

水素中에서 Ni-ZrO₂ 粉末成形體의 燒結收縮率에 關한 研究

崔 性 洙
材料工學科

<要 約>

Ni-1.2% ZrO₂粉末成形體의 燒結을 水素中에서 行하여 收縮率로 부터 燒結活性化에너지를 求하였다. 그 값은 約 27,000 cal per mole이었다.

The Densification of Nickel-Zirconia Powder Compacts in Hydrogen

Sung-Soo Choi

Dept. of Materials Science and Engineering

<Abstract>

The sintering activation energy of nickel-1.2% ZrO₂ powder compact has been calculated from its shrinkage in sintering. The activation energy of Ni-ZrO₂ powder compact has been evaluated to be about 27,000 cal per mole.

I. 序 論

耐熱合金의 한 種類로서 融點 直下까지 그 強度를 維持함으로서 所謂 alloy gap⁽¹⁾을 메울 수 있는 새로운 分野의 分散強化合金中, '니켈 粉末에 ZrO₂를 化合物 分解法⁽²⁾에 依하여 配合 成形後 燒結할때의 燒結活性化에너지를 求하였다.

II. 理論的 背景

Arrhenius의 經驗的 反應速度式

$$k = A \exp(-\Delta Q/RT) \quad (1)$$

에서 活性化에너지 ΔQ 를 求하려면 絕對溫度 T 에서의 反應速度 k 를 알아야 한다. 단 A 는 常數, R 는 가스常數이다.

燒結反應에 있어서 反應速度는 燒結進行에 따르는 粉末成形體의 體積收縮率, 線收縮率 또는 密度의 增加로서 나타낼 수 있다.^{(3)~(5)} 本 研究에서는 反應速

度의 parameter로서 線收縮率을 擇하였다.

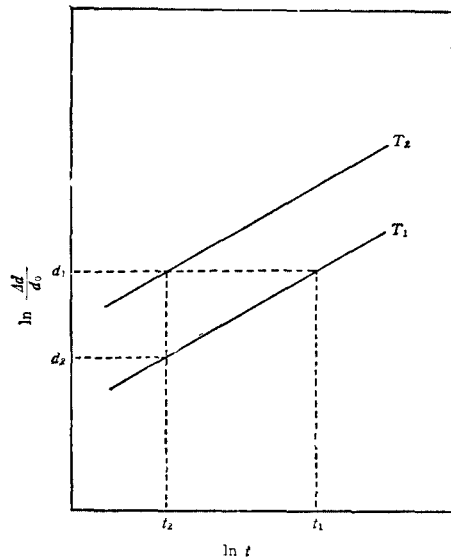


Fig.1 Plot of $\ln \frac{d}{d_0}$ vs. $\ln t$

一定溫度, 一定時間에서의 成形體의 收縮率을 測定함에 있어서는 常溫으로 부터 燒結溫度까지 加熱하는 導入過程이 必然적으로 包含되고 이에 依한 誤差가 있게 된다. 따라서 이 導入過程으로 因한 誤差를 消除하기 위하여 다음과 같은 過程을 通하여 活性化에너지를 求하게 된다.⁽⁴⁾

Fig. 1과 같이 收縮率 $\frac{d_d}{d_0}$ (단 d_0 : 소결전의 두께, d_d : 소결시 감소된 두께)의 對數值를 時間 t 의 對數值에 대하여 plot하였을 때 그 plot가 서로 다른 燒結溫度에 대하여 平行한 直線이 된다면 서로 다른 燒結溫度 T_1, T_2 에서 같은 收縮率 d_1 을 갖는 燒結時間을 각각 t_1, t_2 라 하고, 각각의 收縮速度 k_1, k_2 는 다음과 같이 된다.

$$\text{即 } k_1 = \frac{d_1}{t_1} = A \exp(-JQ/RT_1)$$

$$\therefore d_1 = t_1 \cdot A \exp(-JQ/RT_1) \quad (2)$$

$$k_2 = \frac{d_1}{t_2} = A \exp(-JQ/RT_2)$$

$$\therefore d_1 = t_2 \cdot A \exp(-JQ/RT_2) \quad (3)$$

가 되고 式(2)와 (3)에서

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp(JQ/RT_1 - JQ/RT_2)$$

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{JQ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

가 成立한다.

또 Fig. 1에서 直線의 기울기 S 는

$$S = \frac{\ln \frac{d_1}{d_2}}{\ln \frac{t_1}{t_2}} \quad (5)$$

이므로 燒結時間과 收縮率사이에는 다음의 關係가 있다.

即 式(4)와 (5)에서

$$JQ = \frac{R}{S} \frac{\ln \frac{d_1}{d_2}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (6)$$

가 成立되어 活性化에너지 JQ 를 求할수 있게 된다.

