

## Co 첨가에 의한 WC의 비정상입성장

이동범 · 채기웅<sup>†</sup>

호서대학교 신소재공학전공

(2003년 10월 30일 접수; 2003년 12월 24일 승인)

### Effect of Co additive on the Abnormal Grain Growth of WC

Dong-Beum Lee and Ki-Woong Chae<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received October 30, 2003; Accepted December 24, 2003)

#### 초 록

WC에 소량의 Co를 첨가하여 그에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. 순수한 WC를 성형하여 그 윗부분에 Co를 올려놓고 1950°C에서 소결을 행한 결과, WC시편에서는 Co 상이 놓여 액상을 형성한 영역으로부터 거리에 따라 입자의 크기와 모양이 다른 활발한 비정상입성장이 관찰되었다. 그러나, Co 상이 놓인 영역으로부터 떨어진 시편 아래 영역에서는 낮은 치밀화와 함께 비정상입성장은 일어나지 않았다. 즉, Co 액상량은 WC의 비정상입성장 현상에 지대한 영향을 주었으며, 이러한 비정상입성장 현상은 2차원 핵생성 기구와 그에 따른 입성장기구로 설명이 가능하였다.

#### ABSTRACT

The effect of Co additive on the microstructural evolution of WC was investigated. A small amount of Co powder was placed on the top-center of the pure WC powder compact and then sintered at 1950°C. During sintering some abnormally large WC grains of different size and shape observed depending on the distance from the liquid source. However, in the region far away from Co liquid source, it showed low densification and the grains of WC were very small and uniform in size. A small amount of Co liquid phase has a remarkable influence on the AGG of WC and it has been explained in terms of 2-D nucleation and growth mechanism.

**Key words :** Abnormal grain growth, Carbide, Microstructure, Particle size

#### 1. 서 론

초경재료(Cemented carbide)는 WC, TiC, TaC 등의 탄화물과 Co, Ni 또는 Fe 등의 철족원소가 결합한 복합 재료인데, 이들 중 WC-Co계는 WC의 높은 경도와 Co의 우수한 연성특성으로 인해 절삭공구나 광산용 공구 또는 내마모용 부품 등으로 오랫동안 폭 넓게 이용되어 왔다. 이들 소재의 미세조직은 기계적 물성을 결정하는 중요한 요소로 우수한 경도, 파괴강도 및 내마모 특성의 원하는 물성을 얻기 위해서는 이들의 제어가 필수적이다.<sup>1-3)</sup> 특히 소결 중 일어나는 비정상입성장은 거의 성장하지 않는 대부분의 입자사이에 소수의 커다란 입자가 급속히 성장하는 현상<sup>4-11)</sup>으로, WC-Co계에서도 비정상입성장을 억제하기 위해 다양한 탄화물(TiC, TaC 등)을 첨가하고 있다.<sup>11)</sup>

한편, 재료에서 일어나는 비정상입성장 현상에 액상이

관여함은 매우 일반적인 현상으로 관찰되고 있는데, WC-Co,<sup>5,6)</sup> TaC-TiC-Ni와<sup>7)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8)</sup> 등과 같이 각진 형태의 입자에서 쉽게 발생하며, W-Ni,<sup>12)</sup> MgO-CaMgSiO<sub>4</sub><sup>13)</sup> 등과 같은 둥근형태의 입자에서는 거의 관찰되지 않는다. 즉, 고상형태와 액상의 계면형상이 비정상입성장과 밀접한 관계가 있다. 최근에는 이러한 비정상입성장 현상에 대해 계면형상을 바탕으로 한 2차원 핵생성기구와 입자성장기구로 이들 현상이 잘 해석되어지고 있다.<sup>6-8)</sup> 본 연구에서는 대표적인 각진 형태의 입자 모습을 가지는 WC에서 기존의 WC-Co계와는 다르게 극소량의 Co 액상을 첨가하여, 첨가한 Co의 양이 미세조직 및 입자성장에 미치는 영향을 관찰하였으며, 2차원 핵생성기구와 그에 따른 입성장 기구의 관점에서 이들 변화들을 고찰하였다.

