

기계적 합금화법에 의해 제조된 Cu-10wt%W 소결재의 미세조직 및 물성

김보수 · 안인섭 · 안효준 · 임수근
경상대학교 금속재료공학과

Microstructure and Physical Properties of Cu-10wt%W Sintered Material Fabricated by Mechanical Alloying Method

B.-S. Kim, I.-S. Ahn, H.-J. Ahn and S.-G. Lim

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

(Received August 6, 1994)

ABSTRACT Cu-10wt%W composite powders have been manufactured by a high energy ball milling technique. The composite powders were pressed at 250 MPa and sintered in a dry hydrogen at 1030°C for 4 hours. After sintering, Cu-10wt%W composite materials were forged. And the arc-resistance of forged materials which have the same relative density of 94% has been tested. Composite particles, i.e. tungsten particles distributed homogeneously in the copper matrix, was formed after 480 min mechanical alloying. Densities of these sintered materials were ranged from 74 to 84%. Densification degree was due to the formation of composite powders. As the mechanical alloying time increased, the hardness was increased and tungsten particle size was decreased. Arc loss of the forged specimens was decreased as increasing the mechanical alloying time.

1. 서 론

Cu-W합금계는 종래의 통상적인 분말야금법으로 제조되는 소결합금으로서, 높은 아크 저항과 우수한 내마모특성을 요구하는 초고압 전기접점재료, 방위 산업용 소재, spark erosion gun tip 및 저항 용접용 전극 재료로 사용되고 있다.¹⁻⁷⁾ 전극재료는 주로 소지 금속에 산화물을 분산강화시켜서 제조되고 있는데 이는 고강도, 높은 열전도도 및 전기전도도를 고루 갖추고 있고 Cu용접 정도의 높은 온도에서도 이러한 성질을 그대로 유지하고 있기 때문이다. 최근에는 산화물을 텅스텐으로 대체하여 분산강화시킨 합금계가 많이 쓰이고 있다. 그 이유는 고용점금속인 텅스텐이 산화물의 특성과 별다른 차이 없이 높은 고온 강도 및 내아크성을 유지하면서, 열 및 전기 전도도면에서는 산화물보다 양호하고 W/Cu계면에서의 고상 접착이 우수하여⁸⁾ 고온에서도 안정한 계

면을 유지할 수 있다는 장점이 있기 때문이다. 또한 두 금속간에 상호 용해도가 없기 때문에 성분상이 갖는 고유물성을 그대로 유지할 수 있다.

일반적으로 산화물 분산강화 Cu계 합금은 계면 접착성이 떨어지기 때문에 접점성능이 문제가 된다.⁹⁾ 하지만 Cu-W합금의 경우는 Cu와 W의 접촉각이 1373 K와 1773 K에서 각각 34°와 2°로 산화물보다 접착력이 좋은 장점을 가지고 있다.¹⁰⁾ 그러나 15 vol%W 이하의 Cu-W합금계에서는 두 금속의 비중 차이 때문에 분말의 편석에 의한 불균일혼합문제가 있다. 또한 용침법에 의한 치밀화는 간단한 제조공정이라는 하지만, 복잡한 형상의 제품에는 적용하기 어려우며, 소량의 텅스텐을 분산강화용 성분으로 첨가하는 Cu-W전극재료의 제조에는 적용이 불가능하다. 따라서 미세구조 즉 조직의 균일화 및 치밀화를 효과적으로 얻을 수 있어서 강도를 유지하면서 열 및 전기전도도의 저하를 가져오지 않고 합금조성을

자유로이 조절할 수 있는 새로운 합금제조방안의 모색이 필요하다.

