

불고용 W-Cu-Pb 삼원계의 기계적 합금화 거동

류성수 · 문인형
한양대학교 재료공학과

Mechanical Alloying Behavior of Immiscible W-Cu-Pb Ternary System

Sung-Soo Ryu and In-Hyung Moon

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

(Received September 8, 1998)

Abstract W-12.8wt%Cu-7.2%Pb powders were milled at room temperature and -100°C to investigate the mechanical alloying behavior of immiscible W-Cu-Pb system and the effect of milling temperature on the extent of alloying and microstructural refinement. W-Cu-Pb powder reached steady state after further extended milling due to Pb addition, compared to the W-Cu system. The cryomilling at -100°C caused the more refinement of powder particle size, and enhanced the solubility of Cu or Pb in W, compared with milling at room temperature. In W-12.8wt%Cu-7.2%Pb powder cryomilled at -100°C , the monotectic temperature of Cu-Pb as well as the melting temperature of Cu was decreased by refinement of Cu crystalline size, and the most amorphization was occurred after milling for 150 h.

1. 서 론

기계적 합금화(mechanical alloying, MA) 방법은 비정질(amorphous) 합금, nanocrystalline 재료, 과포화고용체(supersaturated solid solution)와 같은 비평형 재료를 제조하는데 널리 사용되는 방법이다. 최근에는 양의 혼합열(positive heat of mixing)을 가진 상호 불고용계인 W-Cu,¹⁾ Fe-Cu,^{2,4)} Ta-Cu,⁵⁾ W-Fe⁶⁾ 등의 계에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구그룹에서도 기계적 합금화에 의해 제조된 불고용계인 W-Cu 및 Cu-Pb 계에 관한 연구를 수행한 바 있다.^{7,8)} 그 결과 W-Cu 계에서는 입자가 극미세하게 됨에 따라 소결성이 크게 향상되고 기존의 일반적인 W-Cu 계의 소결온도 보다 100°C 이상 낮은 온도에서도 완전 치밀화된 소결체를 얻을 수 있었다.⁷⁾ 또한 Cu-Pb 계에서는 고상상태에서 상호고용도가 거의 없음에도 불구하고 기계적 합금화에 의해 Cu에 대한 Pb의 고용량이 10 wt%Pb까지 증가한다는 결과를 얻었다.⁸⁾

한편, 최근에는 삼원계 이상의 합금계에 대한 기계적 합금화에 의한 합성 및 물성에 관한 연구도 행해

지고 있으나^{9,10)} 세 원소가 각각 상호고용도가 없는 계에서는 연구가 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 상호 불고용 삼원계의 기계적 합금화 거동에 관한 연구를 위해 W-Cu-Pb 계를 선택하였다. W-Cu,¹¹⁾ Cu-Pb,¹²⁾ W-Pb¹³⁾ 각각의 상태를 나타낸 그림 1에서와 알 수 있는 바와 같이 W, Cu, Pb는 Cu-Pb 계만이 955°C 에서 편정온도를 갖는 편정계인 것을 제외하고는 각각에 대해 상호고용도가 없고 융점 및 전기적 특성 등의 물성 면에서도 서로 상이하기 때문에 3원계의 nanocomposite 계를 연구하는 모델계로 적합할 것이다.

본 연구에서는 기존의 Cu-Pb, W-Cu 계의 연구결과를 바탕으로 상호 불고용인 W-Cu-Pb 삼원계를 선택하여 밀링시간 및 밀링온도에 따른 MA 거동을 조사하고 제조된 나노결정립을 가지는 W-Cu-Pb 복합분말의 특성에 관해 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 W(순도 99.9%), Cu(순도 99.5%),

