

W-Cu 산화물 복합분말의 환원 기구에 관한 연구

이 성 · 홍문희 · 김은표 · 이성호 · 노준웅
국방과학연구소 기술연구본부 5부 1팀

A Study on the Reduction Mechanism of Tungsten and Copper Oxide Composite Powders

Seong Lee, Moon-Hee Hong, Eun-Pyo Kim, Sung-Ho Lee and Joon-Woong Noh

Technical Research Center, Agency for Defense Development, Yuseong PO Box 35-5, Daejeon, Korea.

(Received 8 November 2003 ; Accepted form 2 December 2003)

Abstract The reduction mechanism of the composite powders mixed with WO_3 and CuO has been studied by using thermogravimetry (TG), X-ray diffraction, and microstructure analyses. The composite powders were made by simple Turbula mixing, spray drying, and ball-milling in a stainless steel jar with the ball to powder ratio of 32 to 1 at 80 rpm for 1 h without process controlling agents. It is observed that all the oxide composite powders are converted to W-coated Cu composite powder after reducing treatment under hydrogen atmosphere. For the formation mechanism of W-coated Cu composite powder, the sequential reduction steps are proposed as follows: CuO contained in the ball-milled composite powder is initially reduced to Cu at the temperature range from 200 °C to 300°C. Then, WO_3 powder is reduced to WO_2 via $WO_{2.9}$ and $WO_{2.72}$ at higher temperature region. Finally, the gaseous phase of $WO_2(OH)_2$ formed by reaction of WO_2 with water vapour migrates to previously reduced Cu and deposits on it as W reduced by hydrogen. The proposed mechanism has been proved through the model experiment which was performed by using Cu plate and WO_3 powder.

Keywords : W and Cu oxide composite powders, W-Cu composite powder, Reduction mechanism, Ball-milling

1. 서 론

우수한 내아크성(arc resistance)과 내삭마성(ablation resistance), 낮은 열팽창계수, 높은 열 및 전기 전도도를 가진 텅스텐-구리 복합재료는 상업적으로는 고출력의 전기접점 재료나 IC용 방열(heat sink) 재료로 널리 사용^{1,2)}되고 있으며, 군사적으로는 최근 들어 로켓트의 초기 자세 제어를 위한 제트 베인³⁾(jet vein)이나 성형작약탄의 라이너(shaped charge liner) 재료로 각광⁴⁾을 받고 있다. 텅스텐-구리 복합재료의 물리 화학적 성질들은 텅스텐과 구리의 함량에 따라 크게 변화한다. 예를 들면, 텅스텐의 함량이 증가하면 내아크성과 내삭마성은 증가하나 열팽창 계수, 전기 및 열 전도도, 연신율 등은 감소한다. 따라서 반도체와 유사한 낮은 열팽창계수와 높은 내삭마성이

각각 요구되는 IC용 방열 재료와 제트 베인 재료로는 텅스텐 함량이 높은 (무게비로 약 90% 이상) 텅스텐-구리 복합재료가 좋으나, 높은 열 및 전기 전도도와 높은 연신율을 각각 요구하는 전기 접점과 성형작약탄의 라이너로 사용되기 위해서는 텅스텐 함량이 낮은 (무게비로 약 75% 이하) 것이 바람직하다.

이렇게 독특한 특징과 다양한 응용 분야를 갖는 텅스텐-구리 복합재료를 제조하는 방법으로는 용침법과 액상 소결법을 고려⁵⁻⁷⁾할 수 있다. 이중 상용적인 방법인 용침법⁵⁾은 텅스텐 분말을 먼저 성형하고 소결한 후, 액상의 구리를 용침하는 공정으로서 비교적 손쉽게 텅스텐-구리 복합재료를 제조할 수 있다는 장점은 있으나, 텅스텐-구리의 함량을 마음대로 조절할 수 없으며, 특히 시편의 크기가 큰 경우에는 내부의 고립된 가스가 밖으로 빠져나오기가 어려워 기공

(pores)으로 남는 단점이 있다. 반면에 액상 소결법^{6,7)}은 시편의 크기에 무관하게 넓은 조성 범위를 갖는 텅스텐-구리 복합재료를 제조할 수 있으나, 텅스텐과 구리의 상호 용해도(mutual solubility)가 극히 제한되어 있는 관계로 치밀화(densification)가 용이하지 않은 단점이 있지만, 대부분의 많은 연구자들은 조성 제어라든지 제조의 용이성을 들어 액상 소결성을 증가시키기 위한 연구에 많은 노력을 하고 있다.

