

## 초미립의 탄화 텅스텐-코발트와 탄화 텅스텐-니켈 복합분말의 제조

김병재, 윤병하

경북대학교 공과대학 금속공학과

## Production of the ultra fine-composite powders of WC-Co and WC-Ni

Kim, Byung-Jae and Yoon, Byung-Ha

Kyungpook National University College of Engineering

Department of Metallurgical Engineering

## Abstract

The grain size of the final products of WC-Co and WC-Ni composite powders is dependent on the size of the starting material and the conditions employed for the reduction and carburization. APT-Co and -Ni complex salts were prepared by the substitution reaction between ammonium ions in APT and the metal ions in Co ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> and Ni( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> solutions of different concentrations (0.1 to 0.7M) at 50°C and the grain sizes of the complex salts was 0.54~0.76 $\mu\text{m}$ . The complex oxides which calcined the complex salts at 700°~800°C for 60min. were 0.2~0.5 $\mu\text{m}$ . W-Co(5.92%) and -Ni(6.95%) powders which reduced the complex oxides with H<sub>2</sub> atmosphere (flow rate; 600cc/min.) at 700°~800°C for 60min. were 0.5~0.6 $\mu\text{m}$ . The mean grain sizes of WC-Co and WC-Ni composite powders which carburized both complex metals of W-Co and W-Ni at 800°C for 60min. were 0.5~0.6 $\mu\text{m}$ , and take place the coarsening of the grain above 800°C and the optimum ratio of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> was 0.2 for the control of the free carbon. The effect of Co contents on the particle sizes decreased from 0.4 to 0.25  $\mu\text{m}$  with increasing the content from 2.0 to 7.6wt%. The activation energies on the reductions of oxides and the formations of carbides were as follows ; W-Co : Q = 8.7 kcal/mole, W-Ni : Q = 8.1 kcal/mole, WC-Co powder : Q = 17.8 kcal/mole, WC-Ni powder : Q = 16.6 kcal/mole.

## 1. 서 론

초경 소결합금의 제품은 주로 주기율표 상의 IVa, Va, VIa족에 속하는 9종의 금속탄화분말과 절삭금속 즉 코발트(Co), 니켈(Ni)을 결합제로 첨가해서 소결하여 제조한다. 초경 소결합금의 특징은 저온과 고온에서 다른 금속재료에 비하여 경도와 강도 그리고 내마모성이 우수하기 때문에 절삭공구와 내마모성 재료에 주로 사용되고 있다. 탄화텅스텐(WC)의 제조는 1890년대 Mosson<sup>1)</sup>이 Carbob-arc로를 이용해서 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>)을 환

원하면서 용해하여 탄소의 함량이 3.05~3.22wt%가 되는 W<sub>2</sub>C를 제조 함으로서 시작이 되었고, 그 후 1923년 Schrote<sup>2)</sup>가 WC분말에 Co를 결합제로 혼합하여 초경 소결합금을 제조했다.

현재 WC-Co소결용 분말의 제조방법에서의 문제점<sup>3)</sup>은 미세한 W분말의 제조와 고온(1400~1500°C)에서의 탄화반응 때문에 WC입자의 성장 그리고 WC와 Co의 혼합방법이 ball mill을 사용한 기계적이기 때문에 Co의 불균일 혼합이 되고, 이것으로 인하여 소결 과정에서 WC의 조대화가 되는 것이다.

특히, 최근에는 입도가 1 $\mu$ m이하(대략 0.3~0.8  $\mu$ m)의 초미립 WC분말에 결합재(Co 또는 Ni)가 균일하게 혼합된 분말이 기능성(조정합금 즉 고강도 및 내식성 합금과 전자공업용 제품 예를 들면 내마모성 드릴과 Printer의 활자Pin 등)산업용 재료<sup>4,5,6</sup>로 많이 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 APT분말을 질산코발트염[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 또는 질산니켈염[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]용액에 첨가하여, APT중의 암모늄 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)과 Co 또는 Ni이온을 치환반응을 시켜서 미세한 텅스텐-코발트(APT-Co)와 텅스텐-니켈(APT-Ni)의 복합염을 제조하고, 이 염을 산화하여 미세한 텅스텐-코발트와 텅스텐-니켈의 복합산화물을 만들었다. 이 산화물들을 환원해서 미세한 텅스텐-코발트와 텅스텐-니켈의 복합금속분말로 만든 다음 프로판과 수소의 혼합가스 분위기 중에서 탄화반응을 시켜서 1 $\mu$ m이하의 초미립 WC-Co복합분말과 WC-Ni복합분말을 제조했다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약 및 시료

Ammonium Paratungstate(APT)은 대한중석 주식회사 제품의 분말을 사용하고, 분말의 화학조성과 입도는 Table 1, 2와 같다. 질산코발트 [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O]와 질산니켈 [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O]은 특급시약(일본 순정화학제품)을 정제하지 않고 사용했다.

Table 1. The chemical composition of APT.

WO <sub>3</sub>	MO	Cu	Si	NH <sub>3</sub>	Al	Cr	Fe	Na	Ni	Ca	H <sub>2</sub> O	Ig-loss
wt%	ppm	ppm	ppm	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	wt%	wt%
89.0	25	5	10	5.4	5	5	10	10	5	10	0.5	11.0

Table 2. The particle size distribution of APT.

Mesh	+65	-65~+100	-100~+325	+325
Amount(wt%)	0.6	7.7	71.7	20.0

### 2.2. 실험 장치

Fig.1은 치환반응에 사용한 반응용기와 항온조이다. 항온조에는 자동온도 조절기를 설치하고,

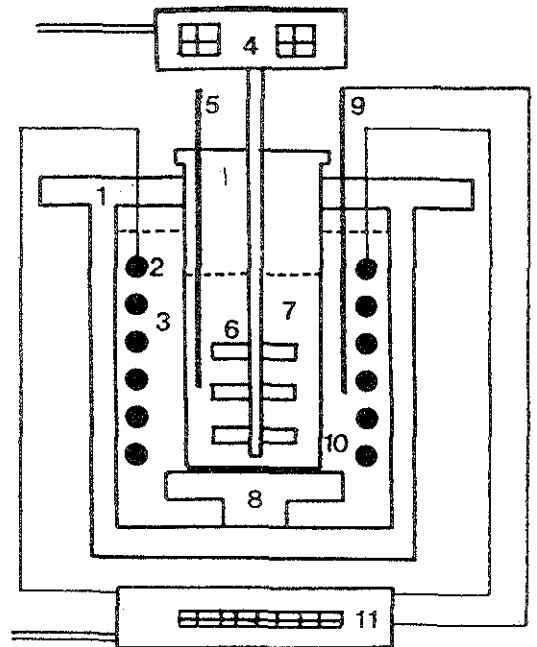


Fig. 1. Schematic illustration of a reaction bath.

- 1. plastic bath
- 2. heating element
- 3. water
- 4. rpm controller
- 5. thermometer
- 6. agitator fan
- 7. reacting solution
- 8. tube supporter
- 9. thermocouple
- 10. plastic tube
- 11. temperature controller

반응용기에는 회전속도가 조절되는 교반기를 부착했다.

Fig.2는 하소반응과 고온환원 그리고 탄화반응에 사용된 3 zone tube 전기로(Carbolite Shield England)이고, 로의 규격은 내경 60mm, 길이 600mm이고, 노심관은 내경 50mm, 길이 900mm의 석영관을 사용했다. 그리고 시료를 담는 용기의 크기는 폭 10mm, 길이 15mm, 깊이 15mm로 된 고순도 알루미늄 보오트를 사용했다.

### 2.3. 코발트와 니켈 복합산화물

#### 2.3.1 APT-Co와 APT-Ni복합염의 제조

질산코발트염과 질산니켈염을 각각 0.1M, 0.3M, 0.5M, 0.7M농도의 용액으로 제조하고, 이 용액 100ml를 반응용기에 취한 다음, 설정한 반응온도(30,50,70 $^{\circ}$ C)가 되면 30g의 APT를 첨가해서 일정시간(10분~1500분)동안 동일한 회전

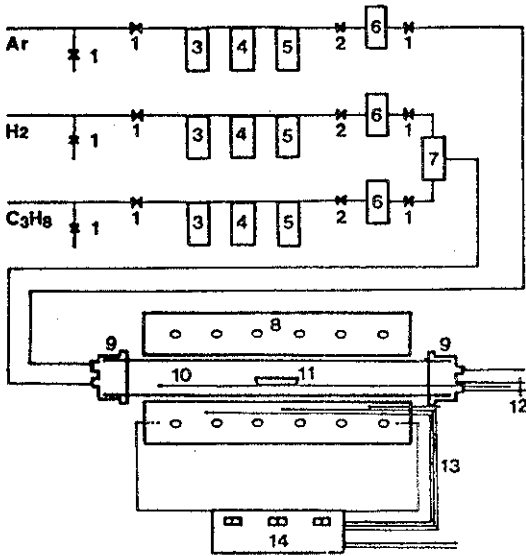


Fig. 2. Schematic diagram the exper imental apparatus.

(for the calcination, reduction, carburization)

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| 1. gas cock                             | 8. electric furnace        |
| 2. needle valve                         | 9. sealing cap             |
| 3. empty pot                            | 10. quartz tube            |
| 4. conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 11. sample holder          |
| 5. silica gel                           | 12. clip                   |
| 6. gas flow meter                       | 13. thermocouple           |
| 7. gas mixer                            | 14. temperature controller |

수로 교반해서 암모늄 이온과 Co<sup>2+</sup> 또는 Ni<sup>2+</sup>이온과의 치환반응을 시켰다. 그리고 반응이 끝나면 APT-Co와 APT-Ni복합염은 걸름종이로 여과를 해서 분리했다.

### 2.3.2 복합염 중의 Co와 Ni의 함량측정

복합염 중의 Co와 Ni의 함량은 여액 중에 남아 있는 Co와 Ni이온을 A.A분석기로 정량 분석하고, 결과를 이용하여 치환반응의 전후의 농도차를 계산하여 감량을 복합염 중의 Co와 Ni의 함량으로 했다.

### 2.3.3 수용액의 pH측정

수용액 중의 Co<sup>2+</sup> 또는 Ni<sup>2+</sup> 이온과 APT 중의 암모늄 이온간의 치환 반응이 일어날 때, 평형을 조사하기 위해서 pH meter를 사용하여 수용액 중의 pH 변화를 측정했다.

### 2.3.4 복합화합물의 열분석

복합염 중의 결정수와 암모늄의 분해는 DTA와 TGA를 사용하여 열분석했다. 그리고 각 분해 온도에서 생성된 화합물은 X-선회절 분석으로 확인하고, 화합물의 형상을 주사전자현미경(JEOL, JSM-T300)으로 관찰하였다.

### 2.3.5 입도분석

복합염의 입도와 복합염의 하소, 환원 그리고 탄화반응의 조건에 따른 혼합분말의 입도는 Particle size analyser(CILAS.model HR-850)기기로 측정했다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 복합염의 제조

#### 3.1.1 반응온도와 시간이 치환반응에 미치는 영향

Fig.3은 제조한 Co용액 중에 APT를 첨가했을 때, 반응온도와 시간이 치환반응에 미치는 영향을 조사한 것이다. Co농도가 0.1M에서는 반응온도가 치환반응에 미치는 영향은 적고, 평형에 도달 되는 시간도 60분이었다. 0.3M인 경우에서도 반응온도가 치환반응에 미치는 영향은 적었으나, 평형에 도달하는 시간은 600분 정도이었다, 그러나 농도가 0.5M과 0.7M인 경우에는 반응온도가 높을수록 치환된 Co의 양도 증가되고, 평형에 도달 하는 시간이 900분으로 길어졌다.

