

고속사출성형을 위한 W-10wt.%Cu 분말의 제조에 관한 연구

김순욱 · 손찬현 · 김영도 · 문인형
한양대학교 재료공학과

Fabrication of W-10wt.%Cu Powder for the Application of Metal Injection Molding

Soon-Wook Kim, Chan-Hyun Son, Young Do Kim, and In-Hyung Moon
Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 24 August 2001, Accepted form 17 October 2001)

Abstract Recent remarkable progress in the semiconductor industry has promoted smaller size of semiconductor chips and increased amounts of heat generation. So, the demand for a substrate material to meet both the characteristics of thermal expansion coefficient and heat radiation has been on the increase. Under such conditions, tungsten(W)-copper(Cu) has been proposed as materials to meet both of the above characteristics. In the present study, the W-10wt.%Cu powders were synthesised by the mixing and hydrogen reduction of the starting mixture materials such as W-Cu, W-CuCl₂ and WO₃-CuCl₂ in order to obtain the full densification. The W-10wt.%Cu produced by hydrogen reduction showed the higher interparticle friction than the simple mixed W-10wt.%Cu because of the W agglomerates. In the dilatometric analysis the W-10wt.%Cu prepared from the W-CuCl₂ was largely shrank by heating up 1400°C at the constant heating rate of 5°C/min. The possibility of application of metal injection molding (MIM) was also investigated for mass production of the complex shaped W-Cu parts in semiconductor devices. The relationship between the temperature of molding die and the pressure of injection molding was analyzed and the heating up stage of 120-290°C in the debinding process was controlled for the most suitable MIM condition.

Keywords: Metal Injection Molding, W-Cu, Hydrogen Reduction

1. 서 론

반도체부품의 고집적화 및 고성능화 설계와 더불어 전자부품에서 발생하는 열을 신속하게 방출하여 제품의 안정성을 유지할 수 있는 방열설계의 필요성이 크게 두각되고 있다. 특히, 전자부품과 접촉하는 방열소자(heat spreader)에 요구되는 특성은 열을 쉽게 방출할 수 있는 높은 열전도도와 알루미늄, 베릴리아 등 세라믹스 기지층과 비슷한 낮은 열팽창계수이다. 일반적으로 높은 열전도도를 나타내는 금속은 또한 높은 열팽창계수를 갖게 되므로 어느 단일상의 금속이나 세라믹 재료로 두 조건을 동시에 만족시키기 어렵다. 따라서, 방열소자로 높은 열전도를 지니

는 상(Cu)과 낮은 열팽창 특성을 갖는 상(W)으로 이루어진 W-Cu 복합재료가 크게 주목받고 있다.¹⁻⁴⁾

W-Cu 계는 상호 불용 합금을 이루어 액상소결 시 수축기구가 주로 액상 등장에 따른 입자 재배열에 의존한다는 점에서 W-Cu 소결성은 구성성분의 혼합상태와 입자크기에 따라 크게 달라지게 된다.^{5,6)} 다시 말해, W과 Cu 분말의 균일한 혼합은 조밀화 초기의 입자 재배열에 의한 수축을 증가시키며, 입자 크기의 미세화는 고상소결 단계의 조밀화 뿐만 아니라 액상소결 단계에서 모세관력을 증가시켜 높은 소결성을 가져다준다. W 산화물을 이용하여 제조된 나노구조의 극초미세 분말은 소결성이 매우 크고,⁷⁾ Cu를 염용액 환원법으로 다른 구성 분말과 혼합시 혼

합상태가 매우 향상된다고 알려져 있다.⁸⁾ 실제, Cu 염을 이용하여 두 성분을 혼합할 경우에 slurry 상태로 혼합성분이 제조되기 때문에 금속사출성형(metal injection molding; MIM) 응용시 새로운 결합제 없이 바로 사출성형이 가능한 추가적 이점을 얻을 것으로 기대된다.⁹⁾

따라서, 본 연구에서는 W-10wt.%Cu (이하 W-10Cu로 표기) 복합재료를 MIM에 응용하기에 앞서 높은 소결성을 갖는 W-10Cu 분말을 제조하고자 하였다. 즉, W-Cu의 완전 치밀화를 얻기 위하여 초미립(submicron) W 분말과 W 산화물, 구형 Cu 분말과 Cu 염을 W-Cu, W-CuCl₂, WO₃-CuCl₂으로 혼합한 후 염과 산화물이 포함되는 경우는 환원하여 W-10Cu 분말을 제조하고 그 특성과 소결성을 조사하였다. 또한, 높은 소결성을 갖는 W-10Cu 분말을 택하여 복잡한 형태 부품의 대량생산에 적합한 제조 방법인 MIM에 적용하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. W-10Cu 분말의 제조

