

## W 및 Cu-粉末 成形體의 收縮比에 관하여

權永珣 · 李鍾和 · 문인형\*

材 料 工 學 科

### 〈요 약〉

기계적 성질을 달리하는 Cu 및 W 분말성형체에서 소결시 收縮異方性에 미치는 粉末粒度, 成形壓, 燒結 시간의 영향을 조사하고 燒結進行에 따르는 收縮比의 거동을 알아 보았다.

W 분말 성형체에서는 收縮比는 微細한 粉末粒度에서 보다 安定한 값을 나타내었으며 粗大한 粒度에서는 燒結初期에 成形壓의 영향이 현저하게 나타났고 그 이후의 燒結進行에 따른 成形壓의 영향은 보이지 않았다.

Cu-분말 성형체에서는 粗大한 분말 성형체에서 소결이 진행됨에 따른 R/A에 미치는 성형壓의 영향은 현저하며 적은 성형壓에서 보다 큰 收縮比值를 보여 주었다.

소결시 소결단계에 따른 조밀화, 재배열 과정에서 소결체 内の 氣孔의 형상학적 거동이 收縮比에 미치는 영향을 논의하였다.

## Anisotropic Shrinkage during Sintering of Tungsten and Copper Powder Compacts

Kwon, Young-Soon · Lee, Jong-Hwa · Moon, In-Hyung

Dept. of Materials Science and Engineering

### 〈Abstract〉

The anisotropic shrinkage during sintering in compacts made of tungsten and copper powder with irregular shape has been investigated as function of powder particle size, compacting pressure and sintering time. The behavior of radial/axial(R/A) shrinkage ratio throughout the sintering process has been studied.

Tungsten powder compacts showed more stable value of R/A ratio for smaller particle size. The influence of compacting pressure on R/A ratio for coarse powder compacts was pronounced in the early stage of sintering but became negligible in the later stage.

In the case of coarser powder compacts of copper, the R/A ratio was found to be strongly affected by the sintering process and the compacting pressure; e.g., the lower the compacting pressure was, the higher the R/A ratio was observed.

The possible morphological changes of residual pores in the early and later stages of sintering, such as anisotropy and densification due to rearrangement of particles, was discussed together with other factors to explain the phenomena.

### I. 緒 論

粉末成形體의 燒結에 있어서 稠密化 과정에 따른

치수변화, 즉 收縮거동은 일반적으로 異方性(anisotropic shrinkage)을 갖는다. (1~6) 다이 成形體의 경우 直徑方向의 收縮  $\Delta D/D_0$ , 壓縮方向의 수축  $\Delta L/L_0$ 를 생각할 수 있으며 이 두 方向의 수축률의 比.

\* 한양대학교 재료공학과 교수

$(\Delta D/D_0)/(\Delta L/L_0)$ 를 收縮比(shrinkage ratio)로 정의한다. 이 수축비는 일반적으로 분말의 기계적 성질, 成形壓, 粉末의 형태 및 粒度, 燒結溫度 등의 諸要因에 따라 변화하며, 實燒結에서는 그값이 0.5~2.0사이의 큰 변화를 보인다. 따라서 이러한 수축비는 수치처용의 정밀성이 요구되는 P/M(Powder metallurgy)제품의 설계에 있어서 대단히 중요하며 등압성형(isostatic pressure)이 아닌 일반 die 성형체의 경우 특히 고려되어야 한다.<sup>(7)</sup>

이러한 收縮異方性(anisotropic shrinkage)에 대한 추진력(driving force)은 첫째, 성형시 성형체 내의 기공의 형태와 방위(shape and orientation)에 기인되는 표면장력의 차이<sup>(1)</sup> 둘째, 소결체 내의 기공의 형태와 분포가 不規則하다는 것에서 表面張力에 기인하기 보다 오히려 소결초기단계의 잔류응력(residual stress)의 作用에 의해서,<sup>(2-3)</sup> 셋째, 성형시 성형壓의 die성형의 特性에 의한 성형 密度分布의 차이에 기인되는 anisotropic stress<sup>(4-5)</sup> 등으로 해석되어 왔다. 그러나 이들 연구의 대부분은 일정한 소결시간 내에서 收縮比 거동을 조사하여 소결진행에 따른 諸要因의 변화는 고려하지 않았다.

