

## WC-Co 초경합금의 액상소결시 WC 입자형상에 미치는 탄소량의 영향

한석희 · 박종구 · 허무영\*

한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터, \*고려대학교 재료금속공학부

## Effect of Carbon Content on the Shape of WC Grains during Liquid Phase Sintering of WC-Co Hard Metals

Seok-Hee Han, Jong-Ku Park, and \*Moo-Young Huh

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

\*Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 135-701

(Received November 12, 1999)

**Abstract** The effect of carbon content on the shape of WC grains dispersed in the Co-rich matrix during liquid phase sintering of WC-35%Co hard metals has been determined. The shape of WC grains was observed using SEM stereography after removing cobalt matrix with boiling hydrochloric acid solution. The WC grains changed from hexagonal to trigonal prism as the carbon content increased in the two-phase region of (WC +  $\beta$ -Co), while the morphology of WC grains changed from trigonal to hexagonal shape as the carbon content decreased. The morphology of WC grains changes reversibly along with carbon loss or carbon pick-up. Morphology change of WC grains is attributed to crystal structure of WC, which has an asymmetric array of carbon atoms. There are two types of prismatic planes having different numbers of broken W-C bonds in WC grains. It is scrutinized that as the carbon content increases, the high energy prism planes grow fast and the crystals change from hexagonal to trigonal shape. On the other hand, when the carbon content decreases, the high energy prism planes are dissolved accompanying split of (100) plane into (101) and (10 $\bar{1}$ ) planes.

### 1. 서 론

WC-Co 초경합금은 Co 기지 내에 WC 입자가 미세하게 분산되어 있는 복합재료로서 WC 입자의 높은 경도와 Co 기지의 높은 연성이 복합된 우수한 기계적 성질을 갖고 있다.<sup>1)</sup> WC-Co 초경합금은 Co-rich 기지가 액상이 되는 온도 이상에서 소결하는 액상소결법에 의해서 제조된다. 초경합금의 기계적인 성질은 분산상인 WC 입자의 함량, 크기 및 분포,<sup>2)</sup> 합금 내 탄소 함량<sup>3)</sup> 등에 의해 결정된다. 이들 중 WC 입자의 크기와 분포는 코발트 기지의 함량 다음으로 초경합금의 물성을 결정하는 중요한 요인<sup>4)</sup>이다. 따라서 초경합금의 제조분야에서 WC 입자의 성장 거동은 중요한 연구대상이 되어왔다.

WC-Co계에서 안정상 영역(WC+ $\beta$ -Co)은 탄소량에 의해 결정된다. (WC+ $\beta$ -Co)의 2상 영역은 탄소 함량이 많은 (C+WC+ $\beta$ -Co)의 3상 영역, 탄소 함

량이 적은 ( $\eta$ +WC+ $\beta$ -Co)의 3상 영역과 접하고 있다. 소결 온도에서 공존하는 세 가지 상 내의 탄소 조성이 고정되는 3상 영역과는 달리 2상 영역에서는 Co 액상(또는 WC) 내 탄소의 농도가 고정되지 않는다. 즉 2상 영역에서는 실험 조건에 따라 열역학적 상태가 달라질 수 있다. 따라서 2상 영역에서 실험시 탄소의 화학적 포텐셜을 일정하게 유지하는 조건은 실험적으로 용이하지 않으며 지금까지 많은 연구들 또한 Co 액상 내 탄소의 농도가 달라지는 2상 영역의 특성이 고려되지 않았다.

WC-Co계는 대부분 기계적인 성질이 우수한 영역, 즉 2상 영역(WC+ $\beta$ -Co)에서 주로 연구되어 왔으며 2상 영역에서의 WC 입자의 모양은 육각판상(flat hexagonal prism) 형태를 갖는다고 알려져 있다. 최근 Shatov 등<sup>5)</sup>은 WC 초경합금에서 WC 입자의 모양은 평형모양이 아니며, 탄화물 결정 성장 과정과 형상 이완(shape relaxation)에 의해 WC 입자모양이 결정

