

## 동도금한 은선재의 전기선폭발에 의해 제조한 Ag-Cu 분말

김원백\* · 박제신 · 서창열  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

### Ag-Cu Powders Prepared by Electrical Wire Explosion of Cu-plated Ag Wires

Wonbaek Kim\*, Je Shin Park and Chang Youl Suh

Minerals and Materials Processing Division

Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Daejeon, Korea

(Received October 1, 2007; Accepted October 20, 2007)

**Abstract** Ag-Cu alloy nano powders were fabricated by the electrical explosion of Cu-plated Ag wires. Ag wires of 0.2 mm diameter was electroplated to final diameter of 0.220 mm and 0.307 mm which correspond to Ag-27Cu and Ag-68Cu alloy. The explosion product consisted of equilibrium phases of  $\alpha$ -Ag and  $\beta$ -Cu. The particle size of Ag-Cu nano powders were 44 nm and 70 nm for 0.220 mm and 0.307 mm wires, respectively. The Ag-Cu nano powders contained less Cu than average value due to higher sublimation energy compared to that of Ag. As a result, micron-sized spherical particles formed from liquid droplets contained higher Cu content.

**Keywords** : Electrical wire explosion, Ag-Cu, Nano powder, Electro deposition

## 1. 서 론

‘전기선폭발법(wire electrical explosion, WEE)’은 금속선재에 높은 전류밀도를 인가하여 전기적인 폭발을 유도함으로써 나노 분말을 생성하는 경제적인 제법으로 사용되어 왔다. 현재까지 이 방법에 의해 알루미늄, 텅스텐, 니켈, 구리 등 다양한 순금속 나노 분말이 성공적으로 제조되었다<sup>1-7)</sup>. 이와 아울러 전기선폭발법을 합금 영역으로 확장하고자 하는 노력도 꾸준히 시도되어 왔으며 대표적인 예로 2종류 이상의 순금속 선재를 동시 폭발시켜 합금분말을 제조하는 시도 등을 들 수 있다<sup>8-10)</sup>.

본 연구실에서는 이중 금속을 코팅한 선재를 전기선폭발법의 출발원료로 사용한 합금 나노분말 제조 공정을 개발하였으며 코팅의 방법으로는 전기도금 또는 무전해도금 공정을 사용하였다. 현재까지 이 방법을 사용하여 이원계 또는 삼원계합금 나노 분말 제

조 가능성을 타진하였으며 전율고용합금인 Cu-Ni 그리고 다양한 금속간화합물을 포함하는 Al-Cu, Cu-Zn 계를 대상으로 연구를 수행하였다<sup>11-13)</sup>.

본 연구에서는 대표적인 공정합금인 Ag-Cu 합금을 대상으로 나노분말 제조실험을 하였다. Ag-Cu 합금은 저가의 귀금속 접점재료로서 가정용전기기구 S/W, 자동차용전장품(회로차단기, 방향지시기, 전압조정기), 경부하용단전기, 로터리 S/W 등에 사용되고 있다.

## 2. 실험방법

코팅선재를 전기선폭발법의 원료로 사용하기 위해서는 우선 코팅층의 두께를 정확하게 조절할 수 있어야 한다. 또한 다량의 분말을 제조하기 위해서는 코팅선재의 길이를 길게 할 수 있어야 한다. 본 실험실에서는 이를 위해 자동도금 장치를 설계제작하였으며 그림 1은 장치의 개략도이다. 코팅용 선재는 모

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3623; E-mail : wbkim@kigam.re.kr]

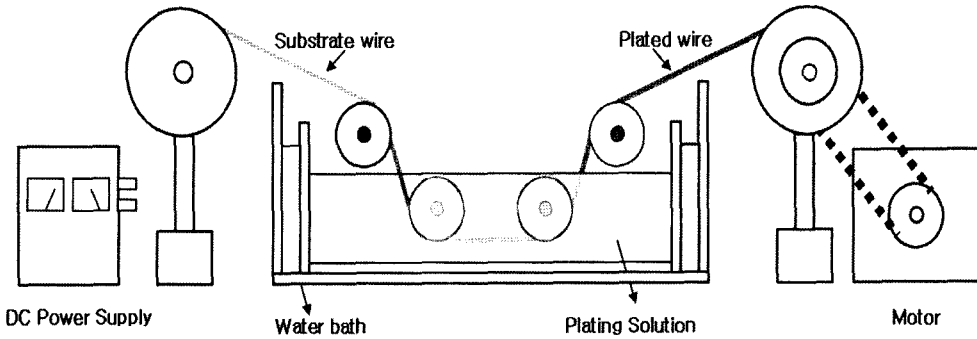


Fig. 1. Schematic of continuous electroplating set up.

