

## 텅스텐 중합금에서 미세조직 변화에 따른 재료의 특성변화

백운형 · 노준웅 · 송흥섭 · 홍문희 · 이 성 · 김은표  
국방과학연구소 분말재료연구팀

### 1. 서 론

일반적으로 재료는 미세조직이 변하면 특성도 달라지게 된다. 따라서 새로운 특성을 얻기 위하여 과학자들은 화학성분의 변화뿐만 아니라 미세조직을 변화시켜 이를 해결하려는 노력을 기울이게 된다. 비정질재료나 나노분말은 미세조직을 변화시켜 새로운 특성을 얻은 좋은 예라고 하겠다. 텅스텐 중합금도 미세조직의 변화에 따라 재료의 특성이 크게 달라진다. 텅스텐 중합금의 미세조직은 재료의 화학조성에 많이 의존한다. 즉, 기지상의 조성이 많게 되면 텅스텐 입자와 텅스텐 입자가 마주 닿는 계면이 줄어들게 되어 인성이 크게 증가하고 Mo, Re, Mn 같은 제 4원소를 첨가하면 텅스텐입자는 비평형 조직이 되어 특성이 변하게 된다. 화학 조성 외에도 텅스텐 중합금의 미세조직에 영향을 미치는 인자는 다단열처리, 열적/물리적 응력, 소결온도 등 여러 가지가 있다. 국방과학연구소 분말재료연구팀은 다양한 미세조직을 개발하여 텅스텐 중합금의 주 사용처인 대전차탄에 응용함으로써 대전차탄의 성능을 크게 향상시킨 바 있다. 본 논문에서는 그 동안 국방과학연구소 분말재료연구팀에서 개발한 텅스텐중합금의 미세조직과 미세조직 변화에 따른 재료의 특성변화를 살펴봄으로써 미세조직이 재료의 특성변화에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

### 2. 다단열처리에 의한 미세조직변화와 기계적 성질

텅스텐 중합금은 일종의 복합재료로서 기계적 성질은 재료내의 계면들에 의해서 좌우된다. 특히 W/W 계면은 가장 취약한 부위로서 파단시 최초의 균열이 이 계면에서 발생한다.<sup>1,2)</sup> 따라서 취약한 W/W 계

면을 연성이 좋은 W/기지상 계면으로 대체하면 인성이 향상될 수 있다. W/W 계면을 연성이 좋은 W/기지상 계면으로 대체할 수 있는 한 방법은 텅스텐의 양을 줄이고 기지상의 부피를 증가시켜 W/W 계면을 줄이는 것이다. 하지만 이 방법은 재료의 밀도를 저하시켜 텅스텐 중합금의 응용에 제한을 주게 된다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 재료의 성분 변화 없이 W/W 계면을 W/matrix 계면으로 대체할 수 있어야 하며 이러한 미세조직을 얻을 수 있는 새로운 열처리 방법이 다단열처리 방법이다.<sup>3)</sup>

다단열처리 방법은 상온과 열처리 온도 사이를 승온과 급냉을 반복하여 텅스텐 입자와 기지상과의 열팽창계수의 차이를 이용하는 것이다. 이러한 다단열처리 결과 W/W 계면으로 기지상이 침투해 들어가 Fig. 1에서 보는 바와 같이 부분적으로 W/W 계면이 W/기지상 계면으로 대체 된다. 열처리 횟수가 증가함에 따라 W/W 계면으로 침투되는 기지상의 양은 증가하게 되지만 전체 기지상의 양과 성분(58.1W-28.5Ni-13.4Fe)은 변화되지 않는다.<sup>4)</sup> 따라서 다단열처리에 의한 미세조직 변화와 뒤에 기술할 기계적성질의 변화는 화학적인 변화에 의한 것이 아니라 물리적인 변화에 의한 것임을 알 수가 있다. 이러한 기지상의 침투 원인은 열처리의 급냉시 기지상과 텅스텐 입자의 열팽창계수의 차이에서 유발된 열응력에 의한 것임이 밝혀졌다.<sup>4)</sup>

Fig. 2는 열처리 횟수에 따른 인장강도 및 충격에너지의 값을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 충격에너지는 열처리 횟수에 따라 현저하게 증가한 반면 인장강도는 거의 변화가 없다. 이는 취약한 W/W 계면의 감소에 따라 인장성질이 증가한다는 이전의 연구<sup>5,6)</sup>와는 다른 결과로서 기지상의 양이 일정하다면 인장강도는 변화가 없음을 보여주고 있다. 즉

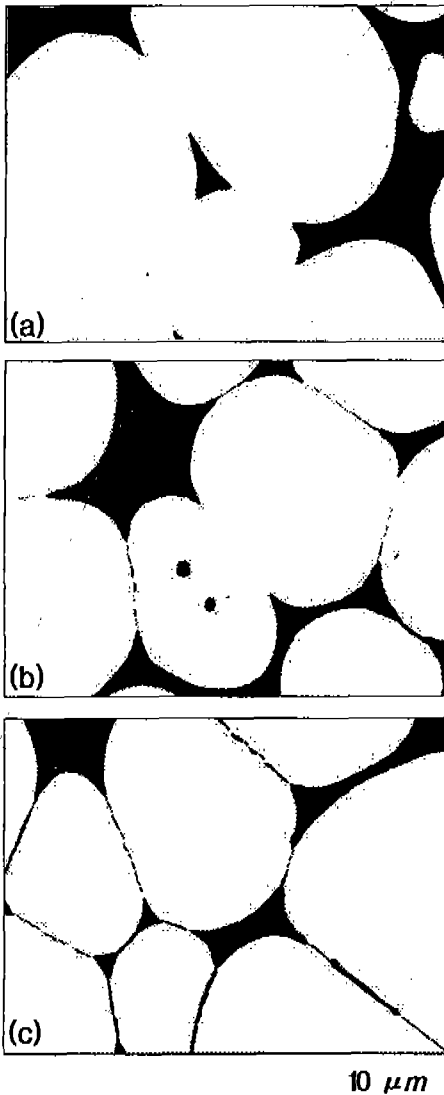


Fig. 1. The scanning electron micrographs of 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloy after the heat treatment of (a) 1 cycle, (b) 10 cycles, and (c) 20 cycles at 1150 for 1 h in total.<sup>3)</sup>

