

## 기계화학적 공정의 밀링 방법에 따른 W-Cu 복합분말의 미세조직

이강원 · 김길수 · 김대건 · 김영도

한양대학교 재료공학과

### Microstructure of W-Cu Composite Powders with Variation of Milling Method during Mechanochemical Process

Kang Won Lee, Gil-Su Kim, Dae-Gun Kim, and Young Do Kim

Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received 24 September 2002; Accepted form 10 October 10, 2002)

**Abstract** Recently, the fabrication process of the W-Cu nanocomposite powders has been studied to improve the sinterability through the mechanical alloying and reduction of W and Cu oxide mixtures. In this study, the W-Cu composites were produced by mechanochemical process (MCP) using  $WO_3$ -CuO mixtures with two different milling types of low and high energy, respectively. These ball-milled mixtures were reduced in  $H_2$  atmosphere. The ball-milled and reduced powders were analyzed through XRD, SEM and TEM. The fine W-Cu powder could be obtained by the high energy ball-milling (HM) compared with the large Cu-cored structure powder by the low energy ball-milling (LM). After the HM for 20h, the W grain size of the reduced W-Cu powder was about 20~30 nm.

**Keywords** : W-Cu nanocomposite, High energy ball-milling, Mechanochemical process, Reduction

## 1. 서 론

W-Cu 복합재료는 열팽창 계수가 낮고 높은 내마모성과 내아크성을 가진 W과 높은 열 및 전기 전도도, 우수한 연성을 가진 Cu의 장점을 결합시킨 재료로써, Cu의 함량에 따라 다양한 산업 분야에서 그 응용에 대한 기대가 높아지고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 특성을 바탕으로 마이크로 패키징의 전자파 차폐 재료(microwave blocking materials)나 초고압 전기 접점 재료(ultra-high voltage electrical contact materials), 미소 전자부품을 이용한 고밀도 집적 회로의 방열재료(heat-sink materials)로도 그 이용 가치가 확대되고 있다.<sup>2-4)</sup>

기존의 W-Cu 복합재료는 일반적으로 용침법과 액상소결법에 의해 제조되어 왔다. 용침법은 이온밀도의 95% 정도까지 쉽게 치밀화할 수 있는 장점이 있으나 Cu의 조성을 제어하기가 어렵고 초기의 W

골격체의 구조를 균일하게 형성시키기 어려운 단점이 있다.<sup>5)</sup> 반면, 액상소결법은 기존의 용침법에 비해 미세하고 균일한 조직을 갖는 W-Cu 복합재료를 넓은 조성범위에서 제조할 수 있으나 결합 에너지(35.5 kJ/mole)가 크고 용점의 차가 크며 불용의 특성과 큰 접착각을 가지기 때문에 치밀화 과정이 액상소결 초기에 나타나는 입자의 재배열 과정에만 의존한다는 단점이 있다.<sup>6,7)</sup>

결국 이러한 단점들을 보완하기 위해 낮은 소결성을 향상시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되어 왔다. 최근 연구에서는 소결시 완전 치밀화를 얻기 위해 W-Cu 복합재료에 제 3의 활성원소를 소량 첨가하거나, W과 Cu의 미세화 및 혼합도를 증가시켜 액상소결하는 방법이 보고되고 있다. 먼저, 제 3원소의 첨가로 인한 활성소결은 입계를 통해 Cu의 확산이 촉진되고 Cu의 기지상과 W 입자의 접착성을 증가시켜 소결성을 향상시키는 것으로 전이원소인 Ni, Co, Pd

와 Fe 등이 효과적인 것으로 알려져 있다.<sup>8-11)</sup> 그러나 중간상층의 형성으로 접촉각의 감소뿐만 아니라 W 입자의 활성소결로 인해 불균일하고 조대한 미세조직을 가질 수도 있고, 전기 및 열적 물성이 저하된다는 단점이 있다. 한편, 나노구조화된 복합분말은 첨가 원소에 의한 물성의 저하 없이 균일한 혼합과 W 입자의 미세화에 의한 재배열 촉진으로 우수한 소결 특성을 가져올 수 있다. 또한 액상소결시 빠른 액상 출현으로 소결성의 향상에도 기여할 수 있다.<sup>12)</sup>

