

분무건조된 WC-17%Co 복합분말의 열처리에 따른 분말특성변화

설동욱 · 김병희 · 서동수

충남대학교 공과대학 재료공학과

Powder Characteristic Changes of Spray-Dried WC-17%Co Composite Powder by Heat Treatment

D. W. Sul, B. H. Kim and D. S. Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chung Nam National University, Taejon 305-764

(1997년 7월 1일 받음, 1997년 9월 30일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 용사용 WC-17wt%Co 복합분말을 분무건조법으로 제조하고 열처리 온도(850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C)에 따른 조립분말의 미세구조, 입도분포, 유동도, 및 결정상변화를 고찰하였다.

분무건조상태의 입형은 구형이었으며, 입도분포, 평균입자크기, 유동성은 각각 20.6~51.7 μ m, 27.2 μ m, 0.26 sec/g 이었다. 열처리에 의하여 조립분말은 치밀화되어 1300°C 열처리 후에는 입도분포와 평균입자크기가 각각 6.9~37.9 μ m과 17.8 μ m로 감소하였으며, 유동성은 0.12 sec/g로 향상되었다. 열처리중에 WC와 Co의 상호확산에 의하여 Co₆W₅C 및 Co₃W₂C 이 생성되었으며, 두 상이 나타나는 임계온도는 1150°C 이었다.

Abstract In this study, WC-17wt%Co composite powder for thermal spray was prepared by the spray drying method and the effects of heat treatment temperature (850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C) on its microstructure, particle size distribution, flowability and phase transformation were investigated.

The as-spray-dried agglomerated powder had spheroidal morphology : the particle size distribution, median particle size and flowability were 20.6~51.7 μ m, 27.2 μ m and 0.26 sec/g, respectively. The agglomerated powder was densified during the heat treatment. After heat treatment at 1300°C, the particle size distribution and median particle size were decreased to 6.9~37.9 μ m and 17.8 μ m, respectively. And the flowability was improved to 0.12 sec/g. During the heat treatment, Co₆W₅C and Co₃W₂C were produced by inter-diffusion between WC and Co, and their critical formation temperature was 1150°C.

1. 서 론

탄화텅스텐(WC), 탄화크롬(Cr₃C₂), 탄화티탄(TiC) 등의 탄화물계 세라믹재료는 금속이나 산화물계 세라믹재료에 비하여 매우 높은 경도를 가지고 있어 우수한 내마모성을 갖음으로 내마모 코팅용 용사재료로 광범위하게 응용되고 있다. 그러나 이러한 탄화물계 세라믹재료는 고온의 화염에 의하여 분해되기 쉽고 산화저항성이 낮은 단점이 있으며 용사효율이 낮고 용사층의 강도가 낮아 순수한 탄화물상태로는 용사가 불가능하다. 따라서 고온에서의 내식성과 내산화성이 우수한 금속 Ni 또는 Co를 첨가하여 서멧트(cermet) 형태의 복합분말을 제조하여 용사에 이용하고 있다¹⁻³⁾.

이와 같은 탄화물-금속 복합분말을 제조하는 방법으로는⁴⁾ 1) 탄화물분말과 금속분말을 단순히 혼합하는 방법, 2) 탄화물분말 표면에 금속을 무전해도금방법으로 코팅하는 방법, 3) 혼합된 탄화물분말과 금속분말을 열처리한 후, 분쇄하는 방법, 4) 탄화물분말과 금속분말이 혼합된 slurry를 분무건조하여 조립분말을 만드는 방법, 5) 분무건조된 조립분말을 열처리하는 방법이 있다. 상기와같은 제조방

법에 따라 복합분말의 입형, 입도분포, 분말의 유동성, 탄화물과 금속의 분포상태 등의 분말특성이 달라지게 된다. 용사용 분말의 입자형상 및 입도분포에 따라 용사층의 미세구조에 크게 영향을 미치며, 분말의 평균입자크기가 미세하거나 입형이 불규칙한 경우에는 유동성이 좋지 않아 용사용 분말로 사용이 적합하지 않다. 따라서 용사용 분말은 조립화에 의한 입자크기의 증대 및 구형화가 요구된다.

