

## 초음파 밀링 공정을 이용한 텅스텐 중합금 나노복합분말의 제조

이승철 · 이창우 · 정성수 · 차범하 · 이재성\*  
한양대학교 금속재료공학과

### Synthesis of Tungsten Heavy alloy Nanocomposite Powder by Ultrasonic-milling Process

Seung-Chul Lee, Chang-Woo Lee, Sung-Soo Jung, Berm-Ha Cha and Jai-Sung Lee\*  
Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea  
(Received March 9, 2007; Accepted March 28, 2007)

**Abstract** Ultrasonic-milling of metal oxide nanopowders for the preparation of tungsten heavy alloys was investigated. Milling time was selected as a major process variable. XRD results of metal oxide nanopowders ultrasonic-milled for 50 h and 100 h showed that agglomerate size reduced with increasing milling time and there was no evidence of contamination or change of composition by impurities. It was found that nanocomposite powders reduced at 800°C in a hydrogen atmosphere showed a chemical composition of 93.1W-4.9Ni-2.0Fe from EDS analysis. Hardness of sintered part using 50 h and 100 h powder samples was 399 Hv and 463 Hv, respectively, which is higher than the that of commercial products (330-340 Hv).

**Keywords** : Tungsten heavy alloys, Ultrasonic-milling, Nanocomposite powder

#### 1. 서 론

텅스텐 (W) 중합금은 90 wt% 이상의 W과 Ni-Fe 또는 Ni-Cu 합금의 기지상으로 이루어진 복합재료로서 액상소결방법에 의해 제조된다. 이 합금은 밀도와 강도가 높고 연신율이 우수할 뿐만 아니라, 내식성이 크기 때문에 장갑판 파괴용 탄두, 항공기 평형추 및 방사선 물질 저장용기 등으로 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 텅스텐 중합금의 기계적 특성은 W/W 계면, W/matrix 계면의 상태 및 분율에 따라 큰 영향을 받으며 제조 조건에 따라 최종 제품의 성능이 결정된다. 약한 W/W 계면을 강한 W/matrix 계면으로 변화시키기 위해서는 텅스텐 입자의 미세화뿐만 아니라 성분 원소간의 혼합도를 높이는 것이 중요하며 불순물 유입은 최대한 억제되어야 한다<sup>2-5)</sup>. 텅스텐 중합금 입자의 미세화와 성분 원소의 혼합을 위해 기계적 합금화법 (mechanical alloying, MA)이 보편적으로 사용되고

있지만 공정의 특성상 불순물의 제어가 어렵다는 단점이 있다<sup>6)</sup>.

따라서 본 연구에서는 텅스텐 중합금용 분말재료에서 요구되는 전술한 조건을 모두 충족시키기 위해 초음파 밀링 공정을 제안하였다<sup>7)</sup>. 초음파 밀링 공정은 초음파가 액중에 조사될 때 생기는 기체 분자가 공동화(cavitation) 효과로 인해 소멸되는 순간 발생하는 높은 에너지를 이용한 것으로서 입자의 미세화와 균일한 혼합뿐만 아니라 불순물 유입 가능성을 최소화하여 기존의 기계적 합금화 공정에서 나타난 단점들을 극복할 수 있을 것으로 기대된다<sup>8)</sup>. 이에 본 연구에서는 초음파 밀링시간을 공정변수로 하여 분쇄 및 혼합한 W-Ni-Fe 복합산화물의 입자크기 및 기공구조에 따른 분말특성, 그리고 그에 따른 환원거동을 조사하였다. 아울러 텅스텐 중합금 나노복합분말로부터 제조된 소결체의 미세조직과 기계적 특성간의 상관관계를 조사하여 공정조건과 재료특성간의

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-4054; E-mail : jslee@hanyang.ac.kr]

