

방전플라즈마소결법을 이용한 WC-3 wt%Co 소결체 제조 및 평가

최정철 · 장세훈 · 차용훈* · 오익현†

한국생산기술연구원 광주연구센터, *조선대학교 공과대학 기계공학과

Fabrication and Evaluation of WC-3 wt%Co Compacts Fabricated by Spark Plasma Sintering

Jung-Chul Choi, Se-Hun Chang, Young-Hoon Cha* and Ik-Hyun Oh†

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Gwangju Research Center, Gwangju 500-480, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

(2008년 6월 19일 접수 : 2008년 7월 4일 최종수정 : 2008년 7월 7일 채택)

Abstract Microstructure and mechanical properties of WC-3 wt% Co cemented carbides, fabricated by a spark plasma sintering (SPS) process, were investigated in this study. The WC-3 wt%Co powders were sintered at 900~1100°C for 5min under 40 MPa in high vacuum. The density and hardness were increased as the sintering temperature increased. WC-3 wt%Co compacts with a relative density of 97.1% were successfully fabricated at 1100°C. The fracture toughness and hardness of a compact sintered at 1100°C were 21.6 MPa · m^{1/2} and 4279 Hv, respectively.

Key words spark plasma sintering, WC-Co, microstructure, hardness, fracture toughness.

1. 서 론

초경합금이라 함은 경도가 높은 재료를 포괄적으로 뜻한다고 할 수 있지만, 일반적으로 탄화텅스텐(WC)계 재료를 의미한다.^{1,2)} 초경재료를 구성하는 금속의 탄화물이나 산화물들은 일반적으로 경도는 높지만, 취성이 높다는 점과 소결이 잘 되지 않는다는 문제점이 있어 단독으로 이용하는데 한계가 있다.¹⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속결합체(주로 Co 또는 Ni)를 첨가하여 소결성을 높이고 적절한 인성을 부여하는 방법이 이용된다.^{2,3)} WC-Co 초경합금은 WC와 Co를 주성분으로 하여 인성이 높고 기계적 성질이 우수하여 가공용 공구, 내마모성 공구, 절삭공구, 금형(비구면 렌즈용)등 다양한 용도로 쓰인다.³⁻⁷⁾ WC-Co합금 중 Co의 함량을 3~25 wt%를 주로 사용하는데 그 중 3 wt%Co가 열전도도, 마모저항 및 경도가 우수하다고 알려져 있다.⁸⁾ WC-Co합금의 제조방법으로는 분말야금법이 있으며, 온도와 압력을 동시에 가하여 비교적 고밀도 소결체를 얻을 수 있는 HIP (hot isostatic pressing)과 HP (hot pressing)방법을 많이 사용하고 있다.^{1,8)} 하지만 제작단가가 높고 공정시간이 길 뿐만 아니라 소결체의 균일한 밀도 및 고밀도화에 한계를

가지고 있다. 이에 반하여 신 소결공법인 방전플라즈마 소결(SPS: Spark Plasma Sintering) 공법은 저온소결 및 짧은 공정시간 등으로 인해 종래의 소결법과 비교하여 1/3~1/5의 경제적 효과뿐만 아니라 입성장의 억제로 인해 기계적 성질이 우수하다고 알려져 있다.^{4,9,10)}

본 연구에서는 신 소결공법인 방전플라즈마소결 공법을 이용하여 각 소결조건(소결온도, 승온속도, 유지시간 등) 제어에 따라 제조된 WC-3 wt%Co 소결체의 미세조직 및 기계적 특성 등을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 실행하기 위해서 출발원료는 WC-3 wt%Co의 분말을 사용하였다. 소결 전 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)을 이용하여 분말의 형상, 성분 및 크기를 분석하였다. 본 연구에서 사용된 SPS 소결 공정장비는 9.40MK-VIII (Sumitomo Coal Mining)을 이용하였다. 장치구조는 흑연으로 되어있는 상·하부 펀치 사이에 분말을 삽입한 몰드를 챔버(chamber)안의 수직가압구조의 전극 사이에 장착 후 유압실린더로 가압하여 진공, 또는 가스 분위기에서 소결할 수 있는 구조로 되어있으며, 소결에 사용되는 전원은 직류펄스 전원으로 되어 있다. 초기 진공상태에서 900°C~1100°C의 온도와 40 MPa의 압력에서 소결을 수행하였다. 전류 속도는