구형의 조립분말을 제조하기 위해 일반적으로 널리 이용되는 방법중의 하나가 분무건조법이다. 분무건조법은 경제적으로 구형인 입자와 균일한 입도분포를 갖는 분말을 얻을 수 있으며, 특히 재현성 있는 복합분말을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다. 그러나 분무건조상태의 조립분말은 건조강도가 낮아 조립분말을 고속의 화염중에 혼입시키는 과정중에 분산되어 용사효율이 떨어지고 불균일한 미세구조를 갖는 용사층을 형성시키는 원인이 된다. 따라서 조립분말의 강도를 증대시키기 위하여 열처리가 수행되고 있으나 열처리가 조립분말의 분말특성변화에 미치는 영향에 관한 연구는 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 열처리 온도가 분무건조법으로 제조된

WC-17%Co 복합분말의 입형, 입도분포, 유동도, 결정상 및 미세구조 등의 분말특성변화에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료분말 및 slurry 제조

Laser 입도분석기(FRITSCH, particle sizer analysette)를 이용하여 WC와 Co 원료분말의 입도분포를 분석한 결과에 의하면 평균입자크기는 각각 1.53 μ m과 13.72 μ m이었다. 한편 WC 분말의 입형은 그림 1(a)와 같이 polygonal 형상이었으며, Co 분말은 그림 1(b)에 보이는 바와 같이 ligamental 형상이었다⁴⁻⁵⁾. 두 가지 분말의 입자크기와 입형이 큰 차이를 나타내고 있으므로 분말의 균일한 혼합을 위하여 입자크기가 큰 Co 분말을 53시간 동안 attrition milling 하여 WC 분말의 입자크기와 유사하게 하였다. Milling시 Co의 산화방지를 위하여 알코올을 사용하였으며 milling후 Co 분말의 평균입자크기는 1.68 μ m이었다. 이때 사용한 볼은 볼의 마모에 의한 성분변화를 배제하기 위하여 slurry 조성과 동일한 조성을 갖는 직경 5 mm의 WC-17%Co 볼을 사용하였다. 분무건조용 slurry는 WC 분말과 분쇄된 Co 분말을 WC-17wt%Co 조성비에 맞추어 평량하여 준비하였다⁴⁾.

2.2 분무건조

용사용 분말의 유동성은 균일한 분말의 공급을 위하여 매우 중요하며, 분말공급이 불균일할 경우에는 용사층내에 기공을 생성시키는 원인이 되어 용사층의 내마모성을 떨어뜨린다. 따라서 분말의 유동성을 향상시키기 위하여 입자크기를 증대시키고 구형의 입형을 갖도록 disc형 분무건조기(Dong-Jin, DJE-003R)를 사용하여 조립분말로 제조하였다. 분무건조 조건은 표 1과 같다.

2.3 조립분말의 열처리

분무건조상태의 조립분말은 용액의 증발로 인하여 일반적으로 기공을 많이 함유하게 된다. 이러한 기공의 존재는 조립분말의 건조강도를 떨어뜨려 조립분말을 고속의 화염중에 투입시키는 과정에서 부서지게 되므로 용사효율을 저하시키고 용사층의 미세구조를 불균일하게 만드는 원인이 된다. 또한 미세하게 분리된 WC 입자는 탄화물의 분해나 산화를 촉진시켜 용사층의 기계적물성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 조립분말의 강도를 향상시키기 위하여 열처리를 수행하였다. 열처리온도가 조립분말의 분말특성에 미치는 영

