

기계적합금화법에 의해 제조된 W-20wt.%Cu복합재의 치밀화 거동

金甫洙·安仁燮

경상대학교 금속재료공학과

Densification Behavior of W-20wt.%Cu Composite Materials Fabricated by Mechanical Alloying Method

Bo-Soo Kim, In-Shup Ahn

Department of Metallurgical & Materials Engineering Gyeongsang National University,
Chinju 660-701, Korea

초록 고출력 IC회로의 방열재료 및 전기접점재료로 이용되고 있는 W-Cu복합재료를 기계적합금화법으로 제조하였다. 기계적합금화한 분말을 300MPa로 폭 16mm, 높이 4mm의 원반형으로 제조하였다. 소결은 1200°C에서 1400°C까지 수소분위기에서 행하였다. 이렇게 제조된 시편의 절단된 면을 연마하여 SEM으로 관찰하였다. 균질한 W-Cu복합재료를 10시간 기계적합금화를 행한 후에 얻을 수 있었고, 1330°C에서 1시간 소결한 시편의 경우 거의 99%에 가까운 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. 또한 기계적합금화시간이 증가함에 따라서 Fe의 혼입은 직선적으로 증가하였으며, 이로 인한 금속간화합물상의 형성은 W입자 성장을 방해하고 경도를 증가시켰다.

Abstract W-Cu composites utilize the high electrical conductivity of copper and arc erosion resistance of tungsten to provide properties better suited to electrical contact applications than either tungsten or copper alone. W-Cu composite materials were milled in an attritor with an impeller speed of 300rpm for various milling times. The milled powders were compacted at 300MPa into cylinders, 16mm in diameter, and approximately 4mm high. Sintering was performed in dry H₂ at temperature ranging from 1200°C to 1400°C. Samples were sectioned and were polished for scanning electron microscopy (SEM) of microstructures. Homogeneous W-Cu composites were formed after 10 hours mechanical alloying and could be attained 99% density at 1330°C. As mechanical alloying time increased, Fe-concentration was increased linearly. Intermetallic compound formation interrupted the growth of W particles increased hardness.

1. 서론

W-Cu복합재료는 주로 초고전압 전기접점 재료나 방위산업용소재 및 고출력 IC회로의 heat sink재료로 사용되고 있다^{1~3)}. 또한 W-Cu합금계는 우수한 전기 및 열전도도를 지니고 있고, W/Cu계면의 고상접착이 우수하여⁴⁾ 고온에서도 안정한 계면을 유지할 수 있으며 두 금속간의 상호 용해도가 존재하지 않기 때문에 성분상이 갖는 고유물성을 그대로 유지할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 W-Cu합금계의 제조방법으로는 일반소결법이나 용침법 그리고 최근에는 기계

적합금화공정과 산화물환원에 의한 제조방법 등이 이용되고 있다. 액상소결방법은 넓은 조성범위의 W-Cu 복합재료를 제조할 수 있으나, 상호용도가 거의 없기 때문에 치밀화 과정은 주로 입자재배열과정에만 의존하게 된다⁵⁾. 따라서 이 방법으로 제조된 W-Cu복합재료는 소결밀도가 상당히 낮다는 단점을 가지고 있다. 그리고 용침법은 W성형체의 개기공을 통하여 액상인 Cu를 모세관력에 의해 침투시킴으로써 쉽게 이론밀도의 95% 정도까지 치밀화할 수 있는 장점이 있으나, 미세구조 제어 및 합금조성설계에 있어서 문제점을 안고 있다. 그래서 최근에는 W과 Cu분말에

Co, Fe, Ni, Pd과 같은 천이금속을 첨가한 후 불 밀링에 의한 혼합을 하는 방법으로 소결시 치밀화 및 균일화를 극대화할 수 있는 분말제조 기술을 연구하고 있다^{6,7)}. 그러나 이들의 보고에 따르면 최종재료에 제3원소의 양이 많기 때문에 순수한 W-Cu재료에 비해 열전도율의 저하를 피할 수 없다는 단점이 있다.

