

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol.12, No.2, June, 1983.

〈研究論文〉

(이 논문은 1982년도 문교부 학술연구조성비에 의해서 연구되었음)

WC-Ni 超硬合金의 高溫 酸化에 관한 研究

姜聖君 · 徐泰教 · 白壽鉉

漢陽大學校 材料工學科

A Study of High Temperature Oxidation of
WC-Ni Hardmetals

Sung-G. Kang, Tae G. Suh, Su H. Paek

Dept of Materials Eng. Han Yang University

ABSTRACT

The oxidation rates of WC and WC-Ni hard alloys containing 2,4 and 6% Ni as a binder were determined by means of a magnetic balance apparatus. The relationships between the characteristics of the oxide films and the oxidation rates were also studied with the help of SEM and X-ray diffraction technique. WC and WC-Ni hard alloys were oxidized at 560-830°C under two different oxygen pressures (2.6×10^{-2} and 1.3×10^{-1} Pa).

The reactions were parabolic during initial stages and linear after 30 min. The oxidation rates increased with temperature and reached a maximum at about 740°C in 2.6×10^{-2} Pa O_2 and at about 650°C in 1.3×10^{-1} Pa O_2 , after which the rate decreased with temperature. It was identified by X-ray diffraction method that WO_3 was formed in the low temperature and $W_{18}O_{49}$ in the high temperature. The decreased oxidation rate was associated with more protective characteristics of $W_{18}O_{49}$ than WO_3 .

Adding Ni in WC transformed the parabolic rate of WC only to parabolic rate. The oxidation rate decreased with increasing Ni concentration. Under above conditions the oxide scale was consisted of mainly double oxide NiW_2O_4 , which was dense and protective film.

1. 序 論

Tungsten-Carbide (WC)는 hexagonal 構造를 갖으며 高融點과 높은 硬度를 갖고 있어서 高速切削과 絶斷 등 耐磨耗性이 요구되는 機械工業 분야에 그 이용도가 크다. 그러나 텅스텐카바이드는 高溫의 酸化性 분위기에서 酸化速度가 큰 것은 물론 脆性도 매우 커서 작은 crack 이 생기면 脆性龜裂 傳播를 통해 매우 낮은 應力 下에서도 脆性破壞가 생긴다.

靱성과 軟性이 좋은 matrix 에 WC 를 分散시키면 W

C 에 crack 이 생기더라도 靱성이 좋은 연속상에 의해서 龜裂의 傳播는 중지되어 WC 의 強度가 증가된다. 이와같은 목적으로 이용되는 binder(結合金屬)로 코발트가 주로 이용되고 있으나, 세계적으로 한정되어 있는 코발트 자원으로 인한 品貴와 코발트 가격의 騰貴가 超硬合金의 생산에 큰 문제가 되고 있다. 따라서 코발트 結合金屬을 대체할 金屬이 끊임없이 요구되고 있고 Ni 이 코발트와 유사한 諸 性質을 갖고 있어서 binder 로 부분 또는 전량 대체할 수 있는 가능성에 대한 연구가 세계적으로 活潑하게 진행되고 있다¹⁾. binder 가 Ni

로 대치된 결과 우수한 機械的 性質을 나타냄에도 Co를 사용한 것 보다는 그 성질이 떨어져서 이의 機械的 性質의 向上을 위한 부단한 노력이 경주되고 있다²⁾. 그러나 文獻調查 結果 Ni을 binder로 사용했을 경우의 耐酸化性 등 化學的 性質에 대한 연구로 나타나 있는 것은 거의 없다. Ni添加 超硬合金의 機械的 性質이 점차 向上될 것이 기대되고 있는 바 그에 대한 酸化性의 연구는 이 재료의 效果的인 이용을 위해서 뿐만 아니라, Ni을 binder로 한 材料의 耐酸化性이 Co 경우 보다 우수한 경우 機械的 性質이 다소 떨어지더라도 그 이용을 可能하게 한다는 점에서 대단히 중요하다.

