

3차원 혼합기로 볼밀링한 W-Cu 복합분말의 미세구조 변화와 소결거동

김진천 · 임정택 · 문인형
한양대학교 재료공학과

Microstructural Change and Sintering Behavior of W-Cu Composite Powders Milled by 3-Dimensional Mixer

Jin-Chun Kim, Jung-Taik Lim and In-Hyung Moon
Department of Materials Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea
(Received August 27, 1998)

Abstract The W-Cu composite powders were synthesized from W and Cu elemental powders by ball-milling process, and their microstructural changes and sintering behaviors were evaluated. The ball milling process was carried out in a 3-dimensional mixer (Turbula mixer) using zirconia (ZrO_2) ball and alumina (Al_2O_3) vial up to 300 hrs. The ball-milled W-Cu powders revealed nearly spherical shape. Microstructure of the composite powders showed onion-like structure which consists of W and Cu shells due to the moving characteristic of Turbula mixer. The W and Cu elements in the composite powders milled for 300 hrs were homogeneously distributed, and W grain size in the ball-milled powder was smaller than $0.5 \mu m$. Fe impurity introduced during ball milling process was very low as of 0.001 wt%. The relative sintered density of ball-milled W-Cu specimens reached about 94% after sintering at $1100^\circ C$.

1. 서 론

텅스텐(W)-구리(Cu) 합금은 우수한 기계적 특성과 뛰어난 전기적, 열적 특성으로 전기접점재 등에 널리 이용되어지고 있는 재료이며,^{1,2)} 반도체기판의 열소산재료로도 연구가 활발한 재료이다.^{3,4)} W-Cu는 상호 고용도가 거의 없고, 고용점($3410^\circ C$)의 W와 상대적으로 낮은 용점($1083^\circ C$)의 Cu로 이루어졌기 때문에 액상소결법으로^{5,6)} 최종제품이 제조된다. 이때 소결특성은 원료분말의 특성(입자크기, 모양, 혼합상태), 액상량, 소결온도 및 소결분위기 등에 의해 결정되며, 따라서 액상량과 온도등 소결변수가 정해진다 면 소결특성은 원료분말 특성에 의존하게 된다. 이러한 점에서 원료 W-Cu 분말의 혼합상태를 향상시키 고자하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 즉 두 성분의 입자크기를 미세하게 하고 혼합상태를 극대화하고자 하는 연구들이 제시되고 있다. 이들 연구로

는 Cu염을 이용한 액상유동층 환원법,⁷⁾ 산화물을 이용하여 나노복합분말(nanocomposite)을 제조하는 기계적·화학적 방법,⁸⁾ 고에너지 볼밀링 과정으로 나노구조 복합분말을 제조하는 기계적합금화(mechanical alloying; MA) 방법과⁹⁾ 원료분말 크기 단위에서 혼합상태를 극대화하고자 하는 통상적인 저에너지 볼밀링 방법¹⁰⁾ 등이 있다.

이중 W-Cu의 혼합상태를 쉽게 극대화하고, 후속 되는 분말야금 공정에 경제성을 크게 향상시킬 수 있는, 즉 대량의 복합분말을 제조할 수 있는 방법은 기계적합금화 방법과 단순 볼밀링 방법이다. 기계적합금화 방법은 나노구조 W-Cu 복합분말을 제조할 수 있으며, 이렇게 제조된 나노구조 W-Cu 복합분말은 일반적인 W-Cu계의 소결온도보다도 $150\sim 200^\circ C$ 낮은 온도에서 완전 치밀화와 균질화가 가능한 높은 소결 특성을 갖는다.^{11,12)} 이러한 이점에도 불구하고 기계적합금화 방법은 밀링과정중에 밀링매체로부터 불

순물 Fe의 혼입을 억제할 수 없어 응용에 문제가 있다.¹¹⁻¹³ W-Cu 계에서는 천이원소 Fe, Co, Ni 등 미량(약 0.5 wt% 내외)의 천이원소가 함유하게 되면 소결 치밀화 거동이 달라지고^{14,15} 전기적·열적 특성의 급격한 저하가 일어난다.¹⁶

이러한 기계적합금화 방법에서의 불순물 혼입 문제를 피하고자 본 연구그룹^{10,17}은 저에너지의 단순 불밀링방법으로 W-Cu 복합분말을 제조하여 사용한 바 있다. 그 결과 MA과정에서 야기되는 Fe 혼입은 거의 배제할 수 있었다. 그러나 이들 연구에서는 밀링용기를 스테인레스계로 사용하였기 때문에 불순물의 혼입문제로 밀링시간을 10시간 이내로 한정하여 복합분말을 제조하였고, 성분상을 원료분말의 크기 이하로 제어하지는 못하였다. 따라서 소결온도를 일반적인 소결온도인 1350°C 이하로 낮추지 못하였다. 또한 밀링과정 중의 복합분말의 형성과정에 대한 연구는 미흡하였다. 한편 단순 불밀링과정은 비록 W-Cu 복합분말을 기계적합금화와 같이 고에너지로 제조하지는 않지만 장시간 불밀링을 할 경우에는 MA 방법과 같은 효과를 기대할 수 있으며, 이때 밀링용기를 Fe 계열이 아닌 세라믹계로 사용하면 불순물 Fe의 혼입도 완전히 억제할 수 있을 것이라 예상된다.

따라서 본 연구에서는 고에너지 불밀링(기계적합금화) 중 밀링매체에서 혼입되는 불순물을 억제하고자 세라믹 볼(ZrO_2)과 용기(Al_2O_3)를 사용하여 저에너지 불밀링 과정으로 W-Cu 복합분말을 제조하였다. 이때 불밀링은 비록 저에너지로 이루어지지만 기계적합금화와 같은 효과를 얻을 수 있도록 3차원 혼합기(3-dimensional mixer)로 장시간 실시였다. 3차원

혼합기는 3축 방향으로 용기가 움직여 단순 수평밀보다도 원료분말의 혼합상태를 극대화할 수 있는 장치이다. 이 과정에서 아직까지 연구가 미흡한 복합분말의 미세구조 변화를 살펴보고자 하였으며, 더 나아가 복합분말의 미세구조와 소결특성의 관계도 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료분말은 평균입도가 4.8 μm 인 W분말(순도 99.9%)과 평균입도가 50.4 μm 인 전해 Cu분말(순도 99.5%)을 사용하였다. 그림 1과 표 1은 본 실험에 사용한 원료분말의 형태와 화학적 조성을 나타낸 것이다. W 분말은 각형의 형태를 가지고 있으며, Cu 분말은 불규칙한 모양을 가지고 있었다.

