

망간황화물형성에 미치는 기계적합금화 공정변수의 영향

안인섭 · 박동규* · 정광철*

경상대학교 재료공학부 및 공학연구원

*가야 에이엠에이(주) 연구소

The Effects of Mechanical Alloying Conditions on the Formation of Mn-sulfide

In Shup Ahn, Kwang Chul Jung* and Dong Kyu Park*

Department of Materials Science & Engineering, and ERI, Gyeong Sang National University,
Chinju, Gyeong-nam, Korea 660-701

*R&D Center, Kaya AMA Inc. Yangsan, Gyeong-nam, Korea

(Received 17 August 2001, Accepted form 22 October 2001)

Abstract The effects of mechanical alloying conditions on the formation of Mn-sulfide powders were analyzed. Impeller rotating speed, lubricant coating and added amounts of process control agent(stearic acid) were selected as a process control factor. MnS compounds are synthesized in 3 hours by mechanical alloying at the alternative milling condition. Discontinuous rotating speed of 1200 rpm for 4 minutes and 1000 rpm for 1 minute shows more effects on the compound formation of MnS. After coating of lubricant on the wall, elementary Mn and sulfur were partially remained by mechanical alloying. The friction effects of the wall and grinding media on the powders are significantly important to form the compound of MnS.

Keywords : Mechanical alloying, MnS, Lubricant

1. 서 론

윤활제의 기능은 운동하는 두 물체의 표면거칠기에 의해서 발생하는 접촉점을 감소시키거나 또는 접촉을 방지하여 마찰에 의한 마모를 감소시키는 것이다. 윤활제의 역할은 마찰이나 마모를 제어하는 것 외에도 기타 중요한 기능들을 포함하고 있다. 즉, 연소기관에서 윤활제는 냉각제, 방식제로서도 중요한 기능을 담당하며, 전기트랜스의 경우에도 윤활제는 양호한 절연 역할을 한다.

윤활제의 종류에는 기체, 액체 및 고체 윤활제가 있는데 고체윤활제는 고체의 thin film 또는 두개의 마찰물질 사이에 끼어있는 고체형태의 물질이다. 고체 무기혼합물은 층사이의 원자결합력이 매우 강한 층상구조를 가지나 반면에 층간결합력은 매우 약해

서 작은 힘에도 쉽게 전단변형이 발생한다. 이러한 재료로는 흑연과 MoS₂가 가장 관심이 있는 재료이며 그외에도 WS₂, BN, mica, borax, AgS, CdI, PbI 등이 때때로 사용된다.¹⁾ 이런 고체 윤활제들은 기체나 액체윤활제에 비해서 매우 안정적이고 내열성이 있어서 열적으로도 극히 안정하다. 흑연은 공기 중에서도 350°C이하에서는 산화가 안되고 진공이나 불활성가스 분위기에서는 1000°C이상에서도 안정하다. 이러한 흑연윤활제는 윤활특성은 좋으나 제조단가가 높으며, MoS₂는 350°C까지 공기중에서 안정하고 600°C 까지 불활성가스 분위기에서 안정하기 때문에 중온에서 주로 많이 사용되는 윤활제이다.²⁾ 그러나 MoS₂는 Mo생산시 부산물로 얻어지므로 제조 단가는 비교적 낮으나 흑연보다는 윤활특성이 떨어지며 고온에서는 사용하기 어렵다는 단점이 있다.

MoS도 양호한 윤활특성을 가지나 적은량의 황화물 즉 SnS등을 MoS에 첨가할 때 윤활성이 크게 향상된다. 윤활제 중에서 고온용으로 단독으로 사용이 가능한 윤활제로는 고체 무기혼합물로 흑연과 MoS₂가 가장 많이 사용되고 있다.

