

WO₃-CuO의 수소환원거동에 미치는 볼 밀링의 영향

김대건 · 심우석 · 김영도[†]
한양대학교 재료공학부

Effect of Ball-milling on Hydrogen-reduction Behavior of WO₃-CuO

Dae-Gun Kim, Woo-Seok Shim and Young Do Kim[†]

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

(2003년 8월 20일 받음, 2003년 9월 8일 최종수정본 받음)

Abstract To fabricate W-Cu nanocomposite powder, WO₃-CuO powder mixture was high-energetically ball-milled and subsequently hydrogen-reduced. The effect of ball-milling on the hydrogen-reduction behavior of WO₃-CuO was investigated with non-isothermal hygrometric analysis during hydrogen-reduction. Increasing the ball-milling time, the reduction peak temperatures of humidity curves were shifted to low temperature. It was considered that the reduction temperature should be decreased because the specific surface area of each oxide considerably increased with increasing the ball-milling time. In case of ball-milling for 0 h, WO₃ and CuO were independently hydrogen-reduced and W particles were nucleated on the surface of Cu adjacent to W by CVT. However, in case of ball-milling for 50 h, the aggregates of about 200-300 nm were observed. W particles of size below 30-50 nm were homogeneously distributed with Cu in the aggregates.

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

1. 서 론

열팽창 계수가 낮고 높은 내마모성과 내아크성을 가진 W과 높은 열 및 전기 전도도, 우수한 연성을 가진 Cu의 장점이 결합된 W-Cu 복합재료는 Cu의 함량에 따라 다양한 응용에 대한 기대가 높아지고 있다.¹⁾ 그러나 W-Cu 복합재료는 일반적인 액상소결법으로 완전 치밀화하기 어렵다. 이는 W과 Cu가 상호불용 특성을 가지기 때문에 치밀화 과정은 Cu 액상내 W 입자의 재배열에만 의존하며, Cu에 대한 W 입자의 접촉각이 커서 입자 재배열이 제한되기 때문이다.^{2,3)} 최근, 이러한 소결특성을 개선하기 위한 방법으로 나노복합분말의 제조에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 나노복합분말은 액상소결시 극미세화된 W 입자가 Cu와 매우 균일하게 분포하기 때문에 액상 Cu 내에서 W 입자의 재배열이 극대화됨으로써 상대적으로 낮은 소결온도에서도 완전 치밀화할 수 있다고 보고되고 있다.⁴⁾

특히, W 산화물과 Cu 산화물을 기계적으로 혼합한 후 이를 수소환원하여 W-Cu 나노복합분말을 제조하는 기계화학적 공정은 비중이 비슷한 WO₃(7.160 g/cm³)와 CuO(6.315 g/cm³)를 원료 분말로 사용하기 때문에 우수한 혼합 및 분쇄 효과로 인해 소결특성이 우수한 나노복합분말을 제조할 수 있다고 알려져 있다.^{5,7)} 그런데 이러한 기계화학적 공정에서 환원조건뿐만 아니라 초기 볼 밀링된

산화복합분말의 미세조직의 차이가 최종 환원된 분말의 미세구조에 영향을 미치는 중요한 변수가 된다.⁵⁾ 그러나 W-Cu 나노복합분말의 제조를 위한 기계화학적 공정에 대한 연구들은 볼 밀링 효과가 분말의 특성에 미치는 영향에 대한 논의보다는 균일한 혼합을 통한 분말의 제조에 초점을 둔 결과라고 볼 수 있다. 또한 볼 밀링 효과가 미치는 산화혼합물의 환원 과정에 대한 자세한 관찰이 부족하다. 이에 본 연구에서는 기계화학적 공정 중 볼 밀링에 따른 산화혼합물의 미세구조의 변화를 관찰하고 산화혼합물의 환원거동에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

