W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 고밀도 복합재료 제조에 관한 기초연구(I)

장탁순 · 홍준희 · 이태행^a · 구자명^a · 송창빈^{a,*}
충남대학교 기계공학부, ^a공주대학교 신소재공학부

A Basic Study on the Fabrication of W-M(M=Cu, Sn, Ni) System High Density Composite (I)

Tak-soon Jang, Jun-Hee Hong, Tae-haeng Lee^a, Jar-Myung Koo^a and Chang-Bin Song^{a,*}

Div. of Mechanical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^aDiv. of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(Received May 29, 2009; Revised June 25, 2009; Accepted July 7, 2009)

Abstract For the purpose of obtaining basic information on the development of lead-free materials, a high density composites (a) W-Cu, (b) W-Sn (c)W-Cu-Sn and (d) W-Cu-Ni were fabricated by the P/M method. The particle size of used metal powders were under 325 mesh, inner size of compaction mould was Ø8 mm, and compaction pressure was 400 MPa. A High density composite samples were sintered at a temperature between 140°C and 1050°C for 1 hour under Ar atmosphere. The microstructure, phase transformation and physical properties of the sintered samples were investigated. As the results, the highest relative density of 95.86% (10.87 g/cm³) was obtained particularly in the sintered W-Cu-Sn ternary system sample sintered at 450 for 1hr. And, Rockwell hardness (HRB) of 70.0 was obtained in this system.

Keywords : High density composite, P/M method, Tungsten, Copper, Tin, Nickel

1. 서 론

최근 산업의 발전과 더불어 유독성 중금속(납, 수은, 카드뮴 등) 사용의 급증과 함께 전통적으로 사용되고 있는 납이나 그물 추, 레저 스포츠 및 수렵용 엽총탄환 소재인 납(lead)은 지표면의 토양이나 지하수 오염뿐만 아니라, 자연 생태계의 연쇄적인 파괴의 주범으로 알려져 있다. 그에 따른 대책으로 미국, 캐나다에서는 1990년 초부터 모든 조류 및 포유동물 수렵 시 납 탄알 사용을 전면적으로 금지하고 있으며, 국내에서도 2003년부터 레저 스포츠 클레이 사격장에서 납 탄알의 제한적 사용을 시작으로 2005년부터는 모든 클레이 사격장 및 수렵장에서 전면적으로 금지하는 등, 유독성 중금속 사용을 억제하는 규제를 법제화하여 운영하고 있다. 특히 이러한 유독성의 소화기용 납 탄알을 대체할 수 있는 소재로는, 표

1에 나타난 순금속들이 있으나, 이들 금속은 대부분 희유금속으로 분류되어 부존자원이 부족할 뿐만 아니라, 매우 고가이다.

현재 이러한 소화기 탄환용 고밀도 소재개발에 관한 연구 및 실용 특허기술의 보고는 미국이나 유럽 등 외국에서 수행된 것이 대부분이며[1-9], 그들 중에서 그림 1 및 그림 2는 미국의 Brian M. 등[5]이 무연탄환(Lead-free bullet)의 소재개발에 관한 것으로서, W, FeC, WFe 등의 고밀도 구성 물질과 그들의 결합 물질(binder)로 Sn, Bi, Zn, Al 및 Cu 등을 사용하여 주로 소결체의 밀도 및 기계적 특성을 보고하는 한편, 새로운 친환경 탄환용 소재개발을 위해서는 다음과 같은 6가지 특성이 중요함을 강조하고 있다.

- [1] 납탄과 유사한 되튐성(recoil)을 가질 것
- [2] 우수한 탄도(trajecory) 특성을 가질 것
- [3] 과도한 관통(penetration)과 도탄(ricochet)이

*Corresponding Author : [Tel : +82-41-521-9374; E-mail : cbsong@kongju.ac.kr]

Table 1. All sort of pure metals and their densities

Pure elements	Ir	Os	Pt	Re	Au	W	U	Ta	Pb	Mo
Density (g/cm ³)	22.42	22.57	21.45	21.02	19.32	19.30	19.07	16.65	11.34	10.22

Fig. 1. A bar graph of densities of powder composites.

