

W 활성소결체의 응력 파단성 및 파괴 거동에 관한 연구

김 수 성 · 이 경 섭
한양대학교 공과대학 금속공학과

Stress rupture properties and fracture behavior of Ni microalloyed W

Su Seong Kim, Kyung Sub Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University

초 록 초기 결정입 크기 $15\mu\text{m}$ 인 W-0.2wt%Ni, 1시간 30분과 W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체의 응력 파단 성질 및 파괴 양상을 조사하기 위해서 direct load creep tester를 사용, $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$, 수소분위기에서 응력 파단 시험을 행하였다. 100시간 응력 파단 강도는 W-0.4wt%Ni이 W-0.2wt%Ni보다 23% 크게 나타났다. 이것은 시험 중 결정입 성장에 따른 영향 때문으로 생각된다. W-0.2wt%Ni에서 크리프 속도와 초기 결정입 크기와의 관계는 반비례하는 경향을 보였다. 활성 소결체에서 Ni 첨가량이 증가함에 따라, 단위 면적당 기공의 밀도 및 크기는 작아지고, 형태는 구형화 되어 미세 균열로의 전이가 어려워 응력 파단 성질이 향상되었다. 응력 파단 시험 후, 파단면은 전형적인 입계 파괴 양상을 나타내었다. 이는 소결 과정 중 생성된 기공들이 결정입계를 따라 전파하였기 때문으로 생각된다.

Abstract Stress rupture properties and fracture behavior of Ni microalloyed W were studied using direct load creep tester at 1000°C , 1100°C and 1200°C in H_2 . At the same grain size, $15\mu\text{m}$, the 100hr. stress rupture strength of W-0.4wt%Ni was 23% higher than that of W-0.2wt%Ni due to the grain growth during test. The minimum creep rate of W-0.2wt%Ni was decreased with an increase in initial grain size. By increasing the Ni content of Ni microalloyed W, rupture time was increased owing to the smaller number and size of cavity. All the specimens showed intergranular fracture by grain boundary sliding and nucleation, growth and coalescence of cavities at grain boundary.

1. 서 론

텅스텐 금속 또는 텅스텐 합금은 직접 가열($2400^\circ\text{C}\sim 2800^\circ\text{C}$)에 의한 소결방법(Coolidge 법)으로 제조되는 것이 대부분인데, 높은 소결온도로 인한 부대시설의 복잡성과 에너지의 과소비등의 문제가 있다. 이것의 개선책 중에 텅스텐 분말에 일부의 철족 천이 원소를 소결 활성제로 첨가하여, 비교적 낮은 온도인 $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 정도의 소결로서 90%이상의 비이론 밀도를 얻을 수 있다는 활성소결(activated sintering)법이 개발되어 이의 실용화를 위한 소결기구(mechanism) 및 소결속도(kinetics of sintering) 등에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다.¹⁻⁹⁾

지금까지 텅스텐 활성 소결체의 실용화를 위한 고온 기계적 성질에 관한 연구는 텅스텐에 0.2wt%Ni를 첨가한 활성소결체를 응력 파단 시험하여 주 변형 기구가 텅스텐의 결정입계확산이라는 보고¹⁰⁾와 텅스텐에 0.4wt%Ni, 0.8wt%Ni을 첨가한 활성소결체의 Ni-rich상의 양이 응력 파단 성질에 미치는 영향에서 Ni의 함량이 0.4wt%, 0.8wt%로 증가함에 따라 응력 파단 성질이 향상되었고, W-0.4wt%Ni의 응력 파단 변형 기구가 Ni-rich상을 통한 텅스텐의 확산과 결정입 내부 변형이라고 보고한¹¹⁾ 것이 고작이다.

또한, 활성 소결 재료의 고온 파괴 거동은 결정입계에 제2상인 Ni-rich상의 형성, 편석 정도와 소결 과정 중 생성된 기공의 모양, 크

기, 존재 위치에 크게 의존한다.

결정입계에 제2상이 존재하는 재료의 파괴 거동 연구로는 W-Ni-Fe계 중 합금의 텅스텐 결정입과 연성 기지(ductile matrix)로 구성되는 복합 재료에서 미세균열의 생성은 W-W 결정입계면에서 우선적으로 일어나고, 성장은 기지상에 의하여 지배된다는 것¹²⁾과 다결정 Ag의 결정입계에 구형 기공이 크리프에 미치는 영향을 조사한 바, 기공의 성장은 내부 표면이나 결정입계 확산에 의해 응력 유리 과다 공공(stress induced excess vacancy)을 흡수하여 일어나는 확산이 가장 지배적인 기구이고, 기공의 성장과 합체(coalescence)에 따라 크리프 연신이 크게 감소하여 취성이 나타났다는 보고가 있다.¹³⁾

그러나, 결정입계면에 Ni-rich상과 기공이 공존하는 텅스텐 활성소결체의 고온파괴 거동에 관한 자료 및 이해는 전무한 형편이다. 따라서, 본 연구에서는 응력 파단 시험 중, 결정입 성장이 응력 파단 성질에 미치는 영향을 보고자, 초기 결정입 크기를 15 μm 으로 제조한 W-0.2wt%Ni, 1시간 30분 소결체와 W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체를 응력 파단 시험한 후, 기 발표한 W-0.2wt%Ni, 1시간, W-0.8wt%Ni 1시간 소결체의 시험 결과^{10,11)}와 비교, 검토하였고, 급속축적인 고찰을 통하여 응력 파단 변형에 미치는 니켈의 영향을 조사, 연구하였다. 또한, 고온 파괴 거동을 분석하기 위하여, 응력 파단 시험 중단 후, 평행부위에서의 기공의 생성, 성장과 Ni-rich상과의 상호 관계등을 조사하였다.

