연 구 논 문

급속소결 방법을 이용한 마찰교반 접합 툴용 WC-Co 소결체 제조 및 특성 평가

박현국*,** · 윤희준* · 유정한* · 장준호* · 손인진** · 오익현***,†

*한국생산기술연구원 호남권 지역본부 동력부품 연구그룹
**전북대학교 신소재 공학부 재료공학과
***한국생산기술연구원 호남권 지역본부

Mechanical Properties and Fabrication of WC-Co Hard Materials by Rapid Sintering Method for Friction Stir Welding Tool Application

Hyun-Kuk Park*,**, Hee-Jun Youn*, Jung-Han Ryu*, Jun-Ho Jang*, In-Jin Shon** and Ik-Hyun Oh***,†

*Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Automotive Components R&D Group, Gwang-Ju, Gwang-ju 500-480, Korea
**Division of Advanced Materials Engineering and the Research Center of Advanced Materials Devlopment, Engineering College, Chonbuk National University, jeon-ju 561-756, Korea
***Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Honam, Gwang-Ju 500-480, Korea

†Corresponding author : ihoh@kitech.re.kr
(Received November 14, 2012 ; Revised December 6, 2012 ; Accepted December 26, 2012)

Abstract

Using the pulsed current activated sintering method, the WC-10wt.% Co materials were densified using a WC and Co powder. The WC-Co almost completely dense with a relative density of up to 99.5 % after the simultaneous application of a pressure of 60 MPa and an electric current for 3 minutes almost without any significant change in the grain size. The average grain size of about 0.3 ㎛. The hardness and fracture toughness at 1000℃were about 2200 kg/mm^2 and 9.8 MPa.m$^{1/2}$, respectively.

Key Words : WC-Co, Rapid sintering, FSW-Tool application, Mechanical property

1. 서 론

지구환경 보호와 에너지 절감 측면에서 자동차, 항공기, 철도차량, 선박 등 각종 수송기의 경량화 기술이 대두 되고 있으며, 이러한 경량소재의 접합공정에 있어 비 용융 고상 접합인 마찰교반 접합 (Friction Stir Welding, FSW)이 적용되어 지고 있다. 최근 들어 FSW 기술이 경량소재 뿐만 아니라 Ti, Steel, Stainless steel, Nickel base alloys와 같은 고융점 소재의 동종 및 이종소재의 접합에도 적용 확대 되어 여러 산업분야에 응용, 차세대 접합기술로 각광을 받고 있다. 고융점 소재의 접합을 위해서는 장수명 Tool 소재를 개발하여야 하며, 고강도, 내마모성, 고인성 및 미세조직의 균일성등을 만족시키기 위하여 여러 소재들이 개발, 연구 되어 지고 있다[1]. 이 연구에서는 마찰교반접합 툴에 사용되는 소재로 텅스텐 카바이드(WC)와 코발트(Co)를 적용하였다. 텅스텐 카바이드(WC)는 융점이 2600℃, 밀도가 15.7g/㎤이며, 또한 코발트(Co)는 융점이 1459℃, 밀도가 8.9g/㎤으로 텅스텐 카바이드-코발트를 일명 세멘티드 카바이드로 세라믹의 장점과 메탈의 장점을 가지고 있어 여러 용도로 사용되어 지고 있다. 텅스텐 카바이드는 고융점, 고강도 및 내마모성이 좋아 가공용 공구, 내마모성 공구, 절삭공구, 금형등 다양한 용도로 사용되어지고 있으며, 코발트 첨가시 인성이 향상되어 고인성 재료를 만들수 있어 FSW 기술에 사용되는

Tool 재료로 사용하기에 적합하다. 하지만 WC-Co 소결체 제조시 공정 시간이 길어 결정립이 조대화 되어 기계적 특성이 좋지 않은 단점이 있다. 초기 분말이 수십 마이크론 크기 일지라도 기존 소결 방법으로는 고온에서 장시간 가열해야 하기 때문에 소결체의 결정립 크기는 소결하지 않은 초기 분말의 결정립 크기보다 크다. 이는 소결중 빠른 결정립 성장이 일어나기 때문이다. 따라서 소결중 결정립 성장을 조절하는 것이 기계적 특성을 향상시키는 부분에서 중요한 부분중 하나이다.

