

초미립 WC-10%Co 초경합금의 물성에 미치는 타탄화물 첨가의 영향

이승원, 이완재

한양대학교 공학대학 금속재료공학과

Effects of the Addition of Other Carbides on the Properties of Submicron WC-10%Co Cemented Carbides

Seung-Won Yi, Wan-Jae Lee

Department of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received Feb. 3, 1996)

ABSTRACT The effects of added VC, Cr₃C₂ and TaC on the microstructures and properties of submicron WC-10%Co cemented carbides. The relative sintered density of compact was increased by addition of Cr₃C₂, but decreased oppositely by addition of VC or TaC. The growth of WC grains was significantly suppressed by addition of these carbides. The hardness of these alloys was increased by addition of other carbides and showed a maximum value by simultaneously added VC and Cr₃C₂. The transverse rupture strength(T.R.S.) was increased by addition of Cr₃C₂, while it was decreased by addition of VC or TaC. The relative sintered density and T.R.S. of these alloys were improved by HIP-treatment. The maximum T.R.S. was 328kg/mm² in the WC-10%Co cemented carbide with addition of 0.5%VC.

1. 서 론

WC-Co계 초경합금의 강도와 인성을 향상시키는 방법으로써 WC 입자의 미세화가 제안되어, 많은 연구자들의 노력에 의하여 기계적 성질이 향상되어왔다.^{1,2)} 그러나 원료인 WC 입자가 1.0 μm 이하의 초미립(submicron)인 경우에는 소결중에 입자성장 속도가 매우 빠르고, 조직중에 비정상적으로 성장(abnormal grain growth)한 조대한 WC 입자도 출현하여 합금의 기계적 성질이 향상되지 못한다.^{1,3)} 따라서 소결중에 WC 입자의 성장을 억제하면서 치밀화를 저해시키지 않는 제3의 성분을 첨가하는 것이 필요하다. 현재까지 알려진 WC 입자 성장억제제로는 VC, Cr₃C₂, TaC, TiC, Mo₂C 등의 탄화물이 알려져 있으며,^{1,4)} 이 중에서 입자성장 억제효과는 VC가 가장 크지만 이의 첨가시 합금의 인성이 낮아지는 문제점이 있으며, TaC는 억제효과는 크지 않지만 인성이 양호하다고 알려져 있다. 이들 탄화물은 크기가 대략 1~2 μm이고 소량 첨가되므로, 충분한 혼합과 분쇄

를 하여 균일하게 분산시켜야만 미세기공(micropores)의 발생을 방지할 수 있다. 이와 같은 혼합과 분쇄는 원료중에 포함된 조대한 Co 분말과 응집된 WC 입자를 미세화하며, 초미립의 WC 입자도 Co 입자와 균일하게 혼합되어 기공(pore)이나 코발트 풀(Co-pool)의 발생을 예방할 수 있게 한다.⁵⁾

본 연구는 원료로 약 0.8 μm의 WC분말을 사용하여 WC-10%Co 조성(모든 비율은 중량비임)에 소량의 VC, TaC, Cr₃C₂를 단독 또는 복합으로 첨가하고, 소결온도를 변화시켜 소결체의 조직(특히 WC 입자 크기), 밀도, 결합상의 격자정수, 경도, 항절력 등에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

원료분말로서 WC 분말(평균입도 약 0.86 μm, 대한충석사제)과 Co분말(평균입도 약 1.45 μm, MACRO 사제), 그리고 WC의 입자성장을 억제하기 위하여 VC, Cr₃C₂, TaC(각각 약 1.4, 2.9, 0.9 μm (Hermann

Table 1. The chemical composition of alloys. (mass %)

| Component Classification | WC+C | Co | VC | Cr ₃ C ₂ | TaC |
|--|------|----|-----|--------------------------------|-----|
| WC-10%Co | 90.0 | 10 | - | - | - |
| WC-0.5%VC-10%Co | 89.5 | 10 | 0.5 | - | - |
| WC-0.5%Cr ₃ C ₂ -10%Co | 89.5 | 10 | - | 0.5 | - |
| WC-0.5%TaC-10%Co | 89.5 | 10 | - | - | 0.5 |
| 0.5%Cr ₃ C ₂ +0.3%VC | 89.2 | 10 | 0.3 | 0.5 | - |
| 0.5%TaC+0.3%VC | 89.2 | 10 | 0.3 | - | 0.5 |

