

## Preparation of WC Powders by SHS Process in the Presence of Alkali Salts

Hyung Il Won,<sup>†</sup> Hayk Nersisyan, and Chang Whan Won

Rapidly Solidified Materials Research Center (RASOM), Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea  
(Received November 6, 2006; Accepted February 13, 2007)

### 자전연소합성법에서의 알칼리염을 이용한 WC 분말의 제조

원형일<sup>†</sup> · Hayk Nersisyan · 원창환

충남대학교 급속응고신소재연구소  
(2006년 11월 6일 접수; 2007년 2월 13일 승인)

#### ABSTRACT

Tungsten carbide powder was synthesized by SHS (self-propagating high-temperature synthesis). Except  $WO_3$ , each concentration of raw material ( $WO_3$ , Mg, NaCl,  $Na_2CO_3$ , C) was investigated. Final product was characterized by XRD and SEM. X-ray data demonstrated that the  $NaCl+Na_2CO_3$  combined mixture has superiority in the WC formation process. Single phase and sub-micrometer WC powder was synthesized at the temperature below  $1600^\circ C$ . The role of sodium salts in combustion process was discussed, and chemical mechanism of WC formation was proposed. WC powder prepared by salt-assisted combustion synthesis has a size  $0.2\sim 3\ \mu m$  and low agglomeration degree.

**Key words :** Tungsten carbide, SHS (self-propagating high-temperature synthesis), Alkali salt

#### 1. 서 론

초경합금 재료로 분류되는 것 중 가장 많이 사용되고 있는 탄화텨스텐(WC: Tungsten Carbide)은 고온경도가 우수하고 강도가 높으며, 물리적 성질이 안정하기 때문에 각종 절삭공구 및 내마모, 내충격용 공구, 고온·고압용 부품에 사용되고 있으며, 최근에는 마이크로 드릴이나 정밀 마이크로금형 등에 쓰이고 있다.<sup>1)</sup>

일반적으로 기존의 WC제조 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로 상용 W분말과 W에 대해서 6.3 wt%의 비율로 탄소분말을 혼합한 다음 탄소튜브로나 고주파로를 사용하여 수소분위기하에서 약  $1400\pm 1600^\circ C$ 로 2~10시간 동안 가열하여 직접 침탄시키는 방법으로 이 방법은 먼저 고순도의 W를 제조하여야 하기 때문에 비싸고 시간이 많이 걸린다는 단점이 있다.<sup>2)</sup> 두 번째로  $WO_3$ 분말과 6.3 wt% 보다 많은 탄소분말을 혼합하여  $1400^\circ C$ 에서  $WO_3$ 을 W으로 환원시킴과 동시에 WC를 제조하는 방법으로  $WO_3$ 에서 바로 WC로 제조할 수 있어서 첫 번째 방법보단 시간이 절약되나 초기 혼합물은  $WO_3$ 를 전부다 단일상의 WC 제조를 하는데 어려움이 있다.<sup>3)</sup> 그 외에 습식 혼합에 의해 제조하는 여러 가지 액상반응법과 기체상태의 혼합물

을 화학반응을 통해 제조하는 화학기상법이 있으나 액상 반응법의 경우 입자간의 응집이 문제가 되며, 화학기상법은 기체상태의 혼합물에서 제조되는 양이 소량이기 때문에 대량생산에 적합하지 않고 제조에 사용되는 여러 가지 장비들이 비싸다는 단점이 있다.<sup>4,5)</sup>

자전연소합성법(SHS: self-propagating high temperature synthesis)<sup>6-8)</sup>은 합성하기 까다로운 세라믹재료를 합성 시에 발열량을 이용하여 수 초 만에 합성하므로 반응시간을 최소한으로 단축시키며, 외부에서 열을 공급하지 않고, 실험장치가 간단한 이점이 있어 매우 경제적이다 볼 수 있다.<sup>9-12)</sup>

본 연구에서는 일반적인 자전연소합성법으로 제조가 어려운 단일상의 탄화텨스텐을 알칼리염을 이용하여 단일상의 탄화텨스텐을 제조하고 반응중의 알칼리염의 역할에 대하여 알아보려고 하였다.

