

입자성장 억제제 VC/TaC가 첨가된 나노구조 WC-Co 초경 복합분말의 제조와 소결 특성 연구

김병기 · 하국현 · 권대환 · 김진천
한국기계연구원 나노분말재료그룹

Synthesis and Sintering Behaviors of Nanostructured WC-Co Hardmetal Powders doped Grain Growth Inhibitors of VC/TaC

Byoung-Kee Kim, Gook-Hyun, Dea-Hwan Kwon and Jin-Chun Kim

Nanopowder Materials Group, KIMM Changwon, 641-831, Korea

(Received July 30, 2002 ; Accepted form August 14, 2002)

Abstract In this study, the WC-10 wt.%Co nanopowders doped by grain growth inhibitor were produced by three different methods based on the spray conversion process. Agglomerated powders with homeogenous distribution of alloying elements and with internal particles of about 100-200 nm in diameter were synthesized. The microstructural changes and sintering behavior of hardmetal compacts were compared with doping method and sintering conditions. The microstructure of hardmetals was very sensitive to doping methods of inhibitor. Nanostructured WC-Co hardmetal powder compacts containing TaC/VC doped by chemical method instead of ball-milling shown superior sintering densification, and the microstructure maintained ultrafine scale with rounded WC particles.

Keywords: Tungsten Carbide, Grain Growth Inhibitors, Nanopowders, Spray dry conversion

1. 서 론

텅스텐카바이드(WC)-코발트(Co)계 초경합금은 경도가 높고, 내마모성이 우수하여, 내마모성 공구나 내충격 공구 및 금형소재 등으로 사용되고 있다. 초경합금의 기계적 특성은 성분원소의 화학적 조성, 즉 WC와 Co의 조성비, 경질입자인 WC의 크기 및 분포, 탄소량, 기공 등에 의해 결정되어지는데, 이 중에서 조성이 일정할 경우에는 경질입자인 WC의 크기와 WC 입자 사이의 Co 기지상의 두께(mean free path)가 가장 중요한 변수로 작용한다.^{1,2)} WC 입자 크기가 감소할수록, Co 층의 두께가 얇아질수록 초경합금의 경도, 압축강도, 항절력 및 내마모 특성이 향상되므로, WC 입자 크기를 작게하고 Co와 WC의 혼합균일성을 높이는 것이 매우 중요하다.³⁾

초경합금의 제조방법으로는 전통적으로 고상의 WC 분말과 Co 분말을 혼합하여 액상소결하는 분말야금

방법이 가장 널리 상용되고 있으나 WC 입자미세화와 균일성의 향상에는 그 한계가 있어, 제어할 수 있는 최소 입자크기는 0.5 μm 정도에 불과하다.^{4,5)} 따라서 최근에는 이들 경질입자 크기를 0.5 μm 이하의 초미립 크기로 제어하고자, Kim 등에 의해 용액분무 건조법이 개발되었으며, 이 방법으로는 약 100 nm 크기의 초경분말을 제조할 수 있다.⁶⁾

WC-Co의 초경합금은 기술한 바와 같이 액상소결 방법으로 최종 소결체를 제조하는데, 이 때 가장 큰 문제점은 액상 Co내에서의 WC 입자의 조대화 및 비정상 입자성장이다. 특히 초미립 재료는 넓은 표면적으로 인한 높은 소결 구동력으로 낮은 소결온도에서 고밀도화가 이루어지는 반면, WC 경질입자의 조대화가 국부적으로 급속히 일어나기 쉬운 문제점이 있다. 따라서 이러한 경질입자의 성장을 억제하기 위해, 천이금속탄화물인 VC, Cr₃C₂, NbC, TaC을 단상 혹은 혼합상 상태로 첨가하며, 혼합물 중에는 (VC)_{1-x}

