초미립 초경 기술

2002. 7.

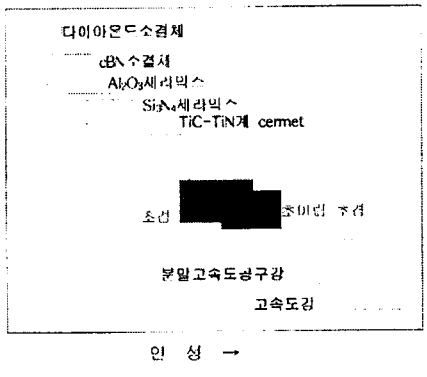
김 병 기

한국 기계 연구원

경질 공구 재료

공구의 요구 특성

- 화학적 안정성
- 내산화성
- 내마모성
- 내충격성
- 내 열균열성



초경 합금의 특징

초경 합금 이란?

금속 탄화물 + 결합 금속(Co, Ni) → 초경 합금(WC/TiC/TaC/Co)

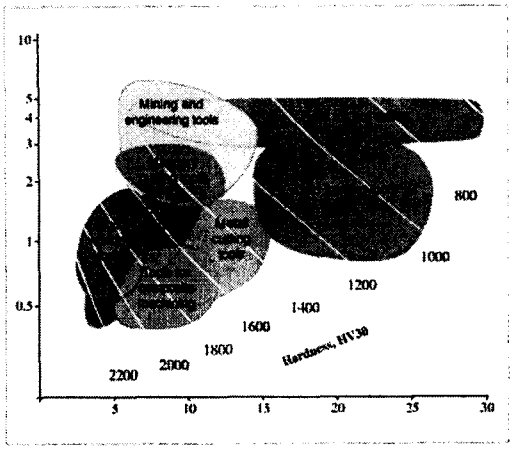
초경 합금의 특징

- Hard carbide상과 ductile binder상의 결합체
- 경도가 높고, 어느 정도의 인성을 가지고 있으며, 내마모성이 우수함.
- 세라믹 재료와 금속계 공구강 재료의 중간적 성질을 가짐
- 절삭 공구, 절단 공구, 내마모 부품으로 이용
  ⇒ 전자, 정밀 기계등 산업 고도화로 고특성(고인성, 고경도) 요구
- WC의 입자 크기와 WC와 Co의 균일도에 따라 특성이 좌우됨

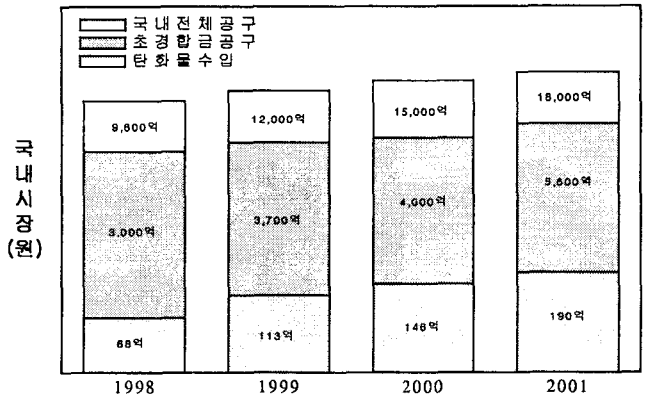
초경 합금의 분류

	조 성	특 징	절삭 용도
K	WC+Co	-TaC, TiC 등 탄화물 첨가량이 거의 없음 -기계적 마모특성우수 -열적특성 떨어짐	주철, 고경도강, 비철금속
P	WC/TiC/TaC/Co	-TaC, TiC 등 탄화물 첨가량이 많음 -내열성 우수	강, 주강, 스테인레스
M	WC/TiC/TaC/Co	-TaC, TiC 등 탄화물 첨가량이 많음 -내열/기계적 마모 특성 우수	주강, 합금주강, 비철금속

