

분쇄된 초경합금 분말의 산화에 미치는 진공열처리 효과

김소나 · 박종구 · 이덕열*

한국과학기술연구원 세라믹공정센터, *고려대학교 재료금속공학부

Effect of vacuum annealing on an oxidation of milled WC-Co powder

Sona Kim, Jong-Ku Park, and Dokyol Lee*

Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

*Division of Material Engineering, Korea University, Seoul 135-701

(Received Feb. 24, 1996)

ABSTRACT The effect of vacuum annealing on the oxidation behavior of milled WC-15%Co powder mixture has been studied. A cobalt component in the milled powder mixture was oxidized preferentially above 175°C in air. The specimens showed a steady increase in weight at 175°C but did constant weight followed by rapid increase in specimen weight at the beginning above 200°C. Oxidation of the milled powder mixture was significantly suppressed by vacuum annealing at 300°C for 10 h. Suppression of oxidation by vacuum annealing and different oxidation behaviors of the milled powder mixture between 175°C and 200°C, were attributed to removal of strain energy stored in the cobalt powder during vacuum annealing or oxidation treatment above 200°C. The role of stored strain energy on oxidation of milled WC-15%Co powder mixture was proved by X-ray diffraction method and differential thermal analysis.

1. 서 론

초경합금은 코발트(Co) 기지내에 탄화텨스텐(WC) 입자들이 분산되어 있는 전형적인 복합재료중의 하나이다. 초경합금의 물성은 Co 기지의 양, WC 입자의 분산 정도(균일도), 탄화물입자의 평균크기 및 크기분포, 합금내 탄소(C) 함량에 의해서 결정된다.^{1,2)} Co 기지내에 WC 입자를 균일하게 분포시키기 위해 WC와 Co의 분말을 혼합하여 액상이 출현하는 온도 이상에서 소결하는 액상소결법이 이용된다.

초경합금의 제조공정이 다른 분말합금 공정과 다른 점은 혼합분말의 분쇄공정(milling process)이 필요하다는 점이다. 분쇄공정은 각 분말의 균일한 혼합을 유도하고 응집된 분말입자의 파쇄(deagglomeration), 굵은 분말입자의 미세화에 필수적인 공정이다. 따라서 분쇄공정을 거치지 않고는 균일한 미세조직을 갖는 초경합금의 제조는 곤란하다. 그러나 분쇄공정이 초경합금 제조에서 필수적인 공정이라는 하지만 항상

도움만을 주는 것은 아니다. 초경합금의 분쇄공정에서 생길 수 있는 문제점을 요약하면 다음과 같다.³⁾ 첫째는 불순물의 혼입이다. 분쇄시 통(milling jar)의 내벽이나 구(ball)가 마모되면서 깎여나온 성분이 초경합금내로 혼입될 수 있다. 분쇄시의 불순물 혼입이나 충격량을 고려하여 주로 초경합금제 구를 사용하므로 주로 분쇄시 사용하는 통의 내벽으로부터의 불순물 혼입이 문제가 된다. 둘째는 분쇄시 발생하는 분말의 산화나 산소성분의 증가이다. 이러한 문제를 제거하기 위하여 습식으로 분쇄를 하기 때문에 직접적인 산화량은 많지 않지만 분말내 산소함량이 증가하는 문제를 완전히 피할 수는 없다. 분말내 증가된 산소량은 소결시 탄소성분의 감소요인이 된다. 셋째는 분쇄 후 분말입자내에 남아있는 변형에너지(residual strain energy)의 문제이다. 분쇄는 기계적인 에너지에 의해 분말이 파쇄되는 과정이므로 분쇄 후 높은 변형에너지(strain energy)가 분말내에 잔류할 수 있고 이는 분말의 활성을 높여 분말의 보관시 산화를 일으키는 문제

를 유발할 수 있다. 통상적인 초경합금 제조공정에서는 분쇄된 분말을 성형하여 진공중에서 소결하므로 분쇄된 분말내에 잔류하는 변형에너지는 큰 문제가 되지 않았다. 소결시 가열하는 동안에 변형에너지가 소멸(recovery)되기 때문이다.

