

SHS 화학로법에 의해 합성된 WC 분말과 상용 WC 분말을 이용한 WC-Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 제조 및 그 기계적 특성에 관한 연구

이강렬 · 조덕호* · 이형복 · 박 성

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

(1995년 7월 12일 접수)

A Study on the Fabrication and Mechanical Properties of WC-10wt%Co-Al₂O₃ Ceramic Composites Using WC Powders Synthesized by SHS Method and Commercial WC Powders

K. R. Lee, D. H. Cho*, H. B. Lee and S. Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myung-Ji Univ.

*Institute of Ceram. Tech., NITI

(Received July 12, 1995)

요 약

SHS 화학로법에 의해 합성된 WC 분말과 상용 WC 분말을 이용하여 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체를 WC-Co와 Al₂O₃의 vol% ratio를 변화시키고 소결온도를 Ar 분위기 하에서 1시간 동안 1350°C에서 1650°C까지 변화시키면서 제조하였다. 기계적 특성은 Instron과 빅커스 미세 경도 장치를 이용하여 수행했으며 조성과 구조적 특징은 EDAX와 SEM으로 관찰하였고 전기적 성질은 4 Point Probe 법으로 수행하였다. WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체에서 소결온도가 높아질수록 수축률과 상대 밀도가 증가하여 1600°C 정도에서 최대치를 이루었다. 또한 Al₂O₃ 함량이 0에서 100 vol%로 증가함에 따라 major matrix phase가 변화하였고 이것을 SEM, EDAX 전기저항 측정으로 확인하였다. 꺾임강도치와 파괴 인성, 경도치를 분석한 결과를 토대로 SHS 법으로 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 기계적 성질이 상용 WC 분말을 이용한 경우보다 더 우수하였다. 왜냐하면 SHS 법으로 합성한 WC 분말의 초기 입자 크기가 작아 훨씬 더 소결이 잘 되었기 때문이다. 40 vol% Al₂O₃를 첨가한 60(WC-10wt%Co)-40Al₂O₃의 경우에서 초경합금 재료로써 적합한 재료를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites, using both the SHS (Self-propagating High Temperature Synthesis) synthesized WC powder method and commercial WC powder, were prepared by varying WC-Co/Al₂O₃ vol% ratio and sintering temperature (1350°C~1650°C) for 1 hr in Ar atmosphere. Mechanical characterization has been investigated by Instron material testing system and Vicker's hardness test. Compositional and structural characterizations were carried out by energy-dispersive analysis of X-ray (EDAX) data and scanning electron microscope (SEM). Electrical characterization was carried out by the electrical resistivity measurement using 4-point probe method. As sintering period increased and Al₂O₃ contents decreased in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composite, shrinkage and relative density increased, resulting in maximum values at 1600°C. Also the major matrix phase changed with increasing Al₂O₃ content from 0 to 100 vol%. It was also identified by SEM, EDAX, and electrical resistivity measurement. Based on the results of analysis of flexural strength, toughness and hardness, the mechanical properties of WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using the SHS synthesized WC powder were better than those of WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using commercial WC powder because WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using the SHS synthesized WC powder were sintered very well due to small initial particle size. By the addition of 40 vol% Al₂O₃ [60(WC-10wt%Co)-40Al₂O₃], it was possible to obtain a proper candidate as a superalloy.

Key words: WC, SHS method, WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites, Superalloy

1. 서 론

텅스텐 카바이드(WC)는 1900년대 독일의 Moissan¹⁾에 의해 합성된 후 전기적 contact²⁾과 절삭용 공구 재료 및 초경합금 재료로 널리 사용되고 있는 공업재료이다. 탄화 텅스텐은 내마모성이 좋고 고온에서의 변형율이 적어 일반 목적의 절삭공구로부터 cermet이나 세라믹스 이중 접합재료에 사용되는 초미립 합금에 이르기까지 그 필요성이 점점 커지고 있다.

텅스텐 카바이드의 일반적인 합성 방법으로는 직접 탄화법, 기상 합금법, 열탄소 환원법 등이 있으며 이런 방법들은 고온에서 장시간 합성되어야 한다는 단점이 있고 비기체 연소 합성법은 산화철, 알루미늄 및 탄화 칼슘을 텅스텐과 혼합하여 arc 방전에 의한 대량 합성방법³⁾과 산화 텅스텐과 탄소를 알루미늄과 혼합하여 thermite 방식으로 합성하는 방법⁴⁾이 있으나 이 경우들 모두 반응 부산물로 알루미늄 불순물이 생성물내에 남게되는 단점이 있다. 또한 화학로법⁵⁾(chemical furnace)과 열폭발법⁶⁾(thermal explosion)법 및 SHS 법등이 있다.

그 중 SHS(self-propagating high temperature synthesis)법은 1895년 독일의 Hans Goldschmidt에 의해 고안된 새로운 물질 합성법⁷⁾으로써 원소간의 강열한 화학 반응열을 이용하여 물질을 합성하는 방법으로 반응 생성물은 주로 활성화 에너지가 매우 큰 내화성 화합물들에 적용하고 있다.

