

HIP처리한 초미립 WC-(5~20) mass% Co 초경 합금의 미세조직과 기계적 성질

이승원 · 이완재
한양대학교 금속재료공학과

Microstructures and Mechanical Properties of HIPed Submicron WC-(5~20) mass% Co Cemented Carbides

Seung-Won Yi and Wan-Jae Lee

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

(Received December 8, 1998)

Abstract The microstructures and mechanical properties of submicron WC-Co cemented carbides were investigated in relation to cobalt content. To inhibit the WC grain growth during sintering, VC was added as an inhibitor in each alloy with 3 mass% to the cobalt content. The WC-(5, 8, 10, 15, 20) mass% Co compacts were sintered at 1400°C for 30 min in vacuum. Some of WC-(5, 8, 10) mass% Co sintered compacts were HIPed with 120 atm at 1300°C for 1 hr. The shrinkages of all HIPed alloys were increased without depending on the cobalt contents and the sintered densities of them. The relative densities of the alloys were increased with the cobalt content and HIPing. The less the cobalt content, the larger the WC grain. Many contiguities of WC grains were found in WC-5 mass% Co alloy. The sizes and numbers of pores in the alloys were decreased by HIPing. And also the strength and the hardness of each alloy were increased. The maximum hardness was about 18.95 GPa in the WC-5 mass% Co alloy HIPed and the maximum transverse-rupture strength (T.R.S.) 3.2 GPa in the WC-20 mass% Co alloy sintered.

1. 서 론

일반적으로 절삭공구 및 내마모공구 등의 소재로 사용되는 WC-Co계 초경합금의 기계적 성질 중 경도와 강도는 매우 중요하다. 초경합금의 강도는 합금내의 결합의 종류, 크기 및 위치에 크게 의존한다.¹⁾ 결합의 종류로는 기공(pore), 조대 WC입자, 결합상의 응집(Co-pool) 그리고 불순물의 편석 등^{1,2)}이 있으며, 초경합금의 강도에 영향을 미친다.^{3,4)}

초미립(submicron) WC-Co 초경합금은 강도와 경도 그리고 인성이 동시에 향상되어 고강도, 고경도, 고내마모성의 특성을 얻을 수 있다고 알려져 있다.^{3,4)} 그러나, 초미립 WC 입자는 비표면적이 매우 커서 취급시 산화나 이물질에 의한 오염 등이 되기 쉬운 뿐만 아니라 또 분말 상호간의 마찰력이 커서 성형성이

나쁜 단점이 있다. 그리고 소결시에는 초미립 WC 입자의 성장 속도가 매우 빨라 조대화 되기 쉽고, 이상 조대입자도 생성되어 합금의 기계적 성질을 저하시키는 요인으로 작용한다.^{5,6)} 따라서 소결중 WC 입자의 성장을 억제하기 위하여 VC, Cr₃C₂, TaC, TiC, Mo₂C 등의 탄화물을 소량 첨가하고,^{3,7,8)} WC 입자의 응집체와 조대한 Co 분말에 의한 미세기공이나 결합 상응집이 생성되지 않도록 충분한 분쇄와 균일한 혼합을 행하고 있다.⁹⁾

저자 등은 초미립 WC-10 mass% Co 초경합금에 VC, Cr₃C₂, TaC 등 탄화물을 소량 첨가하여 미세조직과 기계적 성질을 조사하였다.^{10,11)} 그 결과 VC가 WC 입자성장 억제 효과가 가장 우수하였으며, 이들 초경합금의 강도는 소결체 내부의 기공으로 인하여 비교적 낮았으나 HIP처리를 행하면 크게 향상되었다.

본 연구에서는 약 0.5 μm 인 WC분말에 결합상인 Co량을 5, 8, 10, 15, 20 mass%로 변화시키고, WC 입자 성장을 억제하기 위하여 Co량에 대하여 VC를 3 mass%로 일정하게 첨가한 WC-Co 초경합금(각 합금조성 중 VC량은 각각 다름)에 대하여 미세조직과 기계적 성질을 Co량과의 관계로 비교 검토하였다. 그리고 Co량이 적은 5, 8, 10 mass% 합금에 대하여는 소결 후에 HIP처리를 행하여 그 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