#### 2. 실험방법

실험에는 각각 0.7 μm의 WC(Hermann C. Starck사)와 3~5 μm인 Co(Hermann C. Starck사) 분말을 출발 원료로 하였다. 순수한 WC 분말을 초경 밀링용기(jar)에서 초경 ball을 이용하여 아세톤을 분산매로 24시간 ball milling을

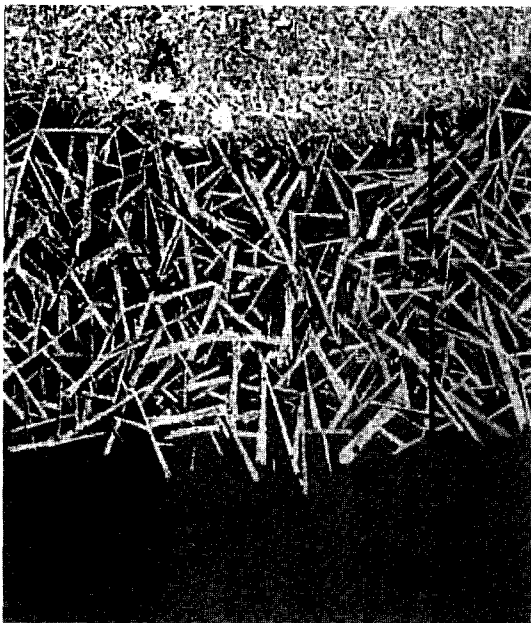
<sup>†</sup>Corresponding author : Ki-Woong Chae

E-mail : chaekw@office.hoseo.ac.kr

Tel : +82-41-540-5765 Fax : +82-41-548-3502

행하였다. 이렇게 얻어진 WC 분말을  $\phi 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 의 성형체로 만들었으며 성형체 중앙에 순수한 Co 분말을 소량 올려 놓았다. 이렇게 준비된 WC 성형체를 흑연도가니 안에 넣은 후  $1950^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1시간 소결하고 미세조직을 관찰하였다. 여기서,  $1950^\circ\text{C}$ 에서 소결한 것은 Co의 용융온도가  $1495^\circ\text{C}$ 이므로 Co상이 액상을 형성하여 WC의 성형체에 쉽게 용침될 수 있도록 하기 위해서였다. 성형체 위에 놓인 소량의 Co는 소결중 액상으로 변화하여 WC 성형체 내부로 침투하여 들어갔다. 소결후 시편은 시편 표면에 대해 수직으로 절단하여 관찰하였으며, 미세조직은  $1\mu\text{m}$  다이아몬드 분말로 최종 연마한 후 Murakami용액( $\text{H}_2\text{O} : \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{NaOH} = 100 : 10 : 10$ )으로 5분간 부식시켜 관찰하였다.

