

텅스텐 에톡사이드의 기상 반응을 이용한 초미립 WC 분말의 합성

가미다 · 하국현 · 김병기
한국기계연구원 나노분말재료그룹

Synthesis of Nano-sized Tungsten Carbide Powders by Vapor Phase Reaction of Tungsten Ethoxide

Mi-Da Ka, Gook-Hyun Ha and Byoung-Kee Kim
Nanopowder Materials Group, KIMM, Changwon 641-010, Korea
(Received 9 September 2002 ; Accepted form 2 December 2002)

Abstract Nano-sized WC powders were synthesized by vapor phase reaction using the precursor of tungsten ethoxide under helium and hydrogen atmosphere. The phases of the powder were varied with reaction zone and gas flow rate. The powder size was about 30nm in diameter, and the tungsten carbide powder was coated by carbon layer. The synthesis of nano-sized WC powders was promoted as the hydrogen gas flow rate became higher. Inversely, tungsten oxide was formed by increasing the flow rate of helium gas. The synthesized powders were analyzed by XRD, FE-SEM, carbon analyzer etc.

Keywords : WC powders, Tungsten ethoxide, Vapor phase reaction, Carbon layer

1. 서 론

WC는 내마모성이 우수하고 고온 경도 및 강도가 뛰어나 절삭공구, 광산 공구, 금형 및 롤 소재 등의 주요 원료로서 폭넓게 사용되고 있는 재료로 입자 크기 및 조성에 의해 그 특성이 크게 좌우된다. 경질입자인 WC는 입자크기가 미세화될수록 경도는 향상되고 인성은 감소하는 경향이 있으나 최근 다른 연구자들의 연구결과에 의하면 취성이 강한 재료도 입자가 수십 nm 정도로 감소하면 경도와 더불어 인성이 증가될 수 있음을 보여주고 있다.^{1,2)}

전통적인 WC분말의 제조 방법은 텅스텐산암모늄(APT)을 환원한 후 탄소와 밀링하여 1400°C에서 침탄하는 방법으로 대량생산에는 용이하나 입자 미세화의 한계와 불밀링 과정에서 불순물 혼입을 근본적으로 차단할 수 없는 단점이 있다. 반면 최근에 액상법을 이용한 방법은 최소 입자크기가 0.1~0.2 μm 정도로 전통적인 고상법에 비해 더 미세한 WC 분말을 얻을 수 있으나 응집의 정도가 심해 소결 공정에서 비이상 입자성장을 초래할 수 있다. 반면 기상반응법

은 1) 원료 물질이 모두 기상 반응을 거쳐 분말이 합성되기 때문에 고순도의 분말을 얻을 수 있고 2) 비교적 응집이 적은 장점이 있다.³⁾

특히, 텅스텐 에톡사이드는 액상 전구체(precursor)로서 자체내에 탄소의 함량이 높아 텅스텐 탄화물을 합성하는 데 별도의 탄소원이 필요하지 않은 장점이 있다. 본 실험에서는 텅스텐을 함유한 액상의 전구체를 열분해시켜 기상반응법에 의해 50 nm 이하의 순수한 WC 분말을 제조하고자 하였으며 이때 사용하는 가스의 종류, 가스의 유량이 분말의 결정상(phase)에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

WC 분말을 합성하기 위한 장치는 크게 액상 전구체 이송부, 반응부, 분말 포집부로 나뉜다(그림 1). 액상 텅스텐 에톡사이드(W(OC₂H₅)₃)는 6개의 롤이 장치된 마이크로 펌프에 의해 0.44 cc/min 유속으로 내경 φ=1/8"인 스텐관으로 이송되고 그 한 쪽 끝을 반응로 앞부분 약 350°C 지점에 위치시켜 액상의 전

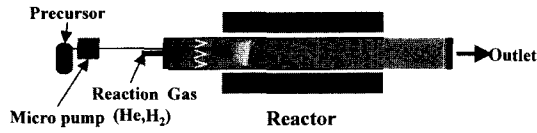


Fig. 1. Experimental setup of the vapor phase reaction using liquid precursor.

