

WC-Co 소결체의 열처리시 나타나는 표면 입자 성장의 거동에 관한 연구

여수형*, **, 이육성** · 백영준** · 채기웅 · 임대순*

*고려대학교 재료공학과, **한국과학기술연구원 박막기술연구센터, 호서대학교 재료공학과
(2000년 10월 25일 접수)

The Growth Behavior of Surface Grains of WC-6%Co Alloy during Heat Treatment

Su-Hyung Yeo*, **, Wook-Seong Lee**, Young-Joon Baik**, Ki-Woong Chae and Dae-Soon Lim*

*Department of Material Science & Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

**Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul, 136-791, Korea

Department of Material Science & Engineering, Hosco University, Asan, 336-795, Korea

(Received October 25, 2000)

초 록

WC-6%Co 소결체를 열처리할 때 발생하는, 시편 표면에서의 급격한 입자 성장 거동을 열처리 분위기를 변수로 하여 관찰하였다. 열처리 분위기로 수소와 메탄을 각각 사용하였고, 온도는 1400~1450°C, 압력은 1~3 Torr, 그리고 시간은 100분까지 변화시켰다. 표면에서의 입자 성장은 수소 분위기보다 메탄 분위기를 사용하는 경우 훨씬 빠르게 일어났다. 그리고 열처리 온도가 증가할수록, 압력이 감소할수록 입자 성장 속도가 증가하였다. 이때 성장한 입자의 크기 분포는 비정규 분포를 보였다. 한편, 입자 성장은 열처리시 증발하는 시편의 Co 무게 감소와 밀접한 관계를 보였다. 이러한 표면에서의 입자 성장 현상을 열처리 조건과 관련되어 WC-Co 상태도에서 예측할 수 있는, 탈탄-탄화 반응 및 비정상 입자 성장 현상 관점으로 설명하였다.

ABSTRACT

Exaggerated grain growth observed on the surface of WC-6wt%Co during heat-treatment was investigated with parameters of heat-treatment atmosphere, temperature and pressure. Hydrogen and methane gas were used to vary the atmosphere. Temperature and pressure were varied between 1400°C and 1450°C and between 1 Torr and 3 Torr respectively. The heat-treatment time was varied up to 100 min. The growth rate of WC grains on the surface was much higher under methane atmosphere than under hydrogen atmosphere. The growth was enhanced with increasing temperature and decreasing pressure. These phenomena were discussed with a viewpoint of abnormal grain growth caused by decarburization and carburization induced by heat-treatment with the phase diagram of W-C-Co.

Key words : WC-Co, Heat-treatment, Surface grain growth

1. 서 론

일반적인 WC-Co 초경 합금은 액상 소결에 의해 제조되는데, Co 기지상 내에 WC 입자가 분산되어 있는 형태를 가지고 있다.^{1,8)} 이러한 초경합금 일차 소결체를 재열처리할 경우 시편 내부의 입자 크기는 변하지 않고 표면 부분의 입자만 급격하게 성장하는 현상이 관찰되는데, 이러한 현상을 표면 입자 성장이라고 한다. 표면에서의 입자 성장 현상은 액상 소결시 발생하는 비정상 입자 성장을 방지하기 위하여 첨가한 탄화물이 존재하는 상황에서도 관찰되고 있다. 이러한 현상은 초경 합금에서의 입자 성장 관점에서 볼 때 매우 흥미로운 현상이다. 그러나 표면 입자 성장에 관해서는 Kennametal Inc.^{2,3)}나 Mitsubishi Materials Co.^{4,5)} 등에서 그 현상에 대해서만 간단하게 보고하고 있을 뿐, 체계적인 현상학적 관찰이나 발생 이유에 대해서는 전혀 보고되고 있

지 않다. 따라서 본 연구에서는 우선적으로 표면에서의 입자 성장 현상에 대한 체계적인 관찰을 수행하였다.