적을 것

[4] 총열에 손상을 주지 않고, 탄두 자체의 변형이 적을 것

[5] 부식(erosion)이 적을 것

[6] 경제성(reasonable cost)이 양호 할 것

한편 국내의 경우, 이러한 새로운 친환경 탄환용 소재개발을 위해 본 연구팀에 의해 몇 년 전부터 수행해 온 텅스텐계 고밀도 복합재료에 관한 몇몇의 기초연구결과[19-26]가 전부이다. 그 밖에 W-Fe-Ni(Co)계 중합금(heavy alloy)[10-13] 및 W-Cu계 복합재료[14-18] 등에 관한 연구보고가 다수 있지만, 전자의 W-Fe-Ni(Co)계 중합금은 국방용 대전차 장갑판 파괴를 위한 관통자(penetrator)용, 후자의 W-Cu계 복합재료는 주로 전기·전자부품 소재 용에 국한된 것으로 상기한 소화기 탄환용 고밀도 소재로는 적합하지 않다.

따라서 본고는 소화기용 납 탄환을 대체할 수 있는 새로운 친환경 탄환소재 개발을 위한 일환으로, 비교적 가격적으로 저렴하고 손쉽게 입수 가능한 텅

Fig. 2. A bar graph of maximum engineering stress attained with the powder composites.

스텐(W) 금속분말을 이용하여 납(Pb)의 이론비중인 11.34 g/cm³을 목표비중으로 하여 W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 고밀도 복합재료를 P/M법으로 제조하였으며, 그에 따른 복합재료 소결체의 압축성형, 소결특성, 미세조직 관찰 및 물리적·기계적 특성 등을 보고한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 고밀도 복합재료 소결체의 원료분말은 텅스텐(2N, -1340 mesh), 구리(3N, -325 mesh), 니켈(3N, -325 mesh) 및 주석(3N, -325 mesh)으로 상용 시약용 분말이며, 고밀도 복합재료 분말시료의 총량은 납탄(Pb)의 이론비중(11.34 g/cm^3)에 맞도록 3.5 g되도록 천평하여 agate막자사발로 혼합하여 사용하였다. 표 2는 본 연구에서 W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 복합재료 설계 시 사용한 목표비중 및 화학조성이며, 혼합된 분말은 Ø8 mm 금형다이를 사용하여 400 MPa로 일방향(상하) 압축 성형하였으며, 성형된 합금분말 성형체는 튜브 전기로를 이용하여 Ar 분위기에서 소정온도($140\sim1050^\circ\text{C}$)에서 소정시간 소결하였다. 소결된 시료는 아르키메디안 비중측정법으로 비중을 측정하였으며, 그 밖에 광학현미경에 의한 미세조직 관찰 및 Rockwell 경도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 복합재료 원료분말의 압축성형

그림 3 및 그림 4는 표 1에 나타난 W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 고밀도 복합재료 소결체의 비중이 납과 동일한 비중이 되도록 (a)W-Cu 2원계, (b)W-Sn 2원계, (c)W-Cu-Sn 3원계 및 (d)W-Cu-Ni 3원계 원료분말을 각각 혼합하여 일방향으로 압축성형한 각 성형체의 외형과 성형밀도를 나타낸 것이다. 이들 성형체의 높이(H)와 직경(D)의 비율(H/D비)은 버니어 캘리퍼스로 측정한 결과 약 0.77이었다. 각 복합재료 성형체의 이론밀도에 대한 상대 성형밀도(compaction density)는 91%이상으로 비교적 높게 나타났지만, 그들 중에서도 (b)W-Sn 2원계가 95.43%(10.82 g/

Fig. 3. Photograph of compacted W-M(M=Cu, Sn, Ni) system composite samples.

