

기계적 밀링과 플라즈마 활성화 소결법에 의한 TiB_2 분산 Cu기 복합재료 제조

김경주 · 이길근* · 박익민^a

부경대학교 신소재공학부, ^a부산대학교 재료공학부

Synthesis of TiB_2 Dispersed Cu Matrix Composite Material by the Combination of the Mechanical Milling and Plasma Activated Sintering Process

Kyong-Ju Kim, Gil-Geun Lee* and Ik-Min Park^a

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University,
Jangjeon 2-dong, Geumjeong-gu, Busan, 609-735, Korea

(Received September 18, 2007; Accepted October 5, 2007)

Abstract The present study was focused on the synthesis of a TiB_2 dispersed copper matrix composite material by the combination of the mechanical milling and plasma activated sintering processes. The Cu/ TiB_2 mixed powder was prepared by the combination of the mechanical milling and reduction processes using the copper oxide and titanium diboride powder as the raw material. The synthesized Cu/ TiB_2 mixed powder was sintered by the plasma activated sintering process. The hardness and electric conductivity of the sintered bodies were measured using micro vickers hardness and four probe method, respectively. The relative density of Cu/ TiB_2 composite material sintered at 800°C showed about 98% of theoretical density. The Cu-1vol% TiB_2 composite material has a hardness of about 130 Hv and an electric conductivity of about 85% IACS. The hardness and electric conductivity of Cu-3vol% TiB_2 composite material were about 140 Hv and about 45% IACS, respectively.

Keywords: Titanium diboride, Copper matrix composite, Dispersion reinforced alloy, Mechanical milling, Plasma activated sintering

1. 서 론

금속기 복합재료는 기존의 금속재료에 비하여 비강도, 탄성계수, 인성 및 내마모성 등이 향상된 우수한 기계적 특성을 가져 자동차 부품소재, 우주항공 분야 등 여러 산업 분야에서 폭넓게 적용되고 있다¹⁾. 이러한 금속기 복합재료 중에서 분산 강화 Cu 합금은 동(Cu) 기지 내에 강화상을 분산시킨 입자강화 복합재료로 높은 열적안정성과 고경도, 낮은 전기저항을 및 우수한 열전도도에 의해 열/기계 기

능재료(전기 접점재료, 반도체재료 등)로서 주목을 받고 있다²⁻³⁾.

일반적으로 분산상은 고강도, 고용점, 낮은 열팽창 계수를 가질 뿐만 아니라, 기지금속내로의 용해도가 낮은 금속, 탄화물, 산화물, 붕화물 등이 이용되고 있다. 이러한 분산상이 분산된 Cu기 복합재료로는 Cu-Al₂O₃계, Cu-Nb계, Cu-WC계, Cu-Fe₂O₃계 등이 있으며, 주로 분산상이 열/기계적 성질에 미치는 영향에 대한 연구가 많이 보고 되고 있다⁴⁻⁷⁾. 그러나 이들 분산상들은 분산상과 Cu 기지상 간의 계면특성

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-620-1664; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

저하, 편석, 고온 불안정성 등이 문제점으로 지적되고 있다. 최근 이러한 문제점들을 극복하기 위해 고용점(3225°C), 고경도(3400 kg/mm²), 낮은 전기저항률(0.03×10^{-5} Wm) 및 높은 열전도도(66 W/mK) 특성을 가지는 TiB₂가 Cu기 복합재료의 분산상으로 주목받고 있다⁸⁻¹².

분산강화 합금의 제조를 위해 주조법, 내부산화법, 분무성형법, 분말법 등이 시도되고 있다¹³⁻¹⁴. 이 중 주조법은 고온의 금속용탕을 사용하므로, 미세한 분산상을 균일하게 분산시키는 것이 어렵다. 내부산화법은 제조공정이 복잡하고 산화물의 입자크기와 분포가 불균일하며 불순물의 혼입으로 인한 재료 물성의 저하 가능성이 있을 뿐만 아니라, 분산 가능한 분산상은 산화물에 국한되고 있다. 분무성형법은 다양한 분산상을 이용할 수 있으나, 분산상의 크기를 미세화 하는데 한계가 있다. 분말법은 고에너지 밀링법을 이용하여 분산상의 입자 미세화가 용이 할 뿐만 아니라, 분산 가능한 분산상의 종류에 제한이 없는 장점을 가지고 있다. 그러나 분말법은 비표면적이 상대적으로 큰 분말을 원료로 사용함으로써 표면 오염에 따른 분산상과 기지상간의 계면특성 저하가 문제점으로 지적되고 있다. 분산강화 합금의 특성을 고품위화하기 위해서는 가능한 입자크기가 작은 분산상을 균일하게 분산시킬 필요가 있을 뿐만 아니라, 분산상과 기지상 간의 계면특성을 제어 할 필요가 있다.

