

액상환원침전법에 의한 저온활성화소결용 복합W분말의 제조방법 및 소결특성에 관한 연구

김창욱, 이철, 정인, 윤성렬

광운대학교 화학공학과

A Study on the Manufacture of Composite W Powder for Low Sintering Temperature by Liquid Reduction Precipitation Method

Ch. W. Kim, Ch. Lee, I. Joung, and S.R. Yoon

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul, 139-701, Korea

Abstract

Tungsten(W) metal has excellent properties in heat-resistance, corrosion-resistance and impact-resistance but W-Metal is hard to sinter because higher than 2,000°C is required to sinter W-powder. Consequently, a deposit technique of Nickel Phosphorus(NiP) on W-powder by the liquid reduction precipitation method was performed. Sintering temperature of the resulting W-NiP composite was lowered around to 1,000°C, and the mechanical properties of the sintered body was studied. The most suitable conditions for NiP thin film deposit on W-Powder by the liquid reduction precipitation method, which are composition, concentration, pH and temperature of the liquid reduction solution, were considered. The activated sintering was carried out in a reducing condition furnace. Components and properties of the sintered body were investigated by the density and the hardness measurements, X-ray diffraction analysis, and microscopic photographs of the surface. Quantity of NiP thin film on W-powder could be varied by the change of the liquid reduction solution composition. The sintering temperature of W-NiP composite powder is lowered to 950°C from 2,000°C and the hardness is increased (ca. 720 Hv). Large shrinkage could be observed since density was increased from 5.5 to 11.0 g/cm³ which 86.2% of theoretical density. W metal and Ni₃P crystal were detected through X-ray diffraction on the sintered body. Perfectly activated sintering was observed by microscopic photographs.

1. 서 론

텅스텐은 내열성, 내마모성, 내충격성, 내식성이 우수하고 경도, 강도가 높으며 증기압이 낮고 용착성이 적고 내아크특성이 우수하므로 전기접전재료, 방전가공 및 용접용 전극음극판, 내열성부품, 진공

관부품, 반도체, 유전체 소자의 점접기 부품등 특수기기 부품 및 전자 산업용부품으로 많이 이용되고 있다. 그러나 텅스텐은 용융점이 3410°C로 매우 높기 때문에 텅스텐부품을 소결하려면 2000°C 이상의 고온이 필요하므로 진공소결로에서 일부 소결부품을 생산하고 있으나 그 특성이 별로 좋지 못

한 상태이다.

용융점이 높은 텅스텐 금속분말에 액상환원침전법에 의하여 비정질인 Ni-P 박막을 형성하고 분말야금법에 의하여 성형 소결시키면 NiP은 Ni₃P으로 바뀌면서 Ni₃P의 저온성 및 확산속도의 증가로 활성화소결이 일어나므로 텅스텐 분말의 소결온도를 2000°C보다 훨씬 낮은 온도로 낮출 수 있다. 이러한 연구는 에너지절감 뿐만 아니라 텅스텐 소결부품의 대량생산 및 생산가를 낮출 수 있으며 또한 우수한 소결특성을 갖는 소결품을 생산할 수 있을 것이다.

액상환원침전법은 환원제를 이용하여 금속이온을 금속으로 환원, 석출시키는 도금방법 중의 하나이다.

1946년 Brenner와 Riddell¹⁾에 의해 처음 개발된 액상환원침전법은 Goldenstein²⁾에 의해 환원제로 차아인산나트륨을 사용하여 금속이온을 석출해 내었고 T. Berzins³⁾도 수소화 붕소나트륨을 환원제로 사용하여 금속이온을 석출하였다. J. P. Marton과 Schleginger⁵⁾는 환원제로 차아인산나트륨을 사용할 때 석출되는 금속에는 미량의 P가 포함됨을 확인하였고 Zusmanovich⁶⁾는 금속이온이 Ni²⁺인 경우 석출되는 금속은 Ni-P로써 P를 5-13% 함유하는 것을 알아내었으며 또한 T. Berzins⁴⁾는 수소화 붕소나트륨을 환원제로 썼을 때 1-8%의 붕소를 함유한다는 사실을 알아냈다. K. M. Gorbun-ova와 A. A. Nikiforova⁷⁾는 Ni-P 피막에 대한 성장과 구조에서 Ni-P 성분이 비정질 상태로서 자력의 영향을 받지 않으나 400°C 이상으로 가열하면 결정화가 일어나 자력에 끌린다는 사실을 확인하였다. 위와 같은 연구에 의해 Ni-P 액상환원침전법의 연구가 계속되면서 Malloy⁸⁾ 등은 용액중 환원제의 분해 거동과 착화제의 영향에 대해 조사하였으며 용액의 성분 분석방법 등에 대해서도 여러 연구가 이루어져⁹⁻¹¹⁾ 이론적 배경이 이루어졌다. 또한 액상환원침전법을 이용해 P 함량이 7% 이상인 환원침전층의 자성 특성을 이용하여

전자재료의 내마모재 또는 자기기록매체로 응용이 일부 실용화되고 있다.

또한 Johnson¹²⁾ 등은 환원침전층의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 보면 층상구조를 나타내는데 이러한 층상구조는 인 함량의 변화에 기인된다고 설명하였다. 이 층상구조를 나타내는 인 함량의 변화는 환원제의 양, 용액의 온도변화 및 용액의 pH 변화에 초래된다고 보고하였다.

