

텅스텐 활성화소결에서 입계확산의 역할

이재성 · 박상우 · 문인형*

한양대학교 금속재료공학과, *재료공학과

The Role of Grain Boundary Diffusion in the Activated Sintering of Tungsten Powder

Jai-Sung Lee, Sang-Woo Park and In-Hyung Moon*

Department of Metallurgy and Materials Science,

*Department of Materials Engineering,

Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received February 27, 1994)

ABSTRACT The mechanism of activated sintering of tungsten powder was discussed in terms of diffusion and segregation of activator atoms at W grain boundaries. Shrinkage behaviours of W-0.2 wt% Ni, W-0.2 wt% Cu or pure W powder compacts during sintering at low temperatures of 900~1200°C were investigated. It was found that the Cu additive inhibits sintering process causing lower densification than pure W compact while remarkable shrinkage occurred in the Ni added W powder. Such contrary effect was explained by comparing self diffusion processes along Ni or Cu segregated W boundaries in which Ni segregants enhance but Cu atoms retard the migration of W atoms at W boundaries.

1. 서 론

W, Mo 및 Ta과 같은 고용점 금속분말들에 대한 소결가속화 현상은 일반적으로 VIII족 원소첨가에 의해 나타나고 있다.^{1,2)} 이러한 고용점 금속의 활성화 소결거동에 기초해 German 등³⁾은 다음과 같은 열역학 및 동력학적 활성화소결조건을 제시하였다. 요약하면 W에 대한 첨가금속의 용해도가 낮아야 하는 반면, W는 첨가금속에 높은 용해도를 유지하여, 결과적으로 입계편석된 첨가금속의 원자가 W의 입계 자기확산속도를 높이도록 하는 것이다. 이러한 소결 조건이 의미하는 중요한 점은 활성화소결에 의한 소결촉진현상에 입계가 결정적인 역할을 한다는 사실이다. 이점은 입계확산기구를 토대로 W 활성화소결 기구를 해석한 Gessinger 등^{4,5)}의 이론에 기초한다. 그러나 이와 같이 입계의 중요성을 강조한 연구결과에도 불구하고 소결초기단계에서의 W 분말의 활성화소결기구가 아직 명확하게 설명되지 못하고 있는

데, 이것은 무엇보다도 W 입계에 대한 열역학 및 원자확산과 같은 입계성질을 정확하게 이해하고 있지 못하기 때문이다. 따라서 입계구조, 입계열역학 및 입계확산에 대한 정확한 이해없이 단순히 소결 kinetics에 대한 결과만을 토대로 한 이제까지 대부분의 해석은 현상론적일 수 있다. 이와 같은 점에서, 본 논문에서는 최근 저온영역에서 조사된 W 입계 자기확산 거동에 대한 연구결과^{6,7)}를 토대로, W 입계성질에 기초하여 활성화소결현상을 설명하였다. 특히 불순물 입계편석에 의한 W 원자의 입계자기확산에 기초하여 활성화소결기구를 논의하였다. 이를 위해 소결처리를 통해 입계를 형성한 1 μm 입도의 W 분말소결체를 출발시편으로 하여 여기에 소결을 촉진 또는 억제하는 대조적인 원소로 Ni 또는 Cu를 미량 첨가하여 이들의 입계편석에 따른 소결거동의 차이를 비교하였다. 미세한 W 분말의 소결체를 출발시편으로 택한 이유는 첫째 입계면적을 크게하여 입계효과를 극대화하고, 둘째 소결전에 입계를 형성

시켜 소결초기에 첨가원소에 따른 입계면적의 차이를 가급적 작게하기 위함이었다.

