

붕소의 첨가에 따른 텅스텐의 미세조직 변화에 관한 연구

尹國漢[†] · 金榮度 · 金賢泰 · 俞明基 · 崔 炷

한국과학기술연구원 특수강연구실

(1992. 3. 15 접수)

A Study on the Microstructural Characteristics of Tungsten by Boron Addition

Kook Han Yoon[†], Young Do Kim, Hyon Tae Kim, Myoung Ki Yoo and Ju Choi

Special Alloy Research Lab. Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received Mar. 15, 1992)

요 약. 본 연구에서는 순수한 W에 B의 첨가량을 달리하여 플라즈마 아크 용해한 후, B가 용해 잉고트와 재결정 후의 미세조직에 미치는 영향에 대하여 조직관찰, 결정립도 측정, 경도시험, AES 및 XRD 분석을 통하여 조사하였다. 조직관찰 및 결정립도 측정결과, B가 W의 고용한도 내의 조성으로 첨가되었을 때는 B의 첨가량에 따라 결정립이 급격히 감소하여 결정립미세화 효과를 나타내었다. 고용한도 이상의 조성으로 B가 첨가되었을 경우에는 B가 고용된 초정 W과 W₂B의 공정조직을 가진 2개의 상으로 이루어진 것이 관찰되었으며 AES 및 XRD 분석에 의해 확인되었다. B의 첨가량의 증가에 따라 재결정온도가 상승하였고 재결정립도가 미세화되는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Effects of boron addition on microstructure and phases of plasma arc melted tungsten have been investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy, Auger electron spectroscopy, X-ray diffractometer, measurements of grain size and hardness. The change in the microstructure upon boron addition was studied by optical microscopy. It was observed that the grain refinement was induced upon boron content within the limit of solubility. When the boron content was above the solubility limit, two phases of primary tungsten and eutectic structure were observed and confirmed by AES and XRD analysis.

It was also shown that recrystallization temperature was increased and recrystallized grain size was reduced as boron content increased.

Key Words: Tungsten-Boron alloys, Plasma Arc Melting, W, B, W₂B, grain refinement

1. 서 론

최근 세계적으로 전기, 전자, 원자력, 우주항공산업의 급속한 발달로 고용점 금속인 W의 필요성이 점차 확대되는 추세에 있다. W는 금속 중 용점이 3410°C로서 가장 높고, 가장 낮은 증기압 특성을 갖고 있다. 또한 열팽창계수가 작기 때문에 고온에서도 재료의 변형이 없을 뿐만 아니라, 높은 강도를 지니, 고온 구조용

재료로 사용되고 있다.

일반적으로 고용점 금속인 W은 분말야금법과 진공 아크 용해법(Vacuum Arc Remelting)법으로 제조하고 있으나, 최근 선진국을 중심으로 플라즈마 아크 용해(Plasma Arc Melting)법의 장점인 고열 및 높은 에너지를 갖고, 연속공정, 분위기 제어, 온도 제어 등 반응조작이 용이하고, 생산속도가 빠르다는 것을 이용하여,

이 용해법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹

플라즈마 아크 용해법으로 얻어진 잉고트는 분말야금법으로 제조한 W보다 불순물의 절대량은 적으나 결정립이 조대하여 결정립계에서 이들 불순물들의 상대적인 농도가 증가하여 입계파괴를 일으켜, 가공시 악영향을 초래할 수 있다²⁻⁴. 그러므로 용해시 W에 소량의 합금원소를 첨가하여 입계파괴의 주된 원인이 되는 불순물, 특히 P, O₂의 함량을 낮추고 용해조직의 결정립을 제어하는 연구를 수행하여 고온 가공성 및 고온특성을 향상시킬 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 순수 W에 0.03~0.5wt%의 B를 미량 첨가하여 플라즈마 아크 용해한 후, B가 잉고트와 재결정 후의 미세조직에 미치는 영향을 조직 관찰, 결정립도 측정, AES(Auger Electron Spectroscopy), XRD(X-ray Diffraction) 분석과 경도시험으로 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 W 분말의 화학조성은 Table 1과 같으며, 영국 Murex사에서 제조한 분말을 사용하였다. 순도는 99.8%이며 분말의 평균입도는 2.59 μ m였다. B의 순도는 99.7%였다. 플라즈마 아크 용해로는 본 연구실에서 제작하여 사용하였다. 처음, W 분말에 B 분말을 첨가하여 혼합한 후 2 ton/cm²의 압력으로 30초간 유지하여 압분체를 만들어 한번 용해시 장입량을 120g이 되게 하였다. 용해시 챔버의 초기진공은 5.0 \times 10⁻⁴torr

로 하여 퍼징한 후, Ar을 흘려 주어 챔버내의 압력이 500torr일 때 토치를 점화하여 용해하였다. 한번 용해가 끝난 후 잉고트를 꺼내어 용해 상태를 확인한 후 뒤집어 재차 용해하였다. 이때 토치내로 주입되는 플라즈마 가스로는 Ar을 사용하였고 분당 6.5/로 고정하였다. 토치의 노즐 구멍 직경은 6mm이며, 음극봉의 직경은 8mm였다.

