

Hot pressing으로 제조된 Cu-W계 소결재의 미세조직 및 내마모특성

박지환 · 김수방 · 박윤우

성균관대학교 금속 · 재료공학부

Microstructure and Wear Resistance Properties of Cu-W Sintered Materials Fabricated by Hot Pressing

J. H. Park, S. B. Kim and Y. W. Park

Division of Materials Science and Engineering

Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Suwon, Korea, 440-746

e-mail : ywpark@yurim.skku.ac.kr

(1999년 10월 15일 받음, 2000년 2월 15일 최종수정본 받음)

초록 Cu-20wt.%W 복합재료를 800°C에서 1000°C의 소결온도에서 15MPa과 30MPa의 소결압력으로 30분과 60분 동안 유지하여 진공가압소결하였다. 진공가압소결로 제조한 결과 일반적인 소결공정에 비해 높은 밀도와 경도값의 상승 및 내마모성이 향상되었다. 그런데, 15MPa의 소결압력에서 Cu-W의 미세조직은 W이 부분적으로 불균일하게 군집한 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 구리와 텅스텐간의 상호 불고용성과 소결시 소결압력의 차이의 의한 효과라 생각된다.

Abstract Cu-W composites containing 20wt.% W were fabricated by hot pressing. Hot pressing was carried out at temperatures ranging from 800 to 1000°C under pressures of 15MPa or 30MPa for 30min and 60min. This process gave composites of higher density, higher hardness and higher wear resistance than the conventional sintering processes. However, the microstructure of Cu-W composites under pressure of 15MPa revealed there was an inhomogeneous distribution of W, segregation of W in some area. These undesirable results are attributed to the immiscibility of W in Cu and the pressure effect on sintering.

Key words : hot pressing, sintering, composite, tungsten, copper, wear, electronic conductivity

1. 서 론

분말야금법으로 제조되는 Cu-W계 소결합금은 높은 아크저항과 우수한 내마모특성을 가지고 있다. 전극재료는 기 지금속에 산화물을 분산 강화시켜 제조되고 있으며 이는 Cu 용점 이상의 온도에서 높은 열전도도 및 전기전도도를 유지하기 때문이다. 최근에는 산화물을 대신하여 텅스텐을 분산 강화시킨 합금계에 대한 연구가 많고, 고용점 금속인 텅스텐이 산화물과 별차이 없이 높은 고온 강도와 내아크성을 유지하면서도 열 및 전기전도도면에서 산화물보다 양호하고 Cu/W 계면에서의 반응성이 없으며 고상접착도 매우 우수하다. 또한 두 성분간의 상호 용해도도 없는 장점이 있다.^{1~4)}

Cu-W계 접점재료는 전류차단기 및 대용량 회로차단기, 내아크 특성이 요구되는 곳이나 용접용 전극으로 이용되며, 방위산업용소재 및 초고압 전기접점재료로 응용되고 있다.^{2,4)} Cu-W 합금계에서는 두 금속의 비중차이 때문에 분말의 편석에 의한 불균일 혼합문제가 있으며, 용침법에 의한 치밀화공정은 복잡한 형상의 제품에는 적용하기 어려우며, 소량의 텅스텐을 분산강화용 성분으로 첨가하는 Cu

-W 전극재료의 제조에는 적용이 어렵다.⁵⁾ 미세구조의 균일화와 치밀화를 효과적으로 얻을 수 있으며 일정한 기계적 성질을 유지하면서 열 및 전기전도도를 저하하지 않는 새로운 합금제조공정이 요구된다. 이를 위하여 hot pressing을 이용하여 Cu-W 합금을 제조하였는데, hot pressing을 이용하여 제조할 경우 가압에 의한 높은 소결 구동력으로 기공을 거의 다 소멸시킬 수 있으며, 소결 첨가제를 완전히 제거하거나 그 첨가량을 최소화 할 수 있다. 따라서 소결시 발생하는 결함이나 기공을 최소한으로 감소시킬 수 있고, 소결 밀도가 높고 기계적 성질이 우수한 소결체를 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 소결체는 전기 기기의 접점부품으로써 가동접점, 고정접점이나 가동접촉자등에 사용되는데, 접점재료상에서 구리기지나 황동기지에 마찰압접이나 확산 접합을 이용하여 접합되어 사용되고 있다.⁶⁾ 따라서, 이 실험의 목적은 이러한 전기 기기용 접점재료나 접촉자등을 제조하는데 있어서 기공이 소멸된 전기적, 기계적 물성이 향상된 전기접점재료를 제조하는데 있다.

