

유성볼밀링 및 스파크 플라즈마 소결법으로 제조한 Mo-5~20 wt%. Cu 합금의 열적 특성

이한찬^{1,2}, 문경일², 신백균^{1,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

² 한국생산기술연구원 열처리그룹

Thermal Property of Mo-5~20 wt%. Cu Alloys Synthesized by Planetary Ball Milling and Spark Plasma Sintering Method

Han-Chan Lee^{1,2}, Kyoung-Il Moon², and Paik-Kyun Shin^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

² Korea Institute of Industrial Technology, Heat Treatment R&BD Group, Siheung 15014, Korea

(Received June 12, 2016; Revised July 23, 2016; Accepted July 24, 2016)

Abstract: Mo-Cu alloys have been widely used for heat sink materials, vacuum technology, automobile, and many other applications due to their excellent physical and electric properties. Especially, Mo-Cu composites with 5 ~ 20 wt.% copper are widely used for the heavy duty service contacts due to their excellent properties like low coefficient of thermal expansion, wear resistance, high temperature strength, and prominent electrical and thermal conductivity. In most of the applications, highly-dense Mo-Cu materials with homogeneous microstructure are required for better performance. In this study, Mo-Cu alloys were prepared by PBM (planetary ball milling) and SPS (spark plasma sintering). The effect of Cu with contents of 5~20 wt.% on the microstructure and thermal properties of Mo-Cu alloys was investigated.

Keywords: Planetary ball milling, Spark plasma sintering, Mo-5~20 wt%. Cu alloy, Thermal property

1. 서 론

Mo-Cu 합금은 우수한 열-전기 전도성을 가지며 Cu 함량에 따른 열팽창계수 조절이 가능한 특징을 가지고 있다. 이러한 특성을 가지고 있는 Mo-Cu 합금은 방열판, 반도체 디바이스, 전기 및 전자 부품 등 다양한 응용분야에 적용되고 있다 [1-6]. 하지만 이러한 우수한

특성 및 응용분야를 가짐에도 불구하고 Mo와 Cu는 액상 및 고상에서 고용구간이 거의 없기 때문에 Mo와 Cu를 서로 합금화 하기는 매우 어렵다 [7]. 현재 Mo-Cu 합금을 제조하는 방법으로는 spray drying, injection molding, electrolyteless plating 등이 있지만 이러한 방법들은 공정이 복잡하고 제조된 Mo-Cu 합금의 조성과 조직 균일도가 떨어진다. 이러한 방법들은 Mo-Cu 합금의 우수한 열-전기 전도성을 저하시키는 요인이다 [8-13].

본 연구에서는 공정의 복잡한 문제를 해결하고 우수한 열적 특성을 갖는 Mo-Cu 합금을 제조하기 위해 유성볼밀링(planetary ball milling, PBM) 및 스파크

a. Corresponding author; shinsensor@inha.ac.kr

플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS) 공정법을 사용하였다. PBM은 공정이 간단하고 일반 볼밀링(ball milling, BM) 공정보다 더 높은 에너지를 사용하는 밀링법이므로, 매우 미세한 분말제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다 [14-17]. SPS 공정은 전류를 통전시켜 내부의 분말이 방전되어 플라즈마를 생성시키는 원리이다. 다른 소결공정에 비해 소결시간이 짧아 입자 성장을 최대한 줄일 수 있어 미세한 결정립을 가지는 소결체 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다 [18,19].

본 논문에서는 Mo와 Cu의 고용성 문제로 Mo-Cu 합금이 균일한 조직 및 조성을 가지지 못하는 문제점을 해결하기 위해 PBM 공정을 이용한 기계적 합금화 방법으로 Mo-Cu 합금분말을 제조하였다. 또한 SPS 공정법으로 분말을 소결하여 고밀도의 Mo-Cu 합금을 제작하였다. 이렇게 제조한 Mo-Cu 합금분말의 입도를 확인하기 위해서 입경 분석(particle size analysis, PSA)을 수행하였고, 분말의 형상과 조성을 확인하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 에너지 분산형 분광분석(energy dispersive spectrometry, EDS)을 수행하였다. 또한 분말을 이용하여 제작한 Mo-Cu 합금은 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였고, 열기계학적 분석(thermo mechanical analysis, TMA)을 통하여 합금의 열적 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Mo-Cu 합금분말 제조 및 특성 분석