최근 기계가공을 줄이고 복잡한 형상의 초경합금 부품을 직접 제조하기 위하여 초경합금 제조공정에 사출성형공정(injection molding process)을 도입하면서 분말내에 잔류하는 변형에너지의 문제가 중요하게 되었다.^{5,7)} 왜냐하면 사출성형공정에서 기본적으로 필요한 고분자 결합제와의 혼합 및 혼합분말의 사출, 고분자 결합제의 제거(탈지)를 위해서는 초경합금 분말이 100~200°C 범위의 온도에서 장시간 대기중에 노출될 수 밖에 없기 때문이다. 특히 Co 함량이 적은 초경합금 분말의 사출성형체는 단순혼합에 의해 완전히 치밀화시킬 수 없어서 반드시 분쇄공정을 거칠 수 밖에 없기 때문에 사출성형중 변형에너지에 의한 분말의 산화문제가 중요하게 되었다.

본 연구에서는 분쇄된 초경합금 분말의 저온에서의 산화방지 방안을 마련하기 위하여 WC-15%Co 초경합금 분말의 산화에 미치는 진공열처리(vacuum annealing)의 영향을 조사하였다. 일반적인 분쇄공정에 의해 제조된 초경합금 분말 및 이를 진공열처리한 분말을 대기중 여러 온도에서 산화거동을 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 WC, Co 분말의 평균크기는 각각

약 3.0 μm , 1.5 μm 이었다. 혼합분말의 평균조성은 무게비로 WC-15%Co이었다. 분말의 총중량이 200 g이 되도록 각 분말을 칭량하여 잘 섞은 다음 직경 7 mm인 초경합금 구와 함께 내벽이 초경합금인 통(milling jar)속에 장입하였다. 분말이 장입된 통에 아세톤을 첨가하여 슬러리(slurry)가 되게 하였다. 분말의 슬러리가 들어있는 통을 72 시간 동안 회전시켜 분쇄를 행하였다. 분쇄가 끝난 분말의 슬러리는 진공 오븐에서 건조시켰다. 건조된 분말의 덩어리를 파쇄하여 100 메쉬(mesh)의 체를 통과시키면서 과립화(granulation)하였다. 과립화된 분말은 그대로 산화시험에 사용하거나 진공중 300°C에서 10 시간 동안 열처리한 후 산화시험에 사용하였다. 분말 2.5 g을 직경 12 mm 원통형 금형에 넣고 150 MPa의 압력으로 성형하였다.

분말성형체를 백금선에 매달린 알루미늄 도가니에 넣어 일정온도로 유지된 수직관상로에 장입하였다. 백금선을 저울에 연결하여 유지시간에 따른 시편의 무게변화를 측정(thermogravimetric measurement)하였다. 산화온도는 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C로 변화시켰으며 각 온도에서의 산화처리시간은 1 시간 내지 10 시간이었다. 산화분위기는 대기중이었다.

분쇄된 분말(as-milled powder), 진공열처리한 분말, 산화시험을 거친 분말에서의 변화를 X-선 회절분석법(XRD(X-ray diffraction method))을 써서 조사하였다. 산화처리중 분말의 변화를 조사하기 위하여 분쇄된 분말, 진공열처리한 분말을 대기중 175°C,

