

고주파유도가열연소에 의한 WC 및 WC-Co 초경합금 제조 및 기계적 성질 (Synthesis of WC and Dense WC-Co Hard Materials by High-Frequency Induction Heated Combustion and their Mechanical Properties)

전북대학교 김환철*, 오동영, 정정웅, 손인진

1. 서론

초경재료를 구성하는 금속의 탄화물은 일반적으로 경도는 높지만 취성이 높은 문제점과 첨가물이 없이는 소결이 잘되지 않는 문제점이 있어서 단독으로 이용하는 데는 한계가 있다. 이러한 문제를 보완하기 위하여 금속결합제를 첨가하여 소결성을 높이고 부족한 인성을 부여하는 방법이 이용된다. 따라서 실온 및 고온에서 우수한 경도와 파괴인성을 요구하는 절삭공구, 내마모-내충격용 공구, 고온고압용 부품 및 금형소재 등에 널리 사용이 가능하다. WC의 일반적인 합성 방법으로는 직접 탄화법, 기상 합성법, 열탄소환원법 등이 있고 이런 방법들은 고온에서 장시간 합성하거나 제조 비용이 비싸다는 등의 단점이 있다. 고주파유도가열연소법은 기존의 연소합성법과 고압기술을 결합한 방식으로서 유도전류에 의해 Joule열을 발생시켜서 원료분말을 점화시키면 이때 발생하는 화학적 생성열과 전기장에 의해 합성반응과 소결과정이 진행되는 동시에 기계적 압력에 의한 치밀화 과정이 진행되어 치밀한 생성물을 단일공정으로 짧은 시간에 제조할 수 있는 새로운 합성법이다. 따라서 본 연구는 유도전류와 기계적 압력을 동시에 적용한 고주파유도가열연소법을 이용하여 수 분 이내의 짧은 시간에 단일공정으로 WC와 치밀한 WC-10vol.%Co 초경합금을 제조함으로써 기존의 방법에 비하여 경제적이고 효율적인 제조법을 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

본 연구에는 순도 99.99%의 W($<2\mu\text{m}$), 순도 99%의 활성탄소($<20\mu\text{m}$) 및 순도 99.8%의 Co($<30\mu\text{m}$) 분말이 사용되었다. 실험에는 두 가지의 다른 조성이 사용되었는데, 조성 1은 WC를 합성하기 위한 W와 C의 혼합체이고, 조성 2는 WC-10vol.%Co를 합성하기 위한 W, C 및 Co 분말의 혼합체이다. 원하는 조성의 최종생성물을 얻기 위하여 화학양론비에 맞게 시료의 중량을 결정하였다. W과 C분말은 밀도차이가 커서 균일한 혼합이 어렵고, 실험에 사용된 분말의 초기 입도차이가 크므로 분말의 균일한 혼합과 분쇄를 위하여 지르코니아볼과 분말을 3:1의 비율로 혼합하고 에탄올을 용매로 사용하여 24시간 동안 습식 볼밀링하였다. 볼밀링한 슬러리는 60°C에서 8시간동안 진공건조 하였다.

균일하게 혼합된 분말 15g을 흑연 다이에 충전하여 고주파유도가열연소장치의 실린더 내부에 장착하고 약 40mtorr의 진공분위기로 만든다(1). 기공이 없는 치밀한 최종 생성물을 얻기 위하여 10MPa/sec의 속도로 60MPa의 압력을 가한다(2). 일정한 유도전류를 흑연 다리와 시편에 가하여 약 1200°C/min의 승온속도로 가열하면서 디지털 광온도계로 흑연 다리의 표면온도를 측정한다. 이때 LVDT의 수축길이 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어 질 때까지 유도전류를 가한다(3). 마지막 단계로 시편을 600°C/min의 냉각속도로 상온까지 냉각한다(4).

상술한 4단계의 공정으로 제조한 WC 및 WC-10vol.%Co 초경합금의 상대밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며, 생성물의 상분석을 위해 CuK α 를 사용하여 X-선회절시험을 실시하였다. 생성물의 미세조직을 관찰하기 위하여 시편을 연마한 후 Murakami 용액으로 1~2분간 부식하여, EDS가 장착된 주사전자현미경으로 시편의 미세조직 관찰과 성분분석을 실시하였다. WC-10vol.%Co 초경합금의 기계적 성질은 비커스 경도계를 이용하여 압흔의 길이와 그 때 발생하는 크랙을 이용하여 경도와 파괴인성을 계산하였다. 탄화물 입자의 크기와 평균자유행정은 미세조직 사진으로부터 선형 분석법을 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

60MPa의 가압상태에서 약 1200°C/min의 가열속도로 W+C 및 W+C+10vol.%Co 혼합분말을 가열하였을 때 시료에 유도전류가 가해지면서 계의 온도가 상승하게 되고 약 950°C까지 완만하게

