

## WC-Co 초경합금의 산화거동

이길근 · 권한상 · 하국현\*

부경대학교 공과대학 신소재공학부

\*한국기계연구원

### Oxidation Behavior of WC-Co Hardmetal

Gil-Geun Lee, Han-Sang Kwon, and Gook-Hyun Ha\*

Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,  
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

\*Korea Institute of Machinery and Materials, 66, Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received 8 January 2004 ; Accepted form 15 March 2004)

**Abstract** The oxidation behavior of 91WC-9Co hardmetal in weight percentage has been studied in the present work as a part of the development of recycling process. The morphological and compositional changes of the WC-Co hardmetal with oxidation time at 900°C were analyzed by using surface observation and X-ray diffraction, respectively. As the oxidation time increased, the WC-Co hardmetal was continuously expanded to form porous oxide mixtures of  $\text{CoWO}_4$  and  $\text{WO}_3$ . The morphology of porous oxide mixture was basically dependent on initial shape of the WC-Co hardmetal. From thermo-gravimetric (TG) analysis, it was found that the oxidation rate was increased with increasing oxidation temperature and oxygen content in the flowing atmospheric gas. The fraction of oxidation versus time curves showed S-curve relationship at a given oxidation temperature. These oxidation behaviors of the WC-Co hardmetal were discussed in terms of previously proposed kinetic models.

**Keywords** : Tungsten carbide, Hardmetal, Oxidation, Recycling

## 1. 서 론

초경합금은 WC와 Co를 주성분으로 하고 여기에 일부 탄화물(TiC, TaC)이 첨가된 형태로 가공용 공구, 내마모용 부품 및 금형소재로 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 초경합금을 구성하는 원소는 고용점의 내열금속(refractory metal)으로서 공구, 초전도체, 광통신 등의 하이테크산업에 광범위하게 사용되고 있다. 이들 내열금속들은 국내에서 거의 생산되지 않으며, 세계적으로도 계속 자원이 고갈되고 있는 상태이다. 사용이 끝난 초경합금은 특히 텅스텐(W)의 함량이 높으나(약 75~95wt.%), 상대적으로 함유량이 적어(약 5~15wt.%) 불순물로 간주되는 금속(Co, Ti, Ta)이 많아서 직접 텅스텐으로의 재활용이 곤란하다. 따라서 사용이 끝난

초경합금의 재활용을 위해 초경합금을 구성하는 탄화물과 Co를 분리, 정제, 추출하고자 하는 기술들이 개발되어 있으나, 이들 방법들은 회수되는 탄화물의 크기가 조대하고 환경에 부담을 줄 뿐만 아니라 공정 비용이 고가인 것이 단점으로 지적되고 있다<sup>2)</sup>.

최근 초경합금의 새로운 청정 재활용기술로서 초경 스크랩으로부터 기존의 분리, 정제, 추출과정을 거치지 않고 미립 초경분말을 제조할 수 있는 건식 열화학변환 공정기술이 제안되고 있다<sup>3)</sup>. 이 공정기술은 초경스크랩을 산화시켜 산화물 분말로 변환시킨 후 환원/침탄시키는 공정기술로서, 미립의 WC-Co 복합분말을 저가로 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 이 공정기술을 이용하여 초경 스크랩을 재활용하기 위해서는 벌크 상태의 초경 스크랩을 효율적으로 산

화시킬 수 있는 공정기술의 확립이 선행되어야 한다.

초경합금의 산화현상에 대한 연구는 대부분 초경합금의 수명 향상이란 관점에서 초경합금을 절삭공구로 사용할 경우의 피질삭제와의 마찰에 의한 특성의 저하를 해석하고 공구 수명을 예측하기 위하여 이루어져 왔다<sup>4)</sup>. 이 경우에는 벌크 초경합금의 표면부의 부분적 산화거동이 관심의 대상이 되어 왔다. 그러나 건식 열화학변환 공정기술을 이용한 초경 스크램의 재활용이란 측면에서는 벌크 초경합금의 표면부의 부분적 산화거동이 아니라, 벌크 전체의 산화거동이 관심의 대상이 되어야 한다. 벌크 초경합금의 표면부에 있어서의 산화거동에 대한 연구<sup>4,5)</sup>는 일부 연구자들에 의해 이루어져 왔으나, 벌크 초경합금 전체의 산화거동에 대한 연구는 아직까지 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 건식 열화학변환 공정기술에 의한 초경 스크램의 재활용이란 관점에서 벌크 초경합금 전체의 산화거동을 현상학적으로 관찰하고 속도론(kinetic)적으로 해석하고자 하였다.

