

난류용탕 in-situ 합성법에 의해 제조된 TiB₂ 입자강화 Cu 기지 복합재료의 특성

김정훈[†] · 윤지훈 · 이길근* · 최일동** · 박용호 · 조경목 · 박익민

부산대학교 재료공학과

*부경대학교 소재프로세서공학부

**한국해양대학교 기계소재공학부

Characterization of TiB₂ Particle Reinforced Cu Matrix Composites Processed by Turbulent In-situ Mixing

J. H. Kim[†], J. H. Yun, G. G. Lee*, I. D. Choi**, Y. H. Park, K. M. Cho and I. M. Park

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University

*School of Materials Process and Engineering, Pukyong National University

**Department of Mechanical & Materials Engineering, Korea Maritime University

(2005년 10월 14일 받음, 2005년 11월 15일 최종수정본 받음)

Abstract A copper matrix composite reinforced by turbulent in-situ TiB₂ nanoparticle was prepared by reactions of boron and titanium. The microstructure, mechanical and electrical properties of the as-drawn composites were investigated. The results showed that the formed TiB₂ particles, which had a size of about from 50 to 200nm, exhibited a homogeneous dispersion in the copper matrix. Due to their reinforcement, the hardness and Young's modulus of Cu-TiB₂ composites were enhanced with increasing the cooling rate. Moreover, the electrical conductivity of the composites were improved with increasing the cooling rate.

Key words in-situ process, Cu matrix composites, TiB₂ nanoparticle, microstructure.

1. 서 론

대표적인 입자강화 금속복합재료의 제조공정기술로서 분말야금법, 기계적 합금화법, 급냉용고 및 열처리법, Sol-Gel법 등 다양한 방법이 제안되고 있다. 저가이며 대량생산이 가능한 주조공정에 기초한 나노복합재료 제조공정기술은 고온 프로세스로서 입자의 크기제어에 한계가 있다는 점에서 아직 기술의 확립이 미흡한 상황이다.¹⁾ 나노 입자강화금속복합재료의 제조공정기술 방법 중, 급냉용고와 열처리법을 병행한 방법이 현재 가장 많이 연구되고 있으나, 적용할 수 있는 대상 합금계가 제한적이라는 단점을 가지고 있다. 그리고 나노입자크기를 가지는 구성상을 서로 혼합하는 방법도 많이 연구되고 있으나, 이 방법은 제조과정 중에 구성상의 표면오염 등이 발생하여 최종 나노복합재료의 계면특성이 저하하여 나노미터 크기의 특성을 충분히 발현시킬 수 없을 뿐만 아니라 구성상이 균일 분산되지 않는 단점을 가지고 있다.^{2,3)} 따라서 나노미터 크기의 특성을 충분히 발현하고 청정계

면을 가진 열역학적으로 안정한 분산상을 기지상에 균일 분산시킬 수 있는 in-situ 공정기술의 개발이 필요하다. In-situ 제조 공정법으로, Al/AlN 복합재료 제조를 위한 액체-가스반응법, Al/TiB₂ 제조를 위한 액체-고체반응법 등이 연구되고 있으나 나노 입자크기로의 제조가 어려운 것으로 보고되고 있다.⁴⁾ 한편, 난류용탕 in-situ 합성법은 서로 다른 조성의 용탕과 용탕이 고온에서 난류 충돌에 의해 입자를 in-situ 합성시킬 수 있는 방법으로 광범위한 합금계에 적용이 가능하고, 기지와 분산상간의 청정한 계면을 형성할 수 있으며, 형상의 자유도가 매우 크며, 저가의 생산 공정이라는 점에서 많은 주목을 받고 있다.⁵⁻⁸⁾

본 연구에서는 Cu-B 용탕과 Cu-Ti 용탕을 충돌·혼합시키면서 기지 중에 TiB₂ 석출입자를 형성시킨 Cu-TiB₂ 금속복합재료를 합성하고 single-roll spinner에 의해 급냉용고하여 TiB₂ 성장을 최소화하는 방법으로 나노입자강화 금속복합재료 제조를 시도하였다. 제조 공정 조건 중에서 냉각속도 및 TiB₂ 조성의 변화에 따른 미세조직 및 기계적·전기적 특성의 변화에 대해 검토하였다.

