

볼밀링한 WO₃-CuO 나노복합분말의 조성에 따른 수소환원 거동

정성수 · 강윤성 · 이재성*
한양대학교 금속재료공학과

The Effect of Composition on Hydrogen Reduction Behavior of Ball-milled WO₃-CuO Nanocomposite Powders

Sung-Soo Jung, Yun-Sung Kang and Jai-Sung Lee*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received May 23, 2006; Accepted June 17, 2006)

Abstract The effect of Cu content on hydrogen reduction behavior of ball-milled WO₃-CuO nanocomposite powders was investigated. Hydrogen reduction behavior and reduction percent(α) of nanopowders were characterized by thermogravimetry (TG) and hygrometry measurements. Activation energy for hydrogen reduction of WO₃ nanopowders with different Cu content was calculated at each heating rate and reduction percent(α). The activation energy for reduction of WO₃ obtained in this study existed in the ranging from 129 to 139 kJ/mol, which was in accordance with the activation energy for WO₃ powder reduction of conventional micron-sized.

Keywords : W-Cu, Nanocomposite powder, Hydrogen reduction, Activation energy, Reduction kinetics

1. 서 론

우수한 내아크성(arc resistance), 내마모성(wear resistance), 낮은 열팽창계수, 높은 열 및 전기 전도도를 가진 W-Cu 복합재료는 초고압 전기접점재료와 동적 부하상태에서 고밀도와 고연성을 만족해야 하는 방위산업용 전락소재로 사용되고 있다^{1,2)}. 일반적으로 W-Cu 복합재료는 용침법으로 제조된다³⁾. 용침 공정은 치밀화를 쉽게 이룰 수 있지만, W-Cu의 조성제어가 어려우며, W 원자의 Cu 기지에 대한 매우 낮은 고용도($\sim 10^{-5}$ at%)로 인해 완전치밀화는 매우 어려운 것으로 보고되고 있다.^{4,5)} 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 소결성을 극대화시킨 W-Cu 나노복합분말을 이용하는 방안이 제안되었다.

Lee 등에 의해 제시된 볼밀링 W-Cu 산화물 분말을 수소환원하여 나노복합분말을 합성하는 공정은 취성이 높은 금속산화물을 단시간 분쇄/혼합한 후 수소환원을 실시하기 때문에 불순물 혼입이 극소화된 W-

Cu 나노복합분말을 얻을 수 있다⁴⁾. 이렇게 제조된 W-Cu 나노복합분말은 미세한 입자크기와 W과 Cu의 균일한 혼합특성으로 인해 1200°C 이하의 낮은 온도에서 완전치밀화에 도달하는 우수한 소결특성을 나타낸다⁵⁾.

최적의 환원공정을 통해 제조된 환원분말의 균일한 혼합특성과 입자크기의 미세화는 최종 소결체의 완전치밀화를 가능하게 한다. 따라서 환원분말의 특성은 최종 소결체의 특성에 매우 큰 영향을 미치며, 이에 따라 환원공정의 최적화는 매우 중요하다. 또한 환원분말의 특성은 먼저 환원된 금속입자의 미세구조에 크게 의존하기 때문에 환원기구의 해석을 통한 최적의 환원공정이 요구된다. 그러나 환원공정의 최적화가 매우 중요함에도 불구하고, WO₃-CuO 혼합분말의 환원기구 해석에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는, WO₃-CuO 혼합분말의 수소환원 공정 최적화를 위하여, 수소환원시 Cu가 WO₃

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5225; E-mail : jslee@hanyang.ac.kr]

의 환원에 미치는 영향을 hygrometry를 이용하여 환원시 발생된 수증기량의 측정을 통해 정량적으로 확인하고자 하였으며, 이를 위해 WO_3 -CuO 복합분말의 Cu 첨가량에 따른 WO_3 의 수소환원 거동을 속도론적 관점에서 조사하였다. 이때 hygrometry curve를 이용하여 Cu 첨가량에 따른 WO_3 의 환원시 환원량을 10~100% 범위까지 10%씩 나누어 각 환원 구간에서의 환원시 활성화 에너지를 계산하였으며, 이를 통해 WO_3 의 환원에 미치는 Cu의 영향을 조사하였다.

