

W-Cu 계에서 W 분말골격의 *in-situ* 구조변화와 Cu의 용침 kinetics

이재성 · 유지훈 · 김은표*

한양대학교 금속재료공학과, *국방과학연구소

In-situ Structure Modification of W Powder Skeleton and Related Cu Infiltration Kinetics in W-Cu

Jai-Sung Lee, Ji-Hun Yu and Eun-Pyo Kim*

Dept. of Metallurgy and Materials Engineering,
Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

*Agency for Defence Development, Taejon 305-600, Korea

(Received January 8, 1999)

Abstract The present work has attempted to investigate the dependence of Cu infiltration kinetics on *in-situ* structure modification of W powder skeleton in W-Cu system. *In-situ* structure modification of W skeleton by addition of 0.3 wt%Ni-P eutectic alloy was designed to proceed during heat-up of the W compact for Cu infiltration process. It was found that the Ni-P added W powder skeleton underwent remarkable structure change only during heating-up. Its structure was composed of large necks of W particles above 0.5 in the ratio of neck to particle size and smooth pore channels. The infiltration experiment showed that the infiltration kinetics for the W-Ni-P followed well the linear relationship of h vs. $t^{1/2}$ the rate constant K of which was in good agreement with the theoretical value. On the other hand, in case of the pure W skeleton a lower K value by 20% than the theoretical one was obtained. Such discrepancy is discussed in terms of skeleton structure induced infiltration mechanics.

1. 서 론

금속 및 세라믹 분말골격체의 기공통로내부에 액상금속을 침투시켜 모세관력을 이용하여 단시간내에 고밀도화를 이룸으로서 금속기지 분말복합재료를 제조하는 용침기술은 전형적인 분말야금공정으로서 Cu 및 Ag 용침 W, Mo 전기접점재료나 Co, Ni, Cu을 기지상으로 하는 초경합금을 제조하는 표준공정이 되어왔다.¹⁾ 그러나 분말야금산업에서 이 기술이 오랫동안 중요한 공정기술로서 제품생산에 이용되고 있음에도 불구하고 분말골격체로 침투하는 액상금속의 용침거동을 정량화 할 수 있는 이론적인 배경은 아직도 완전히 정립되지 않았다. 이것은 골격구조를 형성하고 있는 분말들의 입도, 입도분포, 형상 및 충전율 등에 의해 결정되는 모세관 기공의 구조적 특성 외에도 고상-액상간의 습윤성, 계면반응 및 조성변화 등

과 같은 화학적 특성이 실제 용침거동에 매우 복잡하게 작용하고 있기 때문이다. 따라서 실제 공정에서 진행되는 용침거동에 대한 이론 및 실험적 예측을 가능케 하는 기초 이론의 확립은 금속-금속계 뿐만 아니라 금속-비금속계 복합재료 및 고기능화된 첨단소재 제조를 위한 용침기술의 무한한 잠재력을 최대한 실현할 수 있는 가능성을 제시한다는 점에서 매우 중요하다.

그 동안 많은 연구자들이 용침거동에 영향을 주는 인자들을 해석하는데 유용한 정보를 제공하는 용침속도에 대해 수학적 방법으로 접근하고자 하였다. Semlak 등²⁾에 의해 처음으로 용침거동에 대한 속도론적 분석이 골격체 기공구조의 관점에서 연구된 이래, 많은 연구자들이 분말골격체 내부의 기공구조가 전체 용침속도에 중요한 역할을 담당하고 있음을 보고하였다.³⁻¹¹⁾ 이들의 결과들을 종합했을 때, 골격체

