

WC-Cu 電氣接點材의 燒結에 미치는 微量 코발트添加의 영향

權 永 珣

材 料 工 學 科

(1980. 6. 10 접수)

〈要 旨〉

WC-Cu 전기접점재의 소결성과 접점 성질을 向上시키기 위해, 活性燒結法에 의해 微量의 Co를 첨가한 WC-Cu系의 소결거동을 조사하였다.

微量의 Co첨가에 의해 WC-Cu系의 소결에 현저한 영향을 미치며, Co는 液相의 양이 많을 때 액상소결을 촉진시키고, Cu의 量이 30v/0 이상에서는 순수한 WC-Cu系에 비해 큰 수축율을 보여 주었다.

Co를 첨가한 WC-Cu접점재는 통상의 WC-Cu系에 비해 우수한 기계적 성질 및 접점 특성을 보여 주었다.

Influence of Cobalt Addition on the Sintering of WC-Cu Electrical Contact Materials

Young Soon Kwon

Dept. of Materials Science

(Received June 10, 1980)

〈Abstract〉

By the activated sintering method, the sintering behavior of the Co-doped WC-Cu electrical contact materials was investigated with hoping that the improved contact property and sinterability could be obtained.

The addition of cobalt to WC-Cu alloy had a markable effect on the sinterability. Cobalt accelerates the sintering process in the presence of enough liquid phase. The Co-added WC-Cu compacts had shown large shrinkage than the pure WC-Cu compacts, if copper content was over 30v/0.

After infiltration the Co added WC-Cu electrical contact material has shown also better mechanical and electrical properties than the conventional WC-Cu alloy.

I. 緒 論

WC기저의 電氣接點은 다른 내화금속系의 전기접점에 비해 負荷能이 크며 특히 내마모성이 크다. 代表的인 것으로는 WC-Ag系, WC-Cu系가 있으며 일반적으로 30~50w/0 Ag나 Cu를 갖는 전기접점재가 사용되고 있다.⁽¹⁾

WC는 W과 같이 Cu와 전혀 용해도를 갖지 않는 非固溶系이므로 WC-Cu系의 소결거동은 W-Cu와 유사한 양상을 띠고 있다. WC에 대한 Cu의 wettability는 Norton⁽²⁾ 등이 보고한 바에 의하면 水素

분위기, 1300°C에서 20°의 접착각(wetting angle)로서 대체로 양호한 것으로 보고되고 있다. 그러나 이러한 WC-Cu系의 소결현상에 대해서는 연구가 그리 활발하지 않은 실정이다. Nelson⁽³⁾ 등의 보고에 의하면 WC-Cu系의 조밀화는 소결초기에 용융 Cu상의 액상유동에 의한 것이며, 특히 WC-Cu系에 미량의 cobalt를 첨가한 경우, 조밀화가 촉진되었음을 보고하였다.

미량의 Co가 WC 및 W의 소결활성제로 작용한다는 점은 이미 여러연구자에 의해 확인되었으며 WC-Cu系에서의 Co의 기능 역시 활성제로 작용함이 확인되었다. 따라서 WC-Cu系 전기접점 제작시, 미

량의 Co 첨가는 金屬學의 特性뿐만 아니라 電氣的, 機械的 特性을 어느정도 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

本 研究에서는 少量의 Co를 포함하는 WC-Cu系 電氣接觸材의 소결거동을 조사하였으며, 아울러 接觸材의 경도 및 接觸계에 따른 接觸저항의 변화 등을 조사하였다. 또한 比較를 위해 Co를 첨가하지 않은 WC-Cu系에 대해서도 조사하였다.

II. 實驗 方法

本 實驗에 사용된 WC粉末은 평균입도(FSSS) 5.02 μ m을 갖는 不規則 形狀의 大粒중核 제품이며, Cu분말은 -325mesh size를 갖는 日産 純해동 분말이었다. Co의 첨가는 cobalt염을 이용하여 용액 方法에 의해 첨가한 후 건조 轉원처리를 거쳐 WC에 Co가 가장 이상적으로 混入되도록 하였다.

결정시료의 제작은 WC분말에 1v/0의 cobalt를 첨가한 WC-Co 분말과 20v/0에 해당하는 Cu분말의 혼합을 WC-Co 조경 ball을 사용하여 3시간 dry ball milling시켰다. 이 분말들은 직경 11.74mm ϕ 의 조경 die를 사용하여 2ton/cm²의 압력으로 4.5~5mm 두께의 성형체를 만들었다. 이체의 성형체 밀도는 소결과 용침시의 수축을 고려하여 성형壓을 조정하였다.