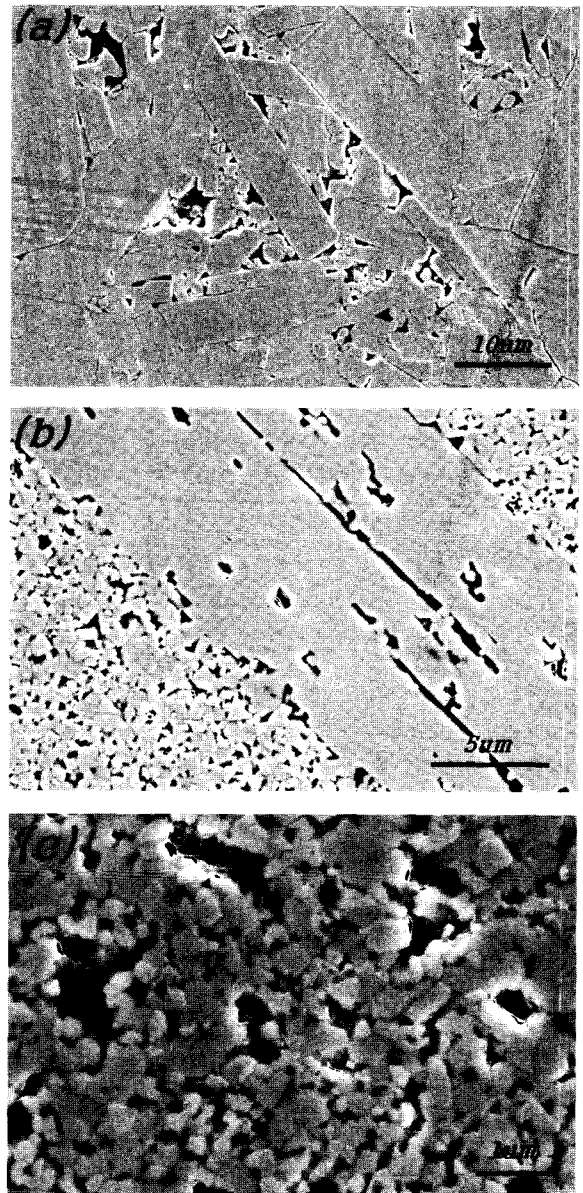
한편, 극소량의 Co에 의한 미세조직의 변화를 확인하기 위해 동일한 WC 성형체를 서로 다른 분위기에서 소결하여 미세조직의 변화를 관찰하였다. 즉, 하나는 WC 성형체를 흑연도가니 속 넣고 그 주위에 Co 분말을 함께 넣어 소결중 Co의 증발에 의한 Co 소결 분위기가 형성되도록 하였으며, 다른 하나는 밀링된 WC 성형체를 흑연 도가니속에 넣고 순수한 WC 분말로 성형체를 완전히 덮어 소결중에 일어날 가능성이 있는 소결로의 분위기에 의한 다른 원소의 영향을 배제하였다. 이때, 소결온도는 미세조직의 변화를 쉽게 관찰하고자  $2000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 행하였다. 이후, 연마하여 앞서와 동일한 조건으로 화학적 에칭을 행하고 주사전자현미경(SEM : Hidachi S4300)으로 미세조직을 관찰하였다.



**Fig. 1.** Cross-sectional microstructure of the WC specimen sintered at  $1950^\circ\text{C}$  for 1 h. Co source was placed on the top of the specimen.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 WC 성형체 위에 순수한 Co 분말을 소량 올려놓고  $1950^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결하여 얻어진 WC 소결체의 단면 미세조직으로, Co 분말이 놓였던 시편의 윗부분에서 가까운 영역들을 보여준다. 시편의 단면 미세조직은 Co 분말이 놓여 액상을 형성했던 곳에서부터 거리에 따라 세 영역(A, B, C)으로 구별되어 서로 다른 형태의 미세조직을 보인다. A 영역은 Co 액상이 놓였던 부분으로 입성장과 함께 치밀화된 모습을 보이고 있으며, B 영역에서는 길이가  $200 - 300\mu\text{m}$ 의 크기를 가지며 입자의 가로 세로 비(aspect ratio)가 매우 큰 비정상 입자성장이 관



**Fig. 2.** (a) shows in A region of Fig. 1, (b) shows in B region of Fig. 1, and (c) shows in C region of Fig. 1.

찰되고 있다. C 영역은 Co 액상이 놓였던 영역으로부터 거리가 멀리 떨어진 곳으로 특별한 미세조직의 변화는 관찰되지 않는다.

Fig. 2는 Fig. 1의 A, B, C 각각의 영역을 전자현미경(SEM)으로 관찰한 미세조직으로, Fig. 2(a)는 Fig. 1의 A 영역을, (b)는 Fig. 1의 B 영역을, 그리고 (c)는 Fig. 1의 C 영역을 관찰한 것이다. 미세조직사진들은 각각 서로 다른 배율로 관찰한 것인데, 각각의 영역에 따라 전혀 다른 입자크기와 형태의 미세조직을 보이고 있다. Fig. 2(a)는 Co 분말이 1950°C 소결온도에서 액상을 형성하여 WC의 성형체 내부로 침투한 영역인데, Co 액상에 의해 액상소결로 치밀한 미세조직을 보이고 있다. 에칭으로 인해 대부분의 Co 상은 식각되었으며, 20~30 μm 크기의 비정상입자가 균일하게 수 μm 크기의 입자들 속에서 성장하고 있는 모습이다. WC-Co계는 일반적으로 1400°C의 영역에서 소결되어지는데,<sup>2,3)</sup> 본 시편의 경우 이러한 소결온도에 비해 400~500°C 더 높은 온도에서 소결이 이루어져 입성장이 매우 빠르게 진행되었으며, 비정상입성장을 억제하는 어떠한 탄화물도 첨가되지 않아 매우 전형적인 비정상입성장을 보이고 있다.

