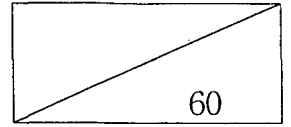


GOVP1200210821

2000-M-DU-11-C-01



민군겸용기술사업  
(Dual Use Technology Program)

고기능성 초미립 W계 복합재료개발  
(Development of high performance  
ultrafine W base composite material)

자화전자(주) 연구소

과학기술부

# 제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 고기능성 초미립 W계 복합재료개발” 과제의 1단계 보고서로 제출합니다.

2002. 3.

주관연구기관명 : 자화 전자(주) 연구소  
주관연구책임자 : 김 동 환  
연 구 원 : 임 광 윤 (자화 전자(주) 연구소)  
“ : 조 정 환 (자화 전자(주) 연구소)  
“ : 홍 성 현(한국기계연구원)  
“ : 하 국 현(한국기계연구원)  
“ : 최 철 진(한국기계연구원)  
“ : 임 태 수(한국기계연구원)  
“ : 박 기 범(한국기계연구원)  
“ : 강 훈(한국기계연구원)  
“ : 문 원 용(한국기계연구원)  
“ : 이 성 준(승림연구소)  
“ : 윤 의 식(한양대)  
“ : 유 지 훈(한양대)  
“ : 이 용 언(한국과학기술원)  
“ : 차 승 일(한국과학기술원)  
“ : 김 병 일(한국과학기술원)  
“ : 김 태 형(나노테크 부설연구소)

공동연구기관명 : 한국기계연구원  
공동연구책임자 : 김 병 기  
(위탁연구기관명 : 한국과학기술원)  
(위탁연구책임자 : 홍 순 형)  
(위탁연구기관명 : 한양대학교)  
(위탁연구책임자 : 이 재 성)  
공동연구기관명 : 나노테크(주) 부설연구소  
공동연구책임자 : 우 용 원  
공동연구기관명 : 승림카본금속(주) 연구소  
공동연구책임자 : 조 석 현

# 요 약 문

## I. 제 목

고기능성 초미립 W계 복합재료개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

초미립 W/Cu 복합 분말 제조공정 및 치밀화 공정개발

## III. 연구개발의 내용 및 범위

### 1. 초미립 W/Cu 분말 제조 공정 개발

- 염의 분무건조에 의한 시초 분말 제조 연구
- 염제거 및 환원공정 연구

### 2. 초미립 W/Cu 분말의 소결공정개발

- 치밀화 기술
- 미세조직 제어기술
- 분말 특성과 소결 특성과의 관계

### 3. 초미립 W/Cu 합금의 특성 평가

- 분말 물성 및 소결체의 열/기계적 물성평가

## IV. 연구개발결과

메카노케미칼 공정에 의하여 약 30~100 nm 크기의 W 입자들을 갖는 W-20% Cu 복합 분말의 합성이 가능하였다. 이러한 공정은 염수용액의 분무건조 및 염제거에 의한 복합산화물의 제조, 복합산화물의 불밀링 및 환원으로 이루어져 있다. 구형 셀구조의 W/Cu 복합 산화물은 Cu과 W를 함유한 염수용액의 분무건조 및 750°C에서 2시간 산화에 의하여 제조된다.

이러한 복합 산화물들은 습식 밀링에 의하여 미세한 산화물 분말들로 분해되고 수소 분위기에서 600°C~800°C에서 환원된다. 이러한 복합분말의 소결거동과 소결합금의 열전도성이 조사되었다. 이러한 복합분말은 통상의 혼합분말보다 높은 소결성을

보여주었다.

본 연구에서 제조된 W-20% Cu 합금의 열전도는 이론치와 유사한 233~245W/mk 이었다. 개발된 분말이 우수한 특성을 나타내는 이유는 분말 중에 나노크기의 W과 Cu의 균일한 혼합상태, 액상 Cu내에 W입자들의 균일한 재분포 및 분말의 높은 순도 때문이다.

한편, 본 방법으로 제조된 W-Cu 복합분말 중에 Cu의 함량이 소결성에 미치는 영향도 연구되었다. W-Cu 복합분말중에 Cu함량이 감소함에 따라서, 소결된 시편의 상대밀도가 응집된 분말들 사이에 존재하는 기공들이 제거되기 어려우므로 감소하였다.

분말 성형체의 균질성을 증가시키기 위하여 분무 건조된 W-Cu염을 탈염처리하여 얻은 W-Cu 산화물 분말과  $WO_3$  분말을 함께 밀링하고 환원하여 W-10% Cu 복합분말을 얻었다. W 입자들이 균일하게 재배열되고 소결체내에 분말 응집의 방지되므로 기공들은 쉽게 제거되었다. 본 연구에서 제조된 W-10%Cu 합금의 열전도도 및 전기 전도도는 각각 178W/mk 와 36.3% 으로 외산제품보다 높았다. 본 개발합금의 우수한 특성을 나타내는 것은 상대밀도가 높고 Fe, Co와 같은 불순물이 없기 때문이다.

#### V. 연구개발결과의 활용계획

1단계 연구에서 입증된 Mechano-chemical 공정을 토대로, 2단계에서는 민수용으로는 heat sink 제품, 전기접점 제품을 개발하는데 응용하고 군수용으로는 Heat 탄두용 Shape charge liner 개발에 활용하고자 한다.

# S U M M A R Y

## I. Title

Development of high performance ultrafine W base composite material

## II. Objects

Development of manufacturing process of ultrafine W/Cu composite powder and densification process

## III. Contents

### 1. Development of manufacturing process of ultrafine W/Cu composite powder

- Manufacturing of precursor powder by spray drying of salts
- Desalting process and reduction process

### 2. Development of sintering process of ultrafine W/Cu composite powder

- Densification process
- Microstructure control technology
- Relationship of powder characteristic and sinterability

### 3. Characteristics of ultrafine W/Cu composite alloy

- Powder properties and thermal/mechanical properties

## IV. Results of research

The reduced W-20% Cu powder with W particle sizes of about 30~100 nm and uniform distribution of components was successfully synthesized by mechano-thermochemical process. This process consists of three steps: the producing of oxide powder, the wet ball milling of oxide powder and the final reduction. W/Cu composite oxide clusters with a spherical shell structure were prepared by spray drying of aqueous solution of Cu and W salts with subsequent oxidation at 750°C for 2 hours.

These oxide clusters were fragmented to fine oxide powders by wet milling, and reduced at 600°C ~ 800°C in hydrogen. The sintering behavior of composite powder and thermal conductivity of sintered alloys were also investigated. This composite powder showed higher sinterability comparatively with conventional blended powders.

The thermal conductivity of W-20% Cu alloys prepared by this work is 233 ~ 245 W/mK, which is the same of theoretical value. Superior properties of present powder are due to the homogeneous mixing state of nano-sized W and Cu particles in powder, homogeneous redistribution of W solid particles in liquid Cu and high purity of powder. This alloy did not contain such impurities as Fe and

Co that can be easily introduced in powder in conventional process.

On the other hand, the effect of Cu content in W-Cu composite prepared by mechano-thermochemical process on the sinterability was also studied. As Cu content in W-Cu composite powders decreases, the relative density of sintered specimen decreases due to difficulty of elimination of pores existed between agglomerated powders.

In order to increase the uniformity of powder compact,  $WO_3$  powder and W-Cu oxide powder prepared by desalting of spray dried W-Cu salt are milled and reduced to W-10%Cu composite powder. During heating of compact of this W-10%Cu powder, W particles are rearranged uniformly and pores are eliminated easily due to prevention of powder agglomeration in sintered specimen. The thermal and electrical conductivities of W-10% Cu alloy prepared by this work is about 178 W/mK and 36.3 %, which are higher than those of W-10% Cu alloy made in foreign country. Superior properties of present alloys are due to the high relative density and absence of impurities as Fe and Co.

#### V. Plans for application of research results

- Research results of mechano-chemical process conducted in first research stage will be applied for developments of heat-sinks, electrical contacts and shape charge liner in second research stage.

# C O N T E N T S

Chaper 1. Introduction -----	1
Chaper 2. Status of technology developments in domestic and foreign countries -----	2
Chapter 3. Contents and results of research -----	5
part 1. Experimental procedures -----	5
part 2. Results and discussion -----	7
2.1. Synthesis of W-Cu nanocomposite powders-----	7
2.2. Sintering of W-20%Cu nanocomposite powder and thermal properties of W-20% Cu alloys -----	17
2.3. Fabrication of W-(10-15)%Cu alloys by sintering of nanocomposite powders and thermal properties of W-20% Cu alloys -----	23
part 3. Conclusions-----	30
Chapter 4. Plans of application of research results -----	31
Chapter 5. References -----	32
o Sintering behaviour and microstructure control of W-Cu nanocomposite powder(Hanyang University)	
o Thermal and mechanical properties of W/Cu nanocomposites(KAIST)	

# 목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	2
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	5
제 1 절 실험 방법	5
제 2 절 실험 결과 및 토의	7
2.1. W-Cu 복합 분말의 합성	7
2.2. W-20%Cu 나노복합 분말의 소결 및 제조합금의 열적 특성	17
2.3. 초미립 W/10-15%분말의 소결에 의한 합금제조	23
제 3 절 결론	30
제 4 장 연구개발결과의 활용계획	31
제 5 장 참고문헌	32
첨부자료 1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성 및 미세구조 제어(위탁과제: 한양대)	
첨부자료 2. W/Cu 나노복합재료의 열적 기계적 특성 연구(위탁과제:한국과학기술원)	



# 제 1 장 서 론

W/Cu재료는 높은 아크 저항과 우수한 내마모 특성을 요구하는 초고압 전기 접점 재료와 고출력 집적 회로의 방열 재료 및 Heat 탄두용 Shape charge liner 소재로서 사용되고 있으며, 요구되는 열/전기/기계적 특성은 재료의 미세 조직, 조성, 순도 등에 크게 의존한다. 집적 회로의 방열 재료로는 W입자가 skeleton 구조를 이루고 있는 재료로 열팽창계수  $6 \times 10^{-6}/K$ , 열전도도 200 Wm/K를 만족해야 하기 때문에, 고기능성의 W/Cu 복합 재료를 제조하기 위해서는 10~20%Cu 조성 범위에서의 미세 조직 제어 및 고순도화 기술이 필수적으로 요구된다.

또한, Heat 탄두용 Shape charge liner 소재는 탄두의 높은 kinetic에너지 유지와 탄두가 목표물에 명중하였을 때의 고온 소성 변형 능, 폭약 화염의 방향성 유지가 매우 중요하며, 이러한 특성은 liner 소재의 질량, 미세 조직, 조성에 크게 의존한다. W/Cu Shape charge liner의 경우 W 입자크기가 작고 균일 분포하고 기지인 Cu의 순도가 높을수록 우수한 특성을 나타낸다. 기존의 W/Cu 복합재료제조 방법 중 합침법은 고밀도의 W/Cu 합금을 얻을 수 있으나, 합금 조성과 형상, 조직의 제한이 있는 반면, 액상 소결법은 W과 Cu사이에는 상호 용해도가 거의 없고 비중차이가 크므로 균일하고 밀도가 높은 W/Cu 복합재료를 얻기 어렵다. 액상 소결시 고밀도화를 위하여 Co나 Ni과 같은 소결 활성제를 첨가하고 있으나, 소결 활성제의 첨가에 따른 제 3 상의 형성과 기지상 Cu의 열/전기적 성질의 저하 및 입자 성장에 의한 조직의 조대화 문제가 있다. 따라서 소결활성제의 첨가 없이 짧은 시간동안 소결에 의하여 완전 치밀화된 미세구조를 갖는 W/Cu 재료를 제조하기 위하여 W과 Cu의 초미세 입자들이 균일하게 혼합된 W/Cu 나노복합분말을 제조하고 이들의 복합분말을 원료로 각 응용분야에 요구 물성을 만족하는 W/Cu 벌크 재료 제조를 위하여 성형 및 소결기술을 개발할 필요가 있다. 특히, 최종 물성을 극대화 시키기 위하여 원료인 분말이 나노 크기화 및 고균질화 되어 있는 새로운 개념의 재료개발이 요구된다.

W/Cu합금은 방열 재료에서 요구되는 열팽창율과 높은 열전도도를 동시에 만족하는 대표적인 방열 재료이나, 지금까지는 주로 초고압 전기 접점이나 전극 재료로만 이용되고 있다. W/Cu 복합재료는 높은 열전도도(190~200W/mK)와 함께 고출력 집적회로의 기판재료( $Al_2O_3$ , BeO, AlN)와 상응하는 열팽창계수를 가진다는 점에서 고출력 집적회로의 방열 재료로서 적합하며, 또한 균수용으로는 기존 Cu 소재 shape charge liner 를 대체할 고밀도 재료로 기대되고 있다. 그러나 현재 대부분의 방열 재료용 W/Cu 복합재료는 수입에 의존하고 있으며 W/Cu shape charge liner는 시험연구단계에 머물러있다. 따라서 본 연구를 계기로 국내 분말 야금 산업의 고부가가치화와 더불어, 방열 재료 등의 전자 패키징 산업과 군수 산업의 경쟁력의 향상이 절실하게 요구된다. 더불어 전자소자용 방열 재료와 heat 탄두용 shape charge liner로서의 W/Cu 재료의 적용은 새로운 고부가 가치성 시장 개척이라는 측면에서 큰 경제적 의미를 가질 수 있다.

한편, 동적 부하 상태에서 고밀도와 고연성 특성을 이용한 방위산업 전략소재로서 사용되는 W/Cu 복합 재료는 이동하는 jet에 의해 장갑판을 관통하는 shape charge liner 재료로서 기존의 Cu계 소재 liner를 대체할 고밀도 재료로 기대되고 있다. 20~30%Cu 조성범위에서 높은 관통특성을 나타내는 W-Cu 복합 재료는 W 입자의 크기나 균일도와 같은 미세 구조적 인자에 의해 그 관통특성이 상당히 의존하는 것으로 보고되고 있다. 특히, 재료내부에 결함이 존재하거나, 밀도의 대칭성을 만족하지 못하는 경우, jet의 이동방향이 휘거나, 부분적으로 넓어져 관통특성이 현저히 저하되는 문제점이 있다. W/Cu shape charge liner 제조 기술은 외국의 경우에도 시험연구단계에 있어 수입 대체가 불가능한 상태이다. 또한 대부분의 핵심기술이 각국의 군수산업 및 군사활동과 관련되어 외부로 유출되는 것을 방지하고 있기 때문에 국내에서의 기

술개발이 필요하다. 본 과제에서 제안하고자 하는 W/Cu 나노복합재료가 개발되면 대전차 및 장갑차 무기의 관통력의 획기적 향상이 기대되며 군 전력 향상에 큰 효과를 가져올 것으로 기대된다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

W/Cu재료연구와 관련해서 국내에서는 1975년 한양대의 이재성 교수에 의하여 미량의 Co 첨가에 의한 액상 소결 및 용침 거동을 연구 발표한 이래, 현재 승림 카본 및 대한 중석 등에서 용침 공정에 의하여 W/Cu재료를 제조하고 있으나, 주로 전통적인 초고압 전기 접점 및 전극 재료 등 경제적인 부가가치가 낮은 제품에 국한되고 있다.

미크론 크기의 W/Cu 복합분말은 일반 분말 야금 공정에 의하여 제조되고 있으나, 소결 활성제를 첨가하지 않고 치밀한 W/Cu 복합재료를 대량으로 생산할 수 있는 재료공정기술은 아직 확립되어 있지 않고 있다. 또한 현재까지 국방과학연구소와 공동으로 한국과학기술원과 한양대학교에서는 주로 산화물 분말의 기계적 합금화 방법을 통해 미세 조직 제어와 나노 복합 재료화를 시도하였으며, 또한 이러한 재료의 기계적 성질, 기계적 합금화 공정개발 및 동적 변형 특성에 관한 연구를 진행하였으나, 불순물 문제와 양산화 문제를 해결하는 데에는 한계가 있었다.

초미립 W/Cu복합 재료에 관한 연구는 최근에 한국기계연구원에서 나노크기의 W/Cu 복합 분말을 제조하기 위하여 새로운 공정인 mechanochemical process(MCP)를 개발하였다. MCP법에 의해 W/10~20%Cu 조성의 초미립 W/Cu 복합 분말 제조에 성공하여 현재 80 nm이하의 나노복합재료 분말의 제조가 가능하게 되었으며, 이 분말을 이용하여 초미립 W/Cu 합금의 고밀도 벌크화 공정 연구가 일부 수행 되었다.

한편, W/Cu복합 재료는 Cu의 조성범위에 따라 민수용과 군수용으로 응용 면에는 큰 잠재력을 가지고 있으나 W, Cu 두 금속 상간의 비고용 특성으로 인해 치밀화 및 미세 구조 조절을 위한 제조 과정상 어려움을 가지고 있다. 따라서 이러한 공정상의 문제점을 해결하기 위하여 제 3의 첨가 원소를 첨가하여 소결을 하여 치밀화를 이루었으나, 소결 활성제 첨가에 따른 특성 저하가 발생하였다. 따라서 이러한 문제점을 근본적으로 해결하기 위하여 최근에 기계적 합금화 법을 이용하여 산화물 분말로부터 W/Cu를 제조하는 연구가 진행되었으나, 미세하고 균일한 조직을 얻는데는 한계가 있으며 공정이 연속적이지 못하고 또한 공정 시 오염의 문제점이 있다. 한국기계연구원에서 자체 수행하여 개발한 MCP공정에 의하여 제조한 초미립 W/Cu 분말은 그 구조가 매우 미세하며, 공정상에 불순물 혼입이나 양산화에 문제점은 없으나, 아직까지 나노 크기의 W/Cu재료가 전 세계에 개발되어 있지 않은 관계로 여러 가지 공정 및 특성 평가 등의 자체적인 데이터 축적이 요구된다. 특히 민수용 전자 패키징 소재나, 군수용 shape charge liner 소재로의 응용을 고려한 분말 제조 기술, 소결기술 및 열적·기계적 특성 평가 기술에 관한 데이터 베이스 구축이 필요하다.

나노 복합 재료는 100 nm 이하의 미세한 결정립 크기와 높은 계면 분율로 인하여 기존 소재가 갖지 못하는 새로운 열적, 기계적 특성을 나타내고 있다. 따라서 앞으로 과학 기술의 발달에 따라 기존 소재의 특성으로는 충족시킬 수 없는 극한 상황에서 필요한 소재의 개발이 더욱 필요하게 되어 나노 복합 재료의 개발이 더욱 필요하게 될 것으로 전망되며 그 중 W/Cu

나노 복합 재료는 제조 공정 및 미세 조직 인자의 제어로 조절 가능한 열적 특성과 고밀도, 고강도의 우수한 기계적 특성을 가지고 있어 실용화될 가능성이 높은 것으로 판단되는 민간 겸용 소재이다. 또한 산업화될 경우 우수한 특성에 따라 그 수요가 급증할 것으로 예상되며 그 용도도 다변화될 가능성이 높다.

국의 기술현황을 살펴보면, W/Cu 복합 재료 연구는 민수용으로 전기 접촉 재료를 I. N. Frantsevich에 의해 처음 시작되었으며 Kothari는 이 복합 재료의 특성에 영향을 미치는 인자인 제조 공정, 조성 및 특성을 분석하여 W-Cu 재료의 제조 공정으로는 용침법이 가장 적합하며, Ni의 소량 첨가에 의하여 W와 Cu의 wetting성은 향상되지만, 전기 전도도는 상당히 감소된다는 결과를 얻었다. Weihong등은 W입자의 크기가 증가할수록 W/Cu 복합 재료 내부의 기공도는 증가하여 전기 접촉 재료의 특성인 전기 전도도 및 접촉 저항이 감소하는 연구 결과를 얻었다. 현재 군수용으로는 Heat 탄두 내에 장착되는 Shape charge liner의 소재로 사용되고 있는 Cu 소재의 성능을 개선하기 위해 텅스텐계 합금 중에서 W/Cu 합금이 여러 연구자들에 의해 많은 연구가 진행되고 있으며 어느 정도의 가능성을 보이고 있다. Bransky, Jamet과 Lichtenberger는 70-80%의 W함량을 가지는 W/Cu합금으로 shape charge liner를 제조한 후 관통 성능을 평가한 결과 기존의 Cu로 제조된 shape charge liner보다 30%의 관통 성능 향상을 보고하였다. 이들은 또한 W/Cu 합금으로 제조된 shape charge liner에서 W입자크기나 Cu 기지상 내의 W입자 균일도 영향을 연구하여 입자의 크기가 작고 결함이나 W 입자의 뭉침 등이 없는 경우 관통 능력을 현저히 증가시킴을 밝혔다.

W/Cu 나노 복합 재료의 치밀화에 관한 연구는 국내외적으로 극히 제한적으로 보고되고 있다. 80년대 구 소련을 중심으로 submicron 크기를 갖는 W/Cu복합 분말을 이용하여 치밀화를 향상시키고자 하는 연구가 보고된 적은 있으나, 성형 가공 공정으로 액상 소결을 이용하였던 이들은 액상 소결 중에 일어나는 입자 성장으로 인해 미세한 입도를 갖는 W/Cu 복합 재료를 제조할 수 없었다. 한편 미국 Penn. State 대학의 German 교수 연구팀에서는 불 밀에 의해 제조된 submicron 크기의 W 분말을 사출 성형하여 골격체를 형성시킨 후, 1500℃의 고온에서 2시간동안 용침·소결하여 거의 완전 치밀화된 W-10~20%Cu 복합 재료를 제조하였다. 그러나 용침 및 소결 온도가 매우 높아 완전 치밀화는 이룰 수 있는 반면, 입자 성장과 정확한 Cu 액상의 조성을 제어하는데는 여전히 어려움이 남아있다. 또한 미국의 Materials Modification사에서는 염 처리 방법에 의해 제조된 W 분말에 Cu를 코팅하여 복합 분말을 제조하고 이를 열간 압축 소결하는 방안을 제시하였으나, 80% 내외의 소결 밀도 밖에 얻지 못하였으며, 이 공정을 이용하여 제품을 생산하고 있다는 보고는 없는 실정이다. 여타의 해외 연구기관이나 산업체 등에서도 보고되고 있는 기술 수준은 위의 내용과 비슷한 실정이다.

해외의 연구개발 또는 사업화 단계를 고찰해 보면, W/Cu 복합 재료는 지난 20여년 동안 폭넓게 연구/개발되어 온 재료로서 현재는 Sumimoto에 의하여 텅스텐을 preform으로 하는 Cu infiltration method가 상업화 단계에 이르렀으며 OSRAM Sylvania와 Brush Wellman등에 의하여 분말 야금법으로 near net shape 부품을 생산하는 기술 수준에 이르렀다. 또한 CMW Inc. 사에서는 표 1과 같은 성질을 갖은 재료 Thermkon이라는 상호로 heat sink용으로 시판하기 시작했으며, Ametec사에서는 AWC series라는 상호로 표 2와 같은 재료를 시판하고 있으나 초미립 W/Cu합금을 이용한 제품은 현재 개발되어 있지 않다.

상품명	조성 (wt%)	열팽창계수 (ppm/°C)	열전도도 (W/mK)
Thermkon 62	90 W- 10 Cu	5.7	157
Thermkon 65	85 Mo-15 Cu	6.0	135
Thermkon 68	85 W- 15 Cu	6.5	167
Thermkon 70	80 Mo- 20Cu	6.5	145
Thermkon 76	80 W- 20 Cu	7.6	180
Thermkon 83	75 W- 25 Cu	8.3	190

표 1. CMW Inc.사에서 시판하는 W/Cu 복합재료

상품명	조성	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	열팽창 계수 (in./in. × 10 <sup>6</sup> /°C)			열전도도 (W/mK)
			30-150°C	30-400°C	30-800°C	
AWC 7525	75W-25Cu	14.87	9.06	9.55	9.68	205
AWC 8020	80W-20Cu	15.59	8.21	8.6	8.63	190
AWC 8515	85W-15Cu	16.37	7.36	7.65	7.58	185
AWC 8812	88W-12Cu	16.95	6.78	7.00	6.86	180
AWC 9010	90W-10Cu	16.98	6.51	6.70	6.53	175

표 2. Ametic사의 AWC series의 물성 및 조성

전세계적으로 나노 복합 재료의 연구가 시작 단계이기 때문에 기술 도입의 여지가 없으며, 초미립/고순도 W/Cu 소재 제조 기술의 국내와 국외 기술의 차이는 없다. 또한, W/Cu 나노 복합 재료의 경우 본 연구의 시작으로 단 시일 내에 선진국 보다 우위의 수준을 가질 것으로 판단된다. 특히 MCP공정에 의한 초미립/고순도 분말 제조 기술은 세계에서 처음 시도되어 오히려 국내가 우위를 점하고 있으나, 초미립 W/Cu 복합 분말을 이용한 고밀도화 및 제품화 기술은 기술 격차가 있는 실정이다. 향후 초미립/고순도 W/Cu 복합 재료에 대한 체계적인 연구가 진행된 경우 국내 기술이 선진 외국에 비하여 비교 우위의 경쟁력을 확보할 수 있으리라 예상되며, 이 초미립 W/Cu 재료 기술에 대하여는 기술 도입의 가능성이 없다.

# 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

## 제 1 절 실험 방법

### 1.1. 분무건조/염제거에 의한 W-Cu 제조용 복합 산화분말의 합성

W염인 Ammonium Metatungstate[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) · 4H<sub>2</sub>O]와 Cu nitrate [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O]를 초기 원료로 사용하였다. 상기 염 4000g이 W-Cu의 목적조성으로 녹아있는 농도 1.41g/cc인 수용액을 준비하여 교반하면서 그림 1과 같은 분무건조기에 용액을 공급하면서 분무건조하였다. 이때 용액의 공급량, 노즐의 회전속도 및 가열된 공기의 유입온도는 각각 20 cc/분, 11,000 rpm, 250℃이었다. 분무건조된 전구체 혼합염분말을 500℃, 또는 750℃에서 1시간 유지하여 잔류수분과 염성분을 제거하여 산화물 분말로 만들었다.

염제거된 산화물분말의 건식 및 습식 볼밀링에 따른 전구체 분말의 분쇄거동을 조사하기 위하여 알루미늄 용기 1.5 L에 직경 8 mm인 초경볼 6 Kg, 산화물 분말 600 g을 장입하였다. 상기 조건에 핵산을 첨가 안한 경우와 핵산을 약 500 cc첨가한 경우에 볼밀링 시간을 2시간에서 12시간까지 변화시키면서 전구체 분말의 분쇄거동을 SEM으로 조사하였다.

밀링된 산화물 분말을 1500 cc/분의 수소가 유입되는 Rotary-type 로에서 200℃에서 1시간 환원한 후 650℃ ~ 800℃에서 1시간에서 8시간까지 환원실험을 수행하였다.

환원된 분말 5 g을 직경 15 mm, 두께 3.3 mm가 되도록 1.5 ~ 3 ton/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 일축 성형한 후 냉간정수압성형을 하였다. 성형체를 수소 분위기로에서 1200 ~ 1400℃에서 2시간 소결하였다. 소결후 소결체의 밀도를 측정하였고 절단면의 연마시편을 제조하여 SEM 관찰을 하였다. 또한, 제조된 전구체분말과 염제거된 산화물 분말의 TG분석 및 SEM 분석을 실시하였고 환원분말의 XRD 분석도 행하였다.

### 1.2. 분무건조 및 염제거된 W-Cu계 복합산화물에 WO<sub>3</sub> 첨가후 환원된 초미립

#### W/10-15%Cu 복합 분말의 제조 및 소결

W염인 Ammonium Metatungstate[ (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) · 4H<sub>2</sub>O]와 Cu 질산염 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O]을 초기 원료로 사용하였다. 상기 염 4000g이 W-20%Cu의 목적조성으로 녹아있는 농도 1.41g/cc인 수용액을 준비하여 교반하면서 분무건조기에 용액을 공급하면서 분무건조하였다. 이때 용액의 공급량, 노즐의 회전속도 및 가열된 공기의 유입온도는 각각 20cc/분, 11,000 rpm, 250℃이었다. 분무건조된 전구체 혼합염 분말을 500℃에서 1시간 유지하여 잔류수분과 염성분을 제거하여 복합 산화물 분말을 만들었다. 상기의 W-20%Cu계 산화물 299.7g에 암모니움 메타 텅그스테이트를 하소하여 얻은 단일 산화물 WO<sub>3</sub>(평균입도 약 22μm, tungsten yellow oxide) 300.3 g, 초경 ball 6570 g, 핵산 750 cc을 알루미늄자(내용적 1.5 liter, 내부길이 133.5 x 내경 106 mm)에 장입하고 분당 100 rpm으로 6시간 동안 밀링하여 산화물을 분쇄/혼합하여 건조하였다. 밀링된 산화물 분말을 1500 cc/분의 수소가 유입되는 Rotary-type 로에서 200℃에서 1시간 환원한 후 700℃에서 8시간 동안 환원을 하여 W-10%Cu계 복합분말을 얻었다.

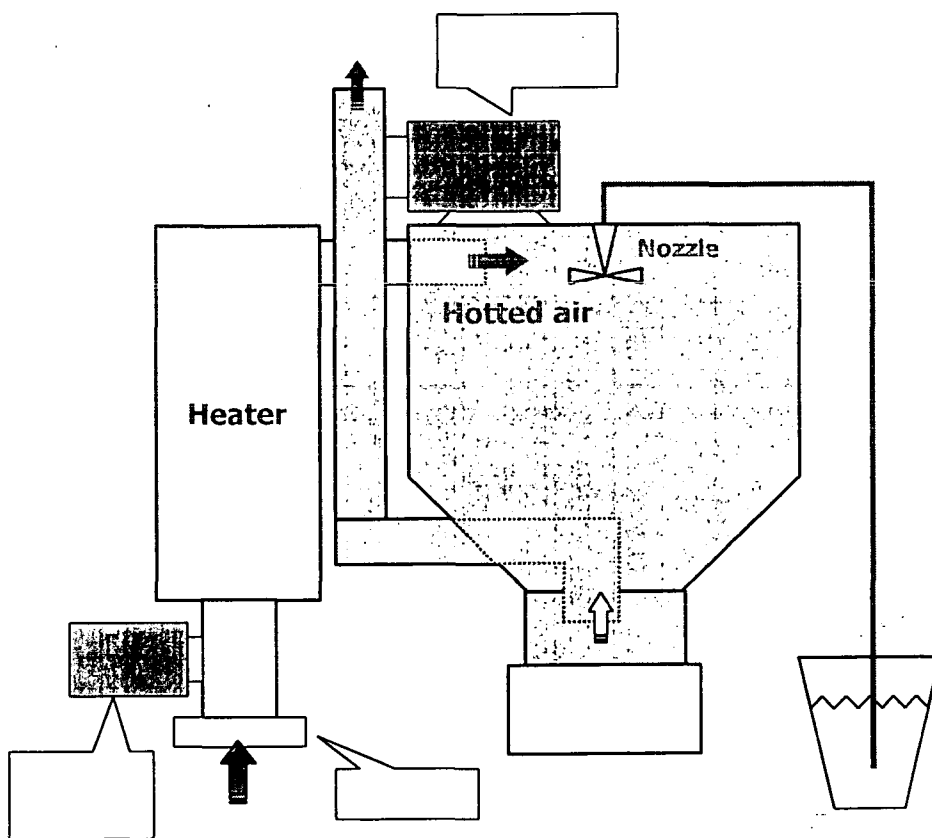


Fig. 1. Spray drying system

상기의 환원된 분말들 5 g를 직경 15 mm, 두께 3.3 mm가 되도록 3 ton/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 일축 성형한 후 3 ton/cm<sup>2</sup>의 성형 압력으로 냉간 정수압 성형을 하였다. 성형체를 수소 분위기로에서 분당 3℃의 가열속도로 소결 온도까지 유지시간 없이 냉각하여 시편의 수축률, 소결 밀도를 측정하였다. 또한, 절단면의 연마하여 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

## 제 2 절 실험 결과 및 토의

### 2.1. W-Cu 복합분말의 합성

#### 2.1.1. 분무건조/염제거에 의한 W-20wt%Cu 제조용 복합 산화분말의 합성

##### o분무건조 및 염제거 연구

분무건조된 혼합염 분말은 약 10 내지 50 $\mu$ m 크기의 구형의 형상을 갖고 있다. 분무 건조된 분말은 비정질조직을 갖으며 W과 Cu 함유된 혼합염이 수용액중 용해후 분무건조시 급격한 물의 증발에 따라 냉각이 되어 비정질의 금속 혼합염의 석출한다. 구형의 분말속에는 매우 작은 혼합염 입자들이 무수히 존재하며 하나의 응집체 전구체를 이룬다.

그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 분무건조된 분말을 750℃에서 산화시킨 분말을 보면 전구체의 형상과 같은 형상을 유지함을 알 수 있다. 표면부위가 분말입자들이 많이 물려있고 내부로 갈수록 분말입자들이 적음을 알 수 있다. 전구체의 크기가 클수록 분말내부에 큰 구멍이 존재함을 알 수 있다. 이러한 조직은 염수용액의 분무건조중에 전구체의 내외부의 증발속도의 차이에 기인한다. 약 11℃의 염수용액이 분무노즐을 통하여 분무될 때 약 250℃의 hot air에 의하여 수분이 급격히 증발하면서 용해된 염이 전구체의 표면부터 핵생성하여 석출을 하게되는데 수십 nm정도까지 염입자들이 성장하게 된다. 전구체의 표면부위에서 염이 석출하면 표면부위가 porous 해지며 이때 전구체 내부에 있던 염수용액이 표면부위의 석출된 염입자들의 사이의 모세관력에 의하여 순간적으로 표면근처로 이동하게 된다. 이때 hot air에 의하여 다시 표면층에 염이 석출하게되면 표면부위는 내부보다 dense 염 석출층을 가지게 된다. 그러면 다시 표면의 석출 염의 모세관력에 의하여 내부 염수용액의 표면층직하의 층으로 이동하여 석출하게된다. 이러한 작용이 반복적으로 일어나서 내부에는 염수용액이 부족하므로 결국, 내부에는 큰 hole이 발생하게 된다. 전구체중 hole 모양이 전구체의 크기가 클때는 이러한 현상이 뚜렷히 발생하며 전구체의 크기가 작을수록 전구체의 내외부의 전구체의 증발속도가 비슷하므로 위와 같은 현상이 발생하지 않는다.

이러한 비정질의 염 전구체를 대기분위기에서 400℃이상으로 가열함에 따라 염의 산화에 의하여 W과 Cu을 함유한 산화물로 변하게 된다. 가열에 따라 약 200℃-300℃의 구간에서 W계 암모니아의 분해 및 산화가 급격히 발생하며 보다 높은 온도에서는 Cu nitrate의 분해 및 산화가 발생한다. 350℃ 까지는 비정질 상태를 유지하며 400℃이상에서 염제거, 산화처리를 한 경우에 복합 산화물이 생성되기 시작한다. 그림 3은 750℃에서 염제거 처리된 복합 산화물의 XRD 결과이다. WO<sub>3</sub>, CuO, W-Cu 계 복합산화물들이 관찰됨을 알 수 있다.

이러한 산화물은 그림 2의 (a)에서 알 수 있듯이 내부가 비어 있는 중공형 구조를 갖는 전구체입자들이 많이 관찰된다. 액상소결시 액상이 이러한 기공에 채워져 액상 pool를 형성하여 불균일한 소결조직을 야기할 수 있으므로 환원공정이전에 밀링에 의하여 중공구조를 없애야 한다.

#### o염제거된 분말의 밀링연구

그림 4는 건식 및 습식 밀링에 따른 분말입자의 모양을 제시한 것이다. 건식 밀링시 밀링용기의 내벽에 산화물분말이 부착이 심하게 되어서 밀링시간이 증가하여도 전구체의 분쇄가 용이하지 않아 일부 분쇄가 안 된 전구체가 관찰되었다. 용매인 헥산중에 밀링시 산화물 분말들이 응집이 되지 않아 쉽게 과쇄가 되어서 미분말로 변화였다. 밀링시간이 2시간 정도로 짧으면 미분쇄된 전구체들이 관찰되나 6시간 내지 12시간 분쇄시, 미분쇄된 전구체분말은 관찰되지 않았다.

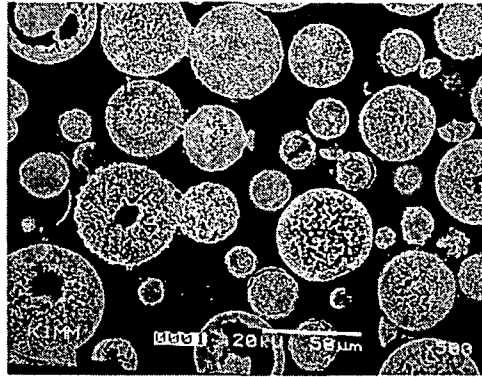
산화된 전구체 분말을 분쇄하여 작은 염분말들을 TEM으로 관찰하면 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 약 수십 nm에서 150 nm크기의 매우 미세한 산화물입자들이나 이들분말들의 응집체로 구성되어 있음을 알 수 있다.

#### 2.1.2. 복합 산화물 분말의 환원에 의한 W-20%Cu 복합 분말의 합성

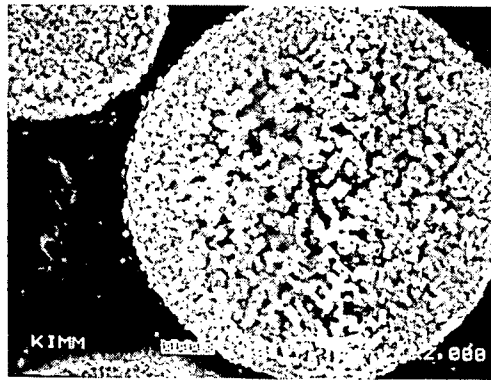
그림 6에 분무 건조된 염분말 및 밀링된 산화물분말이 수소분위기에서 환원될 때의 환원온도에 따른 무게 감량의 변화를 TGA로 분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 분무건조된 상태의 분말과 염제거된 산화물 분말의 환원 완료후 최종 무게 감량은 각각 약 40%, 20%이었다. 분무 건조된 상태의 혼합염분말의 경우에 200℃이하에서의 수분 성분의 분해(1단계), 200℃부근에서 시작되는 금속염의 산화물과 복산화물로의 분해 및 Cu계 산화물의 환원(2단계), 300℃부근에서 시작되는 Cu계 산화물의 환원 및 잔류 염성분의 분해(3단계), 약 600℃부근에서 시작되는 W 산화물의 환원(4단계)을 거쳐서 최종 환원이 완료됨을 알 수 있다. 특히, 분무 건조된 분말은 염제거된 산화물 분말에 비하여 200℃-300℃부근에서 급격한 무게감량이 일어나는 것은 AMM과 Cu nitrate염의 분해가 시작되기 때문이다. 소량의 복합산화물 분말을 수소분위기에서 가열시 약 200℃에서 Cu의 환원이 발생하며 약 700℃에서 환원이 종료됨을 알 수 있다.

그림 7는 상기의 결과를 토대로 환원분말의 XRD peak상에서 산화물 peak이 관찰이 안 되는 조건을 찾아서, 환원시 분말의 적층 높이에 따라서 완전히 환원되는 데 요구되는 시간을 측정하여 정리한 것이다. 그림 8은 위의 결과를 토대로 5 g의 분말(적층 높이 3 mm)을 1단계 환원후 200℃에서 2단계 환원온도에서 1시간 유지후 분말의 XRD peak의 변화를 제시한 그림이다. 650-700℃에서 환원후 Cu와 W, 일부 미환원된 W oxide peak이 관찰되었다. 750℃이상에서는 완전한 환원이 발생하였다. TGA 실험에서는 700℃에서 환원히 완전히 이루어지나 본 실험에서 일부 산화물이 잔존한 것은 장입량의 차이에 의한 것이다. 분말 장입량이 적은 경우에는 분말과 수소의 접촉이 용이하여 환원이 빨리 발생한 것이다.





(a)



(b)

Fig. 2. Microstructures of oxide powder after heat treatment.

