

금속분말 사출성형된 순-구리의 미세조직에 미치는 고온 소결조건 의 영향

한다인¹ · 수하르토노 트리¹ · 김동주² · 이은혜³ · 김종하^{4,#} · 고영건^{5,*}

Effect of High-Temperature Sintering Condition on Microstructure Evolution of Pure-Cu Subjected to Metal Injection Molding

D. I. Han, T. Suhartono, D. J. Kim, E. H. Lee, J. H. Kim, Y. G. Ko

(Received May 20, 2022 / Revised July 7, 2022 / Accepted August 2, 2022)

Abstract

In this study, to achieve good electrical conductivity of a charging terminal component in electric vehicles, we investigated the microstructure evolution of pure-Cu subjected to metal injection molding by controlling the sintering variables, such as temperature and time. Thus, three samples were sintered at temperatures ranging from 1000 °C to 1050 °C near to the melting temperature of 1085 °C for 1 and 10 h after thermal evaporation of binder at 730 °C. Both procedures were made using a unified furnace under Ar+H₂ gas with high purity. The structural observation displayed that the grain size as well as the compactness (a reciprocal of porosity) increased simultaneously as temperature and time increased. This gave rise to high thermal conductivity of 90% IACS together with high density, which was mainly attributed to decrease in fractions of grain boundaries and micro-pores working as effective scattering center for electron movement.

Keywords: pure copper, metal injection molding, sintering, microstructure, electrical property

1. 서 론

순-구리(Cu)는 전기전도도와 열전도율이 높은 특성을 가지고 있어 최근 전기자동차 보급확대와 수요증가에 따라 자동차의 전기모터, 배선, 배터리 부품 소재로 사용되고 있다. 특히 전기자동차 충전단자의 고기능화 요구에 따라 전기적 물성에 관한 다양한 연구들이 진행되고 있다[1,2]. 일반적으로 최종 전자부품 소재의 형상은 복잡하기 때문에 기존 기계 가공법이 비해 구조적 신뢰성을 향상시킬 수 있

는 일체화 분말성형법의 하나인 금속분말 사출성형법(metal injection molding, MIM)법에 대한 연구가 이루어지고 있으며 이를 순-구리에 적용한 사례는 산업적 적용에 앞서 연구 태동기에 있다[1-3].

알려진 바와 같이 금속분말 사출성형법은 분말야금법과 정밀 플라스틱 사출성형 기술을 접목한 가공기술로 복잡한 소재부품을 제조할 수 있어 높은 정밀도와 복잡한 형상이 요구되는 금속계 소재부품 제조에 적합한 공정이다. 이 성형법은 사출, 탈지 및 소결의 연속공정으로 기존 기계가공으로만 생산 가능했던 공정에 비해 상대적으로 대량생산과 고신뢰성 형상제어가 가능하여 삼차원 복잡형상의 정밀도가 우수하다[3,4]. 프로세스 중 금속분말과 바인더를 혼합한 피드스탁(feedstock)을 우선적으로 제조한 후 고온 소결을 통해 고밀도화를 달성할 수 있다.

1. 영남대학교 신소재공학과, 대학원생

2. ㈜세아메카닉스, 연구소장

3. 계림금속(주), 연구원

4. 계림금속(주), 연구소장

5. 영남대학교 신소재공학부, 교수

Corresponding Author: Kyerim MIM, Email: jongha@krmim.com

* Corresponding Author: School of Materials Science & Engineering,

Yeungnam University, Email: younggun@ynu.ac.kr

ORCID: 0000-0002-0172-4700

금속분말 사출성형공정 시 소재의 용점에 따라 소결 단계에서 소결 밀도를 높이고자 액상 소결이 이루어지는데, 이는 고체 입자간 결합인 고상 소결에 비해 액상에 의한 물질이동, 입자간 재정립 속도가 빠르고 액체 유동에 의한 결합으로 입자 사이의 빈 공간을 채우기 쉬워 치밀화를 촉진시키기 때문이다.

