

## 기계적 합금방법으로 제조한 극초미세 조직의 W-Cu 복합분말의 금속사출성형 연구

김진천 · 이 혁 · 류성수 · 문인형  
한양대학교 재료공학과

### Metal Injection Molding of Nanostructured W-Cu Composite Powders Prepared by Mechanical Alloying

Jin-Chun Kim, Hyok Lee, Sung-Soo Ryu and In-Hyung Moon

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University Seoul 133-791, Korea

(Received May 22, 1998)

**ABSTRACT** W-Cu alloy is attractive to thermal managing materials in microelectronic devices because of its good thermal properties. The metal injection molding (MIM) of W-Cu systems can satisfy the need for mass production of the complex shaped W-Cu parts in semiconductor devices. In this study, the application of MIM process of the mechanically alloyed (MA) W-Cu composite powders, which had higher sinterability were investigated. The MA W-Cu powders and reduction treated (RT) powders were injected by using of the multi-component binder system. The multi-stage debinding cycles were adopted in N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> atmosphere. The isostatic repressing treatment was carried out in order to improve the relative density of brown parts. The brown part of RT W-Cu composite powder sintered at 1100 °C had shown the higher sinterability compared to that of MA powder. The relative sintered density of all specimens increased to 96% by sintering at 1200 °C for 1 hour. The relationship between green density and the sintering behavior of MA W-Cu composite powder was analyzed and discussed on the basis of the nanostructured characteristics of the MA W-Cu composite powder.

### 1. 서 론

W-Cu 합금은 고부하 전기접점재, 내아크성 전극 등으로 사용되고 있으며, 최근에는 이 합금의 뛰어난 열적특성과 전기적 특성으로 반도체회로 기판의 열소산 재료등의 응용이 크게 기대되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이들 W과 Cu는 상호불용 특성 큰 밀도차이(W: 19.26 g/cm<sup>3</sup>, Cu: 8.92 g/cm<sup>3</sup>)로 단순혼합하여 소결할 경우 조직의 균질화가 어려우며, 완전 조밀화를 위해선 1350 °C 이상의 고온이 요구되는 문제점이 있다. 그러나 불용계인 W-Cu도 성분원소의 혼합도를 높일 경우에는 낮은 소결온도에서 높은 소결밀도를 얻을 수 있다는 연구들이 제시되었고,<sup>3)</sup> 최근에는 두 원료성분을 극미세적으로 균일하게 혼합하고자 하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 혼합도를 향상시키는 연구로는 일반적인 마이크로론 단위에서 혼합도를 향상시키고자하는

볼밀링(ball-milling, BM) 방법<sup>4)</sup>과 Cu염을 사용하는 액상유동층환원법<sup>5)</sup>이 있으며, 최근 주목받는 극미세구조(nanostructure, NS)적인 혼합방법으로는 기계적합금화(mechanical alloying, MA) 방법<sup>6)</sup>과 W 및 Cu-산화물 환원(oxide co-reduction method)법<sup>7)</sup> 및 기계적-화학적(mechano-chemical) 방법<sup>8)</sup> 등이 있다.

일반적으로 W-Cu의 복합분말의 소결거동은 두 성분의 상호 불용성 특성으로 액상소결시 초기단계의 액상형성 후 재배열 단계에서 전체 조밀화가 이루어지나, 두 성분의 재배열에 의한 완전조밀화는 고상 W에 대한 액상 Cu의 완전 wetting이 이루어지는 온도인 1350 °C 이상의 고온이 요구된다고 알려져 있다. 그러나 극미세적으로 혼합분말을 제조하여 소결할 경우에는 액상출현 온도 범위(1083 °C이하)에서 입자들의 빠른 재배열로 높은 소결밀도를 얻을 수 있는 연구결과들이 제시되고 있다. 특히 본 연구그룹이

발표한 바 있는 기계적합금화 방법에 의한 극미세 W-Cu 혼합분말의 제조 연구<sup>9)</sup>에서는 이들 복합분말의 소결 조밀화 거동이 같은 극미세적 혼합상태인 W 및 Cu-산화물 환원법 및 기계적-화학적(mechanochemical) 방법에 의한 복합분말과는 상이한 nanosintering<sup>10)</sup>과 이중재배열(double rearrangement) 현상<sup>11,12)</sup>에 의해 이루어지고, 그 조밀화도 1100 °C 부근에서 95% 이상 얻을 수 있음을 제시한 바 있다.

