

단일공정으로 WC 및 치밀한 WC-10 vol.%Co 초경재료의 제조 및 기계적 성질

김환철 · 오동영 · 정정웅 · 손인진

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 공업기술연구소

One-Step Synthesis of WC and Dense WC-10 vol.%Co Hard Materials and Their Mechanical Properties

Hwan-Cheol Kim, Dong-Young Oh, Jeong-Wung Jeong and In-Jin Shon

Department of Materials Engineering, Research Center of Industrial Technology,

Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

(Received 14 March 2003 ; Accepted form 4 April 2003)

Abstract WC and dense WC-10 vol.%Co materials with grain size of $\sim 1 \mu\text{m}$ were synthesized by high-frequency induction heated combustion synthesis (HFIHCS) method in one step from elemental powders of W, C and Co within several minutes. Simultaneous combustion synthesis and densification were accomplished under the combined effects of an induced current and mechanical pressure. In the absence of cobalt additive, WC can be formed, but its relative density was low (about 73%) under simultaneous application of a 60 MPa pressure and the induced current. However, in the presence of 10 vol.%Co, the relative density increased to 99% under the same experimental condition. The percentages of the total shrinkage occurring before and during the synthesis reaction of WC-10 vol.%Co were 5% and 51%, respectively. The fracture toughness and hardness values of WC-10 vol.%Co were $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and 1840 kg/mm^2 , respectively.

Key words : High-frequency induction heated combustion, WC-Co composites, Hard materials, Combustion synthesis, Hardness, Fracture toughness

1. 서 론

초경합금은 경도가 높은 재료를 포괄적으로 뜻한다고 할 수 있지만 일반적으로 탄화텨스텐(WC)계 재료를 의미한다¹⁾. 초경재료를 구성하는 금속의 탄화물은 일반적으로 경도는 높지만 취성이 높은 문제점과 첨가물 없이는 소결이 잘 되지 않는 문제점이 있어서 단독으로 이용하는 데는 한계가 있다. 이러한 문제를 보완하기 위하여 금속결합제를 첨가하여 소결성을 높이고 부족한 인성을 부여한다. 이러한 초경합금은 실온 및 고온에서 우수한 경도와 파괴인성을 요구하는 절삭공구, 내마모·내충격용 공구, 고온·고압용 부품 및 금형소재 등에 널리 사용되고 있다²⁾. WC의 일반적인 합성 방법으로는 직접탄화법, 기상합성법, 열탄소환원법 등이 있고 이러한 방법들은 고온

에서 장시간 합성하거나 제조 비용이 비싸다는 등의 단점이 있다.

연소합성은 화합물의 생성시 발생하는 높은 생성열에 의해 한번 점화하면 수 초 내에 고온을 얻을 수 있으므로 고상 상태에서 화합물을 제조할 수 있는 새로운 합성법이다. 이 방법은 에너지와 제조시간 절감, 고순도의 생성물, 우수한 소결성, 간단한 제조 설비, 초미립자 생성물 형성 등의 다양한 장점을 가지고 있다³⁾. 그러나 WC는 생성열이 작아서 단열온도가 1164 K이므로 자기발열반응에 의한 합성이 가능한 경계조건($T_{\text{ad}} \geq 1800 \text{ K}$) 보다 낮아서 기존의 연소합성법으로는 제조가 불가능하다⁴⁾. 그러나 시료에 유도전류를 가해질 경우 화학적 생성열뿐만 아니라 추가적으로 매우 높은 전기적 Joule 에너지가 발생하므로 연소합성이 가능할 것으로 판단된다.

고주파유도가열연소법(High-frequency induction heated combustion synthesis)은 기존의 연소법과 열간가압기술(Hot-press, HIP)을 결합한 방식이다. 유도전류에 의해 Joule열을 발생시켜 원료분말을 점화시키면 이때 발생하는 화학적 생성열과 전기적 에너지에 의한 합성과 동시에 소결과정이 진행된다. 또한 이 방법은 기계적 압력에 의한 치밀화 과정이 진행되어 치밀한 생성물을 단일공정으로 짧은 시간에 제조할 수 있는 새로운 합성법이다. 따라서 본 연구는 유도전류와 기계적 압력을 동시에 적용한 고주파유

도가열연소법을 이용하여 수분 이내의 짧은 시간에 단일공정으로 WC와 치밀한 WC-10 vol.%Co 초경합금을 제조함으로써 기존의 방법에 비하여 경제적이고 효율적인 제조법을 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

본 연구에는 순도 99.99%의 W($\sim 0.6 \mu\text{m}$, 대한중석)과 순도 99% 활성탄소(Activated carbon, $< 20 \mu\text{m}$, Kojundo Chemical Co.) 및 순도 99.8%의 Co ($< 30 \mu\text{m}$, Aldrich Chemical Co.) 분말이 사용되었다. 그림 1과 그림 2는 각각 실험에 사용된 원료 분말의 주사전자현미경에 의한 2차 전자상 관찰결과와 X선 회절시험 결과를 보여주고 있다. X선 회절결과로부터 알 수 있듯이 활성탄소는 비정질 상태였고, Co 분말은 저온 안정상인 HCP 구조를 가지고 있었다. Co 첨가에 의한 효과를 조사하기 위하여 두 가지의 다른 조성이 사용되었는데, 조성 1은 WC를 합성하기 위한 W와 C의 혼합체이고, 조성 2는 WC-10 vol.%Co를 합성하기 위한 W, C 및 Co 분말의 혼합체이다. 원하는 조성의 최종생성물을 얻기 위하여 화학양론비에 맞게 시료의 중량을 결정하였다. W와 C분말은 밀도차이가 커서 균일한 혼합이 어렵고, 실험에 사용된 분말의 초기 입도차이가 크므로 분말의 균일한 혼합과 분쇄를 위하여 지르코니아(Zirconia)볼과 분말을 3:1의 비율로 혼합한 후, 에탄올을 용매로 사용하여 24시간 동안 습식 볼밀링하였다. 볼밀링한 슬러리(Slurry)는 60°C 에서 8시간 동안 진공건조하였다.

