

텅스텐 粉末成形體의 活性燒結에 관한 研究*

權 永 珣

材 料 工 學 科

(1981.12.30 접수)

〈要 約〉

미량의 Ni를 첨가한 W의 活性燒結 舉動을 조사하였다. 活性劑 Ni은 용액 및 환원 방법으로 첨가 하였으며 1100°C~1400°C 온도범위에서 粉末粒度, 성형壓에 따른 수축거동을 조사하였으며 model系의 길런도 병행 하였다.

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같이 종합하였다.

1) 活性劑 Ni은 고상소결온도 밑에도 불구하고 액상과 같이 거동하며, 이는 소결초기에 活性劑 Ni의 크기 효과 및 W-Ni界面 energy에 기인되는것 같다.

2) 소결단계는 2단계로 나타 났으며, 즉 fast, slow sintering 단계로 나누어졌다. fast sintering 단계는 活性劑 Ni의 액상과 유사한 거동에 기인한 系의 재배열과 活性劑 Ni 상을 통한 촉진된 확산에 기인되며, slow sintering 단계는 結晶粒 成長과 기공의 粗大化 등에 기인 되었다.

3) 실린더위의 온도에서는 수축율지수, $n = \frac{1}{3}$ 을 얻을 수 있었으며, 一定한 수축에 미치는 粒度의 영향, 즉 소결 시간지수 역시 1/3에 가까운 값을 구할 수 있었다.

4) 稠密化를 위한 活性化 energy는 70kcal/mole 이었으며 結晶粒 成長을 위한 活性化 energy는 28~40 kcal/mole 이었고 結晶粒 成長 지수는 1/2이었다.

5) 미량의 Ni를 첨가한 W의 活性燒結은 活性劑 Ni 상 内部 또는 W-Ni相 경계를 통한 體擴散이 소결을 지배하는 기구임을 알 수 있었다.

A Study on the Activated Sintering of the Tungsten Powder Compacts

Y-S, kwon

Dep. of Material Science Eng.

(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

The activated sintering behavior of tungsten powder compacts by adding small amount of nickel was investigated. As usual the small amount of nickel or cobalt was added to tungsten powder as activator by solution and reduction method. The mixture was compacted into disc under various compaction pressure and then the compacts were sintered at selected temperatures between 1100°C and 1400°C.

In the present work, the following conclusions were obtained from experimental results.

1) Nickel activator showed behaviors like liquid phase even below the nominal melting point of nickel. This phenomenon may be attributed to the tendency of reducing the total liquid-vapor

*本 研究는 1981년도 蔚山工科大学 研究費 지원에 의해 수행 되었음.

interfacial area and to the size effect of nickel particles in contact with tungsten at the initial stage of sintering.

2) The sintering showed two stages; fast and slow sintering stages. It was considered that the fast sintering stage was due to the rearrangement and enhanced diffusivity of tungsten through activator layer. The later slow stage seemed due to grain growth and pore coalescence.

3) The shrinkage exponent, $n=1/3$ was obtained in the real system of the powder compacts at temperature range from 1100°C to 1400°C. From the experimental results for the relation between particle size and sintering time, the time exponent was obtained near 1/3 at the second stage of sintering for the particle size range from 0.95 μ m to 4.44 μ m.

4) The activation energy for the densification of the compacts was estimated to be about 70 kcal/mole. The activation energy for grain growth at second stage of sintering was obtained 28-40kcal/mole.

5) The grain growth exponent, was obtained as 1/2, which means that grain growth rate is inversely proportional to the curvature of the grain. The microstructures of the activated sintered compact showed agglomeration of particles due to the large shrinkage during the fast sintering stage.

6) Based on the above-mentioned experimental observations, it is suggested that the major mechanism of activated sintering of tungsten is volume diffusion of tungsten through nickel activator layer and/or tungsten-nickel phase boundary.

I. 緒 論

燒結이란 壓縮 또는 非壓縮 成形體에 要求하는 性質을 부여하고 結合強度를 갖게하는 熱處理이다. 즉 粉末로 이루어진 物體를 그 主構成體의 용융점 이하에서 가열하여 입자사이에 化學的인 결합력이 이루어져 粉體가 均一한 集合體가 되게 하는것이라 정의 할수 있다. 따라서 소결을 가능한 짧은 시간에, 저온에서 행하는 것이 기술적으로나 경제적으로 대단히 바람직 하다.

소위 活性燒結이란 기존의 燒結方法과 비교하여 소결시간이나 燒結 溫度의 뚜렷한 감소를 가져다 주는 소결참여제의 物理的, 化學的 변화(活性化)를 평합하는 狀態下에서 행하는 소결로 정의 된다.^{(1),(2)}

텅스텐과 같은 高溫金屬의 低溫燒結法에 대한 研究는 꾸준히 계속되어 오고 있는데 이는 전통적인 sinter bell jar 내에서 직접 가열에 의한 소결방법이 여러가지 결점을 포함하기 때문이다. 즉 고온 소결에 따른 부대시설의 복잡화, 직접가열에 따르는 소결체의 크기나 모양의 제한이 Cooledge 방법의 단점이며 이 단점을 시정 하고자 많은 연구가 있었

으며 그대표적인 方法이 1940년대 소결분위기의 活性化와 1950년대의 金屬活性化劑 添加에 의한 활성소결 方法이다.

소결분위기에 의한 활성화는 Hall 및 Ramage⁽³⁾와 Newmann⁽⁴⁾에 의해 연구 되었으며, 소결분위기에 적당량의 수분을 혼합하거나, Cl₂, I, Br,^{(5),(6)} 등도 활성화 분위기 조절에 이용되었다. 微量의 첨가 원소에 의한 텅스텐의 활성화소결 현상은 Agte⁽⁷⁾에 의해 최초로 시도된후 Vacek⁽⁸⁾, Brophy^{(9)~(11)}, Toth⁽¹²⁾, Samsonov^{(13)~(15)}, German^{(16)~(17)} 등 많은 研究者에 의해 시도 되었으며 Ni 활성화 외에 Pd, Fe, Cu, Co 등 여러 금속 활성화제에 대해서도 연구되었다. 또한 분위기에 의한 活性化와 금속 활성화제 첨가에 의한 활성화를 同時에 適用시킬 이중활성법도 Moon⁽¹⁸⁾에 의해 시도 되었다.

미량의 합금원소를 添加한 텅스텐의 활성소결 연구는 텅스텐의 저온소결을 가능하게 하였으며, 이들의 연구결과에 의하면 Ni 이 활성화 能이 가장 큰 금속이며, 기여도는 낮지만 Co도 원성제로 텅스텐의 소결에 기여 한다고 하였다. 이러한 현상은 Fe에 미량의 Ni 및 Co를 첨가하여 소결 현상을 조사한 Andriessky⁽²⁰⁾, Fedorchenko⁽²¹⁾ 등에

의해서도 같은 결과를 보여 주고 있다.

텅스텐 분말 成形體의 Ni 활성화와 소결에 의한 저온소결(활성소결)이 도입된 후 많은 연구가 행하여졌으며, 1100°C의 저온에서도 이론밀도의 92%, 16시간 燒結에서 理論密度의 98% 까지 얻을 수 있음이 실험적으로 보고되었다.⁽⁹⁾

Brophy⁽⁹⁾ 등은 활성소결에 必要한 適當한 Ni의 含量이 텅스텐 입자의 단일원자층을 이루는 層과 같다는 사실로부터 이 단일 원자층을 物質移動의 相(carrier phase)로 가정, Kingery⁽²²⁾의 액상소결과 같은 완전습윤 모델을 제시하였으며, 이때의 율속단계는 W에서 Ni 층으로 W이 용해되는 단계라 해석하였다. Toth와 Lockington⁽¹²⁾은 역시 물질 이동의 相으로 Ni 층을 가정 하였으나 빠른 neck의 성장율은 kuczynski⁽²³⁾ 모델에서와 같이 분말입자의 분록한 면으로부터 neck 부위로 Ni 층을 통한 표면확산에 기인한다고 결론지었다. Panichkina⁽²¹⁾와 Amato⁽²⁵⁾는 활성제인 Ni과 텅스텐의 서로 다른 확산계수(unipolar diffusion)로 인해 Kirkendall pore가 텅스텐 相내에 생기게 되고 이와 같은 과잉 기공 농도구배에 의한 dislocation climb을 촉진시켜 擴散을 원활하게 해준다고 해석 하였다. 최근에 Gessinger⁽²⁶⁾ 등은 텅스텐판에 니켈을 50~200μm 두께로 증착시켜 연속적인 니켈층을 가진 텅스텐판과 니켈층으로서 텅스텐에 미량의 니켈을 첨가한 분말형성체에서 소결시 니켈의 거동을 관찰하였다. 이때 Ni이 증착된 텅스텐 판에서 조차도 가열후 니켈층은 수많은 작은 섬들로 분리되어 연속적인 Ni 층을 형성할 수 없었다. 따라서 Gessinger⁽²⁶⁾는 Brophy⁽⁹⁾의 모델을 수정하여 부분습윤 액상소결 모델을 제시하였다. 즉 Gessinger^{(26)~(28)} 등은 이와같은 Ni의 거동을 근거로 Kingery model⁽²²⁾에서 固液층(Rigid-liquid film) 대신에 粒界를 매치시켜 물질이동은 粒界에서만 이루어지며 neck 부위에 부분습윤된 니켈은 입계에서 불순물로서 니켈을 공급하고 불순물로 존재하는 니켈원자는 소결시 텅스텐 격자의 열역학각 안정도를 크게 감소시켜 텅스텐 원자의 유동성을 크게 하여 입계 확산을 촉진시켜 소결율을 증가시킨다고 해석 하였다. Tik-kannen⁽²⁹⁾ 등은 microprobe를 이용하여 소결체 內의 Ni을 추적한 결과 소결후 Ni의 대부분이 粒界를 따라 존재한다는 사실을 관찰 하였다. 또한 Schintlemeister와 Richter⁽³⁰⁾는 순수한 텅스텐에

니켈이 첨가될때 텅스텐의 입계확산 속도가 크게 증가함을 보고 하였다.

이상의 사실에서 니켈의 존재에 의한 활성소결 거동을 해석 하였으나 니켈의 존재로 擴散速度가 빨라지는 이유는 Samsonov⁽¹³⁾ 등에 의해 다음과 같이 설명 되고 있다. 즉 철이금속의 텅스텐에 대한 영향은 원소간의 電子交換으로 설명하였다. 텅스텐은 첨가원소에 전자의 공급자(donor) 역할을 함으로서 d-bond의 증가와 함께 free energy가 낮아지고 따라서 소결이 가속된다고 설명 하였다. 또한 German^{(16)~(18)} 등은 텅스텐의 활성소결에 대한 일련의 論文을 발표하고 안정된 d¹⁰의 전자배치를 갖게되는 Pb, Ni이 가장우수한 활성제라고 보고 하였다.

지금까지 제시된 텅스텐 활성소결 기구 이론에 대한 해석은 이미 언급한 바와같이 소결 추진력을 증가시키거나, 물질수송을 증가시키는 소결 참여계의 활성요인에 따라 논의 되어왔다. 소결참여계의 활성화 요인은, 니켈첨가에 따른 텅스텐 活性燒結 경우, 텅스텐의 자기확산에 의한 활성소결에의 기여도는 동일조건(온도, 시간)에서 거의 무시할 수 있으므로 니켈 존재에 따른 어떤 소결기구가 제시 되어야 한다. 따라서 텅스텐 활성소결 기구 해석에는 소결시 활성제 니켈의 거동, 즉 분포상태가 가장 중요하다. 그러나 지금까지 니켈 활성제의 분포거동의 변화를 조사한 諸元은 대단히 부족하다. 또한 실소결에서 粉末粒度, 成形壓, 燒結溫度 및 시간 등의 영향을 종합적으로 해석 하고 이를 모델계에 지용한 연구는 거의 없었다.

本研究의 目的은 微量의 Ni을 첨가한 텅스텐의 활성 소결에 있어서 소결 참여계의 변화에 따른 소결거동을 조사하고 이를 모델계에 시용시켜 가능한 소결기구를 제시 하고자 한다. 본연구의 W-Ni계의 상태도는 잘알려져 있으며,⁽³¹⁾ 고상에서는 W이 Ni에 약 38%, 액상에서는 약 45% 용해하나 고상의 W에는 매우 낮은 용해도를 보이고 있다. 또한 970°C 이하에서는 금속간 化合物인 WN₁₁를 形成하며 공정온도는 1495±5°C이다. 따라서 本實驗의 온도 범위는 WN₁₁ 형성을 피하고, 고상의 1100°C~1400°C 온도 범위에서 실험을 수행하였다. 또한 가능한 소결 참여계를 변화시켜 실험을 행하였다. 즉 本實驗에서는 분말의 입도, 성형압, 소결온도를 변화시켜 소결 단계에 따른 收縮舉動을 조사하고 아

을디 ~200 μ m 크기의 球狀粉을 이용하여 모델 실험을 행한 하였다.

II. 實驗方法

本 研究의 실험을 위한 시편은 미세한 분말의 성립제와 球狀의 분말을 이용한 모델계의 시편이다. 質炭結系의 소결거동을 조사하기 위한 시료는 원통형의 시편이며 실험의 변수로서 분말입도, 환성제의 종류, 압력, 소결온도 및 소결시간이며, 환성제는 일산화물 당대(습속업)로 사용하였다. 모델계의 시편은 구상분말을 이용하여 Alumina 판상에서 소결하여 주사전자 현미경(SEM) 및 인마하여 목(neck) 성장을 관찰하기 위한 시편은 제조하였다. Fig.1은 W 구상분말을 가용하여 neck의 성장을 관찰하기 위한 시편의 모양이다.