本 연구에서는 Ni을 結合製로 사용한 超硬合金에서의 酸化反應速度 測定과 酸化된 表面의 組成變化 및 金屬相學의 研究를 통하여 WC-Ni 超硬合金의 酸化反應性을 조사하는데 그 목적이 있다.

2. 實 驗

1. 試 片

粒度 5 μ m를 갖는 WC 粉末(대한중석, 99.9%)과 粒度 1~2 μ m의 Ni 粉末을 이용하여 직경 10.3mm ϕ 와 높이 3mm의 무게 2.4g을 갖는 cylinder형 試片을 만들었다.

Ni 粉末은 表面에 생성 可能한 酸化物의 제거를 위해 수소가스 분위기에서 550°C에서 30분간 加熱還元시켰다. 그리고 WC-Ni 超硬合金 成分의 Ni 함량이 0, 2, 4, 6wt%가 되게 WC 粉末과 Ni 粉末의 무게를 달아서 각각 8시간씩 분말 mixer로 混合한 粉末을 cylinder형 超硬 die에 넣어 20 ton 油壓 press를 사용하여 15.ton/cm² 壓力으로 成形하였다. 成形한 100wt% WC는 900°C에서 20분간, 2, 4, 6wt% Ni을 含有한 WC-Ni 成形體는 850°C에서 20분씩 수소분위기에서 豫備燒結하였다.

豫備燒結한 試片은 소형 drill을 사용하여 0.9mm ϕ 의 구멍을 뚫어 10⁻³ Pa 이상의 眞空度를 갖는 Siliconit 발열체를 갖는 Alumina tube 眞空爐에서 1시간동안 燒結하였다. 이때의 燒結溫度가 Ni을 전혀 含有하지 않은 WC는 1300°C, 2wt% Ni을 含有한 WC는 1100°C, 4wt% Ni을 含有한 것은 1075°C, 6wt% Ni을 含有한 것은 1050°C로 Ni 含量이 증가할수록 燒結溫度를 낮게 한 것은 Ni이 燒結時에 活性製로 작용하기 때문이다.

2. 實驗裝置

本 實驗에서는 典型的인 TGA(thermal gravimetric analysis) 裝置를 이용하였는데, 이 裝置는 크게 高眞

空 system, 高溫加熱 system 및 무게變化 測定 system으로 이루어져 있다³⁾.

rotary pump와 diffusion pump의 연결로 이루어진 眞空 system은 10⁻³ Pa 이상의 高眞空度를 얻을 수 있었는데 反應이 일어나는 부분의 眞空度는 ionization gauge로 rotary pump와 diffusion pump 사이의 壓力은 thermal vacuum gauge로 測定하였다.

高溫加熱 system은 $\pm 1^\circ\text{C}$ 範圍까지 溫度조절이 可能한 AlumeI-Chromel 熱電對에 연결된 SCR propotional type temperature controller, 석영관을 갖는 관상로서 이루어져 있다. 이때 溫度는 補正된 AlumeI-Chromel 熱電對를 이용하여 Potentiometer로 測定하였다.

무게變化는 magnetic balance에 의해 測定할 수 있었는데 그무게變化와 電流와의 관계를 얻기 위해 化學天秤으로 測定하여 질량을 알고 있는 分銅을 balance의 試片을 메다는 위치에 메달고 난 뒤 저항의 조절로 電流를 變化시켜 balance를 다시 수평基準線에 올 때의 電流變化 값을 測定하였다. 이 方法으로 測定된 무게에 대한 電流變化의 관계는 比例關係를 나타내며 比例常數는 0.1122mA/mg이었다.