이러한 연구들 중, 첫 번째 그룹의 연구자들은 텅스텐과 구리에 모두 용해도를 갖는 제 3원소(Ni, Co, Fe, Pd)를 첨가함으로써 텅스텐-구리 복합재료의 치밀화를 크게 개선할 수 있다고 보고⁸⁾하고 있다. 그러나 이러한 치밀화 개선에도 불구하고, 첨가된 제 3원소는 텅스텐-구리 복합재료의 물리 화학적 성질을 저하시키기 때문에 제 3원소 첨가법은 적용 시 주의가 필요로 한다. 두 번째 그룹의 연구자들은 순수 텅스텐과 구리 분말⁹⁾ 혹은 산화텅스텐과 산화구리 분말을 기계적 합금화^{10,11)}(MA : mechanical alloying)하거나 텅스텐과 구리를 포함하는 염(salts) 분말을 혼합 후 환원¹²⁾(MCP : mechano-chemical process)하여 텅스텐-구리 복합분말을 제조하는 방법을 이용하여 광목할 만한 연구 결과를 얻었다고 보고하고 있다. MA법과 MCP법에 의해 미세화되고 균일하게 혼합된 텅스텐과 구리 입자들은 액상 소결 과정 중 “입자 재배열 과정 (particle re-arrangement)”을 촉진하여 텅스텐-구리 복합재료의 치밀화를 크게 증가시킨다. 텅스텐 입자의 미세화는 또한 비록 매우 제한된 범위이지만 구리 액상 내에 텅스텐의 용해도를 증가시킬 뿐만 아니라 텅스텐의 입자 성장에 필요한 텅스텐 원자의 평균 확산 거리(mean free path)를 감소시켜 텅스텐-구리 복합재료의 치밀화에 기여⁶⁾하게 된다.

MA법과 MCP법 중에서, MA법은 아트리터(Attritor)와 볼을 이용하여 원료 분말에 강제적으로 기계적 에너지를 부가하는 방법으로 텅스텐과 구리와 같이 상호 고용도가 거의 없는 합금계에서도 냉간 압접과 파괴의 연속 과정에 의해 구성 원소들이 미세화되면서 합금화되는 과정으로 쉽게 이해될 수 있다. 반면에 MCP법에 의한 텅스텐-구리 복합분말의 생성 기구는 기계적 혼합 후에 복잡한 화학적 과정을 수반하기 때문에 아직까지 연구자들 사이에 의견의 차이를 보이고 있다. 먼저 출발 원료로써 염(copper tungstate)을

사용한 Basu와 Walkden 등^{13,14)}은 구리와 텅스텐이 서로 용해도가 없기 때문에 상호 독립적으로 환원 반응이 진행된다고 보고하였다. 텅스텐 산화물과 구리 산화물을 출발 원료로 사용한 연구들에 의하면, 기계적 합금화를 하고 환원하여 제조한 복합분말의 경우 구리 입자를 텅스텐 입자들이 감싸고 있는 텅스텐-구리 복합분말¹¹⁾이나 텅스텐과 구리가 혼재된 텅스텐-구리 나노 복합분말이 만들어진다고 보고¹⁰⁾하였다. 이러한 여러 연구자들 사이의 견해 차이는 구리와 텅스텐의 환원 기구(mechanism)에 대한 이해 부족과 제조된 텅스텐-구리 복합분말을 관찰하는 방법의 차이에 기인한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 산화텅스텐과 산화구리 분말을 볼밀링한 후, TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석, 엑스선 회절 분석(X-Ray Diffraction) 및 주사전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscopy) 분석 등을 실시하여 산화텅스텐-산화구리 복합분말의 환원 기구를 규명하고자 하였다. 또한 염으로부터 분무 건조(spray drying)된 산화텅스텐-산화구리 복합분말을 볼밀링된 산화텅스텐-산화구리 복합분말과 동일한 조건에서 환원하여 미세 구조를 주사전자 현미경으로 관찰하여 비교 분석하였다. 마지막으로 구리 판(plate)과 산화텅스텐 분말을 이용한 모델 실험을 실시하여 텅스텐-구리 복합분말이 환원될 때 구리의 역할을 규명함으로써 제안된 환원 기구의 정당성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 원료 분말으로써 평균 입도가 각각 20 μm 와 10 μm 인 대구텍(주)의 산화텅스텐(WO_3) 분말과 일본 고순도 화학(주)의 산화구리(CuO) 분말을 사용하였다. 그림 1은 사용된 원료 분말의 주사 전자 현미경 사진이다. 산화텅스텐과 산화구리 분말을 환원 후에 텅스텐과 구리의 비가 75 : 25가 되도록 칭량한 후, 스테인레스 jar ($\phi 25 \text{ cm} \times 130 \text{ cm}$)에 텅스텐 카바이드 볼(WC ball)과 함께 무게비로 32 : 1이 되도록 장입한 후 약 80 rpm으로 1시간 동안 볼밀링하여 산화 복합분말을 제조하였다. 볼밀링 동안에 불순물 혼입을 방지하기 위해 스테인레스 jar에 산화텅스텐과 산화구리 분말이 동일한 조성으로 혼합된 예비 분말을 텅스텐카바이드 볼과 함께 주입하여 수회 볼

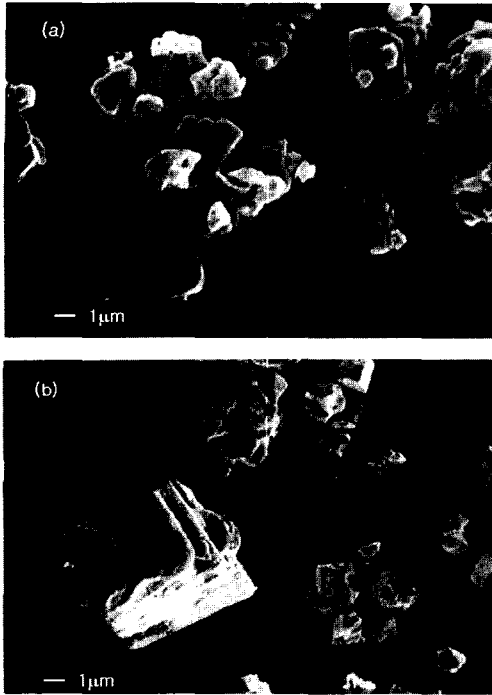


Fig. 1. SEM micrographs of Cu and W oxide powders used in this study : (a) CuO and (b) WO₃.

