

MoO₃-CuO 혼합분말의 볼 밀링 및 수소분위기 열처리에 의한 Mo-Cu 복합분말 제조

강현지 · 오승탁*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Fabrication of Mo-Cu Powders by Ball Milling and Hydrogen Reduction of MoO₃-CuO Powder Mixtures

Hyunji Kang and Sung-Tag Oh*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 01811, Republic of Korea

(Received July 26, 2018; Revised August 1, 2018; Accepted August 3, 2018)

Abstract The hydrogen reduction behavior of MoO₃-CuO powder mixture for the synthesis of homogeneous Mo-20 wt% Cu composite powder is investigated. The reduction behavior of ball-milled powder mixture is analyzed by XRD and temperature programmed reduction method at various heating rates in Ar-10% H₂ atmosphere. The XRD analysis of the heat-treated powder at 300°C shows Cu, MoO₃, and Cu₂MoO₅ phases. In contrast, the powder mixture heated at 400°C is composed of Cu and MoO₂ phases. The hydrogen reduction kinetic is evaluated by the amount of peak shift with heating rates. The activation energies for the reduction, estimated by the slope of the Kissinger plot, are measured as 112.2 kJ/mol and 65.2 kJ/mol, depending on the reduction steps from CuO to Cu and from MoO₃ to MoO₂, respectively. The measured activation energy for the reduction of MoO₃ is explained by the effect of pre-reduced Cu particles. The powder mixture, hydrogen-reduced at 700°C, shows the dispersion of nano-sized Cu agglomerates on the surface of Mo powders.

Keywords: Mo-Cu composite powder, MoO₃-CuO powder mixture, Hydrogen reduction behavior, Microstructure

1. 서 론

Mo-Cu 복합재료는 높은 열전도도 및 강도와 함께 우수한 가공성을 가지고 있으며, 또한 Cu 첨가량에 따라 열팽창계수를 제어할 수 있는 장점이 있다[1, 2]. 따라서 전기 접점, 용접용 전극봉 및 방열 재료 등의 다양한 산업분야에 적용되고 있으나, 요구되는 특성을 만족하기 위해서는 균질한 미세조직을 갖는 완전 치밀체로의 제조가 필요하다[3, 4]. Mo-Cu 계는 상호간에 커다란 용점차이를 나타내기 때문에 일반적인 주조방법으로는 제조가 불가능하다. 따라서 우선 기공을 갖는 Mo 예비 소결체를 제조한 후 액상 Cu를 용침 시키는 공정을 적용하나, Mo와 액상 Cu 간

의 나쁜 wetting 특성 및 느린 용침 속도 등으로 Cu 상이 균일하게 분포된 복합재료의 제조에는 어려움이 있다[5].

복합재료 제조의 다른 방법으로는 Mo-Cu 복합분말을 합성하고 소결 열처리하여 치밀체로 제조하는 분말야금 공정이 있다. 이는 Mo와 Cu 분말을 고에너지 볼 밀링하여 미세한 혼합분말로 제조한 후 액상소결 등을 통해 치밀화 하는 공정이나, Mo와 액상 Cu 사이의 낮은 고용도와 균일한 혼합분말 합성의 어려움으로 요구되는 미세조직 특성을 갖는 Mo-Cu 복합재료의 제조에는 한계가 있다[6].

최근에는 금속분말 대신 MoO₃와 CuO를 원료로 이용하여 산화물 복합분말로 제조한 후, 후속열처리를 통하여 중간 반응상인 CuMoO₄를 형성하고 환원 처리하여 균일하

*Corresponding Author: Sung-Tag Oh, TEL: +82-2-970-6631, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: stoh@seoultech.ac.kr

고 미세한 복합분말로 제조하는 분말 합성공정[7], 고밀도화를 위한 방전 플라즈마 소결 방법[8] 등이 도입되고 있다. 특히 W-Cu 계에서 보고된 바와 같이[9], 고에너지 볼 밀링 한 금속산화물 혼합분말을 수소 환원하는 공정은 나노 크기로 분말을 미세화할 수 있으며 또한 균일한 복합분말로 제조할 수 있다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 정확한 미세조직 제어를 위해서는 금속산화물 복합분말의 수소환원 거동에 대한 정량적 해석이 요구되나 아직까지 이에 대한 연구가 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 MoO₃와 CuO를 원료분말로 사용하여 볼 밀링과 수소환원 공정으로 균일한 Mo-Cu 복합분말을 제조하고자 하였다. 또한 MoO₃-CuO 복합분말의 수소환원 거동을 해석하고 환원조건에 따른 미세조직 특성을 분석하여 Mo-Cu 복합분말 제조를 위한 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