(TaC)_x가 널리 사용되고 있다.⁷⁾

입자성장 억제제의 첨가는 원료 분말 준비시 분말 형태로 혼합하여, 불필링하는 방법이 가장 일반적이다.⁸⁻¹⁰⁾ 화학적 방법인 용액분무건조법에 의해 제조되는 초미립 분말의 경우에는 제조되는 분말이 단단한(hard type) 응집체(agglomeration)를 이루고 있으며, 결정립이 매우 미세하여, 일반적 불필링 방법으로는 극대화된 혼합도를 얻기는 매우 어렵다. 따라서 초미립 초경 분말에 입자성장 억제제를 첨가할 때에는 새로운 방법이 요구된다. 아울러 초미립 상태로 입자성장 억제제가 첨가된 WC-Co계에 대한 연구는 거의 전무한 실정이므로 이에 대한 연구가 요구된다. 그러므로, 본 연구에서는 초미립 상태로 입자성장억제제를 첨가하는 새로운 방법을 제시하고자 하며, 또한 제조된 분말의 소결특성을 평가하여, 우수한 조직 특성을 가지는 초미립 WC-10 wt.%Co-0.7 wt.%(TaC)_{0.5}(VC)_{0.5} 초경합금을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 초미립 초경 복합분말의 제조 및 (TaC)_{0.5}(VC)_{0.5}의 혼합

본 연구에서 사용한 분무건조장치의 대략적인 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 전체적인 구조는 크게 수용액을 장입하는 장입부, 고속 건조회전판이 회전하

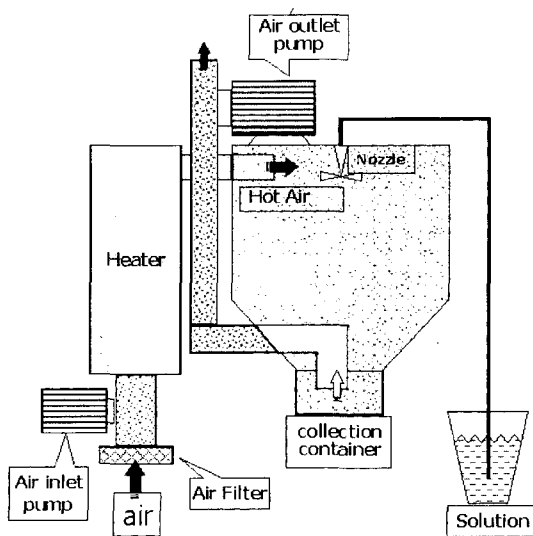


Fig. 1. Schematic of spray dry conversion apparatus.

여 시초분말을 제조하는 분무건조부, 건조된 분말을 회수하는 회수부, 조절부로 구성되어 있다. 회전판은 11,000 rpm의 고속으로 유지하였으며, 수용액의 장입 속도는 20 cc/min로 유지하였다.

화학적방법에 의한 초미립 WC-10 wt.%Co-0.7 wt.%(TaC_{0.5})(VC_{0.5}) 복합분말은 최종 합성분말의 조성으로 계산된 수용성인 AMT(Ammonium Metatungstate ((NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀)₄H₂O), Co염(Co(NO₃)₂·6H₂O), TaCl₅, AMV(Ammonium Metavanadate(NH₄VO₃))의 혼합 액체를 이용하여 250°C에서 분무건조법으로 시초분말을 제조한 후 환원 처리하는 과정으로 제조하였다. 분무건조된 시초분말의 환원처리는 TGA 분석결과에 따라 800°C, 수소분위기에서 1시간 동안 실시하였다. 제조된 복합분말에서의 탄화물 형성과 탄소함량 조절을 위한 침탄처리는 두 가지 방법을 사용하였다. 첫째 방법은 침탄처리를 750°C의 CO분위기에서 2시간 처리하는 방법(열화학적방법, Thermo-Chemical Process: 이하 TCP법)을 사용하였으며, 또 다른 방법은 고상의 카본블랙(carbon black)을 환원처리 전에 첨가하고 100시간 동안 불필링한 후 800°C에서 환원 및 침탄처리(열기계적 방법, Thermo-Mechanical Process: 이하 TMP법)하였다.

기계적인 방법(Mechanical Doping Process: 이하 MDP법)에 의한 초미립 WC-10 wt.%Co-0.7 wt.%(TaC)_{0.5}(VC)_{0.5} 복합분말은 AMT(Ammonium Metatungstate ((NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀)₄H₂O)와 Co염(Co(NO₃)₂·6H₂O)만을 이용하여 분무건조 방법으로 제조한 WC-10 wt.%Co 초경합금 분말에 상용되는 평균입도 1 μm의 TaC와 VC분말을 해당조성이 되게 혼합한 후 100시간 동안 전식 불필링하여 제조하였다.

2.2 성형 및 소결

제조된 초미립 초경복합분말의 성형을 위하여 성형보조제로 파라핀을 사용하였다. 파라핀의 첨가는 모든 분말에서 동일하게 1 wt.%가 되도록 파라핀을 n-Hexane에 녹인 후 초경불을 이용하여 24시간 동안 습식 불필링하는 방법을 사용하였다.