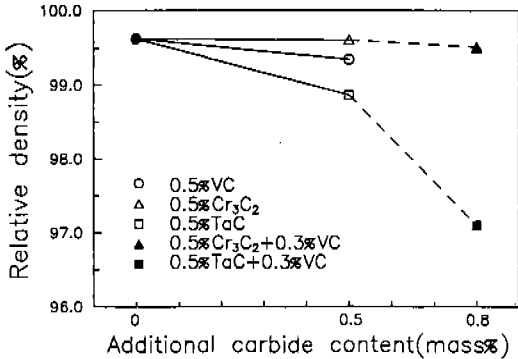


Fig. 1. Variations of relative sintered density of WC-10%Co alloys with added carbide content.

C. Stark사제))의 탄화물을 사용하여, WC-10%Co를 기준으로 Table 1에 표시한 조성으로 배합하여 유성 불밀기에서 5 시간 습식불밀을 행하였다. 불밀후 각 조성의 혼합분말을 진공건조하고, 압력을 100 MPa 로하여 10(W)×30(L)×6.5(T)mm의 성형체를 제조하였다. 이들 성형체를 승온속도 15°C/min로 하여 1200°C에서 60 min 동안 고진공(진공도 4~5×10⁶ Torr)에서 예비소결을 하였고, 다시 승온속도 5°C/min으로 1400°C까지 가열한 다음, 진공도 4~5×10² Torr를 유지하면서 30 min 동안 소결하였다. 일부 시편(WC-10%Co, WC-0.5%VC-10%Co)은 1350°C에서 60 min 간 1,000 기압으로 열간정수압처리(hot isostatic pressing, HIP)를 하였다.

소결후 ASTM B328에 의해 밀도를 측정하고, 미세조직은 다이아몬드 휠과 페스트로 연마한 후 Murakami 시약으로 에칭하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 비커스경도는 하중 20 kg으로 측정하였고, 항절력은 소결체를 다이아몬드 휠로 연삭가공하여 시편의 크기를 8(W)×4(T)mm로 해서 JIS B 4140에 준하여 만능시험기에서 크로스헤드(cross head) 이동속도를 0.1 mm/min로 측정하였다(3-point

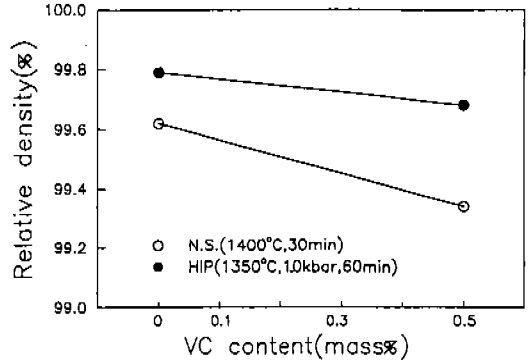


Fig. 2. Variations of relative density of WC-(0, 0.5)% VC-10%Co alloys HIPed at 1350°C for 60 min.

bending test, 지점거리=20 mm). 10개의 시편을 시험하여 그 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1에 소결체의 상대밀도와 타탄화물 첨가량과의 관계를 나타내었다. 상대밀도는 타탄화물을 첨가하지 않은 소결체에서는 99.62%이었으나, Cr₃C₂, VC, TaC를 각각 0.5%첨가하면 99.6%, 99.34%, 98.86% 순서로 약간 낮아졌고, 이 중에서 TaC의 경우가 가장 낮았다. 그리고 타탄화물을 Cr₃C₂와 TaC를 각각 0.5% 첨가하고 다시 VC를 0.3%씩 복합첨가하여 합계 0.8%가 되도록 첨가하면, 상대밀도는 (Cr₃C₂+VC)의 경우 99.5%, (TaC+VC)의 경우 97.1%로 나타났다. 이상의 결과로부터 Cr₃C₂는 VC나 TaC에 비하여 소결시 치밀화에 나쁜 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. Fig.2에 소결후 HIP처리한 합금의 상대밀도를 일반 소결합금과 비교하여 표시하였다. HIP처리에 의해 타탄화물을 첨가하지 않은 합금은 99.79%로 소결합금에 비하여 약 0.19% 상승하였고, VC를 첨가한 합금은 99.68%로 약 0.34%의 높은 값을 나타내었다.

