

〈研究論文〉

고온 압축 성형된 WC의 고온 산화

강 성 균

한양대학교 재료공학과

On the High Temperature Oxidation of Hot Pressed WC

Sung-G. Kang

Dep't of Materials Engineering, Hanyang University

Abstracts

Oxidation of WC powder compacts with 96, 88, 80 and 70% theoretical density has been studied at 1300 to 2100°K and $6.67 \times 10^{-4} \sim 6.67 \times 10^{-3}$ mbar O_2 . At the above conditions the oxidation behavior of WC is linear and very similar to that of W_2C . The oxidation rate increases with increasing porosity, and its increasing rate corresponds to the change of the surface area. A metallic surface layer was built up on the samples by the competitive reaction of the decarburization of WC and tungsten oxide evaporation.

1. 서 론

텅스텐 카바이드는 고용점, 높은 강도와 경도를 갖고 있어서 공업적으로 크게 이용되고 있다. 그러나 텅스텐 카바이드는 산화성 분위기의 고온에서 휘발성 산화물을 형성하므로 그 이용이 크게 제한되고 있다. 따라서 이러한 산화물의 안정성을 증가시키기 위하여 끊임없는 노력이 있었으나, 텅스텐 카바이드의 산화에서는 반응 생성물로 텅스텐 산화물, CO와 CO_2 가스가 생성되어 텅스텐의 산화보다 복잡하므로 대부분이 정성적인 연구에 지나지 않았다¹⁻³⁾. 이 문제를 가장 체계적으로 다룬 C. Wagner¹⁾의 연구에서도 휘발성 산화물에 대해서는 고려하지 않았다. 텅스텐 카바이드의 고온 산화에서 이 산화물의 생성은 탈탄 반응과 더불어 가장 중요한 반응이고 열역학적으로 고찰로부터 다음과 같은 반응을 생각할 수 있다^{4,5)}. 고온과 낮은 산소압 하에서 텅스텐 금속층을 이루고, 이 금속층은 동시에 휘발성 산화물 형성으로 그 두께가 감소된다. 텅스텐 카바이드의 소결은 고온 저압 하에서 이루어져서 위와 같은 반응이 일어나므로, 소결 후 표면층은 WC가 W로 변화된 층이라 할 수 있

다⁶⁾. 소결 과정에 따라 WC는 필연적으로 기공을 갖게되므로 본 연구에서는 여러 기공도의 WC를 대상으로 그 산화속도를 열침평으로 측정하고 x-선 회절과 금속 현미경을 통하여 표면의 구조를 조사하였다. 이 연구 결과는 텅스텐 카바이드의 고온 저압하에서의 사용에는 물론 제조과정에서 유용한 자료로 이용될 것이다.

2. 시편 및 실험 방법

가. 시편의 제조

시편은 $10\mu m$ 의 입도를 갖는 WC 분말을 graphite mold에 넣고 산화방지를 위해 알곤 가스 분위기 속에서 hot pressing에 의해 제조하였다. pressing은 $30MN/m^2$ 의 압력하에서 기공도(porosity)에 따라 1700-2200°C의 고온에서 15-30분간 행하여졌다. 시편은 cylinder형으로 $10mm\phi$ 의 직경을 갖고 기공도에 따라 높이가 5.7-6.9mm인 크기를 갖고 기공도는 4-30%에 달한다. hot pressing 후 시편의 표면을 600mesh의 SiC emery paper로 연마하고 아세톤으로 세척하였다. graphite mold로부터 시편 표면에 부착된 탄소는 $5 \cdot 10^{-3}$ mbar의 산소압하 1900°C에서 5분간 가열하여 제거

