

텅스텐-15% 카파 사출성형체의 잔류 탄소량 분석에 대한 측정 불확도

이 정 근*
기술표준원 기계건설표준팀

Measurement Uncertainty for Analysis of Residual Carbon in a Tungsten-15% Copper MIM part

Jceng-Keun Lee*

Machinery and Construction Standard Team, Korean Agency for Technology and Standards

2 Joongangdong Kwacheon 427-716, Korea

(Received November 27, 2007; Accepted December 18, 2007)

Abstract Carbon contamination from the binder resin is an inherent problem with the metal powder injection molding process. Residual carbon in the W-Cu compacts has a strong impact on the thermal and electric properties. In this study, uncertainty was quantified to evaluate determination of carbon in a W-15%Cu MIM body by the combustion method. For a valid generalization about this evaluation, uncertainty scheme applied even to the repeatability as well as the uncertainty sources of each analyse step and quality appraisal sources. As a result, the concentration of carbon in the W-Cu part were measured as 0.062% with expanded uncertainty of 0.003% at 95% level. This evaluation example may be useful to uncertainty evaluation for other MIM products

Keywords : Tungsten copper MIM part, Uncertainty, Carbon content

1. 서 론

금속 사출 성형체에 있어 잔류 탄소 농도는 공정 변수 뿐 만 아니라 전기적/열적 특성에 크게 영향을 미친다. 특히 텅스텐-카파의 경우 집적회로의 방열소재 또는 전기 접점재로 사용되므로 잔류 탄소의 함량을 줄이려는 노력을 계속해 왔고 다양한 process control agent를 사용한 결과 0.2-0.04%탄소함량을 가질수 있게 되었다¹⁾. 그러나 잔류 탄소함량에 대한 간편한 평가 방법인 적외선 흡수법은 탄소 농도 0.1% 이하에서 재현성이 크지 않아 ISO TC 119 (powder metallurgy)에서 잔류 탄소농도가 작을 것으로 예상되는 분말 사출성형체에 대한 평가 표준을 2011년 까지 정립할 계획이다. 현장 품질관리나 연구 결과의 분석을 위해서도 불확도 평가가 필요하다²⁾ 잔류탄소 영향 등에 관해 발표된 많은 논문에서도 불

확도를 구체적으로 평가한 논문은 거의 없다. 이는 화학 분석에서 불확도 산출 방법을 적용하기 위해서는 전체관계식의 설정과 통계적 기법 뿐만 아니라 분석과정의 유효화 인자의 검증이 필요하다³⁻⁵⁾. 금속 중의 탄소 분석에 있어서도 사출 성형시의 오차, 연소 가스 포집량 차이 등 이행성인자가 고려되어야한다.

따라서 본 연구에서 잔류탄소가 필연적으로 존재하는 W-Cu 사출성형체를 C-S 분석기에서 연소시켜 질량분석기에 투입하여 탄소량을 분석하였고, 여기에서 발생하는 불확도를 ISO guide 25⁶⁾에 따라 계산하였다. 이 결과는 ISO TC 119에 제출될 예정이다. 이 적용 예는 다른 계의 불확도 계산의 표본으로 사용될 수 있으며 잔류 탄소측정 관련 데이터의 신뢰도 향상에 기여할 수 있다. 또한 탄소측정 데이터의 소급성을 유지하는 데 필요한 자료가 될 것이다. 또 본연구에서는 확장 불확도의 개념을 더 넓혀서 반복

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-509-7293; E-mail : jklee@kats.go.kr]

성 및 변동성 인자를 포함시켰다.

2. 실험방법

불확도 산정을 위해 관련 변수 계수를 측정하는 시스템은 기술표준원에 설치된 장비를 사용하였으며 시료는 ISO TC 119/WG 3의 회원기관인 DIN/BAM에서 제공된 W-15%Cu(0.064±0.002% C)으로 비교적 텡스텐 입자의 입도가 크고(평균 5.2 μm)이 균일하며(표준편차 0.4 μm) 산소이외의 원소 P 0.002%, S 0.007%가 불순물로 함유되어 있다. 특히 빠른 측정 결과를 얻게 하기 위해서 직경 30 mm, 길이 6 mm의 원판형(disc, 75.0 g)이다. 따라서 사출 성형과정에서의 불확도 인자는 고려하지 않았다. 연소 장치는 LECO CS 444를 사용하여 연소된 가스를 황, 인 산화물을 제거한 다음 질량분석기(Gas Chromatography; GC)에 보내 일정량의 표준용매에 이산화탄소를 추출시켜 적정하였다. 조연제로 텡스텐 칩을 사용하였다. 측정 조건을 표 1에 나타내었다.

