

펄스통전가열에 의한 텅스텐 탄화물의 제조

홍 성 현* · 김 현 진

한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술연구그룹

(2009년 12월 1일 접수, 2009년 12월 24일 채택)

Fabrication of tungsten carbide by pulsed electric current heating

Seong-Hyeon Hong* and Hyun-Jin Kim

*Group of Powder Technology Research, Korea Institute of Materials Science,
Korea Institute of Machinery and Materials, 531 Changwondaero, Changwon,
Gyeongnam 641-831, Korea*

(Received 1 December 2009, accepted 24 December 2009)

Abstract

Tungsten carbide powder was fabricated with carbothermal reaction by pulsed electric current flowing in compact of tungsten oxide and carbon. The mixed powder of tungsten oxide and carbon was ball-milled into ultrafine powders. The mixed powder of tungsten oxide and carbon was put into carbon mold and heat-treated at 1050~1200°C by pulsed electric current flowing. The formation of tungsten carbide powder could be achieved by heat treatment at 1200°C for 10 minutes.

Key words : Tungsten carbide, Tungsten oxide, Carbothermal reaction, Pulsed electric current, Powder

1. 서 론

텅스텐계 탄화물은 텅스텐과 탄소가 결합되어 WC
이나 W_2C 와 같은 화합물의 형태로 구성되며 절삭공
구, 내마모성이 요구되는 공구나 금형의 소결용 원료,
내마모성이 요구되는 부위에 용사하기 위한 원료로
사용되고 있다(Lee, 1987).

텅스텐계 탄화물의 제조 공정은 텅스텐 산화물을
수소분위기에서 환원이 가능한 온도에서 수 시간 동
안 환원 열처리하여 텅스텐분말을 얻고 여기에 탄소
를 첨가하여 침탄이 가능한 온도에서 수 시간 동안
침탄 처리를 하는 방법이 주로 이용되고 있다. 한편,
탄소와 혼합된 텅스텐 산화물 분말을 튜브 내에 장
입하고 노내 분위기를 유동성 아르곤과 같은 불활성
분위기 중에서 수 시간 동안 열처리하여 환원과 동시
에 침탄 처리하여 텅스텐 탄화물을 얻는 방법이 알
려져 있다(Chen, 1984). 또한, 탄소와 혼합된 텅스텐

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)55-280-3584, E-mail : shhong@kims.re.kr

산화물 분말을 진공로 내에 장입하고 진공 펌프를 작동하여 수 시간 동안 열처리하여 텅스텐 탄화물을 얻는 방법도 알려져 있다(Cheny, 1984).

그러나 이러한 방법들은 열처리 온도까지 승온하는데 분당 7°C 이하의 느린 승온 속도로 가열하므로 상당한 시간이 소요되고 열처리 온도에서도 수 시간 동안 유지해야 하는 단점이 있다. 한편, WC 분말을 흑연 다이에 장입한 후 펄스 전류를 흘리면서 소결하는 방법은 일반적으로 방전플라즈마 소결, 펄스 통전 소결, 플라즈마활성소결법이라는 이름으로 알려져 있다(Cha et al., 2003; Cha and Hong, 2003; Jia et al., 2005; Bai et al., 2006; Cao et al., 2008; Jia et al., 2008; Liu et al., 2008). 이러한 방법은 주로 분말을 소결하여 치밀한 소결체를 얻는데 주로 이용되어 왔다. 상기 논문들은 코발트 결합상이 없는 WC 소결체 및 WC-Co계 소결체를 제조하는 연구로 WC 분말 합성에 대한 연구는 진행된 바가 없다.

본 연구에서는 이러한 장비를 이용하여 소결체가 아닌 WC 원료 분말을 제조하고자 시도하였다. 텅스텐 산화물을 초기 원료로 사용하여 직접 텅스텐계 탄화물 분말을 단시간에 제조하여 공정 단계 및 공정 시간을 단축시키는 연구를 수행하였다. 즉, 텅스텐 산화물과 탄소를 불밀링하여 균일하게 혼합된 분말을 몰드에 장입하고 전류를 통전시켜 carbothermal법으로 텅스텐계 탄화물 분말을 제조하는 것에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

텅스텐산화물은 탄소와 반응하여 환원과 동시에 침탄 반응이 발생할 수 있다(Brown and Venables, 1996). $WO_3 + 4C \rightarrow WC + 3CO$ 와 같은 반응에 의하여 일어난다고 가정하고 반응에 필요한 WO_3 및 C의 양을 계산하여 텅스텐 산화물(D사, 22 μm) 82.85 중량%, 탄소(C사, 20~25 nm) 17.15 중량%가 되도록 초기 원료를 정량하였다. 내용적 307 cc인 스테인레스 용기 내에 초경볼 1261 g, 원료 분말 70 g, 헥산 100 cc를 장입한 후 120 rpm의 회전 속도로 24시간 불밀링 한 후 건조하였다.

