

0.4 wt% Ni을 첨가한 W 활성화소결체의 고온압축 특성 연구

이승익 · 김순욱* · 박영삼* · 문인형*

(주)래피더스 연구개발팀

*한양대학교 재료공학과

High Temperature Compressive Properties of Tungsten Activated Sintered Parts Prepared by 0.4wt.%Ni-doped Tungsten Powder Compacts

Seung Ick Lee, Soon-Wook Kim*, Young Sam Park* and In-Hyung Moon*

Rapidus, Inc., Seoul 130-650, Korea

*Division of Material Sciences and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received 10 July 2002 ; Accepted form 27 August 2002)

Abstract The high temperature deformation behavior of the activated sintered W powder compacts was investigated. The W compact showed the relative density of 94% with the average W grain size of 23 μm by activated sintering at 1400°C for 1 hour. Compression tests were carried out in the temperature range of 900-1100°C at the strain rate range of $10^0/\text{sec} - 10^{-3}/\text{sec}$. True stress-strain curve and microstructure exhibited the grain boundary brittleness which was dependent on the compression test temperature. The activated sintered W compact showed that the maximum stress as well as the strain at the maximum stress was abruptly decreased as the test temperature increase from 900°C to 1000 and 1100°C regardless of the strain rate. The discrepancy of the microstructure in the specimen center was obviously observed with the increase of the test temperature. After compression test at 900°C the W grain was severely deformed normally against the compression axis. However, after compression test at 1000°C and 1100°C the W grain was not deformed, but the microcrack was formed in the W grain boundary. The Ni-rich second phase segregated along the W grain boundary could be partly unstable over 900°C and affect the poor mechanical property of the activated sintered W compact.

Keywords : Activated sintering, W-Ni, Compressive test, High temperature deformation

1. 서 론

텅스텐(W) 및 몰리브덴(Mo) 등의 고융점 금속에 미량의 니켈(Ni)과 같은 철족 원소를 첨가하여 소결 온도 및 시간을 현저히 저하시키는 활성화소결 현상은 생산공정의 간소화 및 에너지 절약이라는 경제적 이점으로 인하여 큰 주목을 받아왔다. 그러나 활성화소결체는 조밀화 정도에 비하여 입계 및 삼중, 사중점에 취성이 큰 Ni-rich 상의 편석으로 고온 소성 변형시 가공성 저하를 가져오는 단점이 있다.¹⁻³⁾ 이러한 단점을 보완하기 위하여 W 활성화소결체의 고온 기계적 특성에 대한 연구가 필요하다.

W-Ni 활성화소결체의 입계취성으로 인한 고온 기계적 성질의 저하를 극복하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 문⁴⁾은 진공열처리로 활성화제 Ni 층을 증발시켜 활성화소결체의 기계적 성질을 향상시키고자 하였으며, 또한 열처리 후 급랭시켰을 경우가 서랭시켰을 경우보다 Ni 상 입계 석출의 역제가 가능하여 기계적 성질이 향상됨을 보고하였다.⁵⁾ 한편, German⁶⁾은 활성화소결체의 취약한 기계적 성질의 원인을 과소결(oversintering)에 의한 급격한 결정립성장으로 인한 강도저하, 소결 후 서랭하는 동안 불순물에 의한 편석에 의한 취성, 서랭하는 동안 입계에 취약한 중간상 형성 등으로 해석하였으며, 소결공정제어를 통한

기계적 특성의 향상을 제안하였다.

