

W-Ni-Fe 중합금의 미세조직 변화에 대한 μ -phase의 영향

김대건¹ · 김은표* · 김영도

한양대학교 재료공학부

*국방과학연구소

Effect of μ -Phase on Microstructural Change of W-Ni-Fe Heavy Alloys

Dae-Gun Kim¹, Eun-Pyo Kim* and Young Do Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*Agency for Defense Development, Dae-jon 305-600

(2001년 11월 28일 받음, 2001년 12월 18일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, the 95W heavy alloys of 3/7, 5/5 and 7/3 of Ni/Fe ratio were sintered at the temperature range between 1420 and 1480°C for 1h and their microstructures were discussed for an effect of the μ -phase (Fe_7W_6) on the microstructure. The μ -phase was observed in the only 95W-1.5Ni-3.5Fe alloy of 3/7 and it is thought to be formed and grown from the surface of the W particle. The W particle was surrounded with the μ -phase and there were only the W particles and this phase without Ni-Fe-W matrix at the most part. The μ -phase changed the inter-phase structure in the alloy and the grain growth of the W was suppressed because of interrupting the solution-precipitation of the W. The W content in the matrix was considered to be lowered due to the interruption of the solution-precipitation and the formation of the μ -phase in the matrix.

Key words : W-Ni-Fe heavy alloy, Ni/Fe ratio, μ -phase

1. 서 론

액상소결로 제조되는 W-Ni-Fe 중합금은 일반적으로 치밀하며 기계적 성질이 우수하다. 16~18.5g/cm³의 높은 밀도와 800~1400MPa의 인장강도 뿐만 아니라 5~30%의 연신율을 갖고 있다. 이렇게 우수한 기계적 성질을 가진 W-Ni-Fe 중합금의 미세조직은 구형의 W 입자와 W를 함유한 Ni-Fe 합금의 네트워크로 구성되어 있다.¹⁾ 이러한 W 중합금은 평형추, 방사능 차폐체와 운동 에너지탄의 관통자 등과 같은 고밀도의 부품에 적용된다.^{2~4)}

W-Ni-Fe 중합금의 기계적 성질에 영향을 미치는 인자로는 W의 함량, 합금원소의 조성비, 불순물, 제4원소의 첨가, 환원 및 소결온도, 소결 분위기, 냉각속도, 열처리와 계면 상태 등으로 나눌 수 있다.^{1,5)} 치밀화를 증진시켜 주는 합금원소의 특징으로서 합금원소로 W 고용도가 높아야 하고 W으로의 합금원소 고용도는 낮아야 하는데 이는 기지상을 통해서 W의 물질 이동이 빨라 치밀화가 촉진되기 때문이다. 합금원소로 Ni과 Fe는 이러한 조건을 만족시켜 주는데 Ni/Fe 함량비에 따라 미세조직의 차이가 발생한다고 알려져 있다.¹⁾

W-Ni-Fe 중합금에서 Ni/Fe 함량비가 높아지면 기지상 내의 W의 용해도가 증가할 뿐만 아니라 W의 contiguity가 감소하기 때문에 인장강도와 연신율이 향상된다.^{6,7)} 그

러나 Ni/Fe 함량비가 4보다 커지면 즉, 8/2를 초과한 조성으로 대략 950°C보다 높은 온도에서 서냉하면 Ni-W 금속간 화합물이 형성될 수 있어 기계적 물성에 악영향을 미치게 된다고 한다.⁷⁾ 그런데 Ni/Fe 함량비가 1보다 작아지면, 고온 안정상인 μ -phase (Fe_7W_6)가 형성되어 매우 취약한 기계적 특성을 나타낸다고 알려져 있다.⁷⁾ μ -phase는 일반적으로 rhombohedral 구조의 B_7A_6 로 나타낼 수 있는데 주기율표상에서 B는 Mn의 오른쪽, A는 왼쪽에 위치한 원자들로서 Guillermet 등은 Fe-Ni-W계에서 Fe_7W_6 에 Fe 원자를 치환해 Ni이 들어갈 수 있다고 하였다.⁹⁾ 또한 Henig 등은 Fe가 많은 조성에서는 1000°C 이하에서도 FeW가 형성되어 기계적 성질을 저하시킨다고 하였다.⁹⁾