본 연구에서 사용된 원료분말은 Mo 및 Cu이다. Mo 분말의 순도는 99.95%이며 평균입도는 19.8 μm 이다. Cu 분말의 순도는 99.6%이고, 평균입도는 10.9 μm 이며 이 두 원료분말을 이용하여 Mo-5 ~20 wt% Cu 조성의 합금분말을 제조하였다. 분말 제조는 고에너지 볼밀인 PBM (FRITSH, Pulverisette 5) 장비를 사용하였다. 밀링 용기는 2개의 지르코니아 용기를 사용하였고 용기의 부피는 500 ml이다. 분말의 분쇄를 위한 볼은 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 사용하였다. 용기와 볼을 지르코니아로 사용한 이유는 내마모 특성이 좋아 고경도 소재를 볼밀링 하는 것이 가능하기 때문이다. 볼과 분말의 비율(ball to powder ratio, BPR)은 무게비로 10:1로 고정하였고 밀링공정 시 높은 에

너지에 따른 분말의 웰딩 문제와 분말의 산화 문제를 해결 위해 분산제(stearic acid)를 4 g 넣었으며, 용기 내부는 Ar 가스 분위기로 하였다. PBM 밀링은 60시간 까지 수행하였고, 속도는 300 RPM으로 고정하였으며, Mo와 Cu 조성을 각각 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu로 다르게 하여 공정을 수행하였다. 분말 추출 시 glove box 안에 Ar 가스 분위기를 조성하여 추출을 진행하였고, 추출 후 분말의 산화를 방지하기 위해 밀폐용기에 보관하였다.

표 1은 PBM 공정을 이용하여 제조한 분말의 공정조건표이다. 추출한 분말의 입도를 확인하기 위해 분말 입도분석기(Microtrac, Microtrac Zetatract)를 이용하였고, 분말의 형상 및 조성을 확인하기 위해 SEM & EDS (HITACHI HIGH TECHNOLOGY, HITACHI SU5000) 분석을 수행하였다.

Table 1. Process conditions of planetary ball milling (PBM).

Equipment	Pulverisette 5
Powder purity	Mo: 99.95% Cu: 99.6%
Powder particle size	Mo: 19.8 μm Cu: 10.9 μm
Bowl(500 ml), Ball(5 mm) material	Zirconia
BPR (ball to powder ratio), Dispersant content(stearic acid)	10:1, 4 g
Atmosphere	Ar
Milling time	0~60 hour
RPM	300
Compositions	Mo- 5, 10, 15, 20 wt% Cu

2.2 Mo-Cu 합금 제작 및 특성 분석

PBM 공정으로 제조한 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금분말을 SPS(DR.SINTER, SPS-625) 공정을 이용하여 소결하였다. 고강도 흑연 몰드에 Mo-Cu 분말을 충전시킨 후, 전류 통전을 위한 전극으로 사용하는 흑연 편치를 상하에 배치하였다. 몰드 내벽에는 $\varnothing 3$ 크기의 구멍을 뚫어 R-type 열전대를 삽입하였고, 몰드와 편치를 위, 아래 동심을 맞춰 중심을 맞췄다. 진공분위기에서 소결을 진행하기 위해서 로터리 펌프와 부스터 펌프를 이용하여 2 mTorr까지 진공 분위기를 조성하였다.

Table 2. Processes conditions of SPS (spark plasma sintering).

Model name	SPS-625
Process pressure	2×10^{-3} Torr
Sintering time	15 Minute
Sintering temperature	1,000°C
Sintering pressure	30, 40, 50 MPa
Powders compositions	Mo- 5, 10, 15, 20 wt% Cu

