Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 10, No. 4, 2003

W-CuO 혼합물을 이용하여 제조된 W-Cu 나노복합분말의 미세구조와 소결거동에 관한 연구

김길수 · 김대건 · 김영도
한양대학교 재료공학부

Microstructure and Sintering Behavior of W-15 wt%Cu Nanocomposite Powder Prepared from W-CuO Mixture

Gil-Su Kim, Dae-Gun Kim and Young Do Kim
Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 16 July 2003 ; Accepted form 8 August 2003)

Abstract Recently, the fabrication process of W-Cu nanocomposite powders has been researched to improve the sinterability by mechanochemical process (MCP), which consists of ball milling and hydrogen-reduction with W- and Cu-oxide mixture. However, there are many control variables in this process because the W oxides are hydrogen-reduced via several reduction stages at high temperature over 800°C with susceptive reduction conditions. In this experiment, the W-15 wt%Cu nanocomposite powder was fabricated with the ball-milling and hydrogen-reduction process using W and CuO powder. The microstructure of the fabricated W-Cu nanocomposite powder was homogeneously composed of the fine W particles embedded in the Cu matrix. In the sintering process, the solid state sintering was certainly observed around 850°C at the heating rate of 10°C/min. It is considered that the solid state sintering at low temperature range should occur as a result of the sintering of Cu phase between aggregates. The specimen was fully densified over 98% for theoretical density at 1200°C for 1 h with the heating rate of 10°C/min.

Keywords : W-Cu nanocomposite, High energy ball-milling, Hydrogen-reduction, Solid state sintering

1. 서 론

최근 혼합된 산화물 분말을 볼 밀링한 후 환원하는 기계화학적 공정(Mechanochemical Process, MCP)으로 W-Cu 나노복합분말을 제조하는 방법에 대한 연구가 많이 수행되고 있다[1,2]. W 산화물과 Cu 산화물을 원료분말로 하여 제조된 W-Cu 나노복합분말은 W의 입자 미세화 및 재배열의 향상으로 인해 균일하면서도 우수한 소결특성을 나타낸다[3,4]. 이러한 이유 때문에 MCP는 높은 전기 및 열전도도, 세라믹 기판과 유사한 열팽창계수를 갖는 완전 치밀화된 W-Cu 복합재료를 만들기 위해 W-Cu 나노복합분말의 제조에 많이 적용되고 있다[3,5,6]. 그러나 W 산화물의 수소환원 과정에서 많은 공정변수에 의한 미세구조 제어가 어렵기 때문에 MCP에 의해 W-Cu 나노복합분말을 대량생산 하는데 어려움이 있다.

일반적으로 W 산화물은 800°C 이상의 높은 환원온도와 환원 과정에서의 많은 공정 변수를 가진다. 이때 W 산화물은 가스의 유속 및 이슬점, 환원 온도 및 시간, 분말의 적층두께, 승온 및 냉각속도 등과 같은 다양한 환원조건에 따라 복합적인 환원과정을 거친다[7]. 그리고 W 산화물의 마지막 환원단계($WO_2 \rightarrow W$)에서 W 입자는 기상 $WO_2(OH)_2$의 화학증기수송(Chemical Vapor Transport, CVT) 기구에 의해 형성된다. 이 때, 환원공정 변수들은 반응속도 및 반응 시 생성되는 수증기의 양에 따른 P_{H_2O}/P_{H_2}의 분압을 변화시켜 CVT 과정에서 생성되는 W 입자의 크기 및 형상을 결정하는 중요한 변수로 작용하게 된

다[7-9]. 또한 낮은 온도에서 먼저 환원된 Cu의 표면은 이러한 CVT가 일어나는 동안 W의 핵생성 자리로 작용한다. 따라서 볼밀링이 충분하지 않은 조건에서 W 입자는 Cu 주위로 W 입자들이 둘러싸는 조대한 Cu-cored structure를 나타낸다[3]. 이러한 구조는 소결이 진행되면서 Cu를 둘러싼 W 입자간 접촉으로 인한 W의 입자성장 및 고립기공의 생성을 야기하고 Cu의 입계확산을 방해하므로 입자 재배열이 억제되고 소결성을 저하시킬 수 있다. 이처럼 W 산화물을 이용하는 MCP에 의한 공정에서의 복잡한 환원 과정은 최종적으로 얻어지는 분말의 특성과 소결성에 영향을 미치기 때문에 W-Cu 나노복합분말의 대량생산을 위해 W 산화물의 복잡한 환원과정을 거치지 않고 제조할 수 있는 새로운 공정의 도입이 필요하다.