불밀링된 분말 10.9018 mg을 아르곤 분위기하에서 10°C/분의 승온 속도로 1200°C까지 가열하면서 TGA-

DTA(TA Instruments, SDT2960)분석을 실시하였다. 이러한 실험 결과를 토대로, 그림 1과 같은 밀링된 혼합분말을 내경 20 mm인 흑연 몰드 속에 장입하고 흑연 펀치들을 장입한 후 진공 펌핑을 계속하면서 pulsed current를 가하면서 통전 열처리를 실시하였다. 펄스 통전은 프로그램에 의하여 전압 범위(0~3.5 V), 전류 범위(0~1200 A)내에서 조절하면서 실시하였으며, 분당 25°C의 승온 속도로 1050°C 및 1200°C까지 가열하여 10분간 유지한 후 냉각하였다. 가열시 노내의 압력을 압력 게이지로 측정하였고 수축량을 dilatometer로 측정하였다.

불밀링된 원료 분말과 통전 열처리되어 환원/침탄된 분말에 대하여 X-선 회절 분석기(Cu K α , Rigaku Co., D/MAX-2200)로 상변화를 관찰하였으며 가속전압 40 KV하에서 Cu 타겟을 이용하였다. 전계방출 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Philips Co., X130 SFEG) 및 주사전자현미경으로 분말의 미세조직 변화를 관찰하였다. 환원/침탄된 분말의 탄소분석은 탄소분석기를 이용하였으며 장비의 보정 시편으로 철강계 재료(Fe-3.28%C)를 사용하여 수회 보정한 후 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 텅스텐 산화물과 탄소의 혼합 원료를 12시간 및 24시간 동안 불밀링한 후 입도 분석 결과로, 평균 입도가 각각 200 nm, 177 nm 이었으며 매우 미세한 입자들로 구성되어 있었다. 텅스텐 산화물은 주로

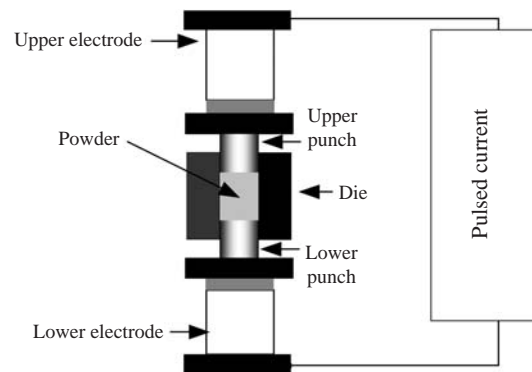


Figure 1. Schematic diagram of pulsed current reaction apparatus.

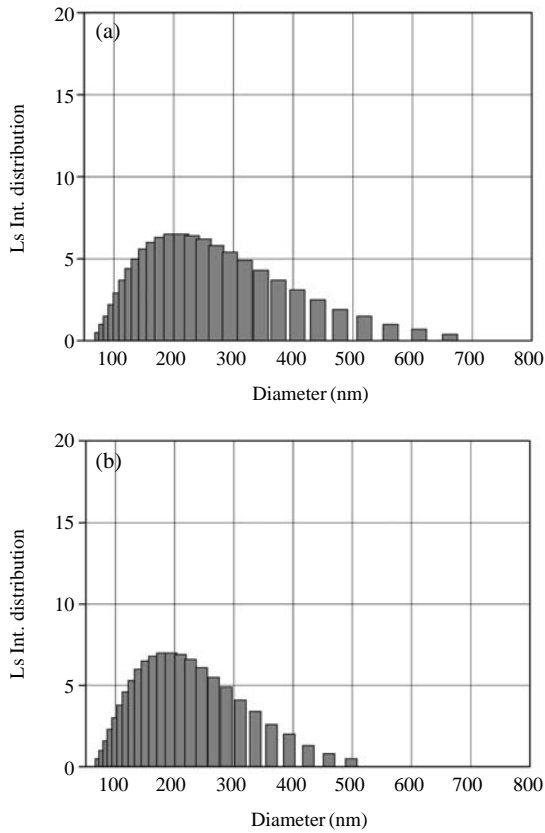


Figure 2. Size distributions of mixed powders of WO_3 and carbon ball milled for (a) 12 h and (b) 24 h, respectively.

