

Ni 함량과 W 결정립 크기에 따른 W-Ni 활성화소결체의 고온압축 특성

박영삼[†] · 오승탁* · 양주환 · 김영도 · 문인형

*서울산업대학교 신소재공학과
한양대학교 재료공학과

Effect of the Ni Content and W Grain Size on the High Temperature Compressive Properties of W-Ni Activated Sintered Parts

Young Sam Park[†], Sung-Tag Oh*, Ju Hwan Yang, Young Do Kim and In-Hyung Moon

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Dept. of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received 2 March 2004 ; Accepted form 16 April 2004)

Abstract High temperature deformation behavior of activated sintered W powder compacts was investigated. The compression tests were carried out in the temperature range between 900 and 1100°C at the strain rate of 10^{-3} s⁻¹. The sintered specimens of Ni-doped submicron W powder compacts showed decrease in W grain size with increasing the Ni content. As the result, the flow stress was significantly increased with increasing the Ni content. We obtained Ni-activated sintered W compacts with the relative density of $94 \pm 1\%$ and the average grain size of less than 5 μ m. A moderate true strain up to 0.60 was obtained without fracture even at 1100°C with the strain rate of 10^{-3} s⁻¹ for the activated W compact despite adding the 1.0wt%Ni to submicron W powder.

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

1. 서 론

W는 상용금속 중 가장 높은 용점(3410°C), 우수한 내이크성 및 낮은 열팽창계수를 가질 뿐만 아니라 높은 밀도에 의한 우수한 방사선 차폐능¹⁾을 특징으로 한다. 따라서 W에 미량의 Ni를 첨가하여 제조한 W-Ni 활성화소결체는 고온 구조재, 방사능 차폐재 등 다양한 응용성을 가진 재료로 알려져 있다. 그러나 이러한 W 활성화소결체는 소결조직 자체가 특유의 취약 조직이라는 점 이외에 활성화제 Ni이 Ni-rich 상을 형성하여 입계 및 삼중, 사중점 등에 편석하고 열처리나 냉각시 취약한 금속간 화합물(WNi, WN₄, W₃Ni)을 형성함으로써 입계취성을 일으키는 것으로 보고 되어 있다^{2,3)}.

따라서 이와 같은 W-Ni 활성화소결체의 입계취성으

로 인한 기계적 성질을 향상시키기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다. W 활성화소결체의 단조실험에서 활성화제 Ni의 양과 기공도 및 분말 입도 크기의 관계를 조사한 연구⁴⁾에서는, 기공도 15% 이상에서 소성가공성이 불량했지만 그 이하의 기공도에서는 입도 크기에 따라 기공도 10%인 시편이 기공도 5%인 시편보다 소성가공성이 우수하게 나타났으며, L/D비 (Length/Diameter ratio)와 가하는 응력 등 작업조건에 따라 시편의 소성가공성이 향상될 수 있음을 보였다⁵⁾. 이밖에도 진공열처리로 활성화제 Ni층을 증발시켜 제거한 경우에 W 활성화소결체의 기계적 성질이 향상되었으며, 열처리 후 급냉시켰을 경우가 서랭시켰을 경우보다 Ni상 입계 석출의 억제가 가능하여 기계적 성질이 향상되었다⁶⁾. 또한, W-Ni 활성화소결체의 고온 압축 시험에서의 변형변수, 즉 압축 시험은

[†]삼성전기 SD 사업부

도 및 변형속도 등을 조절하여 0.50 이상의 진변형을 일으킬 수 있었다. 그러나 일반적인 W의 가공온도인 1000°C 이상에서는 소성가공성이 현저하게 떨어지는 현상이 관찰되었다⁷⁾.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 W 활성소결체의 소성가공성의 취약함을 미세조직 및 변형변수의 분석으로부터 조사하고자, Ni 함량 및 W 결정립 크기를 제어하여 압축시험을 실시하였다. 이를 통하여 W 활성소결체의 고온압축변형시 Ni-rich상에 의한 영향을 최소로 할 수 있는 W-Ni 활성소결체의 시편 조건과 고온압축 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 W 분말은 다각형 형태의 대한중석(주)의 제품으로 순도는 99.9%, 평균입도는 0.6 μm 의 초미립 분말이며, Ni 염은 순도 99.6%인 Alfa Product 사의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 를 사용하였다. W에 Ni의 첨가는 미량의 원소를 첨가하여도 균일한 혼합 효과를 얻을 수 있는 염용해 및 환원법을 사용하였으며, Ni의 첨가량을 0.06~1.0wt%가 되도록 다르게 첨가하였다. 이렇게 제조된 분말은 원통형 다이에서 양단 압축성형한 후, 수축이방성(shrinkage anisotropy)을 최소화하기 위하여 냉간등압성형기(CIP, Andreas Hofer, Hofer-Cold Isostatic Press Plant 78.3004)를 사용하여 250MPa의 추가적인 압력을 가하여 내부밀도가 균일한 원통형의 최종성형체(55 \pm 1%)가 되도록 제조하였다. 소결은 극미량의 Ni을 첨가하여 완전조밀화를 얻을 수 있는 조건과, Ni 함량에 따라 결정립을 미세하게 제어하는 조건으로 나누어, 수소분위기에서 3°C/min의 속도로 1400°C까지 승온소결 후 노냉하여 최종 94~97% 상대밀도를 갖는 활성소결체를 제조하였다.