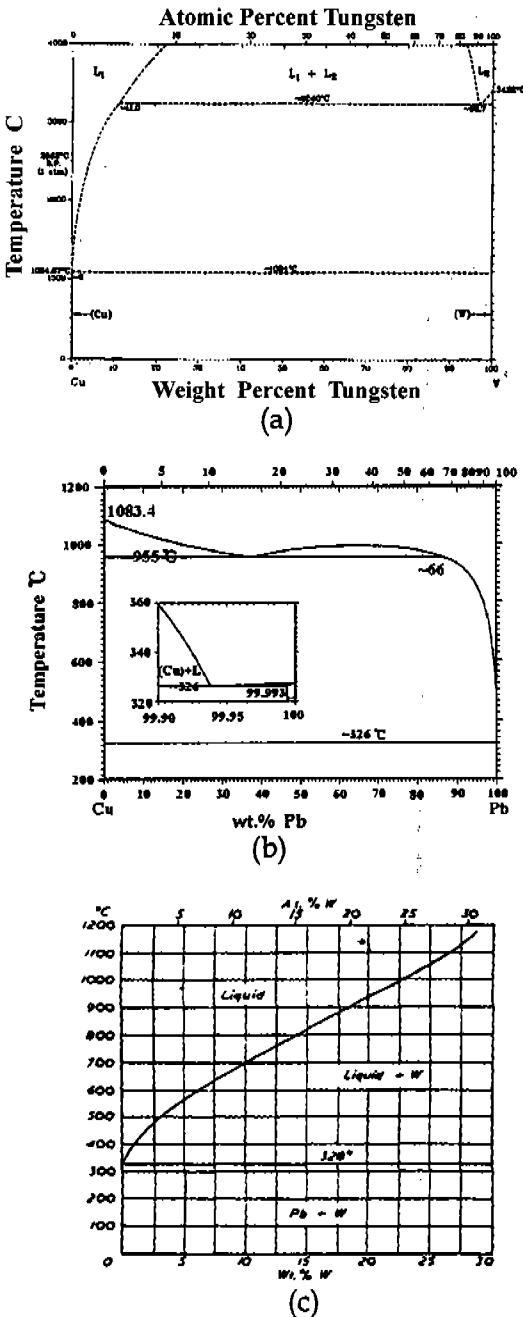


Fig. 1. Phase diagrams of (a) W-Cu, (b) Cu-Pb and (c) W-Pb systems.

Pb(순도 99.5%) 원료분말의 평균입도는 각각 4.80 μm , 50.42 μm , 25 μm 였다. 기계적 합금화는 고에너지 볼밀(high energy ball mill)인 attritor에서 우선 Cu-Pb 분말이 정상상태를 갖는 12시간 동안 밀링한 Cu-

36 wt%Pb 분말⁸⁾을 W 원료분말과 W-12.8 wt%Cu-7.2 wt%Pb(이하 W-20(Cu-36Pb))의 조성이 되도록 칭량하여 혼합한 후 최대 150시간 동안 진행하였다. 분말과 불의 장입비는 질량비 1:60으로 하였으며, 분말의 산화방지를 위해 용기 내에 아르곤 분위기를 유지하였다. 한편, 밀링온도의 영향을 조사하기 위해 냉각수 대신 -100 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각된 메틸알콜을 용기바깥으로 순환시켜 기계적 합금화를 진행하였다.

분말의 입도는 laser diffraction particle size analyzer를 사용하여 분석하였으며, 형태는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 Field Emission SEM(FE-SEM)으로 관찰하였으며, 구조는 X-ray Diffractometer(XRD), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 등으로 분석하였다. 또한 열적안정성 조사는 아르곤 분위기에서 시차열분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 사용하여 분석하였다. 이때 승온속도는 10 K/min.로 하였다.

한편, 소결을 하기 위한 예비실험으로 승온 도중 산화성이 큰 Pb의 증발을 억제하기 위해서 진공열간 압축성형(vacuum hot press) 방법으로 성형체를 제조하였다. 성형은 10^{-3} torr의 진공, 500 MPa의 압력으로 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 하였다. 제조된 성형체에 대해서 FE-SEM으로 조직을 관찰하였으며, XRD 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. MA W-Cu-Pb 분말의 구조적 특성

