

WC/Ni-Si 초경합금의 기계적 성질에 미치는 B₄C의 영향

이길근* · 하국현^a

부경대학교 신소재시스템공학과, ^a한국기계연구원부설재료연구소

Effect of Added B₄C on the Mechanical Properties of WC/Ni-Si Hardmetal

Gil-Geun Lee* and Gook-Hyun Ha^a

Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro,
Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aPowder Technology Department, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondae-ro,
Seongsan-gu, Changwon, Gyeongnam 642-831, Korea

(Received September 13, 2013; Accepted October 23, 2013)

Abstract The effects of B₄C on the mechanical properties of WC/Ni-Si hardmetal were analyzed using sintered bodies comprising WC(70-x wt.%), Ni (28.5 wt.%), Si (1.5 wt.%), and B₄C (x wt.%), where $0 \leq x \leq 1.2$ wt.%. Samples were prepared by a combination of mechanical milling and liquid-phase sintering. Phase and microstructure characterizations were conducted using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, and electron probe X-ray micro analysis. The mechanical properties of the sintered bodies were evaluated by measuring their hardness and transverse rupture strength. The addition of B₄C improved the sinterability of the hardmetals. With increasing B₄C content, their hardness increased, but their transverse rupture strength decreased. The changes of sinterability and mechanical properties were attributed to the alloying reaction between B₄C and the binder metal (Ni, Si).

Keywords: Nickel base hardmetal, Boron carbide, Sintering, Mechanical property

1. 서 론

초경합금은 높은 정도의 탄화물(WC, TiC, TaC, ZrC 등)과 우수한 인성을 가지는 금속(Co, Fe, Ni 등)을 소결을 통하여 결합시킨 합금으로서, 경도와 항절력이 높고 내마모성, 내충격성, 내식성이 우수하여 각종 절삭공구, 내마모/내충격용 공구, 고온/고압부품 등에 사용되고 있다. 특히 WC에 Co를 결합금속으로 사용한 WC/Co계 초경합금이 다른 초경합금에 비하여 기계적 성질이 우수하여 초경합금 공구의 주류를 이루고 있다[1]. 그러나 WC/Co계 초경합금의 결합금속인 Co는 세계적으로 매장량이 충분하지 않으며 지역적으로도 편재되어 있어, 낮은 가격의 안정적인 수급에 문제점을 가지고 있다[2]. 이에 따라 Co를 대체할 수 있는 다른 결합금속에 대한 연구가 진행되어 왔으며, Co를 대체할 가능성이 높은 결합금속의 하나로서 Ni이 주목

되고 있다[3, 4].

WC/Ni계 초경합금은 내산화성, 내열성, 내부식성이 우수한 것으로 알려져 있으며, 비자성 특성을 가지고 있어 성형용 금형소재로 주목을 받고 있다. 또한 철계합금과의 접합특성이 우수하여 내마모, 내부식을 요구하는 기계부품에의 적용이 기대되고 있다[5]. 그러나 WC-Ni계는 WC-Co계에 비하여 고온에서의 낮은 상호고용도와 높은 액상 출현 온도에 의해, 소결시 균질 치밀화를 달성하기 어렵고 WC 입자조대화가 쉽게 일어난다. 따라서 일반적으로 WC/Ni계 초경합금은 WC/Co계 초경합금에 비하여 기계적 성질이 낮은 것으로 알려져 있다[3, 6, 7]. 이러한 WC-Ni계의 낮은 소결성과 WC 입자조대화에 의한 기계적 성질의 저하를 보완하고자 Ni 결합금속에 Si, Ti, Cr 등의 합금원소를 첨가하거나, Cr₃C₂, VC, TaC 등의 탄화물을 첨가하여 소결성을 향상시키고 WC 입자크기 조대화를 억제

*Corresponding Author : Gil-Geun Lee, TEL: +82-51-629-6381, FAX: +82-51-629-6373, E-mail: gglee@pknu.ac.kr

하고자 하는 연구들이 진행되고 있다[5, 8].