3. 實驗方法

試片 中央의 구멍뚫린 부분은 0.5 mm ϕ 텅스텐선으로 貫通시켜 balance에 매달고, 반대쪽에 있는 나사부를 조절하여 balance가 수평이 되게 한후 전 system을 眞空化하여 眞空度가 10⁻³ Pa에 도달하면 溫度를 測定溫度로 올린 후, 저항의 조절로 전류값을 變化시키면서 cathetometer로 balance beam을 관측하여 balance가 수평基準線에 오도록 맞추었는데, 眞空狀態의 加熱에서 무게變化는 거의 없었다.

酸素가스는 regulator와 미세하게 조절될 수 있는 needle-valve에 의해 그 壓力이 조절되어 flowing되었는데, 이때 酸素가스로 인해 magnetic balance의 均衡이 깨어져 이를 다시 수평상태에 오게 하였다. 이 수평상태 유지와 가스壓 조절에는 3분정도 걸렸고 이후부터 酸化反應速度를 正確히 測定할 수 있었다.

酸化反應速度는 stop watch를 이용하여 처음에는 짧은 시간 간격으로 나중에 보다 긴 시간 간격으로 測定한 current變化를 무게變化로 換算하였다.

3. 實驗結果 및 考察

Fig. 1, 2는 Ni이 含有되지 않은 WC를 각각 2.6 $\times 10^{-2}$ Pa 과 1.3 $\times 10^{-1}$ Pa의 酸素壓力下에서 溫度에 따른 무게變化-시간관계를 나타내고 있다. 각 溫度에서 酸化速度는 처음 약 30분까지는 拋物線法則을 따르고, 그 후에는 直線法則을 따라 전체적으로 parilinear형을

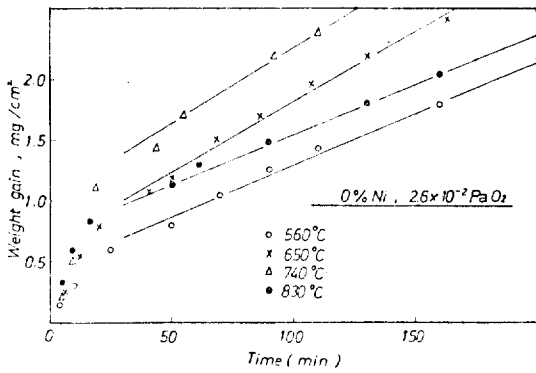


Fig. 1 A typical plot of Weight gain versus Time for WC Oxidation at 2.6×10^{-2} Pa O_2 and Temperature range 560-830°C.

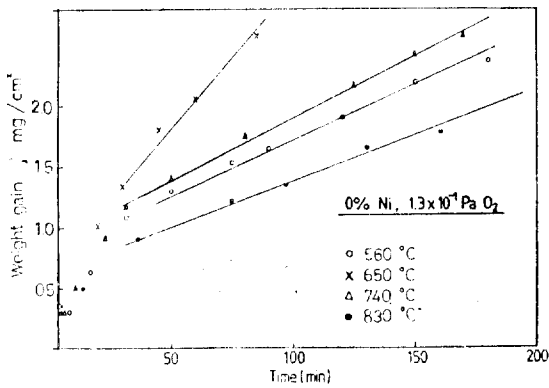
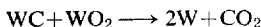


Fig. 2 A typical plot of weight gain versus Time for WC Oxidation at 1.3×10^{-1} Pa O_2 and Temperature range 560-830°C.

나타내고 있다. 텅스텐 산화속도를 연구한 Webb⁴⁾ 등의 결과를 따르면 산화속도가 포물선형을 따르는 초기에는 얇은 보호산화피막이 형성되나 시간이 지남에 따라 산화피막은 그 두께가 두터워지고 또 다공성을 갖기 때문에 산화속도가 직선형을 따른다고 한다.

텅스텐카바이드의 산화에서는 표면에 텅스텐의 산화물이 생성되고 텅스텐카바이드와 이에 접한 산화물이 평형을 이룬다고 생각할 때 표면의 생성 산화물이 WO_2 라 하면 낮은 온도에서 다음과 같은 CO_2 생성 반응이 고려된다.