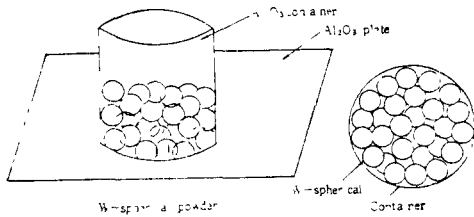


Fig. 1. Specimen preparation for neck growth measurement

W의 환성소결 거동을 조사 하기위한 질소결계의 분말은 平均粒度 0.95~4.44 μ m의 불규칙 형상의 분말이 사용되었으며 대한중석 광업주식회사 제품이며 순도는 99.9%이었다. 구상의 분말은 독일의 Herman C. Stark Berlin에서 제조 되었으며 ~200 μ m의 크기로 대부분이 단결정(또는 雙結晶)이었다. W와 Ni의 界面 反應을 조사하기 위한 Ni 분말은 Yamanaka(일본)사의 99.99% 고순도의 ~250 mesh 이었으며 구상의 Ni 분말은 ~300 μ m 크기의 것은 사용하였다. 환성화료 사용한 Ni 및 Co는 열과를 현대의 NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O의 일본편산 화학공업(주) 제품이었으며 환성제의 첨가, 성형, 소결 및 측정은 다음과 같이 행하였다.

1. 환성제 첨가

미량의 Ni(또는 Co)은 용액 및 환원(solution and reduction)方法으로 첨가 하였다. 즉 Ni 환성제의

최종조성이 0.3~0.4w/o 가 되도록 NiCl₂·6H₂O를 계신하여 methanol 용매에 용해 시킨후 시료분말에 부어넣어 시료분말이 용액에 충분히 적셔지도록 저어준 다음 대기중에 12시간 이상 놓아 두었다. 대기중에서 methanol은 휘발되며, 이렇게 Ni을 침투 시킨 시료를 dry oven에 넣어 120°C에서 약 1시간 동안 건조 시킨 다음 650°의 가열로에 넣어 H₂ 분위기에서 1시간 가열시켜 Cl₂를 제거함으로써 시료분말 내에는 금속 Ni만 혼합 되도록 하였다.

2. 성형 및 燒結

환성제가 첨가된 분말은 직경 11.25mm의 원통형 die에 넣고 소결에 미치는 成形壓의 영향을 조사하기 위한 시료는 윤활제의 첨가 없이 0.5~4ton/cm²의 壓力으로 높이 4~5mm의 성형체를 제조하였으며 주된 성형압은 2.5ton/cm²이었다.

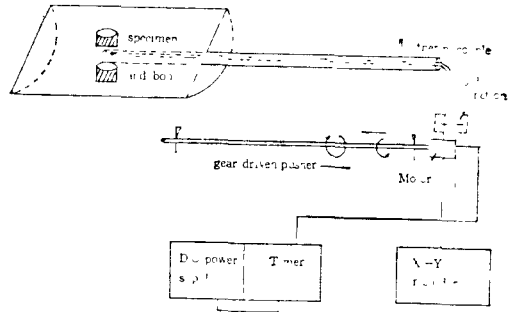


Fig. 2. Schematic diagram of sintering boat and motor driven pusher

소결은 水素분위에서 행하였으며, 정화장치를 거쳐 爐內에 주입하였다. 시료의 소결온도 부위로의 이동은 Fig.2와 같은 갠입 장치를 사용하였으며, 시료 boat는 alumina를 가공하여 사용 하였다. 熱전대를 시료 바로 아래까지 연결시켜 소결온도를 정확히 측정하였으며 각 소결온도에서 ±2°C 이내로 유지시켰다. 가열 및 냉각속도는 시료가 爐中心까지 도달 하는데 약 10분이 소요되도록 갠입 장치의 전압을 조절하여 同一하게 행하였다.

3. 측 정

환성 소결체의 현미경 조직을 관찰하기 위한 시편들은 plastic mold로 mounting한다음 emery paper로 연마한 다음 diamond paste로 최종 연마를 하였다. Neck 성장을 관찰하기 위한 구형의 W분

말시료(모델질립)는 언마도중 neck 이 떨어져 나가는 것을 방지하기 위해 epoxy resin 으로 진공데시케이트 속에서 한침시키고 경회시켜 diamond paste 로 최종인마 하였다. 언마된 시편은 Murakami 용액(H₂O 100cc, 10g K₃Fe(CN)₆, 10g NaOH)으로 부식시켰다. 이렇게 부식 시킨 시료는 금속 현미경 및 주사전자현미경으로 조직 및 neck 의 모양을 관찰하였다. 소결진행에 따른 수축거동, 즉 소결에 따른 치수 變化는 대부분 體收縮을 측정 하였으며 소결 前後의 치수를 micrometer 로 측정하거나 impregnation method 로 측정하였으며 측정 오차는 ±1%미만 이었다.

III. 實驗結果

1. 燒結에 미치는 微量 添加元素의 영향

W 의 活性燒結에 미치는 活性劑의 영향에 關하여 많은 研究가 行하여져 왔으며, 이들의 結果에 의하면 Ni 이 가장 우수한 活性劑의 하나이며 다른 Fe 족 원소도 活性劑로서의 役割을 한다고 보고되고 있다.

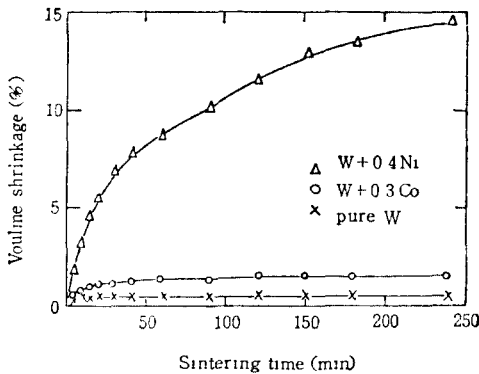


Fig. 3 Influence of added metals on shrinkage of pure W-compacts sintered at 1150°C in hydrogen atmosphere for the particle size of 10µm.

Fig. 3, Fig. 4는 平均粒度 10µm, 0.95µm의 不規則 形狀의 粉末에 0.4%의 Ni 또는 Co를 添加한 成形⁸⁾의 순수한 W 성형체를 1150°C, 1400°C에서 수소분위기 중에 소결시켰을 때 燒結進行에 따른 體收縮의 變化를 나타낸 것이다. Fig. 3, 4에 나타난 바와같이 Ni 첨가의 경우 보다 월등한 수축을 보여

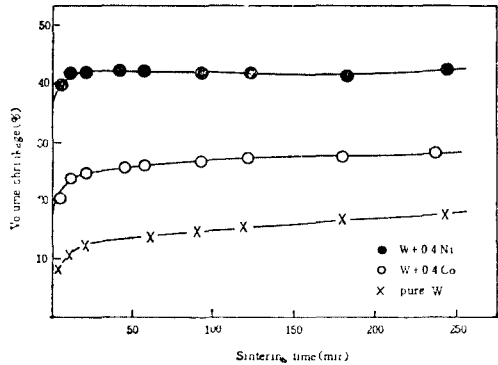


Fig. 4 Influence of added metals on shrinkage of pure W-compacts sintered at 1400°C in hydrogen atmosphere for the particle size of 0.95µm.

주고 있다. Co 첨가의 경우에서도 Ni에 비해 기능면에서 다소 떨어지나 환성제로서의 기능을 발휘하고 있음을 알수 있다.

本 實驗의 이와 같은 거동은 Brophy⁽⁹⁾ 및 Samsonov^{(13)~(15)} 등의 실험결과와 동일하며, 0.95µm, 1400°C의 경우 燒結初期에 Ni 첨가에서는 理論密度的 95%까지 稠密化가 이루어 졌으며, Co 첨가의 경우 소결 240분에 85%의 稠密化를 보여 주었다. 반면 순수한 W-성형체의 경우 75%의 稠密化를 나타내었다.

2. 燒結時 活性劑 Ni의 舉動

W의 활성소결이 진가되는 活性劑의 濃은 1vol. % 미만이다, 소결조기에 稠密化와 더불어 큰 수축 現象을 보이는 것이 活性燒結의 特徵이다. W과 Ni의 상대 및 文獻⁽¹²⁾에 의하면 實驗범위의 온도에서는 W은 Ni에 35~39wt%의 용해도를 가지나 Ni은 W에 0.15~0.3%의 溶解度 밖에 갖지 못한다. 따라서 Ni-W界面이 固-固¹²⁾ 영역이 한정되리라 생각된다. 이러한 界面反應은 조사하기 위해 구상의 W, Ni 분말을 이용하여 소결체를 제조후 현미경 조직을 관찰 하였다.

Fig. 5는 ~250mesh의 Ni 분말에 150~200µm 크기의 W-구형분말을, 0.4% Ni을 活性劑로 첨가한 W 분말에 Ni 구상분말을 첨가한후 성형체를 제조, 소결시킨 소결체의 金相조직이다. Ni-W의 界面을 조사하기 위해 소결체를 인마한뒤 Murakami 용액으로 W을 강하게 부식 시킨후 다시 Merica

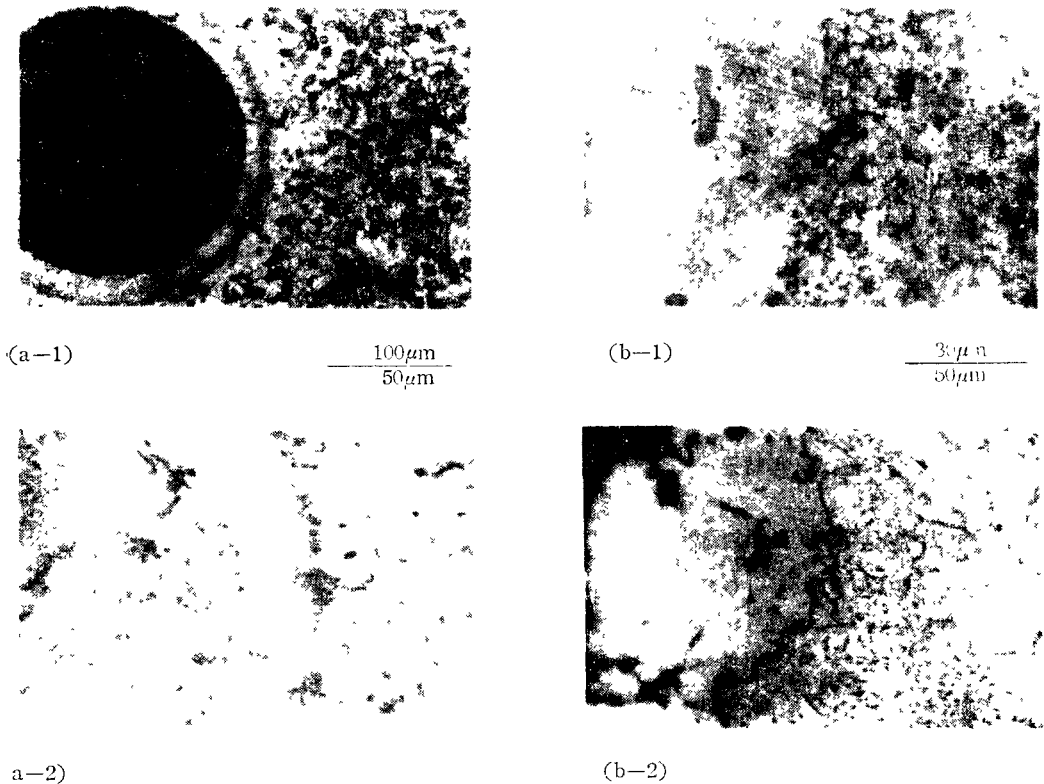


Fig. 5 Microstructure of Ni-W powder compact, sintered at 1250°C in hydrogen atmosphere

- (a) W-sphere in Ni-powder matrix
 (a-1 : 1h, a-2 : 8h)
 (b) Ni-sphere in W-powder matrix
 (b-1 : 15min, b-2 : 8h)

용액으로 Ni를 부식시켰다. (a-1)은 1250°C에서 1h, (a-2)는 8시간 소결시킨 시료의 조직으로 구형의 W 분말과 Ni-matrix 사이에 反應層을 볼수 있다. 환성제가 첨가된 W matrix에 Ni 구형분말을 첨가한 시료에서는 (b-1)에 나타난 바와 같이 agglomeration된 W-matrix 조직과 구형의 Ni 표면에 (a)와 同一한 反應層이 형성 되었으며 오랜시간 소결시킨 (b-2)의 조직에서는 Ni이 W-粒子사이로 침투해 들어가서 전형적인 석상소결의 양상을 띤 결정립이 관찰 되었다. Fig.4에 나타난 바와같이 Ni-W系에서 Ni은 燒結時 W-粒子 사이로 빠르게 침투하며, 또한 W은 Ni相 内部로 쉽게 용해 됨을 알수 있다. Ni의 이와같은 침투거동은 소결온도가 Ni의 용융점 보다 낮지만 W-Ni의 계면 에너지와 W 입자사이의 모세관 력에 기인된 것으로 생각된다.

소결시 환성화 Ni의 거동을 관찰 하기 위해 구상의 W-분말에 용액 및 환원방법으로 Ni을 0.5% 첨가한후 1100°C에서 30분간 소결시킨 시료의 SEM 및 금속현미경으로 neck의 모양을 Fig.6에 나타내었다. Fig.6에 나타난 바와같이 소결초기에는 구형으로 첨가한 Ni은 모세관 현상과 W-Ni계면 에너지 등의 이유로서 部分 습윤이 아닌 완전습윤의 형태로 W 粒子 사이로 침투된 것을 알수있다.

