

기계적합금화 방법에 의한 Nanostructured W-Cu 합금의 제조 및 물성연구(I)

김진천 · 류성수 · 이 혁 · 문인형
한양대학교 재료공학과

On Properties and Synthesis of Nanostructured W-Cu Alloys by Mechanical Alloying(I)

Jin-Chun Kim, Sung-Soo Ryu, Hyok Lee, and In-Hyung Moon
Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received June 20, 1997)

ABSTRACT Nanostructured(NS) W-Cu composite powders of about 20~30 nm grain size were synthesized by mechanical alloying. The properties of NS W-Cu powder and its sintering behavior were investigated. It was shown from X-ray diffraction and TEM analysis that the supersaturated solid solution of Cu in W was not formed by the mechanical alloying of mixed elemental powders, but the mixture of W and Cu particles with nanosize grains, i.e., the nanocomposite powder was attained. Nanocomposite W-20wt%Cu and W-30wt%Cu powders milled for 100 h were sintered to the relative density more than 96% and 98%, respectively, by sintering at 1100°C for 1 h in H₂. Such a high sinterability was attributed to the high homogeneous mixing and ultra-fine structure of W and Cu phases as well as activated sintering effect by impurity metal introduced during milling.

1. 서 론

결정립 크기가 100 nm 미만인 극미세재료(nanostructured materials; 이하 NS-재료)는 결정립크기 및 분포, 구성상의 조성, 성분상들 사이에 만들어지는 계면의 상호작용 등에 의해 특성이 결정되고,¹⁻³⁾ 큰 표면적의 입계를 가지고 있어 통상적인 다결정질 재료나 비정질재료와는 상이한 물성이 기대되며, 실질적으로 물리적, 화학적 및 기계적 성질에 있어서 부분적으로 우수한 특성을 나타낸다.

NS-재료의 제조 방법 중 기계적합금화(mechanical alloying, MA) 방법은 고에너지 볼밀링을 이용하여 성분 분말입자들의 압접과 파괴 그리고 재압접의 과정을 반복시켜 균일하고 미세한 합금상의 복합금속 분말을 제조하는 공정기술로써⁴⁾ NS 분말의 대량 생산이 가능하다는 큰 장점을 가지고 있다. 특히 상호 고용도가 없는 계에서도 고상상태에서 준안정상의 고용체를 형성시킬 수 있기 때문에 이에 대한 많은

연구 및 개발이 진행되고 있다.⁶⁻⁸⁾

한편, 높은 용점과 탄성률 등에 따른 우수한 내아크성 및 기계적 특성을 지닌 W과 높은 전기 및 열전도를 지닌 Cu의 복합체인 W-Cu 합금은 그 우수한 전기적, 열적특성 때문에 고부하 전기접점재로 많이 사용되어 왔으며, 최근에 이르러서는 microwave package용 차폐재료나 고출력 반도체 집적회로기판의 열소산재료^{9,10)} 등의 재료로서 크게 주목받고 있다. 복합체인 W-Cu 계의 특성은 복합재 구성상의 개개특성 뿐만 아니라 복합조직의 특성에도 크게 의존하기 때문에 구성복합상의 균질분포시킬 수 있는 기계적합금화 방법이 유용하게 이용될 수 있다. 또한 이 방법에 의한 nanostructure화는 이 재료의 물성변화를 유도하게 되므로 W-Cu 재료의 우수한 조직 특성을 기대할 수 있을 것이다.

따라서, 본 연구에서는 고상상태 뿐만 아니라 액상에서도 상호 고용도가 거의 없는 W-Cu 계¹¹⁾를 선택하여 기계적합금화 방법에 의한 NS W-Cu 복합분말

의 제조 가능성을 복합분말의 특성 및 구조변화 등을 통하여 분석하고 이 NS W-Cu 복합분말의 소결을 통해 치밀하고 미세한 조직을 갖는 W-Cu 합금을 제조하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 평균입도 4.28 μm (순도 99.9%)인 W와 평균입도 50.42 μm (순도 99.5%)인 Cu 분사분을 원료분말로 사용하였으며, 원료분말의 화학적 조성 과 입자형태는 표 1과 그림 1에 각각 나타내었다. 기계적합금화(mechanical alloying, MA) 공정은 attrition mill(attritor, Union Process)에서 스테인레스 스틸 볼을 사용하여 400 rpm의 회전속도로 진행하였다. 볼의 장입비는 60:1의 무게비로 하였으며 밀링시간을 100시간까지 변화시켜 MA 복합분말을 제조하였다. 공정제어제로써 스테아린산을 분말량의 1.5 wt% 첨가하였고 밀링도중 분말의 산화를 방지하기 위해 용기 내에 일정량의 아르곤 가스를 계속 주입하여 주었다.

MA 공정에 따른 W-Cu 복합분말의 형태변화는 광학현미경으로 관찰하였으며, W와 Cu 원소의 image mapping을 통하여 합금성분의 균일한 혼합여부를 조

사하였다. 복합분말의 화학 조성은 유도결합플라즈마 방출 분광기(ICP-AES)를 사용하여 분석하였으며, 밀링시간에 따른 분말의 평균입도 변화는 Laser Diffraction Particle Size Analyzer를 통해 조사하였다. 또한 밀링시간에 따른 합금화 경향과 MA 분말의 구조변화는 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 사용하는 X-선 회절(XRD, Rigaku)시험을 통하여 얻어진 XRD 패턴의 변화를 통해 조사하였다. 이때 XRD 실험에서 기계적인 오차를 배제하기 위하여 열처리한 Si 분말을 사용하였다. 평균 결정립 크기 및 비정질화 여부는 투과전자현미경(JEOL-2000EXII)으로 관찰하였다.

