

텅스텐 중합금에서 열처리시 생성된 텅스텐/텅스텐 계면내 제2상 분석

김정선, 김근홍, 천창환, 김은표, 송홍섭, 노준웅
국방과학연구소 소재개발부

1. 서론

액상소결법으로 제조된 텅스텐합금은 텅스텐 입자들과 이것들을 감싸고 있는 Ni계 기지조직으로 구성되어 있다. 충격시험후 파단면 관찰에서 텅스텐/텅스텐 계면이 가장 취약해서 이곳이 먼저 파괴되는 입계파괴 양상을 보인다. 본 합금의 열처리 온도인 1150℃에서 가열과 급냉을 반복을 실시하면[1] 1단열처리시 텅스텐/텅스텐 계면에 연성이 좋은 Ni계 제2상이 생성되고 다단열처리시 최종적으로는 기지상이 계면내로 침투하게 된다. 이러한 연속적인 기지상 계면은 텅스텐합금의 충격에너지를 50J에서 170J까지 획기적으로 증가시킬 수 있게 된다.

이와 같이 충격에너지 향상에 기여하는 제2상의 생성기구는 아직도 명확히 밝혀지지 않았으나 제2상이 텅스텐 입자안에 과포화되었던 Ni, Fe원자들이 석출된 석출상이라는 의견[2]과 안정한 석출상은 존재하지 않고 열팽창계수 차이에 의한 열적응력에 기인하였다는 의견이 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 열처리시 텅스텐/텅스텐 계면에 형성되는 제2상을 정밀분석하고, 현재 형성된 제2상과 계면에 이웃한 텅스텐 입자들과의 결정학적 상관관계의 규명을 통해 제2상의 생성기구를 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

95W-4Ni-1Fe (wt.%) 조성의 텅스텐합금을 액상소결법으로 제조하였다. 이 소결체들은 다시 1150℃에서 1시간동안 유지시킨 후 수냉시키는 과정을 반복하는 다단열처리를 통해 1단, 5단, 10단, 20단, 30단 열처리 시편을 준비하였다. 광학현미경과 SEM과 면관찰을 통해 텅스텐/텅스텐 계면에 생성된 제2상을 관찰하였으며, 제2상과 텅스텐의 방위관계를 분석하기 위하여 TEM의 SADP 및 Kikuchi 패턴 분석을 실시하였다. 제2상의 미소영역 화학조성 분석 및 방위관계 분석을 위해 FEG 투과전자현미경(JEM-3000F)과 양방향 고각 tilt가 가능한 JEM-4000 FX를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 1단, 5단, 10단 열처리한 시료의 충격시편 파단면으로, 파단된 텅스텐/텅스텐 계면위에 제2상들이 일정면과 방향으로 성장한 것이 관찰된다. TEM 나노침 EDS 분석결과, 5단열처리한 시료의 기지상의 조성은 52Ni-38W-12Fe (wt.%)이었으

며, 제2상의 조성은 51Ni-37W -12Fe (wt.%)로 기지상과 거의 동일한 조성임이 밝혀졌다.

그림 2는 텅스텐/텅스텐 계면에 놓인 제2상들을 a부터 f까지 표시하였다. 텅스텐 입자들을 둘러싼 모든 기지상들은 모두 [112] z.a.를 가지고 있는 것으로 분석되었으며 기지상과 텅스텐 입자사이에는 특별한 결정방위가 없는 것으로 분석되었다. 반면에 제2상은 텅스텐 계면과 특정 결정방위를 갖고 있었다. 모든 제2상들은 텅스텐/텅스텐 계면방향을 포함한 평행한 면들이 존재하였다. 이들은 텅스텐의 [133] z.a. 및 [111] z.a.에서 관찰되었는데 (110)_w//(002)_{2nd}의 평행관계가 있음이 관찰되었다(그림 3). 그리고 6개의 제2상중 4개는 [133]_w//[001]_{2nd} 이면서 [111]_w//[012]_{2nd}를 동시에 만족하는 방위관계를 지니고 있었다. 이는 Posthill등이 보고한 텅스텐과 기지상의 조밀면인 (110)_w//(111)_{2nd}의 방위관계와 다른 결과이다[2]. 특이한 점은 그림 2에서 텅스텐/텅스텐 계면사이에 형성된 제2상들은 한쪽에서만 방위관계를 가진다는 점이다. 그림 2 a-f중 상대적으로 길게 늘어선 e는 오른쪽의 텅스텐(W1)과 방위관계를 가지는 반면에 나머지 모든 제2상들은 왼쪽의 텅스텐(W2)과 방위관계를 가지고 있었다. 양쪽의 텅스텐을 habit plane인 {110} 면이 빔방향에 수직하도록 시편을 tilt시켜, 이때 그 사이에 형성된 제2상의 kikuchi pattern의 변화를 측정하여 이들 조밀면들 사이의 방위각도를 측정하였다. 그 결과 두 텅스텐 입자의 방위관계는 계면 방향에 대해 약 9.5° tilt된 저경각 입계였다.

