

銅粉末 成形體의 收縮異方性에 관하여 *

권 영 순

재료공학과

(1981. 4. 10 접수)

〈요 약〉

銅系 분말 성형체의 소결시 수축이방성에 미치는 분말입도, 성형압 및 성형방법의 영향을 조사하고 소결 진행에 따르는 수축비의 거동을 조사하였다.

Cu-die 성형체의 경우 조대한 분말 성형체에서 소결이 진행됨에 따른 수축비는 성형압의 영향이 현저하였고 적은 성형압의 시료에서 보다 큰 수축비값을 보여 주었다.

등압성형체 및 Cu-Sn 성형체의 소결에서는 소결초기에 수축비에 미치는 성형압의 영향은 현저히 나타났으나 소결진행에 따라 보다 안정된 값을 보여 주었다.

소결시 성형압에 기인한 이방성응력 및 소결단계에 따른 조밀화, 재배열 과정의 기공의 형상학적 거동이 수축비에 미치는 영향을 논의하였다.

Anisotropic Shrinkage of Cu-Powder Compacts during Sintering

Y-S, Kwon

Dep. of Materials Science and Engineering

(Received April 10, 1981)

〈Abstract〉

The anisotropic shrinkage during sintering in compacts made of Cu and Cu-Sn powders with irregular shape has been investigated as function of powder particle size, compaction sressure, compaction method and sintering time. The behavior of radial/axial(R/A) shrinkage throughout the sintering process has been studied.

In the case of coarser powder die 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 isostatic compacts and Cu-Sn powder compacts showed more stable value of R/A ratio. The influence of compacting pressure on R/A ratio for isostatic compacts was pronounced in the eary stage of sintering but become negligible in the late stage.

The possible morphological change of residual pores in the early and later stages of sintering, such as anisotropic and densification due to compaction pressure and rearrangement of particles, were discussed together with other factors to explain the phenomena.

I. 緒 論

粉末冶金 제품(P/M Products)의 특성은 대량생

*1980년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 수행되었음.

산과 수차 허용의 정밀성이다. P/M 제품의 생산에 있어서 die 성형체의 경우 소결여건(분말특성, 소결 특성)에 따라 조밀화 과정에서 일어나는 收縮舉動

은 일반적으로 異方性을 갖는다.

소결기계제품의 主種을 이루는 銅系분말 성형체는 일반적으로 die 성형체이며, 기공도에 따라 그 사용 분야가 다르다.⁽¹⁾ 이와같은 기공도의 조절은 성형체 제조시의 성형압과 소결에서 이루어지며, 성형압과 소결조건에 따라 수축특성을 조사하고, 따라서 제품이 설계 되어진다. 수치허용의 정밀성 및 후속가공의 유무 등에 따른 품질관리에서 우선적으로 취급되는 수축특성 및 기공도의 조절등은 성형체가 갖는 收縮異方性(anisotropic shrinkage)의 거동에 대한 data가 선행되어야 한다.

Die 성형체의 경우 소결에 따르는 수축거동은 다음과 같이 생각할수가 있다. 즉 직경방향의 수축(radial shrinkage, $\Delta D/D_0$)과 압축방향의 수축(axial shrinkage, $\Delta L/L_0$)을 생각할 수 있으며, 이 두방향의 수축율의 비를($\Delta D/D_0/\Delta L/L_0$)收縮比로 정의한다. 實驗結果에 있어서 이러한 수축비는 분말의 기계적 성질, 형태, 입도, 소결온도, 성형압, 소결시간 등의 소결 참여계에 따라 변화하며 그값은 0.5~2.0의 커다란 차이가 있다. 따라서 P/M제품의 설계에서 이 수축비의 거동은 수치허용의 정밀성이라는 점에서 불매 특이고려 되어야 한다.