최근 높은 열확산, 전계확산에 의한 분말 표면의 청정화, 물질 이동의 촉진 등으로 인해 소결을 촉진시켜, 종래의 소결법에 비하여 저온, 단시간에 소결이 가능한 플라즈마 활성화 소결법이 각광을 받고 있다¹⁵⁻¹⁷. 특히 플라즈마 활성화 소결법은 소결중에 분말 입자 표면의 청정화 작용이 일어나는 것으로 예상되고 있어, 플라즈마 활성화 소결법을 분산강화 금속기지 복합재료 제조에 적용하면 분산상과 기지상간의 계면특성이 보다 우수한 분산강화 금속기지 복합재료의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 CuO, TiB₂의 혼합 분말을 초기 원료로 하여 고에너지 볼밀과 플라즈마 활성화 소결법을 이용하여 TiB₂ 분산강화 Cu기 복합재료를 제조하고, 제조된 Cu-TiB₂ 복합재료의 기계/전기적 특성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

연성의 Cu 분말은 기계적 밀링공정에 의한 입자 미세화에 한계가 있을 것으로 판단되어, 입자 미세화가 상대적으로 용이 할 것으로 생각되는 산화물인 CuO(순도 99.5%이상, <5 μm) 분말을 Cu 성분의 원료로 사용하였다. 분산상인 TiB₂ 분말은 입자 미세화를 위하여 planetary ball mill(Fritsch사, pulverisette 6)을 사용하여 아르곤 가스와 헥산의 혼합 분위기에서 24시간 기계적 밀링하여 1차 분쇄하였다.

1차 분쇄된 TiB₂ 분말(입자크기 1 μm 이하)과 CuO 분말을 목적조성으로 배합한 후 planetary ball mill을 사용하여, CuO/TiB₂ 혼합분말과 볼의 장입량을 무게 비 1:8로 하여 아르곤 가스와 헥산의 혼합 분위기 중에서 12시간 기계적 밀링처리 하였다. 밀링에는 내경 70 mm, 길이 40 mm의 스테인레스제 밀용기와 직경 6 mm의 스테인레스제 볼을 사용하였으며, 회전수는 500 rpm으로 하였다. 기계적 밀링법으로 제조된 CuO/TiB₂ 혼합분말은 튜브로(tube furnace)를 이용하여 H₂ 분위기 중에서 400°C에서 3시간 동안 환원 열처리를 하여 Cu/TiB₂ 복합분말을 제조하였다. 이때 H₂ 가스의 유량은 200 cc/min, 승온속도는 5°C/min로 일정하게 하였다.

제조된 Cu/TiB₂ 복합분말은 98 MPa의 성형압력으로 성형하여 직경 22 mm, 높이 3 mm의 성형체를 제조하였다. 그 후 얻어진 성형체를 흑연 몰드내에 장입하여, 1×10^{-3} Torr의 진공분위기하에서 플라즈마 활성화 소결기를 이용하여 60 MPa의 압력으로 650~850°C에서 5분간 가압 소결하였다. 이때 승온속도는 2°C/sec로 일정하게 하였다.

