

〈論 文〉

텅스텐판상에서 구리액상의 습윤거동에 미치는 온도 및 니켈 첨가의 효과

李 載 星*

The Effects of Temperature and Ni Addition on the Wetting Behaviour of Cu on W

Jai Sung LEE

Abstract

An investigation has been performed on the effects of temperature and Ni addition on the wetting behaviour of Cu on W substrate in hydrogen atmosphere.

A sessile drop method was used to measure a wetting angle. The concentration profiles of W, Cu and Ni elements in W/Cu-5Ni specimen were made by EPMA.

With increasing temperature, the wetting angle of Cu droplet on W plate decreases and the time to reach an equilibrium wetting angle is shortened in hydrogen atmosphere.

The addition of Ni improves appreciably the wettability of Cu on W. With increasing Ni content in Cu liquid droplet (0, 1, 3, 5%), the wetting angle is decreased from 21° to 0°

1. 서 론

W-Cu 계 합금은 강전류용 전기접점재나 섬유 강화복합재 등으로 널리 이용되고 있다. 이들의 제

조방법은 전기접점재의 경우 일반적으로 분말야금 기술이 이용되고 있는 반면에 일방성 고강도를 요구하는 섬유강화재료의 제조에는 텅스텐섬유에 용융구리금속을 용침시키는 방법이 이용되고 있다.

이러한 W, Cu 금속간에는 상호용해도가 거의

*한양대학교 반월대학 금속재료공학과 조교수

존재하지 않는다¹⁾는 점에서 순수한 W-Cu 합금 제조시에 W와 Cu 간의 결합특성에 가장 큰 영향을 주는 것은 W 고상표면에서의 Cu 액상의 습윤(Wetting) 거동이다. 일반적으로 잘 알려진, 습윤거동에 크게 영향을 미치는 인자로서는 가열분위기, 온도, 성분원소내의 불순물농도 내지는 제 3원소의 첨가 등이 있다. 이밖에도 가열시 고상으로 존재하는 성분의 표면상태 예로서 조도(roughness) 또한 액상의 습윤거동에 영향을 준다. 이러한 여러 인자들은 W-Cu 계의 습윤거동에도 역시 중요한 변수로서 작용한다. W-Cu 계의 경우 이제까지 보고된 바로는 Ni과 같은 제 3원소의 미량첨가 또는 분위기 조절에 따른 습윤거동의 변화에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다.

Ni의 미량첨가에 대한 이유로는 W-Cu 계의 습윤거동이 나쁘다는 종래의 실험결과에 대한 일반적인 인식에 기인할 것이다. 이 점을 최근 분위기 조절에 따른 습윤거동을 조사한 연구결과에서 수정이 불가피하게 되었다. 즉 Huppmann 등²⁾이나 Eremenko 등³⁾의 보고에 의하여 Ar(아르곤)과 같은 불활성기체나 진공분위기 보다는 수

소와 같은 환원성분위기에서 W-Cu 계의 습윤거동은 가장 우수하였다고 한다. 이상과 같이 W-Cu 계에서 습윤거동에 대한 여러 연구자들의 서로 다른 정량적 데이터(data)의 보고는 물론 이러한 차이가 상호 약간씩 다른 실험조건에도 연유된 것이라 생각되지만, 근본적으로 W-Cu 계의 습윤거동에 대한 정확한 해석을 어떻게 한다. 따라서 본 연구에서는 W-Cu 계의 습윤거동에 가장 양호한 특성을 나타내는 수소분위기를 택하여 환원성 분위기에서 가열온도 및 미량으로 첨가되는 Ni의 조성을 변화시켜 이때의 습윤거동을 관찰함으로써 W-Cu 계에서 나타나는 습윤거동의 변화에 대한 해석에 중점을 두었다.