Fig.3은 각 조성의 소결체 조직의 SEM 사진을 제시하였다. 조직사진에서 WC 입자는 타탄화물의 첨가로 성장이 억제되어 미세하였다. 이 중에서 동일한 양을 첨가하였을 경우 VC가 가장 큰 억제효과를 나타내었다. 한편 두 가지 타탄화물을 동시에 첨가한 경우는 (Cr₃C₂+VC)가 (TaC+VC)보다 더 큰 성장억제효과를 나타내었다. 어느 경우에도 타탄화물 복합첨가량이 증가할수록 WC 입자는 미세하게 되었다. 이와 같은 타탄화물 첨가로 인한 WC 입자 성장억제는,

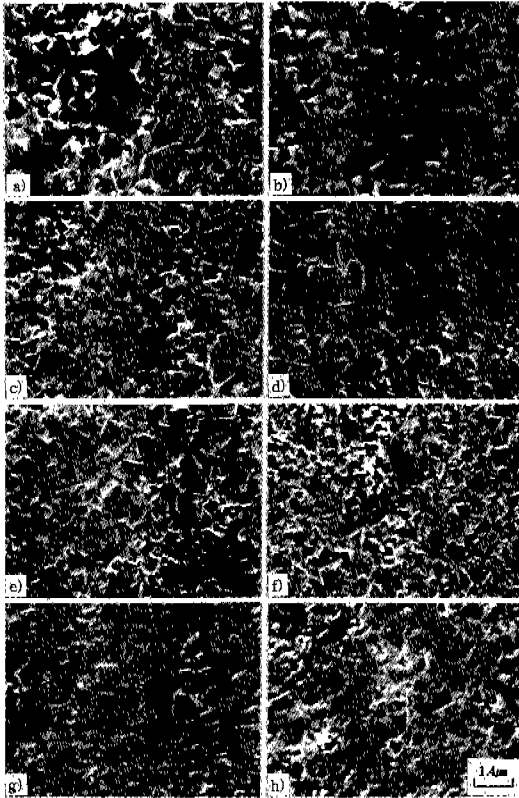


Fig. 3. S.E.M. microstructures of WC-10%Co alloys with added carbide content, sintered at 1400°C for 30 min. in vacuum and HIPed at 1350°C for 60 min.

- a) 0% VC(N.S.) b) 0% VC(HIP)
- c) 0.5% VC(N.S.) d) 0.5% VC(HIP)
- e) 0.5% Cr₃C₂ f) 0.5% Cr₃C₂+0.3% VC
- g) 0.5% TaC h) 0.5% TaC+0.3% VC

소결시 Co 액상중에 각 원소의 용해량은 상호 의존적이므로 액상에 V, Cr, Ta 등이 용해되면 W, C의 용해량이 상대적으로 감소되어 WC 입자의 성장이 느려지기 때문으로 생각된다. 따라서 타탄화물의 첨가량이 증가함에 따라 WC 입자의 성장은 더욱 느려지게 될 것이며, 이는 Fig. 3 (f)와 (h)의 타탄화물 복합첨가가 합금의 미세조직에서 잘 나타나고 있다.鈴木 등¹⁾에 의하면 일정량 첨가한 타탄화물의 입자성장 억제효과는 VC>Cr₃C₂>TaC의 순서이나 본 실험에서 첨가된 각 타탄화물은 입자성장억제 효과에 있어서 차이가 나타나지 않았는데, 이는 타탄화물의 첨가량이 적었기 때문으로 생각된다. HIP처리한 Fig. 3 (b)와 (d)의 미세조직은 소결만 행한 미세조직 ((a)와 (c))과 비교하여 WC 입자 크기에 차이가 거의 없었다.

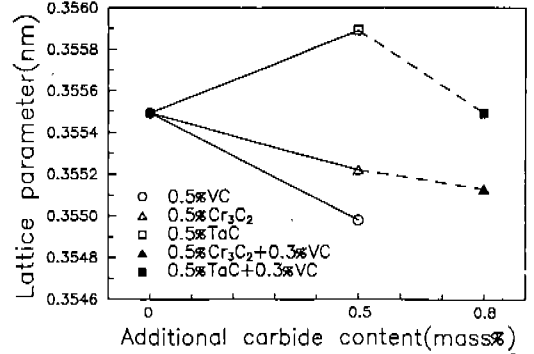


Fig. 4. Lattice parameter of γ -phase of WC-10%Co alloys with added carbide content.