W-15wt%Cu 나노복합분말을 제조하기 위하여 순도 99.95%, 평균입도 20 μm의 WO₃ 분말(대한중석초경㈜)과 순도 99.9%, 평균입도 1.5 μm의 CuO 분말(일본고순도화학)을 이용하였다. 3차원 혼합기에서 62 rpm으로 30분간 예비 혼합한 WO₃-CuO 혼합분말은 1.5 L 용량의 어트리터에서 0~50시간 동안 400 rpm으로 습식 볼 밀링하였다. 이때 스테인리스 볼의 크기는 5 mm였으며 볼과 분말의 장입비는 16:1이었다. 습식 매질은 에틸알코올을 사용하였으며, 볼과 분말이 잠기도록 하였다. 볼 밀링한 후 60°C로 유지된 오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하였으며 막자사발에서 응집체를 분쇄한 후 400 mesh로 체 거름을 실시하였다. 볼 밀링한 WO₃-CuO 혼합물은 BET 분석을 통해 비표면적과 기공분포를 조사하였으며, TEM

[†]E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr

으로 미세조직을 관찰하였다.

이렇게 얻어진 WO_3 -CuO 혼합물은 자체 제작한 hygrometer에서 노점 76°C 인 수소를 200 cc/min 로 흘려 주며 1000°C 까지 10°C/min 의 승온속도로 승온하면서 환원반응시켜 배출되는 가스의 습도변화를 측정하였다. 이때 산화혼합물의 적층두께는 약 5 mm 로써 양산 환원조건에 근접하도록 정하였다. 환원된 W-Cu 복합분말의 미세조직은 FE-SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 볼 밀링 시간에 따른 WO_3 -CuO 혼합물의 비표면적 변화를 나타낸 그래프이다. 볼 밀링 시간의 증가에 따라 WO_3 -CuO 혼합물의 비표면적은 거의 선형적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 볼 밀링이 진행됨에 따라 각 산화물의 입자 크기가 감소함으로써 비표면적이 증가된 것이다. Fig. 2는 50시간 동안 볼 밀링한 WO_3 -CuO 혼합물을 TEM으로 관찰한 사진이다.

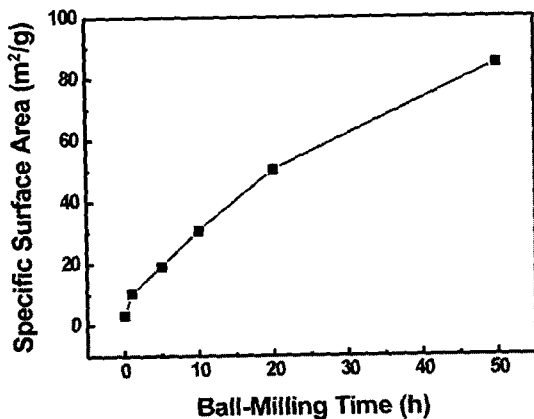


Fig. 1. The specific surface areas of WO_3 -CuO powder mixtures with variation of ball-milling time.

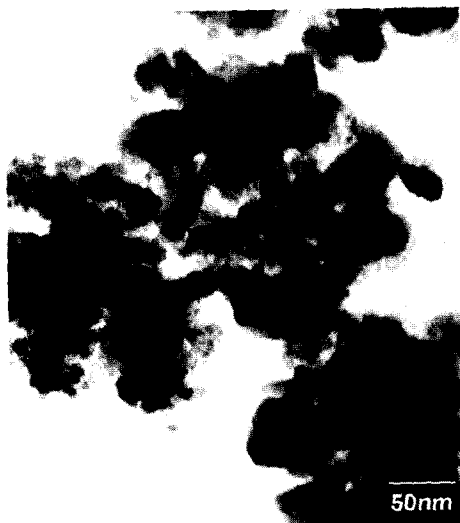


Fig. 2. The TEM micrograph of WO_3 -CuO powder mixture ball-milled for 50 h.

WO_3 -CuO 혼합물은 20-30 nm의 다소 큰 입자들과 10 nm 이하의 극미세한 입자들이 다소 응집된 형태로 분포하는 것을 볼 수 있다.