W-Cu 나노복합분말의 일반적인 제조 방법으로 기계적 합금화 방법 (Mechanical Alloying, MA)과 기계적 혼합 후 환원하는 방법 (Mechanochemical Process, MCP) 등을 들 수 있다. MA는 상호 고용도가 없는 합금계에서도 나노구조화를 쉽게 이룰 수 있고 비교적 대량으로 분말을 생산할 수 있다는 장점은 있지만, 비중차에 의한 편석과 장시간 밀링으로 인한 불순물의 유입이 있을 수 있다. 반면, MCP에 의한 공정은 비중이 비슷한  $WO_3$  ( $7.160 \text{ g/cm}^3$ )와  $CuO$  ( $6.315 \text{ g/cm}^3$ )를 원료 분말로 사용하기 때문에 MA보다 단시간의 밀링으로도 우수한 혼합 및 분쇄 효과로 인해 미세한 나노크기의 복합분말을 제조할 수 있다는 이점이 있다.<sup>13-15)</sup> 또한 이 과정에서 밀링된 산화복합분말의 미세조직의 차이가 최종 환원된 분말의 미세구조에 영향을 미치는 중요한 변수가 된다.<sup>16)</sup> 기존의 MCP 과정에서는 저 에너지 볼 밀링만으로도 소결시 95% 이상의 치밀화가 이루어졌다고 보고 되었지만,<sup>17-19)</sup> 밀링효과가 분말의 특성이 미치는 영향에 대한 논의보다는 균일한 분포를 갖는 분말의 제조에 초점을 둔 결과라고 볼 수 있다.

이에 본 연구에서는 기계화학적 공정 중 밀링 에너지의 차이에 따라 밀링분말의 균일화와 혼합도 및 입도 등의 차이를 알아보고 밀링한 산화물의 미세조직이 환원되는 과정에서 최종 환원분말의 미세조직에 어떻게 영향을 미치는지 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 그림 1의 Taegu Tec.의  $WO_3$  분말과 일본 고순도 화학의  $CuO$  분말을 사용하였다.  $WO_3$  분말의 평균입도는  $15\sim 25 \mu\text{m}$ ,  $CuO$  분말은  $10 \mu\text{m}$ 이고 모두 순도가 99.9% 이상이며, W-25wt%Cu의 목적조성으로 예비 혼합한 분말을 준비



Fig. 1. SEM morphologies of (a)  $WO_3$  and (b)  $CuO$  powders.

하였다. 밀링은 저 에너지 볼 밀링 (Low Energy Ball-Milling, 이하 LM)과 고 에너지 볼 밀링 (High Energy Ball-Milling, 이하 HM)의 방법으로 밀링 에너지의 차이에 의해 진행하였다. 먼저, LM은 3차원 혼합기에 볼과 분말의 비율을 10:1로 장입하고 아르곤 분위기에서 90 rpm의 속도로 1~20시간 동안 실시하였다. HM은 수평식 attritor를 이용하여 2l 용량의 용기에 볼과 분말을 16:1의 비율로 장입하고 축의 회전반경에 따른 원심력을 고려하여 밀링 속도는 400 rpm으로 아르곤 분위기를 유지하며 실시하였다. 이 때, 용기와 볼의 재질은 모두 스테인레스 스틸이었고, 특히 HM에서는 밀링 매체로부터 생기는 불순물의 유입을 막기 위하여  $WO_3$ - $CuO$  혼합물을 미리 100시간 이상 밀링하여 볼과 용기의 내벽을 코팅하였다. 이렇게 코팅한 후에 밀링한 분말을 X선 형광 분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometry, XRF)로 분석한 결과, 불순물이 검출되지 않음을 확인하였다.

이렇게 제조된 밀링분말은 X선 회절분석기(X-Ray Diffractometry, XRD), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 입도 및 미세조직의 변화를 관찰하였다. 또한 제조된 WO<sub>3</sub>-CuO 밀링분말은 수소 분위기에서 분당 10°C로 1000°C까지 승온 후 30분간 유지하여 환원을 실시하였다. 이 때, 충분한 환원을 위해 분말의 적층두께는 5 mm를 넘지 않았고 수소는 분당 0.5 l로 꾸준히 흘러주었다. 두 분말의 환원여부는 XRD를 통해 확인

