

W-Cu 복합분말의 제조를 위한 기계화학적 공정에서 볼 밀링 시간에 따른 환원거동

김대건[†] · 이강원 · 석명진* · 김영도

한양대학교 재료공학부
*삼척대학교 재료금속공학과

Effect of Ball-milling Time on Reduction Behavior in Mechanochemical Process for Preparation of W-Cu Composite Powders

Dae-Gun Kim[†], Kang Won Lee, Myung-Jin Suk* and Young Do Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*Department of Materials and Metallurgical Engineering, Samcheok National University, Samcheok 245-711

(2003년 2월 18일 받음, 2003년 3월 12일 최종수정본 받음)

Abstract W-Cu composite powders can be prepared by mechanochemical process, where the WO_3 -CuO composite powders were mechanically synthesized from the elemental oxide powders and subsequently reduced to W-Cu composite powders. In the present work, reduction behavior of WO_3 -CuO composite powders that were synthesized at different milling time was examined in terms of hygrometric analysis. In case of WO_3 -CuO ball-milled for 20 h, the reaction temperature of $CuO \rightarrow Cu$ became lower than in case of 1 h. Also, the reaction of $WO_3 \rightarrow WO_{2.9-2.72}$ and $WO_{2.9-2.72} \rightarrow WO_2$ were shifted to lower temperatures and the peaks were changed to much sharper shape. While the reaction of $WO_2 \rightarrow W$ in case of ball-milling for 20 h started at lower temperature, the peak temperature was the same as in 1 h ball-milling. The reduced W particle size was somewhat finer for 20 h ball-milling. It was considered that the refinement of oxide particles caused by ball-milling process leads to such a change in the reduction behavior.

Key words W-Cu, nanocomposite materials, mechanochemical process, hygrometric analysis

1. 서 론

마이크로 패키징의 전자파 차폐재료(microwave blocking materials), 초고압 전기 접촉재료(ultra-high voltage electrical contact materials)와 미소 전자부품을 이용한 고밀도 집적 회로의 방열재료(heat-sink materials) 등으로 응용되는 W-Cu 복합재료는 일반적으로 전통적인 Cu 용침법 또는 액상소결법으로 제조된다.¹⁻³⁾ 그런데 이러한 제조공정들은 실제에 적용하기에는 많은 어려움이 있다. 먼저 Cu 용침법은 보다 쉽게 치밀화할 수 있는 장점을 가지고 있으나, W 골격체의 기공도 제어 때문에 Cu의 조성이 제한적이며 미세조직이 불균일하다는 단점이 지적되고 있다. 또한 액상소결법으로는 넓은 Cu의 조성 범위가 허용되며 균일한 미세조직을 얻을 수 있는 장점이 있지만, 상호불용 특성 및 큰 접촉각으로 인해 완전 치밀화가 어렵다는 단점이 있다.^{4,5)} 이러한 난소결성을 극복하기 위해서 활성소결제를 소량 첨가하여 치밀화를 촉진시키는 활성소결법이 연구되었지만, 첨가된 제 3원소는 전기 및 열 전도도와 같은 물리적 특성을 저하시킨

다는 큰 문제점을 안고 있다.⁶⁻⁸⁾ 결국 이러한 단점들을 보완하면서 완전치밀화시킬 수 있는 방법의 개발이 요구되어 왔다.

최근 활성소결제 없이 두 성분의 균일한 혼합과 W 입자의 미세화를 통해 재배열을 촉진함으로써 액상소결에 의한 W-Cu 복합재료의 치밀화를 효과적으로 향상시킬 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 특히, 기계화학적 공정(mechanochemical process; MCP)은 두 성분의 산화물을 기계적으로 혼합한 후 수소환원처리함으로써 매우 균일한 분포를 가지며 미세한 W 입자의 W-Cu 나노복합분말을 얻을 수 있다고 한다.⁹⁻¹¹⁾ 이렇게 제조된 나노복합분말은 소결성이 매우 우수하기 때문에 일반적인 소결온도보다 낮은 온도에서도 완전치밀화가 가능하게 된다.