이에 본 연구에서는 800°C 이상의 높은 환원온도와 많은 공정변수가 요구되는 W 산화물 대신 금속 W 분말을 사용함으로써, W 산화물의 환원과정을 배제하고 CuO만의 환원으로 미세하고 균일한 W-Cu 나노복합분말을 제조하고자 하였다. 볼밀링한 분말과 수소 분위기에서 환원한 분말의 특성을 조사하였다. 또한, 이렇게 제조된 W-Cu 나노복합분말의 소결거동은 dilatometric analysis를 통하여 알아보았다.

2. 실험 방법

W-15 wt%Cu 나노복합분말을 제조하기 위해 본 연구에서는 금속 W과 CuO 분말을 이용하였다. 표 1은 본 실험에 사용된 원료분말의 특성을 나타낸다. 원료분말을 예비 혼합한 후 수평식 볼 밀(Simoloyer CM101, Zoz GmbH, 용량 2 *l*)에서 400 rpm으로 20시간 동안 아르곤 분위기에서 볼 밀링하였다. 볼(직경 0.45 cm)과 분말을 16:1의 비율로 각각 2000 g과 125 g을 장입하였는데 용기와 볼의 재질은 모두 스테인레스 스틸이었다. 고 에너지 볼 밀링 동안에 밀링 매체로부터 생기는 불순물의 유입을 막기 위하여 W-CuO 혼합물을 미리 100시간 이상 밀링하여 볼과 용기의 내벽을 코팅하였다. 이렇게 볼 밀링한 분말은 Fe, Cr과 같은 불순물 혼입에 따른 활성소결의 영향을 막기 위해 XRF 분석을 실시하였으며 그 결과 Fe의 함량이 0.1 wt% 이하로 나타났다. 볼 밀링한 W-CuO 혼합물 45 g을 수소분위기(유동속도 1 *l*/분)에서 분당 10°C의 승온속도로 300°C까지 승온 후 30분간 유지하여 환원하였다. 볼 밀링한 W-CuO 혼합물과 수소 분위기에서 환원한 W-Cu 나노복합분말의 미세조직은 주사전자현미경의 BSE(Back-Scattered Electron) 이미지 모드에서 관찰하였고, 분말의 내부 미세조직을 관찰하기 위해 투과전자현미경 분석을 실시하였다. 그리고 이러한 두 분말의 입도 분포를 확인하기 위해 입도분석을 하였다.

이렇게 제조된 W-Cu 나노복합분말의 수축거동 확인을 위해 100 MPa의 압력으로 이론밀도의 약 50% 정도로 성형하였으며, 수소분위기에서 분당 10°C로 1200°C까지 승온하며 선수축을 측정하였다. 그리고 소결체의 단면 미세조직은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

Table 1. Characteristics of raw powders

	W	CuO
Mean particle size	1.82 μm	1.5 μm
Particle shape	Polygon	Polygon
Purity	99.94%	99.9%
Vendor	TaeguTec. Ltd., Korea	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan

3. 결과 및 고찰

그림 1의 (a)와 (b)는 각각 볼 밀링한 W-CuO 혼합물과 수소 환원한 W-Cu 나노복합분말을 BSE 이미지 모드로 관찰한 SEM 미세조직 사진이다. 그림에서 흰색으로 나타나는 부분은 금속 W이며 회색으로 나타나는 부분은, (a)에서는 CuO 그리고 (b)에서는 Cu를 나타낸다. 그림 1(a)와 같이 볼 밀링한 W-CuO 혼합물은 볼 밀링시 미세화되고, 변형된 길쭉한 형태의 W 입자들과 미세하게 분쇄된 CuO 입자들이 함께 균일하게 혼합된 응집체를 형성하고 있다. 볼 밀링한 W-CuO 혼합물의 미세구조는 기계적 합금화 방법에 의해 제조된 W-Cu 나노복합분말의 미세조직과 유사한 형태를 나타낸다[4]. 20시간 동안 볼 밀링한 후의 결정립 크기는 XRD 패턴의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson 식으로 계산한 결과 30−40 nm 정도로 나타났다. 그림 1(b)와 같이 300°C에서 수소분위기로 30분간 환원한 W-Cu 나노복합분말의 미세조직은 그림 1(a)의 볼 밀링한 W-CuO 혼합물의