인장성질은 불순물에 의한 계면강도의 저하만 배제된다면 W/W 계면보다는 기지상의 부피에 의해 결정되고 있음을 알 수 있다. 다시 말하면 비록 최초의 crack은 우선적으로 W/W 계면에서 일어나지만 기지상을 통한 crack의 전파와 텅스텐 입자들의 입내파괴가 전체의 물성을 좌우한다. 이에 반해 충격에너지는 현저하게 증가함을 볼 수 있어 W/W 계면이 충격특성 변화에 주요한 요소임을 알 수 있다. 충격파면의

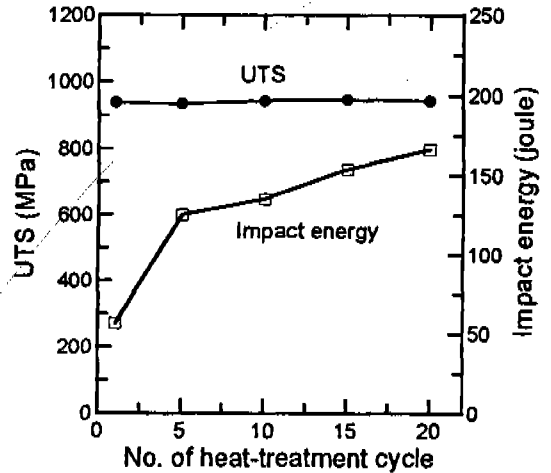


Fig. 2. The variations of ultimate tensile strength and impact energy with the number of heat-treatment cycle at 1,150 °C in N₂.<sup>3)</sup>

관찰로도 열처리 횟수가 증가함에 따라 파면의 연성 파괴가 증가하고 있음을 관찰할 수 있다.<sup>3)</sup>

본 재료는 운동에너지탄의 관통자 소재로 가장 널리 이용되고 있다. 따라서 운동에너지를 보다 높이기 위해 재료의 질량을 높이려면 텅스텐 함량을 증가시켜야 하나 텅스텐 함량의 증가시 연신율과 충격에너지의 저하는 피할 수 없는 상반되는 관계를 갖고 있다. 이러한 점에서 다단열처리법은 재료의 텅스텐 함량의 변화없이 충격에너지를 향상시킬 수 있고 재료설계 범위의 한계를 넓힐 수 있다는 점에서 그 의의가 있다.

### 3. 열응력에 의한 텅스텐 입자의 미세조직 변화

#### 3.1. 열응력과 재소결에 의한 입자 형상 변화

앞에서 기술한 바와 같이 텅스텐중합금을 열처리할 경우 텅스텐입자와 기지상의 열팽창계수의 차이로 인하여 재료 내에 열응력이 발생된다. 그리고 이 열응력의 크기는 열처리 횟수에 따라 변화한다. 그 예로서 다단열처리시 80W-14Ni-6Fe(wt.%) 재료에 측정되는 열응력을 XRD로 측정된 결과 텅스텐 입자는 모두 압축응력을 받으며 그리고 열처리 횟수를 1회, 5회 및 20회로 증가할 수록 그 크기는 264±121, 401±65 및 505±61 MPa로 점차 증가되는 것으로 보고된 바 있다.<sup>7)</sup> 한편 순수 텅스텐 단결정의 [100] 및 [111] 방향에서의 인장시 항복응력은 각각 약 213

MPa 및 약 546 MPa로 보고되어 있어<sup>8,9)</sup> 이들 응력을 비교해보면 1회의 열처리만으로는 텅스텐 입자에 큰 영향을 미치지 못하나 다단열처리를 5회 이상 실시하면 [100] 방향에서는 변형되며 [111]방향에서는 항복이 발생되지 않음이 예측된다. 이와 같은 입자내의 응력의 이방성은 열응력을 수치 해석한 결과에서도 동일한 결과를 보였다.<sup>7)</sup>

이들 다단열처리에 의한 열응력이 미세조직에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소결시편을 5, 10 및 20 회 각각 반복하여 열처리를 하고 다시 소결온도와 동일한 온도에서 10분간 재소결을 각각 실시한 후 미세조직을 관찰하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 소결, 다단열처리 및 재소결 등 일련의 공정을 거친 시편은 정상조직과는 달리 텅스텐 입계에서 형상의 변화가 발생되고 있음을 알 수 있다. 그리고 그 변화의 정도는 열처리 횟수에 비례함을 알 수 있어 텅스텐 입자에 가해진 응력의 크기가 열처리 횟수와 밀접한 관계가 있음을 보여준다.