구체가 로내로 이송됨과 동시에 기화 되도록 하였다. 반응로는 실제 반응의 관찰이 용이하도록 $\phi=60$ mm인 투명 석영관을 사용하였으며 반응온도는 1100°C 이었다. 기화된 전구체의 이송 및 반응가스로 헬륨은 25~2000 cc/min, 수소는 25~250 cc/min로 각각 변화시켜 주었고, 반응 후 로출구 상온에 노출된 석영관 내벽에 부착된 분말을 직접 포집하였다.

전구체의 기화온도를 결정하고자 아르곤 분위기 하에서 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 열중량(TG)분석을 하였으며 분말의 탄소함량은 LECO사의 탄소 분석기에서 측정하였다. 합성된 분말의 상(phase)은 Rigaku사의 X-Ray Diffractometer로 36 kV, 26 mA 조건 하에서 측정하여 분석하였다. 합성 분말의 형상과 크기는 JEOL의 주사전자현미경(FE-SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였으며, 고분해투과전자현미경(HRTEM)으로 개개 입자의 특성을 자세히 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

텅스텐 에톡사이드는 열은 갈색을 띠는 액체로서 상압에서의 기화저동을 관찰하기 위해 TG실험을 실시하였다. 그림 2는 텅스텐 에톡사이드의 TG 그래프로써 약 152°C 부근에서 기화가 시작되고 221°C 에 이르면 완전히 기화가 종료되었다. 그러나, 이러한 기화저동은 승온 속도와 양에 따라 크게 좌우되므로 본 실험에서는 로안으로 직접 이송된 액상의 전구체가 충분히 기화될 수 있도록 로입구 약 350°C 이상 되는 지점에 액상 전구체 이송 튜브의 끝단을 위치시켰다.

텅스텐에톡사이드는 화학식이 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 으로 차체 내에 충분한 탄소를 함유하고 있으므로 텅스텐 탄화물을 형성시키기 위하여 별도의 침탄 분위기 가스를 투입하지 않고 이송 및 분위기 가스로서 불활성 가스인 헬륨을 흘려주었다. 기화된 전구체는 이송가스에 의해 1100°C 인 반응로 내부로 주입되어 열분해되고, 과포화된 증기 입자가 균일 핵생성 자리에서

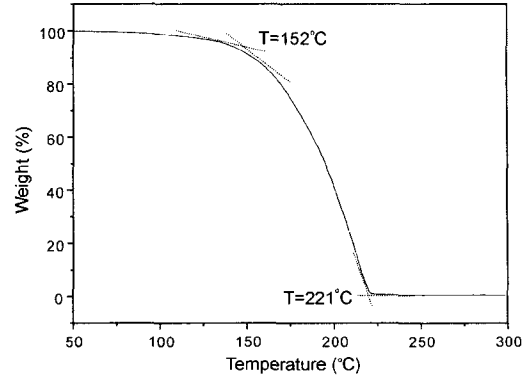


Fig. 2. Thermogravimetry curve of tungsten ethoxide.

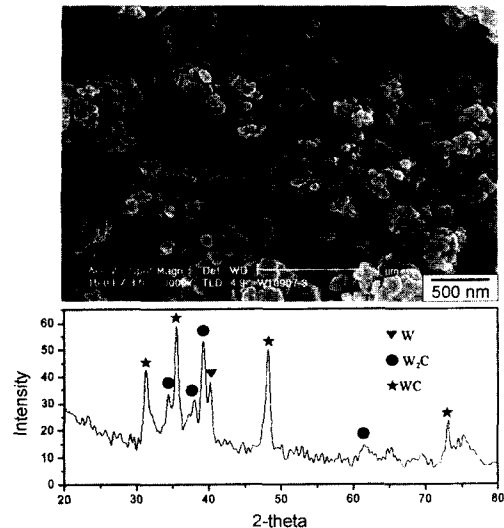


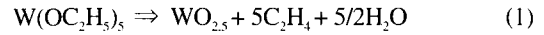
Fig. 3. FE-SEM micrograph and XRD pattern of synthesized powders.