2. 실험 방법

Cu-W 합금 제조시 W 분말은 평균 입도 1.16μm인 대한

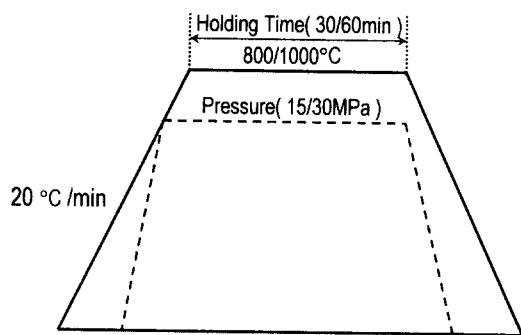


Fig. 1. Temperature-time-pressure diagrams for hot-pressing.

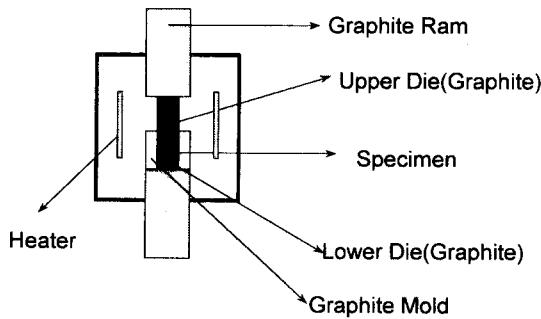


Fig. 2. A schematic illustration of hot pressing.

중석제품(주)이며, Cu분말은 -325 mesh의 창성제품(주)을 사용하였다. Cu분말과 20wt.%의 W분말을 함께 rotating mixing jar에서 100rpm으로 12시간동안 혼합하였으며, 혼합된 분말을 4톤의 압력으로 30분간 냉간 성형한 후에 압분체를 10^{-3} Torr의 진공분위기에서 그림 1의 공정도와 같이 800~1000°C의 소결온도로 가압소결하였다. 소결시 승온속도는 20°C/min이고, 소결유지시간은 30, 60분으로 행하였다. 그림 2에서의 hot pressing의 모식도와 같이 몰드는 graphite를 사용하였고, 몰드 내벽과 시편사이에 BN을 도포한 carbon foil을 삽입하여 몰드와 시편과의 반응을 차단하였으며, 몰드의 임계압력(50MPa)내에서 가압하여 소결하였다. 몰드내의 열이 외부로 방출됨을 방지하기 위하여 SiO_2 분말을 시편의 아래위로 5mm정도 도포하였으며, 소결시간은 30분에서 60분까지 유지하였으며, 소결공정중에 15, 30MPa의 압력으로 가압하여 소결체 내부의 기공감소를 유도하였다. 그림 1의 공정도에서 소결압력을 가할 때 소결온도 30°C 이전부터 가압하여, 소결유지온도에서 15, 30MPa이 정확히 가해지도록 하였으며, 소결유지시간이 종료하면 가압을 중지하여서 유압이 서서히 빠져나가도록 방치하였다. 또한, 소결체가 압력에 의한 효과를 충분히 받게 하기 위해서 냉간가압한 시편자체의 두께가 10mm이상이 넘지 않도록 하였다. 제조된 성형체는 연마하여 X선회절분석 및 광학현미경과 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였으며, 아르카메데스의 원리를 이용한 측정법으로 소결체의 밀도를 측정하였으며, 소결조건에 따른 전기전도도 측정하였다.

내마모성은 그림 3의 암슬러식 마모시험기를 사용하여

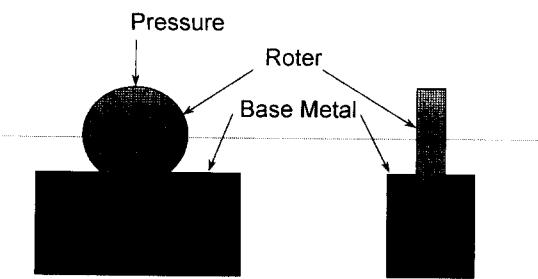


Fig. 3. A schematic illustration of wear test principle.

