텅스텐염의 액상법을 통한 초미립 WC-Co 분말의 합성

김종훈* · 박용호 · 하국현^a

부산대학교 재료공학부, ^a한국기계연구원 부설 재료연구소

Synthesis of Nano-sized Tungsten Carbide - Cobalt Powder by Liquid Phase Method of Tungstate

Jong Hoon Kim*, Yong Ho Park and Gook Hyun Ha^a

Pusan National University, Geumjeong gu, Pusan, 609-735, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, Changwon, 641-010, Korea

(Received May 3, 2011; Revised June 7, 2011; Accepted June 27, 2011)

Abstract Cemented tungsten carbide has been used in cutting tools and die materials, and is an important industrial material. When the particle size is reduced to ultrafine, the hardness and other mechanical properties are improved remarkably. Ultrafine cemented carbide with high toughness and hardness is now widely used. The objective of this study is synthesis of nanostructured WC-Co powders by liquid phase method of tungstate. The precursor powders were obtained by freeze-drying of aqueous solution of soluble salts, such as ammonium metatungstate, cobalt nitrate. the final compositions were WC-10Co. In the case of liquid phase method, it can be observed synthesis of WC-10Co. The properties of powder produced at various temperature, were estimated from the SEM, BET and C/S analyser.

Keywords: WC-Co cemented carbide, Hardmetal

1. 서 론

초경합금(Hardmetal, cemented carbide)은 주기율표의 제 4A, 5A, 6A족에 속하는 9종의 천이금속(Ti, W, Mo, Zr, Hf, Cr, Ta, V, Nb)로 만든 탄화물 분말들을 Fe, Co, Ni 등의 철족 금속을 결합금속으로 해서 소결, 결합시킨 합금을 총칭하는 말이다. 많은 종류의 초경합금 중에서 WC-Co계 초경합금은 탁월한 기계적 성질 때문에 절삭공구, 내 마모 공구 및 내 충격 공구의 용도로 폭 넓게 사용되고 있다.

WC-Co계 초경합금의 WC 입자의 크기와 WC 입자 사이의 Co의 두께, 즉 평균자유행로(mean free path)는 초경합금의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로서 WC 입자의 크기가 감소할수록 초경합금의 경도, 압축강도, 항절력 뿐만 아니라 내 마모특성이 향상되며, 평균자유행로가 짧아질수록 초경합금의 기

계적 특성이 향상된다. WC와 Co의 균일도에 따라 인성이 좌우되며 WC입자의 미세화와 Co와의 균일도에 따라 기계적 물성을 향상시킬 수 있다[1, 2].

기존의 WC-Co계 초경 제조 방법에서는 환원 및 침탄 공정이 고온에서 장시간에 걸쳐서 이루어지고, WC 입자 크기 조절과 Co 혼합이 거의 기계적 공정에 의하여 이루어지므로, 공정 중 기계적 특성에 영향을 주는 불순물을 함유하지 않는 고순도의 분말 제조와 함께 필요한 WC 입자 크기까지 분쇄하는 것은 상당히 어렵다.

나노 크기 WC 입자를 제조하는 방법에는 크게 기상법과 액상법으로 나눌 수 있다[3]. 기상법에는 기상반응법, 플라즈마법 등이 있고, 액상법에는 침전법, 공침법, 분무건조법, 및 기계 화학적 방법 등이 있다. 특히, 분무건조법을 이용한 열화학적 방법은 다른 방법보다 쉽게 대량으로 나노 크기의 WC 입자를 제조

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3526; E-mail : ghha@kims.re.kr]

할 수 있지만, CO와 CH₄같은 고가의 반응가스를 사용하므로 인하여 제조비용이 많이 들고 설치가 비싸다는 문제점이 있다[4].

또한, 저비용으로 대량의 WC/Co초경 합금을 합성하기 위하여, 액상법을 이용하여, WC-Co전구체를 제조한 후 고상의 C를 사용하여 나노 WC-Co복합 분말을 제조하는 공정이 시도되었다. 이 공정은 공정이 간단하고 비교적 균일한 분말 생성이 가능 하지만 C의 불균일에 따른 문제점이 여전히 존재하고 있다.