분말로 석출되어 열영동력에 의해 외부에 노출된 튜브에 부착되거나 일부 튜브 입구와 튜브 내부에 부착되었다. 이 때 생성된 입자의 XRD 분석결과 육방정의 WC와 더불어 W_2C , W상이 혼합되어 있었다. 분말들은 다각형의 구형으로 각 입자의 크기는 약 30~40 nm 정도이고 입자들 간에는 서로 응집되어 있으며, XRD 분석에서는 확인되지 않았으나 일부에 열분해된 탄소를 보이는 200~300 nm 정도 되는 입자들도 존재하였다(그림 3).

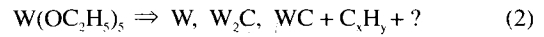
반응생성물이 온도와 유량에 따라 어떻게 변화하는지 알아 보기 위하여 반응관을 온도에 따라 I, II, III 구역으로 나누고 He의 유량을 25-2000 cc/min으

로 변화시키면서 각 구역에서 부착된 분말을 각각 포집한 후 XRD를 사용하여 상(phase)분석을 하였다. 즉, 구역 I은 반응관의 앞부분으로서 반응온도가 1100°C일 때 수백도의 온도분포를 갖게 되는데 기화된 전구체의 일부가 온도차에 의한 열영동력(thermophoresis force)에 의해 반응온도 구역을 못 지나가고 이 구역에서 분말로 생성된다. 반응온도구역을 통과한 기화 전구체는 분말로 생성된 후, 일부가 반응온도가 유지되는 구역 II에 그리고 대부분의 분말은 가스의 흐름과 열영동 현상에 의해 상온에 노출된 반응관 외벽인 구역 III에 부착하게 된다. 그림 4는 반응관의 위치별 생성된 입자의 상변화로서 구역 I에서 반응관 내부에 부착된 입자들은 He의 유량이 2000 cc/min일 때 텅스텐 산화물이 형성된 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 금속알콕사이드는 M(OR)_n의 형태로서 열분해되어 과포화도가 일정 이상이 되면 균일 핵생성에 의해 초기 금속 산화물 클러스터가 된다. 클러스터간의 응집과 클러스터에 증기 분자의 불균일 응축이 일어나면서 큰 2차 입자를 생성하고 금속 산화물과 더불어 수증기, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 같은 가스도 생성된다.⁴⁾ 텅스텐 에톡사이드의 경

우에도 구역 I에서 열구배에 의한 열영동력으로 일부 텅스텐 에톡사이드 기체가 반응온도 구역(1100°C)을 통과하지 못하고 반응관 앞부분 약 700°C 이하 온도구역에서 열분해가 일어난 후 식 (1)과 같은



반응을 거쳐 내부에 부착되었던 것으로 생각된다. 그러나 헬륨의 유량이 감소하면 텅스텐 산화물의 양은 감소하면서 W와 W₂C상이 생성되고 헬륨의 유량이 25 cc/min으로 매우 작아지면 W₂C의 양이 증가하였다. 이는 유량이 감소하면서 체류시간의 증가에 의해 알콕사이드의 (-OR)기가 충분히 분해되고, 반응구역 내 총가스 양에서 텅스텐 에톡사이드의 상대적인 농도가 높아지면서 텅스텐과 탄소와의 충돌 빈도수가 높아 텅스텐 탄화물의 생성이 촉진된 것으로 생각된다. 따라서 텅스텐 에톡사이드의 열분해 정도를 증가시키면 W, C, H와 O간의 결합이 분해되면서 다음과 같은 반응을 기대할 수 있다.