용해하여 얻어진 잉고트의 미세조직에 B가 미치는 영향을 광학현미경으로 관찰하였다. 이때 잉고트의 단면을 마운팅하고 polishing한 후 Murakami 용액으로 에칭하였다. 결정립도 측정은 ASTM E. 8-85의 line intercept 방법에 준하여 측정하였다.

Φ -370 Auger system을 사용하여 잉고트내의 상들을 AES 분석을 하였다.

X선 회절은 Cu 타겟으로 10-110(2 θ)도 범위를 측정하였다.

용해 잉고트의 열간단조는 수소 분위기로 용해하여 1500 $^{\circ}$ C에서 단조가공을 하였으며, 압하율이 70%가 되게 하여 2.4mm 두께의 판재를 제조하였다. 이렇게 얻어진 판재를 1cm \times 1cm 크기로 절단하여 이것을 수소분위기로에서 800 $^{\circ}$ C에서 1500 $^{\circ}$ C 구간에서 1시간 열처리하였다. 잉고트와 열처리에 따른 시편의 미세조직은 광학현미경으로 관찰하였다.

상온 경도값은 비커스 미세경도기로 1kg 하중하에서 15초 동안 유지하여 측정하였으며 무작위로 10회씩 측정하여 평균값을 최종 경도값으로 택하였다.

Table 1. Chemical composition of Tungsten powder.(ppm)

Al	Sb	As	Bi	Cd	Ca	Cr	Ga	In	Fe	Pb	Mg
<2	<2	<2	<5	<5	<5	<5	<5	10	10	<2	<5
Mn	Mo	Ni	P	Si	Sn	Zn	S	C	O	N	
<5	<10	15	<50	<5	<2	<5	10	<100	1200	60	

3. 실험결과 및 고찰

3.1 잉고트 제조

용해시 전류는 320A~350A, 전압은 38~40V였다. 이때 크기가 10mm \times 8mm \times 110mm인 잉고트를 제조

하였다. Photo. 1은 잉고트의 모습을 보여주며 잉고트의 표면은 B를 첨가량이 증가함에 따라 점차 반짝임이 감소하고 회백색의 색깔을 나타내었다.

Table 2는 잉고트의 C, O₂, B의 화학분석과 밀도값의

Table 2. Chemical compositions(wt%) and densities(g/cm³) of W-B alloy ingots.

Alloys	B		C	O	Density
	Nominal	Analysis			
W	—	—	0.01<	0.020	19.01
W-0.03B	0.03	—	0.01<	0.017	19.03
W-0.05B	0.05	—	0.01<	0.024	18.55
W-0.1B	0.1	0.027	0.01<	0.025	18.59
W-0.3B	0.3	0.17	0.01<	0.019	18.79
W-0.5B	0.5	0.28	0.01<	0.026	18.78

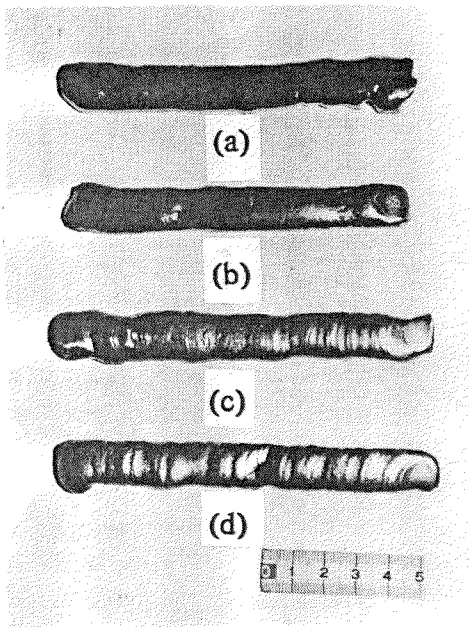


Photo 1. Tungsten-Boron alloy ingots.
(a) W-0.05B (b) W-0.1B (c) W-0.3B (d) W-0.5B

결과를 나타내고 있다. B를 0.03wt%, 0.05wt% 첨가한 경우는 첨가량이 작기 때문에 분석오차가 커서 제외시켰다. 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt% B를 첨가시 이들의 회수율은 각각 27%, 57%, 56%였다. 이는 W내의 B의 용해도가 극히 작고, 플라즈마의 고온에 의해 증발된 것으로 생각된다.⁵ C의 함량은 100ppm 미만의 값을, O₂는 170~250ppm 값을 나타내어 초기 분말의 1200ppm에서 크게 감소하였다. 또한 밀도값은 18.55(이론 밀도비 96.1%) 이상의 값을 나타내었다.