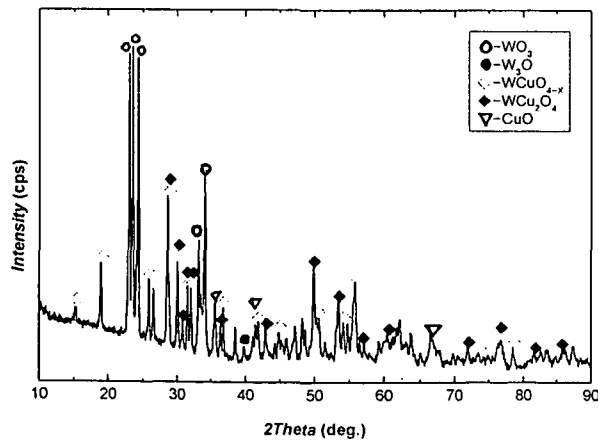
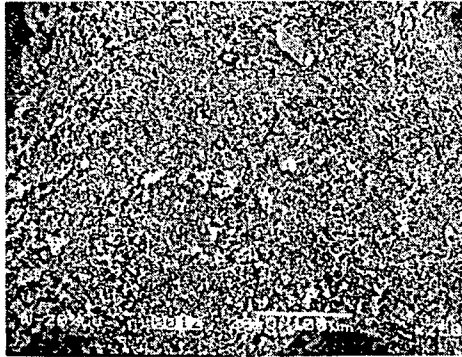
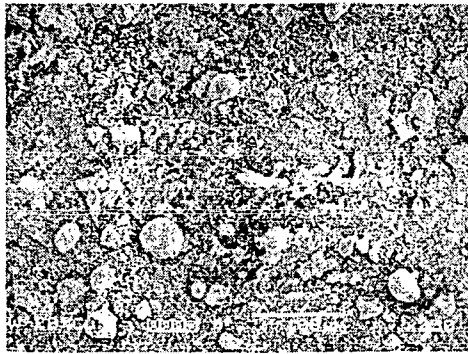


Fig. 3. X ray diffraction pattern of powder removed organic salt



(a)



(b)

Fig. 4. Microstructures of oxide powder milled for 12 hour  
(a) dry condition (b) wet condition.



Fig. 5. TEM Microstructure of W-Cu base oxide powder

5 g의 분말을 장입하여 2단계 환원온도와 시간을 650℃, 700℃, 750℃, 800℃에서 각각 6시간, 2시간, 1시간, 0.5시간으로 달리하여 환원된 분말의 비표면적과 XRD 결과에서 얻은 W 입자크기를 그림 9에 나타내었다. 저온에서 환원된 분말일수록 W입자의 성장이 덜 발생하여 W 입자의 크기가 작았다. 650℃에서 환원시간이 800℃에서의 환원시간보다 12배 정도이상으로 열처리함에도 불구하고 W입자크기는 오히려 더 미세하였다. 즉, W입자의 성장은 환원시간보다 환원온도의 영향이 더 크다는 것을 알 수있다. 그림 10에는 650℃에서 6시간, 800℃에서 0.5시간 환원된 TEM사진을 나타내었다. W 입자의 크기가 650℃에서 6시간, 환원한 경우 W 입자의 평균크기는 약 30 nm이며, 800℃에서 0.5시간 환원한 경우에 약 60 -100 nm정도로 650℃에서 환원한 경우에 비하여 약 2-3배 조대하였다.

그림 11은 산화물분말 15g을 세라믹 보트에 약 1cm의 높이로 적재한 후 수소분위기 중 200℃에서 1시간 유지한 후 700℃에서 유지시간의 변화에 따른 무게감량 및 XRD 결과를 제시한 것이다. 환원시간의 증가에 따라 급격한 무게감소를 보이고 있고, 8시간 이후에 초기 무게 100%에 비교하여 79.26%만큼의 무게를 보여 주었다. 6시간 반응한 후 일부 미환원된 WO<sub>2</sub>가 관찰되었고 산소농도는 2.36 %이었다. 8시간 반응한 후 완전히 환원되어 산화물 피크는 관찰되지 않았고 산소농도는 0.3%이었다. 700℃, 8시간동안 환원된 분말의 조성은 Cu 20.2%, Fe 0.0038%, Co 0.0015%, Ni 0.001%이하, S 0.002%, 잔량 W으로 불순물은 거의 없었다. 한편, 750℃에서 4시간동안 환원된 분말의 XRD 결과, 산화물 peak는 관찰되지 않았다.

### 2.1.3 W-10, 13, 15%Cu 복합 분말의 합성

전술한 W-20%Cu 복합분말을 제조하는 방법과 동일한 방식으로 W-10,13,15%Cu 복합 분말을 제조하였다. 산화물분말 15g을 세라믹 보트에 약 1cm의 높이로 적재한 후 수소분위기 중 200℃에서 1시간 유지한 후 700℃에서 8시간동안 환원하였다. 그림 12는 Cu 함량에 따른 환원후의 산소함량을 제시한 그림이다. Cu 함량이 낮을수록 같은 온도에서 환원후 산소 농도가 다소 높은 경향을 보여주며, 이는 Cu가 환원을 촉진하는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 환원분은 SEM으로 보면 0.5 - 1 μm의 분말처럼 보이나 그림 13의 TEM 사진에 제시된 바와 같이, nm크기의 매우 미세한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

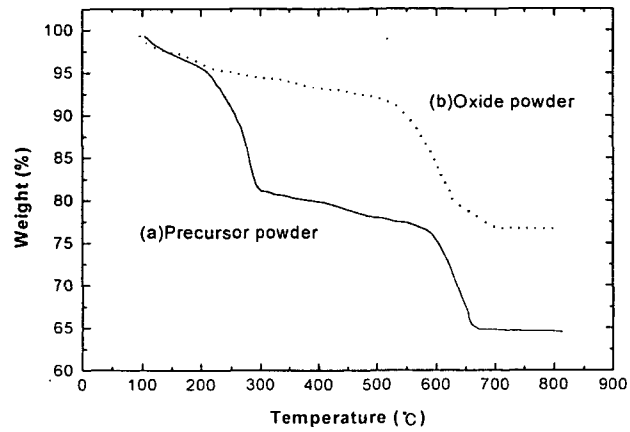


Fig. 6. Weight changes of (a) precursor powder and (b) oxide powder during heating in H<sub>2</sub> atmosphere.

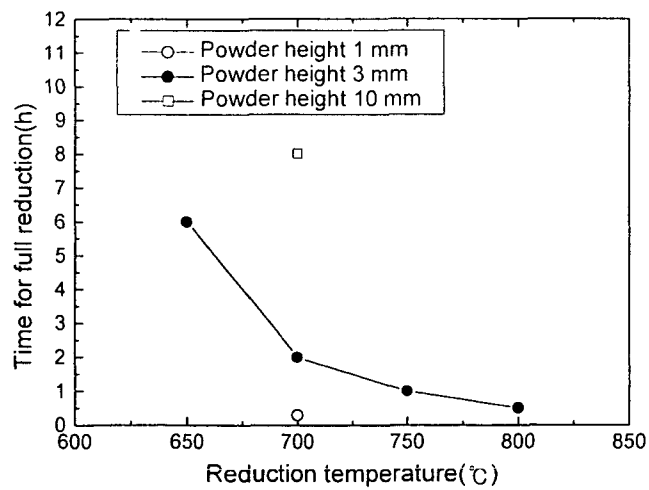


Fig. 7. The variations of time for full reduction with reduction temperature and powder height.

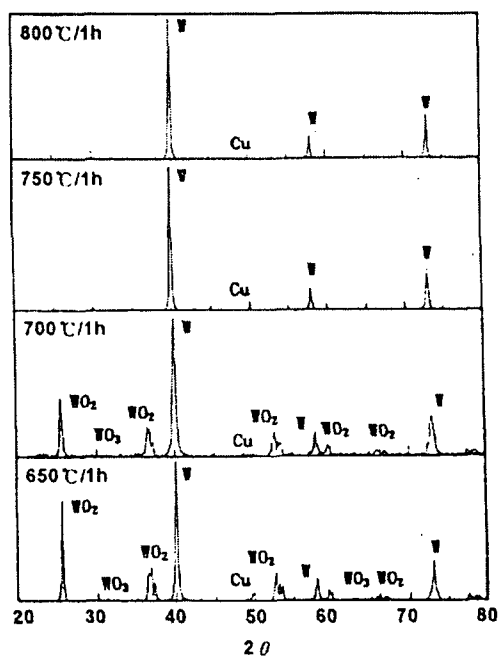


Fig. 8. X ray diffraction patterns of reduced powder at different temperatures

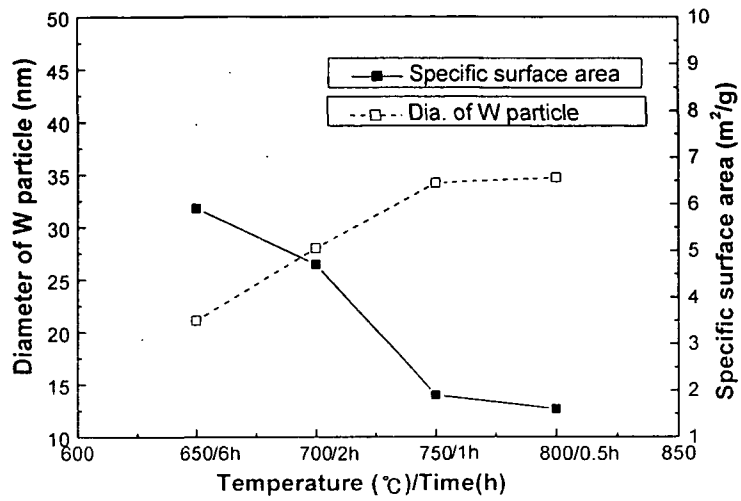


Fig. 9. The variations of specific surface area of powders and crystalline size of W in powders with reduction condition.

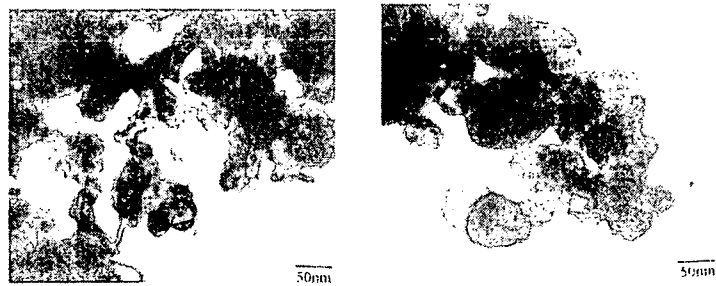
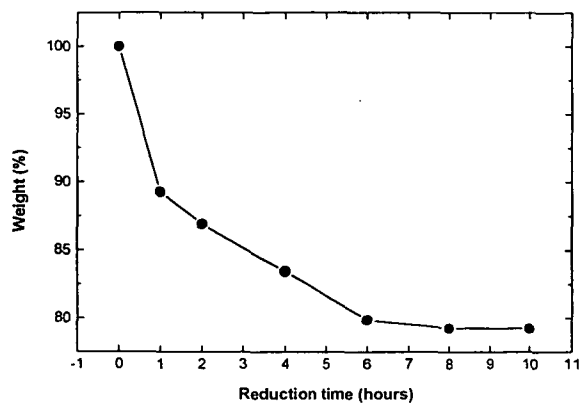
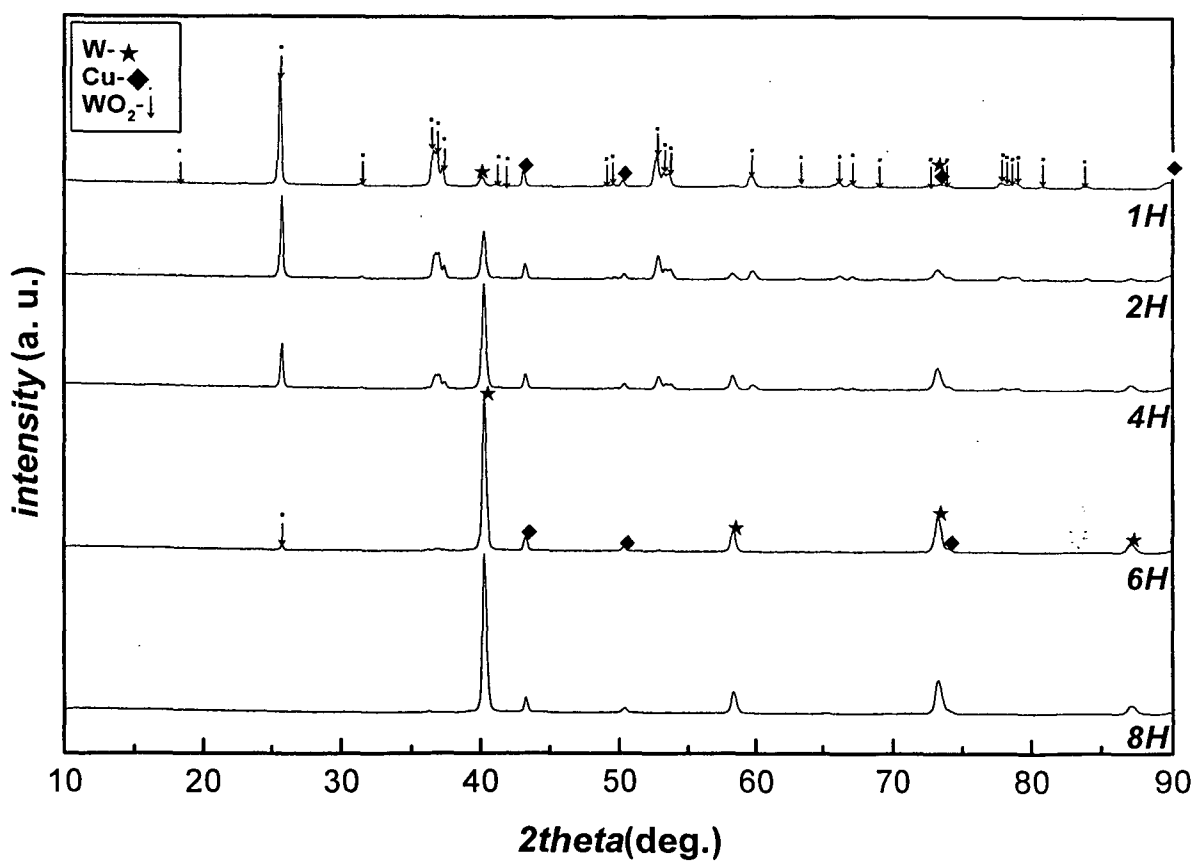


Fig. 10. TEM micrographs of W-20%Cu powder reduced (a) at 650°C for 6 hours and (b) 800°C for 0.5 hour.



(a)



(b)

Fig. 11. (a) Weight change and (b) X ray diffraction patterns of powder reduced for 1~ 10 hours at 700°C in flowing H<sub>2</sub>.

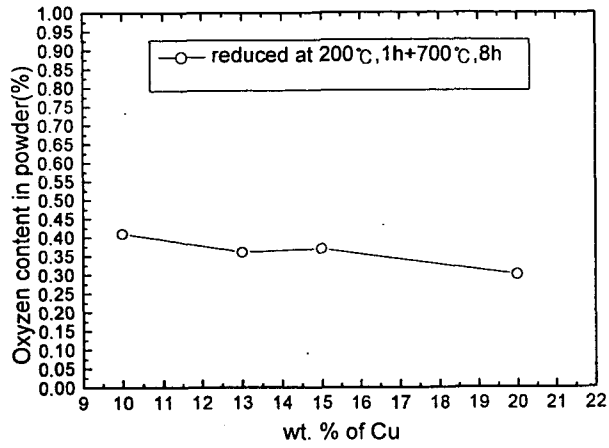
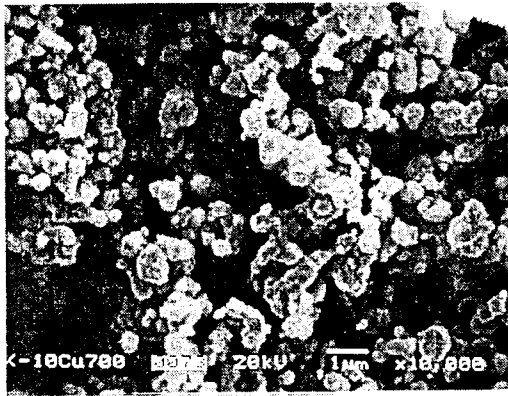
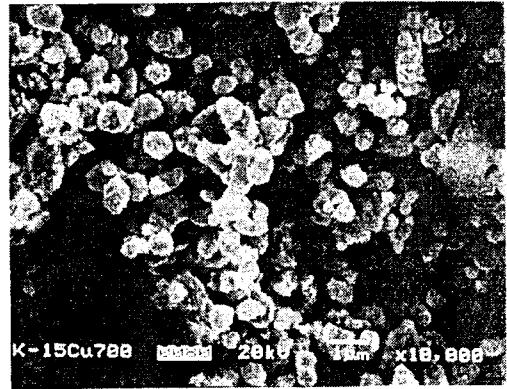


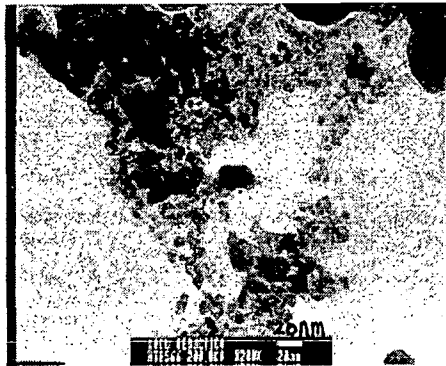
Fig. 12. The variation of oxygen content of reduced W-Cu powders with Cu content



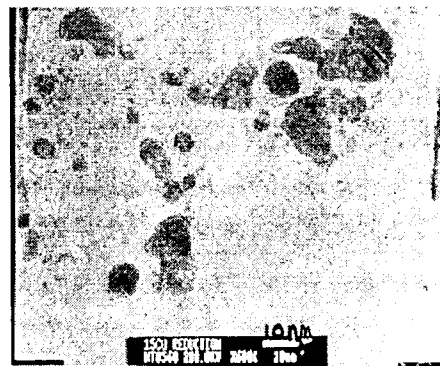
(a) W-10%Cu powder



(c) W-15%Cu powder



(b) W-10%Cu powder



(d) W-15%Cu powder

Fig. 13. SEM and TEM micrographs of W-10%Cu and W-15%Cu powders reduced at 200°C for 1 hour and 700°C for 8 hours.



## 2.2 W-20%Cu 나노복합 분말의 소결 및 제조 합금의 열적 특성

환원된 W-20 %Cu 나노 복합분말을  $1.5 \text{ t/cm}^2$ 의 성형압력으로 성형한 후  $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열속도로 소결온도(설정온도)로 가열한 후 유지시간없이 노냉된 시편의 직경 방향의 수축률과 소결체의 밀도변화를 그림 14에 나타내었다. 약  $1000^\circ\text{C}$ 까지 수축은 거의 발생하지 않았으며 Cu의 액상형성온도인  $1080^\circ\text{C}$  이상인  $1100^\circ\text{C}$ 에서 수축이 일어나기 시작하여  $1200^\circ\text{C}$ 에서 큰 수축이 발생하며  $1250^\circ\text{C}$ 에 도달하며 치밀화가 거의 완료되었다.

$900^\circ\text{C}$ 까지 가열후 냉각된 시편의 단면을 절단한 후 시편의 외관은 그림 15 (a), (b)에서 제시된 것 바와 같이 외각부위가 먼저 고상 소결이 발생하여 치밀하게 보였고 내부로 갈수록 덜 치밀하게 보였다. 시편의 내부는 초기 성형체 상태의 분말형상과 유사하였다. 이는 가열시 표면부위의 온도가 내부보다 높으므로 외부에서 먼저 고상소결이 일어났기 때문이다. 그림 15 (c)-(g)는  $1000^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ 까지 가열후 유지시간 없이 노냉된 시편의 미세조직을 제시한 것이다.  $1000^\circ\text{C}$ 까지 가열후 냉각된 시편의 폴리싱 단면의 관찰에 따르면, 그림 15의 (c)와 같이 치밀화된 외각부위와 달리, 시편 단면 중심부위는 그림 15의 (d)와 같은 치밀화가 덜 된 내부의 영역이  $900^\circ\text{C}$ 에서 보다 감소하였다. 즉, 가열시 시편의 외각 부위가 먼저 고온에 도달되므로 시편의 표면부터 고상소결이 먼저 활발히 일어나 내부로 진행됨을 의미한다.  $1000^\circ\text{C}$ 까지는 시편의 과단면에서 알 수 있듯이 분말 형상이 응집된 형상으로 그대로 유지됨을 알 수 있다. Cu의 용점인  $1080^\circ\text{C}$  이상인  $1100^\circ\text{C}$ 으로 가열한 후 냉각된 시편은 Cu 액상에 의한 재배열이 시작되어 급격한 수축이 발생하기 시작하였고 그림 15 (e)에서 보는 바와 같이 상당히 치밀화가 진행되어 감을 알 수 있고 약  $4 \mu\text{m}$  정도의 기공주위가 액상으로 채워지려고 함을 알 수 있다.  $1150^\circ\text{C}$ 까지 가열시 시편의 수축을 더 발생하였고  $1200^\circ\text{C}$ 까지 가열시 시편은 큰 수축이 발생하였으며 그림 15 (f)에서 알 수 있듯이 많은 기공들이 액상으로 재배열되어 기공의 수가 현저히 감소하였다. 그러나, 2 내지  $5 \mu\text{m}$  정도의 기공들이 일부 존재함을 알 수 있다.

그림 16은  $1250^\circ\text{C}$ 에 소결시간에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다.  $1250^\circ\text{C}$ 에서 1시간 액상 소결된 시편은 그림 15 (g)에서 알 수 있듯이 기공이 액상으로 채워져 상당히 치밀화된 전형적인 2상으로 이루어진 소결체의 조직을 보여주었다. 소결시간이 증가에 따라 일부 기공의 액상 채움으로 인하여 밀도가 약간 증가하였으며 그 후에는 밀도의 변화가 없었다. 액상소결된 시편의 조직의 관찰 결과에 따르면, 2 시간 동안 소결된 시편보다 4 시간 동안 소결된 시편에서 기공의 성장에 의하여 기공이 크기가 다소 증가된 형태를 보여주었다.

한편, 염제거된 복합 산화물을 밀링하여 환원한 분말과 밀링하지 않고 환원된 분말의 SEM 조직은 그림 17에 비교되었다. 밀링하지 않고 환원된 분말은 일부 큰 구형의 분말집합체의 흔적을 보여 주었다. 염제거된 복합산화물을 밀링하여 환원한 분말과 밀링하지 않고 환원된 W-20%Cu 분말을 성형한 후  $1250^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소결한 후 밀도는 각각  $15.05\text{g/cm}^3$ (96.03%),  $15.39\text{g/cm}^3$ (98.46%)으로, 밀링된 산화물 분말을 환원후 소결시 치밀화가 용이함을 알 수 있었다. 그림 15 (h)에 제시된 소결체의 미세조직에서 알 수 있듯이 밀링하지 않는 산화물을 환원후 소결하면 중공구조의 내부가 Cu로 채워져서 불균일한 액상분포를 나타내고 일부 구형 응집체의 경계에 기공이 잔류하였다.

한편, 산화물을 밀링후  $200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 환원후 각각  $700^\circ\text{C}/4\text{시간}$ ,  $700^\circ\text{C}/8\text{시간}$  및  $750^\circ\text{C}/4\text{시간}$ 에서 환원된 분말을 성형하여  $1250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결후 밀도는 각각 15.38, 15.39,  $15.17 \text{ g/cm}^3$ 이었다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 8시간 환원된 분말이 고온인  $750^\circ\text{C}$ 에서 환원된 분말보다 분말의 응집

성이 적으므로 소결성이 우수하였으며 그림 18에 제시된 바와 같이 약 1  $\mu\text{m}$ 의 W입자들이 Cu 내에 균일하게 분산된 미세조직을 나타내었다.

표 3은 본 제조공법으로 얻은 시편과 외국재의 열전도성을 비교하였다. 본 방법으로 제조된 시편의 열전도율 값이 이론적 계산치에 매우 유사한 값을 보였다. 이는 본 연구에서 화학적 열분해/환원법으로 제조된 W-20%Cu 분말은 기존의 금속분말의 혼합분말에서 얻을 수 없는 우수한 소결성과 높은 열전도성을 보여 주기 때문이다. 특히, 제조된 W-20%Cu 분말중에 전기 및 열전도도를 저하시키는 불순물 농도는 Fe 0.0038%, Co 0.0015%, Ni 0.001% 이하, S 0.002%으로 거의 존재하지 않았다. 즉, 본 방법으로 제조된 합금중에는 불순물이 없고 기공들이 적으므로 전기/열전도도가 우수한 것이다.

분말 제조	KIMM / Nanotech		Thermkon 76
조 성	W-20%Cu (A)	W-20%Cu (B)	W-20%Cu
제조 방법	1250°C 1시간 소결	1250°C 1시간 소결	Infiltration
W grain size ( $\mu\text{m}$ )	0.546	0.745	2.84
밀 도 (g/cm <sup>3</sup> )	15.37 (98.34%)	15.224 (97.38%)	15.94 (101.98%)
열전도도 (W/mK)	237	231.6	207
전기전도도 (% IACS)	41%		38%

표 3. 본 제조공법으로 얻은 시편과 외국재의 특성 비교표.

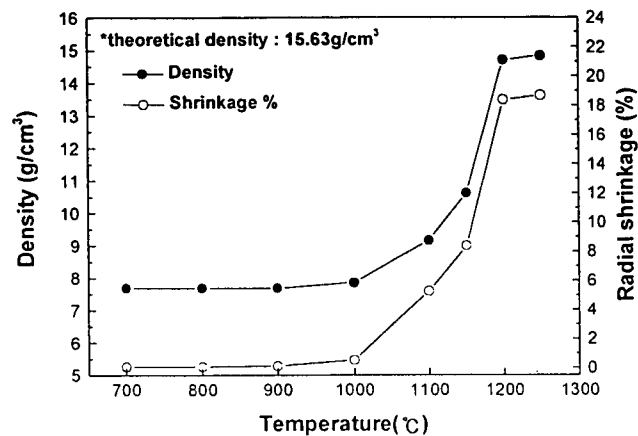
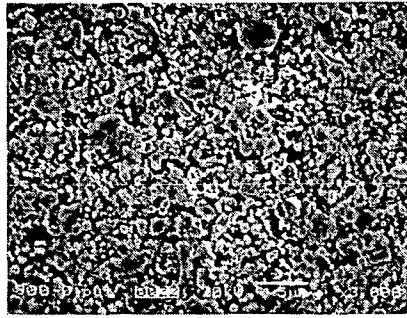
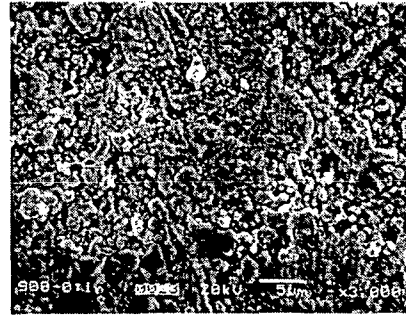


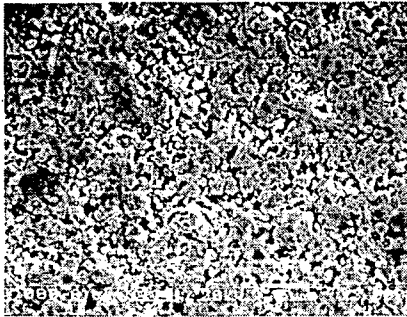
Fig. 14. The variations of sintered density and radial shrinkage (%) of specimens with reached temperature. Specimens are heated to sintering temperature with heating rate of 2°C/min and cooled without holding time.



(a) 900°C, 0 h, outer region



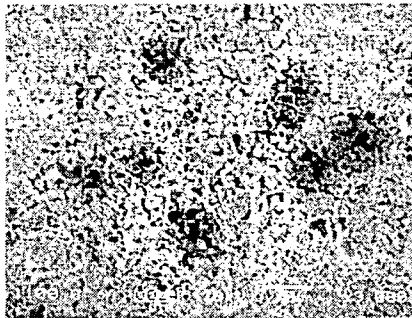
(b) 900°C, 0 h, inner region



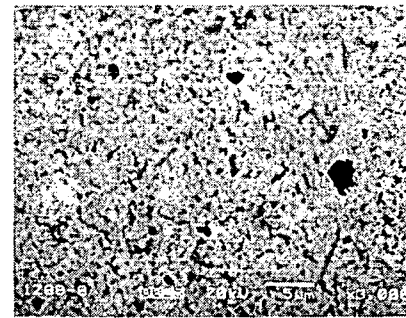
(c) 1000°C, 0 h, outer region



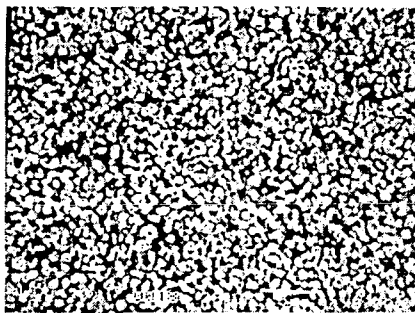
(d) 1000°C, 0 h, inner region



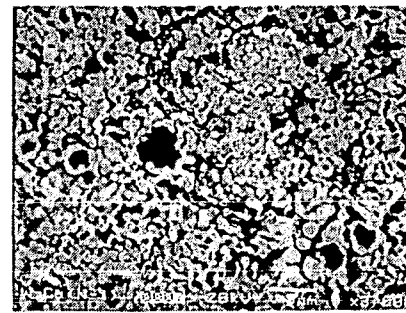
(e) 1100°C, 0 h



(f) 1200°C, 0 h



(g) 1250°C, 1 h  
(milled before reduction)



(h) 1250°C, 1 h  
(unmilled before reduction)

Fig. 15. SEM micrographs of specimens sintered at different temperatures using powder reduced with (a-g) prior milled oxide and (h) unmilled oxide

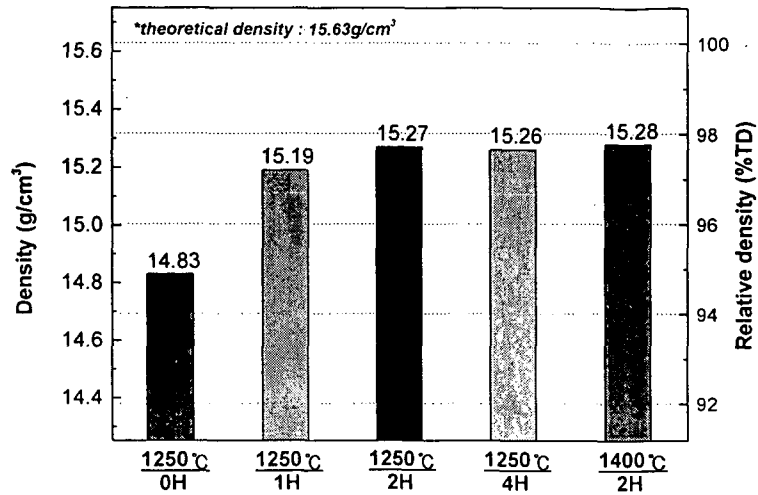


Fig. 16. The variations of density of specimens with sintering time.

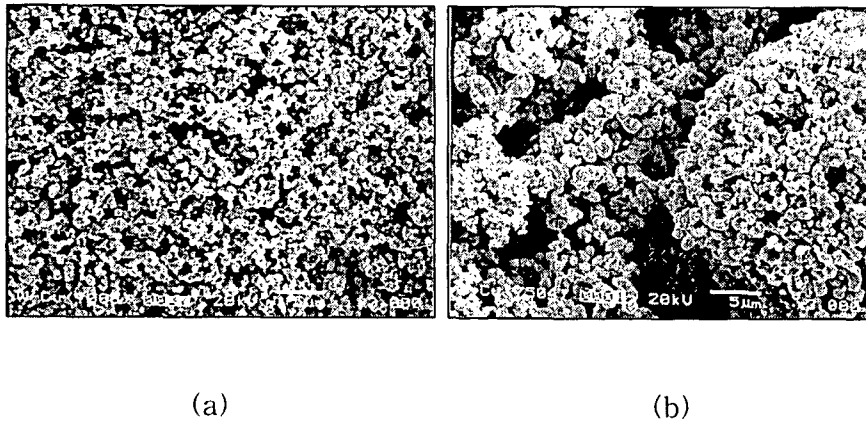
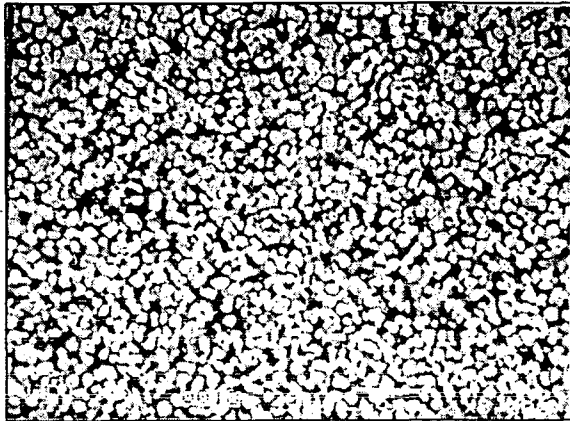
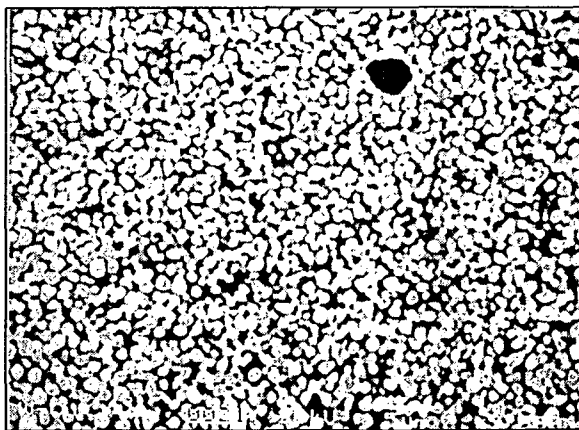


Fig. 17. SEM micrographs of W-20%Cu powder reduced at 200°C for 1 hour and then at 700°C for 8 hours with prior (a) milled and (b) unmilled oxide powders.



(a)



(b)

Fig. 18. SEM micrographs of W-20%Cu alloy sintered at 1250°C for 2 hour using powders reduced (a) at 700°C for 8 hours and (b) at 750°C for 4 hours.

## 2.3. 초미립 W/10-15%Cu 분말의 소결에 의한 합금 제조

### 2.3.1. AMT와 copper nitrate의 수용액을 분무건조/염제거/환원된 초미립 W/10-15%Cu 분말의 소결

염의 혼합/분무건조/6시간 습식밀링/환원(200°C, 1h + 700°C, 8h)에 의하여 제조된 W-10%Cu, 13%Cu, 15%Cu계 복합 분말을 성형한 후 온도를 달리하여 2시간동안 소결한 후 상대 밀도는 아래 그림 19와 같다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 다소 증가하나 이론 밀도의 94%이상 치밀화가 발생하지 않았다. Cu 함량이 20%이상되는 경우에는 소결밀도가 매우 높은 결과와 대조적이다. AMT와 copper nitrate의 수용액을 분무건조/염제거/밀링/환원을 한 분말을 성형 후 가열시 nm크기의 W입자 주위에 Cu가 균일하게 분포되어 있으나, 환원시 분말이 작은 응집체를 형성한다. 이러한 응집체내에 W입자들은 Cu기내에 재배열이 잘되나 W함량이 높은 경우에는 응집체사이에 기공이 형성되기 용이하므로 W입자들이 균일하게 재배열이 어려워 기공이 잔존하며 고온에서 소결후에도 여전히 기공이 존재하게 된다. 즉, 복합 분말내에 W함량이 높아지면 nm크기의 W 입자들이 응집체내에서는 소결이 잘되나 이로 인하여 응집체 사이에 기공이 생성이 용이하기 때문이다. 그림 20에 1450°C에서 2시간 소결된 W-10Cu, W-13Cu 및 W-15Cu의 미세조직이다. 분말 응집체 사이에 있던 기공이 있던 자리에 Cu 액상이 완전히 채워지지 못한 기공들이 골고루 잔존함을 알 수 있다.

### 2.3.2. 분무건조 및 염제거된 W-Cu계 복합산화물에 WO<sub>3</sub> 첨가후 환원된 초미립 W/10-15%Cu 복합 분말의 제조 및 소결

#### o 복합 분말의 제조

상기에서 살펴본 바와 같이, W-Cu합금에서 Cu 함량이 20%이상의 경우에 분무건조/염제거/환원/소결법으로 제조한 분말은 소결성이 양호하였다. 그러나, Cu함량이 10내지 15%으로 낮아지면 액상소결시 W이 Cu내에 고용도가 매우 적으므로 이론적으로 소결시 치밀화되기가 매우 어려운 것으로 알려져 있고 실제 실험을 실시하였을 때 치밀화가 용이하지 않았다. 따라서, 소결조제로 천이금속인 Ni, Co등을 소량첨가하여 액상소결을 촉진하여 치밀화시키는 공법이 일반적으로 상용화되어 있다. 이러한 방법으로 제조되면 전기전도도와 열전도도가 저하되는 문제점을 갖고 있다. 첨가원소없이 치밀화가 용이한 W-10%, 15%Cu 합금분말을 제조하고자 하였다.

AMT와 copper nitrate의 수용액을 분무건조/염제거/밀링/환원을 한 분말을 성형후 가열시 nm크기의 W입자 주위에 Cu가 균일하게 분포되어 있으나, 환원시 분말이 작은 응집체를 형성한다. 이러한 응집체내에 W입자들은 Cu기내에 재배열이 잘되나 W함량이 높은 경우에는 응집체사이에 기공이 형성되기 용이하므로 W입자들이 균일하게 재배열이 어려워 기공이 잔존하며 고온에서 소결후에도 여전히 기공이 존재하게 된다.

본 시도에서는 AMT와 copper nitrate의 수용액을 분무건조/염제거한 분말과 WO<sub>3</sub>분말을 6

시간 습식밀링하여 매우 미세한  $WO_3$  입자들이 염제거된 복합분말들의 사이사이에 침투되도록 한 후 환원( $200^\circ C, 1h + 700^\circ C, 8h$ )하여 W-(10-15)%Cu의 복합분말을 얻는 시도를 하였다.

우선,  $WO_3$  분말만을 습식밀링하면서 시간에 따른 분말의 분쇄거동을 조사하였다. 그림 21 (a-d)에 제시된 바와 같이 초기에 약 30 내지  $70 \mu m$ 의 분말이 시간이 증가에 따라서 분쇄가되어 6시간 밀링후 매우 미세한 분말로 변함을 알 수 있다. 그림 21 (f)는 AMT와 copper nitrate의 수용액을 분무건조/염제거한 W-Cu 복합산화물 분말(환원시 W-20%Cu가 되는 조성) 49.95%와  $WO_3$  분말 50.05%을 6시간 습식 밀링하여 얻은 복합 산화물 분말(최종 환원시 W-10%Cu가 됨)의 SEM 조직으로 매우 미세하게 분쇄되어 혼합되었음을 알 수 있다. 이러한 복합 산화물 분말을 환원( $200^\circ C, 1h + 700^\circ C, 8h$ )하여 그림 21 (g-1, g-2)와 같은 W-10%Cu 복합 분말을 얻었다. 그림 21의 g-2에서 알 수 있듯이 100 nm이하의 분말들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 염제거된 W-10%Cu 계 oxide을 밀링/환원한 W-10% Cu 복합분말의 비표면적(BET)은  $1.311 \pm 0.007 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 염제거 W-20%Cu 계 oxide에  $WO_3$ 을 혼합/밀링/환원한 W-10%Cu 복합 분말의 비표면적은  $1.615 \pm 0.005 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 다소 높았으나 큰 차이는 발생하지 않았다.

이러한 분말은 소결조제인 Ni이나 Co의 첨가없이 소결시 초기 단계에서부터 W 입자 재배열이 용이하고 분말 응집체 사이의 기공 크기도 작았으며 소결시 치밀화가 매우 용이하였다. 염의 혼합/분무건조/ $WO_3$  첨가후 6시간 습식밀링/환원( $200^\circ C, 1h + 700^\circ C, 8h$ )에 의하여 제조된 W-10%Cu, 15%Cu계 복합 분말을 성형한 후 소결실험을 하였다.

#### o 소결성이 양호한 W/10-15%Cu계 복합 분말의 치밀화

Cu 함량이 15%인 경우에는 상기의 방법으로 치밀화가 용이하지 않으므로, 본 연구에서 개발한 염제거된 W-20%Cu계 산화물 분말 49.95%에  $WO_3$  50.05%를 혼합/밀링하여 환원된 W-10%Cu복합분말과  $WO_3$ 가 첨가없이 환원된 복합 분말의 소결거동을 그림 22에 비교하였다.

그림 23에 제시된 바와 같이,  $WO_3$ 를 첨가 없이 환원한 W-10%Cu 복합분말의 성형체를  $1000^\circ C$ 까지 가열후 냉각된 시편의 조직을 보면, 성형체내에 분말 응집체 사이에  $2 \sim 5 \mu m$  크기의 큰 기공들이 다수 존재함을 알 수 있다.  $1100^\circ C$ 까지 가열후 냉각된 경우에, 액상이 형성되기 시작하여 W 입자들이 재배열이 발생하고 모세관 효과에 의하여 기공사이에 Cu 액상이 채워지면서 큰 기공의 수는 감소하기 시작함을 알 수 있으며,  $1200^\circ C$ 까지 가열하면 액상이 충분히 형성되며 W 입자들이 재배열 및 모세관 효과에 의하여 기공사이에 Cu 액상이 채움 현상이 활발히 일어나고 W 입자들의 성장도 발생함을 알 수 있다.  $1300^\circ C$  및  $1400^\circ C$ 까지 가열하면 이러한 현상이 활발히 발생하나  $2 \sim 5 \mu m$  크기의 기공들이 잔존함을 알 수 있다. 이러한 현상은 성형체내에 분말 응집체 내부에서는 W 입자의 재배열 및 액상에 의한 기공채움이 활발히 발생하여 응집체 내부에서는 소결이 활발히 이루어지고 분말 응집체 사이에서는 오히려 기공들이 Cu 액상으로 채워지기 어려움을 시사한다. 즉, 응집체내부에서는 균일하게 W입자들이 잘 배열되면서 소결이 너무 잘 일어나나 응집체 사이에는 소결이 발생하기 어려워서 기공이 잔존하게 된다.

