

CERMET 기술의 동향



강 신 후 (서울대학교 무기재료공학과)

- '71. 3-'73. 2 서울대학교 재료공학과 2년수료
- '76. 9-'78. 6 Rensselaer Poly. Inst 재료공학과(학사)
- '78. 9-'80. 6 MIT 재료공학과(석사)
- '80. 9-'83. 2 MIT 재료공학과(박사)
- '83. 2-'83. 11 MIT 재료공학과 연구원
- '83. 11-'92. 7 GTE Laboratories, USA 책임연구원
- '92. 7-'93. 8 GTE Valentite R&D, USA Eng. Specialist
- '93. 9-현재 서울대학교 무기재료공학과 조교수

1. 머릿말

일반적으로 서멧(cermet)이란 “세라믹 경질상과 금속 결합상의 복합체”로 정의하고 있는데, 절삭 공구계에서는 이 보다는 협의로써 “TiC 혹은 Ti(C, N)을 바탕으로 Ni, Co를 결합상으로 하는 초경재료”로 통용되고 있으며 이하에서도 후자의 경우로 제한하기로 한다.

TiC 계 공구재료는 전략물질적 성격이 강한 WC 계에 비해 높은 경도를 가지며 고온에서도 화학적 안정성을 유지하고 비중이 작기 때문에 WC 계를 대체할 수 있는 효과적인 기본재료로 주목되고 있다. TiC를 바탕으로 하는 강(steel)의 고속절삭용 서멧의 개발은 1929년에 시작되었으나,^(1,2) 거의 비슷한 시기에 선을 보인 WC 계에 비해 현저히 낮은 강도와 인성으로 인해 여러 가지 장점에도 불구하고 사용처를 찾을 수 없었다. 이후의 거듭된 연구에서도 WC를 TiC로 완전히 대체한 서멧은 인성과 강도의 급격한 저하를 초래함으로 WC-Co 재료 중 WC를 TiC로 부분적으로 대체하는 수준에서 그치고 말았다. 이러한 가운데서 TiC에 대한 관심이 줄어들었으나, 또다시 WC를 TiC로 완전히 대체한 서멧 복합재료 개발이 활발하게 되었는데, 그것은 1956년에 미국 Ford 자동차 연구소에서 TiC-Mo-Ni 조성의 서멧을 개발하여 강의 마무리연삭과정(finishing)에 사용하는데 성공하였기 때문이었다. 이 때에도, 여전히 낮은 인성으로 인해 거친연삭(roughing), 단속절삭(interrupted cutting)에는 사용이 제한되었다.⁽³⁾ 그 후, 1970년에 이르기까지 서멧 개발은 그림 1