표 1은 실험에서 사용한 원료분말인 W, WO₃, Cu 분말과 Cu 염의 물리적 특성을 나타낸다. 본 연구는 최종 조성인 W-10Cu 분말을 제조하기 위한 기초 연구로써 W-Cu, W-CuCl₂와 WO₃-CuCl₂의 3가지 경우의 출발재료에서 혼합과 환원과정을 통하여 W-10Cu 분말을 제조하였다. 첫 번째, W-Cu는 초미립 W 분말(평균입도 0.57 μm)과 구형 Cu 분말(평균입도 3 μm)을 3차원 혼합기에서 62 rpm으로 1 시간 동안 건식 혼합하여 제조하였다. 두 번째, W-CuCl₂는 초미립 W 분말에 Cu 염을 에틸알코올 용매에 용해시켜 혼합하고 hot plate 상에서 에틸알코올을 제거하여 제조하였다. 세 번째, WO₃-CuCl₂는 W 산화물만 먼저 습식방법으로 10시간 불밀링한 후 W-

10Cu 조성이 되도록 Cu 염을 에틸알코올 용매에 용해시켜 W 산화물과 혼합하고 hot plate 상에서 에틸알코올을 제거하여 제조하였다. 습식 불밀링에서 혼합분말과 불을 무게비로 1 : 10으로 장입하고 에틸알코올 매질로 3차원혼합기에서 62 rpm 속도로 불밀링하였다.

W 산화물의 환원공정과 Cu 염의 환원특성을 조사하기 위하여 전자식 습도 분석(Vaisala HMI 36)과 XRD 상분석을 하였다. W-Cu 분말의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

2.2. W-10Cu의 소결

각기 다른 방법으로 제조된 W-10Cu 분말을 원통형 다이에서 예비 성형한 다음, 소결시 수축이방성(shrinkage anisotropy)을 최소화하기 위하여 냉간등압 성형기(cold isostatic press)를 사용하여 비이론 밀도 60±2%의 원통형 성형체를 제조하였다. 소결은 dilatometer를 사용하여 5°C/min.로 1400°C 까지 승온소결 하였다. 승온과정의 선수축량은 초기 성형체의 길이(l_0)와 LVDT(linear variable differential transducer)에서 측정된 $\Delta l/l_0$ 값으로부터 계산하였다. 승온과정의 소결거동은 온도와 선수축량을 나타낸 선수축곡선 및 이를 시간에 대하여 일차 미분한 선수축률 곡선을 통하여 분석하였다. 성형체 및 소결체의 밀도는 치수측정 방법과 아르키메데스 원리를 적용한 electronic densimeter(ED-120T, Mirage Trading)를 이용하여 측정하였다.

2.3. W-10Cu의 금속사출성형

W-10Cu 분말과 결합제의 혼합은 기존 W-Cu 합금계에 적용된 폴리에틸렌계의 다성분 결합제(30% Polyethylene + 45% Paraffin Wax + 15% Bees Wax + 10% Stearic Acid)를 사용하여 혼합하였다.¹⁰⁾ 사출

Table 1. Physical Characteristics of W, WO₃, Cu and CuCl₂ · 2H₂O.

	Vendor	Powder Shape	Purity (%)	Density (g/cm ³)	Mean Particle Size (μm)	Angle of Repose(deg.)
W	Korea-Tungsten Co.	Polygonal	99.9	19.26	0.57	45
WO ₃	Korea-Tungsten Co.	Polygonal	99.9	19.26	17.10	47
Cu	CeracCo.	Spherical	99.0	8.92	3	33
CuCl ₂ · 2H ₂ O	Yakuri Pure Chemicals	-	>97	-	3	-

성형은 금형의 온도와 사출압을 달리하여 최적의 조건을 구하고자 하였으며, 사출과정에서 장입재료 (feedstock)가 금형내 일정한 압력하에서 굳어지도록 사출압을 1분간 유지하였다. 사출금형의 형태는 장입 재료의 유동도 및 장입재료의 충전도를 알아보기 위해 원통형의 T자형을 사용하였다. 사출성형체의 결합제 제거는 점도가 낮은 결합제를 모세관 현상에 의해서 제거하는 wicking 방법과 결합제를 열분해시켜 기체상태로 제거하는 thermal decomposition 방법을 병행하는 thermal debinding 방법을 이용하여 질소와 수소분위기 하에서 다단계로 나누어 실시하였다. 이때, 초미립 분말을 사용함에 따라 결합제 제거에 큰 영향을 미치고 있을 것이라 추정되는 120-290°C 구간에서 승온속도를 달리하여 성형체의 결합유무를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. W-10Cu 분말의 제조