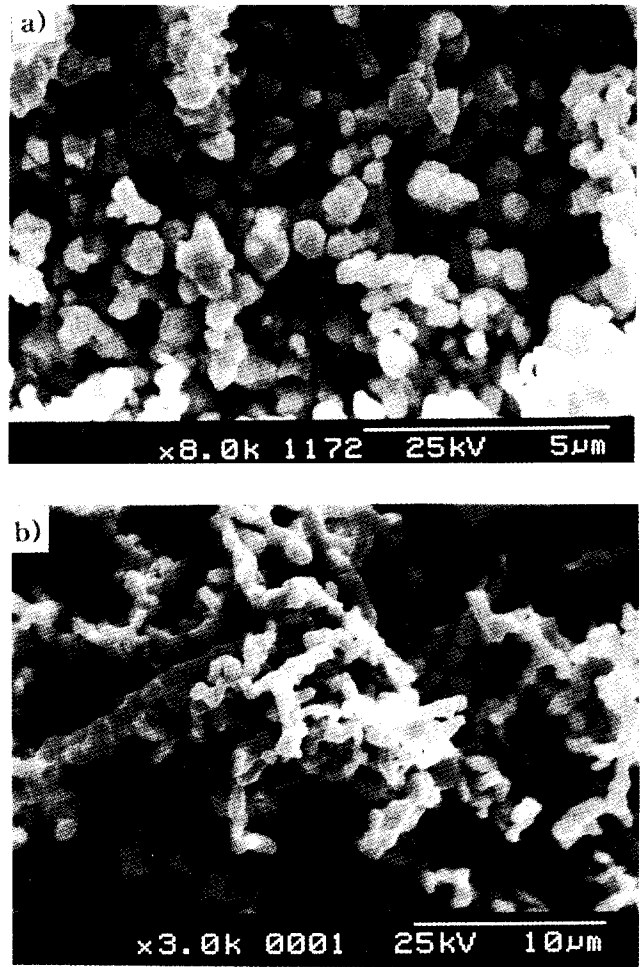


Fig. 1. SEM micrographs of the raw powders (a) WC and (b) Co 향을 고찰하기 위하여 850 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C, 1150 $^{\circ}$ C, 1300 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 열처리 하였으며 WC 및 Co의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기를 사용하였다.

2.4 조립분말의 특성분석

분무건조상태와 열처리 후의 복합분말에 대한 미세구조 및 WC와 Co 분포상태를 관찰하기 위하여 SEM 및 EDAX를 이용하였으며, 열처리에 따른 결정상변화를 조사하기 위하여 XRD를 이용하였다. 조립분말의 평균입자크기는 line method⁶⁾로 구하였고, 분말의 유동도는 호울 유량계 (ASTM B 213)⁷⁾를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)~(e)는 분무건조상태의 조립분말과 열처리된 조립분말의 단면 미세구조이다. 분무건조된 조립분말의 입형은 그림 2(a)에 보이는 바와 같이 구형을 이루고 있으나 조립분말 내부에는 많은 기공이 존재하고 있다. 또한 표면형상은 매끄럽지 못한 것을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 WC 분말과 Co 분말의 입자크기가 크고 인성이 큰 Co 분말이 attrition milling 과정에서 판상으로 분쇄됨으로써 불규칙한 입자형상과 넓은 입도분포를 가져 WC 분말과 Co 분말 사이의 응집이 불완전하게 이루어지기 때문인 것으로 생각된다. 850 $^{\circ}$ C 열처리후의 미세구조는 Fig. 2(b)에 보

Table 1. Conditions for spray drying.

Solid content	1.26 g/cc
Binder content	3% PVA
Slurry temperature	25 $^{\circ}$ C
Inlet air temperature	230 $^{\circ}$ C
Outlet air temperature	115 $^{\circ}$ C
Atomizer disc rotation speed	11,000 RPM
Slurry feeding speed	25 μ l/min
Chamber pressure	-19.6 dPa

