

# Mechanism of Grain Growth Inhibition of VC in WC-Co Alloy

## WC-Co 계에서 VC의 입성장 억제기구

최균, 김정자, 황농문<sup>+</sup>, 김도연<sup>+</sup>

요업기술원 나노소재팀

<sup>+</sup>서울대학교 재료공학부 미세조직창의연구단

### 1. 序論

초경합금이라고 불리는 WC-Co의 경도와 강도에 가장 큰 영향을 미치는 인자 중의 하나는 WC의 입자 크기이다. 입자 크기를 줄일수록 기계적 성질이 좋아지기 때문에 소결 중의 입성장을 막기 위하여 여러 가지 카바이드를 첨가하는데 이를 입성장 억제제라고 한다. 지금까지 입성장 억제를 위한 소결 조건이나 입성장 억제제의 양과 종류에 대해서는 많은 논문이 발표되었으나 정작 입성장 억제 기구에 대해서는 제대로 알려진 바가 없다. 그 원인 중의 하나는 각진 입자의 입성장 기구가 충분히 이해되지 못한 것이라 할 수 있다.

최근에 각진 입자의 입성장이 2차원 핵의 생성과 성장 과정으로 설명될 수 있다는 이론이 제시되었는데 이것은 각진 입자의 표면이 원자적으로 편평한 singular interface란 점에 착안한 것이다. 2차원 핵생성을 위해서는 어느 정도 이상의 구동력이 필요한데 이를 임계 구동력이라고 한다. 즉, 성장 구동력을 받는 입자라고 할지라고 구동력의 크기가 임계값 이하인 입자들은 성장할 수 없다는 얘기가 된다. 따라서 충분한 구동력을 받는 일부 입자들만 성장함으로써 입성장 거동은 소수의 입자들이 선택적으로 성장하는 비정상 입성장의 양상을 띄게 된다.

이 연구에서는 WC-Co의 입성장 양상이 VC의 첨가에 의해 어떻게 영향을 받는가를 관찰하고 각진 입자의 입성장 기구를 근거로 하여 VC의 입성장 억제 기구를 제시하였다.

### 2. 實驗方法

실험에 사용한 원료로는 대한 중석의 WC 분말(KC-0,  $0.85\mu\text{m}$ ), H.C. Starck 사의 Co 분말( $1\mu\text{m}$ ), Aldrich 사의 VC 분말( $2\mu\text{m}$ )를 사용하였고 소결 중의 탈탄에 의한 2차상의 생성을 억제하기 위하여 흑연 분말(Aldrich,  $3\mu\text{m}$ )을 0.3 wt% 씩 별도로 첨가하였다. 선택된 분말의 조성은 WC-30Co와 WC-1VC-30Co이었으며 steel jar에 WC ball과 아세톤을 넣고 wet planetary milling(1h)한 분말을 건조하여 사용하였다. 소결온도는 1500도에서 1시간에서 64시간까지 열처리한 후 시편의 단면을 SEM의 BSE mode로 관찰하였다. 이렇게 얻어진 미세조직 사진을 Image Analyser(범미유니버스)로 입도분포를 측정하였다.

### 3. 結果 및 討論

1500도에서 1시간 열처리한 시편의 경우를 비교해보면 VC를 1wt% 첨가한 시편이 입자의 크기가 작을 뿐만 아니라 입도분포도 좁았다. 이것은 지금까지 입성장 억제제가 입성장과 비정상 입성장을 동시에 억제한다는 종래의 주장과 일치하는 결과이다. 그러나 64시간 열처리한 경우에는 VC를 넣은 쪽이 평균입자 크기는 작지만 입도 분포는 훨씬 넓어서 더 전형적인 비정상 입도분포를 나타내었다. 그 결과 단면상에서 가장 큰 입자의 크기는 VC를 첨가한 쪽에서 더 커져서 WC-Co의 경우에는  $150\mu\text{m}$  안팎이었으나 WC-VC-Co의 경우에는  $300\mu\text{m}$  이상인 WC 입자들이 자주 관찰되었다.

이러한 입성장 양상의 변화의 원인으로서는 각진 입자의 입성장시 가장 큰 영향을 미치는 요소인 edge free energy의 영향을 고려할 수 있다. 만일 VC의 첨가로 인하여 edge free energy가 증가할 경우 입성장에 필요한 에너지 장벽이 커져서 입성장 속도는 느려진다. 이와 함께 입도분포 역시 더 큰 구동력을 받는 소수의 입자들만 성장할 수 있게 되므로 자라는 입자의 수가 줄고 따라서 충분한 시간동안 열처리하고 나면 더 전형적인 이종 입도분포를 나타내게 된다.

같은 측면에서 VC를 넣은 쪽에서 더 큰 WC입자가 관찰되는 것도 설명될 수 있다. VC를 넣은 경우에는 자랄 수 있는 입자의 수가 훨씬 적기 때문에 입자의 성장 구동력이 장시간 유지될 수 있다. 따라서 WC-Co의 경우에는 성장 구동력이 작아져서 비정상 입자의 성장속도가 시간에 크게 둔화되지만 WC-VC-Co의 경우에는 64시간까지 지속적으로 큰 구동력이 주어지므로 64시간 열처리 후에는 입성장 억제제를 넣은 경우에서 더 큰 비정상 입자가 생성될 수 있게 된다.

비정상 입자를 단면상에서 평균입자보다 2배 이상 큰 입자로 가정할 후 시간에 따른 비정상 입성장의 정도를 비교하였다. 그 결과, 16시간과 64시간 사이에서 두 시편 간에 역전현상이 나타나 VC를 첨가한 경우가 비정상 입자들의 분율이 커졌다. VC가 비정상 입성장에 미치는 영향을 입성장 억제 효과와 분리하려면 두 시편의 평균 입자크기가 같을 때를 비교하는 것이 타당하다. 평균 입자크기가 같은 1500도, 1시간 열처리한 WC-Co와 1500도, 64시간 열처리한 WC-VC-Co를 비교한 결과, VC를 넣은 쪽이 훨씬 뚜렷한 이종 입도분포를 나타냄을 확인할 수 있었다.

### 4. 結論

WC-30Co와 WC-1VC-30Co를 1500도에서 열처리한 결과 1시간동안 열처리한 경우에는 VC를 첨가한 쪽이 좁은 입도분포를 나타냈으나 64시간 열처리한 경우에는 VC를 넣은 쪽이 더 뚜렷한 비정상 입성장 양상을 나타냈다. 이와 함께 64시간의 경우에는 최대 입자의 크기가 VC를 첨가함으로써 더 커졌다. 이러한 입성장 양상은 VC 첨가에 의한 edge free energy의 증가로 해석될 수 있었다.