Graham¹³⁾ 등은 인 함량이 7% 이상인 액상환원침전층을 투과 전자현미경과 X-선을 이용하여 조사한 결과 환원침전층의 인이 과포화 고용된 FCC 니켈의 구조를 갖고 있으며 많은 적층 결합을 포함하고 섬유조직을 갖는 미세결정질이라고 설명하였다. 또한 환원침전층의 열처리에 의하여 환원침전층의 결정이 Ni-P 비결정에서 Ni₃P 결정상태로 바뀌어 표면경도가 증대함으로 표면처리에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다¹⁴⁻¹⁷⁾. James V. Wright와 Joe B. Nathan은 철분말에 Ni-P 액상환원침전법에 의하여 Fe-NiP 복합분말을 만들어 소결한 결과 소결체의 부식성이 매우 향상되었다고 보고되었다.

Shiro Kohara와 Kiyohik Tatsuzawa는 Fe-Ni 복합분말의 소결체 거동¹⁸⁾과 Fe-Cu-Ni 복합분말의 소결체의 거동²⁰⁾ 그리고 Fe-Cu 복합분말의 소결체 특성에 관하여 보고하였다²¹⁾. 이 보고에 의하면 이들 복합분말의 소결체특성은 합금화된 분말의 소결체보다 연신율, 인장강도가 뛰어나다고 보고되었다. 이와 같이 복합분말을 이용한 분말야금 연구도 활발히 진행되고있다.

따라서 본 연구에서는 용융점이 높은 텅스텐 분말에 액상환원침전법에 의하여 W-NiP 복합분말을 형성하고 텅스텐 분말에 Ni-P 피막을 형성하기 위한 조건인 용액의 농도, 온도, pH 등을 연구하여 복합분말을 활성화 소결시키는데 필요한 최적조건을 알아내어 경제적이고 대량생산이 가능한 환원 분위기로서 소결 할 수 있는 방법을 연구하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시료 및 시약

Ni-P 액상환원침전법을 시행하기 위하여 니켈 염으로는 염화니켈, 환원제로는 차아인산나트륨을 사용하였으며 환원침전 효과를 향상시키고 자체 침전이 일어나지 않게 하기 위하여 착화제, 완충제를 각각 구연산 나트륨, 붕산을 사용하였으며 증류수는 2차 증류하여 이온교환수지를 통한 것 ($5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$)을 사용하였다. 이 실험에 사용한 시약의 순도 및 제조회사는 Table 1과 같다. 또한 복합분말로 만들기 위한 텅스텐은 평균입도가 $2 \mu\text{m}$ 정도인 대한중석에서 생산되는 제품(99.8%)을 사용하였다.

Table 1. Purities and manufacturing companies of reagents

시 약	순 도	회 사 명
NiCl_2	96.0%	DUKSAN PHARMACEUTICAL CO., LTD
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	97.0%	Junsei Chemical Co., LTD
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.0%	DUKSAN PHARMACEUTICAL CO., LTD
H_3BO_3	99.5%	DUKSAN PHARMACEUTICAL CO., LTD

2.2 액상환원침전액의 조성

W-NiP 복합분말의 환원침전상태 및 효과적인 특성을 조사하기 위하여 Table 2과 같이 니켈염, 환원제 양을 변화시켰고 액상환원침전시 일정량 이상 주입시 환원침전의 변화를 보이지 않는 착화제와 완충제는 고정시켜 실험하였다.

2.3 액상환원침전방법 및 측정방법

텅스텐 분말에 Ni-P을 환원침전시키기 위하여 먼저 텅스텐 분말을 산알카리 처리를 한 후 초음파 세척기로 수세한 다음 에탄올, 아세톤, 증류수 세척을 차례로 시행하였다. 또한 0.04 mole SnCl_2 로 3분간 sensitization시키고 증류수로 세척한 후

N_2 분위기에서 건조하고 0.006 mole PdCl_2 용액에서 30초간 activation 처리를 한 후 같은 방법으로 세척, 건조하고 Ni-P 환원침전을 시행하였다. Ni-P 환원침전을 시행하기 위한 과정은 Fig. 1과 같다.

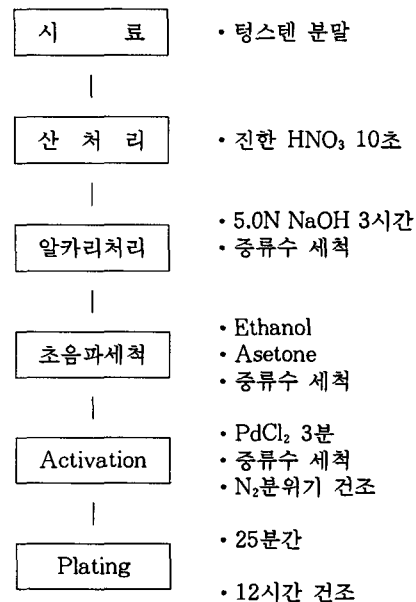


Fig. 1. Flow chart of liquid reduction precipitation process.

이와 같이 전처리를 한 텅스텐 분말에 Ni-P 환원침전을 시키기 위하여 Table 2와 같이 니켈염 및 환원제 양을 변화시키면서 가장 양호한 환원침전 방법과 조건을 연구 검토하였으며 자체침전을 고려하여 니켈염, 착화제, 완충제 순으로 시약을 넣었으며 수산화나트륨으로 알맞은 pH를 8.5-9로 조절하고 마지막으로 환원제를 첨가하였다. 용액의 온도는 90°C 로 고정 실험하였고 Water bath에서 500 RPM으로 회전시키면서 pH를 측정하였다. Ni-P 환원침전을 하기 위한 장치모형도는 Fig. 2와 같다.

