

기상응축법으로 제조한 나노 WC 및 WC-Co 분말의 후속 열처리에 의한 상 및 형상 변화

김진천 · 하국현 · 김병기
한국기계연구원 재료연구부

Change of Particle Morphology and Ingredient Phase of WC and WC-Co Nanopowders Fabricated by Chemical Vapor Condensation during Subsequent Heat-Treatment

Jin-Chun Kim, Gook-Hyun Ha, and Byoung-Kee Kim

Materials Technology Department, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-831, Korea

(Received 10 March 2004; Accepted form 8 April 2004)

Abstract Nanosized WC and WC-Co powders were synthesised by chemical vapor condensation(CVC) process using the pyrolysis of tungsten hexacarbonyl($W(CO)_6$) and cobalt octacarbonyl($Co_2(CO)_8$). The microstructural changes and phase evolution of the CVC powders during post heat-treatment were studied using the XRD, FE-SEM, TEM, and ICP-MS. CVC powders were consisted of the loosely agglomerated sub-stoichiometric WC_{1-x} and the long-chain Co nanopowders. The sub-stoichiometric CVC WC and WC-Co powders were carburized using the mixture gas of CH_4-H_2 in the temperature range of 750-850°C. Carbon content of CVC powder controlled by the gas phase carburization at 850°C was well matched with the theoretical carbon stoichiometry of WC, 6.13 wt%. During the gas phase carburization, the particle size of WC increased from 20 nm to 40 nm and the long chain structure of Co powders disappeared.

Key words : Chemical vapor condensation, Tungsten carbide-cobalt, Nanopowders

1. 서 론

나노재료는 평균 입자 크기나 결정립 크기가 100 nm 이하인 재료로, 이들 재료는 통상적인 재료와 비교하여 물리적, 전기적, 자기적, 화학적, 기계적 특성이 상이하며, 소재, 기계, 광학, 전자, 촉매, 반도체 등 재료 응용 전 분야에서 연구가 집중되고 있다.^{1,2)} 나노재료는 다양한 방법으로 제조할 수 있는데 출발하는 원료물질의 상태에 따라 기상합성법, 액상 합성법, 고상합성법이 있다. 이중 기상합성법은 1) 오염되지 않는 고순도 특성, 2) 30 nm 이하의 크기 분포, 3) 응집되지 않는 분말 특성을 가지는 장점이 있어, 나노분말재료 제조에 최적의 제조 공정이다. 기상법 중에는 원료 재료를 직접 가열하여 증발-응축시키는

불활성가스 응축법(inert gas condensation, IGC)과 금속유기화합물(metal-organic compound) 전구체(precursor)를 기상으로 증발시켜 원하는 분말을 제조하는 화학기상응축법(chemical vapor condensation, CVC)^{3,4)}이 가장 널리 알려져 있다.

한편, 공구/금형 소재에 널리 이용되고 있는 WC/Co 초경합금은 경질입자인 WC와 상대적으로 연질인 Co와의 복합재료로, 이들 재료의 기계적 특성은 WC 입자 크기가 감소하고, WC 입자 사이의 Co 층의 두께(mean free path)가 얇아질수록 경도, 압축강도, 항절력 및 내마모 특성이 향상되므로, WC 입자 크기를 작게 하고 Co와 WC의 혼합균일성을 높이는 것이 매우 중요하다.⁵⁻⁷⁾ 특히 초경합금은 액상소결 과정을 거쳐 최종 제품이 제조되므로, 나노 WC 분말

을 사용할 경우에는 기지상인 Co도 나노 크기를 가져야 균질한 혼합분말 제조가 가능하며, 더욱 우수한 소결 조직 특성 및 기계적 특성을 기대할 수 있을 것이다.

