

## 분무 건조된 W-Co 복합염의 열분해 및 분말 특성에 관한 연구

권대환<sup>†</sup> · 안인섭 · 하국현\* · 김병기\* · 김유영\*\*

경상대학교 재료공학부 및 항공기부품기술연구소

\*한국기계연구원 재료공정연구부

\*\*진주산업대학교 기계공학과

### A Study On Properties and Thermal Decomposition of W-Co Salt Powders Synthesized by Spray Drying

Dae-Hwan Kwon<sup>†</sup>, 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 Institute of Machinery & Materials, Department of materials processing Changwon, Gyeong-nam 641-010

\*\* Department of Mechanical Engineering, Chinju National University, Jinju, Gyeong-nam 660-758

(2001년 8월 16일 받음, 2001년 10월 26일 최종수정본 받음)

**Abstract** Homogeneous spherical W-Co salt powders were made by spray drying of aqueous solution of ammonium metatungstate( $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , AMT) and cobalt nitrate hexahydrate( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). The thermal decomposition process of spray dried W-Co salt powders was studied by TG, XRD, SEM, TEM and FT-IR. Spray dried W-Co salt powders were calcined for 1 hour in the temperature from 350°C to 800°C in atmosphere of air. At the temperatures over 600°C, spherical  $\text{CoWO}_4/\text{WO}_3$  composite oxide powders were obtained. The primary particle size of W/Co composite oxide powders increased with increasing thermal decomposition temperature due to the particle growth. The observed crystallite size by TEM was in the range of 60nm and that of  $\text{CoWO}_4$  calculated by Scherrer's formula at 800°C was smaller than 55nm. The crystallite size was identified by XRD and TEM.

**Key words**: WC/Co alloy, ammonium metatungstate(AMT), W/Co composite oxide

### 1. 서 론

WC-Co계 초경합금은 실온 및 고온 경도가 우수하고 강도가 높으며 물리적 성질이 안정하기 때문에 각종 절삭공구 및 내마모성·내충격용 공구 및 고온·고압용 부품에 널리 사용되고 있으며<sup>1)</sup>, 최근에는 공구에 요구되는 조건이 복잡하고 다양화됨에 따라 초경합금의 성능 향상이 요구되고 있으며, 반도체 산업, 전자산업 및 정밀 공업의 발전으로 마이크로 드릴이나 정밀 마이크로 금형 등에 쓰여지고 있다.<sup>2)</sup>

WC-Co계 초경합금의 특성은 Co량뿐만 아니라 WC 입자크기와 형상, WC입자의 분포도, 합금 내 탄소함유량에 의해서도 영향을 미친다. WC입자의 크기를 미세화 할수록 평균자유행로(mean free path)가 감소하여 경도와 내마모성 등 기계적 성질이 향상되므로 같은 Co함유량의 합금에서도 WC입도를 미세하게 만드는 것이 초경합금을 더욱 강화할 수 있는 중요한 요소이다.<sup>3,4)</sup>

WC-Co계 초경합금의 기계적 성질을 향상시키는 방법으로 WC입자를 미세화시키는 연구가 오랫동안 진행되어서 현재는 WC 입자의 크기가 0.5 $\mu\text{m}$ 이하의 초경합금이 상용화되어 있다.

일반적인 초경합금의 제조 방법은 APT(ammonium paratungstate)을 열분해시켜  $\text{WO}_3$ (산화텨스텐)을 얻은 후 수소 환원시켜 얻은 W분말과 탄소 분말을 혼합하여 수소분위기의 고온에서 장시간 동안에 제조한 후 Co분말을 첨가하여 기계적으로 혼합, 분쇄공정을 이용하여 WC/Co 분말이 제조되므로, 입자미세화(0.1 $\mu\text{m}$ )에 한계가 있고 불순물 혼입의 가능성이 있어 새로운 제조 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 관점에서 새로이 개발된 화학적인 제조방법 중의 하나인 분무 건조법은 W와 Co원자들이 균일하게 분산, 혼합되어 있는 W와 Co용액을 이용하여 고순도의 미세한 시초분말을 제조할 수 있는 장점이 있다.