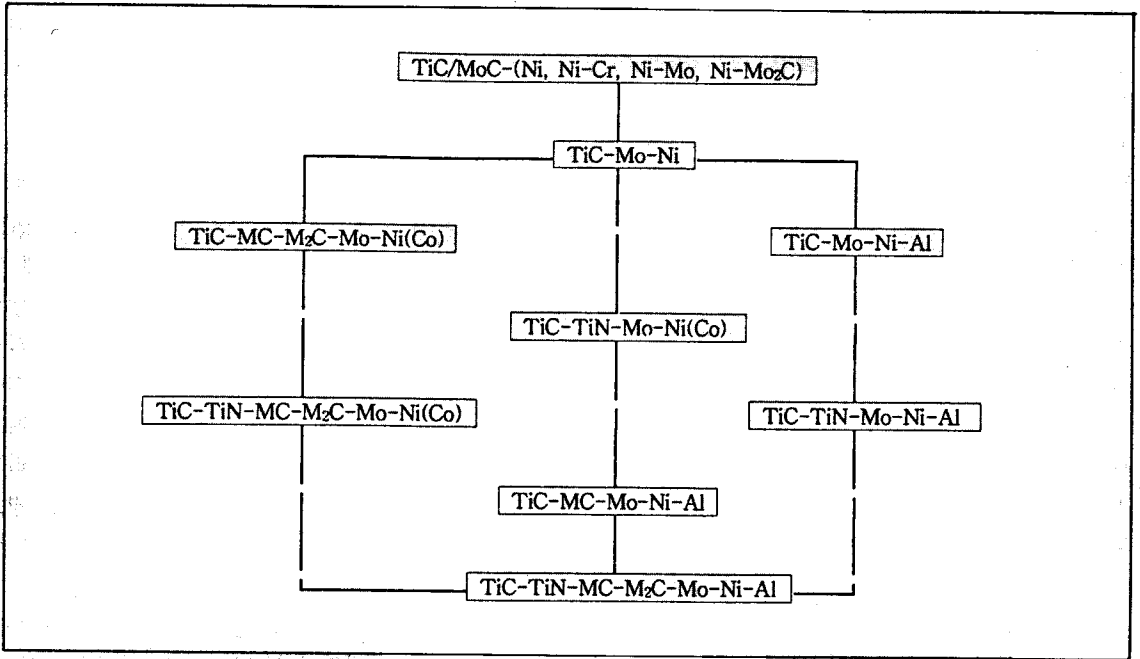


그림 1. TiC 서멧의 개발 경로

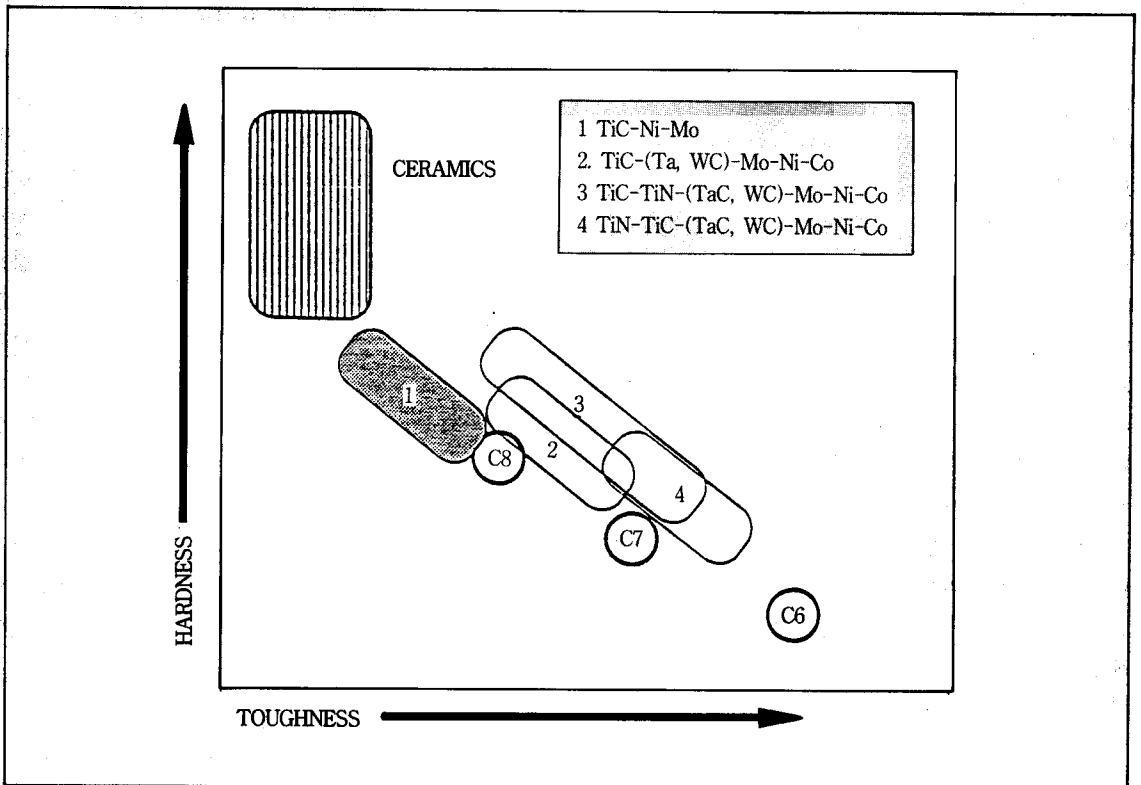


그림 2. 경로-인성 면에서 본 서멧의 개발 과정

에 도식화 한 것과 같이 제2 혹은 제3의 탄화물을 첨가하여 서멧의 기계적 특성, 특히 인성을 높이는데 주력하게 된다. 이 결과로 경도는 이전보다 조금 떨어지지만 인성이 대폭 강화된 TiC-(Ta, W)C-Mo-Ni-Co 서멧이 개발되었는데 이는 그림 2에 나타난 바와 같이 WC-Co의 C8, 즉, 마무리연삭용에 해당하는 인성의 재료였다.

1970년대에는 연구의 폭이 더욱 넓어져서 전이 원소 탄화물과 질화물 그리고 이들의 고용체가 첨가되었고 이들 첨가물이 서멧의 기능적 특성에 미치는 영향을 연구하기 시작하였다.⁽⁴⁻⁶⁾ 특히 70% Ni-30% Mo 결합상으로 만들어진 Ti(C, N)은 TiC-Ni-Mo 서멧과 상용하는 정도 및 강도 뿐 아니라 향상된 공구성능을 보여 주었는데,⁽⁷⁾ 이것은 미세구조분석 결과 Ni, Co 내에 고용된 Mo에 의한 결합상의 강도증가효과와 Mo, N에 의한 (Ti, Mo) (C, N)과 같은 고용상 탄·질화물의 형성이 입자미세화를 돕기 때문인 것으로 판명되었다.^(3,4) 이 결과로 인해 TiC-TiN 혹은 Ti(C, N)을 바탕으로 하는 서멧에 대한 관심이 더욱 고조되었으며, 인성 및 고온성능이 크게 향상된 TiC-TiN-Mo-Ni-Co와 TiC-TiN-(Ta, W)C-Mo-Ni-Co가 1974년에, TiN이 바탕이 된 TiN-TiC-(Ta, W)C-Mo-Ni-Co가 1981년에 각각 소개되었다. 이 TiN 바탕의 서멧은 WC-Co의 C7, 즉, 중간거친연삭용 (semi-roughing grade)에 해당하는 인성을 가진다[그림2]. TiN을 포함하는 복합재료의 이점은 입자미세화와 향상된 내열충격성, 화학적 안정성 등이었다. 이러한 특성의 향상은 공구재료의 응용 범위를 넓혀 강의 마무리연삭과 중간거친연삭 뿐 아니라 단속절삭의 영역까지를 포함하게 되었다.

서멧 특성의 향상을 위한 연구개발중 다른 하나는 결합상을 개발하는 것이었다. 연구의 착안점은 기존의 탄화물이나 질화물이 소결과정에서 분해될 때 유리되는 탄소와 질소, 그리고 전이원소가 결합상 내에 고용됨으로 결합상(혹은 cermet)

의 특성이 크게 변화되는 것을 이용하기 위함이었다. 탄화물, 질화물의 분해에 의한 방법 이외에도 TiC-Ni-Mo 와 같은 서멧에 Al 등을 첨가할 경우 γ' 상(Ni₃Al)과 같은 미세한 intermetallic을 결합상 내에 생성시키는 방법도 개발되었다. 이러한 방법은 고용강화효과(solid solution strengthening)에 의해 결합상의 내소성변형성을 크게 향상시키는 것으로 보고 되었는데,⁽⁸⁻¹⁰⁾ 이 방법의 목표는 결합상을 강화하여 고속도강(HSS) 절삭공구를 대체하는데 있었다. 위의 γ' 석출상은 인성의 저하를 초래하는 역기능적 일면도 없지 않으나 내마모성을 크게 향상 시키는 것으로 알려져 앞으로의 결합상 개발 연구에 있어서 인성-경도간의 관계에 대한 보다 나은 이해가 요구되고 있다.

이 밖에도 새로운 서멧 공구 개발을 위해 향상된 공정과정 개발이나 경질상을 대체 시키는데 지속적인 노력을 해오고 있다. 공정과정의 연구결과 도입된 것으로는 N₂ 분위기 소결에 의한 탈질 억제, 소결 후 HIP 처리에 의한 치밀화 도모, 냉각분위기/냉각속도 조절에 의한 표면부에서의 결합상분포 조절과 경질상 피복 등이 시도되었다.⁽¹¹⁾ 탄화물 경질상으로는 앞서 언급한 TaC, WC 이외에도 표 1에 나열한 여러가지 화학적으로 안정되고 고경도를 소유한 탄화물, 탄화물과 질화물의 혼합물 또는 이들의 고용체를 사용하고 있다. 최근에 들어서는 이와같은 탄화물, 질화물의 혼합물과 고온에서의 사전 열처리에 의해 안정성이 향상되어 소결과정에서 조성변동을 최소화할 수 있는 고용체를 출발원료로 하는 공구 개발이 연구의 초점이 되고 있으며 조성이 복잡해짐에 따라 주로 공정과정 개발에 주안점을 두고 있다. 다음 장에서는 이때까지 실용화된 TiC 혹은 Ti(C, N) 바탕의 서멧들의 개발 원리를 요약하고 이것이 서멧의 기계적, 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

표1. 탄화물의 기계적, 물리적 특성

Compound	Density g/cm ³	M.P. °F	°C	Vickers	Knoop (100g)	Modulus (10 ⁶ psi)
Al ₄ C ₃	2.99	4900	2700	3200~4200	2800	65
B ₄ C	2.52	4400	2427			
Cr ₄ C	6.99	2770	1522			
Cr ₂ C ₃	-	3235	1780			
Cr ₃ C ₂ ^{*1,2}	6.68	3440	1893		2650	56
HfC ^{*2}	12.67	7100	3927		2260-2800	46-61
Mo ₂ C ^{*1,2}	9.12	4510	2488		1500-1800	33
MoC _{1-x}	-	4625	2552			
MoC	8.8	4700	2593			
NbC ^{*1,2}	7.82	6330	3499		2000-2500	49
Nb ₂ C	7.85	5590	2956			
SiC	3.21	5125	2829		2200-2950	70-95*
TaC ^{*1,2}	14.50	7080	3915		1800-2400	53
Ta ₂ C	15.00					
ThC	10.67	4955	2735		850	
ThC ₂	9.60	4810	2654		600	
TiC ^{*1,2}	4.92	5550	3065	3200	2000-2750	40-65*
VC ^{*1}	5.48	4900	2704		2100-3000	63
V ₂ C	5.75	3930	2165			
W ₂ C	17.3	5030	2777			
WC _{1-x}		4970	2743			
WC ^{*1,2}	15.8	5030	2777		1700-2400	97-100
ZrC ^{*2}				2600	1830	50-70

