

## 기계화학적방법에 의한 나노구조 WC/Co 복합 분말의 제조에 관한 연구

권대환 · 안인섭 · 하국현\* · 김병기\* · 김유영\*\*  
경상대학교 재료공학부 및 항공기부품기술연구소  
\*한국기계연구원 재료연구부  
\*\*진주산업대학교 기계공학과

### A Study On Synthesis of Nanostructured WC/Co composite Powders by Mechanochemical process

Dae-Hwan Kwon, In-Shup Ahn, Gook-Hyun Ha,\* Byoung-Kee Kim\* and Yoo-Young Kim\*\*  
Department of Metallurgical & Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts Technology,  
Gyeong Sang National University, Jinju, Gyeong-nam 660-701, Korea  
\*Korea Institute of Machinery & Materials, Department of Materials Engineering Changwon,  
Gyeong-nam 641-010, Korea  
\*\*Department of Mechanical Engineering, Chinju National University Jinju, Gyeong-nam 660-758, Korea  
(Received 26 April 2002 ; Accepted form 4 June 2002)

**Abstract** - A new approach to produce nanostructured WC/Co composite powders by a mechanochemical process was made to improve the mechanical properties of advanced hardmetals. Homogeneous spherical W-Co salt powders were made by spray drying of aqueous solution from ammonium metatungstate((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·4H<sub>2</sub>O, AMT) and cobalt nitrate hexahydrate(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Spray dried W-Co salt powders were calcined for 1 hr at 700°C in atmosphere of air. The oxide powder was mixed with carbon black by ball milling and this mixture was heated with various temperatures and times in H<sub>2</sub>. The WO<sub>3</sub>/CoWO<sub>4</sub> composite oxide powders were obtained by calcination at 700°C. The primary particle size of W/Co composite oxide powders by SEM was 100 nm. The reduction/carburization time decreased with increasing temperatures and carbon additions. The average size of WC particle carburized at 800°C by TEM was smaller than 50 nm.

**Keywords** : Mechanochemical process, Nanostructure, WC/Co

### 1. 서 론

WC-Co계 초경합금은 높은 연성을 가지는 Co 기지 내에 경도가 높은 WC 입자가 미세하게 분산되어 있는 복합재료로서 실온 및 고온 경도가 우수하고 강도가 높으며 물리적 성질이 안정하기 때문에 각종 절삭공구 및 내마모성·내충격용 공구 및 고온·고압용 부품에 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 최근에는 공구에 요구되는 조건이 복잡하고 다양화됨에 따라 초경합금의 성능 향상이 요구되고 있으며, 반도체 산업, 전자산

업 및 정밀 공업의 발전으로 마이크로 드릴이나 정밀 마이크로 금형 등으로의 적용이 시도되고 있다.<sup>2)</sup>

WC-Co계 초경합금의 특성은 Co량 뿐만 아니라 WC 입자크기와 형상, WC입자의 분포도, 합금 내 탄소함유량에 의해서도 영향을 미친다. WC 입자의 크기를 미세화 할수록 평균자유행로(mean free path)가 감소하여 경도와 내마모성 등 기계적 성질이 향상되므로 같은 Co 함량의 합금에서도 WC 입도를 미세하게 만드는 것이 초경합금을 더욱 강화할 수 있는 중요한 요소로<sup>3,4)</sup> 많은 연구자들에 의하여 연구되

고 있다.

일반적으로 WC-Co계 복합분말은 APT(ammonium paratungstate)을 열분해시켜 산화텅스텐을 제조하고, 이것을 다시 수소 환원시켜 얻은 W분말과 탄소 분말을 혼합하여 수소분위기의 고온에서 장시간 동안 침탄시켜 제조한 WC분말에 Co분말을 첨가하여 기계적으로 혼합, 분쇄하여 제조하고 있다. 그러므로, 입자미세화에 한계가 있고 불순물의 혼입 가능성이 높기 때문에 새로운 제조 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 관점에서 새로이 개발된 기계화학적 방법은 화학적인 제조방법 중의 하나인 분무 건조법과 기계적인 방법인 저에너지 볼밀링을 이용하여 고체 탄소를 혼합, 분쇄하는 과정을 혼합한 것이다. 특히, 분무 건조법은 W와 Co원자들이 균일하게 분산, 혼합되어 있는 W와 Co용액을 이용하여 미세한 시초 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 WC 제조에 사용되는 시초분말인 APT는 물에 대한 용해도가 낮으므로 물에 쉽게 용해되는 AMT(ammonium metatungstate)를 사용하여 화학적 방법인 분무건조법으로 미세한 WC/Co 분말을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>5-9)</sup>

