

W-Cu 복합재료의 전도도에 미치는 미세조직의 영향

이영중 · 박광현 · 이병훈* · 김덕수* · 김영도[†]

한양대학교 재료공학부
*한양대학교 산업공학과

Effect of Microstructure on Conductivity of W-Cu Composite

Young Jung Lee, Kwang Hyun Park, Byung Hoon Lee*, Deok-Soo Kim* and Young Do Kim[†]

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Industrial Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(2004년 12월 7일 받음, 2004년 12월 30일 최종수정본 받음)

Abstract W-15wt.% Cu nanocomposite powders are fabricated by ball-milling and subsequent hydrogen-reduction. The compacted parts of W-15wt.%Cu nanocomposite powders were sintered at 1200°C for 1 h with various heating rates of 5 and 20°C/min. The homogeneity of the sintered microstructures was evaluated through homogeneity index by the standard deviation of Vicker's hardness test. The W-W contiguities were calculated by using Voronoi diagrams. The sintered microstructure with the heating rate of 20°C/min was more homogeneous and had lower W-W contiguity than that of 5°C/min. The microstructural homogeneity was directly related to the W-W contiguity. Thermal conductivity of the sintered parts with the heating rate of 20°C/min was higher than that with heating rate of 5°C/min. This phenomenon indicates that the thermal conductivity is affected by the W-W contiguity resulting from the homogeneity of the sintered microstructure.

Keywords W-Cu, nanocomposites, W-W contiguity, conductivity, Voronoi diagram.

1. 서 론

W-Cu 복합재료는 W의 낮은 열팽창계수와 Cu의 높은 열 및 전기전도도에 의해서 마이크로 패키징의 전자파 차폐재료 (microwave blocking materials), 초고압 전기 접점재료 (ultra-high voltage contact materials)와 미소 전자 부품을 이용한 고밀도 집적 회로의 방열재료 (heat-sink materials) 등으로 크게 주목받고 있으며 이에 따라 높은 열적 물성 및 전기적 물성이 요구된다.¹⁻⁴⁾

W-Cu 복합재료와 같은 이상복합재료의 열 및 전기전도도에 영향을 미치는 요소들로는 조성, 불순물, 기공도와 contiguity와 같은 위상학적 요소에 대한 영향 등을 들 수 있는데⁵⁻⁷⁾ 이 중에서 같은 조성에서 불순물과 기공도가 같은 경우에 미세조직내의 W-W contiguity와 같은 위상학적 인자에 대한 의존성이 부각될 수 있다.^{5,8)}

이에 본 연구에서는 미세조직내에서의 W-W contiguity와 같은 위상학적 인자들을 정량적으로 평가하기 위하여 Voronoi diagram을 이용하였다. Voronoi diagram은 다결정체의 미세조직과 같은 공간의 기하학적 문제를 모델링하는 데 있어서 유용하게 사용되고 있는 도구이다.^{9,10)}

주어진 공간에 임의의 점(P1~P6)들이 있다고 가정하자.(Fig. 1) 이러한 평면상에 임의의 점 P가 놓여진다고 가정하면 이 점 P와 거리가 가장 가까운 점 P1을 찾아 점 P가 점 P1의 영역에 속한다고 정의하고 임의의 각 점에서의 거리가 같은 점(P')들의 집합을 선분으로 나타

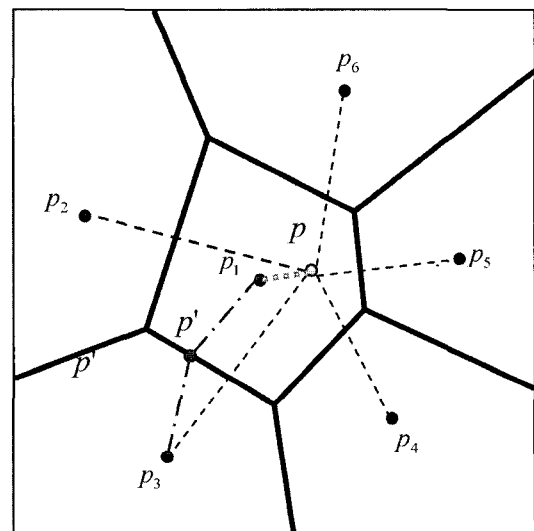


Fig. 1. Voronoi diagram of a point set in a plane.

