

(W,Ti)C계 초경합금의 미세조직 및 경도에 미치는 금속 결합재 조성의 영향

Walid M. Daoush · 이경호^a · 박희섭^a · 장종준^a · 홍순형^{a,*}

Dept. of Powder Technology, CMRDI, Egypt

^a한국과학기술원 신소재공학과

Effect of Metallic Binder Composition on Microstructure and Hardness of (W,Ti)C Cemented Carbides

Walid M. Daoush, Kyong H. Lee^a, Hee S. Park^a, Jong J. Jang^a and Soon H. Hong^{a,*}

Department of Powder Technology, Central Metallurgical Research &
Development Institute, P.O.87 Helwan, Cairo, Egypt

^aDept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science
and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-701, Korea

(Received June 4, 2007; Accepted June 19, 2007)

Abstract The microstructure and hardness of (W,Ti)C cemented carbides with a different metallic binder composition of Ni and Co fabricated by powder technology were investigated. The densifications of the prepared materials were accomplished by using vacuum sintering at 1450°C. Nearly full dense (W,Ti)C cemented carbides were obtained with a relative density of up to 99.7% with 30 wt.% Co and 99.9% with 30 wt.% Ni as a metallic binder. The average grain size of the (W,Ti)C-Co and the (W,Ti)C-Ni was decreased by increasing the metallic binder content. The hardness of the dense (W,Ti)C-15 wt%Co and (W,Ti)C-15 wt%Ni, was greater than that of the other related cemented carbides; in addition, the cobalt-based cemented carbides had greater hardness values than the nickel-based cemented carbides.

Keywords : (W,Ti)C, Cemented carbides, Microstructure, Hardness, Powder technology, Vacuum sintering

1. 서 론

최근 많은 재료가 공구강으로 사용되고 있다. 금속으로는 고속도강, Cr, W, Mo이 첨가된 합금강, 탄소강, 내화금속 등이 있으며¹⁾, 세라믹으로는 Al₂O₃, Al₂O₃/TiC, Si₃N₄와 Al₂O₃/SiC 등이 있고²⁾, 초고경도 재료로는 다결정 다이아몬드 소결체 (PCD)와 다결정 입방정질화붕소 소결체 (PCBN)³⁾, Co, Ni, Mo, W 등의 합금 결합재를 포함하는 TiC 및 TiN계의 써멧⁴⁾, 그리고 WC계 초경합금이 있다.

초경합금은 일반적으로 5가지 구성물질의 조합으로 제조된다. 첫 번째 구성물질은 80 vol.% 이상의

WC로, 상온 및 고온에서 경도를 향상시키고 충격 및 진동 저항성을 증가시킨다. 두 번째 구성물질은 VC, ZrC, NbC, TaC, TiC, SiC, Cr₃C₂, ThC₂ 등과 같은 금속 탄화물(2 vol.%~10 vol.%)로 결정크기를 조절하고 내마모성을 증가시킨다⁵⁻⁸⁾. 세 번째 구성물질은 Fe, Ni, Co(10 vol.%~40 vol.%)와 같은 금속 결합재로, 인성과 연성을 향상시키고, 1400°C 근처의 낮은 소결 온도에서 혼합된 탄화물과 결합하여 기공이 감소되고 열충격 저항성과 내마모성을 증가시킨다. 네 번째 구성물질은 Cr, V(~3 vol.%)와 같은 금속으로 WC와 결합재 상 사이의 젖음성을 향상시킨다. 마지막으로 파라핀과 같은 유기물 왁스가 성형체의 강도

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-869-3327; E-mail : shhong@kaist.ac.kr]

를 향상시키며 압축 전 균일한 성형밀도를 갖도록 하기 위해 첨가된다⁹⁻¹⁵⁾.