한편 금속분말 사출성형 소결 후 결정립 크기, 기공크기 및 기공분율은 소결조건과 밀접한 관계가 있다. 소결온도가 높아짐에 따라 기공의 확산이 촉진되어 이론밀도 값에 가까워지며 결정립크기 또한 증가한다고 알려져있다. 특히, 전기전도도 측면에서는 결정립이 조대해지면 전기전도도도 값은 비례적으로 증가하는데 이는 유효장벽으로 작동하는 결정립계 분율이 상대적으로 감소함에 따라 에너지가 낮아지며 기저조직에서 전자기동이 비교적 용이하기 때문이다. 현재까지도 소결온도 조건에 따른 소결밀도 변화에 대한 다양한 금속소재에 관한 연구결과들이 보고된바 있지만 시장수요가 증가될 것으로 기대되는 순-구리 소재의 소결온도 및 시간 조건에 따른 미세조직 및 전기적 물성간의 상관성에 대한 연구결과는 부족하다.

따라서 본 연구에서는 순-구리의 금속분말 사출성형 시 전기적 물성에 미치는 미세조직학적 인자인 결정립 및 기공의 역할에 관해 살펴보고자 하며 이를 위해 동일한 소결분위기에서 온도 및 시간을 순차적으로 제어하여 최종 소결조직 및 전기적 물성을 측정하여 상관관계를 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 창성(주)에서 제조된 구리분말을 사용하였다. Fig. 1(a)은 본 연구에서 사용된 분말 형상으로 구형에 가까운 형상을 가지며 분말의 평균크기는 약 $5.2 \mu\text{m}$ 이며 밀도는 약 4.9 g/cm^3 이다. 화학적 결합제로는 순-구리소재와 결합체의 반응성을 고려하여 유동성 및 탈지성능이 우수한 왁스 결합제와 고분자계 결합제를 사용하였다. 기계적으로 혼합된 금속분말과 결합제를 사출성형기를 사용하여 길이 100, 폭 30 그리고 두께 4mm 판형상을 시편으로 사출하였다. 사출 후 Fig. 1(b)와 같이 $730 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열적 탈지를 수행하여 시편에 존재하는 결합제를 완전히 제거하였다. 이후 순-구리의 용융

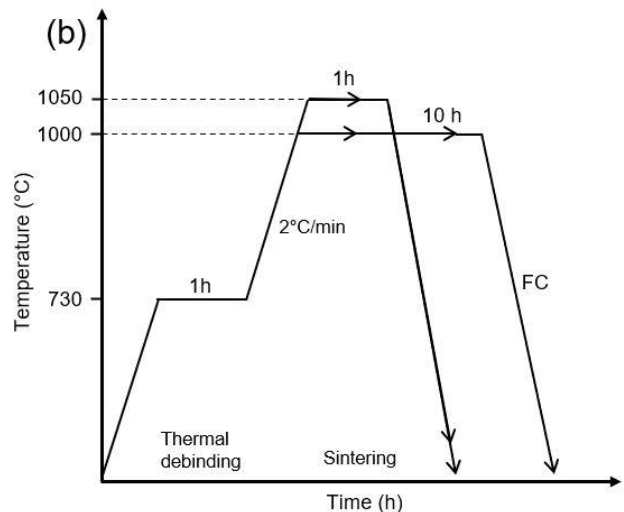
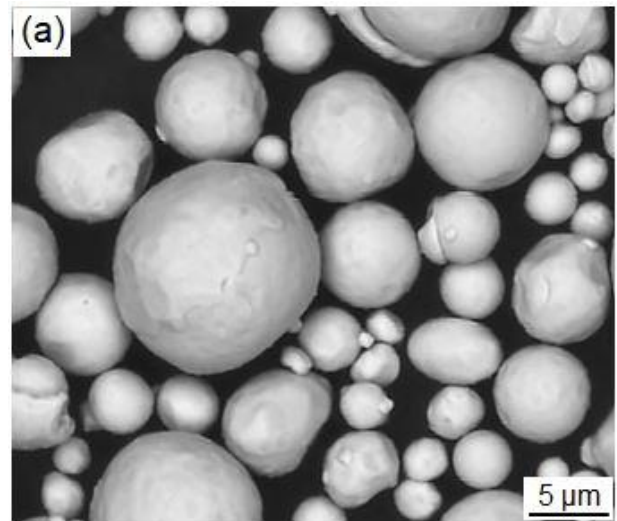


Fig. 1 (a) SEM image of pure-Cu powder and (b) thermal history of thermal debinding and sintering used for the present MIM

온도인 $1085 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 분당 $2 \text{ }^\circ\text{C}$ 속도로 승온하여 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10시간 소결 및 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 고온 소결한 후 노냉하였으며 순-구리는 산소와의 반응성을 최소화하고자 탈지 및 소결은 일체화된 연속도에서 불활성 가스인 아르곤과 수소의 혼합가스 분위기에서 수행하였다.

