

초미립 초경 합금의 기술 개발 현황



하 국 현

(KIMM 재료기술연구부)

- '84 부산대학교 금속공학과 (학사)
- '86 부산대학교 금속공학과 (석사)
- '98 경상대학교 금속공학과 (박사)
- '89 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



김 병 기

(KIMM 재료기술연구부)

- '81 한양대학교 금속공학과(학사)
- '87 미국 Rutgers대학 재료공학(석사)
- '89 미국 Rutgers대학 재료공학(박사)
- '89 - '91 Nanodyne사 연구원
- '91 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

초경 합금(Cemented Carbide)은 주기율표에서 IV, V, VI族의 경도가 높은 탄화물계(TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr₃C₂, Mo₂C, WC)분말과 인성을 가지는 금속의 혼합물^[1]로서 경도가 높은 세라믹 재료와 인성이 높은 고속도강 재료의 중간 성질을 가지고 있으므로(그림 1) 공구 재료에 중요한 특성인 경도와 어느 정도의 인성을 함께 가지고 있기 때문에 현재 가공용 공구, 내마모용 부품 및 금형 소재 등으로 널리 사용되고 있으나, 최근에는 반도체 산업, 전자 산업 및 정밀 공업의 발전으로 이들이 사용되는 환경이 복잡·다양화되면서 고성능의 초경 재료가 요구되고 있다.

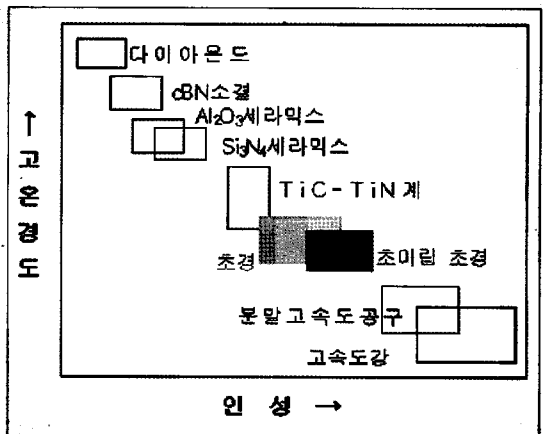


그림 1. 각종 공구용 재료의 특성

WC/Co계 초경 합금의 특성은 화학적 조성, WC입자의 입도 분포 및 합금중의 탄소량, 미세조직, 기공도, 이 물질과 같은 결합 등에 의하여

영향을 받는다^[2,3]. 이 중에서 특히 WC입자의 크기와 WC입자 사이의 Co층의 두께(mean free path)는 초경 합금의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로서 WC입자의 크기가 감소하고, mean free path가 짧아질수록 초경 합금의 기계적 특성이 향상되므로 WC/Co초경 합금의 특성을 향상시키기 위해서는 WC입자의 크기가 작고, Co와 WC의 혼합 균일성을 높이는 것이 필요하다^[4].

공구의 특성을 향상시키기 위하여 초경 합금의 WC입자를 미세화 시키는 연구는 오래 전부터 진행되어서 1967년 Dupont사에 의하여 미립 WC/Co 초경 합금이 제조된 이후 0.9 μ m 크기의 WC-Co-Cr₃C₂, 0.7 μ m 정도 크기를 가지는 WC-Co-(TaC, Cr₃C₂), WC-Co-(Ta, Nb) 미립 초경 합금이 잇따라 개발되었고^[5], 1984년 직접 칩탄

법에 의하여, 0.36 μ m~0.57 μ m 정도의 입도를 가지는 미립 초경 합금이 개발되었다. 1990년에는 Kim, Kear^[6] 등에 의하여 용액의 분무 건조 방법을 이용한 초미립 초경 합금 제조법이 개발되었고, 현재 미국의 Nanodyne에서 WC의 입자 크기가 100nm 이하인 WC/Co 복합 초경 분말을 제조하고 있으며, Sandvick, Dow chemical, 중국의 Xiamen 등에서도 200nm 급의 초경 합금을 개발하였으며 수 년 내에 실용화되어질 전망이다. 본 글에서는 현재 관심이 고조되고 있는 초미립 초경 분말의 현황에 대하여 현재까지 개발된 초경 합금과 함께 제조 공정, 응용 현황에 대하여 기술하고자 한다.