2. WO_3 나노분말의 수소환원 반응 kinetics

금속산화물은 수소와 반응하여 금속상과 함께 수증기를 형성하기 때문에 환원시 발생하는 수증기의 방출속도를 실시간으로 측정함으로써 금속산화물의 환원량(α)을 알 수 있고, 이를 이용하여 금속산화물 분말의 환원기구를 해석할 수 있다. 일반적으로, 승온속도 조건에서 진행되는 산화물의 환원반응 kinetics 실험의 경우, Kissinger method를 이용하여 환원시 활성화 에너지를 구할 수 있다⁶⁾. T_m 즉, 최대의 환원율이 나타날 때의 온도를 이용하는 Kissinger method는 Eq. (1)을 이용하여 등온조건에서의 실험에 비해 보다 편리하게 활성화 에너지를 구할 수 있는 장점이 있다.

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right) = -\frac{Q}{RT_m} + \ln\left(\frac{RC}{Q}\right) \quad (1)$$

여기서, Φ 는 승온속도, T_m 은 최대의 환원율이 나타날 때의 온도, R 은 기체상수, Q 는 활성화 에너지, C 는 상수를 나타낸다. 그러나 Kissinger equation에 나타나는 T_m 값의 경우, 단일 단계로 환원반응이 진행되는 경우에는 적용이 가능하지만, WO_3 의 경우처럼 여러 단계를 거쳐 환원반응이 진행될 경우에는 각 단계마다 환원피크가 형성되고, 그에 상응하는 서로 다른 T_m 값들이 존재하기 때문에 전체 환원반응에 대한 겉보기 활성화 에너지는 구할 수 있으나, 각 구간에서의 명확한 환원기구 해석은 불가능하다.

이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 수소 환원시 측정된 hygrometry curve로부터 구한 각 α 값에 상응하는 온도(T_i)를 T_m 값 대신 적용하여, 각 환원구간에서의 환원기구를 Kissinger equation의 변형된 Eq. (1-1)을 이용하여 정량적으로 해석하고자 하였다.

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_i^2}\right) = -\frac{Q}{RT_i} + \ln\left(\frac{RC}{Q\alpha^n}\right) \quad (1-1)$$

여기서, α 는 환원량, T_i 는 각 환원량에 대응하는 온도이다.

그림 1은 WO_3 환원시 발생하는 수증기를 실시간으로 측정된 hygrometry curve이다. WO_3 는 크게

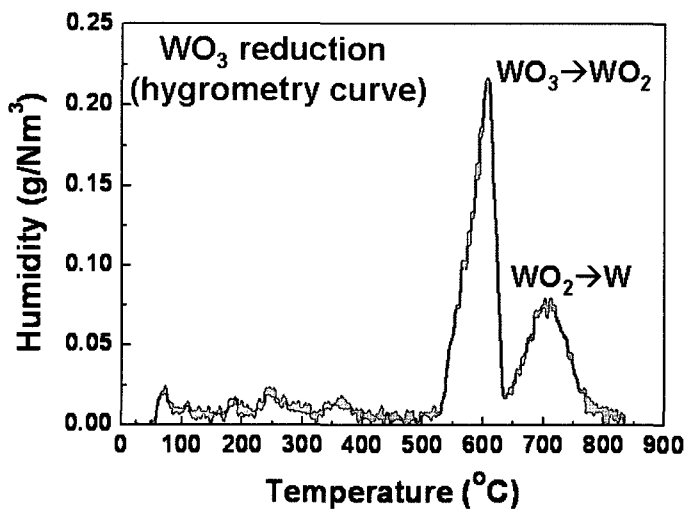


Fig. 1. The removal behavior of water vapor during hydrogen reduction of WO_3 nanopowder measured by in-situ hygrometry.

