

Co 액상 내에 공존하는 (Ti,W)(C,N)과 WC입자의 성장 거동

이보아 · 윤병권 · 강석중
한국과학기술원 신소재공학과

Growth Behavior of (Ti,W)(C,N) and WC grains in a Co Matrix

Bo-Ah Lee, Byung-Kwon Yoon and Suk-Joong L. Kang

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Daejeon, 305-701, Korea

(Received 27 February 2004 ; Accepted form 19 April 2004)

Abstract Growth behavior of two different types of grains, faceted and rounded, in a liquid matrix has been studied in the (75WC-25TiCN)-30Co system. Powder samples were sintered above the eutectic temperature for various times under a carbon saturated condition. (Ti,W)(C,N) grains with a rounded shape and WC grains with a faceted shape coexisted in the same Co based liquid. With increasing sintering time, the average size of (Ti,W)(C,N) grains increased continuously and very large WC grains appeared. The growth of rounded (Ti,W)(C,N) grains followed a cubic law, $r^3 - r_0^3 = kt$, where r is the average size of the grains, r_0 the initial average size, k the proportionality constant and t the sintering time, indicating a diffusion-controlled growth. On the other hand, the growth of the faceted WC grains resulted in a bimodal grain size distribution, showing an abnormal grain growth. These observations show that the growth behavior of different types of grains is governed by their shape, faceted or rounded, even in the same liquid matrix.

Key words : grain growth, liquid-phase sintering, TiCN, WC

1. 서 론

금속을 기지상으로 하는 탄화물 계는 공구 및 다 소재로 사용되고 있는 대표적인 복합재료 중 하나로써 금속이 갖는 우수한 인성뿐만 아니라 탄화물이 갖는 높은 경도와 내마모성의 특성을 동시에 갖게 된다. 이러한 복합재료는 크게 WC/Co 계를 중심으로 하는 초경합금과 TiC/Ni 계를 중심으로 하는 cermet으로 나눌 수 있는데, 현재는 기존의 초경합금과 cermet의 단점을 서로 보완하기 위하여 WC/Co 계에 TiC 및 TiCN을 첨가한 복합초경합금이 널리 사용되고 있다¹⁾. 이처럼 기존의 초경합금에 새로운 탄화물을 첨가함으로써 야기되는 기계적, 화학적 특성의 변화는 지금까지의 많은 연구를 통해 밝혀졌듯이 미세조직의 변화가 그 주된 요인이라 할 수 있다.

이와 같이 재료의 특성을 결정하는 미세조직은 계면에서의 화학적 불안정성 및 재료가 갖는 각종 결함과 같은 여러 요인에 의해 변화하는데, 최근의 몇몇 연구에 따르면 계면의 형태에 따른 입자 모양 또한 미세조직에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{2, 3)}

액상소결 중 액상 내에 분포하는 고상 입자는 Ostwald ripening에 의해 성장하게 된다. Ostwald ripening에 대한 LSW(Lifshitz-Slyozov-Wagner) 이론^{4, 5)}에 따르면 액상 내에 고르게 분포되어 있는 고상 입자는 입자간의 크기 차이에 따른 용해도 차이에 의해 입자성장이 일어나며, 입자성장 중 입자크기의 분포는 변화하지 않는다고 하였다. 그러나 LSW 이론은 W-Ni⁶⁾ 같이 입자형태가 둥근 경우에는 잘 적용되는 것으로 관찰되었으나, WC-Co⁷⁾, TaC-TiC-Ni⁸⁾ 와 같이 고상 입자가 각진 형태를 갖는 경우에

나타나는 비정상입자성장은 설명할 수 없는 것으로 지적되고 있다. 이와 같은 입자 형태에 따른 성장 거동 양상은 고액 계면에서의 원자구조 차이로 설명할 수 있다²⁾. 즉, rough한 계면을 갖는 둥근 입자는 원자 흡착에 필요한 임계구동력이 존재하지 않아 성장 구동력에 비례하여 입자가 성장하게 되므로 비정상 입자가 형성되지 않고 모든 입자가 골고루 성장하는 정상입자 성장을 하게 된다. 반면, 각진 형태의 입자는 singular한 계면 특성으로 인하여 2-D핵생성이나 표면의 결함을 중심으로 임계 구동력 이상을 갖는 일부의 입자들만 성장하므로 비정상입자성장이 일어난다.