터를 사용하여 일정한 속도로 도금액속을 통과하게 하였으며 도금액의 온도는 히터가 내장된 수조를 사용하여 조절하였다. 도금층의 최종두께는 전류(전압) 및 선재의 이동속도의 조합에 의해서 용이하게 조절되었다.

Cu 도금에 사용한 도금액의 기본조성은 195 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  및 30 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  이었다. 음극은 전해동을 사용하였으며 1~1.5 볼트의 전압을 사용하였다. 일반적인 전해도금의 경우 전해면적이 일정하기 때문에 전류(밀도)를 변화시켜 도금층의 두께를 조절하는 것이 일반적이다. 그러나 선재도금의 경우 도금층의 두께가 증가함에 따라 도금되는 면적이 지속적으로 증가하기 때문에 전류밀도가 시간이 증가함에 따라 감소하게 되어 정확한 두께의 조절이 어렵게 된다. 이러한 문제 때문에 본 실험에서는 전류대신 전압을 사용하여 도금하였다.

도금에 사용한 Ag 선재의 직경은 0.2 mm 이었다. 도금층 목표 두께는 Cu 도금층이 모재인 Ag 선재와 완전히 반응한다는 가정 하에 계산하여 결정하였다. 이러한 방법으로 선정한 Cu 도금층의 최종두께는 0.220 mm와 0.307 mm 이었으며 이는 Ag-27Cu(아공정) 및 Ag-68Cu(과공정)에 해당하는 조성이다(그림 2).

위와 같은 방법으로 Roll에 도금된 Ag-Cu 도금선재는 전기폭발장치에 장입하고 폭발실험을 수행하였다. 전기폭발 장치는 (주)나노기술의 NTi-10P 모델이 있으며 펄스전압은 6.4 kV 그리고 콘덴서의 용량은 11  $\mu\text{F}$  이었다. 산화방지 등의 목적으로 통상 3기압의 알곤 분위기 하에서 폭발실험을 수행하였다. 실험이 끝난 분말은 챔버내에서 일정시간동안 안정화처리를 한 후 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Transmission

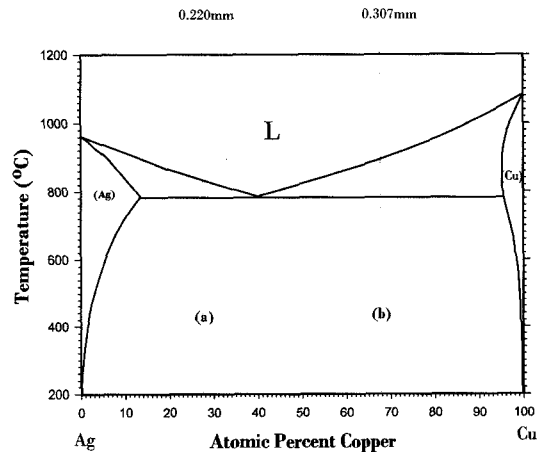


Fig. 2. Phase diagram of Ag-Cu binary alloy.

Electron Microscope (TEM-EDS) 및  $\text{Cu-K}\alpha$ 를 사용한 X-ray Diffraction (XRD)을 통해 상 및 미세구조 등을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 반응생성물의 상분석

표 1은 직경 0.220 mm 및 0.307 mm Ag-Cu 도금선재의 전기폭발 후 반응생성물의 성분분석 결과를 보여주고 있다. 이때 성분분석은 SEM-EDS으로

Table 1. Composition of estimated wire composition and its explosion product

Specimen	Cu (at%)	
	Calculated	Measured
0.220 mm	27.3	28.9
0.307 mm	67.6	73.4

하였으며 10회 측정의 평균치를 나타냈다. 표에서 볼 수 있는 것처럼 두 경우 모두 Cu의 측정값이 계산치보다 다소 높게 나타났지만 분석방법 및 Cu 두께의 편차가능성 등을 고려할 때 조성분석 결과는 예상치와 비교적 잘 일치하고 있다고 생각된다.