본 논문에서는 WC-Co 합금의 액상 소결시 보고된 비정상 입자 성장의 실험적인 결과를 바탕으로, 표면 입자 성장을 살펴보기 하였다. 초경합금에서 관찰되는 비정상 입자 성장에 대해서 여러 기구들이 보고되고 있으나, 실험적으로는 몇 가지 경우로 비정상 입자 성장의 발생 가능한 조건을 정리할 수 있다. 그 중 하나가 탄소 부족상인 η 상등이 형성되는 경우에 비정상 입자 성장 현상이 발생한다는 것이다.⁷⁾ 소결체를 열처리하는 본 실험의 경우에서, 열처리 분위기를 고려하였을 때 발생 가능한 변화는 표면에서의 탄소 조성 변화 등의 화학 양론적 변화로 예측된다. 예로, 소결된 시편은 대기 중에 노출되므로 표면이 산화될 가능성이 있고, 이것이 열처리시 표면의 탄소와 반응하여 시편의 탄소 함량을 감소시킬 수 있다. 또한, 열처리시 사용하는 분위기의 종류

에 따라 표면의 탄소 및 Co의 조성 변화가 유발될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 화학적 변화에 의해 고상 입자의 조성 및 상 변화가 가능하다는 전제하에 이러한 변화를 조장할 수 있도록 열처리 변수를 조정하였다. 수소 gas와 메탄 gas를 사용하여 표면에서의 탄소 함량 변화를 유도하였고, 이와 함께 온도와 압력에 따른 표면 입자의 성장 거동을 조사하였다. 그리고 표면에서의 입자의 구조 변화를 조사하여 입자 성장과의 연관성을 유추하려 하였다.

2. 실험 방법

초경 모재는 대구텍(주)의 K20 재종 SPGN120308으로, 별도의 처리 없이 구입한 상태로 사용하였다. 이 시편의 WC 입자의 크기 분포는 1~3 μm 이었고 Co 함량은 6 wt%이었다. 이들 시편을 기저 압력이 10^{-3} Torr인 흑연 발열체의 진공로에서 열처리 온도, 압력, 그리고 열처리 분위기를 변수로 하여 열처리하였다. 이와 별도로 열처리시 탄소 분위기를 배제하기 위하여 텅스텐 발열체를 사용한 진공로를 사용하기도 하였다.

열처리 분위기는 수소와 메탄 분위기를 각각 사용하였는데, 열처리 조건은 온도가 1440°C, 압력이 3 Torr이었다. 그리고, 시편 표면에서의 탈탄과 탄화 반응을 유도하기 위해서 압력을 3 Torr로 일정하게 하고 온도를 1440°C까지 올린 후, 열처리 시간을 80분으로 고정하고 수소와 메탄을

주입하는 시간의 비율(H_2/CH_4 , min./min.)을 80/0, 60/20, 40/40, 20/60, 0/80으로 바꾸어 주었다. 이 과정에서 수소는 모재 표면에 탈탄을, 메탄 분위기는 탈탄된 표면을 재탄화할 것으로 예상하였다. 그리고 기타 온도 및 압력은 1400~1450°C, 1~3 Torr 범위에서 각각 변화시켰다.

표면과 파단면의 미세 조직은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였고, 표면의 상을 분석하기 위해 X선 회절(X-ray Diffraction) 분석을 하였다. 표면 입자의 크기 측정은 표면을 관찰한 주사 전자 현미경 사진에서 총횡비가 1 이상인 입자의 긴 쪽을 측정하여 평균값을 계산하고, 입자 크기 분포를 비정규 분포로 나타내었다. 표면 입자는 1000개 이상을 측정하였으며, 이들을 표준화하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 1440°C, 1 Torr의 수소 분위기와 메탄 분위기에 서 각각 25분씩 열처리한 시편의 표면과 파단면을 열처리 전의 미세 조직과 비교한 것이다. 열처리 전 시편의 표면(a)과 내부(b)의 WC 입자의 크기는 평균 2 μm 이었고, 입자 사이를 Co가 채우고 있었다. 그러나 (c)와 (d)에서 보면, 열처리 후 시편 내부의 WC 입자의 크기와 Co의 분포는 열처리 전과 변화가 없으나, 표면 부근의 WC 입자는 10~15 μm 까지 성장하였음을 알 수 있다. 이러한 표면에서의 입자