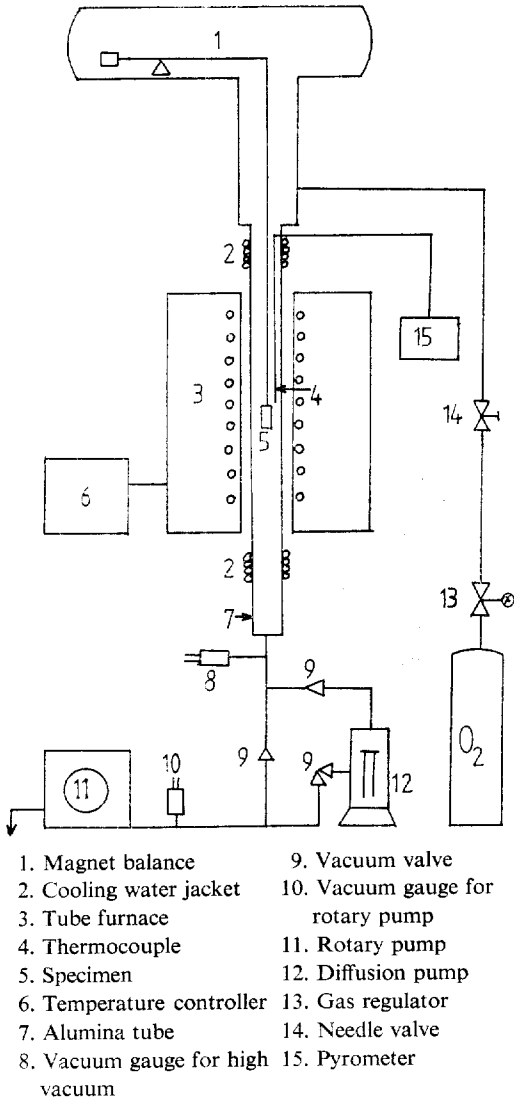


Fig. 1 Experimental apparatus

하였다. 시편의 재결정을 위해 1700°C, 2×10^{-6} mbar 진공 중에서 20분간 가열하였다. 시편 표면의 구조와 hot pressing 전후의 WC의 성분 변화는 X-ray diffractometer에 의해 조사하였다.

나. 실험장치

고온 산화 실험에 이용된 무게 변화를 측정할수 있는 고 진공장치는 Fig. 1 과 같다. Fig. 1에서 pump system(11, 12)로 2×10^{-6} mbar 이하의 고 진공을 얻을 수 있으며 needle valve(14)에 의해 산소분압이 조절될 수 있다. 가스 압력은 ionization gauge(8)로 측정되고 시편은 alumina tube(7) 속에서 siliconit 로 (3)에 의해 가열되었다. 온도는 Pt-Rh 열전대(4)에 의해 측

정되고, 온도 조절제 (6)에 의해 원하는 일정 온도로 유지될 수 있었다. siliconit 로에 의해서 얻을 수 없는 높은 온도 범위에서는 고주파로가 이용되었다. 시간에 따른 산화속도는 magnet balance(1)에 의한 무게 변화 측정으로 부터 연속적으로 얻어졌는데 magnet balance에 의한 전류 변화의 측정으로 부터 무게변화가 환산되었다.

다. 실험 결과

Fig. 2은 6.67×10^{-3} mbar의 산소압과 1390~2250°K의 온도 범위에서 80%의 이론적 밀도를 갖는 WC의 산화에 따른 시간-무게변화를 나타내고 있다. 전 온도 범위에 걸쳐 산화속도는 직선축의 관계를 나타내고 있다. 이 직선의 기울기로 부터 여러 기공도를 갖는 WC에 대한 산화속도를 구해 Arrhenius plot한 결과 Fig. 3-6을 얻었다. 이 실험은 산소압이 6.67×10^{-4} mbar와 6.67×10^{-3} mbar에서 행하여졌는데 이곡선들로부터 얻어진 활성화에너지는 65~140KJ/mole 범위에 놓인다.

