

## 전기선폭발법에 의한 Cu-Ni-P 합금 나노 분말 제조

김원백\* · 박제신 · 서창열 · 이재천 · 김정환<sup>a</sup> · 오용준<sup>a</sup>

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

<sup>a</sup>한밭대학교 신소재공학부

## Cu-Ni-P Alloy Nano Powders Prepared by Electrical Wire Explosion

Won Baek Kim\*, Je Shin Park, Chang Youl Suh, Jae-Chun Lee,  
Jung Hwan Kim<sup>a</sup> and Yong-Jun Oh<sup>a</sup>

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience,  
Mining and Materials, Daejeon, Korea

<sup>a</sup>Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon, Korea

(Received March 17, 2007; Accepted April 11, 2007)

**Abstract** Cu-Ni-P alloy nano powders were fabricated by the electrical explosion of electroless Ni plated Cu wires. The effect of applied voltage on the explosion was examined by applying pulse voltage of 6 and 28 kV. The estimated overheating factor, K, were 1.3 for 6 kV and 2.2 for 28 kV. The powders produced with pulse voltage of 6 kV were composed of Cu-rich solid solution, Ni-rich solid solution, and Ni<sub>3</sub>P phase. While, those produced with 28 kV were complete Cu-Ni-P solid solution and small amount of Ni<sub>3</sub>P phase. The initial P content of 6.5 at.% was reduced to 2-3 at.% during explosion due to its high vapour pressure.

**Keywords** : Electrical wire explosion, Cu-Ni, Ni-P, Cu-Ni-P, Nano powder, Electroless deposition

### 1. 서 론

금속선재에 높은 전류밀도를 인가하여 전기적인 폭발을 유도함으로써 생성된 분말을 회수하는 '전기선폭발법(wire electrical explosion, WEE)' 이 금속 나노 분말의 경제적인 제법으로 제안되었다. 이 방법에 의해 알루미늄, 텅스텐, 니켈, 구리 등 다양한 순금속 나노 분말이 성공적으로 제조되었다<sup>1-7</sup>. 한편 전기선폭발법을 합금 영역으로 확장하고자 하는 노력도 꾸준히 계속되어 왔으며 그 대표적인 예로 2종류 이상의 순금속 선재를 동시 폭발시켜 합금분말을 제조하는 시도 등을 들 수 있다<sup>8-10</sup>.

합금이나 금속간화합물의 경우에도 미리 합금화된 선재를 사용하면 용이하게 합금 나노 분말을 제조할 수 있는 것으로 보고되었다. 합금선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하여 Cu-Ni, Cu-Zn, Ni-Ti 합금

나노분말을 제조하는 연구가 수행되었다<sup>11-13</sup>.

본 연구실에서는 제조공정이 복잡하고 가격이 비싼 합금선재대신 순금속에 이중 금속을 전기 도금한 코팅선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하는 새로운 방법을 제시한 바 있다. 저자들은 이 방법에 의해 Cu-Ni, Al-Cu, Cu-Zn 등 일련의 이원계 합금 나노 분말을 제조하였다<sup>14-16</sup>. 본 연구에서는 무전해 Ni를 도금한 Cu 선재를 원료로 사용하여 Cu-Ni-P 합금 나노 분말의 제조가능성을 타진하였다.

### 2. 실험방법

무전해도금에 사용한 Cu 선재의 직경은 0.3 mm 이었다. 무전해 Ni 도금은 (주)벤엘금속에서 수행하였으며 도금 후 선재의 직경은 0.41 mm 이었다. 따라서 무전해 Ni 층의 두께는 0.055 mm 가 되며 이

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

Table 1. Explosion parameters used.

Experiment	Applied Voltage (kV)	Capacitance ( $\mu\text{F}$ )	Wire Length (mm)	Explosion (/min)	Atmosphere
1	6.4	11	20	15	Ar (2bar)
2	28.0	3.8	80	30	N <sub>2</sub> (2bar)

는 구리와 도금층과의 균일한 합금화가 이루어진다고 가정할 때 약 48 at.% Ni 합금에 해당한다. EDS로 측정된 무전해 Ni 도금층중의 P는 13.6 at.% 이었으며 따라서 전체조성은 Cu 52 at.%, Ni 41.5 at.%, P 6.5 at.%가 된다.