그러나 APT는 물에 대한 용해도가 낮으므로 물에 쉽게 용해되는 AMT(ammonium metatungstate)를 사용하여 화학적 방법인 분무 건조법으로 미세한 WC/Co분말을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>6~10)</sup>

최종 WC분말의 입도는 환원된 W분말의 입도에 의해 영향을 받으며<sup>5)</sup>, 하소된 텨스텐 산화물 및 APT의 입도에 의해서도 영향을 받는다고 한다. 즉, 시초분말의 입도에 의하여 최종 WC 입도에 영향을 받는다고 할 수 있다. 그러므로 AMT를 이용하여 분무 건조된 시초분말 및 하소 과정

<sup>†</sup> E-mail: hwan1972@korea.com

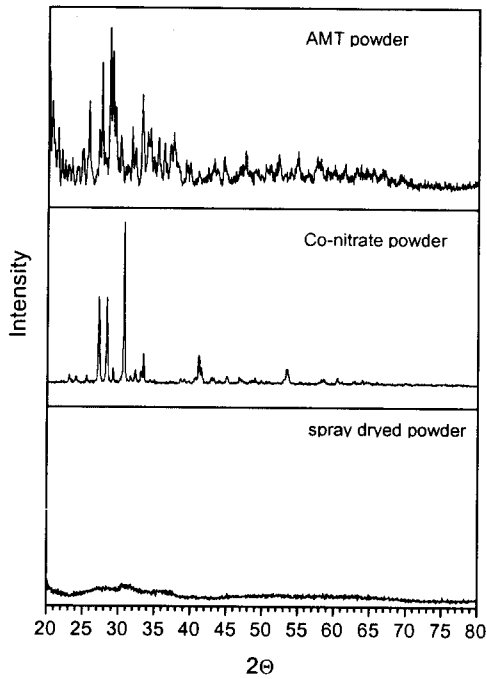


Fig. 1. XRD patterns of AMT, Co-nitrate and spray dried W/Co precursor powders.

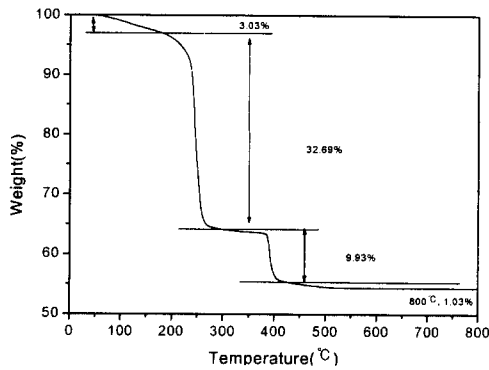


Fig. 2. TG curve during thermal decomposition with heating rate of 10°C/min in atmosphere of air.

에서 생성되는 산화텨스텐 분말의 입도가 최종 생성되는 WC입자에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 AMT에 관한 연구 중에서 열분해 조건에 따른 상변화 및 입자성장에 관한 보고는 많지 않다.<sup>5-10)</sup>

그러므로 본 연구에서는 화학적 방법 중에 하나인 분무 건조법에 의해 제조된 W/Co 복합염의 열분해 조건에 따른 생성물의 상 변화와 입자크기 및 형상변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

W 이 함유된 AMT  $(\text{NH}_4)_6(5\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  와 Co 가 함유된 cobalt nitrate hexahydrate  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  를 최종 화학 조성인 WC-10wt.%Co초경합금이 되도록 칭량하여 증류수에 녹여 수용액으로 만든 후 원심 분무

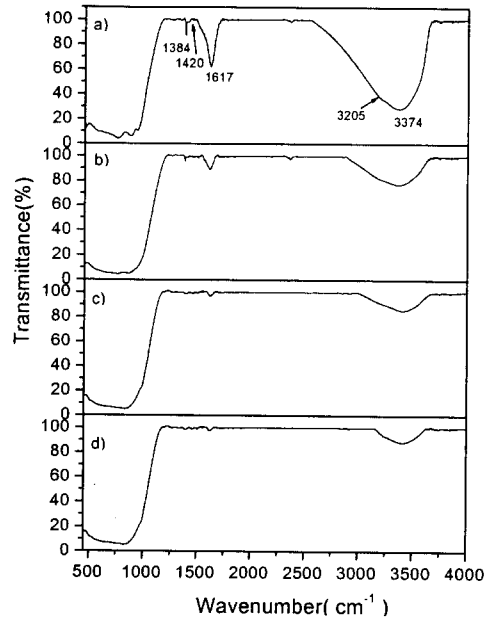


Fig. 3. FT-IR spectra of calcined powders. a) 350°C b) 400°C c) 500°C and d) 600°C.