일반적으로 W-Cu 복합재 부품의 제조는 W-skeleton에 Cu를 용융시켜 모세관 힘으로 소결체를 제조하는 용침법과 hot pressing법 등이 이용되고 있다. 더욱이 W-Cu계의 소결조밀화를 크게 향상시킬 수 있는 극초미세구조의 분말들은 대부분 그들의 극초미세구조적 특징을 지니기 위하여 단시간에 성형체를 제조하는 고온압축(hot pressing), 고온등압성형(hot isostatic pressing), 폭발성형법(explosive compaction) 등의 성형법이 사용된다. 그러나 이러한 성형기술은 W-Cu의 주목받는 응용분야인 미세 전자 부품과 같이 복잡한 형태를 지닌 소형제품의 생산에 적합하지 않다. 한편 소형의 복잡한 부품을 대량생산할 수 있는 방법으로 최근 주목받는 금속사출성형(metal injection molding, MIM)은 금속분말을 고분자 결합제와 혼합한 후 적절한 온도에서 프라스틱 사출성형과 같은 사출공정을 거친 후 최종적으로 금속분말만을 남게 하는 공정이다. 따라서 이 공정의 응용은 소형의 복잡한 부품을 프라스틱 제품을 제조할 때와 같이 쉽게 대량 생산할 수 있다는 경제적 이점으로 급속한 발전을 하고 있다. W-Cu계에서도 이러한 금속사출성형 기술에 대한 적용 연구는 앞선 기존의 P/M 기술의 문제점을 보완하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>13,14)</sup> 그러나 본 연구자가 제시하고자 하는 기계적합금화 방법에 의한 극초미세 구조 W-Cu 복합분말의 금속사출성형 기술의 응용은 전무한 실정이며, 이 합금계 이외에도 MA한 분말의 MIM 적용의 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 기계적 합금화 방법으로 극초미세구조의 W-Cu 복합분말을 제조하여 금속사출성형 기술에 적용하므로써 복잡한 형태의 W-Cu 제품의 제조 가능성을 조사하고자 하며, 이때 미세구조 및 소결조밀화 거동을 앞선 본 연구자의 단순 냉간성형의 소결거동 및 일반적인 단순 혼합한 W-Cu의 액상소결 거동과 비교하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 W 원료분말은 평균입도가 4.80  $\mu\text{m}$ (순도99.9%)의 대한중석제품이었고, Cu 원료분말은 평균입도 50.42  $\mu\text{m}$ (순도99.5%)인 (주)창성의 분사 분이었다. 합금 조성비는 W-30 wt%Cu였다. MA 공정은 이전 연구<sup>9)</sup>와 동일하게 미국 Union사의 Attritor에서 shaft의 회전속도를 400 rpm으로 분말대분의 장입비를 1:60으로 하여 실시하였다.

금속사출성형의 출발분말은 MA 방법으로 제조된 W-Cu 복합분말(이하 MA분말)과 제조공정에서 유입된 불순물을 600 °C에서 환원하여 제거한 환원분말(RT분말)을 가지고 사용하였다. 금속사출 성형성은 기본적으로 원료분말의 특성에 의해 결정된다. 따라서 MA 및 RT 분말의 사출성형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 겔보기 밀도, 안식각(angle of repose), 비표면적, 기공도 등의 물리적 특성을 측정하였다. 사용된 결합제는 파라핀 왁스(PW), 비스 왁스(BW), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 스테아린산(SA)이 혼합된 다성분계 결합제이다. 결합제는 다른 결합제 조성에 비하여 성형체 밀도가 높고 사출성형체의 각 부위의 밀도편차가 없어 최적의 결합제 조성으로 규명된 45 PW+15 BW+30 PE+15 SA 조성으로 하였다. 혼합은 자체 제작한 혼합기(mixer)를 사용하였으며 혼합기의 온도는 120 °C로 일정하였으며, 혼합과정에서 복합분말의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 가스를 계속하여 유입시켰다. 사출시 금형 및 실린더의 온도와 사출압력을 변화시키며 이들이 사출성형체(green part)에 미치는 영향을 조사하였으며, 결합제 제거 공정은 동일한 결합제 조성을 사용하였던 이전 연구결과를 바탕으로 wicking과 열분해법을 채택하여 승온속도와 유지시간을 변화시키면서 복합분말에 적합한 공정을 결정하였다. 금속사출성형에서 결합제가 제거된 탈지시편(brown part)의 비밀도는 결합체로 바꾸기에 대한 금속분말의 부피충진률(solid loading)에 의해 결정되며 MA분말과 같이 가공경화되고 불규칙한 분말의 부피충진률은 매우 낮을 것이며 따라서 탈지시편의 비밀도도 낮을 것으로 예상된다. 따라서 소결체의 밀도향상을 위해 결합제가 제거된 일부의 시편은 냉간등압성형(cold isostatic press; CIP)법으로 재압축 성형하였다. 이때 재압축의 압력은 550 MPa이었다. 바인더가 제거된 탈지시편과 이

들의 CIP로 재압축된 성형체(이하 CMA 및 CRT)의 소결은 수소분위기에서 온도를 액상소결전후인 1050~1200 °C로 변화시키면서 1시간 동안 진행하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하는 densimeter를 사용하였으며, 소결체내의 W과 Cu의 조직특성은 정밀연마한 후 SEM으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. MA, RT복합분말의 물리적 특성

본 연구에 사용된 MA 복합분말은 사진의 미세구조 변화로부터 구한 정상상태(steady state)에서 제조된 분말이었다. 본 연구의 W-Cu계의 정상상태는 50시간 이후였다. 그림 1은 정상상태에 도달한 분말의 형상과 결정립의 크기를 각각 SEM 및 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸다. 분말의 형상은 등축(equiaxed)상을 나타내며 크기는 약 2-3 μm이고, 결정립의 크기는 약 20-30 nm로 극초미세구조를 가짐을 알 수 있다.

금속사출성형시 결합제가 제거된 시편(brown part)은 결합제가 제거된 부분이 모두 개기공으로 존재하기 때문에 금속분말의 부피충진률이 높을수록 탈지시편의 상대밀도가 높아지므로 소결 과정에서 소결체의 밀도도 높아지게 되며, 또한 부피충진률은 평균입도는 클수록, 비표면적은 작을수록 높아지게 된다.