WC는 상용 W 분말과 탄소 분말을 고온에서 직접 침탄하는 고상법^{8,9)}이 상용화되었으며, 최근에는 WC 입자를 더욱 미세화하기 위해 W 및 Co 금속염의 수용액을 분무 건조하는 액상법¹⁰⁾이 개발되었다. 한편 본 연구 그룹은 최근 기상법의 우수한 특성을 살려 30 nm 이하의 WC 분말을 제조하였으며, 공정변수 변화에 따른 미세구조 변화와 특성에 관한 연구 결과를 제시하였다.¹¹⁾

본 연구는 이전의 화학기상법에 의한 단상의 WC 분말 제조¹¹⁾의 후속으로 화학기상법에 의한 2상 복합 구조인 WC-Co 분말의 제조에서 공정 변수에 따른 미세구조변화와 제조된 나노 WC 분말 및 WC-Co 복합분말의 후속 열처리 가스 침탄에 의한 열적 안정성과 상변화에 대해 기술하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 분말제조 공정 및 기상 침탄 공정

일반적으로 복합분말의 제조는 각각의 성분 분말을 기계적 혼합하는 공정을 사용하나, 본 연구에서처럼 나노분말들은 고유한 응집 특성으로 기계적 혼합 공정에 의해서는 균일한 혼합을 이루기는 용이하지 않다. 따라서 본 연구에서는 WC와 Co상의 혼합의 극대화를 이루기 위해 그림 1과 같이 수평 관상로 방식의 화학기상 응축장치¹¹⁾를 이용하였으며, 두 개의 전구체를 동시에 장입/반응시키는 방식을 이용한, 기상 합성공정으로 나노 WC/Co 복합분말을 직접 제

조하였다.

초경합금 성분 중 경질상인 WC 제조를 위한 금속 유기화합물 전구체는 저온에서 기화가 쉽게 일어나는 고상의 헥사카보닐 텅스텐(Hexacarbonyl Tungsten, $W(CO)_6$)을 사용하였으며, 기지상인 Co 전구체는 51°C에서 기화되는 고상의 옥타카보닐 코발트(Octacarbonyl cobalt, $Co_2(CO)_8$)를 사용하였다. 본 연구에서는 WC-10 wt.%Co를 목표조성으로 정하고, 이론적인 최종 조성에 맞도록 W 및 Co 전구체의 무게비를 이론적으로 계산하였다. 각각의 전구체는 분해 온도를 달리할 수 있는 기화기에서 장입하였으며, 각각의 전구체를 직접 기화기 내에 장입한 후 W 전구체는 120°C, Co 전구체는 60°C에서 기화시켰다. CO 가스를 이송가스로 사용하였으며, 이송가스의 유량은 MFC(mass flow controller)로 정밀하게 조절하였다. 합성온도에 따른 WC-Co 나노 복합분말의 형성과 미세구조 변화를 조사하기 위하여 반응로는 400°C~1100°C로 변화시켰다. 제조된 WC 및 WC-Co 분말의 열적안정성과 정확한 탄소 함량을 각각 H_2 가스 및 CH_4-H_2 혼합 가스로 750-850°C에서 처리한 후 조사하였다.

2.2. 합성분말의 미세구조 평가

합성된 나노분말의 상분석은 $CuK\alpha(\lambda=0.1542 \text{ nm})$ 를 X선으로 하는 Rigaku 사의 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 실시하였다. 공정조건에 따라 형성된 분말의 나노구조 관찰은 FE-SEM과 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM, JEOL, JEM-2000FXII, 200 kV, $\lambda=0.0251 \text{ \AA}$)을 이용하였다. 화학 조성은 원소분석기(Element analyzer, EA) 및 유도 결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS)로 정밀하게 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

WC-Co 복합분말의 전구체로 사용한 $W(CO)_6$ 와 $Co_2(CO)_8$ 은 각각 분해/응축 과정을 거쳐 나노분말을 형성한다. $W(CO)_6$ 는 약 150°C~205°C의 범위에서 W와 6CO 가스로, 즉 $W(CO)_6 \rightarrow W + 6CO$ 로 분해되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ $W(CO)_6$ 의 분해온도에 따라 합성된 분말의 XRD 패턴 결과를 그림 2에 나타내

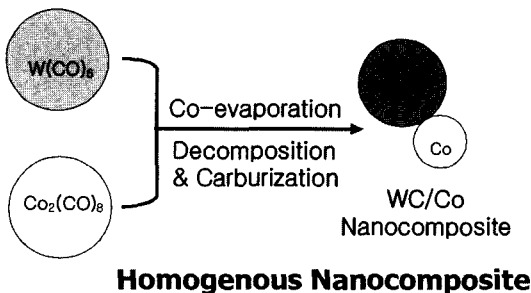


Fig. 1. Schematic of CVC process for WC-Co nanopowders.