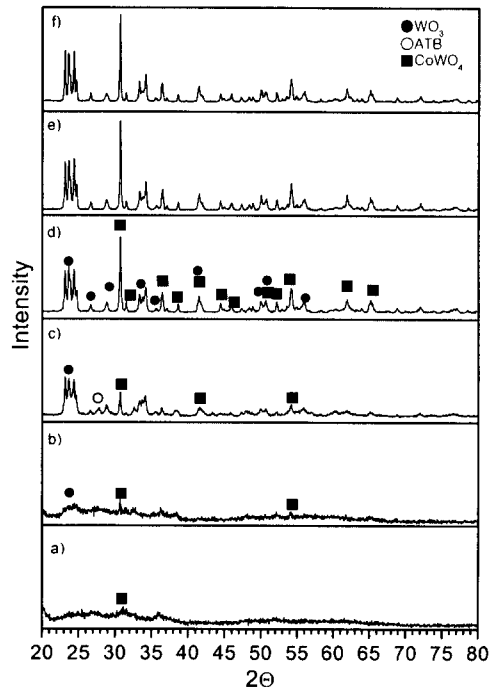


Fig. 4. XRD patterns of calcined powders. a) 350°C, b) 400°C, c) 500°C, d) 600°C, e) 700°C and f) 800°C.

건조기로 분무 건조하여 W 과 Co성분이 균일하게 혼합된 전구체 분말을 제조하였다. 이때 용액의 유입량은 약 20ml/min, 노즐 회전 속도는 11,000rpm이었으며 용기 내부에 주입되는 공기의 온도는 250°C였다. 분무 건조하여 제조된 분말을 온도 변화에 따른 무게 감량과 잔류 성분을 관찰하기 위하여 TG와 FT-IR 실험을 하였으며, 하소 온도에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였다. 그리고 하소 온도에 따른 분말들의 입자크기 및 모양의 변