APT (Ammonium paratungstate)등으로 하소하여 제조 하는데 평균 크기 약 $18\mu m$ 의 구형 형상을 갖는다 (Hong *et al.*, 2005). 이러한 분말은 침전법으로 침전에 의하여 미세한 초미립 입자들이 석출되며 입자들이 합체되어 약 $22\mu m$ 의 구형 형상을 갖는다. 따라서 볼 밀링에 의하여 수십 μm 의 구형 분말들은 석출된 초미립 입자들 사이의 결합력이 약하므로 쉽게 분쇄 되어 그림 3과 같이 매우 미세한 초미립 분말로 분쇄됨을 알 수 있다. 첨가된 탄소의 크기도 평균 입자 크기가 약 22 nm 로 매우 미세하므로 볼밀링에 의하여 초미립 텅스텐 산화물 입자들과 나노 탄소분말들이 접촉이 용이하고 열처리시 탄소가 확산하여 들어가 거리도 매우 작으므로 환원과 침탄반응이 용이한 미세조직으로 판단된다.

그림 4는 볼밀링된 분말의 X선 회절 실험 결과로

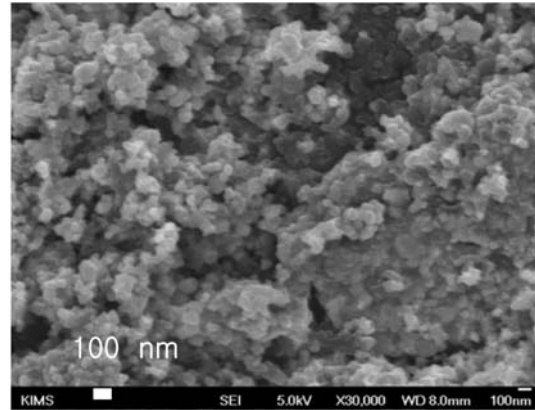


Figure 3. FE-SEM micrograph of mixed powder of WO_3 and carbon ball milled for 24 h.

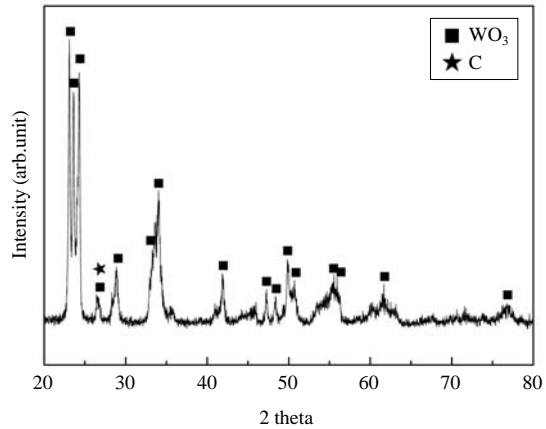


Figure 4. XRD pattern of mixed powder of WO_3 and carbon ball milled for 24 h.

WO_3 상이 주로 관찰되었으며 첨가된 탄소의 intensity가 낮은 것은 탄소가 비정질 구조를 보유하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 5는 텅스텐 산화물과 탄소분말의 혼합/볼밀링된 분말을 고순도 Ar중 분당 $10^\circ C$ 의 승온 속도로 $1200^\circ C$ 까지 가열하면서 TGA-DTA 실험을 수행한 결과이다. 상온에서 약 $700^\circ C$ 까지는 텅스텐 산화물의 탄소에 의한 환원이 발생하지 않아 무게 감소가 미미하였다. 약 $700^\circ C$ 에 약 $950^\circ C$ 까지 무게 감소가 커지며 $980^\circ C$ 에서 매우 급격한 무게 감소가 발생하였다. 이는 이러한 온도 구역에서 가열시 텅스텐 산화물이 탄소에 의하여 환원되어 일산화탄소나

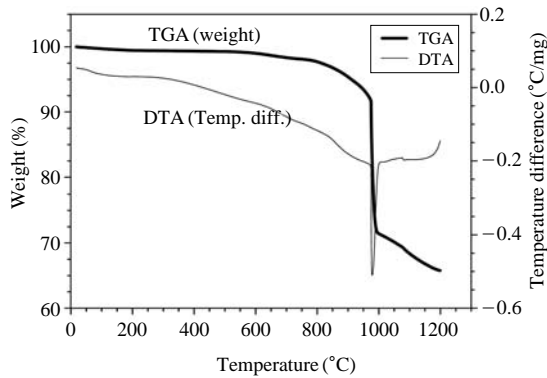


Figure 5. DTA-TGA curve for mixed powder of WO_3 and carbon during heating under Ar atmosphere.