Fig. 7, 8은 Fig. 3-6을 기공도에 따른 산화속도로

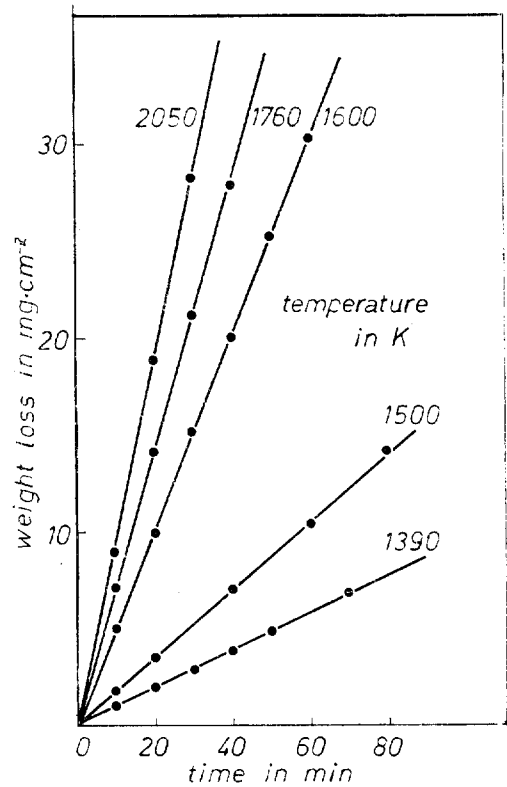


Fig. 2 Weight loss of WC specimens with 88% theoretical density in 6.67×10^{-3} mbar between 1390 and 2050°K

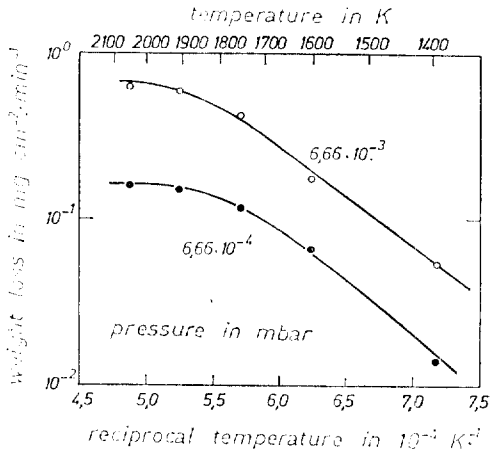


Fig. 3 Temperature dependence of the weight loss of WC specimens with 96% theoretical density in O₂

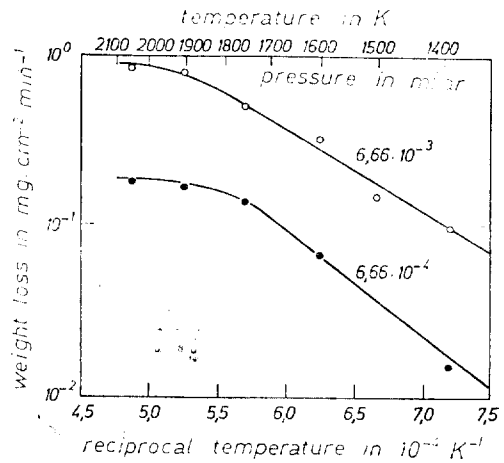


Fig. 4 Temperature dependence of the weight loss of WC specimens with 88% theoretical density in O₂

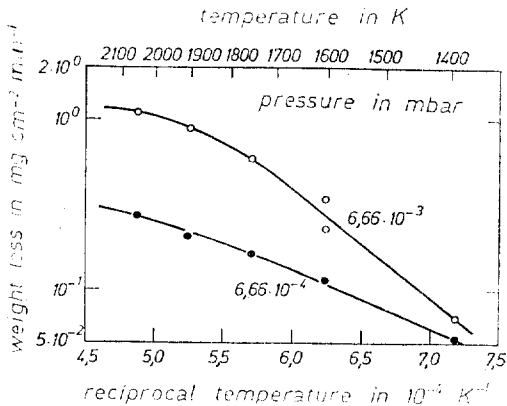


Fig. 5 Temperature dependence of the weight loss of WC specimens with 80% theoretical density in O₂

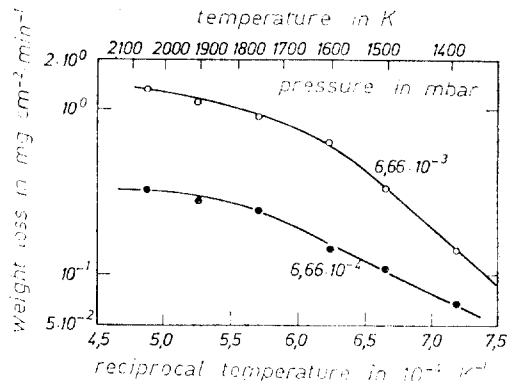


Fig. 6 Temperature dependence of the weight loss of WC specimens with 70% theoretical density in O₂

