

수계 바인더를 이용한 W-Cu 합금의 새로운 사출성형법 연구

이 정 근*

기술표준원 물류교통표준과

A new Aqueous Injection Molding Method of Fabricating W-Cu Pseudo-alloy Part

Jeong-Keun Lee*

Logistics and Transportation Standards Division, Korean Agency for Technology
and Standards, Kwacheon 427-716, Korea

(Received January 31, 2006; Accepted February 16, 2006)

Abstract The present work illustrates the use of water-soluble cupric salts as ingredients of binder for injection molding of W-10 wt%Cu. Parts produced are dense, homogeneous and have good surface finish, compared to those produced using conventional binder system. This new binder system provides also process-simplification benefit. CuCl_2 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with the purity of 98% was selected for this study. Rapid sintering process involving thermal decomposing was successful in densification for 1h. Final density that is about 93% of theoretical value could be obtained, and are distinguishable from conventionally processed W-Cu composites.

Keywords : Injection molding, Cupric salts, W-Cu, Sintering

1. 서 론

W-Cu 소결 금속은 높은 열전도도와 낮은 열팽창 계수 때문에 전자부품 방열재로 널리 사용된다¹⁾. 이러한 금속은 주로 용침법이나 액상소결에 의하여 제조되어지나 비싼 후가공 때문에 MIM 공법이 근래에 각광받고 있다^{2,3)}. 그러나 통상적인 MIM 공정은 낮은 초기 충전율과 낮은 균질도가 문제가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Cu의 일부를 바인더가 공급하도록 함으로서 기계적 혼합 보다 높은 초기 충전율 및 미세한 환원입자의 생성을 통하여 높은 소결 밀도와 균질도를 얻고자 하였다. 또한 기존의 열가소성 바인더와는 달리 열경화성 바인더를 사용해서 펠레타이징 공정을 생략할 수 있게 하였을 뿐 아니라, 미세한 환원동입자는 정상 용점 보다 낮은 온도에서 용해된다는 점에서 소결과 탈지 공정을 동시에 행함으로써 MIM 공정에서의 생산성 향상을 기하고자 하였다.

2. 실험방법

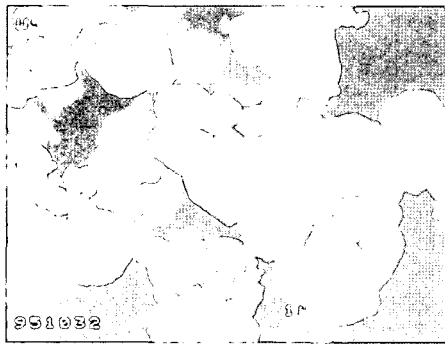
텅스텐 분말은 Japan New Metal Co.로부터 공급받았으며 특성은 표 1에 수록하였다. 동분말은 미세한 환원분말과의 비교를 위하여 평균입도 $5\ \mu\text{m}$ 의 조대한 것을 사용하였으며 사용한 분말의 SEM 사진을 그림 1에 나타내었다. 본 연구에서는 비교를 위해 Cu 염이 함유되지 않은, 증류수에 메틸셀룰로스를 녹인 바인더 (B1)와 질산동 3수화물 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 및 염화제이동 2수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 조음과 진동을 이용해 과포화시킨 용액에 메틸셀룰로스를 녹인 바인더 (B2)를 사용하였다. 즉, B1의 경우는 조대한 동분말과 바인더의 혼합체이며, B2의 경우는 바인더 내에 Cu 금속염을 함유하고 있어 탈지와 소결 시 금속 Cu 입자로 환원되게한 혼합체이다. 메틸셀룰로스는 1500 cp 점도를 가진 제품이 사용되었으며 모든 바인더에는 소량의 보릭산과 글리세린이 성형

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-509-7241; E-mail : jklee@ats.go.kr]

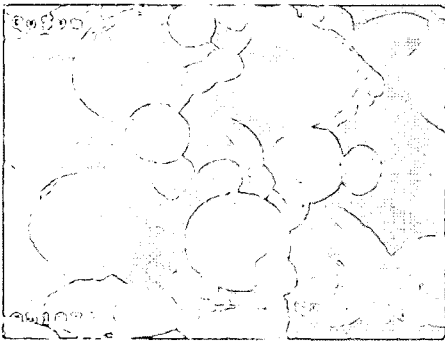
Table 1. W powder characteristics

| | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Mean particle size | 3.89 μm |
| Purity | 99.9% min |
| Major impurity | O (0.30% max) NVR* (0.02% max) |
| Theoretical density | 19.2g/cc |
| Uncompactable angle of repose | 69 deg. |

*NVR : Non Volatil Residue, treated by Hydrogen Chloride at 780°C (JIS H-1402)



a)



b)

Fig. 1. The morphologies of (a) W powder and (b) Cu powder.

