

## 직접침탄법에 의해 제조된 초미립 WC-10wt.%Co 초경 합금 분말의 특성 연구

권대환 · 안인섭 · 하국현\* · 김병기\*

경상대학교 금속재료공학과 및 항공기부품기술연구센터,

\*한국기계연구원 재료공정연구부

## A Study of Ultrafine WC-10wt.%Co Cemented Carbides Powders Properties Fabricated by direct Carburization

Dae-Hwan Kwon, In-Shup Ahn, Gook-Hyun Ha\* and Byoung-Kee Kim\*

Department of Metallurgical & Materials Engineering and Research Center

for Aircraft Parts Technology, Gyeong Sang National University,

Chinju Gyeong-nam 660-701, Korea,

\*Korea Institute of Machinery & Materials, Dept. of Materials Processing

Changwon, Gyeong-nam 641-010, Korea

(Received June 30, 1998)

**Abstract** Ultrafine WC-10 wt.%Co cemented carbides powders were synthesized by direct carburization. W-Co composite powders and carbon black powders were mixed by wet ball milling and dried. The mixed powders were heated to 800 °C with heating rate of 8.2 °C/min and held for various times in flowing H<sub>2</sub>. For carbon addition of 140%, the carburization was completed by heating at 800 °C for 4 hours. The carburization time decreased with increasing amount of carbon and carburization was completed by heating at 800 °C for 2 hours with carbon addition of 150%. WC-10 wt.%Co cemented carbides powders fabricated by direct carburization have nanoscale WC(≤100 nm) size.

### 1. 서 론

WC-Co계 초경합금은 경도가 높은 WC입자에 연성이 좋은 Co를 결합상으로 사용한 복합재료로서 실온 및 고온 경도가 우수하고 강도가 높으며 물리적 성질이 안정하기 때문에 각종 절삭공구 및 내마모·내충격용 공구 및 고온·고압용 부품에 널리 사용되고 있으며<sup>1)</sup> 최근에는 공구에 요구되는 조건이 복잡하고 다양화됨에 따라 초경합금의 성능 향상이 요구되고 있으며, 반도체 산업, 전자 산업 및 정밀 공업의 발전으로 마이크로 드릴이나 정밀 마이크로 금형 등에 쓰여지고 있다.<sup>2)</sup>

WC-Co계 초경합금의 특성은 Co량뿐만 아니라 WC입자크기와 형상, WC입자의 분포도, 합금내 탄소 함유량에 의해서도 영향을 미친다. WC입자의 크

기를 미세화 할수록 평균자유행로(mean free path)가 감소하여 경도와 내마모성 등 기계적 성질이 향상되므로 같은 Co함유량의 합금에서도 WC입도를 미세하게 만드는 것이 초경합금을 더욱 강화할 수 있는 중요한 요소이다.<sup>3,4)</sup>

WC-Co계 초경합금의 기계적 성질을 향상시키는 방법으로써 WC입자를 미세화 시키는 연구가 오랫동안 진행되어서 현재는 WC입자의 크기가 0.5 μm이하의 초경합금이 산업화되고 있으나, 기존의 WC-Co 초경합금의 제조방법은 W분말과 탄소분말을 기계적 방법으로 혼합, 분쇄하여 높은 공정온도에서 장시간 동안 유지하여 제조되므로 공정 중 불순물의 혼입과 입자 크기가 0.1 μm이하의 초미립 결정립수준의 초경합금을 제조하는 데에는 한계가 있다.<sup>5-7)</sup>

그러나, 직접침탄법은 기존의 제조 방법보다 낮은

공정 온도에서 침탄이 이루어지기 때문에 초미립 WC분말을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>8)</sup>

따라서, 본 연구에서는 먼저 분무건조에 의해 미세한 W/Co복합염을 만든 후 환원한 W/Co분말에 탄소의 첨가량, 수소유입량, 침탄온도 및 침탄시간 등의 변수에 대한 침탄공정을 확립하고, 결정립 크기가 100 nm이하의 초미립 WC-10 wt.%Co분말을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