고온 압축 시험은 열간 가공 재현시험기(THERMECMMASTER-Z, FUJI Electronic Industrial)를 사용하였으며, 1~3 $\times 10^2$ torr의 진공 분위기에서 실시하였다. 시편의 L/D비는 1.4~1.41로 W 활성소결체를 후가공하여 일정하게 하였으며, 시편과 다이(Si_3N_4) 사이에 운모판을 부착하여 마찰과 열손실을 최소화하였다. 승온속도는 5°C/sec로 하였고, 시편이 균일하게 가열될 수 있도록 각 시험 온도에서 열영향을 고려하여 100초간 유지시킨 후 압축 변형하였

다. 시편의 온도는 R-type 열전대에 의해 측정하였으며 시편의 주위에 있는 유도가열 코일에 의해 $\pm 2^\circ\text{C}$ 범위내로 시편온도를 유지시키면서 시험을 행하였다. 변형조건은 취약한 금속간 화합물인 WNi_3 의 분해온도(970°C⁸⁾)를 고려한 900°C 및 1100°C에서 초기 시편길이의 50%까지 압축 변형을 행하였으며, 시험이 끝난 후에는 질소가스로 상온까지 급랭시켜 진응력-변형곡선의 형태의 압축시험결과를 얻었다.

미세조직 분석은 압축 방향에 평행하게 시편을 절단하여 시편의 연마면이나 파단면을 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 압축 시험 시편의 경도를 조사하기 위하여 시편 당 10회씩 락크웰 경도측정(rockwell hardness test)을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 평균입도 0.6 μm 인 W 분말에 Ni 함량을 0.06, 0.1, 0.4wt%로 다르게 첨가하여 3°C/min의 승온속도로 1400°C까지 승온소결한 W 활성소결체의 미세조직을 나타낸 것이다. 소결성이 우수한 초미립 W 분말의 사용으로 W-Ni 활성소결체는 Ni 함량 0.06wt%에서도 치밀한 미세조직을 나타내었으며, 첨가된 Ni 함량과 최종 소결체의 결정립 크기는 반비례하는 관계를 나타내었다. 0.06wt%의 Ni이 첨가된 W 활성소결체의 경우에는 평균입도 25.1 μm 의 조대한 입자성장이 나타났다. Moon⁹⁾은 첨가된 Ni은 활성소결 단계에서는 치밀화를 위한 물질수송기구를 담당하나, 소결체의 완전조밀화가 이루어진 후에는 입계 및 그 주위에 존재하는 Ni층이 오히려 입자성장을 위한 물질이동을 방해하는 요인으로 작용한다고 보고하였다. 따라서 Gabriel¹⁰⁾ 등에 따르면 1400°C에서 고상 W에 대한 Ni의 입계 고용량이 0.06wt%이므로 0.06wt%의 Ni을 첨가하여 제조한 W 활성소결체의 경우에는 입자간의 원활한 물질이동으로 인하

Table 1. Quantitative data of compressive true stress-strain curve after tested at 1100°C with a strain rate of 10⁻³s⁻¹.

Ni content (wt%)	Sintered Density (%)	Mean Grain size (μm)	Maximum stress (MPa)	Strain to maximum stress
0.06	96.4	25.1	155.4	0.048
0.10	96.5	11.5	358.6	0.238
0.40	96.9	7.6	416.8	0.138

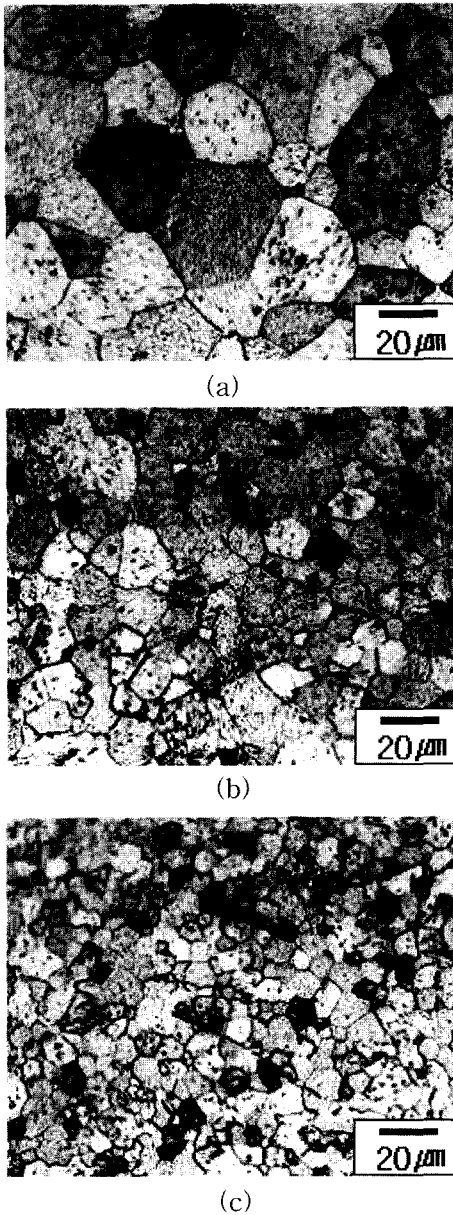


Fig. 1. Optical micrographs for (a) W-0.06wt%Ni (b) W-0.1wt%Ni (c) W-0.4wt%Ni specimens heating up to 1400°C with a heating rate of 3°C/min in H₂ atm.