무전해 도금이 끝난 선재는 전기폭발장치 ((주)나노기술 NTi-10P)에 장입하고 분말 제조실험을 수행하였다. 폭발선재의 길이는 20 mm 이었으며 가해준 펄스전압은 6 kV이었다. 동일한 선재를 사용하여(주)나노기술에서도 분말제조 실험을 수행하였다. 이때 가해준 펄스전압은 28 kV 이었으며 폭발선재의 길이는 80 mm 이었다. 표 1에 이들 실험 조건을 요약하였다.

폭발실험이 끝난 후 챔버 내에서 일정시간동안 안정화 처리를 하고 scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope-energy dispersive spectroscopy(TEM-EDS) 및 Cu-K $\alpha$ 를 사용한 x-ray Diffraction(XRD) 를 사용하여 생성된 상 및 미세구조를 분석하였다. 제조된 폭발생성물은 150 mesh의 체를 사용하여 일차 분급하였다. 이때 체를 통과한 분말은 powder(<150 mesh)로 그리고 체에 잔류한 미폭발 와이어 및 조대 입자는 residue (>150 mesh)로 별도로 분류하고 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 무전해 Ni 도금

무전해 Ni은 전해액의 환원반응에 의해 8~16 at.% 의 P를 함유하는 Ni-P 합금으로 석출된다<sup>17)</sup>. 무전해 Ni은 환원제를 사용한 Ni의 촉매환원에 의해 석출되며 환원제의 종류 및 조건에 따라 다양한 함량의 P를 함유한다.

그림 1은 전기폭발을 위해 무전해 도금한 0.3 mm 직경의 구리선재 단면 사진이다. Ni-P 층의 두께는 비교적 균일하며 Cu 모재와의 접착도 양호한 것을 볼 수 있다. 일반적으로 선재 상에 전기 도금하는 경우 도금전류의 불균일에 따른 두께편차가 무전해도

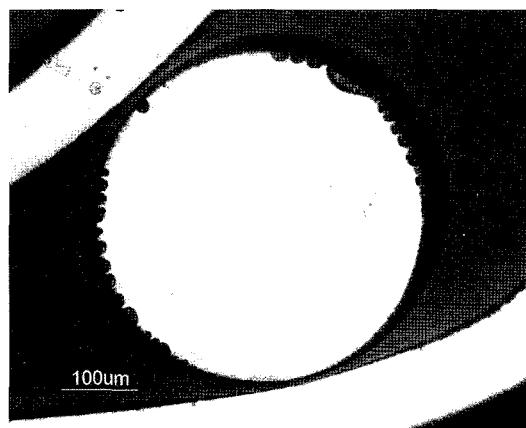


Fig. 1. Optical micrograph of the cross section of electroless Ni plated Cu wire of 0.3 mm diameter.

금의 경우보다는 크다. 그림 2는 무전해도금한 Cu-Ni-P 선재의 X선 회절곡선으로 도금층만의 분리가 불가능하여 선재를 작게 절단하여 측정하였다. 무전해 Ni 도금층의 피크는 미세결정 또는 비정질형태의 확장된 피크를 보여주고 있으며 Cu 모재의 피크도 함께 보이고 있다.

#### 3.2. 조성 및 상분석

전기폭발후 sieve를 통과한 분말의 비율(무게비)는 6 kV의 경우 67% 그리고 28 kV의 경우는 92% 이었다. 이후의 실험은 sieve를 통과한 분말을 대상으로 수행하였다. 그림 3은 Cu-Ni-P 도금선재의 전기선폭발 반응생성물의 저배율 SEM 사진이다. 이들의 형태와 크기는 가해준 전압에 따라 다르게 나타났다. 6 kV의 전압을 가해준 경우 사진(a)에서 볼 수 있는 것처럼 큰 구형 입자들이 다수 생성되었다. 이들 구형 입자들의 입도는 3~90  $\mu\text{m}$ 의 범위를 나타냈으며 기하학적 평균입경은 약 17  $\mu\text{m}$  이었다. 이 구형입자들은 기화상태에 까지 이르지 못하고 용융상태의 액적에서 응고된 분말들로 판단된다. 한편 28 kV의 펄스전압에서 제조한 경우는 이러한 구형입자가 거