#### 2. 실험 방법

실험에 사용된 원료는 (주)대구텍에서 입수한 blue  $WO_3$ , 삼전화학에서 구입한  $NaN_3$ , 같은 회사에서 구입한  $Na_2CO_3$ 와 NaCl, CANCARB사에서 구입한 고순도의 carbon black과 대정화학에서 구입한 Mg분말을 사용하였다. Table 1에 위 분말들의 입도와 순도를 나타내었다. 초기 혼합물인  $WO_3$ , Mg, NaCl,  $Na_2CO_3$ , C분말을 적당한 몰비로 칭량하여 알루미늄( $Al_2O_3$ )볼을 사용하여 약 12시간 동안 볼 밀을 이용하여 건식혼합하였다. 혼합된 분말은 지름 30~

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyung Il Won  
E-mail : rotc4379@hanmail.net  
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

**Table 1.** Specification of Raw Materials

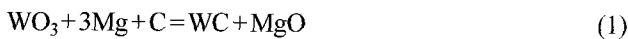
| Materials   | Particle size (μm) | Purity (%) | Company    |
|---|--------------------|------------|------------|
| Tungsten oxide (blue, WO <sub>3</sub> )             | 50-100             | 98         | Daegu-Tech |
| Sodium azide (NaN <sub>3</sub> )                    | <100               | 98.5       | Samchun    |
| Sodium carbonate (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | <100               | 99.5       | Samchun    |
| Sodium chloride (NaCl)                              | <100               | 99.5       | Samchun    |
| Carbon black(C)                                     | <5                 | 99.5       | CANCARB    |
| Magnesium (Mg)                                      | <45                | 99         | Daejung    |

50 mm, 높이 약 45 mm의 몰드에 인입하여 5 MPa의 일정한 압력으로 성형하였다. 이렇게 준비된 시편은 자전연소 반응기 내에 약 25 atm의 Ar분위기하에서 전기적 저항열이 적용된 직경 0.5 mm의 Ni-Cr wire(직경 1 mm, 전류 60 A)를 이용하여 시편위에 반응초기에 반응을 활성화시키기 위한 Ti+C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(Teflon)와 Ti+C의 점화분말에 점화되었고 반응이 완료된 시편을 막자사발에서 -100 mesh로 분쇄하여 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 50°C, 1시간동안 교반침출(Leaching)을 행하여 Mg 및 MgO를 제거시키고, 5-10회 수세(Washing)하여 원하는 생성물인 탄화텨스텐 분말을 얻었다. 연소합성된 탄화텨스텐의 물성을 평가하기 위하여 XRD(X-ray diffraction: SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하여 결정상을 조사하였다. 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy, JEOL사, Model:JSM-5410)과 투과전자현미경으로 생성된 분말의 미세조직을 관찰하였다. 최종생산물의 함유된 탄소의 농도는 탄소-질소 분석기(ELTRA C/S 800)로 분석하였다.