W 산화물의 환원은 고상상태에서의 산소이동 기구와 화학증기수송(chemical vapor transport; CVT) 기구에 의해 진행되는데 넓은 온도 범위에서 각 과정들이 복잡하게 일어난다. 그리고 이러한 환원과정은 환원분위기와 산화물의 분말특성에 큰 영향을 받기 때문에 최종적으로 얻어지는 W 입자의 특성을 결정하게 된다.¹⁰⁻¹³⁾ 이에 본 연구에서는 WO_3 -CuO 혼합물을 이용하여 W-Cu 나노복합

[†]E-Mail : gun@ihanyang.ac.kr

분말을 제조하는 과정에서 산화복합분말의 초기 산화물의 크기가 최종 복합분말에서의 W 입자 크기에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. 또한 볼 밀링 시간의 변화에 따라 환원거동의 변화를 hygrometric 분석을 통해 알아 보았다.

2. 실험 방법

W-25wt%Cu 복합분말을 제조하기 위하여 순도 99.95%, 평균입도 20 μm 의 WO_3 분말(대한중석초경㈜)과 순도 99.9%, 평균입도 10 μm 의 CuO 분말(일본고순도화학)을 이용하였다. WO_3 분말은 수 μm 에서 약 100 μm 의 입도분포를 나타내며 다소 불균일한 형태의 다각형 입자들로 구성되어 있었다. CuO는 약 1-2 μm 정도로 균일하고 미세한 입자들이 응집된 형태를 나타내고 있었다.

3차원 혼합기에서 62 rpm으로 30분간 예비혼합된 WO_3 -CuO 혼합물은 수평식 어트리터인 Simoloyer (독일 Zos사)에서 400 rpm으로 1시간에서 20시간까지 대기중에서 볼 밀링하였다. 이때 볼 밀링 용기는 스테인리스강으로 제작된 것이며 용적은 2000 cc였다. 볼 대 분말의 장입비는 무게비로 16:1이었으며 볼은 역시 스테인리스강으로 제작된 것으로 5 mm 직경의 크기였다. 볼 밀링 시의 밀링 매체로부터의 오염을 방지하기 위하여 약 100시간 이상의 볼 밀링을 통하여 볼과 용기 내벽을 목적 조성의 WO_3 -CuO 혼합물로 코팅한 후 분말을 제조하였다.

볼 밀링된 WO_3 -CuO 혼합물은 노점 -76°C 의 수소를 분당 300 ml로 흘려주면서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1000°C 까지 승온하여 환원하였다. 이때, 배출되는 가스에서 습도를 측정하여 승온 중 환원반응의 변화를 관찰하였다. 그리고 볼 밀링된 분말과 환원된 분말의 특성은 주사전자현미경, X선 회절분석기와 투과전자현미경 등으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 볼 밀링 시간에 따른 WO_3 -CuO 혼합물 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 1(a)에서 관찰할 수 있듯이 고 에너지 볼 밀링을 수행하더라도 볼 밀링 초기에는 아직 충분히 분쇄되지 않은 약 5 μm 정도의 입자들이 미세한 입자들과 함께 관찰되고 있으며 불균일한 형태를 볼 수 있다. 그러나 20시간 동안 볼 밀링한 경우에는 Fig. 1(b)와 같이 매우 미세한 산화물 입자들이 균일하게 분쇄되어 혼합되어 있는 형태를 관찰할 수 있다.

볼 밀링된 WO_3 -CuO 혼합물을 X선 회절 분석한 결과를 원료분말의 분석 결과와 함께 Fig. 2에 도시하였다. 1시간 동안 볼 밀링한 경우에는 각 산화물의 X선 피크가 잘 관찰되며 약간 broadening된 것을 알 수 있다. 그러나 20시간 동안 충분히 볼 밀링을 한 후에는

