

Cu-50%Cr 분말성형체의 치밀화 및 소결체 물성

김미진 · 정재필 · 도정만* · 박종구* · 홍경태*

서울시립대학교 공과대학 재료공학과

*한국과학기술연구원 재료연구부

Densification of Cu-50%Cr Powder Compacts and Properties of the Sintered Compacts

Mi-Jin Kim, Jae-Pil Jung, Jung-Mann Doh*, Jong-Ku Park* and Kyung-Tae Hong*

Dept. of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 139-743, Korea

*Division of Materials, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received October 25, 2000)

Abstract It is well known that the Cu-Cr alloys are very difficult to be made by conventional sintering methods. This difficulty originates both from limited solubility of Cr in the Cu matrix and from limited sintering temperature due to high vapor pressures of Cr and Cu components at the high temperature. Densification of Cu-50%Cr powder compacts by conventional powder metallurgy process has been studied. Three kinds of sintering methods were tested in order to obtain high-density sintered compacts. Completely densified Cu-Cr compacts could be obtained neither by solid state sintering method nor by liquid phase sintering method. Both low degree of shrinkage and evolution of large pores in the Cu matrix during the solid state sintering are attributed to the anchoring effect of large Cr particles, which inhibits homogeneous densification of Cu matrix and induces pore generation in the Cu matrix. In addition, the effect of undiffusible gas coming from the reduction of Cu-oxide and Cr-oxide was observed during liquid phase sintering. A two-step sintering method, solid state sintering followed by liquid phase sintering, was proved to have beneficial effect on the fabrication of high-density Cu-Cr sintered compacts. The sintered compacts have properties similar to those of commercial products.

1. 서 론

Cu-Cr계 합금은 1980년 이후 중전압용(3.6~36 kV) 진공차단기의 전기접점 재료로 사용되고 있다. 개폐기로서의 진공차단기는 다른 종류의 개폐기에 비해 긴 수명, 낮은 유지비, 작은 크기, 환경친화성(개폐시 오염물질 방출 없음) 등을 갖는 장점이 있다. 진공차단기용 접점재료는 긴 수명, 높은 신뢰도, 높은 차단능력 · 통전능력 · 절연성 · 내용착성, 낮은 제단 전류 특성과 더불어 높은 강도를 가져야 한다. Cu-Cr계 재료는 이러한 진공차단기용 전기접점이 필요로 하는 물성을 가장 잘 충족시키는 재료이다. 진공차단기용 전기접점으로 쓰이는 조성 범위는 Cu-(25~75)%Cr이다.¹⁻³⁾

Cu-Cr 재료는 구조상 내열성이 큰 Cr 입자가 전기 전도도가 높은 Cu 기지 내에 분산되어 있는 복합재료이며 소결법, 용침법, 아크용해법 등으로 제조된다.⁴⁾ Cu와 Cr은 용해온도 차가 대단히 크며 두 금속 모두 고온에서 증기압이 대단히 크기 때문에 균일한 미세조직을 갖는 접점재료를 제조하는 것이 대단히 어렵다. 특히 Cr의 높은 산화성은 Cu-Cr계 합금 제조를 더욱 어렵게 하는 요인이다.

Cu-Cr계 재료의 제조방법 중 소결법 혹은 용침법의 경우 고상 혹은 액상의 Cu 내에는 Cr의 고용도(용해도가 거의 없기 때문에 일반적인 소결(치밀화) 거동과는 다른 거동(대단히 작은 수축율)을 나타낸다. 단 순한 소결방법으로는 기공이 없는 균일한 소결조직을 얻는 것이 대단히 어렵다. 한편 용침법으로는 기

공이 없는 균일한 조직을 얻을 수 있으나 진공 분위기 및 다단계 공정을 선택해야하는 문제가 있다. 아크용해법은 합금조성과 미세조직이 국부적으로 불균일해질 뿐만 아니라 균열발생 가능성이 있으며 제조 후 기계가공을 해야하는 문제점이 있다. 따라서 일반적인 분말합금 공정을 이용하여 균일한 미세조직을 갖는 Cu-Cr계 합금을 제조하는 것은 재료적인 측면에서 뿐만 아니라 경제적인 측면(생산 원가 절감, 진공차단기 기술 향상)에서 대단히 중요하다.

본 연구에서는 일반적인 수소분위기 하에서 균일한 미세조직을 갖는 Cu-50%Cr계 소결체를 제조하는데 필요한 소결공정 및 제조된 소결체의 물성에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 원료는 구리(Cu) 및 크롬(Cr) 분말이었다. Cu 분말은 (주)창성의 것이었으며 평균입도는 15 μm , 순도는 99.5%이었다. Cr 분말은 Sumitomo사의 것이었으며 평균입도는 125 μm , 순도는 99.7%이었다. 두 분말은 Cu-50%Cr 조성이 되도록 각각 칭량한 후 단순 진식 혼합하였다(모든 비율은 중량백분율임). 혼합된 분말(4 g)은 직경 12 mm의 원통형 금형을 이용하여 원판형으로 성형하였다(전기전도도 측정용 시편은 직경 60 mm 원통형 금형으로 성형하였음). 이때 성형은 90~380 MPa 범위의 압력을 사용하였다.

Cu-Cr 분말성형체를 관상로에 장입한 후 순도 99.9%의 순도를 갖는 수소분위기에서 세 가지 방법으로 소결하였다. 첫 번째는 고상소결법으로 성형체를 950°C, 1000°C, 1050°C에서 각각 4 시간 동안 소결하였다. 두 번째는 액상소결법으로 1100°C 및 1200°C에서 각각 4 시간 동안 소결하였다. 세 번째는 2단소결법으로 먼저 1000°C에서 4 시간 동안 소결한 후 다시 온도를 1100°C까지 올려 30 분 동안 소결하였다. 소결 후에는 수소분위기를 유지한 채 상온까지 노냉하였다.