상관관계를 이해하고 초음파 밀링공정의 대량생산에 따른 산업적 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 텅스텐 중합금 나노 복합 분말의 합성을 위해 사용된 출발시료는, 텅스텐의 경우, 순도 99.5% 이상, 평균입도 50  $\mu\text{m}$ 의 W blue powder 이었으며, Ni는 순도 99.9%, 평균입도 7  $\mu\text{m}$ 의 NiO, 그리고 Fe는 순도 99.9%, 평균입도 1  $\mu\text{m}$ 의  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이었다. 각 산화물 분말을 최종 조성이 무게비로 93W-4.9Ni-2.1Fe가 되도록 칭량하여 3차원 혼합기에서 1 h 동안 1차 전식 혼합하였다. 이후 1차 전식 혼합분말을 이용하여 자체 제작한 초음파 밀링 bath에서 각각 50 h와 100 h 동안 초음파 밀링을 실시하였다. 이 때, 볼과 분말의 중량비는 10:1이었으며, 볼의 재질은 스테인레스강(STS 304)이었다. 초음파 밀링 과정에서 산화물 입자의 응집현상 방지 및 cavitation효과를 위한 용매제로 메틸알코올(순도 99%)을 50 ml 첨가하였다. 분쇄한 산화물 분말은 80°C에서 24 h 동안 건조하여 알코올을 제거하였고

볼과 함께 100 mesh로 체질하였다.

산화물 분말의 수소환원 조건을 조사하기 위해 thermogravimetry (TG)를 이용하였으며, 이 결과를 바탕으로 산화물 복합분말의 수소환원 조건을 결정하였다(800°C, 1 h). 산화물 및 환원분말의 결정상과 화학적 조성은 각각 X-ray diffractometry (XRD)와 energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)로 분석하였으며, 분말의 형상을 포함한 미세구조적 특성은 scanning electron microscopy (SEM)로 관찰하였다. 또한 비표면적과 미세기공분포는 BET로 측정하였다. 텅스텐 중합금 나노 복합분말의 소결특성을 평가하기 위해 환원분말을 500 MPa의 압력으로 성형한 후, 수소 분위기에서 1470°C로 20 min 동안 소결을 하였고 광학현미경과 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 이후, 소결체의 기계적 특성은 Vickers 경도기를 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화물 복합분말

그림 1에 50 h와 100 h 동안 초음파 밀링한 산화

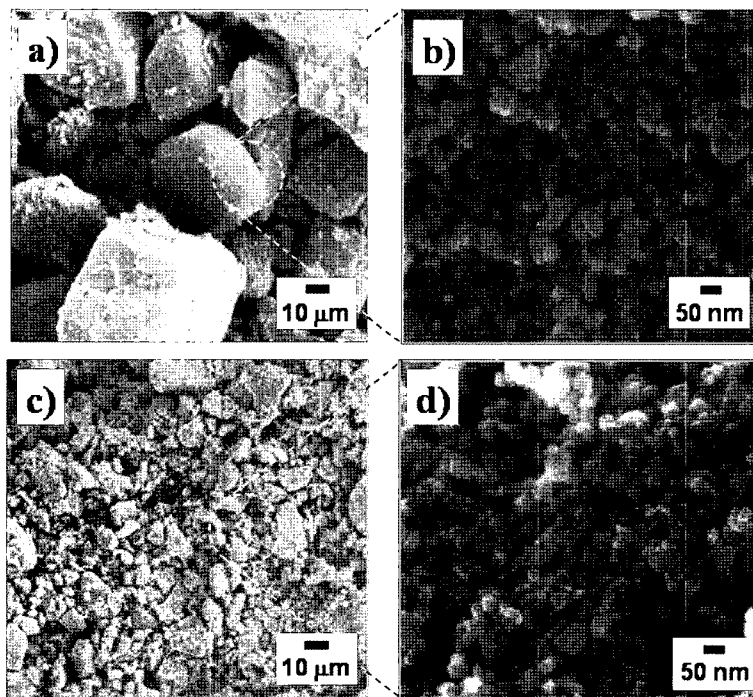


Fig. 1. SEM micrographs of oxide mixtures after ultrasonic-milling for (a), (b) 50 h and (c), (d) 100 h.