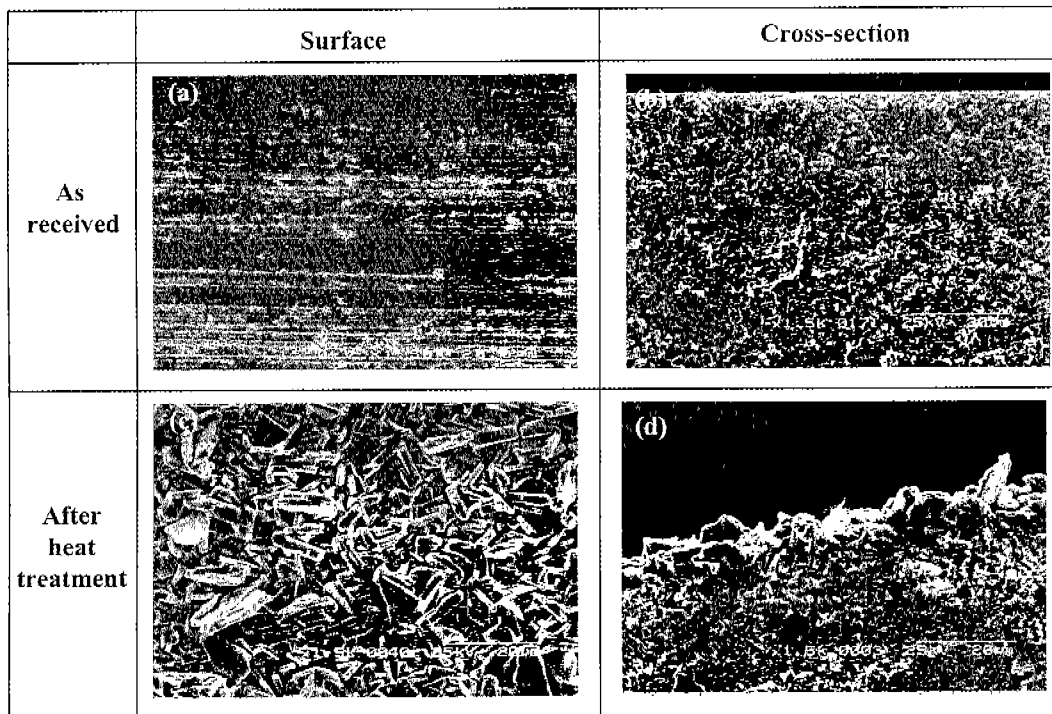


Fig. 1. Microstructures of surface and cross-section of WC-Co alloy before(a,b), after(c,d) heat-treatment. (Condition : Temperature 1440°C, Pressure 1 Torr, Heat-treatment time H_2 25 min. - CH_4 25 min.).

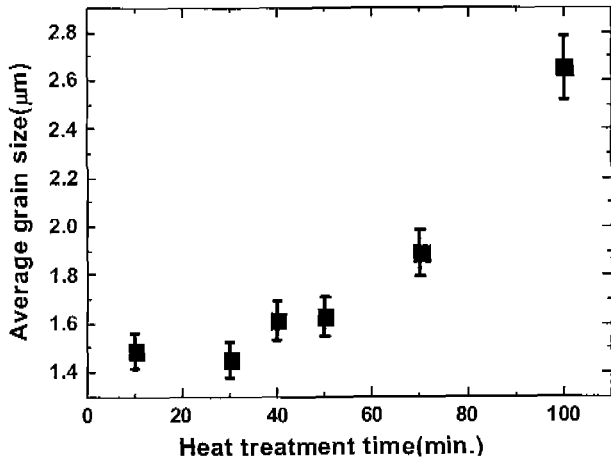


Fig. 2. Variation of average WC grain size with heat-treatment time under hydrogen atmosphere at 1440°C and 3 Torr.

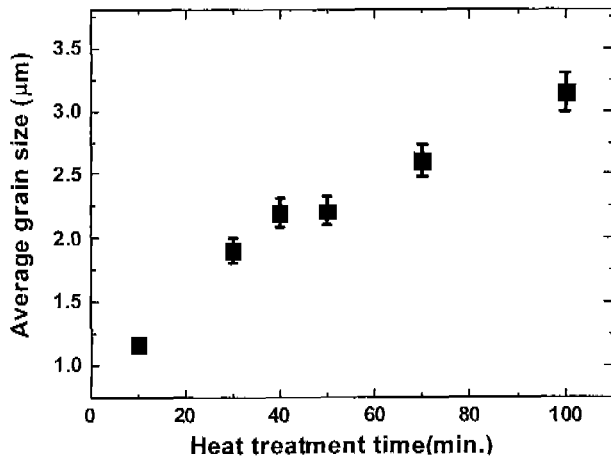


Fig. 3. Variation of average WC grain size with heat-treatment time under methane atmosphere at 1440°C and 3 Torr.

