

전기선폭발법으로 제조한 나노 W(텅스텐) 분말의 환원처리 및 방전플라즈마소결에 의한 조밀화

김지순 · 김철희 · 박은주 · 권영순 · 김진천* · 이성호^a · 정동익^a
울산대학교 첨단소재공학부, ^a국방과학연구소 기술연구본부

Reduction and Spark Plasma Sintering of the W(Tungsten) Nanopowder Produced by the Electric Explosion of Wire Process

Ji-Soon Kim, Cheol-Hee Kim, Eun-Ju Park, Young-Soon Kwon,
Jin-Chun Kim* Sung Ho Lee^a and Dong-Ik Jung^a

School of Materials Science & Engineering, University of Ulsan Ulsan, 680-749, Korea
^aTechnology Research Center, Agency for Defense Development Deajeon, 305-600, Korea

(Received July 5, 2006; Accepted August 14, 2006)

Abstract β -W(W₃O) oxide layer on the surface of each W(tungsten) nanopowder produced by the electric explosion of wire(EEW) process were formed during the 1 vol.% air passivation process. The oxide layer hindered sintering densification of compacts during SPS process. The oxide phase was reduced to the pure W phase during SPS. The W nanopowder's compacts treated by the hydrogen reduction showed high sintered density of 94.5% after SPS process at 1900°C.

Keywords : W nanopowder, Spark plasma sintering, Electric explosion of wire, Reduction treatment, Sintering densification

1. 서 론

텅스텐은 높은 밀도(19.26 g/cm³), 고융점(3410°C)의 특성을 가지며, 우수한 내아크 특성 및 높은 내열 충격 성 등 고온 열적특성이 우수하다. 또한 고온 강도 및 고온 내마모성 등 기계적 특성이 우수하여 고열 용접봉재, 고부하 전기접점재, 군사로켓용 노즐재료 등의 원료 재료로 널리 응용되고 있다¹⁻³). 그러나 텅스텐과 같은 고융점 금속은 주조, 단조 방법 등 통상적인 재료 제조 및 가공 기술로서는 최종제품을 제조하기가 매우 어렵다. 그러므로 분말야금기술을 응용함으로써 용접이하의 온도에서 소결하여 필요한 금속제품을 제조하여 사용한다⁴). 텅스텐은 고융점이라는 특성 때문에 분말야금법을 이용하더라도 다른 금속에 비해서 제품의 제조 공정 온도가 높아 많은 에너지를 요구하고, 소결성 또한 낮다.

예를 들어 텅스텐 분말을 성형하여 65% 이상의 상대밀도(상대밀도(relative density) = 소결체의 밀도(sintered density)/이론밀도(theoretical density)×100)를 갖게 하기 위해서는 1500°C이상에서 수 시간 내지 수십 시간동안 소결을 해야 한다.

평균입도 100 nm 이하의 나노크기를 갖는 금속분말은 그 크기와 높은 비표면적으로 인해 기존의 마이크로 크기 분말이 갖지 못하는 특이한 성질을 나타내며, 매우 낮은 온도에서도 소결이 가능하게 될 뿐만 아니라, 입자 크기가 매우 작아 우수한 기계적 성질을 나타낸다. 그러나 상대적으로 많은 입자와 작은 입자에 의한 높은 확산 거동으로 소결 중의 급격한 입자성장을 피하기는 매우 어렵다. 그러므로 나노금속분말을 사용함으로써 소결성을 증대시키고, 이의 특성을 벌크화된 소재로 계속 유지시키기 위해서는 입자 성장이 억제된 완전 치밀화 공

*Corresponding Author : [Tel : +82-52-259-22311; E-mail : jckimpml@ulsan.ac.kr]

정의 개발이 필요하다⁵⁻⁶⁾.

나노금속분말의 제조에서 가장 중요한 것은 오염되지 않은 고순도의 균일 크기 분말을 경제적인 방법으로 제조하는 것과 이렇게 제조된 분말을 오염 없이 후속 처리하는 것이며, 전기선폭발법(Electric Explosion of Wire, 이하 EEW)은 이러한 요구조건을 만족시키는 나노크기 분말 제조방법으로 알려져 있다⁷⁻¹¹⁾.

나노금속분말은 방전플라즈마소결법(Spark Plasma Sintering, 이하 SPS)으로 소결 시 기존 소결법에 비해 낮은 소결 온도와 짧은 소결 시간으로도 높은 소결체 밀도를 얻을 수 있는 것으로 보고되어, 입자성장을 효과적으로 억제할 수 있는 치밀화 방법으로 평가되고 있다¹²⁻¹³⁾.