†Corresponding author
E-Mail : ihoh@kitech.re.kr (I. H. Oh)

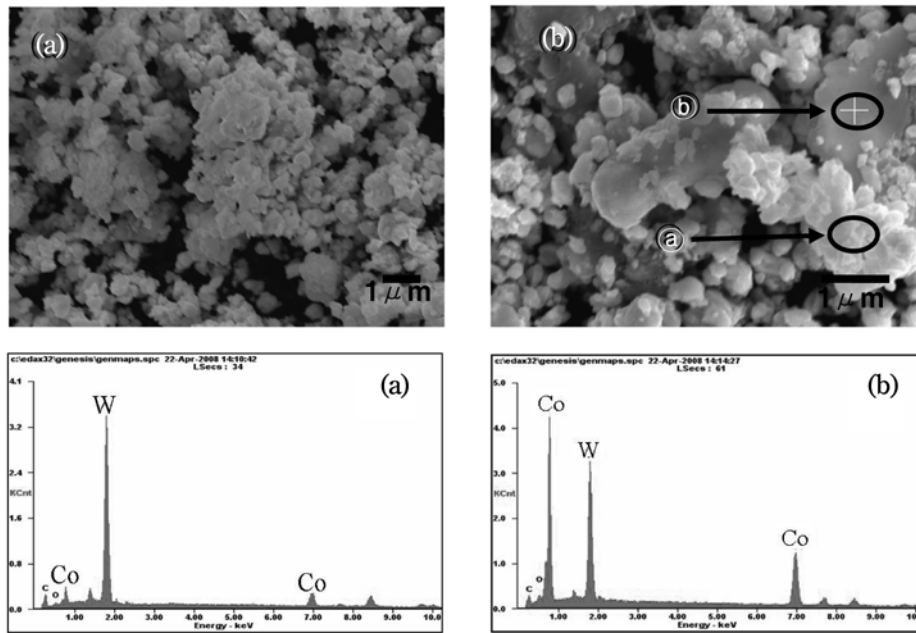


Fig. 1. SEM images and EDX spectra of (a) WC-3wt%Co powder, (b) enlarged WC-3wt%Co powder.

500 A/min로 하여 전류 조절에 의해 온도조절을 하였으며 5분 동안 유지하였다. 소결 후 각 시편의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였으며, 소결전 분말과 소결체의 소결온도에 따른 상변화를 알아보기 위해 X선회절(XRD)분석을 수행하였다. 또한 SEM과 EDX를 이용하여 경면연마 후 미세조직을 관찰하였다. 소결체의 기계적 특성평가는 경도와 파괴인성 시험을 통해 평가 하였다. 경도는 비커스 경도계(Mitutoyo, HV-112)를 사용하였으며, 20 kgf의 하중으로 하여 동일 시험편의 10개 부위를 반복 측정하여 최대 및 최소값을 제외한 평균값을 구하였다. 파괴인성을 알아보기 위해 비커스 압침법을 이용, 10 초간 유지하여 압흔을 형성하였고, 압흔에 의한 균열의 길이를 고려하여 다음 식 (1)에 의해 파괴인성 값을 산출하였다.

$$K_{IC} = 0.16Hv^{1/2}(c/a)^{-3/2} \quad (1)$$

여기서, Hv는 비커스 경도, a는 비커스 압흔의 중심에서 모서리까지 길이의 평균값, c는 비커스 압흔의 중심에서 균열(crack)선단까지의 길이를 나타낸다.^{10,11)} 파괴인성 측정후의 압흔 및 균열전파양상과 소결체의 파괴거동을 알아보기 위해 파단면을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 원료 분말로 사용된 WC-3 wt%Co의 (a)저배율, (b)고배율 SEM사진과 EDX spectra를 각각

