

WC-Ni系 超硬合金의 燒結舉動에 關하여(I)

崔 性 洙 · 權 永 珣

材 料 工 學 科

(1980. 11. 17 접수)

〈要 約〉

초경합금의 접합금속으로 사용되는 값비싼 코발트의 절약을 위해, 코발트 대신 니켈을 접합시킨 WC-Ni系 초경합금의 소결거동을 WC-6%(Ni+Co)系 및 미량의 첨가제를 사용한 WC系에서 조사하였다.

WC-Ni系에 있어서 수축특성과 경도치는 통상의 WC-Co系와 유사한 거동을 보였으나, 현미경 조직은 코발트를 대체시킨 WC-(Ni+Co)系에서 복합탄화물, 유리탄소의 석출상이 현저하였다. 이와같은 조성적 변화는系の 소결성 및 기계적 성질에 크게 영향을 미친다.

소결에 따른 수축거동, 현미경조직, 기계적성질등을 조사하고 논의를 행하였다.

Sintering Behavior of the WC-Ni Hard Alloys(I).

S. S. CHOI · Y. S. KWON

Dep. of Materials Eng.

(Received November 17, 1980)

〈Abstract〉

In order to expensive cobalt, an investigation was carried out, on the passibility that WC-Ni hard metal could be obtained by substituting nickel for cobalt as binder metal. The influences of small amount of additives as well as nickel binder were investigated on sintering behavior of the WC and WC+6%(Ni+Co) system.

In the nickel binded WC hard metal, the shrinkage behavior and hardness were similar to those of the conventional WC-Co system. But by examining the microstructure of WC+(Ni+Co) system, it was conformed that the complex carbide and carbon precipitated more than in the cobalt binded one. Mechanical properties and sinterability of materials were mostly affected by changes in constitution of system (chemical composition, phase composition, as well as the equilibrium dependent microstructure)

The relationships between sintering parameter, microstructure and their related materials properties were also discussed.

I. 緒 論

WC系 초경합금은 1923년 독일의 K. Schröter의 성형, 소결에 의한 제조방법이 개발된 후 오늘날에 이르기까지 超硬合金 工具의 主宗을 이루고 있

다. 이와같은 WC系 초경합금은 그 接合材(Binder metal)로서 Co가 주로 사용되 왔으며, 이는 Fe-족의 他金屬에 비해 Co를 사용할 경우 그 기계적 성질(경도, 항질력)이 우수 하다는데 기인한다. 또한 Co접합 WC-Co系의 기계적 성질은 WC-Co系의 화학적조성 (chemical constitution), 즉 탄화

물, 7상, C의 석출등에 기인하며 이와같은 Quality control이 초경공구의 諸性質을 좌우 하였다⁽¹⁾.

최근에 接合材로 사용되어온 Co의 가격상등, 원료분 수급문제 등에 따른 새로운 접합금속에 의한 초경재의 개발이 대두되고 있는 실정이다. 따라서 초경材의 개발을 위한 기초적 연구로서 접합 WC의 접합금속과 WC간의 조성(constitution of cemented carbide)적 연구가 많이 행해지고 있다.^{(2)~(6)}

本研究에서는 WC-Ni系 초경합금 개발을 위한 기초조사로서, 또한 기존의 WC-Co系的 접합금속인 Co의 부분 또는 全量代置에 관한 가능성을 조사하기 위해 WC-Ni(Co, Fe)系的 소결거동을 조사하였다. 이와같은 目的을 위해 WC의 조밀화화에 미치는 미량의 Co, Fe,의 영향을 조사 하였고, WC-6%Co系的 Co代身 Ni을 전량 또는 부분대치시킨 WC-Ni(Co)系的 소결거동을 조사 하였다. 또한 소결진행에 따르는 조직의 변화와 이에 대한 해석을 행하고 이와같은 資源으로 WC-Ni系 초경합금의 개발 가능성을 논의 하였다.