평가하였다. 그림 3에서와 같이 상대재로서는 지름 46mm, 두께 5mm의 roter(오스테나이트계 Ni주철)를 사용하였으며, 이때의 하중은 80N, 마모거리는 500m로 일정하게 하였고, 마모속도는 3m/sec로 유지하였다. 비마모량은 W_s 는 다음식에 의해 계산하였다.

$$W_s = (Bb^3)/(8\pi pl) \quad (\text{mm}^3/\text{Nm})$$

W_s : 비마모량 (mm^3/Nm) r : roter의 반경 (mm)

B : roter의 두께 (mm) p : 하중 (N)

b : 마모흔의 길이 (mm) l : 마모거리 (m)

3. 결과 및 고찰

일반적인 소결은 분말입자사이의 neck의 형성으로 인한 모세관압력과 확산 등으로 치밀화되지만, hot pressing을 이용한 진공가압소결법은 외부에서 가해지는 압력의 영향으로 인하여 치밀화속도가 높아지게 된다. 따라서, 밀도의 뚜렷한 향상을 가져올 수 있으며, 일반소결보다 소결온도를 낮출 수 있을 뿐 아니라, 소결시간의 단축도 가능하다. 가압소결은 분말혼합체나 냉간성형체를 다이에 넣어 일축방향으로만 압력을 가하는 방법으로써 보통 heater급의 고순도 흑연다이를 사용하며, 흑연의 임계 사용압력(50MPa) 내에서 소결이 이루어진다. 가압소결의 치밀화의 구동력은 외부압력이 실제로 분말입자간의 접촉면에서 얼마만큼 가해지는가에 따라 분말에 가해지는 유효압력이 달라지게 된다. 가압소결의 소결기구를 살펴보면, 체확산이나 임계확산 뿐 아니라 상압소결에서는 무시할 수 있는 소성변형과 creep도 중요한 소결기구로써 작용한다. 따라서 가능한 모든 치밀화기구가 동시에 작용할 수 있기 때문에 일반소결에서와 같이 치밀화율은 각 기구에 따른 치밀화율의 총합으로서 나타나며, 주어진 계에서 소결온도, 소결압력이나, 분말입자크기, 목(neck)의 크기 등에 따라 치밀화의 지배기구가 달라지게 된다.^{7~8)}

상기와 같은 진공가압소결(hot pressing) 법으로 제조한 소결체의 표면을 연마하여 X선회절 분석한 결과 그림 4에서와 같이 800~1100°C의 소결조건에서 가압소결하였지만, Cu-W의 화합물의 형성이나 상호고용화가 일어나지 않음을 확인할 수 있었으며, Cu-W 전기접점재료의 특징인 고온, 고압에서도 안정한 Cu/W 계면이 형성되었음을 알 수 있다. 일반적으로 Cu-W 복합재료를 제조할 때 소결 전의 냉간 성형 단계에서의 성형밀도는 W 함량이 증가함에

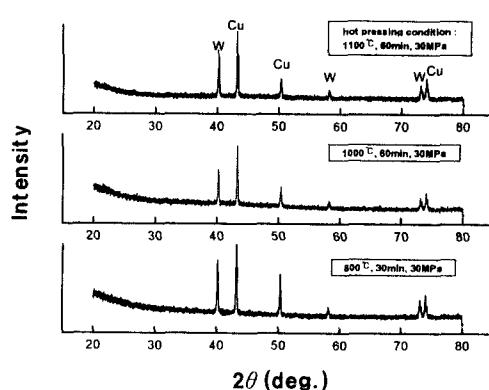


Fig. 4. XRD patterns of the hot-pressed Cu-W composite at different temperature.

따라 감소함이 보고되고 있는데, 이러한 결과는 높은 강도와 경도를 가진 W의 첨가에 의한 Cu분말의 성형성이 저하되는데 기인한다.⁹⁾ 소결후 밀도에 있어서도 W의 조성도 증가함에 따라 저하되며, Cu-15vol.%W 소결체의 경우 이론적 밀도의 75%로 낮은 소결 치밀화율이 나타남을 보고하였다.¹⁰⁾ 이는 W분말이 첨가되면서 순수한 Cu조직에 비해 두 가지 큰 조직적 변화를 보고하고 있는데, 순수한 Cu시편에 비해 Cu 결정립의 크기가 작아지고, 기공의 양도 증가함이 알려졌다. 이는 W조성이 증가하면서 상대적으로 Cu분말간의 접촉반도가 감소되어 소결성이 저하된 것에 기인한다.^{9~10)} 전공가압소결에 의해서 소결밀도의 증가와 소결시간의 감소로 인한 Cu 결정립의 크기의 감소도 예상되는데, W 분산입자는 Zener가 제시한 기구로 해석하면, W은 불순물과 같이 분말입자의 성장을 방해하므로 소결중의 입자의 성장을 제어하며, 분말입계가 미세한 W의 분산입자에 끼여 기공소열을 둠는 원자확산을 위한 입계통로를 제공할 수 있다는 점에서 오히려 W의 함유가 소결 치밀화를 둠는 한 인자로 해석된다.¹¹⁾