위 실험에서 얻어진 W-NiP 복합분말은 거름종이를 통하여 분리시키고 증류수로 세척한 후 건조기에서 70°C , 12시간 건조하였다. 또한 텅스텐 분말

Table 2. Variation of concentration of reagents for Ni-P liquid reduction precipitation experiments

시 약	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NiCl ₂ (M%)	0.03	0.06	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O(M%)	0.06	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O(M%)	0.1	Fixed								
H ₃ BO ₃ (M%)	0.2									

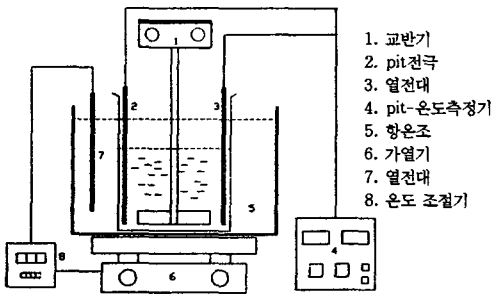


Fig. 2. The schematic diagram of the Ni-P liquid reduction precipitation equipment.

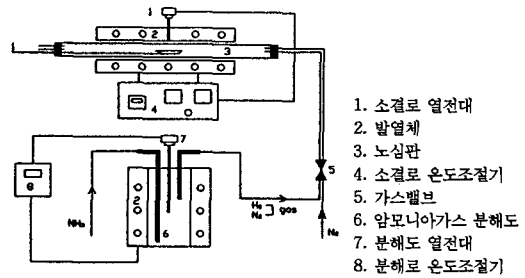


Fig. 3. The schematic diagram of furnace in reducing condition.

에 환원침전된 양을 알기 위하여 전자저울(10⁻³g)을 사용하여 텅스텐 분말에 대한 무게의 변화로 환원침전 양을 측정하여 wt%로 환산하였다.

2. 4 W-NiP 분말의 성형 및 소결방법

성형은 합성한 W-NiP 분말에 윤활제인 Zinc Stearate를 1% 첨가하고 500kgf/cm²의 압력을 주어 지름이 17mm이고 높이가 2mm인 디스크형의 성형체를 만들었다.

소결은 환원분위기로를 사용하였으며, 소결온도를 800°C에서 1000°C까지 50°C간격으로 소결시켰으며 소결시간은 예열 20분, 소결 40분, 냉각 20분으로 고정시켜 실험하였다.

소결분위기는 액화 암모니아가 900°C에서 분해할 때 생기는 분해암모니아 기체(N₂+3H₂)를 사용하였다.

Fig. 3는 본 실험을 수행할 때 사용한 장치의 모식도이다.

2. 5 소결체 특성의 측정방법

2. 5. 1 밀도의 변화

W-NiP 복합분말의 소결에서 치수변화에 따른 밀도변화는 소결체의 특성에 크게 영향을 주므로 소결체의 밀도를 측정하였다.

2. 5. 2 치수 변화

소결온도에 따른 소결체의 치수 변화는 Micrometer를 이용하여 측정하였다.

2. 5. 3 경도 측정

W-NiP 복합분말의 소결체의 특성을 조사하기 위하여 경도를 측정하여 비교하여 보았으며 Micro Vickers 경도계(Wilson 200 U. S. A.)를 이용하여 하중 1000g, 측정시간 10초로 하여 5번 측정후 평균값을 취하였다.

2. 5. 4 현미경 측정

소결온도에 따른 W-NiP 소결체의 활성화소결을 확인하기 위하여 광학현미경(Correct Tokyo

Japan)을 이용하여 관찰하였다. 소결체는 배율 400배의 동일조건에서 촬영하였다.

2. 5. 5 X-선 회절 분석

W-NiP 복합분말에서 NiP 피막의 소결과정에서 일어나는 결정구조변화를 알아보기 위하여 X선 회절분석을 시행했다. 명확한 판독을 위하여 Fe 판에 NiP 피막을 형성한 것과 W 분말에 NiP 피막을 형성한 W-NiP 복합분말을 성형하고 950°C로 소결한 것과 Fe 판에 NiP 피막을 형성한 것을 같은 소결조건에서 처리 한 것 3가지에 대한 Ni-P 피막의 특성을 분석비교하였다. 이때 사용된 측정기기는 thin film X-ray diffractometer이며 model명은 JEOL JDX-8030 X-ray diffractometer이고 target은 Cu를 사용하였다. 측정조건은 40.0 kv, 30.0mA, start angle 35.00 deg, stop angle 90.00 deg, step angle 0.04 deg이며 M time 0.50 sec로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 환원침전액의 조성 및 조건변화에 따른 환원 침전효과

3. 1. 1 금속염의 농도변화에 따른 환원침전변화

금속염의 농도변화에 따른 환원침전효과 및 환원 침전량을 알아보기 위하여 환원제인 차아인산나트륨을 0.4M, 구연산나트륨은 0.1M, 붕산은 0.2M을 기준으로 하고 Table 2와 같이 염화니켈의 농도를 0.1M까지는 0.03M 단위로 변화시켰으며 0.1-0.4 M까지는 0.05M 단위로 변화시키면서 관찰하였다. Fig. 4는 염화니켈의 mole 수의 증가에 따라 석출된 Ni-P의 양을 나타낸 것이다. 0.2M 일때까지 환원침전량이 증가하였고 환원침전상태가 우수하였으나 0.3M 이상이 되면 반응속도가 느려지고 환원침전상태가 불량하였다. 이러한 현상은 염화니켈이 0.3M 이상일 때 환원제의 양이 화학양론적으로 부족하기 때문이라 생각된다.

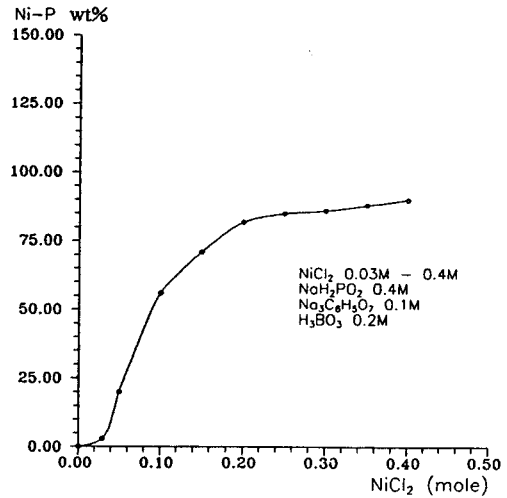


Fig. 4. Relation between NiCl₂ mole and Ni-P wt%.