불필링된 분말은 약 150 MPa의 압력으로 직경 12 mm, 높이 4 mm의 원통형 모양이 되도록 양단 압축 성형하였다. 파라핀의 제거는 400°C, 수소분위기에서 2시간동안 유지하여 제거하였으며, 소결은 10-5 torr의 고진공분위기에서 1350°C와 1400°C에서 5분

~1시간 동안 실시하였다. 소결온도에 따른 소결 수축률 변화는 Ar 분위기에서 dilatometer를 이용하여 조사하였다.

2.3 합성분말 및 소결체의 분석

TCP, TMP, MDP 공정에 의해 합성된 각각의 분말은 X선 회절분석기(Rigaku사, $\text{CuK}\alpha$ 선)를 사용하여 상분석을 실시하였으며, 밀링시간에 따른 합성분말의 입도변화는 아세톤을 유동매체로 이용한 Laser 입도분석기(Coulter사, LS 130)로 조사하였다.

소결체의 밀도는 소결체의 무게를 정밀하게 측정 한 후 파라핀을 함침하는 아리키메데스법을 이용하여 측정하였다.

합성된 분말 및 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 분석하였다. 소결체의 미세구조는 소결시편을 정밀하게 기계적 연마한 후 무라카미 시약($10\text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_4 + 10\text{ g KOH} + 100\text{ ml H}_2\text{O}$)으로 부식시킨 후 관찰하였다. 합성분말의 정밀 미세구조분석은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 이용하여 분석하였다. 분말 TEM 시편은 알코올에 시료를 현탁한 후 초음파세척기로 균일하게 분산시키고, 탄소막이 코팅된 400 mesh Cu-grid를 이용, 부착하는 방법을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 합성분말의 특성분석

Fig. 2에서는 분무건조된 시초분말(Fig. 2(a))과 시초분말을 800°C 에서 환원처리하고 CO 가스로 침탄 처리한 초미립 TCP 초경 복합분말(Fig. 2(b))과 고상상태의 카본블랙을 첨가하고 볼밀링한 TMP 복합분말(Fig. 2(c))의 SEM 사진과 함께 XRD 분석결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 분무건조된 시초분말의 평균 직경이 $20\sim 80\ \mu\text{m}$ 정도로, 분무건조시 액체성분의 증발에 따른 금속 염의 석출, 응집에 의해 구형의 형상을 가지고 있으며, XRD 분석결과 특정 회절각에서의 회절피크의 미검출로 이 분말들은 비정질의 결정구조임을 알 수 있다. 시초분말의 환원처리와 CO가스로 침탄한 TCP 분말의 외형(Fig. 2(b))은 대부분 시초분말과 마찬가지로 전체적으로 구형의 형상을 보여주고 있으나 분말 내부는

다공질의 중공상 구조를 하고 있다. 일부 분말들은 구형을 유지하지 못하고 부서져 있는데 이는 시초분말 제조시 chamber 벽에 부딪쳐서 생긴 내부 균열이 환원과정 중에 발생하는 열응력에 의해 파괴된 것으로 판단된다. Fig. 2(b)의 고배율로 확인한 TCP 분말의 미세조직에서는 분말표면에서 초미립의 분말들이 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이들 분말들이 커다란 응집체(agglomeration)를 형성하여 전체적인 모양이 구형을 가짐을 확인할 수 있다. TCP 분말의 XRD 분석에서는 수소환원/CO가스 침탄 처리 후 합성분말이 완전한 WC 피크로 이루어져 침탄이 완전히 이루어졌음을 보여주고 있다. 입자성장억제제인 TaC와 VC는 0.7 wt.%의 극미량이 첨가되어 XRD로는 이들 성분의 특정피크를 확인할 수 없었다. Fig. 2(c)는 볼밀링+침탄 과정으로 제조된 TMP 분말의 SEM 사진과 XRD 분석결과를 보여주고 있다. 카본블랙을 첨가한 후 100시간의 밀링 이후에는 분말들이 일부 응집되어 있지만, 전체적으로 응집체의 크기가 급격하게 감소함을 알 수 있다. 미세구조 변화와는 달리 XRD 분석에서는 TMP 분말이 TCP분말과 거의 동일한 형태의 회절피크를 보여 침탄이 완전히 진행되었음을 보여준다.

