

93W-6.3Ni-0.7Fe 중합금에서 열처리온도에 따른 기계적 성질변화

김은표 · 김영도* · 문인형*

국방과학연구소, *한양대학교 재료공학과

The Effects of Heat Treatment Temperature on Mechanical Property of 93W-6.3Ni-0.7Fe Heavy Alloy

Eun-Pyo Kim, Young Do Kim* and In-Hyung Moon*

4-5-2, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600

*Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(Received January 9, 1998)

ABSTRACT A study on the improvement of the impact energy in 93W heavy alloy with a Ni/Fe ratio of 9/1 has been carried out as a function of heat treatment temperature. The obtained results were compared to that of the traditional alloy system in which the Ni/Fe ratio is 7/3 or 8/2. With increasing heat treatment temperature from 1150 to 1250°C, the impact energy of the alloy with the Ni/Fe ratio of 9/1 is remarkably increased from 42 to 72 J, which is higher than that of traditional alloy, up to 1180°C and then saturated. Fracture mode was also changed from brittle W/W boundary failure to W cleavage. The temperature showing the dramatic shrinkage by dilatometric analysis of the heavy alloy with Ni/Fe ratio of 9/1 was found to be 1483°C, which is higher than that (1460°C) of the heavy alloy with Ni/Fe ratio of 7/3. Auger Electron Spectroscopy showed that the segregation of impurities, such as S, P, and C in W/W grain boundary was considerably decreased with increasing heat treatment temperature from 1150 to 1180°C. From the above results, it was found that the impurity segregation in W/W grain boundary played an important role on the decrease of impact properties, and the heat treatment temperature should be appropriately chosen, as considering the Ni/Fe ratio of the alloy, in order to get good impact properties.

1. 서 론

W 중합금은 무게비로 90%(이하 무게비)이상의 W 과 나머지는 Ni과 Fe 또는 Ni과 Cu로 구성된 일종의 복합재료로써 액상소결방법에 의해 제조된다. 이 합금은 밀도와 강도가 높고 연신율이 우수할 뿐만 아니라, 내식성이 크기 때문에 장갑판 파괴용 탄두, 항공기 평형추 및 방사선물질 저장용기등으로 사용되고 있다. W 중합금은 성분비나 제조조건에 따라 미세조직이 변화하고 이에 연관된 기계적성질이 달라지기 때문에 이 합금이 개발된 이래로 기계적성질에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다. W 중합금의 기계적성질에 영향을 끼치는 인자로는 불순물 편석,¹⁾ 수소취성,²⁾ 중간상 형성,³⁾ 잔류 기공,⁴⁾ 연성-취성 전이온도,⁵⁾

기지상,⁶⁾ 냉간가공과 시효⁷⁾ 그리고 소결 분위기⁸⁾ 등이 있다. 이러한 요소들은 밀도, 경도, 강도 등에는 큰 영향을 끼치지 않지만 연신율, 특히 충격인성에는 민감한 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^{2,9,10)}

W 중합금에 존재하는 W-W, W-기지상 계면들의 상태에 따라서 기계적성질이 큰 영향을 받기 때문에 이런 계면들을 강화시켜서 기계적성질을 증진시키고자 하는 방안이 강구되어 오고있다. W 중합금에서 계면을 강화시키는 방법은 열처리, 미량의 제 4원소 첨가 그리고 반복열처리 등이 있다. 윤 등²⁾은 W 중합금에 열처리를 하여서 수소취성과 불순물편석을 억제시켜, 연신율이 크게 증가한 결과를 제시하였다. 한편 홍 등⁹⁾은 제 4원소인 Ca이나 La을 미량 첨가시켜 계면에 존재하는 불순물인 P, S 및 C 등을 제거함

으로써 충격인성을 증진시켰다. 그리고 노 등¹⁰⁾은 반복열처리를 통하여 W 중합금 계면들이 강화되기 때문에 충격인성이 기존에 비해 2배이상 증진된다는 획기적인 결과를 제시하였다.

한편, W-Ni-Fe계 중합금에서는 동일한 W 함량에서 기계적성질의 향상을 목적으로 비인더인 Ni과 Fe의 비를 변화시키는 연구가 진행되어왔다. 송 등¹¹⁾에 의하면, Ni/Fe 비가 9/1인 경우 인장강도와 연신율은 우수하지만, W-W, W-기지상 계면강도가 저하되기 때문에 낮은 충격인성을 보였다고 설명하였다. Caldwell 등¹²⁾ 역시 93W 중합금에서 Ni/Fe 비가 15/1인 경우 인장성질은 우수하나, 낮은 충격인성을 나타냄을 제시하였다. 통상적으로 W 중합금은 기지상의 부피가 부족하기 때문에 동일한 W 함량을 유지하면서 기지상 부피를 증가시키려면 Ni/Fe 비를 높여야한다. 즉, Ni 함량이 많을수록 기지상에 대한 W 용해도는 증가하여 기지상 부피가 증가하기 때문이다. 상기의 연구에서는 Ni/Fe 비가 커짐에 따라 연성이 큰 기지상 부피증가, contiguity감소 등 미세조직의 잇점은 얻을 수 있었으나, 열처리 조건이 적절하지 못하여 충분한 계면강화를 시키지 못하였기 때문에 충격인성이 감소되었다고 생각된다.