3.2 용해잉고트 미세조직

용해 후, 이들 잉고트 단면의 미세조직을 Photo. 2에서 보여주고 있다. 또한 Figure 1에서는 결정립도와 B 첨가량과의 상관관계를 나타내었다. 초기 1mm 이상 크기의 결정립이 0.05wt% B를 첨가시 결정립이 0.3mm로, 입자미세화 효과가 나타났고, 0.1wt% B 첨가 시에는 0.1mm로 결정립이 작아져, 그 효과가 뚜렷하였으며 결정립계에 따른 제 2 상의 석출물은 관찰되지 않았다. Figure 1에서 보면 고용한도인 1at% B 조성까지는 B의 첨가량이 증가함에 따라 결정립도가 급격히 작아짐을 알 수 있다. 일반적으로 가공성에 큰 영향을

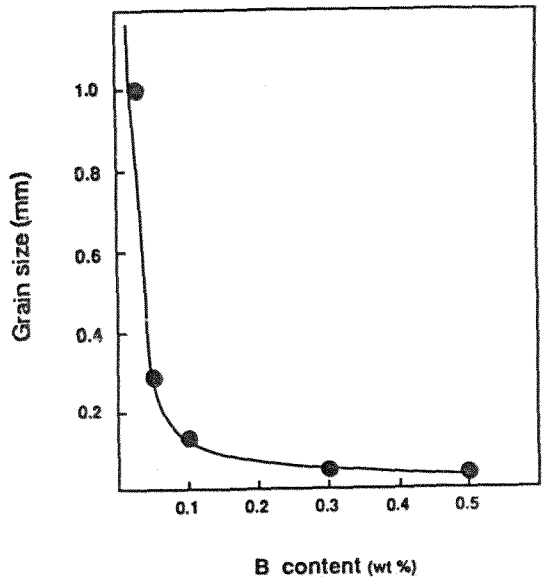


Figure 1. Relationship between grain size and B content of W-B alloy ingots.