물 복합분말의 SEM 미세구조를 나타내었다. 그림에서 초기입자의 평균입도는 50 h과 100 h 시편이 각각 36 nm와 32 nm로 유사하였지만(그림 1b and 1d), 응집체의 평균입도는 각각 40  $\mu\text{m}$ 와 7  $\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다(그림 1a and 1c). 이는 초음파를 이용한 밀링과정을 통하여 산화물 분말 응집체의 분리에 따른 입도감소가 용이하게 이루어졌음을 나타내는 결과로 판단된다. 위의 결과들은 응집체의 관점에서 볼 때, 공정변수인 초음파 밀링 시간에 따라 분말의 미세구조 제어가 가능함을 제시하고 있다.

텅스텐 중합금과 같은 복합계에 초음파 밀링공정을 적용할 때 기대할 수 있는 또 다른 효과는 성분원소들의 균일한 혼합과 분산이다. 특히 Fe와 Ni의 고용 및  $\gamma\text{-FeNi}$  상과 W 입자간의 접촉관계를 고려한다면, 혼합도와 분산도를 극대화시킬 수 있는 미세구조의 설계가 무엇보다 필요하다. 이러한 관점에서 각 시편에 대해 EDS 분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 먼저 50 h 시편의 경우, W과 Ni 산화물은 균일하게 혼합되어 있는 반면, Fe 산화물은 한 응집체에 편중되어 있는 것을 알 수 있다(그림 2a). 이와는 반대로, 100 h 분말은 모든 원소

들이 응집체에 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다(그림 2b).

이와 같이 밀링시간에 따른 성분원소의 분포가 차이를 나타내는 것은 출발원료로서 각 산화물 분말 응집체의 평균입도가 다르기 때문인 것으로 해석된다. 초음파 밀링 전, 각 산화물의 응집체 평균입도는 W blue powder, NiO, 그리고  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 각각 50  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$ , 그리고 1  $\mu\text{m}$  이었다. 에탄올 내에서 공동화(cavitation)에 의해 형성된 기공의 크기가 일정하다고 가정할 때, 응집체의 파괴는 크기가 가장 큰 W 산화물부터 NiO, 그리고  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  순서로 진행될 것으로 사료된다. 따라서 50 h 분말에서는 W 산화물과 NiO의 분포만이 균일하였으나, 100 h 분말에서는 모든 산화물 분말의 밀링이 이루어져 각 성분원소들의 분포가 균일해졌음을 알 수 있다.

그림 3은 초음파 밀링 후 복합산화물 분말에 대한 XRD 패턴을 나타내고 있다. 밀링시간과는 무관하게 모든 복합산화물 분말은 밀링 전과 마찬가지로  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{2.9}$ , NiO, 그리고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상으로 이루어져 있으며,

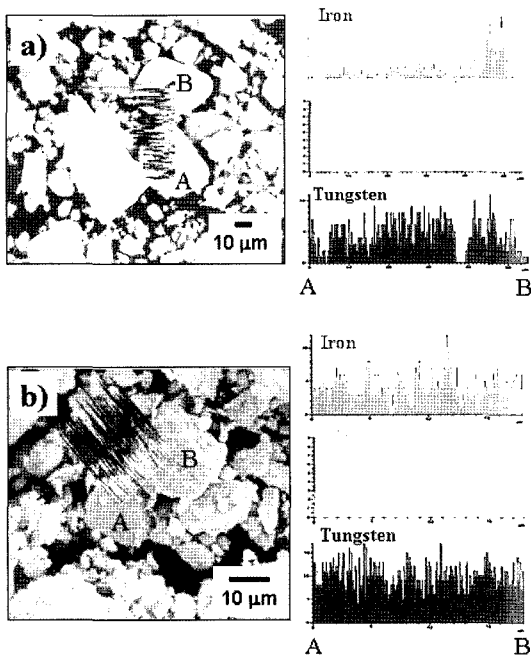


Fig. 2. SEM micrographs and EDS patterns of oxide mixtures ultrasonic-milled for (a) 50 h and (b) 100 h.