[†]E-Mail : kimjh97@pusan.ac.kr

2. 실험 방법

Cu-B와 Cu-Ti 모합금은 Cu(순도 99.99%), Ti(99.98%), B(99.99%)를 사용하여, Cu-1, 3, 5 wt% TiB₂의 조성으로 진공 아크 용해하여 제조하였다.(Table 1) 진공 아크 용해는 챔버내의 진공도를 2 × 10⁻⁴Torr로 유지한 후, Ar 가스를 대기압 수준이 될 때까지 주입하여 용해를 실시하였다. 조성이 균일한 모합금을 제조하기 위해 10회 정도 용해를 반복 실시하였다.

Fig. 1은 본 실험 장치를 도식화한 것으로 서로 다른 2개의 고주파유도 용해로에서 용해된 용탕을 이송하여 특별히 고안된 혼합챔버 내에서 충돌·혼합시켜 금속복합 재료를 합성하고 single-roll spinner에서 급속응고 시키는 장치이다. 챔버는 5 × 10⁻⁴Torr의 고진공으로 만든 후 Ar 가스를 주입하여 대기압 수준으로 유지하였다. 용탕 이송중의 응고를 방지하기 위해 이송관 주위를 저항 가열하여 1200°C까지 승온시킨 후 온도를 유지하였다. 각각의 모합금을 고주파 용해로를 사용하여 1400°C에서 용해한 후, Ar가스를 80 kPa의 압력으로 분사하여 혼합챔버에서 두 용탕을 충돌시켜 충분한 반응이 일어난 후, copper single-roll wheel을 이용하여 급냉 응고시킨 리본상의 시편을 제조하였다.

냉각속도 및 용탕 조성에 따른 특성 변화를 관찰하기

Table 1. Composition and weight percentage in TiB₂/Cu MMCs.

Reinforcement TiB ₂ (wt%)	B (wt%)	Ti (wt%)	Cu (wt%)
1	0.31	0.69	99.00
3	0.93	2.07	97.00
5	1.55	3.45	95.00

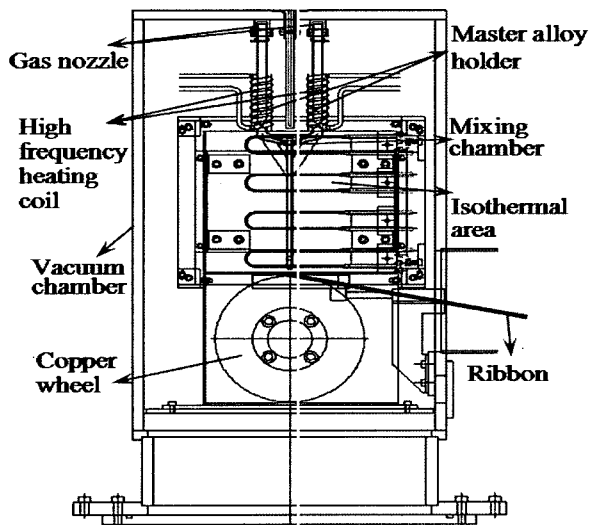


Fig. 1. Schematic diagram of turbulent in situ mixing process.

위해 1, 3, 5 wt% TiB₂의 함량과 2000, 3000, 4000 rpm으로 wheel speed를 변화시킨 9개의 급속응고리본을 제조하였다. 제조한 리본의 조직과 상의 동정을 FE-SEM, TEM 및 XRD를 사용하여 관찰하였다.

경도와 탄성계수는 나노 인덴테이션XP(MTS사)를 이용하여 실시하였다. 하중은 인덴터의 변위가 최대 1,000 nm에 도달할 때까지 10 nm/s의 속도로 가해졌고 실험값이 안정되는 600~900 nm의 변위 지점에서 기계적 물성치의 평균을 구하였다. 실험의 정확도를 높이기 위하여 각 하중에서 최소 5번에서 최대 12번의 실험을 실시하여, 이 값들의 평균값을 이용하였다. 3면이 피라미드형상의 다이아몬드 헤드로 이루어진 Berkovich 인덴터 팁의 반경은 100 nm 이하이다.