본 연구에서는 침탄제인 C의 첨가 방법을 개선하여 안정한 분산성과 균일한 입자를 가진 분말을 제조하고자 하였다. 이를 위하여 C를 불균일한 고체상태의 혼합에서 비교적 균일한 혼합이 가능하도록 액체 상태의 혼합을 시도하였다. 이 공정은 C의 표면 개질을 통한 colloid제조 및 분산화 기술과 이를 이용한 텅스텐 원료와의 혼합 및 환원/침탄 공정으로 이루어진다. 이렇게 고체분말 상태의 C를 콜로이드 상태로 제조하였다.

기존의 carbon black을 이용한 표면 개질 방법으로 colloid화하여 제조하였으며, WC-Co 복합분말을 만들기 위하여 W성분이 함유된 염과 Co-nitrate, carbon을 혼합 반응하여 WC/Co 분말을 제조하였다. 또한 기존의 합성법인 고상법을 사용한 분말의 합성을 통하여 액상법과 비교하였다.

제조된 분말의 입자 size 및 morphology 관찰을 위하여 FE-SEM, 분말 결정을 확인하기 위한 XRD, 열적 특성 평가를 위하여 TGA를 사용하였다. 그리고 제조된 분말의 분산안정성과 분말내의 탄소 함유량을 측정하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 액상법을 이용하여 미세구조 WC-Co 분말을 제조하고, 제조된 WC-Co 분말을 열처리하여 분말합성 과정을 실시하였다. 이러한 전체적인 실험 과정을 그림 1에 나타내었다. 출발 원료는 수용성인 AMT(Ammonium Meta Tungstate)와 물에 용해되지 않는 APT(Ammonium Para Tungstate)와 cobalt nitrate, carbon을 준비하였다. 이중에 carbon은 수용액에서의 분산성이 좋지 못해 균일한 분산을 저해하는 요인이 되기 때문에 분산성을 향상시키고자 하였다[6]. 이를 위하여 C의 표면을 화학 처리하여 분산

Fig. 1. The flow chart of experimental procedure.

성을 향상시켰다.

준비된 원료분말들을 100 ml의 용량의 Jar에 넣고 증류수를 통한 습식 혼합하였다. 유성 볼 밀링 (Planetary ball milling, Fritsch, Germany)을 통하여 혼합하였는데 유성 볼 밀링에서 400 rpm의 회전속도로 4시간동안 AMT와 Co-nitrate, C를 혼합 분산하는 볼밀링을 실시하였다. 이렇게 혼합되고 분산된 용액을 동결 건조 장치(Freeze dryer)에 넣고 건조하여 열을 가하지 않은 W와 Co 및 C성분이 혼합된 전구체 분말을 제조하였다. 액체를 가열하여 기화시키는 것이 아니라 기압을 내려 고체 상태에서 기체 상태로 기화시켜 분말을 건조시켰다. 이렇게 건조된 분말은 건조전의 형태를 유지하며 건조되어 가열하여 건조시킨 상태와 달리 분말에 대한 별도의 과정을 거치지 않고 사용이 가능한 상태가 된다. 또한 분산된 상태에서 급속 동결되어 용액이 분산, 혼합된 상태에서 수분만 기화한 상태가 되므로 분산을 유지한 분말이 제조된다. 제조된 전구체 분말을 기존의 합성과정에 존재하는 환원과 하소 과정을 따로 생각하지 않고 한 공정에 실험하였다[3]. 이때 온도는 900°C에서 최소 1시간에서 6시간까지 시간의 변화를 주어 관찰하였다. 이때 사용한 도가니는 graphite 소재의 도가니로 장입량은 1 g정도를 장입하고 이를 열처리하여 측량하였다. 본 실험에서는 WC-Co의 합성에 C의 영향을 확인하기 위하여 일반적으로 사용하는 carbon black(이하 C.B로 칭함)과 화학 처리하여 생성한

carbon colloid(이하 C.C로 칭함)를 각각 첨가하여 분말을 제조하고 그 특성을 비교하였다.

또한 통상적으로 사용되고 있는 고상법을 이용한 분말을 혼합하여 이를 열처리 함으로써 분말합성을 하고 고상법을 이용한 결과와 액상법을 이용한 결과에 대하여 비교하였다.

C의 분산성을 측정하기 위하여 Zeta Potential(Ozuka Electric, ELS8000)을 측정하였으며, 형상 비교를 위하여 FESEM(Hitachi, S-4900)을 통해 형태를 비교하였다.