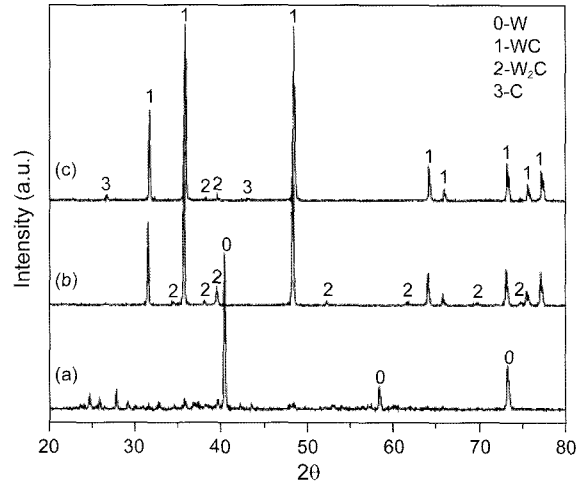
**3. 결과 및 고찰**

자전연소합성법에서 Mg은 환원제로써 산화물과의 반응성이 좋고 반응 시 많은 열을 발생시킨다는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 마그네슘(Mg)을 환원제로 사용하여 탄화텨스텐을 제조하려는 연구가 많이 행해져 왔으나 단일상의 탄화텨스텐 제조에는 어려움이 있는 것으로 알려져 왔다. 그러나 본 연구에서는 마그네슘의 장점을 살려 다른 첨가제와 같이 사용하여 단일상의 탄화텨스텐 분말을 시도하였다.

마그네슘을 환원제로 이용하여 탄화텨스텐을 제조할 경우 기본 반응식은 다음과 같다.



(1) 반응식을 기초로 하여 탄소 농도를 변화시켰을 때의 상변화를 Fig. 1에 나타내었다(Fig. 1은 반응 후 생성물을 향산으로 침출시킨 상들이다). WO<sub>3</sub>+3Mg+αC에서 탄소를



**Fig. 1.** XRD patterns of the combustion products obtained from WO<sub>3</sub>+3Mg+αC mixture at different α; (a) 1.0, (b) 2.0, and (c) 3.0.

1몰로 하여 반응시켰을 경우 텨스텐만이 형성됨을 볼 수 있었고 탄소량을 증가시킬 경우 미반응물들이 있긴 하지만 주로 단일상의 탄화텨스텐이 형성됨을 볼 수 있었다. 연소반응 시 측정된 높은 연소온도(>2500°C)와 빠른 연소반응(2-3 cm/s)에도 불구하고 Mg이 연소과정 중 발생된 높은 열에 의해 기화되어 탄소와 텨스텐간의 확산을 방해하기 때문에 이러한 결과가 나온 것임을 알 수 있었다. 따라서 탄소량이 증가되면 탄소와 텨스텐간의 접촉이 증가되어 반응이 원활하게 됨을 확인할 수 있었다. 그러나 과량의 탄소량에도 W<sub>2</sub>C와 W같은 미반응물들을 완전히 제거할 수 없었으며 과량의 탄소 때문에 소결 시 탄화텨스텐에 치명적인 영향을 주는 free carbon도 생성되었다.

위에서 언급된 문제를 해결하기 위해 마그네슘과 탄소의 비율을 3:1에서 2.5:2로 조정을 하고 회석제 역할을 하며 반응을 좀 더 활성화시키는 염화나트륨(NaCl)을 첨가하여 실험을 하였다.

실험을 하기 전에 먼저 ‘THERMO’ 프로그램을 통해 WO<sub>3</sub>+2.5Mg+2C+kNaCl에서의 연소온도(Tad)와 최적 조정을 알아보았다. Fig. 2에 ‘THERMO’ 프로그램 분석결과를 나타내었다. 계산 결과 염화나트륨의 양이 증가할수록 연소온도는 내려가고(<2000°C) 염화나트륨의 양이 3몰 이상일 때 단일상의 WC의 양이 증가했으며 free carbon의 양이 일정량 감소하고 W<sub>2</sub>C의 양이 감소함을 알 수 있었다. 또한 나트륨과 연소 계통의 생성물이 없으므로 보아 염화나트륨은 반응에 참여하지 않음을 알 수 있었다.

실제로 실험을 해본 결과 계산과는 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉, 계산에 의하면 염화나트륨의 양이 3몰 이상이었을 때 WC가 나온다고 되었으나 3몰 이상에서는 연소반응을 일으키지 않았고 2몰 이하에서만 반응이 일어났다. Fig. 3은 WO<sub>3</sub>+2.5Mg+2C+2NaCl의 조성