한편, 그림 23에 제시된 바와 같이,  $WO_3$ 를 혼합/밀링하여 환원된 W-10%Cu 복합분말의 성형체를



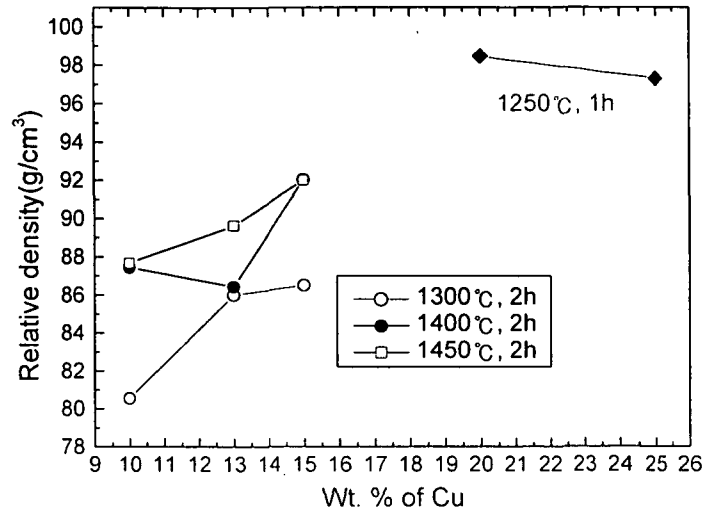
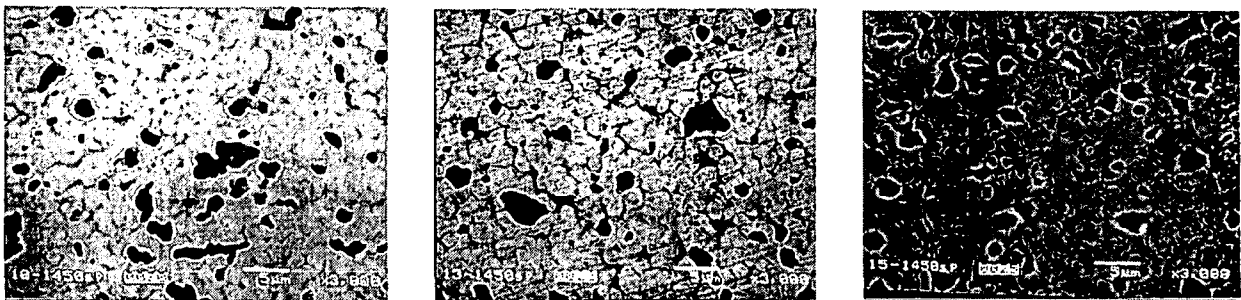


Fig. 19. Relative sintered density of W-Cu alloys with Cu content.  
 (Used W-Cu powders are prepared by salt mixing/spray drying/milling/reduction)

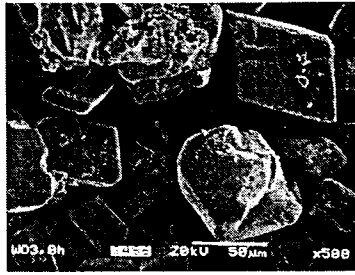


(a) W-10Cu, 1450°C, 2h

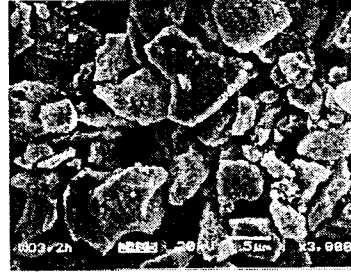
(b) W-13Cu, 1450°C, 2h

(c) W-15Cu, 1450°C, 2h

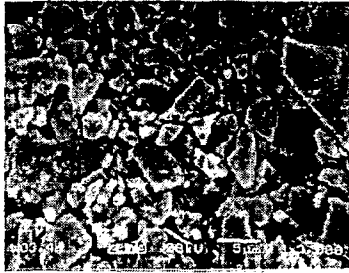
Fig. 20. Microstructure of W/10-15%Cu alloys. (Used W-Cu powders are prepared by salt mixing/spray drying/milling/reduction)



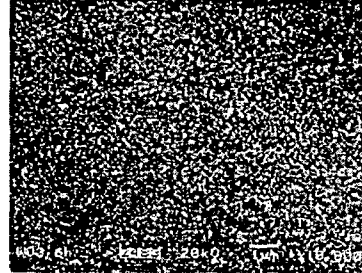
(a) unmilled  $WO_3$



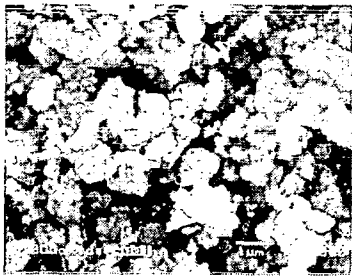
(b)  $WO_3$  milled for 2 h



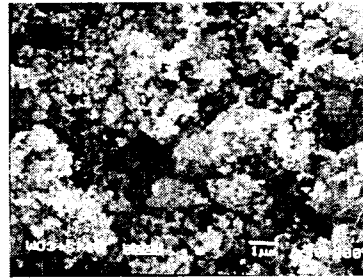
(c)  $WO_3$  milled for 4 h



(d)  $WO_3$  milled for 6 h



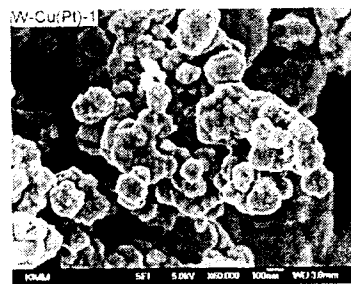
(e) W-10Cu composite oxide powder



(f) (W-Cu composite oxide +  $WO_3$ ) powder milled for 6 h



(g-1) SEM



(g-2) FE-SEM

(g) W-10Cu powder obtained by reducing oxide powder (designated as (f) in Fig. 21)

Fig. 21. Microstructures of W-Cu composite powders.

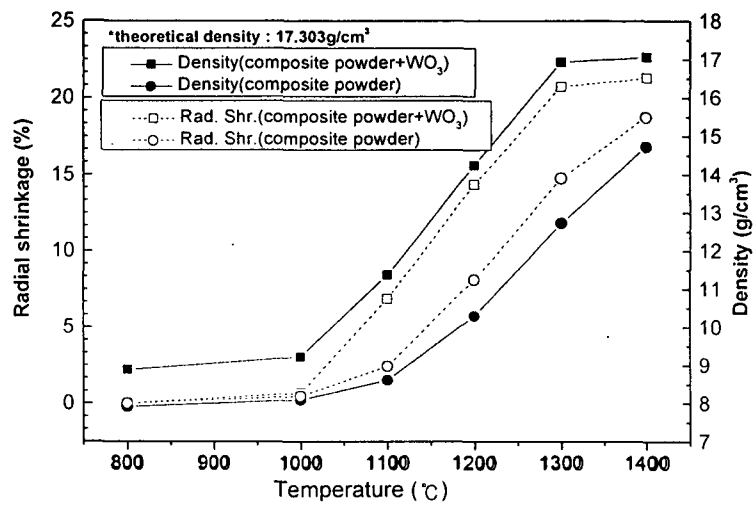
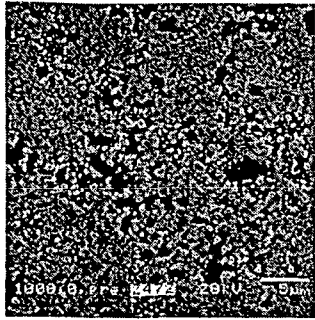
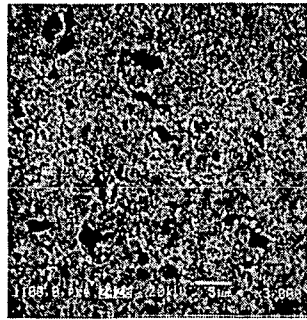


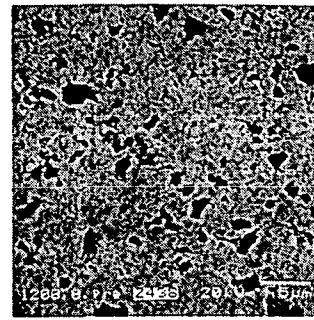
Fig. 22. The variations of sintered density and radial shrinkage (%) of specimens with reached temperature. Specimens are heated to sintering temperature with heating rate of 3°C/min and cooled without holding time.



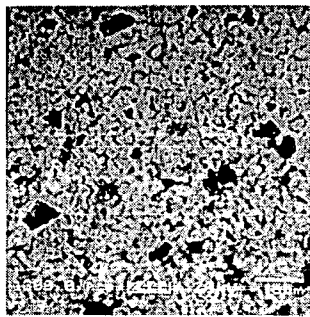
(a-1) 1000°C, No-WO<sub>3</sub>



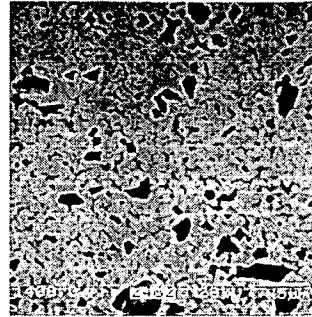
(b-1) 1100°C, No-WO<sub>3</sub>



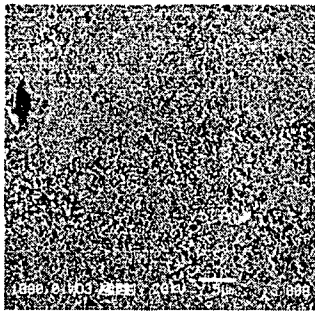
(c-1) 1200°C, No-WO<sub>3</sub>



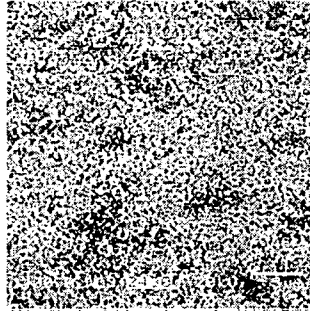
(d-1) 1300°C, No-WO<sub>3</sub>



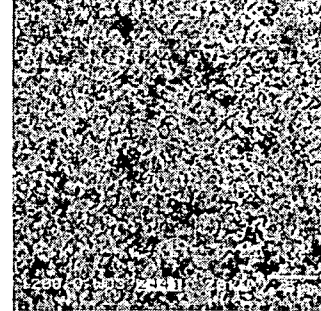
(e-1) 1400°C, No-WO<sub>3</sub>



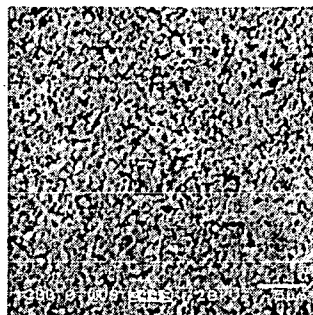
(a-2) 1000°C, WO<sub>3</sub>



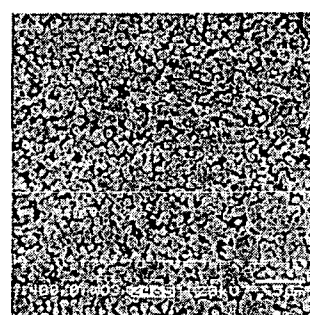
(b-2) 1100°C, WO<sub>3</sub>



(c-2) 1200°C, WO<sub>3</sub>



(d-2) 1300°C, WO<sub>3</sub>



(e-2) 1400°C, WO<sub>3</sub>

Fig. 23. Microstructures of W-Cu sintered alloys with sintering temperature.  
(a,b,c,d,e-1) without WO<sub>3</sub> (a,b,c,d,e-2) with WO<sub>3</sub>

1000℃까지 가열후 냉각된 시편의 조직을 보면, 성형체내에 분말 응집체 사이에 2 ~ 5 μm 크기의 기공들이 거의 없고 매우 작은 기공들만 존재함을 알 수 있다. 1100℃~1200℃까지 가열 후 냉각된 경우에, 액상이 형성되기 시작하여 W 입자들이 재배열이 발생하고 모세관 효과에 의하여 기공사이에 Cu 액상이 채워지는 현상이 관찰되면서 2 ~ 5 μm 크기의 기공들이 전혀 없음을 알 수 있다. 1300℃ 및 1400℃까지 가열하면 이러한 현상이 활발히 발생하나 작은 기공들도 거의 없는 치밀한 조직을 보여준다. 1400℃까지 가열된 시편의 조직에는 입자 성장된 W 입자들의 관찰된다. 이는 W입자가 Cu 액상내에 용해/재석출에 의하여 입자성장이 일어났음을 보여주는 증거로 Cu 기지내에 W의 고용도가 있음을 의미한다.

WO<sub>3</sub>를 첨가 안한 분말에 비하여 초기 소결단계부터 기공의 수가 적고 W입자의 재배열이 용이하므로 가열중 치밀화가 매우 잘 되어 소결후 이론 밀도의 98.4%까지 치밀화를 보여 주었다. WO<sub>3</sub>를 혼합/밀링하여 환원된 W-15%Cu 복합분말도 소결후 98%이상 치밀화되었다.

#### o 소결체의 특성 평가

본 연구에서 개발된 분무건조후 염제거된 산화물분말에 WO<sub>3</sub> 첨가후 환원된 양호한 W/10%Cu계 복합합금의 특성평가를 한 결과는 아래 표 4와 같다.

구분	환원조건 (200℃, 1h후 아래조건)	수소 종류	1400℃, 1h 소결밀도 g/cm <sup>3</sup> (상대밀도%)	전기 전도도 % IACS	이론치 (36.4%)대비 전기전도도	열전도도 (W/mK)	비고
WO <sub>3</sub> 무첨가.	700℃, 8h	일반 순도	15.87 (91.70%)	28.0%	76.9%	-	o상대밀도가 낮아 전기적 특성 나쁨
WO <sub>3</sub> 첨가	700℃, 8h	일반 순도	17.02 (98.4%)	35.6%	98.0%	177.5 (외제보다 2-12% 우수)	o환원전 WO <sub>3</sub> 첨가로 소결밀도 증가하여 특성증가 o외제 CMW Inc. (Thermokon62): 157, AmetecAWC9010):175
WO <sub>3</sub> 첨가 800℃ 환원	800℃, 5h	일반 순도	16.96 (98.03%)	35.6%	97.94%	178.2	환원온도증가로 인한 특성변화 없음
WO <sub>3</sub> 첨가, 고순도수소	700℃, 8h	고 순도	17.07% (98.6%)	36.3%	101%	-	고순도 수소사용으로 전기적 특성 증가

표 4. W/10%Cu계 복합합금의 특성평가.

개발 합금의 경우에 소결시 수소의 순도가 높은 경우 이론치에 상응하는 전기적 특성을 얻을 수 있었다. 이는 염을 원료로 사용하고 공정중 불순물 혼입이 없으므로 분말의 순도가 높고 산소의 제거가 용이하기 때문인 것으로 판단된다. 열전도성은 외제인 Thermokon 62보다 약 12%증가된 열도도성을 나타내었으며 고순도 수소를 사용한 경우에 이보다 훨씬 높은 열전도도를 나타낼 것으로 기대된다.

한편, Cu acetate를 원료로 사용하여 제조된 W-15%Cu 합금도 이론밀도의 98.3% 정도로 치밀화되었고 전기전도도는 39.6% IACS로 이론치인 38.9% IACS의 약 101.7%인 높은 전기전도성을 나타내었다.

제3의 원소를 첨가하지 않고 액상 소결법에 의하여 W-Cu를 제조하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 제3원소의 첨가 없이 열전도성이 우수한 W-Cu 합금을 제조할 수 있었으며 이는 획기적인 결과라고 하겠다. 본 연구에서 개발된 분말과 합금의 주요 평가 내용을 정리하면 종합하여 정리하면 다음 표 5와 같다.

구분	복합분말중 W입자크기	상대 소결 밀도(%)	전기전도도 % IACS	이론 전기전도도 대비 %	열전도도 (W/mK)
W-20%Cu	50 nm이하	98-99%	41.5%	이론치 41.5 대비 100%	235-246 (외제 207 보다 12-16% 우수)
W-10Cu	50nm이하	17.02 (98.4%)	35.6%	이론치 36.4 대비 98.0%	178 (외제보다 2-12% 우수)

표 5. W/(10-20)%Cu계 복합합금의 특성평가

### 제 3 절 결 론

1. 금속혼합염의 분무건조/화학적 열분해에 의하여 초미립의 W 및 Cu계 산화물분말들로 구성된 전구체의 제조가 가능하였으며 건식밀링에 의하여 전구체의 분쇄가 어려웠고 핵산 분위기의 습식 밀링에 의하여 미세한 분말로 균일한 분쇄가 가능하였다.
2. 분무 건조된 혼합염분말은 200°C 이하에서의 수분성분의 분해단계, 200°C 부근에서 시작되는 금속염의 산화물과 복산화물로의 분해 및 Cu계 산화물의 환원단계, 300°C 부근에서 계속되는 Cu계 산화물의 환원 및 잔류 염성분의 분해단계, 약 600°C 부근에서 시작되는 W 산화물의 환원단계 등을 거쳐서 최종 환원이 완료되었다. 산화물분말의 환원시험결과, 700°C 이상에서 완전한 환원이 가능하였다.
3. 염의 혼합/분무건조/습식밀링/환원에 의하여 제조된 W-20%Cu계 복합 분말은 소결성이 양호하여 1250°C 이상에서 액상소결에 의하여 거의 치밀화되었으며 불순물 및 기공이 없으므로 전기전도성과 열전도성이 외제보다 우수하였다.
4. 염의 혼합/분무건조/습식밀링/환원에 의하여 제조된 W-(10-15)%Cu계 복합 분말의 소결시, 분말 응집체사이에 큰 기공이 잔류하여 완전 치밀화가 어려웠으며 기공이 많으므로 전기전도성과 열전도성이 낮은 값을 보여주었다.
5. 본 연구에서 개발된 분무건조후 염제거된 산화물분말에 WO<sub>3</sub> 첨가후 환원된 W/(10-15)%Cu계

복합 분말의 성형체를 소결시, W 입자들의 재배열이 균일하게 발생하여 거의 치밀화되었고 불순물 및 기공이 없으므로 전기전도성과 열전도성이 외제보다 우수하였다.

## 제 4 장 연구개발 결과의 활용 계획

W/Cu 복합재료는 높은 열전도도(190~200W/mK)와 함께 고출력 집적회로의 기판재료 ( $Al_2O_3$ , BeO, AlN)와 상응하는 열팽창계수를 가진다는 점에서 고출력 집적회로의 방열재료로서 적합하며, 군수용으로는 기존 Cu 소재 shape charge liner를 대체할 고밀도재료로 기대되고 있다. 그러나, 현재 대부분의 방열 재료용 W/Cu 복합재료는 수입에 의존하고 있으며 W/Cu shape charge liner는 시험 연구단계에 머물러있다. 따라서, 전술한 두 재료를 독자기술로 개발하는 것은 국내 전자산업 및 군수 산업의 경쟁력 향상은 물론 국내 분말야금 산업의 고부가가치화를 이룩할 수 있는 길이 될 것이다.

본 연구를 통하여 초미립/고균질 W/Cu 복합 분말 및 벌크 소재를 개발하였고 민수용으로 고기능 전자 부품용 Heat sink용, 전기접점용 및 군수용으로 고성능 Heat 탄두용 shape charge liner용에 사용할 수 있는 기반을 다졌다. 1단계 연구결과를 바탕으로 전자 부품용 Heat sink용, 전기접점용 및 군수용으로 고성능 Heat 탄두용 shape charge liner용에 사용할 수 있는 재료를 만드는 연구에 활용할 것이다.

시제품 제작에 의한 제품화기술을 개발하여 민수분야로는 열팽창 계수  $6 \times 10^{-6}/K$  이상, 열전도도 200Wm/K 이상의 특성을 가지는 Heat sink 소재 및 전기접점 제품, 군수분야로는 기존 제품보다 향상된 관통특성을 가지는 Heat 탄두용 Shape Charge Liner를 개발을 진행할 예정이다.

Heat 탄두용 Shape charge liner 소재는 탄두의 높은 kinetic에너지 유지와 탄두가 목표물에 명중하였을 때의 고온 소성 변형능, 폭약 화염의 방향성 유지가 매우 중요하며, 이러한 특성은 liner 소재의 질량, 미세 조직, 조성에 크게 의존한다. W/Cu Shape charge liner의 경우 조직상으로 미세한 W 입자가 균일 분포하고 기지인 Cu의 순도가 높을수록 우수한 특성을 나타낸다. 기존의 W/Cu 복합재료제조 방법중 용침법은 고밀도의 W/Cu 합금을 얻을 수 있으나, 합금 조성과 형상, 조직의 제한이 있는 반면, 액상 소결법은 조성과 형상에 제한은 없으나 W과 Cu사이에는 상호 용해도가 거의 없고 비중차이가 큼으로 인해서 균일하고 밀도가 높은 W/Cu 복합 재료를 얻기 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 액상 소결시 고밀도화 및 미세구조 균질화를 위하여 Co나 Ni과 같은 소결 활성제를 첨가하는 방법이 제안되었으나, 이 경우 소결 활성제의 첨가에 따른 제 3 상의 형성과 기지상 Cu의 열/전기적 성질의 저하 및 입자 성장에 의한 조직의 조대화 문제가 심각하다. 따라서, 소결 활성제의 첨가 없이 단시간 소결공정을 통하여 완전 치밀화된 미세구조를 갖는 W/Cu 합금을 생산하려면 원료단계부터 W과 Cu의 초미세 입자들이 균일하게 혼합된 W/Cu 나노복합분말을 제조하여 소결하여 치밀화시키는 기술이 제일 중요하다.

본 연구에서 개발된 Mechano-chemical 공정은 금속염 용액을 분무건조하고 하소함으로써 혼합도가 극대화된 금속 산화물 복합분말을 제조하고 이를 최적화된 조건으로 수소환원하여 W-Cu 혼합분말을 제조하는 방법이다. 이 방법에 의하여 불순물의 혼입이 최소화된, W-Cu 나

노복합분말을 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 이와 같이 1단계 연구에서 입증된 Mechano-chemical 공정을 토대로, 2단계에서는 민수용으로는 heat sink 제품, 전기접점 제품을 개발하는데 응용하고 군수용으로는 Heat 탄두용 Shape charge liner 개발을 목표로 하고 있다.

Shape charge liner 제품을 개발하기 위하여 원뿔 형상의 제품을 제조하기 위한 성형기술(금속사출성형등), 원뿔 형상을 갖는 시편의 탈지, 소결 및 특성평가등의 연구가 2 단계에서 필요하다. 2 단계에서 분말제조업체인 나노테크(주), 사출성형의 기초기술을 연구할 한양대, 실제 제품을 사출 성형할 자화전자(주), 특성평가를 할 KAIST, 문제점과 기반기술을 연구할 한국기계연구원의 연구진들이 상호 협조하에 체계적으로 연구할 계획이며 2단계 2차년도에서는 ADD의 협조를 얻어 탄두 실험을 실시할 예정이다.

## 제 5 장 참고 문헌

1. K. V. Sebastian: Int. J. Powder Met. and Powder Tech., 17(1981) 297.
2. W. Neumann and E. Kny: High Temperature-High Pressures, 21(1989) 525.
3. B. L. Mordike, J. Kaczmar, M. Kielbinski and K. U. Kainer: Powder Metall. Int., 23(1991) 91.
4. R. M. German and B. H. Rabin: Powder Metall., 28(1985) 7.
5. J. L. Johnson and R. M. German: Metall. Trans., 24A(1993) 2369.
6. J. L. Johnson and R. M. German: Int. J. Powder Metall., 30(1)(1994) 91.
7. L. Gao and B. H. Kear: Nanostructured Materials, 5(1995) 555.
8. B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee and D. W. Lee: Nanostructured Materials, 9(1997) 233.



제1단계  
위탁연구보고서

W-Cu 나노복합분말의 소결특성과 미세구조 제어

Sintering Behavior and Microstructure Control  
of W-Cu Nanocomposite Powder

연구기관  
한양대학교

한국기계연구원

# 제 출 문

한국기계연구원장 귀하

본 보고서를 “W-Cu 나노복합분말의 소결과 미세구조 제어에 관한 연구”과제의 1단계 보고서로 제출합니다.

2001 . 6 .

위탁연구기관명 : 한양대학교

위탁연구책임자 : 이 재 성

연 구 원 : 유 지 훈

윤 의 식

남 궁 석

여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

W-Cu 나노복합분말의 소결특성과 미세구조 제어

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

- Thermo-chemical 방법으로 제조한 W-Cu 나노복합분말의 소결특성 조사
- 소결특성이 극대화된 W-Cu 나노복합분말 제조 및 최적의 미세구조 제어방안 모색

## III. 연구개발의 내용 및 범위

1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성
  - 분무건조한 산화물 미세구조 및 화학적 특성
  - 환원분말의 미세구조 및 화학적 특성
  - 액상소결에 미치는 고상열처리의 영향
2. 최적의 W-Cu 나노복합분말 제조
  - 분무건조된 산화물의 밀링에 따른 분말특성
  - 산화물 밀링에 의한 W-Cu 나노복합분말 제조

## IV. 연구개발결과

1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성
  - 분무건조한 산화물 분말은 화학적으로 불균일한 중공구조로 이루어져 있었다.
  - 환원하여 제조한 W-Cu 나노복합분말은 산화물의 조밀층에 기인한 조대한 3~4  $\mu\text{m}$ 의 응집체를 형성하고 있었으며 20wt%의 W 산화물이 잔류하였다.

- 잔류산화물은 650~800℃ 의 온도범위에서 제거되었다.
- 고상열처리 온도가 증가할수록 액상소결시 치밀화율이 낮아지고 수축이방성은 증가하였다.
- 고상열처리에서 형성된 W 골격체는 소결특성을 저하시켰다.
- W-Cu 나노복합분말은 700℃에서 열처리하여 W 골격체 형성을 최소화한 후 1200℃에서 2시간 소결하여 94%의 상대밀도를 나타냈다.

## 2. 최적의 W-Cu 나노복합분말 제조

- 불순물 혼입이 없는 초음파 밀링에 의해 산화물 증공체의 87%가 분쇄되었다.
- 100시간 밀링후 산화물 입자는 100 nm 이하로 분쇄되었다.
- 산화물 입자가 분쇄되면서 수소환원시 수증기 방출경로 역할을 하는 미세기공 부피가 증가하였다.
- 미세기공을 통하여 환원공정에서 발생하는 수증기가 효과적으로 방출되었다.
- 밀링된 산화물로 제조된 W-13Cu 나노복합분말은 1200℃에서 2시간 유지하는 소결조건에서 완전치밀화에 가까운 97%의 치밀화율과 균일한 미세구조를 나타내었다.

# S U M M A R Y

## I. Title

Sintering Behavior and Microstructure Control of W-Cu Nanocomposite Powder

## II. Objects

- A study of sintering behavior of W-Cu nanocomposite powder produced by thermo-chemical process.
- A study of fabrication and microstructure control method of W-Cu nanocomposite powder with good sinterability.

## III. Contents

1. Sintering behavior of W-Cu nanocomposite powder
  - Microstructure and chemical property of spray dried W-Cu oxide powder
  - Microstructure and chemical property of reduced W-Cu nanocomposite powder
  - The effect of presintering heat-treatment in solid state on liquid phase sintering
2. Fabrication of optimum W-Cu nanocomposite powder
  - Powder characteristics depending on sono-milling time of spray dried oxide powder
  - Fabrication of W-Cu nanocomposite powder by milling of spray dried oxide powder

## IV. Results

1. Sintering behavior of W-Cu nanocomposite powder
  - Spray dried oxide powder showed a hollow structure having dense layer and inhomogeneous Cu distribution.
  - Reduced W-20Cu nanocomposite powder consisted of large W-Cu aggregate of

3~4  $\mu\text{m}$  size and contained 20wt% W oxide phase.

- Residual oxide was removed at the temperature range of 650~800°C.
- With increasing the presintering heat-treatment temperature the densification rate of the nanocomposite powder was decreased, resulting in the increase of shrinkage anisotropy.
- The formation of W skeletons during pre-treatment lowered the sinterability of the W-Cu nanocomposites.
- The composite powder heat treated at 700°C was densified upto 94% theoretical density after sintering at 1200°C for 2h.

## 2. Fabrication of optimum W-Cu nanocomposite powder

- The hollow structure and particles of oxide powder were effectively refined by sono-milling process without contamination.
- After 100h milling the size of oxide particles was reduced to less than 100 nm.
- The volume of micropore acting as a channel for evolution of water vapor increased with decreasing particle size.
- The evolution of water vapor during reduction process proceeded effectively through the micropores.
- The W-13Cu nanocomposite powder produced with milled oxide powder showed near full density of 97% T. D. and homogeneous microstructure after sintering at 1200°C for 2h.

# C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction .....	8
Chaper 2. Experiments and Results .....	10
2.1. Experiments .....	10
2.1.1. Sintering behavior of W-Cu nanocomposite powder .....	10
2.1.2. Fabrication of optimum W-Cu nanocomposite powder .....	10
a) Powder characteristics depending on sono-milling time .....	10
of spray dried oxide powder	
b) Reduction behavior depending on powder characteristics .....	11
2.2. Results and discussion .....	11
2.2.1. Sintering behavior of W-Cu nanocomposite powder .....	11
a) Microstructure and chemical property of spray dried oxide powder .....	11
b) Microstructure and chemical property of reduced powder .....	12
c) The effect of presintering heat-treatment in solid state .....	12
on liquid phase sintering	
2.2.2. Fabrication of optimum W-Cu nanocomposite powder .....	14
a) Powder characteristics depending on sono-milling time .....	14
of spray dried oxide powder	
b) Reduction behavior depending on powder characteristics .....	15
Chaper 3. Conclusions .....	17
Chapter 4. References .....	18



# 목 차

제 1 장 서론 .....	8
제 2 장 연구개발 수행 내용 및 결과 .....	10
제 1절 실험방법 .....	10
1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성 .....	10
2. 소결특성이 향상된 최적의 W-Cu 나노복합분말 제조 .....	10
가. 밀링에 따른 산화물의 분말특성 변화 .....	10
나. 분말특성에 따른 환원거동 .....	11
제 2절 연구결과 및 고찰 .....	11
1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성 .....	11
가. 분무건조한 산화물 미세구조 및 화학적 특성 .....	11
나. 환원분말의 미세구조 및 화학적 특성 .....	12
다. 액상소결에 미치는 고상열처리의 영향 .....	12
2. 소결특성이 향상된 최적의 W-Cu 나노복합분말의 제조 .....	14
가. 분무건조된 산화물의 밀링조건에 따른 분말특성 .....	14
나. 분말특성에 따른 환원거동 .....	15
제 3 장 결론 .....	17
제 4 장 참고문헌 .....	18

# 제1장 서 론

민군겸용 기술의 대표적인 응용재료계로서 W-Cu 복합재료는 Cu의 조성범위에 따라 몇가지 특징적인 응용분야로 큰 잠재력을 지닌다. 먼저 W-10~15wt%Cu 복합재료는 최근 high power electronic device용 방열재료로, 특히 hermetic package 용으로 각광을 받고 있다<sup>1,2)</sup>. W의 낮은 열팽창률과 Cu의 높은 열전도도의 복합적인 특성을 만족하는 W-Cu 복합재료는 상기의 조성범위에서 세라믹( $Al_2O_3$ , BeO, AlN 등) 기판과 상응하는 적절한 열팽창률(6~7ppm/K), 높은 열전도도(190~200 W/mK)와 양호한 전자파 흡수성을 가지기 때문이다<sup>3)</sup>. 한편, 25~30wt%Cu 조성의 W-Cu 복합재료는 군사적인 목적으로 HEAT 탄두내의 shape charge liner 재료로의 응용이 연구되고 있다. 이 재료의 경우, jet 형성에 의한 장갑판의 관통시 요구되는 고밀도 특성은 W이, 심한 고온 소성변형은 Cu가 제공함으로써 동적부하 상태에서의 고밀도와 고연성을 만족하는 방위산업용 전략소재로 적합하기 때문이다<sup>4)</sup>. 뿐만아니라, 20~50wt%Cu 조성을 갖는 W-Cu 재료는 전통적으로 접점 및 전극재료로 이용되어 왔는데, Cu를 많이 함유한 저밀도 Cu-W 재료는 소모성의 방전가공용 전극재료 및 초고압 전류차단기용 전극재료로 널리 사용되고 있으며, W 함량이 높은 재료는 높은 아크저항성과 우수한 내마모 특성을 요구하는 전극재료 및 접점재료로 이용되고 있다<sup>5-7)</sup>.

전통적으로 분말야금기술에 의해 제조되는 W-Cu 복합재료는 W, Cu 두 금속상간의 비고용 특성으로 인해 치밀화 및 미세구조 조절을 위한 제조과정상 어려움을 갖고 있다. 액상소결기술에 의한 치밀화 공정에서 W-Cu 분말의 치밀화는 Cu 액상유동에 의한 W 입자의 재배열에 의해 주도된다. 이러한 소결과정은 근본적으로 W, Cu 두 상간의 완전한 습윤특성을 전제로 하기 때문에 습윤성 향상을 위해 Ni, Co 와 같은 미량의 제 3원소를 첨가하고 있다<sup>8-10)</sup>. 그러나 이러한 첨가원소는 Cu 기지상과 금속간화합물 또는 고용체를 형성함으로써 W-Cu 재료의 전기적, 열적 성질을 저하시킨다<sup>11)</sup>. 따라서, 제3원소의 첨가없이 완전치밀화된 W-Cu 복합재료를 얻는 기술이 응용과 관련하여 가장 이상적이다.

상호불용인 W-Cu 계에서 액상소결시 소결특성을 향상시키기 위해서는 입자재배열을 편식없이 극대화해야 한다. 이를 위해서는 W-Cu 입자의 극미세화와 조성의 균질성이 요구된다. 이러한 요구 조건을 만족하기 위해서, W-Cu 분말을 나노복합화하기 위한 연구가 보고되고 있다. W-Cu 나노복합분말을 제조하기 위한 방법으로 기계적합금화<sup>12)</sup>, mechano-chemical 방법<sup>13)</sup>등이 제시되었다. 그러나 이러한 방법들의 문제점은 공정중 소량은 불순물들이 혼입된다는 점이다. 따라서 최근에는 불순물 혼입을 배제하기 위한 방법으로 균일 혼합된 금속염을 분무건조한후 하소하여 금속산화물을 얻고 수소환원하는

thermo-chemical 방법<sup>14)</sup>이 제시되었다. 이 방법은 W-Cu 혼합산화물을 기계적 방법이 아닌 화학적 방법을 통해 제조함으로써 불순물 혼입을 배제한 것이 장점이다.

한편, 여러 응용분야에서 사용되는 W-Cu 복합재료의 열물성 또는 기계적 성질등은 치밀화율과 미세구조에 크게 의존한다. 이러한 상호 불용인 W-Cu 계의 액상소결은 용융된 Cu 유동에 의한 입자재배열에 지배를 받는다는 점에서 최적의 요구 물성을 만족하기 위해서는 W-Cu의 분포 및 W 고상입자의 미세구조제어가 매우 중요하다. 특히, 나노복합분말에서 상기 인자는 초기 원료분말과 초기소결과정에 크게 의존한다<sup>15)</sup>. 이것은 조대한 W 분말에서는 무시할 수 있는 W-W 소결이 나노분말에서는 일어날 수 있기 때문이다. 따라서, 최적의 미세구조는 소결거동과 원료분말 및 초기소결과정의 관계를 이해해야 얻을 수 있다. 이러한 관점에서 본 연구의 목적은 thermo-chemical 방법으로 제조된 W-Cu 나노복합분말의 소결특성을 조사하여 미세구조 제어방안을 모색하는 것이다. 특히, 원료분말특성과 고상소결단계에서의 미세구조 변화에 따른 액상소결거동을 조사함으로써 소결특성을 평가하였다. 원료분말의 특성은 분무건조한 산화물의 조성분포와 미세구조의 관점에서 조사되었다. 고상소결의 영향은 잔류산화물 제거를 위한 열처리 온도를 변수로 치밀화율과 수축이방성을 조사함으로써 논의되었다. 여기서, 논의의 초점은 액상소결에 미치는 원료분말과 열처리후의 W 및 Cu상의 혼합도와 미세구조의 영향이다. 본 연구에서는 이러한 연구결과를 토대로 thermo-chemical 공정으로 제조된 W-Cu 나노복합분말의 문제점을 도출하고 근본적인 해결방안을 제시하였다.

## 제2장 연구개발 수행 내용 및 결과

### 제1절 실험방법

#### 1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성

출발용액은 copper nitrate( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 수용액에 W 염인 AMT ( $(\text{NH}_4)_6(6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )를 목표조성 W-20wt%Cu으로 용해시켜 준비하였다. 분무건조는 회전원판 atomiser를 사용하여 용액의 공급속도 20ml/min, 원판 회전속도 11,000 rpm, 공기 온도 250°C의 조건으로 행하였다. 분무건조된 전구체는 유기염성분을 제거하여 W-Cu 산화물을 형성시키기 위해 공기 중에서 750°C에서 1시간 동안 열처리하였다(그림 1참조). 이렇게 제조된 W-Cu 산화물은 250°C에서 2시간, 700°C에서 12시간 동안 수소환원되었다. 환원하여 제조된 W-20Cu 나노복합분말은 소결실험을 위해 200MPa의 압력으로 직경 15mm의 원통형으로 성형되었다. 성형체의 상대밀도는 47% 이었다. 소결은 수소분위기하에서 잔류산화물을 제거하기 위해 700~900°C에서 1시간 유지후 1200°C에서 2시간 유지하였으며, 이때 승온속도는 10°C/min 이었다.

분무건조한 산화물과 환원분말의 상분석은 XRD 로 하였으며 환원분말의 환원거동(잔류산소량과 제거온도)은 TG를 이용하여 조사하였다. 분무건조한 산화물의 Cu 조성분포는 EDS 로 3회 면분석을 하여 조사하였다. 분말과 소결체의 미세구조는 OM 과 SEM 으로 관찰하였으며, 소결체의 수축 이방성은 성형체의 직경 수축률에 대한 높이 수축률의 비 ( $\Delta H/H_0/\Delta D/D_0$ )를 계산한후 등방수축시 나타나는 값 1에 대한 절대편차값으로 나타내었다.

#### 2. 소결특성이 향상된 최적의 W-Cu 나노복합분말 제조

##### 가. 밀링에 따른 산화물의 분말특성 변화

출발분말로서 분무건조된 W-13-25wt%Cu 조성의 산화물을 사용하였다. 이러한 산화물 분말을 0~100시간동안 메틸알코올을 조제로 하는 습식 초음파 밀링법<sup>16)</sup>으로 분쇄하였다. 밀링에 사용된 용기와 볼의 재질은 각각 유리와 stainless steel 이었으며, 분말과 볼의 장입비는 무게비로 1:10 이었다. 밀링과정에서의 상변화는 XRD로 분석하였으며, 중공체의 비율변화는 image analyser를 사용하여 면적을 측정함으로써 조사하였다. 분석을 위한 산화물의 미세구조는 분말을 에폭시 수지로 진공함침한 후 미세연마하여 광학현미경으로 300배의 배율에서 관찰하였다. 관찰된 미세구조에서 구형의 중공체와 불규칙 형상의 agglomerate의 면적을 측정한후 중공체의 면적비를 계산하였다. 산화물의 입자크기변화는 BET와 SEM 으로 분석하였다. 산화물 분말의 겉보기 밀도는 Hall apparatus(MPIF Standard No. 04)를 사용하여 측정하였다. 측정된 겉보기 밀도값으로부터 분말의 단위무게

당 부피를 계산하였다. 산화물 분말의 미세기공분포는 BET 로 질소 탈착등온선을 측정하여 다음 BJH 법을 사용하여 분석하였다. 미세기공분포 곡선을 적분하여 미세기공의 부피를 계산하여 분말의 부피와 비교하였다.