성을 증가시키기 위해 첨가되었다⁴⁾. 표 2에 B2의 조성과 특성을 수록하였다.

분말 혼합에 있어 분말의 입계 체적 분율, V_c 은 아래 식에 의해서 구하였다.

$$V_c = \rho_{tap}(\omega_w + \omega_{Cu}) / (\omega_w \rho_w + \omega_{Cu} \rho_{Cu}) \quad (1)$$

여기서 ρ_{tap} 은 외부의 압력없이 혼합분말의 초음파 진동만으로 얻어진 탭밀도, ρ_w 및 ρ_{Cu} 은 각각 텅스텐 및 동 분말의 무게, ω_w 및 ω_{Cu} 은 각각 텅스텐 및

Table 2. Composition and characteristics of chemically Cu-loaded binder

| Component | Weight per 90g W (g) | Remark |
|----------------------------|----------------------|-------------|
| Methylcellulose | 1.50 | 1500 cp |
| $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | 5.32 (2.00 g as Cu) | m. p. 630°C |
| $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 12.46 (3.00 g as Cu) | m. p. 114°C |
| Boric acid, glycerin water | Small amount | |
| | 11.1 | Dist. |

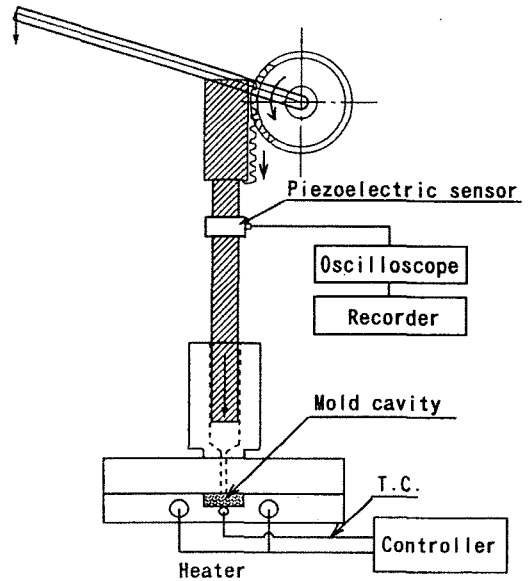


Fig. 2. Schematic diagram of injection molding device.

동 분말의 이론 밀도이다. 식 (1)에 의하면 5 μm 동 분말과 혼합할 경우 입계 충전율은 0.32로 계산된다. 그러나 성형과정에서 신뢰성을 높이기 위하여 분말 충전율을 입계 충전율보다 조금 낮게 하였다.

제조된 슬러리는 110°C로 예열된 몰드에 압력 범위 6-11 kN/cm²로 상온에서 주입하였다. 그림 2는 본 연구에 사용된 성형 장치로서 성형 형태는 10 mm의 직경을 가진 단순 원통형이며 성형체 한 개의 무게는 6g이 되도록 조절하였다. 성형성은 단순히 성형체의 외관을 검사 하였으며 성형 밀도는 부피와 무게를 측정하여 계산하였다.

사출 성형한 시편은 바로 200°C에서 2시간 동안 건조하였다. 그리고 수소 분위기에서 1300~1500°C의 온도범위로 탈지와 소결을 동시에 진행하였다. 승온 속도는 10°C/min이고 소결온도에서 1시간 동안 유지하였다. 제거된 바인더의 양은 무게 감소로 측정하였

으며 Archimedes의 원리에 의한 소결 밀도의 측정과 외관 검사가 이루어졌다.

