

SPS/용침 공정에 의한 W-Cu 연속경사기능재료의 제조와 특성

신철균 · 석명진* · 오승탁** · 김지순 · 권영순

울산대학교 첨단소재공학부(ReMM)

*삼척대학교 재료금속공학과

**서울산업대학교 신소재공학과

Fabrication and Characteristics of Continuous W-Cu FGM by SPS/Infiltration Process

Cheol-Gyun Shin, Myung-Jin Suk*, Sung-Tag Oh** Ji-Soon Kim and Young-Soon Kwon

ReMM and School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Department of Materials and Metallurgical Engineering, Samcheok National University,
Samcheok 245-711, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology,
Seoul 139-743, Korea

(Received 25 February 2004 ; Accepted form 18 April 2004)

Abstract W-Cu composite has been used for the applications requiring both high strength, good thermal and electrical conductivity. A graded combination of W and Cu will reduce thermal stress concerned with heat conduction, maintaining good thermal conductivity and high mechanical strength. In the present work, an attempt was made to fabricate continuous W-Cu FGM by preparing the graded porous structure of W skeleton using spark plasma sintering (SPS) process followed by infiltrating Cu. The graded porous structure was prepared at 1500°C for 60s under pressure of 15MPa by SPS process using a graphite mold with varying cross section in the longitudinal direction. Infiltration of Cu was performed at 1150°C for 1 hour under H₂. W-Cu composite with graded Cu composition of 14 to 27 wt% was finally prepared. In this process the gradient of composition could be conveniently controlled by varying the gradient of cross sectional area of graphite mold, temperature and pressure.

Key words : W-Cu composite, Spark plasma sintering, Functionally graded materials, Infiltration

1. 서 론

W-Cu 합금은 우수한 내마모성, 내이크성과 뛰어난 전기적, 열적 특성으로 다양한 산업 분야에서 널리 활용되고 있다. 핵융합로의 다이버터가 그 예로서, 내부는 매우 높은 열의 발생과 더불어 플라즈마, 이온빔, 전자빔에 의한 강한 충격에 견딜 수 있어야 하며, 외부는 냉각장치에 의한 열의 방출이 이루어져야 한다. 따라서 높은 내열성, 내마모성 그리고 냉각능을 향상시키기 위한 우수한 열전도성을 갖는 재료가 요

구되며, W과 Cu의 복합체는 이 요구를 충분히 충족시켜줄 수 있는 조합이 될 수 있다. 그러나, 동일한 조성의 일반적인 W-Cu 합금보다 W과 Cu의 조성이 점차적으로 변화하는 경사기능재료(functionally graded materials; FGM)가 냉각효율을 유지하면서 열팽창율 차이로 인한 잔류응력의 완화를 이룰 수 있을 것으로 기대된다. 또한 최근에는 마이크로파 차폐 성능과 열소산(heat dispatch, heat sink) 특성으로 microwave package용 재료나 고출력 반도체 집적회로 기판의 열소산 재료 등과 같은 반도체 소자로도

크게 주목 받고 있다. 과거에 사용되었던 압출한 알루미늄재는 열전도도는 높지만 알루미늄, 베릴리아 및 질화알루미늄과 같은 세라믹 기판재료와 큰 열팽창계수 차이로 인해 고부하 작동 시, 접합면에서의 열피로에 의한 손상을 피할 수가 없다. W-Cu 복합재료는 이러한 특성을 충족할 수 있는 최적의 방열재료로 보고되고 있다. 상기 기판재료들의 열팽창계수는 $4.5\sim 6.5\times 10^{-6}/K$ 이며, W-Cu계의 IC 방열재료의 경우, 이 두 가지의 열물성, 즉 기판과 유사한 열팽창계수와 높은 열전도도를 고려할 때, 조성범위는 W-10~15wt%Cu가 적합하다고 볼 수 있다. 그러나 단순한 복합재료가 아닌 경사기능재료는 열응력을 최소화하고 열방출 효율을 증가시킬 수 있다. 기판재료와 이웃하는 부분에는 W의 양이 많아 열팽창계수가 유사하며, 점차 Cu의 양이 증가되어 열전도도가 향상되는 것이다. 한편, 조성과 물성이 단계적으로 변화하는 층상(layered) FGM의 경우, 층과 층 사이의 조성차이가 클 때, 열피로에 의한 재료내부의 잔류응력이 증가하여 미세균열과 같은 결함을 이끌어낸다. 따라서 조성과 조직을 연속적으로 변화시킴으로써 열팽창계수가 완만한 구배를 갖도록 하여 물성의 점진적 변화가 일어나게 하고, 재료내의 잔류응력을 최소화하는 연속경사기능재료의 제조가 요구된다.