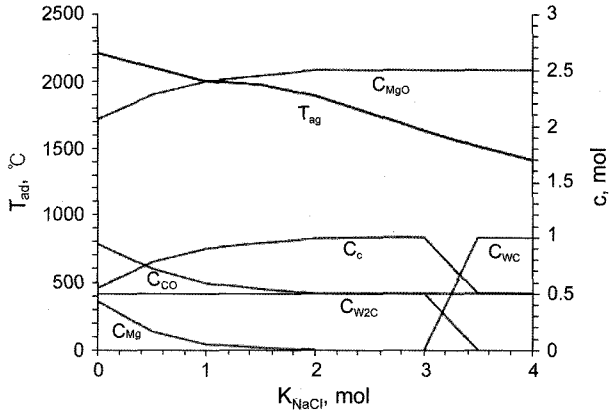


Fig. 2. Thermodynamic analysis of  $WO_3 + 2.5Mg + 2C + kNaCl$  system,  $P = 25$  atm.

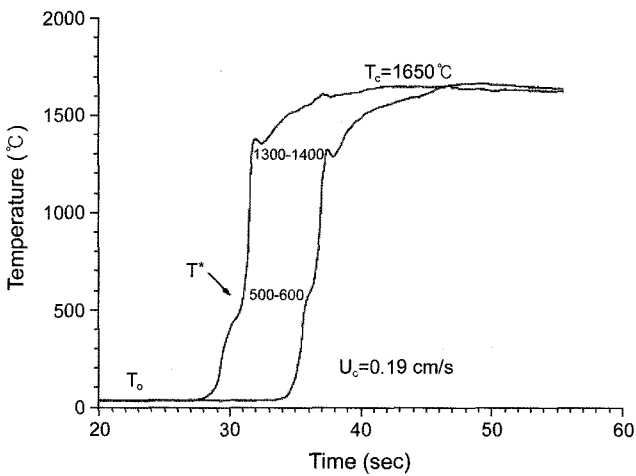


Fig. 3. Typical temperature profiles recorded in the combustion wave of the  $WO_3 + 2.5Mg + 2C + 2NaCl$  mixture.

에서 반응시켰을 때의 연소온도와 연소속도를 나타낸 그림이다. 여기서  $T_0$ 는 상온을 나타내고,  $T^*$ 는 반응이 시작되는 온도이며,  $t$ 는 시간이다. 이 그림에서 두 개의 열전대가 비슷한 값을 나타냈고 변곡점을 가지는 두 개의 영역( $500\sim 600^\circ C$ ,  $1300\sim 1400^\circ C$ )을 볼 수 있었다. 첫 번째 영역에서 반응이 시작됨을 알 수 있었고 두 번째 영역에서는 염화나트륨이 용융됨을 알 수 있었다. 반응도중 낮은 연소온도( $T_c = 1650$ )와 반응기 내부의 인공적인 높은 압력(25 atm)으로 인해 압력의 증가는 관찰할 수 없었다.

$WO_3 + 2.5Mg + 2C + 2NaCl$  조성에서 형성된 생산물을 나타낸 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 후 XRD를 통해 WC,  $W_2C$ , MgO와 NaCl이 생성됨을 알 수 있었고, 황산으로 침출 후 WC와  $W_2C$ 만이 남아 있음을 확인할 수 있었다.

연소반응 후 생성되는  $W_2C$ 의 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는  $WO_3 + 2.5Mg + 2C + 2NaCl$  조성에서 탄산나트륨의 첨가가 산화텅스텐이 탄산나트륨에 부분적으로 녹

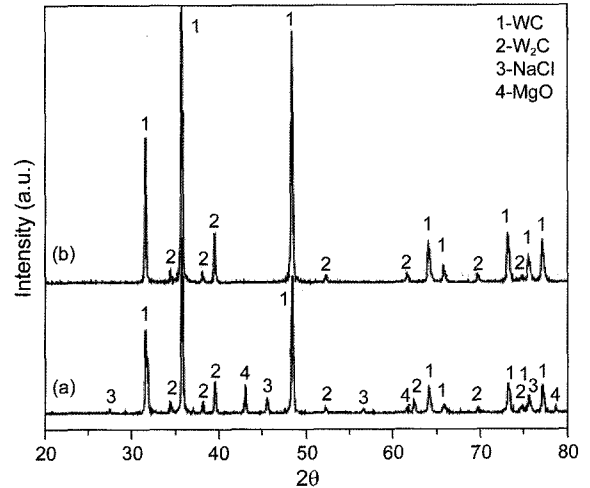


Fig. 4. XRD patterns of the combustion products obtained from  $WO_3 + 2.5Mg + 2C + 2NaCl$  mixture; (a) after combustion and (b) after leaching.