3. 결과 및 논의

메틸 셀룰로오스는 찬물에 잘 녹고 온도를 올리면 (88°C) 굳어지는 특성을 나타내나 무기염을 첨가 할 경우 점도가 올라가게 된다⁵⁾. 한편 질화 동은 20°C 에서 물 1 l 당 2670 g 까지 녹을 수 있고 Cu 양으로는 703 g에 해당한다. 염화제 2동(수화물)은 20°C 에서 물 1 l 당 1150 g까지 녹을 수 있고 이중 47.6 w%가 동성분이다.

분말 표면에 대한 바인더의 부착정도는 혼합 특성에 커다란 영향을 미친다. B2 바인더의 경우에 전도성 이온 용액으로 이와 접촉하는 텅스텐-동은 작은 갈바닉 회로를 형성하게 된다. 텅스텐은 동보다 낮은 전극전위를 갖게 되므로 음극의 역할을 한다. 따라서 용질중의 동 이온은 텅스텐 입자에 부착하려는 경향이 생기나 산화막 형성 및 분말의 유동에 따라 최단 경로 회로가 계속 변함에 따라 Cu 이온 흐름이 정상상태를 이루지 못하고 텅스텐 입자 주변에 머물게 될 것으로 보인다. 따라서 이온의 존재로 입자간 척력이 발생하여 바인더와 분말의 혼합 균질도에 기여 하리라고 생각된다.

실제로 B2를 이용한 성형체의 외관에서는 어떠한 Burr도 발견되지 않았다. 따라서 이는 금형 표면과 분말 간에 척력이 작용한 것으로 설명된다⁶⁾.

성형시간과 성형온도에 따른 성형 결과를 표 3에 나타냈으며 여기서 0.2 g의 물이 증발하는 정도의 가열량을 기준으로 시간과 온도를 정하였다. 표에서 보듯이 3번 경우가 가장 적합한 것으로 판단하여 본 실험조건으로 선택하였다. 그러나 B1 바인더의 경우는 140°C에서 1분이 최적조건이라고 보고되었다³⁾.

측정된 성형밀도는 12~14 g/cc를 나타내며, 이러한

밀도를 고려하면 성형체는 개기공 형태로 존재하며 따라서 첨가된 용매는 건조 공정에서 전부 제거될 것으로 예상된다. 그러나 염화 제 2동은 수화물 결정체를 이루었다가 300°C부터 분해되며 일부는 CuCl과 같이 매우 안정한 화합물을 이루어 분해가 어렵다⁷⁾. 반면에 질산 동은 170°C에서 분해되어 잔류물이 남지 않는다. 따라서 건조된 성형체는 소결로로 옮겨져서 5N의 농도를 가진 수소 분위기에서 소결과 탈지 처리가 요구된다.

일반적으로 W-Cu의 경우 고용도가 거의 없기 때문에 소결 중 입자재배열이 중요한 조밀화 기구가 된다. 그러나 W-Cu는 전기적 및 열적 특성을 맞추기 위하여 W와 Cu의 비율이 정해져 있으므로 액상의 양을 늘릴 수는 없다. 따라서 W-Cu 분말의 재배열은 오로지 액상의 W분말에 대한 젖음성에 의존할 수밖에 없다. 한편 Cu 액상에 대한 W의 소결 분위기에도 크게 영향을 받는다⁷⁾. 예를 들어, 순수한 수소 분위기에서는 0°의 접촉각이 얻어지며 산소농도가 증가할수록 젖음성은 나빠진다⁸⁾. 본 연구에서 B1 바인더를 사용시 첨가되는 동분말은 아도마이징법으로 제조되어 산소 1000 ppm 이하 및 탄소 500 ppm 이하 등 낮은 순도를 나타내게 되어 용점의 상승과 젖음성의 저하 등이 예상된다. 또한 B2의 경우는 Cu 금속염을 함유하고 있어 분해 시 나오는 기체가 소결분위기에 악영향을 미쳐 낮은 소결성을 나타낼 것으로 판단하였다. 따라서 사출성형체의 소결성을 확인하기 위하여 B1과 B2의 바인더를 사용하여 제조한 성형체를 1400°C, 1시간 소결한 시편의 미세조직 사진을 각각 그림 3(a) 및 (b)에 나타내어 비교하였다. 그림에서 명확하게 보여주듯이 B2의 경우 Cu의 균질한 분포와 결합이 없는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 B1이 사용된 소결체의 경우 분포의 불균일 뿐만 아니라 조대한 기공의 존재로 소결 밀도가 떨어졌음을 알 수 있다. 이는 염에서 환원된 동입자가 미세하여 열역학적으로도 용점이 낮아질 수 있고 동역학적으로도 용해에 걸리는 시간이 짧아 반하여 5마이크론 동 분말은 상대적으로 완전 용해가 어려워 텅스텐 입자 골격이 어느정도 형성된 후 용해되어 생기는 문제로 사료된다.