한편, Fig. 1의 B 영역은 A와 동일한 시편임에도 불구하고 200~300 μm의 크기로 성장한 소수의 큰 입자들이 생성되어 있다. Fig. 2(b)는 이렇게 매우 크게 성장한 비정상입자의 주위를 확대 관찰한 것인데, 크게 성장한 비정상입자의 주위에는 1 μm 이내의 매우 작은 WC 입자들로 이루어져 있다. 즉, 대부분의 입자들은 앞서 Fig. 1의 A 영역의 입자들과 비교하여 균일한 입자성장은 억제되었지만 몇몇의 입자들은 오히려 1시간내에 빠른 속도로 거대한 비정상입자로 성장하였다. 거대한 비정상입자가 생성된 영역은 Fig. 1과 같이 Co 상이 놓였던 영역을 중심으로 원을 그리며 약 800 μm의 층을 형성하며 존재한다.

Fig. 2(c)는 Fig. 1의 C 영역을 확대하여 관찰한 미세조직인데, 평균입경이 1 μm 이하의 크기를 가지는 WC 입자들로 구성되어 있으며, 이는 원료분말로 사용한 입자크기를 그대로 가지고 있는 것을 알 수 있다. 1950°C에서의 소결임에도 입자성장이 거의 이루어지지 않았다. 특히, 입자들 사이에 많은 기공이 관찰되는 낮은 치밀화를 보이는데, 이는 Co 액상이 이 영역까지는 미치지 않았음을 의미하는 것이다. 결국, Fig. 1의 A, B, C와 같이 Co 액상이 놓인 지점으로부터 방사선 방향으로 균일한 영역을 형성하며 비정상입자가 생성되고 양상이 변화하는 것은 이러한 변화가 Co의 액상량에 의한 것임을 의미하는 것이다.

일반적으로 WC-Co계의 비정상입성장은 η-상의 생성과 이들상의 재탄화에 의해 일어나는 것으로 해석되어진다.<sup>14,15)</sup> 그러나, 이러한 설명은 탄소함량이 부족하여 탈탄된 WC가 존재하고 이들의 재탄화가 가능해야 하나, 본 실험과 같이 소량의 Co에 의한 비정상입성장을 설명하기

에는 적절하지 못한 것으로 생각된다. Fig. 1에서 보이는 비정상입성장은 TiC-TaC-Ni 계와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 각진 계면형상을 가지는 계에서 관찰되었다.<sup>7,8)</sup> 액상의 존재에 의한 입자성장은 액상막을 통한 물질의 이동도가 매우 크기 때문인데, 즉, 액상을 통한 물질이동이 고상인 입체를 통한 물질이동보다 크기 때문이다. Fig. 1에서 보여 주는 Co 액상의 거리에 따른 입자의 성장변화, 특히, 비정상입자의 생성 개수의 차이와 성장속도는 액상막을 통한 물질의 빠른 이동과 관계가 있다. Fig. 1의 A 영역에서의 비정상입 성장과 비교하여, Fig. 1의 B 영역에서는 극히 제한적인 수의 비정상입자만이 매우 크게 성장하고 있는데, 이는 B 영역에서 제한적인 Co의 농도에 의해 제한적인 소수의 입자에만 액상막이 존재하기 때문으로 생각된다. Co 액상과 거리가 떨어진 영역일수록 액상막의 존재 정도가 감소하게 되고 그에 따라 액상막을 통해 빠른 입자성장이 가능한 입자수가 제한을 받아 Fig. 1의 B 영역에서 보이는 제한적인 비정상입자의 성장이 일어나는 것이다. 따라서, 비정상입자로 성장하는 제한적인 입자들은 주위의 작은 입자들과의 커다란 성장 구동력과 함께 주위의 다른 비정상입자의 방해가 없어 빠르게 성장 가능한 것이다. 이와 비교하여 액상이 풍부한 Fig. 1의 A 영역의 경우 비정상입성장을 일으킬 수 있는 입자의 수가 매우 많으므로 대부분의 입자가 비정상입자로 성장 가능하고, 주위에 함께 성장하는 다른 비정상입자들의 방해 역할로 비교적 입자의 크기 분포가 균일한 미세조직을 가지게 된다. Fig. 1의 결과는 최근에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 소량의 anorthite를 첨가했을 때 보여준 미세조직의 변화와 동일한 것을 알 수 있으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서도 극소량의 액상이 제한적인 비정상입자의 생성을 가능하게 하여 매우 커다란 비정상입자로 성장을 촉진하였다.<sup>8)</sup>

