

.....
論 文
.....

기지내 반응법에 의한 WC 복합재료의 제조에 관한 연구(1)
-구조접합된 주철/텅스텐 와이어의 계면반응층 생성기구와 조직특성-

박홍일*, 김창업**, 허보영***, 이성렬****, 김창규*****

A Study on the Manufacture of WC MMCs by In-situ Reaction Process(1)
-The Formation Mechanism of Interfacial Reaction Layer in Cast-bonded Cast iron/W wire and Its Structure-

Heung-Il Park*, Chang-Up Kim**, Bo-Young Huh***, Sung-Youl Lee**** and Chang-Gyu Kim*****

Abstract

Iron-based metal matrix composites have been recently investigated for the use of inexpensive abrasion resistance material. This paper carried out to investigate the in-situ reaction effects on the microstructural characteristics and the formation mechanism of tungsten carbides in a white cast iron matrix. The specimens of Fe-3.2%C-2.8%Si alloy cast-bonded with tungsten wire were cast in the metal mold and isothermally heat treated at 950°C up to 48 hours.

The typical microstructure of heat treated specimens showed the reaction layer of WC at the interface of tungsten wire and the carbon depletion zone between the WC layer and the matrix. During the formation of WC layer, if the carbon supply is insufficient due to the decarburization of matrix or the isolation of matrix by cast-bonded W wires, the reaction layer develops coarse hexagonal crystalline WC. From the microstructural investigation, it was found that the volume of WC layer and the carbon depletion zone increased linearly with the isothermal heat treating time. This results supported that the formation rate of WC in the white cast iron matrix is controlled by the interfacial reaction with a constant reaction rate.

(Received 12 May, 1995)

1. 서 론

주철은 가격이 저렴하고 주조성, 절삭성이 우수하며, 특히 미끄럼 마모가 중요한 설계요소인 축수, 피스톤, 실린더, 브레이크 등의 산업기계부품으로 널리 사용되고 있다[1,2]. 한편 함인주철은 기지조직중에 경질상의 공정인화물(phosphide eutectic)이 생성되어 있어 가혹한 마모상태에서 사용되는 실린더 라이너나 브레이크 슈

등에 사용되고 있다[3-5]. 그러나 주철의 공정세포 경계에서 최종 응고하는 공정인화물 자체에서 발생하는 미세수축공[6,7]은 기지조직의 불연속성을 초래하여 강도저하의 원인이되므로 P의 함량을 줄이면서 공정인화물 자체의 경도를 향상시키거나[7], 또는 공정인화물과는 아주 다른 경질상을 주철기지에 균일 분산시키려는 연구가 시도되고 있다[8].

금속기지에 제2상의 미세한 고상입자(1-50μ

*부산공업대학교 생산가공공학과(Pusan National Univ. of Technology, Dept. of Production and Welding Eng.)

**대구기능대학 금속공학과(Taegu Master's College, Dept. of Metallurgical Eng.)

***경상대학교 금속공학과(Kyungsang Univ., Dept. of Metallurgical Eng.)

****한국해양대학교 재료공학과(Korea Marine Univ., Dept. of Materials Eng.)

*****부산공업대학교 금속공학과(Pusan National Univ. of Technology, Dept. of Metallurgical Eng.)

m)를 복합분사하여 입자강화 금속기지 복합재료(MMCs)를 제조하는 복합 분사성형법(Cospray forming process)[9-11]은 액적분사와 동시에 제2상의 강화입자를 중력편석 없이 균일하게 분포시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제2상의 첨가분율을 비교적 넓게(0-35vol.%) 조절할 수 있는 장점이 있다. 아울러 제2상의 강화입자가 복합된 bulk상의 MMCs는 단조, 압출, 프레스 등의 가공법으로 용이하게 성형되며, 상용화되고 있는 다양한 강화입자를 복합시킬 수 있으며, 강화제의 형상비(aspect ratio)가 작기 때문에 내부조직의 등방성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

MMC의 안정적인 제조법은 복합되는 강화제(섬유 또는 입자)와 기지 금속간의 접합성 및 반응층의 제어, 강화제의 복합분율 조정 및 균일 분포성의 향상 방안 등에 크게 좌우된다[12]. 특히 강화제와 금속기지의 계면에서 생성되는 반응물의 종류와 생성량은 MMC의 물성을 좌우하는 중요한 인자이기 때문에 강화제와 기지금속간의 반응을 억제하는 연구가 큰 비중을 차지하고 있다. 한편 종래의 MMC 제조법에서 반응물의 생성을 억제시키는 것[12]과는 반대로 오히려 기지자체의 반응생성물이나 기지금속과 분위기의 반응생성물을 적극적으로 이용하여 염가의 MMC를 제조하려는 반응합성법(reaction synthesized In-situ composites)에 대한 연구도 진행되고 있다[13]. 이들 반응합성법에 의한 복합재료 제조법중에서 DIMOX™ process, PRIMEX™ process, XD process, VLS process, Osprey process 등이 있으며, 이들 MMC 제조법의 기본은 액상/기상의 계면반응, 액상/고상의 반응생성물을 이용하는 것이다. 그러나 고상/고상의 반응생성물을 이용하려는 연구는 거의 발표되지 않고 있다.

본 연구에서는 흑연조직에 의한 주철고유의 내마모성을 살리면서 공정인화물이 아닌 새로운 경질상을 주철기지내에 생성 또는 분산시켜 기존의 함인주철과는 다른 새로운 내마모 주철소재의 제조 가능성을 찾기 위한 기초연구를 수행하였다. 이를 위하여 W와이어가 설치된 금형속에 주철 용탕을 직접침투(direct infiltration)시켜 백주철 기지에 W와이어가 주조접합된 복합재료를 제조하고, 이들 시편을 고온에서 항온열처리시켜

백주철/W와이어 주조접합재의 계면반응층 생성 기구와 조직특성 변화를 중점적으로 고찰하였다. 이는 원심분사법으로 제조된 W 입자복합 적층 성형체를 고온에서 항온 열처리하는 기지내 반응법으로 주철의 기지에서 공급되는 탄소와 W의 고상/고상 반응 생성물인 WC를 기지속에 직접 생성시키려는 주철기지 WC MMC 제조에 관한 기초자료를 얻기 위함이다.

2. 실험방법 및 시편제작

주철기지에 W와이어가 주조접합된 시료는 직경 200mm 또는 300mm인 W와이어를 다발로 묶어 금형의 중심부에 수직으로 설치하고, 폭 40mm × 높이 50mm × 두께 8mm인 판상으로 주조하였다. 그리고 고온에서 일정시간 유지할 때, 주조접합된 W와이어간의 반응간섭이 배제되는 시편을 제조하기 위하여 직경 300mm인 W와이어를 5mm 간격으로 수평으로 배열한 판상시료도 금형주조하였다.

실험용탕은 선철(Sorel metal)과 합금철(Fe-75%Si)을 배합하여 유도용해로(3kHz, 50kW, 25kgs)에서 대기 용해하였으며, 1450°C에서 미리 예열하여 준비한 주조접합용 금형에 주입하였다. 그리고 W와이어는 사포(#1200)로 표면을 연마한 후 아세톤으로 초음파 세척하였으며, 금형에 삽입한 후 금형과 함께 200°C로 예열하였다.

주조접합한 주철/W와이어 시료에서 채취한 시편은 아르곤 가스를 취입하는 분위기로 사용하여 항온열처리를 하였으며, 항온열처리 조건은 950°C에서 각각 3시간, 6시간, 12시간, 24시간, 36시간, 48시간 유지한 후 수냉 또는 공냉하였다. 그리고 주철/W와이어의 계면에서 생성되는 반응물의 조직특성과 반응층의 생성기구를 고찰하기 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM) 관찰, EPMA, X-ray 회절시험을 하였다. Table 1은 주철기지 W와이어 주조접합재의 주조접합 조건 및 항온 열처리 조건을 요약한 것이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 응고조직 및 항온 열처리 조직특성

Table 1. Conditions for cast-bonding of cast iron/W wire and its isothermal heat treatment.

