

WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경합금 제조 및 스테인레스 스틸과의 확산접합원종운<sup>a\*</sup>Fabrication of WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C Composite and Diffusion Bonding with Stainless SteelJong-Wun Won<sup>a\*</sup><sup>a</sup> Department of Automotive Mechanical Engineering, Howon University,  
64, Howondae 3-gil, Impi-myeon, Gunsan, Jeonbuk-do, 54058, Korea

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 21 September 2015  
Revised 25 November 2015  
Accepted 8 December 2015

## Keywords:

WC-Ni composites  
Hard materials  
HRA  
TRS  
Diffusion bonding

## ABSTRACT

The effects of Ni on the mechanical properties of WC-Xwt.%Ni-1.5wt.%Si-1.1wt.%B<sub>4</sub>C composite (X = 21.6, 23.6, 25.6 and 27.6 wt.%) were investigated in order to replace Co with Ni as the binder metal for hard materials based on WC-Co system. Using X-ray diffraction, optical microscopy, field-emission scanning electron microscopy results, the microstructure, pore distribution and grain size of the composites sintered at 1,150°C were examined with different fraction (X = 21.6, 23.6, 25.6 and 27.6 wt.%) of binder metal Ni. The average WC grain size of the WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C composites was about 1 μm. The Rockwell hardness : A (HRA) and transverse rupture strength were about 88HRA and 110 kgf/mm<sup>2</sup>, respectively. The obtained sample was bonded with SM45C at a temperature of 1,050°C. The thickness and mechanical properties of the bonded area were investigated with different dwell time at a bonding temperature of 1,050°C.

## 1. 서론

초경합금은 높은 경도, 강도, 인성, 내마모성, 내충격성이 우수하며 안정된 물리적 성질을 가진 재료로서 절삭공구, 내마모성 공구, 내식성 부품, 금형 등 다양한 용도로 사용되고 있다<sup>1-4)</sup>. 이러한 초경합금의 특성을 이용하여 최근에는 기계부품의 마모나 부식 등의 열악한 조건하에서 사용되어지는 부품들의 수명을 향상시키기 위하여 초경합금의 가스화염 용사, 플라즈마 용사, 폭발 용사, 초고속 화염 용사 등 많은 연구들이 이루어지고 있다<sup>5-9)</sup>. 하지만 본 연구에서는 초경합금과 SM45C강을 소결과 동시에 접합을 시켜 공정을 단순화시킬 수 있는 확산접합을 적용하고자 하였다. 초경합금은 주로 텅스텐카바이드계가 주로 사용되고 있으며, 경도가 높은

텅스텐카바이드에 인성이 좋은 금속(Co, Fe, Ni)이 결합되어 사용된다.

일반적으로 Co가 금속 바인더로 사용되지만, 액상 소결 바인더로 사용하는 Co는 전 세계적으로 매장량이 충분하지 못하며 특정 지역에만 매장되어 있어서 고가이며 수급마저도 불안정하다. 따라서, Co를 대체하기 위하여 금속 바인더에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 Co를 대체할 가능성이 가장 높은 것은 Ni로 알려져 있다<sup>10)</sup>. Ni는 Co에 비하여 내부식성, 내열성, 내산화성이 뛰어나며 비자성으로 인하여 성형 다이 및 공구 등에 사용될 수 있다. 또한, Ni는 Co에 비하여 연한금속이기 때문에 WC-Ni계 초경합금의 인성이 증가하지만, Ni분말의 응집성으로 인하여, 소결 시 결합제 응집현상(binder pool)이 발생함으로써 소결 후 기공이 형성되고,

\* Corresponding author. Tel.: +82-63-450-7213

Fax: +82-63-450-7209

E-mail address: wjwun@howon.ac.kr (Jong-Wun Won).

결과적으로 기계적 성질이 저하되는 것으로 알려져 있다<sup>[11]</sup>. 현재 까지 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 Si, Ti, Cr, Fe, Al, Mo 등의 금속간화합물을 형성시키는 합금원소를 첨가하거나, WC의 입자 조대화 현상을 억제하기 위해서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, VC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, B<sub>4</sub>C, HfC, ZrC 등의 탄화물계열을 첨가하여 기계적 특성을 향상시키는 연구가 발표되었다.