2. 실험 방법

응력 파단 시험용 시편 제조에 사용한 텅스텐 분말은 순도 99.7%, 평균 입도 1.19 μm 이었고, 화학 조성과 입도분포는 표 1, 2와 같다.

Table 1. Particle size distribution of W powder.

Size(μm)	0~1	1~2	2~3	4~5
wt. %	42.7	41.0	11.4	1.7

Table 2. Chemical composition of W powder

Elements	O ₂	Fe	Co	Ca	Mg	Na	Si	Cr	Ni
ppm	2300	10	10	10	10	10	10	10	10

텅스텐 분말에 최종조성이 0.2wt%, 0.4wt%, 0.8wt%가 되도록 Ni를 slurry방법으로 첨가한 후, 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환원한 다음, 550MPa에서 등압 성형하였다.

성형체는 1400 $^{\circ}\text{C}$ 수소분위기에서 W-0.2wt%Ni은 1시간 30분, W-0.4wt%Ni, W-0.8wt%Ni은 1시간 소결하였고, 응력 파단 시험용 시편은 소결체를 연마 가공하여, 평행부위 직경 2mm, 길이 25mm인 환봉형으로 제작하였다.

응력 파단 시험은 온도 1000 $^{\circ}\text{C}$ ~1200 $^{\circ}\text{C}$, 하중 1.0~5.5kg/mm², 수소를 0.5 l/min.로 주입하여, 환원성 분위기에서 수행하였다.

시편의 변형량은 실험장치의 하부 풀링 로드(pulling load)에 LVDT를 부착하여 $\pm 1.0 \times 10^{-6}\text{m}$ 까지 측정할 것과 시편 평행부에 표시한 표점거리를 실험 전·후에 버니어캘리퍼스로 측정할 것을 비교, 검토함으로써 상기의 측정치를 보정하였다. 응력 파단 시험 전, W-0.2wt%Ni, W-0.4wt%Ni, W-0.8wt%Ni이 소결 과정에서 생성된 기공의 크기, 모양, 존재위치를 SEM으로 관찰하였다. 응력 파단 시험 후, 기공의 크기, 모양 변화와 결정입계에 분산, 석출된 Ni-rich상이 기공 성장에 미치는 영향을 평행부 단면에서 SEM으로 조사하였다. 또한, W-0.4wt%Ni를 1100 $^{\circ}\text{C}$, 3kg/mm²에서 응력 파단 시험 중, 121hr, 202hr, 316hr, 400hr에서 시편을 꺼내어, 평행부위에서 실험시간에 따른 기공의 생성, 성장 과정을 관찰하였고, 그때의 비이론 밀도를 측정하여 시편 내부에 존재하는 기공의 전체량도 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 응력 파단 시험

그림 1은 1000 $^{\circ}\text{C}$, 3.14kg/mm²에서 126시간 응력 파단 시험중인, W-0.8wt%Ni, 1시간 소결한 시편의 전형적인 크리프 곡선으로 정상 상태 크리프 영역에서 불연속적인 변형량을 나타내고 있다. 이러한 step형태의 급작스런 변형(strain)의 증가는 결정입내의 변형보다는 결정입계면에 존재하는 기공과 Ni rich상에 의한 영향으로 생각한다. 즉 소결 상태에서 생성된 결정입계면의 기공들이 합체(coalescence), W-W 결정입계의 decohesion에 의한 미세균열의 생성과 결정입계면에서의 결

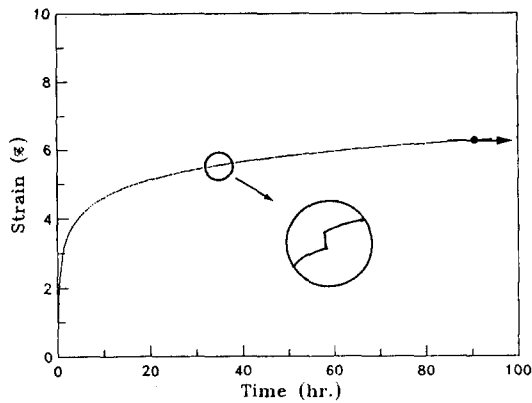


Fig. 1 A typical creep curve of Ni microalloyed W

정 입계 활주로 생성된 기공과 상기의 방법에 의하여 생성된 기공들이 성장함에 따라 불연속적인 변형이 일어났다고 생각한다.

그림 2는 W-0.2wt%Ni, 1시간 30분 소결체의 응력 파단 시험 결과를 종합한 것이다. 실험 온도가 1000°C, 1100°C, 1200°C로 상승함에 따라, 파단시간은 감소하였다. 응력/파단시간의 기울기 변화는 -0.027, -0.013, -0.03으로 변화하였으며, 기 발표한^{10,11)} W-0.2wt%Ni, 1시간 소결체의 응력/파단시간의 기울기 변화율 -0.025, -0.014, -0.09와 유사한 경향을 보였다. 100시간 응력 파단 강도는 1000°C에서 3.5kg/mm², 1100°C에서 3.1kg/mm², 1200°C에서 1.7kg/mm²이었다. 1시간 소결체를 기준으로 100시간 응력 파단 강도를 응력 파단 강도는 17%, 50% 상승하였다.¹¹⁾ 응력 파단 강도의 증가