열화학 data⁵⁾를 이용하여 계산된 위 반응의 CO_2 가스 평형압력은 다음과 같다.

$$\log P_{CO_2} = -\frac{11650}{T} + 8.13$$

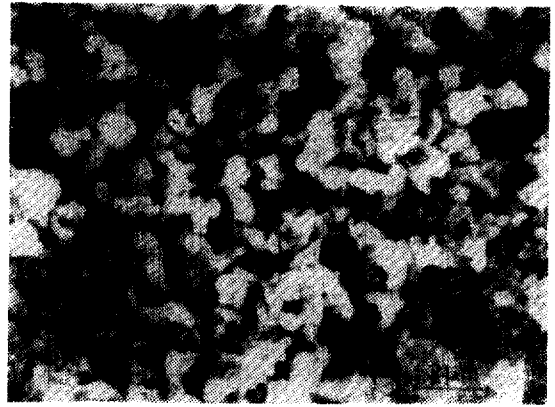
위의 계산된 평형 CO_2 압이 실험 온도 범위에서 볼 때 실험에 사용된 산소압보다 그 크기가 약간 큰 것을 나타내고 있으므로 CO_2 가스압이 산화피막 성질의 보호 역할에 영향을 미치지라 생각할 수 있다. 생성되는 CO_2 가스량은 시간에 따라 증가되므로 CO_2 가스압의 영향은 반응이 어느정도 진행된 후 나타날 것이며, 산화피막의 강도가 크면 산화피막은 깨어지지 않아 보호적으로 작용하여 탄소는 산화피막을 확산해 나가고 산화속도는 포물선형을 따를 것이나 피막의 강도가 작으면 산화피막은 보호적으로 작용하지 못할 것이다.

Fig. 1, 2에서 각각 830°C와 740°C 이상에서의 산화속도가 그보다 낮은 온도에서 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. W-O 상태도^{6),7),8)}에서 W의 산화물로 여러 산화물이 존재하므로 산화조건에 따라 여러 산화물이 생성되는 것을 생각할 수 있는데 위의 감소결과는 생성된 텅스텐 산화물의 휘발이 실험 온도 범위에서 극히 적은 것으로 볼 때⁹⁾ 생성된 산화피막의 성질의 차이 때문으로 해석된다. 산화물의 색깔과 X-선 회절분석 실험을 통한 산화물 종류가 온도와 압력에 따라 Table 1에 나타나 있다.

이들 산화물을 보면 낮은 온도에서는 연두색을 띠는 WO_3 가 생성되는데 이 WO_3 는 약 30%의 기공도를 갖는 다공성의 산화물이고 WC素地에 대한 부착력이 매우 적어 작은 힘에도 곧 떨어져 나가는 성질을 갖고 있어 보호피막의 역할을 할 수 없는 것으로 보이는데 주사현미경 사진인 Photo. 1의 (a)에서도 기공이 많은 것을 알 수 있었다. 한편 높은 온도에서는 자주색을 띠는 $W_{18}O_{49}$ 가 생성되는데 주사현미경 사진인 Photo. 1의 (b)에서 보는 바와같이 산화물이 결정화되어 결정상이 나타나 있다. 높은 온도에서 생성되는 이 $W_{18}O_{49}$ 는 WC에堅固하게附着되어 있고 그 기공률도 적은 것으로 보아 높은 온도에서 산화 반응을 WO_3 보다 더욱 억제하는 역할을 하여 높은 온도에서의 산화속도가 낮은 온도에서의 산화속도보다 낮은 것으로 해석된다.

