

## WC-Co 초경합금의 마이크로파 소결

송강석 · 김석범  
경기대학교 재료공학과

### Microwave Sintering of WC-Co Hard Metals

Kang-Seuk Song and Seuk-Buom Kim

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received 10 March 2003 ; Accepted form 30 July 2003)

**Abstract** WC-6wt%Co hard metal powders were sintered by a 2.45 GHz multimode microwave applicator in Ar atmosphere. Microwave sintering of WC-6wt%Co powder lowered the sintering temperature and shortened the processing time in less than two hours than by a conventional method. Microstructures of the sintered specimen were studied with scanning electron microscope (SEM) and no abnormal grain growth was observed. Mechanical properties were similar to the values of the specimens sintered by a conventional method. Specimen sintered at 1350°C for 30 minutes showed 99%, 20.5 GPa and 8.1 MPa $\sqrt{m}$  of theoretical density, hardness and fracture strength, respectively.

**Keywords** : WC-Co powder, 초경합금, Microwave processing, Hybrid heating

#### 1. 서 론

분말야금법으로 제조된 세라믹 생산품 중에서 WC-Co 초경합금은 70년 가까이 사용되어온 재료 분야에서 가장 성공적인 소재들 중의 하나이다. 이는 소결 기술의 발전으로 가능할 수 있었으며 여러 소결 방법 중 진공소결 방법이 상업적 공정으로 이용되어 왔다. 일반적으로 진공 전기로를 사용하여 시편을 소결할 경우에 발생하는 초기입자들의 입자성장은 소재의 기계적인 물성들을 저하시킬 수 있으며 이것은 소결 시간이 긴 전기로의 단점이었으므로 초기 분말의 합성 시 VC 및 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 같은 입자성장 억제제를 첨가하거나 또는 나노크기 분말들을 사용하여 기계적 물성을 개선하려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나 입자성장 억제제의 첨가는 첨가량과 종류에 따라 합금의 기계적 물성을 떨어뜨리기도 하며<sup>1,2)</sup> 나노크기 분말들을 사용하는 경우에도 급격한 입자성장이 문제가 되고 있다<sup>3)</sup>.

재료들의 유전성과 전기적 특성들에 의존하고 있는 마이크로파 가열은 오래 전부터 식료품의 건조,

가열이나 고무의 가황 공정등 여러 분야에서 사용되어 왔으며 또한 마이크로파에 반응하는 시편 자체의 발열에 의한 급속가열이 이루어져 소결 시간을 단축하며 또한 입자의 성장이 작아 기계적 특성이 우수한 소결체를 제조하는 방법으로 세라믹 소재의 소결 분야에서도 많은 연구자들에 의해 시도되어 왔으나<sup>4,7)</sup> 도전성인 금속의 경우는 마이크로파를 반사하므로 소결이 되지 않는 것으로 알려져 왔다.

W. Porada등은 이러한 초경합금 분말 소결 시의 문제점들을 해결하기 위한 방법의 하나로 마이크로파를 사용하는 소결 방법을 시도하여 낮은 전도성을 가진 소재들이 마이크로파에 의해 소결된 것처럼 WC-Co 분말이 소재의 높은 전기 전도성에도 불구하고 마이크로파 소결이 가능한 것으로 보고하였다<sup>8,9)</sup>.

소재가 마이크로파와 반응하는 경우 단위 부피 당 흡수되는 마이크로파의 출력 P(W/m<sup>3</sup>)은 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>10)</sup>.

$$P = \sigma |E|^2 = 2 \pi f \epsilon_0 \xi_r' \tan \delta |E|^2 \quad (1)$$

위 식에서  $\sigma$ 는 총 유효 전도도(S/m),  $f$ 는 주파수(GHz),  $\xi_0$ 와  $\xi_r$ 는 각각 자유공간에서의 유전율과 비유전 상수이며  $\tan\delta$  (loss tangent)는 손실인자,  $E$ (V/m)는 내부 전장의 세기이다. 위에 언급된 변수들은 상호 의존적이며 재료의 가열 도중에  $\xi_r$ 과  $\tan\delta$ 는 온도에 따라 변하며 특히  $E$ 는 재료의 크기, 형태, 마이크로파 가열기 내에서의 위치, 가열기의 형태 및 크기에 의해 변할 수 있다<sup>11,12</sup>.