소결체는 먼저 소결 밀도를 측정(아르키메데스법)한 후 세로로 절단하여 일반적인 시편 준비 과정을 거쳐 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 또한 각 시편의 절단면을 연마한 후 비커스 경도기(Micro-vickers, 1 kgf 하중에서 10 초) 및 Rockwell superficial

경도기(15T scale, 15 kgf 하중에서 15 초)를 이용하여 소결체의 경도를 측정하였다. 소결체의 전기전도도는 직경 60 mm 소결체의 표면을 연마한 후 Magnaflux사의 전기전도도 측정기(모델 FM-140)를 이용하여 측정하였다. 일부 시료는 진공차단 시험(12 kV, 50 kA 조건에서 8 회)을 실시하여 진공차단시의 미세조직 변화를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Cu-50%Cr 분말성형체의 치밀화 거동

3.1.1. 고상소결에서의 미세조직 변화

그림 1은 성형압력을 90~385 MPa 범위에서 각각 다른 압력으로 성형한 Cu-50%Cr 분말성형체를 950°C에서 4 시간 동안 소결하였을 때의 미세조직을 보여준다. 성형압력이 증가할수록 잔류하는 기공양은 적어지며 특히 성형압력이 260 MPa 이상이 되면 잔류하는 기공이 거의 관찰되지 않는다. 그러나 소결체의 전체 미세조직은 그림 1(a) 및 그림 1(b)와 같지는 않았으며 소결체 표면이나 내부에 국부적으로 기공들이 몰려있는 불균일한 부분이 존재하였다(385 MPa의 압력(그림 1(d))은 성형체 내부에 층상균열이 발생하는 압력에 해당함. 따라서 이 이후의 실험에 사용된 성형체는 모두 260 MPa의 압력으로 성형되었음). 그림 1에서의 각 시편의 상대소결밀도는 각각 97.7% (a), 97.6%(b), 97.1%(c), 96.6%(d)로써 성형압력에 대한 의존성이 크지 않았다. 이러한 밀도 값은 그림 1의 미세조직 상에 나타난 기공양을 반영하고 있지 못하고 있는 것처럼 보이는 결과이다. 왜냐하면 그림 1(a)는 그림 1(d)에 비하여 대단히 많은 양의 기공을 포함하고 있어서 소결밀도가 상대적으로 낮아 보이기 때문이다.

그림 2는 그림 1에서의 시편들의 파단면 미세조직 사진(SEM 사진)이다. 성형압력이 낮았던 90 MPa(a) 및 175 MPa(b) 시편은 Cu 기지가 치밀화되지 못한 것을 보여준다. 큰 Cr 입자 사이에 있는 Cu 기지 중간에 형성된 불규칙한 형상의 기공들(원으로 표시된 부분)은 분산되어 있는 큰 Cr 입자들간의 접촉점이 Cu 기지의 균일한 치밀화를 방해하는 고정점(anchor) 역할을 한다는 것을 보여주는 것이다. 따라서 Cu 기지의 국부적인 치밀화가 시편 전체의 수축으로 연결되지 못하고 Cr 입자들 사이에 큰 기공이

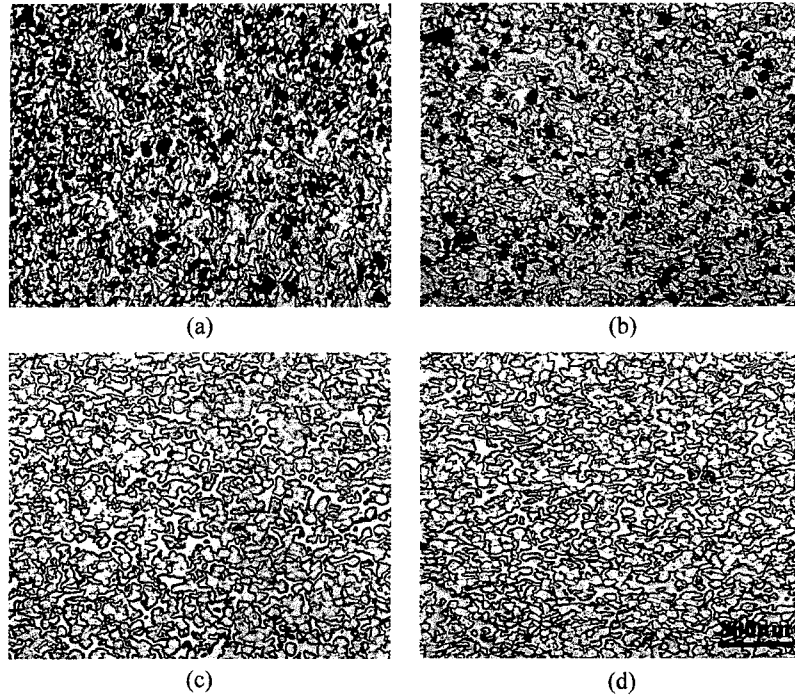


Fig. 1. Microstructure of Cu-50%Cr compacts sintered at 950°C for 4 h. The compaction pressure of respective compacts were: (a) 90 MPa, (b) 175 MPa, (c) 260 MPa and (d) 385 MPa