2. 실험방법

활성소결에 대한 입계의 역할을 극대화하기 위해 W 분말은 첨가제 없이 저온소결과정에서 수축을 측정할 수 있도록 평균입도 $1\mu\text{m}$ 의 미세한 분말을 택하였다. 첨가금속으로는 Ni과, 비교를 위해 W와 상호 비교용관계를 보이는 Cu를 택하였다. 시편은 먼저 순수한 W 분말을 200 MPa의 압력으로 성형하여 직경 10 mm, 높이 4 mm, 초기기공도 $45\pm 2\%$ 의 원반형 압분체로 제작하였다. Ni 및 Cu를 첨가하기 전에 W 압분체는 900°C 에서 2시간 소결하여 분말간의 최소한의 접촉목이 형성되도록 하였다. Ni과 Cu는 최종 조성이 0.2 wt%가 되도록 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CuCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -메틸알콜 용액을 W 소결체의 기공에 함침시키는 방법으로 첨가하였으며(이후 편의상 조성은 %로 약기함), 특히 순수 W 시편의 경우 알콜에만 침적하여 건조(80°C) 및 환원(수소, 600°C) 처리 후 잔류할 수 있는 탄소가 W 소결에 미칠 수 있는 추가적인 영향을 배제하도록 하였다. 환원전후의 무게측정으로부터 결정된 Ni 및 Cu 첨가원소의 조성은 $0.2\pm 0.01\%$ 이었다. 모든 시편의 소결은 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 구간, 수소분위기(로점 -76°C)에서 1시간 행하였으며, 소결전후의 체적변화와 SEM을 이용한 시편표면에 대한 미세구조 관찰을 통해 소결특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도에 따른 W, W-0.2% Ni, W-0.2% Cu 압분체의 체적수축을 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 월등한 소결수축을 나타내는 W-Ni 시편과는 달리 W, W-Cu 두 시편은 1200°C , 소결 후에도 7% 미만의 낮은 수축율을 보이고 있다. 흥미있는 사실은 순수한 W 분말시편이 Cu 첨가한 시편에 비해 높은 소결성을 유지하고 있다는 점이다. 이상의 소결거동은 소결체의 미세구조 관찰 결과에서 확인된다. 그림 2는 1000°C 에서 소결한 경우로서 그림에서 보는 바와 같이 W, W-Cu 시편과는 달리 Ni 첨가한 경우 치밀하고 다소 입자성장이

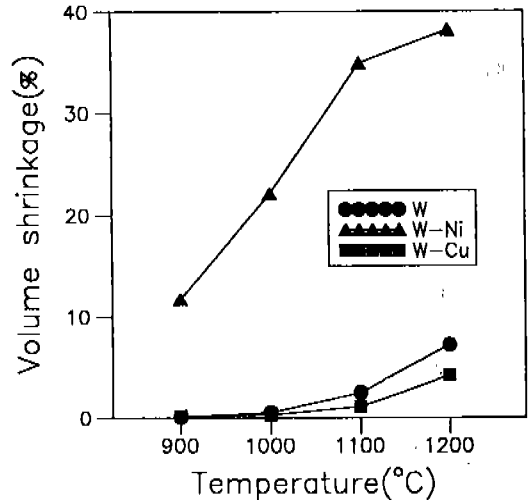


Fig. 1. The variations of volume shrinkages of W, W-0.2% Cu and W-0.2% Ni powder compacts with sintering temperature (Specimens sintered for 1 h in H_2 atmosphere).

일어났음을 알 수 있다. 그림은 W, W-Cu 두 시편만을 1200°C 에서 소결한 후 비교한 것으로, 그림 1의 결과를 뒷받침하고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu가 첨가된 시편은 분말간의 소결정도가 낮고 또한 순수 W 분말시편에 비해 입자성장이 비교적 작게 일어났음을 관찰할 수 있다.

그림 1~3의 결과에서 나타난 중요한 사실은 초기단계에서의 W 소결이 첨가금속에 절대적으로 영향을 받고 있다는 점이다. 특히 Ni과 Cu의 상반된 기능은 German 등³⁾이 보고한 실험결과와 일치한다. 그러나 W-Cu계의 경우 1100°C 이상의 소결에서 액상소결효과가 제기될 수 있으나 이는 소결전에 이미 분말간의 접촉목, 즉 입계가 결정되었고 첨가된 Cu의 부피가 0.4% 미만으로 작다는 점에서 그 영향을 배제하였다. 따라서 첨가금속의 역할은 W 입계와의 상호작용과 이에 따른 입계자기확산과정에 초점을 두었다. 본 연구에서 택한 소결모델실험은 기본적으로 Gessinger 등^{4,5)}에 의해 제안된 입계자기확산에 의해 주도되는 소결기구에 기초하고 있는데, 이에 따르면 소결초기에 활성금속의 원자가 접촉목으로부터 W 입계로 확산하여 편석되어 이후, 목성장 및 수축을 주도하는 W 입계자기확산을 가속화시켜 W 소결을 주도한다. 이점은 Schintlmeister 등⁶⁾의 W 입계자기확산 실험결과에서 뒷받침되었다.