2. 실험방법

습윤실험에 사용된 W판은 크기 $15 \times 15 \text{ mm}$ 의 두께 0.5 mm 를 갖는 압연막판이었다. 표면산화막 및 오염물질을 제거하기 위해 diamond연마제($10 \mu\text{m} \sim 0.25 \mu\text{m}$) 및 최종적으로 $\text{Al}_2\text{O}_3(0.05 \mu\text{m})$ 연마제로 표면을 연마하여 평활하고 광택한 W-표면을 얻었다. 다음 acetone용액속에서 초음파세

1. Lamp
2. Window
3. Specimen
4. Thermocouple
5. Diffusion pump
6. Vacuum pump
7. Camera
8. Mo(heating element) furnace
9. Thermometer
10. Vacuum gauge
11. Transformer

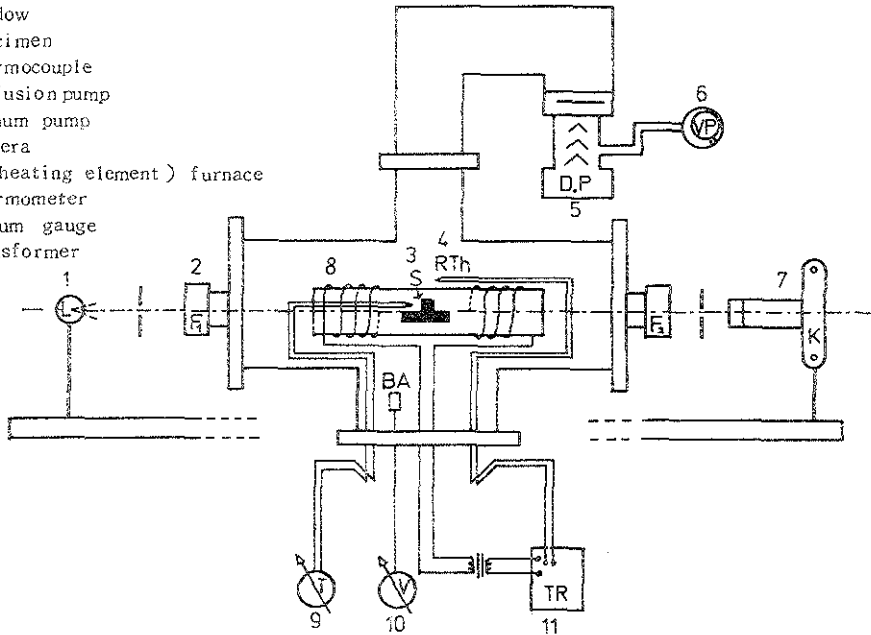


Fig.1 Schematic diagram of the wetting furnace

척을 하였으며 마지막으로 W판 표면의 잔류응력 완화 및 산화막 제거를 위해 수소분위기에서 1시간 동안 1200 °C의 온도로 열처리하였다. 습윤 거동을 하게 될 Cu- 및 Cu-Ni 금속은 직경 3mm, 높이 3mm인 원주형으로 합금조성은 각각 Cu-1Ni, Cu-3Ni 및 Cu-5Ni (wt.%) 이었다. 이러한 습윤금속의 제조는 Cu 및 Cu-Ni 분말성형체를 수소분위기에서 1050 °C의 온도로 3시간 동안 소결하여 행하였다. 이때 사용된 Cu 및 Ni 분말은 Cu 분말의 경우 순도 99.8%, 산소농도 0.2% 미만 그리고 평균입도 10 μ m의 서독 Eckart-werke 회사제품이었으며, Ni 분말은 순도 99.8%, 산소농도 0.08% 이하, 그리고 평균입도 1.5 μ m의 서독 H.C.Starck 회사제품

이었다.

습윤열처리실험은 Molybdenum 발열체를 이용한 습윤열처리 (Fig.1)에서 행하였다. 열처리온도는 1150 °C 이었으며 온도의 영향을 조사하는 경우 1150 °, 1250 ° 및 1350 °C의 세가지 가열온도를 택하였다. 모든시험의 열처리는 수소분위기 (0.73 bar)에서 행했으며 이때 가열 및 냉각속도는 50 °C/min 이었다.

습윤각도의 측정은 각각의 등온열처리에서 시간 변화 (0 ~ 40분)에 따른 습윤각의 변화를 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 카메라로 촬영한 후 Fig. 2 에서와 같이 W판과 Cu액상의 접촉부에서 액상표면에 접선을 그어 그 사이각을 측정하였다.