Table 1. The relation between compaction pressure and green density of W and Cu powder compacts for the various particle size.

material	Copper (mesh)			Tungsten( $\mu$ m)	
	-100+140	-170-200	-325	1.0	3.5
	green density (porosity)	green density (porosity)	green density (porosity)	green density (porosity)	green density (porosity)
0.5	5.05(43.2)	4.71(47.0)	4.51(49.2)		
1	5.71(35.8)	5.43(38.1)	5.16(42.0)	7.10(63.2)	
2	6.39(28.2)	6.30(29.2)	6.08(31.6)	8.22(57.4)	9.95(48.2)
3	7.02(21.0)	6.88(22.6)		8.75(54.9)	10.84(43.5)
4	7.41(16.6)			9.34(51.6)	11.53(39.7)

게 성형시킨 시료의 粒度, 성형압에 따른 성형체 밀도 및 기공도는 Tabl.1에 表示하였다.

燒結은 SiC發熱體의 전기로에서 수소분위기 중에서 행하였다. W성형체는 Ni활성제를 용액혼합법<sup>(12)</sup>에 의해 첨가한후 1,150 $\pm$ 10°C의 온도에서 活性소결시켰으며 Cu粉末 成形體는 900 $\pm$ 10°C의 온도에서 소결시켰다. 소결체의 치수변화(dimensional change)는 선택된 시간 간격으로 5~550분간 소결시킨후 소결 前後의 길이와 지름을 마이크로메타로 측정하여  $JD/D_0$ ,  $\Delta L/L_0$ 를 측정하여 收縮比를 구하였다.

또한 소결진행에 따른 입자의 再配置<sup>(8)</sup>등에 기인되는 기공의 변화 및 잔류기공(residual pore)의 형태인자<sup>(9, 11)</sup> (shape factor)등이 고려되지 않았다.

本實驗에서는 기계적 성질이 크게 다른 W 및 銅粉末을 이용하여 성형壓, 粒度를 변화시켜 소결진행에 따른 收縮比의 거동을 조사하여 각 要因의 영향을 비교 검토하였으며 소결에 따른 잔류기공의 형태인자를 조사하여 수축비에 미치는 영향을 검토하였다.

## II. 實驗方法

本實驗에 사용된 분말은 순도 99.9%, 粒度 -325, -170+200, -100+140mesh의 disc형에 가까운 不規則 形狀의 전해銅 粉末과 순도 99.9%, 平均粒度  $\sim 1\mu$ m, 3.5 $\mu$ m인 不規則 形狀의 W 분말이다.

이 분말을 직경 1.12cm의 원통형 double action die를 利用하여 윤활제의 첨가없이 0.5~4ton/cm<sup>2</sup>의 壓力으로 성형시켰으며 성형체의 밀도분포를 가능한 최소로 하기 위해 성형체의 길이(L)와 지름(D)의 비(L/D)가 0.5~0.4가 되게 하였다. 이렇

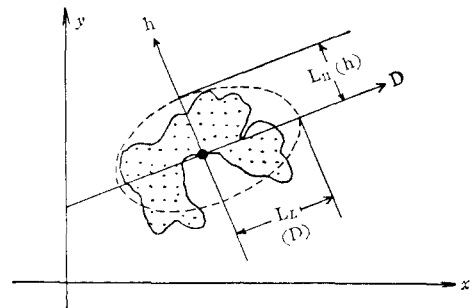


Fig. 1. A plane figure of cross-sectioned pore.

소결체 内の 기공의 형상과 분포는 소결체를 직경방향과 壓縮方向으로 절단하여 광학현미경으로 조사하여 그 형태인자를 Fig.1과 같은 方法으로 구하여 잔류 기공의 형상과 분포도를 구하였다.

### III. 實驗結果 및 考察

#### 1. 燒結進行에 따른 氣孔度의 變化

Fig.2와 3은 Table.1의 시료를 燒結 시켰을 때 燒結進行(稠密化)에 따른 氣孔度의 變化를 나타낸 것이다.

W-성형체에서는 Fig.2에 나타난 바와같이 粉末粒度가  $\sim 1\mu\text{m}$ 인 시료에서는 燒結初期(5min. 이내) 단계에서 조밀화가 거의 일어나(이론밀도의 92%이

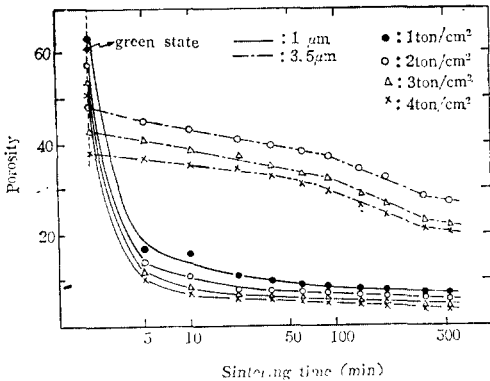


Fig.2. Porosity vs. sintering time and compacting pressure at 1,100°C for Ni-doped W compacts with various particle size.

