

SHS법에 의한 탄화텨스텐 분말 합성

전호병 · 조덕호* · 이형복 · 박 성

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

(1994년 6월 30일 접수)

Synthesis of Tungsten Carbide Powders by SHS Method

H.B. Jun, D.H. Cho*, H.B. Lee and S. Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering Myung-Ji Univ.

*Institute of Ceramics Technology, NITI

(Received June 30, 1994)

요 약

평균입경이 서로 다른 텨스텐 분말을 사용하여 SHS반응을 이용한 화학로법에 의해 탄화 텨스텐 분말을 합성하였으며 서로 다른 평균입경을 갖는 텨스텐 분말을 사용하여 화학연료의 양, 시편의 두께, 텨스텐에 대한 탄소의 몰비(C/W비)가 합성에 미치는 영향을 조사하였다. 주사전자현미경과 X선 회절 분석기로 합성된 분말들의 조성 및 입자모양을 조사하였고 laser입도 분석기로 입경 분포를 구하여 분말 특성을 조사하였다. SHS법에 의해 얻어진 WC의 양은 텨스텐 분말의 입자 크기와 생성물에 주어진 열량에 크게 의존하며 텨스텐 분말의 입경이 작아질수록 더 많은 열량이 주어질 수록 WC의 생성량도 증가하였다. 합성 조건을 최적화하여 2차상(W₂C, C)이 거의 없는 WC분말을 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

WC powders were synthesized from W powders in different particle sizes by Self-propagating High-temperature Synthesis process (SHS) using a chemical furnace. The effects of the mole ratio of chemical fuel content, pellet thickness and the mole ratio between carbon and tungsten (C/W Ratio) on synthesis were investigated with the tungsten powders have different particle size each other. Compositional and structural characterization of these powders was carried out by scanning electron microscope (SEM) and x-ray diffractometer. Powder characterization was carried out by the measurement of particle size distribution with laser-particle size analyzer. The amounts of WC obtained by SHS process depend very much on the particle size of tungsten powder and heat contents given in a product, i.e. as the particle size of W powder is smaller, the amounts of WC produced increase. Also the more heat contents is given, the more amounts of WC increase. By optimizing the synthesis conditions, it is possible to fabricate WC powders which have little secondary phases (W₂C, C).

1. 서 론

기계 산업이 발달함에 따라 정교한 기계 부품을 가공할 수 있는 절삭 공구 재료에 대한 연구의 필요성이 증가하고 있으며 최근에는 액상 소결시 내화성 입자 사이의 액상 두께를 조절하여 일반 초경합금과 동일한 경도를 내면서도 인성을 증진시켜서 저속 절삭 영역에서 생산성을 향상시킬 수 있는 범용 재종의 필요성이 강조되고 있다¹⁾.

탄화 텨스텐은 절삭용 공구 재료로 널리 사용되고 있는 물질로 육방정 구조를 갖는 W₂C와 WC가 있으며 일반적인 합성 방법으로는 직접 탄화법, 기상 합성법, 열탄소환원(Carbothermal Reduction)법 등이 있고 이런 방법들은 고온에서 장시간 합성하거나 제조 비용이 비싸다는 등의 단점이 있다²⁾. 또한 SHS법의 일종인 비기체 연소 합성법에 의한 합성 방법으로는 산화철, 알루미늄, 탄화 칼슘을 텨스텐 광과 혼합하여 아크 방전에 의해 대량으로 합성하는 방법³⁾과 산화 텨스텐과 탄소를 알루

미늘과 혼합하여 Thermite 방식으로 합성하는 방법⁴⁾이 있으나 이 방법들은 합성된 잉고트(ingot)의 분쇄가 어렵거나 불순물의 정제 과정이 필요하다는 단점이 있다.

화학로를 이용한 SHS법은 화학연료의 합성시 부수적으로 생성되는 반응열을 원하는 물질의 합성에 이용하는 방법으로, 합성시 외부의 추가적인 에너지 공급이 필요 없고 자기 전파 하지 않는 화합물의 합성 시에도 높은 온도 경사, 충격에 의한 효과 등의 SHS 화합물의 특징을 그대로 적용할 수 있을 뿐만 아니라 합성 공정이 단순하여 합성에 소요되는 공정 시간(processing time)이 적어 공업적으로 매우 유리하다⁵⁻⁷⁾.

본 실험에서는 화학로를 이용하여 micron단위의 텅스텐 분말을 사용하여 탄화 텅스텐 합성시에 화학연료의 양, 시편의 두께, C/W비 등이 합성에 미치는 영향과 아울러 합성분말의 특성에 대해서 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에서는 탄소원으로 평균입경이 11.5 μm 인 흑연분말(Wako Pure Chem. Inc., 2N)을 사용하였으며 원료 텅스텐으로는 평균입경이 17.5 μm 인 텅스텐 분말(Cerac Inc., 3N; A텅스텐)과 A텅스텐을 다찰밀(Attrition Mill)로 10시간 동안 분쇄한 후, 중력 침강(free setting) 법으로 분급한 5.0 μm 의 평균입경을 갖는 텅스텐 분말(B텅스텐)을 사용하여 텅스텐 분말의 평균입경이 합성에 미치는 영향을 조사하였다. A텅스텐과 B텅스텐의 입도 분포를 알아보기 위하여 레이저 입도분석기(Malvern Instrument Ltd., U.K.)를 사용하여 입도 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 입도 분석 결과, 입도 분포의 분산도를 나타내는 균일성(Uniformity)은 A텅스텐의 경우는 0.507($\sigma_{0.1}$)이었고 B텅스텐은 0.399($\sigma_{0.1}$)로 B텅스텐의 입도 분포가 더 좁은 것으로 나타났다.

화학연료로는 반응시 온도 이력(Thermal Profile)이 알려져 있고 안정적으로 열량을 낼 수 있는 탄화 티타늄을 사용하였으며 화학연료의 혼합은 평균입경이 74 μm 인 티타늄 분말과 흑연 분말을 정량 비로 평량한 후, 건식 혼합하였다.