여 조대한 입자성장이 일어났다고 보여진다.

표 1은 Ni 함량을 다르게 하여 제조한 W 활성소결체의 밀도, 결정립 크기 및 W 활성소결체를 1100°C에서 변형률 10⁻³s⁻¹로 압축 시험한 결과이다. 표에서 알 수 있듯이 초미립 W 분말을 사용한 최종

소결체의 기공도는 3%정도로 균일하였으며, W 결정립 크기는 Ni 함량에 반비례하는 관계를 나타내었다. 각 시편을 압축 시험한 결과 W 활성소결체의 최대 응력은 Ni 함량에 관계없이 결정립 크기가 작을수록 큰 값을 나타내었으며 최대 진변형은 0.238이었다. 특히, 임계량의 Ni을 첨가하여 제조한 W-0.06wt%Ni의 활성소결체는 진변형 0.048에서 파괴되었다.

그림 2는 W-Ni 활성소결체를 1100°C에서 변형률 10⁻³s⁻¹로 압축 시험한 진응력-변형 곡선이다. 여기서 최대응력은 변형에 따라 유동응력이 증가하다가 감소로 변하는 경계점으로 변형과 파괴의 기준이 된다. 즉, 최대응력 이후의 변형은 결정에 의해서가 아니라 crack의 전파에 의한 파괴과정으로 볼 수 있다. 그림에서 W 활성소결체의 강도는 Ni 함량에 비례하여 증가했으며, 평균입도 25.1μm로 조대하게 결정립이 성장한 W-0.06wt%Ni의 활성소결체는 Ni 함량이 가장 적음에도 불구하고 동일한 조건으로 시험한 다른 시편에 비하여 쉽게 파괴되었다. 본 실험에서 W 활성소결체의 고온 압축 특성 향상을 위해 입계 취성을 일으키는 Ni 함량을 임계량까지 감소시켰지만 오히려 비정상적인 입계 성장이 발생되어 강도가 감소되는 결과를 얻었다. 이는 입계취성을 일으키는 Ni의 함량을 줄이려던 기존의 실험들과 반대되는 현상으로서 Ni 함량에 따라 변화된 결정립 크기가 그 원인이라고 보여진다. 따라서 W-Ni 활성소결체의 고온 압축 특성을 연구하는데 있어서 Ni의 영향을 조사하기 위해서는 각 시편의 결정립 크기를 일치시키는 것이 선행되어야함을 알 수 있었다.

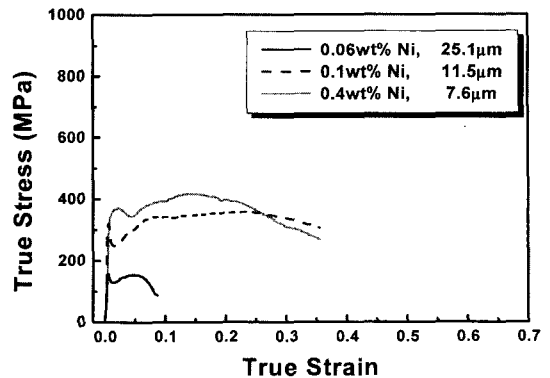


Fig. 2. Compressive true stress-strain curves for Ni-doped W specimens with various Ni contents and grain sizes after testing at 1100°C with strain rate of 10⁻³s⁻¹.

그림 2에서 0.4wt%Ni이 첨가된 시편에서 항복점은 다른 시편과 달리 완만한 곡선형태로 나타났다. 고상 W에 대한 Ni의 입계 고용량은 0.06wt%이므로 W-Ni 활성소결체에서 W 기지상에 고용되지 못한 나머지 Ni은 금속간 화합물 또는 Ni-pool로 존재하게 된다. W-Ni 계의 여러 종류의 금속간 화합물은 본

연구에서 행한 압축 시험 온도인 1100°C에서 분해(decomposition)가 되며 Ni-pool 또한 상변이 온도(1455°C)에 근접하므로, W 활성소결체의 결정 입체는 매우 불안정한 상태로 존재하게 된다. 이러한 불안정한 결정 입체의 영향으로 완만한 항복점이 나타났다고 생각된다.

그림 3은 압축 시험 후 파단 된 W 활성소결체의 중심부 미세조직 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.06wt%의 Ni이 첨가된 시편의 중심부는 결정의 변형 없이 결정 입체를 따라 전형적인 입계파괴가 일어났으며, 결정입계활주에 의한 slip band가 관찰되었다. 반면에 0.1, 0.4wt%의 Ni이 첨가된 시편의 경우에는 결정변형이 관찰되었으며, W-0.4wt%Ni 활성소결체에 비하여 W-0.1wt%Ni 활성소결체에서 더 많은 결정변형이 관찰되었다.