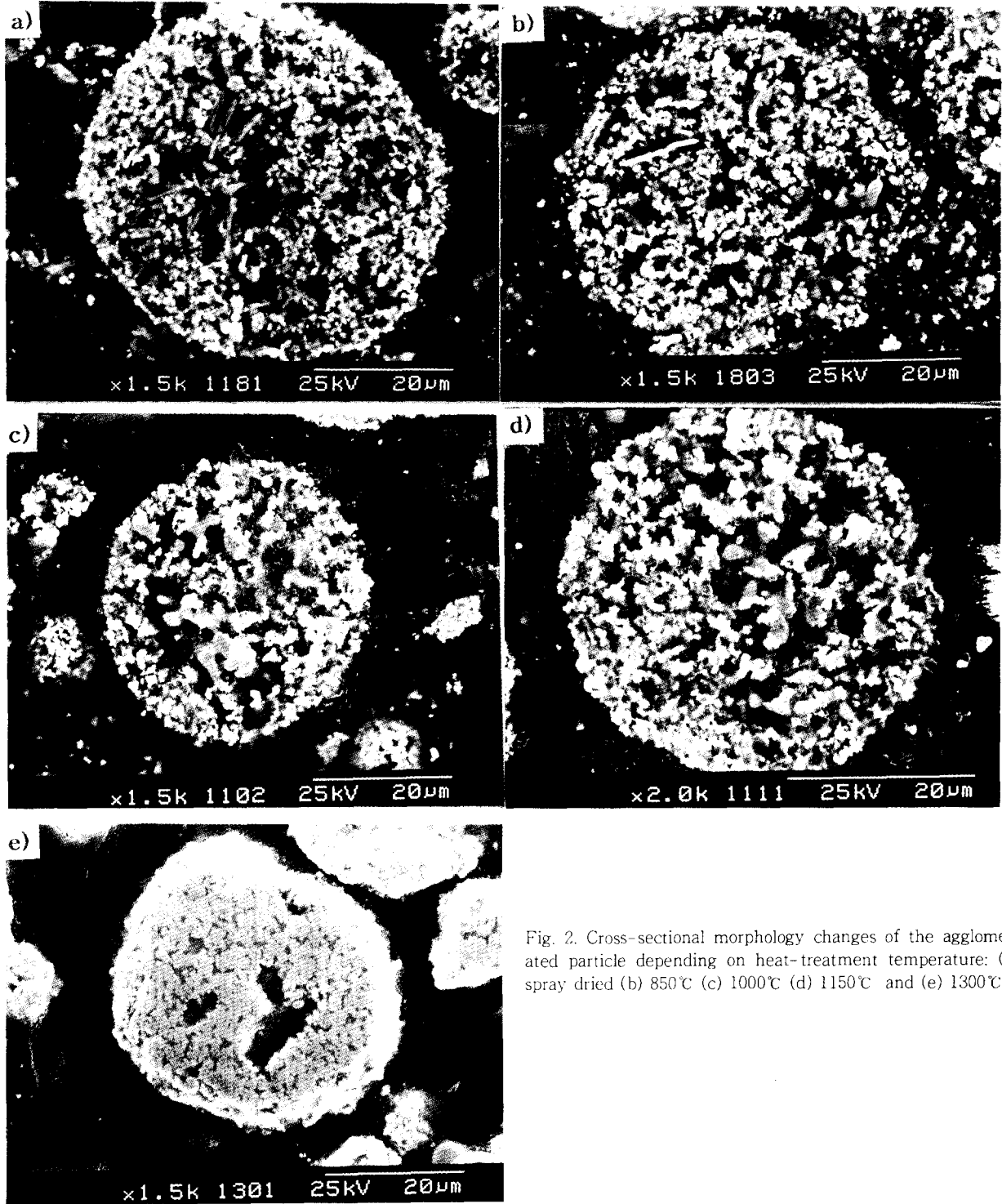


Fig. 2. Cross-sectional morphology changes of the agglomerated particle depending on heat-treatment temperature: (a) spray dried (b) 850°C (c) 1000°C (d) 1150°C and (e) 1300°C

이는 바와 같이 분말끼리의 응집상태가 열화되고 표면형상은 조립분말에 비하여 더욱 거칠게 변화되었다. 이것은 분무건조과정에서 binder로 사용한 poly vinyl alcohol (PVA : SHINYO CHEMICALS CO., LTD, P.D:1500) 이 열분해되어 조립분말의 결합력을 유지하지 못하고 또한 Co에 의한 액상소결이 일어나지 못하였기 때문으로 판단된다. 그러나 1000°C 열처리후에는 그림 2(c)에 보이는 바와 같이 관상의 Co 분말이 사라지고 입자간에 neck가 형성되면서 조립분말의 치밀화가 이루어 졌으며, 1150°C 열처

리후에는 그림 2(d)와 같이 더욱 치밀한 미세조직을 나타내었다. 1300°C 열처리후의 미세구조는 그림 2(e)와 같이 액상소결에 의한 치밀화가 이루어지고 조립분말의 중앙부분에 큰 기공이 형성됨을 나타내고 있다. 이와 같은 치밀화 과정은 Kingery¹¹⁾가 보고한 바와 같이 액상소결과정에서 발생하는 neck의 형성 및 성장, skeleton의 형성 및 수축, 기공의 생성 등의 과정에 따라 치밀화가 일어났음을 미세조직의 연속적인 변화에서 알 수 있었다.