예비소결은 1150°C의 溫度에서 精화조를 거친 水素분위기에서 30분간 행했다. 용침은 예비소결체 위에 피상시편의 30v/0에 해당하는 Cu덩어리를 놓고 1150°C에서 水素분위기에서 90분간 행했다.

燒結은 1100~1200°C의 溫度범위에서 5~180분간 행했으며 Cu의 체적분율을 20~50v/0에 따른 체수축율을 측정하였으며 소결에 따른 시료의 치수변화는 micrometer를 이용하였다.

소결진행에 따른 소결체의 조직은 금속현미경을 이용하여 관찰하였으며, 相分析을 위해 X-ray diffraction pattern을 조사하였다.

결정시편의 경도는 Rockwell B scale로 조사하였고, 接觸계에 따른 接觸저항의 변화는 Wheatston bridge를 利用하여 측정하였으며 결정전기 회로는 Fig.1과 같으며, 接觸시험 조건은 通電류(通電流): 30A, 通電壓: 220V, 接觸력: 600gr 중, 開離力: 200gr중, 接觸 speed: 1.4cm/sec이었다. 接觸저항의 측정은 接觸빈도 1000회를 간격으로 측정

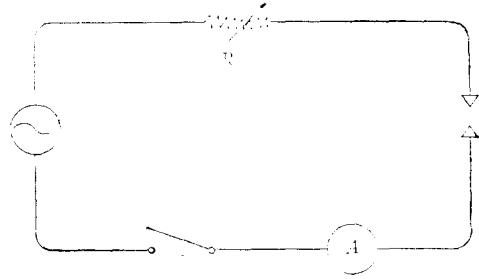


Fig.1 Experimental circuit for the measurement of the contact resistance

하였으며 約 10,000회까지 측정하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 燒結舉動

Fig.2는 20v/0 및 50v/0 Cu를 갖는 WC-Cu系의 1150°C에서 소결시간에 대한 체적수축율의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 모든 시료에서 소결 초기에 급격한 수축을 나타내었으며, 액상량이 많은 50v/0 Cu의 경우 20v/0 Cu의 경우보다 큰 체적 수축율을 보였다. 또한 두경우에서 모두 少量의 Cobalt를 첨가한 경우가 높은 체적수축율을 나타내었다.

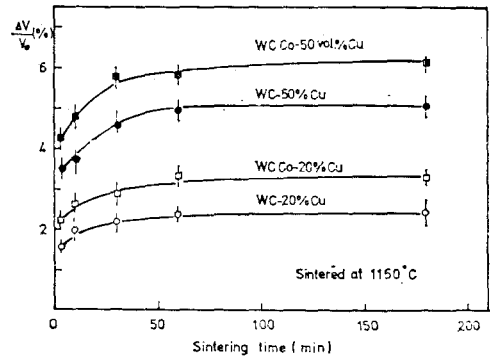
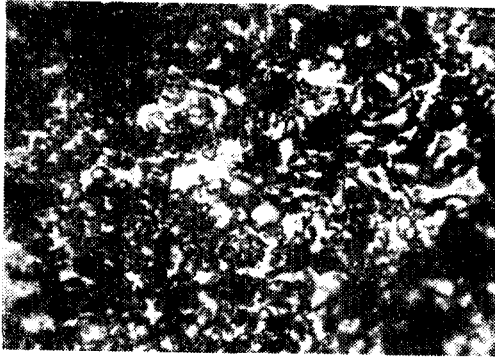
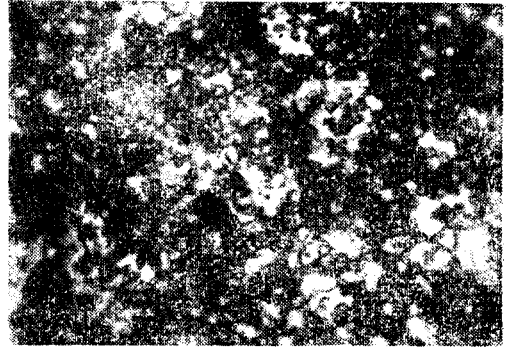


Fig.2 Volume shrinkage vs. sintering time at 1150°C for the cobalt doped and undoped WC-Cu compacts.