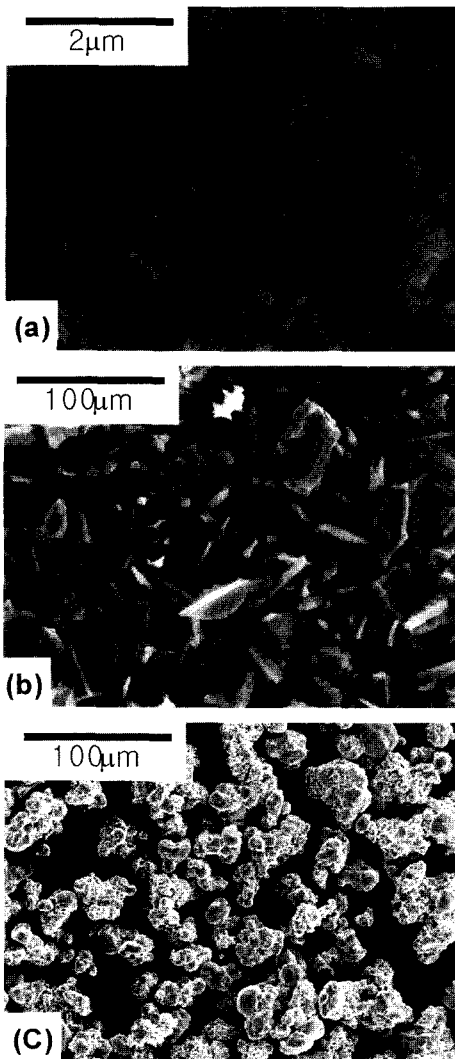


Fig. 1. Scanning electron microscope image of raw materials: (a) tungsten, (b) activated carbon and (c) cobalt powder.

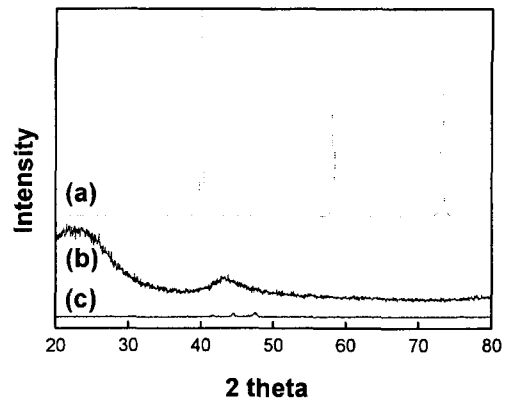


Fig. 2. XRD patterns of raw materials: (a) tungsten, (b) activated carbon and (c) cobalt powder.

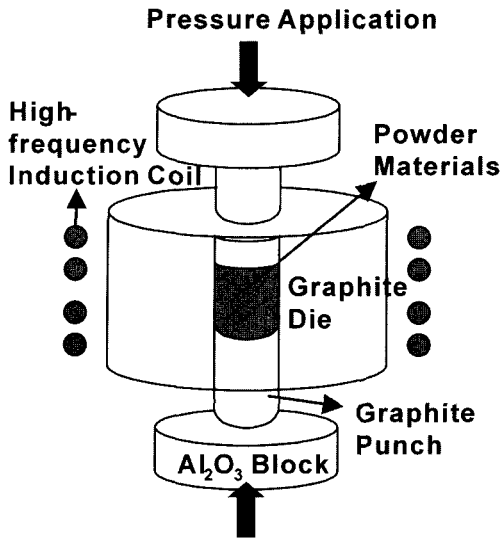


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for high-frequency induction heated combustion.

본 실험에 사용된 고주파유도가열연소장치의 개략도를 그림 3에 나타내었다. 균일하게 혼합된 분말 15g을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 충전하여 고주파유도가열연소장치의 실린더 내부에 장착하고 약 40 mtorr의 진공분위기로 만든다(1단계). 기공이 없는 치밀한 최종 생성물을 얻기 위하여 10 MPa/sec의 속도로 60 MPa의 압력을 가한다(2단계). 일정한 유도전류를 흑연 다이와 시편에 가하여 약 1200°C/min의 승온속도로 가열하면서 디지털 광온도계(Pyrometer)로 흑연 다이의 표면온도를 측정한다. 이때 LVDT(Linear variable differential transformer)의 수축길이 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 전류를 가한다(3단계). 마지막 단계로 시편을 600°C/min의 냉각속도로 상온까지 냉각한다(4단계). WC와 치밀한 WC-10 vol.%Co를 제조하기 위한 주요 4단계 공정을 그림 4에 나타내었고, 공정의 전형적인 인자를 표 1에 표시하였다.

