creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000263667

February 2013

Master's Thesis

Development of Hardmetal Tool by Spark Plasma Sintering and Weldability Evaluation of SS400 Welded Joints by FSW method

Graduate School of Chosun University

Department of Naval Architecture and Ocean Engineering

Hee-Jun Youn

Development of Hardmetal Tool by Spark Plasma Sintering and Weldability Evaluation of SS400 Welded Joints by FSW method

방전플라즈마 소결공법에 의한 고융점 소재용 툴 개발
및 마찰교반접합 기술을 이용한 SS400 접합부 접합성 평가

February 25, 2013

Graduate School of Chosun University

Department of Naval Architecture and
Ocean Engineering

Hee-Jun Youn

Development of Hardmetal Tool by Spark Plasma Sintering and Weldability Evaluation of SS400 Welded Joints by FSW method

Advisor : Professor Han-Sur Bang

A Thesis submitted for the degree of
Master of Engineering

October 2012

Graduate School of Chosun University

Department of Naval Architecture and
Ocean Engineering

Hee-Jun Youn

Thesis, written by Hee-Jun Youn, is approved by Faculties

Department of Naval Architecture at Chosun University 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwang-ju Republic of Korea

Chairman Dr. Han-Sur Bang ____

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Automotive Components R&D Group

Councillor Dr. Ik-Hyun Oh____

Department of Naval Architecture at Chosun University 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwang-ju Republic of Korea

Councillor Dr. Hee-Seon Bang ____

November 2012

Graduate School of Chosun University

목 차

List of Tables ····· Ⅳ
List of Figures ····· Ⅴ
Abstract ····· Ⅷ

제 1 장. 서 론

1 . 1 연구 배경 및 목적 ····· 1

제 2 장. 이론적 배경

2 . 1 초경합금 ····· 3
2.1.1 초경합금의 정의 ····· 3
2.1.2 초경합금의 제조공정 ····· 3
2.1.3 초경합금의 기계적 특성에 영향을 미치는 요인 ··· 5
2 . 2 나노 구조 재료 ····· 8
2.2.1 나노구조의 재료 ····· 8
2.2.2 나노결정립 재료의 물성 ····· 8
2.2.3 나노구조재료의 제조 방법 ····· 10
2.2.4 나노구조재료의 응용분야 ····· 11
2 . 3 가압 소결 ····· 12
2.3.1 가압 소결 이론 ····· 12
2.3.2 특수 가압 소결 공정 ····· 13
2 . 4 마찰교반접합 ····· 17
2.4.1 마찰교반접합 원리 ····· 17

2.4.2 마찰교반접합 특징 ·····19
2 . 5 연 강 ·····21

제 3 장. 실험 방법 ·····23
3 . 1 소결 분말 ·····23
3 . 2 시편의 제조 ·····23
3 . 3 물리 및 기계적 특성 평가 ·····26
3 . 4 마찰교반접합 사용 재료의 특성 ·····28
3 . 5 마찰교반접합용 Tool 재질과 형상 ·····28
3 . 6 마찰교반접합 조건 및 온도구배 포인트 선정 ·····28
3 . 7 용접 접합부 기계적 특성 및 미세조직 관찰 방법 ··31

제 4 장. 실험 결과 및 고찰 ·····35
4 . 1 방전플라즈마 소결 공정을 이용한 WC-Mo_2C-Co
초경합금 제조 ·····35
4.1.1 소재제조 미세구조 관찰 ·····35
4.1.2 소재제조 변화량에 따른 치밀화 거동 및 미세구조
관찰 ·····38
4.1.3 소제제조 변화량에 따른 WC-Mo_2C-Co 초경합금의
기계적 특성 평가 ·····42
4 . 2 개발 툴을 이용한 마찰교반 접합 ·····48
4.2.1 이동속도 변화에 따른 접합부 기계적 특성 평가 ··48
4.2.2 이동속도 변화에 따른 판재의 위치별 온도구배 실험

.....52

4.2.3 이동속도 변화에 따른 접합성 및 미세구조 관찰 59

제 5 장. 결 론 69

Reference 71

List of Tables

Table 1 Properties of various carbides ····· 4

Table 2 Comparison of characteristics between conventional and nanostructured materials ····· 9

Table 3 Role of contained elements in SS400 ····· 22

Table 4 Characteristics of used powders ····· 24

Table 5 Chemical compositions and mechanical properties of SS400 · 29

Table 6 Welding condition for FSW ····· 30

Table 7 Comparison of mechanical properties of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co sintered in this study with previously reported values ····· 43

Table 8 Hardness values for various WC−(2~10)Mo_2C−(1~10)Co raw materials with sintering temperature ····· 45

Table 9 Bead profiles of FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds ····· 51

List of Figures

Fig. 1 General manufacturing process of cemented carbides ·····6

Fig. 2 Schematic diagrams showing (a) basic principle and (b) sequence of friction stir welding process ·····18

Fig. 3 Comparison of FSW welds and conventional arc welds ·····20

Fig. 4 Schematic diagrams of SPS method ·····25

Fig. 5 Schematic diagrams of four main stages during SPS ·····27

Fig. 6 Schematic illustration of friction stir welding process ·····29

Fig. 7 Details of tool shape ·····30

Fig. 8 Thermo-Couple measurement points in workpiece ·····32

Fig. 9 Dimension of tensile test specimen ·····33

Fig. 10 Vickers hardness machine and measurement points of welds ·····33

Fig. 11 Dimension of impact test specimen ····· 34

Fig. 12 FE-SEM images of raw material : a) WC, b) Co, c) Mo_2C and (d) milling Powder ·····36

Fig. 13 Grain size analysis of raw materials : a) WC , b) Co , c) Mo_2C and d)milling Powder ·····36

Fig. 14 XRD patterns of raw materials : a) WC , b) Co , c) Mo_2C and d)milling Powder ·····37

Fig. 15 Variations of temperature, shrinkage displacement with time during the sintering of WC-Mo_2C-Co hard materials by SPS ·····39

Fig. 16 FE-SEM images of WC-10wt%Mo_2C-10wt%Co hard materials: (a)1000℃ and (b)1100℃ ·····40

Fig. 17 FE-SEM images of WC-5wt%Mo_2C-5wt%Co hard materials: (a)700℃, (b)900℃, (c)1000 ℃ and (d)1100 ℃ ·····40

Fig. 18 FE-SEM images of WC-2wt%Mo_2C-1wt%Co hard materials:

(a)1000℃ and (b)1100 ℃ ·····41
Fig. 19 XRD patterns of WC-10wt.%Mo_2C-10wt.%Co; a)1000℃ and b)1100 ℃ hard material sintered ·····43
Fig. 20 XRD patterns of WC-5wt.%Mo_2C-5wt.%Co; a)700℃, b)900 ℃, c)1000 ℃ and d)1100 ℃ hard material sintered ·····44
Fig. 21 XRD patterns of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co; a)1000 ℃ and b)1100 ℃ hard material sintered ·····44
Fig. 22 Shape of WC-Mo_2C-Co compact(Ø10) ·····46
Fig. 23 Median crack propagation of the WC-2wt%Mo2C-1wt%Co sintered 46
Fig. 24 Shape of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co compact(Ø65.5, T27mm) ·····47
Fig. 25 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co FSW tool ·····49
Fig. 26 Mechanical properties in top, middle and bottom of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co hard material compact ·····49
Fig. 27 XRD patterns of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co hard material sintered ·····50
Fig. 28 Fractured WC-10Co FSW tool in FSW welding for SS400 ·····50
Fig. 29 Comparison of tensile strength of FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds ·····53
Fig. 30 Fractured specimens after tensile test for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds ·····54
Fig. 31 SEM-EDAX observation on the fractured surface of base metal after tensile test for FSW welded joints ·····55
Fig. 32 SEM-EDAX observation on the fractured surface of weld nugget after tensile test for FSW welded joints ·····56
Fig. 33 Hardness profile of FSW welded joints ·····57
Fig. 34 Comparison of temperature histories for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds ·····58
Fig. 35 Comparison of temperature values for FSW welded joints with

travel speed in different rotation speeds ·····60
Fig. 36 Comparison of maximum temperature for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds ·····61
Fig. 37 Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 400RPM and travel speed of 4mm/s ·····62
Fig. 38 Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 400RPM and travel speed of 6mm/s ·····63
Fig. 39 Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 600RPM and travel speed of 4mm/s ·····64
Fig. 40 Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 600RPM and travel speed of 6mm/s ·····65
Fig. 41 Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 800RPM and travel speed of 4mm/s ·····66
Fig. 42 Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 800RPM and travel speed of 6mm/s ·····67

ABSTRACT

방전플라즈마 소결공법에 의한 고융점 소재용 툴 개발 및 마찰교반접합 기술을 이용한 SS400 접합성 평가

Youn, Hee-Jun
Advisor : Prof. Bang, Han-sur, Ph.D.
Department of Naval Architecture and Ocean Engineering,
Graduate School of Chosun University

지구환경보호와 에너지 절감에 대한 요구가 높아짐에 따라 이산화탄소 배출 및 중량을 최소화 하기 위해 경량화의 요구가 급증하고 있으며, 이러한 경량 소재 접합에 있어 비용융 고상접합인 마찰교반접합이 이용되고 있다.
마찰교반접합(Friction Stir welding, FSW)는 1991년 영국TWI에서 개발한 고상접합법으로, probe와 shoulder로 구성되는 Tool고속으로 회전시키면서 접합하고자 하는 재료에 삽입하여 재료의 표면과 내부에서 발생하는 마찰열을 이용하여 재료를 연화함과 동시에 고온 소성유동을 일으켜 툴의 좌우에 배치된 재료의 일부를 상호간에 맞은편 영역에 교반 혼입시켜 접합을 실현하는 고상 접합 방법이다. 마찰교반접합은 용접에 의한 변형이 적고 비소모성 접합방법일 뿐만 아니라 용접결함, 흄, 유해광선의 발생 없이 우수한 품질의 접합부를 얻을 수 있으며, 기계적 특성 또한 우수하기 때문에 환경친화형 접합방법으로 많이 각광을 받고 있다. 최근 선박, 자동차, 철도차량 및 우주항공 분야에 적용되어 지고 있으며, 타이타늄과 고장력강 등 적용 확대를 위한 연구가 진행되고 있다. 하지만 기존 상용되고 있는 툴은 이러한 고장력강에 마찰교반접합을 적용시킬 경우 툴의 마모 및 파손의 문제에 부딪치게 될 뿐만아니라 건전한 접합체를 얻을 수 없다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 고장력강 접합툴인 초경합금 제조를 연구하였다.
초경합금이라 함은 경도가 높은 재료를 포괄적으로 뜻한다고 할 수 있지만 일반적으로 탄화텅스텐(WC)계 재료를 의미한다. 탄화텅스텐은 고융점 재료이

므로 소결이 어려워서 일반적으로 Co 등의 금속결합제나 다른 카바이드를 첨가하여 소결하고 있다. 탄화텅스텐에 Co, Fe, Ni과 같은 금속 바인더를 혼합한 초경합금은 높은 경도와 내마모성으로 인하여 공구 및 내마모용 소재로 널리 사용되고 있다. 처음에는 금속결합제로 니켈(Ni)을 사용하였으나, 후에 코발트(Co)쪽이 더 우수하다는 것이 밝혀졌다. 이는 니켈이 코발트보다 값이 싸기 때문에 제조원가를 낮출 수 있다는 장점을 가지고 있지만 WC-Ni 재료는 WC와 Ni의 젖음성이 좋지 못하기 때문에 소결체 제조시 상대밀도가 낮은 단점이 있다. 본 연구에서는 방전플라즈마 소결공법(Spark Plasma Sintering, SPS)을 이용하여 고인성, 고내마모성, 고강도를 가지는 WC-Mo_2C-Co 소재를 제조하고자 하였으며, 금속결합제로 사용된 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)와 코발트 함량 변화에 따른 마찰교반접합 툴에 접합한 소재를 연구 및 분석 하였고, 최적의 적합한 소재를 이용하여 툴을 제조하였다. 제조된 툴을 가지고 FSW를 이용하여 연강인 SS400 판재에 실험을 진행하였으며, 기계적 특성(인장시험, 경도시험) 및 금속학적 특성(광학현미경, SEM, EDAX)을 파악하여 접합성을 평가하고 산업분야에 적용가능성을 고찰하고자 하였다.

제 1 장

서 론

지구환경보호와 에너지 절감에 대한 요구가 높아짐에 따라 이산화탄소 배출 및 중량을 최소화 하기 위해 경량화의 요구가 급증하고 있으며, 이러한 경량 소재 접합에 있어 비용융 고상접합인 마찰교반접합이 이용되고 있다.
마찰교반접합(Friction Stir welding, FSW)는 1991년 영국TWI에서 개발한 고상접합법으로, probe와 shoulder로 구성되는 Tool고속으로 회전시키면서 접합하고자 하는 재료에 삽입하여 재료의 표면과 내부에서 발생하는 마찰열을 이용하여 재료를 연화함과 동시에 고온 소성유동을 일으켜 툴의 좌우에 배치된 재료의 일부를 상호간에 맞은편 영역에 교반 혼입시켜 접합을 실현하는 고상 접합 방법이다. 마찰교반접합은 용접에 의한 변형이 적고 비소모성 접합방법일 뿐만 아니라 용접결함, 흄, 유해광선의 발생 없이 우수한 품질의 접합부를 얻을 수 있으며, 기계적 특성 또한 우수하기 때문에 환경친화형 접합방법으로 많이 각광을 받고 있다. 최근 선박, 자동차, 철도차량 및 우주항공 분야에 적용되어 지고 있으며, 타이타늄과 고장력강 등 적용 확대를 위한 연구가 진행되고 있다. 하지만 기존 상용되고 있는 툴은 이러한 고장력강에 마찰교반접합을 적용시킬 경우 툴의 마모 및 파손의 문제에 부딪치게 될 뿐만아니라 건전한 접합체를 얻을 수 없다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 고장력강 접합툴인 초경합금 제조를 연구하였다.

초경합금이라 함은 경도가 높은 재료를 포괄적으로 뜻한다고 할 수 있지만 일반적으로 탄화텅스텐(WC)계 재료를 의미한다. 탄화텅스텐은 고융점 재료이므로 소결이 어려워서 일반적으로 Co 등의 금속결합제나 다른 카바이드를 첨가하여 소결하고 있다. 탄화텅스텐에 Co, Fe, Ni과 같은 금속 바인더를 혼합한 초경합금은 높은 경도와 내마모성으로 인하여 공구 및 내마모용 소재로 널리 사용되고 있다. 처음에는 금속결합제로 니켈(Ni)을 사용하였으나, 후에 코발트(Co)쪽이 더 우수하다는 것이 밝혀졌다. 이는 니켈이 코발트보다 값이 싸기 때문에 제조원가를 낮출 수 있다는 장점을 가지고 있지만 WC-Ni 재료는 WC와 Ni의 젖음성이 좋지 못하기 때문에 소결체 제조시 상대밀도가 낮은 단점이 있다. 본 연구에서는 방전플라즈마 소결공법(Spark Plasma Sintering,

SPS)을 이용하여 고인성, 고내마모성, 고강도를 가지는 WC-Mo_2C-Co 소재를 제조하고자 하였으며, 금속결합제로 사용된 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)와 코발트 함량 변화에 따른 마찰교반접합 툴에 접합한 소재를 연구 및 분석 하였고, 최적의 적합한 소재를 이용하여 툴을 제조하였다. 제조된 툴을 가지고 FSW를 이용하여 연강인 SS400 판재에 실험을 진행하였으며, 기계적 특성(인장시험, 경도시험) 및 금속학적 특성(광학현미경, SEM, EDAX)을 파악하여 접합성을 평가하고 산업분야에 적용가능성을 고찰하고자 하였다.

제 2 장

이론적 배경

2.1 초경합금

2.1.1 초경합금의 정의

초경합금(cemented cardides)은 높은 경도를 가지는 탄화물과 인성이 우수한 금속의 혼합물을 총칭하는 의미로 사용되며, 일반적으로 탄화텅스텐 (WC)계 재료를 뜻한다. 약간 폭넓은 의미로는 탄화티탄(TiC)계의 서멧(cermet) 재료와 같이 금속탄화물을 갖는 재료, Al_2O_3-TiC 및 Al_2O_3-SiC계 재료와 같은 산화물계 재료, 붕화티탄(TiB_2)등의 붕화물을 포함하기도 한다. 초경합금을 구성하는 금속의 탄화물이나 산화물들을 일반적으로 경도는 우수하지만 인성이 낮아서 취성이 높고, 순수한 탄화물은 소결이 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 금속결합제를 첨가하여 낮은 인성과 소결성을 향상하는 방법이 도입되었으며, 탄화물 입자가 금속결합제 중에 분산된 미세구조를 가지고 있다는 의미에서 cemented carbides 라고 명칭 한다. 금속결합제는 탄화물의 종류 및 요구되는 물성에 따라 다양하게 선택되고 있다. 탄화물의 종류 및 금속결합제의 종류에 따라 제조 조건(소결 조건)이 달라지지만 공통점은 액상이 형성되는 온도 이상에서 액상소결법으로 제조된다는 것이다.

2.1.2 초경합금의 제조공정

표 1에 나타낸 주요 탄화물들의 물성에서 알 수 있듯이 일반적으로 생성열(heat of formation, 결합에너지)이 클수록 경도 값과 융점이 높아지는 것을 알 수 있다. 이처럼 탄화물은 결합에너지가 크기 때문에 용해에 의한 방법으로 제조하기 곤란하다. 초경합금의 일반적인 제조공정은 Fig. 1과 같다. W과 C의 혼합분말을 수소분위기에서 1500~2000℃의 고온으로 장시간 가열하여 분말상으로 제조한다. 제조한 WC 분말을 기타 첨가물(금속결합제 및 탄화물-입성장 억제제)을 혼합하여 분쇄(milling)한 후 건조하여 조립화(granulation)하거나,

Table 1. Properties of various carbides

Property \ Carbide	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	WC
Crystal structure	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	HCP
Lattice parameter (nm)	0.433	0.470	0.465	0.417	0.447	0.445	a=0.290 b=0.284
Melting temperature (℃)	3225	3225	3890	2800	3650	3800	2900
Theoretical density(g/cm^3)	4.94	6.9	12.70	5.81	8.20	14.50	15.70
Nominal carbon content(wt%)	20.05	11.64	6.30	19.08	11.45	6.23	6.13
Microhardness(Hv)	3100	2600	2900	2100	2400	1800	1780
Elastic modulus (GPa)	451	348	352	422	338	285	696
Coefficient of thermal expansion ($10^{-6}K^{-1}$)	7.7	6.7	6.6	7.2	6.7	6.3	5.2 7.3
Oxidizing temp.(℃)	1100	1100	1100	800	1000	1100	500
Heat of formation ($-\Delta H_f$: kcal/mole)	44.1	47.0	50.1	24.5	33.6	34.1	9.67

곤란하다. 초경합금의 일반적인 제조공정은 Fig. 1과 같다. W과 C의 혼합분말을 수소분위기에서 1500~2000℃의 고온으로 장시간 가열하여 분말상으로 제조한다. 제조한 WC 분말을 기타 첨가물(금속결합제 및 탄화물-입성장 억제제)을 혼합하여 분쇄(milling)한 후 건조하여 조립화(granulation)하거나, 분쇄한 슬러리(slurry)를 바로 분무건조(spray drying)하여 조립화 한다. 조립분말은 성형하여 1350~1500℃의 고온으로 진공분위기에서 소결 한다. 소결이 끝난 제품은 검사 후 바로 출하되거나 치밀화하기 위하여 후열 간정수압처리 (post-hot isostatic pressing, HIP)를 거쳐 출하된다. 초경합금의 제조에 있어서 중요한 점은 첫째, 기공이 남지 않도록 소결하는 완전치밀화 기술이다. 금속결합제의 양이 적어서 치밀화가 잘 되지 않는 조성의 경우는 소결 후 HIP 처리하여 완전치밀화 되도록 해야 한다. 둘째, 탄소량이 과잉으로 첨가될 경우에는 흑연입자가 형성되고, 탄소량이 부족할 경우에는 취약상(W_2C)이 형성되어 초경합금의 기계적 성질에 악영향을 미치게 되므로 합금내의 탄소량을 조절하여 탄화물 입자와 기지금속의 단상만이 존재하는 2상 영역에서 소결해야 한다. 셋째, 용도에 따른 경도 값이나 인성치를 얻기 위해서는 탄화물의 입도 및 입도 분포를 조절해야 한다. 소결시의 탄화물 입자의 성장에 영향을 미치는 요소는 소결온도와 소결시간, 합금내의 탄소량이므로 적정의 소결온도와 소결시간, 탄소량을 선택해야 한다. 일반적으로 우수한 내마모성이 요구되는 경우는 금속결합제의 함량이 적고 탄화물의 입도가 작은 것이 적합하다. 반대로 내충격성이 요구되는 경우는 금속결합제의 함량이 많고 탄화물의 입도가 큰 것이 적합하다. 소결온도가 높거나 소결시간이 길 때 혹은 탄소가 과잉으로 첨가된 경우에는 비정상 입자성장이 일어나서 기계적 성질에 악영향을 미치게 된다. 따라서 비정상 입자성장이 일어나지 않도록 소결조건을 최적화 하는 것이 중요하다.