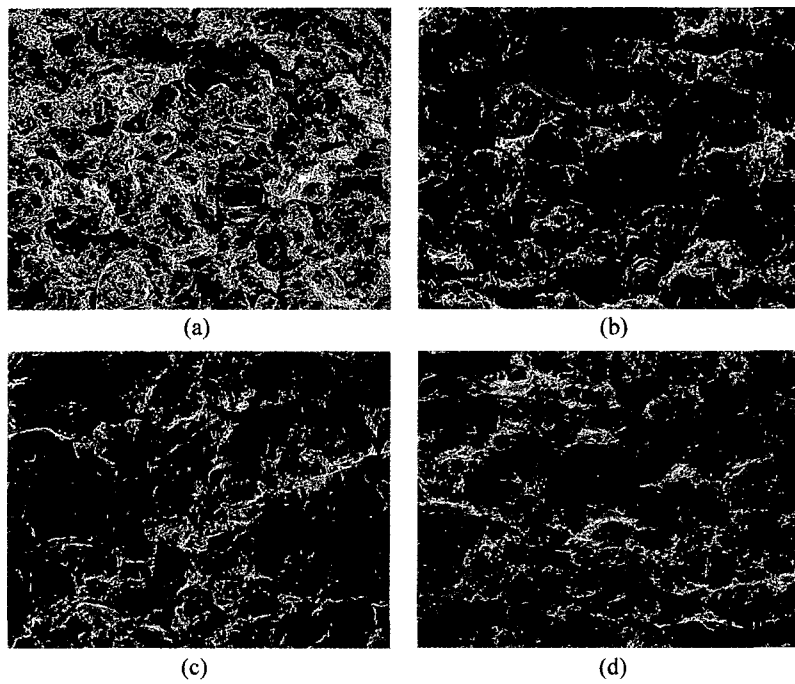


Fig. 2. Fractography of Cu-50%Cr compacts, shown in Fig. 1.

발달하게 된다(그림 1(a) 및 그림 1(b); 그림 2(a) 및 그림 2(b)). 그러나 성형압력이 높았던 260 MPa(c) 및 385 MPa(d)의 시편은 Cr 입자와 Cu 기지 간 계면(Cu/Cr 계면)을 따라 기공(화살표)이 존재하며 Cu 기지에 미세한 기공들이 분포하고 있는 다공질 조직을 나타낸다. Cu 기지 조직은 기공이 거의 폐쇄된 조직(상대소결밀도 90% 이상)이다. Cr/Cu 계면은 접합상태가 완전하지 못하고 일부분만이 붙어있는 상태이다. 연마된 미세조직인 그림 1의 (c) 및 (d)에서 기공이 없는 완전히 치밀한 상태인 것처럼 보이고 심지어 Cr 입자 주위에 있는 기공조차 보이지 않는 것은 소결체 단면을 단계적으로 연마하는 과정에서 기공들이 부드러운 Cu로 채웠졌기 때문이다. 따라서 연마조직인 그림 1의 (c) 및 (d)은 실제의 미세조직을 제대로 반영하는 것이라고 할 수 없다(그림 1의 (a) 및 (b)에 대한 상대적인 비교의 의미는 있음).

그림 3은 Cu-50%Cr 성형체를 950°C에서 소결시간을 변화시켰을 때 나타난 미세조직이다. 2 시간 소결(그림 3(a))한 시편 내에는 다수의 기공이 잔류하였으며 4 시간 내지 6 시간 소결(그림 3의 (b) 및 3(c))하였을 때는 기공이 현저하게 감소하였다. 그러

나 8 시간 소결한 경우에도 기공이 완전히 소멸되지는 않았다(그림 3(d)). 그림 3에서 소결시간이 2 시간으로부터 8 시간까지 늘어나는 동안 소결체의 상대소결밀도는 97.3%에서 97.6%로 거의 변화가 없었다.

그림 4는 같은 압력으로 성형된 성형체를 1000°C (a) 및 1050°C(b)에서 각각 4 시간 동안 소결한 시편의 미세조직 사진이다. 950°C에서 소결한 시편의 미세조직인 그림 1(c)와 그림 4를 비교했을 때, 2차원 미세조직 상에서 잔류기공이 없어 보이는 그림 1(c)에 비해 오히려 소결온도가 높은 소결체의 단면 미세조직(그림 4의 (a) 및 (b))에서 여러 개의 기공이 관찰된다. 이러한 결과는 소결온도가 높아짐에 따라 Cu 기지의 국부적 치밀화가 더욱 심화됨에 따라 Cu 기지 내에 큰 기공이 나타난 것으로 해석된다. 1000°C에서 소결한 시편의 미세조직에서 다수의 기공이 관찰되었으며 1050°C에서 소결한 시편에서는 기공의 수가 다시 감소하였다. 측정된 각 시편의 상대소결밀도는 97.4%(a), 97.1%(b)로 거의 같았으며 950°C에서의 상대소결밀도인 97.1%와도 차이가 없었다.

그림 5는 1050°C에서 소결한 시편(그림 4(b))의

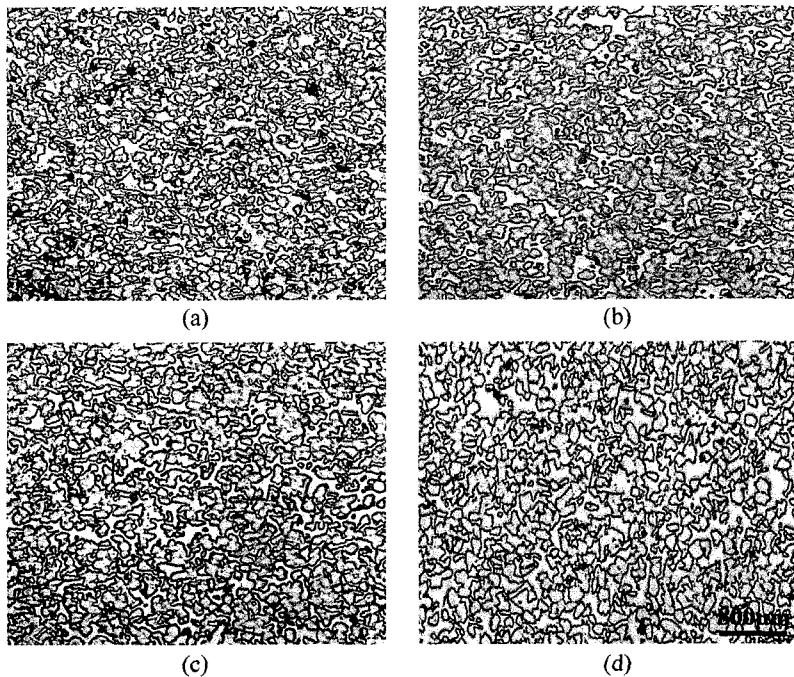


Fig. 3. Microstructures of Cu-50%Cr compacts sintered at 950°C for different time: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h and (d) 8 h.