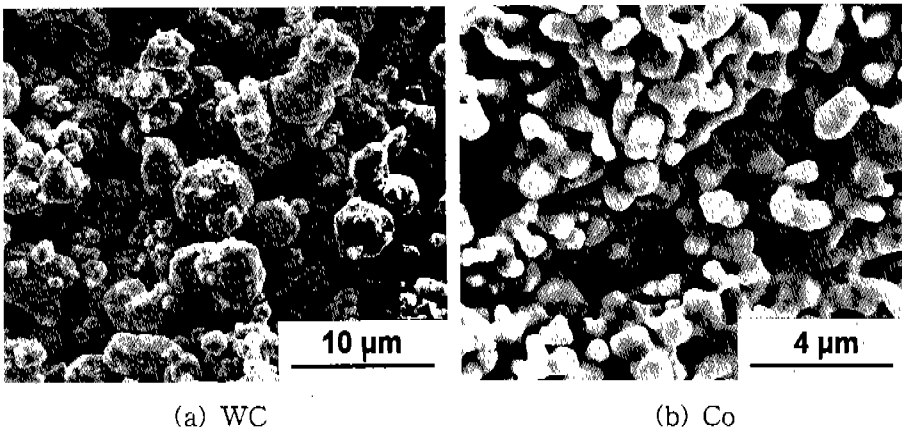


Fig. 1. Morphologies of as-received WC and Co powders.

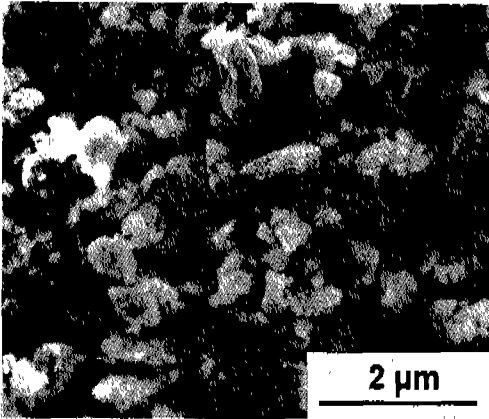


Fig. 2. Particle shape of WC-15%Co powder mixture milled for 72 h.

200°C에서 각각 25 분 동안 산화시킨 다음 XRD 및 열분석(DTA(differential thermal analysis))하였다. 원료분말(WC, Co) 및 각 단계에서의 분말들은 주사전 자현미경(scanning electron microscope)을 써서 형상 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 토론

그림1은 실험에 사용된 WC 및 Co 분말의 주사전 자현미경 사진이다. WC 분말은 외관상 둥근 모양을 하고 있었으며 여러 개의 작은 입자들이 응집되어 하나의 덩어리(agglomerate)를 형성하고 있었다. Co 분말은 둥글고 길쭉한 모양을 하고 있었으며 입자들이 길게 연결된 모양을 하고 있었다. 그림2는 72 시간 동안 분쇄된 초경합금 분말의 주사전자현미경 사진이다. 약 3 μm 크기이던 WC 분말이 72 시간 동안 분쇄되는 동안에 1.0 μm 이하의 크기로 미세하게 되었음을 알 수 있다. 둥근 모양이던 WC 입자가 파쇄되어 각진 모양이 되었으며 WC 입자보다는 Co 분말이 더욱 미세화되었다.

그림3은 각 산화처리온도에서의 유지시간에 따른 성형체의 무게변화를 나타낸 그래프이다. 산화시험 전 성형체의 무게는 모두 2.5 g으로 동일하게 하였다. 분쇄된 분말의 성형체('m'으로 표시된 곡선)는 150°C에서 유지시간이 경과하여도 무게의 변화를 나타내지 않았다. 그러나 175°C에서는 시험초기부터 단조증가를 나타내었으며 200°C에서는 초기 약 10 분 동안에 빠른 무게증가를 나타낸 후 약 30 분까지

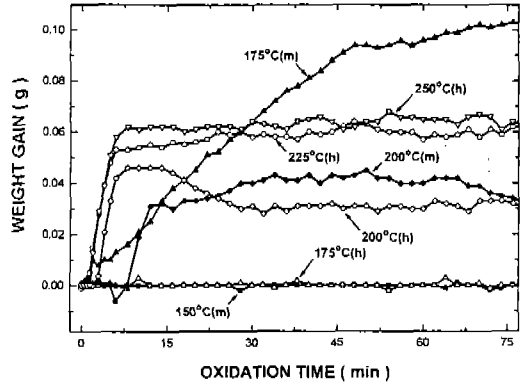


Fig. 3. Variations of weight gain with exposure time to air at various temperatures(specimen weight 2.5 g). (The 'm' and 'h' mean the milled powder and the heat-treated powder in vacuum at 300°C for 10 h, respectively.)

