

W-Ti-C-N계 초경 복합재의 제조와 내마모성 및 기계적 성질

박상희 · Helmut Holleck*

부산대학교 무기재료공학과

*Karlsruhe 핵연구센터 재료 및 고체재료연구소

(1993년 8월 27일 접수)

Preparation, Wear Resistance and Mechanical Properties of W-Ti-C-N Based Hard Materials

Sang-Hee Park and Helmut Holleck*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University

*Institut fuer Material- und Festkoerperforschung, Kernforschungszentrum

Karlsruhe, Fedral Republic of Germany

(Received August 27, 1993)

요 약

W-Ti-C-N 조성을 갖는 다상의 초경재료를 WC/TiN 복합분말로서 제조하였다. 1900°C 이상의 소결온도에서는 이 두상의 혼합분말이 W, W₂C 및 Ti(C, N) 등의 3종류의 상으로 변환되었다. 1800°C 와 2100°C 의 온도영역에서 비가압소결한 시편과 고온가압소결한 시편 모두 최대의 밀도와 경도를 나타내었다. 생성된 Ti(C, N)의 고용상이 소결동안에 W₂C 입성장을 억제한다고 생각된다. 금속인 W상이 파괴인성의 증가에 영향을 준다고 생각되며, 다상의 초경재료에서는 경도의 증가가 내마모도의 증가를 초래한다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

W-Ti-C-N based multiphase hard materials have been prepared from WC/TiN powder mixture. By sintering at and above 1900°C, the two phases of powder mixture has transformed into intermixed W, W₂C and Ti(C, N) phases. For the temperature range between 1800°C and 2100°C, the sintered or hot pressed samples show maximum density and hardness. The newly formed Ti(C, N)-phase is believed to suppress the growth of W₂C grains during sintering. It seems that metallic W grains enhance the fracture toughness of materials. The wear resistance of the material is found to increase with increasing hardness.

1. 서 론

초경 재료는 일반적으로 강한 결합력에 의한 높은 경도를 갖는 재료를 말한다. 따라서 높은 용융점과 높은 Young's modulus 및 낮은 열팽창계수를 나타낸다. 초경재료에는 또한 높은 파괴인성도 요구되어진다. Fig. 1은 내마모재의 앞으로의 개발 방향을 경도와 굽힘강도에 근거해서 화살표로서 나타낸 것이다¹⁾. 오른쪽 하단이 경도가 높고 내마모성이 뛰어난 재료의 범위를 나타내고 있다. 내마모성이 뛰어난 재료는 주로 고경도 재료와 금속상으로 구성된다. 결합재료로서의 금속상은 소결성과

강도를 증가시키고 파괴인성을 증가시키는데 결정적인 역할을 한다. 그러나 이때의 금속상은 낮은 용융점과 고온에서의 낮은 강도가 단점으로 지적되고 있다²⁾. 이러한 관점에서 금속상이 존재하지 않는 다상의 재료가 개발되고 있는 추세에 있다. 하지만 금속상이 존재하지 않는 초경재료는 대부분의 경우 가압소결이 아니고서는 치밀화가 어렵고 많은 경우에 취성이 강하다. 분말야금학적으로 성형이 가능하고 어느 정도의 파괴인성을 갖는, 서로 공존하는 초경재료는 초경금속에 비해 현저하게 증가된 내마모특성을 갖는 재료로서 개발될 수 있을 것이다. 본 논문에서는 이러한 초경재료의 한조합인

WC/TiN로부터 W-Ti-C-N계 복합재료를 제조하고 밀도, 경도, 파괴인성과 내마모도 등의 제성질을 비교 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

2.1.1. 분말의 혼합, 분쇄 및 건조

사용된 WC와 TiN 분말은 Hermann C. Stark社의 제품이었으며, 분말의 평균입경은 WC가 2~5, TiN이 2 μm이었다. 두가지 분말이 균일하게 혼합되도록 하기 위하여 vibratory mill에서 5시간 동안 혼합분쇄하였다. 그러나 vibratory mill에서 혼합분쇄한 분말의 불량한 소결성 때문에 ball mill에서 heptan을 용매로 해서 48시간 동안 혼합분쇄하였다. 이때 사용된 ball은 WC-Co 초경합금이었다. 미세하게 분쇄된 분말은 70°C 진공건조기에서 24시간 건조시켰다.