2.2. 합성 및 측정방법

반응물 시편은 지름이 12 mm인 원통형 금속제 몰드를 사용하여 유압식 프레스로 성형하였다. 시편 성형 압력은 A텅스텐을 사용하여 시편을 제작한 경우 29 MPa이었으며 B텅스텐은 87 MPa이었다. 화학로는 열량의 손실을

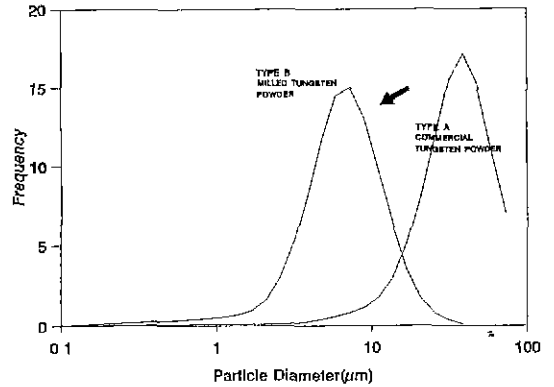


Fig. 1. Particle size distribution of tungsten powders before (A) and after milling (B).

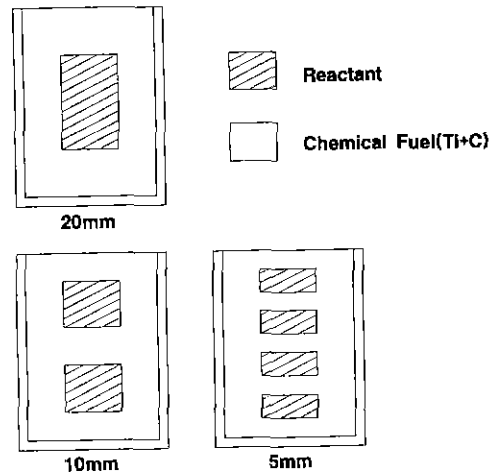


Fig. 2. Schematic diagram of sample layout according to their size.

최소화 하기 위해 흑연 도가니를 2중으로 사용하고 그 주위를 흑연펠트로 감싸, 충분히 단열 되도록 설계하였으며 화학연료로 사용된 티타늄과 흑연의 혼합 분말을 원주형으로 성형하여 집화용 시편으로 실험에 사용하였다. 성형된 반응물 시편은 화학연료의 중간에 위치시킨 후, 진공용기 내에서 아크 방전으로 화학연료를 집화시키고 용기 내에서 자연 냉각되도록 하였다.

반응물에 대한 화학연료의 몰비(이하 T/W비)가 탄화 텅스텐의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두께를 5 mm로 하고, C/W비를 1.1로 고정시킨 시편에 대하여 T/W비를 5.61, 7.48, 11.22, 22.45로 변화시켜 합성하였다. 반응물 시편의 두께가 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 C/W비를 1.1로 고정하고 시편의 두께를 20, 10,

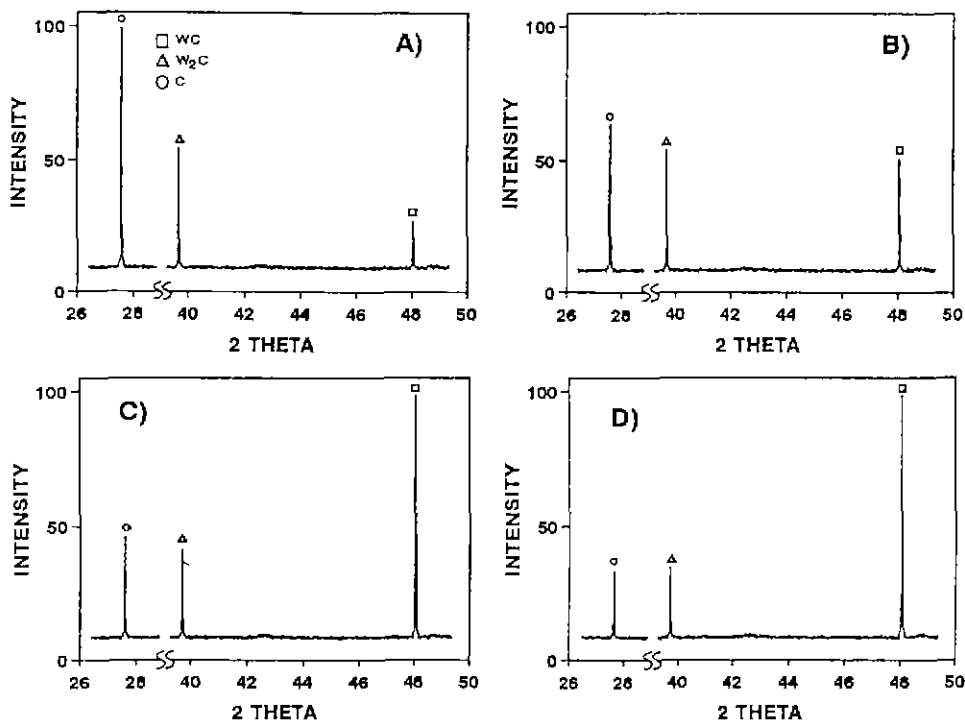


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples using type A tungsten powder as a function of T/W ratio. (A) 5.61 (B) 7.48 (C) 11.22 (D) 22.45

5 mm로 변화시켜 합성하였다. 이때, T/W비를 22.45로 일정하게 하기 위하여 Fig. 2에서와 같이 시편의 두께가 달라짐에 따라 batch에 들어가는 시편의 개수를 변화시켜 합성하였다. 또한, 피랑 탄소의 영향을 조사하기 위하여 C/W비가 1.0, 1.1, 1.2, 1.3이 되도록 흑연과 혼합한 후, T/W비를 22.45. 시편 두께를 5 mm로 고정시켜 성형한 시편을 사용하여 합성하였다.