소결조직의 치밀화는 주로 Cu의 양, W입자의 크기 및 W과 Cu분말의 분포상태에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 또한, Cu양이 동일한 경우에는 W 및 Cu분말이 극히 미세하거나 혼합이 매우 균일한 경우에 완전히 치밀한 조직을 얻을 수 있다.¹²⁾ 이에 따른 새로운 합금제조 방안으로 입자미세화와 분산 입자의 균일한 분포를 극대화할 수 있는 기계적합금화공정을 이 합금제조에 응용하고자 하는 연구가 시도되고 있다.^{10,13)}

본 연구에서는 기계적합금화법으로 Cu-W계 재료를 제조하여 합금화 시간에 따른 복합분말의 형성과정을 조사하였으며, W입자의 크기변화와 분포에 따른 소결성과 경도 및 아크소모량의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 Cu분말은 -125 mesh의 창성(주)제품의 스펀지상의 전해동분이었으며, W분말은 평균입도 40 μm 인 대한중석제품(주)이었다. 그리고 기계적합금화를 행하기 전에 Cu분말과 W분말의 균일한 혼합을 위해 v-cone mixing기에서 30 rpm으로 30분간 혼합한 후 시간을 변화시키면서 기계적합금화를 행하였다. 이때 기계적합금화장치는 미국의 union process사의 O-1 batch attrition을 모델로 자체 제작한 attritor를 사용하여 기계적합금화를 시간별로 행하였다. 그리고 합금화조건은 불순물의 혼입을 막기 위해 가공조절제를 첨가하지 않고 불과 분말의 중량비를 40:1로 하였다. 이때의 교반자의 속도는 300 rpm으로 고정하였다. 그리고 grinding media의 용기는 SUS 303 스테인레스강을 사용하였으며, 산화를 방지하기 위하여 순도 99.3%의 아르곤가스를 사용하였다.

그리고 기계적합금화한 분말의 형태를 SEM과 광학현미경으로 관찰하였고, 분산된 W입자의 크기 변화를 퍼스널 컴퓨터의 image analysis 프로그램을 이용하여 측정하였다. 그리고 불순물의 혼입과 가공경화 정도를 알아보기 위하여 XRD분석을 하였다. 합금화시킨 분말을 250 MPa의 성형압으로 지름 16 mm, 높이 4 mm의 원반형으로 양단압 성형하여,

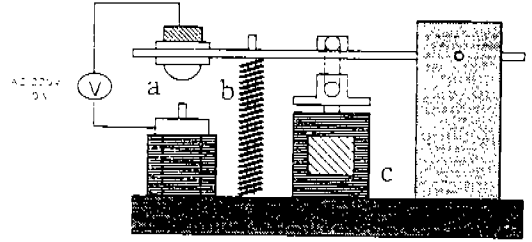


Fig. 1. Schematic diagram of measuring apparatus of the arc-resistance. (a) specimen (b) repulsive spring (c) solenoid.

순도 99.5%의 H_2 분위기에서 승온속도 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 $1,030^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 고상소결을 행하였다. 이상의 방법으로 제조된 성형체와 소결체의 밀도를 아르키메데스 원리로 측정하였으며, W입자의 크기변화에 따른 경도의 변화를 측정하였다. 소결체의 밀도를 증가시키기 위하여 냉간단조 가공량을 최대 40%까지 행하였고, 냉간단조 후 800°C 에서 2시간 동안 풀림처리를 행하였다. 합금화시간별로 제조된 소결체를 풀림처리한 후 후속단조하여 상대밀도 94%로 일정하게 만들어 아크에 의한 전극소모량 측정하였다. 전극소모량 측정에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 단순 아크에 의한 소모량만을 측정하기 위하여 시편이 접촉되지 않도록 0.01 mm 정도의 간격을 유지하도록 하였으며, 접촉하고 있는 시간은 0.25초이었으며 휴지시간은 0.5초로 일정하게 하여 AC 220V, 10A의 조건에서 접촉횟수에 따른 무게감량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적합금화 시간에 따른 분말특성