액상소결 중 고상 입자의 모양은 조성, 열처리 조건, 첨가물 종류 등에 따라 변화하는데, WC-TiCN-Co 계의 경우 WC와 TiCN의 비에 따라 나타나는 입자의 모양이 달라지게 되며, 비가 75/25인 경우 둥근 형태의 (Ti,W)(C,N)입자와 각진 형태의 WC입자가 같은 액상 내에 공존하게 된다. 본 연구에서는 이처럼 입자 모양이 서로 다른 고상 입자가 같은 액상 내에 공존할 경우 각 입자의 성장 거동을 관찰함으로써 입자 형태와 성장거동간의 관계를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ (Zigong, Ltd., 중국) 분말과 WC (TaeguTec, Ltd., 한국) 분말의 평균 입도는 각각 $0.1\mu m$, $1.33\mu m$ 이며, Co 분말은 Aldrich사의 제품으로 평균입도는 $2\mu m$ 이하이고 순도는 99.8wt%이다. (75WC-25TiCN)-30Co 및 (60WC-40TiCN)-30Co(wt%) 조성으로 칭량한 분말을 에탄올과 함께 초경블이 들어있는 폴리에틸렌 병에 넣고 24시간 동안 ball milling한 후, $80^{\circ}C$ 의 건조기에서 에탄올을 완전히 제거한 뒤 100mesh의 체로 조립화하였다. 여기서 얻어진 혼합분말을 금속 몰드를 이용하여 직경 10mm의 원판형 시편으로 성형한 후 100MPa의 압력으로 냉간정수압성형(CIP : Cold Isostatic Pressing)하였다. 성형체 소결시 일어날 수 있는 탈탄을 방지하기 위하여 탄소 도가니에 넣고 carbon black으로 packing한 후 10^{-3} torr의 진공분위기의 흑연로에서 소결하였다.

그림 1은 열처리 사이클을 보여준다. $10^{\circ}C/min$ 의

속도로 온도를 올리면서 $450^{\circ}C$ 에서 1시간 30분, $900^{\circ}C$ 에서 2시간 유지하였고 액상이 형성되는 $1300^{\circ}C$ 부터는 가열시 일어날 수 있는 입자 성장을 최대한 억제하기 위해 $25^{\circ}C/min$ 의 빠른 속도로 소결 온도인 $1500^{\circ}C$ 까지 승온 한 후 시간을 달리하여 소결하였으며, 소결이 완료된 후에는 furnace cooling ($12^{\circ}C/min$) 하였다.

소결된 시편은 절단한 후 다이아몬드 연마제로 $1\mu m$ 까지 경면 연마하였다. 경면 연마한 시편의 미세 조직은 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였으며, 각 상의 화학조성은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용해 분석하였다. 평균 입자 크기 분석에는 Matrox Inspector 2.1 프로그램을 사용하였다. 각 시편당 최소 300개 이상의 입자를 측정하였으며, 2차원의 측정결과를 3차원 입자로 보정하기 위해 측정된 평균 입자 크기에 1.5를 곱하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 $1500^{\circ}C$ 에서 5시간 및 40시간 소결한 (75WC-25TiCN)-30Co 시편의 미세조직을 관찰한 SEM 사진으로 검은색의 core를 회색의 shell이 감싸고 있는 둥근 형태의 입자와 밝은 색의 각진 입자가 같은 액상 내에 고르게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. EDS를 통한 조성 분석결과 둥근 입자에서 회색의 shell 부분과 검은색의 core 부분은 각각 Ti 55%, W 25%, Co 20%와 Ti 100%로 나타났으며, 흰색의 각진 입자는 W 100% 이었다. EDS 분석

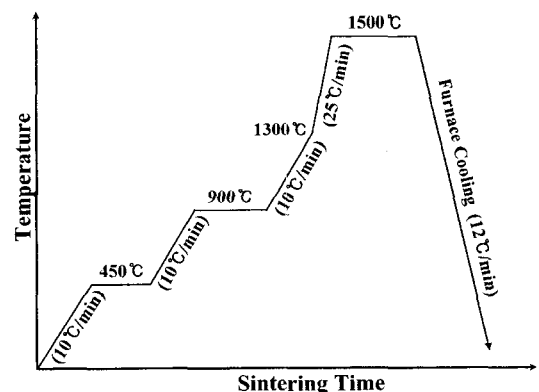


Fig. 1. Sintering cycle of the samples.