반응이 완료된 시편은 생성상을 확인하기 위하여 시편 표면의 오염을 제거하고, 막자 유발로 응집된 상태를 분 후 X선 회절 분석기(XD-D1; Shimadzu, Japan)를 사용하여 $\text{CuK}\alpha$ 를 target으로 $26^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 의 범위로 X선 회절분석을 하였으며, 주사전자현미경(JSM-35, CF, JEOL, Japan)으로 생성물의 미세구조를 관찰하였다. 원료 텅스텐의 분말 크기에 따른 합성물의 입도 차이와 입도 분포 변화를 관찰하기 위하여 레이저 입도 분석 장치(Malvern Instrument Ltd., U.K.)를 이용하여 입도 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학연료량의 영향

A텅스텐 분말을 사용하여 T/W비의 변화에 따라 합성한 분말들의 X-ray diffraction pattern을 Fig. 3에 나타내었다. T/W비가 5.61로 적체한 경우 WC, W_2C , 미반응 탄소의 회절 피크를 관찰할 수 있었고 미반응 텅스텐의 회절 피크는 없었으며 합성된 탄화 텅스텐 중에서는 W_2C 가 WC보다 더 많이 생성된 것을 알 수 있다. 그러나, T/W비가 7.48에서 11.22로 증가함에 따라 미반응 탄소의 회절강도는 감소하면서 동시에 WC의 회절 강도는 증가하여 T/W비가 11.22부터는 주상이 WC로 반전되었고, 그 이후 T/W비가 11.22에서 22.45로 더 증가하여도 생성상의 변화는 큰 차이가 없었다. 입자 크기를 작게한 B텅스텐 분말을 사용하여 합성한 경우, T/W비 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. B텅스텐을 사용한 경우는 화학연료량이 적은 5.61의 경우에도 합성이 잘되어서 A텅스텐 분말에서 T/W비가 11.22 이상인 경우의 X선 회절분석 결과와 유사하였고, 이 이후에 T/W비를 증가하여도 합성분말들의 회절 강도 변화는 거의 없었으며 모든 경우에서 주상은 WC였다.

화학연료량이 변화됨에 따른 두 탄화 텅스텐 생성상의 차이를 좀더 명확하게 나타내기 위하여 반응 생성물인 WC 및 W_2C 의 주 회절선 강도값의 변화를 상대 값으로

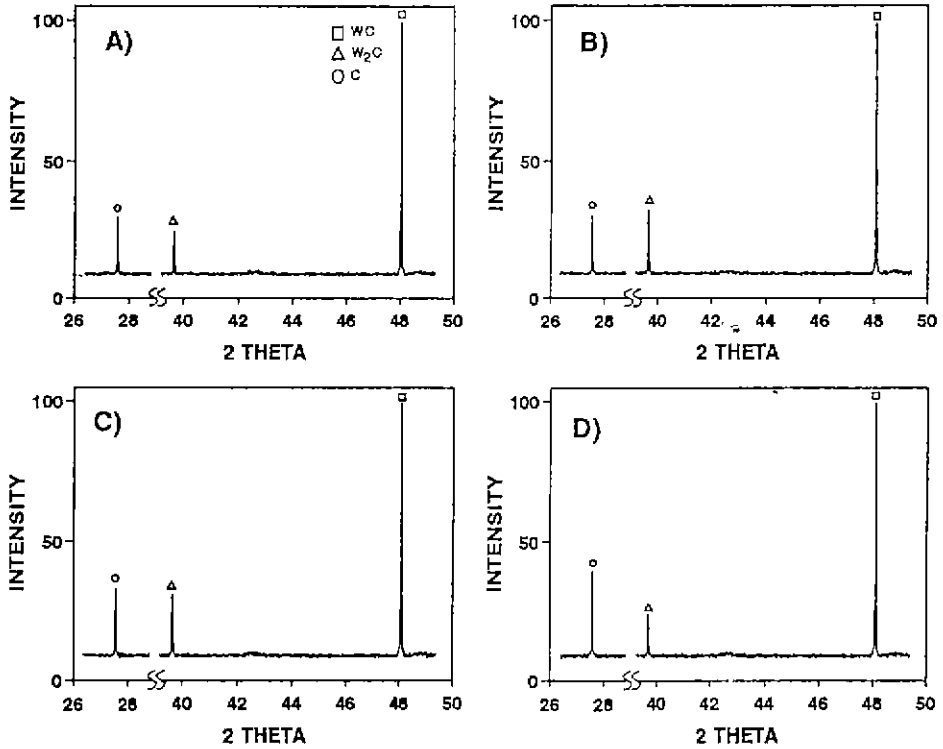


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples using type B tungsten powder as a function of T/W ratio. (A) 5.61 (B) 7.48 (C) 11.22 (D) 22.45

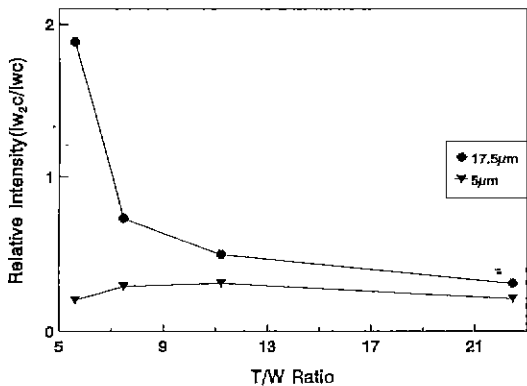


Fig. 5. Relative intensity (I_{W_2C}/I_{WC}) as a function of T/W ratio in type A (●) and B (▼) tungsten powders.

(I_{W_2C}/I_{WC})하여 Fig. 5에 나타내었다. 평균입경이 17.5 μm 인 A 텅스텐을 사용하여 합성한 경우, T/W비가 5.61에서 11.22로 증가함에 따라 I_{W_2C}/I_{WC} 비는 큰 폭으로 감소하다가 11.22 이상에서 일정하게 되는 것을 알 수 있으며, 평균입경이 5 μm 인 B 텅스텐을 사용한 경우에는 T/W비에

관계없이 I_{W_2C}/I_{WC} 비는 거의 일정한 값을 유지하였다. 따라서 입자의 크기가 큰 A 텅스텐 분말의 경우로 부터 합성과정을 유추해 보면, T/W비가 증가함에 따라 W_2C 와 흑연의 회절 강도는 감소하고 WC의 회절 강도가 증가한 것은 반응물 시편 내로 전달되는 열량이 많을수록 W_2C 와 탄소의 반응속도를 증가시켜 WC로 전이를 용이하게 하여 WC의 생성을 증가시키는 것으로 생각된다. 이것을 보다 명확하게 규명하기 위하여 W_2C 가 주상인 반응 생성물을 진공로에서 1300°C로 2시간 동안 열처리하였다. 진공로에서의 열처리는 시편의 외부압력이 떨어지면 시편의 용점도 떨어져 마치 시편을 1300°C보다 더 높은 온도로 가열하는 것과 같아서 위의 T/W비를 높여준 것과 유사한 결과를 얻을 것으로 사료된다. 열처리에 따른 상변화를 알아보기 위해 열처리하기 전과 열처리한 후의 분말을 X선 회절분석하였으며 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 결과, 열처리한 분말에서의 W_2C 및 흑연의 회절 강도는 감소하고 WC의 회절 강도는 증가하여 주상은 반응전의 W_2C 에서 WC로 변화되었으며 열처리 전에 남아 있던 미반응 텅스텐의 회절 피크는 열처리후 확인할 수 없었다.