전공가압소결로 제조할 경우 그림 5에서처럼 소결압력의 효과로 인하여 상대밀도가 98%까지 증가됨을 관찰하였다. 그림 5의 소결조건 1에서 소결온도 800°C에서의 일반적인 고상소결의 경우 이론적 밀도의 60%정도로 측정되었으며, 소결조건 2의 1100°C에서 Cu의 용융점(T_m : 1083°C) 이상의 온도에서 무가압 액상소결한 경우에는 이론적 밀도의 92%까지 증가하였다. 그러나, 소결조건 3~8까지와 같이 전공가압소결한 경우에는 이론적 밀도의 97%에서 99%까지 밀도가 크게 상승함을 볼 수 있다. 이는 소결체내의 현저한 기공의 감소를 의미하며, 이로 인한 전기접점재료상의 기계적, 전기적 물성의 향상이 기대된다. 이를 확인하기 위해 그림 6과 같이 소결조건에 따른 전기전도도를 측정한 결과 전기전도도가 상승함을 알 수 있었다. 또한, 내마크성과 내마모성을 향상시키기 위해 첨가하는 W은 Cu기지의 전기접점재료에서 치밀화의 감소로 인하여 W을 제한적으로 첨가하였는데, 전공가압소결시에는 W을 20wt.%까지 첨가하여도 높은 치밀화율을 가질 수 있음을 관찰하였다. 따라서 전공가압소결법으로 전기적, 기계적 물성이 향상된

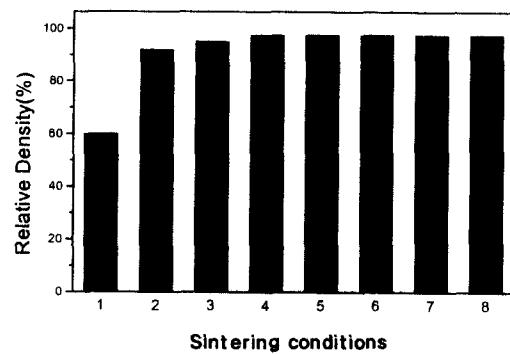


Fig. 5. The density of the bulk Cu-W composite prepared by hot pressing.

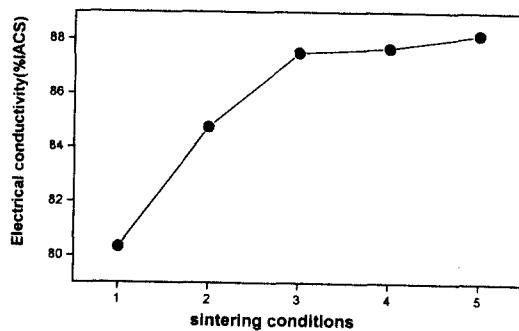


Fig. 6. Variation of electrical conductivity of Cu-W alloys.

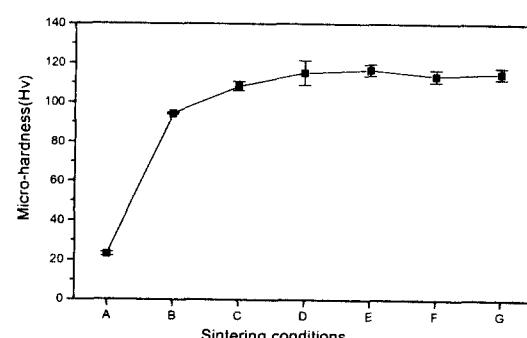


Fig. 7. The micro-hardness of the sintered Cu-W.

전기접점재료를 제조할 수 있으리라 생각된다.