W이 함유된 수용성 분말인 Ammonium metatungstate(AMT= $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})4H_2O$ )와 Co가 함유되어 있는 수용성 분말인 Cobalt Nitrate Hexahydrate ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )를 최종 화학 조성인 WC-10 wt.% Co 초경합금이 되도록 칭량하여 증류수에 녹여 용액으로 만든 후 원심 분무 건조기로 분무 건조하였다. 이때 용액의 유입량은 약 40 cc/min, 회전속도는 11,000 rpm이었으며 chamber 내부 공기의 주입 온도 배출 온도는 각각 250℃와 135℃이었다. 원심 분무 건조된 분말은 잔류 수분과 내부의 염을 제거하기 위하여 대기 중에 400℃에서 1시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 회전 관상로를 사용하여 750℃의 H<sub>2</sub> 분위기에서 4시간 30분 동안 환원하였다. 환원된 분말에 침탄제로서 carbon black을 WC에 대한 화학 양론치의 140% 및 150%를 첨가하였다. 화학 양론치보다 많은 탄소를 첨가하는 것은 W의 침탄 과정에서 탄소의 손실과 정확한 탄소제어가 어렵기 때문이다. 산화 방지를 위하여 n-Hexane을 사용하여 24시간 동안 습식 불탈링하였다. 이 때 불과 분말의 비는 10:1로 하였다. 습식 불탈링한 분말을 건조한 후 10 g씩 칭량하여 800℃의 관상로에서 수소량은 15 cc/min에서 30 cc/min까지 변화시키고, 침탄 시간은 각각 1시간에서 4시간까지 변화시키면서 침탄하였다.

환원한 분말의 정성 및 정량 분석을 위하여 EDAX분석을 하였고, 또한 W-Co분포도를 관찰하기 위하여 EDS mapping을 하였다. 침탄 정도를 관찰하기 위하여 X선 회절 시험을 하였고, 침탄 후 잔류 탄소량을 측정하기 위하여 탄소 유흥 분석기로 탄소분석 하였으며, 각 분말의 형상과 입도 분포는 SEM 및 TEM으로 조사하였다.

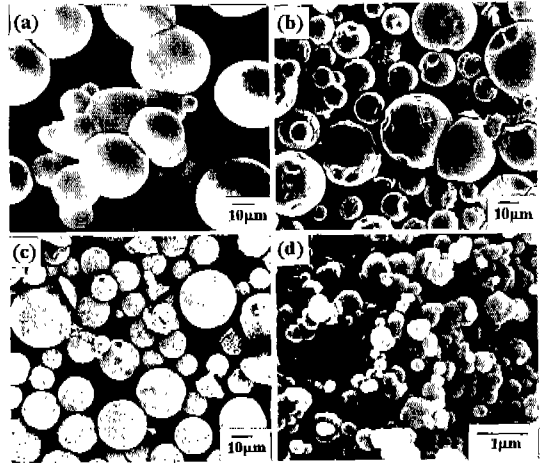


Fig. 1. SEM morphologies of (a) spray dried, (b) calcined, (c) reduced powders and (d) carbon black.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 1의 a)는 W염과 Co염이 녹아있는 수용액을 원심 분무 건조한 분말의 SEM 사진이므로 분무 건조시에 수분의 빠른 증발과 금속염의 석출 및 응집이 동시에 진행되어 미세한 입자들이 균일하게 혼합되어 구형의 형상을 하고 있으며, 평균 크기는 약 30~40 µm 정도였다. 원심 분무한 분말에는 다소의 수분이 존재하고 수분과 친화력이 강한 NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>염들이 존재하기 때문에 대기 중에서는 재용해되는 현상이 일어나므로 취급하는데 많은 어려움이 있다. 잔류 수분과 수분과 친화력이 강한 염들을 제거하기 위하여 대기 중에서 400℃에서 1시간 동안 하소한 것이 b)의 사진이다. 잔류수분과 일부 염들이 열분해되어지면서 분말의 크기는 약간 감소하였지만 여전히 구형의 형상을 하고 있었다. c)는 수소분위기에서 750℃에서 4시간 30분 동안 환원한 분말을 나타내는 것으로, 여전히 구형의 형상을 유지하고 있으나 하소한 분말과는 다르게 분말의 표면과 내부에 많은 기공들이 존재하고 있었다. 이것은 분말 내부에 잔류하던 친화력이 강한 염들이 완전히 열분해에 의해 완전히 제거된 후 생성된 산화물이 환원되는 과정에서 산화물 내부에 미세한 W핵들이 형성된 후 산화층이 제거되었기 때문이다. d)는 본 연구에서 침탄제로 사용된 카본 블랙으로서 0.5 µm이하의 미세한 탄소 분말을 사용하였다. 일반적으로 탄소의 입자가 클수록 침탄 속도가