표 1은 MA 및 RT 분말의 물리적 특성을 나타내는 것으로서 일반적으로 분말의 평균입도가 클수록 비표면적과 안식각은 작아지고, 겉보기 밀도와 탭(Tap) 밀도는 커지지만 MA 분말의 경우 평균입도가 RT 복

Table 1. Characteristics of the MA and RT Powders

Properties	Powder	MA	RT	simple mixed
		powder	powder	powder
Distribution	$D_{10}(\mu\text{m})$	1.23	1.77	-
	$D_{50}(\mu\text{m})$	3.93	6.27	-
	$D_{90}(\mu\text{m})$	18.20	19.84	-
Specific surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )		2.02	6.29	0.12
Apparent density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2.13	1.64	3.98
Tap density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		3.38	2.80	4.90
Angle of repose(degree)		44.3	45.5	36.4
Pycnometer density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		9.04	11.67	13.37
Theoretical density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		14.29	14.29	14.29

합분말보다 작음에도 불구하고 비표면적은 작고 겉보기 밀도는 큰 결과를 나타내었다. 이러한 일반적인 경향과 상이한 결과는 RT 분말이 환원공정에서 나타나는 조직특성의 변화 때문이다. 즉, 그림 2와 같이 환원 전 MA분말의 형태는 등축상으로 매끈한 표면을 가지지만 환원한 RT 분말의 입자형태는 울퉁불퉁한 형태로 변화하였기 때문에 MA이 비표면적이 작

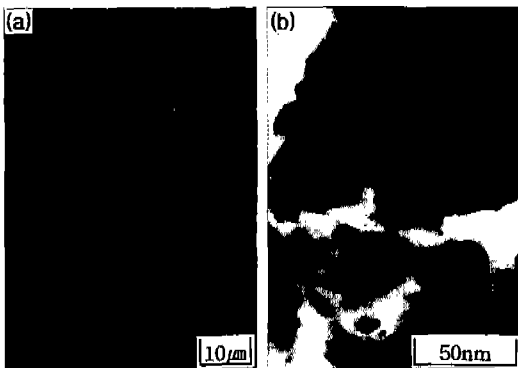


Fig. 1. Optical micrographs (a) and bright field TEM images (b) of the mechanically alloyed W-30 wt% Cu composite powders.

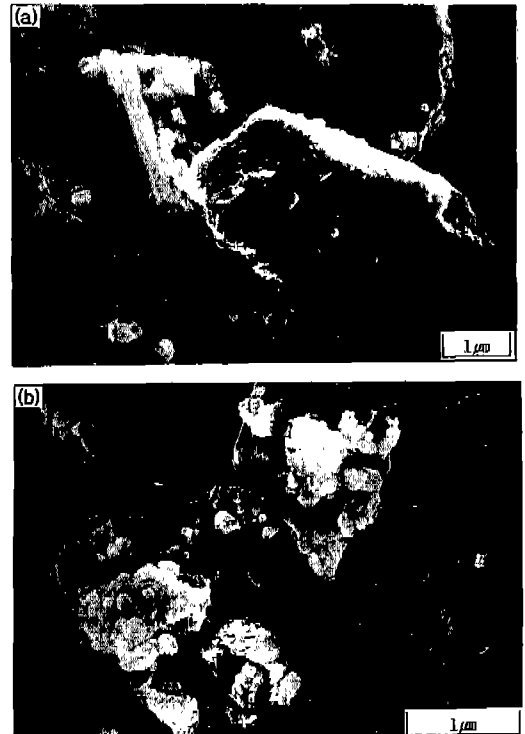


Fig. 2. SEM micrographs of MA powders (a) and RT W-Cu powders (b) reduced at 600 °C for one hour.

고 겉보기 밀도 및 텡밀도는 크게 나타나는 것이다.

기계적 합금화 공정은 불사이에서 원료분말의 수많은 압접과 파괴의 반복에 의해 Benjamin 등<sup>15)</sup>이 제시한 미세구조변화의 5단계를 거치고 최종적으로 등축상의 분말이 제조된다. 특히 이 과정에서 초기단계에서는 분말들의 판상화와 압접이 지배적으로 작용하고 이때 분말들 내부에는 기공들이 함유하게 되며 최종 정상상태분말에서도 이러한 기공이 미세기공(micropore)로 잔류할 것이다. 이러한 미세기공의 형성은 이<sup>16)</sup>의 기계적 합금화한 Al-Ti계의 정상상태 분말의 결과와 일치한다. 따라서 이러한 MA W-Cu복합분말의 미세기공은 환원과정 중에 상당량 제거될 것이다. 본 연구에서는 이러한 MA 및 RT분말의 미세기공도의 변화를 성형체를 제조한 후 기하학적인 방법과 에탄올 함침법(ethanol immersion method)으로 정량적으로 구하였다. 표 2은 MA 및 RT 분말의 폐기공과 개기공도를 앞선 두 방법으로 구한 결과를 나타낸 것이다. MA 및 RT 분말의 가장 큰 차이점은 전체 기공도는 비슷하지만 각각 개기공, 폐기공도의 비가 서로 다르다는 점이다. 표에서 보는 바와 같이 RT분말의 경우 전체기공도는 거의 변함이 없지만 폐기공도는 MA 분말 폐기공도에 비해 상당량 감소하여 약 12.7% 정도이므로 MA복합분말에 존재하는 폐기공의 상당량이 환원처리에 의해서 개기공으로 바뀌었음을 알 수 있다. 이러한 환원과정에서 MA분말에 형성된 미세기공들이 소멸은 환원과정중에 열영향으로 내부 증기압 증가로 외부로 소멸되었기 때문이라 판단된다.