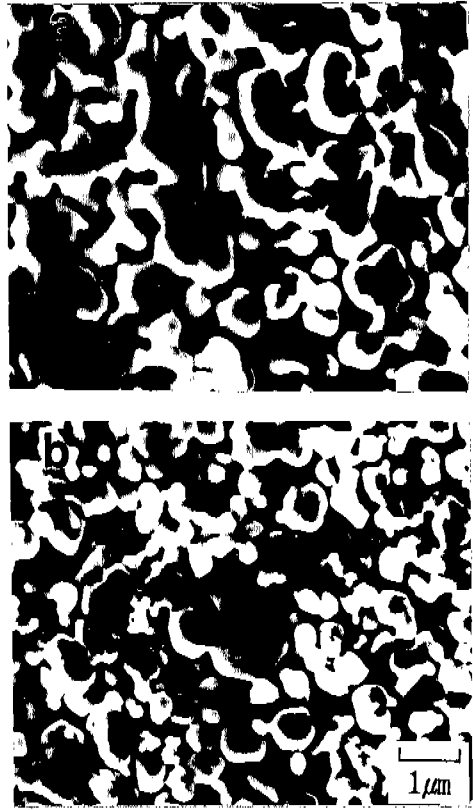
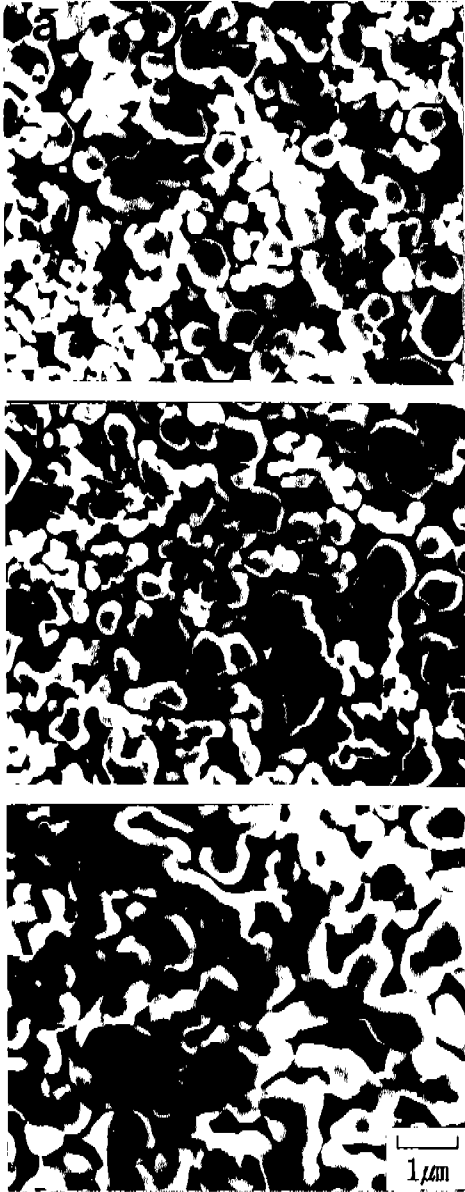


Fig. 3. SEM micrographs of (a) W and (b) W-Cu powder compacts, sintered at 1200°C for 1 h in H₂ atmosphere.

온도에서 W에 대한 Ni의 용해도가 100 ppm 정도로 매우 낮고,¹³⁾ 또한 Cu의 경우 존재하지 않음을 고려할 때, 두 경우 입계편석은 매우 클 것으로 Seah 등¹⁴⁾의 실험식에서 쉽게 유추된다.

$$\beta = 10 \sim 100/X_0 \quad (1)$$

여기서 β 는 입계편석인자, X_0 는 첨가원소의 용해도이며, β 값이 클수록 입계편석은 증가한다.