소결실험을 위한 100시간동안 밀링한 MA W-Cu 복합분말의 성형체는 zinc stearate를 다이 윤활제로 사용하여 이론밀도의 약 $40 \pm 2\%$ 가 되는 디스크 형태로 제조하였다. 이렇게 제조된 성형체는 1000~1300 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 변화시키면서 수소 분위기에서 소결을 진행하였다. 이때 분말내에 존재하는 산소와 수분 등의 불순물을 제거하기 위하여 승온도중 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지하였다. 승온속도는 소결체에 액상의 Cu가 sweating되는 것을 피하기 위하여 비교적 낮은 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 소결시편의 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며 전기적 특성을 조사하기 위하여 nanovoltmeter를 사용하여 4단자법(four probe method)으로 전기저항을 측정하였다.

Table 1. The Compositions of Elemental W and Cu-Powder. (wt.%)

	W	Cu	Fe	Cr	Ni	Mn
W	bal.	0.005	0.002	<0.002	-	<0.005
Cu	-	bal.	0.008	-	<0.1	<0.05

3. 실험결과 및 고찰

3.1. MA 시간 및 조성에 따른 합금분말의 특성평가

고에너지 볼밀링(high energy ball milling)에 의해

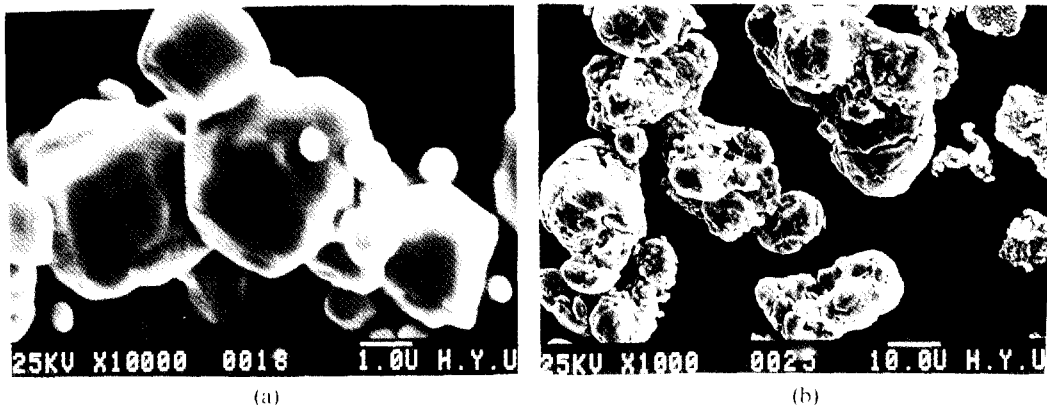


Fig. 1. SEM morphologies of elemental powders; (a) W powder and (b) Cu powder.