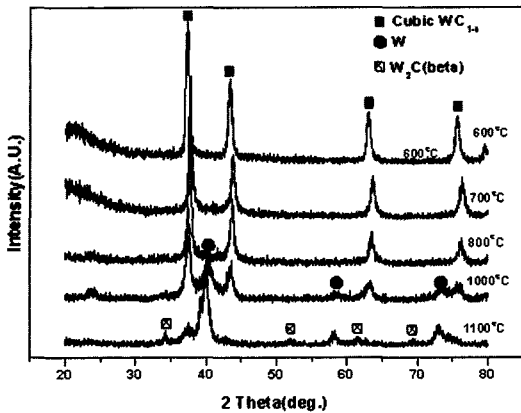
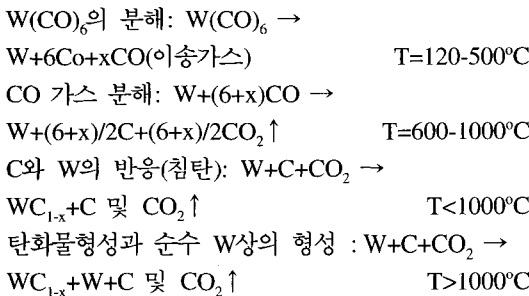


Fig. 2. XRD patterns of the as-CVC powders produced at different temperatures.

었다. 그림에서 보는 바와 같이 500-800°C의 온도에서는 전구체에서 분해된 W이 CO 가스의 분해($2CO = CO_2 + C$)에 의해 나오는 탄소와 반응하여 단상의 WC_{1-x} 상으로 형성된다. 이 1000°C에서는 WC_{1-x} 상 이외에 순수 W 상이 형성되면, 1100°C에서는 β - W_2C 사이 형성되었다. XRD 분석결과로부터 반응 온도 구간에 따라 WC 분말은 다음과 같은 반응으로 형성된다.



$CO_2(CO)_8$ 전구체는 60°C의 기화온도에서 $Co_2(CO)_8 \rightarrow 2Co + 8(CO) \uparrow$ 식과 같은 반응으로 분해되어, 나노 Co 분말로 응축된다. 합성온도에 따른 Co 분말의 입자는 WC_{1-x} 분말과 마찬가지로 감소하며, 400-700°C에서는 약 20 nm 크기를 가지며, 1100°C에서는 약 7 nm 크기를 가진다. 그림 3은 700°C, CO 분위기에서 합성된 Co 나노분말의 FE-SEM 및 TEM 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구에서 합성된 나노 Co 분말은 서로 연결되어 길게 배열된 강한 응집체를 형성하는데,

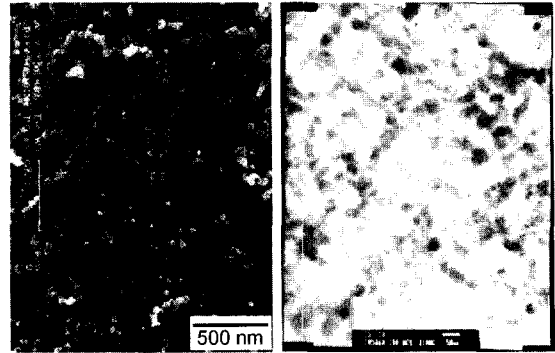


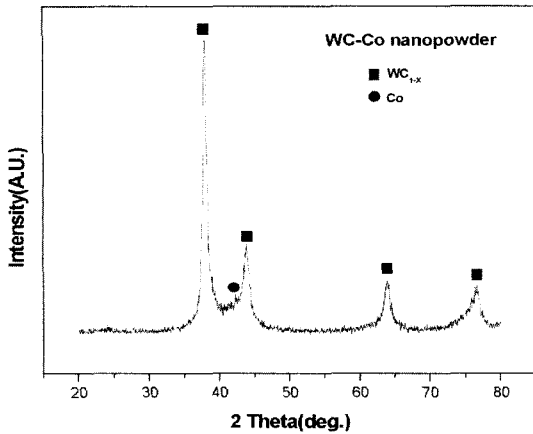
Fig. 3. FE-SEM and TEM micrographs of Co nanopowder produced by the chemical vapor condensation process at 700°C.