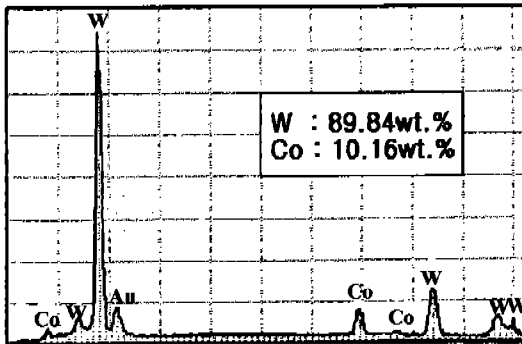


Fig. 2. EDAX analysis of W-10 wt.%Co powders reduced at 750 °C for 4.5 hours in  $H_2$ .

느려지므로, 생성되는 WC입자 크기에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 그러므로 미세한 탄소를 사용하여 WC입자성장을 억제하고자 하였다.

그림 2는 WC-10 wt.%Co분말을 750°C에서 4시간 30분 동안 환원한 분말을 정성 및 정량적으로 분석한 결과로써 다른 불순물이나 산화물은 관찰되지 않았고, W과 Co가 각각 89.84wt.%와 10.16wt.%로 존재하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 본 연구의 최종 조성인 WC-10wt.%Co 초경 합금과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

그림 3은 그림 1의 (c)의 표면을 확대한 SEM 조직 사진으로서 환원한 분말의 입자 표면을 관찰하면 0.5  $\mu m$ 이하의 불규칙한 형상을 가진 미세한 입자들이 서로 접촉하고 있는 응집체로 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 그림 4는 환원한 분말의 표면을 image map-

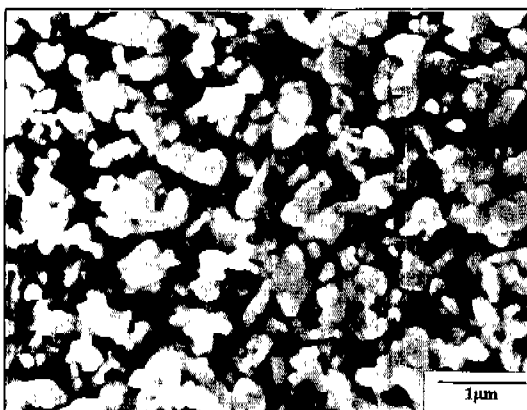


Fig. 3. SEM morphology of surface for reduced powder at 750°C for 4.5 hours in  $H_2$ .

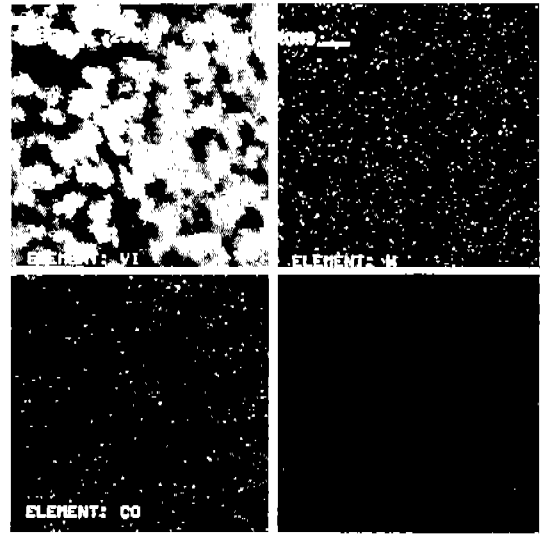


Fig. 4. EDS mapping of surface for reduced powder at 750 °C for 4.5 hours in  $H_2$ .

ping한 결과로서 W과 Co 입자들이 상호 크게 분포되어 편석이 없음을 알 수 있었다. 이것은 용액 반응의 단계에서 미리 W과 Co 원자들이 균일하게 분산, 혼합되어 있는 용액을 원심 분무 건조하였기 때문이다.