3. 모델系에서의 Neck의 成長

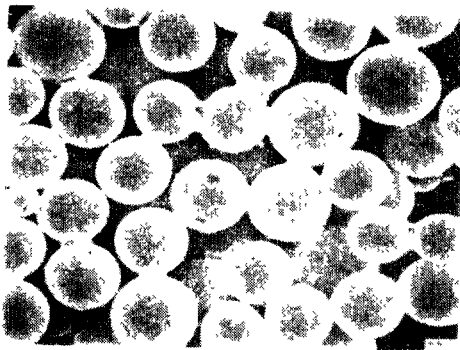
소결進行에 따른 neck(목)성장을 관찰 하기위해 Fig.1과 같은 모델실험을 행해 소결에 따른 neck의 成長을 관찰하였다. 목성장을 관찰하기 위한 시편은 수소 분위기에서 1100°C~1400°C의 溫度범위 로 15~480분 소결 시켰다.



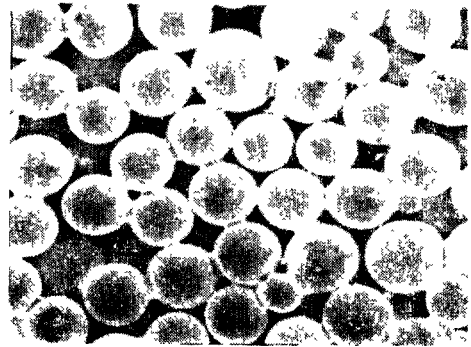
Fig. 6 Morphology of neck in model syste of W-spherical powder sintered at 1100°C for 30min. in hydrogen atmosphere

Fig.7은 W 구형분말을 이용한 모델계를 1200°C, 15~480분 소결시킨 시편의 neck 형성과 성장을 보여주는 조직사진이다. 燒結後 活性劑 Ni이 대부분 neck에 모여 있음을 알 수 있으며, 이것은 활성화

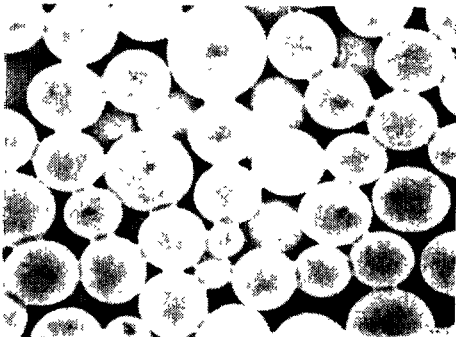
잠가시 염용액의 속성과, 소결시 현상과 Ni이 모일 수 있는 기하학적 강소로서 neck 위치가 유리하기 때문이다. 또한 局部位의 活性劑 Ni의 기동은 소결 溫度에 속의 표면 장력으로 어느정도 가속되는 가치



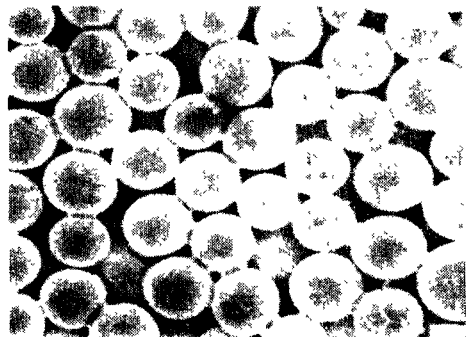
(a) 15min



(b) 30min



(c) 120min



(d) 240min

266µm
27µm

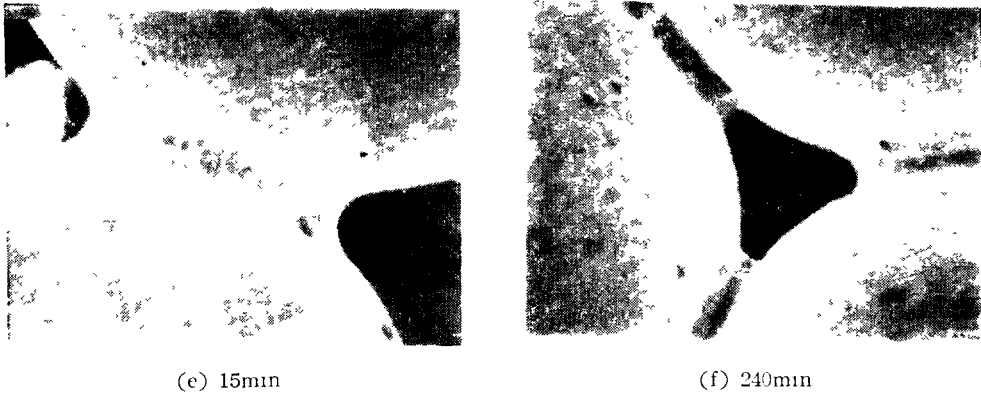
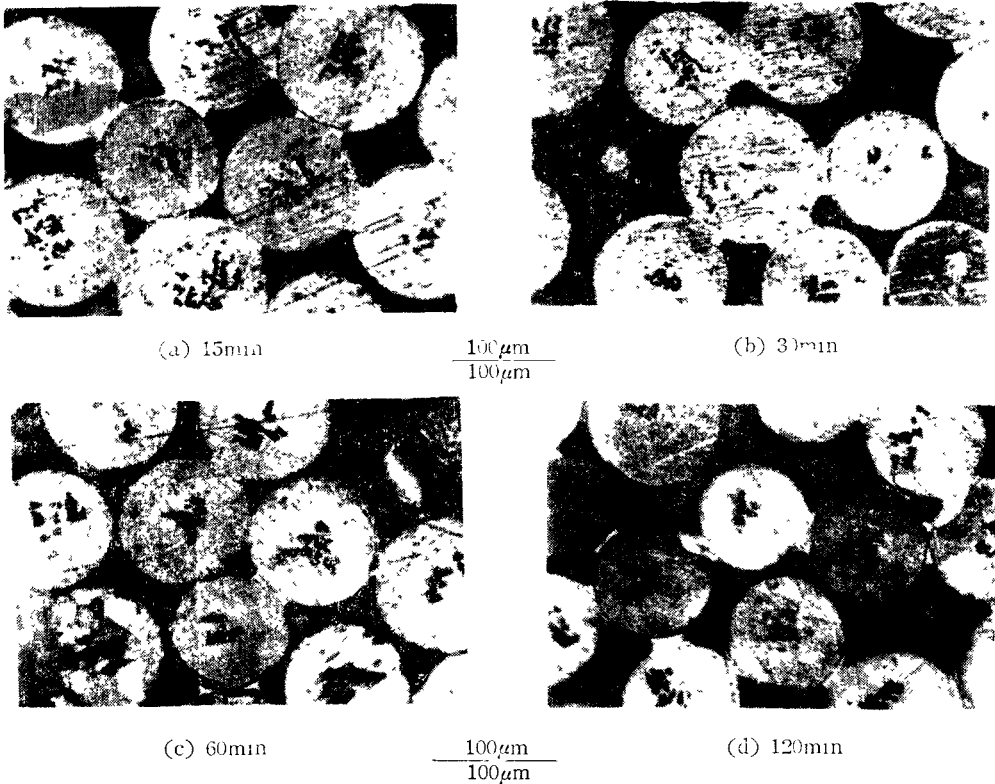


Fig. 7 Mophology of neck during sintering in model system of W-spherical powder sintered at 1200°C in hydrogen atmosphere for various sintering time (a~d : 75x, e, f : 750x)

링그스본 표면에 불균일 하게 isolated island로 존재함을 볼수 있다.

Fig.8은 Fig.7의 시편을 연마하여 Murakami 용액으로 부식시킨 조직사진이다. 조직사진에서 알수 있듯이, neck은 대부분은 활성제 Ni로 이루어져 있

으며 1차상의 neck은 관찰되지 않았다. 즉 활성제 Ni은 W-두입자 사이에 침투하여 第二相으로 존재함을 볼수 있다. 따라서 neck의 成長은 2次相의 neck을 측정하여(비정상적 neck은 제외하고 정상적 neck 50개의 平均值) 소결에 따른 neck 成長率



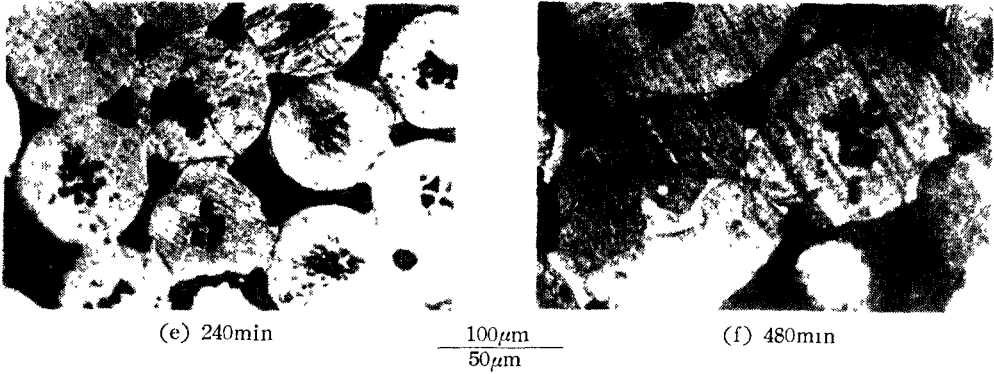


Fig. 8 Neck growth during sintering at 1200°C for the specimen of Fig.7.

을 Fig.9에 도시 하였다.

Fig.9의 기울기는 최소자승법으로 구하여 점들을 연결하였으며 각 소결온도에 따른 기울기의 역수는 8.5~9사이의 값을 보여 주었다. 소결온도기에 따라 다소 相異하나, neck 이 어느정도 ($\frac{x}{a} = 0.4 \sim 0.5$) 성장된 뒤에는 그 성장률이 낮아 기울기는 거의 변화하지 않았다.

Fig.10은 1100°C, 1200°C 온도의 소결에서 소결 120분 이후의 시편과 1300°C 이상의 소결온도에서

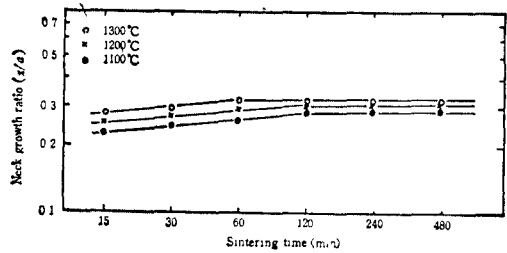
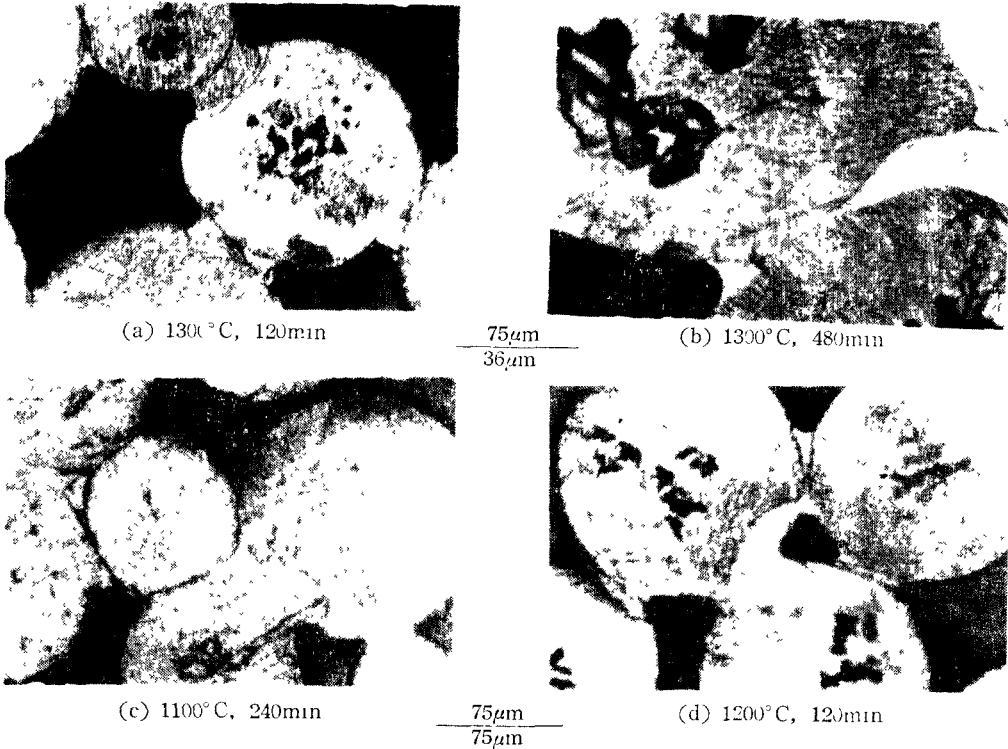


Fig.9 Neck growth rate during sintering in model system of W activated sintering



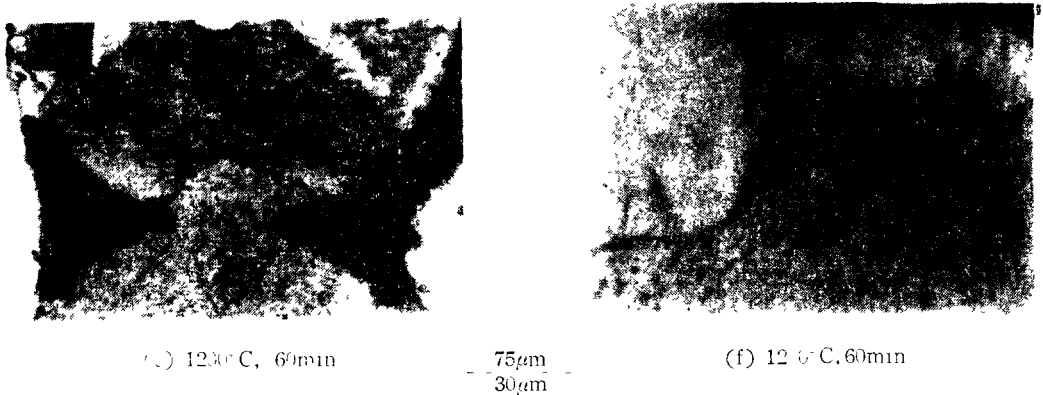


Fig. 10 Typical morphology of neck for the final stage of sintering of model system of W-sphere with added 0.5% Ni

소결 60분 이후에 나타난 neck 의 전형적인 형상을 보여 준다.

