

나노경질합금복합소결체제조와 그 특성연구

리동철, 한남수

선행연구[1]에서는 행성식불분쇄법에 의하여 나노WC경질합금분말을 제조하였으며 Ar분위기속에서 100h동안 월프람 혹은 코발트의 큰 립자($\sim 75\mu\text{m}$)분말혼합물을 분쇄하여 평균크기가 11~12nm인 Co 및 WC립자들로 구성된 나노WC-Co복합물을 제조하였다. 또한 TiC를 공구강분말(1.7C-8Si-0.3Mn-18Cr-1Mo)에 44체적% 첨가하여 열간정수압소결[2]을 진행하였다.

론문에서는 TiC-WC-Co나노경질합금복합소결체를 제조하고 그 특성을 밝혔다.

나노WC-Co복합체분말제조 출발물질로는 립도크기가 $10\mu\text{m}$ 인 98%의 WC분말과 금속판 조각의 Co를 리용하였다.

WC-Co의 혼합분말을 에틸알콜을 용매로 하여 경질강분쇄원통에 넣고 밀봉하였으며 불알 대 혼합물의 질량비는 10 : 1로 설정하였다.

행성식불분쇄기의 원판회전속도는 300r/min이고 분쇄시간은 11h으로 하였으며 분쇄된 분말의 조성을 분석하기 위하여 X선회절분석기 《Rigaku》로 X선회절측정을 진행하였다.

나노WC-Co복합체분말의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 출발 WC-Co복합체분말은 WC와 α -Co를 포함하고있다. 11h동안의 분쇄과정에 α -Co의 회절세기는 감소되고 β -Co의 회절봉우리가 생기는데 이것은 기계적변형에 의한 상변환으로 불분쇄의 세기에 관계된다고 말할수 있다.

또한 WC의 회절봉우리의 반폭이 증가되는데 이것은 립자크기의 감소와 불분쇄에 의한 내부응력의 증가때문이라고 볼수 있다.

주사형탐침현미경 《CSPM》의 분석결과로부터 복합체분말의 립도크기는 32nm이다.

나노탄화티탄분말제조 출발물질로는 순도가 99%인 흑연분말과 립도가 $100\mu\text{m}$ 이하이며 순도가 98%인 금속티탄분말을 리용하였다. 흑연분말을 9h동안 분쇄하여 30nm의 분말로 만든 다음 금속티탄분말과 조성이 $\text{Ti}_{44}\text{C}_{56}$ 이 되도록 평량하고 행성식불분쇄기에서 기계적합금화하였다. 이때 방안온도의 밀폐된 분위기조건에서 불알 : 혼합물의 질량비는 10 : 1이며 기계적합금화시간은 22h이다.

기계적합금화로 얻은 탄화티탄 $\text{Ti}_{44}\text{C}_{56}$ 의 XRD도형과 SEM사진은 그림 2와 같다.

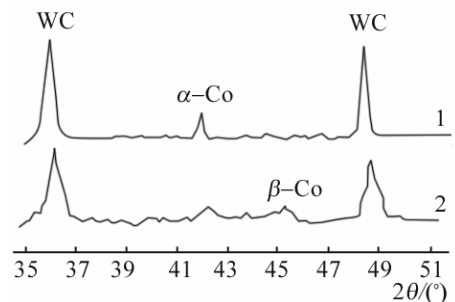


그림 1. 나노WC-CO복합체분말의 XRD도형

1-출발WC-Co복합체분말,
2-분쇄후 WC-Co복합체분말

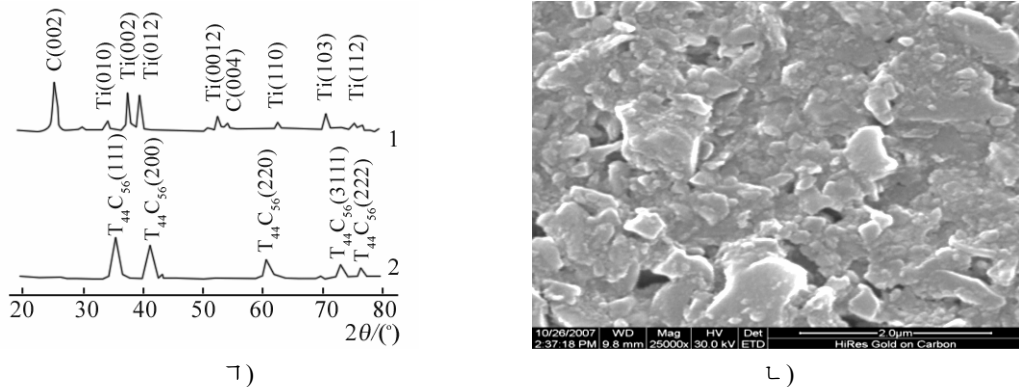


그림 2. 기계적합금화로 얻은 $Ti_{44}C_{56}$ 의 XRD도형(ㄱ)과 SEM사진(ㄴ)

1-기계적합금화전, 2-기계적합금화후

그림 2에서 보는바와 같이 기계적합금화전에는 Ti와 C에 해당하는 회절봉우리만이 관찰되었다. 기계적합금화 22h후에는 Ti의 회절봉우리는 완전히 없어지고 $Ti_{44}C_{56}$ 의 회절봉우리만이 나타났다.