Fig.4는 Ni용액의 경우를 나타낸 것이다. 치환된 Ni의 량은 Ni농도에는 관계가 없고, 반응온도가 높아지면, 증가됨을 알 수 있다. 평형에 도달 되는 시간을 비교하면, 0.1M과 0.3M경우는 반응온도가 30°C와 50°C에서 각각 120분과 600분이었고, 70°C에서는 각각 60분과 300분으로 나타났다. 그리고 농도가 0.5M과 0.7M경우에는 반응온도의 영향은 0.1M과 0.3M의 경우와 같은 경향을 나타내었지만, 평형에 도달되는 시간은 900분으로 길어졌다.

Fig.5, 6은 Fig.3, 4에서의 평형을 확인하기 위하여 용액의 pH의 변화를 측정한 결과이다. pH 변화는 반응초기에는 Fig.3, 4의 결과와 일치가 되지 않았지만, 평형에 도달되는 시간은 일치했

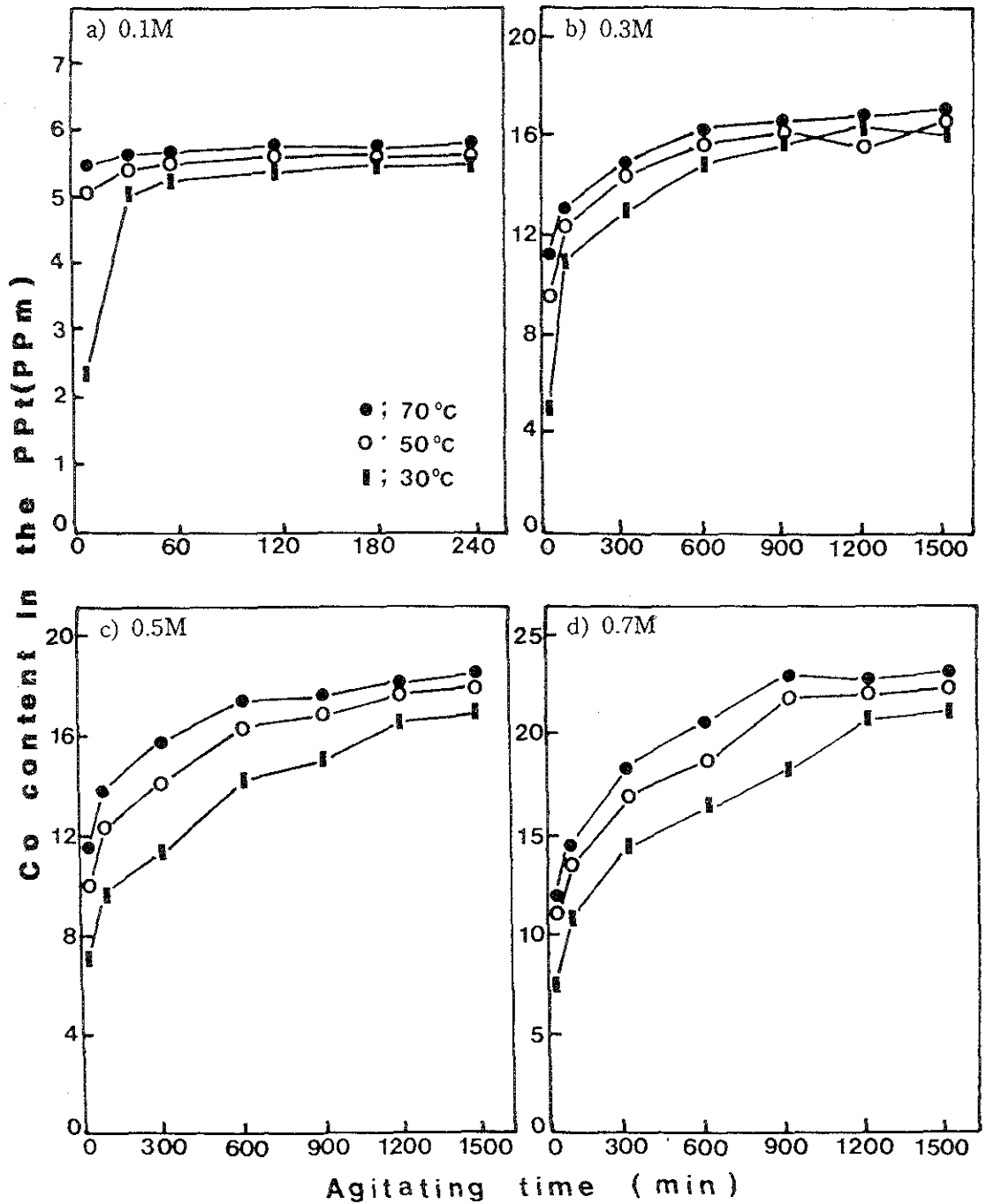


Fig. 3. The effects of the concentrations of cobalt nitrate salt and agitating times on cobalt content in the complex salts

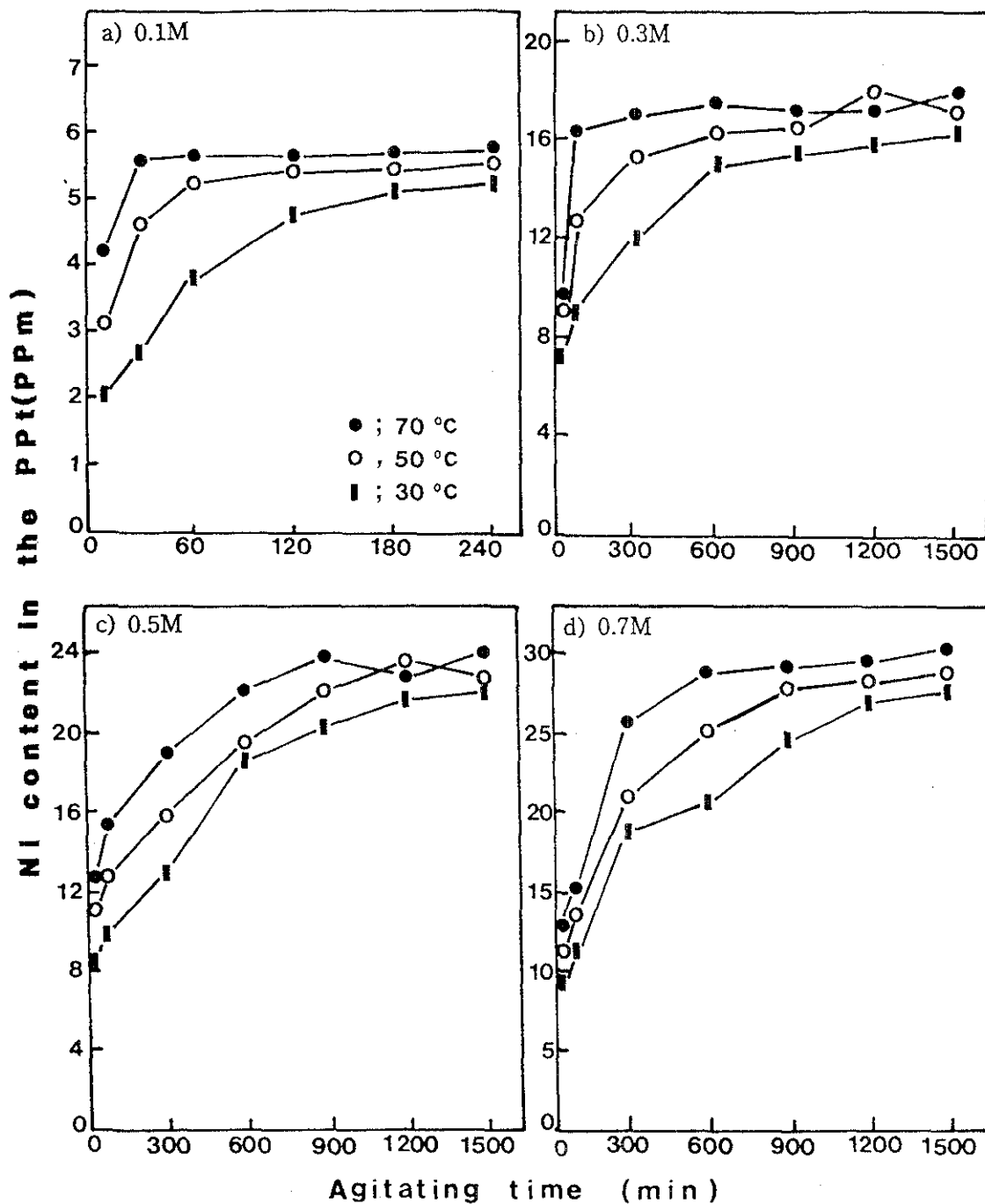


Fig. 4. The effects of the concentrations of nickel nitrate salt and agitating times on nickel content in the complex salts

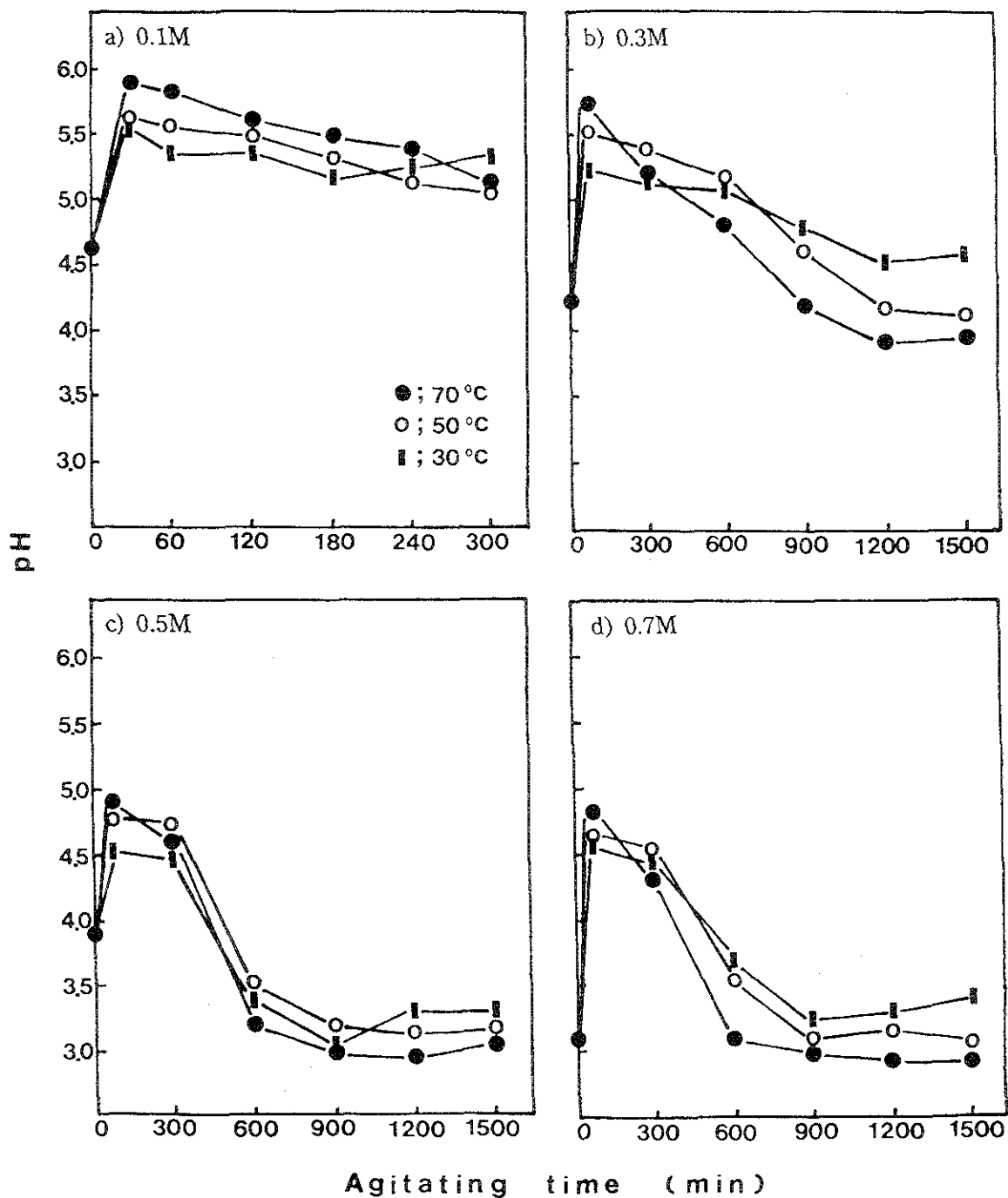


Fig. 5. The PH changes of the solution with agitating times and increasing the concentrations of cobalt salt.