된다고 보고하였다. 그러나 이들의 결과는 WC 입자 모양 비교시 WC 결정의 형상을 규명하지 않은 채 형상 인자(shape parameter)를 이용하여 입자모양의 평형성을 논의하는 모순점을 갖고 있다. WC-Co계의 2상 영역은 소결 중 탄소 성분의 순실이 계속해서 발생하는 영역으로 이 영역에서의 WC 입자의 모양은 실험조건에 따라 달라질 가능성이 매우 높다. 만약 WC-Co계의 소결 중 실험조건이 변함에 따라 WC 입자 모양이 달라진다면 WC 입자의 성장 거동과 소결체의 기계적 물성에 대한 기준의 해석은 부분적으로 수정되어야 할 것이다. 본 연구에서는 WC-Co계의 액상소결시 WC 입자 형상에 미치는 탄소량의 영향을 체계적으로 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 분말은 WC, Co, C 분말이었다. WC 분말은 평균입도  $1.24\text{ }\mu\text{m}$  였으며, 순도 99.99%인 대안중석초경(주) 제품을 사용하였다. Co 분말은 평균입도  $2.4\text{ }\mu\text{m}$ , 순도 99.9%의 Hermann C. Stark 사의 제품을 사용하였다. 탄소분말(C)은 lamp black carbon으로 Fisher Scientific사의 제품을 사용하였다. WC 입자의 모양을 정확하게 관찰하기 위하여 액상인 Co의 양을 부피비로 50% 해당하는 35wt%를 첨가하였다(이하 별도의 설명이 없는 모든 비율은 무게비임). WC-35Co에 0%, 0.7%, 1.5%의 탄소를 첨가하여 55-60 rpm의 속도로 72 시간 동안 분쇄(ball milling) 하였다. 분쇄 후  $10^{-1}\text{ torr}$ 의 진공 상태에서 24 시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 21 MPa의 압력으로 성형한 후 흑연발열체를 사용한 진공로에 넣어  $1400^\circ\text{C}$ 에서 2~8 시간,  $1500^\circ\text{C}$ 에서 1~3 시간 동안 소결하였다. 탈탄 과정 중에 생기는 WC 입자의 모양 변화를 관찰하기 위해 1.5%의 탄소를 첨가한 시편을  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1425^\circ\text{C}$ ,  $1450^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$  온도에서 각각 2 시간 동안 소결하였다. 또한 탄소 성분이 공급될 때의 WC 입자 모양 변화를 검증하기 위하여  $1400^\circ\text{C}$ 에서 8 시간,  $1500^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 소결한 각각의 시편을 탄소 분말에 묻은 후  $1500^\circ\text{C}$ 에서 5 시간 동안 재소결하였다.

소결 시편의 수직 단면을 diamond disc, diamond paste를 사용하여 연마하였다. Murakami solution ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{NaOH} : \text{증류수} = 1 : 1 : 10$ )을 이용하여

연마된 시편을 1~2 분 동안 부식시킨 후 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였다. 3차원 WC 입자의 모양을 관찰하기 위하여 소결된 시편을 끓는 20% 염산 수용액에 담구어 Co 기지를 제거하였다. 추출된 WC 입자를  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 증류수, 아세톤에서 차례로 초음파 세척한 다음 전조시킨 후 SEM으로 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 토론

### 3.1 탄소량 변화에 따른 WC 입자의 모양 변화

WC-Co계 초경합금의 액상소결시 상영역은 소결체 내의 탄소 함량에 따라  $\text{WC} + \beta\text{-Co}$ 상이 존재하는 2상 영역(많은 연구들이 대상으로 하는 영역), 2상 영역보다 탄소 함량이 적은 복합탄화물  $\eta$ ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ )을 포함하는  $\eta + \text{WC} + \beta\text{-Co}$ 의 3상 영역, 탄소 함량이 2상 영역보다 많아서 유리 탄소(free carbon)가 존재하는  $\text{C} + \text{WC} + \beta\text{-Co}$ 의 3상 영역으로 나누어진다.<sup>3)</sup> Fig. 1은 WC-35Co에 0%, 0.7%, 1.5% 탄소를 각각 첨가하여  $1500^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 소결한 시편의 미세구조이다. Fig. 1(a)는 탄소를 별도로 첨가하지 않은 시편으로  $\eta + \text{WC} + \beta\text{-Co}$  영역에 해당된다. Fig. 1(b)와 (c)는 0.7%, 1.5% 탄소가 첨가된 시편으로  $\text{WC} + \beta\text{-Co}$  영역에 해당한다. Fig. 1(b)와 (c)에서 첨가된 탄소량이 증가할수록 WC 입자의 평균 크기는 증가하였으며 WC 입자의 모양은 일정 방향으로의 길이가 증가되는 현상이 나타났다. 이와 같은 탄소 함량에 따른 입자 크기의 증가는 Gurland<sup>3)</sup>가 제시한 것과 유사한 결과이다. Fig. 1(b)와 (c)의 미세조직을 통해서 동일한 2상 영역임에도 불구하고 탄소의 화학적 포텐셜이 달라짐에 따라 입자 크기와 형태에 있어서 차이가 생기는 것을 알 수 있다.