한편, 이러한 분말내부의 미세기공은 고분자 결합제와의 혼합공정에 크게 영향을 미치며(특히 폐미세기공(closed micropore)에는 결합제가 채워지지 않는다) 따라서 환원공정에 의한 폐기공도의 변화는 사출성형체의 물성에도 영향을 미칠 것이며 이후 다시 논의될 것이다.

Table 2. Porosities of the MA and RT powders

		MA powder	RT powder
Geometric method	Relative density(%)	44.56	45.37
	Total porosity(%)	55.44	54.63
Ethanol immersion method	Open porosity(%)	27.72	41.36
	Closed porosity(%)	27.07	12.71
	Total porosity(%)	54.79	54.07

### 3.2. 사출성형

사출시 결합제의 선택과 적절한 조성비의 선택은 사출성형체의 각 부위에서 밀도 편차가 없고, 결합제 제거 과정에서 distortion이나 slumping 같은 현상이 발생하지 않도록 해야하므로 매우 중요하다. 본 연구에서는 사전조사 결과 다성분계 결합제와 혼합하는 복합분말의 부피충진률은 MA 분말은 50 vol%, RT 분말은 45 vol%였으며, 이때 사출체에는 혼합 및 사출과정 중에 기공의 혼입은 없었다. 이러한 부피충진률은 일반적인 금속사출성형체의 부피충진률이 58% 이상인 것과 비교할 때 매우 낮은 값을 나타내는 것이다. 이러한 MA분말의 낮은 부피충진률은 전술한 바와 같이 MA로 제조되는 분말이 많은 소성변형으로 제조되기 때문에 가공경화되고 그 형태도 구형이 아닌 다각형의 불규칙한 모양을 가지기 때문이라 판단된다. MA분말의 부피충진률이 더 높은 것은 기술한 바와 같이 MA분말의 표면이 더 매끄럽기 때문이다.

이러한 부피충진률을 가지는 MA W-Cu 복합분말의 사출성형체의 비밀도는 사출조건을 사출압력 40 MPa와 60 MPa, 실린더 온도 120 °C와 130 °C 그리고 금형온도를 75 °C 및 85 °C로 각각 변화시킴에도 불구하고 MA 및 RT분말은 각각 78 및 89%로 변함이 없었다. 일반적으로 분말과 결합체에 기공의 혼입이 없을 경우에는 사출체의 비밀도는 100%가 되어야 한다. 그러나 본 MA 및 RT 분말의 비밀도는 이보다 매우 낮은 값을 나타냈는데 이는 앞선 MA 및 RT 복합분말의 특성에서 언급한 바와 같이 MA공정에서 유입된 분말내부에 존재하는 폐기공에 인한 것이다. 즉, 폐기공은 결합제와의 혼합공정에서 결합제가 전혀 채워지지 않기 때문에 사출성형시 여러 조건을 변화시켜도 변하지 않고 MA 분말은 78%, RT 분말은 89%로 일정한 값을 보인 것이다. 따라서, 각각의 폐기공 27, 12%를 고려하면 사출성형체의 상대밀도가 이론 밀도 값과 일치함을 알 수 있다.

이후 본 연구에서 금속분말의 혼합비는 MA, RT 복합분말 각각 50, 45 vol%, 사출압력 40 MPa, 실린더 온도 120 °C, 금형온도 85 °C로 고정하여 성형체를 제작한 후 결합제 제거실험을 하였다.

### 3.3. 결합제 제거

사출성형체는 Moon<sup>4)</sup> 및 류<sup>17)</sup>의 ball-milling 방법으로 제조한 W-Cu 복합분말의 MIM 사출체의 결합제

제거공정을 본 MA 및 RT 분말에 적용할 경우 모두 균열이 발생하였는데, 이는 고에너지 볼밀링 과정에 의한 원료분말의 미분쇄와 압점에 의해 제조되는 MA분말의 특성이 원료분말의 특성을 거의 유지하는 단순혼합 혹은 저에너지 ball-milling한 복합분말과 다르기 때문이다. 따라서 승온속도와 결합제가 녹는 온도 및 열분해 되는 온도에서의 유지시간 등을 달리 하면서 탈지체의 균열 여부로부터 최적의 결합체 제거공정을 조사하였다. 일반적으로 탈지공정에서의 균열은 왁스류가 제거되는 초기 저온에서의 승온속도와 유지시간에 가장 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>18)</sup> 점도가 낮은 왁스류와 스테아린산은 120°C에서 wick으로 제거되지만 사용된 분말이 미세하고 불규칙하므로 유지시간을 1~3 시간으로 변화시켰다. 그러나 유지시간이 3시간 이상일 경우는 무게감소를 고려한 결과 더 이상의 wick-debinding이 일어나지 않았으며 이 온도영역에서는 증기압의 증가나 점성 유동이 우세하지 않으므로 시편의 균열 발생에는 영향을 주지 않았다.

그림 3은 이러한 온도구간, 즉 결합체의 열분해가 활발하게 일어나는 120~290°C 온도구간에서의 승온속도를 각각 0.5°C/min 및 1°C/min.하여 결합체를 제

거한 시편의 외형을 나타낸 것이다. MA 및 RT 두 복합분말은 (b) 및 (e)에서 보는 바와 같이 모두 승온속도가 1°C/min.일 경우에는 외부에 큰 결함이 발생하지만, 0.5°C/min.인 경우((c) 및 (f))에는 어떠한 결함도 없이 표면이 매끈함을 알 수 있다. 이런 결과로부터 그림 4와 같은 결합체 제거공정을 확립할 수가 있었다. 이 공정에 따라 사출체와 탈지시편의 무게비를 고려하면 99% 이상 결합체가 제거되었으며 900°C에서 1시간 예비소결한 결과 취급하기에 충분한 강도도 지니고 있었다.