따라서, 본 연구에서는 EEW로 텅스텐 나노분말을 제조하여 그 특성을 분석하였으며, 제조된 분말은 수소분위기에서 환원하여 소결 밀도를 높이고자 하였다. 또한 EEW로 제조한 텅스텐 분말과 이를 환원처리한 분말의 특성을 비교 분석하고, 치밀화 거동의 차이를 SPS 소결 공정변수에 따라 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 EEW 장치를 이용하여 나노 텅스텐 분말을 제조하였다. EEW에 사용된 텅스텐 와이어(제조사: 고려 텅스텐 시스템)는 직경이 0.3 mm이었으며, 순도는 99.8%이었다. EEW 장치의 펄스파워 방전으로 인하여, 금속와이어에 저항발열에 의한 금속증기가 발생하며, 발생된 금속 증기는 반응 챔버 내부에 유입된 차가운 불활성가스와 접촉하여 곧바로 냉각되어 나노금속분말이 형성된다. 반응 챔버의 외부는 냉각수 및 냉각팬의 작용으로 챔버 내부의 온도가 상승하지 않도록 하였다. 반응 챔버의 내부는 로터리 펌프로 10^{-2} ~ 10^{-3} torr까지 진공 배기 후 아르곤 가스를 주입하여 1.1×10^3 torr의 압력을 유지하였으며, 와이어는 초당 50 mm로 공급하였다. 폭발시 20 kV의 인가전압을 가하였으며, 분당

40회 폭발로 분말을 제조하였다. 와이어의 폭발 후 챔버 내부에서 냉각된 분말은 블로어(blower)에 의해 강제 순환되어 분말 포집기로 이송하였다.

분말 포집기에 모아진 텅스텐 나노분말의 경우 대기 중에 노출 시 급격한 산화와 분말 응집이 일어나므로 분말 포집기 내부 불활성가스의 압력을 대기압까지 낮춘 후 공기를 1 vol.% 정도 주입하고 24시간 이상 유지하여 부동태처리 하였다. 부동태처리 과정에서 형성된 분말 표면 산화막은 소결시 분말간 neck에서의 확산을 방해하므로 치밀화를 위해서는 표면 산화막을 다시 제거해야 할 것으로 예상되어 소결 전에 수소분위기에서 제조된 텅스텐 나노분말을 환원처리 하였다.

일반적으로 텅스텐 분말의 환원온도는 700~1000°C로 알려져 있어¹⁴⁾, 수평관상로를 이용하여 수소분위기에서 분당 10°C로 700°C와 850°C로 승온한 후 1시간 유지하였다.

본 연구에서 제조된 나노 텅스텐 분말의 조밀화는 방전플라즈마소결 장치(Spark plasma sintering (SPS)-515S, 스미토모석탄공업, 일본)를 이용하여 실시하였다. SPS는 내경 10.4 mm, 외경 30 mm의 흑연몰드(Graphite Mold, (주)코맥스카본)를 사용하였고, 압분체와 흑연몰드 사이의 반응을 억제하고 소결 후 몰드로부터 시편이 쉽게 분리가 되도록 두께 0.2 mm의 탄소막(carbon paper)를 삽입하였다. 온도는 열분광계(pyrometer)로 측정하였다.

EEW법으로 제조된 텅스텐 나노분말의 SPS 공정조건은 압력 60 MPa, 승온속도 140°C/min, 소결온도 1900°C, 진공분위기였다. EEW법으로 제조한 분말을 환원한 분말들도 같은 조건에서 소결하였고, 소결 후 진공도 변화를 관찰하여 소결단계를 정하였다. 환원분말 성형체중 SPS 공정 중에 성형체 내 불순물을 제거하기 위하여 1200°C에서 5분간 홀딩(holding)한 후 다시 1900°C까지 소결을 진행하였다(R-EEW-IS). 본 연구에서 결정한 SPS 소결조건은 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. SPS Conditions of EEW and Reduced EEW W nanopowders

Specimens	SPS Conditions	Remarks
As-EEW	Heating up to 1900°C → Pressing	EEW
As-reduced	Heating up to 1900°C → Pressing	R-EEW
	Heating up to 1200°C → Holding for 5 min. → Heating up to 1900°C → Pressing	R-EEW-IS

제조된 텅스텐 나노분말의 평균입도와 입도분포는 입도분석기(Laser Particle Size Analysis)를 이용하여 측정하였고, 분말형상과 크기, 소결 후 미세조직은 전계주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 분말표면의 산화막 두께는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)으로 확인하였다. 분말과 소결체의 상분석에는 XRD(X-Ray Diffractometer)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