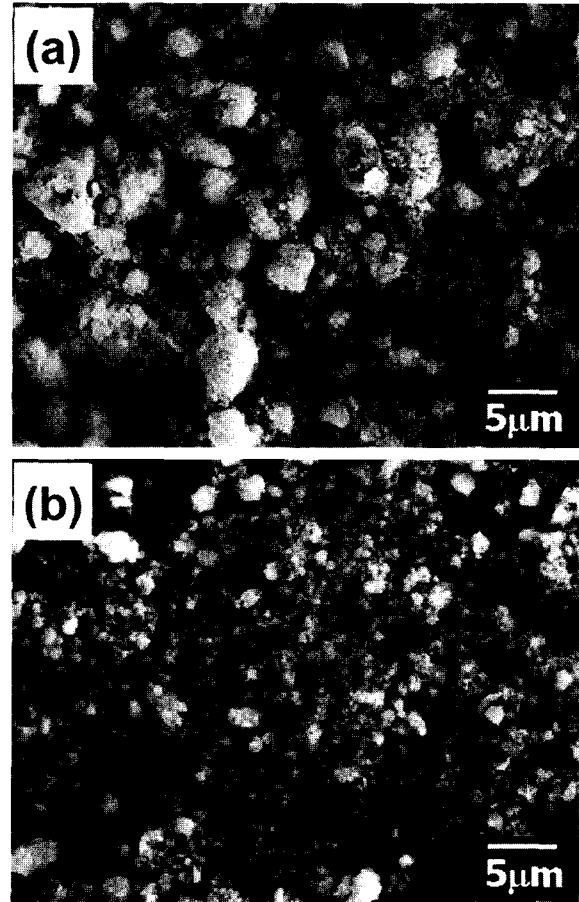


Fig. 1. The SEM morphologies of the WO_3 -CuO mixtures milled for (a) 1 h and (b) 20 h.

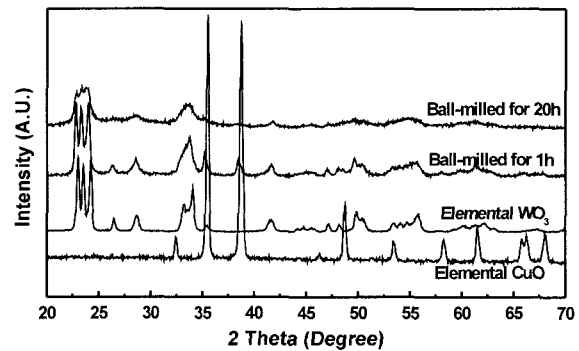


Fig. 2. XRD patterns of elemental powders and ball-milled WO_3 -CuO mixtures.

WO_3 의 주 피크들만이 어느 정도 남아있고 다른 피크들은 거의 남아있지 않는 것을 관찰할 수 있다. 또한 CuO의 피크는 거의 사라진 것을 알 수 있는데, 이렇게 피크의 강도가 감소하고 broadening이 크게 나타나는 것은 볼 밀링에 의한 결정립 미세화에 기인한 것이다.

X선 회절분석의 결과에서 각 산화물의 X선 피크의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson 식으로 각 산화물의 결정립 크기를 계산하였다. Fig. 3은 볼 밀링 시간의 변화에 따른 각 산화물의 결정립 크기 변화를 도시한 그

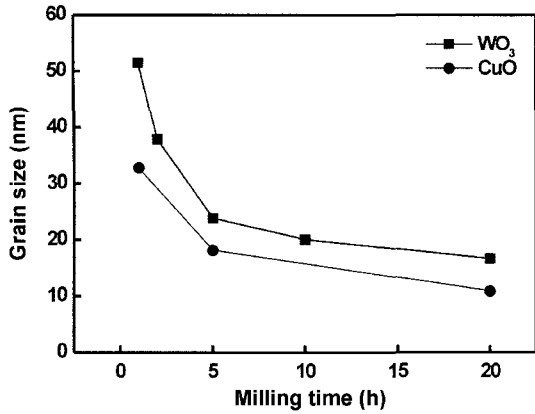


Fig. 3. Grain sizes of WO₃ and CuO of ball-milled mixtures as a function of milling time.

래프이다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 각 산화물의 결정립 크기 변화는 초기에 크게 나타나면서 20시간까지 볼 밀링한 경우, WO₃가 약 17 nm, CuO가 약 11 nm까지 극미세화된 것을 알 수 있다.

X-선 회절분석의 결과를 바탕으로 계산된 각 산화물의 결정립 크기 변화를 확인하기 위하여 투과전자현미경으로 그 입자의 크기를 관찰하였다. Fig. 4는 1시간(a)과 20시간(b) 동안 볼 밀링한 각 WO₃-CuO 혼합물을 투과전자현미경으로 관찰한 사진이다. 1시간 동안 볼 밀링한 경우에는 Fig. 4(a)와 같이 50 nm 크기 정도로 분쇄된 입자들이 응집되어 있는 형태를 나타내었다. 그런데 Fig. 4(b)와 같이 20시간 동안 볼 밀링한 경우에는 10-20 nm 크기의 매우 미세한 입자들이 응집되어 있는 것이 관찰되며, X-선 회절분석의 결과로부터 계산된 각 산화물의 결정립 크기에 대한 결과와 잘 일치됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 1시간과 20시간 동안 볼 밀링한 WO₃-CuO 혼합물을 환원하면서 승온 중 배출되는 가스의 습도 변화를 나타낸 그래프이다. 이미 보고된 결과¹⁰⁾에 따르면, 산화혼합물의 환원중의 습도의 변화는 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. A와 B로 나타내어진 낮은 온도에서의 습