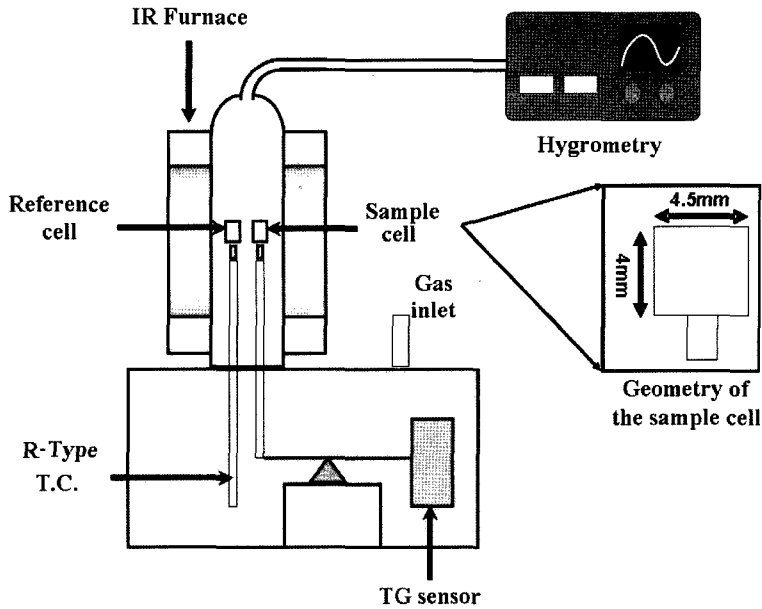


Fig. 2. Schematic diagram of TG analyzer for the investigation of hydrogen reduction behavior.

WO₃ → WO₂, WO₂ → W 두 단계의 환원과정을 거치게 되는데, 이것은 hygrometry curve에서 각각의 반응에 상응하는 두 개의 수증기 피크를 통해 확인이 가능하였다. 승온속도에 따라 차이는 있지만, 첫 번째 수증기 피크는 약 600°C에서 형성되었고, 두 번째 피크는 약 700°C에서 형성되었다. 수소환원시 수증기 피크의 면적을 통해서 환원량(α)을 알 수 있기 때문에 hygrometry를 이용하여 얻은 수증기 피크의 총면적을 10%씩 나눈 후, 각각에 대응하는 온도를 T_i 값으로 나타냈고, WO₃ 전체 환원반응에 대해서 10%씩 구간을 나누어 각 환원구간에 대한 활성화 에너지를 계산할 수 있다.

3. 실험방법

본 연구에서는 출발분말로서 W 산화물은 대한중석의 순도 99.6%의 청색 W 산화물(W blue oxide, WO₃)을 사용하였고, Cu 산화물은 순도 99.9%의 일본 고순도 화학연구소사의 cupric oxide(CuO) 분말을 사용하였다. CuO 분말의 평균입도는 1 μm였으며 WO₃ 분말의 평균입도는 75 μm였다. 원료분말인 WO₃와 CuO 분말은 최종 조성이 각각 W, W-1 wt%Cu, W-5 wt%Cu를 만족하도록 칭량하여 3차원

혼합기에서 30분 동안 건식혼합을 실시하였다. 혼합을 실시한 분말은 attritor 내에서 300 r.p.m.의 회전속도로 1시간 동안 볼밀링을 실시하였다. 이 때, 산화물 입자의 응집현상을 방지하기 위한 PCA(process control agent)로서 메틸알코올을 사용하였다. 볼밀링이 끝난 시료는 60°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하였고, 건조된 분말은 100 mesh 망을 이용하여 체질을 실시하였다.

볼밀링한 WO₃-CuO 혼합분말의 환원은 그림 2에 나타난 thermogravimetry(TG)를 이용하여 고순도의 수소(5N) 분위기에서 진행하였다. 각 조성에 대해서 5, 7, 10, 12, 15°C/min의 승온속도로 환원을 실시하였고, TG에 hygrometry를 장착하여 환원시 발생하는 수증기를 실시간으로 측정하였다. 또한 WO₃의 환원에 대하여 Kissinger method를 이용하여 각 구간에서의 활성화 에너지를 구함으로써 WO₃의 환원에 미치는 Cu의 영향을 정량적으로 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 3은 각 조성에서 환원량 α 값을 구하기 위해 5°C/min의 승온속도 조건에서 얻은 hygrometry 곡선이다. Hygrometry curve는 환원시 방출되는 수

