

텅스텐계 중합금에서 텅스텐 입자의 부피비가 잔류응력에 미치는 영향

송홍섭 · 김은표 · 이 성 · 홍문희 · 노준웅 · 천병선*
국방과학연구소, *충남대학교 금속응고신소재연구소

The Effect of W Particle Volume Percent on the Residual Stress of W Heavy Alloy

H.-S. Song, E.-P. Kim, S. Lee, M.-H. Hong, J.-W. Noh and B.-S. Chun*

Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea

*Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University,
Taejon 305-764, Korea

(Received January 22, 1994)

ABSTRACT Since the coefficient of thermal expansion (CTE) of matrix phase is larger about 4 times than that of W particle in tungsten heavy alloy, the thermal stresses due to the CTE difference between the two phases are induced in the alloy during heating and cooling processes. In the present study, a series of W heavy alloy containing various W particle volumes of 0 to 90% is made to investigate the residual stress taking place during cooling process. The CTE and residual stress of the series of alloy are measured by dilatometer and X-ray diffractometer. The residual stress of W particle is in compressive stress irrespective of W particle vol% and tends to increase with decreasing W particle vol%, while that of the matrix phase is in tensile stress. The measured residual stress of W particle is about a third of calculated thermal stress. The influence of W particle vol% on the residual stress of W heavy alloy is discussed in terms of the deformation behaviors of W particle and matrix phase.

1. 서 론

일반적으로 열응력은, 금속기지 복합재료에서 강 화재와 기지상의 열팽창계수가 다른 경우, 냉각 또는 가열시 재료내에 발생한다. 텅스텐 중합금재료는 거의 구형에 가까운 텅스텐 입자가 Ni-Fe-W로 이루어진 연한 기지상에 둘러싸여 있는 일종의 복합재료이며, 기지상이 텅스텐 입자보다 열팽창계수가 크기 때문^{1,2)}에 냉각과 가열시 재료내 열응력이 발생한다.

최근 텅스텐 중합금재료에서 다단열처리를 행함으로써 충격에너지값을 크게 향상시킬 수 있음이 제시되었다³⁾. 충격에너지값이 향상된 것은, 다단열처리시 냉각과 가열을 반복함으로써, 텅스텐 입자와

기지상간의 열팽창계수 차이로 인해 열응력이 발생하고 이 열응력에 의해 취약한 텅스텐/텅스텐 계면이 연한 텅스텐/기지상 계면으로 대체되기 때문이라고 보고된 바 있다.^{1,2)} 이와 같이 열응력은 텅스텐 중합금에서 매우 중요한 역할을 하고 있음에도 불구하고, 이 재료에서의 열적 특성 및 열응력에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 텅스텐 중합금에서 텅스텐 입자의 부피를 변화시키면서 잔류응력을 측정하고자 하였다. 이를 위하여 텅스텐 입자 부피비에 따라 변화되는 CTE, Young's modulus 및 Poisson's ratio 등을 조사하였다. 또한 냉각시 발생된 텅스텐 입자의 잔류응력과 Taya의 model⁴⁾을 이용하여 계산된 열응력을 비교하여, 텅스텐 입자 및 기지상의 변형

Table 1. Chemical composition of the alloys used in this experiment with different W particle volume per cent

Specimens (W particle vol%)	Chemical composition (wt%)		
	W	Ni	Fe
0 (Matrix)	22.7	55.3	22.0
40	66.67	23.33	10.0
50	74.03	18.18	7.79
60	80.50	13.65	5.85
70	86.21	9.65	4.14
80	91.31	6.08	2.61
90	95.88	2.88	1.24

거동에 미치는 영향을 토의하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 제작 및 분석

본 실험에 사용된 W, Ni 및 Fe 분말의 평균 입도는 각각 2.5, 3.0 및 3.5 μm 였으며 Ni/Fe비는 7/3으로 고정하였다. 텅스텐 입자의 부피비는 W, Ni 및 Fe의 함량을 변화시킴으로써 조절하였으며 그에 상응하는 화학조성은 표 1에 나타내었다.