원료분말로 WC(평균입도 약 0.54 μm , 대한중석사제)와 Co(약 1.45 μm , MHO사제)분말, 그리고 WC입자성장 억제제로 VC(평균입도 약 1.5 μm)를 사용하여 WC-(5, 8, 10, 15, 20) mass% Co(이하 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co로 칭함)조성이 되도록 배합하였다. WC 입자 성장 억제제인 VC는 Co량에 대하여 3 mass%로 일정비가 되도록 첨가하였다. 각 배합조성을 표 1에 제시하였다. 이들 배합분말을 유성볼밀기(Planetary Mill, Fritz사제)에서 5Co, 8Co, 10Co 조성은 10시간, 그리고 15Co, 20Co 조성은 3시간 습식으로 볼밀한 후 진공 건조하였다. 이들 혼합분말을 압력 100 MPa로 가압하여 성형체[30(L) \times 6(T) \times 10(W)mm³]를 제조하였다. 소결은 1400 $^{\circ}$ C에서 진공도 4~5 \times 10⁻² torr로 유지하면서 30분 동안 행하였다. 이들 소결체 중 5Co, 8Co, 10Co 조성의 시편은 1300 $^{\circ}$ C에서 60분간 120 기압으로 HIP처리를 하였다. 이들 시편에 대하여 길이방향 수축률, 밀도를 측정하고, SEM으로 조직을 관찰하여 Fullman의 식¹²⁾에 의하여 WC입자 크기를 구하였으며, XRD로 결합상(Co의 γ -phase)의 격자정수를 측정하였다. 그리고 합금탄소량은 탄소·유황분석기(Leco사제)로 측정하였다. 기계적 성질로는 비커스경도(하중 20 Kg)를 측정하고, JIS(B-4140) 규격에 의한 항절력 강도를 구하였다.

Table 1. The compositions of alloys (mass%)

Component	WC+C	Co	VC
Specimen			
5Co	94.85	5	0.15
8Co	91.76	8	0.24
10Co	89.70	10	0.30
15Co	84.55	15	0.45
20Co	79.40	20	0.60

3. 실험결과 및 고찰

우선 혼합분말을 100 MPa로 성형한 성형체의 상대밀도를 그림 1에 나타내었다. 성형체의 상대밀도는 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co가 각각 42.2%, 42.0%, 42.05%, 42.4%, 43.5%로 8Co가 가장 낮고 Co량이 증가함에 높아졌다. 이와 같이 성형체의 상대밀도가 Co량이 증가할수록 높아진 것은 15Co와 20Co가 5Co, 8Co, 10Co보다 볼밀 시간이 7시간 정도 짧아 WC입자의 분쇄와 Co입자의 가공경화가 적게되어 성형시 WC분말의 마찰계수가 낮고, 소성변형이 보다 용이한 연질 Co분말의 체적비가 증가하여 일정 압력 하에서 압축성이 좋았기 때문이라고 생각된다. 그리고 5Co가 8Co보다 상대밀도가 약간 높은 것은 볼밀 중 WC 입자의 분쇄로 미립자가 많이 발생하여 입도 분포가 변화되었기 때문이라고 생각된다.

소결체의 길이방향 수축률($\Delta L/L$)을 Co량과의 관

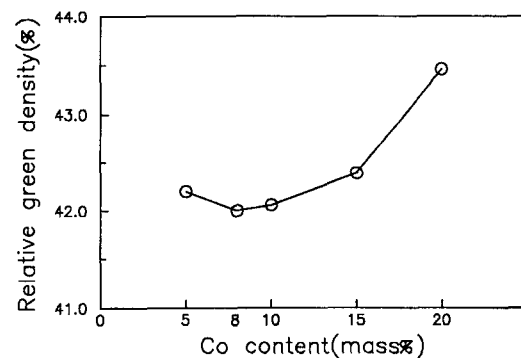


Fig. 1. Relative green density of submicron WC-Co green compacts with different cobalt content.

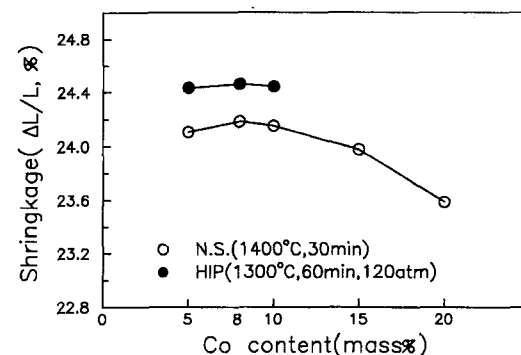


Fig. 2. Linear shrinkage of submicron WC-Co alloys with different cobalt content.