2.1.3 초경합금의 기계적 특성에 영향을 미치는 요인

초경합금의 기계적 성질 중에서 경도와 파괴인성은 특히 중요한 요소이며, 여러가지 인자들에 의존하게 된다.

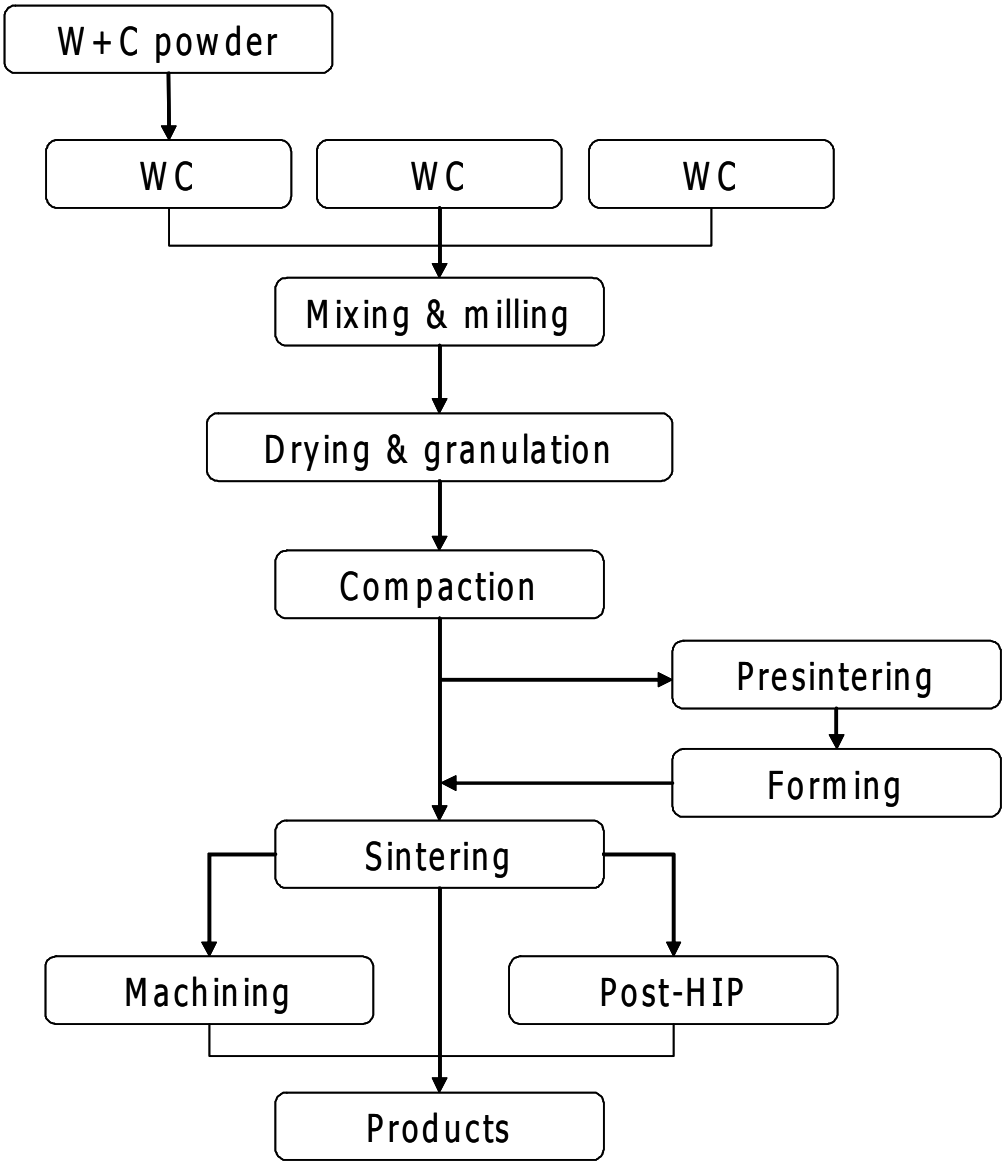


Fig. 1. General manufacturing process of cemented carbides

가. 탄화물의 입도와 입도분포.

결합제중에 분산되어 있는 탄화물 입자의 크기가 미세하고, 균일하게 분포되었을 경우 일반적으로 경도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 원하는 경도와 파괴인성을 얻기 위해서는 초기 탄화물 입자의 크기가 작아야 하며, 소결과정에서 탄화물 입자의 성장에 영향을 미치는 요소인 소결온도와 소결시간, 합금내의 탄소량을 조절하여 입성장을 억제하는 것이 중요하다. 일반적으로 입도가 크고 다결정인 WC분말 (>2㎛)은 상대적으로 높은 온도 (약 1600℃)에서 입도가 큰 텅스텐 분말 (>6㎛)로부터 얻어진다. 반면에 입도가 작고 단결정인 WC분말 (<1㎛)은 1350~1400℃의 온도에서 얻어지는 것으로 보고되어 있다.

나. 금속결합제의 종류와 첨가량.

금속결합제의 함량이 증가할수록 경도는 감소하고, 파괴인성은 증가하는 것으로 보고되어 있다. 따라서, 금속결합제의 종류 및 함량은 사용목적에 따라서 적절히 선택하는 것이 중요하다.

다. 합금내의 탄소량.

합금내의 탄소량은 소결온도, 소결시간과 함께 탄화물의 성장에 영향을 주는 요소이기도 하지만, 그 외에도 탄소량이 과다할 경우는 흑연입자가 형성되고, 부족할 경우는 취약상 (W_2C)이 형성되어 기계적 성질에 악영향을 주는 것으로 보고되어 있다.

라. 평균자유행로(mean free path).

평균자유행로는 탄화물 입자사이에 존재하는 금속결합제의 두께 (탄화물 입자들이 분리되어 있는 거리)로 정의된다. 금속결합제의 함량이 증가할수록 평균자유행로는 증가하고, 금속결합제의 양이 동일한 경우에는 탄화물의 입도가 감소할수록 평균자유행로가 감소한다. 또한 평균자유행로가 감소할수록 경도는 증가하는 것으로 보고되어 있다.

2.2 나노 구조 재료

나노구조재료 (nanostructured materials)란 여러 가지 물리적 화학적, 기계적 방법으로 제조된 100㎚ 이하의 결정립 크기를 가지는 재료를 말하며, 1989년 독일의 H.Gleiter 교수가 기상응축/진공성형 (gas-condensation/vacuum compaction)방법에 의해 나노크기의 재료를 제조한 이래로 이들 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노결정립 재료를 필요로 하는 이유는 가공 크기의 감소에 맞추어 결정립이 작아져야 한다는 점 외에도 결정립의 크기가 나노미터 수준으로 작아지면 기존재료 (micron 크기)에서는 나타나지 않던 독특한 물성을 기대할 수 있기 때문이다.

2.2.1 나노재료의 구조

나노재료의 구조는 서로 다른 결정학적 방향을 가지고 hexagonal로 배열된 2차원적인 나노구조 재료의 결정 구조를 고려해 보면, 여러 결정들 사이의 입계는 결정립과는 다른 원자구조를 가지며 이 영역에서의 원자밀도는 감소하게 되고 인접 원자간 거리는 완전한 격자에서의 원자간 거리에 비해 차이를 가져올 것을 예측할 수 있다. 즉 입계에 격자간 불일치가 집중되게 되며 입계의 중심부에서 변형영역이 생기고 원자들을 이상적인 격자의 위치로부터 벗어나게 된다. 그러므로 비정질과 같이 열적 방법으로 얻어지는 무질서구조에서와 달리 나노구조 재료에서는 결정입계의 보상으로 낮은 에너지를 가지는 나노재료 구조를 가질 수 있게 되며 기존의 재료에서와는 다른 물성을 기대할 수 있다.

2.2.2 나노결정립 재료의 물성

나노결정립 재료의 물성은 여러 각도에서 볼 수 있는데, 한 예로 일반 다결정질 (결정립 크기가 미크론 정도), 비정질, 나노결정립 재료에서 나타나는 물성을 Table 2에 제시하였다. Table 2에서 나노결정립 재료의 물성이 많은 부분에서 일반 다결정질 재료나 비정질 재료와는 구별되는 것을 알 수 있다. 나노결정질 재료에서 열팽창계수가 대단히 크고 확산에 필요한 활성화에너지가 낮은 것은 일반 다결정질 재료에 비해 나노 결정립 재료의 입계에 속

Table 2. Comparison of characteristics between conventional and nanostructured materials

Property	Material	Crystal	Glass	Nanocrystal
Thermal expansion (10-6/K)	Cu	16	18	31
Specific heat at 295K	Pd	0.24		0.37
Density (g/cc)	Fe	7.9	7.5	6
Young's modulus (GPa)	Pd	123		88
Shear modulus (GPa)	Pd	43		32
Saturation magnetization at 4K (emu/g)	Fe	222	215	130
Susceptibility (10-6 emu/Oe/g)	Sb	~1	~0.03	20
Fracture stress (GPa)	Fe-1.8%C	0.7		8
Superconducting Tc (K)	Al	1.2		3.2
Activation energy for diffusion (eV)	Ag in Cu	2.0		0.39
	Cu in Cu	2.04		0.64
Debye temperature (K)	Fe	467		3

하는 원자분율이 상대적으로 크고 입계 구조가 열린 구조를 갖기 때문이다.

가. 기계적 성질

다결정질 재료의 기계적 성질은 구성하고 있는 결정립의 크기에 의해서 직접적인 영향을 받는다. 일반적으로 다결정질 재료에서 결정립이 미세해지면 강도 및 경도가 증가하는 경향 (Hall-Petch effect)이 있으나 나노결정립 재료에서는 이와 반대되는 경향 (negative Hall-Petch effect)을 나타내는 경우가 있다. 또한 특정 결정립 크기 영역에서 강도가 급격히 증가하는 supermodulus 현상을 나타내는 것이 보고 되고 있다 (Au-Ni, Cu-Pd, Ag-Pd, Cu-Ni). 일부 세라믹스재료 (TiO_2, Y-ZrO_2)에서는 상온 내지 저온에서 초소성이 나타나는 것으로 보고 됨으로써 세라믹스 재료 가공상의 새로운 가능성이 제기되고 있다.

나. 전자기적 성질

전자적인 성질을 띄는 재료의 입자가 작아지면 quantum size effect를 나타내는 것으로 알려져 있다. 자성재료의 결정립이 작아지면 superparamagnetism이나 거대자기저항(giant magneto-resistance (GMR))을 나타내는 경우도 있다. 간혹 강자성을 띄던 재료가 약자성 혹은 상자성을 띄는 경우도 있으며 강자성이 아닌 결정립을 가진 나노결정립 재료에서 입계는 강자성을 띄는 경우도 있다(ferromagnetic boundary layer).

다. 기 타

광학재료에서도 quantum size effect로 인해 흡수밴드의 변화가 나타나는 경우가 있다. 합금 분말의 크기가 나노미터 영역으로 작아지면 용해성분이 평형농도 이상으로 높아지는 supersolubility 현상이 나타나기도 한다. 앞에서 예로 든 것 이외에도 나노결정립 재료가 나타내는 현상은 매우 다양하고 특이하다.

2.2.3 나노구조재료의 제조 방법

나노결정립 재료의 제조방법은 매우 다양하며, 현재 활용되고 있는 대표적인 방법들은 다음과0 같다.

가. 물리적 방법

기계적으로 파쇄를 계속하여 결정립의 크기를 나노미터 영역으로 작게 할 수 있는 기계적 합금화법 (mechanical alloying) [26]과 물리증착법을 이용하여 나노결정립 분말이나 박막을 제조할 수 있는 스퍼터링 (sputtering)이나 증발법(thermal evaporation or inert gas condensation)이 있다.

나. 화학적 방법

화학적 방법에는 나노결정립 분말을 합성하거나 코팅할 수 있는 졸겔법 (sol-gel methods) 있으며, 기상반응인 화학증착법을 응용하여 나노결정립 분말 내지는 코팅체를 제조할 수 있다.

2.2.4 나노구조재료의 응용분야

가. 박막 재료

현재 사용되고 있는 자성재료, 전자재료 등의 박막재료(후막재료 포함)는 상당 부분이 나노결정립 재료이다.

나. 벌크 재료 (bulk materials)

나노결정립의 벌크 재료가 실용화된 경우는 많지 않다. 열처리형 알루미늄 합금 등 나노미터 크기의 석출물을 이용한 석출강화 합금이 대표적인 예이며, 안정한 산화물 입자(나노분말)를 금속 기지에 분산 시킨 분산 강화 합금도 이에 속한다. 아직까지 진정한 의미의 나노 결정립 재료가 실용화된 경우는 보고 되어 있지 않다. 나노분말을 소결한 다공체는 촉매용담체, 마이크로필터 등으로 사용될 수 있다.

다. 분말 재료

나노결정립 재료중 분말 재료는 박막 재료 다음으로 응용이 활발한 형태이다. 센서 등을 위한 후막 재료의 원료(SnO_2, ZnO, TiO_2 등)로 사용된다. 액체 매질중에 분산시킨 형태로는 화장품(TiO_2, Fe_2O, ZnO 등), 특수도료(Fe_2O, TiO_2 등), 자성유체 (Fe_3O_4), 촉매제(TiO_2, ZnO, Pd, Fe_2O_3 등)등으로 다양하

게 활용되고 있다. 고분자 복합체의 제조를 위한 충진제(filler)로도 활용되고 있다.

2.3 가압 소결

2.3.1 가압 소결 이론

소결이라 함은 원료분말에 압력, 열, 전기, 충격파 등의 에너지를 가하여 융점이하의 온도에서 분말간의 결합을 촉진시켜 최종 제품을 제조하는 기술을 통칭한다. 소결 중에 압력을 가하는 것은 입자의 넥 (neck) 부위의 모세관압력인 치밀화 구동압력에 외부압력이 더하여지는 것이므로 치밀화속도를 확실히 높일 수 있는 방법이다. 반면 가해준 외부압력은 원론적으로 입자성장과는 무관하다. 따라서 압력을 가하여 소결할 경우 소결구동력은 간단히

$$P = 2\gamma/r + P_a - P_i \qquad (1)$$

로 나타낼 수 있다. 이 때 P_i 항은 기공에 기체가 고립될 경우 기공의 소멸에 방해가 되도록 작용하는 압력인데 만약 소결체 내부에 volatile한 성분이 있을 경우 P_i 항이 중요하게 될 수 있다. 2Y/r 항은 곡률 때문에 생기는 구동력으로 보통 0.5~2MPa 정도가 된다. 따라서 가압 소결시에는 통상 80MPa 이상의 압력을 가하므로 가압 소결시 소결구동력 P는 P_a 라고 보아도 무방하다. 외부압력에 의해서 입자의 접촉점이 받게 되는 압력 (contact force)을 계산하기 위해서 구형의 단일입자 크기로 된 무질서 충진구조 (random dense packing) 모델을 이용하여 구하면

$$f = \frac{4\pi R^2}{ZD} P_a \qquad (2)$$

로 나타내어지므로 압력이 가해질 때의 소결구동력은 곡률반경에 의한 소결구동력을 합하여

$$P = \gamma(1/\rho - 1/x) + \frac{4\pi R^2}{aZD} P_a \qquad (3)$$

가 되는데 첫째항은 상압소결에서 표면에너지로 인한 소결구동력식이고, 둘째한은 외부에서 압력이 가해질 경우의 소결구동력이다. 이 때 무질서 치밀충진 구조에서 하나의 입자가 이루는 접촉면적은

$$aZ = R^2(D - D_o)\frac{160(D - D_0^2) + 16}{D} \qquad (4)$$

이 되어 식 (4)에 식 (3)을 넣어 정리하면

$$P = \frac{\gamma\{2 - 3(D - D_0)^{1/2}\}}{R(D - D_0)} + \frac{\pi R_a}{4(D - D_0)\{10(D - D_0)^2 + 1\}} \qquad (5)$$

이 된다. 식 (5)는 초기 분말상태(r, R)와 가하는 압력 Pa 만 정해지면 소결중의 상대밀도 (D) 만의 함수이기 때문에, 이 식에서 치밀화가 진행되면서 변하는 상대밀도에 따른 소결구동력의 변화를 예측할 수 있다. 이 식은 식 (1)과 같은 의미인데 다만 식 (1)은 소결의 최종 단계에서의 구동력을 나타내는데 적당한 것임에 반하여, 식 (5)는 소결 각 과정에서 상대밀도가 변하는데 따른 구동력을 좀더 자세히 나타낸 것이다.

2.3.2 특수 가압 소결 공정

가압 소결법 중 원료분말을 금형에 넣고 압력과 동시에 열에너지를 가하여 성형과 소결을 동시에 진행시키는 고온등압성형법 (hot isostatic pressing), 진공 고온 가압성형법 (vacuum hot pressing)에서는 복잡하고 고가인 장치와 소모재, 그리고 장시간의 소결시간으로 인한 비효율성과 함께 조직의 조대화, 결정립 성장, mold 및 주위로부터의 오염 등으로 인해 소결체의 최종 물성에 나쁜 영향을 주는 부정적인 효과가 발생한다. 따라서 분말이 본래 가지고 있는 미세한 조직 및 고청정도를 유지하고 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 소결시간을 단축시킬 수 있는 새로운 소결법이 요구되고 있다. 이와 같은 한계를 극복할 수 있는 방안으로 스파크 플라즈마 소결법 (spark

plasma sintering)과 고주파 유도가열 소결법 (high-frequency induction heating sintering)법이 연구되었다. 이 방법들은 펄스된 직류 또는 고주파 유도 전류에 의한 분말 입자간 방전 및 자기발열작용, 그리고 가압력에 의한 치밀화를 이용하여 짧은 시간(수초~수분)내에 소결을 완료함으로써 통상적인 소결방법에 비해 소결시간이 짧고, 소결 공정이 간단하고 에너지 효율이 높고 또한 결정립 성장이 억제되고 균일한 특성의 소결체를 얻을 수 있다. 따라서 기존 소재 뿐만 아니라 알루미늄, 베릴륨, 티타늄, 탄탈 등 종래의 방법으로 소결성이 좋지 않은 분말, 또한 많은 시간이 걸려서 소결하고 있는 초경합금, LiF, MgF 등 비금속을 포함한 신소재에도 적용가능하며 소결과 동시에 용접성형도 가능하다. 즉, 소결시간이 짧고, 소결직전의 분말 및 die의 온도가 낮고, 전류를 직접 분말에 가해 분말자체에서 발생되는 열로 소결과정이 진행되기 때문에 소결 후 냉각속도가 빠르다. 또 방전현상에 의한 분말 표면의 산화피막이 제거됨으로써 진공, 불활성분위기 또는 대기중에서도 소결이 가능하다는 장점이 있다. 따라서 장시간 소결시 발생되는 불필요한 용질원자의 석출이나 미세 석출물, 결정립 성장을 억제할 수 있기 때문에 급냉응고 분말의 성형, 소결에 이상적인 방법으로 고려된다. 금형 내에서 소결을 행하므로 고정밀의 부품을 제조할 수 있으나 금형비가 높은 단점도 있다.

가. 펄스전류 활성소결의 특성

1) 원리

펄스전류 활성소결은 분말에 전기에너지 (직류+교류 또는 직류 pulse)와 압력을 동시에 가함으로써 분말간의 결합을 유도하여 성형과 소결을 동시에 행하는 방법으로 시스템의 구성은 크게 분말을 소결하는 die assembly, 전원(펄스된 직류), 소결용 유압부, 제어부로 구성되어 있으며 필요에 따라 진공 시스템이 추가된다.

펄스전류 활성소결과정은 전압, 전류, 주파수 및 통전시간에 따라 상이하지만 소결시 대체로 아래와 같은 4단계의 활성화 과정이 존재한다고 알려져 있다.

① 분말들의 접점에서 발생되는 미세 방전에 의하여 분말의 접촉부가 정화됨과 동시에 전기아크에 의한 물질이동으로 인한 neck의 형성

② 최대 저항값을 갖는 입자간 접촉부 즉 neck 생성부위의 우선 가열

③ 접촉부에서의 열확산 외에 국부적인 고밀도 전류에 의한 전계확산

④ 소결체내에 산재하는 기공이 국부전장에 의해 통상적인 소결보다 빠르게 폐쇄되는 과정

그러나 고밀도의 소결체를 얻기 위해 위와 같은 무압 또는 감압하의 통전에 후차적으로 고압을 가할 경우에는 상기의 활성화 과정에 더하여 입자의 소성변형과 압력효과로 입자간 결합이 이루어질 것으로 추론이 가능하다. 이를 좀더 이론적으로 살펴보면 다음과 같다.