초경합금의 물성은 Ti과 같은 천이금속의 탄화물과 WC가 합금화 됨으로써 향상될 수 있다. 그러나 합금을 시도할 때, TiC안에 WC의 고체 용해도가 작아서 탄화물이 두 상으로 나타난다. 이러한 이유로 실제 고용체를 형성할 가능성이 거의 없다¹⁶⁻¹⁷⁾. 불행히도 TiC계 초경합금은 WC계 초경합금에 비해 장점이 적다. 그 이유는 TiC 입자는 매우 높은 반응특성을 갖으며, 표면에서 쉽게 산화되고, 강한 결합력을 가지는 금속 결합재와 결합에 실패하는 경향이 있기 때문이다. 또한 TiC계 소결체는 WC계 소결체 보다 더 높은 경도를 갖지만 인성은 상당히 떨어진다. 더욱이 다량의 TiC가 첨가되면 인성, 열충격성, 열전도도를 감소시키게 된다. 그럼에도 불구하고 최근 복합체 제조공정은 재료의 신뢰도를 향상시켰으며, 그에 따라 TiC계 재료에 다시 관심이 집중되고 있다. WC와 TiC의 첨가는 초경합금 제품의 내구성을 향상시킨다¹⁸⁻²²⁾. WC와 TiC는 초경합금에서 일반적인 조성에 속하지만, 금속 결합재의 조성 및 함량에 따른 소결성, 미세조직 및 기계적 특성 변화에 대한 분석은 아직까지 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Co 및 Ni의 금속 결합재 함량을 달리하여 진공 소결을 통해 (W,Ti)C계 초경합금을 제조하였다. 제조된 초경합금의 밀도, 기공도, 경도 등을 평가하였고, 미세조직 및 경도에 미치는 금속 결합재 조성 및 첨가 함량의 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

원료분말은 Aldrich의 2 μm 입자크기의 Co, Ni 분말과 HC. Starck의 2 μm 입자 크기의 WC, TiC 분말이 사용되었다. WC 및 TiC 혼합 양은 1:1로 하고, Co 조성 6종(5, 10, 15, 20, 25, 30 wt.%)과 Ni 조성 6종(5, 10, 15, 20, 25, 30 wt.%)에 맞추어 각각 280 rpm으로 15분간 Spex Mill 8000을 사용하여 혼합하였다.

혼합된 분말은 400 MPa로 일축 가압 성형하였으며, 성형체는 5°C/min의 승온속도로 10^{-2} Torr에서 진공소결을 진행하였다. 수분을 제거하기 위해 120°C에서 2시간 동안 가열하였으며, 750°C까지 상승시켜 기공 속의 기체를 모두 배출, 소결을 위해 온도를

1450°C까지 올렸다.

성형체의 부피를 소결 전 후 측정하였으며, 이를 통해 소결에 의한 부피 수축률을 계산할 수 있었다. 미세조직 분석을 위해서 시편의 표면을 약 1 mm까지 다이아몬드 디스크를 이용하여 거칠게 연마한 후, 3 μm 와 1 μm 의 다이아몬드 분말을 이용하여 자동연마기에서 각각 30분씩 미세 연마하였다. 소결체는 연마 후 Leica DMLM 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 탄화물의 중심부, 가장자리 및 금속 결합재의 조성 분석은 Philips XL 30SFEQ SEM으로 조사하였으며, EDAX로 성분 분석을 진행하였다. 상 분석은 Rigaku D/Max-IIIC(3 KW) XRD를 사용하여 진행하였다. 탄화물 결정립 크기, 기공도, 금속 결합재 부피분율은 Matrox Inspector 2.1 소프트웨어를 이용해 정량화하였다. 결정립 크기의 오차를 줄이기 위해 200개 이상의 결정립을 대상으로 측정하였으며, 기공도 및 결합재 부피분율 측정은 5개 이상의 미세조직 사진을 통해 평가되었다. 경도는 비커스 Mitutoyo HM 장비를 이용하여 측정하였다. 초경합금 자체의 미소경도는 2 kgf 에서, 탄화물 상과 금속 결합재의 경도는 50 gf 에서 진행하였고, 10회 실험결과의 평균을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

소결체의 부피 수축률 곡선을 그림 1에 나타내었다. 모든 방향에서 수축률을 측정된 결과 금속 결합재의 함량이 증가함에 따라서 직선의 관계로 수축되