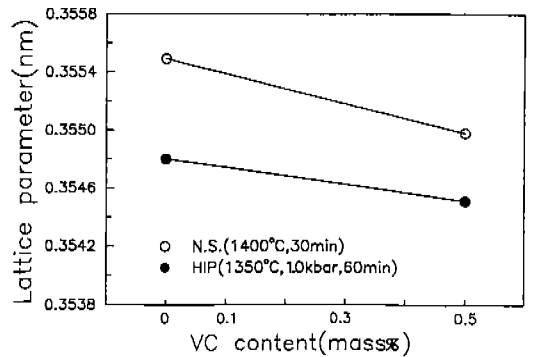


Fig. 5. Lattice parameter of γ -phase of WC-(0, 0.5)% VC-10%Co alloys HIPed at 1350°C for 60 min.

Fig. 4에 각 소결체의 결합상인 상(Co)의 (311)면의 회절각도로부터 구한 격자정수값을 제시하였다. 우선 타탄화물을 첨가하지 않은 소결체의 γ 상의 격자정수는 0.3555 nm이었다. 타탄화물 첨가에 의한 γ 상의 격자정수는 VC, Cr₃C₂, TaC를 0.5% 첨가의 경우 각각 0.3549 nm, 0.3552 nm, 0.3559 nm로 나타났다. 결합상의 격자정수는 VC와 Cr₃C₂의 첨가로 감소하였으나 TaC를 첨가한 경우는 증가하였다. 복합 첨가시의 격자정수는 (Cr₃C₂+VC)의 경우 0.3551 nm, (TaC+VC)의 경우 0.3555 nm이었으며, VC를 첨가한 경우 격자정수는 더욱 감소하였다. HIP처리한 합금에서의 γ 상의 격자정수는 Fig. 5에 표시한 바와 같이 타탄화물을 첨가하지 않은 경우 0.3548 nm, VC를 0.5% 첨가한 경우 0.3545 nm로 감소하였으며, 감소 폭은 VC를 첨가한 경우가 타탄화물을 첨가하지 않은 경우보다 다소 적었다. HIP처리로 γ 상의 격자정수의 변화는 HIP처리시 Ar가스의 순도에 의한 침탄

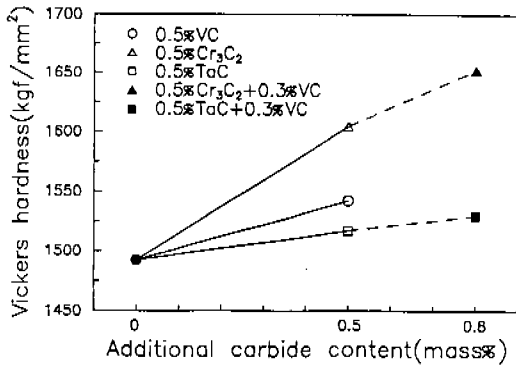


Fig. 6. Vickers hardness of WC-10%Co alloys with added carbide content.

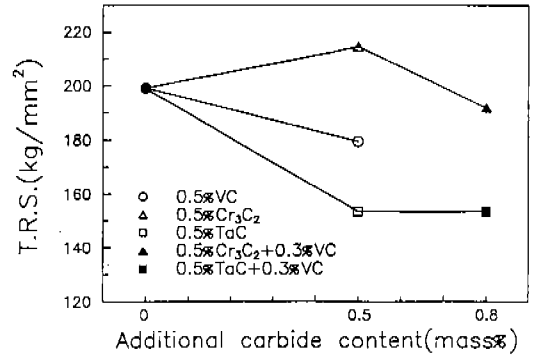


Fig. 8. Transverse rupture strength of WC-10%Co alloys with added carbide content.