본 연구에서는 Ni에 Si이 일정량 첨가된 Ni-Si 합금을 결합금속으로 하는 WC/Ni-Si 초경합금에 탄화물의 일종인 B₄C를 첨가하여 B₄C 첨가에 따른 WC/Ni-Si 초경합금의 소결성과 기계적 성질의 변화를 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

순도 99.9% 이상인 H.C. Strack사의 WC(입자크기 0.8 μm 이하), Ni(입자크기 10 μm 이하), Si(입자크기 10 μm 이하), B₄C(입자크기 1 μm 이하) 분말을 초기원료로 하여, (70-x)wt.%WC-28.5wt.%Ni-1.5wt.%Si-xwt.%B₄C의 목적조성이 되도록 어트리션볼밀을 이용하여 기계적 밀링 방법으로 균일 혼합하였다. 이때 B₄C의 함량은 0~1.2 wt% 변화시켰다. 기계적 밀링은 스테인레스제 밀용기와 초경 볼을 사용하였으며, 볼과 분말의 장입비를 무게비로 10:1로 하여 에탄올 분위기에서 실시하였다. 기계적 밀링 후 건조 처리하여 WC, Ni, Si, B₄C 분말이 균일 혼합된 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말을 60 MPa의 1축 압력으로 성형하여 30 mm × 10 mm × 6 mm의 육면체 모양의 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 graphite를 발열체로 하는 진공로를 사용하여, 10⁻² Torr의 1150°C에서 1시간 동안 소결하였다. 제조된 소결체를 표면 연마 후 밀도(아르키메데스법), 경도(HRA) 및 항절력(JIS B4104)을 각각 측정하였다. 또한 소결체의 단면 경면 연마 시편을 제조하여 X선 회절분석기(Rigaku, D/Max-2200)를 이용하여 소결체의 상(phase)을 분석하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 미세조직(Hitachi, S-2400)과 성분분포(Shimadzu, EPMA-1600)를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 입자크기 약 2 μm 이하로 균일 혼합된 WC-Ni-Si-B₄C계 혼합분말을 사용하여 제조된 소결체의 B₄C 함량에 따른 체적수축률과 밀도의 변화를 나타내었다. 체적수축률은 소결 전후의 성형체와 소결체의 체적을 마이크로미터로 각각 측정하여 평가하였다. 수축률은 B₄C가 첨가되지 않은 경우에는 약 30%를 나타내었으나, B₄C가 0.3 wt% 첨가됨에 따라 급격히 증가하여 약 45%를 나타낸 후 그 이상의 B₄C 첨가의 경우에는 큰 변화 없이 약 45%로 포화되는 경향을 나타내었다. 소결체의 밀도는 B₄C가 첨가되지 않은 경우에 약 9.7 g/cm³을 나타내고, B₄C가 0.3 wt% 첨가됨에 따라 급격히 증가하여 약 12.3 g/cm³을 나타낸 후 그 이상의 B₄C가 첨가됨에 따라 약간 감소하여 B₄C가 1.2wt.% 첨가된 경우에는 약 12 g/cm³를

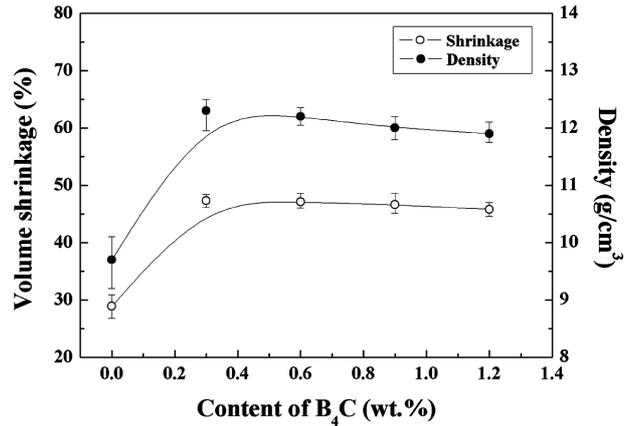


Fig. 1. Changes of volume shrinkage and density with B₄C content of the sintered WC/Ni-Si-B₄C system.