Table 1. Relative density and Vickers hardness of WC-3 wt%Co compacts fabricated by SPS

Sintering Temperature (°C)	Relative density (%)	Vickers hardness (Hv)
900	84.3	424.9
1000	93.1	2405.5
1100	97.1	4279.1

나타내었다. Fig. 1-(a)의 SEM 사진에서는 비교적 규칙적인 형상과 편차가 적은 입자의 크기를 관찰 할 수 있었으나, Fig. 1-(b)의 고배율 SEM사진과 EDX 분석결과 ①부분은 약 0.2 μm의 구형 WC 분말들이 서로 응집되어 있으며, ②부분은 약 2 μm의 크기의 판상형태의 Co 분말이 혼합되어 있는 것이 관찰 되었다. 일반적인 WC-Co 분말제조공정에는 볼밀링/기계적혼합방법, 액상분무건조, 화학기상응축법이 있으며, 고상반응에 의한 합성방법인 볼밀링/기계적혼합방법은 볼밀링에 의하여 분말을 미립화 시키기 때문에 0.5 μm 이하의 분말을 제조하기 힘들다. 액상분무건조법에 의해 만들어진 분말은 입자의 크기가 0.2~0.1 μm이며, 단점으로는 미세한 입자들이 서로 응집된다. 화학기상응축법은 30 nm이하의 분말을 제조하는데 많이 사용하고 있으며, 생성입자의 응집이 적으며 고순도를 얻을 수 있다.¹²⁾ 이와 같은 형상 및 분말 입도로 볼 때 본 연구에서 사용된 WC-3 wt%Co분말은 액상분무건조법에 의해 제조된 분말로 사료된다.

Table 1은 소결온도에 따른 상대밀도와 경도를 나타내었다. 소결온도 900°C에서 84.3%, 1000°C의 온도에서 93.1%,

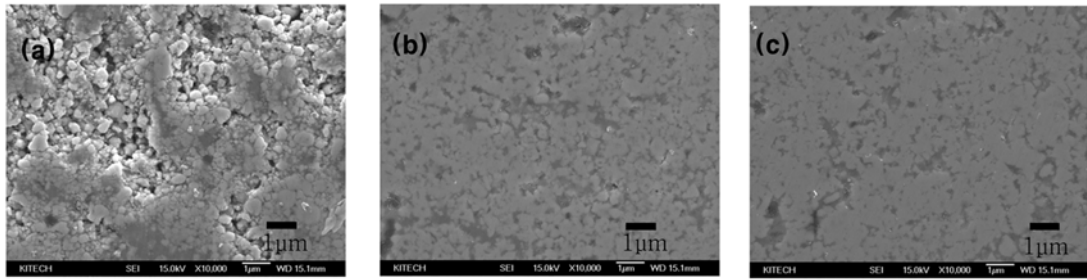


Fig. 2. SEM images of WC-3 wt%Co compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C under 40 MPa pressure.