또한 산화물환원에 의한 제조방법은 미세한 분말을 얻을 수 있으나, 소결시 낮은 유동도로 인한 치밀한 조직을 얻기가 힘들며, 제조공정이 복잡하다. 그리고 기계적합금화법으로 제조될 경우 극히 미세한 W과 Cu의 합금분말 제조가 용이하고 동시에 균일하게 분산시킬 수 있기 때문에 완전히 치밀한 조직을 얻을 수 있고, 기지내에 미세하고 안정된 상을 균일하게 분산시킬 수 있어서 고온특성이 크게 향상될 수 있는 장점을 가지고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 또한 액상소결시 두금속의 비중차에 의해 발생하는 편석에 의한 조직의 불균일도 해결될 수 있다. 그러나 기계적합금화는 고에너지 불 밀에서 분말입자들이 반복해서 파괴되고 냉각되는 과정에 의해서 복합조직을 만드는 것으로 분말의 과잉압축을 방지하기 위하여 적당량의 공정제어제를 첨가해야 하기 때문에¹⁰⁾ 기계적합금화법의 가장 큰 단점은 합금화도중에 공정제어제 및 용기벽으로부터 불순물이 혼입될 수 있다는 것이다. 특히, heat sink 재료로 이용되는 W-Cu복합재는 전기전도도 및 열전도도가 매우 중요하기 때문에 불순물 제거가 매우 중요한 문제이다.

본 연구에서는 기계적합금화법으로 공정제어제(PCA)를 첨가하지 않고 불순물의 혼입을 최대한 억제하면서 W-Cu복합분말을 제조한 후, 기계적합금화시 가장 혼입될 가능성이 높은 Fe량을 측정하였다. 그리고 합금화 도중에 혼입되는 Fe의 양에 따른 치밀화 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Cu분말은 <math><100\mu\text{m}</math> 순도 99.5%의 수지상 전해동분((주)창성)이었으며 W분말은 기계적합금화 도중에 입자의 변형거동을 조사하기 위하여 평균입도가 각각 $40\mu\text{m}$과 $0.8\mu\text{m}$정도의 W산화물 환원분말로 순도가 99.9%인 대한중석제품을 사용하였다.

Table 1. Characteristics and Physical Properties of Powders.

Characteristics	Tungsten	Copper
Vendor	Korea Tungsten Co.	Chang Sung Co.
Purity	99.9%	99.5%
Mean particle size	0.8 μm , 40 μm	<math><100\mu\text{m}</math>
Powder shape	Polygonal	Sponge
Density(Kg m ⁻³)	19300	8940
Melting point(K)	3660	1356
Electrical conductivity (293K),(MS m ⁻¹)	1.81	58
Thermal conductivity (293K),(W m ⁻¹ K ⁻¹)	1.38	4.28
Liner thermal expansion coefficient(K ⁻¹)	4.44 $\times 10^{-6}$ (293-393K)	17.7 $\times 10^{-6}$ (398-573K)

분말특성 및 물성을 다음 표 1에 나타냈다.

기계적 합금화 장치는 미국 Union Press사의 O-1 Batch Attritor를 모델로 하여 용량을 4배로 증가시켜서 자체 제작한 자체 제작한 Attritor로서 Tank 및 Impeller의 재질은 Stainless Steel(SUS 303)이었다.

합금분말의 제조는 우선 W-20wt.%Cu조성으로 분말을 V-cone혼합기에서 30rpm으로 30분간 혼합한 후 불과 분말의 비를 50:1로 하였으며, 기계적합금화시간을 1, 5, 10 및 15 시간으로 변화시켰다.

불순물의 혼입을 막기 위하여 공정제어제를 첨가하지 않았으며 분말의 산화를 방지하기 위하여 순도 99.3%의 아르곤 가스분위기에서 합금화 하였다. Impeller의 속도를 300rpm으로 고정하였고, 아르곤 가스압력은 1.17×10^{-3} MPa로 유지하였다. Attritor내에서 grinding media와 장입분말의 용적은 Tank내부 용적의 1/2를 유지하였다. 또한 기계적 합금화 도중에 발생하는 tank내부의 과열을 방지하기 위하여 냉매로 냉각수를 흘려 주었다. 기계적합금화한 분말의 외형과 단면을 SEM과 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 분산된 W입자를 컴퓨터의 Image analysis프로그램을 이용하여 측정하였다. 입도 분석은 입도 분석기(Coulter, LS130 미국)로 기계적 합금화 시간에 따른 분말을 입도 분석을 행하였다. 기계적합금화의 불순물 혼입 여부를 알아보기 위해서 X-ray분석과 성분분석을 행하였다.