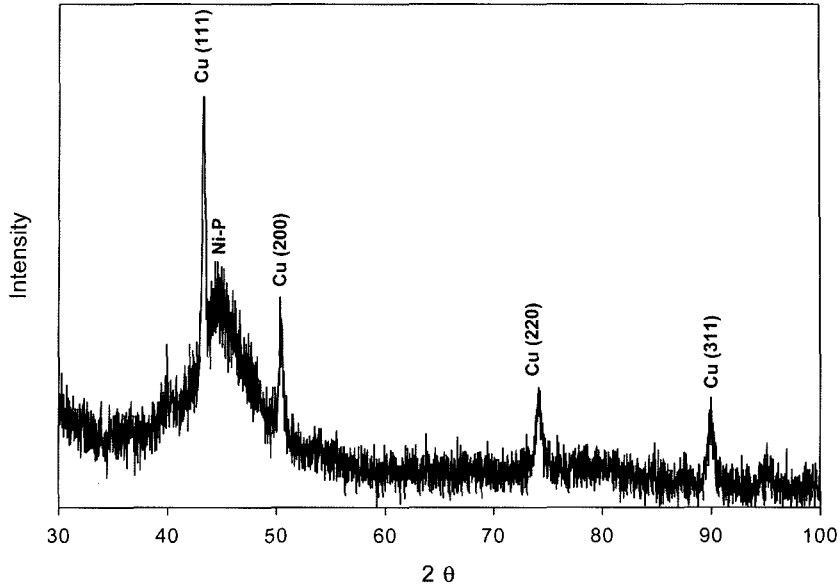


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of electroless Ni plated Cu wire.

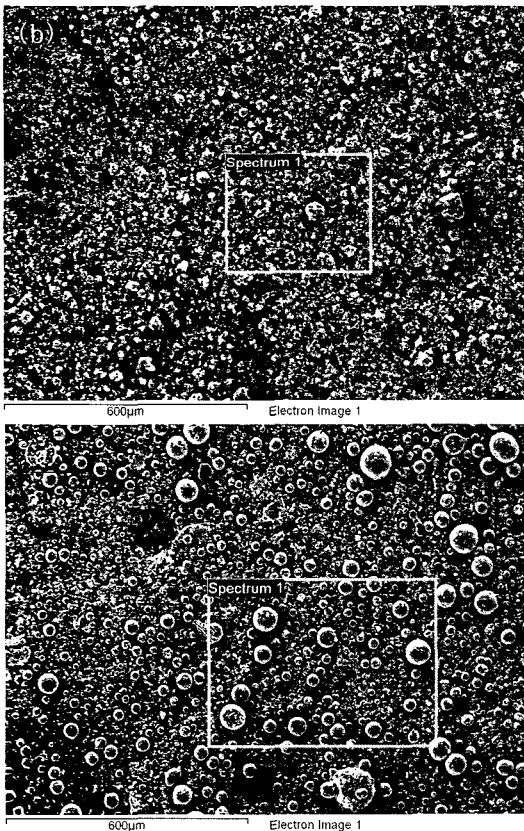


Fig. 3. SEM micrograph of powders produced by explosion of electroless Nickel plated Cu wire. (a) 6 kV (b) 28 kV.

의 관찰되지 않는다(사진 b).

반응생성물의 조성도 가해진 펄스전압에 따라 다른 양상을 보였다. 표 2는 이들 분말의 평균조성을 EDS로 측정된 결과이며 앞서 설명한 바와 같이 150 mesh 체를 통과한 분말을 powder 그리고 체에 남은 잔류물을 residue 로 표시하였다. 6 kV로 폭발시킨 분말(powder)의 평균조성은 Cu:Ni:P 비가 68:30:2 이며 잔류물(residue)의 평균조성은 27:66:8 이었다. 따라서 분말중에는 Cu 성분이 원시료보다 높으며 반대로 잔류물중에는 Ni과 P의 함량이 높은 것으로 나타났다. 이것은 이 조건에서 와이어에 전달되는 에너지가 충분하지 못하여 용점이 낮은 Cu의 경우가 우선적으로 분말화되었기 때문으로 추정된다.