분말에 전류를 흘려 줄 경우 입자간에 공급된 전력 W는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W = \int_0^t iVdt = i^2Rt \qquad (5)$$

여기서 i, V, R 및 t 는 각각 접촉점을 흐르는 전류 (A), 입자간 전압 (V), 접촉점의 저항 (Ω), 그리고 통전시간 (초)이다. 위 식에서 R은 입자간의 접융저항이라 하여 입자표면에 산화물 등 불순물 층으로 생기는 경계저항과 전류가 넓은 곳에서 좁은 곳으로 흐를 때 도체의 내부에 생기는 집중저항과의 합이다. 한 개의 접융입자를 고려할 때 접융저항은 다음과 같다.

$$R_c = \frac{\rho_1}{2r_0} + \frac{\rho_2}{\pi r_0} \qquad (6)$$

우변 첫째 항은 집중저항이고, 둘째 항은 경계저항을 나타내며 ρ_1과 ρ_2는 각각 분말과 표면 불순물 층의 비저항을, r_0는 두 개의 입자의 접융면의 반경이다. 접융반경 r_0는 가압력 P(N/㎟) 및 입자의 탄성률 E(N/㎡)와의 관계는 다음과 같다.

$$r_0 \sim (\frac{rP}{E})^{1/3} \qquad (7)$$

만일 E가 일정하다면, 식 (7)을 식(6)에 대입하여 접융저항 R을 구하면 다음과 같이 간략화된다.

$$R_C = K_1P^{-1/3} + K_2P^{-2/3} \qquad (8)$$

여기서 K_1 및 K_2는 상수이다. 만일 투입되는 전력 W가 일정하다면 식(5) 및

식(6)에 의해서 분말에 가하는 압력이 낮을수록 접융저항 Rc가 증가되어 전류는 거의 흐르지 않게 된다. 이러한 상태에서 pulse 전류가 가해지면 접융점에 고전압이 유도되고, 이로 인해 분말입자의 접촉면에 미세방전이 발생한다. 이 방전에 의해 생성된 하전 입자가 분말의 방전 부분을 정화하고, 동시에 입자를 기계적 뒤틀림을 주어 전위밀도를 높여 입자간의 원자확산을 촉진시킴으로써 분말간의 neck가 형성된다. 전류의 통전으로 저항이 높은 접융점에서 집중적으로 발생되는 Joule열로 인하여 neck 성장이 촉진되며, 열확산 외에 전계확산도 추가된다. 이것을 식으로 나타내면 다음과 같은 편미분방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu E\frac{\partial n}{\partial x} \qquad (9)$$

n, t 및 x 은 각각 원자수, 시간 및 거리이고, D, μ 및 E 는 각각 확산계수, 전계에 의한 원자의 이동도, 그리고 전계강도이다. 확산계수 D는 일반적으로 물질의 종류와 온도에 따라 고정되는 값이다. 그러나 분말의 통전소결에서 실제적인 확산계수는, 입자간의 방전에 의한 격자의 변형과 원자공공의 증가로 인한 열확산계수보다 10 ~ 10^2배 정도 크다. 또한 전기장에 의해 입자의 이동도가 증가하게 되므로 확산이 더욱 촉진될 것으로 추론되나 정량적인 자세한 기구는 밝혀져 있지 않다.

따라서 낮은 압력(1차압력)으로 분말에 충분한 전기에너지를 공급하면서, 동시에 분말 중에 가스방출을 용이하게 하는 것이 방전소결의 요체가 된다. 실제로 방전소결시 Die와 plunger로는 열충격에 강하고 1차 압력하에서 원료분말의 온도를 충분히 높여 줄 수 있는 흑연이 사용되고 있다. 전류의 흐름은 Saito 등에 의하면 전류의 통과 경로는 die내의 압력에 의해 민감하게 변화한다. 즉, 초기 저압 (0 ~ 1MPa)에서는 대부분의 전류가 plunger-die-plunger로 통하고, 2차압력(50 ~ 100MPa)으로 승압시 plunger-specimen-plunger로 흐른다.

2.4 마찰교반접합

2.4.1 마찰교반접합 원리

FSW 공정은 Fig.2(a)에 나타나듯이 매우 간단하면서도 독특한 일종의 연속 공 정으로서 접합모재를 고정시킨 후 이음부의 맞대기 면을 따라 특수 형상을 지니고 접합모재에 비해 경한 재질을 지닌 비소모식 회전 tool의 일부분이 삽입되어 tool과 접합모재의 상대적 운동에 의해 마찰열을 발생시켜 모재의 변형저항을 낮추어 연화시키기에 충분한 온도로 인접한 접합부를 가열시킨다. 이로 인해 tool의 삽입된 부분(pin) 주위로 연화된 소위 third-body 영역이 생기게 된다. 기계적 힘을 가하여 pin이 접합선을 따라 이동함에 따라 가열된 부위가 pin의 앞부분(Advancing side)에서 뒤쪽(Retreating side)으로 압출되게 되고 마찰열과 기계적 가공의 조합에 의해 고상접합부가 만들어진다. 이 접합공정의 순서는 Fig.2(b)에 모식적으로 나타낸 순서에 의해 진행되는데 먼저 tool을 모재에 삽입하기 전에 회전을 시키고 난 후 tool이 모재와 접촉하여 열을 발생시킨다. 이어서 shoulder 부분이 접촉하여 가열 영역을 확대시키고 난 후 tool 또는 모재의 이동으로 tool 아래부분의 소재가 유동하여 FSW nugget을 형성함으로써 접합이이루어지게 된다. FSW 용접부에서는 용융은 일어나지 않으므로 미세한 결정립의 압출조직이 남아 있고 액상에서 고상으로의 변태에 따른 기공, 응고균열, 잔류응력 등과 같은 문제가 해결된다. 이외에도 낮은 입열량과 미용융 특성으로 기계적성질이 개선되고 용접전 처리기준이 덜 엄격하며 공정인자 역시 아크용접에 비해 단순한 점 등 많은 이점들이 얻어진다. Tool은 일반적으로 큰 직경의 shoulder부와 이보다 적은 직경에 특수한 형상으로 가공된 pin부로 구분되며 pin부분이 이음부로 삽입되면서 접합모재와 먼저 접촉하게 된다. Tool의 shoulder부와 접합모재의 접촉 역시 상당량의 마찰열을 발생시킬 뿐만 아니라 연화된 재료의 방출을 막아준다. Tool이 접합선을 따라 상대적으로 이동함에 따라 연화된 재료를 tool 후면에서 합체시켜 고체상태 이음부를 형성하는 것이다. 이때 접합모재는 pindl 이음선을 따라 지나갈 때 맞대어진 이음면이 떨어지지 않도록 고정되어야한다. 접합할 때 penetration 깊이는 tool의 shoulder 아래

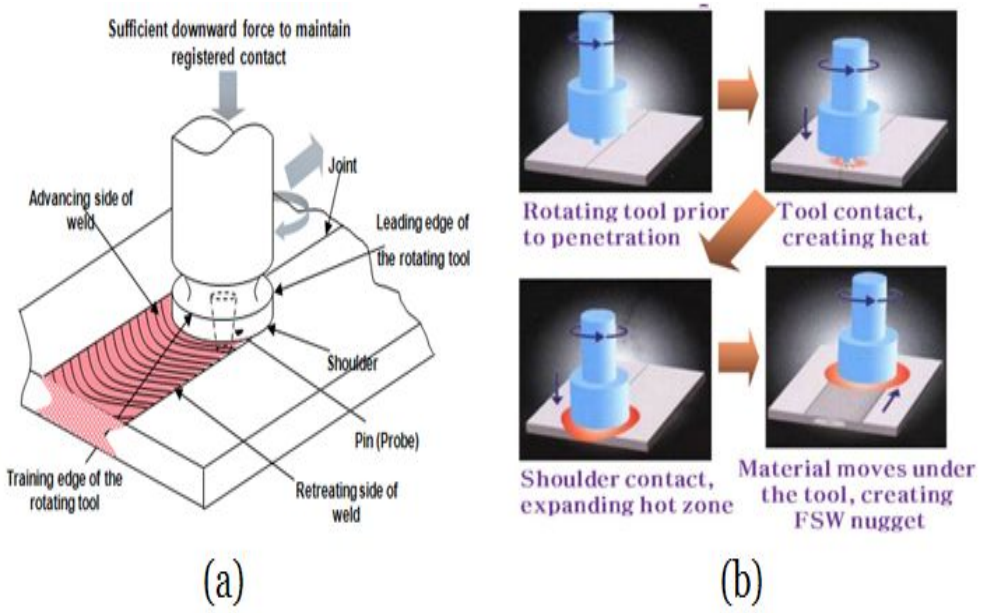


Fig. 2. Schematic diagrams showing (a) basic principle and (b) sequence of friction stir welding process

에 위치한 pin의 길이에 의해 조절되는데 맞대기 용접의 경우 pin의 길이는 대략 부재의 두께와 유사하다. 초기의 삽입시 마찰접촉에 의해 pin인근의 재료가 가결되지만 일단 shoulder부가 접합모재의 표면과 접촉이 시작되면 상당한 추가적인 열이 용접부에 가해지게 된다. 게다가 접촉하는 shoulder는 적절한 형상으로 가공하여 연화된 재료가 밖으로 빠져나가는 것을 방지한다. FSW tool은 고온에서 정적, 동적 성질이 우수한 내마모재료를 사용하여 제조되는데 특히 pin부근의 고온전단강도가 중요한 인자이다.

2.4.2 마찰교반접합 특징

FSW는 기존의 용융용접과는 달리 별도의 열원, 용접봉, 용가재, 보호가스 등이 불필요하며 용접 중 유해광선(적외선, 자외선 등)이나 유해가스, 유해물질이 배출되지 않기 때문에 경제적이면서도 친환경 접합 기술로 평가 받고 있다. Fig.3에는 FSW와 기존 용융용접을 하고 난 후 그림이다. FSW는 접합에 따른 변형이 없거나 있어도 용융용접에 비해 무시할 정도로 적다는 점과 접합 중에 흄의 발생도 없다. FSW 장점으로는 용융용접에서 발생하기 쉬운 기공, 균열 등이 결함이 거의 발생하지 않는다. 또한 경량합금(Mg, Al, Ti, Cu 합금)등으로 제조된 주조 제품, 금속기기 복합재료 등 기존 용접 기술의 적용이 거의 불가능 했던 재료의 접합이 가능하여 이종재료의 용접에도 적합니다. 한편, FSW 단점은 접합부 뒷면에 tool의 압력과 마찰압력을 견딜 수 있는 back-up재료가 필요하다. 또한 마찰교반접합을 진행 하였을때 접합부 종단에 tool pin부분의 구멍이 남는다는 점이다. 하지만 이와 같은 단점을 근본적으로 해결하거나 후처리 공정으로써 해결 할 수 있는 방법이 개발되어지고 있다. 마찰교반접합부 종단의 돌기부 구멍은 종단부에 end-tab을 부착하여 종단부를 바깥쪽으로 이동시켜 제거하는 방법과 공구의 핀이 종단부에 다다를 즈음 핀 부분만 상승하여 돌기부가 생기지 않도록 하는 방식이 사용되고 있다. 또한 FSW 용접 후 핀이 없는 평평한 공구를 회전시켜 용접부의 표면을 2차 소성변형 시켜 연화된 금속이 종단부의 구멍을 없애주는 방법이 적용할 수 있을 것이다.

Fig. 3. Comparison of FSW welds and conventional arc welds

2.5 연 강

탄소강은 함유된 탄소의 양에 따라 순철(0.02%이하), 극연강(0.12%이하), 연강(0.12~0.30%이하), 경강(0.30~0.50%이하), 최경강(0.50~0.90%이하), 탄소공구강(0.90~1.3%)으로 나누어 진다. 본 연구에 사용되는 SS400은 연강으로 탄소 함유량이 0.12~0.30%로 가장 많이 사용되는 강종으로 주요 강도 부를 제외하고 배부분의 기계 및 구조물의 보조 부재로 사용되고 용접성과 가공성 경제성이 좋다는 장점이 있다. 현재 건축용 자재, 자동차용, 선박용, 해양구조물 건축 교량으로 널이 이용되고 있다. Table 4는 탄소강의 함유원소의 역학을 나타낸 것이다.

Table. 3 Role of contained elements in SS400

Mn	선철 중에 존재하거나 탈선제의 일부로 잔존한 것이 강에 잔류하여 Ferrite에 고용되거나 MnS의 형태로 존재함. 연실율은 변하지 않고 인장강도가 높아지고 고온 소성 및 주조성이 좋아짐.
Si	선철 중에 존재하거나 탈선제의 일부로 잔존한 것이 강에 잔류하여 Ferrite에 고용됨(0.3~0.5%) 결정 크기가 커지고 인장강도, 탄성한계, 경도는 높아지나 연신율, 충격강도 접합성이 떨어짐.
P	Fe와 결합하여 Fe_3P 화학물을 생성, 결정이 크고 거칠어짐. Fe_3P의 형태로 입계에 편석(segregation)하여 충격내성을 감소시킴. 경도 및 인장강도는 높아지나 연신율은 떨어지고 상온취성의 원인이 되므로 공구강에서는 0.025%이하로 유지
S	Mn가 결합하여 MnS을 생성, 잔류량은 Fe와 결합하여 FeS 생성 FeS는 공정(Eutectic)을 만들어 입계에 망상으로 분포하여 인장강도, 연신율, 충격내성을 저하시킴. FeS는 용융점(1193℃)이 낮아 고온취성의 원인이 되므로 보통 0.03%이하 유지
Cu	극소량이 Fe에 고용되어 인장강도, 탄성한계, 내부식성 향상 고탄소강에서는 0.25% 정도면 양호

제 3 장

실험 방법

실험방법으로 첫째, 방전플라즈마 소결공법을 이용하여 WC에 Mo_2C 및 Co 분말을 첨가하여 각 함량별로 제조. 이때 고에너지 볼밀링을 이용하여 분말의 혼합 및 분쇄를 통한 나노화를 이루었으며 소결을 진행하였다. 둘째, 제조된 소결체를 마찰교반접합에 용의하게 형상 가공 후 연강 소재인 SS400 판재에 대한 온도구배 실험 및 맞대기 접합 실험을 진행하였다.

3.1 소결 분말

본 실험에서는 WC(0.53㎛) 및 Mo_2C(-325mesh), Co(1.6㎛) 분말이 사용되었다. 이 분말들의 순도, 입도크기 및 제조회사는 Table.4 에 나타내었다. 실험에 사용된 WC-Mo_2C-Co분말을 각 각 조성비를 다르게 하여 고에너지 볼밀링법으로 분쇄 및 파쇄를 실시하였으며, 분말의 입자를 미세하고 활성상태를 만들어 소결이 잘 일어날 수 있도록 만들어 주었다. 고에너지 볼 밀링 과정은 스테인레스 용기 속에 직경 8㎜ 크기의 초경 볼과 혼합분말을 10 : 1의 무게비로 혼합, 알코올과 분말을 2 : 1로 혼합 후 밀봉하였다. 이러한 조건에서 250rpm의 속도로 밀링 시간을 10시간으로 습식 볼 밀링을 하였고, 완료된 슬러리 상태의 분말을 100℃에서 1~2일 동안 진공 건조 하여 나노크기의 분말을 제조하였다.

3.2 시편의 제조

본 시험에 사용한 SPS 장치의 개략도를 Fig.4에 나타내었다. 균일하게 혼합한 분말을 조성비에 따라 각 각 2.3g씩 흑연 다이(높이 40㎜, 외경 30㎜, 내경 10㎜)에 충진하여 소형 SPS 장치의 실린더 내부에 장착하고 약 6Pa의 진공분위기로 하였다. (1단계). 기공이 없이 치밀한 최종 소결체를 얻기 위하여 10MPa/sec의 속도로 60MPa의 압력을 가하였다. (2단계). 일전한 펄스전류를

Table.4 Characteristics of used powders.

Raw Materials	Theoretical density(g/cm^3)	Particle size (μm)	Purity(%)	Manufacturer
WC	15.7	0.53	99.5	Taegutec
Mo_2C	8.8	-325 Mesh	99.5	Alfa Aesar
Co	8.9	1.6	99.8	Alfa Aesar

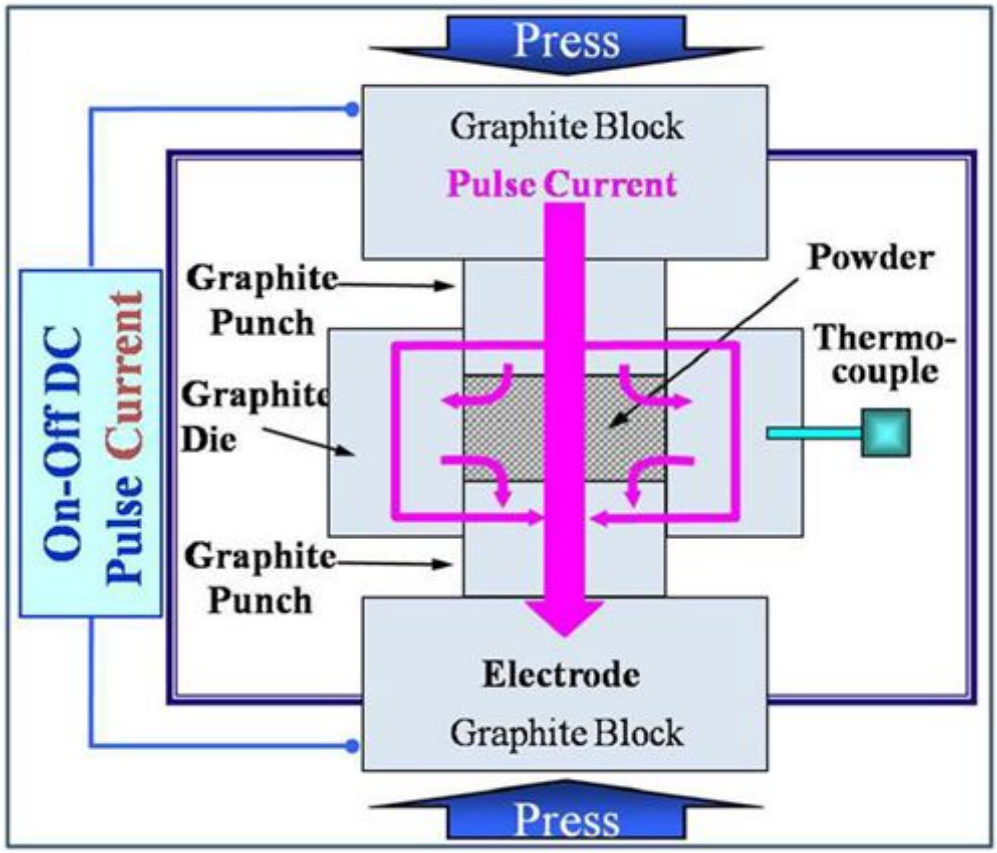


Fig. 4. Schematic diagrams of SPS method.

흑연다이의 표면온도를 측정 하였다. 이때 LVDT(linear variable differential transformer)의 길이변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 펄스된 고전류를 가하였다. (3단계). 마지막 단계로 시편을 상온까지 냉각하였다.(4단계). 나노 분말의 소결 및 합성과 동시에 치밀화 소결체를 제조 하기 위한 주요 4단계 공정을 Fig.5에 나타내었다.

3.3 물리 및 기계적 특성 평가

제조한 WC-Mo_2C-Co 조경재료의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정 하였으며, 소결체의 기계적 성질을 조사하기 위하여 다이아몬드 페이스트로 시편을 연마하였다. 연마된 소결체를 비커스 경도계를 이용하여 30kg_f의 하중으로 15초간 유지하여 다이아몬드 압흔을 형성한 후 경도를 측정하였으며, 크랙의 길이를 측정하여 Antis 식으로 파괴인성 값을 측정하였다.

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

여기서, E : 탄성계수, H : 경도, P : 하중, C : 크랙의 길이

연마한 소결체 표면을 관찰하기 위하여 무라카미 부식법(5g $Fe_3(CN)_6$, 5g NaOH 및 50 ml의 증류수)을 이용하여 표면을 약 1분간 부식시킨 후 알콜을 이용하여 초음파 세척을 실시하였다. 부식된 소결체를 EDAX가 장착된 주사전자 현미경(FE-SEM)으로 미세조직 관찰과 성분분석을 실시하였다. 초경합금의 기계적 성질에 영향을 주는 주요소인 WC입자의 크기, 평균자유행로(mean free path)는 조직사진으로부터 선형분석법(linear intercept method)에 의해 WC/WC 계면의 수 및 WC/Co 계면의 수를 측정한 후 아래의 식에 의해 결정하였다.