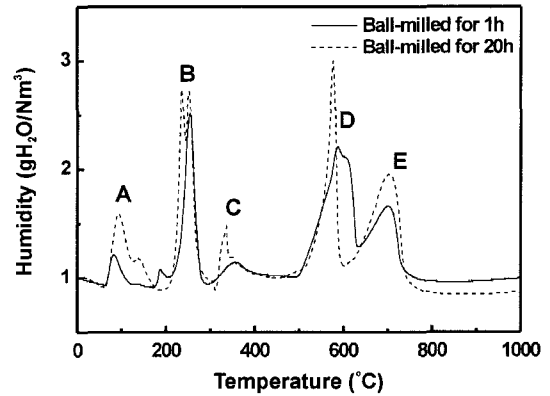


Fig. 5. Non-isothermal humidity curves obtained on heating WO₃-CuO powders at 10°C/min in hydrogen atmosphere.

도 피크와 C에서 E로 나타내어진 높은 온도에서의 습도 피크이다. 낮은 온도에서의 피크 중 A는 분말에 흡착되었던 수분의 증발에 의한 것이고 B는 CuO의 환원으로 Cu가 생성되면서 H₂O의 생성과 배출이다. 그리고 높은 온도에서의 세 피크는 WO₃의 환원에 의한 배출가스의 H₂O 변화로서, C는 WO₃→WO_{2.9-2.72}, D는 WO_{2.9-2.72}→WO₂이며 E는 WO₂→W의 환원반응에 의한 것이다.

Fig. 5에서 습도 피크 중 B, C와 D는 1시간 볼 밀링한 분말보다 20시간 볼 밀링한 분말의 피크의 온도가 상대적으로 낮게 나타남을 알 수 있고, 또한 1시간 볼 밀링한 분말의 그것보다 20시간 볼 밀링한 분말의 습도 피크가 더 날카로운 것을 볼 수 있는데, 이것은 환원반응이 상대적으로 낮은 온도에서 진행되고, 급격한 H₂O의 생성과 배출을 의미하는 것이다. 앞서 설명한 바와 같이, 볼 밀링 시간의 증가에 따라 산화물의 입자크기는 감소하였고, 이것은 결과적으로 산화물의 비표면적을 크게 증가시키게 된다. 또한 각 입자들 사이에 기공채널의 형성이 용이해질 것이다.¹⁰⁾ 결정립 미세화에 따른 비표면적의 증가와 형성된 기공채널은 환원과정에서 빠른 반응의 원인이 되며, 환원과정에서 H₂O의 생성과 제거가 보다 빠른

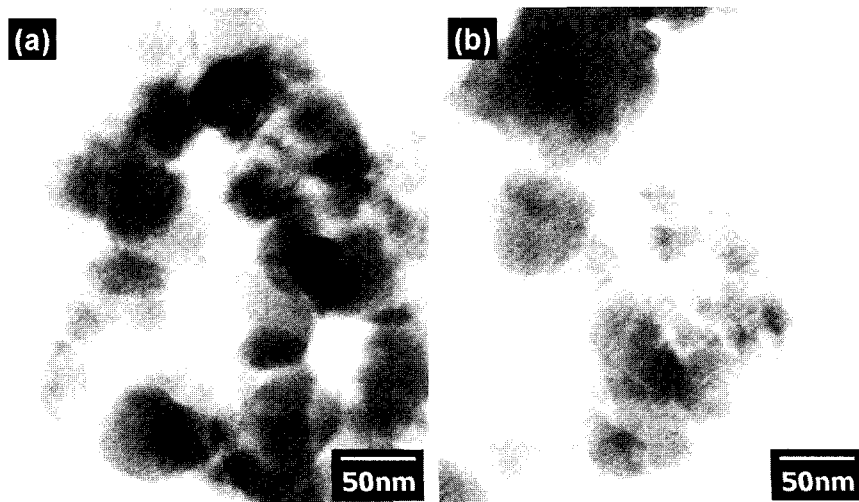


Fig. 4. TEM micrographs of WO₃-CuO mixtures, ball-milled for (a) 1 h and (b) 20 h.