시료의 제작은 각 성분을 평량한 후 steel ball과 함께 유리병에 넣고 turbula mixer를 이용하여 4시간씩 균질 혼합하였으며, 이 혼합분말을 CTE 측정용 시편(10 mm의 원형) 및 인장시편(ASTM E-8)으로 성형하였다. 성형시 압력은 100 MPa이었다.

소결은 수소를 사용하여 환원성 분위기하에서 행하였고, 상온에서 800°C까지는 10°C/min로 서서히 가열시킨 후 800°C에서 40분간 유지함으로써 성형체를 충분히 환원시켰다. 이후 소결온도인 1495°C까지는 단계를 주면서 승온시켰다. 본 실험에서는 소결시간을 40분으로 하였다. 다만 텅스텐 입자의 부피비가 0인 기지상만으로 이루어진 합금의 경우, 텅스텐 입자의 완전한 용해를 위해 1495°C에서 3시간 유지하여 제조하였다. 텅스텐 중합금의 경우, 소결된 시편은 물성 향상을 위하여 일반적으로 열처리^{5,6)}를 실시하고 있다. 따라서 본 실험에서는 1100°C의 질소 분위기에서 30분간 유지한 후 수냉하였다.

미세조직은 주사전자현미경의 compositional mode

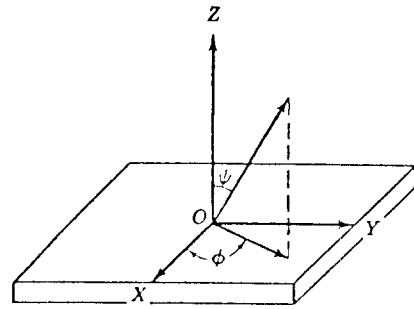


Fig. 1. Angular relations for determination of the residual stress components in the angles ψ and ϕ .

로 관찰하였으며 Young's modulus는 인장시험시 0.2% off-set으로 구하였다. 인장시험시 cross head speed는 1 mm/min였다. 다만 기지상의 Young's modulus는 초음파 탐상법으로 구하였다. 이때 사용된 기기는 Ultrasonic NDC 7000이었으며 transducer 크기는 6.35 mm, 측정주파수는 5 MHz였다.

텅스텐 입자 부피비에 따른 CTE는 dilatometer로 측정하였다. 시험은 수소 분위기에서 3°C/min의 승온속도로 열처리온도인 1100°C까지 승온시키며 행하였다.

2.2. 잔류응력 측정

본 연구에서는 냉각시 텅스텐 입자가 받는 잔류응력을 측정하기 위해 면간거리(d)와 $\sin^2 \psi$ 의 관계를 이용하였으며⁷⁾. 그 기본식은 아래와 같다.

$$\frac{d_0 - d_\psi}{d_\psi} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi \quad (1)$$

여기서 d_ψ 는 그림 1에서 XY면에 수직인 Z방향에서 측정된 면간거리이고 d_0 는 Z축과 ψ 의 각도를 갖는 방향에서 측정된 면간거리이다. E와 ν 는 텅스텐의 Young's modulus와 Poisson비이며 σ_ϕ 는 측정하고자 하는 재료의 잔류응력이다. 본 연구에서 잔류응력 σ_ϕ 는 텅스텐의 high index면인 (222)면을 이용하여 측정하였다.

순수 텅스텐의 E, ν 는 표 2에서 알 수 있으며, 잔류응력은 각 ψ 를 변화시킴으로써 $(d_\psi - d_0)/d_0$ 와 $\sin^2 \psi$ 의 기울기로부터 구할 수 있다. 본 실험에서 이용한 X-ray source는 Co의 K_α radiation이었다. 또한 각 ψ 는 0°에서 45°까지 $\pm 10^\circ$ 간격으로 변화시켰으며

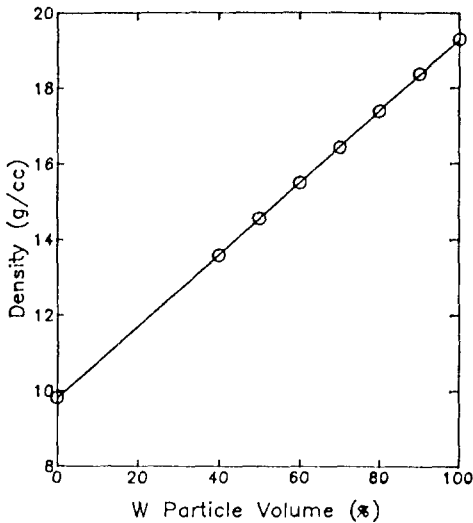


Fig. 2. The variations of theoretical density with W particle volume percent in W heavy alloy.