II. 實驗方法

本實驗에 사용된 WC粉末은 平均粒度 0.95 μ m의 不規則 형상의 大面層석粉이며 그 特性은 表1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of WC powder

Average ptle. size	T.C (w/o)	F.C (w/o)	Particle size distribution(w/c)				
			0-11	22-33	44-55	66-77	88-100
0.94 μ m	6.10	0.05	53.3	31.7	10.5	2.7	1.8

접합금속으로 사용된 Co, Ni粉末은 平均입도 2.0 μ m, 순도 99.9%의 불규칙 형상이었으며 미량의 (1vol%미만) Fe Ni, Co 첨가를 위해 염화물 형태의 FeCl₂ 6H₂O, CoCl₂ 6H₂O, NiCl₂ 6H₂O 1급시약을 사용하였다. Fig.1에 실험방법의 도해를 설명하였다. WC에 微量의(1vol%) Co, Fe, Ni Ni의 첨가는 각각의 염화물 염을 메타놀이 용해시켜 용액방법에 의해 첨가한후 건조, 환원 처리를 거쳐 이상적인 혼입이 되도록 하였다.

접합금속인 Ni Co의 WC와의 혼합은 통상의 방법, 즉 WC粉, Ni粉, Co粉을 시료의 조성으로 친 쥘후 WC-ball을 이용하여 8시간 이상 wet mixing

시켰다. Jar의 용량, WC-ball량 회전속도는 계산하여 적당한 조건을 擇해 행하였다.

이 분말들은 120°C의 오븐에서 50분간 건조시키

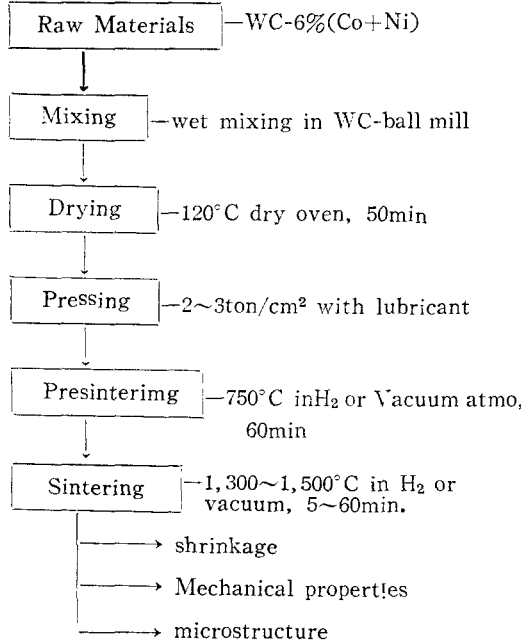


Fig.1. Schematic diagram of the experimental procedure.

고 쥘後 0.5~1%의 潤滑劑를 첨가하여 성형압 2~3ton/cm²의 壓力으로 직경 11.74mm ϕ 의 초경 die를 사용하여 두께 4.5~5mm의 성형체를 제조하였다.

예비수결은 750°C의 溫度에서 精化조를 거친 수소 분위기에서 60분간 행하였다. 소결은 1,350~1,550°C의 온도범위에서 수소, 또는 진공분위기에서 5~60분간 행하였다.

소결진행에 따른 수축율은 Micrometer를 이용하여 소결전후의 치수변화를 측정하였다. 또한 소결체의 조직은 금속현미경, 주사현미경을 이용하여 관찰하였으며 相分析을 위해 X-ray diffraction pattern을 조사 하였다. 기계적 성질로는 소결체의 경도를 Rockwell A scale로서 조사하였으며, 항전력 値를 조사 하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. WC系 초경합금의 接合金屬과 상태도