2. 초경 합금의 특성

일반적으로 초경 합금 공구는 경도와 인성이 높고, 내마모, 내열성이 우수하며, 정밀도를 유지해야 하는 공통된 성질이 요구된다. WC/Co계에서 기계적인 성질은 주로 Co량, WC입도 및 탄소량에 의존되는데^[7] Co량이 증가할수록 경도는 지속적으로 감소하지만 항절력은 약 20wt% Co에서 최대치를 나타내고 있다(그림 2). 재료의 구조를 평가하기 위한 중요한 변수인 mean free path(WC 입자사이의 Co의 두께)는 Co량과 WC입자 크기, 균질도에 의존하는데 mean free path가 감소함에 따라 경도는 증가하게 된다. 그러나, 초경 공구에 있어서 대표적인 성질인 경도와 항절력은 반대되는 특성을 가지고 있으며, 일반적으로 경도가 증가하면 항절력은 오히려 감소하게 된다. 따라서 경도와 항절력이 모두 우수한 새로운 초경 합금의 개발이 필요하게 되었다. 초미립 초경 합금은 보통 입도의 초경 합금에 비하여 대단히 미세한 WC 결정립 조직을 가지고 있으며, Co와의 결합 강도도 높기 때문에 여러 가지 우수한 특성을 가지고 있다. 그림3은 일반 초경 합금과 화학적 방법에 의해 제조된 초미립 초경 합금의 전자 현미경 조직을 비교한 것으로서 일반

표 1. 초경 합금의 개발 역사

| | |
|------|--|
| 1914 | • First sintered tungsten carbide |
| 1922 | • WC-Co (Widia - N) |
| 1927 | • Graphite Free WC+Co |
| 1928 | • WC+Stellite Binders |
| 1931 | • First use of grain growth inhibitors WC-Co-VC / WC-Co-TaC |
| 1932 | • WC-Co-TiC-(Ta,Nb)C |
| 1938 | • WC-Co-Cr ₃ C ₂ |
| 1951 | • WC-Ni |
| 1956 | • WC-Co-TiC-Ta(Nb)C-Cr ₃ C ₂ |
| 1959 | • WC-Co-TiC-HfC |
| 1965 | • HIP |
| 1966 | • Submicron WC-Co |
| 1972 | • Submicron WC-Co-Cr ₃ C ₂ (WC=0.9 μ m) |
| 1973 | • Submicron WC-Co-(TaC, Cr ₃ C ₂)(WC=0.7 μ m) |
| 1979 | • Submicron WC-Co-(Ta,Nb)(WC=0.8 μ m) |
| 1976 | • Coated Carbide Tools Present on Tailored Substrate |
| 1984 | • Continuous Direct Carburization • Ultrafine WC-Co-VC (WC : 0.36 μ m~0.57 μ m) |
| 1990 | • Thermochemical Process Nanophase WC/Co (WC : ~100nm) |

초경합금의 WC입경은 약 1.5~2 μ m을 나타내고 있는 반면 초미립 초경 합금은 약 ~0.2 μ m을 나타내고 있다.

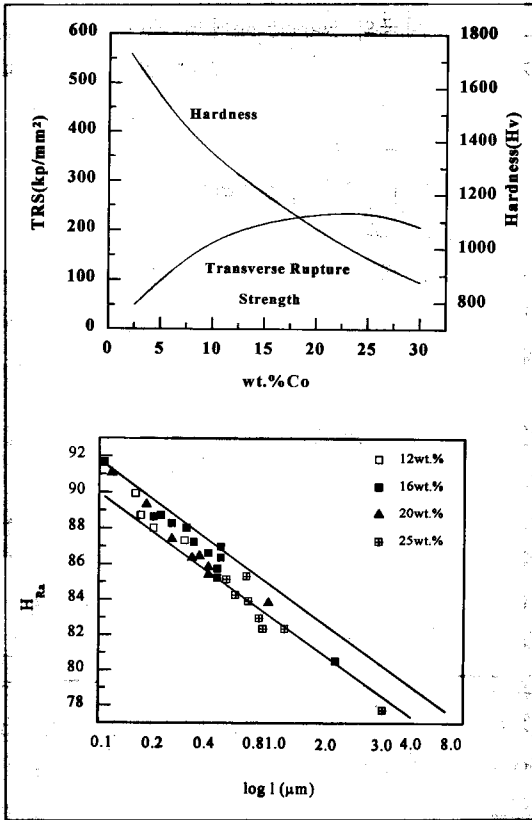


그림 2. WC/Co계 초경 합금의 특성

WC와 Co가 균일하게 분포 되어 있는 WC/Co 계 초경 재료는 두개의 강화 기구 즉, 분산 강화와 입자 강화에 의하여 강화가 이루어질 수 있는데^[8] 분무 열분해법에 의하여 제조된 초미립 WC/Co 초경 합금은 미세한 입자에 의한 강화 효과 뿐만 아니라, Co 층의 두께가 감소하므로, 분산 강화 효과도 크기 때문에 일반 초경에 비하여 높은 강도 및 인성을 가질 수 있다(그림 4).