상술한 4단계의 공정으로 제조한 WC 및 WC-10 vol.%Co 초경합금의 상대밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며, 생성물의 상분석을 위해 CuK α 를 사용하여 X선 회절시험을 실시하였다. 생성물의 미세조직을 관찰하기 위하여 6 μ m와 1 μ m의 다이아몬드 페이스트로 시편을 연마한 후 Murakami 용액(distilled water : K₃Fe(CN)₆ : KOH=100 ml : 10 g : 10 g)으로 1~2분간 부식하여, EDS가 장착된 주사전자현

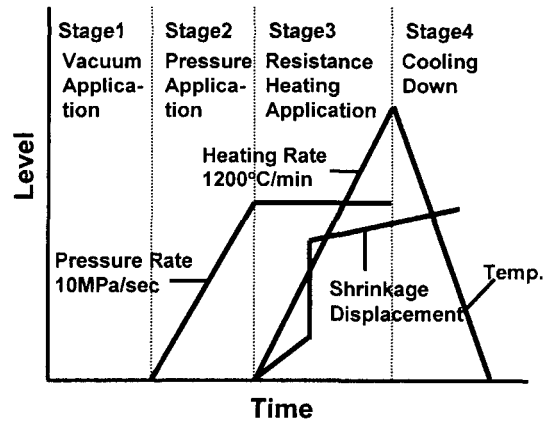


Fig. 4. Schematic representation of the temperature, pressure and shrinkage displacement profile during high-frequency induction heated combustion.

Table 1. Processing parameters of high-frequency induction heated combustion synthesis and densification of WC and WC-10 vol.%Co composite

| Parameter | Applied value |
|-----------------------|---------------|
| Vacuum level | 40 mtorr |
| Applied pressure | 60 MPa |
| Resistance heating | |
| Frequency | 50 kHz |
| Total power capacity | 15 kW |
| Output of total power | 60% |
| Duration | 2 min |
| Heating rate | 1200°C/min |
| Cooling rate | 600°C/min |

미경으로 시편의 미세조직 관찰과 성분분석을 실시하였다. WC 및 WC-10 vol.%Co 초경합금의 기계적 성질을 평가하기 위해 비커스 경도계를 이용하여 30 kg의 하중으로 15초간 유지하여 압흔을 형성하였다. 이 압흔의 길이와 그때 발생하는 균열의 길이를 이용하여 경도와 파괴인성을 계산하였다. 초경합금의 경도와 파괴인성에 영향을 주는 요소인 탄화물 입자의 크기와 평균자유행로(Mean free path)^{1,2)}는 미세조직 사진으로부터 선형분석법(Linear intercept method)을 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. WC의 합성 및 소결 거동

그림 5는 고주파유도가열장치의 전체 용량(15 kW)

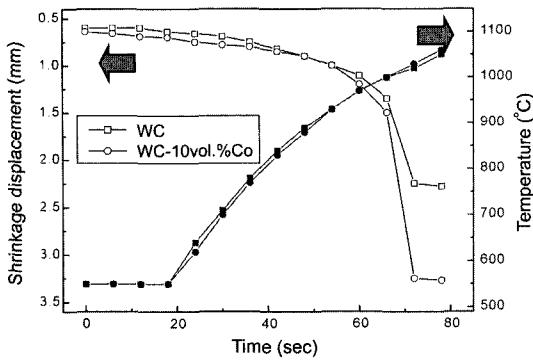


Fig. 5. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during high-frequency induction heated combustion synthesis and densification of WC-10 vol.%Co composite.

의 60%에 해당하는 고주파 전류 출력과 60 MPa의 가압상태에서 약 1200°C/min의 가열속도로 W+C 및 W+C+10 vol.%Co 혼합분말을 가열하였을 때 시간에 따른 온도(광온도계를 사용하여 측정된 흑연다이의 표면온도)와 시편의 수축길이 변화를 나타낸다. 이때 흑연다이의 표면온도는 550°C 이상에서 측정 가능한 디지털 광온도계를 사용하여 측정하였다. 시료에 유도전류가 가해지면서 계의 온도가 상승하게 되고 950°C까지 완만하게 수축하다가 약 1000°C에서 급격한 수축이 이루어졌다. 그림 6은 24시간 동안 습식 불밀링한 분말시료(a), 시편의 수축길이 급격히 증가하기 직전의 온도인 850°C까지 가열한 시편(b)과 수축길이 최대값을 나타낸 1050°C까지 가열한 시편(c)의 주사전자현미경 관찰결과이다. 그림 6(a)와 (b)에서는 각각 합성되지 않은 반응물만 존재하고 있는 것으로 관찰된다. 그림 6(c)에서는 반응물인 W와 C는 관찰되지 않고 생성물인 WC만 관찰된다. 그림 7은 W+C 제조시 불밀링한 분말시료(a), 시편의 수축길이 급격히 증가하기 직전의 온도인 850°C까지 가열한 시편(b)과 수축길이 최대값을 나타낸 1050°C까지 가열한 시편(c)의 X-선회절시험 결과이다. 불밀링한 분말시료(a)와 850°C까지 가열한 시편의 X-선 회절도형(b)에서도 반응물인 W의 피크만 관찰되었으며, 탄소원으로 비정질의 활성탄소를 사용하였기 때문에 C의 피크는 관찰할 수 없었다. 또한 생성물인 WC나 W_2C 피크도 관찰할 수 없었다. 그러나 1050°C까지 관찰하였을 때(그림 6(c)) WC 초경합금은 구형의 WC 입자가 형성되었으며, 다공질임을 확인할 수 있