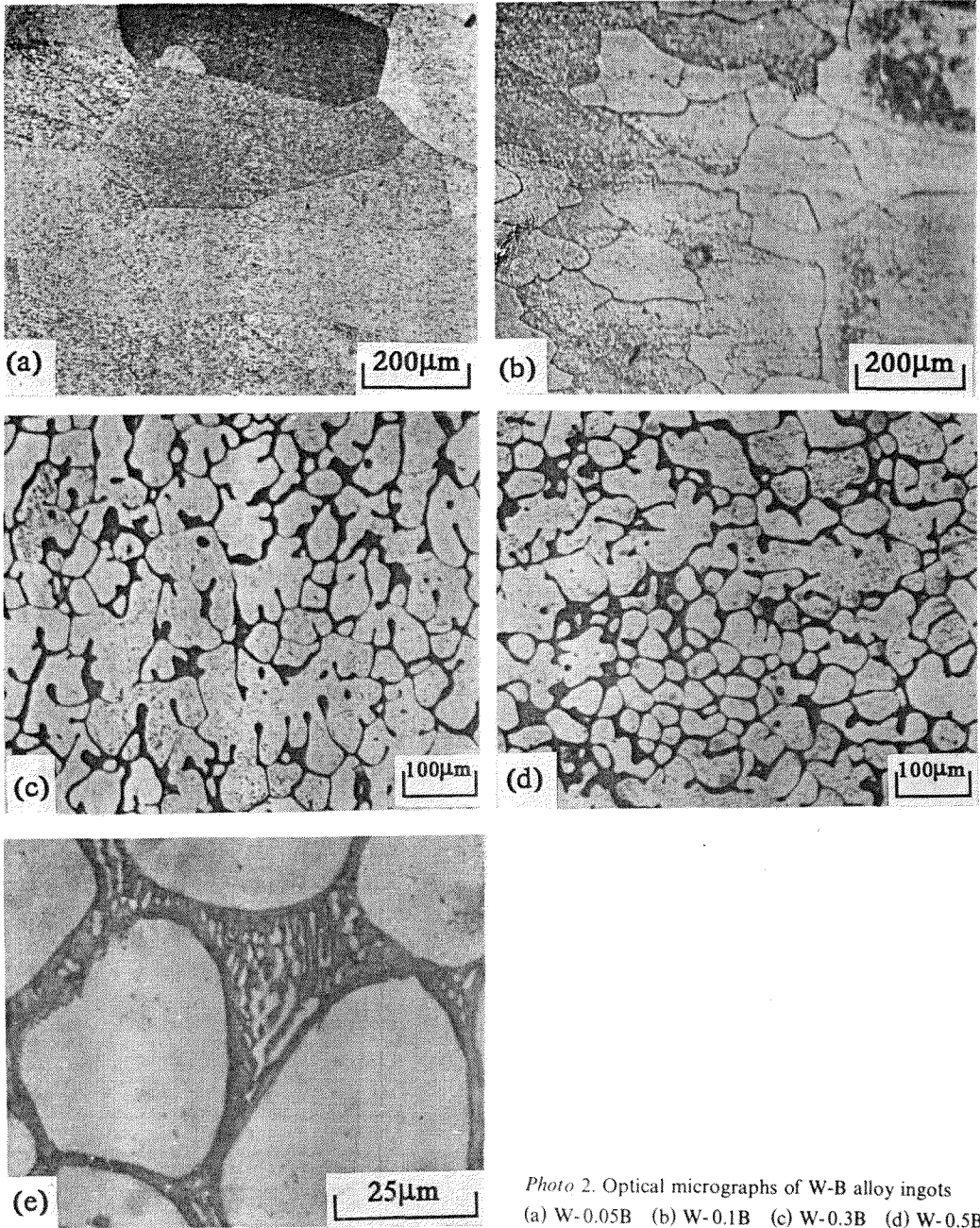


Photo 2. Optical micrographs of W-B alloy ingots
 (a) W-0.05B (b) W-0.1B (c) W-0.3B (d) W-0.5B

주는 연성-취성 전이온도(Ductile-Brittle Transition Temperature)는 침입형 불순물의 농도가 증가함에 따라 높아져 가공을 어렵게 하므로 전이온도를 낮추기 위하여 이 농도를 필수적으로 줄여야 한다. 그런데 용해한 조직은 결정립이 조대하기 때문에 불순물, 특히

산화물이나 탄화물 분포에 문제점을 발생시킨다. 왜냐하면 입계 표면적이 소결한 잉고트에 비해 작기 때문에 불용성 불순물의 양이 적다 하더라도 입계에 연속적인 막을 형성하여 취약하며 조기 재결정을 일으켜 재료의 가공성 및 기계적 성질에 치명적인 영향을 준.

다. 따라서 재료의 취성을 제거하는 실제적 방법으로는 탈산제를 첨가하거나 결정립 미세화원소를 첨가하여 결정립을 제어하는 방법을 사용하고 있다. 일반적으로 B는 미량첨가시 결정립을 미세화하는 원소로서 잘 알려져 있다.^{2,7} 결정립 미세화원소들은 용융금속내에 결정의 핵생성을 촉진시키는 촉매로서 작용하여 결정립을 미세화시킨다. 강의 경우 B는 강내에 존재하는 불순물인 N과 반응하여 BN 석출물을 형성하여 오스테나이트 기지내에서 페라이트의 핵생성을 촉진시켜 결정립을 미세화시킨다고 보고되고 있다.⁸ 따라서 본 연구에서 B가 W의 고용한도내에 첨가된 경우, 입자가 미세화되는 것은 응고시 불순물인 C, O, N, P와 B가 반응하여 이들이 석출, 분산되어 응고시 핵생성의 촉매로서 작용하여 결정의 핵생성을 촉진하고, 또한 결정립 성장을 억제하여 결정립을 미세화한다고 사료된다. 0.3wt% 이상 B가 첨가시에는 입자 주위에 액상이 둘러싸인 세포조직(cell structure)이 관찰되었고, B의 첨가량이 증가함에 따라 세포의 크기는 작아졌으며 이들의 평균 크기는 40 μ m로 미세화된 것을 볼 수 있다. 이들의 미세조직을 광학현미경으로 800배 확대한 결과, 제2상이 세포상 주위에 형성된 모습을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 B의 첨가량이 0.3wt% 이상일 때 제2상의 출현이 관찰되는 바, 이는 W-B상태도⁸에서 보듯이 B의 양이 1at% 이상일 때 공정상이 생성된다고 알려져 있다. 따라서 B의 첨가량이 그 이상이 됨에 따라 공정상이 세포조직 주위에 형성된 것이라고 사료된다. 이러한 공정상을 확인하기 위하여 아래의 AES와 XRD 분석을 하였다.