또한 Park⁸⁾ 등은 화학로를 이용한 SHS 법으로 commercial WC powder보다 2차상 즉 W₂C나 미반응 second phase가 거의 없는 WC single phase를 만들 수 있었고, 또한 submicron 단위의 텅스텐 분말을 이용하여 같은 크기의 미세한 탄화 텅스텐을 합성하고 그 기초 물리적 특성(원료 분말의 입도 및 충전밀도, 시편의 크기) 등이 합성에 미치는 영향을 알아본 바 있다.

한편 Endo, H⁹⁾ 등은 WC를 더 개선된 초경합금 재료로 사용하기 위해 sintering aid로써 MgO를 첨가하여 Al₂O₃와 ceramic composite를 만들어서 fracture toughness와 flexural strength와 같은 mechanical properties를 증진시켰다고 보고하고 있다. 따라서 SHS 법으로 합성된 WC 분말과 commercial WC 분말에 소결조제로 Co를 첨가해 Al₂O₃ 함량과 소결 온도에 따라 이들 소결체들의 기계적 특성을 비교 분석하여 최적의 소결 조건을 규명하는 것은 매우 중요하며 흥미로운 일이다.

본 연구에서는 SHS 화학로법으로 만든 WC 분말과 상용 WC 분말을 이용하여 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체를 제조하였고 Al₂O₃ 함량을 0~100 vol%로 변화

시키고 Ar 분위기하에서 소결온도를 1350~1650°C까지 변화시켜가며 소결하여 적당한 소결조건과 최적의 기계적 성질을 조사하여 초경합금 재료로써 실용화하기 위한 기초자료를 얻는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조 및 분말합성

Table 1은 출발물질로 사용한 WC, Co, Al₂O₃ powder의 제조회사와 그 물리적 특성을 나타내고 있다.

SHS 법에 의해 합성된 WC의 average particle size는 1 μm 정도이며 상용 WC의 경우 Cerac 제품으로 평균입径이 약 6.5 μm 정도였다. 또한 소결조제로 사용한 Co의 경우 Hermann C. Starck Berlin 회사 제품으로 1.45 μm였으며 Al₂O₃은 AES-11 회사의 제품(0.4 μm) 사용하였다. 합성한 WC 분말과 시편의 WC 분말에 각각 10 wt%의 Co 분말을 첨가하여 n-hexane 용매로 WC 분말과 함께 WC pot mill을 사용하여 24시간 습식혼합하였다. 혼합후 건조한 분말에 Al₂O₃(0.4 μm, AES-11) 분말을 0, 20, 40, 60, 80, 100 vol%씩 첨가하여 습식혼합한 후 건조시켜 60 mesh 체를 통과한 분말을 사용하여 직경 12 mm 크기의 원형몰드로 약 1 ton의 압력을 가하여 일축 가압 성형하여 성형체를 제조하였다.

한편 적임강도 및 파괴인성 측정용 시편은 20×40 mm bar형 금형을 사용하여 상기 방법과 같이 성형하였다. 소결은 흑연 발열체를 내장한 전기로(Astro 3060, U.S.A.)를 사용하여 BN 분말을 도포한 흑연도가니에 시편을 넣고 Ar 분위기 하에서 1350~1650°C로 1시간 동안 유지하였다.

Fig. 1은 대략적인 실험 공정도를 나타낸 것이다.

Table 1. Product Company and Characterization of WC, Co and Al₂O₃ Powders.

Powders	Product Company	Average Particle Size
Synthetic WC		1 μm
Commercial WC	CERAC	6.5 μm
Co	HERMANN C. STRACK BERLIN	1.45 μm
Al ₂ O ₃	AES-11	0.4 μm

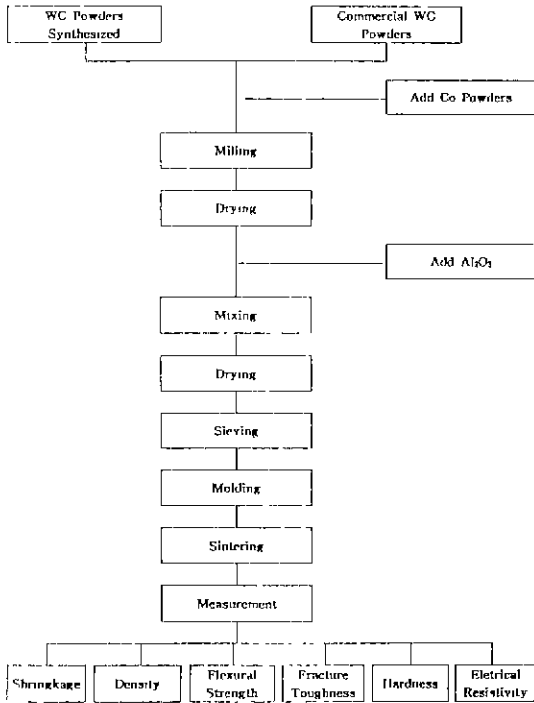


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of WC-Co-Al₂O₃.

2.2. 분석 및 측정방법

소결체의 물리적 기계적 특성을 평가하기 위하여 수축율, 소결밀도, 적임강도, 파괴인성, 경도 등을 측정하였다.