그림 2과 3은 각각 밀링시간에 따른 MA 분말의 형태변화를 SEM으로 관찰한 사진과 입도변화를 나타내는 것이다. 그림 1에서 보여주는 바와 같이 밀링시간이 증가할수록 입자크기는 감소하나 W-Cu계⁷⁾에서와 같이 일반적인 MA 거동¹⁴⁾인 밀링초기 분말 압접으로 인한 lamella 구조는 관찰되지 않았으며, 이는 그림 2의 밀링시간에 따른 분말의 입자크기 변화에서도 확인할 수 있었다. 즉, 밀링초기 압접에 의한 분말입도는 증가없이 계속적인 감소만 일어났으며, 이는 Pb가 첨가됨에 따라 압접을 방해하고 파괴가 지배적으로 일어났기 때문이다. 한편, 그림 2와 3에서 보여주는 바와 같이 저온에서 밀링할 경우가 상온에 비해 더 미세한 크기의 분말을 얻을 수 있었다. 이는 W보다는 ductile한 Cu와 Pb를 상온에서 밀링했

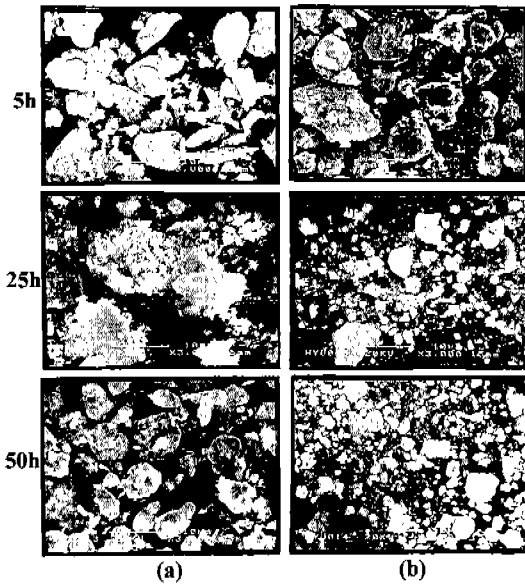


Fig. 2. SEM morphologies of MA W-20(Cu-36Pb) powders with milling time, milled at (a) RT and (b) -100 °C.

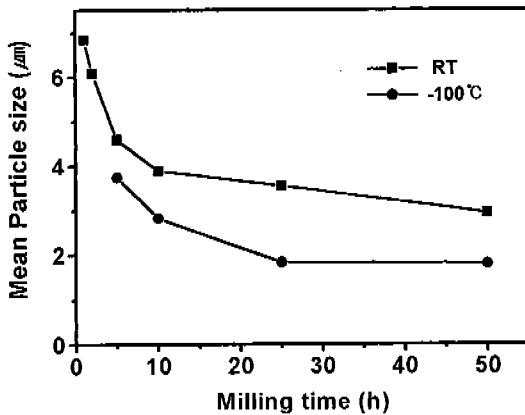
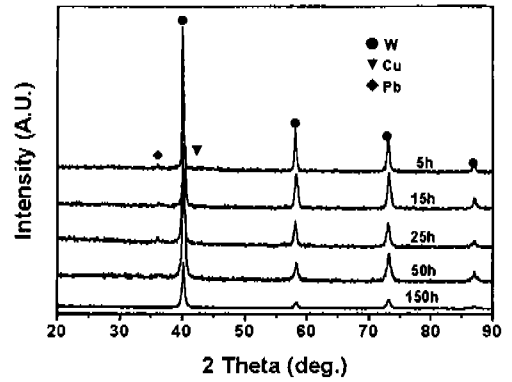
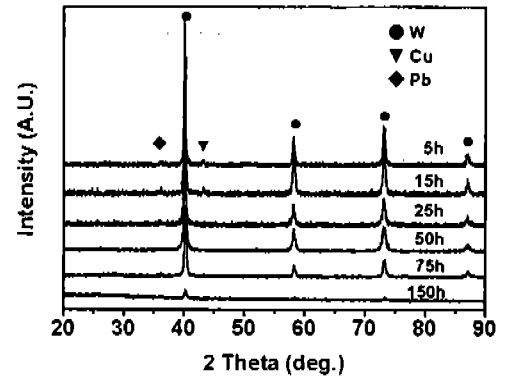


Fig. 3. The changes of mean particle size as a function of milling time for MA W-20(Cu-36Pb) powders.