Table 1에서는 입도분석 및 SEM 미세구조 분석으로 통해 정리한 TCP, TMP, MDP 분말의 특성을 보여주고 있다. 응집체 내부의 초미립분말의 크기는 TCP 분말이 약 100 nm 정도로 가장 작은 값을 보였으나 세 가지 분말 모두 200 nm 이하의 크기를 가지며, 응집체의 크기는 MDP가 $1\ \mu\text{m}$ 이하로 가장 작은 값을 나타내었다. TMP 분말은 카본을 전식 볼밀링으로 첨가할 때 밀링 초기에 급격히 감소하고, 20시간 이후에는 약 $1\ \mu\text{m}$ 크기 이하로 일정하게 되었다.

Fig. 3는 WC-Co-(TaC) $_{0.5}$ (VC) $_{0.5}$ 계의 TCP 초경 분말의 TEM 조직사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 응집체 분말내의 결정립 크기는 SEM 결과와 같이 약 100 nm의 크기를 가짐을 보여준다.

3.2 소결특성 및 미세구조 변화

Fig. 4는 소결특성을 조사하기 위해 본 연구에서 제조한 입자성장 억제제가 첨가되지 않은 초미립 WC-Co 초경합금 분말의 성형체와 입자성장 억제제가 첨가된 TCP 분말, 그리고 비교 시편으로 준비한 submicron($0.57\ \mu\text{m}$) 크기의 WC입자를 가지는 미립