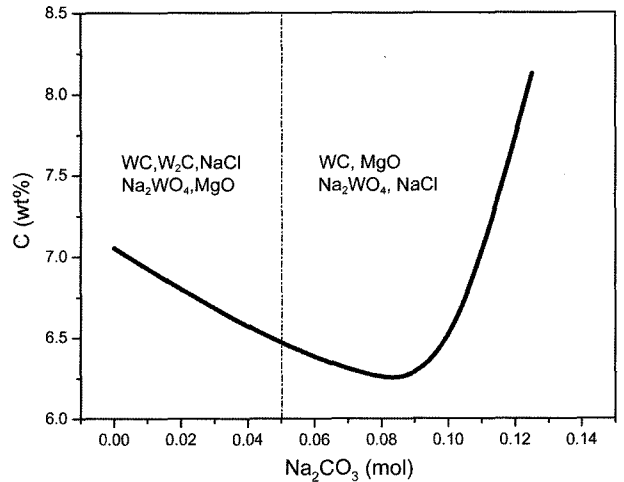


Fig. 5. The change of the combustion parameters vs.  $Na_2CO_3$  concentration.

아들어 확산을 더욱 활성화시킨다는 가정 하에 소량의 탄산나트륨( $Na_2CO_3$ )을 첨가하여 그 영향을 알아보았다. Fig. 5에 탄산나트륨의 몰비율(m)에 따른 free carbon을 양( $C_{free}$ )을 나타내었다. 탄산나트륨의 양이 증가 할수록 free carbon 양이 처음엔 감소하나 최저점인 0.17 wt%( $m = 0.09$ )부터 다시 증가함을 알 수 있었다.

적은 양의 탄산나트륨에도 탄화텅스텐 제조과정에서 긍정적인 영향을 미친다는 것을 XRD 분석결과로부터 알 수 있었는데, 그 예로  $m = 0.075$ 일 때의 연소생성물의 X-ray pick를 Fig. 6에 나타내었다. (a)는 연소반응 후의 반응물들의 상들(WC,  $W_2C$ , NaCl, MgO)이며 (b)는 연소반응 후의 반응물들을 수세한 후의 상들로서 WC와  $W_2C$ 만 남아있음을 알 수 있다. 여기서 (b)의 결과로 보아 단일 상의 탄화텅스텐에 생성되었음을 알 수 있다. 여러 번의

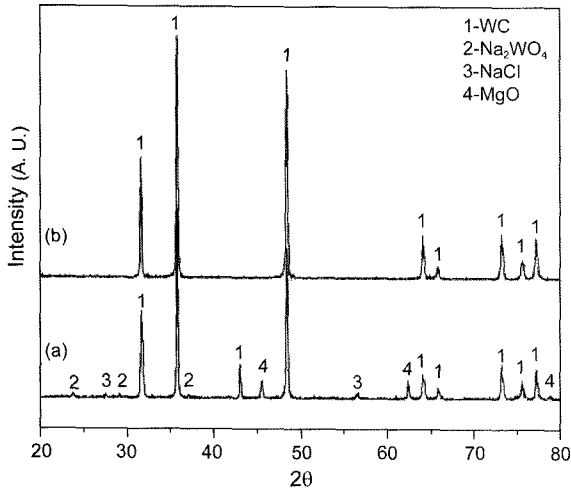
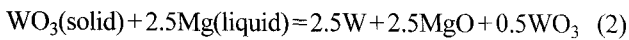


Fig. 6. XRD patterns of combustion products obtained from the  $WO_3 + 2.5Mg + 2C + 2NaCl + 0.075Na_2CO_3$ .