따라서 본 연구에서는 AMT와 Co-nitrate을 사용하여 분무 건조법에 의해 W/Co 복합염을 만든 후 하소한 W/Co 복합 산화물에 탄소를 첨가하여 저에너지 볼밀링으로 혼합, 분쇄한 후 침탄온도 및 침탄 시간 등의 변수에 따른 생성물의 상변화를 관찰하여 환원/침탄 과정을 이해하고, 입자크기 및 형상변화를 조사하였다. 최종적으로 나노구조 WC/Co 복합분말을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

W이 함유된 AMT( $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 Co가 함유된 cobalt nitrate hexahydrate( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 최종 화학 조성인 WC-10 wt.%Co초경합금이 되도록 칭량하여 증류수에 녹여 수용액으로 만든 후 원심 분무 건조기로 분무 건조하여 W와 Co성분이 균일하게 혼합된 전구체 분말을 제조하였다. 이때 용액의 유입량은 약 20 ml/min, 노즐 회전 속도는 11,000 rpm이었으며 용기 내부에 주입되는 공기의 온도는 250°C였다. 분무 건조한 분말은 700°C의 공기중에서 하소하였다. 환원/침탄을 위해 사용된 탄소

는 카본 블랙이며, 탄소첨가량은 환원/침탄과정에서 탄소의 손실을 감안하여 WC 화학양론치의 210, 245, 275, 325%의 4가지 조건으로 하소된 분말 100 g에 각각 첨가하였다. 직경이 6 mm인 WC-6 wt.%Co 초경볼을 사용하고, 볼과 분말의 비율 20:1로 하여 24시간 동안 건식으로 볼밀을 행하였다.

볼밀링에 의하여 혼합, 분쇄된 분말은 수소 유량을 200 cc/min으로 하여 700°C부터 900°C까지 환원/침탄하였다. 각 공정에서 생성되는 생성물의 상변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 시험을 하였다. 그리고 분말들의 입자크기 및 모양의 변화를 보기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 분무 건조한 분말과 공기 중에서 700°C에서 1시간동안 하소한 분말 및 하소한 분말에 카본블랙을 첨가하여 볼밀링한 분말의 X선 회절 시험 결과이다. 분무 건조된 분말은 특정한 회절 피크를 나타내지 않는 비정질 형태를 하고 있다. 이것은 AMT와 Co-nitrate가 물에 용해되어 이온 상태로 존재하다가 급속하게 분무 건조되면서 결정구조를 형성하지 못하였기 때문이다. 700°C에서 하소한 분말

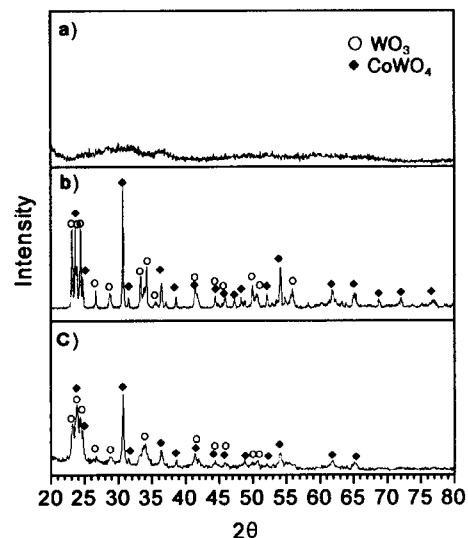


Fig. 1. XRD patterns of a) spray dried, b) calcined and c) ball milled powders.