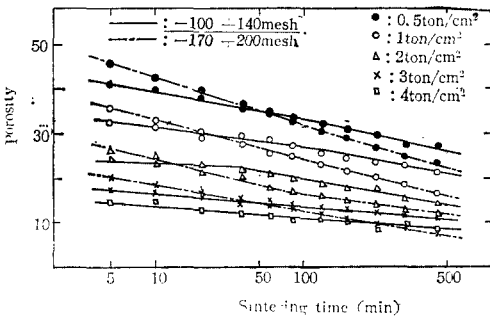


Fig.3. Porosity vs. sintering time and compacting pressure at 900°C for Cu-powder compacts with various particle size.

상) 이후의 기공도의 변화는 거의 볼 수가 없었다. 반면 3.5μm의 시료에서는  $\sim 1\mu\text{m}$ 의 시료와는 달리 소결진행에 따른 계속적인 氣孔度의 감소를 보여 주었으며 소결 90~150min 이후에서 기공도 곡선의 변화점이 나타났다. 미세한 분말 成形體( $\sim 1\mu\text{m}$ )에서는 5min. 이내에서 변화점이 나타나 실험적으로는 구명하기 어려웠다.

Cu-成形體에서는 Fig.3에 나타난 것과 같이 낮은 성형壓(0.5, 1ton/cm<sup>2</sup>)의 시료에서는 기공도의 변화점이 소결 120~180min.에서, 2ton/cm<sup>2</sup>의 시료에서는 소결 60~90min에서 기술기의 변화점이 나타났다. 성형壓이 클수록 氣孔度 곡선의 기울기의 변화가 보다 빨리 나타나며, 높은 성형壓의 경우(3, 4 ton/cm<sup>2</sup> 시료)에는 소결진행에 따른 기공도 곡선의 기울기의 아무런 변화를 볼 수 없었다.

W 및 Cu-성형체의 소결진행에 따른 이와같은 기공도 곡선의 변화는 粉末자체의 特性인 압축율(compactibility)에 따른 稠密化의 변화 및 (13) 體收縮率( $\Delta V/V_0$ )에 기여하는  $\Delta D/D_0$  또는  $\Delta L/L_0$ 의 상대적으로 변화를 보여 주는 것으로서 收縮比의 변화율 및 크기에 관계 되어질 것으로 생각된다.

#### 2. 소결진행에 따른 收縮比의 거동

Fig.4는 W-成形體에서 成形壓, 粒度, 燒結進行에 따른 收縮比의 變化를 나타낸 것이다. 粉末粒度  $\sim 1\mu\text{m}$ 의 성형체의 경우에는 收縮比의 값은 측정 범위 내에서 거의 1에 접근하는 一定值를 보여주었다. 즉 소결초기의 0.98~1.10의 값에서 소결이 진행됨에 따라 0.95~1.03으로 큰 성형壓에서 다소 큰 收縮比值를 보이나 이 값들은 거의 1에 접근하는 安定值를 나타내었다. 반면 3.5μm의 성형체에서는 소결초기에 성형壓의 영향이 현저하여 收縮異方性(shrinkage anisotropy)의 현상이 뚜렷하게 나타났다. 즉 소결진행에 따른 收縮比의 값이 0.6~1.5에서 1.10~1.25로 변해 소결초기의 성형壓에 따라 큰 차이를 보인 收縮比의 값이 소결진행에 따라 1에 접근하는 값을 나타 내었다.

燒結초기(5~10min. 이내) 급격한 조밀화를 보인 (Fig.2참조)  $\sim 1\mu\text{m}$ 의 시료에서는 소결진행에 따른 氣孔度의 감소는 아주 적어 소결초기의  $\Delta D/D_0$ ,  $\Delta L/L_0$  가 거의 지배적으로 收縮比에 作用하며 따라서 이후의 소결진행에 따른 收縮比에 미치는 영향은 거의 나타나지 않으며, 단지 氣孔의 통합(coalescence)<sup>(12)</sup>

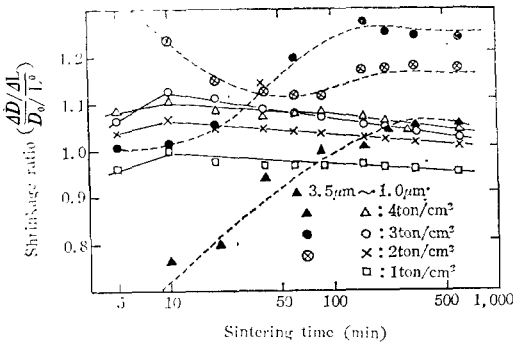


Fig. 4. Shrinkage ratio vs. sintering time and compacting pressure at 1,100°C for Ni-doped W compacts with various particle size.