소결시 로밀화 과정에서 일어나는 收縮異方性에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 보고되어 왔으며^{(2)~(5)} 이들의 연구결과에 의하면 첫째로 성형시 성형체 내의 기공의 형태와 방위에 기인되는 표면장력의 차이⁽²⁾, 둘째 소결체 内の 기공의 형태와 분포가 不規則하다는 것에서 표면장력에 기인하기 보다는 소결초기 단계의 잔류응력에 기인한다고 해석하였다⁽³⁾. 또한 이러한 잔류응력은 성형시 성형압에 기인되는 밀도구배(density gradient)에 의해 일어나는 anisotropic stress라고 해석하였다⁽⁴⁾. 그러나 이들연구의 대부분은 일정한 소결시간에서 수축비의

거동을 조사하였으며 소결진행에 따르는 저요인의 영향을 고려하지 않았으며 일반 die 성형체가 아닌 等壓 성형체에서의 수축비의 거동은 조사하지 않았다.

本 실험에서는 銅 및 銅合金粉末을 이용하여 성형압, 입도, 소결온도를 변화시켜 소결진행에 따른 로밀화 과정에서 收縮比의 거동을 조사하였으며, 아울러 等壓 성형체의 收縮比 거동을 die 성형체와 비교하여 조사하였고 또한 소결진행에 따른 잔류기공의 변화등을 조사하고 수축비에 대한 저요인의 영향을 비교 검토 하였다.

II. 實驗方法

本實驗에 사용된 분말은 순도 99.9%, 불규칙 형상의 전해동 분말과 10%Sn-90% Cu 系의 premixed 분말(상품명 : PMB-8)이다. 또한 구상의 PMB-8을 이용하여 model 실험을 시도하였다. 이들 분말들의 物理的 性質을 Table 1에 표시하였다.

Table 1에 표시된 분말들을 체질하여 銅粉末은 粒度를 -325, 170/200, 100/140 mesh로 분류하여 시료를 제조하였으며 PMB-8 분말은 Sn이 균일하게 혼합된 분말을 체질하지 않고 그대로(표 1과 같은) 사용하였으며 model 化를 위하여 구형의 분말을 Cu 粉과 혼합하여 시료를 제조하였다. 이와같이 분류된 분말을 직경 10.84mm ϕ 의 원통형 double action die를 이용하여 운환체의 질가없이 1~4ton/cm²의 압력으로 성형시켰으며 성형체의 길이(L)와 지름(D)의 비(L/D 비)가 0.45~0.5가 되게 하였다. 또한 die 성형체와 비교하기 위하여 그림 1과 같은 等壓成形機(isostatic press)를 이용하여 등압성형체를 제조하였다. 등압성형체의 제조는 먼저 0.5ton/cm² 정도의 압력으로 double action die에서 성형

Table 1. Particle size distribution and composition.

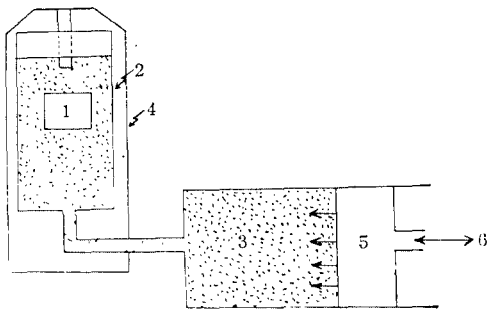
material	metal contents	apparent density	screen analysis(mesh), %							
			60/80	80/100	100/140	140/170	170/200	200/270	270/325	-325
Copper	>99.9	2.9~3.7			15	15	10	15	20	25
PMB-8	Cu: 90 Sn: 10	4.5~5.5			15	15	10	15	20	25
								5	15	80
Spherical PMB-8	Cu: 90 Sn: 10	5.0~5.5	10	75	15					

Table.2 The relation between compaction pressure and green density of Cu and Cu-Sn powder for various particle size.

materials	size	Copper			PMB-8
		-100/140(mesh)	-170/200	-325	
1 ton/cm ²		5.80(6.38)	5.40(6.00)	4.50(6.00)	5.41(5.88)
2 ton/cm ²		6.41(7.22)	6.25(7.06)	5.15(6.88)	5.74(6.73)
3 ton/cm ²		7.05(7.76)	6.80(7.67)	6.08(7.49)	6.08(7.22)
4 ton/cm ²		7.41(8.05)	7.25(8.02)	(7.55)	6.35(7.42)

(): 等壓成形의 경우

체의 형상을 제조후 1~4ton/cm²의 등압으로 재가압하여 제조하였다. 이들 시료의 성형압과 이에 따른 성형체 밀도(green density)를 Table 2에 나타내었다.



