

「텅스텐」 活性燒結體의 組織特性에 관하여*

權 永 洵

材料工學科

(1980. 6. 10 접수)

〈要 旨〉

活性燒結성을 W제품에 응용하기 위해 微量의 Ni을 첨가한 텅스텐 성형체의 소결거동과 조직특성을 조사 하였다. 燒結초기 단계에서 활성소결에 기인한 fast sintering으로 인해 agglomerate phase가 관찰되었으며 소결중간단계에서는 agglomerate된 粒子和 結晶粒 成長이 일어난 混合된 相이 관찰되었고, 소결진행에 따른 과도하게 成長된 結晶粒에서는 Ni-rich phase가 편석되어 있음이 아울러 관찰되었다.

소결진행에 따른 粉末粒度와 소결시간과의 변수, 조직특성, 기계적 성질과의 관계를 실험적으로 구했으며 이들에 대한 논의를 행했다.

The Sintered Structure of the Tungsten
Activatedly Sintered Compacts*

Young Soon Kwon

Dept. of Materials Science

(Received June 10, 1980)

〈Abstract〉

The Sintering behavior of Ni-doped tungsten compacts as well as its related microstructure was investigated with hoping that the activated sintering might be applied to the tungsten products.

In the early stage of sintering, an agglomerate sintered phase could be observed, which was formed by fast sintering of powder compact. A mixed phase of the agglomerate particles and somewhat grown grains was observed in the middle stage, after prolonged sintering time, the extensive grain growth was also observed, where the Ni-rich precipitated phase between W-grains.

The relationship between sintering parameters and the structural and mechanical features of the sintered compact for the various particle size was experimentally determined and discussed.

I. 緒 論

微量의 Ni을 活性劑로 첨가한 텅스텐의 活性燒結 研究는 Vacek⁽¹⁾ 이후에 많은 研究가 進行되어 왔다. ⁽²⁻⁸⁾ 최근에는 그소결기구 해석에 대한 研究로 實燒結系⁽⁷⁻⁸⁾ 및 model 燒結系⁽⁹⁻¹¹⁾에서 그 研究가 활발하게 進行되어 왔다. 이들의 研究結果로서 W에 있어서는 Ni의 함량이 0.2~0.4w/0일 때 일반적으로 최상의 活性能을 얻을수 있음이 밝혀졌다.

微量의 Ni에 의한(0.4w/0) W의 活性燒結法은 재

래의 Cooledge法에 비해 저온소결이라는 점에서 장비의 간소화, energy의 절약등의 큰 이점이 제공되나 活性燒結體의 취성으로 인해 후속加工이 不可能한 큰 취약점을 지니고 있다. 이와같은 취성의 原因으로는 活性燒結로 인한 과도한 grain growth,⁽⁷⁾ 活性劑 Ni의 粒界편석, 金屬間化合物(WNi₄)과 같은 合金形成 등등의 조직학적 特性에 기인된다고 생각된다.

本實驗에서는 소결참여계에 다른 조직특성을 조사하여 活性化 소결기구 해석에 도움이될 綜合的인 諸元을 얻고 나아가서는 취성의 활성소결결체의 원인

* 1979학년도 울산공과대학 현대공학연구비에 의해 수행되었음.

을 조직학적 측면에서 분석하여 활성소결法이 텅스텐加工에 보다 폭넓게 사용될 수 있게 하고자 한다. 따라서 本實驗에서는 일반소결기구에서 특히 고려되어지는 분말의 粒度의 영향을 관찰하였으며, 소결진행에 따른 조직의 변화를 고찰하여 활성소결체의 조직 특성을 조사하고 연관된 취성의 원인을 규명하고, 나아가서 활성소결기구의 종합적인 諸元을 조사하였다.

