

도금선재의 전기선폭발을 이용한 Cu-Zn 합금 나노분말 제조

김원백* · 박제신 · 서창열 · 이재천 · 오용준^a · 문정일^a

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

^a한밭대학교 신소재공학부

Fabrication of Cu-Zn Alloy Nano Powders by Wire Explosion of Electrodeposited Wires

Wonbaek Kim*, Je Shin Park, Chang Youl Suh, Jae-Chun Lee, Yong-Jun Oh^a and Jeong-IL Mun^a

Minerals and materials processing Division

Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejoen, Korea

^aAdvanced Materials Engineering Hanbat National University, Taejoen, Korea

(Received January 31, 2007; Accepted February 10, 2007)

Abstract Cu-Zn alloy nano powders were fabricated by the electrical explosion of Zn-electroplated Cu wire along with commercial brass wire. The powders exploded from brass wire were composed mainly of α , β , and γ phases while those from electroplated wires contained additional Zn-rich phases as ϵ , and Zn. In case of Zn-electroplated Cu wire, the mixing time of the two components during explosion might not be long enough to solidify as the phases of lower Zn content. This along with the high vapor pressure of Zn appears to be the reason for the observed shift of explosion products towards the high-Zn phases in electroplated wire system.

Keywords : Electrical wire explosion, Cu-Zn, Nano powder, Electrodeposition

1. 서 론

금속선재에 높은 전류밀도를 인가하여 전기적인 폭발을 유도함으로써 생성된 분말을 회수하는 '전기선폭발법(wire electrical explosion, WEE)'이 최근 금속 나노분말을 제조하는 효과적인 방법으로 제안되었다. 이 방법을 사용하여 다양한 순금속¹⁻⁷⁾과 일부 합금분말⁸⁻¹⁰⁾이 제조되었다. 최근 생산성을 높이고 합금계를 다양화하기 위한 노력들이 지속적으로 이루어지고 있으며 공정이 매우 짧은 순간에 이루어지기 때문에 분말 형성중의 상변화와 분말형성 기구에 대한 연구들이 여러 연구자들에 의해 이루어지고 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 이 공정에 따르면 최종 합금의 조성 또는 상은 통상 원료 합금선재의 성분에 의해 결정되므로 이 방법의 원료로서 다양한 합금선재들이 우선 제조되어야 한

다. 그러나 다양한 합금선재의 제조는 추가적인 생산 비용을 초래하며, 합금에 따라 매우 가는 선재로의 제조가 기술적으로 어려운 경우도 있을 수 있다.

본 연구에서는 기존의 합금선재대신 Cu 선에 Zn를 도금한 코팅선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하여 합금 분말을 얻는 기술 개발을 시도하였으며 상용 Brass 선재를 이용한 결과와 비교하였다.

2. 실험방법

코팅선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하기 위해서 우선 코팅층의 두께를 임의로 조절할 필요성이 있다. 본 연구에서는 원하는 두께를 갖는 다량의 선재를 확보하기 위해 자동도금 장치를 설계제작하였으며 그림 1은 이 장치의 개략도이며 모터를 사용하여

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3623; E-mail : wbkim@kigam.re.kr]

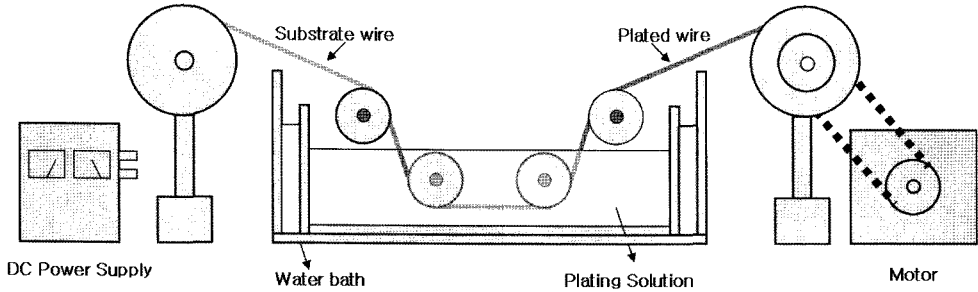


Fig. 1. Schematic of automated Zn electroplating set up.