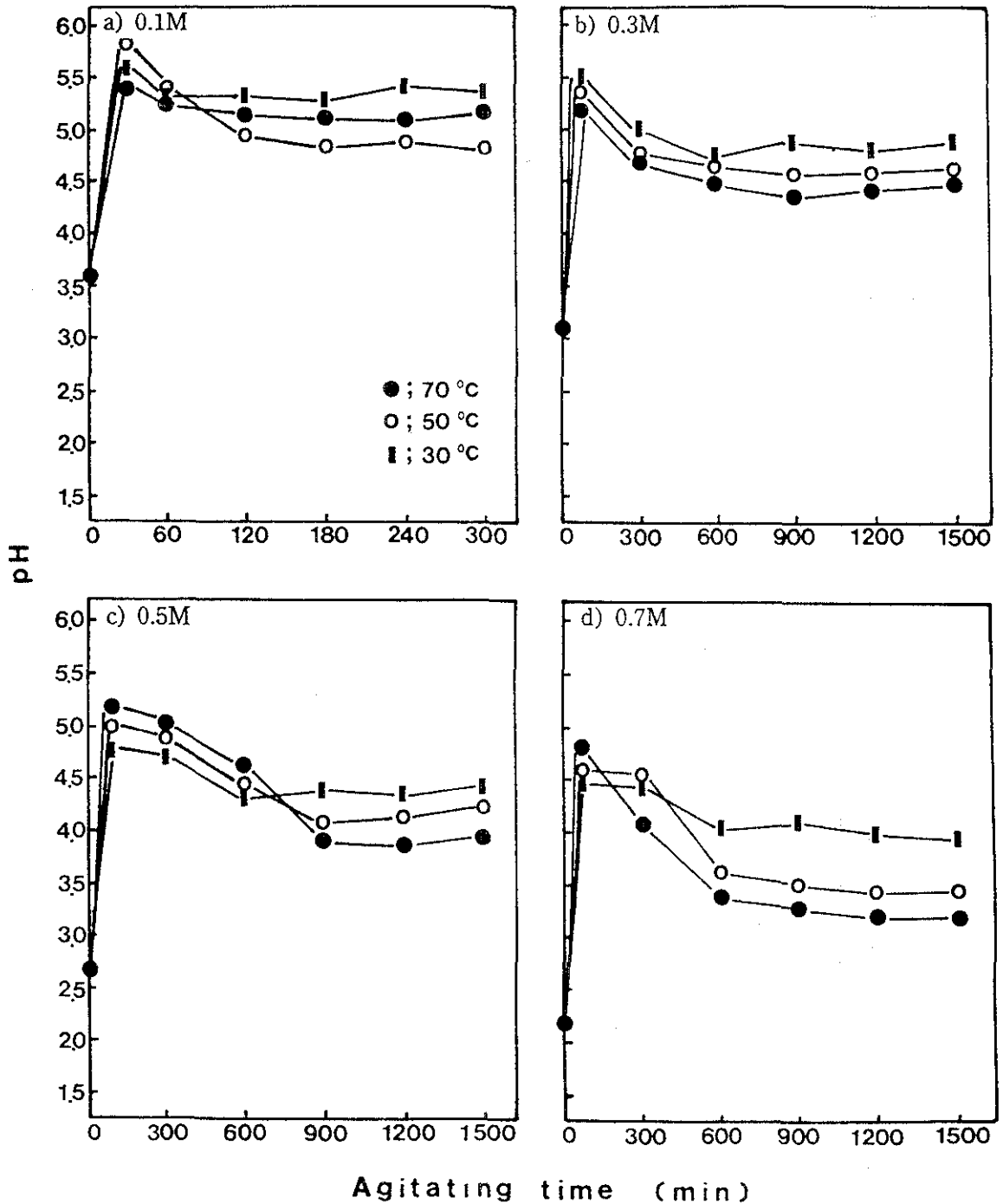


Fig. 6. The PH changes of the solution with agitating times and increasing the concentrations of nickel salt.

다. 이것은 Co과 Ni염용액은 반응전에는 가수분해로 인하여 pH가 매우 낮기 때문이고, 치환반응이 일어나면 아민기가 해리되어서 알카리성으로 되어 pH는 점차 높게된다. 그리고 아민기와 금속이온이 착이온을 형성하면 다시 산성으로 되면서 평형에 도달된다. 이 과정을 화학식으로 표시하면,  $\text{NH}_4^{++} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ 로 되고,  $6\text{NH}_3 + \text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$ 과  $6\text{NH}_3 + \text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$  착이온이 생성되는 것으로 생각된다.

Co의 농도에 따라 APT 중의 Co의 함량은 0.1M(1.98wt%), 0.3M(4.72wt%), 0.5M(5.95wt%), 0.7M(6.83wt%)이고, Ni의 경우는 0.1M(1.97wt%), 0.3M(5.04wt%), 0.5M(6.92wt%), 0.7M(7.66 wt%)이었다.

복합염의 제조는 0.5M-Co과 Ni염용액으로 하고, 반응온도와 시간은 50°C와 900분으로 했다.

### 3.1.2 복합화합물의 입도

복합화합물의 입도가 W분말의 미세화를 결정하기 때문에 치환반응이 APT의 미세화에 미치는 영향을 조사했다. 예비 실험에서 APT를 50°C 증류수 중에서 900분 동안 교반한 결과, 분말의 형상은 교반에 의한 기계적인 마모로 인하여 다소 변형이 생기는 것을 알 수 있었다.

Photo.1은 증류수 대신으로 Co와 Ni염용액을 사용한 경우이다. Co와 Ni 이온이 APT 중의 암모늄 이온과 치환반응을 함으로서 분말이 미세화(3000배율) 된다는 것을 알 수 있다.

APT-Co 복합염의 평균입도는  $0.54\mu\text{m}$ 이고, APT-Ni 복합염의 경우는  $0.75\mu\text{m}$ 이었다. 이런 현상은 APT 중의 암모늄 이온과 Co(배위수6) 또는 Ni(배위수6)이온 간에 안전도 정수가 큰 착이온  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 을 형성하

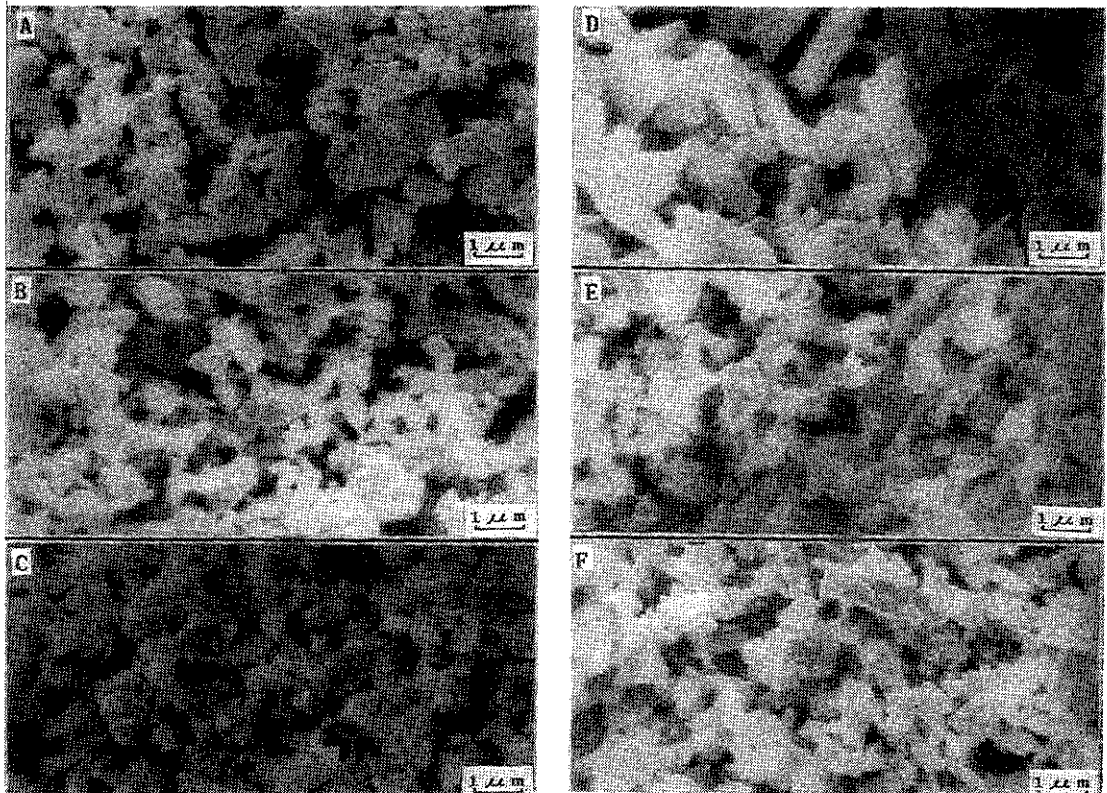


Photo. 1. Scanning electron micrographs on the shapes of the complex salt obtained after the APT agitated in both Cobalt and Nickel nitrate salt solutions for 1200min at 50°C.  
Cobalt; (a)0.3M (b)0.5M (c)0.7M    Nickel ; (d)0.3M (e)0.5M (f)0.7M



기 때문에 염의 농도가 증가하고, 반응온도가 높아지면 치환되는 양이 많아지게 되고, 또한 APT 분말이 파괴가 되면서 미세화가 일어나는 것으로 생각된다.

### 3.2. 복합화합물의 열분석

#### 3.2.1 하소에서의 생성물

Co(5.95wt%, 6.83wt%)와 Ni(6.92wt%, 7.66wt%)이 함유된 복합염을 하소하여 X-선회절 분석한 결과는 Co화합물의 경우 200°C에서 일부 비정질 상태가 나타나고, 500°C에서는 재결정이 일어나서 WO<sub>3</sub>가 존재하고, 그리고 700°C에서는 WO<sub>2.9</sub>와 CoWO<sub>4</sub>가 존재했다.