의 기공구조가 분말의 표면형상에 의해 지배된다는 점을 감안한다면 골격구조의 개선은 용침거동을 속도론적으로 해석하는데 결정적인 해를 제공할 수가 있다. 이와 관련하여 Lee 등¹²⁾은 W-Cu 용침합금을 제조함에 있어, 소량의 Ni-P 공정합금을 첨가함으로써 낮은 온도에서 단시간내에 W 분말형상의 큰 변화를 유도할 수 있다고 보고하였다. 일반적으로 W 분말의 소결시 표면활성제로 이용되었던 Ni-P 합금은 용점(880°C)이 매우 낮아 승온단계에서 이미 W 입자의 구형화와 입자간 목형성·성장과 같은 현저한 미세조직의 변화를 초래하여¹²⁾ 후속되는 용침단계에서 매우 높은 용침특성을 얻을 수 있다.¹³⁾ 한가지 더욱 흥미로운 것은 승온단계에서 일어난 W 골격체의 변화는 동일 용침온도에서의 계속되는 열처리 과정에서 더 이상 변화가 없다는 점이다. 이는 승온단계에서 이미 W와 Ni-P 간의 반응을 통해 안정한 상을 형성하기 때문이다.¹⁴⁾ 이러한 제 3원소의 첨가를 통한 승온단계에서의 W 골격구조의 제어는 용침특성의 향상과 아울러 용침거동에 대한 속도론적 분석에 유용한 정보를 제공한다.

본 연구에서는 W-Cu 용침합금 제조시 액상 Cu 용침속도에 미치는 W 골격구조의 영향을 제 3원소 첨가에 따른 미세구조의 동시적 변화의 관점에서 조사하였다. 이를 위해 제 3원소 첨가에 따른 용침속도상수의 실험적 평가와 이론적 계산이 수행되었으며, 이들을 상호 비교함으로써 W-Cu 용침합금 제조시 Cu 용침 kinetics를 W 골격구조 변화의 관점에서 논의하고자 한다.

2. 분말골격체에서의 용침속도상수 평가

Yokota 등^{9,10)}은 다공성 유리분말소결체 내부로 액상이 용침될 때의 용침 kinetics를 모델링을 통해 이론적으로 평가하였고, 이를 실험결과와 비교·분석하였다. 이들은 소결체 내부의 기공을 통한 액상 유체의 흐름이 층류조건을 만족한다는 가정하에 용침에 대한 속도방정식을 다음과 같이 유도하였다.

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{C_e R_c^2}{p T_c h_\infty \eta} \left[\frac{2\gamma_v \cos \theta}{R_c} - \rho gh \right] \quad (1)$$

양변을 적분하여 해를 구하면,

$$t = \frac{T_c^2 h_\infty \eta}{p C_e R_c^2 \rho g} \frac{1}{n} \sum \left[\frac{h}{h_\infty} \right]^n \quad (2)$$

여기서 v 는 용침속도, h 는 용침높이, t 는 시간, R_c 는 유효기공통로반경, p 는 기공도, η 는 점성도, γ_v 는 액상/기상간 계면에너지, g 는 중력가속도, θ 는 습윤각, ρ 는 액상의 비중, h_∞ 는 평형용침높이($h_\infty = 2\gamma_v \cos \theta / R_c \rho g$)이다. 기공의 형상인자로서 T_c 와 C_e 는 기공통로의 굴곡도와 형상계수를 나타내며, $T_c = 6(1-p) \sin \delta / \pi (\pi/3 < \delta < \pi/2)$ 과 $C_e = T_c/32$ 의 값을 갖는다.

위식은 접촉목과 입자의 반경비가 0.5보다 큰 경우, 즉 충분히 소결된 구조를 갖는 골격체 내부로 액상이 용침될 때의 초기단계에서만 적용된다. 이 경우, 용침시 극히 초기단계에서 골격체 내부의 접촉목 부근에서 강한 와류가 형성된다. 잘 알려진 바와 같이 용침속도는 시간의 제곱근에 선형적으로 비례하므로 2라는 시간지수값($n=2$)을 식 (2)에 대입하면 식 (3)과 같이 단순히 표현된다. 이러한 선형비는 큰 접촉목을 갖는 용침초기단계에서만 적용된다.

$$h = K t^{1/2} = \frac{2}{T_c} \left[\frac{C_e p \gamma_v \cos \theta R_c}{\eta} \right]^{1/2} t^{1/2} \quad (3)$$

주어진 모든 변수들을 위식에 대입하면 다공성 분말골격체내에서 액상의 용침속도상수 K 값을 계산할 수 있다.