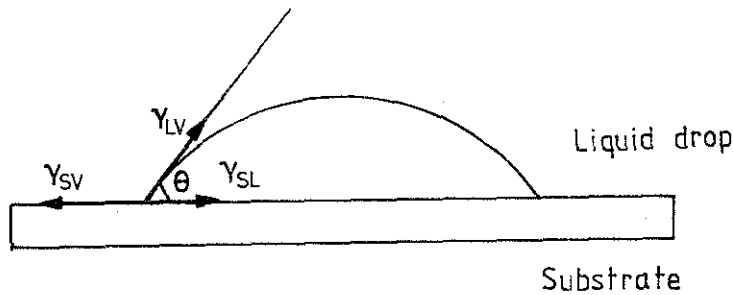


Fig.2 Schematic diagram of liquid drop on solid substrate

측정은 매 사진당 3회이상 행하였으며 이때의 측정오차는 $\pm 1^\circ$ 미만이었다.

습윤실험후 W-Cu-Ni 시편에 대해 W과 Cu (Ni) 상계면 부위에서 성분원소의 농도분포를 알기위해 EPMA 분석을 하였다.

이때 사용된 기기는 일본 Jeol사 제품인 XA 3형 EPMA 분석기 이었다.

3. 실험결과

3-1 온도의 영향

Fig. 3은 W-Cu 시편에 대해 각각 다른 열처리온도에서 시간에 따른 습윤각의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 온도에서 습윤각은 초기에 급격히 감소하다가 곧 정지상태

에 이르게 된다. 이 순간에 평형습윤각이 형성된다고 생각하면 평형에 도달하는 시간은 가열온도가 증가할수록 짧아짐을 알 수 있다. 즉 1350 °C에서는 이미 열처리시간 0분에서 평형에 도달 하였다.

온도가 증가함에 따라 평형습윤각은 감소하였다. 즉, 1150 °C에서 21°, 1250 °C에서 6°, 1350 °C에서는 0° 이었다.

3-2 Ni 첨가의 영향

Fig.4는 Cu에 Ni을 0~5 wt. % 조성으로 변화시켜 첨가한 경우 1150 °C에서 시간변화에 따른 습윤각의 변화를 나타내고 있다. 전술한 Fig. 3의 결과에서와 같이 모든 시험에서 습윤각은 이미 초기단계에서 급격한 감소를 보이며 곧 평형에 도달하였다. 평형습윤각에 도달하는 시간은 Ni 첨

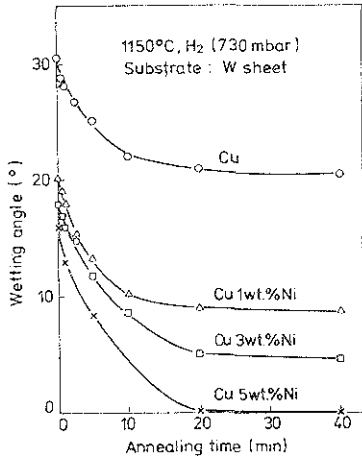


Fig.3 Effect of Ni addition on Wetting angle of Cu on W as a function of annealing time

가량이 증가할수록 길어지는 경향을 보였다. 가열 시간 40분후의 습윤각은 Ni 양이 증가함에 따라 감소하였는데, 즉 0% Ni에서 21°, 1% Ni에서 9°, 3% Ni에서 5°, 그리고 5% Ni의 경우에는 0°를 나타내었다.

이상의 Ni 첨가의 효과는 Fig.5(a-d)의 열

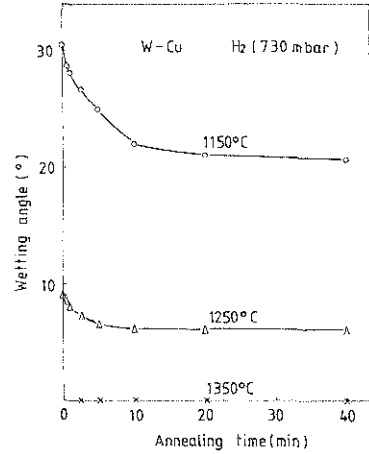


Fig.4 Effect of temperature on wetting angle of Cu on W as a function of annealing time

처리후 시편사진에서 잘 관찰할 수 있다.