B2를 바인더로 사용한 소결체에서 우수한 소결특성을 보이는 이유는 금속염으로부터 환원된 상대적으로 미세한 Cu 입자로 인해 액상이 낮은 온도에서

Table 3. The dependence of molding character on preheated mold temperature and mold residence time

| condition | Mold temp. (°C) | residence time (sec.) | remark |
|-----------|-----------------|-----------------------|--------|
| 1 | 140 | 60 | poor |
| 2 | 120 | 72 | poor |
| 3 | 110 | 82 | good |
| 4 | 90 | 106 | good |

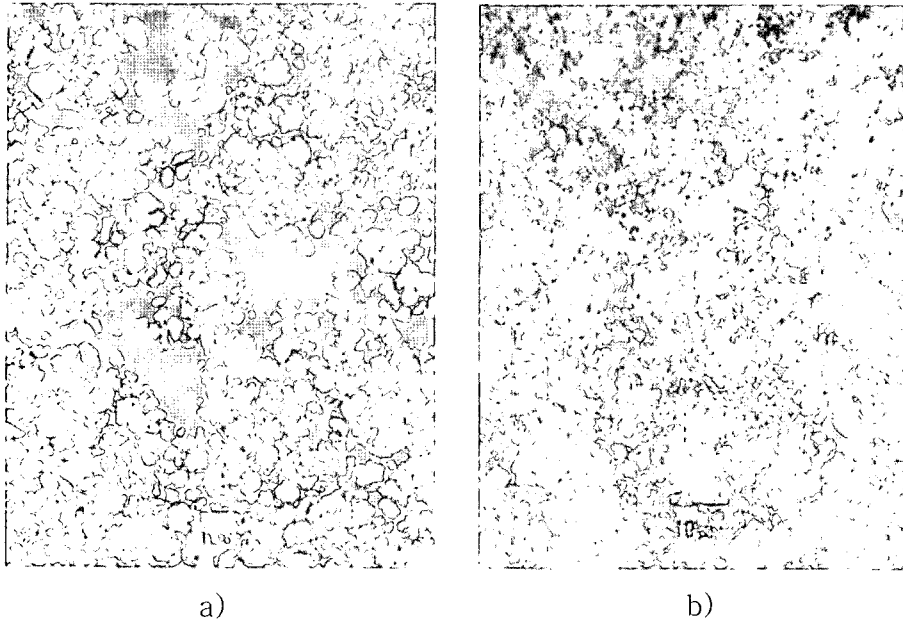


Fig. 3. Optical micrographs of W-10Cu specimens. Binder types were (a) B1 and (b) B2. Samples sintered at 1400°C for 1 h.

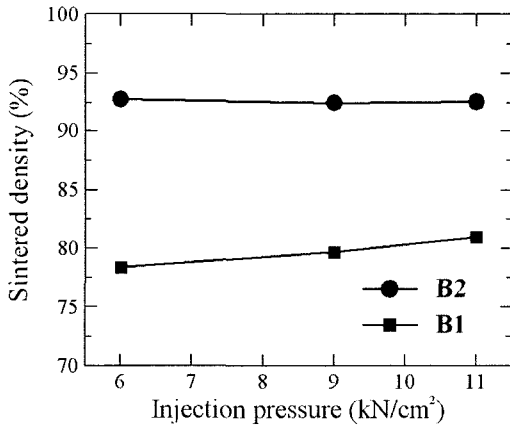


Fig. 4. Effects of injection pressure on the sintered densities of W-10Cu. Samples sintered at 1400°C for 1 h.