Matrix material	Cast iron(Fe-3.2%C-2.8%Si)
Melting condition	Induction furnace(3kHz, 50kW, 25kgs) in air
Melting temp.	1550°C
Pouring temp	1450°C
Composite materials	W wire of 200 μ m/300 μ m dia.
Fabrication method of specimems	Cast-bonding of W wires by direct infiltration of melt under gravity
Mold dimension(mm)	Steel mold, W80×L90×H80
Size of specimen	Chill plate, 8×40×50mm
Isothermal heat treating	Quenching or furnace cooling after maintaining at 950°C for variable times(up to 48hrs)

Photo 1(A)는 직경 200 μ m W와이어 다발이 설치된 금형에 주철용탕을 직접 침투시킨 주조접합 상태의 광학현미경 조직을 나타내며, Photo 1(B)는 동일한 시편을 950°C에서 24시간 항온 열처리 후 노냉한 SEM조직을 나타낸다. 이들 시편 모두 4% nital용액으로 에칭하여 관찰하였다. Photo 1(A)에서 기지조직은 주철의 급냉조직인 미세한 ledeburite조직을 나타내었고, W와이어에 대한 주철용탕의 접합성은 양호하였다. 특히 W와이어와 인접한 기지조직에서 조대침상의 응고조직이 관찰되었다. W강의 탄화물 반응을 보면 W/C의 비가 낮으면 Fe₃C와 WC가 안정상으로 존재하고, W/C비가 높아지면 WC와 M₆C가 안정상으로 존재하며, 특히 Si의 함량이 많으면 M₆C의 반응이 촉진된다고 보고[14]되고 있다. 따라서 고온의 주철용탕속에 W와이어가 접촉되면 와이어 표면의 W은 기지속으로 용출되고, W은 기지속의 높은 Si의 영향으로 M₆C(Fe₄W₂C-Fe₃W₃C)의 탄화물을 생성할 수 있으므로, W와이어와 인접한 기지에서 석출되고 있는 침상조직은 M₆C의 탄화물로 추측할 수 있다. 그리고 M₆C 탄화물의 생성 가능성은 Fe-W-C의 평형상태도[15]로 부터도 쉽게 예측할 수 있다.

한편 950°C에서 24시간 항온 열처리한 시편(Photo 1(B))에서 W와이어 계면에서 일정한 두께를 갖는 환상의 반응층이, 그리고 이 반응층과 인접한 기지에서는 미세 석출물이 관찰되었다. 백주철/W와이어 주조접합재를 고온에서 항온 열처리할 때 관찰되는 반응층과 반응층에 인접한 기지에 생성된 미세 석출물의 조성을 알아보기

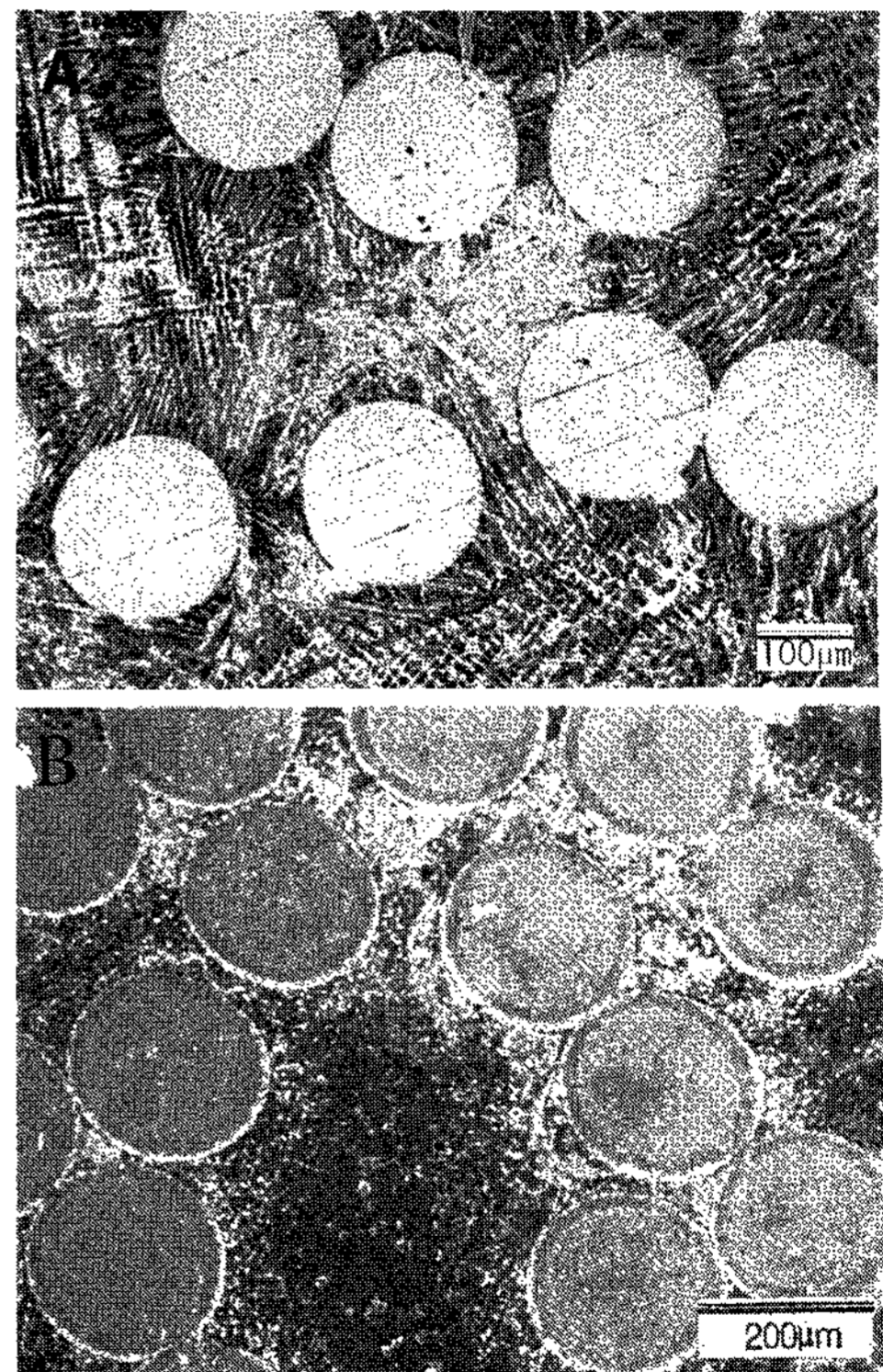
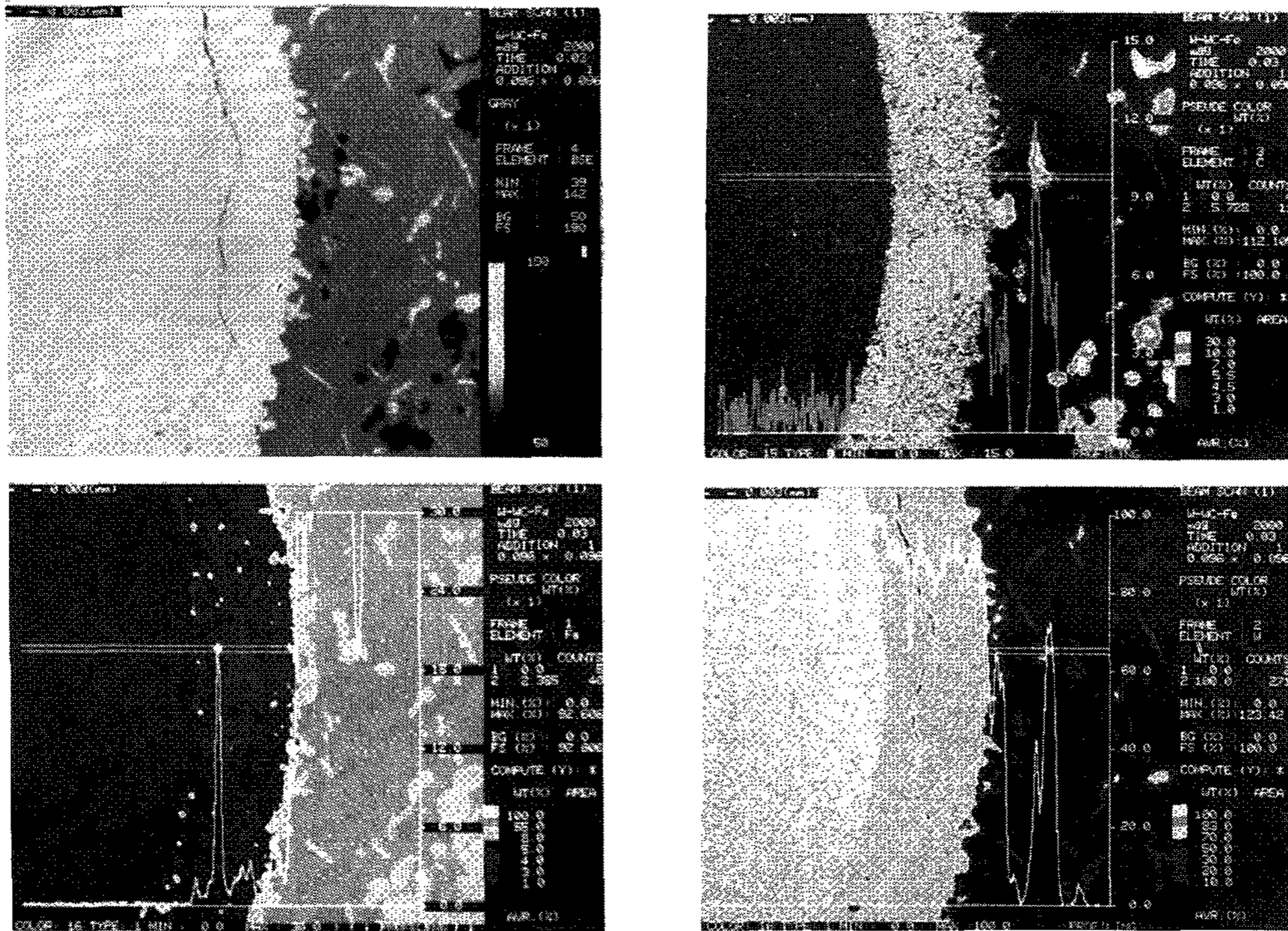


