

WC-Co계의 액상소결시 코발트 액상 내에서 WC 입자의 움직임

김소나 · 박종구 · 이덕열*

한국과학기술연구원 세라믹공정센터, *고려대학교 재료금속공학부

Motion of WC Grains in the Liquid Matrix during Liquid Phase Sintering of WC-Co Alloys

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 October. 8, 1996)

ABSTRACT The dispersion of WC grains into the interior of an eutectic liquid has been studied by superimposing the eutectic WC-85wt.%Co liquid on the top surface of presintered WC-10wt.%Co alloy compacts. The heavy WC grains diffused into the interior of liquid from the WC-10wt.%Co compacts. According to increasing the treating temperatures and times, the dispersion distance from WC-10wt.%Co substrates increased. The fine WC grains diffused into the liquid faster than the coarse WC grains. The high microstructural stability of WC-Co alloys having the heavier WC grains dispersed in a lighter Co-rich liquid was attributed to Brownian motion of WC grains in liquid. The motion of WC grains in the liquid appears to be same with the colloid(the disperse phase) in a dispersing medium. The dihedral angle of 0 degree of WC-Co alloy seems one of key parameters, which enables the WC-Co alloys to have high structural stability without settling the WC grains during liquid phase sintering.

1. 서 론

액상소결법으로 제조되는 재료는 고상입자들 사이에 액상이 분포하고 있는 전형적인 조직을 나타낸다. 액상량이 증가하면 고상입자들 사이에 위치하는 액상의 비율이 증가하고 점차 고상입자들간의 간격이 멀어지게 된다. 액상량(조성)이 달라지면 전체적인 미세조직은 달라지는 것처럼 보이지만 미세조직의 기본적인 특성은 달라지지 않는다.^{1,2)} 액상량이 대단히 많은 소결체내에서 고상입자들이 완전분산에 도달할 것인가 혹은 그렇지 못할 것인가는 평형조성의 액상에 잠긴 고상입자간에 있어서 고상/액상 계면에너지(γ_{sl})와 입계에너지(γ_{gb})간의 비의 크기에 의해서 결정되는 이면각(dihedral angle, ϕ)에 의해서 결정된다($\phi = 2\cos^{-1}(\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sl}})$). 이면각이 0 도인 고상-액상 혼합체에서는 이론상으로 모든 고상입자들간에 적어도

액상박막이 존재하는 완전분산 상태에 이를 수 있다.

액상량이 많은 조성을 선택한 몇몇의 실험에서 소결시간이 경과함에 따라 고상입자들이 중력에 의해 시편 밑바닥으로 가라앉는 현상(침강(settling))이 보고된 바 있다.^{3,4)} 이러한 현상은 고상과 액상간의 밀도차에 의해 생기는 것으로 설명되어왔다. 그러나 이러한 설명만으로는 오랜 소결후에도 약 15.6 g/cm³의 밀도를 갖는 WC 입자가 약 9 g/cm³의 밀도를 갖는 코발트 액상 중에 가라앉지 않고 균일하게 분산되어 있는 안정한 미세조직을 설명할 수 없다. Fig. 1은 WC-Co계의 대표적인 미세조직으로 WC-35wt.%Co의 분말성형체를 1500 °C에서 4 시간 동안 소결했을 때의 미세조직이다. 각진 WC 입자들이 코발트 액상의 기지 중에 균일하게 분산되어 있으며 이러한 미세조직은 시편 전체를 대표하는 것으로 시편 내에서의 위치나 소결시간의 경과에 따라 달라지지 않는다. 중력장내에서 이러한 밀도차를 극복하고 균일한 미세