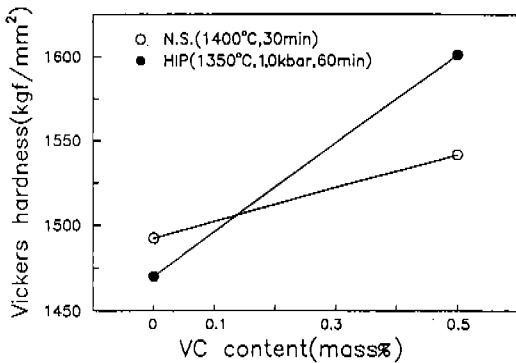


Fig. 7. Vickers hardness of WC-(0, 0.5)%VC-10%Co alloys HIPed at 1350°C for 60 min.

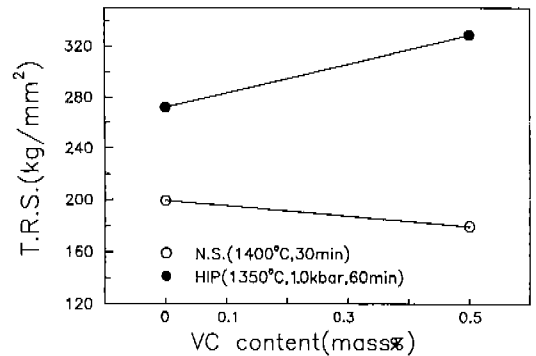


Fig. 9. Transverse rupture strength of WC-(0, 0.5)%VC-10%Co alloys HIPed at 1350°C for 60 min.

또는 탈탄과 미량의 Ar의 고용⁹⁾에 의하여 일어난다. Suzuki 등⁷⁾은 2상 영역에서 γ 상의 격자정수는 합금중의 탄소량이 증가하면 감소하는데, 이는 Co중에 C의 고용이 증가하고, 상대적으로 W의 고용이 감소하기 때문이라고 보고하였다. 이와같은 사실을 고려하면, HIP처리후 격자정수가 감소한 것은 침탄에 의한 영향이라고 생각되어 합금중의 탄소량을 분석하였으나 명확한 차이가 나타나지 않아, 금후 검토가 요구된다. 그리고 VC 첨가의 경우는 Co중 V와 W의 동시 고용, 그리고 침탄 정도도 달라 γ 상의 격자정수의 감소가 적었다고 생각된다.

소결체의 비커스경도와 타탄화물 첨가의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 타탄화물을 첨가하지 않은 소결체의 경도는 $1492 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 이고, Cr₃C₂, VC, TaC를 각각 0.5% 첨가한 경우 각각 $1604, 1540, 1517 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 으로 상승하였다. 특히 Cr₃C₂를 첨가한 경우가 가장 높은 경도 상승을 나타내었으며, TaC 첨가의 경우

가 가장 낮은 경도 상승을 나타내었다. Cr₃C₂와 VC를 복합첨가한 합금은 $1670 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 로 가장 높은 값을, TaC와 VC를 복합첨가한 합금은 $1530 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 로 약간의 상승을 나타내었다. TaC가 첨가된 합금이 VC나 Cr₃C₂가 첨가된 합금보다 경도 상승 효과가 낮은 것은 Fig. 3의 입자성장억제 효과와 유사하지만, Fig. 1에서 알 수 있듯이 소결체 내에 많은 미세기공이 잔류하기 때문이라고 생각된다. HIP처리한 경우는 Fig. 7에 표시한 바와 같이 경도는 타탄화물을 첨가하지 않은 합금에서는 일반 소결합금보다 약 $20 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 낮은 $1470 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 를 나타내었고, VC를 0.5% 첨가한 합금에서는 일반 소결합금보다 약 $60 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 높은 $1601 \text{ kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ 를 나타내었다. 경도가 WC 입자크기에 크게 영향을 받는다는 점을 고려하면, 타탄화물을 첨가하지 않은 합금의 경우에 경도가 낮아진 것은 HIP처리 과정 중에 약간의 입자성장과 결합상의 격자정수 감소가 원인이라고

생각된다. VC를 첨가한 합금의 경우는 HIP처리 과정에서 WC 입자의 성장이 억제되고, Fig. 2에 표시한 상대밀도의 증가로 소결체 내부에 존재하는 미세 기공이 감소되어 경도가 상승되었다고 생각된다.