전기전도도는 4-point probe 전기전도도 측정기(Keithley 237)를 이용하여 실시하였다. 탐침간의 거리는 1.12 mm 이고, 전류는 1 μA, 전압은 -48 V에서 측정하였다. 전기전도도 측정기로 측정된 비저항 값은 %IACS값으로 변환하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Wheel speed에 대한 리본의 변화를 보면, wheel speed를 2000에서 4000 rpm으로 변화함에 따라 리본의 두께는 50 μm에서 28 μm로, 너비는 3.0 mm에서 1.8 mm로 감소하였다. Wheel speed가 증가함에 따라 용탕이 휠에 접촉하는 시간이 감소하여 리본의 두께가 감소하고 폭이 감소하여 빠른 냉각속도가 얻어지는 것으로 기대된다. 급속응고 상태에서 냉각속도를 직접 측정하기는 매우 곤란하므로 응고조직에서 수지상간격, 평균 셀 크기 등을 측정하여 냉각속도를 예측하고 있다. Jones는 다음과 같은 식을 제안하였다.⁹⁾

$$\lambda^3 U = 10^5 \mu\text{m}^3 \tag{1}$$

λ는 수지상간의 간격이며, U는 냉각속도이며 단위는 K/s이다. wheel speed가 2000, 3000, 4000 rpm으로 증가함에 따라 수지상 간격은 0.525, 0.462, 0.375 μm로 변화하였다. 식 (1)에 따라 냉각속도는 6.91 × 10⁵, 1.01 × 10⁶, 1.89 × 10⁶ K/s로 증가 하는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서 사용한 Cu-Ti, Cu-B 용탕을 충돌혼합 하였을 때 일어날 수 있는 화학반응은 Ti+2B → TiB₂, Ti+B → TiB, Cu+Ti → CuTi, Cu+B → CuB 등의 4가지로 생각된다. Fig. 2에 위의 4가지 반응의 온도에 따른 표준 생성 자유에너지(standard free energy of formation, ΔG₀)의 변화를 나타내었다. 열역학적으로 TiB, CuTi 및 CuB보다 Ti+2B → TiB₂의 화학반응을 거쳐 TiB₂가 생성되는 것이 가장 안정한 상이 형성되는 것으로 판단된

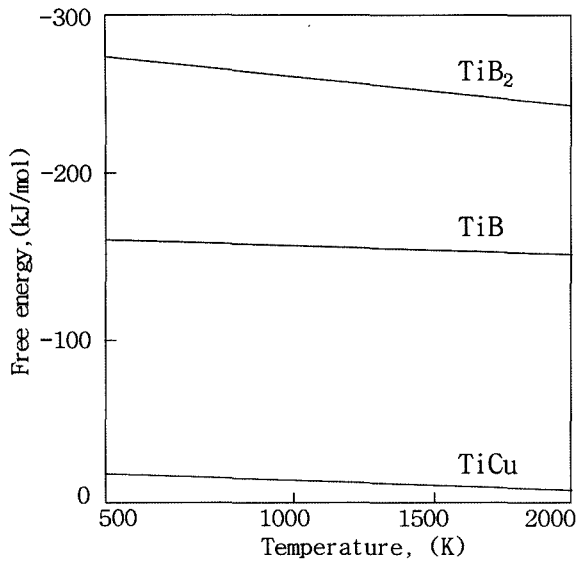


Fig. 2. Variations of the standard free energy change ΔG_0 as a function of temperature for various boride forming reactions.