이제 Ni 및 Cu 두 첨가원소가 편석된 W 입계를 따라 진행되는 자기확산과정에 대한 이해는 W 소결에 상반된 두 첨가금속의 역할을 규명하는 열쇠를 제공한다. 논의에 앞서 언급하고자 하는 것은 소결시 수반되는 입자성장과정에서 입계확산속도가 변화하지 않는다는 가정으로, 이점은 Gust 등¹⁵⁾에 의한 실험결과에서 이미 입증된 바 있다. 다시 말하면 정지된 입계나 이동하는 입계에서의 확산속도는 차

Fig. 2. SEM micrographs of (a) W, (b) W-Cu and (c) W-Ni powder compacts, sintered at 1000°C for 1 h in H₂ atmosphere.

한편, 첨가금속원자들의 입계존재형태에 대해서 Gessinger 등은 첨가금속원소가 불순물원자 형태로 존재함을 제시하고 있다. 이러한 제안은 특히 소결 초기에 관한 타당한 것으로 판단되며, 이점은 W 선을 이용한 Ni^{10,11)} 또는 Cu 원자¹²⁾의 입계편석연구에서 입증된 바 있다. 특히 본 실험의 낮은 소결

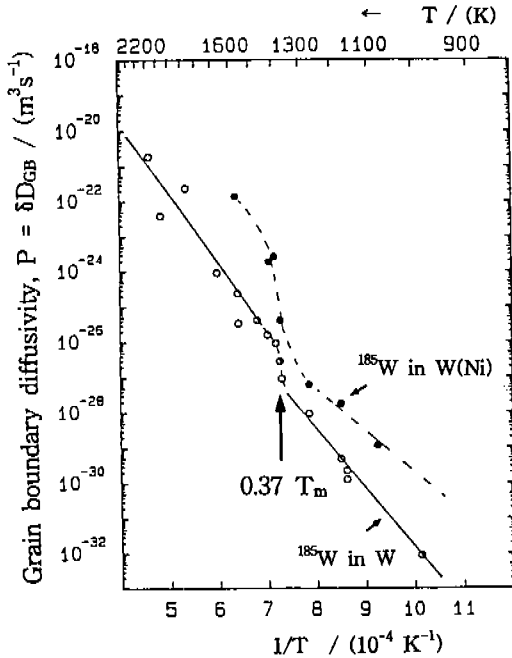


Fig. 4. Arrhenius plots of grain boundary diffusion of ¹⁸⁵W in W and Ni segregated W.⁷⁾

Table 1. Results of grain boundary diffusion for W in W and Ni-segregated W boundaries at two temperatures⁷⁾ $P = D_{GB} [(m^3s^{-1})]$

Temp.(°C)	$P_{W\text{in}W}$	$P_{W\text{in}Ni-W}$	$P_{W\text{in}Ni-W}/P_{W\text{in}W}$
827	7.1×10^{-31}	2.2×10^{-29}	489
1327	4.5×10^{-25}	2.2×10^{-22}	31

P: Grain boundary diffusivity, δ: Grain boundary width, D_{GB} : True grain boundary diffusivity.

이가 없다는 점이다. 따라서 본 논의에서는 첨가원소에 따른 입계이동과 이에 따른 소결수축거동의 차이를 고려하지 않고, 단순히 정지된 입계에 대한 특성 차이만을 토대로 소결거동을 비교하였다. 최근 W 소결체의 입계자기확산을 조사한 Lee 등⁷⁾의 결과에 의하면 Ni 편석된 W 입계에서의 확산계수는 그림 4에서 알 수 있듯이 순수한 W의 경우와 비교할 때 100배 이상의 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 W 원자와 강한 친화력을 갖는, 동시에 intrinsic 불순물원소인 탄소원자와 강한 반발력을 갖는 Ni의 열역학 성질¹⁶⁾로 인해 Ni이 W 원자의 입계확산을 가속시키기 때문인 것으로 설명되었다.⁷⁾ 또 하나 흥