Fig.2는 炭化物(refractory carbide)과 接合金屬

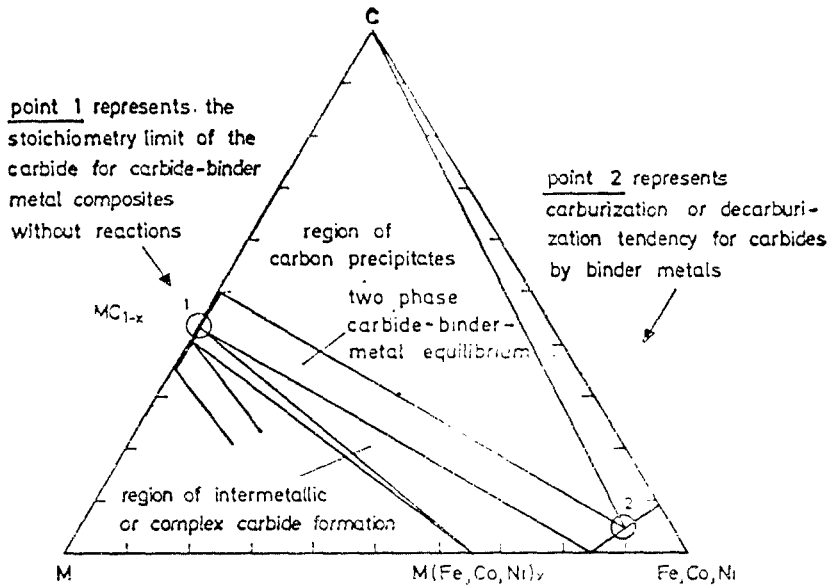


Fig.2. Schematic representation of the refractory carbide-binder metal phase equilibria.

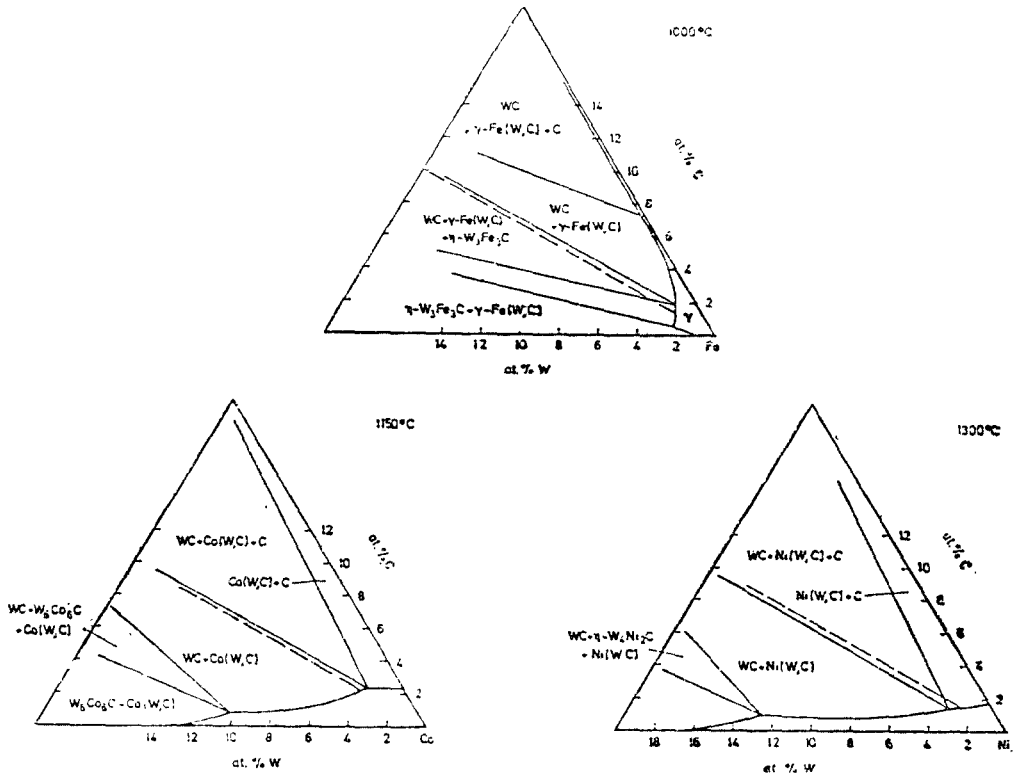


Fig.3. Binder metal rich corner of W-Fe-C, W-Co-C and W-Ni-C system, dotted lines represent the theoretical WC-binder metal compositions⁽⁷⁾

과의 상대도이다. 點 1은 炭化物 相의 化學量論的 구역에 接合金屬과 反應하여 金屬間 化合物을 형성 또는 複합탄화물을 형성하는 구역과 反應을 일으키지 않아 接合相과 탄화물상으로 존재하는 구역으로 나누어지는 點이며, 點2는 接合金屬에 의하여 탄화물이 탄탄(또는 침탄)되어지는 경향을 나타낸다. 따라서 點2는 탄화물과 接合金屬의 反應에 관계되는 실제적인 反應點의 組成을 표시해 주며, Co, Fe, Ni에 대한 3元狀態圖의 예를 Fig. 3에 그 일부분을 (binder rich part) 표시 하였다.