이러한 연구들은 상의 열역학적 안정성 또는 결정학적 구조와 기계적 성질에 관한 논의가 대부분이며 μ -phase 형성에 의한 W-Ni-Fe 중합금의 미세조직적 변화에 대한 고찰은 거의 없다. 이에 본 연구에서는 이러한 금속간 화합물 중에서 고온에서 안정한 금속간 화합물인 μ -phase의 형성을 관찰하고 이것이 미세구조에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

W-Ni-Fe 중합금을 제조하기 위하여 평균입도 1.87 μ m를 가지는 99.9% 순도의 W 분말 (대한중석), 평균입도

† E-mail: gun@ihanyang.ac.kr

4.0 μ m를 가지는 99.9% 순도의 Ni 분말 (Aldrich)과 평균 입도 2.0 μ m를 나타내는 99.9% 순도의 Fe 분말 (BASF)을 사용하였다. 각 분말의 형태는 다각형, spiky와 구형이었다. 각각의 분말은 질량비로 95%W-1.5%Ni-3.5%Fe, 95%W-2.5%Ni-2.5%Fe와 95%W-3.5%Ni-1.5%Fe의 조성이 되도록 칭량한 후 3차원 혼합기에서 30분간 예비 혼합하였다. 혼합한 분말은 원통형 다이에서 200MPa의 압력으로 1분간 유지하여 성형하였다. 각 성형체는 1420에서 1480 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 1시간씩 수소분위기로 소결한 후 로냉하였다.

SEM (scanning electron microscope)을 통해 BSE (back scattered electron) 모드로 소결체의 미세조직을 관찰하였으며 기지상과 μ -phase의 조성을 EDS (energy dispersive spectroscope)를 통해서 분석하였다. 또한

Image Tool 2.0을 통해서 BSE 이미지로 관찰된 미세조직에서 800개 이상의 W의 평균 입자 크기를 측정하였다.

시편의 효율적인 표시를 위하여 각 시편은 편의상 XY-Z로 조성과 소결온도를 표시하였다. X는 Ni 함량을, Y는 Fe 함량을 나타내며 10배로 표시하였고, Z는 소결온도를 나타내는 것이다. 예를 들면 3515-1480은 95%W-3.5%Ni-1.5%Fe 조성의 분말을 1480 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 소결한 시편을 나타내는 것이다.

3. 결과 및 고찰

W-Ni계와 W-Fe계의 이원계 상태도에 따르면 W-Ni-Fe 중합금의 제조시, 많은 금속간 화합물들이 형성될 수 있음을 알 수 있다.^{10,11)} 특히, W-Fe계에는 1190~1637 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 안정한 μ -phase (Fe_7W_6)가 존재함을 알