소결 후 소결체의 밀도를 측정하였으며, 소결체로부터 경면면마 시편을 제조하여 미세조직을 관찰하였다. 마이크로 비커스 경도기로 경도를 측정하여 소결체의 기계적 성질을 평가하였으며, 4단자법을 이용하여 전기비저항을 측정한 후 IACS(International Annealed Copper Standard)값과 비교하여 소결체의 전기적 성질을 평가하였다. 또한 XRD, FE-SEM을 이용하여 제조된 분말의 상구조 및 입자크기, 형상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 기계적 밀링과 환원 열처리 공정의 조합으로 제조된 분말의 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. 기계적 밀링법으로 제조된 CuO/TiB₂ 혼합분말의 경우에는 CuO 회절 피크만이 관찰되었다. CuO 회절 피크의 강도가 낮고 폭이 넓은 것은 밀링과정 중에 발생하는 지속적인 압접과 파쇄에 기인하는 결정립 미세화 및 분말 입자내부의 응력과 격자결함 축적 등에 의한 것으로 생각된다. 수소 분위기 중에서 환원 열처리된 분말의 X-ray 회절패턴에서는 Cu 회절 피크만이 관찰되었다. 이는 초기원료로 사용한 CuO 상이 환원 열처리 과정에 의해 Cu 상으로 모두 환원되었음을 나타낸다. 제조된 혼합분말의 산소분석결과 기계적 밀링 후에는 약 0.06-0.3 wt%의 산소함량을 나타내었으나, 400°C에서 3시간의 환원 열처리 후에는 미검출~약 0.01 wt%의 산소농도를 나타내어, 환원 열처리 과정에 의해 초기 원료로 사용된 CuO가 전부 Cu로 환원됨을 재확인 할 수 있었다. 한편 그림 1의 X-ray 회절 패턴에서 TiB₂ 상이 관찰되지 않는 것은 본 연구에서 대상으로 하는 합금조성 범위가 Cu-0vol%TiB₂~Cu-5vol%TiB₂ 조성범위로서 TiB₂가 Cu에 비하여 상대적으로 미량이고, 미세한 입자크기로 존재하기 때문으로 생각되어 진다.

그림 2에 기계적 밀링법으로 제조된 CuO/TiB₂ 혼합분말(a)와 기계적 밀링 후 400°C의 수소 분위기 중에서 3시간동안 환원처리하여 제조된 Cu/TiB₂ 혼합분말(b)의 FE-SEM 사진을 나타내었다. Planetary

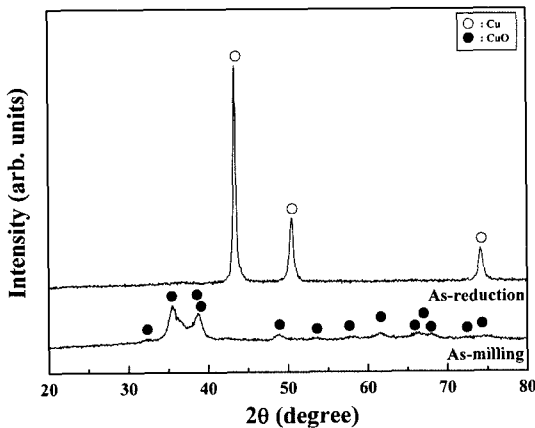


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanical milled and reduced CuO/TiB₂ powder.

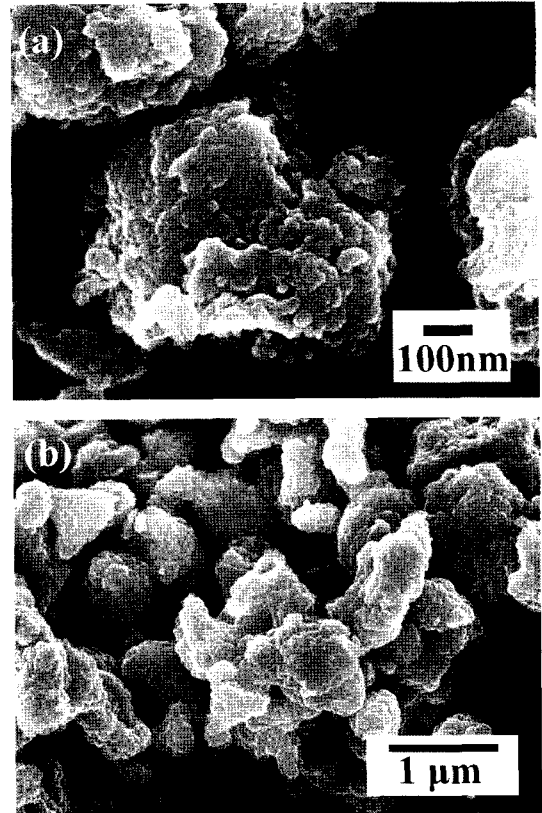


Fig. 2. FE-SEM micrographs of (a) mechanically milled CuO/TiB₂ powder and (b) reduced powder after mechanical milling.