Fig. 2에 나타난 점선의 組成을 보면(이론적 組成) Co 接합의 경우 WC와 接合相 구역에 존재하나 Fe의 경우 η 相이 석출되는 범위, Ni의 경우 유리탄소가 석출되는 구역에 존재한다. 따라서 소결체의 조직을 이러한 η 相 또는 複합탄화물, 탄소의 석출을 억제하고 WC와 接合相으로 하기 위해 Co 接합에 비해 Fe는 C를 첨가해야 하며, Ni의 경우에는 C를 감소시켜야 한다.

2. WC-Ni(Co, Fe)系의 수축거동

Fig. 4는 WC에 미량의 Co, Ni, Fe를 활성화제로 첨가하여 20분 소결시켜, 이들 Fe-족 원소의 활성화능을 비교한 것이다.

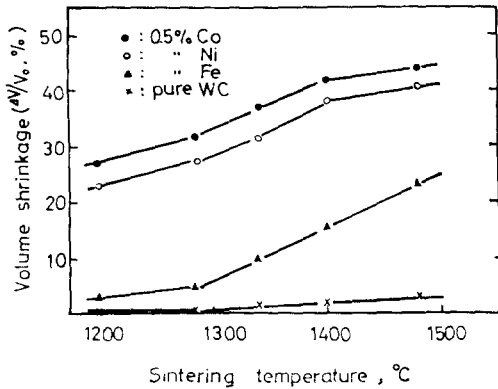


Fig. 4. Volume shrinkage vs. sintering temperature for the various additives.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 실험범위의 온도에서는 Co첨가가 가장 큰 수축거동을 보여 주었으며, Ni은 Co와 비슷한 경향을 보이고, Fe는 활성화제로의 역할이 비교적 떨어지는 경향을 보여준다. Meredith⁽⁸⁾ 등의 연구와 비교해 보면 Co의 경우

본 실험과 일치하나, Ni 및 Fe의 경우에는 상이한 결과를 나타내었다. 그러나 실험범위의 용해도^{(1), (5)} 共晶溫度 및 그 조성들의 데이터⁽³⁾, WC의 조밀화 기구⁽⁶⁾와 W-M(Co, Fe, Ni)-C의 3元狀態圖의 관계에서 살펴보면 Ni이 Fe에 비해 활성화능이 큰 本實驗의 結果가 타당하며 Co 接合材의 대치로서는 Fe보다는 Ni의 가능성을 보여 주고 있다.

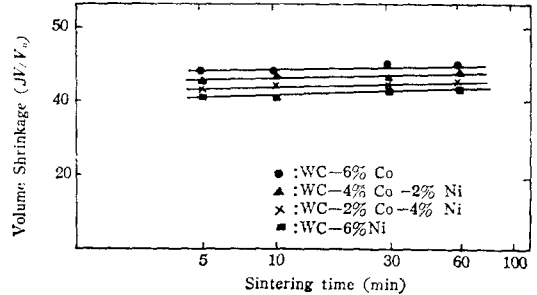


Fig. 5. Volume shrinkage vs. sintering time at 1,400°C for the WC sinter with various binder metal composition.

Fig. 5는 1,400°C에서 WC-6% 및 Co를 Ni로 대체시킨 WC-Co, WC-Co(Ni)系의 소결 진행에 따른 수축특성을 나타낸 것이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 Co의 함량이 큰 시료가 보다 나은 수축을 나타내고 있으나 WC-Ni系의 경우 그와 유사한 수축특성을 보여 주고 있다. 이러한 상이한 소결을 지배하는 요인을 액상용융과 용해 및 재석출이라는 통상의 액상소결 기구에서 볼 때, Fig. 2, 3에서 나타난 η 상 또는 複합탄화물의 석출과 C의 析出이 소결 초기단계 이후의 조밀화 과정을 억제시키고 따라서 잔류기공의 폐쇄에 의한 수축율은 감소(억제)되어 지며 수축 대신에 η 상의 석출과 계면 反應이 일어나 系 전체의 反應을 지배하기 때문이라 생각한다.

3. 組織特性

Fig. 6은 미량의 Co, Ni, Fe를 첨가한 WC系의 1,400°C 60min 소결시킨 시료의 조직 사진이다.