을 때 보다 더 빠른 파괴에 기인하는 것이며, 일반적으로 FCC 금속분말의 기계적 합금화시 큰 압축응력을 받고 지속적인 밀링으로 동적회복현상에 의해 압접과 파괴가 균형을 이루지만 저온에서 밀링할 경우에는 FCC 금속인 Cu와 Pb의 동적회복이 억제되기 때문에¹⁵⁾ 빠른 밀링시간에 더 미세한 분말입자를 얻을 수 있다. 특히, Pb는 재결정온도가 상온¹⁶⁾이기 때문에 저온에서 밀링하는 경우가 입자미세화 면에서는 유리할 것이다.



(a)



(b)

Fig. 4. XRD patterns of MA W-20(Cu-36Pb) powders with milling time, milled at (a) RT and (b) -100 °C.

그림 4는 밀링시간에 따른 MA W-20(Cu-36Pb) 분말의 XRD 패턴이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 밀링시간이 증가함에 따라 입자미세화와 내부 strain의 증가로 인해 피크의 세기(intensity)는 감소하고 폭은 증가함을 알 수 있다. 한편, 그림 4-(b)에서 보여주는 바와 같이 저온에서 밀링한 경우 150시간 밀링한 분말의 XRD 패턴에서는 W의 주피크가 크게 감소하고 나머지 W 피크들은 거의 사라졌음을 알 수 있다. W-Cu 계의 연구결과에서는 50시간이후 정상상태에 도달하게되어 그 이상 밀링하여도 더 이상의 변화는 반면, 본 연구인 W-Cu-Pb 계에서는 150시간까지의 밀링에서도 XRD 패턴의 변화가 있는 것으로 보아 정상상태에 도달하기 위해서는 W-Cu 계에 비해 더 오랜 시간동안의 밀링이 필요하며, 이는 첨가된 Pb가 합금화과정을 방해하였기 때문으로 판단된다.

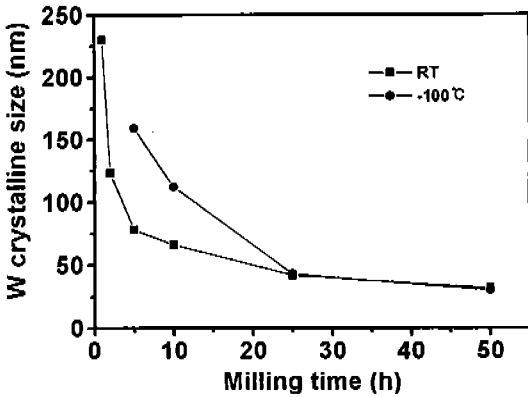


Fig. 5. W crystalline size of MA W-20(Cu-36Pb) powders milled with various milling times.

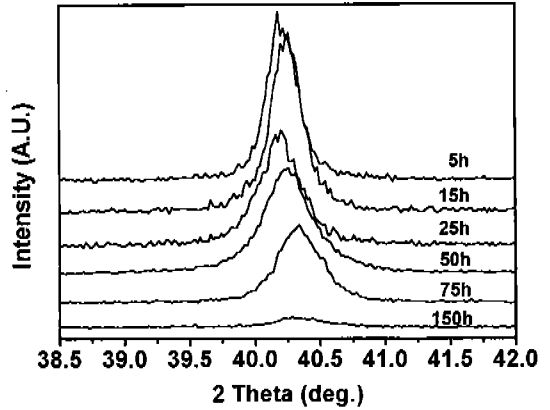


Fig. 6. XRD pattern for W (110) plane of MA W-20 (Cu-36Pb) powders milled for various milling times at -100°C.