밀링을 행한 후 아래의 본 실험을 수행하였다. 볼밀링된 산화텅스텐-산화구리 복합분말은 Du-Pont사 2100 모델의 TG 분석기를 이용하여 수소 분위기에서 분당 10°C의 승온 속도로 상온에서 850°C까지 온도 증가에 따른 무게 변화를 조사하였다. 또한 볼밀링된 산화텅스텐-산화구리 복합분말을 상기한 TG 분석과 동일한 조건으로 300°C에서 730°C까지 온도를 올려서 30분간 유지한 후 로냉하여 Philips사 XL 30 모델의 주사 전자 현미경과 JEOL사의 JDX 8030 모델의 엑스선 회절기를 이용하여 분말의 형상과 내부 미세 조직 및 상(phase)의 변화를 관찰하였다.

원료 분말과 볼밀링의 차이가 텅스텐-구리 복합분말의 환원 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해, 상기한 조건에서 볼밀링된 산화텅스텐-산화구리 복합분말, 볼밀링 없이 3차원 혼합 믹서(Turbula)에서 단순 혼합한 산화텅스텐-산화구리 복합분말, 염(salts)으로부터 분무 건조법(spray drying)에 의해 제조된 산화텅스텐-산화구리 복합분말을 환원하여 텅스텐-구리 복합분말의 미세 조직을 조사하였다. 또한 모델 시험으로써 그림 2에 나타낸 바와 같이 구리 판(plate)을 텅스텐 분말 표면에서 일정거리(d)를 띄운 상태에서

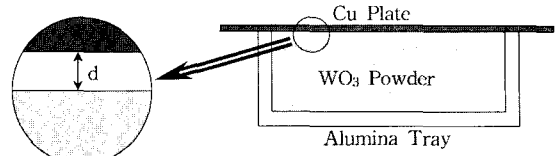


Fig. 2. Schematic diagram of model test to prove the chemical vapor transport mechanism.

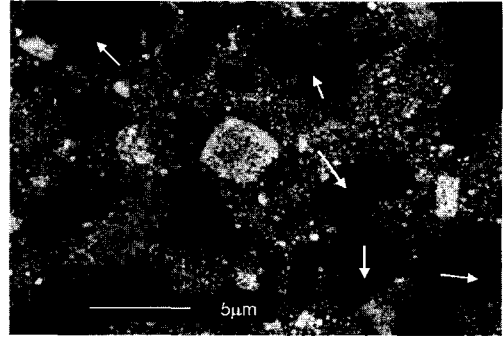


Fig. 3. Scanning electron micrograph of ball-milled W-Cu oxide composite powders.

위의 동일한 방법으로 환원한 후 구리 표면을 주사 전자 현미경을 통하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 토의

그림 3은 볼밀링된 산화텅스텐-산화구리 복합분말을 수지와 혼합한 후 마운팅(mounting)하고 polishing하여 주사 전자 현미경의 BSE(back scattering electron) image로 관찰한 것이다. 그림에서 짙은 회색은 산화구리(CuO) 분말을 흰색은 산화텅스텐(WO₃) 분말을 나타낸다. 연성이 좋은 금속들의 볼밀링 조직과 달리 압접과 파괴 현상은 거의 관찰되지 않고 산화텅스텐 분말은 미세하게 파쇄된 반면 산화구리 분말의 내부에는 화살표로 표시한 바와 같이 crack들이 형성되었음을 알 수 있다.

그림 4는 볼밀링된 산화텅스텐-산화구리 복합분말을 수소 분위기에서 TG 분석한 결과이다. 온도가 증가함에 따라 산화텅스텐-산화구리 복합분말이 환원되면서 무게 감소가 일어남을 알 수 있다. 그림 4에서는 분석 상 편의를 위해 무게 감소와 온도와의 관계를 크게 3단계 영역(영역 I, II, III)으로 표시하여 나타내었다. 표 1은 그림 4에서 관찰되는 무게 감소가 산화텅스텐-산화구리 복합분말의 환원 과정 중 어떤

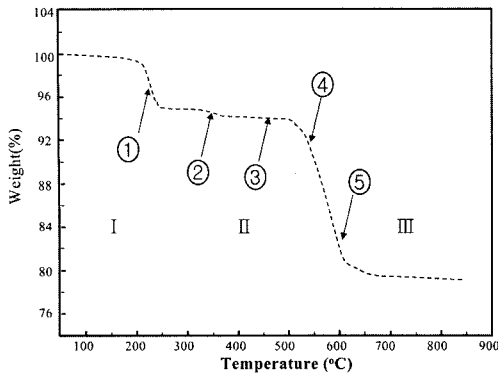


Fig. 4. Thermogravimetry profile of ball-milled W-Cu composite powder.

Table 1. Chemical reactions and accompanying weight losses.