3. 1. 2 환원제의 농도변화에 따른 환원침전효과

환원제의 농도에 따른 환원침전효과 및 침전량을 알아보기 위하여 염화니켈의 농도를 0.2M, 구연산나트륨 0.1M, 붕산 0.2M을 기준으로 하고 Table 2와 같이 환원제인 차아인산나트륨의 양을 0.1M 이하에서는 0.06M 단위로 변화시켰으며 0.1 M부터 0.9M까지는 0.1M 단위로 농도를 변화시켜 보았다. Fig. 5는 환원제인 차아인산나트륨의

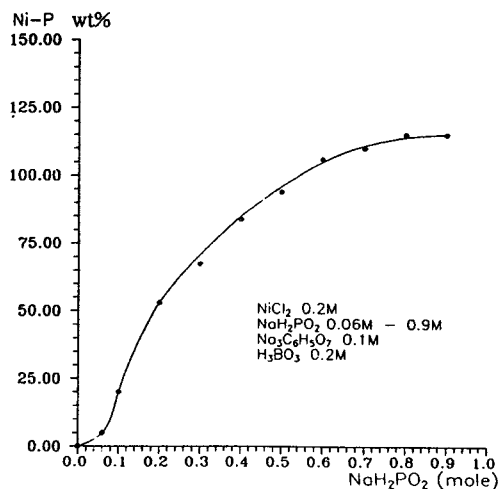


Fig. 5. Relation between NaH₂PO₂ mole and Ni-P wt%.

첨가량에 따른 Ni-P의 석출량을 나타낸 것으로 환원제가 0.1M 이하일 때는 반응이 거의 일어나지 않았으며 환원제의 양이 증가할수록 Ni-P의 석출량이 증가되었다. 환원제의 양이 0.3M까지는 반응속도가 느렸으나 0.4M 이상부터는 반응속도가 매우 빨랐으며 0.8M 이상에서는 용액속의 Ni이온이 모두 석출하여 그 이상은 반응하지 않았다.

3.2 소결 조건에 따른 소결체의 변화

본 연구에서 제조한 W-NiP 복합분말의 소결은 Ni-P의 양이 3% 이상에서 부터 활성화소결이 일어나 소결온도를 크게 내릴 수 있었으며 800°C에서 1000°C까지 50°C 단위로 소결시켰다. 소결체는 대체로 800°C에서 900°C까지 목성장만 이루어졌을 뿐 확산현상은 이루어지지 않아 활성화소결에서 볼 수 있는 수축현상과 조직의 치밀화는 보이지 않았으며 950°C에서 활성화 소결이 일어나 성형체의 20.6% 정도의 수축이 일어났으며 소결체의 밀도는 14.0g/cm³으로써 W-25%NiP의 이론밀도인 16.24g/cm³에 비하여 86.2%의 소결체를 얻을 수 있었으며 또한 1000°C에서는 소결체가 변형되었으므로 그 이상의 온도에서는 실험하지 않았다. 따라서 본 연구에서 제조한 W-NiP 복합분말의 활성화 소결은 순수 텅스텐 분말의 소결온도인 2000°C에 비하여 매우 낮은 950°C 정도로 소결시킬 수 있었음을 확인하였다. 소결시간은 소결온도에 비하여 큰 영향을 미치지 않았으며 소결시간을 30분부터 160분까지 20분 단위로 소결시킨 결과 40분까지 모든 소결이 진행되고 그 이후부터는 밀도 및 경도에 변화가 없었으므로 소결시간은 40분으로 고정시켜 특성을 조사하였다.

3.3 소결체의 특성조사

3.3.1 금속염의 농도변화에 따른 소결특성

금속염의 양에 따른 소결체의 특성을 알아보기 위하여 금속염의 농도를 0.03M부터 0.4M까지 변

화시키면서 제조한 W-NiP 복합분말의 성형체를 950°C에서 40분간 소결시킨 소결체의 경도는 Fig. 6와 같았다. Fig. 6에 의하면 염화니켈 0.2M일때 Hv 615로 경도가 가장 컸으며 0.2M 이상부터는 오히려 경도가 급격히 떨어졌다.

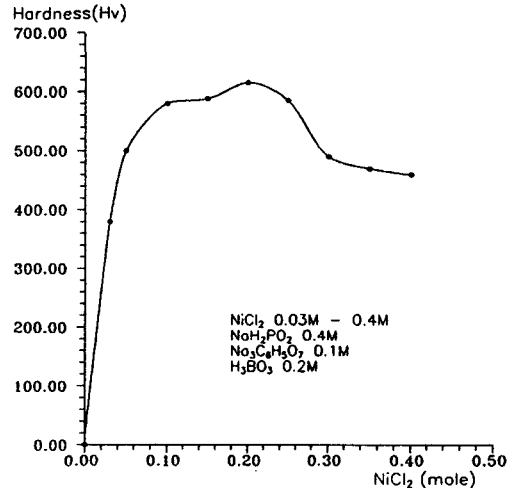


Fig. 6. Relation between NiCl₂ mole and hardness (sintering 950°C).