최근에 행해진 W-Cu 경사기능재료의 제조에 관한 연구는 전위구배(potential gradient)하의 전해부식을 통해 기공도구배를 가진 W 골격체를 제조한 후, Cu를 용침시키는 방법¹⁾, 여러 가지 조성의 W와 Cu의 혼합 분말을 적층하여 초고압 통전 소결시키는 방법²⁾, W 분말을 입도에 따라 적층하여 가압성형한 후, 소결하여 용침하는 방법³⁾, 그 외 Laser sintering, Plasma spraying⁴⁾ 등으로 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 이러한 방법들은 제조공정이 복잡하거나 조성의 경사도를 제어하는데 있어 제약이 따른다.

따라서 본 연구에서는 기존의 방법에 비해 비교적 간단한 공정인 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)⁵⁾과 Cu 용침법의 조합을 통해 W-Cu 연속경사기능재료를 제조하였다. 본 저자들은 SPS 소결법에 의한 기공도 구배 다공체의 제조에 관한 연구를 보고한 바 있다.⁶⁾ 상대밀도가 변화하는 W 골격체 제조를 위해 단면적이 수직방향으로 변화하는 흑연 경사물드를 이용해 상-하부 저항발열의 차이가 발생하도록 유도하였다. 이러한 경사물드를 통해 제조된

골격체의 각 위치에 따른 기공도와 기공크기를 분석하였고, 파단면의 골격 형상을 관찰하였다. 이 골격체에 Cu를 용침함으로써 W-Cu 연속경사기능재료를 제조하였고, 각 위치에서의 연마면과 파단면의 미세조직을 관찰함으로써 조성과 조직의 변화를 확인하였다. 그리고 경도측정을 통한 기계적 특성과 열소산재료의 중요한 특성인 열팽창계수와 열전도도 등의 열물성을 측정하였다. 또한, 경사물드의 상하부 단면적 차이의 변화를 통해 다양한 경사도를 가진 경사기능재료의 제조가 가능함을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 W 원료분말은 평균입도가 $4.28\mu m$ (순도 99.9%)의 대한중석제품이었고, Cu 원료분말은 평균입도가 $50.4\mu m$ (순도 99.5%)인 (주)창성의 분사분이었다.

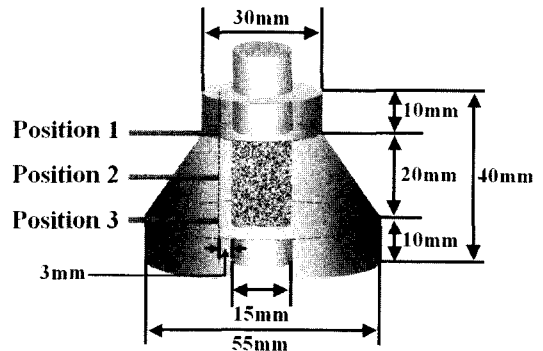


Fig. 1. Shape of graphite mold where temperature gradient is build up in the SPS process.