서서히 증가하다가 그 이후에는 더 이상의 무게증가를 나타내지 않았다. 진공열처리한 분말의 성형체(h로 표시된 곡선)는 175°C에서도 무게변화를 나타내지 않았다. 200 250°C의 온도범위에서는 초기 약 5 분 동안에 빠른 무게증가를 나타낸 다음 그 이후에는 거의 무게가 달라지지 않았다. 한편 원료분말을 같은 조성으로 단순혼합한 경우에는 200°C에서도 무게증가를 나타내지 않았다(이때의 산화곡선은 150°C(m) 및 175°C(h)와 완전히 일치하였으므로 중복을 피하기 위해 그림3에는 나타내지 않았슴).

분쇄된 분말을 175°C에서 75 분간 산화처리하는 동안에 증가한 무게는 전체 시편무게의 약 4%에 해당한다. Co가 산화되어 CoO만을 형성한다고 하면(실제로 CoO만이 점출됨) 이때의 무게증가량은 WC-15%Co 중의 Co 성분이 모두 산화되어 CoO를 형성한 것에 해당한다. 실제로 그림3에서 약 45 분까지는 시편의 무게가 단조증가를 보이다가 그 이후에는 거의 변하지 않았는데 이는 더 이상 산화될 Co 성분이 없기 때문이다. 금속상의 Co는 대기중 혹은 산소 분위기중 300°C로부터 900°C 온도범위에서 바깥에 Co₃O₄, 내부에 CoO의 이중산화막을 형성하는 것으로 알려져 있으며 300°C 이하의 온도에서 Co₂O₃의 산화막을 형성할 수도 있는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 분쇄된 분말중의 Co 분말은 미세한 분말 상태인 동시에 분쇄후 분말내에 잔류하는 변형에너지를 갖고 있기 때문에 175°C 이상의 온도에서 산화될 수 있다. 실제로 단순혼합한 같은 조성의 분말이 200°C에서

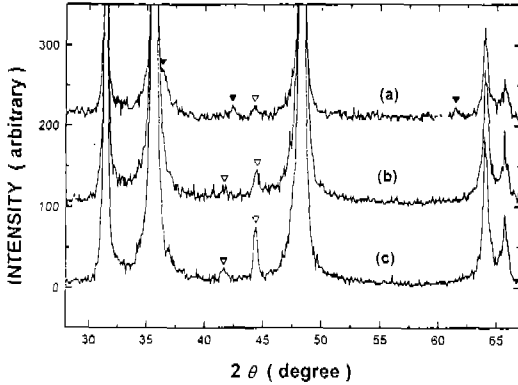


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of WC-15%Co powders: (a) oxidized at 200°C for 10 h without heat-treatment, (b) as-milled, and (c) heat-treated in vacuum at 300°C for 10 h(▼; CoO, ▽; Co).

거의 산화되지 않는 것은 이러한 분쇄의 효과를 간접적으로 나타내주는 것이다.