그림 1은 Cu 염을 수소분위기에서 온도별로 1시간 열처리한 후 XRD 분석한 결과이다. 여기서, Cu 염은 염용액 혼합에 사용된 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 에틸알코올에 용해한 후 hot plate에서 충분히 건조시켜 H_2O 를 제거하여 얻은 $CuCl_2$ 상이다. $CuCl_2$ 는 490°C의 수소분위기에서 1시간 열처리 후 $CuCl$ 과 Cu 상으로 환원되고, 600°C에서는 완전히 Cu 로 환원되었다. 그림 2는 5°C/min의 승온과정에서 WO_3 의 수소

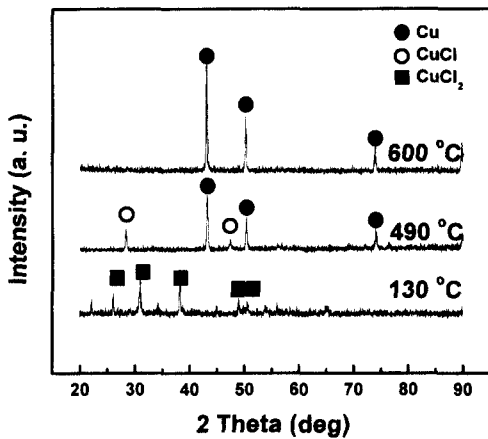


Fig. 1. XRD patterns of the reduced $CuCl_2$ at the various temperature in the hydrogen atmosphere.

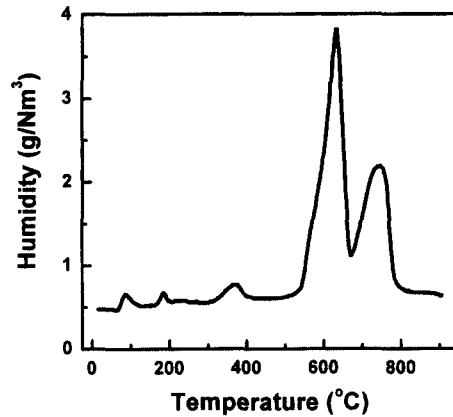


Fig. 2. Humidity curve for the hydrogen reduction process of WO_3 .

환원반응으로 방출되는 수증기의 변화량을 측정할 결과이다. WO_3 은 620°C와 740°C에서 높은 수증기 방출량을 나타내며 800°C에서는 낮은 양으로 일정해짐을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 W 산화물의 환원은 800°C까지 5°C/mim. 승온하여 1시간 유지하는 공정을 환원 조건으로 결정하였다. 이와 같은 환원 조건은 고순도 W 산화물 분말의 상변화 결과를¹¹⁾ 고려하여 결정한 조건이다.

이상과 같은 결과에서 혼합분말이 W- $CuCl_2$ 일때는 Cu 염의 환원을 위하여 5°C/mim로 승온하여 600°C에서 1시간 유지하는 공정으로 환원하였다. 그리고, 혼합분말이 WO_3-CuCl_2 일때는 WO_3 의 환원 조건에 따라 5°C/mim로 승온하여 800°C에서 1시간 유지하는 공정으로 환원하였다. 각 혼합분말에 따른 환원공정을 통하여 Cu 염과 W 산화물을 환원함으로써 W-10Cu 분말을 제조하였고, 이는 혼합분말의 환원 전후의 XRD 상분석 결과로 확인하였다.

그림 3은 환원하기 전의 W- $CuCl_2$ 와 WO_3-CuCl_2 의 혼합체를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 초미립 W 분말을 Cu 염으로 slurry 혼합 후에 건조된 W- $CuCl_2$ 혼합분말에서 W 분말이 응집화됨을 관찰할 수 있다. 이와 같이 Cu 염에 의한 W의 응집화는 환원 후에도 W의 형상에 영향을 미칠 것으로 고려된다. W 산화물은 brittle하여 10시간 습식 볼밀링 후 초기 17µm의 조대한 크기에서 그림 3(b)와 같이 5µm 이하의 크기로 분쇄되었으며, 각진 형태의 모양을 그대로 유지하고 있었다.



Fig. 3. SEM morphologies of (a)W-CuCl₂, and (b)WO₃-CuCl₂ powders prepared by the slurry mixing and the ball milling and slurry mixing respectively.