Fig. 3, 4는 Ni을 함유한 여러 WC-Ni 합금에 대한 산화속도 곡선중에서 2% Ni 함유합금에 대해 2.6×10^{-2} Pa와 1.3×10^{-1} Pa의 산소압에서의 온도에 따른 산화속도 $\{(\Delta m)^2 - t\}$ 를 나타내고 있다. 전 온도와 압력 범위에서 산화속도가 포물선형을 나타냄을 알 수 있는데 이 결과는 Ni이 함유되지 않은 WC가 parabolic 법칙을 따르는 경우와 다른데 이는 Table 1에서 보는 바와 같이 생성된 피막이 $NiWO_4$ 이기 때문으로 생각된다. Photo.1-(c)의 주사현미경 사진에서도 볼 수 있는 바와같이 이 산화물은 치밀하고 강도가 커서 보호피막 역할을 할 수 있으리라 생각된다.

P (Pa. O ₂)	Temp. (°C)	Color or X-ray	Classification of Specimen			
			0%	2%	4%	6%
2.6 × 10 ⁻²	560	Color	yellow-green	dark grey	black	black
		X-ray	WO ₃			
	650	Color	yellow-green	dark grey	black	black
		X-ray	WO ₃			
	740	Color	yellow-green, purple	black	black	black
		X-ray	WO ₃			
	830	Color	purple	black, orange	black, orange	black, orange
		X-ray	W ₁₈ O ₄₉		Ni-WO ₄	
1.3 × 10 ⁻¹	560	Color	yellow-green	dark grey	black	black
		X-ray				
	650	Color	yellow-green	dark grey	black	black
		X-ray	WO ₃			
	740	Color	yellow-green, purple	black	black	black
		X-ray	WO ₃ , W ₁₈ O ₄₉	Ni-WO ₄		
	830	Color	purple	black, orange	black, orange	black, orange
		X-ray	W ₁₈ O ₄₉	Ni-WO ₄		Ni-WO ₄



(a) 0% Ni 650°C 2.6 × 10⁻² Pa O₂



(b) 0% Ni 830°C 2.6 × 10⁻² Pa O₂



(c) 2% Ni 830°C 1.3 × 10⁻¹ Pa O₂

Table 1 The Color of Oxidized Specimen and its Oxidation by X-ray Diffraction Analysis.

Fig. 5, 6은 각각 2.6×10^{-2} Pa 과 1.3×10^{-1} Pa 의 酸素壓에서 parabolic rate constant 를 Arrhenius plot 한 결과인데 WC의 酸化에 대한 activation energy 는 64 KJ/mole 로 Geimel' farb¹⁰⁾ 등이 공기중에서 WC의 酸化實驗에서 얻은 100KJ/mole 보다 낮은 값을 나타내고 있다.

Fig. 7, 8은 위의 酸素壓에서 조성에 따른 酸化速度의 變化를 나타내고 있는데 Ni 함량에 따라 WC의 酸化速度가 감소하는 傾向을 보이고 있다. Wagner의 拋物線法則 理論에 따르면 n-형 半導體인 WO₃에 W보다 原子價가 작은 Ni을 添加하면 酸化速度의 증가가 예상되고 p-형 半導體인 WO₂에 Ni이 添加될 때 酸化速度의 감소가 예상된다. 그러나 Ni 添加의 경우에 複

Photo. 1 Scanning Electron Micrographs.

酸化物이나 Spinel 構造를 갖는 酸化物이 생성되는 경우에는 이 酸化物의 影響으로 Wagner 理論과 다른 結果도 예상할 수 있다. 本 研究에서 WO₃가 생성되는

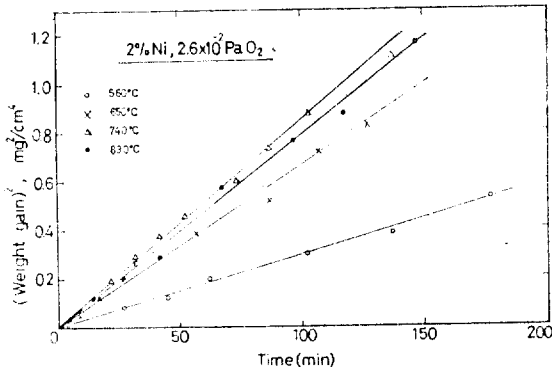


Fig. 3 A typical plot of Weight gain square versus Time for WC-2% Ni Oxidation at 2.6×10^{-2} Pa O_2 and Temperature range 560-830°C.