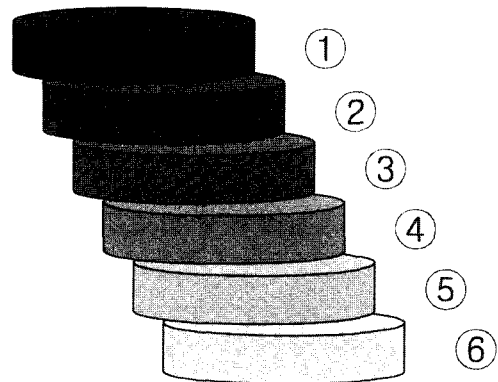


Fig. 2. Identification of the divided W skeleton. Region ① is most dense.

SPS의 주요 열원이 Joule 열이기 때문에 그림 1과 같이 단면적이 변화하는 경사 몰드는 W 시료에 온도에 따른 기공도 구배를 줄 수 있으리라는 가정 하에 시료의 상부, 중앙, 하부에 각각 R Type 열전대를 삽입한 후, 중앙을 1200°C까지 100°C/min로 승온하여 각 위치에 따른 온도 차이를 측정하였다. 이것은 적정온도구배의 확인을 위한 것이었으며, 실제로 경사몰드에서의 골격체 소결온도는 몰드 중앙부가 1500°C가 되도록 승온하였으며, 온도측정은 적외선 방사온도계를 사용하였다. 이때, 압력은 15MPa, 승온속도는 100°C/min 였으며, 최종 소결온도에서 1분간 유지하였다. 이렇게 제조된 골격체의 기공도 변화를 측정하기 위해 그림 2와 같이 6등분하여 아르키메데스 원리를 이용하는 밀도계(densimeter)를 사용하여 밀도를 측정하였고, 각 부분의 파단면을 관찰하였다.

본 실험에서는 경사몰드외에도, 단면적이 일정한 원통형 몰드를 사용하여 1300-2000°C의 온도범위에서 100°C 간격으로 시편을 제조하여 각 온도에서 상대밀도를 측정하였고, 기공도 구배 골격체와 동일한 평균 Cu 조성(36 vol%)을 갖는 6층의 층상 FGM도 제조하였다.

일반적으로 분말 골격체내에서의 용침거동에 영향을 미치는 인자는 W 분말의 크기, 용침 분위기, 온도, 시간 등으로 알려져 있다.⁷⁾ 본 실험에서는 적절하다고 알려진 4.28 μ m 입도를 가진 W 분말을 사용하였고, Cu의 양이 W 골격체의 기공 부피에 해당하도록 하여 성형한 후, W 골격체 위에 올려 1150°C, H₂ 분위기에서 1시간 동안 용침하였다. 승온속도는 20°C/min 였으며, SPS 소결시 생긴 W 입자 표면의 산화물 제거를 위해 800°C에서 1시간 동안 전처리하였다.

연마된 시편은 미소 경도측정기(micro vickers)에 능각 135°의 vickers pyramid를 고정하여 압입하중 1kg으로 15초 동안 유지하여 경도를 측정하였다.

열팽창계수의 측정을 위해 경사기능 시편을 자름 3mm, 높이는 동일하게 18mm로 방전가공하여 시편준비를 하였고, 열기계분석기(thermo-mechanical analyzer, TMA)를 이용하여 초기 30mN/m²의 압력으로 상온에서 1000°C까지 10°C/min로 승온하여 선팽창률을 측정하고 이로부터 열팽창계수를 계산하였다.

열전도도, 열확산계수 측정은 비정상열원법(transient

plane source technique, TPS)을 응용한 Hot Disc Method인 TPA-501(thermophysical properties analyzer)를 이용하였다. 동일한 2개의 시편에 Ni spiral 센서를 장착하고, 출력 3W, 하중 1kgf로 상온에서 600°C까지 승온하면서 2.5초 간격으로 저항 데이터를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. W-Cu 연속경사기능재료의 제조

