

농도기울기를 갖는 초경합금/철 혼합분말 성형체의 진공소결시의 미세조직 변화

양성철 · 박종구*

만도기계 중앙연구소 재료연구실,
*한국과학기술연구원 세라믹스연구부 세라믹공정센터

Microstructure Evolution in the Layered (WC-Co)/Fe Powder Compacts with a Composition Gradient during Vacuum Sintering

Sung-Chul Yang and Jong-Ku Park*

R&D Center, Mando Machinery Corporation, 95 Dukso, Namyangju,
Kyunggi, 472-900, Korea

Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology,
P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received October 30, 1996)

ABSTRACT The microstructure evolution during sintering of a compact being composed of three layers of (WC-15%Co)/Fe powder mixture with different Fe contents has been observed. The Fe contents in the respective (WC-15%Co)/Fe layers were varied by 20%, 50%, and 90% in sequence by volume from a top layer to a bottom layer. The sintering temperatures and times were varied from 1100°C to 1250°C and from 1 h to 4 h. The compact layer was not densified below 1200°C in 4 h. Appropriate sintering temperature and time conditions for making a multi-layered hard metal compact were determined as 1250°C and 3 h, respectively.

1. 서 론

최근 산업의 빠른 발전 이면에는 특성이 우수한 재료들의 개발이 있었다는 것은 잘 알려진 사실이다. 산업의 고도화와 더불어 더욱더 성능이 우수한 재료들을 필요로 하게 되었다. 그러나 요구되는 재료의 물성이 점점 높아지면서 단일재료로서는 이를 만족시킬 수 없게 되었기 때문에 이종재료간의 다양한 복합재료들이 개발되어 사용되고 있다.

여러 형태의 복합재료들이 개발되었으나 특성이 판이하게 다른 이종재료간의 복합재료의 경우, 그 계면에서 물성이 급격하게 달라지는 문제점 때문에 각 재료의 우수한 물성만을 이용하는데 한계가 있어왔다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 이종재료간의 계면을 폭넓게 조절하여 한쪽 재료의 물성이 다른쪽 재

료의 물성에 연속적으로 접근할 수 있도록 디자인된 재료가 개발되었다.¹⁾ 이른바 경사기능재료(functionally gradient materials(FGM))가 그것이다. 특히 FGM은 상반되는 물성을 갖는 두 재료의 장점만을 동시에 이용하는데 필수적인 기술이라 할 수 있다. 인성이 강한 금속소재 위에 여러 층의 완충역할을 하는 중간층을 두고 경도가 높거나 열전도율이 낮은 세라믹층을 코팅한 재료를 예로 들 수 있다.²⁾

본 연구에서는 강(steel)의 표면에 분말야금법으로 내마모성이 강한 초경합금을 입히기 위한 방법의 가능성을 찾기 위한 시도중의 하나로 조성을 순차적으로 변화시킨 초경합금층을 형성시키기 위한 조건들을 조사하였다. 소결중 분말성형층의 미세조직 및 경도 변화를 측정하고 결함이 없는 소결층을 제조하는데 필요한 변수들을 조사하였다.

실험은 습식으로 72 시간 동안 볼 밀링한 초경합금 분말(WC-15wt.%Co)과 순철(Fe) 분말을 사용하여 행하였다. WC 분말은 대한중석(주)의 것으로 평균 입경이 2.4 μm이었으며 Co 분말은 Hermann C. Stark사의 것으로 평균 입경이 2.0 μm이었다. Fe 분말은 Aldrich Chemical사의 것으로 평균 입경이 10 μm이었다. 밀링된 초경합금 분말과 Fe 분말을 조성에 맞게 습식으로 혼합(slurry mixing)한 다음 건조된 분말을 원통형 금형에 투입하여 성형하였다. 소결합금층은 각기 다른 조성을 갖는 세 개의 층으로 구성되어 있으며 각 층의 조성이 표 1에 제시되어 있다. 분말의 충전은 셋째층 조성의 분말을 먼저 금형속에 채우고 그 윗면을 평탄하게 한 다음 아래쪽 편치를 이랫쪽으로 이동시키고 그 위에 다음 조성의 분말을 채우는 방법으로 행하였다(성형체의 윗표면으로부터 아랫면으로의 순서에 따라 첫째층, 둘째층, 셋째층으로 나타냄). 최종 충전이 끝난 상태에서 250 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형체는 진공중에서 1100℃, 1200℃, 125℃에서 1 내지 4 시간 동안 각각 소결하였다. 승온속도는 10℃/min였고 800℃에서 분말성형체의 탈가스처리를 위해 1시간 유지한 후 다시 소결 온도까지 승온하였다. 소결된 성형체를 수직으로 절단한 후 절단면을 연마하였다. 광학현미경으로 소결체의 미세조직을 관찰하였으며 단면상의 각 소결층에서 비커스경도를 측정하였다(하중 1 kg). 또한 EDS 분석을 이용하여 소결체 단면상의 각 부분에서 텅스텐 성분의 분포변화를 조사하였다.