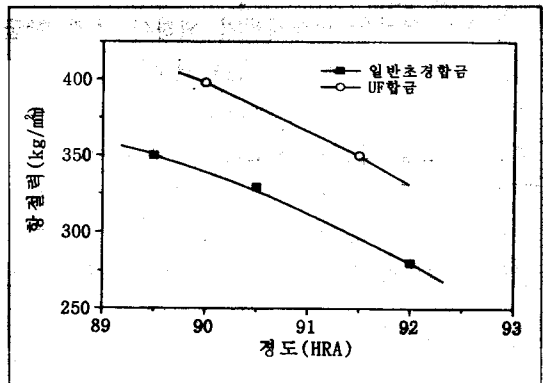


그림 4. 초미립 초경 합금과 일반 초경 합금의 항전력과 경도와의 관계

그림 5는 초경 합금의 WC의 입자 변화에 따른 경도와 항전력 변화를 나타내는데, 초미립 초경 합금은 일반 초경 합금보다 높은 경도 값을 보이며 경도의 경우 Hall-Peach관계를 벗어나는

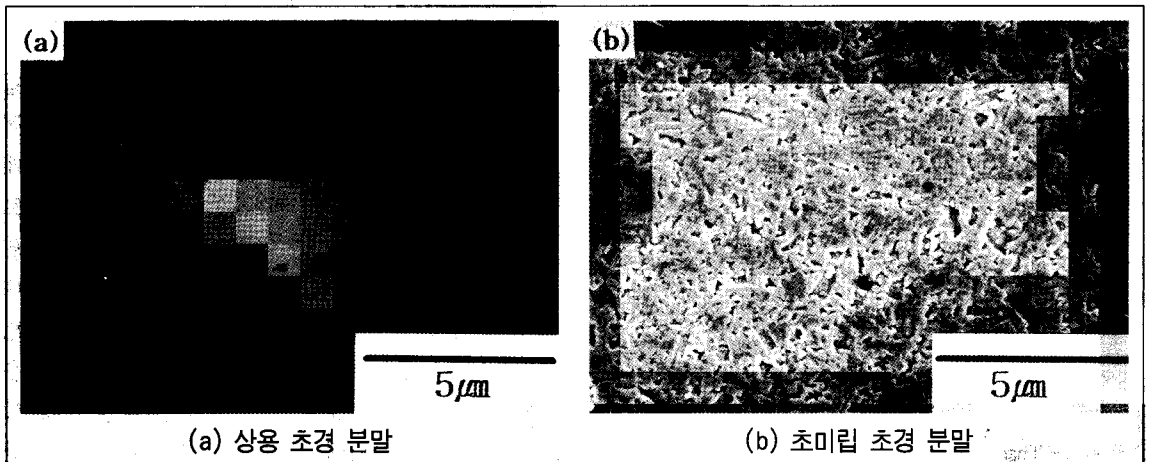


그림 3. 초미립 초경 합금과 일반 초경 합금의 소결 조직

급격한 증가를 보이고 있으며, 항절력의 경우에도 입자 크기의 감소에 따라 항절력이 감소하는 일반적인 경향을 벗어나고 있다^[9].

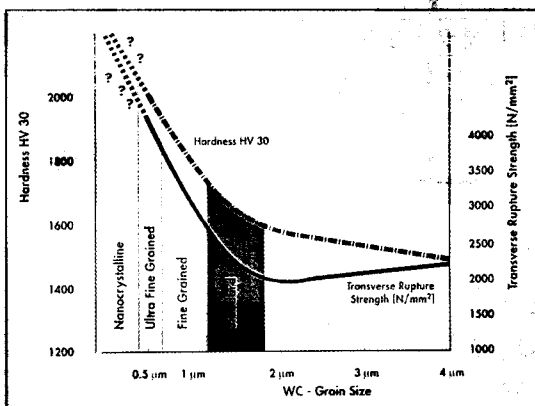


그림 5. 초미립 초경 합금의 기계적특성

3. 초미립 초경 합금의 제조 공정

현재 공업적으로 양산되고 있는 초경 합금용 WC제조 방법은 텅스텐 광석으로부터 추출된 APT(Ammoniumparatungstate)를 하소, 환원하여 제조된 W분말을 볼 밀링 공정에 의하여 적당한 크기로 분쇄한 다음 카본 블랙을 볼 밀링 과정을 통하여 혼합한 후 유도로나 Carbon tube로를 사용하여 수소분위기에서 1,500~2,000°C사이에서 장시간 동안에 제조되며, 이렇게 제조된 WC 분말은 Co 분말과 혼합되어 WC/Co분말이 제조된다. 소결은 약 1,350~1,500°C사이의 진공 분위기에서 행하여지는데 용도에 따라 기공을 완전히 제거하기 위하여 HIP처리를 하는 경우도 있다.