나타내고 있는데 반응 표면적의 증가로부터 기대한 바와같이 위의 두 압력에서의 산화속도는 기공도의 증가에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. Table 1은 96%의 이론적 밀도를 갖는 WC가 2050K 온도와 6.67×10^{-4} mbar 산소압하에서 산화된 후, 그 표면을 X-선 회절 시험한 결과 표면이 탈탄에 의해 순수한 텅스텐의 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7, 8에서 왼편의 세로축(기공도 0인)은 실험결과⁽⁶⁾ 탄화물의 종류가 산화속도에 미치는 영향이 거의 없으므로 100% 이론적 밀도를 갖는 W₂C의 산화속도에 의해 나타내었다. 이 W₂C는 소결되어 거의 100% 이론적 밀도를 갖는 W를 C₂H₂ gas에 의해 W₂C로 만든것인데, WC 분말로는 hot pressing에 의해 100% 이론적 밀도의 WC를 만들 수 없었기 때문이었다.

4. 검 토

본 실험 조건에서 WC의 산화속도는 W₂C, MO₂C의 산화의 경우⁽⁶⁾와 마찬가지로 표면에 탈탄반응으로 생성된 W 금속층의 산화속도와 같다⁽⁷⁾. 즉 W₂C의 실험⁽⁶⁾에서 제시된 반응기구로부터 WC의 표면은 산소와의 반응에서 탈탄으로 W 금속으로 되고 이 W는 동시에 산소와 반응하여 WO₂, WO₃ 등 휘발성 산화물을 형성하여 표면의 금속층 두께를 감소시킨다고 생각할 수 있다.

위의 상반된 두 반응이 똑같을때 이 금속층의 두께는 일정하게 머무르게 되는데, 실험결과가 이론적 모델에 의해 계산된 값과 factor 3 정도 범위에서 잘 일

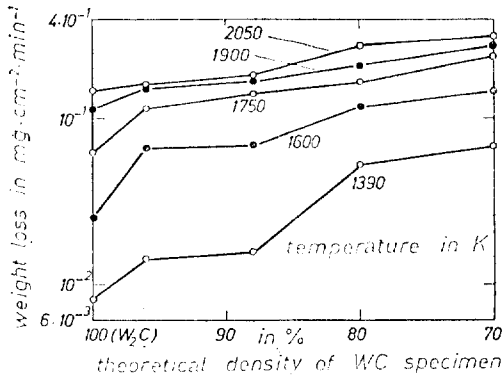


Fig. 7 Effect of the porosity on the weight loss of powder metallurgical WC samples in 6.7×10^{-4} mbar O_2

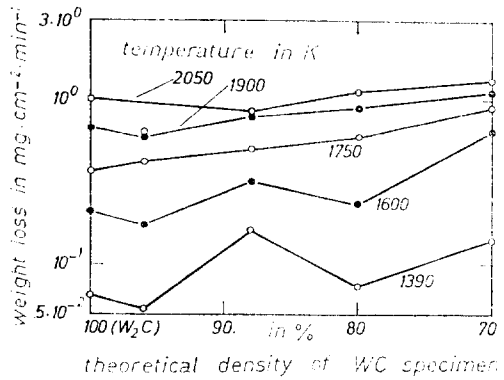


Fig. 8 Effect of the porosity on the weight loss of powder metallurgical WC specimens in 6.7×10^{-3} mbar O_2

Table 1 Experimentally determined interplanar spacing of a surface metallic layer formed on WC samples.

Exp. (CuK α) d(A)	I/I $_0$	ASTM (CuK α) d(A)	I/I $_0$
2,842	61	2,840	45
2,516	91	2,518	100
1,884	100	1,884	100
1,454	32	1,454	20
1,420	11	1,420	6
1,294	39	1,2935	25
1,2588	17	1,2586	14
1,2366	46	1,2360	30
1,151	31	1,1505	20
1,0145	24	1,0153	14

치하는 것으로 보아 WC의 산화반응은 W₂C의 반응 기구와 같은 것임을 알 수 있었다(Table 2).