3. 실험방법

Cu 액상출현 이전의 승온단계에서 W 분말골격체 구조의 변화를 유도하기 위해 4.56 μm 의 평균입도를 갖는 W 분말에 0.3 wt.%Ni-P 공정합금(Ni-11 wt.%P)을 무전해도금법을 이용하여 첨가하였다.¹²⁾ Ni-P가 첨가된 W 분말은 150 MPa의 압력으로 성형하여 4×4×40 mm의 치수를 갖는 정방형의 각형압분체로 제조하였다. 아울러 비교를 위해 순수한 W 분말을 350 MPa의 압력으로 성형하여 동일한 형태의 시편을 준비하였다. 각각의 시편에 대한 성형압력은 용침 온도(1150°C)에 도달하기 전 승온단계(131°C/min)에서의 부피수축률(순수 W의 경우 1% 이하, Ni-P가 첨가된 시편의 경우 8%)을 고려하여 결정하였다. 따라서 용침이 시작되는 순간에서의 두 W 성형체의 기

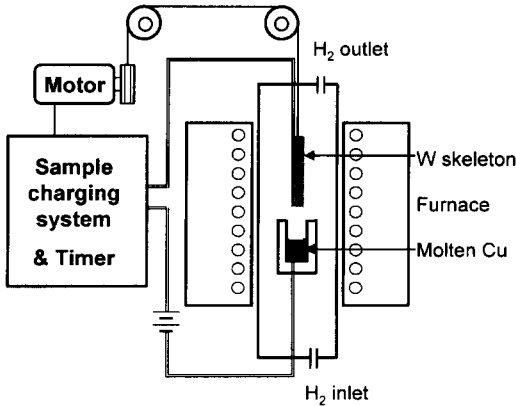


Fig. 1. Schematic diagram of infiltration apparatus.

공도는 모두 38%를 유지할 수 있었다.

용침은 1150℃를 유지하는 수평관상로(그림 1) 내에서 노점 -76℃의 고순도 수소분위기 하에서 수행되었다. 관의 위쪽부분에 장입된 시편은 도가니내의 Cu 액상과 시편의 바닥이 완전히 접촉할 때까지 일정한 속도로 하강시켰으며, 접촉과 동시에 소결시간을 측정하였다. 이 때, 일정한 온도구배를 갖는 관상로 내부에서 시편의 하강속도로부터 계산한 승온속도는 분당 131℃였다. 일정한 용침시간(10⁻² second) 내에 W 분말골격체 내부로의 Cu 액상의 침투높이를 측정함으로써 용침 kinetics를 분석하였으며, 용침높이는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$h = \frac{\Delta m}{\rho \rho_A} \quad (4)$$

여기서 Δm은 용침체의 무게증가량이며, A는 W 골격체의 단면적이다.

W 골격체의 형태를 SEM으로 관찰하였고, SEM으로 관찰한 W 골격체의 기공특성 - 평균기공크기, 기공분포 및 잔류기공도 - 을 영상분석기를 사용하여 측정하였다. 미세구조 관찰시 W 골격체의 변화를 막기 위해 W 골격체는 에폭시 수지로 진공함침하였다.

4. 결 과

4.1. W 골격체구조의 변화

그림 2는 1150℃까지 승온후 급냉한 (a) W과 (b) W-Ni-P 분말골격체 구조의 파면을 SEM으로 관찰한 결과이다. Ni-P 첨가한 W 시편의 경우, 현저한 골격

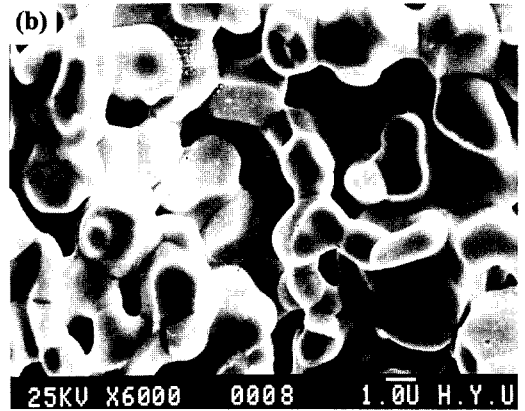
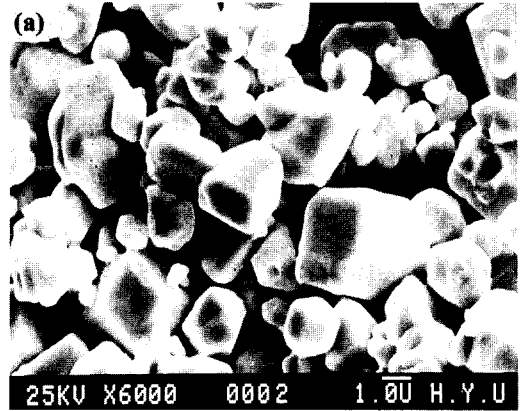