Fig. 4. Comparisons of relative density of compacted W-M(M=Cu, Sn, Ni) system composite samples with 400 MPa.

cm^3)로 가장 높게 나타났다. 일반적으로 금속분말의 성형밀도는 H/D비, 입자의 형상, 크기 및 입도분포 등의 분말의 외적 요소나, 금속분말 자체 내부 기공의 존재여부 및 정도 등의 내적 요소에 의존할 수

Table 2. Targets and chemical compositions of W-M(M=Cu, Sn, Ni) system composite

Composite materials	Target density (g/cm^3)	Chemical composition (wt%)				Sintering conditions
		W	Cu	Ni	Sn	
(a)W-Cu	11.34	39.65	60.35	-	-	($850\sim1050^\circ\text{C}$)*1 hr
(b)W-Sn	11.34	57.49	-	-	42.51	($140\sim220^\circ\text{C}$)*1 hr
(c)W-Cu-Sn	11.34	41.87	52.85	-	5.28 (Cu의 10%)	($400\sim850^\circ\text{C}$)*1 hr
(d)W-Cu-Ni	11.34	39.67	54.85	5.48 (Cu의 10%)	-	($850\sim1050^\circ\text{C}$)*1 hr

있다. 본 연구에서는 성형밀도에 미치는 상기한 내·외적 요소 등을 상세하게 조사하지 않았지만, 특히 (b)W-Sn 2원계의 성형밀도가 가장 높게 나타난 것은 Sn분말의 경도가 Cu 및 Ni보다 낮은 것에 기인한 것으로 추측되었다.

3.2. 소결체의 소결거동 및 미세조직

그림 5는 표 2와 그림 3에 나타난 W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 4가지 고밀도 복합재료를 동일한 성형조건으로 압축성형하여 소결온도를 1시간으로 고정하고, 텅스텐(W)을 제외한 각 금속분말의 용점부근까지 각 복합재료의 소결온도를 변화시켜 소결하여 얻어진 소결체 시료 중에서 최고의 비중을 나타낸 각 소결체의 단면을 광학현미경(OM)으로 관찰한 결과이다. 각 소결체 시료의 단면 사진에 회색으로 관찰되는 미세조직은 금속 텅스텐(W) 입자이며, 검게 보이는 것은 소결 시 생성된 기공이다. 그림 5-(a) W-Cu 2원계는 850, 900, 950, 1000 및 1050°C에서 각각 1시간 소결한 시료 중, 1000°C에서 소결한 미세조직으로 원래 W와 Cu는 고용도(solubility)가 거의 없기 때문에 각 원자의 상호확산에 의한 것보다 단지 Cu입자의 고상

소결에 의한 치밀화가 주로 진행된 것으로 추측되었다. 3~5 μm 정도 크기의 미세기공이 주로 밀집된 W 입자의 주위 혹은 W와 Cu 입자의 경계에서 관찰되었으며, 이러한 W-Cu 2원계는 4가지 고밀도 복합재료 중 큰 기공이 관찰되었다. 그림 5-(b)의 W-Sn 2원계는 소결온도를 140, 160, 180, 200°C 및 220°C에서 각각 1시간동안 소결한 시료 중에서 Sn의 용점에 근접한 200°C에서 소결한 것이 비교적 기공이 적고, 소결상태가 양호하였으며, 30~40 μm 정도의 Sn입자가 관찰되었다. 그림 5-(c)의 W-Cu-Sn 3원계는 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 800 및 850°C에서 각각 1시간동안 소결한 시료 중, 450°C에서 소결한 것으로 미세조직은 (a)W-Cu 2원계 소결체와 유사하게 밀집된 W입자의 주위에서 주로 관찰되었으며, W-Cu 2원계보다 기공의 수도 적고, 크기도 적게(2~3 μm 정도) 관찰되었다. 또한 그림 5-(d)는 W-Cu-Ni 3원계는 850, 900, 950, 1000 및 1050°C에서 각각 1시간동안 소결한 결과, 대부분의 시료에서 (a)W-Cu 2원계보다 기공 수가 적고 그 크기도 작은 것으로 관찰되었으며, W입자(사진의 회색 입자)와 고상확산에 의해 생성된 Cu-Ni 합금상으로 추측된 입자가 비교

Fig. 5. OM microstructures of sintered W-M(M=Cu, Sn, Ni) system composite samples; (a)W-Cu system at 900°C for 1 hr, (b)W-Sn system at 180°C for 1 hr, (c)W-Cu-Sn system at 450°C for 1 hr, and (d)W-Cu-Ni system at 1000°C for 1 hr.