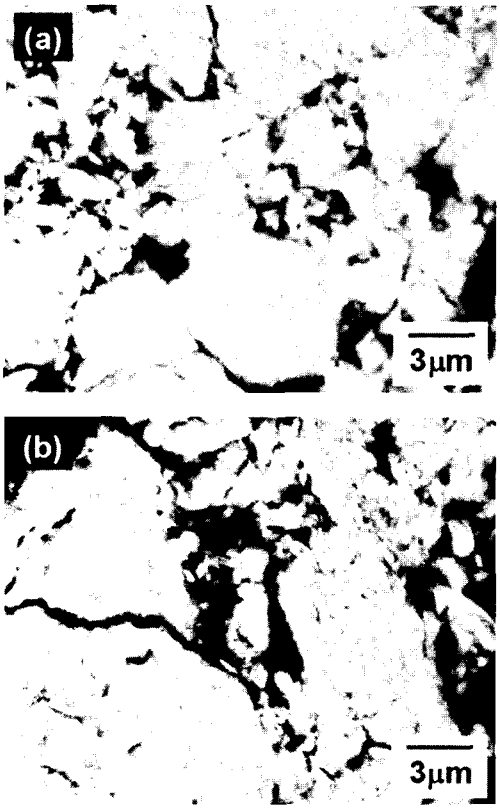

Fig. 1. SEM microstructures of cross-sectioned powders, ball-milled for 20 h (a) and hydrogen-reduced at 300°C for 30 min (b).

미세조직과 비교하여 거의 변하지 않은 형태를 나타내고 있는데, 이것은 볼 밀링한 W 입자의 재결정

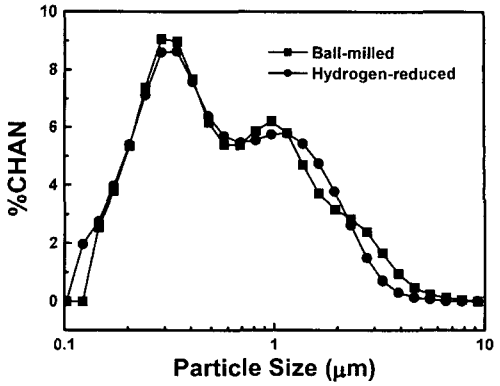

Fig. 2. Aggregate size distributions of ball-milled and reduced powders by LPA.

온도인 700°C[10] 보다 매우 낮은 온도에서 환원공정이 진행되어서 CuO가 Cu로 환원되는 과정만 일어나고 W 입자의 미세조직 변화는 거의 없기 때문인 것으로 사료된다.

그림 2는 볼 밀링한 분말과 수소 환원한 분말의 응집체의 크기 분포를 나타낸다. 두 분말모두 bimodal 형태를 나타내고 있으며, 평균 응집체 크기는 0.548 μm에서 환원한 후에는 0.472 μm로 다소 감소하는 경향을 보이지만 뚜렷한 변화는 관찰되지 않는다. CuO는 고상상태의 산소이동기구에 의해 환원되기 때문에 환원과정에서 Cu는 입자 내부에 기공이 형성되어 스펀지 형상을 갖는다. 완전히 환원된 후에 Cu는 W 입자들과 함께 다소의 수축을 동반하면서 응집되는 것으로 판단된다. 이러한 분말의 응집체 내부구조

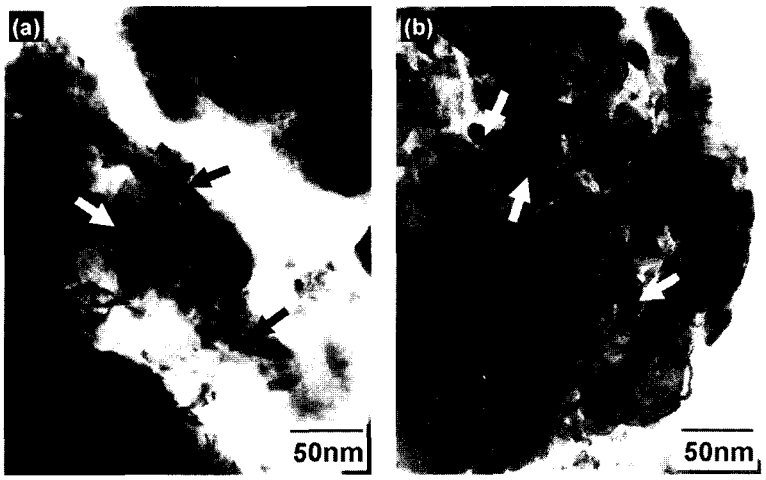

Fig. 3. TEM microstructures of powders, ball-milled for 20 h (a) and hydrogen-reduced at 300°C for 0.5 h (b).