선재를 원하는 속도로 도금액속을 통과하게 설계하였다. 전원은 직류전원장치를 사용하였으며 도금액의 온도는 히터가 내장된 수조를 사용하여 조절하였다. 따라서 도금층의 두께는 전류(전압) 및 선재의 이동 속도의 조합에 의해서 조절이 가능하였다. 본 실험에 사용한 Zn 도금액은 산성용액으로 조성은 45 g/l ZnCl₂, 160 g/l AlCl₃·6H₂O 이었으며 순수 아연판을 음극으로 사용하였다. 일반적인 전해도금의 경우 전체면적이 일정하기 때문에 전류(밀도)를 변화시켜 도금층의 두께를 조절한다. 그러나 선재도금의 경우에는 도금두께가 증가함에 따라 지속적으로 도금되는 면적이 증가하기 때문에 전류대신 전압을 조절하여 도금하였다. 본 실험에서 도금에 사용한 Cu 선재의 직경은 0.2 mm 이었다.

직경 0.2 mm의 Cu 선재상에 원하는 두께의 Zn을 도금하기 위해 전압과 선재이송속도를 조절하여 Zn을 전기도금하였으며 최종 선재의 총두께는 0.287 mm이었다. 따라서 Zn의 도금두께는 0.0435 mm가 된다. 이 두께는 구리와 도금층과의 균일한 합금화가 이루어진다고 가정하면 약 44 at.%Zn에 해당하는 값

이다. 비교를 위해 상용 Brass 선재(40 at.%Zn)를 이용하여 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

위와 같은 방법으로 Cu-Zn 도금선재를 제조한 후 이를 전기폭발장치에 장입하고 전기폭발 실험을 수행하였다. 전기폭발 장치는 (주)나노기술의 NTi-10P 모델을 사용하였으며 가해준 펄스전압은 6 kV 이었다. 산화방지 등의 목적으로 약 3기압의 알곤 분위기 하에서 분말을 제조하였다. 실험이 끝난 분말은 안정화처리를 한 후 Scanning Electron Microscope(SEM), Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy(TEM-EDS) 및 Cu-K α 를 사용한 X-ray Diffraction(XRD)를 통해 상 및 미세구조를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 제조한 나노분말의 TEM 사진이다. 여기서 (a)는 상용선재 그리고 (b)는 도금선재를 사용하여 제조한 분말이다. 제조한 분말의 크기는 Cu-Zn 도금선재를 사용한 경우 Brass 선재를 사용한 경우보

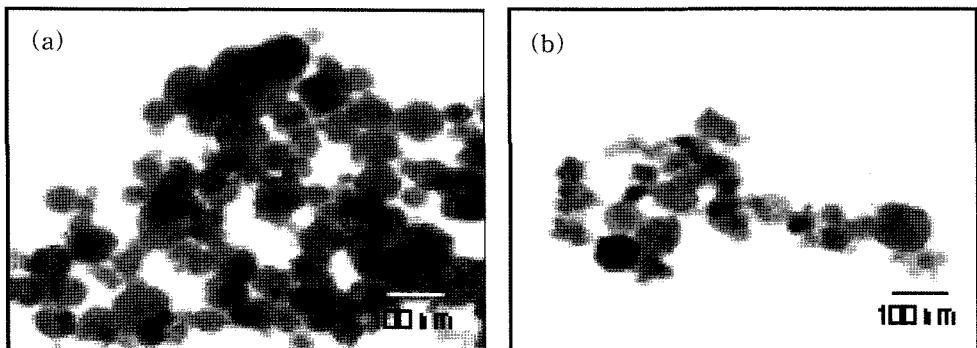


Fig. 2. TEM micrographs of Cu-Zn alloy nano powders produced using (a) commercial brass wire and (b) Zn-electroplated Cu wire.