이렇게 볼 밀링이 진행됨에 따라 산화혼합물의 입자 크기가 감소할 뿐만 아니라 산화혼합물의 응집체의 기공구조가 변화된다. 산화물내의 기공구조는 W 산화물의 환원반응에 직접적인 영향을 미치게 된다.⁸⁾ W 산화물의 환원과정은 고상 상태에서 산소 이동과 화학 증기 수송 (Chemical Vapor Transport; CVT)의 두 기구에 의해 지배되는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 고상 상태에서의 산소 이동 기구에 의한 환원과정은 초기 산화물의 형상을 거의 그대로 유지하는 반면, CVT 기구에 의한 반응은 W의 원자 이동이 $WO_2(OH)_2$ 의 기상을 통하여 진행되기 때문에 고상의 형상은 급격히 변화된다.⁹⁾ 특히, W 산화물의 마지막 환원과정인 $WO_2 \rightarrow W$ 는 CVT 기구에 의해 지배를 받기 때문에 최종적으로 얻어지는 W-Cu 복합분말내의 W 입자의 크기를 결정한다. 그런데 이러한 CVT 기구에 의한 환원과정에서 수증기의 분압은 $WO_2(OH)_2$ 기상의 분압에 영향을 미치기 때문에⁹⁾ 수소의 공급과 환원반응에서 생성된 수증기의 제거가 이루어지는 기공의 구조는 매우 중요한 인자라 할 수 있다.

Fig. 3은 볼 밀링 시간에 따른 WO_3 -CuO 혼합물의 기공 분포의 변화를 나타낸 그래프이다. 볼 밀링 시간의 증가에 따라 약 100-200 nm 크기 이상의 기공 분포의 변화는 크게 관찰되지 않지만, 약 100 nm 크기 이하의 기공 분포가 전체적으로 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 2에서 나타낸 산화혼합물의 미세구조에서 알 수 있듯이 응집체 내부의 기공 구조의 변화이다. 볼 밀링 시간이 증가되어 응집체 내부의 기공 구조가 잘 발달되어 있는 경우, 환원반응이 진행될 때 이러한 기공 채널을 통해서 수소 가스의 유입과 환원반응시 생성된 수증기의 제거가 보다 용이할 것으로 예상된다.

이렇게 볼 밀링된 WO_3 -CuO 혼합물의 승온중 환원반응의 진행을 관찰하기 위한 습도 분석 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 환원반응은 크게 저온부와 고온부로 구분할 수 있다. 약 300°C 이하에서 진행되는 것은 CuO의 환

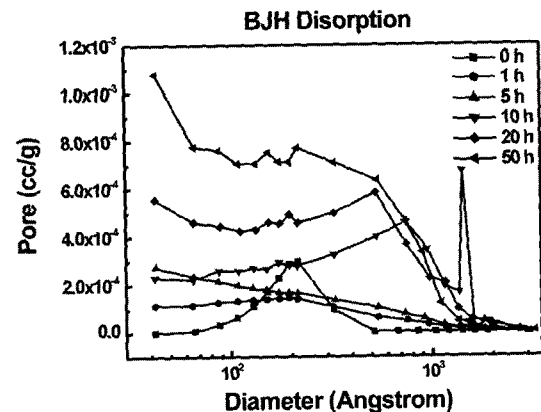


Fig. 3. The pore size distributions of WO_3 -CuO powder mixtures with variation of ball-milling time.

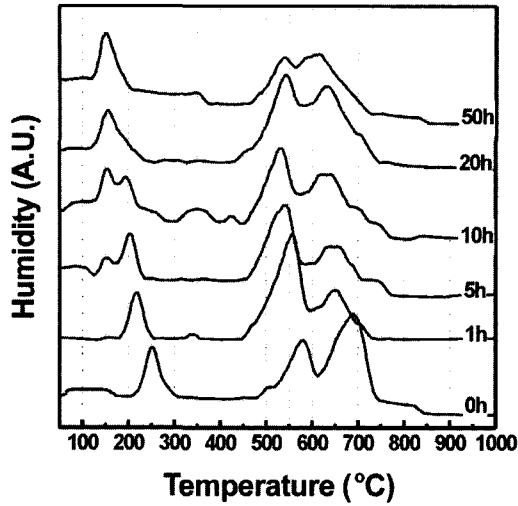


Fig. 4. The Non-isothermal humidity curves obtained during heating-up process of WO₃-CuO powder mixtures with variation of ball-milling time at 10°C/min in hydrogen atmosphere.