II. 實驗 方法

시료제작에 사용된 텅스텐 분말은 순도 99.9% 평균粒度 0.95 μ m, 1.74 μ m, 4.44 μ m의 不規則 形狀의 大韓重石 제품이며, 活性劑의 첨가는 용액처리法에 의해 0.4w/0의 Ni이 텅스텐 粉末에 이상적으로 混入되도록 하였다. 이분말들은 원통형 double action 초경 die를 이용하여 2.5~3ton/cm²의 壓力으로 원통형의 성형체를 만들어 시료로 사용하였다. 粉末粒度를 달리한 이와같은 成形體의 소결은 SiC 發熱體의 수평관상로를 사용하여 水素 분위기에서 1200~1400°C의 溫度범위에서 5~720분소결 시켰다. 소결에 따른 치수변화는 micrometer를 사용하여 결정하였다. 소결진행에 따른 소결체의 조직은 소결진행에 따른 조밀화 척도에 따라 금속현미경으로 관찰하였으며 조밀화에 따른 기계적 성질도 조사하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 燒結舉動

Fig.1는 1200°C에서 粉末粒度 및 소결진행에 따른 線收縮率의 변화를 나타낸 것이다. 平均粒度 0.95 μ m의 성형체의 경우 소결초기단계에서($t < 5$ min.) 20%의 선수축율을 보여 조밀화는 이론밀도의 95%를 나타냈으며 이후의 소결거동은 소결마지막단계(結晶粒 成長단계)의 거동을 보여준다. 同一조건에서 1.75 μ m, 4.44 μ m 성형체의 경우 Fig.1에 나타난 바와 같이 소결 중간단계와 소결마지막단계가 뚜렷하게 나타난다.

Fig.2는 소결온도와 소결진행에 따른 선수축율의 변화를 나타낸 것이다. 분말입도가 1.75 μ m의 성형체의 경우, 0.95 μ m 성형체와는 달리 소결온도가 1200°C~1350°C로 변화함에 따라 소결마지막단계의 변

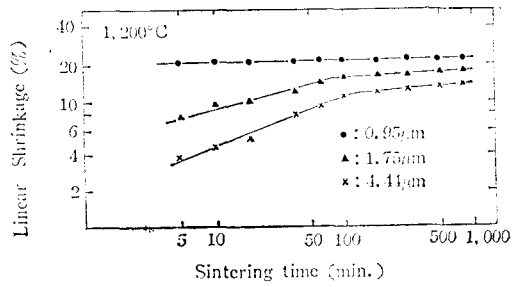


Fig.1 Linear shrinkage vs. sintering time at 1200°C for the Ni-doped tungsten compact of various particle size.

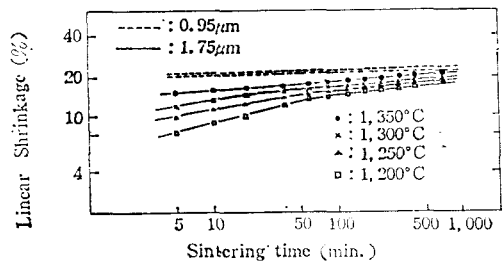


Fig.2 Linear shrinkage vs. sintering time and temperature for the Ni-doped tungsten compact of 1.75 μ m average particle size

화 즉 結晶粒 成長의 단계가 수축을 변곡점이 빨리 나타나며 1350°C의 경우에는 0.95 μ m 성형체와 같이 변곡점이 나타나지 않았다. 즉 Fig.1과 Fig.2에 나타난 fast sintering 및 slow sintering의 변곡점은 0.95 μ m의 경우 이론밀도의 94%, 1.75 μ m의 경우 89%, 4.44 μ m 시료에서는 84%의 이론밀도를 보였으며 이 이후의 소결에서는 조직의 변화(조직특성 참조)에서 나타난 바와같이 結晶粒 成長의 단계가 된다. 따라서 0.95 μ m의 경우와 1.75 μ m 시료의 1350°C 소결에서는 이미 소결초기($t < 5$ min.)에서 소결마지막 단계의 結晶粒 成長의 단계에 접어들게 됨으로 아무런 변곡점이 나타나지 않은 것으로 생각된다.