W-Cu 복합분말은 W에 대한 Cu의 함량이 무게비로 각각 10% 및 30%가 되도록 제조하였다. 일반적으로 기계적합금화 중에 첨가하는 공정제어제(process control agent; PCA)는 첨가하지 않았다. 해당조성비로 칭량된 원료분말은 3차원적으로 회전하는 혼합기(3-dimensional mixer, Turbular, Switzerland)를 이용하여 불밀링을 실시하였다. 이때 혼합기의 회전속도

Table 1. Chemical compositions of elemental W and Cu powders (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

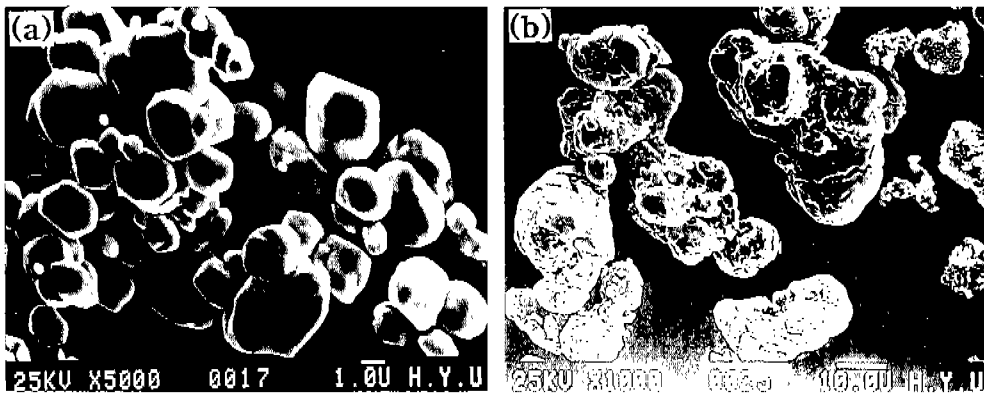


Fig. 1. SEM micrographs of elemental (a) W and (b) Cu powders used.

는 장치의 최대 속도인 92 rpm으로 고정하여 실시하였으며, 혼합은 고순도의 Al_2O_3 (99.99%)으로 제조된 원통형(외경; 50 mm, 내경; 44 mm, 길이; 75 mm)을 사용하였다. 사용한 볼은 99.9%의 순도를 갖는 ZrO_2 로 된 직경이 10 mm인 ball이었다. 원료분말과 볼과의 장입비는 무게비로 1:10으로 하였으며, 볼밀링 시간은 10, 50, 100, 200, 300 시간까지 변화시키면서 진행하였다. 원료분말의 장입, 볼밀링 및 볼밀링 후 복합분말의 채취과정은 Ar 분위기에서 진행하여 분말의 산화를 방지하였다.

볼밀링한 복합분말의 미세구조 변화와 형태변화는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 조사하였다. 복합분말의 W 및 Cu의 조성비 및 볼밀링과정 중의 불순물의 혼입여부는 유도플라즈마 원자방사분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES)와 EDS(Energy Dispersive Spectrometer, Oxford)을 통하여 조사하였으며 두 성분의 혼합상태는 성분원소의 image mapping을 통해 조사하였다. W-Cu는 비록 두 성분이 불용성계이지만 기계적합금화에 의해 성분원

소의 과포화 고용체 형성, 비정질화 및 나노구조화등으로 X-선 회절선의 변화가 일어나는 결과들이 제시되고 있다.^{9,11)} 본 실험에서도 장시간의 볼밀링으로 인한 성분원소의 나노구조화등으로의 변화를 분석하기 위하여 밀링시간에 따라 X-선 회절시험(Rigaku, $\lambda=0.1542\text{\AA}$)을 실시하였다. 볼밀링한 분말의 평균입도 분석은 laser diffraction particle analyzer(SALD-2001, Shimadzu)를 통하여 조사하였다.

볼밀링한 분말의 성형체는 직경이 11 mm인 원통형 다이에서 318 MPa의 압력으로 제조하였으며 이때 성형체의 밀도는 이론밀도의 약 60% 내외의 값을 가졌다. 소결은 900~1200°C의 온도범위에서 실시하였으며, 기하학적인 방법으로 밀도변화를 조사하였다. 미세구조 구조변화는 정밀 연마한 후 에칭하지 않고 SEM으로 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 볼밀링시간에 따른 복합분말의 특성 평가