[†]E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr

낼 수 있는데 이 선분들을 Voronoi edge라고 하며 임의의 점들을 Voronoi generator라고 정의한다. 이러한 Voronoi edge들로 구분되어지는 영역을 Voronoi region이라고 부르며 이러한 diagram을 주어진 점에 대한 Voronoi diagram이라고 정의한다.¹⁰⁾

이러한 Voronoi diagram은 3차원이나 크기가 다른 원들의 경우에도 이용할 수 있으며 효과적인 데이터 구조를 통해서 공간의 기하학적인 문제를 정확하고 빠르게 풀 수 있다는 장점이 있다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 소결시에 승온속도 조절을 통해서 미세조직을 제어한 후 서로 다른 크기의 원들로 미세조직 내에서의 W입자들을 근사한 후 이를 바탕으로 Voronoi diagram을 그려서 W-W contiguity를 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 W-15wt.%Cu 나노복합분말을 제조하기 위하여 순도 99.94%, 평균입도 1.82 μm 의 W 분말(대한중석초경(주))과 순도 99.9%, 평균입도 1.5 μm 의 CuO 분말(일본고순도화학)을 사용하였다. 원료분말을 예비혼합한 후 수평식 어트리터인 Simoloyer (독일 Zoz사)에서 20시간 동안 Ar 분위기에서 불밀링하였다.

불밀링된 W-CuO 혼합물은 300°C에서 30분간 수소분위기에서 환원하였으며 환원이 완료된 W-Cu 나노복합분말을 200 MPa로 일축성형하여 성형체를 제조하였다.¹³⁾ 이렇게 제조된 성형체를 승온속도 (5°C/min, 20°C/min)를 달리하여 1200°C에서 1시간 동안 소결하였다.¹⁴⁾

소결체 미세조직의 균일도를 평가하기 위하여 경도측정 (Vicker's hardness test) 을 각 시편에 대해 100회씩 실시하여 균일도 지수 (Homogeneity index)를 구하였으며 균일도 지수는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.¹⁵⁾

$$HI = \frac{S}{\bar{H}} \times 100$$

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2$$

HI는 균일도지수(Homogeneity index), S는 표준편차(Standard deviation) 그리고 \bar{H} 는 평균경도값(Average of hardness)이다.

SEM으로 미세조직을 관찰하였으며 미세조직의 이미지를 가지고 Voronoi diagram을 이용하여 미세조직의 위상학적 인자인 W-W contiguity를 계산하였다. 또한 Laser flash method를 통해 열확산계수를 측정하고 이를 통해서 열전도도를 구하여 비교 평가하였는데^{16,17)} 일반적으로 열전도도는 열확산계수를 통하여서 얻어질 수 있으며 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.¹⁸⁾

$$Q = k\rho C$$

$$C = (\rho_W C_W W_W + \rho_{Cu} C_{Cu} V_{Cu}) / \rho$$

Q는 열전도도(Thermal conductivity), k는 열확산계수(Thermal diffusivity), C는 비열(Specific heat), V는 부피(Volume), ρ 는 밀도(Density)이다.

3. 결과 및 고찰

W-15wt.%Cu 나노복합분말의 소결은 소결시에 있어서 두단계의 수축률변화가 일어나는데 첫 번째 단계는 Cu의 용해점(1083°C)아래에서 일어나는 고상소결단계와 Cu의 용해점 이상에서 일어나는 액상소결의 두 가지 단계로 나누어 볼 수 있다.¹⁹⁾ 이 중에서 특히 고상소결단계에서는 양의 혼합열을 갖는 W과 Cu가 분리되면서 응집체내의 소결이 진행되고 이에 따라서 응집체내의 기공이 제거되면서 Cu가 배어져 나오는 것으로 생각할 수 있으며 배어져 나온 Cu에 의해서 응집체간의 소결이 진행되는 것으로 판단된다.^{14,19)}