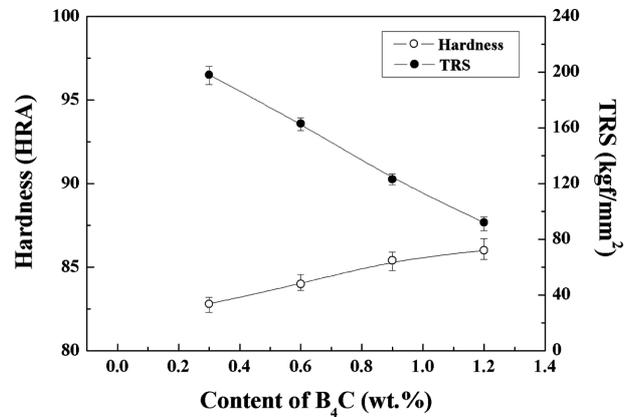


Fig. 2. Changes of hardness and transverse rupture strength with B₄C content of the sintered WC/Ni-Si-B₄C system.

나타내었다. 0.3 wt.% B₄C의 첨가에도 체적수축률과 소결 밀도가 급격히 증가하는 것으로 보아, 첨가된 B₄C는 WC/Ni-Si 초경합금의 소결성을 향상시키는 것을 알 수 있다. 0.3 wt.% 이상 B₄C를 첨가한 경우에 수축률은 포화되거나 소결밀도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 혼합분말 제조시 상대적으로 밀도가 작은 B₄C의 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 높은 WC의 양이 감소하였기 때문으로 판단된다(B₄C 밀도 : 2.52 g/cm³, WC 밀도 : 15.63 g/cm³).

그림 2에 제조된 소결체로부터 측정된 경도와 항절력(transverse rupture strength)의 B₄C 첨가량에 따른 변화를 나타내었다. B₄C가 첨가되지 않은 소결체는 B₄C가 첨가된 소결체에 비하여 상대적으로 소결밀도가 낮아 경도와 항절력 평가에는 제외하였다. 경도는 B₄C의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였고, 항절력은 B₄C의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 혼합분말 제조시 B₄C 첨가량이 증가함에 따라 경질 탄화물인 WC의 함량이 감소하므로, B₄C의 첨가량이 증가할수록 경질상인 WC의 양이 상대적으로 감소하게 된다. 일반적으로 초경

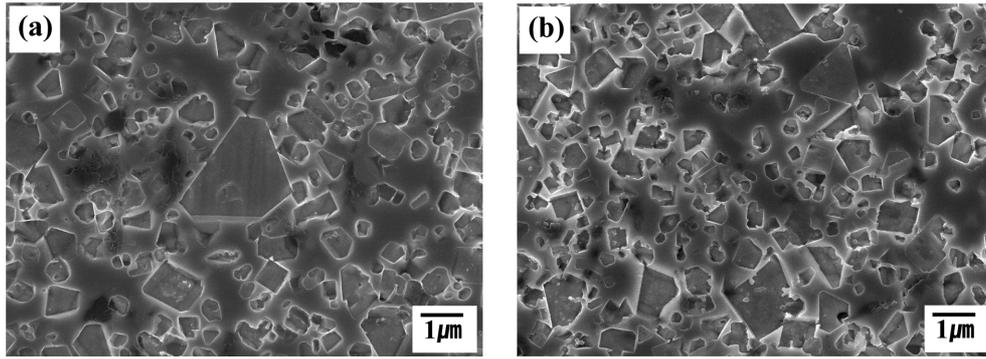


Fig. 3. SEM micrographs of sintered WC/Ni-Si-B₄C systems with B₄C contents of (a) 0.3 wt.% and (b) 0.9 wt.%.