## 2. 실험방법

WC-Co 초경합금의 산화현상을 현상학적으로 관찰하기 위하여 형상이 각각 다른 2종류(원주형: 직경 13.5 mm 높이 20 mm, 팔각주형: 한 변 8.9 mm, 높이 7.7 mm)의 K등급의 WC-9wt.%Co 벌크 초경합금을 900°C의 대기 중에서 최대 12시간 동안 산화시키면서 산화시간에 따른 벌크 초경합금의 산화거동을 관찰, 비교하였다. 산화 후 XRD를 이용하여 산화물의 상(phase) 구조를 분석하였으며, 산화된 시편의 단면 연마시편을 제작하여 SEM을 이용하여 산화물 층의 미세구조를 관찰하였다.

또한 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동을 속도론적으로 해석하기 위하여, WC의 평균입자크기가 0.5 μm인 K등급의 WC-9wt.%Co 초경합금으로부터 직경 1.73 mm, 길이 2 mm의 원주형 시편을 채취하여 thermo-gravimetry(TG)를 사용하여 산화실험을 하였다. 산화실험은 승온 속도를 분당 5°C로 하여 700°C, 750°C, 800°C로 승온한 후 각각의 온도에서 12시간 유지하면서 시간에 따른 시편의 무게변화를 측정하였다. 이때 산화 분위기가 WC-Co 초경합금의 산화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 분위기 가스를

대기, Ar+50%O<sub>2</sub>, 100%O<sub>2</sub>의 3종류로 하였으며, 분위기 가스의 유량은 20 cm<sup>3</sup>/min로 일정하게 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. WC-Co 초경합금의 산화거동의 현상학적 관찰

그림 1에 원주형과 팔각주형의 WC-Co 초경합금을 900°C의 대기 분위기 중에서 산화시킬 경우 산화시간에 따른 벌크 초경합금의 형태변화를 나타내었다. WC-Co 초경합금의 산화양상을 보면 초기(그림 1 (b)와 (e))에는 벌크 초경합금의 표면에 산화에 의한 미세 균열들이 관찰되어지고 있다. 특히 벌크 초경합금의 모서리를 따라서 큰 균열이 발생되어지고, 이 균열이 산화가 진행됨에 따라 벌크의 중심부로 성장해가는 것을 알 수 있다(그림 1 (c)와 (f)). 이러한 큰 균열의 성장에 의해 초경합금의 산화층이 파괴되고 있으며, 전체적으로 산화층이 파괴되는 모양은 초기 벌크 초경합금의 형상에 의존하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 WC-Co 초경합금의 산화 거동(벌크의 모서리 부에서 큰 균열이 발생하여, 이 균열이 내부로 전파되어 가는 산화 양상)은 다른 형상을 가진 WC-Co 초경합금에서도 동일하게 관찰되어 졌다.

그림 2는 900°C의 대기 분위기 중에서 산화된 산화층의 산화시간에 따른 변화를 XRD 분석한 결과이다. 산화초기에 CoWO<sub>4</sub>와 WO<sub>3</sub> 상이 형성된 후, 산

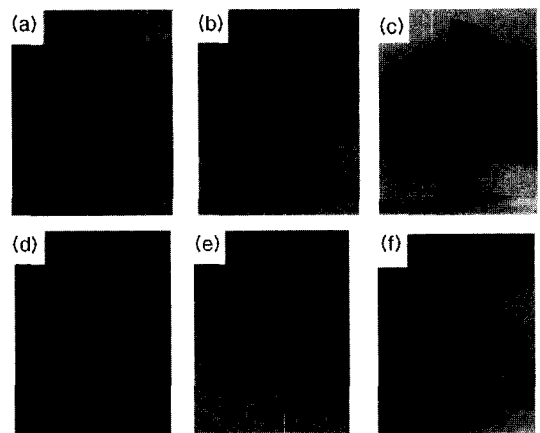


Fig. 1. Morphology changes of the WC-9wt.%Co hard-metal has a cylindrical (a, b, c) and an octagonal pillar (d, e, f) shapes during oxidation. (a)(d) initial shape (b)(e) after 3 hours oxidation at 900°C (c)(f) after 6 hours oxidation at 900°C.