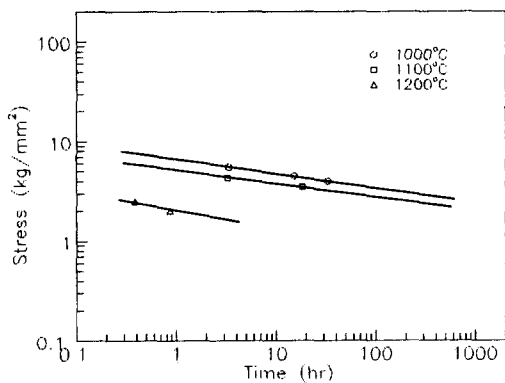


Fig. 2 Stress-Rupture life of W-0.2wt%Ni sintered for 1hr 30min

는 초기 결정입 크기가 13μm, 15μm, 20μm으로 증가한 것과 비이론 밀도도 95.3%, 97.1%, 97.3%로 조밀화됨에 따라, 기공 함유량이 4.7%, 2.9%, 2.7%로 감소하였기 때문이다.

그림 3은 W-0.2wt%Ni, 1시간 30분과 W-0.4wt%Ni, 1시간 소결하여 초기 결정입 크기를 약 15μm으로 동일하게 한 후, 1000°C에서 응력 파단 시험한 결과를 종합한 것이다. 100시간 응력 파단 강도는 W-0.2wt%Ni, 1시간 30분 소결체의 경우 3.5kg/mm², W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체의 경우 4.3kg/mm²로 W-0.4wt%Ni의 경우가 W-0.2wt%Ni의 경우보다 약 23% 정도 파단 강도가 큰 것으로 나타났다. W-0.4wt%Ni의 경우가 더 큰 파단 강도를 나타내는 것은 실험 중 결정입 성장이 W-0.2wt%Ni의 경우보다 빠르게 일어났기 때문으로 생각된다. 예를들면, 1000°C, 4.5kg/mm²에서 결정입 성장 속도가 W-0.4wt%Ni의 경우, $2.0 \times 10^{-4}(\text{sec}^{-1})$ 이었으나, W-0.2wt%Ni의 경우, $8.8 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ 으로 W-0.4wt%Ni의 성장이 W-0.2wt%Ni보다 2.27배 더 빠르게 일어났다. 한편, 응력/파단시간의 기울기 변화는 W-0.2wt%Ni의 경우, -0.027에서 W-0.4wt%Ni의 경우, -0.03로 감소하였다. 단 시간 응력 파단 시험 시, 응력 파단 강도의 절대값은 W-0.4wt%Ni의 경우가 더 클 것이나, 장 시간(>10⁴hr)응력 파단 시험 시에는 W-0.2wt%Ni이 더 높은 응력 파단 강도를 나타낼 것이 예측된다.

그림 4는 1000°C, 4.5kg/mm²에서 W-0.2wt%Ni의 활성소결체를 응력 파단 시험하여 초

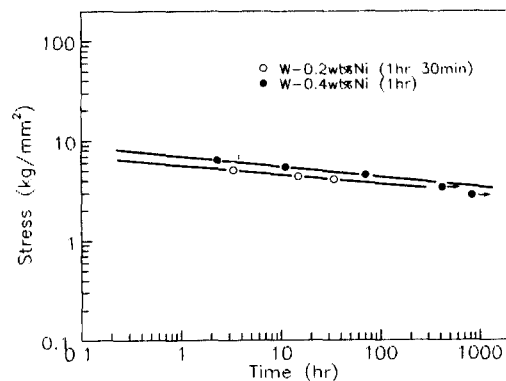


Fig. 3 Stress-Rupture life of W-0.2wt%Ni and W-0.4wt%Ni with the same grain size at 1000°C

기 결정입 크기가 정상 상태 크리프 속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 소결 시간이 1시간¹³⁾, 1시간 30분, 4시간¹⁴⁾으로 길어짐에 따라, 초기 결정입 크기는 13 μ m에서 15 μ m, 20 μ m으로 증가하였고, 정상 상태 크리프 속도는 $7 \times 10^{-4}(\text{sec}^{-1})$, $3 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$, $3 \times 10^{-6}(\text{sec}^{-1})$ 로 감소하였다. 즉 초기 결정입 크기와 정상 상태 크리프 속도는 반비례 관계를 나타내었다. Matlock¹⁴⁾은 초기 결정입 크기와 정상 상태 크리프 속도는 반비례 한다고 하였다. 초기 결정입이 작은 경우는 결정 입계 확산이 크리프를 지배하므로 정상 상태 크리프 속도는 빨라지나, 초기 결정입이 큰 경우에는 결정입 변형이 크리프를 지배하므로 정상 상태 크리프 속도가 느려지기 때문이라고 하였다. W-0.2wt%Ni 활성 소결체에서 정상 상태 크리프 속도에 미치는 초기 결정입 크기의 영향은 결정입 크기가 작은 경우, 결정입계면의 Ni-rich상을 통한 텅그스텐 확산으로 정상 상태 크리프 속도가 빠르나, 결정입이 큰 경우, 결정 입계 확산에 덧붙여 결정입 변형이 추가적으로 일어나기 때문에 정상 상태 크리프 속도가 느리게 된다고 사료된다.