WC 입자들의 모양을 자세히 관찰하기 위해서 Co 기지를 녹여낸 후 WC 입자를 추출하여 관찰한 WC 입자의 형상을 Fig. 2에 나타내었다. WC 입자의 모양은 주로 성장하는 큰 입자들을 택하여 관찰하였다. 탄소 첨가량이 0%인 시편은 WC-Co의 안정상 영역 중  $\eta(\text{Co}_3\text{W}_3\text{C})$ 상이 존재하는 3상 영역으로 WC 입자의 모양이 매우 불규칙하였으며 모서리 부분이 등근 형태를 띠고 있었다. 0.7% 탄소가 첨가된 시편 (b)는 2상 영역( $\text{WC} + \beta\text{-Co}$ )으로 WC 입자의 모양이 육각판상 형태를 갖고 있었다. 1.5% 탄소가 첨가된

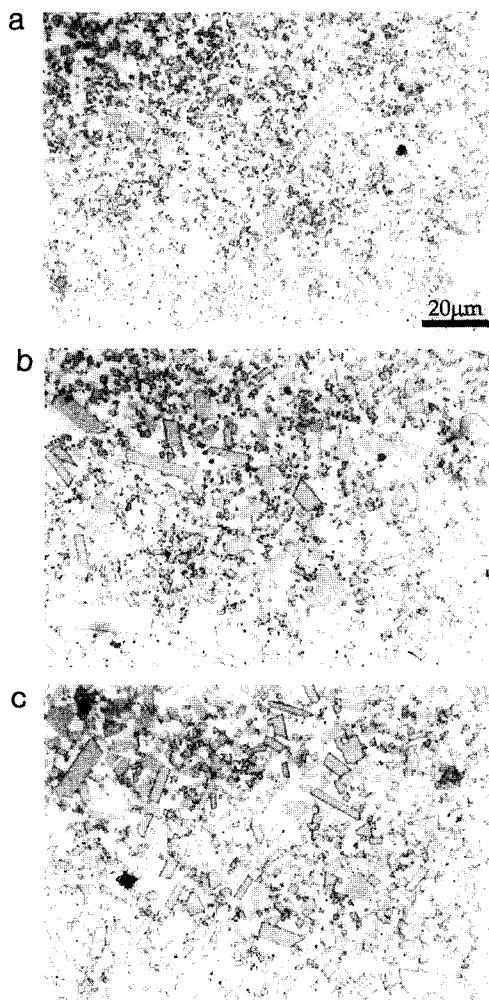


Fig. 1. Microstructure changes of the WC-35%Co compact sintered at 1500 °C for 2 h with carbon content: (a) 0% C, (b) 0.7% C, (c) 1.5% C.

시편(c)는 유리 탄소(free carbon)가 존재하는 3상 영역에 가까운 조성으로 WC 입자가 육각판상에서 약간 벗어난 형태를 갖고 있었다. Fig. 2의 (b)와 (c)는 동일한 2상 영역에 속하지만 탄소의 화학적 포텐셜 차이에 따라 WC 입자의 모양이 달라지는 것을 나타내고 있다.

상분석(Image analysis)을 통하여 분석한 WC 입자의 모양 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 각 시편에서 추출한 WC 입자의 기저면(basal plane)에서 (100)면의 수평길이 (a)와 (010)면의 수평길이 (b)를 측정한 후 비(a/b)를 구하였다. Fig. 3에서 가로축은 첨가한 탄소의 함량, 세로축은 각 시료에서 WC 입자들이

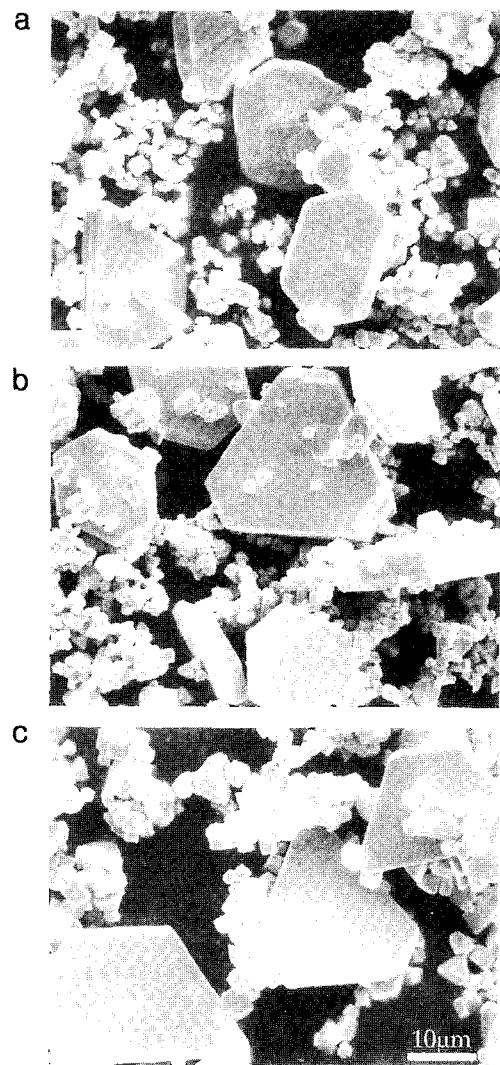


Fig. 2. Morphologies change of the WC crystals extracted from WC-35%Co sintered at 1500°C for 2 h with carbon content: (a) 0% C, (b) 0.7% C, (c) 1.5% C.

