

기계적 합금화 방법에 의한 Cu-C계 복합금속분말의 제조 및 미세구조 제어 특성

이광민 · 김현승

전남대학교 공과대학 금속공학과

Synthesis and Microstructural Characterization of Cu-C Composite Metal Powder by Mechanical Alloying

Kwang-Min Lee and Hyun-Seung Kim

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University,

Kwangju 500-757, Korea

(Received January 13, 1997)

ABSTRACT It was investigated whether mechanical alloying (MA) processing could be more effective to the formation of metallic composite powder in Cu-C system. Elemental powder mixtures of Cu-70vol.%C were mechanically alloyed with an attritor in an argon atmosphere and microstructural evolution was examined by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. It has been found that even with the high volume fraction of immiscible graphite in Cu-C system, the refinement with a few ten nanometer size as well as the highly uniform distribution of copper phases have been achieved by the MA processing.

1. 서 론

자동차용 소결기계부품중에는 쇼크 업소버, 피스톤이나 캠 등과 같은 구조재로 사용하는 일반 슬라이드재와 베어링과 브레이크 라이닝 등의 마찰 재료로 사용되는 특수 소결 슬라이드재가 있다. 특히 높은 작동온도에서 오일에 의한 윤활을 할 수 없어서 흑연 같은 고체 윤활제를 함유하고 있는 특수 소결 슬라이드재는 사용조건의 다양화에 따라 성능 향상과 사용조건 범위를 확대시키기 위한 연구가 진행중에 있다.¹⁾ 그러나 청동계 슬라이드재의 기지조직인 Cu는 카본과 고상이나 액상 상태에서 고용한이 거의 없는 합금계이기 때문에 기존의 용해용고 방법이나 통상적인 분말야금공정으로는 우수한 윤활성능을 지니는 합금 제조가 어렵다.

고에너지 볼밀법을 이용하는 볼밀공정인 기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA)²⁻⁵⁾ 기술은 원료분말 또는 합금분말에 기계적 에너지를 가해서 합금화가 되기 힘든 성분원소를 물리적으로 혼합하여 미세

한 분산상 혹은 합금화를 이룰 수 있다. 또한 이 공정은 성분의 합금화에 의한 분산처리가 액상의 등장이 없이 상온 부근에서 고상반응으로만 이루어진다는 점에서 우수한 조직 특성을 갖는 복합금속분말을 제조할 수 있는 방법으로도 간주된다.^{6,7)} 한편 금속-금속계에서의 기계적 합금화에 의한 연구 및 응용은 매우 다양하고 폭넓게 진행되고 있으나 금속-비금속(carbon)계에서의 기계적 합금화 연구는 아직 초보적인 단계로서 일부 연구결과만이 발표되어 있는 실정이다.^{8,9)} 특히 카본과 기지 금속과의 고상이나 액상의 고용한이 없는 Cu-C계에서는 MA방법을 통한 새로운 선단 복합재료 개발 방법이 필요하다.

이와 같이 선단 제조 공정 기술로 일컬어지는 고에너지 볼밀공정을 고 graphite Cu-C 복합금속분말의 제조에 응용한다면 카본함량을 증량시킬 수 있어 고온영역에서의 내열성, 내마모성의 향상 및 마찰계수의 안정화 뿐만 아니라 윤활성의 향상도 기대해 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Cu-C계에 있어 MA 공정변수에 따르는 복합금속분말의 형성과정을 분석