합금에서 경질상인 WC의 양이 감소할수록 경도는 감소하고, 항절력은 증가하는 것으로 알려져 있다[9]. 그러나 본 실험의 경우에는 경질상인 WC의 양이 감소함에도 불구하고 경도가 증가하고 항절력이 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 3에 B₄C가 0.3 wt.%, 0.9 wt.% 첨가된 소결체의 경면 연마면의 SEM 관찰 결과를 나타내었다. 초경합금의 치밀화를 위한 액상소결시 WC 입자의 입자성장이 일어나고, 비정상입자성장이 일어나면 WC 입자의 모양이 다각형 모양을 가지는 것으로 알려져 있다[10]. 사진에서 다각형 모양의 WC 입자가 관찰되는 것으로 보아 본 실험의 소결시 WC 입자의 비정상입자성장이 일어나는 것을 유추할 수 있다. B₄C 첨가에 따른 미세조직의 변화를 검토하기 위하여 사진 3의 미세조직으로부터 WC 입자의 모양을 구형으로 가정하고 WC 입자크기를 측정된 결과, 0.3 wt.%B₄C가 첨가된 경우에는 WC 평균입자크기가 약 0.8 μm(입자크기 분포:약 0.3~1.7 μm)를 나타내고 0.9 wt.%B₄C가 첨가된 경우에는 WC 평균입자크기가 약 0.6 μm(입자크기 분포:약 0.2~1.3 μm)를 나타내어, B₄C의 첨가량이 증가함에 따라 WC의 입자크기가 약간 감소하였다. 일반적으로 초경합금에서 WC의 입자크기가 감소하면 경도가 증가하고 항절력이 감소하는 것으로 알려져 있다[9]. 본 실험의 경우 그림 2의 B₄C 첨가량 증가에 따른 경도의 증가와 항절력의 감소는 이러한 WC 입자크기의 감소에 의한 것으로 판단된다.

B₄C 첨가에 따른 WC/Ni-Si 초경합금의 소결성과 기계적 성질의 변화에 영향을 미치는 WC 입자 이외의 요인을 알아보기 위하여, 첨가한 B₄C와 WC/Ni-Si 합금을 구성하는 구성성분과의 합금화 반응성을 조사하였다. 이를 위해 WC, Ni, Si을 각각 B₄C와 무게비로 1:1로 혼합하여 성형체를 제조한 후 소결조건과 같은 조건으로 열처리하였다. 그림 4에 WC-B₄C, Ni-B₄C, Si-B₄C 혼합 분말 성형체의 열처리 후의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 비교를 위해 B₄C가 1.2 wt.% 첨가된 WC/Ni-Si 소결체의 XRD 회절패턴도 같이 나타내었다. WC-B₄C 및 Si-B₄C 혼합체의 경우

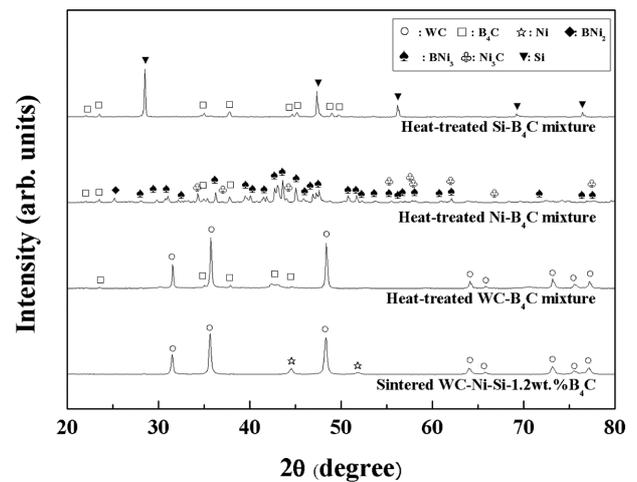


Fig. 4. XRD patterns of sintered WC/Ni-Si-1.2 wt.% B₄C and heat-treated compacted bodies of WC-B₄C, Ni-B₄C, and Si-B₄C powder mixtures.

에는 XRD 회절패턴에 WC, Si, B₄C 이외에 현저하게 특이한 회절피크는 관찰되지 않고 있다. 그러나 Ni-B₄C 혼합체의 경우에는 Ni, B₄C 이외에 다량의 BNi₃와 소량의 BNi₂, Ni₃C의 회절피크가 관찰되고 있다. 따라서 B₄C가 WC 혹은 Si과 공존하는 경우에는 본 실험의 소결조건에서는 안정한 탄화물 상태로 존재하나, B₄C가 Ni과 공존하는 경우에는 B₄C가 안정한 탄화물 상태로 존재하지 못하고 Ni과 반응하여 다양한 금속간 화합물 혹은 새로운 탄화물을 형성하는 것을 알 수 있다. 따라서 WC/Ni-Si 초경합금에 첨가된 B₄C는 소결과정 중에 Ni, Si과 합금화 반응을 일으킬 것으로 유추된다. WC/Ni-Si에 B₄C가 1.2 wt.% 첨가된 소결체의 경우에는 WC, Ni 이외의 회절피크는 관찰되지 않았다. WC/Ni-Si-1.2 wt.%B₄C 소결체에서 B₄C와 결합금속인 Ni, Si과의 반응물에 해당하는 회절피크가 관찰되지 않은 것은 그 반응 생성물의 양이 적기 때문으로 판단된다.