Photo 1. (A) Optical micrograph of as-cast bonded W wires(dia. of 200 μ m) and (B) SEM micrograph of isothermally heat treated specimen at 950°C for 24 hours, and subsequently furnace cooled, nital etched.

위하여 직경 300 μ m인 W와이어가 단독으로 주조접합된 시편을 950°C에서 24시간 유지한 후 수냉하여 Fe, W, C 성분에 대한 면분석 및 선분석(Shimadzu, EPMA-8705)한 것이 Photo 2이



Point analysis of reaction layer

Elements	wt. %	mol. %
Fe	2.385	4.204
W	91.280	48.865
C	5.728	46.933

Photo 2. EPMA element maps and element profiles for the reaction layer on the quenched of the quenched specimens after maintaing at 950°C for 24hours, nital etched.

다. 이들 분석결과에 의하면 W와이어 계면에 생성된 반응층에서 Fe, W, C가 분석되었으며, Si는 분석되지 않았다. Fe는 반응층 내에 평균 2-3wt.% 존재하며, 기지/반응층 계면에서 중심부로 갈수록 그 농도는 저하하나, 반응층내부에 국부적으로 편석되었다. 반응층에는 C 및 W이 각각 평균 5.7-6.0wt.% 및 평균 90-92wt.%로 균일 분포하였으며, 반응층내에서의 농도 기울기는 거의 없었다. 반응층의 대표적인 구성조직에 대하여 점분석(point analysis)한 결과 반응층의 성분 조성은 2.4wt.%Fe-5.7wt.%C-91.3wt.%W(또는 4.2mol.%Fe-46.9mol.%C-48.9mol.%W)으로 구성되었으며, Fe가 반응층내에 국부적으로 편석되어 있는 것을 감안하면 W 및 C는 mol.%비

로 각각 1:1로 결합되어 있어 이 반응층은 WC 탄화물로 판단할 수 있다. 그리고 WC반응층에 인접한 기지속에 석출된 미세 석출물의 성분 조성은 (18-24)wt.%Fe-(5.0-7.0)wt.%C-(65-75)%W으로 구성되어 있어, 이 미세 석출물은 M_6C 탄화물로 여겨진다. 또한 동일한 시편을 X-ray 회절분석한 결과로 부터 WC, $M_6C(Fe_4W_2C-Fe_3W_3C)$ 의 생성이 확인되고 있다(Fig. 1).

한편 백주철/W와이어가 주조접합된 시편을 고온에서 항온 열처리할 때, W와이어의 계면 반응층과 인접한 기지의 조직변화를 관찰하기 위하여 직경 300 μ m인 W와이어를 주조접합시킨 시편을 950°C에서 48시간 유지한 후 수냉하여 광학현미경으로 관찰한 대표적인 조직이 Photo 3

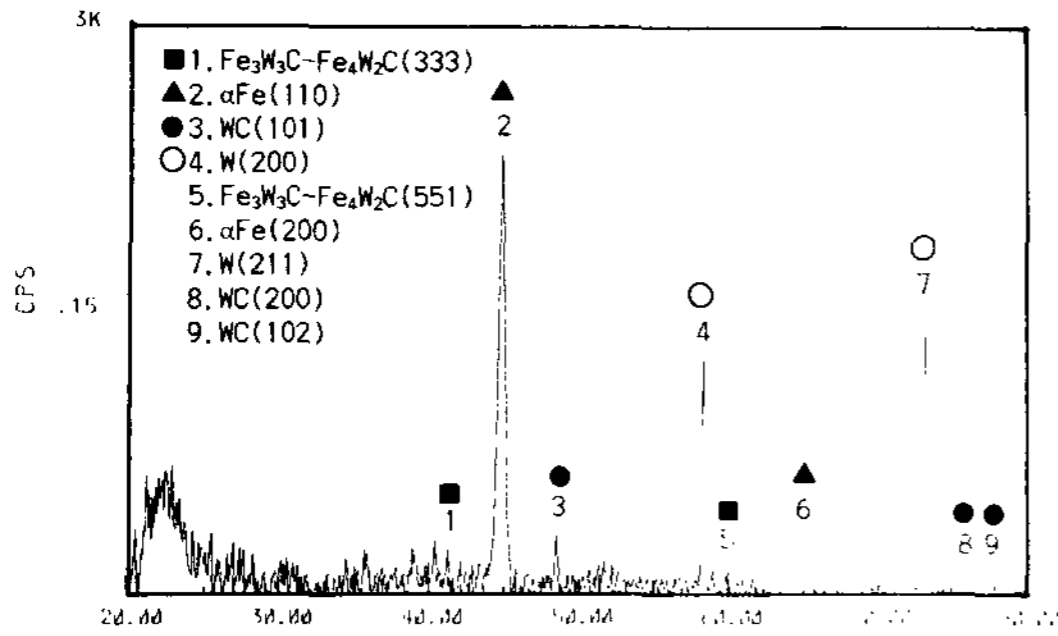


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the quenched specimens after maintaining at 950°C for 24 hours.