EEW로 제조된 텅스텐 나노분말의 평균입도와 입도분포를 Table 2에 나타내었다. 제조된 텅스텐 나노분말에서 200 nm이상인 분말이 차지하는 비율은 20.4%였으며 이 가운데에서 $d_{0.5}$ (분말의 누적부피분율 90 vol.%)에 해당하는 분말의 크기는 약 2 μm 로 분말의 입도분포 특성이 좋지 않았다. 이런 결과는 폭발 과정에서 와이어 전체가 충분히 기화되지 못하고 액적 상태에서 응축되어 형성된 입자들이 존재하기 때문으로 판단된다.

Fig. 1은 제조된 EEW 텅스텐 나노분말을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 제조된 분말들의 형상은 대부분 구형이며, 입도 분포는 60 nm 전후의 크기이나 100 nm 이상의 조대한 입자들도 부분적으로 관찰(화살표 표시)되었다. 대부분의 미세한 입자들은 서로 응집된 상태

Table 2. Average Size and Size Distribution of the EEW W nanopowders analyzed by LPSA

Specimens	Average Size ($d_{0.5}$ (nm))	Volume Fraction (%)		
		<100 nm	100-200 nm	>200 nm
EEW	124	34.4	45.2	20.4

로 존재하였다.

Fig. 2(a)는 제조된 텅스텐 나노분말을 TEM으로 관찰한 결과로서 완전 구형에 가까운 모양의 분말들이 다소 응집되었음을 보여준다. EEW 과정에서 텅스텐 와이어는 고전압의 펄스파워가 투입되면 저항발열에 의해 수 μs 이내의 매우 짧은 시간 동안에 $10^4 \sim 10^6 \text{K}$ 의 높은 온도로 가열되어 기화되어 증기 형태로 챔버 안에서 분산된 후 챔버 내부의 Ar 가스와 접촉하면서 빠르게 응축되어 미세 입자를 형성하게 된다. 이때 계면에너지를 최소화하기 위하여 구형으로 입자로 응축한다.

Fig. 2(a)의 미세 TEM 결과에서는 W 입자의 표면에 4.9 nm의 얇은 층이 매끈한 곡면으로 이루고 있음을 보여준다. 이 표면층은 그림 3의 XRD 분석 결과 $\beta\text{-W(W}_3\text{O)}$ 의 산화층임을 상분석 결과에서 확인할 수 있다. 산화층을 제거하기 위하여 텅스텐 나노분말을 수소분위기에서 환원시킨 결과 산화층의 두께가 감소하는 것을 Fig. 2(b)의 TEM사진과 Fig. 3을 통해 확인할 수 있다. 850°C 에서의 환원과정을 거치면서 2.3 nm까지

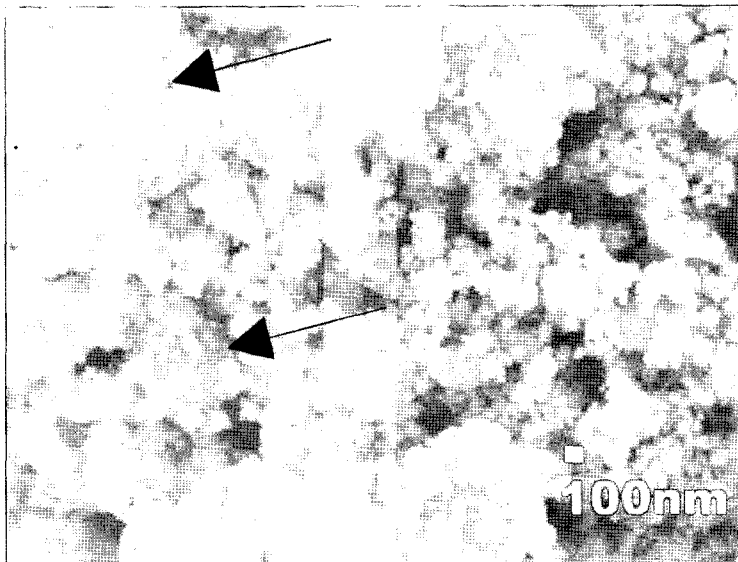


Fig 1. FE-SEM Micrographs of the EEW W nanopowder.