합성한 $Ti_{44}C_{56}$ 혼합물의 주사전자현미경사진에 의하면 나노결정탄화티탄의 평균립자 크기는 100nm이다.

나노경질합금복합소결체제조 제조한 나노TiC분말과 나노WC-Co분말을 50질량%씩 혼합하였다.

이 시료에 알콜을 70체적%로 혼합하여 매질교반분산방식에 의하여 분산을 진행하였다.

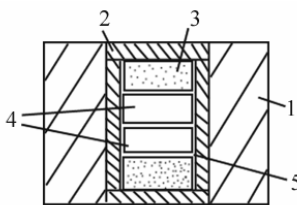


그림 3. 나노경질합금복합소결체제조를 위한

시료실구성도

- 1-압력전달매질, 2-흑연부평,
3-알루미나와 흑연의 혼합시료,
4-소결시료, 5-hBN

분산된 혼합물을 건조시키고 2t의 힘으로 성형하여 직경이 10mm, 높이 2.5mm의 크기로 만든 다음 불순물정제를 위한 수소열처리를 600℃에서 1h동안 진행하였다.

나노경질합금복합소결체제조를 위한 시료실구성은 그림 3과 같다.

그림 3에서와 같이 시료실을 구성하고 200MPa, 1 800℃에서 15min동안 유지하였다.

제조된 나노경질합금복합소결체의 밀도는 아르키메데스법에 의하여, 미시굳기는 《Hv-10》형에 의하여 측정하였다.

나노경질합금복합소결체의 특성 나노경질합금복합소결체의 특성은 표와 같다.

표. 나노경질합금복합소결체의 특성

구분	조성/질량%	립도/nm	소결방법	밀도/(g · cm ⁻³)	미시굳기/GPa
나노TiC-WC-Co복합소결체	TiC 50	100	가압소결	15.6	23.0
	WC 42	32			
	Co 8	40			
나노WC-Co소결체[1]	WC 92	32	진공소결	13.1	14.5
	Co 8	40			

우리가 제조한 나노경질합금복합소결체의 미시균기는 23GPa로서 종전의 방식으로 제작한 나노경질합금소결체보다 1.5배이상 높아졌다. 이것은 재료의 치밀화와 관련된다.

나노WC-Co복합소결체에서는 1 500℃이상에서 Co액상을 통한 WC립자들의 확산과 침전과정이 일어난다.[1]

이때 WC립자의 성장은 다음과 같은 식으로 쓸수 있다.[3]

$$G^n - G_0^n = k(t - t_0) \quad (1)$$

여기서 G_0 과 G 는 각각 이 단계의 첫 순간 t_0 과 t 순간의 WC립자의 크기, n 은 WC립자성장 방식에 의해 결정되는 상수(확산성장방식의 경우 $n=3$, 결면성장방식의 경우 $n=2$), k 는 재료상수이다.

$$k = k_0 \exp(-Q/(RT)) \quad (2)$$

여기서 Q 는 립자성장의 활성화에너지이다.

식 (1)을 리용하여 회귀모형방정식을 구하면 $n=2$, $Q=474\text{kJ/mol}$ 이다. 즉 WC립자는 결면성장방식으로 성장한다.

그러나 나노TiC-WC-Co복합소결체에서는 1 800℃에서 TiC에 대한 WC의 피복정도가 75.8%이며 이때 룽방결정인 WC는 립방결정으로 동소변태된다.

가열온도가 1 800℃에 이르렀을 때 TiC는 WC의 결면을 둘러싸고 WC를 피복한다. 그러므로 WC의 결면에는 구모양의 TiC-WC접질이 생긴다. 그러나 TiC의 결면에는 TiC-WC가 생기지 않는다. 코발트액상이 있을 때에는 고용반응에 참가하지 않는 WC가 먼저 코발트속에 용해되어 들어가며 그 액상을 통하여 TiC의 결면에서부터 안으로 확산된다. 이리하여 TiC의 결면에는 TiC-WC상이 생긴다. 즉 소결과정에 립자성장속도가 크지 않으며 가압소결단계에서 치밀화가 이루어진다.

맺 는 말

론문에서는 행성식분쇄기에 의한 기계적합금화로 나노탄화티탄을 제조하고 그에 기초하여 나노TiC-WC-Co계경질합금복합소결체를 제조하고 그 특성을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] 한남수 등; 나노과학기술, 6, 2, 주체100(2011).
- [2] J. K. Chen et al.; ISIJ Internation, 50, 10, 1453, 2010.
- [3] David Peter; US 2003026176.

주체105(2016)년 7월 5일 원고접수

On the Fabrication of Nano-Sintered-Hard Alloy and Its Characteristics

Ri Tong Chol, Han Nam Su

We made nano-TiC with mechanical alloying by planetary ball mill and manufactured nano TiC-WC-Co sintered-hard alloy based on it, and studied its characteristics.

Key words: nano sintered-hard alloy, planetary ball mill