및 粒子成長의 燒結마지막 단계의 양상을 보여줄 뿐이다. 반면 3.5 μm의 시료의 경우, 소결초기 이후의 收縮比의 양상(Fig. 4의 소결 90min. 이후)은 1.10 ~ 1.25로 거의 一定值를 나타내지만 Fig. 2에 나타난 것과같이 소결진행에 따른 氣孔의 감소는 계속 일어나 소결 중간단계(소결 90min 이후, Fig. 2의 변화점 부위) 이후의  $\Delta V / V_0$ 에 대해  $\Delta L / L_0$ ,  $\Delta D / D_0$ 가 보다 상대적으로 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 따라서 이 과정을 소결 기구에서 살펴보면 이 이후의 燒結 단계 조직학적 단계)는 粒子間의 neck(목)의 성장에서 氣孔의 rounding 단계라고 볼 수 있다. 즉 異方性 氣孔(anisotropic pore)에서 等方性 氣孔(isotropic pore)의 형성에 따른 諸 변화로 볼 수 있겠다.

Cu-성형체의 粒度, 성형壓, 소결진행에 따른 收縮比의 變動을 Fig. 5~7에 나타 내었다.

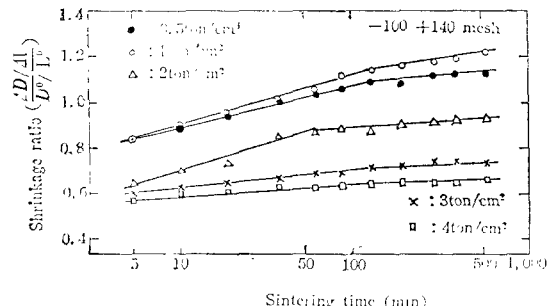


Fig. 5. Shrinkage ratio vs. sintering time and compacting pressure at 900°C, Cu-powder compacts with particle size of -100+140 mesh.

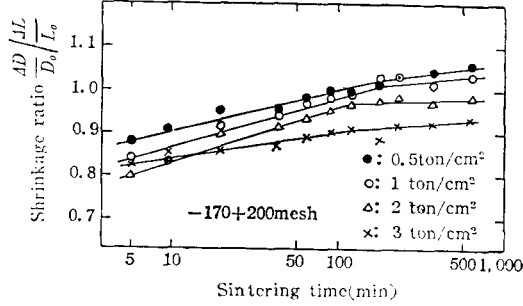


Fig. 6. Shrinkage ratio vs. sintering time and compacting pressure at 900°C. Cu-powder compacts with particle size of -170+200 mesh.

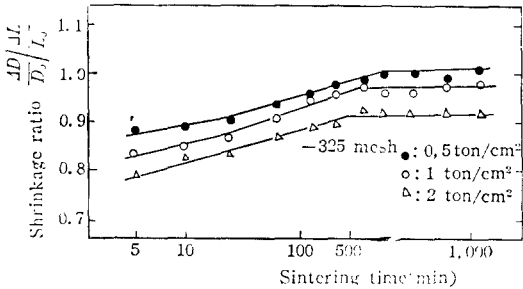


Fig. 7. Shrinkage ratio vs. sintering time and compacting pressure at 900°C. Cu-powder compacts with particle size of -325 mesh.

Cu성형체에서는 Fig. 5~7 나타난 바와같이 소결이 진행됨에 따라 수축비의 값은 증가하고 낮은 成形壓의 시료에서 보다 큰 收縮比値를 보였다.

粒度가 큰 시료(-100+140 mesh)의 경우 Fig. 5에 나타난 것과같이 W(3.5 μm)와는 달리 소결이 진행됨에 따라 收縮比値가 0.58~0.37에서 0.6~1.20으로 변해 성형壓의 영향이 된 것 같게 나타났다. 各 粒度의 시료에서 성형壓에 따른 收縮比 値의 기울기의 변화가 볼 수 있다. 즉 0.5, 1 ton/cm<sup>2</sup>의 저 성형壓의 시료에서는 소결 120~180min.까지 2 ton/cm<sup>2</sup>의 성형壓에서는 소결 60~90min.까지 기울기의 변화가 일어났으며, 3, 4 ton/cm<sup>2</sup>의 高成形壓의 시료에서는 기울기의 아무런 변화도 볼 수 없었다.

이와 같은 收縮比率이 변화는 소결시 양을 Fig. 3에 보여 준 氣孔度 곡선의 기울기의 변화와 일치하고 있다. 즉 소결 중간단계 前後에서  $\Delta V / V_0$ 에 미치는  $\Delta D / D_0$ ,  $\Delta L / L_0$ 의 기여도가 변화함을 알 수 있다.