초경 합금의 응용



초경 공구 /금형의 시장 규모



WC/Co계초경 합금 개발 역사

1914 First sintered tungsten carbide

1922 WC-Co (Widia - N)

1927 Graphite Free WC+Co

1928 WC+Stellite Binders

1931 First use of grain growth inhibitors

WC-Co-VC / WC-Co-TaC

1932 WC-Co-TiC-(TaNb)C

1938 WC-Co- Cr_3C_2

1951 WC-Ni

1956 WC-Co-TiC-Ta(Nb)C- Cr_3C_2

1959 WC-Co-TiC-HfC

1965 HIP

1966 Submicron WC-Co

1972 Submicron WC-Co-Cr_3C_2 (WC=0.9㎛)

1973 Submicron WC-Co-(TaC,Cr_3C_2) (WC=0.7㎛)

1976 Submicron WC-Co-(Ta,Nb) (WC=0.8㎛)

1979 Coated Carbide Tools

Present on Tailored Substrate

1984 Continuous Direct Carburization

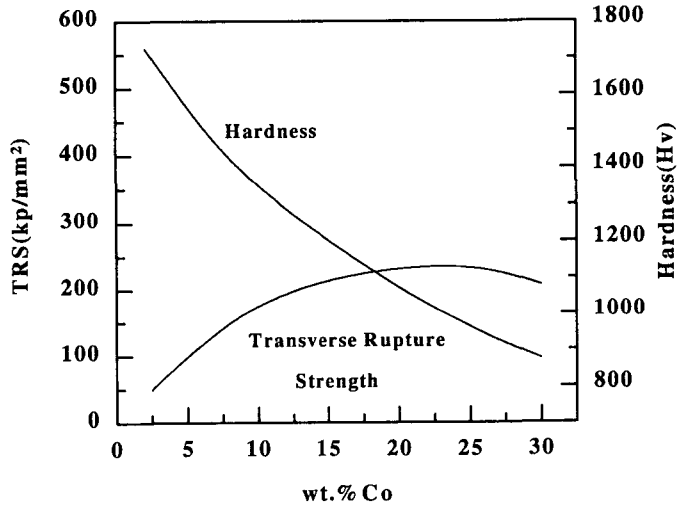
UltrafineWC-Co-VC (WC : 0.36㎛~0.57㎛)

1990 Thermochemical Process

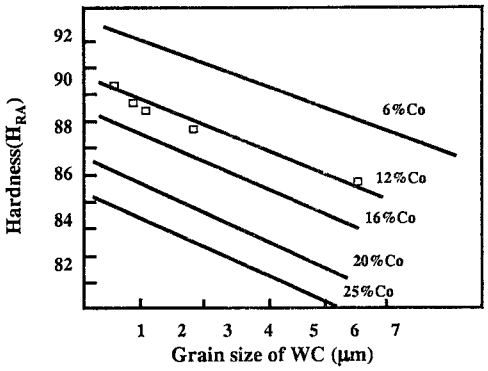
Nanophase WC/Co (WC ; ~100nm)

2000 나노 초경 분말 양산화 시작

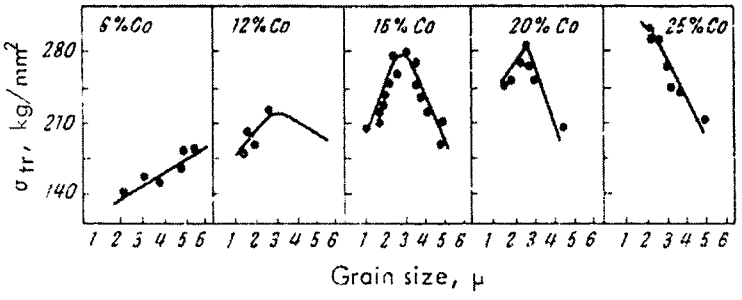
초경 합금의 기계적 특성(Co량의 영향)



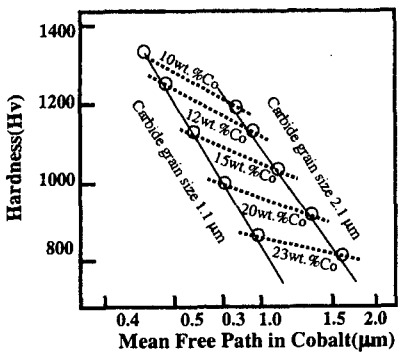
초경 합금의 기계적 특성(입자크기-경도)

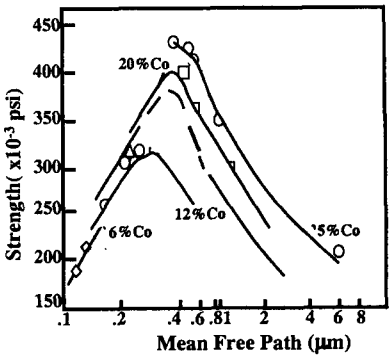


초경 합금의 기계적 특성(입자크기-항절력)



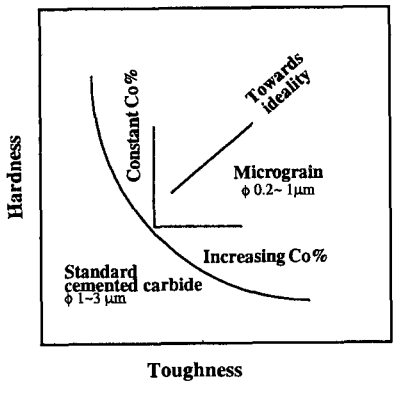
초경 합금의 기계적 특성(M.F.P.의 영향)