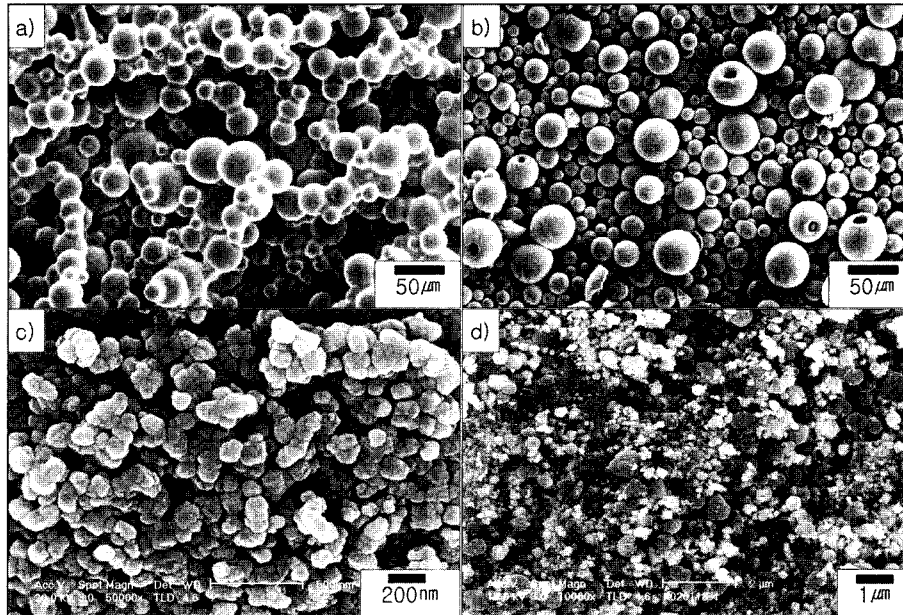


Fig. 2. SEM photographs of a) spray dried, b) calcined, c) surface of calcined and d) ball milled powders.

은  $WO_3$ 와  $CoWO_4$  피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 카본 블랙을 첨가하여 진식 불밀링한 분말은 하소된 분말보다 회절 피크가 broadening 해지고 선명하지 않으며, 피크의 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 불밀링에 의해 내부 응력 또는 에너지의 도입과 입자 크기의 감소로 인하여 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 내부 에너지의 증가는 환원 및 침탄 반응이 촉진되는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup>

분무 건조한 분말과 공기 중에서  $700^\circ C$ 에서 1시간동안 하소한 분말 및 하소한 분말에 카본블랙을 첨가하여 불밀링한 분말을 주사전자현미경으로 관찰한 것이 그림 2이다. 분무 건조하여 제조된 시초 분말은 분무 건조시 액체 성분의 증발에 따른 금속염의 석출, 응집에 의하여 미세하고 균일하게 혼합된  $50 \mu m$  이하의 구형을 하고 있으며, 분말들에 함유된 수분에 의하여 서로 접촉하고 있는 것을 확인할 수 있다. 분무 건조된 분말을  $700^\circ C$ 에서 하소하면 수분이 증발하면서 수분에 의해 접촉하고 있던 것이 분리되어 각각의 분말로 분리되며 여전히 분말 크기는  $50 \mu m$  이하였다. 그리고 부분적으로 중공구조를 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 분무 건조된 분말이 구형인 것은 분무된 액적이 자유에너지를 최소화 하기 위하여 표면적이 최소인 구형을 형성하려는 경향에 의하

여 구형의 액적이 생성되며,<sup>13)</sup> 이 액적이 건조과정을 거쳐 입자가 형성되기 때문이다. 중공의 구조는 금속염 특히 질산염을 출발 원료로 분무 건조법으로 분말을 제조할 때 건조 및 열분해 과정 중 생성된다.<sup>14,15)</sup> 즉, 금속염 수용액을 사용하면 액적 표면에 과포화가 먼저 일어나 치밀한 금속염 층이 생겨 내부의 물질이 확산하는데 장애가 된다. 온도가 증가하면서 액적 내부에 빈공간이 형성되고, 이 빈공간은 용매가 표면층의 일부로 확산되어 나가면 중공구조가 되고 내부에 고립된 경우에는 속이 빈 입자가 형성되거나 폭발하여 깨진 입자가 형성된다.<sup>15)</sup> 하소된 분말의 표면을 고배율에서 관찰해보면  $100 nm$  이하의 입자로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. 즉 하소된 분말은 작은 입자들이 모여 하나의 큰 구형의 분말을 형성하고 있다는 것을 의미한다. 불밀링한 분말은 큰 입자의 카본 블랙과 큰 구형의 산화물이 분쇄되어 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다.