따라서, 본 연구에서는 W 함량을 93%로 하였고, Ni/Fe 비를 9/1인 조성을 설정하여 최적의 조건¹¹⁾에서 소결하고, 또한 불순물 편석 억제원소인 Ca를 미량 첨가시킨 시편을 준비하였다. 이러한 시편을 열처리온도에 따른 기계적성질, 특히 계면상태에 민감한 영향을 받는 충격인성을 조사하였다. 또한 파단면 관찰과 계면의 불순물 편석 농도를 측정함으로써 열처리온도에 따른 계면상태와 기계적물성간의 상관 관계를 밝혀보고자 하였다.

2. 실험방법

사용된 분말은 W, Ni 그리고 Fe로써 조성은 93W-6.3Ni-0.7Fe(Ni/Fe=9/1)로 하였다. 표 1은 사용된 분말의 특성을 나타낸 것이다. 각각의 원료분말들의 평균입도는 2.5~3.5 μm , 순도는 99% 이상을 보였다. 각 원료분말은 조성에 맞도록 칭량하여 Tubular mixer를 사용하여 8시간 동안 혼합하였다. 한편, 불순물이 W 중합금 계면에 편석되는 정도를 조사하기 위하여 미량의 Ca을 첨가한 시료를 준비하였다. 본 조성에 100 ppm의

Table 1. The characteristics of W, Ni, and Fe elemental powders used in this study

Powder	Vendor	Mean particle size (μm)	Impurities (ppm)			
			Mo	P	C	O ₂
W	KTM	2.8	25	7	10	200
Ni	INCO	2.5	tr	-	80	240
Fe	UMC	3.5	tr	-	50	300

Ca을 첨가하여 조성이 92.99W-6.3Ni-0.7Fe-0.01Ca이 되도록 하였다. Ca의 첨가는 염의 형태인 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 에칠알콜에 용해시켜 혼합분말에 첨가하였으며, 염이 첨가된 분말은 잘 저어 주면서 알콜을 증발시킨 후 오븐에서 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 8시간 동안 유지하여 수분을 증발시킨 다음, 800 $^{\circ}\text{C}$, 수소분위기에서 1시간 동안 유지하여 최종적으로 Ca만이 남도록 하였다.⁹⁾ 성형은 인장시편과 충격시편 형상으로 결합제 첨가없이 100 MPa의 압력으로 행하였으며, 이 때, 성형체 밀도는 50~55%였다. 소결은 수소분위기, 1495 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 실시하였으며, 승온시 분말내의 불순물 및 수분의 완전한 제거를 위해 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지하고, 냉각시 온도 변화에 따른 수소가스의 용해도 차이에 의한 기공생성을 억제하고, 응고시 기지상이 완만한 수축이 되도록 하기 위해¹³⁾ 1300 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 분당 1 $^{\circ}\text{C}$ 로 서냉하였다.

열처리는 두가지 방법으로 하였다. 첫째는 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 열처리온도를 달리하여 질소분위기에서 열처리하였으며, 각각의 온도에서 1시간 동안 유지후 수냉처리를 하였다. 또한 Ca를 첨가한 시편은 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 두번째 방법은 계면상태의 변화를 조사하기위해 각각 1150 $^{\circ}\text{C}$ 와 1180 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 반복열처리를 하였다.¹⁴⁾ 열처리 온도에서 12분 유지후 수냉하는 것을 5회 반복하여 열처리온도에서 총 유지 시간은 처음의 열처리 방법에서의 동일한 1시간으로 하였다.

소결체와 열처리한 시편은 인장 및 충격시험을 하였다. 인장시편은 표점거리 25 mm, 인장속도는 2 mm/min($1.3 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$)로 하였으며 각 조건당 4개의 시편을 사용하여 평균값을 구하였다. 충격시험은 sub sized unnotched 시편을 사용하였는데 크기는 7.5 \times 7.5 \times 35 mm였다. 각 조건당 8개의 시편을 사용하여 평균 값을 구하였다. 기계적 물성시험 후 평균값을 보이는 시편을 선택하여 파단면을 주사전자현미