즉 Photo. 1의 a에서 d까지의 사진은 W판 상에 Cu 및 Cu-1Ni, -3Ni, -5Ni의 액상이 습윤된 상태를 보여주고 있다. 사진에서 보는바와 같이 Ni첨가량이 증가할수록 액상금속이 더욱 넓게 W판 표면을 덮고 있음을 관찰할 수 있다.

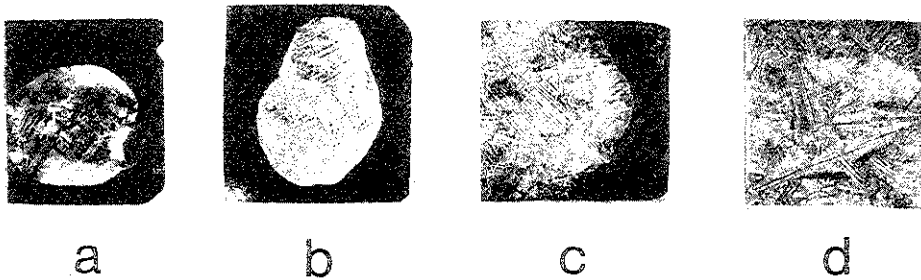


Photo. 1 Wetting of Cu and Cu(Ni) liquid droplets on W plate
a) Cu b) Cu-1% Ni c) Cu-3% Ni d) Cu-5% Ni
after annealing at 1150 °C in H₂ for 40 min

3-3 EPMA 분석결과

Fig. 5은 1150 °C에서 40분간 습윤실험 행한 후의 W-Cu (5% Ni)에 대해 고상-액상 계면 부위에서의 성분원소 즉, W, Cu, Ni의 농도분포 폭선을 나타내고 있다. 그림에서 보는바와 같이

계면을 중심으로 W의 농도는 100%에서 급격히 0%로 변화함을 관찰할 수 있다. 가열시에는 미량의 W이 Ni을 함유하고 있는 Cu액상에 용해되었음을 관찰할 수 있다. 특히 농도분포폭선에서 뚜렷이 알 수 있는 것은 액상영역에 Ni의 편석이

나타나고 있다는 점이다. 즉 계면으로부터 $8\mu m$ 초기의 Cu-Ni 합금조성보다 크다. 에서 $30\mu m$ 사이의 영역에 존재하는 Ni 조성은

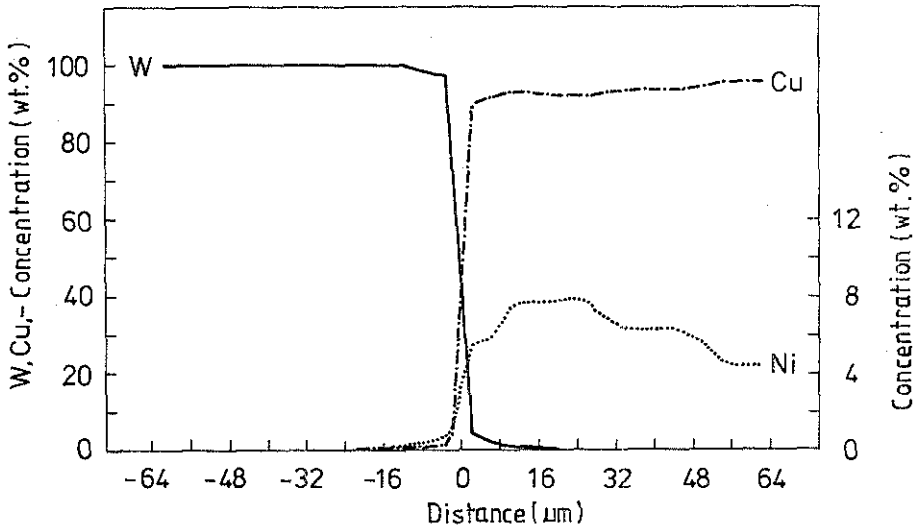


Fig.5 Concentration profiles of W, Ni and Cu in W/Cu-5% Ni Specimen in the region between substrate and solidified liquid droplet.