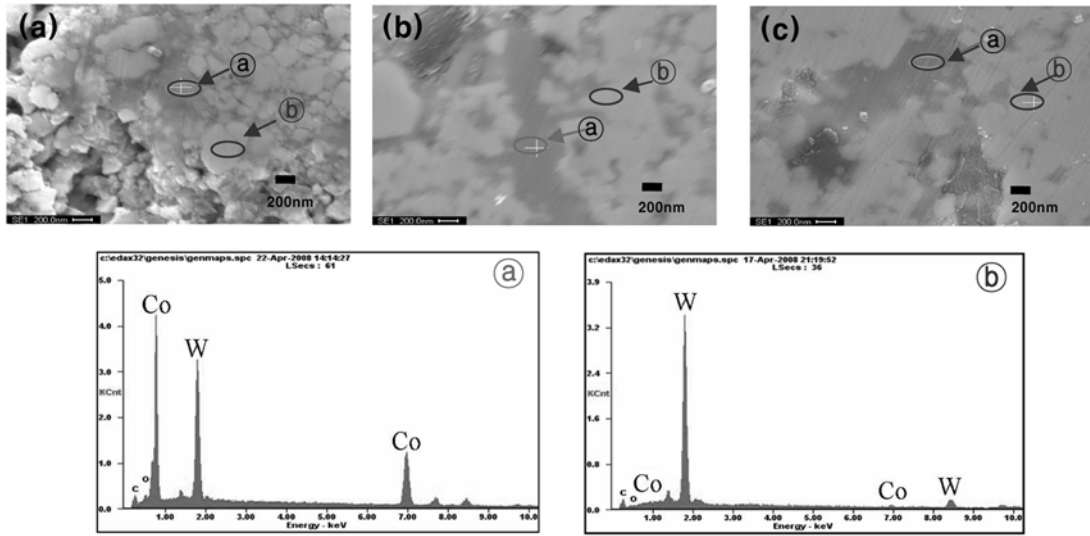


Fig. 3. Enlarged SEM images and EDX spectra of WC-3 wt%Co compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C under 40 MPa pressure.

1100°C에서는 가장 높은 97.1%의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 소결온도가 증가에 비례하여 상대밀도가 증가하는 것을 알 수 있었다. B. J. Min¹³⁾ 등은 1600°C이상의 HIP공정에 의해 상대밀도 95%이상의 치밀화에 도달하였으나, 본 실험에서는 비교적 낮은 소결온도인 1100°C에서 상대밀도 97%에 도달하였다. 이는 여타의 소결공법에 비해 저온에서 고밀도화가 가능한 SPS의 큰 장점이라고 생각된다. 하지만, 97%이상의 고밀도화를 시키기 위해서는 Co의 함량을 증가시키거나, 소결조건의 재 제어(ex. 압력, 유지시간)가 필요하다고 사료된다. 경도시험 결과, 900°C의 소결 온도에서 424.7 Hv, 1000°C에서 2408.1 Hv, 1100°C에서는 4279.1 Hv를 나타내어 상대밀도 증가에 비례하여 경도가 증가하는 것을 알 수 있었다. B. J. Min¹³⁾ 등은 1700°C에서 최고 경도치인 2800 Hv 값을 나타내었으나, 본 연구에서는 1100°C에서 4279 Hv값을 나타내었다. 이는 SPS소결장치의 특징인 단시간·저온소결에 의해 WC입자의 성장이 억제 K되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 2는 (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C에서 소

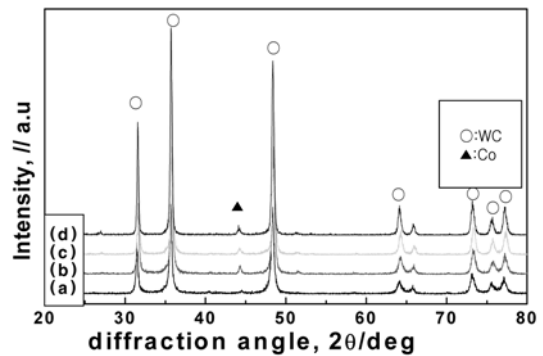


Fig. 4. XRD patterns of WC-3 wt%Co powder and SPSe compacts : (a) powder, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C.

결한 소결체의 단면을 SEM으로 관찰한 미세조직 사진이다. 소결온도가 증가함에 따라 조직이 치밀해지는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 3의 고배율 단면 SEM사진과 EDX분석결과 콘트라스트가 어두운 ㉔는 Co, 콘트라스트가 밝은 ㉕는 WC영역인 것을 확인할 수 있었으며, Co가 WC 모재의 입계 사이에 균일하게 분산되어 있는 것이

관찰되었다.