일반적으로 W 활성소결체의 강도는 결정크기의 제곱근의 역수에 비례하므로 결정입도가 미세할수록 강도는 증가되며, 입계분율이 증가하므로 입체를 취약하게 만드는 Ni-rich 상이 편석되는 확률이 작아지게 된다. 표 2는 Moon¹¹⁾에 의해 계산된 Ni함량에 따른 Ni-rich 상의 두께로서 결정립 크기를 5 μm 미만으로 줄일 경우에 0.4wt%의 Ni이 첨가된 W 활성소결체의 Ni-rich 상의 두께를 100Å 이하로 제어가 가능함을 알 수 있다. 따라서 기존의 W 활성소결체의 기계적 특성 향상을 위한 연구들이 입계취성을 일으키는 Ni 함량을 줄이려는 방향으로 진행되어왔으나, 본 실험에서는 W 활성소결체의 결정립 크기를 5 μm 미만으로 줄임으로서 첨가된 Ni의 영향을 최소화하려 한다.

선행연구¹²⁾에서 dilatometer를 통하여 얻어진 선수축 데이터로부터 소결중 수축거동이 등방성(isotropic shrinkage behaviour)이며, 단위질량인 물체가 차지하는 부피(cm^3/kg)로 정의되는 비체적(specific volume)이 일정하다는 가정 하에, 아래와 같은 일반식 (1)을

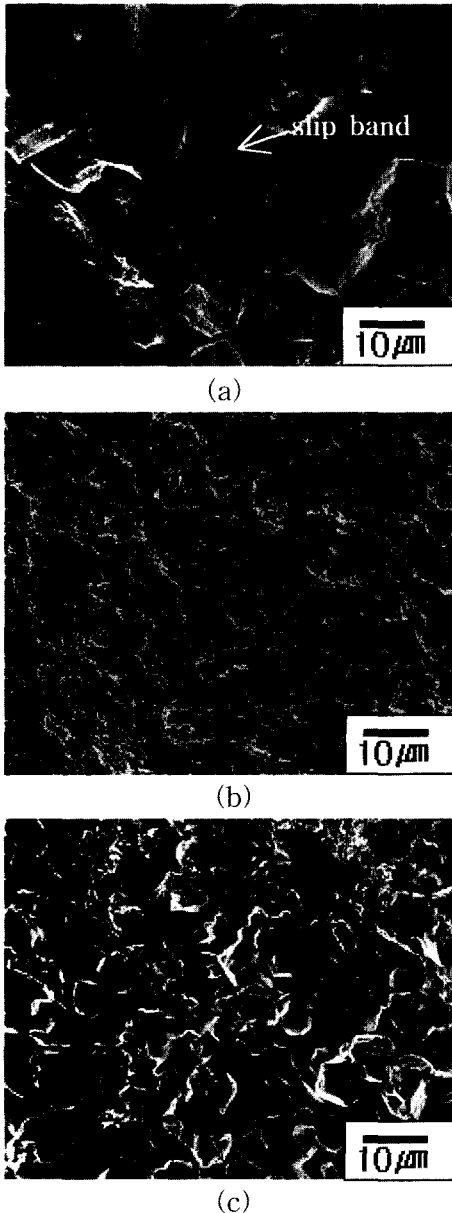


Fig. 3. SEM morphologies of (a) W-0.06wt%Ni (b) W-0.1wt%Ni (c) W-0.4wt%Ni sintered specimens after compression test.

Table 2. Dependence of the thickness of Ni-rich layer on the amount of Ni-activator added to W as well as on the W grain size¹¹⁾.

Amount of Ni (wt%)	Tungsten grain size(Å)				
	1 μm	5 μm	10 μm	30 μm	50 μm
0.05	3.6	18	36	108	180
0.10	7.2	36	72	216	360
0.40	29	145	290	860	1450

이용하여 승온소결 단계에서 선수축률에 따른 이론적인 상대밀도(Theoretical Density, T.D.%)를 예측하였다.

$$D = \frac{D_0}{[1 - (\Delta L/L_0)]^3} \quad (1)$$

D는 상대밀도이며, D_0 는 초기 성형체의 밀도, $\Delta L/L_0$ 는 선수축률을 의미한다. 또한, 이와 더불어 앞서 고찰한 W 활성소결체에서 조대한 입자성장이 상대 밀도 90%이상의 치밀화 이후에 일어남을 확인하였다.

그림 4는 평균입도가 $0.6\mu\text{m}$ 인 W 분말에 Ni 함량을 0.06, 0.4, 1.0wt%로 다르게 첨가하여, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 승온소결한 시편의 선수축 그래프를 나타낸 것이다. 그래프에서 왼쪽 축은 온도에 따른 선수축률을 나타내며, 오른쪽 축은 선수축률을 위의 식(1)에 대입하여 구한 이론적인 상대밀도 값이다. 그림 4에서 오른쪽 축의 상대밀도와 그래프를 평행선으로 연결하여 만나는 점을 온도 축에 수선을 내려 대입하면 온도에 따른 상대밀도 예측이 가능하게 된다. 본 실험에서는 충분한 상대밀도를 나타내며 조대한 입자 성장이 일어나지 않는, 상대밀도 90%를

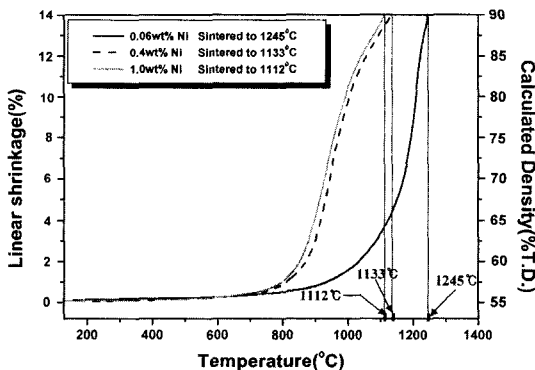


Fig. 4. Relative density calculated from the linear shrinkage data for W($0.6\mu\text{m}$) powder compacts with different Ni contents.