燒結初期의 수축비  $\{R=(\Delta D/D_0)/(\Delta L/L_0)\}$ 는  $R \ll 1$  을 보여줌에 반해 소결이 진행됨에 따라  $R \leq 1$ ,  $R \geq 1$ 로 변화하여 소결 중간단계에 있어서는  $\Delta D/D_0$  가  $\Delta L/L_0$ 보다 상대적으로 원활하게 일어나 收縮比의 증가가 일어나게 된다. 즉 Fig. 3의 변화점을 前後해 소결체내의 氣孔의 기하학적인 변화<sup>(14)</sup>등의 要因으로 收縮比 값의 변화를 가져오는 것으로 생각된다. 또한 成形壓에 따른 收縮比의 大小와 마찬가지로 率의 大小도 成形壓에 따라 成形體 内の 氣孔의 形狀과 분포가 달라지고 소결이 진행됨에 따라 이들 氣孔의 기하학적인 변화가 일어나는 것과 관련이 있음을 말해준다.

同一한 成形壓에서 收縮比에 미치는 粒度의 영향을 보면, Fig. 5~7에서 알 수 있는 바와 같이 低成形壓의 경우(0.5, 1ton/cm<sup>2</sup>) 미세한 粒度의 成形體 (-325mesh)가 실험범위의 全 燒結 구간에서 더 적은 收縮比值를 보이지만, 成形壓이 증가 할수록 그 양상은 반해 3, 4ton/cm<sup>2</sup>의 高成形壓의 경우 오히려 粗大한 粉末粒度(-14<sup>+</sup>+100mesh)의 시료에서 더 적은 收縮比值를 나타내었다. 粒度에 따른 이와같은 상이한 收縮比는 粒度에 따른 成形壓의 영향이 소결진행에 따라 作用하는 기여도, 즉 미세한 분말(-325mesh)에서는 粗大한 粒子의 시료보다 收縮比에 미치는 成形壓의 영향이 현저하지 못

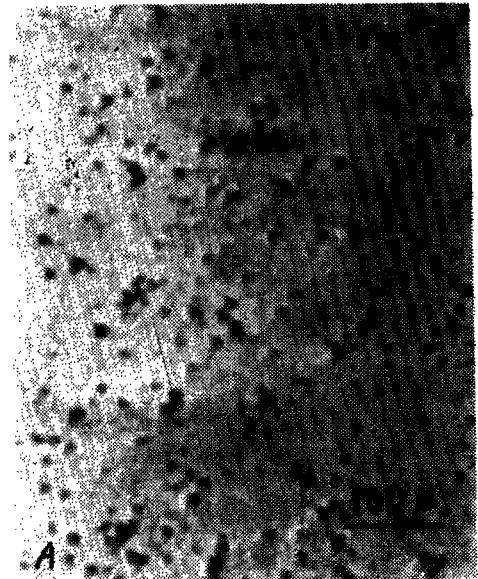
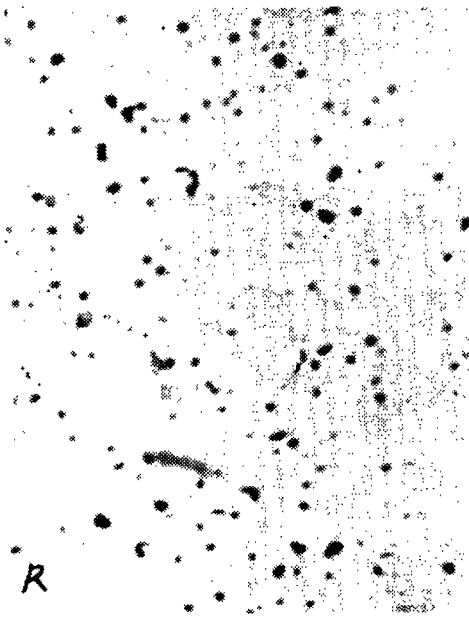
하기 때문이라 생각된다.