Mo-Cu 복합분말 제조를 위한 원료로는 MoO₃(99.9%, 1~5 μ m, Kojundo Chemical Lab., Co., Japan)와 CuO(99.9%, <2 μ m, Kojundo Chemical Lab., Co., Japan) 분말을 사용하였다. 그림 1은 원료분말의 형상을 나타낸 것으로 MoO₃ 분말은 판상 형태이며 CuO는 미세한 입자들이 응집체를 형성하고 있음을 알 수 있다. 원료분말은 최종조성이 Mo-20 wt% Cu가 되도록 칭량한 후 직경 5 mm의 ZrO₂ 볼과 함께 에탄올 용액 내에서 10시간 동안 밀링하였다. 이때 볼과 분말은 15:1의 무게비로 하였으며 밀링한 분말은 50°C에서 건조한 후, 응집체를 제거하기 위해 직경 10 mm의 ZrO₂ 볼과 5시간 동안 건식 밀링하였다.

금속 산화물 복합분말의 환원거동은 가열 중 배출되는 분위기 가스의 열전도도를 실시간으로 측정할 수 있는 TPR(temperature programmed reduction) 장비를 이용하여 해석하였다. 측정을 위해 복합분말 약 50 mg을 TPR에 장입한 후 Ar-10% H₂의 환원성 분위기에서 승온속도

2~20°C/min로 700°C까지 가열하였으며, 상세한 실험조건은 기존의 논문에서 설명하였다[10]. 원료분말 및 환원단계별 복합분말의 미세조직 특성은 SEM-EDX(JSM-6700F, JEOL Co., Japan)를 이용하여 분석하였고, 상변화는 XRD(D/Max-III C, Rigaku Denki, Co., Japan)로 해석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

볼 밀링한 MoO₃-CuO 복합분말의 환원거동을 분석하기 위해 시편을 TPR 장비에 장입한 후, Ar-10% H₂ 혼합가스를 흘려주며 가열과정 중에 발생하는 배출가스의 열전도도 변화를 측정하여 TCD(thermal conductivity detector) 값으로 나타내었다. 그림 2는 가열온도 및 승온속도에 따른 TCD 결과로서 약 300~350°C 및 340~430°C의 온도구간에서 2개의 반응피크가 존재함을 알 수 있다. 첫 번째(T_{m1})와 두 번째 피크(T_{m2})는 각각 CuO와 MoO₃의 환원과 관련된 것으로 판단되나 정확한 해석을 위해 반응피크가 존재하는 온도에서 열처리한 복합분말을 XRD로 분석하

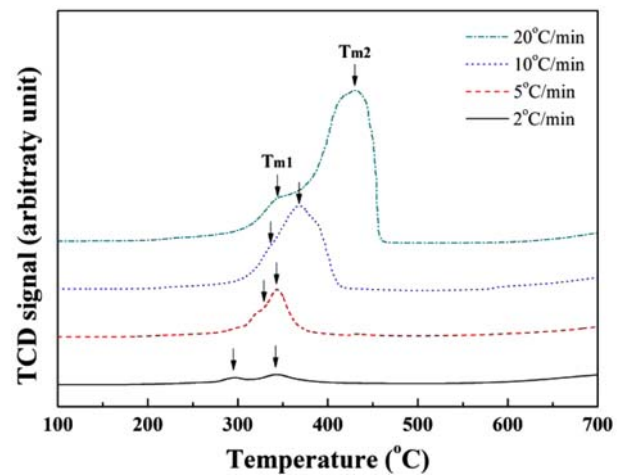


Fig. 2. TCD signal curves for the reduction process of MoO₃-CuO powder, scanned at different heating rates in Ar-10% H₂ atmosphere.