Ni화합물의 경우 500°C까지는 비정질 상태이었고, 700°C에서 재결정이 일어나고, 그리고 산화물은 WO<sub>3</sub>, WO<sub>2.9</sub>, NiWO<sub>4</sub>이었다.

Fig.7(a)는 Co(5.95wt%)와 Ni(6.92wt%) 복합염을 각 온도(700, 800, 900, 1000°C)에서 1 시간 동안 하소했을 때, 하소에 의하여 생성된 산화물의 입도를 분석한 결과이다. 700°C에서는 약 0.2μm이고, 온도가 높게되면 점차 조대화가 일어나서 1000°C에서는 0.7~0.8μm로 되었다. (b)는 하소시간이 조대화에 미치는 영향을 조사하기 위해서 하소온도를 800°C 일정하게 하고, 시간만을 변화시켰다. 복합산화물의 입도는 60분 동안은 0.2μm이었고, 240분 동안에서는 0.3~0.5μm이었다. 이 결과에서 보면 하소 온도가 하소시간 보다 조대화에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

Photo.2은 복합염을 하소했을 때 생성되는 산화물의 입도변화를 나타낸 것이다. 사진의 배율로서 정성적으로 입자의 크기를 관찰해보면, 700°C까지는 입자의 크기가 0.1μm~0.3μm이고, 900°C에서는 입자가 조대화되어 0.5~1.0μm로 크게 되고, 1100°C에서는 입자들이 엉켜서 1~수μm 크기의 입자로 된 것 같이 나타났다. 따라서 미세한 입자의 제조는 가능한 한 낮은 온도에서 하소를 해야만 된다.

#### 3.2.2 복합산화물의 환원

환원반응의 조건은 온도를 700°C, 수소의 유량을 300cc/min.으로 하고, 환원율은 무게감량을 백분율로 환산해서 나타내었다. Fig.8(a),(b),(c)

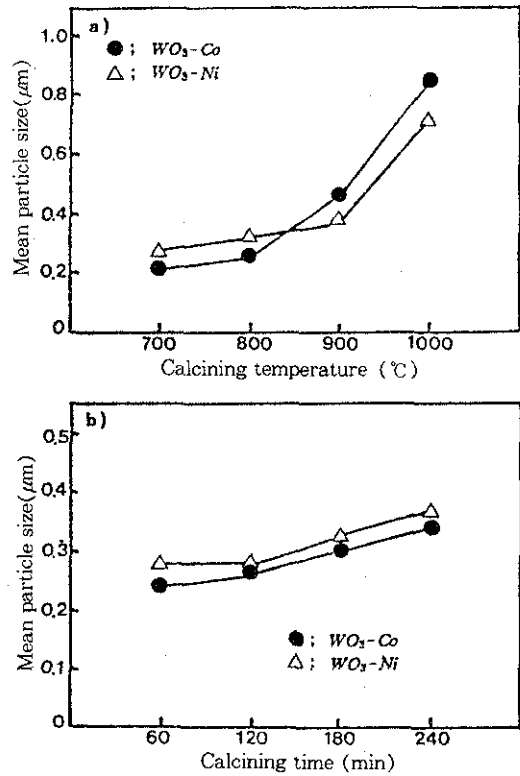


Fig. 7. The particle sizes of composite oxide as a function of the calcining temperatures(a) and the times at 800°C (b).

는 각 반응온도에서 복합산화물의 환원속도를 나타낸 것이다. 반응속도는 WO<sub>3</sub> 보다 복합산화물이 빠르다는 것을 알 수 있고, 이것은 Co와 Ni이 수소환원 반응에서 촉매작용을 한다는 보고<sup>7)</sup>와 일치한다. Co와 Ni 복합산화물의 환원속도를 비교하면, 니켈의 경우가 코발트 보다 환원속도가 빠름을 알 수 있다. 그리고 반응속도는 800°C의 경우가 700°C 보다 2배 정도 빨라짐을 알 수 있다.

Fig.9은 환원반응에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 Fig.8에서 반응속도 정수를 구하여 Arrhenius식으로 plot한 것이다. 각 반응에 대한 활성화 에너지를 구한 결과 그 값은 아래와 같다.

W ; Q = 12.6kcal/mol.

Co복합금속분말 ; Q = 8.7 kcal/mol.

Ni복합금속분말 ; Q = 8.1kcal/mol.

이 활성화 에너지를 보면 Co와 Ni는 환원반응에서 촉매작용을 한다는 것을 알 수 있다. 따라

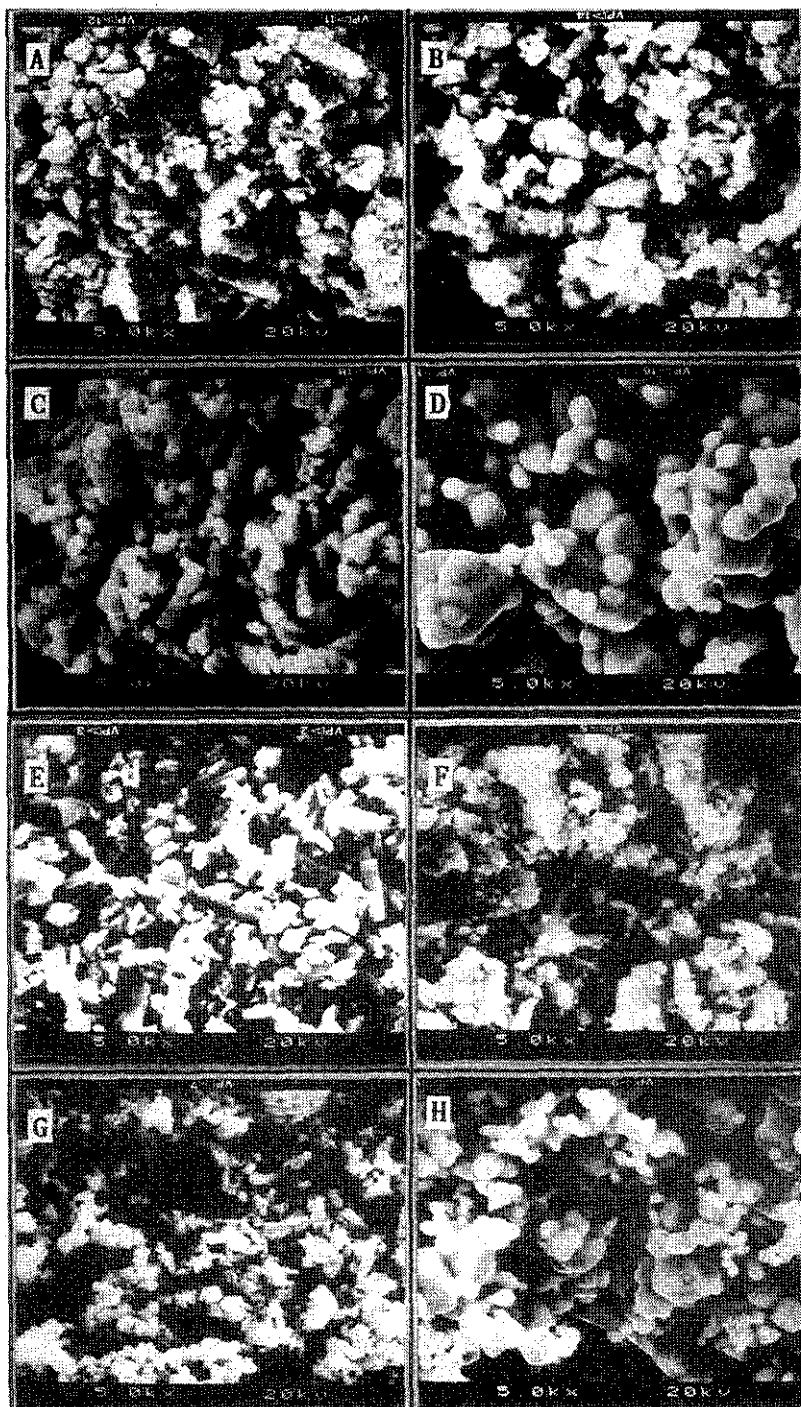


Photo. 2. Scanning electron micrographs of the complex oxides obtained by calcining both APT-Co(5.92wt%) and Ni(6.95wt%) as a function of the temperatures.  
Cobalt;(a)500°C (b)700°C (c)900°C (d)1100°C  
Nickel ;(e)500°C (f)700°C (g)900°C (h)1100°C

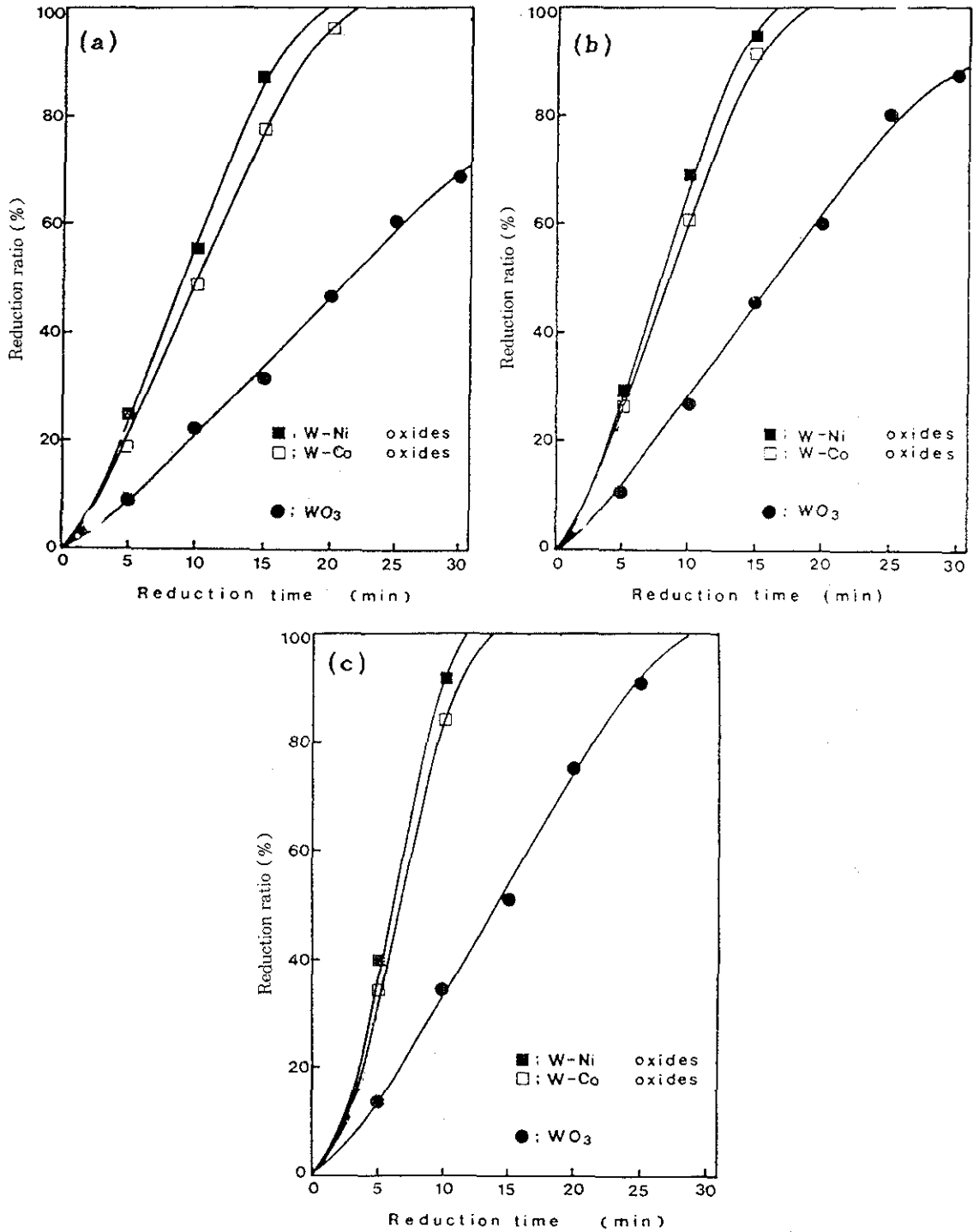


Fig. 8. The reduction ratio ratio as a function of the reduction temperatures and the times.