ball mill을 사용하여 기계적 밀링법으로 제조된 CuO/TiB₂ 혼합분말은 기계적으로 고충격 에너지가 지속적으로 투입됨에 따라 연속적인 압접과 파쇄로 인해 입자크기가 미세화 되고 입자 형상은 불규칙한 것을 알 수 있다. 또한 0.2 μm 이하의 1차 입자들이 서로 응집된 응집체(약 0.6 μm이하)를 형성하고 있음을 알 수 있다. 기계적 밀링 후 환원 처리되어 제조된 Cu/TiB₂ 혼합분말은 약 0.5 μm이하의 불규칙한 형상을 가진 입자들이 서로 약하게 응집된 응집체를 형성하고 있음을 알 수 있다.

그림 3에 Cu-3vol%TiB₂ 조성의 소결체의 소결온도에 따른 상대밀도의 변화를 나타내었다. 소결체의 상대밀도는 소결온도 650°C에서 약 95.5%의 상대밀도를 나타낸 후 소결온도가 증가함에 따라 증가하여 소결온도 800°C에서 약 98%의 상대밀도를 나타내었다. 또한 소결온도 800°C 이상에서는 소결밀도가 더

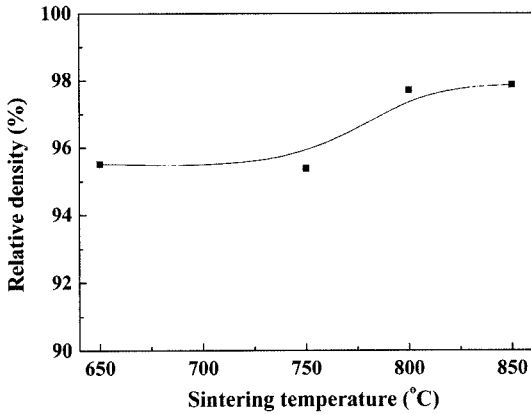


Fig. 3. Change in the relative density of Cu/ TiB_2 composite material with the sintering temperature.

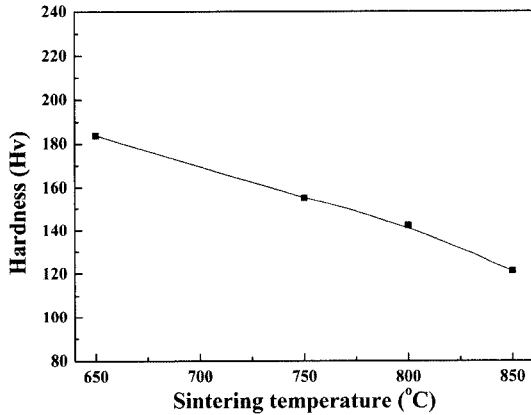


Fig. 4. Change in the hardness of Cu-3vol% TiB_2 composite material with the sintering temperature.

이상 증가하지 않는 경향을 나타내었다. 소결온도 650°C에서 약 95% 이상의 높은 상대밀도를 나타내어 본 실험에서 제조된 분말이 일반적인 Cu 합금분말 보다 소결성이 우수한 경향을 나타내었다. 이는 기계적 밀링에 따른 분말입자의 미세화와 플라즈마 활성화 소결의 소결촉진 작용에 의한 것으로 생각된다.