한편, 그림 3에서는 사출성형체((a), (d)), 결합체가 제거된 탈지시편((c))의 외형이 매우 매끈한 표면을 가지고 있음을 알 수 있는데 이는 앞선 사출성형의 조건 및 결합체제거 공정이 MA W-Cu 복합 분말에 매우 적합함을 알 수 있으며 따라서 MA W-Cu 복합 분말의 사출성형성의 응용은 무리가 없음을 제시한다 하겠다. 그림 4에서는 앞선 시편 외부의 결함 형성 여부와 무게감소비의 측정으로부터 정해진 MA W-Cu 복합분말의 금속사출에서의 최적 결합체 제거 공정도를 나타내었다.

### 3.4. 소결 및 특성평가

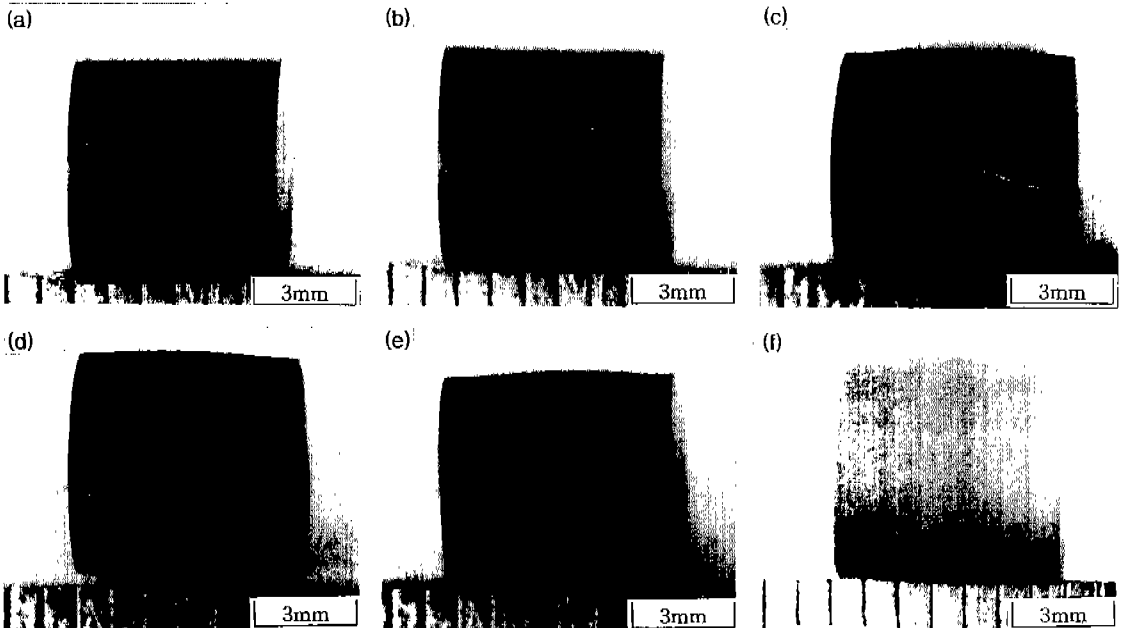


Fig. 3. Photographs of green part (a) and brown parts (b, c) with different heating rate at 120~290°C; (b) 1°C/min and (c) 0.5°C/min.

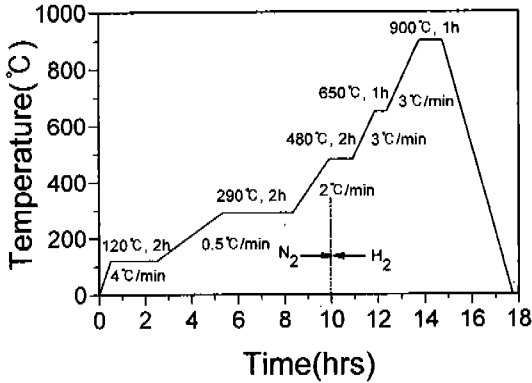


Fig. 4. Schematic diagram of debinding process adopted for present MA W-Cu composite powders.

균열없이 결합제가 완전히 제거된 MA 및 RT분말의 brown part의 밀도는 각각 33 및 38%였으며 이를 CIP로 재압축성형한 시편, 즉 CMA 및 CRT의 성형체 밀도는 각각 60% 및 66% 였다. 그림 5에서는 이들 MA, RT, CMA 및 CRT 성형체를 1050 °C에서 1200 °C로 달리하여 1시간 동안 수소분위기에서 소결실험을 하였을 때 밀도변화를 나타내었다. 1100 °C에서 소결시 CMA 및 CRT 시편이 MA 및 RT 시편에 비하여 상대적으로 높은 소결밀도를 나타내었는데 이는 재압축성형의 영향으로 비밀도가 높았기 때문이며<sup>19)</sup> RT시편이 MA에 비하여 높았던 것은 앞선 solid loading이 RT보다 더 높아 탈지시편의 비밀도가 상대적으로 높기 때문이다. 한편 소결체의 밀도변화는 고상상태의 낮은 소결체 밀도에서 액상출현시 급격한 증가를 보이며 이러한 결과는 MA W-Cu 복합분말의 단순 냉간 압축성형체의 소결온도에 따른 소결체 밀도 변화와 일치함을 알 수 있다. 본 연구자는 단순 냉간 압축성형체의 급격한 소결체 밀도향상의 원인을 기계적 합금화한 분말의 고상소결시 발생하는 nanosintering<sup>10)</sup>과 Cu-pool의 형성에 기인하는 이중재배열의 효과<sup>11,12)</sup>라는 결과를 제시한바 있다. 따라서 MIM 성형체도 단순 압축한 성형체와 마찬가지로 이중재배열의 효과가 크게 작용한 것으로 판단되며 이는 이후 미세구조 변화에서 다시 언급하겠다.