이후, 시편을 400, 800, 1200, 2400번 사포로 기계적 연마를 수행하였으며 다이아몬드 서스펜션을 이용하여 최종 폴리싱 후 미세조직을 관찰하기 위해 NH_4OH 25ml, H_2O_2 50ml, 그리고 증류수 25ml 혼합용액에서 5초동안 부식하였다. 광학현미경(optical

microscopy, OM) 관찰을 통해 상부면과 단면조직을 관찰하고 결정립크기와 소결 후 내부에 존재하는 기공크기 및 분율을 계산하였다. 주사 전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 에너지 분산형 분광분석(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)을 통해 시편 표면에 존재하는 기공 및 불순물을 정량적으로 분석하였다. 전기전도도는 교류 4단자법으로 측정하였으며 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변화시켜 15초동안 0.3초 간격으로 비저항을 측정하였다. 측정한 값을 통해 절대값의 평균치로부터 전기전도도를 산출하였으며 각 시편당 10회 이상 전기전도도를 측정하여 평균값을 계산하였다. 기계적 물성을 평가하기 위해 마이크로 비커스 경도계에 100g, 10초 압입조건을 도입하여 경도값을 측정하였으며 각 시편당 각 10회씩 측정한 후 평균값을 제시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 소결 후 미세조직

Fig. 2 는 세가지 다른 소결 조건에 따른 순-구리 소재의 미세조직 사진 및 결정립 크기의 분포도이다. Fig. 2(a), (b), (c)는 소결 후 상부표면 미세조직 결과로서 고온 소결시 상부 표면부는 제어 분위기와 가장 많이 접촉하는 부분이고 Fig. 2 (d), (e), (f)는 소결 후 단면 미세조직 결과로서 단면은 열적 이력을 확인할 수 있기 때문에 상부면과 단면의 미세조직 및 기공률 차이를 확인하였다. 소결 조건에 따른 결정립 크기, 기공 크기 및 기공률 분석 결과를 Table. 1 에 나타내었다. 일반적으로 순-구리의 적층결함에너지(stacking fault energy, SFE)는 300 계 스테인리스강과 유사하게 매우 낮아 시간에 관계없이 동일하게 어닐링 쌍정이 관찰되었다. 하지만 동일한 화학적 부식조건에도 불구하고 결정립들이 서로 다른 명암비를 나타냈는데 이는 결정방향성 및 입계 에너지와 연관된 것으로 생각된다. 소결 온도가 증가하게 되면 결정립 성장을 통해 전기전도도가 대체적으로

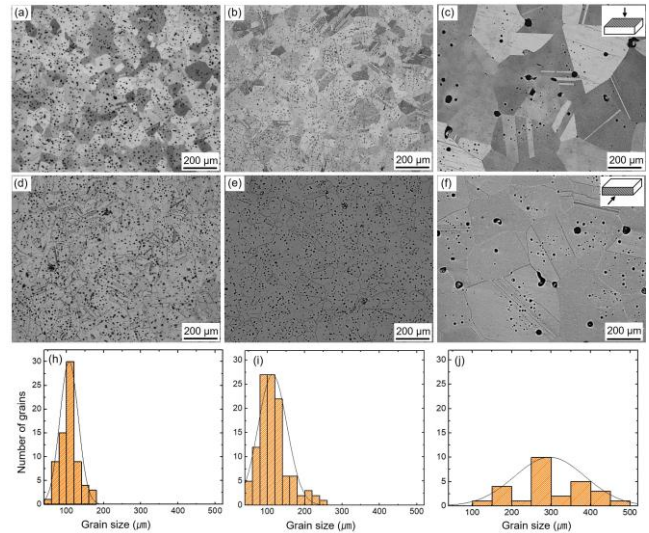


Fig. 2 Microstructural analysis of MIM-treated pure-Cu at 1000 °C for (a) 1 h and (b) 10 h, and (c) 1050 °C for 1 h

향상된다고 알려져 있어 결정립 크기 제어는 전기전도성 측면에서 우선적으로 고려되어야 할 부분 중 하나이다.