방전플라즈마 소결장치(SPS)는 On-Off DC pulse에 의한 일종의 통전가압소결방식이기 때문에 흑연 몰드의 상하단면적의 차이로 인해 저항발열의 차이가 생기게 된다. 그림 1과 같이 시료의 상부, 중앙부, 하부에 해당하는 위치에 각각 R type 열전대를 삽입하여 중앙부(position 2)를 1200°C까지 승온하면서 온도차이를 측정하였는데, 그림 3에 그 값을 나타내었다. 1200°C에 도달했을 때 시편 상부-하부의 온도차는 447°C였으나, 유지하는 동안 온도차 폭이 점차 감소하여 120초 동안 유지했을 때, 상부-하부의 온도차는 309°C로 나타났다. 승온단계에서는 SPS의 전류가 증가하면서 몰드의 단면적에 따른 Joule 열의 발생에 의한 온도차이가 증가하지만, 유지단계에서는 전류가 일정한 값을 유지하기 때문에 흑연 몰드의 열전도도(127.9 W/mK)가 중요한 인자로 작용하면서 유지시간동안 열확산에 의한 온도차 감소가 이루어진 것으로 생각된다. 온도가 측정된 몰드의 상부, 중앙, 하부의 단면적은 각각 259.8mm², 1208mm²,

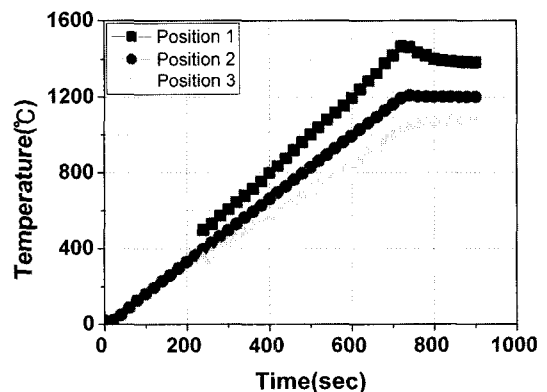


Fig. 3. Temperature profile inside the temperature gradient mold at each position.

2198mm²이었다. 그러나 이러한 몰드의 단면적 차이를 증가시키게 되면 몰드의 상하부 온도차이도 증가하게 된다. 예비실험에서 W의 온도에 따른 상대밀도는 1000°C 이상에서 일정하게 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 몰드의 단면적 변화에 의한 상하부 온도차이를 조절할 수 있음에 따라 소결체 내의 상대밀도 변화 차이를 제어할 수 있고, 궁극적으로는 Cu 용침에 의한 조성의 경사도를 제어할 수 있음을 짐작할 수 있다.

기공도 구배 W 골격체는 15MPa의 압력하에서 제조되었다. 경사몰드 중앙부의 온도(그림 1의 position 2)를 1500°C로 유지하였으며 100°C/min의 조건으로 승온하였다. 제조된 소결체를 다이 압축방향에 수직인 방향으로 6등분하여 상대밀도를 측정된 값을 그림 4에 나타내었다. 시편하부에서 상부로 상대밀도가

56%에서 74%까지 거의 일정하게 증가하였다. position 6의 평균상대밀도(56%)는, 원통형 몰드에서 15MPa의 압력 및 1300°C에서 제조된 소결체와 동일했고, position 1의 평균상대밀도(74%)는 1700°C의 소결체와 동일하였다. 따라서 position 1과 6의 평균 온도차는 대략 400°C 정도임을 유추할 수 있으며, 실제로 상대밀도가 점차적으로 변화하기 때문에 position 1의 상부는 1700°C보다 더 높은 온도의 영향을, position 6의 하부는 1300°C보다 더 낮은 온도의 받았을 것으로 생각된다.