소결 밀도는 ASTM C20에 따라 Archimedes 법에 의해 측정되었으며 소결체의 적임강도는 소결시편을 3×4×16 mm가 되도록 정밀 절단 연삭하여 Instron(Instron Japan 사의 Model)을 사용하여 Cross Head Speed 0.5 mm/min, span 거리 12 mm의 조건으로 파괴 하중을 구한뒤 3점 적임강도를 구하였다. 또한 파괴 인성은 적임강도 시편과 동일하게 제작된 시편두께부분(3 mm 부분)의 중앙에 다이아몬드 블레이드를 사용하여 두께 0.1 mm, 길이 1.5 mm 크기의 notch를 생성시킨후 적임강도 시험과 동일한 방법으로 파괴 하중을 측정하였다.

소결체의 경도를 측정하기 위해 4×4 mm 크기의 시편을 경면 연마한후 Vicker's 미소경도 시험기로 측정하였으며 압입하중 10~20 Kgt, 압입속도 70 μm/min., 유지시간 15 sec의 조건에서 대각선의 길이를 Lee & Brun의 식으로 계산하였다.

또한 입자압입에 의한 파괴인성을 측정할 시에는 압입시의 하중을 10~20 kg/sec의 속도조건에서 측정하여

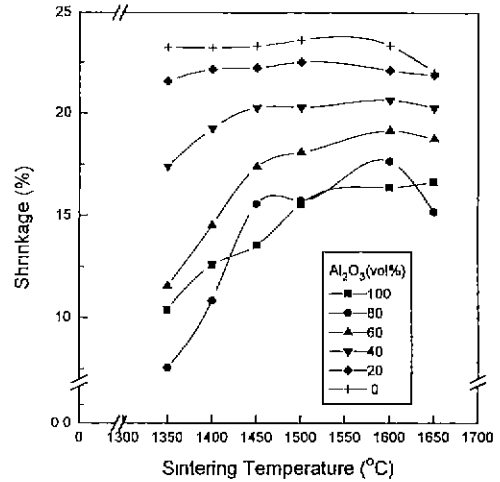


Fig. 2. Shrinkage as a function of sintering temperature in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using WC powers synthesized by SHS Method.

Charles & Evans 식으로 계산하였고 미세 조직은 경면 연마한 시편을 Murakami 에칭액으로 에칭한후 주사전자 현미경(Akashi, Japan)으로 관찰하였다.

본 실험에서 전기적 특성인 전기 비저항을 측정할 때에는 4-point probe method를 사용하는데 이것은 바깥쪽의 두 probe에 current source 연결하여 전류를 흘려 주고 그곳에서 생긴 voltage gradient를 안쪽 두 probe에 연결한 전압계에서 읽어들여 저항을 측정한 것이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SHS 법에 의해 합성된 submicron 정도의 미세한 WC 분말을 이용하여 소결온도를 1350~1650°C 까지 변화시켜 줌에 따른 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 수축율을 나타낸 것이고 이때 Al₂O₃ 함량을 ■는 100 vol% Al₂O₃, ●는 80 vol% Al₂O₃, ▲는 60 vol% Al₂O₃, ▼는 40 vol% Al₂O₃, ◆는 20 vol% Al₂O₃, +는 0 vol% Al₂O₃로 나타낸 것이다.

순수하게 SHS 법에 의해 합성된 WC에 소결조제로 Co를 10 wt% 첨가하여 소결한 경우 소결온도에 무관하게 수축율은 23.5%로 거의 일정하게 나타났으며 이러한 현상은 Al₂O₃가 20 vol% 첨가된 경우에도 소결온도에 따라 거의 일정하게 나타났으나 수축율은 Al₂O₃가 첨가되지 않은 WC-10wt%Co 경우에 비하여 수축율이 23.5%에서 22% 정도로 떨어진 것을 알 수 있다. 그러나 Al₂O₃ 함량이 20 vol% 이상으로 됨에 따라 수축율은 더 많이

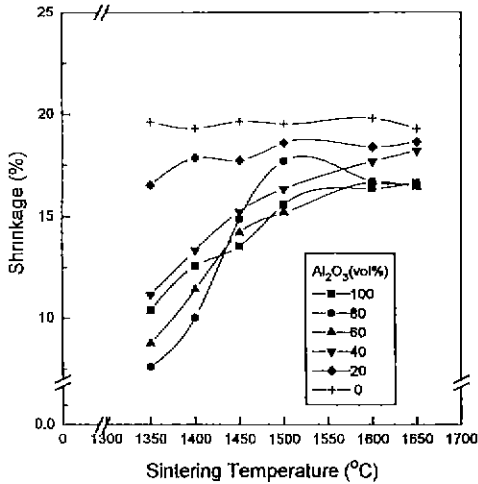


Fig. 3. Shrinkage as a function of sintering temperature in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using commercial WC powers.

떨어지고 특히 소결온도가 1350°C로 낮은 경우 수축율이 급격하게 낮아 7% 정도임을 알 수 있다. 즉 SHS 법에 의해 합성된 submicron 정도의 미세한 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우 소결온도가 낮을 수록, WC-10wt%Co matrix에 Al₂O₃ 함량이 많아질수록 수축률이 적어짐을 알 수 있다. 또한 SHS 법에 의해 WC를 이용하여 제조한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 모든 조성에서 1600°C에서 수축율이 가장 높음을 알 수 있다.