2.1.2. 성형 및 소결

수축이 시작되는 온도 및 수축을 등 소결거동을 알아보기 위하여 250 MPa의 압력하에서 성형된 직경 10 mm의 시편을 1500°C의 helium 분위기에서 2시간 동안 소결하면서 dilatometer로 길이변화를 측정하였다. Dilatometer의 측정범위는 2500 μm였으며 승온속도는 5°C/min였다. 기계적 성질과 마모 시험을 위한 시편은 250 MPa의 압력으로 일축성형한 압분체를 각각 1800, 1900, 2000°C의 Ar 분위기하에서 4시간 동안 소결하여 제조하였다. 치밀한 소결체를 제조하기 위하여 hot press를 이용하여 1900, 2000 및 2100°C의 온도에서 30MPa의 압력으로 7분 동안 가압소결하였다. Fig. 2는 고온가압

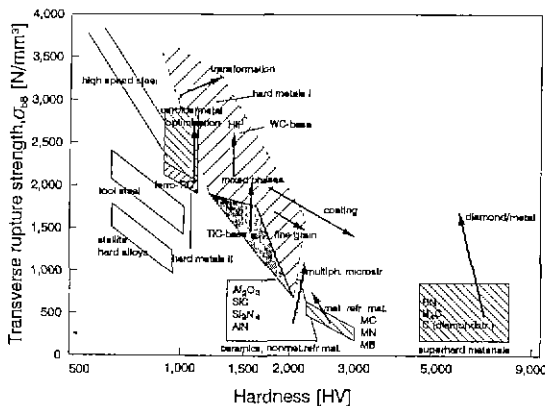


Fig. 1. Wear resistant materials in hardness/transverse rupture strength diagram. Improvements in properties are indicated by arrows [Ref. 1].

소결시의 온도와 압력 사이클을 나타낸다. Hot press로 제조된 내마모용 시편의 크기는 13.5 mm×13.5 mm×5.6 mm이었다.

2.2. 상분석

2.2.1. Gumer법에 따른 X선 회절분석

고온가압소결에 의해 제조된 시편을 mortar에서 분쇄한 후 Gumer법에 의하여 X선 회절분석하였다. NaCl을 표준분말로 사용하였으며 2θ=30~160°의 범위에 대하여 회절시험한 후 상의 조성 및 격자상수를 결정하였다.

2.2.2. 광학 및 전자현미경에 의한 분석

미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 45 μm, 15 μm의 입경을 갖는 diamond plate에서 조연마한 후 1 μm까지의 입경을 갖는 diamond 분말로써 미세연마하였다. 이렇게 마련된 시편의 미세구조를 광학현미경과 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 화학적인 조성의 분석은 EDX로써 관찰하였다.

2.3. 물성측정

2.3.1. 소결밀도, 경도 및 파괴인성

밀도는 부력을 이용해서 측정하였다. 건조된 시편의 공기중에서의 무게를 W_A, 액상의 파라핀에 담근 후 끄집어 낸 후 공기중에서의 무게를 W_{A,P}, 파라핀이 도포된 시편의 수중 무게를 W_{w,P}라 할 때 밀도 ρ는 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$\rho = \frac{W_A}{W_{A,P} - W_{w,P}} \times \rho_{H_2O} \tag{1}$$

여기서 ρ_{H₂O}는 20°C에서의 물의 밀도를 나타낸다.

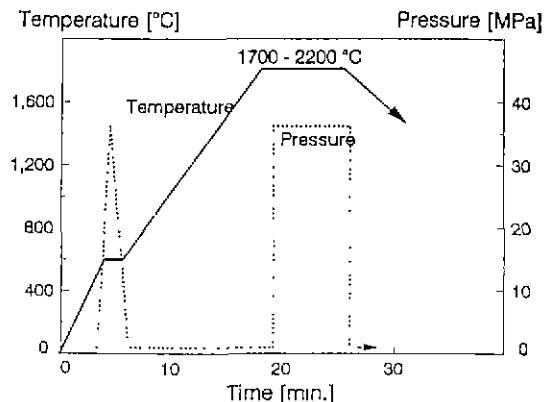


Fig. 2. Hot pressing cycle of the WC/TiN powder mixture.