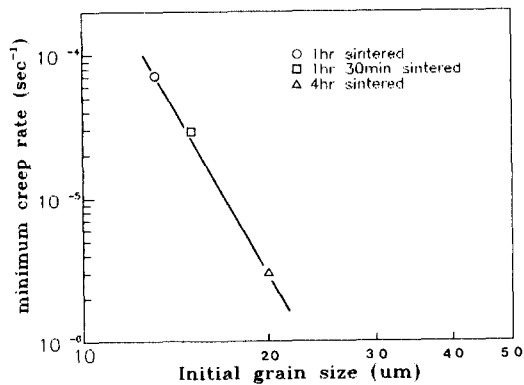


Fig. 4. Effect of initial grain size on the minimum creep rate at 1000°C and 4.5kg/mm²

3.2. 응력 파단 시험 전, 후의 결정입 성장

응력 파단 시험중, 결정입 성장이 응력 파단 성질에 영향을 미치므로 결정입 성장 정도를 응력 파단 시험 전, 후에 결정입 크기를 조사하였다.

그림 5는 W-0.2wt%Ni, 1시간 30분 소결체와 W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체를 응력 파

단 시험중, 그립(grip)부분 즉 응력이 가해지지 않는 경우, 소결시간에 따른 결정입 성장을 나타낸 것이다. 일반적인 성장지수식¹⁵⁾ $D = kt^{1/n}$ (D: 결정입 크기, k: 온도 의존 상수, t: 시간, n: 결정입 성장에서의 속도 조절 상수)에 대입하면, W-0.2wt%Ni, 1시간 30분 소결체의 경우, $n=4.34$ 이고, W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체의 경우 $n=4$ 으로, 니켈 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 니켈 첨가량이 0.2wt%에서 0.4wt%로 됨에 따라 결정입 성장 지수 값이 감소하는 것은 결정입계에 존재하는 Ni-rich상이 많아짐에 따라 결정입계 확산이 촉진되기 때문이다. W-0.2wt%Ni, 1시간 30분과 W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체의 1000°C, 1100°C에서 응력이 없는 경우, 소결 시간에 따른 결정입 성장은 성장 지수 값이 $n=4.34 \sim 4$ 로 결정입계 확산이 지배적이라고 생각된다. 이것은 W세선에 0.29wt%Ni를 첨가하여 1200°C에서 소결시간에 따른 결정입 성장 지수를 $n=3 \sim 4$ 로서 측정하여 결정입 성장기구가 결정입계 확산에 의하여 일어났으며, 결정입계에 Ni-rich상이 존재함에 따라 결정입계 확산이 10²~10⁴정도 빨라진다고 보고한 것과 일치한 경향을 보이고 있다.¹⁶⁾ 또한 고상상태의 Ostwald ripening 현상으로 관찰할 경우, 결정입 성장지수 값이 $n=2$ 는 계면 지배 반응, $n=3$ 은 체적 확산, $n=4$ 는 입계 확산 지배 반응으로 알려져 있다.

그림 6은 응력 파단 시험 중, 응력이 가해지는 평행 부위에서의 결정입 성장에 대한 온도와 응력의 영향을 보기 위하여 W-0.2wt%Ni, 1시

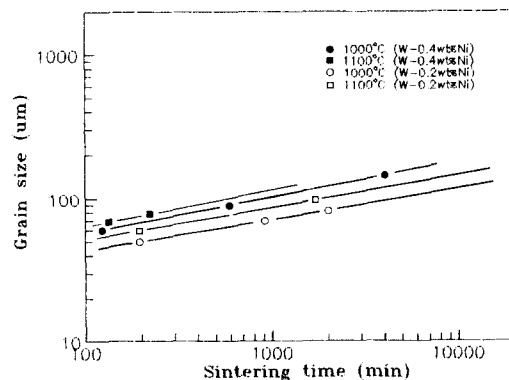


Fig. 5. The relationship between grain size and sintering time of W-0.2wt%Ni and W-0.4wt%Ni

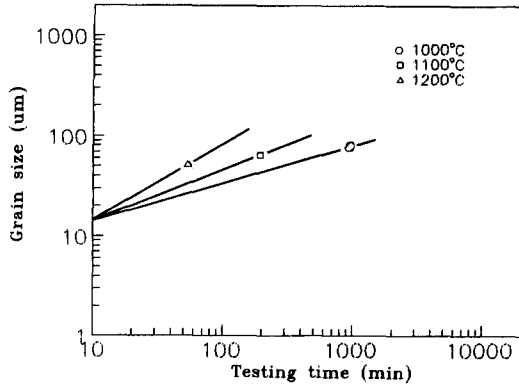


Fig. 6. The relationship between grain size and testing time of W-0.2wt%Ni at 1000°C, 1100°C and 1200°C

간 30분 활성화 소결체에서 시험 시간에 따른 결정입 성장속도와와의 관계를 나타낸 것이다. 실험 온도가 증가함에 따라 결정입 성장 지수는 $n=4.6$ 에서 $n=3.33$ 까지 감소함을 보여주고 있다. 응력을 받지 않은 그림 부분의 결정입 성장지수 $n=4.34$ 와 비교하여 보면, 응력이 가해짐에 따라 결정입 성장지수는 $3.33\sim 4.16$ 등으로 감소하였다. 이는 주어진 응력으로 인하여 결정입계에서 공공의 농도가 응력이 가해지지 않은 그림 부분에서의 결정입계 농도보다 커서 결정입계 확산이 촉진되었기 때문이다.¹⁷⁾ 응력 파단 시험 후, 결정입들이 등축상으로 유지되는 것은 시험중 결정입 성장속도가 정상상태 크리프 속도보다 빠르기 때문이다. 즉 1000°C, 4.5kg/mm²에서 결정입 성장속도는 $8.8 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ 으로 정상상태 크리프 속도 $3 \times 10^{-5}(\text{sec}^{-1})$ 보다 2.9배 빠르게 나타났다.