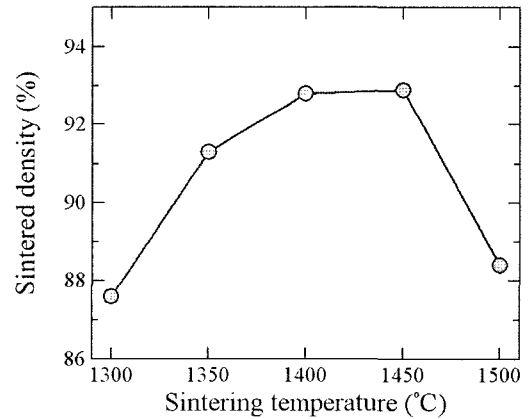


Fig. 5. Effect of sintering temperature on sintered density for the W-Cu prepared by B2.

만들어 지며, 또한 전술한 바와 같이 혼합 및 성형단계에서 바인더의 극성으로 인한 바인더와 분말의 이상적인 균일분포에 기인한 것으로 해석된다.

그림 4는 B1 및 B2 바인더를 사용한 성형체에서 소결밀도에 대한 사출압력의 영향을 나타낸 것이다. B1을 사용한 경우에는 소결 밀도가 사출압력에 따라 선형적으로 변하나 B2를 사용한 경우 성형압력에 대하여 소결 밀도는 독립적인 거동을 나타낸다. B2

바인더를 사용한 경우에서 바인더와 분말의 이상적인 균일분포를 고려할 때, B2 바인더에서의 이러한 거동은 성형압력 즉, 성형 밀도가 낮더라도 균일한 액상의 존재에 의하여 빠른 조밀화가 이루어져 사출압력은 조밀화에 관하여는 무시할 수 있기 때문으로 해석된다.

B2를 사용한 경우 소결온도 1400°C에서 약 93% 정도의 상대밀도를 얻었다. 그러나 이는 양호한 열전

도도를 얻기에는 부족한 결과이다. 따라서 더 조밀한 소결체를 얻기 위하여 소결 온도를 증가시켜 보았다. 그림 5는 B2 바인더를 사용한 W-Cu 성형체의 소결 온도에 따른 상대밀도 변화를 나타낸 도표로서, 1400°C보다 소결온도를 증가하여도 상대밀도는 거의 변화가 없으며 오히려 1500°C에서는 밀도값이 떨어진다. 이러한 밀도감소는 혼합이나 성형 단계에서 발생하는 것이 아니라 고온에서 개기공이 닫히면서 부풀음 변형이 형성되었기 때문으로 생각 된다. 특히, B2를 사용한 경우가 결함이 심하게 발생하였는데, 이는 미세한 동입자의 존재로 급격히 목성장이 일어나며 질산 및 염화 수소등 가스 배출이 많았기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

W-Cu 합금의 균질도와 소결 밀도를 높이기 위하여 Cu가 함유된 금속염을 첨가한 바인더의 MIM 공정에 대한 응용 가능성을 시험하였다. 금속염 첨가 바인더 (B2)가 기존의 바인더(B1)에 비해서 다음과 같은 특징이 있음을 확인하였다.

1. 성형온도 110°C 및 유지시간 82초에서 외관상 최적의 성형체를 얻었다. 이는 기존 바인더의 유지시

간 60초에 비하여는 증가된 시간이다.

2. 금속염 첨가 바인더를 사용할 경우 1400°C에서 1시간 소결할 때 이론밀도의 93%까지의 값을 얻었으며 소결밀도는 사출압력 즉 성형체 밀도와는 무관하였다. 그러나 1500°C이상으로 소결할 경우 결함의 형성이 심해져서 밀도가 낮아졌다.

3. 금속염 첨가 바인더를 사용한 경우 기존의 바인더를 사용한 소결체와 비교하여 내부 결함이 적었고 Cu의 고른 분포를 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. S. Ludvici: Advances in Powder Metallurgy, **3** (1991) 225.
2. I.H. Moon: ATRC-411-93792, sponsored by Agency for Defense Development, Korea.
3. I.H. Moon: The 1994 Powder Metallurgy World Congress, June 15-17, 1994, Paris, France.
4. R. Rivers: US patent 4, 113, 480, 1-4 (1978).
5. Merck Index, 11th Ed., Merck & Co., Inc., 425.
6. R. Gaucher and H. Mueller: Plastics Additives Handbook, Carl Hanser, Muenchen (1984) 302.
7. N.M. Parkih and M. Humenik: J Am. Ceram. Soc., **40** (1957) 315.
8. M. Nicholas and D.M. Poole: J. Mat. Sci., **2** (1967) 269.