이는 Co 분말 자체의 강자기적 특성(Magnetostatic)으로 기인한다.

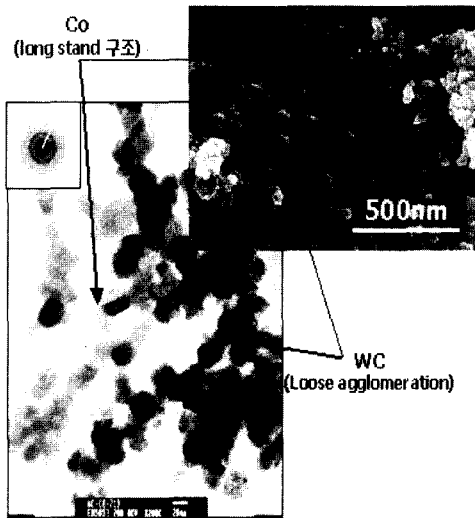
그림 4은 700°C에서 화학기상 응축법으로 직접 제조한 나노 WC/Co 복합분말의 XRD과 미세 TEM 및 FE-SEM 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 화학기상법으로 제조한 합성분말은 WC_{1-x} 와 Co상이 혼합되어 있다. 미세 FE-SEM 및 TEM 분석에서는 WC 및 Co은 구형의 형상을 가지고 있으며, 앞선 단상의 Co 분말 합성과 같이 Co는 자체 강자성 특성으로 사슬 형상으로 길게 늘어져 있음을 알 수 있다. WC 및 Co 분말의 크기는 두 상 모두 비슷한 크기를 가지는 약 20 nm였다.

그림 5는 CVC 공정으로 제조한 나노 WC 및 WC/Co 나노복합 분말의 탄소함량 제어를 위하여 제조한 WC/Co 복합분말을 1000°C, 수소분위기에서 1 시간 열처리한 분말의 XRD 패턴이다. XRD 분석 결과 열처리 전 형성되었던 WC는 수소분위기의 환원과정에 의한 탈탄으로 순수 W 상으로 변화되었으며, 아울러 Co 기지상과의 반응으로 CCO_2W_4 상과 CCO_6W_6 상으로 전환되었다. 수소분위기에 의한 탄소함량 제어 공정에서는 완전한 WC 상을 제어하는 데에는 한계가 있었다.

그림 6(a)는 700°C의 저온에서 CVC 공정으로 제조한 나노 WC_{1-x} 분말을 750°C 및 850°C의 온도에서 CH_4-H_2 혼합가스를 이용하여 가스 침탄한 분말의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 750°C에서 혼합가스를 이용하여 가스 침탄한 WC_{1-x} 분말은 완전한 가스 침탄이 되지 않고, 순수 W 상과 W_2C 상으로



(a)



(b)

Fig. 4. XRD and TEM and FE-SEM micrographs of CVC WC/Co nanocomposite powder.

변화되었다. 한편 850°C에서 혼합가스로 침탄한 WC_{1-x} 분말은 단 1분의 침탄공정으로도 완전한 WC 상으로 전환되었음을 보여준다. 그림 6(b)에서는 CVC 한 나노 WC/Co 분말은 CH₄-H₂의 혼합 가스 침탄 공정으로 완전한 WC 상과 Co 상으로 전환됨을 보여주고 있다. 일반적으로 CH₄는 약 800°C 부근에서 C와 2H₂로 분해된다. 따라서 CVC로 제조한 WC_{1-x}은 CH₄의 분해에 의한 생성되는 탄소와의 반응으로 완전한 이론적 화학당량을 가지게 되면, 그 반응과정

