

# 방전 플라즈마 소결법으로 제작한 Mo-Cu 합금의 열적, 전기적 특성

## A Study on the Thermal and Electrical Properties of Fabricated Mo-Cu Alloy by Spark Plasma Sintering Method

이 한 찬\* · 이 봉 주†  
(Han-Chan Lee · Boong-Joo Lee)

**Abstract** - Mo - Cu alloys have been widely used for heat sink materials, vacuum technology, automobile and many other applications due to their excellent physical and electronic properties. Especially, Mo - Cu composites with 5~20 wt% copper are widely used for the heavy duty service contacts due to their excellent properties like low coefficient of thermal expansion, wear resistance, high temperature strength and prominent electrical and thermal conductivity. In most of the applications, high dense Mo - Cu materials with homogeneous microstructure are required for high performance, which has led in turn to attempts to prepare ultra-fine and well-dispersed Mo - Cu powders in different ways, such as spray drying and reduction process, electroless plating technique, mechanical alloying process and gelatification - reduction process. However, most of these methods were accomplished at high temperature (typically degree), resulting in undesirable growth of large Cu phases; furthermore, these methods usually require complicated experimental facilities and procedure. In this study, Mo-Cu alloying were prepared by planetary ball milling (PBM) and spark plasma sintering (SPS) and the effect of Cu with contents of 5~20 wt% on the microstructure and properties of Mo-Cu alloy has been investigated.

**Key Words** : Mo-Cu alloy, Spark plasma sintering, Electrical properties

### 1. 서 론

Mo-Cu 합금은 우수한 열적, 전기적, 기계적 특성을 가지는 것으로 잘 알려져 있다. 특히 Mo와 Cu 함량조절에 따라 열적, 전기적 특성변화가 가능하다는 장점을 가지고 있어 방열재료, 전기 및 전자재료 등 다양한 응용분야에 적용되고 있다[1-6]. 하지만 이러한 다양한 특성을 가지고 있는 Mo-Cu 합금을 제작하는 것은 매우 어렵다. 그 이유는 Mo와 Cu는 상태도상 액상 및 고상에서 고용구간이 거의 없고 Mo의 용점이 Cu의 기화점보다 높아 용해가 힘들기 때문이다[7-9]. 기존 Mo-Cu 합금을 제작하는 방법으로는 재료를 분무, 미립화하여 기류 속에 접촉시키면서 순간적인 증발 및 건조시키는 Spray drying 법, 재료를 압력 하에 캐비티로 주입하여 원하는 형상을 만드는 Injection molding 법, 전기분해의 원리를 이용하는 Electrolyteless plating 법 등이 있다. 하지만 이러한 방법들은 공정의 복잡하다는 단점을 가지고 있으며 Mo-Cu 합금을 제작하였을 시 합금의 밀도와 조직 및 조

성 균일도가 떨어져 Mo-Cu 합금의 특성들이 저하되는 원인이 된다[10-15].

본 연구에서는 Mo-Cu 합금 제작 시 공정의 복잡화 및 Mo-Cu 합금의 낮은 밀도, 조직 및 조성 불균일 문제를 해결하고 우수한 열적, 전기적, 기계적 특성을 갖는 Mo-Cu 합금을 제조하기 위해 유성볼밀링(planetary ball milling, PBM) 및 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering)을 이용하여 Mo-Cu 합금을 제작하였다. Mo-Cu 합금 제작 시 유성볼밀링법과 방전 플라즈마소결법을 사용한 이유는 유성볼밀링법의 경우 일반 볼 밀링법보다 높은 에너지를 사용하여 분말을 제조하기 때문에 매우 미세한 분말제조가 가능하다는 장점을 가지고 있으며 서로 고용성이 낮은 재료들을 합금화시키는데 많이 사용되기 때문이다[16-19]. 방전 플라즈마 소결법은 전류 통전 방식의 소결법으로 일반 소결방법보다 소결시간이 짧아 소결 중 입자성장을 줄일 수 있고 고밀도의 소결체 제작이 가능하다는 장점을 가지고 있다[20,21].