Korea Institute of Macineary and Materials

초경 합금의 고강도화



◎ Co조성 증가

→ 경도감소, 인성증가

◎ WC 입자 미세화

→ 경도 증가, 인성증가

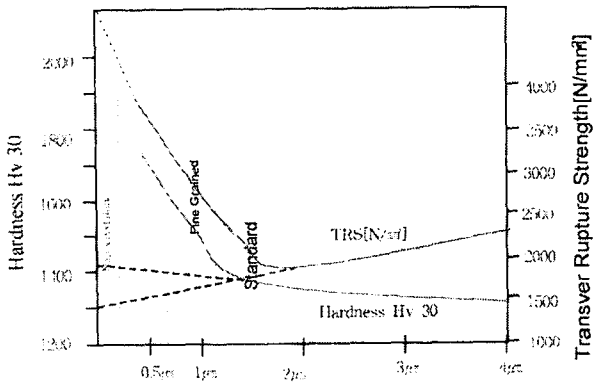
◎ WC 와 Co분포도 향상

→ 기계적 특성 향상

◎ WC 입자 미세화, 고균질화로 초경 합금의 특성 향상

Korea Institute of Macineary and Materials

초미립 초경 합금의 기계적 특성



초미립 초경 합금

특 성

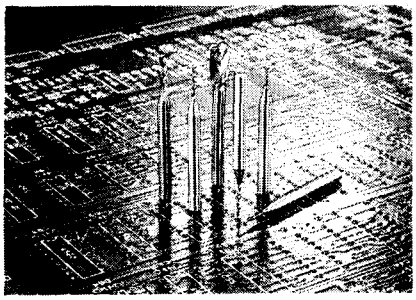
o 상온 기계적 특성 우수
- 탄화물의 입자 미세화
- Co두께의 감소

o 고온 기계적 특성은 떨어짐.

용 도

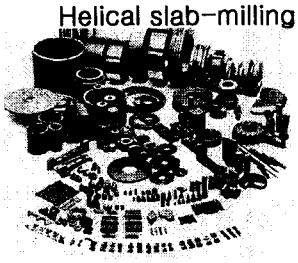
o 예리한 모서리, 내마모성 및 인성이 요구되는 곳
o 절삭 공구 : 솔리드 엔드밀, 솔리드 드릴,
직경이 작은 형태의 드릴(PCB용 등)
o 전단 공구 : shear blade, 로터리 나이프등
o 금형 공구 : 펀치재료, 고정밀 금형, 얇고 작은 부품에 적합

초미립 초경의 응용



초경PCB용 드릴

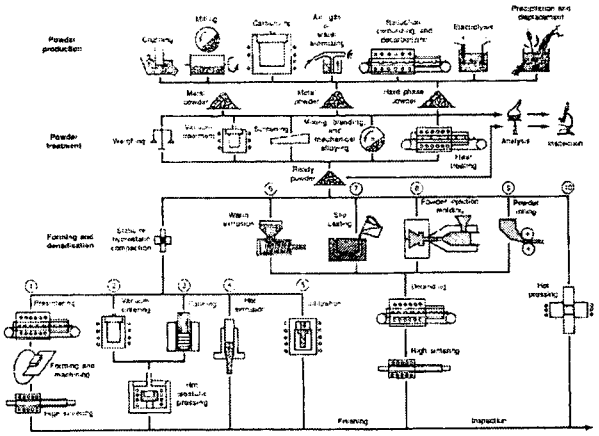
Helical slab-milling cutter



WC 분말 제조 공정

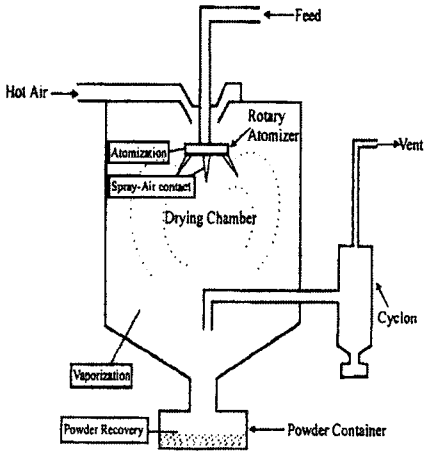
고상반응	액상반응	기상반응
APT(고상)	W,Co염(액상)	W, Co염
↓	↓	↓
하 소	분무 건조	기화/침탄
↓	↓	↓
Milling(+C)	염 제 거	[illegible]
↓	↓	
환 원	환원 / 침탄 / Milling(+C) → 환원/침 탄	
↓		
Milling(+Co)		
↓		
침 탄		

기존의 초경 합금 제조 방법(고상반응)



Korea Institute of Macineary and Materials

Spray Conversion(액상반응)



Advantage

- o Scale up processing
- o Spherical shape powder production
- o Easy to control size
- o Easy to control composition

Variables

- o Solution viscosity
- o Feed rate
- o Atomization speed
- o Inlet & Outlet temperature

Korea Institute of Macineary and Materials

초경 합금 제조법 비교

고상 반응

o 환원, 침탄 온도가 높음(1200°C이상)

o 분말의 혼합 및 미세화를 위하여 기계적 milling공정 사용

⇒ 조성 불균일, 불순물 혼입, 입자 미세화에 한계

액상 반응

o 공정이 간단, 비교적 균일한 조성을 얻을 수 있음.

o 입자 미세화에 한계(100nm급)

o 탄소 농도 제어 어려움, 부분적 탄소 농도 불균일 발생 가능(MCP)

기상 반응

o 공정이 간단, 균일한 조성을 얻을 수 있음.