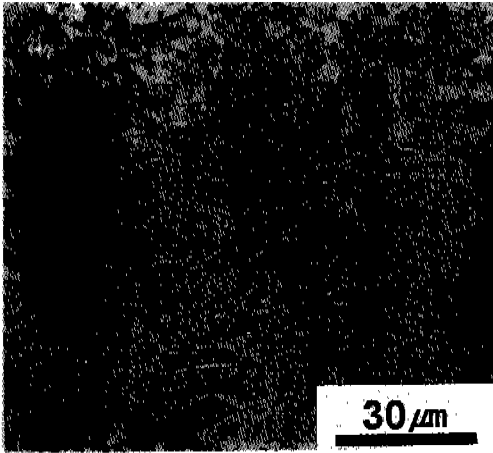


Fig. 1. A typical microstructure of WC-35wt.%Co compact sintered at 1500 °C for 4 h.

조직을 나타낼 수 있는 원인(구동력)에 대해서는 지금까지 알려진 것이 없다.

본 연구에서는 WC-Co계의 액상소결시 나타나는 코발트 액상 내 WC 입자의 균일분산에 대한 원인을 밝히기 위하여 WC 입자의 확산에 미치는 소결온도 및 WC 입자 크기의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 분말은 WC 및 Co 분말이었으며 이들의 평균크기는 각각 3.0 μm, 2.4 μm이었다. 그 외에도 소결 중 액상의 조성을 일정하게 만들어 주기 위하여 약간 과잉의 탄소성분을 갖도록 모든 시편에 lamp black carbon을 첨가하였다(이하 성분 표시 때에는 WC, Co 성분만을 나타냄). WC-10wt.%Co 혹은 WC-85wt.%Co가 되도록 각 분말을 칭량하여 혼합하였다(총 시료무게는 200 g). 혼합된 시료는 초경합금이 내장된 용기(milling jar)에 초경합금 구와 함께 넣고 아세톤을 사용하여 습식으로 72 시간 동안 분쇄(milling)하였다. 분쇄된 분말은 진공오븐에서 건조시켰으며 건조된 분말의 덩어리를 40 메쉬(mesh)의 체를 통과시켜 조립화(granulation)하였다.

조립화된 분말을 단순금형에 넣어 24.5 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형체를 흑연발열체를 사용하는 진공로에 넣어 1×10^{-1} torr 이하의 진공도를 유지하면서 소결하였다. WC-10wt.%Co의 성형체(골격체(substrate))는 1350 °C에서 1 시간 또는 1400 °C에서

각각 1, 4, 16 시간 동안 소결하였다. WC-85wt.%Co 성형체(액상침투온도(liquid penetration temperature)에서 완전히 평형조성을 갖는 액상이 됨)는 1150 °C에서 1 시간 동안 소결하였다. 미리 소결된 WC-10wt.%Co 소결체 위에 WC-85wt.%Co의 소결체를 얹고 1350 °C로부터 1500 °C 사이의 온도로 재가열하여 침투액상이 골격체 윗면에 닿게 하였다. 액상침투 시간은 10분에서 80분까지 변화시켰다. 이때 액상침투시 액상이 흘러나가지 못하도록 [침투액상/골격체]를 흑연도가니 속에 넣어서 액상침투온도까지 가열하였다.

액상침투가 끝난 원판형의 시편은 세로 방향으로 절단하여 경면연마한 후 원래의 골격체 상부면으로부터 침투액상 속으로 WC 입자들이 이동한 높이(확산거리(dispersion height)라 함)를 측정하였다. 전체 계면에서 확산거리가 일정하지 않았기 때문에 여러 단면을 연속으로 관찰하여 최대 높이를 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1. 코발트 액상 내로의 WC 입자의 확산에 미치는 온도의 영향