한편, 저온에서 150 시간 밀링 후 XRD 패턴에서 보면 W 주피크만 남고 나머지 피크들은 거의 사라졌음을 알 수 있다. 또한, 결정립추정의 기준이 되는 반가폭(full width at half maximum, FWHM)은 밀링시간이 증가함에 따라 반가폭이 증가하다가 75시간 이후에서는 오히려 감소하였다. 이러한 XRD 패턴으로는 Sherrer 식¹⁷⁾이나 Hall-Williamson 식¹⁸⁾을 적용하기 어렵기 때문에 정확한 결정립크기를 추정할 수 없게 된다. 결국, 75시간 밀링한 W-Cu-Pb 분말에서부터 비정질이 형성되기 시작하여, 150시간의 밀링으로 W-Cu-Pb 대부분이 비정질화한 것으로 분석된다. 반면, 상온에서 밀링한 경우에는 150시간 밀링 후에도 W 피크의 대부분이 관찰되어 비정질은 일어나지 않았다.

그림 5는 XRD 패턴의 broadening으로부터 Hall-Williamson 식을 이용하여 구한 W 결정립 크기변화를 밀링시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 밀링시간이 증가함에 따라 결정립크기는 감소하고 50시간 밀링후에는 약 30 nm 크기의 극미세 결정립을 가지는 W-Cu-Pb 분말을 제조할 수 있었다. 그러나, 밀링온도에 따른 W 결정립크기는 밀링 초기에는 상온의 경우가 더 작은 결정립을 가지는 분말을 얻을 수 있었으나 지속적인 밀링 후 결정립의 차이는 거의 없었다. 이는 밀링온도가 저온일 때는 밀링 초기에는 단단한 BCC 금속인 W의 파괴 및 압접보다는 상대적으로 연한 Cu와 Pb의 파괴가 지배적이었던 반면, 상온에서의 밀링하였을 때는 저온에 비해 밀링초기에도 W의 압접이 가능하였기 때문이

며, 최종적인 분말의 결정립에는 영향을 끼치지 못했기 때문으로 판단된다.

그림 6은 저온에서 밀링한 그림 4-(b)의 XRD 패턴의 W(110) 주피크만을 다시 확대하여 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 밀링시간이 증가함에 따라 피크가 오른쪽으로 이동(shift)된 것을 알 수 있다. 이는 W에 대한 다른 원소들의 고용도가 증가되었음을 의미하는 것으로 상온에서는 이러한 고용도의 증가가 관찰되지 않았다. 이것으로 보아 저온에서의 밀링이 BCC 금속의 결정립크기 미세화에는 큰 영향을 끼치지 못하나, 고용도 증가에는 어느 정도의 기여를 하였다고 판단된다.

그림 7은 밀링시간에 따른 내부 strian 양의 변화를

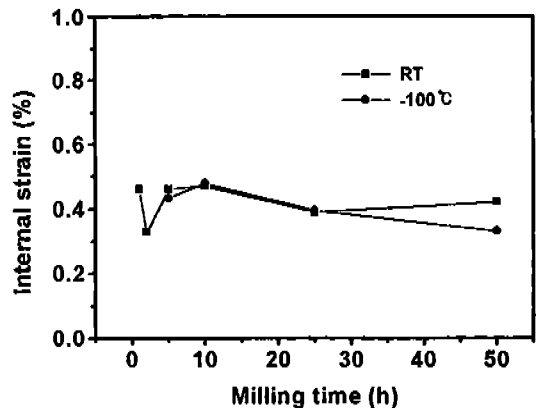
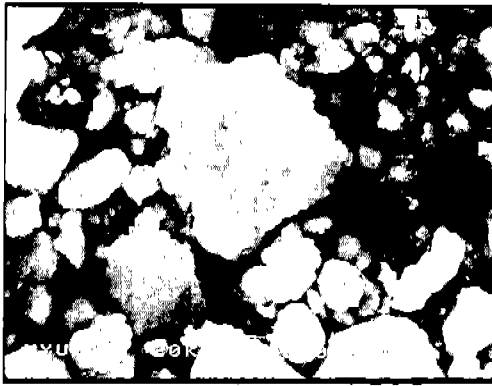


Fig. 7. The changes of internal strain as a function of milling time for MA W-20(Cu-36Pb) powders.



