

화학기상응축법에 의한 나노구조 텅스텐카바이드 분말의 제조와 미세구조 변화

김병기 · 김진천 · 하국현 · 최철진 · O.V. Tolochko

한국기계연구원 재료연구부

Synthesis and Microstructural Changes of Nanostructured Tungsten Carbide Powder by Chemical Vapor Condensation Process

Byoung-Kee Kim, Jin-Chun Kim, Gook-Hyun Ha, Chul-Jin Choi and O.V. Tolochko

Materials Technology Department, KIMM, Changwon, 641-831, Korea

(Received 29 April 2002 ; Accepted form 4 June 2002)

Abstract - Nanosized tungsten carbide powders were synthesised by the chemical vapor condensation(CVC) process using the pyrolysis of tungsten hexacarbonyl($W(CO)_6$). The effect of CVC parameters on the formation and the microstructural change of as-prepared powders were studied by XRD, BET and TEM. The loosely agglomerated nanosized tungsten-carbide(WC_{1-x}) particles having the smooth rounded tetragonal shape could be obtained below 1000°C in argon and air atmosphere respectively. The grain size of powders was decreased from 53 nm to 28 nm with increasing reaction temperature. The increase of particle size with reaction temperature represented that the condensation of precursor vapor dominated the powder formation in CVC reactor. The powder prepared at 1000°C was consisted of the pure W and cubic tungsten-carbide(WC_{1-x}), and their surfaces had irregular shape because the pure W was formed on the WC_{1-x} powders. The WC_{1-x} and W powders having the average particles size of about 5 nm were produced in vacuum.

Keywords : Tungsten carbide, Chemical vapor condensation, Tungsten hexacarbonyl, Nanosized powders

1. 서 론

최근 극미세 나노구조재료(Nanostructured Materials)에 대한 연구가 모든 재료의 영역에서 매우 활발하게 진행되고 있다. 이는 재료가 100 nm 이하의 미세 결정립을 가질 경우에 물리적, 화학적 특성 등이 기존의 마이크로 크기의 결정립 재료와 상이하기 때문이다.^{1,2)}

현재 공구/금형 소재에 가장 많이 사용되는 WC/Co의 합금은 경질입자인 WC 입자 크기와 WC 입자 사이의 Co층의 두께에 따라 기계적 특성이 결정되는데, 특히 입자가 100 nm 이하로 극미세해지면 기계적 특성 (경도, 내마모성, 항절력 등)도 급격히 향상되는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ 따라서 WC/Co계 초경합금의 초고강도화를 위해서는 WC 경질 입자의

극미세화 기술을 개발하는 것이 중요하다.

WC 제조은 상용 W 분말과 탄소 분말을 고온에서 직접 침탄하거나 기계적합금법을 통해 입자를 미세화시켜 침탄하는 고상법^{6,7)}이 가장 상용화되었으며, 이때의 최소 입자크기는 약 0.5 μ m 정도이다. 최근에는 WC 입자를 더욱 미세화하기 위해 W 및 Co 금속염의 수용액을 분무 건조하는 액상법, 즉 열화학적 분무건조(Spray Drying) 방법⁸⁾이 개발되었고, 이때 경질입자의 최소 크기는 약 0.1~0.3 μ m 정도이다.

경질입자를 100 nm 이하로 유지하여, 급격한 특성 향상을 기대할 수 있는 초경합금 제조를 위해서 고상법과 액상법에서 발전된 새로운 방법의 개발이 절실히 요구된다. 기상합성법은 고상법과 액상법에서 발전된 단계이며, 수십 nm 크기의 분말을 제조하는데 매우 적합한 방법이다.^{9,10)} 기상법에 의한 극초미

세 크기 분말의 제조는 원료 재료를 직접 가열하여 진공증발/응축하는 기상증발/응축법(inert gas condensation, IGC)방법과 금속유기화합물(metal-organic compound) 전구체(precursor)를 기상/증발하여 원하는 금속 또는 복합분말을 제조하는 화학기상응축법(chemical vapor condensation, CVC)이 가장 널리 알려져 있다. IGC법은 소량의 분말을 얻는 공정인 반면에 CVC방법은 응집되지 않은 고순도의 극초미세 분말을 대량 생산할 수 있어 이에 대한 연구가 매우 활발하다.