Fig. 6. Comparison of XRD patterns of each samples prepared by sintering conditions; (a) as raw powders of W-Cu-Sn system, (b) W-Cu system at 1000°C for 1 hr, (c) W-Cu-Sn system at 850°C for 1 hr.

적 균질하게 고상소결이 진행되어 치밀화가 이루어진 것으로 관찰되었다. 특히 상기한 W입자(사진의 회색 입자)의 크기가 (a)W-Cu 2원계, (b)W-Sn 2원계 및 (c)W-Cu-Sn 3원계에 비교하여 약간 크게 관찰되었으며, 그러한 이유는 W와 Ni입자가 상호 확산하여 W-Ni합금이 생성되었기 때문으로 추측되었다.

그림 6은 W-Cu 2원계 및 W-Cu-Sn 3원계의 소결 전 혼합분말 시료와 소결체를 XRD로 상변화를 비교 분석한 결과이다. 그림 6-(a)는 소결 전의 W-Cu-Sn 3원계 원료분말을 측정된 것으로 각 원소에 대한 peak가 선명하게 관찰되었으며, 그림 6-(b)는 W-Cu 2원계 원료분말을 1000°C에서 1시간 동안 소결한 것으로 새로운 합금상이 관찰되지 않고 텅스텐과 구리에 해당되는 2개의 peak만 관찰되었다. 이러한 결과는 원래 W와 Cu는 고용도(solubility)가 거의 없어 각 원자의 상호확산이 일어나지 않았기 때문으로 추측되었다. 그리고 그림 6-(c)의 W-Cu-Sn 3원계는 W-Cu 2원계에 Sn 분말을 Cu 첨가량의 10% 첨가하여 소결한 것으로 W 및 Cu-Sn 합금 peak만이 관찰되었으며, W peak의 2θ값도 거의 변화가 없었다. W-Sn 2원계의 경우, 현재 소결특성에 대한 연구 및 평형상태도[27]에 의하면, 2000°C고온에서 0.001at%정도의 적은 고용도가 존재하는 것으로 되어 있지만, 본 실험의 비교적 낮은 850°C의 소결온도에서도 거의 상변화가 없는 것으로 관찰되었다.

Fig. 7. Comparison of XRD patterns of W-Cu-Ni system samples prepared by sintering conditions; (a) as raw powders, (b) at 850°C for 1 hr, (c) at 950°C for 1 hr and (d) 1000°C for 1 hr.

그림 7은 W-Cu-Ni 3원계 소결체 시료를 XRD로 상을 분석한 결과로서, 소결온도 변화에 따라 큰 상변화가 발견되지 않았지만, 전 소결체의 시료에서 순수한 Cu 및 Ni의 peak가 완전하게 소멸되고, 새롭게 보고된 $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ 합금상[28]의 peak가 선명하게 관찰되었다. 이러한 $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ 합금상에 대하여 현재 보고된 Cu-Ni 2원계 평형상태도[29]에는 Cu 용점 이상의 고온에서 전을 고용체의 형성과 354.5이하에서 Cu-rich phase(α_1)과 Ni-rich phase(α_2)이 존재하는 것 이외의 합금상에 대한 보고는 없다. 이러한 W-Cu-Ni 3원계 소결체의 치밀화는 주로 Cu와 Ni의 고상확산에 의해 Cu-Ni 합금상($\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$)이 형성됨과 동시에 W-Ni 2원계의 다양한 금속간 화합물이 생성되면서 고상소결에 의해 진행된 것으로 추측되었다. 이러한 이유는 Cu-Ni 2원계의 경우에 전을 고용체가 존재하지만, Cu의 용점 이상에서 액상형성이 가능하기 때문이며, 또한 W와 Ni 입자들 사이의 경우에도 W-Ni 2원계 평형상태도[30]로부터 Ni의 용점(1455°C) 이하에서는 액상이 존재하지 않으며, 1060°C이하에서 Ni_4W , NiW 및 NiW_2 등의 금속간 화합물이 존재하기 때문이다.