하였고 SEM과 TEM 관찰로 조직의 미세구조를 분석하고 환원 거동의 변화를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 밀링 시간에 따라 LM 및 HM 공정을 거친 산화분말의 미세조직의 변화를 SEM으로 관찰한 사진이다. LM의 경우, 그림 2의 (a), (b), (c)와 같이 밀링시간이 1시간에서 20시간까지 증가하더라도 미세화 정도가 적고 분쇄되지 않은 WO<sub>3</sub> 입자들

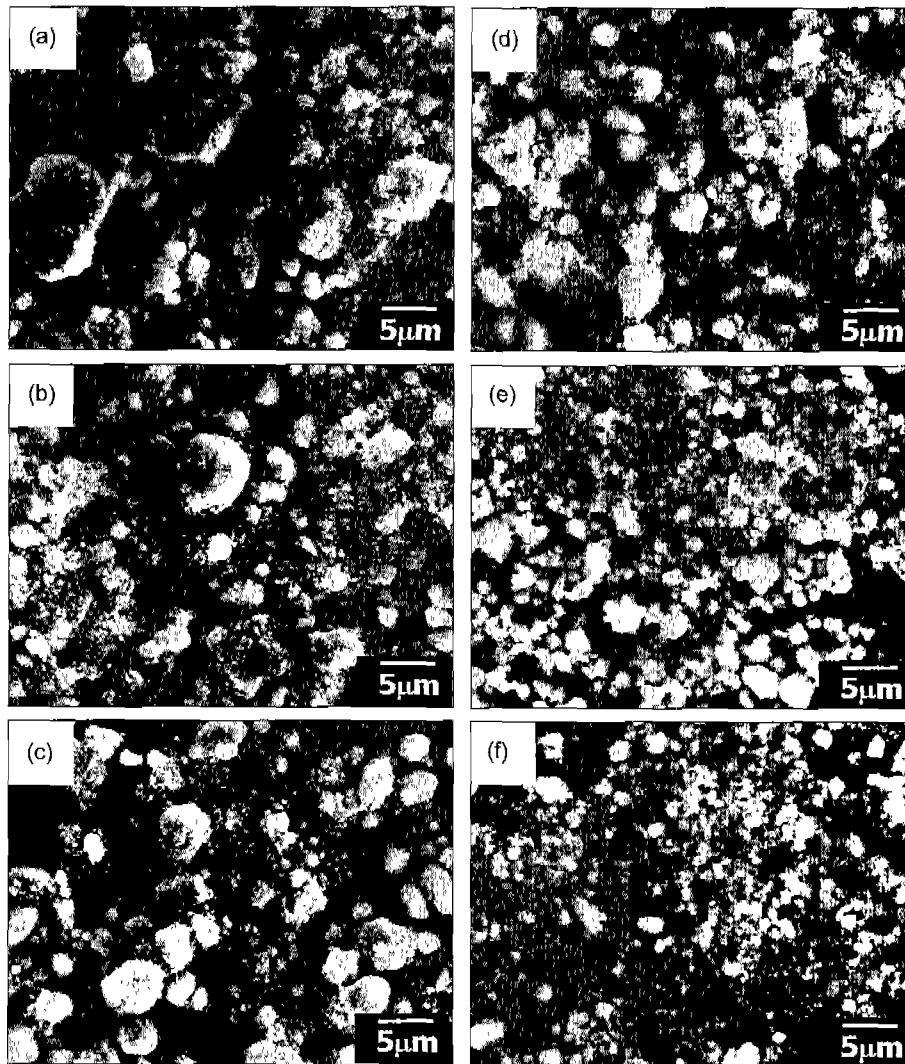


Fig. 2. SEM morphologies of the WO<sub>3</sub>-CuO mixtures milled with low energy for (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 20 h and high energy for (d) 1 h, (e) 5 h and (f) 20 h.

이 부분적으로 관찰된다. 약간의 입도 감소를 보이긴 하지만 밀링시간이 증가할수록 볼 밀링 에너지의 부족으로 인해 밀링이 되지 않은 5  $\mu\text{m}$  정도의 입자들이 분포하고 있다. 반면, HM에 의한 산화분말은 그림 2(d), (e)와 (f)처럼 고 에너지 효과로 인해 입자 크기가 감소하고 그 분포 또한 균일해지는 것을 관찰할 수 있다. 그림 2(d)와 같이 1시간의 적은 밀링시간으로도 밀링효과가 눈에 띄게 나타나며 20시간 밀링한 그림 2(f)는  $\text{WO}_3$ 과  $\text{CuO}$ 가 균일하게 섞여있는 미세한 응집체의 입자들로 이루어져 있다.