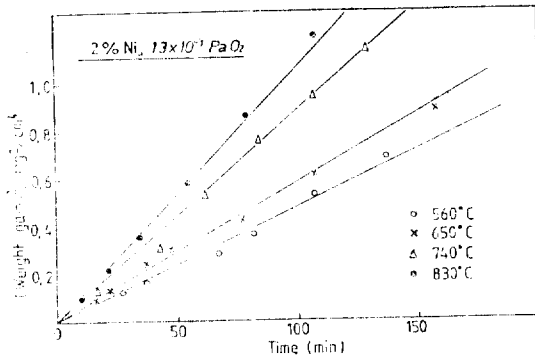


Fig. 4 A typical plot of Weight gain square versus Time for WC-2% Ni Oxidation at 1.3×10^{-1} Pa O_2 and Temperature range 560-830°C.

조건에 Ni 添加의 경우에 Wagner 理論과 반대의 결과가 나타난 것은 WO_3 에 Ni 이 고용되기 보다는 複酸化物인 $NiWO_4$ 가 생성되기 때문으로 생각된다.

WC의 酸化에서 낮은 溫度에서 주로 WO_3 가 生成되며 높은 溫度에서는 주로 $W_{18}O_{49}$ 가 生成되고 Ni 이 添加된 WC-Ni 合金에서는 $NiWO_4$ 가 生成되므로 다음과 같은 酸化反應式을 생각할 수 있다.

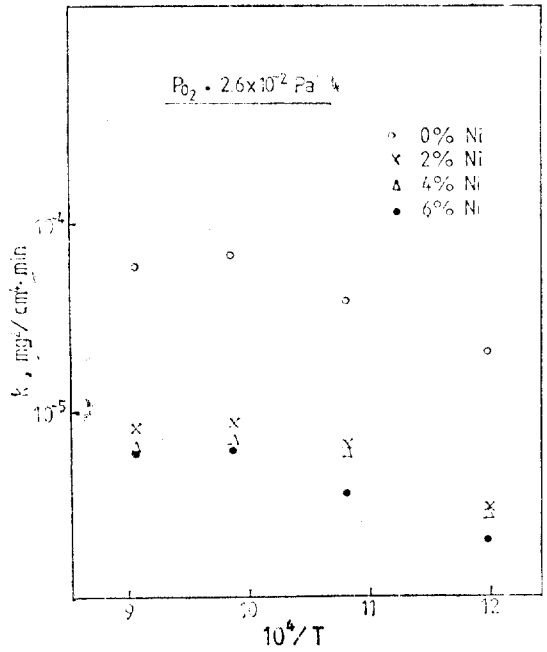
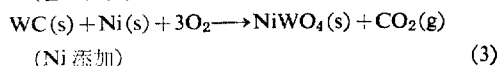
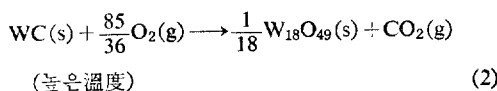
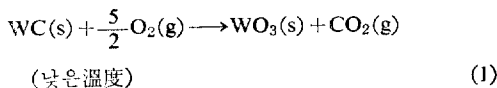


Fig. 5 A typical plot of Rate Constant versus Reciprocal Temperature for various Ni Contents of WC at 2.6×10^{-2} Pa O_2 Pressure.