계로 그림 2에 표시하였다. 소결체의 길이방향 수축률은 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co 합금이 각각 24.1%, 24.19%, 24.15%, 24.0%, 23.59%로 8Co 합금이 가장 높았고, Co량이 많을 수록 감소하여 20Co 합금이 가장 낮게 나타났다. 이는 그림 1에서 성형체의 상대밀도가 가장 낮은 8Co과 가장 높은 20Co의 소결 후 각각 최고와 최저 수축률을 나타낸 것은 소결시에 액상이 WC입자 사이를 습윤하면서 모세관력(capillary force)에 의하여 WC입자를 끌어당겨 입자간 거리를 좁혀주어 치밀화가 일어나므로 Co량이 많을 수록 액상의 체적비가 높아져 WC 입자간 공간, 즉 기공을 충분히 채워줄 수 있기 때문에 성형체의 상대밀도가 높을수록 기공률이 낮아 수축할 수 있는 공간이 상대적으로 작기 때문이라고 생각된다. HIP 처리한 5Co, 8Co, 10Co의 경우는 수축률이 약 0.2% 정도 상승하였으며, 이는 소결체 내의 기공이 HIP 처리로 약간 소멸되었다는 것을 의미한다.

다음으로 소결체의 상대밀도와 Co량과의 관계를 그림 3에 표시하였다. 소결체의 상대밀도는 5Co에서 98.0%부터 20Co에서 99.77%로 Co량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 상승하였다. 특히 15Co와 20Co에서 99%이상의 높은 상대밀도를 얻었다. 이는 Co량이 많아 액상의 체적비가 높아지면 습윤으로 기공을 충전하기가 보다 용이하기 때문이라고 생각된다.

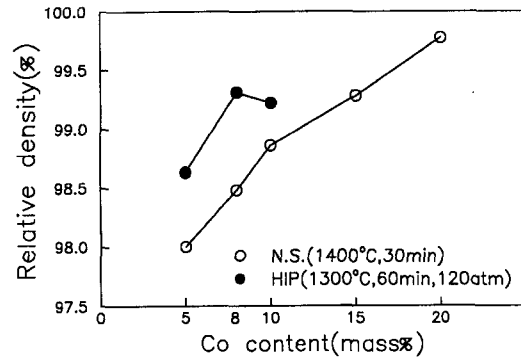


Fig. 3. Relative density of submicron WC-Co alloys with different cobalt content.

따라서 HIP처리는 소결체의 상대밀도가 99% 이상인 15Co와 20Co를 제외하고 5Co, 8Co, 10Co만 행한 결과 상대밀도는 각각 98.63%, 99.34%, 99.22%로 약 1.0~0.4% 상승하였다. 어느 경우나 HIP처리로 상대 밀도 100%까지 도달하지 못하였다. 이는 외부의 정수압이 내부로 전달되는 과정에서 WC입자의 골격구조(skeleton)가 내부로의 압력전달을 급격히 감소시키고, 또 액상의 체적비가 낮으면 WC골격구조내의 공간을 충분히 채워주지 못하였기 때문이라고 생각된다. HIP처리효과에 있어서 상대밀도의 증가는 8Co가 약 1%로 가장 높고 5Co가 약 0.6% 그리고