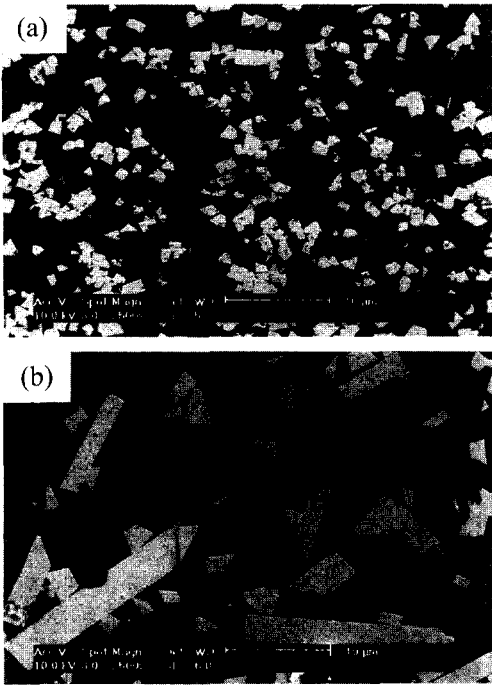


Fig. 2. Microstructures of (75WC-25TiCN)-30Co samples sintered at 1500°C for (a) 5 and (b) 40 hr.

시 탄소 및 질소는 잘 검출되지 않는 것을 감안하면 둥근 입자의 shell은 액상소결 중에 성장한 (Ti,W)(C,N) 이고 core는 원래의 TiCN 분말이며 각진 입자는 WC임을 확인 할 수 있다. 이와 같은 미세구조는 TiCN과 WC간의 고용도 차이에 의한 것이다. TiCN에 대한 WC의 고용도는 높으나, 반대의 경우에는 고용도가 거의 없기 때문에 고용한계를 넘어서는 75(WC)/25(TiCN) 조성에서는 WC가 TiCN에 고용된 (Ti,W)(C,N)상을 형성하고 잉여의 WC가 따로 Co액상 내에 존재하게 되며, 60(WC)/40(TiCN)와 같은 고용한계 이하에서는 잉여의 WC 없이 (Ti,W)(C,N)상만 존재하게 된다.⁹⁾ TiCN-Co 계에서 고상 입자는 corner-rounded cube 형태를 가지는데, 이 때 WC를 첨가하게 되면 계면에너지 이방성이 감소하여 rounded corner의 분율이 점점 증가하기 때문에 결국 그림 2에서와 같이 거의 완전한 원형의 입자형태를 갖게 된다¹⁰⁾.

그림 3은 10시간 소결된 (75WC-25TiCN)-30Co 시편의 미세조직으로, 작은 WC 입자들의 평균크기의 13배 정도 되는 비정상 WC 입자를 볼 수 있다.

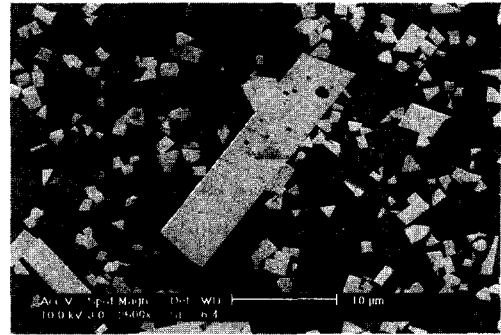


Fig. 3. Microstructure showing abnormal WC grains formed in (75WC-25TiCN)-30Co sample sintered at 1500°C for 10 hr.

비정상 입자와 액상과의 계면은 singular하며, 매우 각진 corner를 가지고 있다. 비정상 입자와 작은 WC 입자와의 계면 역시 singular하며, 급격한 입자 성장으로 인하여 작은 (Ti,W)(C,N) 입자가 WC 입자 내에 trap된 것을 볼 수 있다.