그림 3(a)~(d)는 분무건조상태의 조립분말과 열처리된

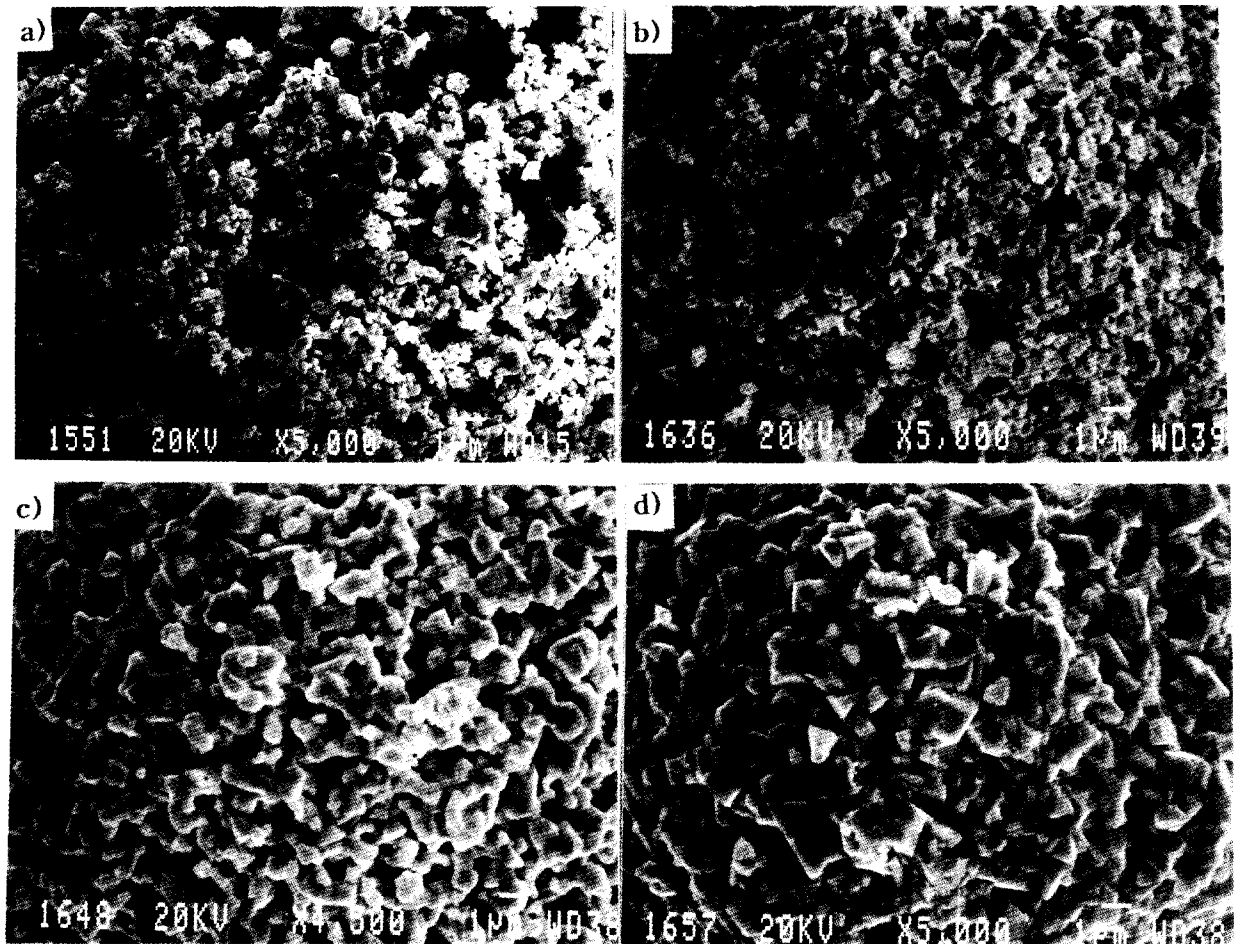


Fig. 3. Surface morphology changes of the agglomerated particle depending on heat-treatment temperature: (a) spray dried (b) 1000°C (c) 1150°C and (d) 1300°C

조립분말의 표면 미세구조이다. 분무건조상태의 표면 미세구조는 그림 3(a)와 같이 WC 입자(회색)와 Co 입자가 비교적 균일하게 분포하고 있으며, sub-micron 입자크기의 Co 입자가 응집되어 있다. 그러나 단면 미세구조에서 존재하였던 판상의 Co는 관찰할 수 없었다. 이와같이 입자크기가 작은 Co 분말들이 조립분말의 표면에 존재함으로써 그림 2(c)와 (d)의 단면 미세구조에서 보이는 바와 같이 치밀화는 조립분말의 표면에서 부터 일어난 것으로 생각된다.