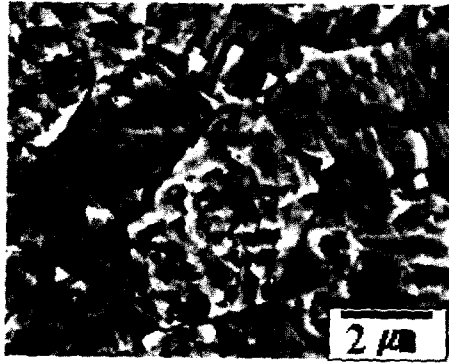
나타내는 온도를 최종소결온도로 결정하였으며, 그림에서 W-0.06wt%Ni 시편의 최종소결 온도는 1245°C , W-0.4wt%Ni 시편의 최종 소결온도는 1133°C , 그리고 W-1.0wt%Ni 시편의 최종 소결온도는 1112°C 로 결정하였다.

표 3은 W-Ni 활성소결체의 이론적인 상대밀도가 90%가 될 것이라고 예상되는 온도와, 그 온도에서 노냉한 후의 최종소결체 밀도 및 결정립 크기를 정량적으로 분석하여 나타낸 것이다. Ni-rich 상의 두께는 표 2를 근거로 하여 이론적으로 계산한 값이다. 표 3에서 알 수 있듯이 최종 소결체의 상대밀도는 노냉 과정에서 4% 가량 증가하였으며, 최종소결체의 결정립 크기는 $1\sim 5\mu\text{m}$ 정도로 매우 미세하였고 이론적인 Ni-rich 상의 두께는 100\AA 미만이었다. 일반적으로 조대한 입자 성장은 개기공이 거의 사라진 소결 후기 단계에서 일어나므로 이와 같은 방법으로 상대밀도 94%이상에 결정립 크기 $1\sim 5\mu\text{m}$ 를 갖는 미세 조직을 얻을 수 있었다고 보여진다. 최종 결정립의 크기가 약간의 차이를 보이는 것은 Ni 함량에 따른 최종 승온 단계에서의 수축 속도가 다르기 때문이다. 최종 승온 단계에서 소결온도와 선수축률간의 기울기는 치밀화되는 속도를 의미하므로, 가장 급한 기울기를 나타낸 0.06wt%의 Ni이 첨가된 시편이 노냉 과정에서 가장 많은 치밀화가 이루어져 상대적으로 입자성장이 더 많이 진행되었다고 생각된다.

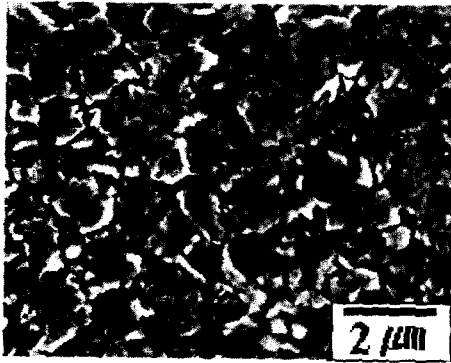
그림 5는 평균입도 $0.6\mu\text{m}$ 인 W 분말에 Ni 함량을 0.06, 0.4, 1.0wt%로 각각 다르게 첨가하여 제조한 상대밀도 $94\pm 1\%$ 의 W 활성소결체 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.4, 1.0wt%의 Ni이 첨가된 시편들의 평균 결정립 크기는 각각 1.2, $1.3\mu\text{m}$ 로, 0.06wt%의 Ni이 첨가된 시편은 $4.3\mu\text{m}$ 로, 앞서 결과와 비교할 때 상대적으로 매우 미세해졌다. 따라서 승온 단계에서의 W 활성소결체의 소결거동을 분석함으로써 비록 Ni 첨가량이 다를지라도 일정한 치밀화 뿐만 아

Table 3. Density of Ni doped W compacts sintered at the temperature determined by dilatometry.

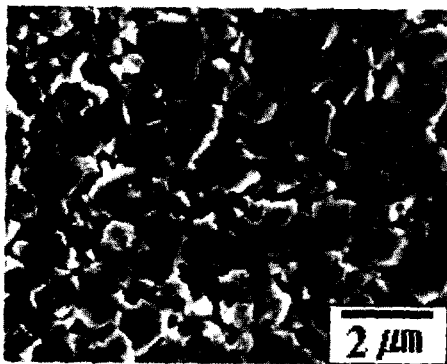
Ni content (wt%)	Density from dilatometric data(%T.D.)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Density measured from sintered specimen(%T.D.)	Porosity (%)	Mean grain size(μm)	Thickness of Ni-rich layer (\AA)
0.06	90	1245	94.37	5.63	4.3	18.6
0.40	90	1133	93.51	6.49	1.2	34.8
1.00	90	1112	93.21	6.79	1.3	83.6