제2상은 기지상과 동일한 고온 평형조성을 가지고, 텅스텐/텅스텐 계면에서 제2상이 한쪽 계면에 정합을 이루면서 핵생성하고 성장하는 석출반응으로 분석된다. 텅스텐 입자내의 Ni, Fe의 용해도가 0.5at.%미만임을 고려할 때, Posthill등이 말한 텅스텐 입자내 파괴화된 Ni, Fe들의 석출로 보기 어렵다. 또한 20회 이상 다단열처리한 시료에서 나타나는 기지상의 거시적인 텅스텐/텅스텐 계면침투와도 구분된다.

1단열처리시 제2상의 생성은 석출반응으로 형성되는 것으로 판단된다. 이러한 제2상의 생성은 가열 및 급냉시 형성되는 기지상의 W함량 변화에 기인한 것으로 판단되며, 평형상태도[4]에서 텅스텐 입자의 5wt.%정도의 W원자들이 기지상 속으로 용해 및 석출하려는 구동력이 존재한다. 이러한 텅스텐 입자에서의 W원자의 석출은 기지상내의 Ni, Fe원자들의 확산이 필요하게 된다. 이러한 석출반응은 국부적인 열적응력이 가장 높은 텅스텐/텅스텐 계면에서 시작되며, 열처리 횟수가 증가될 수록 변형에너지가 증가하여 더 많은 텅스텐/텅스텐 계면이 석출반응에 참여하게 된다. 또한 기지상내의 Ni, Fe원자의 확산도 더욱 활성화되어 텅스텐/텅스텐 계면에서의 제2상 석출을 돕는다. 최종적으로 텅스텐/텅스텐 계면이 연속적인 기지상의 형성은 텅스텐/텅스텐 계면의 undulation에 의해 기지상이 직접 침투하여 형성된 것으로 추정한다.

References

- [1] K. S. Churn, et. al. J. W. Noh, H. S. Song, E. P. Kim and W. H. Baek, " '92 Inter. Conf. on Tungsten and Tungsten Alloys", 1992.
- [2] J. B. Posthill, M. C. Hogwood and D. V. Edmonds, Powder Metall. 29 (1986) 45.
- [3] E. P. Kim, M. H. Hong, J. W. Noh, H. S. Song, S. Lee, & Y. W. Kim, "Proc. of the 13th Inter. Plassee Seminar", 1993, Vol. 1
- [4] W. E. Gurwell, "1985 Annual P/M Conf. Proc.", 1985, 327.