1000°C 열처리후에는 그림 3(b)와 같이 Co 입자 사이의 neck 형성과 WC의 입자성장이 진행됨을 알 수 있으며, 열처리 온도가 1150°C로 상승함에 따라 그림 3(c)와 같이 skeleton이 더욱 진행되었다. 또한 그림 3(d)와 같이 1300°C 열처리후에는 미세조직의 치밀화는 더욱 더 일어났으며 WC 입자성장이 이루어져 WC의 입자모양은 얇은 truncated prism형으로⁹⁾ 변화하였다. 그러나 1300°C 이상의 온도에서는 Co의 과도한 액상으로 인하여 조립분말들이 서로 달라붙어 덩어리를 이루므로써 분무건조된 용사용 분말의 열처리 온도로는 적합하지 않았다.

표 2는 분무건조상태의 조립분말과 열처리에 따른 조립분말의 입도분포, 평균(median) 입자크기 및 유동성 측정

결과를 보여주고 있다. 전자현미경 사진의 선 분석법에 의해 입도분포와 평균입자 크기를 분석한 결과 분무건조상태의 조립분말의 입도분포는 20.6~51.7 μ m 이었으며, 평균입자크기는 27.2 μ m 이었다. 열처리온도가 높아짐에 따라 조립분말의 치밀화에 의한 수축으로 인하여 입도분포는 점점 좁아지고, 평균입자크기는 점점 작아져 1300°C 열처리 후에는 6.9~37.9 μ m의 입도분포와 17.8 μ m의 평균입자크기를 나타내었다.

조립분말의 유동성은 분무건조상태에서 0.263 sec/g 이었으나, 850°C 열처리 후에는 유동성이 나빠져 유동성측정

Table 2. Particle size distribution, median particle size and flowability of the WC-17%Co agglomerate depending on heat-treatment temperature.

Charact. / Temp.	Particle size distribution (μ m)	Median particle size (μ m)	Flowability (sec/g)
Spray Dried	20.68~51.72	27.24	0.263
850°C	19.24~50.57	26.75	-
1000°C	13.79~48.27	25.40	0.233
1150°C	10.34~41.34	19.90	0.155
1300°C	6.89~37.93	17.87	0.115

Table 3. XRD analysis showing the phase changes depending on heat-treatment temperature.

Temperature(°C)	Major phase	Minor phase
Spray Dried	WC, fcc-Co, hcp-Co	-
850°C	WC, fcc-Co	Co ₆ W ₆ C
1000°C	WC, fcc-Co	Co ₃ W ₃ C
1150°C	WC, fcc-Co	Co ₃ W ₃ C
1300°C	WC, fcc-Co	Co ₃ W ₃ C

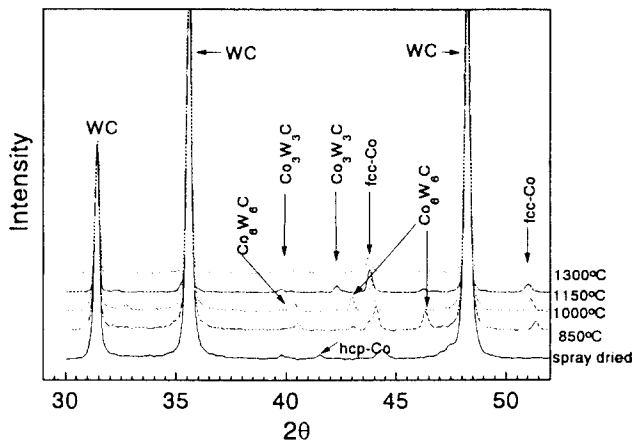
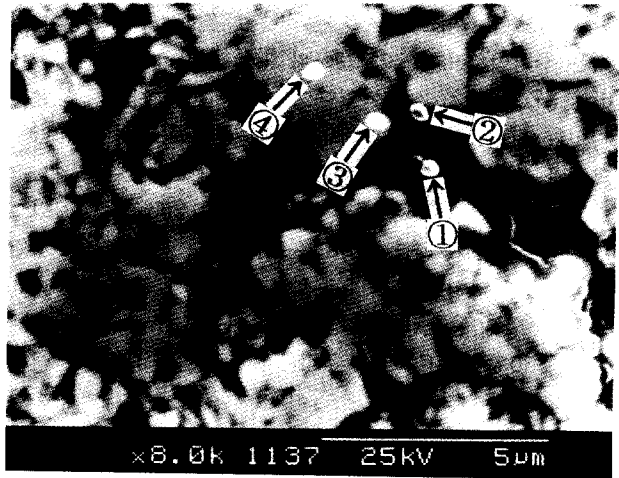