이와 같이 다단열처리된 시료를 재소결하여 텅스텐 입자의 계면 형상이 변화되는 것은 다단열처리에 의하여 텅스텐 입자 내에 도입되는 열응력 상태가 같은 입자 내에서도 다르고 또한 국부적으로 소성변형을 받은 부위의 화학포텐셜이 다른 부위에 비하여 높은 상태에 있기 때문에 재소결시 이 부분이 액상에 우선적으로 용해되는 동시에 상대적으로 화학포텐셜이 낮은 부분에 재석출됨으로써 계면의 형상이 변화되는 것으로 판단된다. 그 후 이 과정이 계속되어 입자 내에서 화학포텐셜 차이가 사라지게 되면 미세조직은 형상 변화가 사라지는 방향으로 진행된다. 결국 장시간 재소결을 실시할 경우 텅스텐 입자는 평형입자의 형상으로 되돌아가고 다만 재소결에 의한 정상적인 입자성장만이 일어나게 된다.

**3.2. 소성가공과 소둔(annealing)처리에 의한 입자 형상 변화**

텅스텐 입자의 계면 형상 변화는 소성가공후 소둔 처리 시에도 발생된다. 이 경우는 소성가공의 정도와 소둔온도 등의 조건에 따라 입자의 크기 또는 형상 변화의 정도가 각기 다르게 나타난다. Fig. 4는 텅스텐중합금 재료를 18%의 단면감소율로 swaging을 실시한 후 소둔처리의 조건에 따라 변화되는 미세조직을 나타내고 있다. 그림에서 소성가공된 시험편을 액상형성 온도 이하인 1400℃에서 소둔처리한 경우 [Fig. 4-(a)]에는 텅스텐 입자 내에서 재결정이 발생되어 있음을 알 수 있다. 그러나 액상형성온도 이상에서 소둔할 경우[Fig. 4-(b)]에는 일부 입자는 재결정된 상태(화살표)로 그리고 다른 부분은 재결정된 입계사이로 액상이 침투하여 이 계면을 분리함으로써 미세화가 된 부분(화살표)이 있다. 반면 전체적으로는 원

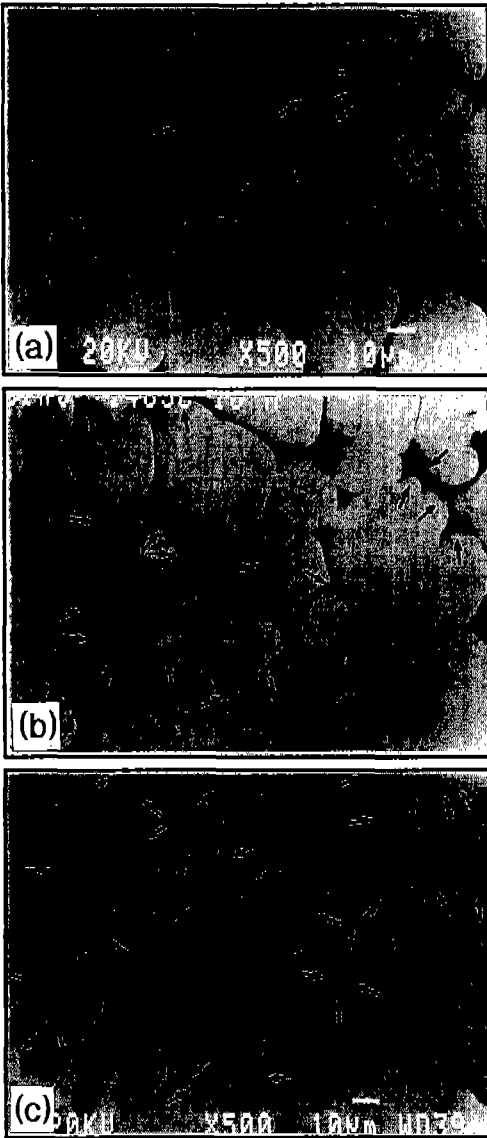


Fig. 3. Optical micrographs of 91W-6.3Ni-2.7Fe specimens sintered at 1,485 °C for 40 min, heat-treated at 1, 100 °C for (a) 5, (b) 10, and (c) 20 cycles, and then resintered at 1,485 °C for 10 min.<sup>7)</sup>

래의 입자보다는 성장했음을 알 수 있고 특히 W 입계는 불규칙한 형상으로 변화되었음을 알 수 있다. 한편 액상온도 이상에서 장시간 소둔할 경우[Fig. 4-(c)]는 불규칙한 형상이 사라지고 거의 원래의 모양으로 되돌아가고 있음을 역시 관찰할 수 있다.

이와 같이 소성가공과 소둔처리에 의하여 텅스텐 입자의 계면에서 형상 변화가 발생하는 것은 전장에

서와 마찬가지로 텅스텐 입자가 받는 응력의 불균일성에 의한 것으로 판단된다. 따라서 이 경우 텅스텐 입자의 형상 변화는 소성가공도와 소둔의 조건에 따라서 그 정도가 정해지게 된다. 그러나 재결정화가 일어난 부분의 재료물성(특히 인성)이 낮기 때문에 가능하면 미세조직과 재료물성이 조화를 가지는 조건을 찾아야 한다.

#### 4. 텅스텐 중합금의 입자 크기

텅스텐 중합금에서 입자 크기는 일반적으로 텅스텐 입자의 크기를 의미하며 정적(static) 및 동적(dynamic) 변형에서의 재료 거동을 변화시킬 뿐만 아니라 중합금의 주된 응용처인 운동에너지탄의 관통력에 큰 영향을 주기 때문에 많은 연구의 대상이 되었다.