(a)



(b)

Fig. 8. (a) SEM micrograph and (b) bright field TEM image of MA W-20(Cu-36Pb) powders milled for 75 h at -100 °C.

나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 밀링시간이 증가함에 따른 내부 strain은 일반적인 MA 거동에서와 같이 증가하다 지속적인 밀링으로 감소하는 거동을 보이고 그 범위는 약 0.3-0.5% 사이의 값을 보였다.

그림 8은 저온에서 75시간 밀링한 분말의 SEM 및 TEM 관찰 사진이다. SEM 사진으로는 분말은 일정한 형태를 가지나 TEM 관찰결과 SEM 사진에서는 관찰할 수 없었던 분말내부에 많은 기공이 관찰되었으며 이는 밀링도중 침가된 Pb 입자가 MA 공정 중 압접과정을 방해하는 것에 기인하는 것이며, 분말의 결정립크기는 약 30 nm 크기로 XRD 패턴의 broadening으로부터 구한 값과 일치하는 결과를 보인다.

3.2. MA W-Cu-Pb 분말의 열적안정성

MA W-20(Cu-36Pb) 분말의 열적안정성 조사는 10

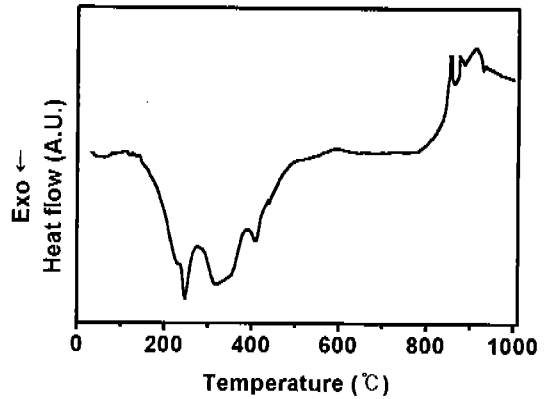


Fig. 9 DSC curve of MA W-20(Cu-36Pb) powder milled for 75 h at -100 °C.

K/min의 승온속도로 아르곤 분위기의 DSC를 사용하였다. 그림 9는 저온에서 75시간 밀링한 W-Cu-Pb 분말의 DSC 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 250°C와 400°C 부근에서 강한 발열반응이 850°C와 900°C 부근에서 흡열반응이 일어남을 알 수 있다. 약 250°C에서의 발열은 김 등¹⁹⁾이 제시한 W-Cu 계의 연구에서와 유사한 결과로 Cu의 회복 및 재결정에 기인하며, 400°C의 발열피크는 부분적으로 비정질된 W의 재결정에 기인하는 것으로 생각되나 700°C 부근에서 발열피크를 보인 W-Cu 계에서 보다 상당히 낮은 온도로 이 피크에 대한 고찰이 더 필요하다. 약 850°C에서의 흡열피크는 Cu-Pb의 편정반응으로 인한 액상출현 때문으로 Cu-Pb의 편정온도는 Cu-36 wt%Pb의 조성에서 955°C로 본 연구에서는 약 100°C의 편정온도 감소가 일어났다. 최근 용접강하에 관련된 연구결과가 보고되고 있으며,^{20,21)} 대부분이 입자미세화로 용접강하를 설명하고 있다. 본 연구에서도 기계적 합금화로 극미세화된 결정립을 가진 Cu 입자가 이미 액상으로 존재하는 Pb와의 850°C에서 편정반응을 하였기 때문이다. 한편, 900°C에서 흡열반응은 Pb와 반응하지 않은 Cu 입자의 용접강하에 의한 것으로 이 역시 Cu 입자의 밀링에 의한 극미세화에 기인하는 것으로 판단된다.