경(SEM)으로 파괴거동을 조사하고 계면의 형태를 관찰하였다. 그리고 열처리온도에 따라서 계면강도를 저하시킨다고 판단되는 불순물인 P, S 그리고 C의 편석농도를 측정하기 위해 AES(Auger electron spectroscopy) 분석을 하였다.¹⁵⁾ AES 분석용 시편은 지름이 3.1 mm인 봉상 형태의 V-notch 시편으로 가공하였다. Chamber 내에서 시편을 파괴하여 계면분석을 실시하였는데, Auger 피크 크기를 계산하여 계면에 편석된 불순물의 성분을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 93W-6.3Ni-0.7Fe 중합금을 1495°C에서 1시간 소결한 시편의 열처리온도에 따른 최대인장강도를 나타낸 것이다. 열처리온도가 상승함에 따라 최대인장강도는 약간 감소하였지만 거의 변화가 없었으며, 통상적인 93W 중합금의 인장거동에서 벗어나지 않았다.¹⁶⁾ 그림 2는 열처리온도에 따른 연신율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 열처리온도가 상승함에 따라서 연신율은 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 열처리온도가 1150°C에서 1180°C로 변화하면 연신율은 26%에서 29%로 증가하였다. 그 이상 열처리온도가 상승되면 연신율은 변화가 없었다. 열처리온도가 증가함에 따라서 인장강도는 변화가 없는 반면 연신율은 약간 증가하였다.

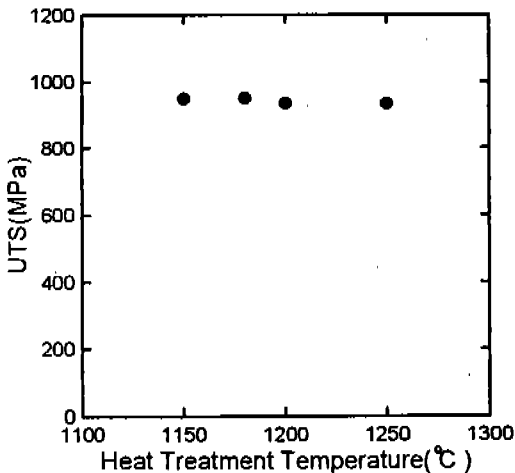


Fig. 1. The ultimate tensile strength of 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloy with heat treatment temperature sintered at 1495°C for 1 h.

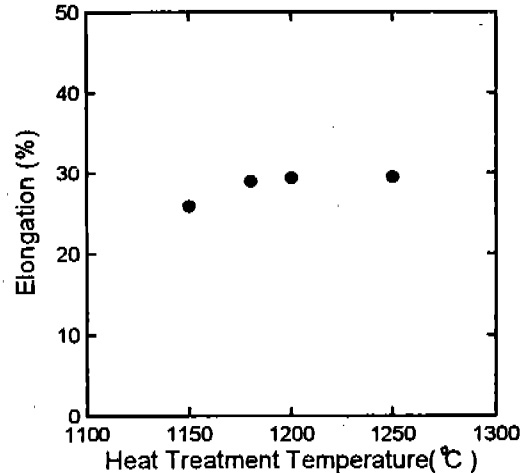


Fig. 2. The elongation of 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloy with heat treatment temperature sintered at 1495°C for 1 h.

그림 3은 열처리온도에 따른 충격에너지 변화를 나타낸 것으로, 열처리온도가 증가함에 따라서 충격에너지는 크게 증가하였다. 열처리온도가 1150°C에서 1180°C로 변화하면 충격에너지는 평균 42 J에서 72 J로 크게 증가하였다. 그러나, 그 이상 열처리온도가 상승되어도 더 이상 충격에너지값은 증가하지 않았다. 김 등¹⁶⁾은 93W 중합금에서 바인더인 Ni/Fe 비를 변화시키면서 1150°C에서 열처리한 경우, Ni/Fe

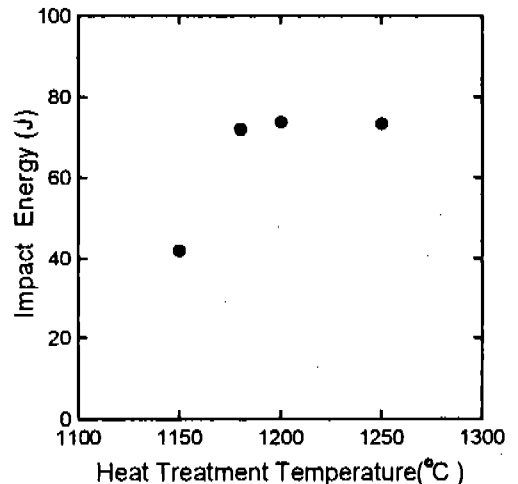


Fig. 3. The impact energy of 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloy with heat treatment temperature sintered at 1495°C for 1 h.