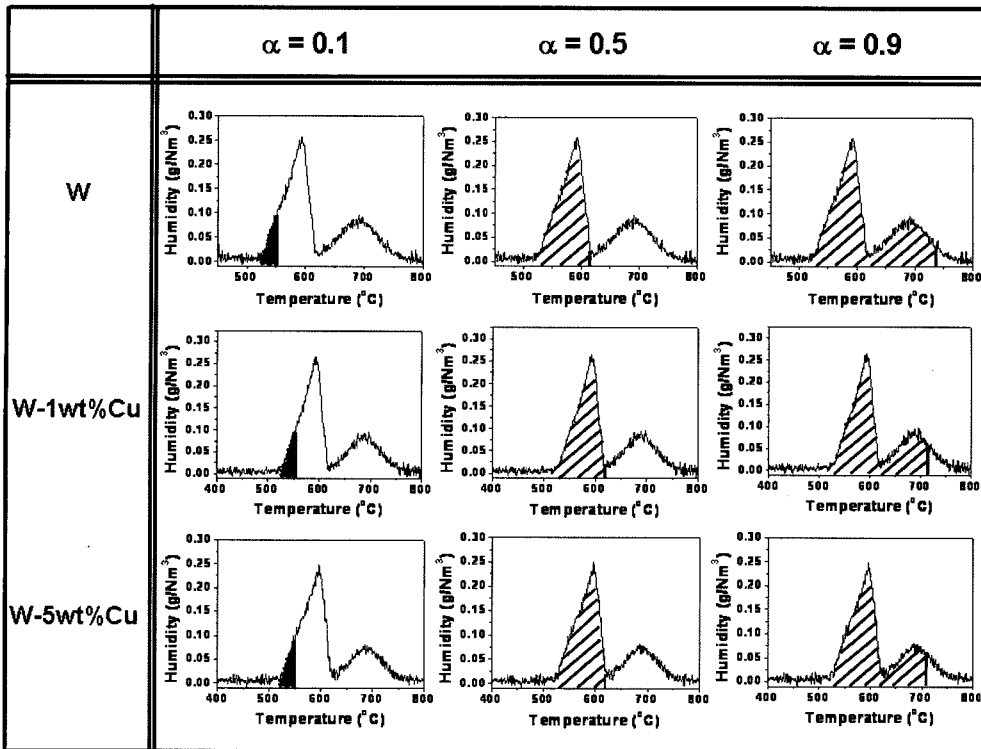


Fig. 3. The method to obtain the reduction percent(α) values from hygrometry curves with varying composition.

증기를 측정하여 얻었으며, WO_3 의 환원시 형성되는 피크를 적분하여 면적을 계산하였다. 2점에서 기술하였듯이, hygrometry 곡선의 면적을 통하여 환원량을 알 수 있고, 이를 바탕으로 WO_3 환원 피크에 해당하는 총면적을 100%의 환원량으로 간주하였다. Hygrometry 곡선에서 WO_3 환원 피크의 면적을 10%~90%까지 나누었고, 각 α 값에 대응하는 T_i 값을 구하였다. 이를 통해 각 α 값에 따른 활성화 에너지를 구함으로써 각 환원구간에 대한 WO_3 의 활성화 에너지 변화를 정량적으로 확인할 수 있었다.

그림 4는 Cu의 조성과 승온속도에 따라 각 α 값에 대응하는 T_i 값들을 Eq. (1-1)에 적용하여 각 구간별로 활성화 에너지를 구하기 위해 나타낸 결과이다. 그래프에서 $0 < \alpha < 0.4$ 범위까지는 각 승온속도에 따른 직선의 기울기가 유사하였으나, $0.6 < \alpha < 1$ 범위에서 직선의 기울기가 변화되었음을 확인할 수 있었다. 주목할 만한 점은 모든 Cu 조성에서 α 값이 0.5~0.6 구간일 때 기울기가 크게 변화하고 있다는 점이다. 일반적으로 $WO_3 \rightarrow W$ 환원과정은 W_{3-x} ,

WO_2 등의 중간상들이 생성되는 단계를 거쳐 W으로 환원이 종료된다.^{7,8)} 이러한 점에서 그림 5의 결과는 W_{3-x} , WO_2 와 같은 중간상들이 혼재되어 서로 다른 환원과정으로 반응이 중첩되어 일어나기 때문이라고 생각된다. 따라서 기울기의 불연속 천이가 발생하는 구간에서는 Kissinger method에 의한 활성화 에너지를 구할 수 없었다.

이상의 측정결과(그림 4)에서 얻은 각 환원량에 대한 기울기 값을 Eq. (1-1)에 적용하여 각각의 Cu 조성에서 α 값에 따른 활성화 에너지를 계산하였고, 이를 그림 5에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이, 순수 나노 WO_3 의 경우, 활성화 에너지는 129~139 kJ/mol로 계산되었는데, 이는 N.E. Fouad 등⁸⁾에 의해서 발표된 WO_3 의 수소환원 활성화 에너지 값인 101~134 kJ/mol과 유사하였다.