3.3. 소결체의 밀도 및 경도

그림 8 및 그림 9는 그림 5에 나타난 W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 복합재료 소결체의 밀도 및 경도를 측정된 결과이다. 이들 4가지 복합재료 소결체의 소

Fig. 8. Comparisons of relative density of sintered W-M(M=Cu, Sn, Ni) system composite samples.

Fig. 9. Comparisons of Rockwell hardness(HRB) of sintered W-M(M=Cu, Sn, Ni) system composite samples.

결조건은 각 복합재료의 소결온도를 변화시켜 소결하여 얻어진 각 복합재료 소결체 중 최고의 밀도가 얻어진 것이다. 각 시료의 소결밀도는 성형밀도보다 모두 증가하여 납(Pb) 이론비중(11.34 g/cm^3)의 93% 이상이 얻어졌지만, 특히 W-Cu-Sn 3원계가 95.86% (10.87 g/cm^3)가 얻어져 4가지 시료 중 가장 큰 밀도 값을 나타냈다. 이러한 결과는 그림 5에서 관찰된 미세조직에 잔류하는 기공 정도와도 일치하였다. 그림 9는 그림 8에 나타난 4가지 복합재료 소결체의 HRB값을 나타낸 것으로 (a)W-Cu 2원계, (c)W-Cu-Sn 3원계 및 (d)W-Cu-Ni 3원계는 62이상으로 비교적 큰 값이 얻어졌지만, (b)W-Sn계는 10.2로 매우 낮은 값이 얻어졌다.

4. 결 론

본 연구는 유독성 납 탄환을 대체할 수 있는 새로운 친환경 탄환소재를 개발하기 위한 일환으로, 우선 납(Pb)의 이론비중을 목표비중으로 하여 W-M(M=Cu, Sn, Ni)계 고밀도 복합재료를 설계하여 P/M법으로 각 소결체를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. (a)W-Cu 2원계, (b)W-Sn 2원계, (c)W-Cu-Sn 3원계 및 (d)W-Cu-Ni 3원계로 혼합된 4종류 복합재료 분말을 동일한 조건으로 압축 성형한 상대밀도는 모두 91%이상이었으며, 그들 중에서 (b)W-Cu-Sn 3원계가 95.90%로 가장 높게 나타났다. 그러나 실제로 성형밀도는 H/D비 및 성형압력 등의 외적 요소에 크게 의존하므로 이들 값을 변화시키면 더욱 증가할 것으로 추측되었다.

2. 또한 동일한 조건으로 성형된 각 4종류 복합재료는 최적의 소결온도를 알아보기 위해 소결시간을 모두 1시간으로 고정하고, 텅스텐(W)을 제외한 각 금속분말의 용점이하에서 소결온도를 변화시켜 소결체의 소결밀도 및 경도를 측정된 결과, 4종류의 복합재료 모두 93%정도의 상대밀도가 얻어졌지만, 특히 (b)W-Sn 2원계와 (c)W-Cu-Sn 3원계의 소결밀도가 각각 95.47% 및 95.86%로 비교적 높은 소결밀도가 얻어졌으며, 로크웰 경도(HRB)값은 각각 10.2 및 70.0로 큰 차이를 나타냈다.