Fig. 4. XRD patterns of the agglomerated particles at various heat-treatment temperature.

이 불가능하였다. 이와 같은 원인은 그림 2(b)에 보이는 바와 같이 조립분말이 부서져 미세한 분말이 생성되고 표면이 거칠어지기 때문인 것으로 생각된다. 1000°C 이상의 열처리 후에는 열처리 온도가 높아질수록 조립분말의 표면이 매끄러워지고 치밀화되어 유동성은 증가하여 1300°C 열처리 후에는 0.115 sec/g의 양호한 유동성을 나타내었다.

그림 4는 분무건조상태의 조립분말과 열처리된 조립분말의 XRD 분석결과로 분무건조상태의 조립분말은 출발원료인 WC와 Co가 기계적으로 혼합됨으로써 두가지 출발원료로부터의 회절상이 함께 나타나고 있다. Co는 fcc와 hcp 상이 혼재되어 나타나는데, 이는 환원법으로 제조된 Co 분말의 경우에는 실온에서도 고온 안정상인 fcc Co와 저온안정상인 hcp Co가 혼재되어 나타날 수 있기 때문이다¹⁰⁾. 또한 Co peak broadening 현상이 보이는 것은 attrition milling 과정에서 Co 분말이 심한 소성변형을 받았기 때문으로 생각된다.

표 3은 열처리온도에 따른 XRD 상분석결과이다. 850°C 및 1000°C에서 열처리한 후의 주된 상은 WC와 fcc Co 이었으며 소량의 Co₆W₆C이 존재하였다. 분무건조상태에서 존재하였던 저온안정상인 hcp Co는 고온안정상인 fcc Co 상으로 완전히 변태됨을 알 수 있다. Co는 417°C에서 고온안정상인 fcc Co에서 저온안정상인 hcp Co로 동소변태하며¹¹⁾, 이 변태는 핵생성 및 성장과정에 의한 확산변태 또는 마르텐사이트 변태에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 일반적으로 소결된 WC-Co cemented carbide에서는 주로 고온상인 fcc Co가 안정상으로 존재하는 것으로 알려지고 있는데¹³⁾, 이것은 Co 내에 존재하는 W



	Co-rich region				WC-rich region			
	Point 1		Point 2		Point 3		Point 4	
	W	Co	W	Co	W	Co	W	Co
at%	16.06	83.94	35.89	64.11	81.33	18.67	91.53	8.47

Fig. 5. SEM micrograph and EDS point analysis of WC-17% Co agglomerate heat-treated at 1300°C.

및 C 이 Ms (martensite transformation starting temperature) 온도를 낮춤으로써 fcc Co에서 hcp Co로의 변태를 억제시키기 때문이다¹⁴⁾. Co₆W₆C는 열처리 과정에서 WC와 Co의 상호확산에 의하여 생성되었다.

열처리 온도가 1150°C 및 1300°C로 높아짐에 따라 Co₆W₆C 상은 소멸하고 Co₃W₃C가 생성되었다. Sarin은^{15,16)} Co₃W₃C는 고온안정상으로 액상과 평형을 이루며 생성되고, 저온안정상인 Co₆W₆C상은 냉각과정중에 1100°C 이하에서 Co₃W₃C가 분해되어 생성된다고 보고하였다. 한편 분무건조상태에서 관찰되었던 Co상의 peak broadening 현상은 열처리 후에는 응력이 제거되면서 sharp한 peak 모양으로 변화되었다. 또한 44°(2θ) 부근의 Co 회절상은 열처리 온도가 증가함에 따라 고각에서 저각으로 이동하였다. 이것은 열처리온도가 높아짐에 따라 Co내에 W 및 C의 고용도가 증가하여 fcc Co의 격자상수가 커지기 때문인 것으로 생각된다.