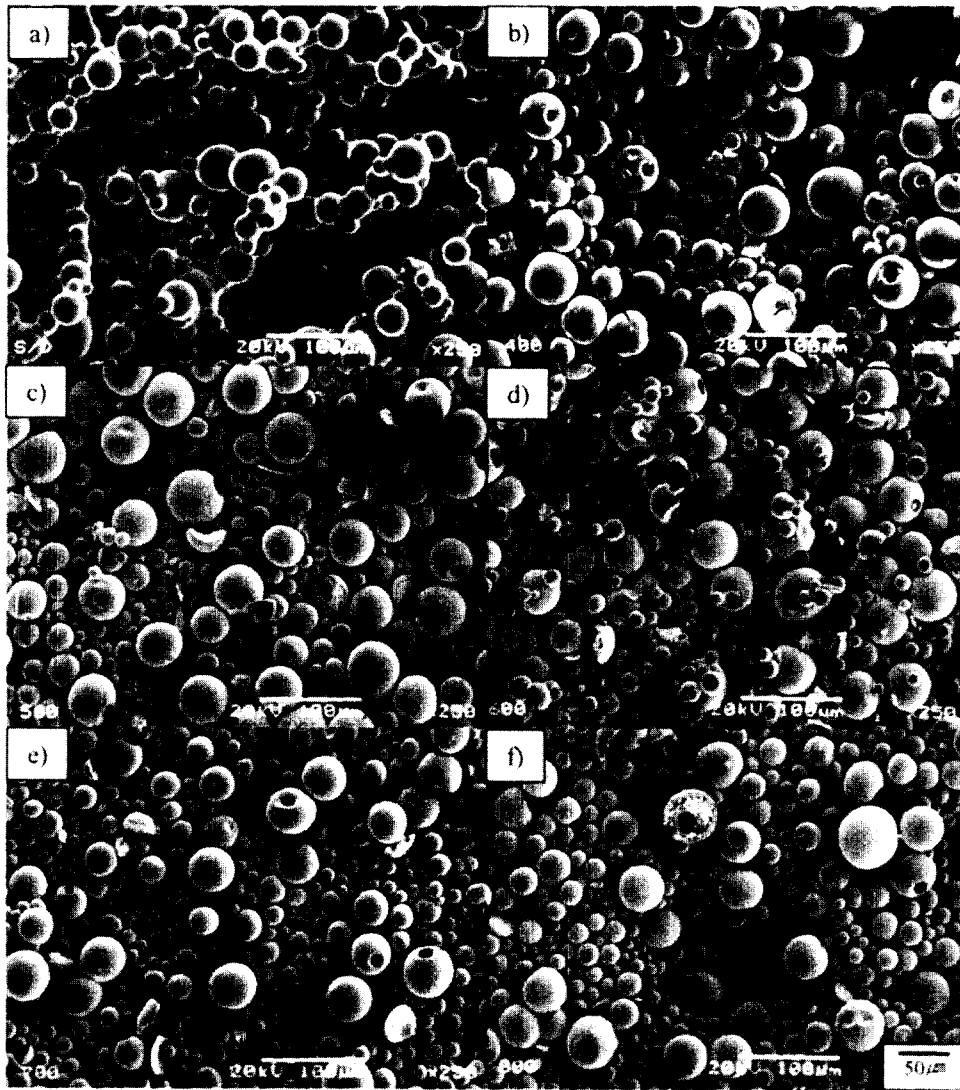


Fig. 5. SEM photographs of a) spray dried powders and calcined powders of b) 400°C c) 500°C d) 600°C and e) 700°C. (×250)

화를 보기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 원료 분말인 AMT와 코발트 질산염 및 분무 건조된 분말의 X-선 회절 시험 결과를 나타내었다. 분무 건조된 분말은 원료 분말인 AMT와 코발트 질산염의 X-선 회절 피크와는 달리 특정의 회절 피크를 나타내지 않는 비정질 형태를 나타내고 있었다. 이것은 AMT와 질산 코발트 염의 물에 용해되어 이온 상태로 존재하다가 급속하게 분무 건조되면서 결정구조를 형성하지 못하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 분무 건조된 분말을 대기 중에서 10°C/min으로 승온시키면서 열분해 온도에 따른 무게감량의 변화를 TG로 분석한 결과를 나타내었다. 분무 건조된 복합분말은 180°C까지는 약 3% 정도의 완만한 1차 무게 감소를 나타내다가 180°C와 300°C 사이에서 32.69% 정도의 2차 무게 감소, 350°C와 425°C 사이에서 8.9% 정도의 급격한 3차

무게 감소가 나타난다. 그 후에 약 1%의 미소한 4차 무게 감소가 일어난 후 일정하게 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 180°C까지의 무게 변화는 흡착수의 증발에 의한 것이며, 180°C와 300°C 부근에서의 급격한 무게 변화는 AMT와 코발트 질산염에 함유되어 있는 결정수와 NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>와 같은 성분 중에서 일부분이 활발하게 열분해가 일어나는 것으로 생각되며, 350°C와 425°C 부근에서의 무게 변화는 잔류한 NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> 성분들이 분해되기 때문으로 생각된다. 그리고 나머지 NH<sub>4</sub> 성분이 500°C 이후에 분해되는 것을 FT-IR과 X-선 회절 분석결과 확인할 수 있다.

Fig. 3은 KBr pellet method에 의해 얻은 FT-IR spectrum 분석 결과이다.<sup>19,20)</sup> 350°C에서 하소한 분말은 3400cm<sup>-1</sup> 부근에 결정구조 내에 함유되어 있는 물분자의 H-O-H stretching vibration에 기인하는 넓은 흡수대와 1600cm<sup>-1</sup> 부근에 H-O-H bending vibration에 기인하는 흡수대, 그리고 1383cm<sup>-1</sup>와 1418cm<sup>-1</sup> 부근에 각각 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 의한 흡수대가 나타나고 있다. 450cm<sup>-1</sup>~1100cm<sup>-1</sup>의 넓은 흡수대는 급속산화물에 의해 형성되는