Co 첨가의 경우 α_1 과 α_2 가 혼란된, 재결정화가 이루어진 WC의 조직을 보여 주며, Ni 첨가의 경우 α_1 구조와 α 구조가 보이며, Co에 비해 C의 석출이 현저히 많음을 알 수 있다. 또한 Fe 첨가의 경우 α 와 α_1 의 크기상을 볼 수 있으며 이 조직 사진의 길은

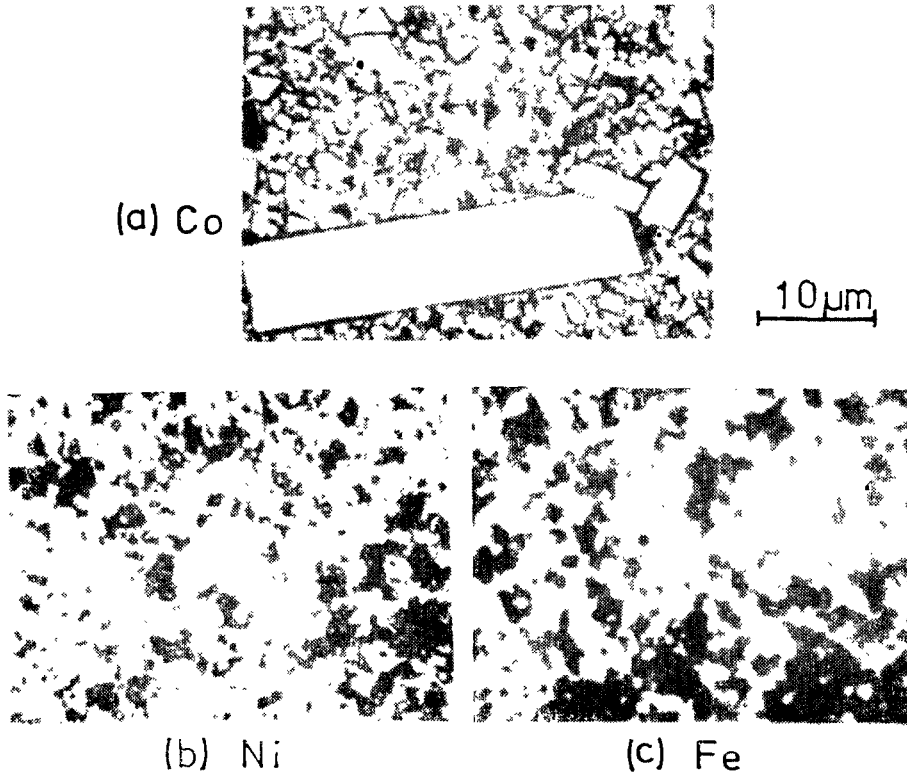


Fig. 6. Microstructure of the WC system with various additives at 1,400°C for 60min.

부분은 기공과 W-Fe-C의 η 상으로 생각되며 Co첨가에 비해 η 상, C의 석출상 또는 기공(이론밀도値에서 계산됨)의 존재, 즉 析出物과 조밀화의 관계를(Fig.2 참고) Fig.3 파비교하여 보면 석출물의 형성은 조밀화를 억제하는 要因이 될을 알수 있다. 또한 재결정화된 WC相, 즉 $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ 상의 형상을 보면 接合金屬과 WC상으로 된 Co첨가의 경우는 완전한 prism 형태의 전형적인 WC粒자를 보여주며, Ni, Fe첨가의 경우는 WC粒자의 형상이 편이상 내지는 α 구조를 나타내고 있다. 즉 WC의 소결 거동이 W와 C의 원자이동도에 의해 지배된다고 볼때⁽²⁾ 析出物の 형성으로 인해 원자간의 이동도(mobility)가 저하되어 재결정화가 억제되는 것으로 생각된다.

Fig.7은 WC系の 접속속으로서 Co와 Co를 부분 또는 전량대치시킨 WC-Co(Ni)系の 조직사진이다.