Fig. 10에 나타난 조직사진 (a)는 1300°C, 120분 소결시간 사진의 조직사진으로 전형적인 solution and reprecipitation 양상을 보인다. (b)는 1300°C, 480분 소결시간 시험의 活性化 Ni 이 많은 부위의 조직사진으로 전형적인 액상소결의 특징을 나타내 주고 있다. (c)는 초기 neck 부위에 인접한 粒界가 있으며, neck 의 成長이 입제로 우선 成長하여 粒界가 neck 으로 확장되는 양상을 보여준다. 이러한 성장의 조직사진 (d)에서 neck 과 인접 neck 이 결합되는 양상을 보인다. (e) 조직사진은 neck 이 성장하는 입자와 성장 당하는 입자의 조직의 차이를 보기위해 아주 강하게 부식시킨 조직이다. (e)에 나타난 바와같이 成長方向의 粒子内部에 dislocation etch pit 와 같은 모양의 결함을 관찰할수 있었다. 이의 확인을 위해 高倍率로 이러한 성장을 하는 부위를 관찰하여 조사한 결과 조직사진 (f)와 같은 組織이 나타났다. 조직사진 (f)에서는 원만한 dislocation etch pit 가 관찰되었다.

4. 소결에 따른 收縮特性

이상의 Ni 을 첨가한 텨스텐의 燒結소결에 있어서 燒結에 따른 收縮거동은 많은 연구자들에 의해 제시된 여러 소결機構로 설명되고 있으나, 이들의 대부분은 어느 특정한 粒度에서의 소결진행이 다른 수축거동을 조사한 것이었다. 따라서 本研究에서는 粉末粒度의 소결온도를 변형시켜 이들에 따른 收縮거동은 조사하였다.

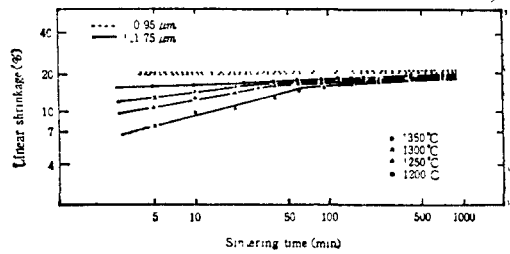


Fig. 11 Linear shrinkage vs. sintering time and temperature for the Ni-doped tungsten compact of 1.75 and 0.95µm average particle size

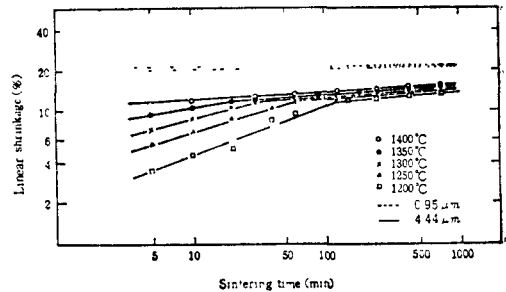


Fig. 12 Linear shrinkage vs. sintering time and temperature for the Ni-doped tungsten compact of 4.44µm and 0.95µm average particle size.

Fig. 11, 12는 소결온도와 燒結進行에 따른 선수축율의 변화를 나타낸 것이다. 0.95µm 성형체의 경우 실험범위의 소결온도에서는 소결초기에 ($t \leq 5min.$)

20%의 선 수축율을 보여 조밀화는 이미 이론밀도의 84%를 보여 이 이후의 소결 거동은 소결 마지막 단계의 거동을 보여주고 있다. 1.75 μm 의 경우 0.95 μm 의 선 수축율은 달리 소결온도가 1200°C에서 1350°C로 변화함에 따라 燒結 마지막 단계의 변화, 즉 結晶粒 成長의 단계가(수축율 변곡점) 변리 나타나며, 1350°C의 경우 0.95 μm 성형체와 같이 변곡점이 나타나지 않았다.

粉末粒度가 4.44 μm 인 成形體의 경우 소결마지막 단계가 소결온도가 1200°C에서 1350°C로 변환에 따라 120분에서 20분으로 변리 나타남을 알수있다. Fig.11,12에 나타난 fast sintering 및 slow sintering의 변리점, 즉 $\log(\Delta L/L_0)$ 와 $\log(\text{time})$ 의 기호가 변곡점 부근의 소결체 밀도는 1.75 μm 성형체의 경우 理論密度의 89%, 평균입도 4.44 μm 성형체의 경우 이론밀도의 84% 조밀화를 나타 내었다. 이러한 변곡점은 粉末粒度에 따라 다소 차이를 보이기는 하나 晶粒 組織을 살펴 보았을 때 일반적으로 소결체 밀도가 이론밀도의 84% 이상에서는 結晶粒 成長이 일어 있다는 점과 상관 관계가 있음을 보여준다.

Fig.13은 一定한 선수축(1.4%, $\Delta L/L_0$)까지 요하는 소결시간과 분말입도와의 관계를 나타낸 것이다.

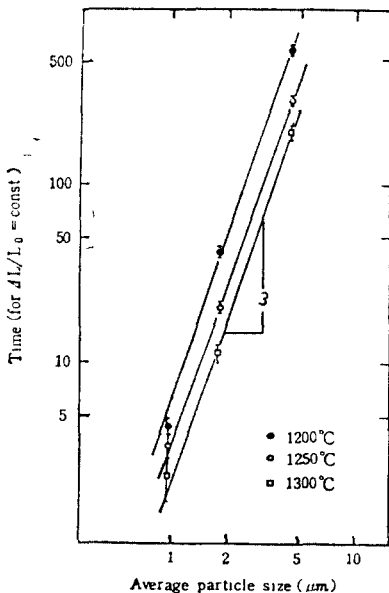


Fig. 13 Time for $\Delta L/L_0 = \text{const}$ as function of the average particle size at temperature range of 1200°C and 1300°C

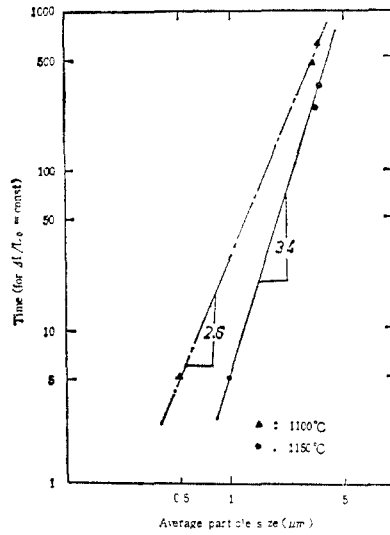


Fig. 14 Time for $\Delta L/L_0 = \text{const}$. as a function of the average particle size, at temperature range of 1100°C and 1150°C
(3.3 μm : data of Tikkanen⁽²⁹⁾)
(0.5 μm : data of Gessinger⁽²⁶⁾)

Fig.13에 나타난 바와같이 기울기로부터 $a^2 \propto t$ 임을 알수 있으며, 本實驗의 結果의 비교하기 위해 Gessinger⁽²⁶⁾, Tikkanen(3.3 μm) 등의 실험 data와 同一조건에서 행한 수축율-시간 곡선에서 $\Delta L/L = \text{const}$, 1100°C에서 20%, 1150°C에서 18.5%) 분말입도 a 와 소결시간 t 와의 관계를 Fig.14에 나타내었다. Fig.14에 나타난 바와같이 기울

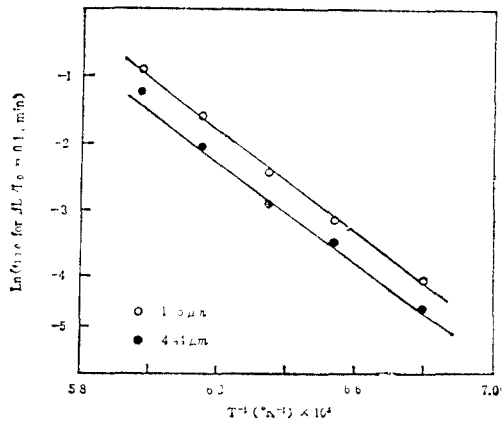


Fig. 15 Arrhenius plot ($\log \text{time for } \Delta L/L_0 = 0.1)^{-1}$ vs. absolute temperature

기로부터 a, t 의 관계는 1100°C 에서 $a^2 \propto t$, 1150°C 에서 $a^3 \propto t$ 임을 알수 있었다.

소결시간에 따른 수축률 곡선(Fig.11,12)에서 10%의 수축율을 갖기까지 걸리는 시간과 온도의 관계를 Arrhenius plot 하면 Fig.15와 같이 나타나며 Fig.15에서 제시하면 환성화 energy는 실험범위의 온도에서는 $70\text{kcal}\cdot\text{mole}$ 이었다.

5. 燒結에 따른 組織特性

Fig.16은 분말입도와 소결진행에 따른 결정립 성장을 나타낸 것이다. Fig.16에 나타난 바와같이 결정립 성장의 시간율 ($\bar{D}=kt^n$, \bar{D} : 결정립크기)은 Fig.11,12의 변곡점 이후, 즉 소결마지막 단계에서는 직선식으로 변하며 그 값이 $n=\frac{1}{2}$ 을 보여 결정립

成長이 結晶粒의 曲率에 비례하는 전형적인 양상을 보여주고있다.

또한 Fig.16에서 $30\mu\text{m}$ 까지 성장하는데 요하는 시간과 온도와의 관계를 Arrhenius plot 하면 Fig.17과 같이 나타나며 결정립 성장을 위한 활성화 energy는 平均粒度 $0.95\mu\text{m}$ 실험체에서 $28\text{kcal}/\text{mole}$, $1.74, 4.44\mu\text{m}$ 실험체에서는 각각 $35\text{kcal}/\text{mole}$, $40\text{kcal}/\text{mole}$ 을 구할수 있었다.

燒結進行에 따른 입자 성장은 Fig.16에서 $D^2 \propto kt$ 의 관계를 보여 입자성장은 결정립의 곡률에 반비례하는 형상을 보였으나, 이는 實燒結系에서 외형적인 형상이며 Fig.8에 나타난 W 粒子內로 성장해 나가는 現象에는 적용되지 않는다. 따라서 입자성장의 선택방위의 관계를 알아보기 위해 구형의 W-분말과

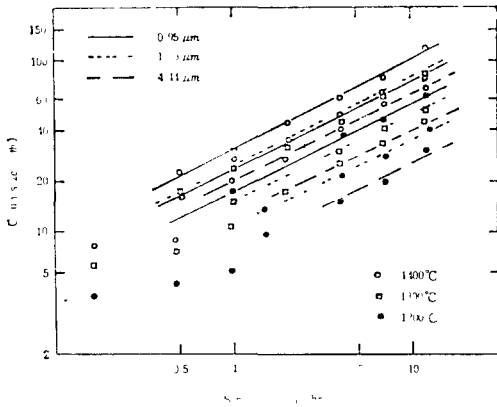


Fig. 16 Grain size vs. sintering time at the various temperatures for the Ni-doped W compact made out of various particle size

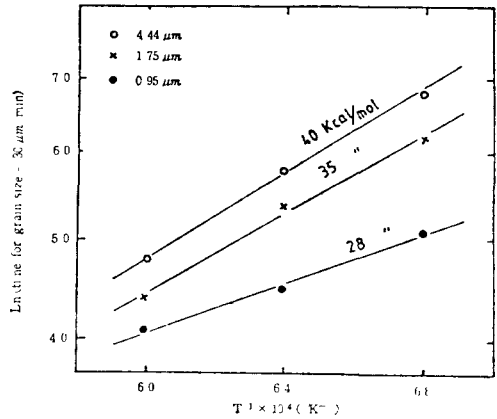
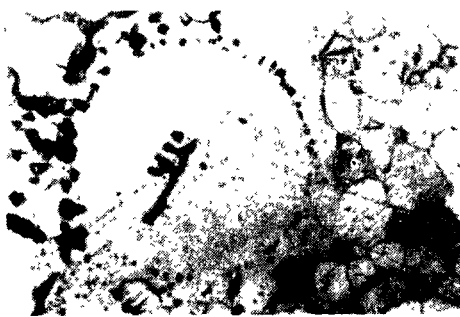
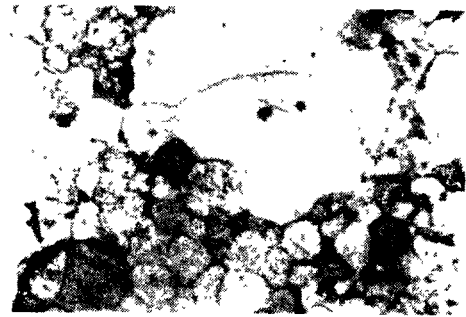


Fig. 17 Arrhenius plot for log (time for average grain size = $30\mu\text{m}$) vs. absolute temperature



(a)



(b)

Fig. 18 Grain growth mode of Ni-doped W compact made out of W ($2.0\mu\text{m}$) with sherial W ($150\mu\text{m}$) sintered at 1250°C for 8hrs.