WC-85wt.%Co 성형체는 액상침투온도에서 완전히 평형조성을 갖는 액상이 되어 골격체 중의 WC 입자를 용해시키지 않고 골격체 내의 WC 입자 사이로 침투되어 들어갔으며 골격체 위에 남아있는 액상 중으로 WC 입자들이 이동하였다. Fig. 2는 1400 °C에서 40 분간 액상을 침투시킨 시편의 단면에서(WC-85wt.%Co)/(WC-10wt.%Co) 계면의 미세조직이다. 사진의 윗쪽(A로 표시된 부분)이 WC-85wt.%Co의 액상부분으로 골격체로 액상이 침투하고 남아있는 부분이고 사진의 아랫쪽(B로 표시된 부분)이 골격체인 WC-10wt.%Co 부분(실제로는 침투된 액상으로 인해 Co 액상의 양이 증가되었음)이다. 중간에 낮은 밀도로 흩어져 있는 검은 색의 점들이 액상 중으로 확산되어 들어간 WC 입자들이다. 확산층 내에서는 액상에 접한 부분의 WC 입자의 수밀도(number density)가 낮았으며 원래의 골격체 표면으로 갈수록 WC 입자의 수밀도가 높아졌다. WC 입자들이 코발트 액상 중으로 확산되어 들어가는 것과 동시에 액상이 골격체 속으로 침투되어 들어가는 것이 관찰되었다. 따라서 골격체 쪽에서는 골격체 윗면의 액상량이

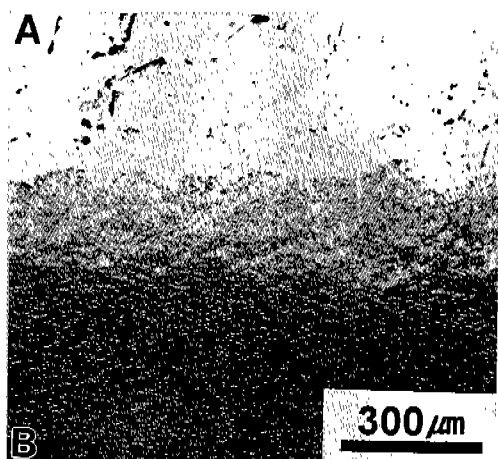


Fig. 2. Microstructure of the interface of [(WC-85wt.% Co)/(WC-10wt.%Co)] compact infiltrated at 1400 °C for 40 min.

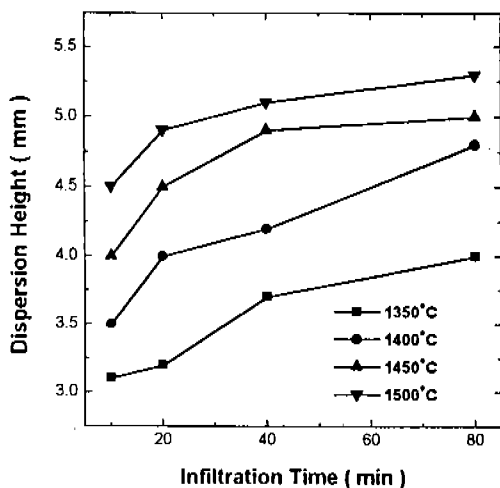


Fig. 3. Variations of dispersion height of WC grains into eutectic liquid from WC-10wt.%Co compacts with infiltration time at various temperatures.

많았으며 아래쪽으로 갈수록 작았다.

Fig. 3은 1350 °C에서 1 시간 동안 소결한 WC-10wt.%Co의 소결체 위에 WC-85wt.% Co의 평형 조성의 액상을 얹은 후 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C 및 1500 °C에서 10 분에서 80 분 동안 유지하였을 때 액상 증으로의 WC 입자들의 확산거리의 변화를 나타내는 그래프이다. 액상침투시간이 길어짐에 따라 WC 입자의 확산거리는 연속으로 증가하였다. 또 액상침투온도가 높아질수록 확산거리는 증가하였다.