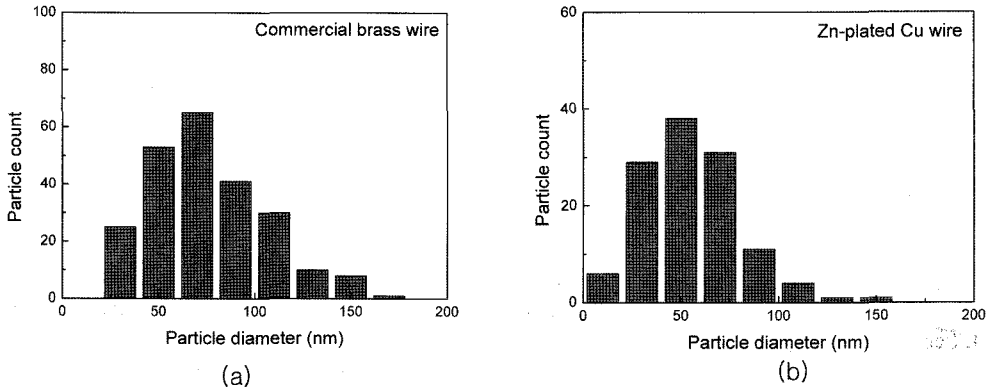


Fig. 3. Particle size distribution of Cu-Zn alloy nano powders produced using (a) commercial brass wire (b) Zn-electroplated Cu wire.

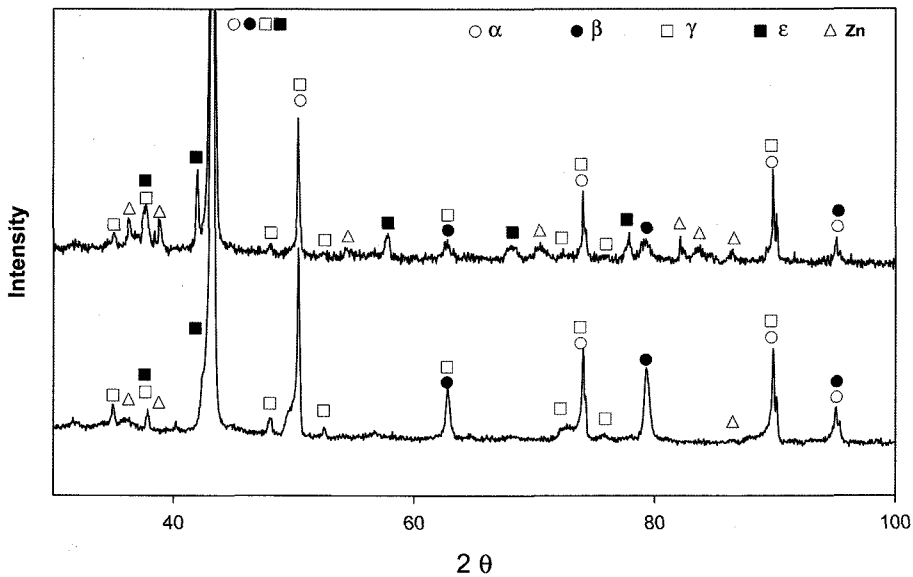


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Cu-Zn alloy powders produced using (a) commercial brass wire (b) Zn-electroplated Cu wire.

다 다소 작은 것으로 나타났다. 그림 3은 이들의 입도분포를 측정된 결과이다. 도금선재의 경우 입자들의 평균입경은 약 62 nm 이었으며 상용선재를 사용한 경우 약 75 nm 이었다.

X선 회절 분석결과 Cu-Zn계 여러 상의 회절 peak 들이 중첩되어 상분석이 용이하지 않았다. 그림 4는 이들 분말들의 X선 회절패턴이다. Brass선재의 경우(그림 4(a)) α , β 및 γ 상이 확인된다. 한편 도금선재의 경우(그림 4(b))에는 이들 3가지 상외에도 Zn 함량이 높은 ϵ 및 Zn 상이 보이고 있다. 이중에서도 ϵ 상이 Brass 선재의 경우에 비해 뚜렷하게 증가한 것