경도값을 조사하기 위하여 Micro-Vickers 경도기를 사용하여 50gf의 하중으로 측정한 결과 그림 7에서처럼 소결압력과 소결온도가 증가할수록 경도가 상승함을 관찰할 수 있

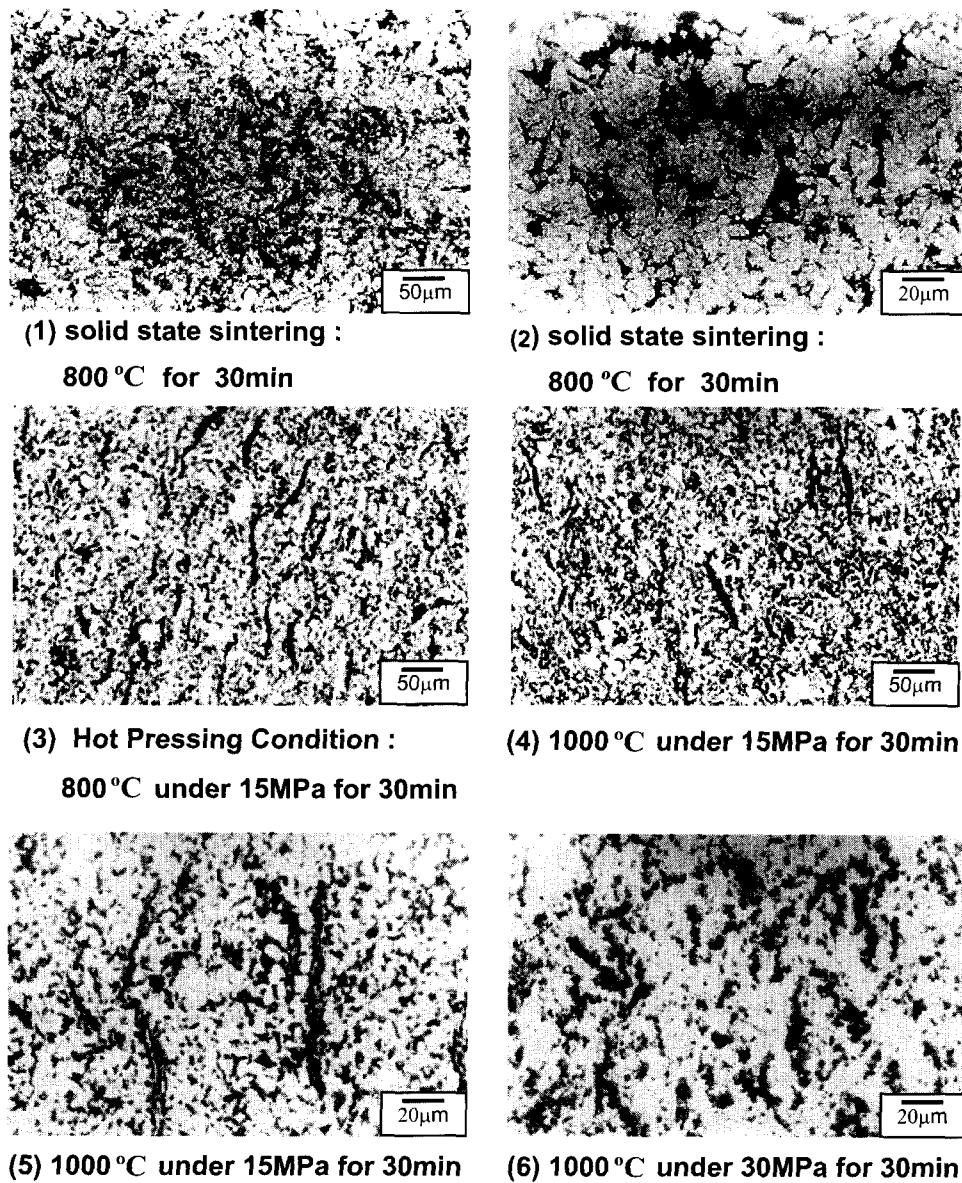


Fig. 8. Optical micrographs of the sintered Cu-20wt.%W.(tungsten : black, copper : light)

었으며, A에서처럼 일반적인 무가압 소결인 고상소결의 경우 상대적으로 매우 낮은 경도값을 나타내었다. 소결온도와 압력이 증가함에 따른 소결체의 치밀화로 인해 기공의 현저한 감소로 경도값이 상승한 것이라 생각된다.