그림 2는 각각 50 및 100 시간 동안 볼밀링한 분말

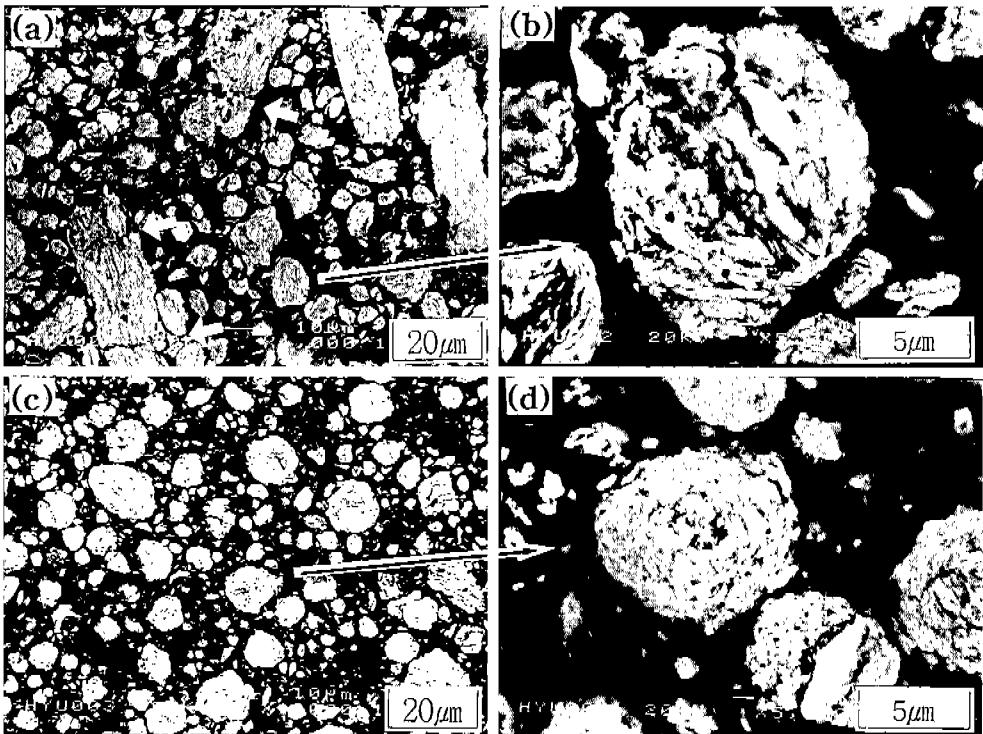


Fig. 2. SEM micrographs of ball-milled W-30 wt%Cu powders for (a, b) 50 hrs and (c, d) 100 hrs.

의 미세구조를 나타내었다. 그림 2(a)에서 50시간 밀링한 분말들은 전체적으로 구형의 형상을 가지고 있으나 부분적으로는 큰 각형의 분말들이 존재한다. 이들 분말의 내부구조를 자세히 살펴본 그림 2(b)에서는 합금성분인 W(흰색) 및 Cu(검은색)가 판상화가 일어나 층상구조를 이룸을 알 수 있다. 밀링시간을 100 시간으로 증가한 경우에 분말의 전체적인 형태(그림 2(c))는 앞선 50시간과는 달리 분말들이 대부분 구형에 가까운 형상을 가짐을 알 수 있다. 또한 내부의 조직(그림 2(d))은 앞선 50시간 보다 W 및 Cu의 층상 두께가 더욱 얇아지고 그 형태는 층상구조가 아닌 동심원 구조를 이루고 있음을 보여 준다. 이 시간에서의 분말의 크기는 대부분 약 $5\ \mu\text{m}$ 이하를 가지나 $10\ \mu\text{m}$ 정도의 크기를 가지는 분말들이 다소 존재한다.

그림 3은 앞선 그림 2의 100 시간 밀링한 분말에서 크기가 $10\ \mu\text{m}$ 이상인 MA 분말 내부의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 큰 분말의 미세구조는 가운데에 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 크기의 타원형의 입자가 있으며 그 둘레를 W와 Cu가 동심원 구조를

이루어 전체적으로는 양파단면 구조가 형성됨을 알 수 있다. 이러한 미세구조를 좀더 자세히 분석하기 위하여 각성분에 대하여 image mapping을 실시하여 그림 3(b)와 (c)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 중심을 차지하는 성분은 W이며, W와 Cu가 층상을 이루어 양파단면 구조를 이루고 있다.

그림 4는 밀링시간을 200시간으로 더욱 늘려 제조한 W-30 wt%Cu 복합분말의 미세구조를 나타내었다. 밀링시간이 2배 이상 증가한 200 시간에서의 W-Cu 복합분말들은 전체적으로 구형의 형상을 가지고 있으며, 미세구조는 앞선 그림 2 및 3에서와 달리 W와 Cu가 완전히 균질화되어 있음을 알 수 있다. 이러한 분말내부에서의 두 성분의 균질화된 조직은 기계적 합금화 과정에서 제시되는 정상상태의 미세조직과 일치한다.^{11,12)} 따라서 본 실험에서는 200 시간의 볼밀링으로 W 및 Cu 두 성분을 균일하고 미세하게 혼합할 수 있음을 보여준다.

그림 5는 각각 50 및 100시간 볼밀링한 W-30 wt% Cu 복합분말의 외형은 나타낸 것이다. 분말의 형상은

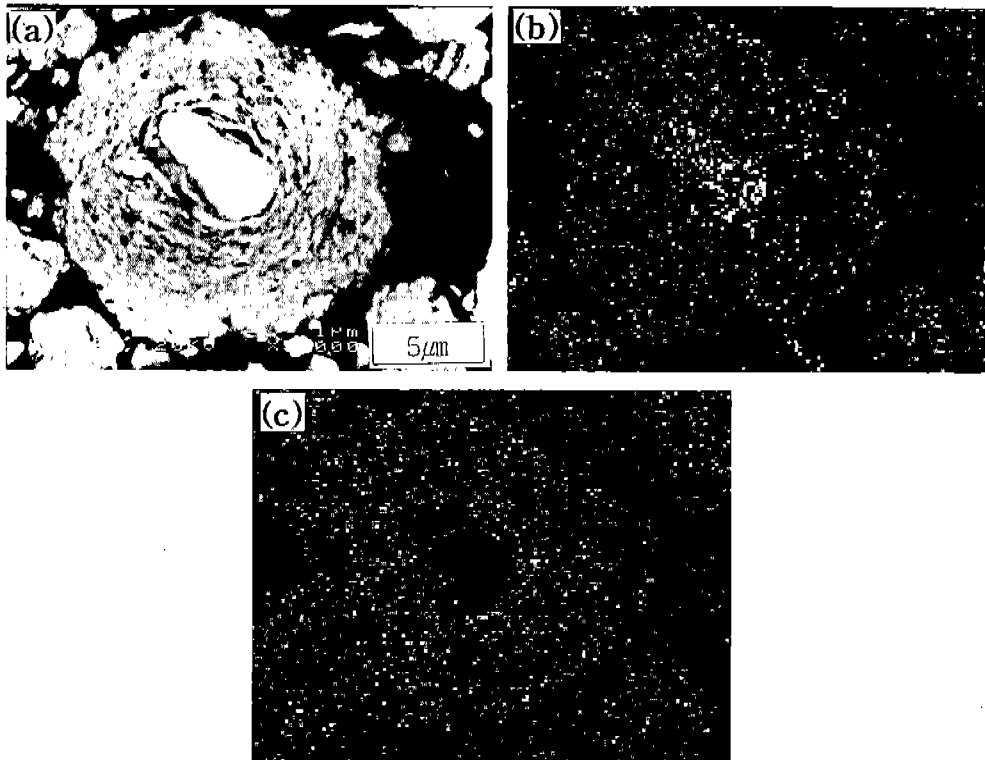


Fig. 3. SEM micrograph and EDS X-ray images of ball-milled W-30 wt%Cu powders for 100 hrs.; (a) SEM micrograph, (b) and (c) X-ray images of W and Cu elements in photo (a).