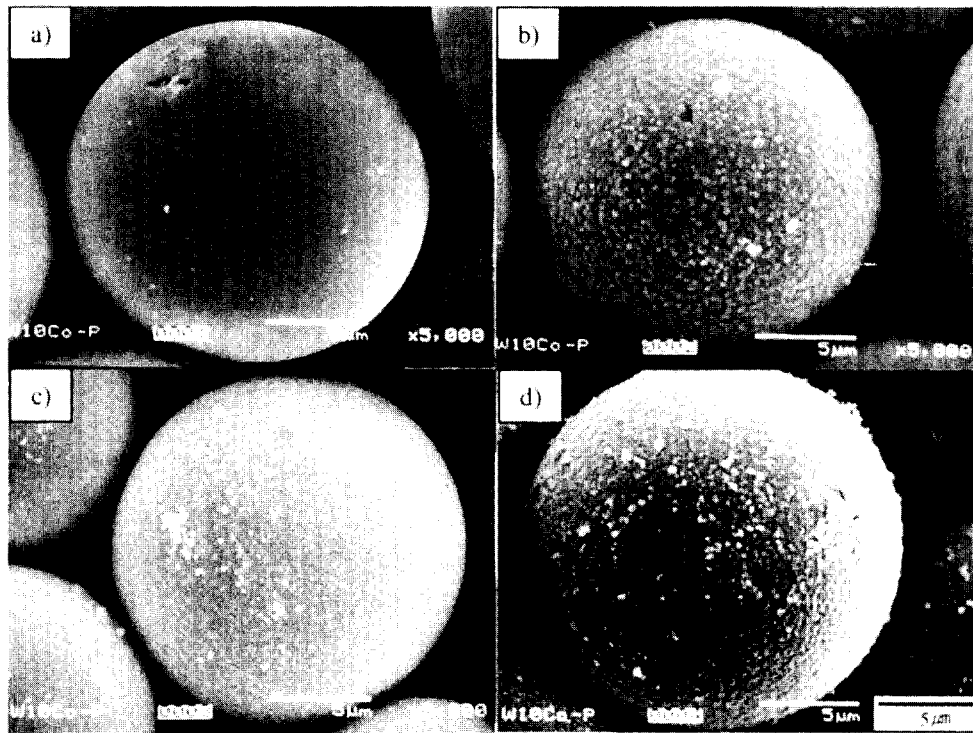


Fig. 6. SEM photographs of calcined powders. a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C and d) 700°C. ( $\times 5000$ )

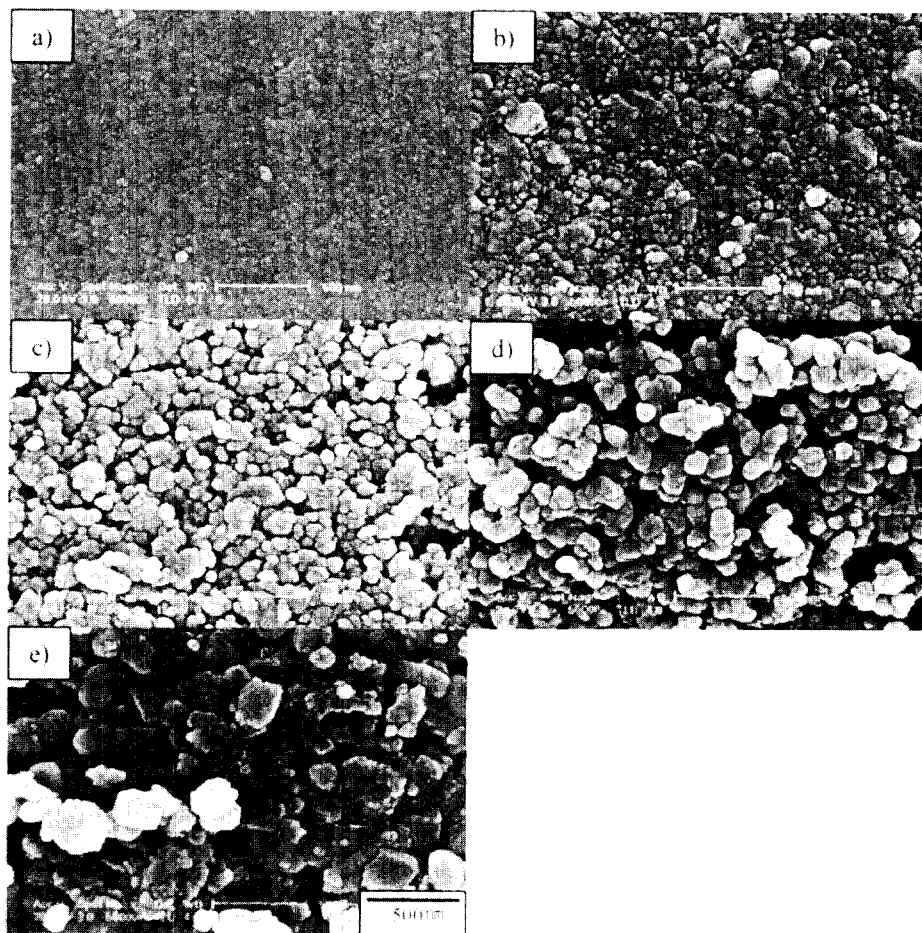


Fig. 7. SEM photographs of surfaces of calcined powders. a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C and e) 800°C.