본 연구에서는 최종 소결체 내에 경질입자가 100 nm 이하인 극초미세 초경합금의 개발을 위해 30 nm 이하의 원료 텅스텐 카바이드 분말을 제조하고자 하였다. 상용화할 수 있는 텅스텐카바이드 분말의 대량생산을 위하여 화학기상응축법을 응용하였으며, 화학기상응축 공정에 의한 텅스텐카바이드 분말의 형성 과정과 제조공정변수(온도, 분위기, 압력)에 따른 초기에 분말의 미세구조 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. CVC 장치 및 합성공정 변수

본 연구에서 사용한 화학기상응축 장치는 수평관 상로 방식이며 개략도는 그림 1에 나타내었다. 전체적인 구성은 금속유기물 전구체를 기화시키는 기화부, 기화된 금속유기물의 가스상이 금속분말로 전환되거나 특정 화합물로 반응하는 반응로부, 반응된 반

응물을 응축하여 포집하는 응축/포집부로 구성 되어 있다. 기화부와 반응로는 정밀한 온도조절이 가능하며, 기상 상태의 반응물이 이동할 수 있도록 이동가스(carrier gas)관이 연결되어 있다. 반응관은 내경 20 mm, 길이 550 mm의 알루미늄관을 사용하였으며, 평형온도 구간은 약 50 mm이었다. 응축/포집부는 포집 용기내의 압력을 조절하기 위한 진공설비 시스템이 부착되어 있으며, 원활한 합성분말 채취를 위해 액체질소로 냉각되는 회전식 chiller가 장착되어 있다.

화학기상 응축법에서는 액상의 금속유기화합물 전구체를 많이 사용하나 본 연구에서는 취급이 용이하고 저온에서 기화가 쉽게 일어나는 고상의 헥사카보닐 텅스텐(Hexacarbonyl Tungsten, $W(CO)_6$)를 사용하였다. 기화된 전구체의 이동은 전구체 분해시 형성되는 CO 분위기와 동일한 고순도의 CO 가스를 사용하였으며, 유속을 MFC(mass flow controller)을 이용하여 일정하게 유지하였다. 본 연구에서는 400 cc/min와 1200 cc/min의 유속을 유지하였다. 반응로의 온도는 반응온도에 따른 WC의 형성과정을 조사하기 위하여 500°C~1100°C로 변화시켰다.

응축/포집부는 반응로부와 직접 연결되어 있으며, 반응분위기에 따른 분말의 형성과정을 조사하기 위하여, 상압(1 atm)의 대기분위기, 진공/Ar 장입을 2회 이상 반복하여 조성한 1기압의 불활성 Ar 분위기와 반응전 진공장치를 이용하여 초기에 반응로 및 응축/포집부를 진공($\sim 1 \times 10^{-4}$ atm)으로 조성한 3가지 분위기에서 분말을 합성/채취하였다.

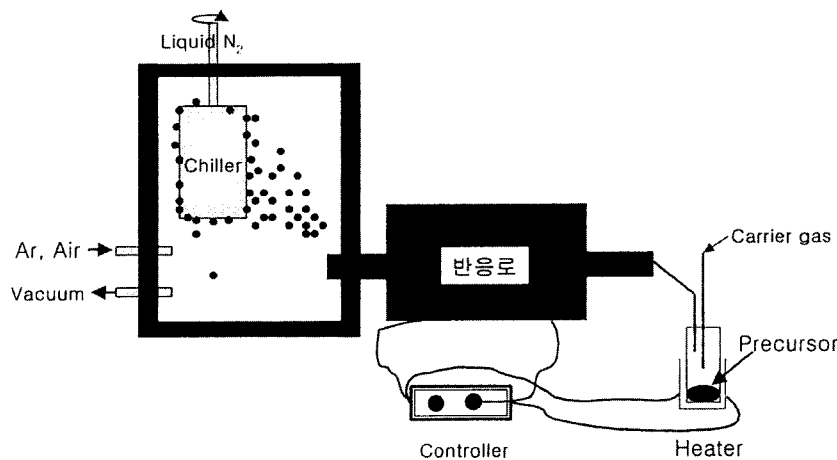


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor condensation(CVC) process.

2.2. 합성분말의 미세구조 평가

합성된 나노분말의 상분석은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$)를 X선으로 하는 Rigaku사의 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 실시하였다. XRD 분석의 반가폭으로부터 Scherrer식($d = (0.9\lambda)/(B\sin\theta)$), d 는 결정립크기, B 는 측정피크의 반가폭을 이용하여 결정립 크기를 계산하였다.

합성 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET)의 질소흡착법(Micromeritics Co., ASAP2000)을 이용하여 측정하였으며, 이 비표면적으로부터 분말이 구형이라는 가정하에 계산되는 식($d = 6/(S \cdot \rho)$, S 는 BET의 비표면적, ρ 는 분말의 이론밀도($\text{WC} = 15.69 \text{ g/cm}^3$))으로 분말의 평균입도를 측정하였다.