구역 II, III은 텅스텐 에톡사이드 기체가 T=

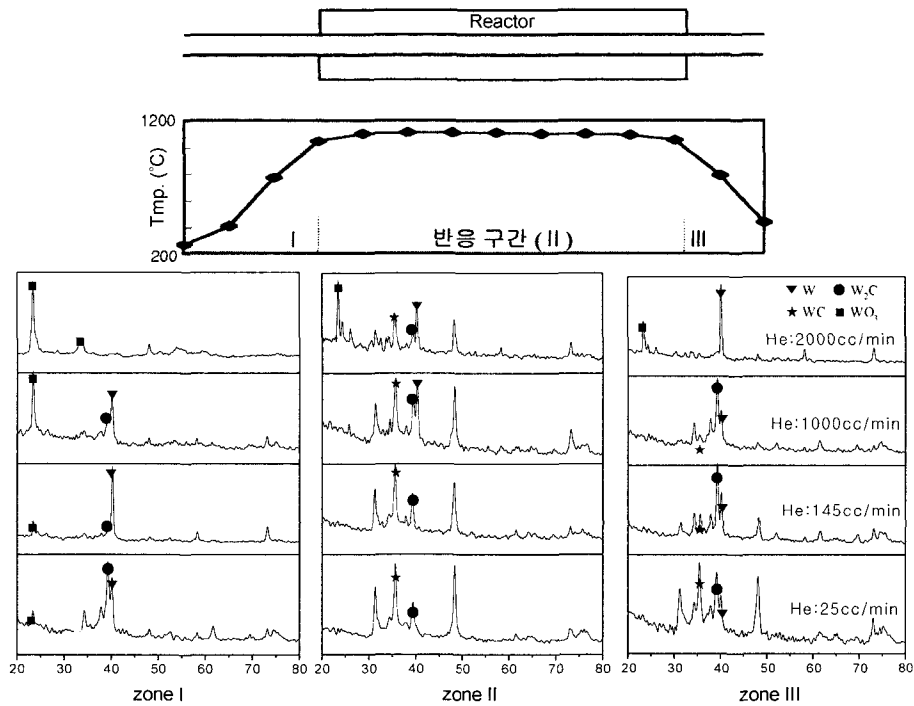


Fig. 4. Phase variation of nanopowders synthesized with various gas flow rates at three kinds of reaction zones.

1100°C의 반응온도 구역을 통과한 후 생성된 입자가 부착된 구역으로 XRD 분석결과 반응식 (2)에 의해 기대된 바와 같이 W_2C , W와 더불어 생성에너지가 상대적으로 높은 WC도 합성되었다. 구역 II, III에서는 헬륨 유량이 2000 cc/min일 때만 텅스텐 산화물 피크를 관찰할 수 있었고 이 이하의 유량에서는 텅스텐 탄화물과 W상만이 생성되었는데 특히 구역 III에 비해 구역 II에서 같은 유량 조건하에 WC의 생성이 상대적으로 더 많은 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 구역 II에 부착된 분말은 실험 종료시까지 반응 온도가 유지되어 탄소가 W, W_2C 입자대로 고상/고상을 통해 확산하여 텅스텐 탄화물의 생성이 촉진되는 반면, 구역 III에 부착된 분말은 반응관 상온에 노출된 영역으로 반응 온도 영역인 구역 II에서의 짧은 체류시간 후 가스 흐름 및 열영동현상(thermophoresis)에 의해 저온 부위에 입자들이 부착되면서 낮은 온도로 인하여 침탄반응이 쉽지 않았기 때문으로 보인다. 그림 5는 구역 III에서 생성된 분말의 탄소양으로서 헬륨 가스의 유량이 증가함에 따라 탄소의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 그림 4의 XRD결과와 비교해 보면 헬륨가스 유량이 증가하면 الكرب인의 양은 증가하지만 탄화물의 생성은 오히려 감소하는 결과와 일치한다. 즉 헬륨의 유량이 2000 cc/min일 때 구역 III에서 탄소의 함량은 약 35%로 가장 높지만 오히려 WO_3 , W만이 형성되고 텅스텐 탄화물상은 생성되지 않았다. 이는 증가된 탄소가 탄화물의 형성에 기여하기 보다는 유량증가에 의해 반응 온도 영역에서의 체류시간이 짧아지