비가 8/2인 경우가 충격에너지가 64 J로 가장 좋다고 하였다. 그러나 본 연구에서와 같이 열처리온도를 30℃이상 올려 주면 오히려 Ni/Fe 비가 9/1인 본 합금이 더 우수함을 알 수 있다. 본 조성의 합금을 1180℃ 이상에서 열처리를 하면 1150℃에서 열처리를 할 때에 비하여 인장강도의 변화는 거의 없으나, 연신율은 약간 증가하며, 충격인성은 크게 향상되었다. 이와 유사한 결과는 다른 연구자에 의해서도 제시되었다. 노¹⁷⁾는 동일한 조성에서 반복열처리를 하여 취약한 W-W 계면에 기지상을 침투시켜서 계면강화를 유도 하였지만 인장강도에는 변화가 없는 반면, 충격에너지는 크게 증가한 결과를 얻었다. 또한 홍¹⁸⁾은 W 중합금에 인위적으로 P를 150 ppm 첨가하여 W-W, W-기지상 계면을 약화시켰지만 인장 강도는 거의 변화가 없는 반면, 충격에너지는 현격하게 저하한 결과를 제시하였다.

그림 4는 열처리온도에 따른 시편의 충격파단면을 SEM으로 관찰한 것으로, 열처리온도에 따라서 파단면의 형태가 달라졌음을 알 수 있다. 그림 4-(a)는 열처리를 하지 않은 시편의 파단면으로 계면들이 깨끗하게 분리된 둥근 W 입자 형상을 그대로 유지하고, W-W 계면에는 석출물이 없음을 볼 수 있었다. 그림 4(b)는 1150℃에서 열처리한 시편의 파단면으로 전반적으로 취성파괴 형태를 보이고 있다. 그러나 부분적으로 계면강도가 향상되어서 W-기지상 계면이 붙어 있는 것을 알 수 있으며 W-W 계면에는 석출물이 형성되어 있음을 볼 수 있다.¹⁴⁾ 그림 4-(c)는 1180℃

에서 열처리한 시편의 파단면으로 연성파괴형태이며 충격에너지가 높은 것과 일치한다. 대부분 W-기지상 계면이 붙어있어 W-W 계면 분리와 기지상의 파단면만을 볼 수 있다. 그림 4(d)는 1250℃에서 열처리한 시편의 파단면으로 (c)와 비슷한 양상을 보이고 있다. W 중합금은 응력의 형태에 따라서 파단 경로가 다르게 나타난다. 인장시험에서 W 중합금의 파단은 W-W 계면에서 crack이 발생하여 W 입자내로 진행되는 반면, 충격시험에서는 W-W 계면에서 발생한 crack은 주로 W-기지상, W-W 계면을 따라 진행된다.¹⁷⁾ 따라서, 열처리온도에 따라 이들 계면상태가 달라졌다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 본 조성의 W 중합금을 반복열처리한 시편의 충격파단면이다. 반복열처리를 하면 W 입자와 기지상간의 열팽창계수 차이로 인하여 W-W 계면에 기지상이 침투하려는 응력이 발생하여 이것이 석출물의 생성을 돕는 것으로 알려지고 있다. 이와 같은 석출물은 주로 연성이 큰 Ni와 Fe로 구성되어 있어 이 계면강도를 향상시키는 것으로 보고된 바 있다.¹⁷⁾

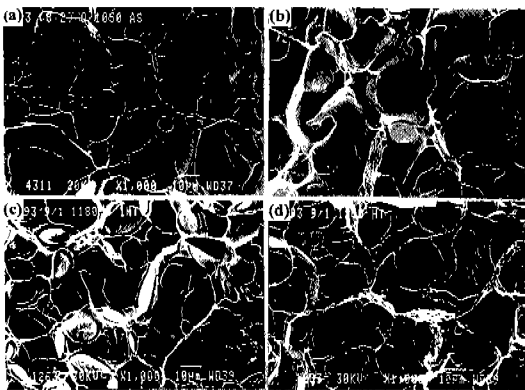


Fig. 4. Scanning electron micrographs of impacted fracture surfaces in 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloy heat treated for 1 h with various temperatures; (a) 25°C, (b) 1150°C, (c) 1180°C and (d) 1250°C.

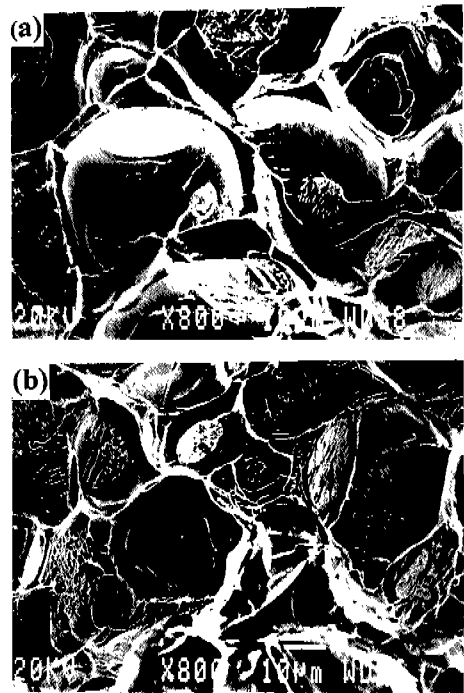


Fig. 5. Scanning electron micrographs of impacted fracture surfaces in 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloys 5 cycle heat-treated for 1 h with various temperatures; (a) 1150°C and (b) 1180°C.