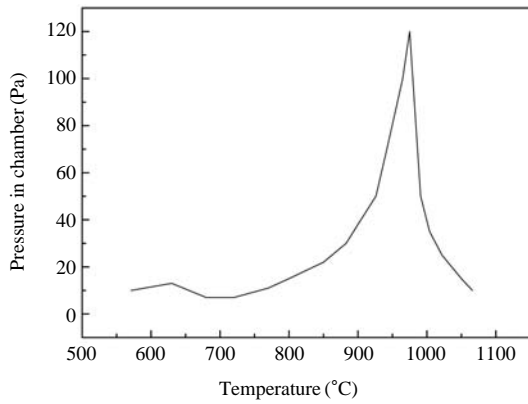


Figure 6. Variation of pressure in reaction chamber during pulsed current heating of mixed tungsten oxide and carbon under vacuum.

이산화탄소를 발생하여 무게가 감소되는 것으로 판단된다. 강한 흡열 피크를 볼 수 있는데 텅스텐 산화물이 탄소에 의하여 발생하는 반응열에 의한 것으로 판단된다. 980°C에서 1200°C까지 가열시 지속적인 무게 감소가 발생하는 것은 텅스텐 산화물이 탄소에 의하여 환원이 계속적으로 발생하는 것으로 판단된다. 본 실험 반응은 $WO_3 + 2.5C \rightarrow WC + 1.5 CO_2$ 또는 $WO_3 + 4C \rightarrow WC + 3CO$ 에 의하여 일어날 수 있다. 일반적으로 금속 산화물의 탄소에 의한 환원/침탄 반응에서 CO_2 및 CO 의 형태로 가스가 방출되므로(Hong *et al.*, 2005) 상기 반응이 혼재될 것으로 예상된다.

이러한 결과를 토대로 통진 열처리시 도달온도를 충분한 무게 감량이 발생하는 1050°C 및 1200°C로

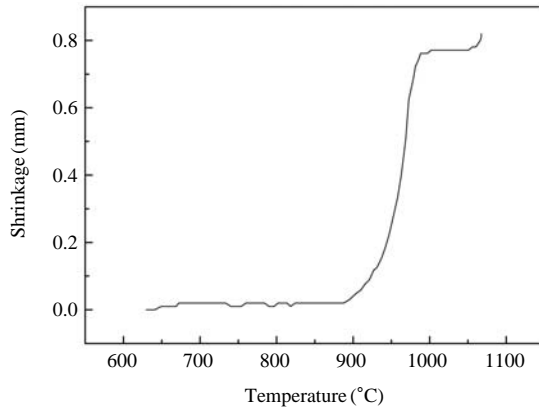


Figure 7. Shrinkage behaviour of mixed tungsten oxide and carbon compact during pulsed current heating under vacuum.

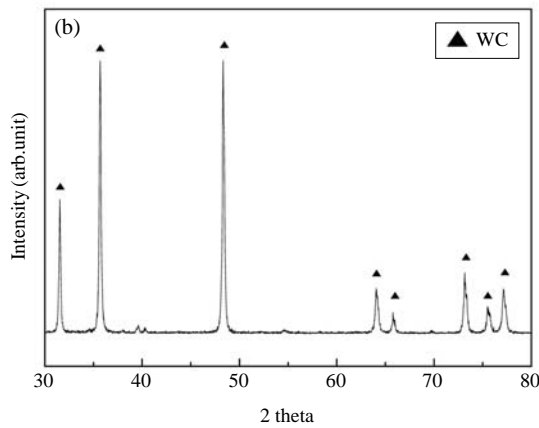
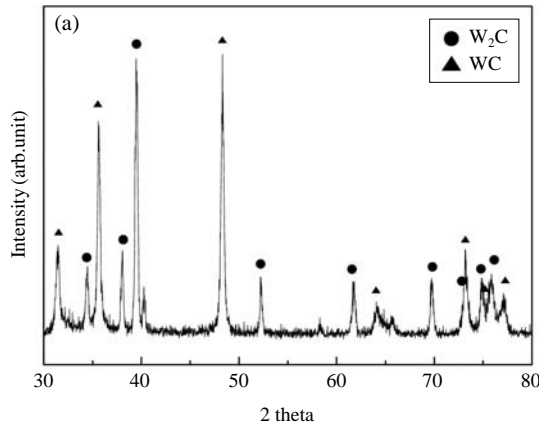


Figure 8. XRD patterns of reacted powders. (a) pulsed current heating at 1050°C for 10 minutes, (b) pulsed current heating at 1200°C for 10 minutes.