다른 주변 여건에서 오는 불확도 요인의 추적을 위하여 산소농도 및 유량계 의 불확도는 서류상에 제시된 값을 사용하였다. 비교되는 표준시료는 LECO 501-676(1gram steel pin, 0.09% C)을 사용하였다. 탈황관 등에서의 불확도를 최소화하기위해 350°C로 예열하였으며 7) 반복으로 인한 불확도 기여도 고려하였다.

3. 불확도 평가

3.1. 전체 관계식 설정

측정에 대한 전체 관계식은 한 개의 표준시료와 분석시료의 반응 값을 비교하여 농도를 구하는 방법인 한 점 교정 방법을 사용하였으며, 불확도 요소를 포함하여 나타내었다.

Table 1 Optimized GC instrument operating conditions

Model	Agilent 6690
Injector Temperature	250°C
Injection Volume	1×10 ⁻⁶ L
Split	5:1
Oven Temperature	35°C(5 min)-250°C(10 min)
Ionization Voltage	70 eV

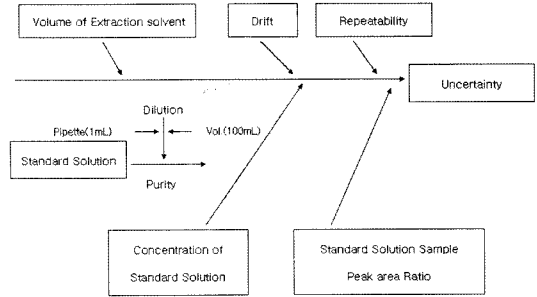


Fig. 1. Uncertainty diagram for the determination of carbon.

$$C_C = \frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s}{A_1 \times V_1} \times f_r \times f_d / n (\mu\text{g}/\text{disc})$$

- n : 포집기(포트) 1개당 연소 시킨 시료의 수
- C_{cal} : 검량 표준시료의 탄소 농도(μg/ml)
- A_s : 시료용액의 carbon peak 면적비
- V_a : 표준원액 첨가 부피(ml)
- V_s : 추출용매의 부피(20 ml)
- A_1 : 검량선 표준용액의 carbon peak 면적비
- V_1 : 표준용액의 부피(100 ml)
- f_r : 시료의 반복성
- f_d : 측정 장비의 변동성

3.2. 추출단계에 대한 불확도

3.2.1. 추출용매에 대한 불확도(V_s)

이 과정은 디스펜서(dispenser)를 이용하여 impinger에 증류수 20 ml를 넣고 무게를 10회 측정하여 추출 용매를 담은 과정에서의 불확도를 산출하였다.

디스펜서를 이용한 추출용매의 부피측정에 대한 불확도 관계식은 다음과 같다.

δV_c 는 디스펜서를 이용하여 얻은 부피로 제작사 (Brand, Germany)의 규격(허용오차 = ±0.02 ml)에 의한 B형 불확도(허용오차/√3)인 0.02 ml/√3 = 0.011547 ml이다. δV_r 는 기구의 사용자가 10회 반복 작업을 수행하였을 때 나타나는 불확도 요인으로 10회 반복 작업 수행에서 얻은 표준편차인 0.037861을 이용하여 A형 불확도(SD/\sqrt{n})를 산출한 값은 0.037861/√10 = 0.011973 ml이다. 따라서 추출용매를 가하는 과정에 대한 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$u_c(V_s) = \sqrt{u_c^2(\delta V_c) + u_c^2(\delta V_r)^2} \\ = \sqrt{(0.011547)^2 + (0.011973)^2} = 0.016634 \text{ ml}$$

3.3. GC에 대한 불확도

3.3.1. 검량선 표준원액 농도에 대한 불확도(C_{cal})

이 과정은 표준원액의 농도에 대한 불확도로서 조제된 표준물질의 순도와 보증된 정확도로 불확도를 산출하였다. 표준용액의 농도에 대한 불확도 관계식은 다음과 같다.

$$C_{cal} = \delta C_p + \delta C_{s,a}$$

δC_p 는 표준물질의 순도로 이 식에서 δC_p 는 순도가 일정한 표준물질을 사용하였으므로 없는 것으로 처리한다. $\delta C_{s,a}$ 는 표준물질 제작사(LECO)에서 제공된 정확도(허용오차 = ± 0.005)에 의한 B형 불확도 $0.005/\sqrt{3} = 0.002887$ 이다.