공정조건에 따라 형성된 분말의 나노 구조 관찰은 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM, JEOL, JEM-2000FXII, 200kV, $\lambda = 0.0251\text{\AA}$)을 이용하였다. TEM 시료의 준비는 분말을 알코올이 든 비이커에 넣고 초음파세척기로 분산시킨 후 300 mesh Cu-grid로 뜬 후 여과지 위에 분산시키는 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 전구체인 $\text{W}(\text{CO})_6$ 는 약 $150^\circ\text{C} \sim 205^\circ\text{C}$ 의 범위에서 W과 6CO 가스로, 즉 $\text{W}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{W} + 6\text{CO}$ 로 분해되는 것으로 알려져 있으며,¹¹⁾ 본 실험에서는 단순 기화만을 위해 기화부 온도를 120°C 로 유지하였다. 120°C 로 유지된 기화기에서 $\text{W}(\text{CO})_6$ 기화 반응과 반응로에서의 전구체의 분해과정을 조사하기 위하여, 기화공정을 거친 후 기화기 내부에 남은 전구체와 반응로의 평형온도 구간 전후에서 채취한 합성분말을 XRD로 분석하였다(그림 2). 반응로에서 분말은 입구에서 15 cm 되는 지점과 반응구간을 지나 출구에서 15 cm 안쪽에서 채취하였다. 그림에서 보는 바와 같이 포집기 내부에 잔류한 전구체의 XRD 패턴(b)은 원료 전구체의 패턴(a)과 동일함을 알 수 있다. 증발된 전구체는 반응기에 장입되면서 분해가 진행되어 XRD 패턴(c)이 매우 단순한 형태로 전환됨을 알 수 있으며, 평형온도 구간을 지나 채취된 분말은 완전히 단상의 분말로 이루어졌음을 패턴 (d)로 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 120°C 의 포집기 내부에서는 전구체

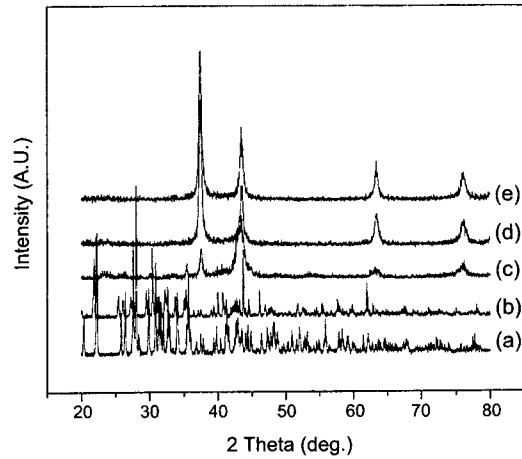


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) the raw precursor($\text{W}(\text{CO})_6$), (b) the precursor remained in the evaporator after vaporizing, (c) the powder collected at inlet position of reactor, (d) the powder collected at outlet position of reactor and (e) the powder synthesized on the chiller of collecting chamber.

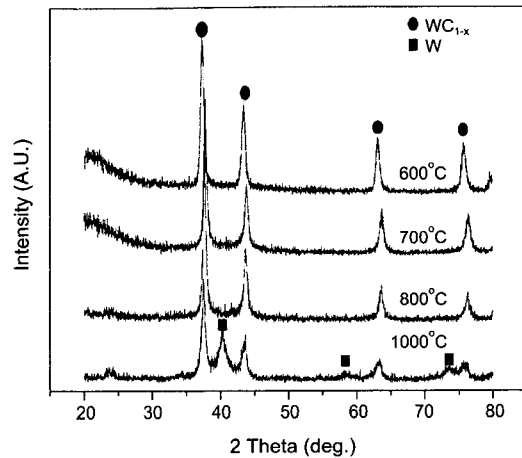


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the as-prepared powders with the reaction temperature in air, 1 atm.

가 분해가 아닌 증발만 일으켜 기상상태로 이동가스와 함께 반응기로 장입되고, 기화된 전구체는 반응기에서 분해가 일어나 W과 CO 가스로 완전히 분해됨을 보여주고 있다. 한편, 평형온도구간을 지난 반응로에 응축된 분말의 패턴은 응축/포집기에서 채취한 분말의 회절패턴(e)과 동일함을 알 수 있다. 700°C 에서 반응한 이들 회절패턴은 JCPDS 데이터 분석 결과 입방정(cubic)구조의 WC_{1-x} 단상의 분말임을 확

인할 수 있었다. 그림 3에서는 1기압의 대기중에서 합성온도에 따른 분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 반응온도 500°C 이하에서 분말은 합성되지 않았으며, 600°C에서 1000°C로 온도가 증가할수록 회절피크의 강도는 다소 감소하고, 반가폭은 증가하였다. 1000°C 미만에서는 모두 단상의 cubic-WC_{1-x}가 형성되었다. 1000°C 이상에서 제조된 분말은 앞선 온도에서 제조된 분말과 달리 순수한 성분의 W상이 cubic-WC_{1-x} 상과 공존함을 보여준다.