마이크로파를 이용한 소결의 경우 손실인자의 값이 상온에서도 높은 소재의 경우에는 마이크로파를 이용한 가열이 발열보조체를 사용하지 않아도 쉽게 이루어진다. 그러나 내부 및 부피발열이란 특성으로 인해 가열 속도가 너무 빠르면 시편 내부의 온도가 외부보다 더 높은 상태로 되어 미세구조의 차이가 생기게되며 또는 열확산(thermal runaway)이 발생하는 경우에는 부분적으로 급격한 승온 현상이 일어나 시편에 열충격 및 불균일 소결을 초래하는 경우가 생기기도 한다. 이를 방지하기 위하여 가열 시 시편의 내,외부 간에 온도 차이를 방지하고 또한 시편이 마이크로파에 반응하여 자체 발열하는 온도까지 가열하기 위하여 여러 종류의 발열보조체를 사용하는 복합가열(hybrid heating) 방식이 사용되기도 한다. 이 경우 마이크로파 가열 시 발열보조체와 시편간의 손실인자 값의 차이에 의해 손실인자가 큰 발열보조체의 가열이 먼저 시작되고 시편은 발열보조체에 의한 예열에 의해 온도가 상승되며 시편의 온도가 상승되면 시편의 손실인자가 커지게 된다. 발열보조체보다 시편의 손실인자가 커지는 임계발열온도에 이르면 마이크로파에 의한 발열이 발열보조체로부터 시편으로 전이되며 그 후 시편은 마이크로파에 반응(coupling)하는 자체발열에 의해 온도가 상승되어 소결이 이루어지게 되는 세 단계를 거치게 된다. 위 단계 중 발열의 전이 및 가열을 위하여서는 적절한 발열보조체 소재의 선정과 배치방법이 마이크로파 복합가열에서 중요한 역할을 한다.

본 연구에서는 WC-6 wt%Co 초경합금의 분말을 발열보조체(susceptor)를 사용하는 복합가열(hybrid heating) 방법으로 가정용 마이크로파 오븐에 사용되는 2.45 GHz의 다중(multi-mode) 마이크로파를 사용하여 소결하였으며 소결온도에 따른 시편의 미세구조를 관찰하고 상대밀도, 파괴강도 값과 경도 값을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 분말들은 Kennametal에서 생산된 WC와 Co 분말을 출발물질로 사용하였으며 WC 분말은 1.8  $\mu\text{m}$ , Co 분말은 1.4  $\mu\text{m}$ 의 평균입도를 가지고 있었다. 이 원료 분말들을 조성에 따라 칭량한 후 WC분과 분말을 10:1의 비율로 하여 폴리프로필렌 통에 넣고 아세톤으로 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 빠른 건조와 균일 혼합을 위해 가열기에서 저으면서 건조한 후 진공 건조기에 넣어 100°C에서 24시간 이상 건조시키고 100  $\mu\text{m}$ 의 체로 걸러 내었다. 건조된 분말들은 300 MPa의 일축 압력으로 성형하여 지름 13 mm, 높이 2 mm의 원반형 시편을 만들었으며 압축된 시편을 20톤의 압력으로 정수압(CIP) 성형하였다.

실험에 사용된 장치의 구성은 그림 1에서 볼 수 있으며 그림에 보이는 진공용기 중심부에 위치한 절연 상자 속에는 상온에서도 마이크로파에 잘 반응하여 가열되는  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  소재로 만들어진 마이크로파

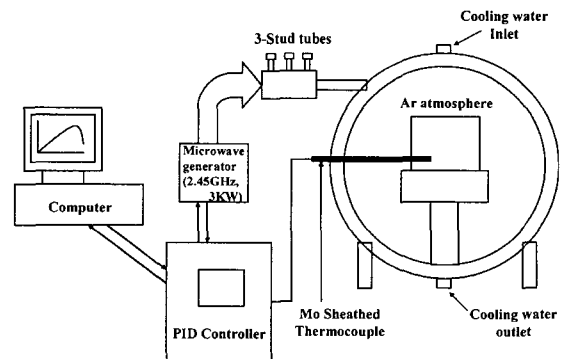


Fig. 1. A schematic diagram of the microwave furnace.

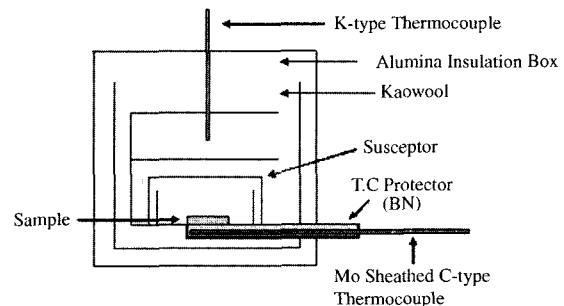


Fig. 2. Configuration of the insulation box to measure the temperature of the susceptor and the specimen.