소결이 진행됨에 따라 소결조건에 따른 수축거동은 活性소결에서도 일반소결계에서와 같이 粉末粒度의 변화에 따라 成形時 일어나는 系의 기하학적인 변화와(12) 확산속도의 변화를 고려하면 本실험의 결과는 당연하다 하겠다.

Fig.3은 Fig.1 및 Fig.2에서 一定한 線수축율(14% $\Delta L/L_0$) 까지 要하는 燒結時間과 平均粒度 R과의 관계를 나타낸 것이다. Fig.3에 나타난 바와같이 기울기로부터 $R^3 \propto t$ 임을 알수있다.

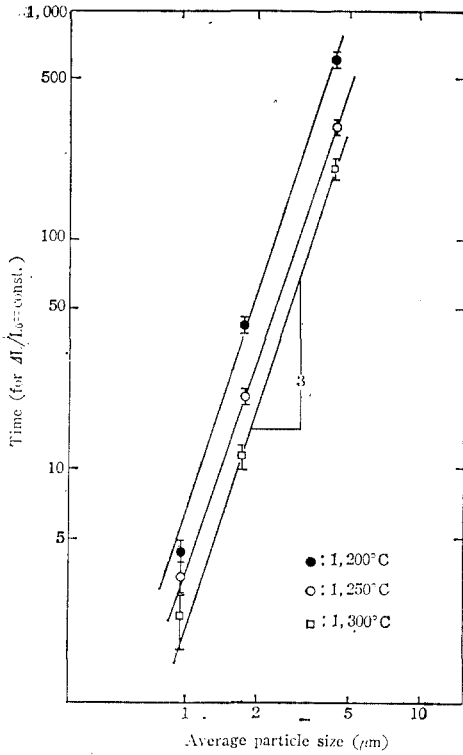


Fig. 3 Time for $\Delta L/L_0 = \text{constant}$ as function of the average particle size

本實驗에서 얻은 R 과 t 의 관계에서 얻은 3에 가까운 기울기는 다음식과 비교해 보면

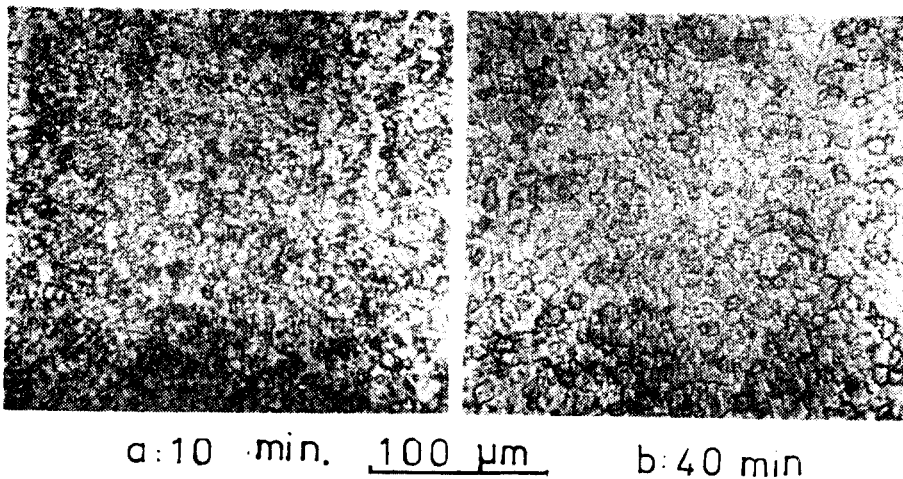
$$(\Delta L/L_0)^m = \frac{A(D)\Omega\sigma}{KTR^m} t$$

