

## 분무 건조법에 의한 초미립 W/Co 분말의 제조 Synthesis of ultrafine W/Co powders by Spray Drying

경상대학교 재료공학부 권대환\*, 배승열, 안인섭  
한국기계연구원 재료공정부 하국현, 김병기  
진주산업대학교 기계공학과 김유영

### 1. 서론

WC-Co계 초경합금의 기계적 성질을 향상시키는 방법으로 WC입자를 미세화시키는 연구가 오랫동안 진행되어서 현재는 WC 입자의 크기가  $0.5\mu\text{m}$ 이하의 초경합금이 상용화되어 있다.

일반적인 초경합금의 제조 방법은 APT(ammonium paratungstate)을 열분해시켜  $\text{WO}_3$ (산화텅스텐)을 얻은 후 수소 환원시켜 얻은 W분말과 탄소 분말을 혼합하여 수소분위기에서 고온에서 장시간 동안에 제조한 후 Co분말을 첨가하여 기계적으로 혼합, 분쇄공정을 이용하여 WC/Co분말이 제조되므로, 입자미세화( $0.1\mu\text{m}$ )에 한계가 있고 불순물의 혼입의 가능성이 있어 새로운 제조 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 관점에서 새로이 개발된 화학적인 제조방법 중의 하나인 분무 건조법은 W와 Co원자들이 균일하게 분산, 혼합되어 있는 W와 Co용액을 이용하여 고순도의 미세한 시초분말을 제조할 수 있는 장점이 있다.

그러나 APT는 물에 대한 용해도가 낮으므로 물에 쉽게 용해되는 AMT(ammonium metatungstate)를 사용하여 화학적 방법인 분무건조법으로 미세한 WC/Co분말을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.

AMT를 이용하여 분무 건조된 시초분말, 하소와 환원 과정에서 생성되는 분말의 입도가 최종 생성되는 WC입자에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 AMT에 관한 연구 중에서 열분해 조건에 따른 상변화 및 입자성장에 관한 보고는 많지 않다.

그러므로 본 연구에서는 화학적 방법 중에 하나인 분무 건조법에 의해 제조된 W/Co 복합염의 열분해 및 환원하여 생성물의 상 변화와 입자크기 및 형상변화를 조사하고자 하였다.

### 2. 실험방법

W이 함유된 AMT( $(\text{NH}_4)_6(5\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 Co가 함유된 cobalt nitrate hexahydrate( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 적당한 조성으로 원심 분무 건조기로 분무 건조하여 W과 Co성분이 균일하게 혼합된 전구체 분말을 제조하였다. 분무 건조하여 제조된 분말을 각 온도에 하소한 후에 환원하였다. 무게 감량의 변화와 잔류 성분을 관찰하기 위하여 TG와 FT-IR 실험을 하였으며, BET에 의해 표면적을 측정하였으며, 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였다. 그리고 분말들의 입자크기 및 모양의 변화를 보기 위하여 주사 전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

분무 건조된 W-Co 복합염 분말은  $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 의 범위의 대기 중에서 1시간 동안 하소 하였다.  $600^\circ\text{C}$  이상에서 구형의  $\text{CoWO}_4/\text{WO}_3$ 복합산화물이 생성되었다. 투과전자현미경에서 관찰한 입자는 약  $60\text{nm}$ 이하였다. 승온 과정에서 TG 곡선은  $750^\circ\text{C}$ 부근에서 환원이 완료되었고, 등온 과정에서는 환원 온도가 증가할수록 환원 시간은 감소하였다. 또한 수소 유량이 증가할수록 환원 시간이 감소하였으며, 표면적이 증가하였다.  $750^\circ\text{C}$ 에서 수소 유량  $1000\text{cc}/\text{min}$ 으로 환원한 분말을 BET에 의해 측정된 표면적으로 계산한 분말의 평균 입도는  $100\text{nm}$ 이하였다.