#### 나. 분말특성에 따른 환원거동

산화물의 분말특성에 따른 환원거동은 수소분위기에서 TG와 Hygrometry를 사용하여 10°C/min의 속도로 1000°C까지 승온하는 과정에서 무게변화와 수증기 방출을 측정하여 분석하였다. 이때 사용된 수소의 노점은 -76°C 였으며 유속은 0.3 l/min 이었다. 무게변화속도는 TG 곡선을 시간에 대해 미분하여 분석하였으며 수증기 방출거동은 피크의 기울기등의 형상의 관점에서 분석하였다. 분무건조한 산화물과 밀링한 산화물의 소결특성을 비교하기 위하여 각각 40g 씩 수평관상로에서 200~300°C와 800°C에서 각각 1시간 유지하여 환원분말을 제조하였다. 제조된 환원분말은 200 MPa 의 압력으로 성형한후 1200°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결체의 밀도는 무게와 직경 및 높이의 길이를 측정하여 계산하였다. 환원분말 및 소결체의 미세구조는 SEM 으로 관찰하였다.

## 제2절 연구결과 및 고찰

### 1. W-Cu 나노복합분말의 소결특성

#### 가. 분무건조한 산화물 미세구조 및 화학적 특성

그림 2는 W-20wt%Cu 조성의 분무건조후 하소한 산화물의 형상을 SEM 으로 관찰한 사진이다. 분무건조한 산화물은 10~50  $\mu\text{m}$  크기의 구형 agglomerate를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. Agglomerate의 형태가 구형인 것은 하소시 액적의 형태가 유지되었기 때문이다. 그림 3은 하소한 산화물에 대한 XRD 분석결과로서,  $\text{WO}_3$  와 copper tungstate ( $\text{CuWO}_{4-x}$ ) 상이 하소후 형성된 것을 알 수 있었다. 산화물의 agglomerate 내부의 미세구조는 수소환원시 기체의 확산과 환원분말의 미세구조에 영향을 준다. 따라서, 환원분말의 특성을 이해하기 위해서는 먼저 그림 2에서 관찰되는 구형의 agglomerate 내부의 미세구조를 조사해야 한다. 그림 4는 산화물 분말을 에폭시 진공함침한후 미세연마하여 단면을 SEM 으로 관찰한 사진이다. 분석결과, 분무건조와 하소공정으로 제조된 산화물의 중심부와 외곽은 서로 다른 미세구조로 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다. 특히, 조밀한 층이 외곽에 형성되어 있었다. 이러한 중공구조는 분무건조시 액적에서 용매의 증발속도와 기체 확산속도의 차이에서 기인한다. 액적내부의 용매의 증발속도가 액적의 표면을 통해 외부로 방출되는 기체확산속도 보다 높으면 내부에 공동이 형성된다<sup>17)</sup>. 이와 같이 중심과 외곽의

미세구조 차이는 환원분말에서 불균일한 미세구조를 야기하게 된다. 이상의 미세구조를 갖는 중공구조의 표면 (A)과 단면의 중심 (B) 및 외곽 (C)의 조성분포를 조사하기 위해 각각 임의의 3개의 agglomerate를 선택하여 EDS 면분석을 하였다. 이때 표면의 분석 범위는 직경 30  $\mu\text{m}$  였으며, 내부와 외곽의 분석 범위는 직경 10  $\mu\text{m}$ 이었다. 표 1은 산소의 조성을 포함하지 않은 Cu의 무게비를 나타낸다. Agglomerate 표면의 조성분석결과 Cu의 목표조성에 비해 평균 4.4% 높게 나타났다. 단면의 중심과 외곽에서는 Cu 조성차이가 있는 것으로 나타났으며 중심 보다는 외곽에 Cu 량이 더 많은 것으로 나타났다. 이와같이, 불균일한 미세구조와 조성 분포는 환원후 계속 유지되어 소결특성을 저하 시킬것으로 예상된다.

#### 나. 환원분말의 미세구조 및 화학적 특성

그림 5는 분무건조한 산화물을 250°C에서 2시간, 700°C에서 12시간 수소환원한 환원분말의 SEM 미세구조 사진이다. 환원분말은 미세한 입자로 이루어진 1~2  $\mu\text{m}$  크기의 W-Cu aggregate를 형성하고 있었다. Aggregate가 3~4  $\mu\text{m}$  크기로 응집되어 있는 것은 중공체의 조밀구조에서 기인한 것으로 사료된다. XRD 분석 결과, W 결정립 크기는 35 nm 이었으며 W 과 Cu 상 이외에 W 산화물인  $\text{WO}_2$  가 존재하였다(그림 6). 산화물이 잔류하는 원인으로는 불완전 환원과 보관하는 동안에 일어나는 재산화를 생각할 수 있다. 이러한 산화물은 액상소결시 금속원자의 물질이동을 방해<sup>18)</sup>하고 조대한 기공을 형성<sup>19)</sup>할 수 있기 때문에 소결시 효과적으로 제거되어야 한다. 잔류산화물의 제거온도는, 환원분말에 대해 수소분위기에서 10°C/min 의 속도로 승온하면서 TG 분석을 통해 조사되었다 (그림 7). 환원분말의 무게는 650~800°C에서 약 3% 감소하였다. 이 온도범위는 W 산화물의 환원 범위이며, 3%의 무게감소는 환원반응에 의해 제거되는 산소의 무게임을 알 수 있다. 산소의 무게로 계산한  $\text{WO}_2$  상의 무게비는 20.0%, 부피비는 25.0%였다.

#### 다. 액상소결에 미치는 고상열처리의 영향

그림 8은 고상열처리 온도에 따른 액상소결후 상대밀도와 수축이방성변화를 나타내는 결과이다. TG 분석결과를 토대로, 잔류산화물을 제거하기 위해 수소분위기에서 700, 800, 900°C에서 각각 1시간 유지한 후 1200°C에서 2시간 유지하여 소결하였다. 고상열처리를 하지 않은 경우, 700°C에서 열처리한 것에 비해 수축이방성에는 차이가 적지만 약 4% 낮은 치밀화율을 나타내었다. 이것은 완전히 제거되지 않은 잔류산화물이 치밀화를 억제했기 때문인 것으로 생각된다. 잔류산화물이 제거된 열처리시편의 경우, 열처리온도가 증가할수록 치밀화율이 낮아지고 수축이방성이 증가하는 것을 볼수 있다. 수축이방성이 증가했다는 것은 액상소결시 W-Cu 분포가 불균일하다는 것을 의미한다. 즉, 미세구조가 불균일해지면서 형성된 W 골격체가 Cu 액

상의 유동을 방해한 것이다. 미세구조가 불균일해진 원인을 조사하기 위해 열처리후의 미세구조 변화에 대한 조사가 요구된다.

그림 9는 고상열처리후 미세구조 변화를 조사하기 위해 성형체(그림 9(a)), 700°C(그림 9(b))와 900°C(그림 9(c))에서 각각 1시간 유지한 시편의 미세구조를 SEM 으로 관찰한 사진이다. 성형체와 비교했을 때 700°C에서 열처리한 시편은 뚜렷한 차이가 관찰되지 않지만, 900°C에서 열처리한 것은 700°C에서 열처리한 것보다 W-Cu 분말의 응집이 더 많이 일어난 것이 관찰된다. W-Cu 의 고상소결은 응집체의 형성과 이어지는 성장에 의해 진행된다는 점<sup>20)</sup>에서, 900°C 시편에서 상대적으로 고상소결이 더 많이 진행된 것을 알 수 있다. 중요한 것은 이러한 고상소결에 의해 응집체가 성장하면 W 입자의 접촉빈도의 증가와 함께 보다 많은 W 골격체가 형성된다는 것이다. 그림 10은 액상소결후 미세구조차이를 조사하기 위해 OM(그림 10(a, b))과 SEM(그림 10(c, d)) 으로 관찰한 결과이다. 그림 10(a, b)를 보면, 700°C 열처리를 거친 시편에서는 소결 말기에서 나타나는 구형은 고립기공이 관찰되지만, 900°C 열처리를 거친 시편에서는 채널형태의 기공이 관찰된다. 기공의 형상을 볼 때 900°C 열처리를 거친 시편에는 보다 많은 W 입자가 기공주위에 존재한다는 것을 알 수 있다. 치밀화된 부분을 SEM 으로 확대하면, 두 시편의 현저한 미세구조 차이가 관찰된다(그림 10(c, d)). 700°C 열처리를 거친 시편의 미세구조는 상대적으로 큰 W 입자가 Cu 상과 균일하게 분포하고 있었지만 900°C 열처리한 시편에서는 W/Cu 분포가 불균일하며 Cu 상이 보다 많은 것으로 관찰된다. 이는 앞에서 언급했듯이 보다 많은 W 입자가 기공주위에 집중되어있기 때문으로 해석된다. 즉, 상대적으로 많은 W 골격체가 형성되어있다는 것이다. 그 영향으로 900°C에서 열처리한 경우, diffusion controlled Ostwald ripening(DOR) 기구에 지배를 받는 W 입자성장<sup>21, 22)</sup>이 둔화된 것으로 생각된다. 이와같은 W 입자와 관련한 미세구조의 차이는 그림 9에서 보듯이 900°C 열처리에서 고상소결이 진행되면서 더 많은 W 골격체 형성에 기인한 것으로 설명된다.

이상의 결과로부터 W-Cu 나노복합분말의 액상소결시 미세구조는 고상단계에서의 미세구조에 의존한다는 것을 알 수 있다. 이는 미세한 W 입자가 강한 결합의 W 골격체를 쉽게 형성하기 때문이다. W-20Cu 나노복합분말은 고상소결을 최소화했음에도 완전치밀화되지 못하고 94%의 치밀화율을 얻었다. 이것은 근본적으로 산화물의 불균일한 조성분포와 미세구조에 기인한 것이라고 할 수 있다. 고출력 IC 용 방열재료로 응용하기 위해 Cu 조성이 15wt% 이하로 낮아지면 이러한 W 골격체의 영향은 커지게 된다. 따라서, 액상소결시 입자재배열을 극대화하기 위해 화학적 및 미세구조적으로 균일한 산화물 분말과 보다 미세한 W-Cu 환원분말의 합성이 요구된다.

## 2. 소결특성이 향상된 최적의 W-Cu 나노복합분말 제조

### 가. 분무건조된 산화물의 밀링조건에 따른 분말특성

그림 11은 메틸알콜에 분산되어 있는 초음파 밀링된 W-13~25wt%Cu 조성의 산화물을 보여준다. 분무건조한 산화물의 분산도가 밀링시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 분말의 분산도에 영향을 주는 인자에는 입자크기와 응집도가 있다. 다시 말해서, 분무건조한 산화물의 입자 크기와 응집도와 같은 분말특성이 밀링시간에 따라 변한다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는, 4가지 조성의 산화물 분말중 치밀화가 어려운 W-13Cu 조성의 분말을 선택하여 분말특성에 따른 환원거동과 소결특성에 관해 논하고자 한다.

먼저, 밀링과정에서 일어날 수 있는 상변화는 XRD 분석으로 조사하였다. 그림 12는 0~100시간 밀링된 산화물의 XRD 분석결과이다. 밀링시간이 증가하여도  $WO_3$ 와 copper tungstate( $CuWO_{4-x}$ )상이 유지된 것을 알 수 있다. 그림 13는 0시간 밀링한 분말(그림 13(a))과 100시간 밀링한 분말(그림 13(b))의 SEM 미세구조 사진이다. 밀링하지 않은 초기 산화물은 구형의 중공체로 이루어져 있었고, 100시간 밀링한 분말은 대부분의 중공체는 분쇄되고 불규칙형상의 agglomerate로 이루어져 있었다. 밀링시간에 따라 분무건조한 산화물의 중공체가 분쇄되는 비율을 정량적으로 조사하기 위해, 산화물의 단면에 대해 중공체와 불규칙형상의 agglomerate의 면적을 측정하였다. 측정에 사용된 미세구조의 배율은 300배 였다. 그림 14는 밀링시간에 따른 중공체의 면적비를 나타낸다. 중공체는 밀링 30시간후 급격히 감소하고 100시간 후에는 약 13% 잔류하였다.

그림 15는 밀링과정에서 산화물 입자크기 변화를 간접적으로 조사하기 위해 BET로 분석한 비표면적 결과이다. 분석결과 산화물 분말의 비표면적은 밀링시간이 증가할수록 직선적으로 증가하였다. 초기 산화물의 비표면적은  $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$  이었으며, 100시간 밀링한 분말은 3배 이상 증가된  $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다. 이와 같은 비표면적 증가는 밀링과정에서 산화물 입자의 표면에 기공형성과 같은 구조변화 또는 입자 미세화가 일어났다는 것을 의미한다. 그림 16은 산화물의 미세구조변화를 조사하기 위해 초기 산화물과 100시간 밀링한 산화물을 SEM으로 관찰한 사진이다. 300~500 nm 크기의 입자들로 이루어져 있던 초기산화물은 100시간 밀링후 100 nm 이하 크기의 입자로 분쇄된 것을 알 수 있다. 또한, 입자크기가 작아지면서 초기산화물에서  $2.22 \text{ g}/\text{cm}^3$  이었던 겉보기 밀도는 100시간 밀링후  $1.50 \text{ g}/\text{cm}^3$  으로 감소하였다. 이것은 100시간 밀링후 단위무게당 분말의 부피가 증가했다는 것을 의미한다.

그림 17은 기공구조변화를 자세히 조사하기 위해 BET로 질소의 탈착등온선을 측정한후 BJH 법으로 분석한 미세기공분포곡선이다. 분석결과, 산화물 분말에 존재하는 100 nm 크기 이하의 기공량이 100시간 밀링후 증가된 것을 알 수 있다. 증가된 기공들은 크기를 감안할 때 초기 300~500 nm 입자들이 100 nm 크기 이하의 입자로 분쇄되면서 형성된 기공이라 할 수



있다. 이러한 미세기공량의 증가가 분말의 부피증가에 미친 영향을 조사하기 위해 그림 17의 기공분포곡선을 적분하여 분말의 부피변화와 비교하였다(그림 18). 미세기공의 부피 증가와 함께 분말의 부피가 증가된 것을 볼 수 있다. 밀링전후 분말의 부피증가량과 미세기공의 부피증가량은 각각  $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$  으로, 분말의 부피 증가량중 83%가 미세기공의 부피증가에 의한 것이었다. 이렇게 밀링에 의해 형성된 미세기공은 수소환원시 수증기의 방출경로 역할<sup>23, 24)</sup>을 하기 때문에 초기산화물과 100시간 밀링한 산화물의 환원거동은 차이를 나타낼 것으로 예상된다.

#### 나. 분말특성에 따른 환원거동

그림 19는 분무건조한 초기 산화물과 100시간 밀링한 산화물을 수소분위기에서  $1000^\circ\text{C}$  까지 승온하면서 TG 분석한 결과이다. 100시간 밀링한 분말의 환원은 초기분말보다 약  $200^\circ\text{C}$  낮은 온도부터 시작되고  $400^\circ\text{C}$  이하에서 1.5% 더 많은 무게감소가 일어난 것으로 나타났다. 이는 100시간 밀링한 분말에서 copper tungstate가 환원되어 Cu 와  $\text{WO}_x$  상을 생성<sup>25)</sup>시킬 때 산소 화학양론비가 보다 적은 W 산화물을 생성한 것으로 생각된다. 그 결과  $500^\circ\text{C}$  부근에서 나타나는 두 번째 무게감소단계에서 밀링하지 않은 분말의 기울기가 큰 것으로 나타났다. 다시 말해서, 밀링하지 않은 분말과 100시간 밀링한 분말을 비교할 때, 100시간 밀링한 분말에서는 상대적으로 많은 양의 W 산화물이  $400^\circ\text{C}$  이하에서 환원되었다. 계속해서 세 번째 단계에서는 100시간 밀링한 분말의 기울기가 큰 것으로 나타났다. 보다 자세하게 무게감소를 조사하기 위해 TG 곡선을 미분하여 그림 19(b)에 나타내었다.  $100^\circ\text{C}$  이하에서 나타나는 수분의 탈착에 의한 피크를 제외하고, 두 분말에서 공통적으로 3 개의 뚜렷한 피크가 나타났다. 특징적인 것은 100시간 밀링한 분말의 피크들이 밀링하지 않은 분말보다  $10\sim 60^\circ\text{C}$  낮은 온도에서 나타났다는 것이다. 또한, 각 피크의 형상을 비교하면, copper tungstate와 첫 번째 W 산화물 환원피크의 폭이 초기 산화물보다 100시간 밀링한 산화물에서 작아진 것을 알 수 있다. 또한, 100시간 밀링한 분말에서는 두 번째와 세 번째 피크간의 중첩되는 부분이 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 100시간 밀링한 분말에서 각각의 환원반응의 시작 및 종료가 상대적으로 빠르게 진행되었다는 것을 의미한다.

수소환원 반응은  $\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하기 때문에 수증기 방출을 분석함으로써 보다 정확하게 분석할 수 있다. 그림 20은 humidity 결과로서 수소환원시 수증기 방출거동을 보여준다. 흥미로운 점은 두 분말에서 수증기 발생을 의미하는 positive slope와 제거를 의미하는 negative slope에서 차이를 나타낸다는 것이다. 특히, 첫 번째와 두 번째 피크에서는 100시간 밀링한 분말의 negative slope이 큰 것으로 나타났다. 이것은 수증기 방출이 보다 빠르

게 일어났다는 것을 의미한다. 또한, 100시간 밀링한 분말에서 500℃ 이후에 나타나는 두 개의 W 산화물 환원피크간의 중첩이 적은 것을 알 수 있다. 이것은 기공구조가 밀링하지 않은 분말보다 상대적으로 균일하여  $WO_3 \rightarrow WO_2$  와  $WO_2 \rightarrow \alpha-W$  반응이 단계적으로 일어났다는 것을 의미한다<sup>23)</sup>. 이와같은 일련의 환원거동의 차이는 100시간 밀링후 형성된 미세 기공에 기인한 것으로 생각된다. 즉, 미세기공이 효과적인 수증기 방출경로 역할을 함으로써 반응영역에서의  $H_2O$  분압이 낮아진 것이다. 그 결과, 보다 낮은 온도에서 환원반응이 시작되었다. 더욱이, 균일한 기공구조가 형성됨으로서 균일한 환원반응이 일어나게 되어, 결과적으로 밀링한 산화물에서 환원후 보다 미세하고 균일한 분말이 형성될 것이다.

그림 21은 분무건조한 초기 산화물과 100시간 밀링한 산화물을 관상로에서 2단계 환원 공정으로 환원한 분말의 미세구조이다. 환원조건은 환원이 시작되는 온도와 종료되는 온도를 기준으로 하여 결정하였다. 초기산화물은 300℃ 와 800℃에서 각각 1시간 유지하였으며 100시간 밀링한 산화물은 200℃ 와 800℃에서 각각 1시간 유지하여 환원되었다. 100시간 밀링한 산화물의 경우, 환원후 초기산화물 보다 미세한 100~200 nm 크기의 입자들이 합성된 것을 알 수 있다. 이와같은 환원분말의 크기차이는 환원거동 실험에서 언급했듯이 100시간 밀링에 의해 형성된 미세기공을 통한 효과적인 수증기방출에 기인한 것이다. 즉, 수증기 방출이 초기산화물보다 효과적으로 일어남으로서 환원반응영역의 수증기 분압이 낮아지기 때문에 보다 미세한 금속입자가 합성된 것이다. 이와같이 입자크기 차이를 보이는 두 환원분말의 소결특성은 10℃/min 의 속도로 승온하여 1200℃에서 2시간동안 소결하여 비교하였다. 밀링하지 않은 경우의 환원분말은 92%의 치밀화율을 나타낸 반면, 100시간 밀링한 경우의 환원분말은 97%의 완전치밀화에 가까운 치밀화율을 나타내었다. 그림 22는 소결체의 미세구조를 SEM 으로 관찰한 사진이다. 밀링하지 않은 경우에는 W-Cu 상이 불균일하지만 100시간 밀링한 경우에는 균일한 미세구조를 나타내었다. 이것은 환원분말의 미세한 분말이 균일하게 혼합되었기 때문에 액상소결시 입자재배열이 보다 균일하고 빠르게 진행되었다는 것을 의미한다.

## 제3장 결 론

Thermo-chemical 방법으로 제조된 W-Cu 나노복합분말의 소결특성을 조사하여 최적의 미세구조를 얻기 위한 방안을 모색하는 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다. 잔류산화물을 제거하기 위한 고상열처리 온도를 변수로 하여 W-20Cu 나노복합분말의 소결특성을 조사한 결과, W-Cu 나노복합분말의 액상소결시 미세구조는 고상단계에서의 미세구조에 의존한다는 것을 알 수 있었다. 이는 미세한 W 입자가 강한 결합의 W 골격체를 쉽게 형성하기 때문이다. W-20Cu 나노복합분말은 고상소결을 최소화했음에도 완전치밀화되지 못하고 94%의 치밀화율을 얻었는데, 이것은 근본적으로 산화물의 불균일한 조성분포와 미세구조에 기인한 것이다. 이와같은 원료분말의 미세구조적인 문제는 Cu 조성이 낮아질수록 커진다. 따라서 이러한 문제를 해결하고자 분무건조한 산화물의 구조변화를 불순물 혼입이 없는 초음파 밀링으로 유도하였다. 초음파 밀링에 의해 산화물의 입자는 미세하게 분쇄되면서 균일한 구조의 미세기공을 형성시켰다. 이러한 미세기공을 통해 환원시 수증기는 보다 효과적으로 방출될 수 있었으며, 그 결과 환원분말의 크기가 감소하였다. 100시간 밀링한후 환원하여 제조된 W-13wt%Cu 나노복합분말은 1200℃의 비교적 낮은 소결온도에서 완전치밀화에 가까운 97%의 치밀화율과 균일한 미세구조를 나타내었다.

## 제 4 장 참고문헌

1. C. Williams, Ceramic Bulletin **50** (1991) 714.
2. C. Zweben, Journal of Metals **7** (1992) 15.
3. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson, Intern. J. Powder Metall. **30** (1994) 205.
4. D. Chaiat, Proceedings of the 1986 P/M in Defense Technology Seminar, Annapolis, in Powder Metallurgy in Defense Technology Vol. 7, Ed. W. J. Ullrich, MPIF, Princeton, New Jersey, (1986) 185.
5. J. Kaczmar, Powder Metall. **32** (1989) 171.
6. N. Furukawa, Powder Metall. **33** (1990) 213.
7. K. V. Sebastian, Inter. J. Powder Metall. Powder Technol. **17** (1981) 297.
8. J. L. Johnson and R. M. German, Metall. Trans. A **24A** (1993) 2369 .
9. I. H. Moon and J. S. Lee, Powder Metall. **22** (1979) 5.
10. I. H. Moon and J. S. Lee, Powder Metall. Inter. **9** (1977) 23 .
11. J. L. Johnson and R. M. German, Adv. Powder Metall. Particulate Mater. **4** (1993) 201.
12. C. C. Koch and Y. S. Cho, Nanostruct. Mater. **1** (1992) 207.
13. J. S. Lee and T. H. Kim, Solid State Phenomena **25&26** (1992) 143.
14. G. G. Lee, G. H. Ha, D. W. Lee, B. K. Kim, and I. S. Ahn, TMS Annual Meeting (1997) 163.
15. E. S. Yoon, J. H. Yu, and J. S. Lee, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. **46** (1999) 898.
16. 이재성, 윤의식, 이창수, 유지훈, 국내특허출원 10-2000-64779, 2000. 11. 2.
17. X. Q. Cao, R. Vassen, S. Schwartz, W. Jungen, F. Tietz, and D. Stöever, J. European Ceram. Soc. **20** (2000) 2433.
18. Y Sakka and T. Uchikoschi, Powder Metall. **36** (1993) 178.
19. S. J. Cho, S. J. L Kang, and D. N. Yoon, Metall. Trans. A **17A** (1986) 2175.
20. J. S. Lee, W. A. Kaysser, and G. Petzow, Modern Developments Powder Metall. **15** (1985) 489.
21. J. H. Yu, T. H. Kim, and J. S. Lee, Nanostruct. Mater. **9** (1997) 229.
22. J. S. Lee and J. H. Yu, Z. Metallkunde, **92** (2001) In press.

23. T. H. Kim, J. H. Yu, and J. S. Lee, Nanostruct. Mater. **9**, 213 (1997)
24. J. S. Lee and B. S. Kim, Mater. Trans. **42** (2001) In press.
25. A. K. Basu and F. R. Sale, J. Mater. Sci. **14** (1979) 91.

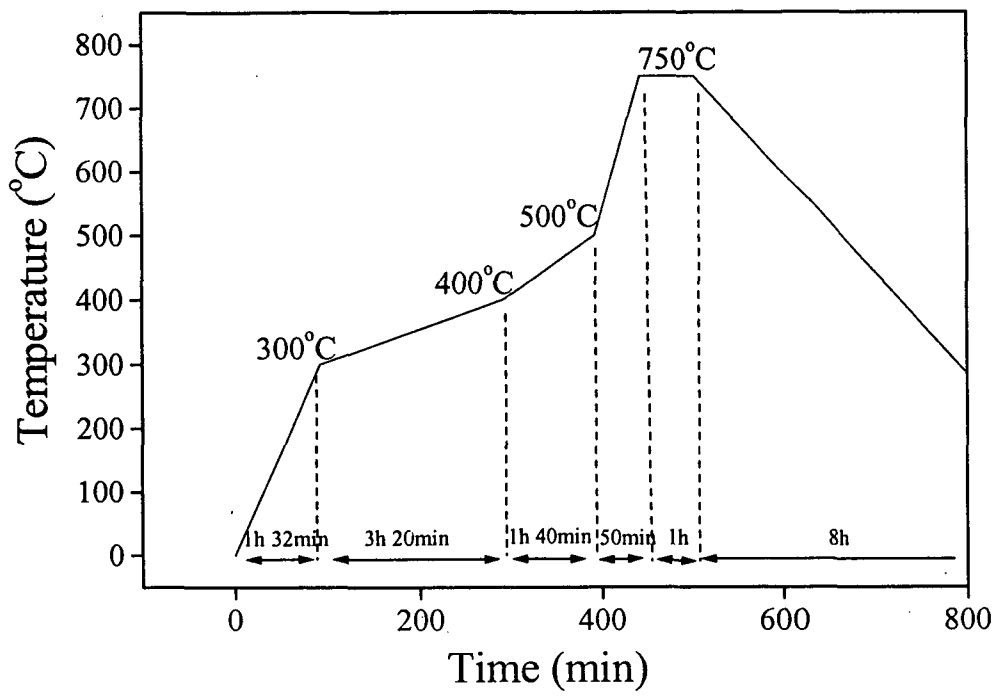


그림 1. 하소공정의 열처리 조건.

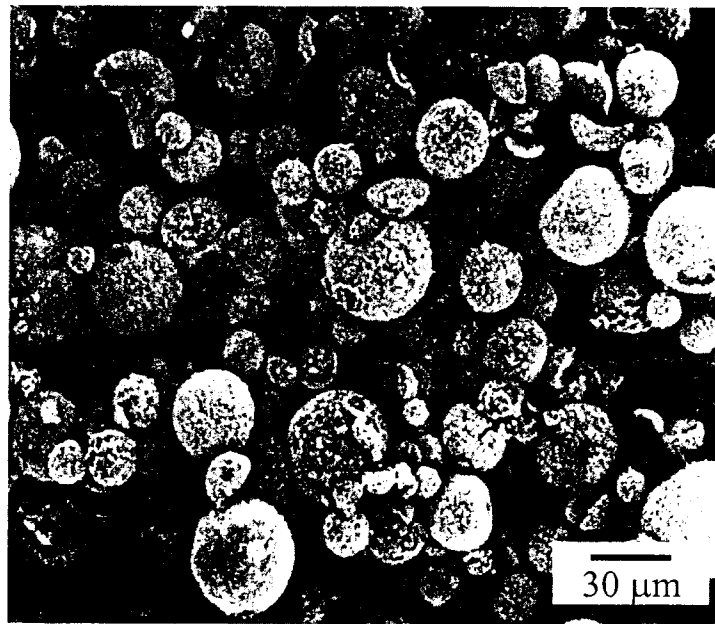


그림 2. 분무건조한 후 하소한 W-Cu 산화물 분말의 SEM 미세구조

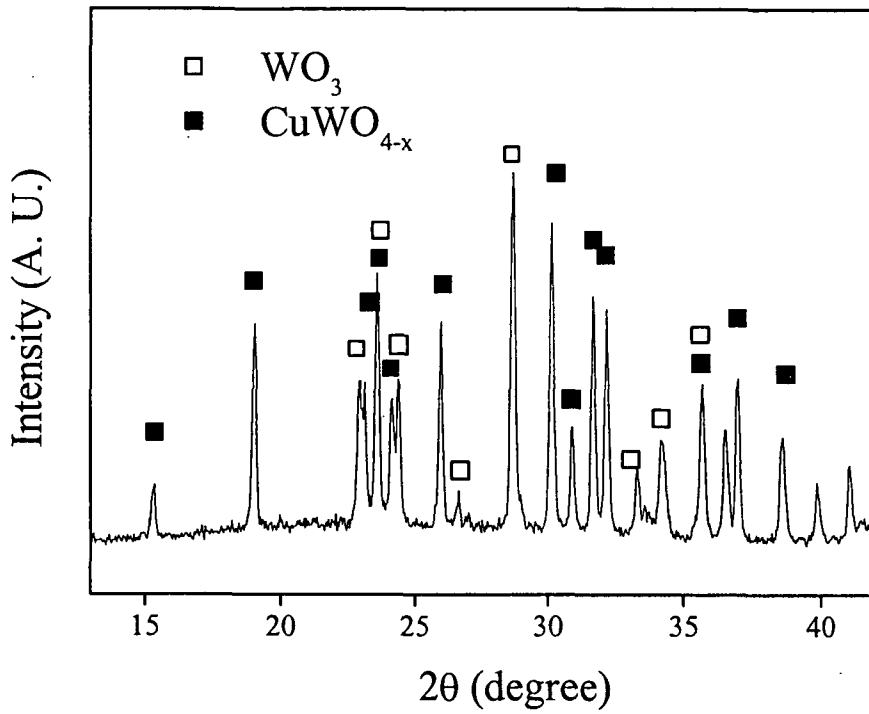


그림 3. 분무건조한 후 하소한 W-Cu 산화물 분말의 XRD 회절패턴



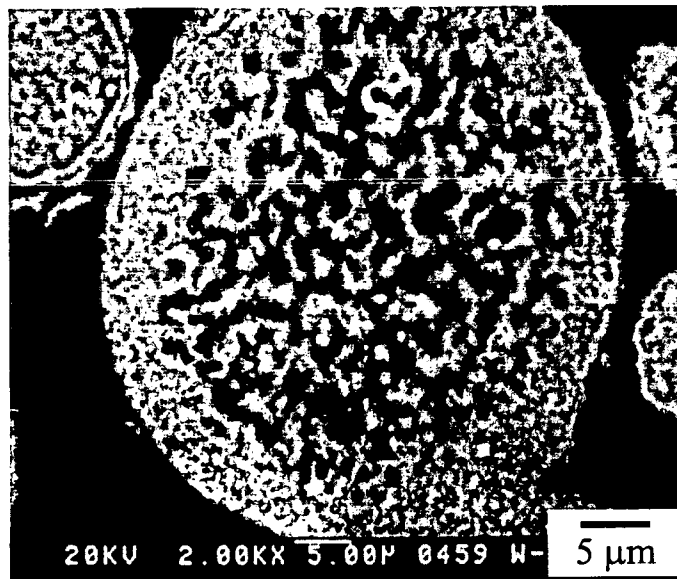


그림 4. W-Cu 구형 산화물 분말의 단면 SEM 미세구조

표 1. EDS 로 분석한 W-Cu 산화물 분말의 Cu 조성 (wt%).

	1	2	3	Avg.	S. D.
A	21	24.2	28.1	24.4	2.9
B	10	84	15	36.3	33.8
C	30	27	22	26.3	3.3

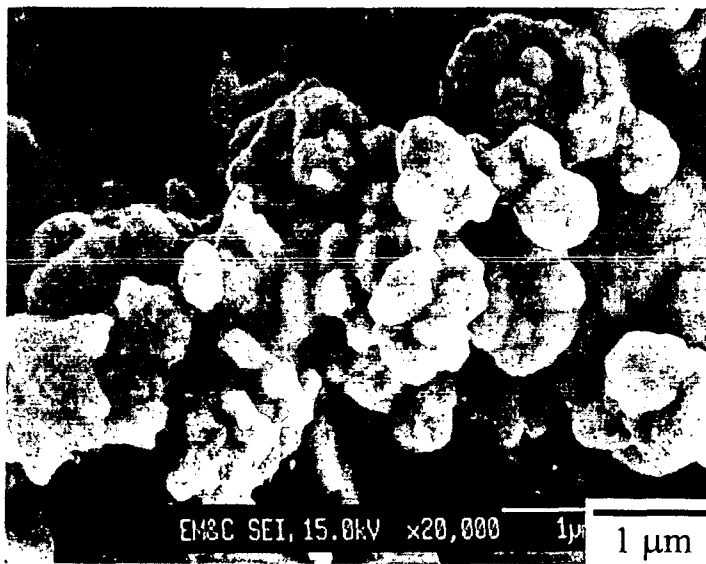


그림 5. 250°C 에서 2시간, 700°C 에서 12시간 동안 수소환원하여 제조한 W-20Cu 나노복합분말의 SEM 미세구조.

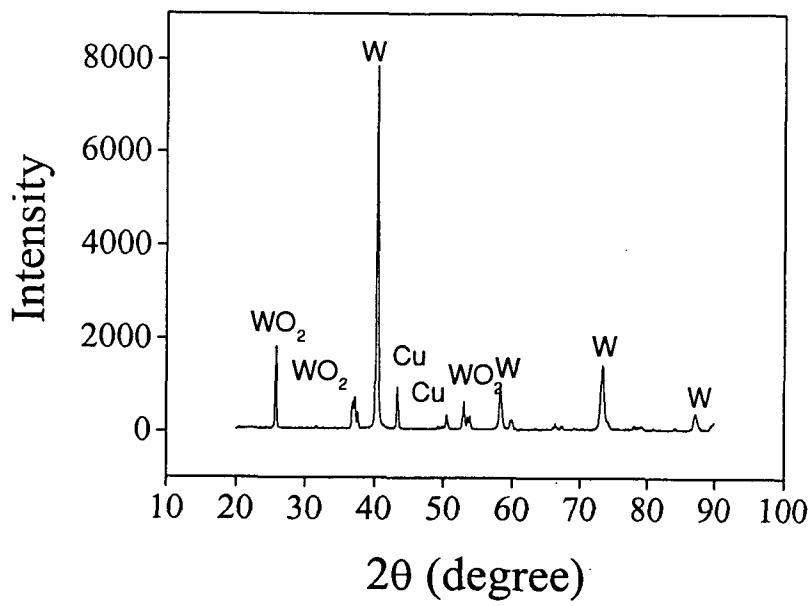


그림 6. W-20Cu 나노복합분말의 XRD 회절패턴.

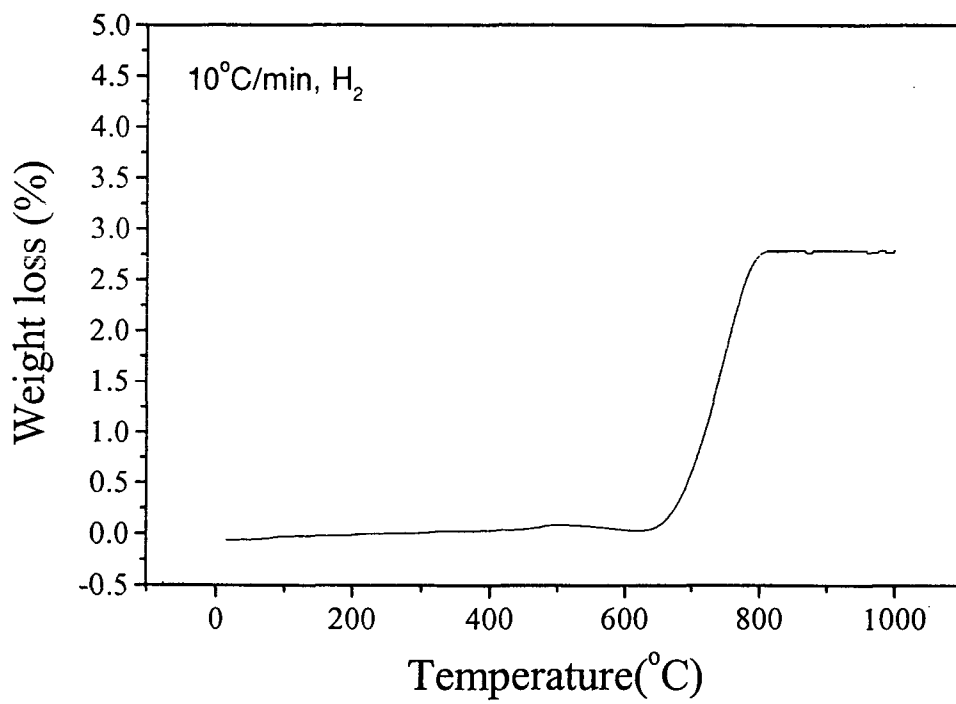


그림 7. W-20Cu 나노복합분말의 무게감소율 곡선.

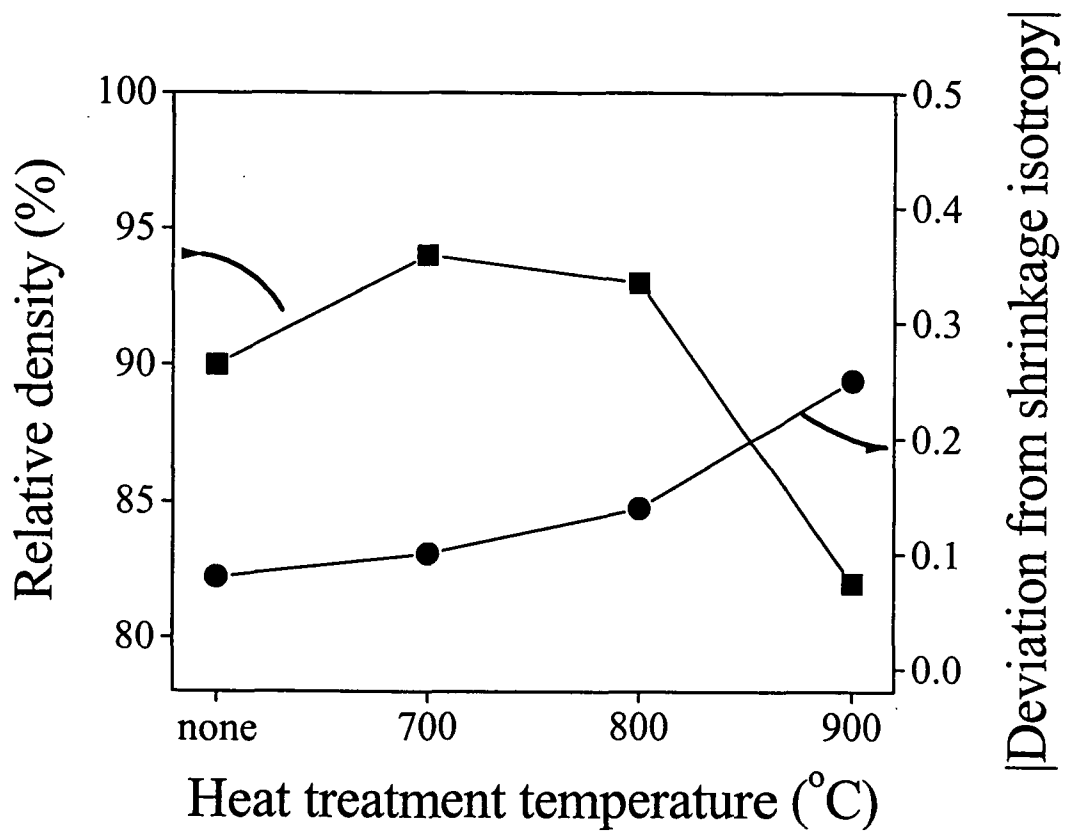


그림 8. 1200°C 에서 2시간 액상소결시 열처리온도에 따른 W-Cu 나노복합분말의 상대밀도와 수축이방성.