기계적합금화란 볼 사이에 가해지는 높은 압축력에 의해 분말들이 판상으로 변형되어 냉간 압접되고, 압접된 분말들은 심한 가공경화로 인하여 파괴되는 두 가지 현상으로 구성된다. 이러한 반복과정을 통하여 분말은 미세화되고 동시에 합금화성분으로 첨가된 분말은 분말층 사이에 균일하게 분포되어 합금화가 진행되는 방법이다.¹⁴⁾

Fig. 2는 기계적합금화 시간에 따른 Cu-W복합분말의 형태를 보여주는 SEM사진이다. (a)는 원료분말로 사용된 스펀지상의 Cu가 판상으로 변한 것을

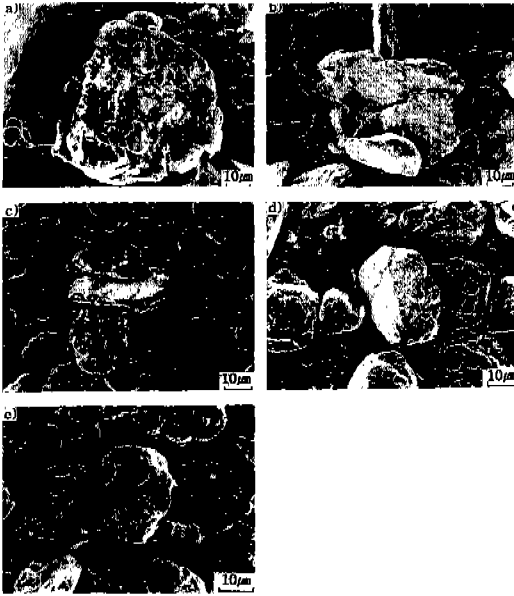


Fig. 2. SEM micrographs of Cu-10wt%W powders with various mechanical alloying times. (a) 90 min, (b) 200 min, (c) 480 min, (d) 600 min, (e) 750 min.

보여주고 있으며, (b)와 (c)의 경우 분말형태는 압접과 파괴가 반복되는 과정에서 합금화시간이 300분이 되면, 판상에서 flake형태로 변화하고 있는 것을 보여주고, Cu-W복합분말의 입자크기는 480분 이후 큰 차이가 없었다. 일반적으로 기계적합금화 방법으로 얻은 복합분말이 정상 상태에 도달되면, 구형의 분말이 되는 경우가 많은데 반해 Cu-W계에서는 정상상태의 분말형태는 flake형태라고 보고된 바¹⁰⁾ 본 실험에서는 기계적합금화 시간이 480분 이후부터는 정상상태에 도달한 것으로 간주하였다.

Fig. 3은 Cu-W복합분말의 가공경화 정도 및 불순물을 혼입을 거시적으로 조사 하기 위하여 X-선 회절시험을 행한 결과이다. 합금화시간이 증가함에 따라서 Cu와 W peak의 폭이 넓어지는 것을 볼 수 있는데 이는 Cu의 가공경화량의 증가와 W의 입자 미세화 효과에 의한 것이라고 사료된다. 그리고 기계적합금화함으로써 혼입된 불순물은 이 분석방법으로는 찾아볼 수가 없었다. 또한 기계적합금화방법으로 Cu와 W의 합금상은 형성되지 않고 단지 두 상의 복합분말이 형성됨을 알 수가 있었다.