발열보조체가 있어 시편은 그 안에 놓이게 하였다. 절연상자와 시편 및 마이크로파 발열보조체의 구성은 그림 2에 나타나 있으며, 고온용 알루미늄계 단열재로 만들어진 절연체의 측면에는 열전대를 삽입할 수 있는 구멍을 지름 5 mm 정도로 뚫었다. 온도의 측정은 Mo으로 차폐된 C형 열전대를 사용하였으며 승온 속도와 소결 온도의 조절은 컴퓨터로 제어되는 온도 조절 제어기(Eurotherm 818, Eurotherm Ltd., England)를 마이크로파 발생기에 연결하여 조절하였으며 2.45 GHz의 다중(multi-mode) 마이크로파를 사용하였다. 소결은 Ar 분위기 하에서 실시하였으며 승온 속도는 25°C/min으로 하여 1250°C, 1300°C와 1350°C에서 유지시간은 각각 10분과 30분으로 하여 소결하였다.

시편에 2 wt%의 파라핀을 윤활제로 첨가하였으며 함유된 파라핀은 예열 중에 600°C에서 30분을 유지하여 탈지(debinder)되었다. 소결 후에 시편의 밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 상대 밀도를 계산하였으며 시편의 미세구조는 소결 된 시편을 다이아몬드 톱으로 절단하고 다이아몬드 슬러리를 이용하여 연마한 후 주사전자 현미경(SEM; JEOL, JSM-5600)을 사용하여 관찰하였다. 경도는 미세경도 측정기(Micro Vickers Tester)를 사용하여 하중을 50 g으로 10초간 압입하여 측정하였고 파괴강도는 압입자의 하중을 10 kg, 20 kg, 30 kg으로 하여 압입한 시편의 압입 흔적에서 발생한 균열의 길이를 Palmqvist의 식을 이용하여 Shetty등이 제안한 아래의 식을 이용하여 측정하였다<sup>13)</sup>.

$$K_{IC}(\text{MPa m}^{1/2}) = 0.0889(\text{HW})^{1/2} \quad (2)$$

여기서 H는 경도(MPa), W는 크랙 저항 변수(MN m<sup>-1</sup>)이다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 절연상자 내부에 비교적 높은 유전손실인자를 가지고 있어 마이크로파에 반응하여 상온에서도 쉽게 발열되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 소재로 만들어진 발열보조체를 사용하는 복합가열 방법으로 시편이 마이크로파와 반응하여 발열할 수 있는 온도까지 예열이 이루어졌다. 마이크로파 가열에 의한 발열의 전이가 이루어지는 온도를 측정하기 위하여서는 그림 2

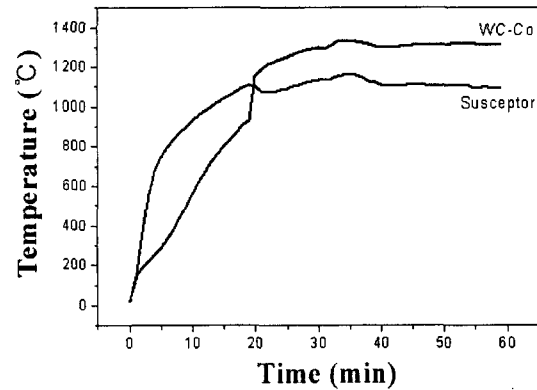


Fig. 3. Heating profiles of the susceptor and the specimen.

에서 보듯이 2종류의 열전대를 사용하여 발열보조체의 온도와 시편의 온도를 각각 측정하였다. 그림 3에서는 발열보조체를 사용하여 마이크로파로 시편을 가열하는 경우에 900°C 정도에서 시편의 자체발열이 시작하여 1000~1100°C의 범위에서 발열반응이 발열보조체로부터 시편으로 전이가 이루어지면서 시편의 온도가 발열보조체의 온도보다 높아지는 것을 알 수 있다. 그러나 실제 소결 시에는 온도의 급격한 상승을 방지하기 위하여 온도범위에 따라 마이크로파의 세기를 조절하여 온도의 상승속도를 조절하였다.