또한 Brunauer-Emmett-Teller(BET, micromeritics Co., ASAP 2020)를 측정하여 비표면적에 대해 측정하였으며 제조된 분말은 원소분석기를 통하여 내부에 포함된 C의 양을 측정하였다. 또한 분말의 열처리에 따라 생성된 분말의 상을 분석하기 위하여 XRD(Rigaku Co., D/Max-2200)를 측정하였으며 그 형태를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL Co., JSM-5800)을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학 처리된 Carbon의 특성비교

그림 2는 본 연구에서 사용된 C.B의 형태를 보여준다. C.B의 경우 전반적으로 구에 가까운 형태를 보여준다. 이 표면을 개질 처리하여 기능화하였다. 초산과 증류수의 혼합된 용액에 C를 첨가하여 처리하여 표면을 개질 처리하게 되면 표면에 탄화기의 작

용으로 분산성이 향상되어 안정화된 분말의 제조가 가능한데 이를 그림 2(b)에서 그 형태와 구조를 관찰할 수 있다.

C의 분산을 위해 가장 일반적으로 사용되는(사용된 C는 carbon black을 사용하였으며) 초산을 사용한 C 표면을 개질 처리 하였다. 이렇게 제조된 분말은 처리과정을 거치며 carbon black 표면에 수산기(-OH)가 생기면서 표면 개질을 하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 생성된 수산기(-OH)로 인하여 수용액에서 쉽게 침전되지 않고 응집되지 않는 C이 분산된 콜로이드 상태로 생성된다.

제조된 분말의 분산성을 측정하기 위하여 Zeta potential을 측정하였는데 측정된 값은 -23 mV의 값을 가지며 표면 처리 전 C는 -18mV정도의 값을 가지고 있었다. 여기에서 5 mV정도의 전하량 증가는 외부에 존재하는 탄화기로 인하여 생성된 것으로 미세하지만 C.B의 분산도가 향상되었음을 확인할 수 있다. WC-Co분말의 제조에서 C의 분산도의 향상은 분말 제조시에 중요한 요인으로 작용하게 되는데, C의 균일한 분산은 분말의 반응성을 향상시키고 내부에 존재하는 C의 균일한 분산으로 인하여 국부적 C의 부족이나 과량에서 발생하는 불균질상의 생성을 억제하는 것이 가능하다. 내부에 존재하는 C의 부족이나 과량에서 오는 조직의 발생은 분말의 기계적 물성의 저하를 발생시킬 수 있다. 따라서 균일한 C의 분산으로 반응성의 증대와 함께 균일한 조직의 제어가 가능하게 된다. 분산성을 측정하기 위하여

Fig. 2. FE-SEM photographs of surfaces of carbon; (a) Carbon Black and (b) Carbon Colloid.

Fig. 3. The dispersive stability with increasing the time; (a) Carbon Black and (b) Carbon Colloid.

Turbiscan(Formulation, France)를 이용하여 시간당 분산 안정도를 측정하였다. 분산 안정도를 측정하기 위하여 C를 각각 초음파를 이용하여 증류수에 분산시킨 후 Turbiscan 장비를 이용하여 시간에 따른 침전을 측정하였다. 이는 그림 3에서 보여지는 그래프는 분산된 용액의 높이를 시간에 따라 스캔하고 빛 투과량을 측정하여 분산성을 측정한 것이다. 그림 3(a)에서 순수한 C를 혼합 분산시킨 용액의 경우 높이 40 mm를 보면 10분이 경과한 시점에서 투과된 빛의 양이 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 처음 분산시킨 상태와 비교해 볼 때 침전에 따른 빛의 투과량의 증가를 확인할 수 있다. 점차 시간이 증가함에 따라 빛의 투과량은 증가하는데 초기 상태 이후 점차 침전에 의한 빛의 투과량 증가를 관측할 수 있다. 그에 반해 C.C를 혼합 분산시킨 경우를 관찰하게 되면 분산시킨 후 20분 경과 시점까지 거의 침전이 발생하지 않은 분산 상태를 확인할 수 있다. 충분한 분산은 빛의 투과를 방해해 투과된 빛의 관측이 어렵게 된다. C.C를 혼합 분산시킨 후 30분 경과 시점부터 점차 침전에 의한 빛의 투과율을 관측할 수 있는데, 그림 3으로부터 C의 분산상태를 비교할 수 있었다. C.C이 C.B에 비하여 분산되어 부유하는 시간이 길다는 것을 확인할 수 있었으며 이 결과로부터 C.C가 C.B에 비하여 분산성의 향상을 확인할 수 있다.