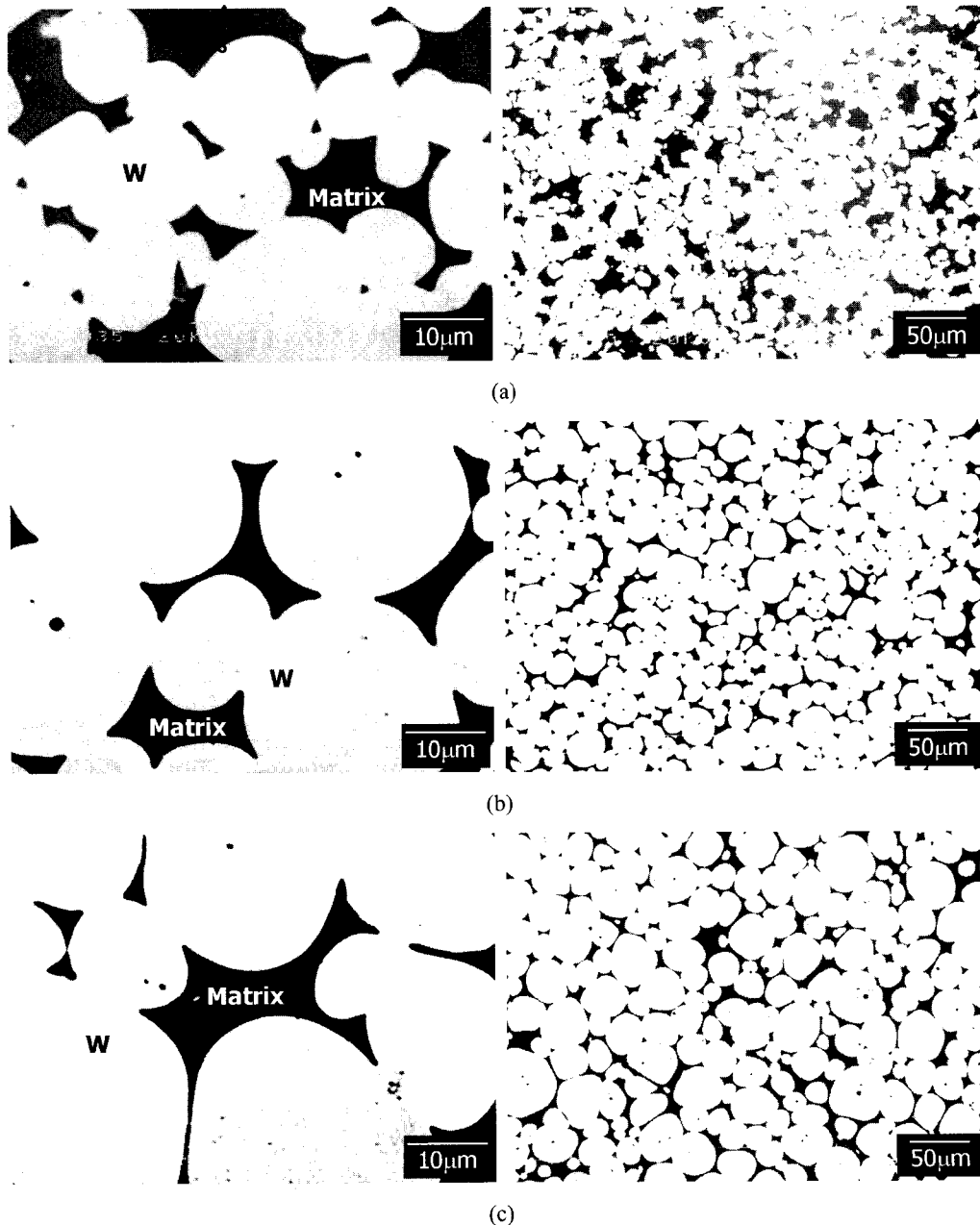


Fig. 1. Microstructures of the polished surfaces of 1535-1480 (a), 2525-1480 (b) and 3515-1480 (c).

Table 1. Contiguity of W particle in the sintered microstructure.

	No. of W/W grain boundary	No. of W/matrix interphase	Contiguity
1535-1480	104	109	0.49
2525-1480	58	99	0.37
3515-1480	41	76	0.35

수 있는데 이 상은 다른 금속간 화합물과는 달리 고온 안정 상이다. W-Ni-Fe계에서 μ -phase는 Ni/Fe 함량비가 1 미만인 경우, 즉 Ni 보다 Fe가 더 많은 조성에서 생성된다고 알려져 있는데⁶⁻⁸⁾, 고온 안정상이기 때문에 한번 생성되면 제거하기가 어렵다.

Fig. 1은 각 조성의 합금을 1480°C에서 1시간 동안 액상 소결한 소결체의 미세조직을 SEM의 BSE 모드로 관찰한 사진이다. 밝은 회색으로 관찰되는 부분은 W 입자이며 검은색으로 보이는 부분은 기지상이다. 1535-1480을 관찰한 Fig. 1(a)의 경우, 밝은 색의 미세한 W 입자들로 구성되어 있고 W 입자 주위에 진한 회색의 제3상이 관찰된다. Fig. 1(b)와 (c)의 2525-1480과 3515-1480에서는 관찰되지 않는 이러한 제3상은 EDS 분석결과, Fe/W 원자비가 약 6.9/5.8 정도로 나타나며 약간량의 Ni이 고용되어 있는 μ -phase⁹⁾로 판단된다. 이러한 μ -phase는 부분적으로 W 입자를 둘러싸고 형성되어 있지만 대부분의 경우에는 Fig. 1(a)와 같이 W 입자들 사이를 완전히 채우고 있는 불균일한 분포를 나타내고 있다. Fig. 1(b)와 (c)에서는 성장한 W 입자들과 균일하게 분포하는 기지상으로 전형적인 W 중합금의 미세조직을 나타내고 있다.