마이크로파의 발열전이가 일어난 뒤 시편의 자체 발열에 의해 소결이 진행되면 발열보조체는 시편으로부터 발생된 열을 유지 및 단열시키는 역할을 하게 되며 소결 온도에서는 마이크로파의 세기를 낮추어 주어야 일정한 소결온도가 유지되었다.

도전성 재료인 WC-Co 시편을 마이크로파를 사용하여 가열하는 경우 절연상자 주변에 번쩍이는 빛이 보이며 온도가 초당 5~10°C의 상승과 하락을 반복하며 승온되는 현상이 발생하기도 하였다. 이러한 표면가열(skin heating) 현상은 미세 플라즈마(microplasma) 점화에 의한 것으로 시편의 온도를 매우 급속히 상승시키므로 밀도와 경도의 불균일한 물성 값을 유도하는 요인이 된다. M. W. Poradar는 이의 원인을 소결 온도의 상승에 따라 Co 분말들간에 형성되는 연결(necking)로 인해 금속 표면의 영역이 증가하고 이에 따른 전도성(conductive) 상의 증가로 인하여 발생하는 현상으로 설명하며 WC-Co 분말에 윤활제로 파라핀을 사용한 경우에 미세 플라즈마 발생을 방지하고 표면가열을 막을 수 있었다고 보고하였다<sup>3)</sup>.

본 실험에서도 시편에 파라핀을 윤활제로 첨가한 경우에 마이크로파 가열 시 시편의 표면가열과 미세 플라즈마 발생을 막을 수 있었다. WC-Co 분말의 진공 소결의 경우에도 파라핀의 첨가는 액상에서 WC 분말의 고른 분포를 도와주며 경도의 향상을 나타내는 것으로 Kang에 의해 보고되어 있으며<sup>2)</sup> 마이크로파를 이용하여 소결한 시편을 전자현미경(SEM)을 사용하여 미세구조를 관찰한 경우에 파라핀을 첨가한 시편은 파라핀을 첨가하지 않은 시편에 비하여 Co상의 몰럼 현상이 훨씬 적어지고 WC 입자의 분포가 고르게 나타나는 모습을 볼 수 있었으며 경도 측정값도 파라핀을 첨가한 시편의 값이 높게 나타났다.

시편을 각각의 소결 온도에서 10분과 30분 동안 유지한 경우의 밀도 값의 변화를 그림 4에서 볼 수 있으며 10분 동안 온도를 유지하며 소결한 경우에는 30분간 온도를 유지한 경우보다 소결 온도 상승에 따라 더 급격하게 밀도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 30분간 온도를 유지한 시편과 10분간 유지한 경우의 밀도 값은 1250°C의 경우에는 각각 이론 밀도의 86%와 78%로 차이가 많았으나 1350°C에서 30분간 유지한 시편의 경우에는 99%로 증가하여 가장 높은 밀도 값을 나타내었다. 이는 마이크로파를 이용하여 소결하는 경우에도 마이크로파 가열을 유지하는 시간보다 소결 온도가 밀도의 증가에 더 영향을 주는 것을 알 수 있다.

소결 온도가 상승함에 따른 경도 값의 변화는 그림 5에 나타나 있으며 그림 4에서의 온도 상승에 따른 밀도 값 상승의 경우와 유사하게 각 소결 온도에서 30분간 유지하였을 경우의 경도 값은 10분 유지

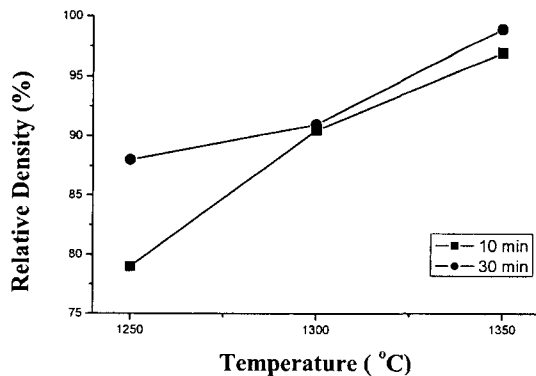


Fig. 4. Density of WC-Co specimens sintered by microwave as a function of sintering temperature and time.