그림 4는 텅스텐(W)과 탄소(C)와의 평형상태도이다. W과 C의 반응에서 형성될 수 있는 상은 육방정(Hexagonal) 구조의 WC(δ 상)와 W₂C(β')이다. 1250°C 이하의 온도에서 안정상은 W과 δ -WC이나 β' -W₂C상은 WC 형성 과정중에 중간상으로 나타나기도 한다. 입방정구조의 γ -WC_{1-x}는 C가 부족할때 존재하는 상으로 고온(2535°C 이상)에서만 안정하다고 알려져 있으나, 상온에서도 플라즈마 스프레이층상(Plasma sprayed layers) 형성 중 급속 응고과정이나 ion-arc 분말합성시 형성될 수 있다고 보고되고 있다.^{12,13)}

본 연구의 CVC 과정에서는 1000°C 이하의 매우 낮은 온도에서 안정상인 WC형성이나 중간상인 W₂C 분말보다 준안정상이 γ -WC_{1-x}가 먼저 형성되고, 1000°C에서는 W와 혼합상이 나타났다. Hwang 등¹⁴⁾은 분말의 형성과정 중에 준안정상이 안정상보다 우선적으로 형성될 수 있음을 흑연과 다이아몬드 계에서 제시한 바 있다. 즉 흑연이 다이아몬드보다 안정

하지만 입제핵의 크기가 작은 cluster 영역으로 입도가 작아지면 입자 내부의 압력차($\Delta P = 2\gamma/r$)가 증가하여 다이아몬드가 흑연보다 안정해 질 수 있다고 보고하였다. 본 연구의 WC 분말의 경우에서 기상으로부터 미세한 분말이 합성되었다는 점과 준안정상인 γ 상이 출현하였다는 점에서 상기한 현상과 유사한 것으로 판단된다. 이러한 합성온도와 준안정 γ -WC_{1-x}상의 형성에 대한 고찰은 후속되는 논문에서 이루어질 것이다.

한편 합성온도가 600°C에서 1000°C로 증가함에 따라 회절피크의 감소와 반가폭의 증가로부터 계산된 분말의 결정립 크기는 약 53 nm에서 약 28 nm로 감소하고 있음을 알 수 있다(그림 5). 그림 5는 XRD 회절피크의 반가폭을 이용한 Scherrer식에 의한 결정립 크기와 TEM으로 직접 관찰한 결정립 크기, 그리고 BET의 표면적으로 계산된 결정립의 크기를 나타내고 있다. XRD 및 TEM 분석으로 계산된 결정립의 크기는 700°C에서는 약 32 nm, 800°C에서는 35 nm로 매우 잘 일치함을 보여준다. 그러나 700°C에서 합성한 분말의 BET로부터 측정된 입자의 크기는 약 25 nm로 앞선 XRD와 TEM 분석에 비해 다소 적은 값을 보이고 있다. 일반적으로 BET 법으로 응집된 나노분말의 입도를 측정할 경우에는 응집 분말 사이의 계면에 질소가 흡착할 수 없어 XRD나 TEM 보다는 큰 입도 결과를 나타낸다.¹⁵⁾ 그러나 Chang 등은 나노분말이 완전 응집이 아닌 loose 응

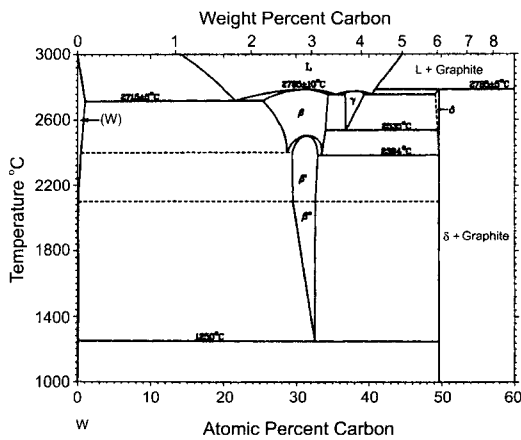


Fig. 4. Equilibrium phase diagram of tungsten and carbon.

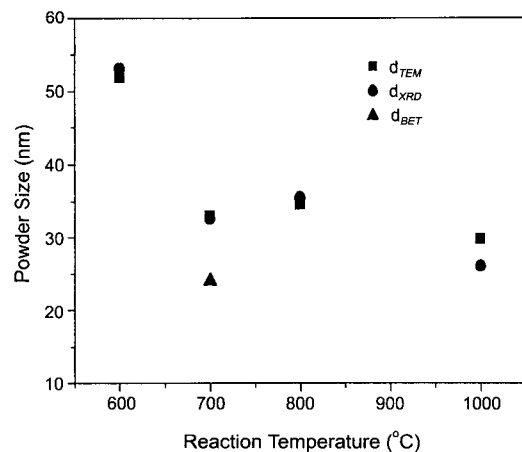


Fig. 5. Changes in size of tungsten carbide powder calculated from XRD, TEM and BET results of powder synthesized at various reaction temperatures.