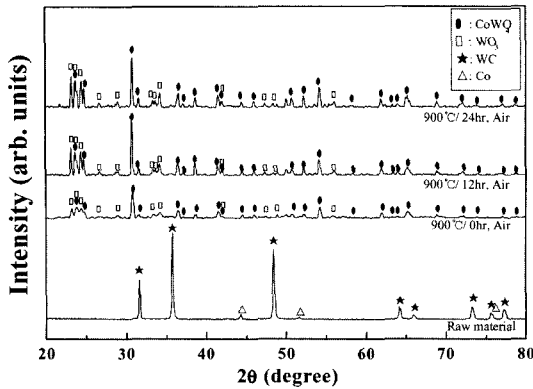


Fig. 2. Variations of the X-ray diffraction pattern of the oxide layer of the WC-9wt.%Co hardmetal with oxidation time, obtained at 900°C under the air atmosphere.

화물을 구성하는 구성 상(phase)은 산화 시간에 무관함을 알 수 있다. 특히 WC-Co 초경합금을 구성하는 구성 원소 중에서 W는 산화에 의해 단독 산화물( $WO_3$ )과 복합산화물( $CoWO_4$ )의 형태로 변환되고, Co는 복합산화물( $CoWO_4$ )의 형태로 변환되는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 WC-Co 벌크 합금은 형상과 크기에 상관없이 900°C의 대기 분위기에서 12시간 이내에 모두 산화물 상태로 변환하였다.

그림 3에 WC-Co 초경합금 산화층의 단면 연마시편의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 기지(matrix) 상의 형태로 보이는 회색부분은 산화물에 해당하고, 분산상의 형태로 보이는 검은 부분은 기공과 균열에 해당한다. 검은 부분 주위의 흰 부분은 기공의 에지(edge) 효과에 의한 전자빔의 산란에 의한 것

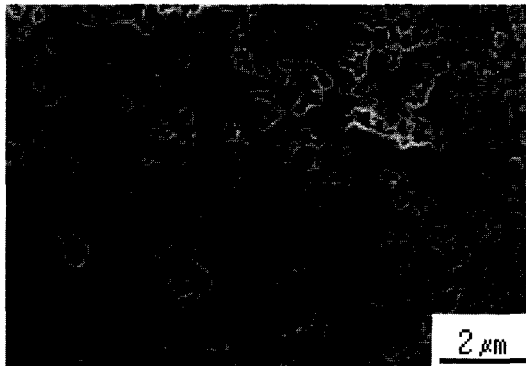
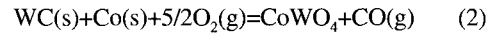
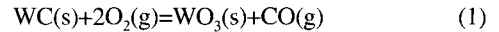


Fig. 3. SEM micrograph of the cross section of the oxide layer of the WC-9wt.%Co hardmetal.

으로 판단된다. 산화층은 다공질 구조로 되어 있으며, 산화층 내부에 큰 균열이 발생되어 있는 것을 알 수 있다. WC와 Co를 주성분으로 하는 초경합금이 산소에 의해 안정한 산화물로 변환되기 위해서는 최소한 식 (1), (2)와 같은 반응이 고체내부에서 일어날 필요가 있다.