WO_3 의 환원과정에서 WO_2 로 환원되는 경우, 이론적인 계산을 통해 산소의 무게는 약 35% 감소된다는 것을 알 수 있다. 따라서 $0 < \alpha < 0.4$ 범위는 WO_3 가 WO_2 로 환원되는 구간으로 예상할 수 있고,

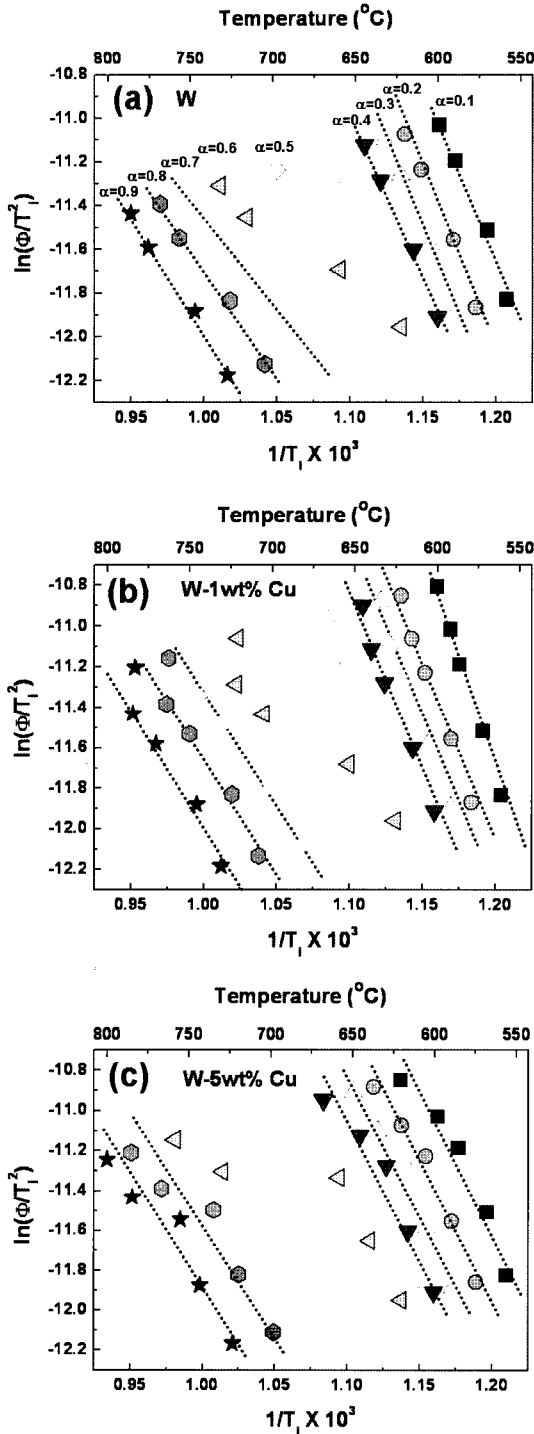


Fig. 4. $1/T_1$ vs. $\ln(\Phi/T_1^2)$ graphs with varying reduction percent(α), heating rate and Cu content; (a) W, (b) W-1 wt%Cu and (c) W-5 wt%Cu.

0.6 α 1 범위는 WO₂가 W으로 환원되는 구간으로 간주할 수 있다. 이러한 점에서 WO₃의 환원과정은 α 값에 따라 두 개의 반응구간으로 나눌 수 있다. 먼저 WO₃ → W 환원시 활성화 에너지는 α 값이 0.1~0.4 범위의 경우, Cu가 1wt%, 5% 첨가되었을 때 모두 약 10% 증가한 약 155 kJ/mol이었다. 이에 대한 해석으로는 먼저 환원된 Cu의 영향을 생각할 수 있다. 즉, 환원된 Cu 입자들은 서로 소결되어 후속되는 WO₃의 환원반응을 억제하는데, 이는 환원시 발생하는 H₂O의 이동경로를 막아 분말내부의 H₂O 분압이 증가되어 후속되는 WO₃의 환원반응을 억제함으로써 약 10%의 활성화 에너지 증가가 나타난 것이라 판단된다. 또한 기울기의 불연속 천이구간을 지나 α 값이 0.6~0.9 범위에서는 Cu 조성이 5wt%까지 증가하면서 WO_{2-x} → W 환원시 활성화 에너지는 순수 WO₂ → W 환원시의 활성화 에너지인 80 kJ/mol보다 약 30% 증가한 115 kJ/mol로 계산되었다. 이것은 앞서 이미 소결된 Cu 입자들이 보다 고온에서 소결이 더욱 진행되어 환원시 발생된 H₂O의 확산을 더욱 방해함으로써 초래된 결과로 해석될 수 있다. 따라서 WO₃-CuO 복합분말의 수소환원반응에서, 환원된 Cu 상의 소결에 의해 발생가스의 이동이 방해되어 미세구조적으로 WO₃의 환원반응을 억제함을 알 수 있었다.