지금까지의 연구는 기계적 성질 평가를 위한 항질력, 인장, 단조, 크리프 등의 실험이 진행되어 왔으나 재료의 취약함으로 인하여 다양한 가공조건에 따른 영향과 입계취성이 기계적 성질 저하에 미치는 영향에 대한 정량적 분석이 부족하였다. 따라서, 본 연구에서는 W-0.4 wt.%Ni 활성소결체를 다양한 변형속도와 시험온도에서 고온압축시험을 행하고 이에 따른 미세조직의 변화와 파괴거동에 대하여 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 W 분말은 대한중석(주)의 평균 입도 $1.77 \mu\text{m}$, 순도 99.9%의 다각형 분말이며, 염용해 및 환원법으로 첨가된 Ni 염은 순도 99.6%인 Alfa Product 사의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 이었다. 활성제 Ni의 첨가는 미량의 원소를 첨가하여 균일한 혼합 효과를 얻을 수 있는 염용해 및 환원법을 이용하여 Ni의 함량이 무게비로 0.4%가 되도록 첨가시킨 후, 600°C 수소분위기에서 환원하여 잔존하는 Cl_2 를 제거함으로써 시료분말내에 W과 Ni 만이 존재하도록 하였다. 이렇게 제조된 분말은 원통형 다이에서 양단 압축 성형한 다음, 소결시 수축이방성(shrinkage anisotropy)을 최소화하기 위해 냉간등압성형기(cold isostatic pressure)를 사용하여 내부 밀도가 균일한 최종 성형체($60 \pm 1\%$)를 제조하였다. 소결은 수소분위기의 1400°C 에서 1시간 행하였으며, 최종 94% 상대밀도를 갖는 활성소결체를 얻었다.

본 연구의 고온변형시험은 열간가공재현시험기(Thermecmaster Z)를 사용하였으며, 시편은 L/D비가 1.4가 되도록 가공하였고, 시편과 다이(Si_3N_4) 사이에 윤모판을 부착하여 마찰과 열손실을 최소화하였다. 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로 하였고, 각 시험온도에서 100

초간 유지시킨 후 압축시험을 행하였다. 시편의 온도는 시편에 부착시킨 R-type 열전대에 의해 측정하였으며 시편 주위에 있는 유도가열 코일에 의해 $\pm 2^\circ\text{C}$ 범위내로 시편온도를 유지시키면서 시험을 행하였다. $900, 1000, 1100^\circ\text{C}$ 의 세온도에서 $1 \times 10^0, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-3}(\text{s}^{-1})$ 의 네조건 변형속도로 행하였으며, 고온변형 조직관찰을 위하여 시험이 끝난 후 질소가스로 상온까지 냉각시켰다. 압축시험결과는 컴퓨터로 자동 계산된 진응력-진변형곡선의 형태로 얻었다. 고온변형된 시편을 압축축에 평행으로 절단한 후에 시편을 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

변형된 시편 내부 W 결정들의 변형을 정도를 조사하기 위하여 압축시험 후 XRD를 이용하여 시편의 (211), (220), (310), (222) 면에서 line broadening을 측정하고 이를 Hall Williamson 법으로 결보기 변형률을 분석하였다. 또한 미세경도기를 이용하여 압축시험시편의 결정내부와 결정입계에서 경도를 측정하여 취약한 입계강도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

표 1은 W 활성소결체의 소결밀도, 소결 후 W 결정립 크기 등의 시편조건과 압축시험조건에 따른 진응력-진변형 곡선에서 가공경화지수, 최대응력, 변형량, 탄성영역 기울기 등을 정량적으로 나타낸 것이다. 여기서 최대응력은 변형에 따라 유동응력이 증가하다가 감소로 변하는 경계점으로 변형과 파괴의 기준이 된다. 즉, 최대응력 이후의 변형은 결정에 의해 서가 아니라 crack의 전파에 의한 파괴과정으로 볼 수 있다. 탄성영역 기울기는 압축항복응력을 구하는데 이용하였다.

그림 1은 W-0.4 wt.%Ni 활성소결체를 10^0s^{-1} - 10^{-3}s^{-1} 까지의 변형속도로 압축시험온도 900, 1000과

Table 1. Quantitative data of compressive true stress-strain curve for W-0.4wt.%Ni specimen.

sintered relatively density (%)	W grain size (mm)	temperature ($^\circ\text{C}$)	slope in elastic range(MPa)	strain hardening exponent	maximum stress (MPa)	strain at maximum strain
94	23	900	13034	0.30	521.36	0.499
94	23	1000	5978	0.24	324.38	0.169
94	23	1100	9800	0.23	167.54	0.084