이러한 고체윤활제는 흑연 외에는 대부분의 고체 윤활제가 황화물이라는 점에서 황화물의 S가 윤활 역할을 돕는 것으로 알려져 있다. 이는 적은량의 황화물을 MoS에 첨가할 때 윤활성이 더 크게 향상된다는 점으로 미루어 보아도 잘 알 수 있다. 따라서 관심이 모아지고 있는 윤활제는 S가 함유되어 있는 WS₂, FeS, SnS 및 MnS등의 황화물이 좋은 윤활제로서 주목을 받고 있다. 이와같이 S가 함유되어 있는 화합물은 기계가공성을 향상시키기 위한 첨가제로도 효과가 있다.³⁻⁵⁾

이들의 황화물 제조방법은 화학적방법으로 기상법 및 액상치환법등을 이용하여 주로 제조하고 있으나, 본 연구에서는 분말야금분야의 새로운 합금제조방법인 기계적합금법을 이용하여 MnS 화합물을 제조하고자 하였다.⁶⁻⁸⁾ 기계적합금화에 있어서 공정변수를 달리하면 고상반응속도 및 상변태에 영향을 미쳐 최종 생성상이 달라질 수 있다.^{9,10)} 따라서 합금화공정 조건을 달리하여 황화물의 특성 변화를 조사하고자 하였다. 기계적합금화시 입력에너지를 위하여 용기내벽의 코팅층의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

기계적합금화법으로 망간화합물 제조에 사용된 분말은 99.9%의 순도를 갖는 평균입도가 27.4 μm의 S 과 99.9%순도의 평균입도 10 μm인 상용 Mn분말이었다. 기계적합금화법으로 망간화합물(MnS)를 제조하기위하여 망간과 황을 원자비로 50:50으로 칭량한 후, 혼합시킨 분말을 SUS 304 1/4" 볼을 사용해서 아르곤 분위기에서 최대 30시간까지 ZoZ사의 수평식 attritor를 사용하여 기계적합금화하였다. 이때 볼과 분말비는 30:1이었으며, 과잉압접을 방지하기 위하여 가공조절제(PCA)로 stearic acid를 1-2%첨가하였다.

기계적합금화시 입력에너지를 변화시키기위하여 교반자의 회전속도 및 시간을 변화시켰다. 고정교반인

경우 교반속도는 1000 rpm으로 하였고 교번으로 교반하는경우는 600 rpm 또는 1200 rpm으로 4분과 400 rpm 또는 1000 rpm으로 1분간 교번으로 변화시키면서 최장 10시간까지 기계적으로 합금화하였다. 또한 마찰력의 효과를 조사하기 위하여 용기와 볼사이에 윤활제를 코팅한 경우와 코팅층을 제거한 두가지의 경우를 조사하였다.

기계적으로 합금화된 분말의 입도 및 입도분포를 Coulter LS 130 particle size analyzer를 이용하여 구하고 SEM, XRD 및 DSC등을 이용하여 분말특성을 분석하였다. 또한 ICP를 이용하여 합성된 분말의 성분분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 교반자의 회전속도를 600 rpm으로 4분 그리고 400 rpm으로 1분씩 교번하면서 10시간 기계적합금화를 시킨 Mn-S 혼합분말의 시차열분석곡선이다. DSC분석결과 312°C에서 1차 발열반응과 374°C에서 2차 발열반응의 피크가 나타났다. 황의 융점은 110°C인데 이 근처의 온도에서는 반응열이 존재하지 않는 것으로 보아서 S의 미반응물은 거의 존재하지 않고 황과 망간의 화합물이 완전히 형성되었을 것으로 예측된다. 그러나 그림 1의 DSC 분석에서 발열반응이 크게 두 온도영역에서 일어나는 것으로 보아서 화합물의 형태가 단일 화합물이 아닐 수도 있음을 의심해 볼 수 있다.

그림 2는 기계적합금화시킨 분말의 생성된 합금상

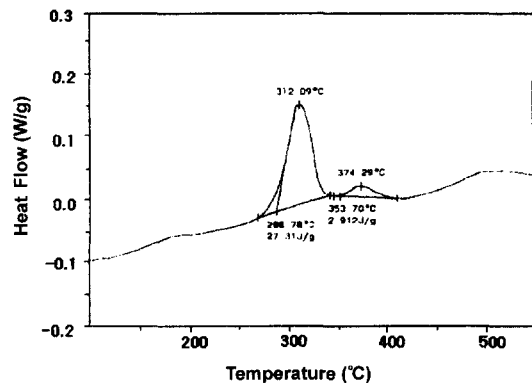


Fig. 1. DSC curve of MnS powders mechanically alloyed for 10 hours.