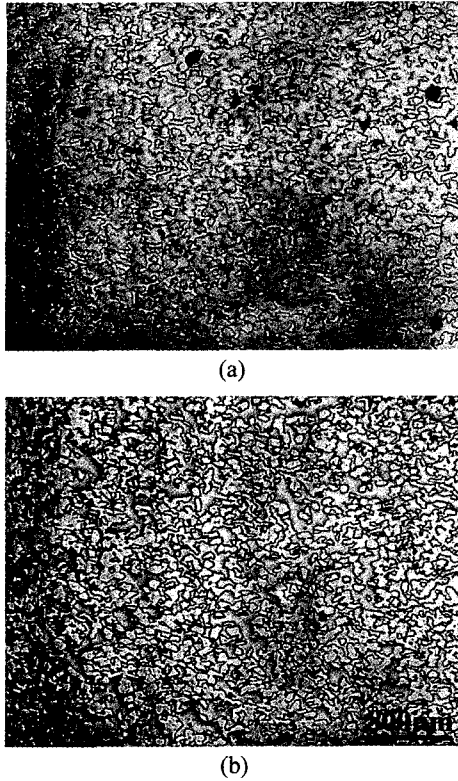


Fig. 4. Microstructures of Cu-50%Cr compacts sintered for 4 h at the different temperature: (a) 1000°C, (b) 1050°C.

파단면 미세조직 사진이다. 저배율 사진(a)은 전체적으로 여전히 많은 기공이 잔류하고 있는 미세조직을 보여준다. 같은 압력으로 성형한 소결체인 그림 2(c)에 비해서 Cu 기지 내에 있는 작은 크기의 기공은 줄어들었으나 Cr/Cu 계면에 있는 큰 기공들은 여전히 잔류하고 있었다. 950°C 소결조직인 그림 2(c)가 Cu 기지에 기공이 남아있는 것을 보여주는 것에 비하여 고배율 사진인 그림 5(b)는 Cu 기지 조직 내에 잔류기공이 거의 없는 치밀한 미세조직을 나타낸다. Cr/Cu 계면은 여전히 접합상태가 좋지 못하였다.

소결온도의 상승에 따른 미세조직 상의 변화, 즉 Cu 기지의 치밀화 및 Cr/Cu 계면의 접합도 증가에도 불구하고 상대소결밀도가 거의 변하지 않는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 첫째 가능성은 그림 2의 설명에서 언급한 것과 같은 굵은 Cr 입자들의 접촉에 의한 고정점 효과(anchor effect)이다. 이 고정점 효과에 의해 Cr 입자 사이를 메우고 있는 Cu 분말입자들의 국부적 치밀화가 발생하고 그 결과 Cu

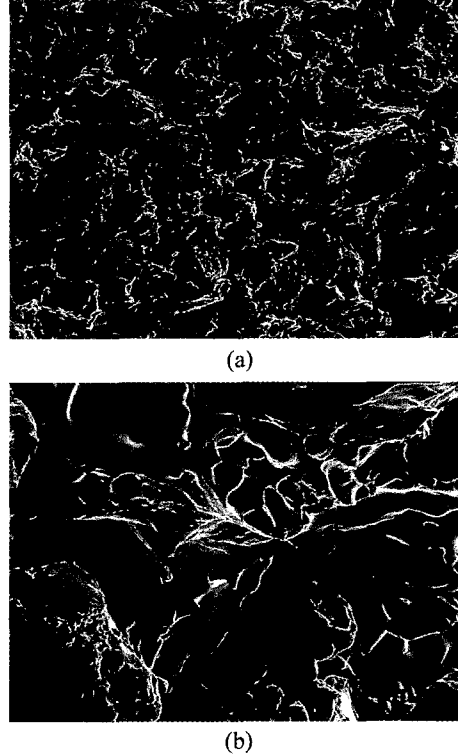


Fig. 5. Fractography of Cu-50%Cr compact(Fig. 4(b)).

기지 내에 큰 기공이 형성된다. Cu-Cr계의 소결 시 성형체의 수축이 거의 관찰되지 않는 것도 바로 Cr 입자에 의한 고정점 효과 때문이라고 할 수 있다. 이와 같은 Cr 분말에 의한 고정점 효과를 줄이기 위해서는 Cr 및 Cu 분말을 균일하게 혼합하여 Cr 입자 간 접촉이 발생하지 않도록 하는 것과 성형압력을 충분히 높여서 치밀화 시 Cu 기지의 수축 정도를 줄이는 것이 중요하다. Cr 입자에 의한 고정점 효과를 줄이기 위해서는 Cr 분말의 크기를 작게 하는 것이 필요하지만 Cr 금속의 특징(높은 산화성) 때문에 채택이 용이하지 않다. 둘째 가능성은 기공 내 수증기(H₂O)와 같은 비확산성 가스의 존재이다. Cu 분말 혹은 Cr 분말에 포함되어 있던 산화물(주로 표면산화물)이 수소분위기 중에서 성형체를 소결하는 동안 환원되어 수증기가 생길 수 있다. Cu는 용점이 1083°C이므로 저온에서 치밀화되어 폐기공을 형성한다. 따라서 폐기공이 형성된 이후 수소 환원에 의하여 생성되는 수증기는 소결체 밖으로 빠져나가지 못하게 되고 점차 큰 기공을 형성하게 된다. Cu 및

Cr 분말의 산화성을 고려하면 두 번째의 경우는 충분한 가능성을 갖고 있다. 그러나, Cu-Cr계 접점재료의 용도(진공차단기용 접점)를 고려하면 적어도 가스가 차있는 기공이 잔류하는 것은 바람직하지 못하다.