그림4는 200°C에서 10 시간 동안 산화시킨 분말(a), 분쇄된 분말(b), 300°C에서 10 시간 동안 진공열처리된 분말(c)의 XRD 곡선을 나타낸 것이다. 분쇄된 분말(b)에서는 WC와 Co만이 검출되었으며 Co 회절곡선(▽ 표시)의 강도값이 낮았다. 진공열처리된 분말은 증가된 Co 회절곡선의 강도값을 나타내었다. 이는 분쇄된 초경합금 분말중 Co 분말내에 잔류하던 변형에너지가 진공열처리에 제거되었기 때문으로 생각된다. WC의 회절곡선이 달라지는 것은 XRD 분석에서 확인할 수 없었다. 이러한 결과는 초경합금 분말의 분쇄중에 주로 영향을 받는 것은 상대적으로 취성이 낮은 Co이며 취성이 강한 WC는 기계적인 충격에 의해 단순히 파쇄되기만 한다는 것을 나타내는 것이다. 분쇄된 분말을 200°C에서 10 시간 동안 산화시켰을 때는 잔류하는 약간의 Co와 함께 CoO(▼ 표시)가 검출되는 반면에 텅스텐의 산화물은 나타나지 않았다. 분쇄의 영향을 많이 받았던 Co가 주로 산화됨을 알 수 있었다.

분말의 산화에 미치는 진공열처리의 효과

그림3에서 분쇄된 분말과 진공열처리된 분말이 크게 다른 산화거동을 나타낸 온도는 175°C였다. 진공열처리된 분말(h'로 표시된 곡선)에서는 거의 무게변화가 없었으나 분쇄된 분말(m'으로 표시된 곡선)은 연속적인 무게증가를 나타내었다. 분쇄된 분말은

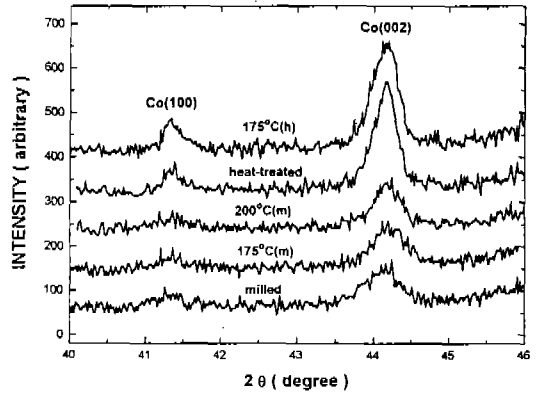


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of WC-15%Co powders : milled(milled) and subsequently oxidized at 175°C or 200°C for 25 min(175°C(m) and 200°C(m)), and annealed in vacuum at 300°C for 10 h(heat-treated) and subsequently oxidized at 175°C for 25 min (175°C(h)).

175°C에서만 연속적인 무게증가가 나타내었을 뿐 200°C 이상의 온도에서는 초기에 급격한 무게증가를 나타낸 다음 더 이상의 무게증가를 나타내지 않았다. 분쇄된 분말의 이러한 산화거동은 진공열처리에 따른 Co 분말내에 잔류하는 변형에너지의 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다.

분쇄된 초경합금 분말이 산화될 때 Co 분말의 산화와 동시에 분말내에 잔류하던 변형에너지가 제거되는 과정이 진행될 수 있다. 이 경우 산화시간이 경과함에 따라 분쇄된 분말의 산화거동이 점차 진공열처리된 분말을 산화시키는 것과 같은 과정에 접근하게 될 것이다. 그림3에서 산화시작 10 분 후에는 175°C(m)에서의 무게증가량이 200°C(m)에서의 무게증가량보다 오히려 더 컸으며, 약 30 분 이후에는 250°C에서 산화시킨 경우보다도 무게증가량이 더 컸다. 이러한 결과는 분쇄된 분말이 175°C와 200°C에서 서로 다른 과정을 밟는다는 것을 의미한다. 175°C에서는 분쇄시에 분말에 유입된 변형에너지는 감소하지 않고 단순히 산화반응만 진행되기 때문에 잔류하는 변형에너지의 영향으로 빠른 산화반응이 계속된다는 것을 의미한다. 따라서 175°C에서는 산화반응이 느리기는 하지만 지속되므로 10 분 후에는 오히려 변형에너지가 감소하는 200°C에서의 산화량보다 많게 된다.