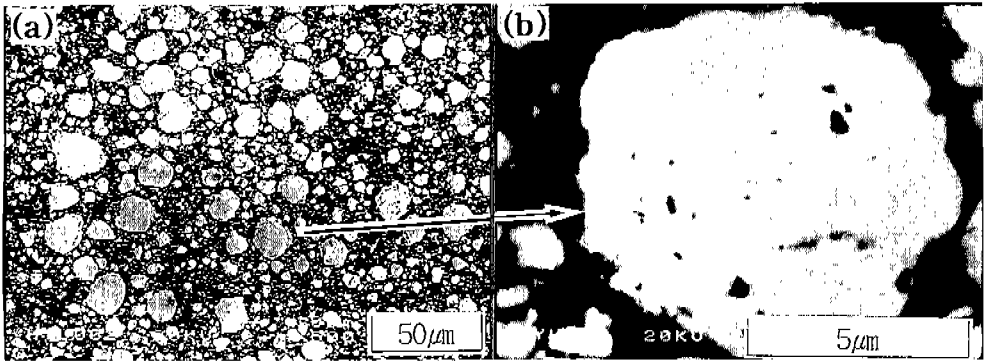


Fig. 4. SEM micrographs of ball-milled W-30 wt%Cu powders for 200 hrs.

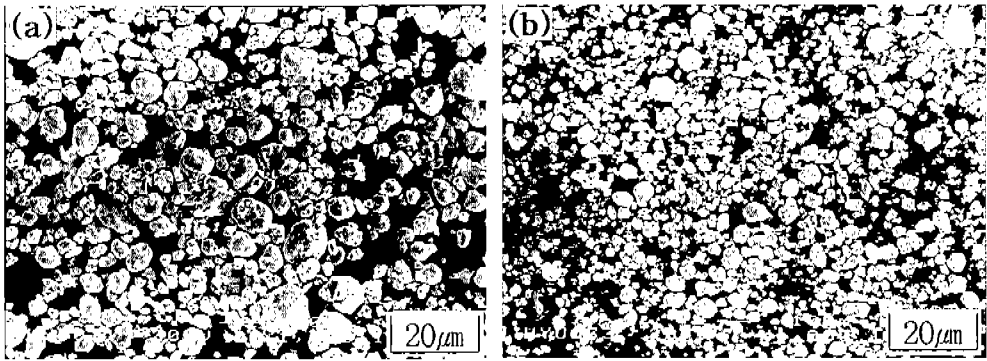


Fig. 5. SEM morphologies of ball-milled W-30 wt%Cu powders for (a) 50 hrs and (b) 100 hrs.

앞선 그림의 단면구조에서 나타난 것과 일치하는 구형을 나타내고 있다. 그러나 MA분말의 입도는 밀링 시간이 100 시간인 경우에 더욱 미세해 짐을 알 수 있다. 이러한 분말의 크기변화 및 분포는 laser 입도 분석기로 분석하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서는 밀링시간이 각각 50, 100 시간인 경우에 따른 누적분율(cumulative frequency)과 분말의 해당 크기에 따른 분율(weight frequency)을 나타낸 것이다. 밀링 시간 50 시간인 경우 복합분말의 평균입도 약 8 µm 이지만 100시간 밀링한 경우에는 평균입도가 약 2 µm으로 매우 미세해짐을 알 수 있다. 복합분말의 분포곡선은 전체적으로 밀링시간이 100시간인 경우에 50시간에 비하여 미세한 쪽으로 이동되고 앞선 분말의 외형분석과 일치한다.

앞선 그림 2, 3, 4에서는 3차원 혼합기에서 볼밀링 과정으로 제조되는 W-30 wt%Cu 복합분말의 미세구조 변화를 나타내었다. 이러한 볼밀링 시간에 따른 미세구조 변화를 일반적인 고에너지 기계적합금화

방법에 의한 분말의 미세구조 변화와 비교하면 다음과 같은 차이가 있다.

일반적으로 기계합금화 과정에서의 합금분말은 Benjamin 등¹⁸⁾이 제시한 5단계 과정을 거쳐 제조된다. 1) 원료분말의 소성변형단계, 2) 압접지배단계에 의한 층상(lamellar)구조 형성단계, 3) 등축(equiaxed) 입자 형성단계, 4) 임의방향 압접단계, 5) 정상상태의 5단계를 거쳐 성분원소가 미세하고 균일하게 분포하는 복합분말이 제조된다. 이러한 기계적 합금화 과정은 Al-Ti 합금계¹⁹⁾나 Cu-Pb 합금계²⁰⁾ 등의 비교적 연질의 재료 뿐만아니라 W-Cu 계¹¹⁾와 같은 두 성분의 경도차가 심한 합금계에서도 관찰된다. 이때 중간단계인 층상구조 형성단계에서의 복합분말의 모양은 판상의 층상구조를 가진다. 또한 마지막 단계의 정상상태 복합분말은 대부분 등축상의 다각형 형태로 제조된다. 반면 3차원 혼합기에서 볼밀링으로 제조된 W-Cu 복합분말은 압접지배 단계에서 층상구조가 판상형이 아닌 동심원 구조를 가지며, 분말의 형태는