하고 미세구조조직의 제어를 통하여 카본함량이 증가된 고기능성의 균질한 Cu-C 복합금속분말을 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Cu-C계의 기계적 합금화를 위해 평균입도 19 μm 의 불규칙한 스폰지 형상을 가지고 있는 Cu분말과 평균입도가 57 μm 인 판상형태의 흑연분말을 사용하였으며 Cu-70 vol.%C (Cu-30wt.%C)의 조성으로 MA전의 원료분말을 준비하였다. 고에너지 볼밀공정은 800 cc용량의 attritor를 사용하여 300 rpm의 회전 속도의 조건으로 기계적 합금화하였다. grinding media는 48 mm 스테인레스 강구볼을 사용하였고, 볼과 혼합분말의 장입비는 중량비로 100:1을 기준으로 하여 Cu-C 혼합 분말을 25 g 장입하였고, 기계적 합금화 시간을 1시간에서 30시간까지 변화시키면서 Cu-C 복합금속분말을 제조하였다. 또한 기계적 합금화 과정중 분말의 과잉 압접을 방지하기 위해 공정제어제(Process Control Agent; PCA)로 메탄올을 0.5 cc 첨가하였으며, 분말의 산화 방지를 위하여 용기내를 아르곤 분위기로 유지하였다.

기계적 합금화된 Cu-C 복합금속분말의 MA시간에 따른 입자크기 및 입도분포는 입도분석기(PSA ; Malvern)를 통하여 측정하였고 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM, JSM-5400) 및 광학현미경을 이용하여 분말의 형상과 단면을 관찰하였다. Cu의 결정립크기와 내부변형량은 X-선 회절 분석을 통하여 기계적 합금화 시간에 따라 변화하는 각 회절 피크의 반가폭으로부터 조사하였다. Cu-C 복합금속분말의 복합화 및 미세구조는 MA된 복합금속분말을 아세톤에 분산시켜 카본 코팅된 메쉬 그리드로 떠서 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM, JEM-2000)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 300 rpm의 회전속도로 시간을 달리하여 기계적 합금화한 Cu-C 복합금속분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 사진 (a)는 기계적 합금화전의 원료분말로 불규칙한 스폰지 형상의 Cu와 판상의 흑연분말 입자를 나타내고 있다. 사진 (b)

부터 사진 (h)까지는 MA 시간이 증가함에 따라 판상형태의 분말들이 점차적으로 구형화 및 미세화되어 감을 잘 관찰 할 수 있다. 즉 사진 (b)에서 볼수 있는 바와 같이 MA시간의 초기 단계에서는 각각의 분말들이 분사이의 큰 압축력으로 인하여 판상분말의 형태로 변형되며, 이러한 분말들은 계속되는 MA로 인하여 판상의 분말들이 강구사이에서 압접되어 사진(c)와(d)에서 처럼 판상의 분말들이 겹겹이 쌓이게 되는 층상구조(그림 2의 단면 미세조직 참조)로 변화된다. 더 나아가 연속적인 분말의 압접(cold welding)과 파괴(fracture)의 과정이 반복됨에 따라 초기의 분말들이 10시간 이후에서부터는 구형의 분말입자를 형성하게 됨을 알 수 있다.