복합분말의 EDS분석으로 두 성분의 혼합정도를 조사하기 위하여 충분히 합금화가 진행된 것으로

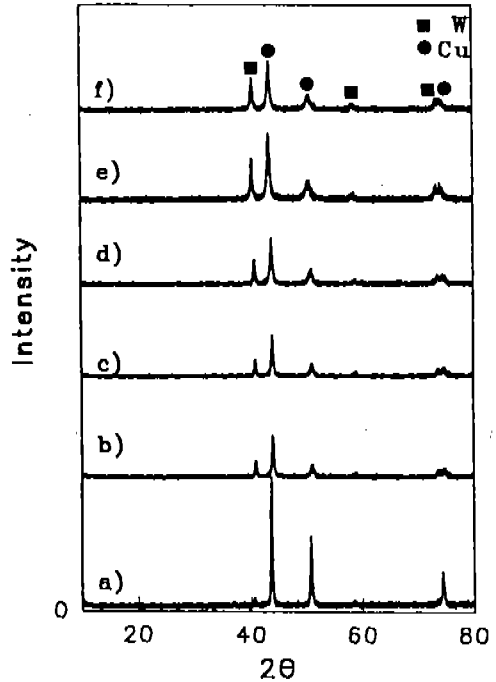


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cu-10wt%W powders mechanically alloyed for various times. (a) 90 min, (b) 200 min, (c) 300 min, (d) 480 min, (e) 750 min, (f) 900 min.

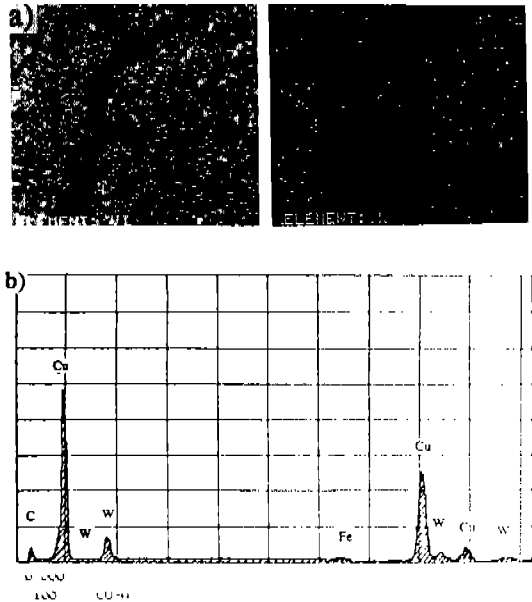


Fig. 4. EDS-image of 750 minute mechanically alloyed Cu-10wt%W particle.

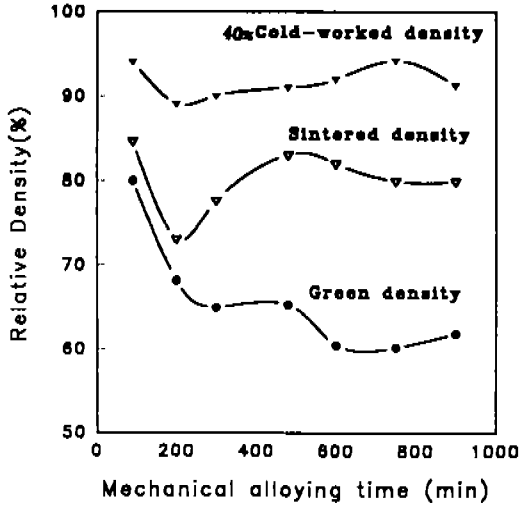


Fig. 5. Variations of green, sintered and cold-worked density of Cu-10wt% W alloys with mechanical alloying time.

생각되는 750분 합금화한 Cu-W소결재를 EDS분석을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림 (a)의 좌측사진은 기계적합금화한 분말의 소결조직을 보여주는 것이며, 우측의 그림은 W의 분산정도를 보여주는 mapping사진이다. 기지내에 W이 균일하게 분포하고 있는 것을 보여준다. (b) 그림은 소결조직을 EDS의 정성분석을 행한 그림이다. 여기에서는 XRD 분석에서는 볼 수 없었던 Fe가 검출되었지만, Fe의 검출된 양이 극히 미량이므로 Cu-W소결조직 및 물성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되지는 않는다.