그림 4는 혼합분말에 따라 환원된 W-10Cu 분말의 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 4(a)와 (b)의 단순혼합한 W-Cu 분말에서 다각형의 W과 구형의 Cu가 초기 원료분말의 형태를 그대로 유지하고 있었다. 혼합분말 W-CuCl₂와 WO₃-CuCl₂을 수소환원하여 제조된 W-10Cu 분말에서 W 분말은 1 μm 이하의 미세한 분말들로 하나의 응집체(agglomerate)를 이루고, Cu 분말은 거의 구형에 가까운 모양을 보여 주고 있다. 그림 4(c)와 (d)에서 W 응집체는 W-CuCl₂의 600 환원과정에서 초미립 W 분말이 미세한 입자크기로 갖게 되는 높은 표면에너지 때문에 형성된 것이다. 그림 4(e)와 (f)에서 W 응집체는 WO₃-CuCl₂에서 WO₃의 수소환원을 통해 상분해되면서 초기 산화물 모양을 유지하고 최종 환원 후에는 입자의 미세화에 의한 것으로 판단된다. 그리고, Cu 염은 수소환원 후 구형에 가까운 모양이거나 타원형 형태의 모양을 가지며 그 크기는 1-2 μm 정도 이었다.

표 2는 최종 제조된 W-10Cu 분말의 특성을 나타낸 것이다. 평균입도는 누적입자크기 50% (D₅₀)에 해당하는 분말의 크기를 말하며, 입도분석 결과에서 입도분포폭(S_w)은 누적입자크기 16% (D₁₆)와 84% (D₈₄)의 비를 로그값으로 취한 $S_w = \ln(D_{84}/D_{16})$ 으로 표현하였다. Hall flowmeter로 측정된 분말의 겉보기

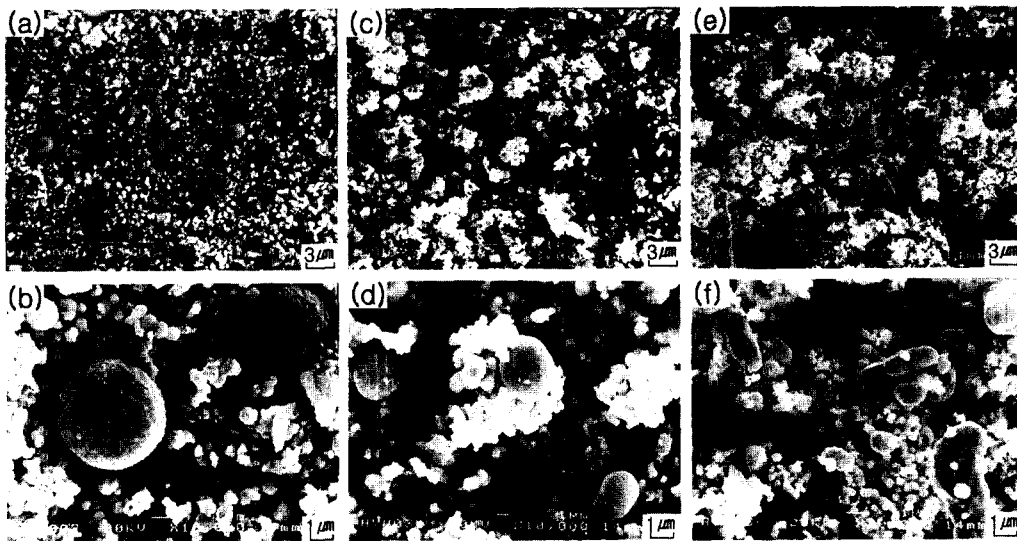


Fig. 4. SEM morphologies of W-10Cu powders prepared by the mixing and reduction of the starting materials ; (a), (b) W-Cu, (c), (d) W-CuCl₂, and (e), (f) WO₃-CuCl₂.

Table 2. Characteristics of W-10Cu Powders Prepared by the Mixing and Reduction of the Starting Materials.

Starting Materials	Mean Particle Size D ₅₀ (μm)	Particle Size Distribution			Apparent Density (g/cm ³)	Angle of Repose (deg.)
		D ₁₆	D ₈₄	S _w		
W-Cu	1.73	1.15	2.53	0.79	1.62	45
W-CuCl ₂	2.64	1.79	3.86	0.77	1.46	49
WO ₃ -CuCl ₂	2.54	1.88	3.41	0.59	1.23	50

밀도와 안식각은 제조된 W-10Cu 분말간의 유동성과 마찰 특성을 나타낸다. W-CuCl₂와 WO₃-CuCl₂에서 제조된 W-10Cu 분말은 W 분말의 응집화로 단순혼합한 W-10Cu보다 약 1 μm 큰 평균 입도를 나타내며 상대적으로 낮은 겉보기 밀도와 높은 안식각 값을 나타내었다. 또한, S_w의 값도 W-CuCl₂와 WO₃-CuCl₂로 제조된 W-10Cu 혼합분말에서 상대적으로 낮은 값을 보여주므로 환원공정 후 초미립 W 분말의 응집화 특성으로 인해 넓은 입도분포폭을 가짐을 재확인할 수 있다.