그림 7은 W-0.4wt%Ni의 1시간 활성화 소결체를 1000°C~1200°C에서 응력 파단 시험후, 평행부의 결정입 성장과 시험 시간과의 관계를 나타낸 것으로 응력이 작용하지 않을 때의 결정입 성장지수 $n=4$ 와 다르게 $n=2.5\sim 3.7$ 사이의 값을 보였다. W-0.2wt%Ni, 1시간 30분의 경우와 마찬가지로 응력이 가해짐에 따라 응력이 가해지지 않는 그림 부분의 성장지수보다 감소하였다. W-0.4wt%Ni 소결체에 응력이 가해졌을 경우, 온도가 1000°C, 1100°C, 1200°C로 상승함에 따라 결정입 성장 지수값이 $n=3.7, 3.12, 2.5$ 로 감소하였다. 결정입 성장 속도가 결정입계 확산 활성화 에너지의 온도 의존성

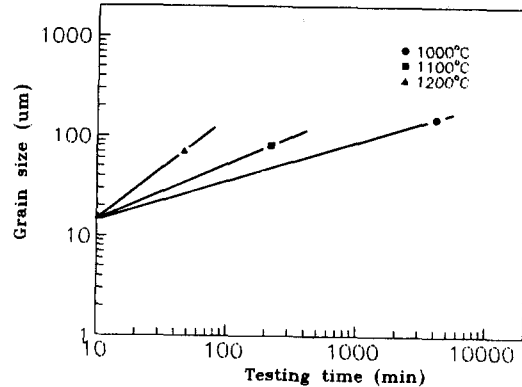


Fig. 7 The relationship between grain size and testing time of W-0.4wt%Ni at 1000°C, 1100°C and 1200°C

($v = v_0 e^{Q_g/RT}$: v : 결정입 성장 속도, Q_g : 결정입계 확산 활성화에너지)에 비례하나, 구동력인 결정입 직경에는 결정입 성장지수에 반비례($v = c/d^l$: c : 비례상수, d : 결정입 직경, l : 결정입 성장에서의 속도 조절 상수)하기 때문에 온도가 상승함에 따라 결정입 확산은 촉진되고, 결정입 성장지수는 감소한다.

W-0.4wt%Ni의 응력 파단 강도가 W-0.2wt%Ni의 경우보다 23% 증가한 이유는 실험중, 결정입 성장에 따른 응력 파단 강도의 증가(그림 3참조)로 정상 상태 크리프 속도와 결정입 크기가 반비례하는 관계에서 알 수 있다. 즉, 결정입 성장 시 어느 순간에서의 정상 상태 크리프 속도를 동일한 크기의 초기 결정입을 갖는 경우의 정상 상태 크리프 속도로 가정할 때, 결정입 성장으로 인하여 정상 상태 크리프 속도는 저하되고, 파단 시간이 길어져 응력 파단 강도가 증가하기 때문이다. 또한, 결정입 성장으로 조밀화가 촉진되어, 기공감소에 따른 응력 파단 강도도 기여한다.

3.3. 응력 파단 시험 전, 후의 미세 조직 관찰

Ni microalloyed W의 고온 파괴 거동을 조사하기 위하여, 응력 파단 시험 전, 후의 미세 조직을 관찰하였다.

활성소결체의 기공들은 소결과정 중 기공의 표면에너지를 낮추어, 전체 에너지를 최소화하고자 하는 과정에서 생성된다. 기공들은 입계 확산 및 체적 확산으로 연결 기공들이 고립 기공으로 변화하면서 불규칙한 형의 기공과 구형 기공이 나타난다.

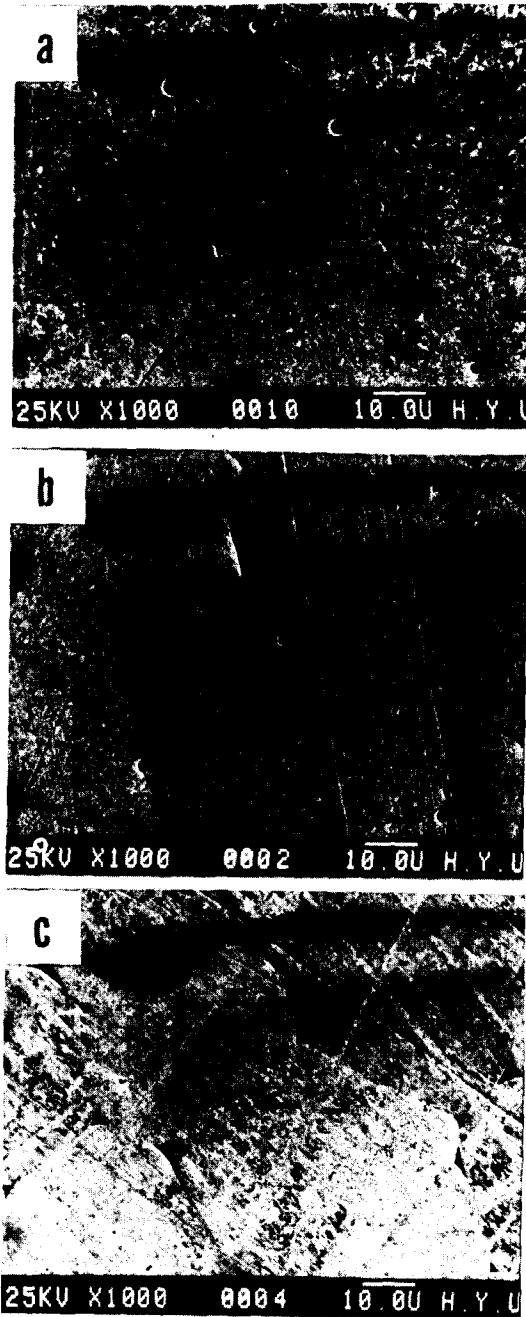


Fig. 8 SEM micrographs of the shape of the cavities for Ni microalloyed W

- a) W-0.2wt%Ni
- b) W-0.4wt%Ni
- c) W-0.8wt%Ni

그림 8은 니켈 첨가 텅스텐 1시간 활성 소결체를 부식시키지 않고 촬영한 SEM 사진으로 (a)는 W-0.2wt%Ni, (b)는 W-0.4wt%Ni,