이상과 같이 본 연구에서는 주로 W를 주성분으로 한 복합재료 소결체의 미세조직, 소결거동 및 물리적 특성 등의 기초적 데이터를 조사한 결과, 특히 W-Cu-Sn 3원계 복합재료 소결체가 소결특성 및 상대밀도 등을 고려하면 납탄환의 대체소재로서 우선적으로 적용 가능성을 나타냈다. 그러나 최종 소결체의 치밀도를 높여 밀도 특성을 더욱 향상시키기 위해서는 성형압력 및 소결조건 등의 제공정 변수에 대한 보다 상세한 조사가 필요하며, 더욱이 본 연구에서 주요 원료로 사용한 W 및 Cu 등은 공업적 수요 증가로 인해 매우 고가이다. 따라서 최적의 탄환용 고밀도 복합재료 설계를 위해서는 코스트 문제해결을 위한 노력도 중요한 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 논문은 2005년도 공주대학교 자체학술연구 조

성비 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Vernon E. Ryan: U. S. Patent No. 4738,047 (1988).
- [2] John E. Brown: U. S. Patent No. 4,949,644 (1990).
- [3] Jhon Huffman: U. S. Patent No. 5,189,252 (1993).
- [4] Germain Belanger and St. Germain-de-Grantham: U.S. Patent No. 5,237,930 (1993).
- [5] Olin Corporation: U. S. Patent No. 5,399,187 (1995).
- [6] Idea stumarket Elpi: Korea Patent No. 10-2000-0022324 (2000).
- [7] SCM metal products incooperated R. J.: Korea Patent No. 10-1998-0701874 (1998).
- [8] Remington arms company: Korea Patent No. 10-2000-0070539 (2000).
- [9] F. Hoffman: Korea Patent No. 10-1998-701776 (1998).
- [10] Pungsan (Co., Ltd.): Korea Patent No. 10-0257463.
- [11] ADD: Korea Patent No. 10-0363395.
- [12] KAIST: Korea Patent No. 10-0375944.
- [13] T. H. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee: Nano Struct. Mater., **9** (1997) 213.
- [14] D. K. Kim, S. H. Lee, H. S. Song and K. J. Park: Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, **35** (1997) 45.
- [15] K. G. Lee, K. H. Lee, B. G. Lee and D. H. Lee: Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, **36** (1998) 104.
- [16] Dorfman et al.: U.S. patent No. 5,956,560 (1999).
- [17] D. G. Kim, E. P. Kim and Y. D. Kim: Korean Journal of Materials Research, **12** (2002) 16.
- [18] D. G. Kim, K. W. Lee, M. J. Seok and Y. D. Kim: Korean Journal of Materials Research, **13** (2003) 169.
- [19] H. B. Park, D. J. Cho and C. B. Song: MRSK 8th Conference Proceedings, **5** (2005) 96.
- [20] H. B. Park, J. M. Goo and C. B. Song: MRSK 9th Conference Proceedings, **11** (2005) 159.
- [21] M. S. Shim, D. S. Kim, Y. H. Oh and C. B. Song: MRSK 11th Conference Proceedings, **11** (2006) 123.
- [22] C. B. Song and H. B. Park: Korea Patent No. 10-2007-0030336 (2007).
- [23] C. B. Song and J. M. Goo: Korea Patent No. 10-2007-0063697 (2007).
- [24] C. B. Song, Y. H. Oh and J. M. Goo: Korea Patent No. 10-2007-0075411 (2007).
- [25] Y. H. Oh, S. H. Kim and C. B. Song: MRSK Twelfth Conference Proceedings, **5** (2007) 55.
- [26] Y. H. Oh, T. S. Jang, J. H. Hong and C. B. Song: MRSK 13th Conference Proceedings, **11** (2007) 164.
- [27] Massalski, T. B.: Binary Alloy Phase Diagram, Sn-W alloy System, ASM, Metals Park, Ohio, **3** (1986) 3411.
- [28] JCPDS-ICDD 2000(PDF #090205): Ref. Long, Frazer, Ott, J. Am. Chem. Soc., **56** (1934) 1101.
- [29] Massalski, T. B.: Binary Alloy Phase Diagram, Cu-Ni alloy System, ASM, Metals Park, Ohio, **3** (1986) 1444.
- [30] Massalski, T. B.: Binary Alloy Phase Diagram, Ni-W alloy System, ASM, Metals Park, Ohio, **3** (1986) 2883.