실험결과 단일상이 형성되는 영역은  $m \geq 0.05$ 에서 형성되었다.

$WO_3$ -Mg-NaCl- $Na_2CO_3$ -C의 탄화텅스텐 형성 메커니즘이 완벽하게 파악하지 못했지만 위의 실험적 결과들로 미루어 다음과 같이 예상하였다.

먼저 반응식(2)에서 보는바와 같이  $650^\circ C$ 에서 산화텅스텐과 액체상태의 마그네슘이 상호작용으로 반응을 시작한다.



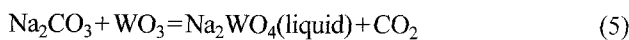
반응식(2)에서는 연소온도의 급격한 상승과 텅스텐의 탄화과정의 원인이 되는 상당한 열을 발생시키는 발열반응 ( $\Delta H = -226 \text{ kcal/mol}$ )이 일어난다. 보다 높은 온도에서는  $WO_3(\text{liquid}) + Mg(\text{liquid})$ 이나  $WO_3(\text{liquid}) + Mg(\text{gas})$  상태로 산화텅스텐의 환원반응도 가능하다.

이렇게 생성된 반응열은 다음과 같은 반응식을 이끌게 된다.



반응식(3)에 따르면 탄화텅스텐의 형성은 텅스텐의 녹는점( $3410^\circ C$ )보다 작은  $1000 \sim 1200^\circ C$ 에서 일어나기 때문에 고체 확산을 통해 이루어진다. 따라서 입자 크기는 확산 정도에 반비례하므로 환원된 텅스텐과 탄소의 반응이 느려지게 되며 연소반응 동안 반응이 완료되기 어렵다. 이것은 XRD분석 결과 나타난  $W_2C$ 로 쉽게 확인 할 수 있었다.

$900 \sim 950^\circ C$ 에서는 다음과 같은 염화물들의 반응이 일어난다.<sup>13)</sup>



위 반응들 중 반응식(4)에서 용융된 염화나트륨은 희석제

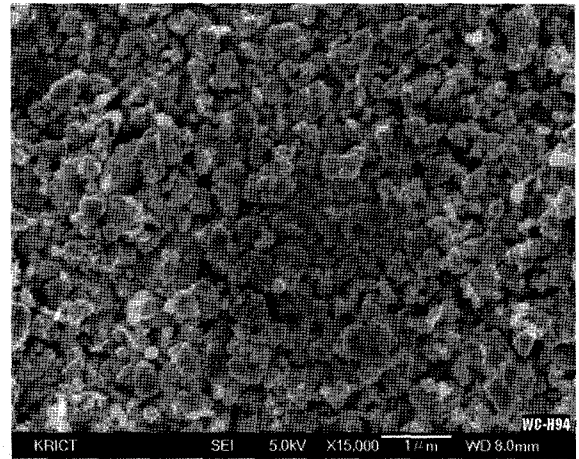


Fig. 7. SEM microstructure of WC powder obtained after leaching.

역할을 함과 동시에 입자성장을 제어한다고 알려져 있다.<sup>14)</sup> 그러므로 염화나트륨이 연소온도를 감소시키면서도 탄화텅스텐이 대부분 단일상으로 형성된 것으로 미루어보아 이 반응계에서도 확산반응을 촉진시키며 텅스텐의 입자성장에 상당한 영향을 미치는 것으로 생각되어진다.