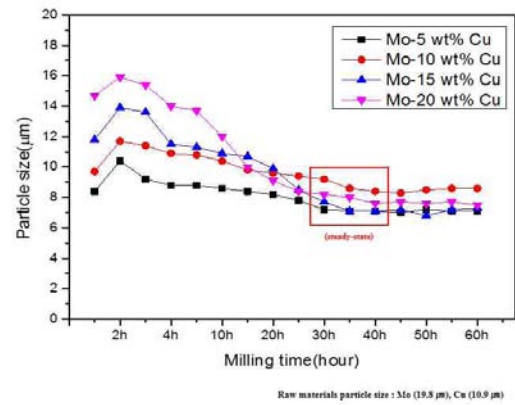
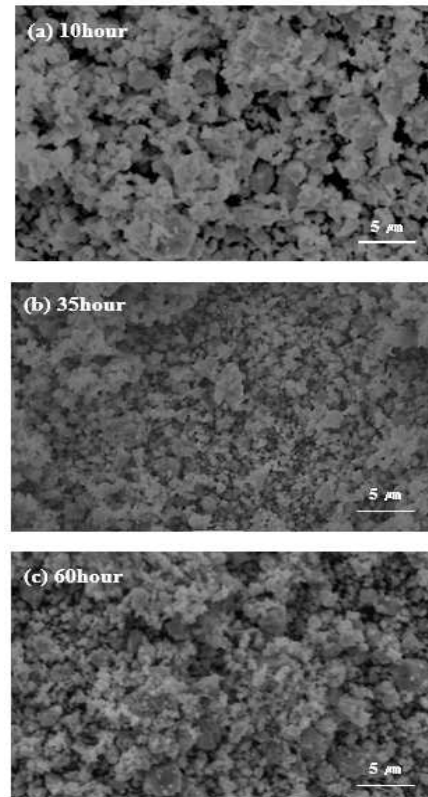
소결온도는 1,000°C로 고정하였고 승온 속도는 90°C/min로 정했으며, 1,000°C에서 4분간 유지하여 총 소결시간은 15분이었다. 공정압력은 30, 40, 50 MPa로 정하여 실험을 수행하였다. 제작한 소결체의 크기는 직경 $\phi 20$, 길이는 10 mm이었다.

표 2에 SPS 공정조건을 제시한다. 제작한 소결체는 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였고 가장 밀도가 높았던 조건을 최적조건으로 정하였으며, TMA (SETARAM Instrumentation, SETSYS TG-DSC EVO) 분석으로 열팽창계수를 측정하였다. TMA 시편은 $\phi 5$, 10 mm로 가공하였고, 진공분위기 상태에서 온도를 각각 20~100°C, 20~300°C, 20~450°C의 3가지로 달리하였다. 각 조건의 승온 속도는 10°C/min로 고정하였고, 최고점 온도에서 5분 동안 유지하여 열팽창계수를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 PBM 공정을 이용하여 미세하고 균일한 조성을 가지는 합금분말을 제조하였으며 SPS 공정을 이용하여 고밀도의 소결체를 제작하였다.

그림 1은 PBM 공정시간에 따른 입도 변화를 보여주는 그래프이다. Mo-5 wt% Cu의 분말은 30시간부터 입도의 변화가 일어나지 않는 것을 확인하였고 그때의 평균 분말입도는 7.2 μm 였다. Mo-10 wt% Cu의 분말은 35시간부터 입도의 변화가 일어나지 않는 것을 확인하였고, 그때의 평균 분말입도는 8.6 μm 였다. Mo-15 및 20 wt% Cu의 분말들의 경우 40시간부터 입도의 변화가 일어나지 않는 것을 확인하였고, 그때의 평균 분말입도는 각각 7.1, 7.6 μm 인 것을 확인하였다. 분말의 입도분석 결과 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 분말들의 입도가 더 이상 줄어들지 않는 밀링시간을 확

**Fig. 1.** Particle size of Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu powders by milling time.**Fig. 2.** SEM image of Mo- 10 wt% Cu powders by milling time. (a) After 10 hour, (b) after 35 hour, and (c) after 60 hour.

인할 수 있었고 Cu의 함량이 증가할수록 밀링 시간이 길어지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 이러한 결과는 다른 연구 결과에서와 같이 밀링시간에 따라 분말의 크기가 줄어들면서 어느 시점에 도달하면 정상상태

Table 3. Compositions analysis results of alloy Mo-Cu powders.