1.1. 초경합금 소결층의 미세조직 변화

그림 1 및 그림 2는 각각 1100℃, 1250℃에서 1 내지 3 시간 동안 소결된 시편의 단면미세조직을 보여 준다. 1100℃(그림 1(a-c))에서 소결된 시편에서는 아직도 조성이 다른 소결층간에 계면이 존재하고 있음이 관찰된다. 그림 1(b)에서 정사각형의 검은 색 자국은 비커스경도를 측정한 압흔들이다. 이는 이 온도에서는 각 층간에 확산이 충분히 활발하지 않았음을 의

미한다. 압흔의 크기가 작은 사진의 왼쪽이 80(WC-Co)/20Fe 층이고 오른쪽이 10(WC-Co)/90Fe 층이다.

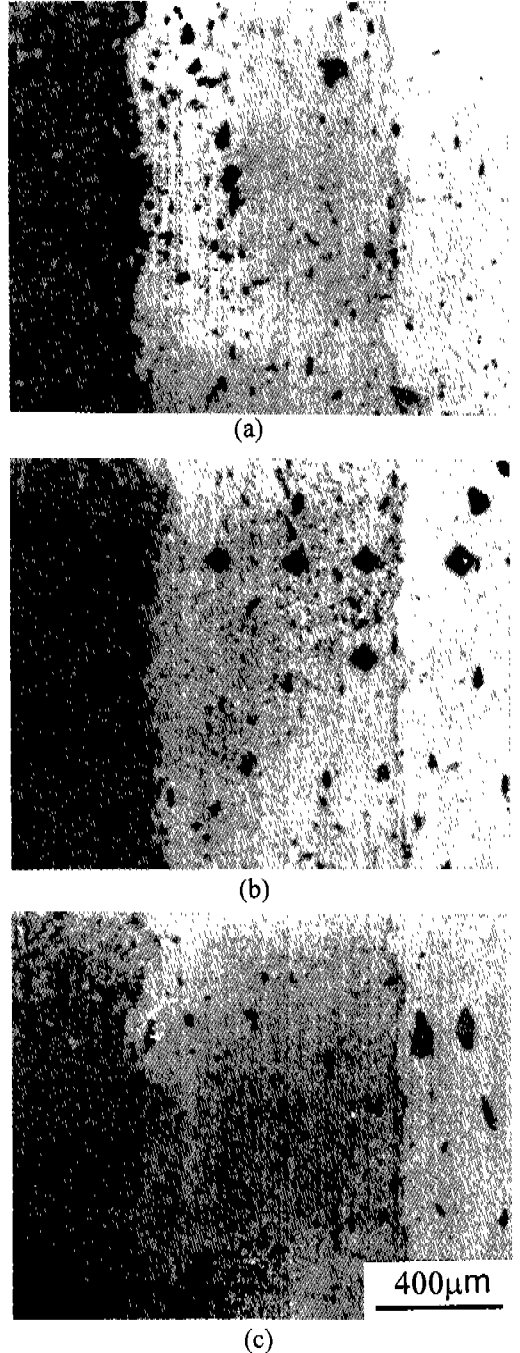
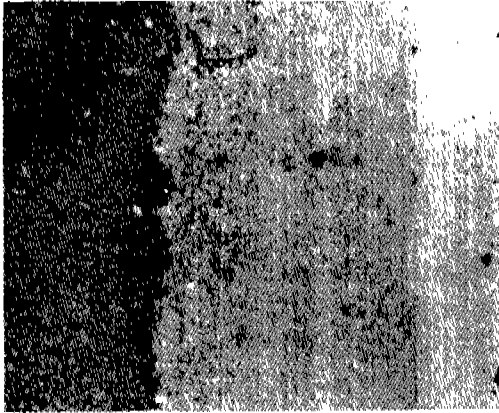


