(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0050732
(43) 공개일자 2009년05월20일

(51) Int. Cl.
*C22C 1/05* (2006.01) *C22C 27/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0117339
(22) 출원일자 2007년11월16일
심사청구일자 2007년11월16일

(71) 출원인
**한국과학기술원**
대전 유성구 구성동 373-1
(72) 발명자
**홍순형**
대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 121동 301호
**차승일**
대전 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재공학과
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**허진석**

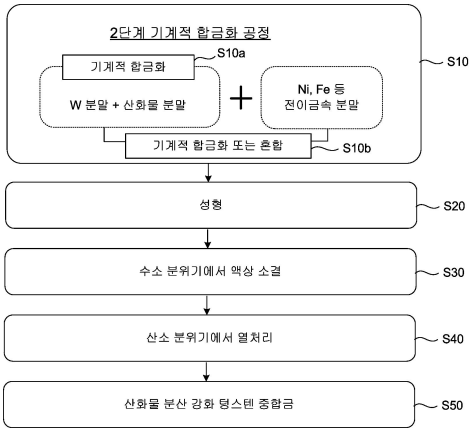
전체 청구항 수 : 총 5 항

# (54) 2단 기계적 합금화 공정을 통하여 산화물 입자를분산시키는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법

## *(57) 요 약*

본 발명은 2단 기계적 합금화 공정을 통하여 산화물 입자를 분산시킴으로서 연신율을 향상시키는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법에 관한 것으로서, 먼저 텅스텐 분말과 산화물 분말을 1단계로 기계적 합금화시키고, 상기 1단계에서 얻어지는 합금화 분말을 2단계로 전이금속분말과 함께 기계적 합금화 혹은 혼합시키는 2단 기계적 합금화 공정을 거치는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 텅스텐 중합금이 종래에 비하여 비슷한 강도를 유지하면서 연신율이 향상되기 때문에 산화물 첨가량을 증가시킬 수 있고, 그에 따른 고온강도의 향상과 더불어 전단변형시 파괴가 쉽게 일어나는 자기마모(self sharpening) 현상이 잘 나타나게 되므로, 우수한 관통특성을 나타내는 운동에너지탄 관통자용 소재로 사용하기에 적합하다.

*대 표 도* - 도2



(72) 발명자

**이경호**

대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학과

**류호진**

대전 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소 핵연료 개발팀

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

텅스텐 분말과 산화물 분말을 1단계로 기계적 합금화시키고, 상기 1단계에서 얻어지는 합금화 분말을 2단계로 전이금속분말과 함께 기계적 합금화 혹은 혼합시켜 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말을 얻는 2단 기계적 합금화 단계; 및

상기 2단 기계적 합금화 단계를 통해 얻어지는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말을 성형한 후 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 2단 기계적 합금화 단계를 통해 얻어지는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말에 대해서 상기 산화물 분말은 0.1~5wt% 이고, 상기 텅스텐 분말은 90wt%~98wt%인 것을 특징으로 하는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 소결은 수소분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 소결단계 이후에 상기 소결 후의 결과물을 질소분위기에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 소결이 액상소결인 것을 특징으로 하는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법.

## 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<10> 본 발명은 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법에 관한 것으로서, 특히 2단 기계적 합금화 공정을 통하여 산화물 입자를 분산시킴으로서 연신율을 향상시키는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법에 관한 것이다.

<11> 텅스텐 중합금은 일반적으로 90-98 wt%의 체심입방결정구조(BCC)를 가진 텅스텐 입자와 면심입방결정구조(FCC)를 가진 니켈-철-텅스텐 조성의 기지상으로 이루어져 있다. 텅스텐 중합금은 16-18.5 g/cm$^3$의 높은 밀도, 800-1200 MPa의 높은 인장강도 및 15-30% 의 연신율이 조합된 우수한 기계적 성질을 가지고 있어 항공기의 균형 지지대, 방사선 차단 장치, 진동 감쇄 장치, 그리고 장갑판 파괴용 운동에너지탄의 관통자 소재로 널리 사용되고 있다.