(a) single crystal sphere

(b) poly crystal sphere

2.0 μ m의 미세한 텅스텐 분말을 이용하여 소결시킨후 그 조직을 관찰하였다.

Fig. 18은 단결정과 다결정으로 된 球形의 W 결정粒의 成長을 보여주고 있다. 길게 부식된 부분의 결정립 내에서 dislocation etch pit가 관찰되며, (a)의 조직사진은 단결정의 W 구형입자가 주위의 微細한 粒子 쪽으로 성장하는 현상을 볼수 있으며 또한 구형의 원래표면에는 기공이 관찰 되었다. 반면 다결정의 경우 조직사진 (b)에서 나타난 바와 같이 그 성장하는 양상은 다르다. 즉 球形内の 작은 입자들은 성장이 억제 되는 것이 관찰되며, (a), (b) 조직사진에서 dislocation etch pit가 많은 粒子들은 dislocation etch. pit가 나타나지 않은 입자들에 비해 상대적으로 큰 粒子의 성장을 억제하는 것처럼 보인다.

6. 燒結에 미치는 成形壓의 영향

活性燒結의 종합적인 諸元을 얻기위해 수축에 미치는 成形壓의 영향을 조사하였다. 평균입도 3.5 μ m 분말을 0.5~4ton/cm²의 壓力으로 成形시켜 소결 진행에 따른 收縮거동을 조사하였다.

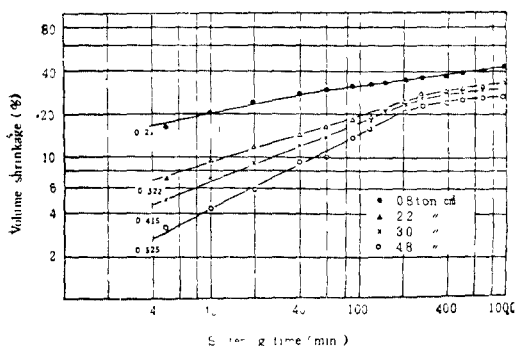


Fig. 19 Fractional volume shrinkage vs. sintering time at 1100°C for the nickel-doped tungsten compacts with the average particle size of 3.5 μ m

Fig. 19은 成形壓에 따른 수축거동은 나타나 시오로 소결중간단계에서 成形압이 증가할수록 수축율 (shrinkage rate)은 증가하는 경향을 보여준다. 즉 成形압이 0.8ton/cm²에서 3.8ton/cm²으로 증가할 때 수축율은 0.21에서 0.525로 변화 하여 3.8ton/cm²의 成形壓에가는 거의 2.5배로 증가하였다. 소결 마지막 단계에서는 수축속도의 변화는 거의 없게 되어 수축율은 成形압에 무관함을 보였다.

IV. 論 議

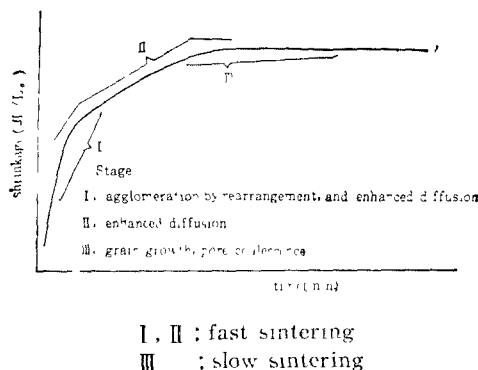
1. 텅스텐의 活性燒結 단계

니켈을 첨가한 텅스텐 活性燒結에 있어서 실험 결과에 나타난 바와 같이 초기의 큰 수축을 二환하는 fast sintering과 結晶粒成長과 아울러 결정립 粗大化 단계인 slow sintering 단계가 구별되었다.

일반소결에서는 일반적으로 소결단계를 3단계로 나누어 소결초기, 중간, 마지막 단계로 구분한다. 대체적으로 각 소결단계는 뚜렷하게 구별되지 않고 중복되어 연속으로 나타난다. 소결초기 단계에서는 초기 neck의 화학적 결합과 neck 성장하는 단계이며 이 단계까지는 각 입자는 최초 형상의 특징을 지닌다. 소결 중간 단계에서는 기공 채널폐쇄(pore channel closure) 및 氣孔의 球形化(pore rounding) 단계이며, 소결 중간 단계부터는 각 입자의 초기 特性은 없어진다. 미지나 단계는 결정립 성장 및 기공의 조대화 단계이다.

최근에 Asby⁽³²⁾ 등은 소결 단계를 0 단계를 추가 하여 adhesion에 의한 초기의 순간적인 neck의 형성 및 성장에서, 입자가 적을 때(sub-micron size), 이 adhesion force가 큰 역할을 한다고 하였다. 제1단계는 기존의 초기 단계로 퇴기에 의한 neck의 성장이며 제 2, 3단계를 소결 중간단계 및 마지막 단계로, 동일 소결단계로 보고 입체들 동안 입체확산 및 체적확산이 중요한 기구라고 하였다.

미량의 니켈을 첨가한 텅스텐의 활성소결은 小實驗의 結果에 의하면 초기의 큰 수축과 fast, slow sintering 단계로 구분할 수가 있었다.



I, II ; fast sintering
III ; slow sintering

Fig. 20 Three stage of activated sintering

소결소결의 기구해석 역시 일관소결에 그 근원을 두고 생각해야 한다는 관점에서 본 때 Fig. 20과 같이 크게 세 단계로 나눌 수 있다. 이미 언급한 바와 같이 소결소결의 3단계는 초기의 큰 수축을 가지며 2단계인 agglomeration 단계, 경경립성장 단계 및 소결소결의 단계로 나뉘어 있다.

이제까지 제시된 W 환성소결 이론을 환성제 Ni의 거동 기동을 명확하게 설명하지 못하고 모델제이론을 보완하여 소결 초기 기구를 해석하였다. 그러나 분립의 질과에 따라 각 입자체 나뉘는 소결 초기 단계에 분립하게 나뉘는 응집보다 낮은 소결 온도에 비록 이상과 유사한 역할을 많이 관찰되었다. 따라서 Fig. 20의 각 단계는 三相接觸에서의 액상용융과 같은 기구에 의해 입자의 agglomeration이 일어나는 것으로 생각된다. 더욱 환성제로 첨가된 Ni의 bulk 나뉘는 아니고 용액상태로 첨가되고 3단계는 소결 초기에, 일관소결에서 0단계인 adhesion과 같이 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

이 소결의 결과물 나뉘는 거동에 따른 소결 초기 단계, 소결 중간 단계 이후의 결정립 성장과 입자의 이차, 실소결에서의 환성소결 거동 등으로 논의하고자 한다.

2. 소결 초기의 Ni의 運動 및 소결 초기 단계

본질과 중 Fig. 5~6에서 소결 초기에 W-Ni 계면에서 Ni이 W 입자 사이로 빠르게 침투하는 것이 관찰되었으며, W-Ni 계면에 反應層(α 고용체와 유사한)을 만들 수 있었다. 따라서 소결 초기에 환성제 나뉘는 W 입자 사이에 재빠른 침투와 침투된 Ni를 통한 W의 확산이 W 환성소결에서 촉진될 수 있다. 가지오는 1 때문이 되리라 생각된다.

이제 소결 초기의 나뉘는 거동은 W-Ni 계면에서 Ni에 의한 wetting과 계면 에너지에 관해서 고찰해보면 W-Ni 간의 dihedral angle이 0보다 큰 경우의 경우에도(20) Ni의 W 입자 neck 부위에 침투는 가능하다. 즉 Ni의 W 입자의 neck 부위에의 접근은 계의 總界面 에너지를 줄이기 위하여 일어난다고 생각된다. 따라서 W 입자의 Ni에 의한 wetting과 계면 에너지에 관해서 논해보면, W 입자의 초기 접촉은 W 表面의 Ni 층으로 이루어진다고 생각된다. 또한 이 환성제 Ni 층의 형성은 從從로 첨가되어 환성되어진 상태이므로 표면 에너지가 큰 상태하에 놓여 있다. 따라서 소결 온도

범위에서는 접촉점 부위 및 타부위의 Ni은 표면 에너지를 줄이기 위해 W 입자 표면에 wetting하거나 W 입자 사이의 작은 가공으로 이동(확산)하여 채우느라 총계면 에너지를 줄인다고 생각된다.

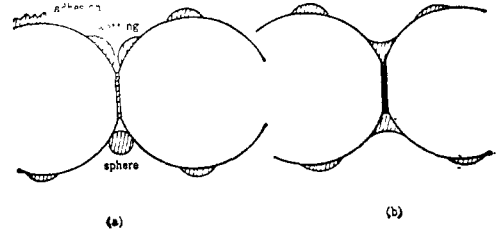


Fig. 21 Spreading (or penetration) of Ni between two W particle

Fig. 21과 같이 단순화시킨 모델에서 Ni은 (a)와 같이 구상, wetting 또는 adhesion이라 가장하고 구상의 W 입자가 이와같은 Ni 층으로 되어 있다면, 2개의 W 입자가 초기 접촉된 상태하에 놓여 있다고 가정하자. W의 표면 에너지 γ_w 가 W-Ni 계면 에너지 γ_{w-Ni} 의 총합보다 크면 Ni은 W 입자 표면을 완전히 wetting하게 된다. 문헌에 의하면(40, (43)) γ_w 는 2.95J/m²(또는 2.35J/m²), γ_{w-Ni} 은 1.8J/m²(또는 1.76J/m²)이다. γ_{w-Ni} 의 정확한 값은 알지 못하지만 Gessinger(27) 등에 의하면 Ni의 W에 대한 wetting angle이 소결 온도 범위인 1200°C에서 35°인 것으로 나타나 있으며 이 값을 개략적으로 사용하여 아래 (1)식에 의해 γ_{w-Ni} 값을 계산되며 γ_{w-Ni} 은 대략 1.18J/m²이다.

$$\gamma_w = \gamma_{w-Ni} \cos \theta + \gamma_{Ni-W} \quad (1)$$

따라서 초기 접촉된 주위의 Ni은 Fig. 21의 (b)와 같이 W 입자의 접촉부위로 이동하여 W의 자유표면을 줄인다. 이러한 형태의 wetting은 wetting angle이 0가 아니라도 가능하다. Ni의 자유표면은 커져도 W의 자유표면의 감소에 의한 계면 에너지의 감소가 크면 W 표면의 Ni은 초기의 형태를 잃으면서 입자 사이에 분포하게 된다.

모델제에서 이와 같은 Ni의 거동이 Fig. 6에서 관찰되었다. 실수결계에서 기공은 고상 입자사이의 3차원 공간으로(Fig. 7·f 참조, channel) 전부 연결되었으며, Ni의 양이 아주 작은 환성소결인 경우에 Ni은 고상입자의 접촉부위에 우선적으로 분포하게 된다. 이러한 Ni의 분포로서 소결 초기에 고상입자의 제배치 등도 일어난 수가 있을 것이다. Petzow(31)

능에 의해 고상입자의 재배열 현상이 관찰되었으며, Fig. 21 (b)와 같은 Ni의 완전습윤 거동으로 스결 초기 W 입자의 재배열 가능성이 충분히 클 수 있다. Gessinger⁽²⁸⁾ 등은 환성소결기구 해석에 있어서 환성제 Ni은 입계에 불순물로 존재하며 이 불순물로 존재하는 Ni에 의해 W의 입계확산이 크게 촉진되어 집다고 하였다. 그러나 언급한 환성제 Ni의 이와 같은 완전습윤형태의 거동은 Gessinger⁽²⁸⁾의 부분습윤에 의한 환성소결 해석과는 다른 해석이 가능하다.

이제 W 입자의 접촉부위에 Ni이 부분습윤이 아닌 완전습윤의 형태로 존재할 때 Ni의 상태(액상, 또는 고상)를 논의해 보면 다음과 같이 될 수 있다. 즉 Ni의 상태에 따라 W의 확산에 의한 이동이 크게 달라질 것이다.

따라서 환성제 Ni의 상태를 알기 위해 다음과 같이 고찰할 수 있다. 즉 초기 neck 근방의 원자는 응력 σ 를 받고 있으므로, $\mu_s = \mu_s^0 + \sigma\Omega$ 에서 $\sigma = -\frac{2\gamma}{r}$ 이므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_s + \frac{2\gamma}{R}\Omega = \mu_L \dots\dots\dots (2)$$

여기서 μ_s ; 결정내 원자의 chemical potential
 R ; 곡률반경 또는 입자의 반지름
 Ω ; 원자 부피
 μ_L ; 액체내 원자의 chemical potential

식 (2)를 미분하고 열역학 방정식을 도입시키면,

$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T}\right)_P dT - \frac{2\gamma}{R^2} \Omega dR = \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T}\right)_P dT \dots\dots\dots (3)$$

여기에서

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \Omega$$

또한 $P = \text{const.}$ 이므로

$$\frac{2\gamma}{R^2} \Omega dR = -(S_s - S_L) dT \dots\dots\dots (4)$$

여기서 S ; entropy, 또한 S 의 정의에 의해

$$S_s - S_L = -\frac{Q}{T} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 Q 는 latent heat of fusion이다.