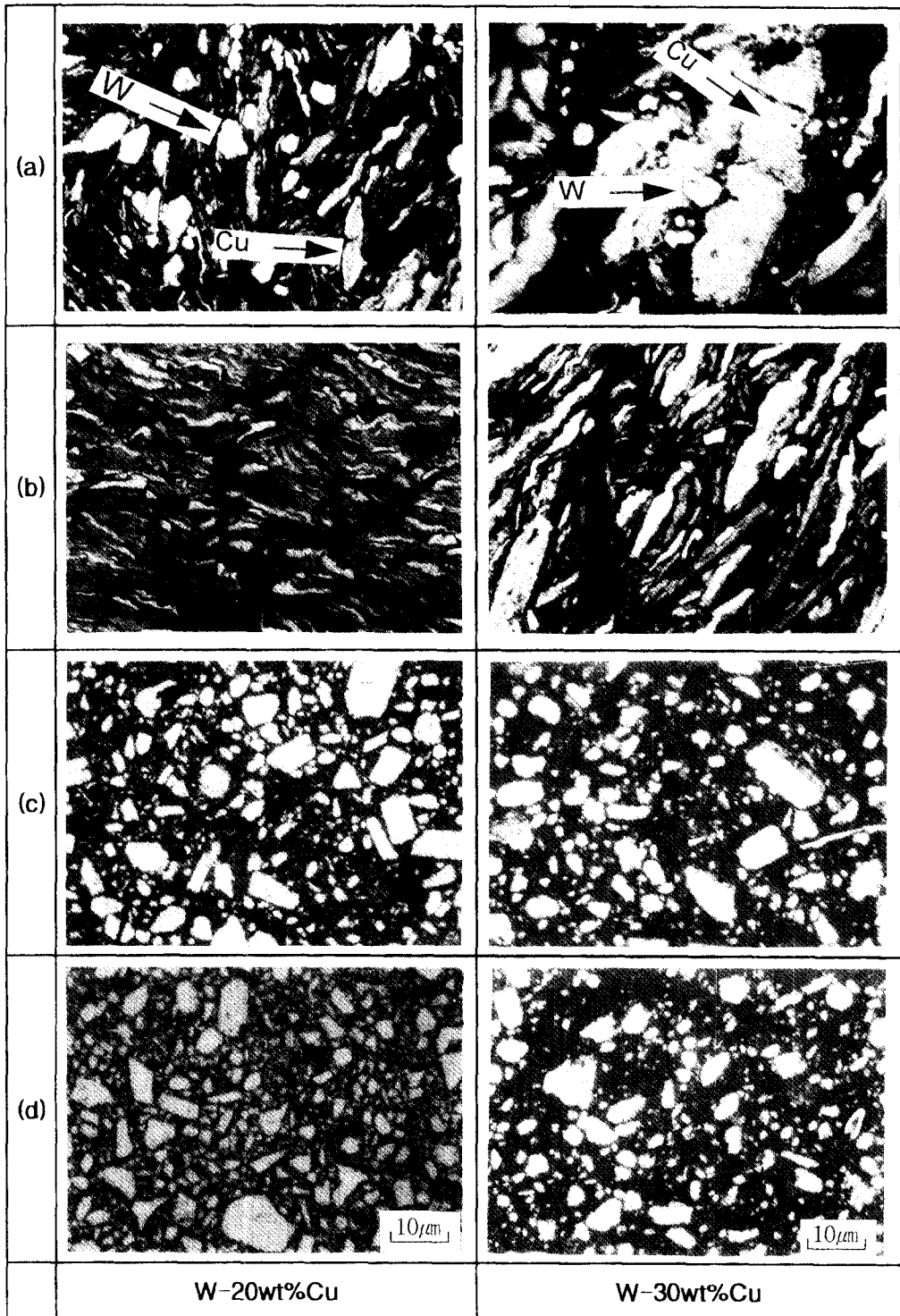


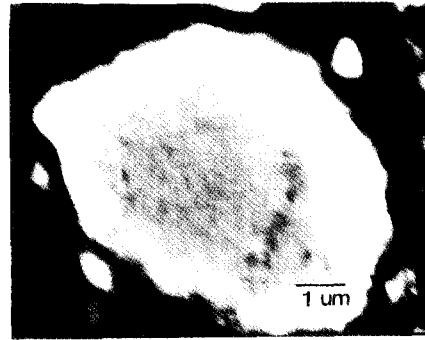
Fig. 2. Optical micrographs of mechanically alloyed W-Cu powder processed for various times: (a) 5 h, (b) 15 h, (c) 50 h and (d) 100 h.

Table 2. The Results of EDS Analysis of Mechanical Alloyed W-30wt.%Cu Powders

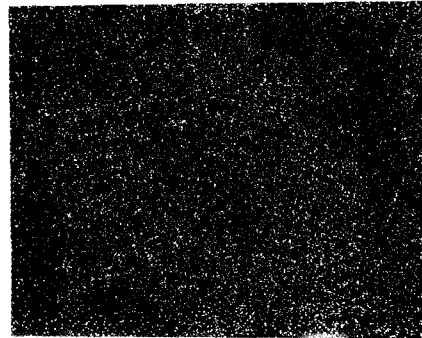
Milling time (h)	W	Cu
50	66.46%	33.54%
100	66.61%	33.39%

행해지는 기계적합금화 공정은 볼 사이에 가해지는 높은 압축응력에 의해 분말들의 압접(welding)과 이들 압접된 분말들의 심한 가공경화로 인한 파괴(fracturing)의 두 가지 특징적인 현상으로 구성되어 있다. 이러한 과정이 무수히 반복됨에 따라 분말은 미세화 되고 동시에 합금성분으로 첨가된 분말은 압접된 분말층 사이에 균일하게 분포된다. 그림 2는 밀링 시간에 따른 MA W-Cu 복합분말 단면 조직의 변화를 나타낸 것으로써 일반적인 합금화과정⁵⁾과 같은 경향을 보이고 있으며 50시간 이상 밀링이 진행되면 전체적으로 일정한 크기와 형태의 입자를 형성하게 되는 정상상태(steady state)에 도달함을 알 수 있다.

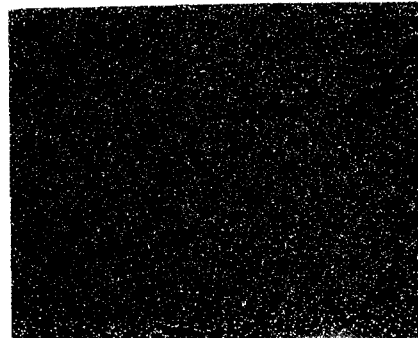
표 2는 정상상태의 복합분말을 EDS 분석한 결과로써 합금분말의 조성이 초기 원료분말의 해당 조성비와 거의 일치함을 알 수 있으며, 그림 3은 합금화된 W-Cu 복합분말의 image mapping 결과로 W과 Cu 입자들이 상호 고르게 분포되어 편석이 없음을 확인할 수 있다. 그러나, 밀링도중 혼입된 불순물의 함량은 전자현미경 분해능의 범위에서는 측정하기 어려워 화학적 분석방법으로 조사하였다. 표 3은 MA W-Cu 복합분말의 화학적 성분을 ICP-AES 방법에 의해 분석한 것이다. 밀링도중 grinding media로 사용된 볼과 attritor 용기에서 혼입된 불순물의 양은 밀링시간이 증가하고 W 함량이 많을수록 증가하였다. 특히, 50시간 이상 밀링한 분말에 존재하는 0.3 wt% 이상의 Fe 함량은 일반적으로 W-Cu 합금의 소결을 촉진하는 활성화제 역할을 할 수 있는 충분한 양이므로¹²⁾ 이에 대한 영향을 고려해야만 한다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM morphology(a), W(b) and Cu(c) images of W-30Cu powder milled for 50 h.

Table 3. The Chemical Analysis of MA W-Cu Powders with Various Milling Times

		(wt.%)					
	Milling time(h)	W	Cu	Fe	Cr	Ni	Mn
W-30Cu	5	70.76	29.12	0.065	0.046	0.008	<0.050
	15	71.16	28.70	0.090	0.047	0.007	<0.050
	25	72.08	27.68	0.168	0.058	0.008	0.002
	50	70.17	29.38	0.333	0.098	0.010	0.003
	100	70.42	28.85	0.572	0.133	0.018	0.006
W-20Cu	50	81.14	18.35	0.400	0.105	0.006	<0.003
	100	79.91	19.98	0.617	0.143	0.010	<0.003

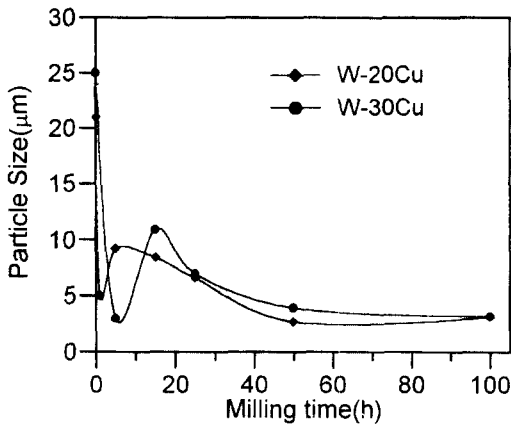


Fig. 4. Changes of mean particle size as a function of milling time for MA W-Cu powders.