을 볼 수 있다. 그러나 앞서 말한바와 같이 각 피크들의 중첩 때문에 상대적인 상분율, 격자상수의 계산 등의 분석은 불가능하였다. 표 1은 X선 회절에 의한 상분석 결과를 요약한 것이다. 이들 결과는 Brass 선재를 전기폭발시켜 얻은 Q. Wang⁹⁾의 결과와 일치하였다. 그들은 본 실험에서 사용한 Brass 선재와 동일한 조성의 Brass 선재를 원료로 사용하였으며 36 kV의 전압펄스를 가해 α , β , 및 ϵ 상을 제조하였다. 이때 원료선재는 과포화된 α 상이었으며 본 실험에서도 X선회절 분석을 통해 결과 동일한 결과를 얻었다.

Table 1. Summary of phases of Cu-Zn alloy nano powders

Specimen	Composition (at.%Zn)	Phase	Cu (α)	CuZn (β)	Cu ₅ Zn ₈ (γ)	CuZn ₅ (ϵ)	Zn
		JCPDS	4-836	2-1231	25-1228	35-1152	4-831
Brass wire	40		○	○	○		
Zn-Plated Wire	44		○	○	○	○	○

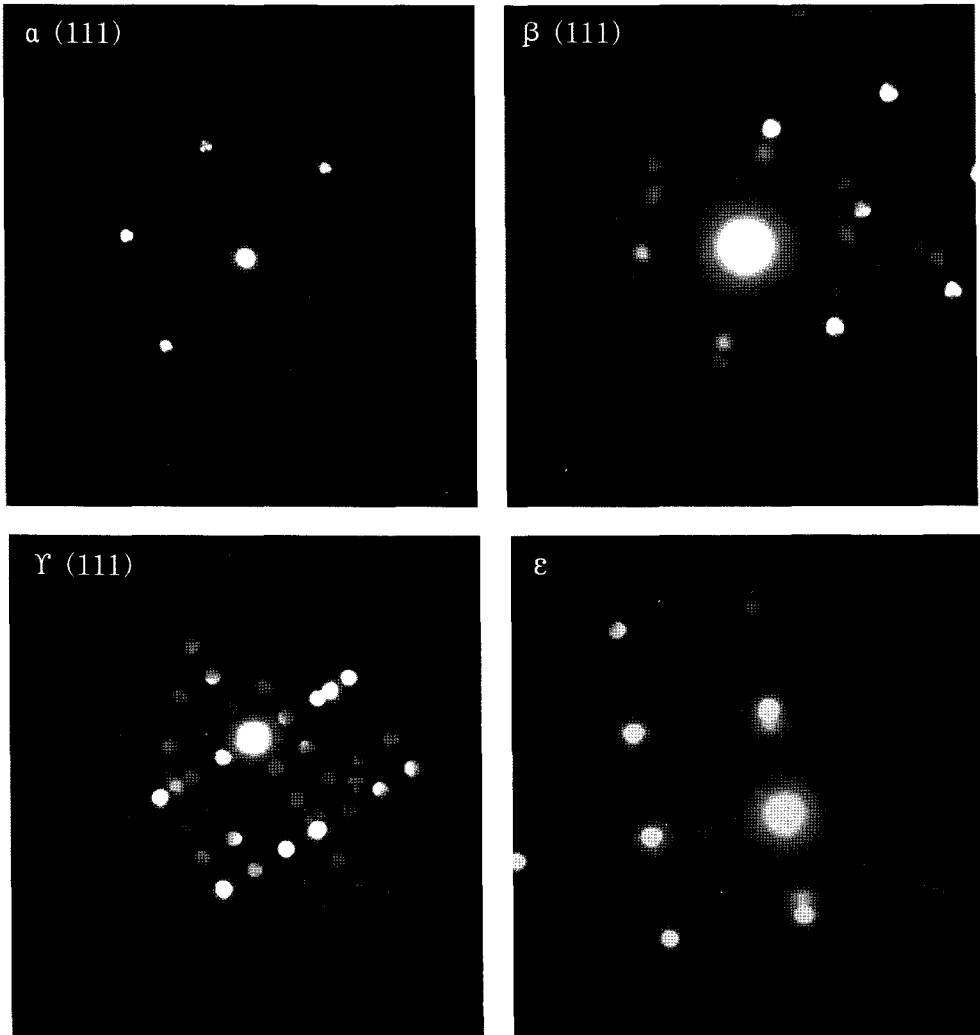


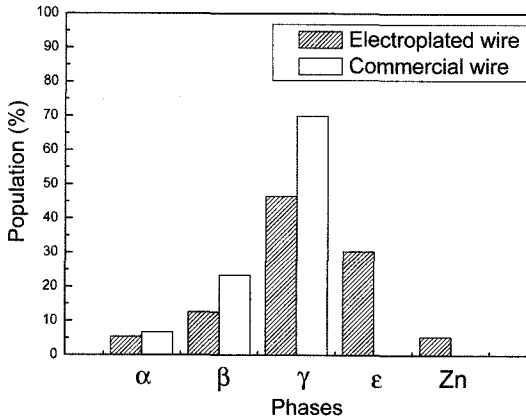
Fig. 5. Typical Selected Area diffraction(SAD) patterns of α , β , γ , and ϵ phases of Cu-Zn alloy nano powders.

출발선재의 조성에 다소 차이가 나는 점을 고려하더라도 (상용선재 40 at.%, 도금선재 44 at.%) X-선 회절분석을 통해 도금선재를 사용하여 제조한 분말의 경우 Zn 함량이 높은 상이 상용선재의 경우보다 많은 것을 알 수 있다.

각 개별입자들의 조성을 EDS(TEM) 분석을 통해 확인하였다. 각 입자들은 단상을 나타내었으며 그림 5는 도금선재로부터 얻은 나노분말의 α , β , γ , 및 ϵ 각상의 대표적인 Selected Area Diffraction(SAD) 패턴을 보여주고 있다. 각 입자들의 EDS 성분분석결