3.2. WC-Co 분말의 제조 및 특성 평가

그림 4는 AMT에 C.B와 C.C 분말을 각각 습식 혼합하여 반응 중 무게 변화를 사용하여 TGA를 측정

Fig. 4. TG curve during thermal decomposition with heating rate of 10°C/min in Ar.

한 결과이다. TGA 측정 시에 각각 분당 10°C로 승온하고 Ar분위기에서 가열하여 900°C까지의 질량변화를 관찰하였다. 각 단계의 TG 결과 확인 후에 시료를 이용하여 X선 회절 분석을 실행하였다. 무게감량 후에 발생하는 변곡점 이후를 지정하여 시료를 채취 후 그 시료를 이용하여 X선 회절 분석을 실시하였는데, 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

AMT에 C.B를 혼합하여 열처리 한 경우 크게 3가지 구간의 질량 변화를 관찰할 수 있었다. 250°C 부근의 시료를 채취하여 측정한 결과에서 보듯이 100°C부근에서 발생한 변화는 시료 내에 잔존하던 수분의 증발에 따른 결과임을 알 수 있었다. 그림 5(a)에서 XRD 결과를 보면 동결 건조된 분말의 XRD 결과는 불규칙한데 W-Co 분말의 복합물에는 아직까지 염이 잔존하고 있음을 알 수 있다[5]. 두 번째

Fig. 5. XRD patterns of AMT powders reduced at various temperature; (a) mixed Carbon Black and (b) mixed Carbon Colloid.

구간인 500°C의 급격한 무게 변화는 AMT와 Co-nitrate에 함유되어 있는 NH_4 , NO_3 와 같은 성분들이 활발하게 열분해가 일어나는 것으로 생각되며, 마지막 구간인 900°C까지의 열처리에서 발생하는 질량의 변화는 잔류 염의 하소와 함께 탄소의 탈탄으로 인한 것으로 완전한 WO_3 의 peak를 나타낸다. 완전한 WO_3 의 결과에서 보듯 승온하는 도중 별다른 유지시간을 두지 않아도 시료 내에 존재하는 질화염은 열분해되어 하소되는 것을 의미한다.

그림 4에서 AMT와 C.C를 혼합하여 TGA를 측정한 결과를 보면 3가지 온도구간의 발생을 확인할 수 있다. 열처리 결과에 따른 시료는 XRD측정한 그림 5(b)에서 첫째 구간인 100°C까지의 질량 변화는 역시 수분의 증발에 의한 것으로 보이며, 두 번째인 500°C까지의 구간은 내부에 존재하는 NH_4 , NO_3 등과

같은 염의 분해에 따른 질량의 변화를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 마지막인 900°C는 시료 내에 잔존하는 염의 완전한 하소로 발생하는 것을 알 수 있다. C.B와 C.C를 혼합하여 열처리 한 결과를 비교해 보면 질량의 변화를 나타내는 온도의 구간 차이가 발생함을 알 수 있는데, 이는 C의 표면 처리에 따른 입자의 균일화에 따른 반응성 차이에서 비롯된 것으로 생각된다.

또한 두 가지의 C를 혼합하여 열처리 한 TGA결과에서 사용된 2가지의 C에 따라 다른 결과를 나타내게 되는데 C.B를 혼합한 경우와 C.C를 혼합하여 열처리한 경우 다른 질량 감소폭을 가지게 된다. C.C의 경우 사용된 C.B를 화학 처리하는 과정에서 C.B의 유기물이 분해되어 사라지는 것으로 생각되어지며, C의 표면을 화학처리한 경우 열처리 과정에서

Fig. 6. SEM photographs of surfaces of powders calcined at 900°C; (a) mixed Carbon Black and (b) mixed Carbon Colloid.

Fig. 7. XRD patterns of WO_3 powders reduced at 1000°C ; (a) $\text{WO}_3+\text{C.B}+\text{Co}$ and (b) $\text{WO}_3+\text{C.C}+\text{Co}$.