본 연구에서는 유성볼밀링법으로 제조한 Mo-Cu 분말은 입도 및 조성 균일도 분석을 진행하였고 방전 플라즈마 소결법으로 제작한 소결체는 밀도 및 경도와 열적, 전기적 특성 분석을 진행하였다. 이를 통해 제작된 Mo-Cu 합금의 공정방법 및 공정인자에 따른 물성 및 열적 전기적 특성을 제시하는 것이 연구의 목적으로 하고자 한다.

† Corresponding Author : Dept. of Electronic Engineering, Namseoul University, Korea.  
E-mail: bjlee@nsu.ac.kr

\* Heat Treatment R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Research Institute of Advanced Manufacturing Technology, Korea

Received : May 30, 2017; Accepted : September 27, 2017

## 2. 실험방법

### 2.1 Mo-Cu 합금분말 제조 및 분석방법

본 연구에서는 Mo, Cu 원소재 분말을 이용하여 유성볼밀링법으로 Mo-Cu 분말제조를 진행하였다. Mo 분말의 순도는 약 99.95%이며 평균입도는 약 40 μm이고 Cu 분말의 순도는 약 99.9%에 입도는 약 25 μm이다. 제조할 합금의 조성은 Mo - 5~20 wt% Cu로 정하였고 Mo, Cu 조성의 분말들을 제조하기 위해 유성볼밀링(FRITSH, Pulverisette 5) 장비를 이용하였다. 유성볼밀링을 위해 500 ml 용량의 지르코니아 용기와 φ5 mm 크기의 지르코니아 볼을 사용하였다. 용기와 볼을 지르코니아 소재로 사용한 이유는 지르코니아는 내마모 특성이 우수하여 Mo, W와 같은 고경도 소재를 볼밀링 하는데 유리하기 때문이다. 볼밀링 조건은 볼과 분말의 비(ball to powder ratio, BPR)를 무게비로 10 : 1로 고정하였고 밀링 시 높은 에너지로 인한 웰딩 문제를 해결하기 위해 분산제(Stearic acid)를 첨가하였다. 또한 밀링 전, 후 분말들의 산화를 방지하기 위해 글로브박스 내에 Ar 분위기를 조성하여 분말장입 및 추출을 진행하였다. 표 1은 유성볼밀링 공정조건을 보여준다. 분말 분석으로는 밀링 전, 후의 분말의 입도를 확인하기 위해서 입도분석기(Microtrac, Microtrac Zetatrac)를 이용하였고, 분말의 형상 및 균일도를 확인하기 위해 SEM&EDS (HITACHI HIGH TECHNOLOGY, HITACHISU5000) 분석을 진행하였다.

표 1 유성볼밀링 공정 조건

Table 1 Process conditions of planetary ball milling.

Equipment	Pulverisette 5
Powder purity	Mo: 99.95% Cu: 99.9%
Powder particle size	Mo: 40 μm Cu: 25 μm
Bowl, all material	Zirconia
Ball to powder ratio	10:1
Dispersant content(stearic acid)	2%
Atmosphere	Ar
Milling time	0~40hour
Compositions	Mo- 5, 10, 15, 20 wt% Cu

### 2.2 Mo-Cu 합금 제작 및 분석방법

그림 1은 방전플라즈마 소결장비 내부챔버의 모식도를 보여주며 표 2는 방전플라즈마 소결 공정조건이다.