갖는 (a/b)비를 나타낸다. 첨가된 탄소 함량이 증가될수록 (a/b)의 평균값은 완만한 증가를 보였으나 전체적인 (a/b)의 분포는 매우 넓어졌다. 특히 탄소 함량이 많은 1.5%에서는 (a/b) 값이 대략 1에서 5.5로 크게 변화하여 2상 영역의 입자 모양과 큰 차이가 남을 알 수 있다. 이러한 결과는 동일한 2상 영역에서 탄소의 화학적 포텐셜이 증가됨에 따라 WC 입자들의 모양에 변화가 생기는 것을 의미한다.

Fig. 4는 첨가된 탄소 함량이 1.5 %인 시편의 경우 1500 °C에서 소결 시간이 1 시간에서 3 시간으

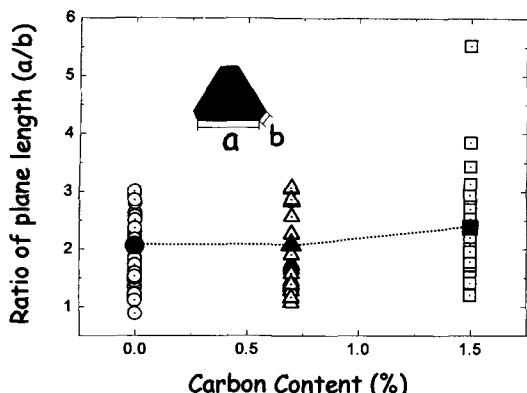


Fig. 3. Variation of WC plane length ratio with carbon content in the WC-35%Co compacts sintered at 1500°C for 2 h.

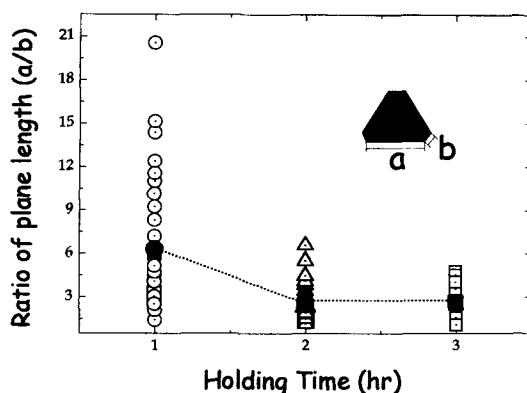


Fig. 5. Variation of WC plane length ratio with holding time in the WC-35%Co-1.5%C compacts sintered at 1500 °C.

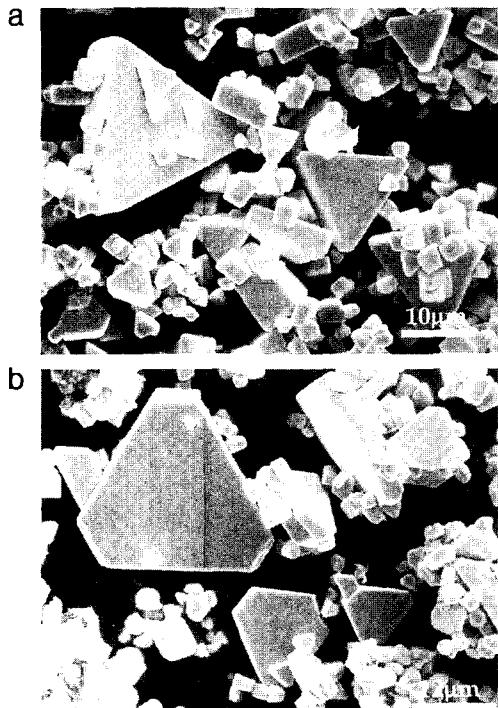


Fig. 4. Morphologies of WC grains extracted from WC-35%Co-1.5%C compacts sintered at 1500 °C for: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h.