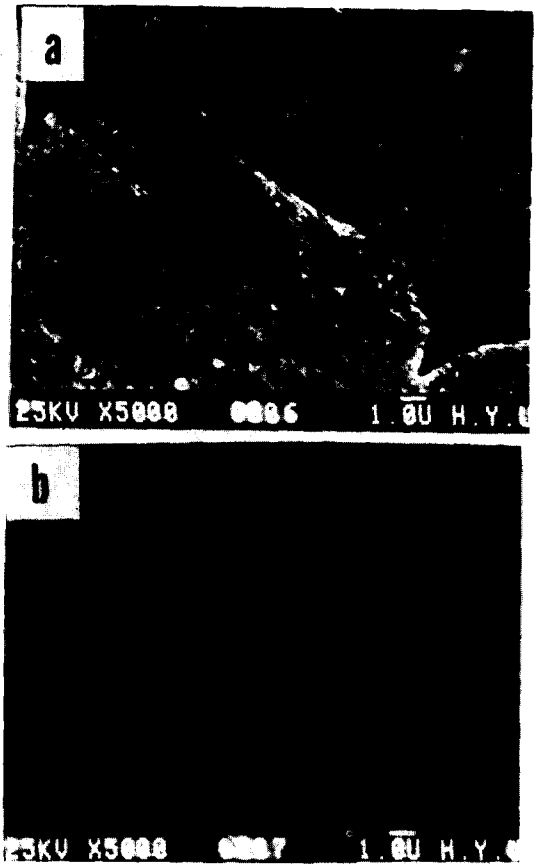


Fig. 9 SEM micrographs of the cross-section of W-0.8wt%Ni

- a) as sintered
- b) Ni mapping of (a)

(c) W-0.8wt%Ni이다. (a)의 W-0.2wt%Ni의 경우, 조밀화가 덜 일어나, 4.7% 정도의 기공들이 결정입계 삼중점에 불규칙한 형상이 연결 기공과 결정입계와 입내에 직경이 2~4 μ m 정도의 구형의 고립 기공이 존재하였다. (b)의 W-0.4wt%Ni의 경우, 결정입계의 삼중점에 Ni-rich상들이 관찰되었고, 결정입계에 있는 기공의 크기도 0.5~1 μ m 정도의 크기로 작아졌으며, 단위 면적당 기공밀도도 줄어들었다. (c)의 W-0.8wt%Ni의 경우, 결정입계의 삼중점에 W-0.4wt%Ni의 경우보다도 더 많은 양의 Ni-rich상이(그림 9참조) 관찰되었고, 결정입내에 submicron크기의 구형인 기공들이 나타났다. 소결과정 중 생성된 기공들은 응력 파단 시험 시, 균열의 핵 생성 위치로 작용할 것이고, 기공 형상이 불규칙형 기공에

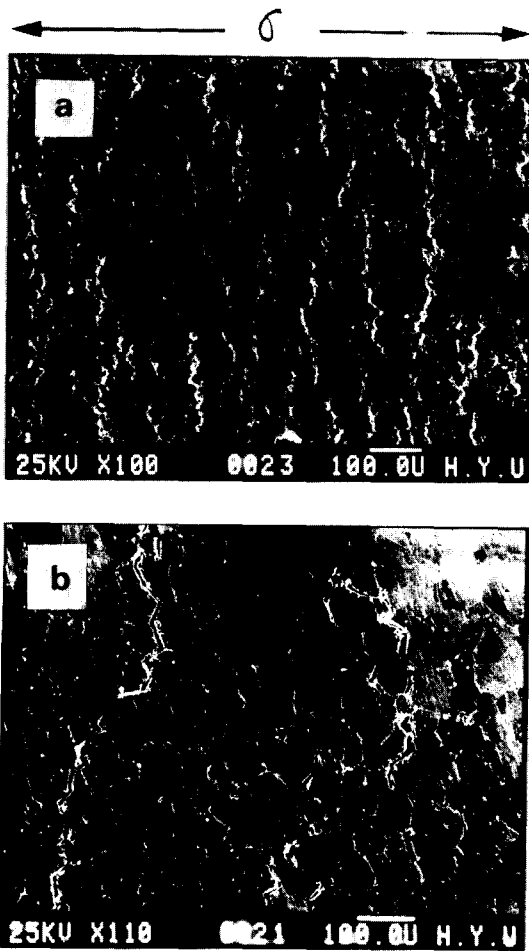


Fig. 10. SEM micrographs of the cross-section of Ni microalloyed W

a) W-0.2wt%Ni b) W-0.8wt%Ni

서 구형 기공이 될수록 미세균열로의 전이가 억제될 것이다. Ni첨가량이 증가함에 따라, 응력 파단 성질이 향상되는 것은 단위 면적당 기공의 밀도 및 크기가 작아지고, 모양이 구형화되기 때문에 미세 균열로의 성장이 저지되고, 결정입계에 존재하는 Ni-rich상이 응력 파단 시험 중, 결정입을 성장시켜 조밀화가 촉진되기 때문이다.