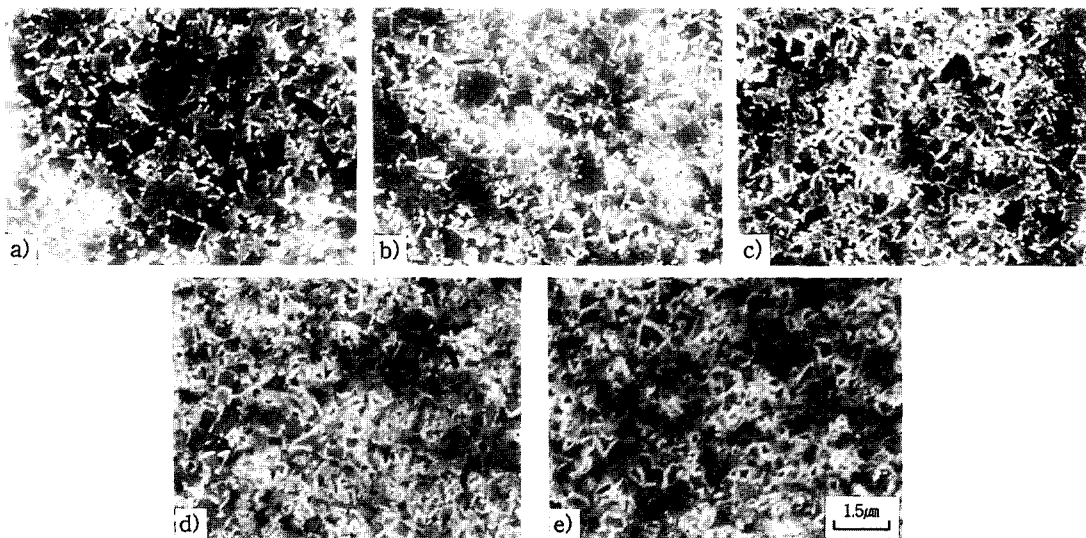


Fig. 4. SEM microstructures of submicron WC-(5~20) mass% Co alloys sintered at 1400 °C for 30min. in vacuum. a) 5 mass% Co, b) 8 mass% Co, c) 10 mass% Co, d) 15 mass% Co, e) 20 mass% Co.

10Co에서 약 0.4%로 5Co가 8Co 보다 낮게 나타났다. 이는 소결체의 기공률은 5Co가 8Co보다 더 높으나 WC입자에 의한 골격구조는 5Co가 8Co보다 더 치밀해져서 압력전달이 방해되어 본 실험의 HIP 처리(120 atm, 1300°C, 30 min)조건에서는 8Co가 수축이 많이 일어났으나 더 높은 압력과 온도에서 HIP처리를 행한다면 모든 합금에서 상대밀도 100%에 도달할 수 있으며 또한 5Co가 최대 수축률을 나타낼 것으로 생각된다.

각 소결체의 미세조직을 SEM으로 관찰하여 그림 4에 나타내었다. 조직상에는 입자성장억제제로 첨가한 VC입자는 발견되지 않았으므로 소결시 액상 중에 전부 용해되어 고용되었다고 생각된다. 모든 합금에서 WC의 평균입도는 약 0.5~0.7 μm 범위로 미세하였다. WC 원료분말의 평균입도가 약 0.54 μm 이고 불밀 중에 분쇄되어 더욱 미세화 되었다는 점을 고려하여도 소결시에 입자 성장은 미미하였다고 생각된다. 이는 입자성장 억제제로 첨가한 미량의 VC와 WC 원료분말에 0.8% 함유된 Cr이 소결 중에 WC 입자성장을 충분히 억제하였기 때문이라고 생각된다. 조직사진 중에 Co량이 적은 5Co와 8Co에서 다소 큰 WC 입자들이 관찰되었는데, 이는 Co량이 적을수록 WC 입자들이 상호 접촉될 확률이 높고, 입자간 고상 소결이 일어나며, 또 액상의 두께도 얇아 원자의 확산거리가 짧아 WC입자의 성장이 보다 용이하였기 때문이라 생각된다.

그림 5에는 1300°C에서 120 기압으로 60분간 HIP 처리한 합금의 조직을 표시하였다. 소결만 행한 5Co, 8Co, 10Co 합금에서는 조직중에 미세한 기공이 관찰되지만, HIP처리하면 내부의 기공이 현격히 줄어들어 8Co, 10Co 합금에서는 기공이 전혀 관찰되지 않았지만, 5Co 합금에서는 다소 큰 기공이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 액상량이 적으면 상기 HIP처리 조건으로는 압력과 온도가 낮아서 기공을 완전히 소멸시키지 못하였다고 판단되었다. 15Co와 20Co 합금은 소결 만으로도 기공이 없는 치밀한 조직을 얻을 수 있어서 HIP 처리는 생략하였지만, 만약 HIP 처리를 행하였어도 조직은 소결체와 유사할 것으로 추정된다. 이들 소결체 조직(그림 4)과 HIP 처리조직(그림 5)에서 5Co, 8Co, 10Co 각 합금의 WC입자 크기를 비교한 결과 거의 차이가 없었으며, 이는 HIP처리 중에 입자성장은 거의 일어나지 않았다고 판단되었