Ag-Cu 합금은 공정합금으로 평형상태도상 최대 용도는  $\alpha$ -Ag의 경우 14.1at% Cu이며  $\beta$ -Cu의 경우 4.9at% Ag이다. 따라서 Cu가 14.1~95.1at%의 범위에서 평형상은  $\alpha$ -Ag 및  $\beta$ -Cu의 혼합상이다. 이 합금은 급냉 또는 성분금속의 기계화학적 처리에 의해 종종 단상의 fcc 구조를 형성한다고 알려져 있다. Nagakura<sup>15)</sup> 등은 Ag-Cu 합금의 용융 후 급냉 또는 박막형성에 의해 비정질 또는 단상의 fcc 구조를 갖는 Ag-Cu 합금을 얻었다. 한편 Cantor<sup>16)</sup>는 25~75 at% Cu 범위의 합금에서 스퍼터링에 의해 과용된 단상의 fcc 상을 제조하였다고 보고하고 있다.

그림 3은 Ag-Cu 선재의 전기폭발 반응생성물의 X선회절 곡선들이다. 여기서 (a)와 (b)는 각각 도금 후 직경이 0.220 mm 및 0.307 mm인 Ag-Cu 선재의 경우이다. X선 회절분석 결과는 전기선폭발에 의한 반응생성물이 평형상태도와 일치하는 혼합상( $\alpha$ -Ag +  $\beta$ -Cu)임을 보여주고 있다. 본 연구에서는 앞

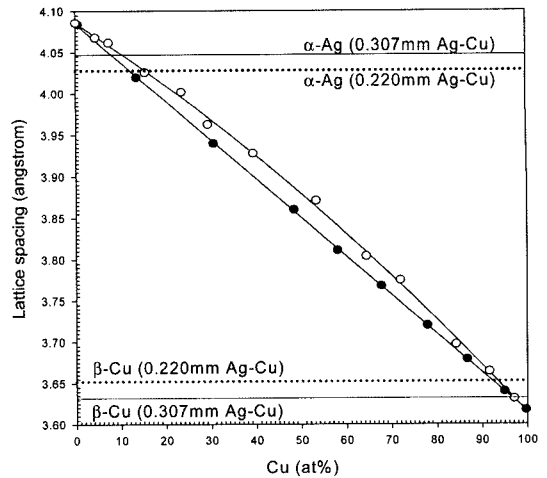


Fig. 4. Lattice parameter of explosion product of 0.220 mm and 0.307 mm Ag-Cu wires. Data from Nakakura<sup>15)</sup> is also reproduced.

서의 연구들에서 보고된 바와 같은 과용된 단상을 얻을 수 없었으며 전기폭발시 응고속도가 그다지 높지 않은 것으로 생각된다.

Ag-Cu 합금의 격자상수는 조성과 일정한 관계를 가진다. 그림 4는 본 실험에서 X선회절분석 결과로부터 계산한  $\alpha$ -Ag와  $\beta$ -Cu 상의 격자상수 데이터를