그림 3에서는 수소 유량  $200 cc/min$ 으로 하고  $800^\circ C$ 에서 1시간동안 탄소 첨가량에 따라 환원/침탄 정도를 X선 회절 시험에 의한 상변화로 관찰해보았다. 탄소 첨가량 210%일 때는  $WO_3$ 와  $CoWO_4$  피크는 사라지고,  $W_2C$ 와  $Co_3W_3C$  피크와 낮은 강도의 WC 피크를 볼 수 있다. 이것은 환원과 침탄이

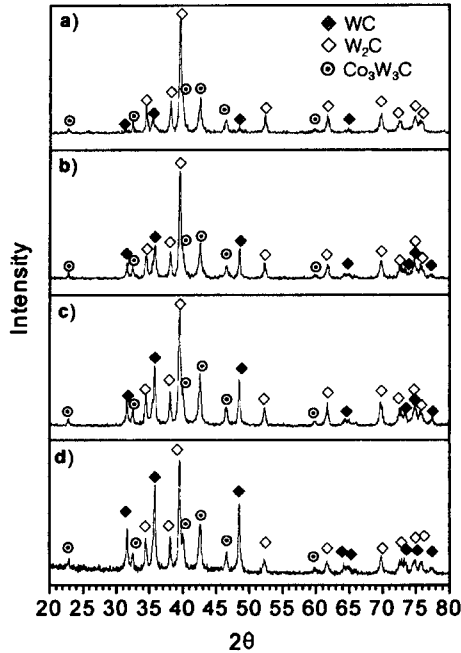


Fig. 3. XRD patterns of carburized powders at 800°C for 1 hr in  $H_2$  atmosphere with amount of carbon additions. a) 210%, b) 245%, c) 275%, d) 325%

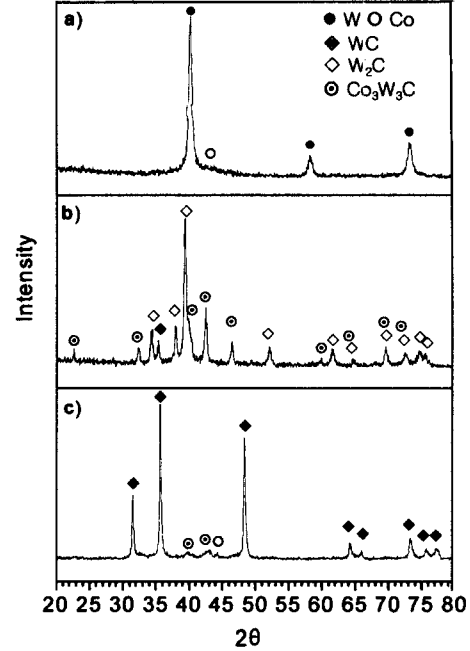


Fig. 4. XRD patterns of carburized powders at various temperatures for 2 hrs in  $H_2$  atmosphere with carbon addition of 325%. a) 700°C, b) 750°C, c) 800°C

이루어졌다는 것을 의미한다. 그리고, 탄소 첨가량이 245, 275, 325%으로 증가할수록 WC의 피크가 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 탄소 첨가량이 증가할수록 환원과 침탄이 진행되는 속도가 빠르다는 것을 의미한다.<sup>16)</sup> 탄소량이 많아질수록 고체 탄소에 의한 직접 침탄과 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등<sup>12,17-20)</sup>의 가스 생성이 증가하여 침탄로 내부의 탄소활동도가 증가하였기 때문에 침탄 반응이 빠르게 진행되는 것으로 생각된다.

그림 4에 700°C에서 하소하여 제조한 복합산화물 분말에 탄소를 325% 첨가하여 불밀링한 후에, 수소 유량을 200 cc/min으로 하여 700, 750, 800°C에서 2시간동안 침탄을 행하였을 경우에 대한 상변화 결과를 나타내었다. 700°C에서 W 피크가 나타나는 것을 볼 수 있으며, 정확한 Co 피크는 발견할 수 없으나, 44°C 부근에서 피크의 broadening 현상을 관찰할 수 있다. 이것은 환원된 Co의 입자가 미세함으로 인하여 나타나는 것으로 생각되며 더 자세한 연구가 필요할 것으로 생각된다. 750°C에서는 높은 강도의 W<sub>2</sub>C 피크와 상대적으로 낮은 강도의 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C와