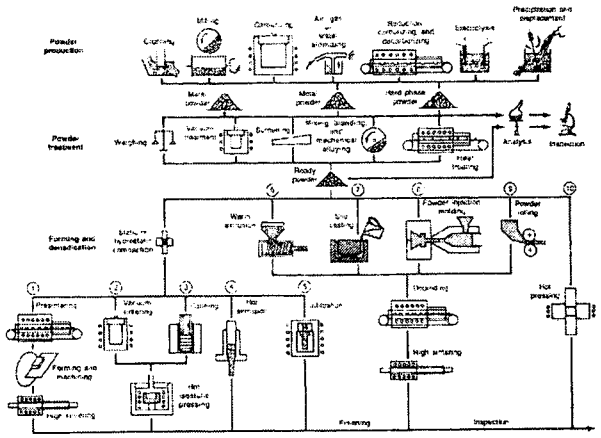
o 수nm-수십 nm급 입자 제조 가능

o 양산화에 제한적

신 공정의 장점

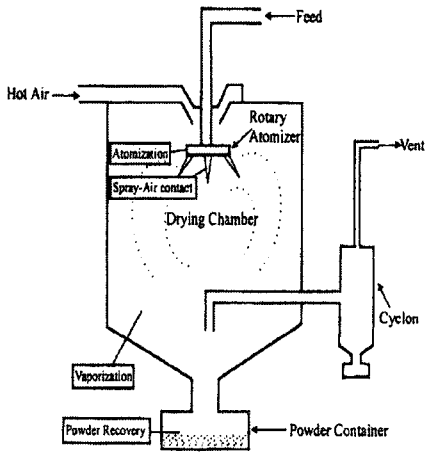
- 나노 크기(~100nm급), 고균질의 미세 조직
  - 소결 특성, 기계적 특성 향상
- 낮은 반응 온도, 짧은 반응 시간, 공정 단계 단축
  - 초기 시설 투자비 및 공정 비용 절감
  - 소결 특성, 기계적 특성 향상
- 고순도 분말 제조 가능

기존의 초경 합금 제조 방법(고상반응)



Korea Institute of Macineary and Materials

Spray Conversion(액상반응)



Advantage

- o Scale up processing
- o Spherical shape powder production
- o Easy to control size
- o Easy to control composition

Variables

- o Solution viscosity
- o Feed rate
- o Atomization speed
- o Inlet & Outlet temperature

Korea Institute of Macineary and Materials

초경 합금 제조법 비교

고상 반응

o 환원, 침탄 온도가 높음(1200°C이상)

o 분말의 혼합 및 미세화를 위하여 기계적 milling공정 사용

⇒ 조성 불균일, 불순물 혼입, 입자 미세화에 한계

액상 반응

o 공정이 간단, 비교적 균일한 조성을 얻을 수 있음.

o 입자 미세화에 한계(100nm급)

o 탄소 농도 제어 어려움, 부분적 탄소 농도 불균일 발생 가능(MCP)

기상 반응

o 공정이 간단, 균일한 조성을 얻을 수 있음.

o 수nm-수십 nm급 입자 제조 가능

o 양산화에 제한적

신 공정의 장점

- 나노 크기(~100nm급), 고균질의 미세 조직
  - 소결 특성, 기계적 특성 향상
- 낮은 반응 온도, 짧은 반응 시간, 공정 단계 단축
  - 초기 시설 투자비 및 공정 비용 절감
  - 소결 특성, 기계적 특성 향상
- 고순도 분말 제조 가능

국내외 초미립 초경분말 개발 현황

◈ WC/Co 복합 분말 제조 기업

o Nanodyne(미국)

- Spray Conversion법
- WC 입자 크기 : 50 ~ 150 nm정도
- 현재 세계 유일의 100nm이하의 초미립 초경 복합분말 양산화 업체

o 나노테크(한국)

- MCP(Mechanochemical Process) 법
- WC입자 크기 : 100 ~ 150nm 정도

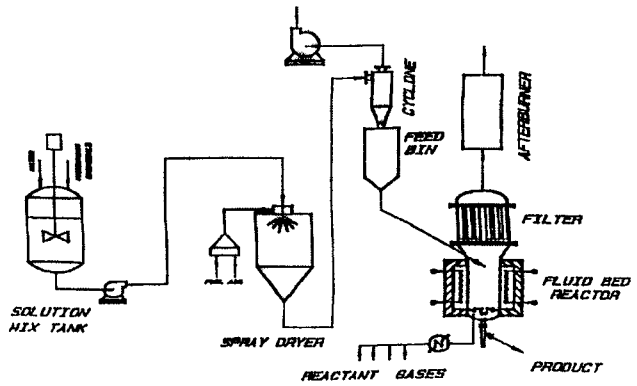
◈ WC 분말 제조 기업(200nm급)