식 (5)을 (4)에 대입하고 적분하면

$$T_R = T_0 \exp\left(-\frac{2\gamma\Omega}{RQ}\right) = T_0 \left(1 - \frac{2\gamma\Omega}{RQ}\right) \dots\dots\dots (6)$$

여기서 T_R =반경이 R 인 입자의 용융온도

T_0 =결정($R=\infty$)의 용융온도, 즉 bulk 결

정의 용점이 된다.

식(6)에 의해 환성제로 첨가한 Ni의 크기에 따른 용점을 계산해 보면(물론 (6)식은 R 이 아주 작을 때, 즉 \AA order의 상태에서 수효하다.) Fig. 22와 같다. 계산은 위한 data로서 Ni의 용해열은 71 cal/g, 원자부피는 (원자 반경이 1.25 \AA) 개략적으로 $8.18 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 이며 또한 γ 는 불균일 핵생성이므로 보통 금속에서는 20erg cm^{-2} ⁽²⁹⁾이다.

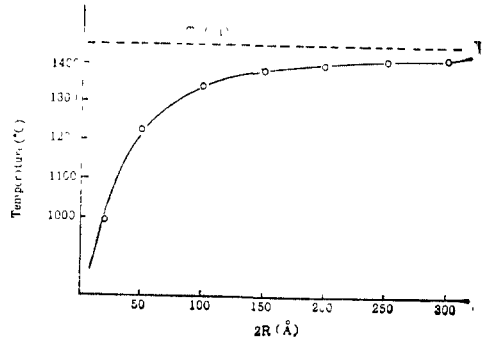


Fig. 22 Melting temperature of Ni, calculated from eq (6)

Fig. 22에 의하면 ((6)식에 의해 계산된) W 입자의 초기 접촉 부위에 있는 환성제 Ni의 크기가 25 ~ 100 \AA 이라 가정하면 이 부위의 Ni의 용점은 1000 ~ 1300 $^{\circ}\text{C}$ 로 떨어진다. 더욱 환성제로 첨가한 Ni의 조성이 1 vol. % 이하가 적량이라고 볼 때, 즉 Brophy⁽⁹⁾는 단일 원자층, German⁽¹⁶⁾ 등은 8원자층이 최적량이라고 보고하였으며 이러한 관점에서 보면 W 입자의 초기 접촉 부위의 Ni은 소결온도 범위에서는 거의 액상과 유사한 역할을 할 것으로 생각할 수 있다. 따라서 이와 같은 Ni의 초기 거동에 의해 W 환성소결의 초기 수축이 크게 촉진된다고 본다.

Gessinger⁽²⁸⁾~⁽²⁸⁾ 등에 의해서 입계에 불순물로 존재하는 Ni에 의해 W의 입계확산이 크게 촉진된다는 Schintlemeister와 Richter⁽⁴⁰⁾의 보고를 인용하여 입계확산소결 기구가 제시되었다. 그러나 촉진된 입계확산만 가지고는 소결 초기의 큰 수축을 설명하기에는 상당히 부족하다. 또한 본 실험의 결과에 의하면 환성제 니켈은 불순물로서 보다는 제2상으로 존재하게 되며, 언급한 바와 같이 니켈이 액상과 유사한 거동을 하게되며, 본 실험의 결과 중 Fig. 5에 의하면 W은 Ni에 쉽게 용해되어진다.

(이것은 W-Ni 상대도에서 W-Ni, Ni-W 간의 용해도로서 쉽게 설명 됨) 따라서 소결 초기의 큰 수축은 활성제 Ni 이 액상과 같은 거동을 함으로서 액상소결에서의 재배열 등, 액상소결의 초기 소결 단계와 액상 Ni 내에서의 W의 원활한 확산 등으로 설명이 가능해진다. 더욱 본 실험의 실소결계에서 조직의 agglomeration은 이와 같은 초기의 큰 수축으로 형성된다고 생각할 수 있다. 또한 Fig.21 및 Fig.22를 종합하여 Fig.23과 같은 neck 부위의 상태를 나타낼 수 있겠다.

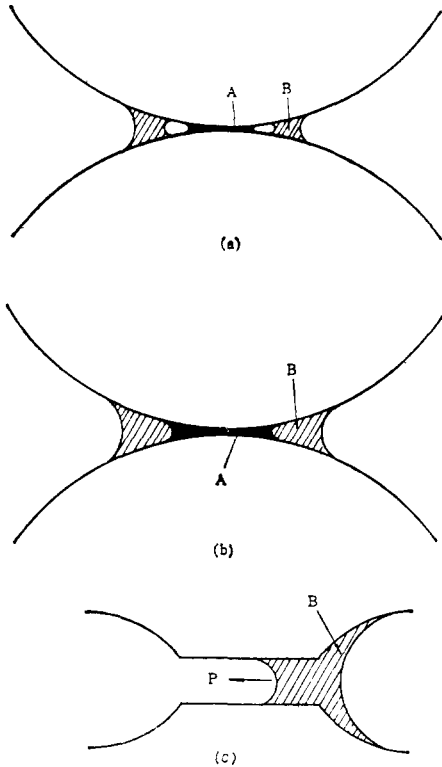


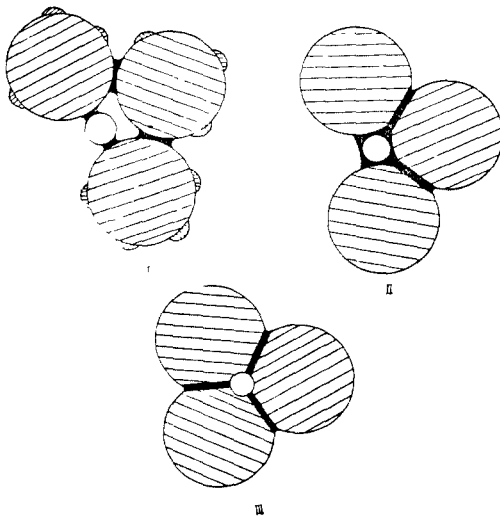
Fig. 23 The behavior of Ni at contact point during initial stage of sinterin

Fig.23은 초기 접촉부위의 Ni의 상태 A와 계면 에너지에 의한 neck 부위의 Ni의 wetting에 의한 spreading 상태 B를 나타낸 것이다. 이러한 Ni의 거동은 동시에 또는 연속적으로 일어날 수 있다. 즉 초기 접촉부위의 Ni은 액체와 같은 상태하이고 B상태는 접촉점 인접 부위의 Ni이 계면 에너지 등에 의한 neck 부위로의 spreading이라고 가정하자, 이러한 가정에 먼저 관성제 Ni상의 spread-

ing 및 초기 액상현상에 의한 계의 재배열을 생각해보자. W 입자의 접촉 부위에 B상태의 Ni로서는 재배열은 고상소결의 재배열이므로 대단히 느리게 (또는 무시할 수 있을 정도로 적게) 일어나나 A상태의 Ni과 B상태의 Ni이 완전히 연결되어, 즉 (b)와 같이 되어있다면 그 양상은 달라진다.

즉 활성제로 첨가하는 니켈의 양은 적지만 접촉부위의 sliding을 위한 양으로는 그렇게 작은 양은 아니다. 따라서 W 입자의 재배열이 우선적으로 일어날 수 있다. 또한 이러한 재배열은 초기 입자의 접촉 부위로의 Ni상의 spreading이 크게 좌우한 것이며, wetting angle이 0가 아닌 경우의 A 또는 B상태의 Ni에 의한 spreading 또는 침투는 앞에서 언급한대로 충분히 가능하며 그 속도는 입자사이의 기공(모세관)의 크기에 크게 지배된다. 따라서 기공내로 spreading 또는 침투되는 과정에 대해 고찰하여 보자. 먼저 A상태와 B상태의 상이 불연속적으로 존재한다고 가정(spreading이 되어도 wetting angle에 의해)하면 불연속을 띠는 (c)와 같은 작은 기공(모세관)으로 되었을 것이다. 이와 같은 (c)형태의 기공을 다음과 같이 생각할 수 있겠다. 즉 B상태의 니켈 오른쪽은 큰 반경의 기공이 될 것이며 왼쪽은 작은 반경의 기공이 된다. 이러한 기공에 적용하는 힘은 모세관력에 의한 양면에 작용하는 압력은 작은 반경의 모세관쪽이 크다. 이러한 압력차에 의해 완전한 침투가 가능해지며 단 wetting angle θ 가 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 의 조건을 만족해야 한다. 일반적으로 W-Ni 간의 wetting angle은 90° 보다 훨씬 작다. 따라서 계의 재배열은 충분히 일어날 수 있다고 보겠다. 이제 재배열과 아울러 소결 초기의 확산된 확산(W의 Ni내에서의)은 생각해 보자.

초기 접촉에서 spreading B 및 A상태의 니켈층이 연결되어 완전히 침투되었다면 이러한 Ni층은 A와 B내에서의 W의 확산, 즉 용해되는 현상은 크게 달라진다. 즉 A의 부위에는 W의 용해는 액체상의 Ni-matrix에 용해되는 것인거 B부위의 W의 용해는 고체 Ni-matrix에 용해되는 과정이다. 또는 neck 중앙부위에서의 W의 용해는 고체 Ni-matrix에 용해되는 것이고 B부위의 W의 용해는 고체 Ni-matrix에 용해되는 과정이다. 따라서 W의 diffusion flux는 neck 중앙부위에서 neck 표면부위로 이동이 가능하다. 이와 같은 W-Ni 계면의 관성제 Ni의 거동으로 인해 소



- I : initial contact, liquid formation or solid Ni-spreading
- II : rearrangement due to liquid layer and enhanced volume diffusion through liquid layer
- III : fast, slow sintering due to enhanced diffusion and grain growth

Fig. 24 Schematic representation of the particle arrangement during fast and slow sintering stage

결 초기의 agglomeration은 W 입자의 재배열 및 촉진된 확산 등으로 설명이 가능하며 재배열과 촉진된 확산은 거의 동시에 일어날 수 있으며 Fig. 24과 같이 소결단계를 생각할 수 있다.

Fig. 24의 I 단계는 앞에서 언급한 계의 재배열 또는 액상층을 통한 촉진된 확산으로 일어나는 agglomeration 단계이며 소결 초기의 큰 수축은 I → II 단계에 의해 이루어지는 것으로 생각된다. III의 단계는 촉진된 확산의 의해 소결 초기와 중복되어 일어나는 fast sintering 단계이며 어느 정도 조밀화가 이루어진 때에는 그 양상이 다르다. 즉 grain growth가 일어나는 단계로 slow sintering 단계이다. 이에 관해서는 다음 절에서 설명하겠다.

3. 活性劑의 영향과 소결 중간 단계

미량 첨가 원소에 의한 W의 재생조건 연구는 많은 연구자들에 의해 발표되어 왔으며 그들의 연구 결과는 Ni이 가장 우수한 활성제의 하나이며 Ni 함량이 0.2-0.4% 일때 최상의 활성 효과를 거둘 수 있다고 하였다. 본 실험의 결과(Fig. 3, 4)에서도 Ni

이 Co보다 양호한 활성제의 기능을 보여주었다. 이와 같은 Ni 활성제의 우수한 기능은 Samsonov⁽¹³⁾ 등의 전가교환 이론으로 설명되어진다. 즉 활성제 금속과 W과의 electron configuration으로 계의 energy를 Ni이 가장 크게 낮춘다고 설명하고 있다. 또한 German^{(16)~(18)} 등은 Fe-족 원소가 첨가됨으로써 전산화물 에너지 장벽으로 계산하여 Ni, Pd이 가장 우수한 활성제라 하였다. 즉 W이 활성제상 내부물 통한 확산을 위한 활성화에너지를 Sr-krishnam과 Ficalora⁽³⁵⁾ 방법(election configuration이 근본이 됨) 즉 식(7)을 이용하여 계산하고 Fig. 25과 같이 활성능을 예측하였으며 실험적 결과와 비교하여 활성제 기능을 설명하였다.

$$D_w = D_0 \frac{\bar{X}_v}{X_w} \left\{ \frac{\bar{X}P_{VA} + (X_n - \bar{X})P_{VW}}{X_w P_{VW} + X_A P_{VA}} \right\} \exp\left(-\frac{E'_w}{RT}\right) \dots\dots\dots(7)$$

여기서 $X_A = 1 - X_w$

$$\bar{X} = X_n X_A (1 + X_w X_A)$$

X_n ; W의 mole 분율

P_{VA}, P_{VW} ; 합금에서 활성제금속 및 W에 형성되는 원자공공의 형성 확률

\bar{X}_v ; 원자공공의 평균 mole 분율

E'_w ; 합금내에서 W의 확산 jump energy

Cr	Vn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Ti	Ru	Os	Pt	Ag
W	Re	Os	Pt	At	

— VOL.FL
 - - - - EXPERIMENTAL RESULTS

Fig. 25 Comparison of model, calculated base on Eq. (7) and experimental results. (Arrow indicate direction of increased sintering enhancement)

따라서 본 실험의 실험결과(Fig. 3, 4)와 이들의 연구 결과를 비교하면 Ni이 Co보다 우수한 활성제의 기능을 갖는 것은 충분히 설명이 가능하다 하겠다. 이제 소결 중간 단계에서의 본 실험의 결과와 이 단계에 있어서 소결을 지배하는 기구들 고찰해보면 다음과 같이 된다. 즉 소결 초기의 큰 수축은 언급

한 바와 같이 agglomeration 단계로 계의 재배열 등 액상소결의 특성과 액상 Ni 내에서의 촉진된 확산 등으로 설명되며 그 이후의 단계는 촉진된 확산 (Fig. 20, 24)으로 인한 fast sintering 단계이다. 소결 증가 단계의 소결 거동을 고찰하기 앞서 실소결 계의 수축 특성을 살펴보고 그 다음 가능한 소결 기구 해석에 의한 대략은 하고가 한다.