그림 4는 (Ti,W)(C,N) 입자와 WC 입자의 크기 분포를 나타낸 그래프이다. 그림 4(a)는 1500°C에서 5시간 소결한 시편과 40시간 소결한 시편의 (Ti,W)(C,N) 입자들의 평균 입자 크기 분포로서 서로 유사한 단일분포형태를 나타내고 있다. 이때 평균 입자 크기는 소결 시간의 증가에 따라 2.2 μ m에서 5.7 μ m까지 성장하였다. 그림 4(b)는 WC 입자의 평균 입자 크기 분포로서 5시간 소결한 시편은 1.5 μ m의 평균 입자 크기와 unimodal 분포를 보이나, 40시간 소결한 시편의 경우에는 비정상 입자들이 생겨난 bimodal 분포를 보이며 비정상 입자를 제외한 나머지 입자는 거의 성장하지 않았음을 확인할 수 있다. 이러한 bimodal 분포 및 입자간의 극단적인 성장속도 차이는 LSW 이론으로는 설명할 수 없는 현상으로, 각진 입자의 입자성장 특징인 2-D핵생성을 통한 성장이나 표면 결함 중심의 성장(이중에서도 특히 2-D핵생성에 의한 성장)으로 해석될 수 있다. 즉, 입자 크기차이에 의한 입자성장 구동력이 2-D핵생성에 필요한 임계구동력을 넘어설 경우만 성장하고 못 미칠 경우에는 성장이 거의 멈추게 되어, 전체 입자 중 위와 같은 조건을 만족하는 몇몇 입자만이 거대화하고 나머지는 성장하지 않아 bimodal 분포를 갖는 비정상입자성장을 보이게 된다. 이러한 비정상입자성장은 초기 입자 크기 및 소결 온도의 영향을 받는데, 초기

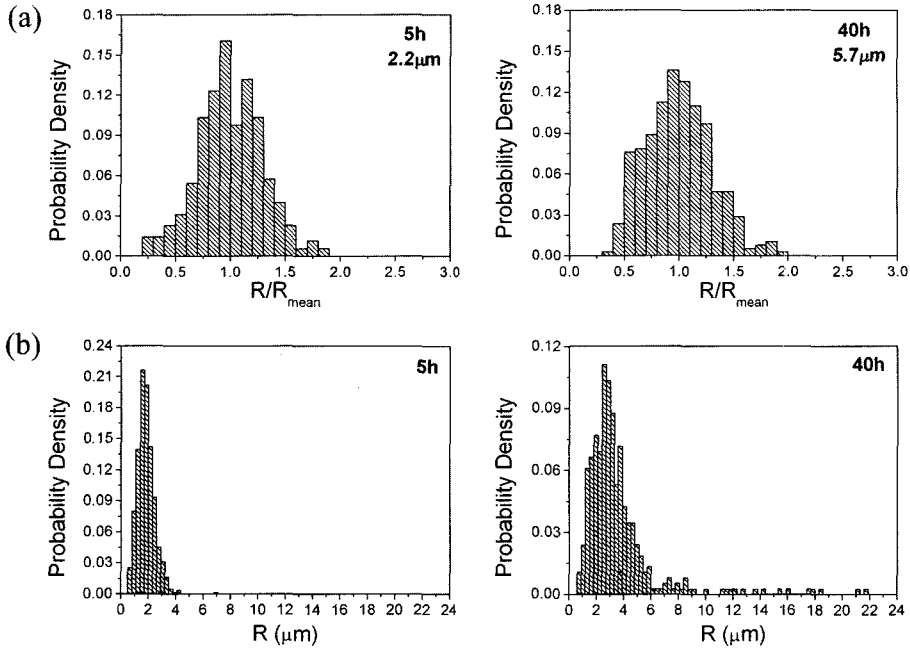


Fig. 4. Size distributions of (a) (Ti,W)(C,N) and (b) WC grains in (75WC-25TiCN)-30Co samples sintered at 1500°C.

입자 크기가 작아지고 소결온도가 높아지면 비정상 입자의 발생이 촉진 되고, 반대의 경우에는 비정상 입자의 발생이 억제 되는 것으로 알려져 있다.^{11, 12)} 그림 2에서 관찰되는 비정상 입자 발생까지의 간격 또한 초기 입자 크기의 효과로 생각할 수 있다. 즉, 소결 초기에는 WC 입자의 성장 구동력 분포가 2-D 핵생성에 필요한 임계구동력을 넘지 못하다가 소결이 계속됨에 따라 stagnant growth를 통해 구동력 분포가 넓어지고 결국에는 임계 값 이상의 구동력을 갖는 입자가 생겨나 비정상입자성장을 하게 되는 것이다. 결론적으로 (Ti,W)(C,N)입자와 동일한 액상 내에 공존하고 있는 WC 입자는 계면에너지 이방성으로 인해 각진 형태를 가질 뿐만 아니라 계면반응지배성장을 통해 비정상입자성장하는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 시편의 조성을 (60WC-40TiCN)-30Co로 하여 1500°C에서 소결한 후 얻은 미세조직 사진이다. 회색의 둥근 입자들이 액상 내에 분포되어 있으며 조성 분석 결과 Ti 64%, W 24%, Co 12%로 나타났다. WC/TiCN 비가 이 조성 ((60WC-40TiCN)-30Co) 이상으로 증가하면 WC 상이 생성되며, (Ti,W)(C,N) 상의 조성은 크게 변화하지 않고, WC상