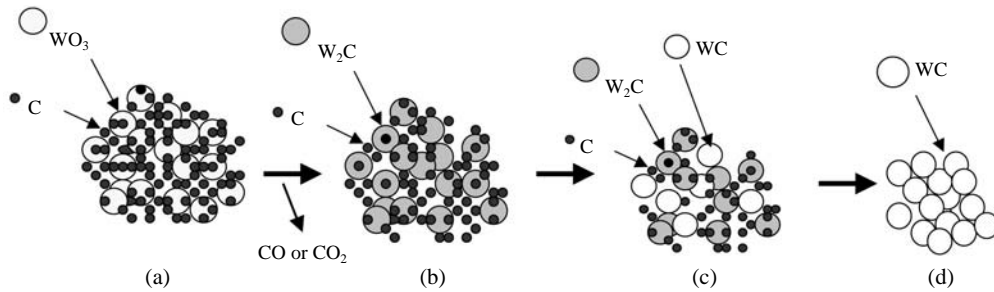


Figure 9. Schematic diagrams of reaction process. (a) ball milled powder of WO_3 and carbon, (b) formation of W_2C by reduction and carburization of WO_3 powder by carbon under pulsed current heating up to $1050^\circ C$, (c) formation of WC by carburization of W_2C powder by carbon under pulsed current heating above $1050^\circ C$, (d) full formation of WC by carburization of remained W_2C powder by carbon under pulsed current heating at $1200^\circ C$.

정하였다. 흑연 다이 속에 분말을 충전한 후 챔버에 장입하고 챔버내를 진공 펌프로 계속 배기하면서 $1050^\circ C$ 까지 가열하면서 챔버내의 압력 변화는 그림 6과 같다. 챔버 내부를 진공 펌핑을 계속하면서 승온하므로 텅스텐 산화물과 탄소분말이 반응하여 순간적으로 가스가 많은 양이 발생하면 챔버내의 압력이 순간적으로 증가하게 될 것으로 예상할 수 있다. 즉, 반응이 발생하기 전 초기 챔버 내부 압력이 10Pa이었으므로 이러한 압력(진공도)은 가스가 발생하지 않는 기준점이 될 수 있으며 이보다 압력이 증가하면 가스가 발생이 급격히 되는 것으로 판단할 수 있다. 즉, 약 $800^\circ C$ 이상에서 압력이 증가하기 시작하여 약 $975^\circ C$ 에서 120Pa의 최고 압력을 나타내어 이러한 온도에서 가장 활발히 반응이 일어남을 알 수 있다. 온도를 $1022^\circ C$ 근처에서는 초기 압력보다 높으므로 계속적인 반응이 발생함을 알 수 있다. $1050 \sim 1066^\circ C$ 근처에 도달되면 초기 압력을 유지함을 알 수 있어 가스 발생 반응이 거의 종결되었음을 알 수 있다.

그림 7은 흑연 다이 속에 분말 성형체를 $1050^\circ C$ 까지 가열하면서 발생하는 수축량을 나타낸다. 약 $900^\circ C$ 이하에서는 성형체의 수축량이 적고 $900^\circ C$ 이후부터는 산화물의 탄소에 의한 환원반응이 활발히 발생하여 성형체가 급속히 수축됨을 알 수 있다.

$1050^\circ C$, $1200^\circ C$ 에서 10분 동안 pulsed current를 통전한 후 분말의 XRD 결과는 그림 8과 같다. $1050^\circ C$ 에서 pulsed current를 통전한 후 텅스텐 산화물 상은 없어지고 W_2C , WC 가 형성되었다. $1200^\circ C$ 에서 10분 동안 pulsed current를 통전한 후 W_2C 상이 완전 침탄되어 WC 상이 형성되었다.