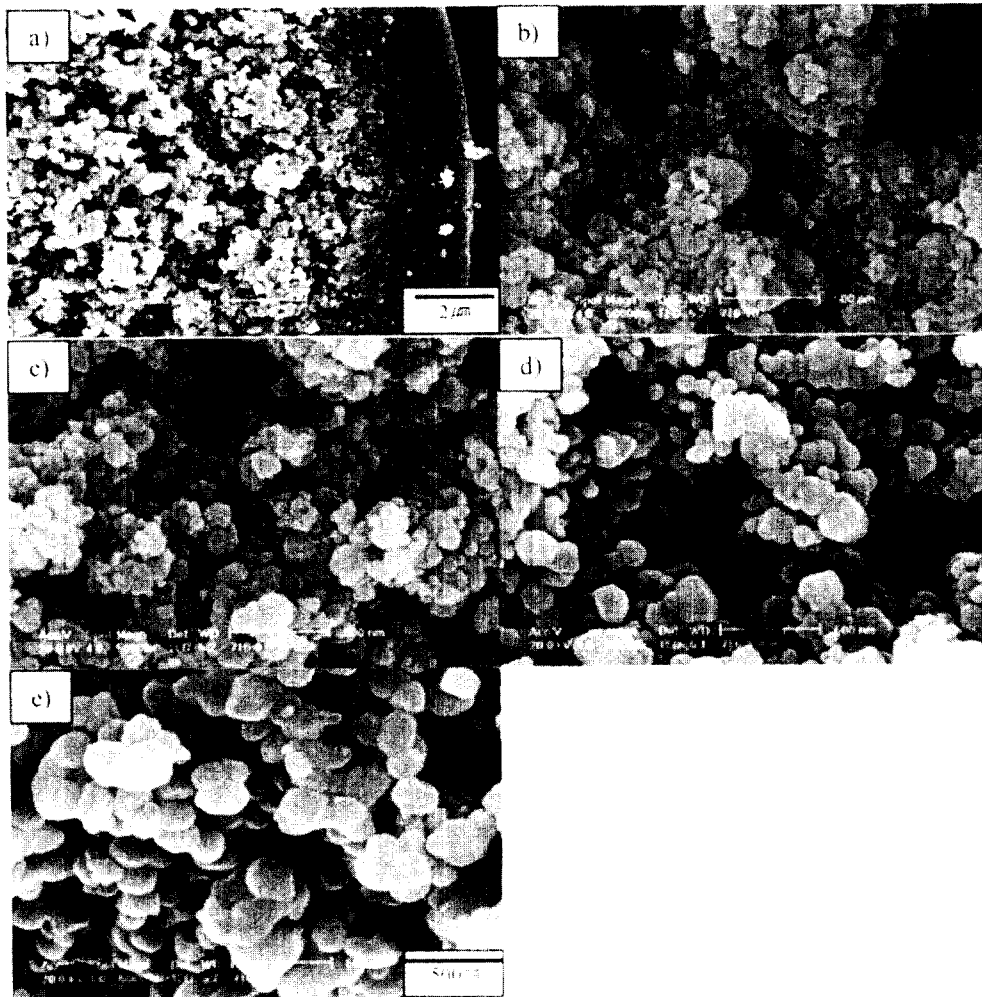


Fig. 8. SEM photographs of a) fracture powders calcined at 500°C and inner layer of b) 500°C, c) 600°C d) 700°C and e) 800°C.

것으로  $WO_3$ 와  $CoWO_4$ 가 형성되었다는 것을 확인할 수 있으며, Fig. 4에서 보여진 350°C에서의 XRD분석 결과와 일치하였다.  $3400\text{cm}^{-1}$ 부근에서 흡수대의 폭이 넓게 나타나는 것은  $NO_3^-$ 와  $NH_4^+$ 의 영향에 의한 것이다. 이 부근의 흡수대의 폭은 온도가 증가하면서 염 성분들이 제거되면서 그 폭이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 X-선 회절 시험 결과에서 보면 500°C에서  $(NH_4)_{0.33}WO_3$  피크가 나타나는 것으로 보아 약간의  $NH_4^+$  성분이 존재하고 있으며, 600°C에서는  $H_2O$ 와 관련되는 상이 나타나지 않는 것으로 보아  $3400\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수대는 분석에 사용한 KBr pellet의 표면에 흡착된 수분에 의한 것이다.