소결 전 WC-3 wt%Co 분말과 소결 후 소결체의 상변화를 알아보기 위해 측정된 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 소결 전 분말과 소결 후 소결체의 XRD 결과, WC와 Co이외에 제2의 상의 출현이 관찰되지 않았으며, 분말상태에서 얻어진 결과와 소결체에서 얻어진 결과가 동일한 양상을 나타내었다.

Fig. 5는 (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C에서 소결한 WC-3 wt%Co 소결체의 파단면을 관찰한 SEM사진이다. 파단면의 형상은 입계파괴 형태를 나타내고 있으며, 소결온도가 높을수록 분말입자들이 서로 잘 응집되어 있음을 알 수 있었다. 특히 1100°C에서 소결한 소결체의 파단면은 900°C와 1000°C에 비해 WC 입자 사이에 Co가 균일하게 분산되어 있는 것이 관찰되었으며, Co의 주 목적인 결합제의 역할로 소결성을 높임으로써, 밀도와 경도에 항상 영향을 주었을 것으로 사료된다. 파단면을 통해 관찰된 소결체의 입도는 약 0.2~0.3 μm로 초기분말의 입자크기와 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기한 단시간, 저온소결에 기인한 결과로서 소결체의 기계적 성질 향상에 큰 영향을 미치게 된다.

Fig. 6은 압침법에 의해 얻어진 데이터를 식 (1)을 이용하여 각각의 소결온도 900, 1000, 1100°C에서 소결한 소결체의 파괴인성 값을 산출해 낸 그래프이다. 900, 1000, 1100°C에서 소결한 소결체의 파괴인성은 각각 3.8, 21.0, 21.6 MPa·m^{1/2}로 나타나 소결온도와 밀도가 증가할수록 파괴인성은 증가하는 양상을 나타냈다. 본 실험의

1100°C에서 얻어진 파괴인성값은 Basu¹³⁾등이 1500°C에서 1시간 동안의 무가압소결(pressureless sintering)에서 얻어진 14.9 MPa·m^{1/2}보다 약 45%높은 파괴인성값을 나타내었다. 이는 앞서서도 언급한 바와 같이, SPS 장점인 소결하고자 하는 분말에 직접 가압하면서 전류를 통전시켜 단시간 내에 소결함으로써 입성장에 기인한 것이다.

Fig. 7에 (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C에서 소결한 WC-3 wt%Co 소결체에 비커스 경도 측정 후 표면에 생성된 압흔의 SEM 사진을 나타내었다. 압흔의 크기와 균열의 길이는 밀도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8은 (a), (d)는 900°C, (b), (c)는 1000°C, (c), (e)는 1100°C에서 WC-3 wt%Co 소결체에 생성된 압흔의 균열

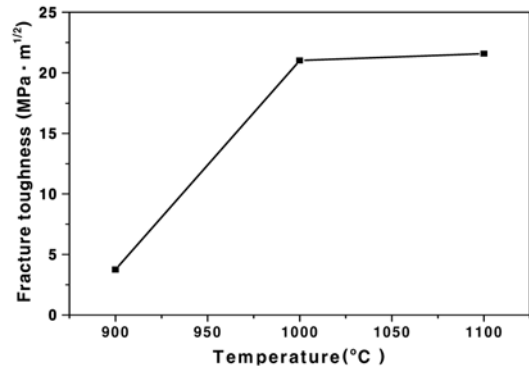


Fig. 6. Variation of fracture toughness for WC-3 wt%Co compacts sintered by SPS.