한편, Fig. 3은 Fig. 1의 B 영역에서 관찰되는 비정상입자의 또다른 방향, 즉, non-basal 면의 일부분을 확대 관찰한 미세조직을 보여 주는데, 곡선형태와 직선형태의 계

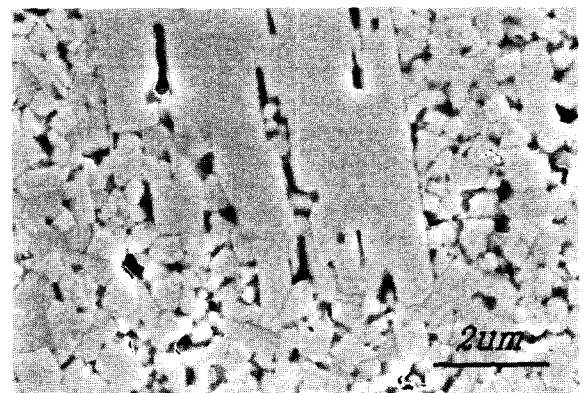


Fig. 3. SEM micrograph of the elongated abnormally grown WC grain from the B region shown in Fig. 1.

면을 동시에 가지면서 비정상입자가 이 면을 통해 성장하는 모습을 관찰할 수 있으며, 빠른 성장에 의해 기공들이 포획되고 있다. 그리고, Fig. 3은 Fig. 2(b)에서 보여주는 basal 면이 거의 직선인 것과는 큰 차이를 보이고 있다. 직선의 계면에는 연속적인 액상막이 존재하는 것으로 알려져 있는데, 오히려 액상막이 불연속적인 non-basal 면에서의 입자의 빠른 성장은 다소 이해하기 어렵다. 그러나, 이러한 non-basal 면을 통한 비정상입자의 성장은 2차원 핵생성기구와 입계에 의한 성장기구(GBRE: Grain Boundary Re-entrant Edge)로 잘 설명되어졌다.<sup>6-8)</sup> 즉, 매끄러운(smooth interface) 계면에서의 2차원 핵생성 기구에 의해 입성장시, 계면에 쌍정이나, 나선전위, 그리고 저에너지의 입계가 존재하는 경우에는, 보다 작은 구동력으로 인해 쉽게 핵이 생성되어 활발한 입성장이 가능한 것이다. Fig. 3의 빠르게 성장하는 입계를 관찰하면 저에너지를 가지는 입자에 의한 합체(coarsening) 모습과 곡선의 계면에 의한 성장모습을 관찰할 수 있다. 결국, Fig. 2와 Fig. 3에서 보여주는 비정상입성장 기구는 TaC-TiC-Ni계<sup>7)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8)</sup>와 에서 설명되어진 2차원 핵생성 기구와 쌍정(TPRE: Twin Plane Re-entrant Edge) 및 저에너지의 입계에 의한 성장기구와 동일한 것임을 알 수 있다.