로 증가됨에 따른 WC 입자의 모양 변화를 관찰한 결과이다. 1 시간 소결한 WC 입자의 모양은 거의 삼각판상 형태였으나 3 시간 소결했을 때 육각판상으로 변화하였다. 이는 3상 영역에 가까운 탄소량이 소결 시간이 증가되면서 2상 영역 인쪽으로 탄소량이 감소되어 나타나는 결과이다. 이처럼 탈탄에 따른

WC 입자의 모양 변화는 TaC-Ni계에서 탈탄시 정방정 입자 모양을 갖는 TaC가 둥근 입자로 변화되는 결과와 유사하다. 최근 TaC-Ni계에서 소결온도가 높아짐에 따라 탈탄이 빠르게 진행되어 평형조성이 만족되지 않는 비평형 상태에서 TaC 입자가 성장을 하기 때문에 입자 모양 변화가 생긴다고 해석하였다.<sup>6)</sup> Fig. 4에서 나타난 탄소 함량 변화에 따른 WC 입자의 모양 변화를 Fig. 3에서와 같은 방법으로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 소결 시간이 증가될수록 즉, 탈탄이 진행될수록 (a/b)의 평균값은 완만하게 감소하였으나 입자들의 전체적인 분포는 큰 폭으로 감소하였다. Fig. 5의 결과는 탈탄시 WC 입자의 모양 변화가 탄소량이 증가할 때 나타나는 것과는 반대 과정임을 보여주는 것이다.

### 3.2 WC 입자 모양 변화에 따른 고찰

Fig. 2의 결과, 초경합금 내 WC 결정은 정육방정에 가까운 육각프리즘 형상을 갖고 있는 것으로 알려져 있으나 실제로 탄소량에 따라 WC 입자의 모양이 달라짐을 확인할 수 있었다. 이처럼 탄소 함량 변화에 따른 WC 입자의 모양 변화는 WC 결정의 원자구조로부터 해석될 수 있다. WC 결정 구조는 Fig. 6에서 보여주는 것과 같은 육방정 구조를 나타내며, 평면축(a)에 대한 수직축(c)의 비가 0.98이다.<sup>7)</sup> 원자 모델에서 표면에너지가 가장 낮은 (001)의 원자 배열은 육방정구조를 이루며 텐스텐 원자와 탄소 원자는 각각 (000)과 (1/3, 2/3, 1/2)에 위치한다.<sup>8)</sup> 하나의 단위포(unit cell)당 하나의 탄소 원자가 여섯개

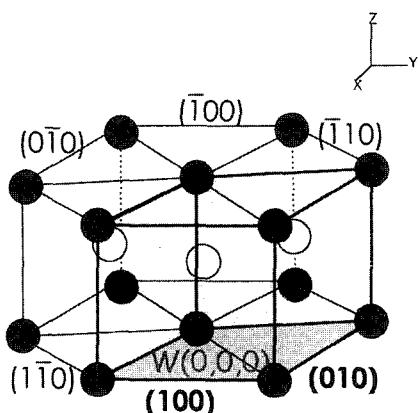


Fig. 6. Three-dimensional atom array in the WC crystal.

의 텉스텐 원자와 결합하고 있으며 탄소의 위치가 단위포 중앙에서 벗어나 치우쳐 있기 때문에 텉스텐 원자만의 결합이 있는 (100)면과 1 개의 탄소 원자와 4 개의 텉스텐 원자가 결합되어 있는 (010)면으로 구분된다. 따라서 {100}면은 탄소결합 유무에 의해 (100), (110), (010)면과 (010), (100), (110)면의 두 종류로 구별된다.

Fig. 7은 [001] 방향에서 바라본 WC 결정의 원자 배열이다. 일반적인 WC 입자 관찰시 (010)면과 (100)면은 등가의 면으로 보이지만 원자배열은 서로 차이가 있음을 보여준다. (010)면은 하나의 텉스텐 원자가 2 개의 탄소 원자와 결합하고 있는 반면 (100)면은 하나의 텉스텐 원자와 하나의 탄소 원자가 서로 결합하고 있다. 즉, (010)면은 텉스텐-탄소(W-C)의 결합이 하나만 끊어져 있는 반면 (100)면은 2 개의 결합이 끊어져 있음을 알 수 있다. 따라서

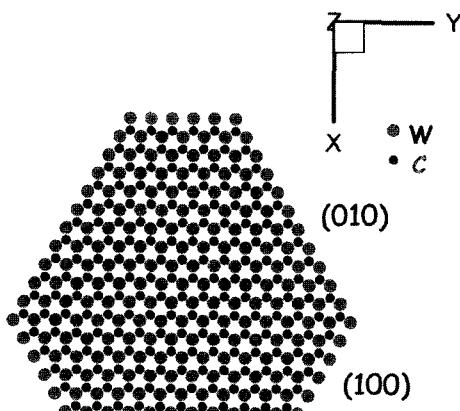


Fig. 7. Atom array in the [001] of WC crystal.