(a) 700°C (b) 750°C (c) 800°C (H<sub>2</sub> gas flow rate; 300cc/min.)

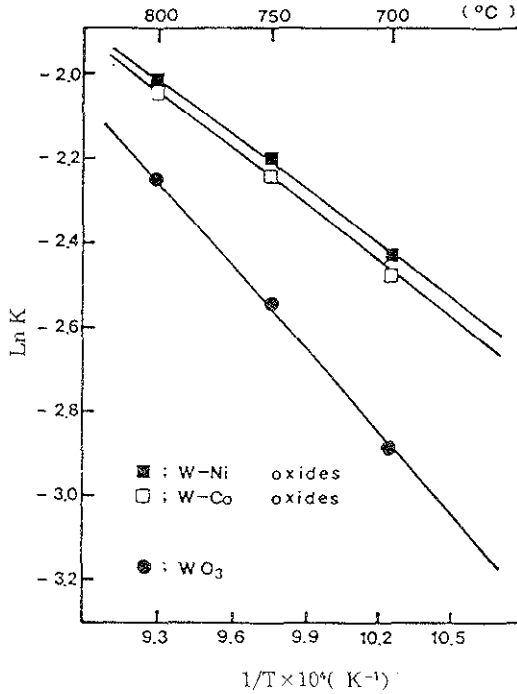


Fig. 9. The temperature dependence of LnK on the reducing velocity in the Fig. 8. (Arrhenius plots for LnK and 1/T)

서 환원반응이 낮은 온도에서 일어나기 때문에 환원과정에서의 복합금속분말의 조대화가 일어나지 않음을 알 수 있다.

Fig.10은 복합산화물중의 Co의 함량과 환원반응율과의 관계를 조사한 것이다. 여기에서는 수소의 유량을 600cc/min., 반응시간을 60분으로 했다. 복합산화물의 환원율은 Co의 함량이 많을수록 또 반응온도가 높을수록 크다는 것을 알 수 있다.

3.2.3 환원반응의 생성물 확인

Fig.11, 12는 800°C에서 환원시간에 따라 산화물이 변화되는 과정을 X-선회절 분석한 결과이다. 반응시간이 40분이 되면 산화물의 Peak는 사라지고, 환원이 완료됨을 알 수 있다. Fig.13은 환원반응 온도에 대한 입자의 크기를 분석한 것이다. 이때 수소의 유량은 600cc/min., 반응시간은 1시간으로 했다. 입자의 크기는 700~900°C에서 0.3μm 정도이었고, 900°C부터 조대화가 나타나고 있다.  $Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O$  반응이 400°C

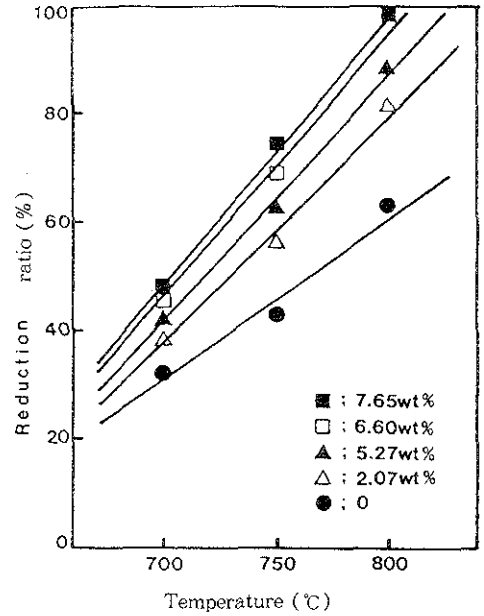


Fig. 10. The reduction ratio as a function of Co contents in W-Co composite oxides and the reducing temperatures. (Reducing time;60min., H<sub>2</sub> gas flow rate; 600cc/min)

에서 완성되므로 환원된 Co분말이 촉매작용을 한다는 것을 알 수 있다.

Photo.3, 4은 900°C에서의 분말입자를 주사전자 현미경으로 관찰한 것이고, 두 경우 모두가 같은 경향이라는 것을 알 수 있다. Fig.12와 Fig.13에서 Co와 Ni의 함량이 입자의 성장에 미치는 영향을 조사한 것이 Fig.14이다.

Co분말에서는 Co함량이 5%에서 입자의 평균 크기가 급격히 작아지고 있다. 이 원인은 Co가 촉매기능을 하기 위해서는 WO<sub>3</sub>의 양에 대하여 함량이 5% 이상이 되어야만 촉매기능을 한다고 생각된다. WO<sub>3</sub>-Ni분말에서는 Ni의 촉매기능이 우수하기 때문에 Ni의 함량이 증가됨에 따라 환원입자의 크기가 점차 작아지는 것으로 생각된다. Co와 Ni이 함유되지 않는 공업적인 제조에서 보면, 0.1μm APT를 800°C에서 H<sub>2</sub>가스로 환원한 분말의 크기는 0.5μm(5배)이고, 2μm의 WO<sub>3</sub>를 900~950°C에서 H<sub>2</sub>가스로 환원한 것은 6μm(3배)이었다.

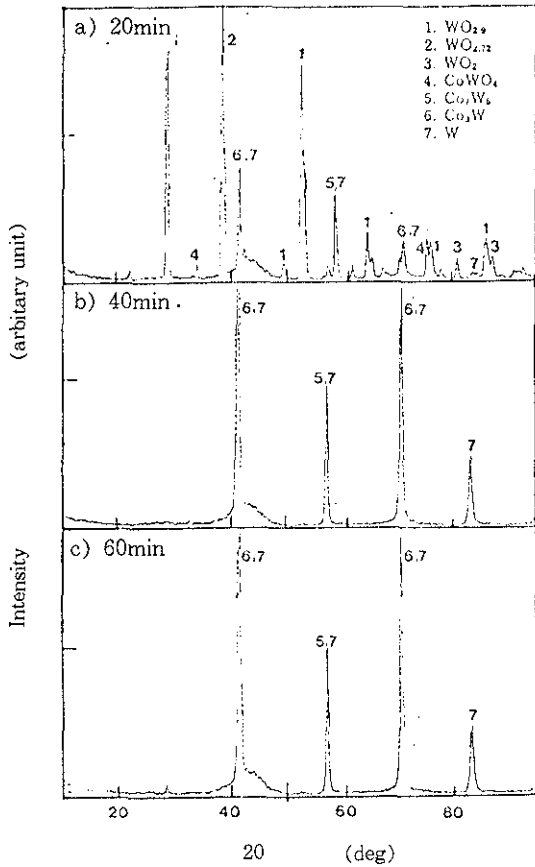


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of W-Co(5.92wt%) powders obtained by reducing the complex oxides as a function of the times at 800°C. (H<sub>2</sub> gas flow rate; 600cc/min.)

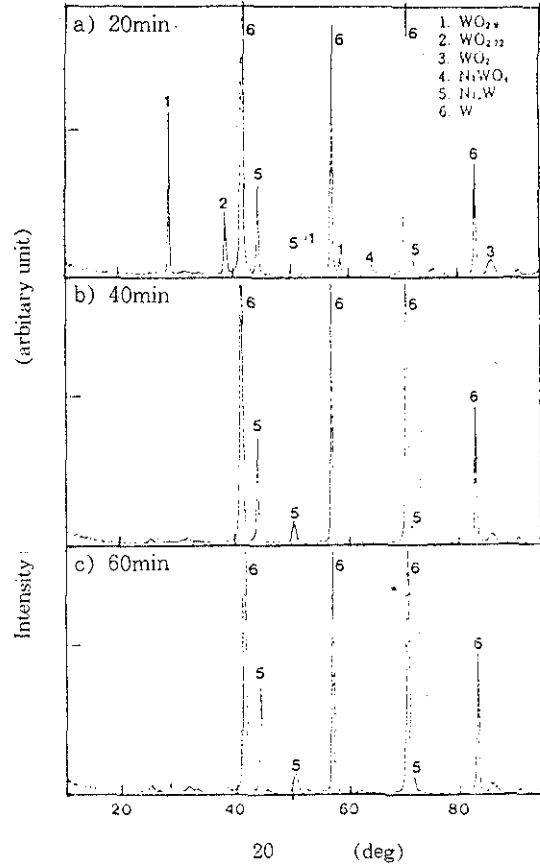


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of W-Ni(6.95%) powders obtained by reducing the complex oxides as a function of the times at 800°C. (H<sub>2</sub> gas flow rate; 600cc/min.)

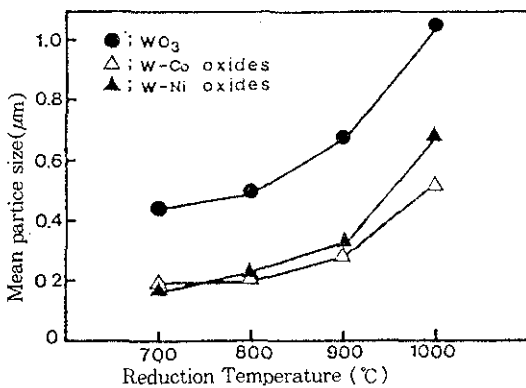


Fig. 13. Relationship the particle sizes of W, W-Co(5.92wt%) and W-Ni(6.95wt%) powder between the reducing temperatures and powders used here were the same as the samples of the Fig. 11(c), 12(c).