Reaction	Remained Weight (Loss), %
① $WO_3 + CuO \rightarrow WO_3 + Cu$	94.999(-5.001)
② $WO_3 + Cu \rightarrow WO_{2.9} + Cu$	94.947(-0.052)
③ $WO_{2.9} + Cu \rightarrow WO_{2.72} + Cu$	93.571(-1.376)
④ $WO_{2.72} + Cu \rightarrow WO_2 + Cu$	89.815(-3.756)
⑤ $WO_2 + Cu \rightarrow W + Cu$	79.445(-10.37)

반응과 연관이 있는지를 알아보기 위해, 예상되는 환원 반응들과 각 환원 반응에 따른 무게 감소를 화학 조성을 근거로 계산하여 나타내었다. CuO가 Cu로, WO₃가 WO_x(X=2.9, 2.72, 2)를 거쳐서 W로 환원 되면, 점차적으로 무게 감소가 일어나 최종적으로는 초기 무게의 약 80% 수준으로 감소됨을 알 수 있다. 그림 4에서는 또한 표 1에 나타난 반응식에 따른 구간을 화살표로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 측정된 TG 결과와 계산된 무게 감소가 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 영역 I에서는 CuO가 Cu로, 영역 II에서는 WO₃가 WO_{2.9}를 거쳐 WO_{2.72}로, 영역 III에서는 WO_{2.72}가 WO₂를 거쳐 W로 환원되는 반응이 일어난다는 것을 의미한다.

이를 보다 명확하게 알아보기 위해, 산화텨스텐 산화구리 복합분말을 그림 4에서 영역 I, II, III과 관계된 환원 반응이 마무리 되는 300°C, 500°C, 650°C의 온도를 선택하여 각 온도에서 30분간 유지한 후 냉하여 X-선 회절 분석을 행하여 그림 5에 나타내었다. 그림 5에는 또한 비교를 위해 볼밀링된 산화텨스텐 산화구리 복합분말의 X-선 회절 분석 결과도 함

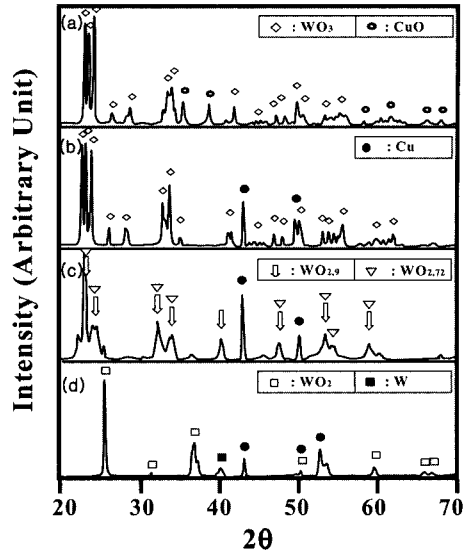


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of W-Cu oxide composite powders with different reduction temperatures : (a) RT(ball-milled state), (b) 300°C, (c) 500°C and (d) 650°C.

게 나타내었다. 볼밀링된 산화텨스텐 산화구리 복합분말의 경우에는 WO₃와 CuO peak들이, 300°C에서 환원된 분말의 경우에는 Cu와 WO₃ peak들이, 500°C에서는 Cu, WO_{2.9}와 WO_{2.72} peak들이, 650°C에서는 Cu, WO₂와 W peak들이 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 X-선 회절 결과는 상기한 그림 4의 TG 분석과 표 1의 계산 결과와 일치하는 것으로서, 온도가 증가함에 따라 산화구리가 먼저 환원¹⁵⁾되고 후에 산화텨스텐이 산소의 함량을 점차적으로 줄이면서 최종적으로는 텨스텐으로 환원됨을 나타내는 것이다.

그림 6은 상기한 산화텨스텐 산화구리 복합분말의 환원 과정이 어떤 기구(mechanism)에 의해 일어나는지를 알아보기 위해, 상기한 바와 같이 300°C, 500°C와 650°C에서 각각 환원된 분말들을 polishing하여 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 6의 (a)에서 보는 바와 같이 300°C에서 환원된 복합분말의 경우에는 흰색의 산화텨스텐 분말은 거의 변화하지 않았으나, CuO 분말은 매우 복잡한 형상의 Cu로 환원되면서 체적 수축에 의해 기공들(깊은 검은 부분)이 주변에 형성됨을 알 수 있다. 500°C에서 환원된 복합분말의 경우에는, 흰색의 산화텨스텐 분말의 형상은 300°C에서 환원된 복합분말과 거의 동일하나(그림 6의 (a)와 (b)를 비교) 환원된 Cu 분말들은 표면 에너지를 줄이기 위해 합쳐지면서 등근 형상으로