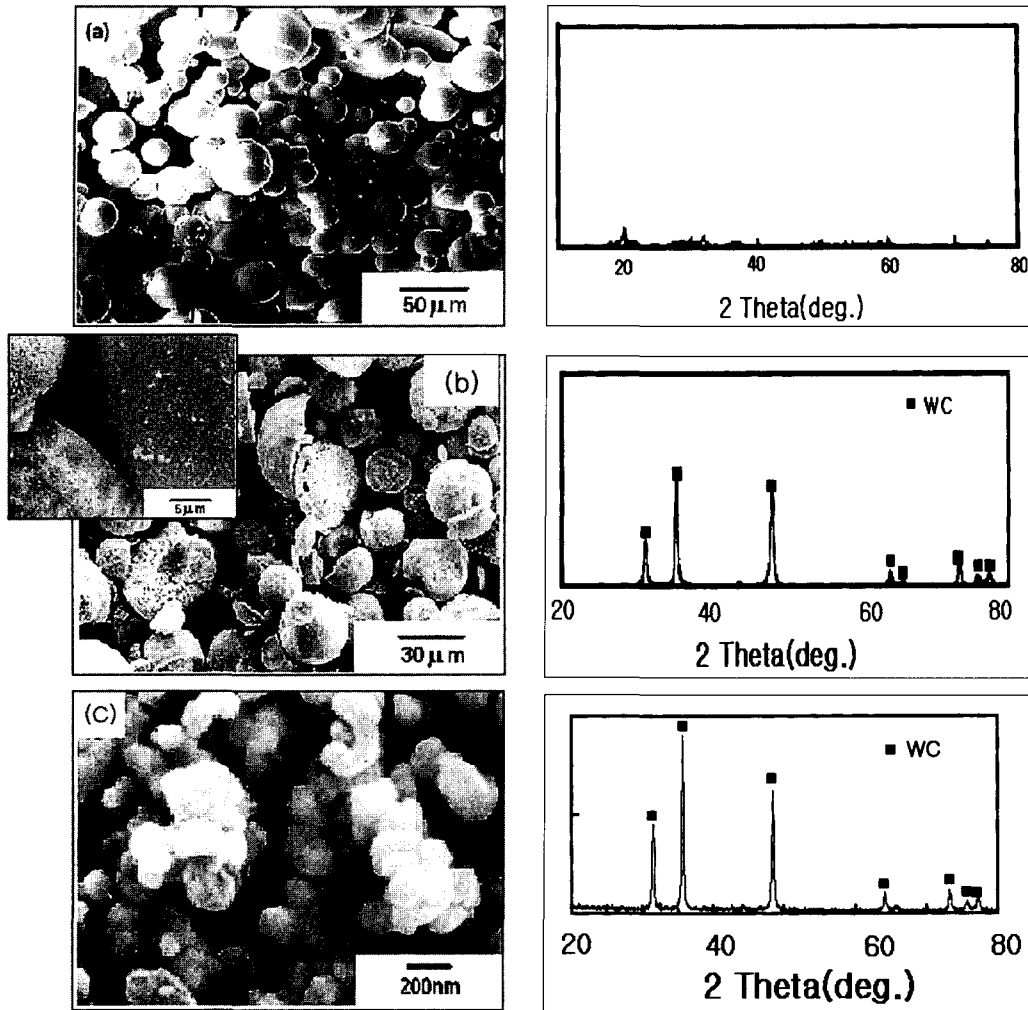


Fig. 2. SEM micrographs and XRD patterns of powders; (a) as-prepared powder after spray-drying, (b) WC-Co powder carburized in flow CO atmosphere(TCP powder), (c) WC-Co powder prepared by ball-milling treatment (100 hrs)/heat-treatment carburization after adding carbon black (TMP powder).

초경합금분말 성형체의 온도에 따른 수축률의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 입자성장 억제제가 0.7 wt.% 첨가된 TCP 분말 성형체의 수축 거동은 800°C부근에서 시작되어 입자성장 억제제를 첨가하지 않은 초미립 초경합금과 일치한다. 그러나 800°C이상에서 수축속도는 크게 낮아지고, 900°C 이상에는 0.57 μm의 미립분말로 준비된 초경분말과 비교해서도 수축속도가 낮아졌다. 최근 Yamamoto¹⁰⁾ 등은 VC가 첨가된 WC-Co 합금의 미세구조 변화 연구에서 WC 입자의 성장 억제제는 액상 소결시 VC가

WC 입자내부가 아닌 Co 기지내로 용해되어, Co 기지를 통한 W의 용해 재석출을 방해하기 때문라고 보고하였다. 또한 Egami¹¹⁾ 등은 VC의 첨가로 WC/WC 혹은 WC/Co 계면사이에 (W, V)C 화합물이 석출되어 WC 입계의 이동이 방해된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 TCP 분말이 소결온도 증가에 따라 수축이 낮아지는 것은 입자성장 억제제가 WC/Co 초경합금내에서의 고용도의 변화를 일으키는 것과 나노크기로 미세하게 분포하는 안정한 TaC/VC 입자가 소결시 WC/Co 계면이동을 억제하였기 때문

Table 1. The characteristics of WC-10wt.%Co-0.7wt.%TaC/VC composite powders produces by three different methods

Processes	Inhibitor adding methods	Carbonization process	WC particle size	Agglomerate Size
Thermo-Chemical Process (TCP powder)	mixing of initial water solution with Ta- and V-contained salts	Heat treatment in flow CO atmosphere	~100 nm	10~50 μm
Thermo-Mechanical Process (TMP powder)	mixing of initial water solution with Ta- and V-contained salts	Ball-milling with solid carbon with subsequent heat treatment	~200 nm	1 μm
Mechanical Doping Process (MDP powder)	ball milling of WC-Co powder with commercial submicron TaC and VC powders	Heat treatment in flow CO atmosphere	100-200 nm	< 1 μm



Fig. 3. TEM micrograph of nanostructured WC-Co-(TaC)_{0.5} (VC)_{0.5} powder carburized at 750°C for 2 hrs in flow CO atmosphere(TCP powder).

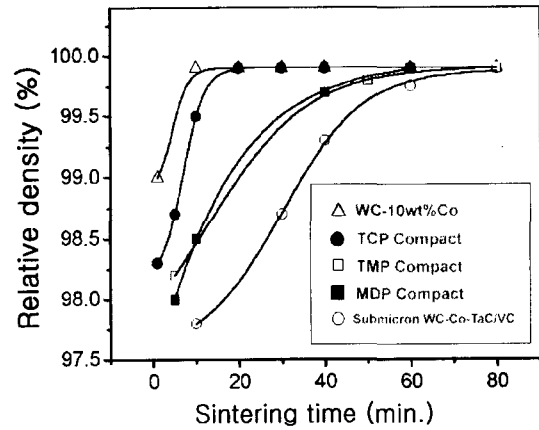


Fig. 5. Densification curves of WC-10 wt.% Co hardmetals during the liquid phase sintering of green compacts at 1400°C.