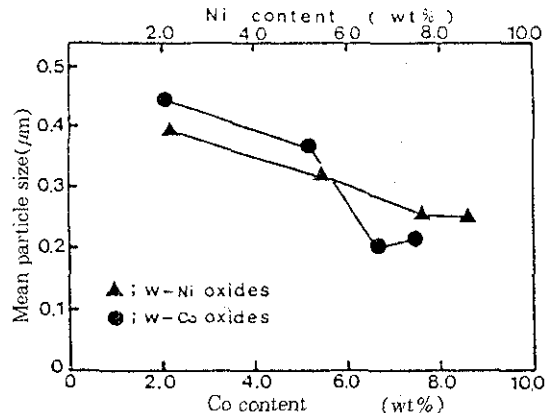


Fig. 14. The changes of the particle sizes of W, W-Co, and W-Ni powders as a function of Co and Ni contents in the oxides at 800°C for 60min. and powders used here were the same as the samples of the Fig. 11(c), 12(c)

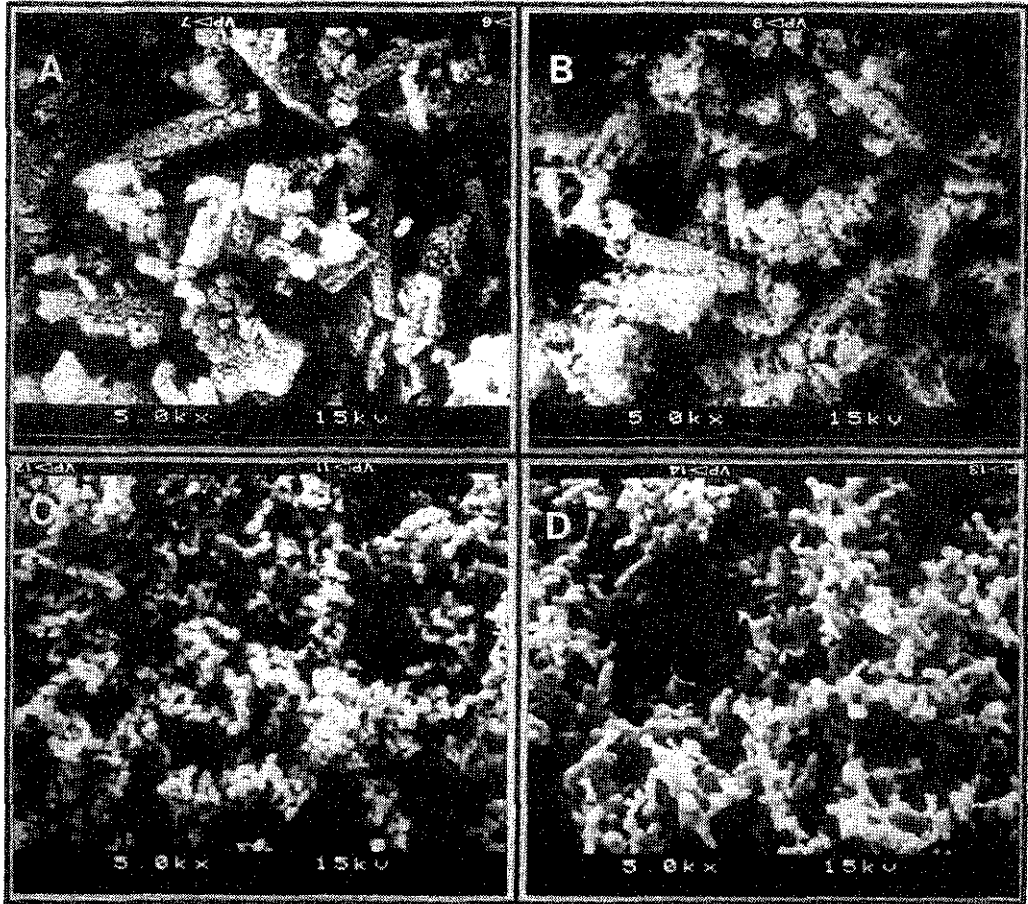


Photo.3. Scanning electron micrographs of the W-Co(5.92wt%) complex powders obtained by reducing the complex oxides as a function of the different temperatures. (reaction time;60min., H<sub>2</sub> gas;600cc/min.) (a)700°C (b)800°C (c)900°C (d)1000°C

### 3.3. 복합금속분말의 탄화반응

#### 3.3.1 탄화반응에서의 Co와 Ni의 영향

탄소원은 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)가스를 수소 가스로 희석하여 사용했다. 그리고 탄화반응에 사용한 복합금속분말은 W-Co(5.95%)와 Ni(6.92%)을 택하고, 이들의 평균입도는 0.3 $\mu$ m이었다. 탄화반응을 각 반응온도에서 시료의 무게증가를 측정하여 백분율로 나타내었다. Fig.15(a), (b), (c)은 프로판(30cc/min)/수소(150cc/min)의 유량을 각각 일정하게 유지하고, 800, 850, 900°C의 각 온도에서 복합금속분말의 탄화율을 나타낸 것이다. 탄화반응의 온도를 높게하고, 반응시간을 길게하면, 탄화반응율이 증가됨을 알 수 있다. 이 현상

은 Davidson<sup>8)</sup>의 연구결과와 일치하고 있다. 따라서 복합분말 중의 Co와 Ni이 프로판 가스의 분해반응과 탄화반응에서도 촉매작용을 하고 있음을 알 수 있고, 촉매기능은 Co 보다 Ni이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 W분말에 Co와 Ni분말을 첨가하여 기계적으로 혼합해서 CH<sub>4</sub>로 탄화반응했을 때, Co와 Ni이 촉매작용을 한다는 Davidson<sup>9)</sup>의 연구결과와 일치하고 있다.

탄화반응의 속도정수를 온도에 대한 식으로 구하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned}
 W & ; K = 0.095\exp(-14010/T) \\
 W-Co\text{복합금속분말}; K & = 0.085\exp(-8967/T) \\
 W-Ni\text{복합금속분말}; K & = 0.079\exp(-8428/T)
 \end{aligned}$$

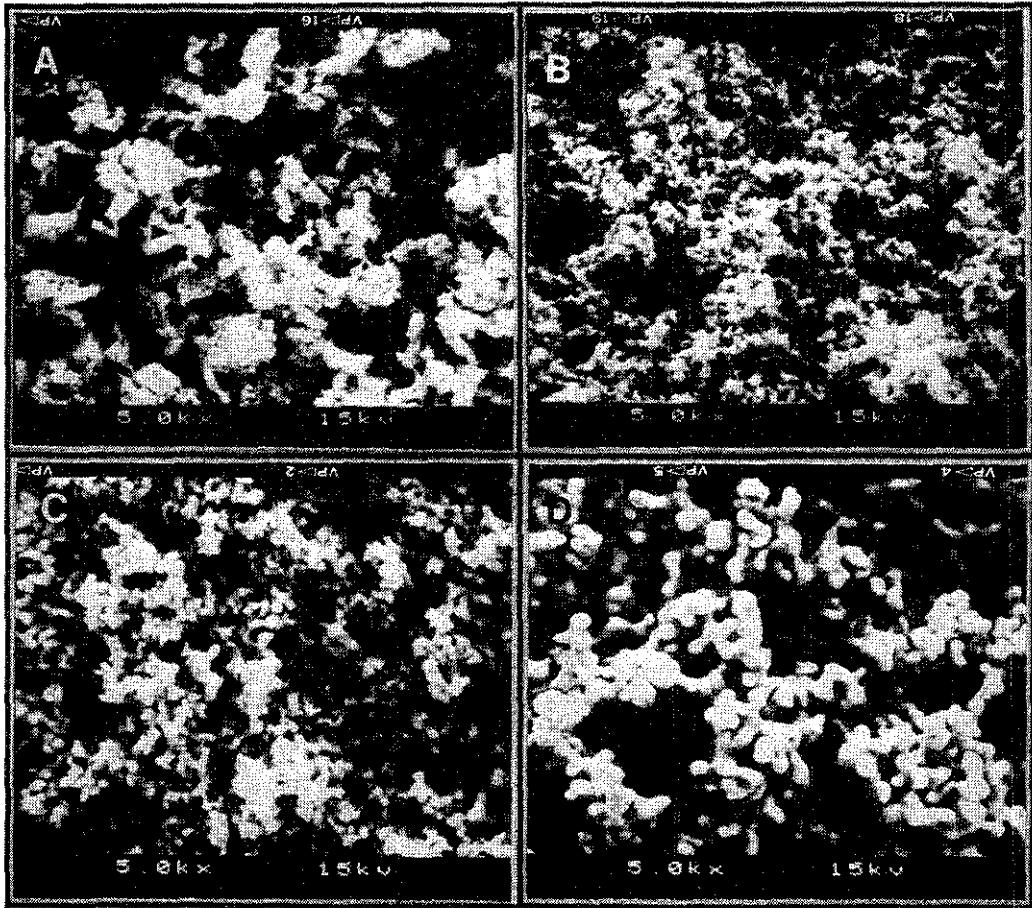


Photo.4. Scanning electron micrographs of the W-Ni(6.95wt%) complex powders obtained by reducing the complex oxides as a function of the different temperatures. (reaction time;60min., H<sub>2</sub> gas;600cc/min.) (a)700°C (b)800°C (c)900°C (d)1000°C

Fig.16은 탄화반응에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 각 반응온도에서 반응속도 정수를 구하고, 이값을 Arrhenius식으로 Plot한 것이다, 활성화 에너지를 구한 값은 아래와 같다.

- W ; Q = 27.8kcal/mol.
- WC-Co복합분말 ; Q = 17.8kcal/mol.
- WC-Ni복합분말 ; Q = 16.6kcal/mol.

高律<sup>10,11)</sup>이 W분말과 W분말에 Co분말을 기계적으로 혼합한 두가지의 분말을 택하여 탄화반응을 시켜서 구한 활성화 에너지 값은 W분말 쪽이 오히려 10kcal/mol.정도 낮다는 연구보고를 했다. 이 원인은 첨가된 Co가 기계적인 혼합으로

인한 불균일 분포가 되어 1350°C의 고온에서 합금화가 일어나서 WC반응을 억제하기 때문으로 생각된다.

그리고 본 연구에서 활성화 에너지가 낮은 이유는 W분말과 Co 및 Ni분말이 복합분말 상태 즉, 화합물형태의 분말로 존재하기 때문에 Co와 Ni이 완전한 촉매기능을 한 것으로 생각된다. 촉매기능에 대한 기구는 낮은 온도에서 안정하고, 고온에서는 불안정한 CoC와 NiC 탄화물이 형성되고, 고온이 되면 CoC → Co+C(활성화 상태)와 NiC → Ni+C(활성화 상태)로 분해가 되면서 W +C(활성화 상태) → WC 탄화반응이 일어나는 것으로 생각된다.