4. 고 활

4-1 온도의 영향

고상과 액상간의 습윤현상은 각 성분간의 계면에너지 즉 r_{sp} (고상과 기상간의 계면에너지), r_{lv} (액상과 기상간의 계면에너지), 그리고 r_{sl} (고상과 액상간의 계면에너지)에 의존한다. 이상의 계면에너지는 온도에 의존하며 일반적으로 온도증가에 따라 감소한다. 이러한 점에서 W-Cu계의 습윤거동이 온도증가에 의해 향상되었다는 점에 대해서 온도변화에 따른 계면에너지의 변화를 중요한 원인으로 들 수 있다. 특히 고상과 액상간의 계면에너지 r_{sl} 의 변화는 다른 계면에너지의 변화보다도 계의 습윤현상에 지대한 영향을 준다.

이러한 점은 상호용해도가 존재하지 않거나 때문에 고상과 액상간의 계면반응이 무시될 것으로 생각되는 W-Cu계에서도 크게 적용되고 있다.

Nicholas 등⁴⁾의 발표에 따르면 W-Cu계의 습윤거동의 변화는 주로 W과 Cu간의 계면에너지 r_{sl} 의 변화에 의존된다고 하였다.

이러한 점에서 온도증가에 따른 W-Cu계의 습윤거동의 향상이 r_{sl} (W-Cu계에서)의 저하에 기

인하는 것이라는 생각하에 온도변화와 r_{sl} 의 변화의 상호관계에 밀접한 영향을 주는 요인을 고려해보자. 이점에 대해서는 이미 몇몇 연구자들에 의해서 보고된 바와 같이 열처리분위기의 영향을 우선적으로 들 수 있다. 특히 산소의 존재는 W-Cu계의 습윤거동을 크게 저하시킨다고 한다.²⁾⁻⁴⁾

Nicholas 등⁴⁾에 의하면 산소의 존재는 W-Cu계면에 텅스텐 산화물 WO_3 의 형성을 초래하며 이로인해 W-Cu간의 r_{sl} 을 증가시킨다고 하였다.

특히 Cu액상내에 산소의 농도가 41 ppm 이상일때 습윤거동의 급격한 저하현상이 나타난다고 보고하였다. 이러한 점에서 본 연구결과 온도증가에 따른 습윤거동의 향상이 r_{sl} 의 감소에 의한 것이라고 한다면 이는 곧 온도가 증가할수록 WO_3 의 형성이 크게 저하되는 것에 기인하는 것이라고 사료된다. 본 실험에서 사용한 분위기는 환원성 수소분위기이다. 앞서 기술한 바와같이 W-Cu계의 습윤거동은 수소분위기에서 가장 우수하다.

이것은 Cu액상내에 존재하는 산소를 환원시키기 때문이다. Cu-H계 용해도곡선¹⁾(Fig. 6)에 따르면 Cu내의 수소용해도는 액상에서 특히 높

으며 온도증가에 따라 급격히 증가를 한다. 즉 1150 °C 에서는 0.038 at.%, 1250 °C 에서는 0.045

at.%, 그리고 1350 °C 에서 0.06 at.% 를 나타낸다.

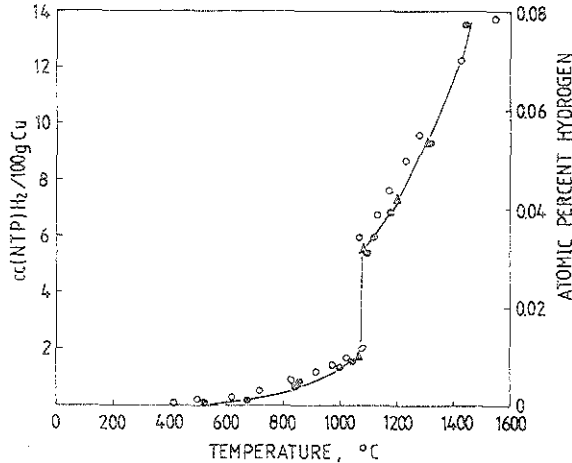


Fig. 6 Cu-H. Solubility isobar.