한편, Pb 분말은 고온증기압이 매우 커 승온 도중 산화하여 증발되기 쉬운 금속이기 때문에²²⁾ 액상이 출현하는 편정온도 이상에서 액상소결을 용이하게 하고 더불어 승온에 따른 MA W-Cu-Pb 분말의 구조변화를 조사하기 위해 진공열간압축 방법으로 미리 예비 성형을 하였다. 성형은 Cu가 재결정이 일어나는

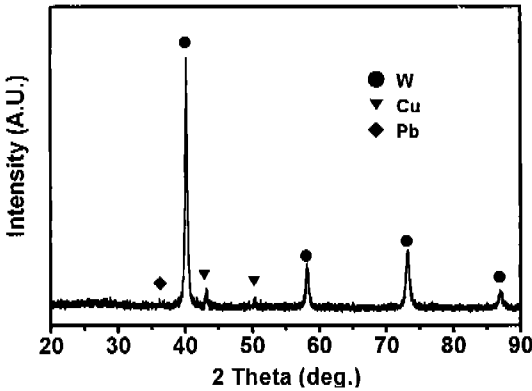
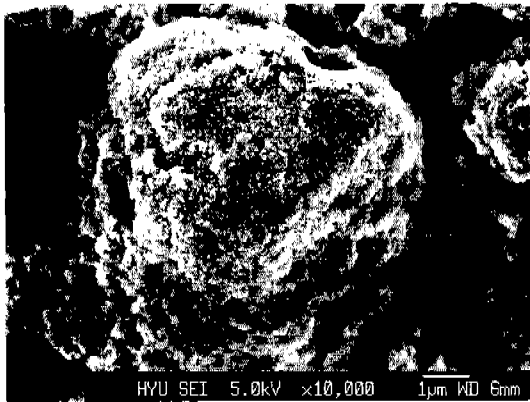
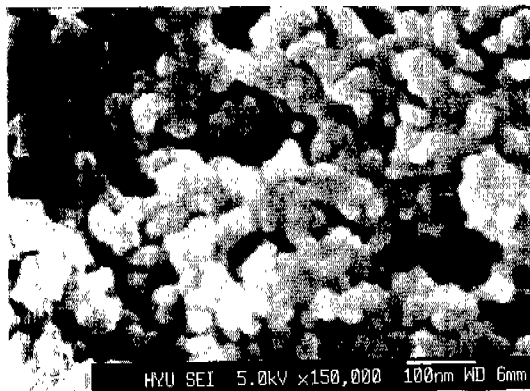


Fig. 10. XRD pattern of MA w-20(Cu-36Pb) powder milled for 75 h at -100°C , which was vacuum hot pressed at 300°C for 1 h under 500 MPa.



(a)



(b)

Fig. 11. FE-SEM micrographs of MA W-20(Cu-36Pb) powder milled for 75 h at -100°C , which was vacuum hot pressed at 300°C for 1 h under 500 MPa.

형된 Cu-Pb는 먼저 소결된 상태로 존재할 것이라 예측할 수 있다. 이렇게 열간압축한 후 MA W-20(Cu-36Pb) 성형체의 XRD 패턴은 그림 10에 나타내었다. 그림 9의 DSC 분석결과에서 확인되었듯이 성형온도인 300°C 는 Cu의 재결정이 일어난 후의 온도로 장시간의 밀링에 의해 사라졌던 Cu 피크가 다시 나타났으며, 이때 Cu의 결정립크기는 Sherrer 식으로 계산한 결과 약 30 nm 크기였다. 또한 Pb 피크가 관찰되는 것으로 보아 Pb의 증발은 거의 없었던 것으로 판단된다.

그림 11은 75시간 밀링한 MA W-20(Cu-36Pb) 분말을 진공열간압축성형한 시편의 FE-SEM 관찰 결과이다. 저배율(그림 10-(a))에서는 밀링 후 MA 분말의 형태와 유사하고 고배율(그림 10-(b))로 확대하여 관찰한 결과 분말내부에 많은 기공이 관찰되는 것으로 보아 MA 분말 자체에 많은 내부 기공을 가지고 있음을 알 수 있다. 특히, 약 30 nm 크기의 W으로 생각되는 입자주위에 예상한 대로 Cu-Pb가 network을 형성하고 있음을 알 수 있다. 한편, 밀링도중 형성되는 내부기공은 W-Cu 계²³⁾에서도 관찰되는 것으로 이는 물성이 서로 크게 다른 입자들의 밀링공정시 합금화 과정을 서로 방해하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