한편 상용 WC 분말을 이용하여 SHS 법에 의해 합성된 WC를 이용한 경우와 똑같이 소결온도를 1350°C에서 1650°C까지 변화시킨 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 수축율을 Fig. 3에 나타내었다. 이 경우도 Al₂O₃ 함량을 ■는 100 vol% Al₂O₃, ●는 80 vol% Al₂O₃, ▲는 60 vol% Al₂O₃, ▼는 40 vol% Al₂O₃, ◆는 20 vol% Al₂O₃, +는 0 vol% Al₂O₃로 나타낸 것이다.

Al₂O₃가 0 vol%인 WC-10wt%Co인 경우, SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 경우와 경향이 유사하고 수축율은 소결온도에 상관없이 19% 정도로 일정했으며 Al₂O₃ 함량이 많아질수록 19%에서 7% 이하로 떨어짐을 알 수 있고 소결온도가 높아짐에 따라 수축율이 커지다가 1600°C 정도에서 수축율이 최대에 이르는 것을 알 수 있다. 또한, Al₂O₃ 함량과 소결온도에 따른 SHS 법에 합성된 미세한 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체와 상용 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 상대밀도값을 구하여 Fig. 4와 5에

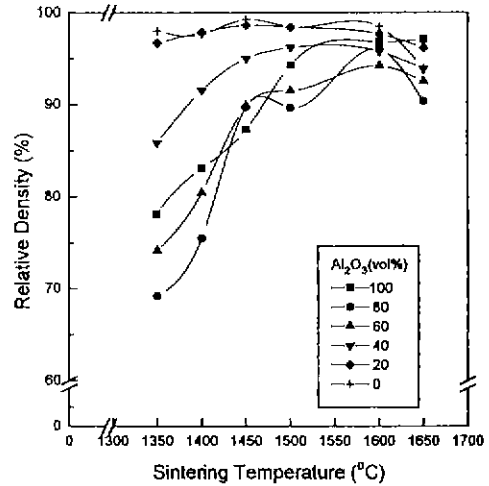


Fig. 4. Relative density as a function of sintering temperature in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using WC powers synthesized by SHS method.

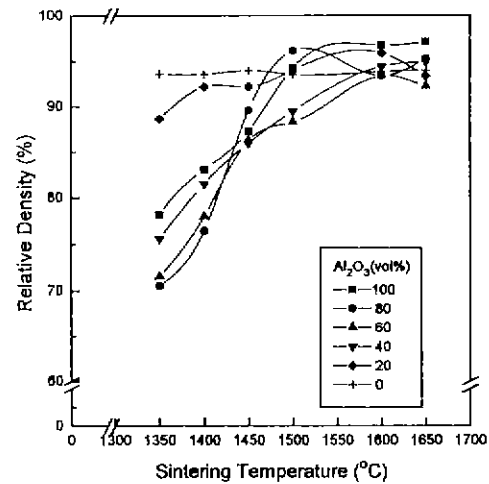


Fig. 5. Relative density as a function of sintering temperature in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites using commercial WC powers.

각각 나타내었다.

SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용하여 만든 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우, Al₂O₃가 전혀 첨가되지 않은 WC-10wt%Co 경우 거의 소결온도에 상관없이 이론밀도에 근접하게 소결되어 97%에서 98.5% 정도가 되었으나 Al₂O₃가 WC-10wt%Co에 첨가됨에 따라, 소결온도가 낮아짐에 따라, 낮은 소결밀도를 나타내

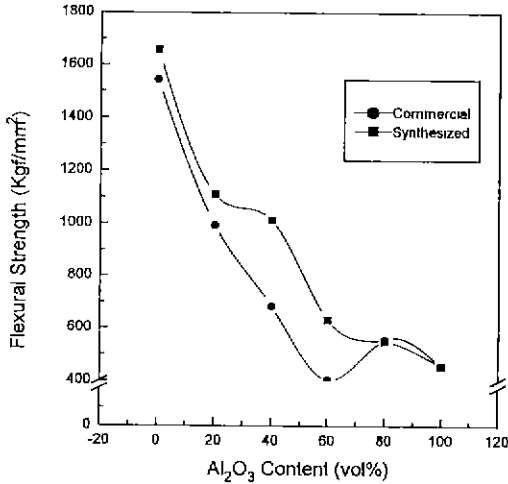


Fig. 6. Flexural strength as a function of Al₂O₃ content in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites sintered at 1600°C.

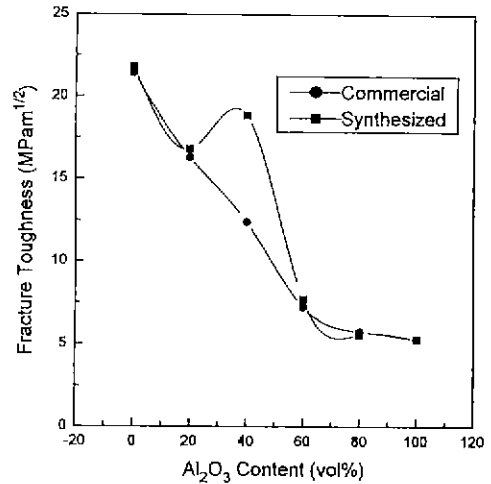


Fig. 7. Flexural toughness as a function of Al₂O₃ content in WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites sintered at 1600°C.