그림 4에 Cu-3vol% TiB_2 조성의 소결체의 소결온도에 따른 경도 변화를 나타내었다. 소결온도가 650°C에서 850°C로 증가함에 따라 경도값은 약 180 Hv에서 약 120 Hv로 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 소결온도가 증가하면 치밀화가 진행되어 경도가 올라가는 것으로 알려져 있으나, 본 실험의 경우에는 소결온도의 증가에 따른 상대밀도의 증가에도 불구하고 경도가 감소하였다. 이러한 요인으로는 크게 두

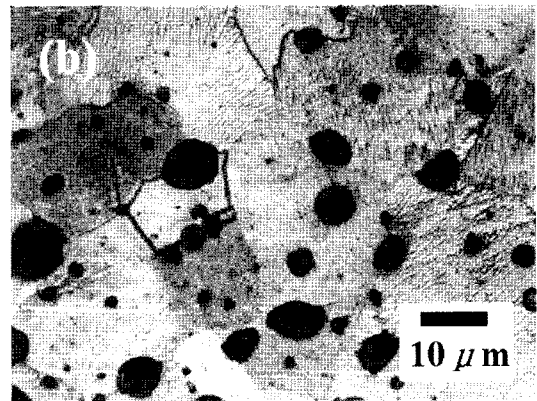
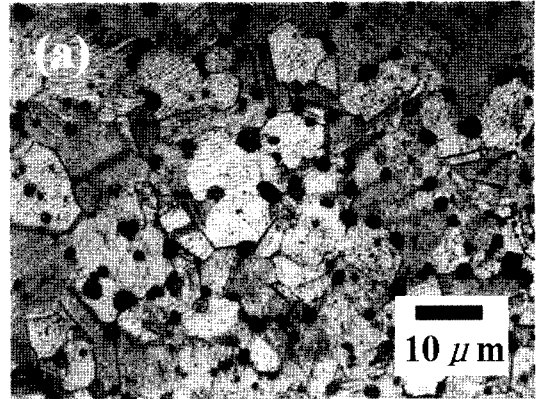


Fig. 5. Optical micrographs of Cu/ TiB_2 composite material sintered at (a) 750°C and (b) 850°C.

가지를 생각할 수 있다. 하나는 본 실험에서 측정된 경도가 마이크로 비커스 경도값으로서 소결체 내부에 잔존하는 기공 중에서 크기가 큰 기공의 영향이 제외되었을 수 있다. 또 다른 요인으로는 소결온도 증가에 따른 미세조직의 변화를 생각할 수 있다.

그림 5에 750°C에서 소결한 소결체(a)와 850°C에서 소결한 소결체(b)의 단면 광학 현미경사진을 나타내었다. 사진에서 검은색 부분이 TiB_2 분산상을 나타낸다. 미세한 분산상들이 결정입계와 결정입내에 분포하고 있으며 상대적으로 크기가 큰 분산상이 결정입계에 존재하는 것을 알 수 있다. 750°C에서 소결한 소결체의 분산상의 크기는 약 2 μm 이하였으며, 결정립 크기는 약 10 μm 이하를 나타내었다. 850°C에서 소결한 소결체의 분산상의 크기는 약 5 μm 이하였으며, 결정립 크기는 약 20 μm 이하를 나타내었다. 이와 같이 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고 분산상의 입자크기가 증가하는 것

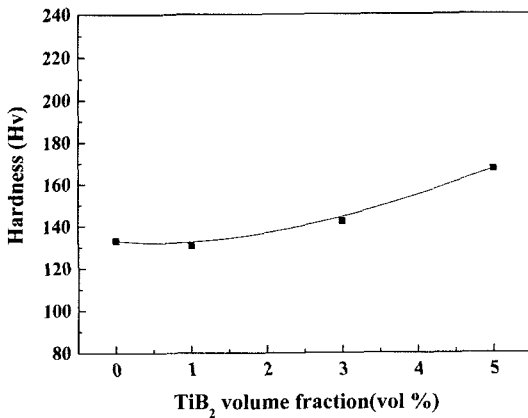


Fig. 6. Change in the hardness of Cu/TiB₂ composite material with TiB₂ volume fraction.

을 알 수 있다. 또한 결정입계에 존재하는 분산상의 크기 및 결정입내에 존재하는 분산상의 양이 고온에서 소결한 경우가 저온에서 소결한 경우보다 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 분산강화합금에서 일반적으로 분산상의 크기가 조대화되고, 결정립의 크기가 증가할수록 기계적 성질은 저하하는 것으로 알려져 있다¹⁸⁻¹⁹⁾. 따라서 이러한 분산상의 크기와 분포의 변화 및 결정립크기의 변화가 마이크로 비커스 경도 값에 영향을 미쳐 그림 4와 같이 소결온도가 증가함에 따라 경도 값이 감소한 것으로 판단된다.