식 (1)과 식 (2) 반응은 가스성분인 다량의 CO 가스의 발생을 수반하는 반응으로, 이와 같은 반응이 계속 진행되기 위해서는 생성되는 가스성분(CO 가스)의 방출이 이루어져야 한다. 이러한 가스성분의 방출에 의해 WC-Co 초경합금의 산화층이 다공질 구조를 가지는 것으로 판단되어진다. 한편 WC의 W 산화물로의 변환과 Co의 Co 산화물로의 변환은 체적팽창을 수반하게 된다. 본 실험에서 사용한 WC-Co 초경합금의 대부분을 차지하는 WC가  $WO_3$ 로 변환되면 약 300%의 체적팽창을 수반하게 된다. 실제로 산화 후의 체적은 산화 전의 체적에 비하여 약 2~3배 팽창하였다. 또한 산화반응에 의해 고체내부에 가스성분이 생성되면 국부적으로 높은 가스 압력이 발생하게 되고, 이 가스 압력이 주위 고체의 파괴 강도보다 커지게 되면 고체 내부에서 균열이 발생하게 된다. 그림 3에 나타난 것과 같이 WC-Co 초경합금의 산화층 내부는 다공질 구조를 가질 뿐만 아니라, 미세 균열과 큰 균열이 발생되어 있는 것을 알 수 있다. 산화층 내부의 균열은 전술한 바와 같이 산화에 수반되는 체적팽창과 국부적 가스압력의 발생에 기인하는 것으로 판단되어진다.

이와 같이 WC-Co 초경합금의 산화는 내부 균열의 발생에 의해 그림 1에 나타난 것과 같이 산화층이 점차적으로 파괴되면서 시편 전체에 걸쳐서 일어나는 거동을 나타내었다. 이러한 산화 거동은 치밀한 산화 피막을 형성하는 금속재료의 산화거동과는 달리, 산화층이 산화반응에 대한 장애(barrier)역할을 하지 못하는 것을 의미한다. 산화피막을 형성하는 금속의 산화는 피막을 통한 원자(산소, 금속) 혹은 이온(금속)의 확산이 전체 산화반응의 속도를 지배하는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 따라서 일반적인 금속 산화의 경우에 금속 벌크가 전부 산화되기 위해서는 산화성 분위기

에 장시간 노출되어야 한다. 그러나 WC-Co 초경합금의 경우에는 산화 초기에 형성된 표면 산화층이 체적팽창과 발생하는 CO 가스에 의해 파괴되어 내부가 산화 분위기에 계속 노출됨으로서 비교적 짧은 시간에 완전 산화가 일어나는 것으로 판단된다.

**3.2. WC-Co 초경합금의 산화거동**

현상학적으로 관찰된 WC-Co 초경합금의 산화거동에 미치는 산화온도와 산화분위기의 영향을 알아보기 위하여 WC-Co 초경합금을 산화성 분위기에서 TG 분석을 하였다.

그림 4에 WC-Co 초경합금을 대기, Ar+50%O<sub>2</sub>, 100%O<sub>2</sub> 분위기 중에서 900°C까지 산화시킬 경우 산

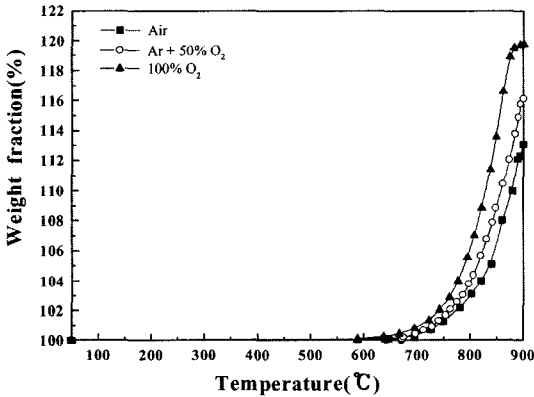


Fig. 4. Changes in the weight fraction of the WC-9wt.%Co hardmetal with oxidation temperature for the various atmospheres.