그림 3은 볼 밀링 시간에 따른 두 밀링분말의 XRD 분석결과이다. LM은 밀링시간이 증가해도 그 변화를 거의 관찰할 수 없지만 HM에 의한 분말은 밀링시간이 증가함에 따라 peak의 intensity는 감소하며 broadening 현상을 뚜렷이 확인할 수 있다. 이것은 고 에너지에 의한 결정립 미세화의 결과라고 볼 수 있다. 이러한 XRD 결과를 바탕으로 TEM 분석을 통해 결정립의 크기를 확인하였다. 그림 4(a)에서 보면, 20시간 LM 후에도 분쇄되지 않은 다각형의 큰 입자들이 분포하고 있는 반면, 그림 4(b)의 HM

에서는 20~30 nm의  $\text{WO}_3$  입자들이  $\text{CuO}$ 와 균일하게 혼합되어 100 nm 크기 정도의 응집체를 이루고 있다. 이 결과는 최종 정상상태에 도달하는 동안 밀링 에너지의 차이가 결정립의 크기에 영향을 준 것으로, 저 에너지의 볼 밀링으로는  $\text{WO}_3$ - $\text{CuO}$  혼합물의 분쇄가 충분히 이루어질 수 없음을 보여준다. 이들 산화분말의 미세화와 균일한 혼합의 정도는 환원

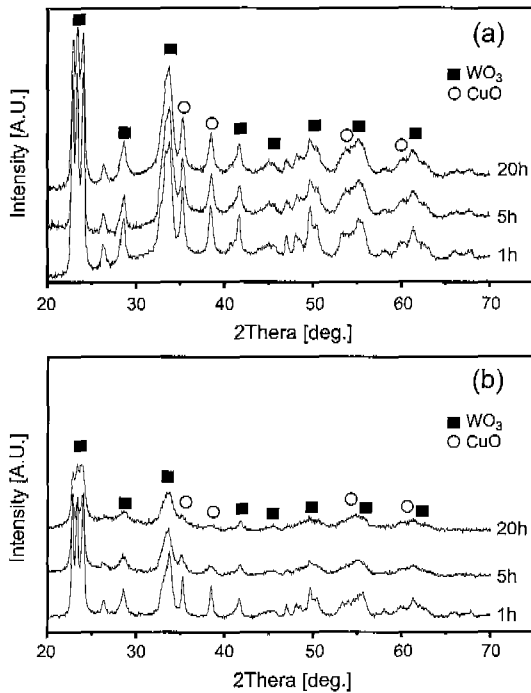


Fig. 3. XRD patterns of the  $\text{WO}_3$ - $\text{CuO}$  mixtures milled with different milling types of (a) LM and (b) HM.

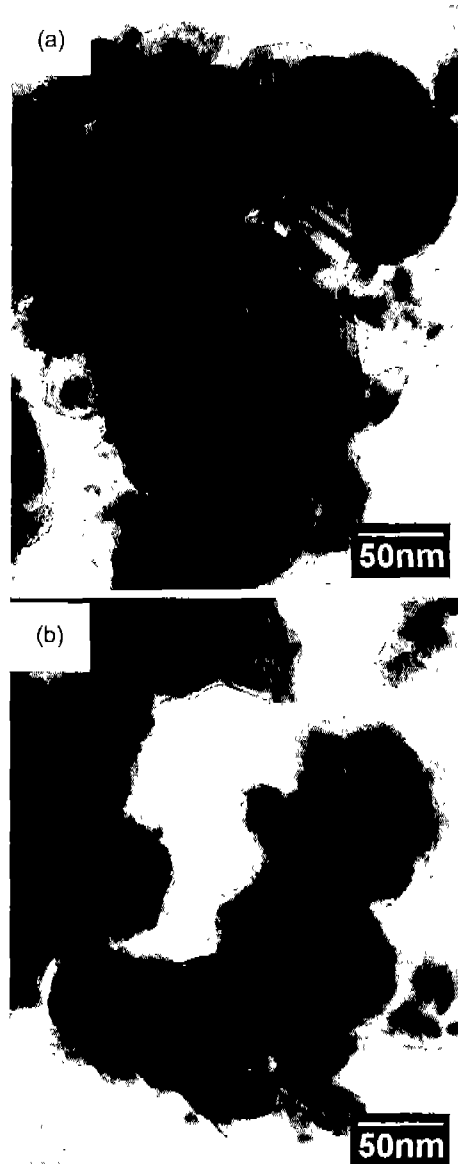


Fig. 4. TEM morphologies of the W-Cu mixtures milled by the methods of (a) LM (b) HM for 20 h.