사용된 기기는 TEC 1630 Lab X-ray Stress Analysis System이었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 텅스텐 입자의 부피비에 따른 재료의 이론밀도의 변화를 나타낸 것으로 텅스텐 입자의 부피비가 증가함에 따라 재료의 밀도는 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편 측정된 밀도는 이론밀도의 99.95% 이상을 나타내었으며, 이는 양호한 소결체를 얻었음을 의미한다(표 2 참고).

그림 3은 텅스텐 입자의 부피비에 따른 미세조직 사진으로서 그림에서와 같이 텅스텐 입자는 거의 구형에 가까운 형태로서 그 수와 크기는 텅스텐 입자의 부피비에 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 텅스텐 중합금의 일반적인 현상이다^{8,9)}. 한편 기지상만으로 된 재료는 텅스텐이 약 22.7 wt% 고용되어 있는 합금으로서 텅스텐 입자는 전혀 관찰되지 않았다.

그림 4는 텅스텐 입자의 부피비에 따른 열팽창계수의 변화를 보여주고 있다. 텅스텐 입자가 존재하고 있지 않는 기지상 합금의 경우 열팽창계수는 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 였으며 순수 텅스텐 입자는 $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ¹⁰⁾로서 기지상의 경우가 텅스텐 입자보다 약 4배 이상 컸다. 또한 텅스텐 입자의 부피비에 따라 열팽창계수는 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 측정값은 rule of mixture에 의하여 계산된 값보다 약간 높은 값을 나타내었다.

2상조직의 복합재료에서 Young's modulus를 예측하는 데는 upper와 lower bound solution의 두가지 모델이 제시되어 있다¹¹⁾. Upper bound solution에서는 기지상과 강화재가 동일한 연신율(iso-strain)을 갖는다고 가정한다. 이 경우 Young's modulus는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$E_c = E_p V_p + E_m V_m \quad (2)$$

여기서 E 및 V 는 Young's modulus와 부피비이며 c , p 및 m 은 복합재료, 강화재 및 기지상을 각각 나타낸다.

Table 2. Physical properties of alloys with different W particles volume percent.

Specimens (W particle vol%)	Young's modulus (GPa)	Contiguity	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Poisson's ratio	Density (g/cm ³)	
					Theoretical	Measured
0 (Matrix)	219 ^b	0	20	0.39 ^b	9.82	9.80
40	269	0.113	—	—	13.61	13.58
50	286	—	—	—	14.56	14.55
60	339	0.144	12.14	—	15.51	15.48
70	—	0.172	10.00	—	16.46	16.41
80	380	0.312	9.35	—	17.40	17.36
90	396	0.667	7.49	—	18.35	18.37
100	411 ^a	—	4.5 ^a	0.28 ^a	19.30	—

^aData from the Smithells Metals HDBK, ^bResult from the ultra sonic test in this experiment.