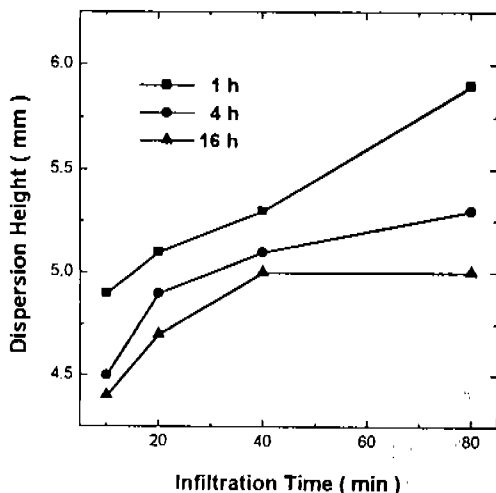


Fig. 4. Variations of dispersion height of WC grains into eutectic liquid from WC-10wt.%Co compacts sintered for various times at 1400 °C with infiltration time at 1500 °C.

한편 액상침투온도가 높아짐에 따라 액상침투 초기에 빠른 확산을 보이다가 점차 확산속도가 둔화되는 경향을 나타내었다.

3.2. 코발트 액상 내로의 WC 입자의 확산에 미치는 WC 입자 크기의 영향

Fig. 4는 골격체 내의 WC 입자의 크기를 조절하기 위하여 WC-10wt.%Co 성형체를 액상침투전에 미리 1400 °C에서 각각 1, 4, 16 시간 동안을 소결한 후 WC-85wt.%Co 액상에 접촉시켜 1500 °C에서 액상침투처리하였을 때 나타난 확산거리의 변화를 나타내는 그래프이다. 같은 시간 동안 액상침투시켰을 때 1 시간 동안 예비소결한 골격체에서 WC 입자의 확산거리가 가장 길었으며 16 시간 동안 예비소결한 골격체로부터의 확산거리가 가장 짧았다. 즉, WC 입자의 크기가 작을수록 확산거리가 증가하였다. 작은 WC 크기를 갖는 시편(1 시간 동안 소결한 골격체)에서는 거의 직선적인 확산거리의 증가가 나타났다. 예비소결시간이 증가하여 WC 입자의 크기가 증가할수록 액상침투시간의 증가에 따른 확산속도의 둔화가 빠르게 나타났다.

4. 고찰

WC-Co 합금에서 코발트 액상 내에 분산되어 있는 WC 입자들이 정지된 상태로 있는 것이 아니라 계속

해서 움직이기 때문에 나타나는 것으로 생각되는 현상들이 있다. 첫째, WC 입자들이 서로 접촉하지 않게 되는 20wt.%Co 이상의 조성을 갖는 WC-Co 소결체에서 WC 입자가 밑으로 가라앉는 현상을 관찰할 수 없다는 점이다. 단순히 WC 입자와 코발트 액상간의 큰 밀도차만을 고려한다면 WC 입자들은 가라앉을 수 밖에 없다. 둘째, 20wt.%Co 이상의 액상을 갖는 소결체의 모양이 액상소결 중 단시간 동안에 구형화되지 않는다는 점이다. 만약에 WC 입자들의 움직임, 특히 소결체 표면 근처에 있는 WC 입자들의 움직임이 없다면 표면장력의 영향을 받아 소결체의 모양은 쉽게 구형화될 것이다. 구형화되는데 긴 시간이 소요되는 것은 분산되어 있는 WC 입자들간에 평균적으로는 같은 값을 갖는 병진운동이 있어서 소결체 표면이 구형화되는 것을 방해하기 때문이다.

본 실험에서의 결과는 콜로이드 현상에서 콜로이드 입자가 액체매질 속으로 확산되어 들어가는 현상(creaming 혹은 dispersing)과 비슷한 것으로 판단된다.⁵⁾ 콜로이드 용액 중에서 콜로이드 입자들은 병진운동을 하는데 이러한 콜로이드 입자의 운동을 'Brownian 운동'이라고 한다. 속도론적으로 평형상태(콜로이드 입자들이 가라앉거나 떠오르지 않는 상태(stationary state))에 있는 콜로이드 용액에서 모든 콜로이드 입자들은 3차원적으로 같은 크기의 평균병진 에너지(average translational kinetic energy, $K.E.$) 값 $\frac{3}{2} kT$ 를 갖는다(1차원적으로는 $\frac{1}{2} kT$ 의 에너지를 갖는다). 이 에너지로부터 질량 m 인 콜로이드 입자가 한쪽 방향으로 움직이는 속도(v)를 계산하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$v = \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}$$