- A : 常數 Ω : atomic volume
- R : 平均粒度 σ : surface energy
- T : 溫度
- D : 확산계수

에서 $R^m \propto t$ 의 관계에서 $m=3$ 을 구할 수 있으며 이 값은 物質수송이 粒子의 體확산을 통한 소결기구가 실험적으로 일치함을 알 수 있으며 이 값은 본저자가 이미 발표한⁽¹³⁾ 결과와 잘 일치하며 따라서 소결기구에 대한 소결 참여계의 독립적인 변수가 아닌 복합적인 변수로 볼 때 m 값은 소결기구 해석에 대한 하나의 諸元으로서 고려되어야 하며 보다 정확한 해석을 위해서는 소결참여계에 따른(활성제의 거동과 slow-fast sintering 거동) 종합적인 연구가 진행되어야 하리라 생각된다.

2. 組織特性

Fig. 4는 1.75 μm 의 성형체를 1300°C, 10min, 40 min. 소결시킨 조직사진이다(Fig.2 참조). Fig. 4에 나타난 바와같이 10분간 소결시킨 소결체는 소결초기-중간 단계의 fast sintering으로 인한 粒子들이 상호 엉겨붙어 결합되어 형성된 agglomerate 상태의 조직을 볼 수있으며 40min. 소결시킨 시료의 조직은 소결 중간-마지막단계, 즉 粒子의 成長인 agglomerate와 결정립의 조대화 과정이 중첩되어 지는 부위의 상태를 보여 준다. 즉 결정립이 일반적으로 不均一한 모양을 보여준다. 즉 agglomerate



a: 10 min. 100 μm b: 40 min

Fig. 4 Change of microstructure during sintering at 1300°C for the Ni-doped tungsten compact of 1.75 μm average particle size

상태의 결정립은 結晶粒의 特性보다는 활성소결 영향으로 인하여 fast sintering에 기인된 particle의 정 어리 상태라는 말이 명확한 表現이며 Fig.1 및 2에 나타난 1분속결 이후에서 結晶粒의 형태를 갖추게 되고 성장속을 수포하는 것으로 생각된다. 스결진형에 따른 1분속 0.95μm의 결정립(100μm이상)에서는 grain growth에 따른 결정립계에 침투된 Ni-rich phase가 나타나며 Fig.5에 나타내었다. Fig.5에 나타난 1분속의 grain boundary에 편석된 Ni-rich phase의 1분속에서 Ni의 W에 대한 dihedral angle이 zero가 아니라는 1분속의 가정 자체가 수정되어야 할 1분속을 알려주며 따라서 Gessinger⁽¹¹⁾ 등의 1분속은 model은 재검토 되어야 할 1분속이다.

Fig.6은 1분속과 스결진형에 따른 결정립성장

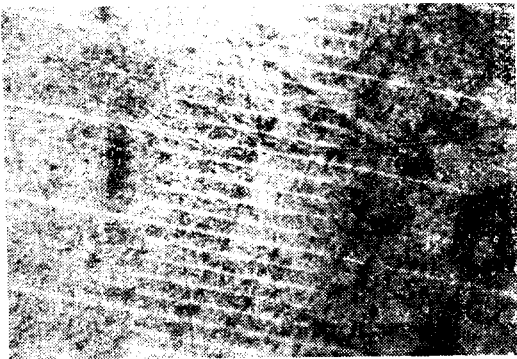


Fig.5 Microstructure of Ni-doped tungsten compact of 0.95μm average particle size, whose density was 97% theoretical one after 12 hours sintering at 1350°C

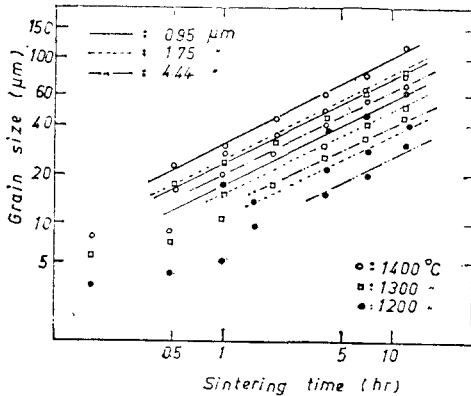


Fig.6 Grain size vs. sintering time and temperature for the Ni-doped tungsten compact of various particle size