Fig.3은 50v/0 Cu를 갖는 시편에 대해 1150°C, 2분간 소결시킨 현미경 조직이다. 조직 사진에서 보는 바와 같이 Co를 첨가한 시편이나 첨가하지 않은



(a) WC-50v/0Cu



(b) (WC-1v/0 Co)-50v/0 Cu

Fig. 3 Microstructure of Co-doped and undoped WC-50v/0 Cu compacts sintered at 1150°C for 2 min. (1500x)

시편의 조직의 차이는 없는 것으로 나타났다. 다만 WC의 粒子가 2 μ m 정도의 크기를 보여 주고 있는데 이는 ball milling時에 분쇄 효과에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 20v/0 Cu를 갖는 WC-Cu, (WC-Co)-Cu系에 대해 1100°C, 1150°C, 1200°C의 각 소결온도, 소결시간에 따른 체적수축을 변화할 비교한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결온도가 증가함에 따라 전체적으로 수축율은 증가하고 있으며, 특히 cobalt 첨가의 경우 체적 수축율의 증가는 온도의 증가에 따라 더 큰것으로 나타나고 있다. 50v/0 Cu의 경우에서도 同一한 결과를 보여 주었다.

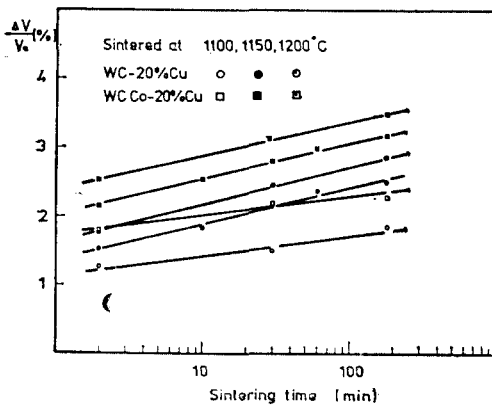


Fig. 4 Volume shrinkage vs. sintering time and temperature for the Co-doped and undoped WC-20v/0 Cu compacts.

Fig. 5는 Cu액상량에 따른 收縮거동을 보여주는

것으로, 소결초기(2min.) 및 소결말기(180min.)에서 Cu액상에 따른 體收縮率의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu 40v/0에서 체수축율의 큰 증가가 나타나며 Cu액상에 따른 체수축율은 全體的으로 포물선형 곡선을 보여주고 있다. 이것은 WC-Cu系에서 조밀화가 Cu液相의 증가에 따라 포물선형으로 증가하며 本實驗의 40v/0 Cu에서 큰 변화는 Nelson 등⁽³⁾의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 미량의 Co첨가의 액상량이 많을수록 현저하게 나타나고 있다.

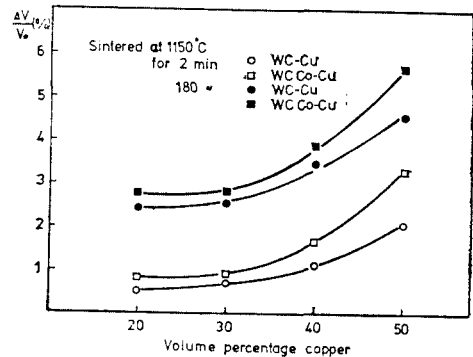


Fig. 5 Volume shrinkage vs. Cu-contents for the Co-doped and undoped WC-Cu compacts at 1150°C

이상의 소결거동에 관한 실험結果에서 미량의 (1v/0) Co는 WC-Cu系에서 수축을 촉진시키고 있음이 확인되었으며, 이러한 미량의 cobalt가 WC-

Cu系 相密化에 기여하는 것은 일반적으로 Co를 통해 물질수송이 向上되는 점에 비롯된다고 보고되고 있으나 아직 확인된 연구는 없었다. Meredith 등⁽⁴⁾이 WC-1v/0系에서 보고한 바에 의하면 Co내에 WC의 용해도가 존재함으로써, WC와 Co 계면에서 W와 C의 상호유통이 일어나며 결국 원자확산이 크게 증가하여 조밀화에 크게 기여한다고 하였다. WC-Cu系에서는 Nelson⁽³⁾ 등의 보고에서처럼 아직 확인된 제시는 없다. 그러나 최근 Takatsu⁽⁵⁾의 연구 결과를 토대로 하면 WC-Co-Cu系에서 Co가 WC-Cu系의 계면에서 物質 수송을 촉진시킬 수 있는 가능성을 충분히 추출할 수 있다. 즉 Co는 WC층 계면에 존재하여 C의 확산을 크게 촉진시켜 결과적으로 WC粒子的 형성에 크게 기여한다고 할 수 있다. 또한 이러한 현상은 본저자⁽⁶⁾의 WC-W-Co系에서의 WC-W 계면에서의 反應에 기여하는 Co의 기능과 잘 일치하고 있다.