환원한 W-Co분말에 탄소첨가량과  $H_2$ 가스를 사용하여 탄소의 활동도를 조절함으로써 WC-Co분말을 제조할 수 있다. 침탄속도는 탄소 활동도가 높아질수록 빨라진다. 즉, 활동도가 높은 경우에는 초기에 흡수되는 탄소의 양이 커서 준안정상의 양이 감소하며, 800°C에서는 0.04에서 1.0사이의 탄소활동도 범위에서 WC/Co의 생성이 가능하다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 따라서 본 연구에서는 800°C에서 침탄 반응을 시켰다.

그림 5는 수소량을 15 cc/min로 일정하게 하고, 탄소를 WC의 화학양론치에 대하여 140% 첨가하여 800°C에서 1, 2, 3 및 4시간 동안 침탄시켰을 때의 상변화 분석 결과를 XRD패턴으로 나타내었다. 1시간 동안 침탄한 경우에는 높은 강도의  $W_2C$ 피크와 낮은 강도 WC,  $Co_3W_3C$  및  $Co_6W_6C$ 피크가 나타나고, 2시간 동안 침탄한 경우에는 WC 피크의 강도가 상대적으로 증가한 반면에  $W_2C$ ,  $Co_3W_3C$  및  $Co_6W_6C$  피크의 강도는 감소하였다.

3시간 동안 침탄한 경우에는 WC와 Co피크 외에 소량의  $Co_3W_3C$  피크가 존재하였으며, 4시간 동안 침탄시켰을 경우에는 순수한 WC와 Co피크만이 존재하여 완전히 침탄되었다는 것을 알 수 있었다. 여기

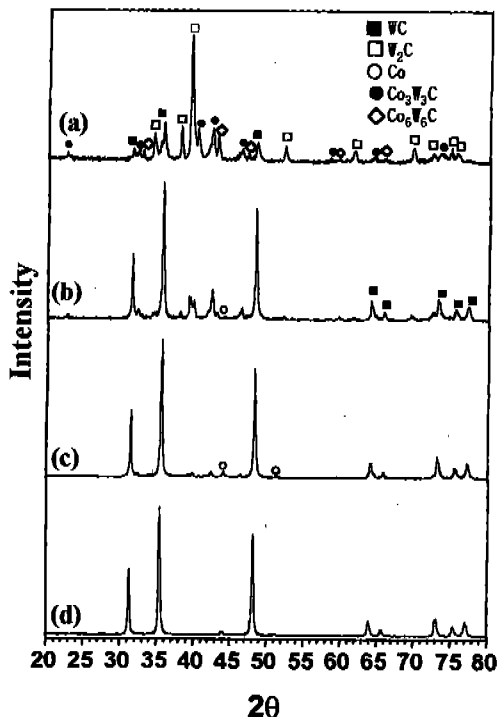


Fig. 5. XRD patterns of carburized powders at 800°C for (a) 1 hr, (b) 2 hrs (c) 3 hrs and (d) 4 hrs for carbon addition of 140% and H<sub>2</sub> flow rate of 15 cc/min.

에서 Co는 고온안정상인  $\gamma$ 상(fcc Co)으로 417°C에서 고온안정상으로 동소변태하며, 이 변태는 핵생성 및 성장과정에 의한 확산변태 또는 마르텐사이트 변태에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 위의 W-Co복합 분말의 침탄시에 먼저 W와 C가 반응하여 W<sub>2</sub>C가 형성되고 다음으로 W, C 및 Co가 반응하여 Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C가 형성되고, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C에 탄소가 더 확산되면 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C가 생성된다. 이들 중간상인 복합화물들에 탄소가 확산되어 가면서 최종적으로 WC상으로 분해된다고 알려져 있다.<sup>10,11)</sup>