분말의 입자크기와 형태에 큰 영향을 미칠 것이다.

이러한 WO<sub>3</sub>-CuO 산화분말은 각각 독립적으로 환원반응이 진행된다는데, CuO는 기체원자의 확산을 통해 250°C부근에서 먼저 환원되고 WO<sub>3</sub>는 고상 상태에서의 산소이동 기구와 화학증기수송(CVT : Chemical Vapor Transport) 기구에 의해 환원되며 여러 온도 범위에서 각 과정들이 중첩적으로 일어나게 된다.<sup>20)</sup> CVT는  $WO_2 + 2H_2O \rightarrow WO_2(OH)_2 + H_2$ 의 산화승화반응과  $WO_2(OH)_2 + 3H_2 \rightarrow W + 4H_2O$ 의 환원증착 반응으로 일어나게 된다. 그런데 먼저 환원된 금속 Cu 표면은 이러한 CVT 공정에서 W 입자의 핵생성 자리로 제공될 수 있고, WO<sub>2</sub>에서 산화승화된 WO<sub>2(OH)2</sub>가 이동되어 핵생성된 W 위에 환원증착되는 과정이 반복적으로 일어남으로써 W 입자가 형성된다.<sup>21)</sup> 이러한 과정은 밀링분말의 입도, 특히 CuO 입자의 크기와 분포가 최종 환원분말의 입자형태에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

그림 5는 BSE (Back Scattering Electron) 모드

로 관찰한 환원분말의 SEM 미세조직 사진이다. 그림 5(a)와 같이 20시간의 LM 후 환원한 복합분말은 회색으로 관찰되는 Cu를 중심으로 흰색으로 보이는 W이 띠 형태로 형성되어 있다. 이것은 충분히 분쇄되지 않아 상대적으로 조대한 CuO가 환원공정시 Cu로 환원되고, CVT 과정 중 W 입자들이 Cu 표면에 핵생성한 후 성장하여 약 5µm 이하의 Cu-cored structure를 형성하게 된다. 하지만 그림 5(b)와 같이 HM한 산화분말은 매우 미세하고 균일한 CuO 입자로 인해 미세한 Cu-cored structure 형태를 나타내거나 균일하게 입자들이 분포되어 있는 W-Cu 복합분말을 형성하는 것으로 판단된다.

이러한 최종 환원된 분말의 미세조직은 각각 다른 에너지로 밀링된 산화분말이 환원과정을 거치는 동안 매우 상이하게 나타남을 알 수 있다. 초기 복합분말의 형태가 형성되는 것을 알아보기 위해 환원공정 중 400°C에서 유지시간 없이 급냉하여 미세조직을 관찰하였다. 그림 6(a)와 같이 LM의 산화분말의 경

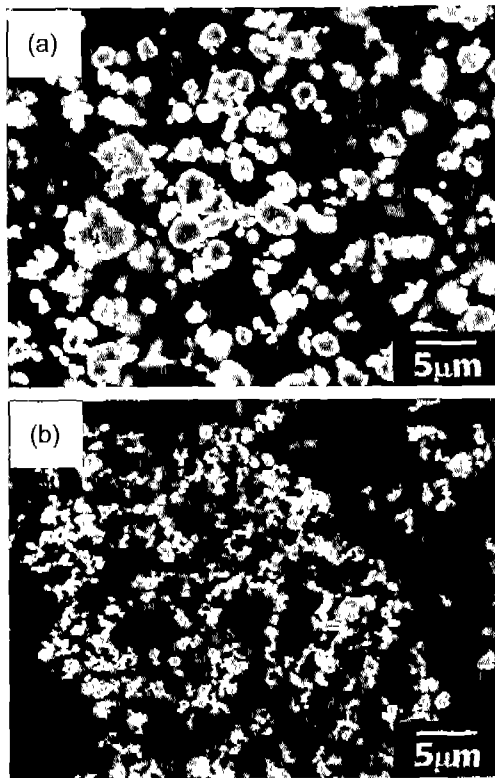


Fig. 5. SEM morphologies of the W-Cu powders reduced at 1000°C for 30 min after (a) LM (b) HM.