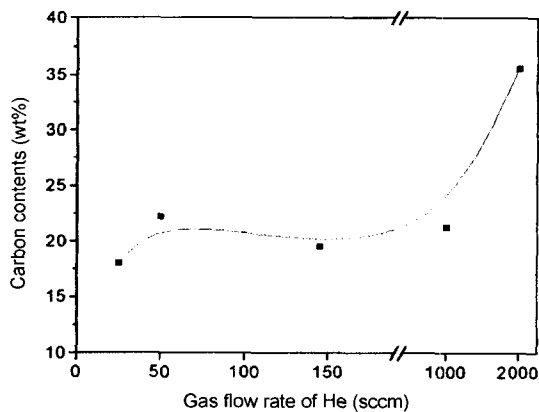


Fig. 5. Carbon contents of the powders synthesized with the flow rate of He gas.

면서 기상 텅스텐과 기상 탄소가 반응할 수 있는 시간이 충분치 않아 탄화물 형성이 지연되어 열분해 탄소로 석출된 것으로 추론된다. 이상의 실험은 텅스텐 에톡사이드의 열분해를 효과적으로 관찰하고자 이송 및 반응 가스로서 불활성 가스인 헬륨을 사용하였으나 WC의 생성을 촉진시키기에는 한계가 있었다.

텅스텐에톡사이드는 텅스텐 한 개에 산소가 5개 결합되어 있는 형태로서 많은 산소를 효과적으로 제거시켜 텅스텐과 탄소와의 직접 반응을 유도하고 CH_x 분위기를 만들고자 이송 및 반응가스로 환원가스인 수소를 흘려 주었다. 그림 6은 구역 III에서 채취된 분말들의 XRD 분석 결과로서 수소유량이 25 cc/min 일 때는 헬륨을 흘려 주었을 경우와 같이 텅스텐 탄화물상과 더불어 W와 W_2C 가 형성되었으나 수소유량이 250 cc/min로 증가되면서 일부분 W_2C 가 있지만 대부분 WC가 합성되었다. 그런데 이 결과는 운송 가스로서 헬륨의 유량을 증가시켰을 때와 상반되는 결과를 보여준다. 즉, 헬륨의 유량이 증가하면 텅스텐 탄화물의 형성은 억제되고 텅스텐 산화물의 생성이 증가되는 반면 수소를 운반 가스로 사용하였을 경우에는 수소의 유량이 증가할수록 WC의 합성이 촉진되었다. 이는 가스 유량이 증가할수록 반응온도 영역에서의 체류시간은 짧아지지만 수소가 텅스텐 에톡사이드 중에 있는 산소와 반응하여 기상중에서 텅스텐과 탄소와의 직접 반응이 용이하고 CH_x 분위기를 유지하여 텅스텐 내로 탄소의 확산이 용이하였던 것으로 생각된다(식 3).

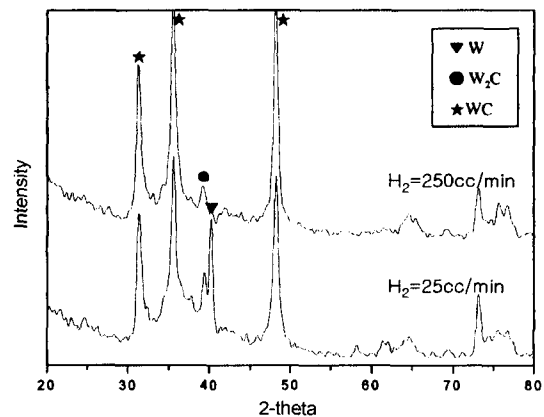


Fig. 6. XRD spectra with the flow rate of hydrogen gas.

