S. Lee, T. H. Kim and T. G. Kang : Proc. 1993 Powder Metall. World Congress, Y. Bendo, K. Kosuge (Eds.), JSPM, Kyoto, Japan, (1993) 365
14. T. H. Kim, T. G. Kang, and J. S. Lee : Proc. 1994 Powder Metall. World Congress, EPMA, Paris, France, **2** (1994) 1501
15. I. H. Moon, M. K. Kang, J. S. Lee, J. K. Lee, and J. S. Kang, Proc. 1994 Powder Metall. World Congress, EPMA, Paris, France, **2** (1994) 1807
16. J. S. Lee, T. H. Kim, J. H. Yu, and S. W. Chung : Nanostruct. Mater. **9** (1997) 153
17. E. -S. Yoon, J. -H. Yu, and J. -S. Lee : J. Jpn. Soc. Powder Metall., **46** (1999) 898
18. T. H. Kim, J. H. Yu, and J. S. Lee: Nanostruct. Mater., **9** (1997) 213
19. J. S. Lee, J. G. Nam, and P. Knorr : Metals Mater., **5** (1999) 115