

진공 소결공정에 의한 고밀도 바인더리스 및 극저바인더 초경합금의 제조

민병준^{a, b} · 박용호^c · 이길근^b · 하국현^{a, *}

^a한국기계연구원 부설 재료연구소, ^b부경대학교 신소재공학부, ^c부산대학교 재료공학과

Consolidation of Binderless and Low-Binder WC hardmetal by Vacuum Sintering

Byoung-june Min^{a, b}, Young-Ho Park^b, Gil-Geun Lee^a and Gook-Hyeon Ha^{a, *}

^aKorea Institute of Materials Science, Engineering Powder Research Group
Changwon, Gyeong-nam 641-010, Korea

^bDivision of Materials Science and Engineering, Pukyong National University
San 100, Yondang-dong, Busan 608-739, Korea

^cDivision of material Science and Engineering, Pusan National University,
30 Jangjeon-dong, Gumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received October 1, 2007; Accepted October 18, 2007)

Abstract Pure WC or WC with low Co concentration less than 0.5 wt.% is studied to fabricate high density WC/Co cemented carbide using vacuum sintering and post HIP process. Considering the high melting point of WC, it is difficult to consolidate it without the use of Co as binder. In this study, the effect of lower Co addition on the microstructure and mechanical properties evolution of WC/Co was investigated. By HIP process after vacuum sintering, hardness and density was sharply increased. The hardness values was 2,800 kgf/mm² using binderless WC.

Keywords : Binderless WC, WC/Co, Vacuum Sintering, HIP, High Densification

1. 서 론

일반적으로 탄화텅스텐(WC)에 Co, Fe, Ni과 같은 금속 바인더를 혼합한 초경합금은 높은 경도와 내마모성으로 인하여 공구 및 내마모용 소재로 널리 사용되고 있다. 초경합금의 기계적 특성은 탄화물 입자의 크기 및 조성에 따라 좌우되며 입자의 크기가 미세할수록, 바인더의 양이 줄어들수록 초경합금의 경도는 증가하는 것으로 알려져 있으며, 초경합금의 기계적 특성을 개선하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다^{1,2)}. 최근 고압 노즐과 같은 새로운 기계 부품 및 공구, 금형의 개발로 경도 및 내마모성이 획기적으로 높은 초고경도 소재의 개발이 요구되고 있으나³⁾, 기존 조성의 초경합금이나 제조 방법으로는 초경합금

의 경도와 내마모성의 향상에 한계가 있으므로 바인더인 Co를 거의 첨가하지 않는 바인더리스 초경합금의 개발이 필요하게 되었다. 바인더리스 WC 초경합금의 소결은 액상이 없는 고상 소결만으로 치밀화가 이루어지므로, 일반적으로 소결 온도가 1900°C 이상의 고온이 요구되는 난 소결성 소재로써 최근 Spark Plasma Sintering (SPS)공정을 이용하여 바인더리스 소재를 제조하고 있으나, 소결온도의 증가로 입자성장에 의한 특성 저하⁴⁾와 함께, SPS 공정의 문제점인 대량 생산 기술의 미해결로 바인더리스 합금의 상용화에 제한을 받고 있다.

이러한 문제점을 보완하기 위해 본 연구에서는 Hot Isostatic Press(HIP) 공정을 이용한 바인더리스 WC 초경합금을 제조하였으며, 초기의 기공을 제어하

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3526; E-mail : ghha@kims.re.kr]