또한 W-기지상의 계면강도를 증진시켜 주어 열처리 효과를 극대화시킬 수 있다고 설명하고 있다. 그림 5(a)는 1150°C에서 5단 열처리를 한 경우로 반복열처리 효과로 W-W 계면에 석출물들이 잘 발달되어 있다. 그러나 W-기지상 계면을 주의깊게 보면 부분적으로 W-기지상이 붙어 있기도 하지만 대부분은 W-기지상 계면이 쉽게 분리되어 커다란 W 입자 형상을 그대로 볼 수 있어 여전히 취성과파괴 양상을 보이고 있다. 그러므로 본 합금에서는 1150°C에서 반복열처리를 하여도 열처리효과를 충분히 발휘할 수 없음을 알 수 있다. 그림 5(b)는 1180°C에서 5단 열처리를 한 경우로 연성파괴 형상을 보여주고 있다. 기지상이 W 입자를 잘 감싸고 있어 W-기지상 계면이 강화된 것을 알 수 있다. 따라서, 본 합금은 열처리 온도를 1180°C로 상승시켜야 계면이 충분히 강화됨을 알 수 있다.

W 중합금의 계면상태는 미세조직 안정화와 불순물 편석 등에 의존한다. 소결조건이 부적절하여 W 입자가 다각형 형태를 유지할 경우에는 열처리를 해도 기계적 물성 특히 충격인성은 매우 저하된다.¹⁶⁾ 또한 적절한 액상소결이 진행되어 W 입자가 기지상과 평형을 이루어도, 열처리를 해 주지 않으면 소결시 계면에 편석되어 있는 불순물들이 계면강도를 약화시켜 역시 기계적 성질에 나쁜 영향을 끼친다.¹⁸⁾ 즉, 소결시 시편내에 혼입된 수소가 잔류되어 있고, 또한 원료분말에서 미량으로 들어있는 P, S 또는 C와 같은 원소들이 소결시 계면에 편석되어 취성을 유발한다. 따라서 소결된 시편을 질소분위기에서 열처리를 하면 시편내 잔존하는 수소가 확산을 통해서 시편 밖으로 방출되고, 편석된 불순물들은 열처리온도에서 기지상 내부로 확산한다. 이때 급냉처리를 하면 불순물들이 미처 계면으로 돌아오지 못하여 계면에 불순물 편석을 억제할 수가 있다. 그런데 열처리온도가 너무 낮으면 불순물이 기지상으로 충분히 확산하지 못하며, 너무 높을 경우에는 기지상에 존재하는 Ni에 의한 고상소결¹⁹⁾이 이루어져서 오히려 계면을 약화시킬 수 있다.

그림 6은 계면에 불순물 편석을 억제하는 원소인 Ca을 첨가한 시편을 1150°C에서 열처리한 시편의 충격에너지를 나타낸 것이다. 100 ppm의 Ca을 첨가하였을 경우, Ca을 첨가하지 않은 것에 비하여 충격에너지는 크게 증가한 것을 볼 수 있다. Ca을 첨가하지

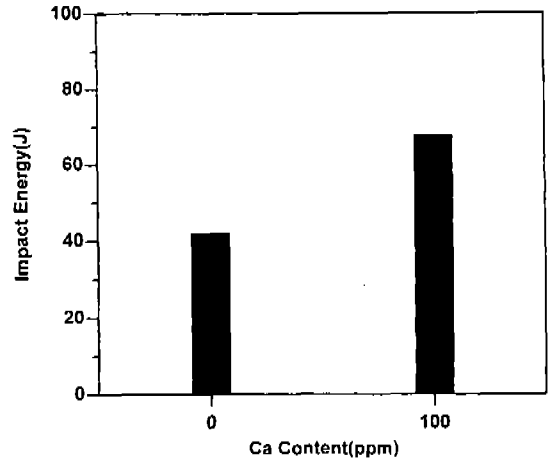


Fig. 6. The Effect of Ca addition on the impact energy in the 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloy heat treated at 1150 °C for 1 h.

않고 1180°C에서 열처리 하였을 때의 값과 비슷하였다. 이와 같이 Ni/Fe 비가 9/1이라고 하더라도 미량의 Ca을 첨가하면 1150°C에서 열처리를 하여도 우수한 충격인성은 얻을 수 있었다. 그러나 Ca이 개재물로 편석되어 물성저하를 가져올 수도 있으므로,⁹⁾ 첨가제 없이 열처리온도를 증가시키는 방법이 바람직하다고 생각된다.