금형과 펀치에 윤활제를 바른후 분말을 충

진시켜서 성형압을 250~300MPa로 하고 지름이 16mm이고 높이가 4mm인 원반형의 성형체로 양단 가압하여 제조하였다. 제조된 성형체를 관상로서 6°C/min의 승온속도로 1200°C~1400°C범위에서 최장 1시간까지 소결하였다. 소결된 시편은 광학현미경과 SEM을 이용하여 이들의 미세조직을 관찰하였으며 밀도 및 경도를 측정하여 조밀화정도를 조사하였다. 이때 밀도는 아르키메데스원리로 측정하였으며, 이론밀도에 대한 상대밀도로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

기계적합금화시간에 따른 소결특성

Fig. 1은 기계적합금화한 분말의 소결거동을 조사하기 위하여 온도의 증가에 따른 수축

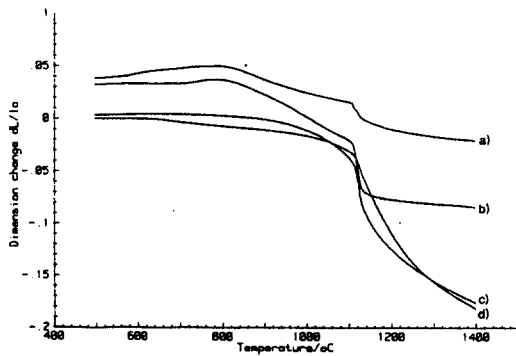


Fig. 1. Shrinkage(dl/l) versus temperature plots of the compact of mechanically alloyed W-20wt.%Cu composite powders for 0 hour(a), 1 hour(b), 5 hours(c) and 10 hours(d).

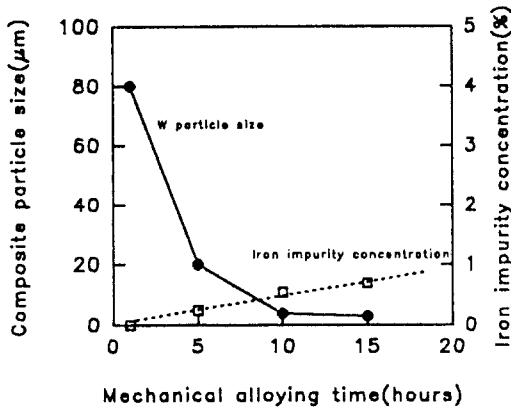


Fig. 2. Variations of composite particle size and Fe-concentration with mechanical alloying times.