3.1.2. 액상소결에서의 미세조직 변화

그림 6은 Cu-50%Cr을 1100°C에서 시간을 달리하여 소결(2~8 시간)하였을 때 나타난 미세조직을 나타낸다. 2 시간 동안 소결한 시편(그림 6(a))의 미세조직에는 군데군데 뭉쳐있는 기공들이 잔류하고 있다. 소결 시간이 4 시간, 6 시간으로 증가한 경우에도 소결체의 미세조직은 거의 달라지지 않았다. 다만 미세하게 응집된 상태로 존재하던 기공들이 합체되면서 큰 크기의 기공을 형성하였다(그림 6의 (b) 및 (c)). 8 시간 동안 소결한 시편에서 대부분의 기공들은 소멸하였으나 여전히 국부적으로 존재하는 몇 개의 기공은 남아있었다(그림 6(d)). 치밀화된 미세조직에서 큰 기공들이 액상으로 채워지면서 생긴 다수의 액상 풀(pool)이 관찰되었다(원으로 표시된 부분).⁵⁾ 소결체의 상대소결밀도는 각각 97.6%(a), 95.2%(b), 97.6%(c), 96.5%(d)이었다. 그림 1의 고상소결에서와 마찬가지로 액상소결 조건에서도 미세조직 변화(소결시간

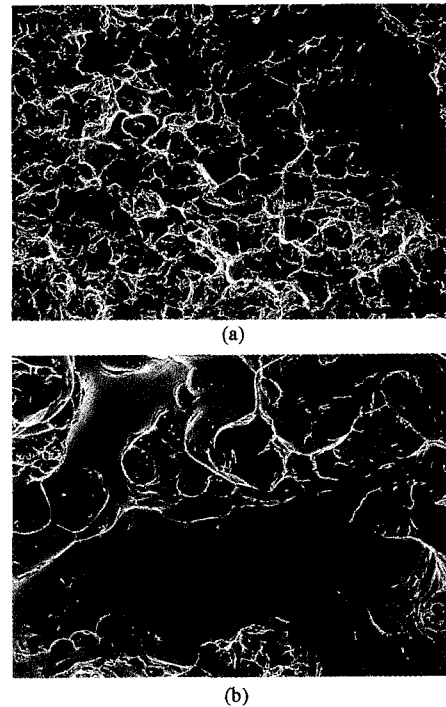


Fig. 7. Fractography of Cu-50%Cr compact sintered at 1100°C for 4 h.

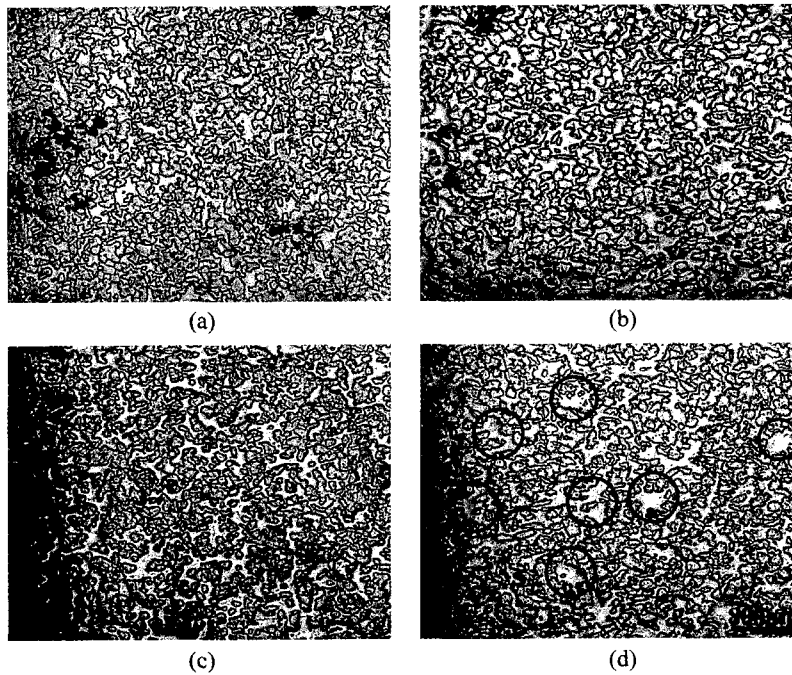


Fig. 6. Microstructures of Cu-50%Cr compacts sintered at 1100°C for different time: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h and (d) 8 h.

변화)와 관계없이 소결체의 상대소결밀도가 거의 일정하였다.