Fig. 2는 승온속도에 따른 미세조직을 주사전자현미경

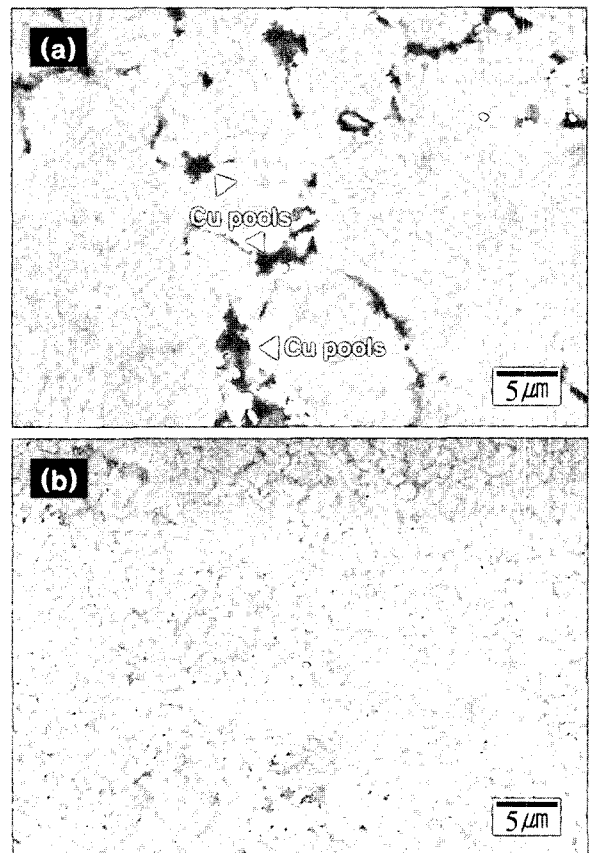


Fig. 2. SEM Microstructures of W-15wt.%Cu composite materials sintered at 1200°C for 1 h in H₂ atmosphere; (a) 5°C/min and (b) 20°C/min.

으로 관찰한 사진이다. Fig. 2(a)에서 알 수 있듯이 승온속도 (5°C/min)가 상대적으로 느린경우에 W 입자들이 더욱더 많은 응집체를 형성하고 있으며 커다란 Cu pool들이 관찰되었다. 그러나 Fig. 2(b)에서 보면 상대적으로 빠른 승온속도 (20°C/min)의 경우에 미세조직의 균일도가 더 높은 것을 관찰할 수 있다.

따라서 최종 소결온도에 도달하기까지의 과정에 있어서 승온속도는 시간의 함수로 간주될 수 있으므로 승온속도가 느린 경우에는 Cu가 배어져 나오는 시간과 열의 투입량이 충분히 주어지기 때문에 승온속도가 빠른 경우보다 상대적으로 낮은 온도에서 Cu의 배어짐(exudation) 현상이 활성화되는 것을 알 수 있다.^{19,20)} 결국 두미세조직의 차이는 승온속도 차이에 의한 고상소결단계에서의 영향이라고 볼 수 있다.

승온속도에 차이에 의한 미세조직의 균일도를 정량화하기 위하여 승온속도를 달리하여 소결한 소결체를 가지고 Vicker's 경도측정을 통해서 균일도 지수를 계산한 후 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 승온속도가 높은 경우 (20°C/min)의 균일도 지수가 더 작은 것을 알 수 있는데 이는 W과 Cu의 분포가 승온속도가 낮은 경우 (5°C/min)에 비해서 균일하다는 것을 보여준다.

또한 상이한 미세구조를 가진 두 소결체의 전도특성을 알아보기 위하여 열전도도 값을 구하였다. 열전도도 값은 5°C/min로 승온한 경우에는 180.3 W/mk, 20°C/min로 승온한 경우에는 189.2 W/mk의 값을 나타냄으로써 약 5% 정도의 차이를 보였다.

같은 분말을 사용하여 소결하였으므로 미세조직내에서 조성, 불순물의 양은 일정하며 밀도의 차이가 거의 없는 것으로 보아 기공도 또한 일정하다고 할 수 있으며 미세조직에서 살펴보았듯이 W 입자들의 크기가 비슷한 상태에서 이러한 열전도도의 차이는 미세조직 내에서의 W 입자들의 위상학적인 배열의 차이라고 볼 수 있는데 이를 정량적으로 평가하기 위하여 Voronoi diagram을 이용하여 contiguity를 측정하였다.