률의 변화를 나타낸 그래프이다. 낮은 온도에서 수축률의 변화가 거의 없었으며, 액상이 생기는 1100°C부근에서 급격한 수축을 보이고 있다. a)와 b)에서는 급격한 수축을 보인 후 큰 수축률의 변화없이 유지되었지만, c)와 d)의 경우는 1100°C을 지나면서 부터 계속적으로 수축이 일어나는 것을 볼 수 있다. 여기서 기계적합금화시간이 5시간만 지나더라도 치밀화가 계속적으로 진행되는 것을 볼 수 있다. 치밀화는 W입자가 미세할수록 또 W과 Cu입자의 균일도가 증가할수록 증가 한다고 보고된 바 있다. 기계적합금화 방법으로 합금 분말을 제조한 경우는 이외에도 용기벽이나 볼로부터 소결촉진제로 작용하는 Fe의 혼입에 의한 효과도 고려해야 하므로 먼저 입자크기와 Fe의 혼입량이 소결에 미치는 상관관계를 먼저 생각해 보았다. Fig. 2는 기계적합금화시간에 따른 Fe의 혼입량과 W-Cu복합분말의 크기를 나타내는 그래프이다. 기계적합금화시간이 증가함에 따라서 Fe의 혼입량은 직선적으로 증가하고 복합분말의 입자크기는 지수적으로 감소하는 경향으로 보아서 입자미세화와 Fe의 혼입이 소결을 촉진시킬 것으로 생각된다. 두번째로 소결에 미치는 영향으로 W과 Cu입자의 균일화를 생각할 수 있다. Fig. 3은 기계적합금화시간에 따른 W-Cu복합분말의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 것이다. a)의 경우 W이 깨져서 각형으로 되며, Cu는 판상형태로 길게 늘어서 있음을 보여준다. b)의 경우는 전체적으로 flake형태로 보여 주며, Cu상과 W상을 구분하기가 힘들다. 그리고 c)의 경우는 10시간 기계적합금화한 분말의 EDS-mapping사진으로 거의 균일하게 W과 Cu가 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다. 10시간이상 기계적합금화를 행하면, 거의 균일한 W-Cu복합분말을 얻을 수 있다. 그러므로 기계적합금화시간이 증가함에 따라 입자미세화, 균질화 및 Fe혼입량의 증가가 소결을 촉진시키는 원인으로 생각된다. 따라서 입자미세화와 균질화 및 Fe혼입이 각각 소결특성에 미치는 개별적인 영향을 조사할 수 필요가 있다. Fig. 4는 초기 W분말 입자크기에 따른 소결밀도의 변화를 보여준다. W의 입자크기가 클때에는 Fe첨가로 밀도상승효과를 얻을 수 있었지만, W의 입자크기가 작을때는 Fe첨

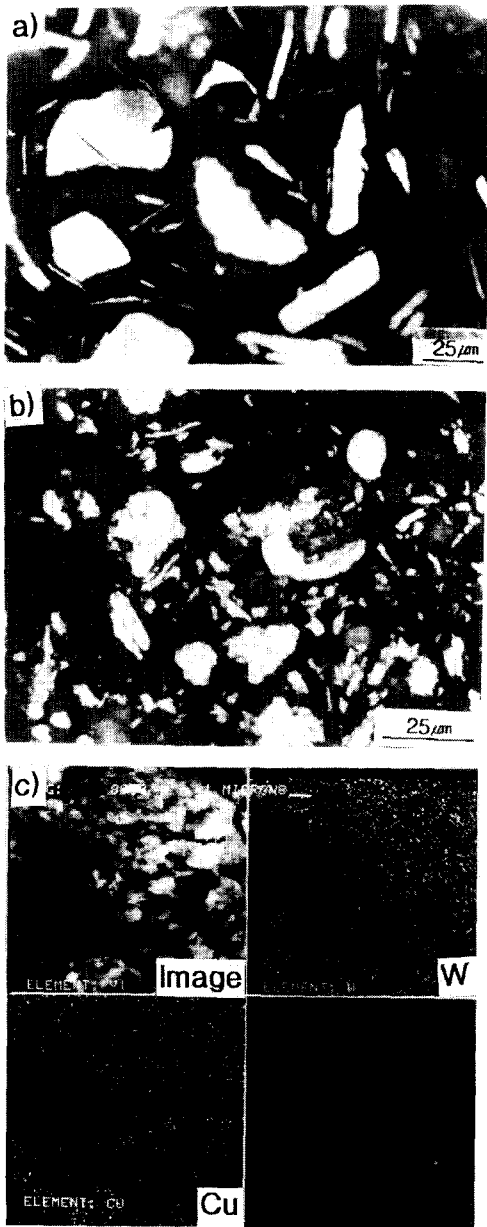


Fig. 3. Optical micrographs and EDS-mapping of W-20wt.%Cu powders with mechanically alloying times. a) 1hour b) 5 hours c) 10hours.