기 위한 진공 소결 공정과 HIP 공정을 이용하여 고밀도의 바인더리스 초경합금을 제조하였다. 또한 소결을 돕기 위하여 미량의 Co를 바인더로써 첨가하여 진공 소결 공정 중 초기 밀도 및 기공을 제어하고자 하였으며, 최종 제품의 기계적 물성에 미치는 소결 공정 및 바인더의 함량의 효과를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 WC 분말은 200 nm 크기의 WC 분말을 사용하였고, 미량 첨가되는 Co는 1~2 μm 급의 상용분말을 사용하였으며, Co첨가량은 0.1~0.5 wt%까지 첨가하였다. 성형 보조제로는 파라핀을 1 wt% 첨가하였으며, n-Hexane을 사용하여 24 시간 습식 볼 밀링으로 혼합하였다. 이렇게 얻어진 분말을 30 mm × 10 mm × 5 mm 크기로 2.0 ton/cm² 압력으로 성형 하였다. 성형체는 450°C에서 파라핀 제거를 위한 탈바인딩 처리를 하였다. 탈바인딩 처리 후 치밀화를 위하여 진공 소결과 HIP 처리를 순차적으로 실시하였다. 진공 소결은 파라핀을 제거한 성형체를 1400°C~1700°C 온도에서 1시간 동안 실시하였고, 진공 소결 후 치밀화된 초경합금의 상대 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 초경합금의 미세조직과 기계적 특성을 측정하기 위하여 시편을 연마한 후 10 kg의 하중으로 비커스 경도를 측정하였다. 하지만 액상이 없는 바인더리스 초경과 Co 금속 바인더의 사용을 극히 제한한 극저바인더 WC 초경합금의 경우 소결성이 좋지 않아 일반적인 진공 소결만으로는 고밀도의 초경합금을 제조하기 힘들었으므로, HIP공정을 이용하여 내부의 기공 제거와 고밀도의 소결체를 얻고자 하였다. 진공 소결한 시편은 1600°C에서 1000 bar의 압력으로 1시간 동안 HIP 처리를 하였다. HIP 공정을 이용하여 제조한 바인더리스 WC와 극저바인더 WC 초경합금의 특성은 앞서 진공 소결의 결과와 같이 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였고 각 시편을 연마 후 비커스경도를 측정하였으며, 진공 소결 및 HIP 공정에 의한 밀도 및 경도의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

바인더리스 초경 소재 제조를 위한 실험에 사용된

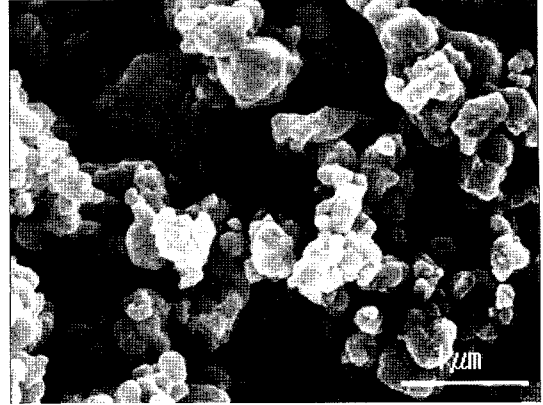


Fig. 1. SEM image of raw WC powder.

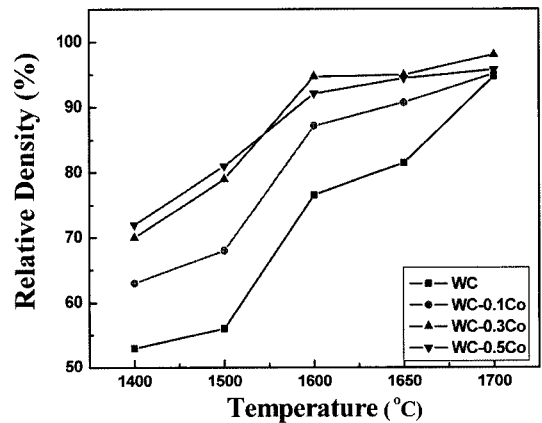


Fig. 2. Variation of relative density with vacuum sintered temperature for various Co concentration of WC/Co.

WC 분말은 평균 입자 크기가 200 nm 정도으로써, 그림 1은 실험에 사용된 WC 분말의 형상을 보여 주고 있다. WC 분말은 200 nm 정도으로써, 비교적 입도 분포가 균일하였으나, 다소 응집된 형태를 보여 주고 있다. 이러한 WC 분말을 사용하여 30.0 × 10.0 × 5.0 mm³ 크기로 성형한 다음 진공 소결한 시편의 밀도 변화를 소결 온도에 따라 나타내었다. 그림 2는 소결 온도의 변화에 따른 진공 소결 후 상대 밀도를 나타낸 결과로써, Co를 바인더로써 미량 첨가한 영향을 동시에 표시하였다.