또한 그림 5에서는 1200 °C이상의 온도에서 소결을 할 경우 모든 시편의 소결밀도가 96%이상의 높은 값을 나타냈는데, 이러한 높은 소결밀도는 일반적인 단순 혼합분말의 소결온도인 1350 °C에 비해 약 150 °C이상 낮은 온도에서 이루어진 것이다. 그러나

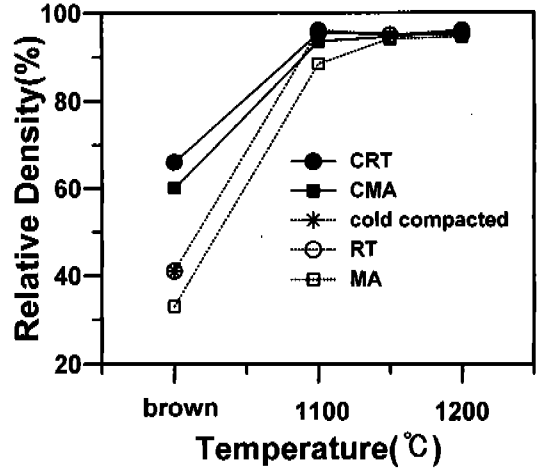


Fig. 5. The relative sintered density of various MIMed and cold compacted specimens as a function of sintering temperature.

MA, RT, CMA 및 CRT의 각각의 소결체 밀도는 1200 °C 온도에서는 큰 차이가 없었는데 이는 액상출현 이후에는 원료분말의 극초미세적 균질성으로 인해 재압축성형의 효과가 없었던 것으로 생각된다. 즉 기존의 단순혼합한 분말의 경우에는 용융된 Cu가 capillary force에 의해 W 입자들 사이에 침투되어 소결이 진행되므로 초기 성형체의 밀도에 따라 최종 소결체의 밀도가 결정되어지지만, 기계적 합금화한 극초미세 W-Cu복합분말에서는 MA분말 내부에서 Cu가 용융되어 Cu pool이 형성되고 액상출현과 동시에 급격한 조밀화가 이루어져 95%이상의 조밀화가 이루어진다. 따라서 이후 소결체의 밀도는 성형체의 초기 밀도에 크게 의존하지 않는 것으로 판단된다.

그림 6은 소결온도에 따른 MA한 분말의 사출성형체의 미세구조를 나타낸 것이다. 1050 °C에서 소결한 그림 6(a)에서는 고상 W 입자들이 MA분말의 형상을 유지하고 분말주위에는 다량의 Cu가 pool(화살표로 표기함)을 이루고 있음을 알 수 있으며, 이러한 Cu pool은 액상출현시 MA분말의 급격한 재배열을 일으킬 것이며 앞선 액상출현 온도에서의 급격한 밀도증가와 일치한다. 또한 이 온도에서의 고상 W 입자크기는 약 200 nm로 원료분말의 결정립크기에 비해 약 10배 정도 증가하고, 이러한 고상 W 입자크기의 성장과 Cu pool의 형성은 MA W-Cu 복합분말의 냉간 압축성형한 시편의 nanosintering 현상과 동일함을 알 수 있다. 그림 6(b)의 1100 °C에서 소결한 시편에서는

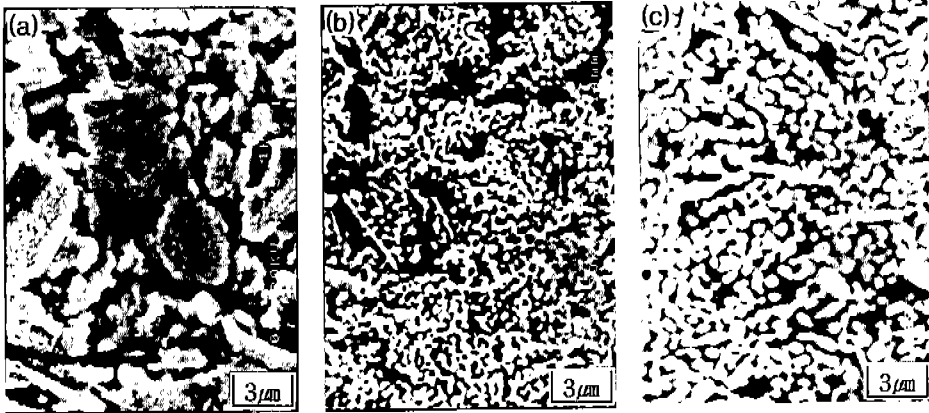


Fig. 6. SEM micrographs of the MA powder brown part sintered at various temperature in H<sub>2</sub> atm; 1050 °C (a), 1100 °C (b) and 1200 °C (c).