(a)



(b)

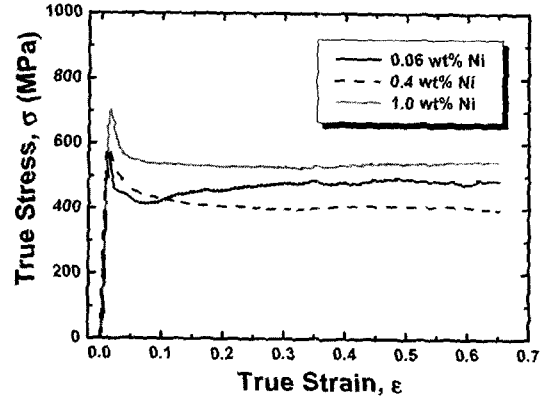


(c)

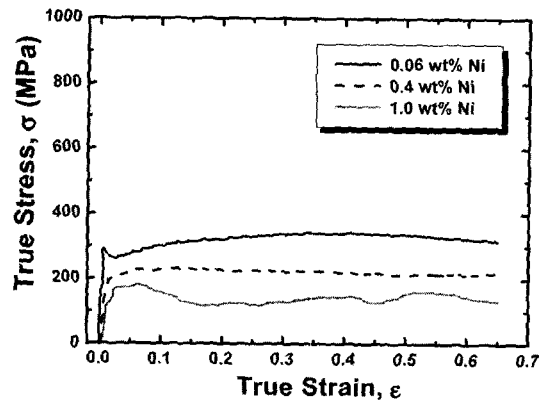
Fig. 5. SEM morphologies of (a) W-0.06wt%Ni (b) W-0.4wt%Ni (c) W-1.0wt%Ni specimens which were sintered according to the result of dilatometric analysis.

나라 W 결정립 크기도 1.2~4.3 μm 로 미세화 시킬 수 있었다.

그림 6은 평균입도 0.6 μm 인 W 분말에 Ni 함량을 다르게 첨가하여 제조한 기공도 5%정도에 5 μm 미만의 결정립 크기를 갖는 W 활성소결체를 900°C



(a)



(b)

Fig. 6. Compressive true stress-strain curves for Ni-doped W specimens tested with the strain rate of 10^{-3}s^{-1} : the testing temperature of (a) 900°C and (b) 1100°C.

및 1100°C에서 변형률 10^{-3}s^{-1} 로 압축 시험한 진응력-변형 곡선이다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 W 활성소결체는 시험 온도에 관계없이 진변형 0.65까지 비교적 균일하게 변형되었다. 이는 앞선 실험 결과와 비교해볼 때 상당한 고온 압축 특성의 향상을 의미한다. 시험 온도가 900°C인 그림 6(a)에서는 뚜렷한 항복점이 관찰되었으며 Ni 함량이 많은 시편일수록 항복응력값이 높게 나타났다. 900°C는 W-Ni 계에 존재하는 여러 종류의 금속간 화합물이 분해되는 온도보다 낮으므로 W 결정립계에 분포하는 Ni-rich 상은 비교적 안정하다고 보여진다. 이러한 입계의 삼중점, 사중점 등에 존재하는 안정한 Ni-rich 상은 압축 시험 시에 결합상(binder phase)으로서의 역할을 할 수 있으므로,¹³⁾ 각 시편의 항복응력값은 W 결정립

크기 및 입계에 존재하는 Ni-rich 상에 의한 것이라고 생각된다. 반면에 시험 온도가 1100°C인 그림 6(b)에서는 항복점은 거의 사라지거나 작아졌으며 900°C의 결과와 반대로 Ni 함량이 많은 시편일수록 강도가 낮은 것을 알 수 있다. 특히, 1.0wt%의 Ni 이 첨가된 시편에서는 불균일한 변형 그래프가 나타났다. 이는 시험 온도 1100°C는 앞서 고찰한 바와 같이 W 결정입계에 존재하는 W-Ni계 금속간 화합물의 분해온도 이상이므로 Ni-rich 상이 매우 불안정한 상태로 존재하기 때문이라고 생각된다.

그림 7은 시험 온도에 따른 W-Ni 활성소결체의 중심부 미세조직 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 900°C, $10^{-3}s^{-1}$ 의 변형조건에서 시편의 중심부는 압축 축의 수직방향으로 변형된 결정이 많이 관찰되었으나, 1100°C의 시험 온도에서는 0.06wt%Ni 이 첨가된 시편을 제외하고는 뚜렷한 결정 변형보다는 미세균열(microcrack)이 많이 관찰되었다. 특히, 1.0wt%Ni이 첨가된 시편은 상대적으로 큰 미세균열이 나타났으며 0.4wt%Ni이 첨가된 시편과 달리, 시편의 단면적이 커지면서 발생하는 압축 축에 평행한 균열뿐만 아니라 수직한 균열도 관찰되었다. 이는 입계로 재분포된 불안정한 Ni-rich 상에 의해 W-W 계면이 쉽게 분리되어 발생하는 결정입계활주에 의한 미세균열로 판단된다. 따라서 그림 6에 나타난 W-1.0wt%Ni 활성소결체의 시험 온도 1100°C에서의 불균일한 변형 그래프는 불안정한 Ni-rich 상에 의한 결정입계활주가 그 원인이라고 보여진다.