먼저, 중합금에서 텅스텐 입자의 성장 기구(growth mechanism)에 관한 연구를 살펴보면, Sheinberg와 Zukas 등<sup>11)</sup>의 연구를 들 수 있다. 그들은 95W-1.5Fe-3.5Ni의 조성의 중합금에서 소결온도와 시간을 변화시키면서 텅스텐의 입자 크기를 측정하였다. 텅스텐 입자의 성장은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 입자 크기와 소결시간을 나타냈을 때 기울기가 1/4의 값을 나타낸다고 보고하였다. 이 결과로부터 그들은 텅스텐 입자의 성장이 입자들간의 접촉에 의한 합체(coalescence) 기구에 의하여 일어난다고 하였다. 그

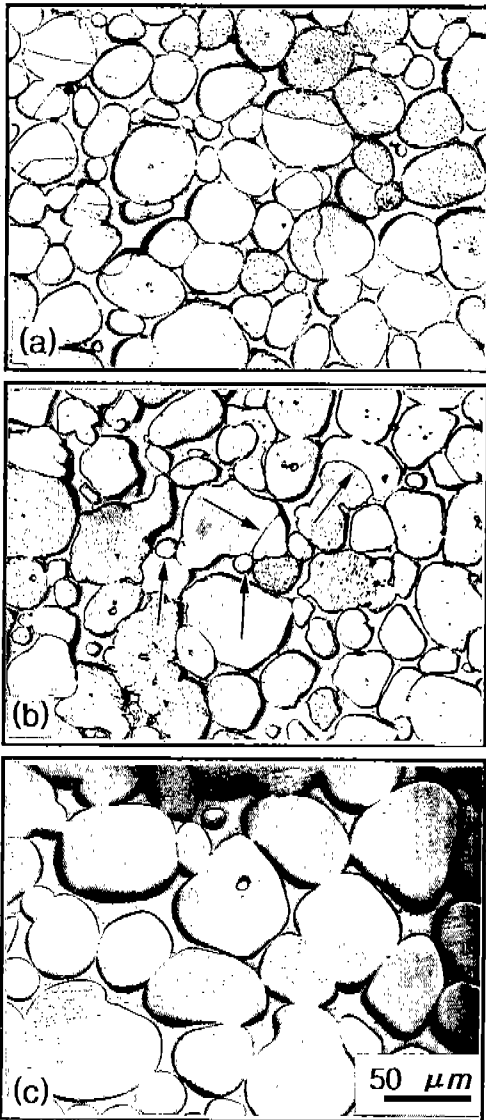


Fig. 4. Optical micrographs of 93W-4.9Ni-2.1Fe specimens sintered, swaged 18% in reduction of area and resintered at various conditions: (a) 1,400 °C for 1 hr, (b) 1,450 °C for 30 min and (c) 1,485 °C for 5 hrs.<sup>10)</sup>

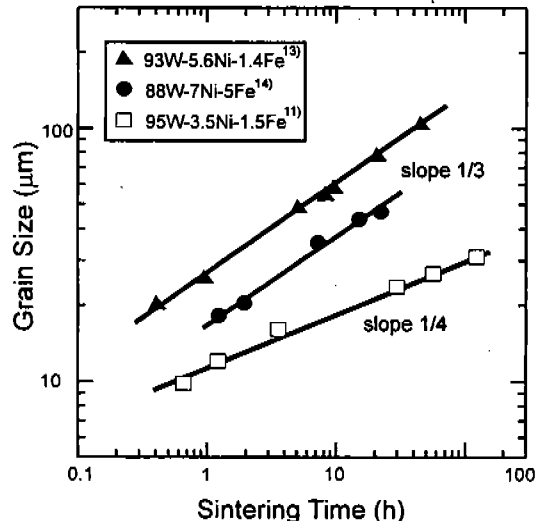


Fig. 5. Tungsten particle growth as a function of sintering time for various tungsten heavy alloys.

러나 그후 Krock 등을 비롯한 여러 연구자들에 의하면,<sup>12-14)</sup> 텅스텐 중합금의 치밀화는 매우 빠른 시간에 이루어지며, 입자 성장은 시간의 1/3 승에 비례한다고 하였다. 이는 이제까지 알려진 Lifshitz, Slyozov, Wagner (LSW)과 Ardell<sup>15-17)</sup>이 제시한 확산 율속(diffusion control)에 의한 입자 성장의 이론과 일치하는 것이다. 이상과 같이 텅스텐 입자의 성장 기구에 대한 이론은 텅스텐 함량과 소결시간이 다르기 때문이다. 즉, 텅스텐의 함량이 높은 경우와 입자 성장의 후기에는 합체에 의해, 그 반대의 경우에는 확산 율속 기구에 의한 입자 성장이 일어나는 것으로 판단된다. 텅스텐의 입자 성장이 어느 기구에 의해 진행되는, 텅스텐 입자의 크기는 일반적으로 소결 온도가 높을 수록, 소결시간이 길 수록, 텅스텐의 함량이 높을 수록 증가된다고 알려져 있다.<sup>12-14,18-19)</sup>

정적(static) 변형에서의 텅스텐 중합금의 기계적 성질과 입자 크기의 관계는 일반적 재료 거동과 같이 입자의 크기가 증가되면 아래에 나타난 Hall-Petch식에 의해 파괴강도( $\sigma_f$ )가 입자크기(D)의 1/2승에 비례하여 감소한다고 알려져 있다.

$$\sigma_f = \sigma_i + k'D^{-1/2}$$

여기서  $\sigma_i$ 는 전위(dislocation)의 이동을 억제하는 마찰

응력(frictional stress)이며  $k'$ 은 전위가 장애물에 축적되는 정도를 나타내는 상수이다. 표 1은 소결온도, 시간 및 텅스텐 함량을 변화시키면서 기계적 성질을 측정된 것이다.<sup>6,20-21)</sup> 소결시간, 온도, 및 텅스텐 함량이 증가함에 따라 텅스텐의 입자 크기가 증가한다는 것을 고려하면, 텅스텐 입자의 크기가 증가함에 따라 인장 강도와 항복 강도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한, 소결시간이나 온도를 감소시켜 입자 성장을 억제시키면 연신율은 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. 이 연신율의 감소에 대한 원인은 명확히 알려져 있지 않으나, 텅스텐의 입자 크기가 작은 경우에는 상대적으로 취약한 W/W 계면의 분율이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