가에 의한 영향은 상대적으로 적은 것을 볼 수 있다. 따라서 기계적 합금화를 행하면 치밀화가 증가하는 이유는 Fe첨가 효과보다는 소결 초기의 W분말입자크기 효과 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 기계적합금화시간이 증가함에 따른 성형밀도와 소결밀도를 나타낸 그래프이

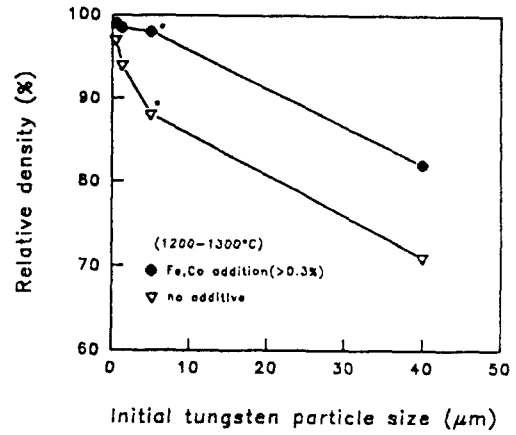


Fig. 4. Variations of sintered density with initial tungsten particle size. (* : R. M German et. al.)

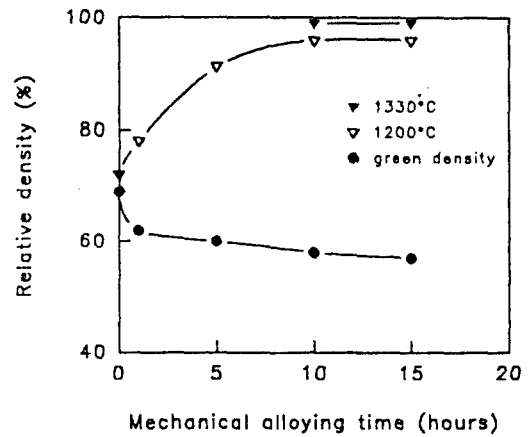


Fig. 5. Variations of green, sintered density of W-20wt.%Cu materials with mechanical alloying times.

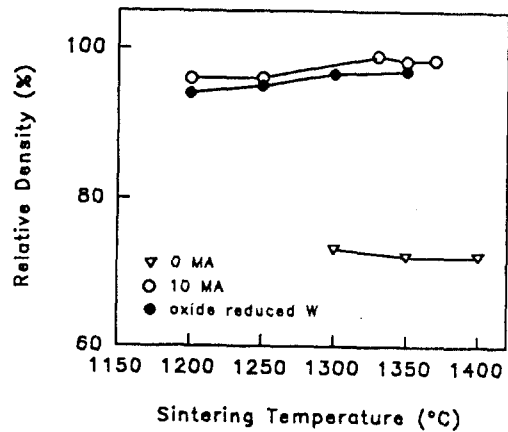


Fig. 6. Variations of sintered density of W-20wt.%Cu composite materials with sintering temperature.

다. 기계적합금화시간이 증가함에 따라 성형 밀도는 거의 변화가 없었고, 소결밀도는 점차적으로 증가하여 10시간 기계적합금화한 분말을 1330°C에서 1시간 소결할 경우 99%의 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. 소결온도에 따른 치밀화 거동을 조사하기 위하여 10시간 기계적합금화 시킨 후 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 소결 밀도는 소결온도가 증가함에 따라 미소한 증가를 보여 주었지만, 기계적합금화시간에 따른 소결밀도 증가보다는 작았다. 그러므로 소결온도보다는 기계적합금화시간의 증가에 따른 입자미세화가 치밀화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

기계적합금화시간에 따른 물성 및 조직특성

Fig. 7은 소결온도에 따른 전기전도도를 나타낸 그래프이다. 소결온도가 올라가면 분산상의 크기가 커져서 전기전도도의 증가를 가져온다고 보고된 바 있으나¹⁰⁾ Fig. 7에서는 소결온도가 증가할수록 10시간 기계적합금화한 시편의 전기전도도는 감소하였으며, Fe가 첨가 안된 환원분말은 소결온도가 증가해도 전기전도도는 거의 일정한 값을 보여주었다. 따라서 10시간 기계적합금화한 분말의 경우 1330°C까지 소결온도가 증가할수록 전기전도도의 감소를 나타내는 것은 W입자의 영향보다는 기계적합금화시 혼입되는 Fe의 영향이라고 생각한다.