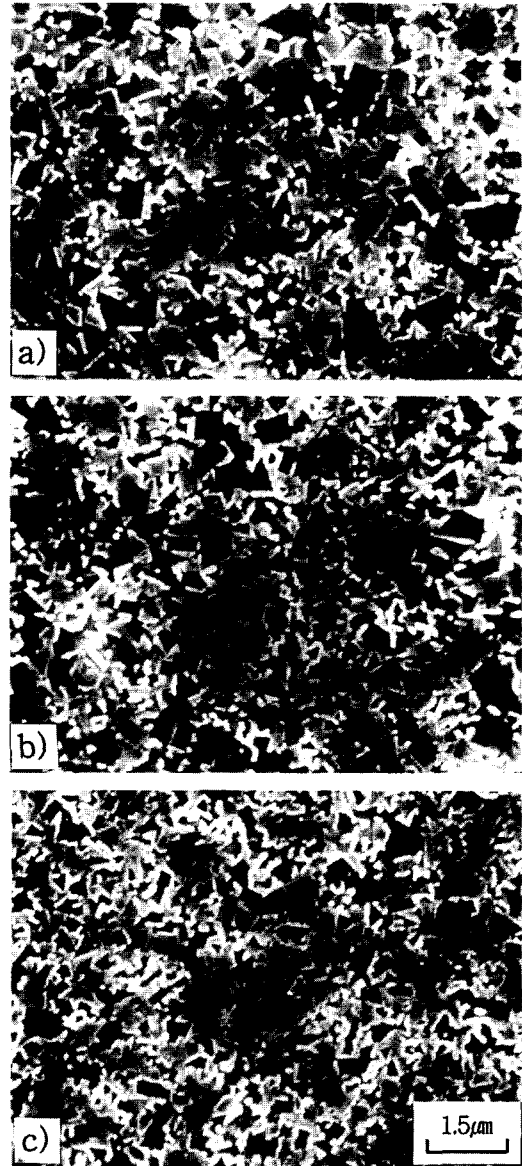


Fig. 5. SEM microstructures of submicron WC-(5-10) mass%Co alloys sintered at 1400°C for 30min. in vacuum and HIP at 1300°C for 60min. a) 5 mass% Co, b) 8 mass% Co, c) 10 mass% Co.

다. 다음은 결합상인 Co(γ -phase)의 (311)면의 회절각(2 θ)을 측정하여 격자정수를 구하여 그림 6에 표시하였다. 결합상(Co)의 격자정수는 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co 합금에서 각각 0.3572 nm, 0.3571 nm, 0.3562 nm, 0.3562 nm, 0.3568 nm이었다. HIP처리 합금의 격자정수는 5Co, 8Co, 10Co 합금의 경우 각

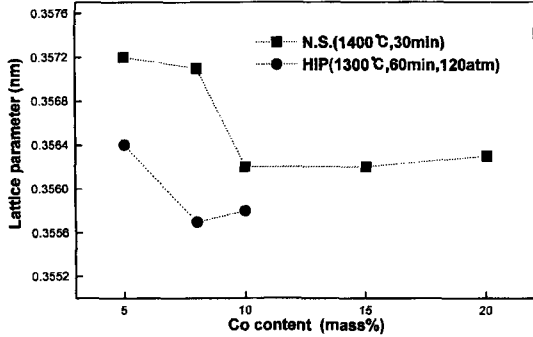


Fig. 6. Lattice parameters of γ -phase of submicron WC-Co alloys with different cobalt content.

각 0.3564 nm, 0.3557 nm, 0.3558 nm를 나타내어, HIP처리로 다소 감소하였다. 이러한 결합상의 격자정수의 변화는 林 등¹³⁾이 결합상(Co)중에, W, V, Cr은 치환형으로, C는 침입형으로 고용되며, 치환형과 침입형원소의 고용량은 상대적인 관계가 있으며, 결합상중에 탄소가 많이 고용되면 W, V, Cr이 상대적으로 적게 고용된다는 결과를 고려하면 격자정수는 탄소량과 밀접한 관계가 있으며, 상기 격자정수값은 각각의 합금이 건전상영역 내에 존재한다는 것을 의미한다.