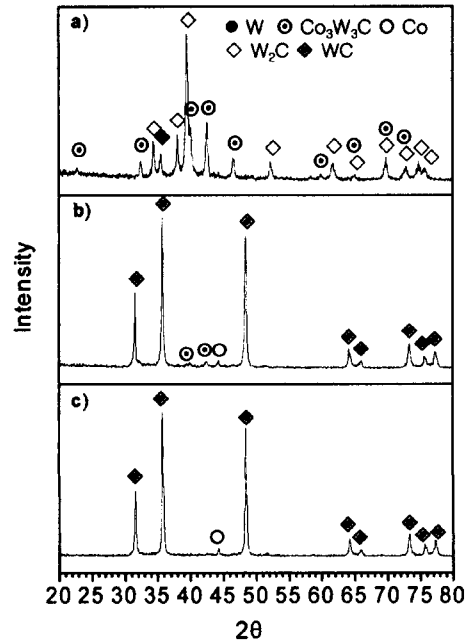


Fig. 5. XRD patterns of carburized powders at various temperatures for 0.5 hour in  $H_2$  atmosphere with carbon addition of 325%. a) 800°C, b) 850°C, c) 900°C

WC 피크를 확인할 수 있다. 800°C에서는 WC와 Co 외에 매우 낮은 강도의 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 피크를 존재하는 것을 볼 수 있다.

그림 5에 700°C에서 하소하여 제조한 복합산화물에 탄소를 325% 첨가하여 불밀링한 후에, 800, 850, 900°C에서 0.5시간 동안 반응시켰을 때에 침탄에 대한 결과를 나타내었다. 800°C에서 높은 강도의 W<sub>2</sub>C 피크와 상대적으로 낮은 강도의 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C와 WC 피크가 형성되는 것을 볼 수 있으며, 850°C에서는 WC 피크가 상대적으로 증가하였으며, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 피크의 강도는 매우 감소하였다. 그리고, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C에서 분리된 Co 피크도 관찰할 수 있다. 900°C에서는 WC와 Co 피크만 나타나는 것으로 보아 침탄이 완전히 이루어졌다. 결과적으로 온도가 증가함에 따라 침탄이 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

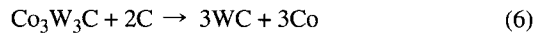
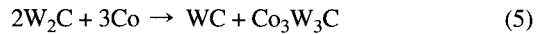
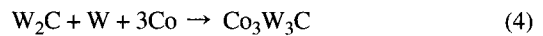
800°C에서 수소유량을 200 cc/min으로 일정하게 유지하고 침탄 시간을 변화시키면서 상변화를 관찰한 것이 그림 6이다. 0.2시간 동안 반응을 시켰을 때에는 WO<sub>2</sub>와 W 피크가 나타나는 것으로 보아 아직 환원이 완료되지 않았으며, 0.3시간에서도 W 피

크 외에 여전히 매우 약한 강도의 WO<sub>2</sub> 피크가 존재하는 것을 볼 수 있다. 반응 시간이 0.4시간에서는 환원이 완료된 후에 침탄 반응이 진행되기 시작하여 W 피크 외에 중간탄화물인 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C와 W<sub>2</sub>C 피크와 매우 낮은 강도의 WC 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 0.5시간에서는 0.4시간보다 W<sub>2</sub>C 피크와 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C가 상대적으로 증가하고, W 피크는 소멸하였다. 그리고, WC 피크는 매우 낮게 존재하였다. 침탄 반응을 1시간 동안 행하였을 경우에는 WC 피크의 강도가 매우 높이 증가하였고, W<sub>2</sub>C와 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 피크는 큰 변화가 없었다. 1.5시간부터 W<sub>2</sub>C와 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 피크는 감소하였다. 2시간에서 WC외에 W<sub>2</sub>C 피크는 완전히 소멸하였으며, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 피크는 낮은 강도로 존재하였다. 또한, Co 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C가 WC와 Co로 분해되면서 나타나는 것으로 생각된다.

일반적으로 W 분말의 침탄 반응은 다음의 과정으로 진행된다고 알려져 있다.<sup>21)</sup>



이상의 결과에 의하여 Co가 함유된 복합 분말의 침탄 반응의 기구를 대략적으로 아래와 같이 추측해 볼 수 있다.