가압소결한 소결체의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과 그림 8의 (1), (2) 같이 일반적인 소결압력없이 고상 소결로 소결할 경우 Cu와 W의 큰 비중차로 인해 Cu기지내에 W입자들이 균일하게 분포하지 못하고 편석되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 그림 5의 소결조건 1에서 밀도 또한 이론적 밀도의 60%정도밖에 도달하지 못하였으며, 미세경 도측정에서도 그림 6의 소결조건 A와 같이 경도값도 매우 낮음을 알 수 있다. 그러나, 그림 8의 (3)에서 (6)까지 전 공가압소결한 시편의 조직 사진을 살펴보면, W입자가 비교적 고르게 분포되었음을 알 수 있으며, (3), (4), (5)와 같이 소결온도 800°C, 1000°C에서 15MPa의 소결압력으

로 소결한 경우에는 W입자가 needle 형태로 분포된 것을 알 수 있다. 이는 소결시에 일축 방향의 가압으로 인한 압력의 효과에 의해서 W입자의 분포가 압축된 형태로 분포하는 것처럼 보이지만, 그림 9의 전자현미경 사진의 (1)과 (2)처럼 미세한 W입자들의 needle 형태로 방향성을 가지면서 재배열한 것을 관찰할 수 있다. 그림 9의 (3), (4)에서는 소결압력이 30MPa인 경우에는 이러한 미세한 W입자들이 needle 형태의 방향성을 가지는 배열 없이 균일하게 분포하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 제조공정중에 mold와 시편사이의 반응을 차단하기 위하여 BN을 도포한 carbon foil을 삽입하게 되는데, 고온의 소결온도에서 부분적으로 시편과 carbon foil이 붙게 되면서 15MPa에서 30MPa의 압력을 시편에 가하게 될 때 가해지는 압력이 비교적 적은 경우 시편에 국부적으로 불균일한 압력구배가 생기므로 needle 형태의 W입자의 배열이 생성된 것이라 생각

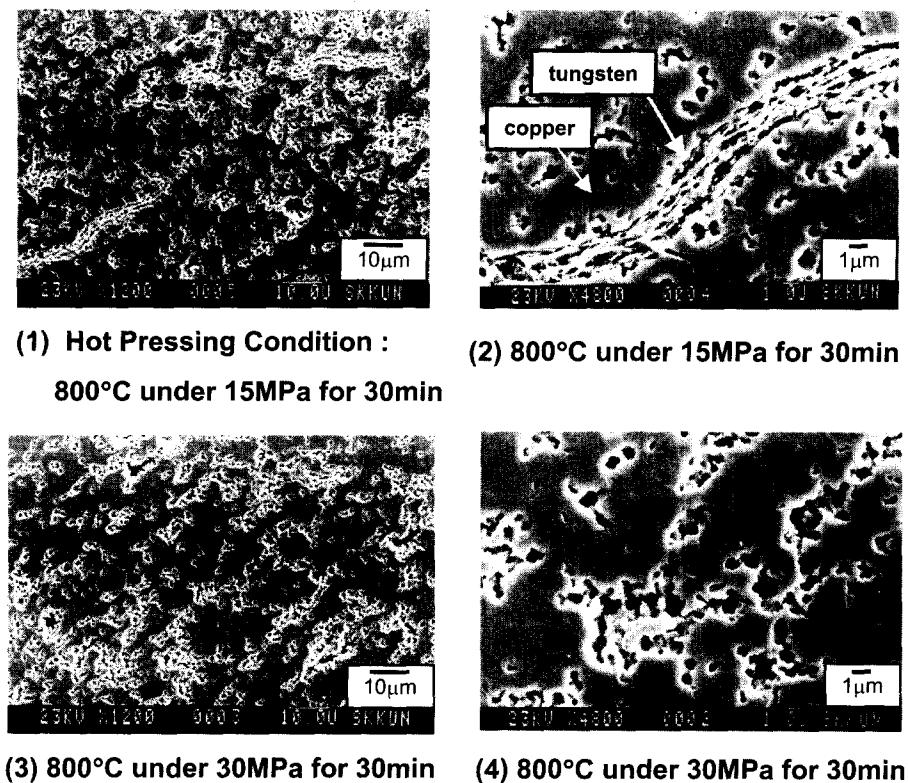
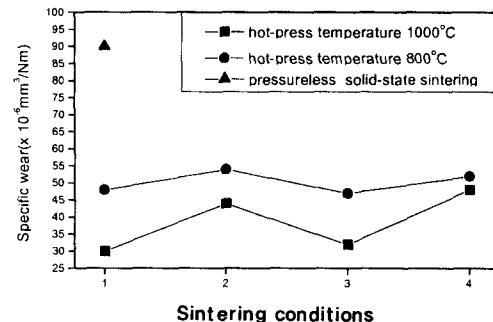


Fig. 9. SEM micrographs of the hot-pressed Cu-20wt.% W at 800°C

된다.