* Single Crystal Data

2. 서멧 조성개발의 원리에 관한 연구

2.1 TiC-Ni-Mo 계

TiC-Ni-Mo 혹은 TiC-Ni-Mo₂C 서멧의 개발은 Mo를 첨가할 경우, TiC 입자 주위에 용해-재석출에 의해 성장하는⁽¹²⁻¹⁶⁾ 복합탄화물 (Ti, Mo)C 주변조직층이 Ni 결합상과의 적심성을 향상시켜 입성장이 억제된 미세입자구조가 유도된 것으로 보고하고 있다.^(3,17,18) 그러나, 이러한 TiC와 Mo의 강한 반응은 전체적 인성을 크게 저하시켜 공구

의 항절력(fracture resistance)과 내탈락성(chipping resistance)의 약화를 초래하기 때문에 주변조직(shell) 형성원리에 대한 연구가 상당히 진행되고 있다.^(12-14,19-22) 이와 같은 주변조직은 소결온도가 높을수록, 전체적 탄소의 양이 작을수록 두꺼워지는 것이 밝혀졌는데 이의 형성기구로는 TiC 입자 주위에 Mo₂C-25% TiC 조성을 가진 초기 석출물이 형성되고, 다시 이 층이 결합상에 용해된 다음 재석출하기를 시작하여 소결후 냉각시에 석출이 완성되는 메카니즘으로 알려져 있다. 앞선 연구결과에 의하면 Mo가 첨가되지 않은 TiC 입자의 성

장은 Ostwald ripening process로, 성장속도는 second order 입계반응에 의해 조정되는 것으로 간주되고 있다.⁽¹⁴⁾

한편, 경질상의 입성장과 결합상의 고용강화는 시편 전체의 함유 탄소량에 직접적인 지배를 받는데 이것은 탄소가 Ni에 대한 용질의 용해도를 결정하는 역할 때문이다. 탄소 함유량이 작은 경우는 경질상의 용해가 왕성하여 입성장을 촉진하고 동축형 입자에서 각진입자 형태로의 형상변화를 유발케 하는 반면, 탄소 함유량이 큰 경우엔 Ni 내에 고용되는 Mo, Ti의 절대량이 감소하기 때문에 결합상 강도가 떨어진다. 상평형도에서 TiC와 입방상 구조의 복탄화물이 동시에 존재하는 영역을 벗어나게 되면 흑연이나 η상(Ni₃Ti)이 석출되어 절삭 성능을 크게 저하시키게 되는데, 두 상의 존재영역의 범위는 Mo의 양이 증가함에 따라 넓어지는 것으로 보고되어 있다.⁽²⁰⁾ WC-Co 계에서 W이 Co에 용해된 것과 같이 Ni에 용해된 Ti과 Mo의 양이 증가함에 따라 고용강화효과를 관찰할 수 있다.⁽²³⁻²⁷⁾ 결합상 조성에 대한 광범위한 분석결과에 의하면 결합상 내에 고용되는 Ti의 양은 예상과 같이 탄소의 양이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다.^(13,15,20,26,28) Ti 보다는 훨씬 적은 양이지만 Mo의 고용양도 Ti과 비슷한 수준의 탄소의존도를 확인했다. 위의 관찰들에서 Ni의 양이 고정되어 있을때 전체적인 결합상의 부피는 탄소나 Mo의 첨가에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다.^(22,26)

TiC 서멧에서 사용된 Ni 결합상은 WC-Co 계의 Co를 대체한 것으로 이는 가격이 저렴하고 공급에 큰 무리가 없는 원소이기 때문이다. 기계적 특성면에서 큰 차이는 없으나 Ni를 사용한 서멧은 상온에서는 강도를 보장할 수 있으나 600℃ 이상에서는 Co를 사용한 서멧 보다 약한 것으로 보고되었다.^(29,30) 경도에 있어서는 Co를 사용한 서멧이 모든 온도에서 Ni 보다 우수한데 이것은 Co 자체의 높은 경도에 기인한 것으로 추정된다.^(7,31) 그렇지만, TiC 바탕의 서멧 자체가 갖는 높은 고온강도에 의해 Ni를 사용하여도 900℃ 이상에서

는 WC-Co 보다 높은 강도를 갖기 때문에 사용이 가능하다.

이상에서 설명한 TiC-Ni-Mo 계의 미세구조와 조성의 변화는 비록 WC-Co 계와 유사한 점이 많이 있음에도 불구하고 탄화물 입자의 복잡한 형상 때문에 미세구조와 기계적, 물리적 특성 사이의 관계를 이해하기가 용이하지 않다. 이 서멧에서는 탄화물 입자의 코어부분-TiC-이 가장 자리를 둘러싸고 있는 주변조직-(Ti, Mo)C-복탄화물에 비해 인성과 경도의 면에서 우수하기 때문에 전체적 서멧의 기계적 성질의 한계치는 대부분의 경우 (Ti, Mo)C 복탄화물의 상대적 두께와 특성에 의해 결정된다고 할 수 있다. 그림 3은 함유 탄소량과 서멧의 기계적 성질을 비교한 것으로^(13,32-36) 탄소의 양이 증가함에 따라 경도와 상온에서의 강도가 증가하고 입자의 크기는 탄소의 양

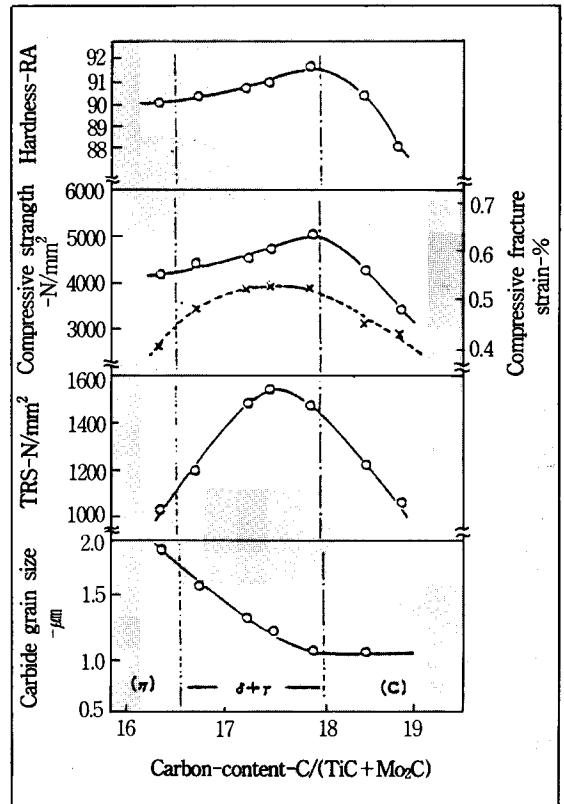


그림 3. 탄소의 양이 TiC-15% Ni-8%Mo₂C 특성에 미치는 영향

과 반비례해서 미세화하는 것을 알 수 있는데, 이것으로 입자크기와 경도 (혹은 강도) 가 Petch 관계식($\sigma \propto d^{-1/2}$)에 준함을 보여주었으나, 각 특성의 최대치가 발견된 탄소의 양을 초과할 때는 다시 강도(TRS)와 경도 그리고 압축강도가 감소함이 나타났다. 이 결과는 압축강도에 관한 것 이외에는 WC-Co 계와 비슷한 것으로 판명되었다.^(12,13,33-35)