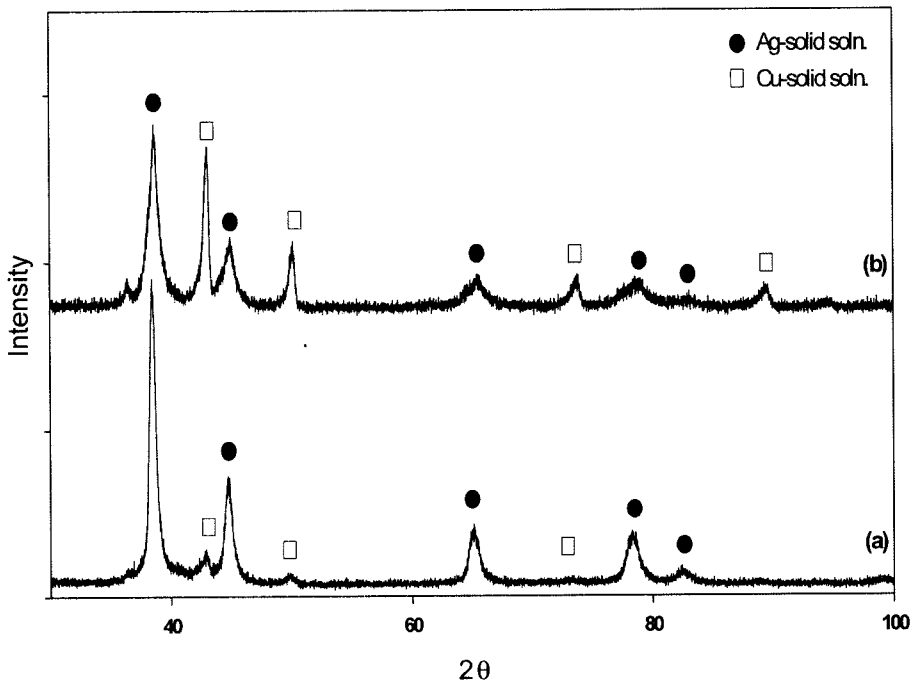


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of explosion product of 0.220 mm and 0.307 mm Ag-Cu wires.

**Table 2. Composition of  $\alpha$ -Ag and  $\beta$ -Cu phases of exploded Ag-Cu wires btained from composition-lattice parameter curve shown in Fig. 4**

Specimen	Cu (at%)	
	$\alpha$ -Ag	$\beta$ -Cu
Phase diagram	14.1	95.1
0.220 mm Ag-Cu	15	97
0.307 mm Ag-Cu	11	93.5

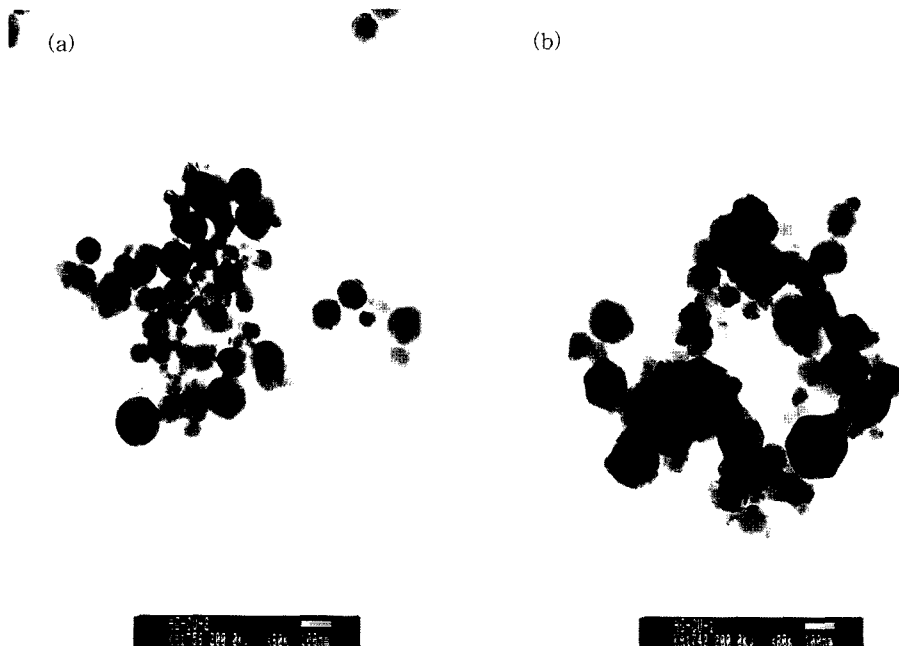
Nagakura<sup>15)</sup>의 그래프상에 함께 표시한 것이며 표 2에 그 결과를 요약하였다. 아공정조성인 0.220 mm 선재의 경우  $\alpha$ -Ag은 15 at%Cu 그리고  $\beta$ -Cu의 조성은 97 at%Cu 이었다. 한편 과공정조성인 0.307 mm 선재의 경우  $\alpha$ -Ag는 11 at%Cu 그리고  $\beta$ -Cu는 93.5 at%Cu 이었다. 이들 조성은 실험오차를 생각할 때 평형상태도상의 최대 고용도인 14.1 at%Cu( $\alpha$ -Ag)와 95.1 at%Cu( $\beta$ -Cu)와 일치하는 것으로 판단된다.