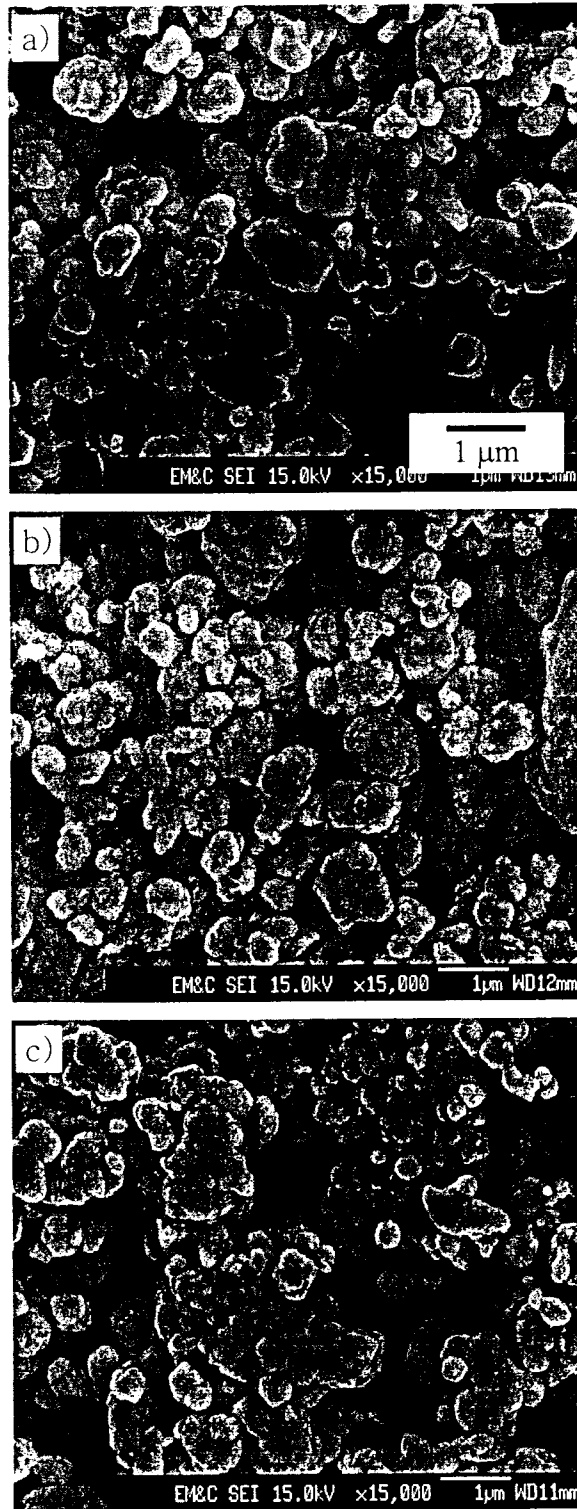


그림 9. W-Cu 나노복합분말의 (a) 성형체와 수소분위기, (b) 700°C, (c) 900°C 에서 1시간 열처리한 시편의 SEM 미세구조.

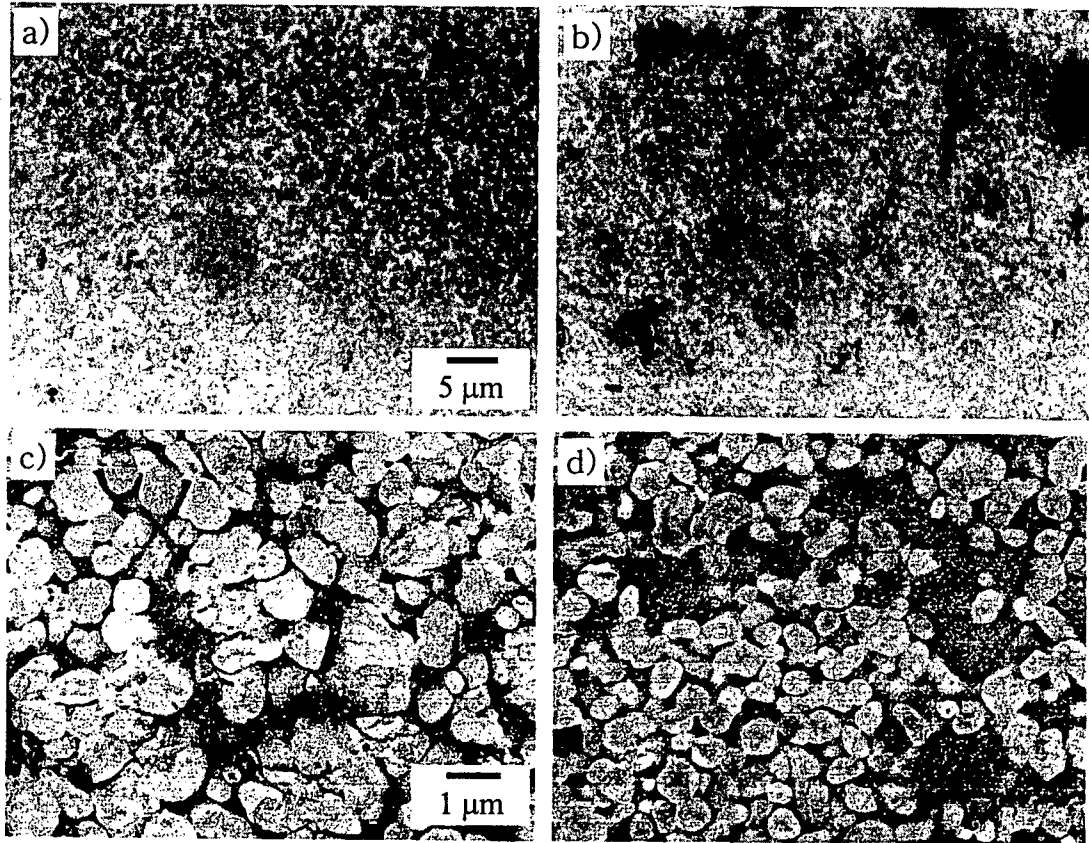


그림 10. (a, c) 700°C 와 (b, d) 900°C 에서 1시간 열처리후 1200°C 에서 2시간 소결한 W-Cu 나노복합분말의 미세조직.



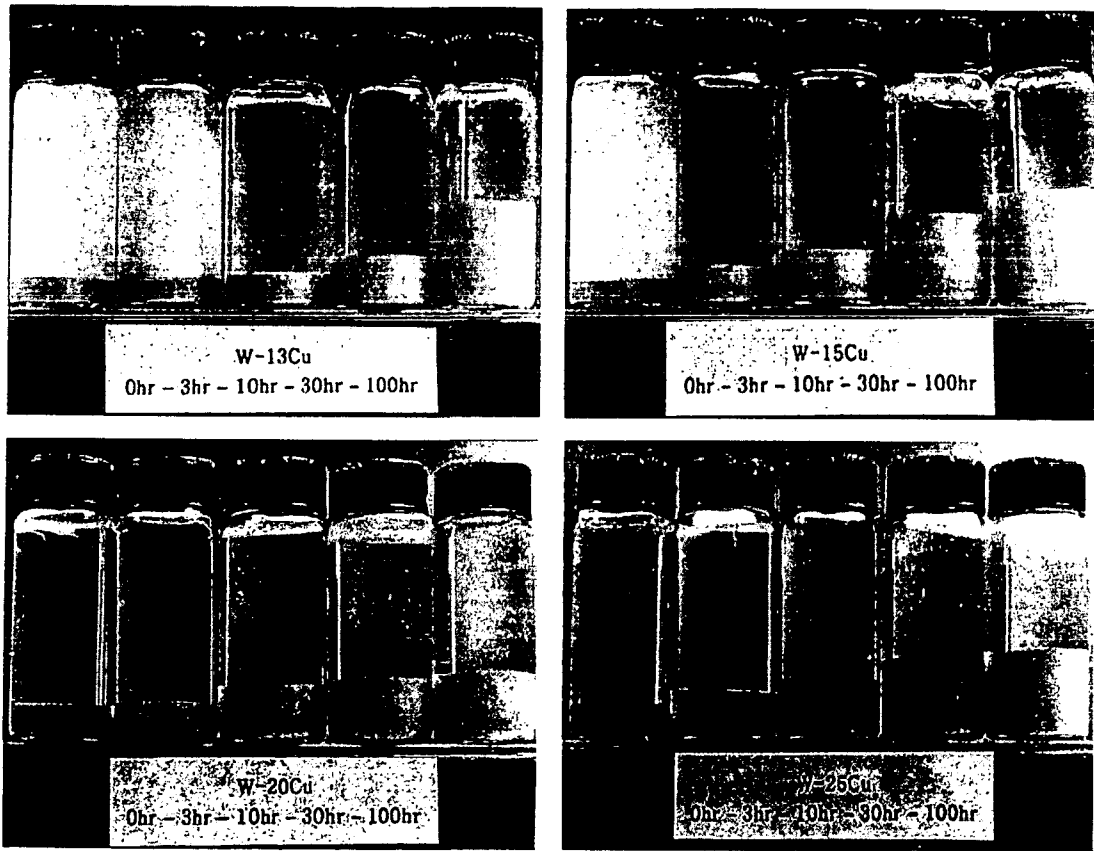


그림 11. 초음파 밀링시간에 따른 분무건조한 목표조성 W-13~25wt%Cu 산화물 분말의 메칠알콜에서의 분산도 변화.

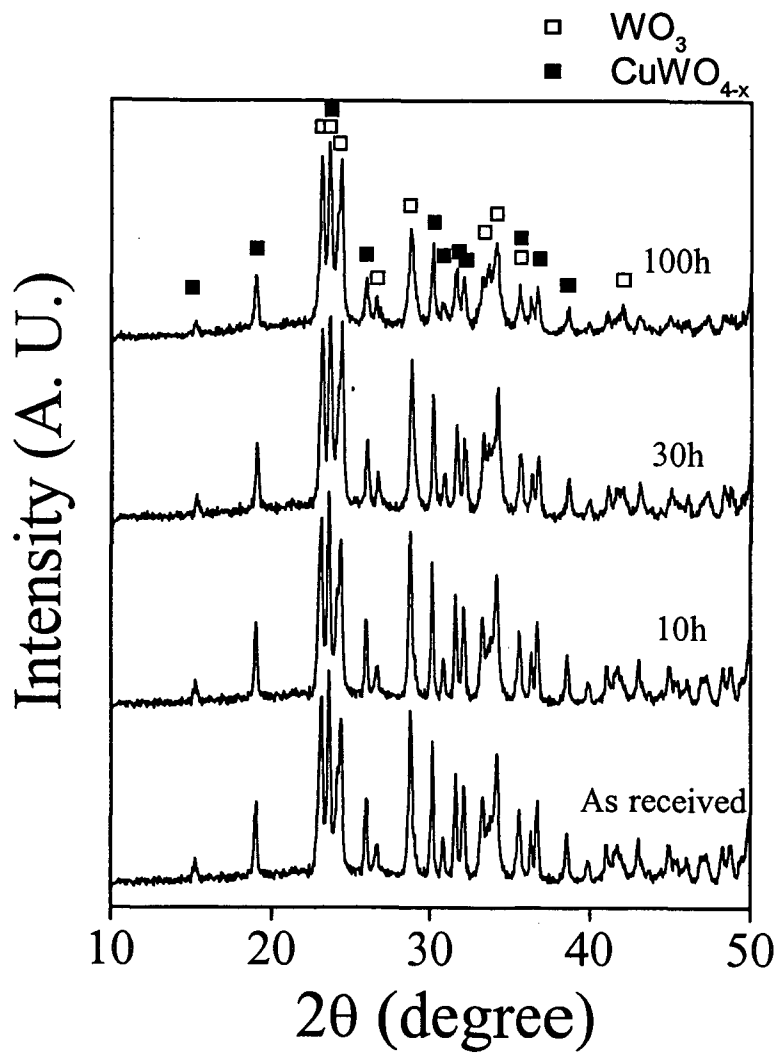


그림 12. 0~100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성의 산화물 분말의 XRD 회절패턴

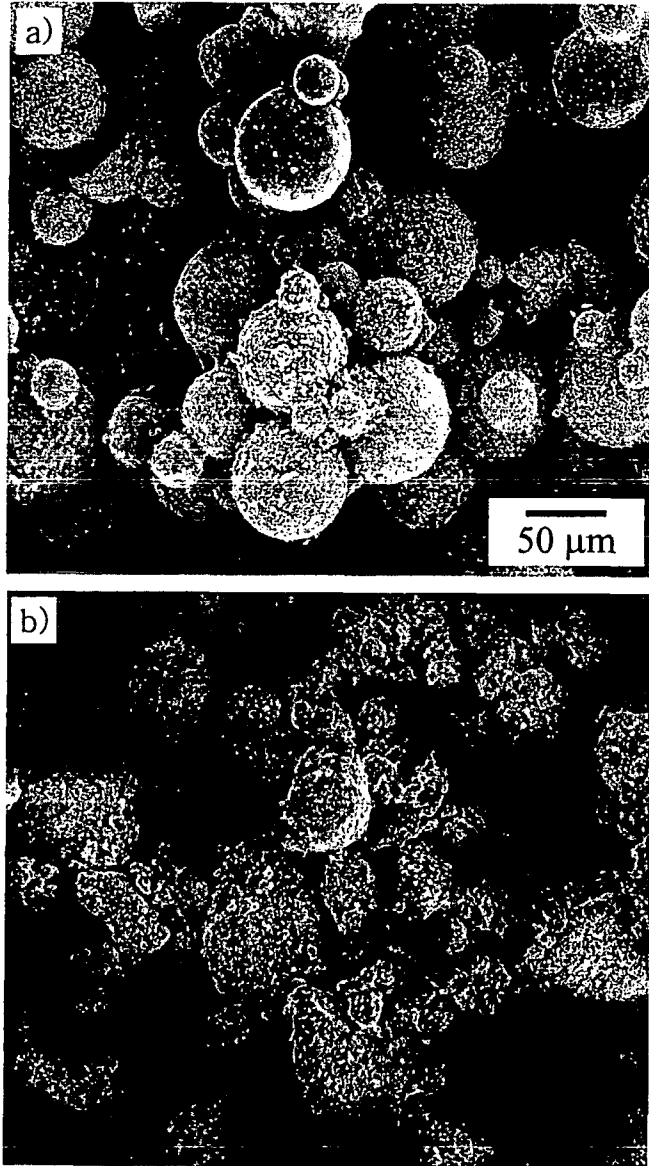


그림 13. (a) 0 시간, (b) 100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성 산화물 분말의 SEM 미세조직.

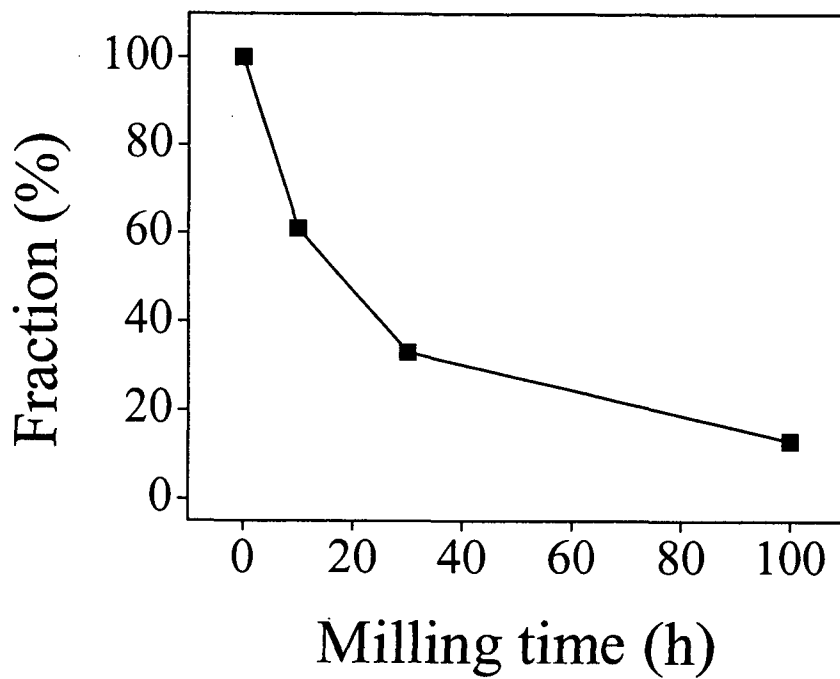


그림 14. W-13Cu 조성 산화물 분말의 초음파 밀링시간에 따른 중공체 면적비율변화

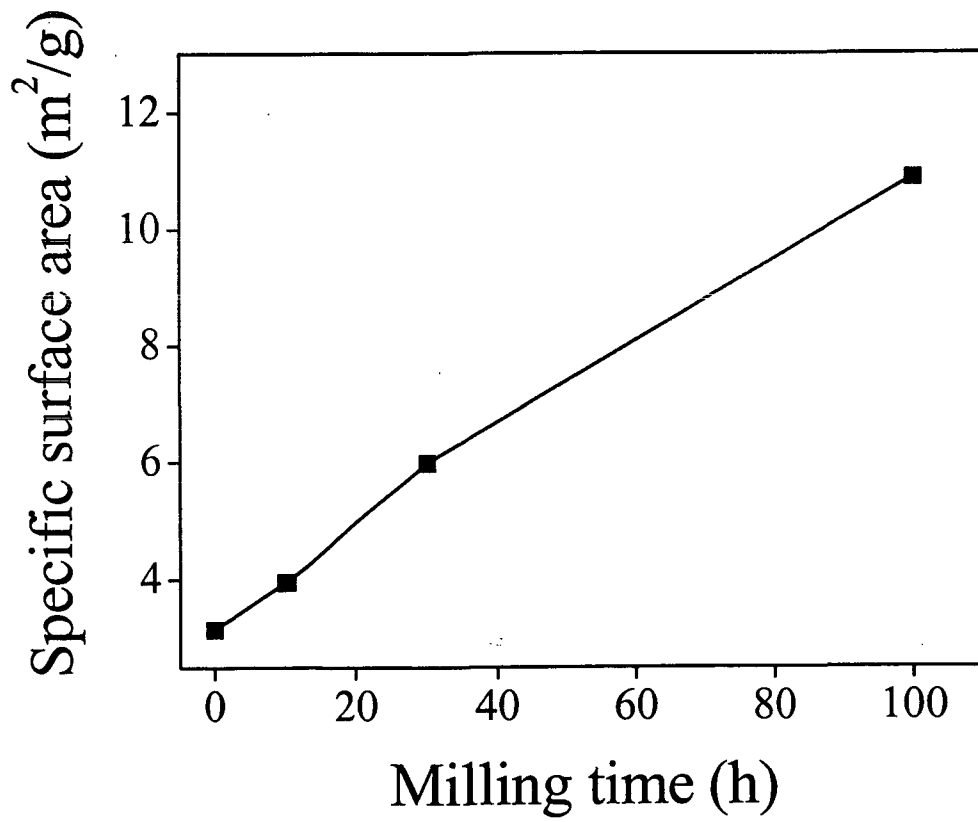


그림 15. W-13Cu 조성 산화물 분말의 초음파 밀링시간에 비표면적 변화

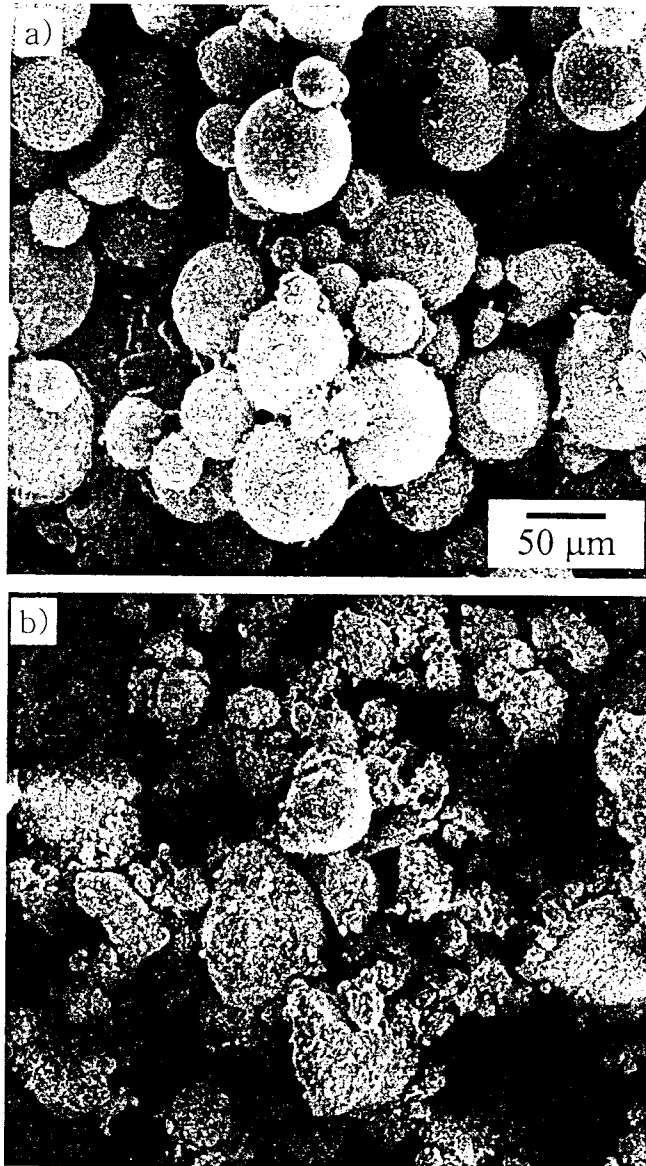


그림 16. (a) 0 시간, (b) 100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성 산화물 분말의 SEM 미세구조.

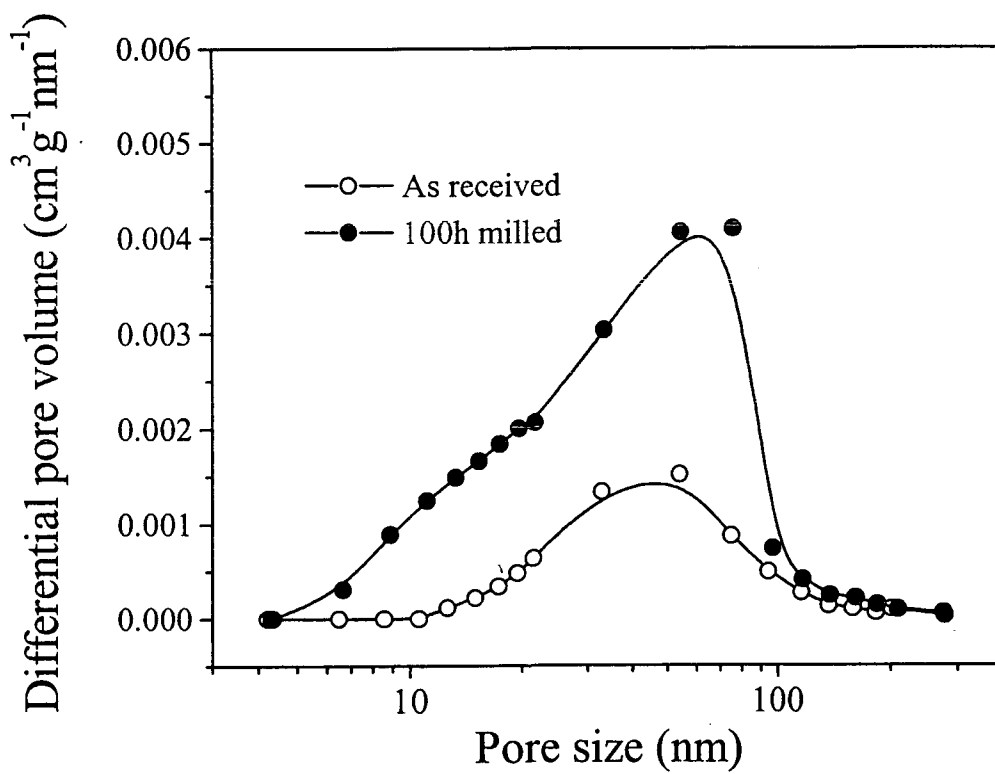


그림 17. 0 시간, 100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성 산화물 분말의 질소탈착등온선으로 분석한 미세기공분포 곡선.

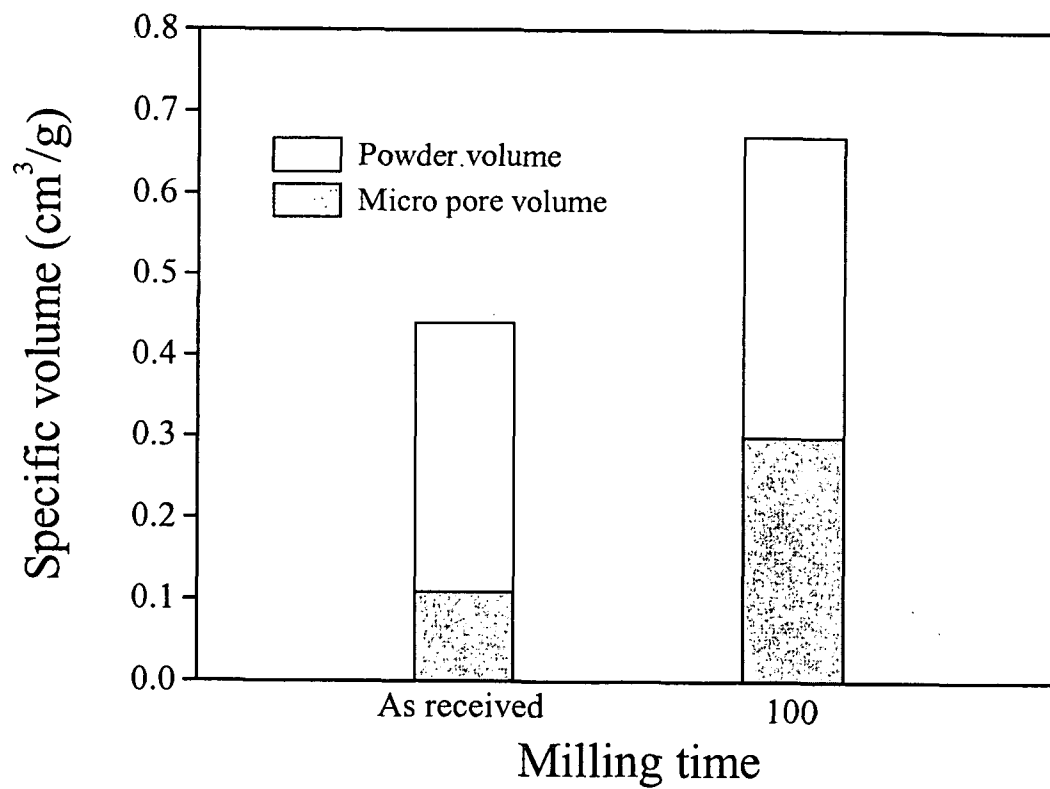


그림 18. 0 시간, 100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성 산화물 분말의 단위무게당 분말부피 및 미세기공부피.



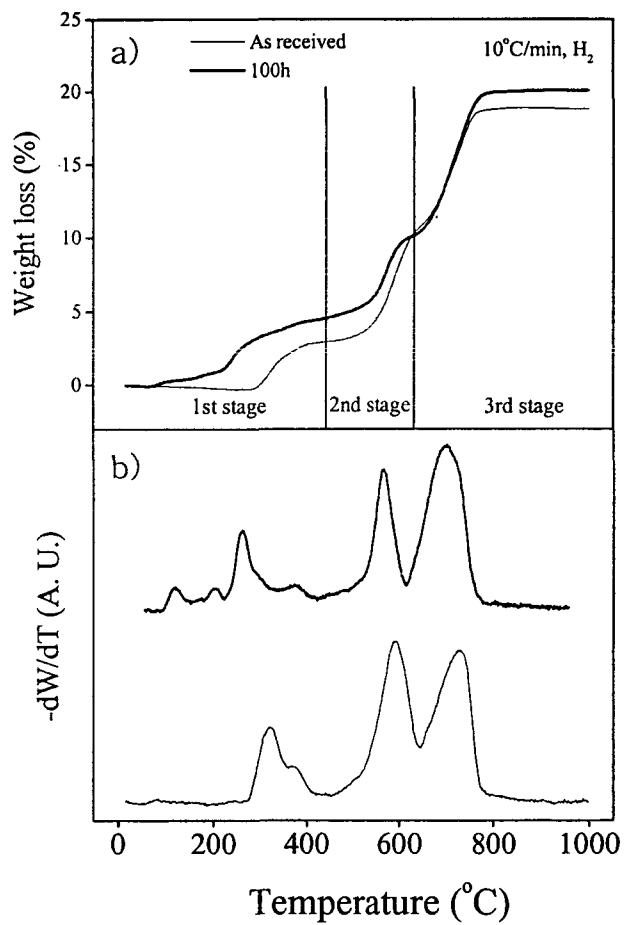


그림 19. 0 시간, 100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성 산화물 분말의 1000°C 까지 승온하는 과정에서의 (a) 무게감소율, (b) 시차무게감소곡선.

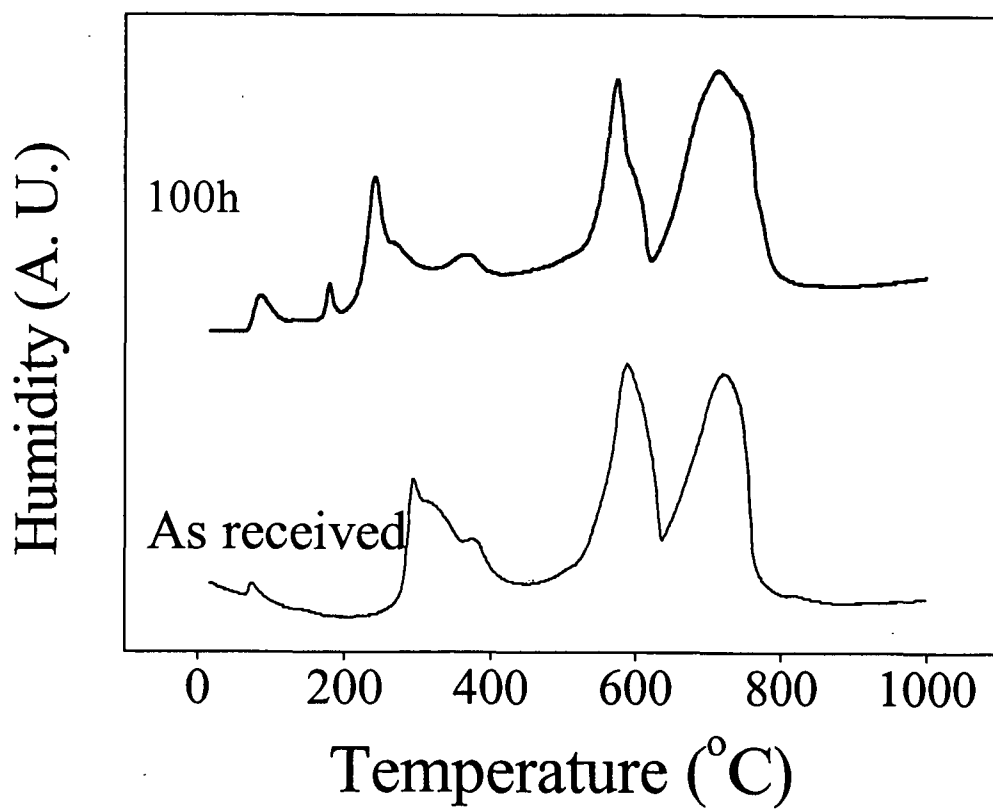


그림 20. 0 시간, 100시간 초음파 밀링한 W-13Cu 조성 산화물 분말의 1000°C 까지 승온하는 과정에서의 humidity 곡선.

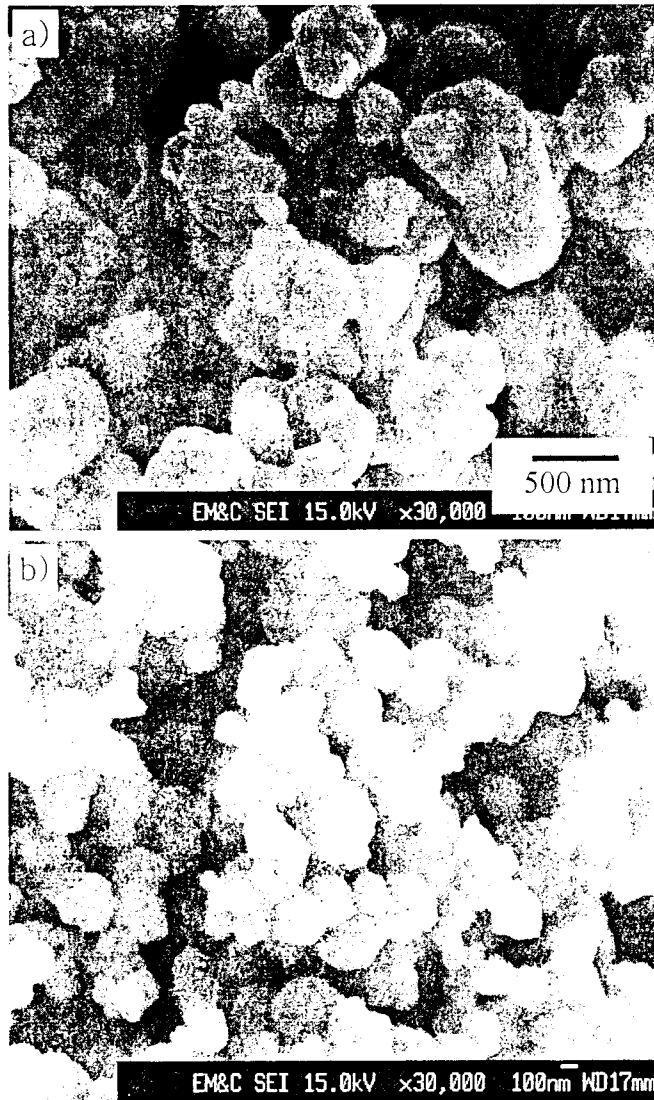


그림 21. (a) 0 시간, (b) 100시간 초음파 밀링후 200-300°C 에서 1시간, 800°C 에서 1시간 수소환원하여 제조한 W-13Cu 나노복합분말의 SEM 미세구조.

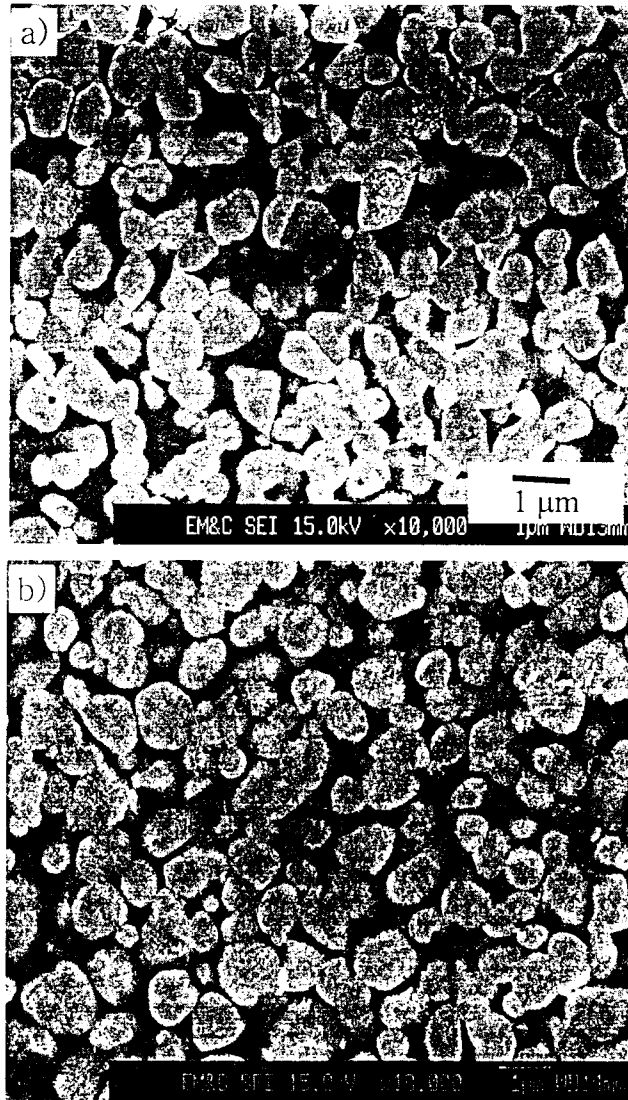


그림 22. (a) 0 시간, (b) 100시간 초음파 밀링후 제조한 W-13Cu 나노복합분말을 1200°C 에서 2시간 소결한 시편의 SEM 미세조직.

고기능 초미립 W계 복합재료 개발

W/Cu나노복합재료의 열적 기계적 특성 연구  
(Thermal and Mechanical Properties of W/Cu  
Nanocomposites)

한국과학기술원

# 제 출 문

한국기계연구원장 귀하

본 보고서를 “W/Cu나노복합재료의 열적 기계적 특성연구”의 보고서로 제출합니다

2001. 5. 31

위탁연구기관명 : 한국과학기술원

위탁연구책임자 : 홍 순 형

연 구 원 : 손 응 희

“ : 차 승 일

“ : 김 경 섭

“ : 이 경 호

여 백

# 요 약 문

## I. 제 목 : W/Cu나노복합재료의 열적 기계적 특성 연구

### II. 연구개발의 목적 및 필요성

W/Cu 복합재료는 반도체 패키지용 heat sink, 전기접점 재료, 용접 봉용소재 및 대장갑용 HEAT탄의 shape charge liner로 활용되는 소재이다. 기존의 W/Cu 소재는 주로 분말야금과 함침법을 이용하여 제조하였으나, W과 Cu사이의 용해도가 없고 wetting특성이 좋지 않아서 순수한 Cu를 이용하여 W/Cu복합재료를 제조할 수 없다. 그러나 Cu에 불순물이 첨가되는 경우 열전도도 및 전기전도도가 급격히 증가하여 소재의 성능에 악영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 초미립 W/Cu나노복합재료를 제조함으로써 분말야금법으로도 고밀도의 복합재료를 제조할 수 있다는 점으로 이용하여, 열적 기계적 특성이 우수한 W/Cu 복합재료의 개발에 필요한 미세조직-열적, 기계적 특성의 상관관계를 규명하고자 하였다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 W/Cu나노복합재료분말을 이용하여, 분말의 환원조건, 소결조건 및 불순물 첨가량에 따른 열전도도 및 열팽창계수를 분석하고, 경도측정을 통해 기계적 성질을 분석하였다.

### IV. 연구개발결과

열전도도의 경우 상용의 기존 W/Cu 복합재료는 207 W/mk, 나노 복합재료의 경우 246 W/mK으로 20% 향상.

열팽창계수의 경우 기존 W/Cu 복합재료는 6.5 ppm/K, 나노복합재료의 7.8 ppm/K으로 기존의 소재보다 15%높게 측정.



- 기존 상용 W/Cu 복합재료와 나노복합재료의 미세조직을 비교한 결과 W 입자 크기가 상용 복합재료의 경우 2.43 $\mu\text{m}$ , 나노복합재료의 경우 0.54  $\mu\text{m}$ 로 나노 복합재료의 경우가 1/5정도 미세하였음.
- 외국 상용 W/Cu 복합재료를 EDX 관찰에서 Ni이 함유되어 있음을 확인
- W-Cu 복합재료의 열팽창계수는 Cu 첨가량에 의해 결정되며, 열전도도는 Cu 내의 불순물에 크게 영향을 받음.
- W-Cu 복합재료의 기계적 특성은 취성파괴의 경향을 보이며, 경도는 Cu 함량이 감소하고 W입자크기가 감소할수록 증가함.

#### V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구의 결과는 향후 W/Cu나노복합재료가 반도체 패키징용 heat sink 및 전기 접점소재, HEAT탄용 liner소재로서 실용화가 가능하다. 특히 불순물에 의한 열적 특성의 변화를 명확하게 분석함으로써, 향후 실장 기술의 개발을 통해 고열전도도 저열팽창계수 소재가 요구되는 heat sink 소재의 응용이 가능할 것으로 예상된다.

## S U M M A R Y

The thermal and mechanical properties of W-20wt%Cu nanocomposites were investigated. W/Cu nano crystalline powders were fabricated by spray conversion process. Spray conversion process using W and Cu salt as start-up materials was one of the chemical method to fabricate nano crystalline powders. Fabricated W/Cu nano crystalline powders using spray conversion process had average W particle size ranging from 30 to 50nm. The W/Cu nanocomposites were fabricated by the liquid phase sintering in H<sub>2</sub> atmosphere at temperature ranging from 1200°C to 1450°C for 1hr using these nano crystalline powders. The W-20wt%Cu sintered at 1250°C for 1hr showed the relative density of 99% and the coefficient of thermal expansion of 7.8 ppm/K. The thermal conductivity was 235W/mK which was about 20% higher than commercial product. The coefficient of thermal expansion was insensitive to porosity but the thermal conductivity was very sensitive to porosity in sintered W-20wt%Cu. When the sintering temperature ranged from 1200°C to 1400°C, the W grain size and the relative density of sintered W-20wt%Cu were increased. The W-20wt%Cu sintered at 1200°C for 1hr showed the relative density of 95% and its thermal conductivity was 205W/mK which was lower than others. When the sintering temperature was over 1300°C, the relative density of sintered W-20wt%Cu was higher than 99% and the thermal conductivity was ranged from 235 to 240W/mK. The thermal conductivity change with porosity in sintered W-20wt%Cu was predicted using modified Maxwell's Model. In these results, the thermal conductivity decreased with increasing pores because pores inhibit the thermal conduction of Cu matrix. Mechanical properties of W-20wt%Cu were observed sensitively dependant on the porosity. Tensile strength and elongation enlarged with increasing the relative density. The sintered W-20wt%Cu which had relative density of 99.8% showed 864MPa, 235GPa in tensile strength and Young's modules, respectively. When Co or Ni was added to W-20wt%Cu and sintered at 1250°C for 1hr, the W grain size and the relative density enlarged with increasing Co or Ni additive. The coefficient of thermal expansion was insensitive to amount of Co or Ni additive up to 0.5wt%, but the thermal conductivity was greatly decreased with increasing Co or Ni additive. In case of Ni additive, All Ni was solved in Cu matrix. The thermal conductivity of Cu-Ni solid solution is much lower than that of pure Cu and this lower thermal conductivity of Cu matrix decreases the thermal conductivity

of overall W-20wt%Cu nanocomposites. Apposite to Ni, Co makes intermetallic compounds with W instead of solution in Cu matrix. In this reason, Co additive showed more effective on densification and higher thermal conductivity than those of Ni additive.