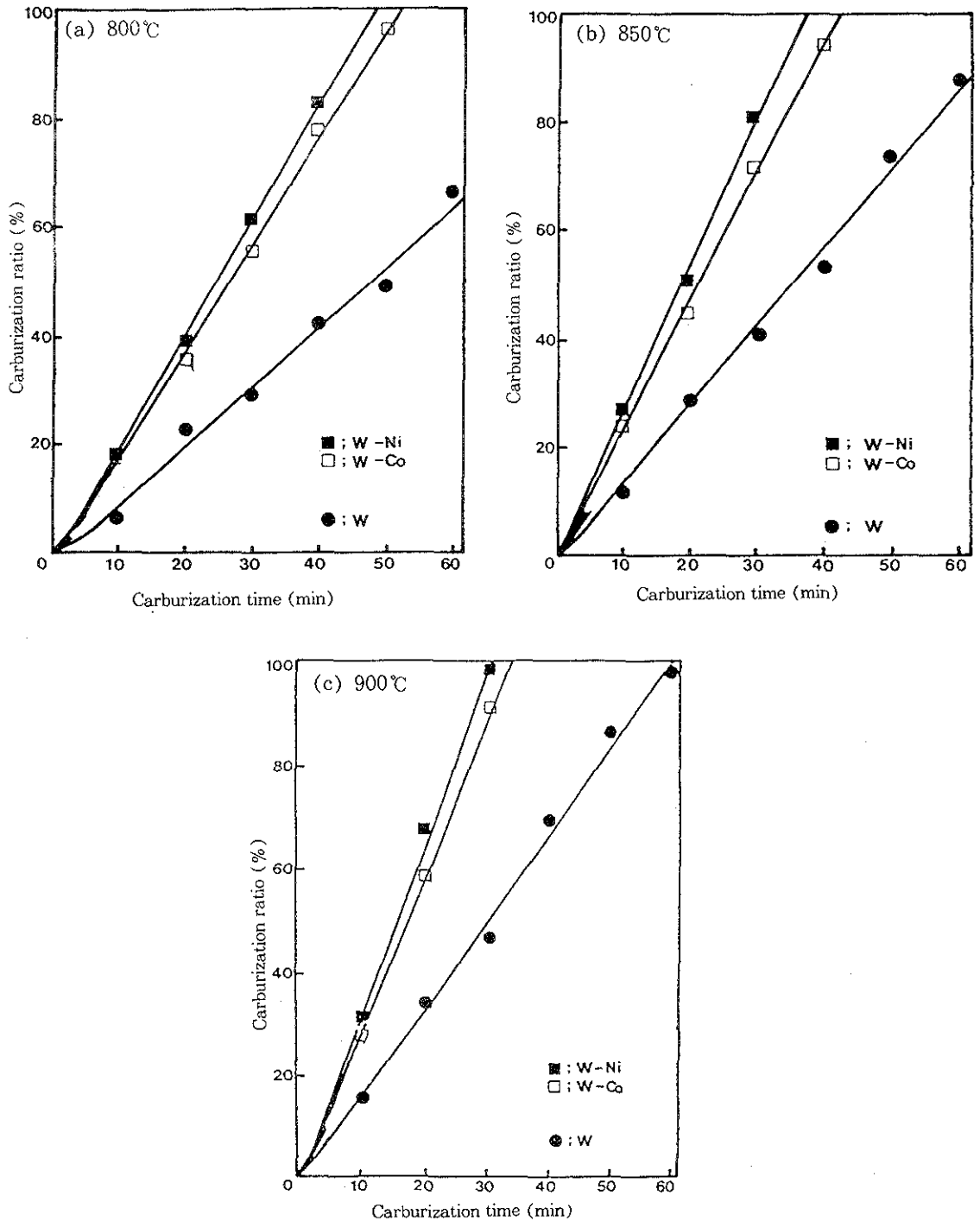


Fig. 15. The carburizing ratio of W, W-Co(5.92wt%), and W-Ni(6.95wt%) powders as a function of the the reaction times and temperatures of the Fig. 13(c), Fig. 14 (c).  
 [Mixed gas flow rate:  $C_2H_6$ (300cc/min.),  $H_2$ (150cc/min.)]



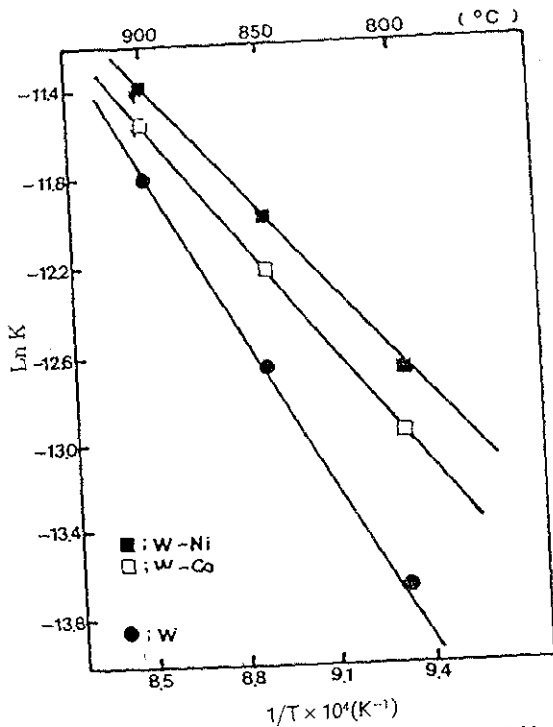
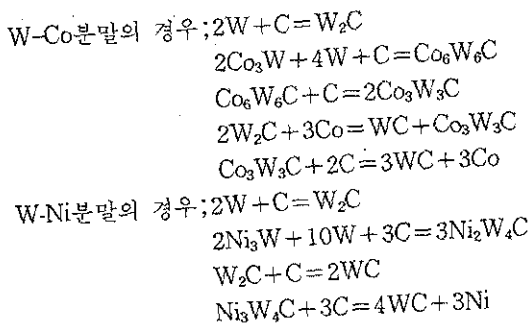


Fig. 16. The temperature dependence of  $\ln K$  on the formation of WC-Co and WC-Ni (Arrhenius plots for  $\ln K$  and  $1/T$  (Fig. 15))

### 3.3.2 탄화물의 생성기구와 성장

탄화반응의 생성기구는 예비실험에서 조사한 최적의 가스유량 즉 프로판 (50cc/min.) / 수소 (250-cc/min.) 비를 0.2로 하고, 반응온도를 800°C로 하여 반응시간만을 달리했다. Fig.17,18은 시간에 따라 생성된 탄화물을 X-선회절 분석으로 확인한 것이다. 이 회절분석 결과를 정리해서 탄화반응의 기구를 개략적으로 추정한 것은 아래와 같다.



이 결과는 W분말과 Co분말을 혼합해서 메탄 가스로 탄화반응을 한 高律<sup>11)</sup>의 연구결과와 거의 일치하고 있다.

Photo.5, 6는 입자의 크기를 나타낸 것이다. 이 사진에서 보면, 각 온도에 대한 정성적인 입자의 크기는 800, 900, 1000°C에서 각각 0.2~0.5 $\mu m$ , 0.4~0.5 $\mu m$ , 0.5~0.7 $\mu m$ 이었고, 온도가 높게 되면 크기가 다소 성장되는 것을 알 수 있다. 鈴木<sup>12)</sup>은 W분말에 10%Co를 결합제로 첨가한 혼합분말과 W분말 두 경우를 비교한 결과 입자의 크기는 혼합분말의 경우가 현저하게 크게 되었다는 보고를 했는데, 본 연구의 결과에서는 반대 현상을 보였다. 이 원인은 W분말의 경우는 핵이 균일하게 형성되어 핵의 성장이 균일하기 때문에 입자의 크기가 작게 되고, 혼합분말의 경우에는 Co분말이 불균일하게 분포가 되었기 때문에 우선적으로 부분적인 핵의 생성이 일어나게 되고, 성장이 계속되므로서 입자가 크게 된 것으로 생각된다. 탄화물을 입도분석 한 결과는 Fig.19와 같고, 탄화물의 크기는 W-Ni혼합분말이 W-Co분말 보다 다소 작다는 것을 알 수 있다. Fig.20은 Co와 Ni의 함량이 탄화물들의 조대화에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이 결과에서 보면 Co와 Ni량이 2%에서 8%범위로 증가되면, 입자의 크기는 작게 되고, 반응시간은 영향이 없음을 알 수 있다. 또한 Photo.7은 W-Co(5.92wt%)와 Ni(6.95wt%)의 복합분말을 800°C에서 탄화한 사진이다. Ni 복합금속의 경우에는 약간의 조대화가 나타나고, Co의 분말은 0.2~0.5 $\mu m$ 정도의 미립자들이 Cluster를 형성하고 있다. 가스의 유량비를 0.2로 하고, 800°C에서 반응시간을 60분으로 하여 탄화한 평균의 입도는 약 0.5~0.6 $\mu m$ 이었다.

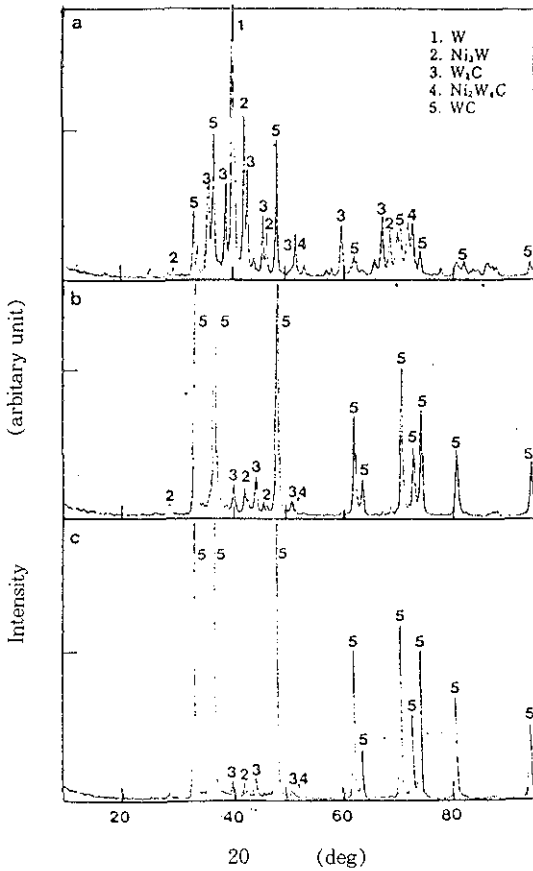


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of the WC-Co powders obtained by the different times at 800°C. [(gas flow rate ; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (50cc/min.)/H<sub>2</sub> (250cc/min.)] (a) 30min. (b) 60min. (c) 90min.

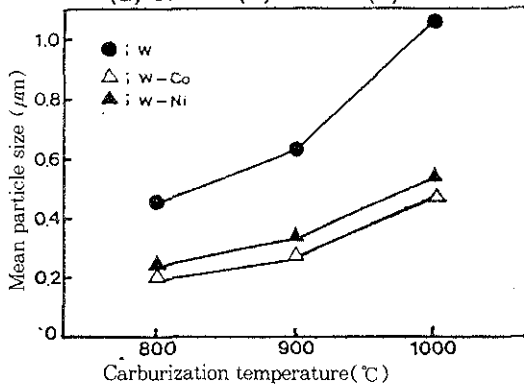


Fig. 19. The effect of carburizing temperatures on the coarse of the particles of WC-Co and WC-Ni powders.

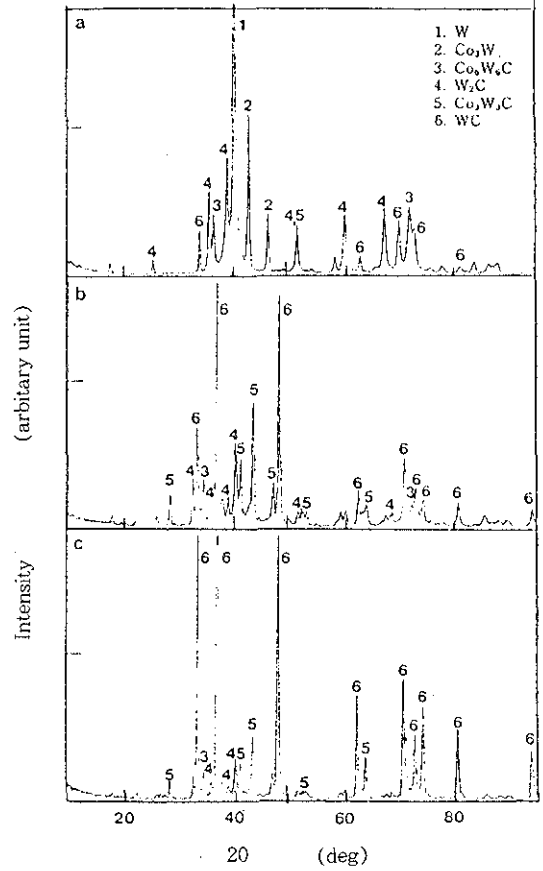


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of the WC-Ni powders obtained by the different times at 800°C. [(gas flow rate ; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (50cc/min.)/H<sub>2</sub> (250cc/min.)] (a) 30min. (b) 60min. (c) 90min.