이와 같이 기존의 초경 합금의 제조 방법은 보통 입도의 WC를 사용할 경우 분쇄, 혼합 공정에서 아무리 강하게 분쇄하여도 0.1μm이하의 입도까지 분쇄하는 것이 불가능하기 때문에 초미립 초경 분말을 제조하기 위하여는 원료 분말 자체가 미세하게 제조되어야 하고, 낮은 온도에서 공정이 이루어져야 하며 또한 합금 강도에 유해한 불순물을 함유하고 있으면 원하는 강도를 얻을

수가 없으므로 고순도로 제조되어야 한다. 이러한 관점에서 화학적인 제조 방법은 W와 Co용액을 이용하여 침전법과 분무 건조법에 의해 고순도의 시초 분말을 제조할 수 있는데, 이렇게 제조된 분말은 W와 Co원자들이 용액에서부터 균일하게 분산, 혼합되어 있기 때문에 환원, 침탄 및 소결시에 저온에서 빠른 반응 속도를 나타낼 수 있다. 분무 건조법에 의한 시초 분말 제조 방법은 Co와 W이 혼합되어 있는 용액을 빠른 속도로 기화시킴으로써 제조되기 때문에 W와 Co가 균일하게 혼합된 미세 분말을 제조할 수 있고, 밀링 등의 공정이 필요하지 않으므로 고순도의 분말을 제조할 수 있으며, 용액을 제조 할 때 단순히 Co와 W의 혼합 비율을 조절함으로써 조성을 변화시킬 수 있으므로, 조성 변화가 용이하며, 연속 조업으로 양산화가 가능한 장점을 가지고 있다. 이 시초 분말은 탄소와 기계적으로 혼합하여 800°C~900°C에서 침탄 하거나(MCP, Mechanochemical법), 약 600~800°C사이에서 CO, Co₂ 또는 CH₄ 등의 가스에 의한 침탄(TCP, Thermochemical법)을 거쳐 WC/Co가 제조된다.(그림 6) 새로운 화학적인 방법은 종래의 일반적인 제조 방법과 비교할 때 모든 공정이 650~800°C사이의 저온에서 이루어지므로 미세한 입자의 분말을 제조할 수 있고 또한 적은 공정 횟수에 의한 원가 절감과 고순도의 초경 합금을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.

초미립 초경 분말은 또한 입도가 미세하기 때문에 소결 반응이 빠르게 진행되므로 공정 온도 바로 위에서 약 1분 정도의 소결 만으로도 기공이 거의 없는 초미립 초경합금을 얻을 수 있으나, 소결 중에 조대한 결정립이 국부적으로 생기기 때문에 일반 초경 합금의 소결 공정과는 다른 입자 성장 억제제의 첨가와 소결 조건이 필요하다.