Fig. 8은 소결온도에 따른 평균입자크기 및 경도를 나타낸 그래프이다. 1350°C 이하에서

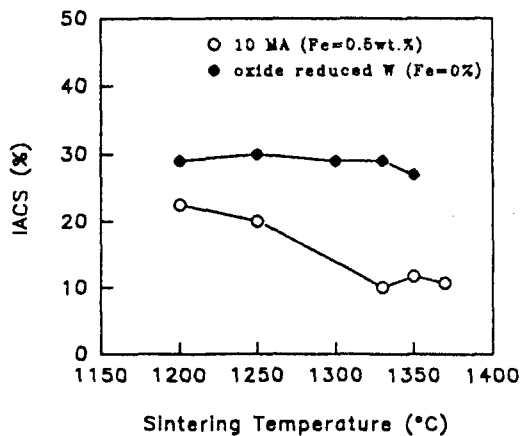


Fig. 7. Variations of electrical conductivity of W-20wt.%Cu composite materials with sintering temperature.

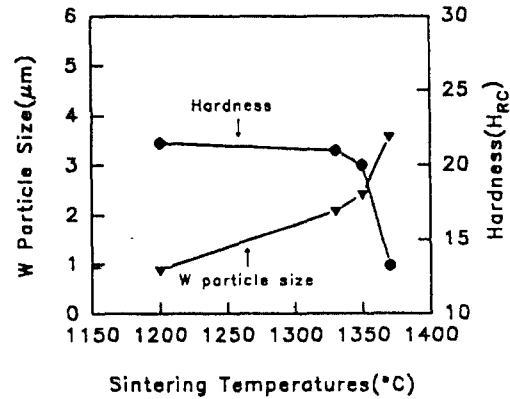


Fig. 8. Variations of W particle size and hardness of W-20wt.%Cu composite materials with sintering temperature.

는 완만한 입자성장을 보여주고 있지만, 1350°C 이상에서는 급격하게 입자가 성장하는 것을 볼 수 있다. 그리고 경도도 1350°C 부근에서 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 1350°C 이전의 소결기구와 1350°C 이후의 소결기구가 다르다는 것을 암시한다. 1350°C 이상에서 W 입자성장이 빠르게 진행되는 Fe 혼입과 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 따라서 소결체의 조직특성에 영향을 미치는 Fe의 거동을 EDS-mapping 사진으로 살펴 보았다. Fig. 9는 Fe가 소결온도 1350°C와 1370°C에서 각각 어떻게 분포하는지를 나타내는 EDS-mapping 사진이다. a)에서는 W-Fe계 금속간화합물로 보이는 입자가 입계에 끼어 있는데 b)에서는 W-Fe계 금속간화합물로 보이는 입자가 사라지고 Cu기지내에 Fe가 균일하게 분포하고 있는 것을 보여주고 있다. 따라서 Fig. 8에서 1350°C 이하에서는 이러한 W-Fe계 금속간화합물이 입계에 분포함으로써 W의 입자성장을 억제하는 것으로 생각된다. 또한 이에 따른 높은 경도를 유지하는 것으로 생각된다. 또한 금속간화합물상을 X-ray를 이용하여 분석한 결과 Fig. 10에서 보여주는 바와 같이 W₆Fe₃ 상임을 확인할 수 있었다. 그림 9의 EDS-mapping 사진 b)에서 보면 Fe 원소가 액상 Cu 중에서도 W 입계 부분으로 몰려 있는 것으로 보아 W-Fe-Cu 화합물이 W 입계에 균일하게 형성된 German 그룹¹¹⁾ 등이 고찰한 바와 같이 이 화합물이 물질이동