이와 같은 결과는 W분말과 Co분말을 혼합하여 가스로 침탄 반응을 연구한 결과와 침탄 과정이 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.<sup>22,23)</sup> 기존의 고상침탄이 1400°C 이상에서 진행되는 반면에 본 연구에서는 훨씬 낮은 온도인 800°C~900°C에서 침탄이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 이와 같이 Co를 첨가시키면 침탄 온도가 낮아지는 것은 Co가 침탄 반응의 초기 단계에서 먼저 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C의 중간생성물을 형성하고 이 중간생성물은 C와 결합하여 WC와 Co로 분해되며, 분해된 Co는 W<sub>2</sub>C와 W쪽으로 확산해가서 다시 중

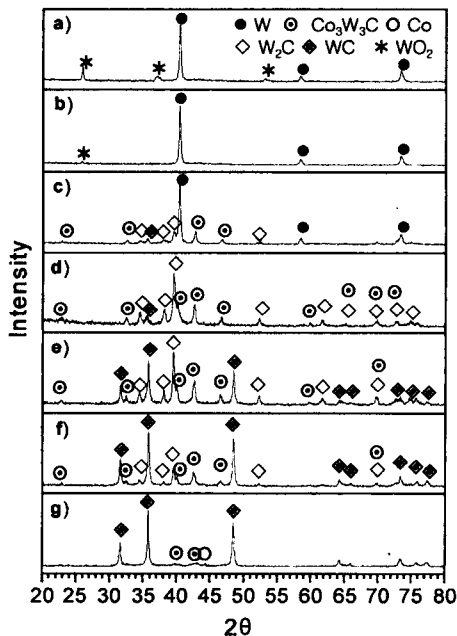


Fig. 6. XRD patterns of carburized powders at 800°C for various times in H<sub>2</sub> atmosphere with carbon addition of 325%. a) 0.2 hr, b) 0.3 hr, c) 0.4 hr, d) 0.5 hr, e) 1 hr, f) 1.5 hrs, g) 2 hrs

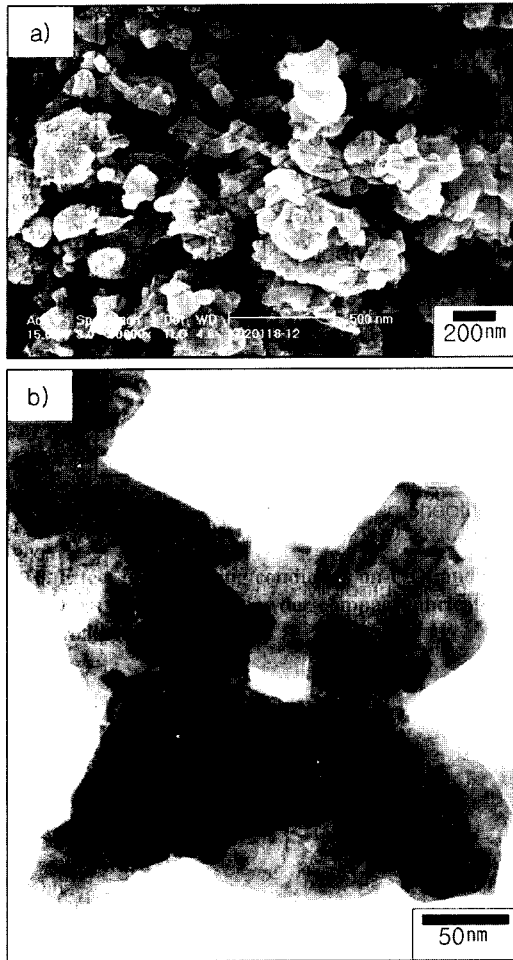


Fig. 7. a) SEM and b) TEM morphologies of WC/Co composite powders carburized at 800°C for 2 hrs in H<sub>2</sub> atmosphere with carbon addition of 325%.

