

Effect of Carbon Sources on the Carbothermal Reduction of Tungsten Oxide into Tungsten Metal

*Hyo-Seung Yang^{1,2}, Hoon Park¹, Jae-Pyoung Ahn¹, Moo-Young Huh², and Jong-Ku Park¹

1 Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

2 Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-791, Korea

탄화텅스텐(WC)을 주성분으로 하는 초경합금은 고온경도가 우수하고 강도가 높으며, 물리적 성질이 우수하기 때문에 각종 절삭공구 및 내마모, 내충격용 공구로 사용되어 왔다. 최근 요구되는 공구재료 조건이 복잡하고 다양화됨에 따라 초경합금의 성능을 향상시킬 필요가 커지고 있다. 초경합금의 성능을 향상시키기 위해서는 탄화텅스텐 입자의 미세화가 중요하며, 이를 위해서는 미세한 텅스텐 분말의 합성이 요구된다. 종래의 수소 분위기 하에서 산화텅스텐을 환원, 탄화하는 탄화텅스텐 제조방법은 환원 과정에서 수소와 산화텅스텐이 결합한 휘발성 $WO_2(OH)_2$ 에 의한 입자성장이 일어나 미세한 탄화텅스텐 분말을 제조하는데 어려움이 있다. 그러나 탄소분말에 의한 산화텅스텐의 직접 탄화 시에는 탄소가 수증기압의 농도를 감소시키므로 미세 입자 생성후 탄화텅스텐의 입자성장이 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 탄소열환원법(carbothermal reduction)을 사용하여 초미립 탄화텅스텐 분말제조를 위한 전단계인 초미립 텅스텐 분말제조에 미치는 탄소원료의 영향을 알아보았다.

산화텅스텐 원료로는 WO_3 (100 nm), 탄소원료로는 카본블랙(carbon black, 코리아 카본블랙: N220[50 nm], N660[100 nm]), 흑연(graphite, SEC corporation: SPG-3[3 μ m], SPG-25[25 μ m])를 사용하였다. WO_3 와 탄소의 균일한 혼합과 WO_3 의 크기를 줄이기 위하여 WC 볼과 무수알콜을 사용하여 72시간 동안 볼밀링하였다. 밀링된 분말은 진공오븐에서 24시간 건조하여 체거름(325mesh)하였다. 건조된 혼합분말은 진공 1200°C에서 2시간 동안 탄소열환원을 실시하였다. 합성된 분말들의 모양은 환경주사전자현미경(ESEM, Philips XL-30)을 이용하여 확인하였으며, 분말의 상은 X-선회절분석기(XRD, Philips PW-1830)를 이용하여 분석하였다. 진공도의 변화를 측정하여 반응 시 방출되는 가스의 상대적인 양을 비교하였다.

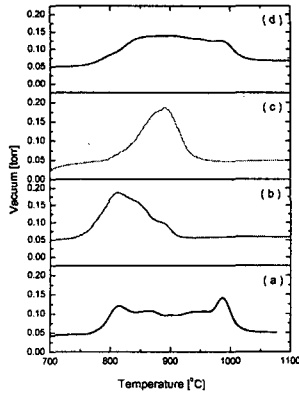


Fig. 1. Vacuum curves during the reduction of WO_3 with various carbon sources: (a) 50 nm carbon black, (b) 100 nm carbon black, (c) 3 μ m graphite, and (d) 25 μ m graphite.

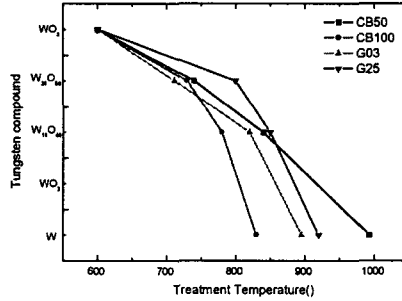


Fig. 2. Reduction behaviors of WO_3 with heating temperature in the presence of various carbon sources.

그림 1은 탄소원료 종류별로 가열온도에 따른 진공도 변화를 나타낸 그래프이다. 탄소의 종류에 따라 다른 패턴을 보여주고 있는데, 이는 탄소 종류에 따라 반응이 다르게 진행됨을 나타낸다. 흑연의 경우 카본블랙에 비해 낮은 온도에서 반응이 시작되었으며, 탄소입자의 크기가 커질수록 반응이 천천히 진행되고 압력곡선이 점점 넓어지는 것을 볼 수 있다. 반면, 카본블랙의 경우에는 입자 크기가 작을수록 뚜렷한 두 개의 변화 곡선이 나타났으며 반응이 천천히 진행되었다. 반응 초기부터 가스가 많이 방출되는 (b)-(d)의 경우 상당한 양이 $W_{18}O_{49}$ 에서 바로 α -W으로 환원되는 것이 XRD 결과를 통하여 확인되었다. 이처럼 낮은 온도에서부터 W상이 형성되는 것은 미세한 W 입자의 형성을 의미하여, 최종적으로 미세한 WC 입자를 형성할 수 있을 가능성을 제시한다. 100 nm 카본블랙을 사용하였을 경우 반응이 가장 빠르게 진행되었는데 XRD 결과에서 WO_2 상이 거의 나타나지 않았다. 50 nm 카본블랙을 사용하였을 경우, XRD 결과를 통하여 첫번째 변화 구간은 $W_{18}O_{49}$ 으로의 환원 단계이고 두번째 변화 구간은 W으로의 환원 단계임을 확인하였다. 50 nm 카본블랙의 경우에만 환원과정이 $WO_3 \rightarrow WO_{2.9} \rightarrow W_{18}O_{49} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ 의 단계를 거치는 것으로 나타났다.

탄소원료 종류에 따라 입자 크기에 따른 경향은 반대로 나타났는데, 흑연의 경우에는 입자 크기가 커질수록 반응 온도가 높고, 반응속도가 느린 반면, 카본블랙의 경우에는 입자 크기가 작아질수록 반응속도가 느려지는 경향을 보였다.

참고문헌

- 1) D.S. Venable and M.E. Brown: *Thermochimica Acta*, 282/283 (1996) 251-264.
- 2) D.S. Venable and M.E. Brown: *Thermochimica Acta*, 282/283 (1996) 265-276.
- 3) W. Gruner, S. Stolle, K. Wetzig: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 18 (2000) 137-145.