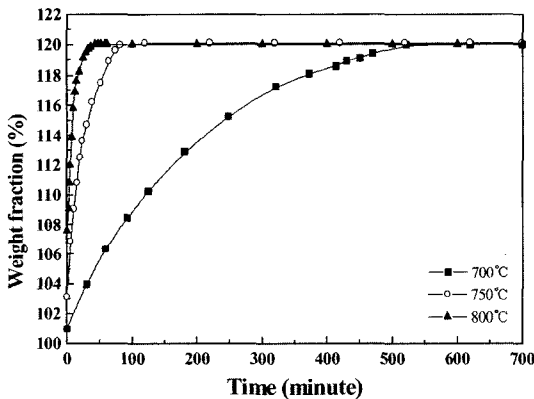
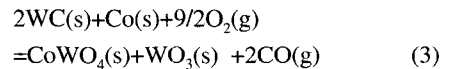


Fig. 5. Changes in the weight fraction of the WC-9wt.%Co hardmetal with oxidation time for the various temperatures under 100% oxygen atmosphere.

화온도에 따른 무게분율의 변화를 나타내었다. 무게분율은 초기시편의 무게에 대한 임의의 온도에 있어서의 시편의 무게비를 나타낸다. 대기 분위기에서 산화시킬 경우에는 700°C까지 큰 무게 변화를 보이지 않으며, 그 후 온도증가와 함께 무게가 약간 증가한 후 약 800°C 부근에서 급격하게 무게가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 100%O<sub>2</sub> 분위기에서 산화시킨 경우에는 대기 분위기에서 산화시킨 경우보다 약간 낮은 온도인 약 750°C 부근에서 무게가 급격하게 증가하고 있다. 이와 같이 산화 분위기 중의 산소농도가 증가함에 따라 급격한 산화가 시작되는 온도가 저하함을 알 수 있다. 따라서 WC-Co 초경합금을 효율적으로 산화시키기 위해서는 750°C 이상의 산소가 풍부한 산화성 분위기에 노출시켜야 함을 알 수 있었다.

그림 5에 100%O<sub>2</sub> 분위기의 700°C, 750°C, 800°C에서 산화시킬 때 산화시간에 따른 무게분율의 변화를 나타내었다. 무게분율은 시간이 증가함에 따라 증가하여 700°C의 경우에는 약 520분, 750°C의 경우에는 약 80분, 800°C의 경우에는 약 60분이 경과한 후에는 무게가 더 이상 증가하지 않는 포화현상을 나타내었다. 무게가 포화를 나타내는 무게분율은 약 120%로 산화온도에 무관하게 거의 일정하였으며, 산화온도가 증가할수록 무게가 포화에 도달하는 시간이 감소하였다. 무게분율이 포화에 도달하는 것은 산화피막이 부동태피막으로 작용하여 더 이상의 산화가 진전되지 않거나, 사용한 시편이 모두 산화되어 안정한 산화물로 변환되었음을 의미한다. WC-Co 초경합금 산화물의 XRD 분석 결과(그림 2 참조) 산화반응 후의 안정한 산화물 형태는 CoWO<sub>4</sub>와 WO<sub>3</sub>의 혼합 상으로서, WC-Co 초경합금의 산화반응은 식 (1)과 식 (2)를 결합한 다음 식 (3)의 반응을 수반한다.



WC-9wt.%Co 조성에 해당하는 WC-Co 초경합금의 식 (3)의 산화반응에 수반되는 고체 상의 무게분율의 변화는 약 119.7%로서, 그림 5의 결과에서 무게분율 약 120%에서 무게분율의 변화가 포화에 도달하는 것은 이 시점에서 WC-Co 초경합금이 완전히

산화되었음을 의미한다.