3.2. W-10Cu의 소결성

그림 5는 등압성형한 W-10Cu 분말성형체를 수소 분위기에서 1400°C까지 5°C/min의 일정한 승온속도로 승온하는 과정에서 얻은 선수축 거동을 온도에 대하여 나타낸 것이다. 그림 5(a)에서 보는 바와 같이 분말성형체의 선수축은 약 1000°C에서 시작하여 최종 소결온도인 1400°C까지 급격하게 일어났다. 최대 선수축은 W-CuCl₂ 분말로 제조된 W-10Cu 분말성형체에서 나타났으며, 단순혼합한 경우가 WO₃-CuCl₂를 환원하여 얻어진 W-10Cu보다 높은 선수축률을 보여 주었다. WO₃-CuCl₂에서 제조된 W-10Cu가 상대적으로 낮은 소결성을 나타내는 것은 WO₃가 환원 후 초기 산화물 응집체 모양을 유지하기 때문이다. 이러한, 초미립 W의 응집체는 Cu 용접 이전의 승온 과정에서 골격체를 이루어 Cu 액상에 의한 재배열을 방해하게 된다. 한편, 승온단계에서 단순혼합한 W-10Cu 분말로 제조된 성형체는 W-CuCl₂나 WO₃-CuCl₂로부터 제조된 시편과 다르게 400-600°C에서 swelling 현상을 나타내었다. 이를 자세히 분석하기 위해 그림 5(a)에서 얻은 선수축 데이터를 온도에 대한 1차 미분값(dY/dT), 즉 온도에 따른 수축률 변화를 그림 5(b)에 나타내었다.

그림 5(b)에서 보여주는 바와 같이 승온단계에서 단순혼합한 W-10Cu 분말성형체는 400°C와 600°C

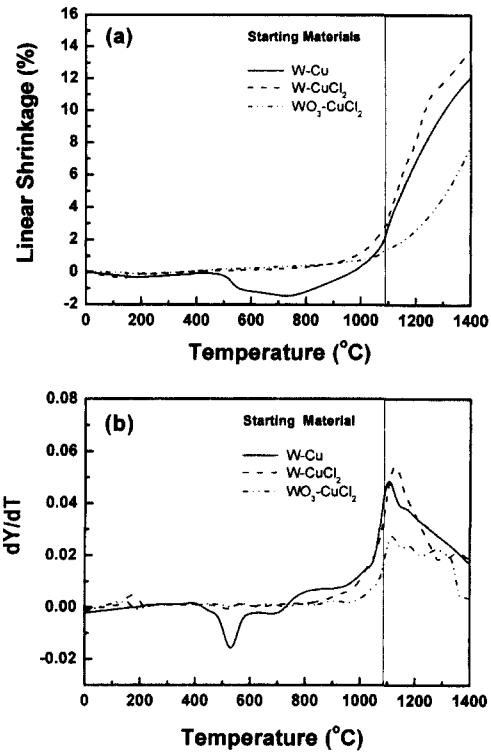


Fig. 5. Linear shrinkage and shrinkage rate curves of W-10Cu powder compacts as a function of temperature.

사이의 온도구간에서 swelling이 일어났다. 반면에 Cu 염을 수소환원하여 제조된 W-10Cu에서는 swelling 현상이 관찰되지 않았다. 이와 같은 W-Cu 계의 소결과정에서 swelling 현상 유무는 Cu 표면에 흡착된 산화물의 환원에 의한 것이라 보고된 바 있다.¹²⁾ 또한, Moon은 순수한 Cu 분말의 성형체의 경우에 600°C에서 1시간 환원 후 소결하면 swelling 현상이 나타나지 않음을 확인하였다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서 단순혼합한 W-10Cu의 소결과정에서 일어난 swelling은 사용한 상용 Cu 분말의 표면에 흡착된 산화물의 환원에 의한 것으로 판단된다. 그리고, W-

10Cu 분말성형체의 조밀화가 가장 급격하게 진행되는 구간은 모두 Cu의 용점 1083°C 부근이었다. 이는 W-10Cu의 조밀화는 제조방법에 상관없이 액상소결에 의하여 진행됨을 뜻한다. 고상이나 액상에서 상호 불용관계에 있는 W-Cu와 같은 소결체의 조밀화 기구는 점성유동 및 액상출현에 의한 입자 재배열기구로 제한된다는 점에서 1080°C 부근에서 가장 급격한 수축이 일어났다.¹⁴⁾

3.3. W-10Cu 금속사출성형

본 연구에서는 제조방법에 따른 W-10Cu 분말의 소결성과 대량생산의 적합성을 고려하여 단순혼합한 W-Cu 분말과 W-CuCl₂을 수소환원하여 얻어진 W-10Cu 분말을 금속사출성형에 적용하였다.