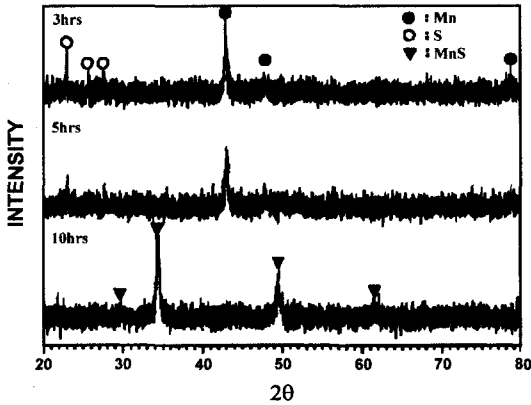


Fig. 2. XRD patterns of MnS powders mechanically alloyed for 3, 5 and 10 hours.

을 알아보기 위하여 기계적합금화를 3, 5 및 10시간 수행한 합금분말의 XRD 분석 결과이다. 3시간 및 5시간 기계적합금화하였을 경우에는 황과 망간의 X선 회절 피크가 그대로 존재하였으며 MnS의 화합물이 생성되지 않았다. 그러나 그림에서 보여주는 것 처럼 10시간 동안 기계적합금화한 경우는 Mn 및 S의 피크는 모두 소멸되고 MnS화합물상이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 합금화시간이 짧을수록 미반응물의 피크강도가 높은 것으로 보아서 합금화는 입력에너지에 관계됨을 알 수 있었다. 그러나 그림 1의 DSC 결과로부터 우려했던 다른 종류의 기타 화합물상은 생성되지 않은 것으로 볼 때에 1, 2차 DSC 피크는 모두 기계적으로 합금화하는 동안 MnS 화합물 형성에 기인한 발열피크로 생각된다. 또한 10시간 합금화시킨 분말에서 발열반응이 나타나는 것은 XRD상으로는 관찰이 안되었지만 아직 약간의 미반응된 원소가 300-400°C사이의 온도에서 MnS의 화합물로 형성되는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 3은 기계적합금화 공정을 1200 rpm으로 4분 그리고 1000 rpm으로 1분간씩 으로 달리하여 교번하면서 합금화를 시켰을 때 기계적합금화 시간에 따른 XRD 패턴이다. 3시간, 4시간 및 5시간 기계적합금화하였을 때 모두 같은 양상을 보이며 MnS 가 완전히 형성됨을 알 수 있다. MnS 분말입자의 평균크기는 입도분석기로 분석한 결과 2.5 μm로 기계적합금화 시간변화에 거의 무관하였으며, 주사전자현미경사진으로 관찰해 보면 5시간 기계적합금화시켰을 경우 입자의 형상이 구형의 균일한 형태를 보였다.

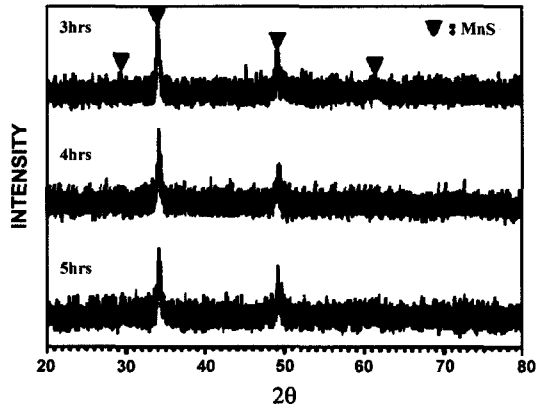


Fig. 3. XRD patterns of MnS powders mechanically alloyed for 3, 4 and 5 hours at the alternative milling condition.

Table 1. The synthesized phases of mechanically alloyed Mn-50 at%S powders obtained by various milling conditions.

Impeller rotating speed (rpm)	PCA (%)	MA time	synthesized phases
1200(4min)+1000(1min)	2	3	MnS
1200(4min)+1000(1min)	2	4	MnS
1200(4min)+1000(1min)	2	5	MnS
600(4min)+400(1min)	2	3	Mn, S, MnS
600(4min)+400(1min)	2	5	Mn, S, MnS
600(4min)+400(1min)	2	10	MnS
1000	2	5	agglomerate, Mn, S, MnS
1000(4min)+600(1min)	2	5	fine powder, Mn, S, MnS
1000(4min)+600(1min)	1	5	agglomerate, Mn, S, MnS