### 3. 燒結에 따른 氣孔의 形狀과 分布

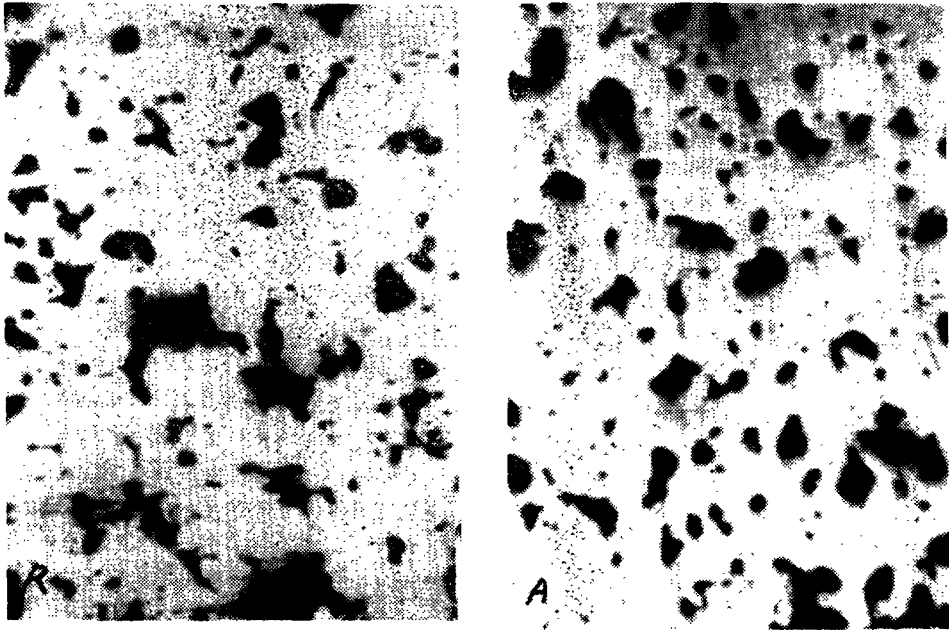
Fig. 8, 9는 W 및 Cu 成形體에서 粒度와 소결진행에 따른 소결체내의 氣孔의 거동을 나타낸 것이다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 W 및 Cu의 소결체에서 氣孔의 형태 및 方位(orientation)는 지름방향 및 길이 방향에 대하여, 非等方 수축(anisotropic shrinkage)에도 불구하고 거의 不規則하게 분포되어 있음을 보여준다. W-成形體는 活性燒結 현상으로 인한 충분한 조밀화를 이루어 氣孔의 폐쇄 및 통합으로 인해 그 氣孔의 형태가 球形에 반해 Cu의 경우에는 큰 氣孔의 찌그러진 2次元의인 형태와 미세기공의 rounding 현상을 보여주고 있다.

Fig. 9는 Cu-成形體에서 粒度 및 소결진행에 따른 氣孔의 형태를 보여준 것으로, -100+140mesh의 시료에서는 소결초기(60min.)에 큰 氣孔과 길쭉한 一次元的인 수직상의 미세기공을 볼 수 있으나 소결진행에 따라 이러한 一次元的인 氣孔은 우선적으로 소멸되어 간다. 一次元的인 氣孔은 粉末의 粒度, 기계적 성질에 기인되는 粉末 자체의 特性으로 收縮比에 크게 기여하리라 생각된다. 또한 -325mesh의 시료에서도 소결초기의 미세 氣孔(수직상의 形狀은 아니지만)이 먼저 소멸되고 氣孔의 폐쇄 등으로 인



(a) Ni-doped tungsten compacts at 1,100°C, pressed at 1 ton/cm<sup>2</sup>, for 950min.



(b) Cu-powder compacts, at 900°C, pressed at 1 ton/cm<sup>2</sup>, for 240min.

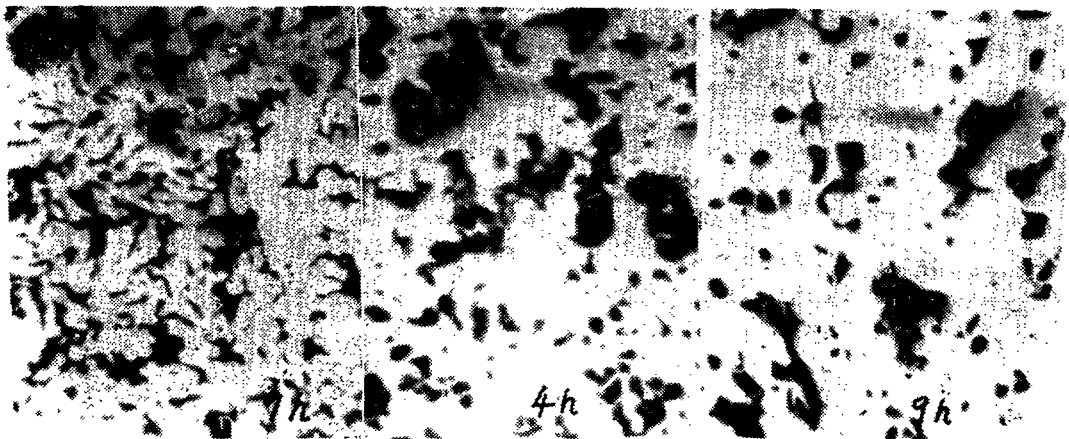
Fig.8. Comparison of microstructure of radial and axial direction.

한 rounding 현상을 보여주고 있다.