원반응으로서 볼 밀링을 하지 않은 경우, 피크 온도가 약 250°C인 반면, 50시간 동안 볼 밀링한 산화혼합물의 경우에는 약 150°C까지 피크온도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 피크는 5와 10시간 동안 볼 밀링한 경우에서 두 개로 분화되었다가 20시간 동안 볼 밀링한 경우부터 다시 하나의 피크로 관찰되는데, 이것은 응집체의 구조에 기인한 결과로서 응집체의 표면과 내부의 반응속도의 차이 때문으로 판단된다. 또한 볼 밀링 시간의 증

가에 따라 응집체 내부의 기공 구조가 발달되어 20시간 이상에서 볼 밀링한 경우에는 응집체의 표면과 내부가 거의 동시 다발적으로 반응이 진행되기 때문에 하나의 피크가 나타나는 것으로 사료된다.

약 450°C 이상의 고온부에서는 W 산화물의 환원반응으로써 두 개의 피크는 각각 WO₃→WO₂와 WO₂→W의 과정이다. 볼 밀링 시간이 증가할수록 두 피크의 온도는 약 580에서 540°C로, 690에서 610°C로 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한 반응이 시작되는 온도도 각각 500에서 450°C로, 610에서 560°C로 낮아짐을 관찰할 수 있다. 이렇게 환원반응이 전체적으로 낮은 온도에서 진행되는 것은 입자 미세화에 의한 비표면적의 증가와 기공 구조의 발달에 기인한 것이다. 볼 밀링 시간이 증가될수록 입자 미세화와 기공구조의 발달로 인해 WO₂가 형성되는 환원반응의 피크가 날카로운 형태로 변화된다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 본 실험에서는 양산조건과 같이 산화혼합물의 적층높이를 높였기 때문에 반응가스의 확산이 다소 지연되어 피크의 형태 변화를 관찰할 수 없었다.

최종적으로 W 입자가 형성되는 WO₂→W 반응의 시작온도와 피크온도는 크게 낮아졌지만, 반응의 종료온도는 약 750°C로 볼 밀링 시간의 변화에 관계없이 거의 일정한 것을 관찰할 수 있다. 선행 연구 결과¹¹⁾에서 보고한 바와 같이, CVT에 의한 WO₂의 환원과정은 평형 조건의 수증기 부분압 이하가 될 때까지 지연되면서 반응의 종료가 같은 온도에서 이루어지는 것으로 판단된다.

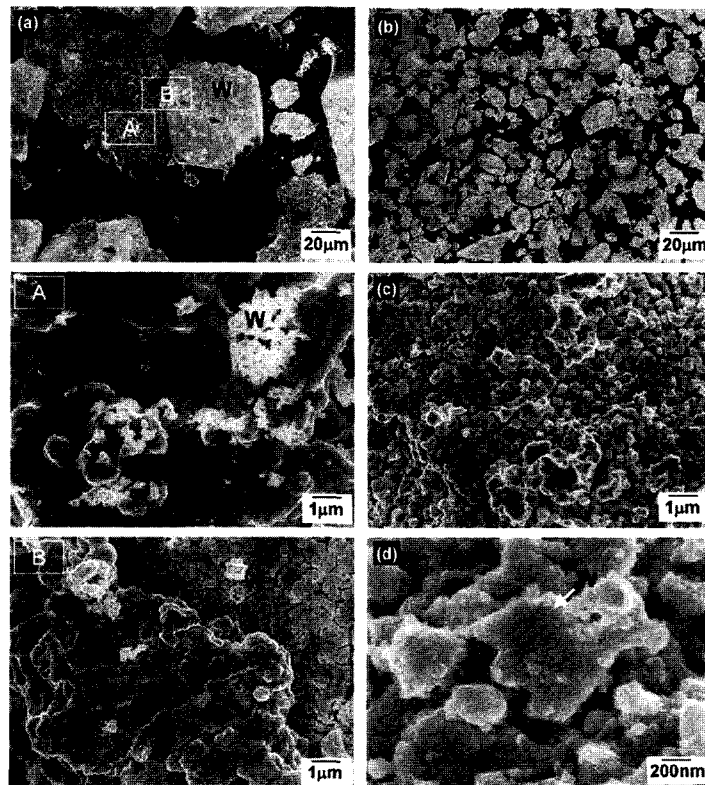


Fig. 5. The FE-SEM micrographs of hydrogen-reduced W-Cu composite powders; (a) ball-milled for 0 h (A and B are high-magnification micrographs of area indicated in (a)); (b), (c) and (d) ball-milled for 50 h.