# C O N T E N T S

I. Introduction-----	1
II. Reviews on the Current Researches-----	4
2-1. Research Trends on W/Cu Composites-----	4
2-2. Reviews on the Fabrication Process for Nanocomposite Powder-----	7
2-3. Thermal Property Measurement Method-----	8
2-3-1. Measurement of Thermal Conductivity-----	8
2-3-2. Measurement of Thermal Expansion Coefficient-----	21
III. Experimental Procedures-----	26
3-1. Fabrication of W-20wt%Cu Nanocomposite Powders by Spray conversion process-----	26
3-1-1. Fabrication Process of Precursor Powder-----	26
3-1-2. Reduction and Ball Milling of Oxide Powder-----	26
3-1-3. Doping of Ni, Co on Oxide Powders-----	29
3-2. Compaction and Sintering of Powders-----	29
3-3. Characterization of W-20wt%Cu Nanocomposites-----	34
3-3-1. Microstructure Observatin - -----	34
3-3-2. Measurement of Thermal Conductivity-----	34
3-3-3. Measurement of Thermal Expansion Coefficient-----	34
3-3-4. Tensile Test-----	36

IV. Result and Discussion-----	37
4-1. Mechanical and Thermal Properties of W-20wt%Cu Nanocomposite by Porosity -----	37
4-1-1. Effect of Reduction Condition on Density and Microstructure----	37
4-1-2. Effect of Sintering Condition on Density and Microstructure ----	37
4-1-3. Effect of Porosity on Thermal Properties -----	43
4-1-4. Effect of Porosity on Mechanical Properties-----	45
4-2. Effect of Ni and Co Addition on Properties of W-20wt%Cu-----	49
4-3-1. Effect of Ni and Co Addition on Microstructure -----	49
4-3-2. Effect of Ni and Co Addition on Thermal Properties-----	51
 V. Conclusion-----	 60
 VI. References-----	 62

## I. 서론

W-Cu 복합재료는 높은 전기전도도와 열전도도, 낮은 전기 접촉저항, 우수한 내마모 특성 등을 갖고 있기 때문에, 초고압 전기접점재료 뿐만 아니라 최근에는 Micro wave package 용 차폐재료나 고출력 IC의 방열재료(Heat Sink)와 같은 microelectronic device 분야에서 크게 주목을 받고 있으면 동시에 최근에는 군수용으로 Rocket nozzle, 성형장약탄(shape charge)의 liner 재료와 같은 방위 산업용 전략 소재로의 중요성이 날로 증대되고 있는 재료이다. [1-3]

일반적으로 W-Cu 합금은 용침공법이나 액상소결법에 의해 제조되는데 용침공정[4]의 경우, 예비 소결된 W 골격에 위에 Cu를 용융시켜 침투시키는 방법으로 만족할 만한 혼합도와 치밀도를 이룰 수 있는 특징을 가지고 있다. 그러나, 이 경우 합금의 조성이 W의 골격구조 및 기공도에 의해서 제한되는 문제점을 지니고 있기 때문에 W-20wt%Cu의 경우 용침이 가능하나 W-10wt%Cu의 조성은 불가능하다. 또한, 용침공정의 경우 복잡한 형상을 가진 제품의 제조는 매우 어려운 단점이 있다. 이에 비하여 액상 소결법은 MIM(Metal Injection Molding)등의 성형법을 통해 복잡한 형상의 제품도 제조가 가능하다. 하지만, 액상 소결법의 경우 Fig. 1-1의 상태도에서 볼수 있듯이 W-Cu 복합재료의 경우는 상호불용도로 인하여 보통의 액상소결법으로는 고밀도의 소결체를 제조하는데는 한계가 있다. 이로 인해 보통은 Ni, Co 혹은 Fe 같은 소결활성원소를 첨가하여 고밀도의 소결체를 얻고 있는데, 소결활성원소를 첨가하게 되면 아주 미소량이 첨가되더라도 열전도도나 전기전도도가 급격하게 감소하기 때문 W-Cu 복합재료 사용용도에 부합되지 못한다. 이에 최근에는 W-Cu 원료 분말을 나노화하여 소결능을 향상시켜 액상소결을 통해 고순도, 고밀도의 소결체를 얻는 연구가 진행되고 있다.

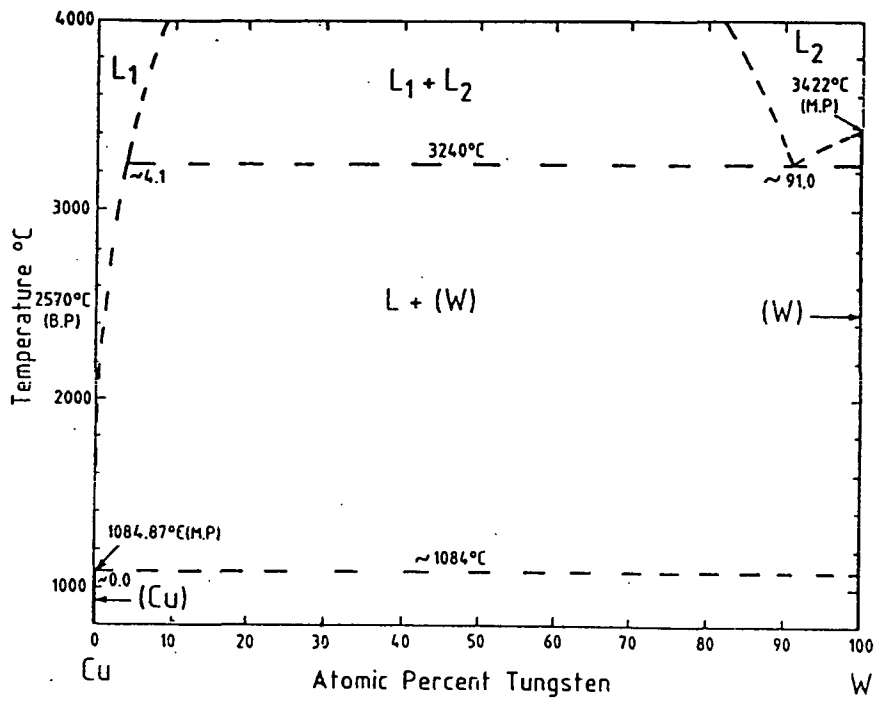


Fig. 1-1. W-Cu Phase Diagram.

재료가 나노구조의 결정으로 이루어지게 되면 기계적 성질뿐만 아니라 전기적, 자기적 성질과 같은 물리적 성질의 큰 변화가 초래된다.[5-6] 초미세복합재료는 100nm 미만의 초미세 결정상이 복합적으로 구성되어 있는 상태를 말하나, 흔히 마이크로 구조상에 초미세 결정상이 분산된 복합 구조를 갖는 재료도 이 범주에 포함된다.[7]

나노구조재료는 일반적으로 비활성 기체 응축법(Inert gas condensation)에 의해 원자 클러스터(atomic cluster) 상태로 제조되며,[8] 열증착법(thermal evaporation)[9] 및 스퍼터 증착법(sputtering)[10] 등의 제조 방법이 활발히 연구되고 있으나, 아직 실험실적 연구수준에 머물러 있다. 현재 공업적인 측면에서 산업화의 가능성이 가장 큰 방법은 분말 가공 공정을 통한 초미세 구조 재료의 합성으로 인식되고 있다. 예로써 기계적 합금화(mechanical alloying)와 같은 기계적 방법[11]이나 금속염의 열분해 및 환원 공정과 같은 화학적 방법[12]이 대표적인 합성 방안으로 제시되고 있다. 그러나 기계적 합금화의 경우 과도한 볼 밀링(ball milling)공정으로 인하여 공정상의 불순물의 제어가 힘들다는 단점이 있는데 이는 열적 특성이 중요한 W-Cu 복합재료에서는 큰 단점이 된다.

본 논문에서는 KIMM에서 개발된 Spray Conversion Method를 통해 W-20wt%Cu 나노 분말을 제조하고 액상소결법을 통해서 소결체를 제조하여 소결특성을 평가하고 기존의 W-Cu 복합재료와 나노 분말을 통한 복합재료와의 열적 특성, 기계적 특성 및 미세조직의 차이를 분석하여 나노분말을 통한 W-Cu 복합재료의 특성을 분석하고자 하였다.



## II. 문헌 조사 및 이론적 배경

### 2-1. W/Cu 복합재료의 연구 동향

W/Cu 복합재료의 경우 높은 온도범위에서의 상호 불용도와 큰 밀도차이 때문에 고밀도의 소결체 제조에 어려움이 있다. 이러한 이유에서 초기 W/Cu에 대한 연구는 소결시 밀도를 높일 수 있는 방법에 대한 것으로 용침법(Infiltration)이나 열간압축법(Hot pressing method)등과 같이 공정을 통한 고밀도화나 Co, Ni, Fe 같은 소결활성제를 첨가하여 고밀도를 이루는 크게 2가지 방향의 연구가 진행되어왔다.

용침법의 경우는 먼저 porous한 W 골격체를 소결한 후 여기에 Cu를 용융시켜 침투시키는 방법으로 균일한 고밀도의 복합재료의 제조가 가능하며 현재 Northern Crossware Corp. 나 CMW corp.에서는 이러한 용침법을 이용한 W/Cu heat sink 재료를 제조하여 판매하고 있다. 하지만 용침법의 경우 복잡한 형상으로 제조하는 것이 힘들 뿐만 아니라 W 골격체의 porosity를 조절하는데 한계가 있기 때문에 한정된 조성 범위에서만 제조가 가능하고 W 골격체 성형+용침의 2단계 공정을 거치기 때문에 상대적으로 제조비용이 비싼 단점이 있다.

소결활성제의 첨가를 통한 활성화 액상 소결은 많은 사람들이 연구를 해왔다. R. M. German[13]의 경우  $0.5\mu\text{m}$  W powder와  $4\mu\text{m}$  Cu powder에 Co, Ni, Fe, Pd와 같은 전이원소를 첨가했을 때 액상 소결시 밀도의 변화와 microhardness의 변화를 관찰하였다. 이 때 실험결과 Co가 가장 효과적인 소결활성제임을 알 수 있었으며 W-20wt%Cu에 Co를 첨가하여 수소분위기에서  $1300^{\circ}\text{C}$  1시간 소결하였을 때 밀도 변화와 micorhardness 변화에 대한 German의 결과는 Fig. 2-1과 같다.

소결활성제를 첨가하게 되면 액상소결만을 통해서 고밀도의 소결체

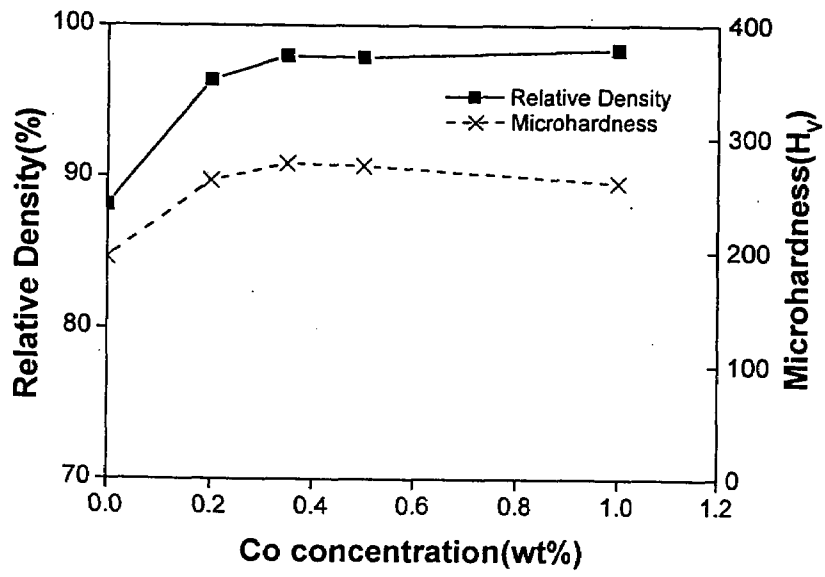


Fig. 2-1. Relative Density and Microhardness change with Co concentration[13]

를 얻을 수 있었지만, 일반적으로 소결활성제가 첨가되면 열전도도나 전기전도도가 크게 감소하기 때문에 높은 열전도도를 요구하는 heat sink 용도에 부적합한 단점을 갖게 된다. 그래서, 최근에는 W과 Cu 분말을 나노분말로 만들어서 소결능을 향상시켜 고밀도, 고순도의 소결체를 얻는 연구가 진행되고 있다.

한양대 문인형 교수님 팀[14]은 나노분말 제조방법중 가장 일반적인 mechanical alloying을 통하여 20-50nm 정도 크기의 W/Cu 분말을 제조하여 소결온도에 따른 밀도 변화와 열전도도를 측정하였다. 그 결과 Fig. 2-2. 와 같이 수소 분위기 1300°C 1시간 소결을 통하여 상대밀도 99%이상의 소결체를 얻을 수 있었으며, 이때 열전도도는 대략 220 W/mK 정도였다. 하지만, mechanical alloying의 경우 장시간의 ball milling 도중 ball 이나 container 재료가 contamination 되는 문제가 있다. 이에 KIMM에서는 화학적인 방법을 통한 Spray Conversion 방법을 이용하여 고순도의 나노분말을 제조하는 방법을 개발하여 현재 소결 특성과 열적 특성에 대한 연구를 진행하고 있다.

## 2-2. 나노분말의 제조방법

나노분말의 제조법에는 breaking-down process와 building-up process 가 있다.[15] 현재 분말 야금 방식에서 가장 많이 사용되고 있는 breaking -down process, 즉 높은 에너지의 불밀을 이용하는 기계적 밀링법은 1 $\mu$ m 이하의 입자를 효율 높게 제조하기는 힘들뿐 만 아니라 밀링 도중 밀링 볼이나 용기벽이 마모되면서 원하지 않는 불순물이 포함되는 경우가 많기 때문에 고순도의 분말을 만드는데에 어려움이 있다. 한편 building-up process는 증발법, sputtering법 laser ablation법, 분무/열분해법, combustion flame법, 플라즈마법, 용액/석출법, sol-gel 법, 증기응축기상법(vapor phase method)과 액상법(liquid phase metho

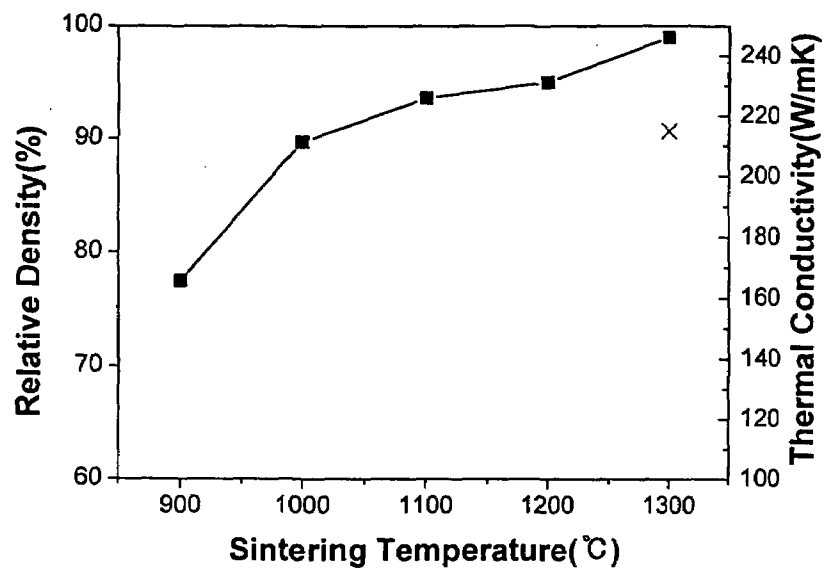


Fig. 2-2. Relative density changes with sintering time and thermal conductivity[14]

d)이 산업화를 위한 scale-up이 용이하여 이에 대한 연구 개발이 진행 중이다.

기상법은 IGC(Inert Gas Condensation)법[16-17]으로 대표되며, 이 방법은 용점이 낮고 증기압이 높은 금속을 증발-응축시키는 방법으로 1986년 H. Gleiter 등에 의해 처음 시도되어 대부분의 금속분말과 나노크기(<10nm)의  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  분말 등이 이 방법으로 제조되고 있다. 특히 IGC법에 의한 금속분말 제조는 일부 상용화되어 현재 미국의 Nanophase Technologies Inc.와 일본의 Vaccum Metallurgical Co, Japan이 일부 나노크기 금속분말을 제조하여 소량으로 판매하고 있다. 한편, 1994년 H. Hahn, G. Skandan, B.H. Kear 등은 IGC법을 개량하여 metalorganic precursor로부터 나노분말을 제조하는 CVC(Chemical Vapor Condensation)법[18-19]을 개발하여 IGC법에서는 제조하기가 힘든 높은 용점과 낮은 증기압을 가지는 나노분말(W-, Ti-, Si-base ceramics)의 실험실 규모의 제조 관련 연구가 진행되었고 CVD법에 의한 산화물, 복합세라믹 분말 제조공정 개발 연구를 진행 중이다. 금속염의 열분해와 환원 공정에 의한 화학적 방법은 초기원료인 수용성의 금속염을 수용액 상태로 균일하게 혼합한 후 분무건조하여 분말을 제조하므로, 밀링과 같은 공정이 불필요하게 되어 에너지나 제조원가 절감면에서 효율적일 뿐만 아니라, 고순도의 균질한 극미세 분말들을 제조할 수 있는 장점이 있다. KIMM에서 개발된 Spray Conversion Method의 경우[20]는 이러한 화학적 방법의 장점을 이용한 것으로서, 원하는 조성의 금속염을 물에 녹인 후 고온의 drying chamber내로 유입시켜 용액이 증발하면서 미세한 분말을 얻는 방법으로서 현재 WC, W/Cu의 나노 분말제조방법으로 연구되고 있다.

### 2-3. 열적 특성 평가 방법

## 2-3-1. 열전도도 측정

### 2-3-1-1. 열물성 측정 방법

현재 열물성의 측정에 이용되는 주요 측정법으로는 직류 가압법, 펄스 가열법, 레이저 섬광법등이 있다. 직류 가압법(Direct Electric Heating Method)은 미국 퍼듀 대학의 Taylor등[21-23]에 의하여 제안된 장치로 열전도 계수, 방사율, 비열, 열팽창계수의 다중 측정법으로 측정 가능한 물성치의 종류는 많으나 전기저항의 온도의존성을 이용하여 측정대상이 전도성 재료에 한정되는 단점이 있다. 펄스 통전가열법(Pulse Heating Method)은 미국 NIST의 Cezairliyan등[24-26]에 의하여 제안된 비열, 방사율, 용융점을 동시에 측정이 가능하나 시료에 단속적으로 대전류를 통과시켜 1초이내에 시료를 용융점까지 가열하기 때문에 열손실, 시료의 증발 및 화학반응등이 발생하고 전도성 재료에 한하여 측정이 가능하며 열전도계수와 열확산계수의 측정이 곤란한 단점이 있다. 레이저 섬광법(Laser Flash Method)은 1961년 Parker[27]에 의하여 측정 이론이 제기된 이후 레이저 기술의 향상과 더불어 급속히 발전되어 왔으며 현재는 열확산계수의 실용적 측정법으로 광범위하게 이용되고 있다[28-30]. 레이저 섬광법은 단시간에 측정이 가능하고, 데이터 취득이 용이하며 시편의 크기를 작게 할 수 있고, 고온 및 저온에서도 측정이 가능할 뿐만아니라 전도성재료와 비전도성 재료 모두 측정할 수 있는 장점이 있다. 열확산계수 및 열전도도의 측정에는 위의 방법들 중에서 레이저 섬광법이 보편적으로 사용되고 있는데 이는 열확산계수를 측정함으로써 별도의 실험없이 열전도도를 수식에서 유추할 수 있고, 루비레이저, Nd:YAG레이저 등의 고출력 펄스레이저의 개발에 따라 1000℃ 이상의 고온에서도 측정이 가능하기 때문이다. 레이저 섬광법의 원리는 펄스레이저를 이용하여 시료의 전면을 순간적으로 가열한 후 시

료 후면에서의 온도상승곡선을 구한다. 이 곡선으로부터 최고 온도에 도달하는 시간과 최고온도반에 도달하는 시간  $t_{1/2}$ 을 얻고 이 값들을 열확산방정식에 대입하여 미지의 열확산계수를 구하는 방법이다. 특히 레이저 섬광법은 3000K의 고온까지 측정이 가능한 장점이 있으며, 구체적인 장점은 다음과 같다.

- 1) 단시간에 측정이 가능하다.
- 2) 데이터의 취득이 용이하다.
- 3) 시편의 크기를 작게 할 수 있다.
- 4) 고온 및 저온에서 측정이 가능하다.
- 5) 전도성재료와 비전도성재료에 모두 응용할 수 있다.
- 6) 동일시료와 동일장치에 의하여 열확산계수와 열용량 및 열전도 계수를 동시에 측정할 수 있다.

반면에 레이저 섬광법은 다음과 같은 가정조건으로 단순화된 모델에 대하여 해석되어 졌다.

- 1) 레이저 펄스의 시간폭은 무시할수 있을 정도로 작다.
- 2) 레이저 빔은 공간적으로 균일한 분포를 가지며 시료의 표면은 균일하게 가열된다.
- 3) 시료는 외계와 단열된 상태이다.
- 4) 시료는 균질하고 치밀하다.
- 5) 시료는 불투명한 재료이며 펄스레이저는 시료의 매우 얇은 표면층에서 에너지의 흡수가 이루어진다.

### 2-3-1-2. 레이저 섬광법에 의한 열확산계수의 수치적 모델[31]

두께  $L$ 인 균질의 무한 평판이 Fig. 2-3에서와 같이 시각  $t=0$ 에서  $T(x,0)$ 의 온도 분포를 하고  $t>0$ 에서 양면이 단열인 경우 시각  $t$ 에서의

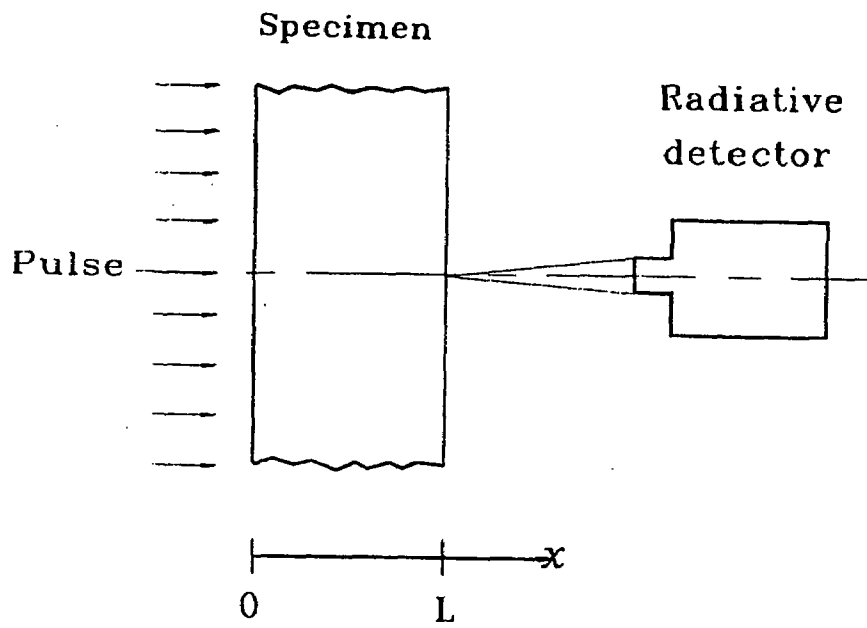


Fig. 2-3. Mathematical model of half-time method.



온도 분포  $T(x,t)$ 를 구하기 위한 수학적 지배 방정식과 경계 조건은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \quad 0 < X < L, \quad t > 0 \quad (2-1)$$

$$T = T(x,0) \quad \text{for } t = 0, \quad 0 < X < L \quad (2-2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial X} = 0 \quad \text{at } x = 0, \quad t > 0 \quad (2-3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial X} = 0 \quad \text{at } x = L, \quad t > 0 \quad (2-4)$$

위 지배 방정식이 선형이고  $x$ 방향으로의 경계 조건이 동차이므로 다음과 같이 변수분리법을 적용하여 해를 구할 수 있다.

$$T(x, t) = T(X)T(t) \quad (2-5)$$

식(2-5)를 식(2-1)에 대입하고 정리하면,

$$\frac{1}{T(x)} \frac{d^2 T(x)}{dx^2} = \frac{1}{a} \frac{1}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = -\lambda^2 \quad (2-6)$$

식(2-6)은 좌변이  $x$ 만이 함수이고 우변은  $t$ 만의 함수이므로 양변이 같은 상수  $-\lambda^2$ 일 때 성립한다. 따라서  $T(t)$ 는 다음의 미분 방정식을 만족하여야 한다.

$$\frac{dT(t)}{dt} + a\lambda^2 T(t) = 0 \quad (2-7)$$

위 식의 특수해는 식 (2-8)와 같다.

$$T(t) = e^{-a\lambda^2 t} \quad (2-8)$$

공간 변수  $x$ 의 함수  $T(x)$ 는 다음의 미분 방정식을 만족해야 하며,

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} + \lambda^2 T(x) = 0 \quad (2-9)$$

이 방정식의 경계 조건은 식(2-9)를 경계 조건 (2-3)과 (2-4)에 대

입하여 구하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial T(x)}{\partial x} = 0 \quad \text{at} \quad x=0 \quad (2-10)$$

$$\frac{\partial T(x)}{\partial x} = 0 \quad \text{at} \quad x=L \quad (2-11)$$

경계 조건의 식(2-10), (2-11)과 함께 식(2-9)는 분리 변수  $\lambda = \lambda_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ )인 고유치에 대하여 해를 갖는다. 고유치에서 대응하는 해  $T(\lambda_n, x)$ 를 물체의 고유함수라 부른다. 식 (2-9)의 일반해는

$$T(x) = C_1 \cos \lambda x + C_2 \sin \lambda x \quad (2-12)$$

이고, 경계 조건의 식(2-10)과 (2-11)를 적용하면  $C_2 = 0$ 이고 고유치는,

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (2-13)$$

이다.

온도  $T(x, t)$ 의 완전해는 식(2-8)와 함께 식(2-22)의 고유 함수의 선형 결합으로 아래와 같이 된다.

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos \lambda_n x e^{-a\lambda_n^2 t} \quad (2-14)$$

초기 조건의 식(2-2)를 위 식에 적용하면

$$T(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos \lambda_n x \quad (2-15)$$

계수  $C_n$ 을 결정하기 위하여 식 (2-15)의 양변에 연산자  $\int_0^L \cos \frac{n\pi x}{L} dx$  를 적용하고 직교성(orthogonality)을 적용하면

$$\begin{aligned} C_n &= \frac{\int_0^L \cos \frac{n\pi x}{L} dx}{\int_0^L [\cos \frac{n\pi x}{L}]^2 dx} \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L T(x, 0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx, \quad n=1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (2-16)$$

식 (2-16)을 식(2-14)에 대입하면 아래식 (2-17)이 된다.

$$T(x, t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, 0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} at\right] \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x, 0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (2-17)$$

에너지밀도 Q의 순간적인 펄스 레이저가 t=0에서 무한 평판의 한 면(x=0)에 가해져 표면의 매우 얇은 깊이  $x_p$  에 걸쳐서 균일하게 흡수 된다면, T(x,0)는

$$T(x, 0) = \frac{Q}{\rho C_p x_p} \quad 0 \leq x \leq x_p \quad (2-18)$$

$$T(x, 0) = 0 \quad x_p < x < L$$

로 표현된다.

여기서  $\rho$ 는 평판의 밀도,  $C_p$ 는 비열을 나타낸다. 식 2-6로부터 t 시각에 있어서 평판내의 온도 분포는 다음과 같이 된다.

$$T(x, t) = T_M \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin \frac{n\pi x_p}{L}}{\frac{n\pi x_p}{L}} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2}{L^2} at\right) \right] \quad (2-19)$$

여기에서  $T_M = \frac{Q}{\rho C_p L}$  이다.

식(2-19)을 이용하여 열용량, 비열, 열확산계수, 및 열전도계수를 측정할 수 있는 관계식이 얻어지게 된다.

### 2-3-1-3. 열확산계수의 측정

앞에서 설명한 바와 같이 레이저 섬광법에 의한 열물성 측정에 있어서 데이터의 취득은 다음과 같은 가정 조건하에서 해석되는 것이 보통이다.

- (1) 레이저 펄스의 시간 폭은  $t_{1/2}$  에 비하여 무시할 수 있을 정도로 짧다.

- (2) 레이저빔은 공간적으로 균일한 분포를 가지며 시료의 표면은 균일하게 가열된다.
- (3) 시료는 외계와 단열된 상태이다.
- (4) 시료는 균질이며 치밀하다.
- (5) 시료는 불투명 재료이며 펄스 레이저는 시료 표면의 매우 얇은 층에 흡수된다. 또한 시료 내부의 열방사에 의한 열 이동은 무시할 수 있다.

이상과 같은 가정 조건에 의하여 식(2-19)은 더욱 간단하게 나타낼 수 있으며 실제의 측정에 있어서는 이러한 가정 조건에 의하여 해석된 간단한 산출식을 이용하게 된다. 실제로 본 연구에 사용된 펄스 레이저의 시간 폭은  $100\mu s$ 로서 불투명 재료에 있어서는 식(2-19)의  $x_p$ 가 매우 작은 값을 가지므로  $n \ll L/x_p$  인 범위에서  $\sin(n\pi x_p/L) / n\pi x_p L \approx 1$ 로 볼 수 있다.

$$T(L, t) = T_m [1 + 2 \sum_{N=1}^{\infty} (-1)^N \exp(-n^2 \frac{\pi^2}{L^2} at)] \quad (2-20)$$

$$\omega = \frac{\pi^2}{L^2} at \text{로 놓으면}$$

$$T(L, t) = T_M [1 + 2 \sum_{N=1}^{\infty} (-1)^N \exp(-n^2 \omega)] \quad (2-21)$$

로 쓸 수 있다.  $T(L, t)/T_m = 1/2$  인 경우 즉, Fig. 2-4과 같이 펄스 레이저가 조사된 순간으로부터 시료 이면의 온도 상승이 그 최고치  $T_M$ 의  $1/2$ 에 도달할 때까지 소요되는 시간을  $t_{1/2}$ 라고 하면,  $\omega = (\pi^2 at_{1/2})/L^2$ 은 1.37을 갖게 되며 열확산계수  $\alpha$ 는 다음 식으로 얻어진다.

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}} = \frac{0.1388L^2}{t_{1/2}} \quad (2-22)$$

열확산계수는 시편의 두께  $L$ 을 알고 있을 때 시료 이면의 온도가

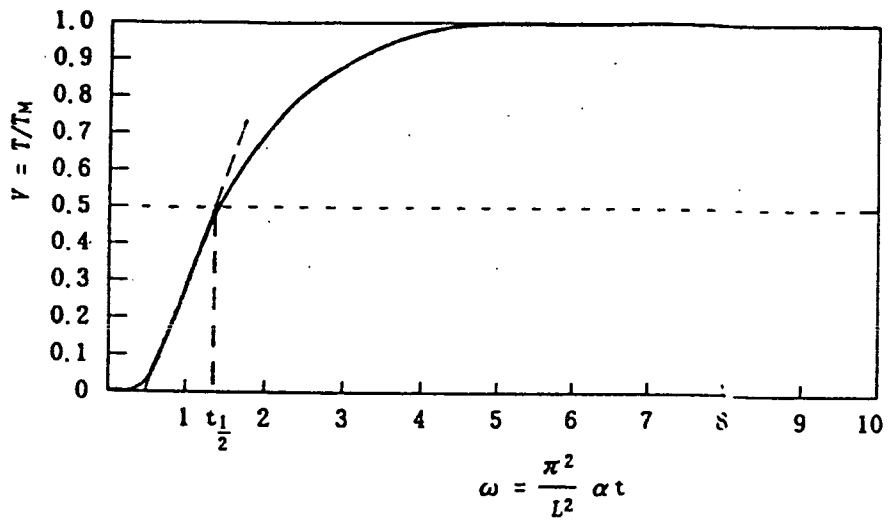


Fig. 2-4. Dimensionless plot of rear surface temperature history curve.

최고온도  $T_M$ 의 1/2에 도달하는 시간  $t_{1/2}$ 을 측정함으로써 결정할 수 있다. 또한  $t_{1/2}$ 근방(곡선의 직선 부분)의 온도 변화를 외삽할 때  $w$ 축과 만나는  $w$ 의 값은 0.48이므로 그때의 시간을  $t_1$ 이라 할 때  $t_1 = 0.48L^2/\pi^2\alpha$ 가 되며 열확산계수는 다음 식에 의해서도 얻어진다.

$$\alpha = \frac{0.48L^2}{\pi^2 t_1} \quad (2-23)$$

이 식은 온도 상승 초기의 곡선으로부터 시간  $t_1$ 를 측정함으로써 열손실의 영향을 줄일 수 있는 반면, 측정 시간이 짧고 온도 상승 곡선을 이용하기 때문에 레이저 펄스의 시간폭, 레이저빔의 공간 분포 상태 등 초기 조건 및 경계 조건이 가정 조건과 명확히 일치하지 않음에 따른 오차 발생이 커질 수 있다.

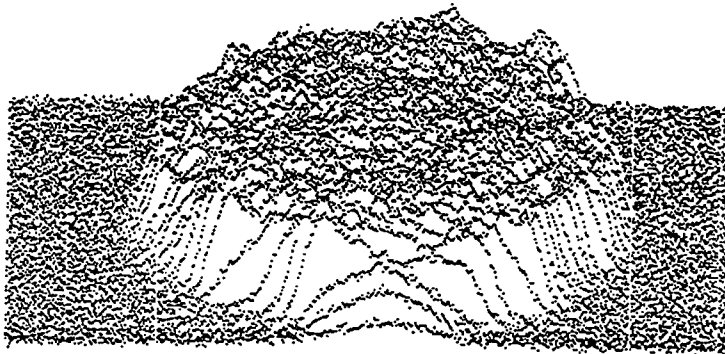
따라서 본 연구에서는 식 (2-22)의 관계식을 이용하여 열확산계수를 측정하였다. 특히 본 연구에서는 Fig. 2-5에서 보는 바와 레이저 빔 균일화 장치를 이용하여 에너지 분포를 균일화 시켜 측정오차를 최소화 하였다.

#### 2-3-1-4. 레이저 섬광법의 실험장치[31]

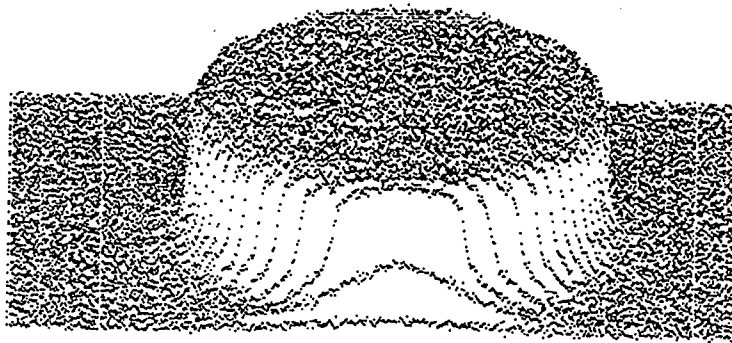
레이저 섬광법에 의한 열물성 측정 실험장치는 Fig. 2-6에 나타낸바와 같이 열원부, 레이저빔의 모드믹싱부, 진공 및 온도조절부, 시료지지부 그리고 데이터 취득 및 해석부 등으로 구성된다.

##### 1) 열원부

본 실험에서 시료의 가열원으로 사용되는 펄스 레이저는 ND-YAG 레이저이며, 이는 레이저헤드, 레이저 펄스폭 조절장치, 레이저 출력 조절장치 그리고 전원공급기로 구성된다. 레이저헤드에는 광열의 정열을 위해 사용되는 He-Ne 레이저와 시료의 가열원으로 사용되는 Nd-YAG레이저가 내장되어 있다. 레이저 장치의 사양을 Table 2-1에



(a) 균일화 이전의 레이저빔



(b) 균일화된 레이저빔

Fig. 2-5. The energy distribution of laser beam.

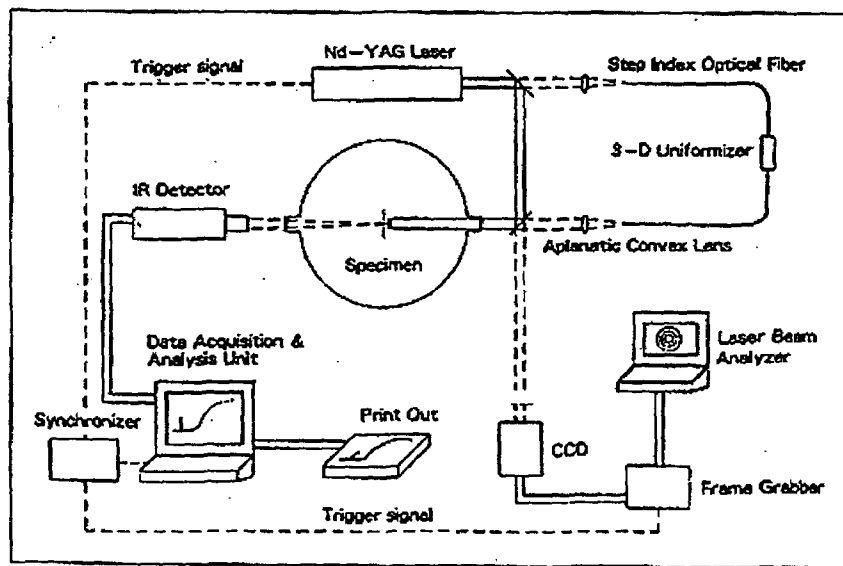


Fig. 2-6. Schematic diagram of laser flash method.



Table. 2-1. Specification of Nd-YAG laser.

Flash Lamp	Xenon
Lasing Media	Nd-YAG
Wavelength	1.06 $\mu$ m
Energy Range	8-19 Joules
Coolant	Deionized Water
Pulse Width Range	0.1-0.6 ms
Cooling method	Internal Mainframe water-to-Air exchange

나타내었다

## 2) 레이저빔의 모드믹싱부

일반 레이저빔은 중심부의 에너지 밀도가 높고 불균일한 분포를 가지고 있으나, 레이저 섬광법을 이용하여 열물성을 측정할 때에는 에너지 분포가 균일해야 하는데 이러한 레이저빔의 공간분포 균일화를 하기 위해 레이저빔의 모드믹싱부를 설치한다. 레이저빔의 모드믹싱부는 Half Mirror, Focusing Lenses, Optical Fiber, Laser Power Meter 그리고 레이저 빔 균일화장치 등으로 구성된다. 레이저빔의 모드믹싱부의 자세한 사양은 Table 2-2에 나타내었다.

## 3) 진공 및 온도조절부

고온에서 열확산계수를 측정할 때 대류에 의한 열손실 및 대기중의 산소에 의한 산화를 방지하기 위하여 진공을 시켜주게 된다. 진공 및 온도조절부는 진공조, 로터리 펌프, 가열히터 그리고 직류전력공급장치 등으로 구성되어 있다.

## 4) 시료지지부

시료지지부는 시료를 직접 지지하는 부분과 그것을 히터 내에 히터와 접촉되지 않도록 장착하는 부분으로 이루어져 있다. 시료를 직접 지지하는 부분은 원형의 Graphite의 중심부에  $\phi 11mm$ 의 홈을 파서 턱을 만들어  $\phi 10mm$ 의 크기로 가공된 시료가 설치되도록 만들어져 있다.

## 5) 데이터 취득 및 해석부

데이터 취득 및 해석부는 비접촉 적외선 방사 온도계, Data acquisition board, IBM486 Computer와 열확산계수 측정 프로그램 등으로 구성된다.

Table 2-2. Specification of laser beam mode mixing part.