**3.2. 합금 나노분말의 입도**

그림 5와 6은 제조한 Ag-Cu 나노 분말의 TEM 사진과 입도분석 결과이다. 입도분석은 2 종류 선재 시편에 대해 각각 300개씩의 입자를 측정 한 결과이

다. Ag-Cu 나노분말의 기하학적 평균입경은 0.220 mm 선재의 경우 44 nm 이었으며 0.307 mm 선재의 경우 70 nm로 다소 크게 나타났다. 일반적으로 순금속의 경우 나노 분말의 입도는 선재에 가해진 에너지가 클수록 또 에너지가 같을 경우에는 선재의 직경이 작아질수록 미세해지며 이는 단위체적에 가해지는 에너지가 상대적으로 크기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 본 실험에서는 선재의 길이가 2 cm 로 일정하였으며 기타 조건도 동일하였기 때문에 두 선재에 가해진 에너지는 일정한 것으로 간주된다. 따라서 0.220 mm 선재의 경우 분말입도가 상대적으로 미세한 것은 단위체적당 가해진 에너지가 0.307 mm 선재에 비해 커서 선재의 팽창, 이온화경향 및 핵생성이 촉진되었기 때문인 것으로 생각된다.

또한 두 금속의 승화에너지도 상대적인 입도차이에 대한 설명이 될 것으로 판단된다. 문헌에 의하면 Cu 및 Ag의 승화에 필요한 에너지는 각각 47.8 J/mm<sup>3</sup> 과 27.7 J/mm<sup>3</sup> 이다<sup>8)</sup>. 따라서 승화에 의해 나노분말을 형성하기 위해 필요한 전기에너지는 Cu의 경우 Ag의 거의 2배가 된다. 이에따라 Cu 도금층이 얇은 0.220 mm 선재의 경우 0.307 mm 선재의 경우보다 승화에 사용될 수 있는 유효에너지가 커서 입도 미세화를 촉진하는 것으로 생각된다.



**Fig. 5. TEM micrographs of Ag-Cu nanoparticles. (a) 0.220 mm wire (b) 0.307 mm wire.**

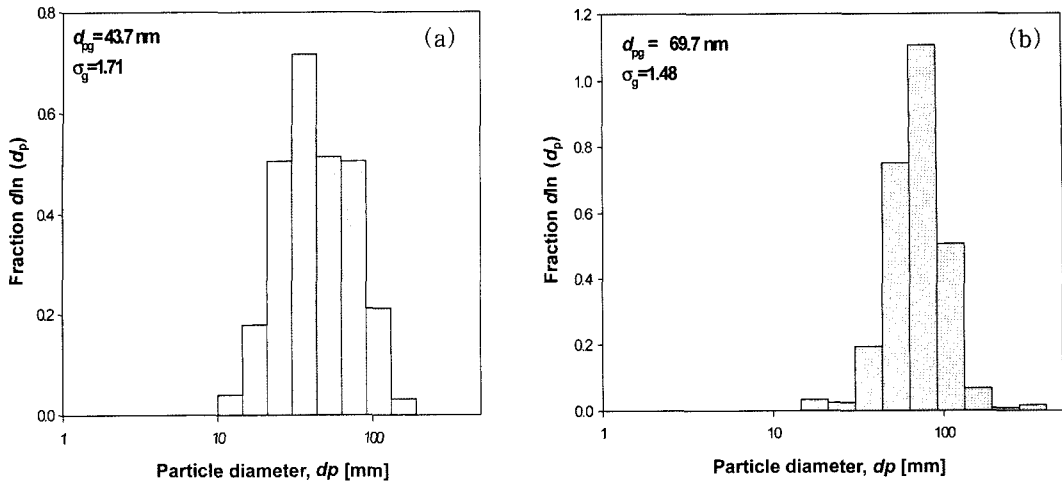


Fig. 6. Geometric particle size distribution of Ag-Cu nano powders. (a) 0.220 mm wire (b) 0.302 mm wire.

Table 3. Composition of reaction product measured by SEM-EDS and Ag-Cu nanoparticles measured by TEM-EDS

Sample	Cu (at%)	
	SEM-EDS	TEM-EDS
0.220 mm	28.9	15.0 + 4.6
0.307 mm	73.4	30.8 + 9.9

3.3. 합금 나노분말의 조성

합금 나노분말의 조성은 TEM에 부착된 EDS를 사용하여 측정하였으며 2가지 합금선재에 대해 각각

30개씩의 입자를 분석하였다. 표 3은 측정된 Ag-Cu 합금 나노분말의 평균조성을 나타내고 있으며 SEM-EDS으로 측정된 반응생성물의 평균측정치도 함께 수록하였다. 우선 0.220 mm 시편의 경우를 보면 나노분말중의 Cu량은 15 at%로 반응생성물의 평균치인 28.9 at% 보다 낮았다. 0.307 mm 시편의 경우에는 이러한 현상이 더욱 뚜렷하여 평균치인 73.4 at% Cu의 절반에도 못 미치는 30.8 at% 을 나타내고 있다.