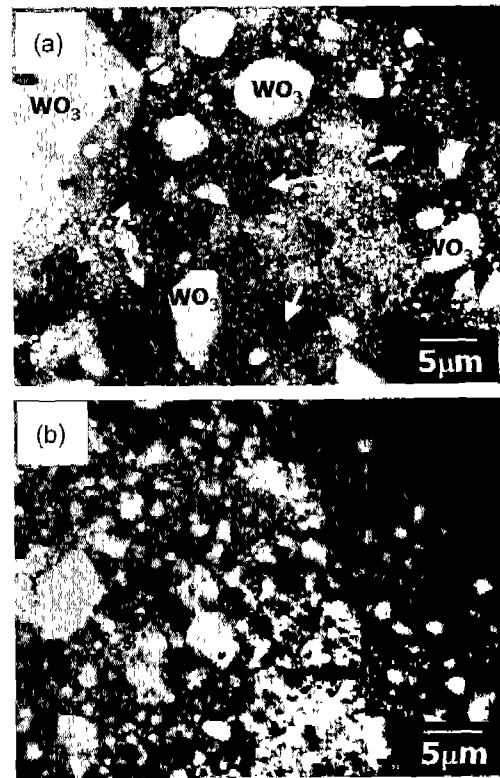


Fig. 6. SEM morphologies of the WO<sub>3</sub>-Cu mixtures reduced at 400°C for 0min after (a) LM (b) HM.

우, 응집체 내에 미리 환원된 조대한 Cu가 형성되고 그 주변에 밀링이 되지 않은  $WO_3$  입자가 분포하고 있다. 이것은 환원온도가 증가하면서 CVT 과정 중 대부분  $2\mu\text{m}$  이상의 크기를 가진 Cu를 중심으로 W 입자가 둘러싸면서 비교적 큰 Cu-cored structure를 형성하게 되고, 최종 환원분말이 그림 5(a)의 형태가 될 것으로 예측할 수 있다. 반면, 그림 6(b)와 같이 HM한 산화분말에서는  $WO_3$ 와 Cu를 구분하지 못할 정도로 미세하고 균일한 응집체가 형성되어 있고, 각각의 Cu 입자는 CVT 과정에서 W 입자로 둘러싸이

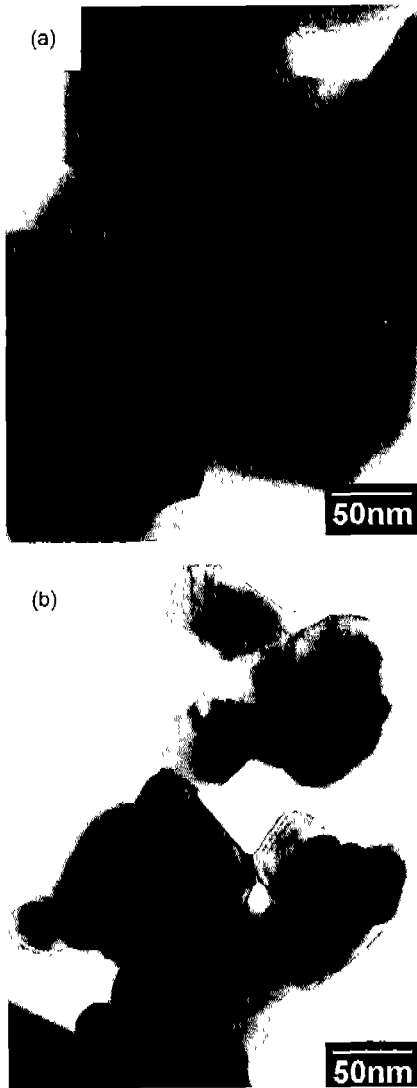


Fig. 7. TEM morphologies of the W-Cu powders reduced at  $1000^\circ\text{C}$  for 30 min after (a) LM (b) HM.