한편 텅스텐 동적(dynamic) 변형에서의 중합금의 기계적 성질과 텅스텐의 입자 크기와와의 관계는 위에 언급한 정적 성질과 다른 것으로 보고되고 있다.<sup>21)</sup> Fig. 6은 동적 비틀림 시험을 통하여 얻은 전단 응력-변형 곡선으로, 작은 텅스텐 입자 크기를 갖는 시편의 경우에는 변형이 증가함에 따라 응력이 서서히 증가하다가 감소하는 경향을 나타내나, 큰 입자 크기를 갖는 시편의 경우에는 매우 취약한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 텅스텐의 입자크기가 작은 경우가 큰 경우에 비하여 강도와 연신율 모두 우수한

Table 1. Static tensile properties of W heavy alloys

Composition	Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	Sintering Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Sintering Time (min)	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Ref.
93W-4.9Ni-2.1Fe	12	1465	120	-	923.6 $\pm$ 9.5	14.3 $\pm$ 6.6	20
	17	1480			903.6 $\pm$ 4.8	20.7 $\pm$ 0.9	
	20	1490			904.7 $\pm$ 11.8	25.5 $\pm$ 0.9	
	21	1515			901.4 $\pm$ 7.5	24.6 $\pm$ 0.7	
	36	1580			878.2 $\pm$ 18.3	24.7 $\pm$ 1.6	
95W-3.5Ni-1.5Fe		1480	30	602 $\pm$ 9	917 $\pm$ 8	18.2 $\pm$ 1.0	6
			120	575 $\pm$ 4	845 $\pm$ 5	17.4 $\pm$ 0.8	
			600	558 $\pm$ 7	835 $\pm$ 3	18.8 $\pm$ 1.5	
93W-4.9Ni-2.1Fe		1460	30	612 $\pm$ 20	998 $\pm$ 11	19.1 $\pm$ 2.1	6
		1480		596 $\pm$ 11	986 $\pm$ 12	23.4 $\pm$ 2.4	
		1500		580 $\pm$ 16	976 $\pm$ 5	23.7 $\pm$ 0.9	
88W-8.4Ni-3.6Fe		1480	30	565 $\pm$ 10	907 $\pm$ 10	34.6 $\pm$ 1.2	6
				575 $\pm$ 12	925 $\pm$ 16	30.9 $\pm$ 1.3	
				596 $\pm$ 11	986 $\pm$ 12	23.4 $\pm$ 2.4	
				602 $\pm$ 9	917 $\pm$ 8	18.2 $\pm$ 1.0	
				612 $\pm$ 15	888 $\pm$ 5	12.4 $\pm$ 0.5	
93W-5.6Ni-1.4Fe	6	1470	4	-	980	12	21
	15		15		1000	18	
	90		90		950	27	

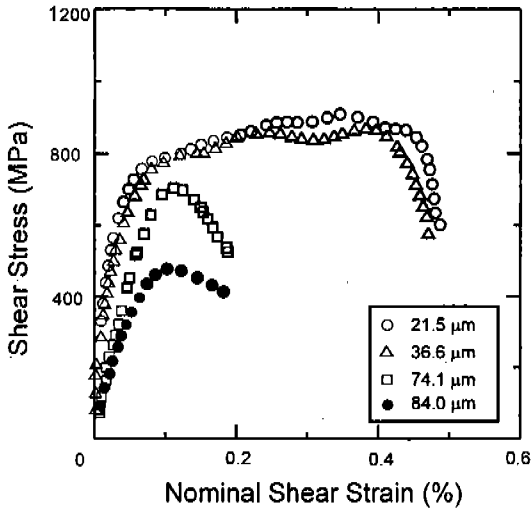


Fig. 6. Shear Stress-strain curves obtained from the dynamic (strain rate= $10^3/s$ ) torsional tests for the tungsten heavy alloys with various grain size.<sup>21)</sup>

성질을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 동적 변형에서의 기계적 성질이 운동에너지탄의 관통력에 비례하지는 않는 것으로 알려져 있다. 최근 연구 결과에 의하면 텅스텐 입자의 크기가 일정 크기 이상일 경우 파괴거동을 변화시킴으로써 단열전단 변형과 같이 에너지 집중도를 증가시켜 운동에너지탄의 관통력을 증가시킨다는 보고가 있다.<sup>22)</sup>

### 5. 제 4원소 첨가에 의한 미세조직 변화

텅스텐 중합금에 제 4 원소로서 몰리브덴(Mo)을 첨가할 경우, Mo는 고상 입자를 형성하고 있는 텅스텐과 전을 고용체를 이루며 또한 기지상에도 용해된다. 이러한 특성 때문에 Mo를 첨가하면 고상 입자의 형상이 불규칙해지며, bimodal 분포를 갖는다.<sup>23)</sup> Fig. 7은 초기 텅스텐 분말 크기를 달리하여 Mo를 첨가시킨 다음 1,500°C에서 1시간 소결하였을 때 나타나는 미세조직이다.<sup>24)</sup> a)는 1.3 μ 텅스텐 분말을 사용한 것으로 고상 입자가 전부 구형화가 되었다. 반면에 b) 나 c)와 같이 각각 5.4, 9.8 μm 분말을 사용하면 불규칙한 형상을 하고 있다. 불규칙한 형상은 밝게 보이는 순수한 텅스텐 입자와 약간 어둡게 보이는 W-Mo 합금체 입자들이 서로 뒤섞여 있기 때문이다.