있으며 Al₂O₃ 첨가량에 상관없이 모든 경우에 있어서 소결온도가 1600°C에서 이론밀도의 90% 이상을 얻을 수 있었다.

이것은 수축율 data의 경향과 유사하며 소결온도가 낮아질수록, Al₂O₃ 함량이 높아질수록 소결이 잘 되지 않는 것을 알 수 있다. 한편 상용 WC 분말을 이용하여 제조한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우가 비록 SHS 법에 의해 합성된 WC를 사용한 경우보다 Al₂O₃가 0 vol%일 때 상대밀도는 93%에서 94% 정도로 낮았으나 소결온도에 상관없이 거의 일정하게 나타내었다.

이 경우도 소결온도가 낮아질수록 상대밀도는 낮아졌으며 Al₂O₃ 함량이 변화하여도 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체 모든 조성에서 소결온도는 1600°C일 때 거의 상대밀도가 90% 정도로 유지될 수 있었다.

따라서 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체와 상용 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체에서 수축율과 상대밀도 data를 종합해 보면 Al₂O₃가 첨가되지 않은 WC-10wt%Co 경우 소결온도에 따라 그 수축율과 상대밀도의 경향은 유사하나 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말의 경우가 상용 WC 분말을 사용한 경우보다 훨씬 높은 수축율과 상대밀도를 나타내고 있다.

이것은 Park⁵⁾ 등이 SHS 법으로 만든 WC 분말의 입자 크기는 탄화시키기 전 초기 텅스텐 입자의 크기에 의존한다고 보고하였으며 이것으로 초기 submicron 정도에 텅스텐 입자를 사용하면 아주 미세한 WC 분말을 얻을 수 있고 이것을 통해 소결이 훨씬 더 잘 된다는 것을

알 수 있다.

이런 사실을 통해 SHS 법에 의해 합성된 WC를 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 소결온도가 1600°C인 경우 소결이 아주 잘 되어 이론밀도에 근접한 95~98% 정도에 이르고 있는 것을 알 수 있어서 소결온도를 1600°C로 고정시킨후 Al₂O₃ 함량에 따라 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 기계적 성질을 알아 보았다.

Fig. 6은 소결온도가 1600°C에서 소결한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 Al₂O₃ 함량에 따른 꺾임강도를 나타낸 것이다. 여기서 ●는 상용 WC 분말을 사용한 경우이고 ■는 SHS법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 경우를 나타낸 것이다.

꺾임 강도는 Al₂O₃ 함량에 관계없이 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 꺾임 강도가 상용 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 꺾임 강도보다 높게 나왔다. 또한 WC Matrix를 유지시키며 Al₂O₃ 함량을 40 vol% 첨가한 60(WC-10wt%Co)-40Al₂O₃ 조성인 경우 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 꺾임 강도가 상용 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 꺾임 강도치의 약 2배 정도 높게 나온 것을 볼 수 있으나 Al₂O₃ 함량이 80 vol% 이상이 되면 두 경우 모두 WC 분말의 영향이 줄고 대신 Al₂O₃의 영향이 커져 거의 비슷한 꺾임 강도치를 갖는 것으로 생각된다.

또한 소결온도가 1600°C에서 소결한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 Al₂O₃ 함량에 따른 파괴인성을 Fig.

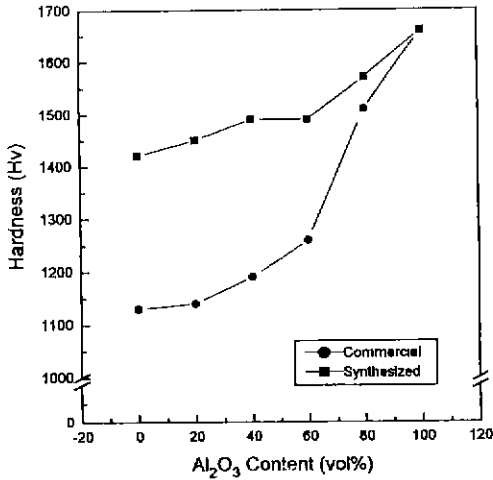


Fig. 8. Hardness as a function of Al₂O₃ content of WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites sintered at 1600°C.

7에 나타내었다.

파괴인성은 상용 WC 분말을 사용한 경우와 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 경우, Al₂O₃ 함량에 따라 거의 비슷한 값을 갖으나, WC matrix가 유지되면서 Al₂O₃ 함량을 40 vol% 첨가한 60(WC-10wt%Co)-40Al₂O₃ 조성인 경우 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 파괴인성치가 상용 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 파괴인성치보다 1.8배 정도 높은 값을 갖는다.

한편 1600°C에서 소결한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 Al₂O₃ 함량 변화에 따른 경도 값을 Fig. 8에 나타내었다.