집체를 형성하여, 각각의 분말들이 점접촉(contact point)을 이룰 경우에는 나노기공이나 sub-나노기공이 형성되어 측정가스의 흡착을 증가시켜 큰 비표면적을 나타내며, TEM이나 XRD 결과보다 작은 입도를 나타낸다고 제시하였다.⁹⁾ 이러한 결과로부터 본 실험에서 합성된 분말은 완전응집체가 아닌 loose한 응집체로 이루어졌고 각각의 분말이 단순 점접촉에 구성되어 있음을 의미한다. 이것은 후속되는 TEM 결과와 일치하였다. 1000°C에서 합성한 분말의 입자크기에 대한 XRD와 TEM결과의 차이는 순수 W상의 형성에 따른 분말표면 불규칙성에 기인하는 것으로 이는 TEM 미세구조 분석에서 다시 논의될 것이다.

일반적으로 CVC나 에어로졸 합성 공정에서 분말의 형성과 입자 크기 변화는 (1)응축(condensation) 과정과 응축핵간의 coalescence에 의한 (2)합체(coagulation)의 과정으로 설명한다. 응축과정에 따른 입자크기는 반응온도가 증가에 함에 따라 과포화도가 증가하여 작아진다. 즉 온도증가에 따른 증기압은 반응기내 과포화도($S = P/P_0$, P와 P_0 는 각각 응축증기의 분압과 평형증기압)의 관계에서 증가하고, 과포화도 증가에 따라 $d^* = (4\gamma M)/(\rho RT \ln S)$ (d^* 는 응축핵이 입자로 성장할 수 있는 임계 핵의 크기, γ 는 고상의 표면장력, M은 분자량, ρ 는 밀도, R은 기체상수, T는 절대온도)의 관계식에서 입자의 크기는 감소한다. 따라서 합성온도 증가에 따라 텅스텐 카바이드 분말의 크기가 감소한 본 연구의 결과는 분말의 합성과정이 응축핵 간의 coalescence에 의한 합체(coagulation)가 아닌 기상으로부터 응축핵 표면의 응축(condensation) 과정에 따라 형성된 것으로 판단된다.

반응기의 온도에 따른 평균체류시간(Residence time) $\tau = V_R T_f / q T_R$ (V_R 은 반응기 부피, T_f 는 유량계온도, q 는 기체의 부피속도, T_R 은 반응기 온도)의 관계식에 의하면 기체의 부피속도가 증가하고, 반응온도가 증가할수록 각 기체의 평균체류시간은 감소하고 따라서 합성분말의 입도도 감소한다. 그림 6에서는 700°C의 합성온도에서 수송 가스의 유속에 따른 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 가스의 유속이 1200 cc/min.에서 제조된 분말의 회절패턴은 400 cc/min.으로 제조한 분말에 비해 평균 체류시간이 3 배로 감소하여 피크강도가 크게 감소하고, 회절폭이 크게 증가하였으며, XRD로 분석한 분말의 크기도

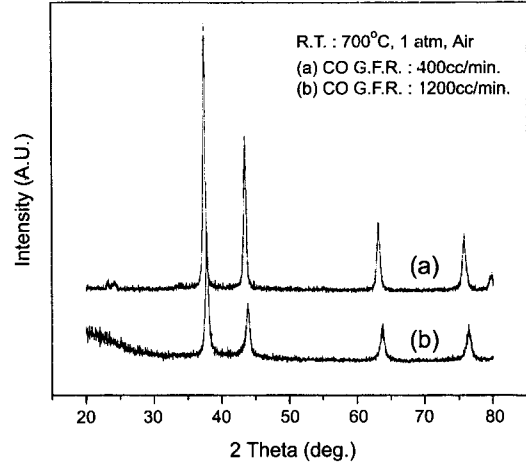


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the powders synthesized with flow rates of CO gas.

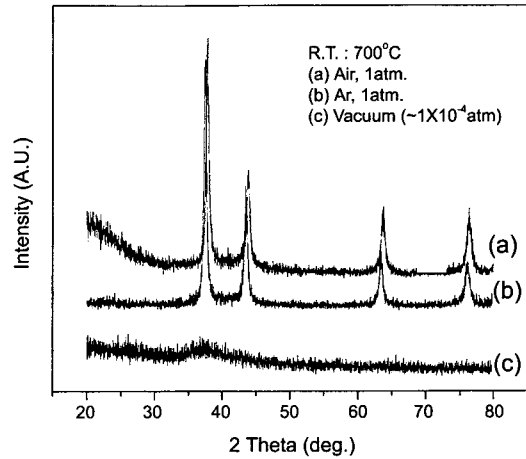


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of powders synthesized under different atmosphere; (a) air, (b) Ar atmosphere of 1atm and (c) vacuum atmosphere.