그림 2와는 달리 합금화 입력에너지가 커지면 3시간만에 기계적합금화에 의해서 MnS 상이 완전히 생성될 수 있음을 확인하였다. 그러나 합금화 입력에너지만이 MnS화합물상의 생성을 지배하는 요소라고는 생각하기 어렵다. 표 1은 기계적합금화공정을 여러 가지로 변화시켜서 합금화 시킨 후 합금분말의 형상을 비교한것으로써 1000 rpm으로 연속적으로 5시간 기계적합금화시킨 경우는 용착에 의해서 chamber 내에서 액상이 형성되어 응집된 양상을 보였다. 이러한 응집현상은 Mn+S가 MnS화합물로 발열반응함으로써 국부적으로 온도가 상승한 결과라 생각되며, 또

한 1000 rpm으로 4분, 600 rpm으로 1분 교번한 경우의 같은 조건에서는 PCA를 1%로 적게 넣었을 때도 완전한 MnS화합물상의 형성을 기대하기 어려웠다. 이 경우 MnS상 외에 Mn 및 S의 원소가 부분적으로 존재하였다. 따라서 연속교반보다는 교번에 의한 합금화방법이 부분적으로 분말에 응력이 집중되어 응착되는 현상을 막을수 있어서 효과적이라고 볼 수 있으나, 교번에 의한 합금화방법이 더 효과적인 구체적인 원인에 대해서는 추후 모델실험등을 통해서 보다 체계적인 연구가 필요하다고 판단된다.

MnS는 고온윤활제로 많이 이용된다. 따라서 고온에서 사용시 상의 변화 또는 새로운 상의 출현등의 문제가 발생할 수도 있다. 또는 기계적합금화에 의한 입력에너지로 인해서 준안정상이 생성된 후 열처리에 의해서 안정상으로 변화하는 경우도 있다. 따라서 기계적합금화된 MnS 상에 추가적인 열처리가 필요한지를 조사하였다. Fig. 4는 1200 rpm과 1000 rpm으로 4분간과 1분간씩 교번으로 5시간동안 기계적합금화해서 얻어진 합금분말과 이 분말을 350°C 및 450°C에서 1시간 열처리 한 합금분말의 XRD 패턴을 보여주는 그림이다. 열처리에 의해서 회절피크의 폭이 다소 좁아져서 결정입자의 조대화가 일어나고 있음을 보여줄 뿐 다른 상의 생성이나 소멸현상은 보여지지 않았다. 따라서 기계적합금화법으로 제조된 합금분말은 비정질이 아닌 결정상으로 추가적인 열처리 공정없이 MnS 단일상을 얻는 것이 가능하였다.

기계적합금화공정은 크게 두가지 즉 충격에너지와 마찰에너지에 의해서 합금화가 진행된다. 합금화에

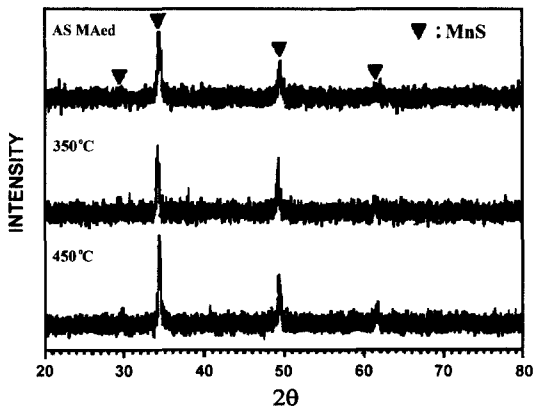


Fig. 4. XRD patterns of heat treated MnS powders for 350°C and 450°C for 1 hour after mechanical alloying.

미치는 영향이 어떤 것이 더 지배적인지에 대한 연구가 최근 많이 진행되고 있는데^{11,12)} 본 연구에서도 MnS가 고온 윤활제임을 감안할 때 마찰에너지의 영향을 조사할 수 있는 좋은 화합물체라고 생각된다. 따라서 MnS로 용기의 벽과 밀링볼을 완전히 코팅시킨 경우와 코팅이 되지 않은 경우를 비교하여 보았다. MnS화합물을 기계적합금화법으로 제조할 경우 최적의 조건하에서 초기에 장입한 분말의 84%의 회수율을 갖는다. 따라서 나머지 16%는 불과 용기벽에 코팅이 되어 윤활작용을 할 것으로 생각된다.