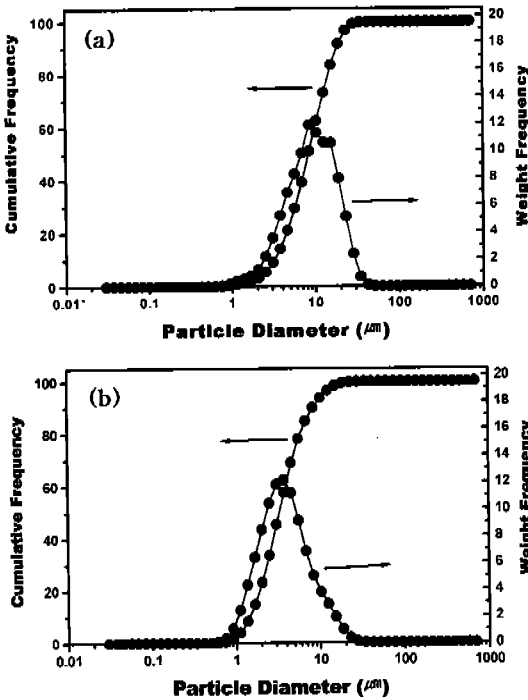


Fig. 6. Particle size distribution of ball-milled W-30 wt%Cu powders for (a) 50 hrs and (b) 100 hrs.

구형을 나타낸다.

이러한 기계적합금화와 3차원 혼합기에서 제조되는 복합분말의 미세구조 차이는 고에너지 밀링장치와 3차원 혼합기의 회전운동이 다르기 때문이다. 그림 7는 각각 기계적 합금화에 사용된 attritor(그림 7(a))와 3차원 혼합기(그림 7(b))의 회전운동과 볼들 사이에서 형성되는 분말들의 미세구조(그림 7(c,d))의 개략도를 나타내었다. Attritor의 회전운동(그림 7(a,c))은 임펠러가 회전축의 직각 방향, 즉 원주방향으로 회전력(torque)이 작용하며 이차원적으로 회전한다. 이때 분말들은 볼사이에서 압축응력을 받으면서 압접과 파괴가 연속적으로 일어나고, 임펠러의 회전방향으로 움직이면서 판상구조를 가지게 되어 최종 분말의 외형도 각형의 분말이 형성되는 것이다.^{11, 18,19} 반면 3차원 혼합기는 그림 7(b)에서와 같이 임펠러의 일정한 회전운동으로 작동되는 것이 아니고 용기 자체가 수평축에 기울어져(tilt) 3축 방향으로 움직이는 장치이다. 따라서, 내부의 볼과 분말은 이 운동에 따라 특정 한 방향만 움직이지 않고 그림 7(d)에서와 같이 모든 방향으로 움직이게 된다. 이 과정에서

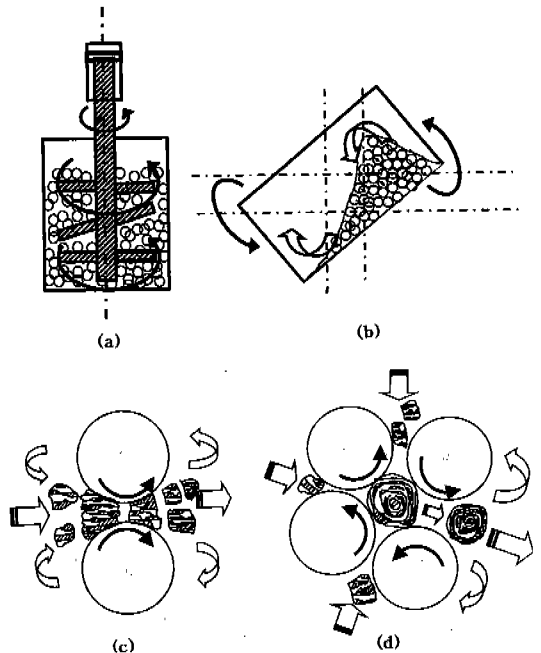


Fig. 7. Schematic diagrams of (a) attritor and (b) 3-D mixer and (c) ball and powder motion in the attritor and (d) 3-D mixer.

밀링 초기에는 판상의 커다란 분말이 형성된다. 이러한 커다란 판상의 분말들은 밀링이 계속되면서 판상 축방향으로의 볼의 압축응력을 받아 그림 2(a)에서와 같이 파괴가 진행(흰 화살표로 표기)되어 일정한 크기를 가지게 된다. 파괴과정으로 일정한 크기가 된 W-Cu 복합분말은 이후 밀링 볼과 함께 용기의 운동에 따라 3차원적으로 계속적으로 움직여 마찰력을 최소화하기 위하여 구형의 형상으로 변화하게 된다. 이 과정에서 복합분말의 내부구조가 양과 단면모양을 가지는 것은 판상구조 분말이 볼사이에서 모든 방향으로 압축응력을 받을 때 W와 Cu 성분이 층상의 복합구조를 이루는 판상축과 평행한 방향(판상축 방향)으로는 변형이 어렵게 되고, 변형이 상대적으로 용이한 판상축의 횡방향으로 변형을 일으키기 때문이다. 이후 계속적인 분말들의 회전운동과 볼들의 압축응력의 반복작용으로 층상구조는 얇아지게 된다. 이상과 같이 attritor와 3차원 혼합기에서 제조되는 분말의 미세구조 변화는 회전 운동의 차이에 의해 상이하게 나타나는 것이다.

한편 attritor로 제조되는 복합분말의 최종 크기는 일정한 크기를 가지는 것에 반하여 3차원 혼합기에

Table 2. The EDS and ICP-AES analysis data of W-10 wt%Cu and W-30 wt%Cu powders ball milled for 100 hrs