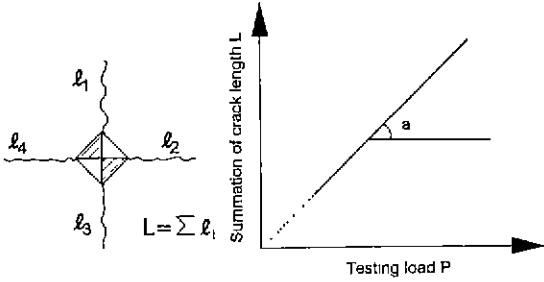


Fig. 3. Crack length L depending on load P.

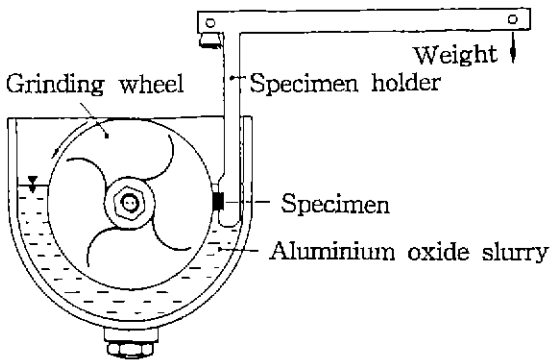


Fig. 4. Principle of the wear machine.

제조조건과 그에 따른 미세구조 및 재료자체의 성질들 사이의 관계를 조사하기 위하여 경도와 파괴인성을 연마된 표면에 압흔과 crack을 남기는 Vickers 압자 압입법으로 측정하였다. 이때 사용한 하중은 10 N, 30 N 및 50 N이었다. 사선과 crack의 길이는 광학현미경으로 500 배의 배율에서 측정하였다. Vickers 경도는 다음과 같은 식에 의해 계산되었다.

$$H_v = \frac{0.18903 \times F}{d^2} \quad (2)$$

F = 하중(N), d = 평균 사선의 길이(mm)

Fig. 3은 하중(P)과 crack의 총길이 사이의 이론적인 관계를 나타낸다⁹⁾. 여기서 1/a는 취성이 강한 재료의 파괴인성을 나타내는 균열전파에 대한 저항 R을 나타낸다. 균열전파에 대한 저항(R)과 Vickers 경도(Hv)로부터 균열전파에 의한 파괴인성(K_c)은 다음의 식에 의해서 계산된다⁹⁾.

$$K_c = 0.087 \sqrt{H_v} \times R \quad [\text{MPa}\sqrt{\text{m}}] \quad (3)$$

2.3.2. 내마모성 측정

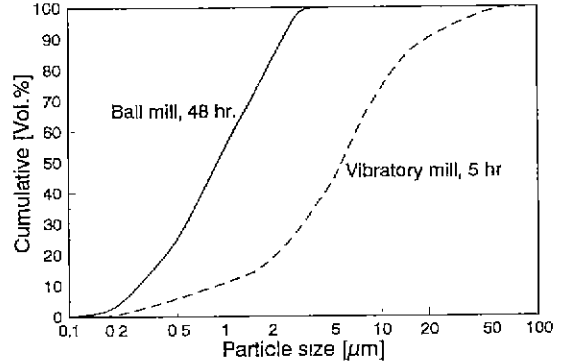


Fig. 5. Particle size distributions of the WC/TiN powder mixtures after milling.

마모시험은 Fig. 4에 모식적으로 보인 Riley-tester를 이용하여 하였다. 시험기는 corundum과 물이 2 : 1로 혼합된 혼합물에 시험하고자하는 시편이 합금 wheel에 눌러진 상태에서 시편과 wheel 사이에 혼합물이 유도되어 들어가면서 wheel이 돌게 되어 있다. 시험조건은

시편치수 : 13.5 mm × 13.5 mm × 5.6 mm

wheel 두께 : 7.5 mm

wheel 재료 : V₄A steel

wheel 직경 : 168.3 mm

회전속도 : 100회/min.

상대속도 : 52 m/min.