2.2. TiC-TiN-Ni-Mo 계

TiC-Ni-Mo 서멧에서 Mo의 존재가 입성장을 억제하고, 동일 계에 TiN을 첨가한 경우 한층 더 미세한 입자구조를 얻게 된다.^(27-29,31,37,38) 즉, 함유 질소량이 증가함에 따라 입자크기 뿐 아니라 입자 주위에 형성되는 고용층의 두께가 감소되었는데, 이것으로 결합상 내의 Ti과 Mo의 비율이 변화한 것을 알 수 있다. TiN을 함유한 서멧이 입자를 미세화 시키는 것에 대한 원리나 기구는 아직 명백하지 않은데, 초기의 연구결과에 의하면 동축형 주변조직(coaxial shell structure)의 형성은 용해질의 spinodal decomposition에 의한 것이란 주장도 있으나⁽³⁹⁾ 그 뒤에 발표된 대부분의 연구결과에서는 위의 탄·질화물-(Ti, Mo) (C, N)-층은 소결중에 직접 형성되었다는 의견에 일치하고 있다. 관측된 바에 의하면, Mo₂C는 온도상승과정중 600℃ 정도에서 Mo와 탄소가 작용하여 형성되지만 온도가 더 올라가서 900-1000℃에 이르게 되면 Mo₂C가 용해되어 TiC와 재반응하여 고용층을 형성하게 된다. 한편, TiN은 1000℃까지는 안정하게 존재하지만 그 이상의 온도에서는 용해되어 이미 형성된 (Ti, Mo)C 고용체와 반응하여 (Ti, Mo) (C, N) 형태로 재석출한다. 1200-1300℃에서 Mo₂C는 완전히 용해되어 없어지고, TiN은 1400℃까지도 일부 잔존하는 것이 관찰되는데 그림 4에 제시한 x-ray 결과가 이런 사실을 뒷받침하고 있다.⁽²⁷⁾

TiN은 결합상 조성에도 강한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 실험 결과를 요약하면, TiN의 첨가량에 따라 결합상 내에 고용되는 Mo의 양이

증가하는 반면 Ti의 양은 감소한다. TiN을 첨가하지 않은 TiC 서멧의 경우와 같이 결합상 내의 탄소의 농도가 증가하면 Ti과 Mo의 고용량은 줄어 든다.⁽²⁷⁾ 이와 같은 사실을 그림 5에서 확인할 수 있는데, TiN과 탄소는 Ti의 농도 변화에 대해서는 첨가적으로 작용하나 Mo의 농도변화에는 탄

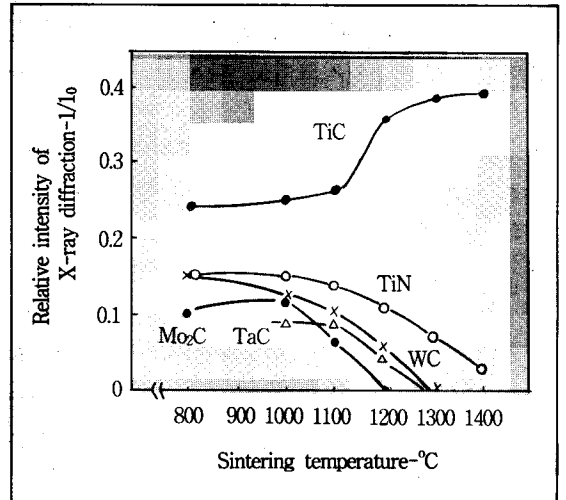


그림 4. 온도 변화에 따른 TiC-20% TiN-15% WC-10% TaC-5.5% Ni-11% Co-9% Mo내의 X-ray peak 변화

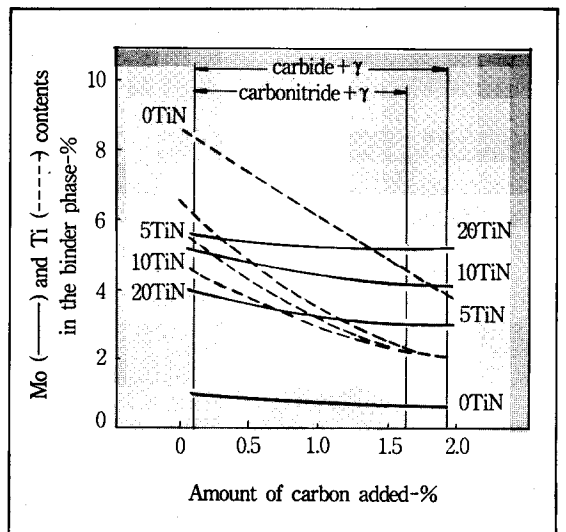


그림 5. TiC-TiN-30% Ni-15%Mo 결합상내의 Mo, Ti의 농도

소의 영향이 그리 크지 않고 TiN 만이 변수로 작용함을 알 수 있다.

TiC 서멧에 TiN을 첨가 했을 때 얻어지는 기계적 성질의 변화에 대해서도 다방면의 연구가 되어 있다.^(27,29,31,37,40) 이 연구들에 의하면 TiN의 입자미세화 효과는 TiN의 첨가량이 15 wt% 이하에서만 보여지고, 이 이상의 TiN이 첨가될 경우는 TiN 자체가 TiC 보다 빠른 입성장을 가진 물질이기 때문에 입자크기도 다시 증가하는 것이 관측되었다. TiC-TiN-Mo₂C-Ni 서멧에서는 TiN의 첨가량이 증가함에 따라 경도는 향상되고 강도는 저하됨이 발견되었다. 경도의 증가는 주변조직의 두께감소에 의한 입자미세화효과이고, 강도의 감소는 진공소결시 과도한 탈질에 의해 결합상 내에 포획된 질소가스 결합이 주원인으로 작용한다. 그림 6은 TiC-20% Ni(or Co)-20% Mo₂C

에 첨가된 TiN의 양을 증가시킴에 따라 나타나는 서멧의 기계적 특성의 변화와 결합의 크기를 측정할 것이다. 서멧의 경도는 HIP를 사용했을 경우, 15% TiN을 첨가할 때 최대치를 보였다. 그러나 재래적인 소결방법으로는 결합의 크기가 너무 크기 때문에 효과를 볼 수 없다. 그림 7은 TiC-15% TiN-20% Mo₂C 에 결합상의 양을 변화시킬 때 나타난 기계적 성질과 미세구조변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 결합상의 증가는 인성과 강도를 증가시키나 내마모성에 직접적으로 관련된 경도를 저하시킨다는 것을 알 수 있다. 그 외에, TiN의 첨가는 TiC-Ni-Mo 서멧의 열전도도를 증