따라서 본 연구에서는 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C 합금계의 Ni 함량을 변화시켜 치밀하고 균일한 미세조직을 통한 최적의 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경합금을 제조하고 함량에 따른 기계적 특성 변화를 관찰하였다. 또한 마모나 부식 등의 열악한 조건하에서 사용되어지는 부품들의 수명을 향상시키기 위하여, 본 연구에서 개발된 초경합금과 SM45C강의 확산접합 공정을 최적화 하는 것을 목표로 하였다.

## 2. 실험과정

본 연구에 사용한 WC(99.5%, -325 mesh), Ni(99.8%, -325 mesh), Si(99.5%, -325 mesh), B<sub>4</sub>C(99.4%, 1~7 μm) 분말은 모두 Alfa Aesar에서 구입하였다. WC, Ni, Si, B<sub>4</sub>C 분말은 혼합을 위하여 조성에 맞게 계량한 후 250 rpm의 속도로 10시간 동안 고에너지 볼 밀링을 실시하였다. 아르곤 분위기에서 원통형의 스테인리스 용기에 직경 8 mm의 초경 볼을 넣고 밀봉하는데, 이때 볼 대 분말의 무게비는 30:1로 하였다. 밀링하여 혼합한 분말은 (가로×세로×높이)가 10×40×10 mm인 금형다이에 충전하여 60 MPa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 소결체는 50 mtorr의 진공 상태에서 Fig. 1과 같은 소결패턴에 의하여 소결하였다. 소결체의 상대밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, 측정한 소결밀도는 12.5~12.2 g/cm<sup>3</sup>이었다. 시편에 존재하는 상(phase)은 x-선 회절법(XRD)을 이용하여 분석하였으며, 소결체의 미세조직은 상온에서 표면연마 후 광학현미경과 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 이때 상의 명암대비(contrast)를 높이기 위하여 Murakami(10 g potassium ferricyanide, 10 g sodium hydroxide, and 100 ml water) 용액을 이용하여 부식

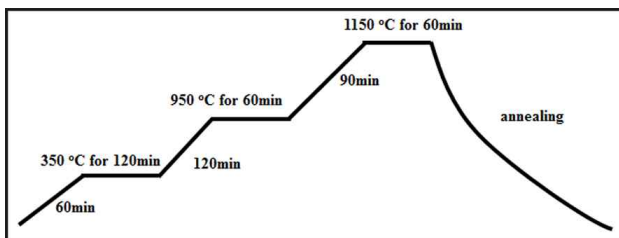


Fig. 1 The sintering pattern of WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C composites used in this study

하였다. 소결체의 기계적 특성 평가는 경도(HRA, Rockwell hardness)와 항절력(TRS: transverse rupture strength)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경합금의 제조

WC-Ni계 초경합금은 경질의 WC와 연질의 Ni 합금이 복합화된 일종의 복합재료로서 경질상과 연질상의 혼합비에 따라 기계적 특성이 크게 변화한다. 본 연구에서는 경질인 WC와 연질인 Ni 합금의 최적 혼합비를 도출하고자 합금원소인 Si와 B<sub>4</sub>C의 양을 일정하게 하고 WC와 Ni의 양을 변화시켜, 이에 따른 기계적 특성의 변화를 바탕으로 최적의 Ni 함량 개발연구를 수행하였다. Table 1은 Ni 함량에 따른 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C 초경합금의 조성변화를 나타낸 것이다. Table 1에 제시된 조성을 1150°C에서 소결한 결과 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경합금의 소결밀도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Ni 함량이 21.6 wt.% 조성인 소결체의 경우에는 약 12.5 g/cm<sup>3</sup>의 소결밀도를 나타낸 후 27.6 wt.%Ni로 니켈 함량이 증가함에 따라 소결밀도는 약 12.2 g/cm<sup>3</sup>까지 연속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 Ni 함량 증가에 따른 소결밀도의 감소는 Ni 증가분에 대한 WC 함량의 감소에 의한 것으로 판단된다.