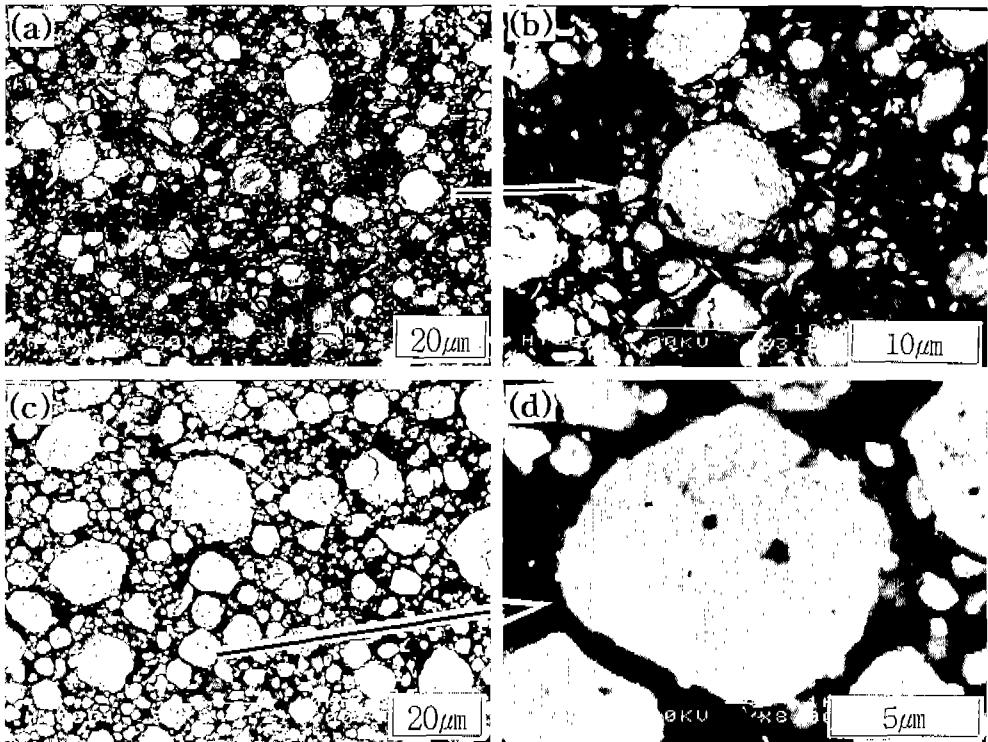
Analysis method	Composition	W	Cu	Fe	Zr	Co	Ni	Mn
EDS	W-10 wt%	89.0	11.0	-	-	-	-	-
	W-30 wt%	71.7	28.3	-	-	-	-	-
ICP-AES	W-30 wt%	68.359	31.510	<0.001	0.046	<0.001	0.061	0.023

서의 제조되는 복합분말은 앞선 그림 2와 6에서와 같이 1 μm 에서 5 μm 크기 이상의 큰 분말까지 폭넓게 제조된다. 이는 그림 2와 3에서 보는 바와 같이 W-Cu 복합분말들 중에 1 μm 이상 크기의 W 핵을 갖는 분말들이 제조되기 때문이다. 즉 밀링초기에 파괴와 압점이 진행되면서 무게가 무거운 W 분말을 중심으로 작은 크기의 W과 밀도가 낮은 Cu가 판상화 되면서 양과단면구조를 이루게되어 5 μm 이상의 큰 분말이 제조되는 것이다.

표 2에서는 3차원 혼합기로 볼밀 링을 100 시간한 W-Cu 복합분말의 불순물을 EDS로 정성분석한 결과와 ICP-AES로 정량분석한 결과를 나타내었다. EDS 분석결과에서는 하나의 복합분말 내의 조성비가 원료분말의 혼합비와 거의 일치함을 알 수 있으며, IC-

P-AES 분석에서도 W 및 Cu 성분이 원료 조성비와 거의 일치함을 알 수 있다. 그러나 기계적합금화에서 혼입되는 Fe는 본 실험에서는 세라믹 볼과 용기를 사용하였기 때문에 0.001 wt% 이하로 거의 검출되지 않았다. 이러한 결과는 밀링장치를 Fe계열이 아닌 세라믹계를 사용한다면 밀링도중의 혼입되는 Fe을 완전히 억제할 수 있음을 제시하는 것이며, 따라서 세라믹 용기에서 제조된 복합분말은 소결시 철족 천이 원소에 의한 활성효과는 거의 없을 것이다.

그림 8은 Cu함량을 줄인 W-10 wt%Cu 복합분말의 밀링시간에 따른 미세구조 변화를 나타낸다. 앞선 W-30 wt%Cu와 마찬가지로 Cu 함량이 줄어들어도 볼밀링에 의한 미세구조변화는 동일하게 이루어짐을 알 수 있다. 100시간에서는 두 성분이 W을 중심으로

**Fig. 8. SEM micrographs of ball-milled W-10 wt%Cu powders for (a, b) 100 hrs and (c, d) 300 hrs.**

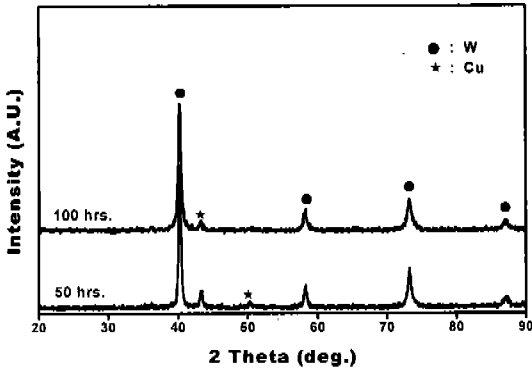


Fig. 9. X-ray diffraction of ball-milled W-30 wt%Cu composite powders for 50 hrs. and 100 hrs.

동심원구조이루고, 300 시간인 경우에 W-10 wt%Cu 복합분말에서는 앞선 W-30 wt%Cu인 경우와 마찬가지로 W 성분이 0.5 μm 이하로 매우 미세하고 균일하게 분포하고 있다.

기계적합금화 방법으로 제조되는 분말의 정상상태는 일반적으로 분말의 미세구조 변화와 평균입도 분석등을 통하여 평가하며, 이외에도 두 성분의 나노구조화 및 비정질화는 X선 회절시험을 통하여 분석한다. W-Cu계에서 기계적합금화로 100시간 밀링할 경우에는 X선 분석결과 W 주피크의 큰 감소와 회절폭의 증가가 일어나고 Cu 주 피크의 소멸이 확인되었다.^{11,12)} 또한 X선 회절시험결과를 바탕으로 W의 결정립 크기가 20~30 nm로 나노구조를 가짐을 확인하였다. 그러나 본 연구의 볼밀링으로 제조한 W-Cu 복합분말의 X선 회절시험 결과는 그림 9에서와 같이 밀링시간이 100시간, 200시간 증가하여도 뚜렷한 주피크의 감소는 일어나지 않으며, Cu 피크의 소멸도 일어나지 않는다. 따라서 이러한 X선 시험결과는 3차원 혼합기에서 제조되는 복합분말의 미세구조가 나노구조를 이루는 것이 아니고 성분원소들이 submicron 단위로 균일하게 혼합되어 있음을 보여주는 것이고, 이는 분말의 미세 SEM분석과 일치한다.