성장은 열처리 조건에 따라 다른 거동을 보여준다.

Fig. 2와 Fig. 3은 1440°C, 3 Torr하에서 수소와 메탄 분위기에서 각각 시간에 따라 열처리한 시편의 평균 입자 크기 변화를 보여준다. 수소로 열처리한 경우 입자의 성장은 50분이 지나 급격히 일어나는 것을 알 수 있다. 한편, 메탄으로 처리한 경우에는 열처리 초기부터 입자가 성장하였다. 따라서 두 경우 분위기에 따라 입자 성장이 확연히 다른 거동을 보여줌을 알 수 있다.

수소 분위기에서 열처리하는 경우 예상할 수 있는 시편 표면의 반응은 탄소와 수소의 반응으로 탄화수소가 형성되는 반응이다. 따라서 시편 표면의 탄소의 소진으로 탄소 부족상의 형성이 기대된다. 이것을 확인하기 위하여, 탄소 분위기를 배제할 수 있는 텅스텐 발열체를 사용한 로에서 동일 분위기를 하에서 열처리를 하였다. Fig. 4는 1440°C, 1 Torr의 수소 분위기 하에서 20분간 열처리한 시편의 X선 회절 결과로, 소결된 시편에서는 관찰되지 않았던 새로운 회

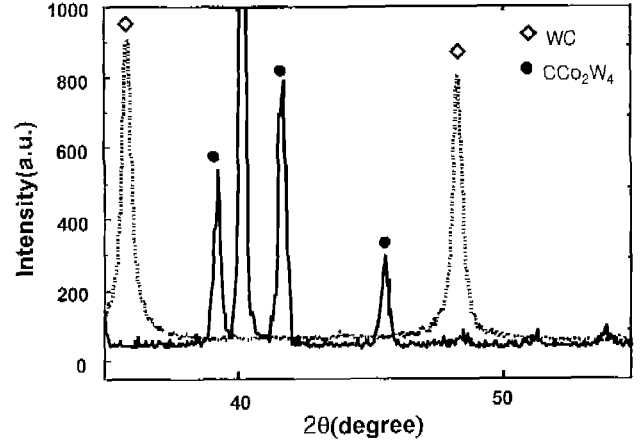


Fig. 4. XRD pattern of (a) as received and (b) heat-treated WC-Co under hydrogen atmosphere at 1440°C and 1 Torr for 20 min.

절 피크가 관찰되고 있다. 이러한 피크들은 CCo₂W₄상으로 탄소가 부족한 경우에 형성되는 상이다. 따라서 수소 분위기에서 열처리 시 표면에 탈탄 반응이 진행됨을 알 수 있다. 또한, 이 시편의 경우 표면에서의 입자 성장은 관찰되지 않았다.

한편, 흑연 발열체를 사용하여 수소 분위기에서 열처리한 Fig. 2의 경우 관찰되는 입자 성장은 다음과 같은 이유에 기인하는 것으로 판단된다. 흑연 발열체를 사용하는 로의 경우 시편내의 탄소와 수소의 반응과 함께 발열체와 수소의 반응이 진행된다. 그러므로 일정 시간이 지나면 로내의 탄화수소 함량이 상당히 높아질 가능성이 있다. 따라서 초기 수소와 시편과의 반응으로 시편 표면의 탈탄층이 형성된 후 로내의 탄소 함량 증가로 인해 표면의 탄화 반응이 시작되는 것으로 생각되며, 50분 이후의 급격한 입자 성장이 일어나는 것으로 보여진다. 한편, 메탄 분위기로 열처리한 시편의 경우에는 충분한 탄소 분위기가 조성되어 있으므로 탄화에 의한 입자 성장이 초기부터 진행된다. 이때 성장을 가능케 하는 입자의 탈탄은 소결 시편을 대기중에 노출시켰을 때 진행되는 표면의 산화에 기인하는 것으로 판단된다. 표면 산화막이 승온시 시편의 탄소와 반응하여 CO등으로 제거되고, 표면의 탈탄이 진행되는 것으로 볼 수 있다.