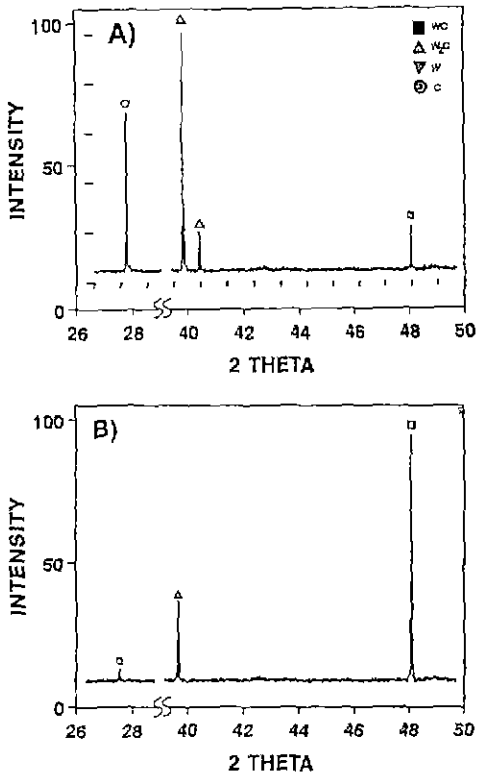


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of synthesized powders before (A) and after heat treatment (B) at 1300°C for 2 hrs.

한편, B텨스텐 분말을 사용하여 합성한 경우에는 T/W비에 관계없이 거의 일정한 생성물을 얻을 수 있었는데, 이것은 텨스텐 격자 내에서 탄소농도가 일정해지는 평형 상태에 도달하기 위한 탄소의 확산 거리가 B텨스텐이 A텨스텐보다 더 작아서 텨스텐 금속분말 내에서의 탄소농도가 보다 빨리 평형상태에 도달하기 때문이며 초기 텨스텐 입자크기가 작을 수록 반응성이 더 좋아져서 더 적은 화학연료량에서도 WC를 주상으로 쉽게 만들 수 있었던 것으로 사료된다. 또한, 사용된 텨스텐의 평균입경에 관계없이 생성물에서 W₂C의 회절 피크를 완전히 없앨 수 없었던 것은 발열체나 버너에 의해 오랜 시간 동안 가열하는 방법과는 달리 반응로에 의한 가열은 가열 속도가 매우 급격하고 냉각 속도 또한 매우 빨라서 탄소의 확산이 정상 상태에 도달하게 되는 고온의 유지 시간이 매우 짧기 때문에 농도의 평형 상태에 도달하지 못했을 것이라 사료되며 Fig.5에서 곡선을 오른쪽으로 의삽하여 볼때 단순히 반응물 시편에 공급되는 열량을 증가시키는 방법만으로는 WC생성에 한계가 있을 것으로

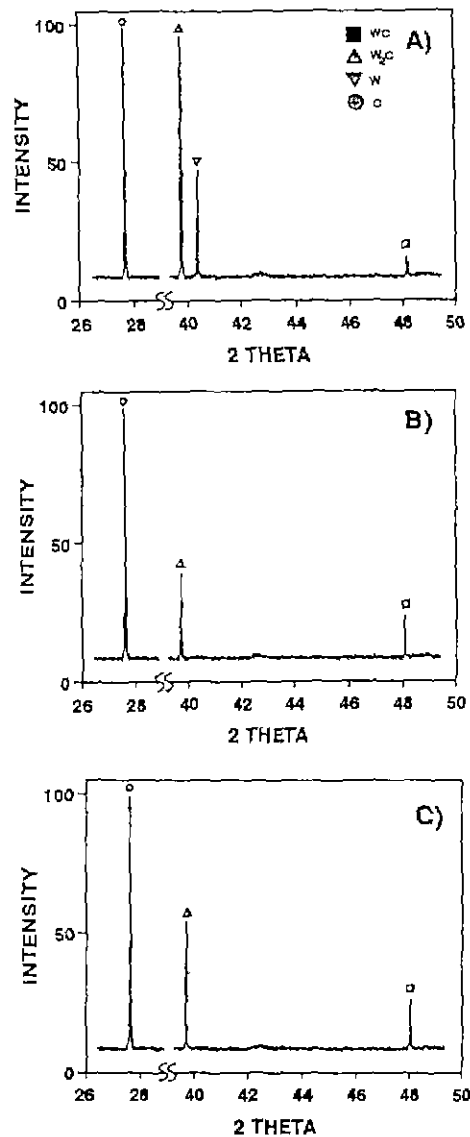


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of samples using type A tungsten powder as a function of the thickness of pellet. (A) 20 mm (B) 10 mm (C) 5 mm

사료된다.

따라서 보다 적은 화학연료를 사용하여 W₂C라는 2차상이 없는 순수한 WC를 얻기 위해서는 화학료에 의한 가열방법을 고려하여 반응물 시편이 쉽게 가열되고 시편내의 온도분포가 보다 빨리 일정하게 될 수 있도록 시편의 형상을 조절할 필요가 있다.