그림 10은 텅스텐 활성화소결체를 1000°C에서 응력 파단 시험한 후, 평행부위의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. (a)는 W-0.2wt%Ni, 1시간 소결한 후 2.9kg/mm²의 하중으로 198시간만에 파단된 것이고 (b)는 W-0.8wt%Ni, 3.14kg/mm²에서 126시간 시험 진행중인 시편이다. (a)에는 평행부위의 결정입계면을 따라 형성된 균열들이 전체면에 균일하게 분포되어 있다. 이러한 미세 균열은 소결과정 중 생성된 결정입계의 불규칙형 또는 구형의 기공이 성장하거나 결정입계 활주에 의하여 생성된다. W-0.2wt%Ni, 1시간 소결체는 비이론 밀도가 95.3%으로 4.7%의 기공들이 시편 전단면에 골고루 분포되어 있고, 특히 결정입 삼중점에 존재하는 불규칙형의 기공들이 미세 균열로 성장하기가 용이할 것이다. 그 밖의 균열의 생성은 W-W결정입 사이의 binding energy가 W-Ni 계면의 binding energy보다 낮다면, 우선적으로 W-W 결정입 계면에서 인장 인력에 의한 decohesion으로 가능하다.¹⁹⁾ W-0.2wt%Ni의 경우, SEM 상에서 Ni-rich상을 관찰하기 어려울 정도로



Fig. 11 SEM micrographs of W-0.8wt%Ni

a) tested at 336hr b) Ni mapping of (a)

결정입계에 석출량이 적으므로, 시편 전단면에 걸쳐 W-W 결정입계면에서 연속적인 균열이 생성되어, 평행부 위에 균일하게 분포된 미세균열들이 관찰되었다. W-0.8wt%Ni, 1시간 소결체의 경우, (b)는 주 균열에 평행한 2차 균열들이 3~4개 관찰되었다. 니켈 첨가량이 많을수록 소결과정 중, 생성된 기공들의 단위 면적당 기공밀도 및 크기가 적고, 또한 구형이므로 미세균열로의 핵생성이 어려워, 수개의 기공만이 미세균열로 성장하였다.

그림 11의 (a)는 1000°C, 4kg/mm²에서 W-0.8wt%Ni을 응력 파단 시험 중 336시간 시험 후, 시편을 꺼내어 평행부 단면을 SEM 관찰한 사진이고, (b)는 Ni mapping 사진이다. 소결 과정 중, 생성된 기공 및 결정입계 활주에 의해서 생성된 미세균열이 결정입계에 존재하는 연성이 큰 Ni-rich상에 의하여 성장이 저지된 것이 관찰되었다. 또한 미세균열 선단은 W-W계면에서 생성된 균열의 경우 날카

로운 것에 비하여, Ni-rich상 내에서는 텅그스텐 원자의 확산으로 무디어졌고, 성장이 둔화되었다. 니켈 함량이 많을수록 즉 결정입계에 Ni-rich상이 다량 석출할수록, 상기의 이유로 높은 응력 파단 강도를 나타내었다.

그림 12는 W-0.4wt%Ni 활성소결체를 1100°C, 3kg/mm²에서 interrupted creep test를 한 것이다. 기공의 형상 변화 및 전파 경로를 보기 위하여, (a)는 121시간, (b)는 202시간, (c)는 316시간 (d)는 400시간 응력 파단시험 중단 후, 평행부위를 상온에서 인위적으로 파단시켜, 응력에 평행한 방향으로 연마한 후 부식시키지 않고, 촬영한 사진이다.

(a)시편의 비이론 밀도는 95.1%, (b)시편에서는 93.7%, (c)시편에서는 91.9%, (d)시편에서는 88.3%를 나타내었다. 시험시간이 증가함에 따라 변형량이 증가하였고, 기공의 생성과 성장에 따른 비이론 밀도의 감소를 가져왔다.