그림5는 분쇄된 분말(milled'로 표시) 및 진공열처

리된 분말('heat-treated'로 표시)을 대기중 175°C, 200°C에서 각각 25 분 동안 산화처리한 후의 XRD 곡선이다. 분쇄된 분말에서는 Co(002) 회절곡선의 폭이 넓고 강도값이 낮았으며 Co(100)의 회절곡선은 거의 관찰되지 않을 정도로 강도값이 낮았다. 그러나 진공열처리후에는 잘 발달된 Co(002) 회절곡선을 나타내었으며 Co(100) 회절곡선도 나타났다. 진공열처리된 분말을 175°C에서 산화시킨 분말(175°C(h)로 표시)은 진공열처리된 분말의 회절곡선과 거의 같은 XRD 곡선을 나타내었다. 그림3에서 현저한 산화거동 차이를 나타낸 온도인 175°C 및 200°C에서 각각 25 분 동안 산화처리된 진공열처리하지 않은 분말(각각 '175°C(m)' 및 '200°C(m)'로 표시)은 거의 비슷한 XRD 곡선을 나타내었다. 두 분말의 XRD 곡선은 분쇄된 분말(milled)과 진공열처리된 분말(heat-treated)의 중간 정도에 해당하는 모양을 나타내었다. 그림 5는 진공열처리 동안에 Co 분말내에 잔류하던 변형에너지가 제거되는 것과 산화처리중에도 Co 분말내의 변형에너지가 부분적으로 제거됨을 보여주는 결과이다. 그러나 그림5의 XRD 곡선으로는 175°C와 200°C에서 제거되는 변형에너지의 상대적인 양은 예측할 수 없었다.

그림6은 분쇄된 분말(milled) 및 진공열처리된 분말(heat-treated)을 대기중 175°C 및 200°C에서 25 분 동안 산화시킨 다음 DTA 분석을 행한 결과이다. 그

림3에서 진공열처리된 분말은 대기중 175°C 및 200°C에서 거의 산화되지 않았으므로 분쇄된 분말의 산화거동을 이와 정성적으로 비교할 수 있다. 그림 6에서 분쇄된 분말(175°C(m))은 175°C에서 진공열처리된 분말(175°C(h))에 비해 큰 음의 온도차(-dT:발열 반응)를 나타내었는데 이는 계속되는 산화반응에 의한 발열 때문으로 생각된다(175°C(m)). 그러나 200°C에서는 반대로 양의 온도차(+dT:흡열반응)를 산화초기에 10 분 정도 나타난 후 진공열처리된 분말(200°C(h))과 같은 거동을 보였다(200°C(m)). 이 때의 흡열반응은 분쇄된 Co 분말내에 잔류하던 변형(strain)이 제거될 때 나타난 것으로 생각된다. 따라서 그림6은 그림3에서 나타난 175°C(m)과 200°C(m)의 산화거동 차이, 즉 175°C(m)은 연속적인 산화거동(무계증가)을 나타내는 반면에 200°C(m)은 초기에 급격한 산화를 보인 후 진공열처리한 분말의 산화거동과 같은 거동을 나타내는 것이 분쇄 후 Co 분말내에 남아있던 변형에너지의 제거 여부와 관련이 있다는 것을 보여주는 직접적인 결과이다.

그림3에서 분쇄된 초경합금 분말의 산화거동이 175°C에서와 그 이상의 온도에서 큰 차이를 나타내는 것은 다음과 같이 요약될 수 있다. 분쇄된 초경합금 분말(특히 Co 분말)내에는 분쇄 후에 잔류하는 변형에너지가 존재하는데 175°C의 대기중에서 산화시킬 경우 이 변형에너지는 제거되지 않거나 매우 느린 속도로 제거된다. 따라서 높은 에너지를 가진 분말의 산화반응이 계속된다. 그러나 산화온도가 175°C보다 높아지면 분말내의 잔류변형이 제거되는 회복이 진행되며 분말내의 변형에너지가 줄어들므로 산화반응이 정지된다. 즉 분말내의 잔류 변형에너지가 제거되는 순간까지만 산화반응이 진행된다. 그림3의 200°C(m)에서 나타나는 초기의 급격한 무계증가후의 느린 무계증가가 이에 해당한다. 또한 300°C에서 10 시간 동안 진공열처리한 분말(200°C(h), 225°C(h), 250°C(h))내에도 여전히 소량의 잔류 변형에너지가 존재하고 온도가 높을수록 빠른 시간내에 변형에너지가 소멸됨을 그림3에서 볼 수 있다.