그림 6은 일정 산화온도에서의 시간에 따른 WC-Co 초경합금의 산화거동(그림 5)을 종래에 일반적으로 보고 되어 지고 있는 산화거동의 해석방법<sup>(6,8)</sup>으로 해석하기 위하여, 그림 5의 결과를 일정 온도에서의 산화시간에 따른 무게증가(weight gain,  $\Delta m$ )로 다시 나타낸 것이다. 무게증가는 단위 표면적당 무게증가로서, 산화에 의한 무게 증가량을 시편의 초기 표면적으로 나눈 값이다. 이때 일정 산화온도까지의 승온 과정에 수반되는 시료의 산화량을 제외시키고 산화 온도에서의 항온 유지시간에 따른 산화량만을 고려하기 위하여, 그림 5의 산화시간 0(산화온도 도달 시점에 있어서)의 시료 중의 미산화물 부분을 항온 산화거동의 초기원료로 가정하여 무게증가를 계산하였다. 초기 산화피막이 치밀하여 부동태 피막을 형성하는 경우에는 시간에 따라 산화거동이 달라질 수 있다. 그러나 WC-Co 초경합금의 경우와 같이 산화물 층이 다공질 구조를 가질 뿐만 아니라, 형성된 초기 산화물 층이 산화과정 중에 쉽게 파괴되는 경우에는 시편의 초기 산화거동과 후속되는 미산화물 부분의 산화거동은 큰 차이가 없을 것으로 생각된다. WC-Co 초경합금의 항온 산화거동은 일반적으로 식 (4)에 나타낸 바와 같이 무게증가( $\Delta m$ )가 산화시간( $t$ )에 따라 선형적으로 변화한다고 알려져 있다.<sup>(4,5)</sup>

$$(\Delta m)^{1/2} = P_2 t \quad (4)$$

여기서  $P_2$ 은 산화속도정수를 나타내며,  $P_1$ 은 상수

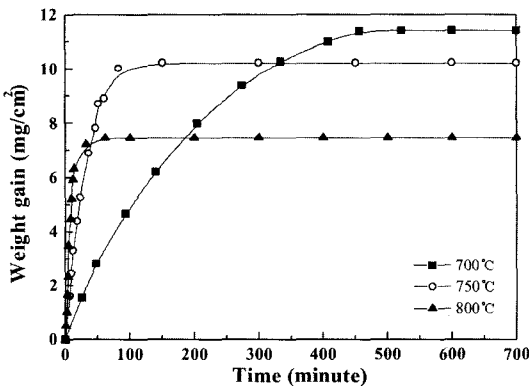


Fig. 6. Changes in the weight gain of the WC-9wt.%Co hardmetal with oxidation time for the various temperatures under 100% oxygen atmosphere.

로서 일반적으로  $0.9 \leq P_1 \leq 1.1$ 의 값을 가진다. 그러나 본 연구 결과에서는 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 산화시간이 짧은 경우에는 무게증가와 산화시간이 식 (4)의 선형관계를 만족하나, 산화시간이 증가함에 따라 선형관계에서 벗어나고 있음을 알 수 있다. 특히 선형관계가 유지되는 시간이 산화온도가 증가할수록 짧아짐을 알 수 있다. 즉 대상으로 하는 전체 시료 중에서 산화물이 차지하는 비율이 증가할수록 선형관계에서 벗어나는 정도가 크며, 전체 시료 중에서 약 50% 이상이 산화물이 되면 (700°C의 경우 무게증가 약 5.5 이상, 750°C의 경우 무게증가 약 5 이상, 800°C의 경우 무게증가 약 3.5 이상) 급격하게 선형관계에서 벗어나는 것을 알 수 있다. WC-Co 초경합금의 산화거동에 관한 종래의 연구는 대부분 WC-Co 초경합금의 표면부 일부분의 산화현상을 대상으로 하고 있으며, 본 연구에서와 같이 전체 시료의 50% 이상이 산화되는 경우는 대상으로 하지 않고 있다. 따라서 그림 6과 같이 무게증가와 산화시간간의 관계가 선형관계에서 벗어나는 것은 종래의 산화거동 연구의 경우<sup>(4,5)</sup>에 비하여 본 연구의 경우가 전체 시료 중에서 산화물이 차지하는 양이 훨씬 많은 산화영역도 포함하고 있기 때문으로 생각된다. 즉 이와 같은 차이는 본 연구에서는 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동을 대상으로 하고 있기 때문이다. 따라서 그림 5와 같은 WC-Co 초경합금의 일정 온도에 있어서의 완전 산화거동을 해석하기 위해서는 종래의 산화거동 해석과는 다른 접근방법이 필요할 것으로 판단된다.