Fig. 7는 염화니켈의 농도변화에 따른 소결체의 밀도를 나타낸 것으로 950°C에서 40분 소결시킨 소결체의 밀도는 염화니켈이 0.03M인 소결체의 수축률은 17.3%이고 성형밀도 6.9g/cm³에서 소결밀도 11.5g/cm³로 크게 증가하였고 염화니켈이 0.1M일때 소결체의 경우 12.3g/cm³으로 크게 증가되었으며 수축률은 18.3%였다. 염화니켈이 0.2M까지 소결체의 밀도는 줄어들었으며 염화니켈 0.25M부터 밀도가 감소하였다. 이 결과로 보아 염화니켈 0.03M 이상일때 경도와 밀도가 급격히 증가함을 보아 950°C에서 W-NiP 복합분말의 활성화소결이 일어남을 확인할 수 있었으며 염화니켈 양이 0.1-0.2M까지 경도와 밀도가 증가하는 이유는 Ni-P양이 증가될수록 액상소결 및 용침현상이 있기 때문이라 생각되며 염화니켈 양이 0.2M 이상에서 경도 및 밀도가 감소하는 이유는 환원제

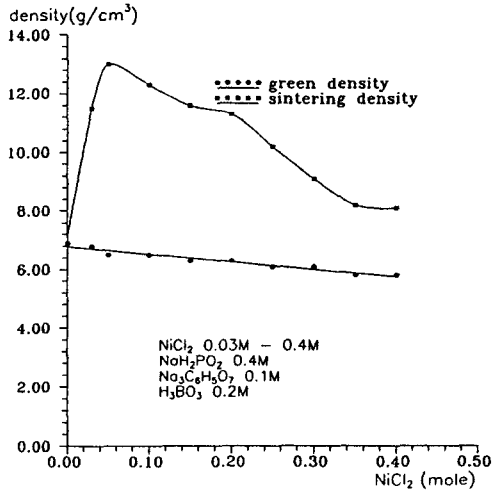


Fig. 7. Relation between NiCl₂ mole and density (sintering 950°C).

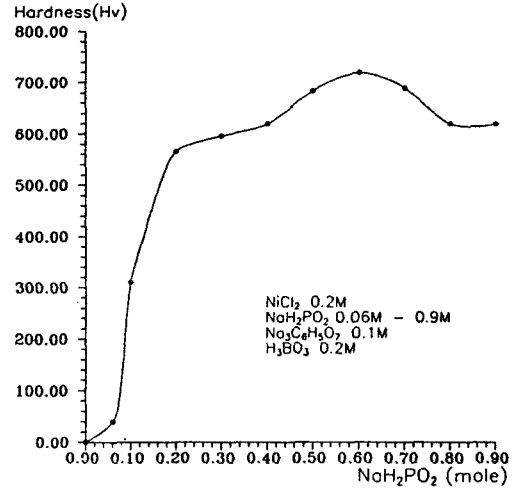


Fig. 8. Relation between NaH₂PO₂ mole and hardness (sintering 950°C).

의 양이 금속염의 양에 비하여 화학양론적으로 적기 때문에 환원침전상태가 불량하기 때문이라 생각된다.

3. 3. 2 환원제의 농도변화에 따른 소결 특성

환원제의 농도를 0.06mole부터 0.9mole까지 변화시키면서 제조한 W-NiP 복합분말의 성형체를 950°C 40분간 소결시킨 소결체의 경도는 Fig. 8와 같았다. Fig. 8에 의하면 차아인산나트륨이 0.6M 일때 720Hv로 경도가 가장 컸으며 0.7M 이상부터는 오히려 경도가 떨어졌다. Fig. 9은 소결체의 치수변화에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 950°C 40분 소결시킨 소결체의 밀도는 0.6M일때 성형체의 경우 5.5g/cm³였고 소결체의 경우 11.0g/cm³으로 크게 증가되었으며 수축률은 20.6% 였다. 차아인산나트륨 0.4M까지 성형체와 소결체의 밀도차와 수축률이 컸으며 차아인산나트륨 0.4M 이상에서는 밀도차와 수축률이 거의 일정함을 보였다. 차아인산나트륨 0.06M 이상부터 경도와 밀도가 급격히 증가함을 보아 950°C에서 활성화소결이 일어났음을 확인할 수 있었으며 차아인산나트륨 0.7M부터 경도가 떨어지는 이유는 텅스텐보다 니켈의

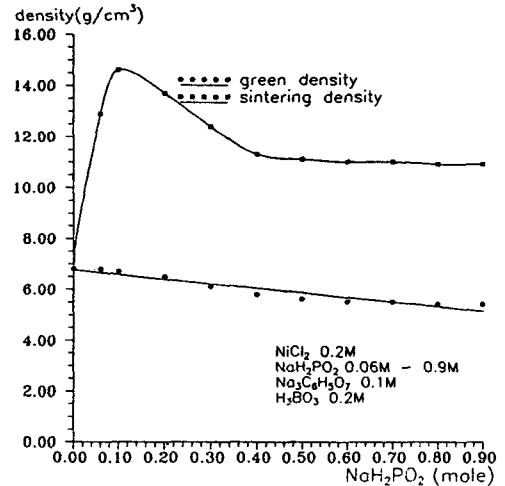


Fig. 9. Relation between NaH₂PO₂ mole and density (sintering 950°C).

함량이 많아져 경도가 떨어지는 현상이라 생각되며 차아인산나트륨 0.4M에서부터 밀도차가 일정해지는 이유는 차아인산나트륨 0.4M 이하에서 석출되는 Ni-P 양이 결정자 속으로 확산이 일어났기 때문이며 차아인산나트륨 0.4M 이상에서는 결정자속으로의 확산이 일어나지 않아 일정한 밀도차를 보였다고 생각된다.

3. 3. 3 W-NiP 복합분말의 비율에 의한 소결특성
 위의 실험결과를 토대로 하여 환원침전특성이 가장 양호하였던 조건인 염화니켈 0.2M, 차아인산나트륨 0.6M, 구연산나트륨 0.1M, 붕산 0.2M을 기준으로 하여 텅스텐과 환원침전된 Ni-P 양과의 비에 관한 소결체의 특성을 조사하여 보았다.