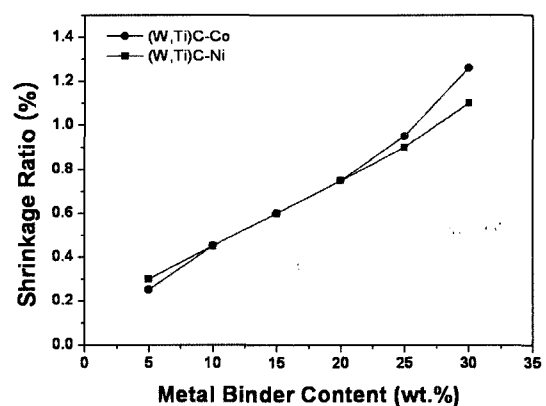


Fig. 1. The volume shrinkages percentage of (W,Ti)C-Co and (W,Ti)C-Ni cemented carbides with different weight percentages of Co and Ni.

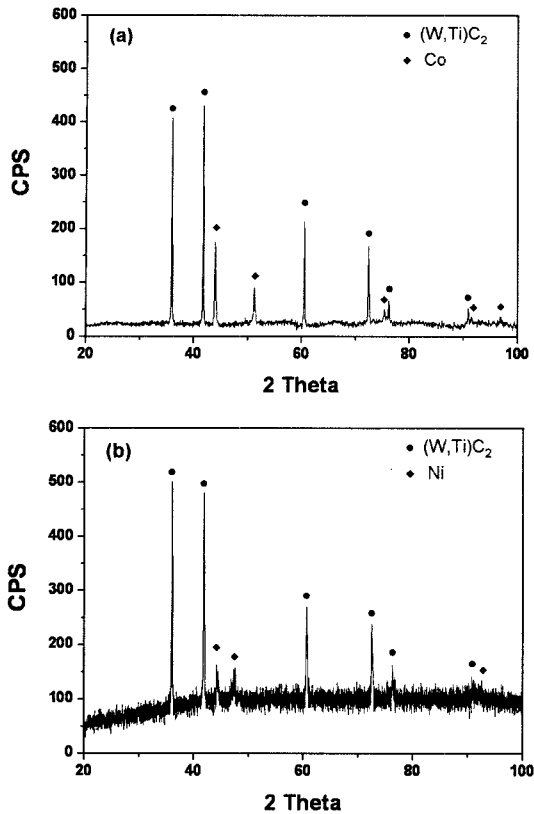


Fig. 2. XRD pattern for (a) (W,Ti)C-30 wt.%Co and (b) (W,Ti)C-30 wt.%Ni.

었다. 5 wt.% 금속 결합재가 포함된 소결체의 경우 가장 낮은 0.2%의 수축률을 나타내었고, 30 wt.% 금속 결합재의 경우 수축비는 1.3%까지 증가하였다. 초기 성형체의 형상은 그대로 소결 후까지 유지 되었다. 또한 왁스를 첨가하지 않고 구성물질의 혼합만으로 제조한 경우가 왁스를 사용했을 때 보다 수축률이 낮았다. 또한 W이 Ni보다 Co에 더 잘 용해되기 때문에, Co 금속 결합재 시편이 Ni의 경우 보다 수축률이 높았다²³⁾.

그림 2는 (W,Ti)C-Co의 XRD결과로서 소결체에 (W,Ti)C₂과Co상이 존재함을 알 수 있으며, 이것은 WC와 TiC상 사이에 고용체가 형성됨을 나타낸다. 더욱이 (W,Ti)C-Ni의 경우 Co 상 대신 Ni 상이 (W,Ti)C₂ 상 옆에 있는 것이 관찰되었다.

금속 결합재의 첨가 함량 증가에 따른 기공도의 변화를 그림 3에 나타내었다. 결합재의 부피분율이 증가함에 따라 기공도는 감소하는 결과를 얻어내었

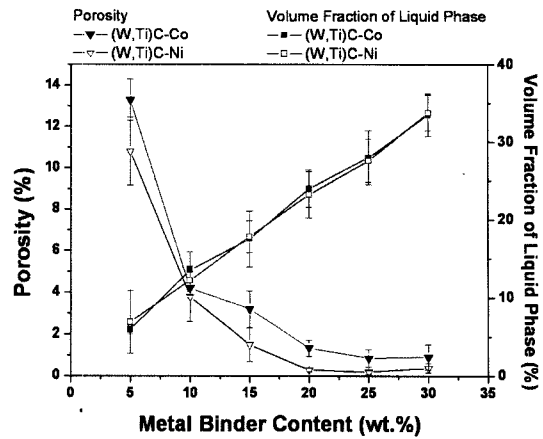


Fig. 3. The effect of the liquid phase composition on the porosity and the binder volume fraction of the prepared (W,Ti)C-Co and (W,Ti)C-Ni cemented carbides.