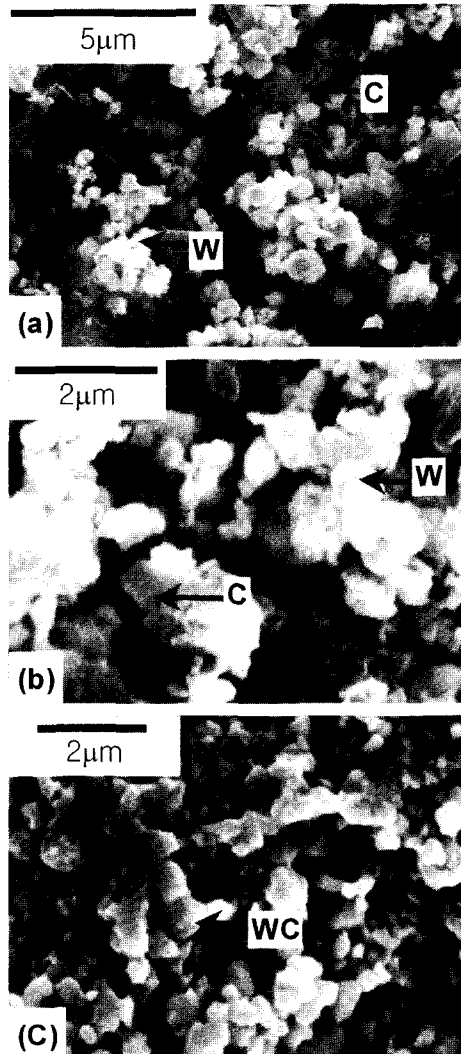


Fig. 6. Scanning electron microscope image of W+C system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis and (c) after combustion synthesis.

었다.

일반적으로 WC 입자는 삼각프리즘 형태의 평형상 (Equilibrium shape)을 가지는 것으로 보고되어 있다⁵⁾. 그러나, 본 WC 초경합금의 경우에는 삼각프리즘 형상이 아닌 구형의 입자가 형성되었다. 그 이유는 W와 C 분말이 모두 고융점을 가지고 있으므로 액상에 의한 소결이 불가능하고 고상확산기구에 의해서만 물질이동이 가능하기 때문에 원자간의 확산이 어려워 삼각형의 평형상을 형성하지 못하고 다공질

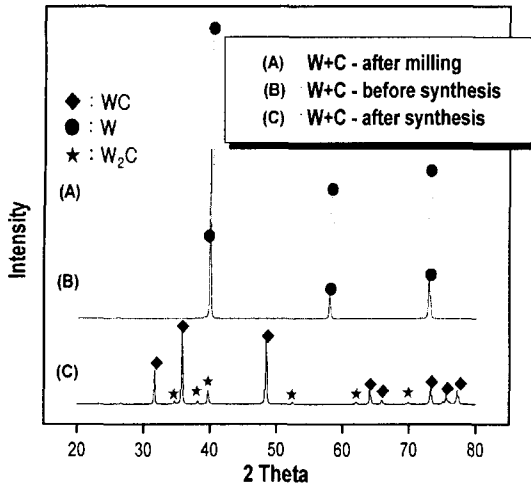


Fig. 7. XRD patterns of W+C system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis and (c) after combustion synthesis.

의 구형 WC 입자가 형성된 것으로 사료된다. 그림 7(c)에 나타난 급격한 수축길이 변화가 발생한 직후의 온도인 1050°C까지 가열한 시편의 X선 회절도형에서 주 생성물인 WC와 미량의 W₂C 피크만 관찰되었으며 미반응상의 W와 C 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 60 MPa의 압력하에서 약 1050°C까지 가열할 때 시편의 수축길이가 급격히 변화하는 것은 이론밀도가 낮은 W와 C 분말로부터 이론밀도가 높은 WC 형성과 동시에 치밀화가 이루어지기 때문으로 생각된다.

3.2. WC-10 vol.%Co 복합재료의 합성

그림 5에서 보여준 바와 같이 W+C+10 vol.%Co를 60%에 해당하는 고주파 전류 출력과 60 MPa의 가압상태에서 약 1200°C/min의 가열속도로 가열하였을 때도 WC의 합성과 마찬가지로 시간에 따라 계의 온도가 상승하게 되고 950°C까지 완만하게 수축하다가 약 1000°C에서 급격한 수축이 이루어졌다. WC의 합성과 비교하였을 때 Co가 첨가된 경우의 수축길이가 순수한 WC 합금의 수축길이보다 증가함을 알 수 있다. 이것은 Co 첨가로 액상소결이 이루어져서 치밀화가 잘 되었기 때문으로 생각된다. 그림 8은 24 시간 동안 습식 불밀링한 분말시료(a), 시편의 수축길이가 급격히 증가하기 직전의 온도인 850°C까지 가열한 시편(b)과 수축길이가 최대값을 나타낸 1050°C까

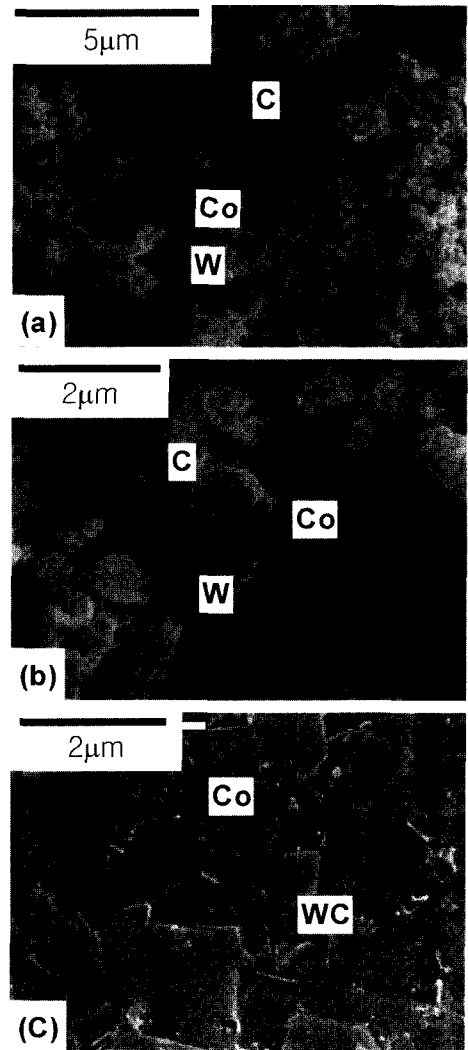


Fig. 8. Scanning electron microscope image of W+C+10 vol.%Co system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis and (c) after combustion synthesis.