표면압력 : 0.1167 N/mm²

회전수 : 1800회

corundum의 입경 : 0.2~0.5 μm(비교, 문헌 5)로 하였다.

시편의 질량감소로부터 다음의 식을 이용하여 내마모도(V_w)가 계산된다.

$$V_w = 10^5 \frac{\pi D n \rho}{\Delta G} \quad [\text{km/cm}^3] \quad (4)$$

여기에서 G = 질량감소.

D = wheel 직경.

n = 회전수.

ρ = 시편의 밀도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 및 소결 특성

Ball mill에서 분쇄 혼합한 WC와 TiN 분말의 '평균입경'은 0.89 μm였으며 Fig. 5에서처럼 균일한 입경분포를

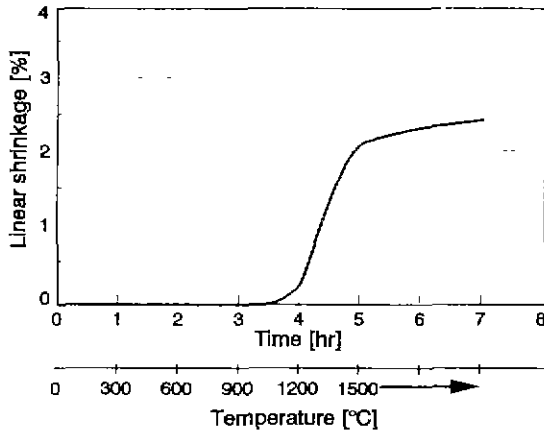


Fig. 6. Linear shrinkage of the WC/TiN composite depending on temperature

나타내었다.

Fig. 6은 혼합된 분말의 소결과정에서 일어나는 길이 변화를 dilatometer로 측정된 결과이다. 1200°C 에서 수축이 시작되어 1500°C 까지 계속되었고, 또한 1500°C 에서 2시간 유지시키는 동안 계속 수축이 일어나는 것으로 보아 더 높은 온도에서는 보다 많은 수축이 일어날 것으로 예상된다. 이처럼 1500°C 이상에서 계속적인 수축은 비가압 성형이나 고온가압소결에서 1900°C 이상의 고온에서 고밀도의 시편을 얻을 수 있다는 것에서 추측할 수 있다.

3.2. 상분석 및 미세구조

Fig. 7은 1900°C 와 2100°C 에서 hot pressing한 시편의 미세구조를 나타내고 있는데 두 조직사진에서 모두 세 종류의 상이 존재하는 것을 확인할 수 있고, 2100°C 에서의 평균입경이 1900°C 의 그것보다 3배정도 성장한 것을 알 수 있다. EDX의 분석결과 Fig. 7의 조직사진에서 나타난 밝은 부분은 W상, 회색의 부분은 W₂C상 그리고 어두운 부분은 Ti(C, N)상임을 알 수 있었다. Ti(C, N)의 고용상은 Vegard의 법칙에 따라 XRD-측정에서 TiC의 격자상수와 TiN의 격자상수로부터 계산되었고, TiN에서 N 대신에 C가 치환고용되었음을 알 수 있다(Table 1).

Nomura 등⁶⁾에 의하면 (Ti, W)C-WC-Co계에 질소를 첨가함에 따라 고온에서 (Ti, W)(C, N) 고용상이 생성되고, 이 고용상이 WC의 입성장을 억제한다. Fig. 7에 나타난 것처럼 미세하고 균일한 입자와 상분포는 소결된 WC 및 TiN의 2상이 고온가압소결후에 W₂C, Ti(N, C) 및 W의 3상으로 상전이에 기인하고 있음을 알 수 있다.