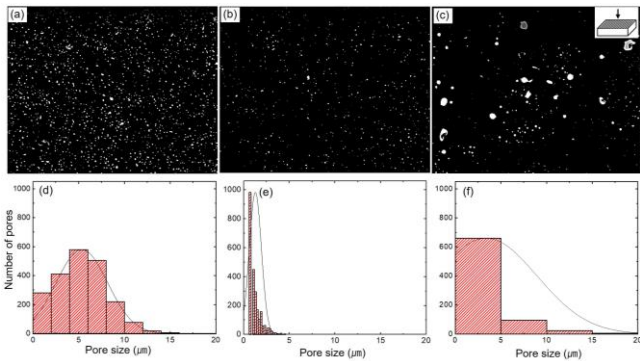
Fig. 2 (h), (i), (j)에서 소결 조건에 따른 결정립 크기를 나타내었다. 1000 °C 에서 1 시간 및 10 시간 소결하였을 때 평균 결정립 크기는 각각 약 107 및 115 μm 로 대체적으로 유사하였지만 1050 °C 에서 1 시간 소결한 경우 약 300 μm 인 조대한 결정립들이 관찰되었다. 이는 소결 열처리시 결정립 크기의 변화는 시간보다 온도 의존성이 더 크기 때문에 비록 50 °C 차이이기는 하지만 1050 °C 에서 소결하였을 경우 1000 °C 에서 소결한 시편보다 약 3 배정도 조대한 결정립이 관찰되었다. 반면, 동일한 온도조건에서 수행한 두 미세조직을 비교할 때 소결 시간에 따른 결정립 변화는 상대적으로 미약하다. 상부표면 및 단면 미세조직에

서의 기공분포는 1000 °C 에서는 입계와 입내 비교적 균일하게 분포하고 있으며 1050 °C 의 경우 비교적 조대한 기공이 입계에서 주로 관찰되었다.

Fig. 3 은 상부표면의 2 차원적인 기공률 및 분포를

Table 1 Microstructure and hardness of MIM-treated pure-Cu with respect to sintering temperature and time

temperature (°C)	time (h)	average size (μm)		fraction (%)	Vickers hardness (Hv)
		grain	micro-pore		
1000	1	107 \pm 25	3.2 \pm 2.0	4.5 \pm 0.3	48.9 \pm 2.1
1000	10	115 \pm 25	1.3 \pm 0.5	2.9 \pm 0.3	50.6 \pm 3.2
1050	1	295 \pm 30	5.5 \pm 3.0	4.0 \pm 0.3	40.1 \pm 4.9



나타내었다. 상부표면과 단면의 미세조직 관찰결과

Fig. 3 Micro-pore analysis of MIM-treated pure-Cu at 1000 °C for (a) 1 h and (b) 10 h, and (c) 1050 °C for 1 h