4. 초경 합금의 개발 현황

초경 공구는 1930년경에 미국 G.E.사와 일본의 Tungaloy사로 부터 초경 합금이 개발되어 상품화

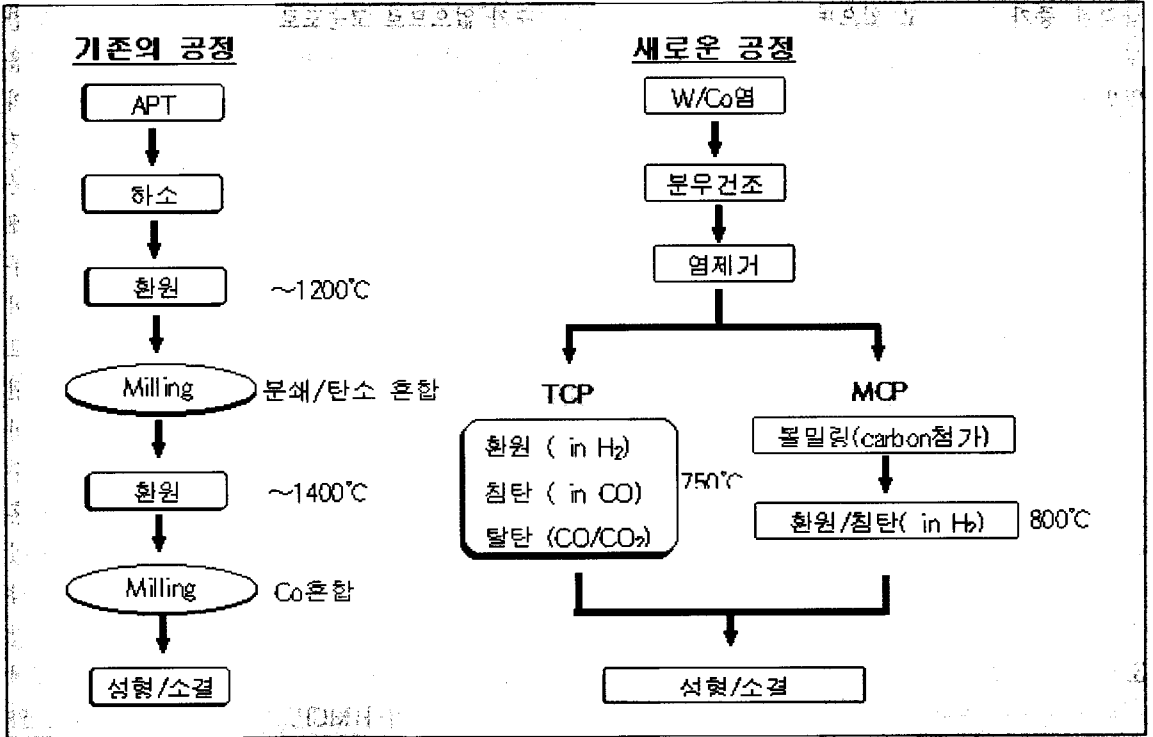


그림 6. 초경 합금 제조 방법

되기 시작한 이후로 현재 WC-Co, WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Co의 3계열 합금이 초경 공구의 주류를 이루고 있으며, 고인성과 고강도의 특성을 가지는 초경 합금을 제조하기 위하여 WC 입자 크기를 미세화하는 많은 연구가 진행되었다.

미립 초경 분말 제조에 대한 본격적인 연구는 1960년도부터 시작하여 1967년 Dupont사에 의하여 미립 WC/Co 초경 분말이 제조된 이후 0.9 μ m 크기의 WC-Co-Cr₃C₂, 0.7 μ m 정도의 크기를 갖는 WC-Co-(TaC, Cr₃C₂), WC-Co-(Ta, Nb) 초경 합금이 잇따라 개발되었고, 1984년 직접 침탄법에 의하여 0.36 μ m~0.57 μ m 정도의 입도를 가지는 미립 초경 분말이 개발되었다. 현재는 약 0.5 μ m~0.6 μ m 입자의 초경 합금이 상품화 되어있으며, 스웨덴의 Sandvik사, 미국의 Kennametal사, 독일의 H.C.Starck사, 일본의 Tungaloy사 등에서 end mill등에 적용하여 판매중이며 현재 이보다 더욱 미세한 카바이드 입자 크기를 가지는

100nm~200nm급의 초경 합금을 산입화하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

기존의 미립 초경 분말 제조법은 분쇄 공정과 소결 공정 개선에 의한 미립화를 시켰지만 보통 입도의 분말을 사용하여 초미립으로 분쇄하는 것은 불가능하기 때문에 원료 분말 자체를 미세하게 만드는 연구가 처음으로 1980년도에 엑슨사로부터 시작하여 현재는 몇 개의 초경 분말 제조 회사에서 제품 개발을 추진 중에 있다. 초미립 초경 분말 제조의 선두 주자로는 미국의 Nanodyne사로서 1990년에 Spray Conversion법으로 카바이드 입자 크기가 100nm이하의 초미립 초경 분말인 Nanocarb(그림 7)의 제조에 성공한 이후로 양산화를 꾸준히 추진한 결과 1999년부터 연간 500톤을 생산하고 있다. 또한 OMG사에서는 RCR법(Rapid Carbothermal Reduction)으로 200nm급의 초경 분말(그림 8)을 개발하여 현재 국내에 샘플 규모로 공급하고 있다. Sandvik사의 Sandvick PN90과

DOW chemical사, 중국의 Xiamen사에서 개발한 초미립 초경 분말의 경우 입자 크기가 200nm정도로써 DOW chemical사에서도 연간 500톤 규모의 초미립 초경 분말 생산을 준비중에 있으며, Xiamen사의 경우에도 현재 국내에 분말을 일부 공급하고 있다. 따라서 여러 업체에서 초미립 초경 분말의 양산화를 추진 중에 있으므로, 향후 몇 년 내에 초미립 초경 합금의 본격적인 상업화가 예상된다.