3.3 AES 분석

Photo. 3은 0.5wt% B를 첨가한 시편을 SEM을 통하여 관찰한 것이다. 여기서 W 입자와 주위의 액상층인 area 1, area 2, area 3의 부위를 AES 분석하였는데, 각 부위의 미분한 형태의 Auger 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 전자에너지 150eV와 200eV 구역에서 W과 B의 Auger 스펙트럼을 비교하면, W은 163eV, 169eV, 179eV에서 peak를 나타내며, B의 경우는 179eV에서 peak를 나타낸다. 따라서 179eV에서 W과 B의 Auger peak가 겹치게 된다. 그러므로 area 1, area 2, area 3에서의 Auger peak를 비교하면, Figure 2에서 보듯이 area 2, area 3, area 1의 순서로 peak값이 큰 것을 볼 수 있으며, 따라서 area 2 > area 3 > area 1의 크기 순으로

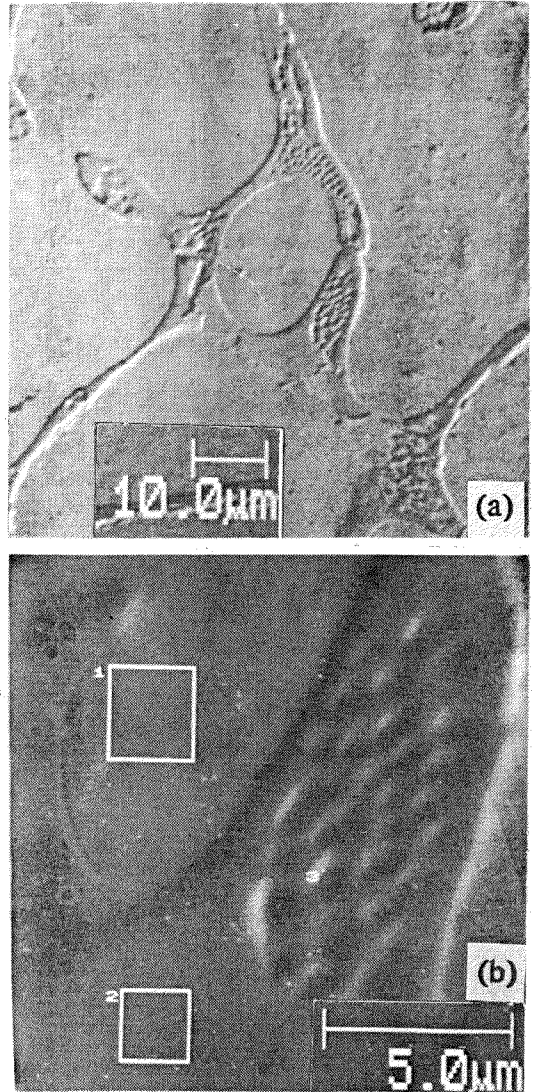


Photo 3. SEM micrographs of W-0.5wt% B alloy ingot. (a) magnification 1000 times (B) magnification 5000 times.

B의 함량이 증가한다는 것을 확인할 수 있다. Figure 2의 결과로 area 1, area 2, area 3의 영역을 W과 B의 표준시편의 peak를 사용하여 정량분석을 해본 결과 area 1에서는 약 3at%, area 2에서는 약 29at%, area 3에서는 약 12.2at%의 B가 존재한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 AES에 의한 정량분석의 오차는 $\pm 10\%$ 를 갖는다고 알려져 있다.