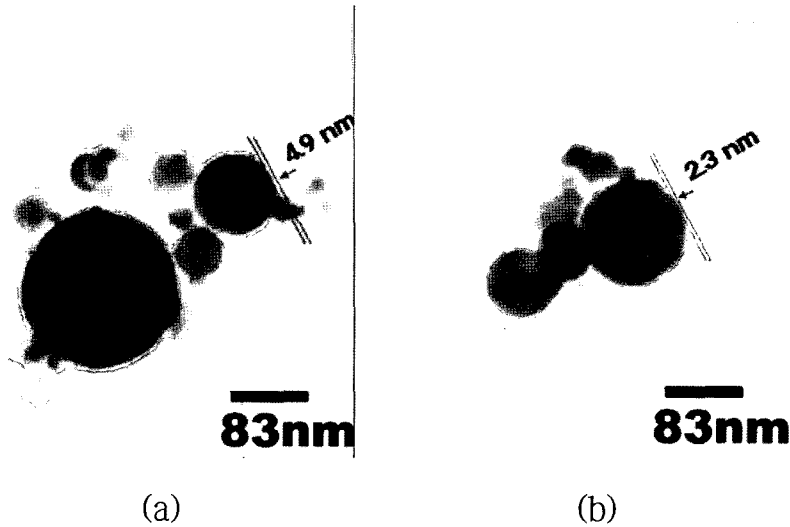


Fig. 2. TEM micrographs of (a) the EEW W nanopowder and (b) the R-EEW W nanopowder reduced under H_2 atmosphere at $850^\circ C$ for 1 h.

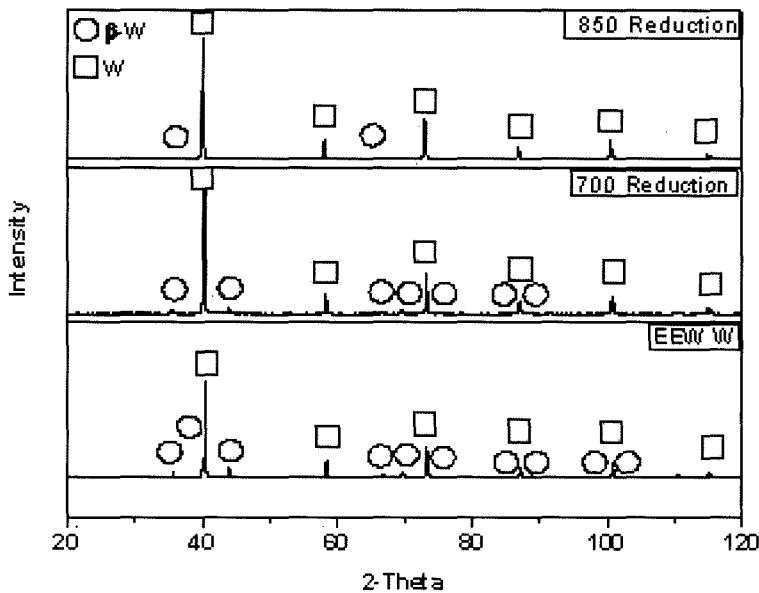


Fig. 3. XRD results of the EEW and R-EEW W nanopowders.

줄어들었고, 상분석 결과에서도 β -W상의 강도(Fig. 3. ($850^\circ C$ reduction))도 크게 감소하였다.

SPS 소결 과정의 치밀화와 SPS 중 불순물 가스 방출의 관계를 확인하기 위하여 수축곡선과 진공도 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. EEW로 제조된 분말(a)과 $700^\circ C$ 에서 수소 환원을 한 R-EEW 분말의 경우(b)에 700°

$1150^\circ C$ 에서 수축 변화가 거의 없으며, $1150\sim 1900^\circ C$ 에서 수축 변화가 일어난다. 하지만 $850^\circ C$ 에서 환원한 분말의 경우에는 $700^\circ C$ 에서부터 수축이 일어남을 관찰할 수 있다. 이는 앞선 XRD 분석에서도 언급한 바와 같이 텅스텐 나노분말의 산화막 두께가 얇아짐에 따라 치밀화가 상대적으로 낮은 온도에서 진행되는 것으로 판단