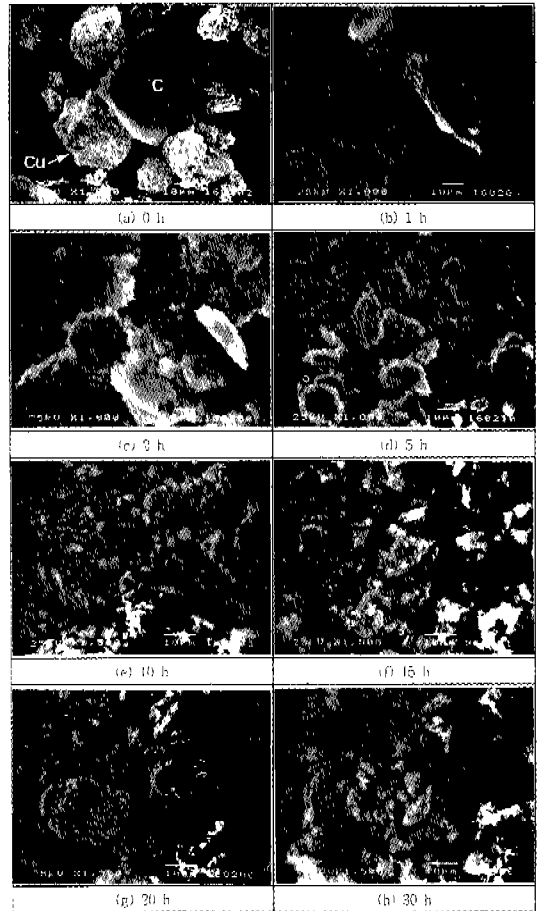


Fig. 1. SEM morphologies of mechanically alloyed Cu-70vol.%C powders processed for various times; (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 5 h, (e) 10 h, (f) 15 h, (g) 20 h and 30 h.

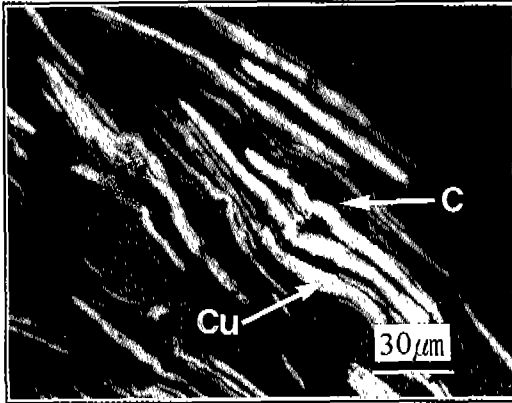


Fig. 2. Optical micrograph of cross section of mechanically alloyed Cu-70vol.%C powder processed for 2 h.

그림 2는 2시간 동안 기계적 합금화된 복합금속분말의 광학현미경 단면 사진으로 금속-금속계에서 MA 초기 단계에 나타나는 MA 특유의 lamellar구조가 Cu-C계에서도 잘 형성되었음을 관찰할 수 있다. 이는 금속-금속계의 MA 초기단계에서 논의 되는 바와는 상이하다. 즉 금속-금속계에서는 금속분말의 표면의 산화피막이 볼 사이의 압축응력에 의해 깨어져 새로운 금속표면이 생성되고 뒤이어 분말 상호간의 냉간압접에 의해 형성되는 층상구조임에 반하여 금속-비금속계인 Cu-C계에서는 비금속의 성분, 즉 취성이 강한 흑연이 부서져 미립화되고 이 미립화된 흑연이 lamellar 구조의 금속성분사이에 단순하게 샌드위치식으로 쌓이게 되는 층상구조로 금속-금속계의 냉간압접으로 이루어지는 층상구조와는 다른 유사냉간압접(pseudo cold welding)에 의해 형성된 층상구조로 설명될 수 있다. 이와 같이 MA시간이 증가함에 따라 판상형태의 분말들이 점진적으로 구형화 및 미세화되어가는 Cu-C계 MA공정의 그림 1, 2의 결과는 Benjamin⁷⁾이 광학현미경을 이용하여 관찰하고 설명한 금속-금속계의 기계적 합금화 과정과 유사하게 나타났다.

그림 3은 1시간, 5시간, 10시간 동안 기계적 합금화된 Cu-C 복합금속분말의 입도분포 및 평균크기를 laser light scattering 방법으로 측정된 결과이다. 그림 (a), (b)에서 보는 바와 같이 각 분말의 입도분포는 MA시간에 관계없이 전형적인 gaussian 분포를 나타내고 있으나 10시간 동안 MA한 그림 (c)의 입도분포는 약 5 μm~30 μm 범위의 넓은 분포의 입자크기를