Table 1. The Compositions of each layer in a 3-layer (WC-Co)/Fe compact(vol.%)

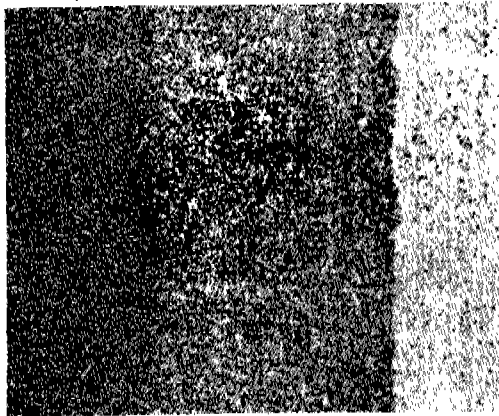
layer	1st	2nd	3 ^a
composition	80(WC-Co)/20Fe	50(WC-Co)/50Fe	10(WC-Co)/90Fe

*WC-Co 합금의 조성은 WC-15wt.%임.

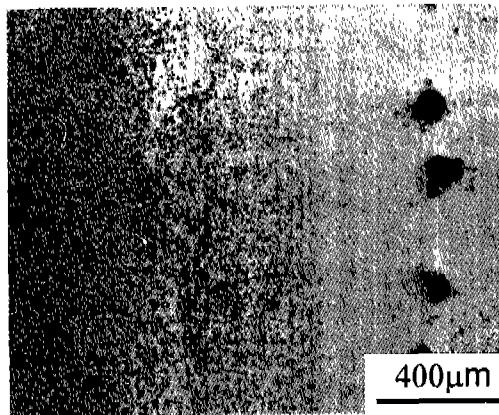
Fig. 1. Optical micrographs of the cross-sections of three-layered compacts sintered at 1100(C for various times : (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.



(a)



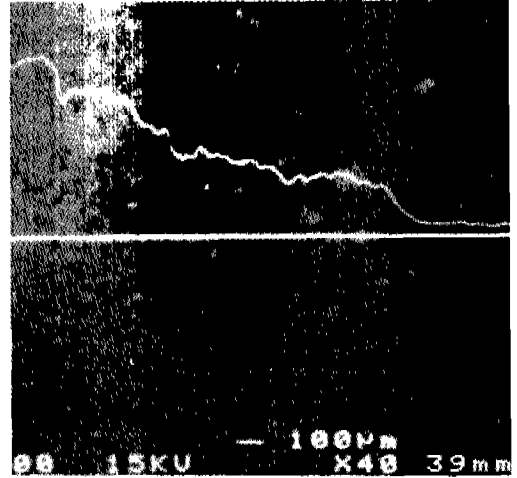
(b)



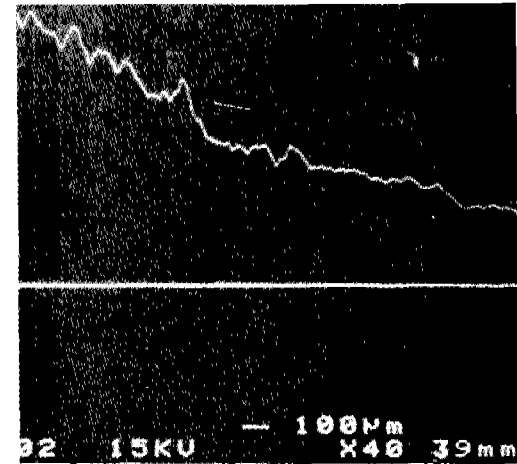
(c)

Fig. 2. Optical micrographs of the cross-sections of three-layered compacts sintered at 1250°C for various times: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.