3.3.2. 표준원액 첨가부피에 대한 불확도(V_a)

이 과정은 자동피펫을 이용하여 증류수 1 ml를 넣고 무게를 10회 측정하여 표준용액 조제 과정에서의 불확도를 산출하였다. 자동피펫을 이용한 표준원액 첨가 부피에 대한 불확도 관계식은 다음과 같다.

$$V_a = \delta V_{a,c} + \delta V_{a,r}$$

$\delta V_{a,c}$ 는 자동피펫 제작사(Brand, Germany)의 규격(허용오차 = ± 0.002 ml)에 의한 B형 불확도 $0.002 \text{ ml}/\sqrt{3} = 0.001155$ ml이다.

$\delta V_{a,r}$ 는 기구의 사용자가 10회 반복 작업을 수행하였을 때 나타나는 불확도로 10회 반복 작업 수행에서 얻은 표준편차인 0.001684 를 이용하여 A형 불확도를 산출한 값은 $0.001684/\sqrt{10} = 0.000532$ ml이다.

따라서 표준원액을 첨가 부피에 대한 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$u_c(V_c) = \sqrt{u_c^2(\delta V_{a,c})^2 + u_c^2(\delta V_{a,r})^2} \\ = \sqrt{(0.001155)^2 + (0.000532)^2} = 0.001272 \text{ ml}$$

3.3.3. 표준용액 전체 부피에 대한 불확도(V_1)

이 과정은 100 ml 부피 플라스크에 증류수를 채운 후 10회 측정하여 표준용액 조제 과정에서의 불확도를 산출하였다. 100 ml 부피 플라스크를 이용한 표준용액 전체 부피에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$V_1 = \delta V_{1,c} + \delta V_{1,r}$$

$\delta V_{1,c}$ 는 100 ml 부피 플라스크 제작사(Schott Duran, Germany)의 규격(허용오차 = ± 0.1 ml)에 의한 B형 불확도 $0.1 \text{ ml}/\sqrt{3} = 0.057735$ ml이다. $\delta V_{1,r}$ 는 기구의 사용자가 10회 반복 작업을 수행하였을 때 나타나는 불확도 요인으로 10회 반복 작업 수행에서 얻은 표준편차인 0.010416 을 이용하여 A형 불확도를 산출한 값은 $0.010416/\sqrt{10} = 0.003294$ ml이다. 따라서 표준용액 전체 부피에 대한 합성표준불확도는 다음과 같다.

$$u_c(V_1) = \sqrt{u_c^2(\delta V_{1,c})^2 + u_c^2(\delta V_{1,r})^2} \\ = \sqrt{(0.057735)^2 + (0.003294)^2} = 0.057829 \text{ ml}$$

3.3.4. 검량선 표준용액, 시료 피크 면적비에 대한 불확도(A_1, A_s)

이 과정은 표준용액과 시료를 GC로 분석한 peak 면적비의 불확도로 표준용액과 시료분석 결과에 대한 불확도이다. A_1 은 A형 불확도로 $30.02 \mu\text{g/ml}$ 로 조제한 검량선 표준용액 5개를 GC로 분석한 결과의 표준편차인 0.120012 를 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.120012/\sqrt{5} = 0.053671$ 이다.

A_s 는 A형 불확도로 시료 5개를 GC로 분석한 결과의 표준편차인 0.465747 을 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.465747/\sqrt{5} = 0.052686$ 이다.

3.4. 추가적으로 고려되어야 할 불확도 인자

Eppe와 Pauw⁸⁾에 의해 GC 분석의 반복성 및 변동성이 불확도에 크게 영향을 미칠 수 있다고 예상되었다. 본 연구에서는 변동성은 '측정장비의 시간적 차이'에 의한 불확도 요소로 반복성은 '동일 시료 반복측정에 따른 불확도 요소'로 간단히 정의하여 상호 독립 불확도 요소로 간주하였다.