즉, 장입된 WO_3 분말은 탄소에 의하여 환원되면서 동시에 침탄이 발생하여 우선 W_2C 상이 형성되고 탄소와 계속 반응하여 최종적으로 WC 상이 형성됨을 알 수 있다. Pulsed current에 의하여 발생하는 주열과 방전플라즈마가 분말사이에 발생하여 단시간에 WC 상이 형성된 것으로 판단된다. 한편, 반응되어 형성된 분말의 탄소량은 10.38 wt%으로 화학량론적 탄소량이 6.13 wt%이므로 일부 과잉의 탄소가 존재하는 것으로 판단된다.

위와 같은 실험 결과를 토대로 본 반응에 의하여 생성되는 분말 합성 기구를 도식적으로 제시하면 그림 9와 같이 정리될 수 있다. 불밀링된 상태에서는 수백 nm의 WO_3 분말과 수십 nm의 C분말이 균일하게 혼합되어 서로 접촉된 상태가 된다. 흑연 다이에 이러한 분말을 장입한 후 작은 압력으로 가압으로 하면 분말들의 접촉 면적이 증가하고 전류가 통전되기 용이해진다. 펄스 전류가 통전되면 가열이 되면 WO_3 분말과 접촉된 C사이 반응에 의하여 W_2C 입자 등이 우선 생기고 W_2C 입자와 인접한 탄소입자와의 반응이 계속되면 WC 입자 변화하여 W_2C 와 WC 입자, 미반응 C입자가 혼재된 상태로 있게 된다. 추가적으로 W_2C 입자 등이 미반응 C입자와 반응이 완결되면 WC 입자들만이 존재하게 된다.

4. 결 론

텅스텐 산화물과 탄소를 불링한 후 펄스 통전반응으로 열탄소 반응법에 의하여 텅스텐 탄화물 분말을

제조하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

불밀링된 텅스텐 산화물과 탄소의 혼합분말은 수백 nm의 크기를 가지고 있으며 열분해 반응시 약 980°C에서 환원/침탄 반응에 의하여 매우 급격한 무게 감소가 발생하였으며 980°C에서 1200°C까지 가열시 계속적인 무게 감소가 발생하였다. 이러한 분말을 펄스 통전하여 1050°C에서 10분간 유지한 경우, W₂C와 WC가 혼재된 분말이 얻어졌으며 1200°C에서 10분간 통전시 WC분말이 생성되었다. 텅스텐 산화물과 탄소분말 혼합물에 통전을 가하여 기존의 방법보다 단시간내에 WC분말을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 기본연구사업 “창의형 과제”의 일환으로 연구가 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Bai, S.Q., Chen, L.D., and Huang, B. (2006). Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 54, 441-445.
- Brown, M.E., and Venables, D.S. (1996). Reduction of tungsten oxides with hydrogen and with hydrogen and carbon, *Thermochimica Acta*, 285, 361-382.
- Cao, R.J., Jia, C.C., Lin, C.G., and Sun, L. (2008). Effects of Cr₃C₂ additions on the densification, grain growth and properties of ultrafine WC-11Co composites by spark plasma sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26, 357-361.
- Cha, S.I., and Hong, S.H. (2003). Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process, *Materials Science and Engineering*, 356, 381-389.
- Cha, S.I., Hong, S.H., and Kim, B.K. (2003). Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders, *Materials Science and Engineering*, 351, 31-38.
- Chen, R.F. (1984). *Metals handbook*, 9th Ed., Ohio, ASM, pp. 152-159.
- Hong, S.H., Kim, B.K., and Kwon, D.H. (2005). Synthesis of Ultrafine TaC-5wt.%Co Composite Powders by the Spray-Carbothermal Process, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 1-5.
- Hong, S.H., Kim, B.K., and Munir, Z.A. (2005). Synthesis and consolidation of nanostructured W-10~40 wt.% Cu powders, *Materials Science and Engineering A*, 405, 325-332.
- Jia, C.C., Jia, X., Lin, C.G., Sun, L., and Xian, M. (2008). Change in relative density of WC-Co cemented carbides in spark plasma sintering process, *Rare Metals*, 27, 74-77.
- Jia, C.C., Mei, X.Z., Qu, X.H., Tang, H., and Yin, F.Z. (2005). Spark plasma sintering on nanometer scale WC-Co powder, *Materials Letters*, 59, 19-20.
- Lee Y.J. (1987) Powder Metallurgy Technology, Seoul, Korean Institute of Metals and Materials, pp. 241-305.
- Liu, X.M., Song, X.Y., Zhang, J.X., and Zhao, S.X. (2008). Temperature distribution and neck formation of WC-Co combined particles during spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering*, 488, 1-7.