Fig. 2. SEM fractographs of (a) W- and (b) W-0.3wt% Ni-P skeletons heated up to 1150℃ and quenched in H₂.

구조의 변화를 관찰할 수 있다. 사진에서 보는 바와 같이 짧은 소결과정에서 Ni-P 첨가에 의해 소결이 크게 일어나, 접촉목과 분말입경비가 0.5 이상의 강한 목형성을 나타내었다. 반면에 W 비교시편은 성형체와 유사한 형태로 거의 변화를 관찰할 수 없었다. Ni-P 첨가에 따른 W 골격체의 현저한 변화는 W 원자의 확산에 의해 진행되는 소결효과가 Ni-P 첨가체에 의해 가속화되었기 때문이다.^{12,14)} 그림 3은 에폭시 수지로 진공함침한 두 W 분말골격의 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 두 시편에 대해 영상분석기로 정량화한 골격체 기공특성을 그림 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이, W-Ni-P 골격체의 경우 평균기공크기는 5.1 μm로서 순수 W 분말골격체의 3.5 μm보다 큰 값을 유지하였다. 아울러 W-Ni-P 골격체는 강한 소결효과에 의해 평활한 기공통로 구조를 갖는 반면, W 시편은 불규칙한 기공구

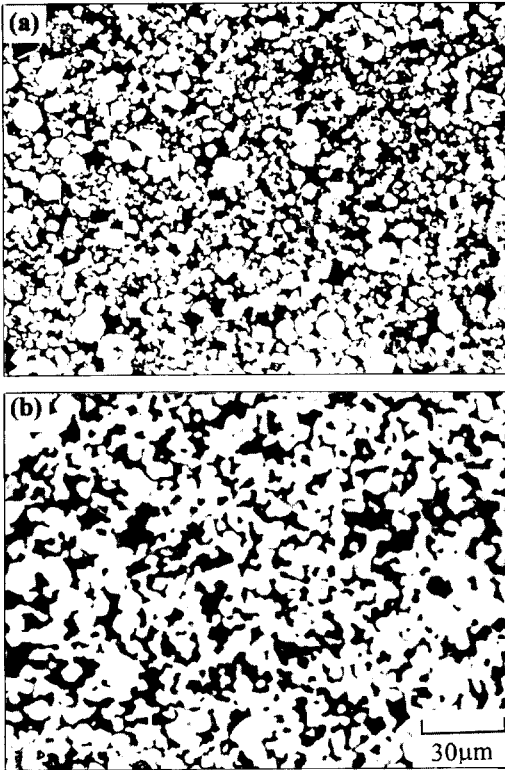


Fig. 3. Microstructures of (a) W- and (b) W-0.3 wt% Ni-P skeletons.

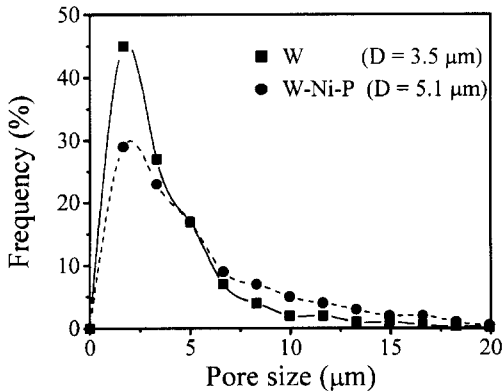


Fig. 4. Pore size distribution of W- and W-Ni-P skeleton measured by image analysis.