(100)면이 에너지가 높은 면이 되므로 탄소가 첨가되면 (100), (110), (010)면들이 우선적으로 성장하게 되어 WC 입자의 모양은 삼각판상의 형태가 된다. 이와 반대로 탈탄시에는 높은 에너지면이 우선적으로 분해가 일어나므로 WC 입자의 모양은 육각의 형상으로 변화하게 된다. J. F. Nickolas<sup>9)</sup>는 결정면에 따른 표면에너지( $\gamma$ )를 식(1)로 표현하였다. 여기서  $\gamma_{hkl}$ 은  $(hkl)$ 면의 표면에너지이고,  $d_{hkl}$ 은  $(hkl)$ 면의 면간거리,  $V$ 는 단위정의 부피,  $E$ 는 결합을 이루는 원자 간 결합에너지,  $n_{(hkl)}$ 은  $(hkl)$ 면의 수직 벡터,  $u_i$ 는 자유표면으로부터 끊어진 최인접원자 중 i번째 원자의 방향 단위 벡터를 의미한다.

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{d_{(hkl)}}{V} \sum_i \left( \frac{-E}{2} \right) \cdot n_{(hkl)} \cdot u_i \quad (1)$$

Fig. 7의 (100)면과 (010)면에서 W-W의 broken bond 수는 같지만 W-C의 broken bond 수에 있어서는 차이를 갖는다. 즉 (100)면이 (010)면에 비해 2 배 더 많은 W-C의 broken bond 수를 갖고 있다. 식 (1)로부터  $(hkl)$ 면의 표면에너지는 broken bond의

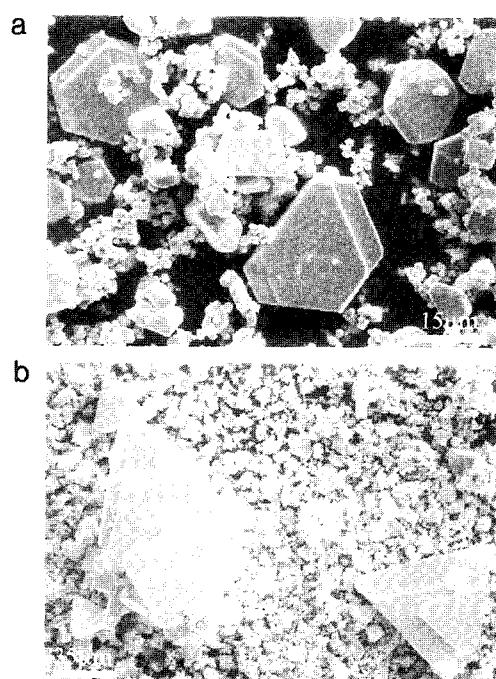


Fig. 8. Morphologies of WC grains extracted from the specimens: (a) WC-35%Co (1500 °C, 2 h) and (b) WC-35%Co (1500 °C, 5 h)(re-sintered with carbon addition).

종류와 수에 의해 결정되므로  $\gamma_{(100)}$ 은  $\gamma_{(010)}$ 에 비해 더 큰 값을 갖게 된다. 따라서 WC 입자의 모양이 삼각형에 가깝게 변화하는 이유는 결정구조 내 탄소 원자의 위치가 {100}의 특정면으로 편중되어 위치함으로써 면에 따른 표면에너지의 차이가 발생되기 때문으로 해석된다.

탄소 함량에 따른 WC 입자의 모양 변화를 검증하기 위해 2상 영역과  $\eta$ -phase 영역에 해당하는 시편을 유리 탄소가 존재하는 영역으로 변화시켜 실험하였다. Fig. 8은 WC-35%Co를 1500 °C에서 2 시간 동안 소결 후 탄소 분말로 밀봉한 뒤 1500°C에서 5 시간 동안 재소결한 것이다. 1차 소결한 WC-Co는  $\eta$ -phase를 포함하는 3상 영역에 해당한다. 시편 내 WC 입자의 모양은 불규칙하며 모서리가 둥근 형태를 띠고 있다. 2차 소결 후 밀봉한 탄소로 인해 WC-35%Co의 전체 조성은 유리 탄소 (free carbon)가 존재하는 3상 영역으로 바뀌었으며 불규칙하던 WC 입자들은 대부분 삼각판상 형태로 변화하였다.

