

금속 염 첨가 방법을 이용하여 사출성형된 텅스텐 중합금의 소결거동

김대건 · 류성수 · 김은표* · 이정근** · 김영도 · 문인형

한양대학교 재료공학과

* 국방과학연구소

** 국립기술품질원

Sintering Behavior of the Injection Molded W-Ni-Fe Heavy Alloy by Addition of Metallic Salt

Dae-Gun Kim, Sung-Soo Ryu, Eun-Pyo Kim*, Jeong-Keun Lee**,

Young Do Kim and In-Hyung Moon

Dept. of Materials Eng., Hanyang University

*Agency for Defense Development

**National Institute of Technology & Quality

(Received November 11, 1999)

Abstract This study was carried out to investigate the possibility whether Metal Injection Molding (MIM) process could be applied to 95wt.%W-3.5wt.%Ni-1.5wt.%Fe heavy alloy in order to obtain an intricate shape. Methylcellulose was used in the injection molding for binder. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was added in solvent substituting Fe powder and FeCl_2 was doped on W-Ni premixed powder. When $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was added in solvent, the binder separation occurred for injection molding so that the matrix content was changed. Such problem was solved when FeCl_2 was doped. In this study, the debinding process did not affect residual carbon content. The sintered microstructures as addition methods of Fe element and the sintering temperature from 1420 °C to 1470 °C, which are around the temperature of liquid phase formation, were observed.

1. 서 론

텅스텐 중합금(tungsten heavy alloy : WHA)은 무게비로 90% 이상 W와 나머지는 Ni와 Fe 또는 Ni와 Cu로 구성되며, 편심입방체의 Ni-W-X(Fe, Cu) 기지상에 체심입방체의 W이 혼합된 망상형태를 구성하는 미세조직을 갖는다.¹⁻³⁾

텅스텐 중합금은 성분비나 제조조건에 따라 미세조직이 변화하고 이에 연관된 기계적 성질⁴⁻⁷⁾이 달라지기 때문에 이 합금이 개발된 이래로 기계적 성질에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다. 텅스텐 중합금의 기계적 성질에 영향을 끼치는 인자로는 크게 원료분말, 소결공정, 후처리, 화학적 요소 및 미세조직

등으로 나눌 수 있고 이들을 다시 세분하면 텅스텐 함량, 기지상 비, 불순물, 제 4원소, 환원, 소결온도, 분위기, 냉각속도, 열처리, 냉간가공 및 계면상태 등을 들 수 있다.⁸⁾

이 합금은 밀도와 강도가 높고 연신율이 우수할 뿐만 아니라, 내식성이 크기 때문에 장갑관 파괴용 탄두, 항공기 평형추 등에 사용되고 있으며, 최근에는 복잡한 형상의 X선 장비의 부품에도 이용되고 있다. 그러나 복잡한 형상을 제조하는데는 성형이 어려울 뿐만 아니라, 후속 가공, 열처리 등을 거쳐야 하기 때문에 대량생산이 어렵고 제조단가가 고가인 문제가 있다. 이것은 금속사출성형으로 해결할 수 있지만, 사출성형은 반드시 복잡한 결합체 제거 공정을

거쳐야 하는 어려움이 있다.

한편 텅스텐 중합금의 원료분말과 결합제를 혼합하여 사출성형한 다음, 결합제 제거 시 결합제에 함유된 탄소가 Fe와 반응하여 텅스텐 중합금의 성분비에 영향을 줄 수 있다. 만일 결합제 제거 공정 전후 Fe 함량에 변화가 생긴다면 이는 Ni/Fe 비의 변화를 의미한다. W 함량이 일정하더라도 Ni/Fe 비가 달라지면 액상형성온도가 변화⁹⁾되기 때문에 적정 소결온도가 달라지고 기지상의 부피 변화⁹⁾가 수반되어 기계적 성질¹⁰⁾도 달라진다. 따라서 텅스텐 중합금의 금속사출성형에서는 초기에 첨가된 원료분말의 혼합비가 항상 일정하게 유지되게 하는 것이 무엇보다도 중요하다.