따라서 움직이는 콜로이드 입자의 속도는 절대온도의 제곱근에 비례하고 질량의 제곱근에 반비례한다. 즉 온도가 올라갈수록 입자가 움직이는 속도는 빨라지고 입자의 질량이 증가할수록 속도는 느려진다. 한편 일정한 온도에서 시간 t 동안에 콜로이드 입자가 한쪽 방향으로 움직인 평균거리 \bar{x} 는 다음과 같다.

$$\bar{x}^2 = Dt \quad \text{혹은} \quad \bar{x} = (Dt)^{1/2}$$

단, D 는 확산계수이다. 즉 콜로이드 입자가 움직인 거리는 시간의 제곱근에 비례한다. Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 대부분의 곡선들도 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3에 제시된 실험결과들은 액상에 접한 WC 입자들의 거동이 콜로이드 용액에서 콜로이드 입자들이 나타내는 거동과 유사하다는 것을 보여준다.(Fig. 2와 Fig. 3에서 확산거리를 액상침투시간으로 나누면 확산되는 전면의 이동속도가 된다.) 본 실험에서의 WC 입자의 크기는 약 $3 \mu\text{m}$ 정도인데 이는 통상의 콜로이드 입자의 크기($10^{-9} \sim 10^{-6} \text{m}$)보다는 현저히 큰 크기이다. 큰 크기의 무거운 WC 입자들이 상대적으로 낮은 밀도를 갖는 액상 속에서 콜로이드 현상을 나타내기 위해서는 침강에 대항할 수 있는 큰 구동력을 가져야 한다. 이 구동력을 제공하는 것은 $\frac{3}{2} kT$ 에 해당하는 에너지를 갖는 액상분자(여기서는 코발트 원자)의 운동, 소결체 중의 액상의 움직임(liquid convection), 고상입자간의 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)이다. 액상의 운동에는 소결체 각 부분에서의 온도차에 의해 발생하는 자연대류(natural convection), 소결체 표면에서의 액상 움직임을 결정하는 Maragoni 대류⁶⁾, 고상입자의 침강시 그 주위에서 발생하는 Stoke's flow가 있다. 액상침투시킨 시편의 단면에서 WC 입자가 퍼져나가는 전면이 일정하지 않고 시편의 중앙부가 가장 빨리 움직이는 것은 WC 입자가 WC 입자표면에 충돌하는 액상분자의 운동 외에 다른 인자에 의해서 영향을 많이 받는다는 것을 의미한다. 한편 고상입자나 액상이 모두 금속성의 재료이므로 WC 입자(콜로이드 입자)간의 정전기적 반발력은 존재하지 않는다.

분산된 고상입자들이 침강되는 경우의 미세조직들^{3,4)}과 침강을 나타내지 않는 안정한 분산을 보이는 미세조직간에는 현저한 차이가 있다. 액상 중에 분산되어 있는 고상입자들이 자유롭게 움직일 수 있기 위해서는 다른 입자들의 방해가 없어야 한다. 입자들의 자유로운 움직임을 방해할 수 있는 것은 입자들간의 결합형성이다.⁷⁾ 이면각이 큰 고상-액상 혼합계의 경우 고상입자들의 충돌시 안정한 입체를 형성하게 되고 시간이 경과함에 따라 점차 많은 수의 입자들이 응집되게 된다. 따라서 각 입자들의 자유로운 운동은 방해를 받게 되고 결국 침강하게 된다. 그러나 이면

각의 크기가 0 도이거나 0 도에 가까운 경우 입자들의 충돌시에도 입자들간에 낮은 에너지의 입계가 형성되지 않으므로 각 입자들은 독립된 상태로 있고 입자들간에 응집은 발생하지 않는다.