지 가열한 시편(c)의 주사전자현미경 관찰결과이다. 그림 8(a)와 (b)에서는 각각 합성되지 않는 반응물인 W, C 및 Co만 존재하고 있는 것으로 관찰되며, 또한 원료분말보다 미세화되고, 균일하게 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 8(c)에서는 반응물인 W와 C가 관찰되지 않고 생성물인 WC와 Co만이 관찰되었다. 그림 9은 W+C+10 vol.%Co 제조시 불밀링한 분말시료(a), 시편의 수축길이가 급격히 증가하기 직전의 온도인 850°C까지 가열한 시편(b)과 수축길이가 최대값을 나타낸 1050°C까지 가열한 시

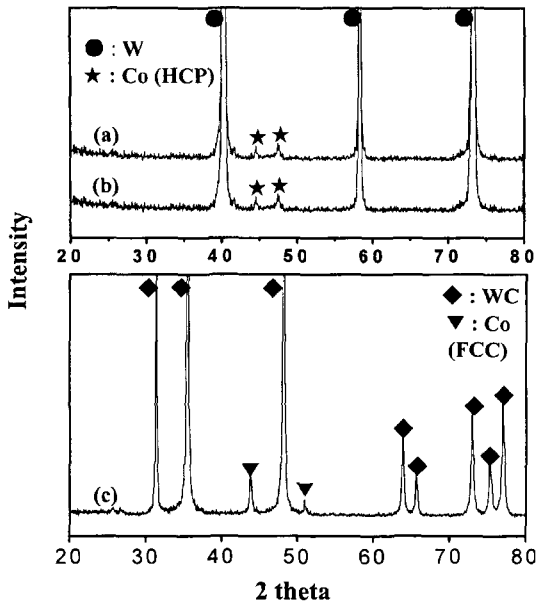


Fig. 9. XRD patterns of W+C+10 vol.%Co system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis and (c) after combustion synthesis.

편(c)의 X-선회절시험 결과이다. 불밀링한 분말시료 (a)와 850°C까지 가열한 시편의 X-선회절도형(b)에서도 반응물인 W의 피크와 Co 피크만이 관찰되었으며, 비정질 탄소와 생성물인 WC의 X-선 회절피크는 관찰할 수 없었다. 그러나 급격한 수축길이 변화가 발생한 직후의 온도인 1050°C까지 가열한 시편의 X-선회절도형(c)에서는 반응물인 W, C의 피크는 관찰되지 않았고, 생성물인 WC와 고온에서 안정한 FCC Co($a=3.544$ nm)의 피크만 관찰되었다.

냉각과정 중 Co는 417°C에서 고온 안정상인 FCC Co로부터 마르텐사이트 변태에 의해 저온 안정상인 HCP Co로 변화한다⁶⁾. 그러나, 본 실험에서는 냉각 후에도 고온안정상인 FCC Co가 관찰되었다. 이것은 Co내에 고용된 W 및 C가 M_s 점을 낮춤으로써 냉각과정 중에 FCC Co에서 HCP Co로의 변태를 억제하기 때문이다⁷⁾. 그림 8(c)는 1050°C까지 가열한 WC-10 vol.%Co 초경합금의 미세조직으로 WC 입자의 평형상으로 보고되어 있는 삼각프리즘형상의 WC 입자가 관찰되었으며, 선형분석법으로 측정된 WC 입자의 크기는 약 0.9 μm 이었다. 이는 그림 10(a)에 나타난 바와 같이 WC는 단위격자 내에 두 개의 원자를 가지는 단순 육방정 격자구조이며, $a=0.2906$ nm,

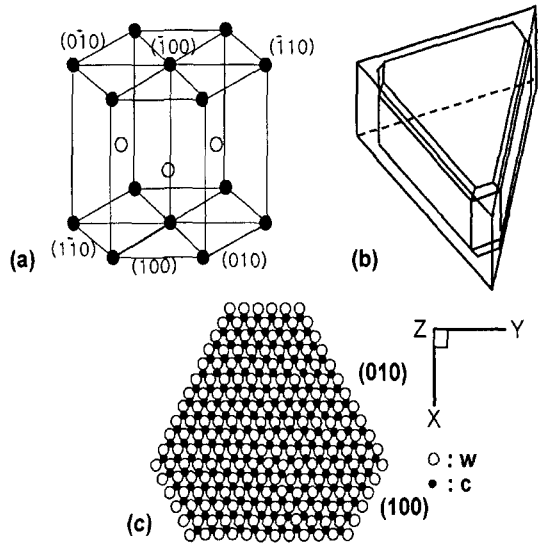


Fig. 10. (a) Three-dimensional atom array in the WC crystal, (b) shape of equilibrium crystal and (c) atom array in the [001] of WC crystal.