그림 7에 일정 온도에 있어서의 산화시간에 따른 WC-Co 초경합금의 산화거동(그림 5)을 일정 온도에 있어서의 산화분율과 산화시간의 함수로 다시 나타내었다. 여기서 산화분율은 일정 산화온도에 도달하였을 때 초기의 전체시료 중에서 아직 산화되지 않고 남은 시료가 항온 산화시간의 증가에 따라 산화되는 정도를 나타내는 것으로, 항온 산화온도 도달 시점에 0의 값을 가지며 그 온도에서 산화가 완전히 종료되면 1의 값을 가지게 된다. 그림 7에서 가로축은 산화시간을 로그(log)함수로 나타낸 것으로, 산화분율과 산화시간의 로그 값이 S자 형태의 상관관계를 나타냄을 알 수 있다. 이렇게 반응분율과 반응시간의 로그 값이 S자 형태를 나타내는 경우는 고체내에서 핵생성과 성장을 수반하는 고상반응의 속도론

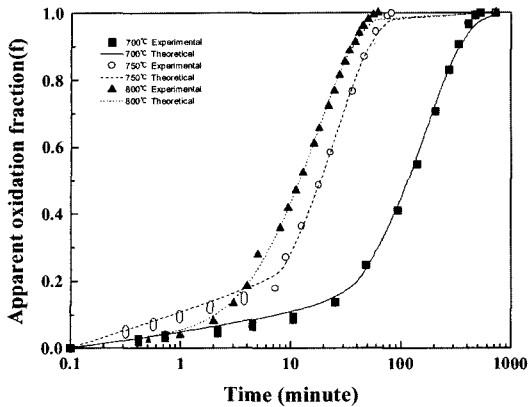


Fig. 7. Changes in the apparent oxidation fraction of the WC-9wt.%Co hardmetal with oxidation time for the various temperatures under 100% oxygen atmosphere.

(kinetics)에서 자주 관찰된다. 고상반응에서 반응분율은 아래의 식 (5)에 나타난 바와 같이 Johnson-Mehl-Avrami식을 이용하여 시간의 함수로 나타낼 수 있다.<sup>9)</sup>

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (5)$$

여기서  $f$ 는 반응분율,  $t$ 는 반응시간,  $k$ 는 반응의 속도상수,  $n$ 은 반응의 기구를 나타내는 상수이다. WC-Co 초경합금의 산화분율과 산화시간 사이에 S자 형태의 상관관계를 나타내어, 본 연구에서는 식 (5)를 이용하여 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동을 속도론적으로 해석하고자 하였다. 각각의 온도에서 실험적으로 측정한 WC-Co 초경합금의 산화시간에 따른 산화분율의 변화를 식 (5)를 이용하여 커브 피팅(curve fitting)한 결과를 그림 7에 선으로 나타내었다. 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 실험값과 커브 피팅한 곡선이 서로 잘 일치하고 있다. 따라서 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동은 식 (5)와 같은 형태의 반응속도식으로 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

표 1에 그림 7의 700°C, 750°C, 800°C에 있어서의 각각의 산화분율과 산화시간간의 곡선으로부터 구한 식 (5)의  $n$ 과  $k$ 의 값을 나타내었다. 비교를 위해 무게 증가가 포화를 나타내는 시간, 즉 산화가 완료되는 시간( $\tau_f$ )도 함께 나타내었다.  $n$ 값은 산화온도 700°C, 750°C, 800°C에서 각각 1.1239, 1.1201, 1.0703의 값을 나타내어, 산화온도에 따른 값의 큰 변화를 보이지 않고, 약 1~1.13 범위로서 거의 일정

Table 1. Variations of numerical exponent ( $n$ ), rate constant ( $k$ ) and fully oxidation time ( $\tau_f$ ) of the WC-9wt.%Co hardmetal with oxidation temperatures, obtained under 100% oxygen atmosphere.