유성볼밀링법으로 제조한 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 분말은 그림1의 방전 플라즈마 소결장비(DR.SINTER, SPS-625)를 이용하여 소결을 진행하였다. 분말소결을 위해 고강도 흑연(ISO-68) 몰드와 펀치를 사용하였고 밀링 된 Mo-Cu 분말을 몰드 안에 장입하고 펀치를 상, 하로 배치한 후 위, 아래로 하중을 인가하여 분말을 압축하였다. 압축 후 방전 플라즈마 소결장비 챔버 내부의 배치된 램 사이에 몰드를 장입하고 램과 동심원을 맞춘 후 램을

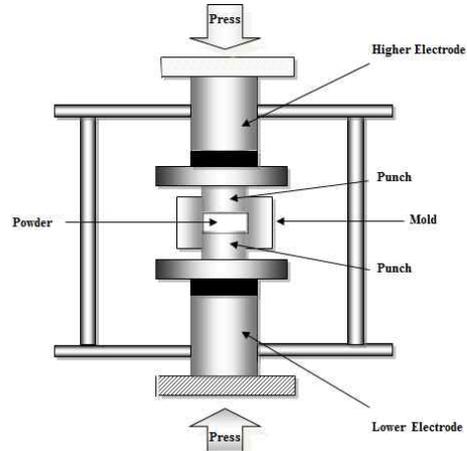


그림 1 방전 플라즈마 소결장비 내부의 모식도

Fig. 1 Inside the chamber schematic of spark plasma sintering equipment.

표 2 방전 플라즈마 소결 공정조건

Table 2 Process conditions of spark plasma sintering

Equipment	SPS-625
Process pressure	$2 \times 10^{-3}$ Torr
Sintering time	15 Minute
Sintering temperature	1,000°C
Sintering pressure	50 MPa
Powders compositions	Mo- 5, 10, 15, 20 wt% Cu

상, 하로 움직여 몰드와 고정시킨 후 하중을 인가하였다. 소결공정 시 소결온도를 측정하기 위해 몰드 내벽에 Ø3 크기의 홀을 뚫어 고온 측정이 가능한 R-type 열전대를 삽입하여 온도를 측정하였다. 소결공정 중 분말과 몰드의 산화를 방지하기 위해 로터리 펌프와 부스터 펌프를 이용하여 진공분위기를 조성한 후 전원 인가로 인한 전류 통전을 통해 소결체를 제작하였다.

제작한 소결체의 밀도와 경도를 측정하기 위해 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였고 비커스 경도계(Mitutoyo, HM210A)를 이용하여 경도를 측정하였다. Mo-Cu 합금의 열적, 전기적 특성을 확인하기 위해 열기계분석기(SETARAM Instrumentation, SETSYS TG-DSC EVO)와 전기전도도 측정기(Electrical Conductivity Meter EE0025)를 이용하여 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Mo-Cu 합금분말의 입도 및 조성균일도

Mo-Cu 분말을 제조하기 위해 유성볼밀링법을 이용하였고 약 7.1~8.6 μm 크기의 조성이 균일한 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 분말을 제조하였다. 그림 2는 밀링시간에 따른 Mo-5, 10, 15, 20

wt% Cu 분말의 입도를 보여주는 결과이다. 기존 40  $\mu\text{m}$  크기의 Mo 분말과 25  $\mu\text{m}$  크기의 Cu 분말이 기계적 합금화로 인하여 미세해진 것을 확인할 수 있었으며 최종적으로 밀링시간이 40시간 후에는 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 분말의 입도가 각각 8.6, 8.1, 7.1, 7.1  $\mu\text{m}$ 로 작아졌다.

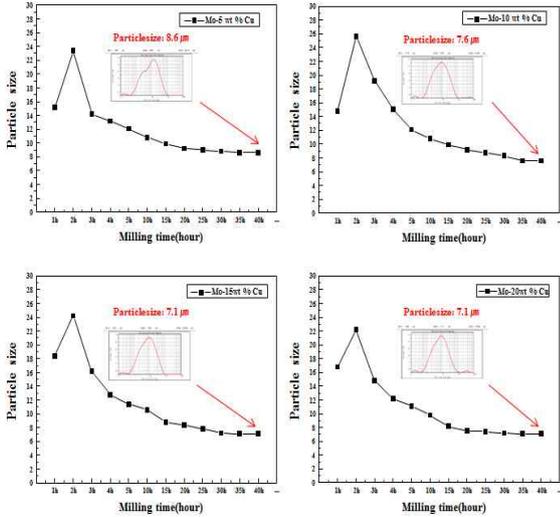


그림 2 분말입도 분석

Fig. 2 Particle size analysis result of milled Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu powders