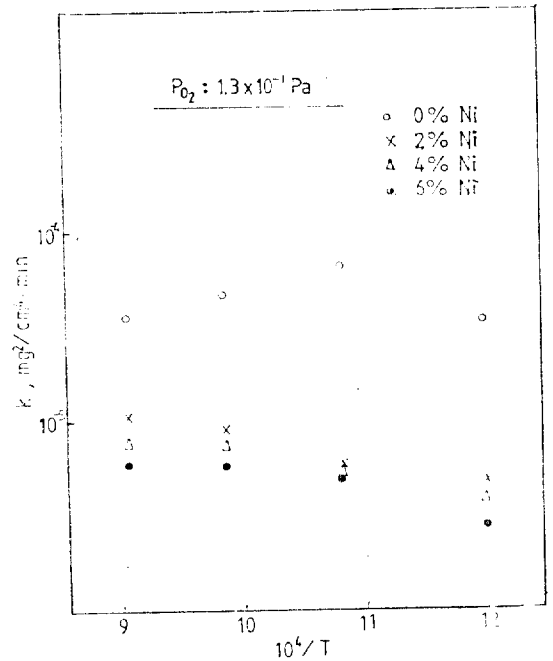


Fig. 6 A typical plot of Rate Constant versus Reciprocal Temperature for various Ni Contents of WC at 1.3×10^{-1} Pa O_2 Pressure.

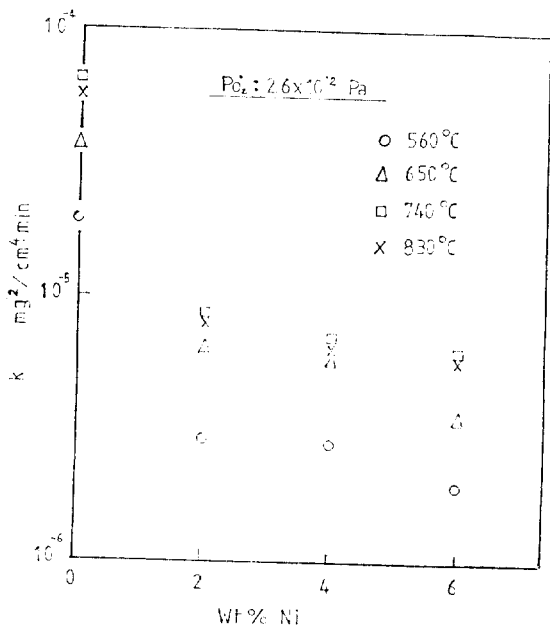


Fig. 7 A typical plot of Rate Constant versus Ni Contents for WC Oxidation at 2.6×10^{-2} Pa O_2 and Temperature range 560-830°C.

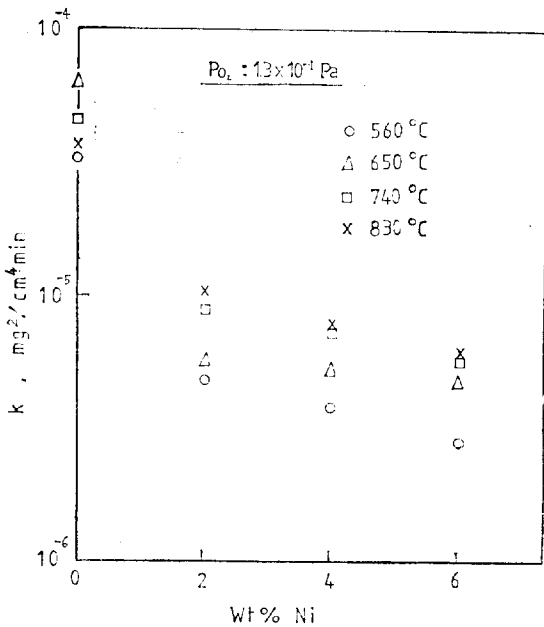


Fig. 8 A typical plot of Rate Constant versus Ni Contents for WC Oxidation at 1.3×10^{-1} Pa O_2 and Temperature range 560-830°C.