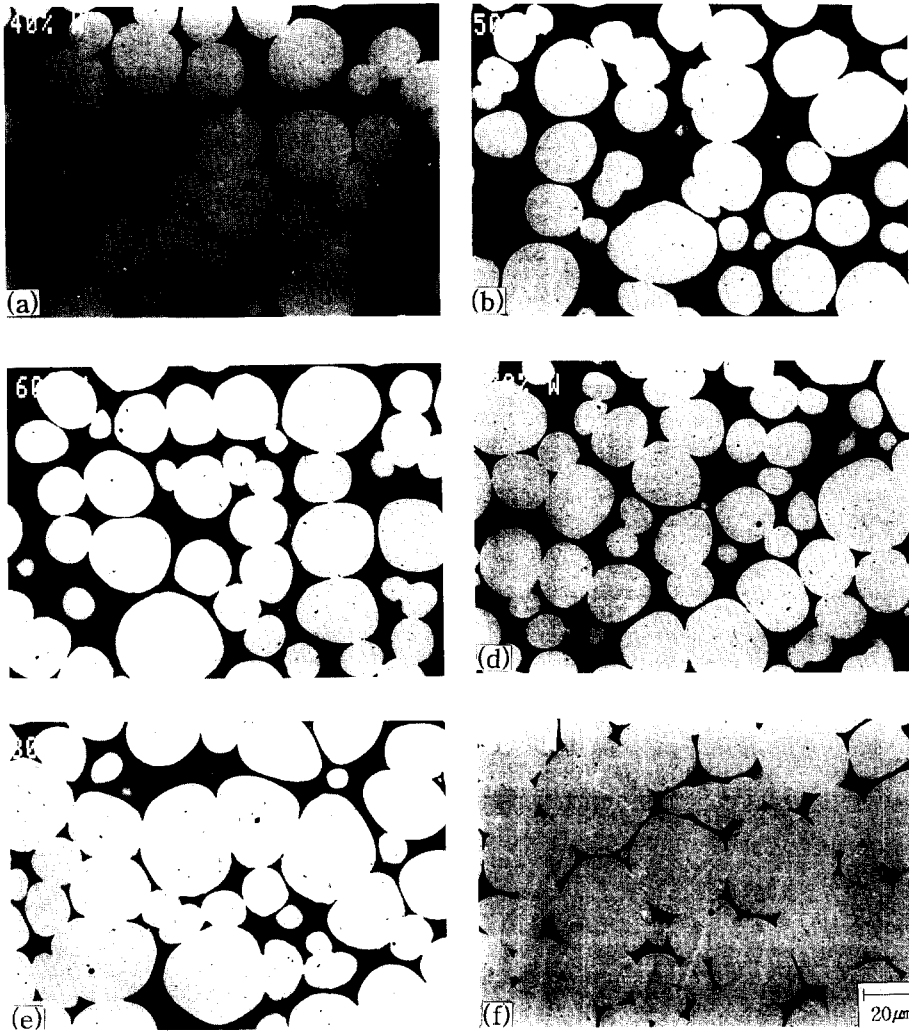


Fig. 3. Representative microstructures of W heavy alloy with various W particle volume percents: (a) 40, (b) 50, (c) 60, (d) 70, (e) 80, and (f) 90.

Lower bound solution에서는 기지상과 강화재가 동일한 응력(iso-stress)을 갖는다고 가정하며 이 경우 Young's modulus는 다음식과 같이 표시된다.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_p}{E_p} + \frac{V_m}{E_m} \quad (3)$$

그림 5는 텅스텐 입자 부피비에 따른 Young's modulus의 변화를 나타낸 것으로 점선과 실선은 각각 upper와 lower bound solution을 나타내며 open circle은 측정된 값을 나타내었다. 텅스텐 입자의 부피비가 높은 경우(50 vol% 이상)에는 iso-strain의

거동을 보이거나 낮은 경우(50 vol% 미만)에는 iso-stress의 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 텅스텐 입자와 기지상의 배열상태를 고려함으로써 설명될 수 있다.

텅스텐 입자의 부피비가 낮은 경우에는, 기지상의 상대적 분율이 높기 때문에 텅스텐 입자들은 섬처럼 기지상에 의하여 분리되어 있게 된다. 이 경우에 중합금재료는 입자강화 복합재료와 같은 거동을 할 것이다. 반면에 텅스텐 입자의 부피비가 높은 경우에, 텅스텐 중합금재료내에 있는 텅스텐 입자들은 서로 연결되어 마치 섬유와 같은 거동을 할 수 있으며,