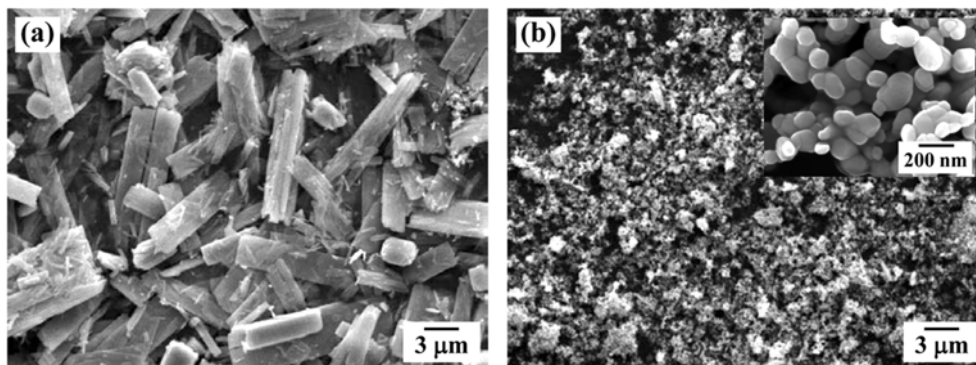


Fig. 1. SEM images for raw powders of (a) MoO₃ and (b) CuO.

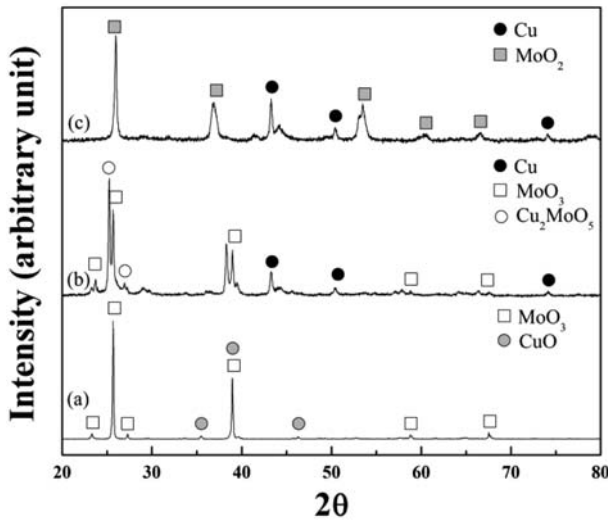


Fig. 3. XRD profiles of the powder mixtures at different stages of processing; (a) ball-milled powder mixture, heat-treated in H_2 atmosphere at (b) 300°C and (c) 400°C.

였다.

그림 3은 복합분말을 각각 300°C와 400°C에서 환원한 후 XRD로 분석한 결과이다. 볼 밀링한 복합분말(그림 3(a))에서는 MoO_3 와 CuO 상에 해당하는 피크만 관찰되나, 300°C에서 환원 처리한 경우에는(그림 3(b)) MoO_3 , Cu_2MoO_5 및 Cu 상으로만 존재한다. 한편 그림 3(c)와 같이 400°C에서 환원할 경우에는 MoO_3 와 Cu_2MoO_5 상은 없어지고 MoO_2 와 Cu 상에 해당하는 피크만 관찰된다. 그림 4는 환원 처리한 복합분말을 SEM으로 관찰한 미세조직 사진으로 300°C에서 400°C로 환원온도의 증가에 따라 입자크기의 커다란 변화는 없으나, 화살표로 표시한 부분과 같이 고온에서 열처리한 경우가 환원된 미세 Cu 입자들이 Mo 산화물 분말표면 위에 존재하는 것을 더 명확하게 관찰할 수 있다.

일반적으로 CuO 분말의 수소환원 온도는 약 200~300°C로 보고되었으며[11], 본 실험의 XRD 분석결과와 TPR 실험을 $Ar-10\% H_2$ 분위기에서 실시한 것을 고려할

때 TPR 곡선에서 나타나는 첫 번째 피크는 주로 CuO 의 환원에 기인한 것으로 판단된다. 또한 그림 3(b)와 같이 300°C에서 환원 후에 Cu_2MoO_5 상이 존재하는 바, 이는 MoO_3 와 CuO 의 반응에 의해 형성되는 중간상으로 해석된다[12].