다. 이러한 결과는 액상 소결에 기인하는 것으로 액상 소결의 전 단계에서 구동력인 표면에너지를 최소화하려 하기 때문이다. 입자의 재배열에 의해 얻을 수 있는 최대밀도는 현재 액상의 양, 입자 크기, 고상의 용해도 등과 같은 각기 다른 요소들의 영향을 받는다.

(W,Ti)C-Co와 (W,Ti)C-Ni초경합금의 결합재 함량에 따른 미세조직을 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 탄화물 결정립 크기는 금속 결합재의 함량이 증가함에 따라 감소한다. 결합재의 함량이 적을 때는, 결합재의 분포가 균일하지 않고 탄화물 결정은 금속 결합재의 얇은 필름에 의해 분리되어 있거나, 접촉한 상태에서 비정상 결정성장과 조대화를 하게 된다. 그러나 금속 결합재의 함량이 높아지면, 결합재는 탄화물 입자의 유착을 방지하고, 더욱 균일하고 미세한 결정구조를 만든다. 다시 말하면, 모든 탄화물 결정은 결합재 layer에 의해 분리되고 그 결과 일반적인 결정 성장을 하게 되는데 그 결과 그림 6에서와 같이 결정크기가 다른 저함량 결합재의 초경합금보다 미세한 것을 볼 수 있다. (W,Ti)C와 금속 결합재상의 부피 분율은 탄화물의 입자 크기에 상당한 영향을 준다. 그림 6에서 보는 것과 같이 결합재의 함량이 증가함에 따라 (W,Ti)C의 결정 크기가 감소함을 알 수 있다²⁴⁻²⁷⁾.

SEM/BSE 및 SEM/EDAX를 이용한 조성 분석결과, 그림 4와 그림 5와 같이 (W,Ti)C 입자가 중심부와 가장자리 조성이 틀린 둥근 형태의 구조를 선

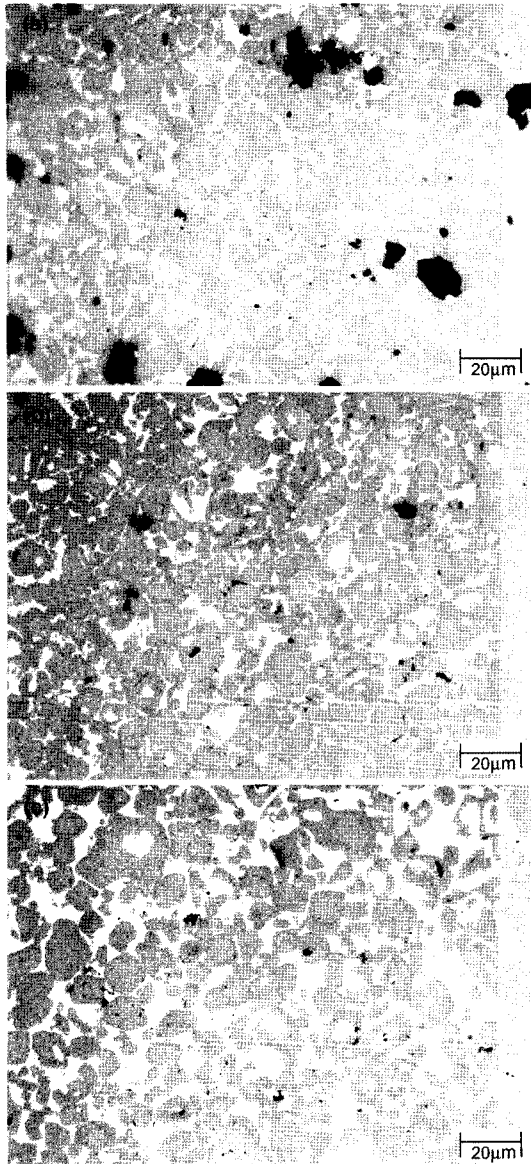


Fig. 4. Optical micrographs of the (W,Ti)C-Co cemented carbides prepared by vacuum sintering at 1450°C for (a) (W,Ti)C-10 wt.%Co, (b) (W,Ti)C-20 wt.%Co and (c) (W,Ti)C-30 wt.%Co.