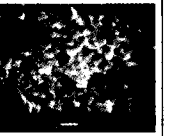
| | | |
|---|---|---|
| Co/VC/Cr ₃ C ₂ % | 9.4/0.4/0.8 | 6.0/0.8/-0- |
| WC Grain Size | 0.15 μ m | 0.25 μ m |
| Powder | sintered 1,250 $^{\circ}$ C | sintered 1,350 $^{\circ}$ C |
|  |  |  |
| Hardness H _{RA} | 94.2 | 94.5 |
| Coercivity(Oe) | 593 | 550 |

그림 7. 초미립 초경(Nanodyne사) 분말 및 소결체

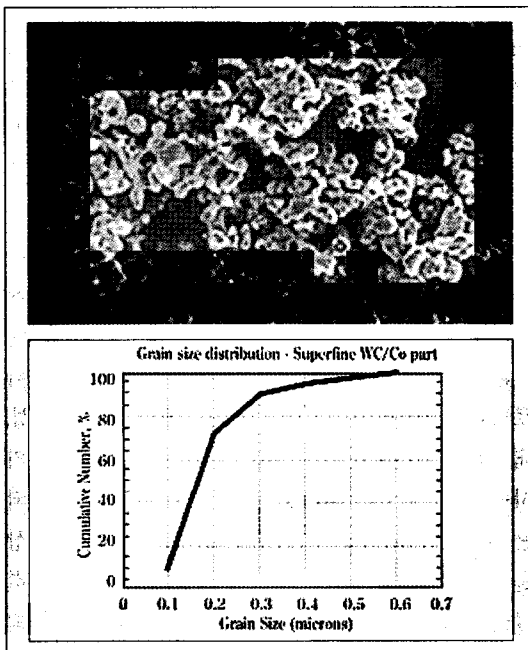


그림 8. 초미립 초경(OMG사) 분말의 형상 및 입도 분포

국내의 초미립 분말 제조에 관한 연구는 1992

년부터 한국기계연구원에서 주관이 되어 산학연 협동으로 초미립 초경 공구 제조에 관한 연구를 시작한 이후로 Thermochemical법에 의하여 카바이드 입자의 크기가 60nm인 초미립 초경 분말 제조에 성공한 이 후로, 최근에 초미립 초경 분말의 산업화를 위하여 공정 가격을 대폭적으로 절감한 새로운 프로세스인 Mechanochemical법을 이용하여 카바이드 입자의 크기가 100nm급의 초미립 초경 분말을 개발하여 현재 분말 양산화를 목전에 두고 있다.(그림 9)

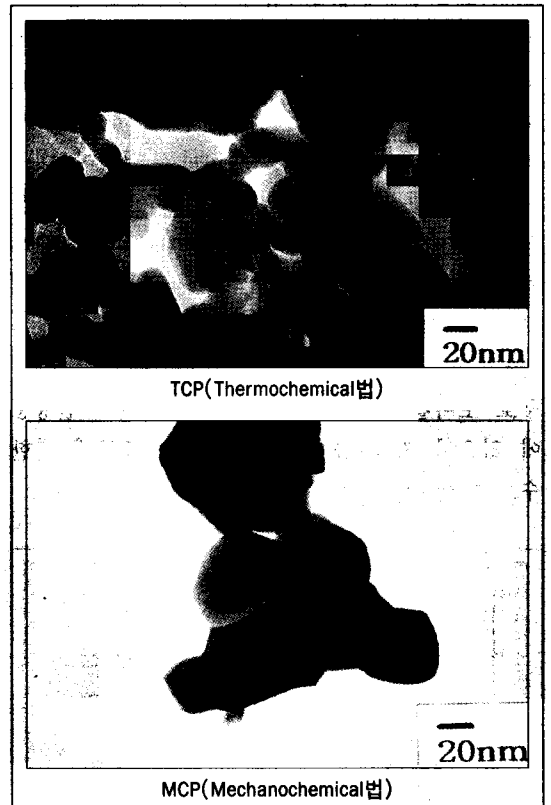


그림 9. TCP 및 MCP법으로 제조된 초미립 초경 분말

5. 초미립 초경 합금의 응용 현황

초경 공구는 그림 10에서 보는 바와 같이 많은 부분에서 사용되고 있으며, 1999년도 기준으로 국내 초경 공구 시장은 약 2,500억원정도가

며, 일본은 2조 3천억원, 미국은 6조 3천억원 정도로써 대단히 큰 시장 규모를 형성하고 있다.