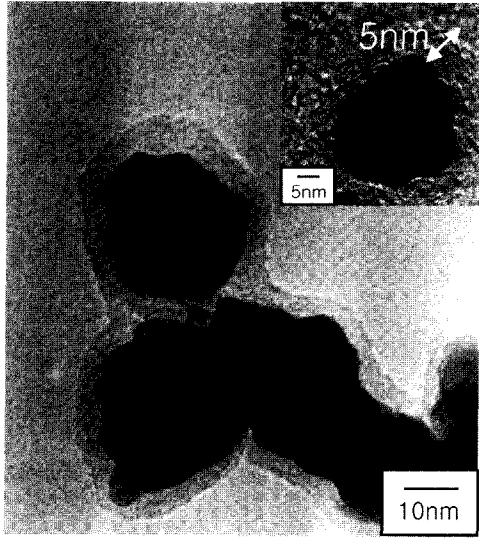
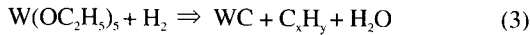


Fig. 7. TEM and HRTEM micrographs of powders synthesized in H₂.



생성된 WC를 고분해능의 HRTEM으로 관찰하면 분말의 내부와 표면이 상이한 입자를 관찰할 수 있다(그림 7). 즉, 약 25-30 nm의 입자 주위에 두께 약 5 nm의 다른 층이 코팅되어 있었는데 각 부분의 면간 거리를 측정된 결과 내부는 텅스텐 탄화물이었으며 외부는 탄소층이었다. LECO 탄소 분석기로 측정된 이 시료의 탄소 함량은 약 10.1 wt%로서 시료 내 W₂C상의 존재로 볼 때 순수한 WC만이 존재할 때의 6.1wt%보다 약간 낮아야 한다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 잉여 탄소는 탄화물 형태와 더불어 열분해 탄소로 존재할 것으로 예측되었으나 HRTEM 분석결과 탄화물 형성에 참여하지 않은 잉여 탄소는 열분해 탄소 또는 입자 표면에 일종의 코팅층으로서 존재하였다. 나노분말의 부동태막(passivation)을 위해 나노금속분말 주위에 금속 산화물층을 인위적으로 형성시키기도하지만⁵⁾ 분말 합성 과정 중 탄소층이 형성되는 경우는 매우 드물다. 이러한 결과를 종합해 보면 텅스텐 에톡사이드가 열분해된 후, 기상 텅스텐과 기상 탄소가 반응하여 기상의 WC가 생성되고 이후 일정한 과포화도가 초과되면 균일핵이 발생되며

표면성장 및 응집 성장을 통하여 안정한 WC 입자가 형성되는 것으로 생각된다. 또한, 이 반응과 동시에 그림 7을 고찰해 볼 때 열분해된 전구체에서 먼저 W이 석출하고 그 표면에서 탄소가 증착된 후 확산을 통해 탄화물이 형성되는 것으로 생각된다. 따라서 기상반응법은 반응 온도 영역에서의 체류시간이 수 초 이내로 매우 짧으므로 완전한 나노 WC분말을 합성하기 위해서는 침탄 분위기 가스, 확산에 필요한 충분한 온도와 시간등이 요구되며 향후 이 부분에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

텅스텐 에톡사이드를 전구체로 사용한 기상 반응법으로 나노 텅스텐 탄화물 분말을 얻을 수 있었으며 그 크기는 약 30-40 nm이었다. 불활성 분위기하에서 유량이 적을수록 탄소함량은 감소하나 텅스텐 탄화물의 생성은 촉진되고 수소 환원 분위기에서 유량이 250 cc/min일 때 일부분 W₂C도 있었으나 대부분 WC가 생성되었다. 생성된 입자중에는 입자표면에 5-10 nm 두께의 탄소 층이 존재하였으며 이 층은 향후 열처리에서 탄화물의 형성을 촉진시켜줄 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구과제는 ‘국가지정연구실사업’의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. W. Siegel and G. E. Fougere: NanoStruc. Mater., **6** (1995) 205.
2. K. Jia, T. E. Fisher and B. Gallois: NanoStruc. Mater., **10** (1998) 875.
3. A. Kato, J. Hojo and Y. Okabe: Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University, **41** (1981) 319.
4. K. Okuyama, Y. Kousaka, N. Tohge, S. Yamamoto, J. J. Wu, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld: AIChE, **32** (1986) 2010.
5. X. L. Dong, C. J. Choi and B. K. Kim: J. Appl. Phys., **92** (2002) 5380.