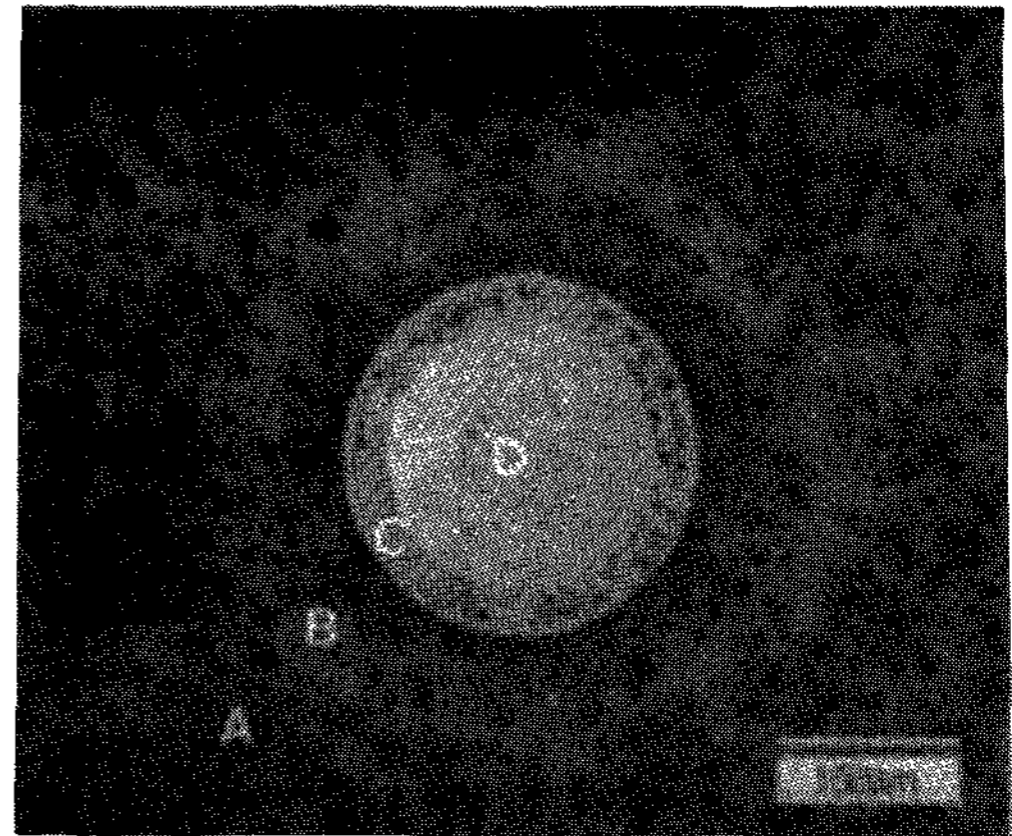
이다. Photo 3의 조직특성을 보면 W와이어 계면 반응층에 인접한 기지에서는 백주철을 열처리할 때 석출되는 괴상흑연(temper carbon)이[16] 관찰되지 않는 탄소 고갈구역(carbon depletion zone)이 형성되었다.

이상의 조직관찰로 부터 백주철 기지에 W와이어를 주조접합한 시편을 고온에서 항온 열처리 하는 기지내 반응법으로 고경도의 안정한 탄화물인 W탄화물(WC 및 M₆C)을 기지속에 생성시킬 수 있음이 확인되었으며, 기지내 반응에 의하여 형성되는 미세조직 요소는 W와이어 계면에 형성된 WC 반응층, 입상 또는 침상의 M₆C 석출되고 있는 탄소고갈구역, 그리고 괴상흑연 석출구역으로 구분되었다.

3.2 WC반응층 생성

Photo 4는 직경 300μm인 W와이어가 주조접합된 시편을 950°C에서 48시간까지 유지한 후

수냉한 시편의 대표적인 WC반응층의 대표적인 조직변화를 SEM으로 관찰한 것이며, Table 2는 이들 시료의 미세조직 영역별 특성변화를 광학현미경과 SEM으로 관찰하여 실측한 결과를 나타낸다. 항온 열처리 유지시간의 변화에 따라 W와이어와 기지의 계면 접촉부에서 생성된 WC반응층의 두께를 측정된 결과, 950°C에서 3시간 유지한 경우는 7μm, 6시간 유지한 경우는 9μm, 12시간 유지한 경우는 13μm, 24시간 유지한 경우는 24μm, 36시간 유지한 경우는 30μm, 48시간 유지한 경우는 38μm이었다. 한편 주조접합된



(A) Temper carbon precipitation zone
(B) Carbon depletion zone
(C) Reaction layer of WC
(D) Unreacted W wire

Photo 3. Microstructural characteristics of the quenched specimens after maintaining at 950°C for 48 hours, nital etched.

Table 2. Microstructural evolution of isothermally heat treated specimens at 950°C up to 48hours, and subsequently water quenched.

Symbols	3hr	6hr	12hr	24hr	36hr	48hr
D(μm)	7	9	13	24	30	38
Ro(μm)	128	126	122	111	115	114.5
R1(μm)	135	135	135	135	145	152.5
R2(μm)	—	220	225	230	245	262.5
A1	5784	7380	10494	18548	24504	31875
A2	—	94798	101788	108934	122522	143414

D : Thickness of reaction layer(μm)

Ro : Exterior radius of unreacted W wire(μm)

R1 : Exterior radius of reaction layer(μm)

R2 : Exterior radius of carbon depletion zone(μm)

A1 : Area of reaction layer(μm²)

A2 : Area of carbon depletion zone(μm²)

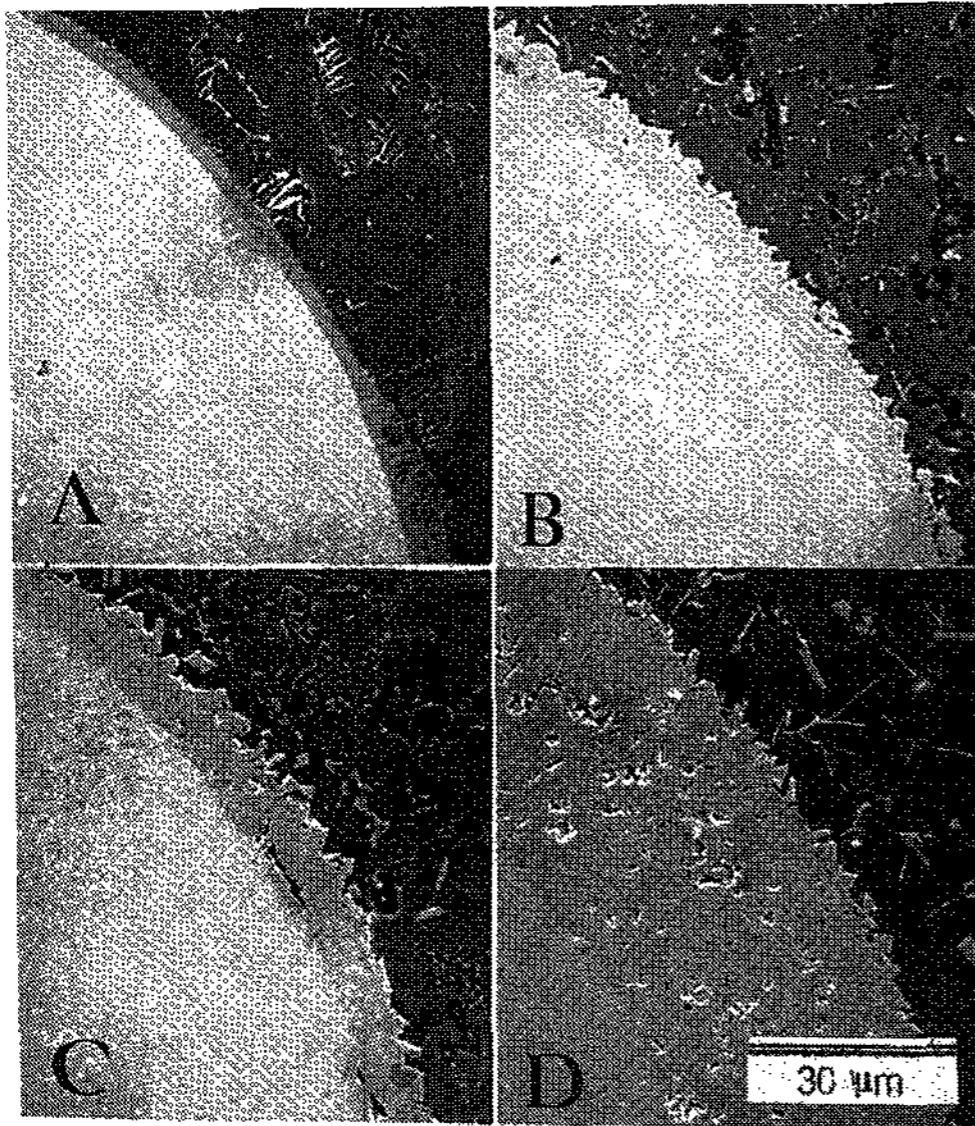


Photo 4. SEM micrographs of reaction layer between matrix and W wire, nital etched. (A) as-cast bonded specimen. (B) quenched specimen after maintaining at 950°C for 3 hours, (C) for 12 hours and (D) at for 48 hours.

상태의 시료의 초기 반응층 두께는 4μm이었다. 여기서 WC반응층의 두께는 1000배 이상의 SEM 조직에서 측정된 평균값이다.