5. 결 론

WO₃-CuO 혼합분말의 수소환원시 WO₃의 환원에 미치는 Cu의 영향을 각 환원구간에서의 활성화 에너지를 계산함으로써 정량적으로 조사하였다. WO₃-CuO 나노복합분말의 환원시 WO₃ → W 환원은 α 값이 0.5~0.6 범위일 때 그래프의 기울기가 급변하였고, 이것은 WO₃ 환원시 W_{3-x}, WO₂ 등 중간상들이 혼재되어 서로 다른 환원과정을 거치고 있기 때문이라고 예상되었다. 순수 WO₃ 환원시 활성화 에너지는 129~139 kJ/mol의 범위를 나타냈고, Cu 조성에 따른 활성화 에너지는 Cu 조성이 1wt%, 5wt%일 때 증가하였다. 이를 통해 WO₃-CuO 복합분말의 환원시에는 Cu 입자가 WO₃ 환원 시 촉매역할을 하는 것이 아니라, 소결된 Cu 입자들이 WO₃의 환원시 발생하는 H₂O의 이동경로를 막게 되고, 이로 인해 미세

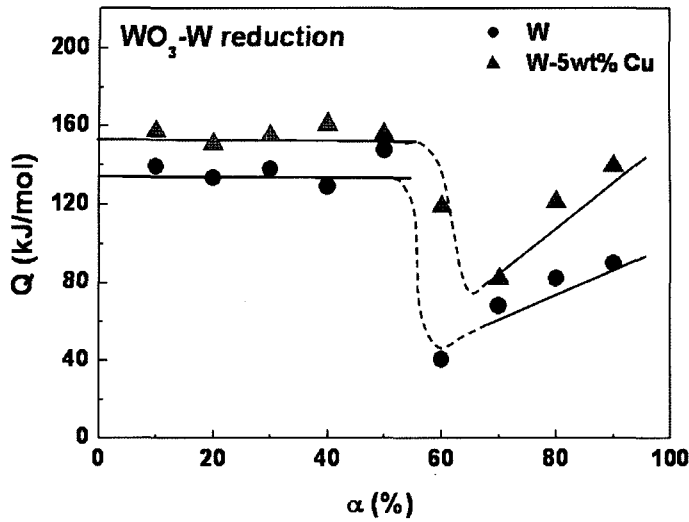


Fig. 5. Activation energy curves of WO_3 nanopowders with different Cu content, represented as a function of reduction percent(α) in the hydrogen reduction process.

구조적으로 WO_3 의 환원이 억제되는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술 개발사업의 일환인 고기능성 나노분말소재핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. C. G. Goetzel, Treatise on Powder Metallurgy Vol. II, Interscience Publisher Inc., New York (1950).
2. N. Furukawa, Powder Metallurgy, **33** (1990) 213.
3. Y. Kai, C. Yamasaki, K. Yukuhiro, and T. Okabe, Tungsten and Refractory Metals-1994, A. Bose and R. Dowling(Eds.), Proc. of the 2nd Inter. Conf. on Tungsten and Refractory Metals, MPIF, Princeton, NJ, 1994, 228.
4. J. S. Lee and T. H. Kim, Solid State Phenomena, **25&26** (1992) 143.
5. J. S. Lee, T. H. Kim and T. G. Kang, Proc. of 1994 Powder Metallurgy World Congress, Paris, France **2** (1994) 1502.
6. N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. McNicol, Catal. Rev. Sci. Eng., **24** (1982) 233.
7. N. E. Fouad, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **44** (1997) 13.
8. N. E. Fouad, K. M. E. Attyia and M. I. Zaki, Powder Technology, **74** (1993) 31.