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

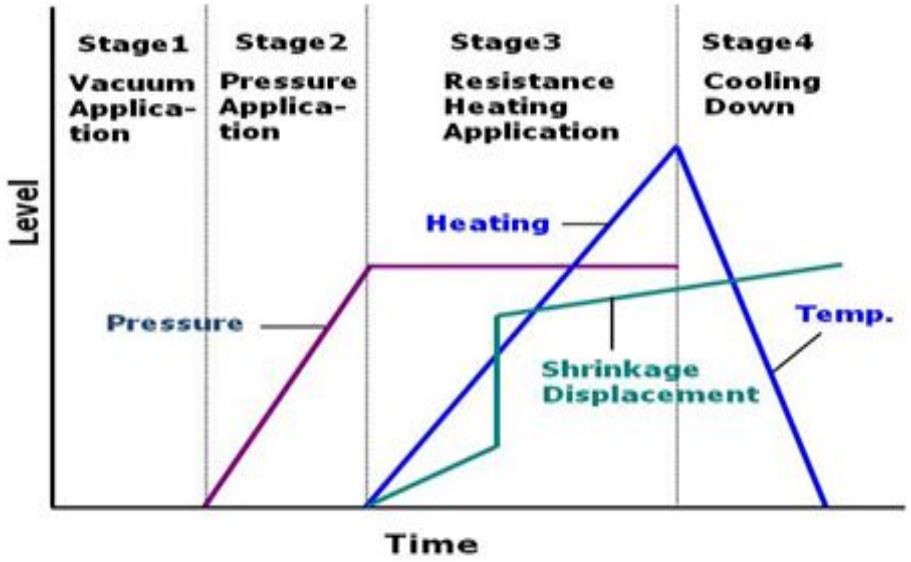


Fig. 5. Schematic diagrams of four main stages during SPS

여기서, d_{WC} : WC 입자의 평균 크기, $N_{WC/WC}$: WC-WC계면의 수, $N_{WC/Co}$: WC-Co 계면의 수, V_{WC} : WC의 부피분률을 나타낸다.

3.4 마찰교반접합 사용 재료의 특성

본 실험에서 사용된 연강 SS400은 탄소 함유량이 0.12~0.30%로 가장 많이 사용되는 강종으로 주요 강도 부를 제외하고 배 부분의 기계 및 구조물의 보조 부재로 사용되고 용접성과 가공성 경제성이 좋다는 장점이 있다. 현재 건축용 자재, 자동차용, 선박용, 해양구조물 건축 교량으로 널이 이용되고 있다. 각 시편의 크기는 200mm(L) X 100mm(B) X 2mm(T)이며, FSW 장비를 이용하여 동종 맞대기 접합을 진행하였다. Table.5에는 실험에 사용된 재료의 화학적 성분 조성과 기계적 성질을 나타내었다. Fig.6은 접합재료의 시편 배치이다.

3.5 마찰교반접합용 Tool 재질과 형상

마찰교반접합에 사용된 Tool은 방전플라즈마 소결 공정에 의해 제조된 최적의 소결체로서 성분으로는 WC(97%)와 Mo_2C(2%) 및 Co(1%) 혼합된 초경합금의 소결체 제조 후 tool형상 가공하였다. 제조된 tool은 고내마모성과 고강도, 고인성을 가지는 tool로써 본 연구에 가장 적합한 소재로 본다. Fig.7은 접합용 툴의 제원과 제작된 tool의 형상을 나타낸 것이다. tool probe의 형상은 Smooth frustum type으로 가공 하였으며, 접합 시 모재의 배출을 막고 모재 소성유동과 혼합교반을 촉진시켜주는 Shoulder의 직경은 11mm이다. Probe의 길이는 모재보다 0.4mm 작은 1.6mm로 가공하였다.

3.6 마찰교반접합 조건 및 온도구배 포인트 선정

FSW에서 주요 접합 변수는 tool의 회전속도(Rotating speed), tool의 이동속도(Travel speed), tool의 삽입 위치(Offset from weld line), tool의 회전방향(Rotation direction), Backing plate등이 있으며, 본 실험에서는 Table.6과 같이 tool의 회전속도와 이동속도를 각각 다른 조건별로 실험을 진행 하였다. Prove 삽입 위치를 SS400 판재에 5:5의 비율로 하였으며, 각각 다른 조건별로 실험을 진행 중 공정 조건에 따른 모재의 온도 변화를 측정하기

Table. 5 Chemical compositions and mechanical properties of SS400

Materials	Chemical composition(wt%)				
SS400	C	Si	Mn	P	S
	0.14	0.009	0.67	0.01	0.003
Yield Strength(MPa)		Tensile Stress(MPa)		Elongation(%)	
310		350		37	

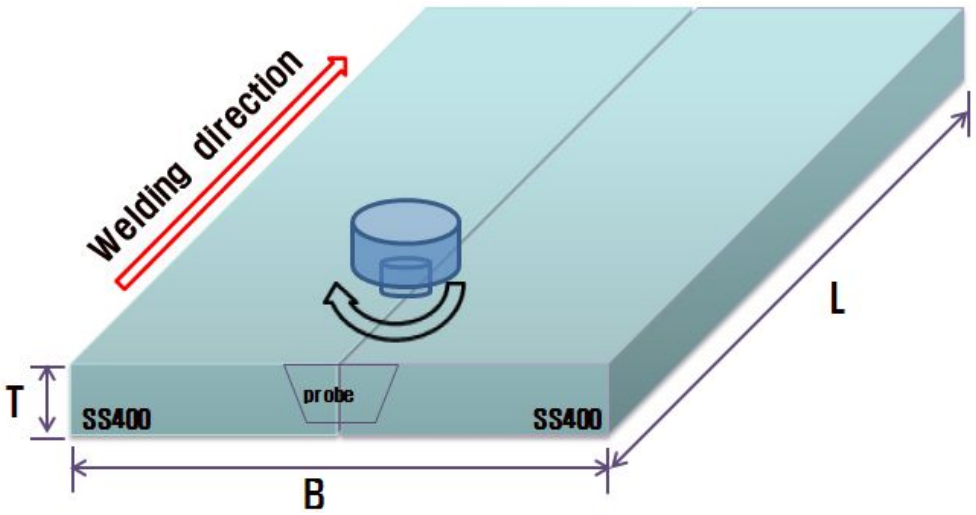


Fig. 6. Schematic illustration of friction stir welding process

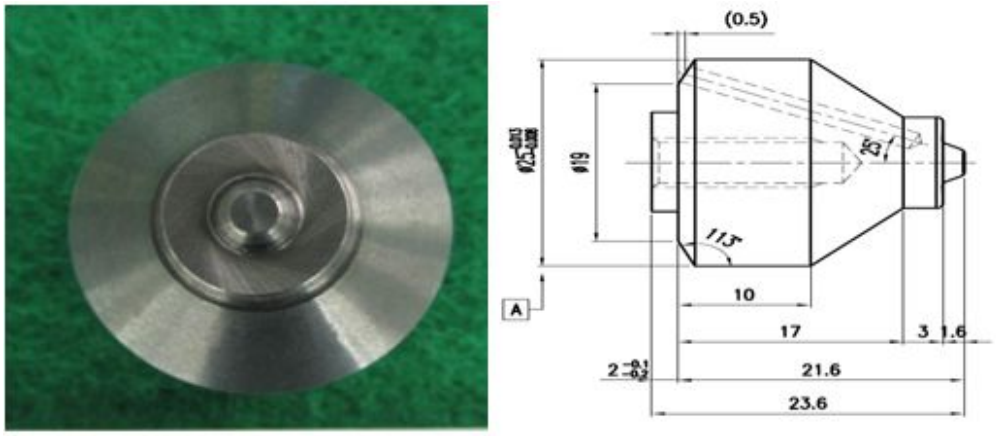


Fig. 7. Details of tool shape

Table. 6 Welding condition for FSW

welding condition		values
FSW	Rotation speed(RPM)	400~800
	welding speed(mm/sec)	4~6
	Shoulder dia(mm)	11
	Pin dia.(mm)	3
	Tiltangle	2

위해 Fig.8과 같이 양쪽 SS400 판재에 온도측정 할 수 있는 홀의 구멍을 5개씩 한쪽에는 수직방향과 다른 한쪽에는 평행방향으로 가공하였다. 실험 접합 진행시 온도측정을 정확하게 하기위해 tool의 직경을 고려하여 약 2.5mm의 간격의 오차를 두고 첫 번째 포인트를 설정하였으며, 이는 접합 시 결함에서 발생하는 Burr가 Thermo-Couple에 영향을 줄 수 있기 때문에 약간의 간격을 주고서 온도를 측정 하였다. 수직방향으로 측정한 온도 구배 실험은 실험 진행시 판재에 열의 분포도를 알기 위함이고 평행방향의 온도 구배 실험은 공정에 따른 온도차이 및 진행 방향에 따른 온도 변화를 측정하기 위함이다. 이는 판재의 적합한 온도와 완전한 접합부를 얻기 위한 온도분석을 하기 위해서다.

3.7 용접 접합부 기계적 특성 및 미세조직 관찰 방법

각 공정 조건에 따른 접합부 기계적 특성 평가를 위해 마이크로 경도 측정과 인장강도 테스트 및 충격시험을 진행하였다. 인장강도 실험은 각 공정 조건에 따른 접합부를 Fig.9에 나타난 것과 같이 JS 규격으로 시편을 가공하였으며, 조건에 따라서 약 5회 인장강도 측정을 하였다. Fig.10은 마이크로 경도 실험을 하기 위해 접합 방향에 수직인 단면을 절단하여 연마 후 접합부 중심에서 100g 하중으로 15초 동안 실시하였고 충격 시험 또한 Fig.11과 같이 KS B 5522 규격으로 시편을 가공한 후 실험을 진행 하였다. 또한 접합부 결함 및 미세조직 관찰을 하기 위해 접합부 수직인 단면을 절단하고 연마 후 질산(Nitric acid)70ml, 증류수(water)30ml 혼합용액으로 에칭을 실시하였고, 주사전자현미경으로 조건별 단면 미세조직 특성을 분석하였다.

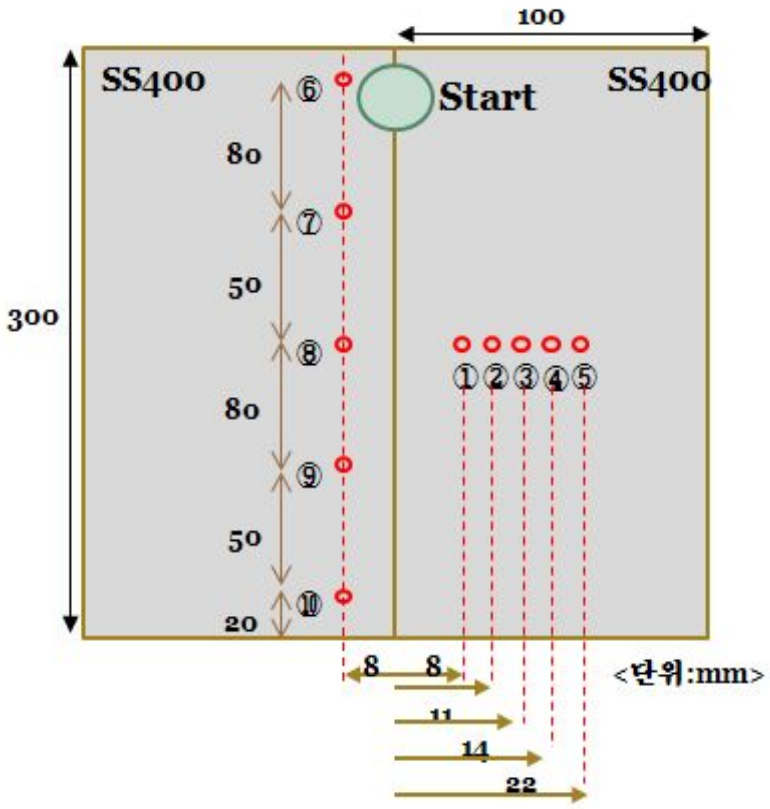
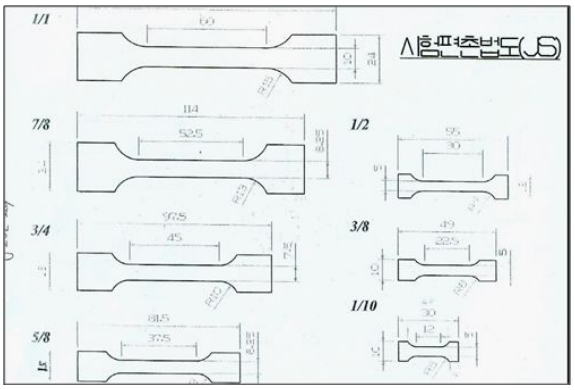
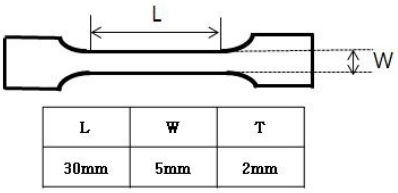


Fig. 8. Thermo-Couple measurement points in workpiece





L	W	T
30mm	5mm	2mm

Fig. 9. Dimension of tensile test specimen

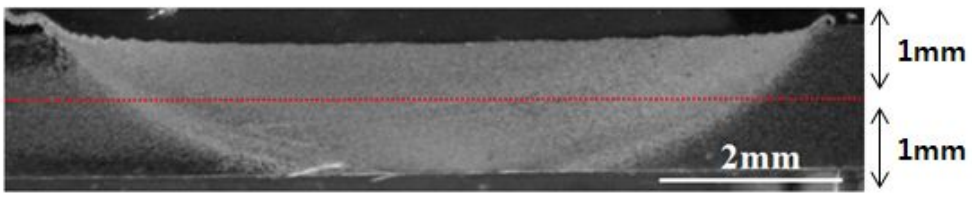


Fig. 10. Vickers hardness machine and measurement points of welds

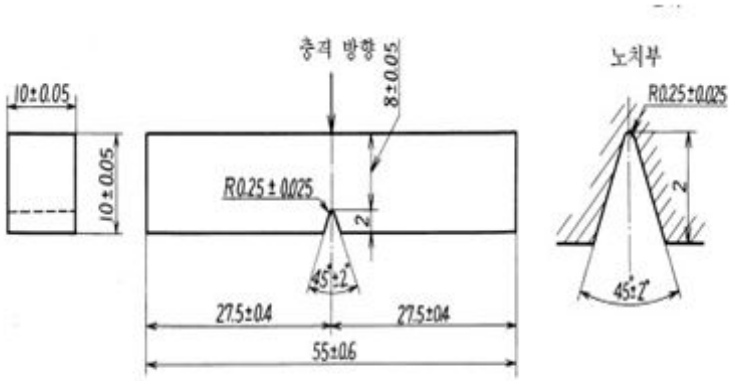


그림 1 V노치 시험편

Fig. 11. Dimension of impact test specimen

제 4 장

실험 결과 및 고찰

4.1 방전플라즈마 소결 공정을 이용한 WC-Mo_2C-Co 초경합금 제조

WC계 초경합금의 금속결합제로서는 WC와 젖음성이 우수한 코발트(Co)와 니켈(Ni)이 주로 사용된다. 특히 WC-Co계 초경합금은 WC-Ni계 초경합금보다 인성이 우수하여 가장 일반적으로 사용되는 재료로써 본 연구에서는 젖음성이 우수한 WC-Co계 초경합금에 경도를 높여주기 위해 강화재 역할을 위한 몰리브덴 카바이드(Mo_2C)를 첨가하여 코발트와 몰리브덴 카바이드 함류량에 따른 기계적 특성을 분석하기 위해 방전 플라즈마 소결법(SPS)으로 제조하였다.

4.1.1 소재조제 미세구조 관찰

Fig.12는 FE-SEM를 이용하여, 초기 분말인 텅스텐 카바이드와 몰리브덴 카바이드, 코발트 분말을 나타낸 것이다. (a) 텅스텐 카바이드다 (c) 몰리브덴 카바이드는 각형을 띄며, (b) 코발트의 경우 원형 및 원통형 형상을 가지고 있다. (d)는 혼합 분말의 습실 볼 밀링 후 건조한 상태의 형상으로서 원료 분말이 잘 혼합되어져 있는 것을 확인 할 수 있었다. Fig.13는 입도분석 장치를 이용하여 각 각 초기분말과 밀링 된 분말을 관찰 한 것으로 (a)텅스텐 카바이드 경우 약 0.4~0.5㎛ Grain size를 나타내고 있으며, (b)몰리브덴 카바이드는 9.9~10.7㎛, (c)코발트는 10~30㎛ 크기를 나타내고 있다. 몰리브덴 카바이드와 코발트의 경우 Grain size가 초기 구입했을 시보다 10배 이상의 Grain size를 나타나는 것으로 보와 Fig.12 주사현미경으로 관찰한 것과 같이 분말이 밀집되어 크게 측정된 것으로 사료된다. (d)는 밀링 된 분말로 0.2~0.3㎛ Grain size를 나타내고 있다. Fig.14은 초기 분말과 혼합분말을 정확한 상 분석을 위하여 X선 회절 분석 장치를 이용하여 상 분석을 실시하였으며, 상 분석 결과 원료분말 이외의 다른 불순물은 관찰 되지 않았다. 또한

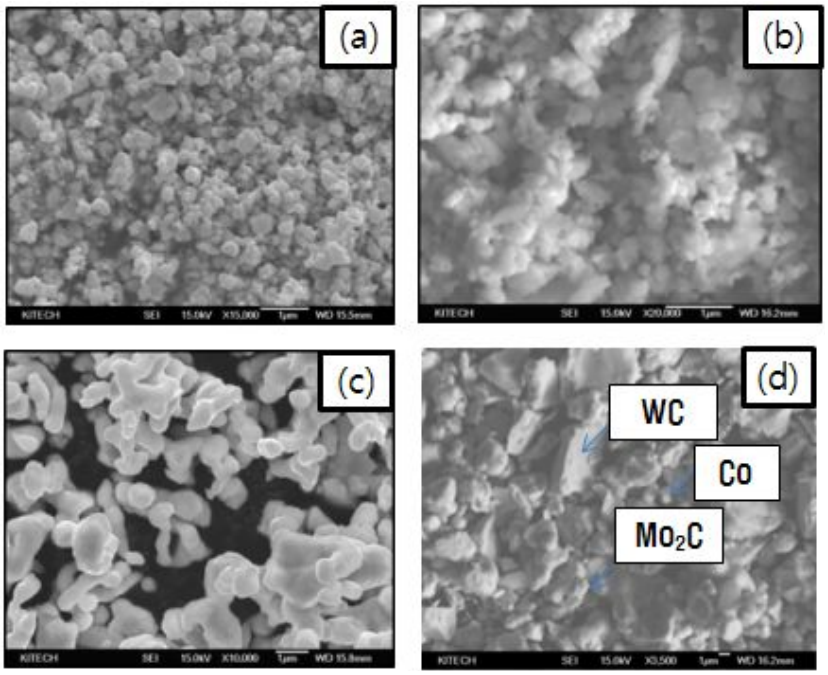


Fig. 12. FE-SEM images of raw material : a) WC, b) Co, c) Mo_2C and (d) milling Powder

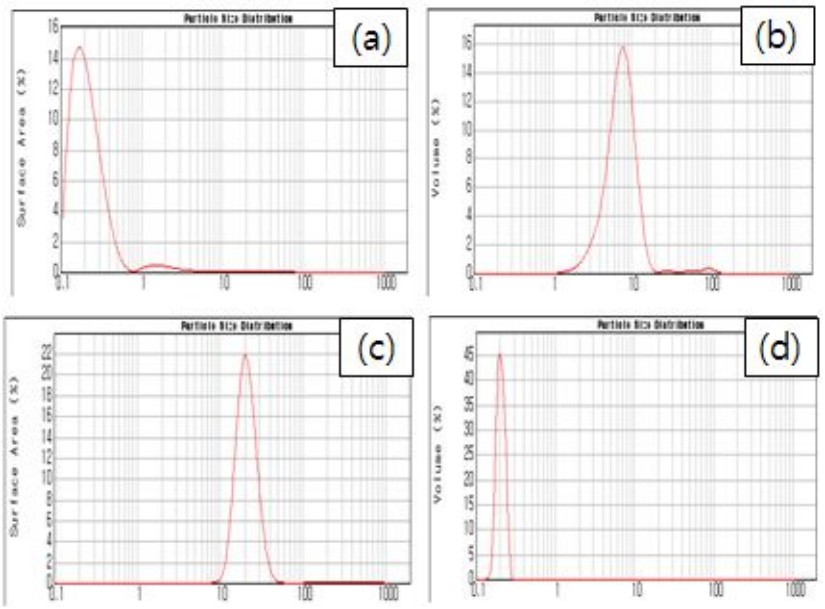


Fig. 13. Grain size analysis of raw materials : a) WC , b) Co , c) Mo_2C and d)milling Powder

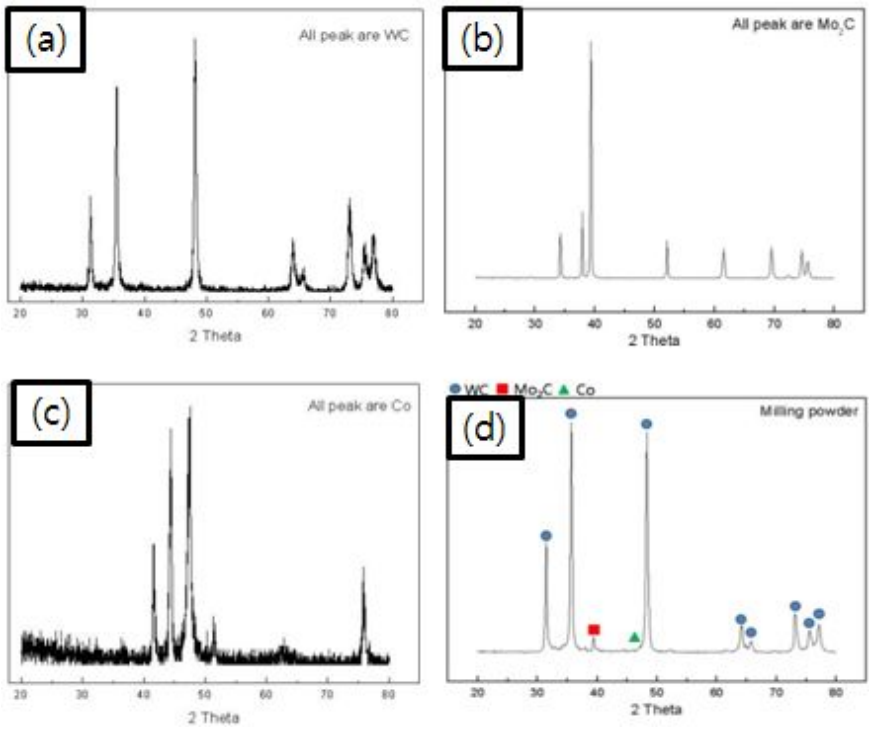


Fig. 14. XRD patterns of raw materials : a) WC , b) Co , c) Mo_2C and d)milling Powder

(d)의 혼합된 분말의 경우도 원료분말 이외의 다른 불순물은 관찰 되지 않았다.

