초음파분무열분해법에 의한 나노 텅스텐 분말의 형성 및 특성에 관하여

이호진, 윤중현, 최진일*

단국대학교 신소재공학과

The Characteristics and Formation of Tungsten Nano-Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method

Ho Jin Lee, Jung Hyun Yoon, Jean Il. Choe*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, #29, Anseodong, Cheonan, Choongnam 330-714, Korea

(Received July 3, 2008 ; revised August 25, 2008 ; accepted August 28, 2008)

Abstract

Nanosize tungsten powder was synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method through a solution containing ammonium metatungstate hydrate $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ and reduction treatment. It was expected the improvement of mechanical properties due to increasing surface free energy and surface activity. Starting solutions with each concentration, reaction temperature and reduction treatment were significantly influenced on the formation of tungsten size and phase. It was found that particle size was decreased with concentration of starting solution and surface tension were decreased. The particle size was increased at thermal decomposition temperature above 600°C by neck growth of interparticles. Tungsten particles were formed by reduction reaction in atmosphere of hydrogen gas at the temperature above 700°C .

Keywords : Nanosize tungsten powder, Ultrasonic spray pyrolysis method, Starting solution

1. 서 론

텅스텐은 융점(3410°C)이 높으나 비열(0.32 cal/g , 20°C)이 극히 적어 약간만 가열해도 고온이 되어 열간가공이 가능하여 전기접점, 전극 및 전자관용 재료 등에 이용¹⁾될 뿐 아니라 고온특성이 우수하여 로켓용 노즐과 같은 항공우주재료에의 적용이 기대되며, 더욱이 나노금속분말재료는 비표면적 증가와 강력한 표면활성으로 인하여 새로운 물성을 얻을 수 있으므로 나노복합재료 구조의 특성화에 기인한 부품제조분야의 차세대소재로 각광²⁾을 받고 있다.

그런데 나노 텅스텐분말 제조방법은 원자 클러스터상태로 제조되는 기체응축법, 스퍼터링, 기계적 합금법, 초음파 분무 열분해법 등³⁾이 있는데 이중 초음파 분무 열분해법은 느린 분말제조 속도가 문

제가 될 수 있으나, 혼합된 수용액 상태로 초음파에 의해 분무시켜 액적상태의 에어로졸이 열분해되어 나노금속분말이 합성되므로 최종 미분말의 입도분포가 좁고 불순물 혼입이 적어 고순도의 극미세 분말을 얻을 수 있다⁵⁾. 더욱 시초 물질이 금속염이므로 환원, 침탄 및 질화 제어기술에 따라 금속/금속 및 금속/세라믹스 복합분말재료합성이 용이한 장점⁶⁾을 갖고 있어 본 연구에서는 시초물질을 ammonium paratungstate보다는 물에 쉽게 용해되는 ammonium metatungstate를 사용하여 나노분말형성시 초음파 분무에 영향을 미치는 시초용액의 종류, 용액의 농도, 반응기의 온도, 환원온도 및 시간에 따른 입자크기와 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

초음파 분무법에 의한 나노텅스텐분말 제조공정도

*Corresponding author. E-mail : jichoe@dankook.ac.kr

를 나타낸 것이 그림 1인데 시초물질인 $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 300°C 이상의 온도에서 열분해가 일어나며 상온에서 물 100 ml에 21 g의 용해도를 갖고 있어⁷⁾ 증류수를 적하시키면서 교반 하였고 표면장력과 점도에 영향을 미치는 첨가제로 isopropyl alcohol을 첨가하여 농도를 1.02~0.17 mol%로 변화하였다.