3.4.1 측정장비의 변동성에 대한 불확도 (f_d)

변동성은 측정장비가 시간이 지나 감도 등이 변화함에 따라서 발생하며, 측정결과의 차이가 나타난다. 이러한 요인의 존재 여부를 확인하기 위하여 같은 농도의 표준용액을 2시간 간격으로 5회 분석하여 탄소 분석시 측정장비의 시간적 차이에 의한 불확도를 나타내었다. f_d 는 A형 불확도로 5회 분석을 통해 얻은 표준편차인 0.117810 을 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.117810/\sqrt{5} = 0.052686$ 이다.

3.4.2. 시료의 반복성에 대한 불확도(f_r)

반복성은 동일 시료를 여러 번 측정하여 나타나는 측정결과와의 차이이다. 이를 확인하기 위해 같은 시료를 30분 간격으로 5회 분석하여 탄소 분석 시 동일 시료의 반복 측정에 대한 불확도를 나타내었다. f_r 는 A형 불확도로 5회 분석을 통해 얻은 표준편차인 0.074577을 이용하여 산출한 불확도 값은 $0.074577/\sqrt{5}=0.033352$ 이다.

3.5. 합성불확도의 산출

관계식에서 얻은 표준 불확도는 서로 상관성이 없

으므로 Taylor의 급수전개에 의한 불확도의 전파법칙에 의해 다음과 같이 구한다. 식의 편미분항을 구하여 정리하면 표 2와 같다. 표 2와 3으로부터 합성 표준 불확도를 계산하면 다음과 같다.

$$u(C_C) = \left\{ \left[\frac{\partial C_C}{\partial C_{cal}} \right]^2 u(C_{cal})^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial A_s} \right]^2 u(A_s)^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial V_a} \right]^2 u(V_a)^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial V_s} \right]^2 u(V_s)^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial A_1} \right]^2 u(A_1)^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial V_1} \right]^2 u(V_1)^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial f_r} \right]^2 u(f_r)^2 + \left[\frac{\partial C_C}{\partial f_d} \right]^2 u(f_d)^2 \right\}^{1/2}$$

Table 2. Coefficients and calculated values of uncertainties of equation

Terms	Coefficients	Calculated results
$\frac{\partial C_C}{\partial C_{cal}}$	$\frac{A_s \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	0.012686
$\frac{\partial C_C}{\partial A_s}$	$\frac{C_{cal} \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	4.071009
$\frac{\partial C_C}{\partial V_a}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_s \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	37.910862
$\frac{\partial C_C}{\partial V_s}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times f_r \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	1.842612
$\frac{\partial C_C}{\partial A_1}$	$-\frac{(C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d)}{A_1^2 \times V_1 \times n}$	-1.245344
$\frac{\partial C_C}{\partial V_1}$	$-\frac{(C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_r \times f_d)}{A_1 \times V_1^2 \times n}$	-0.380338
$\frac{\partial C_C}{\partial f_r}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_d}{A_1 \times V_1 \times n}$	38.084042
$\frac{\partial C_C}{\partial f_d}$	$\frac{C_{cal} \times A_s \times V_a \times V_s \times f_r}{A_1 \times V_1 \times n}$	38.084042

Table 3. Calculation results of uncertainties in the equation of the model

Source	Value	Standard uncertainty	Uncertainty Type	Degrees of freedom	Relative uncertainty(%)
C_{cal}	30002 µg/ml	0.002887	B-Type	∞	0.000096
A_s	9.354939	0.208288	A-Type	4	2.226505
V_a	1.004568 ml	0.001272	A-Type+B-Type	293	0.126578
V_s	20.668513 ml	0.016634	A-Type+B-Type	34	0.080478
A_1	30.581145	0.053671	A-Type	4	0.175503
V_1	100.132134	0.057829	A-Type+B-Type	855005	0.057753
f_r	1	0.033352	A-Type	4	3.335194
f_d	1	0.052686	A-Type	4	5.268608
Measurement Value			3808 µg/disc		
Combined uncertainty			280 µg/disc		
Expanded uncertainty			460 µg/disc		

$$\begin{aligned}
 u(C_c) &= \{(0.012686)^2 \times (0.002887)^2 + (4.071009)^2 \\
 &+ (0.208288)^2 + (37.910862)^2 + (1.842612)^2\} \\
 &\times (0.016634)^2 + (-1.245344) \times (0.053671)^2 \\
 &+ (-0.380388)^2 + (0.057829)^2 + (38.084042)^2 \\
 &\times (0.033352)^2 + (38.084042)^2 \times (0.052686)^2 \\
 u(C_{cal}) &= 2.180197 \mu\text{g}/\text{disc}
 \end{aligned}$$