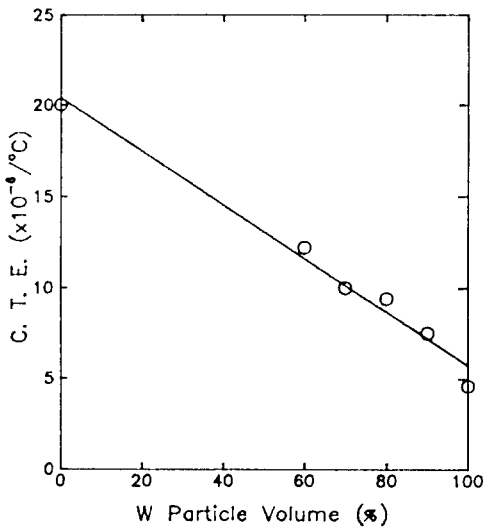


Fig. 4. The variation of coefficient of thermal expansion of W heavy alloys with W particle volume percent.

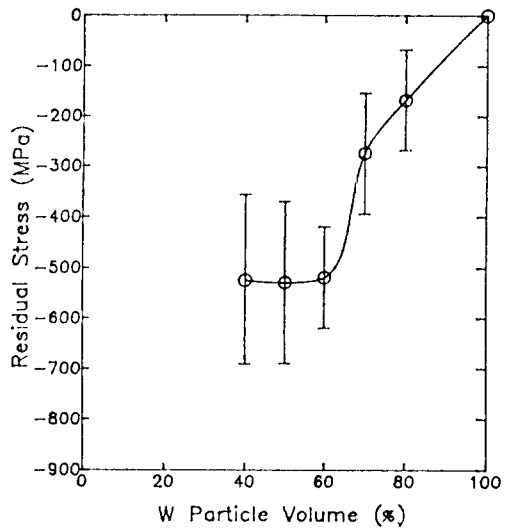


Fig. 6. The variation of residual stress of W particle with W particle volume percent, measured by X-ray diffractometer.

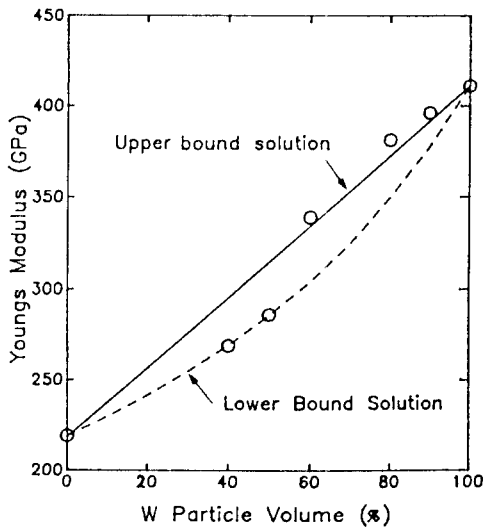


Fig. 5. The variation of Young's modulus of W heavy alloys with W particle volume percent.

이 재료는 섬유강화 복합재료에서 제안된 upper와 lower bound solution 중 하나를 따를 것이다.

섬유강화 복합재료와 입자강화 복합재료는 서로 다른 변형거동을 나타낼 것이다. 복합재료의 강화재가 동일한 재료라 하더라도, 일반적으로 섬유강화 복합재료는 입자강화 복합재료에 비하여 높은 Young's modulus를 나타내는 것으로 알려져 있다.

따라서 텅스텐 입자의 부피비가 높은 경우에 중합금재료의 Young's modulus가 섬유강화 복합재료의 upper bound solution을 따른다면, 텅스텐 입자의 부피비가 낮은 경우에는 Young's modulus가 보다 낮은 lower bound solution의 거동을 그림 5와 같이 나타낼 수 있을 것이다.

3.1. W 입자의 잔류응력

2상 복합조직을 가진 재료에서 열적이력에 따라 잔류응력이 발생한다는 사실은 잘 알려져 있다^{11, 13)}. 이와 같은 잔류응력은 강화재와 기지상간의 열팽창 계수 차이에 의해 발생한다. 본 연구에서는 냉각시 텅스텐 입자가 받은 잔류응력을 측정하였다.