그림 5는 1300°C에서 열처리한 조립분말의 SEM 미세구조와 EDAX 점분석 결과이다. 검은색으로 보이는 부분은 Co rich 상이며, 회색부분은 WC rich 상이다. Co rich 상 내부인 point 1의 W 함유량은 16.06 at.%로 Co 내부까지 W이 확산해 들어갔음을 알 수 있다. point 2는 Co와 WC의 인접부로 35.89 at.%의 W을 함유하고 있다. 또한 point 3은 Co rich상에 인접해 있는 WC로 Co 함유량이 18.67 at.%이며, WC 입자 내부인 point 4에는 Co 함유량이 8.47 at.%로서 WC 입자 내부로 갈수록 확산경로가 길어져 Co 함유량이 적어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

분무건조법으로 제조된 WC-17%Co 조립분말과 열처리에 따른 분말특성변화를 고찰한 결과는 다음과 같다.

1) 분무건조법으로 제조된 WC-17%Co 조립분말의 입형은 구형이었으며, 입도분포와 평균 입자크기는 각각 20.6~51.7 μm 과 27.2 μm 이었다. 열처리에 의하여 조립분말은 치밀화 되어 1300 $^{\circ}\text{C}$ 열처리 후에는 입도분포와 평균입자크기가 각각 6.9~37.9 μm 과 17.8 μm 로 감소하였다.

2) 분무건조된 조립분말의 유동성은 0.263 sec/g이었으며, 열처리 온도가 높아 질수록 유동성은 향상되어 1150 $^{\circ}\text{C}$ 및 1300 $^{\circ}\text{C}$ 열처리 후의 유동성은 각각 0.155 sec/g 및 0.115 sec/g의 양호한 유동성을 나타내었다.

3) 850 $^{\circ}\text{C}$ 열처리에서는 binder로 사용된 PVA가 열분해 되고 Co에 의한 액상소결이 일어나지 못하여 조립분말이 부서짐으로써 표면이 거칠어지고 미분이 발생하여 유동성 측정이 불가능하였다.

4) 열처리에 의한 조립분말의 입도분포, 평균입자크기, 유동성 및 미세조직의 변화를 고려할 때, 열용사에 적합한 분말특성을 갖는 WC-17%Co 조립분말을 제조하기 위한 최적의 열처리 온도는 1150~1300 $^{\circ}\text{C}$ 로 생각된다.

5) 열처리중에 WC와 Co의 반응에 의하여 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 상 및 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 상이 생성되는 온도구간이 상이 하였으며, 이들 상들이 용사층의 특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. M. R. Dorfman, Proc. 12th Int. Thermal Spray Confer., 108 (1989)
2. K. G. Shaw, Proc. of the 7th National Thermal Spray Confer., 20 (1994)
3. 荒田吉明, "セラミックス溶射と應用", 日刊工業新聞社, 107 (1990)
4. 설동욱, 김병희, 임영우, 정민석, 서동수, 대한용접학회지, 14(6), 101 (1996)
5. Randall M. German, Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, U.S.A., 39 (1984)
6. Metals Handbook, VOL 8, 42 (1973)
7. ASTM B213-77, 61 (1982)
8. W. D. Kingery, J. Appl. phys., 30, 301 (1959)
9. D. N French and D. A. Thomas, Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds, Plenum Press, New York, (1968)
10. Powder Diffraction File, SETS 1-5, 680, (1974)
11. A. F. Giamei, J. Burma, and E. J. Freise, Cobalt, 39, 88 (1968)
12. A. R. Troiano and J. L. Tokich, Trans. AIME, 175, 728 (1948)
13. H. Suzuki, T. Yamamoto, and H. Hayashi, J. Japna Soc. Powder Met., 14, 22 (1967)
14. H. Dawihl and B. Frisch, Cobalt, 22 (1964)
15. V. K. Sarin, Modern Developments in Powder Metallurgy, APMI, Princeton, N. J. (1976)
16. Phase Diagrams for Ceramists, VOL. 10. 279 (1994)