따라서, 본 연구에서는 텅스텐 중합금의 사출성형에서 결합제 제거 공정을 보다 단순화하고, 문제가 되는 Fe를 여러 가지 방법으로 첨가하여 결합제 제거 후에도 텅스텐 중합금의 성분비를 일정하게 유지하는 방안을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

텅스텐 중합금의 금속사출성형을 위해서 95wt.%W-3.5wt.%Ni-1.5wt.%Fe를 조성으로 결합제로는 열경화성이며 수용성 특성을 갖는 메틸셀룰로오스(methylcellulose)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 원료분말의 특성, 결합제의 종류와 특성은 표 1, 2에 나타내었다. 본 실험에 사용된 염은 순도 99%의 iron(II) chloride tetrahydrate (FeCl₂·4H₂O)이며 Aldrich Inc.

Table 1. Characteristics of elemental powders

	W	Ni	Fe
particle shape	polygonal	spiky	spherical
mean particle size	1.77 μm	4 μm	1.95 μm
purity	99.9 %	99.99 %	99.7 %
density	19.3 g/cm ³	8.9 g/cm ³	7.87 g/cm ³

Table 2. Characteristics of additives used as binder

	distilled water	methylcellulose	glycerol	boric acid
density(g/cm ³)	1	1.362	2.261	1.435
wt.%	6.4~7.7	1.695~1.73	small amount	small amount
vol.%	55~63	19	small amount	small amount
purity			99+%	99+%

에서 구입하였다. 메틸셀룰로오스는 결합제, 증류수는 용매로 이용하였고, 윤활제로 글리세롤과 붕산을 소량 첨가하였다.

본 실험에서는 W과 Ni은 분말로 첨가하고 Fe의 첨가를 세 가지 방법으로 사출성형하였다. 즉 원하는 조성을 모두 금속분말로 첨가한 것, Fe를 염으로써 용매에 용해시켜서 결합제에 첨가한 것과 Fe를 염으로써 금속분말에 doping하는 방법을 적용하였다.

합금의 전 조성을 모두 분말로 첨가한 경우, W, Ni, Fe 분말과 분말 형태인 메틸셀룰로오스(19vol.%)를 62 rpm으로 4시간동안 Turbula mixer에서 혼합하였다. 이렇게 혼합된 분말을 증류수와 글리세롤, 붕산을 첨가하여 200 rpm으로 1시간 동안 상온에서 자체 제작한 혼합기로 혼합하였고, 50 MPa의 압력으로 사출하여 몰드의 온도를 상온에서 130 °C까지 20 °C/min으로 승온하여 1시간 동안 유지하며 고화 및 건조시켰다.

Fe를 FeCl₂·4H₂O로 용매인 증류수에 첨가한 경우, W과 Ni 분말과 메틸셀룰로오스(19vol.%)는 앞선 실험과 동일한 조건에서 예비 혼합하였으며, FeCl₂·4H₂O는 용매인 증류수에 용해하여 혼합하고 사출(사출압:20MPa)하였고, Fe를 FeCl₂로 W-Ni 혼합분말에 doping하여 FeCl₂·4H₂O를 증류수에 첨가하였을 때와 동일한 방법으로 진행하였다.

탈지공정은 수소분위기에서 5 °C/min의 승온속도로 하여 DSC분석과 TGA 결과를 바탕으로 얻어진 메틸셀룰로오스의 분해 온도보다 약간 높은 400 °C에서 1시간 유지하고 다시 승온하여 700 °C에서 1시간 동안 유지한 후 로냉하였다. 이러한 탈지체는 수소분위기로 1420 °C에서 1470 °C까지 각각 1시간동안 소결하였다. 제조된 각각의 소결체의 밀도를 측정하였고, 미세조직을 관찰하였다.

이렇게 세 가지 방법으로 제조된 소결체의 표기를 편의상 조성을 모두 분말로 첨가한 것을 P, 용매에 FeCl₂·4H₂O를 첨가한 것을 S, 그리고 금속분말에

FeCl₂를 doping한 것을 D로 명기하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사출성형

본 실험에서 사출성형을 위해 몰드를 열십자 모양의 원통형으로 주입방향이 수직이 되도록 설계하였으며 염첨가시 부식을 방지하고 탈착을 용이하게 하고자 SUS304로 제조하였다. 그림 1은 사출성형후에 몰드에서 탈착된 시료의 사진이다.