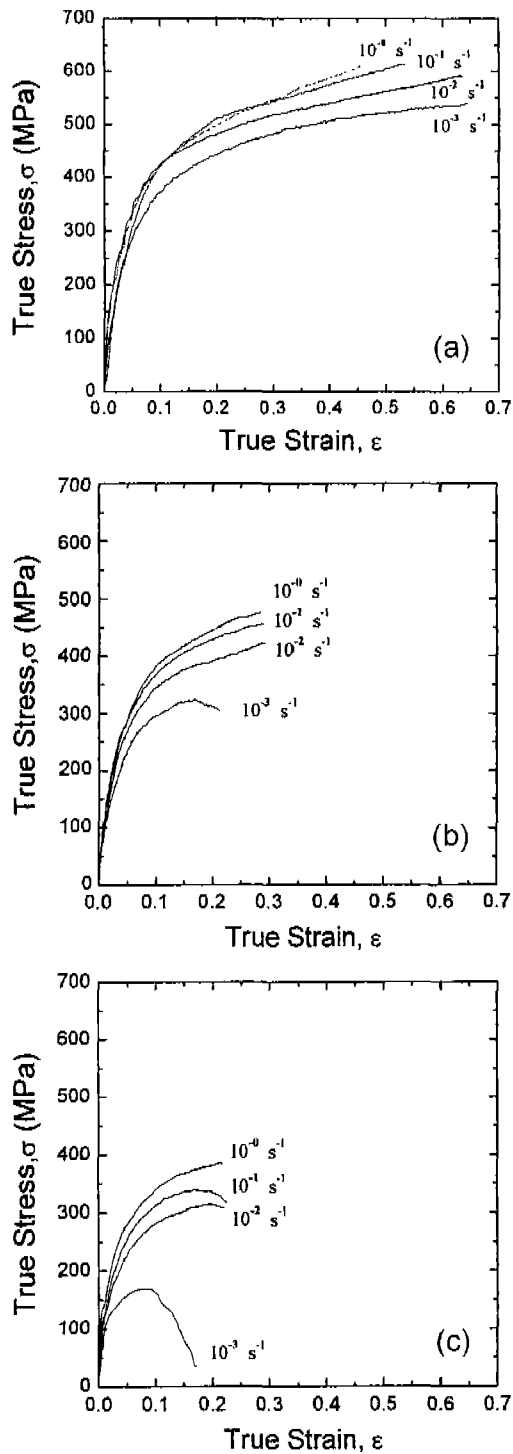


Fig. 1. Compressive true stress-strain curves for 0.4wt.%Ni-doped W specimens at various test temperatures of (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C.

1100°C에서 압축변형시켰을 때의 진응력-진변형 곡선이다. 각 시험온도에서 최대응력은 변형속도가 빨라지면서 진변형과 함께 증가하였다. W 활성소결체는 시험온도 900°C에서 변형속도에 상관없이 변형량 증가에 따른 유동응력의 값이 감소없이 계속 증가하는 진응력-진변형 곡선을 나타내었다. 한편, 변형속도에 상관없이 시험온도가 900°C에서 1000°C와 1100°C로 높아지면서 최대응력의 감소뿐만 아니라 파괴까지 최대 변형량의 급격한 감소를 나타내었다. 이와 같이 본 압축시험조건에서 W 활성소결체의 파괴는 변형속도보다는 압축시험온도에 크게 영향을 받았다.

그림 2는 W-0.4 wt.%Ni 활성소결체를 900-1100°C의 압축시험온도에서 변형속도 $10^0 s^{-1}$, $10^{-1} s^{-1}$, $10^{-2} s^{-1}$ 과 $10^{-3} s^{-1}$ 의 변형속도로 압축변형시켰을 때의 진응력-진변형 곡선이다. W 활성소결체는 변형속도가 $10^{-3} s^{-1}$ 인 경우에 시험온도 1000°C부터 최대응력을 나타낸 후 변형량 증가에 따라 유동응력이 감소현상을 나타내기 시작하였으며, 1100°C에서 뚜렷한 감소를 보여 주었다. 변형속도가 가장 느린 $10^{-3} s^{-1}$ 인 경우에 다른 변형속도와 다르게 최대응력 후 감소되는 진응력-진변형 곡선 형태를 나타내지만, 900°C 보다 높은 온도에서 관찰할 수 있는 현상이었다.