소결 온도는 1400°C에서부터 1700°C까지 변화하였으며, 소결 온도가 1400°C부근에서는 전체적으로 치밀화가 거의 일어나지 않았지만, Co 첨가로 Co 액상이 WC 입자사이를 채워주며 치밀화되는⁵⁾ 효과에 의해 액상량이 상대적으로 많은 0.3 wt.%~0.5 wt.%Co

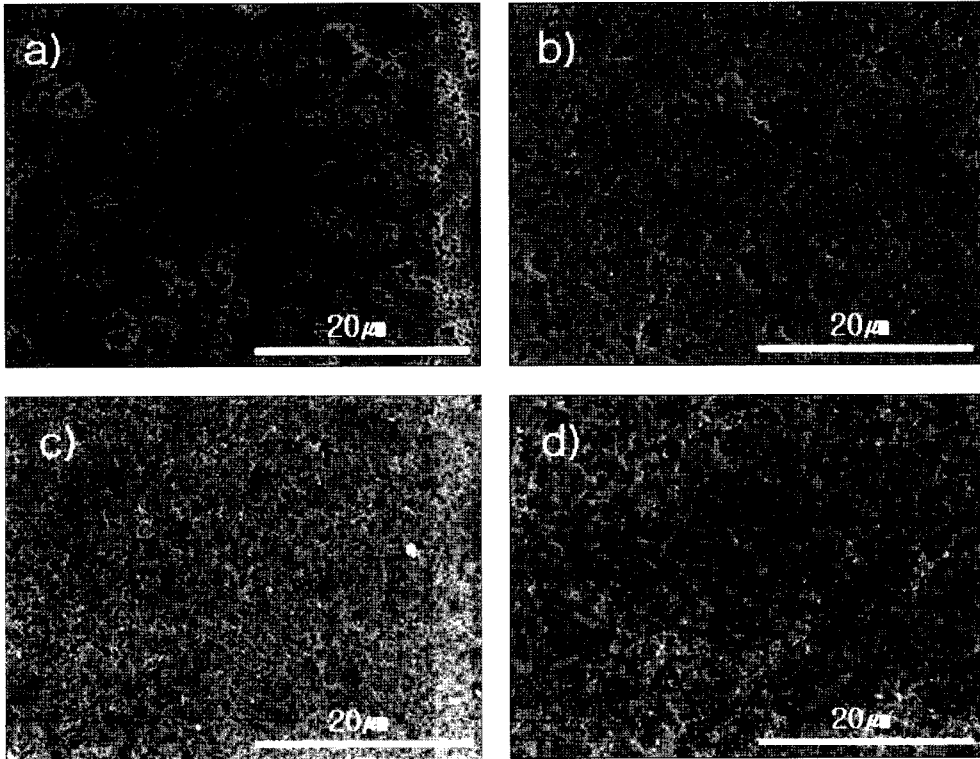


Fig. 3. Microstructures of the WC vacuum sintered at (a) 1600°C (b) 1650°C (c) 1700°C and (d) WC/0.5 wt.%Co vacuum sintered at 1650°C for 1h.