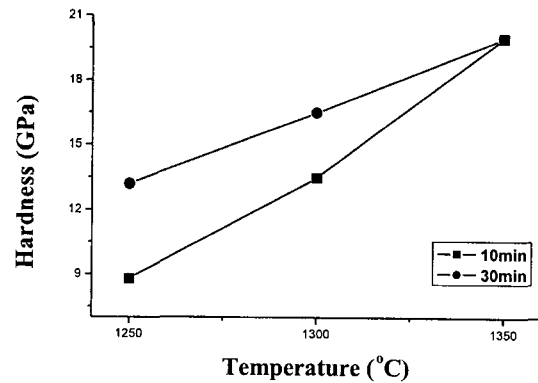


Fig. 5. Hardness of WC-Co specimens sintered by microwave as a function of sintering temperature and time.

한 경우의 경도 값보다 높았다. 경도 값의 경우는 1250°C에서는 밀도 값의 경우와 마찬가지로 10분 유지한 경우와 30분 유지한 경우의 경도 값의 차이가 크게 나타났으나 그 차이가 온도의 상승과 함께 점차 좁혀져서 1350°C의 경우에는 두 경우 각각 20.7 GPa와 20.5 GPa로 거의 차이가 없는 유사한 값을 나타내었다. 이는 일반적인 진공전기로를 사용하여 같은 종류의 WC-6 wt%Co 분말에 입자성장 억제제인 TaC를 1.5 wt% 첨가하고 1시간 열처리한 경우의 경도값인 19.6 GPa<sup>2)</sup> 보다 높게 나타났다. 일반적으로 경도 값이 높아지는 경우는 파괴강도 값이 떨어지는 것으로 나타나는데 본 실험에서 경도 값이 가장 높게 나타난 1350°C에서 각각 10분과 30분간 유지하였을 경우의 경도와 파괴강도 값이 그림 6에 나타나 있으며 경도 값의 경우는 두 경우의 값이 거의 같았으나 파괴강도 값은 유지 시간을 10분으로 한 경우에는 7.9 MPa $\sqrt{m}$ 에서 30분으로 연장하였을 경우에

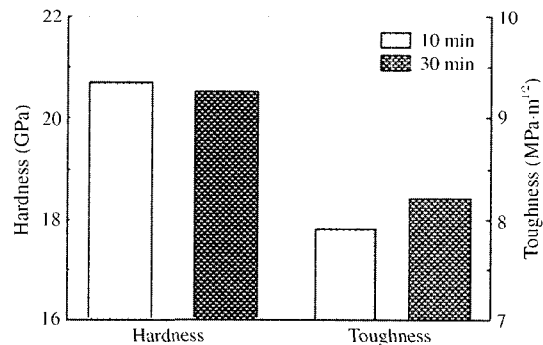


Fig. 6 Hardness and toughness of WC-Co specimens sintered by microwave at 1350°C for 10 min and 30 min.

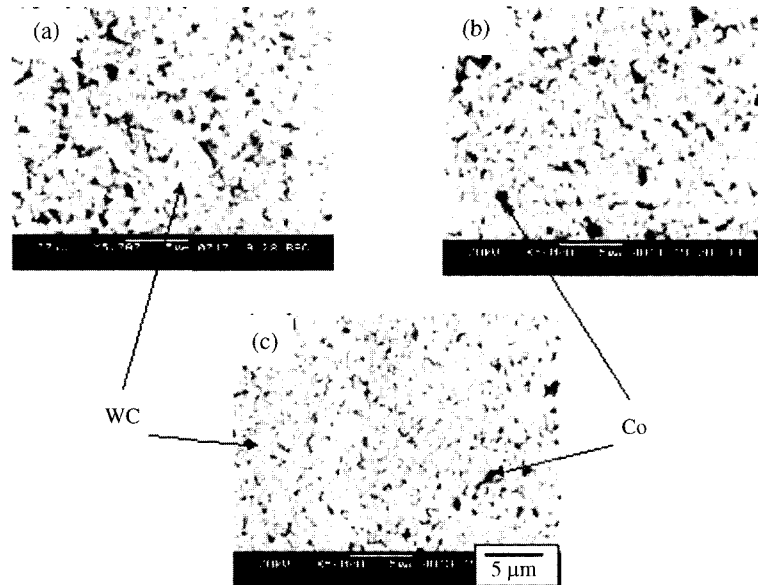


Fig. 7. SEM micrographs of WC-Co specimens sintered by microwave for 10 minutes at (a) 1250°C, (b) 1300°C and (c) 1350°C.