그림 3은 변형속도가 $10^{-3} s^{-1}$ 로 일정할 때 압축시험온도 변화에 따른 W-Ni 시편의 압축항복응력과 최대응력, 변형량을 나타낸 것이다. 시험온도 900-1100°C의 구간에서 최대응력과 압축항복응력의 차이가 줄어들고 있었다. 즉, 고온으로 갈수록 파괴 시까지의 소성변형량이 감소하였다. 그런데 본 연구에서 행한 압축시험온도는 W-Ni 계의 여러 종류의 금속간화합물이 형성되는 온도구간이다. Ni_4W 은 $973 \pm 20^\circ C$, NiW_2 는 $1026 \pm 14^\circ C$ 에서 형성되고,^{7,8)} NiW 는 $1052^\circ C$ 에서 형성된다고⁹⁾ 알려져 있다. 그림 4는 W-Ni 분말성형체를 소결한 후 시편 파단면의 입계나 삼중점을 EDS로 분석한 결과이다. Ni-rich 상이 W 결정립에 존재함을 확인할 수 있다. 만약, 1번 지점의 Ni-rich 상을 W-Ni 금속간화합물이라는 가정 아래 Ni과 W의 원자량비를 고려하면 이상은 Ni_4W 으로 판단된다. 즉, 이러한 W-Ni 금속간화합물이 소결과정에 생성되어 소결 후 W의 결정립에 존재하기 때문에 금속간화합물의 형성온도

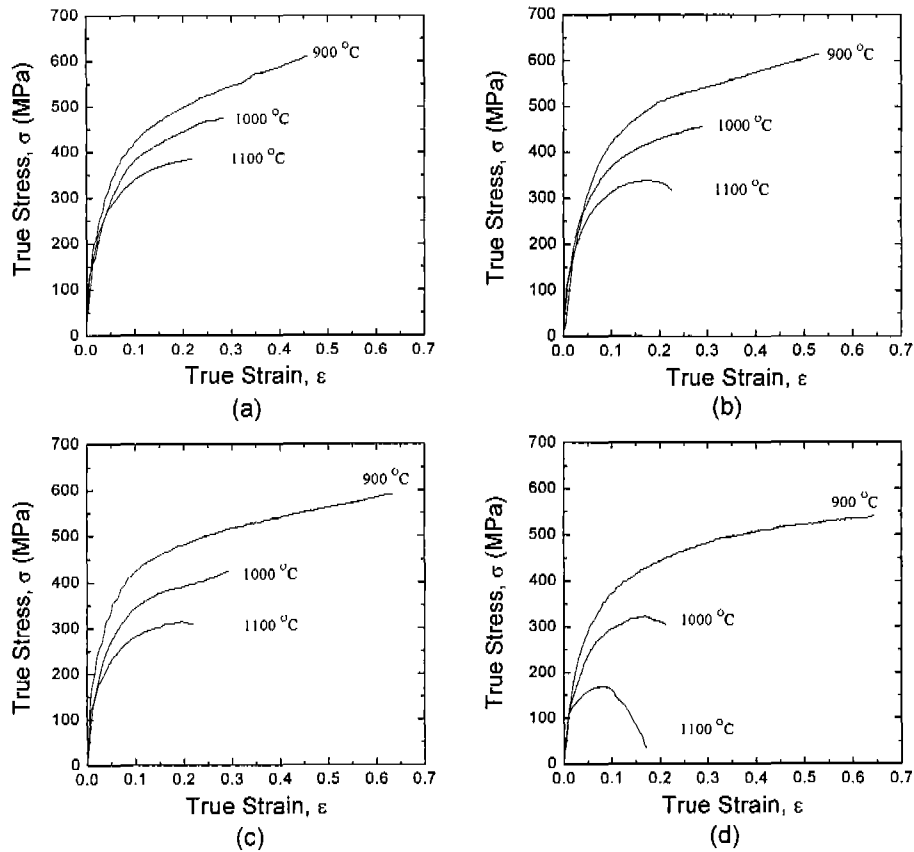


Fig. 2. Compressive true stress-strain curves for 0.4wt.%Ni-doped W specimens at various strain rates of (a) $10^0 \times s^{-1}$, (b) $10^{-1} \times s^{-1}$, (c) $10^{-2} \times s^{-1}$, and (d) $10^{-3} \times s^{-1}$.