μ -phase의 생성으로 W-Ni-Fe 합금내에서의 계면은 μ -phase가 존재하지 않을 때의 W/W과 W/기지상의 계면에서 W/W, W/ μ -phase와 μ -phase/기지상의 계면으로 바뀌게 된다. Fig. 1(b), (c)와 같이 W/기지상의 계면에서는 작은 dihedral angle을 갖지만 1535의 경우에는 Fig. 1(a)와 같이 W/ μ -phase의 계면을 갖으며 W과 μ -phase는 상대적으로 큰 dihedral angle을 갖는 것으로 관찰된다. 결과적으로 1535-1480에서는 Table 1과 같이 W 입자의 contiguity가 크게 나타났다. Contiguity(C_{ss})는 미세조직 사진에서 2차원 시험 선(test line)을 그은 후 입자들간의 접촉 수(S_{ss})와 기지상과 입자간의 접촉 수(S_{sl})를 측정하여 $C_{ss} = S_{ss} / (S_{ss} + S_{sl})$ 으로 계산할 수 있다.¹²⁾ Table 1은 1480도에서 1시간 동안 액상소결한 각 조성의 소결체 미세조직 사진에서 같은 길이의 평행선 5개에서 측정된 접촉 수를 이용해 계산한 W 입자의 contiguity를 나타낸 결과이다. 1535-1480의 경우, 0.49로써 2525-1480이나 3515-1480의 0.38과 0.35보다 상당히 큰 경향을 나타내고 있다.

그리고 1535시편의 미세조직에서는 W 입자들이 불규칙하며 다소 각진 형태를 갖고 있는 것이 관찰되었다. 이는 W 입자가 μ -phase에 둘러싸여 있기 때문에 W/기지상의 계면과 달리 W/ μ -phase 계면을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 μ -phase가 형성된 1535-1480의 경우에

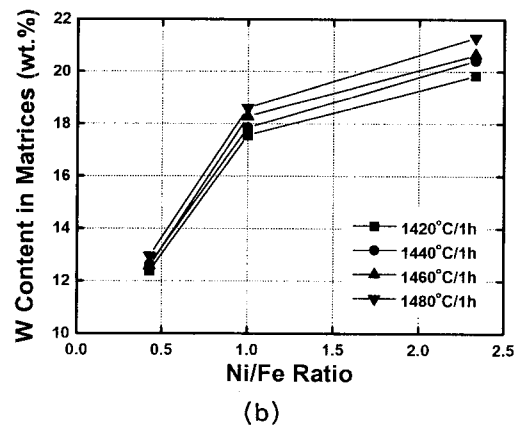
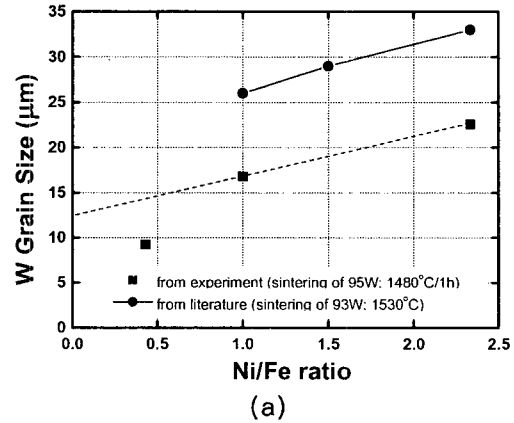


Fig. 2. W grain size (a) and content in the matrices (b) with variation of Ni/Fe ratio.

는 기지상의 분포가 매우 불균일할 뿐만 아니라 W 입자 사이를 대부분 μ -phase가 채우고 있고 Fig. 1(b), (c)와 달리 Fig. 1(a)에서는 W 입자들은 응집된 형태로 관찰된다. 이것은 μ -phase가 존재하기 때문에 적은 량의 액상이 W 입자들 사이로 침투해 들어가지 못한 결과로 판단된다.