동일직경을 갖는 선재의 경우에도 나노분말중의 Cu 량이 반응생성물의 평균치보다 현저하게 낮은 것은 Ag 및 Cu의 승화에너지와 관계가 있는 것으로

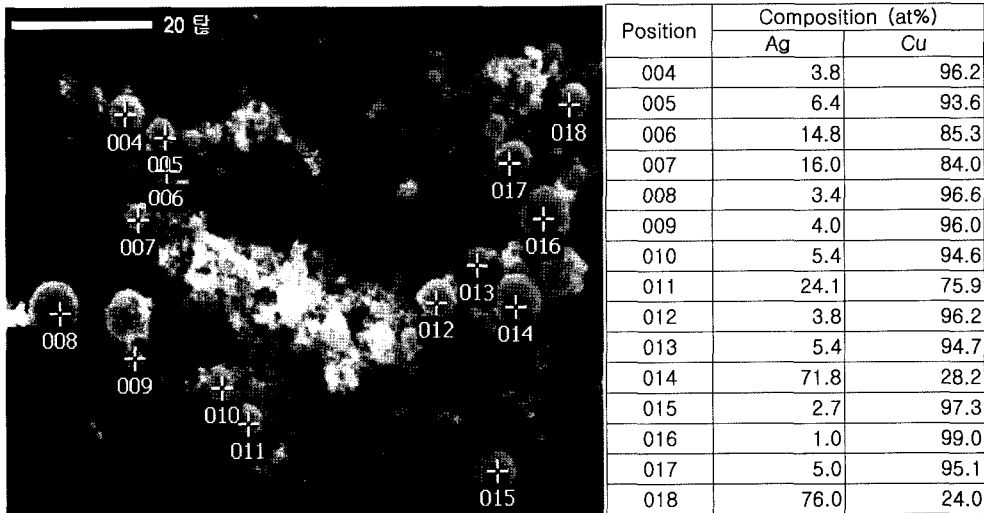


Fig. 7. SEM micrograph and composition analysis of Cu-rich Ag-Cu droplets.

생각된다. 앞서 설명한 바와 같이 Cu의 승화에 필요한 에너지가 Ag의 경우에 비해 현저하게 크다. 따라서 Cu의 나노분말 형성에 요구되는 에너지는 Ag의 경우보다 훨씬 커야 되며 가해진 에너지가 일정한 경우 상대적으로 Ag의 승화가 촉진되어 나노분말중의 Ag량이 커지게 된 것으로 판단된다. 표 3에서 볼 수 있는 것처럼 0.307 mm 선재의 경우 나노분말중의 Cu 량의 감소현상이 0.220 mm 선재의 경우보다 더욱 크다는 사실도 이러한 가정을 뒷받침하고 있는 것으로 보인다.

전기선폭발법에 의한 분말제조시 나노분말외에  $\mu\text{m}$  입도를 갖는 분말도 예외없이 일부 형성되며 이러한 경향은 가해진 에너지가 작아짐에 따라 증가한다<sup>8)</sup>. 이들 분말은 승화되지 못하고 용융된 액적으로부터 형성되는 것으로 알려져 있다. 본 실험의 반응생성물 중에도 이들 액적분말들이 포함되어 있으며 이들은 0.307 mm 선재의 경우 0.202 mm 선재의 경우보다 더욱 현저하였다. 그림 7은 0.307 mm Ag-Cu 선재의 폭발후 반응생성물의 SEM 사진으로 조성분석을 위해 구형분말이 많은 부위를 측정된 것이다. 이들 구형분말중 15개 구형 액적분말의 성분을 EDS로 분석하였으며 각 분말사진위에 일련번호를 표시하였다. 한편 각 분말의 분석결과는 오른쪽 표에 정리하였다. 표에서 볼 수 있는 것처럼 이들 구형분말들은 Cu 성분이 매우 높으며 평균적으로 83.8 at%의 매우 높은 값을 나타내고 있다. 그러나 각 분말의 입경과 조성과는 특별한 관계가 없는 것으로 나타났다. 위의 결과들은 TEM으로 측정된 합금나노 분말중의 Cu량의 감소현상이 Cu의 높은 승화에너지에 기인하며 불충분한 에너지로 인해 승화되지 못한 Cu는 구형의 Cu-rich 액적을 형성한다는 것을 보여주고 있다. 현재까지의 연구결과로 미루어 보아 향후 보다 체계적인 합금 나노분말의 조성 및 입도조절을 위해서는 에너지용량이 큰 장치를 사용한 변수실험이 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1) Ag 선재에 Cu를 도금한 Ag-Cu 도금선재를 원료로 사용하여 전기선폭발법에 의해 Ag-Cu 나노분말을 제조하였다. Ag-Cu 도금선재의 최종두께는 0.220 mm와 0.307 mm 이었으며 이는 두 금속이 환