3.2. 기계적합금화된 Cu-W복합분말의 소결거동

성형압 250 MPa로 양단압성형한 후 1030°C에서 4시간 동안 소결하여 기계적합금화 시간에 따른 소결밀도, 성형밀도 및 단조 후의 밀도변화를 상대밀도로 Fig. 5에 나타내었다. 기계적합금화시간이 증가함에 따라 성형밀도는 점차적으로 감소하였다. 이것은 Cu-W복합분말의 가공량의 증대로 인한 분말의 가공경화, 분말의 미세화로 인한 마찰력 증대와 입자의 균일분포에 의한 경도 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 소결밀도는 기계적합금화시간이 200분까지 감소하다가 그 이후에는 증가하여 합금화시간이 480분 이상이 되면, 80~82% 정도로 거의 비슷한

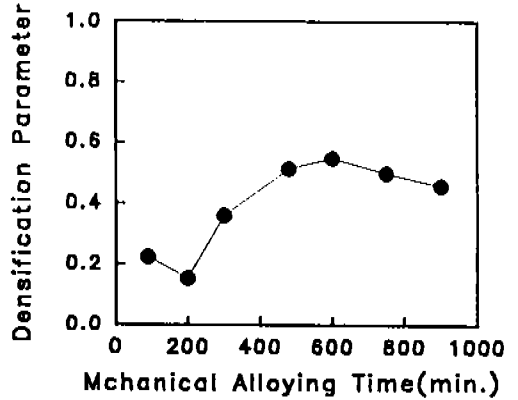


Fig. 6. Variations of densification factor of mechanically alloyed Cu-10wt% W alloys with mechanical alloying time.

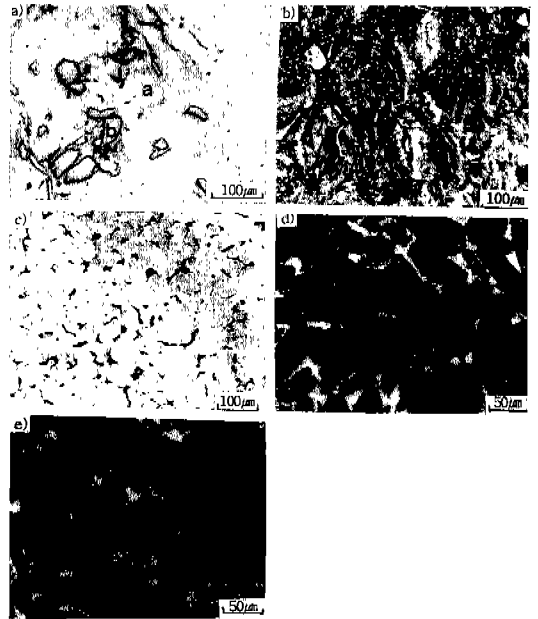


Fig. 7. Micrographs of Cu-10wt%W sintered materials with various mechanical alloying time. (a) 90 min, (b) 200 min, (c) 300 min, (d) 480 min, (e) 600 min, (f) 750 min.

값을 보였다. 합금화초기의 소결밀도 감소는 성형체 밀도가 감소하기 때문이지만, 기계적합금화 시간이 200분 이상이 되면서부터 소결체의 밀도가 증가하는 치밀화 거동을 좀더 구체적으로 조사하기 위하여 치밀화인자(α)¹⁵⁾를 구해서 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 보여주듯이 합금화 초기의 분말은 치밀

Table 1. Forged density with mechanical alloying time (Relative Density)

| Mechanical alloying time (min) | Forged Ratio (%) | | | | |
|--------------------------------|------------------|----|----|----|----|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 90 | 85 | - | 92 | 94 | 94 |
| 200 | 73 | - | - | 83 | 89 |
| 300 | 77 | 83 | 86 | 88 | 90 |
| 480 | 76 | 80 | 86 | 88 | 90 |
| 600 | 82 | - | - | - | 91 |
| 750 | 80 | - | 86 | 90 | 93 |
| 900 | 80 | - | - | - | 91 |