<12> 최근 연구 조사에 따르면, 1단 기계적 합금화 공정을 통해 산화물 분산강화 텅스텐 중합금을 제조하고, 이러한 산화물 분산강화 텅스텐 중합금의 장갑판 파괴용 관통자로의 응용가능성이 미국특허 제6368376호(2002.04.09)에 개시된 바 있다.

<13> 장갑판 파괴용 관통자의 관통력 향상을 위해서는 관통시 변형이 심한 관통자의 테두리 부분이 파괴에 의해 떨어져나가 관통자가 날카롭게 유지되는 자기 마모(self sharpening) 현상이 요구된다. 따라서 기지상 내에 분산된 산화물의 주위에 전단 변형시 응력이 집중되어 국부적인 파괴가 쉽게 일어날 수 있다는 장점을 가지고 있는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금이 그 후보로서 관심의 대상이 된 것이다.

<14> 도 1은 미국특허 제6368376호(2002.04.09) 등에 개시된 1단 기계적 합금화 공정을 통해 제조된 종래의 산화물 분산강화 텅스텐을 설명하기 위한 주사전자현미경 조직사진으로서, 도 1a는 1단 기계적 합금화 공정 후 1485℃

에서 1시간 동안 소결 한 경우의 미세조직을 보여주는 것이고, 도 1b는 도 1a에서 기지상에만 산화물 입자가 분산되었음을 보여주기 위한 확대사진이다.

<15> 도 1을 참조하면, 산화물 입자(oxide particle, 30)는 가장 검게 보이는 입자로서 텅스텐 입자(tungsten grain, 10)와 기지상(matrix, 20) 사이의 계면, 및 기지상(20)에 대부분 존재하고 있으며 텅스텐 입자(10)의 내부에서는 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다.

<16> 산화물 분산강화 텅스텐 중합금은 우수한 고온강도 및 종래의 텅스텐 중합금보다 뛰어난 관통력을 가진다. 그러나 상기와 같은 산화물 입자(30)의 분포로 인하여 종래의 텅스텐 중합금보다 현저히 낮은 연성을 갖는다.

<17> 관통자의 인장강도와 연신율은 관통력 향상에 중요한 인자이다. 또한 연신율이 낮으면 가공 공정에서 파괴되거나 내부에 결함을 갖게 되기 때문에 텅스텐 중합금의 스웨이징 및 2차 가공에 있어서도 연신율은 매우 중요한 요소이다. 그럼에도 불구하고, 종래의 산화물 분산강화 텅스텐 중합금은 상술한 바와 같이 매우 낮은 연성을 가진다.

## *발명이 이루고자 하는 기술적 과제*

<18> 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 종래의 1단 기계적 합금화 공정을 통해 제조된 산화물 분산강화 텅스텐 중합금과 같은 정도의 강도를 가지면서도 고연신율을 가지는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

## *발명의 구성 및 작용*

<19> 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 제조방법은, 텅스텐 분말과 산화물 분말을 1단계로 기계적 합금화시키고, 상기 1단계에서 얻어지는 합금화 분말을 2단계로 전이금속분말과 함께 기계적 합금화 혹은 혼합시켜 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말을 얻는 2단 기계적 합금화 단계; 및 상기 2단 기계적 합금화 단계를 통해 얻어지는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말을 성형한 후 소결하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<20> 상기 2단 기계적 합금화 단계를 통해 얻어지는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말에 대해서 상기 산화물 분말은 0.1~5wt% 이고, 상기 텅스텐 분말은 90wt%~98wt% 인 것이 바람직하다.

<21> 상기 소결은 수소분위기에서 이루어지는 것이 바람직하며, 이 경우 상기 소결단계 이후에 상기 소결 후의 결과물을 질소분위기에서 열처리하는 것이 바람직하다. 상기 소결은 액상소결인 것이 바람직하다.

<22> 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이러한 실시예에 한정되는 것으로 해석돼서는 안 된다.