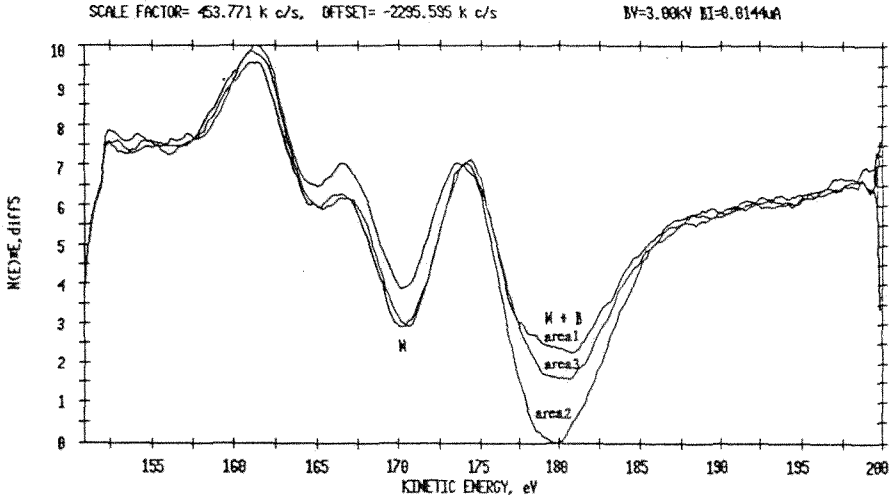


Figure 2. Comparison of the Auger spectra of W-0.5wt% B alloy ingot.

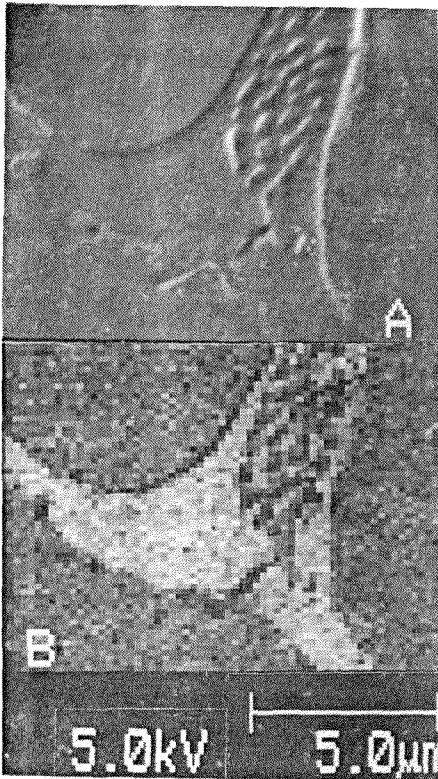


Photo 4. a) SEM micrograph and b) AES B map of W-0.5wt% B alloy ingot. [grey(W), white(W₂B)]

Photo. 4는 B의 Auger 전자의 강도를 mapping한 결과이다. area 1과 area 3의 영역에서는 B의 양이 적으므로 검게 보이고, area 2 영역에서는 밝은 영역을 볼 수 있어, B의 상대적인 분포를 확인할 수 있다.

3.4 X-선 회절

Figure 3은 용해 잉고트의 X-선 회절시험 결과로서 W과 W₂B의 상이 있는 것을 알 수 있었으며, 다른 형태의 보라이드는 존재하지 않았다. 따라서 앞서의 AES 분석에서 분석된 보라이드는 W₂B임을 확인하였다. AES와 XRD 분석을 통하여 Photo. 3에서 표시한 area 1은 B가 고용된 조정 W상임을 알 수 있고 액상층을 보여주는 area 2와 area 3은 각각 공정 W상과 W₂B로써 공정조직을 나타내고 있다.

3.5 열처리에 따른 미세조직과 경도 변화

Photo. 5는 1500℃에서 1시간 열처리한 후의 조직사진으로서 재결정이 완료된 것을 볼 수 있다. B의 첨가량이 증가할수록 재결정 후 결정립도는 미세화되었다. 0.3wt% 이상 B를 첨가했을 때는 응고시 존재했던 공정상인 W₂B상이 단조가공에 의하여 가공방향으로 길게 늘어져, 깨어져 있는 형상을 볼 수 있었다. 이들 보라이드가 재결정립의 성장을 억제하고 있다. Figure 4에서 재결정립은 B량에 따라 20µm 이하까지 감소한 것을 볼 수 있다.

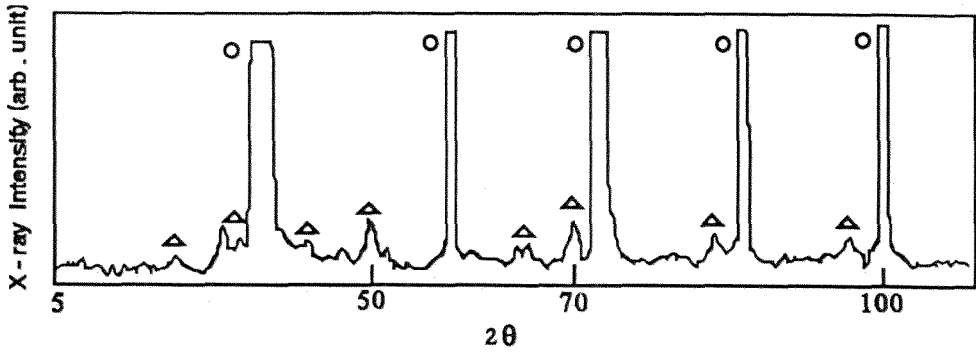


Figure 3. X-ray diffraction pattern of W-0.5wt% B alloy ingot.(○:W, △:W:B)