Fig. 2(a)는 1535-1480, 2525-1480과 3515-1480에서 W 입자크기를 Image Tool 2.0으로 분석한 결과와 Spencer의 결과⁶⁾를 함께 도시한 그래프이다. Spencer의 결과는 93%의 W 함량의 시료를 1530°C에서 소결한 후 W 입자크기를 측정된 결과이다. μ -phase가 W 입자의 표면에서 생성, 성장하여 W 입자를 에워싸는 경우에는 W 입자가 기지상과 분리되기 때문에 W 입자가 기지상에 에워싸여 있을 때보다 용해-재석출에 의한 W 입자의 성장이 둔화되었다. W의 용해도가 큰 Ni의 함량이 상대적으로 많을 때 용해-재석출이 활발하여 W 입자의 성장이 증대된다. Spencer의 결과에 따르면 Ni/Fe 함량비에 따라 2.5/2.5부터 3.5/1.5 범위에서 W 입자의 크기 변화는 선형적인 관계를 갖는다.⁶⁾ 이러한 선형적인 관계로 본 실험에서의

Table 2. W content in the matrix calculated through rule of mixture.

Sintering temperature (°C)	1420	1440	1460	1480
W solubility in Ni (wt%)	39.2	39.4	39.6	39.8
W solubility in Fe (wt%)	24.2	25.7	27.2	28.6
95W-1.5Ni-3.5Fe	28.7	29.81	30.92	31.96
95W-2.5Ni-2.5Fe	31.7	32.55	33.4	34.2
95W-3.5Ni-1.5Fe	34.7	35.29	35.88	36.44

1535-1480에서 W의 입자 크기를 예측한다면 약 $14\mu\text{m}$ 정도의 평균값을 가질 것이다. 2525-1480과 3515-1480의 경우에는 이러한 비례관계를 따르지만 μ -phase가 생성되는 1535-1480 시편의 경우에는 이러한 선형적인 관계를 따르지 않고 약 $9.24\mu\text{m}$ 의 매우 작은 W 입자크기를 나타낸다. Fig. 2(a)와 같이 1535-1480의 W 평균 입자 크기가 선형적인 관계보다 상대적으로 작은 것은 μ -phase의 형성에 의한 것으로, μ -phase가 W의 표면에 생성되어 성장하기 때문에 W의 용해-재석출을 효과적으로 억제하여 입자 성장이 둔화된 결과로 판단된다.

Fig. 2(b)는 기지상내의 W 함량을 Ni/Fe 함량비에 따라 나타낸 결과이다. EDS 분석결과는 5군데 이상에서 실시하여 평균값으로 나타내었다. 기지상내의 W 함량 또한 W 입자 크기와 마찬가지로 1535의 경우 상대적으로 매우 작은 값을 나타내었다. 2525나 3515의 경우에는 소결온도가 증가할수록 기지상 내의 W 함량이 증가하는 것을 볼 수 있으나 1535의 경우에는 W 함량의 증가는 미미하게 나타났다. 이것은 앞서 기술한 바와 같이 μ -phase가 W의 용해-재석출을 방해하였을 뿐만 아니라 기지상 내에 용해되어 있던 W이 Fe와 함께 μ -phase를 형성하는 데 소모되었기 때문이라고 판단된다. 혼합법칙을 이용하여 각 소결체 기지상 내의 W 함량을 계산한 결과, Table 2와 같이 Ni/Fe 비에 따라 약간씩 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 물론 서냉하여 상온에서 측정된 기지상 내의 W 함량보다 매우 큰 값을 나타내지만 Ni/Fe 비에 따른 기지상 내의 W 용해도와의 관계를 알 수 있다. 이러한 혼합법칙으로 계산한 기지상 내의 W 함량과 비교하기 위하여 1480°C에서 1시간 소결한 후 수냉한 시편의 EDS 분석결과, 1535, 2525와 3515 시편의 기지상 내의 W 함량은 각각 14.05, 22.46과 24.63 (wt%)를 나타내었다. 2525와 3515 시편에서 서냉하였을 때보다 수냉하였을 때, 기지상 내의 W 함량이 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 급냉한 1535 시편에서는 기지상 내의 W 함량은 서냉한 것 (12.96wt%)과 큰 차이가 없다. 액상소결 후 서냉할 경우, 온도가 점차 낮아지면서 기지상 내의 고용도가 낮아지기 때문에 고용도 이상 용해되었던 W은 석출되기 때문에 급냉하였을 때보다 기지상 내의 W 함량이 작게 된다. 그러나 μ -phase가 기지상으로의 W 확산을 지연시키고 이미 소결중에 μ -phase를 형성시키며 기지상의 Fe는 소모되어 Ni/Fe 비가 증가되기 때문에 1535-1480의 경우에는 서냉한 것과 급냉한 시편의 기지상 내 W 함량에 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