경사기능 골격체의 각 위치별 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 그림 5로부터 시편 하부에서 상부로 올라갈수록 W 입자간의 목 성장(neck growth)이 진전되었음을 관찰할 수 있었다. 또, 기공도가 점차 감소하여 상대적으로 치밀한 조직을 나타내었으며, 그 결합력이 증가하고 있음을 간접적으로 알 수 있었다. 또한 Ni 이나 Co 같은 활성금속을 사용하지 않고도 온도에 비해 비교적 우수한 목 성장을 이룬 것으로 생각되는데, 이는 SPS의 방전플라즈마의 발생으로 인해 생기는 산화피막 제거와 흡착된 오염층 제거 등

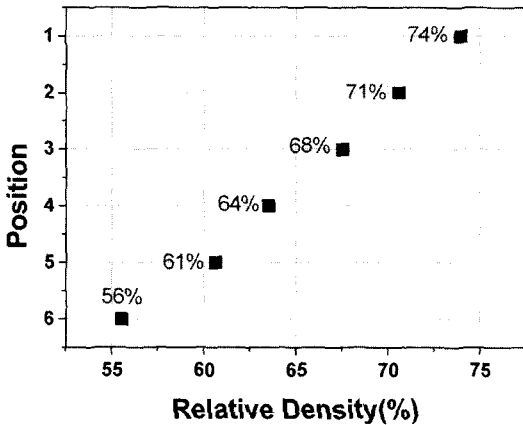
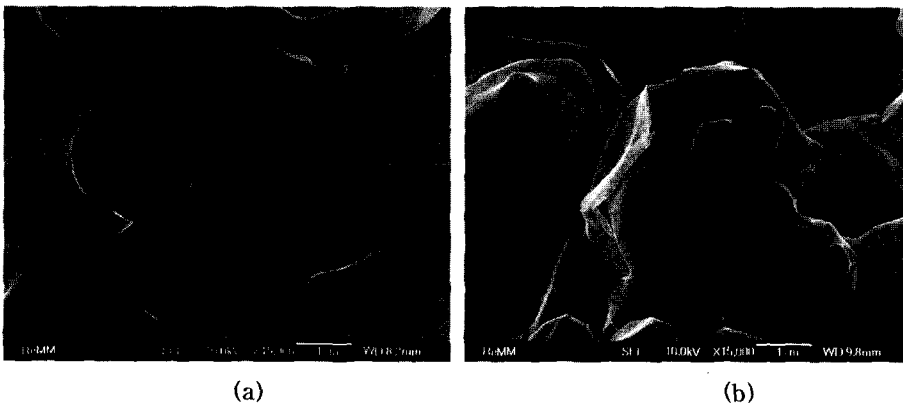


Fig. 4. Relative density of W skeleton at various positions.

Table 1. Pore size of the W-skeleton at each positions.

	Max.	Mean	Min.
Position 1	15.01 μ m	2.68 μ m	0.42 μ m
Position 2	16.76 μ m	2.88 μ m	0.30 μ m
Position 3	21.76 μ m	3.38 μ m	0.46 μ m
Position 4	36.01 μ m	3.80 μ m	0.36 μ m
Position 5	42.96 μ m	4.01 μ m	0.46 μ m
Position 6	48.06 μ m	6.76 μ m	0.51 μ m



(a)

(b)

Fig. 5. Fracture surface of W skeletons at a) position 1 (R.D: 74%), b) position 5 (R.D: 61%) (RD: relative density).

의 표면 청정화 작용과 목 부위에서의 전류와 Joule 열의 집중에 의한 목 성장의 촉진에 의한 것으로 생각된다.⁸⁾

W의 기공크기를 측정하는데 있어 골격체 상태에서는 연마 시, W의 소성변형에 의해 기공의 형상이 왜곡되게 된다. 따라서 Cu가 용침된 시편의 단면을 영상 분석장치(image analyzer)를 이용해 기공크기와 수를 분석하였다. 표 1에 골격체의 기공을 채운 Cu를 기공으로 간주하여 그 크기를 나타내었다. 평균 기공 크기는 position 1에서 2.68 μm 에서 시편 하부로 갈수록 점차 증가하여 position 6에는 6.76 μm 으로 나타났다.