다.¹⁰⁾

Fig. 3에 wheel speed를 변화하여 제조한 리본의 wheel side면을 SEM으로 관찰한 조직을 나타내었다. 기지에 미세한 석출상이 형성되어 있고 석출상의 크기는 wheel speed가 증가할수록 감소하며 균일하게 분산하였다. 기지내에 분산한 석출상의 크기는 180 nm에서 50 nm 정도이며 석출상의 크기와 분산의 정도는 냉각속도에 의존하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에 난류용탕 in-situ 합성법으로 제조한 리본의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 형성된 상은 Cu와 TiB₂로 이루어져 있고 모합금 중의 Ti과 B의 함유량이 증가할수록 TiB₂의 intensity 값이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 3의 SEM관찰에서 나노사이즈의 미세한 석출상은 Cu-Ti, Cu-B 용탕이 충돌 혼합하여 in-situ에서 합성된 TiB₂상으로 사료된다.

TEM을 이용하여 제조한 리본상 복합재료의 기지와 석출한 분산상을 관찰하였다(Fig. 5). 냉각속도가 증가함에 따라 기지인 Cu가 미세화하며 석출상의 크기도 감소하여 Fig. 5(d)에서는 80 nm 크기의 분산상이 보였으며, 기

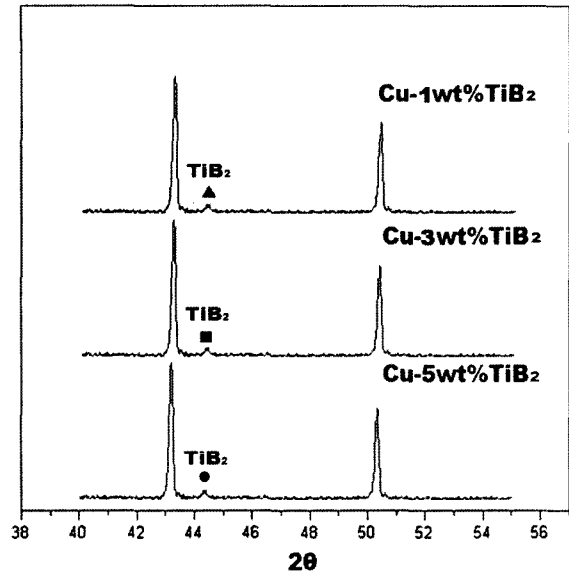


Fig. 4. XRD diffraction patterns of the as-drawn turbulent in-situ composite.

지와 분산상의 계면은 반응층이 형성되지 않는 청정한 계면을 나타내었다.

Fig. 6은 wheel speed 4000 rpm으로 제조한 Cu-1wt% TiB₂조성의 리본의 단면부를 SEM으로 관찰한 것이다. 기지에 분산한 석출상은 free surface에서 wheel side로 감에 따라 크기가 120 nm에서 50 nm로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 wheel speed의 증가에서 나타나는 결과와 같이 냉각속도의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

이상과 같이 난류용탕 in-situ 합성법에 의해 청정한 계면을 가지는 나노크기의 TiB₂입자 강화 Cu기지 금속복합재료를 성공적으로 제조할 수 있었다.

Table 2와 Table 3은 제조한 복합재료의 석출상의 분율과 평균입경, 나노 인덴테이션으로 측정된 경도값과 탄성계수, 4-point probe법으로 측정된 전기전도도의 결과를 나타내었다. TiB₂의 함유량이 증가함에 따라 경도와 탄성률은 증가하며, 동일한 조성의 리본에서는 wheel speed가 증가함에 따라 경도와 탄성률이 증가하는 경향을 나타내었다. 경도는 Cu기지조직의 미세화, 강화제인