그림 4는 밀링시간에 따른 MA W-Cu 복합분말의 평균 입자크기를 laser scattering 방법에 의해 분석한 결과이다. 50시간 이후에는 평균 입자 크기가 일정한 복합분말을 얻을 수 있었는데 이는 앞선 광학현미경을 통한 분말형태 관찰에서 결정된 정상상태시간과 잘 일치하는 것이다. 기계적합금화 과정중 합금화 초기 단계에는 분말 입자가 파괴되는 속도보다 냉간압접되는 속도가 더 크고 후기 단계 즉, 입자들이 합금화 과정중 변형을 통해 가공경화가 된 후에는 입자의 파괴 속도가 압접속도를 능가한다.¹³⁾ 이러한 과정을 거치면 분말의 입자 크기는 합금화 초기에는 증가하다가 밀링이 계속 진행되면 크기가 점점 감소하면서

일정한 크기를 가지는 정상상태에 도달하게 되는데, 이러한 경향은 일반적으로 ductile/ductile 계에서 확인된다. 그러나, 그림 4에서 보여주는 바와 같이 본 연구에서는 합금화 초기 단계인 5시간 MA한 분말의 경우 입자 크기가 증가하지 않고 오히려 급격히 감소하였는데 이는 밀링초기 hard하고 작은 평균입도(4.28 μm)를 가지는 W 입자의 파괴보다는 ductile하고 큰 평균입도(50.42 μm)를 가지는 Cu 입자가 파괴가 우선적으로 일어났기 때문이다. 5시간 이상 밀링이 진행되면 일반적인 MA 공정의 경향에서처럼 W와 Cu 입자의 반복적인 압접과 파괴에 의해 입자 크기가 증가한 후 다시 감소하면서 정상상태인 50시간 이후에서 일정한 크기를 갖게된다.

그림 5는 MA W-Cu 복합분말의 밀링시간에 따른 XRD 분석 결과로써 회절 피크의 변화를 보면 (a), (b) 모두 밀링 시간이 증가함에 따라 회절 피크의 폭은 넓어지고 회절 강도(intensity)는 감소함을 알 수 있다. 특히 50 시간 이상 밀링이 진행되면 더 이상 회절패턴의 변화가 없는 것으로 보아 앞에서 기술한 분말 형태의 변화 및 입도분석 등을 통하여 결정된 정상상태의 시간과 일치함을 알 수 있다.

한편, MA 분말의 결정립 크기(crystalline size)는 회절 피크의 반가폭을 측정후 Bragg 각과의 관계에 의해 계산하는데 이 때 분말시편 자체의 적분폭인 β_{sample} 은 $\beta_{\text{sample}}^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{instr}}^2$ 에 의해 기계장치적인 broadening(β_{instr})을 회절분석의 피크에서 직접 측정된 반

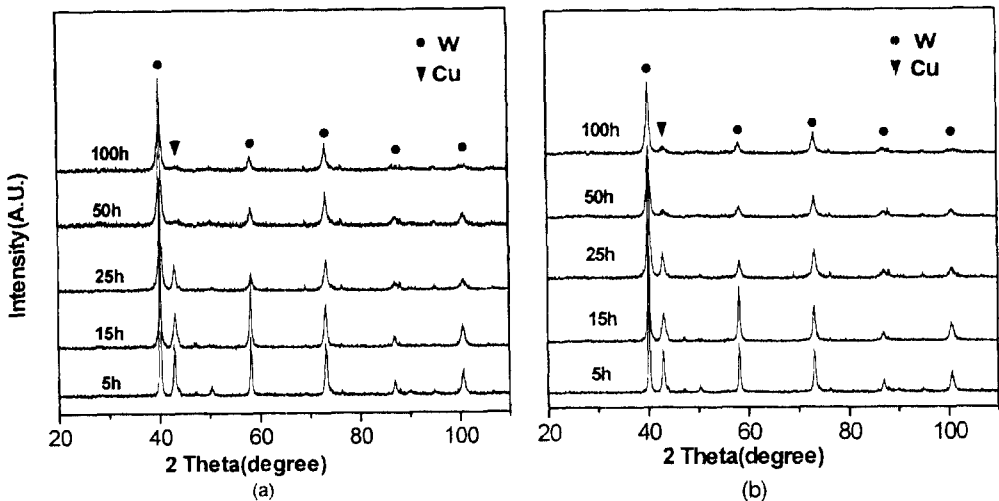


Fig. 5. XRD patterns as a function of milling time of MA powders; (a) W-20Cu and (b) W-30Cu.

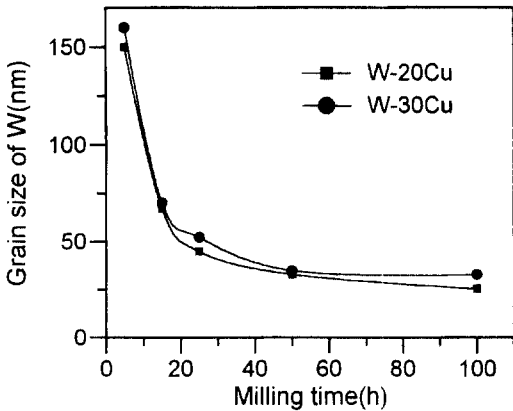


Fig. 6. Crystalline size of W element as a function of milling time.

가폭(β_{exp})에서 제거하여야 한다. 이때, 기계장치적인 broadening(β_{instr})은 Si 표준 분말로부터 결정하였다. 일반적으로 X선 회절피크폭으로부터 구할 수 있는 결정립크기의 결정은 Scherrer 식¹⁴⁾을 이용하나 MA 공정을 거친 분말은 밀링도중 가해지는 높은 압축응력으로 인해 축적되는 분말의 내부변형(internal strain) 및 입자 미세화에 의한 line broadening이 동시에 고려되어야 하므로 아래 식과 같이 주어지는 Hall-Williamson 법을 이용하여 계산할 수 있다.¹⁵⁾

$$\beta_{sample} \cos \theta = \frac{K\lambda}{\delta} + 2\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

여기서, β_{sample} 는 분말시편 자체의 적분폭, K는 Scherrer 상수(value ≈ 1), λ 는 사용된 X-선의 파장, δ 는 결정립크기, ϵ 는 내부변형량, 그리고 θ 는 각각의 회절면에 대한 Bragg 각이다. 그림 6은 식 (1)을 이용하여 얻어진 밀링시간에 따른 W 결정립의 크기 변화를 나타낸 것이다. W-20Cu의 경우가 결정립이 다소 작기는 하나 50시간이 지나면 두 조성 모두 약 30 nm 이하로 결정립 크기가 일정하게 된다.