이상의 관점으로 부터 (WC-Co)-Cu系에서 수축거동의 촉진현상이 Meredith, Nelson의 보고와 같이 WC-Co의 계면反應의 결과라고 한다면 本實驗에서도 WC-Co의 계면반응으로 인해 수축거동이 촉진되었을 것이며 결국 계면反應 生成物이 형성되었을 것으로 생각할 수 있다. 따라서 本實驗에서는 Co

의 체적분율을 높여 4v/0 Co를 갖는 成形體를 1150°C에서 소결후 조직관찰 및 X-線회절 시험을 통해 界面상태를 분석해 보았다. Fig. 6은 (WC-4v/0Co)-20v/0 Cu 成形체를 1150°C, 30분간 소결시킨 조직사진이다. 사진에서 보는 바와같이 WC粒子 주위에 부분적으로 불분명한 층이 관찰되고 있다. 이에 대한 X-線회절 시험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와같이 WC, Co, Cu相의

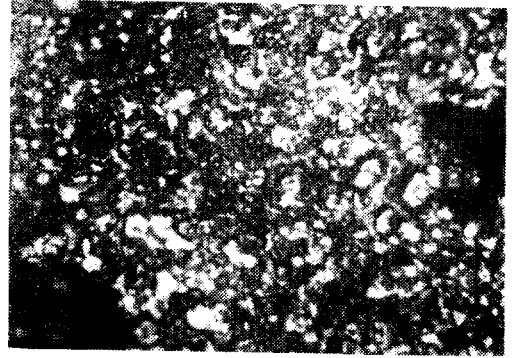


Fig. 6 Microstructure of (WC-4v/0)-20v/0 Cu compact sintered at 1150°C for 30min. (1500x)

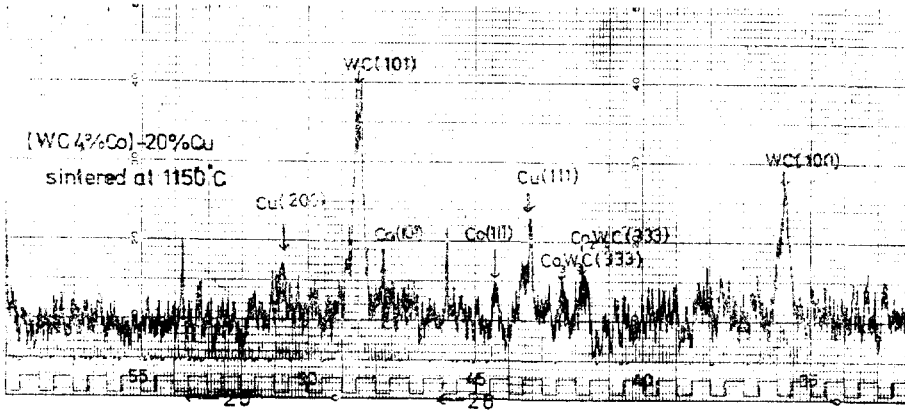


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the same specimen as figure 6.

peak 이외에도 Co, W, C로 형성된 복합탄화물 상을 확인할 수 있었다.

이상의 조직사진 및 X-선회절에서 확인된 결과와 전술한 수축거동과 비교하면 미량의 Co에 의해 WC-Co의 계면반응, 즉 Co내에서 物質수송의 촉진

에 기인한 수축현상의 촉진되어 지는 것이라 생각된다. 그러나 WC-Cu系의 소결거동이 지배되는 기구는 서로 비고용系의 液相燒結이라는 점을 감안할 때 소결초기의 액상유통에 의한 粒子재배열 과정이 주된 기구이며, Co첨가 효과는 WC-Cu系 소결시

粒子的 재배열과정을 촉진시킴으로써 수축율을 증가시키는 것이라 생각할 수 있다. 이와같은 현상은 Petzow⁽⁷⁾ 등의 결과와 비교해 보면, 즉 액상과 固相 粒子間的의 용해도가 커짐에 따라 固相粒子的 skeleton이 파괴되어 粒子的 재배열이 촉진된다는 결과와 잘 일치한다.