을 나타낸 것으로 結晶粒 D 와 소결시간과의 관계를 보면 결정립成長의 時間率 $D=kt^n$ 에서 Fig.1 및 2의 1분속결 이후 즉 소결 마지막 단계에서는 1분속적으로 변하여 그 값이 $n=\frac{1}{2}$ 을 보이며, 이 n 값은 一般結晶粒 성장에서 보면 grain size가 grain curvature에 반비례, 즉 $dD/dt=KC=K/D$ (C : curvature, K : 상수), $D^2=kt$ 로 보이는 1분속적인 1분속으로 따라서 1분속 Ni은 소결 초기에 1분속의 스결속도 이는 1분속의 영향을 미치나 그 이후의 스결의 1분속은 1분속의 영향을 나타내지 않음을 알수있다.

소결체의 기계적성질로서의 Vicker's microhardness는 이론밀도의 95%이상 조밀화된 소결체는 360~410Hv 값을 보여주었으며 결정립성장에서 따라 1분속의 감소하였다. 또한 인장강도는 본질립의 1분속내에서는 20kg/mm² 미만의 값을 보여주었고 1분속 (TRS)값은 30kg/mm²의 값을 보여 전형적인 1분속의 그것을 나타내었다. 이와같은 1분속의 원인은 agglomerate된 상태, 또는 結晶粒의 不均一 (inhomogenous grain)상태, WNi4와 같은 1분속의 phase가 결정립계에 편석된 때문이라 생각되어 진다. 따라서 1분속劑를 첨가하는 Ni의 1분속을 보다 1분속(0.1w/0미만)으로 함으로서 fast sintering으로 인한 초기의 不均一을 감소시키고, 또한 1분속에 Ni상의 1분속편석을 피할수 있게 한다면 1분속소결체의 후속가공 역시 가능 하리라 생각된다.

Ⅳ. 結 論

- 1) 미량의Ni을 첨가한 W-활성소결에 있어서 실험 범위 1분속의 소결조건에서는 이론밀도의 84% 이상의 1분속에서는 결정립성장이 일어남을 보여 주었다.
- 2) 1분속 R 과 소결시간 t 와는 $R^2 \propto t$ 의 관계를 실험적으로 구할수 있었다.
- 3) 1분속소결체는 fast sintering으로 인해 전형적인 1분속材의 기계적성질을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J.Vacek, C.Agte, Tungsten and Molybdenum (Eng. Trans.) NASA Fechnical Transl. 1963. Washington, 112
2. J.H.Brophy, et al, Powder Metallurgy (ed. by

- Leszynski) 1961, New York (Interscience publ.) 113 (1979) 33
3. G.V. Samsonov, et al, Z. Metallkde, 62 (1971) 621.
4. 文仁炯, 대한금속학회지, 10 (1972) 246
5. I.H.Moon, Y.S.Kwon, Powder Metallurgy. (1974) 47
6. M.H. Tikkanen, S.Yläsaary, Phys. sintering, 3 (1971) 47
7. Y.S.Kwon, I.H.Moon, Scripta Metallurgy 13 (1979) 33
8. I.H. Toth, N.A.Lockington, J. Less-Common Metals, 12 (1967) 353
9. 안상호, 이동녕, 대한금속학회지, 15 (1977) 24
10. G.H. Gessinger, et al, J. Less-Common Metals, 12 (1972) 129
11. G.H. Gessinger, et al, Acta Metallurgica, 21 (1973) 715
12. K.T. DeHoff, et al, reference 2, pp.31
13. 權永珣, 文仁炯, 대한금속학회지, 13 (1975) 158