4.1.2 소재조제 변화량에 따른 치밀화 거동 및 미세구조 관찰

Fig.15은 방전플라즈마 소결 공법으로 각 소재 변화량에 따라 시간에 따른 온도와 시편의 수축 길이 변화를 나타낸 것이다. 펄스전류를 흘러주어 소결이 진행되면서 약 650℃부터 수축이 진행되었다. 지점 a)에서는 Fig. 17 a)에서와 같이 볼밀링 상태와 유사한 형태의 분말 형상을 띄었으며, Fig. 17 b)에서는 Co가 액상화 되는 현상을 보여주고 있다. 지점 c) 및 d)에서는 Fig. 16, 17, 18의 a) 및 b) 그림과 같은 형상을 나타내었다. 각 소재 변화량을 10wt.%Mo_2C-10wt.%Co의 변화량과 5wt.%Mo_2C-5wt.%Co, 2wt.%Mo_2C-1wt.%Co의 조건으로 실험을 진행 하으며, 이는 마찰교반접합용 tool소재 개발을 하기 위해 소재 변화 따른 기계적 특성을 비교 분석하기위해서다. 예비 실험은 60MPa의 가압상태에서 100℃/min의 소결공정으로 하였으며, Fig.15와 같이 소결 조재의 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 수축이 빨리 진행 되었으며, 소결 조재의 함량이 적을수록 높은 텅스텐 카바이드 단독 소결 온도보다는 낮지만 고온에서 소결이 진행 되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Co 함량이 증가할수록 WC 결정립 크기가 감소하고 있다.

이는 Co량이 적을수록 WC 입자들이 상호 접촉될 확률이 높아지고, 입자간 고상소결이 일어나며, 또 액상의 두께도 얇아 원자의 확산거리가 짧아지므로 WC 입자의 성장이 보다 용이하기 때문이라고 사료된다. 또한 Co 함량이 증가함에 따라서 WC 입도가 감소하는 이유는 Fig.15의 시간에 따른 수축 길이와 온도변화에서 알 수 있듯이 Co함량이 증가할수록 소결이 저온에서 이루어져 WC와 WC 입자 사이에 Co가 침입하여 WC의 입자 성장을 방해하는 것으로 사료된다. Fig.16은 10wt.%Mo_2C-10wt.%Co 함량의 1000℃, 1100℃에서 소결된 시편으로 표면 부식 후 주사전자현미경 관찰결과를 보여주고 있다. Fig.17은 5wt.%Mo_2C-5wt.%Co 소결 온도 700, 900, 1000, 1100℃로 앞서 말한 봐와 같이 소결이 진행될수록 온도가 증가할수록 Co가 고상에서 액상, 액상에서 다시 고상화 되는 것을 확인 할 수 있다. Fig.18은 2wt.%Mo_2C-1wt.%Co의 1000,

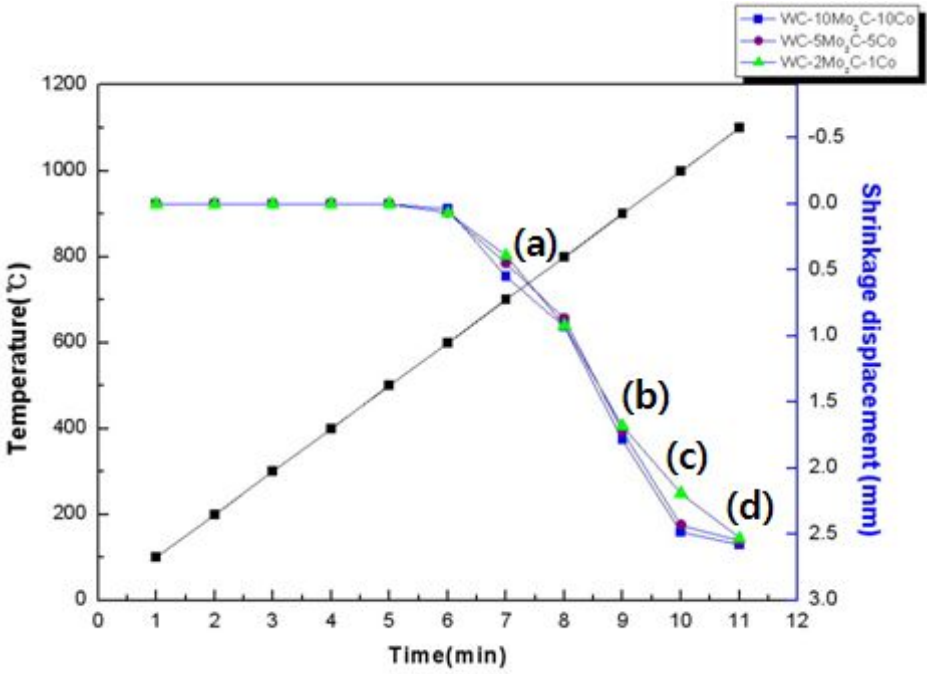


Fig. 15. Variations of temperature, shrinkage displacement with time during the sintering of WC-Mo_2C-Co hard materials by SPS

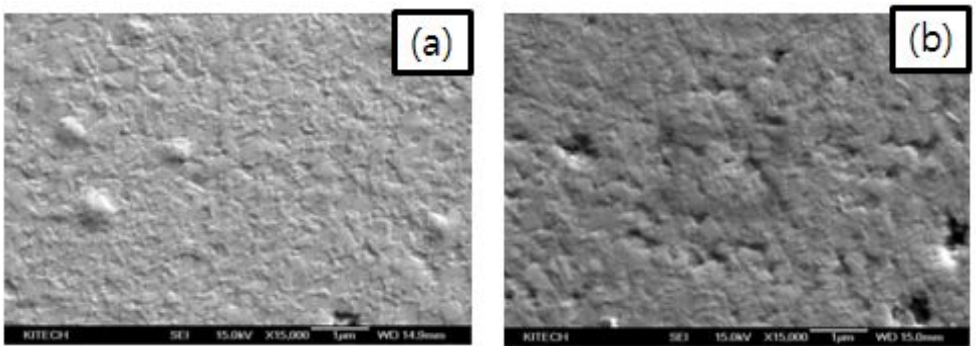


Fig. 16. FE-SEM images of WC-10wt%Mo_2C-10wt%Co hard materials: (a)1000℃ and (b)1100℃

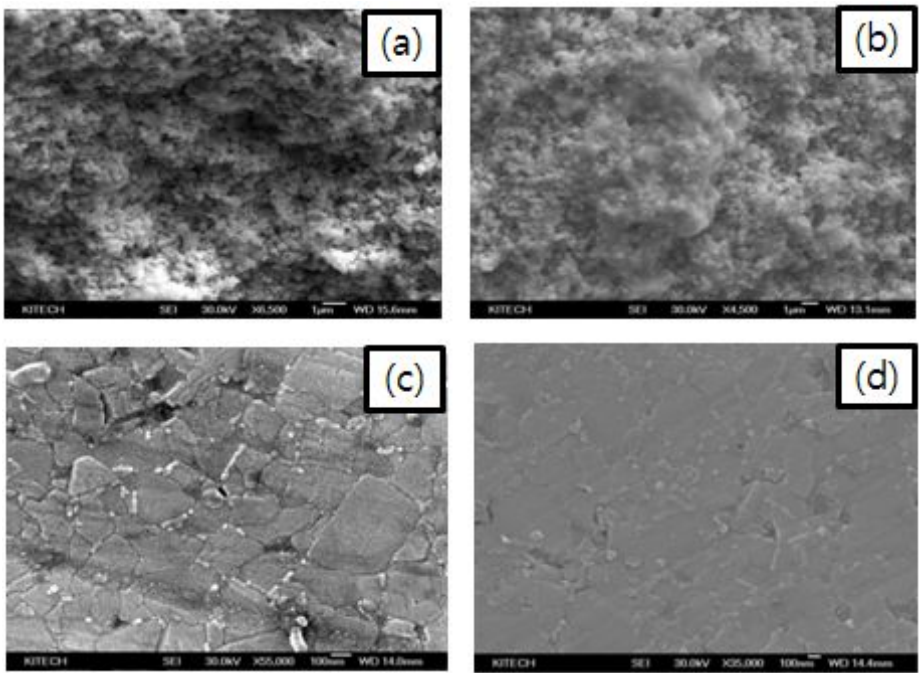


Fig. 17. FE-SEM images of WC-5wt%Mo_2C-5wt%Co hard materials: (a)700℃, (b)900℃, (c)1000 ℃ and (d)1100 ℃

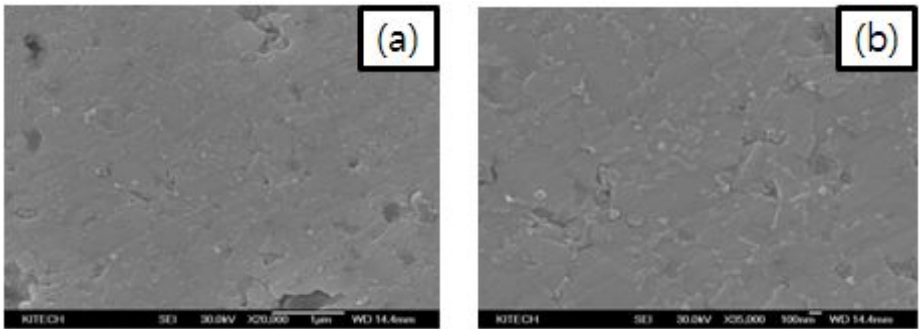


Fig. 18. FE-SEM images of WC-2wt%Mo_2C-1wt%Co hard materials: (a)1000℃ and (b)1100 ℃

1100℃ 소결된 시편의 이미지를 보여주고 있으며, 소결 조재의 함량 변화는 있지만 1000~1100℃에서 모두 소결이 완료되는 것을 확인 할 수 있으며, WC 주위에 Mo_2C와 Co가 잘 분산되어 있는 것이 관찰 되었다. Mo2C와 WC 입자간 탄소의 변석은 확인 할 수 없었지만 Mo_2C가 첨가되면서 Table 7과 같이 기존 소결법에 의해 제조된 소결체와의 기계적 특성평가 비교시 경도가 매우 향상되는 것을 확인 할 수 있었다. Fig.19 a), b), Fig. 20 c), d) 및 Fig. 21 a), b)의 그림은 소결온도 1000와 1100℃에서 소결된 소결체의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 원료 분말인 WC, Mo_2C 및 Co 외 W_2C와 같은 2차 상들이 나타나지 않은 것을 확인 할 수 있었다.

4.1.3 소재조제 변화량에 따른 WC-Mo_2C-Co 초경합금의 기계적 특성 평가

Fig. 22는 예비실험의 제조된 시편으로서 직경 10㎜와 높이 3㎜의 크기의 이미지이며, Table.8은 소재 변화량과 소결 온도에 따른 시편 경도 측정을 한 것이다. 소결 조재인 Mo_2C와 Co가 적게 첨가 될수록 경도 값이 높아지는 것을 알 수 있으며, 이와 동시에 최종 소결 온도가 높을수록 경도 값도 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 첨가된 Co의 함유량이 높을수록 낮은 온도에서 소결온도이 완료되며, 기계적 특성에서는 경도는 낮아지지만 인성은 향상되는 것을 알 수 있다. 또한 Mo_2C의 함유량이 높을수록 높은 소결온도를 필요하며, 경도 값이 높아지는 것을 알 수 있었다. Fig.23은 Fig.22의 소결된 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co 초경합금의 표면 에칭 후 비커스 경도기로 30kgf의 하중을 가하였을 때의 압흔 형상을 (a)에 나타내었으며, (b)는 압흔 모서리에서 크랙이 전파되는 것을 관찰한 것이다. 크랙이 진행 되면서 입내 파괴와 입계 파괴 현상을 확인 할 수 있었으며, 일반적으로 균열은 텅스텐 카바이드 입자와 직각으로 만나는 경우에는 입내 파괴가 진행되었고, 비스듬하게 만나는 경우에는 입계파괴가 진행되었다. 본 연구에서는 입내파괴보다는 입계파괴가 많이 이루어졌으며, 나노 사이즈 구조로 된 WC 소결체에서 많이 볼 수 있는 현상이다. Fig.24는 예비실험으로 도출된 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co 함량 시편으로서 압력 60MPa, Max. Temp 1250℃의 조건으로 마찰교반접합용 툴을 형상가공하기 위해 직경 65.5㎜와 높이 27㎜의 크기이다. 예비실험에서의 최적온도는

Table. 7 Comparison of mechanical properties of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co sintered in this study with previously reported values

Ref.	Binder contents(wt.%)	Relative density(%)	Grain size(mm)	Hv(kg/mm^2)	K_{IC}($MPam^{1/2}$)
([13]	10 Co	98.2	0.45	1776	10.6
[13]	10 Fe	99.7	0.45	1814	10.4
[14]	10 Co	99.5	1.9	1333	13.5
[14]	9.6 Ni-0.4 Co	99.5	1.9	1180	12.5
This work	WC-2Mo_2C-1Co	100	0.3	2419	9.24

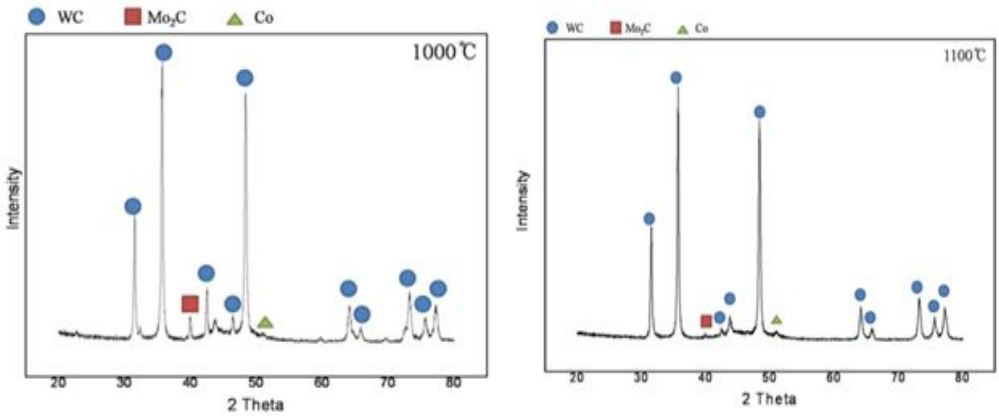


Fig. 19. XRD patterns of WC-10wt.%Mo_2C-10wt.%Co; a)1000℃ and b)1100℃ hard material sintered

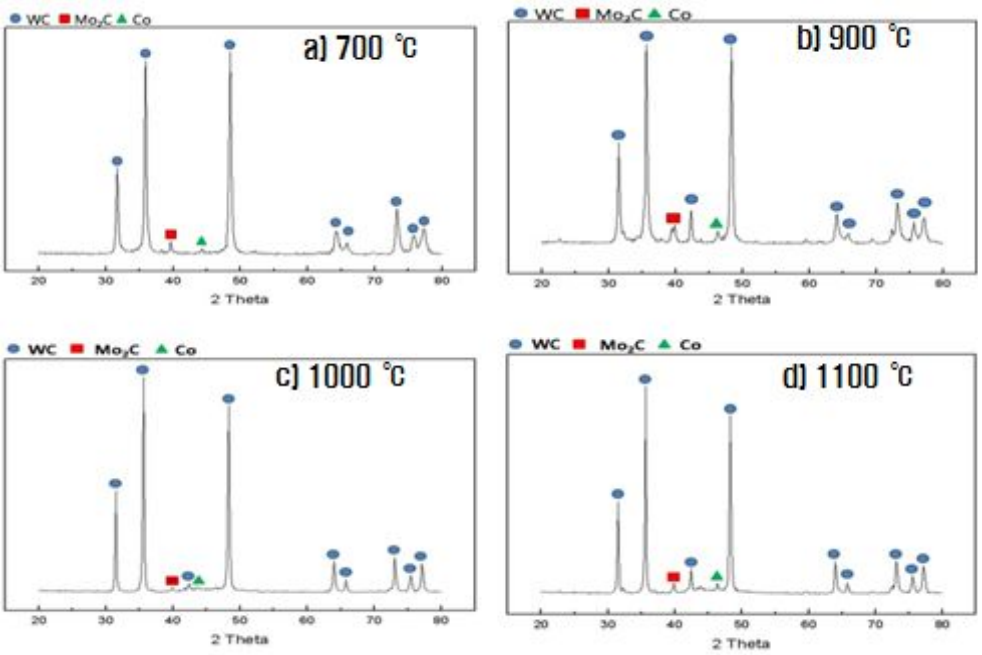


Fig. 20. XRD patterns of WC-5wt.%Mo_2C-5wt.%Co; a)700℃, b)900 ℃, c)1000 ℃ and d)1100 ℃ hard material sintered

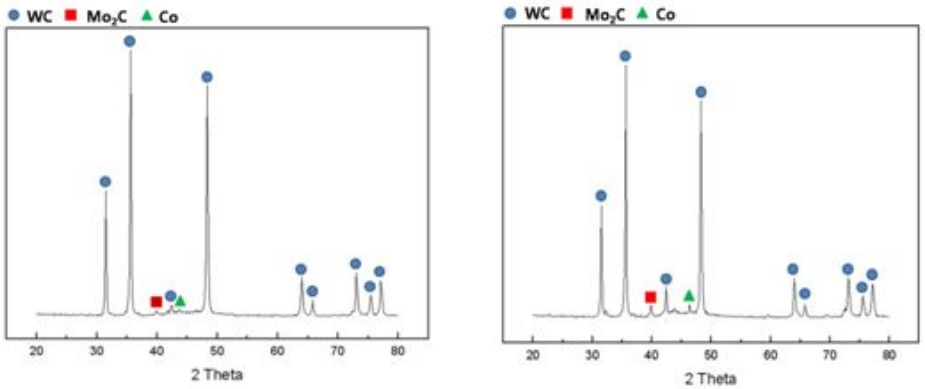


Fig. 21. XRD patterns of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co; a)1000 ℃ and b)1100 ℃ hard material sintered

Table. 8 Hardness values for various WC-(2~10)Mo_2C-(1~10)Co raw materials with sintering temperature

Raw Materials	size (Ø)	Pressure (MPa)	Temp (℃)	Density (%)	Handness (kg/mm^2)
WC-10Mo_2C-10Co	10	60	1000	99.5	2018
WC-10Mo_2C-10Co	10	60	1100	100	2148
WC-5Mo_2C-5Co	10	60	700	73	X
WC-5Mo_2C-5Co	10	60	900	82.2	328.24
WC-5Mo_2C-5Co	10	60	1000	99.4	2234
WC-5Mo_2C-5Co	10	60	1100	100	2265
WC-2Mo_2C-1Co	10	60	1000	100	2384
WC-2Mo_2C-1Co	10	60	1100	100	2419