그림 2는 본 실험에 사용하기 위해 제작한 초음파 분무 열분해장치의 개략도를 나타낸 것으로 분무는 공진 주파수 1.67 MHz인 각각의 진동자 제어 가능한 초음파 진동자 3개를 설치하였고 시초용액을 상부의 보급관으로부터 분무량과 동일한 양을 지속적으로 공급해주어 일정한 높이를 가지도록 수

위자동밸브를 부착하였다. 수송가스로는 질소가스를 사용하였으며 분말포집은 석영관 끝에 glass filter와 teflon filter를 이중으로 하여 수거한 WO_2 및 WO_3 를 IR furnace에서 2 l/min로 유지한 수소가스 분위기에서 환원시킨 후 액적의 생성속도와 결정상을 조사하기 위해 XRD(SHIMADZU XD-D1) 및 SEM(Jeol JSM5200)을 이용하였으며 Zetasizer(MALVERN 300HSA)를 통해 입도분포를 조사하였고 FT-IR(Bio Rad excalibur series) 조사를 통해 온도변화에 따른 잔류성분을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시초용액 농도의 영향

초음파 분무에 의한 나노분말합성시 액적의 크기는 시초용액의 표면장력, 점도 및 공진주파수에 의존하므로 실험에서는 표 1과 같이 농도를 0.17 mol%에서 1.02mol%/l까지 변화시키면서 Isopropyl alcohol의 변화량에 따른 밀도와 표면장력을 조사하였는데 농도가 감소하고 Isopropyl alcohol첨가비가 증가함에 따라 밀도와 표면장력 값은 작아지는 것을 보이고 있는데 이것은 초음파 분무 시 생성되는 액적의 크기에 영향을 미치는 Lang에 의해 제안된 다음식에서 접근할 수 있다.

$$d_{\text{droplet}} = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho \cdot f^2} \right)^{1/3}$$

d_{droplet} : 액적의 크기(cm)

f : 진동의 공진주파수(Hz)

ρ : 용액의 밀도(g/cm^3)

γ : 표면장력(dyne/cm)

그림 3은 물 농도 변화에 따른 SEM 조직사진이고 그림 4는 Zetasizer 측정을 통한 크기분포를 보

Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure for Nano W powder.

Fig. 2. Schematic diagram of ultrasonic spray pyrolysis apparatus.

Table 1. Experimental conditions

Starting solution		Physical properties	
AMT concentration (mol%/l)	Solvent ($\text{H}_2\text{O}/(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) Mixing ratio	Density (g/cm^3)	Surface tension (dyne/cm)
0.17	100/0	0.51×10^{-2}	73.06
	90/10	0.49×10^{-2}	66.28
	80/20	0.48×10^{-2}	58.35
	70/30	0.44×10^{-2}	51.56
0.34	70/30	0.52×10^{-2}	56.34
0.68	70/30	0.60×10^{-2}	62.25
1.02	70/30	0.69×10^{-2}	71.37

Fig. 3. SEM micrographs of powders obtained from starting solutions with each concentrations.

Fig. 3. SEM micrographs of powders obtained from starting solutions with each concentrations.

이고 있는데 그림에서 나타난 바와 같이 시초용액 농도가 감소할수록 입자의 입경이 현저하게 감소하고 있으며 0.17몰%/l의 경우 100 nm 미만의 크기를 보이나 1.02몰%의 경우 400 nm 정도의 크기를 보이는 것으로 농도변화에 따른 Lang이 제한한 식과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

또, 그림 5는 Isopropyl 첨가시의 크기분포인데 첨가제 증가에 따라 입경은 감소를 보이고 있는데 이것은 시초농도감소 및 첨가량 증가에 따른 표면장력의 감소폭이 현저하나 밀도의 경우는 변화폭이 작아 이에 따른 $(\gamma/\rho)^{2/3}$ 에 기인하는 것으로 고려된

Fig. 5. Particle size distribution of powders obtained from starting solutions with each solvent mixing ratio (H_2O)/($(CH_3)_2CHOH$).

다. 그런데 첨가량이 30%를 초과하면, 본 실험에 사용된 초음파 진동자에 의해 분무되어지는 액적의 양이 현저히 감소하여 30% 이상 첨가는 배제하였다.

3.2 온도의 영향

초음파 분무에 의해 생성된 액적은 고온의 반응기 내에서 용매가 증발하고 결정화한 후 용질의 석출이 일어나는데⁹⁾ 이런 입자들은 온도를 증가시킴에 따라 소결되어 고체입자가 형성된다.