$c=0.2837$ nm ($c/a=0.976$)의 격자상수를 가지고 있다⁵⁾. 그림 10(c)는 [001] 방향에서 바라본 WC 결정의 원자 배열이다. 일반적인 WC 입자 관찰 시 (010)면과 (100)면은 등가인 면으로 보이지만 원자배열은 서로 다르다. 즉, WC 결정은 (100)면과 (010)면의 W-W broken bond 수는 같지만, (100)면의 W-C broken bond 수는 (010)면에 비해서 2배 더 많은 W-C broken bond 수를 가지므로 (100)면의 계면에너지 $\gamma_{(100)}$ 은 (010)면의 계면에너지 $\gamma_{(010)}$ 보다 더 큰 값을 가진다. 이러한 계면에너지의 차이에 의해 결정구조 내 탄소원자의 위치가 (100)의 특정면으로 편중되어 위치함으로써 (100)면이 우선성장하여 WC입자는 삼각프리즘형태를 가지는 것으로 보고되어 있다⁵⁾.

그림 9(a)와 (b)에 나타난 수축길이변화 직전의 X-선회절시험 결과와 주사전자현미경 관찰결과(그림 8(a)와 (b))를 수축길이 변화 직후의 결과(그림 9(c), 그림 8(c))와 비교하여 보면 급격한 수축길이 변화과정에서 연소합성과정에서 진행되었음을 관찰할 수 있으며, 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 60 MPa의 가압 상태에서 60%의 출력으로 고주파 전류를 시료에 가하면 Joule열의 발생에 의해 계는 점화온도에 도달하게 된다. 이때 W과 C분말의 반응에 의해 화학적 생성열이 발생하면서 계의 온도는 급격히 상

승되어 연소파가 전파된다. 연소파가 전파된 구역은 이론밀도가 낮은 반응물(13.08 g/cm³)의 구조가 붕괴되고 이론밀도가 높은 생성물(15.02 g/cm³)의 새로운 구조로 전환된다. Co를 결합제로 사용한 WC-10 vol.%Co 초경합금의 경우는 WC-Co의 공정온도인 약 1350°C 이상의 온도에서 Co 액상이 출현한다⁸⁾. Co 액상은 W와 C분말 사이에 침투하여 고상 입자 사이에 막을 형성하므로 Co 액상의 점성유동과 모세관력에 의해 고상입자의 재배열이 일어나게 된다. 이 때 액상 내에 고용된 크고 작은 고상입자 간의 용해도 차이에 의해서 작은 입자는 용해되어 큰 입자쪽으로 재석출되는 용해-재석출(solution and reprecipitation) 과정이 진행되면서 입자의 형태가 충전이 쉬운 완만한 형태로 변화하게 되어 치밀화가 일어난다⁸⁾. 이와 같이 원료분말의 화학적 에너지와 전기적 에너지에 의해 계의 온도가 고온으로 상승하므로 연소파가 전파되면서 이론밀도가 낮은 반응물의 상 구조가 붕괴되고 이론밀도가 높은 새로운 구조의 화합물 상이 형성되는 연소합성과정과 동시에 60 MPa의 기계적 압력에 의한 고압상태에서 용해-재석출에 의한 액상소결의 치밀화과정이 진행되기 때문에 수축길이는 급격히 감소하여 이론밀도에 가까운 치밀한 생성물을 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

3.3. 고주파유도가열연소법에 의해 제조된 초경합금의 기계적 성질

새로운 합성 및 치밀화 방법인 고주파유도가열연소법에 의해 제조된 WC와 치밀한 WC-10 vol.%Co 초경합금의 기계적인 성질을 표 2에 나타내었다. Co를 첨가하지 않는 경우 상대밀도가 73%로서 아주 낮은 값을 보였다. 그러나 Co를 10 vol.% 첨가한 시편의 상대밀도는 99%까지 급격히 증가하였다. WC

Table 2. Physical and mechanical properties of WC and WC-10 vol.%Co composites

| Properties | Sintered WC | Sintered WC-10 vol.%Co |
|--|----------------------|------------------------|
| | Relative density (%) | 73 |
| c/a | - | 2.6 |
| Vickers hardness (Kg/mm ²) | - | 1840 |
| Fracture toughness (MPa·m ^{1/2}) | - | 10 |
| Grain size (μm) | 0.4 | 0.9 |
| Mean free path (μm) | - | 0.32 |

의 합성에서와는 달리 금속결합제로 사용한 Co는 WC와 젖음성이 우수하므로 소량만 첨가하여도 WC 입자사이로 침투하여 액상소결에 의한 치밀화를 가능하게 하기 때문으로 생각된다. WC-10 vol.% 초경합금 제조과정의 초기시료, 연소합성 직전의 시편 및 반응생성물의 밀도, 부피, 기공의 부피 및 부피변화율을 표 3에 나타내었다. 60 MPa의 가압상태에서 초기 시편의 두께는 6.45 mm였으며, 밀도는 7.27 g/cm³로 이론밀도(12.16 g/cm³)에 비하여 다공질의 상태임을 알 수 있다. 연소합성 직전의 온도(850°C)에서 시편의 두께는 6.15 mm였으며, 밀도는 7.65 g/cm³, 부피는 1.93 cm³으로 초기상태와 비교하여 5% 수축하였다. 연소합성 직전(before ignition)과 연소합성 직후(product)의 구간에서는 44.33%의 부피변화에 의한 급격한 길이 수축현상이 발생하였다. 최종 생성물의 밀도는 14.79 g/cm³로서 상대밀도가 99%인 치밀한 생성물을 얻을 수 있었다.