한편 28 kV의 펄스전압을 가해진 경우 분말과 잔류물의 조성이 거의 일치하였다. 이 경우 Cu:Ni:P의 조성비는 분말과 잔류물 모두 55:41:3 이었다. 이는 표 2에 나타낸 바와 같이 원소재의 평균조성인 52:42:7 과 거의 동일한 값이다. 다만 P의 경우를 보면 원료선재의 약 50% 정도의 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 P의 낮은 비등점(277°C)을 고려하면 증발에 의한 손실로 생각된다.

저자들은 Ni을 전기도금한 Cu-Ni 선재를 사용하여 전기선폭발실험을 한바 있다. 이때 사용한 펄스전압은 6 kV 이었으며 Cu-rich 고용체와 Ni-rich 고용체

Table 2. Composition of explosion products of electroless Ni deposited Cu wires (at.%).

Sample		Cu	Ni	P
Electroless Ni Deposit			86.4 ± 0.6	13.6 ± 0.6
Calculated overall composition		52.0	41.5	6.5
6 kV	powder (<150 mesh)	68.1 ± 0.5	29.8 ± 0.4	2.1 ± 0.2
	residue (>150 mesh)	26.9 ± 4.9	65.6 ± 5.0	7.5 ± 0.1
28 kV	powder (<150 mesh)	55.8 ± 0.2	41.2 ± 0.3	3.1 ± 0.1
	residue (>150 mesh)	55.3 ± 1.3	41.5 ± 1.0	3.2 ± 0.3

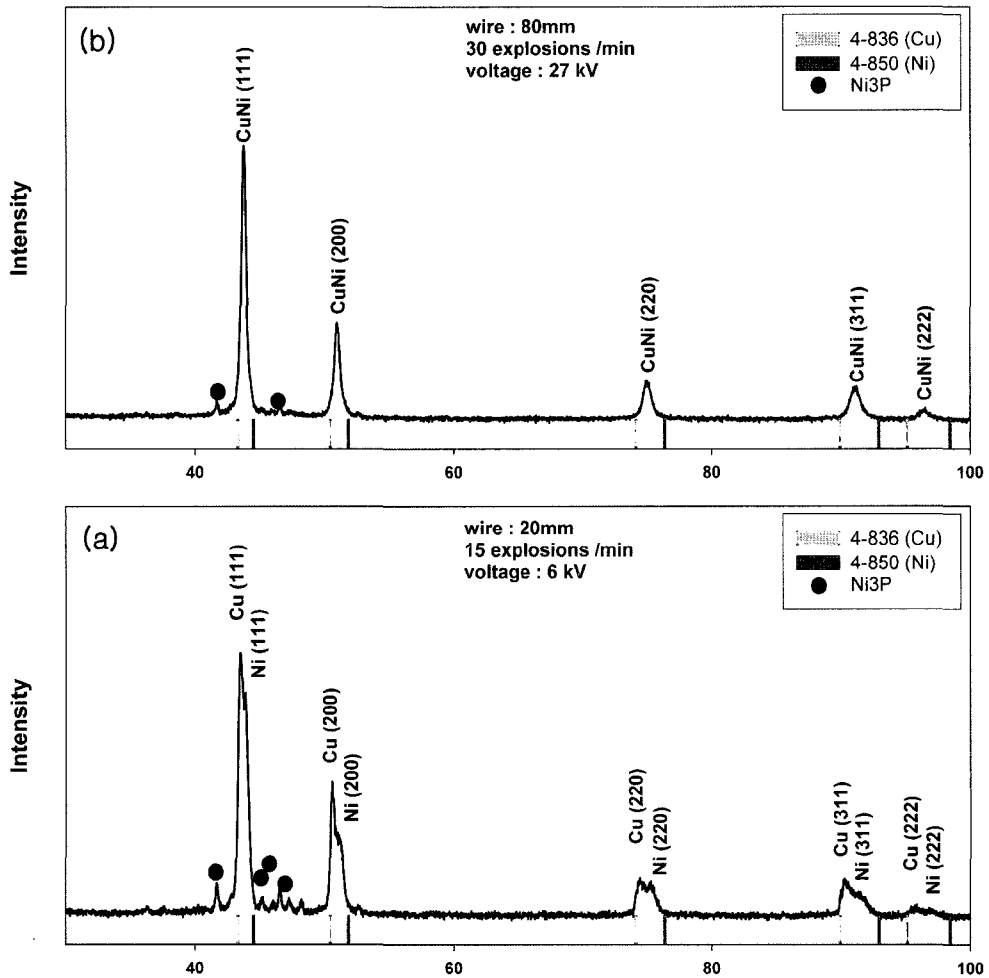


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of powders produced by explosion of electroless Ni plated Cu wires. (a) 6 kV (b) 28 kV.