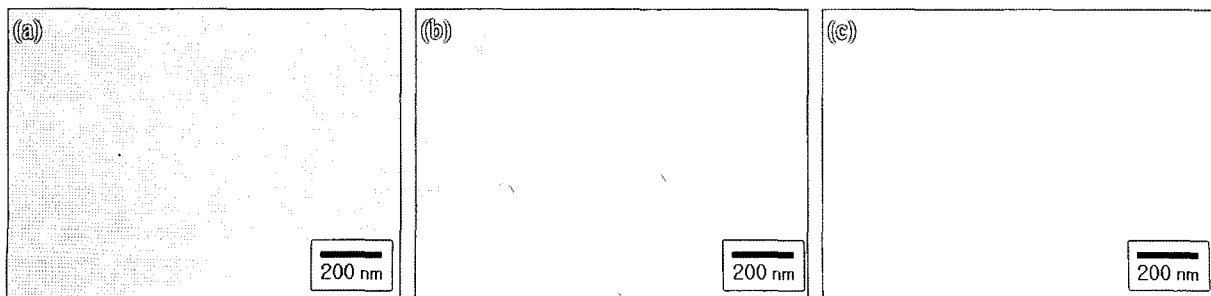


Fig. 3. SEM micrographs of the turbulent in-situ composite solidified at wheel speed of (a) 2000 (b) 3000 (c) 4000 rpm.

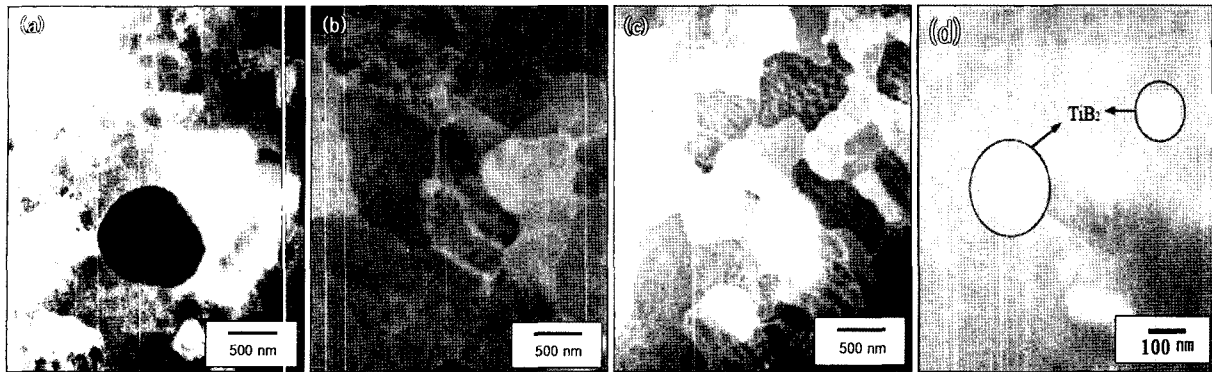


Fig. 5. TEM micrographs of the turbulent in-situ composite solidified at (a) 2000 (b) 3000 (c) 4000 rpm and (d) TiB₂ particle.

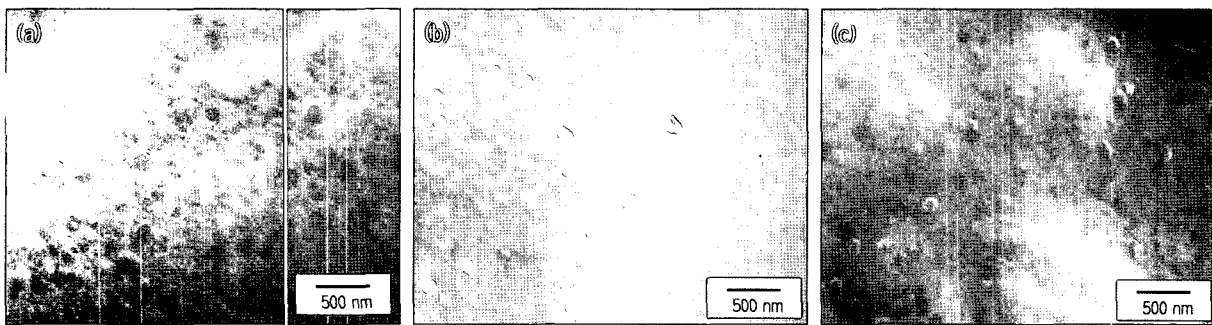


Fig. 6. SEM micrographs of the turbulent in-situ composite solidified at (a) free surface (b) middle section, and (c) wheel side.