표 4는 1100°C에서 변형률 $10^{-3}s^{-1}$ 로 압축 시험한 W-Ni 활성소결체의 압축 시험 후의 밀도와 경도를 정량적으로 나타낸 것이다. 압축 시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하는 electronic densimeter를 사용하여 측정하였으며, 경도는 락크웰 경도기

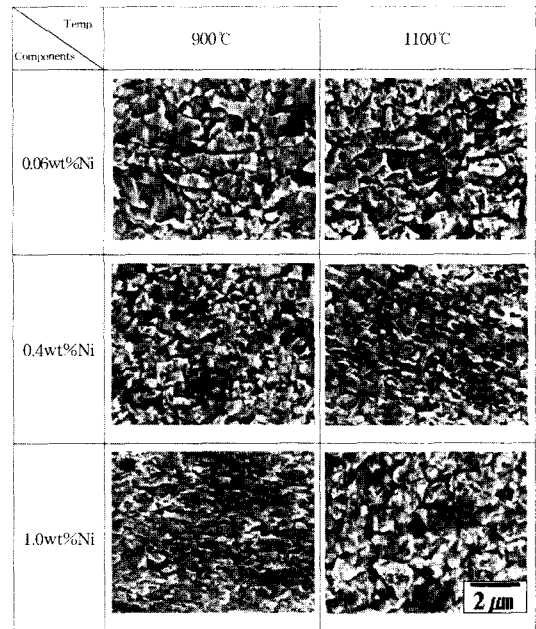


Fig. 7. Effects of test temperature and Ni content on the microstructure of compressed specimen at the constant strain rate of $10^{-3}s^{-1}$.

(rockwell hardness tester)를 이용하여 측정하였다. 표에서 알 수 있듯이 압축 시험 후 시편의 밀도는 압축 전보다 2~3% 가량 증가했다. 이는 압축 변형 중에 기공 변화에 따른 조밀화가 일어났기 때문이라고 보여진다¹⁴⁾. 1100°C에서 압축 시험을 실시한 W-1.0wt%Ni 활성소결체는 밀도 증가가 거의 일어나지 않았다. 이는 고온 압축 시험 과정에서 변형과 조밀화보다는 결정 입계의 불안정한 Ni-rich 상에 의한 미세균열의 생성과 전파로 파괴가 일어났기 때문이라 생각된다. 압축 시편의 경도는 기공도가 큰 시편일수록 낮은 값을 나타냈으며, 동일한 시편에서는 시

Table 4. Density and Rockwell hardness for Ni doped W compacts after compressive test with a strain rate of $10^{-3}s^{-1}$.

Ni content (wt%)	Amount of deformation(%)	Compressive test temperature(°C)	Density after deformation(%)	Rockwell hardness number(HRA)
0.06	50	900	97.50	71.6±0.4
0.06	50	1100	96.78	70.8±0.7
0.40	50	900	96.64	65.3±0.9
0.40	50	1100	95.99	62.6±0.9
1.00	50	900	95.89	70.1±0.4
1.00	50	1100	93.57	59.0±0.4

험 온도가 높을수록 더 낮게 나타났다. 특히, 결정 변형이 많이 관찰된 900°C에서 압축 시험을 실시한 W-1.0wt%Ni 활성소결체는 가공경화로 인해 기공도에 비하여 높은 정도 값을 나타냈으며, 변형중에 미세균열이 생성된 1100°C에서 압축 시험을 실시한 W-1.0wt%Ni 활성소결체의 정도는 다른 시편에 비하여 현저하게 낮은 값을 나타내었다.

W-Ni 활성소결체의 압축 시험 결과와 비교하기 위하여 1400°C에서 14시간 소결하여 기공도 5%, 결정 크기 7 μ m의 순수 W 소결체를 제조하였다. 압축 시험은 시험 온도 900°C와 1100°C에서 변형 속도 10⁻³s⁻¹로 실시하였으며, 평균입도 1.2 μ m의 W-0.4wt%Ni 활성소결체의 압축 시험 결과와 비교하여 그림 8에 나타났다. 순수 W 소결체에서도 변형온도 900°C에서 항복점 현상이 나타났다. 이는 일반적인 항복점 현상과 마찬가지로 원료분말 자체에 함유된 불순물에 의한 영향으로 생각되어지므로 원료분말에 대한 추가적인 불순물 분석이 필요하다고 보여진다. 두 시편 모두 항복점 이후에는 변형에 따라 응력이 거의 일정한 거동을 나타냈는데, 이는 가공경화 효과와 열적 연화(thermal softening) 효과가 균형을 이루었기 때문이라 판단된다. 또한, 그림 8에서 보는 바와 같이 1100°C에서 변형에 따른 유동응력은 W-0.4wt%Ni 활성소결체와 순수 W 소결체의 값이 거의 유사한 값을 나타내었다. 이는 W 활성소결체에서 미세하게 제어된 결정립 크기에 의한 효과라고 보여진다. 이러한 결정립 크기의 효과를 보정하면 다음과 같다.