- 1. sample and mold
- 2. pressure vessel
- 3. pressure medium
- 4. press yoke
- 5. piston
- 6. motor driven

Fig.1 Isostatic compaction apparatus.

소결은 Sic 발열체의 전기로에서 수소분위기 중에서 750°C~950°C 사이의 온도에서 선택된 시간간격으로 등온소결 시켰다. 소결체의 치수 변화는 일정 온도에서 일정시간 소결시킨 후 길이와 지름을

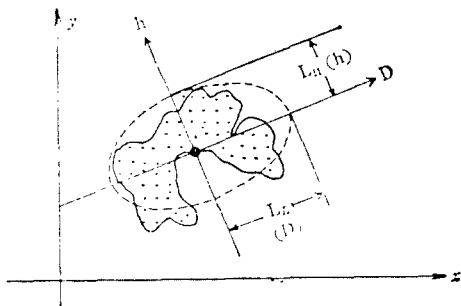


Fig.2 A plane figure of cross-sectioned pore.

micrometer로 측정하여 $\Delta L/L_0$, $\Delta D/D_0$ 를 측정하였다. 소결체 内の 기공의 형상과 분포는 소결체의 직경방향과 압축방향을 절단하여 현미경으로 조사하여 그 형태인자⁽⁶⁾를 Fig.2와 같은 방법으로 조사하여 잔류기공의 형상과 분포도를 구하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. Die 성형체의 성형압 分布

일반 die 성형체의 경우 성형시 성형체 内部의 應力分布에 기인한 상이한 密度分布를 보인다. 즉 응력분포는 입자의 이동과 변형에 영향을 주어서 서로 다른 밀도구배를 나타나게 한다. 이러한 밀도구배는 die 성형체에서 성형압, L/D 비 등에 따라 달라진다.⁽⁷⁾ 동일한 성형체 内に 형성된 밀도구배는 소결시 anisotropic stress를 유발하고 따라서 수축비에 한요인으로 작용할 수 있다. Fig.3은 이와같은 應力分布의 척도로서 等壓성형체의 성형율 특성을 나타내었다. 즉 -325mesh의 銅 분말을 0.5ton/cm²의 壓力으로 성형시킨 시료를 等壓으로 1~4ton/cm²의 壓力으로 재가압 시켰을때 재가압으로 인한 dimensional change를 나타내었다. Fig.3에 나타난 바와같이 종축의 성형율 비가 die 성형체의 압축방향과 지름방향의 壓力分布 또는 밀도구배의 척도로 볼때, 즉 등압성형체(2ton 이상)의 내부밀도 구배를 일정하다고 가정하면 0.5ton으로 성형시킨 die 성형체의 직경방향과 압축방향과의 밀도 또는 응력의 비라 볼 수 있으며 따라서 이와같은 밀도구배는 소결시 조밀화 과정에서 수축율의 변화, 즉 수축비에 영향을 미치리라 생각된다. 또한 die 성형체의 밀도구배는 성형압의 증가에 따라 큰 차이를 보이므로⁽⁷⁾ 일반 die 성형체의 경우 anisotropic stress는 성형壓에 따라 크게 분포되어지리라 생각된다.

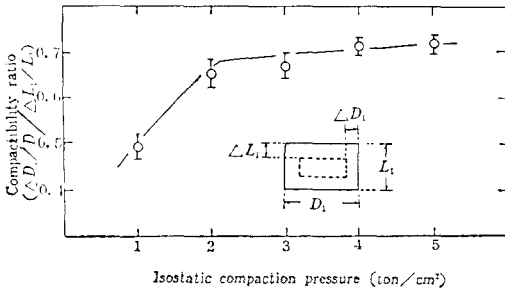


Fig. 3 Compactibility ratio VS. isostatic compaction pressure for the Cu-powder with particle size of -325mesh

(—: compacted by 0.5ton/cm² with double action die
 ...: repressed by isostatic press)