세 가지의 첨가방법으로 실시된 사출성형은 각각 solid loading과 성형압에서 차이를 나타내었는데 이러한 차이는 메틸셀룰로오스의 점도와 젖음성이 첨가방법에 따라 영향을 받았기 때문이다. 용매에 염을 첨가한 경우, 그림 2와 3에서와 같이 메틸셀룰로오스의 점도가 크게 감소하고 젖음성이 향상되었기 때문에 모두 분말로 첨가한 것의 solid loading(37%)보다 더 높은 solid loading(45%)을 나타내었다. 또한 Fe를 분말로 첨가하였을 때와 염으로 용매에 용해시켜 첨가하였을 때의 사출압이 각각 50 MPa, 20 MPa

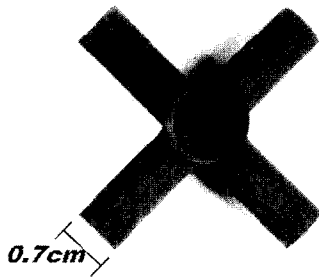


Fig. 1. As-injected green part

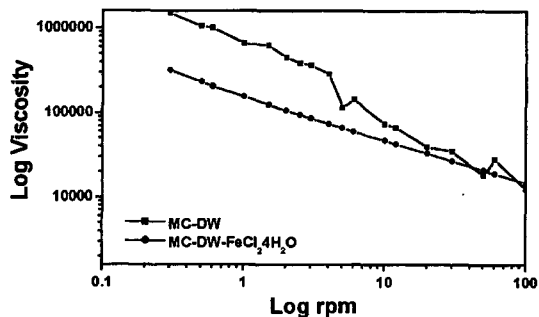


Fig. 2. Viscosity of binder as rpm. Quadrangle symbols present the viscosity of binder without salt and circle symbols present the viscosity as addition of FeCl₂·4H₂O.

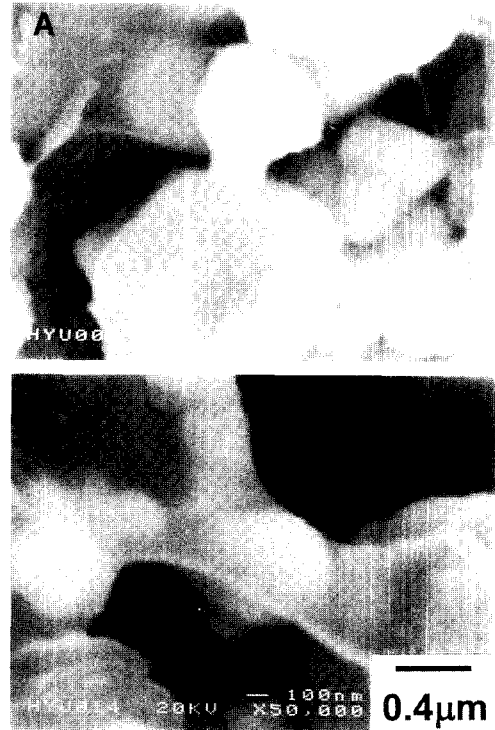


Fig. 3. SEM morphologies of fracture surfaces of green parts. A : W-Ni-Fe, B : W-Ni-FeCl₂·4H₂O

로 염첨가시 더 낮은 사출압을 가졌다. 그러나 사출시 결합제의 유출에 관한 문제가 발생하였다. 모두 분말로 첨가한 것이나 doping한 것(solid loading : 40%, 사출압 : 20 MPa)의 경우는 20 MPa의 압력으로 정상적인 사출성형이 가능하였다.

3.2. 탈지거동

DSC와 TGA 결과 약 350 °C 부근에서 메틸셀룰로오스가 분해되는 것이 확인되었고 이러한 결과를 바탕으로 승온속도를 분당 5 °C로 하여 400 °C에서 1시간, 700 °C에서 1시간 유지하여 탈지공정을 수행하였다. 1~10 °C/min까지의 승온속도에 따른 질량감소를 비교한 예비실험 결과 승온속도에 따라 질량감소의 영향이 미비한 결과로 승온속도는 중간 정도 (5 °C/min)에서 진행되었다.