이러한 탈탄과 탄화의 영향을 자세히 보기 위하여 열처리 시 분위기를 수소와 메탄 순으로 연속 변화시키고, 처리 시간 비를 변화시켜 보았다. 이때 온도 및 압력은 각각 1440°C, 3 Torr로 하였고, 전체 열처리 시간은 80분으로 일정하게 하였다. 성장한 입자는 식 (1)과 같은 비정규 분포를 이루었으며, 열처리 시간 비에 따라 분포 곡선 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

$$\Lambda(g) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}gw} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(g/m)}{w} \right)^2 \right) \quad (1)$$

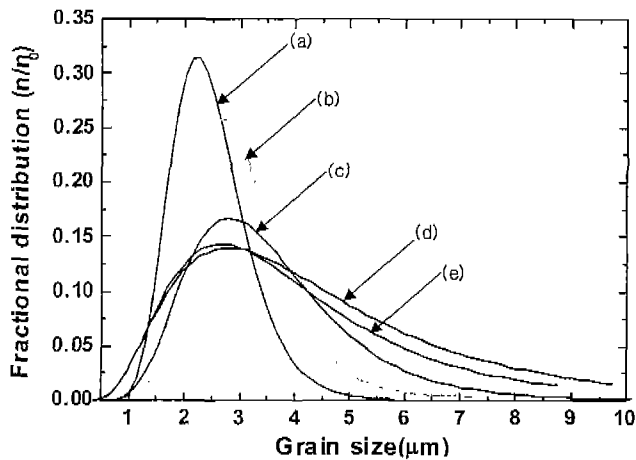


Fig. 5. Variations of size distribution of surface WC grains with heat-treatment time ratio between under hydrogen and methane atmosphere at 1440°C and 3 Torr; (a) H₂ 80 min., (b) H₂ 60 min. - CH₄ 20 min., (c) H₂ 40 min. - CH₄ 40 min., (d) H₂ 20 min. - CH₄ 60 min., (e) CH₄ 80 min.

이때, m 과 w 는 분포 곡선에서 입자의 최대값과 반가폭을 말한다. 전체적으로 메탄 대 수소 처리 시간이 증가함에 따라, 동일시간 열처리하였음에도 불구하고, 입자 크기의 증가와 함께 분포가 넓어짐을 볼 수 있다. 따라서 탄화 분위기의 형성이 입자 성장에 매우 중요하게 작용함을 분명히 알 수 있다. 입자 크기 분포 변화를 자세히 살펴보면 일정 크기 이상의 입자의 수는 수소와 메탄의 처리 시간 비가 20/60인 경우에 가장 많은 것으로 나타난다. 따라서 전체적으로 활발한 입자 성장을 위해서는 적절한 수소 처리와 메탄 처리가 필요하게 된다. 입자의 성장은 입자 성장에 참여할 수 있는 입자의 수와 성장 속도 및 시간에 의해 결정되는데, 본 실험에서 성장에 참여할 수 있는 입자의 수는 탈탄 반응에 의해 생길 수 있는 탄소 부족상의 양에 의해 결정되고, 성장 정도는 탄화가 시작되어 성장 가능한 시간에 의해 결정된다. 탈탄 반응은 수소 처리 시간에 비례하고, 성장 시간은 메탄 처리 시간에 비례할 것이므로, 본 실험 조건에서는 곡선(d)의 조건이 가장 적절한 시간의 조합으로 판단된다. 따라서 표면에서의 입자 성장 현상은 분위기와 반응에 의한 탈탄 반응과 탄화 반응에 의해 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 수소와 메탄 주입 시간을 각각 25분씩으로 하고 압력을 1 Torr로 고정한 채, 온도를 변화시킨 시편의 표면 입자 크기의 변화이다. 작은 온도 변화에도 입자 성장이 크게 영향을 받음을 볼 수 있다.