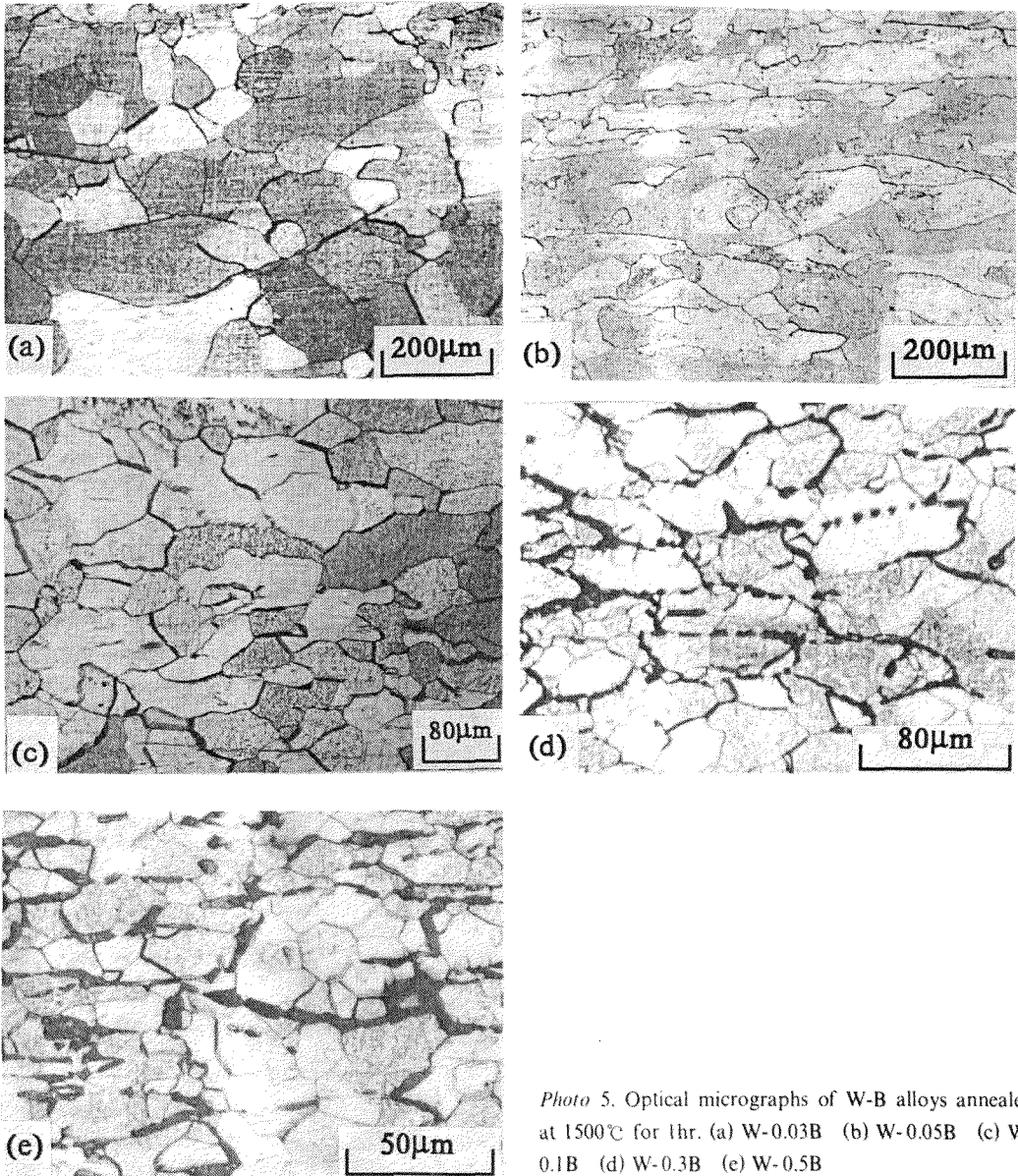


Photo 5. Optical micrographs of W-B alloys annealed at 1500°C for 1hr. (a) W-0.03B (b) W-0.05B (c) W-0.1B (d) W-0.3B (e) W-0.5B