Fig. 2는 WC반응층 생성의 시간 의존성을 관찰하기 위하여 실측된 반응층의 두께 변화를 도시한 것이다. 주조접합상태에서 관찰된 초기 반응층의 두께를 $D_0/\mu\text{m}$, 950°C에서 일정시간 유지한 시편의 반응층 두께를 $D/\mu\text{m}$ 라고 할 때, WC반응층의 생성두께(μm)는 항온 열처리 유지시간(t)에 직선적으로 비례하는 실험식이 얻어졌다.

$$D(\mu\text{m}) = 0.70t + D_0 \dots\dots\dots(1)$$

단, 여기서 계산에 의한 초기 반응층 두께 D_0 는 4.57μm이며 실측치의 4μm와 거의 일치한다. 또한 t는 시간단위로 표시된 열처리 유지시간이다. 백주철/W와이어 주조접합 시료를 950°C에서 항온 열처리할 때 형성되는 WC반응층의 두께가 식(1)과 같이 항온 열처리 유지시간에 따라 직선적으로 증가하는 것은 WC반응층의 형성은 계면반응 율속기구임을 의미한다[17].

Fe-C계의 austenite 존재영역에 미치는 Si첨

가량의 영향을 나타낸 평형상태도[18]에 의하면 본 실험에 사용된 시편의 경우, 950°C에서 austenite 기지중 C원자의 평형 고용한도는 대략 0.9wt.%가 된다. 한편 WC와 평형을 이루는 Fe-Si-W-C계중의 C농도를 알 수 없으므로 1000°C의 Fe-W-C계 상태도에 의하면[15] WC와 평형을 이루는 austenite 용해도 곡선상의 C농도범위는 약 0.4-1.6wt.%이다. Fe-C-W 3원계 상태도에 의하면 백주철/W와이어 접합재를 950°C에서 항온 열처리하는 과정에서 WC가 형성될 수 있음을 시사하고 있다.

여기서 식(1)과 같이 표시되는 WC층성장의 계면반응 율속기구에 미치는 C원자의 이동경로를 WC층의 성장방향과 관련하여 검토하면 다음 3가지 단계를 고려할 수 있을 것이다.

첫째, WC층 계면 부근의 기지속에 존재하는 C원자는 열적활성화 과정에 의하여 WC층으로 단범위 이동하여 WC층에 부착된다.

둘째, WC층에 부착된 C원자는 WC층 속으로 확산하여 미반응 W/WC계면까지 이동한다.

셋째, W/WC계면 부근의 WC중에 존재하는

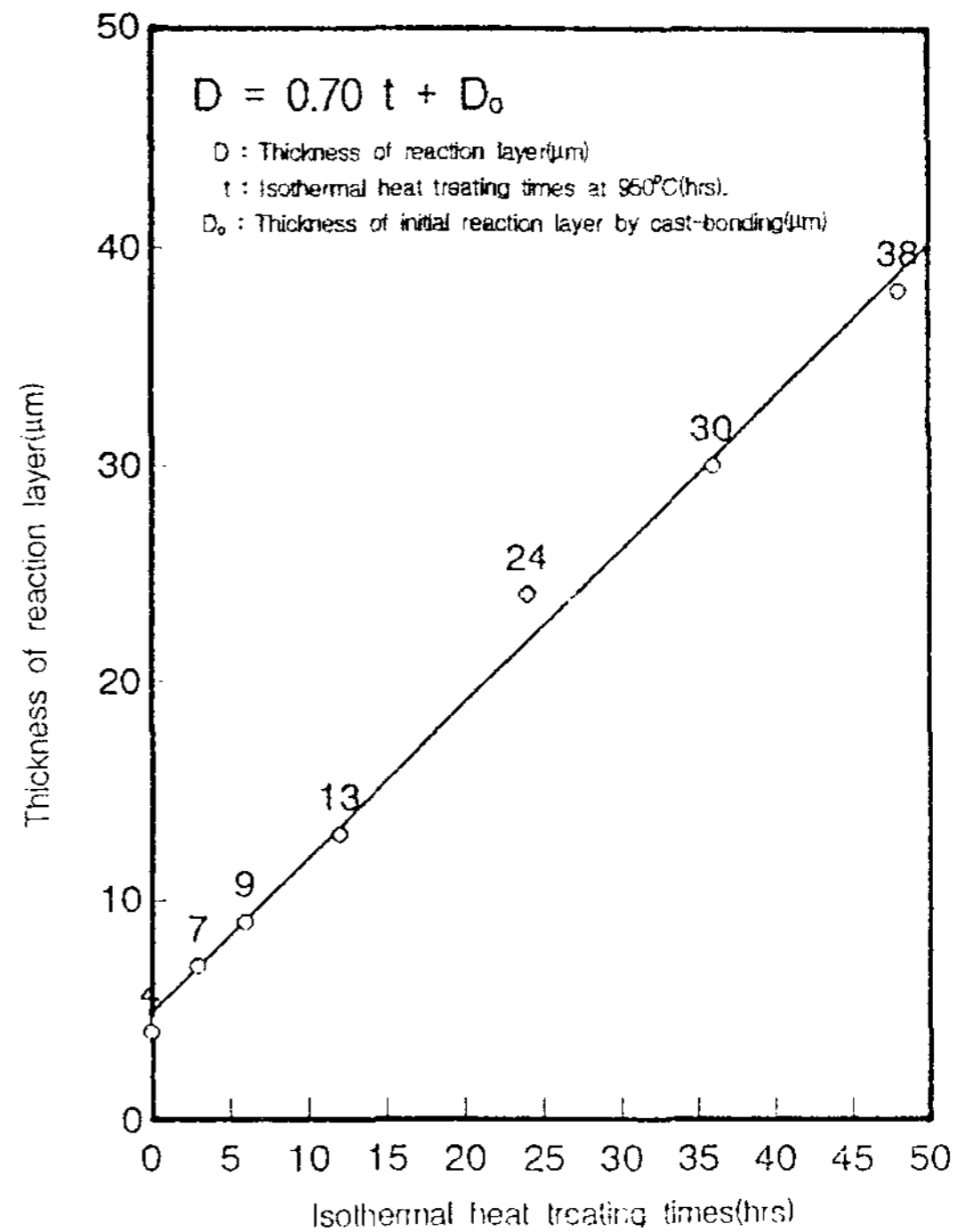


Fig. 2. Variation of thickness of WC reaction layer with isothermal heat treating times.

C원자는 W층으로 이동하고, W원자와 반응하여 새로운 WC를 형성하므로써 WC층은 W와이어 중심방향으로 성장해 간다고 생각할 수 있다.

만일 WC층내를 이동하는 C원자의 확산이 WC층 성장의 율속과정이라면 WC층의 두께변화에 미치는 시간 의존성은 항온 열처리 시간의 제곱근에 비례($d_{wc} \propto \sqrt{t}$)하여야 한다[19]. 한편 W/WC계면부근에서 WC층 중의 C원자가 W쪽으로 이동하는 것이 율속과정이라면 W/WC계면부근에서 WC층중의 C함량은 변화하지 않으므로 WC층 성장은 기지중의 C원자 함유량에 무관할 것이다. 본 연구에서는 WC층 성장에 미치는 기지중의 C함량의 영향은 검토하지 않았다. 그러나 철강재료/Ti접합재에 대한 연구에 의하면 철강재료 중의 C함량이 높을 수록 TiC층의 성장은 증가하고 있다[20]. 철강재료와 Ti계면에서 형성되는 TiC탄화물의 층성장 경우와 같이 백주철/W와이어 접합재의 구조접합재에 있어서도 모재의 탄소이동이 WC층 성장에 크게 영향을 미칠 것이다. 따라서 기지/WC층 계면부근의 기지속에 존재하는 C원자가 열적활성화에 의하여 WC층으로 이동하는 것이 WC층 성장을 율속하는 과정이 된다고 생각할 수 있다.

일반적으로 원자의 열적활성화에 의한 이상계면(異相界面)으로의 이동속도식은 다음과 같이 주어진다[21].

$$v \cong \lambda \nu \exp(-\Delta G_a/RT) \dots\dots\dots(2)$$

여기서 λ 는 원자이동거리, ν 는 진동수, ΔG_a 는 원자이동에 따른 활성화 에너지, R은 기체상수이다. 따라서 WC층 성장의 시간 의존성을 나타내는 실험식(1)은 식(2)의 시간에 대한 적분값을 의미하므로, 백주철/W와이어 구조접합재를 950℃에서 항온 열처리하는 과정에서 형성되는 WC층 성장의 율속과정은 백주철/WC층 계면부근의 기지중의 C원자가 열적활성화에 의하여 WC층으로 단거리 이동하는 과정이라고 할 수 있다. 한편, WC층 성장에 따라 백주철/WC 계면부근의 백주철 기지중에 존재하는 C원자가 고갈되므로 백주철/WC계면부근에서 탄소고갈영역이 발생하고, 이 탄소고갈영역은 항온 열처리 유지시간이 증가함에 따라 점차 확대됨을 알 수 있다(Table 2 참조).