기공도(porosity)가 산화속도에 미치는 영향이 Fig.

7, 8에 나타나 있는데, 기공도의 증가에 따라 산화속도가 증가하고 있다. 일반적으로 다공성 고체와 비다공성 고체가 가스와의 반응에서 나타내는 차이점은 기공내에서의 가스의 확산 및 화학반응이다. 다공성 고체와 가스와의 반응은 온도에 따라 세가지 영역으로 나눌 수 있다. 고체의 가스와의 반응성이 적은 낮은 온도에서는 반응 가스가 고체 표면과 반응하기 이전에 다공성 고체의 내부로 들어갈 확률이 높다. 이 범위에서는 반응가스의 농도는 기공속이나 고체 표면과 반응 가스 흐름 전체에 걸쳐 균일하다고 할 수 있고, 전반 반응 속도는 고체-가스의 화학반응에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 따라서 활성화 에너지는 그 화학반응에 따른 값과 같다. 그러나 다소 높은 온도에서는 화학반응 속도는 보다 커지므로 반응 가스분자는 고체 표면에서 반응하여 기공을 깊숙히 침투해 들어갈 확률은 줄어들어, 즉 대부분의 반응은 고체 표면 가까이서 일어나고, 고체의 기공내에서의 확산이 반응의 속도를 제한하게 된다. 화학반응도 반응의 진전에 영향을 미치

Table 2 Experimental and calculated metal layer thickness

sample	treatment			layer thickness in μm	
	PO $_2$ in mbar	T in K	t in min	metallography	Theory
WC 1 96% theo. dens.	$6.7 \cdot 10^{-4}$	2050	300	$6.74 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
WC 2 88% theo dens.	$6.7 \cdot 10^{-4}$	2050	300	$4.42 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
WC 3 80% theo. dens.	"	2050	300	$5.66 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
WC 4 70% theo. dens.	"	2050	300	$5.06 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$

"theo. dens.": theoretical density

므로 확산만에 의해서 전 반응속도가 좌우되지는 않고, 이 영역에서 활성화 에너지는 원래의 값과는 다르게 된다. 보다 더욱 높은 온도에서는 화학반응성은 더욱 높아져서 반응가스 분자는 고체 표면에 도달하자마자 반응하게 되어, 이 영역에서는 고체 표면에서의 반응 기체의 농도는 거의 0에 가깝고 반응속도는 표면으로 운반되는 가스에 의존하게 된다. 모든 반응은 고체 표면에서 이루어지므로 고체 내부는 거의 영향을 받지 않게 된다. 따라서 낮은 온도에서 기공도에 따른 산화속도의 영향이 적으리라 생각할 수 있는데, WC와 O₂의 반응속도를 나타내는 Fig. 7, 8에서 낮은 온도에서의 기공도의 산화속도에 미치는 영향이 높은 온도에서 보다 큰 것으로 나타나 있는 것이 이에 해당한다. 위에 설명된 세 영역에 걸쳐서 온도에 따른 반응속도의 변화는 세가지 기울기로 나타나게 된다고 할 수 있는데, Fig. 3-6에서의 Arrhenius plot은 이와 같은 곡선을 나타내고 있다.

반응속도와 기공도와와의 관계를 나타내는 Fig. 7, 8을 이론적으로 고찰하여 보면, 반응속도(V)는 반응물질의 농도(C)와 단위 부피당의 반응 표면적(A)에 비례하므로,

$$V = k \cdot A \cdot C \quad (1)$$

기공이 실린더형이고 반응중 새로이 어떠한 기공의 교차점도 생기지 않는다면 반응 표면적은 다음과 같이 나타낼 수 있다⁽⁶⁾.

$$A = 2\pi rL - Kr^2 \quad (2)$$

여기서 L과 r은 각각 기공의 총길이와 반경이고, K는 단위부피당 기공의 교차점의 수에 따르는 상수이다.