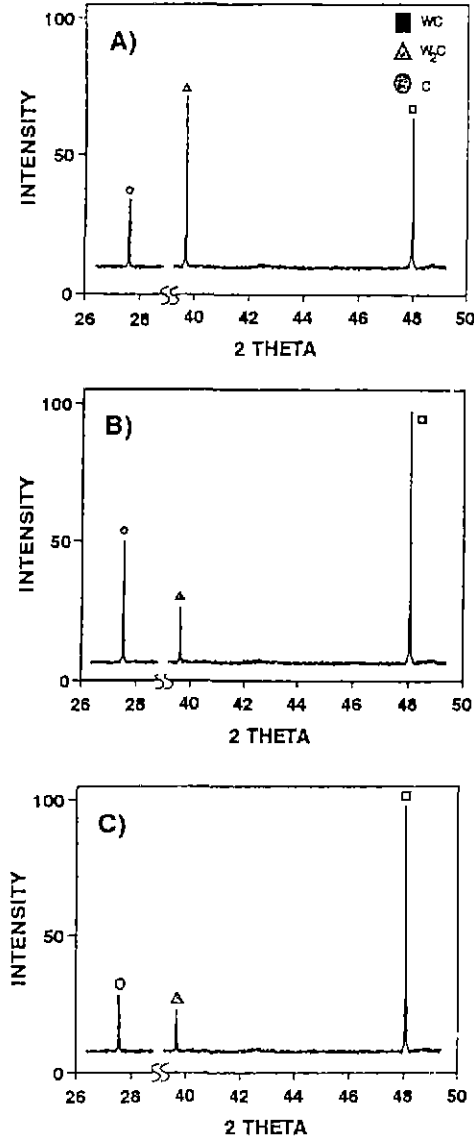


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples using type B tungsten powder as a function of the thickness of pellet.
 (A) 20 mm (B) 10 mm (C) 5 mm

3.2. 시편 두께의 영향

T/W비를 5.61로 고정하고 분말의 평균입경이 서로 다른 A와 B 텅스텐을 사용하여 시편의 두께 변화가 반응에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 7은 A 텅스텐을 사용하여 시편의 두께를 5 mm에서 20 mm까지 변화시켜 합성한 분말의 X선 회절분석 결과이다. A 텅스텐을 사용하여 합성할 경우, 시편의 두께가 20 mm로 두꺼울

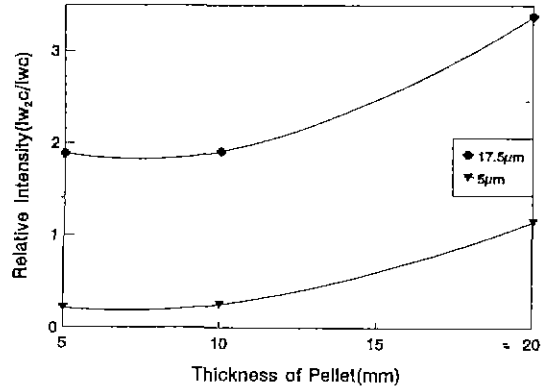


Fig. 9. Relative intensity (I_{W_2C}/I_{WC}) as a function of thickness of sample in type A (●) and B (▼) tungsten powders.

때의 주생성상은 W₂C였고 WC의 회절 강도는 매우 작았으며 미반응 텅스텐과 미반응 흑연의 양도 상당히 많았던 것으로 보인다. 더 나아가 시편의 크기를 10 mm로 줄였을 경우에도 W₂C의 회절 강도는 감소하였으나 상당량 존재하는 것을 알 수 있었고 WC의 회절 강도는 약간 증가한 것을 알 수 있었으나 미반응 텅스텐의 회절 피크는 확인할 수 없었다. 시편의 크기가 5 mm로 줄어들었을 경우에는 시편의 크기가 10 mm였을 때와 큰 차이가 없었다 B 텅스텐을 사용하여 합성한 경우의 X선 회절분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 시편의 두께가 20 mm인 경우, WC 및 W₂C의 회절 강도는 거의 비슷하게 나타났고 미반응 탄소의 양도 매우 적었으며 미반응 텅스텐의 회절 피크도 확인할 수 없었다.

시편 두께 변화에 따른 생성상의 차이를 좀더 명확하게 나타내기 위하여 반응 생성물인 WC 및 W₂C의 주 회절선 강도값의 변화(I_{W_2C}/I_{WC})를 Fig. 9에 나타내었다. A 텅스텐과 B 텅스텐을 사용하여 합성하였을 경우, 모두에서 시편의 두께가 20 mm에서 10 mm로 줄어들며 따라 I_{W_2C}/I_{WC} 값은 크게 줄어들었으나 시편 두께가 5 mm인 경우에는 시편의 두께가 10 mm인 경우와 큰 차이가 없었다.

반응물 시편 내로 전달된 열량과 열전달에 의한 반응물 시편에서의 온도 분포는 시편의 형상이나 분말의 크기와 밀접한 관계가 있기 때문에 분말의 크기가 작아지거나 시편의 크기를 감소시켰을 때 WC의 생성율이 증가한 것으로 생각된다. 그러나 시편의 크기를 5 mm로 줄였을 경우, 텅스텐 분말의 평균입경이 작아짐에 따라 WC의 생성은 증가되었으나 W₂C의 회절 피크를 완전히 없앨 수는 없었으며 이것으로 보아 WC의 생성에는 반응물 시편에 전달된 열량과 관계없는 다른 변수가 있을 것으로