TiB₂의 크기, 분산의 정도 및 분율과 그리고 탄성률은 TiB₂의 분율과 밀접한 관계가 가지고 있기 때문에 Table 2와 3에서 나타낸바와 같이 free surface에서 wheel side로 갈수록 TiB₂의 분율이 1.74%에서 1.92%로 증가하고, 석출상의 크기는 120 nm에서 50 nm로 감소하며, 경도는 4.3 GPa에서 5.2 GPa로, 탄성계수는 114 GPa에서 128 GPa로 증가하였다. Cu와 TiB₂의 탄성계수가 각각 110GPa과 450 GPa임을 고려할 때 부피분율 증가에 따른 탄성계수의 변화를 rule of mixture로 계산한 결과보다 증가

한 것은 미반응의 Ti 및 B이 Cu기지에 고용하여 나타난 현상이라고 추정된다. 또한 wheel speed가 2000에서 4000 rpm으로 증가할수록, 분산상의 크기는 감소하며, TiB₂의 부피 분율이 증가하여, 경도와 탄성계수는 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 냉각속도가 증가함에 따라 TiB₂ 입자가 Cu기지 내에 균일하게 분산되고 입자 크기는 감소하여 TiB₂ 입자미세화에 의한 분산강화와 TiB₂ 입자 부피분율 증가에 의한 입자강화에 기인하는 것으로 사료되며, 금속기지 복합재료에 관한 다른 연

Table 2. Mechanical properties of Cu-1wt%TiB₂ composite.(at 4000rpm)

Sample	Hardness (GPa)	Young's Modulus (GPa)	Particle Size (nm)	Volume Fraction (%)
Free surface	4.3	114	120	1.74
Middle section	4.8	121	90	1.81
Wheel side	5.2	128	50	1.92

Table 3. Electrical and mechanical properties of Cu-1wt%TiB₂ composite.

Wheel speed (rpm)	Electrical Conductivity (%IACS)	Hardness (GPa)	Young's Modulus (GPa)	Particle Size (nm)	Volume Fraction (%)
2000	64	4.5	118	180	1.61
3000	69	4.9	122	120	1.78
4000	78	5.2	128	50	1.92

구와 동일한 결과를 나타내었다.¹²⁾ 본 연구에서 냉각속도가 증가하면 반응에 의하여 석출한 강화상의 분율이 증가하는 것은 일반적인 연구결과와 상이한 것으로 사료되나, wheel speed의 증가에 따른 리본의 폭과 두께의 감소는 제조한 복합재료의 균질성을 증가시키는 것으로 생각되고 균질성의 증가가 미반응 생성물의 양적변화에 영향을 미친 것으로 생각된다.

전기 전도도는 Table 3에서 나타내었듯이 wheel speed가 2000에서 4000 rpm으로 증가할수록 64% IACS에서 78%IACS로 증가하였다. 일반적으로 난류용탕 in-situ 합성법으로 제조된 나노크기의 TiB₂ 입자들의 생성으로 인해 전도전자의 산란이 증가되어 Cu기지 복합재료의 전기전도도는 순수 Cu의 전기 전도도보다 감소하며,¹³⁾ 동일 조성에서 분산상의 크기가 증가하면 전기전도도 또한 증가하는 경향을 나타내지만, 본 실험에서는 이와 반대되는 경향을 나타낸다. 최근 Hasselman과 Johnson은 낮은 분율의 입자강화 복합재료에 대하여 다음 식과 같이 열전도도를 예측하였다.¹⁴⁾

$$\lambda_c = \frac{(\lambda_p/\lambda_m + 2) + (2\lambda_p/\lambda_m - 1)V_p}{(\lambda_p/\lambda_m + 2) + (1 - \lambda_p/\lambda_m)V_p} \cdot \lambda_m \quad (2)$$