한편, 열처리시 표면에서 관찰되는 Co의 증발은 압력에 의존할 것이므로 압력 변화에 따라 입자 성장의 변화를 조사하였다. Fig. 7은 1440°C에서 압력을 1, 2, 3 Torr로 변화시켰을 때의 입자 크기 변화이다. 압력이 감소함에 따라

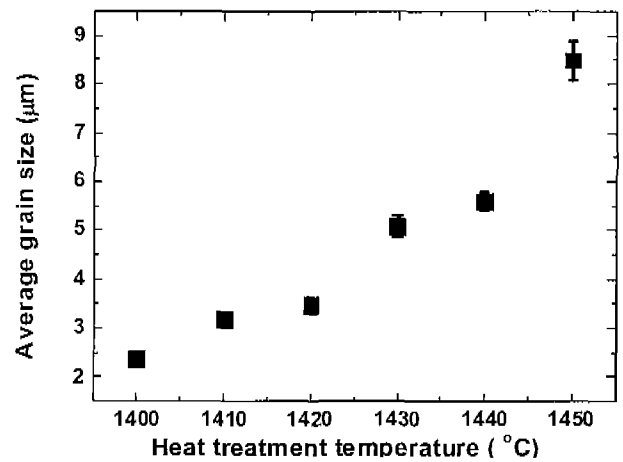


Fig. 6. Variation of average WC grain size with heat-treatment temperature of specimens treated at 1 Torr for 25 min. under hydrogen and 25 min. under methane atmosphere.

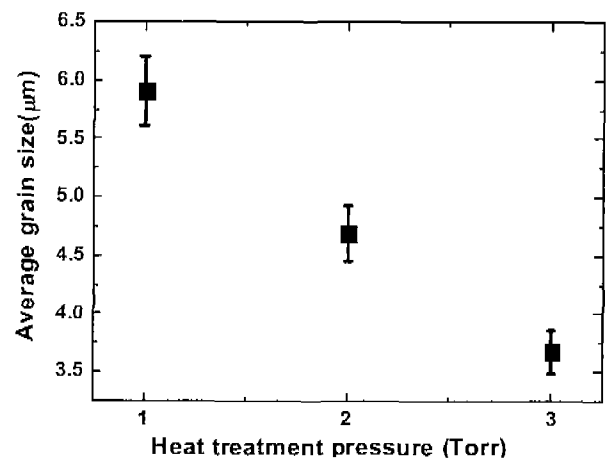


Fig. 7. Variations of average WC grain size with heat-treatment pressure of specimens treated at 1440°C for 40 min. under hydrogen and for 40 min. under methane atmosphere.

입자 성장이 크게 증가함을 볼 수 있는데, 이러한 압력의 감소는 다음 두 가지 효과를 줄 수 있다. 하나는 압력 감소에 따라 표면 반응에 참여하는 수소와 메탄의 분자 수가 감소하는 경우이다. 그러나 압력 감소에 따라 오히려 입자 성장이 조장되므로 이러한 가능성은 배제할 수 있다. 다른 하나는 압력 감소에 따른 Co 증발량의 증가이다. 이것을 확인하기 위하여 열처리 전후의 시편 무게를 측정하여 Co의 증발량을 추정하였다. Fig. 8은 각각 다른 압력에서 열처리 시간에 따른 표면 성장 입자의 평균 크기(a)와, Co의 증발량(b)을 보여주고 있다. 열처리 시간에 따른 입자의 크기 변화와 무게의 감소 경향이 상당히 유사함을 볼 수 있다. 이것을 보다 명확히 보기 위하여 두 그래프를 입자 크기축과 무게 감소축으로 다시 표시하면, Fig. 9와 같이 나타나는데, 압력에 관계없이 입자 크기 변