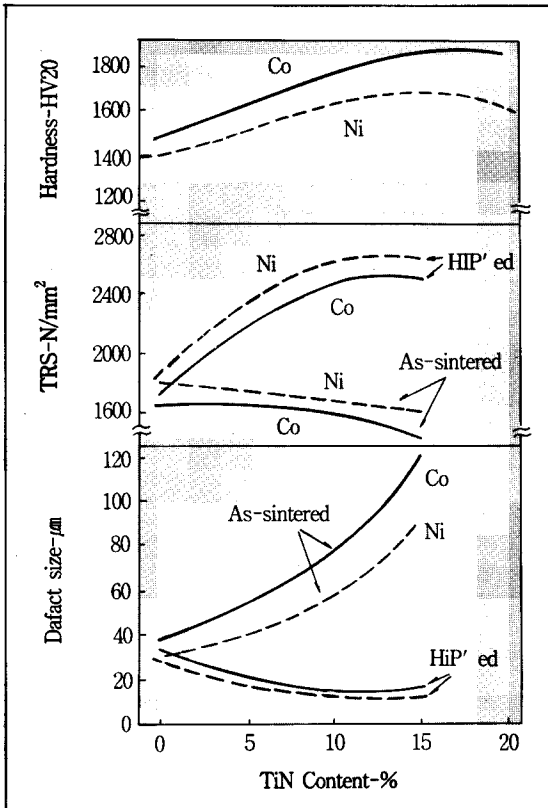


그림 6. TiN이 TiC-TiN-20% Mo₂C-20%Ni(or Co)의 특성에 미치는 영향

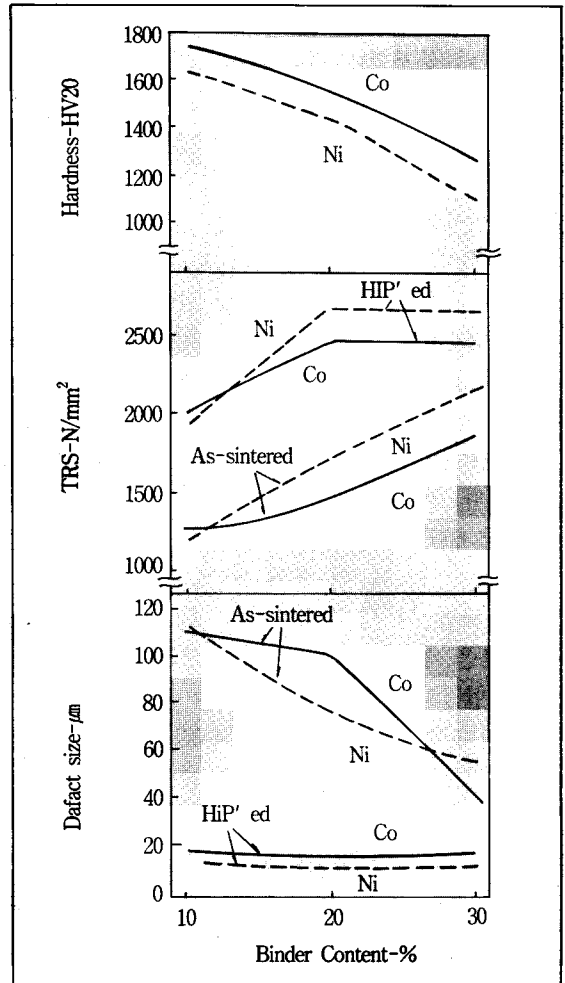


그림 7. TiC-15% TiN-20% Mo₂C계에서 결합상의 양과 기계적 특성과의 관계

표2. TiC-20% Ni(Co)-30% Mo₂C계에서 thermal shock resistance와 N/(C+N) 비율과의 관계

N/(C+N) Ratio	RT	200°C	400°C
0.186	4.7	3.1	3.0
0.297	5.8	3.6	3.5
0.396	5.9	4.1	3.9

가시켜 내열충격성도 강화하였는데, 표2는 질소 함유량이 증가함에 따른 내열충격성의 증가를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 이와 같은 결과는 공구 성능에도 반영되어 공구의 내탈락성이 질소의 양이 증가함에 따라 향상됨을 보였고 공구 윗평면의 crater 내마모성도 향상시켰다. 한편, TiN의 첨가량이 증가함에 따라 공구 옆평면의 flank 내마모성이 감소하기 때문에 flank 및 crater 내마모성의 평형을 유지하는 적당한 TiN 양의 선택이 또한 고려의 여지로 남아있다. 공구가 고속으로 사용될 때 공구의 절삭부분이 900-1000°C의 온도에 처하게 되므로 공구재료 개발에 있어서 고온에서의 내소성변형성은 대단히 중요하다. 그러나, 현재까지는 TiC 서멧이나 TiC-TiN 서멧의 creep 특성에 대한 연구는 충분하지 않은 형편이다. 곡강도 실험(bending test)을 통한^(24,25,28) creep 특성의 측정은 creep resistance가 결합상 내에 용해된 Mo의 농도와 깊은 관계가 있음을 보여주었다. 질소나 Mo₂C의 양이 증가하거나 탄소의 양이 줄어들 경우 결합상 내에 Mo의 양이 증가되어 creep resistance를 향상시키는 것으로 알려져 있는데,

최근에는 경질상의 골격체(skeleton)형성에 의해 도모된다는 주장도 제기되었다. 입자크기에 따른 creep resistance를 보면 적용 stress가 300N/mm² 이상인 경우에는 미세한 입자구조가, 이보다 낮은 stress에서는 큰 입자구조가 높은 creep resistance를 보였다. TiC-TiN-Mo₂C-Ni 서멧은 일반적으로 TiC-Ni-Mo₂C 나 WC-Co 계 서멧 보다 향상된 내소성변형성을 900-1000°C의 온도 범위에서 나타낸다고 보고되었다.

2.3. TiC-MeC-Ni-Mo 계

그림 1에서 본 바와 같이 서멧의 특성을 조정하거나 향상시키기 위한 방법으로써 TiC를 다른 탄화물로 부분 대체하는 방법을 사용한다. 표1에 나타나 있는 여러가지 탄화물 중에 VC, WC, TaC, NbC, Cr₃C₂, ZrC 등이 대표적으로 사용된다. 첨가된 WC, TaC, NbC, HfC 나 V₄C₃는 TiC와 반응하여 탄화물의 입성장을 억제하고 대체적으로 복잡한 고용체를 형성하게 된다. 그러나 Cr₃C₂와 같이 결합상에 대해 용해도가 높은 탄화물은 생성된 탄화물의 입자를 급격히 성장시키는 경우도 있다.^(7,41) 각 탄화물이 전체적 서멧의 특성에 미치는 영향은 첨가된 탄화물의 결합상 내에서의 용해도와 이에 의한 결합상의 조성에 크게 의존한다. 표3은 10v/o의 대체 탄화물을 TiC-20%Ni(or Co)-20% Mo₂C에 첨가했을 때의 경도변화를 나타낸 것인데⁽⁴²⁾ 전체적인 경향은 입성장을 수반

표3. TiC-20%Ni(Co)-20%MoC에 10v/o의 탄화물이 첨가되었을 때 Cermet과 binder 내에서의 경도변화

Target Of Observation	Binder phase of Cermet	Hardness - HV20					
		Standard Cermet*	Carbide Added				
			VC	Cr ₃ C ₂	NbC	TaC	WC
Cermet	Ni	1340	1360	1360	1340	1380	1350
	Co	1440	1455	1460	1530	1520	1590
Binder phase	Ni	230	210	300	250	250	270
	Co+	340	380	480	410	350	440