그림 5에 WC/Ni-Si-1.2 wt.%B₄C 소결체의 경면 연마면을 전자현미경(EPMA)을 이용하여, 구성원소(W, Ni, Si,

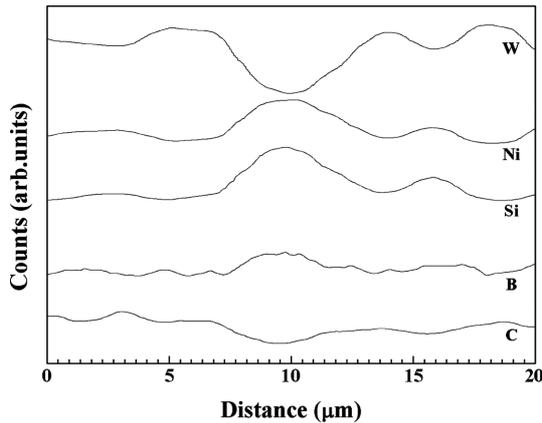


Fig. 5. EPMA analysis of sintered WC/Ni-Si-1.2 wt.% B₄C.

B, C)의 분포를 선분석(line analysis)한 결과를 나타내었다. W와 C은 상호 유사한 분포를 나타내고 있으며, Ni과 Si도 상호 유사한 분포를 나타내고 있다. 또한 W, C와 Ni, Si이 서로 상반된 분포를 나타내고 있어, Ni-Si 합금을 결합금속으로 하여 WC 입자가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 한편 B은 결합금속의 구성원소인 Ni과 Si의 분포와 유사한 분포를 나타내고 있다. 만일 B₄C가 안정한 탄화물 상태로 존재한다면 B 원소의 분포는 Ni, Si 원소의 분포와는 다른 분포를 나타내고 C의 분포와 일치할 것으로 생각된다. 그러나 B의 분포는 Ni, Si의 분포와 유사하고 C의 분포와는 일치하지 않았다. 따라서 첨가된 B₄C는 소결과정 중에 안정한 탄화물로 존재하지 않고 결합금속인 Ni 및 Si과 합금화 반응을 일으킨 것으로 판단된다.

한편 본 실험의 WC-Ni-Si-B₄C 혼합 분말에 있어서의 Ni과 Si의 혼합비는 무게비로 19:1로서 소결과정 중에 B₄C가 안정한 탄화물로 존재하는 경우에는 Ni-Si계 2원계 합금상태도에서 Ni-고용체(Si 고용)가 결합금속이 된다 [11]. 만일 소결과정 중에 B₄C가 안정한 탄화물로 존재하지 못하면, 결합금속은 Ni-Si계 2원계에서 Ni-Si-B계 3원계로 변화하게 된다. Ni-Si-B계 3원 합금 상태도에서 본 실험의 혼합분말 조성의 결합금속은 Ni-고용체(Si 고용)의 단상(single phase)에서 B이 첨가됨에 따라 Ni-고용체, Ni₃Si 및 BNi₃가 공존하는 다상(multi phase)으로 결합금속이 변화하게 되고, B의 양이 증가할수록 Ni₃Si와 BNi₃의 상대적 양이 증가하게 된다[12]. 또한 Ni-Si-B계 3원 합금 상태도에서 B의 양이 증가할수록 액상선의 온도가 감소한다. 따라서 첨가된 B₄C가 소결과정 중에 Ni, Si과 합금화 반응을 일으키면 WC/Ni-Si-B₄C 초경합금의 액상선 온도는 감소하고 결합금속에 금속간화합물(Ni₃Si, BNi₃ 등)이 공존하게 된다. 이러한 액상선 온도의 저하 정도와 결합금속내의 금속간화합물의 양은 B₄C의 첨가량이 증가할수록

증가하게 된다.