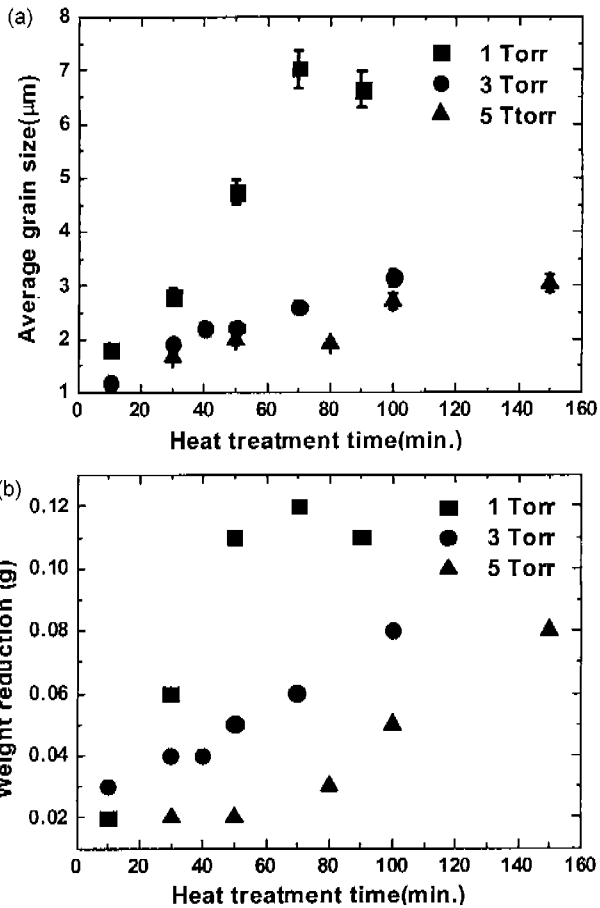


Fig. 8. Variation of WC grain size (a) and weight reduction of sample (b) with heat-treatment time at 1440°C.

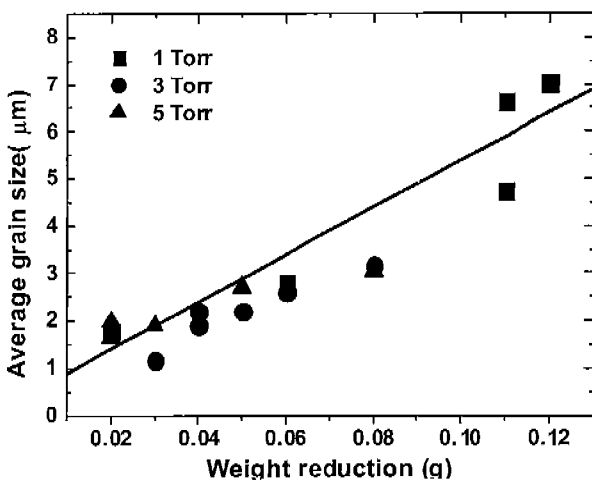


Fig. 9. The relation of WC grain size and weight reduction of sample after heat-treatment.

화와 Co 증발량 사이에 일정한 관계가 있음을 명확히 보여준다.

위의 결과에서 보듯이 표면에서의 입자 성장은 WC의 탈

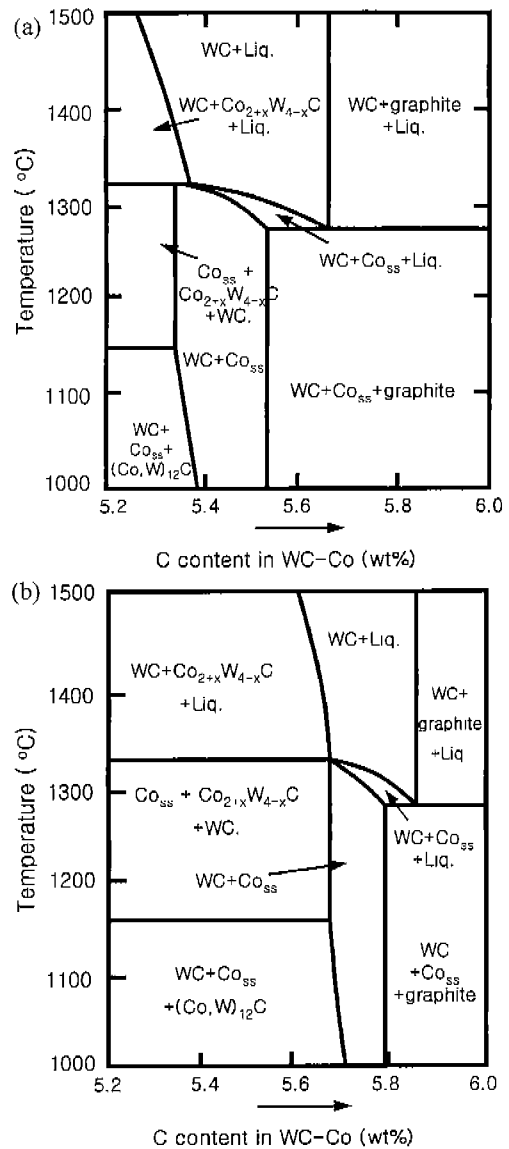


Fig. 10. The W-C-Co phase diagram sections: (a) WC-10 wt%Co, (b) WC-6 wt%Co.