Temperature (°C)	Parameters		
	$n$	$k$ (mg/cm <sup>2</sup> ·min)	$\tau_f$ (min)
700	1.1239	0.0033	522
750	1.1201	0.0207	82
800	1.0703	0.0483	62

한 값을 나타내었다. 한편  $k$  값은 산화온도가 700°C, 750°C, 800°C로 증가함에 따라 0.003, 0.0207, 0.0483 mg/cm<sup>2</sup>·min로 각각 증가하고 있으며, 특히 산화가 완료되는 시간이 급격하게 감소한 750°C에서 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이  $n$ 은 산화온도에 무관하게 일정한 값을 나타내고,  $k$ 는 산화온도의 증가와 더불어 증가하는 경향을 나타내어, 식 (5)의  $n$ 과  $k$ 를 각각 산화기구를 나타내는 상수와 산화속도를 나타내는 산화속도 상수로 취급할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 WC-Co 초경합금의 항온 산화의 경우  $n$  값은 산화온도에 무관하게 거의 일정하고  $k$  값은 산화온도의 증가와 함께 증가하여, 본 실험의 산화온도 범위에 있어서의 WC-Co 초경합금의 산화는 산화온도에 무관하게 동일한 산화기구에 의해 산화가 진행될 뿐만 아니라 산화온도가 증가함에 따라 산화가 빨리 진행되는 것을 알 수 있다.

이와 같이 산화시에 산화층에 균열이 발생하여 산화피막이 산화진행의 장애요인으로 작용하지 못하고 일정 시간이 경과한 후에는 완전히 산화되는 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동의 해석에 식 (5)의 형태를 갖는 Johnson-Mehl-Avrami 식이 유용함을 알 수 있었다. 그러나 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동의 속도론적 해석에 기초하여 다양한 크기를 갖는 WC-Co 초경합금의 효율적 산화를 위한 산화공정의 설계를 위해서는 산화반응에 있어서의 식 (5)의  $n$ 과  $k$ 의 물리적 의미에 대한 명확한 정립이 추후 이루어져야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

초경 스크랩의 재활용이란 관점에서 WC-Co 초경합금의 산화거동을 현상학적으로 관찰하고 속도론적

으로 해석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) WC-Co 초경합금은 초기 벌크 합금의 모서리에 해당하는 산화층에서 균열이 발생하여, 이 균열이 산화층 내부로 전파됨과 동시에 산화층이 팽창하면서 산화가 진행되는 완전 산화거동을 보였다.

2) WC-Co 초경합금의 산화층은 산화온도와 산화 시간에 관계없이  $\text{CoWO}_4$ 와  $\text{WO}_3$ 로 구성된 다공질 구조를 가지고 있었다.

3) WC-Co 초경합금의 산화속도는 산화온도와 분위기 가스 중의 산소농도가 증가할수록 증가하였으며, 초경합금 벌크의 효율적인 완전 산화를 위해서는  $750^\circ\text{C}$  이상의 산소가 풍부한 산화성 분위기에 노출시켜야 함을 알았다.

4) WC-Co 초경합금의 일정 산화온도에 있어서의 산화분율과 산화시간사이에 S자 형태의 상관관계를 나타내어, 산화층의 균열과 팽창을 수반하는 WC-Co 초경합금의 완전 산화거동의 속도론적 해석에 Johnson-Mehl-Avrami 식의 형태가 유용한 수단으로 사용될 수 있음을 알았다.

### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 “에너지자원기술개발

사업”의 연구비지원으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. K. J. A. Brookes : World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials 6th ed., International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 9.
2. S. Venkateswaran, W. D. Schubert and B. Lux : Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, **14** (1996) 263.
3. G. H. Ha, H. S. Kwon and G. G. Lee : Proceeding of the 2003 International Symposium on Advanced Powder Metallurgy, KPMI, Seoul (2003) 44.
4. B. Casas, X. Ramis, M. Anglada, J. M. Salla and L. Llanes : Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, **19** (2001) 303.
5. S. N. Basu and V. K. Sarin : Materials Science and Engineering, **A209** (1996) 206.
6. M. B. Bever : Encyclopedia of Materials Science and Engineering Vol.5, Pergamon Press, Oxford (1986) 3355.
7. J. F. Shackelford : Introduction to Materials Science for Engineering, Macmillan Publishing Company, New York (1985) 524.
8. A. G. Guy : Essentials of Materials Science, McGraw-Hill, New York (1976) 414.
9. D. Porter and K. E. Easterling : Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd, New York (1981) 287.