그림 7은 1100°C에서 4 시간 동안 액상소결한 시편의 파단면 미세조직 사진이다. 저배율 사진(a)에서는 치밀화된 미세조직과 함께 큰 기공이 관찰된다. 등근 곡면을 갖는 기공 표면 구조로부터 액상소결 시 기공 내벽에는 가스 압력이 작용하였음을 알 수 있다(그림 7(b)). 한편 고상소결에서 관찰되었던 Cr/Cu 계면의 분리현상은 관찰되지 않았다. 같은 성형체를 1200°C에서 4 시간 동안 소결하였을 때 나타난 소결체의 미세조직 및 상대소결밀도(97.3%)는 1100°C에서 소결하였을 경우와 큰 차이가 없었다. 액상소결 온도에서 소결된 시편들은 치밀한 조직을 나타내었으나 잔류가스에 의한 기공들 혹은 기공 자리에 형성된 액상 풀이 국부적으로 존재하는 불균일한 미세조직을 갖고 있었다. 따라서 고상소결 중에 형성되는 큰 기공 및 액상소결 후 잔류하는 기공으로부터 Cu-

Cr 성형체의 치밀화를 방해하는 것은 큰 Cr 입자간 접촉점의 고정점 역할 및 분말에 포함된 산화물의 환원에 의한 비확산성 가스의 잔류임을 알 수 있다.

3.1.3. 2단소결에서의 미세조직 변화

그림 8은 2단소결법으로 제조된 Cu-50%Cr 소결체의 미세조직이다. 그림 8의 (a) 및 (b)는 각각 저배율 및 고배율로 관찰한 조직사진이다. 2단소결법으로 제조된 Cu-Cr 소결체는 약 98%의 상대소결밀도를 나타내었다. 즉 2단소결법으로 제조된 소결체는 고상소결법 혹은 액상소결법으로 제조된 동일조성의 소결체에 비하여 약 1% 정도 높은 상대소결밀도를 나타내었다. 2단소결 후 소결체가 나타내는 미세조직상의 특징은 시편 전체에 걸쳐 비확산성 가스로 차 있는 그림 6에서와 같은 잔류기공이 관찰되지 않았다는 점과 큰 기공이 소멸되었을 때 남기는 액상 풀과 같은 미세조직 상의 불균일성이 거의 존재하지 않았다는 점이다. 한편, 그림 9는 2단소결법으로 제조된 소결체(그림 8)의 파단면 미세조직이다. 소수의 작은 기공들은 Cu 기지 내에서 관찰되었지만 큰 기공

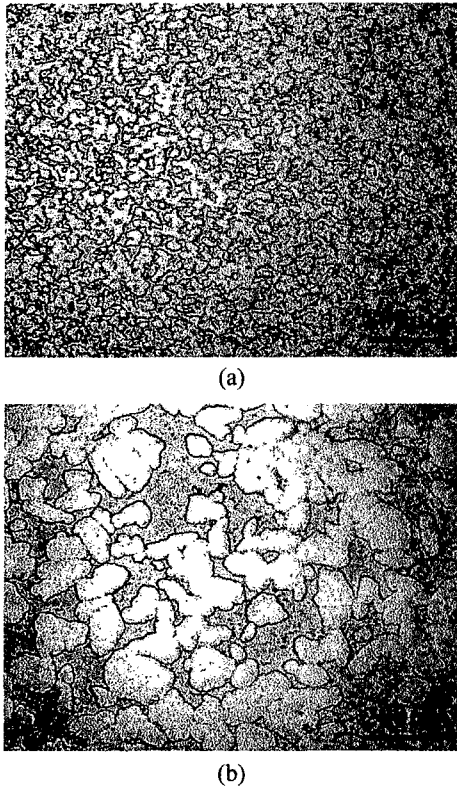


Fig. 8. Microstructures of Cu-50%Cr compact sintered by two-step sintering method: (a) low magnification and (b) high magnification.

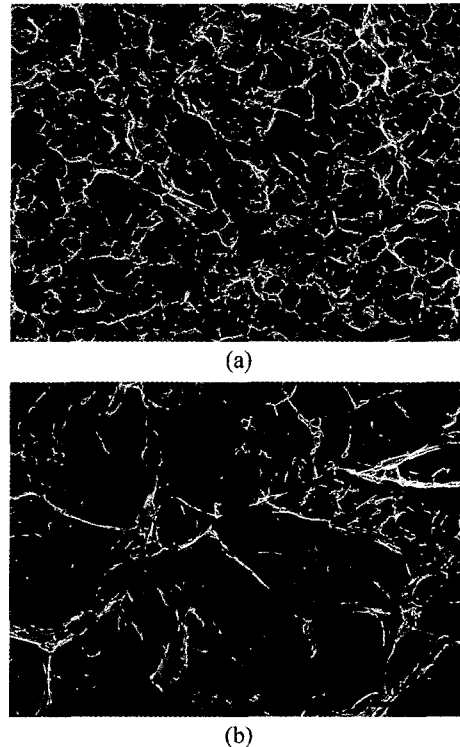


Fig. 9. Fractography of Cu-50%Cr compact sintered by two-step method.

은 관찰되지 않았다.

그림 8 및 그림 9에서의 치밀화된 소결조직은 고상소결의 장점과 액상소결의 장점이 합쳐진 결과로 해석된다. 즉, 1000°C에서 4 시간 동안 소결하는 동안에는 Cu 기지 내의 개기공(폐쇄 전까지) 또는 Cr/Cu 계면의 기공을 통하여 공급되는 수소 가스에 의해 산화물이 환원되고 환원 결과 발생한 H₂O 가스 역시 이 기공을 통하여 배출된다. 따라서 소결체 내에는 비확산성 가스의 잔류량이 매우 낮아진다. 고상소결 단계에서 얻어지는 최종 소결조직은 몇 개의 큰 기공이 존재하는 그림 4(a)와 동일하다. 그림 4(a)의 조직을 빠른 속도로 1100°C까지 가열하면 소결체는 다음과 같은 변화를 겪게 된다. Cu 기지가 용해하여 액상이 되면서 두 가지 변화가 수반된다. 그 하나는 Cu의 부피가 증가하는 것이며 다른 하나는 액상이 유동성을 갖는 것이다. Cu 용해 시 부피 증가는 Cr 입자들에 영향을 미쳐 부분적인 재배열을 유도하여 그림 8(a)와 같은 균일한 미세조직이 형성되게 할 수 있다. 특히 유동성이 큰 Cu 액상은 고상소결 단계에서 형성되었던 기공 내부로 흘러 들어가 짧은 시간 내에 기공을 채우게 된다(액상유동(liquid flow)에 의한 기공 소멸).^{5,6)} 상대적으로 느리게 진행되는 Cr 입자의 재배열의 결과 기공이 채워진 자리에 형성되었던 그림 6에서와 같은 액상 풀은 관찰되지 않는다(균질화 과정(homogenization)).