Fig. 3은 5°C/min, 20°C/min로 소결한 시편의 미세조직의 Voronoi diagram과 일부를 확대한 것이다. W-W contiguity는 전체계면의 길이에 대한 W-W 입자들의 접합부의 길이의 비로써 정의할 수 있는데 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.²¹⁾

$$C = \frac{S_{W-W}}{S_{W-Cu} + S_{W-W}}$$

C는 contiguity이며, S_{W-W} , S_{W-Cu} 는 각 상들 간의 계면의 길이이다. 따라서 미세조직사진내의 구형의 W 입자들을 Voronoi circle로 그려낸 후 circle에 대한 Voronoi diagram을 그려서 circle과 circle의 접합부 계면의 길이를 측정하여 W-W contiguity를 구하였다. 5°C/min로 승온한 경우는 0.31, 20°C/min로 승온한 경우는 0.24의 값이 나왔으며 이는 승온속도가 높은 경우에 미세조직이 더 균일한 균일도 지수의 결과와 일치된다.

일반적으로 금속과 합금에서 열 및 전기전도는 전자의 이동에 의해서 이루어지는데²²⁾ 전자의 이동이 이루어질 때 상대적으로 우수한 전도도를 가지는 상을 통해서 지배적으로 이루어짐을 예상할 수 있다. 따라서 분산되어 있는 W 입자들 사이에 Cu상이 네트워크구조를 이루고 있는 W-Cu 복합재료의 경우는 상대적으로 전도도가 높은 Cu상을 통해서 전도가 지배적으로 이루어질 것이며 Cu상의 네트워크구조 내에서 Cu상이 연속적으로 연결되는 정도가 전도도에 영향을 미칠 수 있다고 생각할 수 있다. 따라서 미세조직 내에서 전자가 이동하는 경로를 살펴볼 때 W-W contiguity가 낮은 경우에는 네트워크구조상에서 Cu상의 연속적으로 연결되는 정도가 상대적으로 높을 것이며 전체 경로에서 W-W contiguity를 지나가는 분율이 낮아짐에 따라서 미세조직이 균일한 경우에(20°C/min) 열전도도가 더 높은 것으로 판단된다.

4. 결 론

W-Cu 복합재료의 전기 및 열전도도에 영향을 미치는 미세조직내의 위상학적 요소(W-W contiguity)에 대해 논의 하였다. 최종소결온도까지의 소결에 있어서 승온속도가 최종미세조직의 균일도에 영향을 주었으며 20°C/min으로 승온한 소결체의 미세조직이 더욱 균일한 것을 알 수 있었다. 20°C/min으로 승온한 소결체의 미세조직의 열전도도가 5°C/min의 경우보다 약 5% 정도 높은 것으로 나타났으며 Voronoi diagram을 통해서 W-W contiguity를 계산해본 결과 20°C/min의 경우가 더 낮게 계산되었다. 이로써 전기 및 열전도도에 있어서 미세조직내에서의 W-W contiguity가 영향을 주는 것으로 판명되었으며 Voronoi diagram이 이를 계산하는데 있어서 유용함을 알 수 있었다.

Table 1. Homogeneity index of W-Cu composite with variation of heating rate.

Heating Rate (°C/min)	Density (%)	Mean Hardness (Hv)	Standard Deviation	Homogeneity Index
5	97.3	346.5	46.85	13.52
20	97.1	348.7	33.75	9.68