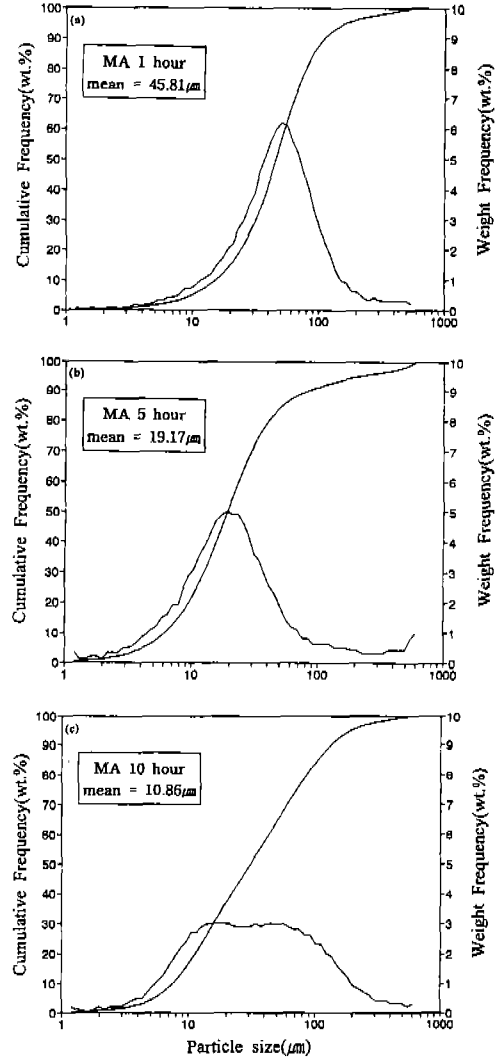


Fig. 3. Cumulative and weight frequency plot of particle size distribution of mechanically alloyed Cu-70vol.%C powder processed for (a) 1 h, (b) 5 h and (c) 10 h.

나타내고 있으며 MA시간이 증가함에 따라 각 분말의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 한편 누가빈도(Cumulative Frequency)로 측정된 1시간, 5시간, 10시간 동안 기계적 합금화된 Cu-C 복합금속분말의 평균 크기는 각각 약 44 μm, 19 μm, 11 μm이었다.

그림 4는 기계적 합금화 시간을 1시간에서 30시간까지 변화시키면서 제조한 Cu-C 복합금속분말의 입자크기를 laser light scattering 방법으로 측정된 결과이다. 기계적 합금화 전의 약 53 μm의 조대한 판상의 흑연분말과 불규칙한 스폰지상의 Cu분말들이

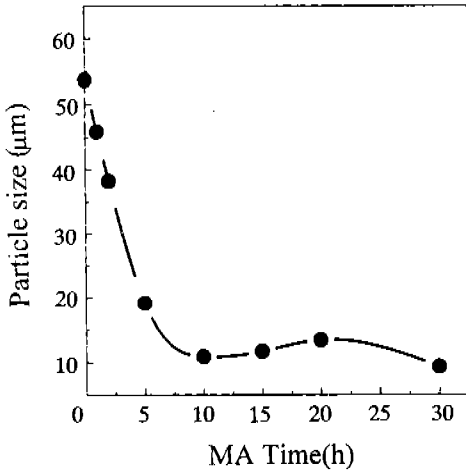


Fig. 4. The change of particle size with MA times for Cu-70vol.% C powder.

MA시간이 증가함에 따라 입자크기가 급격히 감소하여 10시간 이후의 공정에서부터 약 11 µm의 일정한 입자크기를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 20시간 MA를 전후한 입자크기의 변화는 그 평균 크기가 증가하다 감소하는 경향은 보이고 있는데 이는 복합금속분말의 미세화에 필요한 구동력의 변수들(Input 에너지와 볼밀의 형상 구조 인자와의 관계)이 어느 일정 임계값에 도달하면 더 이상의 분말크기가 증가되지 못하고 다시 감소되는 것으로 사료되나 이에 대한 충분한 검토가 필요하다고 본다. 그리고 본 연구에서 기계적 합금화 방법으로 제조한 Cu-C 복합금속분말은 10시간 이상의 MA공정에서부터 정상상태(steady state)에 도달한 것으로 판단된다.^{2,10)}