Powders compositions	Mo(wt%)	Cu(wt%)
Mo- 5 wt% Cu	94.76	5.24
Mo- 10 wt% Cu	89.49	10.51
Mo- 15 wt% Cu	84.32	15.68
Mo- 20 wt% Cu	80.14	19.86

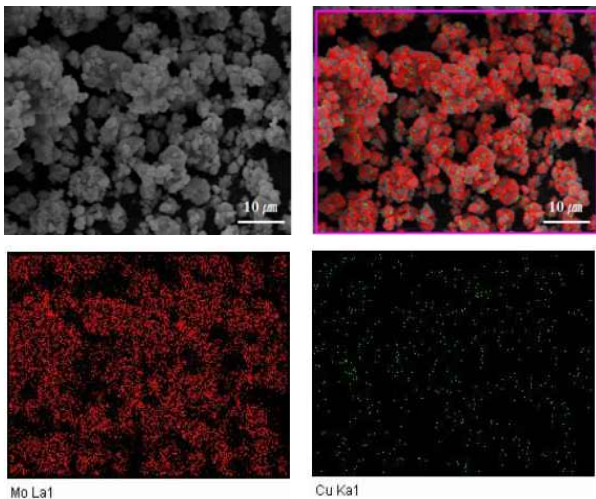


Fig. 3. Mapping analysis result of Mo-10 wt% Cu powders.

가 되어 더 이상 분말의 크기가 줄어들지 않는 결과와 동일하였다 [20]. 입도분석 결과로부터 Mo-10 wt% Cu 분말의 경우 밀링 35시간 이후부터 분말의 입도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 원인을 확인하기 위해 SEM 분석을 수행하였다.

그림 2는 Mo-10 wt% Cu 분말의 밀링 10시간, 35시간, 60시간 후의 SEM 이미지이다. 밀링 35시간, 60시간 후 분말은 밀링 10시간 후 분말에 비해 매우 미세한 것을 확인할 수 있었고, 밀링 60시간 후에 분말은 오히려 밀링 35시간 후 분말보다 응집이 일어나 분말의 입도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. Mo-5, 15, 20 wt% Cu 조성의 경우 Mo- 10 wt% Cu 분말에 비해 응집이 덜 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 앞의 분말의 입도분석 결과와도 일맥상통한 결과이다. 최종적으로 분말의 입도가 더 이상 변하지 않는 구간에서 밀링시간을 늘리지 않는 것이 분말의 응집을 감소시킬 수 있다는 것을 판단 할 수

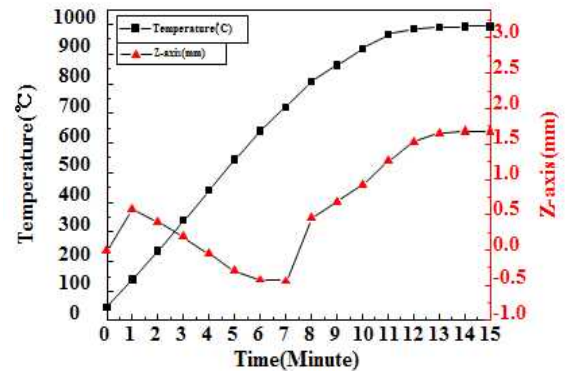


Fig. 4. Sintering curve of Mo-10 wt% Cu powders by SPS.

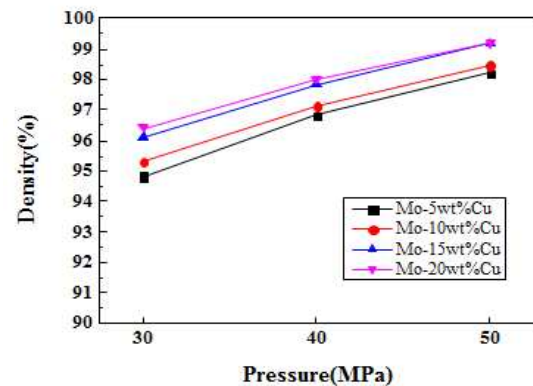


Fig. 5. Relative density of Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu sintered body by Archimedes's method.

있었고, Mo-Cu 분말이 밀링시간이 길어짐에 따라 어느 시간 이후부터는 분말을 분쇄하는데 에너지가 소모되지 않고 응집을 일으키는데 에너지가 소모된다는 것을 알 수 있었다 [20].