2. 소결진행에 따른 수축비의 거동

Fig. 4는 Table 2의 시료를 소결시켰을 때 소결진행에 따른(조밀화에 따른) 기공률의 변화를 나타낸 것이다. Cu-die 성형체에서 Fig. 4에 나타난 바와 같이 낮은 성형압(0.5, 1ton/cm²)의 경우 기공도의 변화점(기공기의 변화점)이 소결 120~180min., 2ton/cm²의 시료에서는 60~90min.에서 나타났으며 성형압이 클 경우 소결진행에 따른 기공도 곡선의 아무런 변화를 볼수 없었으며 이와같은 기공도의 변화점은 성형압이 증가할수록 빨리 나타났으며, 이것은 성형압에 따른 조밀화의 변화⁽⁸⁾ 및 체수축율이 기여하는 $\Delta D/D_0$, $\Delta L/L_0$ 의 상대적인 기여도와 큰 관계가 있으리라 생각되며 이와같은 변화는 收縮比의 변화율 및 크기에 관계 되어질 것으로 생각된다.

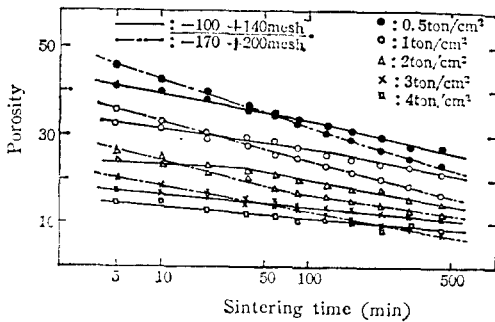
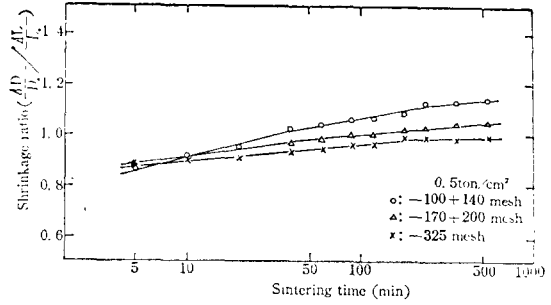
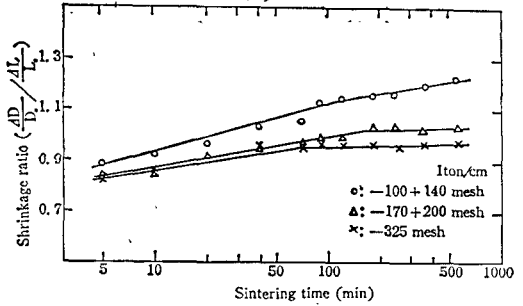


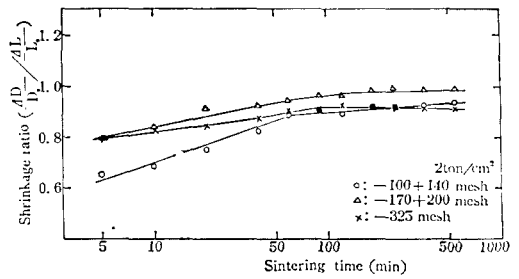
Fig. 4 Porosity VS. sintering time and compaction pressure at 900°C for Cu powder compacts with various particle size.



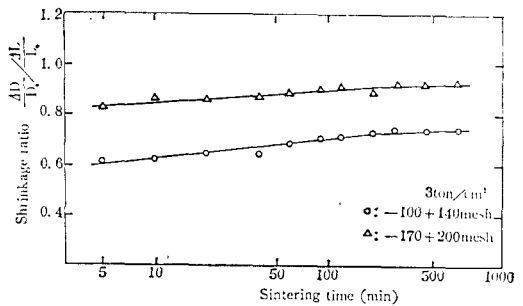
(a)



(b)



(c)



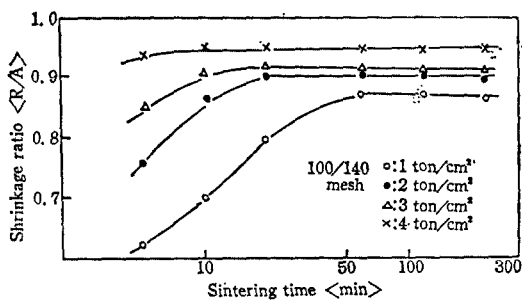
(d)

Fig. 5 Shrinkage ratio VS. sintering time and various particle size at 900°C for the Copper powder die compacts of various compaction pressure.