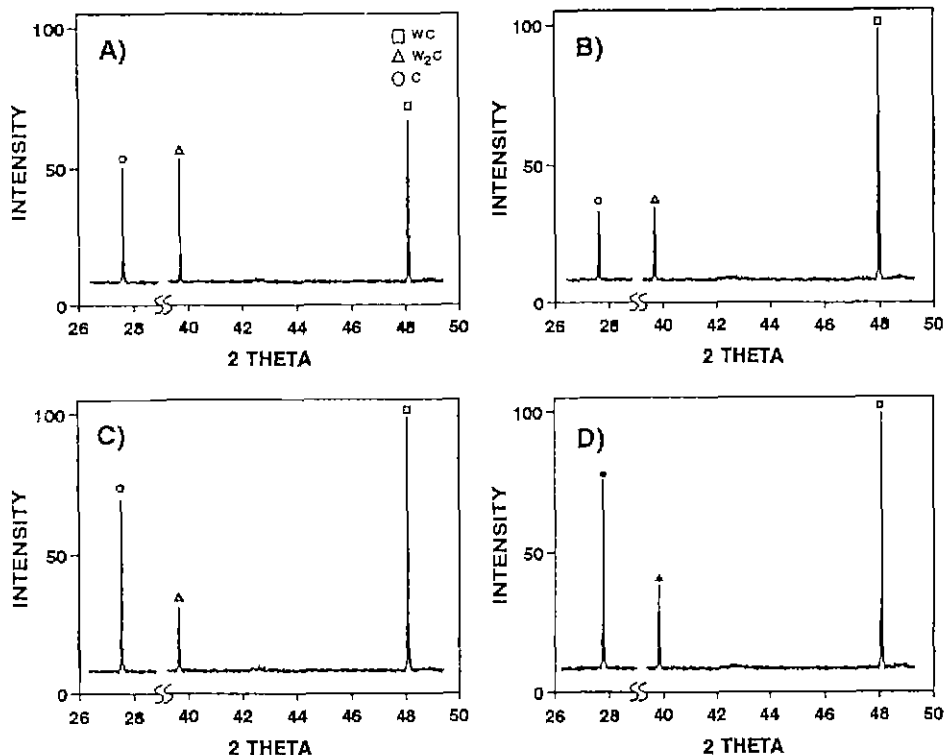


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of samples using type A tungsten powder as a function of C/W ratio. (A) 1.0 (B) 1.1 (C) 1.2 (D) 1.3

생각되었다.

3.3. C/W비의 영향

A텨스텐 분말을 사용하여 시편의 두께를 5 mm로 고정하고 합성하였을 때 C/W비의 변화에 따른 반응 생성물내 생성상의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 3.1절에서 설명한대로 C/W비가 1.0일 경우, T/W비가 증가되어도 반응생성물에서 WC의 양은 증가하지 않았으며 일정량의 W_2C 가 남아있는 것으로 나타났다. 그러나, C/W비가 1.2로 증가함에 따라 W_2C 의 회절강도는 감소하였고 WC의 회절강도는 증가하였으나 1.3의 경우는 1.2의 경우와 거의 같았다. B텨스텐을 사용하여 반응물의 C/W비를 1.0에서 1.3까지 변화시켜 합성하였을 경우, 생성물에서 생성상의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. C/W비가 1.0에서 1.2로 증가됨에 따라 W_2C 의 회절강도는 급격하게 감소하였으며, 특히 C/W가 1.3인 경우 미반응 텨스텐 및 W_2C 의 회절피크를 확인할 수 없었다.

보다 명확한 비교를 위해 X선 회절 분석 결과를 I_{W_2C}/I_{WC} 값으로 Fig. 12에 나타내었다. A텨스텐을 사용하

여 합성한 경우, C/W비가 1.0에서 1.1로 증가함에 따라 I_{W_2C}/I_{WC} 값은 급격히 감소하다가 C/W비가 1.3에서 증가하는 경향을 보였으며 B텨스텐의 경우에는 C/W비가 1.3까지 증가함에 따라 I_{W_2C}/I_{WC} 값은 계속적으로 감소하는 경향을 보였다.

A텨스텐을 사용하여 합성한 경우, C/W비가 1.3에서의 WC생성물의 감소는 반응물 시편 내로 전달된 열량이 C/W비가 1.2인 경우보다 적었기 때문으로 이러한 열량의 감소는 환원제로 사용되는 양 이상의 탄소가 반응계 내에 남게 되어 과량 탄소의 잠열에 의한 열량 손실에 그 원인이 있다고 사료된다. 또한, 사용된 텨스텐의 크기에 따라 동일한 C/W비에서의 I_{W_2C}/I_{WC} 값의 차이는 앞에서 밝힌 확산 거리의 차이와 텨스텐 분말이 갖고 있는 산화물의 양에 의한 것으로 사료된다. 일반적으로 금속 분말의 표면은 매우 불안정하여 미량의 산소를 가지고 있으며 텨스텐의 경우에는 탄화 과정이 이러한 산화물의 환원 다음에 일어나는 것으로 알려져 있다²⁾. 따라서, 탄화 텨스텐의 합성시 A텨스텐보다는 B텨스텐이 더 많은 산소를 갖고 있어서 B텨스텐의 완전한 탄화를 위해서는

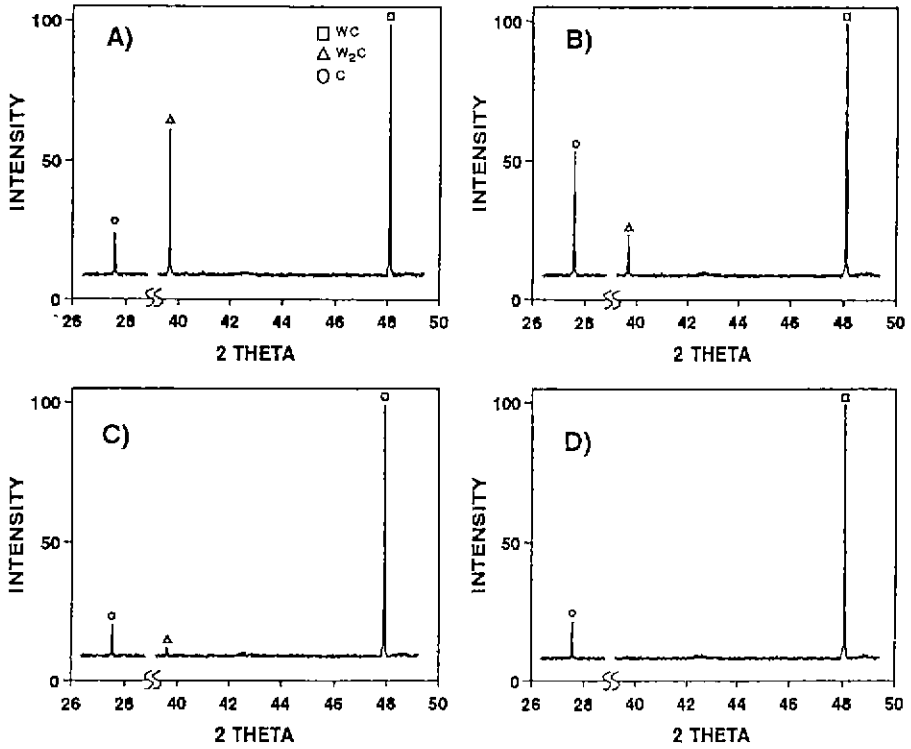


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of samples using type B tungsten powder as a function of C/W ratio. (A) 1.0 (B) 1.1 (C) 1.2 (D) 1.3