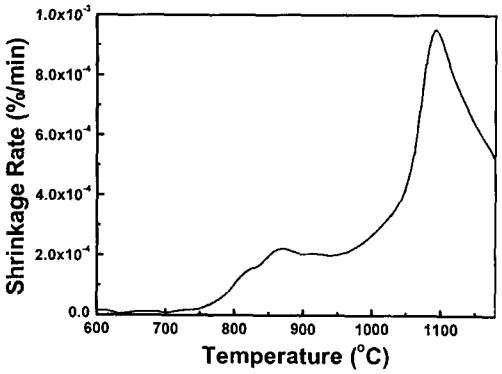

Fig. 4. Shrinkage rate of W-Cu nanocomposite powder with heating rate of 10°C/min.

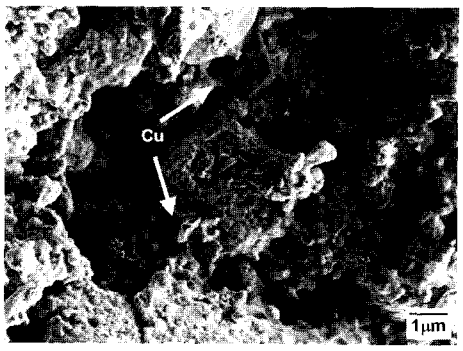

Fig. 5. Microstructure of fracture surface of W-Cu nanocomposite sintered at 1000°C without holding time.

를 TEM으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)와 같이 20시간 동안 볼 밀링한 분말의 경우, XRD 패턴의 반가폭을 이용하여 Hall-Williamson 식으로 계산한 결과와 같이 30-40 nm 크기의 연신된 W 입자들이 CuO를 기지상으로 하여 서로 응집되어 있는 것을 확인하였다. 그리고 수소 환원한 후의 W 입자 크기와 형태는 그림 3의 (b)에서 나타난 것처럼 볼 밀링한 분말과 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다.

W-CuO 혼합물로부터 제조된 W-Cu 나노복합분말의 소결 거동을 분석하기 위해 수소분위기에서 분당 10°C로 1200°C까지 승온하여 dilatometric 분석을 실시하였다. 그림 4는 선수축을 시간에 대해 미분하여 나타낸 온도에 따른 선수축율(dY/dt, $Y=dL/L_0$)을 나타낸 그래프이다. 850°C와 1100°C 부근에서 두 피크가 나타나는 것을 확연히 알 수 있다. 첫 번째 피크는 고상소결단계에서 Cu상에 의한 응집체 사이의 목 형성에 기인한 수축으로 판단되며, 두 번째 피크는 Cu가 액상을 형성함에 따라 W 입자들이 재배열되면서 나타나는 전형적인 액상소결에 의한 수축으로 판단된다.

일반적으로 상호 불고용 특성 및 큰 접촉각을 갖는 W-Cu 복합재료는 액상소결에서의 W 입자재배열이 주된 소결 기구로 알려져 왔으나 기계적 합금화된 W-Cu 나노복합분말에서 액상소결이 일어나기 전 낮은 온도구간에서의 고상소결 과정이 나타난다고 보고되고 있다[4,10]. 이 때, 고상상태의 소결 기구는 각각의 응집체 내부의 Cu가 온도가 증가함에 따라 neck을 형성하며 일어나는 응집체 내부의 고상소결과 소결이 진행되면서 응집체 외부에 형성된 Cu-rich 상간의 고상 소결에 의한 응집체들 사이의 소결이라는 두 가지의 복합적인 효과에 의한 것으로 설명된다[10].

W-CuO 혼합물을 볼 밀링한 후 수소 환원하는 공정으로부터 제조된 W-Cu 나노복합분말은 기계적 합금화에 의해 제조된 W-Cu 나노복합분말과 유사한 미세구조[11]를 갖는다. 이러한 분말은 열처리 동안에 200°C에서 Cu의 700°C에서 W의 재결정이 일어나고, 과도하게 압접된 W/Cu 계면은 양의 혼합열 때문에 분리된다. 또한 Cu상은 균질하게 혼합되어 있는 분말내부에서 밖으로 배어 나오면서 분말 표면을 에워싼다. 그림 5는 분당 10°C의 승온속도로 1000°C까지 승온하여 유지시간 없이 공냉한 후 파단면을 관찰한 미세조직이다. 기계적 합금화한 분말[11]과 유사하게 액상 출현 이전의 온도임에도 사진에 나타난 바와 같이 분말 형태를 유지하고 있는 응집체의 표면을 Cu가 에워싸고 있는 것이 관찰된다. 그리고 표시된 것과 같이 Cu가 응집체들 사이에 목으로 연결된 형태를 볼 수 있다. 그림 1과 같이 초기에 제조된 분말에서는 응집체 내부에 W과 Cu가 균일하게 분포하고 있지만 소결과정에서 온도가 높아짐에 따라 응집체 내부에 분포하던 Cu가 응집체 밖으로 배어 나오면서 응집체간 목을 형성하며 성장하는 것을 알 수 있다. 이러한 Cu의 거동에 의해 그림 4에서 나타낸 고상단계에서의 수축거동을 설명할 수 있다.