가압소결에 있어서 치밀화의 구동력은 외부압력이 실제로 입자간의 접촉면에서 얼마만큼 가해지느냐에 따라 달라지며, 확산에 의한 치밀화뿐만 아니라 소결압력이 가해지게 되면 분말입체의 유동과 분말입자간의 접촉면적의 증가에 의해서도 치밀화가 이루어진다.^{7~8)} Cu, W 분말의 경우 평균 입도비가 40:1로 큰 차이가 있게 되며, 압분체내에서 분말의 분포는 충분한 양의 Cu 분말들이 입도 크기가 미세한 W 분말을 감싸는 형태가 될 것이다. 진공가압소결을 이용하여 기지의 용융점이 강화상의 용융점보다 매우 낮은 복합재료를 소결할 경우 용융점이 낮은 기지가 고상상태에서의 유동에 의해 치밀화가 이루어진다.¹²⁾ Cu-W의 경우 Cu의 용융점보다 낮은 소결온도인 1000°C에서 압력이 15MPa인 경우에 가압소결이 진행되는 동안 소결온도에서 경한 W 입자가 분포된 Cu기지가 연하게 되어 소결압력에 의해 유동하게 되며, 이로 인해 소결체의 치밀화가 이루어지게 된다. 따라서, W분말을 감싸던 Cu입자들이 치밀화와 함께 이동이 용이하게 되므로 W입자가 needle모양의 군집형태로 분포된 것이라 사료되며, 소결압력이 30MPa인 경우에는 소결초기의 높은 압력으로 인한 각 분말입자간의 접촉점에서의 높은 접촉응력에 의해 소결체 전체에 균일한 압력의 분포로 말미암아 소결체 내부와 외부와의 밀도의 분포가 거의 일정하게 된다.¹³⁾ 따라서, 가압소결시 Cu분말에서 W입자들이 15MPa에 비해 시편내의 압력의 구배가 적기 때문에 군집형태의 W 조직이 생성되지 않은 것이라 생각된다.

Cu-W 합금의 내마모성을 비교하기 위해서 그림 3에서



Hot-press conditions(temp, time, pressure)
 1 : sintering time 30min, sintering pressure 15MPa
 pressureless solid state sintering - 800°C, 30min
 2 : sintering time 30min, sintering pressure 30MPa
 3 : sintering time 60min, sintering pressure 15MPa
 4 : sintering time 60min, sintering pressure 30MPa

Fig. 10. Specific wear of the sintered Cu-20wt.%W composites.

와 같이 오스테나이트계 Ni주철을 상대재로 하는 roter를 가지고, 80N의 하중으로 마모거리는 500m로 일정하게 하여 내마모량을 측정하였다. 내마모량을 비교한 결과 그림 10와 같이 소결온도 800°C에서의 15MPa과 30MPa로 소결한 경우에는 비마모량의 차이가 크지 않았으나 압력을 가지 않은 일반적인 고상 소결의 경우에는 비마모량이 매우 상승하였음을 알 수 있다. 이는 소결압력의 증가로 인한 밀도의 상승으로 소결체내부의 치밀화로 인해 내마모성이 향상된 것이라 생각된다.

그림 10의 소결조건 1, 3에서 1000°C에서 15MPa의 압력으로 30, 60분 소결한 경우 2, 4의 30MPa의 압력에서

30, 60분 소결한 시편보다 비마모량이 감소하여 내마모성 이 향상된 것을 볼 수 있다. 소결밀도는 이론적 밀도의 97 % 이상으로 거의 차이나지 않지만, 미세조직상에서 15MPa의 소결압력에서는 needle 형태의 W 군집조직이 있었지만, 소결압력이 30MPa인 경우에는 없었다. 따라서, W과 같이 높은 강도와 경도를 가진 분산입자들이 그림 8 의 미세조직 (3), (4)와 같이 일정한 간격으로 군집형태로 모여있으므로, 강화상으로 첨가된 W 분말의 경우 분말입자들이 기지에 의해 경하므로 마모시 기지내에서 돌출부와 같은 역할을 하게 되면서 상대재와 기지와의 직접적인 마모현상을 감소시켜서 내마모성이 향상된 것이라 생각된다. 또한, 마모시험시 상대재가 회전할 때 W 조직에 의해 매우 약한 Cu기지의 밀립현상이나 마모현상을 억제하게 되어서 내마모성이 향상된 것이라 생각된다.^{14~15)}