그림 6은 기공도 구배 골격체에 1150°C, 수소분위 기에서 1시간 동안 용침한 시편의 6등분한 수직단면의 각 위치별 정중앙의 조직사진이다. 시편 전체에 걸쳐 Cu의 양호한 침투가 이루어졌으며, 경사기능 골격체의 상대밀도 변화에서도 예상했듯이 시편 하부로 갈수록 Cu의 양이 점차 증가함을 관찰할 수 있었다. 시편 상부인 position 1의 경우, 간혹 10 μm 이상 성장되고 국부적으로 응집된 W 입자들이 관찰되었지만, 대체적으로 서로 연결된 W 입자들의 균일한 분포를 이루고 있고, 상대적으로 강한 결합구조를 이루고 있음을 짐작할 수 있다. 반면에 하부인 position 6의 경우에는, 다소 불규칙한 기공형상으로 인해 Cu 과다영역이 존재하고 있으며, 단면 조직에서 W 입자들은 주로 독립적으로 존재하여 낮은 연결성을 보이고 있다.

3.2. 경도 및 열물성 평가

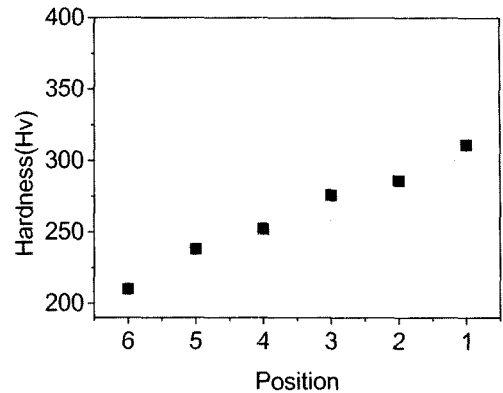


Fig. 7. Vickers hardness(Hv) of the continuous W-Cu FGM at various positions.

미소 경도측정기(micro vickers)를 이용하여 압입하중 1kg으로 15초 동안 유지하여 경도를 측정하였다. 그림 7은 경사몰드에서 제조된 W 골격체에 Cu를 용침한 경사기능 시편의 위치에 따른 경도값인데 시편 상부로 갈수록 거의 직선적으로 증가함을 나타내었다. position 1의 경도는 320 Hv 정도로, 1700°C에서 제조된 원통형 몰드의 시편의 경도와 거의 일치하며, position 6은 220 Hv 정도로 1300°C의 값과 거의 일치한다. 이는, 원통형 몰드에서 제조된 W 골격체의 상대밀도값의 상호비교를 통해 추정된 온도와 거의 일치하는 값이다.

열팽창계수는 기공과 유사하며, 열전도도가 높은 재료일수록 방열소자로서의 성능이 우수하다고 할 수 있다. 과거에는 열방출재료로 열전도도가 좋은 압출한 알루미늄재를 사용하였지만, 점차 극소형화되고

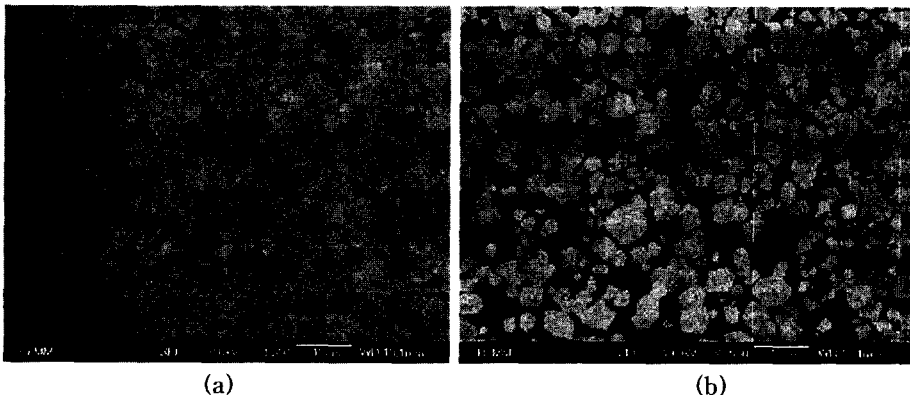


Fig. 6. FE-SEM images of continuous W-Cu FGM at various positions. (a) position 1, (b) position 6.