Fig. 22. Shape of WC-Mo_2C-Co compact(Ø10)

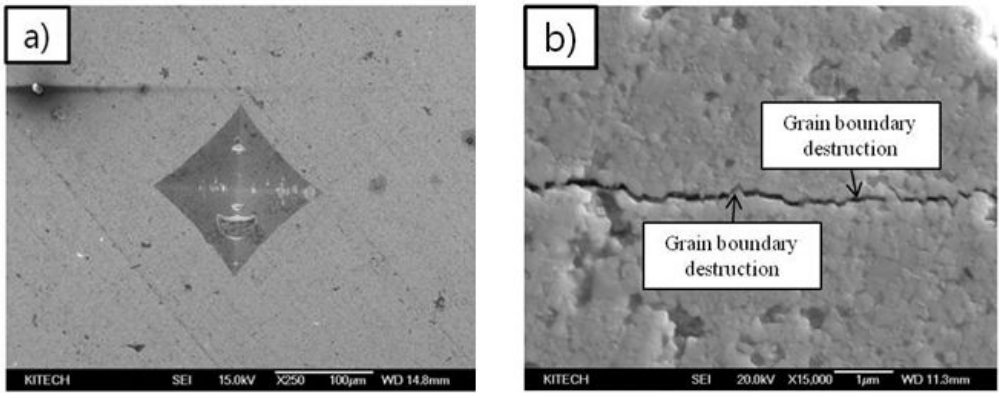


Fig. 23. Median crack propagation of the WC-2wt%Mo2C-1wt%Co sintered

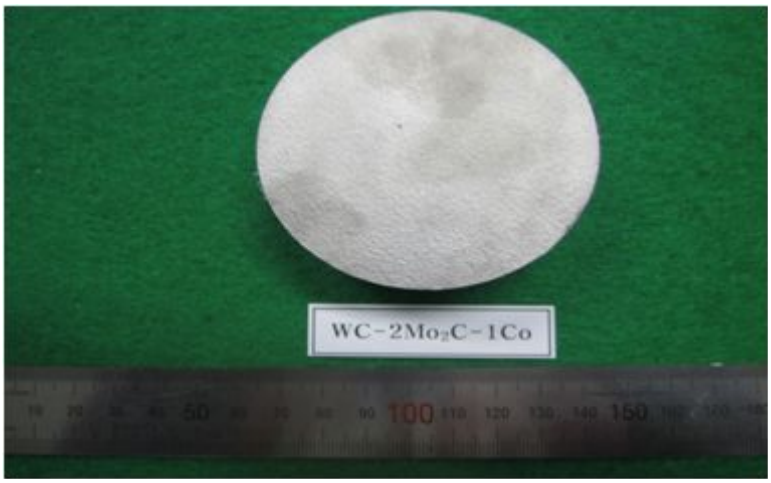


Fig. 24. Shape of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co compact(Ø65.5, T27mm)

1000℃이지만 대면적 크기로 진행됨에 따라 소결 조건을 수정하였다. 직경 65.5mm, 높이 27mm 크기의 소결체를 제조시 소결온도는 약 1250℃와 승온 및 등온 구간을 이용한 최적 소결 조건을 도출하였으며, Fig.25는 대면적 크기의 시편을 마찰교반접합용 툴 형상 가공 한 것이다. Fig.26은 Fig25와 같이 마찰교반접합용 툴 형상 가공 후 남은 시편을 분석한 것이다. 제조된 대면적 시편의 균일한 기계적 성질을 판단하기 위해 시편의 상, 중, 하 부분에서 각각 직경 10mm 높이 3mm의 시편의 크기를 가공하여 경도 측정 하였으며. 위치별 밀도 및 경도는 대동소이한 값을 가졌다. Fig.27은 FE-SEM 장비를 이용하여 시편 표면 전체를 EDAX 측정 분석한 결과이다. 혼합 분말인 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co와 함량이 거의 같은 조성비를 나타내고 있으며, 이 결과 균일한 물성을 같은 시편으로 제조 및 마찰교반접합용 툴을 형상 가공 할 수 있는 것으로 사료된다.

4.2 개발 툴을 이용한 마찰교반 접합

현재 국내 사용되고 있는 초경합금 툴인 텅스텐카바이드에 코발트가 6~20% 함량에 따라 상용되고 있다. 하지만 현재 국내 상용되고 있는 초경합금의 툴은 연강 SS400 판재에 마찰교반접합을 진행 하였을 때 Fig.28과 같이 툴을 SS400에 접합함과 동시에 툴의 끝부분 Pin(Probe), Shoulder 부분이 파손되는 것을 확인할 수 있다. 본 실험에서는 마찰교반접합용 툴을 연강 SS400에 맞대기 접합을 실시하여 그에 따른 적합 공정조건 도출 및 기계적 특성평가와 미세조직을 관찰 하였다.

4.2.1 이동속도 변화에 따른 접합부 기계적 특성평가

Table.9은 FSW 공정 조건에 따른 비드면의 형상을 나타낸 것이다. 툴 회전속도400RPM, 이동속도 6mm/sec를 제외하고는 다른 공정 조건에서 표면상 건전한 접합부를 얻을 수 있었다. 400RPM, 6mm/sec의 경우 툴의 회전속도에서 발생되는 마찰열이 이동속도가 빠르다 보니 접합 가능한 입열량이 발생되지 않은 것으로 사료된다. 툴 회전 속도와 이동속도를 동일하게 하여 2~3회 반복 실험한 결과 툴 삽입 후 진행 방향으로 갈수록 SS400 맞대기 접합이 되질

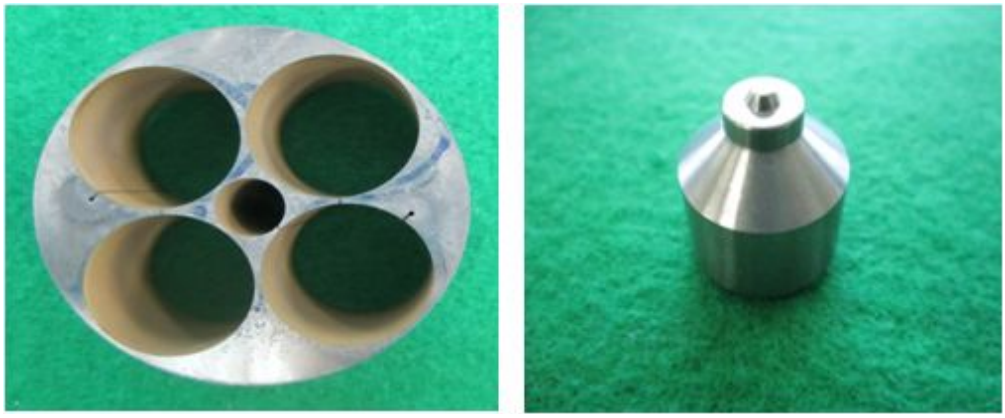
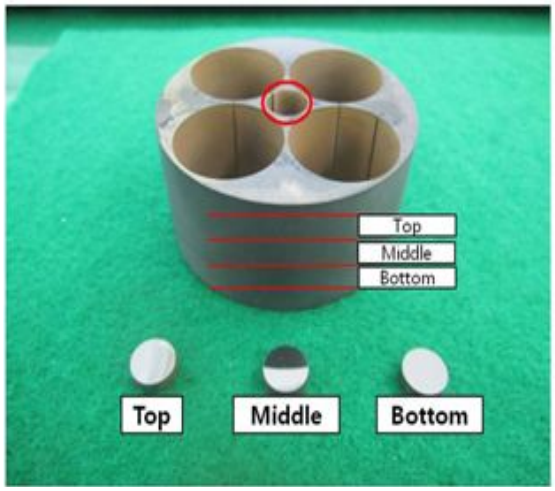


Fig. 25. WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co FSW tool



	Density (%)	Hardness (kg/mm^2)
Top	100	2314
Middle	100	2331
Bottom	100	2342

Fig. 26. Mechanical properties in top, middle and bottom of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co hard material compact

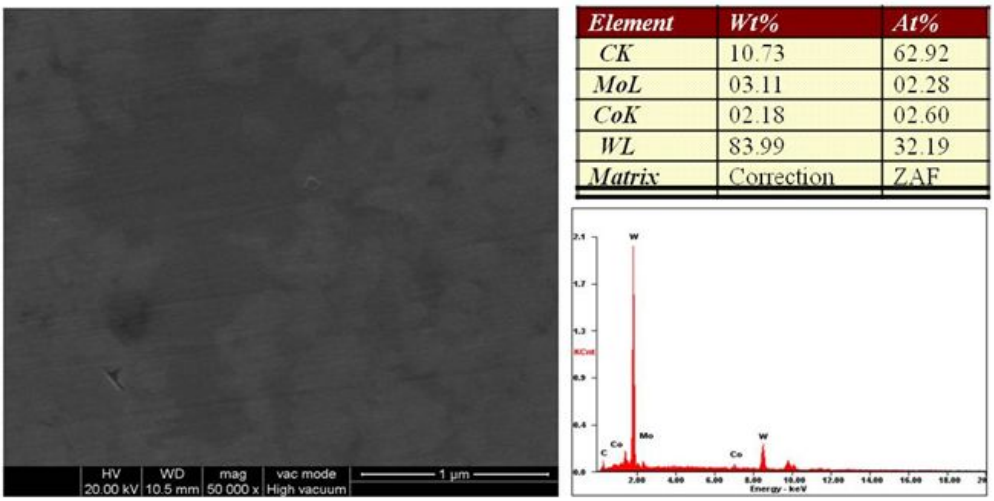


Fig. 27. XRD patterns of WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co hard material sintered

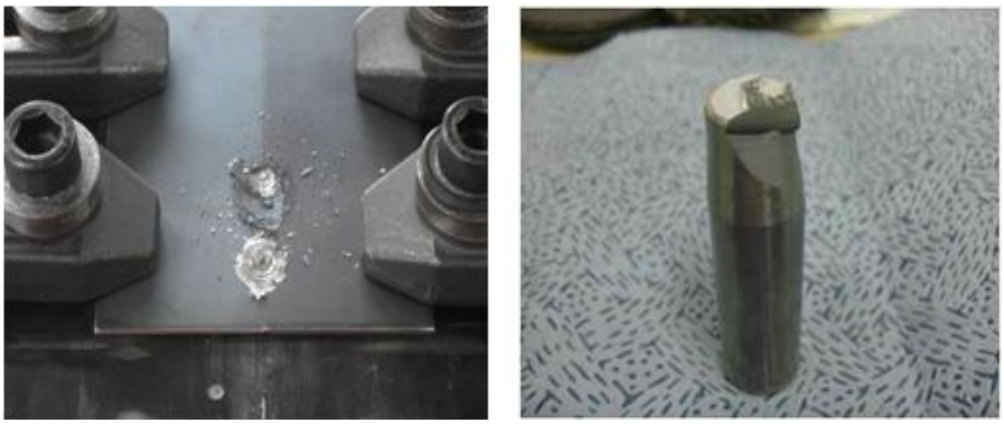
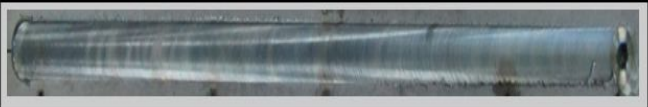
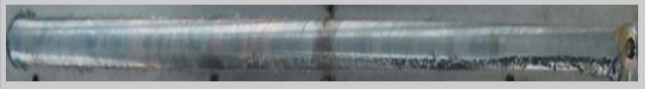


Fig. 28. Fractured WC-10Co FSW tool in FSW welding for SS400

Table. 9 Bead profiles of FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds

Rotating Speed (RPM)	Travel Speed (mm/sec)	Tilt angle (°)	Bead Appearance
400	4	2	
400	6	2	
600	4	2	
600	6	2	
800	4	2	
800	6	2	

않는 것으로 관찰 되며, 건전한 접합부를 얻을 수 없는 것으로 확인 되었다. Fig.29은 각 공정 조건에 따른 인장강도 테스트 결과를 나타낸 것이다. 공정 조건에 따른 인장강도 테스트를 5회 측정 후 나타낸 평균값이다. 접합이 잘 진행되지 않은 툴 회전속도 400RPM, 이동속도 6mm/sec 조건을 제외하고는 모재(Base Metal)부분에서 파단이 일어났으며 인장강도 값 또한 모재 인장강도($330N/mm^2$)기준 15%이상 높게 측정 되었고, 접합부에서 파단 된 400RPM, 6mm/sec은 모재부분보다 낮은 측정값을 나타내었다. 이 결과 모재부분과 접합부 부분에서 파단이 일어난 400RPM 조건으로 파단면을 관찰 하였다. Fig.31은 툴 회전속도 400RPM, 이동속도 4mm/sec 조건에서 인장강도 측정 후 모재부분에서 파단 된 파단면을 관찰한 것으로 FE-SEM 장비를 이용하여 EDAX 측정결과를 나타낸 것이다. 400RPM, 4mm/sec의 파단면 관찰 결과 딤플현상(Dimple Shape)으로 파단 된 것을 관찰 할 수 있었으며, Fig.32은 이동속도가 6mm/sec의 경우 줄무늬형상(Striation Shape)과 같은 취성파괴가 일어난 것을 관찰 할 수 있었다. 파단면 EDAX 측정 결과 Fe성분이 100% 측정 되었으며, 툴의 소재인 텅스텐카바이드와 및 코발트의 성분은 검출 되지 않았다. 이는 툴의 마모가 거의 일어나지 않는 것으로 판단되며, 툴의 미세한 마모가 접합을 진행하고서 용접부에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. Fig.33은 공정조건에 따른 시험편을 가공후 경도 측정한 것으로 100g의 하중과 15sec 유지시간의 조건으로 접합부 단면 1mm 중심에서부터 0.3mm 간격으로 측정하여 경도 분포를 나타낸 것이다. 모재 Base Metal 영역보다 Weld Zone으로 갈수록 높은 경도 분포를 나타내었다. 이는 툴에 의한 소성변형과 Shoulder부의 마찰열의 온도 상승으로 인한 결정립 크기와 재결정이 일어났기 때문에 나타낸 것으로 사료된다.

4.2.2 이동속도 변화에 따른 판재의 위치별 온도구배 실험

Fig.34은 Thermo-Couple을 이용하여 각 포인트별 내부 온도를 측정하기 위해 공정조건에 따라 온도 분포도를 나타낸 것이다. Table.9에서 나타낸 접합부 면을 보면 접합 결함을 보이는 공정조건 400RPM, 6mm/sec의 내부 온도 측정 결과 처음 접합되는 부분 257℃를 시작으로 접합 진행되어 결함이 발생되는 지점 온도인 148℃기준으로 118℃까지 낮아지는 것을 관찰 할 수 있었으며, 이는 충분한 마찰열에 의해 입열량이 부족한 것으로 판단되어 결함이

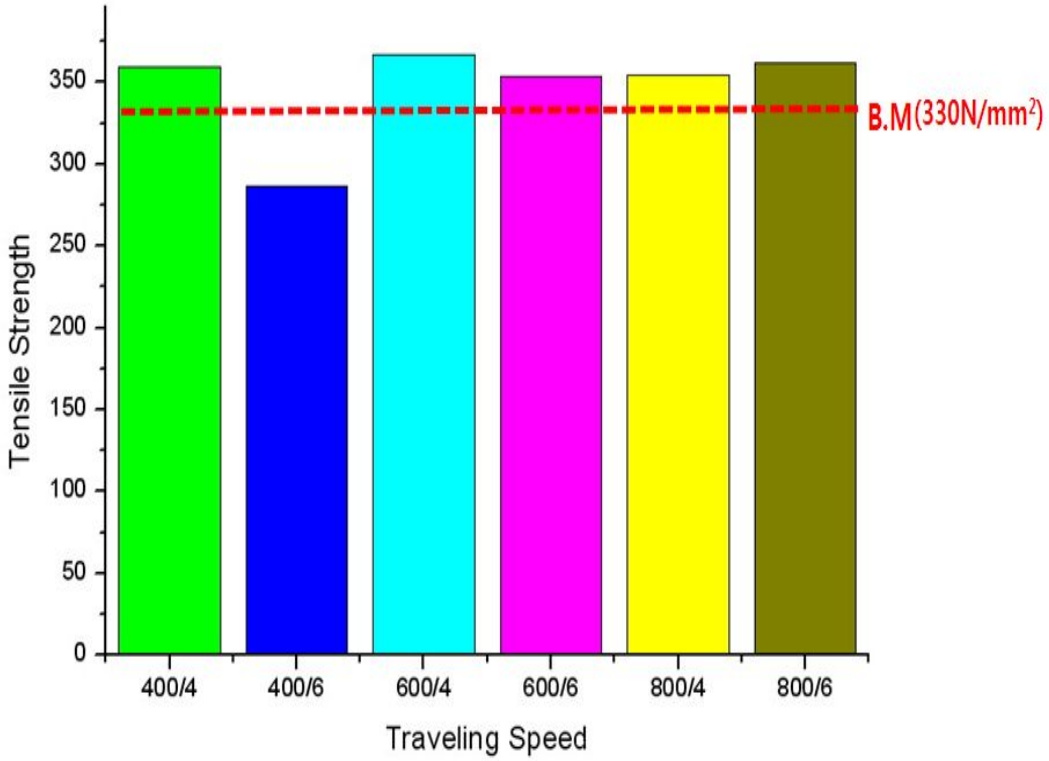


Fig. 29. Comparison of tensile strength of FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds

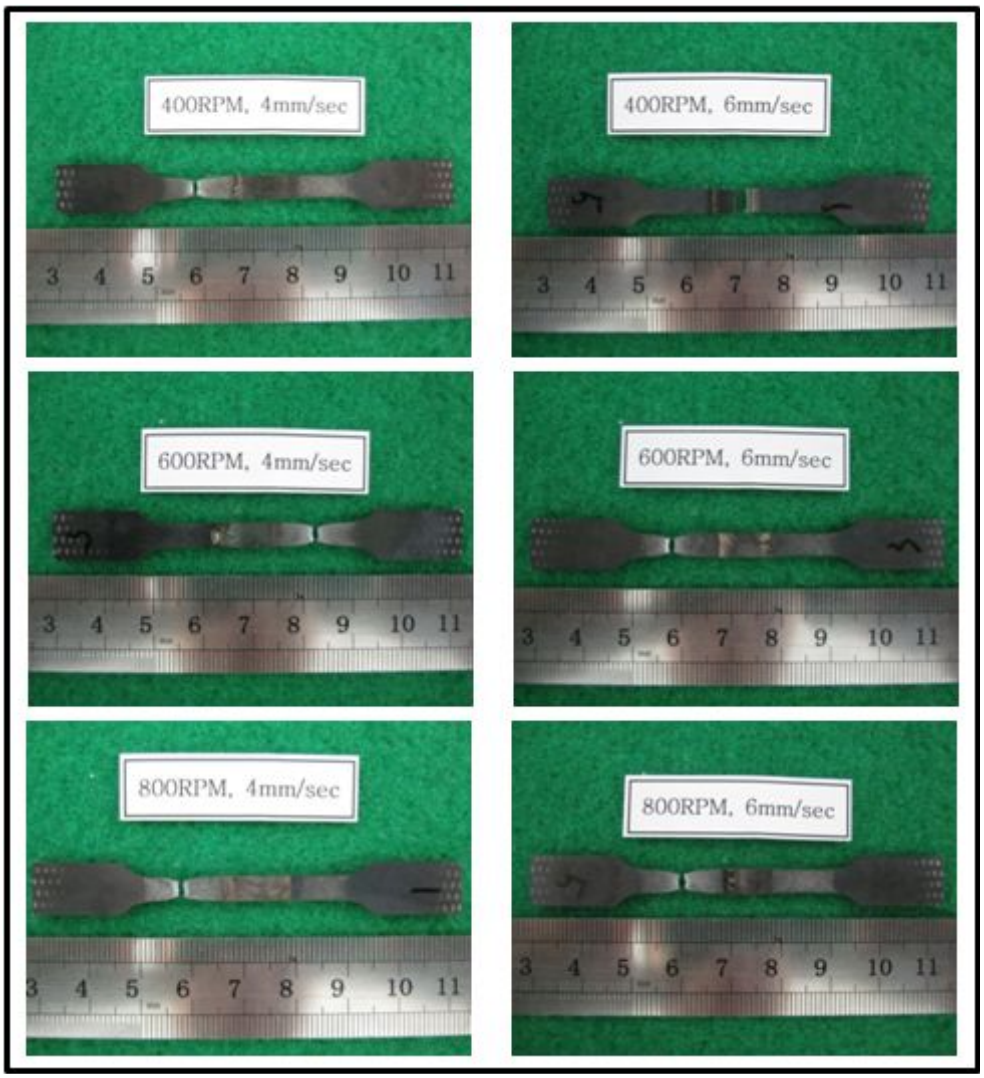


Fig. 30. Fractured specimens after tensile test for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds

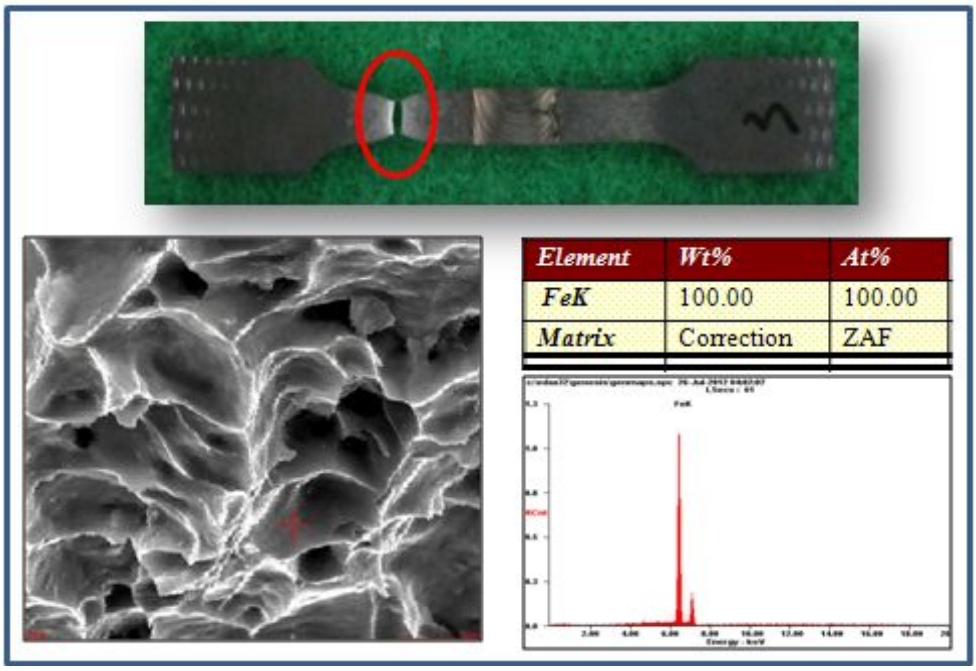


Fig. 31. SEM-EDAX observation on the fractured surface of base metal after tensile test for FSW welded joints

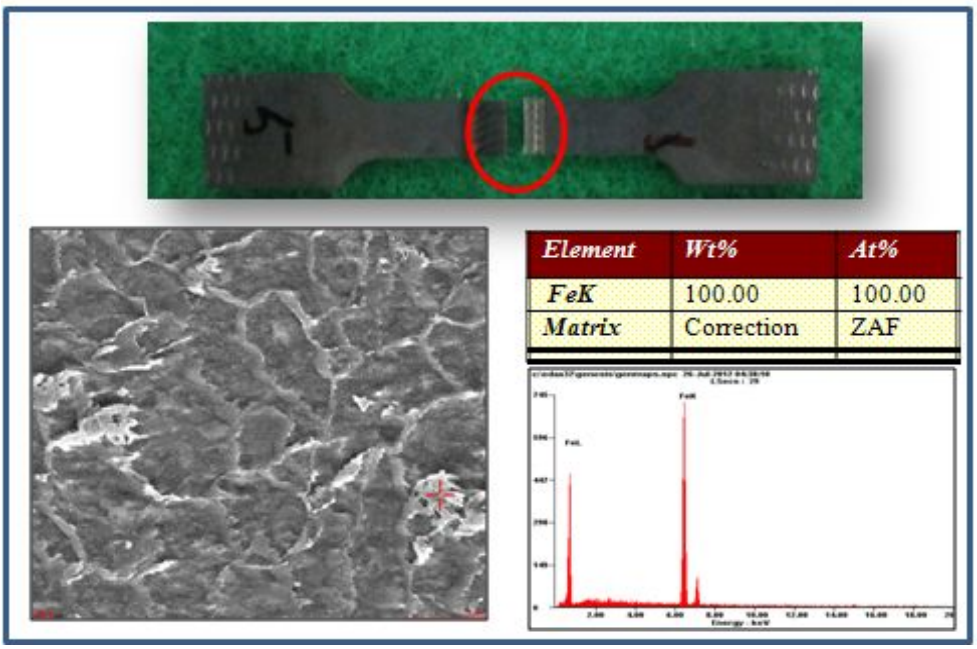


Fig. 32. SEM-EDAX observation on the fractured surface of weld nugget after tensile test for FSW welded joints

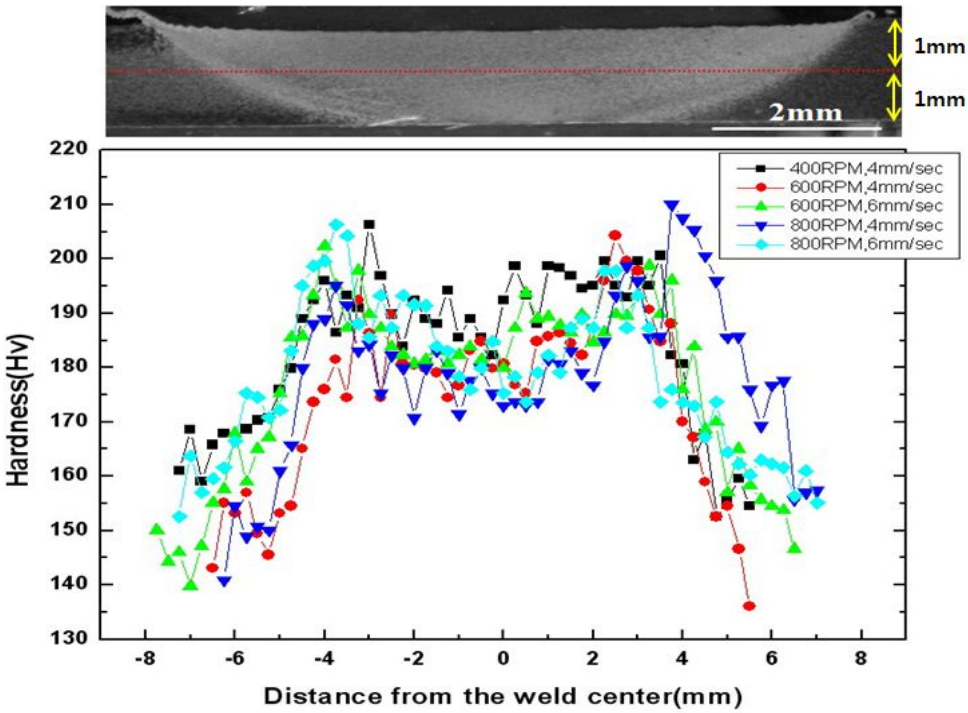


Fig. 33. Hardness profile of FSW welded joints

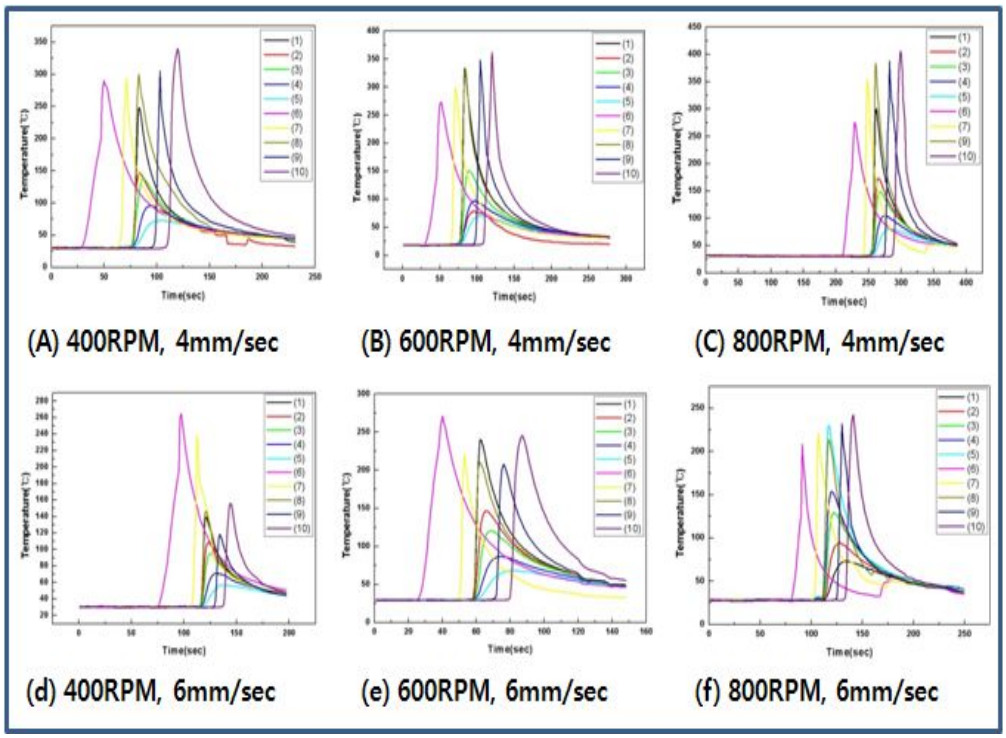


Fig. 34. Comparison of temperature histories for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds

발생한 것으로 사료된다. Fig.35은 온도구배 포인트를 FSW 공정조건에 따른 조건별로 각 각 나타낸 것으로 Fig.34에 나타낸 것과 같이 접합진행에 따라 온도가 증가하는 것을 나타내며, 같은 이동속도에 툴 회전속도가 높은 800RPM의 경우 낮은 400RPM의 조건보다 Max. Temp 온도가 100℃ 차이가 나타낸 것이 관찰 되었다. 또한 최적의 공정 조건을 도출 하기위해 공정변화에 따른 온도분포 비교해 본 결과 600, 800RPM 툴 회전 속도에서 이동속도가 6mm/sec조건에서는 접합이 진행 할수록 온도가 미세하게 낮아지는 것을 관찰된 것으로 보아 비드면에서의 결함은 발생되지 않았지만 공정조건으로는 결함이 발생될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig.36은 온도구배 실험 각 위치에 따라 접합 진행방향 포인트를 대표적으로 나타낸 것이며, 8번과 1번의 위치의 경우 양쪽 같은 방향을 온도의 차이가 거의 없는 것과 6번에서부터 1, 8, 10번까지의 접합 진행방향이 온도가 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.

4.2.3 이동속도 변화에 따른 판재의 접합성 및 미세구조

Fig.37은 툴 회전속도 400RPM 이동속도 4mm/sec의 조건에서 SS400 맞대기 접합 표면을 관찰한 것으로 (a)BM(Base Metal)에서 (d)SZ(Stir Zone)으로 갈수록 (a)BM Grain size 평균 18㎛, (d)SZ Grain size가 평균 3㎛ 크기로 미세화 되는 것을 관찰 할 수 있었으며, 접합 과정에서 결함의 흔적은 관찰되지 않았다. Fig.38은 툴 회전속도 400RPM 이동속도 6mm/sce의 조건으로 맞대기 접합 표면을 관찰한 것으로 온도구배 실험 결과 Table.8의 접합결함이 발생되는 시점에서 관찰한 것이다. Fig.37과 비슷한 (a)BM 부분에서 (d)SZ으로 갈수록 미세화 되는 것을 관찰 할 수 있었지만 Pin(Probe) 부분에서 접합 결함이 발생되는 것을 관찰 하였다. 이는 마찰열에 의해 발생되는 입열량이 부족한 것과 이동속도가 빠르게 진행함에 따라 마찰열이 충분히 발생되지 않는 것으로 사료된다. Fig.39과 Fig.40은 툴 회전속도 600RPM에 이동속도 4~6mm/sec로 Fig.36의 미세구조의 차이가 없이 BM에서 SZ으로 갈수록 미세화 되는 것과 접합 결함은 발생되지 않았다. Fig.41, Fig.42은 툴 회전속도 800RPM에 이동속도 4~6mm/sec의 공정조건으로 Fig.41의 경우 Fig.35에 분석된 온도구배 데이터를 바탕으로 접합 온도가 접합이 진행 할수록 400℃이상 올라가는 것을 알 수 있었다. 이동속도 4mm/sec의 다른 공정의 툴 회전속도와 비교해 보았을 때 가장 높은 온도를 나타내는 것을 관찰 할 수 있었으며,

Position		Temp [℃]		
		Start	Max.	Finish
SS400	1	30	248.5	39.2
	2	30	146.5	32.9
	3	30	137.4	39.5
	4	30	95.7	40.5
	5	30	72.9	40.8
SS400	6	30	290.2	41.2
	7	30	293.4	42.5
	8	30	300.1	43.8
	9	30	305.2	44.9
	10	30	340.1	49.2

(A) 400RPM, 4mm/sec

Position		Temp [℃]		
		Start	Max.	Finish
SS400	1	30	251.3	52.2
	2	30	149.2	53
	3	30	124.7	53.6
	4	30	85.2	52.1
	5	30	66.9	49.8
SS400	6	30	262.5	53.1
	7	30	284.4	44.1
	8	30	222.7	52.5
	9	30	215.3	54.4
	10	30	184.2	69.4

(B) 600RPM, 4mm/sec

Position		Temp [℃]		
		Start	Max.	Finish
SS400	1	30	301.5	51.1
	2	30	173	51.6
	3	30	148.5	51.5
	4	30	104.4	50.6
	5	30	80.1	49.5
SS400	6	30	274.8	47.5
	7	30	355.1	47.8
	8	30	384.1	52.2
	9	30	387.4	50.5
	10	30	405.7	53.7

(C) 800RPM, 4mm/sec

Position		Temp [℃]		
		Start	Max.	Finish
SS400	1	30	139.5	46.6
	2	30	108.5	47.1
	3	30	95.2	46.7
	4	30	71.1	46.9
	5	30	56.8	45.8
SS400	6	30	257.1	51.2
	7	30	238.2	47
	8	30	146.3	46.8
	9	30	118.2	44.3
	10	30	156.1	47.7

(D) 400RPM, 6mm/sec

Position		Temp [℃]		
		Start	Max.	Finish
SS400	1	30	239.8	48.7
	2	30	148.5	49.8
	3	30	120.3	49.8
	4	30	86.6	48.5
	5	30	68.3	47.6
SS400	6	30	271.1	46.5
	7	30	221.2	33.1
	8	30	210.6	48.6
	9	30	207.8	48.6
	10	30	245.7	55.5

(E) 600RPM, 6mm/sec

Position		Temp [℃]		
		Start	Max.	Finish
SS400	1	30	230.1	39.4
	2	30	153.7	39.6
	3	30	129.2	39.4
	4	30	94.2	40.3
	5	30	73.2	40.4
SS400	6	30	191.4	35.2
	7	30	221.5	38.5
	8	30	213.7	37.5
	9	30	176.2	38.9
	10	30	242.6	37

(F) 800RPM, 6mm/sec

Fig. 35. Comparison of temperature values for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds

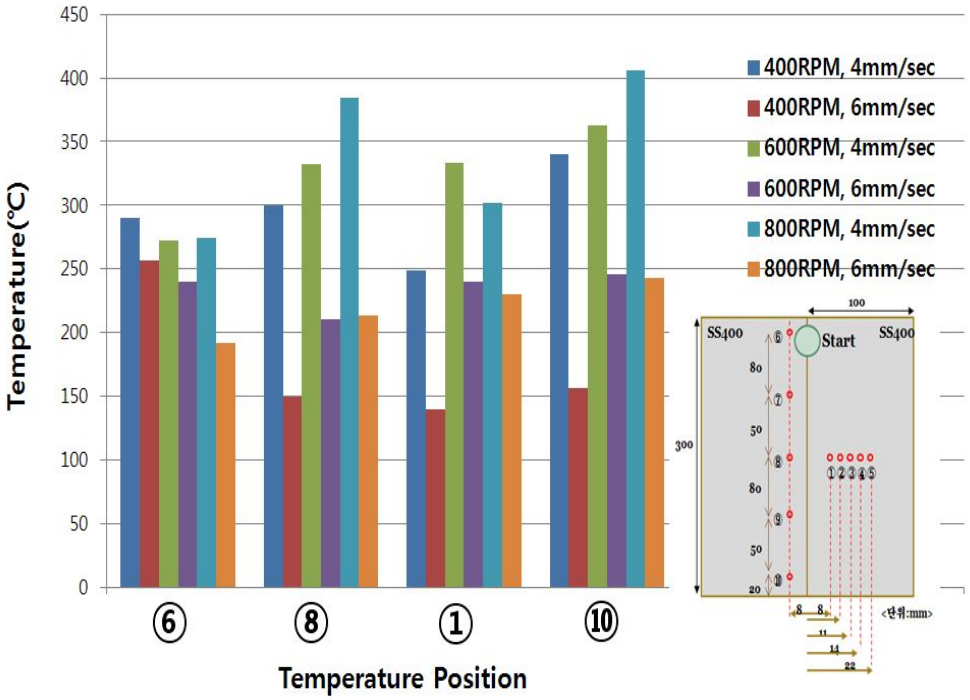


Fig. 36. Comparison of maximum temperature for FSW welded joints with travel speed in different rotation speeds

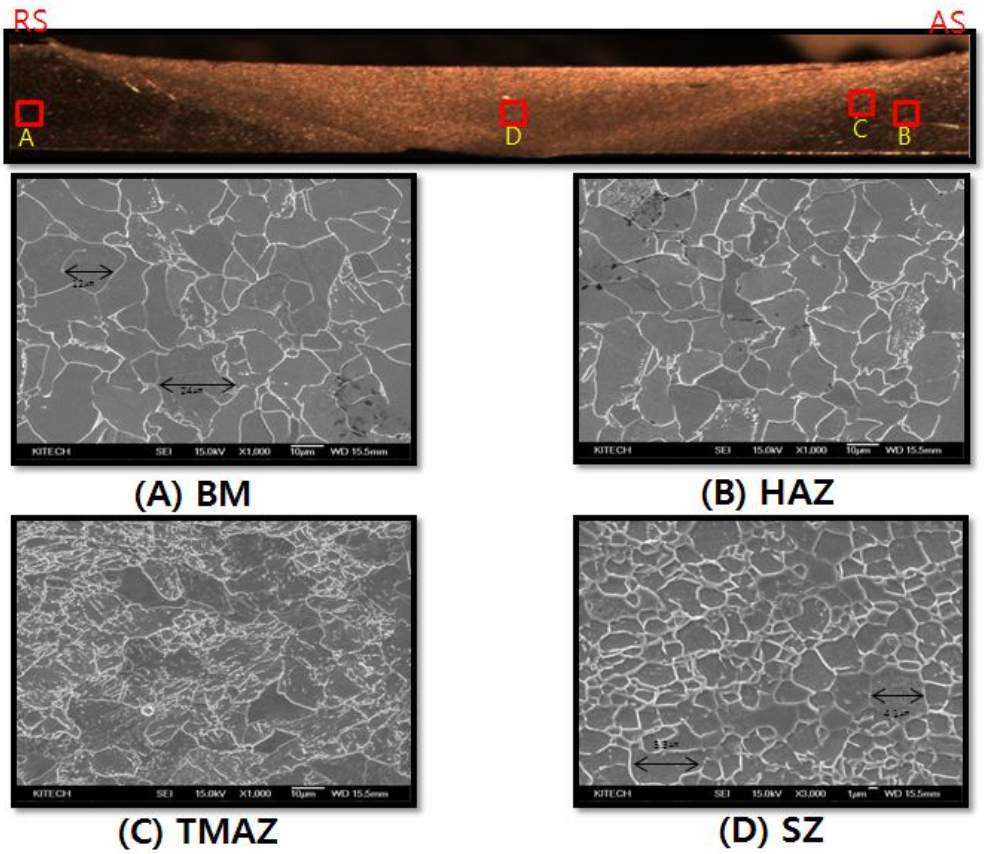


Fig. 37. Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 400RPM and travel speed of 4mm/s