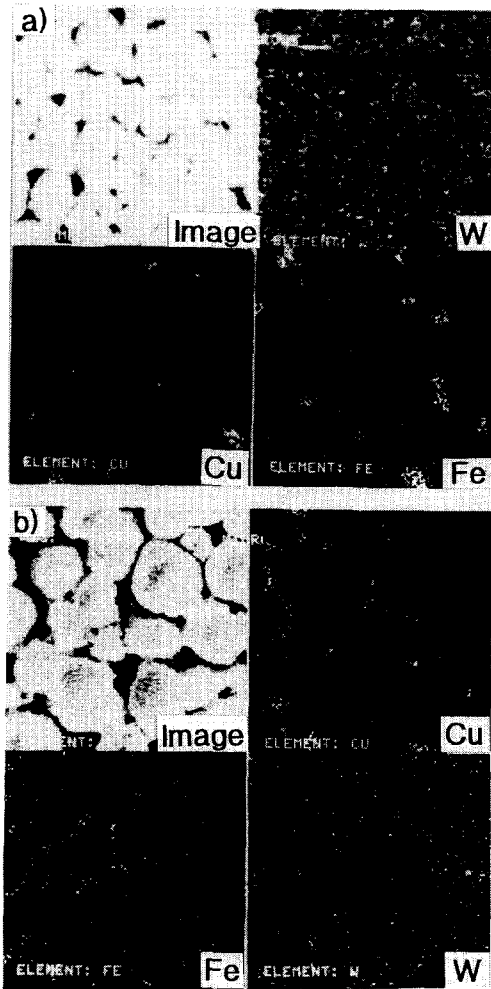


Fig. 9. EDS-image of W-20wt.%Cu composite materials, sintered at 1350°C (a) and 1370°C (b).

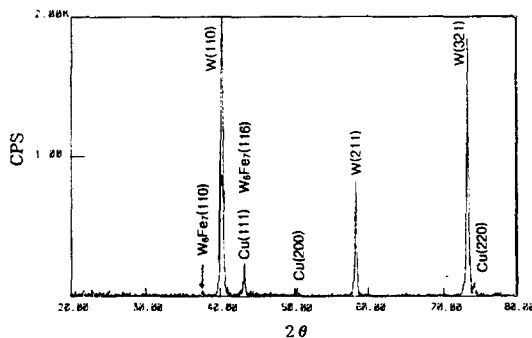


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of W-20wt.%Cu composite materials, sintered at 1350°C in hydrogen atmosphere.

층을 형성하여 입자성장을 촉진시키는 것으로 생각된다.

5. 결 론

W-20wt.%Cu복합재료의 치밀화거동을 요약하여 정리하면 다음과 같다.

1) 소결밀도는 기계적합금화시간이 증가함에 따라서 복합분말의 입자크기는 감소하였고 균질화는 증대되어졌다. 그리고 기계적합금화시간이 증가함에 따라서 Fe의 혼입량이 증가하였다.

2) 소결조직의 치밀화는 소결온도보다는 분말입자의 미세화 및 균질화에 의존한다.

3) 기계적합금화시 Fe가 혼입되므로써 1350°C이하의 소결온도에서는 W_6Fe_7 금속간화합물을 형성하여 입자성장을 방해하고 경도를 증가시켰다. 그리고 1350°C이상에서 이 금속간화합물이 물질이동층을 형성하여 오히려 입자성장을 가져오는 원인을 제공한다.

참 고 문 헌

1. K. V. Sebastian: *Int. J. Powder Met. and Powder Tech.*, 17 (1981) 297
2. W. Neumann and E. Kny: *High Temperature-High Pressures*, 21 (1989) 525
3. B. L. Mordike, J. Kaczmar, M. Kielbinski and K. U. Kanier: *Powder Metall. Int.*, 23 (1991) 91
4. K. G. K. Warriar and P. K. Rohatgi: *Powder Metall.*, 29 (1985) 65
5. W. J. Huppman and H. Riegger: *Acta Metall.*, 23 (1975) 965
6. W. Haufe, W. Reichel and H. Shreiner: *Z. Metalkunde*, 63 (1972) 651
7. I. H. Moon and J. S. Lee: *Powder Metall.*, 22 (1979) 5
8. J. S. Benjamin: *Met. Trans. 1A*, (1970) 2943
9. G. Jangg, F. Kunter and G. Korb: *Powder Met. Int.*, 9(1) (1977) 24
10. J. E. Enloe, R. W. Rice, J. W. Lau, R. Kumar and S. Y. Lee: *Journal of America Society*, 74 (1991) 2214
11. J. L. Johnson, R. M. German: *Advances In Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 3 (1992) 35