

## WC-Co나노복합체의 소결특성에 대한 연구

장재식, 김철준, 송준혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀 사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

WC-Co경질합금은 굳기가 세고 절삭저항이 크며 인성과 고온세기가 높으므로 금속 절삭공구에 널리 리용되고있다.[1-3] 형태상 WC-Co경질합금은 WC특방상과 상대적으로 연하며 인성이 큰 Co결합상으로 구성되어있다. 이러한 재료들은 전형적인 액상소결에 의하여 치밀화된다. 그리고 기계력학적특성은 그것의 조성과 미시구조에 관계되는데 특히 탄화물상의 립자크기에 강하게 의존한다.[4] 소결체의 미시구조에 영향을 주는 기본인자는 초기분말의 특성(립도와 분포), 성형체의 밀도, 소결방식과 조건(가열방식과 속도, 소결온도와 시간)이다. 미시구조의 조종에서 가장 중요한것은 립자성장을 최대로 억제하면서도 높은 치밀도와 립자의 균일분포를 보장하는것이다.

최근에 고에너지볼분쇄법에 의한 WC-Co나노복합체분말의 제조와 소결에 대한 연구[5]가 많이 진행되고있으나 소결체의 미시구조에 주는 소결방식과 조건들의 영향에 대해서는 구체적으로 밝혀진것이 없다.

본문에서는 진공소결과 초고압소결에 의한 WC-Co나노복합체의 미시구조와 기계력학적성질의 변화특성을 고찰하였다.

### 1. WC-Co나노복합체의 진공소결

행성식볼분쇄법으로 제조한 WC-10질량%Co, WC-10질량%Co-0.8질량%VC나노복합체 분말을 400MPa에서 성형하였다.

성형시편을 700~1 350℃, 0.133Pa에서 1h동안 진공소결하였다.

소결온도에 따르는 WC결정립자의 크기변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 WC-10질량%Co나노복합체의 WC결정립자크기는 소결온도에 따라 서서히 증가하다가 800~1 100℃에서, WC-10질량%Co-0.8질량%VC나노복합체의 WC결정립자의 크기는 900~1 100℃에서 급격히 증가한다.

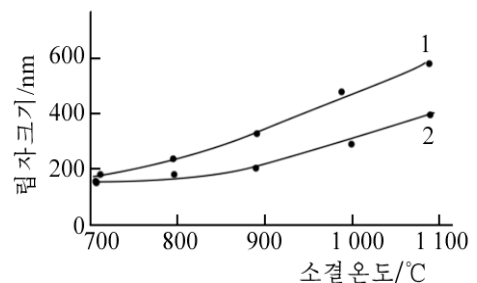


그림 1. 소결온도에 따르는 WC결정립자의 크기변화

1-WC-10%Co, 2-WC-10%Co-0.8%VC

1 300°C에서 소결시간에 따르는 WC결정립자의 크기변화는 그림 2와 같다.

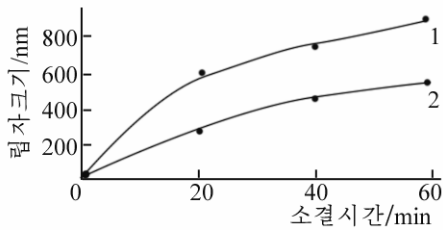


그림 2. 소결시간에 따르는 WC결정립자의 크기변화

1, 2는 그림 1에서와 같음

그림 2에서 보는바와 같이 WC-10질량%Co-0.8질량%VC나노복합체의 WC결정립자크기는 소결시간이 증가함에 따라 커지는데 그 변화속도는 WC-10질량%Co나노복합체에서보다 작다. 이로부터 보통  $\mu\text{m}$ 급 결정립자의 성장억제제로 쓰이는 VC는 nm급결정립자의 성장억제제로도 작용한다는것을 알수 있다.[6]

소결온도에 따르는 소결밀도와 WC-Co경질합금의 굳기는 그림 3과 같다.

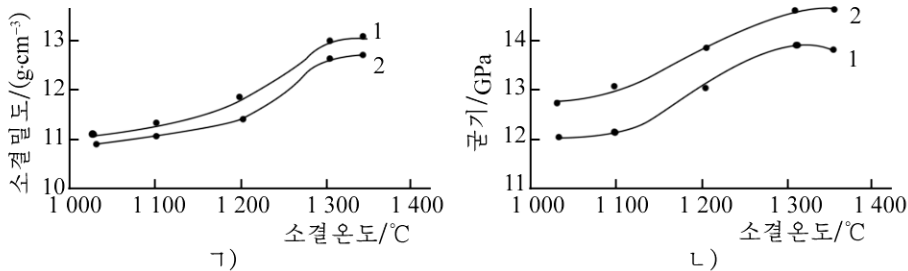


그림 3. 소결온도에 따르는 소결밀도(γ)와 WC-Co경질합금의 굳기(λ))

1, 2는 그림 1에서와 같음

그림 3에서 보는바와 같이 소결밀도는 1 150°C근방에서 급격히 증가하다가 1 350°C에서부터 포화값에 도달한다. WC-10질량%Co나노복합체의 소결밀도는 WC-10질량%Co-0.8질량%VC나노복합체의 소결밀도보다 더 크다. 한편 1 150°C이하에서는 WC-Co경질합금의 굳기가 서서히 증가하며 그 이상의 온도에서는 급격히 증가한다. 이것은 1 150°C이상에서부터 Co의 액상이 생기면서 소결밀도가 급격히 증가하는것과 관련된다. 또한 WC-Co나노복합체에서 Co의 립자크기는 nm급으로서 그것의 녹음점이 훨씬 낮아지기때문이다.[7]

## 2. WC-Co나노복합체의 초고압소결

행성식물분쇄기로 분쇄한 Co함량이 10질량%인 WC-Co나노복합체를 소결에 앞서 먼저 수소분위기속에서 환원 및 예비소결하였다. WC-Co나노복합체의 초고압소결은 2000t급 초고압프레스와 토로이드형홈모루초고압발생장치를 리용하여 진행하였다.

시료를 장입한 압매체를 토로이드형홈모루 초고압발생장치에 설치하고 프레스를 기동시켜 1.5GPa에서 10min동안 소결하였다. 다음 전원을 끄고 천천히 대기압까지 압력을 낮추었다.

소결온도에 따르는 상대밀도와 WC립자크기변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도는 증가하며 1 300°C이상에서는 거의 포화에 도달한다. 이것은 높은 압

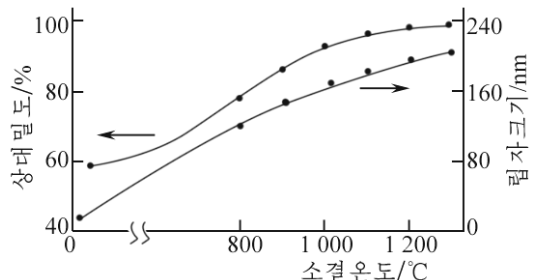


그림 4. 소결온도에 따르는 상대밀도와 WC립자크기변화

력의 영향으로 소결의 치밀화속도가 빨라지기때문이다. 결과 진공소결에 비하여 짧은 시간에 치밀화가 이루어진다. 한편 WC립자의 크기는 진공소결에서와 달리 소결온도가 높아짐에 따라 서서히 변한다. 이것은 높은 압력의 영향으로 립자성장이 크게 억제된다는 것을 보여준다.

### 3. WC-Co나노복합체의 소결특성에 대한 해석

#### 1) 진공소결

100nm이하의 결정립자에 대한 소결시작온도( $T_s$ )와 평균립자크기( $d$ )사이의 경험적관계는

$$\ln T_s = -1/d \quad (1)$$

그림 3에서 보는바와 같이 WC-10질량%Co복합체는 Co나노립자의 녹음온도 1 140°C 보다 낮은 고상소결단계에서 벌써 충분한 치밀화과정이 진행된다. 소결온도는 1 300°C로 서  $\mu\text{m}$ 급 WC-Co복합분말의 소결온도 1 450°C보다 훨씬 낮다.

WC-Co경질합금의 기계력학적특성을 개선하자면 소결과정에 립자성장을 억제하는것이 매우 중요하다.

WC-Co나노복합체의 소결과정에 립자성장[8]은 세 단계로 나누어볼수 있다.(그림 5)

I 단계는 800~1 150°C의 온도구간이다.

SEM사진에 의한 미시구조관찰에 의하면 이 단계에서 작은 립자들은 용해되어 큰 립자로 확산된다. WC나노결정립자에서 결면에 네르기의 비등방성에 의해 매끈한 결정면이 형성된다. Co속에서 WC립자의 용해도가 비교적 크고 립자성장의 활성화에너지가 작기때문에 결정립자의 성장은 비교적 빠르다.

II 단계는 1 150°C이상의 온도구간이다.

이 단계에서 응집, Co나노립자의 녹음에 의한 액상이 생기며 매끈한 면들의 회전에 의한 우세한 배향성장과정이 진행된다. 결과 결정립자의 크기는 급격히 커진다.

III 단계는 일정한 온도구간이다. 이 단계에서의 립자성장은 1 150°C이상에서의 Co액을 통한 WC립자들의 확산과 침전과정이다. 여기서는 100nm이상의 크기로 립자가 성장했기때문에 결정립자들의 나노크기효과가 거의 무시된다.

III단계에서 WC립자의 크기는 다음과 같은 식으로 쓸수 있다.

$$G^n - G_0^n = k(t - t_0) \quad (2)$$

여기서  $G_0$ 과  $G$ 는 각각 III단계의  $t_0$ 과  $t$ 순간 WC립자의 크기,  $n$ 은 WC립자방식에 의해 결정되는 상수(확산성장방식의 경우  $n=3$ , 결면성장방식의 경우  $n=2$ ),  $k$ 는 재료상수로서

$$k = k_0 \exp(-Q/(RT)) \quad (3)$$

소결온도와 소결시간에 따르는 WC립자크기변화(그림 1, 2)는 I 단계와 II 단계에서 WC나노립자가 급격히 성장하는것으로 설명할수 있다. 이와 같이 WC-Co나노복합체를 소결할 때 초기성장단계는 WC립자의 크기에 크게 영향을 준다.

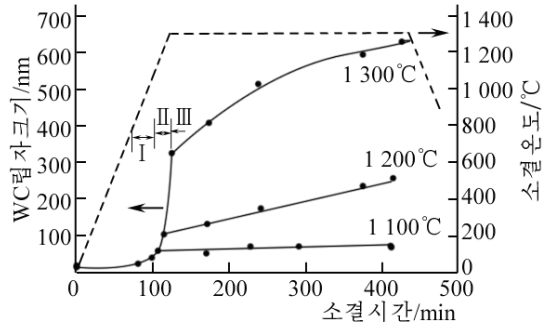


그림 5. 세 단계의 립자성장

식 (2)를 리용하여 그림 5의 실험자료에 대한 회귀모형방정식을 구하면  $n=2$ ,  $Q=474\text{kJ/mol}$ 이다. 즉 WC립자는 결면성장방식으로 성장한다.

## 2) 초고압소결

초고압은 소결의 치밀화를 효과적으로 촉진시키며 립자성장을 억제한다. 소결의 치밀화속도에 주는 압력의 영향은 다음과 같이 표시된다.

$$(d\rho/dt)_{P>0} = (d\rho/dt)_{P=0} + 3P(1-\rho)/(4\eta) \quad (4)$$

여기서  $d\rho/dt$ 는 소결의 치밀화속도,  $P$ 는 압력,  $\eta$ 는 재료의 끈기이다.

소결압력을 높이고 재료의 끈기(온도증가)를 낮출수록 소결의 치밀화속도가 커진다. 소결압력을 높이면 그것에 대응하여 소결온도를 낮출수 있으며 소결립자의 성장을 억제할수 있다.

WC-Co나노복합체를 1.5GPa, 1 300°C에서 10min동안 초고압소결함으로써 진공소결에 비하여 WC립자의 크기가 작은 치밀한 WC-Co경질합금재료를 제조하였다.

## 맺 는 말

진공소결과 초고압소결에 의한 WC-Co나노복합소결체의 미시구조조직과 기계력학적 성질의 변화특성을 고찰하였다. 나노분말을 초고압소결하는 경우 소결온도를 낮추고 짧은 시간동안에 소결하여 립자성장을 억제하고 치밀한 나노재료를 제조할수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Binhai Liu et al.; Mater. Chem. Phys., 62, 35, 2000.
- [2] Z. G. Ban et al.; J. Mater. Sci., 37, 3397, 2002.
- [3] Jiamhui Yuan et al.; Surface & Coatings Technology, 205, 17, 2016.
- [4] Liao Jiqiao et al.; Int. J. Ref. Met. Hard Mater., 19, 89, 2001.
- [5] J. F. Sun et al.; Mater. Lett., 57, 3140, 2003.
- [6] Yanlin He et al.; J. Alloys Com., 436, 146, 2007.
- [7] G. Q. Shao et al.; Rev. Adv. Mater. Sci., 5, 4, 281, 2003.
- [8] M. Sherif El-Eskandarany et al.; J. Alloys Com., 312, 315, 2000.

주체106(2017)년 6월 5일 원고접수

## On Sintering Properties of WC-Co Nano-Composite

*Jang Jae Sik, Kim Chol Jun and Song Jun Hyok*

We comparably analyzed the change of microstructure and machine-mechanical properties of WC-Co nano-composite by vacuum sintering and ultra pressure sintering. It was proved that the cemented carbide fabricated by ultra pressure sintering in the sintering condition of 1.5GPa, 1 300°C and 10min got more compact than that by vacuum sintering.

Key words: WC-Co, cemented carbide, nano-composite, sintering