조를 나타내었다.

4.2. Cu 용침 kinetics

그림 5는 W 골격체내로 침투하는 Cu 액상의 용침

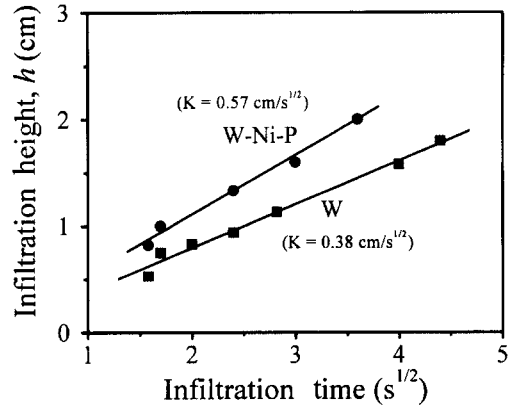


Fig. 5. Infiltration behavior of Cu melt into W and W-Ni-P skeletons at 1150 °C in H₂.

높이의 변화를 시간의 함수로 측정한 결과이다. 용침 시간은 시편의 길이를 고려하여 20초 내로 조절하였다. 그림에서 보는 바와 같이 용침높이(h)를 시간의 제곱근($t^{1/2}$)으로 도시하였을 때, 직선 관계를 잘 만족하고 있음을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 택한 용침 시간(20초)이 용침공정의 초기단계로서 식 (2)의 타당함을 의미한다. 결과에서 알 수 있듯이 W-Ni-P 골격체가 W 에 비해 더 큰 Cu 용침속도 결과를 보여 주고 있다. 그림 5의 직선기울기로부터 식 (2)의 속도 상수 K 값을 계산할 수 있는데 W-Ni-P 시편의 경우, K 값은 $0.57 \text{ cm/s}^{1/2}$ 로서 W 시편의 $0.38 \text{ cm/s}^{1/2}$ 에 비해 큰 속도상수를 나타내었다.

5. 고 찰

일반적으로 분말골격체내에서의 용침거동에 영향을 미치는 인자는 다음의 두가지 범주로 구분된다. 첫 번째는 용침제의 표면장력, 점성도 및 습윤특성과 같은 물리화학적 인자이며, 두 번째는 분말골격체 내부의 기공통로의 크기 및 형상과 같은 구조적인 인자이다. 전자의 경우, 본 연구에서는 두 시편 모두 순수한 Cu를 사용했기 때문에 상기한 용침거동에 미치는 물리화학적 인자들의 영향은 무시할 수 있다. 이러한 점에서 그림 5에서 나타난 두 시편의 용침속도의 차이는 두 분말골격체의 구조적인 차이에서 기인하는 것임을 알 수 있다. 즉 Ni-P 첨가한 W 분말골격체에서의 용침속도의 향상은 W 골격구조의 변화에 기인한 것이라 판단된다.

Table 1. The rate constants of Cu infiltration kinetics into W and W-Ni-P powder skeletons.

Specimen	Rate constant of infiltration kinetics, K (cm/s ^{1/2})	
	Calculated (60° < δ < 90°)	Measured
W-Ni-P (R _c =2.55 μm)	0.574 (0.595 < K < 0.553)	0.57
W (R _c =1.75 μm)	0.486 (0.493 < K < 0.459)	0.38

전술한 바와 같이 용침속도상수 K는 용침체의 물리화학 특성 및 골격체의 구조인자들을 포함한다. 주어진 실험조건에서의 이들 인자들에 대한 정확한 정량적 이해는 용침 kinetics를 정량화 하는데 필수적이다. 1150°C의 용침온도에서 계산된 Cu 액상의 점성도(η)는 3.9627 mNs/m²이며, γ_v 는 1276 mN/m²이다.¹⁵⁾ W 판상에서 Cu의 습윤각(θ)을 측정된 결과에 따르면 1150°C에서 약 21°의 값을 갖는다.¹⁶⁾ 골격체의 기공도(p)는 0.38이며, 굴곡도 T_c는 굴곡각 δ 가 60°에서 90° 사이의 범위에서 1.025와 1.184사이의 값을 가지며, 형상계수 C_e는 T_c에 의해 결정된다.¹⁰⁾ 한편 골격체의 미세구조로부터 영상분석기를 이용하여 정량화한 평균기공반경(R_c)은 Ni-P가 도핑된 시편에서 2.55 μm이며, 도핑하지 않은 시편에서 1.75 μm의 값을 가진다. 이상의 모든 인자들을 식 (2)에 대입하여 계산한 속도상수와 시간의 제곱근에 따른 용침높이의 변화기울기로부터 실험적으로 측정된 속도상수를 표 1에 나타내었다.