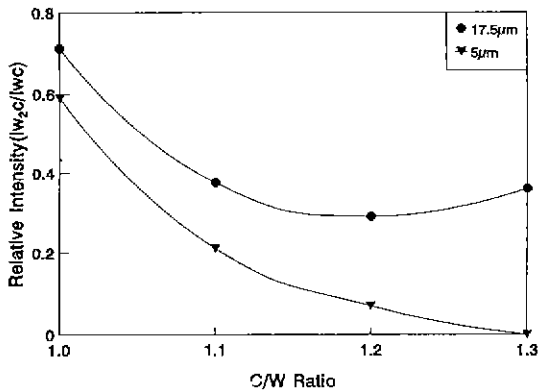


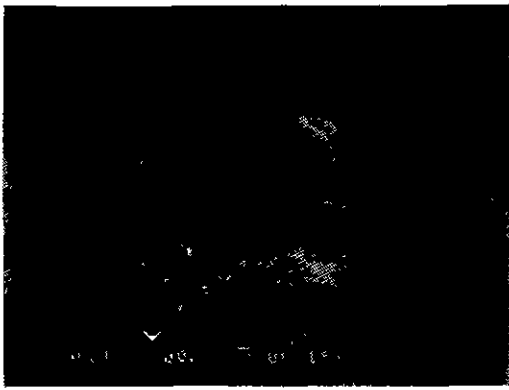
Fig. 12. Relative intensity (I_{W_2C}/I_{WC}) as a function of C/W ratio in type A (●) and B (▼) tungsten powders.

산화물 피막의 환원에 더 많은 탄소가 사용되기 때문에 C/W비가 1.3인 경우에서도 반응후 반응물 시편 내에 남게 되는 잔류 탄소의 양이 A텅스텐의 경우보다 적어서 잔류 탄소의 잔열에 의한 열량 손실의 영향이 나타나지 않았던 것으로 사료된다.

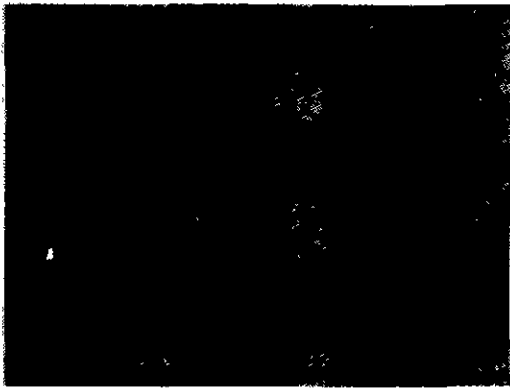
평균입경이 5 μ m인 텅스텐 분말을 사용하여 시편의 두께를 5 mm로 하고 T/W비를 22.45, C/W비를 1.3으로 하여 합성한 생성물의 X선 회절분석 결과, WC와 미량의 흑연피크만이 관찰되었지만 미반응 텅스텐이나 W₂C의 회절 피크는 확인할 수 없었다.

3.4. 합성 분말의 특성

일반적인 합성방법에 의해 제조된 상용 WC와 W₂C 분말은 매우 상이한 미세구조를 갖고 있으며 이러한 분말의 미세구조가 합성분말의 분쇄나 소결등에 미치는 영향이 매우 클 것으로 사료된다. 따라서 화학로를 이용하여 합성한 탄화 텅스텐 분말의 미세구조를 조사하여 기존의 합성 방법으로 합성한 분말과의 차이를 조사하고 액상에 의한 분말 크기 변화가 생길 수 있는지를 조사하기 위하여 주사 전자현미경으로 합성 분말을 관찰하였다. Fig. 13은 A텅스텐과 이 분말을 사용하여 합성한 분말의 주사 전자현미경 사진이다. 미세구조를 관찰하기 위해 사용한 분말의 주 생성상은 W₂C였다. 주사전자현미경 관찰 결과, 생성물에서 액상의 흔적을 발견할 수 없었으며 합성분말의 미세구조도 상용 W₂C와 거의 유

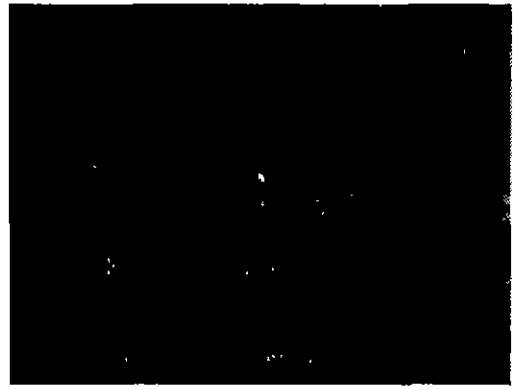


(A)

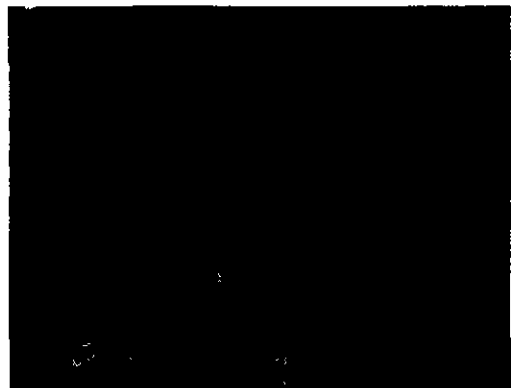


(B)

Fig. 13. SEM photographs of type A tungsten powder (A) and synthesized powder (B) using type A tungsten powder.



(A)



(B)

Fig. 14. SEM photographs of type B tungsten powder (A) and synthesized powder (B) using type B tungsten powder.

사하였다. Fig. 14는 B텨스텐을 사용하여 합성한 분말의 주사 전자현미경 사진이다. 분말의 주 생성상은 WC였고 분말의 미세구조도 상용 WC분말과 거의 유사하였다.