그림 7은 Cu 함량의 함수로써의 W 결정립 크기를 나타낸 것으로써 일반적으로 ductile/ductile 계에서는 합금성분의 양이 증가할 수록 결정립 크기는 감소하는데²⁾ 반해 본 연구에서는 같은 시간동안의 밀링후에 W의 양이 많아질 수록 W의 결정립 크기는 더 작으며, 이는 hard한 성질의 W 입자 영향으로 인해 밀링도중 더 많은 strain이 작용했기 때문인 것으로 생각된다.

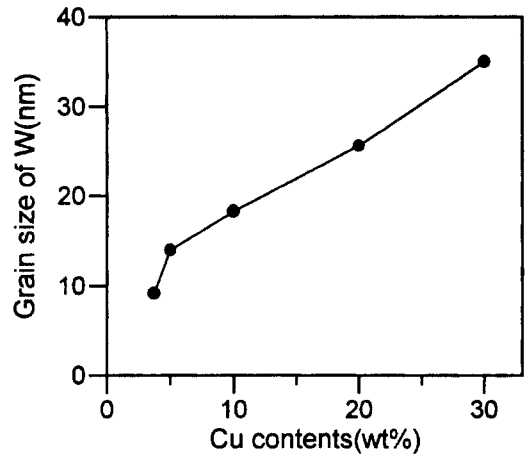


Fig. 7. Change of W crystalline size as a function of Cu contents for W-Cu powders milled for 50 h.

그림 8은 50시간 밀링한 MA W-Cu 복합분말의 Cu의 함량에 따른 XRD 패턴으로 Cu가 20wt.% 이하의 조성의 경우에서 Cu 피크는 완전히 사라지는 것을 볼 수 있다. 이러한 피크의 소멸이 W 입자에 Cu의 강제고용에 의한 것인지의 여부를 조사하기 위하여 W 입자의 격자상수를 Nelson-Riley 분석¹⁴⁾에 의해 계산하였다. 이렇게 구한 W의 격자상수값을 Cu 함량의 함수로써 그림 9에 나타내었다. 그림 9에서 보여주는 바와 같이 전체적으로 Cu 함량에 따라 W의 격자상수값(0.3615 nm)의 변화는 거의 없으며 이

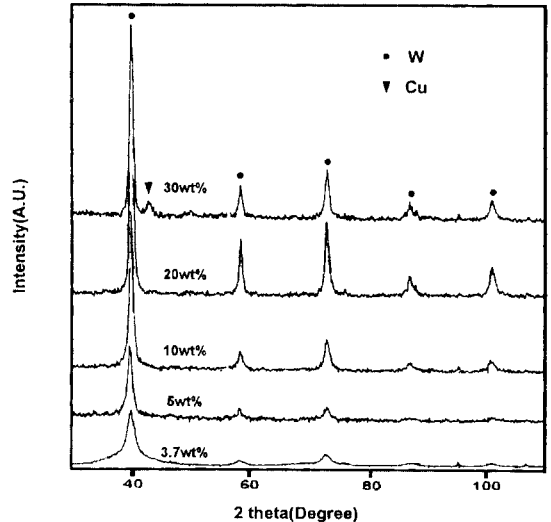


Fig. 8. XRD patterns of mechanically alloyed W-Cu powders for 50 h as a function of Cu concentration.

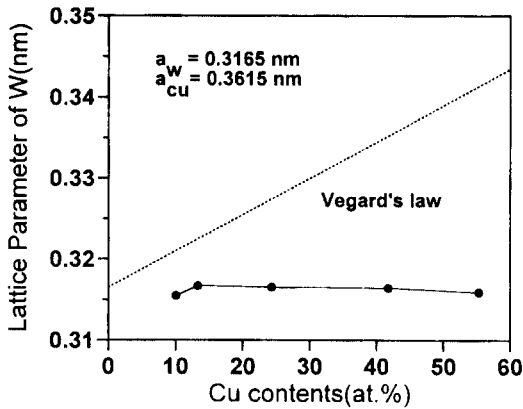
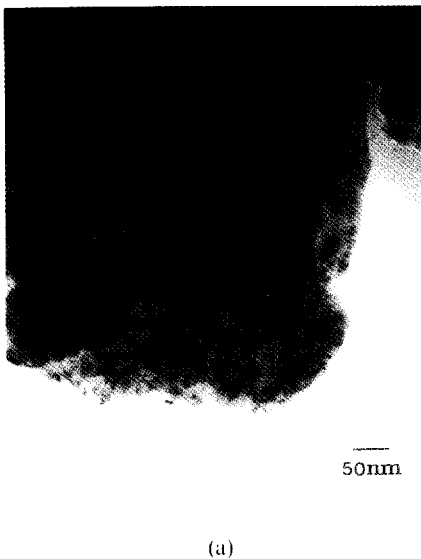


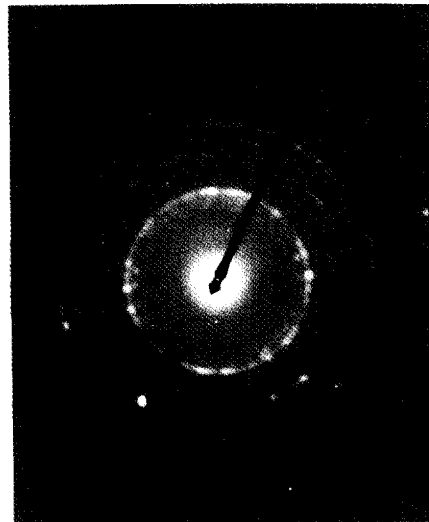
Fig. 9. Change of W lattice parameter as a function of Cu concentration for W-Cu powders milled for 50 h.