표 3은 제조한 분말의 EDS 분석 결과이다. 처음 측량한 분말들의 함량과의 오차가 ±1% 이내인 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 Mo- 10 wt% Cu 분말의 밀링 35시간 후 맵핑분석 결과이다. 밀링 공정 후 전체적으로 Mo 및 Cu가 균일하게 분포한 것을 확인할 수 있었다.

그림 4는 Mo-10 wt% Cu 분말을 이용한 SPS 공정 시 소결곡선을 보여준다. 초기 1분 동안 약 0.5 mm 수축이 진행되었고, 2분부터 7분까지 약 700°C가 되는 온도가 상승하면서 1 mm 이상 팽창하는 것을 확인

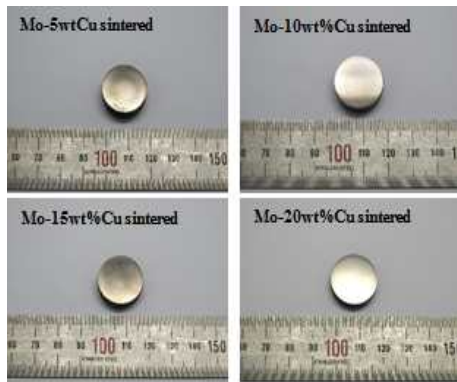


Fig. 6. Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu sintered body.

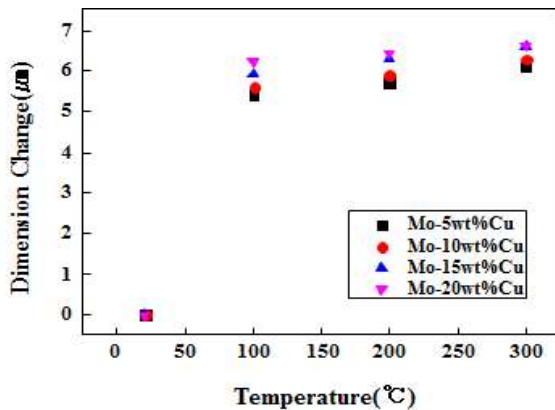


Fig. 7. TMA analysis result of Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu sintered body.

할 수 있었다. 7분부터 8분까지는 다시 약 1 mm의 크게 수축이 일어났으면 13분부터 공정 종료까지는 더 이상 수축이 일어나지 않았다. 초기 1분까지는 하중에 따른 수축이 일어난 것으로 판단되며 소결 초반에는 전류의 통전의 의해 분말의 팽창이 일어났다가 수축으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 밀링 후 Mo- 5, 15, 20 wt% Cu 분말을 이용한 소결곡선도 똑같은 경향을 보였다.

그림 5는 소결된 시편을 아르키메스법으로 밀도를 측정된 결과이다. 하중이 높을수록 Cu의 함량이 많을수록 높은 밀도값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 최종적으로 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체는 50 MPa 하중의 조건에서 98% 이상의 소결밀도를 보였으며 Mo-15, 20 wt% Cu의 조성의 경우 99 이상의 소결밀도를 가지는 것을 확인하였다.

그림 6은 소결된 시편의 사진이다. 소결된 시편의 밀도를 아르키메스법으로 측정된 결과, 그림 5와 같이 하중이 높을수록 Cu의 함량이 많을수록 높은 밀도값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체는 50 MPa 하중의 조건에서 98% 이상의 소결밀도를 보였으며 Mo-15, 20 wt% Cu의 조성의 경우 99% 이상의 소결밀도를 가지는 것을 확인하였다.