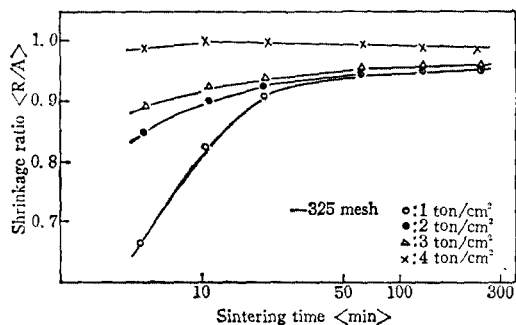
Fig. 5는 Cu-die 성형체의 입도, 성형壓, 소결 진행에 따른 수축비의 거동을 나타낸 것이다. Cu-die 성형체의 경우 Fig. 5에 나타난 바와같이 소결이 진행됨에 따라 수축비의 값은 증가하고 낮은 성형壓의 경우 큰 수축비를 보여주고 있다. 분말입도가 큰 시료의 경우(100/140mesh) Fig. 5에 나타난 바와같이 수축비의 크기는 성형壓의 변화 및 소결진행에 따라 0.58~0.87에서 0.6~1.20까지 변화하여 성형 압과 조밀화에 따른 수축비의 현저한 차이가 나타났다. 또한 각 분말입도에서 Fig. 4에서 나타난 기공도의 기울기 변화점과 수축비 변화점의 소결시간이 일치함을 알 수 있다. 즉 0.5, 1ton/cm²의 저성형 압의 경우(-100/140mesh) 소결 120~180min, 2ton/cm²의 성형압에서는 60~90min.에서 기울기의 변화를 볼 수 있다. 이와같은 소결시간이 일치되는 전후의 소결에 기여하는 $\Delta D/D_0$ 및 $\Delta L/L_0$ 의 상대적인 체수축에의 기여도가 변화됨을 알 수 있다. 즉 소결초기 단계와 소결 중간단계에서의 전체 체수축에 미치는 $\Delta D/D_0$, $\Delta L/L_0$ 의 기여도가 달라진다는 뜻이며 이러한 변화는 성형시에 성형체 内の anisotropic stress에 의한 밀도구배 및 소결의 진행에 따른 기공의 기하학적 변화에 기인한 상대적으로 $\Delta D/D_0$ 가 $\Delta L/L_0$ 보다 원활하게 일어난다고 볼수있다(수축비 $R \leq 1$ 에서 $R \geq 1$ 로 변화하는 소결 중간단계에서)

同一한 성형압에서 입도에 따른 수축비의 거동은 저성형압의 경우(0.5, 1ton/cm²) 미세한 입도의 성형체가(-325mesh) 실험범위의 全 소결 단계에 걸쳐 더 적은 수축비 값을 보이나 성형압이 증가할수록 그 양상은 변화를 가져와 3ton/cm²성형체의 경우 미세한 입도의 시료에서 큰 수축비 값을 보여주고 있다. 이와같은 현상은 Cu 분말의 입도에 따른 분말의 형태 즉 조대한 분말 성형체에서는 성형壓이 작을경우 분말제조사 분말 자체에 형성된 1차원적인 기공이(길쭉한 미세기공) 성형 및 소결시에 변형되지 않고 그대로 존재하며, 반면에 미세한 분말의 경우 미세한 기공의 소멸, 기공의 폐쇄와 rounding 현상을 보여주는 소결체의 조직학적 측면⁽⁹⁾에서 설명이 가능하다. 또한 이와같은 기공의 폐쇄, coalescence 현상은 미세한 분말 성형체에서 보다 빨리 일어나고 있다.⁽⁶⁾

Fig. 6은 等壓성형체의 소결에 따른 수축비 거동을 나타낸 것이다. 等壓성형체의 경우 die 성형체와는 달리 성형압이 큰 시료에서 보다 큰 수축비를 보



(a)



(b)

Fig. 6 Shrinkage ratio VS. sintering time and various particle size at 900°C for Cu-powder isostatic compacts of various compaction pressure

여 주며 거의 안정한 값을 나타내었다. 소결초기에 성형압에 따라 현저한 수축비차이를 나타내었으나 소결이 진행됨에 따라 -325mesh 성형체에서는 0.95~1.0의 값을 보였으며, -140/100mesh의 시료에서는 0.85~0.95의 수축비 값을 나타내었다. 이러한 수축비는 Fig. 3과 비교하여 보면 등압성형으로 인해(2ton/cm² 이상) 성형체내부의 균일한 밀도구배 및 응력 분포에 기인하리라 생각된다. 1ton/cm²성형체의 경우 Fig. 3에 나타난 바와같이 시료내의 밀도구배가 Fig. 6과 같은 수축비 거동을 보이는 것이라 생각된다.