를 첨가한 경우에는 1400°C의 소결 온도에서도 진밀도 대비 70%이상의 상대 밀도를 얻을 수 있었다. 미량의 Co를 첨가한 극저바인더 WC/Co 초경합금의 경우 낮은 소결온도 구간에서도 바인더리스 WC 초경합금과 비교하여 매우 높은 상대밀도를 가지는데, 소결 온도가 증가함에 따라 전 조성에 걸쳐 치밀화가 촉진되었다. 그러나 액상량이 거의 없는 0.1 wt%Co 이하 시편의 경우 1400°C~1500°C의 소결 구간에서는 치밀화가 거의 이루어 지지 않았으며, 1600°C 이상의 소결 온도에서부터 본격적으로 치밀화가 진행하였다. 바인더인 Co를 0.3 wt% 이상 첨가한 경우에는 1400°C 부근에서부터 거의 일정한 속도로 치밀화가 진행되었으며, 1600°C의 소결 온도에서 90% 이상의 치밀화를 보이고 있다. 소결 온도가 1700°C 인 경우 대부분의 시편에서 상대 밀도가 거의 90%~95%까지 도달하였으며, Co 첨가량이 0.3 wt% 이상에서는 Co의 첨가량의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 바인더인 Co는 소결 온도가 비교적 낮은 1600°C 이하의 영역에서도 치밀화에 유효한 영향을 보이고 있으

며, 1650°C 이상의 고온에서는 진밀도와 비교하여 95%이상의 치밀화에 도달하였다.

1600°C에서 1700°C의 온도 구간에서 진공 소결한 바인더리스 초경 시편의 미세 조직을 비교해보면, 1600°C 소결 시편의 경우 수 μm 의 기공과 미세한 기공들이 불규칙하게 분포하고 있는 다공체의 형상을 보이고 있으며, 1650°C의 소결 시편의 경우 수 μm 크기의 큰 기공들은 대부분 사라졌으나, 미세한 기공들이 다수 관찰되고 있다. 그러나 1700°C에서 소결한 경우 치밀화가 상당히 진행되어 기공들이 거의 관찰되고 있지 않다. 또한 1700°C에서의 소결에서도 입자의 성장은 거의 일어나지 않은 미세하고 균일한 조직을 보여 주고 있다⁶⁾. 그러나 Co를 0.5 wt.% 첨가한 WC-Co 초경합금의 경우 Co에 의한 소결 특성의 향상으로 치밀화가 상대적으로 용이하게 진행되어 1650°C에서 소결한 경우에도 기공이 거의 없는 미세 조직을 확인할 수 있었으나, 치밀화와 함께 입자의 성장이 동시에 진행되어^{7,8)} WC 입자의 크기가 수 μm 크기의 각형으로 성장된 입자들이 관

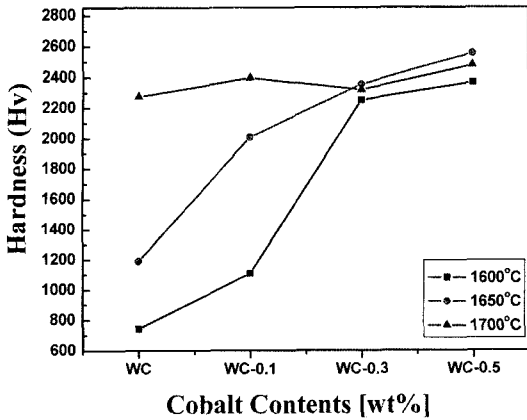


Fig. 4. Variation of hardness with Co concentration of WC/Co for various sintered temperature after vacuum sintered specimens.

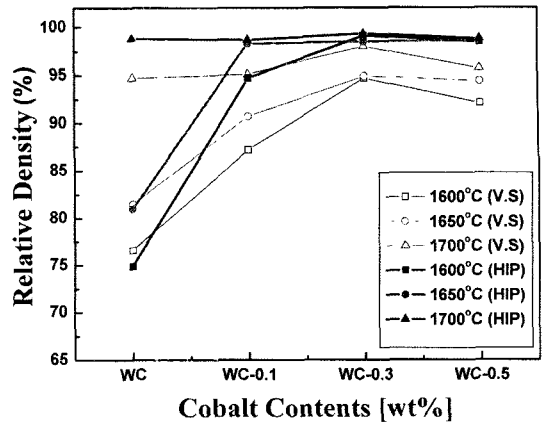


Fig. 5. Variation of relative density with Co concentration of WC/Co for various sintered temperature after HIP process.

찰되고 있다.