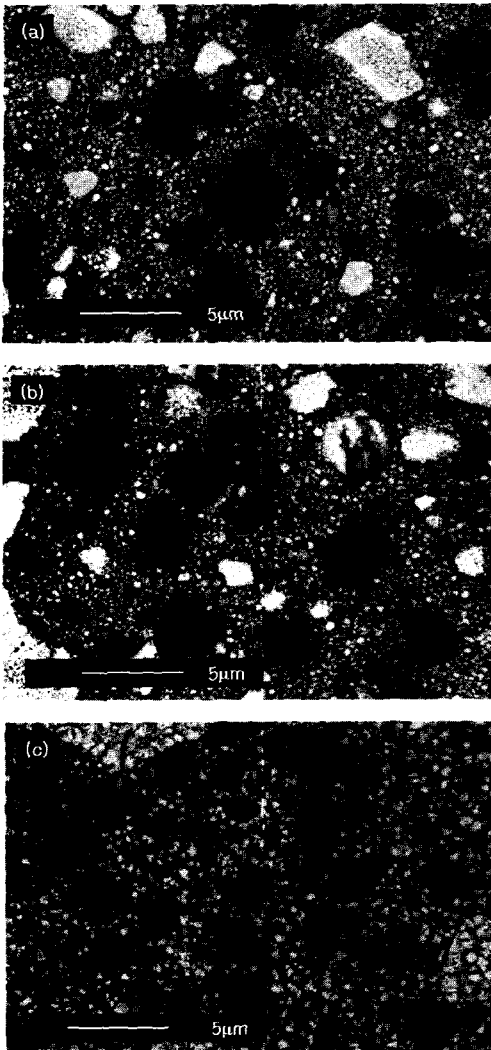


Fig. 6. Scanning electron micrographs of W-Cu oxide composite powders ball-milled for 60 min, and reduced at (a) 300°C, (b) 500°C and (c) 650°C.

변화되고 있음을 알 수 있다. 500°C는 WO_3 가 $WO_{2.9}$ 와 $WO_{2.72}$ 로 환원되는 온도 구간임에도 불구하고 산화텅스텐 분말의 형상 변화가 관찰되지 않는 것은, 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 반응의 경우 매우 적은 무게 감소가 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 환원 온도가 650°C로 올라가면 그림 6의 (c)에서 볼 수 있는 바와 같이 구리 분말뿐만 아니라 산화텅스텐 분말에서도 환원에 의한 형상 변화가 나타나기 시작한다. 이를 좀더 자세히 알아보기 위해 고배율의 주사 전자 현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

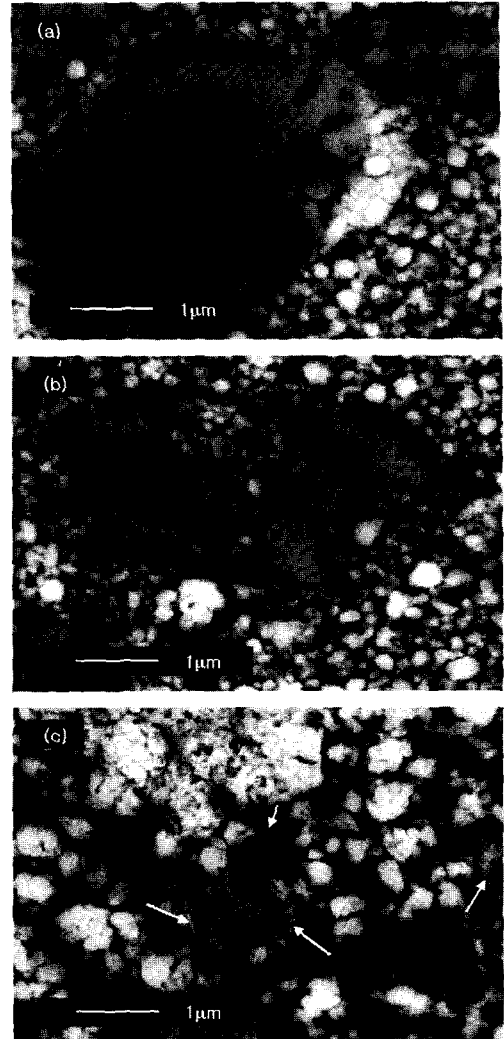


Fig. 7. High magnification scanning electron micrographs of W-Cu oxide composite powders ball-milled for 60 min, and reduced at (a) 300°C, (b) 500°C and (c) 650°C.

그림 7의 (a), (b), (c)는 그림 6의 확대한 환원 분말의 주사전자현미경 사진이다. 300°C에서 500°C로 온도가 증가하면, 전술한 바와 같이 산화텅스텐의 형상 변화는 관찰되지 않으며 환원된 구리는 불규칙적인 복잡한 모양에서 비교적 비표면적이 낮아지는 형상으로 변화되고 있음을 알 수 있다(그림 7의 (a)와 (b)). 500°C에서 650°C로 온도가 증가하면, 그림 7의 (c)에 화살표로 나타난 바와 같이 환원된 구리 입자 표면에 매우 작은 흰 텅스텐 입자들이 부착되어 있음을 알 수 있다. 이렇게 구리 표면에 부착되어

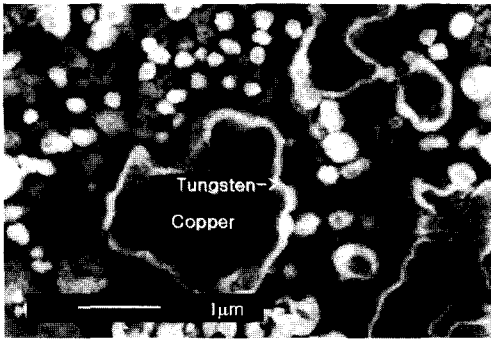


Fig. 8. Scanning electron micrograph of W-Cu composite powders reduced at 730°C from W-Cu oxide powders ball-milled for 60 min.