초미립자 초경 합금은 고경도, 고강도, 고내마모성을 겸비한 것으로서 저속 절삭에서는 대단히 우수한 성능을 발휘하므로, 예리한 모서리가 요구되고, 인성과 내마모성이 요구되는 용도로서 사용되는데, 주로 PCB(printed circuit board)용 드릴, end-mill, drill, slitting knife, 반도체 금형 등으로 사용되고 있다. PCB용드릴의 경우 세계 시장 규모는 5,000억/년 규모(약 3억 5천만개)로서, Sandvik에서 2억개/년 규모로 생산하고 있으며, 국내의 경우 시장 규모는 약 500억/년 규모로서, Sandvik Korea, 인곡 산업 등에서 원재료를 수입하여 가공 생산하고 있다. End-mill과 drill은 세계적으로 수천억원의 시장을 형성하고 있으며, 대부분의 초경 회사에서 모두 생산하고 있다. 국내 시장의 경우 대한중석, 한국야금을 비롯하여, 중소기업 규모의 많은 초경 회사에서 생산하고 있으나, 정밀 부품의 경우 대부분 수입하고 있다.

초미립 공구 재료(100nm~200nm급)에 대한 연구로 초미립 초경 제품의 상용화가 현재 진행중에 있으며, 향후 초미립 초경 공구 재료에 대한 수요는 전 세계적으로 급증될 것으로 예측된다.

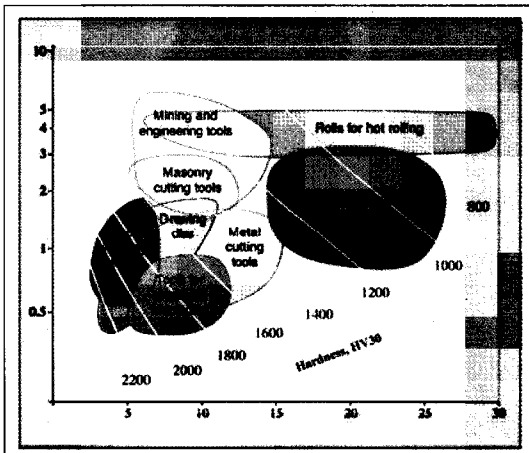


그림 10. 초경 공구의 응용

◎절삭 공구: 절삭 공구 중에 솔리드 엔드 밀이

나 솔리드 드릴 등은 커터 끝에 피삭제의 용착과 탈락의 반복에 의해 전단 날에 칩핑(chipping)이 일어나기 쉽기 때문에 현재까지는 직경이 작은 엔드 밀이나 드릴에는 고속도강이 주로 사용되었지만 생산성 향상의 요구와 고강성 공작 기계의 출현 등으로 저속 영역에서 적합한 초미립 초경 합금의 사용이 가능하다.

- Solid drill: 고경도와 고인성, 그리고 고 내마모성이 요구되는 PCB가공용 드릴로 사용되는데, 특히 소형 드릴(0.5mm이하)에서는 높은 내마모 특성과 함께 고인성이 요구되므로 초미립 초경 합금이 적합하다. 특히 전자 제품의 고성능화, 소형화에 따라, 전자 제품의 심장부인 전자기판의 크기가 감소하여, 전자기판에 직경이 0.3mm이하의 미세공을 수천개씩 정밀하게 가공하기 위해서는 초미립자 초경 합금만이 가능하므로, PCB드릴용 초미립 초경 합금의 이용이 더욱 늘어날 전망이다.

- End mill: 절삭 속도를 빨리하기 힘든 소형 end mill에는 주로 고속도 공구강을 사용하였으나 생산성 향상 요구와 고강성 공작 기계의 출현과 더불어 저속 절삭에 적합한 미립 초경 합금이 개발됨에 따라 초경 합금 Solid end mill이 개발되어 현재 강의 절삭에는 대부분 미립 초경 합금을 사용하고 있으며, 본격적인 초미립 초경 분말의 제품화로 향후 초미립 초경 합금의 시장이 크게 증가될 것으로 사료된다.