합성된 WC-10 vol.%Co 초경합금의 에칭된 면에 30 kg의 하중을 가하여 비커스 경도를 측정하였다. 측정된 WC-10 vol.%Co의 경도는 1840 kg/mm²이었으며, 이 값은 10번 측정된 평균값이다. 30 kg의 하중을 가하였을 경우 압흔의 모서리에 생기는 균열이 발

Table 3. Density, volume, and volume changes during high-frequency induction heated combustion synthesis of WC-10 vol.%Co composite

| | Initial sample | Before ignition | Reactant (theo.) | Product | |
|----------------------------------|----------------|-----------------|------------------|---------|-------|
| | | | | Expt. | Theo. |
| Density (g/cm ³) | 7.27 | 7.65 | 13.08 | 14.79 | 15.02 |
| Sample volume (cm ³) | 2.03 | 1.93 | 1.13 | 0.99 | 0.98 |
| Pore volume (cm ³) | 0.90 | 0.80 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Volume change (%) | 0.00 | 4.93 | 44.33 | 51.23 | 51.72 |
| Incremental vol. change (%) | 0.00 | 4.93 | 39.40 | 6.90 | 0.49 |

생한다. 아래의 파괴인성 계산식^{9,10}에 의해 균열의 길이와 경도를 이용하여 파괴인성을 측정하였다.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c} \right)^{3/2}$$

여기서, E 는 탄성계수(GPa), H 는 경도(GPa), c 는 반원형 균열의 반경(μm)이다. 이 방법을 이용하여 측정된 WC-10 vol.%Co 초경합금의 파괴인성은 $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었으며, 이 값은 10번 측정된 평균값이다. 본 실험에서 사용한 압침방법(Indentation method)에 의한 파괴인성의 측정은 실험이 간단하고 작은 시편의 경우에도 적용할 수 있다는 장점이 있지만, 신뢰도가 비교적 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서, 서로 교차하는 반원형태의 radial crack이 발생하는 경우, 미세구조의 크기가 $1 \mu\text{m}$ 정도라면 압침에 의해 생긴 균열의 크기 c 는 약 $100 \mu\text{m}$ 정도로 미세구조보다 충분히 커야 한다. 또한 균열의 크기는 $c > 2a$ 이어야 하며, 두 개의 서로 가로지르는 반원형 주 균열 외에 다른 균열이 생기지 않아야 하는 등의 조건을 만족하여야 한다¹¹. 본 실험에서 고주파유도가열 연소법으로 제조한 WC-10 vol.%Co 초경합금의 c/a 비는 2.6로서 위의 조건을 만족하는 유효한 파괴인성 값을 얻을 수 있었다. 그림 11은 WC-10 vol.%Co 초경합금의 표면에 생성된 압침과 균열전파양상을 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. 균열이 WC입자와 직각으로 만나는 경우에는 입내파괴가 진행되었고, 비스듬하게 만나는 경우에는 입계파괴가 진행되는 것을 관찰할 수 있다.

초경합금의 물성 중에서 경도와 파괴인성은 기계적 성질을 평가하는 중요한 요소이다. 초경합금의 경도와 파괴인성은 탄화물 입자크기와 분포, Co 함량 뿐만 아니라 평균자유행정(Mean free path; WC 입

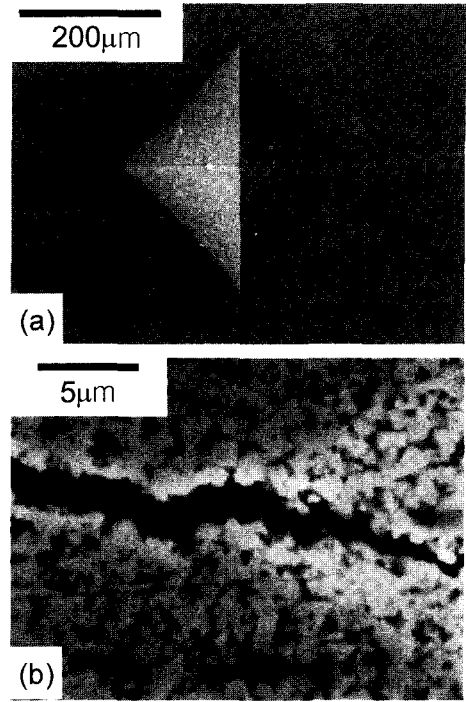


Fig. 11. (a) Vickers hardness indentation and (b) radial crack propagating of WC-10 vol.%Co composite.

자사이에 존재하는 Co상의 두께)에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{1,8}. Co 함량이 증가할수록 평균자유행로는 증가하고, Co 함량이 동일한 경우에는 WC의 입도가 감소할수록 평균자유행로가 감소한다. 평균자유행로가 감소함에 따라 경도는 증가하고, 파괴인성은 감소하는 것으로 보고되어 있다^{1,2,8}. 합성된 WC-10 vol.%Co 초경합금의 탄화물 입자크기와 평균자유행로는 미세조직 사진으로부터 선형분석법(Linear intercept method)을 이용하여 아래의 식에 의해 결정하였다⁸.