생성되는 텅스텐의 환원 현상은 730°C에서 환원된 텅스텐-구리 복합 분말의 주사 전자 현미경 사진 (그림 8)에서 보다 뚜렷하게 볼 수 있다. 그림 8은 구리가 텅스텐에 의해 완전히 덮힌 전형적인 이중 구조(cored structure)의 복합분말의 형상을 보여준다. 이는 낮은 온도(650°C)에서 구리 표면에 부착하여 일어나는 텅스텐 입자들의 환원 반응이 온도가 증가(730°C) 하면서 더욱 활발하게 진행되어 나타난 결과로 판단된다.

환원된 텅스텐-구리 복합분말이 cored structure를 갖는 것은 낮은 온도에서 산화구리가 먼저 구리로 환원되고 보다 높은 온도에서 산화텅스텐이 텅스텐으로 환원될 때 텅스텐이나 텅스텐을 포함하는 중간 반응물이 산화텅스텐 표면에서 구리의 표면으로 이동한다는 것을 의미한다. 이를 확인하기 위해 구리 판과 산화 텅스텐 분말을 이용해 실시한 모델 시험 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림 9의 (a), (b)는 각각 구리 판이 산화텅스텐 분말로부터 위로 약 0.5 cm와 1.0 cm 떨어져 있던 부위의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 구리판과 산화텅스텐 분말이 약 0.5 cm 정도 떨어져 있었던 부위에서도 구리 기판 위에 텅스텐이 잘 코팅되어 있음을 알 수 있다. 약 1.0 cm 가량 떨어져 있던 부위의 구리 기판에서는 미세한 텅스텐 입자가 부분적으로 흩어져 있음을 알 수 있다. 이는 전술한 바와 같이 산화텅스텐의 환원 과정 중에 텅스텐이나 텅스텐을 포함하는 중간 반응물이 구리 표면으로 이동한다는 사실을 나타내는 것이다.

텅스텐이 구리 표면에 부착되어 환원되는 과정을

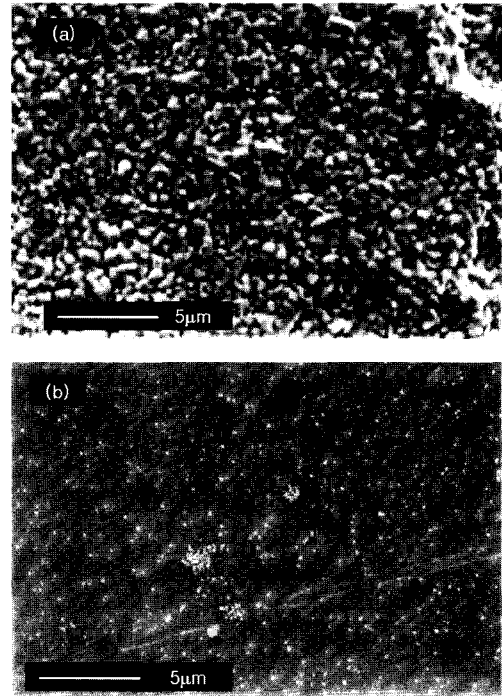
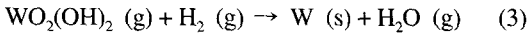
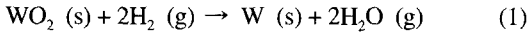


Fig. 9. Morphologies of W particles coated on Cu plate located at a distance of (a) 0.5 cm and (b) 1.0 cm from the surface of WO_3 powder.

이해하기 위해서는, 먼저 산화텅스텐 분말만 있는 경우의 텅스텐의 환원 과정을 살펴볼 필요가 있다. 전술한 바와 같이 산화텅스텐 분말(WO_3)은 먼저 몇 단계의 환원 과정을 통하여 WO_2 의 조성을 갖는 중간 생성물로 환원된다. 중간 생성물인 WO_2 가 W로 환원되는 과정은, 텅스텐의 최종 형상과 입도를 결정하는 가장 중요한 환원 단계로써 아래의 반응식 (1)로 나타낸 바와 같이 고상의 WO_2 에 함유되어 있는 산소가 수소와 반응하여 W로 직접 환원되는 고상 산소 이동 기구와, 반응식 (2)와 같이 반응식 (1)에 의해 생성된 수분(H_2O)이 WO_2 와 반응하여 기상인 $WO_2(OH)_2$ 가 생성되고 주변으로 이동하여 반응식 (3)과 같이 수소와 반응하여 W로 환원되는 CVT(Chemical Vapor Transport) 기구가 제안되었다.¹⁶⁻¹⁸⁾ Schubert¹⁸⁾에 따르면, W의 핵 생성은 고상인 $WO_2(s)$ 표면에서 반응식 (1)의 고상 산소 이동 기구에 의해 일어나며 생성된 W의 성장은 반응식 (2)와 (3)의 CVT 기구에 의해 진행된다고 하였다. 그는 또한 수분의 농도가 낮은 경우에는 텅스텐의 환원 과정이 주로 고상 산소 이동 기구에 의해 주로 일어나 핵 생성이 촉진

되어 미세한 텅스텐 입자가 만들어 지며, 반대로 수분의 농도가 높은 경우에는 주로 CVT 기구에 의해 입자 성장이 주로 일어나 큰 텅스텐 입자가 된다고 주장하였다.