약 44 nm(400 cc/min.)에서 32 nm로 감소하였다.

그림 7은 합성온도 700°C에서 반응분위기, 즉 1기압의 대기분위기(a), 1기압의 불활성 Ar 분위기(b) 그리고 진공분위기에 따른 분말의 XRD 분석 결과이다. 일반적으로 CVC공정에서는 반응분위기에 따라 전구체 증기상의 응축시 충돌횟수의 변화와 응축핵 유무가 달라져 합성분말의 상 및 입자크기가 상이하다고 알려져 있다.¹⁶⁾ 그러나 본 연구에서는 1기압의 대기 및 불활성 Ar 분위기에서 제조한 분말의 회절패턴이 거의 일치하여 분위기의 영향은 없는 것으로

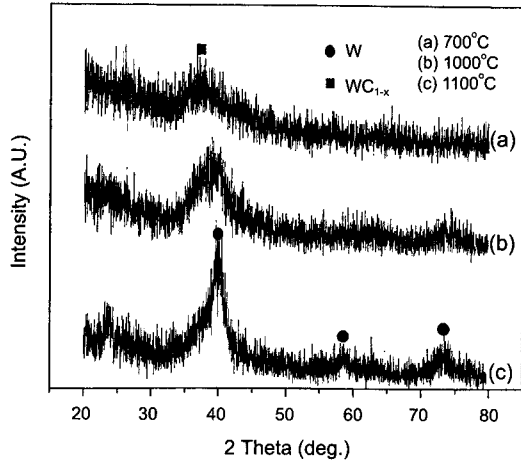


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the powders synthesized with reaction temperatures under initial vacuum atmosphere ($\sim 1 \times 10^{-4}$ atm); (a) 700°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C.

판단되며, 합성과정 중 분말의 산화도 일어나지 않았음을 알 수 있다. (c)의 진공분위기에서 형성된 분말의 회절피크 broadening은 앞선 대기 및 불활성분위기와는 완전히 상이하게 크게 일어났는데, 진공하에서는 반응로에서 증기상의 체류시간이 급격히 감소하여 입자의 크기가 크게 감소하였기 때문이다. 초기

진공하에서 제조한 분말의 입자크기는 약 4 nm로 1 기압의 대기분위기나 Ar 분위기(32 nm)에 비해 입자 크기가 크게 감소하였음을 알 수 있다.

그림 8은 초기 진공분위기에서 합성온도에 따른 분말의 XRD 회절패턴을 보여준다. 전체적인 회절패턴은 1기압에 비해 강도가 매우 크게 감소하고 회절폭도 크게 증가하여 비정질화 되는 경향을 보여주고 있다. 또한 합성온도가 1000°C(b), 1100°C(c)로 증가함에 따라 주피크의 위치가 이동하여 합성분말의 상이 입방정 WC_{1-x} 에서 순수 W상으로 변화됨을 알 수 있다.

그림 9은 합성온도를 (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 1000°C로 변화시켜 제조한 분말의 TEM 결과이다. 합성분말은 앞서 언급한 바와같이 응집체에서 점점 축으로 연결되어 있다. 온도가 1000°C로 증가할수록 전체적인 결정립 크기가 감소하며 이는 XRD 분석결과와 일치함을 알 수 있다. 600°C에서 합성한 분말의 형상은 등근 사각형의 모양을 가지고 표면 상태도 매우 매끄러운 상태이나, 1000°C에서 합성한 분말의 형상은 표면이 불규칙한 모양을 지니고 있다. 이러한 결과는 앞서 XRD 분석에서 제시한 바와 같이 순수 W 입자의 형성으로 기인한다. 즉 1000°C에서 형성으로 순수 W 입자가 먼저 합성된 텅스텐