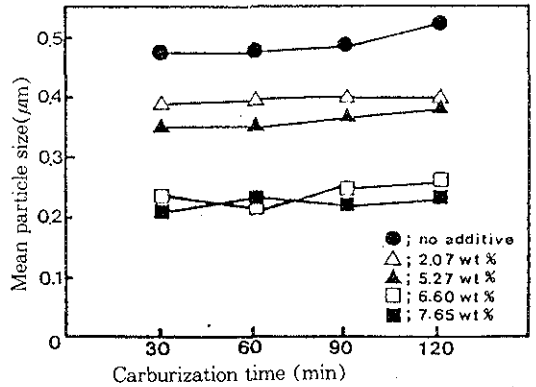


Fig. 20. The effect of carburizing times and the amounts of Co contained in WC-Co powders on the coarse of carbides at 800 °C

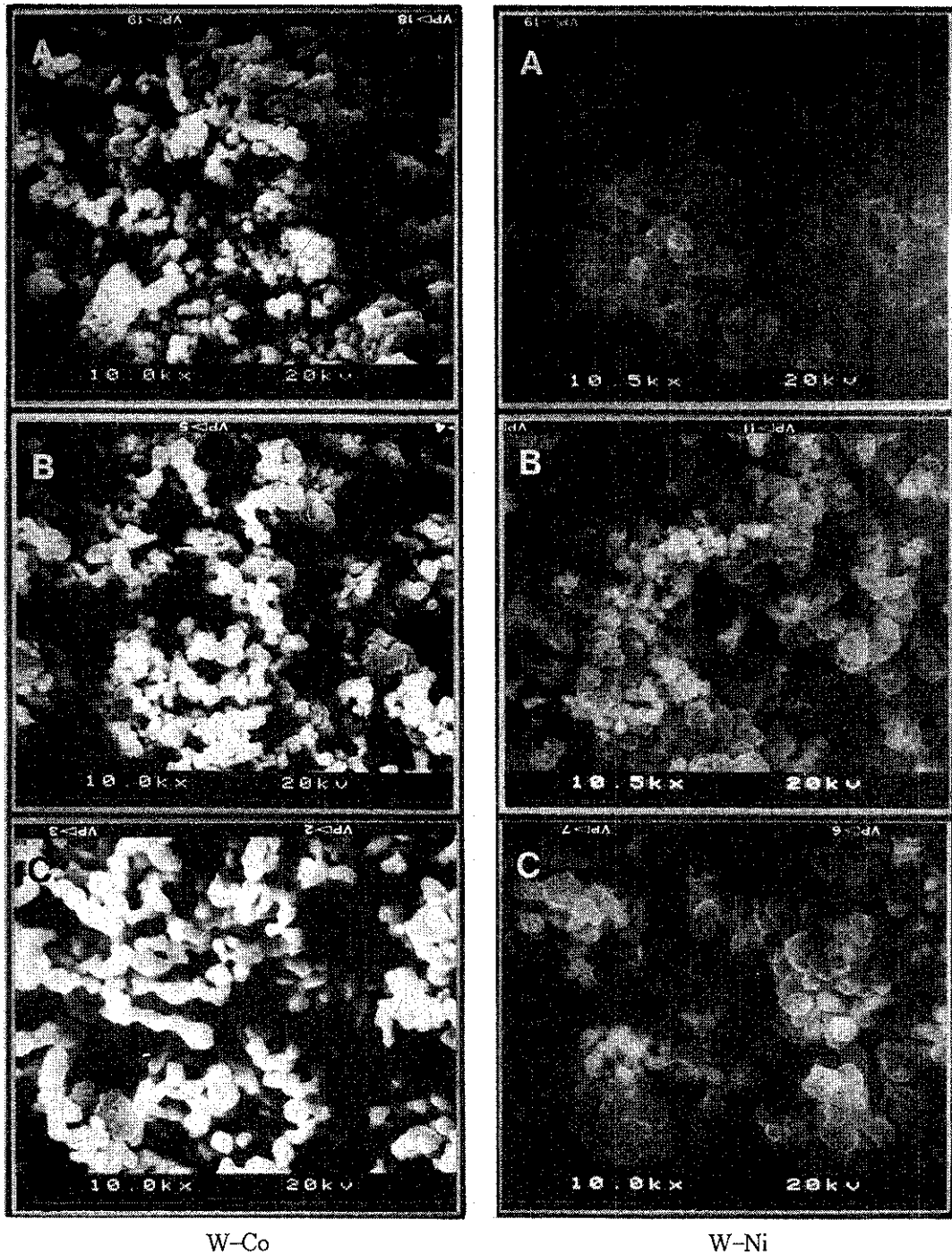


Photo.5. Scanning electron micrographs of the WC-Co(5.92wt%) and WC-Ni(6.95wt%) composite powders obtained by carburizing with the different temperatures for 30min.  
 (a)800°C (b)900°C (c)1000°C

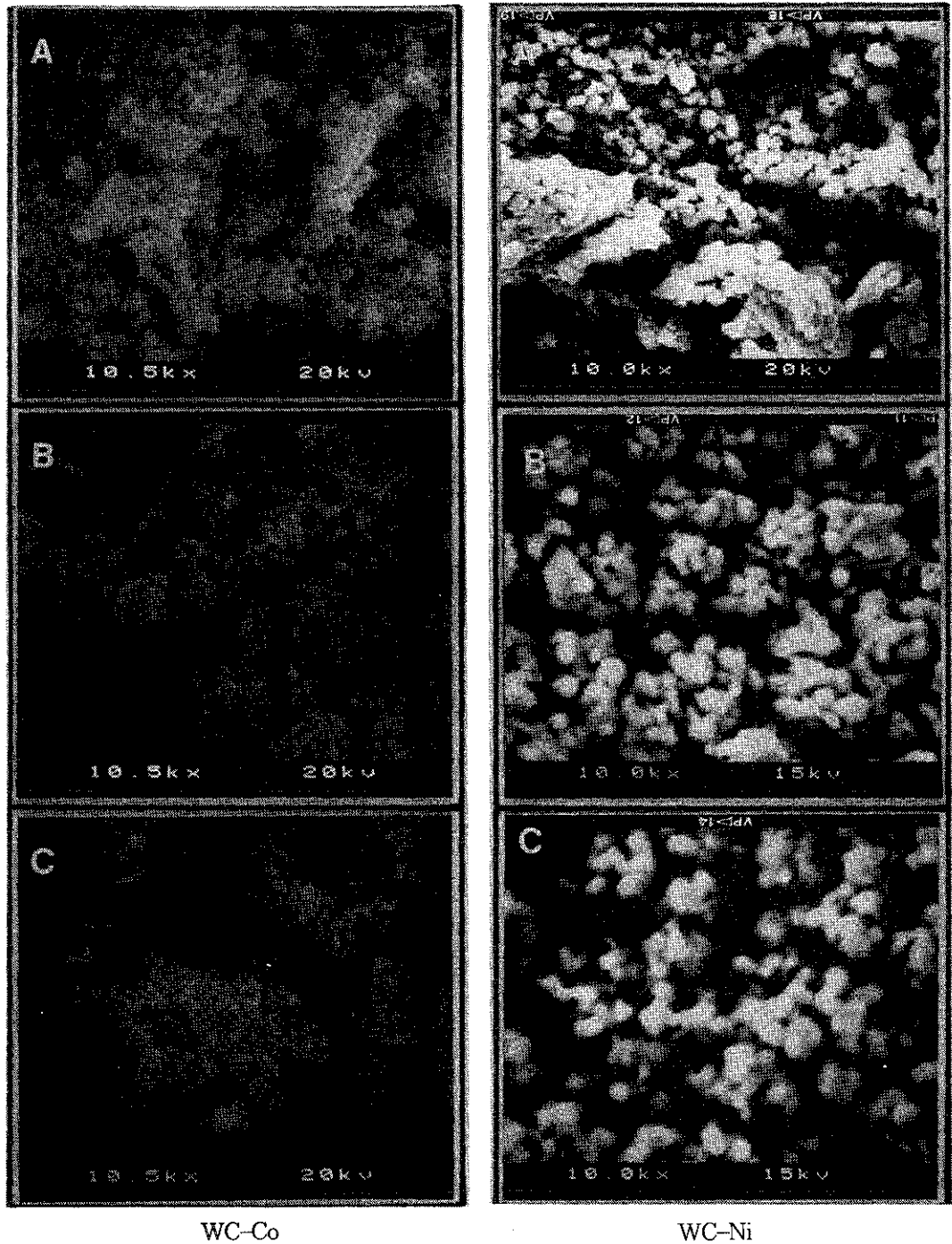


Photo.6. Scanning electron micrographs of WC-Co(5.92wt%) and WC-Ni(6.95wt%) composite powders obtained by carburizing with the different times at 800°C. (a)30min. (b)60min. (c)90min.

## 4. 결 론

본 연구에서 초미립( $1\mu\text{m}$ 이하)의 WC-Co와 WC-Ni분말을 제조한 결과는 아래와 같다. 제조한 APT-Co와 APT-Ni복합분말은  $0.54\mu\text{m}$ 와  $0.75\mu\text{m}$ 이었고, 복합산화물은  $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 이었다. 환원반응에서 생성된 복합 금속분말은  $\text{Co}_3\text{W}_6$ ,  $\text{Co}_3\text{W}$ 과  $\text{Ni}_3\text{W}$ 이었고, 활성화 에너지는 아래와 같다.

W-Co복합금속분말;  $Q = 8.7\text{kcal/mole}$

W-Ni복합금속분말;  $Q = 8.1\text{kcal/mole}$

입자의 조대화는  $800, 900, 1000^\circ\text{C}$ 에서 각각  $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ ,  $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ ,  $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 이었다.  $1\mu\text{m}$  이하의 초미립자의 WC-Co과 WC-Ni분말을 얻기 위한 최적의 반응조건은 온도와 시간이 각각  $800^\circ\text{C}$ , 60분이고, 그리고 가스의 유량비는  $0.2$  [ $\text{C}_3\text{H}_8(50\text{cc/min.})/\text{H}_2(250\text{cc/min.})$ ]이었고, 입자의 평균입도는 약  $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ 이었다.

탄화반응의 활성화 에너지는 아래와 같다.

WC-Co복합분말 ;  $Q = 17.8\text{kcal/mole}$

WC-Ni 복합분말 ;  $Q = 16.6\text{kcal/mole}$

## 후 기

이 연구는 1991년도 학술진흥재단의 연구 조성비에 의하여 연구가 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. H Moissan : The Electrical Furnace (1904)
2. Germany patent : 420,689 (1923)
- 3.金子武 : 粉末冶金, 35 (1988) 39
- 4.鈴木壽 : 粉末冶金, 28 (1981) 61
- 5.貞廣孟史 : 粉末冶金, 29 (1882) 222
- 6.領木壽 : 粉末冶金, 28 (1981) 257
- 7.三宅雅也, 原昭未 : 粉末冶金, 26 (1978) 72
8. C. F. Davison, G. B. Alexander : Met. Trans. A, 10 (1979) 1019
- 9.三浦勇一, 外2人 : 工業化學雜誌, 71 (1968) 86
- 10.高律 宗吉 : 日本金屬學會志, 43 (1979) 281
- 11.高律 宗吉 : 日本金屬學會志, 43 (1979) 286
- 12.領木壽 : 日本金屬學會志, 5 (1966) 9