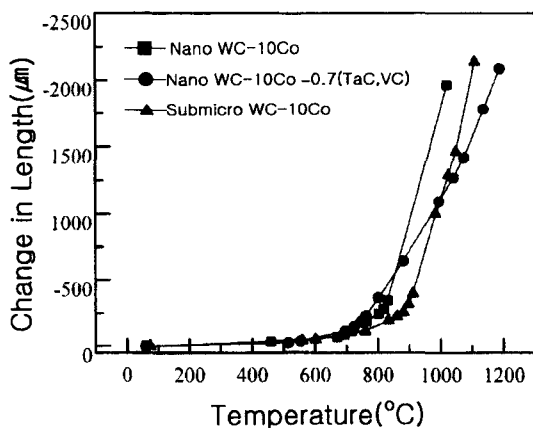


Fig. 4. Changes in length of green compacts with temperature during sintering of nanostructured WC-10 wt.%Co, nanostructured WC-Co-0.7 wt.%(TaC, VC)(TCP powder) and submicron WC-10 wt.% Co powder compacts.

이라 판단된다.

Fig. 5은 1400°C의 액상 소결온도에서 소결시간에 따른 각 분말성형체의 상대밀도 변화를 나타낸 것이다. 액상소결 공정에 의해 액상출현(공정온도 1320°C)과 동시에 밀도는 급격히 증가하여 모두 97.5% 이상의 상대밀도를 나타내고 있다. 이후 소결 시간에 따른 상대밀도의 변화는 입자성장억제제 첨가 유무와 첨가 방법에 따라 크게 달라짐을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 입자성장억제제가 첨가되지않는 초미립 WC-Co 합금이 가장 우수한 상대밀도 증가를 보여 10분 소결로 완전 치밀화를 이룰수 있음을 보여 준다. 반면에 상용 submicron 초경분말에 입자성장 억제제를 첨가한 분말 성형체의 경우에는 완전치밀화를 위해 1시간 이상의 소결시간이 요구됨을 알 수 있다. 초미립 WC-Co 분말에 입

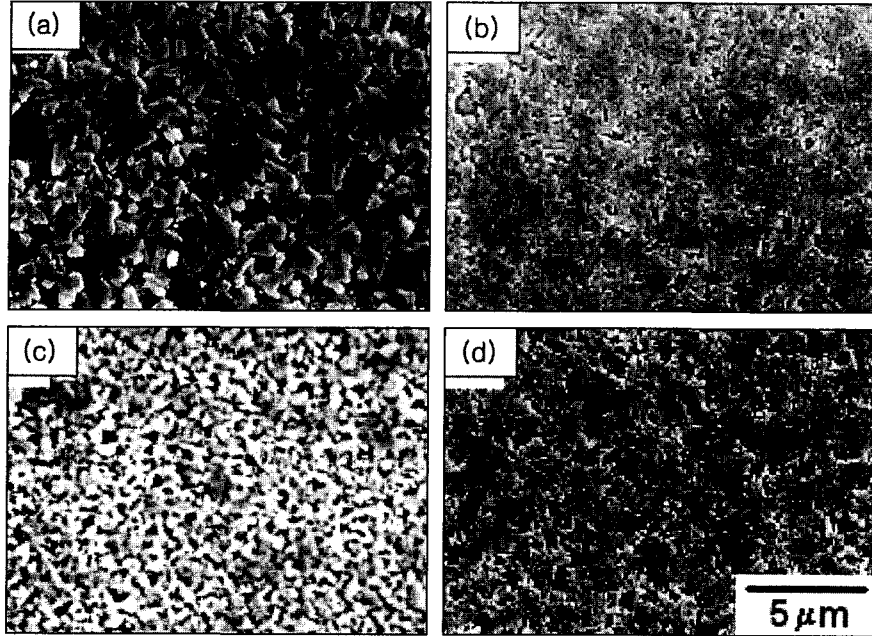


Fig. 6. The microstructures of WC-Co and WC-Co-TaC/VC specimens sintered at 1400°C; (a) spray dried WC-Co powder without inhibitor, (b) TCP powder, (c) TMP powder and (d) MDP powder.

자성장억제제 첨가방법을 달리한 경우에는 용액 상태에서 첨가하고 환원/침탄한 TCP 분말의 소결거동이 가장 우수하여 20분의 소결로 완전조밀화가 일어났다.