Fig. 8. XRD patterns of precursor powders reduced at 900°C ; (a) $\text{AMT}+\text{C.C}+\text{Co}$ and (b) $\text{APT}+\text{C.C}+\text{Co}$.

표면의 탄화기는 다시 순수한 C로 환원하여 열처리 과정에서 반응을 하지 않는 것으로 알려져 있다. 그에 따라 C.B를 혼합하여 열처리한 경우와 C.C를 혼합하여 열처리한 경우 10%정도의 무게 감소차이가 나타나게 된다.

그림 6은 이렇게 TGA 측정한 분말을 SEM으로 관찰한 결과를 보여준다. 그림 6에서 보면 AMT에 C.B와 C.C를 각각 900°C 에서 열처리한 결과를 나타내는 것으로 입자의 형상이나 크기를 비교한 결과에 선 별 다른 차이를 발견할 수 없었다.

그림 7은 현재 사용중인 고상법을 이용하여 WC-Co를 합성한 결과를 XRD를 측정하여 본 것이다. WO_3 에 C와 Co를 건식 혼합하여 1000°C 에서 5시간 동안 유지하며 열처리하여 WC-Co를 합성하였다. 그림 7(a)는 일반 C.B를 혼합 후 열처리하여 합성한 것으

로 거의 대부분 W_2C 의 상을 보여주고 있다. 그림 7(b)는 C.C를 혼합 후 합성한 것으로 (a)에 비해 WC의 합성으로 인한 peak를 보여주며 W_2C 와 WC의 복합상을 가지는 것을 볼 수 있다. WO_3 에 C.B를 혼합 열처리한 것에 비하여 WO_3 에 C.C를 혼합 합성한 경우가 분산성 및 반응성이 향상되어 이와 같은 결과가 발생된 것으로 파악된다. 혼합시에 사용된 C의 합성량은 화학양론비를 따져 반응 C의 200%를 혼합하여 반응 시켰다. 최종적으로 열처리된 분말 내부에 존재하는 C함량을 측정한 결과 측정된 C량은 그림 7(a)의 경우 2.60 wt.%이고 그림 7(b)의 경우 5.78 wt.%의 탄소함유량을 가지는 것으로 측정되었다.

그림 8은 AMT와 APT에 C.C와 Co-nitrate를 그림 1과 같은 공정을 이용하여 혼합 건조한 후 900°C 수 소분위기에서 열처리하였다. 전구체 분말은 그림 4에

Fig. 9. BET of Powders reduced at 900°C.

서 확인한 바와 같이 가열 도중에 하소가 일어나고 내부에 존재하는 텅sten은 분해되게 된다. 이렇게 분해가 끝난 텅sten은 내부의 C와 반응하게 되는데, 유지시간에 따라 생성되는 결정은 변화하게 된다. 900°C에서 1시간동안 유지하여 열처리 과정을 거치게 되면 텅sten은 C와 반응이 일어나게 되는데 그림 8에서 보면 W_2C 와 WC의 복합상의 형태를 가지는 것을 발견할 수 있다. 일반적으로 텅sten 염은 $CoWO_4/WO_3 \rightarrow CoWO_4 + WO_2 + W_{18}O_{49} + W \rightarrow WC + Co_6W_6C + Co_3W_3C + Co \rightarrow WC + Co$ 의 반응과정을 거치게 된다. [7, 8] W_2C 는 WC생성 전 단계에서 발생하게 되는데 900°C에서 한 시간 동안 유지한 경우 W_2C 와 WC의 복합상으로 분말의 합성이 진행 중이라는 것을 알 수 있다. 또한 다른 조건인 900°C의 온도에서 2시간, 3시간, 6시간 동안 유지한 경우 생성하는 형태를 그림 8에서 살펴보면 2시간 이상 동안 900°C에서 유지하