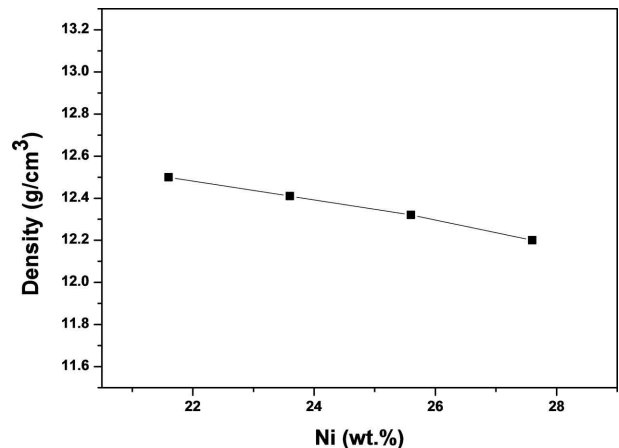


Fig. 2 The densities of WC-X wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1B<sub>4</sub>C composite (X=21.6, 23.6, 25.6, and 27.6)

Table 1 The composition of WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C composite

No.	Composition
(a)	WC-21.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B <sub>4</sub> C
(b)	WC-23.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B <sub>4</sub> C
(c)	WC-25.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B <sub>4</sub> C
(d)	WC-27.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B <sub>4</sub> C

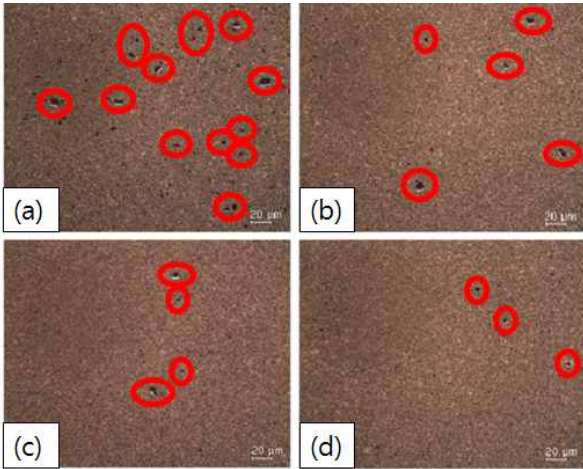


Fig. 3 Optical microscopy images of WC-X wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1B<sub>4</sub>C composite (X= (a) 21.6, (b) 23.6, (c) 25.6, and (d) 27.6)

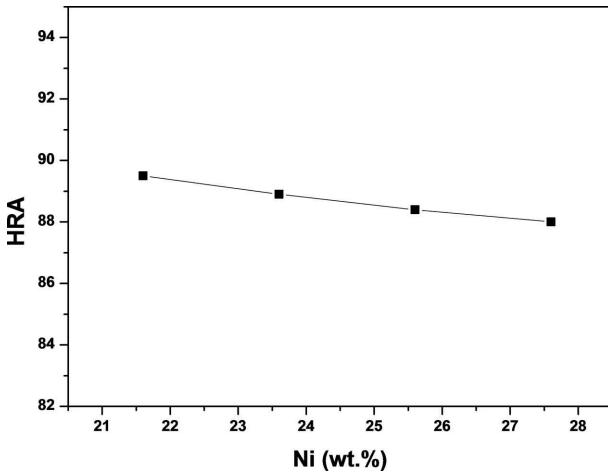


Fig. 4 The HRA results of WC-X wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1B<sub>4</sub>C composite (X= (a) 21.6, (b) 23.6, (c) 25.6, and (d) 27.6)

### 3.2 미세조직 및 기계적 특성

Fig. 3은 Ni 바인더 함량 변화에 따른 WC-Ni계 초경합금의 미세조직 관찰결과를 나타내고 있다. Fig. 3에서 보이는 현상과 같이 Ni 바인더의 함량이 증가 할수록 관찰되는 기공이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 기공의 감소는 WC와 액상 바인더인 Ni이 치밀하게 net구조를 형성하고 있기 때문으로 판단된다. Fig. 4는 1,150°C에서 소결된 소결체의 Ni 함량에 따른 HRA변화를 나타내었다. 21.6 wt.%Ni 첨가된 조성의 소결체 경도는 약 89.5 HRA를 나타낸 후, Ni 함량이 증가함에 따라 HRA는 감소하여, 27.6 wt.%Ni 첨가된 소결체의 경우에는 약 88 HRA를 나타내었다. 이와 같은 WC-Ni계 초경합금의 HRA는 Ni 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 이러한 현상은 Ni 함량 증가분에 따른 WC 함량 감소로 대체되었기 때문으로 생각된다. Fig. 5는 1,150°C에서

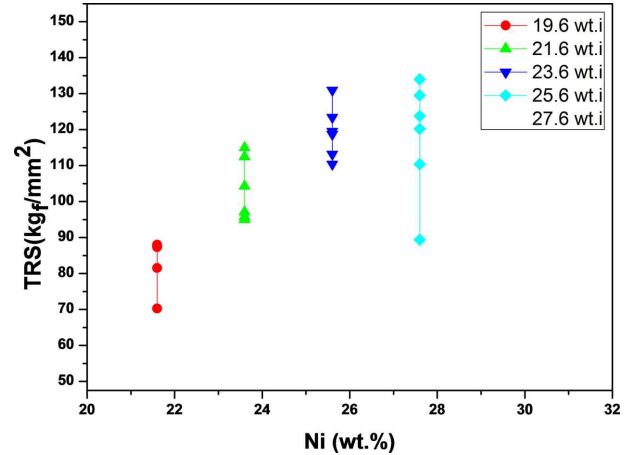


Fig. 5 The TRS results of WC-X wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1B<sub>4</sub>C composite (X= (a) 21.6, (b) 23.6, (c) 25.6, and (d) 27.6)

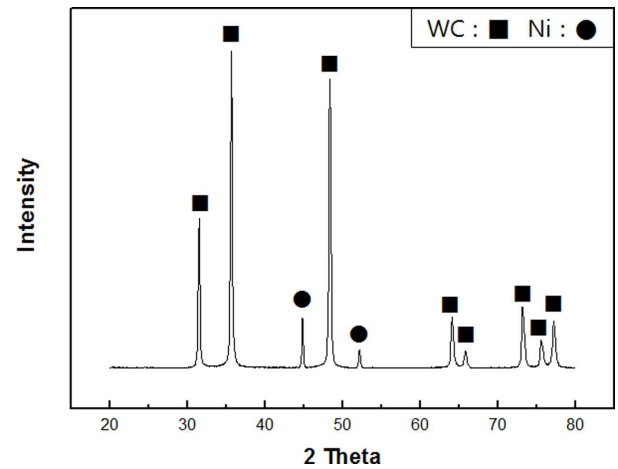


Fig. 6 XRD patterns of WC-25.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1B<sub>4</sub>C composite sintered at 1,150°C

소결된 소결체의 Ni함량에 따른 TRS 변화를 나타내었다. 소결체의 TRS는 21.6 wt.%Ni 조성에서 약 638 MPa (65 kgf/mm<sup>2</sup>)을 나타낸 후, Ni함량이 증가함에 따라 증가하여, 27.6 wt.%Ni 조성에서는 약 1079 MPa (110 kgf/mm<sup>2</sup>)을 나타내었다. 이러한 TRS의 증가는 연질상인 Ni의 증가에 따른 WC-Ni계 초경합금의 연성 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같이 WC-Ni계 초경합금에서 Ni 함량이 증가함에 따라 HRA는 감소하고 TRS는 증가하는 경향을 나타내었다. HRA와 TRS의 기계적 특성결과를 고려한 결과 25.6 wt.%Ni이 첨가된 조성이 가장 양호한 것으로 판단하였다. Fig. 6은 25.6 wt.%Ni이 첨가된 소결체의 XRD 상분석을 나타내었다. XRD패턴으로 볼 때 WC 및 Ni 상만이 존재하였으며 기타 화합물 상은 발견되지 않았다. 경도값의 향상과 결정립의 성장을 억제하기 위해 첨가한 Si, B<sub>4</sub>C원소는 Ni과 거의 고용되어져 XRD 피크를 관찰할 수 없는 것으로 판단하였다. 또한 분말 혼합공정이

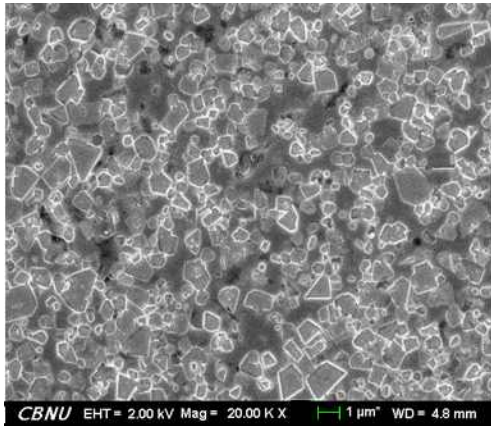


Fig. 7 SEM image of WC-25.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1B<sub>4</sub>C composite sintered at 1,150°C

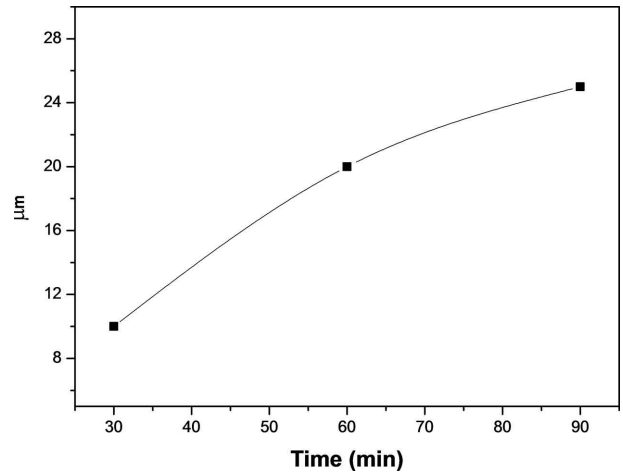


Fig. 9 Variation of bonded thickness with different bonding time

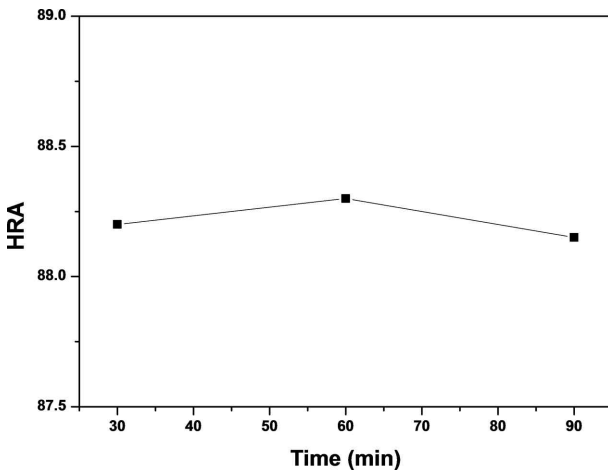


Fig. 8 HRA results of bonded area with different bonding time

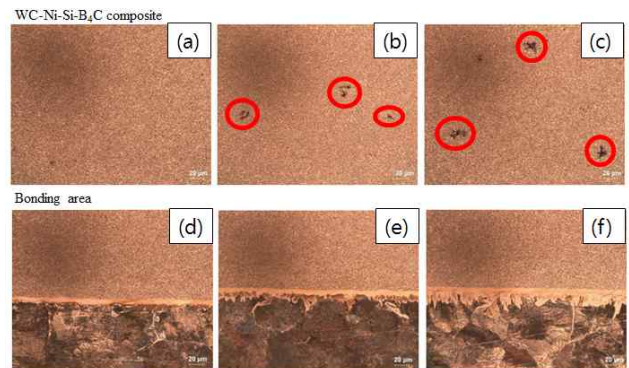


Fig. 10 Optical microscopy images of WC-25.61.5 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B<sub>4</sub>C composite ((a) 30 min, (b) 60 min (c) 90 min) and boning area ((d) 30 min, (e) 60 min (f) 90 min) after diffusion bonding process

나 소결공정에서의 불순물 혼입과 고온에서의 반응에 의한 제 2상의 형성은 관찰되지 않았다. Fig. 7은 25.6 wt.%Ni이 첨가된 초경합금 소결체 파단면의 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다. 이미지에서 각진 형상을 가지는 입자는 WC 입자들이고, 그 외의 회색부분은 기지상으로 Ni-Si-B<sub>4</sub>C 합금으로, 평균 입자크기 약 1 μm 크기의 WC입자가 비교적 균일하게 분산되어져 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.3 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경합금과 SM45C강의 확산접합

Fig. 8은 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경합금과 SM45C강의 접합하였을 때 유지시간 변화에 따른 접합부의 HRA 변화를 나타내고 있다. 1050°C의 접합온도에서 30, 60, 90분간 유지한 시편접합부의 HRA 측정값은 유지시간 60분에서 약간 증가하는 것으로 나타났으며, 유지시간 변화에 따른 HRA 변화는 거의 나타나지 않았다. Fig. 9는 접합유지시간 변화에 따른 접합층 두께의 변화를 나타내었다. 접합온도의 유지시간이 증가함에 따라 접합층의 두께가 증가

하여 90분을 유지한 시편의 접합층이 가장 잘 형성된 것으로 나타났다. Fig. 10은 접합유지시간 변화에 따른 WC-Ni-Si-B<sub>4</sub>C계 초경부와 접합층의 미세조직 변화를 보여주고 있다. HRA 경도 측정값은 유지시간 60분에서 가장 좋았으며 접합유지시간이 증가할수록 접합층 두께는 증가하였으나, 접합유지시간이 60분과 90분 유지한 초경합금 미세조직에 결합이 발생하는 것으로 나타났으며, 이러한 미세조직에 결합이 초경부의 취성 파괴 등을 일으키는 중요한 인자로 작용하므로, 초경부와 접합층 미세조직의 건전상이 형성된 30분 유지조건이 가장 우수한 접합공정으로 도출이 되었다.