3.2. 소결거동

그림 10은 세라믹용기에서 3차원 혼합기로 100시간 볼밀링하여 제조한 W-30 wt%Cu 복합분말과 같은 조성을 기계적합금화한 나노구조 복합분말의 소결온도에 따른 밀도변화를 나타낸 결과이다. 또한 이들의 비교 시편으로 원료분말 크기 자체가 매우 미세

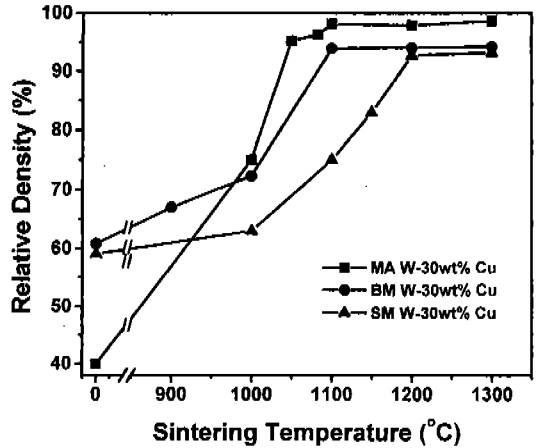


Fig. 10. Sintered density vs. sintering temperature plot of ball-milled W-30 wt%Cu, mechanically alloyed W-30 wt%Cu, and simply mixed W-30 wt%Cu powders.

한 분말(W는 0.5 μm , Cu는 3 μm)을 단순혼합한 분말의 밀도변화를 나타내었다. 3차원 혼합기의 볼밀링으로 두 성분을 미세하게 혼합한 W-Cu 복합분말의 소결 밀도는 고상소결 온도에서는 75% 이하의 상대밀도를 가지나 액상출현 온도인 1100°C에서는 급격한 소결밀도 향상을 보여 약 94%의 높은 상대밀도 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 액상출현 온도에서의 급격한 소결밀도의 증가는 기계적합금화한 나노구조 W-Cu 복합분말의 밀도변화와 거의 일치한다. 한편 1100°C에서의 소결한 단순혼합한 미세분말의 상대밀도가 75%의 값을 가지는 것에 비하면 3차원 혼합기로 제조한 W-Cu복합분말의 밀도는 매우 높은 값을 가짐을 알 수 있다.

그림 11은 볼밀링한 W-30 wt%Cu 복합분말의 성형체를 각각 1000°C인 경우에는 볼밀링한 분말의 형태와 미세구조를 그대로 유지하고 있으나 분말주위에 많은 기공이 존재한다. 그러나 밀도가 급격히 증가한 1200°C의 온도에서 소결한 소결체의 미세구조는 볼밀링한 분말의 내부에 W입자가 크게 성장하여 기지상인 Cu와 완전히 구분되어진다. 또한 분말과 분말사이에 액상 Cu가 완전히 채워져 기공을 거의 관찰할 수 없다. 이러한 밀링분말 내부에서의 급격한 입자성장은 기계적합금화 방법으로 제조한 나노구조 W-Cu 복합분말을 소결할 때 분말내부의 급격한 입자성장 현상인 nanosintering과 일치하는 결과이다.²¹⁾ 또한 액상소결온도에서 밀링분말 자체의 재배열에

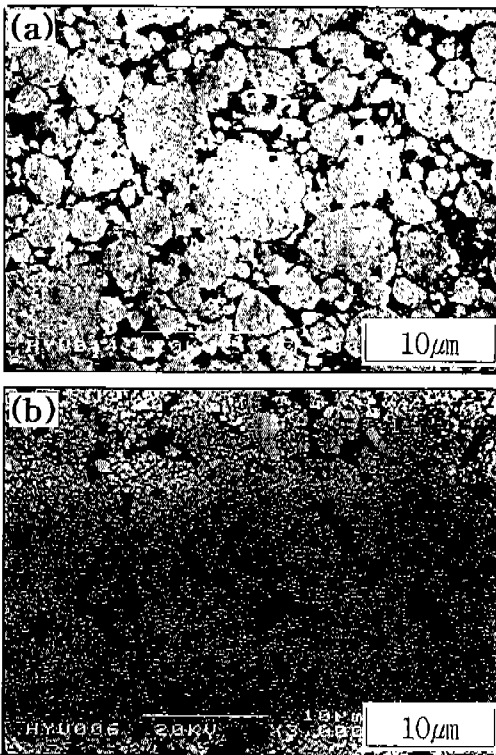


Fig. 11. SEM micrographs of ball-milled W-30 wt% Cu specimens sintered at (a) 1,000 and (b) 1,200 °C for one hour.

의한 급격한 치밀화와 계속되는 W입자의 재배열 현상도 MA W-Cu 분말의 미세조직 변화와 일치하는 결과이다.²²⁾ 따라서 이후 연구에서는 볼밀링 W-Cu 복합분말의 소결온도에 따른 미세조직의 변화를 심도있게 진행하여야 할 것이다.