진공 소결한 초경 시편의 경도를 분석해보면 그림 2의 상대 밀도의 경향과 거의 일치하는 것을 알 수 있다(그림 4). 초경합금의 일반적 특성인 WC 입자의 크기에 대한 경도치의 변화 보다는 내부 기공에 의한 경도 저하 효과가 큰 것을 알 수 있다. 그러나 Co를 0.3 wt.% 이상 첨가한 경우에는 비교적 높은 경도치를 보이고 있고, 1700°C에서 소결한 경우에 비하여 1650°C에서 소결한 경우 입자 미세화의 영향으로 최고 경도치인 2400 kgf/mm²에 까지 도달하였다.

진공 소결 후 내부의 기공을 제거하고 완전 치밀화를 이루기 위하여 1600°C에서 HIP 처리를 하였다. 진공 소결만을 한 시편과 진공 소결 후 HIP 처리한 경우를 비교해 보면 Co가 전혀 첨가되지 않은 바인더리스 초경과 같이 진공 소결 후 밀도가 75%~80%로 낮은 경우에는 HIP 처리 후에도 밀도의 변화가 없었으나, 1700°C의 고온에서 진공 소결하여 HIP 전의 밀도가 95%에 도달한 시편의 경우에는 HIP 처리의 효과가 뚜렷하여 HIP 처리 후 밀도가 99%이상까지 증가하였다(그림 5). 바인더로써 Co가 0.1 wt.%첨가된 경우에는 진공 소결 만으로도 밀도가 87%이상에 도달하였으며, 소결 공정 후의 HIP 공정을 통하여 밀도의 증가가 확인하여 HIP 공정 후 소결체의 밀도는 진밀도에 근접하는 99%이상의 높은 상대 밀도를 보이고 있다.

그림 6은 진공 소결과 HIP 처리한 초경합금의 Co의 증가에 따른 비커스 경도 값의 비교를 나타낸 그

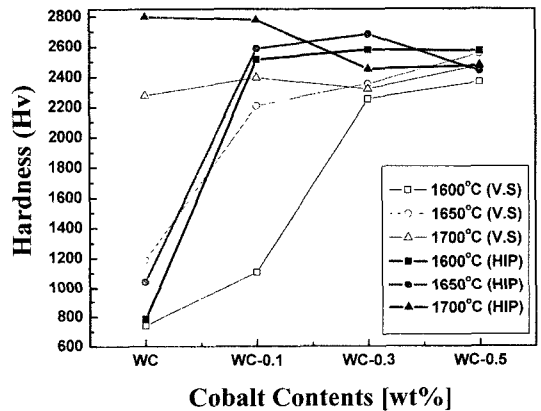


Fig. 6. Variation of hardness with Co concentration of WC/Co for various sintered temperature after HIP process.

래프이다. 금속 Co 바인더가 첨가되지 않은 바인더리스 WC 초경중에서 1650°C이하에서 1차 소결한 시편의 경우에는 WC의 난소결성으로 인하여 고상 소결이 충분히 이루어지지 않아 HIP 처리하지 않은 진공 소결한 시편과 경도 값이 비슷한 값을 가지고 있지만, 1700°C에서 1차 소결한 바인더리스 초경의 경우에는 금속 Co 바인더 없이 고상 소결만으로도 소결이 충분히 이루어졌고, HIP 공정 후 치밀화가 더욱 증가하여 최종적으로 2,800 kgf/mm²의 높은 경도 값을 나타내었다. 금속 Co 바인더를 0.1 wt% 첨가한 극저 바인더 WC/Co 초경합금에서 1600°C, 1650°C에서 1차 진공 소결한 초경합금의 경우 Co 액상의 존재와 정수압 가압에 의해 조직의 치밀화가