그림 7에는 각 합금의 탄소량을 분석하여 Co 량으로 환산한 탄소량과 Co량과의 관계를 표시하였다. 탄소량은 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co 합금에서 각각 6.16%, 6.10%, 6.08%, 6.00%, 5.85%로 Co량이 증가할수록 낮아졌으며, HIP처리한 경우에는 5Co, 8Co, 10Co 합금에서 각각 6.02%, 5.98%, 5.90%로 낮아졌다. 이를 그림 6의 결합상의 격자정수와 비교하면 탄소량이 적을수록 격자정수는 낮아졌다. 이와

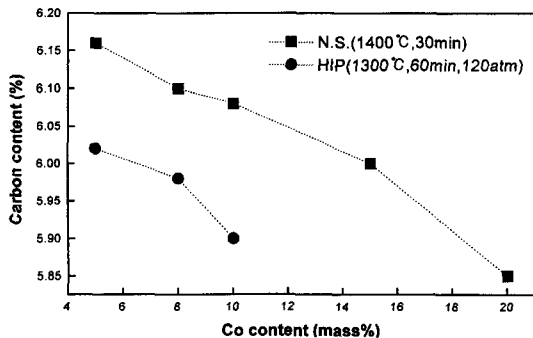


Fig. 7. Carbon content in WC particle of submicron WC-Co alloys with different cobalt content.

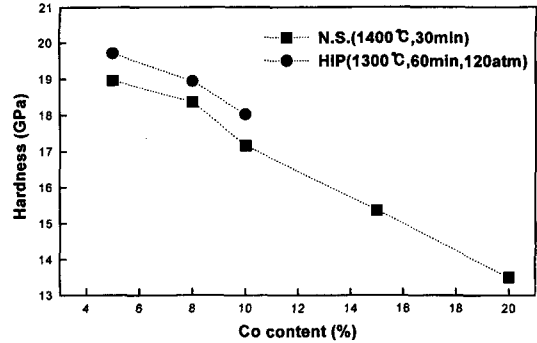


Fig. 8. Vickers hardness of submicron WC-Co alloys with different cobalt content.

같은 결과는 鈴木 등¹¹⁾은 Co량이 증가할수록 건전상영역이 저탄소 측으로 확장되어 합금의 탄소량 조절이 보다 용이해진다는 결과와 잘 일치하며, 상기 탄소량은 건전상 영역에 존재하였다. 그리고 HIP처리로 탄소량이 약 0.2% 정도 낮아진 것은 HIP처리중 분위기에 의하여 탈탄이 일어났기 때문이라고 생각된다.

다음은 소결체의 기계적 성질로 Vickers경도를 하중 20 kg으로 측정된 결과를 그림 8에 나타내었다. 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co합금의 경도는 각각 18.95, 18.36, 17.16, 15.36, 13.5 GPa로 Co량이 증가할수록 낮아졌다. 이는 Co량이 증가하면 단위 체적당 연질상의 체적이 상대적으로 증가하기 때문에 합금의 경도는 낮아졌다. 결합상의 경도는 Co중에 W, V, Cr, C등의 고용되어 강화되고, 경질의 WC입자 사이의 결합상의 두께가 얇아질수록 소성변형이 억제되어 경도가 상승되므로 Co량이 적을수록 경도가 높아졌다고 생각된다. HIP처리한 5Co, 8Co, 10Co합금의 경도는 각각 19.71, 18.93, 18.02 GPa로 소결체 보다 증가하였다. 이와 같은 결과는 HIP처리로 미세기공이 감소되고 탄소량이 낮아져 Co중 W, V, Cr의 고용량이 상대적으로 증가하여 소결체의 경도보다 상승한 것으로 생각된다. 일반적으로 초경합금의 경도는 일정한 Co량의 경우에 WC입자가 미세할수록 상승하며, 일정한 크기의 WC입자인 경우는 Co량이 증가할수록 낮아지는데, 이는 WC입자 사이의 결합상의 두께가 합금의 탄성, 소성변형과 깊은 관계가 있기 때문이라고 생각된다.

다음으로 각 합금의 항절력을 Co량과의 관계로 그림 9에 표시하였다. 5Co, 8Co, 10Co, 15Co, 20Co합

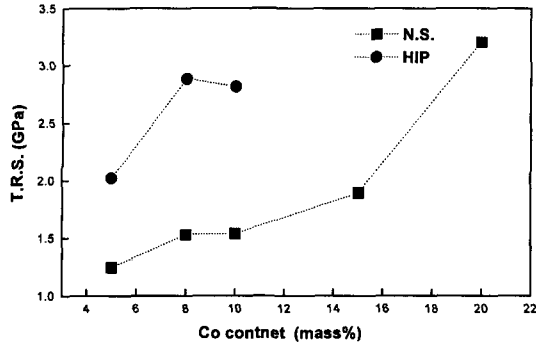


Fig. 9. Transverse-rupture strength (TRS) of submicron WC-Co alloys with different cobalt content.