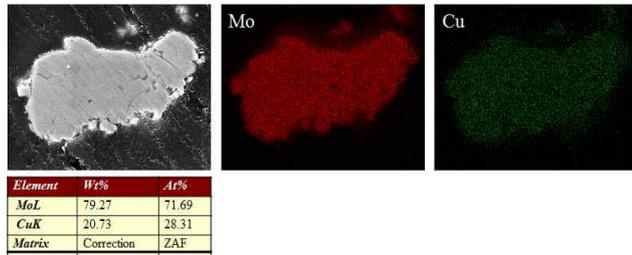


그림 3 밀링된 Mo-20 wt% Cu 분말의 조성 및 맵핑 분석 결과

Fig. 3 EDS and mapping analysis result of milled Mo-20 wt% Cu powders

입도분석 결과 모든 조성에서 밀링 1시간 후보다 2시간 후 입도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었는데 이러한 이유는 Mo와 Cu 분말의 유성불밀링 공정에 의해 압접현상으로 인한 입도 증가로 사료된다. 또한 밀링시간이 길어질수록 입도가 작아지는 경향을 확인할 수 있었으며 밀링시간 30시간 이후부터는 모든 조성에서 입도의 큰 변화가 없었고 Cu의 함량이 15, 20 wt% 함유된 조성의 Mo-Cu 분말이 약 7.1  $\mu\text{m}$ 로 가장 작은 입도를 가졌다.

유성불밀링 후 분말의 조성 및 균일도를 확인하기 위해 가장 입도가 작았던 Mo-20 wt% Cu 분말을 EDS 및 Mapping 분석을 진행하였고 그 결과는 그림 3과 같다. 조성 분석 결과 Mo가 79.27 wt% Cu가 20.73 wt%로 조성 오차율이  $\pm 1\%$  이내로 매우

높은 조성균일도를 가지는 것을 확인할 수 있었으며 Mapping 분석 결과 전체적으로 Mo와 Cu가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 이러한 결과로부터 유성불밀링 공정으로부터 Mo-Cu 합금의 안정적 합성 및 균일한 분포가 가능함을 제시할 수 있었다.

### 3.2 Mo-Cu 합금의 밀도 및 경도

유성불밀링법으로 제조한 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 분말을 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 94% 이상의 고밀도 Mo-Cu 소결체를 제작하였으며 경도 측정 결과 Mo, Cu의 벌크소재보다 높은 약 288~487Hv의 경도값을 가졌다.

그림 4는 방전 플라즈마 소결법으로 제작한  $\Phi 30\text{mm}$  크기의 Mo-20 wt% Cu 소결체를 보여주며 그림 5는 소결 후 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금의 밀도와 경도값을 보여준다. Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금의 밀도 분석 결과 동일한 소결공정조건에서 Cu의 함량이 높을수록 밀도가 향상되는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었으며 Mo-15 wt% Cu 이상부터는 99%의 밀도값을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 소결 중 Cu가 Mo 입체

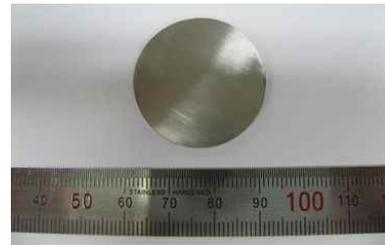


그림 4 Mo-20 wt% Cu 소결체(Φ30mm)

Fig. 4 Sintered Mo-20 wt% Cu alloy(Φ30mm)