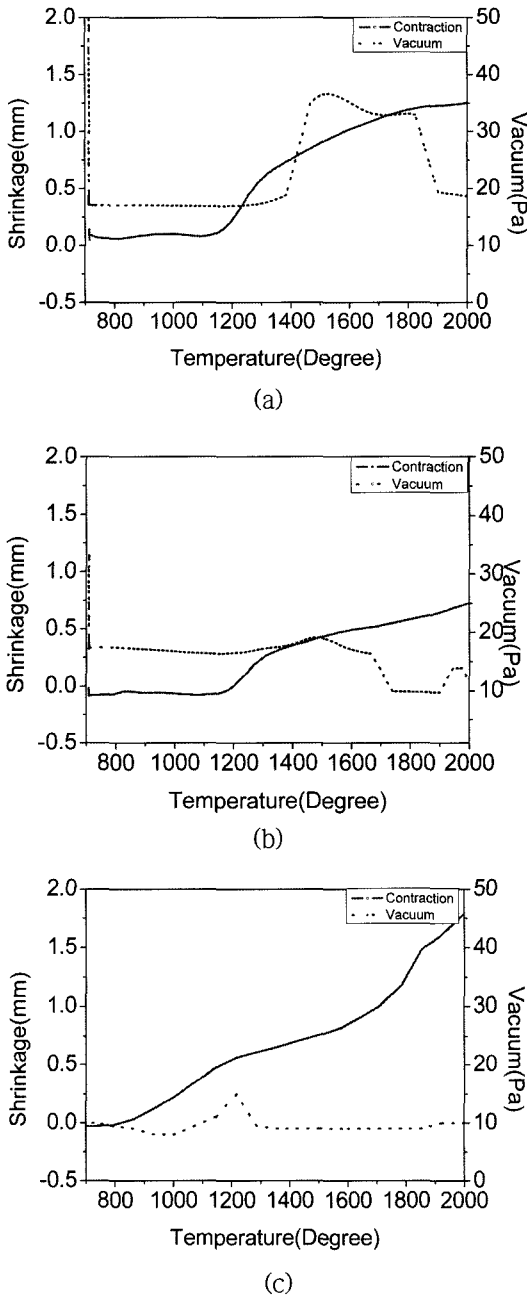


Fig 4. SPS shrinkages and changes of the vacuum degree of (a) the EEW W powders, (b) the R-EEW W powders reduced at 700°C and (c) the R-EEW W powders reduced at 850°C.

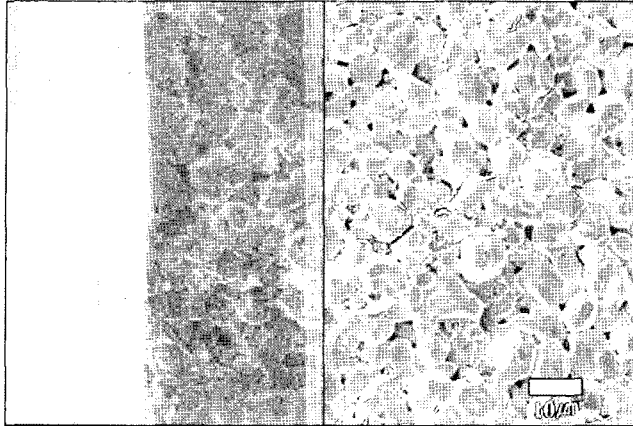
된다. 이로부터 텅스텐 나노분말의 표면 산화층을 적절히 제어할 경우 향후 보다 낮은 온도에서의 소결과 입자성장 억제가 가능할 것이다. SPS 과정 중, EEW 분

말(Fig. 4(a))은 진공도가 약 20 Pa에서 진행되다가 1400°C에서 급격한 진공도가 떨어지고, 최종에도 20 Pa를 보여준다. 700°C에서 환원한 Fig. 4(b)의 R-EEW 분말은 소결하는 동안 약 20 Pa를 유지하다가 1500°C에서 감소하기 시작하여 1700°C에서는 10 Pa를 유지한다. 850°C에서 환원한 분말의 Fig. 4(c)의 R-EEW 분말은 초기부터 10 Pa부근에서 진공이 유지되면서 조밀화가 일어나 최종 수축이 약 45 mm 이상 일어남을 보여준다. 이는 700°C의 환원조건에서는 불완전한 환원으로 인하여 진공도가 지속적으로 변한것으로 사려된다.