Fig. 4는 흑연도가니 안에 WC 성형체를 넣고 그 주위에 Co 분말을 함께 넣은 후 흑연 도가니의 입구를 뚜껑으로 밀봉하여 2000°C에서 Co 상의 증발에 의한 Co 분

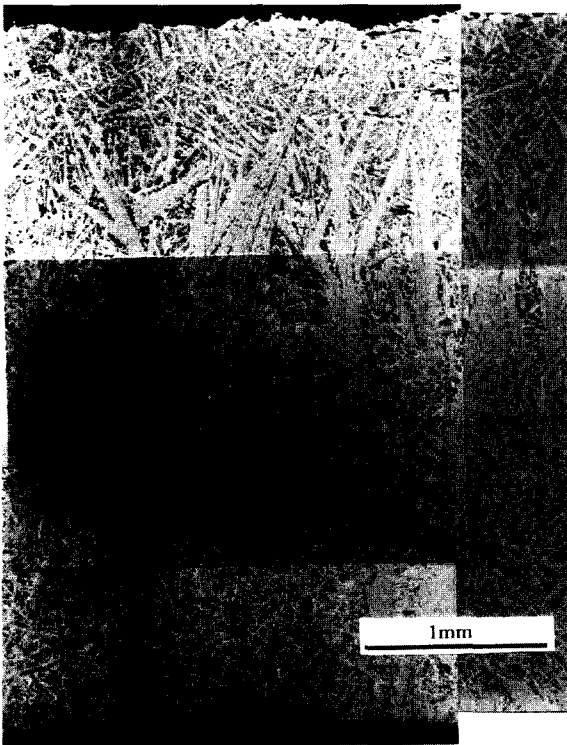


Fig. 4. Microstructure of the WC specimen sintered at 2000°C for 4 h in Co powder atmosphere.

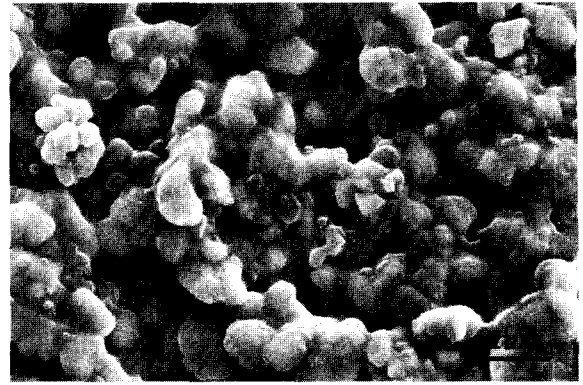


Fig. 5. Microstructure of the WC specimen sintered at 2000°C for 4 h in pure WC powder embedded atmosphere.

위를 형성하여 4시간 소결한 후 그 단면을 관찰한 미세조직사진이다. 시편 전체에 걸쳐 균일하게 비정상입성이 일어난 것을 알 수 있다. 시편 표면부에는 작지만 많은 수의 비정상입자가 관찰되고 있으며, 시편의 내부로 들어갈수록 수 mm의 크기를 가지는 매우 커다랗게 성장한 적은 수의 비정상입자들을 관찰할 수 있다. 이렇게 시편의 표면부와 시편 내부에서 상이한 비정상입성장 현상을 보이는 것은 앞서의 설명에서와 같이 초기 비정상입자로 성장할 수 있는 입자의 개수가 액상의 농도에 의해 결정되기 때문인 것을 다시 한번 확인시켜 주고 있다.

Fig. 5는 Co의 영향을 완전히 배제한 시편의 입성장을 관찰하기 위해 WC 성형체를 흑연도가니에 넣고 이를 순수한 WC 분말로 덮어 2000°C에서 4시간 소결한 후 얻은 시편의 파단면 미세조직이다. 시편은 2000°C의 높은 온도에서 장시간 소결하였음에도 아직 치밀화가 완전히 이루어지지 않아 많은 기공이 관찰되며, WC 입자의 크기는 1 μm 내외로 거의 성장하지 않아 원료분말의 크기를 그대로 가지고 있는 것을 알 수 있다. 결국, Fig. 4와 비교하여 소량의 Co 액상이 WC의 활발한 비정상입성장을 일으키는 원인을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