이 경우도 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경도치가 Al₂O₃ 함량이 변화하여도 상용 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경도치 보다 더 높은 값이 나타났으며 이것은 WC matrix 만의 성질차로 이해되어 질 수 있고 또 Al₂O₃ 함량을 적게 첨가한 경우 SHS 법에 의해 합성된 WC를 이용한 경우와 상용 WC를 이용한 경우의 경도치 차이가 많이 나고 Al₂O₃ 함량이 증가될수록 Al₂O₃ 경도치의 효과 때문에 그 경도치 차이가 줄어들면서 100 vol% Al₂O₃인 경우 Al₂O₃ 경도값으로 접근함을 알 수 있다. 특히 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우 Al₂O₃ 함량이 40 vol%로 증가할수록 경도치가 증가하다가 일정해져서 안정되는 것을 알 수 있다. 이러한

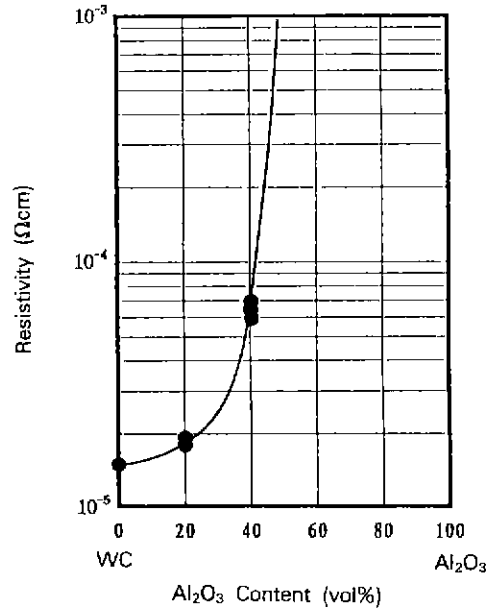


Fig. 9. Electrical resistivity of WC-10wt%Co-Al₂O₃ composites sintered at 1600°C.

현상은 WC matrix를 유지하고 Al₂O₃가 2차상으로 첨가되어 hardening mechanism이 일어난 것으로 사료된다. 또 Al₂O₃ 함량이 40 vol% 이상으로 증가됨에 따라 경도치가 증가하는 것은 경도치가 높은 Al₂O₃의 효과 때문이라고 생각되어 진다.

위와 같이 1600°C에서 소결한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 Al₂O₃ 함량에 따른 기계적 성질들의 변화를 분석하여 보면 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말의 평균 입경이 상용 WC 분말보다 훨씬 작아 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 입자가 더 active 하기 때문에 소결이 잘 되어 상대 밀도와 수축율이 더 높아 상용 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체보다 더 좋은 기계적 성질이 나타난 것으로 생각되어 진다. 또한 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우 경도면에서 Al₂O₃ 함량을 40 vol% 첨가하면 WC보다 훨씬 더 높고 안정된 값을 얻을 수 있으며, WC matrix를 유지하면서 파괴인성이나 굽힘강도를 고려하면 초경합금 재료로서 가장 적합한 재료로는 60(WC-10wt%Co)-40Al₂O₃ 세라믹 복합체인 경우라고 할 수 있다.

Fig. 9는 Al₂O₃ 함량에 따른 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 4 point probe 법으로 측정된 전기 비저

항치를 나타낸 것이다. 원래 WC-10wt%Co는 전기 비저항이 $1.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 정도인 electro-conductive ceramic 재료인 반면 Al_2O_3 의 경우 전기 비저항치가 $10^{11} \Omega \text{cm}$ 정도인 절연체이므로 이런 현상을 이용하여 Al_2O_3 함량에 따른 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체의 전기 비저항을 측정하였다. Al_2O_3 함량이 적게 첨가된 경우 $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 정도의 order에서 Al_2O_3 함량이 50 vol% 이상으로 될수록 전기 비저항이 $10^{10} \Omega \text{cm}$ 이상으로 높아지는 것을 알 수 있어서 Al_2O_3 함량이 적게 첨가된 경우 WC matrix에서 Al_2O_3 함량이 많아질수록 Al_2O_3 matrix로 바뀌는 것을 알 수 있다.

또한 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체들을 경편 연마하여 Murakami 에칭액으로 에칭한 후 주사전자현미경 (SEM)으로 표면 관찰하여 Fig. 10과 11에 나타내었다. 이 경우도 SHS 법에 의해 합성된 WC를 이용한 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체와 상용 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체의 Al_2O_3 함량에 따른 미세구조 사진이다. 두 경우 모두 Al_2O_3 함량이 첨가되지 않은 경우인 WC-10wt%Co matrix의 경우 하얗게 나오고 있으며 Al_2O_3 함량이 많아짐에 따라 전체 하얀 부분으로부터 점점 검어지는 것을 볼 수 있어 하얀 부분은 WC-10wt%Co phase이고 검은 부분은 Al_2O_3 phase로 사료된다. 이 두 phase를 확인하기 위해 EDAX로 확인한 것을 Fig. 12에 나타내었다. 이것을 보면 A phase는 WC-10wt%Co Phase임을 알 수 있고 B phase는 Al_2O_3 phase임을 확인할 수 있었다.

SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체의 경우 WC-10wt%Co phase matrix를 형성하고 Al_2O_3 phase가 이차상으로 isolation 되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 이것에 의하여 Al_2O_3 가 second phase로 dispersion hardening 되어 60(WC-10wt%Co)-40 Al_2O_3 에서 안정된 기계적 성질이 나타난다고 생각된다. 또한 상용 WC 분말을 이용한 경우 Al_2O_3 phase가 isolation 되어 있기 보다는 어떤 channel을 형성하고 있음을 알 수 있어 기계적 성질들이 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체보다 낮아진다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SHS 화학로법으로 만든 WC 분말과 상용 WC 분말을 이용하여 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체를 제조하였고, 이때 소결조제로 Co를 10 wt% 첨가하고 Al_2O_3 와 WC를 0~100 vol%로 변화시켜가며 소

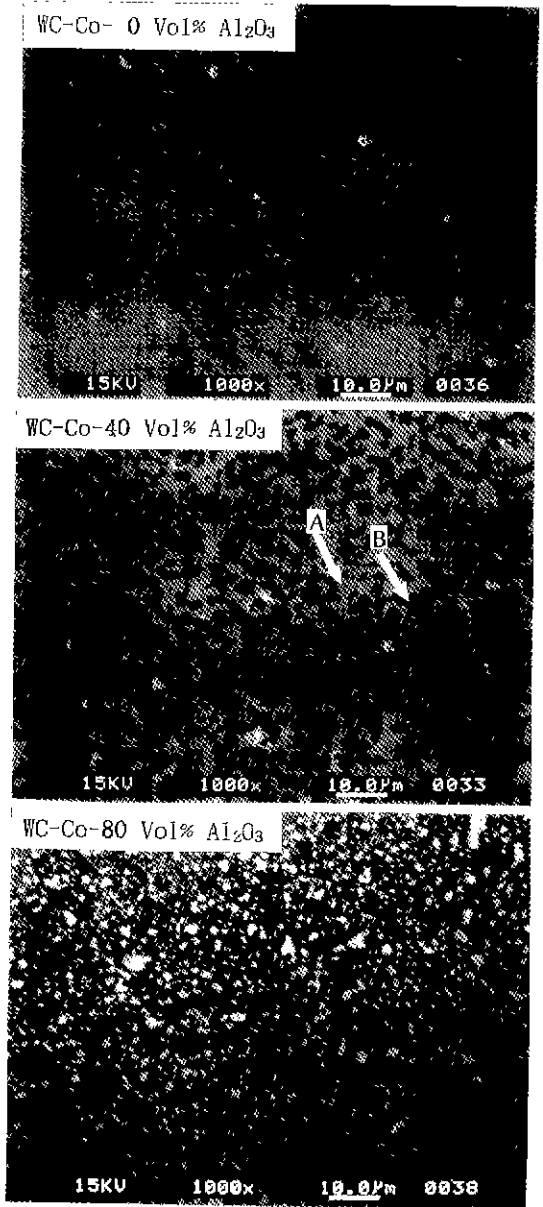


Fig. 10. SEM photographs of the polished surfaces of WC-10wt%Co- Al_2O_3 ceramic composites in various of Al_2O_3 content, sintered at 1600°C (WC powders synthesized).

결한 경우와 Ar 분위기하에서 소결온도를 1350~1650°C에서 1시간 동안 변화시키며 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1600°C에서 소결한 WC-10wt%Co- Al_2O_3 세라믹 복합체의 Al_2O_3 함량에 따른 기계적 성질을 고찰하여 보면

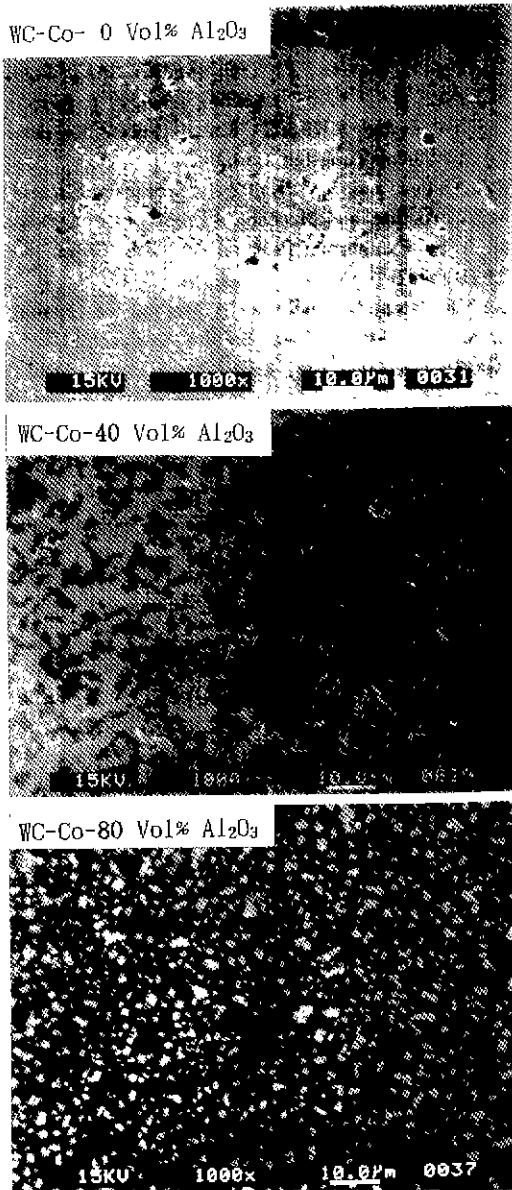


Fig. 11. SEM photographs of the polished surfaces of WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites in various of Al₂O₃ content, sintered at 1600°C (Commercial WC powders).