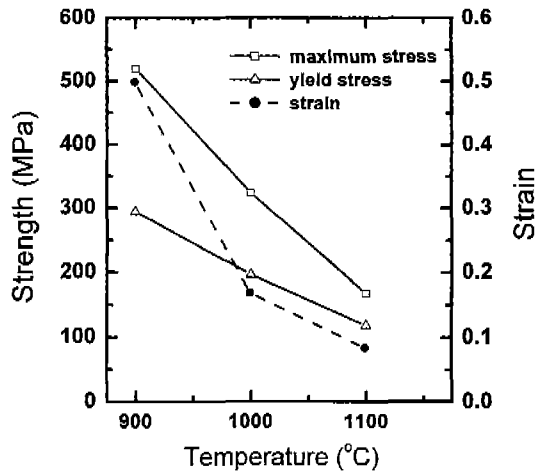
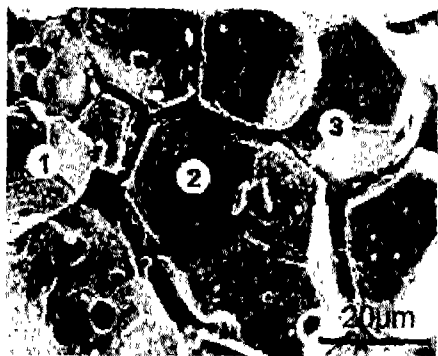


Fig. 3. Temperature dependence of maximum stress, yield stress and true strain at maximum stress.

이상의 고온에서 압력을 받는다면 이러한 상들은 오히려 분해될 수도 있다. 즉, 900°C 이상에서 W 활성소결체의 결정립계는 매우 불안정한 상태로 존재하기 때문에 고온에서 기계적 성질이 저하되는 것으로 판단된다.

문¹⁰⁾에 의하면 1100°C 이하의 온도에서 W 활성소결체의 경도는 순수 W 소결체보다 높은 경도값을 나타내었으나 1200°C에서는 오히려 순수 W 소결체의 경도가 W 활성소결체보다 높은 경도값을 나타낸다고 보고하였다. 이와 같은 1100°C 이상에서 순수 W 소결체와 W 활성소결체의 경도값 역전현상을 W 입계에 상대적으로 용점이 낮은 Ni 상에 의한 구조적 불안정성 때문이라고 해석하였다. 또한, 순수 W 소결체와 W 활성소결체의 열팽창계수가 800°C 이상에서 반전되는 현상도 관찰하였다. 이는 W 입계에



Selected Position	Element	wt. %	at. %
1	Ni	53.81	78.49
	W	46.19	21.51
2	Ni	0.20	0.62
	W	99.80	99.38
3	Ni	0.54	1.66
	W	99.46	98.34

Fig. 4. Fracture surface and EDS analysis results of 0.4wt.%Ni-doped W specimen.

편석된 Ni-rich 상과 W 상이 서로 다른 열적특성에 기인한 계면응력이나 W이 Ni에 고용되어 생성되는 새로운 상이 고온에서의 열불성 차이를 가져온 것이라고 해석하였다. 위와 같은 기존연구결과를 고려한다면, W 활성소결체가 1000°C 이상에서 급격한 기계적 특성의 저하도 W-Ni 금속간화합물의 거동과 연관됨을 알 수 있다.

그림 5는 W 활성소결체에 대하여 각 시험온도별로 변형속도에 따른 최대응력을 양대수로 나타낸 것이다. 그래프에서 기울기는 $\sigma = K(\dot{\epsilon})^m$ 관계식의 m으로서 변형속도민감지수(strain rate sensitivity)이다. 변형온도가 높으면 m 값이 증가하였으므로 고온에서 가공할수록 변형속도가 최대응력에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 일반적으로 m 값이 크면 재료의 국부적인 불균일 변형을 억제하여 가공성이 좋다고 알려져 있으나, m 값이 절대적인 압축변형의 균질성을 정확히 표현하기 힘들기 때문에 미세조직 관찰 등을 통하여 기타 문제점을 확인할 필요가 있다.