Half Mirror	투과율 80%, 반사율 20%(45° 일 경우)
Focusing Lenses	Aplanatic Multiple Lens Focusing Length :150mm AR coating
Optical Fiber	Step Index type Core Diameter : $\phi$ 1mm Length : 3mm
Laser Power Meter	Detector Range : 2-20 Joules Absorber Diameter : $\phi$ 18mm Trigger 기능
레이저빔의 균일화장치	3축 굽힘 및 국부 굽힘 조절가능

### 2-3-1-5. 열전도도 계산

열전도도는 앞서 Laser Flash Method로 구한 열확산계수를 이용하여 계산된다. 열전도도와 열확산계수 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$K = \alpha \times \rho \times C_p \quad (2-23)$$

(단,  $K$  : 열전도도,  $\alpha$  : 열확산계수,  $\rho$  : 밀도,  $C_p$  : 비열)

본 논문의 실험에서는 앞서 설명된 laser flash method를 이용하여 열확산계수를 구하고 시편의 밀도를 측정하고 Rule-of-Mixture를 이용하여 복합재료의 비열을 계산하여 위의 식(2-23)을 이용하여 열전도도를 구하였다.

### 2-3-2. 열팽창계수의 측정

#### 2-3-2-1. Thermomechanical analyzer(TMA)[32]

Thermomechanical analyzer(이하 TMA)는 열팽창계수를 측정하는 가장 보편적인 방법이다. TMA는 측정하고자 하는 시편의 치수변화를 측정하는 probe의 종류와 probe에 가해주는 load를 변화시켜줌으로서, 열팽창계수 뿐만 아니라 softening point, tension, creep 등을 측정할 수 있다. Fig. 2-7는 일반적인 TMA의 구조를 나타내고, Fig. 2-8은 다양한 probe 종류를 보여준다.

TMA 장비는 1000℃까지는 무리없이 측정가능 하지만 1000℃ 이상에서는 장비자체의 변형으로 인하여 측정이 힘들게된다. 이 때, 측정온도 범위에 가장 큰 영향을 주는 것은 probe의 재료이다. Probe의 재료가 fused quartz 인 경우는 1000℃ 이상에서도 fused quartz 자체의 변

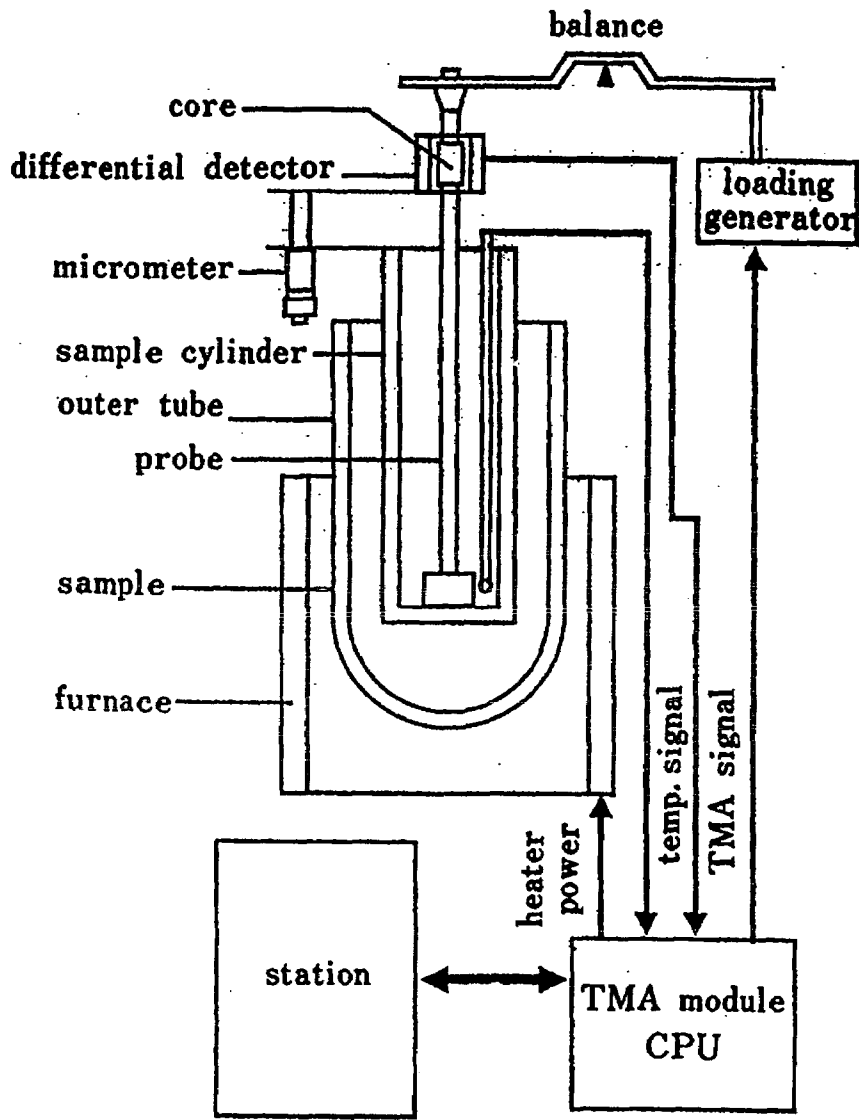


Fig. 2-7. Schematic diagram of TMA apparatus[33]

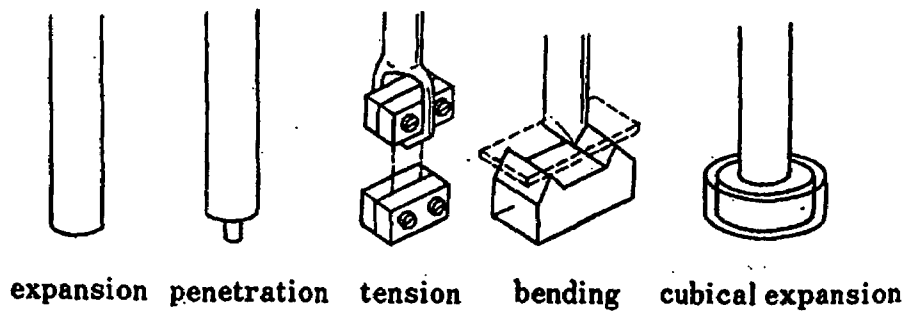


Fig. 2-8. TMA probes for each TMA techniques[33]

형이 매우 적기 때문에 사용가능 하지만 보통의 quartz를 probe 재료로 사용한 경우는 probe자체의 변화로 인하여 1000℃ 이상에서 사용이 불가능하다.

### 2-3-2-2. 열팽창계수의 측정

TMA를 이용한 thermal expansion coefficient 측정방법은 현재 ASTM E 831[34]로 표준화된 방법으로 측정된다. 이 때, 측정할 시편의 열팽창계수가 매우 작은 경우에는 측정의 정밀도를 높이기 위하여 열팽창계수가 잘 알려진 reference 시편으로 장비자체의 치수변화를 보정한 후 실험하게 된다.

TMA 실험을 통해서 측정된 data를 통해서 열팽창계수를 계산하는 식은 다음과 같다.

$$\beta = \Delta L_s / L_0(T_2 - T_1) \quad (2-24)$$

여기서,  $\beta$ 는  $T_1$  온도에서  $T_2$ 온도 사이의 평균 열팽창계수를 나타내며,  $L_0$ 는 처음 측정전 시편의 길이,  $L_s$ 는 TMA를 통해 측정된  $T_1$  온도에서  $T_2$ 온도 사이에서의 시편의 열팽창의 정도이다.

위의 식을 이용하여 열팽창계수를 계산하는 경우 다음과 같이 크게 3가지의 오차요인이 존재한다.

- 1) 측정 시편의 길이 측정에서의 오류
- 2) 시편의 길이변화를 측정하는 도중의 오류
- 3) 온도 변화를 측정하는 도중의 오류

시편 길이 측정에서의 오차를 0.1%이하로 하는 것은 힘든 것이 아니므로 이것은 열팽창계수 측정에서 오차의 주요인은 아니다. 그러나, 열팽창계수 측정에는 여러 가지 가능한 오차요인들이 존재한다. Fig. 2-9는 reference 시편 측정을 통해 시편 홀더의 열팽창계수를 교정하고 시편없이 TMA 실험을 통해 probe의 (a)부분과 (b)부분의 차이를 교정

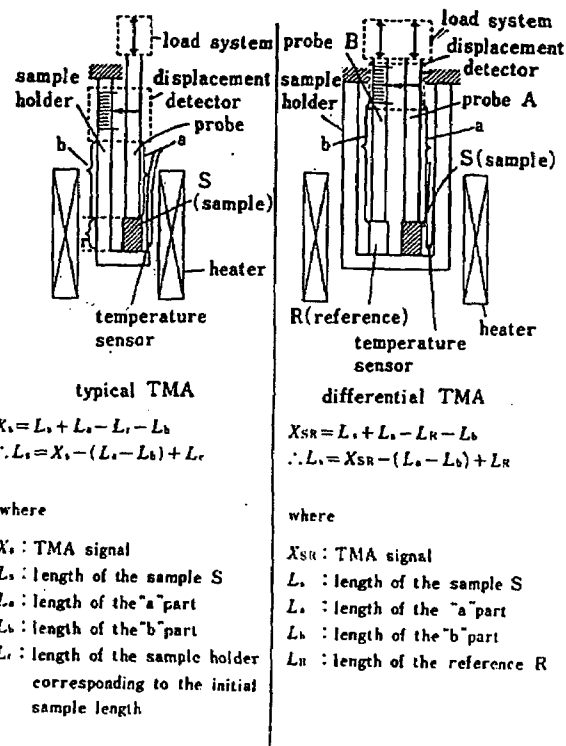


Fig. 2-9. Schematic drawing of TMA[35]



하여 오차요인을 제거하는 것을 보여주고 있다.

온도 변화 측정에서의 오류는 실제 측정된 열팽창계수의 불균일로 나타난다. 이러한 불균일은 시편의 실제 온도와 thermocouple을 통한 측정 온도와의 오차에 원인이 있다. 이러한 온도 변화 측정에서의 오류를 줄여주기 위해서는 다음과 같은 4가지 방법이 있다.

- 1) 승온 속도를 낮게 유지한다.
- 2) 승온과 냉각도중에 측정된 열팽창계수 값의 평균값을 열팽창계수 값으로 취한다.
- 3) 온도를 측정하는 thermocouple에서의 열손실을 최소화한다.
- 4) Reference 시편으로 고순도의 금속의 녹는점을 사용하여 thermocouple을 통한 온도 측정 값을 보정해준다.

### Ⅲ. 실험방법

#### 3-1. Spray Conversion 방법을 통한 W/Cu 나노 분말의 제조

Spray Conversion을 통한 나노분말의 제조방법은 KIMM에서 개발된 방법으로 W 염과 Cu 금속염을 이용하여 초미립, 고순도 W/Cu 혼합분말을 만드는 방법으로 W/Cu 뿐만 아니라 WC-Co 나노분말제조에도 응용되고 있는 방법이다.

##### 3-1-1. 시초분말의 제조

W염인  $\text{AMT}[(\text{NH}_4)_6(6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 와 Cu 염인 Copper Nitrate $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 가 목적하는 조성으로 녹아있는 수용액을 제조한 후 용기 온도 250℃, 노즐 회전속도 11,000rpm 조건으로 분무건조하여 분말을 제조하였다. 분무건조에 사용된 용기의 개략도는 Fig. 3-1과 같다.

처음 분무건조를 통해 얻은 분말의 경우 분말자체가 염상태에 많은 수증기를 포함하고 있기 때문에 다음 그림과 같은 조건으로 대기중에서 염과 수증기 성분을 제거하여 W과 Cu산화분말이 균일하게 혼합된 혼합 분말을 제조하였다.

##### 3-1-2. 염제거 산화분말의 Ball Milling와 환원

염제거를 거친 W/Cu 산화분말의 경우 작은 분말들이 응집되어 있는 상태이기 때문에 응집된 분말들을 파쇄시켜주기 위해서 ball milling

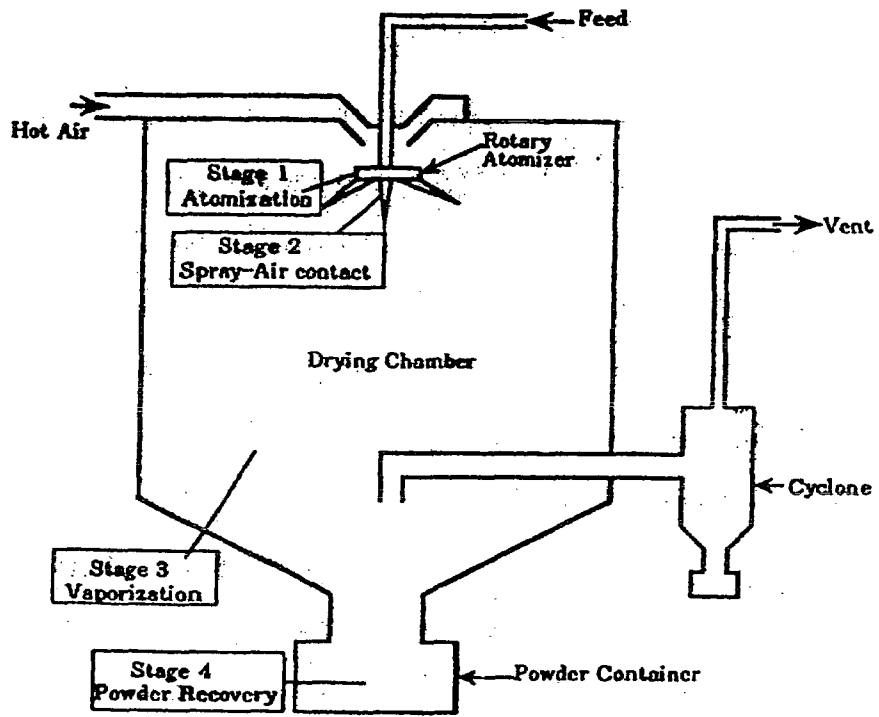


Fig. 3-1. Schematic diagram of spray conversion chamber.[20]

공정을 거치게 된다. Ball Milling은 1500ml( $\Phi$ 130mm, H 110mm) 알루미늄 용기에 초경볼과 핵산을 장입하여 12시간 동안 습식 밀링을 해주었으며, 분말과 초경볼은 중량비는 1/10으로 해주었다.

산화분말의 환원 cycle은 Fig. 3-2와 같다. 이 때 200°C 근처에는 주로 Cu 산화물이 환원되며 W 산화물은 700~800°C에서 제거되기 때문에 높은 온도에서 환원되는 W 산화물의 환원조건에 초점을 두어 환원 조건에 따른 소결 특성과 열적 특성을 살펴보기 위해서 환원 조건을 700°C 4시간, 750°C 4시간, 700°C 8시간 H<sub>2</sub> 분위기 세 조건으로 하여 환원하였으며, 승온 속도는 5°C/min으로 동일하게 하였다. 환원 조건에 따른 분말의 형상은 Fig. 3-3에서 보는 SEM 사진과 같이 100nm 미만의 미세한 분말이 조금씩 응집되어 있는 형태를 보이고 있다. XRD 분석을 통해 정확한 W 분말 크기를 측정해본 결과 환원 조건에 따라 Fig. 3-4과 같이 39~45nm 정도의 아주 미세한 W 분말 크기를 보여주었다. 그리고 세 환원 조건에서 700°C 8시간, 750°C 4시간 분말의 경우 WO<sub>2</sub> 산화물 peak이 나타나지 않았지만 700°C 4시간 환원 분말의 경우 WO<sub>2</sub> peak이 크게 관찰되어 700°C 4시간의 환원 조건에서는 산화분말이 완전히 환원되지 못하였음을 알 수 있다.

### 3-1-3. 환원 분말의 Ni, Co doping

W/Cu 나노 분말 제조 공정 도중에 오염될 수 있는 원소들인 Ni, Co 등이 미량 첨가되었을 때 나노 소결체의 밀도와 미세조직, 열적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아 보기 위하여 Ni, Co를 각각 0.05, 0.1, 0.5wt% doping 한 분말을 소결하여 보았다. Doping은 Nickel nitrate[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O], Cobalt nitrate[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O]를 에탄올에 녹인 후 W/Cu 분말을 첨가하여 40°C로 가열하면서 저어주면서 에탄올을 증발시켰다. 에탄올이 다 증발되면 100°C 1시간 동안 건조해주었다.

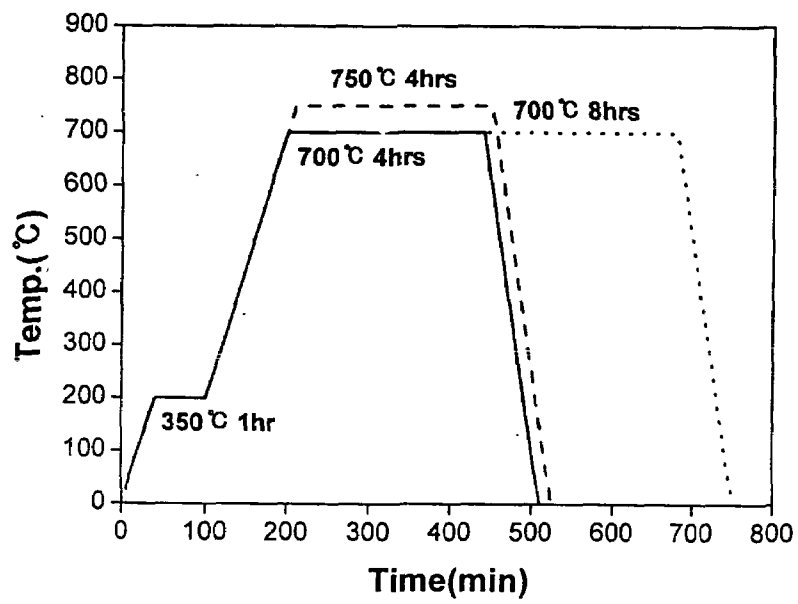
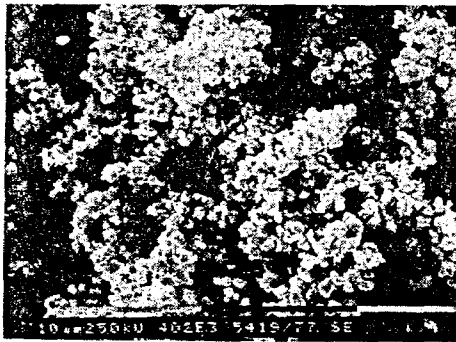


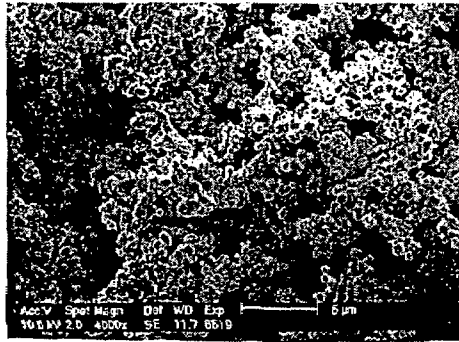
Fig. 3-2. Reduction steps of spray converted W-20wt%Cu nano powders



(a) 700°C 4hrs reduction  
powders.

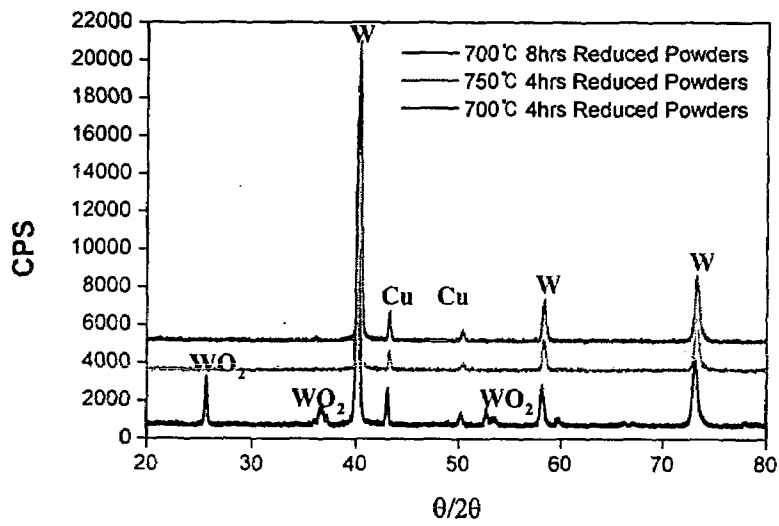


(b) 750°C 4hrs reduction  
powders.



(c) 700°C 8hrs reduction  
powders.

Fig. 3-3 Powders Morphology.



Powder	700 °C 4hrs Reduced	750 °C 4hrs Reduced	700 °C 8hrs Reduced
W powder size(nm)	39	42	44

Fig. 3-4. XRD analysis of reduction powders.

### 3-2. 분말의 성형 및 소결

분말은 성형은 실험에 맞게 3가지 크기로 하여주었다. 먼저 열전도도를 측정하기 위한 Laser Flash Method 시편의 경우  $\phi 13\text{mm}$ ,  $t=1.0\text{mm}$ , 열팽창계수를 측정하기 위한 TMA 시편의 경우  $\phi 10\text{mm}$ ,  $t=13\text{mm}$ 의 크기로  $200\text{Kg/cm}^2$  성형압으로 성형해주었다. 인장 시편의 경우는 dog-bone type으로 ASTM E-8M[36]에 제시된 시편 크기로 역시 같은  $200\text{Kg/cm}^2$  성형압으로 성형해주었다. 시편의 소결은 Fig. 3-5와 같은 소결 단계를 사용하여 소결해 주었다. 소결 시간은 1시간으로 고정된 후 소결 온도에 따른 소결 특성 및 열적 특성 변화를 살펴보기 위해서 소결 온도를  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$  까지  $50^\circ\text{C}$  간격으로 변화시켜주면서 승온 속도  $5^\circ\text{C/min}$ , 소결 분위기는  $\text{H}_2$  분위기로 소결하였다. 그리고 소결 온도 전에  $350^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 유지하여 parapin wax를 제거하여 주었으며,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하여 잔류 산화물을 제거하고 약간의 고상소결을 통하여 액상소결 거동을 촉진시키고자 하였다. 시편은 소결후로냉하였으며, 로가 식는 동안에도  $\text{H}_2$  분위기를 유지하여 주었다.

### 3-3. W/Cu 복합재료 특성 분석

#### 3-3-1. 밀도 측정 및 미세조직 측정

소결된 W/Cu 복합재료는 먼저 표면을 polishing해준 다음 ASTM D792[37]에서 규정된 Archimedes 원리를 이용한 액체 함침법을 적용하여 측정하였다. 이 때 액체는 물을 사용하였다. 액상 속에서 충분히 끓여 액상이 재료 내에 충분히 함침되도록 한 후 측정된 무게를  $M_b$ , 오븐 속에서 12시간 이상 건조한 후 측정된 시편의 무게를  $M_d$ 라고 하면 W/Cu 복합재료의 밀도  $\rho$ 는 다음과 같은 식에 의해서 계산된다.



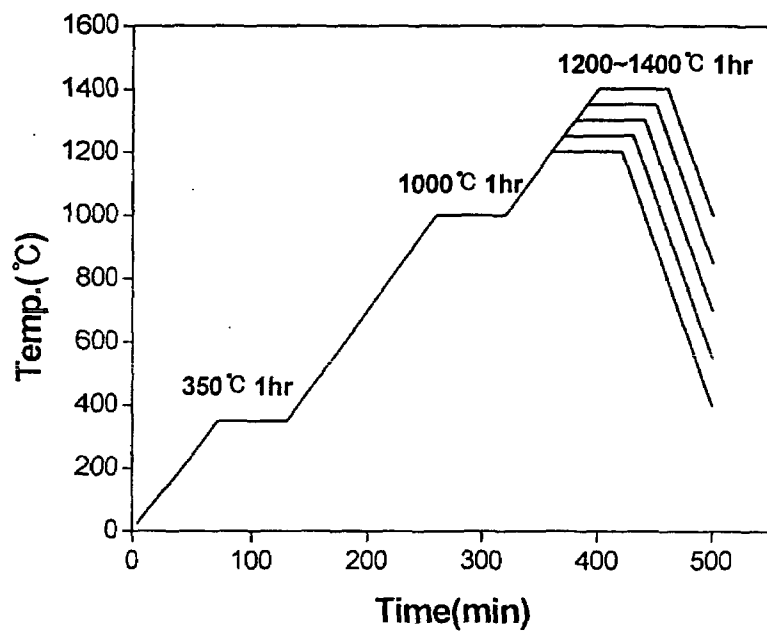


Fig. 3-5. Sintering steps of spray converted W-20wt%Cu nano powders

$$\rho = \frac{M_d}{M_d - M_l} \times \rho_{water} \quad (3-1)$$

미세조직의 경우는 0.5 $\mu$ m까지 시편 표면을 polishing한 후 etching을 하지 않고 HR-SEM을 통하여 관찰하였다.

### 3-3-2. 열전도도 측정

열전도도의 측정은 ASTM E 1461[38]에 규정된 Laser Flash Method를 통한 열확산계수 측정을 이용하여 측정하였다. 열확산계수 측정을 통해 열전도도는 앞서 서론에서 설명되었던 식(2-23)의 관계를 이용하여 계산된다.

$$K = \alpha \times \rho \times C_p \quad (2-23)$$

(단,  $K$ : 열전도도,  $\alpha$ : 열확산계수,  $\rho$ : 밀도,  $C_p$ : 비열)

여기서 밀도는 앞서 측정된 값을 사용하였으며, 비열은 Rule-of-Mixture를 이용하여 계산하였다. 본 실험에서 비열 계산과 실험 결과 예측에 사용된 W과 Cu의 data는 Table 3-1. 과 같다.

열확산계수의 측정은 상온에서 10<sup>-4</sup> torr 진공에서 측정하였다. 열확산계수의 측정은 총 5회 측정후 평균값을 사용하였다.

### 3-3-3. 열팽창계수 측정

열팽창계수 측정은 ASTM E 831[34]의 TMA를 이용한 열팽창계수 측정법을 사용하였다. 사용된 TMA는 Rheometric Scientific LTD.에서 제작된 TMA 1000을 사용하였다. 측정은 승온속도 5 $^{\circ}$ C/min으로 하여 상온에서 200 $^{\circ}$ C까지 2-cycle을 통해 측정하였다. 그리고, 측정된 값에서 50~100 $^{\circ}$ C 사이에서의 평균값을 열팽창계수로 취하였다.

Table 3-1. W, Cu basic properties.

Properties	W	Cu
Density (g/cm <sup>3</sup> )	19.25	8.93
Melting Point (°C)	3387	1083
Specific Heat (J/Kg · °C)	136	386
CTE (ppm/K)	4.5	16.6
Conductivity (W/mK)	174	396
Elastic Modulus (GPa)	411	145
Possion's Ratio	0.28	0.34

### 3-3-4. 인장실험 및 경도 측정

W/Cu 복합재료의 기본적인 기계적 특성을 측정하기 위해서 ASTM E-8M[38]의 실험방법을 통하여 인장실험을 실시하였다. 인장실험은 Instron 4206에서 실시하였으며, 시편의 표면은 사포 2000번까지 polishing 후 실험을 실시하였다. 경도 측정은 vickers 경도기를 사용하였으며, Load=1kg으로 표면을 1 $\mu$ m까지 polishing한 후 측정하였다.

## IV. 결과 및 고찰

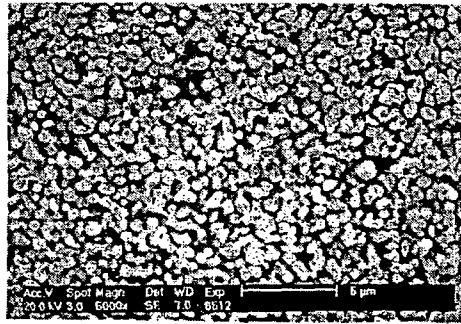
### 4-1. 분말 환원 온도에 따른 특성 변화

#### 4-1-1. 소결체의 밀도와 미세조직

분말 환원 온도에 따른 W-20wt%Cu 나노 복합재료의 미세조직은 Fig. 4-1과 같다. 미세조직의 경우 환원 분말에 관계없이 거의 같은 조직을 보여주고 있다. 하지만 밀도의 경우에는 700°C 8시간 분말의 경우가 가장 높고 700°C 4시간 분말이 가장 낮게 측정되었다. 이러한 원인을 분석하기 위해서 환원분말의 잔류 산소량을 측정해보았다. 측정 결과는 Table 4-1과 같았다. 이 때, 잔류 산소량이 많을수록 밀도가 낮음을 알 수 있다. 이를 통해 잔류 산소가 소결 도중 수증기로 환원되면서 이들 중 일부가 재료 내 entrap 되어 기공으로 잔류하기 때문에 잔류 산소량이 많을수록 밀도가 낮게 측정된 것으로 생각된다.

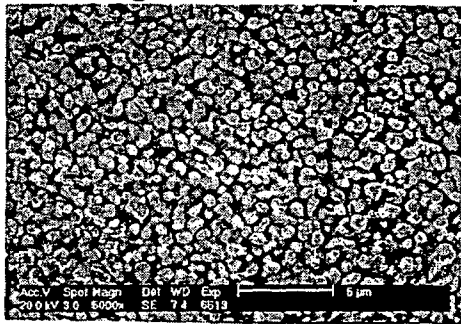
#### 4-1-2. 소결체의 열적 특성 평가 및 분석

분말 환원 온도에 따른 열전도도와 열팽창계수를 잔류 기공의 량에 따라 plot하면 Fig. 4-2와 같다. 결과에서 열팽창계수는 7.8 ppm/K 정도로 외국의 상용제품과 동일한 값을 보였지만 열전도도는 최고 235W/mK으로 외국 시제품의 195W/mK에 비하여 20%정도 우수한 값을 보여주었다. 이는 화학적인 방법을 사용하여 분말을 제조하여 불순물의 함량이 최소화 되었기 때문에 고순도의 W, Cu 입자를 제조할 수 있었기 때문에 우수한 특성을 보인다. 측정 결과에서 열팽창계수의 경우는 기공율에 따라서 7.5~7.8 ppm/K까지 잔류 기공량에 관계없이 거의 일정한 값을 보여주는 반면, 열전도도는 210 W/mk에서 235W/mK



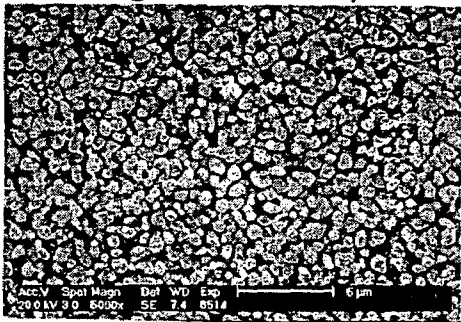
(a) Sintered 700°C 4hrs reduction  
Powders.

W grain size : 0.52 μm



(b) Sintered 750°C 4hrs reduction  
Powders.

W grain size : 0.54 μm



(c) Sintered 700°C 8hrs reduction  
powders.

W grain size : 0.55 μm

Fig. 4-1. Microstructures of sintered W-20wt%Cu

Table 4-1. Amount of remained oxygen with reduction conditions.

Reduction Conditions	700°C 4hrs	750°C 4hrs	700°C 8hrs
잔류 산소량(%)	2.36	0.37	0.3
Density (g/cm <sup>3</sup> )	14.98	15.15	15.4
Relative Density(%)	95.8	97.0	98.9

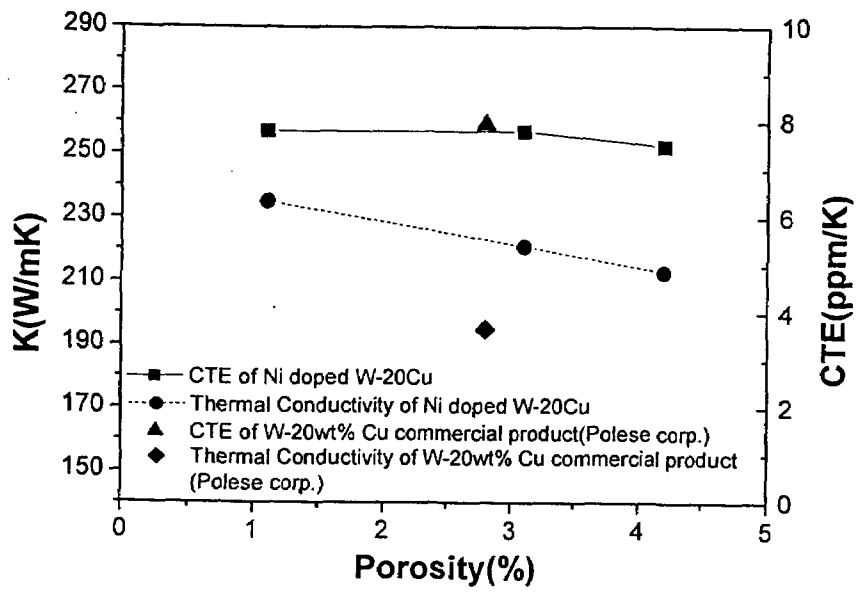


Fig. 4-2. Measured thermal conductivity and CTE of Sintered W-20wt%Cu Nano-composites



까지 기공량이 줄어들어 따라가서 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 기공량 증가에 따른 열전도도 감소의 원인을 분석하기 위해서 복합재료 열전도도 예측 model 중 maxwell model을 이용하여 model값과 측정값을 비교하여 보았다. 이 때, Maxwell model을 사용한 이유는 본 연구에 사용된 W-20wt%Cu 나노 복합재료는 Cu matrix에 W 강화재를 가지는 구형 강화재를 포함한 금속 복합재료라고 볼 수 있는데, maxwell model이 구형의 강화재를 가지는 금속복합재료에 대하여 특별히 계산된 model이기 때문에 비교 model로 선택하였다. Maxwell model은 기공이 없고 강화재와 matrix 계면사이의 반응이 없다고 가정하였을 때, 열전도도를 다음과 같은 식으로 나타내고 있다.

$$K_{W/Cu} = K_{Cu} \frac{\frac{K_W}{K_{Cu}} + 2 - 2V_w \left[1 - \frac{K_W}{K_{Cu}}\right]}{\frac{K_W}{K_{Cu}} + 2 + V_w \left[1 - \frac{K_W}{K_{Cu}}\right]} \quad (4-1)$$

이 식을 이용하여 계산된 열전도도와 측정된 값을 비교하면 Fig. 4-3과 같다. maxwell model의 예측값과 측정값이 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 model의 예측값과 실제 측정값의 차이는 앞서 maxwell model에서 기공과 계면반응이 없다는 가정과는 달리 기공과 계면의 영향으로 차이가 생긴 것으로 생각된다. 그래서, 이러한 값의 차이를 좀 더 살펴보기 위해서 maxwell model을 modification하여 보았다. 즉, W/Cu 복합재료의 경우 금속-금속 복합재료이므로, 계면에서의 열전도도 방해요인은 없다고 생각하고 기공의 존재로 인하여 열전도도가 감소한다고 보고 기공이 Cu matrix에 존재하며 구형의 모양으로 열전도도는 0으로 가정한 후 먼저 기공을 강화재로 보고 Cu matrix와 기공사이의 열전도도를 maxwell model을 사용하여 계산하였다.

$$K_{Cu \text{ with pore}} = K_{Cu} \frac{2 - 2V_{pore}}{2 + V_{pore}} \quad \left( \text{단, } V_{pore} = \frac{\text{Porosity}}{V_{Cu} + \text{Porosity}} \right) \quad (4-2)$$

이렇게 pore를 고려하여 계산된 Cu matrix의 열전도도 값을 W/Cu 복

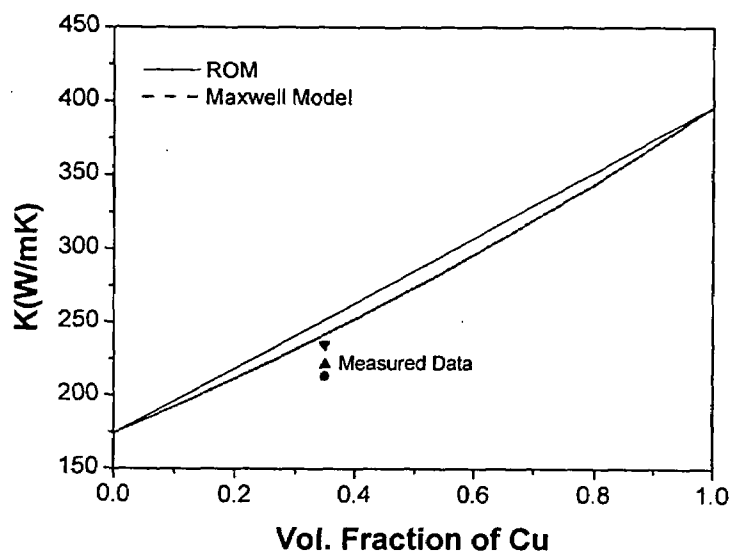


Fig. 4-3. Comparison measured thermal conductivity with predicted data using maxwell model.

합재료의 열전도도 계산에  $K_{Cu}$  대신에 넣어주어 열전도도를 계산하였다. 그 결과는 Fig. 4-4와 같다. 결과에서 볼 수 있듯이 pore를 고려한 modified maxwell model과 측정값이 거의 일치하는 것을 알 수 있으며 이를 통해서 밀도의 증가가 W-20wt%Cu 나노 복합재료의 열전도도 증가에 큰 효과가 있음을 알 수 있다.

## 4-2. 분말 소결 온도 변화에 따른 특성 변화

### 4-2-1. 소결체의 밀도와 미세조직

앞서 분말 환원에 따른 소결 특성을 살펴보았을 때 700°C 8시간 환원 분말의 경우가 밀도도 높고 열전도도도 가장 우수하였다. 이를 바탕으로 분말의 환원 조건은 700°C 8시간으로 고정하고 앞서 소결온도 변화에 따른 특성 변화를 살펴보기 위해서 Cu의 녹는점 1083°C 이상인 액상소결 온도 범위 1200~1400°C 까지 소결온도를 50°C 씩 변화 시켜 소결하였을 때 특성을 살펴보았다. 소결온도에 따른 미세조직과 W grain size, 밀도는 Fig. 4-5, 4-6과 같다. 1200°C까지는 소결밀도가 96% 정도로 낮게 측정되었으며, 1250°C 이상에서는 99% 이상의 소결 밀도를 얻을 수 있었다. 소결 온도에 따른 미세조직을 살펴보면 1200~1300°C 까지의 경우는 W grain size가 0.4~0.6 $\mu$ m 정도로 큰 차이가 없었으나, 1350°C와 1400°C에서는 W grain이 크게 증가하는 것을 볼 수 있었다. 1350°C 이상에서의 급격한 W grain 증가는 1350°C 근방에서 W과 Cu 사이의 약간의 고용도가 생기면서 이로 인하여 grain이 증가한 것으로 보인다.

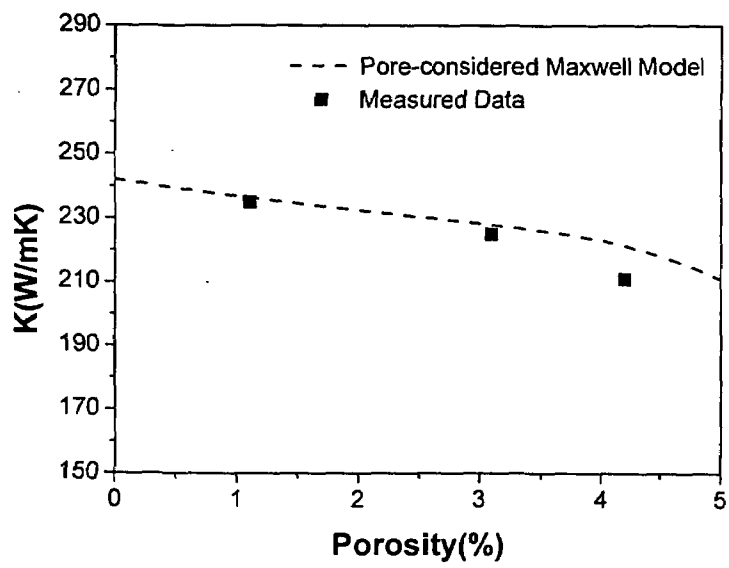
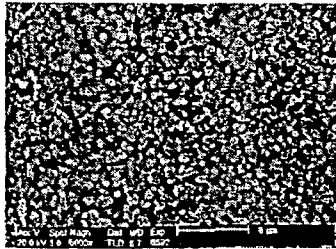
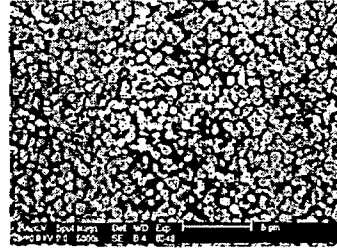


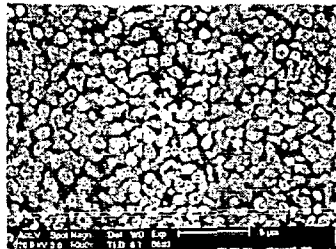
Fig. 4-4. Comparison measured data with pore-considered maxwell model



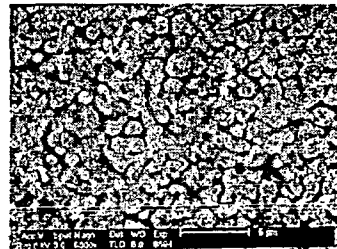
(a) Sintered 1200°C 1hr



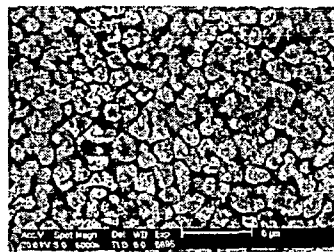
(b) Sintered 1250°C 1hr



(c) Sintered 1300°C 1hr



(d) Sintered 1350°C 1hr



(e) Sintered 1400°C 1hr

Fig. 4-5. Microstructure according to sintering temperatures

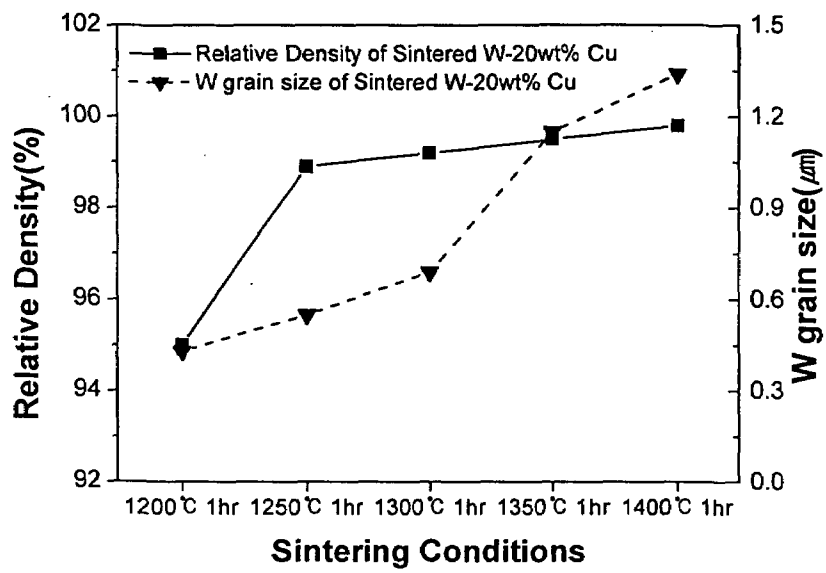


Fig. 4-6. Relative density and W grain size change with sintering temperatures.