수축하다가 약 1050℃에서 급격한 수축이 이루어졌다. 급격한 수축이 일어나기 직전까지 가열한 시편의 X-선회절시험과 SEM 관찰결과 분말의 합성이 이루어지지 않고 반응물의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 급격한 수축이 일어난 약 1050℃까지 가열한 시편의 X-선회절시험과 SEM 관찰결과 급격한 수축 후 합성이 이루어짐을 알 수 있었다. WC 초경합금은 구형의 WC 입자가 형성되었으며, 다공질임을 확인할 수 있었다. WC-10vol.%Co 초경합금의 경우도 급격한 수축이 일어나기 전까지 반응물상태로 존재하다가 급격한 수축길이의 변화가 있는 후 합성과 동시에 치밀화가 일어남을 알 수 있었다. WC의 합성과 비교하였을 때 Co가 첨가된 경우의 수축길이가 순수한 WC 합금의 수축길이보다 증가함을 알 수 있다. 이것은 Co가 첨가되어 액상소결이 이루어지는 과정에서 결합제로 작용하여 최대 수축길이가 증가하는 것으로 분석된다. WC-10vol.%Co 초경합금의 미세조직으로 WC입자의 평형상으로 보고되어있는 삼각프리즘형상의 WC입자가 관찰되었으며, 선형분석법으로 측정된 WC 입자의 크기는 0.9 μm 였다. 급격한 수축길이 변화 과정에서 연소합성과정에서 진행되었음을 관찰할 수 있으며, 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 60MPa의 가압 상태에서 80%의 출력으로 고주파 전류를 시료에 가하면 Joule열의 발생에 의해 계는 점화온도에 도달하게 된다. 이때 W과 C분말의 반응에 의해 화학적 생성열이 발생하면서 계의 온도는 급격히 상승되어 연소파가 전파한다. 연소파가 전파된 구역은 이론밀도가 낮은 반응물(13.08g/cm³)의 구조가 붕괴되고 이론밀도가 높은 생성물(14.33g/cm³)의 새로운 구조로 전환된다.

Co를 첨가하지 않는 경우 상대밀도가 73%로서 아주 낮은 값을 보였다. 그러나 Co를 10vol.% 첨가한 시편의 상대밀도는 98.5%까지 급격히 증가하였다. WC의 합성에서와는 달리 금속결합제로 사용한 Co는 WC와 젖음성이 우수하므로 소량만 첨가하여도 WC 입자사이로 침투하여 액상소결에 의한 치밀화를 가능하게 하기 때문이다. 합성된 WC-10vol.%Co 초경합금의 에칭된 면에 30kg의 하중을 15초간 가하여 비커스 경도를 측정하였다. 측정된 경도는 1840kg/mm²이었으며, 이 값은 10번 측정된 평균값이다. 30kg의 하중을 가하였을 경우 압흔의 모서리에 크랙이 발생한다. 그 크랙의 길이를 이용하여 측정된 WC-10vol.%Co 초경합금의 파괴인성은 10MPa·m^{1/2}이었다. 초경합금의 경도와 파괴인성은 탄화물 입자크기와 분포, Co 함량뿐만 아니라 평균자유행정에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Co 함량이 증가할수록 평균자유행로는 증가하고, Co함량이 동일한 경우에는 WC의 입도가 감소할수록 평균자유행로가 감소한다. 평균자유행로가 감소함에 따라 경도는 증가하고 파괴인성은 감소하는 것으로 보고되어있다. 합성된 WC-10vol.%Co 초경합금의 탄화물 입자크기와 평균자유행로는 미세조직 사진으로부터 선형분석법을 이용하여 아래의 식에 의해 결정하였고, 측정된 초경합금의 탄화물 입자크기는 약 0.9 μm 이었고, 결합제의 평균 두께는 약 0.32 μm 이었다. HFIHCS법에 의해 제조한 WC-10vol.%Co 초경합금의 경도와 파괴인성은 일반적인 제조방법에 의해 제조한 10vol.%Co를 함유한 초경합금(FC, RTW company)과 비슷한 값을 나타냈다. 하지만 10vol.%Co를 함유한 나노입자의 초경합금에 비해 경도는 낮지만 파괴인성은 높았다. 이것으로 볼 때 고주파유도가열연소에 의한 WC-Co 초경합금의 제조법이 기존의 방법보다 경제적이고 효율적인 제조법인 것으로 판단된다.

4. 결론

- 1) W, C와 Co 분말로부터 60MPa의 압력과 80%의 고주파 출력을 가하여 상대밀도가 98.5%인 치밀한 WC-10vol.%Co 초경재료를 1분 이내의 짧은 시간에 한 공정으로 제조할 수 있었다.
- 2) W+C 및 W+C+10vol.%Co 분말로부터 WC 및 WC-10vol.%Co 제조시 시편의 수축길이는 점화온도 직전까지는 서서히 감소하다가 점화온도에서 급격히 증가하였다. 시편의 수축길이가 급격하게 증가한 이유는 이론밀도가 낮은 분말상태의 반응물로부터 이론밀도가 높은 생성물이 형성됨과 동시에 연소합성과정에서 발생하는 생성열과 전기적 Joule열에 의해 결합제로 첨가한 Co가 용융하여 고상입자의 재배열을 유도하고, 용해-재석출 기구에 의한 액상소결과정에서 치밀화가 진행되었기 때문인 것으로 분석되었다.
- 3) HFIHCS법으로 제조한 WC-10vol.%Co 초경합금의 경도와 파괴인성은 각각 1840kg/mm², 10MPa·m^{1/2} 이었다. 이들 값은 나노크기입자의 초경합금에 비해서는 경도는 낮았고 파괴인성은 높은 값을 나타내었지만, 기존의 방법으로 제조한 일반 초경합금에 비해 유사한 값을 나타내었다. 따라서, 단일공정으로 수분이내의 짧은 시간에 치밀한 WC-Co 초경합금을 제조할 수 있는 고주파유도가열연소법이 기존의 제조법에 비해 경제적이고 효율적인 제조법인 것으로 판단된다.