<23> 도 2는 본 발명에 따른 산화물 분산강화 텅스텐 중합금을 제조하는 방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다. 도 2를 참조하면, 먼저 본 발명의 특징부로서 2단 기계적 합금화 공정을 진행한다(S10). 구체적으로 1단계에서는 텅스텐 분말과 산화물 분말을 기계적 합금화시키고(S10a), 2단계에서는 상기 1단계에서 기계적 합금화된 결과물을 니켈, 철 등의 전이금속분말과 함께 다시 기계적 합금화 혹은 혼합시킨다(S10b). 이렇게 기계적 합금화 과정을 2단계로 나누는 것은 산화물 입자가 텅스텐 입자 내로 분산되는 것을 최대로 유도하기 위함이다. 2단 기계적 합금화 단계(S10) 후에는, 성형(compacting, S20)과 수소분위기에서의 액상소결(S30)이 이루어지며, 그 후 질소분위기에서의 열처리(S40)를 통하여 산화물 분산강화 텅스텐 중합금을 얻는다(S50).

<24> 도 3은 도 2의 공정 흐름도에 따라 제조된 산화물 분산강화 텅스텐 중합금의 주사전자현미경 조직사진으로서, 도 3a는 텅스텐 및 산화물 분말의 기계적 합금화(S10a) 이후에 이렇게 합금화된 분말을 2단계(S10b)에서 니켈, 철 등 전이금속 분말과 다시 기계적 합금화(mechanical alloying)시킨 경우이고(이하에서 '2단 기계적 합금화(Ⅰ)'이라고 칭함), 도 3b는 텅스텐 및 산화물 분말의 기계적 합금화(S10a) 이후에 이렇게 합금화된 분말을 2단계(S10b)에서 니켈, 철 등 전이금속 분말과 혼합(mixing)시킨 경우이다(이하에서, '2단 기계적 합금화(Ⅱ)'라고 칭함).

<25> 구체적인 제조과정을 보면, 2단 기계적 합금화 공정(S10)을 통하여 얻어지는 조성은 무게비로 94W:(6-x)(Ni,Fe):x$ZrO_2$ 가 되도록 하였다(여기서, x=0~5). 이 때 사용된 W 분말은 순도 99.9%, 입도 2.5㎛ 이었고,

Ni 분말은 순도 99.7%, 입도 2.5㎛ 이었고, Fe 분말은 순도 99.6%, 입도 3.5㎛ 이었으며, 산화물 $ZrO_2$ 분말은 순도 99.9%, 입도 2㎛ 이었다.

<26> 플래니터리 분쇄기(planetary mill)를 이용하여 수행된 기계적합금화 조건을 살펴보면, 밀링(milling) 속도는 200rpm, 볼(ball) 대 분말(powder)의 무게비는 10 : 1 이었으며, 볼 충진비율은 15 % 이었고, 밀링(milling) 시간은 6시간 이었다.

<27> 성형(S20)은 2단 기계적 합금화 공정(S10)을 거쳐서 얻어지는 산화물 분산강화 텅스텐 중합금 분말을 프레스를 사용하여 300 MPa의 압력을 가함으로써 이루어졌다. 성형된 압분체의 소결(S30)은 1485℃에서 1시간 동안 수소 분위기에서 이루어졌다. 기계적 성질을 저하시키는 텅스텐 중합금 내의 잔류수소를 제거하기 위하여 상기 소결된 시편을 질소 분위기에서 1150℃에서 1시간 동안 열처리한 후 수냉 시켰다(S40).

<28> 도 4는 도 3의 조직사진을 간략히 나타낸 모식도이다. 도 3및 도 4에서 알 수 있듯이, 본 발명의 경우가 종래의 도 1에 비하여 미세한 산화물 입자(oxide particle, 30)가 기지상(matrix, 20) 뿐만 아니라 텅스텐 입자(tungsten grain, 10) 내에 균일하게 분산되었음을 보여준다.