이러한 각 층간의 뚜렷한 계면은 1200°C에서도 나타났었다. 1250°C에서 소결한 시편(그림 2(a-c))에서는 소



(a)



(b)

Fig. 3. EDS line scanning of tungsten in the vertical direction of three-layered compacts sintered at 1250°C for (a) 1 h and (b) 4 h.

결시간이 경과함에 따라 계면이 없어지고 미세조직이 균일하게 변해감을 볼 수 있다. 2 시간 소결한 시편(b)에서는 첫째층과 둘째층 사이의 계면이 사라지고, 3 시간 소결한 시편(c)에서는 첫째층과 둘째층 사이에서 기공이 발생하였다. 이 기공은 초경합금 부분으로부터 철 분말입자로의 탄소원자 확산에 따라 생기는 철 분말의 용융에 의한 것으로 판단된다. 철중의 탄소량이 약 2.5wt.% 이상 되면 액상의 형성온도가 1250°C 이하로 낮아지기 때문이다.³⁾ 그림 3은 1250°C에서 1

내지 4시간 동안 소결한 소결체의 단면에서 측정된 텅스텐 성분의 분포를 보여준다. 1시간 동안 소결한 시편(a)에서는 텅스텐 성분의 차이가 각 층간의 계면에서 존재하고 있으며 4시간 동안 소결한 시편(b)에서는 확산에 의해 텅스텐 성분의 분포가 완만해진 것을 알 수 있다. 이렇게 확산에 의해 텅스텐 성분이 변화한 거리는 철중에서의 텅스텐 원자의 확산거리보다는 약 100배 정도로 더 크고⁴⁾ 액상금속내에서의 텅스텐 원자의 확산거리^{5,6)}의 약 1/100배 정도로 작다. 따라서 각 층간에 생기는 텅스텐 성분의 확산은 체 확산이나 액상을 통한 확산에 의한 것일 가능성보다는 소결되는 분말입자 표면을 통한 표면확산에 의한 것일 가능성이 높다. 연속적인 조성구배를 갖는 초경합금 소결층을 형성시키기 위해서는 조성이 다른 초경합금 층의 수 및 각 층의 두께, 소결온도 및 소결시간의 선택이 중요하다는 것을 알 수 있었다.

1.2. 초경합금 소결층의 경도 변화

각 소결온도에서 소결시간의 변화에 따른 각 층에 있어서의 비커스경도값의 변화가 그림 4에 제시되어 있다. 그림 4(a)는 소결온도 및 소결시간의 변화에 따른 첫째층의 경도변화를 나타내는 그래프이다. 소결온도가 1100°C에서 1250°C로 높아짐에 따라 첫째층의 경도값은 전체적으로 증가하였다. 1200°C까지는 소결시간의 경과에 따른 경도값의 변화는 없었으며 1250°C에서는 소결시간이 경과됨에 따라 경도값이 급격하게 증가하였다. 그림 4(b)는 둘째층의 경도변화를 나타내는 그래프이다. 소결온도에 관계없이 소결초기(1시간)에는 비슷한 경도값을 나타내었다. 1200°C 이하의 온도에서는 소결시간의 경과에 따라 경도가 거의 증가하지 않았으나 1250°C에서는 소결시간의 증가와 함께 경도값이 빠르게 증가하였다. 반면에 셋째층에서의 경도변화를 나타내는 그림 4(c)에서도 비슷한 경향이 나타났으나 3 시간 이후의 소결시간에서는 오히려 경도값이 낮아지는 경향을 나타내었다.