Fig. 10은 Ni-P wt% 변화에 따른 경도의 변화를 나타낸 것이며 Fig. 11는 Ni-P wt% 변화에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다. Ni-P wt%가 3%의 일때부터 950°C에서 활성화소결이 일어났으며 이때 경도가 380 Hv이고 밀도는 14.2g/cm³로 크게 증가하였으며 수축률은 20.6%였다. 이때 소결체의 특성은 표면이 매우 거칠고 기공이 많았으며 Ni-P가 커질수록 표면상태가 좋고 기공률이 적었다. 또한 Ni-P wt%를 증가시키면 Ni-P 양이 50%까지는 경도와 밀도가 약간 증가함을 보이다가 Ni-P wt%가 50%이상일때 경도가 급격히 증가하여 100%일때 경도는 740 Hv로 가장 컸으며 그 이상에서는 오히려 감소하였고 밀도는 Ni-P wt% 양이 50%까지는 변함이 없었으나 그 이상에서는 점점 감소함을 알 수 있다.

이러한 현상으로 보아 환원침전효과가 최적인 상태에서 W-NiP 복합분말의 소결체는 Ni-P의

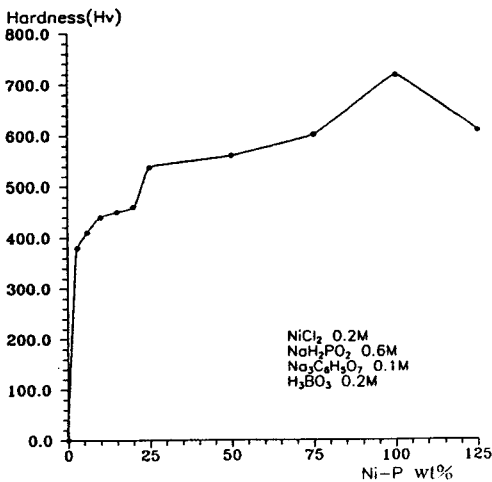


Fig. 10. Relation between Ni-P wt% and hardness.

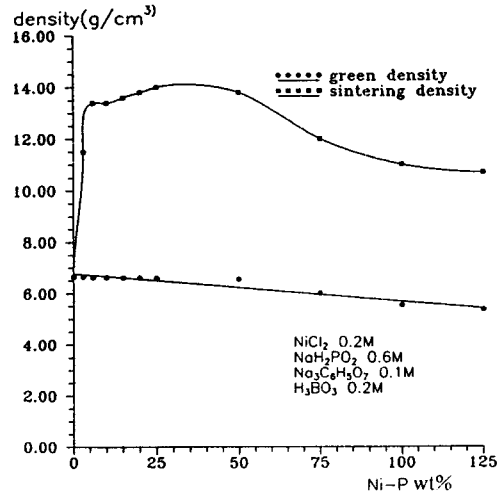


Fig. 11. Relation between Ni-P wt% and density.

wt%가 3% 이상일때 950°C에서 모두 활성화소결이 일어났음을 알 수 있었으며 경도가 Ni-P의 wt%가 100%일때 가장 큰 이유는 텅스텐과 Ni-P의 활성화 소결이 이루어진 이후 니켈의 액상소결에 의한 용침현상이 일어났기 때문이며 Ni-P의 wt%가 100% 이상에서 경도가 떨어지는 이유는 과량의 Ni-P로 인한 Ni-P 특성이 나타났기 때문이라 생각된다. 또한 Ni-P wt%가 50% 이상일때 밀도가 감소하는 현상도 밀도가 적은 Ni-P 양이 증가되기 때문이라 예측된다.

3. 4 X-선 회절분석결과

W-NiP 복합분말의 성형체를 소결시킬 때 Ni-P 피막의 결정구조 및 특성변화를 면밀하게 조사하기 위하여 철판에 Ni-P의 피막을 형성한 것과, W 분말에 Ni-P 피막을 형성한 것을 950°C에서 소결한 것과, 철판에 Ni-P 피막을 형성하고 같은 소결온도에서 처리한 것, 3가지에 대한 NiP 피막의 특성을 분석한 결과 철판에 피막이 형성된 Ni-P의 특성은 Fig. 12과 같이 무정형의 형태로 나타났으며, W-NiP 복합분말을 950°C에서 소결한 것은 Fig. 13에서의와 같이 Ni₃P 결정형으로 나타났으

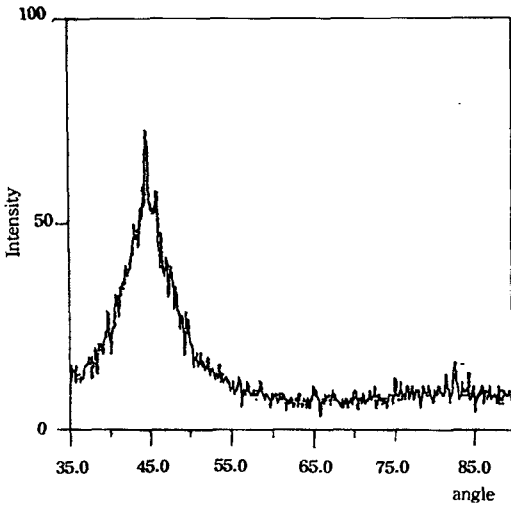


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of Ni-P film on the iron plate.