Fig. 1. W/W 계면의 파단면위에 생성된 제2상들: 다단열처리를 각각 1회(a), 5회(b), 10회(c) 실시한 시편들; 스케일바 = 10um

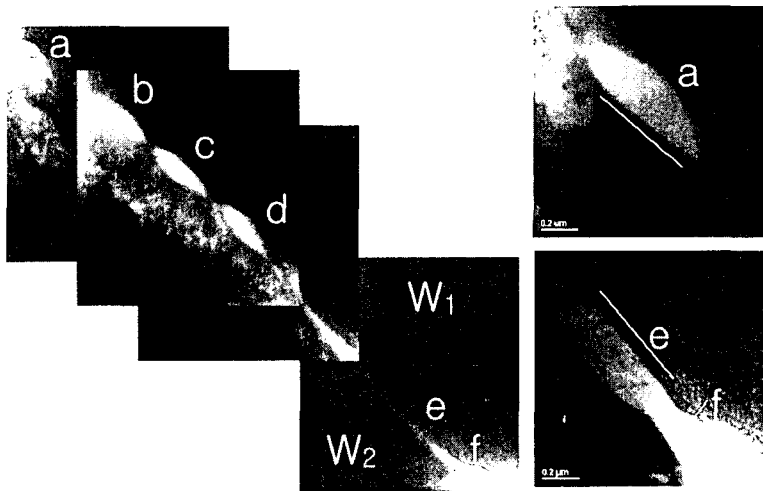


Fig. 2. 제2상 'e'와 방위관계를 갖는 텅스텐 계면 W1은 $[111]_w // [012]_{2nd}$, $(1-10)_w // (200)_{2nd}$ 의 방위관계를 보이고, 제2상 'f'와 방위관계를 갖는 텅스텐 계면 W2는 $[133]_w // [001]_{2nd}$, $(110)_w // (200)_{2nd}$ 의 방위관계를 보인다.

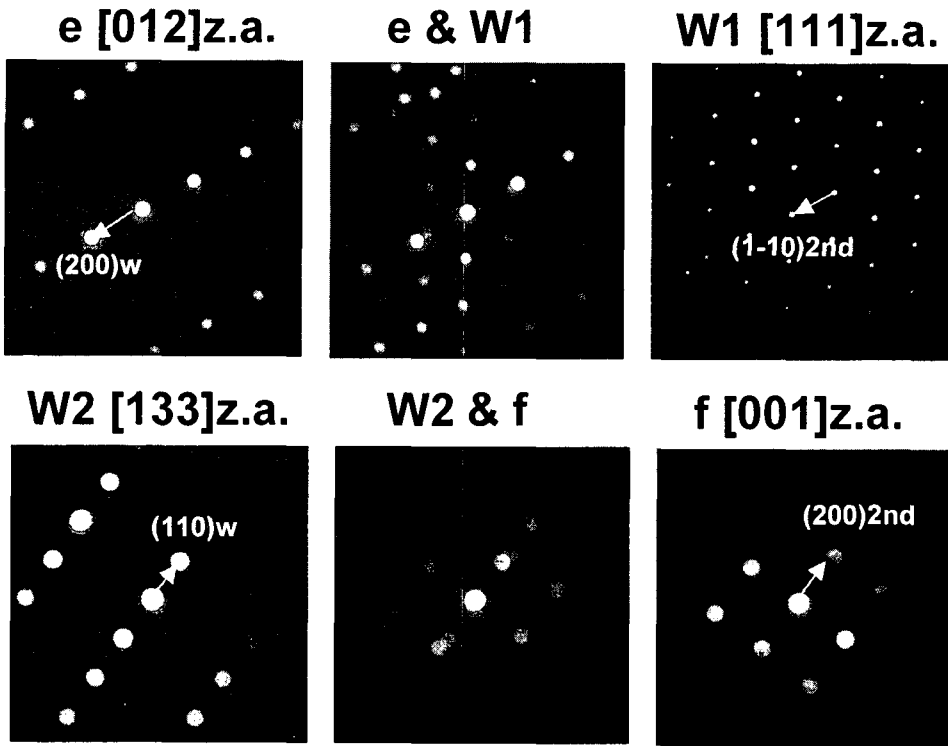


Fig. 3. 제2상 'e'와 방위관계를 갖는 텅스텐 계면 W1은 $[111]_w // [012]_{2nd}$, $(1-10)_w // (200)_{2nd}$ 의 방위관계를 보이고, 제2상 'f'와 방위관계를 갖는 텅스텐 계면 W2는 $[133]_w // [001]_{2nd}$, $(110)_w // (200)_{2nd}$ 의 방위관계를 보인다.