이것은 곧 수소분위기에서 가열온도가 증가할수록 Cu 액상내에 용해되는 수소량이 증가하게 되며 이로인해 이미 시편제작 이전에 Cu 금속내에 잔류되어 있던 산소의 환원반응이 더욱 활발히 진행되리라는 점을 암시한다. 따라서 본 연구결과에서 얻은 온도증가에 따른 W-Cu 계의 습윤거동의 향상은 온도가 증가함에 따라 Cu 액상내에 용해되는 수소량의 증가로 인한 환원반응의 촉진화가 주요인이라고 해석된다.

한편 온도가 낮을수록 평형습윤각에 도달하는 시간이 길어진다는 실험결과와 온도변화와 상호종속적인 관계를 갖는 액상내 산소의 농도 및 점도(Viscosity) 등으로 설명될 수 있다. Nicholas 등⁴⁾ 에 의하면 액상금속이 고상표면상에서 습윤되지 않는 상태로 유지되는 시간, $t_{non-wetting}$ 은 무엇보다도 산소의 농도에 크게 의존한다고 하며 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$t_n = BC^2 m \frac{2}{3} / \exp(-H/RT) \dots\dots (1)$$

여기서 B : 상수 C : 산소의 농도
 m : 액상금속의 질량
 R : 기체상수

H : 액상습윤에 대한 활성화에너지
 T : 절대온도

(1)식에서 알 수 있는 것은 가열온도가 낮고 산소농도가 클수록 t_n 이 길어진다는 점이다. 전술한 바와 같이 수소분위기에서는 온도가 증가할수록 Cu내의 산소농도가 감소한다는 점을 고려하면, 수소분위기에서 온도가 증가할수록 W-Cu 계의 평형습윤각이 빨리 도달된다는 본 실험결과와 잘 일치하는 것임을 알 수 있다.

또 한가지 습윤거동 Kinetics에 영향을 주는 액상의 점도도 무시될 수 없는 일자이다. Gaus 등⁵⁾의 보고에 따르면 Cu액상내의 산소는 특히 0.06 at.% 범위내의 조성에서 액상의 점도를 크게 증가시킨다고 하였으며 이로인해 액상의 습윤거동이 크게 저하된다고 하였다. 이들의 보고는 수소분위기에서 온도증가에 따른 Cu 액상의 습윤가속화가 산소농도 감소에 의한 Cu액상의 점도 저하, 즉 유동성의 증가에 역시 비롯될 수 있음을 제시하고 있다.

4-2 Ni 첨가의 영향

미량의 Ni 첨가가 W-Cu 계의 습윤거동을 크게 향상시킨다는 것은 잘 알려져있는 바이다. 이

점은 본 결과 (Fig. 4) 에서도 잘 관찰되었다. 즉 Ni 첨가량이 증가함에 따라 습윤각이 크게 감소하였다. 일반적으로 제 3 원소 첨가에 따른 습윤거동의 향상은 첨가원소와 고상금속간의 금속간 화합물형성⁶⁾⁷⁾ 또는 상호용해 및 확산반응⁸⁾⁻¹⁰⁾ 으로 인한 r_{sl} 에 감소에 기인한다.

본 실험에서 행한 열처리온도 1150 °C 에서는 W-Cu-Ni 계에 금속간화합물이 형성되지 않는다.¹⁾ 따라서 Ni 첨가에 의한 습윤거동의 향상은 W 과 Cu-Ni 합금액상간의 용해 및 확산반응에 기인하는 것으로 생각된다. EPMA 분석에 따른 농도분포곡선에서 관찰되는 바와 같이, Cu-Ni 합금액상영역에서 Ni 이 편석되어 있음을 알 수 있다. 이러한 Ni 의 편석은 Cu (Ni) 고용체의 용점을 상승시키며 아울러 액상의 점도를 증가시킨다.