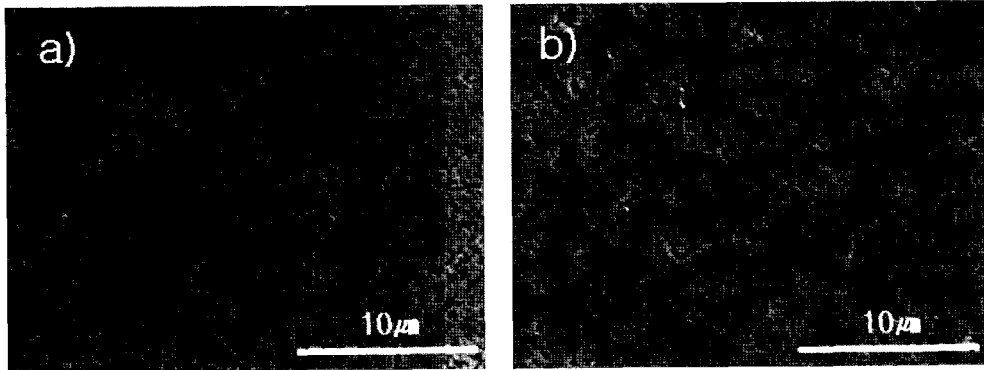


Fig. 7. Microstructures of WC/Co post HIPed (a) WC, (b) WC/0.5 wt.%Co samples.

이루어 졌으며, 경도 값 역시 급격히 증가하였음을 알 수 있다. Co를 0.3 wt% 첨가한 초경합금의 경우 1600°C, 1650°C에서는 Co 액상량 증가에 의해 미세 조직의 치밀화가 진행되어 경도의 증가가 수반되었지만, 1700°C에서 1차 소결한 초경합금의 경우에는 소결시 입자 성장과 연성의 금속 Co 바인더 양의 증가로 경도 값이 감소하였다. HIP 공정 후 WC/Co 초경합금의 금속 Co 바인더의 첨가량 변화에 따른 SEM 미세 조직을 살펴보면, 바인더리스 초경의 경우 WC 입자 크기가 균일하며 크게 성장을 하지 않았음을 알 수 있다. Co를 0.5 wt.% 첨가한 경우는 WC 입자의 불균일 증가와 함께 부분적으로 큰 입자 성장이 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

바인더WC 초경과 0.5 wt% 이하의 Co 바인더를 첨가한 극저바인더 WC/Co 초경합금의 고밀도화를 위하여 진공 소결 및 HIP 공정을 복합적으로 이용하여 기계적 특성이 우수한 WC/Co 초경합금을 만들었다. 바인더리스 WC 초경의 경우 1700°C에서의 소결로 고밀도 소결체를 얻을 수 있었으며, Co를 0.3 wt.%이상 첨가하는 경우에는 1600°C~1650°C의 비교적 저온 소결에서도 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었다. 진공 소결 후 HIP 공정을 통해 고밀도의 WC

초경합금을 얻을 수 있었다. HIP 공정 시작 전 진공 소결 단계에서 상대 밀도가 80%이하일 경우에는 밀도와 경도값의 큰 변화가 없었지만, 그 이상에서는 HIP 처리 후 상대 밀도와 경도의 증가가 현저 하였다. Co 바인더를 첨가하지 않은 바인더리스 초경합금의 경우 1700°C에서는 상대밀도가 99%이며, 비커스 경도값은 2,800 kgf/mm² 이었다. Co 바인더의 첨가에 따라 밀도 값은 증가를 나타내지만, 1650°C 이상의 소결온도에서는 Co의 첨가에 의한 비정상 입 성장의 영향으로 경도 값의 감소가 나타남을 알 수가 있었다.

참고문헌

1. G. Y. Eun: The Korean Ceramic Society, **8** (1993) 131 (Korea).
2. I. Seung Cha: Materials Sci. & Eng., **A356** (2003) 31.
3. Ander Badzian: Int. J. Refractory Metal & Hard Materials, **15** (1997) 3.
4. S. W. Lee: J. Korean Powder Metallurgy Inst., **5** (1998) 279 (korea).
5. H. C. Kim: J. Korean Powder Metallurgy Inst., **2** (2003) 108 (korea).
6. B. Huang: Scripta Materialia, **54** (2006) 441.
7. D. B Lee: J. of the Korean Ceramic Society, **2** (2004) 131 (korea).
8. Tao Li: Materials Sci. & Eng., **A430** (2006) 113.