1. 기계적 합금화 공정에 의해 W-Cu-Pb가 정상상태에 도달하기 위해서는 W-Cu 계에서보다 오랜 시간 동안의 밀링이 필요하며, 이는 첨가된 Pb가 압접 과정을 방해하였기 때문이다.
2. W-Cu-Pb 계에서는 FCC 금속의 밀링중 동적회복 억제에 의해 저온에서 밀링한 경우가 상온에 비해 더 미세한 입자크기를 갖는 분말을 얻을 수 있었으며, W에 대한 다른 원소들의 고용도가 증가하였다.
3. -100°C 의 저온에서 150시간 동안 밀링 후에 비정질된 W-20(Cu-36Pb) 분말을 얻을 수 있었다.
4. 장시간의 기계적 합금화 공정에 의한 Cu의 입자 미세화로 인해 Cu-Pb 평정온도의 100°C 이상의 감소와 Cu 용점의 강하가 일어났음을 DSC 분석으로 확인하였다.

감사의 글

후의 온도보다 높은 300°C 에서 1시간동안 500 MPa의 압력으로 성형하였다. 진공열간압축 방법에 의해 성

본 연구는 97년 한양대학교 연구비 지원에 의해 이

투어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin and F. Faudot: *Mater. Sci. Eng.*, **A134** (1991) 1380.
2. A. Benghalem and D. G. Morris: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 471.
3. I. Baker and F. Liu: *Nanostructured Mater.*, **7** (1996) 13.
4. J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson: *Scripta Metall. Mater.*, **27** (1992) 1105.
5. J. Xu, U. Herr, T. Klassen and R. S. Aberveck: *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 3935.
6. M. X. Quan, K. Y. Wang, T. D. Shen and J. T. Wang: *J. Alloy and Compounds*, **194** (1993) 325.
7. I. H. Moon, S. S. Ryu and J. C. Kim: 14th International Plansee-Seminar '97, *Metallic High Temperature Materials*, Plansee, Austria (1997) 16.
8. J. C. Kim, B. H. Ko, and I. H. Moon: *NanoStructured Mater.*, **7** (1996) 887.
9. J. Eckert, M. Seidel, A. Kbler, U. Klement and L. Schults: *Scripta Mater.*, **38** (1998) 595.
10. M. Tain and T. Christman: *Acta. Metall. Mater.*, **42** (1994) 1901.
11. T. B. Massalski: *Binary Phase Diagram(2nd ed.)*, ASM, Metal Parks, Ohio (1990) 1503.
12. *ibid.*, 1452.
13. C. J. Smithell: *Metal Reference Book*, E. A. Brandes and G. B. Brook (eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford (1992) 11-424.
14. J. S. Benjamin: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, E. Arzt and L. Schultz (eds.), Deutsche Gesellschaft fuer Metallkunde, Oberursel (1989) 3.
15. H. Hallen: *Mater. Sci. Eng.*, **72** (1985) 119.
16. R. B. Ross: *Metallic Materials Specification Handbook*, 4th edition, Chapman & Hall (1992) 202.
17. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction(2nd ed.)*, Addison-Wesley Pub. Co. Inc. (1978) 356.
18. G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta metall.*, **1** (1953) 22.
19. J. C. Kim and I. H. Moon: *Nanostructured Mater.*, **10** (1998) 283.
20. H. W. Sheng, Z. Q. Hu and K. Lu: *Nanostructured Mater.*, **9** (1997) 661.
21. K. Uenishi, H. Kawaguchi and K. F. Kobayashi: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 4860.
22. C. J. Smithell: *Metal Reference Book*, E. A. Brandes and G. B. Brook (eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford (1992).
23. S. S. Ryu, H. Lee, J. C. Kim, Y. D. Kim and I. H. Moon: *Value-Addition Metallurgy*, W. D. Cho (ed.) TMS (1998) 287.