금의 항절력은 각각 1.24, 1.53, 1.54, 1.89, 3.2 GPa로 Co량의 증가와 함께 크게 증가하였다. HIP처리한 합금의 항절력 역시 Co량에 따라 증가하여 5Co, 8Co, 10Co 합금에서 각각 2.02, 2.88, 2.81 GPa로 소결체보다 약 0.8~1.3 GPa향상되었다. 항절력 시험후 파면을 관찰한 결과 Co량이 적은 합금일 수록 기공(pore)이 파괴의 기원으로 작용하였으나, 20Co합금인 경우 Co의 응집이 파괴근원으로 작용하였다.

그림 10에는 대표적으로 8Co와 20Co합금의 파단면에 나타난 파괴근원을 제시하였다. 8Co합금의 파괴근원은 소결만 행한 시편에서는 조대한 기공(pore)이었으나, HIP처리한 시편에서는 조직중의 조대한 WC입자이었다. 10Co합금의 파괴근원도 8Co합금과 같은 경향을 보였으나, 5Co합금의 경우는 HIP처리를 하였어도 기공이 파괴근원으로 작용하였으며 단지 그 크기가 소결체보다 작았다. 이는 저 Co합금일 수록 HIP처리로 기공을 완전히 제거하기가 어렵다는 것을 알 수 있다. 20Co합금의 경우는 Co량이 많아 HIP처리를 하지 않았지만 파괴근원이 Co가 응집된 부분(Co-pool)으로 나타났다. 이상의 항절력과 파면 관찰로부터 초미립 초경합금의 강도는 소결체 내부의 결합의 크기와 종류에 의하여 크게 영향을 받으며, 특히 Co량이 적은 경우에는 액상량이 상대적으로 적어 소결체 내부에 기공이 크고 많이 존재하며, Co량이 많은 경우는 액상량이 충분하여 기공이 거의 없는 반면 Co응집이 존재하여 합금의 기계적 강도를 저하시키는 요인으로 작용하였다. 또한 HIP처리를 하여 기공이 완전히 제거되면 조대 WC입자가, 작은 기공으로 잔류하면 기공이 파괴근원으로 작용함을 알 수 있었다.

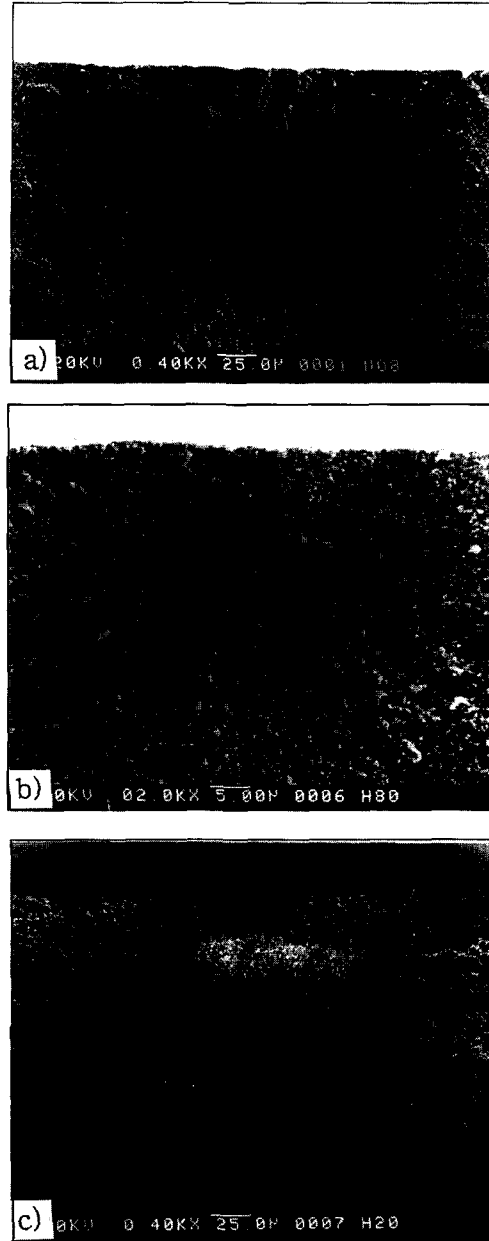


Fig. 10. Fractographs of submicron WC-Co alloys after TRS test. a) 8 mass% Co(N.S.), b) 8 mass% Co(HIP), c) 20 mass% Co(N.S.).