그림 4에서 각 소결층에서 초경합금 분말의 상대적인 분율이 증가함에 따라 높은 경도값을 나타내었다. 이는 첫째층에서 셋째층으로 갈수록 경도가 높은 탄화텅스텐(WC)의 분율이 감소하기 때문이다. 또 소결 온도로는 1250°C가 적합함을 알 수 있었다. 왜냐하면 1200°C 이하의 온도에서는 소결시간이 경과하여도 경도값의 변화가 없었는데 이는 소결시간이 경과하여도

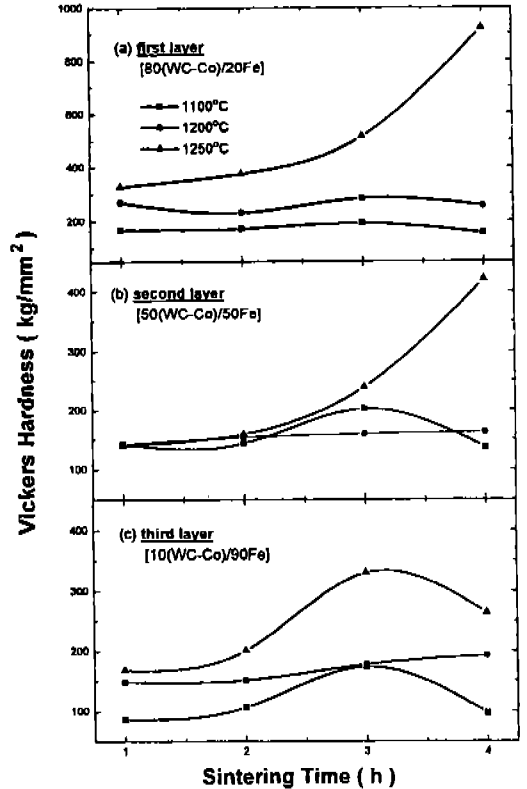


Fig. 4. Variations of the Vickers hardness on each layer in the sintered three-layered compacts with sintering temperatures and times: (a) first layer, (b) second layer, (c) third layer.

분말성형층의 치밀화가 거의 진행되지 않는다는 것을 뜻하기 때문이다. 셋째층에서 3 시간 이상 소결하는 경우에 소결층의 경도가 감소하는 것은 상대적으로 많은 Fe 분말 내부로의 탄소 및 텅스텐의 확산고용에 따른 WC 입자의 분해 때문으로 생각된다. 따라서 적정 소결시간으로는 약 3 시간을 선택할 수 있었다.

WC-15wt.%Co 초경합금 분말에 Fe 분말을 부피비로 각각 20%, 50%, 90% 첨가한 혼합분말이 성형된 세 층 구조의 성형체를 진공소결하여 얻은 결과는 다음과 같았다.

1) 충분한 정도의 경도를 갖는 소결층을 얻기 위해서는 소결온도가 1250°C 이상이 되어야 함을 확인하였다. 1200°C 이하의 온도에서는 소결시간이 경과하여도 각 층의 경도값이 거의 증가하지 않았다.

2) WC 입자에 의한 경도상승을 얻기 위해서는 탄소성분의 손실에 따른 WC 입자의 분해를 막기 위하

여 소결시간을 3시간 이내로 조절하는 것이 필요하다.

3) 확산에 의해 성형층간의 조성차를 줄여서 연속적인 농도기울기를 갖도록 하기 위해서는 1250℃에서 2시간 동안 소결하는 것이 필요하였다. 소결시간이 과도하게 길어지면 철 분말 내부로의 탄소 확산이 일어나 액상이 형성되고 국부적으로 기공이 발생하였다.

참 고 문 헌

1. R. Watanabe and A. Kawasaki: J. Japan Soc. Powder and Powder Metall., **39** (1992) 279-286.
2. T. N. McKechnie, E. H. Richardson, and R. D. Watson: Advances in Thermal Spray Science & Technology, Proc. 8th National Thermal Spray Conference, C. C. Berndt and S. Sampath(Eds.), ASM International, Metal Park, OH (1995) 737-742.
3. E. A. Brandes(Ed.): *Smithells Metals Reference Book* 6th Ed., Butterworth & Co Ltd., London, UK (1983) 11-143.
4. V. Srikrishnan and P. J. Ficalora: Metall. Trans., **6A** (1975) 2095-2102.
5. Ling Yang, M. T. Simnad and G. Derge: J. Metals, (1956) 1577-1580.
6. H. S. Wang and Y. P. Gupta: Acta metall., **16** (1968) 53-59.