는 Cu가 W 내에 치환형 원자로 고용된다고 가정할 때의 일반적인 거동인 Vegard 법칙의 거동과도 큰 차이가 있다. 따라서, Cu 피크의 사라짐은 W 내에 Cu의 고용 때문이 아니라 입자의 극미세화에 따른 영향인 것으로 생각된다.

한편, MA 분말의 나노구조의 자세한 분석을 위해 정상상태의 MA W-20Cu 복합분말의 TEM 관찰을 하였으며 이를 그림 10에 나타내었다. 그림 (a)의 명시야상(bright field image)에서 보면 MA 분말의 결정립크기는 XRD 패턴의 피크 반가폭을 측정하여 계산



(a)



(b)

Fig. 10. TEM morphologies of nanostructured W-20Cu powder after milling for 100 h; (a) bright field image and (b) SAD pattern of matrix.

한 결과와 거의 일치하는 약 20~30 nm의 nanosize 결정립을 가짐을 확인할 수 있다. 또한 제한시야회절(selected area diffraction) 패턴(b)에서 보면 W와 Cu의 회절환이 모두 관찰되는 것으로 보아 Cu의 W 원자 내의 고용량의 증가는 없으며 할로패턴(halo pattern) 역시 관찰되지 않은 것으로 미루어 비정질 역시 형성되지 않음을 알 수 있었다. 그러나 명시야상에서 W 및 Cu 상의 정확한 분석은 본 실험에서 사용한 TEM의 분해능의 한계로 확인할 수 없었기 때문에 차후 HRTEM을 통한 더 정확한 결정구조의 분석이 필요하다.

이러한 격자상수 계산을 통한 분석과 TEM 관찰의 결과를 종합해 볼 때 W-Cu 혼합분말은 기계적합금화공정에 의해 W 원자에 Cu가 강제고용되어 과포화 고용체를 형성하는 것이 아니라 나노크기(nanosize)의 극미세 결정립을 가지는 nanocomposite W-Cu 형태로 존재함을 알 수 있었다.

3.2. NS W-Cu 복합분말의 소결거동

그림 11은 100시간 밀링한 NS W-Cu 복합분말을 냉간압축성형한 시편의 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 W-20Cu와 W-30Cu의 조성 모두 온도가 증가함에 따라 소결밀도는 증가하고 W-30Cu의 경우 액상이 출현하기

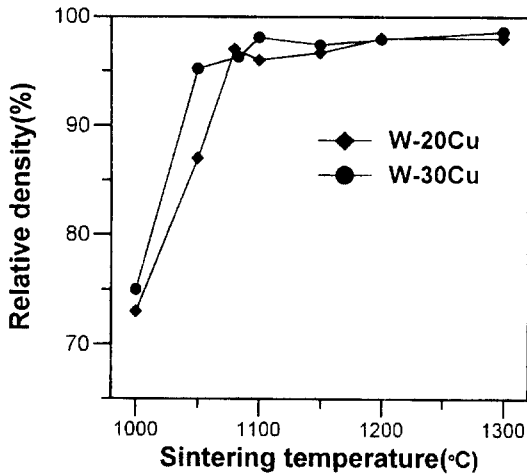


Fig. 11. Sintered density as a function of sintering temperature for MA W-Cu cold compact sintered for 1 h in H₂.

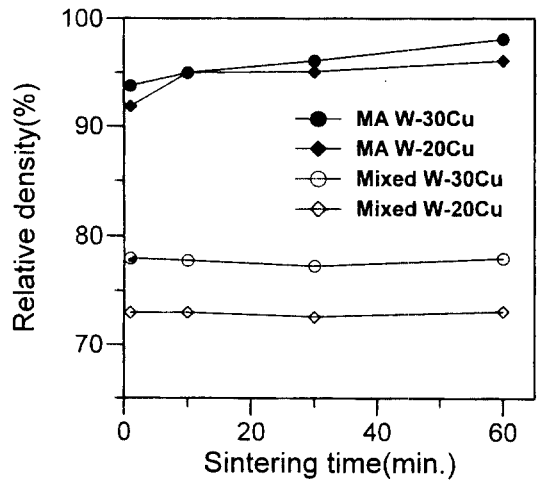


Fig. 12. Sintered density as a function of sintering time for W-Cu cold compact sintered at 1100 °C in H₂.

시작하는 온도인 1083°C에서 이론밀도의 95% 이상 급격하게 밀도가 향상되었으며 1100°C에서는 약 97%의 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다.

이러한 높은 소결밀도는 균일하고 미세한 구조를 가지는 MA 분말의 영향뿐만 아니라 MA 공정중 혼합된 Fe에 의한 활성화소결효과¹⁶⁾ 등에 기인하는 것으로 생각된다. W-Cu 계에서와 같이 상호고용도가 없는 입자들 사이의 액상소결시 치밀화는 액상유동에 의한 입자재배열 과정에 크게 지배되고 입자재배열 만으로도 이론밀도에 가까운 소결체를 얻기 위해서는 합금분말 입자들간의 균일한 혼합상태가 매우 중요하며 지금까지 초기원료분말의 혼합도의 증가를 통한 소결성의 향상에 관해 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 본 연구에 적용된 기계적합금화 공정 역시 두 입자를 균일하게 분포시켜 혼합도(homogeneity)를 크게 증가시킬 뿐만 아니라 입자미세화까지 동시에 얻을 수 있는 방법⁵⁾으로써 W와 Cu 혼합분말을 고에너지 볼밀링을 하게 되면 앞서 기술한 바와 같은 MA 분말의 특징을 갖게 되어 그림 11에서 보여주는 바와 같이 비교적 낮은 소결온도에서도 높은 치밀화가 가능하게 된다. 특히 기존의 일반적인 액상소결에서는 용융된 Cu가 capillary force에 의해 W 입자들 사이에 침투되어 소결이 진행되는 반면 MA 분말에서는 합금화된 W-Cu 복합분말입자 내부에서 미리 Cu가 용융되어 W 입자들의 접촉을 방해하고 입자재배열을 활발하게 함으로써 소결밀도를 높이게 된다.