그림 5은 16%의 MnS화합물이 용기벽과 볼에 코팅된 상태로 Mn분말과 S분말을 장입하여 1200 rpm으로 4분 그리고 1000 rpm으로 1분씩 교번으로 기계적합금화하여 제조된 합금분말의 XRD 패턴을 보여주는 그림이다. 그림에서 보아서 알 수 있듯이 3시간 및 4시간 기계적합금화에 의해서 MnS 상만이 존재하는 것이 아니라 Mn 및 S의 미반응물이 그대로 존재하고 있음을 보여 주고 있다. 이는 기계적합금화시에 마찰에너지가 합금화에 미치는 영향이 매우 큼을 시사해 주는것이라 하겠다.

본 실험에서 기계적합금화시켜서 제조한 MnS합금분말의 성분과 스웨덴의 Hoeganes사의 MnS합금분

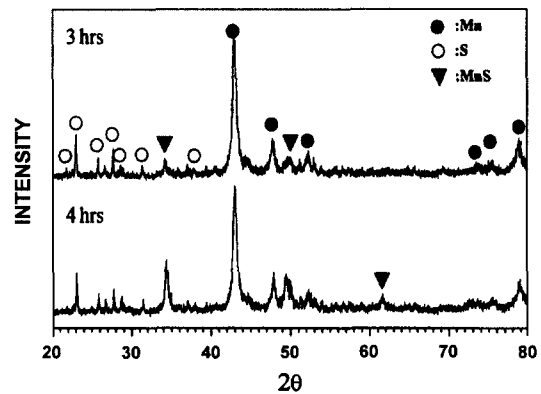


Fig. 5. XRD patterns of MnS powders mechanically alloyed for 3 and 4 hours after lubricant coating.

Table 2. Composition of powders obtained by MA and commercial powders.

	composition(%)			
	C	H	N	S
MAed MnS	0.65	0.12	0.00	35.7
Hoeganes MnS	0.7	0.1	0.04	34.6

말의 조성을 ICP로 분석하여 비교하였다. 표 2는 이들 분말의 성분분석결과로서 본 실험실에서 제조한 분말의 경우 3회, 수입분말의 경우는 5회 측정하여 평균한 값을 나타내었다. 상용분말을 본 실험에서 제조한 분말과 비교하여 본 결과 표 2에서 보여주는 바와 같이 탄소를 비롯한 대부분의 성분이 거의 비슷하였으며 질소함량의 경우는 오히려 스웨덴 제품 보다 적게 나타났다. 따라서 MnS 합금분말을 기존의 화학반응을 이용한 방법이 아닌 새로운 기계적합금화법에 의해서도 제조가 가능하였다.

4. 결 론

1. MnS 합금분말을 기존의 화학반응을 이용한 방법이 아닌 기계적합금화법에 의해서 제조가 가능하였다.
2. 기계적합금화법으로 얻은 MnS 화합물 상은 추가적인 열처리 공정이 불필요한 안정상이었다.
3. MnS 화합물 제조시 교번으로 기계적합금화한 경우가 국부적인 응력집중에 의한 응착현상없이 MnS 가 잘 형성되었으며, 기계적합금화시 용기벽의 윤활제 코팅층을 제거하고 기계적합금화시킨 경우가 합금화가 더 잘 진행되었다.

감사의 글

본 논문은 1999년도 경상대학교 발전기금재단 학술연구조성비의 지원에 의해 일부 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. E. Campbell and J. W. Van Wyk: Lub. Eng., **20** (1964) 463
2. K. Mecklenburg: Lub. Eng., **28** (1972) 317
3. R. Johansson: Modern Development in P/M21, MPIF, Princeton, NJ, (1988) 381
4. 김낙수 공저: 공업재료공학, 2판, 반도출판사, 서울, (1991) 414
5. K. Ishii: JPMA in PM Kyoto, JPMA, (2000) 1
6. J. S. Benjamin: Met. Trans., **1** (1970) 2943
7. J. S. Benjamin and T.E. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929
8. 김유영, 안인섭, 문인형: 한국분말야금학회지, **1** (1994) 35
9. U. Mizutani and C. H. Lee: J. Mat. Sci., **25** (1990) 399
10. G. G. Lee, H. Hashimoto and R. Watanabe: J. Japan Inst. Metals, **56** (1992) 1444
11. 이길근, 김성규, 김우열: 한국분말야금학회지, **7** (2000) 189
12. R. Watanabe, H. Hashimoto and G. G. Lee: Mater. Trans., JIM, **36** (1995) 102