이러한 탈지공정 후 소결공정을 진행한 것과 탈지공정을 진행하지 않고 동일한 소결공정을 진행한 것의 잔류탄소량과 미세구조를 관찰하여 탈지공정의 효과를 알아보았다. 표 3은 모두 금속분말로 첨가한 것과 용매에 FeCl₂·4H₂O를 첨가한 것의 각각의 탈지

Table 3. Residual carbon contents

specimens		carbon content (wt.%)
brown part	P	0.0586
	S	0.003548
sintered part after debinding	P	0.01883
	S	0.00385
direct sintered part	P	0.00421
	S	0.01332

체, 탈지를 한 후 소결한 소결체와 탈지를 하지 않고 바로 동일한 소결공정을 거친 소결체의 잔류 탄소량을 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 소결 후에는 잔류탄소량이 모두 0.05 wt.% 이하의 양으로, 본 실험에서의 탈지공정이 잔류 탄소량에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 열경화성 특징을 갖는 결합제의 탈지특성이 열가소성 수지에 비하여 우수하다고 알려진 바^{11,12)}와 같이 메틸셀룰로오스계 결합제를 금속사출성형에 이용할 때, 특별한 탈지공정이 필요하지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 소결거동

그림 4는 P, S, 그리고 D 소결체의 소결온도에 대한 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다. S 소결체의 경우, 사출성형시에 결합제의 유출로 기인된 Fe의 손실로 기지상을 구성하는 조성의 변화 때문에 평형조직이 형성되었던 1470 °C 보다 낮은 온도에서는 P 소결체보다 상대적으로 낮은 밀도를 나타내었다. D 소결체의 경우엔 낮은 소결온도에서도 기지상의 균일한 분포로 인해 상대적으로 높은 소결밀도를 나타낸 것으로 생각된다. S 소결체 경우에도 P 소결체와 유사한 소결이 진행되지만 사출성형시에 소량의 결합제가 유출되면서 Fe의 손실을 가져왔기 때문에 EDS 분석결과, 표 4에서와 같이 Ni/Fe 비가 7.5/2.5

Table 4. EDS result of matrix

Sintering Temp. (°C)	W (wt.%)		Ni (wt.%)		Fe (wt.%)	
	P	S / D	P	S / D	P	S / D
1420	27.69	30.96	52.00	52.42	20.31	16.62
1430	28.32	30.67	51.98	52.45	19.71	16.88
1440	27.79	29.48	52.06	53.54	20.14	16.97
1450	29.64	30.20	50.62	54.31	19.74	15.49
1460	29.72	31.19	51.50	52.40	18.78	17.41
1470	29.20	31.46 / 22.21	51.04	52.21 / 62.14	19.76	16.33 / 15.65

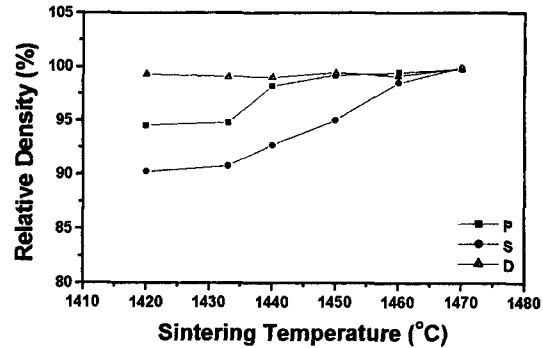


Fig. 4. Relative density of sintered part. P presents that all powders were added, S presents that FeCl₂·4H₂O was added in distilled water and D presents that FeCl₂ was doped.

까지 다소 높아졌다. 1470 °C의 소결온도에서는 평형조직이 형성된 P 소결체와 S 소결체, 평형조직이 형성되지 않은 D 소결체 모두 99.5 % 이상의 상대밀도를 나타내었다.

W-Ni-Fe계 중합금에서 Ni/Fe 비는 액상이 형성되는 온도에 민감하게 영향을 미치고 평형조직이 형성되기 전과 형성된 후의 미세구조는 판이하게 다르다. 평형조직이 형성된 후의 미세구조는 둥근 W 입자가 기지상에 분포한다. 그러나 평형조직이 형성되기 전에는 W-Ni의 활성소결과 같이 다각형의 텅스텐 입자 사이에 기지를 구성하는 합금이 삼중점이나 계면에 끼어 있고 보다 불균일한 분포를 나타낸다. 그림 5, 6 및 7는 소결체의 미세구조인데 텅스텐 입자 사이의 검은 부분이 기지상이며 기공은 관찰할 수 없었다. 기공은 작은 크기로 시편의 바깥쪽에 대부분 위치했다. 그림 5에 나타낸 바와 같이 본 실험에서 P 소결체의 경우, 1460 °C에서 1470 °C 사이에서 평형조직이 형성되었고 W 입자의 급격한 입자성장을 관찰할 수 있었다. 1420 °C에서부터 1460 °C까지는