화가 낮지만, 합금화시간이 200분이 지나면 점차 증가하여, 480분 이후에는 거의 비슷한 값에 도달하였다. 이러한 현상은 미세조직과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. Fig. 7은 Cu-10wt%W 소결재의 기계적합금화 시간에 따른 미세조직 사진이다. 그림에서 a부분은 Cu상이며, b부분은 W상을 나타낸다. 소결조직사진에서 보면 합금화시간이 90 및 200분일 때는 Cu기지내에 크기와 형태가 불균일한 W분말이 산재하면서 아직 완전한 복합분말을 형성하지 못하였으며, 300분부터 복합분말이 형성되기 시작하여 480분이 되면 W입자가 Cu기지내에 미세하고 균일하게 분포하고 있는 완전한 복합분말이 형성된 것을 볼 수 있다. 따라서 Cu-W의 복합분말이 형성되어감에 따라 치밀화가 가속화되는 것으로 생각된다. 이는 미세화된 입자가 기공 소멸을 위한 확산통로로 많은 입계를 제공하여 소결을 가속화시키기 때문인 것으로 사료된다.¹⁶⁾

3.3. W입자크기가 물성에 미치는 영향

낮은 소결밀도를 갖는 Cu-W계 복합분말의 밀도 증가는 2차가공에 의해서 가능하므로¹³⁾ Fig. 5에서 보여주듯이 40% 단조가공에 의해 밀도를 90% 이상으로 증가시킬 수 있었다. 단조가공량에 따른 밀도변화를 Table 1에 나타내었다. 단조초기에는 기공의 소멸로 인한 밀도 증가가 두드러지게 나타났으며, 단조가공량이 40% 이상이 되면, 밀도는 증가하지 않고 crack이 발생하였다.

Fig. 8은 AC 200V, 10A의 조건에서 상대밀도를 94%로 동일하게 냉간가공한 시편의 아크소모량을 보여주는 그래프이다. 아크발생횟수가 증가할수록

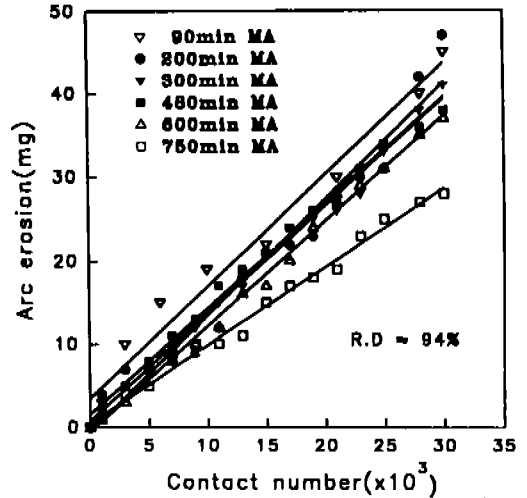


Fig. 8. Arc erosion versus contact number plots for forged Cu-10wt%W alloys.

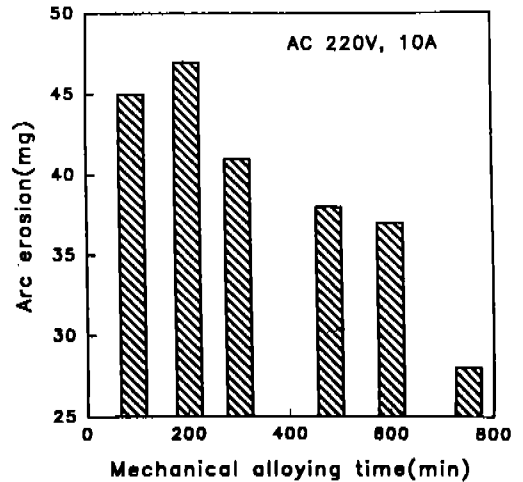


Fig. 9. Variations of arc erosion with mechanical alloying time after contacting 30,000 times.