그림 6에 800°C에서 소결한 소결체의 TiB₂ 부피분율에 따른 경도변화를 나타내었다. 소결체는 모두 약 98%의 상대밀도를 나타내어, TiB₂의 부피분율에 무관하게 거의 같은 상대소결밀도를 나타내었다. 소결체의 경도는 TiB₂ 부피분율 1 vol% 에서는 약 130 Hv를 나타낸 후 TiB₂ 부피분율 5 vol%에서 약 160 Hv를 나타내어, TiB₂의 부피분율이 증가함에 따라 소결체의 경도는 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 7에 800°C에서 소결한 소결체의 TiB₂ 부피분율에 따른 전기전도도 변화를 나타내었다. Cu 기지내의 TiB₂ 분산상의 부피분율이 1 vol%에서 5 vol%로 증가함에 따라 소결체의 전기전도도는 약 85% IACS에서 약 30% IACS로 감소하여, TiB₂의 부피분율이 증가함에 따라 소결체의 전기전도도가 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 입자분산 금속기지 복합재료에서 복합재료의 전기전도도는 분산상의 양이 증가함에 따라 분산상 및 분산상과 기지상간의 계면의 전하산란효과에 의해 감소하는 것으

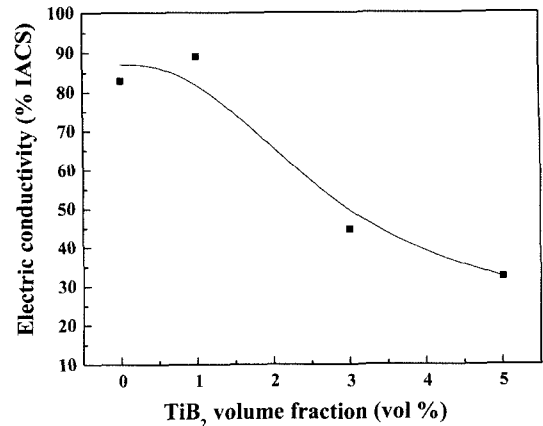


Fig. 7. Change in the electric conductivity of Cu/TiB₂ composite material with TiB₂ volume fraction.

로 알려져 있다²⁰⁾. 본 연구에서 제조된 Cu/TiB₂ 복합재료도 본 연구의 조성범위에서 복합재료의 일반적인 경향을 나타내었다.

한편 J. P. Tu 등에²¹⁾ 따르면 in-situ 반응에 의해 Cu 기지에 TiB₂를 형성시킨 잉고트(ingot)를 압출하여 제조된 Cu/TiB₂ 복합재료의 경우 TiB₂의 부피분율이 약 3 vol% 일 때 경도와 전기전도도는 각각 약 98 Hv, 약 15% IACS를 나타내었다. 본 연구의 제조방법으로 제조된 Cu-3vol%TiB₂ 복합재료의 경우에는 경도와 전기전도도는 각각 약 140 Hv, 약 45% IACS를 나타내어 J. P. Tu 등에 의해 제조된 Cu/TiB₂ 복합재료 보다 우수한 기계/전기적 특성을 나타내었다. J. P. Tu 등은 금속 용탕내에서의 in-situ 반응을 이용하여 분산상과 기지상의 계면을 제어함과 동시에 압출 공정을 이용하여 분산상의 입자 미세화와 치밀화를 동시에 달성하고 있는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서 채택한 분말법은 일반적으로 in-situ 반응공정보다 분산상의 입자크기가 조대하고, 분산상과 기지 계면간의 계면특성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구의 기계적 밀링공정과 플라즈마 활성화 소결공정의 조합에 의해 제조된 Cu/TiB₂ 복합재료가 in-situ 반응공정을 이용한 Cu/TiB₂ 복합재료보다 우수한 경도와 전기전도도 특성을 나타내었다. 이러한 특성의 향상은 기계적 밀링공정에 의한 분산상의 입자미세화와 플라즈마 활성화 소결 중의 입자표면 청정화 작용에 의한 것으로 생각된다. 그러나 이러한 현상들의 명확한 규명을 위해서는 제조된 Cu/TiB₂ 소결체의 미세구조분석(계면구조 등)과