반응에서 소량 첨가된 탄산나트륨( $Na_2CO_3$ )의 역할은 확실히 밝혀지진 않았지만 두 가지로 추측할 수 있겠다. 첫 번째로 탄산나트륨이 산화텅스텐과 반응하여  $Na_2WO_4$ 을 형성하는 것이다. 앞에서 언급했듯이  $Na_2WO_4$ 은 낮은 녹는점( $780^\circ C$ )을 가진다. Fig. 6에서  $Na_2WO_4$ 의 형성이 확인되었고 용융된  $Na_2WO_4$ 은 단일상의 탄화텅스텐 형성을 촉진시키므로 반응을 완성하는 것으로 생각된다. 두 번째는 반응식(5)에서 나온 일산화탄소와 이산화탄소의 형성이다. 일산화탄소와 이산화탄소는 기체 상태로 존재하기 때문에 환원된 텅스텐과 접촉하기 쉽고 반응 시 열이 충분하면 탄소와 산소로 분해되어 텅스텐과의 반응이 쉽기 때문이다.

$WO_3$ -Mg-NaCl- $Na_2CO_3$ -C계에서 제조된 탄화텅스텐 분말의 미세구조가 Fig. 7에 나타내어졌다. 형성된 단일상의 입자크기는  $0.2 \sim 3 \mu m$ 였다.

#### 4. 결 론

탄소의 첨가량이 증가할수록 미반응물의 양이 감소하였으나 과량의 탄소때문에 free carbon이 생성되었다. 이 반응계에서 탄산나트륨은 반응을 활성화시켰고  $Na_2WO_4$ 로 변하여 입자크기 제어에 부분적인 역할을 하였다. 또한 염화나트륨은 연소온도와 연소속도를 낮추는 역할을 하였다.

알칼리염을 이용해서 자전연소합성법으로 제조된 탄화텅스텐 분말은 단일상을 가지며 분말의 크기는  $0.2 \sim 3 \mu m$ 였다.

## REFERENCES

1. K. Y. Eun and J. K. Park, "Current Movement and Preparation Technics of Hard Metal," *Sci. and Tech. of Ceram. Mater.*, **8** [2] 131-40 (1993).
2. P. Schwarzkopf and R. Kieffer, "Refractory Hard Metals-Borides, Carbides, Nitrides, and Silicides," vol. 289, The MacMillan Company, New York, 1953.
3. G. D. Rieck, "Tungsten and Its Compounds," Pergamon Press, Oxford, 1967.
4. Y. H. Park and T. J. Lee, Korean Patent, 0359643.
5. G. C. Hadjipanyayis and R. W. Siegel, "Nanophase Materials: Synthesis, Properties, and Applications," Kluwer, Nordrecht, Netherlands, 1994.
6. Z. A. Munir, "The Effect of External Electric Fields on the Nature and Properties of Materials Synthesized by Self-Propagating Combustion," *Mater. Sci. and Eng. A*, **287** [2] 125-37 (2000).
7. J. F. Crider, "SHS a Soviet Method for Producing Ceramic Material," *Ceram. Eng. Sci. proc.*, **3** [51] 99-106 (1982).
8. A. P. Hardit and P. V. Phung, "Combustion and Sythesis," *Combustion and Flame*, **2** 77-85 (1973).
9. T. S. Dyer, Z. A. Munir, and V. Ruth, "The Combustion Synthesis of Multilayer NiAl Systems," *Scripta Metallurgica et Materialia*, **30** [10] 1281-86 (1994).
10. O. R. Bergmann and J. Barrington, "Effect of Shock Waves on Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** 502-11 (1966).
11. H. -C. Kim, I. -J. Shon, J. -K. Yoon, S. -K. Lee, and Z. A. Munir, "One Step Synthesis and Densification of Ultra-Fine WC by High-Frepuency Induction Combustion," *International J. of Refractory Metals and Hard Mater.*, **24** [3] 202-9 (2006).
12. S. K. Mishra, S. Das, and L. C. Pathak, "Defect Structures in Zirconium Diboride Powder Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Mater. Sci. and Eng. A*, **364** [1-2] 249-55 (2004).
13. R. C. Weast, "Hand Book of Chemistry and Physics," Chemical Rubber Publishing Company, 68th edition., (1987-1988).
14. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nano Sized Titanium Carbide Powder," *J. Mater. Res.*, **17** 11-17 (2002).