앞선 MA분말의 형상을 유지하는 분말들이 급격히 재배열되어 거의 기공을 관찰할 수 없다. 소결을 1200 °C(그림 6(c))에서 진행할 경우에는 MA분말의 형상이 서서히 사라지고 전체적으로 W 고상입자들의 고른 분포를 나타낸다. 이러한 액상출현시 MA분말 자체의 재배열(1차 재배열)에 의한 급격한 소결체

밀도의 향상과 이후 고상 W입자들의 액상내 재배열(2차 재배열)에 의한 균질하는 본 연구자가 제시한 이중 재배열의 거동을 따름을 알 수 있다. 그림 7은 이러한 이중재배열을 도식적으로 나타낸 것이다. 즉 고상소결 상태를 거치면서 MA분말 내부에는 급격한 입자성장(nanosintering)이 일어나고 동시에 MA분말

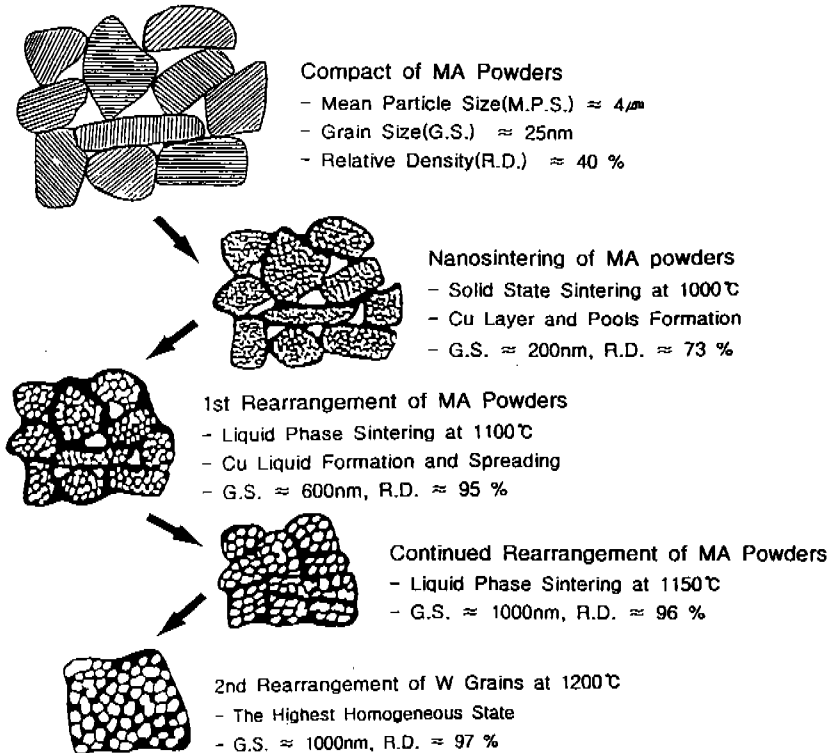


Fig. 7. Schematic diagram of the double rearrangement of mechanically alloyed W-Cu powders.

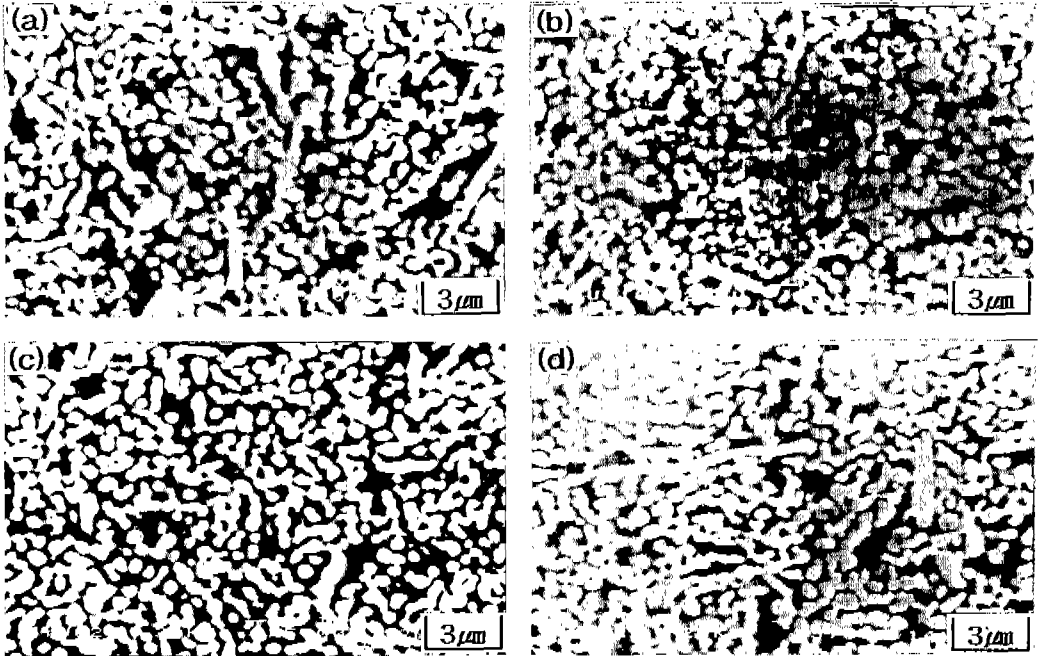


Fig. 8. SEM micrographs of the W-Cu specimens made of the MA powders (a, c) and the RT powders (b, d) at 1200 °C; (c) and (d) are isostatic repressed specimens.