고집적화됨에 따라 기존의 재료는 고부하 작동 시, 큰 열팽창계수 차이로 인한 접합면에서의 열피로에 의한 손상을 피할 수가 없다. 본 실험에서는 기판과 이웃하는 부분의 열팽창계수가 유사하며, Cu의 함량을 점차 증가시켜 궁극적으로 열전도도가 높은 재료를 제조하려고 시도하였다. 세라믹 기판재료인 알루미늄($6.5 \times 10^{-6}/K$), 베릴리아($6.7 \times 10^{-6}/K$) 및 질화알루미늄($4.5 \times 10^{-6}/K$) 등은 모두 낮은 열팽창계수를 가지고 있으며⁹⁾, W-Cu 합금의 경우, 15wt%Cu가 적합하다고 알려져 있다. 본 실험에서 제조된 경사기능 시편의 상부는 26vol%Cu(14wt%Cu)로서 열팽창계수가 위의 세라믹 기판재료와 유사하며, 36vol%Cu(21wt%Cu)인 전체 시편의 열전도도는 246W/mK로 일반적인 14wt%Cu에 비해 훨씬 높은 값을 나타내었다. 이는 경사기능재료의 효과 이외에도 용침에 의한 제조이기 때문에 높은 상대밀도를 가지며 활성 첨가제를 사용하지 않은데 기인한 것으로 생각된다. 또, 전체 조성이 36vol%Cu로 동일하게 제조된 원통형 몰드의 복합재료, 접합공정에 의한 6 layered FGM 그리고 continuous FGM은 열전도도(thermal conductivity), 비열(specific heat), 열확산계수(thermal diffusivity) 등이 모두 유사하게 나타났다(표 2). 그림 8은 German¹⁰⁾과 Kerrisk¹¹⁾, Maxwell¹²⁾이 제안한 상온에서의 열전도도 모델에 실험치를 대입한 그림이다. 두 모델은 Cu의 부피비가 60% 이하에서 거의 유사한 값을 가지며, 제조된 36vol%Cu의 경사기능 시편도 이들 이론치와 거의 일치하는 결과를 나타내었다.

그림 9에 German¹⁰⁾이 제안한 열팽창계수 모델에 의해 구한 값과 본 실험에서 구한 값을 도시하였는데 이론치와 실험치가 거의 일치함을 보여주었다.

4. 결 론

1) 방전플라즈마 소결법(SPS)을 사용하여 기공도 구배를 지닌 W 골격체를 제조하였고, Cu를 용침함

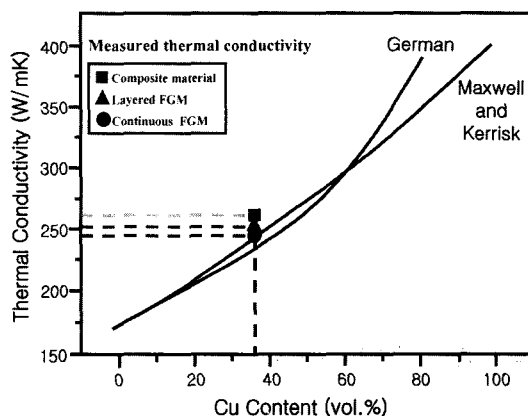


Fig. 8. Comparison between theoretical model and the measured thermal conductivity at 30°C.

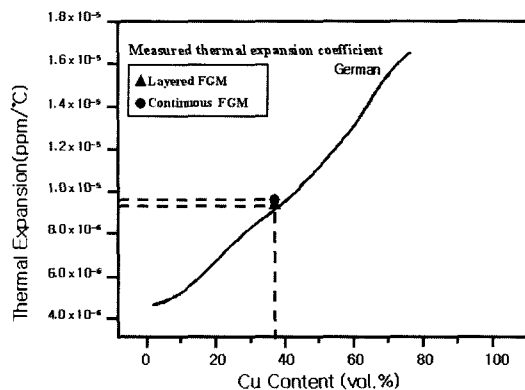


Fig. 9. Thermal expansion coefficient experimentally determined and theoretically estimated one.