속도로 진행된다.

그런데 피크 E의 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 반응의 온도는 1과 20시간 동안 볼 밀링한 두 경우가 같게 나타났다. 일반적으로 WO_2 는 화학증기수송 기구로 그 환원과정을 설명할 수 있다. 이러한 화학증기수송은 $\text{WO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 이동과 $\text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{g}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$ 의 3단계의 과정을 거치면서 최종적으로 W 입자를 형성시킨다.^{13,14)} 그렇기 때문에 WO_2 의 환원은 H_2 가스내의 H_2O 의 부분압, 즉 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 에 크게 영향을 받는다. 더 나아가서 H_2O 의 제거가 효과적으로 진행되어 평형조건보다 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 가 더 낮게 되기까지 WO_2 의 환원은 진행되지 않는다. 이러한 이유로 20시간의 볼 밀링을 진행한 분말의 경우, WO_2 가 형성되는 피크 D에서 매우 빠른 반응이 진행되었고 또 짧은 반응 시간 동안에 H_2O 가 빠르게 배출되어 많은 H_2O 가 후속적으로 진행되는 WO_2 의 환원반응을 지연하는 것으로 판단된다. 볼 밀링 후에 W 산화물의 환원과정은 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 의 각 과정이 중첩되어 일어나지 않고 단계적으로 진행된다.¹⁰⁾ $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 과정은 다른 과정에 비해 환원과정이 일어나는데 필요한 시간이 길기 때문에¹⁴⁾ 최종적으로 소요되는 환원시간은 20시간 볼 밀링한 경우, $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 의 환원반응이 1시간의 경우보다 상대적으로 많아져 환원반응이 지연되어 최종적으로 환원이 끝나는 온도는 동일한 것으로 사료된다.

Fig. 6은 볼 밀링 시간에 따른 환원분말의 투과전자현미경 사진이다. 1시간 볼 밀링한 환원분말의 W 입자 크기보다 20시간 볼 밀링한 경우가 상대적으로 더 작은 것을 볼 수 있다. 각각의 환원분말을 X선 회절분석 피크를 이용하여 Hall-Williamson 식으로 W 입자 크기를 계산한 결과, 1시간 볼 밀링한 경우 45 nm 정도, 20시간 볼 밀링한 경우 39 nm 정도를 나타내었다. 최종 W 입자의 크기는 화학증기수송에 의한 WO_2 의 환원과정에서 결정되는데, 핵생성보다 성장이 활발한 경우에는 상대적

으로 입자 크기가 커지고 반대로 핵생성이 성장보다 활발한 경우에는 미세한 W 입자를 얻을 수 있다. 이러한 W 입자의 핵생성은 건조한 분위기에서 잘 일어나고 습한 분위기에서는 성장이 지배적이다. 또한 상대적으로 낮은 환원온도에서 미세한 W 입자가 생성된다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 그리고 각각의 초기 산화물의 크기가 작고 균일한 분포를 하는 경우에는 최종 환원단계에서 핵생성 자리의 제공이 증가될 수 있다.¹¹⁾ 그림 5에서 E 피크의 시작온도가 20시간의 경우가 약 40°C 정도 낮으며 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 의 반응이 시작될 때 상대적으로 습도가 낮기 때문에 반응이 시작되는 초기에 핵생성이 활발히 진행된 것으로 판단된다.

4. 결 론

W-25wt%Cu 복합분말의 제조를 위한 WO_3 -CuO 혼합물의 볼 밀링 시간에 따른, 수소분위기에서의 환원거동에 대하여 논의하였다. 각각의 산화물은 볼 밀링 시간의 증가에 따라 결정립 크기가 감소하여 20시간 동안 볼 밀링하였을 때 WO_3 와 CuO의 결정립 크기가 각각 17과 11 nm 정도를 나타내었다. 1시간과 20시간 동안 볼 밀링한 각각의 분말을 수소분위기에서 환원하면서 승온 중의 습도의 변화를 관찰한 결과, 20시간 볼 밀링한 경우 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9-2.72}$ 와 $\text{WO}_{2.9-2.72} \rightarrow \text{WO}_2$ 의 반응에 대한 습도 변화의 피크 온도가 낮아졌으며 피크의 형태가 날카로운 형태를 나타내었다. 이것은 볼 밀링 공정에 따른 입자 미세화 때문에 환원반응이 빠르게 진행되었고 기공채널에 의한 H_2O 의 배출이 용이하기 때문이다. 그러나 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 반응에서는, 이전 환원반응에서 급격한 반응 후에 배출된 많은 양의 수증기에 의해 화학증기수송에 의한 환원반응이 지연되어 20시간 볼 밀링한 분말의 경우에 시작온도는 낮았지만 피크 온도는 1시간의 경우와 같은 것으로 사료된다. 최종적으로 환원