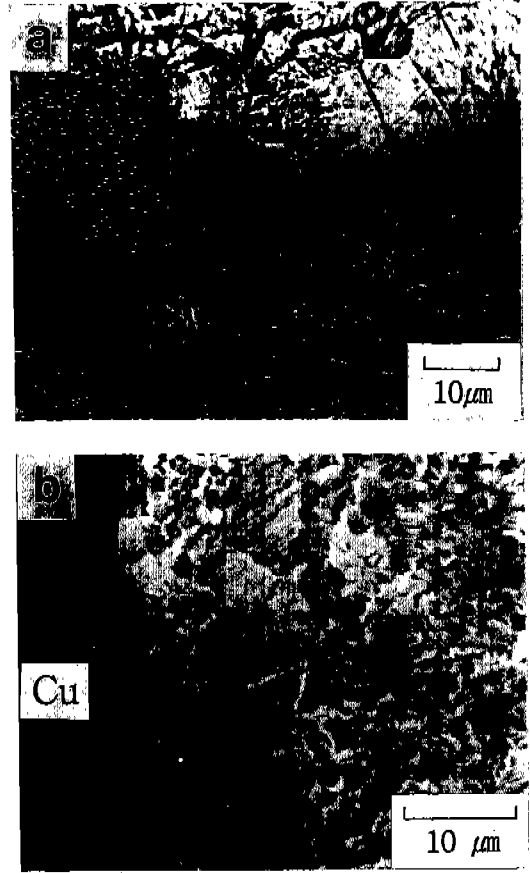


Fig. 5. SEM micrographs of W grain structures of (a) W- and (b) Cu segregated W-wire specimens, annealed at 1400°C for 15 h in H₂ atmosphere.¹²⁾

미있는 점은 첨가원소 유무에 관계없이 활성소결 온도영역에 해당하는 $0.37 T_m$ (T_m , W의 용점) 부근에서 입계확산의 불연속적 천이가 진행된다는 점이다. 이러한 불연속성에 대한 원인으로 Lee 등¹⁷⁾은 Guttman¹⁸⁾과 Militzer 등¹⁹⁾의 입계상전이 이론과 소결 W 입계에 대한 AES 분석에 기초해 탄소와 같은 W 소결체에 내재된 자체불순물의 입계편석에 의한 2차원적 입계상전이의 영향을 제안한 바 있다. 이에 따르면 천이온도를 중심으로 진행되는 입계상전이에 의한 W 자기확산의 천이상승과 Ni 존재에 의한 입계자기확산의 가속화는 W의 저온활성소결과 밀접한 연관이 있음을 예측케 한다. 표 1의 확산계수의 비교로부터 이점은 다음과 같이 설명된다. 고온과 저온영역을 대표하는 임의의 두 온도(1327°C와

827°C)에서 측정된 W과 W-Ni 시편의 입계자기확산계수를 비교하면 W-Ni이 저온에서는 31배인데 비해 고온에서는 489배로 크게 증가하였다. 이와 같은 현상은 천이온도를 중심으로 저온영역에서 고농도탄소입계가, 그리고 고온영역에서는 저농도탄소입계가 형성되는 입계상전이에 기인하는 것으로, 탄소원자가 입계로부터 W 입내로 고용되어 저농도입계를 이루는 고온영역에서는 위와 같은 입계확산계수의 급격한 증가를 기대할 수 있다. 더욱이 탄소는 Ni과 상호 강한 반발을 나타내는 원소라는 점에서¹⁶⁾ 이러한 설명은 타당하다. 결국 이러한 W 입계자기확산의 가속화는 W 활성소결을 새로운 각도에서 해석하게 한다.

이상의 W-Ni계를 중심으로한 해석은 W-Cu계에도 동일한 이론적 토대에서 적용될 수 있다. 최근 Vieregge 등²⁰⁾의 결과에 따르면 Cu 원자는 1000°C 이하의 저온에서도 W 입계에 대해 매우 빠른 확산을 보이며 입계에 편석된다. 그러나 입계편석된 Cu 원자가 W 원자의 확산에 어떻게 작용하는가에 대한 확산연구는 아직 보고된 바 없다. 이점을 간접적으로 확인하기 위해 W선의 재결정 및 입자성장에 미치는 Cu의 입계편석을 연구한 결과²¹⁾에 따르면 W 입계 이동속도는 Cu 원자의 편석농도에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 그림 5는 이와 같은 결과를 잘 반영해 준다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu와 접촉한 부위에서의 W의 입자성장은 크게 억제되는 것을 알 수 있다. 금속의 재결정과정에서의 입계이동현상이 입계자기확산에 의해 주도된다는 점²²⁾을 고려할 때 그림 5의 결과는 Cu 입계편석에 의해 W 소결이 억제된 본 실험결과와 밀접한 연관을 갖는다. 전술한 W-Ni계에 대한 이론적 해석을 토대로 할 때, 이와 같은 W-Cu계의 공통된 현상은 Ni과는 달리 W과 상호 강한 반발작용을 하는 Cu 원자가 W 입계에 편석되어 W 원자의 확산을 크게 억제한데 기인한 것으로 설명된다.²³⁾ 그러나 이상의 Cu 편석된 W 입계에서의 자기확산에 대한 현상적인 결과에 대한 직접적인 검증은 아직 풀어야 할 숙제이다.