그림 6은 수소량을 15 cc/min로 일정하게 하고 탄소를 150%로 첨가하여 800°C에서 1, 2, 3시간 및 4시간 동안 침탄시켰을 때의 XRD패턴이다. 1시간 동안 침탄시켰을 경우에는 탄소첨가량을 140%로 하여 2시간 동안 침탄시킨 것과 같은 형태를 나타내며, 2시간 이상 침탄시켰을 경우에는 WC와 Co포크만이 존재하고 있었다. 그림 5와 6을 비교해보면 탄소의 첨가량이 증가할수록 완전 침탄되는 시간이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 탄소량이 많아질수록

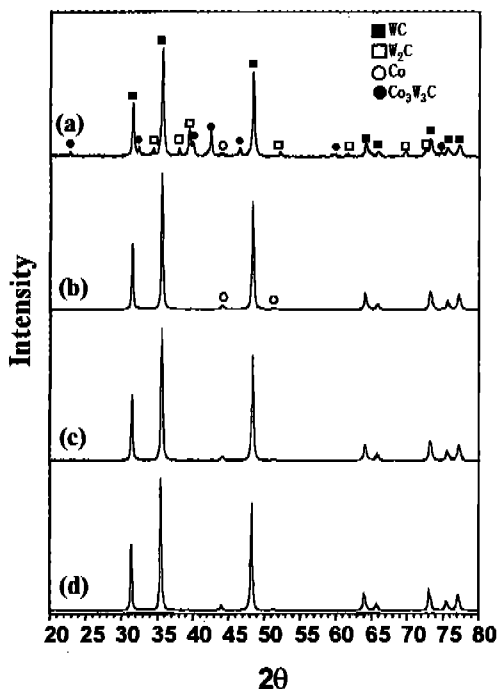


Fig. 6. XRD patterns of carburized powders at 800°C for (a) 1 hr, (b) 2 hrs (c) 3 hrs and (d) 4 hrs for carbon addition of 150% and H<sub>2</sub> flow rate of 15 cc/min.

W과 C의 접촉 면적의 증가와 수소와 탄소가 반응하여 생성되는 CH<sub>4</sub>의 생성이 증가하여 침탄로의 내부의 탄소활동도가 증가하였기 때문에 침탄 반응이 빠르게 진행되는 것으로 생각된다.<sup>14)</sup>

그림 7은 수소량을 15 cc/min으로 일정하게 하고

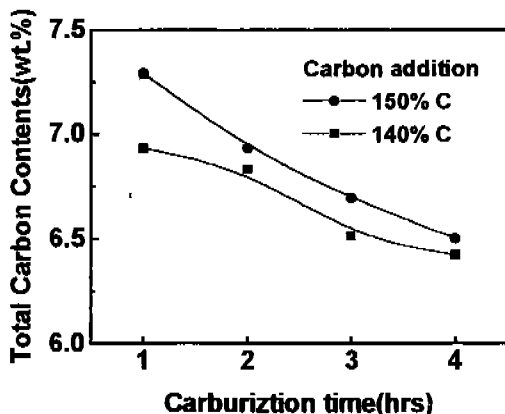


Fig. 7. Various carbon contents of carburized powders with various carbon addition and carburization times for H<sub>2</sub> flow rate of 15 cc/min.

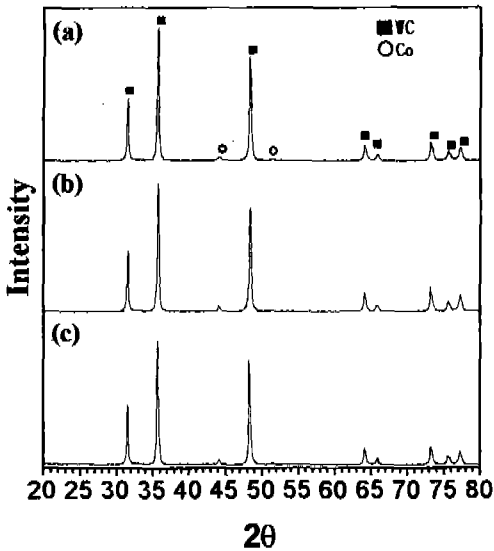


Fig. 8. XRD patterns of carburized powders at 800 °C for 4 hours with H<sub>2</sub> flow rate of (a) 15 cc/min, (b) 25 cc/min and (c) 30 cc/min.