의 분율만이 높아진다. 따라서 (60WC-40TiCN)-

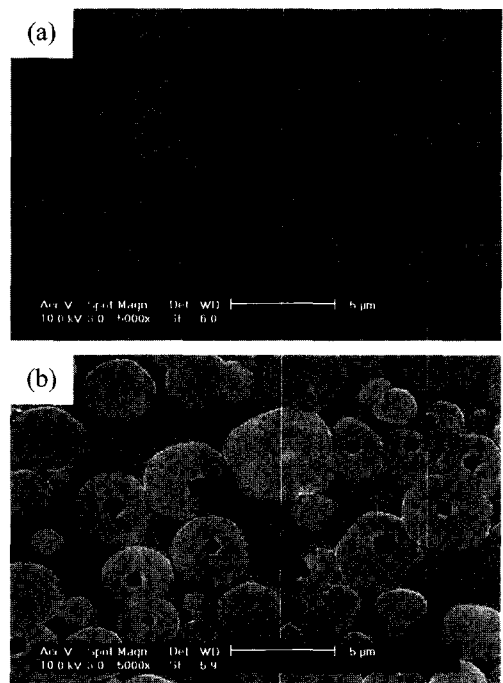


Fig. 5. Microstructures of (60WC-40TiCN)-30Co samples sintered at 1500°C for (a) 5 and (b) 40 hr.

30Co 시편의 미세조직에서 관찰되는 입자는 (75WC-25TiCN)-30Co 시편 내 (Ti,W)(C,N) 입자와 유사한 조성을 가진다. 5시간 소결된 시편 (그림 5(a))과 10시간 소결된 시편 (그림 5(b))을 비교해보면 입자크기는 2.3 μm 에서 5.3 μm 로 증가하였고 분포는 거의 동일하다.

그림 6은 (75WC-25TiCN)-30Co (그림 6(a)) 와 (60WC-40TiCN)-30Co (그림 6(b)) 조성에서 (Ti,W)(C,N) 입자의 소결시간에 따른 평균 입자 크기의 변화를 보여주는 그래프로써 두 조성 모두 LSW 이론^{4,5)}에 의한 확산지배 입자성장 속도식($r^3 - r_0^3 = kt$)을 잘 따르고 있음을 확인 할 수 있다. 여기서 r 는 평균 입자 크기, r_0 는 초기 평균 입자 크기, k 는 입자성장속도 상수, t 는 소결 시간이다. 두 조성 모두 확산지배 입자성장 속도식을 따르고 있지만 기울기로 나타나는 속도상수 값이 각각 $2.78 \times 10^{-13} \text{cm}^3/\text{sec}$, $7.48 \times 10^{-13} \text{cm}^3/\text{sec}$ 로 상당한 차이가 있다. (75WC-25TiCN)-30Co 시편과 (60WC-40TiCN)-30Co 시편을

비교할 때 (Ti,W)(C,N) 고상과 액상기지상의 농도차이는 크기 않으며, 특히 액상 기지상에서의 확산계수는 조성 변화에 민감하지 않으므로 두 시편에서의 입자 성장 차이는 조성 차이에 의한 것은 아니라고 판단된다. 따라서 그림 6과 같이 입자성장 속도가 WC 함량의 증가에 따라 감소하는 것은 공존하는 WC 입자로 인해 (Ti,W)(C,N) 입자간의 확산 거리가 증가된 것이 그 주된 원인이라고 생각된다.