식 (2)에서 λ_c 는 복합재료의 열전도도를 나타내고, λ_m 는 기지의 열전도도, λ_p 는 입자의 열전도도, V_p 는 입자의 volume fraction을 나타낸다. 열전도도와 전기전도도의 속성이 유사하므로 식 (2)의 열전도도를 전기전도도로 나타내면, 전기전도도에 주로 기여하는 연속매체인 Cu의 전기전도도는 TiB₂에 비하여 아주 높은 값을 가지고, 냉각속도 증가에 따른 리본의 폭과 두께의 감소로 Cu기지 내에 TiB₂입자가 나노사이즈로 균일하고 미세하게 분산되어 기지의 연속성이 증가하여 분산상에 의한 산란효과를 최소화함으로 전기전도도는 증가하는 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 용탕과 용탕을 충돌 혼합시켜 Cu기지 중에 TiB₂ 나노석출입자를 형성시키기 위해 용탕혼합 in-situ방법으로 Cu-TiB₂ 금속복합재료를 합성하고 급냉용고하여 TiB₂ 성장을 최소화하는 방법으로 나노입자강화 금속복합재료의 제조를 시도하였다. 냉각속도와 TiB₂의 조성을 변화시키면서 미세조직 및 기계적·전기적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) Cu-B용탕과 Cu-Ti용탕의 충돌에 의한 in-situ 합성법과 single-roll spinner를 이용한 급속용고 방법으로 입자크기가 최소 50 nm인 TiB₂강화 Cu기지 금속복합재료

를 성공적으로 제조할 수 있었다.

(2) 급속용고 리본의 free surface에서 wheel side로 갈수록, 즉 냉각속도가 클수록 TiB₂입자의 크기는 120 nm에서 50 nm로 감소하고 부피분율은 1.74%에서 1.92%로 증가하는 경향을 보였으며, 경도는 4.3에서 5.2 GPa로, 탄성계수는 114 GPa에서 128 GPa로 증가하였다. 또한 Cu-1wt%TiB₂에서 wheel speed가 2000에서 4000 rpm으로 빨라질수록, 즉 냉각속도가 증가할수록 TiB₂입자의 크기는 180 nm에서 50 nm로 감소하고 부피분율은 1.61%에서 1.93%로 증가하는 경향을 보였으며, 경도는 4.5에서 5.2 GPa로, 탄성계수는 118 GPa에서 128 GPa로 증가하였다. 전기전도도는 냉각속도가 증가하고 TiB₂의 크기가 감소함에 따라 최대 78%IACS의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행한 2005년도 나노핵심기반기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. R. C. Westwood, Metall. Trans., **19A**, 749 (1988).
2. J. Y. Park, S. J. Oh, C. H. Jung, G. W. Hong, I. H. Kuk, Journal of Materials Science Letters, **18**, 67 (1999).
3. N. Zhao, Z. Liu, R. Su, Y. Cao, G. Li, Journal of Materials Engineering, **10**, 23 (1995).
4. X. M. Li, D. J. Liu, Z. D. Dai, C. Y. Jiang, Materials for Mechanical Engineering, **23**(1), 36 (1999).
5. Y. J. Kwon, M. Kobashi, T. Choh, N. Kanetake, J. Japan Inst. Metals, **65**(4), 273 (2001).
6. Y. V. Baikalova and O. I. Lomovsky, Journal of Alloys and Compounds, **297**, 87 (2000).
7. T. Maruyama and S. Onose, Journal of Nuclear Science and Technology, **36**(4), 380 (1999).
8. J. Lee, N. J. Kim, J. Y. Jung, E. S. Lee and S. Ahn, Scripta Materialia, **39**(8), 1063 (1998).
9. L. J. Masur, J. T. Burke, T. Z. Kattamis and M. C. Flemings, Rapidly solidified amorphous and crystalline alloy, B. H. Kear ed, Boston, (1982).
10. E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, 22 (1980).
11. Z. Y. Ma, J. H. Li, S. X. Li, X. G. Ning, Y. X. Lu and J. Bi, J. Mater. Sci., **31**, 741 (1996).
12. R. R. Atri, K. S. Ravichandran and S. K. Jha, Mater. Sci. Eng., **A271**, 150 (1999).
13. L. M. Brown, R. K. Ham, R. B. Nicholson(Eds.), Strengthening Metals in Crystals, 9 (1971).
14. D. P. H. Hasselman and L. F. Johnson, J. Comp. Mater., **21**, 508 (1987).