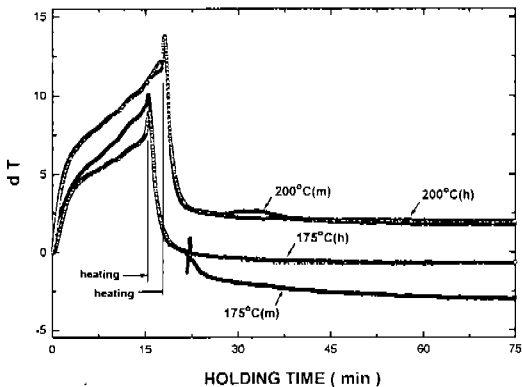


Fig. 6. DTA results of WC-15%Co powders : milled and subsequently oxidized at 175°C or 200°C for 25 min(175°C(m) and 200°C(m)), and annealed in vacuum at 300°C for 10 h(heat-treated) and subsequently oxidized at 175°C and 200°C for 25 min(175°C(h) and 200°C(h)).

4. 결 론

습식으로 72 시간 동안 분쇄된 WC-15%Co 초경합금 분말과 이를 진공열처리한 분말을 대기중 여러 온

도에서 산화시켜 산화거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 분쇄후에 잔류 변형에너지를 갖는 것은 Co 분말이었으며 분쇄중 WC 입자는 단순히 파쇄되어 미세화될 뿐이었다. Co 분말내에 잔류된 변형에너지는 175°C보다 높은 온도에서의 열처리에 의해 제거될 수 있음을 알았다.

(2) 단순히 분쇄된 초경합금 분말을 대기중 200°C 이상의 온도에 노출시켰을 때 산화반응과 잔류응력의 감소가 동시에 일어나는 것을 XRD 분석 및 DTA 분석을 통하여 확인하였다. 산화중 변형에너지가 제거되는 200°C에서의 산화량이 변형에너지의 감소없이 산화반응만 진행되는 175°C에서의 산화량보다도 적었다.

(3) 300°C에서의 진공열처리에 의해 분쇄된 초경합금 분말의 열적 안정성(내산화성)을 150°C으로부터 적어도 175°C까지 높일 수 있었다. 이는 향후 초경합금 분말의 사출성형공정에서 선택할 수 있는 온도범위를 적어도 25°C 이상 높일 수 있어서 다양한 결합제조성

의 개발과 공정의 선택폭을 넓히는데 도움을 줄 것이다.

참 고 문 헌

1. J. Hinnüber : Z. Ver. deut. Ing., 92 (1950) 111
2. J. Gurland and P. Bardzil : J. Metals, 7 (1955) 311
3. H. Suzuki and H. Kubota : Planseeber. Pulvermet., 14 (1966) 96
4. 鈴木 壽(編著) : 超硬合金と焼結硬質材料(基礎と應用), 丸善株式會社 (1986) 15
5. Dr. Poniatowski and G. Will : Metal Powder Report (1988) 812
6. R. M. German : Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1990) 451
7. N. P. Dalskov and O. Kraemer : Powder Metallurgy World Congress - PM'94, vol.II (1994) 1181
8. A. Preece and G. Lucas : J. Inst. Met., 81 (1952) 219
9. C. A. Phalnikar, E. B. Evans and W. M. Baldwin : J. Electrochem. Soc., 103 (1956) 429
10. D. W. Bridges, J. P. Baur and W. M. Fassell : J. Electrochem. Soc., 103 (1956) 614