다음으로 각 소결체의 항절력값을 Fig. 8에 나타내었다. 타탄화물을 첨가하지 않은 소결체의 항절력은 약 200 kg/mm^2 이었지만 Cr_3C_2 를 0.5% 첨가하면 약 214 kg/mm^2 로 상승하였다. 그러나 VC와 TaC를 각각 0.5% 첨가하면 각각 약 179와 153 kg/mm^2 로 감소하였다. 그리고 ($\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{VC}$)를 복합첨가한 경우에는 약 195 kg/mm^2 으로 낮아졌으나 ($\text{TaC} + \text{VC}$)를 복합첨가한 경우는 약 153 kg/mm^2 로 거의 일정하였다. Cr_3C_2 의 첨가에 의해 항절력이 상승한 것은 Fig. 1과 3에서 상대밀도가 증가하여 기공이 감소하고, 그 크기가 작았기 때문이라고 생각된다. HIP처리한 일부 시편의 항절력을 Fig. 9에 나타내었다. HIP처리결과 항절력은 타탄화물을 첨가하지 않은 경우 271 kg/mm^2 , VC를 첨가한 경우 328 kg/mm^2 로 소결체의 항절력 보다 크게 상승하였다. 이와 같이 HIP처리로 항절력이 상승한 것은 소결체 내부에 기공이 감소되어 파괴 근원으로 작용하는 결함의 크기가 작아졌기 때문이라고 생각된다. 특히 VC첨가의 경우는 Fig. 2에서 상대밀도가 HIP처리로 상당히 증가된 점을 고려하면 기공이 많이 감소되어 항절력이 328 kg/mm^2 까지 도달하였다고 생각된다. VC 이외의 Cr_3C_2 와 TaC를 첨가한 합금도 HIP처리로 항절력이 상승할 것으로 예측되지만 본 연구에서는 생략하였다.

4. 결 론

WC-10%Co 초경합금에 VC, Cr_3C_2 , TaC등의 타탄화물을 단독 또는 복합으로 미량 첨가하여 1400°C 에서 30 min 동안 소결한 각 합금의 조직 및 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결체의 상대밀도는 Cr_3C_2 의 경우를 제외하고 VC와 TaC 첨가로 감소하였으며, 이 중에서 특히 TaC가 98.8%로 가장 낮았고, TaC와 VC를 복합첨가

한 경우에는 더욱 낮아 약 97%가 얻어졌다. HIP처리를 행하면 어느 경우나 상대밀도는 상승하며, 타탄화물을 첨가한 경우에 그 상승폭이 더 컸다.

2. 소결체내 WC 입자 크기는 타탄화물 첨가로 미세화되었으며, 타탄화물 복합첨가 및 첨가량이 증가할수록 더욱 미세하게 되었다. HIP처리시 WC 입자 크기의 변화는 거의 없었다.

3. 소결체내의 결합상의 격자정수는 Cr_3C_2 첨가로 상승하였으나 VC와 TaC를 첨가한 합금에서는 감소하였고, HIP처리한 경우에는 어느 경우나 다소 감소하였다.

4. 소결체의 경도는 타탄화물 첨가량에 따라 상승하였으며, Cr_3C_2 첨가시 $1600 \text{ kg} \cdot \text{f/mm}^2$ 으로 가장 큰 효과가 나타났으며, VC와 복합첨가한 경우 $1650 \text{ kg} \cdot \text{f/mm}^2$ 로 가장 높은 값을 나타내었다.

5. 항절력은 Cr_3C_2 를 첨가한 경우는 증가하였으나, VC와 TaC를 첨가하면 감소하였고, TaC와 VC를 복합첨가하면 TaC만 첨가한 경우와 거의 같은 값을 나타내었다. 소결체를 HIP처리한 경우 높은 값을 나타내었으며, 0.5%VC 첨가한 경우 약 328 kg/mm^2 에 도달하였다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원원의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 林, 福家, 鈴木 : 粉體および粉末冶金, 19 (1972) 67
2. 鈴木, 徳本 : 粉體および粉末冶金, 32 (1985) 152
3. 林, 福家, 鈴木 : 粉體および粉末冶金, 19 (1972) 106
4. S. K. Bhaumik, G. S. Upadhyaya, M. L. Vaidya : Materials Science and Technology, 7 (1991) 723
5. E. Lardner : Powder Metallurgy, 13 (1970) 394
6. 鈴木, 林, 山本, 三宅 : 粉體および粉末冶金, 21 (1975) 222
7. H. Suzuki and H. Kubota : Planseeber. Pulvermet., 14 (1966) 96