Fig. 6에서는 1400°C에서 소결한 입자성장억제제를 첨가하지 않는 초미립 WC-Co 초경합금과 각각의 방법으로 입자성장 억제제를 첨가한 TCP, TMP, MDP 공정으로 제조한 초경합금의 미세구조를 나타내었다. 입자성장 억제제를 첨가하지 않은 경우(Fig. 6(a)) 비정상 입자 성장을 일으킨 큰 각형의 WC 입자들이 많이 확인되었으나, 입자성장 억제제를 첨가한 경우에는 입자성장이 크게 감소하고 둥근 형상을 가짐을 알 수 있다. MDP공정으로 제조된 시편의 경우에는 국부적으로 WC입자의 비정상 성장이 확인되었는데 이는 고상상태의 불밀링과정으로 입자성장 억제제가 균일하게 분포되지 않았기 때문이다. TMP공정과 MDP공정으로 제조된 초경합금의 침탄처리 과정이 크게 차이가 있음에도 불구하고 소결체에서 비정상 입자성장의 차이는 거의 일어나지 않았으나, TMP인 경우에 평균 WC입자의 크기가 약 0.3 μm로 MDP의 0.5 μm 보다 더욱 미세함을 보여준다.

4. 결 론

1. 입자성장억제제를 용액상태로 첨가한 후 용액 분무건조, 환원처리, CO가스로 침탄처리할 경우 구형의 초미립 WC-Co-TaC/VC 복합 초경분말 응집체를 제조할 수 있었다. 응집체의 크기는 약 10-50 μm이었으며, 내부의 WC 입자의 크기는 약 100 nm이었다.
2. 분무건조한 초미립 WC-Co-TaC/VC 분말에 카본블랙을 첨가한 후 환원 및 고상 침탄처리를 한 분말(TMP분말)은 불밀링으로 응집체가 급격히 부서져 약 1 μm의 크기로 감소하였고, XRD 분석결과 800°C에서 완전히 침탄이 일어나 분무건조/가스 침탄한 분말(TCP분말)과 동일한 회절패턴을 보임을 알았다.
3. 입자성장 억제제를 첨가하지 않은 초미립 초경분말과 TCP 분말 성형체의 소결시 모두 800°C에서 빠른 수축이 시작되었으나 온도가 증가할수록 TCP 분말의 수축속도는 크게 낮아져 900°C 이상에서는 0.57 μm 미립분말의 성형체 보다도 낮아졌다.
4. 입자성장 억제제가 첨가되지 않은 초미립 WC-Co 합금이 가장 빠른 상대밀도 증가를 보였으며 1400°C에서 10분 소결로 완전 치밀화를 이루었다.

TCP 분말의 완전조밀화는 약 20분이 소요되었다. 입자성장 억제제를 첨가하지 않은 경우 큰 비정상 입자 성장을 일으키나, 입자성장 억제제를 첨가한 경우에는 입자성장이 크게 감소하고 둥근 입자를 가짐을 알 수 있다. 분무건조/고상볼밀링-침탄한 분말(TMP 분말)인 경우에 평균 WC 입자의 크기가 약 $0.3 \mu\text{m}$ 로 기계적혼합법으로 제조한 분말(MDP)보다 더욱 미세함을 알았다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 2001년 국가지정연구사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R.W. Stevenson: *Metals Hand Book*, ASM, Metals Park(9th Ed.), OH (1984) 773.

2. F. V. Lenel: *Powder Metallurgy Principles and Applications*, MPIF, Frinceton, NJ (1980).
 3. 김병기: 기계와 재료, **3** (1991) 63.
 4. P. Schwarzkofit and P. Kieffer: *Cemented Carbide*, Macmillan Co., NY, (1960).
 5. B. Aronsson: *Powder Metallurgy*, **30** (1987) 175.
 6. L. E. McCandlish, B. H. Kear and B. K. Kim: *Mater. Sci. and Tech.*, **6** (1990) 953.
 7. B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee and D. W. Lee: *Nanostructured Materials*, **9** (1997) 233.
 8. R. Porat, S. Berger and A. Rosen: *Nanostructured Materials*, **7**(4) (1996) 430.
 9. M. A. Xueming, J. I. Gang, Z. Ling and D. Yuanda: *J. of Alloys and Compounds*, **264** (1998) 267.
 10. T. Yamamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *Science and Technology of Advanced Materials*, **1** (2000) 97.
 11. A. Egami, M. Ehira, M. Machida: *Proceedings of the 13th international Plansee Semina*, Vol. 3, Meallwerk Plansee (1993) 639.