첨가된 Mo는 소결초기에 기지상에 모두 용해된 다음 W-Mo 합금 형태로 재석출된다.<sup>25)</sup> 초기 텅스텐

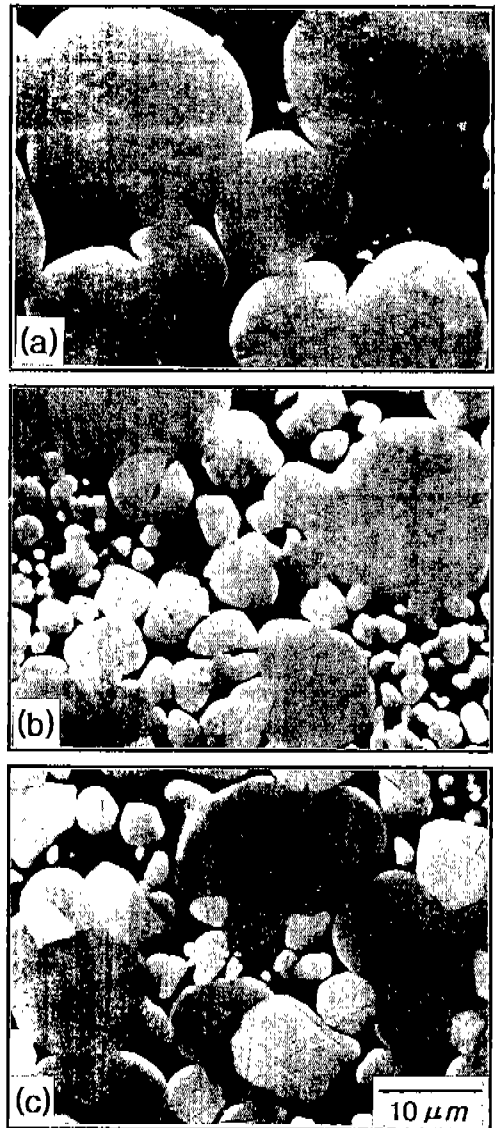


Fig. 7. The SEM micrographs of 80W-10Mo-7Ni-3Fe alloys with initial W particle size sintered at 1,500 °C for 1 h. (a) 1.3 μm, (b) 5.4 μm and (c) 9.8 μm.<sup>24)</sup>

분말 입도가 작은 경우에는 고상 입자의 표면적이 크므로 텅스텐 분말 주위에 W-Mo 합금체가 빠르게 석출되면서 Mo를 소모시켜서 기지상은 곧 평형을 이루게 된다. 소결이 계속 진행됨에 따라 작은 텅스텐 입자들이 용해-재석출되는 과정으로 고상 입자는 등골게되며, 단일한 크기를 갖는다. 반면 텅스텐 분말 입도가 큰 경우에는 W-Mo 합금체가 느리게 석출되면서 기지상의 Mo 농도가 완만하게 감소한다. 따라

서 텅스텐 입자들이 기지상에 쉽게 용해되지 못하며 또한 텅스텐 분말의 입도가 크기 때문에 기지상내 텅스텐 용해도는 감소된다. 그러므로 용해되지 못한 텅스텐 입자들과 W-Mo 합금계 입자들이 서로 접촉하여 전체적으로 불규칙한 형상을 하고 있다. 또한 용해되지 못한 텅스텐 분말 때문에 bimodal 분포를 갖는다.

이외에도 Mo를 첨가하면 이들이 우선적으로 기지상에 용해되면서 텅스텐의 용해도를 감소시켜서 용해-재석출이 활발하지 못하였기 때문에 고상 입자 성장을 억제하여 통상적인 W-Ni-Fe 중합금의 고상입자보다도 크기가 작다. 한편 Re 역시 Mo와 같이 텅스텐과는 전율 고용체를 이루고 기지상에도 용해가 된다.<sup>26)</sup> 이러한 특성으로 W-Ni-Fe 중합금에 Re를 첨가해도 고상 입자의 모양이 불규칙하고 bimodal 분포를 갖는다.

이와 같이 텅스텐 중합금에 Mo, Re를 첨가하면 미세조직이 변화하고 이에 따라서 기계적성질이 달라진다. Fig. 8은 W-Ni-Fe 중합금에 Mo와 Re를 첨가한 중합금의 인장강도를 나타낸 것으로 인장강도가 크게 증가하였다.<sup>26)</sup> 이런 현상은 Mo와 Re 첨가에 의한 입자 미세화와 아울러 이들이 W-Mo 또는 W-Re 합금에 의한 고용강화 효과 때문이다.<sup>27)</sup> 통상적으로 텅

스텐 중합금의 강도를 증진시키기 위해서는 냉간가공이나 시효처리 등을 하지만 Mo나 Re를 첨가함으로써 원하는 강도를 얻을 수 있는 특성 때문에 후가공이 어려운 금속사출성형(Metal Injection Molding) 등의 공정에 응용할 수 있는 잇점이 있다.

최근에 텅스텐 중합금의 단열전단변형 거동을 증진시키기 위해서 Mn을 첨가하는 연구가 수행되고 있다.<sup>13,28,29)</sup> Mn은 산화안정성이 커서 첨가시 기공이 생성되는 문제점이 있고,<sup>30)</sup> 또한 증기압이 높아서 정확한 양을 제어하기 어려운 점이 있다. 그러나 분위 기교환과 환원 온도 조절<sup>29)</sup> 및 재소결 방법으로<sup>13,31)</sup> 완전 치밀한 Mn계 텅스텐 중합금 제조가 가능해졌다. Fig. 9는 텅스텐을 무게비로 93% 함유한 텅스텐 중합금에 Mn을 첨가하지 않은 것과 첨가한 시편을 각각 4 시간 소결하였을 때의 미세 조직이다.<sup>32)</sup> Mn을 첨가한 경우에는 W/W 계면에 기지상이 침투하여 고상 입자들이 서로 분리되었고, 고상 입자가 더 성장하였으며, 입자들이 약간 찌그러진 것을 볼 수 있다.