만일 그가 주장한 바와 같이, 텅스텐의 핵 생성이 반응식 (1)에 의해 나타난 고상 산소 이동 기구에 의해서 일어난다면, 이 반응에는 텅스텐을 포함한 물질의 이동이 수반되지 않기 때문에 본 연구 결과에서 보는 바와 같이 텅스텐이 구리 분말을 코팅하는 현상은 일어날 수가 없다. 즉 구리 표면에 텅스텐이 핵 생성되어 성장하기 위해서는 텅스텐을 포함하는 반응물이 어느 정도의 거리를 이동해야 한다. 특히 그림 9의 경우에는 산화텅스텐 분말과 약 1.0 cm 떨어진 지역에서도 구리 판 위에서 텅스텐 입자들이 관찰되는 것은 반응식 (1)의 고상 산소 이동 기구에 의한 텅스텐의 핵 생성과 식 (2)와 (3)에 의한 CVT 기구에 의한 텅스텐의 성장 기구로는 설명이 불가능하다.

그림 10은 순수 W의 환원 기구를 텅스텐-구리 복합분말의 환원 과정으로 수정 보완하여 나타난 모델 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 산화텅스텐 분말의 중간 생성물인 WO_2 주변에 구리가 놓여 있는 경우에는 WO_2 가 고상 산소 이동 기구에 의해 직접적으로 환원되어 W으로 핵 생성되는 것 보다는 CVT 기구에 의해 H_2O 와 반응하여 기상인 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 로 변환되고 농도 차이에 의해 확산 이동하여 수소와 반응하여 구리 표면에 W으로 불균질 핵 생성(heterogeneous nucleation)되는 것이다. 이와 같은

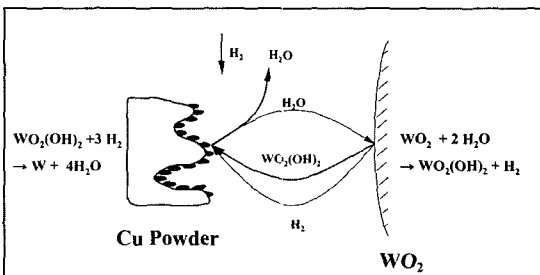


Fig. 10. Schematic diagram for the nucleation and growth of W on Cu surface from WO_2 .

과정에 의해 구리 표면에 생성된 W 핵은 계속된 CVT 반응으로 공급되어지는 기상 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 에 의해 성장하게되고 최종적으로는 그림 8과 같은 텅스텐이 구리 표면을 완전히 덮는 텅스텐이 코팅된 텅스텐-구리 복합 분말을 만들어 지게 된다. 즉, 본 연구에서 제안된 텅스텐-구리 복합분말의 생성 기구는 상기한 반응식 (2)와 (3)에 의한 CVT 반응이 구리 표면에 텅스텐의 핵 생성되어 성장을 일으킨다는 것이다. 반면에 Schubert이 제안한 반응식 (1)의 고상 산소 이동 기구에 의한 텅스텐의 핵 생성과 반응식 (2)와 (3)의 CVT 기구에 의한 텅스텐의 성장 기구는 WO_2 분말이 구리 입자와 멀리 떨어져 있어서 마치 주변이 국부적으로 산화텅스텐 분말만으로 이루어진 계와 동일한 환경이 만들어 질 때 일어날 수 있다. 이는 그림 8에서 텅스텐이 코팅된 구리 분말 옆에 작은 텅스텐 입자들을 통해서 관찰할 수 있다. 이 때 생성되는 텅스텐 입자 크기 및 형상은 환원 온도 및 환원 가스내에 포함된 습도의 량(dew point이며, 가스유량과 함께 적극적으로 수증기분압에 영향을 주게 될 것이다.)에 의해 영향을 받게 된다. 이러한 현상에 대해서는 추후 정리하여 보고하고자 한다.

그림 11은 산화텅스텐과 산화구리 분말을 불밀링 없이 3차원 혼합 믹싱한 후 850°C 에서 30분간 환원한 텅스텐-구리 복합분말의 미세조직 사진이다. 불밀링 후 환원된 텅스텐-구리 복합분말에 비해 입자가 큰 것을 제외하고는 불밀링된 분말과 동일하게 구리가 텅스텐으로 둘러싸여 있음을 알 수 있다. 그림 12는 또한 염으로부터 분무 건조된 복합분말을 동일한 조건에서 환원한 텅스텐-구리 복합분말의 미세조

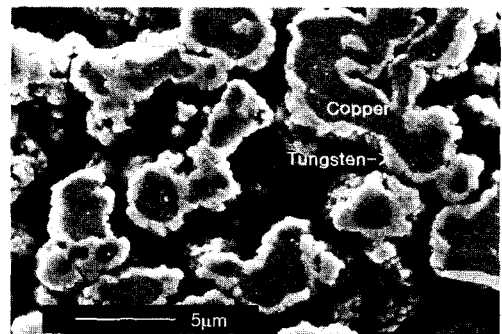


Fig. 11. Scanning electron micrograph of W-Cu composite powders reduced at 860°C from simply-mixed W-Cu oxide powders.