기공률에 있어 큰 차이가 없어 표면결과를 제시하였다. 소결 후 기공형성과 관련하여 Fig. 3에서 보이는 바와 같이, 1000 및 1050 °C 에서 1 시간 소결 조건에서 기공률은 약 4.5 및 4.0%로 측정되었으며 대체적으로 유사한 최종 소결 밀도를 나타내었다. 동일한 소결 온도에서 1 시간 및 10 시간 후 평균 기공크기는 약 3.2 및 1.3 μm 로 입내와 입계에서 균일하게 관찰되었으며 시간이 증가함에 따라 기공 크기가 절반 이하로 감소하였다. 1000 °C 조건에서 1 시간 소결 시 최대 기공크기는 약 15 μm 이고 10 시간 소결 시 최대 기공크기는 약 5 μm 를 나타냈다. 반면, 1050 °C 소결 온도의 경우 평균 기공의 크기는 약 5.5 μm 를 가지며 본 연구에서 제시한 분포도에서는 나타내지 않았지만 기공의 크기가 약 50 μm 정도인 비교적 큰 기공이 입계 부근에서 일부 관찰되었다. 이는 소결 시 계의 전체 계면에너지 감소하고자 입내에 존재하는 기공이 이동하여 결정립계의 기공과 결합되어 큰 기공을 형성하였다고 생각된다. 일반적으로 고온 소결 시 결정립 성장과 기공의 형성은 확산 현상과 밀접한 연관성이 있는데 소결 시 일어나는 대표적인 확산기구로는 표면확산(surface diffusion), 격자확산(lattice diffusion), 그리고 입계확산(grain boundary diffusion) 등이 있다. 표면확산은 소결 초반에 주로 발생하는 확산기구로 확산에 필요한 활성화가 낮아 확산이 쉽게 일어나기 때문에 최종 소결체에 미치는 영향은 크지 않는데 비해 격자 및 입계확산은 소결체의 치밀도에 영향을 준다고 알려져 있다[5, 6].

이러한 격자 및 입계확산은 시간변수보다는 온도 변수에 상대적으로 더 크게 의존하며 순-구리의 용융점을 고려한다면 1050 °C 에서는 국부적인 액상 소결의 가능성이 있기 때문에 결정립 및 기공크기가 다른 것으로 판단된다. 따라서 전기적 물성과 관련하여 1050 °C 에서 평균 결정립이 크며 상대적으로 입내에 기공의 분포량이 낮고 결정립계 근처에 조대한 기공이 존재하기 때문에 전자이동에 방해되는 결정학적인 요소가 줄어 전기전도도 측면에서는 우수할 것으로 예측된다.

예측되는 전기적 물성과는 달리 기계적 경도 물성은 상이한 거동을 보인다. 대개 분말 소결 후 기공 특성 및 결정립 크기에 따라 경도값이 변화하는데 1000 °C/10 시간, 1000 °C/1 시간, 그리고 1050 °C/1 시간 순서로 감소하였으며 해당 결과를 Table 1 에 제시하였다. 1000 °C 및 10 시간 조건에서 상대적으로 결정립 조대화가 덜 발생함과 동시에 미세기공 크기가 작고 및 그 분율이 낮았기 때문이다.

3.2 소결 후 성분 분석

Fig. 4 는 세가지 다른 소결 조건에 따른 순-구리 소재의 상부 표면의 EDS 성분 분석 결과를 나타내었다. 소결 후 표면부와 단면조직 관찰결과 큰 차이가 없어 상부 표면의 성분 분석 결과를 제시하였다.

소결 후 표면의 성분분석 결과를 나타낸 Fig. 4 에서 보이는 바와 같이, 순-구리의 기공분포는 1000 °C 에서는 소결 시간과 관계없이 입계와 입내에서 균일하게 분포함을 다시 한번 확인하였고 1050 °C 의 경우 1000 °C 에 비해 기공의 크기가 성장하였으며 더불어 일부 지역에서는 조대한 크기의 기공이 입계에서 관찰되었다. 소결 조건과 관계없이 순-구리의 성분 분석 결과 구리 함량은 약 97 wt.% 이상을 가지며 산소의 함량 또한 약 0.7 wt.%로 큰 차이가 없음을 확인하였다. 순-구리의 특성상 산소와의 반응성이 높기 때문에 소결 중 산화구리 형성을 방지하기 위한 소결체의 불순물 제어는 중요하다. 산화구리가 발생할 경우 전기 전도도 값이 저하될 수 있기 때문이다. 한편, 비교적 탄소의 함량이 높게 나타났는데 이는 분석시간과 진공 노에서 분석이 이루어질 때 잔류가스에 의한 전자와의 반응성으로 인해 탄소가 검출된 것으로 판단된다. 하지만 본 연구에서의 불순물의 함량은 순-구리 소재의 소결성

Table 2 Electrical conductivity of MIM-treated pure-Cu with respect to sintering temperature and time

temperature (°C)	time (h)	electrical conductivity (%IACS)
1000	1	78 ±3
1000	10	83 ±2
1050	1	90 ±2

및 전기적 물성을 저하시킬 만한 수준은 아니라고 판단된다[7, 8].