Photo 4에서 보는 바와 같이 WC층과 인접하

는 기지에는 입상 또는 침상의 M_6C 화합물이 관찰되고 있다. 1000℃의 Fe-W-C계 상태도[15]에 의하면 (Fe-0.43wt.%C-3.2wt.%W) 보다 C농도가 적은 범위의 Fe를 표시하는 C와 W의 포화고용도 선상의 합금은 Fe_3W_3C 와 평형을 이루고 있다. 따라서 백주철/W구조접합재를 950℃에서 항온 열처리 한 본 연구의 시편중에는 Fe_3W_3C 의 탄화물이 형성될 수 있다. 그러나 M_6C 의 탄화물이 WC와 같이 W와이어중에 형성되지 못하고 WC층과 인접한 기지에서 입상 또는 침상으로 형성되는 이유는 WC의 탄화물이 M_6C 의 탄화물 보다 열역학적으로 안정한 탄화물이기 때문[22]으로 여겨진다. 더우기 기지의 결정립 계면에서 입상 또는 침상의 Fe_3W_3C 의 탄화물이 형성된 것은 항온 열처리 과정중 W와이어에서 기지쪽으로 유출되는 W원자의 이동경로가 주로 입계확산에 따르는 것도 중요한 요인으로 작용한 것으로 여겨진다. WC반응층의 조직형태에 미치는 항온 열처리 시간의 영향을 고찰하여 보자. Photo 4에서와 같이 유지시간 증가에 따른 WC층의 조직특성은 WC결정립 특유의 다각형 결정체로 성장하면서 WC 반응층 내부의 void 생성량도 증가하였다. 그리고 WC반응층은 일정한 외경을 유지하면서 W와이어 중심부를 향하여 성장하다가 항온 열처리 유지시간이 36시간을 넘어서면 오히려 WC 반응층의 외경이 기지쪽으로 증가하였다. 이는 WC 반응층의 체적증가 또는 W와이어로 부터의 W원자가 기지쪽으로 유출되고 있음을 뒷받침한다.

Photo 5A는 기지로 부터 탄소의 공급이 감소하거나 중단될 경우 WC반응층의 조직형태에 미치는 영향을 조사하기 위하여 직경 300 μ m인 W와이어가 구조접합된 시편을 950℃, 산화성 분위기(대기중)에서 24시간 동안 유지한 후 노냉한 것이다. 동일한 온도의 불활성 분위기에서 48시간 유지시킨 경우 W와이어/WC반응층이 접촉하는 계면부의 WC 조직은 상당히 평활하게 나타났으나(Photo 4D 참조), Photo 5A의 경우는 조대한 다각형의 결정립이 크게 성장하는 요철계면을 나타내고 있다. 더우기 WC 반응층의 두께는 17 μ m로서 불활성 분위기에서 24시간 유지시킨 경우의 24 μ m 보다 반응층의 성장이 억제되었다. 또한 Photo 5A의 미반응 W와이어 내부

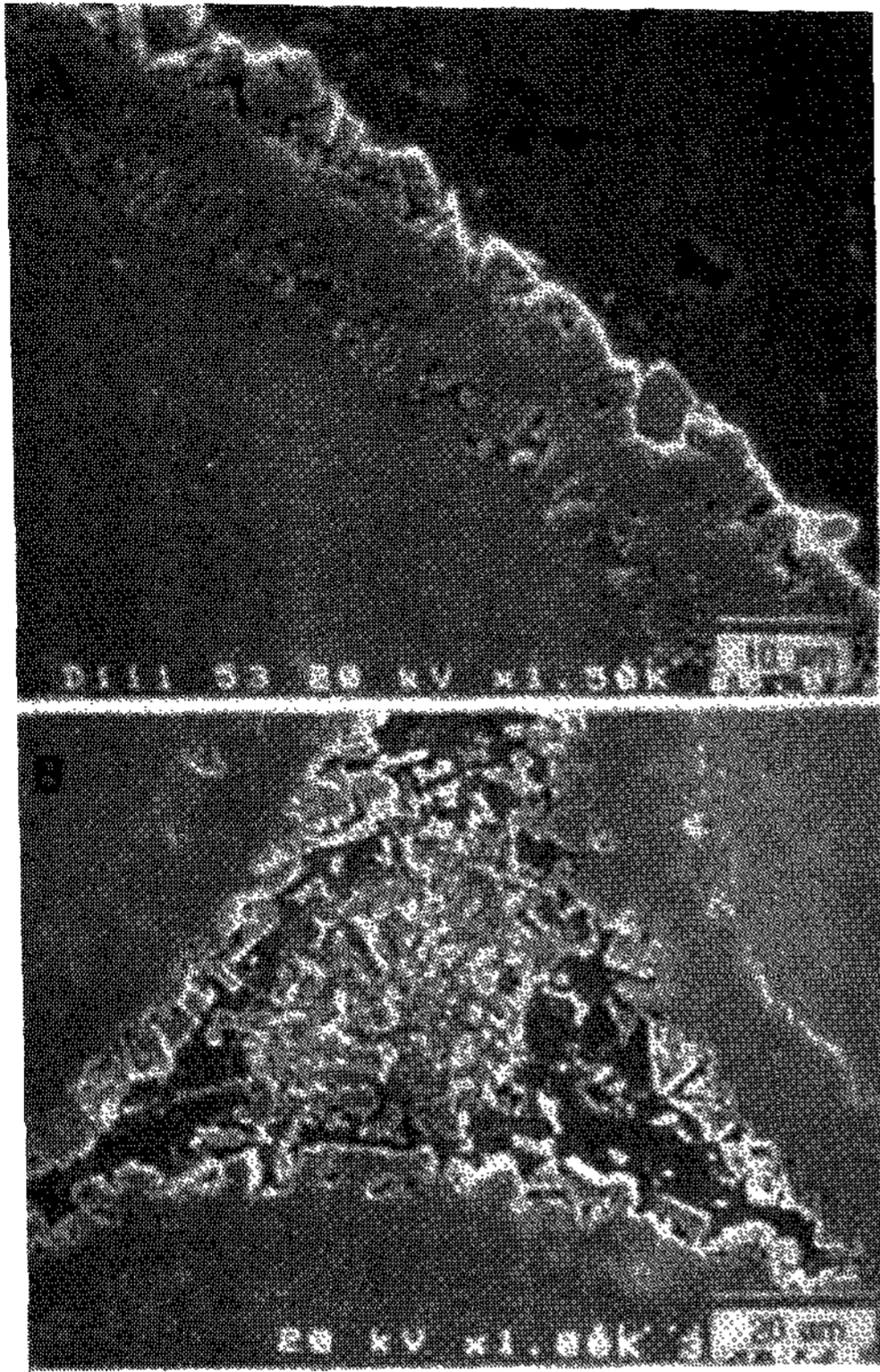


Photo 5. (A) SEM views of WC reaction layer at decarburized zone, furnace cooled specimen after maintaining at 950°C at 24 hours in air and (B) furnace cooled specimen after maintaining at 950°C at 24 hours in inert gas, nital etched.

에는 Kirkendall void로 여겨지는 미세기공이 관찰되었으며, 이는 항온 열처리 과정중에 W와이어 중의 W원자가 기지쪽으로 유출되고 있음을 입증하는 것이다. Photo 5B는 직경 200 μ m인 W와이어 다발이 구조접합된 시편을 950°C, 불활성 가스 분위기에서 24시간 항온 열처리한 후 노냉한 것이다. 이는 W와이어에 의하여 기지조직이 폐쇄되어 W와이어로 공급가능한 탄소량이 한정되는 경우이다. 여기서도 WC반응층의 계면 형태는 심한 요철을 나타내었다. 이상의 실험결과로 미루어 WC반응층 성장은 기지로 부터 공급될 수 있는 탄소의 거동이 중요한 역할을 하며, WC/기지 계면에서 공급되는 탄소공급량이 일정하지 않으면 계면조직이 불규칙하게 됨을 알

수 있다. 그리고 WC반응층 내부에 관찰되는 void는 WC결정립계에 편석된 Fe(Photo 2 참조)가 nital 용액에 의하여 용출된 흔적으로 판단된다.