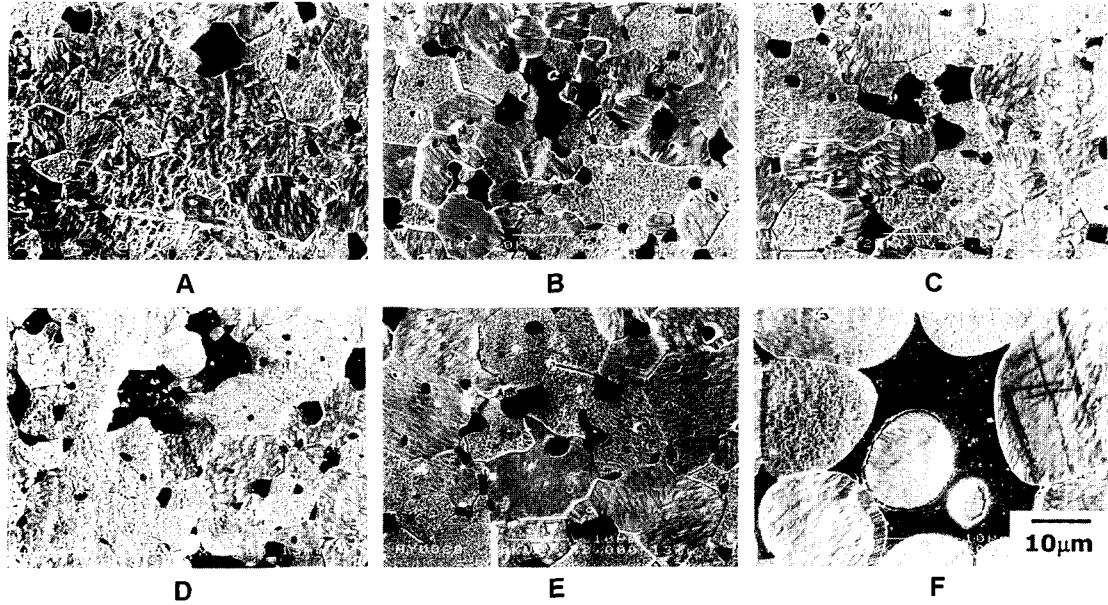


Fig. 5. Microstructures of sintered parts as addition of all powders. Sintering temperature is respectively A : 1420 °C, B : 1430 °C, C : 1440 °C, D : 1450 °C, E : 1460 °C, F : 1470 °C