이외에도 소결 시 순-구리 소재의 표면부에서 기공과 유사한 형상(Fig. 4(b) 및 4(c))이 관찰되었는데 이는 성분분석 결과 구리로 확인되었으며 소결 시 구리분말의 입자간 공간의 치밀화가 완전히 이루어지지 못해 나타난 것이며 액상 소결이 발생하였음을 간접적으로 보여준다[8].

위와 같은 결과에도 불구하고 불순물의 함량을 제어하기 위해서는 혼합가스 대신 고순도 아르곤 가스 사용이 필요하고 이에 관한 향후 산업적인 관점에서 부차적인 연구가 필요하다.

3.3 소결 후 전기적 물성

Table 2는 소결 후 세가지 다른 소결 조건에 따른 순-구리의 전기적 물성값의 변화를 나타내었다.

전기 전도도의 단위인 %IACS(international annealed copper standard)는 어닐링한 순-구리의 293K에서의 전기 전도도인 5.80×10^7 S/m에 대한 백분율 값이며 소재의 전기 전도도를 상대적 값으로 나타내는 단위이다. 일반적으로 결정립 성장에 따라 전기 전도도는 증가한다고 알려져 있으며 분말 야금된 소재의 경우 기저조직에 존재하는 기공과 같은 미세 결함으로 인해 전자의 분산을 촉진시켜 저항을 증가시킨다고 알려져 있다[9]. 본 연구에서는 결정립 크기와 소결체 내부에 존재하는 기공과 같은 결함을 모두 고려하여 전기적 물성의 상관관계를 분석하였다. 1000 °C에서 1시간 및 10시간 고온 소결 시 전기 전도도는 약 79 및 83 %IACS로 나타났다. 결정립 크기는 유사하지만 소결 시간이 길어짐에 따라 소결 거동이 촉진되어 10시간 소결 시 미세조직에 분포하는 기공 크기 및 분율이 상대적으로 감소하여 전기 전도도가 증가하였다. 다시 말해서 1000 °C에서 전기 전도도의 변화는 소결 후 순-구리의 결정립 크기의 변화가 아닌 기공 특성변화에 기

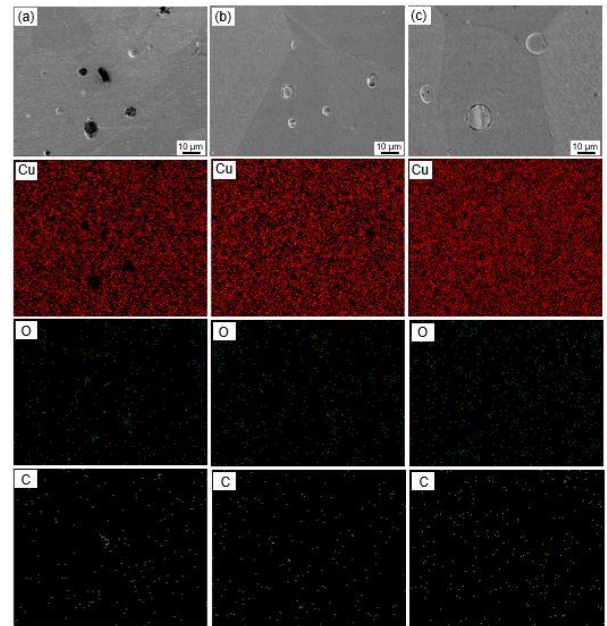


Fig. 4 SEM/EDS analysis of MIM-treated pure-Cu at 1000 °C for (a) 1 h and (b) 10 h, and (c) 1050 °C for 1 h

인한다. 한편, 1050 °C에서 1시간동안 소결한 경우 1000 °C에 비해 결정립 크기가 약 3배 정도 크고 기공률은 1000 °C에서 1시간 소결 시 기공도와 유사하지만 열적 확산으로 인해 대부분의 미세기공이 입계 근처에 존재하기 때문에 전자이동 시 방해되는 요소가 상대적으로 감소하여 약 90 %IACS 값을 나타내었다.

