

탄소열환원법을 이용한 탄화텨스텐 나노분말의 합성시 상변태 거동

Phase transition behavior during the manufacture of nanopowder WC
by the carbothermal reduction of WO_3

박종구*¹, 양효승¹, 서경원^{1,2}, 박훈^{1,3}, 안재평¹
 Jong-Ku Park*, Hyo-Seung Yang, Kyung-Won Seo^{1,2}
 Hun Park^{1,3} and Jae-Pyoung Ahn

¹한국과학기술연구원 나노재료연구센터

²고려대학교 화공생명공학부

³고려대학교 재료공학부

탄화텨스텐(WC)을 주성분으로 하는 초경합금은 고온경도가 우수하고 강도가 높으며, 물리적 성질이 우수하기 때문에 각종 절삭공구, 내마모공구, 내충격공구로 사용되어 왔다. 최근 요구되는 공구재료의 조건이 복잡하고 다양화됨에 따라 보다 미세한 분말의 제조가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 초미립 탄화텨스텐 입자의 제조를 위해 WO_3 에 각각 다른 크기를 갖는 카본블랙과 흑연 분말을 사용하여, 탄소열환원법에 있어서의 원료탄소의 영향에 대하여 알아보 고자 하였다.

본 연구에서는 WO_3 를 텨스텐 원료로 사용하였고, 카본블랙과 흑연(graphite)을 탄소원료로 각각 사용하였다. WO_3 에 카본블랙 50 nm와 100 nm, 흑연 3 μm 과 25 μm 크기의 분말을 사용하여 72시간 동안 무수알콜을 이용하여 습식볼밀링을 실시하였으며, 밀링된 분말은 진공건조기에서 24시간 건조시킨 후 체거름(325 mesh)하였다. 이렇게 준비된 분말을 2g 칭량하여 탄소도 가니에 넣고 진공 분위기에서 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 1200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시킨 후 2시간 유지하여 환원 및 탄화를 실시하였다. 실험과정 동안의 가스 발생여부를 진공도를 통해 관찰하였으며, DSC, XRD, SEM, TEM을 통해 분말의 환원거동을 분석하였다.

WO_3 의 환원거동은 탄소원료의 결정성과 형상에 매우 민감하게 의존하였다. 흑연분말의 경우에는 크기가 작은 분말일수록 환원거동 시 미세하고 균일한 분말이 합성되어 WO_3 의 환원거동에 있어 흑연분말 크기의 효과를 확인할 수 있었다. 하지만 내부구조가 복잡한 카본블랙 분말의 경우는 단순한 크기 효과가 아닌 내부의 구조적 차이에 의해 환원거동이 결정되는 것으로 보였다. 조대한 내부구조를 가지는 큰 크기의 카본블랙이 환원에 있어 좀 더 좋은 특성을 보였다. 그림 1에서 확인되는 것처럼 흑연분말을 혼합한 시료를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과 환원에 필요한 탄소원자는 흑연 결정판의 가장자리(edge sites)로부터 공급되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화 시에 산소원자가 흑연 결정판 위의 탄소보다는 흑연결정판 가장자리에 있는 탄소원자와 더욱 쉽게 반응하는데 기인하였다. 카본블랙의 경우에는 판상구조가 아닌 흑연판들이 무수히 많이 배열되어 있는 상태이므로 부분적인 반응이 일어나는 것으로 보인다.

다. 하지만 카본블랙의 경우가 흑연분말에 비해 훨씬 조대한 내부구조를 가지고 있어 보다 좋은 환원거동을 보이는 것으로 나타났다. 그림 2에서 $W_{18}O_{49}$ 천이상은 탄소분말의 표면으로 이동하고 탄소입자로부터 공급된 탄소원자에 의해 환원되는 과정을 거쳤다. 이것은 산화텅스텐의 진공 탄소 열환원 과정이 단순한 고상반응이 아니라 기상이동을 포함하는 과정이라는 것을 보여준다. 따라서 초미립 탄화텅스텐 분말을 제조하기 위해서는 내부구조가 조대한 탄소의 원료 결정과 $W_{18}O_{49}$ 의 기상 이동을 제어하는 것이 중요하였다.

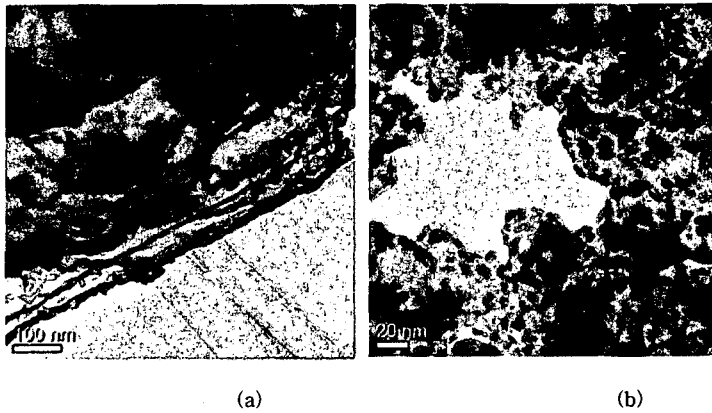


Fig. 1. TEM micrographs of specimen after carbothermal reduction at 900°C.
(a) graphite and (b) carbon black

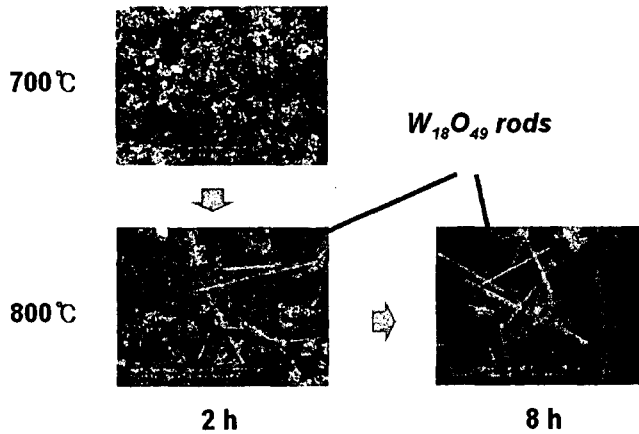


Fig 2. SEM micrographs of $W_{18}O_{49}$ with reduction time.