그림 5는 MA시간을 달리하여 제조된 Cu-70vol.% C 복합금속분말의 X-선 회절시험 분석결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 기계적 합금화 시간이 증가함에 따라 회절피크의 폭이 넓어지고 회절강도가 감소하는 것을 알 수 있다. Cu분말의 (111), (200), (220) 회절피크의 broadening 현상은 시료내의 변형량이 증가하고 결정립 크기가 작아져서 나타나는 현상이다.¹¹⁾ 여기서 특이한 점은 흑연분말의 주 피크(002)가 MA시간이 증가함에 따라 점점 감소하여 30시간 MA한 경우 거의 소멸하여 관찰할 수 없다는 점이다. 이는 MA시간이 증가함에 따라 육방정(hexagonal)의 결정구조를 가지는 취약한 흑연분말이 미세화 되면서 방향성(orientation)을 상실하여 Bragg

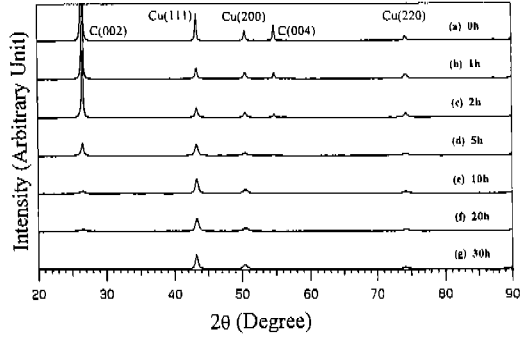


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Cu-70vol.% C powder after mechanical alloying for (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 5 h, (e) 10 h, (f) 20 h and (g) 30 h.

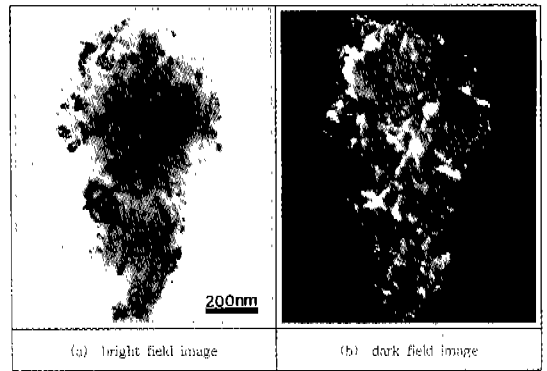


Fig. 6. Transmission electron micrographs of Cu-70vol.% C powder after mechanical alloying for 15 h showing (a) bright field and (b) dark field image.

법칙을 만족시키지 못하기 때문인 것으로 사료된다.

그림 6은 앞서 정의된 바와 같이 정상상태라고 할 수 있는 MA공정중 300 rpm의 회전속도로 15시간 동안 MA한 Cu-C 복합금속분말을 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰한 것으로 사진(a)는 명시야상(bright-field image), 사진(b)는 암시야상(dark-field image)이다. 원료분말인 Cu입자가 흑연입자내로 강제고용에 따른 합금화 효과는 투과전자현미경 관찰에서는 보이지 않으며 오히려 Cu가 C분말입자내로 수십 나노미터(nanometer)크기의 불규칙한 형상으로 복합화 또는 미세분산 되었음을 사진(a)와(b)에서 잘 확인할 수가 있다.

한편 MA시간에 따라 변화하는 X-선 회절피크의 반가폭의 변화로부터 다음의 Hall-Williamson¹²⁾ 식을 이용하여 MA시간의 증가에 따른 Cu분말의 결정립 크기 및 내부변형량을 조사하여 그림 7과 표 1에 나

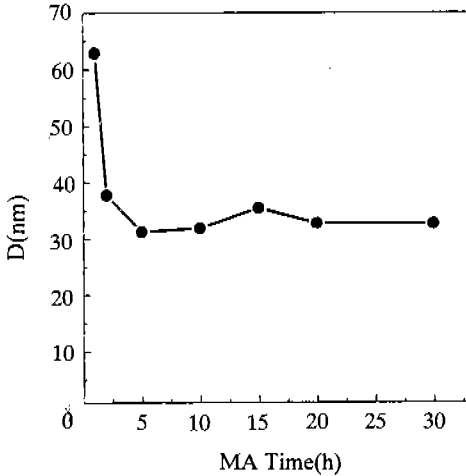


Fig. 7. Crystallite size of Cu as a function of milling time.