이상으로부터 동일 액상 내에 공존하는 둥근 형태의 (Ti,W)(C,N) 입자와 각진 형태의 WC 입자는 각각 확산지배성장을 통한 정상입자성장과 계면반응지배성장을 통한 비정상 입자성장하는 것을 확인 할 수 있다. 삼상 영역에서 (Ti,W)(C,N) 입자와 WC 입자의 조성은 각각 일정하므로 동일한 액상 내에서 각 입자들은 서로 독립적인 기구로 성장하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

둥근 모양의 (Ti,W)(C,N) 입자와 각진 모양의 WC 입자가 동일한 액상 내에 공존하는 (75WC-25TiCN)-30Co 조성에서의 입자성장을 관찰한 결과 (Ti,W)(C,N) 입자는 LSW이론에 의한 확산지배성장을 통해 정상입자성장을 하는 반면, WC 입자는 2-D핵생성과 같은 계면반응지배성장을 통해 비정상입자성장 함을 확인할 수 있었다. 이 결과는 동일한 액상 내에 공존하는 두 상은 서로 독립적인 기구로 성장하며, 이 때 입자성장양상을 결정하는 핵심변수는 입자의 모양임을 증명한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 21세기 프론티어 연구개발 사업의 일환인 '차세대 소재성형기술 개발 사업단'의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. T. Santhanam, P. Tierney and J. L. Hunt, "Cemented Carbides," in *ASM Handbook*, Vol. 7, Powder Metallurgy, ASM International (1990).
2. Y. J. Park, N. M. Hwang and D. Y. Yoon, "Abnormal Growth of Faceted (WC) Grains in a (Co) Liquid

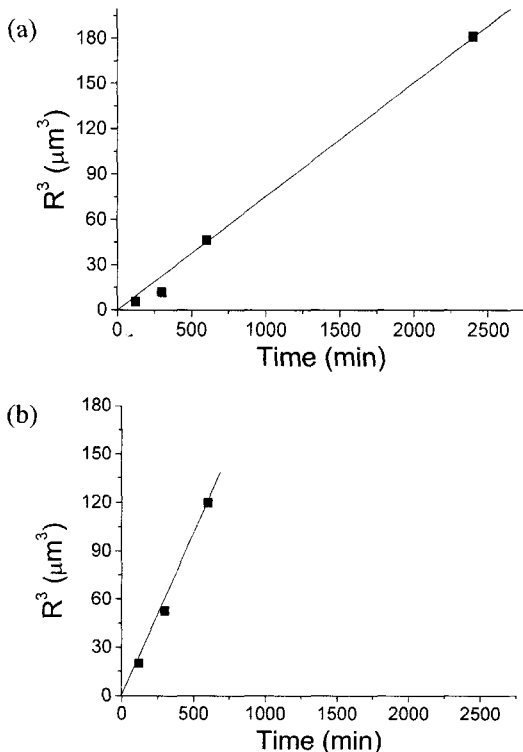


Fig. 6. Increase in average grain size of (Ti,W)(C,N) grains in (a) (75WC-25TiCN)-30Co and (b) (60WC-40TiCN)-30Co samples.

- Matrix," *Metall. and Mater. Trans.*, **27A** (1996) 2809-2819.
3. K. Choi, N. M. Hwang and D. Y. Kim, "Effect of Grain Shape on Abnormal Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered Nb_{1-x}Ti_xC-Co Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [9] (2002) 2313-2318.
 4. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions," *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35-50.
 5. C. Wagner, "Theory of Precipitate Change by Redissolution," *Z. Electrochem.*, **65** (1961) 581-591.
 6. D. N. Yoon and W. J. Huppmann, "Grain Growth and Densification during Liquid Phase Sintering of W-Ni," *Acta Metall.*, **27** (1979) 693-98.
 7. M. Sommer, W.-D. Schubert, E. Zobetz and P. Warbichler, "On the Formation of Very Large WC Crystals during Sintering of Ultrafine WC-Co Alloys," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **20** [1] (2002) 41-50.
 8. 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 Mater.*, **48** (2000) 3125-3129.
 9. L. Chen, W. Lengauer, P. Ettmayer, K. Dreyer, H. W. Daub and D. Kassel, "Fundamentals of Liquid Phase Sintering for Modern Cermets and Functionally Graded Cemented Carbonitrides (FGCC)," *Int. J. of Refr. Met. & Hard Mater.*, **18** (2000) 307-322.
 10. B-A Lee and S.-J. L. Kang, unpublished work.
 11. S.-H. Lee, J. S. Choi and D. Y. Yoon, "The Dependence of Abnormal Grain Growth on Initial Grain Size in 316L Stainless Steel," *Z. Metallkd.*, **92**[7] (2001) 655-662.
 12. S.-J. L. Kang: *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier, London (2004) in press.