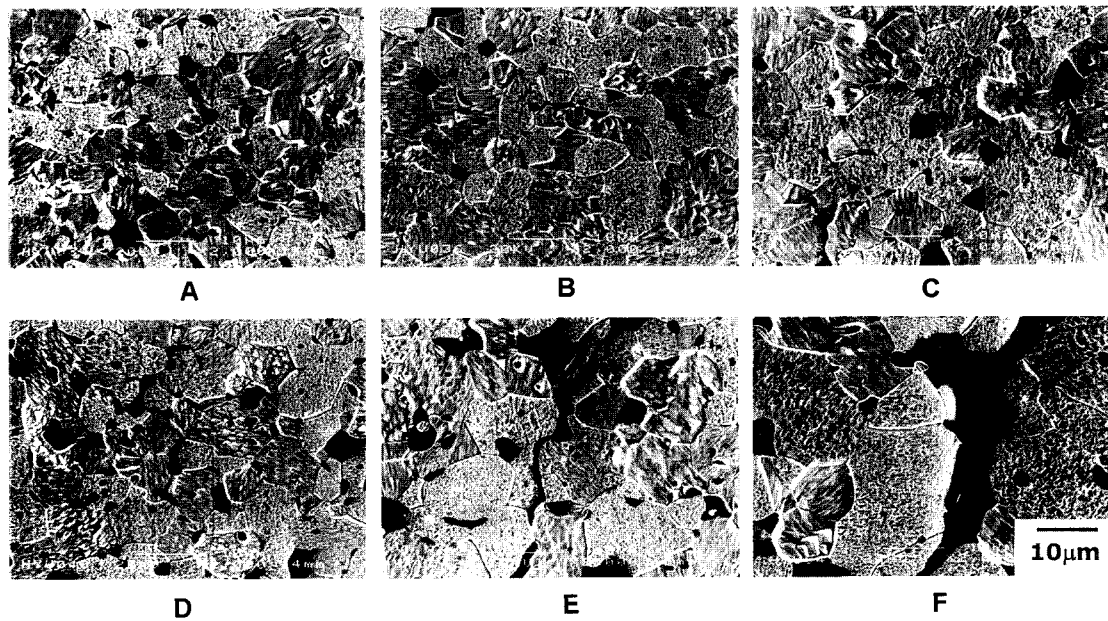


Fig. 6. Microstructures of sintered parts as doping of FeCl_2 . Sintering temperature is respectively A : 1420 °C, B : 1430 °C, C : 1440 °C, D : 1450 °C, E : 1460 °C, F : 1470 °C

불균일하면서 미세하던 지지상의 분포는 점차로 소결온도가 높아질수록 조금씩 균일해지면서 커진다. 그러나 1470 °C에서는 평형조직이 형성되면서 지지상들은 모두 네트워크로 구성되고 구형의 W 입자를

관찰할 수 있었다.

사출성형시 결합제에 첨가한 Fe의 손실을 억제하기 위하여 Fe를 doping하는 방법을 적용하여 시료를 제조하였다. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해하지 않고

메틸셀룰로오스에 직접적으로 영향을 미치지 않도록 해서 결합제의 유출을 억제하기 위함이다. Fe를 doping했을 때 doping분말은 10~20 μm 의 크기로 응집된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 분말을 메틸셀룰로오스와 혼합하여 사출성형하여 소결하였다. 그림 6는 D 소결체의 소결온도에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 이 경우에 낮은 소결온도에서는 모두 분말로 첨가하였을 때보다 더 빠르고 균일한 소결을 보였다. 그러나 소결온도가 높아질수록 W의 입자성장이 느려지고 1470 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하였을 때 평형조직이 나타나지 않았고 W의 입자와 기지 모두 매우 불균일한 분포를 보였다. Fe를 doping하였을 때, W과 Ni분말 사이는 물론 응집된 분말을 FeCl_2 가 에워싸고 있고 승온 단계에서 모두 환원되어 Fe는 W과 Ni 분말의 표면에 붙게 될 것이다. 이러한 상태에서 1200 $^{\circ}\text{C}$ 소결온도 이상에서 W-Fe가 W grain/W grain 계면에서 새로운 화합물을 형성(Fe_7W_6)^{9,10,13,14}하기 때문에 낮은 소결온도에서는 전체적으로 균일하면서 빠른 소결을 진행하지만 소결온도가 증가될수록 잘 분해되지 않는 W-Fe의 새로운 화합물(Fe_7W_6)^{9,10,13,14}이 W grain/W grain 계면에서 계면의 이동과 Fe의 확산을 억제하는 것으로 판단된다.

그림 7와 같이 Fe가 Ni과 함께 있는 곳에서는 커다랗게 기지상을 형성하면서 마치 강물이 흐르는 것처럼 관찰되었다. 이것은 평형조직이 형성되지 않고 W grain/W grain 계면의 부동으로 커다랗게 뭉친 입자들의 재배열이 곤란한 상황에서 Ni과 Fe가 고용된 W과 함께 기지상을 형성한 것으로 생각된다.

W grain/W grain 계면에 W과 화합물을 형성한

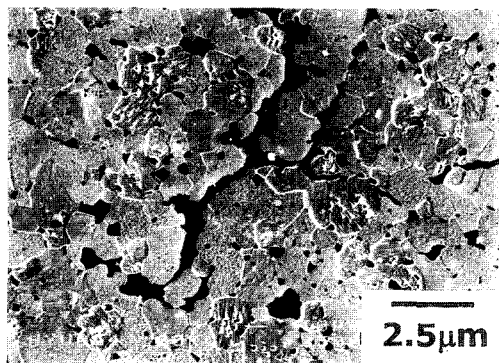


Fig. 7. Microstructure of sintered part at 1470 $^{\circ}\text{C}$ as dopant of FeCl_2 .