* TiC-20%Ni(Co)-20%MoC

하는 특별한 경우를 제외하고는 첨가된 탄화물은 결합상을 경화시키므로 서멧 전체를 경화시키는 것으로 나타났다. 첨가 탄화물의 이러한 영향은 Co가 결합상으로 사용된 실험에서 더욱 현저하다. 경도는 증가하는 반면에 전체적인 강도는 탄화물의 첨가에 따라 저하되는 것이 일반적이거나 예외적인 탄화물로는 WC와 TaC를 들 수가 있다. WC는 Ni이나 Co 결합상 모두에서, TaC는 Ni 결합상에서 고경도 및 고강도를 동시에 보여주었다.⁽⁴²⁾ 일반적으로 탄화물의 첨가가 고온강도를 증가시키는데는 큰 영향을 주지 못하지만 ZrC나 HfC가 첨가될 때 고온강도가 증가되는 것을 발견했다. 즉 1-2mol%의 ZrC나 HfC를 기존 서멧에 넣는 경우 약 20% 가량의 고온강도가 증가하는 것으로, 그리고 10% 이상의 경도가 증가하는 것으로 보고 되었는데 이는 탄화물 골격체의 강화나 결합상의 탄성변형 중 전위(dislocation)의 동적회복(dynamic recovery)이 늦어짐에 의한 현상으로 해석되고 있다.⁽⁴³⁾

TiC 바탕의 서멧이 절삭공구로 사용되는데 가장 큰 결점으로 작용하는 요소는 상대적으로 낮은 인성임을 밝힌 바 있다. 결합상의 부피가 같을 때 TiC-TiN 서멧의 인성은 WC-Co 계의 약 1/2에 불과하다. 그림8은 TiC-17%Ni 서멧에 일정량

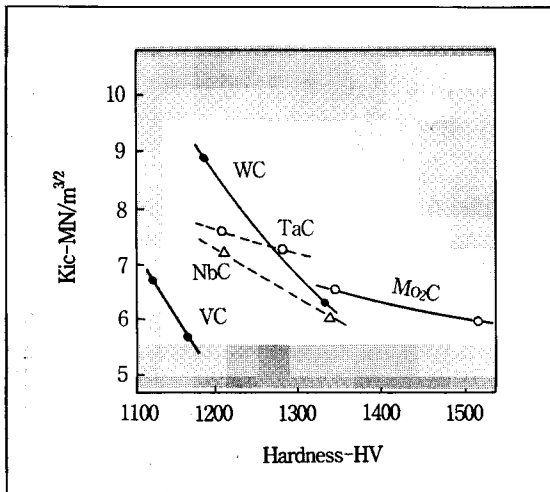


그림 8. TiC-17%Ni에 탄화물이 첨가될 때 인성과 경도에 미치는 영향

의 탄화물을 섞어 주는 경우에 나타나는 인성과 경도의 변화를 나타낸 것이다.⁽⁴⁴⁾ 앞서 언급한 대로 같은 경도의 값을 가진 경우에 WC의 첨가가 가장 높은 인성을 유도한다는 점이 주목할만 하다. 그런데, TiC-TiN 서멧이나 WC-Co의 G_{IC}(fracture energy release rate) 값이 거의 같으므로 $G_{IC} = (1-2\nu)K_{IC}^2/E$ 의 관계식으로 부터 낮은 파괴인성 K_{IC}는 주로 서멧의 낮은 탄성계수(elastic modulus)에 기인한다고 설명하고 있다.^(44,45) 한편, $K_{IC} = 2E\gamma$ 라는 관계식을 이용하면 표면에너지(γ)를 증가시킴으로 서멧의 파괴인성을 향상시킬 수 있는데 이에 대해서는 아직 집중적인 연구는 이루어지지 않고 있다. 그러나, 표면에너지 즉 새로운 파괴표면을 만들어 내는데 필요한 에너지는 입자크기, 입자형상, 입자간 결합력 등의 미세구조, 구성 상들의 특성 등과 함수관계에 있으므로 미세구조를 조정하여 서멧의 파괴인성을 향상시키는 것이 가능성 있는 방법으로 주목되고 있다.

2.4. (Ti, M₁, M₂.....)(C, N)+Ni+Co 계

TiN을 첨가했을 때 현저한 성능향상을 가져올 수 있었기 때문에 TiC 바탕의 서멧이 TiC-TiN 혹은 Ti(C, N) 바탕으로 옮겨감과 동시에, 인성의 증가와 고온에서의 절삭성능 개선을 위해 제2, 제3의 탄화물, 질화물을 같이 첨가하는 방법이 소개되었다.⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾ 이 부류에 속하는 중요한 초기 특허로는 Rudy^(46,47)의 것을 들 수가 있는데 이 특허는 앞장에서 언급한 것과 같이 spinodal decomposition에 의해 유심구조(cored structure)를 만든다고 주장하였다. 이와같이 대부분의 상업용 서멧은 코어(core)가 Ti(C, N)이고 주변조직(shell)이 (Ti, M₁, M₂,...)(C, N)인 경질상으로 구성되어 있으며 결합상은 Co-Ni 합금에 Ti, Mo, W, Ta 등의 원소가 고용된 상태이다. 그러나 최근 들어, 서멧 산업계의 주류인 Sumitomo와 Sandvik에서 출원한 특허^(45,46)는 위에서 말한 바와는 상당히 다른 구조를 가진 서멧을 만들 수 있다고 주장하고 있다. 예를 들면, Sumitomo⁽⁴⁸⁾에서는 (Ti, W, Ta)(C,

N) 형태의 탄질화물을 출발원료로 해서 Mo가 없는 고용체 단일상을 만들어 낸다는 주장이 있고, Sandvik⁽⁴⁹⁾는 (Ti, Ta)C 또는 (Ti, Ta, Nb)C의 중원소 함량이 많은 코어를 사용하므로 고온경도에 뛰어난 서멧을 만들 수 있다고 한다. 이때 고온경도는 Ta의 존재에 의한 것으로 설명하고 있다. 그러나, 실제의 미세구조를 관찰하여 보면 주장한 바와 같이 단일상으로만 이루어진 것이 아니라 다양한 상들의 혼합체로 나타나고 있다.^(50,51)

주사전자현미경으로 관측한 바에 의하면 대부분의 입자들이 흰색이나 검은색의 코어로 되어 있고 검은색의 코어를 가진 입자들은 "core-inner shell-outer shell" 구조를 가진 세가지 상으로 구성되어 있음이 밝혀졌다. 고로 이상에서 말한 특허들의 미세구조를 바탕으로 한 주장은^(46,49) 다소 의미를 잃고 있다고 할 수 있다.

최근 Krupp⁽⁵²⁾의 서멧에 관한 특허에 의하면, Ti(C, N)-WC-Mo₂C-TaC 혼합탄화물, 질화물에 Al을 첨가하면 Ti₂AlC 혹은 Ti₂AlN의 복잡한 탄화물이나 질화물이 생성되고 이것들이 Co-Ni 결합상에 용해되었다가 Ti(C, N) 주위에 확산방지층(diffusion inhibiting layer)의 형성을 돕는다고 한다. 그러나, 미세구조에 대한 이러한 간단한 설명은 현재 실용화되어 사용중에 있는 서멧에서 보여지는 복잡한 미세구조와는 일치하지 않는 것이고, 또 Hitachi 특허⁽⁵³⁾는 core, inner shell, outer shell로 구성된 3상 서멧을 주장했으나 다른 복합 혹은 혼합 탄·질화물과 다름이 없는 것으로 나타났다.