<29> 도 3에서의 2단 기계적 합금화(Ⅰ) 및 2단 기계적 합금화(Ⅱ) 공정을 통해 제조된 본 발명에 따른 산화물 분산강화 텅스텐과 종래의 1단 기계적 합금화 공정을 통해 제조된 산화물 분산강화 텅스텐의 분산정도 및 기계적 성질을 표 1에 나타내었고, 도 5는 표 1의 연신율을 그래프로 도시한 것이다. 표1 및 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 텅스텐 중합금은 종래와 비교할 때 산화물의 높은 텅스텐 입자 내로의 분산도, 동일한 강도, 그리고 30% 이상 향상된 연신율을 보이고 있다. 결과적으로 고연성의 산화물 분산강화 텅스텐 중합금이 얻어진 것이다.

<30> [표1]

<31>

| 제조방법 | 텅스텐 입자 내 산화물 부피분율 (%) | 항복강도 (MPa) | 연신율 (%) |
|---|---|---|---|
| 단일 기계적 합금화 | 0 | 522 | 9.3 |
| 2단 기계적 합금화(I) | 20 | 594 | 12.8 |
| 2단 기계적 합금화(II) | 23 | 603 | 13.9 |

## *발명의 효과*

<32> 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 텅스텐 중합금이 종래에 비하여 비슷한 강도를 유지하면서 연신율이 향상되기 때문에 산화물 첨가량을 증가시킬 수 있고, 그에 따른 고온강도의 향상과 더불어 전단변형시 파괴가 쉽게 일어나는 자기마모(self sharpening) 현상이 잘 나타나게 되므로, 우수한 관통특성을 나타내는 운동에너지탄 관통자용 소재로 사용하기에 적합하다.

## *도면의 간단한 설명*

<1> 도1은 1단 기계적 합금화 공정을 통해 제조된 종래의 산화물 분산강화 텅스텐 중합금을 설명하기 위한 주사전자현미경 조직 사진;

<2> 도 2는 2단 기계적 합금화 공정을 통해 얻어지는 본 발명에 따른 산화물 분산강화 텅스텐 중합금의 제조방법을 설명하기 위한 공정 흐름도;

<3> 도 3은 도 2의 공정 흐름도에 따라 제조된 산화물 분산강화 텅스텐 중합금의 주사전자현미경 조직 사진;

<4> 도 4는 도 3의 조직사진을 간략히 나타낸 모식도;

<5> 도 5는 표 1의 연신율을 그래프로 나타낸 도면이다.