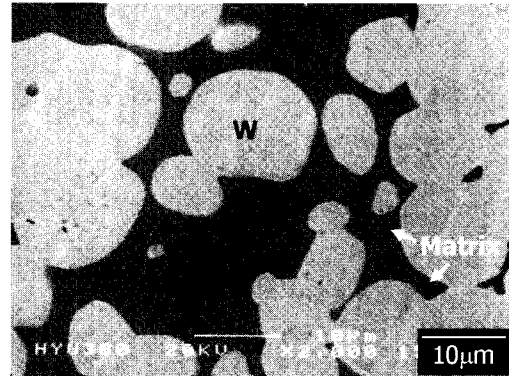
Fig. 3 BSE image of W grains surrounded by μ -phase in 1535-1480 specimen.

Fig. 3은 1535-1480의 단면을 BSE 모드로 관찰한 사진으로 μ -phase가 W 입자를 에워싸고 있는 것을 알 수 있다. 통상적으로 W 중합금을 액상소결로 제조할 경우, W의 입자 성장을 억제하기 어렵다. 류 등⁴⁾은 93W-5.6Ni-1.4Fe 중합금을 기계적 합금화한 후 2단계 소결법에 의해 $20\mu\text{m}$ 이하로 W 입자를 미세화시켜 기계적 성질을 향상시켰다. 그러나 일반적으로 W 입자를 $10\mu\text{m}$ 내외로 미세화할 수 있는 뚜렷한 방법은 없다. 그러나 Fig. 3과 같이 W 입자를 에워싸며 형성된 μ -phase는 W 중합금 제조시 입자 성장을 억제하여 W의 입자 미세화에 응용할 수 있으리라 기대한다.

4. 결 론

Ni/Fe 함량비가 약 0.43인 95W-1.5Ni-3.5Fe 중합금은 소결공정 중에 μ -phase (Fe_7W_6)가 형성되는데 이는 W 입자의 표면에서 생성, 성장하여 매우 불균일하게 분포한다. 이러한 μ -phase가 형성되었을 때, 합금내에 W/ μ -phase와 μ -phase/기지상의 새로운 계면을 형성시켜 W/ μ -phase 계면의 상대적으로 큰 dihedral angle로 인해 W 입자의 contiguity가 증가되며 또한 다소 작진 형태의 W 입자들이 관찰된다. μ -phase의 생성은 W의 용해-재석출을 억제하여 W 입자 성장을 둔화시켜 W 입자의 미세화를 유도하고 기지상의 W 함량을 감소시킨다.

감사의 글

이 논문은 2000년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었음.

참고 문헌

1. Eun-Pyo Kim, Ph. D. thesis, Hanyang. Univ. (1998)
2. S.W.H. Yih, C.T. Wang, Tungsten, Plenum Press, New York, **413** (1979).
3. R.M. German, Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, **4** (1985).
4. H.J. Ryu, S.H. Hong, W.H. Baek, J. Mat. Processing Tech., **63**, 292 (1997).
5. B.C. Muddle, Met. Trans., **15A** 1089 (1986).
6. J.R. Spencer, J.A. Mullendore, Tungsten and Tungsten Alloys, TMS edited by A. Bose. and R.J. Dowing, **111** (1992).
7. S.G. Caldwell, Tungsten and Tungsten Alloys, TMS, edited by A. Bose, and R.J. Dowing, **89** (1992).
8. A.F. Guillermet, L. Ostlund, Met. Trans., **17A** 1809 (1986).
9. E.T. Henig, H. Hofmann, G. Petzow, 10th Plansee Seminar **335** (1981).
10. S.V.N. Naidu, A.M. Sriramamurthy, P.R. Rao, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol.3 edited by T.B. Massalski, etc. 2282-2283 (1990).
11. S.V.N. Naidu, A.M. Sriramamurthy, P.R. Rao, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol.2 edited by T.B. Massalski, etc. 1791-1793 (1990)
12. R.M. German, Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, INC., New York **256** (1996).