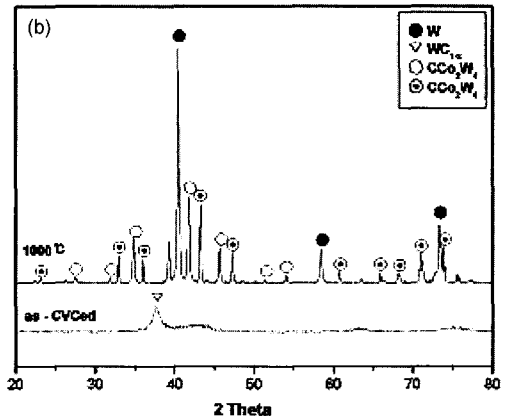
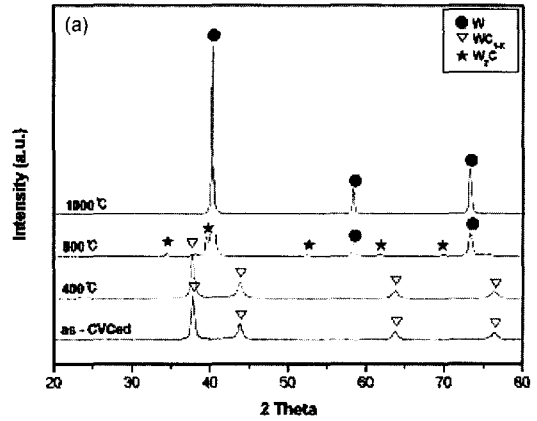


Fig. 5. XRD results of CVC (a) WC_{1-x} and (b) WC-Co nanopowders heat treated at various temperatures under H₂.

은 아래와 같이 진행된다.

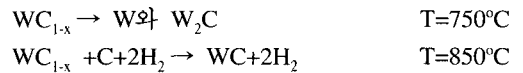


표 1에서는 CVC 공정으로 제조한 분말과 가스 침탄화 분말의 화학조성을 ICP-MS와 EA로 분석한 결과를 보여준다. CVC 공정으로 제조한 WC 분말에서 탄소함량은 약 1.63 wt.%로 이론적인 WC의 화학당량인 6.13 wt.%에 비해 매우 적은 탄소함량을 보이고 있다. 그러나 CH₄-H₂ 가스로 850°C에서 침탄 처리한 CVC 분말은 탄소함량이 약 6.15 wt.%로 이론적 값에 거의 일치하는 값을 보여 주었다. 아울러 가스 침탄한 WC/Co 나노 복합분말은 Co 함량이 약 9.15 wt.%로 목표조성인 10. wt.%에 근접하였으며, 탄소함량도 약 6.10 wt.%를 나타내었다.

그림 7는 가스침탄 처리한 WC 분말 및 WC-Co

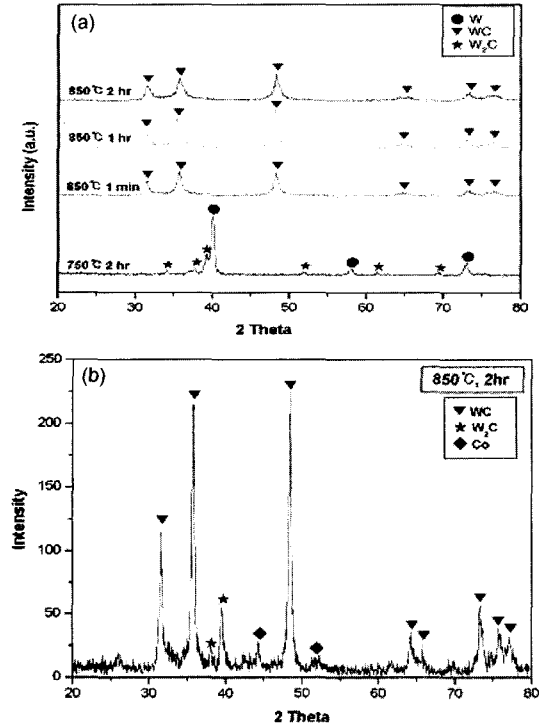


Fig. 6. XRD results of the gas carburized (a) CVC WC and (b) WC_{1-x} powders treated at different temperatures and times under CH₄+H₂ atmosphere.