4. 결 론

초미립 WC-(5, 8, 10, 15, 20) mass% Co초경합금에 WC입자의 성장을 억제하고자 VC를 Co량에 대하여 3 mass%로 일정하게 첨가하여 1400℃에서 30

분간 소결하고, 5Co, 8Co, 10Co 합금에 대하여는 1300°C에서 120기압으로 HIP처리를 행하여 각 조성의 합금조직과 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결체의 길이방향 수축율은 약 24%이고 성형체 상대밀도가 낮을수록 높았다. HIP처리를 향하면 내부기공이 감소되어 모든 합금에서 수축률이 약 2% 정도 증가하였다.

2. 소결체의 상대밀도는 5Co합금에서 약 98%이고 20Co합금에서 약 99.77%로 Co량이 증가함에 따라 증가하였다. HIP처리로 각 합금의 상대밀도는 증가하였으며, 5Co, 8Co, 10Co합금에서 각각 98.63%, 99.34%, 99.22%를 나타내었다.

3. 소결체의 WC입자 크기는 0.5~0.7 μm 으로 미세하였으며, Co량이 적은 합금의 경우에는 WC입자의 골격구조가 관찰되었다. HIP처리로 치밀한 조직을 얻을 수 있었으나, Co량이 적은 합금에서는 다소 큰 기공이 관찰되었으며 이는 처리압력이 120기압으로 비교적 낮았기 때문이라고 추측되었다.

4. 결합상(Co)의 격자정수는 Co량이 낮아지고 합금탄소량이 증가할수록 상승하였으며, 모든 합금이 건전상 영역내에 존재하였다. HIP처리로 격자정수는 약간 감소하였다.

5. 소결체의 비커스경도는 Co량이 감소함에 따라 증가하여 5Co합금이 18.95 GPa로 가장 높았으며, HIP처리를 행하면 모든 합금의 경도는 약 0.8 GPa정도 높아졌다.

6. 합금의 항절력은 Co량이 증가할수록 증가하여 20Co합금의 경우 3.2 GPa을 나타내었다. HIP처리로

각 합금의 항절력은 크게 증가하여 5Co, 10Co합금에서 각각 2.02과 2.81 GPa을 나타내었다.

7. 소결체의 항절력 시험 후 파면에 나타난 파괴의 근원은 15Co이하의 합금에서는 기공이었고, 20Co합금에서는 Co응집이었다. HIP처리한 경우 파괴근원은 5Co합금에서는 작은 기공이고, 8Co와 10Co합금에서는 조대한 WC입자이었다.

감사의 글

본 연구는 96년도 한국기계연구원의 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Nordgren, A. Melander: Powder Met., **31** (1988) 189.
2. Chen Mian: Refractory & Hard Mat., **8** (1989) 49.
3. 林, 福家, 鈴木: 粉體および粉末冶金, **19** (1972) 67.
4. 鈴木, 徳木: 粉體および粉末冶金, **32** (1985) 152.
5. 林, 福家, 鈴木: 粉體および粉末冶金, **19** (1972) 106.
6. M. Schreiner, T. Schmitt, E. Lassner, B. Lux: Powder Met. Inter, **16** (1984) 180.
7. S. K. Bhaumik, G. S. Upadhyaya, M. L. Vaidya: Mat. Sci. and Tech., **7** (1991) 723.
8. 鈴木, 林: 粉體および粉末冶金, **27** (1980) 185.
9. E. Lardner: Powder Metallurgy, **13** (1970) 394.
10. 이승원, 이완재: 한국분말야금학회지, **3** (1996) 86.
11. B. K. Kim, G. H. Ha, J. H. Lee and W. J. Lee: PM'94 Powder Metallurgy World Congress, vol. 1 (1994) 161.
12. R. I. Fullman: J. Metals, **5** (1953) 447.
13. 林, 福家, 鈴木: 粉體および粉末冶金, **19** (1972) 67.