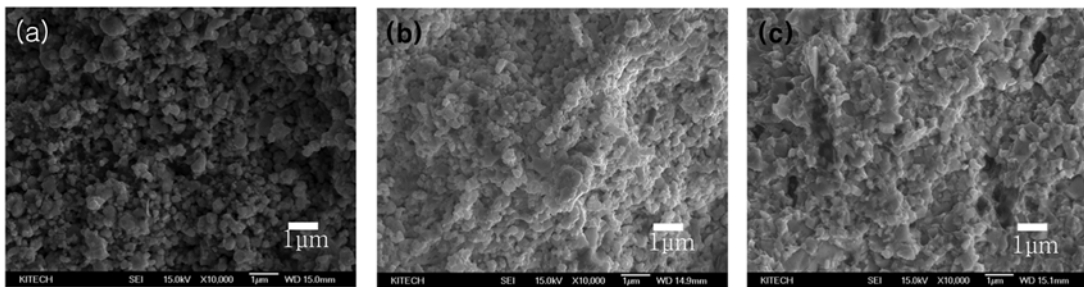


Fig. 5. SEM images of fracture surface for WC-3 wt%Co compacts sintered of (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C.

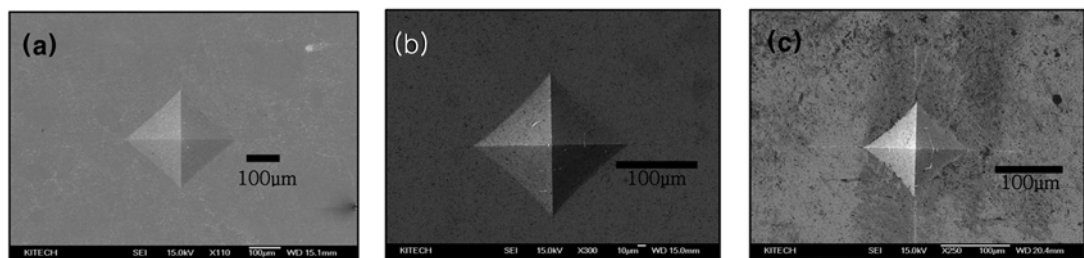


Fig. 7. SEM images of Vickers hardness indentation for WC-3 wt%Co compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C.

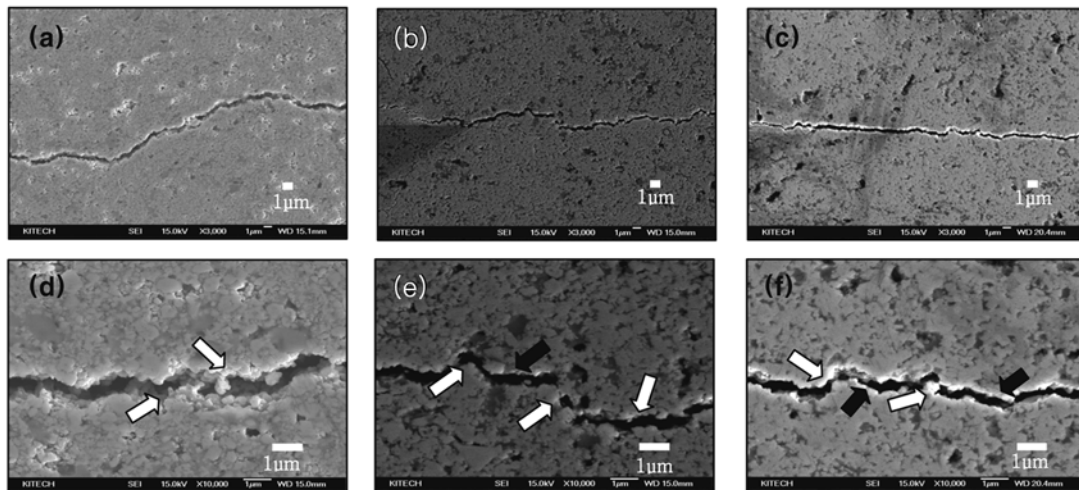


Fig. 8. SEM images of crack propagation aspects of WC-3 wt%Co compacts fabricated (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C (d) enlarged image of (a), (e) enlarged image of (b) and (f) enlarged image of (c).