한편 W-Cu 계는 서론에서 언급한 바와같이 상호 고용도가 없기 때문에 액상출현에 따른 고상 W입자의 재배열에 의해 소결치밀화가 이루어진다. Huppmann 등²³⁾은 W-Cu계에서 재배열에 의한 완전치밀화에 필요한 액상량은 체적비로 35%(무게비로는 20%) 이상임을 실험적으로 규명하였다. 액상량이 35 vol% 이하인 경우에는 고상 W입자들의 빠르게 골격체를 형성하여 소결시 치밀화가 매우 어렵게 된다. 그림 12는 액상량이 35 vol%보다 상당히 적은 볼밀링한 W-10 wt%Cu(부피비로는 약 20%) 복합분말의 소결 치밀화 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 앞선 W-30 wt%Cu와 달리 소결치밀화는 액상출현 온도에서도 약 65%의 낮은 소결밀도는 나타내고 있으

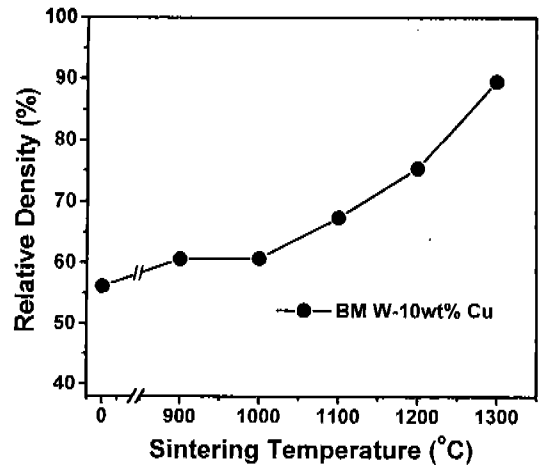


Fig. 12. Sintered density vs. sintering temperature plot of ball-milled W-10 wt% Cu specimens.

며 소결온도가 1300°C가 되어서야 90% 정도의 밀도는 가짐을 알 수 있다. 이러한 액상량에 따른 소결치밀화는 비록 두 성분의 혼합상태가 μm 단위이하의 매우 미세한 상태로 혼합될지라도 빠른 고상 골격체 형성으로 치밀화가 크게 방해됨을 알 수 있는 결과라 판단된다.

4. 결 론

3차원 혼합기를 이용하고 불순물을 억제하기 위한 세라믹 용기 및 불을 사용하여 제조한 W-Cu 복합분말의 미세조직 변화 및 소결거동의 연구에서는 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 3차원 혼합기로 볼밀링하여 제조된 복합분말은 attritor를 이용한 경우와 같이 기계적합금화의 5단계 과정을 나타내나 3차원적인 회전운동으로 인하여 동심원 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었으며 최종 분말의 형상이 등축상이 아닌 구형의 분말로 제조되었다.

2. 미세 조직관찰과 XRD 분석으로부터 3차원 혼합기로 제조된 복합분말은 attritor에 의하여 제조된 복합분말과 달리 나노구조가 아니고 0.5 μm 이하의 미세하고 균질한 조직을 나타냄을 알 수 있었다. 200시간 이상 볼밀링한 복합분말은 거의 구형에 가까운 모양을 유지하였으며 평균 분말크기는 약 5 μm 이하의 값을 가졌다.

3. 세라믹 용기와 불을 사용하여 복합분말을 제조

할 경우에는 attritor를 이용한 경우와 달리 장치에서 기인되는 불순물 Fe의 혼입을 완전하게 억제할 수 있었다. 이것은 세라믹 용기 및 불을 사용하고 3차원 혼합기를 이용할 경우에 불순물이 거의 없는 W-Cu 복합분말을 쉽게 대량생산할 수 있음을 제시한 결과이다.

4. 3차원 혼합기로 제조된 W-30 wt%Cu 복합분말은 기계적합금화로 제조된 나노구조 복합분말과 마찬가지로 액상출현 온도인 1100℃ 부근에서 급격히 증가하여 94%의 상대밀도를 가졌으나, 액상량이 적은 10 wt%인 경우에는 빠른 고상입자들의 골격체 형성으로 1100℃에서는 65%의 상대밀도를 가지고 1300℃에 이르러서야 90%의 상대밀도를 가짐을 알았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. R. Leber, R. J. Arena and D. L. Bly: *Metals Handbook(9th ed.)*, ASM, Metals Park, Ohio, 7 (1984) 630.
2. J. Kaczmar, *Powder Metallurgy*, 32 (1989) 171.
3. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson, *International J. Powder Metallurgy.*, 30 (1994) 205.
4. I. H. Moon: *Proceedings of 1st Japan-Korea Workshop on Powder Injection Molding*, Cheju, Korea (1996).
5. K. V. Sebastian, *Inter. J. Powder Metallurgy & Powder Technology*, 17 (1981) 297.
6. W. J. Huppmann, W. A. Kaysser, D. N. Yoon and G. Petzow, *Powder Metallurgy International*, 11 (1979) 50.
7. 인태형, 이석운, 주승기, *한국재료학회지*, 4 (1994) 393.
8. J. S. Lee and T. H. Kim, *NanoStructured Materials*, 6 (1995) 691.
9. T. Abound, B.-Z. Weiss and R. Chaim, *NanoStructured Materials*, 6 (1995) 405.
10. I. H. Moon, S. H. Kim and J. C. Kim: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1996*, MPIF, Princeton, NJ, (1993) 147.
11. 김진천, 류성수, 이 혁, 문인형, *한국분말야금학회지*, 4 (1997) 122.
12. 김진천, 문인형, *한국분말야금학회지*, 5 (1998) 89.
13. I. S. Ahn, B. S. Kim and I. H. Moon: *Advances in powder Metallurgy & Particulate Materials-1995*, MPIF, Princeton, NJ, (1995) 209.
14. I. H. Moon and J. S. Lee, *Powder Metallurgy International*, 9 (1977) 23.
15. I. H. Moon and J. S. Lee, *Powder Metallurgy*, 22 (1979) 5.
16. J. L. Johnson and R. M. German: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1993*, Vol. 2, MPIF, Princeton, NJ, (1993) 201.
17. 류제식, 석사학위논문, 한양대학교 (1997).
18. J. S. Benjamin and T. E. Volin, *Metallurgical Transactions*, 5 (1974) 1929.
19. 이광민, 박사학위논문, 한양대학교 (1991).
20. J. C. Kim, B. H. Ko, and I. H. Moon, *NanoStructured Materials*, 7 (1996) 887.
21. J. C. Kim and I. H. Moon, *NanoStructured Materials*, 2 (1998) 283.
22. J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim and I. H. Moon, *Scripta Materialia*, 39 (1998) 669.
23. W. J. Huppmann and H. Rigger, *Acta Metallurgica*, 23 (1975) 965.