그런데 본 酸化實驗에서 실제 測定되는 무게증가는 WC가 酸化되므로 얻은 酸素量에서 C가 酸化되어 가스로 방출되는 炭素량을 控除한 양이므로 反應式(1), (2), (3)에서 각각 다음과 같은 比例關係式을 생각할 수 있다.

$$\Delta m/A : \Delta m_i/A = (48 - 12) : 48 \quad (\text{낮은溫度})$$

$$\Delta m/A : \Delta m_i/A = \left(\frac{1}{18} \times 16 \times 49 - 12 \right) :$$

$$\left(\frac{1}{18} \times 16 \times 49 \right) \quad (\text{높은溫度})$$

$$\Delta m/A : \Delta m_i/A = (16 \times 4 - 12) : (16 \times 4) \quad (\text{Ni첨가})$$

여기서 Δm : 測定된 무게증가

Δm_i : 酸化에 의한 실제 무게증가

A : 試片의 單面積

따라서 각 조건에서 단위 면적상 실제 酸化에 의한 무게증가는 앞 比例式에서 다음과 같음을 알 수 있다.

$$\Delta m_i/A = 1.33 \Delta m/A \quad (\text{낮은溫度})$$

$$\Delta m_i/A = 1.38 \Delta m/A \quad (\text{높은溫度})$$

$$\Delta m_i/A = 1.23 \Delta m/A \quad (\text{Ni添加})$$

따라서 앞에서 설명된 각 그림에서는 $\Delta m_i/A$ 로 換算해야 하는데 각 實驗條件에서 각각 WO_3 , $W_{18}O_{49}$ 혹은 $NiWO_4$ 의 한 酸化物만 生成되지 않고, 일부 다른 酸化物도 生成될 경우 각 조건에서 生成되는 酸化物들의 양을 定量的으로 알아야만 $\Delta m_i/A$ 에 대해 나타낼 수 있다. 그러나 각 경우의 그 補正 factor가 크게 차이나지 않으므로 주된 酸化物에 의해 補正 計算할 수 있는데, 實驗 data의 直接的인 제시를 위해 Fig. 3~8에는 나타내지 않았다.

4. 結 論

1. WC의 酸化速度는 처음 30분까지는 parabolic 관계를 나타내며 그 후는 linear 한 관계를 나타낸다.

2. WC의 酸化速度는 溫度가 증가할수록 증가하다가 740°C 이상 高溫에서 오히려 감소하는데 이는 높은 溫度에서 生成되는 酸化物인 $W_{18}O_{49}$ 가 낮은 溫度에서 生成되는 酸化物 WO_3 보다 保護的인 皮膜을 형성하기 때문이다.

3. Ni을 添加함에 따라 WC-Ni 合金의 酸化速度는 순수한 WC에 비해 점점 감소하는 傾向을 나타내는데 이는 保護皮膜 役割을 하는 複酸化物 $NiWO_4$ 生成 때문이다.

5. 참고문헌

1. S. Ekeman et al.; Proc. X. Plansee Seminar, Vol. 1, 477, 1981, Reutee/Tirol.
2. H. Suzuki et al.; J. Jap. Inst. Metals 25 (2), 32, 1977.
3. 장성균, "고온압축 성형된 WC의 고온 산화" 한국식학회, Vol.11, No.4, Dec. 1982.
4. Watt W. Webb, John T. Norton, and Carl Wagner; J. Electrochem. Soc. 103, 112, 1956.
5. O. Kubaschewski and C.B. Alcock; in Metallurgical Thermochemistry, 5th ed. Pergamon Press, Oxford, 1979.
6. G.R. St. Pierre, W.T. Ebiara, M.J. Pool, and R. Speiser; Trans. AIME, 224, 259, 1962.
7. R. Speiser and G.R. St. Pierre; Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, and their Alloys, Edited by N.E. Promisel, Pergamon Press, London, P. 289, 1964.
8. B. Phillips and L.L.Y. Chang; Trans. AIME, 230, 1203, 1964.
9. S.G. Kang and E. Fromn; Metallurgical Transactions, Volume 12A, Dec. 1981.
10. Gimel'farb, F.A., Zelikman, A.N.; Izvestija VVZ. Cvetnaja meltallurgija 10 1967, H.Z.X. 63-66.