고온압축시험이 끝난 시편들에 대한 외양을 관찰한 결과 각 조건에서 모두 부풀림 변형(bulging)이었다. 부풀림 변형은 시험편 양단의 마찰 또는 냉각 등의 영향이 있을 때 나타나는 균일 변형양상이다. 압축응력 방향에 대하여 45° 정도 기울어진 면을 따라 국부적으로 소성변형이 일어나는 국부전단변형과 다르게 부풀림 변형은 시험편 양단에 비하여 중심부에서 소성변형이 집중적으로 일어남을 의미한다.¹¹⁾ 즉, 고온에서 변형 후 질소가스에 의해 상온으로 급랭된 W 활성소결체 시험편 양단은 거의 변형이 일어나지 않기 때문에 시편을 압축축에 평행하게 절단하여 시편의 중앙부를 관찰하였다.

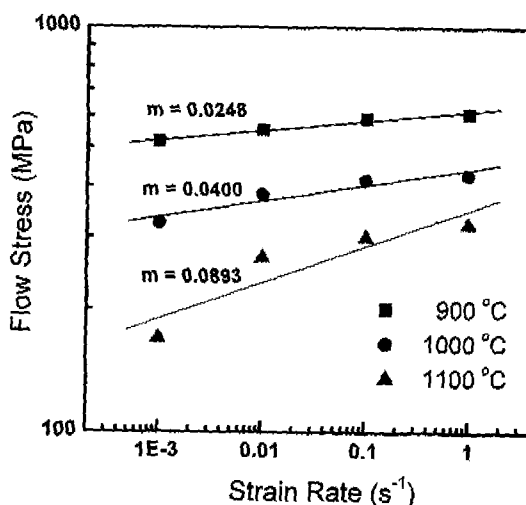


Fig. 5. Logarithm of flow stress plotted against logarithm of strain rate as a function of the test temperature.

그림 6은 압축시험온도에 따른 W 활성소결체의 중심부 미세조직 변화를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 시험온도 900°C에서 시험편의 중심부는 압축축에 수직방향으로 결정이 심하게 변형되었으나, 1000°C와 1100°C에서는 결정의 변형은 없으나 결정립계에서 미소균열(microcrack)이 생성됨을 확인할 수 있다. 또한, 미소균열은 시험온도 1000°C 보다는 1100°C에서 상대적으로 더 큰 크기로 성장하였다. 앞서 고찰한 바와 같이 시험온도 900°C는 W-Ni 계의 여러 종류의 금속간화합물 생성 온도 이하이기 때문에 W 활성소결체는 W 결정립계에 분포하는 Ni-rich 상에 의한 영향없이 유동응력의 증가에 따라 W 결정의 소성변형이 진행되었다. 반면

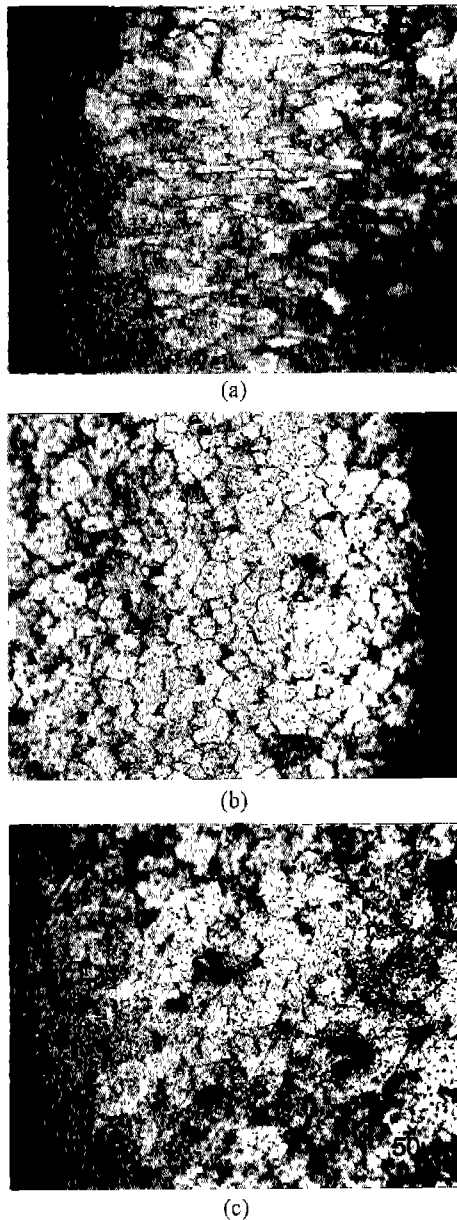


Fig. 6. Effect of test temperature on the microstructure of compressed specimen at the constant strain rate of $10^0 s^{-1}$; (a) 900°C, (b) 1000°C, and (c) 1100°C.