동일한 방법으로 2상 영역의 WC-35%Co-0.7%C

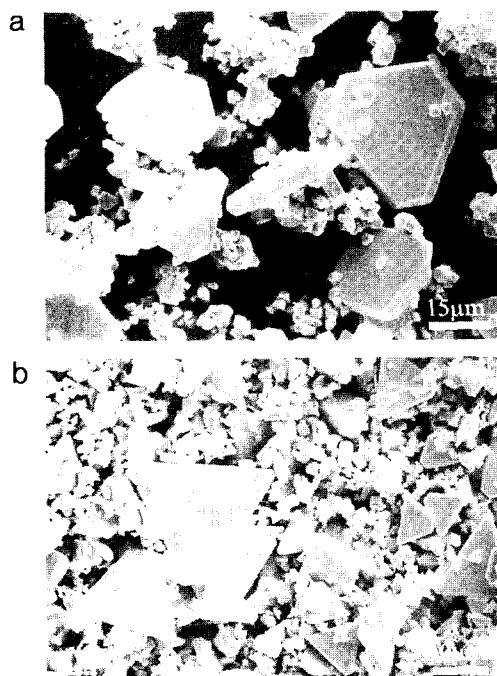


Fig. 9 Morphologies of WC grains extracted from the specimens: (a) WC-35%Co-0.7%C (1500 °C, 2 h) and (b) WC-35%Co-0.7%C (1500 °C, 5 h) (re-sintered with carbon addition).

에 탄소 분말을 밀봉한 후 유리 탄소가 존재하는 3상 영역으로 변화시켜 WC 입자의 모양 변화를 관찰하였다(Fig. 9). 2상 영역 (a)에서 유리 탄소가 존재하는 3상 영역 (b)로 변화하는 동안에 WC 입자는 육각판상에서 거의 완전한 삼각판상으로 변화하였다. 앞 절에서는 WC-Co계에서 탈탄시 WC의 입자 모양이 삼각형에서 육각프리즘 형상으로 변화하였는데, 이러한 시료를 침탄하면서 재소결할 경우 육각 프리즘 형상인 WC 입자가 삼각형으로 복원되는 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 WC-Co계에서 WC 입자의 모양 변화는 탄소량의 변화에 따라 기역적으로 변화됨을 확인할 수 있었다.

탈탄시 WC 입자는 평형조성이 만족되지 않는 비평형 상태에서 성장을 하게 된다. 비평형상태에서 성장한 WC 입자의 모양은 에너지가 높은 면이 우선적으로 분해됨과 동시에 {100}면이 분할되는 현상이 발생하였다. 분할된 면 지수는 축변환 방법을 이용하여 확인하였다. Fig. 10(a)는 탈탄조건에서 나타나는 WC 입자를 확대한 것이다. Fig. 10(b)는 x, y, z 직교좌표계를  $\psi$ ,  $\alpha$ ,  $\theta$ 만큼 회전시키는 Euler 좌표변환법을 표시한 것이다. Fig. 10(c)는 WC 육각프리즘을 (001)방향으로 바라본 것으로  $\psi = \alpha = \theta = 0^\circ$ 인 상

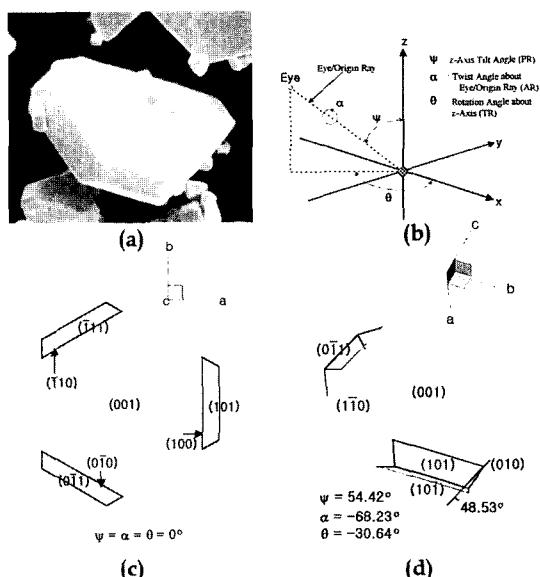


Fig. 10. Schematic illustrations of crystal split of (100) plane: (a) showing of WC crystal split, (b) 3-D Euler coordinate system, (c) shape of WC crystal in (001) plane, (d) plane indices for the WC crystal revealed in (a).

태를 나타낸 것이다. 그림에서 어두운 색깔을 갖는 3개의 면은 (100), ( $\bar{1}10$ ), ( $0\bar{1}0$ )으로부터 분할된 면들을 나타낸다. 즉, (100)면은 (101)면과 ( $10\bar{1}$ )면으로, ( $\bar{1}10$ )면은 (011)면과 ( $0\bar{1}1$ )면으로, ( $\bar{1}\bar{1}0$ )면은 ( $\bar{1}11$ )면과 ( $1\bar{1}1$ )면으로 분할된다. 이것을  $\psi=54.42^\circ$ ,  $\alpha=68.23^\circ$ ,  $\theta=-30.64^\circ$ 만큼 회전시키면 (d)의 그림이 얻어진다. 이것은 WC 결정(a)와 정확하게 일치하였다. 즉, (001)면은 면밀도가 높은 (101)면과 ( $10\bar{1}$ )면으로 분할되었으며, (001)면과  $48.53^\circ$ 의 각도 관계에 있음을 알 수 있었다.