가 혼합된 상을 얻었다고 보고한 바 있다<sup>16)</sup>. Cu-Ni-P 선재를 사용한 본 실험에서도 6 kV를 사용한 경우 ●로 표시된 바와 같은 Ni<sub>3</sub>P 상을 제외하면 동일한 결과를 나타내고 있다. 그림 4는 6 kV 및 28 kV에서 생성된 반응생성물(표 2의 powder)의 X-선회절곡

선이다. 그림 4(a)에 표시된 바와 같이 6 kV로 실험한 경우 Cu 및 Ni 고용체가 혼재하고 있는 것을 볼 수 있다.

한편 28 kV의 펄스전압을 가해준 경우 폭발에 의한 합금화는 6 kV의 경우에 비해 균일하게 진행된

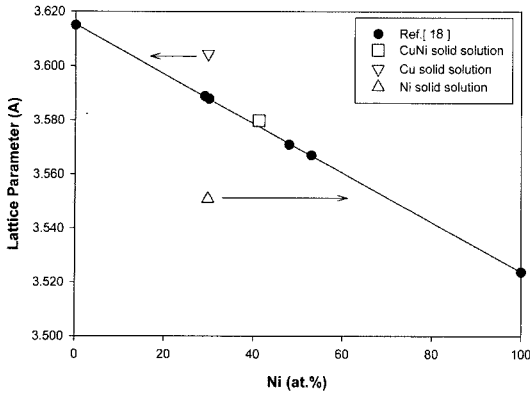


Fig. 5. Lattice parameters of Cu-Ni-P alloy nano powders prepared by the explosion of electroless Ni plated Cu wires. The Cu-rich solid solution and Ni-rich solid solution were produced with 6 kV and Cu-Ni-P solid solution with 28 kV.

것으로 판단된다. 그림 4(b)는 이들 분말의 X선 회절곡선으로 CuNi의 단일고용체 합금이 생성된 것을 보여주고 있다. 이때 Ni<sub>3</sub>P상도 현저하게 감소하였다. 이때 생성된 Cu-Ni-P 합금 분말의 격자상수는 3.5798Å이었다. 그림 5는 제조한 분말들의 격자상수

를 플롯한 것이다. 28 kV에서 제조한 Cu-Ni-P 합금 분말의 경우 Ni 값은 평균값 29.8 at.% Ni(표 2의 28 kV powder의 경우)을 사용하였다. Cu-Ni 합금의 조성에 따른 격자상수값은 Valova 등[18]의 데이터를 사용하였으며 이때 격자상수(a)는

$$a = -9.13610^{-4} \times (x = \text{at.}\% \text{ Ni}) + 3.6152 \text{로 표시된다.}$$

그림에서 볼 수 있는 것처럼 Cu-Ni-P 합금의 격자상수(□)는 Cu-Ni 데이터와 거의 일치하고 있다. 따라서 Cu-Ni-P 합금 중에 함유된 약 2 at.% Ni는 격자상수값에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. Cu-Ni-P 합금의 조성에 따른 격자상수 데이터는 구할 수 없었다. 한편 6 kV에서 제조한 Cu-rich 고용체와 Ni-rich 고용체의 격자상수는 각각 3.6043 Å(▽) 과 3.5509Å(△) 이었다. 위 식으로부터 두 상의 조성을 계산하면 Cu-rich 고용체의 조성은 11.9 at.% Ni 그리고 Ni-rich 고용체의 조성은 70.4 at.% Ni의 조성에 해당한다.