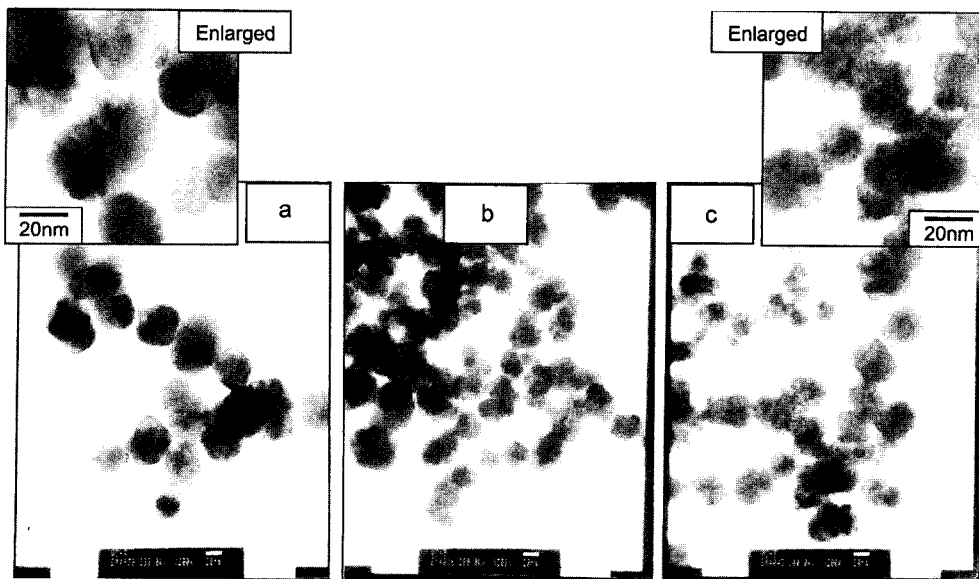


Fig. 9. TEM micrographs of powders synthesized in air with reaction temperatures; (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 1000°C.

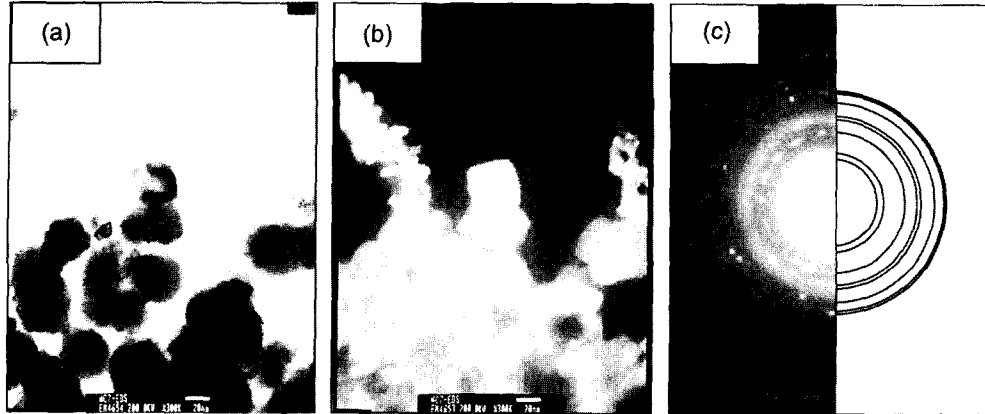


Fig. 10. TEM micrographs of WC_{1-X} powders prepared at 700°C; (a) bright field image (b) dark field image and (c) SAD ring pattern.

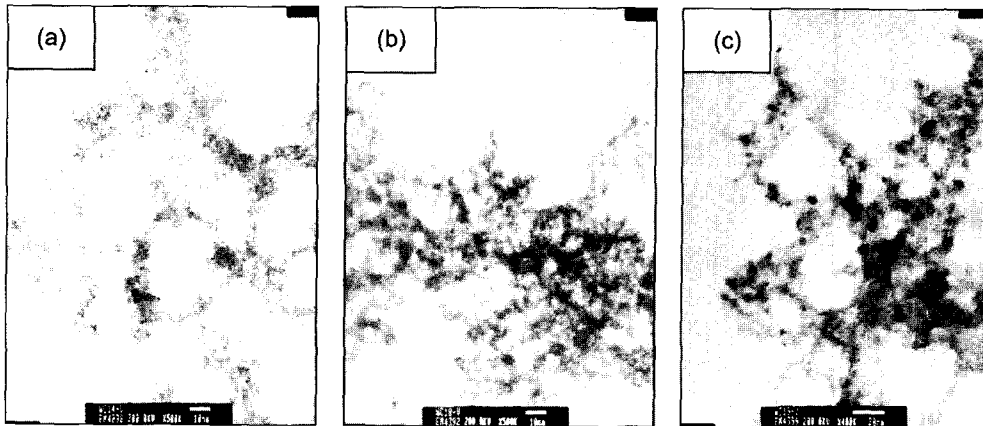


Fig. 11. TEM micrographs of powders synthesized under vacuum atmosphere with reaction temperatures; (a) 700°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C.

카바이드 분말 위에 합성되거나 흡착된 것으로 판단된다. 이러한 표면 형상의 불규칙성에 의해 XRD 분석에 의한 결정립 크기와 TEM 조직사진에서 결정된 결정립의 크기에 차이가 발생한다.

일반적으로 표면자유에너지(γ)가 액체 물방울처럼 등방형인 경우에는 Wulff 구조(γ -도면)와 평형 모양은 등근 상태가 되며, 등방성이 아닌 경우에는 최저계면에너지를 갖는 면으로 둘러싸여 있는 다각형을 이룬다. 원자 cluster에서 기상의 응축으로 입자가 형성되는 CVC 공정에서는 나노분말이 고유의 결정구조에 따른 Wulff 구조를 가져 각형의 형상을 가지게 될 것이다. 본 연구에서 합성된 분말은 비록 준안정

상의 WC_{1-X}상 이지만 입자형태가 각진면의 등근사 각형 모양을 이루고 있어 최저계면에너지를 갖는 Wulff 구조를 가짐을 알 수 있다. 그림 10의 명시야상(a)과 암시야상(b)의 TEM 조직관찰에서는 등근사 각형의 입자가 단결정임을 보여주고 있으며 제한시야회절상(SAD) 링패턴(c)에서는 합성분말이 FCC 구조의 cubic-WC_{1-X}임을 보여준다.