o 미국 : OMG, Dow Chemical

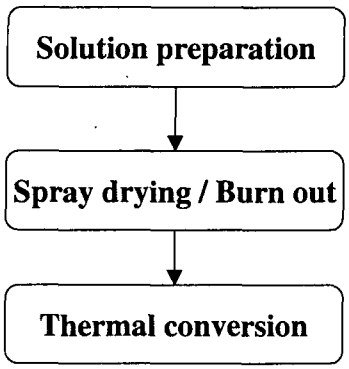
o 중국 : Xiamen

o 스웨덴 : Sandvick

Nanodyne 공정



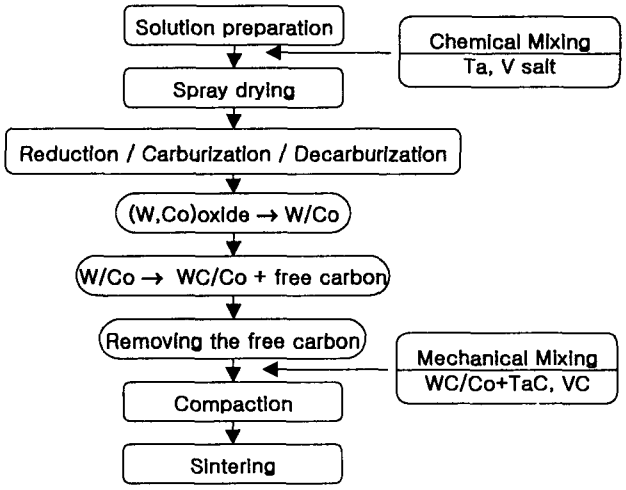
Thermochemical Process



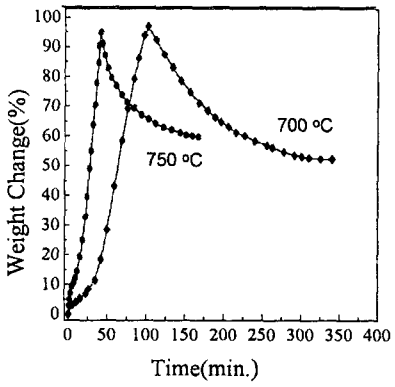
특 징

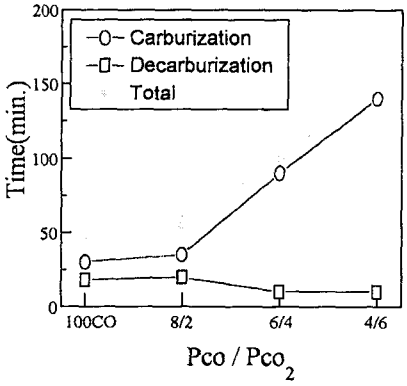
- o 침탄용 gas에 의한 기상탄화반응 이용
- o 공정이 간단함.
- o 반응 온도가 낮음
- o 초미립 초경 분말 제조 가능
  - -고순도, 100nm이하 복합 분말
- o 설치비가 많이 소요됨
  - - 특수 반응 로 ; 유동상로
- o 제조 단가가 높음 ; 가스 값 등

TCP 공정



침탄 및 탈탄 공정





Korea Institute of Macineary and Materials

Mecanochmemical Process

Solution preparation

↓

Spray drying / Burn out

↓

Mechanical mixing

↓

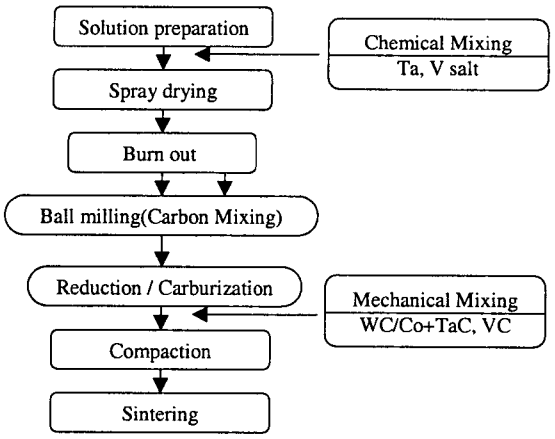
Direct-Carburization

특 징

- o 탄소에 고상 침탄 반응 이용
- o 공정이 간단함.
- o 제조용 설비가 간단함
- o 생산 원가가 낮음
- o 양산화가 용이
- o 반응 온도가 낮음
- o 특성이 우수한 초경 분말 제조 가능
  - -고순도, 100nm급 복합 초경 분말
- o 탄소 함량 조절이 어려움.

Korea Institute of Macineary and Materials

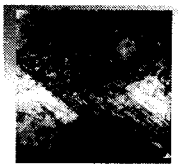
MCP 공정



Korea Institute of Macineary and Materials

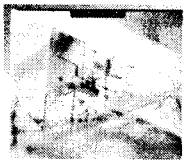
TEM morphology of WC/Co

Conventional WC-10Co



- Large WC grain with defect
- High Dislocation Density
- Stacking Faults

NanoWC-10Co



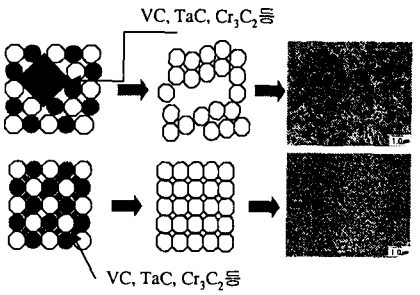
- Small WC grain without defect
- Dislocation free WC grains
- Twins in WC grains