그림 7은 최적 조건으로 소결한 시편의 TMA 분석 결과를 보여주는 그래프이다. 온도가 높아짐에 따라 소결체의 치수 변화가 커지는 것을 확인할 수 있었고, Cu 함량의 증가함에 따라서도 비례적으로 치수 변화가 커지는 것을 확인하였다. 20°C에서는 모든 조성의 치수 변화는 일어나지 않았으며 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 소결체들은 100°C에서 각각 5.4, 5.6, 5.9, 6.2 μm였으며, 200°C에서는 각각 5.7, 5.9, 6.3, 6.4 μm, 300°C에서는 각각 6.1, 6.3, 6.6, 6.6 μm로 치수 변화가 있었다. 결과적으로 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금의 온도에 따른 열팽창 특성을 확인할 수 있었으며, 그러한 특성을 이용하여 여러 응용분야에 적용할 수 있을 것이라 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 PBM 공정을 이용하여 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금분말을 제조하였고, 제조한 분말들은 SPS 공정을 통해 합금으로 제작되었다. PBM 공정시간과 조성에 따른 분말의 입도가 Mo 원분말 대비 약 1/2 이상 줄어드는 것을 확인하였고 전체적으로 균일한 분포를 가지는 것을 알 수 있었다. SPS 공정을 이용하여 합금 제작 시 하중을 50 MPa 주었을 때 모든 조성에서 98% 이상의 밀도를 가지는 것을 알 수 있었다. 추후 합금 제작 시, 사용하는 몰드의 허용 하중을 계산하여 더 높은 하중을 가한다면, 더 높은 밀도를 가지는 합금을 제작할 수 있을 것이라 사료된다. 또한 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금의 온도에 따른 치수 변화값을 고려할 때 Mo, Cu의 열팽창계수가 각각 $4.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $16.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 인 것과 비교하면 매우 우수한 열적 특성을 가지고 있다고 판단된다.

이러한 결과로 볼 때, 본 연구에서 제조된 Mo-5, 10, 15, 20 wt% Cu 합금을 전자부품, 방열부품, 기계부품 등의 다양한 응용분야에 적용할 수 있을 것이라 판단된다.

REFERENCES

- [1] X. L. Zhou, Y. H. Dong, X. Z. Hua, R. U. Din, and Z. G. Ye, *Mater. Des.*, **31**, 1603 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.09.014>]
- [2] Y. Yang, G. Lin, X. Wang, D. Chen, A. Sun, and D. Wang, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **43**, 121 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.11.003>]
- [3] A. Kumar, K. Jayasankar, M. Debata, and A. Mandal, *J. Alloy. Compd.*, **647**, 1040 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.129>]
- [4] D. Wang, X. Dong, P. Zhou, A. Sun, and B. Duan, *Mater. Lett.*, **61**, 929 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.070>]
- [5] A. Sun, D. Wang, Z. Wu, and Q. Cheng, *J. Alloy. Compd.*, **509**, L74 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.019>]
- [6] J. H. Shin, Q. M. Wang, and K. H. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 870 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.002>]
- [7] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, 269 (2000).
- [8] P. Song, J. G. Cheng, L. Wan, J. S. Zhao, Y. F. Wang, and Y. B. Cai, *J. Alloy. Compd.*, **476**, 226 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.097>]
- [9] J. L. Fan, C. Yubo, L. Tao, and T. Jiamin, *Rare Metal Mat. Eng.*, **38**, 1693 (2009).
- [10] Y. Wang, Z. Y. Pan, Z. Wang, X. G. Sun, and L. Wang, *Wear*, **271**, 2953 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.06.015>]
- [11] C. Aguilar, S. Ordonez, J. Marin, F. Castro, V. Martinez, *Mat. Sci. Eng. A*, **464**, 288 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.017>]
- [12] A. K. Sun, D. Z. Wang, Z. Z. Wu, and X. Q. Zan, *J. Alloy. Compd.*, **505**, 588 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.080>]
- [13] S. O. Chwa, D. D. Klein, H. L. Liao, L. C. Dembinski, and C. Christian, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5682 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.114>]
- [14] C. Suryanarayana, *Prog. in Materials Science*, **41**, 1 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)]
- [15] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, *Intermetallics*, **4**, 339 (1996).
- [16] M. Abdellaoui and E. Gaffet, *Acta Metal Mater.*, **43**, 1087 (1995). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)92625-7](http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(95)92625-7)]
- [17] J. Kano and F. Saito, *Powder Technol.*, **98**, 166 (1998). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00039-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00039-4)]
- [18] Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, *J. Mater. Sci.*, **41**, 763 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>]
- [19] O. Mamoru, *Mater. Sci. Eng. A*, **297**, 183 (2000).
- [20] M. R. Akbarpour, H. S. Kim, *Mater Des.*, **83**, 644 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.064>]