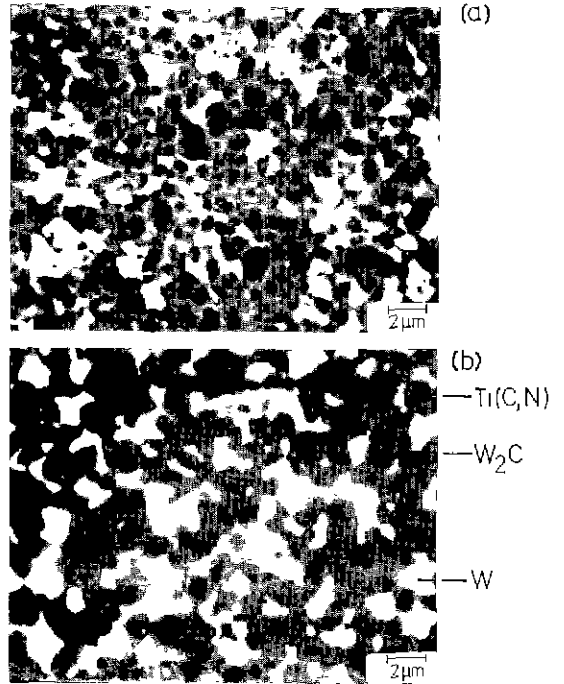


Fig. 7. SEM micrographs of WC/TiN composites hot-pressed at (a) 1900 and (b) 2100 for 7 min.

3.3. 기계적 성질 및 내마모 특성

소결온도와 압력에 따른 밀도와 경도가 Table 2에 나타나있다. 온도의 증가와 더불어 밀도는 증가하다가 비가압소결한 시편은 1900°C 에서, 고온가압소결한 시편은 2000°C 에서 최대의 밀도에 달하고, 그 이상의 온도에서는 다시 감소한다. 온도의 증가에 따른 밀도의 최대치가 존재하는 것은 최대치를 나타내는 온도 이상의 고온에서는 가스에 의한 소위 “고온 팽창효과”에 의한 것으로 알려져 있다. 1900°C 의 소결온도에서 비가압 성형한 시편이 고온가압소결한 시편보다 높은 밀도를 나타내는 것은 비가압소결인 경우 소결 유지시간이 2시간으로 고온가압소결한 경우의 7분보다 길기 때문으로 생각되어진다.

2000°C 에서 고온가압소결한 시편에서 2000 Hv 정도의 경도는 Ti(C, N)의 고용상에 의한 미세하고 균일한 미세조직이 경도의 증가에, 새로이 생성된 순수한 금속인 W상이 파괴인성의 증가에 영향을 주었다는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 성질에는 미세구조인 결정립의 크기, 상의분포 등이 커다란 역할을 함을 알 수 있다. 조직이 미세하다는 것은 입계가 많다는 것을 의미하고 이 입계가 crack의 전파에서 에너지를 흡수 하는 역할을 할

Table 1. Phase Composition and Lattice Constants Before and After Sintering

Mixed powder		Hot pressing condition	After sintering	
Composition	Lattice constant (nm)		Composition	Lattice constant (nm)
WC	a=0.4464 c=0.2846	1900°C 5~7 min.	W ₂ C	a=0.4729 b=0.5993 c=0.590
TiN	a=0.4240		Ti(N, C)	a=0.4270
			W	a=0.3164

Table 2. Measured Mechanical Properties of Various Specimens.

		Processing temperature (°C)			
		1800	1900	2000	2100
Density (g/cm ³)	sintered	8.85	10.6	9.05	
	hot pressed		9.03	10.09	9.10
Hardness (Hv)	sintered	1,430	1,800	1,350	
	hot pressed		1,900	2,100	1,780
Fracture toughness (MPa√m)	hot pressed		5.55	3.74	5.03

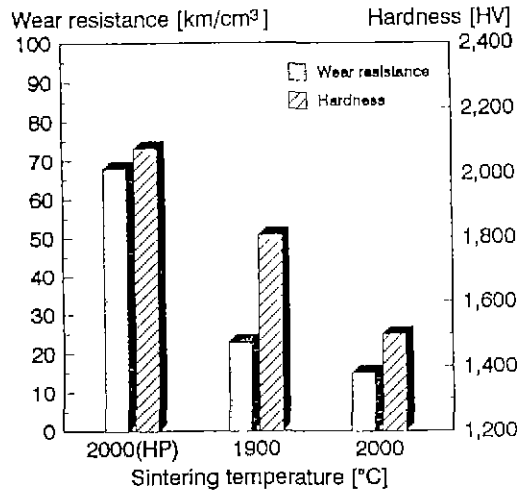


Fig. 8. Wear resistance and hardness of the WC/TiN composites.