명히 드러내고 있다. 더욱이 그림 7에서와 같이 이러한 형태는 탄화물 입자가 결합재가 풍부한 용액에 용해되고, 큰 탄화물 결정립에 석출되고, 큰 탄화물 결정립 입자는 조대화 현상에 의해 형성된다. 소위 Ostwald ripening, 즉 정상입자 성장이 일어난 것으로 해석된다²⁸⁻³¹⁾.

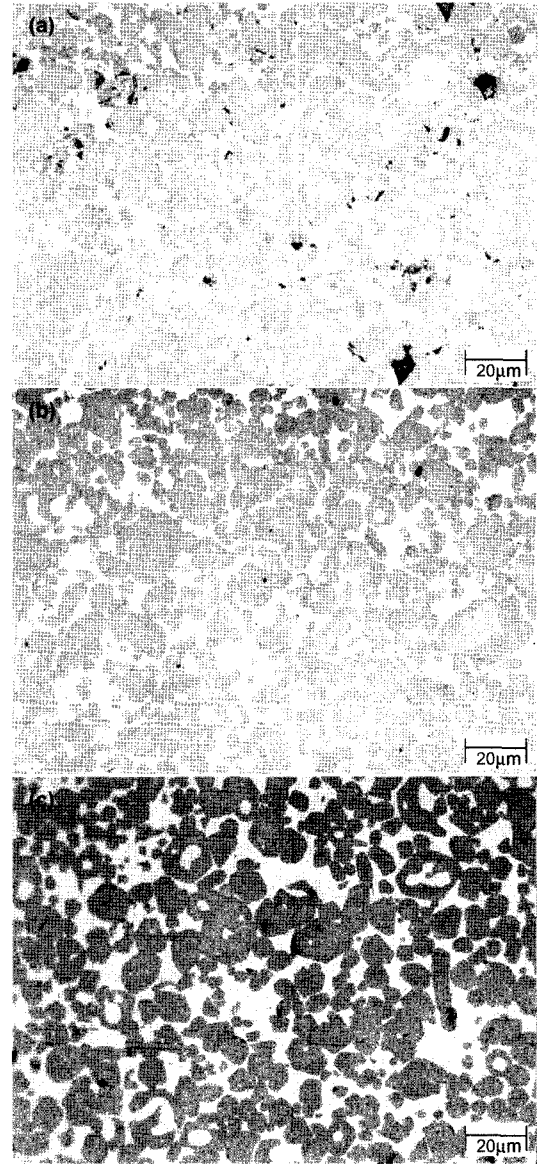


Fig. 5. The optical micrographs for the (W,Ti)C-Ni cemented carbides prepared by vacuum sintering at 1450°C for (a) (W,Ti)C-10 wt.%Ni, (b) (W,Ti)C-20 wt.%Ni, and (c) (W,Ti)C-30 wt.%Ni.

탄화물 및 금속 결합재의 결정 형태와 상 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 미세조직을 살펴보면, 첫째 결합재(어두운 회색), 둘째 탄화물 중심부(얇은 회색), 셋째 탄화물 가장자리(회색), 이상과 같이 3가지 상이 분석되었다. EDAX 분석에 따르면 (W,Ti)C-Co 초경합금의 첫째 상, 즉 결합재의 화학 조성은 그림

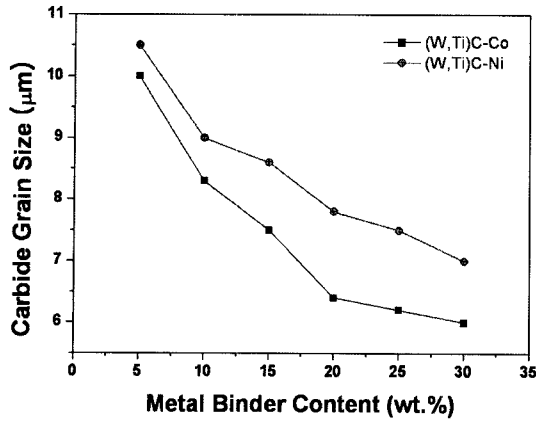


Fig. 6 The effect of the binder composition on the mean grain size of the sintered (W,Ti)C-Co and (W,Ti)C-Ni cemented carbides.