Fig. 7은 PMB-8분말의 die 성형체와 등압성형체 및 Cu 분말에 구형의 PMB-8분말을 혼합한 die 성형체의 수축비 거동이다. Fig. 7에 나타난 바와같이 PMB-8성형체는 액상소결하에서 소결이 진행되었으므로 성형압의 영향은 거의 나타나지 않았다. die 성형체의 PMB-8시료에서는 소결초기와 소결 중간 단계의 수축비가 현저한 차이를 나타내었으며, 이것은 성형압에 의한 응력구배가 성형체내에 불균일하

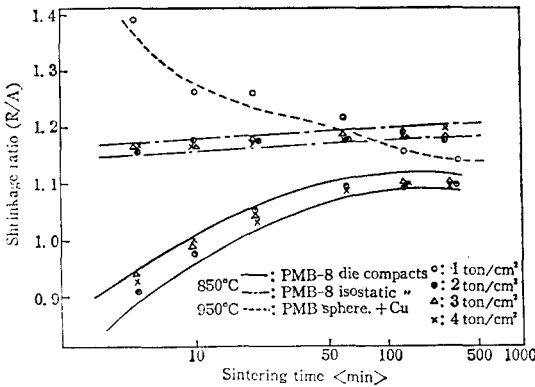


Fig. 7 Shrinkage ratio VS. sintering time and compaction pressure for the PMB-8 powder compacts of various compaction methods.

가 분포되고 따라서 액상의 유동의 anisotropy 가 이와같은 수축비거동을 나타낸 것이라 생각된다. Cu 분말에 구상의 PMB 분말을 혼합한 시료의 수축비는 초기에 큰 수축비값을 보였으나 소결이 진행됨에 따라 PMB-8성형체와 유사한 수축비값을 보여 주었다. 이러한 수축비 거동 역시 액상소결이라는 관점에서 볼때 PMB-8성형체와 유사한 해석을 할수 있다고 생각된다.

3. 소결에 따른 기공의 분포

Fig. 11은 3粒子 소결기구 모델이다. 소결초기의

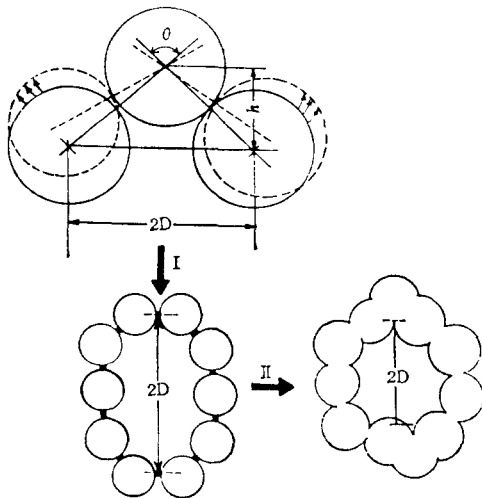


Fig. 11 Three particle model⁽¹⁰⁾

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

재배열 과정에서, 즉 θ 가 커지는 과정에서는 D 가 커지고 상대적으로 h 가 작아져 $\Delta L/L_0$ 의 수축이 우선적으로 일어나게 된다. 따라서 수축비의 값은 작게 되며 초기재배열 이후의 단계에서는 II의 경로를 따라 조밀화가 이루어지게 되고 $\Delta D/D_0$ 의 수축이 원활하게 일어나게 된다. 따라서 수축비는 소결이 진행됨에 따라 증가하게 되며, 본실험의 Fig 5, 8에 나타난 바와같은 거동을 보여준다고 생각된다.