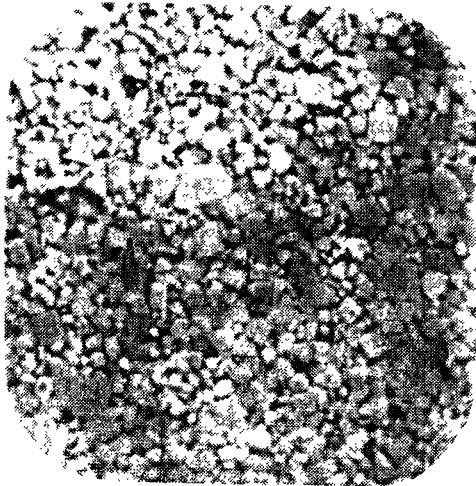
일반적으로 Ni을 결합시킨 WC系の 조직이 Co

에비해 粗大하다고 보고 되고 있으나 Fig.7에 나타난 本실험의 경우 그러한 粗大化는 볼수 없었으며 Ni접합이 Co에 비해, 즉 Co함량이 적을수록 조직內的 제2상(析出物상)이 나타남을 알수있다. 6%Ni의 경우 파면의 조직 사진에서 나타난 바와 같이 dimple type의 파면에서 析出物이 형성되어 있음을 볼수 있으며 이와같은 제2상의 형성은 W-Ni-C 3元系 상태도에 나타난 C의 석출과 또는 탈탄에 의한 η 相으로 생각된다. 이의 확인을 위해 X-ray diffraction pattern을 Fig.8에 나타 내었다.

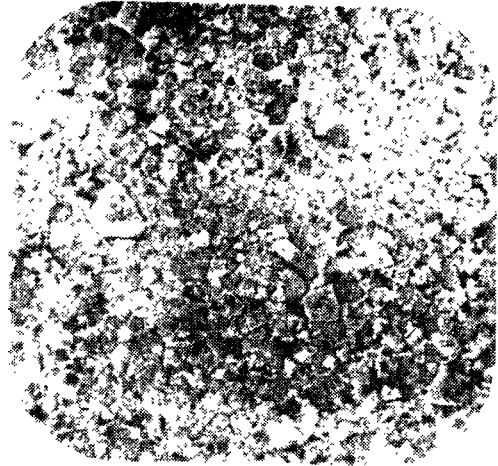
Fig.8에 나타난 바와 같이 WC, Ni_2W_4C , 및 Co_2W_4C , Co_6W_6C 의 상이 확인되었으며 소결시 탈탄에 의한 W相도 관찰되었다. 이와같은 탈탄에 기인한 복합탄화물 및 C析出相은 소결체의 기계적 성질에 큰 영향을 미치며 本실험의 경우 경도値는 6%Ni의 경우 $R_A 91$, 4%Ni-2%Co의 경우 $R_A 90$, 2%Ni-4%Co의 경우 $R_A 88 \sim 86$ 을 보여 주었으며

TRS值¹⁾ 손조성의 소결체에서 130kg/mm²의 값을 보인 것이다. 이와같은 기계적 성질과析出相과의 관계 및 析出相의 역할을 위한 원료분의 C조질 등

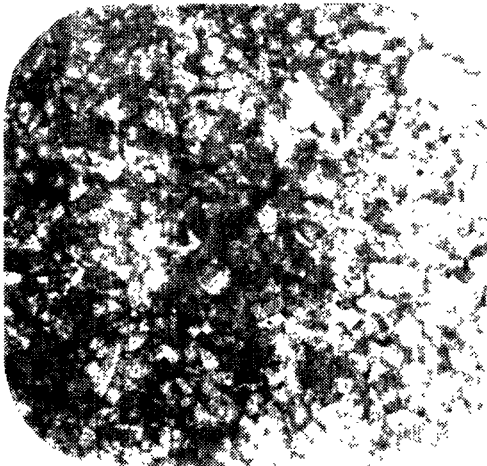
에 대한 문제들은 계속 연구되어야 하리라 생각되며, 이에 대한 종합적 논의는 제2보에서 행하고자 한다.