지금까지 설명한 미세구조를 종합한 것이 그림 9에 나타나 있다.⁽⁵⁰⁾ 그림 9-a는 단순화 시킨 3상 구조로 주변조직(밝은회색), 코어(검은색)와 결합

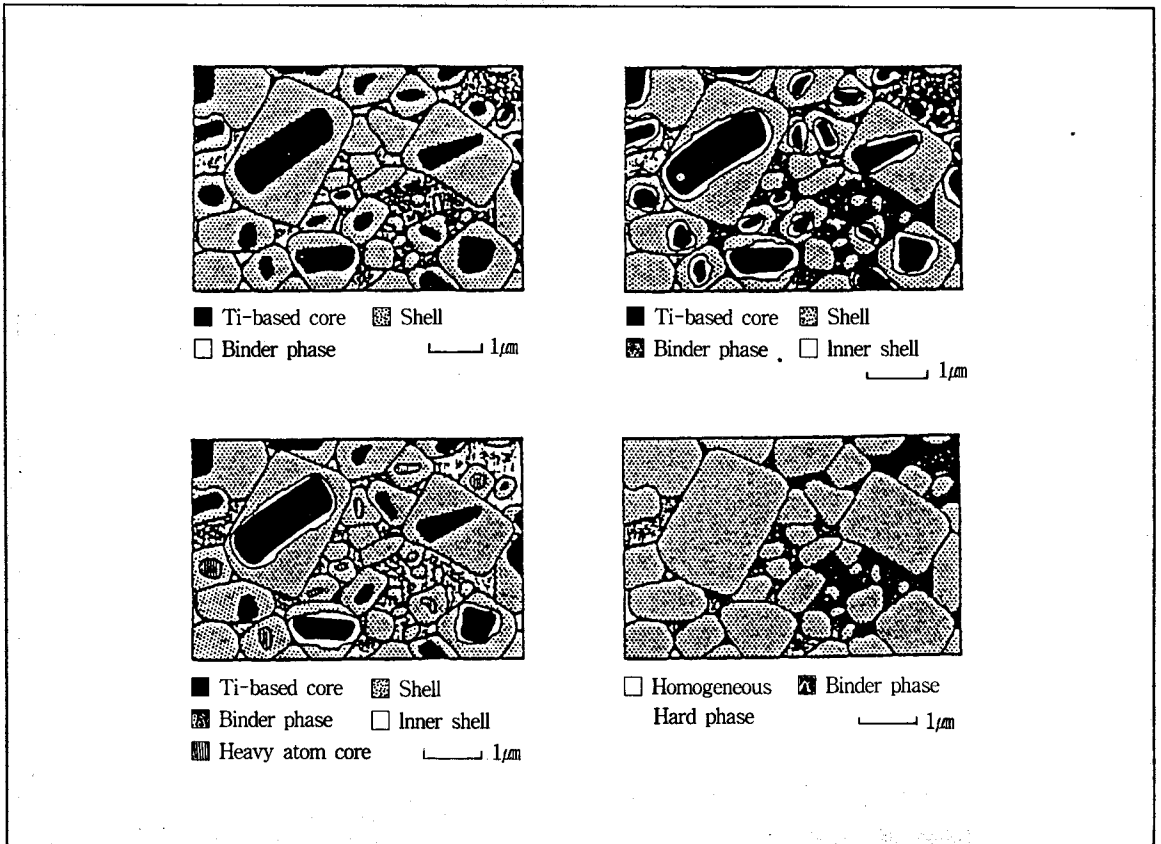


그림 9. 서멧 미세구조의 모식도

상(어두운 회색)으로 되어 있다. 그림 9-b는 주변 조직이 inner shell(흰색)과 outer shell(밝은회색)로 구성되어 있음을 보여준다. 이것은 Hitachi의 특허가 주장하고 있는 그들의 이상적인 구조, 즉 inner shell을 형성하여 부스러지기 쉬운 TiC나 Ti(C, N) 코어 사이로 crack이 전파되는 것을 막는 층을 제공하여 인성을 높이는 구조를 나타낸 것이다. 그러나, 실질적으로 복합 고용체를 가진 서멧은 그림 9-c에 모식화한 것과 유사한데, 여기서는 단일 주변조직과 이중 주변조직 뿐만 아니라 코어도 Ti(C, N), TiC 혹은 W, Ta, Mo 등으로 구성되어 있다. 끝으로 많은 개발 프로그램의 목표는 그림 9-d와 같이 (Ti, M₁, M₂,...)(C, N)상과 Co-Ni 결합상만으로 이루어진 미세조직을 갖는 서멧인데, 아직 이에 관련된 특허는 없지만 이러한 재료는 강의 turning 작업이나 milling 작업에 뛰어난 뿐 아니라,⁽⁵⁴⁾ 탄소강의 milling에 있어서도 내탈락성이 우수하고, 단속절삭에서 공구 모서리 부분 인성의 향상, notch 내마모성의 증가가 기대되므로 앞으로도 많은 연구가 계속될 것으로 예상된다. 이러한 재료의 특성은 증가된 경도, TRS, 내산화성, 그리고 열전도도에 기인한다.

3. 맺음말

이상과 같이 TiC, Ti(C, N)계의 초경재료는 높은 경도와 고온에서 가지는 화학적 안정성 그리고 좋은 내마모성을 겸하고 있으므로 절삭공구뿐 아니라 내마모 die 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

세계 시장이 2 billion달러로 추산되는 절삭공구 시장이 WC-Co중심에서 TiC, Ti(C, N)계의 서멧으로 이동하는 현상이 일본, 유럽등지에서 완연하며 미국도 이를 따라가는 추세이다.⁽⁵⁵⁾ 특별히 일본에서는 서멧 공구가 절삭공구 시장의 30%를 석권하고 있고 매해 증가하고 있다. 이러한 경향에 대한 근본적인 이유는 제조업에 쓰이는 기계류나 자동차 부품에 쓰이는 금속이 주조 기술의 발달

로 완전제품에 가깝게 생산되어 많은 절삭 과정(특히 roughing)이 생략되므로 WC-Co에서 요구되었던 높은 인성보다는 적절한 인성과 절삭, 마지막 단계에 필요한 뛰어난 경도를 공유한 서멧을 선호하기 때문이다.

초경재료 개발에 있어서는 앞에서 설명한 것과 같이 적정량의 탄화물, 질화물을 첨가하여 보다는 기계적 특성을 얻는 것과 기존 분말 금속 및 세라믹의 공정 방법을 최적화 시키는데 많은 연구가 되어 왔다. 그러나 서멧계에 대한 기본적인 이해에 있어서는 더 많은 연구가 요구되는 실정이다. 예로 각 탄화물, 질화물이 미세 구조 변화에 미치는 영향, 고용체 형성과 용해에 관한 이론적 배경, 결합체 내에서 일어나는 물질 이동 현상, 공정 조건이 초경 재료 표면에 미치는 영향 등이 연구의 대상이 되고 있다. 산업계의 통계에 의하면 한국 절삭 공구의 산출량이 100 million달러에 달하며 이에 대부분이 WC-Co에 의한 것이다. 빠른 속도로 발전하는 서멧 시장을 염두에 두고 우리나라에서도 이에 상응하는 연구와 재료 개발이 필요하다.