그림 6은 분당 10°C로 1200°C까지 승온하여 유지시간 없이 소결한 후 단면을 SEM으로 관찰한 미세조직이다. 소결체의 미세조직은 0.5 μm 이하의 크기를 가지는 W이 비교적 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. 선수축은 16.67%로 측정되었으며, 이는 기계적 합금화 후 1400°C에서 소결한 W-

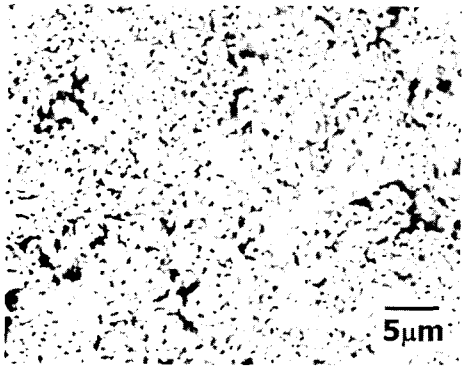

Fig. 6. Cross-sectioned SEM microstructures of sintered specimen at 1200°C without holding time.

20 wt%Cu에서 12% 이하의 선수축을 보이는 것에 비해서 매우 우수한 소결성을 나타내었다[12]. 이처럼 높은 소결성을 나타내는 이유는 고 에너지 볼 밀링한 W-CuO 혼합분말이 미세하고 균일하게 혼합되고 환원한 후에도 Cu가 비교적 균일하게 분포하므로 액상소결시 W 입자의 재배열이 용이하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 1200°C에서 1시간 동안 소결한 결과, 이론 밀도에 대해 98% 이상으로써 거의 완전치밀화 할 수 있었다.

4. 결 론

W 산화물의 복잡한 환원 과정을 배제하기 위해 W-CuO 혼합물을 사용하여 볼 밀링한 후 수소분위기에서 환원하는 공정으로 W-15 wt%Cu 나노복합분말을 제조하였다. 이렇게 제조된 분말은 기계적 합금화에 의해 제조된 W-Cu 나노복합분말의 미세구조와 유사하게 응집체 내부에 변형된 W 입자와 Cu가 균일하게 분포하는 형상을 보였다. W-CuO 혼합물로부터 제조된 W-Cu 나노복합분말의 소결과정에서의 수축은 850°C 근처에서의 고상소결과 1083°C 이상에서 나타나는 액상소결로 구분되어 나타났으며, 저온 구간에서의 고상소결은 승온과정에서 응집체 내부에서 응집체 표면으로 배어 나온 Cu에 의한 응집체간 소결로 판단된다. 소결체의 미세조직은 매우 균일하며, 1200°C에서 1시간 동안 유지함으로써 거의 완전치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다(KRF-2002-042-D00062).

참고 문헌

1. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar: Int. J. Powder Metall. & Powder Tech., **15** (1979) 45.
2. Q. Chongliang, W. Enxi, Z. Zhiqiang and Z. Yuhua: Proc. 13th Int. Plansee Seminar, H. Bildstein and R. Eck (Eds.), Reutte **1** (1993) 461.
3. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson: Int. J. of Powder Metall., **30** (1994) 205.
4. T. H. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee: Nanostruct. Mater., **9** (1997) 213.
5. W. S. Shim, D. G. Kim, T. Sekino, J. W. Noh, Y. D. Kim and I. H. Moon: J Ceramic Processing Res., **3** (2002) 109.
6. T. J. Ji: Int. J. Refractory Met. & Hard Mater., **5** (1986) 108.
7. W. D. Schubert: Int. J. Refractory Met. & Hard Mater., **9** (1990) 178.
8. E. Lassner and W. D. Schubert: Tungsten, Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New York (1999) 89.
9. J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim and I. H. Moon: Scripta Materialia, **39** (1998) 669.
10. S. S. Ryu, Y. D. Kim and I. H. Moon: Journal of Alloys and Compounds, **335** (2002) 233.
11. I. H. Moon, S. S. Ryu, S. W. Kim, D. M. Won and W. S. Jang: Z. Metallkd., **92** (2001) 986.
12. A. Upadhyaya and R. M. German: Int. J. of Powder Metall., **34** (1998) 43.