W/W 계면 분리는 기지상 부피가 24% 이상으로 많거나 다단 열처리를 하였을 경우에 얻을 수 있지만,<sup>3)</sup> Mn을 첨가하면 기지상이 약 18%인 경우에도 Fig. 9와 같이 이면각(dihedral angle)이 달라져 계면이 분리될 수 있다.

Fig. 10은 93W 중합금에 1% Mn을 첨가한 소결체의 소결시간에 따른 고상 입자 크기를 나타낸 것이다.<sup>31)</sup> Mn이 첨가되지 않은 고상 입자는 Ostwald 성장을 한 반면, Mn을 첨가한 경우에는 초기에는 입자 성장이 빠르지만 이후에는 현저하게 둔화됨을 볼 수 있다. 이와 같은 원인은 Mn을 첨가하여 재소결하면 기지상 내 Mn이 우선적으로 용해되고, 텅스텐은 상대적으로 과잉 농도가 되어 인접한 고상 입자에 빠르게 석출되면서 고상 입자가 급격히 성장한 것으로 보인다. 한편, 소결시간이 증가함에 따라서 과포화된 텅스텐은 고갈되고 그에 따라 고상 입자 성장은 둔화되었다. 한편 과포화된 텅스텐이 재석출될 때 임의 방향으로 우선적으로 성장하였기 때문에 텅스텐 입자가 찌그러졌다고 보여진다.

Noh 등<sup>3)</sup>은 다단열처리를 통해서 텅스텐 중합금의 취약한 W/W 계면에 기지상을 침투시킴으로써 충격 에너지를 3배 향상시켰다. 본 연구에서는 단순히 Mn을 첨가시켜서 W/W 계면 분리를 시킬 수 있었으나, Mn이 용해된 기지상과 고상 입자간의 계면이 안

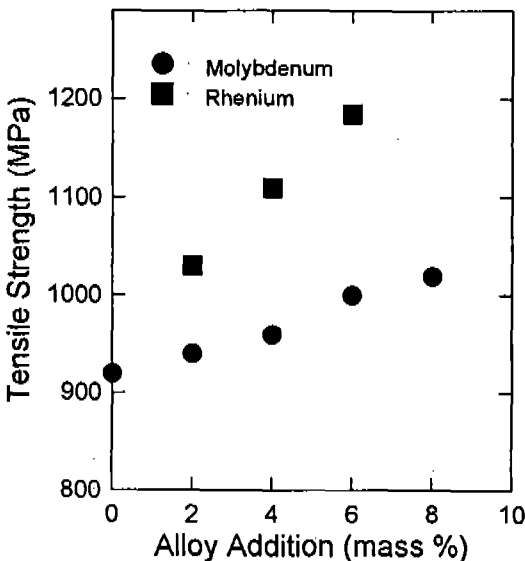


Fig. 8. The tensile property as a function of composition for molybdenum and rhenium containing heavy alloys.<sup>26)</sup>

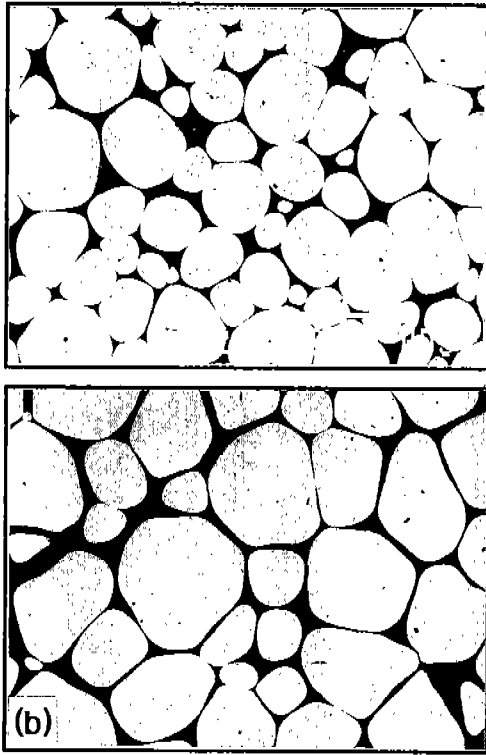


Fig. 9. Scanning electron micrographs of heavy alloy resintered at 1,485 °C for 4 hours under hydrogen atmosphere: (a) 93W-5.6Ni-1.4Fe and (b) 93W-5.6Ni-1.4Fe-1.0Mn.<sup>32)</sup>

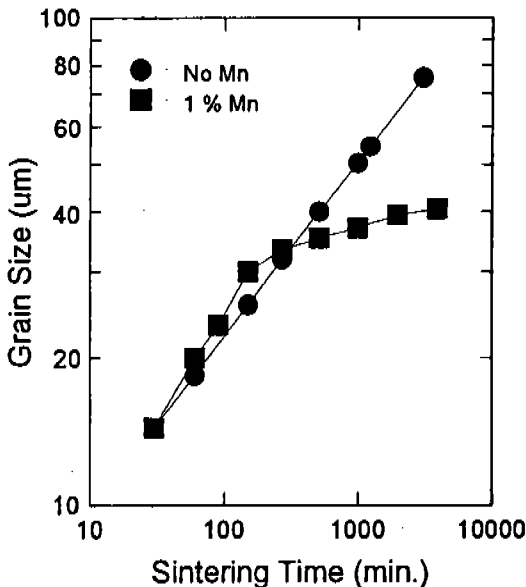


Fig. 10. The grain size versus sintering time of 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys sintered at 1,485 °C.<sup>31)</sup>