3.3 탄소고갈구역의 생성

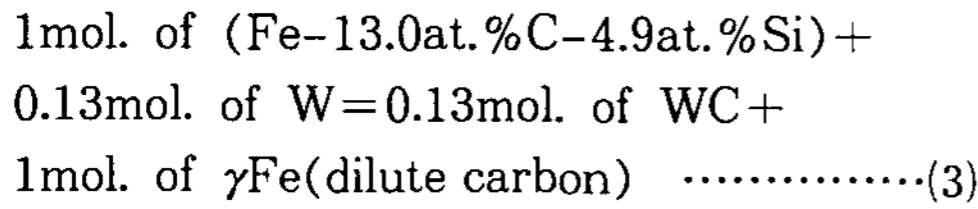
기지내 반응시간이 길어질수록, 또는 WC 반응층의 두께가 증가할수록 W와이어 주변의 기지속의 탄소(또는 흑연)가 고갈되는 과정을 관찰하여 보자.

구조접합된 W와이어가 기지내 반응으로 경질상의 WC를 생성시키기 위하여는 기지로 부터 탄소가 공급되어야 하며, 탄소의 공급원은 기지조직인 ledeburite(γ Fe+Fe₃C)이다. Ledeburite는 임계온도 이상에서 유지되면 Fe₃C는 Fe와 탄소가 분해되고, 이 분해탄소는 γ Fe와 Fe₃C의 계면에서 핵생성하여 괴상흑연(temper carbon)으로 석출한다[16]. 만약 본 실험에서와 같이 W와이어에 인접한 기지의 분해탄소는 W와 반응하여 WC 또는 M₆C를 생성할 것이고, 여분의 탄소는 흑연(temper carbon)을 석출시킬 것이다. 만약 W와이어가 탄화물을 형성시키는데 필요한 탄소공급이 부족한 상태가 초래되면 결국 기지속에 석출된 흑연으로 부터 탄소가 확산 공급될 것이다[24].

1000°C의 Fe-W-C계 상태도[15]에 의하면 WC와 평형을 이룰 수 있는 γ Fe의 조성은 (Fe-0.43wt.%C-3.2wt.%W)이므로, 본 실험의 항온 열처리 온도인 950°C에서 WC층과 인접하는 기지중의 γ Fe는 0.43wt.%C로 추정할 수 있다. 더우기 본 실험에 사용된 백주철의 화학조성은 (Fe-3.2wt.%C-2.8wt.%Si)이며, Fe-C계의 austenite 존재영역에 미치는 Si첨가량의 영향을 나타낸 평형상태도[18]에 의하면 본 실험에 사용된 시편의 경우 950°C에서 austenite 기지중 C원자의 평형 고용한도는 대략 0.9wt.%가 된다. 또한 γ Fe의 비중을 7.87g/cm³, Fe₃C의 비중을 7.66g/cm³라 할 때[23], 950°C에서 존재하는 ledeburite의 구성요소인 γ Fe와 Fe₃C의 중량분율을 체적분율로 환산하면, γ Fe가 차지하는 체적분율은 약 60%이며, Fe₃C가 차지하는 체적분율은 약 40%가 된다.

한편 WC형성량에 비하여 M₆C의 형성량은 매

우 적으므로(Fig. 1 참조), 1mol의 백주철 기지는 W와 반응하여 WC만을 형성한다고 가정할 경우 WC형성반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 $\gamma\text{Fe(dilute carbon)}$ 은 WC반응층과 인접한 기지중의 γFe 를 나타낸다.

식(3)의 화학반응식은 백주철 기지중에 함유된 C원자량에 따라 WC반응량이 좌우됨을 의미한다. 한편 1mol. WC의 분자량을 195.9g/mol., 밀도를 15.67g/cm³이라 할 때, 0.13mol.의 WC가 차지하는 체적은 1.624cm³이 된다. 그리고 0.13mol.의 WC가 형성되기 위하여는 1mol의 백주철이 분해되어야 한다. 백주철의 분자량을 48.7g/mol., 밀도를 7.78g/cm³이라 할 때, 1mol.의 백주철이 차지하는 체적은 6.26cm³이 된다. 따라서 백주철 기지중에는 C원자의 주된 공급원인 Fe₃C가 체적분율로 약 40% 차지하고 있으므로 1mol.의 백주철 기지중에는 2.505cm³의 Fe₃C가 존재할 것이며, 이 Fe₃C가 Fe(dilute carbon)로 변화할 것이다. 그리고 1mol의 백주철 중에 존재하고 있던 체적을 60%의 γFe 로 부터 공급되는 탄소량은 Fe₃C에 비하여 무시할 수 있을 정도로 적은 양이며, 또한 ledeburite 중의 γFe 는 $\gamma\text{Fe(dilute carbon)}$ 로 변화한다.

따라서 WC 층 성장에 따른 WC반응층 계면부근의 탄소고갈영역 형성은 Fe₃C의 분해가 주된 원인임을 알 수 있으며, 결국 1cm³의 WC 반응물이 생성되면 W와이어와 인접한 기지에서 1.54cm³의 탄소고갈 구역이 형성될 것이다.

Fig. 3은 백주철/W와이어 주조 접합재를 950°C에서 48시간 까지 항온 열처리 할 경우 탄소고갈 영역의 면적변화를 나타낸 것이다(Table 2 참조). 이에 의하면 WC반응층 면적(A₁)은 단위 길이를 갖는 원통형 WC상의 체적에 해당하고, 항온 열처리 유지시간(t)에 따라 A₁은 직선적으로 비례하여 증가하며, 식(4)와 같이 표시된다.