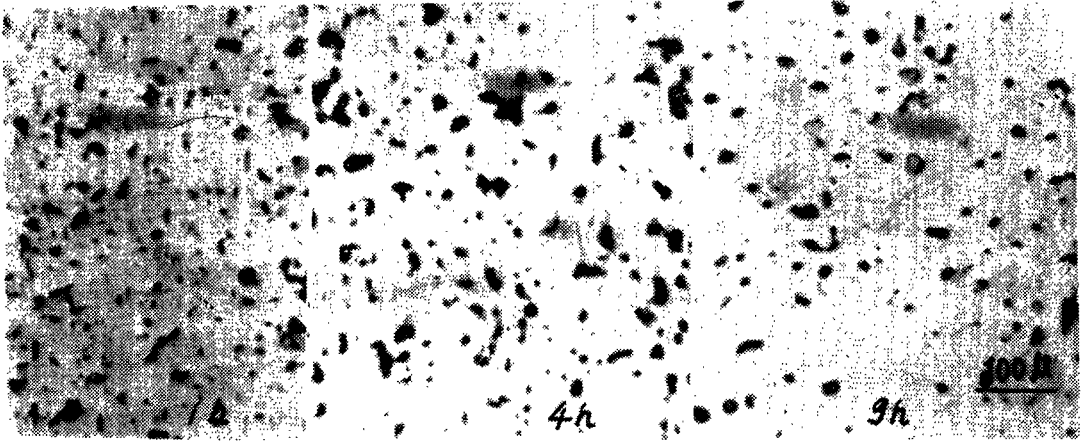
이와같은 미세기공이 소멸되어지는 소결시간은 收縮比率의 변화점과 일치하며 따라서 미세기공의 存在로  $\Delta D/D_0$ (radial shrinkage)가 상대적으로  $\Delta L/L_0$ (axial shrinkage) 보다 원활하게 일어남을 알 수 있다. 또한 성형壓이 작을수록 미세기공의 소멸 시간은 길어지며, 高成形壓에서는 동일한 粒度에서

소결초기에 低成形壓에서 보여준 수치상의 1차원적인 기공은 나타나지 않았다. 그러므로 高成形壓의 시료에서는 收縮比値가 低成形壓의 그것보다 낮은 값을 보인 것으로 생각된다.

Fig. 10은 Cu소결체(-140+140mesh, 0.5ton/cm<sup>2</sup> 240min. 소결)의 압축방향과, 적경방향으로 절단된 면의 氣孔의 분포를 나타낸 것이다. Fig.10에 나타



(a) -100+140mesh.



(b) -325mesh

Fig. 9. Changes of microstructure of Cu-powder compacts with various sintering time at 900°C, pressed at 0.5ton/cm<sup>2</sup>.

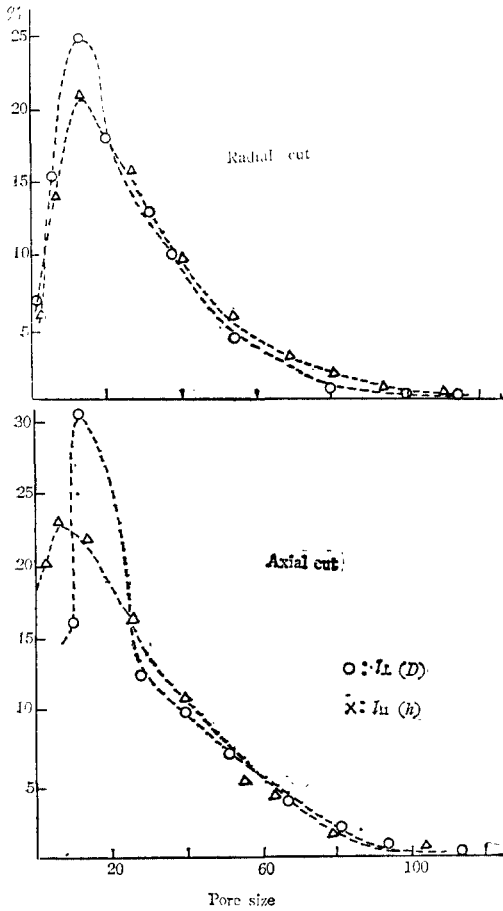


Fig. 10. Three particle model.

I : sliding of particle due to rearrangement  
 II : densification during 2nd or final stage of sintering.