2. 電氣接點材의 諸性質

Fig. 8은 예비소결, 용침법에 의해 WC-30v/0 Cu 전기접점재의 소결밀도에 따른 경도값을 보여 주고 있다. 本實驗의 접점 시편의 密度는 이론밀도의 96% 이상을 나타내어(평균 98%) WC-Cu系와 같이 열팽창 계수의 차가 큰 系에서는 매우 높은 밀도치이다. (열팽창 계수의 차가 큰 系의 액상소결후의 밀도는 액상의 응고수축 및 열팽창 계수차에 의한 氣孔등으로 인해 2v/0의 기공이 존재함) Fig. 8에 나타난 바와같이 시편의 경도는 소결밀도에 따라 증가하며, 특히 Co첨가의 경우 전체적으로 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 경도값은 소결거동에서 나타난 수축율 증가가 큰 要因이며 더욱 WC粒子和

Co의 反應에서 형성된 복합탄화물의 형성 역시 원인으로 생각된다.

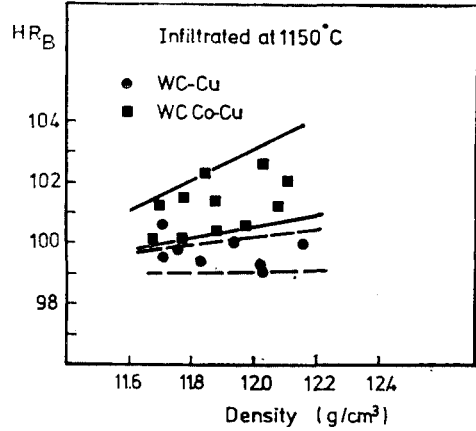


Fig. 8 Hardness vs. sintered density of the Co-doped and undoped WC-30v/0 Cu compact after infiltration at 1150°C for 90min.

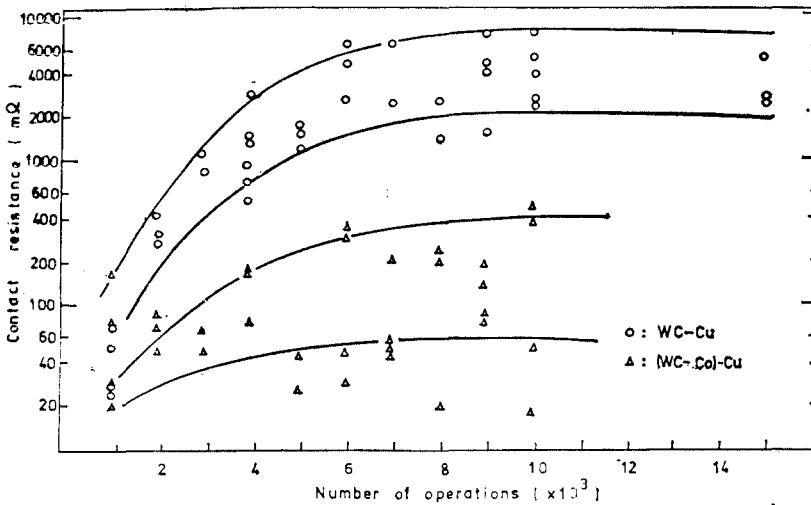


Fig. 9 Contact resistance vs. number of operations for the same specimens of the figure 8.

Fig. 9는 접촉개폐(220V, 30A 통전류)에 따른 접촉저항의 변화를 나타내고 있다. 全體적으로 Co첨가의 시료에서 훨씬 낮은 접촉저항을 보여 주고 있다. 이것은 Co첨가에 의한 WC-Co系의 界面反應으로 인해 안정한 복합탄화물의 形成에 기인되어지는 것으로 생각된다.

IV. 結 論

1) 微量의 Co첨가로 WC-Cu系의 수축거동이 촉진되며, 이는 Co첨가로 인해 WC-Co界面의 안정한 복합탄화물의 형성으로 인한 粒子的 再配置가 촉진

되어지기 때문이다.

미량의 Co첨가로 인해 WC-Cu系 전기접점材의 접점 성질이 개선되며, 통상의 WC-Cu系에 비해 큰 경도 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Metals Handbook, vol.1, 8th edition (ASM, 1961)
2. W.Norton, et al., J. Amer. Ceramic Society 50 (1967) 49
3. R.J.Nelson, D.R. Milner, Powder Metallurgy, 15 (1972) 347
4. B. Meredith, D.R. Milner, ibid. 1 (1976) 38
5. S. Takatsu, 日本金屬學會誌 43 (1979) 286
6. 權永珣, 元明鎢, 文仁炯, 대한금속학회지 16 (1978) 15
7. W.J.Huppman, G.Petzow, 5th Int. Powder Metallurgy Conference (Z. Metallkunde, 67 (1976) 51