아크소모량이 직선적으로 증가하여 30,000회 접촉 후의 아크소모량은 Fig. 9에서 보여주는 바와 같이 기계적합금화시간이 증가할 수록 아크에 의한 전극소모량이 감소하였다. 일반적으로 접촉소모는 아크열에 의하여 Cu의 기지상이 증발 또는 액적으로 유실되거나, Cu 및 W의 산화물을 형성하여 점점되는 표면이 균열 또는 취성파괴되어 발생하는 현상이다.¹⁷⁾ 본 연구에서는 기계적인 접촉없이 단순 아크만을 발생시켰기 때문에 Cu의 증발이나 액적의 유실에

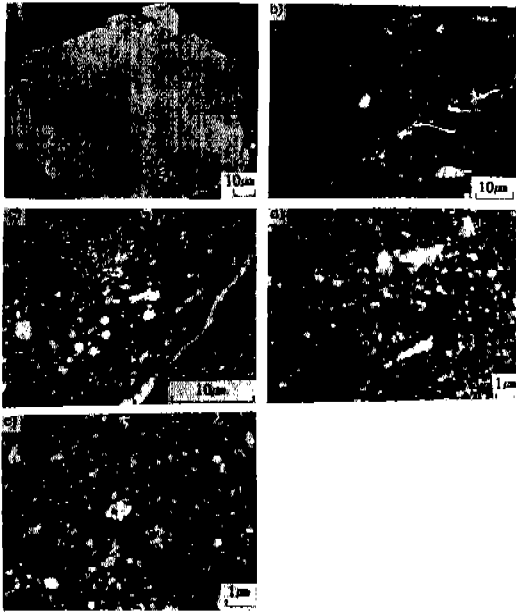


Fig. 10. Micrographs of mechanically alloyed Cu-10 wt%W powders for various times. (a) 90 min, (b) 200 min, (c) 480 min, (d) 750 min, (e) 900 min.

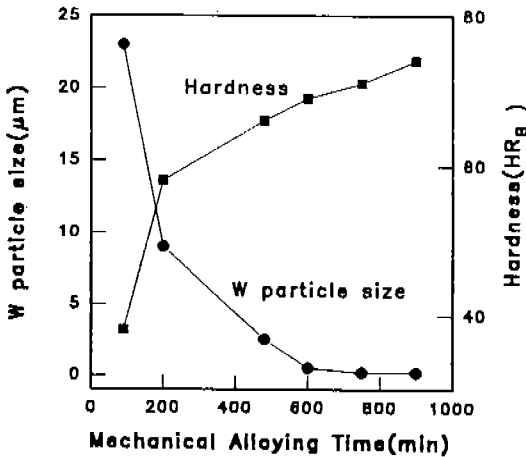


Fig. 11. Variations of hardness and W particle size in Cu-10wt%W composite powders with mechanical alloying time.

의한 전극소모가 대부분 발생할 것으로 생각된다. Cu증발에 의한 전극소모량이 기계적합금화시간이 증가함에 따라서 감소하는 것은 합금화시킨 분말의 미세조직과 관계가 있으므로 합금화시간에 따른 W

Table 2. Theoretical interparticle spacings D_s of Cu-W composite materials

| Mechanical alloying time | W Particle size (μm) | Theoretical interparticle spacing (μm) |
|--------------------------|----------------------|--|
| 90 | 23.0 | 81.9 |
| 200 | 9.0 | 32.0 |
| 480 | 2.5 | 8.9 |
| 600 | 0.5 | 1.8 |
| 750 | 0.2 | 0.7 |
| 900 | 0.2 | 0.7 |