일반적으로 초경합금의 소결성은 WC 입자크기, 액상의 양, 고/액 계면에너지 등에 의존하는 것으로 알려져 있다 [13]. 액상선 온도의 저하는 초경합금의 액상소결시 액상출현 온도의 저하와 액상 양의 변화를 의미하며, 액상출현 온도의 저하는 일반적으로 소결성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[13]. 그림 1의 B₄C 첨가에 따른 소결성의 증가는 첨가된 B₄C와 Ni, Si과의 합금화 반응에 따른 액상선 온도 저하에 의한 것으로 판단된다. 또한 첨가된 B₄C가 Ni, Si과 합금화 반응을 일으키면 결합금속의 조성이 변화하게 되고, WC 입자와 결합금속간의 고/액 계면에너지가 변화할 것으로 예상된다. 이러한 고/액 계면에너지 변화에 따른 소결성의 변화 유무에 대해서는 추후 검토가 필요할 것으로 생각된다.

한편 본 실험의 WC/Ni-Si-B₄C계 초경합금에서 형성될 것으로 예상되는 Ni-B계, Ni-Si계, Si-B계 금속간화합물들(BNi₃, BNi₂, Ni₃Si 등)은 일반적으로 Ni-고용체(Si 고용)보다 취성이 강하고 경도가 높은 것으로 알려져 있다[14]. 이러한 금속간화합물들이 결합금속에 형성되면 초경합금의 경도는 증가하고 항절력은 저하할 것으로 판단된다. 따라서 그림 2의 B₄C 첨가에 따른 경도 증가와 항절력의 저하는 첨가된 B₄C와 Ni, Si과의 합금화 반응에 따른 취성의 금속간화합물 형성에 의한 것으로 판단된다. 이러한 합금화반응에 따른 결합금속의 조성변화와 금속간화합물의 형성은 WC 입자와 결합금속 간의 고/액 계면의 계면에너지를 변화시켜, 소결과정 중의 WC 입자의 입자성장에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 그림 3에서 B₄C 첨가량이 많은 소결체가 첨가량이 적은 소결체보다 상대적으로 WC 입자크기가 작은 미세조직을 나타내었다. 따라서 전술한 B₄C의 합금화 반응이 소결 과정 중의 WC의 입자성장을 억제하는 효과를 발휘하는 것으로 판단되나, 입자성장 억제 메커니즘에 대해서는 추후 고찰이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 WC/Ni-Si 초경합금의 소결성과 기계적 성질에 미치는 B₄C 첨가의 영향을 검토하였다. WC/Ni-Si 초경합금에 B₄C를 첨가하면 소결성이 향상되었으며, 초경합금의 소결성 향상은 첨가된 B₄C와 결합금속인 Ni, Si과의 합금화 반응에 의한 것으로 판단된다. WC/Ni-Si 초경합금에 B₄C의 첨가량이 증가함에 따라 경도는 증가하고 항절력은 감소하였다. 이러한 기계적 성질의 변화는 B₄C 첨가에 따른 WC 입자크기 감소 및 첨가된 B₄C와 결합금속(Ni, Si)과의 합금화 반응에 의한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- [1] K. J. A. Brooks: World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials 6th ed., International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 9.
- [2] K. Halada: J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall., **57** (2010) 87.
- [3] B. Uhrenius, H. Pastor and E. Pauty: Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater., **15** (1997) 139.
- [4] G. Guo, J. Xiong, M. Yang and C. Jiang: J. of Alloys & Compounds, **465** (2008) 157.
- [5] B. Wittmann, W. D. Schubert and B. Lux: Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater., **20** (2002) 51.
- [6] H. C. Kim, I. J. Shon, K. K. Yoon and J. M. Doh: Met. & Mater. Int., **12** (2006) 141.
- [7] H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto and F. Nakayama: J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall., **28** (1981) 61.
- [8] T. Sadahiro, T. Mituda and S. Takatsu: J. Jpn. Soc. Powder & powder Metall., **29** (1982) 222.
- [9] K. J. A. Brooks: World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials 6th ed., International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 95.
- [10] K. J. A. Brooks: World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials 6th ed., International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 83.
- [11] T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Ohio (1986) 1755.
- [12] P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Ohio (1995) 5839.
- [13] R. M. German: Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996) 225.
- [14] G. V. Samsonov: Handbook of Hardness Data, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1971) 35.