더라도 매우 미세하게 형성되거나 응집체 내부에도 W 입자가 분포하는 미세구조가 형성되는 것으로 생각된다. 또한 이렇게 미세해진 Cu의 균일한 분포와 극대화된 표면적으로 인해 많은 핵생성 자리가 제공될 수 있기 때문에 환원과정동안 W의 입자성장보다는 핵생성이 활발하게 진행되어 최종환원분말에서 W 입자크기는 더욱 미세해질 것으로 사료된다.

이러한 최종 환원분말의 W 입자크기는 TEM을 통해서 관찰하였는데, 그림 7(a)의 LM에서는  $100\text{nm}$  이상의 다각형의 입자들이 관찰되는 반면, HM을 거쳐 환원된 그림 7(b)의 분말은  $50\text{nm}$  이하의 입자의 크기를 나타내었다. 이러한 환원분말의 미세조직은 W-Cu 복합분말의 소결성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기계화학적 공정에서 밀링 에너지의 차이에 따라 두 가지 W-Cu 복합분말을 제조하였다. LM 분말의 경우, 저 에너지로 인해 20시간의 충분한 밀링 후에도 불균일한 입자들이 남아있고 정상상태에 도달한 결정립의 크기도 비교적 큰 것을 확인하였다. 충분히 미세화되지 않은 산화분말은 환원 과정에서 먼저 환원된 Cu의 응집체 표면 위에 W 입자가 불균일 핵생성되고 성장하게 되어 조대한 Cu-cored structure를 형성하게 된다. 반면, HM한 산화분말은 밀링 시간이 증가함에 따라  $WO_3$ -CuO 혼합물의 급격한 미세화와 균일화 과정이 진행된다. 이러한 밀링분말은 환원과정에서 Cu 표면에서의 W 입자의 핵생성을 촉진시켜 매우 미세하고 균일한 분포의 W-Cu 나노복합분말이 형성되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson: Int. J. of Powder Metall., **30** (1994) 205.
2. C. G. Goetzl: Treatise on Powder Metall., Vol. 2,

- Interscience Publisher Inc., NewYork (1950).
3. Y. D. Kim, N. L. Oh, S. T. Oh and I. H. Moon: *Material Letters* **51** (2001) 420.
  4. W. Neumann and E. Kny: *High Temperature High Pressure*, **21** (1989) 114.
  5. Bin Yang and R. M. German: *Int. J. of Powder Metall.*, **33** (1997) 55.
  6. W. J. Huppmann and H. Rieger: *Acta Metall.*, **23** (1975) 965.
  7. A. K. Bhalla and J. D. Williams: *Powder Metall.*, **19** (1976) 31.
  8. J. Whittenauer and N. G. Nieh: *Tungsten and Tungsten Alloys*, A. Crowson and E.S.Chen, TMS, Warrendale, PA, (1991) 21.
  9. J. L. Johnson and R. M. German: *Int. J. of Powder Metall.*, **30** (1994) 91.
  10. I. H. Moon and J. S. Lee: *Powder Metall.*, **22** (1979) 5.
  11. T. H. Ihn, S. W. Lee and S. K. Joo: *Powder Metall.*, **37** (1994) 283.
  12. R. Birringer: *Mater. Sci. Eng.*, **A117** (1989) 33.
  13. F. R. Sale and J. N. Albiston: *Modern developments in P/M*, **19** (1988) 75.
  14. A. K. Basu and F. R. Sale: *J. of Mat. Sci.*, **9** (1990) 46.
  15. P. Walkden, J. N. Albiston and F. R. Sale: *Powder Metall.*, **28** (1985) 36.
  16. W. S. Shim, D. G. Kim, T. Sekino, J. W. Noh, Y. D. Kim and I. H. Moon: *J. of Ceramic Processing Research*, **3** (2002) 109.
  17. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar: *Int. J. of Powder Metall. And Powder Tech.*, **1** (1979) 45.
  18. V. V. Panichkina, M. M. Sirotyuk and V. V. Skorokhod: *Poroshk. Metall.*, **6** (1982) 27.
  19. V. V. Skorokhod, Yu. M. Solonin, N. I. Filippov and A. N. Roshchin: *Poroshk. Metall.*, **9** (1983) 9.
  20. W. D. Schubert: *J. Refract. Met. Hard Mater.*, **4** (1990) 178.
  21. 이 성: 충남대학교 박사학위 논문, (1999).