결과에서 보는 바와 같이 W-Ni-P 시편의 경우, 이론적으로 계산한 속도상수(0.574 cm/s^{1/2})는 실험적으로 측정된 속도상수(0.57 cm/s^{1/2})와 잘 일치한다. 반면에 W 시편의 경우는 실험값(0.38 cm/s^{1/2})이 이론적으로 계산한 값(0.486 cm/s^{1/2})에 비해 약 20% 낮은 값을 나타내었다. 이는 Ni-P를 첨가한 시편의 경우 W 골격체의 기공구조가 Cu 용침시 식 (2)를 만족하도록 변화했기 때문으로 판단된다. 즉 Ni-P 첨가에 의해 활성화된 W 소결과정이 W 입자들의 목성장과 구형화를 촉진하여 결과적으로 평활한 기공구조를 갖는 골격구조 형성을 초래했기 때문이다. 그러나 W 시편의 경우는 소결이 거의 일어나지 않아 이러한 용침조건을 만족하지 못한 것으로 생각된다.

W 시편에서 측정된 용침속도상수가 이론값에 비

해 낮은 값을 가지는 결과에 대해 Yokota 등¹⁰⁾의 수정된 용침속도방정식을 이용하여 설명할 수 있다. Yokota 등은 기존의 속도방정식(식 (2))에 기공의 굴곡도에 의한 용침과정에 저항하는 새로운 힘의 항을 추가하여 다음과 같이 나타내었다.

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{C_e R_c^2}{p T_c h_{\infty} \eta} \left[\frac{2\gamma_v \cos \theta}{R_c} \rho gh - F \right] \quad (5)$$

식 (5)에서 보는 바와 같이, 우변의 마지막 항인 F는 골격체의 기공구조 및 형상에 의존하며, 용침구동력을 저하시킴으로서 용침에 대한 저항력으로 작용한다. 즉, 골격체의 기공내부에서 W 입자간 목부근의 굴곡 안쪽에서는 액상 Cu의 흐름을 방해하는 와류가 형성되고, 이는 삼투압에 의해 골격체 내부를 침투하는 Cu 액상의 이동을 억제하기 때문에, 결과적으로 더 낮은 용침속도 상수값을 초래한다. 그림 2의 (a)와 같이 기공이 평평하지 못하고 굴곡이 심한 W 시편의 경우, Cu 액상의 와류에 의해 Cu 액상이 W 골격체 내부로 침투하는데 방해받게 되어 용침속도가 저하된 것이라 판단된다. 본 연구에서는 W 골격체의 복잡한 기하학적 특성으로 인해 용침저항력 F에 대한 정량적 평가는 어렵다. 아울러 같은 맥락에서 C_e/T_c로 표현되는 골격구조의 기하학적 인자들의 차이의 정량화나 이에 기초한 두 시편에서의 용침속도의 결과는 본 연구의 결과로는 논의하기 어렵다.

이상에서 기술한 W, W-Ni-P 골격체로의 Cu 액상의 용침구동의 차이를 용침시편에서의 Cu 용침선단부의 형태를 관찰함으로써 이해할 수 있다. 그림 6에서 보는 바와 같이 W-Ni-P 시편의 경우 액상 선단부는 균일한 반면, W 시편은 불규칙한 형태를 보이고

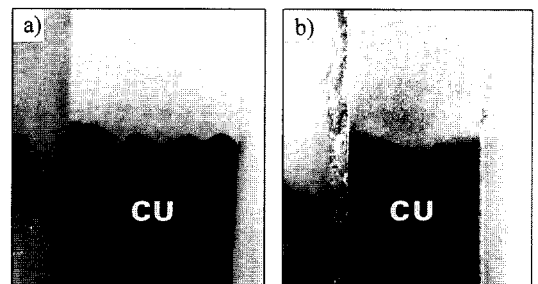


Fig. 6. Actual shape of Cu melt front infiltrating into (a) W- and (b) W-Ni-P skeletons.