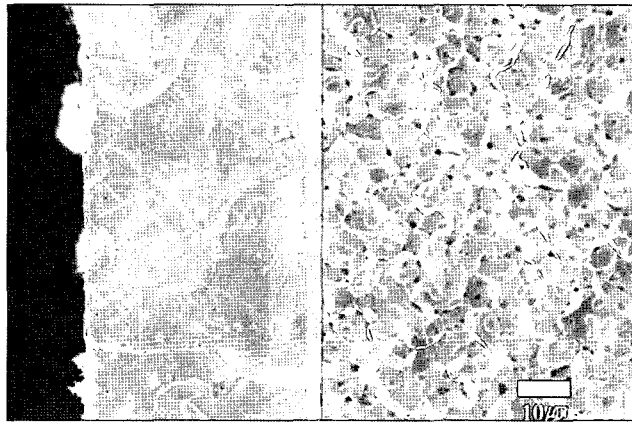
Fig. 5는 각 EEW 및 R-EEW 분말을 SPS 한 후 그 시편의 미세조직을 관찰한 결과이다. EEW W 나노 분말로 SPS 한 경우에는 소결체 내부에 다수의 기공이 존재하고, 작은 입자들이 큰 입자들 사이에 존재하며, EEW 초기 분말 형상과 분말 경계(powder boundary)가 뚜렷함을 볼 수 있다. 이는 텅스텐 분말 표면에 얇은 β -W 산화층이 덮여있기 때문에 분말간의 접촉 목에서 원자 및 이온의 상호 이동이 직접적으로 이루어지기 힘들기에 때문이라 판단된다. 한편, 700°C와 850°C에서 환원한 분말의 경우에는 소결체 내부의 기공 크기가 줄어든 것을 관찰할 수 있다. 특히 850°C에서 환원하였을 때에는 기공의 크기가 더욱 감소하고, 분말의 목(neck) 성장에 따른 초기 분말의 형상을 완전히 구분하기 힘들고, 입계의 모양도 조밀화에 의한 각형(faceted shape)을 가짐을 알 수 있다. 소결한 시편의 경우 내부에 잔류기공이 존재하는데, 그 이유는 SPS시 성형체의 바깥 부분부터 치밀화가 진행되기 때문에 내부 기공이 완전히 빠져나가지 못하고 남게 되기 때문이다.

Fig. 6은 SPS 소결체에 대해 XRD 상 분석을 한 결과를 나타낸 것으로, SPS 중에 불안정한 β -W 상은 완전히 분해되어 순수 W의 상만을 관찰할 수 있다. 최근 연구에 따르면 β -W 상은 준안정상으로 안전상인 α -W 상으로 약 600°C에서 변태함이 보고되었다¹⁵⁾. 따라서 본 연구의 EEW 분말은 SPS 공정 중에 불안정한 β -W 상이 모두 안정한 α -W 상으로 변태되어, 최종 소결체에서는 산화물 형성이 억제된 것으로 판단된다. 소결체의 특성은 SPS 중에 홀딩 조건을 준 R-EEW-IS 시편의 경우에도 큰 차이가 발생하지 않았음을 보여준다.

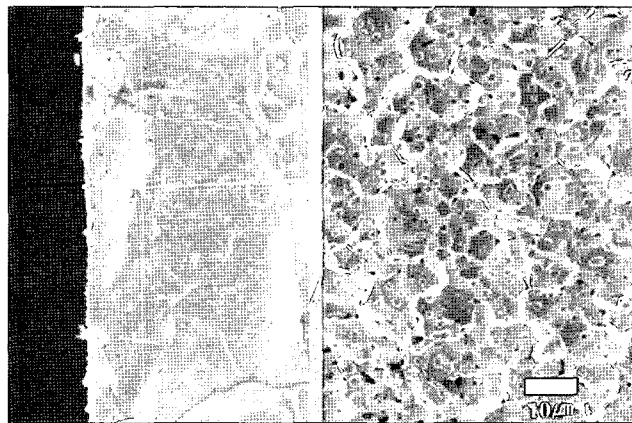
Table 3은 EDS를 이용하여 소결체의 내부와 표면부의 원소분석(산소, 텅스텐, 탄소) 결과를 정리하여 나타낸 것이다. 모든 소결체에서 표면부가 중심부보다 탄소 조성이 높은 것을 알 있다. 이는 소결 다이는 물론 함



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. FE-SEM fractographs of the SPS specimens made of different W nanopowders(left: low magnification, right: high magnification); (a) EEW nanopowder, (b) R-EEW nanopowder reduced at 700°C for 1h, and (c) R-EEW nanopowder reduced at 850°C for 1h.