그림 7은 100 ppm의 Ca을 첨가한 시편을 1150°C에서 열처리한 시편의 충격파단면이다. 전형적인 연성파괴 양상을 볼 수 있어 Ca을 첨가하지 않고 1180°C에서 열처리한 파단면과 비슷함을 알 수 있었다. 그러나 Ca을 첨가하지 않은 시편을 1150°C에서 열처리

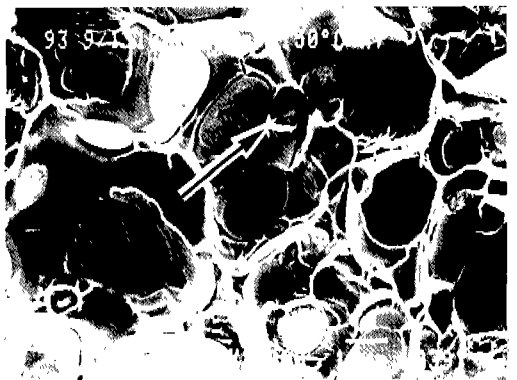


Fig. 7. Scanning electron micrographs of impacted fracture surfaces of 93W-6.3Ni-0.7Fe heavy alloy with 100 ppm Ca addition.

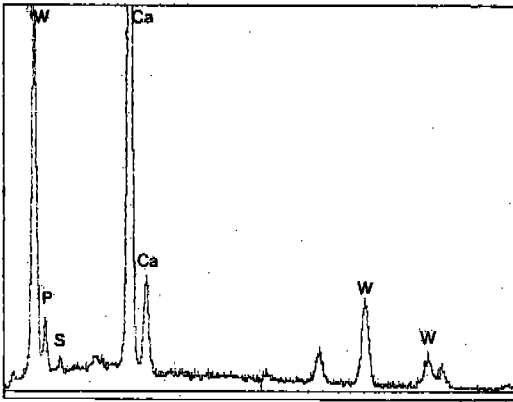


Fig. 8. Energy dispersive spectroscopy of the inclusions formed during sintering near W-W and W-matrix interfaces.

한 시편에서 일어난 취성파괴 양상과는 다른 것을 볼 수 있다. 100 ppm의 Ca을 첨가한 경우에는 파단면에서 보듯이 W-W, W-기지상 계면주위에 화살표한 것과 작은 개재물이 존재함을 볼 수 있다. 그림 8은 작은 개재물을 EDS 분석한 결과이다. 첨가한 Ca이 있고 이들과 반응한 P 등의 원소가 검출되어, Ca이 불순물인 P과 결합하여 개재물로 존재하고 있다고 보여진다. 그 외 부분들은 계면강화가 잘 이루어진 모습을 하고 있다. 1150°C에서 열처리를 하여도 Ca을 첨가하여 계면에 편석되는 불순물의 농도를 낮추면서 연성파괴 양상을 보이고 있음을 알 수 있다.

표 2는 열처리온도에 따라서 W-W 계면에 편석된 불순물을 측정하기 위하여 AES 분석한 결과를 나타낸 것이다. W 중합금에는 W-W 그리고 W-기지상 두 종류 계면이 있으며, 본 연구에서는 주로 W-기지상

계면 변화를 살펴보고 있다. 따라서 AES 역시 W-기지상 계면을 조사하여야 하나 계면분리가 어려우며, 계면을 찾는다 하여도 W-기지상의 정확한 계면을 분석하기 어려웠기 때문에 W-W 계면만을 분석하였다. 이러한 W-W 계면의 분석은 W-기지상 계면을 정성적으로 이해하는데 도움을 줄 수 있을 것이다.¹⁵⁾ 표 2에서와 같이 열처리를 하지 않은 경우, W 중합금의 계면강도를 저하시키는 원소라고 판단되는 P, S나 C의 농도는 비교적 높았으나 1150°C에서 열처리할 경우에는 P는 2.3%로 감소하고 S이나 C도 감소하였다. 한편, 열처리온도에 따라서 O의 농도가 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이는 열처리에 사용된 질소가스 순도가 99%로써 산소가 불순물로 존재하여 유입된 것이라고 추측된다. 그러나, 텅스텐 계면강도에 존재하는 P, S 및 C의 영향은 크지만, O의 영향은 크지 못한 것으로 알려져있다.¹⁵⁾ 이러한 열처리 유무에 따른 계면에 편석된 불순물의 농도변화는 Lifu²⁰⁾ 및 노¹⁵⁾의 결과에서도 같은 경향을 보이고 있다. 한편, 1180°C에서 열처리하면 불순물의 농도는 더욱 감소하여 S은 전혀 존재하지 않음을 확인하였다. 이와 같이 1150°C에서 열처리한 경우에는 불순물의 계면 편석을 억제하였으나 그 효과가 충분하지 못해서 낮은 충격인성을 보인 반면, 1180°C에서 열처리한 경우에는 계면편석을 충분히 억제할 수 있었기 때문에 높은 충격에너지를 보였다고 판단된다. 또한 Ca을 100 ppm 첨가한 시편을 1150°C에서 열처리한 시편의 AES 분석 결과를 보면 Ca을 첨가하지않고 1180°C에서 열처리한 경우와 비슷한 분석결과를 보였다. 이는 그림 8에서와 같이 Ca이 불순물과 반응하여 편석되는 정도를 억제하였기 때문이라 생각된다. 그리고 그림 6에서 충격에너지를 비교하여 보면 역시 이들 불순물의 계면편석이 기계적성질에 중요한 영향을 끼침을 알 수 있다. 결국 Ni/Fe 비가 9/1인 W 중합금에서는 적절한 열처리 온도는 1180°C 이상이 되어야 계면의 불순물제어를 충분히 할 수 있다고 생각된다. 이와 같이 열처리 온도가 변하는 원인은 다음과 같다.