먼저 실소결계의 수축 특성을 소결 초기의 agglomeration 단계를 고려하여 분말입도, 성형압에 대한 논의를 하던, 분말입도가 미세할수록 W 입자 사이의 기공(모세관)은 적어지고, 또한 초기 갑축 부위에 존재하는 Ni의 크기는 더욱 적다. 따라서 미세한 분말성형체일수록 소결 초기의 agglomeration은 쉽게 일어나며, 초기의 수축은 더욱 커진다. 또한 동일한 입도에서 성형압이 클수록 소결 초기에 계의 재배열은 일반적으로 힘들고(단 모세관을 상대적으로 작아지며, 작은 모세관으로 인하여 W 입자 사이의 Ni의 상태를 더욱 쉽게 액상으로 락준다) 접촉점이 많아지며 따라서 소결 초기의 수축이 일어난 다음 제2단계 즉 소결 중간 단계의 영향을 변화시킨다. 입도 및 성형압의 영향은 실험결과에서 이미 언급 되었으며 여기에서는 소결 중간 단계에서의 수축율($\Delta L/L_0$ 또는 $\Delta V/V_0$)과 소결 시간과 의 소결 지수 즉($\Delta L/L_0$)^m=kt에서 m에 미치는 큰

기 소결 영향을 논하고 m에 대한 값을 수정하여 소결 중간 단계에서의 m을 구하여 가능한 소결 모델에서의 확산식과 비교하고자 한다. 입도 및 성형압이 m에 미치는 영향을 고려하여 m은 수정하여 구해 보면 Fig. 26와 같다.

Fig. 26의 a 경우는 입도의 영향으로 입도가 작은 수축 계의 재배열 및 촉진된 확산으로 인한 초기 수축이 크지만 소결 초기 단계의 시간이 길기므로 소결 중간 단계와 시작되는 소결 시간(보통 중첩되어 일어나지만 data의 보정을 위해 구분하였으며)은 상대적으로 빨리 나타난다. 즉 소결중간 단계가 빨리 나타나게 됨으로, 촉진된 확산에 의해 기대되어 지는 소결 중간 단계가 시작될 때의 수축은 실제 측정된 data보다 적게 보정할 수 있다. 또한 소결 마지막 단계, 즉 slow 단계의 시작은 일반 소결에 비해 활성소결에서는 보다 빨리 나타나므로 소결 중간 단계의 수축을 극선의 기울기는 Fig. 26-a의 A와 같이 측정된 기울기보다 상대적으로 커지게 되고 반면 coarse한 시료의 경우 이와 반대로 소결 초기 단계가 일어나기 어렵기 때문에 소결 초기 단계의 시간이 길어지며 따라서 초기수축이 일어나는 단계의 수축은 실제 극선의 data보다 더욱 완곡을 갖는다. 따라서 소결 중간 단계의 기울기는 실제 극선에 나타난 기울기보다 작아진다.

Fig. 26의 (b) 경우도 동일하게 리키이 가능하다. 즉 성형압이 작을수록 모세관내에 있는 소결 초기단계가 빨리 일어나고 소결 중간단계가 시작되는 시간의 수축은 실제 수축극선의 data보다 낮아진다. 반대로 높은 성형압의 경우는 실제 극선의 data보다 높은 것이 될 수 있다.

본 실험의 data를 언급한 단계에서 보정하여(소결 1, 2분의 data를 다시 측정하였음) 다시 plot 하

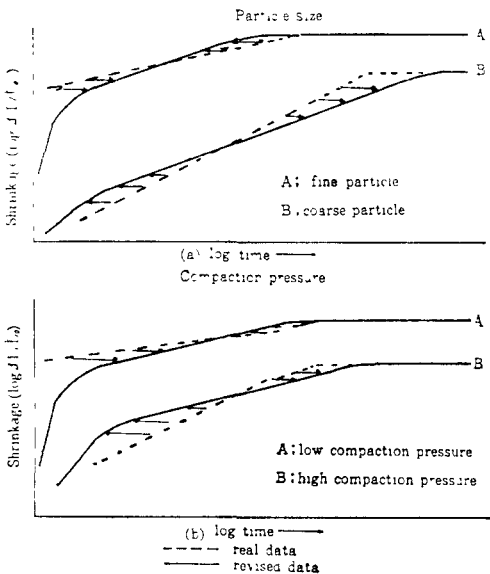


Fig. 26 Effect of particle size and compaction pressure on initial shrinkage.

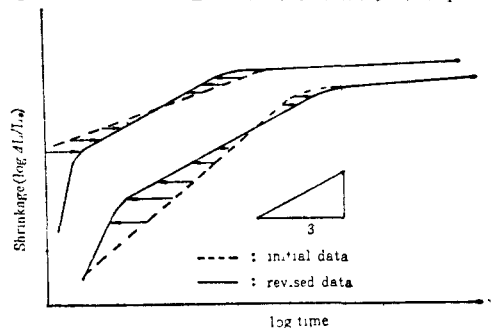


Fig. 27 Shrinkage vs. revised data of Fig. 11~12, 19.

면 Fig. 27와 같이 되며 이 경우의 거울기는 $\frac{1}{3}$ 이 되어, 즉 $m = \frac{1}{3}$ 을 얻을 수 있었다.

본 실험의 수축률 지수 $m = \frac{1}{3}$ 은 전성체 Ni의 거동에 의하면 언급한 바와 같이 neck 부위의 Ni은 액상과 유사한 역할을 하므로 Kingery⁽²²⁾ 모델로부터 구한 수축률 지수는 다음 1에 의해 $\frac{1}{3}$ 이 된다. 즉 Ni 상을 통한 체적간이 지배적일 경우

$$\frac{\Delta L}{L_0} = kD_i (C_{Ni}r_2)^{\frac{1}{3}} r_1^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

또는 Ni-Ni 입계 또는 W-Ni 상경계를 통한 입계간

간이 지배적일 경우

$$\frac{\Delta L}{L_0} = kD_B (C_{Ni})^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

가 된다. 따라서 본 실험의 결과와 식 (8), (9)를 비교해보면 일단 Ni 상 또는 W-Ni 상경계를 통한 체확선이 W의 환성소결에 있어서 더 나기구가 가능하겠디.

본 실험에서 얻은 data (Fig. 15)로부터 계산한 환성회 에너지는 70Kcal/mole 이었으며 이 값은 다른 연구자들에 의해 구해진 환성회 에너지값이 비교하기 위해 Table 1에 종합하여 수록하였다.

Table. 1 Comparison of activation energy for Ni-activated sintering of tungsten.

Investigator	Ref.	Technique	Size	Activation energy KJ/mole
Brophy, etal	9	shrinkage	0.56 μ m powder	285
Toth, Lockington	12	shrinkage	3.8 μ m powder	210
Schintlemeister, Richter	30	tracer		263
Fletch, etal	36	neck growth	50 μ m wire	200
Geguzin, etal	37	neck growth	10 μ m wire	273
Greman, Munier	16	shrinkage	0.53 μ m powder	280
This Work	16	shrinkage	0.95~4.44 μ m powder	290

본 실험에서 얻은 290KJ/mole 은 Table 9에 수록된 다른 연구자들의 환성소결을 위한 환성회 에너지 값과 비교해보면 거의 비슷하며 더욱 tracer로 측정 한^{(30)~(41)} Ni내의 W-impurity diffusion의 환성회 에너지값이 285~305KJ/mole 이므로 본 실험의 290KJ/mole 과는 잘 일치하고 있다.

본 실험의 모델계에서 구한 neck의 성장률 지수 값은 2차상의 neck 성장을 측정하였으므로 정확한 측정치는 아니지만 그 값이 실험범위의 소결 중간단계에서 제 2상의 체적이 0.001~0.01사이의 값 및 두 입자의 상대적 수축(h/a)이 ~0.05까지의 값에서 일치한다. 그러나 그 값은 2구상 입자모델 또는 선형 배열기의 모델에 적용되는 값으로 이와 같은 neck 성장률 지수값은 측정오가 한계내에 성장지수값이 포함되므로 정확한 측정이 불가능할때는 큰 의미가 없다. 따라서 본 실험에서는 모델실험을 통하여 W 환성소결거동 및 소결후기의 입자성장 및 입계이동 에 대한 제원으로 활용하였다.

4. 結晶粒의 成長과 neck (grain boundary) 移動

결정소결계에서 소결진행에 따른 입자성장은 결정립

성장의 시간지수 $D = kt^n$ 에서 $n=1.2$ 을 얻은 것 이었다(결정립 성장지 시간지수는 $D^n = D_0^n / k^n t^n$ 이므로 초기 결정입도가 보다 초기 결정입도의 D_0 라는 agglomeration 된 크기이므로 측정이 불가능하다) 이 성장률 지수는 결정립의 성장이 결정립의 곡률에 반비례 즉 $dD/dt = kC = k/D$ (C-곡률)로 나타내는 것을 뜻하므로 활성제 Ni은 소결 마지막단계에서는 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타나다. 즉 환성제 Ni은 소결 초기 및 소결 중간 단계에서 W의 환성소결 거동에 크게 영향을 미치며, 즉 Ni의 액상과 같은 거동으로 계의 소결이 재 배열 및 촉진된 화산으로 W 환성소결을 지배하니 소결 마지막단계에서는 Ni의 거동은 소결 초기 및 중간단계의 그것과는 다른 양상을 보여준다. 즉 결정립 성장으로 인하여 활성제 Ni은 결정립계에 침적되어 이 단계의 Ni은 bulk Ni로서 거동은 리드 로 (식(6) 및 Fig. 21 참조) slow sintering 임상을 보여주는 일반소결의 마지막단계와 같다. 또한 본 실험의 결과에 의하면 결정립성장을 위한 환성회 에너지는 28~40kcal/mole 로 조밀화를 위한 환성회 에너지 70kcal/mole 에 비해서는 대단히 적은 값이

다. 따라서 조밀체의 더불어 결정립 성장이 매우 잘 이루어난다는 뜻이 된다. 이제 Kothori⁽⁴²⁾의 확산기구와 관계된 활성화에너지의 관계식 $Q_b=0.7Q_s$ 에 대입하면 W의 입계확신의 활성화에너지는 49kcal/mole 이 된다. 결정립성장을 위한 활성화에너지와 입계확신을 위한 활성화에너지가 비슷한 값을 나타내주고 있다. 이것은 결정립성장을 위한 원자의 이동이 결정입계를 통해 움직이므로 그와같은 값을 나타내는 것으로 생각할 수 있겠다.

본 실험의 Fig.10 및 Fig.18에 나타난 입계의 이동 및 입자성장애 관해서 실패하면 이미 언급한 바와같이 이러한 성장 및 입계이동 현상은 실소결계에 서의 결정립성장으로는 해석이 되지 않는다.

본 실험의 온도 범위인 1100~1400°C 사이의 온도 범위에 서 소결후기에 W 입자가 인접한 W 입자내로 성장이 들어가는 현상은 단결정인 경우에 관찰되었으며 다결정인 경우는 인접한 입계에 따라 neck의 전이가 주로 관찰되었다. W 구상입자의 다른 입자내로의 성장은 Yoon 와 Huppman⁽⁴³⁾의 Chemical driven potential로 설명하고 있다. 다결정인 경우 neck의 확산에 관해서는 언급이 없었다. 따라서 모래속에 1시간된 neck의 인접입계로의 확산에 관해서 논의해 보고자 한다.

Neck의 인접입자내로의 확산은 Fig.28과 같은 몇가지 pattern이 관찰되었다. 그림에 이들의 5가

지 유형을 나타내었다.

Fig.28에 나타난 (A)형의 neck 성장은 비교적 고온에서 장시간 소결시킨 시점에서 나타났으며, (A)형의 경우 chemical driven potential로 설명이 가능하나 성장부위의 합금상(alloy phase)은 거의 확인되지 않는다.

두 입자 사이의 neck의 폭은 거의 일정하였으며 소결 시간에 따른 성장속도는 매우 느리거의 확인할 수 없을 정도였다. 또한 성장하는 쪽의 W 결정내에 dislocation etch pit가 많이 관찰되었다. 따라서 alloy phase formation에 의한 chemical driven potential보다는 Ni 상에 용해되는 정도, 즉, strain hardening 등에 의한 stored energy차이가 구동력으로 되는것같다. 반면 (B)의 경우는 고온(1400°C), 활성화제 니켈이 많이 분포된 곳에서 장시간 소결에서 나타났으며, 부식에 의한 alloy phase를 관찰할 수 있었으며 석출되는 침탄의 W 입자(a)는 그 형태가 변화하였다. 그러나 인접입자는 그대로의 형태를 지니고 있었다. 따라서 chemical driven potential에 의한 용해와 재석출이 그 원인으로 생각되어 진다. (C)의 형태는 neck이 인접 W 입자쪽으로 성장하는 도중(a)입자의 입계와 만날 때 neck은 입계로 전이되고(a')결정립은 neck의 성장과 더불어 성장하는 W 입자와 동일입자로 되어 큰 입자로 변화하였다.