<6> <도면의 주요부분에 대한 참조번호의 설명>

<7> 10: 텅스텐 입자

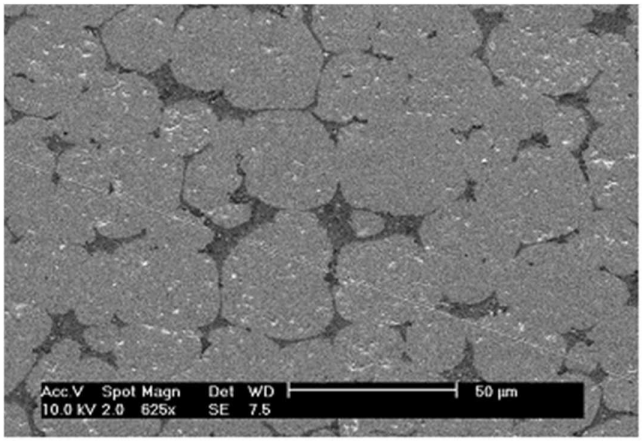
<8> 20: 기지상

<9> 30: 산화물 입자

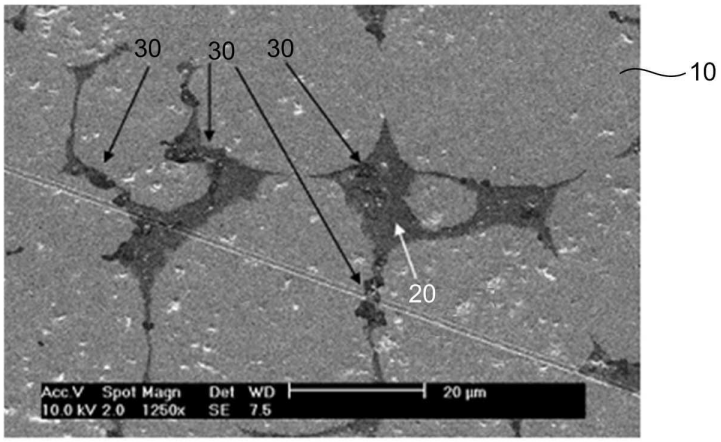
## 도면

### 도면1

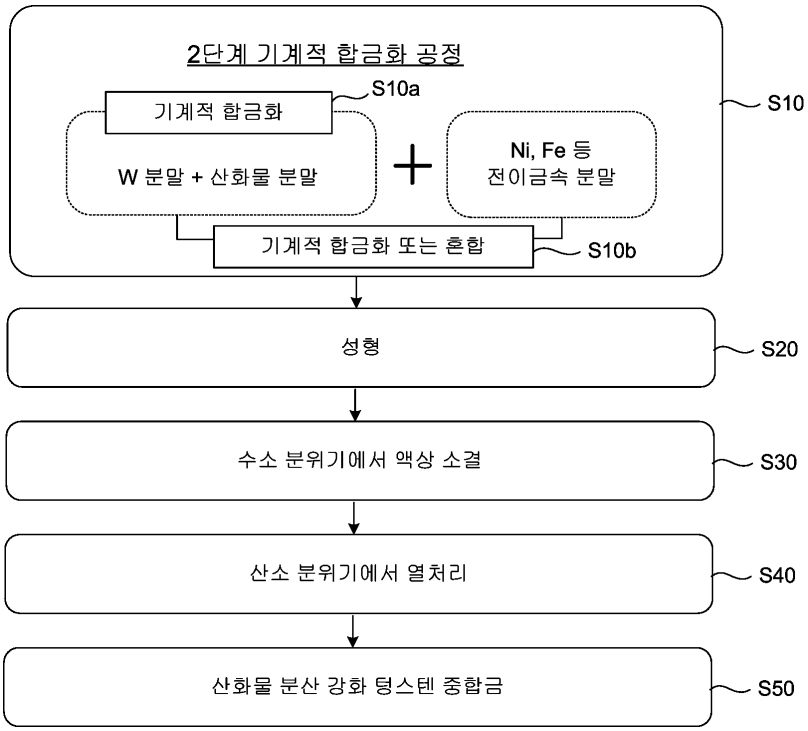
(a)


Acc.V Spot Magn Det WD 50 µm
10.0 kV 2.0 625x SE 7.5

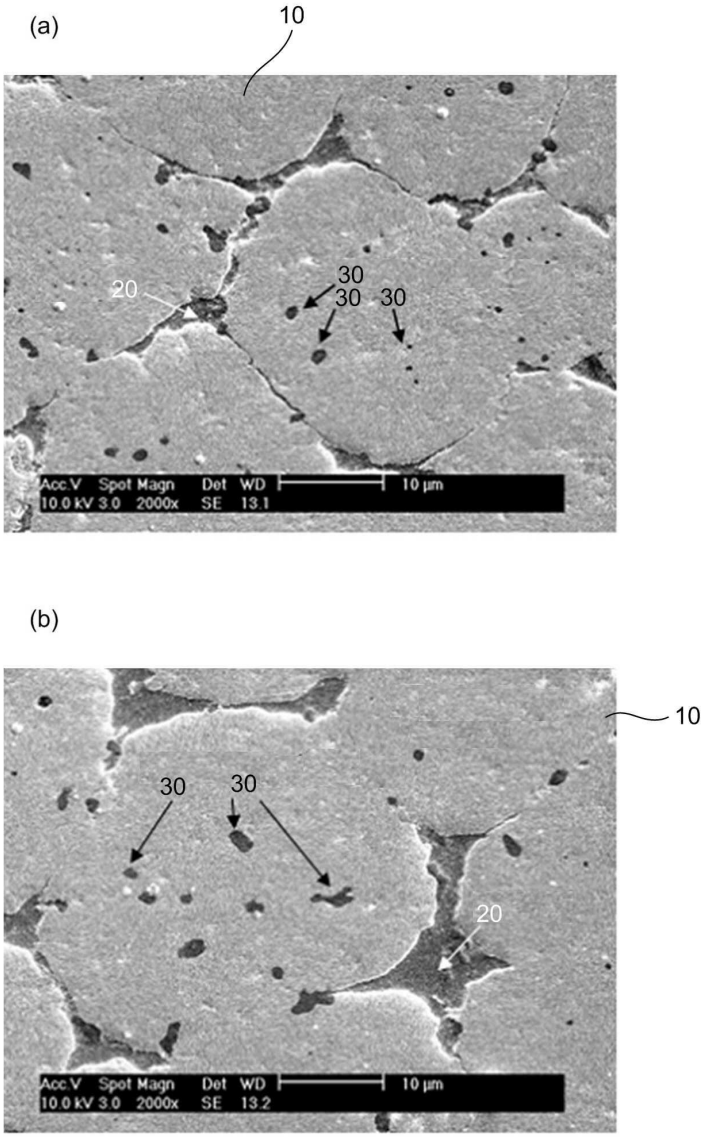
(b)