따라서 분무법에 의해 생성된 입자는 하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되므로 균일조성의 size를 갖는 입자제조가 가능한 반면 기존의 공침법이나 기상응축법에서는 서로 다른 석출속도와 응축속도 때문에 균일 조성의 입자크기를 얻기 어렵다.

그림 6은 대기중에서 10°C/min로 승온한 열분해 온도에 따른 열분석 곡선을 나타낸 것인데 텅스텐 산화물의 결정화에 따라 450°C 부근에서 강한 발열 peak를 보이고 있고 NH_4 의 열분해에, 반응초기인 103°C 부근에서의 peak는 ammonium metatungstate hydrate 내에 함유되어 있는 결정수의 증발에 의한 것이고 330°C 부근에서의 발열 peak와 무게감량은 NH_4 의 열분해에 기인한 것이며 450°C 부근에서 강

Fig. 6. TG/DTA curve during thermal decomposition with heating rate of 10°C/min in atmosphere of air.

Fig. 7. Particle size distribution of powders obtained from starting solutions with each temperatures.

한 발열 peak를 보이는 것은 ammonium metatungstate hydrate 에서 증발하고 열분해하고 남은 텅스텐 산 화물의 결정화에 기인한 것으로 고려된다.

열분해부의 최적온도 조건을 결정하기 위해 농도 0.17몰%, Isopropyl alcohol 30%로 고정하고 400~

(a) 600°C

(b) 700°C

(c) 800°C

Fig. 8. FE-SEM micrographs of powders obtained from starting solutions with each temperatures.

700°C 범위에서 실험한 입자의 입도분포를 나타낸 것이 그림 7인데 400°C에서는 NH_4 의 분해반응이 부족해서 액적의 수축이 일어나지 않아 400 nm 정도의 큰 입자 크기를 보이고 왔다. 입자 크기는 600°C에서 가장 미세한 분말을 보이며 700°C에서는 크게 증가하고 있는데 이것은 액적이 열분해부를 통과시 급격한 온도상승이 분해반응에 의한 입자 수축을 저해하고 더욱 고온에서 neck 성장을 일으켜 입자크기를 증가시키는 것으로 고려된다.

Fig. 9. FT-IR spectra of powders obtained from starting solution with each temperatures.

그림 8은 600~800°C의 분말형상의 FE-SEM사진인데 600°C에서는 neck 형성부위가 관찰되지 않으나 700°C에서는 neck 형성이 시작되어 800°C에서는 완전히 형성된 것을 보이는 것으로 보아 본 실험조건에서는 700°C 이상에서는 액적들이 열분해과정 중 서로 neck을 형성하여 전체적인 입도분포가 커짐을 알 수 있다.

또, 각 온도에서의 결정성과 분말의 잔류성분을 조사하기 위해 온도에 따른 FT-IR spectrum조사를 측정한 것이 그림 9인데 400°C에서 3400 cm⁻¹ 부근에서 흡수대의 폭이 넓게 나타나는 것은 물분자의 H-O-H stretching vibration에 기인한 것¹⁰⁾이며 1383 cm⁻¹에서의 흡수대는 NH₄⁴⁺ 이온이 완전히 열분해하지 않고 있음을 보이고 있으며 또 500 cm⁻¹와 1100 cm⁻¹의 넓은 peak는 WO₂ 및 WO₃ 형성에 기인한 것으로 고려된다.

이후 온도가 증가함에 따라 NH₄⁴⁺에 의한 흡수대는 감소하고 있고 600°C에서 NH₄⁴⁺의 열분해가 완료 되었음을 알 수 있다.

3.3 환원처리

생성된 WO₂ 및 WO₃를 환원하기 위해 수소분위기의 IR furnace에서 650~800°C의 온도범위에서 환원처리 후 XRD조사를 한 것이 그림 10인데 그림에서 나타난 바와 같이 650°C에서는 WO₂ 및 WO₃

Fig. 10. XRD patterns of powders obtained from reduction treatment with each temperatures.

(a) 750°C

(b) 800°C

Fig. 11. FE-SEM micrographs of powders obtained from reduction treatments.