Table 2. Chemical composition ranges of the observed phases by TEM-EDS

Phase	Composition (at.%Zn)
Zn	>96.5
ϵ (CuZn ₅)	79~92
γ (Cu ₃ Zn ₈)	58~72
β (CuZn)	44~56
α (Cu solid solution)	<37

**Fig. 6. Phase population of Cu-Zn alloy nano powders prepared using commercial brass wire and Zn-electroplated Cu wire.**

과와 이들로부터 얻은 MD(microbeam-diffraction) 결과를 종합하여 표 2에 요약하였다. EDS 시험법이 일정 부분 오차가 있으므로 측정된 값이 정확한 상의 성분 경계 값이라고 보기는 어렵지만, 각 상들간의 성분 영역은 뚜렷이 구분되었다.

그림 6은 Brass 선재와 도금선재의 경우 TEM 회절패턴 및 EDS 분석에 근거하여 분류한 분말 입자들의 상별 빈도수를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 Brass 선재의 경우에는 빈도수가 β - α 순으로 나타나고 있으며 도금선재의 경우에는 ϵ - β - α -Zn의 순으로 나타났다. 이것은 높은 Zn 함량의 상들이 다수 형성되었다는 것을 의미한다. 이러한 차이점은 앞서의 X선 회절 결과와도 일치하고 있다.

Brass 선재와 도금선재의 가장 큰 차이점은 도금선재의 경우 Zn 함량이 높은 상이 많이 존재한다는 점이다. Jung등¹³⁾에 따르면 전기폭발시 강력한 충격전류에 의해 선재가 용융되며 이때 외부는 가스에 의해 냉각되는 반면 내부는 액적을 형성하며 액적간의 방전에 의해 기화된 후 충격파를 형성하면서 미세한

입자가 생성된다고 하였다. Brass 선재의 경우에는 과포화된 고용합금이 가열, 기화 및 원자재배열등의 과정을 거쳐 합금분말이 재생성 되므로 입자화 과정에서 초기 성분과 유사한 상들이 나타나 α 와 β 상 입자들이 주를 이룬 것으로 보인다.