7a에서 1번 지점으로 94.3 wt.% Co, 4.3 wt.% W 과 1.4 wt.% Ti로 분석되었다. 그러나 그림 7b의 1 번 지점과 같이 (W,Ti)C-Ni 초경합금은 91.6 wt.% Ni, 8.4 wt.% Ti로 분석되었다. 금속 결합재 조성 효과를 비교해 보면, Ni에 비해 Co 결합재에 더 적은 량의 Ti이 용해되어 있음을 알 수 있다. 둘째 상, 즉

탄화물 중심부의 경우 (W,Ti)C-Co 초경합금의 화학 조성은 그림 7a의 2번 지점으로 $(W_{32.35}Ti_{53.73})C_{11.37}Co_{2.6}$ 의 조성으로 분석되었고 Ti/W 무게비는 1.7이다. (W,Ti)C-Ni 초경합금은 그림 7b의 2번 지점과 같이 $(W_{33.42}Ti_{47.34})C_{15.77}Ni_{3.47}$ 의 조성으로 분석되었고 Ti/W 무게비는 1.4이다. 셋째 상, 즉 탄화물 가장자리의 경우 (W,Ti)C-Co 초경합금의 화학조성은 그림 7a의 3번 지점으로 $(W_{28}Ti_{50.4})C_{3.96}Co_{17.64}$ 의 조성으로 분석되었고 Ti/W 무게비는 1.8이다. (W,Ti)C-Ni초경합금의 경우 그림 7b의 3번 지점으로 $(W_{25.67}Ti_{40.6})C_{1.73}Ni_{31.00}$ 의 조성으로 분석되었고 Ti/W 무게비는 1.6이다. 결론적으로, 탄화물 중심부와 가장자리의 조성을 비교하면, Co 및 Ni 결합재 초경합금에서 동일한 경향으로서, 탄화물 중심부는 Ti이 풍부한 (Ti,W)C 상이며 가장자리는 W이 풍부한 (Ti,W)C 상으로 분석되었다.

그림 8은 결합재의 조성 및 함량에 따른 측정 및 계산 경도의 차이를 보여주고 있다. 이론 경도를 계산하기 위해 혼합법칙을 이용하였다:

$$H_{cc} = H_c V_c + H_b V_b \tag{1}$$

여기서 H_{cc} 는 초경합금의 비커스 경도이며, H_c 는 탄

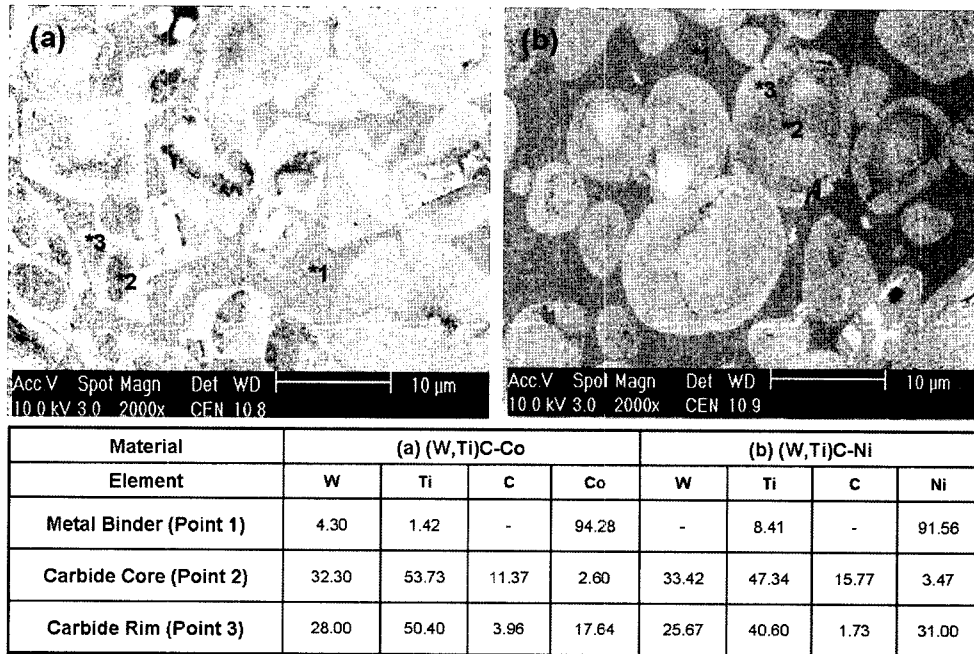


Fig. 7 SEM/BSE micrograph and the results of a typical core/rim compositional EDAX point analysis for (a) (W,Ti)C-25 wt.% Co and (b) (W,Ti)C-25 wt.%Ni cemented carbides.

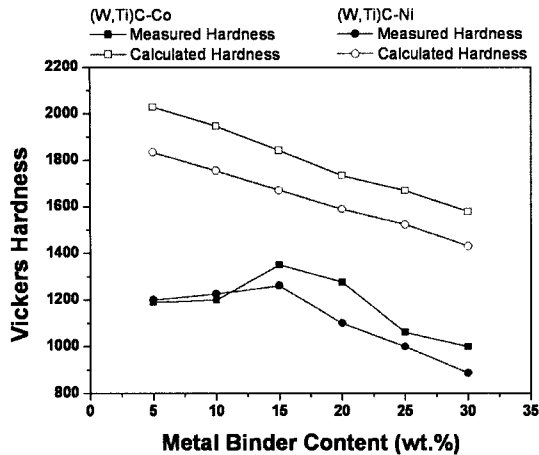


Fig. 8 The effect of the binder composition in terms of the calculated and measured Vickers hardness values of the sintered (W,Ti)C-Co and (W,Ti)C-Ni cemented carbides.

화물의 경도, H_b 는 결합재의 경도, V_b 는 탄화물의 부피분율, V_b 는 결합재의 부피분율이다.

금속 결합재의 조성 및 함량에 따른 탄화물 및 결합재 상의 경도를 각각 측정하여 혼합법칙을 이용하였고, 그 결과 Co 결합재를 포함한 초경합금이 Ni 결합재를 포함한 초경합금에 비하여 이론경도가 높은 것으로 분석되었다. 낮은 금속 결합재 함량에서는 높은 기공도 효과로 낮은 측정경도를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 측정경도는 이론경도 보다 낮게 평가되었다. 실제로 연속적인 탄화물 골격이 존재한다는 명확한 증거는 없다. 그러나 탄화물 결정을 분리하는 얇은 금속 박막이 존재한다는 관점은 탄화물 위에 있는 액상 금속 결합재의 젖음각을 통해 확인되었다. 완전한 젖음 상태에서는 표면에너지가 낮고 모든 탄화물의 표면에 금속 결합재 박막이 검출된다³¹⁾. 초경합금 내부의 Co와 Ni의 측정경도는 비커스 경도로 각각 490과 440이며 이 값은 벌크의 경도 (Co: 253, Ni: 240) 보다 더 높은 값을 나타낸다. 이러한 차이는 결합재 내의 W, Ti, C 등의 고용과 Co, Ni, W, Ti, C 등의 다른 열팽창 계수에 의한 복잡한 응력 상태 결과로 설명할 수 있다. 그림 8의 조성 분석 결과는 Co의 경화 효과가 W, Ti의 고용에 의한 것에 반하여, Ni의 경화 효과는 오직 Ti에 의한 것임을 보여준다.

4. 결 론

1. 금속 결합재의 첨가 함량이 증가함에 따라 기공도는 감소하였으나, 상대밀도와 금속 결합재의 부피분율은 증가하였다.

2. 금속 결합재의 첨가 함량이 증가함에 따라 탄화물 결정립 크기는 감소하였으며, 경도는 결합재 첨가 함량이 15 wt.% 까지는 증가하였으나, 그 후 감소하였다.