전과 양상을 확대하여 관찰한 SEM 사진을 나타내었다. 900°C의 소결체는 주로 입계파괴(↑) 양상을 보였으나, 1000°C와 1100°C 소결체의 경우 부분적으로 입내파괴(▲)가 동반되었다. 또한 1100°C 소결체는 1000°C 소결체와 비교하여 더 많은 입내파괴가 관찰되었으며 900, 1000°C에서 소결한 소결체에 비해 직선에 가까운 균열전파 양상을 나타내었다. 일반적으로 파괴인성은 균열의 회절이 발생할 경우 파괴인성의 증가현상을 보이나, 본 실험에서는 1100°C 소결체에 비해 900, 1000°C 소결체의 낮은 소결밀도와 기지내 불 균일한 Co의 분산영향으로 인해 균열회절 패턴의 양상에 변화가 발생하였을 것으로 사료된다. 이로 인해 Fig. 6과 같이 소결온도에 비례하여 밀도가 증가됨에 따라 균열의 길이는 짧아져 파괴인성이 증가된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

방전플라즈마소결 공법을 이용하여 WC-3wt%Co의 분말을 종전의 소결방법보다 소결시간의 단축 및 비교적 낮은 온도인 1100°C의 소결온도에서 97%이상의 고밀도를 지닌 초경합금의 소결체를 얻을 수 있었다. 소결온도가 증가할수록 WC 입자 사이에 Co가 비교적 균일하게 분포되어 Co분산의 주 목적인 소결성을 향상시키는 결합제로서 역할을 하여 WC-3 wt%Co의 소결하는데 용이하게 작용하였다. 경도는 밀도에 비례하는 경향을 나타내었으며, 저온·단시간 소결에 의한 입성장 제어에 의해 타 소결공정(HIP)에 비해 높은 경도값을 나타내었다. 소결 전의 분말과 소결 후의 소결체에 나타난 XRD 패턴 결과, 소결과정에서는 어떠한 상변화가 일어나지 않았음

을 알 수 있었다. 파괴인성은 소결온도에 비례하여 밀도가 증가됨에 따라 균열의 길이는 짧아져 파괴인성이 증가된 것을 알 수 있었으며, 가장 높은 밀도를 나타낸 1100°C 소결체의 파괴인성은 $21.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 을 나타내었다. 파괴거동은 주로 입계파괴 양상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. C. D. Park, I. J. Shon, H. C. Kim and Y. K. Lee, J. Kor. Pow. Met. Inst., **8**(4), 231 (2001).
2. H. C. Kim, Ph. D. Thesis (in Korean), p. 49-79 Chonbuk University, Chonbuk, (2005).
3. W. K. Park, S. K. Hwang, O. S. Lee and Y. D. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **34**(8), 987 (1996).
4. S. G. Huang, K. Vanmeensel, L. Li, O. Vander Biest and J. Vleugels, Mater. Sci. Eng., **A475**, 84 (2008).
5. D. G. Ahn, J. Kor. Soc. Nondest. Test., **20**(5) 438 (2000).
6. G. G. Lee, H. S. Kwon and G. H. Ha, J. Kor. Power. Met. Inst., **11**(2), 111 (2004).
7. S. Zhao, X. Song, I. Zang and X. Liu, Mater. Sci. Eng., **A473**, 323 (2008).
8. H. D. Shin., Tech News Brief, KISTI, p.2-4, Korean, (2004).
9. C. C. Jia, H. Tang, X. Z. Mei, F. Z. Yin and X. H. Qu, Mater. Lett., **59**, 2566 (2005).
10. D. K. Ahn and M. J. Yoon, J. Kor. Soc. Mach. Tool. Eng., **9**(6), 170 (2000).
11. R. K. Kim, H. C. Yoon, I. H. Oh, S. H. Chang and B. T. Lee, J. Kor. Inst. Met & Mater., **44**(6), 451 (2006).
12. B. K. Kim, G. H. Ha, and J. C. Kim, Special report, Engineering Information, p.36 (in Korea) (2003).
13. B. J. Min, MSc Thesis (in Korea), p. 24-32 Busan University, Busan (2008).