III. 實驗 및 結果

니켈基地에 微細한 ZrO_2 의 分散을 얻기 위하여 -5μ 의 니켈粉末과 zirconyl nitrate水溶液을 配合하여 $150^\circ C$ 에서 12時間 乾燥後, 분말에서 24時間 混合, $800^\circ C$ 水素 분위기에서 30時間 燒成하여 粉碎하였다. 이렇게 하여 얻은 Ni-12% ZrO_2 混合粉末

을 15g씩 取하여 $31.75mm \times 12.7mm$ 의 四角形金型에서 成型하였다. 成型壓力은 $4.2ton/cm^2$ 였으며 成型된 試片의 두께는 約 $5.7mm$ 였다.

燒結溫度는 $900, 1,000, 1100$ 및 $1,200^\circ C$ 를 取하고 燒結時間은 各 溫度에 대하여 $2, 4, 7, 10$ 및 15 分間으로 하였다. 燒結은 水素분위기(流量 $500ml/min$)의 直徑 $50mm$ 管狀電氣爐에서 實施하고 水素분위기에서 냉각하여 收縮率은 測定하여 Table 1에 실었고 Fig. 2에 收縮率과 時間과의 關係를 $\ln-d$ 으로 나타내었다. Fig. 2에서 直線의 기울기는 0.46 이다.

Table 1. Shrinkage of Ni-1.2% ZrO_2 powder compacts. (unit: %)

time(min)	(unit: %)				
temp($^\circ C$)	2	4	7	10	15
900	0.13	0.18	0.23	0.28	0.34
1,000	0.19	0.27	0.33	0.43	0.48
1,100	0.25	0.37	0.44	0.58	0.65
1,200	0.39	0.54	0.71	0.87	0.95

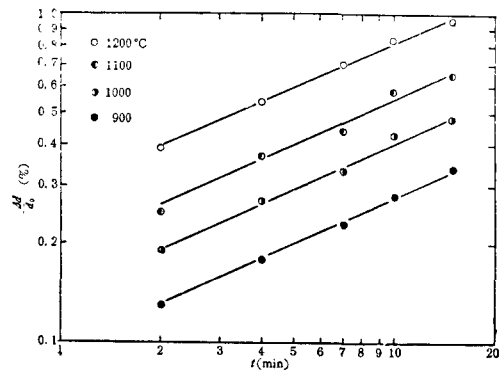


Fig. 2 Plot of $\ln \frac{d_d}{d_0}$ of Ni-1.2% ZrO_2 . vs. $\ln t$

Fig. 3는 燒結時間 $t=4$ 에서의 收縮率의 對數와 溫度와의 關係를 나타낸 것으로서 그 函數關係가 直線으로 되어 있으므로 實驗이 Arrhenius의 反應速度式을 滿足시키고 있음을 보여 준다. 따라서 活性化에너지 JQ 는 式(6)으로 부터 約 $27,000cal/mole$ 로 얻어진다.

參 考 文 獻

1. 武田修三, 湯川夏夫 “超耐熱合金의 最近의 進歩 (I)” 日本金屬學會報 Vol.6 No.11 (1967)p.785.
2. 千炳斗, 崔性洙 “ZrO₂分散強化에 의한 靑銅 高温 材料 開發” 大韓金屬學會誌 Vol.9 No.2 (1971) p.89.
3. T. Okamura, Y. Masuda and S. Kikuda, “Experimental study on the kinetics of sintering of metal powder at constant temperature. I” Reports RITU Japan, AI(1949, p.357.
4. C.B. Jordan and P. Duwez. “The densification of copper powder compact in hydrogen and in vacuum” Trans, AIME Vol.185(1949) p.96.
5. C.B. Jordan and P. Duwez. Technical note on (4). Trans, AIME Vol.188 (1950)p.943.

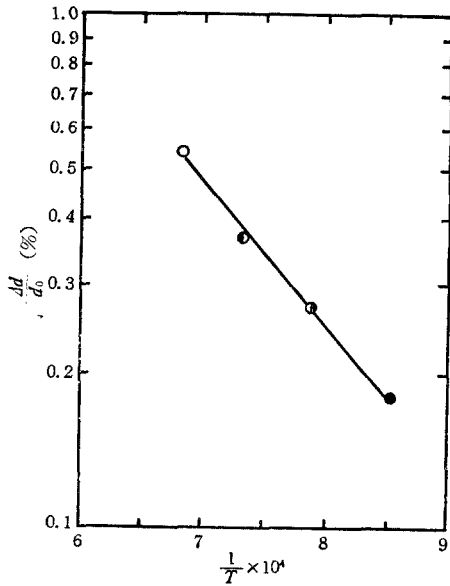


Fig. 3 Plot of $\ln \frac{d}{d_0}$ vs. $1/T$ at $t=4$.

Ⅲ. 結 論

水素雰圍氣中에서 Ni-1.2% ZrO₂ 粉末成形體의 燒結活性化에너지는 約 27,000cal/mole이다.