따라서 금속분말 사출성형된 순-구리 소재의 전기 전도도 값은 소결 온도 및 시간이 증가함에 따라 발생하는 결정립 조대화(혹은 입계 분율 감소)와 전자 이동의 방해물인 미세 기공이 분포하는 위치에 따라 결정됨을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 금속분말 사출성형된 순-구리의 소결 온도 및 시간에 따른 미세조직 및 이에 따른 전기적 물성의 변화에 관해 살펴보았다. 상대밀도 측면에서 유리한 일부 액상 소결이 가능한 용융점 아래 1000 및 1050 °C에서 고온 소결하였다. 동일한 소결 시간에서 소결 온도가 높아짐에 따라 결정립이 3배 이상 조대화되었다. 또한 1000 °C에서 소결 시간이 길어질수록 평균 기공크기 및 분율이 점진

적으로 감소하였으며 1050 °C 에서는 1000 °C 에서 보다 결정립계 부근에 상대적으로 큰 기공들이 관찰되었다. 비커스 경도값을 비교하였을 때 결정립 및 기공 크기가 커질수록 기계적 물성이 감소하였으며 상대적으로 조대한 결정립과 높은 기공율을 나타내는 1050 °C 에서 1 시간 소결한 경우 약 40 Hv 정도 측정되었다. 1000 °C 에서 1 시간 소결 시 측정된 전기 전도도는 약 79 %IACS 으로 가장 낮았으며 1050 °C 에서 1 시간 소결 시 90 %IACS 를 가져 본 연구결과에서는 가장 높은 전기 전도도를 나타냈다. 이는 전자기동에 방해물로 작용하는 결정립계와 미세기공이 결정립계에 대체적으로 분포함으로써 전기 전도도를 향상시켰다고 판단된다.

후 기

본 연구는 중소벤처기업부의 ‘산학협력사업(#222C000655)’ 및 산업통상자원부의 ‘산업혁신인재성장지원사업(#P0002019)’ 지원 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] H. Imai, K. Kondoh, S.Li, J.Umeda, B. Fugetsu, M. Takahashi, 2014, Microstructural and electrical properties of copper-titanium alloy dispersed with carbon nanotubes via powder metallurgy process, *Mater. Trans.* Vol. 55, No. 3, pp. 522-527. <https://doi.org/10.2320/matertrans.Y-M2013846>
- [2] N. Kumar, A. Bharti, M. Dixit, A. Nigam, 2020, Effect of powder metallurgy process and its parameters on the mechanical and electrical properties of copper-based materials: literature review, *Powder metall. Met. Ceram.* Vol. 59, No. 7, pp. 401-410.
- [3] S. Husein, J. H. Park, D.Y. Choi, Y.G. Ko, 2014, Influence of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of Fe-2Ni-2Cu alloy processed by metal Injection moulding, *Mater. Res. Innovations* 18, 2, 633-637. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000542>
- [4] A. Omar, I. Subuki, N. Abdullah and N. Hassan, 2009, Production of medical devices prototype through metal injection molding technique, *Mater. Res. Innov.*, Vol. 13, No. 3, pp. 320-322. <https://doi.org/10.1179/143307509X440640>
- [5] W. D. Kingery, M. Berg, 1955, Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion, *J. Appl. Phys.*, Vol. 26, No. 10, 1205-1212. <https://doi.org/10.1063/1.1721874>
- [6] R. M. German, J. F. Lathrop, 1978, Simulation of spherical powder sintering by surface diffusion, *J. Mater. Sci.*, Vol.13, pp. 921-929. <https://doi.org/10.1007/BF00544686>
- [7] H. Ye, X. Y. Liu, H. Hong, 2008, Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding: A review, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 200, No. 1-3, pp. 12-24. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>
- [8] D. Annicchiarico, J. R. Alcock, 2014, Review of factors that affect shrinkage of molded part in injection molding, *Mater. Manuf.*, Vol. 29, No. 6, 662-682. <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.880467>
- [9] H. Imai, K. Kondoh, S.Li, J.Umeda, B. Fugetsu, M. Takahashi, 2014, Microstructural and electrical properties of copper-titanium alloy dispersed with carbon nanotubes via powder metallurgy process, *Mater. Trans.* Vol. 55, No. 3, pp. 522-527. <https://doi.org/10.2320/matertrans.Y-M2013846>