그림 6은 W-10Cu 분말과 결합제의 혼합과정에서 분말의 함량이 증가함에 따른 사출성형체의 밀도변화를 나타낸 분말부피충진율 곡선이다. 사출성형체의 밀도는 50 vol.% 이후로 이론밀도에서 점차적으로 크게 벗어나는 것을 알 수 있다. 이는 임계 분말부피충진율 이상에서 결합제 부족으로 인하여 분말간에 기공이 형성되기 때문이다. 따라서, 본 실험에서는 W-10Cu의 최적 분말부피충진율을 사출성형체의 밀도가 이론밀도에서 벗어나기 시작하는 50 vol.%로 결정하였다. 특히, 그림 6에서 임계 분말부피충진율에 도달하기 이전부터 사출성형체의 밀도가 이론밀도보다 낮게 나타났다. 이는 미세한 분말을 사용할 경우, 분말간의 결합력이 높아 분말과 결합제의 균일한 혼합이

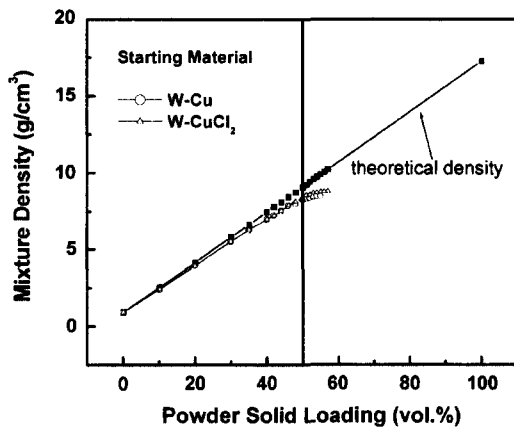


Fig. 6. Green densities of powder-binder mixtures as a function of powder volume fraction.

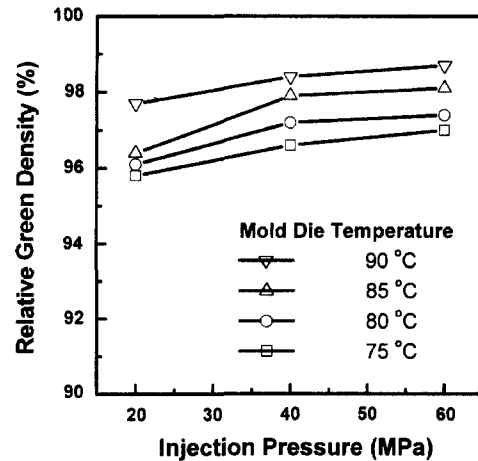


Fig. 7. Relative green density of W-10Cu feedstock as a function of the injection pressure and the mold die temperature.

이루어지지 못하여 생기는 결과이다.

그림 7은 사출성형에서 금형의 온도와 사출성형압에 따른 사출성형체의 상대밀도를 나타낸 것이다. 금형의 온도와 사출성형압이 증가할수록 사출체의 밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 사출성형압 보다는 금형의 온도가 더 지배적이었다. W-10Cu 분말과 결합제의 혼합과정에서 형성된 기공은 90°C 금형의 온도와 60 MPa의 사출성형압으로 2% 이하의 기공도로 감소하였다. 사출성형압이 높을 경우 일반적으로 불규칙한 모양을 가지는 기공이 발생하여 탈지 공정 시 완전한 결합제 제거가 어려우며, 또한 결합제 제거 시간도 길어지게 되므로¹⁵⁾ 본 실험에서는 90°C 금형의 온도와 40 MPa의 사출성형압을 최적의 사출조건으로 결정하였다.