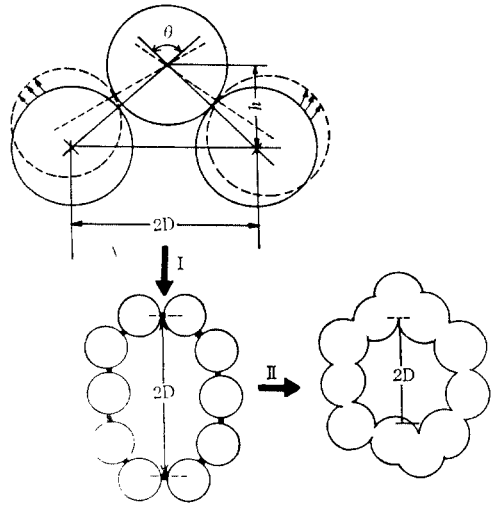


Fig. 11. Pore distribution of radial and axial direction.

난 바와같이 壓縮方向이 垂直方向에 비해, ~20μm 미만의 氣孔에서는  $L_{//}$ 과  $L_{\perp}$ 의 (Fig. 1참조) 차이가 많음을 보여준다. 이것은 소결체內에 氣孔이 異方位, 즉 球形 보다는 찌그러진 形狀을 갖는 氣孔이 存在함을 말해준다. 그러므로 이러한 氣孔의 rounding이 緻密화와 함께 일어나게 되고 완전한 球形

의 기공이, 즉 등방성 기공이 형성되면 직경 방향과 압축방향의 기공의 분포 차이가 없어지게 될 것이다.

소결초기의 찌그러진 1,2차원의 형태의 기공이 3차원의 球形의 기공으로 변화하는 과정을 Fig. 11에 표시하였다. Fig. 11과 같은 3粒子 소결기구 모델에서  $\theta$ 가 증가하는 초기 재배열<sup>(8)</sup>의 과정에서는  $D$ 가 커지고, 상대적으로  $h$ 가 작아져  $\Delta L/L_0$ 의 수축이 우선적으로 일어나게 한다. 따라서 수축비는 적은 값을 가지게 된다. 초기재배열 과정이후의 조밀화 과정에서는 II의 경로를 따라 수축이 일어나게 되고 따라서  $\Delta D/D_0$ 의 수축이 상대적으로 원활하게 일어나게 된다. 즉 수축비는 소결진행에 따라 증가하게 된다.

稠密化 과정에 따른 燒結단계의 지배적인 要因이 어느 것이 더욱 지배적으로 일어나느냐에 따라 수축비의 거동은 크게 달라질 것으로 생각된다. 따라서 한가지의 추진력(driving force)에 의한 수축비 거동 보다는 anisotropic stress, 表面張力의 差, 잔류응력, anisotropic pore의 形成 등등의 복합적인 機構로서 설명되어야 하겠다.

#### IV. 結 論

본 실험을 통한 결론은 다음과 같다. 1. 수축비 거동을 粉末 자체의 기계적 형질에 따라 크게 다른 現象을 보여준다. 2. 밀도가 적은 W-분말 燒結 때에 수축비의 값은 미세한 粒度의 경우에는 燒結 시간의 영향을 나타내지 않고 소결이 진행됨에 따른 安定된 값을 보여준다. 반면 粗大한 粒度에서는 소결초기 燒結階의 영향이 현저하게 나타났다. 3. Cu 粉말 燒結에서 粒度가 증가할수록 W-분말 燒結 때와 같이 燒結階의 영향이 현저하게 나타났다. 또

한 소결진행에 따라 수축비는 직선적으로 증가하였다. 4. 소결초기의 粒子의 재배열등의 要因으로 소결체 內에 비등방 氣孔(anisotropic pore)이 형성되며 이것이 수축비의 추진력으로 作用하였다.

#### 參 考 文 獻

1. A. J. Shaler, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 185 (1949) 796.
2. F. V. Lenel, et al. Powder Met. No. 8 (1961) 25.
3. F. V. Lenel, et al, ibid, No. 10 (1962) 190.
4. I. E. EL-Shanshoury, M. Y. Nazmy, ibid, No. 11 (1968) 63.
5. M. Y. Nazmy, M. S. Abdel-Azim, ibid, No. 33 (1974) 13
6. I. H. Moon, W. J. Huppman, PMI, Vol. 6 (1974) No. 3.
7. 문인형, "粉末冶金學", 광림사(1975), 117.
8. H. E. Exner, G. Petzow, P. Wellner, Sintering and Related Phenomena, G. C. Kuczynski, Editor, Plenum Press N. York p. 191 (1973).
9. E. H. Algeltinger, R. T. Deltoff, Met. Trans. A6A (1975) 1853.
10. A. Medalia, J. Colloid Interface Sci. 24 (1967) 393.
11. R. Watanabe, et al, PMI Vol. 10 (1978) No. 4.
12. 文仁炯, 權永珣, 대한금속학회지 13 (1975) 153.
13. I. H. Moon, Y. S. Kwon, Powder metallurgy 17 (1974) 363.
14. 文仁炯, 粉末冶金學, 광림사(1975)