그림 6과 7은 제조한 나노분말의 TEM 사진과 입도분석 결과이다. 6 kV 및 28 kV로 제조한 나노분말의 기하학적 평균입경은 각각 52 nm와 59 nm로

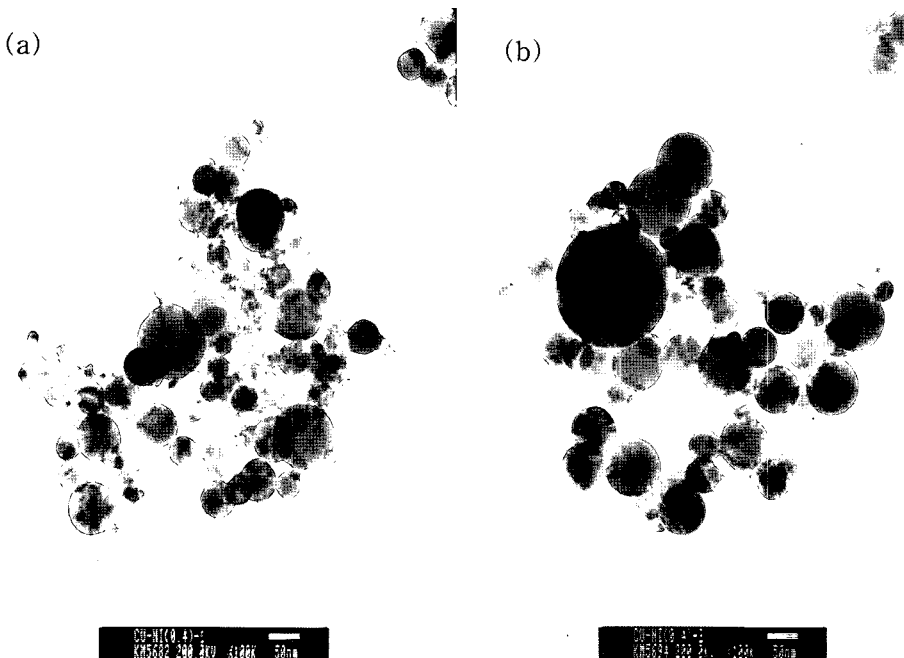


Fig. 6. TEM micrographs of Cu-Ni-P alloy nano powders produced by wire explosion of electroless Ni plated Cu wires. (a) 6 kV (b) 28 kV.

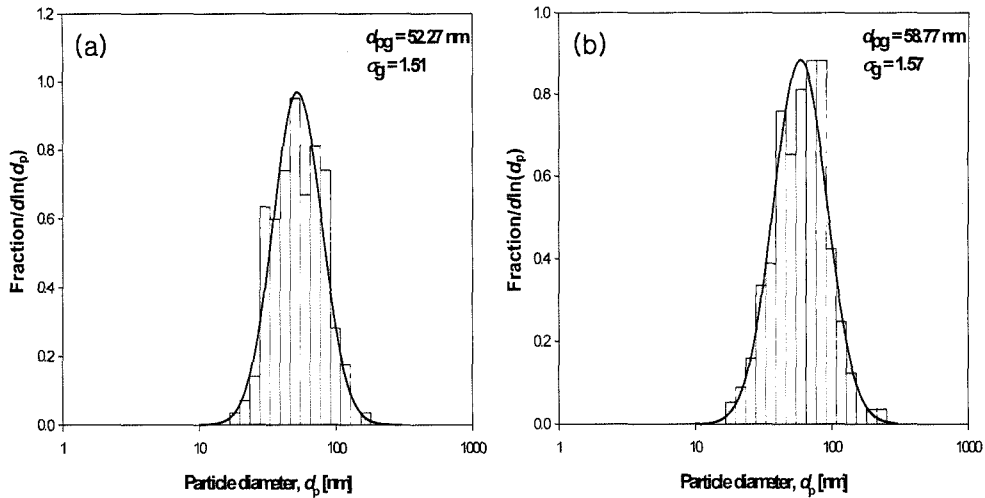


Fig. 7. Particle size distribution of Cu-Ni-P alloy nano powders produced by wire explosion. (a) 6 kV (b) 28 kV.

Table 3. Comparison of composition of Cu-Ni-P nano powders measured by EDS in SEM and TEM (at.%).