그림 8은 질소분위기의 승온과정에서 사출성형체의 TG 분석결과이다. 결합제는 120°C에서 350°C 사이에서 70% 정도의 중량 감소가 일어나며, 240°C 부근에서의 가장 급격한 중량감소를 나타내었다. 이는 용점이 낮은 스테아린산과 왁스류의 열분해에 의한 것이다. 450°C 이상에서의 중량감소는 폴리에틸렌의 열분해에 기인한다. 따라서, 다성분계 결합제의 제거를 위해서는 승온속도, 결합제의 용점 및 열분해 온도에서의 유지시간 등을 제어하여야 한다. 일반적으로 결합제 제거공정에서 발생하는 균열은 왁스류가 제거되는 초기 저온에서의 승온속도와 유지

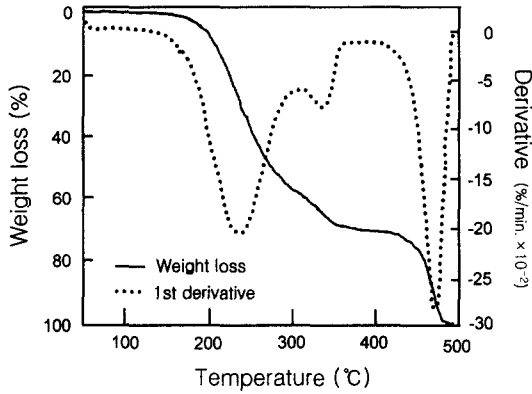


Fig. 8. TGA curve of W-10Cu feedstock during the heating up stage.

Table 3. The shape stabilization of brown parts as a function of the heating rate in the range of 120-290°C.

Heating Rate	Shape Stabilization of Starting Materials	
	W-Cu	W-CuCl ₂
0.5°C/min.	O	O
1°C/min.	X	O
2°C/min.	X	X

시간에 가장 큰 영향을 받는다.^{16,17)} 초기 승온과정에서 성형체 내부의 왁스류는 열팽창되며 점도가 감소되어 wicking-debinding에 의해서 제거된다. 이때 승온속도가 증가하면 왁스류의 열팽창과 점도 감소가 빠르게 일어나 사출성형체에 결합을 발생시킨다. 따라서, 본 실험에서는 균열발생에 가장 민감한 온도구간으로 판단되는 120-290°C 구간의 승온속도를 변화시켜 최적의 결합제 제거공정을 도출하고자 하였다.

본 연구에서 결합제 제거공정은 TG, DSC 분석 등을 고려하여 동일 결합제를 사용한 W-Cu 계의 앞선 연구에 적용된 공정을 채택하였다.¹⁸⁾ 표 3은 120-290°C 구간의 승온속도에 따른 MIM 성형체의 형태안정성에 대하여 나타낸 것이다. 이 온도구간에서 승온속도가 증가할수록 MIM 성형체의 균열이 발생하였다. 이는 승온과정에서 MIM 성형체의 점도 감소가 급격히 일어나 결합제의 점성유동에 의해 결합이 발생하기 때문이다. 그리고, W-CuCl₂로 제조한 경우가 단순혼합한 경우보다 승온속도에 덜 민감한 것은 분말간 마찰력이 커 결합제의 점성유동에 의한 결합 발생에 대한 저항이 크기 때문이다. 따라서, 본

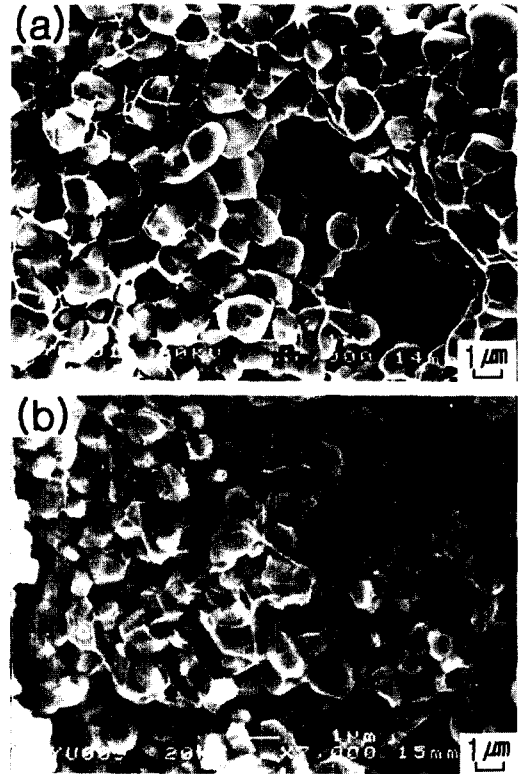


Fig. 9. Fractographs of W-10Cu MIM specimens sintered at 1400 for 1 h as a function of the starting materials ; (a) W-Cu and (b) W-CuCl₂.

실험에서는 120-290°C 구간의 승온속도를 0.5°C/min.으로 하여 결합제를 제거하였다. 또한, 900°C에서 1시간 예비소결하여 결합제가 제거된 MIM 성형체의 취급이 용이한 강도를 부여하였다.