4. 결 론

소결 W의 입계편석에 따른 입계자기확산거동에 기초하여 소결초기단계에서의 W 활성소결기구를

논의하였다. 소결실험결과, Ni과 Cu 첨가원소가 상반된 소결효과를 나타내었다. 즉, 0.2% Ni은 급격한 소결치밀화를 주도한 반면, 동일조성의 Cu는 W 소결을 억제하였다. 이러한 결과는 입계편석된 Ni, Cu 원자들이 W 입계자기확산에 상반된 영향을 주기 때문이다. W 원자와 강한 친화력을 지닌 Ni은 입계를 따라 분말간 목부위로 진행되는 W 원자의 자기확산을 촉진하는데 반해, 강한 반발특성을 갖는 Cu 원자는 W 원자의 확산을 방해하기 때문이다. 아울러 1100°C 부근에서 발견된 불연속적인 확산전이현상도 소결초기단계에서의 W 활성소결기구해석에 고려해야 할 주요 인자이다. 이와 관련한 소결기구해석은 입계열역학 및 구조특성면에서 자세한 연구가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 재료계면공학연구센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. W. Samsonov and W. I. Jakolew: *Z. Metallkunde*, **62** (1971) 621
2. R. M. German, P. E. Zovas, K. S. Hwang and C. J. Li: *J. Met.*, **35** (1983) 28
3. R. M. German: *Science of Sintering*, **15** (1983) 27
4. G. H. Gessinger and H. F. Fischmeister: *J. Less Common Metals*, **27** (1972) 129
5. G. H. Gessinger and H. F. Fischmeister: *Acta Metall.*, **21** (1973) 715
6. J. S. Lee, K. Vieregge and Chr. Herzig: *Scripta Metall.*, **22** (1988) 1639
7. J. S. Lee, K. Klockgeter and Chr. Herzig: *J. Phys.*, **C1 51** (1990) 569
8. I. H. Moon: *Int. J. Powd. Metall. Powd. Techn.*, **11** (1975) 27
9. W. Schintlmeister and K. Richter: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, **18** (1970) 3
10. I. H. Moon, K. Y. Kim, S. T. Oh and M. J. Suk: *J. Alloys and Compounds*, **201** (1993) 129
11. T. G. Nieh: *Scripta Metall.*, **18** (1984) 1279
12. J. S. Lee, T. H. Kim and K. H. Lee: *Material Science Forum*, **126** (1993) 399

13. S. Friedmann and J. Brett: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968) 2121
14. M. P. Seah and E. D. Hondros: *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **335** (1973) 191
15. W. Gust, M. B. Hintz and B. Predel: *J. Phys.*, C4 **46** (1985) 529
16. H. Hofmann and S. Hofmann: *ibid.*, p. 633
17. 이재성, 문인형, 이두영: 상변태 심포지움 논문집 (대한금속학회) **3** (1991) 52
18. M. Guttman: *Surf. Sci.*, **53** (1975) 213
19. M. Militzer and J. Wieting: *Acta Metall.*, **35** (1987) 11
20. K. Vieregge and D. Gupta: *Tungsten and Tungsten Alloys-Recent Advances*, (Ed. A. Crowson and E. S. Chen) The Minerals, Metals & Materials Society, (1991) 231
21. 박상우: 한양대학교 석사학위논문 (1994)
22. J. W. Martin and R. D. Doherty: *Stability of Microstructure in Metallic Systems*, Cambridge University Press, (1976) 131
23. A. R. Miedema and A. K. Niessen: *Physica*, **114B** (1982) 367