입자크기와 분포상태를 조사하였다. Fig. 10은 합금화 시간에 따른 분말의 단면을 보여주는 SEM사진이다. 여기서 보면 기계적합금화시간이 증가함에 따라서 W입자가 미세하고 균일하게 분포하는 것을 볼 수 있다. 그림에서 a부분이 W상이며, b는 기지상인 Cu상이다. 합금화초기인 (a)와 (b)에서는 20 μm 정도로 비교적 조대한 W이 불규칙적으로 분포하고 있는 것을 볼 수 있으며, 더욱 합금화가 진행됨에 따라서 W입자는 미세하고 균일하게 분포하는 것을 볼 수 있다. Fig. 11은 합금화시간에 따른 W입자의 평균크기를 나타내는 그림으로 합금화초기의 23 μm의 W입자가 0.2 μm까지 감소하며 이에 따라 경도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 W입자의 분포상태를 Baldwin과 Edelson이¹⁸⁾ 제시한 (1)식을 토대로 분산입자간의 평균거리를 측정하여 조사하였다.

$$D_s = (2d^2(1-f)/3f)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 D_s , d , f 는 각각 분산입자의 간격, 직경 및 부피분율이다. 위의 식에 상분석방법으로 측정된 W 입자크기를 대입하여 평균입자간 거리를 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보여주듯이 기계적합금화시간이 증가함에 따라 W입자의 크기는 작아지고 입자간 거리도 작아지는 것을 알 수 있다. 따라서 W입자가 미세해지면, Cu의 계면적 증가로 인해 Cu 기지가 받는 아크열을 W입자로 쉽게 열 전달시킴으로써 Cu의 증발을 억제할 수 있기 때문이고, W입자가 균일하게 분포함으로써 열전달 경로를 감소시켜서 아크열에 의한 국부적인 Cu증발을 방지할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Cu-W복합분말의 특성과 소결실험의 결과를 토대로 한 결론을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 기체적합금화시간이 480분이 지나면 합금화는 정상상태에 도달하여 복합분말의 크기는 변화가 거의 없었으며, 입자는 flake형태로 되었다.
- 2) 합금화가 정상상태가 되면 Cu-W복합분말내에 W입자가 균일하고 미세하게 분포하는 조직을 나타내었다.
- 3) 소결체의 치밀화정도는 정상상태가 되어갈수록 증가하였으며, 완전히 정상상태가 이루어진 480분 이후에는 거의 일정하였다.
- 4) 합금화시간이 증가함에 따라서 복합분말내의 W입자크기는 감소하였고, 이에 따라 아크소모량은 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 산학협동재단의 지원에 의해 수행되었음을 밝히며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. G. Götzl : Treatise on Powder Metallurgy, Vol. II, Interscience Publisher Inc., New York (1950)
2. N. S. Hoyer : Metals Handbook, 9th Ed., E. Klar (Ed.), ASM, (1984) 624
3. N. Frukawa : Powder Metall., **33** (1990) 213
4. Metals Handbook, 9th Edition, ASM, **7** (1983) 480
5. G. Stempel : Metall, **32** (1978) 1001
6. G. Stempel : Werkstatt und Betrieb, **111** (1978) 194
7. C. Williams : Ceramic Bulletin, **50** (1991) 714
8. J. S. Lee, W. A. Kaysser and G. Petzow : Modern Developments in Powder Metallurgy, **15** (1985) 489
9. K. G. K. Warriar and P. K. Rohatgi : Powder Metallurgy, **29** (1986) 65
10. J. Kaczmar : Powder Metallurgy, **32** (1989) 171
11. W. J. Huppman and H. Riegger : Acta Met., **23** (1975) 965
12. 김태형, 변 준, 이재성 : 대한금속학회지, **30** (1992) 203
13. B. L. Mordike, J. Kaczmar, M. Kielbinski and K. U. Kanier : Powder Metallurgy International, **23** (1991) 91
14. J. S. Benjamin and T. E. Volin : J. Am. Cer. Soc., **5A** (1974) 1929
15. M. F. Ashby : Acta Metall., **22** (1974) 275
16. J. S. Hirschon : Introduction to Powder Metallurgy, APMI, New York (1969) 96
17. N. C. Kothari : Powder Metall. Intern. **14** (1982) 139
18. B. I. Edelson and W. M. Baldwin : Trans. ASM, **55** (1962) 230