Sample		Cu	Ni	P
6 kV	SEM	68.1 ± 0.5	29.8 ± 0.4	2.1 ± 0.2
	TEM	86.2 ± 7.5	13.4 ± 6.7	0.6 ± 0.7
28 kV	SEM	55.8 ± 0.2	41.2 ± 0.3	3.1 ± 0.1
	TEM	54.9 ± 25.3	43.0 ± 25.6	2.0 ± 2.0

큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 TEM 회절분석을 통해 tetragonal 상인  $Ni_3P$ 를 확인하지 못했으며 EDS를 통한 분석결과도 3 at.% 이하의 낮은 값을 보였다. 표 3은 TEM 및 SEM에서 측정된 조성 분석결과를 요약한 것이다. 6 kV 시편의 경우 TEM에서 측정된 평균조성은 SEM에서 측정된 평균조성보다 Cu가 높았고 Ni 및 P는 상대적으로 낮게 나타났다. 따라서 TEM으로 관찰한 나노분말 중에는 Cu-rich 고용체가 평균치보다 많이 함유되어 있는 것으로 추정된다. 그림 8은 6 kV에서 제조한 구형분말의 사진으로 표시된 구형입자의 조성은 Cu:Ni:P 비가 6:77:17로  $Ni_3P$ 의 조성에 비교적 근접한 값을 보이고 있다. 따라서 XRD 분석에 의해 확인된  $Ni_3P$ 상은 주로 기화되지 못하고 액상으로부터 응고된 조대한 구형입자들을 형성하는 것이 아닌가 생각된다. 이점은 표 2에 보인 6 kV residue 시료의 평균조성이 7.5 at.% P의 높은 값을 나타내는 것과는 일치하고 있다. 한편 28 kV에서 제조한 시편들의 경우 TEM과

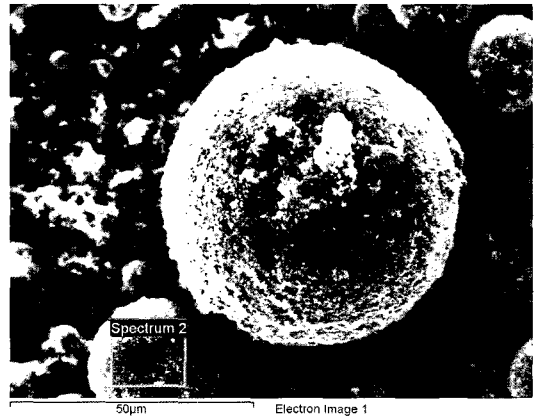


Fig. 8. SEM micrograph of explosion products of electroless Ni plated Cu wire with pulse voltage of 6 kV.

SEM으로 측정된 데이터가 거의 동일한 값을 나타내고 있어 균일한 조성을 갖는 Cu-Ni-P 삼원계 합금 나노 분말이 제조되었다는 것을 말해주고 있다.

### 3.3. 전기폭발의 과열지수(Overheating factor, K)

앞서 살펴본바와 같이 동일한 무전해 Ni 도금전재를 사용하였음에도 불구하고 이들의 폭발 및 합금화 양상은 매우 상이하였다. 가해준 펄스전압이 6 kV의 경우에는 28 kV의 경우에 비해 나노 분말의 비율이 낮았으며 기화되지 못한  $\mu m$  이상의 조대한 구형 입자들이 다수 발생하였다. 이러한 차이점을 비교하기 위해 가능한 범위 내에서 overheating factor를 계산

하고자 하였다. 전기폭발의 기본적인 특성은 종종 해당조건에서의 K 값을 통해 설명하고 있으며 순금속의 경우 K값이 커짐에 따라 나노분말의 입도가 미세화되는 경향이 보고되어 있다<sup>5)</sup>.

K는 과열지수(overheating factor)로 콘덴서를 통해 가해진 에너지(W)와 해당금속을 나노분말화하는데 필요한 고유에너지(W<sub>0</sub>)의 비를 나타낸다. 이때 고유에너지는 통상 해당금속의 승화에너지(J/mm<sup>3</sup>)값을 사용하고 있다<sup>5)</sup>.

$$\text{즉 } K = W/W_0$$

한편 Cu-Ni-P 와이어의 승화에너지(W<sub>0</sub>)는

$W_0 = w_{s,Cu} \times \text{Cu}$  선재의 체적 +  $w_{s,Ni} \times \text{Ni}$  선재의 체적으로 계산할 수 있다. 콘덴서에 축적된 에너지(W)는  $0.5 C V_0^2$  이며 V<sub>0</sub>는 콘덴서에 가해진 전압, C는 콘덴서의 용량(μF)이다. 여기서 w<sub>s,Cu</sub>는 Cu의 승화에너지(47.8 J/mm<sup>3</sup>)이며 w<sub>s,Ni</sub>는 Ni의 승화에너지(53.9 J/mm<sup>3</sup>)이다<sup>5)</sup>. 이때 Ni-P의 경우 Ni의 값을 사용하였다.