는  $8.1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 로 약간 증가하였다. 이는 그림 7의 미세구조에서 볼 수 있듯이 소결 온도가 높아지거나 또는 같은 소결 온도에서도 유지시간을 더 연장할 경우에 WC보다 높은 인성을 가지는 액상 Co의 분산이 더 고르게 되어 Co상의 몰립 현상이 적어지고 WC상이 고르게 분포되기 때문인 것으로 판단된다.

각 소결 온도에서 10분간 유지한 경우의 미세구조를 그림 7에서 볼 수 있는데 1250°C의 경우에는 많은 기공이 보이며 Co상도 몰려 있는 모양을 볼 수 있으나 소결 온도가 높아지는 경우에는 기공이 줄어들고 Co상의 분포가 고르게 나타났으며 밀도가 가장 높게 나타난 1350°C의 경우가 기공도 가장 적을 것을 알 수 있다. 일반적으로 각 소결 온도에서 유지시간이 30분으로 길어지는 경우에는 10분간 유지하는 경우보다 Co상의 분포가 약간 더 고르게 나타났으며 이는 앞에서 설명한 바와 같이 온도 유지 시간이 길어지므로 액상 안에서 WC 입자들이 더 고르게 분포될 수 있는 시간을 가질 수 있었기 때문이라고 판단된다.

일반적인 진공 소결의 경우에는 온도의 상승과 함께 소결 시간이 길어지면 입자의 성장이 크게 되므로 이를 방지하기 위하여 VC나  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  등의 입자 성장억제제를 첨가하지만 입자 성장억제제를 첨가하지 않고 WC-Co 분말로만 제조된 시편을 마이크로파를

사용하여 자체 발열에 의한 급속소결을 한 본 실험에서는 소결된 시편들의 미세 조직에서 비정상 입자 성장이 나타나지 않았으며 기계적 물성 값도 일반 진공 소결에 의한 물성 값과 유사하거나 높게 나타나 마이크로파에 의한 소결이 소결 시간 단축을 통한 에너지 절약과 함께 경제성이 있는 소결 방법인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

WC-6 wt%Co 조성의 초경합금 분말을 2.45 GHz의 다중(multimode) 마이크로파를 이용한 복합가열 방법으로 소결하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 발열보조제를 사용하여 마이크로파로 가열한 시편은 1,100°C 근처의 온도에서 발열의 전이가 이루어져 그 후 시편의 자체 발열에 의해 온도가 상승되었으며 전체 소결 공정이 2시간 이내에 이루어져 진공전기로를 사용하는 기존의 소결 공정에 비해 시간을 절약할 수 있었다.

2) 마이크로파를 이용한 급속소결의 경우에 시편에 입자 성장 억제제를 첨가하지 않고 소결하여도 비정상 입자 성장이 발생하지 않았으며 기계적 물성 값도 기존의 방법으로 소결된 시편들의 물성 값과 유사하거나 높게 나타났다.

3) 기계적 물성 값들의 경우에 1350°C에서 30분간 온도를 유지한 시편의 이론밀도는 99%, 경도는 20.5 GPa, 파괴강도는  $8.1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 경기대학교의 교내 연구비의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참고 문헌

1. F. Arenas, I. B. de Arenas, J. Ochoa and S. A. Cho: Inter. J. Refractory metals & Hard Mater., **17** (1999) 91.
2. S. Kang: 한국야금(주), final report(1999.09-2000.08).
3. B. K. Kim, G. H. Ha and D. W. Lee: J. of Mat. Proc. Tech., **63** (1997) 465.
4. R. F. Schiffmann: Ceram. Trans., **59** (1995) 7.
5. D. E. Clark, W. H. Sutton and D. A. Lewis: Ceram. Trans., **80** (1997) 299.
6. W. Sutton: Am. Ceram. Soc. Bull., **68** (1989) 376.
7. J. D. Katz: Annu. Rep. Mater. Sci., **22** (1992) 153.
8. T. Gerdes and M. Willert-Porada: MRS Symp. Proc., **347** (1994) 531.
9. T. Gerdes, M. Willert-Porada, H. Kolaska and K. Rodiger: Ceram. Trans., **59** (1995) 423.
10. R. W. Bruce: MRS Proceeding, **124** (1988) 3.
11. W. H. Sutton: MRS Proceeding, **124** (1988) 289.
12. H. D. Kimrey and M. A. Janney: MRS Proceeding, **124** (1988) 367.
13. D. K. Shetty, I. G. Wright, P. M. Mincer and A. H. Calver: J. Mat. Sci., **20** (1985) 1873.