그러나 도금선재의 경우에는 내부와 외부의 재질이 다르며 용접 등의 물리적 특성 또한 다르기 때문에 이때의 균질한 합금화는 Brass 선재의 경우 보다 훨씬 어려울 것으로 예상된다. 본 연구에서 도금선재의 전기폭발에 의해 생성된 나노입자들은 상태도상에 가능한 대부분의 상들을 나타내었으며 따라서 도금된 Zn의 상당부분이 기화 과정에 함께 참여한 것으로 사료된다. 이에 따라 전기폭발시 모재와 코팅층이 분리된 상태에서 부분적으로 혼합(mixing)이 이루어진 정도에 따라 다양한 상들(α , β , γ , ϵ , Zn)이 나타난 것으로 생각된다. 이외에도 도금된 표면층의 Zn 일부가 기화에 참여하지 못하고 파열 분산됨으로 인해 Zn-rich 상들(ϵ , Zn)이 나타났을 가능성도 배제할 수는 없다. 이 경우 Cu의 확산속도(Zn속도로)가 반대의 경우보다 약 8 배 이상 높은 점도 이러한 Zn-rich 상의 형성에 유리한 조건이라고 생각된다^{14,15)}.

4. 결 론

1) Brass 선재 및 전기도금법으로 제조한 Cu-Zn 선재를 사용하여 전기선폭발법에 의해 Cu-Zn 합금 나노분말을 제조하였다. 제조한 나노 분말의 입도는 Brass 선재의 경우 75 nm 그리고 도금선재의 경우 62 nm로 도금선재의 경우가 다소 작았다.

2) Brass 선재의 경우 주생성상은 α , β , γ 이었으며 도금선재의 경우에는 이들 3상외에도 Zn 함량이 높은 ϵ 및 Zn상이 관찰되었다.

3) 도금선재의 경우 합금화를 위해서는 전기폭발시 Cu와 Zn(모재와 코팅층)의 기화 및 mixing이 함께 일어나야 하지만 합금화가 이루어질 시간이 매우 짧기 때문에 모재와 코팅층의 분리된 영역에서 혼합(mixing)이 이루어진 정도에 따라 다양한 상들(α , β , γ , ϵ , Zn)이 나타난 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 기술

료사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y.S. Kwon, Y.H. Jung, N.A. Yavorovsky, A.P. Illyn, and J.S. Kim: Scripta Mater., **44** (2001) 2247.
2. S. Dong, G. Zou and H. Yang: Scripta Mater., **44** (2001) 17.
3. Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ilyin, E.M. Popenko, G.H. Rim: Combustion and Flame, **133** (2003) 385.
4. A.A. Gromov, U. Forter-Barth, U. Teipel: Powder Technology, **164** (2006) 111.
5. S. Dong, P. Hou, H. Yang, and G. Zou: Intermetallics, **10** (2002) 217.
6. Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ilyin, A.A. Ditts, J.S. Kim, S.H. Park, M.H. Hong: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **22** (2004) 235.
7. W. Fu, H. Yand, L. Chang, M Li, H. Bala, Q. Yu and G. Zou: Colloids and Surfaces, **262** (2005) 71.
8. J.H. Park, Y.R. Uhm, K.H. Kim, W.W. Kim and C.K. Rhee: J. of Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 83.
9. Q. Wang, H. Yang, J. Shi, G. Zou: Mater. Sci. Eng., **A307** (2001) 190.
10. Y. Fu and C. Sherwood: Scrpita Mater., **50** (2004) 319.
11. Y.A Kotov and O.M. Samatov: Nanostructured Mater., **12** (1999) 119.
12. Y.S. Kwon, Y.H. Jung, N.A Yavorovsky, A.P. Illyn and J.S. Kim: Scripta Mater., **44** (2001) 2247.
13. Y.H. Jung, J.S. Kim, Y.S. Kwon, J.S. Kim and G.H. Rim: J. of Korean Powder Metall. Inst., **9** (2002) 73.
14. Y.Z. Zhou: Phil. Mag. Letters, **84** (2004) 341.
15. S.K. Pabi and B.S. Murty: Mater. Sci. Eng., **A214** (1996) 146.