3.2. Cu-50%Cr 소결체의 특성

3.2.1. Cu-50%Cr 소결체의 물성

본 실험의 각 소결온도에서 소결된 시편의 물성은 표 1(경도) 및 표 2(전기전도도)와 같다. 소결체의 경도값은 소결온도 영역에 따라 현저한 차이를 나타내었다. 고상소결된 시편은 50 미만의 HV1000 경도값을 나타내는 반면 액상소결된 시편은 80 이상의 HV1000 값을 나타내었다. 특히 2단소결법에 의해 제조된 소결체는 90 이상의 HV1000 값을 나타내었다.

Table 1. Result of hardness tests for Cu-50%Cr sintered compacts

Sintering Temperature	HV1000	HR15T
1000°C	41.0	40.4
1050°C	48.6	50.3
1100°C	84.1	75.9
2-step sintering	91.4	73.5

Table 2. Electrical conductivity of Cu-50%Cr sintered compacts

Sintering temperature	Electrical conductivity (% of IACS)
950°C	28.6
1050°C	29.1
1100°C	29.0
2-step sintering	29.3

다. 압자의 크기가 커서 소결체의 평균 물성을 Vickers Hardness Tester보다 잘 반영하는 Rockwell superficial hardness(15T scale) 측정에서도 비슷한 경향이 나타났다. 참고로 상용 진공차단기에 사용되고 있는 Cu-50%Cr 소결체의 HV1000 경도값은 72.4~104.9의 범위에 있다.

본 연구에서의 소결체가 나타내는 전기전도도는 약 29%IACS(% of IACS)이었다(Table 2). 이 값은 문헌상⁷⁾에 나타난 Cu-50%Cr 소결체의 전기전도도인 30.3~31.0보다 약간 낮은 값이며 혼합율에 의해 계산된 값인 53.1%IACS에 비하면 대단히 낮은 값이다. 참고로 순수 Cu 및 순수 Cr의 전기전도도는 각각 103.1 및 13.0이다. 계산값에 비하여 실제 소결체의 전기전도도 값이 현저히 낮은 이유로는 Cu 기지 내의 Cr 원자 및 산소(불순물)의 고용, Cr 입자의 형상 및 분포의 불규칙성을 들 수 있다. 액상소결 중 Cu 액상 내에는 1100°C에서 최대 1.6%Cr(원자비)이 용해된다. 용해된 Cr 원자는 액상의 응고 시 부분적으로 석출되지만 대부분은 고용상태로 남는다. 고용된 Cr 원자에 의해 Cu 기지의 전기전도도는 대단히 낮아진다. Cu-1%Cr의 시편을 고용처리한 경우 전기전도도가 40.0%IACS이며 이를 낮은 온도에서 열처리하여 Cr을 석출시켰을 때 전기전도도가 80%IACS로 증가한다.⁸⁾ Cr 원자와 마찬가지로 Cu 기지 내에 불순물이 존재할 경우에도 순수 Cu에 비해 전기전도도는 현저히 감소한다. 본 실험에서와 같이 분말야금법을 이용하는 경우 Cu 기지에 고용되는 산소의 영향도 무시할 수 없다. 따라서 소결 상태의 시편에서 측정된 29%IACS는 높은 전기전도도 값이라고 할 수 있다.

3.2.2. 진공차단 시험 시의 미세조직 및 성분 변화

그림 10은 진공차단 시험 시 아크(arc)가 발생했던 Cu-50%Cr 접점 표면 부분의 단면 미세조직이다. 접점 표면에는 사진의 아랫쪽에 있는 모재와는 전혀 다

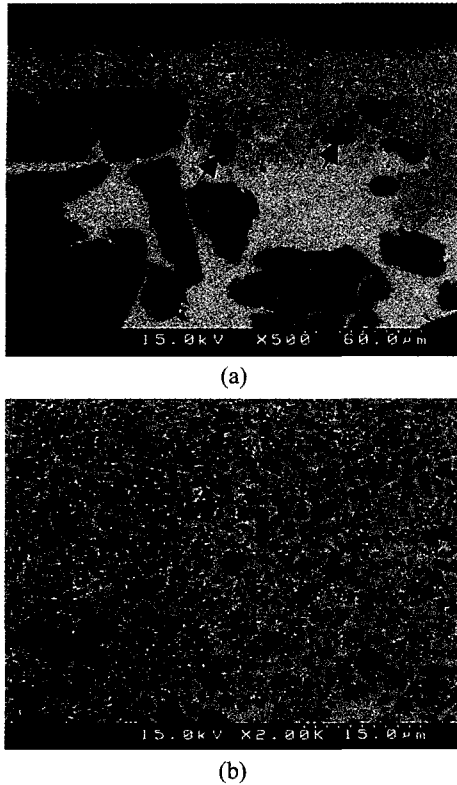


Fig. 10. Microstructures of Cu-50%Cr contact material after arc-test of 8times at 12 kV and 50 kA.