그림 9는 소결시 수축거동을 조사하기 위해서 dilatometer를 사용하여 93W 중합금에 바이너리 비를 달리하여 분당 3°C로 승온시키면서 수축거동을 나타낸 것이다. Ni/Fe비가 통상적으로 사용되는 7/3일 때는 약 1460°C에서, 본 합금의 조성비인 9/1인 경우는 1483°C에서 급격한 수축을 보이고있다. 이러한 온도

Table 2. The chemical composition measured by AES of W-W grain boundary of tungsten heavy alloys with various conditions (atomic %)

	W	Ni	Fe	P	S	C	O
Non-heat treated	63.8	17.0	6.8	6.9	0.9	4.3	1.2
Heat treated at 1150°C	65.8	19.3	7.6	2.3	0.6	2.9	1.4
Heat treated at 1180°C	65.4	19.0	7.3	2.0	-	2.2	4.1
Heat treated at 1150°C(Ca*)	70.1	16.1	6.2	1.9	-	2.3	3.4

Ca*: means tungsten heavy alloy added Ca element of 100 ppm.

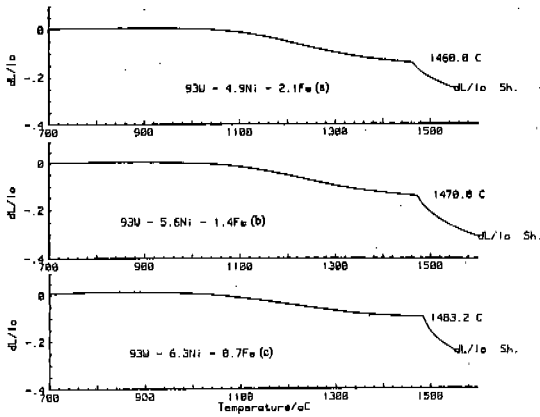


Fig. 9. The shrinkage behavior of 93W heavy alloy with Ni/Fe ratio of 7/3(a), 8/2(b) and 9/1(c) during sintering.

에서 바인더가 용융되면서 액상소결이 진행됨을 의미하는 것으로, Ni/Fe 비가 높아짐에 따라서 액상형성온도가 증가되고 있음을 알 수 있었다. 표 3은 본 실험 조건에서 측정된 바인더 비에 따른 액상형성온도와 최적의 기계적성질을 나타내게하는 적정 소결온도와 기지상 내 W 용해도를 나타낸 것이다. Ni/Fe 비가 7/3인 경우에 적정 소결온도는 1470~1480°C이며,¹⁰⁾ 통상 1050~1150°C에서 열처리를 하지만, 9/1인 경우에 적정 소결온도는 1495~1505°C로, 소결온도가 약 25°C 증가되었다. 한편 소결과정에서 W의 일부가 바인더에 용해되어 기지상을 형성하는데 소결온도가 동일하더라도 바인더비에 따라서 용해되는 W 양이 다르다. 표에서와 같이 Ni/Fe 비가 높을수록 용점이 높은 W의 기지상내 용해도는 증가하며, 이것이 기지상의 용점상승을 유도할 것이다. 따라서, Ni/Fe 비가 9/1인 분합금은 1150°C 정도의 열처리 온도로는 계면에 편석되어 있던 불순물들이 충분히 기지상 내부로 확산하지 못하고 1180°C 이상

온도가 되어야 충분한 열처리 효과를 얻을 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

93W-6.3Ni-0.7Fe 중합금을 1495°C에서 1시간 소결한 다음, 열처리온도를 1150°C에서 1250°C로 변화시켜 열처리를 행한후 기계적성질 조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리온도가 1150°C에서 1180°C로 승온됨에 따라, 인장강도는 큰 변화가 없었으나, 연신율은 26%에서 29%로 증가하였고, 충격에너지는 42 J에서 72 J로 크게 향상된 결과를 얻었다. 그러나, 1180°C 이상에서 열처리를 하여도 기계적성질은 크게 향상되지는 않았다.