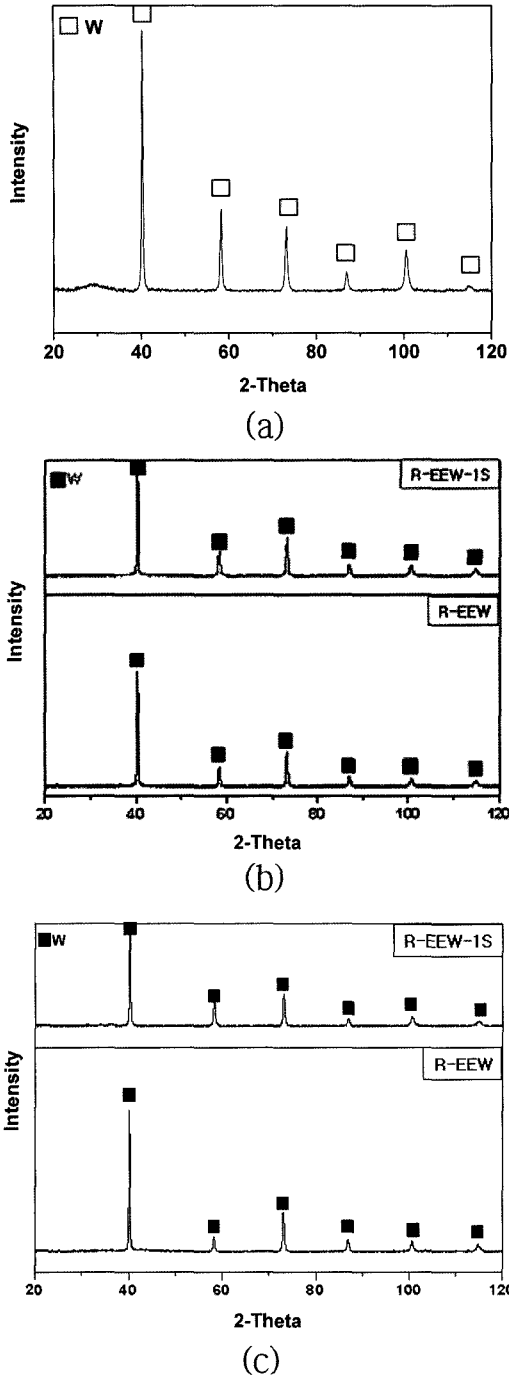


Fig. 6. XRD results of the SPS specimens made of the different W nanopowders; (a) EEW powder, (b) R-EEW powder reduced at 700°C for 1h, and (c) R-EEW powder reduced at 850°C for 1h.

계 사용된 탄소막(carbon paper)에서 소결체의 표면부로 탄소가 확산된 것으로 판단된다. 반면에 시편 내부는 상대적으로 산소 양이 높은 것을 알 수 있는데, 이는 표면부에서는 분말 표면산화층의 산소가 SPS 중에 일부 진공 환원되었기 때문으로 판단된다. 이와 함께 앞선 언급한 바와 같이 중심부보다 표면부에서 상대적으로 치밀화가 빨리 이뤄짐에 따라 폐기공(closed pore)이 형성되고, 또한 분말경계의 감소에 의해 환원이 지속적으로 일어나기 어려웠기 때문이라 판단된다. Table 3에서 보는 바와 같이 환원된 R-EEW W 나노분말과 환원하지 않은 EEW W 분말을 비교할 경우, EEW 분말이 산소 조성이 표면부와 내부에서 각각 55.8%와 38.9%로 환원된 R-EEW 분말에 비해 16~25% 높게 나왔다. 이는 산소가 소결의 치밀화에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 SPS 각 조건에서 제조된 소결체의 상대밀도를 비교하여 나타낸 것이다. 환원하지 않은 EEW 분말의 경우와 환원한 R-EEW 분말 소결체의 상대 밀도값은 87.5%에서 94.5%까지 증가한 것을 알 수 있다. 즉, 소결 전 분말의 환원과 소결 과정에서의 소결다이 등의 탄소와 텅스텐 분말 산화층의 산소 간 환원에 의해 텅스텐 나노분말의 표면 산화층이 제거됨으로써 소결체 밀도를 높일 수 있었던 것으로 판단된다.

4. 결 론

EEW법으로 제조된 텅스텐 나노분말을 환원 조건을 달리하여 수소 환원시킨 후, SPS한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EEW법으로 텅스텐 분말을 제조 시, 안정화를 위한 1 vol.% air-passivation에 의해 W 분말 표면에 불안정한 β -W(W₃O) 산화물 층이 형성되었다. 산화물 층은 각각 700°C, 850°C에서 수소분위기에서 환원 처리되었다. EEW W 분말 표면에 4.9 nm의 산화물 층은, 850°C 수소 환원에 의해 2.3 nm로 줄어들었음을 확인하였다.

2) EEW 분말은 SPS 후에도 β -W에 의해 확산에 의한 목성장이 일어나지 않고, 초기 분말의 형상이 남아 있으며, 850°C에서 소결한 시편은 소결 치밀화가 급속히 진행되어 수축률이 약 45 mm이상이었으며, 초기 분말의 형상이 완전히 사라져, 각형의 입자모양을 나타내었다.