Table 1. Chemical composition of the CVC and gas carburized nanopowders (wt.%)

Specimens	Co	N	C	S	Analyser
As-CVC WC _{1-x}	-	-	1.63	-	EA
As-CVC WC _{1-x} -Co	-	-	1.57	-	EA
Carburized WC	-	-	6.15	-	ICP-MS
Carburized WC-Co	9.15	-	6.10	-	ICP-MS

나노복합분말의 미세 TEM 결과이다. 비록 850°C의 저온 고상 가스 침탄이지만 나노분말의 큰 소결 구동으로 고상소결이 진행되어, WC 분말은 약 20 nm에서 약 40 nm 크기로 성장하였으며, WC/Co 복합분말에서는 CVC한 WC/Co 복합분말에서 관찰되었던 Co 상의 긴 사슬 모양의 형상이 사라졌음을 알 수 있다.

4. 결 론

고상의 헥사카보닐 텅스텐(W(CO)₆) 및 옥타카보닐

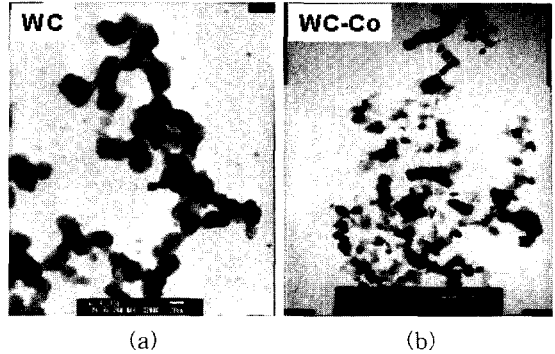


Fig. 7. TEM micrographs of the gas carburized CVC nanopowders treated at 850°C (a) WC and (b) WC-Co nanocomposite.

코발트(Co₂(CO)₈)를 이용한 화학기상응축법에 의한 나노구조 WC 및 WC-Co 분말의 제조와 후소 침탄 처리시의 미세구조 변화에 관한 조사를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. W(CO)₆는 120°C에서 W과 6(CO)로 분해되어, CO gas와 반응 1000°C 미만의 온도 범위에서 WC_{1-x}의 단상 분말이 형성되고, Co는 강한 자기적 특성으로 긴 사슬 형태의 모양을 가진다. 이때 두 분말의 평균 크기는 약 20 nm였다.
2. 화학기상법에 의해 제조된 WC는 후속 수소분위의 열처리 과정 중 탈탄과정에 의해 순수 W상이 형성되며, Co 상과의 반응으로 CC₂W₄ 상과 CC₆W₆ 상으로 전환되었다.
3. CH₄-H₂ 혼합가스를 사용하여 WC 분말을 열처리할 때 850°C의 온도에서 완전한 WC 상으로 전환되었다. 이때 WC 상에서 C의 함량은 약 6.15 wt.%로 이론적인 화학당량과 거의 일치하였으며, WC-Co 상에서 Co 함량은 약 9.15 wt.%로 본 연구에서 목표한 조성인 10 wt.%에 근접하였다.
4. 침탄과정 중 WC 분말은 고상 소결이 진행되어 약 40 nm 크기로 성장하였으며, Co 상의 긴 사슬 모양의 형상도 사라졌음을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

1. R.W. Siegel: *NanoStructured Materials*, **4** (1994) 121.
2. H. Gleiter: *ibid*, **6** (1995) 3.
3. W. Chang, G. Skandan, S.C. Danforth and B.H. Kear: *NanoStructured Materials*, **4** (1994) 507.
4. C.J. Choi, O. Tolochko, B.K. Kim: *Materials Letters*, (2002) in press.
5. H.V. Voyer and T.L. Gall: *Metals Hand Book*, ASM.
6. F.V. Lenel: *Powder Metallurgy Principles and Applications*, MPIF, Frinceton, NJ (1980).
7. 김병기: *기계와 재료*, **3** (1991) 63.
8. B. Aronsson: *Powder Metallurgy*, **30** (1987) 175
9. M.A. Xueming, J.I. Gang, Z. Ling and D. Yuanda: *J. Alloys and Compounds*, **262** (1998) 267.
10. L.E. McCandlish, B.H. Kear and B.K. Kim: *Mater. Sci and Tech.*, **6** (1990) 953.
11. 김병기, 김진천, 하국현, 최철진, O.V. Tolochoko: *한국분말야금학회지*, **9** (2002) 174.
12. Y.M. Sun *et al.*: *Thin Solid Films*, **397** (2001) 109.