SHS 법에 의해 합성된 WC 분말을 이용한 WC-10wt% Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체가 상용 WC를 사용한 WC-10 wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체 경우보다 훨씬 기계적 성질이 향상됨을 알 수 있었다. 이것은 SHS 법에 의해 초기 particle size를 submicron 정도로 미세하게 만들 수 있는

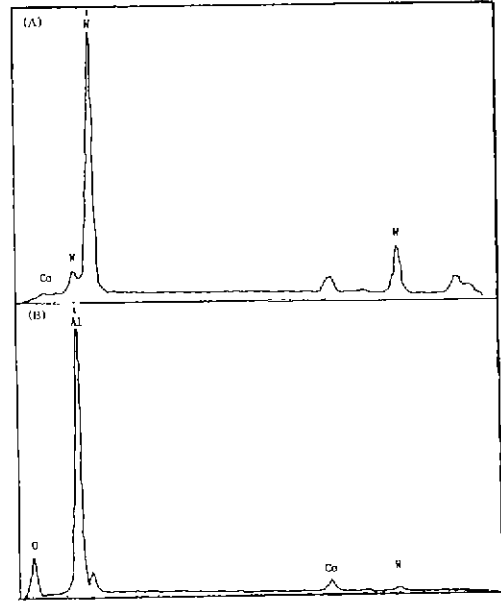


Fig. 12. Edax analysis of WC-10wt%Co-Al₂O₃ ceramic composites sintered at 1600°C.

WC를 이용한 경우가 조대한 상용 WC 분말을 이용한 경우보다 SHS 법에 의해 합성된 WC 분말이 이론밀도에 가깝게 소결되어 향상된 미세구조에 의해서 기계적 성질이 좋아진 것으로 사료된다.

2. SHS 법에 의해 합성된 WC를 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹스 복합체에서 Al₂O₃ 함량을 변화시킨 경우 60(WC-10wt%Co)-40Al₂O₃ 세라믹 복합체에서 향상된 기계적 성질을 갖는 초경합금 재료로 사용 가능한데 이것은 WC의 파괴인성과 석임강도를 유지하면서 동시에 Al₂O₃가 2차상으로 isolation 되어 dispersion hardening에 의해 WC 자체의 경도치보다 더 높은 값을 갖는 것으로 생각된다.

3. SHS 법에 의해 합성된 분말을 사용한 WC-10wt% Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우 소결온도가 증가됨에 따라 수축율과 상대밀도가 증가하다가 1600°C에서 수축율이 25%, 상대밀도가 이론밀도에 가까울 정도로 최대가 되었고 그 이후 소결밀도가 1650°C로 되면 떨어지는 것을 관찰할 수 있으며 또한 Al₂O₃ 함량에 따라 수축율과 상대밀도가 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 소결온도가 낮을수록 Al₂O₃ 함량이 많아질수록 심하게 나타남을 알 수 있다. 조대한 입자인 상용 WC 분말을 사용한 WC-10wt%Co-Al₂O₃ 세라믹 복합체의 경우 합성한 WC 분말을 사용했을 때보다 수축율이나 상대밀도 모두가 더

적음을 알 수 있으나 Al_2O_3 함량과 소결온도에 따라서 그 경향이 유사하게 나타남을 알 수 있다. 그러므로 최적의 소결온도는 Ar 분위기에서 $1600^\circ C$ 가 적당함을 알 수 있었다.

4. 4 point probe method로 전기 비저항 측정으로 인해 $10^{-5} \Omega cm$ 에서 $10^{10} \Omega cm$ 이상으로 전기 비저항이 커지는 것을 알 수 있는데 이것은 Al_2O_3 함량이 많아질수록 WC matrix에서 Al_2O_3 matrix로 변환하여 전기 비저항이 변함을 알 수 있었다. 이런 현상을 EDAX와 SEM으로 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 93년도 한국과학재단(과제번호 93-0300-08-01-3) 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H.F. Fischmeister, "Development and Present Status of the Science and Technology of Hard Materials," Science of Hard Materials, edited by R.K. Viswanadham, Plenum Press. 1981.
2. Michael B. Bever, "ENCYCLOPEDIA MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING," Vol. 2, p. 811.
3. U.S. Patent No. 3,379,503, "Macro Process for Direct Production of Tungsten Carbide".
4. R.A. Cutler, and K.M. Rigtrup, "Synthesis, Sintering, Microstructure, and Mechanical Properties of Ceramics Made by Exothermic Peactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), (1992).
5. U.S.S.R Patent No. 556,110, "A Method for Obtaining Refractory Compounds of Borides or Carbides," *A.G. Merzhanov et. al.*, **May**, 4 (1975).
6. U.S.S.R Patent No. 584,052, "Method for Obtaining Refractory Compounds," *A.G. Merzhanov et. al.*, **May**, 4 (1975).
7. Goldschmidt, "A New Method for Preparing Metals and Alloys with Aluminum," *Liebigs Ann. Chem.*, **301**, 18-28 (1898).
8. S. Park et al., "Synthesis of Tungsten Carbide Powders by SHS Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **31** (10), 1159-1168 (1994).
9. H. Endo et al., "Fabrication and Characterization of WC- Al_2O_3 Ceramic Composites," The 10th Japan-Korea SEMINAR ON CERAMIC pp. 236-238 (1993).

1. H.F. Fischmeister, "Development and Present Status of the Science and Technology of Hard Materials,"