탄소를 각각 140% 및 150%를 첨가하여 800°C에서 1, 2, 3 및 4시간 동안 침탄을 행한 후의 탄소 분석 결과를 나타낸 것이다. 탄소 첨가량에 관계없이 시간을 변화시키면서 침탄을 행하였을 경우에 일정한 비율로 총탄소량이 감소되고 있는 것을 알 수 있었다. WC-10 wt.%Co 합금에서 탄소가 적정 범위에 있을 때에는 WC+γ의 건전상영역에 있지만 탄소가 부족하면 복탄화물이 형성되기 쉽고, 탄소가 많은 경우에는 유리탄소가 존재하여 합금의 기계적 성질에 나쁜 영향을 미친다. WC-10 wt.%Co합금에서 적정범위는 5.436~5.598 wt.%C이므로 그림 5와 7에서 탄소첨가량을 140%로 하여 4시간 동안 유지하였을 때 완전히 침탄이 되었다. 탄소첨가량이 150%일 경우 그림 6과 7에서 2시간 이상 유지하였을 때 완전히 침탄이 이루어졌지만 과잉의 유리 탄소를 제거하기 위하여 수소분위기하에서 침탄시간을 증가시켰지만, 여전히 과잉의 유리탄소가 존재하고 있음을 알 수 있었다.

그림 8은 탄소첨가량을 150%로 일정하게 하고, 수소량을 15 cc/min, 25 cc/min, 30 cc/min로 변화시키면서 800°C에서 4시간 동안 유지시킨 후의 상변화를 관찰하였다. 수소량의 증가에도 불구하고 다른 상들은 존재하지 않고, 순수한 WC와 Co피코만이 관찰되었다.

그림 9에서 보면 수소량의 증가에 따라 탄소량이

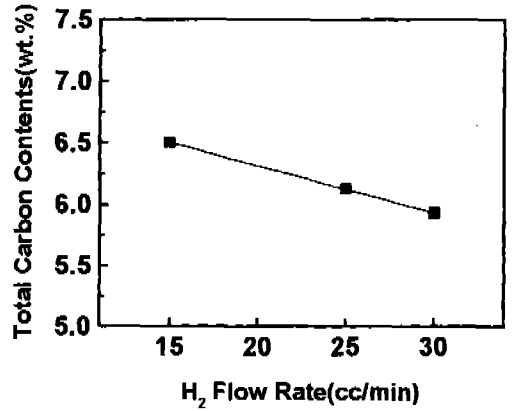


Fig. 9. Various carbon contents of carburized powders at 800 °C for 4 hours with various H<sub>2</sub> flow rate and carburization times for carbon addition of 150%.

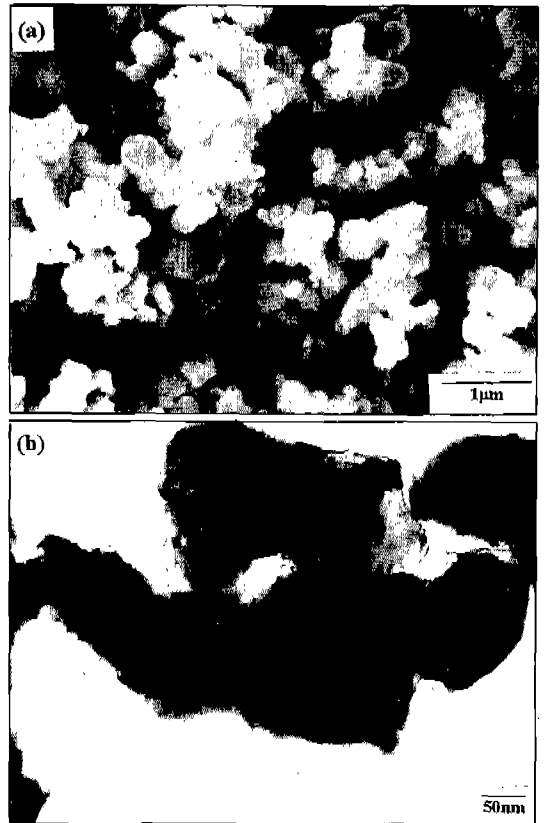


Fig. 10. (a) SEM and (b) TEM morphology of WC-10 wt.%Co powders at 800 °C for 4 hours in H<sub>2</sub> with carbon addition of 150%.