분무 건조된 분말을 각각의 온도에 따라 1시간 동안 열처리하여 얻은 분말에 대한 X-선 회절 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분무 건조된 분말은 가열됨에 따라 결정수 분해와 암모늄 이온의 분리로 결정구조가 파괴되어 비정질 형태로 유지하다가 350°C에서 약한 강도의 폭이 넓은 (broadening)  $CoWO_4$ 상이 나타나는 것을 볼 수가 있었다. 넓은 폭은 입자 미세화 또는 비정질 결정에 의한 것으로 생각된다. 400°C에서 하소된 분말은  $CoWO_4$  상 이외에  $WO_3$  상이 생성되기 시작하였다. 500°C에서는  $(NH_4)_{0.33}WO_3$

(ammonium tungsten blue, ATB) 상이 형성되었다. 600°C에서는  $(NH_4)_{0.33}WO_3$ 상이 소멸되었고, 700°C 이상에서는  $CoWO_4$ 의 피크가 상대적으로 증가하고 있었다. AMT와 코발트 염이 수용액에서 녹은 후에 W와 Co의 복합화합물이 형성되는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup> 그러나 여기에서는 그 형성 유무를 확인할 수 없었지만, 위와 같이 W와 Co 복합화합물이 열분해되면서 350°C에서  $CoWO_4$ 로 형성되는 것으로 생각되어지며 더 많은 연구가 필요하다. 400°C에서 나타나는  $WO_3$ 상은 APT(ammonium paratungstate)를 열분해하는 과정에서 결정구조가 파괴되어 비정질로 된 후에 재결정이 이루어지거나, ATB가 형성된 후에 500°C부근에서 상변태가 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>13,14)</sup>

분무 건조하여 제조된 시초 분말은 분무 건조시 액체 성분의 증발에 따른 금속 염의 석출, 응집에 의하여 미세하고 균일하게 혼합된 구형을 하고 있으며, 분말들에 함유된 수분에 의하여 서로 접촉하고 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 분무 건조된 분말에서 중공상은 관찰할 수 없었다. 분무 건조된 분말은 각각의 온도에서 하소되면서 수분이 증발하면서 수분에 의해 접촉하고 있던 것이 분리되어 각각의

구형 분말로 분리된 중공구조를 가지는 구형을 형성하고 있는 것을 Fig. 5에서 관찰할 수 있었다. 분무 건조된 분말이 구형인 것은 분무된 액적이 자유에너지를 최소로 하기 위하여 표면적이 최소인 구형을 형성하려는 경향에 의하여 구형의 액적이 생성되며<sup>15)</sup>, 이 액적이 건조 과정을 거쳐 입자가 형성되기 때문이다. 중공의 구조는 금속염 특히 질산염을 출발원료로 분무 건조법으로 분말을 제조할 때 건조 및 열분해 과정 중 생성된다.<sup>16,17)</sup> 즉, 금속염 수용액을 사용하면 액적 표면에서 과포화가 먼저 일어나 치밀한 금속염 층이 생겨 내부의 물질이 확산하는데 장애가 된다. 온도가 증가하면서 액적 내부에 빈 공간이 형성되고, 이 빈 공간은 용매가 표면층의 일부로 확산되어 나가면 중공구조가 되고 내부에 고립된 경우에는 속이 빈 입자가 형성되거나 폭발하여 깨진 입자가 형성된다.<sup>17)</sup> 온도의 변화에 따라 모양 및 크기에는 큰 차이가 없었다.

Fig. 6과 7은 구형입자의 표면 기공 형성 과정을 살펴본 것으로 400℃에서는 표면이 매끄러우며 기공은 관찰할 수 없었다. 500℃에서는 매끄러운 표면에 0.5μm 이하의 작은 입자들이 형성되는 것을 볼 수가 있었다. 600℃ 이상으로 온도가 증가함에 따라 기공이 표면 전체에 형성되어 있음을 볼 수 있었다. 열분해 반응에 의한 gas와 잔류 용매의 방출에 의해 구형의 분말이 파괴 또는 표면 기공의 생성 등이 발생되어진다고 한다.<sup>17)</sup>