것이다²⁾. 경도의 최대치를 나타내는 온도가 고온가압소결한 시편이 비가압 성형한 시편에서보다 높다. 이것은 Table 2에서처럼 밀도와 직접 관련이 있음을 알 수 있다. 고온가압소결한 시편이 비가압 소결한 시편에 비해 상대적으로 높은 경도치를 나타낸다. 이와같은 결과는 같은 밀도를 가졌다 하더라도 고온가압소결한 시편이 보다 미세한 조직을 나타낸다는데 기인한다. 고온가압소결한 시편의 온도에 따른 파괴인성치가 Table 2에 나타나있는데 경도치와는 정반대로 2000°C에서 최저치를 나타내고 있다.

Fig. 8에는 내마모시험의 결과를 경도치와 함께 나타내었는데 경도가 높은 2000°C에서 고온가압소결한 시편이 최대의 내마모도를 나타내었다. 같은 온도에서 비가압성형한 시편보다 고온가압소결한 시편의 내마모성이 훨씬 크다. 이 사실은 역시 미세한 조직과 관련이 있고, 높은 경도값과 직접 관련이 있는 것으로 생각된다. Lange⁷⁾에 따르면 내마모도는 경도 뿐만 아니라 경도 및 파괴인성의 조합에 의존한다고 했다. 그럼에도 불구하고 본 실험 뿐만 아니라 문헌 7에서 관찰해보면, 다량의 초경재료에서는 일반적으로 경도에 의존함을 알 수 있다. 미세구조를 살펴보면 Fig. 7에서처럼 아주 미세하고 균

일한 입자들을 볼 수 있으며 더우기 세 종류의 상으로된 망상구조를 나타낸다. 1900°C에서 고온가압소결한 시편의 입자크기는 0.5~2 μm 정도였다.

4. 결 론

금속상이 없는 W-Ti-C-N 조성을 갖는 초경재료를 WC, TiN의 복합물로부터 제조하였다. 비가압 소결과 고온가압소결의 제조 방법에 따라 최대의 밀도와 경도를 나타내는 온도가 달랐다. 고온가압소결한 시편이 비가압성형한 시편보다 높은 밀도와 경도값을 나타내었으며, 보다 높은 온도에서 최소소결밀도와 최대경도치를 나타내었다. 경도치가 최대치를 보이는 것은 밀도에 관계가 없을 수 있고, 최대치를 보이는 온도는 고온가압소결한 경우 2000°C 이고, 비가압 성형인 경우 1900°C였다.

출발물질인 WC, TiN이 1900°C 이상의 온도에서 W₂C, Ti(N, C) 및 W의 3종류의 상으로 전이되었고, 이때의 미세한 조직이 높은 경도치에 영향을 끼쳤음을 알 수 있었다. 경도와 파괴인성의 증가가 내마모성을 향상시킨다고 알려졌지만 본 연구 결과에 따르면 다상의 초경 재료에서는 주로 경도에 의존함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Holleck, Ch. Kuel and H. Schulz, "Wear Resistant Carbide-Boride Composite Coatings," *J. Vac. Sci Technol.* **A3**(6), 2345-2347 (1983).
2. H. Holleck and Ch. Kuehl, "Hochverschlei feste, Bindefreie Carbide/Boride Werkstoffe," 11th Int. Plansee Seminar '85, **1**, 913-926 (1985).
3. S. Palmqvist, "Die Rissbildungsarbeit als Mass die Zae-higkeit von Hartmetall," *Jernkont. Ann.* **147**, 107-110 (1963)
4. R. Warren and H. Matzke, "Indentation Testing of a Broad Range of Cemented Carbides," *Science of Hard Materials*, Plenum Press. 563-583 (1981).
5. P. Walter and H. Feld, "Bestimmung der Abriebfestig-keit von Hartmetall mit dem Schleifrad," *Planseeber-ichte fuer Pulvermetallurgie* **24**, 300-303 (1976).
6. T. Nomura, A. Hara, A. Takahashi and H. Tsukada, "Some Properties and Applications of Cemented Car-bonitride Alloys," *J. Refractory and Hard Metals*, Dez. 172-176 (1985).
7. D. Lange, "Verschleissfeste Werkstoffe auf Borcarbidi-basis," Ph.D.Thesis, Uni. Karlsruhe (1985).