* Sintered at 1375°C

Korea Institute of Macineary and Materials

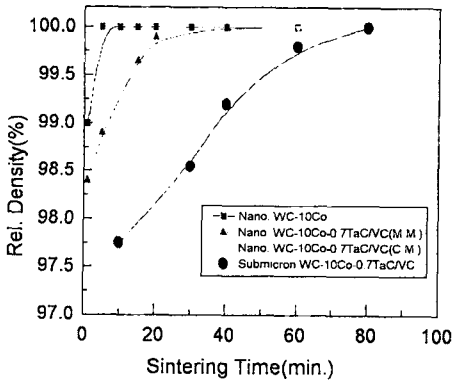
나노 초경 합금의 문제점

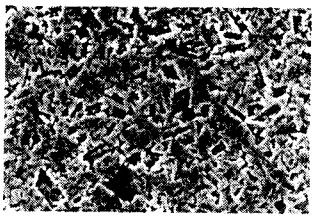
o 초미립 WC/Co 초경 분말은 **급속한 치밀화 + WC입자의 조대화 동시 발생**
o 입자 성장억제제를 기계적 방법으로 혼합시 국부적인 불균일 발생 → 국부적 조대화
o **화학적 방법에 의한 균일한 혼합 필요**



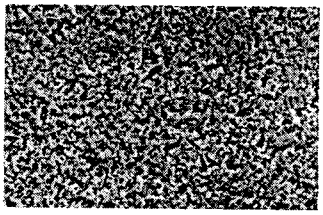
- 소결 후 조직이 미세, 균일
- 경도(Hv) ;
  1,900 → 2,070

소결 특성



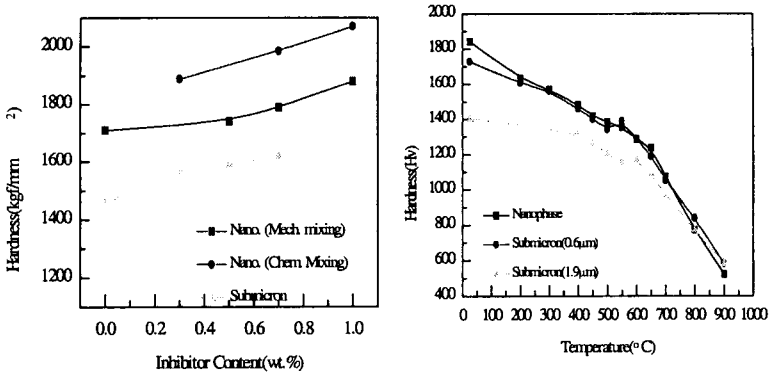


Mechanical Mixed



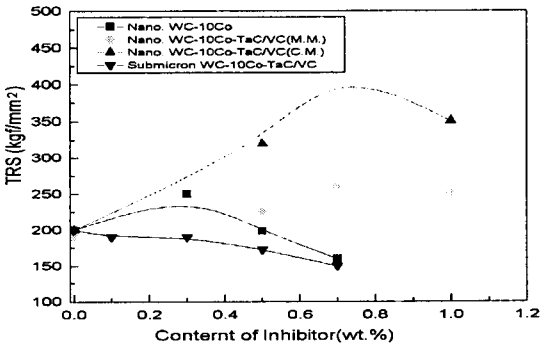
Chemical Mixed
Nano. WC-10Co-0.7(TaC,VC)

경 도



Korea Institute of Macineary and Materials

항 절 력



Korea Institute of Macineary and Materials

TiC 함유 초미립 초경 합금

o 입자 크기가 감소할수록 경도증가

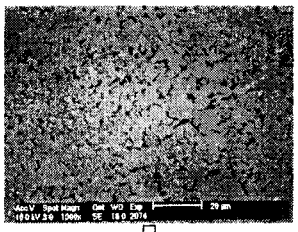
o Binder함량 증가에 따라 인성 증가

o TiC첨가 :
- 고온 경도 향상, 내열성 향상
- Chip 절삭 성능 증가, 절삭 속도 증가
- 인성 저하

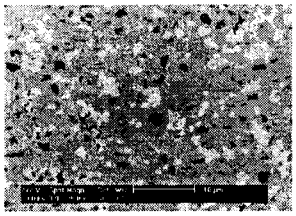
o 현재 1-2 ㎛ 크기의 TiC 입자 사용

o H. C. Starck -> 0.5 ㎛(실험실적 개발)

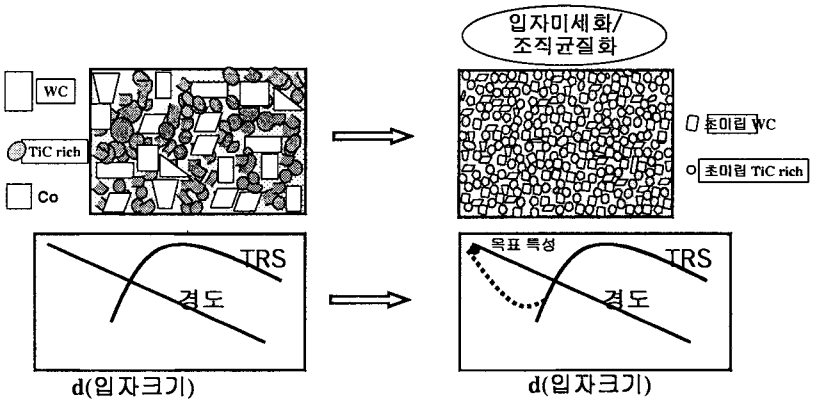
Straight Grade(K Grade)