Fig. 5는 불 밀링을 하지 않은 것과 50시간 동안 불 밀링한 산화혼합물을 각각 1000°C까지 승온하면서 환원한 분말의 미세조직 사진이다. Fig. 5(a)와 같이 불 밀링을 하지 않고 단순히 혼합한 분말의 환원분말에서는 두 산화물이 독립적으로 환원되어 W과 Cu가 뚜렷이 분리되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 그런데 'A'와 같이, Cu의 표면 위에는 수 백 nm 크기의 W 입자들이 달라 붙어 있는 것이 관찰되며, W과 Cu의 인접지역인 'B'에서는 Cu와 함께 미세한 W 입자들이 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 이것은 $WO_2 \rightarrow W$ 인 최종 환원과정이 CVT에 의해 진행되면서 Cu 표면이 W 입자의 핵생성 자리로 제공되었기 때문이다. 50시간 동안 불 밀링한 후 환원한 분말은 Fig. 5(b)와 같이 약 20 μm 이하의 응집체들로 형성되어 있음을 알 수 있다. 이렇게 조대한 응집체들 내부에는 Fig. 5(c)와 같이, 약 200-300 nm 정도 크기의 미세한 응집체들이 관찰된다. 또한 이러한 응집체를 고배율로 확대하여 관찰하면 Fig. 5(d)와 같이 약 30-50 nm 이하의 극미세한 W 입자들이 Cu와 응집체를 형성하며 매우 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이것은 불 밀링시에 극미세화되며 균일하게 혼합된 두 산화물의 환원과정에서 먼저 환원된 Cu의 표면 위에 W 입자가 핵생성되고 온도가 증가됨에 따라 Cu와 함께 응집체를 형성하였기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

W-Cu 나노복합분말을 제조하기 위하여 WO_3 -CuO 혼합물을 습식 불 밀링하였을 때, 불 밀링 시간의 증가에 따라 산화혼합물의 입자 미세화에 의한 급격한 비표면적의 증가와 더불어 약 100 nm 이하의 응집체내 미세기공이 발달함을 알 수 있었다. 불 밀링 시간의 증가에 따라 비표면적의 증가와 미세기공의 발달로 인해 전체적으로 환원온도가 낮아지나 CVT에 의한 최종 환원반응인 $WO_2 \rightarrow W$ 의 종료온도는 약 750°C로서 일정하게 나타났

다. 불 밀링을 하지 않은 산화혼합물의 경우, W과 Cu는 독립적인 환원과정이 진행되며 W과 Cu의 인접된 표면에서 CVT에 의해 핵생성된 W 입자들을 관찰할 수 있었다. 50시간 동안 충분히 불 밀링을 한 경우, 약 200-300 nm의 미세한 응집체에 30-50 nm 이하의 극미세한 W 입자가 Cu와 함께 응집된 형태로 매우 균일하게 분포하고 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다(KRF-2002-042-D00062).

참 고 문 헌

1. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson, *Int. J. of Powder Metall.*, 30, 205 (1994).
2. W. J. Huppmann and H. Riegger, *Acta Metall.*, 23, 965 (1975).
3. A. K. Bhalla and J. D. Williams, *Powder Metall.*, 19, 31 (1976).
4. R. Birringer, *Mater. Sci. Eng.*, A117, 33 (1989).
5. W. S. Shim, D. G. Kim, T. Sekino, J. W. Noh, Y. D. Kim and I. H. Moon, *J. of Ceramic Processing Research*, 3, 109 (2002).
6. A. K. Basu and F. R. Sale, *J. of Mat. Sci.*, 9, 46 (1990).
7. P. Walkden, J. N. Albiston and F. R. Sale, *Powder Metall.*, 28, 36 (1985).
8. T. H. Kim, J. H. Yu, J. S. Lee, *Nanostruc. Mater.*, 9, 213 (1997).
9. E. Lassner, W. D. Schubert, *Tungsten*, Kluwer Academic/Plenum Press, NY, (1993).
10. D. G. Kim, S. T. Oh, H. Jeon, C. H. Lee and Y. D. Kim, *J of Alloys & Compound*, 354, 239 (2003).
11. D. G. Kim, K. W. Lee, M. J. Suk and Y. D. Kim, *Korean J. of Mater. Research*, 13, 169 (2003).