최근에는 합성과 치밀화가 동시에 진행되는 새로운 방법이 개발되었다[2-4]. 이 방법은 펄스전류활성 공법으로, 기존의 연소법과 열간 가압기술(Hot-press, HIP)을 결합한 방식으로 짧은 시간에 단일공정으로 치밀한 생성물을 얻을 수 있는 방법이다.

본 연구에서는 치밀한 WC-10wt.%Co 초경재료를 직류 전류와 높은 압력을 가할 수 있는 펄스전류활성 소결장치로 3분 이내의 짧은 시간에 제조하였다. 또한, 고에너지 볼밀링을 이용하여 초기 분말을 미세화 하였다. 또한 기존 선행 연구된 자료와도 기계적 특성 값을 비교하여 실험 하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 진행하기 위하여 출발 원료는 텅스텐카바이드 (대구텍, 0.4~0.5 ㎛, 순도 3N5)와 코발트 (Alfa, 1.6 ㎛, 순도 2N8)의 분말을 사용하였다. Fig. 1은 초기 분말의 형상을 알아보기 위하여 주사전자 현미경을 이용하여 출발 원료 분말인 텅스텐카바이드와 코발트를 나타내었다. Fig. 1에서 보는 봐와 같이 텅스텐카바이드는 약간 각형을 띄고 있으며, 코발트의 경우 구형의 입자와 원통형 형상을 띄고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

초기 분말의 정확한 입도 분석을 위하여 입도 분석장치 (Malvern, mastersizer 2000E)를 이용하여 분석을 실시하였으며, 이때 텅스텐카바이드와 코발트의 입도 분석 결과는 텅스텐카바이드의 경우 평균 0.2~0.3 ㎛, 코발트의 경우 평균 10~20 ㎛로 측정이 되었다. 텅스텐카바이드의 경우 초기 분말의 크기 보다는 0.2~0.3 ㎛ 정도 작게 측정되었지만 분포도는 0.1~4 ㎛까지 측정되었다. 코발트의 경우 많은 차이가 있는 것으로 보여 지고 있으며, 이는 입도 분석시 코발트 분말이 응집되어 실제 크기보다 더 크게 측정이 된 것으로 생각된다. 분석된 초기 분말을 이용하여 고에너지 볼밀을 실시하였다. 이때 중량비를 적용하며, 텅스텐카바이드와 코발트의 비율은 9:1, 분말과 볼의 비율은 1:10로 하였으며, 6과 10mm 크기의 초경 볼을 섞어 사용하였다. 분말과 알코올의 비율은 1:2로 하여, 강화 스테인리스 용기에 밀봉하여 250 RPM의 속도로 10시간 동안 혼합 분쇄를 실시하였다. X선 회절 분석을 통하여 초기 분말 및 밀링 후의 분말의 상 분석 및 입도 크기를 분석 하였으며, 초기 분말 텅스텐카바이드와 코발트 외에 다른 상이 관찰 되지 않았다. 밀링 후의 분말의 경우 고온에서 안정상인 HCP 구조인 코발트 상을 관찰 할 수 있었다. 초기 분말 및 볼 밀링 후의 분말의 입도 크기를 Stokes and Wilson's 식[5]을 이용하였으며, 이때 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$b = b_d + b_e = k\lambda/(d\cos\theta) + 4\varepsilon\tan\theta \quad (1)$$

여기서 b는 회절 피크의 기계적 보정값의 반가폭(FWHM)이며, b_d와b_e는 내부 스트레스와 반가폭에 의하여 감소한 크기를 측정한 것이다. k는 상수 0.9이며, λ는 X-ray방사선 파장이다. d와 ε는 결정립 크기 및 내부 스트레스를 측정한 것이다. Θ는 Bragg 각도이다. X선 회절 분석을 이용하여 평균 결정립 크기를 측정한 결과 초기 분말인 텅스텐카바이드와 코발트의 입도 크기는 평균 0.4 ㎛ 및 1 ㎛로 측정이 되었다. 또한 밀링 후의 혼합된 분말의 경우 텅스텐카바이드의 입자 크기는 0.2~0.3 ㎛와 코발트의 입자 크기는 0.1~0.2 ㎛로 측정이 되었으며, 이는 초경 볼과 분말의 충격에 의해 분쇄가 잘 되어 진 것으로 생각되어진다. 입도 분석장치를 이용하여 볼밀링 후의 분말의 크기를 측정한 결