그림 6은 냉각시에 텅스텐 입자의 부피비에 따라 텅스텐 입자가 받는 잔류응력의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 텅스텐 입자는 부피비에 무관하게 압축응력을 받고 있음을 알 수 있다. 또한 텅스텐 입자의 부피비가 50%까지 낮아짐에 따라 압축응력의 크기가 거의 직선적으로 증가하다가, 텅스텐 입자의 부피비가 50% 이하의 경우에는 압축응력의 크기가 500 MPa로 거의 일정한 값으로 포화되는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

한편 구형입자를 가진 복합재료의 열응력은 많은 연구자들에 의해 그 모델이 제시되어 있다.^{4, 15, 16)} 이들

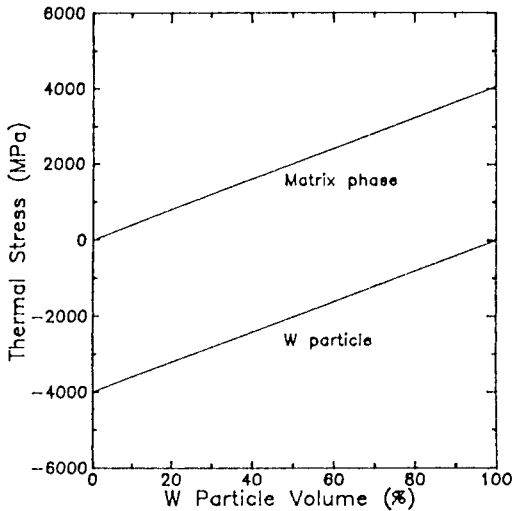


Fig. 7. The variation of thermal stress of W particle and matrix phase with W particle volume percent, calculated using a Taya's model, during cooling in W heavy alloy.

중 측정된 잔류응력과 비교하기 위하여, 본 연구에서는 Taya⁶⁾의 모델을 이용하였는데, 그는 Eshelby¹⁷⁾의 모델을 기초로 구형입자와 기지상이 받는 열응력을 아래와 같이 제시하였다.

$$\frac{[\sigma]_p}{E_m} = -\frac{2(1-V_p)}{A} \beta \alpha^* \quad (4)$$

$$\frac{[\sigma]_m}{E_m} = \frac{2V_p \beta \alpha^*}{A} \quad (5)$$

여기서 $A = (1 - V_p)(\beta + 2)(1 + \nu_m) + 3\beta V_p(1 - \nu_m)$,

$$\beta = \frac{(1 + \nu_m) E_p}{(1 - 2\nu_p) E_m}$$

$$\alpha^* = \int_{T_p}^{T_R} (\alpha_p - \alpha_m) \delta dT,$$

σ , ν , V 및 E : 열응력, Poisson 비, 부피분율 및 Young's modulus

α , T_R , T_p 및 δ : 열팽창계수, 상온, 열처리 온도 및 Kronecker's delta

p , m : 구형입자 및 기지상

텅스텐 중합금재료에서 기지상과 텅스텐 입자의 열팽창계수는 각각 $20 \times 10^{-6}/C$ 와 $4.5 \times 10^{-6}/C$ 이며

Table 3. Mechanical properties of matrix phase alloy

Yield stress (MPa)	U. T. S. (MPa)	El. (%)
215	402	52

본 실험에서의 T_p 와 T_R 은 각각 1100과 25C 이다. 표 2에 나타낸 텅스텐과 기지상의 E 및 ν 값을 윗 식에 적용하면 β 와 α^* 값을 정할 수 있다. 이들 값을 식 (8) 및 (9)에 대입하면 주어질 텅스텐 입자의 부피비에서의 텅스텐과 기지상이 받는 열응력은 쉽게 계산이 가능하다. 계산된 열응력값은 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기지상의 열팽창계수가 강화재의 그것보다 클때에, 냉각시 강화재는 압축응력을, 기지상은 인장응력을 각각 받음은 알 수 있다. 또한 강화재의 부피비가 증가할수록 텅스텐 입자가 받는 압축응력은 감소하는 반면 기지상이 받는 인장응력값은 증가하고 있음을 알 수 있다.