Fe 때문에 기지상에서 Fe가 부족해져서 EDS 분석결과, 표 4와 같이 기지상의 Ni/Fe 비는 8/2 정도까지 증가되었고 이러한 결과로 평형조직 형성온도가 증가⁹되어 1470 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 평형조직이 나타나지 않은 것으로 판단된다. 고온에서 안정하고 잘 분해되지 않는 W-Fe의 화합물에 비하여 W-Ni 화합물은 저온에서 안정하고 잘 분해되는 것으로 알려진 바,^{9,10,13,14} 만약 Ni을 doping하여 동일한 조건에서 실험을 진행한다면 Fe 염의 첨가에 따른 이러한 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 결과들은 보다 심도있는 분석과 고찰이 필요하며 적절한 원소의 염 첨가 방법은 분말첨가의 경우보다 더 균일하고 낮은 소결온도를 기대할 수 있을 것이다. 그러나 수용성 결합제를 이용하여 염첨가 방법을 적용하는 것에 대해서는 염 첨가시 결합제와 이온들과의 화학반응, 수용액의 pH 등을 고려해야 할 것이다. 텅스텐 중합금의 합금원소로 이용된 Ni과 Fe의 W과의 관계에 대해서는 연구가 더 진행될 것이다.

4. 결 론

95wt.%W-3.5wt.%Ni-1.5wt.%Fe 중합금의 사출성형에서 모든 조성을 분말로 첨가하고 수용성 결합제인 메틸셀룰로오스를 이용하여 건전한 사출체를 얻었다. 이러한 결과를 바탕으로 Fe를 분말로 첨가하는 대신 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 용매에 용해시켜 첨가하여 사출하였으나 결합제가 분리되는 현상이 발생하였고 Fe 손실을 가져왔기 때문에 FeCl_2 를 doping하여 사출하여 소결하였다.

1. 본 실험에서 사용된 열경화성 특징을 갖는 결합제의 탈지공정은 소결체의 잔류탄소량과 미세구조에 큰 영향을 미치지 않았고 메틸셀룰로오스계 결합제는 특별한 탈지공정을 필요로 하지 않았다.

2. 사출성형된 95wt.%W-3.5wt.%Ni-1.5wt.%Fe 중합금은 1460 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1470 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 평형조직이 형성되어 전형적인 텅스텐 중합금의 미세구조를 나타내었고 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 용매에 첨가하여 소결하였을 때도 유사한 소결거동을 보였다.

3. FeCl_2 를 doping하여 사출, 소결하였을 때, W 계면에서 Fe의 영향으로 인해 소결초기에 빠르고 균일한 진행을 보였으나 소결이 진행됨에 따라 결정

립 성장이 느리게 나타났으며, 불균일한 분포를 보이고 기지상의 Ni/Fe 비가 8/2까지 증가되었기 때문에 1470 °C에서도 평형조직이 형성되지 않았다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참고문헌

1. F. V. Lenel, Metallurgy Principle and Applications, MPIF, Princeton, New York, NY, (1980) 287
2. R. M. German, Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, NY, (1985) 228
3. V. Srikanth and G. S. Upadhyana, Intern. J. of Ref. Met. & Mat., **3** (1986) 49
4. R. M. German, Tungsten and Tungsten Alloys, Eds. A. Bose et al., MPIF, Princeton, New York, NY, (1992) 3
5. A. Bose and R. M. German, Met. Trans., **19A** (1988) 2467
6. S. Eroglu, H. K. Zeytin and T. Baykara, Proceeding of 14th Intern. Plansee Seminar, Eds. G. Kneringer et al., Plansee AG, Reutte, **1** (1997) 329
7. M. C. Cheynet, Intern. J. of Ref. Met. & Hard Mat., **3** (1986) 55
8. 김은표, 박사학위논문, 한양대학교, (1998) 15
9. J. R. Spencer and J. A. Mullendore, W & W Alloys, (1992) 111
10. S. G. Caldwell, W & W Alloys, (1992) 89
11. R. E. Wiech, Jr., U.S. Patent, 4,197,118, (1980)
12. R. D. Rivers, U.S. Patent, 4,113,480, (1978)
13. J. B. Posthill and D. V. Edmonds. Met. Trans. vol.17A, (1986) 1921
14. A. F. Guillermet and L. Ostlund, Met. Trans., **17A** (1986) 1809