

가스반응에 의한 초미립 WC-10wt.%Co 분말제조
(Production of Nanophase WC-10wt.%Co Powders by Gas Reaction)

경상대학교 김한수* 허보영
한국기계연구원 김병기 하국현

1. 서론

기계적인 방법에 의해 초경합금 분말을 제조할 경우 분쇄, 혼합 공정에서 아무리 강하게 분쇄하여도 0.1 μ m 이하의 입도까지 분쇄하는 것이 거의 불가능하기 때문에 고성능의 분말을 제조하기 위해서는 시초분말 자체가 미세하게 제조되어야 하고, 낮은 온도에서 공정이 이루어져야 하며, 또한 합금분말에 유해한 불순물을 함유하고 있으면 원하는 강도를 얻을 수가 없으므로 고순도로 제조되어야 한다. 이러한 관점에서 새로운 화학적인 제조법에 의하여 초미립 WC 입자와 Co가 균일하게 분산된 고순도의 WC/Co 초경합금 분말을 제조할 수 있게 되었다. 이 방법에 의한 초미립 WC-Co 분말 제조는 크게 Spray Dryer를 이용한 precursor 분말 제조와 가스반응을 이용한 환원, 침탄, 탈탄 공정에 의한 최종 WC-Co 분말 제조로 나누어진다. 본 연구에서는 N_2/H_2 가스에 의한 환원반응과 CO/ H_2 및 CO/ CO_2 가스에 의한 침탄, 탈탄반응 실험을 통해서 초미립 WC-Co 분말을 제조하기 위한 공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

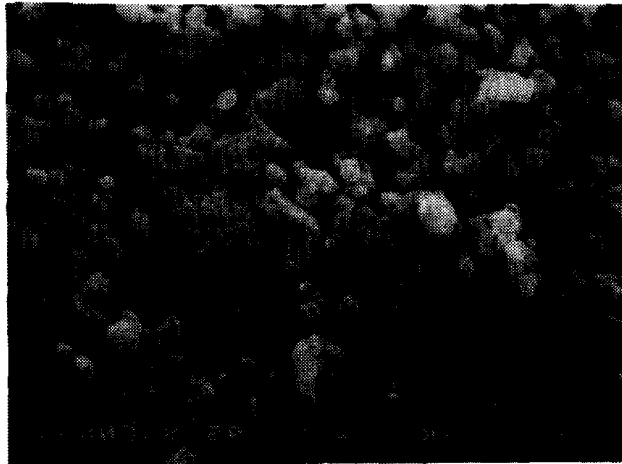
수용성 염인 AMT [Ammonium metatungstate : $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})_4H_2O$]와 Cobalt Nitrate [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 수용액을 Spray Dryer를 사용해서 시초분말을 제조하였다. 이 때에 용액의 농도에 따른 시초분말의 입도변화를 알아보기 위해서 농도를 각각 2g/cc와 1g/cc로 변화시켰으며, 용액의 공급속도도 20ml/min., 40ml/min.의 두 종류에서 실험을 하였다. 시초분말은 $N_2/H_2(1:3)$ 의 환원성분위기에서 온도를 500, 600, 700, 800°C로 변화시키면서 1시간 동안 환원을 하였다. 이렇게 환원된 W-Co 분말을 Pure CO, CO/ $H_2(8/2, 6/4, 4/6)$ 가스비와 반응온도를 700, 750, 800, 850°C로 변화시키면서 침탄반응을 행하였다. 탈탄 실험은 $a_c = 0.5$ 로 일정하게 유지한 상태에서 CO/ CO_2 의 분압비를 변화시키면서 실험을 하였으며, 이러한 모든 실험은 TGA에서 공정조건을 설정한 후에 Tube furnace에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

AMT- $Co(NO_3)_2$ 의 혼합용액을 분무시킨 시초분말은 모두 구형의 형상을 가졌으며, 분말의 평균크기는 약 40 μ m였다. 시초분말은 N_2/H_2 분위기에서 환원온도 변화에 따라서 precursor \rightarrow CoWO₄ \rightarrow W, Co로 변화됨을 알 수 있었으며, 환원된 분말의 형상은 구형의 형상을 유지하였지만, 분말의 크기는 약 30 μ m으로 30% 정도의 크기감소를 나타내었고, 내부에 많은 기공이 존재함을 알 수 있었다. 이 기공들은 추후 공정 즉 침탄 및 탈탄시에 표면적 증가에 따른 빠른 반응을 일으키는 역할을 하였다. 환원분말을 가스비와 반응온도를 변화시키면서 침탄 실험을 했을 때 800°C에서 순수한 CO 가스 분위기에서는 침탄과 동시에 많은 free carbon이 생성되므로 탈탄에 많은 시간이 요구되었으며, CO/ H_2 가스비율은 6:4와 4:6으로 행하였을 때 W에서 WC가 생성되는데 많은 시간이 필요하였다. 그것은 H_2 의 비율이 증가할수록 즉 CO 가스의 분압이 낮을수록 열역학적으로 $W + CO_{(g)} \rightarrow WC + CO_{2(g)}$ 반응의

Gibbs Free energy (ΔG)값이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한, 800 °C와 850 °C의 침탄온도에서는 각각 25min, 20min의 침탄반응시간이 요구되었지만, 700 °C, 750 °C에서는 상변화를 위한 구동력의 부족으로 각각 100min, 50min의 침탄시간이 요구되었다.

이상의 제조공정의 실험으로 초미립 WC/Co분말을 제조하기 위하여 공정조건은 침탄온도 800 °C, CO/H₂가스비율 8:2에서 행하는 것이 최적조건으로 나타났다. 침탄과 탈탄반응을 거친 순수 WC/Co분말은 WC입자크기 0.06 μ m이었으며, Co에 WC가 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다.



SEM Micrographs of WC-10wt.%Co powder produced by thermochemical process.

4. 결론

- 1) 환원분말의 형상은 시초분말과 동일한 구형이었으며 분말의 크기는 약 30 μ m으로 30%의 크기가 감소되었다.
- 2) 침탄, 탈탄반응에서 가장 최적의 가스 비율은 CO/H₂= 8: 2였으며, WC의 평균입도는 0.06 μ m으로 실용화되고 있는 미립분말의 약 1/10정도의 작은 크기를 갖는 초미립 분말이 생성되었다.