그림 11에서는 진공분위기에서 온도변화에 따라 합성한 분말의 TEM 결과를 보여주고 있다. 합성된 분말은 응집이 크게 일어나 그물구조(network)를 이루고 있으며, TEM 사진에서 구분되는 입자 크기는 약 5 nm 이하이다. 합성온도가 700°C에서 1100°C로

증가함에 따른 입자의 형태나 크기는 합성분말의 크기가 5 nm 이하를 가지고, TEM 관찰로도 서로 분리하여 구분할 수 없어 후속되는 고분해능-TEM분석이 요구된다.

저 형성된 텅스텐카바이드 분말 위에 순수 W이 형성되기 때문이다.

4. 결 론

고상의 헥사카보닐 텅스텐(W(CO)₆)를 이용한 화학기상응축법에 의한 나노구조 텅스텐 카바이드의 제조와 미세구조의 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. W(CO)₆는 120°C로 유지된 기화기 내부에서 기상상태로 증발된 후 반응로 내부로 이동되어 W과 6(CO)로 분해되며, 1000°C 미만의 온도범위에서 준안정상인 입방정구조의 WC_{1-x}의 단상 분말이 형성을 XRD 상분석을 통하여 확인하였다. 1000°C 이상의 온도에서는 WC_{1-x}와 순수 W이 형성되었다.

2. XRD 패턴의 반가폭을 이용한 결정립 크기는 반응온도가 600°C에서 1000°C로 증가함에 따라 53 nm에서 28 nm로 감소되었고, 그 결과는 TEM의 미세구조 변화 결과와 일치하였다. 반응온도 증가에 따른 합성입자 크기의 감소로부터 텅스텐카바이드의 형성은 기상으로부터 응축핵 표면의 응축과정에 의해 이루어짐을 알 수 있었다.

3. CO 이송 가스의 유속이 400 cc/min.에서 1200 cc/min.로 증가함에 따라 반응기내에서의 체류시간의 감소로 입자 크기는 감소되었고, 진공분위기를 유지하는 경우에는 입자 크기가 5 nm 이하였으며, 서로 응집되어 그물구조를 이루고 있었다.

4. 합성분말의 TEM 분석으로부터 제조된 분말의 형상이 1000°C 이하에서는 매끄러운 둥근 4각 형태를 가짐을 확인하였으며, 1000°C에서 합성된 분말의 형상은 표면이 불규칙하였는데 이는 이 온도에서 먼

감사의 글

이 연구는 과학기술부 2001년 국가지정연구실 사업의 지원에 의하여 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R.W. Siegel: NanoStructured Materials, **4** (1994) 121.
2. H. Gleiter: *ibid*, **6** (1995) 3.
3. H. V. Voyer and T. L. Gall: Metals Hand Book, ASM.
4. F. V. Lenel: Powder Metallurgy Principles and Applications, MPIF, Frinceton, NJ, (1980).
5. 김병기: 기계와 재료, **3** (1991) 63.
6. B. Aronsson: Powder Metallurgy, **30** (1987) 175.
7. M. A. Xueming, J. I. Gang, Z. Ling and D. Yuanda: J. Alloys and Compounds, **262** (1998) 267.
8. L. E. McCandlish, B. H. Kear and B. K. Kim: Mater. Sci and Tech., **6** (1990) 953.
9. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth and B. H. Kear: NanoStructured Materials, **4** (1994) 507.
10. C. J. Choi, O. Tolochko, B. K. Kim: Materials Letters, (2002) in press.
11. Y. M. Sun, S. Y. Lee, A. M. Lemonds, E. R. Engbrecht, S. Veldman, J. Lozano, J. M. White, J. G. Ekerdt, I. Emesh and K. Pfeifer: Thin Solid Films, **397** (2001) 109.
12. Z. Q. Li, H. F. Zhang, X. B. Zhang, Y. Q. Wang and X. J. Wu: NanoStructured Materials, **10** (1998) 179.
13. S. Sharafat, A. Kobayashi, S. Chen, N.M.Ghoniem: Surface & Coatings Technology, **130** (2000) 164.
14. N. M Hwang, J. H. Hahn and D. N. Yoon: J. Crystal Growth, **161** (1996) 55.
15. 유지훈: 한양대학교 박사학위 논문, (2000) 120.
16. W. C. Hinds: *Aerosol Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1982) 254.