지금까지 초경합금의 미세조직에 관한 연구 내지는 미세조직과 관련된 초경합금의 물성에 관한 연구에서 초경합금 내 WC 입자의 모양에 대해서는 큰 관심이 없었다. 그 주된 이유는 WC 입자의 모양이 거의 일정하게 유지된다는 것을 기본으로 하였기 때문이다. WC 입자 크기 측정시 Wasen 등<sup>10)</sup>은 WC 입자의 모양을 truncated trigonal prism으로 가정하였으며 입자의 크기 측정시 현미경의 해상도와 통계적 오차의 문제점을 개선하고 비교적 정확한 WC 입자의 크기를 측정하기 위해 effective unit particle 개념을 도입하였다. 그러나 실제 3차원 WC 입자의 모양은 탄소의 화학적 포텐셜에 따라 평형모양이 바뀌기 때문에 이러한 해석은 한계를 갖는다. 본 연구에서와 같이 실제 WC 입자의 모양은 탄소 함량의 영향을 받기 때문에 WC 입자 모양의 관점에서 소결 시의 입자성장거동, 미세조직 발달, 기계적 성질 등에 대한 해석이 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

WC-35%Co 초경합금의 액상소결에서 WC 입자의 모양에 미치는 탄소 함량의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액상소결시 시편 내의 탄소 함량이 감소(탈탄)하거나 증가(가탄)됨에 따라 WC 입자의 모양이 가역적으로 변화되는 것을 관찰하였다. 소결 중 일반적으로 나타나는 탈탄 시에는 WC 입자의 모양이 삼각프리즘 형태에서 점차 육각프리즘으로 변화하고  $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ )상이 존재하는 영역에서는 WC 입자의 모

서리가 둥글게 변하였다. 반대로 탄소 함량이 부족한 시편에 탄소 성분을 공급하면서 소결한 경우에는 WC 입자의 모양이 육각프리즘 형태에서 삼각프리즘 형태로 변화하였다.

2. 탄소 성분의 손실 혹은 첨가 시에 나타나는 WC 입자의 모양 변화는 WC 결정 구조에 기인하는 것으로 해석되었다. 결정 내 탄소 원자가 비대칭적인 위치에 자리하고 있기 때문에 실제의 프리즘 면은 W-C 결합이 많은 면과 W-C 결합이 적은 면의 두 종류로 나누어진다. WC 입자를 둘러싼 환경이 탄소 성분이 충분한 상태에서는 W-C 결합이 많은 면이 우선 성장하여 삼각프리즘 형태가 되고 탄소 성분이 부족한 상태에서는 W-C 결합이 적은 면이 우선 성장하여 육각프리즘 형태가 된다.

3. 탄소의 공급에 따라 W-C 결합이 많은 (100)면이 성장할 경우에는 (100)면이 그대로 성장하여 점차 삼각프리즘의 형태로 변한다. 반면에 탄소 성분의 손실에 따라 삼각프리즘 형태로부터 육각프리즘 형태로 WC 입자의 모양이 변할 경우에는 높은 에너지 면에 해당하는 (100)면이 그대로 줄어들지 않고 보다 낮은 에너지 면인 해당하는 (101)면과 ( $10\bar{1}$ )면으로 분할되는 것이 확인되었다.

#### 5. 참고문헌

1. Leo J. Prakash: Int. J. Ref. Metals & Hard Mat., **13** (1995) 257.
2. J. Gurland & P. Bardzil: Trans. AIME., **Feb.** (1955) 311.
3. J. Gurland: Trans. AIME., **Feb.** (1954) 285.
4. H. E. Exner & J. Gurland: Powder Metall., **13** (25) (1970) 13.
5. A. V. Shatov et al.: Mat. Sci. & Eng., **242A** (1998) 7.
6. 최정훈, "TaC-Ni계에서 입자 성장 양상에 미치는 탄소의 영향", 한국과학기술원 재료공학과 석사학위논문 (1997).
7. E. Parthe & V. Sadagopan: Monatshefte fur Chemie., **93** (1962) 263.
8. M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., MacGraw-Hill Book Co., New York, (1958) 391.
9. J. F. Nicholas: Aust. J. Phys., **21** (1968) 21.
10. J. Wasen & R. Warren: Mat. Sci and Tech., **5** (1989) 222.