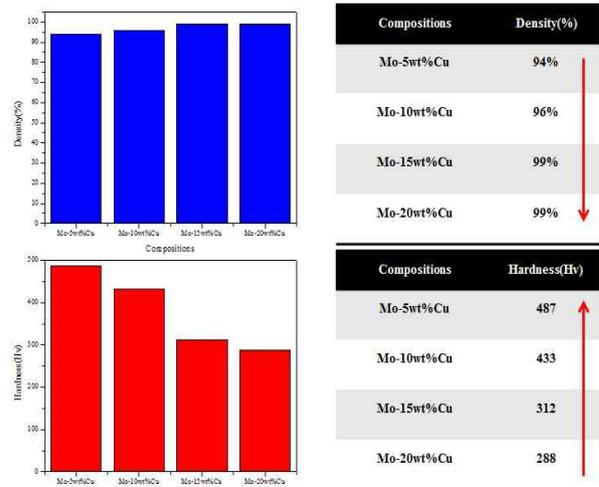


그림 5 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체들의(Φ30mm) 밀도와 경도

Fig. 5 Density and hardness of sintered Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu alloy(Φ30mm)

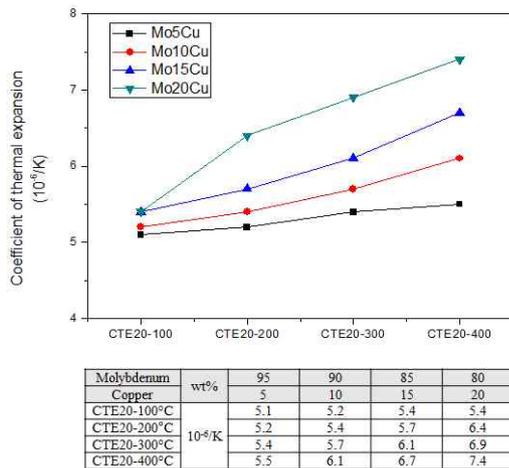


그림 6 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체들의(Φ30mm) 열팽창 계수

Fig. 6 Coefficient of thermal expansion of sintered Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu alloy(Φ30mm)

에 분포함으로써 밀도를 향상시키는 것으로 사료된다. 또한, Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금의 경도 분석 결과 Mo의 함량이 많을수록 경도가 높아지는 것을 확인할 수 있었으며 이러한 이유는 Mo 벌크의 경도가 Cu 벌크에 비해 높은 경도값을 가지기 때문이다.

즉, 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 고밀도 및 고강도의 합금이 가능하며, Cu 함량이 이 특성의 조절 인자임을 알게 되었다.

### 3.3 Mo-Cu 합금의 열적, 전기적 특성

방전플라즈마 소결법으로 제작한 Φ30mm 크기의 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체를 열팽창계수, 열전도도, 전기전도도 분석을 진행하였다. 온도별 열팽창계수 측정 결과는 그림 6과 같다. Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체의 400°C까지의 열팽창계수는 각각 5.1~5.5(10<sup>-6</sup>/K), 5.2~6.1(10<sup>-6</sup>/K), 5.4~6.7(10<sup>-6</sup>/K), 5.4~7.4(10<sup>-6</sup>/K)로 Mo-5 wt% Cu 소결체가 열팽창계수가 가장 낮은 것을 확인할 수 있었고 Mo-Cu 합금에서 Cu의 함량조절을 통해 열팽창 계수값의 조절이 가능하다는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 가장 밀도가 높았던 Mo-15, 20 wt% Cu 소결체의 100°C까지의 열팽창계수는 5.4(10<sup>-6</sup>/K)로 동일한 것을 확인할 수 있었다. 표 3은 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체의 열전도성, 전기전도성, 전기 저항값을 보여주는 결과이다. Cu 함량이 가장 높았던 Mo-20 wt% Cu 소결체의 열전도성과 전기전도성이 각각 약 123(W/mK), 31(%IACS)로 소결체 중 가장 높은 것을 확인할 수 있었으며 전기 저항값은 0.044(Ωmm<sup>2</sup>/m)로 가장 낮았다. Cu의 함량에 따른 경향인 것을 알 수 있었으며 Cu의 함량이 높을수록 열전도성과 전기전도성은 높아지고 전기 저항성은 떨어지는 경향을 보였다.