측정된 잔류응력 (그림 6)과 계산된 열응력 (그림 7)을 비교하면, 텅스텐 입자의 부피비가 50 및 70%인 경우 텅스텐 입자가 받는 열응력은 각각 -1800 및 -1100 MPa이었으나, 측정된 잔류응력은 약 -530과 -270 MPa로서 계산된 열응력이 측정된 잔류응력보다 약 3배 정도의 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 열응력과 잔류응력이 차이가 나는 것은 계산된 열응력은 탄성변형만을 고려하였고, 또한 열응력이 모두 재료내 잔류응력으로 변환되는 것이 아니라 전위(dislocation)와 점 결함(point defects) 등의 생성 및 이동에 의해 소모되기 때문으로 판단된다.

한편 텅스텐 단결정의 항복응력값은 500 MPa¹⁸⁾로 알려져 있다. 이 항복응력은 실용한 텅스텐 입자의 포화 잔류응력 (그림 6)과 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 냉각시 열팽창계수의 차에 의하여 발생한 열응력이 텅스텐 입자에 가해질 때, 텅스텐 입자의 항복응력 보다 낮은 범위에서 잔류응력으로 텅스텐 입자에 남겨됨을 의미한다.

기지상의 열응력은 그림 7에서 보는 바와 같이 냉각시 텅스텐 입자의 부피비에 무관하게 모두 인장응력 상태에 있으며, 텅스텐 입자의 부피비가 50에서 70%로 증가함에 따라 2018에서 2834 MPa로

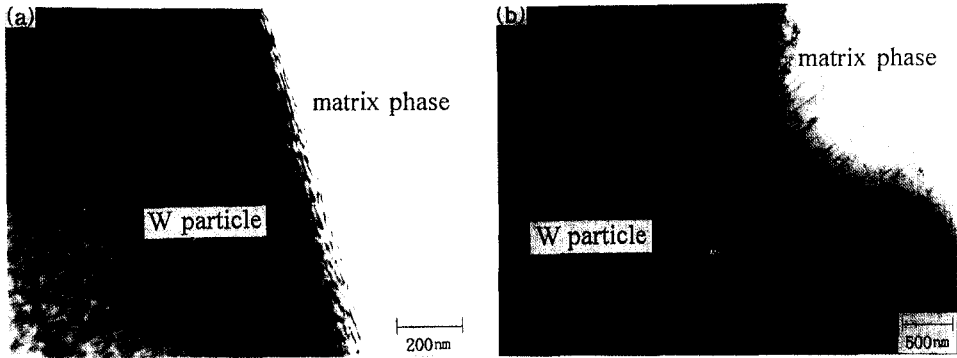


Fig. 8. Transmission electron micrographs of W particle (a) and matrix phase (b) showing the dislocation density in the heat-treated 93W-4.9Ni-2.1Fe W heavy alloy.

각각 증가하였다. 이들 열응력은 동일한 텅스텐 입자의 부피비에서 텅스텐 입자가 받는 열응력에 비하여 높고 기지상의 항복응력이 표 3에서 보는 바와 같이 텅스텐 입자에 비하여 215 MPa로 낮기 때문에, 텅스텐 입자에 비하여 기지상에 큰 소성변형을 유발시키게 된다.

상용되고 있는 텅스텐 중합금재료는 텅스텐 입자의 부피비가 80% 이상으로 상당히 높은 텅스텐 부피 분율을 포함하고 있다. 텅스텐 입자의 부피비가 80%일 경우 텅스텐 입자의 잔류응력은 170 MPa로 측정되었다. 이 측정된 잔류응력은 텅스텐의 항복응력(500 MPa)에 비하여 낮은 값이기 때문에 텅스텐 입자의 소성 변형을 유발시키지 못할 것이다. 그러나 기지상의 잔류응력은 텅스텐 부피 분율이 증가함에 따라 증가하고, 선순한 바와 같이 기지상의 항복응력(215 MPa)이 텅스텐 입자에 비하여 상당히 낮기 때문에 충분히 기지상의 소성변형을 유발시킬 수 있으리라 판단된다. 즉, 상용 텅스텐 중합금재료를 냉각시키면 텅스텐 입자는 소성변형될 수 없지만 기지상은 소성변형될 수 있다.