전한 반응을 하는 경우 Ag-27.3Cu(아공정)와 Ag-67.6Cu(과공정)에 해당하는 조성이었다.

2) 전기선폭발 반응생성물은  $\alpha$ -Ag 및  $\beta$ -Cu의 혼합상을 나타냈으며 평균조성은 도금층의 두께로부터 계산한 이론치와 일치하였다.  $\alpha$ -Ag 및  $\beta$ -Cu 상의 평균조성은 측정된 격자상수를 사용하여 계산하였으며 아공정 시편의 경우 각각 15 at%Cu와 97 at%Cu 이었으며 과공정 시편의 경우 11 at%Cu와 93.5 at%Cu 이었다.

3) TEM으로 분석한 Ag-Cu 합금 나노분말의 단위 입자별 조성분석결과 Cu량이 평균조성보다 현저하게 낮은 것으로 나타났으며 이는 Cu의 승화에 필요한 에너지가 Ag의 경우보다 높아서 Ag의 승화가 우선적으로 일어나기 때문이다. 승화하지 못한 Cu는 수  $\mu\text{m}$  크기의 구형 Cu-rich 액적분말을 형성하였다. 액적분말의 형성은 Cu 층이 두꺼운 0.307 mm Ag-Cu 선재의 경우 더욱 현저하였다.

4) Ag-Cu 나노분말의 기하학적 평균입도는 0.220 mm 선재의 경우 44 nm 이었으며 0.307 mm 선재의 경우 70 nm 이었다. 0.307 mm 선재의 경우가 0.220 mm 선재의 경우보다 입경이 큰 것은 선재의 최종두께가 증가함으로써 단위체적당 유효 승화에너지가 감소하며 아울러 승화에너지가 큰 Cu의 체적이 증가함에 따라 보다 큰 에너지가 요구되기 때문인 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '귀금속 자원 고부가가치화 복합기술개발'과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Y. S. Kwon, Y. H. Jung, N. A. Yavorovsky, A. P. Illyin and J. S. Kim: Scripta Mater., **44** (2001) 2247.
2. S. Dong, G. Zou and H. Yang: Scripta Mater., **44** (2001) 17.
3. Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, E. M. Popenko and G. H. Rim: Combust. Flame, **133** (2003) 385.
4. A. A. Gromov, U. Forter-Barth and U. Teipel: Powder Technol., **164** (2006) 111.
5. S. Dong, P. Hou, H. Yang and G. Zou: Intermetallics, **10** (2002) 217.

6. Y. S. Kwon, A. A. Gromov, A. P. Ilyin, A. A. Ditts, J. S. Kim, S. H. Park and M. H. Hong: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **22** (2004) 235.
7. W. Fu, H. Yand, L. Chang, M. Li, H. Bala, Q. Yu and G. Zou: *Colloids Surf.*, **262** (2005) 71.
8. Y. A. Kotov: *J. Nanopart. Res.*, **5** (2003) 539.
9. G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samatov, Y. A. Kotov and Y. S. Kwon: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **11** (2004) 60.
10. G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samatov, Y. A. Kotov and Y. S. Kwon: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **11** (2004) 105.
11. J. Park, C. Suh, H. Chang, J. Lee and W. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **13** (2006) 187.
12. W. Kim, J. S. Park, C. Y. Suh, J-C. Lee, Y-J. Oh and J-I. Moon: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **14** (2007) 38.
13. W. Kim, J-S. Park, C-Y. Suh, H. Chang and J-C. Lee: *Mater. Lett.*, **61** (2007) 4259.
14. K. Uenishi, K. F. Kobayashi, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Mater. Sci. Eng., A* **134** (1991) 1342.
15. S. Nagakura, S. Toyama and S. Oketani: *Acta Metall.*, **14** (1966) 73.
16. B. Cantor and R. W. Cahn: *Scripta Met.*, **10** (1976) 381.