표 3 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체들의(Φ30mm) 열적, 전기적 특성

Table 3 Thermal, electrical properties of sintered Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu alloy(Φ30mm)

Composition	Mo-5Cu	Mo-10Cu	Mo-15Cu	Mo-20Cu
Thermal Conductivity (W/mK)	≥43	≥71	≥99	≥123
Electrical Conductivity (%IACS)	8	14	28	31
Electrical Resistance (Ωmm <sup>2</sup> /m)	0.117	0.081	0.049	0.044

## 4. 결 론

본 연구에서는 유성불밀링법으로 미세하고 균일한 조성을 가지는 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 분말을 제조하였고 이 분말을 이용하여 방전플라즈마 소결법으로 고밀도의 소결체를 제작하는데 성공하였다. 제작된 Mo-Cu 합금은 조직에 대한 물성특성 결과, Cu의 함량이 증가함에 따라 작은 입도특성을 보이며, 15, 20 wt% 함유된 조성의 Mo-Cu 분말이 약 7.1 μm로 가장 작은 입도를 가졌고, 이때의 조성 오차율은 ±1% 이내로 매우 높은 조성 균일도를 얻었다. 또한, 얻어진 합금은 고밀도 및 고경도 특성을 보였다. 열적, 전기적 특성 결과, Cu의 함량이 높을수록 열전도성과 전기전도성은 높아지고 전기 저항성은 떨어지는 경향을 보여 Cu의 함량이 주요인자임을 알았다. 이때, 얻어진 Mo-15, 20 wt% Cu 소결체의 100°C까지의 열팽창계수는 5.4(10<sup>-6</sup>/K)이고, 열전도성과 전기전도성이 각각 약 123(W/mK), 31(%IACS)로 소결체 중 가장 높은 것을 확인할 수 있었으며 전기 저항값은 0.044(Ωmm<sup>2</sup>/m)로 가장 낮았다. 이러한 결과를 통해 Cu의 함량 조절을 통해 Mo-Cu 합금의 경도, 열팽창계수, 열전도도, 전기 전도도 특성조절이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 또한 현재 방열, 기계, 전기, 전자 부품에 적용되고 있는 W-Cu 합금보다 낮은 밀도를 가지고 있기 때문에 자동차, 항공과 같은 더 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

## References

- [1] Li, Zaiyuan; Zhai, Yuchun; Tian, Yanwen, "Sintering behavior of nanocrystalline Mo-Cu composite powders", Nanomaterial & Structure, 2003, 4: 23
- [2] Chwa, S. O.; Klein, D.; Liao, H. L, "Temperature dependence of microstructure and hardness of vacuum plasma sprayed Cu-Mo composite coatings", Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 5682
- [3] D. Wang, X. Dong, P. Zhou, A. Sun, and B. Duan,