타내었다.

$$\beta \cos \theta = \frac{K \lambda}{\delta} + 2 \epsilon \sin \theta$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$

β =회절피크의 폭

K =Scherrer constant (value ≈ 1)

λ =X-선 파장

δ =결정립 크기

θ =Bragg angle

ϵ =내부변형량

그림 7은 기계적 합금화된 Cu-C 복합금속분말을 X-선 회절분석을 통해 계산한 Cu의 결정립 크기를 나타낸 것으로 금속-금속계에서 MA 초기단계에 결정립 크기가 급격히 감소한 후 MA시간이 증가함에 따라 일정한 크기를 이루는 것을 알 수 있는데,¹³⁾ 이와 유사하게 Cu-C계에서도 5시간까지 급격한 감소를 보인 후 이후의 공정에서부터는 약 30 nm의 결정립 크기를 유지하는 것을 알 수 있다.

표 1은 기계적 합금화 시간에 따른 Cu-C복합금속분말의 내부변형량을 나타낸 것으로 milling 초기에는 변형량이 증가하다가 15시간 MA 하였을 때 그 분말의 내부변형량이 1.14 %로 최소값을 나타내고 있으며, 전체적으로 보아 MA시간에 따라 약 1.1~1.6%의 불규칙한 내부변형량을 보이고 있다.

Table 1. Internal strain of Cu as a function of milling time.

MA Time (h)	Strain (%)
1	1.21
5	1.30
10	1.58
15	1.14
20	1.60
30	1.34

4. 결 론

1. 금속-금속계의 MA 초기공정에서의 lamellar구조가 Cu-C계에서도 형성됨을 관찰할 수 있었으며 300 rpm의 회전속도로 10시간 이상의 기계적 합금화 공정에서부터 약 10 μ m 크기의 미세하고 균일한 Cu-C 복합금속분말을 제조할 수 있었다.

2. TEM 분석결과 Cu가 수십 나노미터(nanometer) 크기로 불규칙하게 흑연입자내로 미세복합화 되었음을 알 수 있었으며 Hall-Williamson식으로 측정된 결정립의 크기는 약 30 nm로 나타났다.

3. 분말의 형상 및 미세구조 관찰 결과 Cu-C계의 기계적 합금화는 일반적인 금속-금속계 합금화 과정과 마찬가지로 MA시간에 따라 Benjamin등이 제시한 기계적 합금화 기구와 유사한 거동을 나타내었다.

후 기

본 연구는 1995년도 전남대학교 자동차 연구소의 자동차 공학 학술 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- H. Chiyoda and T. Yamamoto: Nisseki Rebyu, **29** (1987) 5.
- J. S. Benjamin and J. E. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
- P. H. Shingu and K. N. Ishihara: J of Alloys and Compounds, **194** (1993) 319.
- Feng Li, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Metall. Trans. A, **22A** (1991) 2849.
- H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu and S. Nasu: J of Mater. Sci., **27** (1992) 153.
- F. H. Froes: J. Met., **41** (1989) 25.
- J. S. Benjamin: Metal Power Report, **45** (1990) 122.
- K. Omuro, H. Miura and H. Ogawa, Mater. Sci. Eng.,

- A181/A182** (1994) 1281.
9. T. Tanaka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu
J. of the Less-Common Metals, **171** (1991) 237.
 10. 이광민, 김진찬, 문인형 : *대한금속학회지*, **29** (1991) 158.
 11. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*(2nd ed.), Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York (1978) 281.
 12. B. Lonnberg and T. Lundstrom: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 2993.
 13. A. Benghalem and D. G. Morris: *Acta Metal. Mater.*, **42** (1994) 4071.