여 열처리 과정을 거친 텅sten 염 복합 혼합물은 텅sten과 C와의 반응에 따라 WC의 Peak을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이렇게 생성된 WC화합물의 내부 C함유량을 측정된 결과 AMT의 혼합물을 1시간동안 열처리한 경우 5.10 wt.%의 C함유량을 가지는 것으로 측정되었다. 그리고 WC의 합성이 이루어진 2시간 이상을 유지하여 열처리 하는 경우를 살펴보면 2시간인 경우 11.86 wt.%로 합성이 된 후 내부에 함유된 C는 탈탄이 되어 점차 유지 시간증가에 따른 C의 함량은 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 생성된 분말의 비표면적 측정을 위하여 BET를 측정하였다. 비표면적을 측정하고 측정된 결과로부터 분말의 입자 크기를 계산하여 그 결과를 그림 9에 나타내었다 [9]. 측정된 결과를 보면 분말의 비표면적은 시간의 경과에 따라 그 값은 감소하게 된다. 이는 입자의 성장을 의미하는 것으로 합성 이후에 받는 에너지를 입자의 성장 구동력으로 사용하여 입자의 성장이 발생한 것으로 생각된다. 생성된 분말의 형태를 관찰하기 위하여 SEM 측정하였다. AMT에 CC와 Co-nitrate를 혼합한 분말을 900°C 6시간동안 유지하여 열처리한 분말과 동일한 조건에 APT를 혼합한 분말을 열처리 한 결과를 SEM 관찰하여 그 결과를 그림 10에 나타내었다. 측정된 결과를 보면 분말의 형상은 완전하진 않지만 구형을 가지는 것을 볼 수 있다. 그리고 SEM을 관찰하여 그림 10에서 측정된 입자 사이즈는 AMT를 혼합한 (a)는 280 nm 정도의 입자 사이즈를 가지고, APT를 혼합하여 열처리한 (b)는 300 nm 정도의 입자 사이즈를 가지는 것으로 측정되었다.

Fig. 10. SEM micrographs of (a) AMT+CC+Co and (b) APT+CC+Co heat-treated at 900°C for 6hrs.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 방법으로 실행되고 있는 합성법 중에 액상법을 사용하여 분말 합성을 하고자 하였다. 텅스텐 염을 액상법을 통하여 분말을 혼합하고 열처리 하여 WC-Co를 합성을 하고 그 결과를 분석하였다. 분말 합성법인 액상법은 C의 침전과 같은 문제로 인하여 분말내의 C의 불균일한 조성이나 형상 등의 문제점 발생을 야기하여 물성의 저하를 가져올 수 있다. 본 연구에서는 합성 과정 중에서 C의 침전을 억제하기 위하여 Carbon Black을 표면 처리하였다. 그에 따라 수용액에서의 C의 수용액 내에서의 분산도 향상을 이뤄 침전을 감소시켰다. 또한 수용성의 텅스텐염과 코발트 염을 사용함으로써 균일한 분산을 유도하였으며, 제조된 C.C를 사용하여 분말을 합성한 경우 침탄 능력이 우수하였다. 또한 기존에 사용하는 고상법을 이용하여 열처리한 결과와 비교하였을 때 900°C의 낮은 온도에서 분말을 합성할 수 있었다. 텅스텐과 C.C와의 균일한 분산의 결과로 WC-Co의 분말을 제조할 수 있었으며 제조된

분말은 280 nm~300 nm정도의 입자사이즈를 가지고 있었다.

참고문헌

- [1] H. C Kim, I. J. Shon, J. K. Yoon and J. M. Doh: Int. J. Refractory Metals & Hard Mater., **25** (2007) 46.
- [2] H. Saito, A. Iwabuchi and T. Shimizu: Wear, **261** (2006) 126.
- [3] Z. Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K. S. Hwang and H. Y. Sohn: Int. J. Refractory Metals & Hard Mater., **27** (2009) 289.
- [4] Z. Yi, G. Shao, X. Duan, P. Sun, X. Shi, Z. Xiong and J. Guo: China Particuology, **3** (2005) 286.
- [5] X. Xi, X. Pi, Z. Nie, S. Song, X. Xu and T. Zuo: Int. J. Refractory Metals & Hard Mater., **27** (2009) 102.
- [6] A. Voet: Carbon Black, J. H. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Ed), 2nd ed, Marcel Dekker INC, New York (1993) 177.
- [7] M. F. Zawrah: Ceramics International, **33** (2007) 159.
- [8] Z. Xiong, G. Shao, X. Shi, X. Duan and L. Yan: Int. J. Refractory Metals & Hard Mater., **26** (2008) 249.
- [9] S. J. Park, K. Cowan, J. L. Johnson and R. M. German: Int. J. Refractory Metals & Hard Mater., **26** (2008) 153.