- “Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility”, *Mater. Lett.*, 61, 929 (2007).
- [4] X. L. Zhou, Y. H. Dong, X. Z. Hua, R. U. Din, and Z.G. Ye, “Effect of Fe on the sintering and thermal properties of Mo-Cu composites”, *Mater. Des.*, 31, 1603 (2010).
- [5] J. H. Shin, Q. M. Wang, and K. H. Kim, “Microstructural evolution and tribological behavior of Mo-Cu-N coatings as a function of Cu content”, *Mater. Chem. Phys.*, 130, 870 (2011).
- [6] A. Kumar, K. Jayasankar, M. Debata, and A. Mandal, “Mechanical alloying and properties of immiscible Cu-20 wt.% Mo alloy”, *J.Alloy. Compd.*, 647, 1040 (2015).
- [7] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, 269 (2000).
- [8] Chen, Guoqin; Zhu, Dezhi; Zhang, Qiang, “Highly dense Mo/Cu composites fabricated by squeeze casting and their thermal conduction properties”, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(11): 1864
- [9] Zhou, Xianliang; Ye, Zhiguo; Hua, Xiaozhen, “Sintering behavior of nanocrystalline Mo-Cu composite powders”, *Nonferrous Metals*, 2006, 58(2): 1
- [10] S. O. Chwa, D. D. Klein, H. L. Liao, L. C. Dembinski, and C. Christian, “Temperature dependence of microstructure and hardness of vacuum plasma sprayed Cu-Mo composite coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 5682 (2006).
- [11] C. Aguilar, S. Ordonez, J. Marin, F. Castro, V. Martinez, “Study and methods of analysis of mechanically alloyed Cu-Mo powders”, *Mat. Sci. Eng. A*, 464, 288 (2007).
- [12] J. L. Fan, C. Yubo, L. Tao, and T. Jiamin, “Sintering behavior of nanocrystalline Mo-Cu composite powders”, *Rare Metal Mat. Eng.*, 38, 1693 (2009).
- [13] P. Song, J. G. Cheng, L. Wan, J. S. Zhao, Y. F. Wang, and Y. B. Cai, J, “Preparation and characterization of Mo-15 Cu superfine powders by a gelatification- reduction process”, *Alloy. Compd.*, 476, 226 (2009).
- [14] A. K. Sun, D. Z. Wang, Z. Z. Wu, and X. Q. Zan, J, “Synthesis of ultra-fine Mo-Cu nanocomposites by coreduction of mechanical-activated CuMoO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> mixtures at low temperature”, *Alloy. Compd.*, 505, 588 (2010).
- [15] Y. Wang, Z. Y. Pan, Z. Wang, X. G. Sun, and L. Wang, “Sliding wear behavior of Cr-Mo-Cu alloy cast irons with and without nano-additives”, *Wear*, 271, 2953 (2011).
- [16] M. Abdellaoui and E. Gaffet, “The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment”, *Acta Metal Mater.*, 43, 1087 (1995).
- [17] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, “Mechanical milling/alloying of intermetallics”, *Intermetallics*, 4, 339 (1996).
- [18] J. Kano and F. Saito, “Correlation of powder characteristics of talc during planetary ball milling with the impact energy of the balls simulated by the particle element method”, *Powder Technol.*, 98, 166 (1998).
- [19] C. Suryanarayana, C.C. Koch, “Nanocrystalline materials - Current research and future directions”, *Hyperfine Interactions*, 130, 5 (2000).
- [20] O. Mamoru, “Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)” *Mater. Sci. Eng. A*, 297, 183 (2000).
- [21] Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method”, *J. Mater. Sci.*, 41, 763 (2006).

## 저 자 소 개



### 이 한 찬 (Han-Chan Lee)

He received the B.S. degree in electronic engineering in 2010 and the M.S. and Ph.D. degrees in 2012 and 2017 respectively, all from Inha University, Incheon, Korea. Since 2017, he has been a researcher in the Heat Treatment R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Research Institute of Advanced Manufacturing Technology, Siheung, Korea.  
Tel : (031) 8084-8656, Fax : (031) 8084-8603  
E-mail : chany@kitech.re.kr



### 이 봉 주 (Boong-Joo Lee)

He received the B.S. degree in electrical engineering in 1996 and the M.S. and Ph.D. degrees in 1998 and 2003 respectively, all from Inha University, Incheon, Korea. Since 2007, he has been a Professor in the Department of Electronic Engineering, Namseoul University, cheonan, Korea.  
Tel : (041) 580-2702, Fax : (041) 580-2902  
E-mail : bjlee@nsu.ac.kr