4. 부 언

원고를 정리해준 서울 공대 무기재료공학과 박영조군께 감사를 드리며 이글의 도표와 내용의 많은 부분이 H. Doi의 "Advanced TiC 와 TiC-TiN base cermet"⁽¹⁾에서 발췌 정리되었음을 밝힌다.

참 고 문 헌

1. Doi, H., 1986, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 75, pp.489-523.
2. Keiffer, R. and Benesovsky, F., 1965, Hartmettall, Springer Verlag, Wien.
3. Humenik, M. and Parikh, N. M., 1956, J. Am. Cer. Soc., 39, pp.60-63
4. Kieffer, R. and Fister, D., 1970, Planseeber, Pulvermet 18, pp.246-253

5. Kieffer, R., Ettmayer, P., and Freundhofmeier, M., 1971, *Metall.*, 25, 1335-1342
6. Kieffer, R. Ettmayer, P., and Freundhofmeier, M., 1971 *Modern Development in P/M*, 5, pp.201-214
7. Suzuki, H., Hayashi, K., Yamamoto, T., and Wan Jae Lee, 1976, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 23, pp.224-229.
8. Doi, H. and Nishigaki, K., 1977, *Modern Development in P/M*, 11, pp.525-545.
9. Nishigaki, K., Oosawa, Y., and Doi, H., 1979, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.* 26, 169-173.
10. Moskowitz, I. and Humenik, N., 1980, *Intl. J. Powder and Powd. Tech.*, 14, pp.39-45.
11. Nishimura, T., Murayama, K., Kitada, T., and Takashima, Y., 1985, *Refr. and Hard Metals*, 4, pp.31-33
12. Moskowitz, D. and Humenik, M., *Modern Development in P/M*, 14, pp.307-320
13. Snell, P.O., 1974, *Planseeber, Pulvermet*, 22, pp.91-106.
14. Lindau, L. and Stjernberg, K.G., 1982, *Intl. J. Powder and Powd.Tech.*, 18, pp.313-321.
15. Moskowitz, D. and Humenik, M., 1966, *Modern Development in P/M*, 3, pp.83-94.
16. Suzuki, H. Hayashi, K., and Terada, O., 1971, *Trans. JIM*, 35, pp.936-942.
17. Parikh, N.M. and Humenik, M., 1957, *J. Am. Cer. Soc. of Powder and Powd. Met.*, 16, pp.190-196.
18. Parikh, N.M. 1957, *J. Am. Cer. Soc.*, 40, pp. 335-339.
19. Yamaya, S. and Sadahiro, S., 1969, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 16, pp. 190-196.
20. Suzuki, H. Hayashi, K., and Terada, O., 1971, *Trans. JIM*, 35, pp.146-150.
21. Fukatsu, T. and Yamaya, S., 1963, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 10, pp. 167-171.
22. Susuki, S., 1980, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 27, pp.39-44.
23. Suzuki, H. and Kubota, H., 1966, *Planseeber, Pulvermet*, 16, pp.96-109.
24. Rudiger, O., Hirsfeld, O., Hoffman, A. Kolaska, J., Ostermann, G., and Willbrand, J., 1971, *Mitt. Krupp. Forsch. Ber*, 29, pp.1-14.
25. Ueda, F., Doi, H., Fujiwara, Y., and Masatomi, H., 1977, *Powder Met. Intern.*, 9, pp. 32-35.
26. Suzuki, H., Hayashi, K., and Taniguchi, Y., 1978, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 25, pp.94-98.
27. Nishigaki, K. and Doi, H., 1980, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 27, pp.130-136.
28. Suzuki, H., Hayashi, K., Matsubara, H., and Tokumoto, K., 1983, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 30, pp.106-111.
29. Nishigaki, K., Doi, H., Shingyoji, T. and Oosawa, Y., 1980, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 27, pp.160-165
30. Suzuki, H., Hayashi, K., and Hamamoto, T., 1978, *Japan Soc. of powder and Powd. Met.*, 25, pp. 136-140.
31. Suzuki, H., Hayashi, K. and Yamamoto, T., 1977, *Trans. JIM*, 41, pp.432-437
32. Suzuki, H., Hayashi, K. and Terada, D., 1972, *Trans. JIM*, 36, pp.514-518.
33. Suzuki, H., Hayashi, K., and Yamamoto, T., 1978, *Planseeber, Pulvermet*, 26, pp.42-50.
34. Nishigaki, K., Ohnishi, T., Shiokawa, J. and Doi, H., 1974, *Modern Development in P/M*, 8, pp.627,643.
35. Doi, H., Fujiwara, Y., and Oosawa, Y., 1972, *Proc. Intl. Conf. on Mechanical Behavior of Materials*, 1971, V, pp. 207-219.
36. Suzuki, H., Tanase, T., and Hayashi, K., 1974, *Planseeber, Pulvermet*, 23, pp.121-130.
37. Nishigaki, K., Doi, H., Shingyoji, T. and Oosawa, Y., 1980, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 27, pp.160-165.
38. Fukuhara, M. and Mitani, H., 1982, *Powder Met. Intern.*, 14, pp.196-200.
39. Rudy, E., Worcester, S., and Elkington, W., 1974, *8th Plansee Seminar*, II, No.30
40. Suzuki, H., Hayaski, K., Kubo, Y., and Jin Yukung, 1981, *Japan Soc. of Powder and Powd. Met.*, 28, pp.67-69.
41. Suzuki, H. and Hayashi, K., 1971, *Japan Soc. of*

- Powder and Powd. Met., 17, pp.262-266.
42. Suzuki, H., Hayashi, K., and Terada, O., 1978, Japan Soc. Powder and Powd. Met., 25, pp. 132-135.
 43. Suzuki, H., Hayashi, K., and Yamamoto, T., 1979, Japan Soc. of Powder and Powd. Met., 26, pp.22-26.
 44. Ohtsuki, E., Fujita, H. Kito, T., and Masuda, V., 1983, Trans.JIM, 47, pp.567.
 45. Ohtsuki, E., Kito, T., and Masuda, K., 1981, Trans., JIM, 45, pp.432,437. Buljan, S.T. and Wayne, S.F., 1989, Wear 133, 2, pp.1-13.
 46. E. Rudy, VS Patent 3971656(1976)
 47. Rudy, VS Patent 3994692 (1976)
 48. Sumitomo, European Patent 0259 192 (VS 4769070) (1988)
 49. Sandvik, VS Patent 4885132 (1989)
 50. Gee, M.G., Reece, M.J., and Roebuck B., 1992, J. of Hard Mat. 3(2) pp.119-142.
 51. Kang, S., 1993, Valenite R & D Internal Rep.
 52. Krupp. German Patent 3806602A (1988)
 53. Hitachi, VS Patent 4904445 (1990)
 54. Yoshimura, H., Sugisawa, T., Nishigaki, K., and Doi, H., 1981, 10th Plansee Seminar, 2, HM 16, pp.727-741.
 55. Kinukawa, K. and Buschmohle, N., 1987, Tooling and Production, 10, pp.36-396.