다공성 고체의 단위 부피당 반응속도는 다음과 같다.

$$\rho \cdot A \cdot dr/dt = \rho \cdot df/dt \quad (3)$$

$$\text{따라서 } A = df/dr \quad (4)$$

여기서 f는 기공도, ρ는 기공이 없는 고체의 molar density이다. 식 (4)에서

$$f = \int_0^r (2\pi rL - Kr^2) dr = \pi Lr^2 - (K/3)r^3$$

r=r₀ 때 f=f₀라 하면

$$\frac{f}{f_0} = \frac{\pi Lr^2 - (K/3)r^3}{\pi Lr_0^2 - (K/3)r_0^3} = S^2 \frac{(G - S)}{(G - 1)} \quad (6)$$

여기서 S=r/r₀, G=3πL/Kr₀이다.

식 (4)와 식 (6)에서,

$$A = df/r_0 dS = (f_0/r_0) (2G - 3S)S / (G - 1) \quad (7)$$

f→1 이면 A→0 이므로 식 (7)에서 f=1 일때

$$S = \frac{2}{3}G \quad (8)$$

식 (8)을 식 (6)에 대입하면

$$(4/27)f_0G^3 - G + 1 = 0 \quad (9)$$

식 (9)로부터 기공도에 따라 G의 값을 구할 수 있고 식 (7)에서 A의 값을 구할 수 있다.

식 (5)에서 r의 값이 작을때 두번째 항을 무시하면

$$f = \pi Lr^2 \quad (10)$$

r=r₁ 일때 f=f₁, r=r₂ 일때 f=f₂라 하면

$$r_2 = (f_2/f_1)^{1/2} r_1 \quad (11)$$

f₁=0.3과 f₂=0.04일때 식 (9)에서 G 값을 구하면 G₁=4.1과 G₂=12.5이다. 이 값에 대해 각각에 대응하여 식 (7)로부터 반응 초기에서 A의 값을 구할 수 있다. A의 값을 f₁ 기공도에서 A₁, f₂ 기공도에서 A₂라 하면, 식 (7)과 식 (11)로부터

$$A_1 = \frac{0.503}{r_1}, \quad A_2 = \frac{0.209}{r_1}$$

k와 C 값은 일정하므로 위의 두 기공도 f₁, f₂에서의 반응속도는 A 값에만 의존하는데, A₁/A₂=2.5로서 반응속도비는 실측된 값과 거의 일치한다. 즉 기공도 증가에 따르는 산화속도의 증가는 반응 표면적의 증가에 따르는 것임을 알 수 있다.

5. 결 론

- 1) WC의 산화속도는 W의 산화속도와 거의 같다.
- 2) WC의 산화 반응기구는 W₂C의 경우와 마찬가지로 그 표면이 산소에 의해 탈탄되어 금속 W으로 되고, 이 금속 W는 동시에 산소에 의해 휘발성 산화물로서 휘발하여 금속 표면층의 두께는 감소한다.
- 3) WC의 기공도의 증가에 따라 산화속도는 증가하는데, 이것은 반응 표면적의 증가분에 해당한다.

6. 참고문헌

1. W. W. Webb, T. T. Norton and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., 1956, Vol. 103, p. 112
2. F. A. Gimel 'farb and A. N. Zelikman: Tsvetnaya Met., 1967, Vol. 10, P. 63
3. W. Kinna and O. Rudiger: Archiv. Eisenhuttenwes., 1953, Vol. 24, P. 535
4. Gase und Kohlenstoff in Metallen, E. Fromm and E. Gebhardt, eds., Springer-Verlag, Berlin, 1976.
5. JANAF: Thermochemical Tables, U. S. Dept. of Commerce, Nat. Bureau of Standards, second ed., US Government Printing Office, Washigton, D. C., 1971.
6. S. G. Kang and E. Fromm: Met. Trans. 1981, Vol. 12A, P. 1993
7. H. Jehn und E. Fromm: J. Less-Common Metals, 1975, Vol. 43, P. 217
8. E. E. Petersen, Aiche J. 3, 443 (1957)