Table 4. Nominal composition and structural characteristics of WC-Co composites produced by HFIHCS and conventional methods

| Sample | Co contents | | d_{wc} (μm) | λ (μm) | Hardness (kg/mm^2) | Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) |
|--------|-------------|-------|-------------------------------|--------------------------------|---|---|
| | wt.% | vol.% | | | | |
| FC6 | 6 | 10.1 | 1.0 | 0.39 | 1710 | 9.0 |
| RTW6 | 6 | 10.1 | 1.2 | 0.43 | 1680 | 10.0 |
| RTW6M | 6 | 10.1 | 0.8 | 0.14 | 1840 | 8.4 |
| NA13 | 7 | 11.7 | 0.07 | 0.03 | 2300 | 8.4 |
| FAPACS | 5.9 | 10 | 0.91 | 0.29 | 1900 | 8.6 |
| HFIHCS | 5.9 | 10 | 0.90 | 0.32 | 1840 | 10 |

$$d_{WC} = \frac{2V_{WC}}{2N_{WC/WC} + N_{WC/Co}}$$

$$\lambda = \frac{2V_{Co}}{N_{WC/Co}}$$

여기서, d_{WC} 는 WC 입자의 평균 크기, λ 는 결합상의 평균자유행로, $N_{WC/WC}$ 는 WC-WC 계면 수, $N_{WC/Co}$ 는 WC-Co 계면 수, V_{WC} 는 WC의 부피분률, V_{Co} 는 Co 결합상의 부피분률을 나타낸다. 본 HFIHCS법에 의해 제조된 WC-10vol.%Co 초경합금의 탄화물 입자크기는 약 0.9 μm 이었고, 결합체의 평균 두께는 약 0.32 μm 이었다. 표 4에 HFIHCS법으로 제조한 WC-10vol.%Co 초경합금의 WC입도, 평균자유행로, 경도 및 파괴인성을 기존의 공정에 의해 제조한 일반 초경합금(FC, RTW company) 및 나노(Nano)입자 초경합금⁸⁾과 비교하여 나타냈다. HFIHCS법에 의해 제조한 WC-10 vol.%Co 초경합금의 경도와 파괴인성은 일반적인 제조방법에 의해 제조한 10 vol.%Co를 함유한 초경합금(FC, RTW company)보다 우수한 값을 나타냈다. 하지만 10 vol.%Co를 함유한 나노입자의 초경합금에 비해 경도는 낮지만 파괴인성은 높았다.

기존의 WC-Co 초경합금 제조법은 W와 C의 혼합분말을 1500~2000°C의 고온으로 장시간 가열하여 WC분말을 제조한 후, Co분말을 결합체로 첨가하여 1400°C이상의 고온에서 장시간 소결하고, 치밀화하기 위하여 후열간정수압처리(Post-hot isostatic pressing) 하는 복잡한 다단계의 공정을 가지고 있다^{1,2)}. 이에 비해 고주파유도가열연소법은 W, C, Co분말을 동시에 혼합하여 전기적 Joule열에 의해 고상분말간의 연소합성반응을 유도하고, 이때 발생하는 화학적 생성열을 적극적으로 이용한 제조법으로서 수분 이내의 짧은 시간에 단일공정으로 WC-Co 초경합금을 제조할 수 있다. 또한, 경도와 파괴인성도 기존의 WC-Co 초경합금의 제조법과 비교하여 우수한 값을 나타낸 것으로 볼 때 고주파유도가열연소에 의한 WC-Co 초경합금의 제조법이 기존의 방법보다 경제적이고 효율적인 제조법인 것으로 판단된다.

4. 결 론

고주파유도가열연소법에 의해 WC와 WC-10 vol.% Co 초경합금을 제조하고, 그 기계적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. W, C 및 Co의 혼합분말에 60 MPa의 압력과 60%의 고주파 출력을 가하여 상대밀도가 99%인 치밀한 WC-10 vol.%Co 초경재료를 2분 이내의 짧은 시간에 한 공정으로 제조할 수 있었다.

2. W+C 및 W+C+10 vol.%Co 분말로부터 WC 및 WC-10 vol.%Co 제조시 시편의 수축길이는 점화 온도 직하까지는 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 결합체로 첨가한 Co가 용융하여 고상입자의 재배열을 유도하고, 용해-재석출 기구에 의한 액상소결 과정에서 치밀화가 진행되었기 때문인 것으로 분석되었다.

3. HFIHCS법으로 제조한 WC-10 vol.%Co 초경합금의 경도와 파괴인성은 각각 1840 kg/mm², 10 MPa·m^{1/2}이었다. 이들 값은 나노크기입자의 초경합금에 비해서는 경도는 낮았고 파괴인성은 높은 값을 나타내었지만, 기존의 방법으로 제조한 일반 초경합금에 비해 우수한 값을 나타내었다. 따라서, 단일공정으로 수분이내의 짧은 시간에 치밀한 WC-Co 초경합금을 제조할 수 있는 고주파유도가열연소법이 기존의 제조법에 비해 경제적이고 효율적인 제조법인 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 2002년도 지역대학 우수과학자 육성 지원연구(R05-2002-000-01226-0)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 은광용, 박종구: 요업재료의 과학과 기술, **8** (1993) 131.
2. 김병기: 한국분말야금학회지, **6** (1999) 1.
3. Z. A. Munir: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **67** (1988) 342.
4. Z. A. Munir, I. J. Shon and K. Yamazaki: US patent, no. 5,794,113 (1998).
5. 한석희, 박종구, 허무영: 한국분말야금학회지, **6** (1999) 307.
6. A. F. Giamei, J. Burma and E. J. Freise: Cobalt, **39** (1968) 88.
7. H. Dawihl and B. Fresce: Cobalt, **22** (1964) 1.

8. K. Jia, T. E. Fisher and B. Gallois: Nanostructured Materials, **10** (1998) 875.
9. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 533.
10. K. Niihara: Ceramics, **20** (1985) 129.
11. 이준근: 세라믹스의 기계적 특성, 반도체출판사, 서울 (1994) 51.