에 시험온도 1000°C와 1100°C에서는 W 결정입계에 위치한 Ni-rich 상의 불안정성이나 상변태 때문에 W 활성소결체는 압축응력에 의하여 입계파괴가 진행된 것으로 판단된다.

그럼 7은 변형속도가 $10^{-3} s^{-1}$ 로 일정할 때 압축시험

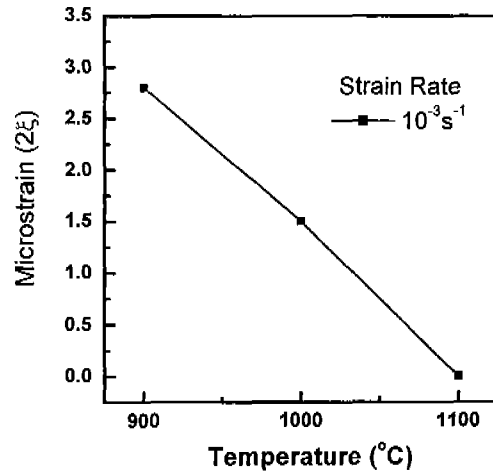


Fig. 7. Microstrain as a function of test temperature at the constant strain rate of $10^{-3} s^{-1}$.

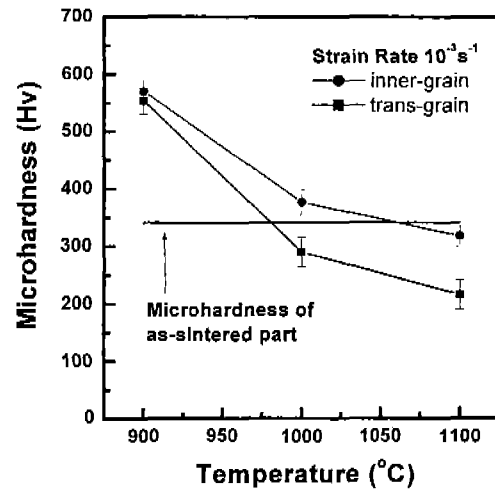


Fig. 8. Microhardness of the activated sintered W specimens at the inner-grain and trans-grain after the high temperature compressive test at the constant strain rate of $10^{-3} s^{-1}$.

온도에 따른 W 결정내의 변형률 변화를 X선 회절 peak의 line broadening을 이용하여 Hall-Williamson 방법으로 구한 것이다. 압축시험온도가 낮아질수록 W 결정내의 결보기 변형률은 증가하였다. 특히 1100°C 에서 결보기 변형률은 0%를 나타냈는데, 이는 압축시험 과정에서 결정의 변형 없이 입계파괴가 일어난 것으로 앞의 미세조직과 잘 일치하고 있다.

즉, 1000°C 이상에서 W 활성소결체는 결정립의 소성변형 없이 입계취성에 의하여 파괴가 이루어짐을 다시 확인할 수 있다.

그림 8은 변형속도를 $10^{-3}s^{-1}$ 로 일정하게 하여 압축시험한 후 시편의 경도값을 W 결정립내와 입계, 변형속도에 따라서 각각 나타낸 것이다. 소결체의 결정립내와 결정립계의 미소 경도값이 냉각속도에 따라서 크게 차이가 날 수 있으나⁵⁾ 본 시편은 목적 소결온도 후 노랭한 시편으로 경도값의 차이는 오차 허용범위 이내였다. 그림에서 보는 바와 같이 시험온도 900°C에서는 결정립내와 결정립계의 구분 없이 압축시험전 시편의 경도값보다 훨씬 높은 값을 나타내었다. 이는 900°C에서 W 활성소결체는 유동응력의 증가에 따라 계속해서 가공 경화된 그림 1의 진응력-진변형 곡선으로 설명될 수 있다. 그러나, 압축시험온도 1000°C와 1100°C에서 결정입내의 경도는 압축하기 전의 소결체 강도와 비슷하며, 결정입계의 경도는 결정립내보다 0.23-0.3배 감소하였다. 즉, 1000°C 이상의 시험온도에서는 Ni-rich 상에 의한 W 활성소결체의 입계취성 때문에 형성된 미세균열에 의하여 결정입내와 결정립계의 경도값 차이가 생기며 시험온도가 높은 1100°C에서는 그 차이가 더 증가하였다. 이러한 W 활성소결체의 고온취성현상은 그림 3에서 관찰된 1100°C의 $10^{-3}s^{-1}$ 압축시험조건에서 압축항복응력과 최대응력의 값차이가 900°C 나 1000°C에 비교하여 크지 않은 것과는 잘 일치한다. 결국, 압축시험온도에 따른 W 결정립계의 강도 변화 원인은 결정립계의 Ni-rich 상 변화에 의한 미세균열의 형성과 관련 있다고 판단된다.