른 미세한 조직을 갖는 두께 50~100 μm 의 층이 형성되었다(그림 10(a)). 새롭게 형성된 표면층의 두께는 일정하지 않았다. 그림 10(b)는 표면층을 더욱 높은 배율로 관찰한 사진이다. 아크 시험 시 형성된 표면층 내부에는 1 μm 이하 크기의 미세한 Cr 입자들이 약하게 응집된 형태로 Cu 기지에 균일하게 분산되어 있다.

접점 표면부에 형성된 미세한 조직층은 아크 발생 시 Cu-50%Cr 접점 표면이 고열을 받아 순간적으로 용융되었다가 아크가 소멸되면서 급격히 응고되어 생긴 것이다. Cu-Cr 이원계 상태도는 35~75%Cr 범위의 조성을 갖는 합금은 대략 1550°C 이상에서 액상이 됨을 보여준다. 따라서 아크 형성 시 접점 표면부의 온도가 순간적으로 1550°C 이상으로 올라가면 Cr 입자는 Cu 용액 속으로 완전용해한다.^{9, 10)} 그림 10(a)에서 새로 생긴 표면층과 용해되지 않은 부분과의 경계면 근처에서 관찰되는 중간 크기의 Cr 입자들(화살표)은 미처 용해되지 못한 상태에서 응고된

Cr 입자들이다. Cu-Cr의 용액이 응고될 때는 상호용도가 거의 없기 때문에 Cr-rich 상(거의 순수 α -Cr)과 Cu-rich 상으로 분리된다. 아크 소멸 후 점점 표면에 얇게 형성된 액상막(두께 100 μm 이하)은 빠른 속도로 냉각, 응고된다. 따라서 그림 10(b)와 같은 매우 미세한 Cr 입자를 갖는 미세조직이 형성된다.

아크 발생 시 형성된 접점 표면층에 대하여 성분 분석을 행한 결과 시험 전 모재 조성(그림 10(a)의 아래 부분에 해당)은 Cu-55.5%Cr(기본조성 Cu-50%Cr)이었으나 아크 발생으로 형성된 표면층의 조성은 Cu-32%Cr으로 나타났다. 아크 발생 시 접점 표면의 온도는 대략 1750~2200 K(12 kV, 25 kA)에 도달하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 아크 발생 시에는 Cu-Cr 합금의 용해는 물론 Cu 및 Cr 성분의 증발이 빠르게 일어나며 특히 진공의 분위기는 이들 성분의 증발을 더욱 용이하게 한다. 1800-2800 K 온도범위에서 Cu와 Cr의 증기압이 비슷한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 아크에 의해 형성된 표면층이 모재에 비하여 적은 양의 Cr 성분을 포함하고 있는 결과는 진공 아크 하에서 Cr의 증발이 Cu의 증발에 비하여 상대적으로 더 빠르다는 것을 보여준다.

4. 결 론

Cu-50%Cr 합금을 세 가지의 서로 다른 소결이력을 갖는 일반소결법으로 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고상소결법 혹은 액상소결법으로는 97% 이상의 상대소결밀도를 갖는 치밀화된 소결체를 제조할 수 없었다. 고상소결(혹은 액상소결)에서 성형체의 성형 압력, 소결시간, 소결온도가 최종 소결상대밀도에 미치는 영향은 크지 않았다.
- 2) 고상소결 시의 무시할 만한 수축률 및 Cu 기지 내 큰 기공의 형성은 Cu 분말입자 크기에 비하여 상대적으로 큰 Cr 입자들의 접촉으로 발생하는 고정점 효과(anchoring effect)에 기인한 것으로 해석되었다. 고정점으로 작용하는 Cr 입자 간 접촉점의 영향으로 Cu 기지는 국부적으로 치밀화되며 그 결과 소결조건의 변화와 거의 무관하게 소결밀도가 일정하게 유지되는 것으로 해석되었다.
- 3) 액상소결에 의해서도 소결밀도를 97% 이상으로

높일 수 없었다. 액상소결을 통해서 Cu 및 Cr 분말의 환원에 의한 비확산성 잔류가스의 영향을 확인할 수 있었다.

4) 고상소결과 액상소결을 조합한 2단소결법으로는 98% 이상으로 치밀화된 소결체를 제조할 수 있었다. 이때의 소결체는 전체적으로 균일한 미세조직 및 소량의 미세한 기공만이 잔류하고 있는 조직을 나타내었다. 2단소결법으로 제조된 소결체는 상용화된 Cu-Cr 접점재료와 동등한 수준의 물성을 갖고 있었다.

참고문헌

1. F.Heitzinger, Horst Kippenberg, Karl E. Saeger, Karl-Heinz Schr der: IEEE Trans Plasma Sci, **21** (1993) 447.
2. E. Naya, M. Okumura: U.S Patent 4,870,231 (1989).
3. T.Seki, T. Okumoto, A. Yamamoto, T.Kusano: U.S Patent 5,882,488 (1989).
4. Paul G. Slade: IEEE Trans CHMT, **17** (1994) 96.
5. H.H Park, S.J. Cho, D.N. Yoon: Metall Trans, **15A** (1984) 1075.
6. J.K. Park, S.J. L.Kang, K.J. Eun, D.N. Yoon: Metall Trans, **20A** (1990) 837.
7. Werner F. Reider, Michael. Schusek, W.Gl tze, Erich Kny: IEEE Trans CHMT, **12** (1989) 273.
8. Metal Handbook-9th, 2(Properties and Selection: Nonferrous and Pure Metals), 309, 724.
9. R. Müller: Siemens Forsch-u. Entwickl-Ber, **17** (1988) 105.
10. ASM Handbook, H. Baker, vol 3(Alloy Phase Diagrams), ASM International, Ohio, (1992) 152.
11. K. Watanabe, J. Sato, K. Kagenaga, H. Samei, M. Homma, E. Kaneko: IEEE Trans plasma sci, **25** (1997) 637.