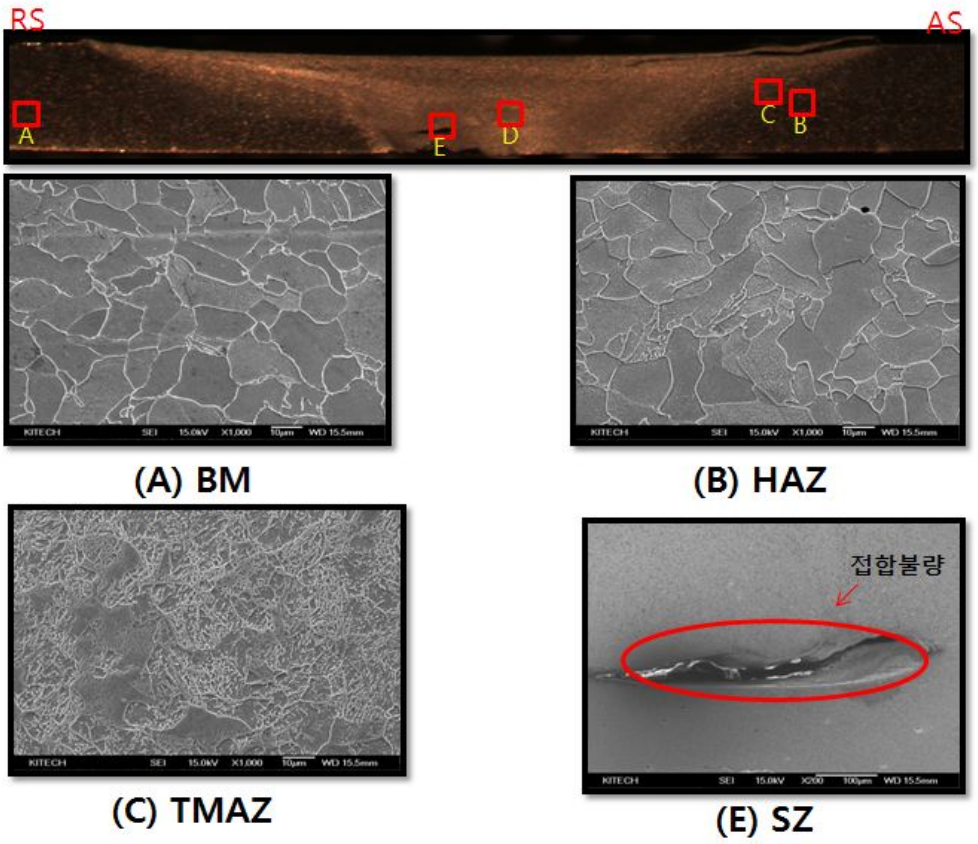


Fig. 38. Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 400RPM and travel speed of 6mm/s

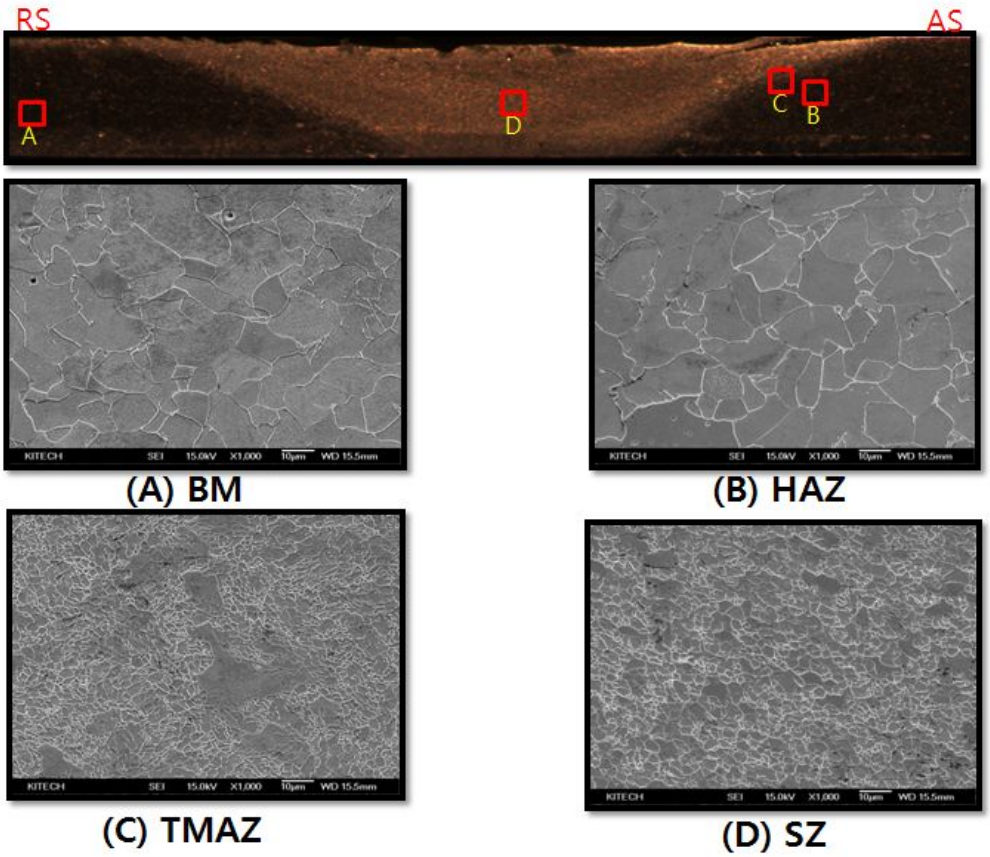


Fig. 39. Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 600RPM and travel speed of 4mm/s

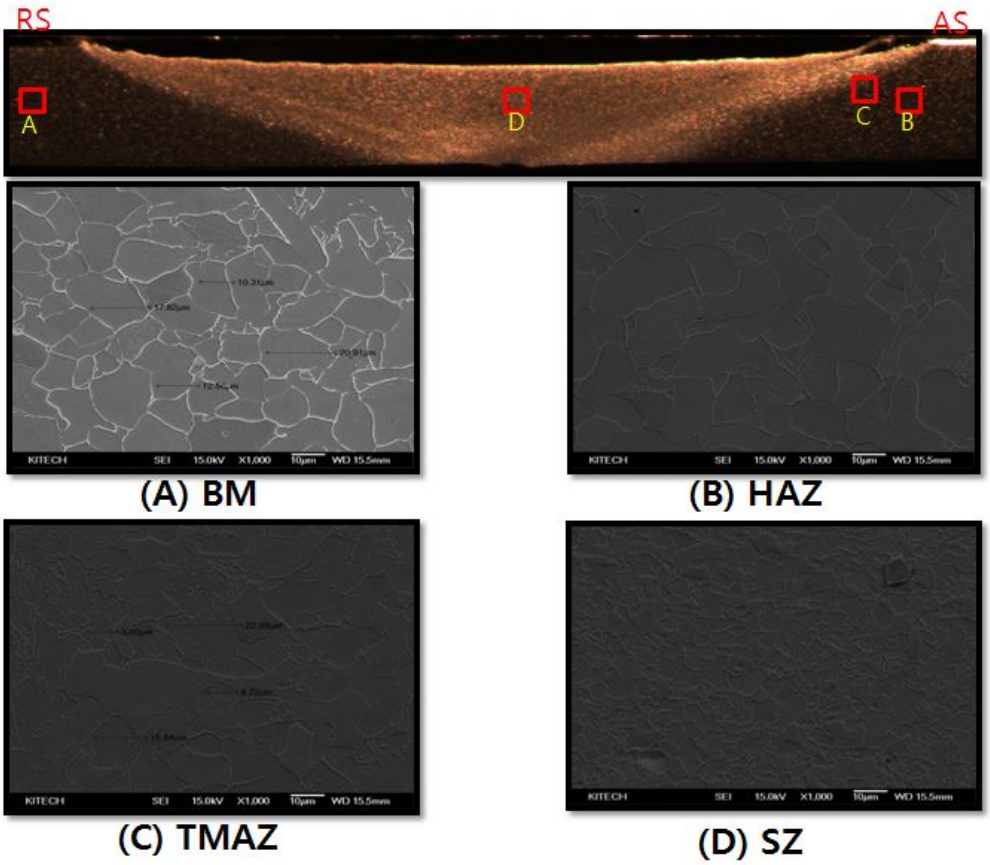


Fig. 40. Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 600RPM and travel speed of 6mm/s

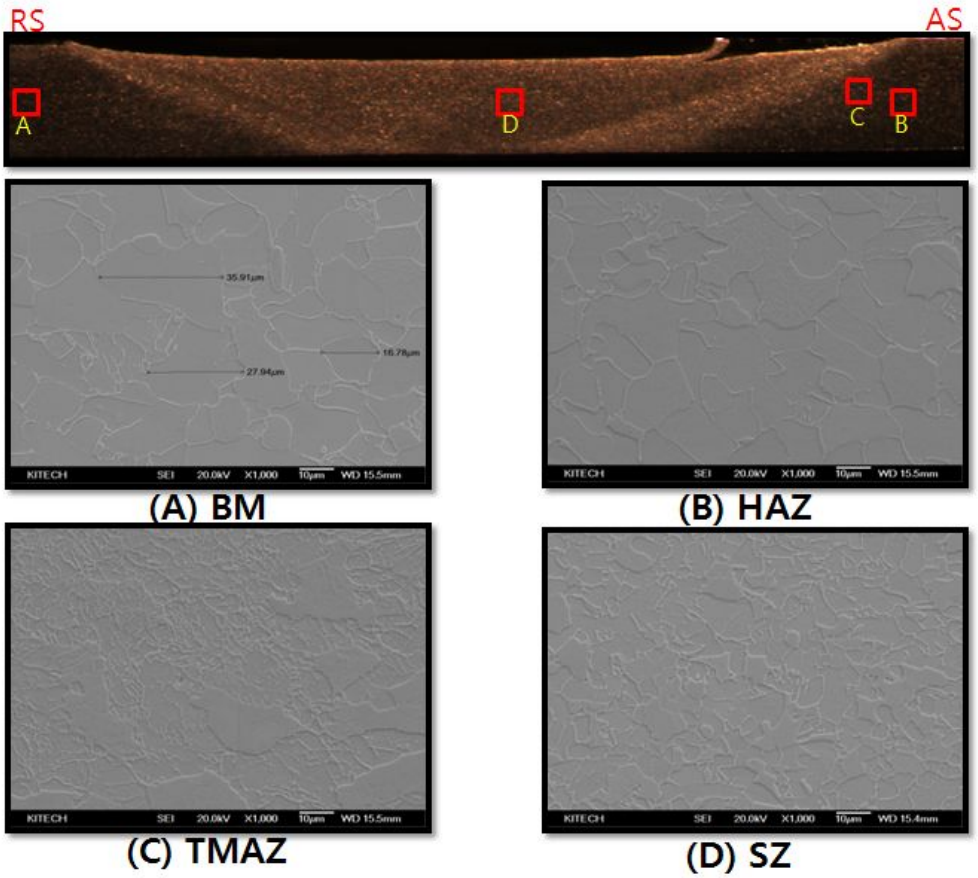


Fig. 41. Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 800RPM and travel speed of 4mm/s

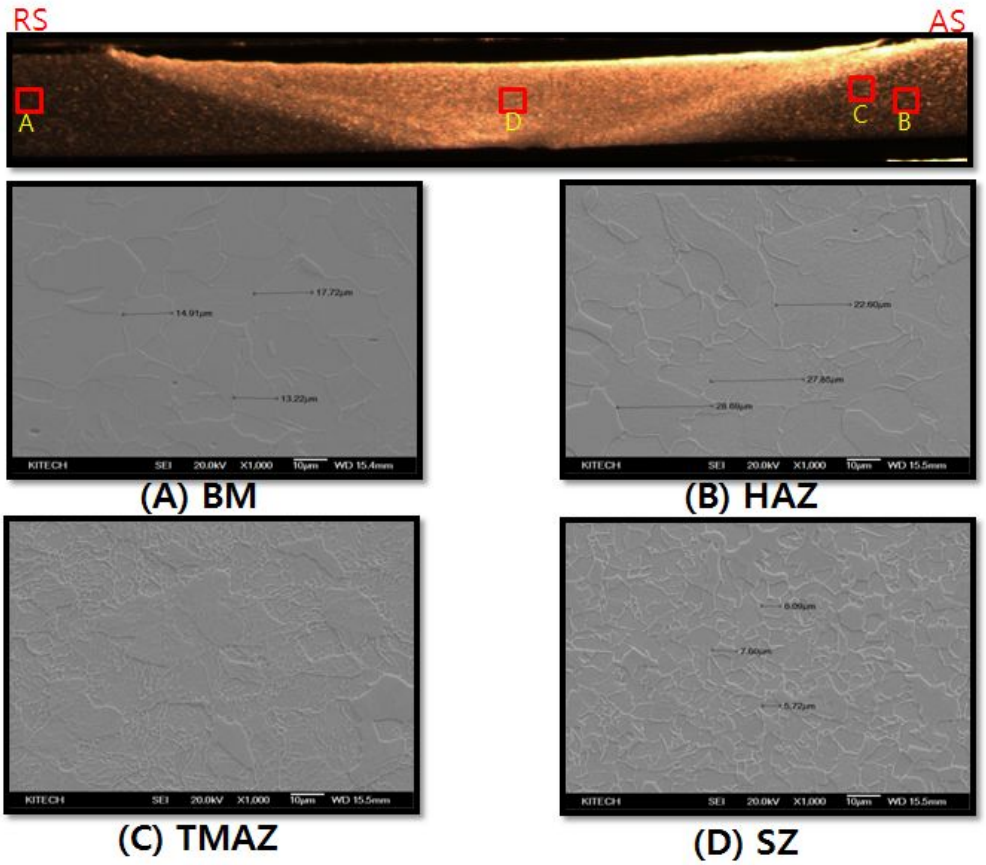


Fig. 42. Microstructure of FSW welded joints at rotation speed of 800RPM and travel speed of 6mm/s

이는 접합부에 미치는 SZ의 이미지와 같이 다른 조건에서의 Grain size의 크기보다 좀더 큰 것으로 관찰된다. 이는 접합 소재의 Grain size가 온도에 따라 마찰열에 발생되는 입열량이 과하여 성장한 것으로 사료된다.

제 5 장

결 론

방전플라즈마 소결법을 이용하여 WC-xwt.%Mo_2C-xwt.%Co 함량에 따라 초경합금을 제조 하였다. 제조된 시편의 상대밀도, 미세조직, 경도 등 기계적 성질을 평가하였고, 제조된 시편을 이용하여 Tool 형상화 하여 연강(SS400) 소재에 접합을 실시 후 인장, 충격, 경도 및 미세조직 등 기계적 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방전플라즈마 소결법를 이용하여 WC-xwt.%Mo_2C-xwt.%Co 함량 변화에 따라 승온속도 100℃/min으로 소결체를 제조 하였다.

   제조된 WC-xwt.%Mo_2C-xwt.%Co 함량에 따라 99% 이상의 상대밀도를 나타내었으며, 또한 제조된 소결체 중 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co의 가장 높은 경도값인 2419 kg/mm^2을 나타내었다.

2. 방전플라즈마 소결법을 이용하여 제조된 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co 소결체는 다른 함량의 소결체에 비해 우수한 기계적 성질을 나타냈으며, FSW Tool 형상으로 가공하였다. 가공 후 소결체의 균일한 물성을 평가하기 위해 소결체 상, 중, 하 부분의 밀도 및 경도, EDAX 측정 결과 평균 약 2330 kg/mm^2의 경도로 측정 되었으며, 소결체 표면을 EDAX 측정 결과 초기 혼합 분말의 WC-2wt.%Mo_2C-1wt.%Co 함량과 유사한 결과 값이 관찰되어 균일한 물성을 같은 FSW Tool용 소결체를 제조할 수 있었다.

3. 최적 공정 조건으로 제조된 소결체를 이용하여 마찰교반 접합 툴로 가공 후 SS400 맞데기 용접을 실시 하였다. 이때 툴 회전속도 600과 800 RPM, 이동속도 4 및 6 mm/sec에서는 건전한 접합부를 얻을 수 있었지만 400 RPM, 6 mm/sec에서는 접합에 필요한 충분한 마찰에 의한 입열량이 발생되

지 않아 접합 불량인 결함이 발생되었다. 이는 회전속도에 비해 이동속도가 빠르게 진행되어 교반활동이 원활히 발생되지 않아 접합이 이루어지지 않는 것으로 판단된다.

4. 온도구배 실험결과 건전한 접합부를 얻기 위해서는 연강(SS400) 기준 230℃정도의 온도에서 원활한 소성교반 활동이 이루어 져야 접합성이 좋은 것으로 판단되며, 툴 회전속도 800 PRM, 이동속도 4 mm/sec에서는 온도구배 실험결과 405℃까지 입열이 발생되는 것을 관찰하였다.

5. 툴 이동속도 조건에 따른 미세조직 관찰 결과 BM에서의 Grain size가 접합부 SZ으로 갈수록 Grain size 미세화된 조직들이 관찰되었으며, 특히 800 RPM에서는 타 조건 SZ의 Grain size보다 크게 나타난 것은 마찰교반 접합 공정시 발생되는 입열량이 높아 Grain size가 성장한 것으로 사료된다.

6. 기존 상용 되어지고 있는 FSW Tool(WC-10wt.%Co)을 연강(SS400)에 접합시 삽입과 동시에 툴이 파손되거나 접합이 이루어 지지 않는 것을 관찰 할 수 있었으며, 본 연구에서 방전플라즈마 소결 공정에 의해 제조된 WC-2wt.%-Mo_2C-1wt.%Co 함량의 FSW Tool은 툴의 파손 및 마모는 거의 없는 것으로 판단되어, 연강(SS400)접합에 유용하게 사용될 것으로 사료된다.

REFERENCES

[1] Yu. V. Milman, S. Luyckx, IT Northrop, Int. J. Ref. Mat. Hard Mater., 17 (1999) 39.

[2] F. B. Pickering, Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Publishers LTD., London (1978) 63.

[3] Z. Fang, J. W. Eason, Int. J. Ref. Mat. Hard Mater., 13 (1995) 297.

[4] S. I. Cha, S. H. Hong, G. H. Ha and B. K. Kim, Int. J. of the Refractory Metals & Hard Materials, 19 (2001) 397.

[5] E. K. Storms, The Refractory Carbides, Academics Press, New york (1967) 146.

[6] Am. Soc. Met., Binary alloy phase diagrams, 1 (1986) 600.

[7] M. Malli et al., Metallographics, 4 (1968) 1.

[8] R. W, Siegel, MRS Bull., October (1990) 60.

[9] H. Gleiter, Nanostruc. Mater., 1 (1992) 1.

[10] H. Gleiter, Adv. Mater., 4 (1992) 474.

[11] H. Gleiter, Progress in Mater. Sci., 33 (1989) 223.

[12] A. P. Alivisatos, MRS Bull., August (1995) 23.

[13] A. R. Yavari, Mater. Trans. JIM, 36 (1995) 228.

[14] A. Kumpmann, B. Gnther, H. D. Kunze : Mater. Sci. Eng., A168 (1993) 165.

[15] J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter, Solid State Comm., 62 (1987) 319.

[16] Z. A. Munir, Am. Ceram. Soc. bull., 67 (1988) 342

[17] P. B. Avakyan, M. D. Nersesyan, A. G. Merzhanov, Am Ceram. Soc. bull., 75 (1996) 50

[18] I. J. Shon, Z. A. Munir, Mater. Sci. Eng., A. 202 (1995) 256

[19] S. B. Bhaduri et al, Scripta Met. Mater., 29 (1993) 342.

[20] H.S. Bang. "Study on The Mechanical Behaviour of Welded part in thick Plate - Three-dimensional Thermal Elasto-Plastic Analysis

Baseon Finite Element Method." Journal of the Korean Welding Society, Vol.10, No.4, pp.37~43, December 1992.

[21] AWS, WELDING HANDBOOK, Vol.1, Eighth Edition, 1987.

[22] AWS, WELDING HANDBOOK, Vol.2, Eighth Edition, 1991.

[23] Bynum, J.E., "Modification to the Hole Drilling Technique of Measuring Residual Stresses for Improved Accuracy and Reproducibility", Journal of Experimental Mechanics, U.S.A., Vol. 21, No. 1, Jan. 1981.

[24] Hidekazu Murakawa, Jianxun Zhang and Hiroyuki Minami, ''FEM Simulation of welding process(ReportIII)", Trans. JWRI, Vol. 28, No.1, pp.41~46, 1999.

[25] L.E.Murr, et al.: Solid-state flow association with the friction stir welding of dissmilar metals, Fluid flow phenomena in metals processing (1999), 31-40

[26] Z. Sun, R. Karppi, "The application of electron beam welding for the joining of dissimilar metals: an overview", Journal of materials processing technology 59 (1996) 257-267

[27] H.S. Bang, G.Y. Han, "The plane-deformation thermal elasto-plastic analysis during welding of plate", The society of naval architects of korea p33~40, Apr.1994

[28] WELDING HANDBOOK, Eighth Edition, Volume 3, MATERIALS AND APPLICATION PART 1, pp.100~110, AMERICAN WELDING SOCIETY

[29] E. G. WEST, THE WELDING OF NON-FERROUS METALS, CHAPMAN & HALL LTD, 1951, pp.129~254.

저작물 이용 허락서

학 과	선박해양공학과	학 번	20117097	과 정	석사
성 명	한글: 윤 희 준 한문 : 尹 喜 準 영문 : Hee-Jun, Youn				
주 소	전북 부안군 하서면 장신리 1149-3				
연락처	E-MAIL : hjswallow@hanmail.net				
논문제목	한글 : 방전플라즈마 소결공법에 의한 고융점 소재용 툴 개발 및 마찰교반접합 기술을 이용한 SS400 접합부 접합성 평가 영어 : Development of Hardmetal Tool by Spark Plasma Sintering and Weldability Evaluation of SS400 Welded Joints by FSW method				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(O) 반대( )

2013 년 2월

저작자 : 윤 희 준 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하