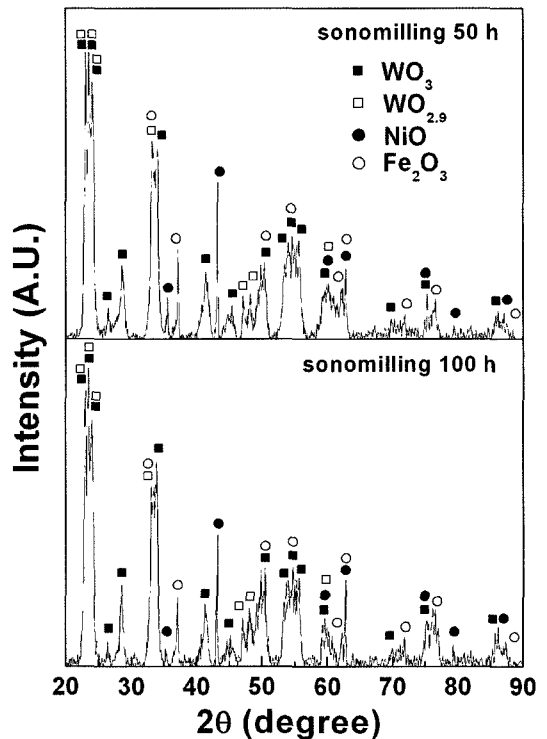


Fig. 3. XRD patterns of oxide mixtures after ultrasonic-milling for (a) 50 h and (b) 100 h.

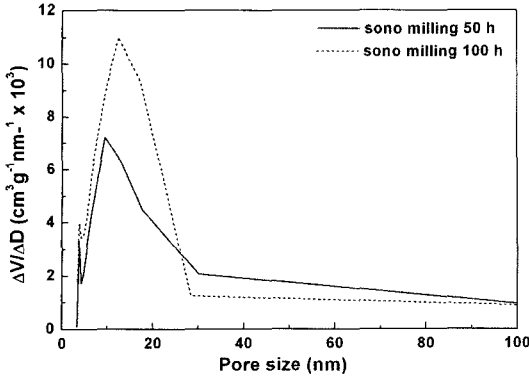


Fig. 4. Pore size distribution of ultrasonic-milled oxide powder mixtures.

다른 상 혹은 특정상에 대한 부피분율의 증가와 같은 특이점은 발견되지 않았다. 따라서 위의 결과들은 불순물의 혼입과 결정상의 변화에 대한 초음파 밀링 공정의 안정성을 보여주는 것으로 판단할 수 있다. 또한 BET로 측정된 복합산화물 분말의 비표면적은 50 h 분말이 18.5 m<sup>2</sup>/g, 100 h 분말이 27.7 m<sup>2</sup>/g을 나타내었고, 이를 바탕으로 계산한 평균입도는 각각 45.5 nm와 30.7 nm이었다. 그림 1의 SEM 결과에서 두 분말의 평균 입도가 유사하였지만, BET 결과에서 차이가 나는 이유는 50 h 분말의 응집체 크기가 100 h 분말의 경우보다 크기 때문인 것으로 판단된다.

이와 같이 응집체 크기의 차이는 분말의 수소환원 거동에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요소이기 때문에, 응집체와 미세기공간의 관계를 조사하기 위하여 BET를 통하여 미세기공 분포를 측정하였다(그림 4). 그림에서 50 h 분말과 100 h 분말은 10~12 nm의 영역에서 미세기공분포 피크를 나타내는 공통적인 경향을 나타내었으나, 100 h 분말이 많은 양의 미세기공을 갖고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 기공의 평균크기는 SEM, XRD, 그리고 비표면적을 통해 구한 초음파 밀링분말의 평균입도보다 미세한 것을 알 수 있다. 초음파 밀링시간이 증가함에 따라 미세기공의 크기가 30 nm 이하로 제한되고 그 양이 증가하는 것은 밀링을 통한 응집체의 분쇄와 혼합이 원활하게 이루어졌다는 증거로 해석된다. 그러나 수소환원 과정에서 일어나는 수증기 방출과의 관계로부터, 환원분말의 특성에 영향을 미치는 미세기공의 크기와 양이 제어되어야 할 것으로 판단된다.