MoO_3 은 환원과정 중에 약 450-650°C의 온도에서 MoO_2 상으로 환원되고 최종적으로 650°C 이상의 온도로 가열할 경우에 Mo 상으로 환원되는 것으로 보고되었다[13, 14]. 한편 그림 3(c)의 XRD 결과를 고려할 때, TPR 분석에서 나타나는 두 번째 피크는 MoO_3 가 MoO_2 상으로 환원되는 과정이나 이는 일반적으로 보고된 환원온도 보다 낮은 온도이다. Kim 등은[15] WO_3-CuO 복합산화물 분말에서 먼저 환원된 Cu 입자가 WO_3 환원과정에 영향을 미쳐 환원 온도가 낮아진다는 결과를 보고한 바 있다. 따라서 그림 2의 두 번째 피크는 MoO_2 상으로의 환원과 관련된 것으로 해석된다.

환원거동을 분석한 TPR 결과에서는 승온속도가 증가함에 따라 반응에 관련된 피크의 온도가 고온으로 이동하는 것을 알 수 있으며, 이는 열활성화 반응에 지배 받는 환원 공정에 기인한다. 따라서 승온속도에 따른 피크온도의 변화를 이용하여 아래의 Kissinger 식으로 계산하면 환원반응에 관련된 활성화 에너지 값을 얻을 수 있다[16].

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_m} + constant \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 승온속도, T_m 은 반응피크 온도, R 은 기체상수, Q 는 활성화 에너지를 나타낸다.

그림 5는 본 실험에서 적용한 승온속도 2, 5, 10, 20°C/min에서 나타나는 2개의 반응 피크온도(T_{m1} , T_{m2})로부터 각각 $\ln(\phi/T_m^2)$ 을 계산하여 y축으로 하고 $1/T_m$ 을 x축으로 도시하여 나타낸 그림이다. 직선의 기울기로부터 T_{m1} 과 T_{m2} 반응에 대한 활성화 에너지를 계산하면 각각 112.2 kJ/mol 및 65.2 kJ/mol의 값을 나타내었다. 첫 번째 피크(T_{m1})는 앞선 설명과 같이 CuO 에서 Cu 상으로의 환원과 MoO_3

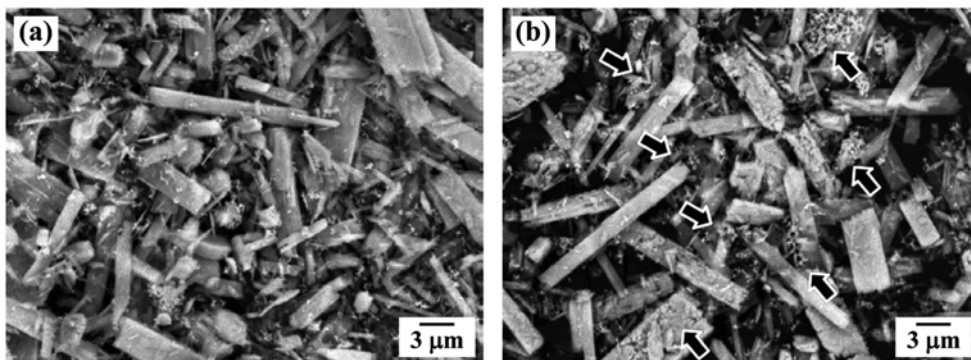


Fig. 4. SEM images of MoO_3-CuO powder mixture, heat-treated in H_2 atmosphere at (a) 300°C and (b) 400°C.

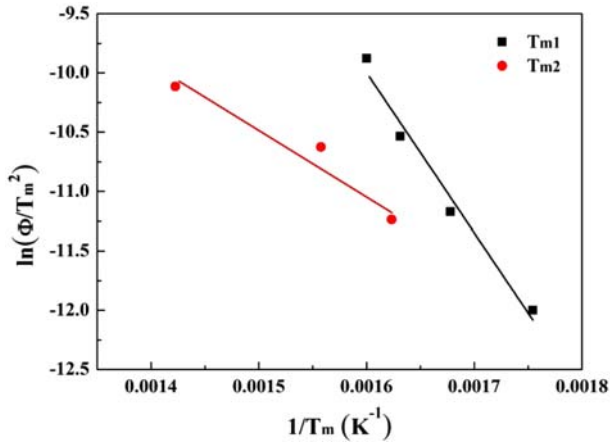


Fig. 5. Kissinger plots for the reduction of MoO₃-CuO powder mixture.