액상소결시 액상 중에 잠긴 고상입자들이 정지한 상태인가 아니면 움직이는 상태인가하는 것은 적어도 두 가지 면에서 중요한 의미를 갖는다. 첫째는 균일한 미세조직을 갖는 소결체를 얻는 문제이다. 고상입자들이 응집되는 경우 원하는 정도의 균일성을 갖는 미세조직을 얻기 위해서는 액상소결 시간을 잘 선택해야 한다. 또 어느 한계 이상의 액상량을 균일하게 분포시키기 위해서는 이면각의 크기를 줄이는 것과 같은 방안들이 제시되어야만 한다. 둘째는 액상소결 시간에 따른 고상입자의 성장거동 해석에 관한 것이다. 입자성장에 대한 지금까지의 이론적 해석이나 실험결과와 분석은 고상입자들이 정지하고 있는 상태를 가정한 것들이었다. 고상입자들이 움직이는 것을 감안하면 지금까지와는 상당히 다른 해석들이 제시될 가능성이 있고 정지된 상태와의 차이가 이론적으로 지적된 바 있다. Ratke 등에 따르면 고상입자들이 움직이는 고상-액상 혼합계에서의 입자성장속도는 입자들이 정지한 상태인 고상-액상 혼합계에서의 입자성장속도보다 빨라진다.⁸⁾

5. 결 론

코발트 함량이 많은 WC-Co 액상소결 시편이 나타내는 미세조직의 높은 안정성이 액상 내 WC 입자의 움직임 때문일 수 있다는 가능성을 제시하고 이를 밝히기 위한 액상침투실험에서 다음과 같은 사실을 확인하였다.

(1) WC-10wt.%Co 시편 표면의 WC 입자들은 윗부분에 놓인 평형조성의 Co-rich 액상 중으로 확산

(분산)되어 들어가는 것이 확인되었다. 일반적으로 예측되는 침강현상과 반대되는 확산(diffusion 혹은 creaming)이 관찰되었다.

(2) WC 입자들이 액상 중으로 확산되어 들어간 거리는 액상침투시간이 경과함에 따라 연속적으로 증가하였으며, 액상침투온도가 높을수록 확산속도가 빨랐다. 이 때의 WC 입자들의 확산거동은 콜로이드 입자가 용매 속을 확산해갈 때 나타나는 경향과 같았다.

(3) WC 입자 크기를 달리하였을 때 WC 입자의 크기가 증가할수록 WC 입자의 확산속도는 느리게 나타났다.

(4) 이상과 같은 결과는 Co-rich 액상 중의 WC 입자들이 콜로이드 용액중의 콜로이드 입자들과 같은 운동을 하고 있음을 나타내는 것이다. 따라서 이면각의 크기가 거의 0 도인 WC-Co계의 액상소결시 WC 입자와 Co-rich 액상의 혼합계는 콜로이드 용액과 같은 안정성을 갖는 계로 취급할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. S. Smith: Trans. AIME, **175** (1948) 15.
2. H. H. Park and D. N. Yoon: Metall. Trans., **16A** (1985) 923.
3. A. N. Niemi and T. H. Courtney: Acta metall., **31** (1983) 1393.
4. T. H. Courtney: Metall. Trans., **15A** (1984) 1065.
5. Paul C. Hiemenz: Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1977) Chapter 3.
6. L. E. Scriven and C. V. Sterlning: Nature, **187** (1960) 186.
7. A. N. Niemi, L. E. Baxa, J. K. Lee, and T. H. Courtney: Modern Devel. Powder Metall., **12** (1981) 483.
8. L. Ratke and W. K. Thieringer: Acta metall., **33** (1985) 1793.