4. 결 론

W-0.4 wt.%Ni 활성소결체를 900, 1000, 1100°C의 각 온도에서 변형속도 1×10^0 , 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , $1 \times 10^{-3}s^{-1}$ 로 고온압축시험을 행하고 그 미세조직 관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) W 활성소결체는 변형속도에 상관없이 시험온도가 900°C에서 1000°C와 1100°C로 높아지면서 최대응력의 감소뿐만 아니라 파괴까지 최대 변형량의 급격한 감소를 나타내었다.

즉, 본 압축시험조건에서 W 활성소결체의 파괴는

변형속도보다는 압축시험온도에 크게 영향을 받았다.

2) 압축시험온도 900°C에서 변형속도 $10^{-3}s^{-1}$ 로 변형된 시험편 중심부의 미세조직에서 압축축에 수직 방향으로 결정이 심하게 변형됨을 관찰할 수 있었으나, 1000°C와 1100°C에서는 결정의 변형 없이 결정립계에서 미소균열(microcrack)이 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한, 미소균열은 시험온도 1000°C 보다는 1100°C에서 상대적으로 더 큰 크기로 성장하였다.

3) 변형된 시편 내부 W 결정들의 결보기 변형률을 XRD를 사용하여 Hall-Williamson 법으로 분석한 결과, 1100°C에서 결보기 변형률은 0%를 나타내었다. 이는 압축시험 과정에서 결정의 변형 없이 입계파괴가 일어난 것으로 미세조직과 잘 일치하였다.

4) 900°C의 압축시험시편은 결정립내와 결정립계의 구분없이 압축시험전 시편의 미소경도값보다 훨씬 높은 값을 나타내었다. 1000°C 이상의 시험온도에서는 Ni-rich 상에 의한 W 활성소결체의 입계취성 때문에 형성된 미세균열에 의하여 결정입내와 결정립계의 경도값의 차이가 생기며 압축시험전의 소결시편과 비슷한 미소경도값을 가졌다. 즉, 1000°C 이상에서 W 활성소결체는 결정립의 소성변형 없이 입계취성에 의하여 파괴가 이루어짐을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2000년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구 되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. H. Moon and Y. S. Kwon: Scripta Metall., **13** (1979) 33.
2. H. Hofmann and S. Hofmann: Scripta Metall., **18** (1984) 77.
3. R. M. German and C. J. Li: Int. J. Powder Metall. & Powder Technol., **20** (1984) 149.
4. I. H. Moon, S. H. Cho, M. J. Suk and S. C. Yoo: J. Less-Common Metals, **170** (1991) 15.
5. I. H. Moon, S. H. Cho, M. J. Suk and S. C. Yoo: Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **9** (1990) 50.
6. R. M. German and B. H. Rabin: Powder Metall., **28**

- (1985) 7.
7. K. E. Poulsen, S. Pubak and E. W. Langer: Scripta Metall., **8** (1974) 1297.
8. J. H. Westbrook: *Intermetallic Compounds*, Robert E. Krieger publishing Co. Huntington, (1977) 11.
9. J. M. Walsh and M. J. Ponach: Metal. Trans. **A4** (1973) 2854.
10. Y. H. Kim, S. H. Cho, J. K. Lee and I. H. Moon: Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **7** (1988) 206.
11. 김두현, 김학민, 박노광: 대한금속학회지, **30** (1992) 1393.