그림 9는 단순혼합한 W-10Cu 분말과 W-CuCl₂에서 얻어진 W-10Cu 분말로 제조된 MIM 성형체를 1400°C에서 1시간 소결한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 W 입자주위에 Cu 기지상이 분포하고 있다. 그러나, 단순혼합한 W-10Cu 분말로 제조된 MIM 성형체는 일부 약 3 μm 정도의 기공을 관찰할 수 있다. 소결체의 비이론밀도는 단순혼합한 W-10Cu는 92%이며, W-CuCl₂로 제조된 W-10Cu는 96%이었다. 이러한 소결밀도의 차이는 단순혼합한 W-Cu 보다 염용액 환원으로 제조된 W-10Cu가 보다 균일하게 혼합되었기 때문이다.

4. 결 론

1. 초미립 W 분말 및 W 산화물, 구형 Cu 분말 및 Cu 염의 조합으로 이루어진 W-Cu, W-CuCl₂와 WO₃-CuCl₂의 3가지 출발재료를 혼합과 수소환원하여 W-10Cu 분말을 제조하였다. 이때, Cu 염과 W 산화물의 수소환원 조건은 각각 600°C와 800°C에서 1시간을 유지하는 공정이었다.

2. 수소환원 과정으로 제조된 W-10Cu 분말에서 W은 미세한 입자크기로 갖게 되는 높은 표면에너지 때문에 응집체를 형성하였다. 이러한 W의 응집화로 인하여 W-CuCl₂와 WO₃-CuCl₂에서 제조된 W-10Cu는 단순혼합한 W-10Cu 분말보다 낮은 겉보기 밀도와 높은 안식각 값을 나타내었다.

3. Dilatometric 분석에서 W-CuCl₂을 수소환원하여 제조된 W-10Cu 분말성형체가 가장 높은 선수축률을 보여주었다. 또한, 단순혼합한 W-10Cu 분말성형체는 Cu의 표면 흡착 산화물의 환원에 의해서 400-600°C에서 swelling이 일어났으나, Cu 염을 수소환원하여 제조된 W-10Cu에서는 swelling이 일어나지 않았다.

4. 초미립 분말과 결합체의 혼합과정에서 생성된 기공을 제거하기 위하여 금형 온도와 사출성형압을 달리한 결과, 최적의 사출조건은 90°C 금형의 온도와 40 MPa의 사출성형압이었다.

5. 결합체 제거 공정에서 균열발생에 가장 민감한 온도구간인 120-290°C에서 승온속도를 변화시킨 결과 0.5°C/min가 최적의 조건이었다. 특히, 이 온도구간에서 W-CuCl₂로 제조한 경우가 단순혼합한 경우보다 승온속도에 덜 민감한 것은 분말간 마찰력이 커 결합체의 점성유동에 의한 결합 발생에 대한 저항이 크기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 베스너(주)를 통한 선도기술개발사업(정보-전자-에너지 첨단소재기술사업) 센터의 지원금으

로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. B. Oenning and R. Clark : U.S. Patent No. 4,988,386 (1991)
2. M. Osuda and N. Ogasa : U.S. Patent No. 5,086,333 (1992)
3. R. M. German, K. E. Hens and J. J. Johnson : Int. J. Powder Metall., **30** (1994) 205
4. J. Sepulveda and L. Valenzuela : Metal Powder Report, **52** (1998) 24
5. W. J. Huppmann and W. Bauer : Powder Metall., **18** (1975) 249
6. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar : Powder Metall. Int., **11** (1979) 62
7. J. S. Lee and T. H. Kim : Nanostructured Mater., **5** (1995) 691
8. I. H. Moon, J. S. Kim and Y. D. Kim : Int. J. Refract. Metals and Hard Mater., **3** (1984) 176
9. J. K. Lee, T. Masaharu and S. Toshio : J. Mech. Eng. Lab., **50** (1996) 13
10. I. H. Moon, E. P. Kim and G. Petzow : Powder Metall., **41** (1998) 51
11. W. D. Schubert : Int. J. Refract. Metals and Hard Mater., **10** (1990) 178
12. A. Upadhyaya and R. M. German : Int. J. of Powder Metall., **34** (1998) 43
13. I. H. Moon and D. M. Won : *Adv. Sci. and Tech. of Sintering*, edited by Stojanovic et al., Kluwer Academic, New York (1999) 41
14. W. J. Huppmann and H. Riegger : Acta Metall., **23** (1975) 965
15. R. M. German : *Powder Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New York (1990) 203
16. T. S. Wei and R. M. German : *Compendium on Metal Injection Molding*, Metal Powder Industries Federation (1988) 143
17. 문인형, 김형준, 석명진, 이광민 : 제 4회 분말야금심포지엄, 대한금속학회 (1992) 125
18. 김순욱, 류성수, 문인형 : 한국분말야금학회지, **7** (2000) 228