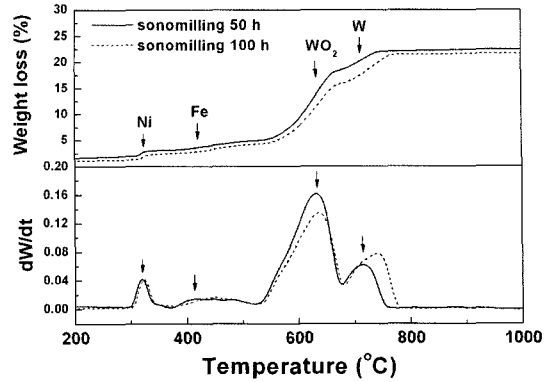


Fig. 5. TGA plots for oxide mixtures ultrasonic-milled for 50 h and 100 h up to 1000°C in hydrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min.

### 3.2. 수소환원거동

수소분위기에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 환원하는 과정 중, 50 h과 100 h 복합 산화물 분말이 나타내는 TG 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 수소환원에 의한 무게 감소는 300°C에서 시작되었고, 4개의 변곡점을 나타내며 800°C에서 종료되었다. 첫 번째와 두 번째 피크는 각각 NiO와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원반응에 의한 것이며, 보다 높은 온도에서 나타나는 세 번째와 네 번째 피크는 텅스텐 산화물의 환원에 의한 것으로 WO<sub>3</sub>의 환원경로가 두 단계 즉, WO<sub>3</sub>에서 WO<sub>2</sub>로의 1차 환원 후에 다시 WO<sub>2</sub>에서 W로의 2차 환원이 일어난 것을 보여주고 있다<sup>9)</sup>.

TG 결과에서 특이한 점은 100 h 초음파 밀링한 분말이 50 h 보다 W의 환원 거동이 지연된다는 것이다. 이는 그림 4에서 설명하였듯이 밀링 시간이 증가함에 따라 복합 산화물 분말이 응집체 내부까지 균일하게 혼합되며, 이로 인해 수소환원시 Ni과 Fe가 600°C 이상의 온도에서 소결되면서 수증기 방출 통로 역할을 하는 미세기공을 차단하였기 때문인 것으로 사료된다<sup>10)</sup>.

### 3.3. 환원분말의 구조적 특성

그림 6은 상기한 TG 측정결과를 토대로 복합산화물 분말을 800°C까지 20°C/min으로 승온한 후 1 h 동안 환원하여 제조한 W-Ni-Fe 나노 복합 분말의 SEM 관찰 결과이다. 그림에서 50 h 초음파 밀링한 텅스텐 중합금 분말(그림 6a)의 경우 약 300~400

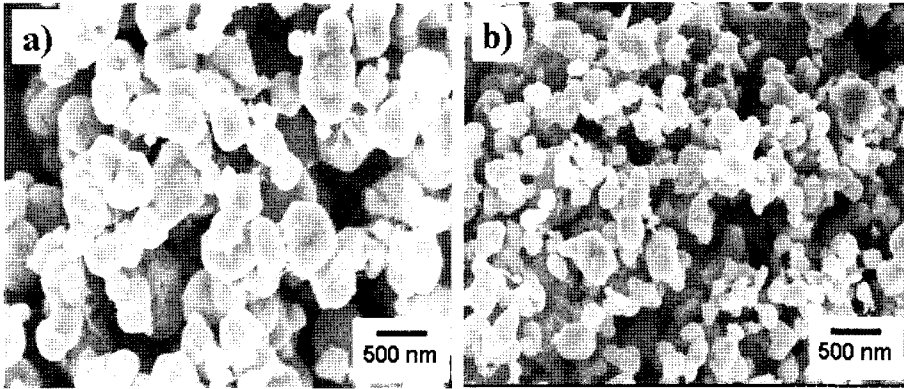


Fig. 6. SEM micrographs of nanocomposite powders reduced in a hydrogen atmosphere using (a) 50 h and (b) 100 h ultrasonic-milled in ultrasonic bath.