이로인해 평형습윤각의 형성이 지연된다. 이것은 Ni 첨가량이 증가할수록 평형에 도달하는 시간이 길어지는 본 실험결과와 잘 일치한다.

계면에서 Ni 의 편석이 커질수록 계면에서의 W 의 용해 및 확산반응은 촉진된다. Eremenko 등¹¹⁾ 의 측정결과에 의하면 Cu-5% Ni 합금액상내에서 W 의 용해도는 1550 °C 에서 10^{-3} at. %로 매우 작다고 하였다. 이것은 곧, 1150 °C 의 낮은 온도에서는 더욱 낮은 용해도를 갖고, 따라서 접슬한 Cu (Ni) 상내에서의 W 의 용해 및 확산반응이 매우 어렵다는 생각을 가능케 한다. 그러나 비록 정량적인 측정결과는 제시하지 못했으나, 계면에서 Ni 편석으로 인한 Cu (Ni) 액상의 상대적인 Ni 조성의 증가가 W 의 용해 및 확산반응을 촉진하리라고 판단된다. 이러한 해석은 농도분포곡선 결과에서 뒷받침되고 있다. 즉 계면으로 부터 약 8 μ m 이내의 영역에서 Ni 조성의 감소는 상대적으로 W 의 존재에 기인된 결과로서 이는 곧 액상부위로 W 의 용해 및 확산반응이 진행되었다는 점을 뒷받침 해주고 있다.

5. 결론

수소분위기에서 온도변화 및 Ni 첨가량 변화에 따른 W-Cu 계의 습윤거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) W-Cu 계의 습윤거동은 가열온도가 증가함에 따라 향상된다. 습윤각은 1150 °C 에서 21°, 1250 °C 에서는 6°, 1350 °C 에서는 0° 이었다. 온도증가에 따른 습윤거동의 향상은 Cu 액상내

의 수소용해도 증가로 인해 Cu 액상내에 잔류된 산소의 환원반응이 촉진되어 r_{sl} 을 상승시키는 WO_3 의 형성을 억제하기 때문이라 생각된다. 또한 온도증가에 따라 평형습윤각이 빨리 도달된 것은 환원반응 촉진에 따른 산소농도의 저하 및 이로인한 액상의 점도 감소에 기인되는 것이라 판단된다.

- 2) Ni 첨가량이 증가할수록 W-Cu 계의 습윤거동은 향상되었다. 1150 °C 에서 평형습윤각은 Cu 인 경우 21°, Cu-1% Ni 은 9°, Cu-3% Ni 은 5°, 그리고 Cu-5% Ni 에서는 0° 를 나타내었다. Ni 첨가에 따른 습윤거동의 향상은, 액상내에서 Ni 이 계면으로 편석되어 W 의 용해 및 확산을 촉진시킴으로써 결과적으로 r_{sl} 의 저하를 초래하는데 기인하는 것이라 판단된다.

参 考 文 献

1. M. Hansen and K. Anderko "Constitution of Binary Alloys" McGraw-Hill, New York (1958)
2. W. J. Huppmann and H. Riegger: Acta Met. 23 (1975) 965.
3. V. N. Eremenko and Yu. V. Naidich "Wetting of Refractory Compound Surface by Liquid Metals in Ukrainian", Vid-vo Akad. Nank. URSR, Kiev (1958).
4. M. Nicholas and D. M. Poole: J. of Materials Science 2 (1967) 269.
5. W. Gans, F. Pawlek and A. v. Röpenack Z. Metallkunde 54 (1963) 147.
6. G. C. J. Bailey and H. C. Watkins: J. Inst. Metals 80 (1951) 57.
7. D. A. Mortimer and M. Nicholas: J. of Materials Science 8 (1973) 640.
8. B. C. Allen and W. D. Kingery: Trans. AIME 215 (1959) 30.
9. J. W. Taylor: J. Inst. Metals 86 (1957) 456.
10. I. A. Sksay, C. E. Hoge and J. A. Pask: J. Phys. Chem. 78 (1974) 1178.
11. V. N. Eremenko, R. V. Minakova and M. M. Churakov Poroshkovaya: Metallurgiya 4 (1972) 53.