한편, 표 3에서 보여주는 바와 같이 소결에 사용된 100시간 밀링한 복합분말에 혼입된 0.5wt% 이상의 Fe 양에 의한 활성화소결의 효과도 무시할 수 없으나, 활성화제인 Co와 Ni를 첨가하여 높은 소결밀도를 얻었던 이전 연구결과^{12,21,22)} 보다 더 낮은 소결온도에서 높은 치밀화가 이루어졌고, 특히 W-Cu 나노복합분말을 이용하여 1150°C에서 95%의 높은 소결밀도를 얻은 Lee의 연구결과¹⁸⁾로도 보아 불순물의 영향보다는 증가된 초기혼합도 및 입자의 극미세화 효과가 치밀화에 더 크게 작용했으리라 생각된다.

그림 12는 100시간 밀링한 NS W-30Cu 복합분말을 1100°C 온도에서 소결시간을 달리하여 소결한 후 소결밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 1 min. 동안의 소결에서도 높은 소결밀도를 보이는 것은 본 연구에서 적용한 느린 승온속도(3°C/min.)로 인한 것이며, MA 분말이 단순혼합분말에 비해 소결시간에 관계없이 높은 소결밀도가 높은 것은 MA를 통한 W와 Cu 분말의 미세화와 높은 혼합 상태가 활발한 입자재배열을 유도했기 때문이라 생각된다.

그림 13은 소결온도에 따른 W-30Cu 소결체의 조직을 SEM으로 관찰한 사진으로 W의 입자크기는 약 1 μm 정도를 가짐을 알 수 있다. 이러한 입자크기는 MA 분말에서의 초기 입자크기가 50 nm 이하인 점을 고려하면 액상이 출현하는 온도에서의 입자크기는 무려 20배 이상의 성장을 이룬 것이다. 그러나 이러

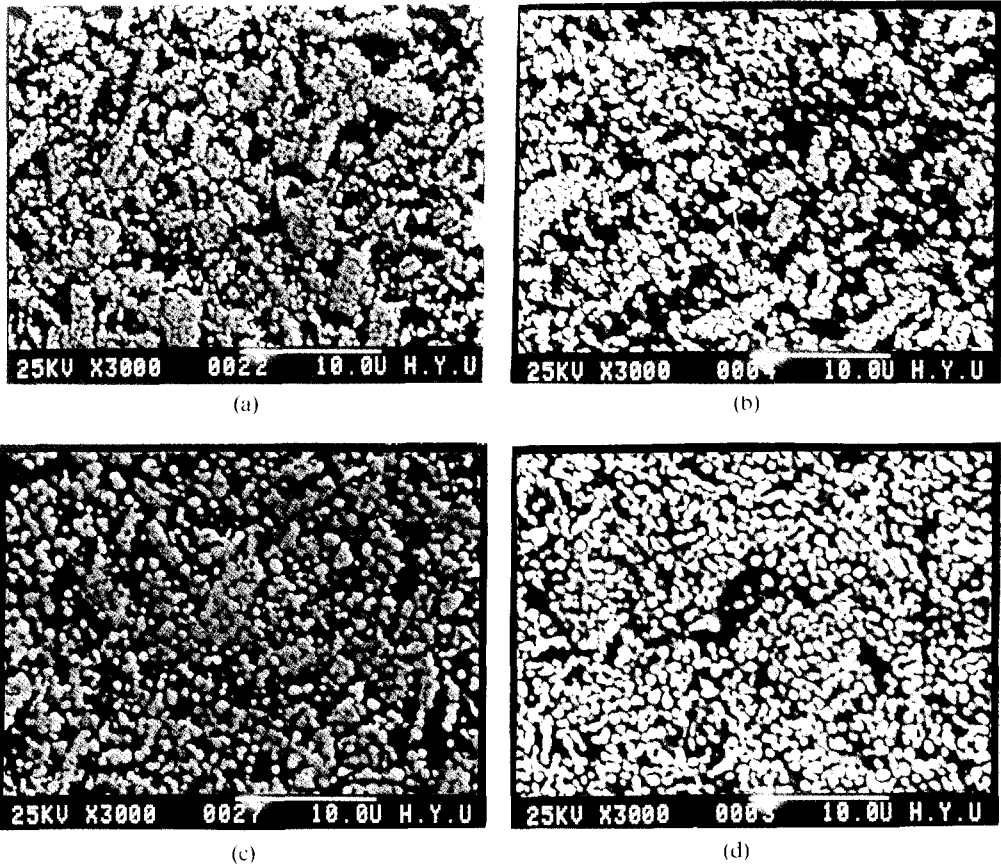


Fig. 13. SEM morphologies of 100 h MA W-30Cu alloys sintered for 1 h at (a) 1100 °C, (b) 1150 °C, (c) 1200 °C and (d) 1300 °C in H_2 .

한 입자성장은 1100 °C 이후에서는 급격히 감소하며 단지 W 입자들의 균일한 재배열이 일어남을 알 수 있다. W-Cu 계가 상호 불용인 것을 고려하면 고상 소결 온도에서의 급격한 입자성장과 액상 소결 온도에서의 입자성장은 충분히 고려되어야 할 것이다. 특히 액상 소결 온도단계에서의 입자성장은 Lee²³⁾ 등이 nanocomposite W-Cu 복합분말에서 diffusion controlled Oswald ripening의 관점에서 분석한 바 있어 이 관점에서의 고찰은 후속되는 논문에서 이루어 질 것이다.