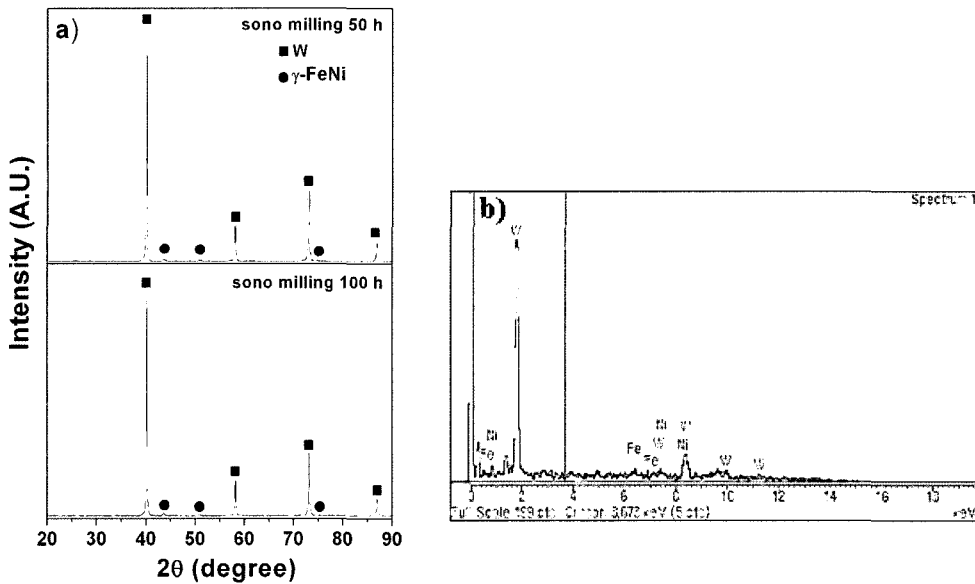


Fig. 7. (a) XRD and (b) EDS patterns of W-Ni-Fe nanocomposite powder obtained from hydrogen reduction using 100 h ultrasonic-milled oxide mixture.

nm의 입도분포를 나타내는 반면, 100 h(Fig. 6b)의 경우 약 100~200 nm 범위에서의 분포를 나타내었다. 이와 같이 100 h 초음파 밀링한 분말이 50 h 보다 평균입도가 감소하는 것은, 각 산화물의 균일한 혼합으로 인해 텅스텐 입자간 접촉빈도가 감소하여 텅스텐 입자의 성장을 억제하였기 때문이다. 또한 환원 과정 중 일어난 Ni과 Fe 분말의 소결 또한 텅스텐의 성장을 억제할 수 있었던 주된 물리적 요인으로 판단된다<sup>11,12)</sup>. XRD와 EDS를 이용하여 분석한 텅스텐 중합금 복합분말의 결정상 및 조성을 그림 7에

나타내었다. 먼저 XRD 분석결과(그림 7a), 텅스텐 중합금 분말은 W과  $\gamma$ -FeNi의 두 상으로만 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 EDS 분석결과(그림 7b), 복합분말 내 각 원소의 무게비는 93.05W, 4.91Ni, 2.04Fe로서 최종 목표조성인 93W-4.9Ni-2.1Fe에 근사한 값을 나타내었으며 위의 결과들로부터 초음파 밀링 공정에서 불순물 혼입이 최대한으로 억제되면서 분말의 혼합과 분쇄가 동시에 이루어질 수 있음을 확인하였다.