30
30
30
10
20
Acc.V Spot Magn Det WD 20 µm
10.0 kV 2.0 1250x SE 7.5

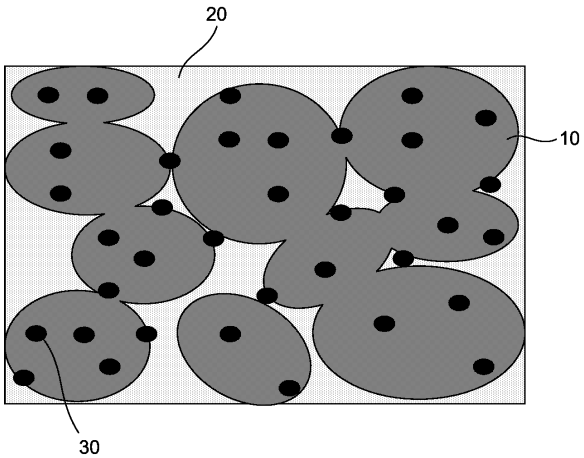
도면2


2단계 기계적 합금화 공정
S10a
기계적 합금화
W 분말 + 산화물 분말
Ni, Fe 등
전이금속 분말
기계적 합금화 또는 혼합
S10b
S10
성형
S20
수소 분위기에서 액상 소결
S30
산소 분위기에서 열처리
S40
산화물 분산 강화 텅스텐 중합금
S50

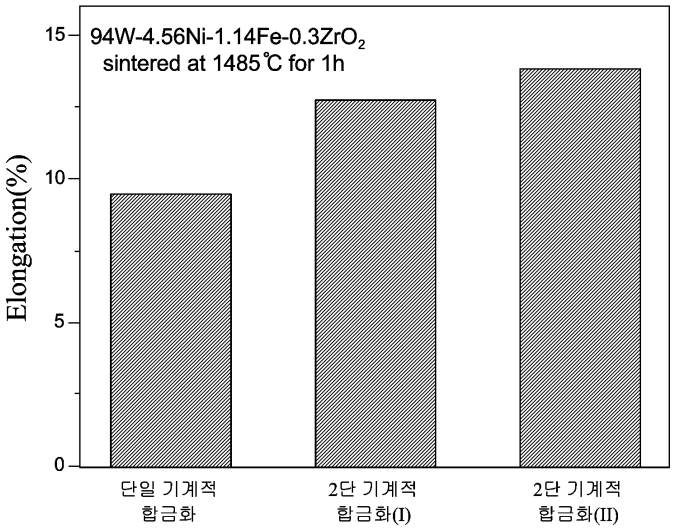
도면3


(a)
10
20
30
30
30
Acc.V Spot Magn Det WD 10 μm
10.0 kV 3.0 2000x SE 13.1
(b)
10
30
30
20
Acc.V Spot Magn Det WD 10 μm
10.0 kV 3.0 2000x SE 13.2

도면4


20
10
30

도면5


94W-4.56Ni-1.14Fe-0.3ZrO2
sintered at 1485℃ for 1h
Elongation(%)
15
10
5
0
단일 기계적 합금화
2단 기계적 합금화(I)
2단 기계적 합금화(II)