#### 4-2-2. 소결체의 열적 특성 평가 및 분석

소결 온도에 따른 열적 특성은 열팽창계수의 경우 조성이 일정하면 미세조직이나 기공에 관계없이 거의 일정하므로 측정하지 않고 열전도도만을 측정하였다. 측정 결과는 Fig. 4-7과 같다. 결과를 보면 1250℃ 이상에서는 열전도도가 235W/mK에서 240W/mK으로 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, 이러한 결과를 토대로 W-20wt%Cu 나노 복합재료의 소결 온도는 1250℃ 1시간이 최적의 조건으로 생각된다. 또한, 앞서 기공을 고려한 maxwell model에서의 열전도도 예측값과 소결온도에 따른 기공을 변화에 의해 측정된 열전도도 값을 비교해보면 Fig. 4-8과 같다. 이 결과에서도 측정값이 기공을 고려한 maxwell model과 일치함을 알 수 있다.

#### 4-3. 소결 활성화제 Ni, Co가 첨가된 W-20wt%Cu 나노 분말 소결체 특성

##### 4-3-1. 소결체의 밀도와 미세조직

앞선 실험을 통해 열적 특성을 최적화할 수 있는 분말 환원 조건과 소결조건을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 분말 제조 공정 도중에 첨가 될 수 있는 불순물들중 소결 특성과 열적 특성에 큰 영향을 줄 수 있는 Ni, Fe, Co가 첨가되었을 때 열적 특성을 평가하였다.

먼저 소결은 1250℃ 1hr 동안 하였으며, 열팽창계수 시편의 경우 Ni는 0.05, 0.1, 0.5wt%를 첨가한 분말과 Co의 경우는 0.5wt% 첨가한 분말만을 소결하여 측정하였으며, 열전도도는 Ni, Co를 각각 0.05, 0.1, 0.5wt%를 첨가한 분말을 모두 소결하여 측정하였다. 이 때, 측정된 밀

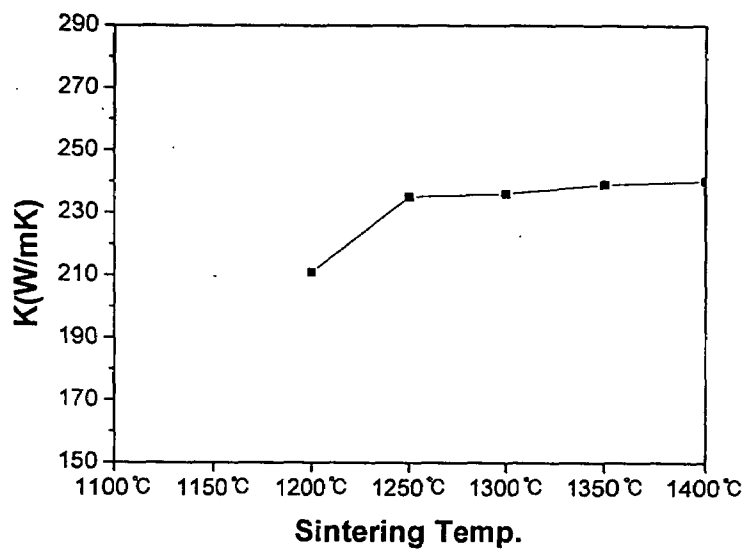


Fig. 4-7. Thermal conductivity change with sintering temperature



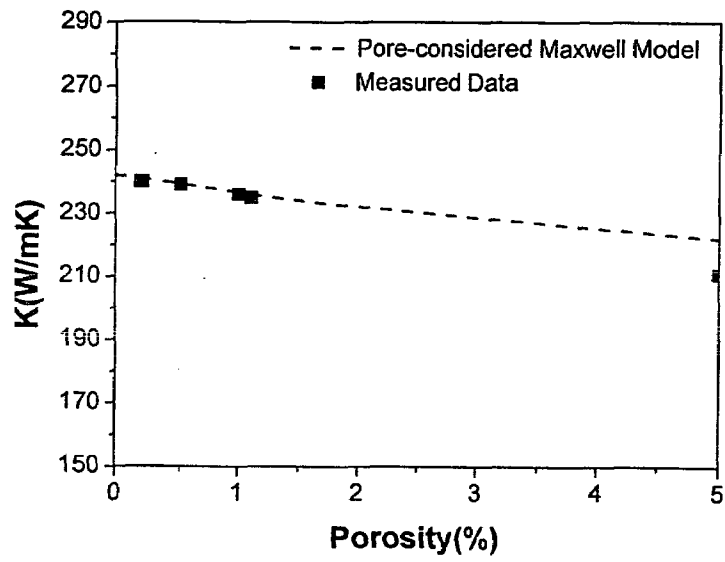


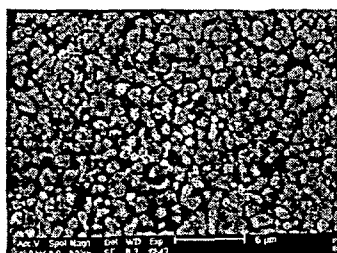
Fig. 4-8. Comparison measured data with pore-considered maxwell model

도와 미세조직은 Fig. 4-9과 Fig. 4-10과 같다. 밀도는 Ni, Co 의 첨가량이 증가할수록 증가하였으며, 특히 Co의 경우는 0.5wt% 첨가된 경우 full density를 나타냈다. 그리고 W grain size 역시 첨가물량이 증가할수록 증가하였으며, 특히 Co 의 경우 크게 증가함을 알 수 있었다. 이들 불순물이 첨가되었을 때 불순물의 효과는 Ni의 경우 Cu에 100% 녹아 고용체를 이루면서 이 고용체가 W과 어느정도 고용도를 가지게 되어 소결을 활성화시키며, Co의 경우는 Cu와의 고용도가 매우 낮고 W과  $W_6Co_7$ 의 금속간화합물을 생성하면서 이들이 W 이동의 경로가 되면서 W 입자유동을 활성화하여 소결특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.[13,39]

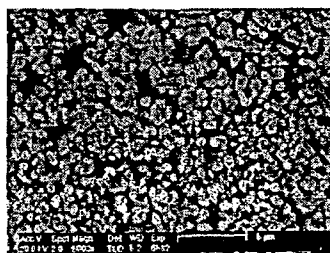
#### 4-3-2. 소결체의 열적 특성 평가 및 분석

Ni, Co가 첨가되었을 경우 열팽창계수의 변화는 Fig. 4-11(a)과 같다. 앞서 기공의 경우처럼 미량 불순물 첨가에는 열팽창계수의 큰 변화 없음을 확인할 수 있었다.

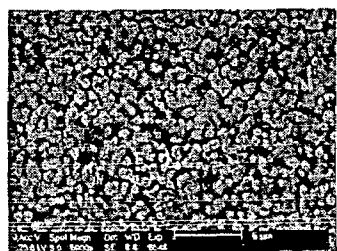
Ni, Co가 첨가되었을 때 열전도도 변화는 Fig. 4-11(b)과 같다. 결과를 보면 Ni이 첨가되었을 경우 Co가 첨가된 경우 비해 열전도도 감소가 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. Ni의 경우는 앞서 말한 경우와 같이 Cu와 100% solid solution을 이루기 때문에 Cu matrix가 Ni과 Solid solution을 이루면서 열전도도가 감소함에 따라 W/Cu 복합재료 전체 열전도도가 감소한 것이다. 이를 확인하기 위해서 Cu에 Ni이 첨가될 때 열전도도 변화를 이용하여 앞서 열전도도 예측에 사용된 pore를 고려한 modified maxwell model을 이용하여 열전도도를 예측해 보았다. 이 때, 첨가된 Ni의 양은 W/Cu 전체에 대한 것이 아닌 Cu에 대한 Ni의 상대량을 사용하였다. Ni이 첨가될 때 Cu의 열전도도 변화는 Fig. 4-12[40]과 같으며 이 값을 이용하여 modified maxwell model로 Ni 첨



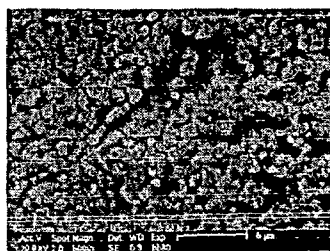
(a)Ni 0.05wt%



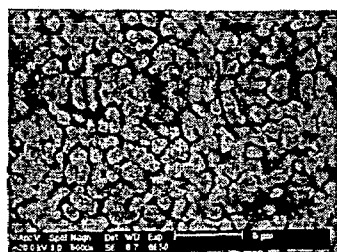
(d)Co 0.05wt%



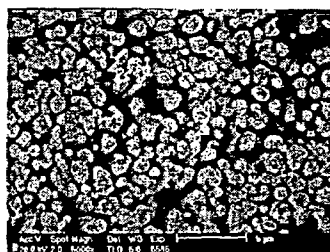
(b)Ni 0.1wt%



(e)Co 0.1wt%

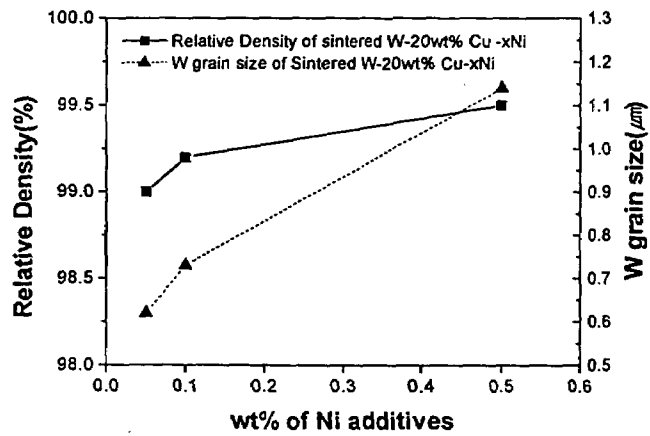


(c)Ni 0.5wt%

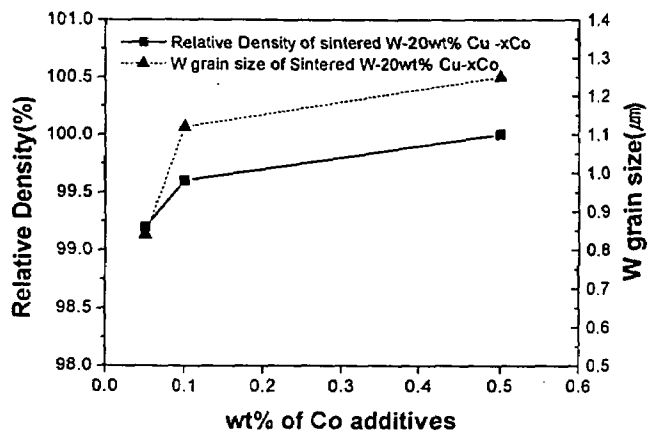


(f)Co 0.5wt%

Fig. 4-9. Microstructure according to added Ni or Co concentration.

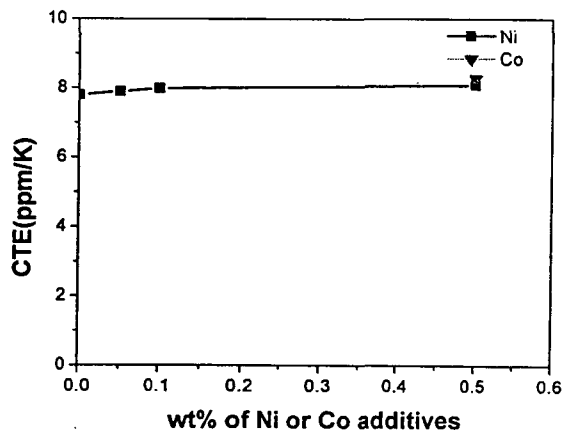


(a)Ni

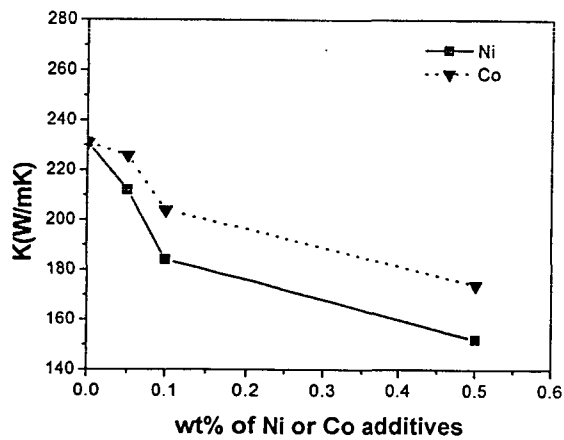


(b)Co

Fig. 4-10. Relative density and W grain size according to added Ni or Co concentraion



(a) CTE change with Ni or Co additives.



(b) Thermal Conductivity changes with Ni or Co additive

Fig. 4-11. Thermal properties change with added Ni or Co concentration

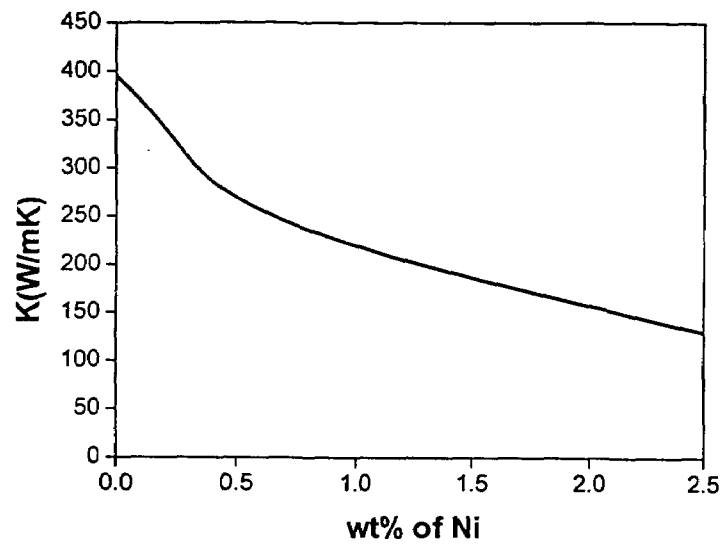


Fig. 4-12. Thermal conductivity change of Cu matrix with added Ni concentration

가에 따른 열전도도를 예측한 결과는 Fig. 4-13와 같다. Co의 경우도 Ni과 동일하게 Cu matrix와 solid solution을 이룬다고 생각하고 Co 첨가에 따른 Cu matrix의 열전도도 변화 Fig. 4-14[41]를 이용하여 Ni과 같은 방법으로 계산해보면 그 결과는 Fig. 4-15와 같다. 여기서 Co의 경우는 Ni의 경우와는 달리 측정값과 모델을 이용한 예측값이 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 설명했듯이 Co가 Cu에 녹는 것이 아니라 W과  $W_6Co_7$  intermetallic compound를 형성하고 이로 인해 Cu에 녹는 Co의 양이 감소하였기 때문에 Ni과는 다른 열전도도 감소 양상을 보인 것으로 생각된다.

#### 4-4. W-20wt%Cu 나노 복합재료의 상온 기계적 특성

##### 4-4-1. 상온 인장실험

인장실험의 경우 ASTM E-8M에 규정되어 있는 시편크기가 매우 커 size effect로 인하여 1400°C에서 1시간 소결하더라도 소결밀도가 98% 정도였다. 그래서, 소결온도를 1450°C까지 올려서 소결하여서 full density의 소결체를 얻을 수 있었다. 이 때 인장 실험 결과는 Fig. 4-16과 같다. 결과에서 밀도에 따라 인장 특성이 큰 차이를 보임을 알 수 있다. Strain과 UTS는 밀도가 증가할수록 증가하였으며, full density에서만 Y.S(Yield Strength)를 관찰할 수 있었다. Fig. 4-17의 파단면 관찰을 통해서 full density의 소결체의 경우는 입계 파괴를 통해 파괴가 일어났음을 알 수 있으며, 밀도 93%로 낮은 시편의 파단면의 경우 입계 파괴의 흔적보다는 파면 곳곳에 기공이 존재하여 기공을 통해 시편이 뜰어져나갔음을 알 수 있고 이러한 영향으로 밀도가 낮은 경우 낮은 strain 과 인장강도를 가짐을 알 수 있었다.

인장강도에 미치는 기공의 영향을 살펴보기 위해서 분말성형체의 인

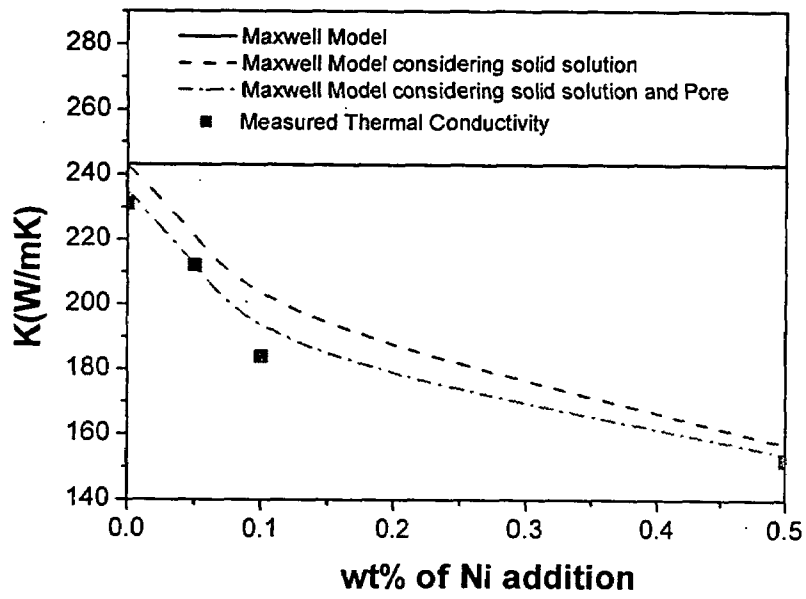


Fig. 4-13. Comparison measured data with predicted thermal conductivity



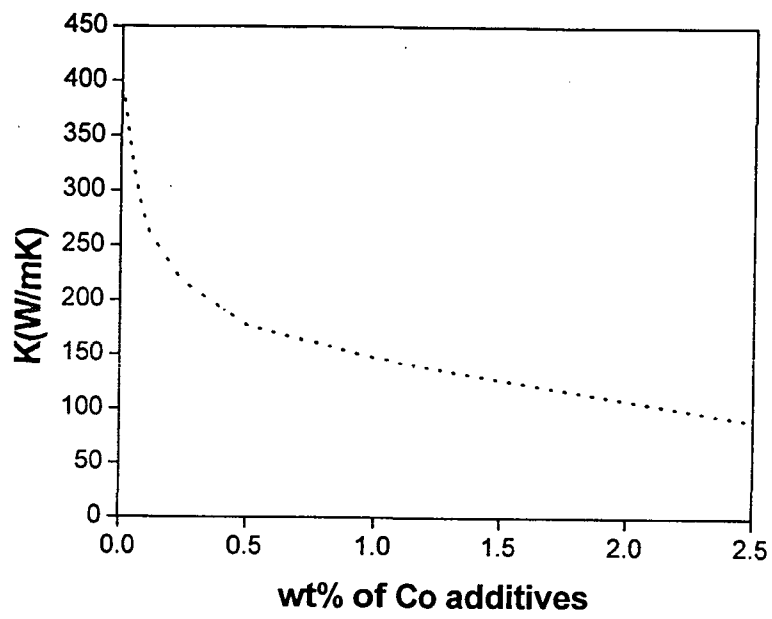


Fig. 4-14. Thermal conductivity change of Cu matrix with added Co concentration

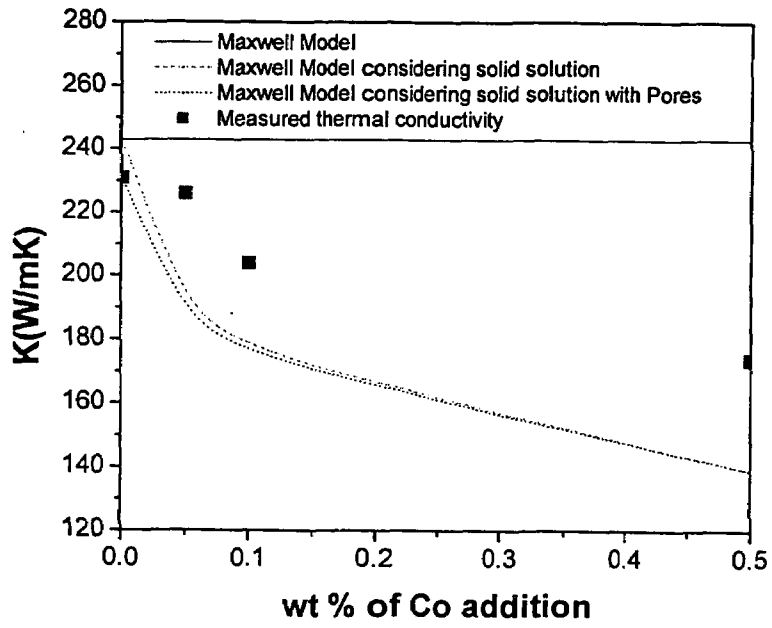


Fig. 4-15. Comparison measured data with predicted thermal conductivity

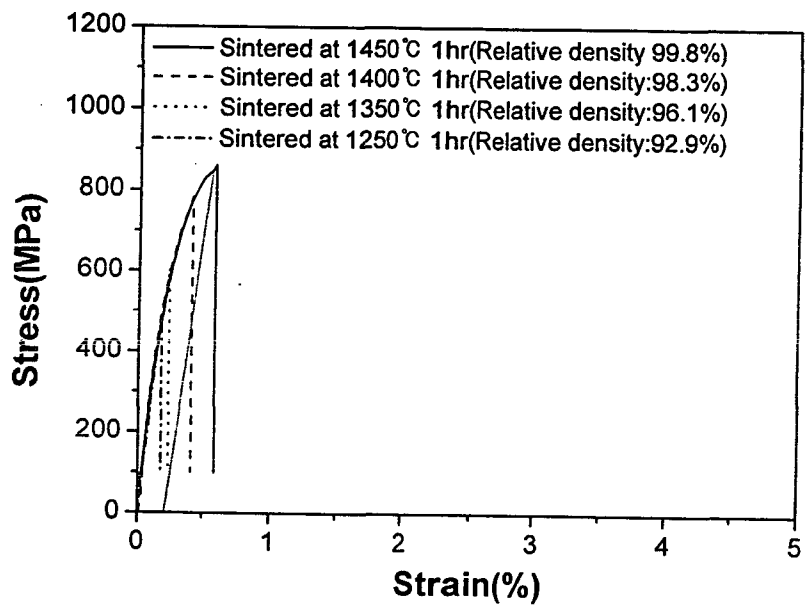
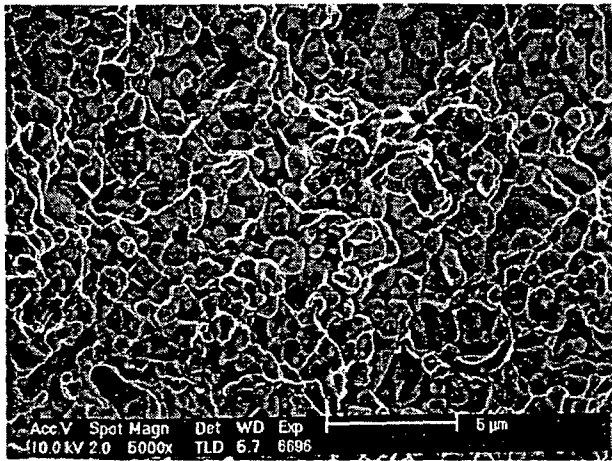
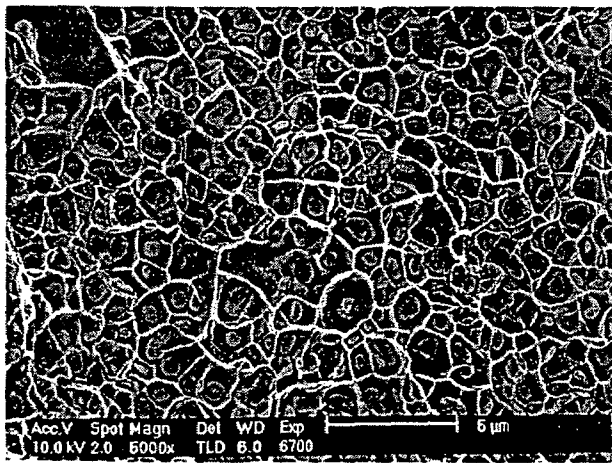


Fig. 4-16. Strain-Stress curve of W-20wt%Cu



(a)Relative Density : 92.9%



(b)Relative Denisty : 98.3%

Fig. 4-17. Fracture Surface of W-20wt%Cu

장강도와 상대밀도의 상관관계에 대해서 제시된 여러 가지 수식들 중에서 가장 널리 받아들여지고 있는 Sequire[42]에 의해서 제시된 지수함수 관계식을 이용하였다. Seuire의 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\sigma}{\sigma_F} = \exp(-k \cdot p) \quad (4-3)$$

이 때  $\sigma$ 는 P 만큼의 기공률(porosity)를 가지는 분말 성형체의 인장강도이고,  $\sigma_F$ 는 이론밀도를 가지는 분말성형체의 인장강도이다. 그리고 K는 상수이며 P는 분말소결체의 기공률이다. 앞선 인장 실험 결과로 식(4-3)의 양변에 자연로그를 취한 후 plot해보면 Fig. 4-18과 같고 여기서 K값을 구해보면 W-20wt%Cu의 K값은 대략 8.67를 얻을 수 있다. 이 값을 다른 분말 성형된 재료와 비교해보면 분말 성형된 철이 7-7.9, 알루미늄 또는 지르코니아는 7정도로 이들보다는 크지만 SiCw/2124Al의 15.5 보다는 작은 값을 가짐을 알 수 있다. 상수 K 값은 공공의 크기와 모양에 관계된 것으로 알려져 있으며[43] W/Cu 나 SiCw/2124Al 과 같은 금속복합재료가 K 값이 다른 재료에 비하여 크다는 것은 인장강도가 기공을 변화에 민감하다는 것을 알 수 있다. 금속복합재료가 다른 재료에 비하여 기공율에 민감한 원인으로서는 날카로운 기공의 모서리부분에 응력집중이 일어나고 또한 기공이 대부분 W 과 Cu 계면에 존재하여 기지(Cu)에서 강화재(W)로 응력전달이 일어날 때 기지와 강화재 사이의 계면 넓이가 급격히 감소하여, W의 응력분담이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4-4-1. Microhardness test

경도 측정 시편의 경우 시편의 경우 시편 크기가 크지 않아서 125 0℃ 이상에서는 99%이상의 밀도를 얻을 수 있었다. 소결 온도에 따른 경도 측정 결과는 Fig. 4-19(a)와 같다. 그림에서 경도가 소결온도에 따

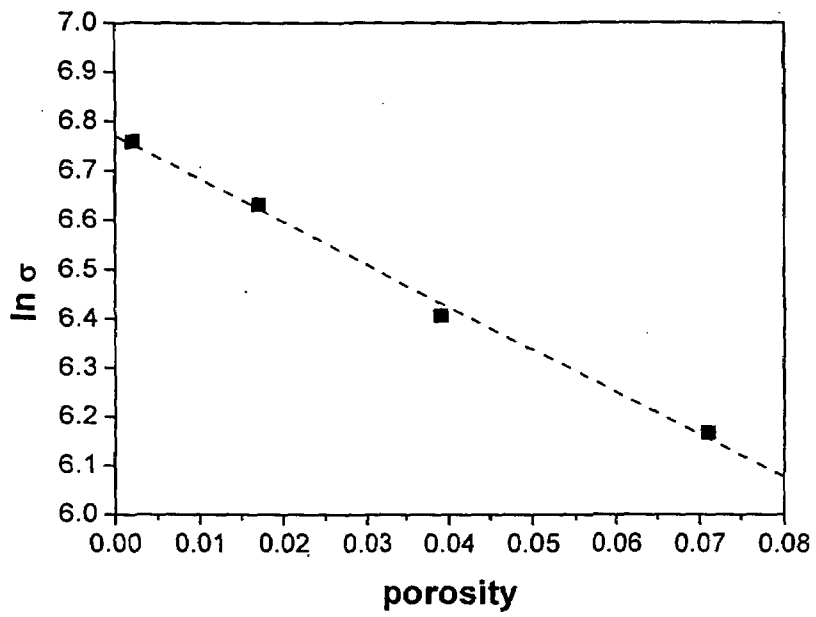
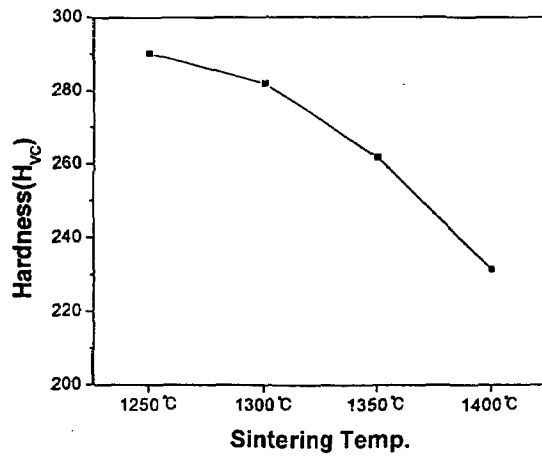
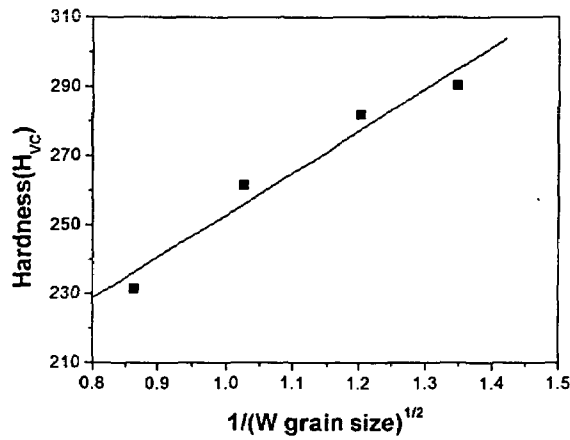


Fig. 4-18.  $\ln(\text{UTS})$  vs. porosity graph.



(a) Microhardness vs. Sintering Temperature



(b) Microhardness Vs.  $1/(W \text{ grain size})^{1/2}$

Fig. 4-19. Microhardness of W-20wt%Cu according to sintering temperature and  $1/(W \text{ grain size})^{1/2}$

라 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 기공율의 차이가 거의 없기 때문에 소결온도가 증가할수록  $W$  입자 크기가 커지고 이로 인하여 hall-petch 관계식에서와 같이 경도는 감소하는 것으로 생각된다. hall-petch 식의 관계를 고려하여  $\frac{1}{\sqrt{W \text{ grain size}}}$  에 대하여 경도를 도시하면 Fig. 4-19(b) 같이 직선적이 관계를 얻을 수 있다.



## V. 결론

1. Spray Conversion 법을 이용하여 제조된 W-Cu 나노 분말을 이용하여 W-20wt%Cu 나노분말을 제조, 소결한 경우 분말 제조시 잔류 산화물량을 최소로 해줄 수 있는 700°C 8시간 동안 환원한 분말의 경우 1250°C 1시간 소결을 통해 상대밀도 99%의 균일한 소결체를 얻을 수 있었으며, 열적 특성의 경우 기존의 상용 제품에 비하여 열팽창계수는 7.8 ppm/K로 비슷하면서 열전도도의 경우는 235 W/mK으로 20%정도 우수한 소결체를 제조할 수 있었으며 이러한 우수한 열전도도는 화학적 방법을 사용하여 분말을 제조하여 고순도의 W,Cu 분말을 얻을 수 있었기 때문이다.
2. W-20wt%Cu 나노분말 소결체의 열팽창계수는 기공율에 관계없이 일정한 값을 보였지만 열전도도의 경우는 기공율에 민감하게 변화하였으며 기공율에 따른 열전도도의 값은 구형의 강화제를 가지는 금속복합재료의 열전도도를 예측하는데 사용되는 Maxwell model에서 기공에 의한 Cu matrix의 열전도도를 고려한 modified maxwell model을 통한 예측값과 일치하는 값을 보여준다.
3. W-20wt%Cu 나노분말을 이용하여 소결 시간은 1시간으로 고정하고 소결 온도를 1200°C~1400°C 까지 변화시켜준 경우 소결 밀도와 W grain size는 소결온도가 높을수록 증가하였으며, 열전도도의 경우는 1200°C는 낮은 밀도로 210 W/mK정도의 낮은 값을 가지지만 1250°C부터 99%이상의 상대밀도를 가지기 때문에 235~240W/mK의 높은 값을 가진다.
4. W-20wt%Cu 나노분말에 Ni과 Co를 각각 첨가하여 소결한 경우 첨가되는 Ni과 Co의 양이 증가할수록 밀도와 W grain size가 증가하였으며 Co가 첨가된 경우가 Ni의 경우보다 그 증가정도가 컸다. Co와 Ni의 첨가되었을 때, 열적 특성의 변화를 관찰해본 결과 열팽창계수의 경우

는 Co와 Ni이 0.5wt% 첨가될 때까지는 큰 변화를 보이지 않았으나 열전도도의 경우는 미량의 첨가만으로 크게 감소하는 경향을 보여주었으며 Ni의 경우가 Co보다 열전도도 감소 경향이 컸다. 열전도도가 감소하는 원인은 Ni의 경우 소결온도에서 Cu와 100% solid solution을 이루면서 Cu matrix의 열전도도를 감소시켜주기 때문이며, Co의 경우는 W과  $W_6Co_7$ 의 intermetallic compound를 이루면서 이들 intermetallic compound가 열전도를 방해하고 또한 Cu matrix에 녹는 Co의 양을 줄여줌으로서 상대적으로 Ni에 비하여 Co의 경우가 열전도도 감소가 낮게 나타났다.

5. W-20wt%Cu의 인장특성의 경우 인장 강도와 연실율은 기공율에 크게 변화하여 인장강도와 기공의 관계를 나타내는 상수 K가 8.67로 일반적인 금속분말소결체에 비하여 높은 값을 보여주어 인장강도의 기공 의존도를 확인 할 수 있었으며, full density를 이루는 시편에서 최대인장강도 862MPa, Yield strength는 840MPa, 최대 연신율은 0.67% 였으며 Young's modulus는 235GPa였다. 1250°C~1400°C까지 온도를 바꾸면서 소결한 소결체의 vickers 경도 측정 결과 1250°C 1시간 소결 시편이 290 H<sub>v</sub>로 가장 높은 경도를 보여주었으며, 소결온도가 높아질수록 경도는 낮아졌다. 이는 소결온도가 높을수록 W grain size가 증가하기 때문에 Hall-Petch 관계식에 의하여 경도가 감소한 것으로 생각된다.

## VI. 참고 문헌

1. E. L. Frantz, U. S. Patent 4,158,719, July 19 1977
2. A. H. Kumar and R. R. Tummala, JOM, 1992, vol.44, pp 10-14
3. C. Williams, Ceramic Bulletin, 50 (1991) 714.
4. J. S. Lee, H. H. Hwang and H. Shin, Int. J. Refractory Metals and Hard Materials, 9 (1990) 46
5. H. Kronmuller, NanoStructured Materials, 6 (1995) 157
6. C. Vobloh and H. Micklitz, NanoStructrued Materials, 6 (1995) 815
7. H. Gleiter, NanoStructured Materials, 6 (1995) 3
8. R. W. Siegel, Nanostructured Materials, 3 (1995) 18
9. B. Gunther and A. Kumpmann, Nanostructured Materials, 1 (1992) 27
10. G. M. Chow and A. S. Edelstein, Nanostructured Materials, 1 (1992) 107
11. C. C. Koch and Y. S. Cho, Nanostructured Materials, 1 (1992) 207
12. B. H. Kear and L. E. McCandlish, Nanostructured Materials, 1 (1992) 119
13. J. L. Johnson and R. M. German, American Powder Metallurgy Institute, vol.30, No.1 (1994) 91
14. N. L. Oh, D. G. Kim, M. J. Suk, Y. H. Kim, Y. D. Kim and I. H. Moon, J. Korean Powder Metallurgy Institute, vol.7, No.3 (2000) 154
15. N. Ichinose, Y. Ozaki and S. Kashu, "Superfine Particle Technology", 1988
16. R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt, Phy.

- Letter, 102A (1986) 365
17. H. Gleiter, *Prog. in Mater. Sci.*, 33 (1990) 4
  18. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth and B. H. Kear, *Nanostructured Materials*, 4 (1994) 345
  19. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth and B. H. Kear, *Nanostructured Materials*, 4 (1994) 507
  20. 한국기계연구원, 나노 구조 재료 기술 개발 제1차년도 연구보고서
  21. R. W. Powell and R. E. Taylor, *Rev. Int. Hautes Temp. et Refract.*, 7 (1970) 298
  22. R. W. Taylor, W. D. Kimbrought and R. W. Powell, *J. Less-common Metals*, 25 (1971) 369
  23. R. W. Taylor, *High Temp. High Press.*, 13 (1981) 9
  24. A. Cezairliyan, M. S. Morse and C. W. Beckett, *Rev. Int. Hautes Temp. et Refract.*, 7 (1970) 382
  25. A. Cezairliyan, *J. Res. NBS*, 75C01 (1971) 7
  26. A. Cezairliyan and A. P. Miller, *Int. J. Thermophys.*, 1-3 (1980) 317
  27. W. J. Paker, C. P. Jenkins, C. P. Butter, G. L. Annett, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 1679
  28. T. Arai, T. Baba and A. Ono, *High Temp.-High. Press.*, (1987) 369
  29. S. C. Bae, D. J. Lim, *J. Korea Society of Mechanical Engineerings*, 14 (1990) 157
  30. Y. Takahashi, *J. Thermophysical Properties*, 1 (1987) 3
  31. 국립공업기술원, 공업기반 기술개발사업 최종보고서, 통산산업부, 1995
  32. Y. Teramoto, *Analytical Sciences*, vol.6 (1990) 635

33. N. Nakomura and Y. Teramoto, Netsusokutei no Shinpo, vol.5, (1987) 79
34. ASTM E 831, Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis, 1993
35. N. Matsumori, J. Penn, N. Nakamura and Y. Teramoto, Abstract for Symposium on Materials Charact. by Thermomechanical Analysis in 1990.
36. ASTM E-8M, Standard TEST Method for Tension Testing of Metallic Materials[Metric], 1997
37. ASTM D792, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, 1998
38. ASTM E 1461, Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by the Flash Method, 1992
39. J. L. Johnson and R. M. German, Metallurgical Transactions A, Vol.24, (1993) 2369
40. C. R. Barrett, W. D. Nix and A. S. Tetelman, The Principle of Materials Science Engineering, 1996
41. <http://www.midwlee.bizland.com/cu.htm>
42. A. Sequire, Trans. AIME, 171(1942)485
43. H. E. Exner and D. Pohl, Powder Metall. Int., 10(1978)193