Table 3. EDS results of the SPS specimens (at%)

Elements	Surface Area			Inner Area		
	EEW	R-EEW (700°C)	R-EEW (850°C)	EEW	R-EEW (700°C)	R-EEW (850°C)
O	38.9	22.5	19.5	55.8	31.3	30.6
C	24.3	31.2	32.3	9.1	12.5	16.4
W	36.8	46.3	48.2	35.1	56.3	53.0

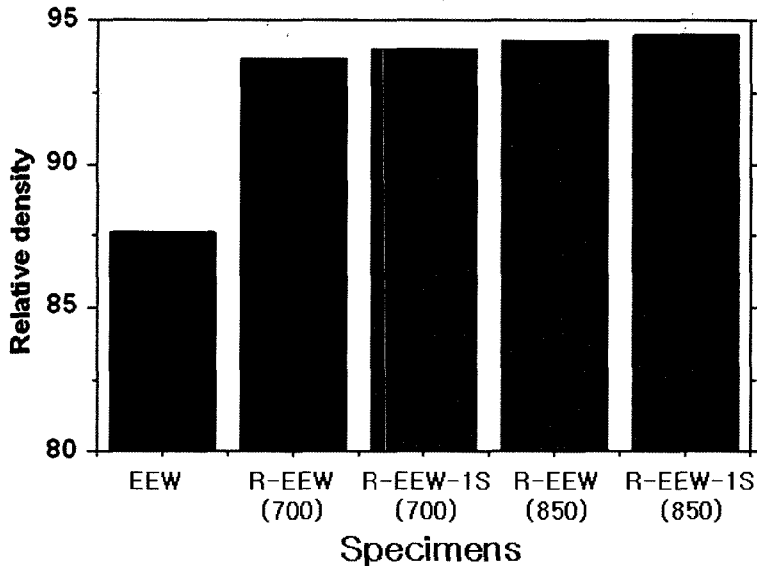


Fig. 7. Relative Sintering density of the SPS specimens.

3) EEW 분말은 SPS 치밀화 중에 불안정한 β -W은 안정한 W 상으로 변태되었으나 87.6%의 소결밀도를 나타낸 반면, 환원 처리한 R-EEW 분말의 경우 94.5%의 소결밀도를 나타내, 치밀화에 미치는 산화물 층의 영향을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 국방과학기술연구소와 울산대학교 지역협력연구센터의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Metal powder report, **60** (2005) 29.
2. B.K. Kim, C.J. Choi: Trend in Metals & Materials Engineering, **13** (2000) 26 (Korean).
3. B.K. Kim, C.J. Choi: Trend in Metals & Materials Engineering, **14** (2001) 45 (Korean).
4. J.K. Park, K.J. Lee: Trend in Metals & Materials Engineering, **13** (2000) 38 (Korean).
5. H.I. Lee, S.K. Kang, C.K. Lee, B.K. Choi: Manufacture and application of nano-sized metal particles, KISTI, Seoul, (2002); 이호신, 강상규, 이창규, 최봉기: 나노금속 분말의 제조 및 응용, 심층정보분석보고서(KISTI), 서울, (2002).
6. 강석중 외 16명: 분말재료공학, 한국분말야금학회, 서울, (2004).
7. K. Yatsui, C. Grigoriu, H. Kubo, K. Masugata and Y. Shmatori: Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 1214.
8. Y.H. Jung, J.S. Kim, Y.S. Kwon, J.S. Kim, K.H. Lim: Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 73 (Korean).
9. W. G. Chace and Moore: Exploding Wires, Plenum Press, New York, (1964).
10. S.R. Agnew, B.R. Elliot, C.J. Youngdagl, K.J. Hemker: Materials Science and Engineering, **A285** (2000) 391.
11. T. Suhara, S. Fukuda, H. Ito and K. Fukunaga: J. Jpn. Soc.

- Tech. Plasticity, **11** (1970) 718.
12. Y.S. Kwon, Y.H. Kim, J.H. Kang, M.J. Suk, J.S. Moon, H.T. Kim, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, **8** (2001) 61 (*Korean*).
 13. M. Ishiyama, 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, (1993).
 14. Liao Jiqiao, Chen Shaoyi, Zou Zhiqiang, Lu Haibo, Huang Baiyun: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **17** (1999) 423.
 15. E. Hegedus, J. Neugebauer, M. Mezaros, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **16** (1998) 31.