◎전단 공구: 전단 공구 중에서 웨이브레드나 로터리 나이프 등은 edge의 예리성과 내마모성, 내 칩핑성이 요구되기 때문에 초미립 초경합금의 사용이 적합하다. 종이, 철판 등의 전단에 사용되는 절단 날에는 절단 부분의 고품질과 수명 향상을 위해 초경 합금을 사용하며, 이중에서도 특히 날카로운 모서리와 내마모성, 내 칩핑성이 요구되는 부분에는 초미립 초경 합금을 사용하고 있다. 또한 자기 테이프, 종이, 포일용, 강관용 등의 엄밀한 치수와 절단 부분의 정밀도가 요구되는 부분의 절단 나이프에 사용되는 로터리 나이프의 경우

내마모성이 높고 상당히 오랜 시간동안 날카로운 절단날이 지속되어야 하므로 초미립 초경 합금이 적당하다.

◎금 형; 금형에는 보통 일반 입도 초경 합금을 주로 사용하고 있지만 초미립 초경 합금은 날카로운 모서리가 요구되는 고 정밀도 금형이나 펀치용 재료로서 가장 적합하며 경박단소형 부품의 제조에는 상당히 유용하다. 초미립 초경 공구의 사용 범위는 미립 초경 제품과 유사할 것으로 예상되며, 또한 같은 경도에 높은 인성의 특성을 가지므로, 현재 고속도 공구강이 응용되고 있는 부품들을 대처할 수 있을 것으로 판단된다.

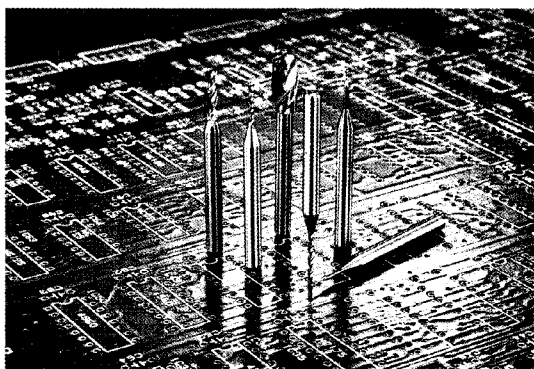


그림 11. 초경PCB용 드릴



그림 12. Slab-milling cutter

6. 맺음말

초미립 초경 합금은 외국의 여러 업체에서 최근 양산화 공정에 성공한 이후로 그 관심이 높아지고 있다. 공구 산업은 공업 발전에 필요한 기본 산업으로서 산업의 발전으로 매년 사용량이 늘어나고

있으나, 고특성의 정밀 공구의 기술 수준은 선진 외국에 미치지 못하고 있는 실정이다. 특히 초경 공구의 경우 산업의 고도화로 고특성을 가지는 정밀 초경 공구에 대한 수요는 늘어나고 있으나, 국내의 개발 실적은 이에 미치지 못하고 있으므로, 수입 초경 공구가 국내 시장의 많은 부분을 차지하고 있다. 그러나 사용량이 급격히 증가하고 있는 초미립 초경 공구는 현재 개발 초기 단계로서, 국내에서도 초미립 초경 분말의 양산화에 거의 근접하고 있으며, 외국 기업과의 기술적 격차가 거의 없으므로, 향후 경쟁력 확보가 용이한 분야가 될 것이다. 그러나 초경 공구는 현재 세계적으로 기술력을 가진 많은 경쟁 기업들이 존재하므로, 기존에 사용하고 있는 제조 방법을 탈피하여 새로운 제조 기술의 개발과 초경 분말의 상품화 기술 개발을 위한 꾸준한 연구 개발이 필요하다.

참 고 문 헌

- [1] 鈴木, 超硬合金と焼結硬質材料技術と應用, 丸善(1986), p.127.
- [2] Andrder Badzian, Teresa Badzian ; Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, vol. 15(1997), p.3.
- [3] Geoffrey and E. Spriggs ; Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, vol. 13(1995), p.241.
- [4] H.E.Voyer and T.L.Gall ; Metals hand book, American Society for Metals
- [5] F.V.Lenel ; Powder Metallurgy Principles and Applications, Metal Powder Institutes Federation, Princeton, NJ, 1980.
- [6] 김병기 ; 기계와 재료, 3권 4호 p.63, 1991.
- [7] L.E.McCandlish, B.H.Kear and B.K.Kim ; Mater. Sci and Tech. vol.6, p.953, 1990.
- [8] T.Fukatsu, K.Kobori and M.Uek ; Refractory Metals and Hard Materials, vol.10, p.57, 1991.
- [9] D. Kassel, G. Schaaf and K. Dreyer ; MPR, April, p.16, 1997.