간생성물의 생성과 분해 반응이 연속적으로 빠르게 반복하면서 침탄 반응의 촉매<sup>22)</sup>로 작용하기 때문에 생각된다. 침탄이 낮은 온도에서 일어남으로 인하여 고온에서 침탄되는 경우보다는 입자 성장이 크게 감소하여 미세한 입자를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이것을 확인하기 위하여 800°C에서 2시간 동안 침탄시켜 제조된 WC/Co 복합 분말의 미세구조를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰해보았다. 그림 7의 a)는 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 100 nm 정도의 입자들과 여러 개의 작은 입자들이 응집되어 형성된 500 nm 이하의 응집체로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것을 투과전자현미경으로

더욱 자세히 살펴본 것이 그림 7의 b)로서 각진 형상의 50 nm 이하의 입자들이 모여 응집체를 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있다.

#### 4. 결 론

기계화학적방법에 의하여 나노 구조 WC/Co 복합 분말을 제조하기 위하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분무 건조된 분말은 특정한 피크를 갖지 않는 비정질 형태의 구형의 형상을 갖으며, 700°C에서 하소한 분말은 WO<sub>3</sub>와 CoWO<sub>4</sub> 상이 혼합된 100 nm 이하의 일차 입자로 구성된 구형의 형상을 하고 있었다.

2. 탄소 첨가량이 210, 245, 275, 325%으로 증가할수록, 고체 탄소에 의한 직접 침탄과 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 가스 생성 증가에 의한 침탄로 내부의 탄소활동도 증가로 인하여 침탄 반응 속도가 빨라지고 있었다. 또한 침탄 온도가 700°C에서 900°C로 증가할수록 침탄이 완료되는 시간이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 1400°C 이상에서 진행되는 일반적인 고상침탄보다 용액 상태에서 미리 첨가된 Co의 촉매 작용에 의해 훨씬 낮은 온도인 800°C~900°C에서 침탄이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

4. 800°C에서 제조된 WC/Co 복합분말의 입자는 주사 전자 현미경으로 관찰해보면 100 nm 이하의 개별적인 입자들과 500 nm 이하의 응집체로 구성되어 있으며, 투과 전자 현미경으로 더욱 자세히 살펴보면 각진 형상의 50 nm 이하의 입자들이 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. H. E. Exner: Inter. Metallurgical Review, **24** (1979) 149.
2. 鈴木, 丸善: 超硬合金と焼結硬質材料, (1988) 249.
3. E. Lardner: Powder Metall., **21** (1978) 65.
4. H. E. Exner and J. Gerland: Powder Metall., **13** (1970) 13.
5. B. K. Kim, G. H. Ha, D. W. Lee G. G. Lee and I. S. Ahn : Advanced Performance Materials, **5** (1998) 341.
6. L. E. McCandlish, B. H. Kear and B. K. Kim: Nanostructured Mater., **1** (1992) 119.
7. B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee and D. W. Lee:

- Nanostructured Materials, **9** (1997) 233.
8. B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee and D. W. Lee: J. Mater. Pro. Tech., **63** (1997) 317.
  9. L. Gao and B. H. Kear: Nanostructured Materials, **5** (1995) 555.
  10. E. A. Almond and B. Roebuck: Very-Fine-Grained Hard Metals, R&HM, September, (1981) 137.
  11. Gwan-Hyoung Lee and Shin-Hoo Kang: Materials Trans., **42** (2001) 1577.
  12. Z. G. Ban and L. L. Shaw: Acta Mater., **49** (2001) 2936.
  13. R. A. Swalin: Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, New York., 1961 (219).
  14. D. W. Sproson, G. L. Messing and T. J. Gardner: Ceram. Int., **12** (1986) 3.
  15. D. H. Charlesworth and W. R. Marshall, Jr.: J. Am. Inst Chem. Eng., **6** (1960) 9.
  16. G. H. Ha and B. K. Kim: Powder Metallurgy, **45** (2002) 3.
  17. Dean S. Venables, Michael E. Brown: Thermochemica Acta, **285** (1996) 371.
  18. D. Markoulides, A. Koursaris and M. Rafferty: Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, **15** (1997) 126.
  19. 玉井康勝, 西山誼行, 萩原弘之: 日本化學誌, **12** (1978) 1697.
  20. 牛嶋 邦昭, 髙井光一: 日本金屬學會誌, **43** (1979) 894.
  21. 高律 宗吉: 日本金屬學會誌, **43** (1979) 281.
  22. 高律 宗吉: 日本金屬學會誌, **43** (1979) 286.
  23. S. R. Liu and H. Q. Yang: Powder Metall. Technol., **11** (1993) 263.