탄-탄화 반응과 연관이 있음을 알 수 있었고, Co 양의 변화와도 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있었다. 그런데 이러한 Co 양의 변화 역시 탈탄-탄화 과정과 관계가 있음을 상태도로부터 유추할 수 있다. Fig. 10은 Co가 각각 10 wt%와 6 wt%일 때의 W-C-Co 상평형도⁹⁾로, 두 경우 모두 탄소 농도가 감소하면 $CCo_{2+x}W_{4-x}$ 상이 형성됨을 알 수 있다. 그런데 흥미로운 것은 이 상이 형성되기 시작하는 탄소 조성의 농도가 Co 양이 10 wt%일 경우(a)에는 5.4%, Co 양이 6 wt%일 경우(b)에는 5.7%이라는 것이다. 즉, 시편의 Co 양이 감소할수록 $CCo_{2+x}W_{4-x}$ 상이 형성되는 탄소 조성이 증가한다는 것이다. 따라서 일정 탄소량에서 Co 양의 감소만으로도 $CCo_{2+x}W_{4-x}$ 상의 형성이 가능하다는 것을 알

수 있으며 Fig. 9에서 보여준 결과 역시 탈탄-탄화 반응에 의한 것임을 알 수 있었다.

4. 결 론

WC-Co 계의 일차 소결체를 열처리할 때 표면에서 나타나는 입자 성장 현상과 탈탄과 탄화 반응 과정과의 연관성을 살펴보고, 온도와 압력에 따른 성장 거동 등을 조사하였다.

수소와 메탄에서 각각 열처리를 하였을 때, 입자의 성장은 메탄 분위기에서 처리한 경우가 더 먼저 시작되었다. 그리고 탄소 분위기가 전혀 없는 수소 분위기에서 열처리한 경우 입자 성장은 관찰되지 않았다. 수소와 메탄 분위기에서 순차적으로 열처리할 경우 메탄 처리 시간이 증가할수록 성장하는 입자의 수 및 성장 속도가 증가하였는데, 적절한 수소 및 메탄 처리 시간 비에서 성장한 입자의 최대수가 결정되었다. 이러한 입자 성장은 열처리시 시편의 Co 양의 감소가 커질수록 조장되었다. 이러한 실험 결과로부터 표면 입자 성장이 분위기에 따른 탈탄과 탄화 반응에 의해 지배된다는 결론을 내릴 수 있었다.

REFERENCES

1. 武田, 東北帝大理科報告(本多記念號), 872 (1936).
2. George P. Grab et. al., Kennametal Inc., *U.S. patent* 5585176 (1996).
3. Dirk Kannerneirer et. al., Kennametal Inc., *U.S. patent* 5716170 (1998).
4. Kei Nakahara et. al., Mitsubishi Metal Co., *U.S. patent* 5068148 (1991).
5. Toshihiko Okamura et. al., Mitsubishi Metal Co., *U.S. patent* 5618625 (1997).
6. Toshihiko Okamura et. al., Mitsubishi Metal Co., *U.S. patent* 5660881 (1997).
7. J. Gurland, "A study of the Effect of Carbon Content on the Structure and Properties of Sintered WC-Co alloys," *Trans. AIME*, 200, 285-290 (1954).
8. Warren and Waldron, "Microstructural Development During the Liquid-phase Sintering of Cemented Carbides," *Powder Metallurgy*, I. Wettability and grain contact, **15**(30), 180-201 (1972).
9. Anna E. McHale et. al., "Phase Diagrams for Ceramists," *The American Ceramics Society, Borides, Carbides, and Nitrides*, **10**, 279 (1994).