그림 10에서 소결온도 1000°C와 800°C에서의 무가압 고상소결한 것을 비교해볼 때 동일한 소결압력에서 소결온도가 높을수록 내마모성이 향상된 것을 관찰할 수 있으며, 이는 무가압 고상소결인 그림 5의 1에서와 같이 완전한 치밀화에 도달하지 못했기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 소결조건 1000°C에서 15, 30MPa로 가압소결한 경우에는 비마모량이 차이가 크지 않으며, 800°C에 비해서는 비마모량이 감소하였다. Cu-W 합금을 일반적인 고상소결로 제조할 경우에는 텅스텐과 구리가 상호용해도가 없기 때문에, 단순히 텅스텐과 구리분말을 혼합 성형하여 소결하여서는 완전한 치밀화를 이루기가 어렵다. 따라서, Cu-W 합금에 천이원소를 첨가하여 Cu-W 합금의 소결성을 향상시키려 하였으나, 치밀화를 위해 첨가량이 많을 경우 전기전도도가 급격히 감소하며, 또한 불순물의 혼입가능성이 있다.¹⁶⁾ 치밀화를 위해 진공가압소결한 경우 천이원소의 첨가가 없으므로 결함이 없고 균일한 미세조직을 갖는 우수한 접점재료를 제조할 수 있을 것이라 생각되며, 액상소결온도보다 낮은 800~1000°C의 고상소결에서도 균일한 조직과 치밀화를 동시에 이를 수 있으므로, 제조공정상에서 소결온도를 감소시킬 뿐만 아니라 전기적, 기계적으로 물성이 향상된 전기접점재료를 제조할 수 있으리라 기대된다.

4. 결 론

1) 일반적인 무가압소결보다 진공가압소결(Hot Pressing)로 제조한 경우 상대밀도가 97% 이상인 우수한 소결체

를 제조할 수 있었다.

2) 800, 1000°C에서 진공가압소결을 이용하여 가압소결한 결과 Cu의 액상온도 (T_m : 1083°C)보다 낮은 소결온도에서도 일반적인 고상소결에서 얻을 수 없는 치밀화 및 내마모성, 경도의 향상이 이루어졌으며, 소결온도와 소결압력이 증가할수록 전기전도도는 상승하는 경향을 보였다.

3) 1000°C에서 진공가압소결한 경우 완전한 치밀화를 이룰 수 있었으며, 상대밀도에서 800°C와 비교할 때 큰 차이가 없었다. 따라서, 800°C에서 진공가압소결할 경우 1000°C보다 낮은 소결온도에서도 양호한 기계적, 전기적 특성을 지닌 전기접점재료를 제조할 수 있으리라 생각된다.

참 고 문 헌

1. R.M. German et al., Inter. J. Powder Metall., 30, 205 (1994).
2. E. Klar (Ed.), Metals Handbook, 9th Ed., ASM, 630 (1980).
3. C. Zweben, J. of Metals, 7, 15 (1992).
4. J. Kaczmar, Powder Metall., 2, 171 (1989).
5. 김보수, 안인섭, 안효준, 임수근, 한국분말야금학회지, 1, 167 (1994).
6. 沖田耕三, 中山英明 共編, 新材料のための接合技術, 槙書店, 1990.
7. 강석중 저, 소결, 과학문화사, 1998.
8. R.L. Coble, J. Appl. Phys., 41, 4798 (1970).
9. C.S. Smith, Trans. AIME., 175, 15 (1948).
10. 이재성, 한정준, 대한금속학회지, 30, 1078 (1992).
11. J.S. Benjamin, J. Am. Cer. Soc., 5A, 1929 (1974).
12. P. Yih and D.D.L. Chung, J. of Electronic Materials, 24, 841 (1995).
13. M.C. Song et al., Int. J. Mech. Sci., 38, 1197 (1996).
14. A.T. Alps and J.D. Embury, Scripta Metall. Mater., 24, 931 (1990).
15. A.T. Alps and J. Zhang, Scripta Metall. Mater., 26, 505 (1990).
16. 홍문희, 이 성, 노준웅, 백운형, 한국분말야금학회지, 6, 186 (1999).