2. 열처리효과를 극대화시키는 방법인 반복열처리를 1150°C에서 5회 실시하여도 취성과괴 형태를 보여 열처리효과를 얻을 수 없었으나, 1180°C에서 반복 열처리를 한 것은 연성과괴 거동을 보여 계면강도가 향상된 것을 알 수 있었다.

3. 열처리온도가 1150°C에서 1180°C로 증가됨에 따라서 W-W 계면에 편석된 불순물인 P, S, 및 C의 농도는 감소하여 W-W 계면뿐만 아니라 W-기지상 계면도 아울러 강화되었다. 한편 계면편석 억제재인 Ca를 100 ppm 첨가한 경우에는 1150°C에서 열처리를 하여도 계면에 불순물 농도를 감소시켜 충격에너지가 69 J로 증가된 결과를 얻었다.

4. 본 연구에서와 같이 Ni/Fe 비가 9/1인 경우에는 통상적으로 사용되는 7/3에 비하여 Ni 비율이 높아짐에 따라서 적절한 소결온도가 약 25°C나 높아졌으며, 기지상내 W 용해도가 약 13% 증가되어 기지상의 용점이 상승하였다. 따라서, 1180°C 이상의 온도에서 열처리를 하여야 W-W, W-기지상 계면에 편석되는 불순물을 충분히 제어할 수 있고, 이에 따라서 계면강도가 강화되어 기계적성질, 특히 계면강도에 민감한 충격에너지가 크게 증가되었다.

Table 3. The variation of physical properties of matrix phase with Ni/Fe ratio in 93W heavy alloy

Ni/Fe ratio	Melting point by dilatometer, heating rate 3°C/min. (°C)	Optimum sintering temperature in this study (°C)	W solubility in matrix (wt.%)
7/3	1460	1475	21.8
8/2	1470	1485	27.9
9/1	1483	1495	34.7

감사의 글

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 외국 석학과의 공동 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Hong, D. N. Yoon, S.-J. L. Kang, and W. H. Baek: Powder Metall. Int., **22** (1990) 24.
2. H. K. Yoon, S. H. Lee, S.-J. L. Kang and D. N. Yoon: J. Mater. Sci., **18** (1983) 1374.
3. J. B. Posthill and D. V. Edmonds: Metall. Trans. A, **17A** (1986) 1921.
4. R. M. German and K. S. Churn: Metall. Trans. A, **15A** (1984) 747.
5. R. M. German, J. E. Hanafee and S. L. DiGiallonardo: Metall. Trans. A, **15A** (1984) 121.
6. R. L. Woodward, I. G. McDonald and A. Gunner: J. Mat. Sci. Letter, **5** (1986) 413.
7. 송홍섭, 김은표, 이 성, 노준웅, 백운형, 천병선: 대한 금속학회지, **30** (1992) 262.
8. A. Bose, B. H. Rabin, S. Farooq and R. M. German: Horizon of Powder Metal., W. A. Kaysser(Ed.) (1986) 1123.
9. S. H. Hong, S.-J. L. Kang, D. N. Yoon and W. H. Baek: Metall. Trans. A, **22A**, (1991) 2969.
10. 노준웅, 김은표, 송홍섭, 강석중: 제 5회 분말야금 심포지엄, 이재성, 박종구 편집, (1993) 105.
11. H. S. Song, E. P. Kim, S. Lee, J. W. Noh and W. H. Baek: Advances in Powder Metall. and Particulate Mat., J. M. Capus and R. M. German(Ed.), Vol. 6, MPIF, Princeton, NJ (1992) 77.
12. S. G. Caldwell: Tungsten and Tungsten Alloys, A. Bose and R. J. Dowding (Ed.) (1992) 89.
13. T. K. Kang, E-Th Henig, W. A. Kaysser and G. Petzow : Modern Dev. in Powder Metall., **14** (1980) 189.
14. E. P. Kim, M. H. Hong, J. W. Noh, S. H. Song, S. Lee and Y. W. Kim: 13th Int. Plansec Seminar Proc., H. Bildstein and R. Eck (Ed.), **1** (1993) 70.
15. J. W. Noh: Ph. D. Thesis, KAIST (1993) 88.
16. 김은표, 이 성, 송홍섭, 노준웅, 백운형, 천길성: 대한 금속학회지 **30** (1992) 963.
17. J. W. Noh, E. P. Kim, S. H. Song, W. H. Baek, K. S. Churn and S.-J. L. Kang: Metall. Trans. A, **24A** (1993) 2411.
18. H. Danninger, W. Pisan, G. Jang, and B. Lux: Int. J. Refractory and Hard Metal, (1986) 144.
19. J. S. Lee and I. H. Moon: Scripta Metall., **21** (1987) 1175.
20. Y. Lifu, C. Huaqing, Q. Suwen and G. Qiuvan: Tungsten and Tungsten Alloys, A. Bose and R. J. Dowding (Ed.) (1992) 265.