있다. 즉 용침속도상수항에는 기공크기 분포의 영향이 고려되지 않지만 기공크기의 불균일성이 불균일한 용침거동을 초래한다는 설명은 각 용침시편의 선단계면의 형태로부터 뒷받침되며, 넓은 의미에서 기공크기의 불균일성은 기공표면의 조도로 간주될 수 있다는 점에서 이에 상응하는 골격구조의 형상인자로 포함될 수 있을 것이다.

6. 결 론

W 분말소결에 대해 강한 활성효과를 가진 미량의 Ni-P 공정합금을 첨가하여 W 분말골격구조의 변화를 용침공정의 짧은 승온단계에서 유도하고, 이를 통해 Cu 용침거동의 향상을 꾀하였다. 다면체의 각형 구조를 갖는 W 분말의 골격구조는 Ni-P 첨가에 의해 용침이 시작되기전 승온과정에서 강한 W 입자들의 목형성과 구형화를 통해 매끈한 기공통로구조를 형성하였다. W-Ni-P 골격체에 대한 액상 Cu의 용침거동은 용침높이(h)와 시간제곱근($t^{1/2}$) 사이에 직선관계를 만족하였으며, 기울기로부터 구한 속도상수 K 값은 이론치와 잘 일치하였다. 반면에 순수 W 골격체의 경우는 이론적으로 계산한 K 값에 비해 20% 낮은 실험결과를 나타내었다. 이러한 결과는 W 입자의 접촉목 부근에서의 와류현상으로 인해 Cu 액상의 흐름이 방해받기 때문으로 해석되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한양대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

본 논문을 문인형 교수님의 회갑을 기념하여
봉정합니다.

참 고 문 헌

1. R. Kieffer and F. Koebl: Berg- und Huettenmaennische Monatsch., **95** (1950) 49.
2. K. A. Smlak and F. N. Rhines: Trans. Metall. Soc. AIME, (1958) 325.
3. C. G. Goetzel and A. J. Shaler: J. Metals, (1964) 901.
4. E. R. Lumpkin Jr.: Powder Metall. Int., **17** (1985) 120.
5. J. S. Lee, I. S. Ahn and I. H. Moon: Int. J. Refractory and Hard Metals, **5** (1986) 113.
6. J. S. Lee and I. H. Moon: *P/M '86 Proc. of Intern. Powder Metall. Conf.*, Duesseldorf, F. R. G., W. A. Kaysser and W. J. Huppmann (Eds.), Verlag Schmid GmbH, Freiburg (1986) 1115.
7. W. B. Hillig: Ceram. Sci. Eng. Proc., **8** (1987) 834.
8. D. Muscat, K. Shanker and R. A. L. Drew: Mater. Sci. Technol., **8** (1992) 971.
9. M. Yokota, M. Ohata and H. Mitani: J. Jpn. Inst. Metals, **44** (1980) 191.
10. M. Yokota, M. Ohata and H. Mitani: *ibid.*, **45** (1981) 776.
11. D. Muscat, R. L. Harris and R. A. L. Drew: Acta Metall. Mater., **42** (1994) 4155.
12. J. S. Lee, H. H. Hwang and H. Shin: Int. J. Refractory and Hard Metals, **9** (1990) 46.
13. J. S. Lee, K. W. Bae and W. H. Kwon: *Proc. of 1993 Powder Metall. World Congress*, Kyoto, JSPM (1993) 361.
14. H. Ito, Y. Mihashi and S. Tamagusuku: Powder Metall. Intern., **18** (1986) 139.
15. S. Blairs: J. of Colloid. Interface Sci., **67** (1966) 1183.
16. J. S. Lee : Ph.D. Dissertation, Univ. Stuttgart, Germany (1983).