감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 탄소를 수소중에서 가열할 때에 분말에 흡착해 있는 산소와 유입되

는 수소와 가스 중의 산소 등에 의해 CO, CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>가 생성되어진다. 그 중에서도 탄소와 수소가 반응하여 CH<sub>4</sub>생성이 활발해 탄소가 감소하게 되며, CH<sub>4</sub>는 450℃와 600℃ 사이에서 생성하고 약 550℃ 부근에서 최대로 반응한다.<sup>12-14)</sup>

수소량이 증가할수록 CH<sub>4</sub>가 생성되어 시료 중의 탄소량이 감소하지만, 증가된 수소량이 로 내부의 탄소활동도를 감소시켜 침탄분위기를 벗어나기에 불충분하다고 생각한다.

그림 10은 탄소 첨가량 150%, 수소량 25 cc/min로 800℃에서 4시간 동안 유지하여 침탄된 분말의 (a) SEM사진과 (b) TEM 조직사진이다. 주사전자현미경의 관찰에 의하면 미세한 WC와 Co의 응집체가 형성되어 있고, 정확한 WC입자크기를 측정하기 위하여 투과전자현미경으로 관찰하면 각진 형태를 가진 50~100 nm이하의 WC입자들이 서로 뭉쳐있는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

직접침탄법에 의하여 초미립 WC-10 wt.%Co 초경 합금 분말을 제조하기 위하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수소량이 15 cc/min로 일정하고, 탄소첨가량이 140%에서 150%로 증가할수록 탄소와 W의 접촉 면적의 증가와 로내부의 탄소활동도의 증가로 인하여 침탄시간이 감소하였다.

2. 수소량이 15 cc/min로 일정할 경우에 침탄시간이 증가할수록 총탄소량은 탄소첨가량에 관계없이 일정하게 감소하지만, 적정범위를 벗어난 과잉의 유리탄소가 존재하고 있었다.

3. 탄소첨가량이 150%로 일정하고, 수소량이 15 cc/min에서 30 cc/min으로 증가할수록 WC퍼크와 Co퍼크 이외의 복탄화물은 존재하지 않았고, 총탄소량이 적정범위에 가까워지고 있었다.

4. 탄소첨가량 150%, 수소량 30 cc/min일 경우 800℃에서 4시간 침탄시킨 분말의 WC입자는 투과전자현미경 관찰 결과에 의하면 100 nm이하였다.

#### 참 고 문 헌

1. H. E. Exner: *Inter. Metallurgical Reviews* **24** (1979) 149.
2. 鈴木, 丸善: *超硬合金と焼結硬質材料* (1988) 249.
3. E. Lardner: *Powder Metall.*, **21** (1978) 65.
4. H. E. Exner and J. Gerland: *Powder Metall.*, **13** (1970) 13.
5. R. S. Polizzotti, L. E. McCandlish and B. K. Kim: *U. S. Patent Application Ser.* (1988) 053, 267.
6. J. Gurland and P. Bardil: *Trans. AIME.* **203** (1955) 311.
7. J. R. Tinklpaugh and W. B. Crandall: *Cermets*. Reinhold (1960).
8. K. Ushijima: *Powder Metall. Int.*, **11** (1979) 158.
9. 志垣 憲良: *粉體および粉末冶金*, **43** (1996) 458.
10. 高津宗吉: *日本金屬學會誌*, **43** (1979) 288.
11. S. R. Liu and H. Q. Yang: *Powder Metall. Technol.*, **11** (1993) 263.
12. D. Markoulides, A. Koursaris and M. Rafferty: *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, **15** (1997) 126.
13. 玉井康勝, 西山誼行, 萩原弘之: *日本化學誌*, No. **12** (1978) 1670.
14. 牛 邦昭, 藤井光一: *日本金屬學會誌*, **43** (1979) 894.
15. A. F. Troiano and J. L. Tokich: *Trans. AIME*, **175** (1948) 728.