텅스텐 입자와 기지상의 소성변형의 정도는 그림 8의 투과전자현미경 관찰을 통하여 알 수 있다. 그림 8은 93W-4.9Ni-2.1Fe 재료를 급냉시킨 후 텅스텐 입자와 기지상내 전위밀도를 보여주는 사진으로써, 텅스텐 입자는 전위밀도가 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 텅스텐 입자가 냉각과정 중에 크게 변형되지 않았음을 나타낸다. 반면 기지상은 많은 전위가 생성되어 있고, 텅스텐 입자와 기지상 간의 계면에 많은 전위가 서로 엉켜 있는 것으로 보아 상당한 양의

변형이 되었음을 보여 주고 있다. 이 투과전자현미경의 관찰 결과는 상기 잔류응력의 연구 결과와 잘 일치하는 것이다.

4. 결 론

이상의 실험 결과와 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 텅스텐계 중합금재료의 기지상의 열팽창계수는 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 였으며 텅스텐 입자의 부피비가 증가할수록 열팽창계수는 거의 직선적으로 감소하였다. 또한 재료의 Young's modulus는 기지상의 경우 219 GPa이었으며 텅스텐 입자의 부피비가 증가함에 따라 증가되었다.

텅스텐 입자와 기지상간의 열팽창계수 차이에 의해 재료내 잔류응력이 발생되었다. 즉 냉각시 텅스텐 입자는 압축응력 상태였으며 텅스텐 입자의 부피비가 감소함에 따라 그 크기는 증가하였으나, 텅스텐 단결정의 항복응력 값인 500 MPa에 근접하여 포화되었다. 그러나 기지상의 경우는 인장응력을 받았다. 한편 주어진 텅스텐 입자의 부피비에서의 잔류응력은 계산된 열응력의 약 1/3 수준이었다.

상용 텅스텐계 중합금재료에서 냉각시 재료내 발생한 잔류응력은 텅스텐 입자를 변형시키기에는 낮은 값이었으나 기지상을 변형시키기에는 충분한 값이었다.

참 고 문 헌

1. J. W. Noh, E. P. Kim, H. S. Song, W. H. Baek,

1. K. S. Churn and S.-J. L. Kang: *Metall. Trans. A*, **24A** (1993) 2411
2. J. W. Noh, M. H. Hong, S.-J. L. Kang and D. Y. Yoon: *Submitted to Metall. Trans. A* (1993)
3. 송홍섭, 김은표, 이 성, 노준웅, 백운형: 제 3회 분말야금 심포지움 (1991) 148
4. M. Taya, S. Hayashi, S. Albert, Kobayashi and H. S. Yoon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1382
5. D. V. Edmonds and P. N. Jones: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979) 289
6. C. Lea, B. C. Muddle and D. V. Edmonds: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983) 667
7. I. C. Noyan and J. B. Cohen: *Residual Stress*, Springer-Verlag, New York (1987) 117
8. T. K. Kang and D. N. Yoon: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978) 433
9. S. S. Kang and D. N. Yoon: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982) 1405
10. *Smithells Metals Reference Book*, 6th Ed., Eric A Brandes (Ed.), Butterworth and Co., Ltd. (1983) 14-2
11. R. L. McCullough: *Micromechanical Materials Modelling*, Vol. 2, J. M. Whitney *et al.* (Ed.), Technomic Publishing Co. Inc. (1990) 49
12. R. M. Fulrath: *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(9) (1959) 423
13. J. P. Nielsen and W. R. Hibbard, Jr.: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950) 853
14. A. A. Fahmy and A. N. Ragai: *J. Appl. Phys.*, **99** (11) (1964) 127
15. C. T. Liu and J. Gurland: *Trans. ASM*, **58** (1965) 67
16. E. U. Lee: *Metall. Trans. A*, **23A** (1992) 2205
17. Eshelby: *Proc. R. Soc., London*, **241** (1957) 376
18. R. C. Coo: *Acta Metall.*, **11** (1963) 1083