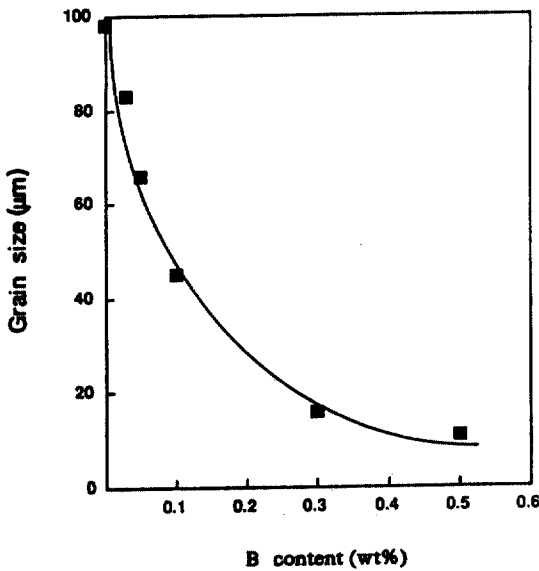


Figure 4. Relationship between recrystallized grain size and B content of W-B alloy annealed at 1500°C for 1hr.

Figure 5는 각 온도에서 1시간 열처리하였을 때의 경도값의 변화를 보여주고 있다. B의 첨가량이 증가할수록 경도값이 상승하였는데, 이는 석출된 보라이드의 경도값이 W보다 크고 재결정립이 작기 때문이다. W-B 합금의 50%-1시간 재결정온도는 W에 비해 100~250°C 상승하였는데, 이것은 B량이 증가함에 따라 재결정 억제효과가 더욱 커지기 때문이다.

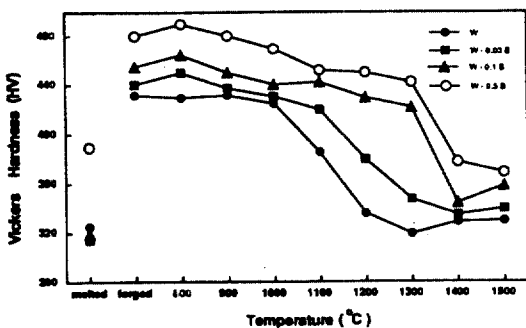


Figure 5. Changes in Vickers hardness of W-B alloys with annealing temperatures.

4. 결 론

플라즈마 아크 용해장치를 제작하여, 용해시 미량 첨가된 B가 W의 미세조직 변화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 아크를 용해하여 크기가 10mm×8mm×110mm인 W-B 합금을 제조하였다.

2. 0.05 wt% 첨가시 B의 입자미세화 효과가 나타나며, 0.1 wt% 첨가시에는 뚜렷하였다. 고용한도인 1 wt% B 이내에서는 B의 첨가량에 따라 결정립도는 급격히 감소하였다. 0.3wt% 이상 첨가시에는 세포조직이 형성되었는데, B의 첨가량의 증가에 따라 세포조직이 미세화되었다. 세포조직을 AES와 XRD 분석결과 B가 고용된 초정 W과 W+W₂B의 공정조직임을 확인하였다.

3. B의 첨가량이 증가할수록 50%-1시간 재결정온도가 순수 W에 비해 100~250°C 증가하는 것을 알 수 있었고 재결정립도는 150°C에서 0.5wt% 첨가시 11μm로 미세화되었다.

5. 참고문헌

1. W. C. Roman, *Plasma Processing and Synthesis of Materials symposium*, J. Szekely and D. Apelian(Ed), p61, Elsevier Science Publishing Co., Inc. New York (1984).
2. S. W. H. Yih and C. T. Wang, *Tungsten*, p 117, Plenum Press, New York and London(1974).
3. G. T. Hahn, A. Gilbert and P. T. Jaffee, *Refractory Metals & Alloys II*, Vol. 17, p 23 Interscience new York & London(1962).
4. A. Joshi and D. F. Stein, *Met. Trans. A*, 1, 2543 (1970).
5. K. B. Povarova, Yu. O. Tolstobrov, A. P. Popov and K. I. Konovalov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metallurgy*, No. 1, 76 (1990).
6. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM (American Society for Metals) Metals Park, Ohio, 1, 397 (1986).
7. R. Elst, J. Van Humbeeck, M. Meeus and L. Delaey, *Z. Metallkde*, 77, 421 (1986).
8. S. Ueda, M. Ishikawa and N. Ohaski, "Boron in steel", S.K. Banerji and J. E. Norral(Ed.), p 181, Met. Soc. of AIME(1980).