3-particle model을 실소결체에 적용시켜 Fig. 12에 나타내었다.

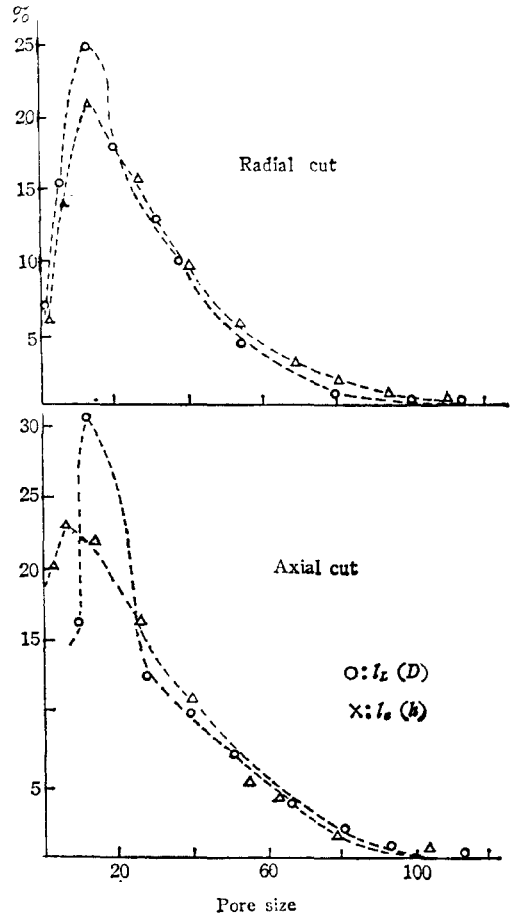


Fig. 12 Pore size distribution of radial and axial direction.

Fig. 12는 100/140mesh Cu 분말의 die 성형체의 소결체의 조직사진에서 (240min, 소결, 900°C) Fig. 2와 같은 방법으로 기공의 분포를 측정하여 도시한 것이다. Fig. 12에 나타난 바와같이 압축방향이 직

경방향에 비해 $\sim 20\mu\text{m}$ 이하의 기공에서는 L_1 과 L_2 하였다.의 차이가 많음을 보여준다. 이것은 소결체내의 기공의 이방성을 보이는 것으로서 이와같은 이방성 기공이 조밀화가 일어날때 rounding 化가 일어나게 되고 等方性의 기공이 형성되므로 Fig.11의 경로에 따라 수축비의 변화를 가져오는 것이라 생각된다.

IV. 結 論

본 실험을 통한 결론은 다음과 같다.

1. 수축비의 거동은 성형압에 따라 변화하며, 낮은 성형압의 경우 보다 큰 수축비 값을 보였으며, 압도가 조대할수록 수축비의 변화는 현저하며 소결이 진행됨에 따라 증가하였다.
2. 등압성형체의 경우 수축비는 거의 안정한 값을 보여주며 이것은 등압성형에 의한 응력분포가 균일하기 때문이다.
3. 액상존재하의 소결에서는 수축비는 성형압의 영향을 거의 볼수 없었으며 안정된 수축비 거동을 보여준다.
4. 성형시 성형체내에 분포된 응력 구배가 기공의 이방성을 유발하며 수축비 변화의 추진력으로 작용

참 고 문 헌

1. P/M P/M Materials standards and specification, MPIF standard No.35, 1976, MPIF Published.
2. F. V. Lenel, etal, Powder Metallurgy. No. 8(1961)25.
3. M. Y. Nazmy, etal, ibid, No.11(1968)63.
4. M. Y. Nazmy, etal, ibid, No.33(1974)13.
5. 文仁炯, 권영순, 대한금속학회지 13(1975)158.
6. R. T. DeHoff, etal, Met. Trans. A6A(1975) 1853, R. Watanabe, etal, PM1. 10(1978)393.
7. 文仁炯, 분말야금학 광림사(1975) p.77.
8. I. H Moon, Y. S. Kwon, Powder Metallurgy 17(1974)363.
9. Y. S. Kwon, 1975년 대한금속학회 추계 발표회초록.
10. H. E. Exner, etal, Sintering and Related Phenomena, G. C. Kuczynski editor, pleunm press, New York p.191(1973).