3. 1450°C에서 진공소결된 (W,Ti)C-Co 초경합금의 탄화물 결정립 크기 (W,Ti)C-Ni 초경합금의 탄화물 결정립 크기 보다 작았다.

4. (W,Ti)C 탄화물 상은 중심부와 가장자리가 조성이 다른 구조를 나타내었다.

5. (W,Ti)C-Co 초경합금의 측정경도가 (W,Ti)C-Ni 초경합금 보다 높았으나, 측정경도는 혼합법칙에 의해 계산된 경도 보다는 낮았다.

참고문헌

1. N. A. Abukhshim, P. T. Mativenga, M. A. Sheikh: J. Eng. Manuf., **218** (2004) 889.
2. T. Sornakumar: Key Eng Mater, **114** (1996) 173.
3. D. R. Dhar, M. Kamruzzaman: Mach. Tools & Manuf., **47** (2007) 754.
4. D. Mari, D. R. Gonseth: Weat, **165** (1993) 9.
5. B. Yoon, B. Lee, S. Kang: Acta Mater., **53** (2005) 4677.
6. S. I. Cha, S. H. Hong, G. H. Ha, B. K. Kim: Scrip. Mater., **44**(8-9) (2001) 1535.
7. S. I. Cha, S. H. Hong, B. K. Kim: Mater. Sci. and Eng. A, **351**(1-2) (2003) 31.
8. S. I. Cha and S. H. Hong: Mater. Sci. and Eng. A, **356** (2003) 381.
9. G. E. Spriggs: Int. J Met Hard Mater, **13** (1995) 241.
10. A. Bock, W. D. Schubert, B. Lux: Powder Metall Ind, **24** (1992) 20.
11. L. E. McCandlish, B. H. Kear, B. K. Kim: Mater Sci Technol, **6** (1991) 953.
12. F. Arenas, I. B. de Arenas, J. Ochoa, S-A. Cho: Int J Refract Met Hard Mater, **17** (1999) 91.
13. S. K. Bhaumik, G. S. Upadhyaya, M. L. Vaidya: Mater Sci Technol, **7** (1991) 723.
14. S. I. Cha, S. H. Hong, G. H. Ha, B. K. Kim: Int J Ref Mater Hard Mater, **19** (2001) 397.
15. Z. Yao, J. J. Stiglich, T. S. Sudarshan: Metal Powder

- Rep., **53**(2) (1998) 32.
16. A. G. Metcalfe: *J. Ins. Met.*, **73** (1947) 591.
17. A. Saidi: *J. Mater. Process. Technol.*, **89-90** (1990) 141.
18. J. Kubarsepp, H. Klaasen, J. Pirso: *Wear*, **249** (2001) 229.
19. J. Kubarsepp, H. Reshetnyak: *Wear*, (1994) 177.
20. O. Lavergne, F. Robaut, F. Hodaj, C. H. Allibert: *Acta Materialia*, **50** (2002) 1683.
21. I. Hussainova: *Wear*, **250** (2001) 818.
22. E. Pagounis, M. Talvitie, V. Lindroos: *Met. Mater. Trans. A*, **27** (1996) 4183.
23. M. Hansen, K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, MC Graw-Hill (1958) 251.
24. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank: *Philos Trans Roy Soc London*, **243A** (1951) 299.
25. J. P. Hirth, G. M. Pound: *Condensation and evaporation.*, Oxford: Pergamon Press, (1963) 77.
26. A. D. Rollett, D. J. Srolovitz, P. Anderson: *Acta Metall*, **37** (1989) 1227.
27. S. D. Peteves, R. Abbaschian: *Metall Trans A*, **22A** (1991) 1271.
28. K. Choi, N. M. Hwang, D. Y. Kim: *Powder Metall.*, **43**(2) (2000) 168.
29. K. S. Oh, J. Y. Jun, D. Y. Kim: *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(12) (2000) 3117.
30. Y. J. Park, N. M. Hwang, D. Y. Yoon: *Metall. Mater. Trans. A*, **27** (1996) 2809.
31. H. O. Andrén, U. Rolander, P. Lindahl: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **12** (1993) 107.