본 실험에서 사용한 2가지 실험조건에 대해 K 값을 계산해보면 85%의 효율을 가정할 때 6.4 kV와 28 kV에서의 K값은 각각 1.3과 2.2가 된다. 따라서 전기선폭발법에 의해 코팅선재를 사용하여 다원계 합금 나노분말을 제조하는 경우 균일합금화를 위해서는 K값을 높게 설정할 필요성이 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

1) 무전해 Ni을 도금한 구리선재를 원료로 사용하여 전기선폭발법에 의해 Cu-Ni-P 3원계 합금나노분말을 제조하였다. 6 kV로 폭발시킨 경우 Cu-rich 고용체와 Ni-rich 고용체, Ni<sub>3</sub>P 상이 생성되었다. 28 kV로 폭발시킨 경우 단일상의 CuNi 고용체를 얻었으며 소량의 Ni<sub>3</sub>P로 존재하였다. 원료선재의 평균 P는 6.5 at.% 이었으며 P의 높은 증기압에 의해 폭발중에 3 at.%로 현저하게 감소하였다

2) Cu-Ni-P 나노분말의 입도는 6 kV 및 28 kV의 경우 각각 52 nm 및 58 nm 이었다. 6 kV의 경우 나노분말외에도 3-100 μm의 구형입자들이 다수 생성되었으며 이는 충분하지 못한 에너지로 인해 기화에 까지 이르지 못한 액적으로부터 생성된 것으로

생각된다.

3) 실험한 조건에서의 개략적인 과열지수 (K)값은 6 kV의 경우 1.3 그리고 28 kV의 경우 2.2 이었다. 코팅선재의 전기폭발에 의해 균일한 조성을 갖는 단상의 합금 나노분말을 만들기 위해서는 높은 K 값을 갖는 조건에서 실험할 필요성이 있는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 기술료사업으로 수행되었으며 실험을 도와주신 (주)나노기술 에도 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. Y. S. Kwon, Y. H. Jung, N. A. Yavorovsky, A. P. Ilyin, 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, and G. H. Rim: Combustion and Flame, **133** (2003) 385.
4. A. A. Gromov, U. Forter-Barth, and 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 and 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. Y. A. Kotov: Journal of Nanoparticle Research, **5** (2003) 539.
9. G. H. Lee, C. K. Rhee, W. Kim, O. M. Samatov, Y. A. Kotov and Y. S. Kwon: Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **11** (2004) 60.
10. G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samatov, Y. A. Kotov and Y.S. Kwon: Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, J. Korean Powder Metall. Inst., **11** (2004) 105.
11. 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.
12. Q. Wang, H. Yang, J. Shi and G. Zou: Mater. Sci. Eng., **A307** (2001) 190.
13. Y. Fu and C. Sherwood: Scrpita Mater., **50** (2004) 319.
14. J. S. Park and C. Y. Suh, Hankwon. Chang, Jaechun. Lee and Wonbaek. Kim: J. of Korean Powder Metall. Inst., **13** (2006) 187.

15. W. B. Kim, J. S. Park, C. Y. Suh, J.-C. Lee, Y.-J. Oh and J.-I., Moon: *J. of Korean Powder Metall. Inst.*, **14** (2007) 38.
16. W. B. Kim, J.-S. Park, C.-Y. Suh, H. K. Chang and J.-C. Lee: *Materials Letters*, in press.
17. G. Schumacher and R. C. Birtcher: *J. of Mat. Sci. Lett.* **14** (1995) 247.
18. E. Valovaa, J. Dilleb, S. Armyanova, J. Georgievaa, D. Tatcheva, M. Marinova, J.-L. Delplanckeb, O. Steenhautc and A. Hubin: *Surface & Coatings Technology*, **190** (2005) 336.