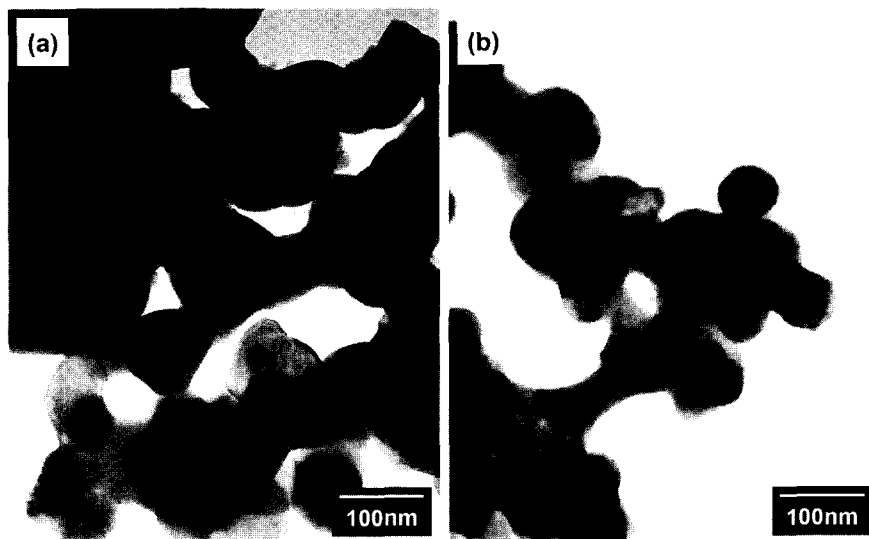


Fig. 6. TEM micrographs of reduced W-Cu composite powders, ball-milled for (a) 1 h and (b) 20 h.

된 W-Cu 복합분말에서 W 입자크기는 20시간 볼 밀링 한 경우에 다소 미세하게 관찰되었는데, 입자 미세화에 따른 핵생성 자리가 더 많고, $WO_2 \rightarrow W$ 반응이 상대적으로 낮은 온도에서 시작되었고 반응의 시작단계에서 수증기 분압이 낮았기 때문에 핵생성이 더 활발했던 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다(KRF-2001-042-E00117).

참고 문헌

1. C. G. Goetzl, Treatise on Powder Metall., Vol. 2, Interscience Publisher Inc., NewYork (1950).
2. Y. D. Kim, N. L. Oh, S. T. Oh and I. H. Moon, Material Letters, **51**, 420 (2001).
3. W. Neumann and E. Kny, High Temperature High Pressure, **21**, 114 (1989).
4. W. J. Huppmann and H. Riegger, Acta Metall., **23**, 965 (1975).
5. A. K. Bhalla and J. D. Williams, Powder Metall., **19**, 31 (1976).
6. J. L. Johnson and R. M. German, Metall. Trans., **24A**, 2369 (1993).
7. I. -H. Moon and J. S. Lee, Powder Metall. Int., **9**, 23 (1977).
8. A. Upadhyaya and R. M. German, Int. J Powder Metall., **34**, 43 (1998).
9. Q. Chongliang, W. Enxi, Z. Zhiquiang and Z. Yuhua, in: Proc. 13th Plansee Seminar, 1 (Eds.), H. Bildstein and R. Eck, 461 (1993)
10. T. H. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee, NanoStruct. Mater., **9**, 213 (1997).
11. K. W. Lee, G. -S. Kim, D. -G. Kim and Y. D. Kim, J Korean Powder Metall. Inst., **9**, 329 (2002).
12. S. Lee, W. -H. Baek and B. -S. Chun, J Korean Inst. of Met. Mater., **35**, 1710 (1997).
13. W. D. Schubert, Int. J Refractory Met. Hard Mater., 178 (1990).
14. E. Lanssner and W. D. Schubert, Tungsten, Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New York (1999).