$$A_1(\mu\text{m}^2) = 581t + 3931 \dots\dots\dots(4)$$

여기서 t는 항온 열처리 유지시간(hr)이다. WC반응층의 면적, 즉 체적변화 역시 식(1)과 같이 항온 열처리 유지시간에 따라 직선적으로 표

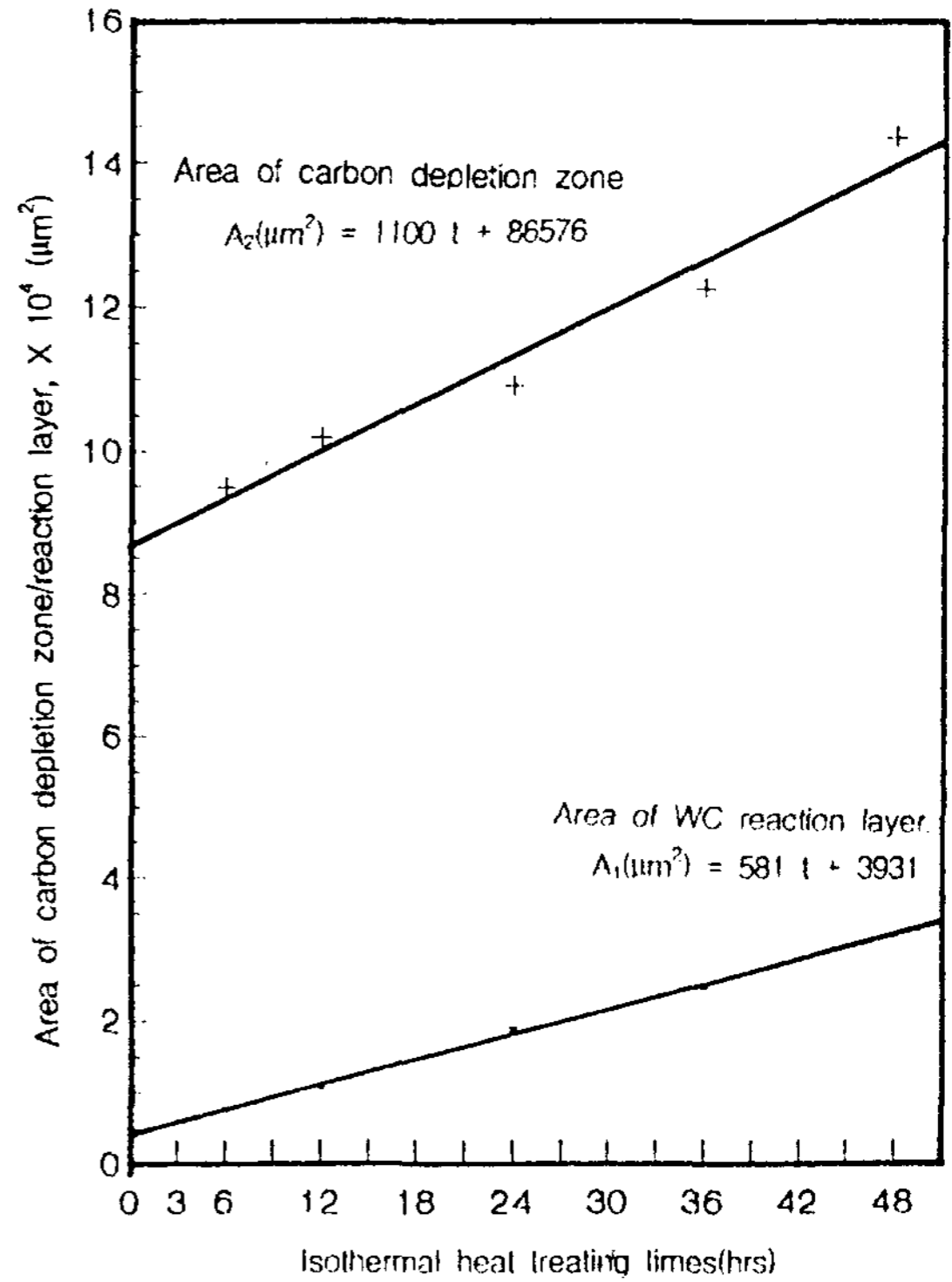


Fig. 3. Effects of isothermal heat treating times on the area of carbon depletion zone and WC reaction layer.

시되는 것은 WC반응층 형성이 식(3)과 같은 반응에 의하여 일어나며, 더우기 WC/기지 계면부근의 기지로 부터 열적활성화에 의한 탄소원자가 WC반응층으로 부착되는 것이 WC성장을 가속함을 뒷받침하는 것이다.

한편 Fig. 3에서 WC반응층의 성장을 좌우하는 단위길이 높이를 갖는 원통상 탄소고갈구역의 체적, 즉 탄소고갈 영역의 면적 A₂도 항온 열처리 유지시간(t,hr)에 직선적으로 비례하여 증가하며, 식(5)와 같이 표시된다.

$$A_2(\mu\text{m}^2) = 1100t + 86576 \dots\dots\dots(5)$$

WC 형성을 위한 탄소공급원은 주로 백주철 기지중의 Fe₃C 이거나 또는 백주철의 분해에 의하여 석출된 흑연(temper carbon)이며, 식(5)는 이들 Fe₃C 또는 흑연이 분해되어 WC 반응층으로 공급되는 탄소원자의 공급속도가 항상 일정함을 의미한다.

이상과 같은 실험 결과는 탄소원자의 열적활성화에 의한 이상계면(異相界面)으로의 이동속도

식이 식(2)와 같이 표시될 수 있음을 뒷받침하며, 동시에 탄소고갈영역 형성을 율속할 것이다.

더우기 단위시간당 형성되는 WC의 체적에 대한 탄소고갈영역의 체적비는 식(5)와 식(6)으로부터 약 1.9배(=1100/581)이며, 식(3)의 화학반응식에서 구한 이론적인 값 1.54과 비교하면 약 23% 정도 높았다. 이는 WC 부근의 탄소고갈영역 중에는 미분해된 Fe_3C 또는 흑연이 약간 존재하는 것과, M_6C 의 탄화물이 존재하는 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 그러므로 백주철/W 와이어 주조접합재를 향한 열처리할 경우 거시적으로는 식(3)의 반응식에 따라 반응속도가 일정한 기지내 반응에 의하여 WC가 형성되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

기지내 반응법으로 경질상의 W 탄화물이 기지속에 생성된 MMCs를 제조하려는 기초 연구로 백주철 기지(Fe-3.2wt.%C-2.8wt.%Si)에 W 와이어가 주조접합된 시편을 950°C에서 48시간 까지 향한 열처리하여 기지내 반응 유지시간의 변화에 따른 미세조직변화, WC반응층 생성 및 탄소고갈구역의 생성기구를 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 백주철/W 와이어 주조접합재를 고온에서 향한 열처리하는 기지내 반응법으로 고경도의 안정한 탄화물인 WC를 기지속에 생성시킬 수 있었으며, 기지내 반응에 의하여 형성되는 미세조직 요소는 W와이어 계면에 형성된 WC반응층, 입상 또는 침상의 M_6C 석출되고 있는 탄소고갈구역, 그리고 피상흑연 석출구역으로 구분되었다. 한편 기지로 부터 WC반응층으로의 탄소공급이 중단될 경우 WC반응층은 다각형의 결정립이 크게 성장하는 요철계면을 나타내었다.

2) WC반응층 두께 및 체적은 향한 열처리 유지시간에 직선적으로 비례하여 증가하였으며, 이는 WC의 층성장은 기지속의 탄소가 열적활성화 과정을 거쳐 WC층으로 부착되는 율속과정임이 밝혀졌다.

3) WC가 생성되는데 필요한 Fe_3C 의 분해면적, 즉 탄소고갈구역을 실측한 결과 향한 열처리 시간에 직선적으로 비례하였다. 따라서 백주철/W

W 와이어의 주조접합재에서 WC의 형성과정은 전체적으로 반응속도가 일정한 화학반응식으로 나타낼 수 있었다.

후 기

본 논문은 1994년도 포항종합제철주식회사 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H. T. Angus, Cast Iron : Physical and Engineering Properties, Butterworths Co. Ltd., (1976) 253-354
- [2] A. D. Sarkar, Wear of Metals, Pergamon press, (1976) 140-147
- [3] B. J. Taylor, T. S. Eyre, TRIBOLOGY int. (1979) 79-89
- [4] T. S. Eyre, P. Williams, Wear, 24 (1973) 337-349
- [5] M. Nakami, S. Saito, K. Okabayashi, Imono, 33, 1 (1961) 24-27
- [6] J. C. Hamaker, W. P. Wood, F. B. Rote, AFS Trans., 60 (1952) 401-430
- [7] H. I. Park, Ph. D Thesis, University of Ulsan, (1989. 2)
- [8] T. Namai, Y. Osawa, M. Kikuchi, Imono, 58, 1, (1986) 53-58
- [9] P. K. Rohatgi, R. Asthana, S. Das, International Metals Review, 31, 3, (1986) 115-139
- [10] R. W. Evans, A. G. Leatham, R. G. Brook, Powder Metallurgy, 28, 1, (1985) 13-20
- [11] T. Itami, 鐵と鋼, 77, 12, (1991) 2084-2091
- [12] A. Pattnaik, A. Lawley, Metallurgical Trans., 5, (1974) 111-122
- [13] K. Suganuma, 輕金屬, 40, 12 (1990) 936-943
- [14] 金子秀夫 外, 鐵鋼工學講座, 鐵鋼の物性I, 創造書店, (1969) 29

- [15] G. V. Raynor, V. G. Rivlin, Phase equilibria in iron ternary alloys, Institute of Metals, (1988) 200
- [16] R. Elliott, Cast Iron Technology, Butterworths, (1988) 126-136
- [17] K. Hauffe, Treatise on solid state chemistry, Vol. 4, ed. by N. B. Hannay, Plenum press, (1976) 420
- [18] E. C. Bain, H. W. Paxton, Alloying Element in Steel, ASM, (1966) 107
- [19] G. V. Kidson, J. Nucl. Mater., 3 (1961) 21
- [20] 桃野正外, 鐵と鋼, 73 (1987) 1590
- [21] R. E. Read-Hill and R. Abbaschian, Physical Metallurgy Principles, 3rd ed., PWS-Kent Pub. Co., (1992) 498
- [22] 西澤泰二, 日本金屬學會報, 12 (1973) 401
- [23] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, Engineering Materials 2, Pergamon Press (1986) 350
- [24] S. Banerjee and P. G. Mukuda, Powder Metallurgy, 27 (1984) 89-96