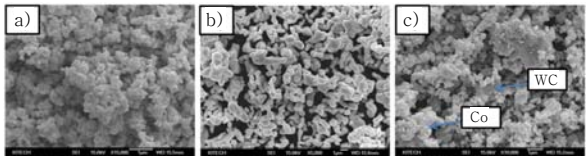

Fig. 1 FE-SEM images of raw material:a) WC, b) Co and c) milled powder

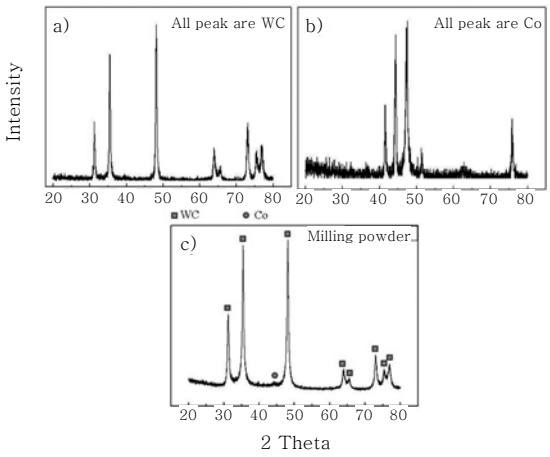

Fig. 2 XRD patterns of WC-10wt.%Co hard materials: a) WC, b) Co and c) ball milled

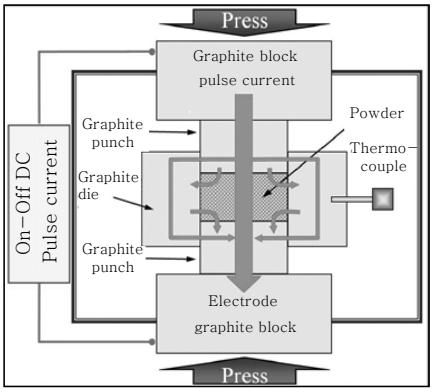

Fig. 3 Schematic diagram of the pulsed current activated sintering apparatus

과 0.6 ㎛로 측정 되었다. Fig. 2는 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 a) 텅스텐카바이드, b) 코발트 및 c) 밀링 후 분말을 나타낸 것이다.

밀링 후 혼합 분쇄된 텅스텐 카바이드-코발트 분말을 그라파이트 다이(외경 30 mm, 내경 10 mm, 높이 40 mm)에 충진 후 상하부를 그라파이트 펀치로 막아 주었으며, 밀봉된 그라파이트 다이를 펄스전류활성 소결장치에 장착 시켰다. Fig. 3에 방전 플라즈마 소결 장치의 개략도를 나타내었으며, 참고로 방전플라즈마 소결 장치는 최대 1000 A의 직류 전류를 사용 할 수 있으며(puls 12 ms on time and 2 ms off time), 최대 10 ton의 압력을 가할 수 있다.

실험 순서로는 1단계에서 챔버 내에 밀링된 분말이 충진된 그라파이트 몰드를 장입한 후 진공 상태로 만들어 주며, 이때 60 MPa의 압력을 가하여 주었다. 2단계로는 그라파이트 펀지에 직류 전류를 흘려주어 소결을 진행 하였으며, 이때 수축 길이의 변화를 관찰하면서 실험을 종료 하였다. 온도의 변화를 확인하기 위하여 파이로 메타를 이용하여 다이 표면의 온도를 측정하였다. 이때 승온 속도는 300 ℃/min으로 하여 약 3분간 가열하였으며, 수축이 일어나지 않을 때까지 전류를 가한 후 장비의 전원을 off 시킨 후 챔버 내에서 냉각시키는 것으로 소결 진행을 마무리 하였다. Fig. 4에 소결이 진행되는 4단계를 나타내었다.

이렇게 소결된 시편의 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 소결체의 표면을 관찰하기 위하여 Murakami 부식액(5g $Fe_3(CN)_6$, 5g NaOH 및 50 ml의 증류수)을 이용하여 약 1분간 표면을 부식 시켜 주사 전자 현미경을 이용하여 표면을 관찰 후 선형 분석법을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다[6,7]. 또한 소결 후의 상변화 관찰을 위하여 X선 회절 분석을 실시하였으며, 비커스 경도계를 이용하여 30

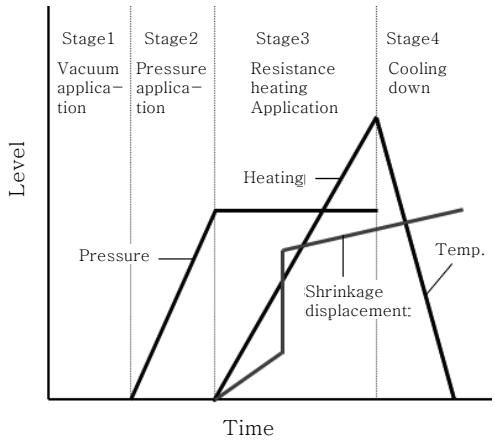

Fig. 4 Schematic representation of the temperature, pressure and shrinkage displacement profile during PCAS

kg·f로 15초간 유지하여 시편의 압흔 자국을 이용하여 기계적 특성 평가를 실시하였다.

3. 실험 결과

3.1 Densification

펄스 전류를 그라파이트 펀치에 흘러 주어 소결이 진행 되는 동안 Fig. 5의 B지점(700℃부근)까지 아무런 변화가 일어나지 않았으며, B지점 이후에 급격히 수축이 일어나는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 5에서 보듯이 B지점을 지나 D지점까지 수축이 급격해 지는 것을 알 수 있다. 이는 고상의 코발트가 액상으로 되었다가 다시 고상이 되면서 치밀화가 이루어지는 부분으로 생각된다.

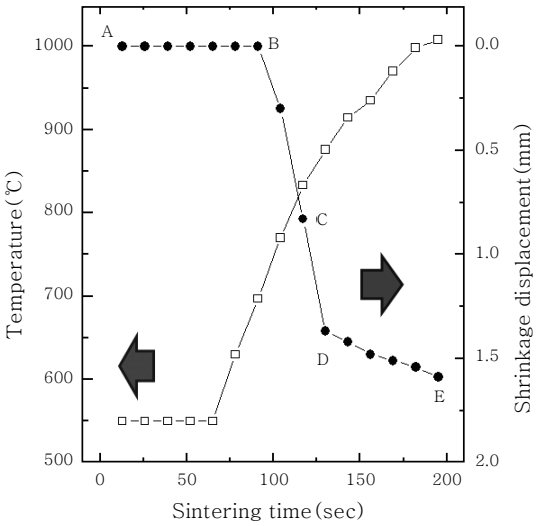

Fig. 5 Variations of temperature and shrinkage displacement with sintering time during PCAS of WC-10Co materials.

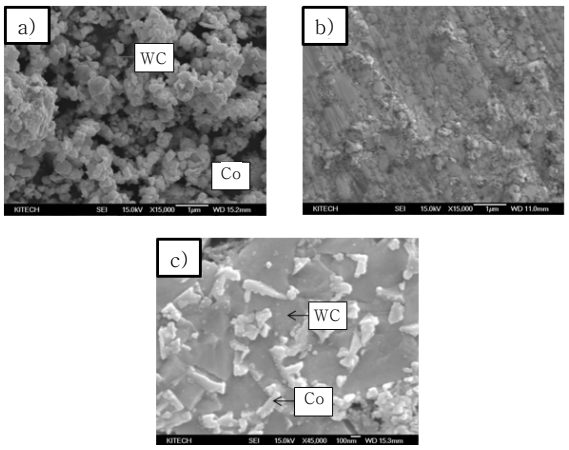

Fig. 6 FE-SEM images of WC-10wt.%Co sintered-body :a) A, b) C and c) E position

Fig. 6 a), b) 및 c)는 Fig. 5의 A(밀링 상태), C(소결 중 상태) 및 E(소결 완료 상태) 지점에서의 주사전자현미경 이미지이다.

Fig. 6 b)에 나타나듯이 분말과 소결체의 중간정도로 보이며, c)에서는 완전히 소결이 이루어져 텅스텐카바이드와 코발트가 구분이 되었다. 또한 Fig. 5의 A에서 E로 이동할수록 각형의 텅스텐카바이드입자가 판상으로 바뀌며 구형을 띄는 코발트입자는 텅스텐카바이드와 텅스텐카바이드 입자 사이로 침투 되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5의 B와 E부분에서의 소결체 표면을 샌드페이퍼를 이용하여 표면을 연마한 후 X선 회절 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7의 X선 회절 분석결과와 같이 코발트 상이 HCP에서 FCC 구조로 변화 되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 소결중 소결조재인 코발트가 액상이 되었다가 냉각시 고상으로 변화하면서 안정상인 FCC 구조로 변화 하는 것을 알 수 있었다[8,9]. 이번 실험에서는 텅스텐카바이드 분말을 이용하여서 소결 후의 X선 회절 분석시 다른 제 2상(W_2C)이 발견되지 않았으며 또한 텅스텐카바이드와 코발트의 피크가 겹치는 것

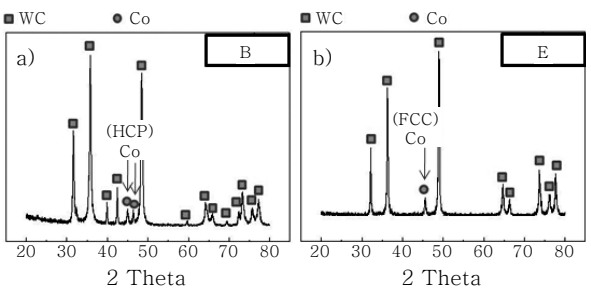

Fig. 7 XRD patterns of WC-10wt.%Co hard materials: a) B and b) E position

또한 확인 할 수 있었다. 소결 온도 C지점과 E지점에서의 주사전자현미경 이미지 및 X선 회절분석결과 C지점에서는 소결이 이루어지지 않았음을 알 수 있다.

X선 회절 분석의 결과와 주사전자 현미경의 이미지를 이용하여 텅스텐카바이드의 결정립 크기를 분석하였으며, 이때 사용한 방법으로는 선형 분석법 및 Stokes and Wilson 식을 이용하였다. Stokes and Wilson 식을 이용하여 E(1080℃) 지점에서 소결된 텅스텐카바이드의 결정립 크기는 약 0.3 ㎛ 크기로 측정 되었다. Fig. 6 c)의 주사전자 현미경의 이미지를 이용하여 선형 분석법을 통해 텅스텐카바이드의 결정립 크기를 측정하였으며, 이때 ASTM B657 방법 (Metallographic determination of microstructure in cemented carbides)을 인용하였다. 첫 번째로 소결체를 120번의 샌드페이퍼를 이용하여 표면 연마 후 점차 샌드페이퍼의 번호를 높여 표면 연마를 실시하였다. 마지막으로 다이아몬드 페이스트를 6, 3 및 1 ㎛를 이용하여 소결체의 표면을 경면화를 실시하였다. 표면을 경면화 실시 후 무라카미 부식법을 이용하여 약 1분간 부식을 시킨 후 알코올을 이용하여 초음파 세척을 실시하였다. Fig. 6 c)의 이미지에서 텅스텐카바이드의 결정립 크기 d_{wc}와 소결 조제인 코발트 상의 mean free path k로부터 일정 구역을 정하여 선을 그은 후 $N_{WC/Co}$와 $N_{WC/WC}$ 상의 개수를 측정한 후 다음 식에 대입하여 텅스텐카바이드의 결정립 크기를 구하였다.

$$d_{WC} = 2V_{WC} / (2N_{WC/WC} + N_{WC/Co}) \quad (2)$$

이때 V_{WC}와 V_{Co}는 텅스텐카바이드와 코발트의 체적분수를 나타낸다. 이 식을 이용하여 텅스텐카바이드의 결정립 크기를 구한 결과 약 0.4 ㎛의 크기로 두가지 식을 이용한 모두 비슷한 크기를 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 초기분말로을 이용하여 볼 밀링 후의 크기인 약 0.2 ㎛의 크기에서 약 0.3~0.4 ㎛ 크기로 결정립 성장이 거의 없는 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었으며, 펄스전류활성 소결 방법의 최대 장점인 단일 공정으로 단시간에 소결이 이루어져 이러한 결과를 얻은 것을 확인 할 수 있었다.

3.2 Mechanical Property

표면을 경면 연마 후 WC-10wt.%Co 소결체의 기계적 특성 평가를 실시하기 위하여 비커스 경도계를 이용하였으며, 하중을 30 kg_f 가했을 때 압흔 모서리에서 크랙이 전파되는 것을 Fig. 8 a)에 나타 내었다. 이 크

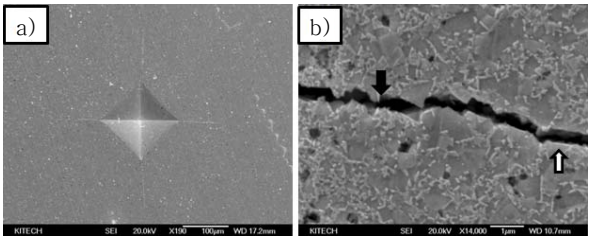

Fig. 8 (a) Vickers hardness indentation and (b) median crack propagation of the sintered WC-10wt.%Co

랙의 길이를 측정해서 Antis 식으로 파괴인성을 측정하였다[10].

$$K_{IC} = 0.016(E/H)^{1/2}\ P/\ C^{3/2} \quad (3)$$

여기서 E는 탄성계수이고, H는 경도이고, P는 하중이며, C는 크랙의 길이이다. WC-10wt.%Co의 경도 및 파괴인성은 각각 2212±0.3 kg/mm^{2}와 9.8±0.3 MPa·m$^{1/2}$로 측정 되었다. 표 1은 본연구와 다른 연구자들이 연구한 WC-Co의 상대밀도, 결정립 크기, 경도(H_v) 및 파괴인성(K_{IC})을 나타낸 것으로 본 연구와 첨가되는 소결 조제 및 함량은 다르지만 경도가 매우 우수하게 뛰어난 것을 확인 할 수 있었다. 이는 초기 텅스텐카바이드와 코발트의 분말의 크기 및 볼 밀링 후의 혼합 분쇄된 WC-Co의 크기가 소결 시 큰 작용을 하고, 밀도 또한 이론 밀도에 가까운 결과 값으로 측정되어 기공이 없는 치밀한 소결체를 제조 하였기에 우수한 특성을 가진 것으로 생각된다. 또한 소결 시간이 짧아 결정립 성장이 거의 이루어지지 않아 텅스텐카바이드 입자와 텅스텐카바이드의 입자간의 거리가 짧아져 기계적 특성이 더욱 우수해지는 것으로 생각된다[10]. 기존의 HIP 이나 HP보다 빠른 시간에 단일 공정으로 압력과 전류를 동시에 가해 기공이 없는 치밀한 소결체를 제조하여 기계적 특성이 우수하게 나온 것으로 사료된다.

일반적인 금속재료의 경우 크랙 전파시 입계보다는 입내에서 많이 발생되지만 결정립 미세화로 인해 크랙 전파 시 입내보다는 입계에서 균열의 굴절이 많아 인성이 향상된 것으로 사료된다. Fig. 8 b)의 이미지를 보면 크랙이 진행 되면서 입내 파괴(⇧)와 입계 파괴(⬆) 현상을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 균열은 텅스텐카바이드 입자와 직각으로 만나는 경우에는 입내 파괴가 진행되어지고, 비스듬하게 만나는 경우 입계 파괴가 진행 되는 것을 알 수 있는데, 금속의 나노 소결체의 경우 주로 입계 파괴가 이루어져 균열의 편향이 많이 일어나서 크랙의 전파가 어렵고 이로 인하여 파괴인성이 향상되는 것으로 보고되어 지고 있다[2].

4. 결 론

고에너지 볼 밀링을 이용하여 텅스텐카바이드와 코발트를 볼 밀링 및 분쇄한 후 펄스전류활성소결법을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고에너지 볼밀링을 이용하여 초기 분말에서 더욱 입자크기가 작은 약 100nm 정도의 나노 사이즈로 분말을 제조하였다.

2) 볼밀링된 분말을 펄스전류활성소결법을 이용하여 3분 이내의 짧은 시간에 소결하였다.

3) 소결된 소결체의 밀도는 약 99.5%로 측정되었으며, 이때 텅스텐카바이드의 결정립 크기는 0.3 ㎛로 측정되었다.

4) 소결된 소결체의 표면을 연마후 경도 및 파괴인성을 측정 결과 2200 kg/mm^2 및 9.8 MPa·m$^{1/2}$로 측정되었다.

5) 기존 상용되고 있는 WC-10wt.%Co 툴의 특성

Table 1 Comparison of mechanical properties of WC-10wt.%Co sintered in this study with previously reported values

Ref.	Binder contents(wt.%)	Relative density(%)	Grain size(㎛)	Hv(kg/mm^2)	KIC(Mpa′m$^{1/2}$)
[2]	6Co	10	0.3	1816	15.1
[11]	10Co	98.2	0.45	1776	10.6
[11]	10Fe	99.7	0.45	1814	10.4
[12]	10Co	99.5	1.9	1333	13.5
[12]	9.6Ni-0.4Co	99.5	1.8	1180	12.5
Commercial FSW-Tool	10Co	100	15	1700	15.4
This Study	WC-10Co	99.5	0.5	2200	9.8

을 분석한 결과 경도 및 파괴 인성은 1850 kg/mm^2 및 8.5 MPa·m$^{1/2}$이며, 밀도는 약 95%로 측정되었다.

6) 펄스전류활성소결법에 의해 제조된 마찰교반접합 툴용 WC-10wt.%Co 소결체의 특성은 기존 소결법 및 상용툴 소재와 비교시 크게 우수한 것으로 연구되었다.

참 고 문 헌

1. K. J. Lee, S. H. Kim, H. K. Park and I. H. Oh, KWJS, **29-5** (2011), 552-555 (in Korean)
2. H. K. Park. S. M. Lee, H. J. Youn, K. S. Bang and I. H. Oh, J. Kor. Inst. Met & Mater. **49** (2011), 40 (in Korean)
3. F. L. Zhang, C. Y. Wang and M. Zhu, Scripta Materialia, **49** (2003), 1123-1128
4. S. G. Shin, Metal and Materials. **6** (2000), 195-201
5. M. J. Ledoux, C. H. Pham, J. Guille and H. Dunlop, J.Catalysis. **134** (1992), 383-398.
6. Z. Fang and J. W. Eason, Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater. **13** (1995), 297-303
7. M. Sommer, W-D. Schubert, E. Zobetz and P. Warbichler, Int. J. of Ref. Met. & Hard Mater. **20** (2002), 41-50
8. H. C. Kim, D. Y. Oh and I. J. Shon, Int. J. of Refract. Met. and Hard Mater. **22** (2004), 197-203
9. H. C. Kim, H. K. Park, I. K. Jung, I. Y. Ko and I. J. Shon, Cermics Int.. **34**, 1419 (2008), 1419-1423
10. H. C. Kim, Ph D. Thesis, Chonbuk University Chonbuk, 2005, 15-79 (in Korean)
11. Jia K, Fischer TE, Gallois G. Nanostruct Mater.. **10** (1998), 875-891
12. I. K. Jeong, J. H. Park, J. M. Doh, K. Y. Kim, K. D. Woo, I. Y. Ko and I. J. Shon, J. Kor. Inst. Met & Mater. **46** (2008), 223 (in Korean)

,