플라즈마 활성화 소결과정의 야금학적 분석에 기초한 추가 연구가 추후에 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

CuO와 TiB₂ 혼합분말을 초기 원료로 하여 기계적 밀링법과 플라즈마 활성화 소결법을 이용하여 TiB₂ 분산 Cu기 복합재료의 제조를 시도하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기계적 밀링법과 환원 열처리법의 조합에 의해 약 0.5 μm 이하의 입자들이 약한 응집체를 이루고 있는 Cu/TiB₂ 복합분말을 제조하였으며, 제조된 Cu/TiB₂ 복합분말을 플라즈마 활성화 소결하여 소결온도 800°C에서 약 98%의 상대밀도를 가지는 Cu/TiB₂ 복합재료를 제조하였다.

2) Cu/TiB₂ 복합재료의 경도는 Cu-1vol%TiB₂의 경우에는 약 130 Hv, Cu-3vol%TiB₂의 경우에는 약 140 Hv 의 값을 나타내어, 분산상인 TiB₂의 부피분율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

3) Cu/TiB₂ 복합재료의 전기전도도는 Cu-1vol%TiB₂의 경우에는 약 85% IACS, Cu-3vol%TiB₂의 경우에는 약 45% IACS를 나타내어, 분산상인 TiB₂의 부피분율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. J. W. Park, D. S. Lim, W. J. Kim and T. S. Jang: The Science and Engineering of Materials, Scitech Media, Seoul (1999) 501; 박종완, 임대순, 김원중, 장태석: 재료과학과 공학, 사이텍미디어, 서울 (1999) 501.
2. L. G. Pererson and E. R. Kimmel: Powder Metall. Int., **52** (1973) 65.
3. A. L. Greer: Mater. Sci. and Eng. A, **304** (2001) 68.
4. S. Liang, L. Fang and Z. Fan: Mater. Sci. and Eng. A, **374** (2004) 27.
5. S. I. Hong and M. A. Hill: Scripta Mater., **44** (2001) 2509.
6. Z. Zhang, R. Sandstrom and L. Wang: J. Mater. Proc. Tech., **152** (2004) 131.
7. J. S. Lee, N. J. Kim and J. Y. Jung: Scripta Mater., **39** (1998) 1063.
8. J. J. Kim and C. H. Mcmurtry: Ceram. Eng. and Sci. Proceed., **6** (1985) 1313.
9. L. Sigl and H. Kleebe: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 2374.
10. C. Lee, W. Park and C. Kim: J. Korea Ceram. Soc., **33** (1996) 464 (Korean).
11. M. Janney: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987) 322-324.
12. K. Shim, H. Kim and K. Auh: J. Korean Association of Crystal Growth, **7** (1997) 632 (Korean).
13. Y. S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **13** (2006) 25 (Korean).
14. J. Y. Jung, E. S. Lee and S. Ahn: Scripta Mater., **39** (1998) 1063.
15. H. Moriguchi: Powder Metall., **43** (2000) 17.
16. O. Yanagisawa: Mater. Sci. and Eng. A, **350** (2003) 184.
17. Y. S. Kwon: J. Eng. Res., **30** (1999) 585.
18. J. W. Park, D. S. Lim, W. J. Kim and T. S. Jang: The Science and Engineering of Materials, Scitech Media, Seoul (1999) 256; 박종완, 임대순, 김원중, 장태석: 재료과학과 공학, 사이텍미디어, 서울 (1999) 256.
19. J. K. Park: Trends in Met. & Mater. Eng., **14** (2001) 4.
20. T. W. Lee, J. U. Choi and K. M. Kang: Kor. J. Mater. Res., **15** (2005) 824 (Korean).
21. J. P. Tu, W. Rong, S. Y. Guo and Y. Z. Yang: Wear, **255** (2003) 832.