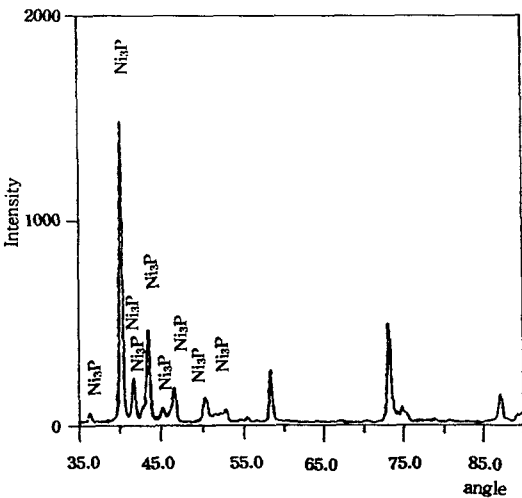


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of W-NiP composite powder sintering at 950°C.

며 철판에 Ni-P 피막을 형성하고 W-NiP 복합분말과 동일 소결온도에서 처리 한 것은 Fig. 14 에서와 같이 Ni_2P_2 또는 Ni-Fe 합금화 형태로 나타났다.

위의 측정결과로 보아 액상환원침전 용액에서 석출되는 NiP는 무정형 이였으며 950°C로 소결하면 무정형의 NiP 피막이 텅스텐 분말에 대해서는 결

정형인 Ni_3P 결정으로 변화되었고 철판표면에서는 Ni_2P_2 또는 Fe-Ni 합금화형으로 변화됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 15은 Ni-P의 평형 상태도로서 니켈 중 P의 용해도와 용점과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 P의 함량이 11%일때 용융점이 880°C이며 소결온도인 950°C에서 Ni_3P 형의 결정으로 변환되었다.

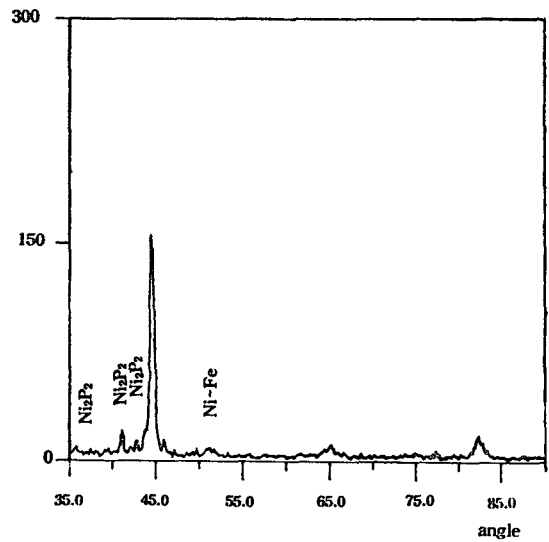


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of Ni-P film on the iron plate sintered at 950°C.

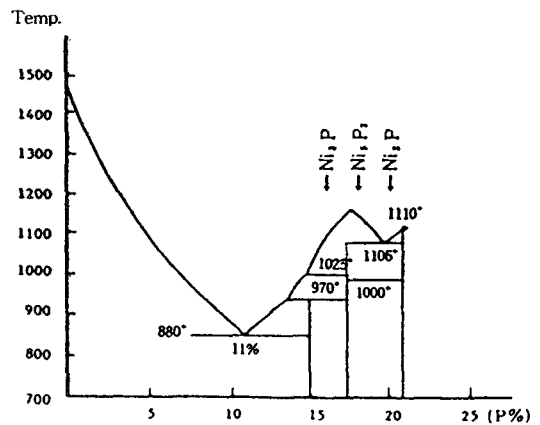


Fig. 15. Phase equilibrium diagram of nickel-solid alloy.

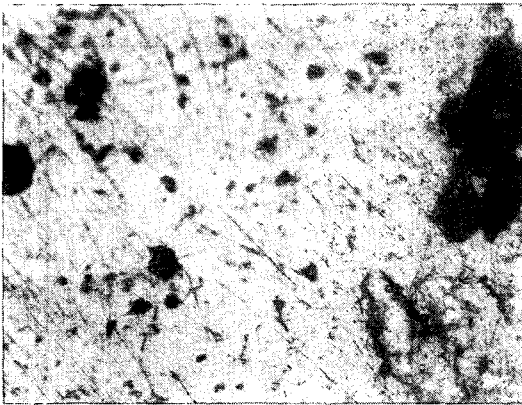
따라서 Fig. 12와 같이 철판에 환원침전된 무정형의 Ni-P 피막을 950°C로 소결하면 Fig. 13과 같이 W-NiP 복합분말의 무정형 Ni-P 피막은 Ni₃P 결정으로 변화되면서 텅스텐 분말에 확산이 일어났음을 알 수 있었으며 Fig. 14와 같이 무정형의 Ni-P 피막을 950°C로 소결하면 Fe 표면에서는 Ni₂P₂의 결정 또는 Fe-Ni 합금형태로 확산이 일어났음을 알 수 있었다.

따라서 W-NiP 복합분말의 활성화소결의 요인은 낮은 소결온도인 950°C 정도로 소결할 때 용융점이 낮은 Ni-P 피막이 Ni₃P 결정으로 전이되면서

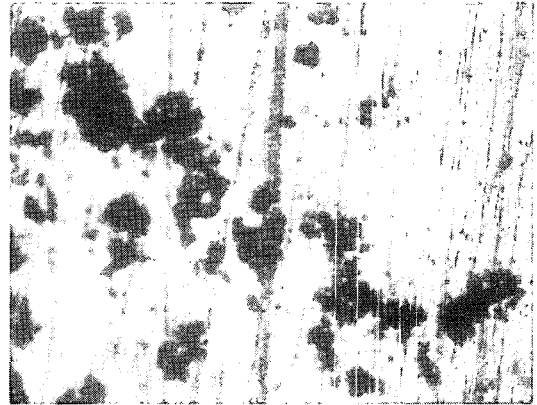
텅스텐금속표면에 확산이 일어나기 때문임을 확인할 수 있었다.