TiC 함유(M & P grade)

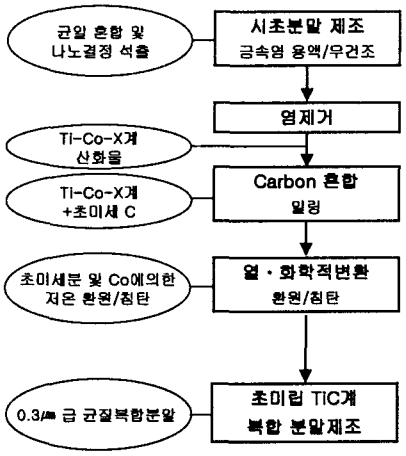


초미립자의 필요성



o 탄화물입자 미세화에 의한 경도 향상
o 입자 미세화 및 조직 균질화에 의한 TRS 향상 → 경도/TRS 동시향상
o 입자 미세화에 의한 소결온도 저하
o 초미립자의 균질분포에 의한 공구의 신뢰성확보

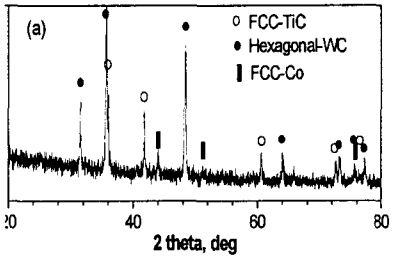
초미립 TiC계 초경 분말 제조

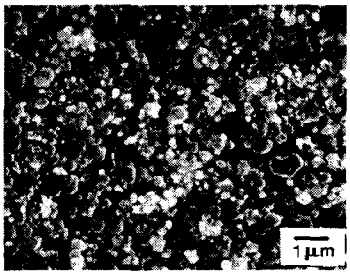


장 점

- o 나노크기, 고균질의 분말제조 가능
- o 공정 및 제조설비가 간단
- o 낮은 반응온도, 짧은 반응시간
- o 양산화 용이
- o 고순도 분말제조 가능