표면에 형성되는 입자들을 고배율에서(×50000)에서 더욱 자세히 관찰하였다. 400℃에서 하소된 분말을 저배율(×5000)에서 보면 매끄러운 표면을 갖는 구형으로 관찰된다. 500℃에서는 표면이 작은 입자들로 분리되는 것을 볼 수가 있다. 이것은 분말 내부에 존재하던 수분 및 염들이 분해되면서 결정결합이 취약해진 부분을 따라서 발생하는 것으로 생각된다. 600℃에서는 더 많은 입자들이 분리되는 것을 볼 수가 있다. 700℃ 이상으로 증가할수록 입자의 성장이 계속되었다. 800℃에서의 이차입자 크기는 0.5 μm 이하였다. 이것은 Fig. 9에서 투과전자현미경에 의한 분말을 관찰한 것처럼 약 60nm 이하의 일차입자들이 모여 250nm 이하의 이차입자를 형성하고 있는 것을 볼 수 있었다. 즉 작은 일차입자(primary particle)들이 뭉쳐 하나의 이차입자를 이루고 이 이차입자들이 다시 하나의 구형의 분말을 형성하고 있다고 할 수 있다.

분말의 내부 구조를 보기 위하여 깨어진 분말의 단면을 관찰한 것이 Fig. 8이다. 표면층은 치밀하게 구성되어 있으며, 내부는 일차입자들이 응집되어 0.5μm 이하의 응집체(이차입자)를 형성하고 있는 다공질의 미세구조를 지니고 있었다. 온도가 증가함에 따라 내부도 Fig. 7의 표면층과 비슷한 경향으로 응집 및 고상 반응에 의해 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 700℃에서 하소된 분말을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로 각진 형태를 가지는 약 60nm 이하의 입자들이 모여 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 10은 XRD 피크의 반가폭과 Scherrer방정식<sup>18)</sup>을 이용하여 결정립 크기를 나타낸 것이다. 하소 온도 500℃와 600℃에서



Fig. 9. TEM micrographs of powders calcined at 800℃.

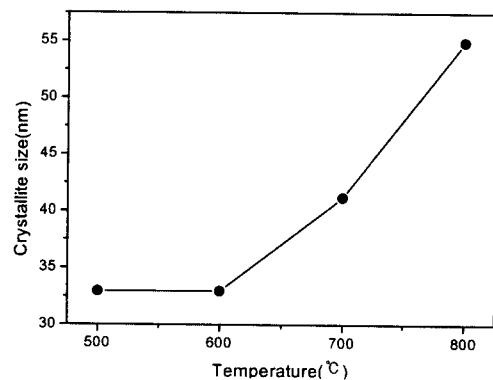


Fig. 10. Crystallite size of primary  $\text{CoWO}_4$  of calcined powders at various temperature.

$\text{CoWO}_4$  분말의 결정립 크기는 약 33nm였고, 700℃에서 41nm, 800℃에서 55nm까지 증가하였다. 이는 TEM으로 관찰한 결정립의 크기와 거의 일치하고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

분무 건조된 W-Co 복합염의 열분해에 과정에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분무 건조법에 의하여 분말 상호간에 목(neck)이 형성되어 있는 50μm 이하의 크기를 갖는 구형의 분말을 얻을 수 있었으며, X-선 회절 분석 결과에 의하면 비정질 형태를 갖고 있었다.

2) 분무 건조된 분말을 공기 중에서 하소하였을 때에 350℃에서  $\text{CoWO}_4$ 가 형성되고, 400℃에서는  $\text{WO}_3$ 가 500℃에서는  $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3$ (ATB)가 생성된 후 600℃ 이상에서 분해되면서 최종적으로  $\text{WO}_3$ 와  $\text{CoWO}_4$ 가 형성되었다.

3) 하소된 분말은 대부분 중공구조의 구형이며, 일차입자들이 응집되어 0.5μm 이하의 응집체(이차입자)를 형성하고 있으며, 이 이차입자들이 모여 하나의 다공질의 미세구

조를 지니는 분말을 형성하였다.

4) 열분해온도가 증가할수록 X-선 반가폭과 Scherrer 방정식을 이용해 계산된  $\text{CoWO}_4$ 의 결정립은 각각의 온도 500°C, 600°C, 700°C 및 800°C에서 33nm, 33nm, 41nm 및 55nm으로 성장하였고, 투과 전자현미경으로 관찰한 입자가 약 60nm크기로 거의 일치하고 있음을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

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. E. A. Almond and B. Roebuck : Very-Fine-Grained Hard Metals, R&HM, September (1981) 137.
6. B. K. Kim, G. H. Ha, D.W. Lee, G. G. Lee and I. S. Ahn : Advanced Performance Materials **5** (1998) 341.
7. L. E. McCandlish, B. H. Kear and B. K. Kim : