

# 방전플라즈마 소결공정을 이용한 마찰교반 접합 툴용 WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 초경소재 특성 평가

이 정 한\* · 박 현 국\*,†

\*한국생산기술연구원 스마트모빌리티소재부품연구그룹

## Evaluation of WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Hard Materials for Friction Stir Welding Tool Application via Spark Plasma Sintering Process

Jeong-Han Lee\* and Hyun-Kuk Park\*,†

\*Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Smart Mobility Materials and Components R&D Group,  
Gwang-Ju, 61012, Korea

†Corresponding author: hk-park@kitech.re.kr

(Received May 14, 2021; Revised May 31, 2021; Accepted June 16, 2021)

### Abstract

Horizontal ball-milled WC-Co, WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powders, and spark plasma sintering (SPS) were used to densify WC-6 wt.%Co, WC-6 wt.%Co-1 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-6 wt.%Co-2.5 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials in this study. Each of the SPSed WC-6 wt.%Co-1 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-6 wt.%Co-2.5 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials were almost completely dense with a relative density up to 99.5 % after the simultaneous application of a pressure of 60 MPa at 1300 °C, almost without significant change in the grain size. The average grain size of WC for WC-6 wt.%Co-1 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-6 wt.%Co-2.5 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials was about 0.435, 0.581 and 0.743 μm, respectively. Mechanical properties, microstructure, and phase analysis of SPSed WC-6 wt.%Co, WC-6 wt.%Co-1 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-6 wt.%Co-2.5 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials were investigated.

Key Words: WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Spark plasma 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 비용용 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 고용점 소재의 동종 및 이종소재의 접합에도 적용 확대 되어, 여러 산업 분야에 응용, 차세대 접합기술로 각광을 받고 있다. 고용점 소재의 접합을 위해서는 장수명 Tool 소재를 개발하여야 하며, 고강도, 내마모성, 고인성 및 미세조직

의 균일성 등을 만족시키기 위하여 여러 소재들이 개발, 연구되고 있다. 이 연구에서는 마찰교반접합 툴에 사용되는 소재로 텅스텐 카바이드(WC)와 코발트(Co)를 사용하였고 추가로 크롬카바이드(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)를 첨가하여 특성변화를 관찰하였다. WC는 융점이 3442℃, 밀도가 15.7 g/cm<sup>3</sup>이며, Co는 융점이 1459℃, 밀도가 8.9 g/cm<sup>3</sup>으로 WC-Co는 일명 세멘티드 카바이드로 세라믹과 금속재료의 장점을 동시에 가지고 있어 여러 용도로 사용되고 있다. WC는 고용점, 고강도 및 내마모성이 우수하여 가공용 공구, 내마모성 공구, 절삭 공구, 금형 등 다양한 용도로 사용되고 있으며, WC 기지 내에 Co 첨가 시 인성이 향상되어 고인성 재료를 만들 수 있다. 이는 FSW 기술에 사용되는 Tool 재료로써 사용하기에 적합하다. 최근에는 TaC, NbC, TiC,

$\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 와 같은 전이금속 (Transition metal) 탄화물계를 소량 첨가하여, WC의 결정립 미세화 따른 경도 향상 또는 Co 계면에서의 (W, X)C와 같은 complexion 상(X: Ta, Nb, Ti, Mo, Cr 등)들의 계면 안정성에 따라 경질재료의 인성 및 항절 특성을 향상시키려는 연구들이 보고되고 있다<sup>1-3)</sup>. 또한, 일정 함량 이상의 탄화물에서 발생하는 탄소 활동도 차이에 의한 자유 탄소 (free carbon) 석출상 또는 취성의  $\text{W}_2\text{C}$ 상과 같은 제 2상의 형성을 야기함으로써 기계적 특성이 하락하는 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, WC/Co 계면에 대한 각 탄화물들의 정합성은 WC-Co-X carbide의 합금을 설계하는데 중요한 요인으로 작용될 수 있음을 시사한다. 특히, 각 탄화물 중  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 는 complexion을 형성하는 에너지 ( $\text{WC}_x$ : 2.167 eV, (W,V) $\text{C}_x$ : 1.576 eV, (W,Cr) $\text{C}_x$ : 2.778 eV, (W,Ti) $\text{C}_x$ : 0.282 eV, (W,Ta) $\text{C}_x$ : 2.426 eV, (W,Nb) $\text{C}_x$ : 1.481 eV)<sup>1)</sup>가 가장 높아, WC/Co 계면의 정합성 감소에 가장 약한 영향을 미치는 안정된 계면을 형성함으로써 높은 계면에너지를 유지하게 된다. 즉, complexion이 더 안정적으로 존재할수록 WC 결정립 미세화 효과와 더불어 WC/Co 계면의 정합성 또한 낮아질 수 있다.

WC-Co 소재 제조방법으로 많이 사용되는 분말야금법 중 Hot-press (HP)나 Hot isostatic pressing (HIP)과 같은 공정은 외부간접가열방식으로 장시간 다단계 공정이 적용되며, 이로 인해 결정립 조대화나 불균일 물성, 기계적 특성 하락과 같은 문제점이 발생된다. 따라서 초기 분말이 수 마이크로 크기 일지라도 기존 소결 방법으로는 고온에서 장시간 가열해야 하기 때문에 소결체의 결정립 크기는 소결하지 않은 초기 분말의 결정립 크기보다 4~5배 이상 크다. 이는 소결 중 빠른 결정립 성장이 일어나기 때문이다. 따라서, 소결 중의 결정립 성장을 조절하는 것이 기계적 특성을 향상시키는 중요한 요인으로 작용될 수 있다.

최근에는 합성과 치밀화가 동시에 진행되는 새로운 방법이 개발되었다<sup>4-7)</sup>. 이 방법은 방전플라즈마 소결공정으로, 기존의 연소법과 열간 가압기술(Hot-press, HIP)을 결합한 방식으로 직류 펄스전류를 소결하고자 하는 분말에 직접 통전시켜 단시간에 단일공정으로 치밀한 생성물을 얻을 수 있는 방법이다.

본 연구에서는 마찰교반 접합 툴로써 우수한 내마모성 및 고인성을 동시에 기대할 수 있도록 WC-Co에 전이금속계 탄화물을 첨가한 삼원계 합금을 설계하였다. 특히, WC/Co 계면에서의 정합성을 유지할 수 있는  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 를 채택하여,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  함량에 따른 미세구조 및 기계적 특성을 분석하고자 하였다. WC-6 wt.%Co,

WC-6 wt.%Co-1 및 2.5 wt.% $\text{Cr}_3\text{C}_2$  초경소재를 짧은 시간 내에 치밀한 소결체로 제조하기 위하여 직류 전류와 높은 압력을 가할 수 있는 방전플라즈마 소결법을 적용하였으며, 기존 선행 연구된 자료와 기계적 특성 값을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험을 진행하기 위하여 출발 원료는 WC (대구텍, 0.3 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ , 순도 99.95%), Co (RND Korea, 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 순도 99.5%) 및  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Alfa, ~5  $\mu\text{m}$ , 순도 99.5%)의 분말을 사용하였다. 원료분말의 균일혼합을 위해 습식 수평형 볼 밀링 공정으로 24시간 동안 250 RPM으로 혼합하였다.

혼합분말의 조성은 WC 소재 100 기준으로 Co 함량은 6 중량비 (wt. %)가 첨가된 WC-6 wt.%Co (WC-6Co), WC 소재 100 기준으로 Co 함량 6 중량비 첨가와  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  1 및 2.5 중량비가 첨가된 WC-6 wt.%Co-1 wt.% $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (1 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) 및 WC-6 wt.%Co-2.5 wt.% $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (2.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) 소재이다. 분말과 볼의 비율은 1 : 10 중량비로 하였으며, 지르코니아 볼(6 및 10 mm $\phi$ )을 사용하였다. 밀도차가 큰 분말의 균일혼합을 위해 알코올을 첨가하였으며, 이때 분말과 알코올의 비율 역시 1 : 10 중량비로 하였다.

습식 수평형 볼밀링 공정으로 제조된 3가지 혼합분말에 대해 Fig. 1과 같이 X선 회절 분석(XRD)을 이용하여 상분석을 실시하였다. 볼 밀링 중 볼 파손에 의한 불순물 혼입이나 2차상 없이 3가지 혼합분말 모두 WC 상만 분석되었다. 습식 수평형 볼 밀링 공정으로 제조된 혼합분말을 흑연 다이(외경 30 mm, 내경 10 mm, 높이 40 mm)에 충전 후 상하부를 흑연 편치로 막아 주었으며, 밀봉된 흑연 다이를 방전플라즈마 소결 장치

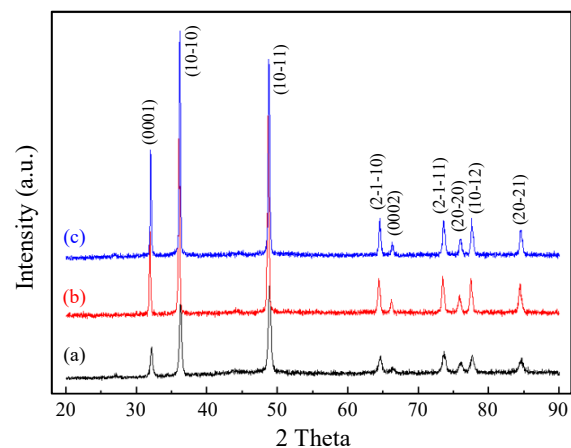


Fig. 1 XRD patterns of horizontal ball milled powders, (a) WC-6Co, (b) 1 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and (c) 2.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$

에 장착 시켰다. 방전플라즈마 소결 장치는 최대 1000 A의 직류 전류를 사용 할 수 있으며(pulse 12 ms on time and 2 ms off time), 최대 10 ton의 압력을 가할 수 있다. 여기서 각 소결체의 목표 소결온도는 1300℃로 설정하였다. 상기 소결온도의 설정 이유는 Co가 액상으로 용융되는 것을 방지하고 준액상 상태로 용해과정을 거친 후, 치밀하게 충전된 상태로 WC 입계에 재석출 (re-precipitation) 시키기 위함이었다. 실험 순서로는 1단계에서 챔버 내에 혼합된 분말이 충전된 흑연 몰드를 장입한 후 6 Pa의 진공 상태로 만들어 주며, 이때 60 MPa의 압력을 동시에 인가하였다. 2단계로는 흑연 펀치에 직류 전류를 흘려주어 소결을 진행 하였으며, 이때 수축 길이의 변화를 관찰하면서 실험을 종료 하였다. 온도 변화 관찰은 파이로 메타를 이용하여 흑연 다이 중앙 표면의 온도를 측정하였다. 이때 승온속도는 파이로 메터 측정 시작온도인 600℃까지 200 °C/min으로 승온 후 최종 목적온도까지 100 °C/min으로 승온 하였다. 수축길이가 변화되지 않는 온도에서 장비의 전원을 off 시킨 후 챔버 내에서 냉각 시키며 소결 진행을 마무리 하였다.

제조된 시편의 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 소결체의 표면을 관찰하기 위하여 무라카미 부식법( 5 g Fe<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>, 5 g NaOH 및 50 ml의 증류수)을 이용하여 WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 및 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 소결체의 표면을 약 35 ~ 40초간 부식시켜 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 표면을 관찰하였고, 선형 분석법을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다. 또한 소결 후의 상변화 관찰을 위하여 XRD를 실시하였으며, 비커스 경도계를 이용하여 30 kg·f 하중으로 15초간 유지하여 시편의 압흔 자국을 이용한 기계적 특성 평가를 실시하였다. 시편의 기계적 특성은 총 7회의 시험에서 최소/최대값을 제외한 평균 값을 통해 분석하였다.

FE-SEM 이미지를 이용하여 선형 분석법으로 WC의 결정립 크기를 측정하였으며, 이때 ASTM B657 방법 (Metallographic determination of microstructure in cemented carbides)을 참고하였다<sup>8)</sup>. 첫 번째로 소결체를 120번의 사포를 이용하여 표면 연마 후 점차 샌드페이퍼의 번호를 높여 표면 연마를 실시하였다. 마지막으로 다이아몬드 페이스트를 6, 3, 1 및 0.25 μm를 이용하여 소결체의 표면을 경면화하였다. 경면화된 소결체는 무라카미 부식법을 이용하여 약 35 ~ 40초간 부식 시킨 후 증류수를 이용하여 조음과 세척을 실시하였다. WC의 결정립 크기  $d_{WC}$ 와 Co의 mean free path  $k$ 로부터 일정 구역을 정하여 선을 그은 후  $N_{WC/Co}$ 와  $N_{WC/WC}$  상의 개수를 측정한 후 다음 식에 대입하여 WC의 결정립 크기를 구하였다.

$$d_{WC} = 2 V_{WC} / (2N_{WC/Co} + N_{WC/WC}) \quad (1)$$

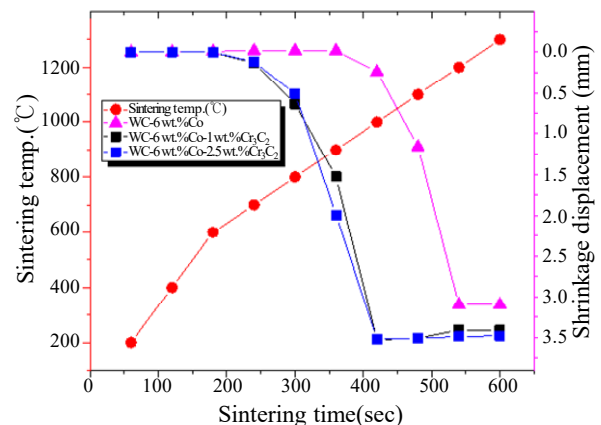
이때  $V_{WC}$ 와  $V_{Co}$ 는 WC와 Co의 체적 분수를 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

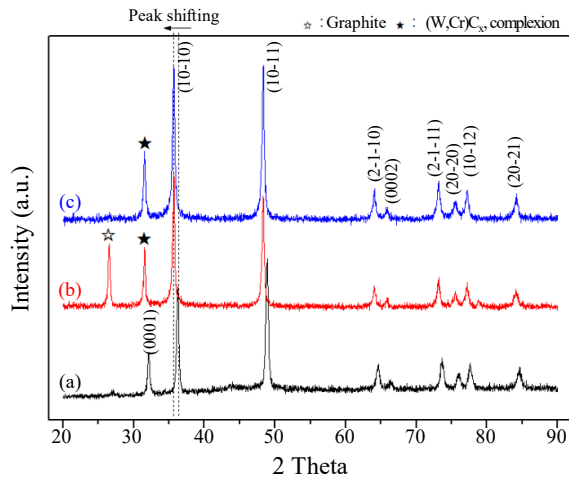
#### 3.1 소결거동 및 특성평가

Fig. 2는 소결시간에 따른 소결온도 및 WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 및 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 소재의 방전플라즈마 소결 중 수축길이 변화를 나타낸 그래프이다. 3가지 소재 모두 1300℃에서 소결이 종료되었지만 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 수축거동은 약 300℃ 정도 더 빠르게 진행되었고 약 0.5 mm 정도 더 수축하는 경향을 나타내었다. Co가 WC에 첨가됨에 따라 900℃에서 액상화되어 WC 분말 사이에 침투하고 WC 분말의 고상 입자간의 재배열을 촉진 시킴으로써 치밀화 효과를 상승시켜 소결온도를 낮춘 것으로 생각된다<sup>9)</sup>. 또한 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 Co 단독 첨가시 보다 수축거동이 더 빠르게 진행된 이유는 소결 시 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 Co에 고용되면서 WC 분말의 고상 입자간 재배열을 더욱 빠르게 촉진 시키는 것으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>.

Fig. 3은 제조된 소결체의 상분석 결과이다. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 함량 증가에 따라 주 피크 (10-10)에서의 격자상수는 2.4898 Å에서 2.5139 Å로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 소결 과정 중 WC/Co계면에서의 불일치 (misfit) 현상에 의한 WC 결정립의 성장 거동과 관련이 있다고 판단된다<sup>11,12)</sup>. 또한, (b): 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>에서는 graphite가 검출되었는데, 이는 소결 과정 중의 Co에 대한 Cr과 C의 탄소활동도 차이에 의한 free-carbon의 형성과 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다. 즉, 전이 금속 탄화물 중 Cr은 준액상의 Co에 대해 용해도가 상대적으로



**Fig. 2** Variation of Shrinkage displacement and sintering temperature with sintering time during SPS process of WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials



**Fig. 3** XRD patterns of SPSed sintered-bodies, (a) WC-6Co, (b) 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and (c) 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

**Table 1** Comparison of Me<sub>x</sub>C<sub>y</sub> solubility in cobalt phase<sup>2)</sup>

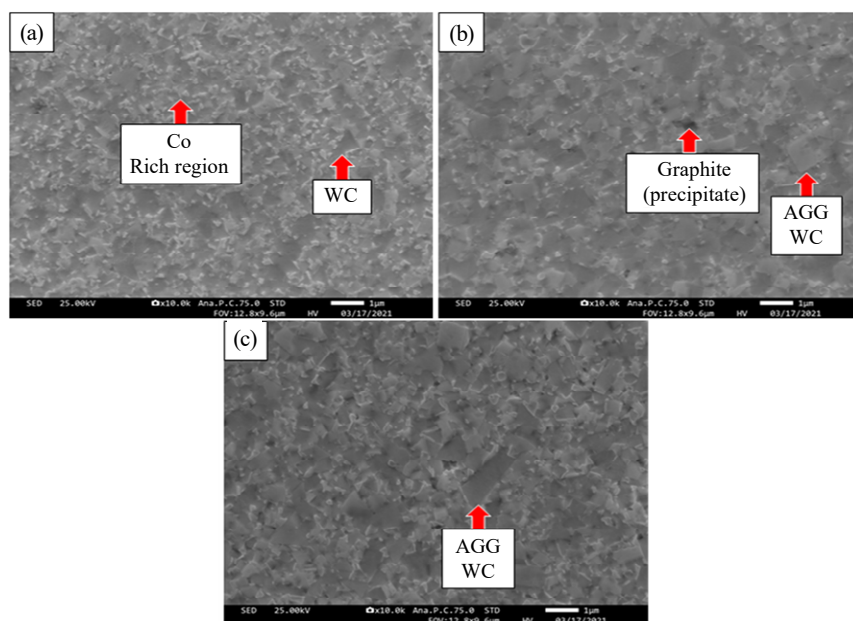
| Transition metal carbides      | Me <sub>x</sub> C <sub>y</sub> Co (°C)<br>(Me: Transition metal phase) | Solubility (mol%) |
|--------------------------------|--|-------------------|
| TiC                            | 1360   | 1.5               |
| ZrC                            | 1360   | 6.0               |
| VC                             | 1330   | 10.0              |
| NbC                            | 1380   | 6.0               |
| TaC                            | 1370   | 3.0               |
| Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 1245   | 12.0              |

로 높기 때문에 (Table 1 참고<sup>2)</sup>) 약 1245°C에서부터 발생하는 공정반응에 의한 Cr<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>C와 같은 제 2차상

이 형성될 수 있고, 여기서 반응에 소모된 C에 의해 분리된 C가 잔존하여 graphite 형태로 석출된 것으로 판단된다. 반면에, 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>에서 graphite의 검출이 거의 되지 않은 이유는 (W, Cr)<sub>x</sub> complexion 상 형성이 우선시됨에 따른 것으로 판단된다. 즉, WC/Co의 계면 분리가 시작되는 WC<sub>x</sub>: 2.167 eV와 (W, Cr)<sub>x</sub>: 2.778 eV 사이의 형성에너지 차이에서는 graphite의 석출이 지배적일 수 있지만 과잉의 Cr 용해에 의해 complexion 상 형성이 가속화됨에 따라 WC 격자상수 증가를 야기한 것으로 판단된다.

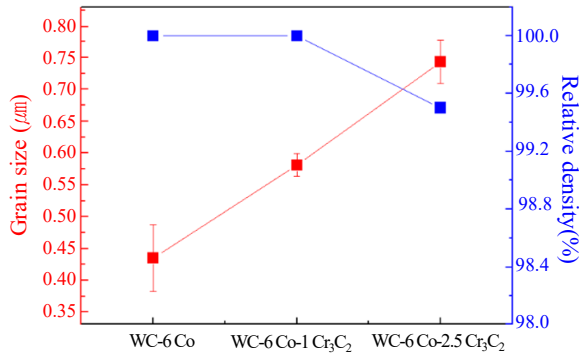
Fig. 4는 제조된 소결체의 미세조직 분석 결과이다. 미세조직 분석 결과 WC 입자 주위에 Co가 분포되어 있는 것으로 확인되었으며, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 비정상 결정성장(Abnormal grain growth, AGG)이 관찰되었다. AGG가 생성되는 이유는 앞서 설명한 내용과 같이 WC의 결정화 과정에서 Co와 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 고상 입자간 재배열을 빠르게 촉진 시키고 WC 입계에 분포하다보니 작은 입자의 WC는 큰 입자의 WC 쪽으로 재석출되면서 결정립 성장을 촉진 시킨 것으로 판단된다<sup>13,14)</sup>. Fig. 5는 제조된 소결체의 상대밀도 및 결정립 크기를 측정한 그래프이다. 그림과 같이 3가지 소재 모두 99.5% 이상의 높은 상대밀도를 가지는 것으로 분석되었다. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 함량 증가에 따라 상대밀도가 100에서 99.5%로 낮아진 이유는 결정립계에 존재한 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>로 인해 치밀화되는 과정에서 close pore를 생성시켜 치밀화를 방해한 요인으로 판단된다<sup>15)</sup>.

식 1을 이용하여 WC의 결정립 크기를 구한 결과



**Fig. 4** FE-SEM images of SPSed sintered-bodies, (a) WC-6Co, (b) 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and (c) 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>





**Fig. 5** Relative density and grain size of WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 WC의 결정립 크기는 약 0.435에서 0.743 μm까지 성장하는 것으로 분석되었다. 결정립 성장의 이유는 AGG (Abnormal grain growth)된 WC의 분포가 증가하였기 때문으로 생각된다. 또한, Co 및 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 첨가로 인하여 결정립이 조대화 된 이유는 Co의 준액상화에 따라 점성유동과 모세관력에 의해 야기되는 WC 분말의 고상 입자간의 재배열에 기인한 것으로 판단된다<sup>16)</sup>. 즉, 고/액 계면에서의 상호확산은 전체 계의 계면에너지를 약 1/5까지 감소시킴으로써 국부적인 계면영역에서 Co가 고상의 WC 결정립계로 용해 및 재석출되는 형태로 상호확산된다. 이로써, WC의 입자들이 재배열되고 인접한 입자 사이의 평균 거리를 감소시킴으로써 전체 계의 계면 에너지가 감소될 수 있다. 따라서, complexion과 WC/Co 정합성 계면의 에너지 차이는 WC의 결정립 성장 구동력으로 작용될 수 있다<sup>17)</sup>. 특히, HCP 결정구조를 갖는 WC는 성장방향에 따라 각각의 계면에너지 (basal facet 방향: 1.07 ~ 1.34 J·m<sup>-2</sup>, prismatic 방향: 1.43 ~ 3.02 J·m<sup>-2</sup>)를 갖게 되는데, Co의 첨가에 의해 WC/Co 계면에서 상대적으로 에너지가 낮은 basal facet에서 편향된 연속적인 입자 성장이 촉진될 수 있다. 이러한 거동에 의해 AGG가 야기될 수 있다고 판단된다<sup>18)</sup>. 한 편, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>는 일정 함량에서는 (1.0 wt. %)에서는 WC/Co에 대부분 고용됨으로써, (W, Cr)<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 상을 안정적으로 형성하지 못하고, 결정립 성장 제어제 (Grain Growth Inhibitor, GGI)의 역할을 수행하지 못한 것으로 판단된다. 즉, 기존의 전이 금속계 탄화물들의 첨가에서 기대할 수 있는 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 풍부한 영역이 WC 계면 사이에 석출되어 계면 분리에 의한 WC 입자 결정립 미세화에 기여할 수 없다고 판단된다. 결과적으로, 최종 소결 단계에서 조대화 된 WC 결정립은 미세한 WC와 접촉하는 경계면에서 결정립계 이동에 의한 성장보다 편향된 facet 방향으로 핵생성을 야기하는 것으로 판단된다.

### 3.2 기계적 특성평가

표면 경면 연마된 WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 및 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 소결체의 기계적 특성 평가를 실시하기 위하여 비커스 경도계를 이용하였으며, 하중을 30 kgf 가했을 때 압흔 모서리에서 크랙이 전파된 길이를 측정하여 Antis 식으로 파괴인성을 측정하였다<sup>19)</sup>.

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

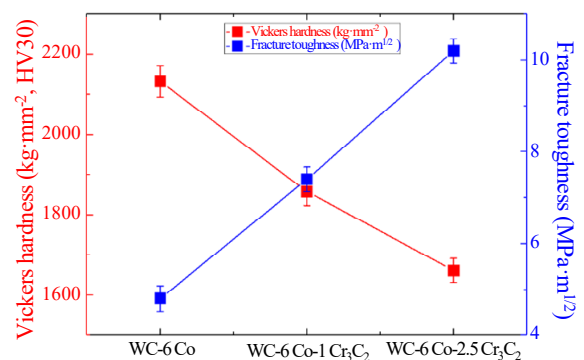
여기서  $E$ 는 탄성계수이고,  $H$ 는 경도이고,  $P$ 는 하중이며,  $C$ 는 크랙의 길이이다. Fig. 6과 같이 WC-6Co 소결체는 가장 높은 약 2132.6 kg/mm<sup>2</sup>의 경도를 가지는 것으로 측정되었으며, 파괴인성의 경우 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 소결체가 10.2 MPa·m<sup>1/2</sup>로 가장 높은 파괴인성을 가지는 것으로 측정되었다.

Table 2는 직접가열방식의 본 연구와 외부간접가열 방식의 기존 연구결과 결과를 비교한 것이다. 결정립 크기의 경우 3가지 소재 모두 기존 연구결과보다 미세하였고 높은 경도 특성을 가지는 것으로 비교되었다. 그 이유는 기존 외부간접가열 방식의 장시간 소결과 비교 시 소결 시간이 짧아 결정립 성장이 거의 이루어지지 않아 WC 입자와 WC의 입자간의 거리가 짧아져 높은 경도 특성을 가지는 것으로 생각된다<sup>22)</sup>.

## 4. 결 론

습식 수평형 불 밀링공정을 이용하여 제조된 WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 및 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 혼합분말을 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 소결체를 제조하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 불 밀링된 3가지 혼합분말을 방전플라즈마 소결공정을 이용하여 10분 이내의 짧은 시간에 소결하였다.
- 2) 3가지 소결체 모두 약 99.5% 이상의 상대밀도



**Fig. 6** Vickers hardness and fracture toughness of WC-6Co, 1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and 2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials

**Table 2** Comparison of mechanical and physical properties of WC-6Co, WC-6Co-1Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and WC-6Co-2.5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> hard materials in this study with other literatures

| Reference | Sintering process | Binder content (wt.%)                    | Grain size ( $\mu\text{m}$ ) | Hardness ( $\text{kg/mm}^2$ ) | Fracture toughness ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) |
|-----------|-------------------|--|------------------------------|-------------------------------|--|
| 20)       | HP                | WC-6Co                                   | 0.65                         | 1650                          | 9.8  |
| 21)       | HIP               | WC-6Co                                   | 1.0                          | 1421                          | 16.2   |
| 21)       | HIP               | WC-6Co-0.6Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 1.0                          | 1537                          | 11.9   |
| This work | SPS               | WC-6Co                                   | 0.435                        | 2132.6                        | 4.8  |
|           | SPS               | WC-6Co-1Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>   | 0.581                        | 1858.6                        | 7.4  |
|           | SPS               | WC-6Co-2.5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 0.743                        | 1661.3                        | 10.2   |

를 가지는 것으로 측정되었으며, 상분석 결과 불순물 및 W<sub>2</sub>C와 같은 제 2차상은 분석되지 않았다.

3) 미세조직 분석 결과 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 AGG 분포도가 증가하는 것을 확인하였다. AGG 분포도 증가로 인해 결정립 크기 또한 약 0.435에서 0.742  $\mu\text{m}$ 까지 증가하는 것으로 분석되었다.

4) 소결된 소결체의 표면을 연마 후 경도 및 파괴인성을 측정 결과 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성은 약 4.8에서 10.2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 증가하였고 경도는 약 2132.6에서 1661.3  $\text{kg/mm}^2$ 으로 감소하였다.

5) 방전플라즈마 소결공정에 의해 제조된 마찰교반접합 튜용 WC-6wt.%Co, WC-6 wt.%Co-1 wt.%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 및 WC-6 wt.%Co-2.5 wt.%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 소결체의 특성은 기존 소결법으로 제조된 소재보다 미세결정립 및 우수한 경도 특성을 가지는 것으로 확인되었다.

## 감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “생산기술 산업선도 핵심기술 개발사업 (2/4) - 현장설비 부착형 극저온 통합가공시스템 개발사업 (KITECH EH-21-010)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

ORCID: Jeong-Han Lee: <https://orcid.org/0000-0002-8347-277X>

ORCID: Hyun-Kuk Park: <https://orcid.org/0000-0002-6207-6217>

## References

1. M. S. Kim, C. M. Oh, and W. S. Hong, Pressureless sintering property of SiC device and ZTA AMB substrate for powder module, *J. Weld. Join.* 37(2) (2019) 15-20.  
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2019.37.2.3>
2. B. S. Lee, J. H. Back, and J. W. Yoon, Effect of sintering conditions on microstructure and mechanical strength of Cu micro-particle sintered joints for high-power semiconductor module applications, *J. Weld. Join.* 37(2) (2019) 26-34.  
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2019.37.2.5>
3. J. D. Kim, S. H. Park, and M. K. Song, A study on the characteristics of laser cladding using the LC-190 cemented carbide powder (I) - Characteristic analysis of one-pass clad layer with parameters, *J. Weld. Join.* 36(6) (2018) 34-39.  
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2018.36.6.6>
4. J. H. Lee, I. H. Oh, J. H. Jang, S. K. Hong, and H. K. Park, Mechanical properties and microstructural evolution of WC-binderless and WC-Co hard materials by the heat treatment process, *J. Alloys Compd.* 786 (2019) 1-10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.282>
5. J. D. Kim, S. H. Park, and M. K. Song, A study on the characteristics of laser cladding using the LC-190 cemented carbide powder (II) - Characteristic analysis of multi-pass clad layer with parameters, *J. Weld. Join.* 36(6) (2018) 40-45  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00605-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00605-6)
6. J. H. Lee, H. K. Park, J. H. Jang, and S. K. Hong, I. H. Oh, Fabrication and mechanical properties of WC alloy hard materials by a pulsed current activated sintering method, *Korean. J. Met. Mater.* 55(11) (2017) 783-789.  
<https://doi.org/10.3365/KJMM.2017.55.11.783>
7. H. K. Park, H. J. Youn, J. H. Ryu, J. H. Jang, I. J. Shon, and I. H. Oh, Mechanical properties and fabrication of WC-Co hard materials by rapid sintering method for friction stir welding tool application, *J. Korean Weld. Join. Soc.* 30(6) (2012) 578-583.  
<https://dx.doi.org/10.5781/KWJS.2012.30.6.578>
8. K. Y. Kang, J. G. Roemer, and D. Ghosh, Microstructural characterization of cemented carbide samples by image analysis techniques, *Powder Technol.* 108(2-3) (2000) 130-136.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00210-7](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00210-7)
9. B. K. Youn, B. A. Lee, and S. J. Kang, Growth behavior of rounded (Ti, W)C and faceted WC grains in a Co matrix during liquid phase sintering, *Acta. Mater.* 53 (2005) 4677-4685.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.06.021>
10. W. L. Choi and J. H. Lee, High-speed sintering of Ag-based composite ink by nano-soldering, *J. Weld. Join.* 36(2) (2018) 7-13.  
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2018.36.2.2>

11. J. Garcia, C. V. Cipres, A. Blomqvist, and B. Kaplan, Cemented carbide microstructures: a review, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 80 (2019) 40-68.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2018.12.004>
12. J. D. R. Buitrago, A. F. G. Plazas, and L. K. H. Quintero, Influence of TiC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> additions on the mechanical properties of a (W-Ti-Cr)C-Co sintered hardmetal, *J. Mater. Res. Technol.* 8(6) (2019) 5736-5744.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.042>
13. L. Sun, C. Jia, R. Cao, and C. Lin, Effects of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> additions on the densification, grain growth and properties of ultrafine WC-11Co composites by spark plasma sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 26 (2008) 357-361.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2007.08.009>
14. A. V. Shatov, S. S. Ponomarev, and S. V. Firstov, Fracture and strength of hard metals at room temperature, *Compr. Hard Mater.* 1 (2014) 301-343.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00010-6>
15. I. M. Makena, M. B. Shongwe, R. Machaka, and M. S. Masete, Effect of spark plasma sintering temperature on the pore characteristics, porosity and compression strength of porous titanium foams, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 516.  
<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2258-6>
16. J. H. Kim, J. H. Lee, J. H. Jang, I. H. Oh, S. K. Hong, and H. K. Park, Property evaluation of tungsten-carbide hard materials as a function of Fe contents, *Korean J. Met. Mater.* 58 (2020) 533-539.  
<https://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.8.533>
17. C. K. Chun and S. W. Kim, The effect of heat treatment on microstructure and mechanical behaviors of laser direct energy deposited Ti-6Al-4V plate, *J. Weld. Join.* 36(5) (2018) 75-80.  
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2018.36.5.10>
18. K. Mannesson, I. Borgh, A. Borgenstam, and J. Agren, Abnormal grain growth in cemented carbides - Experiments and simulations, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 29 (2011), 488-494.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.02.008>
19. G. R. Antis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. A. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, *J. American Ceram. Soc.* 64(9) (1981) 533-538.
20. C. Yin, Y. Peng, J. Ruan, L. Zhao, R. Zhang, and Y. Du, Influence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and VC content on WC grain size, WC shpae and mechanical properties of WC-6.0 wt.%Co cemented carbides, *Mater.* 14(6) (2021) 1551.  
<https://doi.org/10.3390/ma14061551>
21. M. Takada, H. Matsubara, Y. Kawagishi. Lifetime in steel cord wire drawing dies of WC-Co cemented carbide containing TaNbC or Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, *J. Japan. Soc. Powder. Powder. Metall.* 64(1) (2017) 17-22.  
<https://doi.org/10.2497/jjspm.64.17>
22. H. K. Park, S. M. Lee, H. J. Youn, K. S. Bang, and I. H. Oh, *Korean. J. Met. Mater.* 49(12) (2012) 40-45.  
<https://doi.org/10.3364/KJMM.2012.50.12.921>