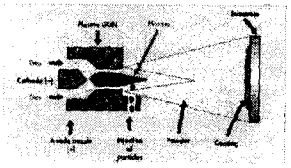
초미립 TiC계 초경 분말



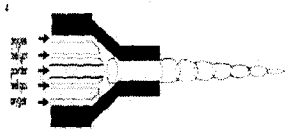


초미립 WC-TiC-Co계 복합 초경 분말
- 반응 온도 ; 1300°C
- 입자 크기 ; 200-300nm

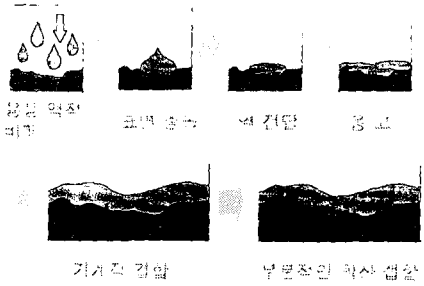
초미립 초경 용사 코팅 기술



Plasma 용사

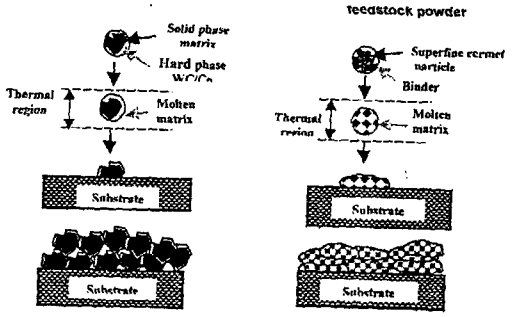


HVOF 용사



용사 코팅 공정

기존 용사 공정의 문제점



- : 비용융 입자 존재

⇒ 코팅층 접착 강도저하, 밀도저하, 경도 저하, 인성 저하, 표면 거칠

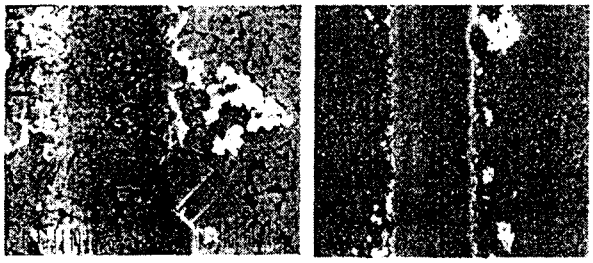
-

⇒ 에너지 손실, 모재 과열로 산화 및 접착 강도 저하, 접착 두께의 한계

입자 미세화가 필요

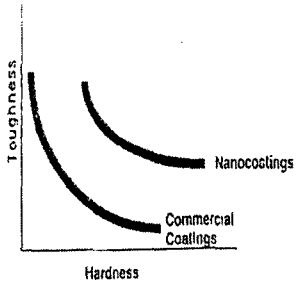
나노 초경 용사 코팅층

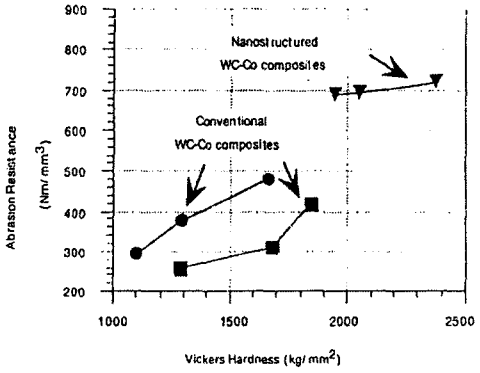
Wear Surface Morphology of
Conventional and Nanostructured WC-Co Composites



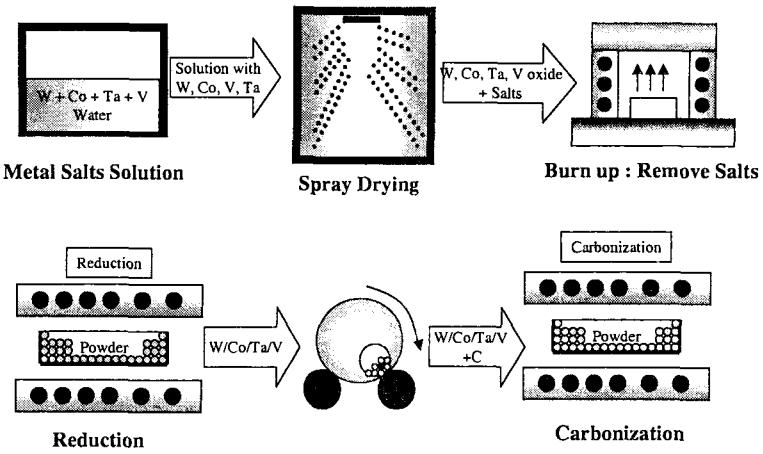
Conventional (10 micron) Nanostructured

나노 초경 용사 코팅층의 특성





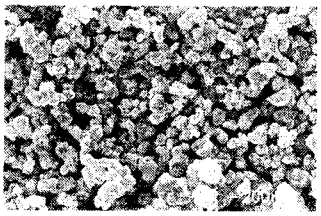
국내 나노 초경 분말 양산 기술



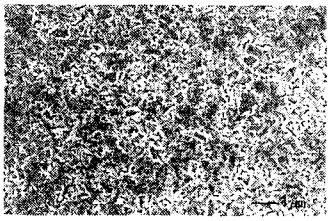
Korea Institute of Macineary and Materials

나노 초경 양산 기술(소결체 특성)

Characteristic	Specification
WC/Co composite particle size	≤0.2 ㎛
Co content	6% ~ 15%
Total carbon	6 13%(WC basis) ± 0.05%
Free carbon	≤0.05%
Oxygen	≤ 0.4%

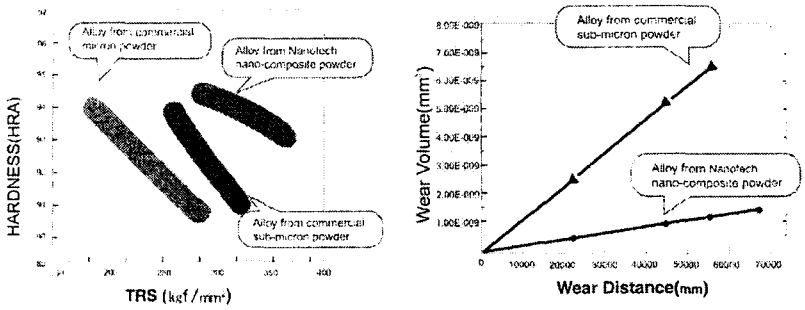


Grade	Hc (Oe)	HRA	TRS (kgf/mm²)
WC-6Co	≥550	≥94.5	≥280
WC-8Co	≥480	≥94.0	≥320
WC-10Co	≥430	≥93.5	≥350
WC-13Co	≥380	≥93.0	≥370



Korea Institute of Macineary and Materials

나노 초경 양산 기술(특성 비교)



Korea Institute of Macineary and Materials

초미립 초경 합금의 향후 전망

◎ WC 입자의 극미세화 추세
→ 0.5㎛ → 0.2㎛(2000년) → 0.1㎛(2005년 예상)

◎ 국내 초미립 초경 분말의 국산화로 초미립 초경 시장 확대 예상

◎ Tool design 개선에 의한 수명 향상

◎ 제조 공정 개선에 의한 생산비 절감

◎ 초경 합금의 고경도화 / 고인성화에 따라 시장 수요는 계속 증가
(일부 cermet/공구강 시장 잠식)

Korea Institute of Macineary and Materials