3.3. 소결체의 전기적 특성

소결체의 비저항(ρ)은 일정한 전류(0.5 A)를 A의 단면적을 가진 시편에 흘려주고 나노볼트미터(nano-voltmeter)를 사용하여 길이가 l 인 시편 양단에서 전

위차(V)를 측정 후 $V/l=\rho \cdot I/A$ 의 관계로부터 계산 될 수 있다. 이렇게 계산한 전기비저항을 $IACS(\%)=(172.41 \times 10^{-8} \Omega m) \times 100/\rho_{th}$ 를 이용하여 상대적인 전기전도도를 나타내는 IACS 값으로 환산하였다. 여기서, 이론적인 W-Cu 복합재의 전기비저항(ρ_{th})은 W와 Cu의 혼합법칙(rule of mixture)을 적용하여 $\rho_{th}=\rho_w x_w + \rho_{cu} x_{cu}$ 에 따라 구하였으며, 여기서, ρ_w 와 ρ_{cu} 는 W와 Cu의 전기비저항이고 x_w 와 x_{cu} 는 각각의 부피분율이다. W-20Cu와 W-30Cu 합금의 이론적으로 계산된 IACS 값은 각각 43%와 49%이다. 소결온도에 따른 IACS 값을 나타낸 것이 그림 14이다. 그림 14에서 보여주는 바와 같이 소결온도에 관계없이 W-20Cu와 W-30Cu의 조성 각각 약 23%와 28%로써 거의 비슷한 값을 나타내었으나 이론적인 전기전도도 값보다는 낮다. W-Cu 합금에서는 활성제인 Fe, Co, Ni 등의

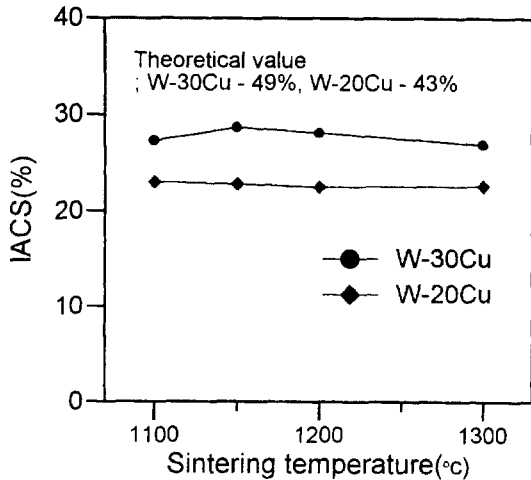


Fig. 14. Electrical conductivity of W-Cu sintered parts as a function of sintering temperature.

천이금속이 미량만 첨가되어도 소결성은 향상되는 반면, 전기적, 열적 물성의 급격한 감소가 일어나게 된다.²⁴⁾ 따라서, 본 연구에서의 낮은 전기전도도는 소결체 내에 존재하는 탄소 및 산소등의 불순물과 밀링 도중 혼입된 Fe 등의 영향때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

기계적 합금화 방법에 의해 제조된 W-Cu 복합분말의 특성조사 및 소결 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 50시간 이상 기계적합금화 공정을 거치면 균일한 형태와 크기를 갖는 미세한 분말을 얻을 수 있음을 광학현미경, 입도분석, XRD 패턴 등을 통해 확인하였다.

2. 정상상태인 50시간 기계적합금화한 W-Cu 복합분말은 약 20~30 nm 크기의 극미세한 결정립을 가짐을 XRD 패턴에서의 반가폭을 이용해 계산하고 TEM 분석을 통해 확인하였다.

3. XRD 패턴분석을 통한 격자상수값의 계산과 TEM 관찰결과로부터 Cu의 함량에 관계없이 W와 Cu 입자사이 강제응용은 없었으며 나노크기의 극미세결정립을 가지는 nanocomposite W-Cu 형태로 존재함을 알 수 있었다.

4. W-20Cu와 W-30Cu 분말을 100시간 MA한 복합분말을 1100°C에서 1시간 소결하였을 때 소결밀도

는 각각 이론밀도의 95%, 97% 이상이었으며, 이러한 소결성의 향상은 균일한 혼합상태 및 극미세한 입자를 지닌 MA 분말의 특성뿐만 아니라 장시간의 밀링에 따라 혼입된 Fe에 의한 활성화효과에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 95년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Gleiter: Progr. Mater. Sci. **33** (1989) 223.
2. C. C. Koch: NanoStructured Mater., **2** (1993) 109.
3. R. W. Siegel: *ibid.*, **3** (1993) 1.
4. R. J. Brook and R. A. D. Maackenzie: Materials World, **1** (1993) 27.
5. J. S. Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970) 2943.
6. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson: J. Appl. Phys., **65** (1988) 305.
7. T. D. Shen and C. C. Koch: Acta Mater., **44** (1996) 753.
8. J. C. Kim, B. H. Ko and I. H. Moon: NanoStructured Mater., **7** (1996) 887.
9. M. K. Premkumar, W. H. Hunt and R. R. Sawtel: J. Met., **44** (1992) 24.
10. C. Zweben: *ibid.*, **44** (1992) 15.
11. T. B. Massalski: Binary Phase Diagram(2nd ed.), ASM, Metal Parks, Ohio, (1990) 1504.
12. I. H. Moon and J. S. Lee: Powder Met Int., **9** (1977) 23.
13. T. M. Cook and T. H. Courtney: Metall. Trans. A, **26** (1995) 2389.
14. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction(2nd ed.)*, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., (1978) 356.
15. G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta metall., **1** (1953) 22.
16. I. S. Ahn, B. S. Kim and I. H. Moon: *Advances in Powder Metall. & Particulate Materials-1995*, MPIF, Princeton, NJ, (1995) 209.
17. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar: Powder Met. Int., **11** (1979) 62.
18. J. S. Lee and T. H. Kim: NanoStructured Mater., **6** (1995) 691.
19. I. H. Moon, S. H. Kim and J. C. Kim: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1996*, MPIF, Princeton, NJ, (1993) 147.
20. R. M. German: Int. J. Powder Met. **26** (1990) 23.
21. I. H. Moon and J. S. Lee: Powder Met., **22** (1979) 5.

22. J. L. Johnson and R. M. German: *Int. J. Powder Met.*, **30** (1994) 91.
23. J. L. Johnson and R. M. German: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1993 Vol. 2*, MPIF, Princeton, NJ, (1993) 201.
24. J. H. Yu, T. H. Kim and J. S. Lee, *NanoStructured Mater.*, **9** (1997) 229.