그림 8은 환원분말의 기공구조를 정량적으로 분석

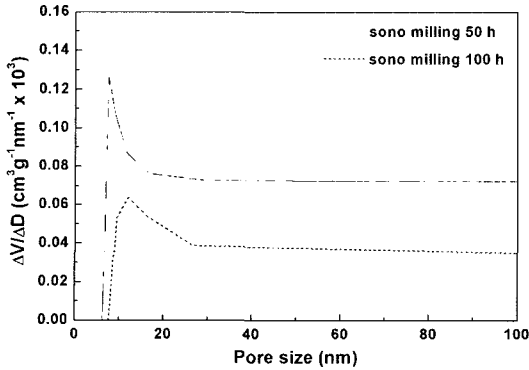


Fig. 8. Pore size distribution of nanocomposite powder obtained from 1 h hydrogen reduction at 800°C.

하기 위해서 BET를 이용하여 미세기공분포를 조사한 결과로서, 100 h 초음파 밀링한 환원분말의 미세기공의 양이 50 h에 비해 급격히 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 100 h 초음파 밀링한 산화물 복합분말의 경우 응집체의 분쇄가 용이하였고, 그로 인해 W 응집체 내부까지 균일하게 혼합된 Ni과 Fe가 환원과정 중 소결되어 W 응집체 내의 미세기공을 차단하였기 때문으로 해석된다. 이상의 결과는 특히 Fig. 4에서 나타낸 산화물의 미세기공 분포 결과와 함께 수소환원시 100 h 초음파 밀링한 산화물 복합분말의 환원거동이 지연되는 원인을 설명해 주고 있다.

### 3.4. 소결 및 기계적 특성

초음파 밀링공정을 이용하여 제조한 텅스텐 중합금용 나노복합분말을 500 MPa의 압력으로 성형하여

소결하였다. 50 h 초음파 밀링한 분말의 성형밀도는 54.1%이었으며, 100 h 분말의 성형밀도는 52.4%였다. 그림 9는 각 성형체를 1470°C에서 20 min 동안 소결한 시편의 미세조직을 나타낸 것이다.

모든 소결체의 밀도는 공통적으로 93~95%를 나타내었지만, 미세조직은 다른 양상을 보이는 것을 알 수 있다. 그림에서 50 h 밀링분말의 소결체에서는 결정 크기가 20  $\mu\text{m}$ 이며, 텅스텐과 기지상이 불균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다(Fig. 9a). 반면에 100 h 시편의 경우에는 텅스텐과 기지상이 매우 균일하게 분포하고 있으며, 텅스텐의 결정크기가 5  $\mu\text{m}$ 인 전형적인 액상 소결 미세조직을 나타내고 있다. 이는 초음파 밀링시간이 증가하면서 텅스텐과 기지상인  $\gamma\text{-NiFe}$ 가 균일하게 혼합되었고, 또한 소결 과정 중 액상의 고른 분포로 텅스텐 입자의 성장이 억제되었기 때문이다.

소결체의 기계적 특성을 조사하기 위해 200 g의 하중 하에서 Vickers 경도계를 이용하여 경도를 측정하였다. 측정결과 50 h 시편은 399  $H_v$ 를 나타냈으며, 100 h 시편은 463  $H_v$ 로 측정되었다. 경도 측정 결과에서 100 h 초음파 밀링 한 시편이 보다 높은 값을 나타낸 이유는 미세조직에서 볼 수 있듯이 50 h에서 보다 결정립 크기가 작은 텅스텐 입자가 기지상과 전체 미세구조에 걸쳐 균일하게 분포되어 있기 때문이다. 특히, 본 연구에서 사용된 시편 모두는 같은 조성의 상용 시편(Vickers 경도 : 330~340  $H_v$ )보다 높은 경도값을 나타내었음을 확인하였다. 이는 초음파 밀링을 통하여 불순물 유입이 억제되고, 균일한