소결체의 강도는 결정크기의 제곱근의 역수에 비례하는 관계가 있으므로, 각 시편의 최대응력에 결정립 크기의 제곱근을 곱하면 결정크기 효과를 보정할 수 있다. 이와 같은 방법으로 1100°C에서 W-0.4wt%Ni 활성소결체와 순수 W 소결체의 결정크기를 같게 보정하면, W-0.4wt%Ni의 최대응력은 241.7MPa이며 순수 W 소결체의 최대응력은 523.8MPa이 된다. 따라서 Ni이 첨가된 활성소결체의 고온 강도는 결정립 크기가 유사할 경우에 순수 W 소결체에 비해 1/2정도임을 알 수 있다¹⁵⁾.

본 실험의 결과로 W 활성소결체의 결정립 크기를 1~2 μ m 수준으로 미세화시킴으로서 순수 W 소결체와 비슷한 정도의 기계적 특성을 나타내도록 소성가공성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

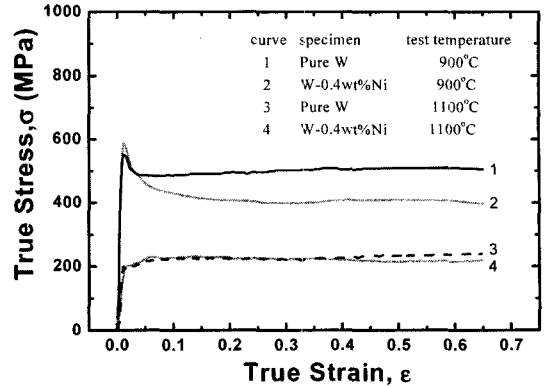


Fig. 8. Compressive true stress-strain curves for pure W and 0.4wt%Ni-doped W with a strain rate of 10⁻³s⁻¹.

4. 결 론

초미립 W 분말에 Ni 함량을 다르게 첨가하여 제조한 W-Ni 활성소결체를 900°C와 1100°C의 각 온도에서 고온 압축 시험을 행한 후에 그 미세조직 관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고상 W에 대한 Ni의 임계 고용량인 0.06wt%의 Ni를 첨가하여 제조한 W-Ni 활성소결체는 완전 조밀화 이후에 조대한 입자성장이 일어났으며, 조대한 결정립으로 인하여 최대응력의 감소뿐만 아니라 최대변형량의 급격한 감소를 나타내었다. 즉, 본 실험에서 W 활성소결체의 파괴는 Ni 함량보다는 결정립 크기에 더 크게 영향을 받았다.

2) W-Ni 활성소결에서 승온소결 중의 수축 거동이 등방성(isotropic shrinkage behaviour)이며, 단위질량인 물체가 차지하는 부피(cm³/kg)로 정의되는 비체적(specific volume)이 일정하다고 가정하면 온도에 따른 상대밀도 값을 계산할 수 있었으며, 이 값을 이용하여 W 활성소결체의 미세조직을 제어할 수 있었다.

3) 소결공정 제어를 통하여 결정립 크기를 1~5 μ m 정도로 미세화시킨 W 활성소결체는 1.0wt%의 Ni이 첨가된 W 활성소결체에서도 일반적인 W 가공온도 이상인 1100°C에서 10⁻³s⁻¹의 변형속도로 압축 시험시에 0.60 이상의 균일한 진변형을 나타내었다.

4) 1100°C에서 변형률 10⁻³s⁻¹로 압축 시험한 평균 입도 7 μ m인 순수 W 소결체의 변형에 따른 유동응력은 평균입도 1.2 μ m의 W-0.4wt%Ni 활성소결체를

동일한 조건으로 압축 시험 결과와 거의 유사한 값을 나타내었다.

참고문헌

1. 김영환, 서용호, 문인형: 대한금속학회지, **25** (1987) 25.
2. H. Hofmann et al.: Powder Metall., **29** (1986) 201.
3. I. H. Moon and Y. S. Kwon: Scripta Metall., **13** (1979) 33.
4. I. H. Moon, Y. D. Kim and S. M. Jung: Int. Conf. On 'Progress in Metallurgical Research : Fundamental and Applied Aspects', India (1986) 669.
5. I. H. Moon and S. M. Jung: Refractory & Hard Metals, **6** (1987) 46.
6. I. H. Moon, H. J. Kim, K. Y. Kim, K. M. Lee, S. C. Yoo and J. Choi: Solid State Phenomena, **25** (1992) 597.
7. S. W. Kim, S. I. Lee, Y. D. Kim and I. H. Moon: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **21** (2003) 183.
8. T. B. Massliski et al.: Binary Alloy Phase Diagram, ASM, (1986) 1774.
9. 원동목, 김영환, 김영도, 문인형: 한국분말야금학회지, **8** (2001) 26.
10. A. Gabriel, H. L. Lukas, C. H. Allibert and I. Ansara : Z. Metallkd., **76** (1985) 589.
11. I. H. Moon, Y. D. Kim: in Modern Developments in Powder Metallurgy, proceedings of the 1984 International Powder Metallurgy Conference, (1984) 77.
12. 김영환: 석사학위논문, 한양대학교 (2000).
13. R. Kieffer, F. Benesovsky, Hartmetalle: Springer-Verlag, Wien, (1965) 167.
14. H. A. Kuhn and C. L. Downey: Int. J. Powder Metall., **7** (1971) 15.
15. I. H. Moon, S. H. Cho, Y. H. Kim and J. K. Lee: Refractory & Hard Metals, **7** (1988) 69.