외부에는 다량의 Cu pool이 형성되며, 이후 액상출현 온도에서 이들 MA분말의 급격한 밀도증가를 일으키는 1차 재배열이 일어나 조밀화가 95% 이상으로 증가한다. 이후 이들의 소결체에서 MA 모양을 유지하던 W입자들이 액상 Cu의 유동으로 2차 재배열이 일어난 균질한 조직을 이루게 된다. 최종적으로 1200 °C에서 소결한 소결체의 결정립 크기는 1 μm 이하인 아주 미세한 소결조직과 96%이상의 고밀도를 얻을 수 있다.

그림 8은 MA 및 RT 분말의 brown part와 이들 분말의 brown part를 냉간등압성형한 CMA 및 CRT시편을 1200 °C에서 각각 1시간씩 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 모든시편은 앞선 밀도 변화에서 보았듯이 96%이상의 값을 가지므로 미세조직상 기공은 거의 관찰할 수 없었다. 또한 전체적인 고상입자의 분포와 크기는 거의 일치하였으며, 모두 고상입자의 크기는 1 μm이하로 매우 미세하였다.

#### 4. 결 론

기계적 합금방법으로 제조한 복합분말과 이를 환

원한 분말을 W-Cu 사출성형 연구의 원료분말로 사용하여 혼합, 사출성형, 결합제 제거, 소결 등의 실험을 하였을 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. RT 분말은 MA한 분말에 비하여 평균입도가 크지만 환원공정 중에 입자의 표면이 불규칙하게 변화하여 비표면적이 증가하고 solid loading 값이 낮으며, 사출성형체의 비밀도는 89, 78%였는데 이는 기계적 합금화 과정에서 분말내부에 유입된 폐기공에 기인한 것이다. RT 분말의 비밀도가 높은 것은 환원 과정에서 폐기공이 50% 이상 감소하였기 때문이다.

2. 결합제 제거공정에서 승온속도에 민감한 온도구간은 120~290 °C였으며, 승온속도가 1 °C/min.일 때 시편에 큰 균열이 발생하나 승온온도를 0.5 °C/min.으로 진행하는 경우에는 상태가 양호한 시편이 제조되었으며, 이때 확립된 결합제 제거 공정으로는 결합제가 99%이상 완전히 제거되었다.

3. 결합제가 제거된 brown part의 비밀도는 MA 및 RT분말은 각각 33, 38%이고 이것을 CIP로 재압축성형한 경우에는 비밀도가 각각 60, 66%로 증가하였다. CIP에 의한 비밀도의 증가는 1100°C이하에서는 소결체의 밀도에 영향을 주었지만, 1200 °C에서는



모든 시편의 밀도가 96% 이상으로 이는 MA과정에 의한 W와 Cu의 극초미세적 혼합에 의한 분말의 급격한 재배열이 지배적이기 때문에 초기 성형체 밀도에 무관한 것으로 판단된다.

4. MA W-Cu 복합분말의 금속사출 성형체의 소결 조밀화는 이들 분말의 단순 냉간압축성형체의 소결 조밀화와 동일하게 고상소결 온도범위에서의 분말내부의 nanosintering과 이중재배열로 1200 °C에서는 비밀도가 96% 이상이며, 결정립의 크기도 1 μm 이하인 매우 균질한 소결조직을 얻을 수 있었다.

이상과 같은 실험 결과와 결론으로 기계적 합금화한 극초미세 구조의 W-Cu 복합분말의 금속사출 성형성은 양호하여 그 응용가능성이 크게 기대됨을 알았다.

## 감사의 글

본 연구는 96년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson: *Int. J. Powder Metallurgy*, **30** (1994) 205.
2. J. Kaczmar: *Powder Metallurgy*, **32** (1989) 171.
3. K. V. Sebastian: *Int. J. Powder Met. and Powder Tech.*, **17** (1981) 297.
4. I. H. Moon, S. H. Kim and J. C. Kim: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, MPIF, Princeton, NJ (1996) 147.
5. T. H. Ihn, S. W. Lee and S. K. Joo: *Powder Metallurgy*, **37** (1994) 283.
6. C. S. Xiong, Y. H. Xiong, H. Zhu, T. F. Sun, E. Dong and G. X. Liu: *NanoStructured Materials*, **5** (1995) 425.
7. J. S. Lee and T. H. Kim: *NanoStructured Materials*, **6** (1995) 691.
8. 이길권, 하국현, 김병기, 이동원: *대한금속학회지*, **36** (1998) 104.
9. 김진천, 류성수, 이 혁, 문인형: *한국분말야금학회지*, **4** (1997) 122.
10. J. C. Kim and I. H. Moon: to be printed in *Nanostructured Materials* (1998).
11. J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim and I. H. Moon: to be printed in *Scripta Materialia*, (1998).
12. 김진천, 문인형: *한국분말야금학회지*, 발간예정 (1998).
13. I. H. Moon, M. K. Kang, J. S. Lee and J. S. Kang: *Proceedings of PM '94 World Congress*, SF2M, EPMA, Paris (1994) 1807.
14. B. Yang and R. M. German: *International Journal of Powder Metallurgy*, **33** (1997) 55.
15. J. S. Benjamin and T. E. Volin: *Metallurgical Transactions*, **5** (1974) 1929.
16. 이광민: 박사학위논문, 한양대학교, 1992.
17. 류제식: 석사학위논문, 한양대학교, 1996.
18. T. S. Wei and R. M. German: *Compendium on Metal Injection Molding II*, MPIF (1988) 143.
19. In-Hyung Moon, Kwang-Myung Choo and Myung-Jin Suk: *International Journal of Powder Metallurgy*, **31** (1995) 231.