3.5 현미경 측정결과

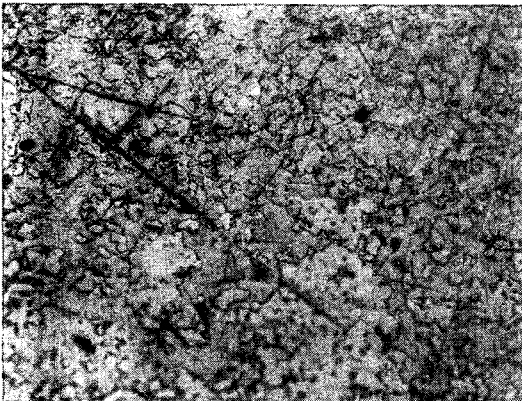
환원침전 효과 및 소결체의 특성이 가장 양호한 염화니켈 0.2M, 차아인산나트륨 0.6M, 구연산나트륨 0.1M, 붕산 0.2M의 조성으로 액상 환원침전된 W-NiP 복합분말을 소결온도에 따른 W-NiP 소결체의 활성화소결을 확인하기 위하여 광학현미경으로 관찰하여 본 결과는 Fig. 16과 같았다.



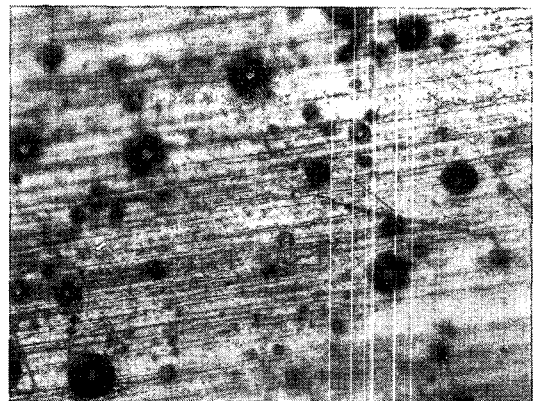
A



B



C



D

Fig. 16. Surface deformation of W-NiP sintered body with temperature change ($\times 400$)
A : 850°C B : 900 °C C : 950 °C D : 1000°C.

Fig. 16은 850°C부터 1000°C까지 40분 소결한 소결체의 표면을 찍은 것으로 950°C 이하에서 소결한 Fig. 16의 A와 B에 나타난 검은 부분은 소결체의 기공으로 소결온도가 낮아 목성장만 이루어졌기 때문이며 950°C에서 소결한 Fig. 16의 C는 Ni-P의 확산으로 인하여 기공이 없는 가장 양호한 소결체임을 확인할 수 있었고 1000°C에서 소결한 Fig. 16의 D는 양호한 소결은 되었으나 Ni-P의 용융에 의한 기공(검은 부분)이 발생하여 소결체에 변형이됨을 확인할 수 있었다..

4. 결 론

1) W-NiP 복합분말 제조시 환원침전의 최적농도는 염화니켈 0.2M, 차아인산나트륨 0.6M, 구연산나트륨 0.1M, 붕산 0.2M 이다.

2) W-NiP 복합분말을 소결하여 본 결과 800-900°C에서는 목성장만 이루어졌고 950°C에서는 완전한 소결이 일어났으며 1000°C에서는 소결체의 변형이 일어났다.

3) 환원침전된 Ni-P의 wt%가 3wt% 이상에서 활성화 소결이 일어났으며 경도는 Ni-P의 wt%가 100wt%일때, 밀도는 Ni-P의 wt%가 25wt%일때 가장 컸다.

4) W-NiP 복합분말의 활성화소결은 용융점이 낮은 무정형의 Ni-P 피막이 소결될 때 Ni₃P 결정으로 변화되어 텅스텐표면에 확산되기 때문임을 확인하였다.

후 기

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 학술 연구 조성비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. Brenher and G. E. Ridel : U. S. Patent 2, 532 (1946) 283-4
2. A. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, and G. Gutzeit : J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 264-5
3. T. Berzins : U. S. Patent 3, 45 (1962) 334
4. T. Berzins : U. S. Patent 3, 96 (1963) 182
5. J. P. Marton and M. Schlesinger : J. Electrochem. Soc., 128 (1968) 165
6. G. G. Zusmarcovich : Metal Science and Heat-treatment Russia No.4, (1960) 48
7. K. M. Gorbunova and A. A. Nikitorva : Physiochemical Principles of Nickel Plating, Academy of Science Moscow, U. S. S. R. (1960)
8. G. O. Mallory : Plating, Nov., (1974) 1005
9. K. Evans and R. Caruther : AES Second Electroless Plating symposium, Feb. (1984)
10. J. F. Colaruotolo and W. M. Anspsch : plating and surface Finishing, Oct., (1985) 78
11. P. T. Eustace and K. P. Rose : J. Electrochem. Soc, Aug., (1983), 1677
12. F. Ogburn and C. E. Johnson : Plating, Oct., (1973), 1043
13. A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read : J. Electrochem. Soc, Apr., (1965) 401
14. Lester F. Spencer : Metal Finishing, 72, Oct., (1974) 35
15. Lester F. Spencer : Metal Finishing, 72, Nov., (1974) 50
16. Lester F. Spencer : Metal Finishing, 72, Dec., (1974) 58
17. Lester F. Spencer : Metal Finishing, 73, Jan., (1975) 38

18. S. Kohara and K. Tatsuzawa : 분체 및 분말
야금, 31, 6 (1984) 183
19. S. Kohara and K. Tatsuzawa : 분체 및 분말
야금, 32, 6 (1985) 237
20. S. Kohara and K. Tatsuzawa : 분체 및 분말
야금, 33, 4, (1986) 138
21. Earl and Groshart : Metal Finishing, 70,
Aprl., (1972) 35