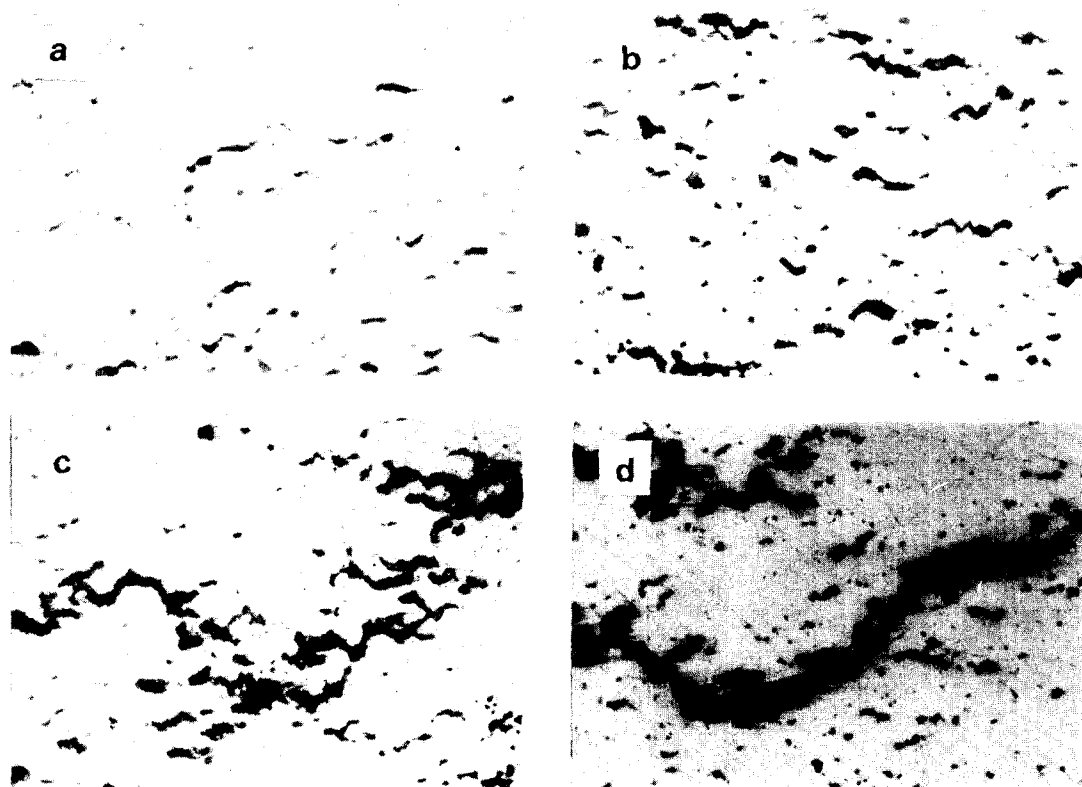


Fig. 12 Microstructures of W-0.4wt%Ni after tested at 1100°C (×200)

a) 121hr b) 202hr c) 316hr d) 400hr

(a)사진에서는 소결 과정 중 생성된 3.0%의 구형 및 불규칙형의 기공들은 응력 방향과 수직인 위치에 있는 결정입계에 기공을 성장시킬 정도로 많은 공공이 균일하게 생성되어, 기공내의 원자들이 기공 표면 또는 결정입계를 통한 빠른 확산으로 성장하였다.²⁰⁾ (b), (c), (d)로 실험 시간이 길어짐에 따라 (a)에서 생성된 기공들이 결정입계를 따라 성장하였고, 그 중 2~3개의 기공만이 성장을 계속하여 주 균열 및 2차 균열을 형성한 것이 관찰되었다.

Ni microalloyed W 소결체에서 기공의 성장은 소결과정중 생성된 결정입계의 기공 및 결정입계 활주에 의하여 생성된 기공들이 기공내부 표면 또는 결정입계 확산에 의하여 결정입계에 있는 응력 유기 과다 공공을 흡수하거나 결정입계활주가 불가능할 경우, 응력 방향과 수직 방향으로의 결정입계에서의 생성된 기공들의 합체에 의하여 일어난다고 생각된다.

결 론

W-0.2wt%Ni, 1시간 30분과, W-0.4wt%Ni, 1시간 소결체의 동일한 결정입 크기의 응력 파단 시험 결과 및 니켈 첨가 텅스텐 활성화 소결체의 파괴거동을 요약하면

1) 초기 결정입 크기 15 μ m에서 100시간 응력 파단 강도는 W-0.4wt%Ni이 W-0.2wt%Ni보다 23%크게 나타났다. 이는 시험 중 결정입 성장에 따른 영향 때문으로 생각된다.

2) W-0.2wt%Ni에서 정상 상태 크리프 속도와 초기 결정입 크기는 반비례하는 경향을 나타내었다.

3) 활성화 소결체에서 Ni첨가량이 증가함에 따라, 기공의 단위 면적당 기공밀도 및 크기는 작아지고, 모양은 구형화 되므로 미세 균열로의 전이가 어려워 응력 파단 성질이 향상되었다.

4) 응력 파단 시험 후, 파단면은 전형적인 입계 파괴 양상을 나타내었다. 이는 소결 과정 중 생성된 기공들이 결정입계를 따라 성장하기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. C. Agte and J. Vacek, NASA Trans. **F135**, (1963).
2. J.H. Brophy, L.A. Shepard and J. Wullf, Powder metallurgy, 113 (1961)
3. I.J. Toth and N.A. Lockington, J. Less Common Metals, **12**, 353 (1967)
4. G.H. Gessinger and H.F. Fischneister, J. Less Common metals, **27**, 129 (1972)
5. I. Amato, Materials Sci. and Eng., **10**, 15 (1972)
6. G.W. Samsonov and V.I. Yakovlev, Z. Metallkunde, **62**, 621 (1971)
7. V.V. Panichhkina, Soviet Powder Met. Metal Ceram., **6**, 87 (1969)
8. R.M. German and Z.A. Munir, High Temp. Sci., **8**, 267 (1967)
9. R.M. German, Science of Sintering **15**, 27 (1992)
10. 박대규, 김수성, 이경섭, 한국재료학회지 **2**, 270 (1992)
11. 김태성, 김수성, 이경섭, 대한금속학회지 **28**, 203 (1990)
12. R.H. Krock and L. Shepard, Trans. AIME **227**, 1127 (1963)
13. S.H. Goods and W.D. Nix, Acta Metall. **5**, 961 (1974)
14. D.K. Matlock and W.D. Nix, Met. Trans. **5**, 961 (1974)
15. D.A. Porter and K.E. Eastering, "Phase Transformation in Metals and Alloy" Van Nostrand Reinhold Co. (1981) 139
16. 김영립, 박사학위논문, 한양대학교 재료공학과 (1988)
17. B.F. Dyson, Met. Sci. **10**, 349 (1976)
18. J.D. Verhoeven "Fundamentals of physical metallurgy" John wiley and sons, New York (1975) 337
19. K.S. Churn and R.M. German, Metall. Trans., **15**, 331 (1984)
20. D. Hull and D.E. Rimmer, Phil. Mag. **4**, 673 (1959)