이것은 (a)결정립이 성장하는 결정립과 매우 유사한 orientation으로 배열되어 있는 것에 기인하는 것 같다. 또한 곡률변형에 의한 용해도로(큰 곡률) 다른 부위보다 크게 성장되어 가는것이 관찰되었다. (D)형은 neck 인접에 결정입계가 위치하는 형태이면서 neck의 확산은 거의 없으며 원시 neck을 형성하고 있던 위치마저도 그곳의 Ni 층은 대부분 이동되고 입계로 존재하였다. 부식시킨 결과 작은 결정립이 많이 부식되어 있지만, 작은 결정립이 성장 당하는 현상을 볼 수 없었다.

내재적으로 작은 결정립이 성장 당하는 것은 거의 볼 수 없었으며 성장당하기 보다는 소라니 Ni 상의 입계 침투에 의한 disintergration 현상이 나타났다.

(E)의 경우는 neck이 성장하면서 입계에 접근될 때 입계쪽의 neck 성장은 일어나지 않고 입자쪽의 Ni 상 역시 neck의 다른 쪽으로 이동하여 입계에 있는 부위의 neck은 입계화하여 (c)와는 반대의 현상을 보여주었다.

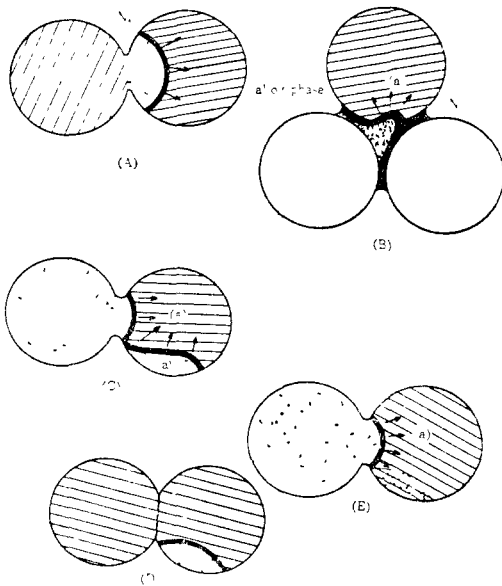


Fig. 28 Neck growth mode.

이와같은 (A)-(E)형상의 neck 성장 또는 확장은 정확히 그 이유를 알수 없으나 dissolution and re-precipitation 과 strain induced stored energy, 핵률, 등등의 이유로 자기 상이한 형상을 갖는 것 같다. 성장 정하는 W 입자가 단결정 내지 2결정일 경우는 비교적 단순한 neck 성장 (확장)의 형태를 가지나 다결정일 경우는 neck 성장은 확인되지 않았으며 거의 disintegration으로 grain이 파괴되거나 입계가 Ni이동시 통로 역할을 할 뿐이었다.

결정립 성장과, Ni의 거동 및 성장 방향을 고찰해 보면 Fig.18과 같이 단결정 W 입자와 다결정 W의 거의 시간과 활성제 Ni의 거동은 조금 상이하다. 즉 단결정 주위의 작은 입자들은 큰 구형의 입자보다 미세 곡률이 대단히 크다.

따라서 액상 소결의 입자성장 및 일반결정립 성장과 동일한 원리로 큰 입자는 작은 입자를 흡수하여 액상상이 일어나며 작은 입자와 작은 입자가 인접하면 큰 입자에 흡수되면서 원래 큰 입자의 표면에는 기공은 남는다. 그러나 이러한 기공은 작은 입자층에 의해 쉽게 밀려나기 때문에 관 소멸 되어진다.

Fig.18 (a)에 나타난 구형의 W 입자 주위의 기공들은 작은 입자들이 큰 W의 입자쪽으로 성장되어지면서 밀려나기 때문에 관 소멸된 것으로 생각된다.

노란 색상이 억제되는 부위를 관찰한 결과 부식시킨 초기 사진에서 보면 그부위의 결정립(작은)은 dislocation etch pit가 많이 관찰 되었으며 활성제 Ni이 이 부위에 비해 많이 침투되어 있었다. 따라서 결정립 성장에 따라 관성제 Ni의 침투로 Ni층이 2층의 형상을 가지게 됨으로 이 부위의 결정립은 작은 결정립의 W 원자가 용해되고 큰 결정립의 W 표면에 재석출로 일어나는 것으로 생각된다.

그러나 실용 범위의 온도에서는 이 반응이 일어나기에는 낮은 온도이며 즉 성장속도가 느리 dislocation etch pit 부위는 상대적으로 성장이 억제되어 가는 것으로 보인다. 다 결정의 큰 구상 W 입자도 같은 원리로서 설명될 수 있다. 즉 앞서 살펴 본 neck의 확장에서 결정입계로 침투한 Ni상은 큰 결정립 내부로 성장해 나가는 원리와 같다. 따라서 큰 입자내로 결정립이 성장하기 위해서는 전체 계면에 에너지가 증가 하기 때문에 다결정, 특히 작은 결정립이 큰 구상 W 입자 표면에 위치하게 되면 Fig.18 (b)와 같이 결정 성장에 의한 입계의 이동은 상대적으로 그 진행속도가 대단히 느리다.

따라서 고온에서는 chemical driven potential에 의한 결정립성장의 관찰이 가능하나 저온에서는 alloy formation에 의한 결정된 성장은 쉽게 관찰되기 어려운 것으로 생각할 수 있다.

V. 結 論

비량의 Ni을 첨가한 W의 환성소결거동을 실소결계 및 모델계에 대하여 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 실소결계 및 모델계를 통해 환성제 Ni의 거동을 관찰한 결과 소결 초기에 Ni은 W 입자 사이에서 완전흡수의 양상을 보여주었다.

2) 환성제 Ni은 W 입자 사이 또는 입계에 빠르게 침투되며 이 Ni은 통한 W의 용해(확산)과 쉽게 인어남이 관찰되었다.

3) W의 환성소결에 있어서 환성제의 기능은 Ni이 Co에 비해 월등한 환성능을 보여주었다.

4) 미량첨가된 환성제 Ni은 소결초기에 액상과 같은 거동을 하며 소결단계는 소결초기의 큰 수축과 소결 중간단계를 포함하는 fast sintering 과 소결 중간단계 및 마지막 단계의 slow sintering 단계로 구분되었다.

소결초기의 수축거동은 환성제 Ni의 액상과 같은 기공으로 계의 재배열을 비롯한 촉진된 확산으로 인해 큰수축이 일어나며 소결 초기 이후의 소결 중간단계에서는 촉진된 확산으로 인하여 소결 초기의 큰 수축과 더불어 fast sintering 양상을 보인다.

소결 마지막 단계에서는 결정립 성장, 결정립의 조대화 및 이에 따른 기공의 폐쇄, 조대화등이 일어나며 slow sintering의 양상을 보여 주었다.

5) 소결중간단계에서의 환성제 Ni의 거동 및 수축 거동을 통하여 소결시간식 관계에서 수축률 지수 $n = \frac{1}{3}$ 을 구할 수 있었으며 일정한 수축에 미치는 입도의 영향을 살펴본 결과 입도의 소결시간 지수 역시 $\frac{1}{3}$ 에 가까운 값을 구할 수 있었으며, 소결 중간단계의 소결기구는 W 이 환성제 Ni 상의 내부 또는 상계계를 통한 체적확산이 지배적인 소결기구임을 알 수 있었다.

소결을 위한 환성화 에너지값은 $Q=70\text{Kcal/mole}$ 이었으며 이 값은 Ni내에서 W의 체적확산을 위한 환성화에너지 값과 일치하였다. 또한 결정립성장을 위한 환성화에너지값은 $28-40\text{Kcal/mole}$ 을 얻을 수

있었으며 W의 환성소결시 수축과 더불어 쉽게 결정립 성장이 일어남을 알 수 있었다.

6) 결정립성상의 시간지수 $n = \frac{1}{2}$ 을 구할수 있었으며 이 값은 결정립의 성장이 곡률에 반비례하는 전형적인 양상을 보여주며 따라서 환성제 Ni은 소결 마지막 단계에서는 큰 영향을 미치지 못하였다. 그러나 모델계를 통한 neck의 성장 및 확장은 그 양상을 달라하였다.

7) 모델계를 통한 neck의 성장 및 확장, 입계의 이동은 chemical driven potential과 stress induced strain 영향이 동시에 관찰되었으며 고온, 장시간의 소결에서는 전자에 의한 입계 및 neck의 이동이 주로 일어나며 저온소결에서는 후자에 의해 지배되었다.

8) 소결에 미치는 분말입도 및 성형압은 소결초기에 크게 영향을 미치며 미세한 입도와 낮은 성형압에 큰 초기 수축 거동을 보여 주었으며 수축 거동을 통한 소결기구의 해석에는 초기 수축 거동에 미치는 입도 및 성형압의 영향을 고려하여 해석하여야 한다.

참 고 문 헌

- 1) A.J. Shaler, Sintering and Related Phenomena (ed. G.C. Kuczynski) (1967), p.807.
- 2) J. Barta, Powder Metallurgy International (PMI) 2 (1970) 52
- 3) R.D. Hall, J.H. Ramage, U.S. Patent 2431690 (1947)
- 4) W. J. Newmann, U.S. Patent 2431691(1947)
- 5) R.D. McIntyre, Trans. ASM, Quarterly, 56(1963) 468, 57(1964)350
- 6) I. J. Toth, N. A. Lockington, L. W. Derry J. Less Common Metals 9(1965)157.
- 7) C. Agte, J. Vacek, Tungsten and Molybdenum (Eng. Trans.) NASA Technical Transl. Washington (1963) p.112.
- 8) J. Vacek, Planseeb. Pulvermet. 7(1959)6.
- 9) J.H. Brophy, L. A. Shepard, J. Wulff, Powder Metallurgy (ed.W. Lesczynski) Interscience (1961) p.113.
- 10) H. W. Hayden, J.H. Brophy, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 805.
- 11) J.H. Brophy, L. A. Shepard, J. wulff, Trans. AIME 221 (1961) 1225.
- 12) I. J. Toth, N. A. Lockington, J. Less Common Metals 12 (1967) 353.
- 13) G. V. Samsonov, V. I. Yakovlev, Soviet Powder Metallurgy Met. Ceramics 7 (1967) 548.
- 14) G. V. Samsonov, V. I. Yakovlev, Soviet Powder Metallurgy Met. Ceramics 7 (1967) 606.
- 15) G. V. Samsonov, V. I. Yakovlev, Soviet Powder Metallurgy Met. Ceramics 62 (1971) 621.
- 16) R. M. German, Z. A. Munier, High temp Sci, 8 (1976) 267.
- 17) R. M. German, Z. A. Munier, Met. Trans. 7 (1976) 1873.
- 18) R. M. German, Z. A. Munier, J. Less Common Metals 53 (1977) 141.
- 19) I. H. Moon, Int. Powder Met. Powder Techn. 255 (1975) 27.
- 20) Ja. E. Geguzin, Physik des Sinterns, Leipzig VEB Deutscher Verlag (1973) p.276.
- 21) I. M. Fedorchenko, I. I. Ivanova, Soviet Powder Met. Ceramics 9 (1966) 9.
- 22) W. D. Kingery, J. Appl. Phys. 30 (1959) 3011.
- 23) G. C. Kuczynski, Trans. AIME 185 (1949) 169.
- 24) V. V. Panichkina, V. V. Skrokhod, A. F. Khrienko, Soviet Powder Met. Ceramics 17 (1965) 558.
- 25) J. Amato, Mater. Sci. Eng. 10 (1972) 22.
- 26) G. H. Gessinger, H. E. Fischmeister, J. Less Common Metals 27 (1972) 129.
- 27) G. H. Gessinger, H. E. Fischmeister, H. L. Lukas, Acta Met. 21 (1973) 715.
- 28) G. H. Gessinger, H. E. Fischmeister, H. L. Lukas, Powder Metallurgy 16 (1973) 119.
- 29) S. Yläsary, M. N. Tikkanen, Phys. Sintering 3(1971) 47.
- 30) W. Schintlmeister, K. Richter, Planseeb.

- Pulvermet. 18 (1970) 3.
- 31) M. Hansen, Constitution of Binary Aloys, McGraw-Hill, New York (1958).
- 32) M.F. Ashby, Acta Met. 22 (1974) 275.
- 33) O.J. Kwon, N. Yoon, J. Korean Institute of Metals 17 (1979) 254.
- 34) G. Petzow, J.E. Exner, Z. Metallkunde 67 (1976) 611.
- 35) V. Srikrishnan, P.J. Ficalora, Met. Trans. A6A (1975) 2095.
- 36) G. Fletch, M.R. James, J.R. Moon, Scripta Met. 5 (1971) 105.
- 37) Ya.E. Geguzin, Yu.I. Klunchuk, L.W. Paritskaya, Soviet Powder Met. Ceramics 12 (1973) 379.
- 38) H.W. Allison, G.E. Moore, J. Appl. Phys. 29 (1958) 842.
- 39) K. Monma, H. Suto, H. Oikawa. J. Jap. Inst. Metals 28 (1964) 188.
- 40) J.M. Walsh, M.J. Donachie, Metal Science J. 3 (1969) 68.
- 41) N.N. Pimenov, Yu. E. Ugaste, Phv. Metals Metallogra. 35 (1973) 134.
- 42) N.C. Kothari, J. Less Common Metals 9 (1953) 140.
- 43) D.N. Yoon, W.J. Huppmann, Acta Met. 27 (1979) 33.
- 44) H. Jone, Metal Science J. 5 (1971) 15.
- 45) G.F. Carter, Principles of Physical and Chysical Metallurgy, ASM, (1979), p.102.
- 46) Ja. E. Geguzin, ref 2). p.16.
- 47) P.G. Shewmon, Transformation in Metals, McGraw-Hill (1969) p.203.