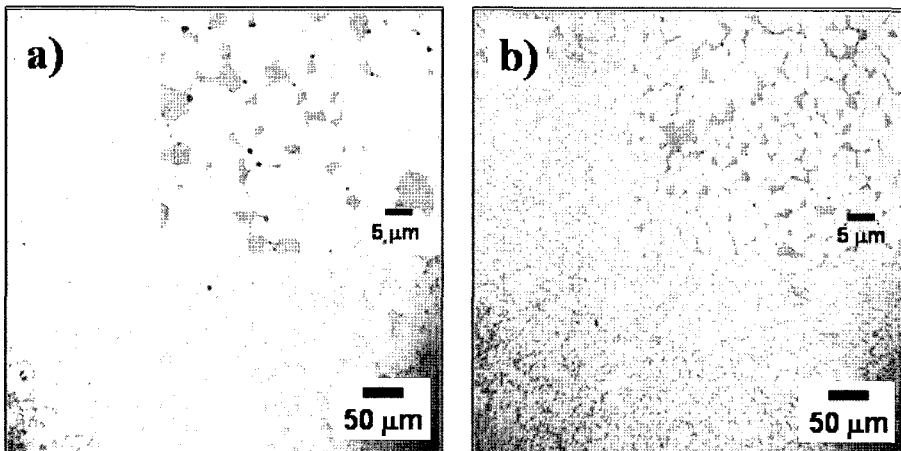


Fig. 9. Microstructures of tungsten heavy alloys; a) 50 h and b) 100 h samples sintered at 1470°C for 20 min.

분산도와 혼합도를 갖도록 제어된 분말의 미세구조가 최종 소결체의 특성에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 나타내는 의미 있는 결과라 판단된다.

#### 4. 결 론

텅스텐 중합금 나노 복합 분말을 분쇄, 혼합하는 과정 중 불순물의 유입을 억제하고 기계적 특성을 향상시키기 위해 초음파 밀링을 적용하였다. 초음파 밀링 과정에서 밀링시간을 50 h과 100 h으로 나누어 실시하였으며, 밀링시간에 따른 복합산화물, 환원분말, 그리고 소결체의 미세구조와 Vicker 경도계를 이용한 기계적 특성을 평가하였다. 100 h 시편은 텅스텐 분말의 미세화뿐만 아니라 기지상과의 균일한 혼합이 이루어졌음을 확인할 수 있었고, XRD와 EDS 분석결과 불순물의 유입은 관찰되지 않았다. 또한 100 h 시편에서 평균 5  $\mu\text{m}$  크기의 텅스텐 결정립들이 균일하게 분포하는 것을 확인하였고, 이에 대해 기계적 특성을 측정된 결과, 상용 중합금 제품(330~340 Hv)보다 우수한 기계적 특성(463 Hv)을 얻을 수 있었다. 위의 결과로부터 초음파 밀링 공정을 통한 산업적 응용 가능성을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. S. Eroglu, T. Baykara: J. Mater. Proc. Technol., **103** (2000) 288.
2. K. S. Churn and D. N. Yoon: Powder Metall., **22** (1979) 175.
3. K. T. Ramesh and R. S. Coates: Metall. Trans. A, **23** (1992) 2625.
4. H. S. Song, J. W. Noh, W. H. Beak, and S. W. Lee: J. Mater. Proc. Technol., **63** (1997) 618.
5. H. J. Ryu, S. H. Hong, and W. H. Baek: Mater. Sci. Eng., **A291** (2000) 91.
6. C. C. Koch, Y. S. Cho: Nanostructured Mater., **1** (1992) 207.
7. E. S. Yoon : Ph.D Thesis, Hanyang Univ. (2002).
8. P. M. Kanthale, P. R. Pandit, A. M. Wilhelm: Ultrasonics Sonochemistry **12** (2005) 441-452.
9. T. H. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee: Nanostruct.Mater., **9** (1997) 213
10. D. S. Venables and M. E. Brown: Thermochem. Acta, **285** (1996) 361.
11. A. K. Basu and F. R. Sale: J. Mater. Sci., **13** (1978) 2703.
12. P. Walkden, J. N. Albiston and F. R. Sale: Powder Metall., **28** (1985) 36.