순수한 WC 성형체를 만들어 윗부분에 소량의 Co 분말을 올려놓고 소결하여 Co 액상량에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. Co 액상이 풍부한 영역에서는 많은 수의 입자가 비정상입자로 성장하여 20~30 μm의 크기를 가지는 비교적 균일한 크기의 비정상입성장 현상을 보였다. 그러나 소량의 Co 액상이 존재하는 경우에는 이러한 비정상입성장은 더욱 활발히 진행되어 소수의 입자만이 aspect ratio에 매우 큰 비정상입자가 생성되었으며, 이들이 성장하여 200~300 μm의 크기를 가지는 매우 거대한 입자로 성장하였다. 이들 비정상입자는 액상막이 존재할 것으로 예상되는 직선의 basal 면을 통한 성장보다 곡선

과 직선이 함께 공존하는 non-basal 면을 통해 빠른 입성장을 보였으며, 이는 2차원 핵생성기구와 저에너지를 가지는 입계에 의한 성장기구(GBRE: Grain Boundary Re-entrant Edge)로 설명 가능한 현상이었다.

아울러, Co 분말을 이용하여 2000°C에서 분위기 소결을 행하는 경우 시편 전체에서 거대한 비정상입성장 현상이 관찰되었으나, Co의 영향을 배제한 경우 비정상입성장은 전혀 일어나지 않아, WC에서 비정상입성장은 소량의 Co에 의해 촉진됨을 확인할 수 있었다.

## REFERENCES

1. S. W. H. Yih and C. T. Wang, "Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications," Plenum Press, New York and London (1979).
2. H. E. Exner, "Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides," *Inter. Metals Reviews*, **24** [4] 149 (1979).
3. E. Lardner, "The Control of Grain Size on the Manufacture of Sintered Hard Metal," *Powder Met.*, **13** [26] 394 (1970).
4. H. Park and S. Y. Park, "The Effect of Pressure on the Abnormal Grain Growth in Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 617-24 (2000).
5. Schreiner, M. Schmitt, T. Lassner, and Lux. B, "On the Origin of Discontinuous Grain Growth during Liquid Phase Sintering of WC-Co Cemented Carbides," *Powder Metall Int.*, **16** [4] 180-83 (1984).
6. K. Choi, N. M. Hwang, and D. Y. Kim, "Effect of VC addition on the Microstructural Evolution of WC-Co Alloy: Mechanism of Grain Growth Inhibition," *Powder Metal*, **43** [2] 168-72 (2000).
7. K. Choi, J. W. Choi, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, "Effect of Coalescence on the Grain Coarsening during Liquid Phase Sintering of TaC-TiC-Ni Cermets," *Acta Metall.*, **48** [12] 3125-29 (2000).
8. S. H. Lee, D. Y. Kim, and N. M. Hwang, "Effect of Anorthite Liquid in the Abnormal Grain Growth of Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 317-21 (2002).
9. T. H. Lee, J. J. Kim, N. K. Kim, and S. H. Cho, "Abnormal Grain Growth behaviors of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics with Controlling of Particle Size Distribution of Calcined Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [2] 147-54 (1995).
10. J. H. Lee and S. H. Cho, "Effect of Abnormal Grain Growth and Heat Treatment on Electrical Properties of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 21-5 (2002).
11. G. E. Spriggs, "A History of Fine Grained Hardmetal," *Int. J. Metals & Hard Mater.*, **13** 241-55 (1995).
12. D. N. Yoon and W. J. Huppmann, "Grain Growth and Densification during Liquid Phase Sintering of W-Ni," *Acta Metall*, **27** [4] 693-98 (1979).
13. U. C. Oh, Y. S. Chung, D. Y. Kim, and D. N. Yoon, "Effect of Grain Growth on Pore Coalescence during the Liquid Phase Sintering of MgO-CaMgSiO<sub>2</sub> System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [10] 854-57 (1988).
14. J. Gurland, "A Study of the Effect of Carbon Content on the Structure and Properties of Sintered WC-Co Alloys," *Trans AIME*, **200**, 285 (1954).
15. J. Yang, D. Y. Kim, and K. Y. Eun, "Formation of Anomalous Large Grains in WC-Co Alloy Observed by Co Infiltration," *Powder Metall. International*, **18** [2] 62-4 (1986).