만이 존재하고 700°C에서 환원 텅스텐이 나타난 후 750°C부터는 텅스텐 peak만을 나타내는 것으로 보아 750°C 이상에서 산화텅스텐이 대부분 환원된다는 것을 알 수 있다.

그림 11은 환원된 W 분말의 온도에 따른 SEM조직을 나타낸 것인데 사진에서 나타난 바와 같이 입자는 환원 전의 구형과는 달리 찌그러진 형상을 보이고 있는데 이것은 열분해 된 시초분말이 건조

Fig. 12. Optimum temperature and time of reduction treatment.

및 열분해 동안 금속염의 수화물이 증발되어 분말 내부가 빈 중공구조가 고온의 환원시 입자가 분쇄되거나 수축되는 현상에 기인¹¹⁾한 것으로 고려된다.

80 nm 크기를 기준으로 한 온도와 시간변화를 조사한 것이 그림 12인데 저온에서는 온도증가와 함께 환원에 소요되는 시간은 급격히 감소하고 700°C 이상에서는 시간감소율이 둔화되고 있는 것을 보고 있다. 그런데 고온에서는 입자성장 및 소결현상이 급격히 일어나므로 본 실험 조건하에서 나노 크기의 텅스텐 분말제조를 위한 최적환원온도는 700°C임을 알 수 있다.

4. 결 론

초음파 분무 열분해법에 의해 나노 텅스텐분말 제조시 시초용액의 농도, Isopropyl alcohol 첨가의 영향, 온도 및 환원처리에 따른 분말의 size와 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험 조건에서 Ammonium metatungstate hydrate 농도 0.17%, 열분해부 온도 600°C, Isopropyl alcohol 첨가량 30%일 때 최소입경을 나타냈으며, 400°C에서는 NH_4 가 열분해되지 않은 것에 기인한 비정질 상태를 나타냈다.

2. 시초물질인 Ammonium metatungstate hydrate $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 의 열분석 결과 NH_4 의 열분해

는 330°C, 결정화는 500°C에서 시작되었고 액적의 크기에 영향을 미치는 표면장력은 현저한 감소를 나타냈고 밀도는 미소하게 감소하여 미세한 분말을 형성하였다.

3. Isopropyl alcohol 첨가량은 30%까지는 표면장력의 현저한 감소에 기인하여 미세한 분말이 얻어졌으나 30%이상에서는 초음파 진동자에 의해 분무되는 액적의 양이 현격히 감소하여 반응기내로 유입되는 액적이 급격히 감소하였다.

4. 수소분위기에서의 WO_2 , WO_3 의 환원은 700°C 이상에서 텅스텐으로 완전히 환원되며 고온일수록 입자성장 및 소결에 기인하여 입경은 증가하였다. 또, 입자의 형상은 내부가 빈 중공구조의 구형입자가 수축되어 구형이 아닌 형상을 나타냈다.

후 기

본 연구는 2006 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 Kote의 장비지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. R. W. Siegel, G. E. Fougere, NanoStructured Materials, 6 (1995) 205.
2. K. Jia, T. E. Fisher, B. Gallois ; ibid, 10 (1998) 875.
3. R. L. Holtz, V. Provenzano, M. A. Imam, ibid, 7 (1996) 259.
4. B. K. Kim, H. S. Kim, G. H. Ha, H. S. Chung, PM. World Congress Proceeding (1993) 1252.
5. M. Langlet, J. C. Joubert, "The Pyrosol Process and Pyrolysis of Ultrasonically Generated Aerosol", Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific Publication, Oxford. (1993) 55.
6. L. Gao, B. H. Kear, Nanostructured Materials, 5 (1995) 555.
7. J. Lezansui, W. Rutkowski, Powder Met. Int., 19 (1987) 29.
8. R. J. Lang, J. Acoust. Soc. Am., 34 (1962) 6.
9. J. W. S. Layleigh, "The Theory of Sound", Dover Publication, New York, (1945) 344.
10. S. C. Zhang, G. L. Messing, J. Am. Cer. Soc., 73 (1990) 61.
11. P. Walkder, J. W. Albiston, F. R. Sale, Powder Metallurgy, 28 (1985) 36.