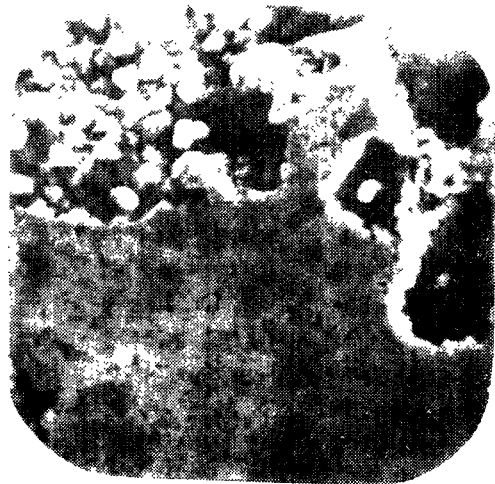
(a) WC-6%Co



(b) WC-4%Co-2%Ni



(c) WC-2%Co-40%Ni



(d) WC-6%Ni

Fig. 7. Microstructure of WC with various binder metal composition at 1400°C for 60min. (4, 800x)

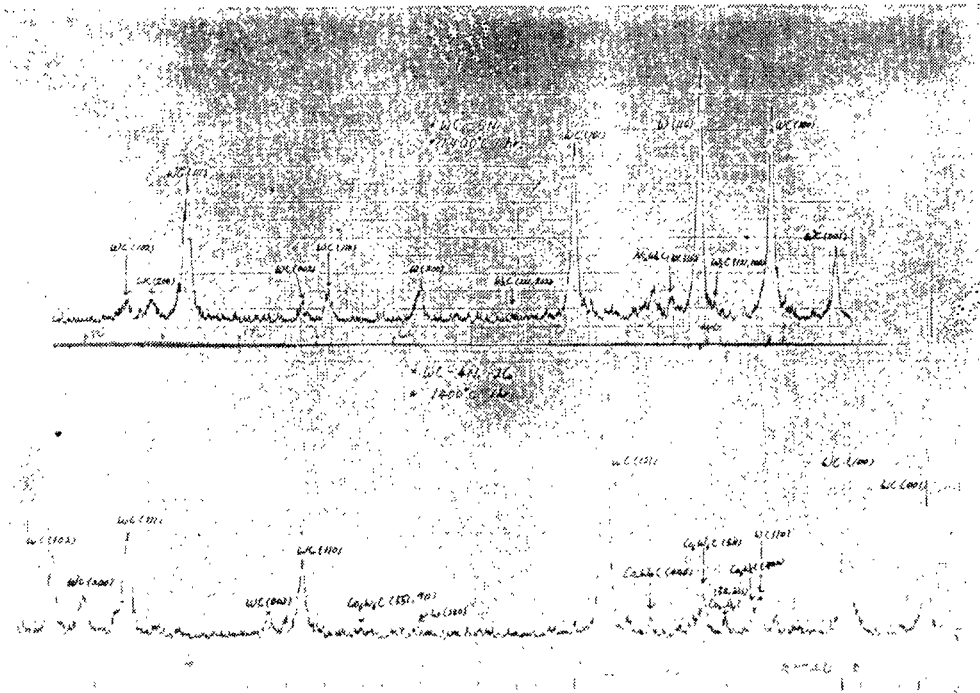


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the the WC-Ni and WC-Co-Ni system.

Ⅶ. 結 論

1) Ni 결합의 경우 Co 이 비해 제2상 (η 상 또는 C 석출)의析出이 많이 일어나며, 이의 억제를 위해 C의 조성제어가 우선적으로 행해져야 한다.

2) WC-Ni 系의 기계적 성질은 결정粒度的 크기에 기인되는것이 아니라 결합상과 WC의 反應物에 기인되며, 경도치는 Co 결합과 유사한 RA91을 나타내었으며, TRS 값은 다소 떨어진 값을 나타내었다.

後 記

本 研究는 蔚山工科大学 現代獎學會 實驗研究費에 依하여 修行되었음.

참 고 문 헌

1. P. Schwartzkopf, R. Kiffer, Cemented

Carbide, 1960, New York, (The Macmillan company) p.136.

2. I. H. Moon, M.H. Won, Y. S. Kwon, International P/M conference, 1980, Washington, session 15.

3. H. Holleck, H. Kleykamp, ref.2.

4. L. Prakash, H. Holleck, F. Thummler, ref2..

5. Exner, International Metal Review 4(1979) 149.

6. H. Suzuki, K. Hayashi, 日本金屬學會誌 41 (1977) 559.

7. H. Holleck, K. Biemuller, kfk2826B, p.69 (1979)

8. B. Meredith, D.R. Milner, Powder Metallurgy 1 (1976) 38.