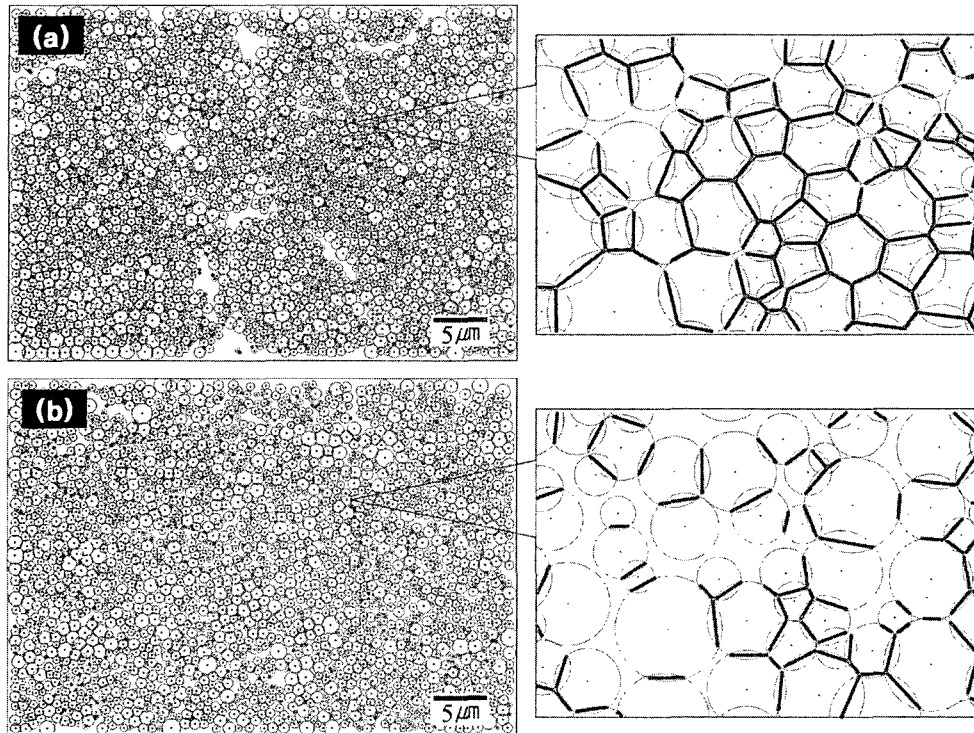


Fig. 3. Voronoi diagrams of W-15wt.%Cu composite materials sintered at 1200°C : (a) 5°C/min and (b) 20°C/min.

감사의 글

본 논문은 한양대학교 보로노이 다이어그램 연구단의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. S. Yoo, M. S. Krupashankara, T. S. Sudarshan and R. J. Dowding, *Mater. Sci. and Tech.*, **14**, 170 (1998).
2. K. V. Sebastian, *Int. J. of Powder Metall. & Powder Tech.*, **17**(4), 297 (1981).
3. B. L. Mordike, J. Kaczmar, M. Kielbinski and K. U. Kainer, *Powder Metall. Int.*, **23**, 91 (1991).
4. Y. D. Kim, N. L. Oh, S. T. Oh and I. H. Moon, *Mater. Letters*, **51**, 420 (2001).
5. Z. Fan, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 43 (1994).
6. J. C. Y. Koh and A. Fortini, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **16** 2013 (1973).
7. Scorey, US patent 5912399.
8. R. M. German, *Metall. Trans.* **24A**, 1745 (1993).
9. C. M. Mari and G. Dotelli, *Solid State Ionics*, **136-137**, 1315 (2000).
10. D. S. Kim, Y. C. Chung, J. J. Kim, D. Kim and K. S. Yu, *J. of Ceramic Processing Research*, **3**(3), 150 (2002).
11. D. S. Kim, D. Kim and K. Sugihara, *Computer Aided Geometric Design*, **18**, 541 (2001).
12. D. S. Kim, D. Kim and K. Sugihara, *Computer Aided Geometric Design*, **18**, 563 (2001).
13. D. G. Kim, K. W. Lee, S. T. Oh and Y. D. Kim, *Mater. Lett.*, **58**, 1199 (2004).
14. D. G. Kim, G. S. Kim, S. T. Oh and Y. D. Kim, *Mater. Lett.*, **58**, 578 (2004).
15. K. V. Sebastian and G. S. Tendolkar, *Intern. J. Powder Metall. & Powder Tech.*, **15**, 45 (1979).
16. J. Blumm, J. B. Henderson, O. Nilsson and J. Fricke, *High Temperature-High Pressures*, **29**, 555 (1997).
17. R. E. Taylor, *Mater. Sci. & Eng.*, **A245**, 160 (1998).
18. H. J. Lee and R. E. Taylor, *Mater. Sci. Eng.*, **A245**, 1745 (1998).
19. D. G. Kim, G. S. Kim, M. J. Suk, S. T. Oh and Y. D. Kim, *Scripata Mater.*, **51**, 677 (2004).
20. I. H. Moon, S. S. Ryu, S. W. Kim, D. M. Won and W. S. Jang, *Z. Metallkd.*, **92**, 986 (2001).
21. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, INC. New York, 256 (1996).
22. R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 3rd ed., Springer-Verlag, New York, 367 (2001).