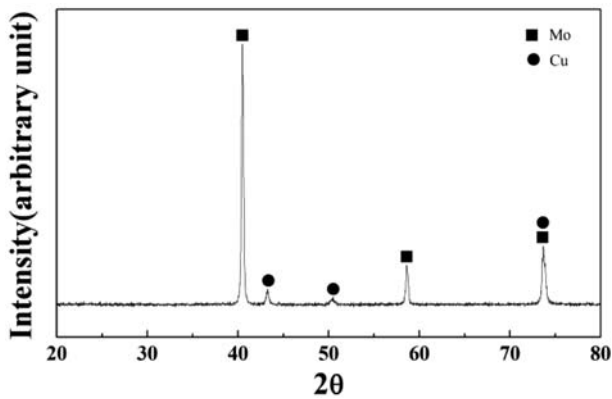


Fig. 6. XRD pattern of the Mo-Cu powder, heat-treated in H₂ atmosphere at 700°C for 1 h.

의 반응으로 일부 Cu₂MoO₅ 상이 형성되는 것과 관련되었으며, CuO의 환원반응에 대하여 기존에 보고된 활성화 에너지 값인 102 kJ/mol[17]를 고려할 때 거의 일치하는 값임을 알 수 있다.

MoO₃에서 MoO₂ 상으로의 환원과 관련된 두 번째 피크

의 활성화 에너지는 기존에 보고된 94.3-114 kJ/mol[18, 19]와 비교하여 상대적으로 낮은 값을 나타낸다. 이는 그림 2의 TPR 곡선에 대한 환원온도에서 설명한 바와 같이 먼저 환원된 Cu입자의 영향 때문으로 해석되나 향후 추가적인 연구가 요구된다.

그림 6은 MoO₃-CuO 복합분말을 700°C에서 1시간 동안 환원한 후 분석한 XRD결과로서 반응상의 형성 없이 Mo과 Cu 상으로만 존재함을 알 수 있다. 그림 7은 환원한 복합분말의 미세조직 특성을 SEM-EDX로 분석한 결과이다. 복합분말은 판상형태의 원료분말 형태를 유지하고 있으며 EDX를 이용한 분석결과 Cu의 양이 약 16.5 wt%로 측정되었다. 따라서 환원한 분말은 전체적으로 Mo와 Cu 상으로 존재하나 국부적으로는 초기에 첨가한 10 wt% Cu조성과는 상이한 결과를 나타내고 이는 볼 밀링과정에서 미세화와 함께 균일한 혼합이 충분히 이루어지지 않았던 것으로 판단되어 밀링조건의 변경이 요구된다.

4. 결 론

균일한 Mo-20 wt% Cu 복합분말을 제조하고자 볼 밀링한 MoO₃-CuO 혼합분말을 수소 분위기에서 환원하고 산화물 혼합분말의 환원거동을 해석하였다. Ar-10% H₂ 혼합가스 분위기에서 TPR을 이용한 혼합분말의 환원거동 분석결과 2개의 반응피크가 존재함을 확인하였으며 XRD 분석을 통해 첫 번째 피크는 CuO에서 Cu 상 및 MoO₃와의 반응에 의한 Cu₂MoO₅ 상의 형성과 관련된 것으로, 두 번째 피크는 MoO₂ 상으로의 환원으로 해석하였다. TPR 분석결과 승온속도가 증가함에 따라 반응피크가 고온으로 이동하였으며 이러한 관계로부터 Kissinger 식을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다. 2개의 반응피크에 대한 활성화 에너지는 각각 112.2 kJ/mol과 65.2 kJ/mol로 측정되었다. 기존에 보고된 활성화 에너지 값을 고려할 때 첫 번째 반응피크는 주로 CuO의 환원과 관련된 것으로 분석하

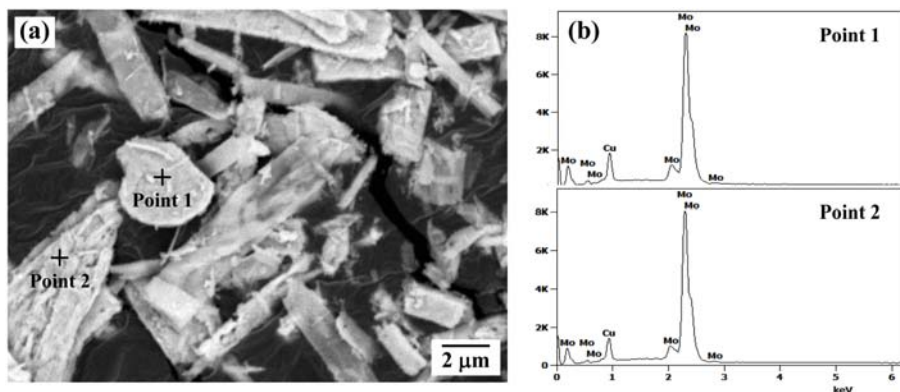


Fig. 7. Mo-Cu composite powder after hydrogen reduction at 700°C for 1 h: (a) SEM image and (b) EDX spectrum pattern.

였으며, MoO₂ 상으로의 환원에 대한 두 번째 반응피크의 경우는 기존의 활성화 에너지보다 낮은 값을 나타내었고 이는 먼저 환원된 Cu 입자가 MoO₃의 환원거동에 영향을 미쳤기 때문으로 해석하였다. 700°C에서 1시간 동안 환원한 복합분말은 Mo와 Cu 상으로 존재하고 판상형태의 원료분말 형태를 유지하고 있으며 EDX를 이용한 분석결과 초기의 조성과는 다소 상이한 결과를 나타내어 향후 원료분말의 균일한 혼합과 입자 미세화를 위한 추가적인 공정 도입이 요구된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] C.-G. Hwang, G.-E. Jang, C.-W. Park, T.-H. Kim and Y.-W. Woo: J. Korean Soc. Heat Treat., **16** (2003) 311 (Korean).
- [2] Y.-L. Shen, A. Needleman and S. Suresh: Metall. Mater. Trans. A, **25** (1994) 839.
- [3] J.A. Shields Jr. and P. Lipetzky: JOM, **52** (2000) 37.
- [4] G.-Q. Chen, L.-T. Jiang, G.-H. Wu, D.-Z. Zhu and Z.-Y. Xiu: Trans. Nonferr. Metal Soc., **17** (2007) s580.
- [5] J.L. Johnson and R.M. German: Metall. Mater. Trans. A, **32** (2001) 605.
- [6] J.L. Johnson and R.M. German: Int. J. Powder Metall., **35** (1999) 39.
- [7] A. Sun, D. Wang, Z. Wu and X. Zan: J. Alloys Compd., **505** (2010) 588.
- [8] H.-C. Lee, K.-I. Moon and P.-K. Shin: J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng., **29** (2016) 516 (Korean).
- [9] D.-G. Kim, S.-T. Oh, H. Jeon, C.-H. Lee and Y.D. Kim: J. Alloys Compd., **354** (2003) 239.
- [10] N.-Y. Kwon, Y.-K. Jeong and S.-T. Oh: Korean J. Mater. Res., **27** (2017) 513.
- [11] G. Fierro, M. Lojacono, M. Inversi, P. Porta, R. Lavecchia and F. Cioci: J. Catal., **148** (1994) 709.
- [12] A. Sun, D. Wang, Z. Wu and Q. Cheng: J. Alloys Compd., **509** (2011) L74.
- [13] W.V. Schulmeyer and H.M. Ortner: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **20** (2002) 261.
- [14] G.-S. Kim, Y.J. Lee, D.-G. Kim and Y.D. Kim: J. Alloys Compd., **454** (2008) 327.
- [15] D.-G. Kim, K.H. Min, S.-Y. Chang, S.-T. Oh, C.-H. Lee and Y.D. Kim: Mater. Sci. Eng. A, **399** (2005) 326.
- [16] H.E. Kissinger: Anal. Chem., **29** (1957) 1702.
- [17] P. Malet and A. Caballero: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **84** (1988) 2369.
- [18] L. Wang, G.-H. Zhang and K.-C. Chou: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **54** (2016) 342.
- [19] J. Dang, G.-H. Zhang, K.-C. Chou, R.G. Reddy, Y. He and Y. Sun: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **41** (2013) 216.