정되지 못했기 때문에 충격에너지가 10 J 이하의 낮은 값을 보였다.<sup>22)</sup>

W-Ni-Fe 중합금에 Mo, Re을 첨가하면 이들이 기지상에 우선 용해되면서 고상 입자의 미세화와 고용 강화 등 때문에 강도가 향상되었다. 또한 Mn을 첨가하면 W/W 계면의 이면각을 변화시켜서 이곳에 기지상이 침투되며, 고상 입자의 성장이 느려졌다. 결국 제 4원소를 첨가하여 다양한 미세조직과 기계적 성질을 변화시킬 수 있다. 따라서 텅스텐 중합금에 제 4원소를 첨가함으로써 고강도 텅스텐 중합금 제조공정을 단순화시킬 수 있으며 보다 넓은 범위의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

### 6. 결 론

이상에서 살펴 본 바와 같이 텅스텐 중합금은 다양하게 미세조직을 변화시킬 수 있으며 미세조직이 변화함에 따라 다양한 특성을 얻을 수 있다. 다단열처리를 통한 입자 무접촉(zero contiguity) 조직과 획기적인 충격에너지 증가, 응력을 이용한 비평형 조직과 파괴모드 변형, 입자 크기 변화에 따른 파괴모드 변형, 제 4원소 첨가에 따른 입자변형 및 기계적성질 향상 등은 이 재료의 응용 범위를 한층 넓힐 수 있게 한다. 재료의 미세조직이 재료의 특성에 미치는 영향은 이와 같이 매우 크며 때로는 전혀 예기하지 못했던 새로운 결과를 낳기도 한다. 지금 사용하고 있는 재료의 미세조직을 바꿔보자. 아마 획기적인 결과를 얻을지도 모를 일이다.

### 참 고 문 헌

1. K. S. Churn and D. N. Yoon: Powder Metall., 22 (1979) 175.
2. L. Ekobon: Scand. J. Metall., 5 (1976) 179.
3. J.-W. Noh, E.-P. Kim, H.-S. Song, W.-H. Baek, K.-S. Churn, and S.-J. L. Kang: Metall. Trans. A, 24A (1993) 2411.
4. J.-W. Noh, M.-H. Hong, G.-H. Kim, S.-J. L. Kang, and D. Y. Yoon: Metall. Trans. A, 25A (1994) 2828.
5. K. S. Churn and R. M. German: Metall. Trans. A, 15A (1984) 331.
6. B. H. Rabin and R. M. German: Metall. Trans. A, 19A (1988) 1523.
7. H.-S. Song, J.-W. Noh, W. H. Baek, S.-J. L. Kang and B.-S. Chun: Metall. Trans. A, 28A (1997) 485.



8. R. M. Rose, D. P. Ferris and J. Wulff: *Trans. Metall. Soc., AIME*, **224** (1962) 981.
9. A. S. Argon and S. R. Maloof: *Acta Met.*, **14** (1966) 1449.
10. 송홍섭: 대한민국 특허 98-10329.
11. E. G. Zukas and H. Sheinberg: *Powder Tech.* **13** (1976) 49.
12. R. H. Krock: "Metal for the Space Age", Ed., F. Benesovsky, Metallwerk Plansee Reutte, Austria (1965) 265.
13. E.-P. Kim, M.-H. Hong, W. H. Baek, I.-H. Moon: *Metall. Mater. Trans. A*. to be published (1998).
14. S.-T. Ahn: M. S. Thesis, 한국과학기술원 (1980) 26.
15. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35.
16. C. Wagner: *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 581.
17. A. J. Adell: *Acta Met.*, **20** (1972) 61.
18. E. G. Zukas, L. S. Levinson: *J. Mat. Sci.*, **10** (1975) 863.
19. L. L. Bourguignon and R. M. German: *Int. J. Powder Met.*, **24** (1988) 115.
20. L. L. Bourguignon and R. M. German: *Inter. J. Powder Metall.*, **24**(2) (1988) 115.
21. D.-K. Kim, S. Lee, and H.-S. Song: *Metall. and Mater. Trans. A*, **29A** (1998) 1057.
22. 김은표: 박사학위 논문, 한양대학교 (1998).
23. A. Bose and R. M. German: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988) 3100.
24. 박희동: 박사학위 논문, 한국과학기술원 (1994).
25. H. D. Park, W. H. Baek, S.-J. L. Kang and D. N. Yoon: *Metall. Trans. A*, **27A** (1996) 3120.
26. A. Bose, G. Jerman and R. M. German: *Powder Metallurgy International*, **21** (1989) 9.
27. A. Bose, D. M. Sims and R. M. German: *Refractory & Hard Metal* (1988) 98.
28. A. Bose, S. C. Yang and R. M. German: *Advanced in P/M & Particulate Materials*, edited by L. F. Pease III and R. J. Sansoucy, **3** (1991) 425.
29. M.-H. Hong, J.-W. Noh, W. H. Baek, E.-P. Kim, H.-S. Song and S. Lee: *Metall. Trans. B*, **28B** (1997) 835.
30. A. Belhadjhamida and R. M. German: *Advanced in P/M & Particulate Materials*, Proc. of P/M World Congress, Compiled by J. M. Capus and R. M. German, California, **3** (1992) 47.
31. 김은표, 문인형, 한국 분말야금학회지 **5** (1998) 35.