3.6. 확장 불확도 산출

포함인자 k 를 구하기 위해서는 Welch Satterthwite 공식을 적용하여 다음과 같이 추정한다⁹⁾.

$$\begin{aligned}
 V_{eff} &= \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[C_i u(x_i)]^4}{v_i}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \\
 &= \frac{(2.180197)^4}{\frac{(0.012686 \times 0.002887)^4}{\infty} + \frac{(4.071009 \times 0.208288)^4}{4}} \\
 &\quad + \frac{(2.180197)^4}{\frac{(37.910862 \times 0.001272)^4}{293} + \frac{(1.842612 \times 0.0166634)^4}{34}} \\
 &\quad + \frac{(-1.245344 \times 0.053671)^4}{4} + \frac{(-0.380388 \times 0.057829)^4}{855005} \\
 &\quad + \frac{(38.084042 \times 0.033352)^4}{4} + \frac{(38.084042 \times 0.052686)^4}{4}
 \end{aligned}$$

≈ 179 (유효자유도)

V_{eff} 가 10보다 매우 클 경우 95% 신뢰수준에서 $k=2$ 이므로 확장 불확도는 결합 불확도의 두배가 된다.

3.7. 측정 불확도 표현

탄소의 농도는 표 3의 값을 전체 관계식에 대입한 결과 $3808 \mu\text{g}/\text{disc}$. 이고 95% 신뢰수준의 확장 불확도는 $460 \mu\text{g}/\text{disc}$. 이므로 측정 불확도 표현은 $0.062 \pm 0.003\%$ 이다. 불확도 각 요인별 상대 불확도는 표 3에서 나타내었고, 품질요소인 변동성, 반복성의 상대

불확도(%)는 각각 5%, 3%로 나타낼 수 있다.

4. 결 론

이전에 보고된 논문에서, 분석에 대한 측정 불확도 산출은 특정 성분 포집 이후의 분석과정에 대한 인자만으로 불확도를 산출하였다. 그러나 본 연구에서는 분석 결과에 영향을 주는 인자들의 불확도를 포함시키기 위해 추가적으로 변동성, 반복성 인자를 고려하여 불확도를 산출하였다. 그 결과 W-15%Cu 사출 성형체의 탄소분석에 대한 불확도 산출 결과는 각 요인 중 상대 불확도가 변동성(5%), 반복성(3%) 순으로 다른 요인들 보다 큰 비중을 차지하였으며, 따라서 W-Cu 사출 성형체의 탄소분석 과정에 대한 불확도 산출은 시료의 반복 측정에 의한 반복성 및 기기의 변동성을 불확도 산출에 반드시 포함시켜야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. KATS Annual Research Report 2002: Tungsten based alloys, KATS (2002).
2. ISO/IEC 17025: General Requirements for the Technical Competence of Testing Laboratories, ISO (1990).
3. E. Jones: Flow Measurement, CRC Press, New York (1995) 20.
4. L. Olson and G. P. Baumarten: Flow; Its Measurement and Control in Science and Industry, W. E. Vamah and H. Wyland(Ed.), ISA, 1 (1971) 1287.
5. R. Brix, S. H. Hansen, V. Barwick and J. Tjornelund: Analyst, **127** (2002) 140.
6. ISO Guide 25: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO (1993).
7. Y. D. Kim, J. C. Woo, S. H. Oh, H. K. Bae and K. S. Kim: Anal. Sci. & Tech., **18** (2005) 475.
8. G. Eppe and E. Pauw: Dioxin, **59** (2002) 403.
9. K. D. Brunnemann, M. R. Kagan, J. E. Cox and D. Hoffman: Experimental Pathology, **37** (1989) 108.