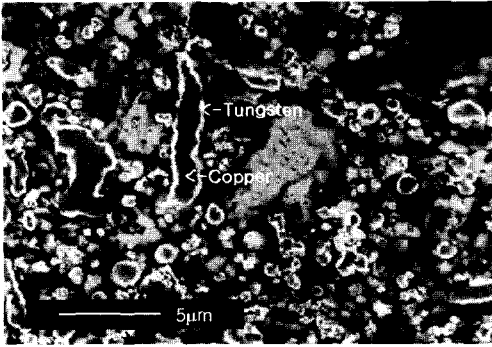


Fig. 12. Scanning electron micrograph of W-Cu composite powders reduced at 860°C from the mechano-chemically processed powders.

직 사진이다. 텅스텐-구리 복합분말이 분무 조건 때문에 침상형 구조를 갖고 있지만 그림 8과 11과 같이 구리가 텅스텐으로 둘러싸여 있음을 알 수 있다. 이는 상기에 제안된 텅스텐-구리 복합분말의 환원 기구가 분말의 제조 조건에 무관하게 잘 적용됨을 보여준다. 기존 연구자들이 고에너지 볼밀링하여 제조한 텅스텐-구리 복합분말의 외부 형상을 관찰하여 텅스텐과 구리가 상호 독립적인 환원되어 나노 복합분말이 제조된다고 주장한 것은 고에너지 볼밀링에 의해 산화구리 분말이 미세하게 분쇄되고 환원되어 그 위에 텅스텐이 CVT 기구에 의해 핵 생성 및 성장하여 복합분말을 형성하였지만, 너무 미세하여 관찰하지 못한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화텅스텐-산화구리 복합분말의 환원 기구를 TG 분석, X선 회절 분석, 및 미세 조직 분석을 통하여 아래와 같이 제안하였다. 먼저 낮은 온도 구간(200–250°C)에서 산화구리가 구리로 환원되고 온도가 증가함에 따라 산화텅스텐(WO_3)이 $WO_{2.9}$, $WO_{2.72}$, WO_2 로 점차적으로 환원되면서 산소의 함량을 낮춘 후 기상의 $WO_2(OH)_2$ 로 변환되고 기상인 $WO_2(OH)_2$ 는 먼저 환원된 구리 표면으로 이동하여 핵 생성하여 성장한다. 따라서 산화텅스텐과 산화구리 분말이 혼합된 복합분말을 환원하면 혼합(볼밀링)

조건이나 원료 분말 제조 공정의 차이에 관계없이 구리가 중앙에 위치하고 주위에 텅스텐 입자들이 코팅된 텅스텐-구리 복합분말이 형성된다.

참고 문헌

1. C. Zweben : J. of Metals, 7 (1992) 15.
2. J. L. Johnson, K. F. Hens and R. M. German : Tungsten and Refractory Metals-1994, A. Bose and R. Dowding (Eds.), Proc. of the 2nd Inter. Conf. on Tungsten and Refractory Metals, MPIF, Princeton, NJ, 1994, 245.
3. Z. Zhendong and H. Tingxian : Tungsten and Tungsten Alloys Recent Advances, A. Crowson and E. S. Chen (Eds.), Proc. of a symp. on Tungsten and Tungsten Alloys Recent Advances, TMS, Louisiana, NO, 1991, 349.
4. W. T. Fu, Z. H. Rong, Z. J. Long and M. H. Wei : Proc. of the 13th Int. Symp. on Ballistics, (1992) 387.
5. Y. Kai, C. Yamasaki, K. Yukuhiro and T. Okabe : Tungsten and Refractory Metals-1994, A. Bose and R. Dowding (Eds.), Proc. of the 2nd Inter. Conf. on Tungsten and Refractory Metals, MPIF, Princeton, NJ, 1994, 228.
6. V. V. Panichkina, M. M. Sirotyuk and V. V. Skorokhod : Poroshk. Metall., 6 (1982) 27.
7. A. Upadhyaya and R. M. German : Int. J. of Powder Metallurgy, 34 (1998) 43.
8. J. L. Johnson and R. M. German : Met. Trans. A, 24A (1993) 2369.
9. S. Lee, M.-H. Hong, E. P. Kim, H. S. Song, J. W. Noh and Y. W. Kim : 대한금속학회지, 31 (1993) 234.
10. T. H. Kim : W-Cu 나노 복합분말의 합성과 치밀화에 관한 연구, 한양대학교 박사학위논문 (1995).
11. S. Lee : W-Cu 산화 복합분말의 환원거동과 활성원소에 의한 소결성, 충남대학교 박사학위논문 (1999).
12. L. P. Dorfman, M. J. Scheithauer, D. L. Houck and N. E. Nelson : U.S. Patent 5470549 (1995).
13. A. K. Basu and F. R. Sale : J. Mat. Sci., 13 (1978) 2703.
14. P. Walkden, J. N. Albiston and F. R. Sale : Powder Metall., 28 (1985) 36.
15. Copper Base Powder Metallurgy, P. W. Paubenblat (Ed.), MPIF, Princeton, NJ (1980) 14.
16. R. Haubner, W. D. Schubert, E. Lassner, M. Schreiner and B. Lux : RM and HM, 9 (1983) 108.
17. R. Haubner, W. D. Schubert, H. Hellmer, E. Lassner and B. Lux : RM and HM, 12 (1983) 156.
18. W. D. Schubert : RM and HM, 12 (1990) 178.