## 4. 결론

고에너지 불밀링을 통하여 혼합된 분말은 진공분위기에서 1,150°C로 가열하여 WC-X wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B<sub>4</sub>C (X = 21.6, 23.6, 25.6 and 27.6 wt.%) 조성의 복합재료를 제조

하였다. 소결체의 HRA와 TRS는 각각 88~89.5와 65~110 kgf/mm<sup>2</sup>이었다. HRA와 TRS를 고려한 결과 WC-25.6 wt.%Ni-1.5 wt.%Si-1.1 wt.%B<sub>4</sub>C 조성의 복합재료의 기계적 특성이 가장 적합하였으며, 약 1 μm 정도의 결정립이 균일하게 분포한 것을 확인하였다. 본 연구에서 제조된 초경합금은 1,050°C에서 30, 60, 90분간 스테인리스 스틸(SM45C)과 확산접합을 실시하였다. 유지 시간이 증가할수록 접합층이 잘 형성되었지만, 초경부에 결함이 발생하는 현상이 관찰되었다. 따라서, 본 연구에서 스테인리스 스틸과의 접합공정은 30분 유지조건이 가장 우수한 접합공정으로 도출이 되었다.

## 후 기

본 연구는 호원대학교 교내학술연구비의 지원을 받았다.

## References

- [1] Lee, G. H., Kang, S., 2006, Sintering of Nano-sized WC-Co Powders Produced by Gas Reduction - Carburization Process, *Journal of Alloys and Compounds*, 419:1-2 281-289.
- [2] Zhang, J. X., Zhang, G. Z., Zhao, S. X., Song, X. Y. 2009, Binder-free WC Bulk Synthesized by Spark Plasma Sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, 479:1 427-431.
- [3] Shon, I. J., Kim, B. R., Doh, J. M. Yoon, J. K., Woo, K. D., 2010, Properties and Rapid Consolidation of Ultra-hard Tungsten Carbide, *Journal of Alloys and Compounds*, 489:1 L4-L8.
- [4] Ryu, T., Sohn, H. Y., Hwang, K. S., Fang, Z. Z., 2009, Plasma Synthesis of Tungsten Carbide and Cobalt Nanocomposite Powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 481:1 274-277.
- [5] Wang, L., Fang, J. C., Zeng, H. P., 2007, Application of Backward Propagation Network for Forecasting Hardness and Porosity of Coatings by Plasma Spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 201:9-11 5085-5089.
- [6] Yu, H., Zhang, W., Wang, H., Guo, Y., Wei, M., Song, Z., Wang, Y., 2013, Bonding and Sliding Wear Behaviors of the Plasma Sprayed NiCrBSi Coatings, *Tribology International*, 66 105-113.
- [7] Beghini, M., Santus, C., 2013, Anapplication of the Weight Function Technique to Inclined Surface Cracks under Rolling Contact Fatigue, *Assessment and Parametric Analysis, Eng. Fract. Mech.*, 98 153-168.
- [8] Nicholson, G. L., Davis, C. L., 2012, Modelling of the Response of an ACFM Sensor to Rail and Rail Wheel RCF Cracks, *NDT & E. Int.*, 46 107-114.
- [9] Upadhyay, R. K., Kumaraswamidhas, L. A., Azam, M. S., 2013, Rolling Element Bearing Failure Analysis : A Case Study, *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, 1:1 15-17.
- [10] Imasato, S., Tokumoto, K., Kitada, T., Sakaguchi S., 1995, Properties of Ultra-fine Binderless Cemented Carbide RCCFN, *Int. J. of Refractory Metals And Hard Materials*, 13:5 305-312.
- [11] Shi, K. H., Zhou, K. C., Li, Z. Y., Zhang, D., Zan, X. Q., 2015, Microstructure and Formation Process of Ni-pool Defect in WC-8Ni Cemented Carbides, *Transactions-Nonferrous Metals Society of China*, 25:3 873-878.