으로써 Cu의 조성이 연속적으로 변화하는 W-Cu 경사기능 복합재의 제조가 가능하였다.

2) 경사몰드를 이용하여 제조한 W 골격체를 다이 압축방향에 수직으로 6등분하여 상대밀도를 측정하고, 시편하부에서 상부로 56%에서 74%까지 일정하게 증가하였고, 파단면에서도 시편상부로 갈수록 치밀한 조직을 나타내었으며, 우수한 목성장(neck

Table 2. Thermal properties of different samples with W-36vol%Cu.

W-Cu sample	Specific Heat(MJ/m ³ K)	Thermal Diffusivity(mm ² /s)	Thermal Conductivity(W/mK)
composite material	139.8	186.9	261.3
6 Layered FGM	136.2	1.885	251.3
continuous FGM	147.8	1.797	246.2

growth)을 이루었다. 이는 방전플라즈마의 발생으로 인해 표면청정화 및 접촉목에서의 전류와 Joule 열 집중에 의한 목성장 촉진에 의한 것으로 안정된 골격체를 형성하는데 기여하였다.

3) 미소경도계(micro vickers)를 이용한 경도측정 결과, 시편 상부가 320Hv 였고, 하부는 220Hv로 일정하게 감소하였으며, 이는 각각 원통형 몰드에서의 시편의 1700°C, 1300°C 소결시편의 경도값과 거의 일치하였다.

4) 평균조성이 동일하게 36vol%Cu인 6-layered FGM과 연속 FGM의 열팽창계수는 W 입자들이 접하고 있다는 가정 하에 식을 유도한 German의 모델과 유사하게 나타났다. 또, 열전도도, 비열, 열확산계수 등이 모두 오차범위 내의 유사한 값을 나타내었다. 제조된 연속경사기능재료의 상부는 Cu의 양이 26 vol% 이하로 세라믹 기판재료와 유사한 열팽창계수를 가지며, 열전도도는 246W/mK로 높은 값을 나타내었는데, 이는 경사기능재료의 효과와 더불어 Ni이나 Co 등의 천이금속을 첨가하지 않은 것과 용침공정을 통한 높은 상대밀도에서 비롯된 결과라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가연구센터의 지원에 의한 것입니다.

본 논문을 문인형 교수님 정년퇴임을 기념하여 봉정합니다.

참고문헌

1. R. Jedamzik, A. Neubrand, J. Rodel: Mater. Sci. Forum, **308-311** (1999) 782.
2. Y. S. Kwon, J. S. Kim, Z. J. Zhou: 한국분말야금학회지, **10** (2003) 181.
3. Y. Itoh, M. Takahashi, H. Takano: Fusion Engineering and Design, **31** (1996) 279.
4. G. Pintsuk, S. E. Brunings, J. E. Doring, J. Linke, I. Smid, L. Xue: Fusion Engineering and Design, **66-68** (2003) 237.
5. M. Omori, T. Hirai: Materials Integration, **12** (1999) 13.
6. M. J. Suk, S. I. Choi, J. S. Kim, Y. D. Kim, Y. S. Kwon: Metals and Mater. Intern., **9** (2003) 599.
7. 홍문희, 이성, 노준웅, 백운형: 한국분말야금학회지, **6**(1999) 188.
8. M. Tokida: J. Soc. Powder Tech. Jap., **30** (1993) 790.
9. 문인형: 한국물리학회지, **38** (1998) 244.
10. R. M. German: Metall. Mater. Trans., **24A** (1993) 1745.
11. J. F. Kerrisk: J. Appl. Phys., **43** (1972) 112.
12. J. C. Maxwell: A Treatise on Electricity and Magnetism, (3rd Ed.), Oxford U.P., Oxford (1982) 63.