합성 분말의 입자 크기 및 입도 분포 변화를 더욱 정확히 조사하기 위하여 각 분말들을 입도 분석 하여 입도 분포도를 얻었다. Fig. 15A는 A텨스텐 분말을 사용하여 합성한 분말의 입도 분석 결과이다. A텨스텐 분말을 사용하여 합성한 경우, 합성 분말의 평균 입경은 15.9 μm 로 원료 텨스텐의 그것(17.5 μm)과 거의 유사하였으며 입도 분포 또한 거의 차이가 없었다. 또한 Fig. 15 B에 나타낸 바와 같이 B텨스텐의 경우도 평균 입경 및 입도 분포가 합성전 원료 텨스텐의 그것과 거의 유사하였다. 입도 분석 결과, 화학로에 의한 가열방법은 고온에서의 유지시간이 짧고 냉각속도가 매우 빨라서 텨스텐 분말의 평균입경이 줄어들었을 때에도 합성과정중 액상이 거의 생성되지 않았기 때문에 합성 후에도 입자

크기 및 입도 분포가 거의 달라지지 않았으며 생성물의 미세구조도 생성상의 그것과 같았다. 따라서, sub-micron단위의 더욱 미세한 텨스텐을 사용하여 합성할 경우, sub-micron단위의 탄화텨스텐 분말을 합성할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

평균입경이 다른 텨스텐 분말을 사용하여 SHS반응을 이용한 화학로법에 의하여 탄화 텨스텐 분말을 합성하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 합성 조건을 다양하게 변화시켜 합성하였을 때 WC합성에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 반응물 시편에 공급된 열량과 사용된 텨스텐 분말의 크기였으며 반응물 시편에 공급된 열량이 많을수록, 그리고 텨스텐 분말의 크기가 작을수록 WC의 생성은 증가되었다.

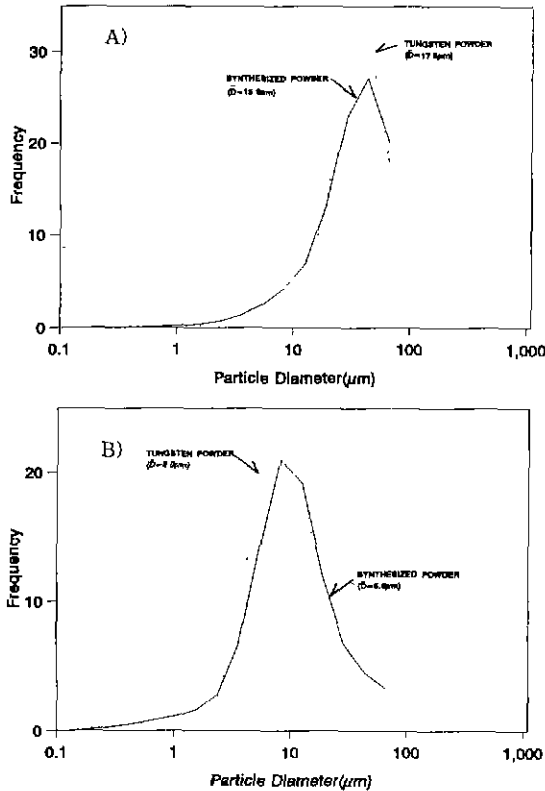


Fig. 15. Particle size distributions of synthesized powders by using type A and B tungsten powders.

2. 평균입경이 17.5 μm 인 텅스텐 분말을 사용하여 합성한 경우, 반응물에 대한 화학연료의 몰비(T/W비)가 증가함에 따라 흑연과 W_2C 의 회절 강도는 낮아지고 WC의 회절 강도는 증가하였으며, 평균입경이 5.0 μm 인 텅스텐 분말을 사용한 경우에는 T/W비에 관계없이 주상은 WC였다.

3. 텅스텐에 대한 탄소의 몰비(C/W)를 1.0에서 1.3까지 변화시켜 합성한 경우, 원료 텅스텐 분말의 평균 입경에 관계없이 과량으로 첨가된 탄소가 텅스텐 표면의 산화물을 환원시키는 환원제로서 작용하기 때문에 WC합성에 기여하는 것으로 생각된다.

4. 반응물 시편의 두께를 5 mm에서 20 mm로 변화시켜

합성하였을 경우, 원료 텅스텐 분말의 평균 입경에 관계없이 시편의 두께가 감소함에 따라 미반응 텅스텐 및 W_2C 의 회절 강도는 감소하고 WC회절 강도는 증가하였으며 최적의 WC 합성 조건은 평균입경이 5.0 μm 인 분말을 사용한 T/W비 22.45, C/W비 1.3, 시편 두께 5 mm일 경우였다.

5. 합성 분말의 평균 입경은 탄소원으로 사용된 흑연 분말의 크기보다는 사용된 원료 텅스텐의 평균 입경에 따라 달라졌으며 합성된 분말의 미세구조는 생성상에 따라 직접탄화법으로 제조된 분말의 미세구조와 같았다.

감사의 글

본 연구는 93년도 한국과학재단 특정연구(과제번호 93-0300-08-01-3) 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H.F. Fischmeister, "Development and Present Status of the Science and Technology of Hard Materials," Science of Hard Materials, edited by R.K.Viswanadham, Plenum Press, 1981.
2. "The Refractory Carbides," Edited by E.K. Storms, p. 143-154, Academic Press, 1967.
3. U.S. Patent No. 3,379,503, "Macro Process for Direct Production of Tungsten Carbide," E.N. Smith.
4. R.A. Cutler and K.M. Rigtrup, "Synthesis, Sintering, Microstructure, and Mechanical Properties of Ceramics Made by Exothermic Reactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, No. 1, 1992.
5. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods," *Ceram. Bull.*, Vol. 67, No. 2, 1988.
6. U.S.S.R Patent No. 584, 052, "Method for Obtaining Refractory Compounds," A.G.Merzhanov et al., May, 4, 1975.
7. O.R. Bergmann and J. Barrington, "Effects of Explosive Shock Waves on Ceramic Powders," *J. of Am. Ceram. Soc.*, Vol. 49, No. 9.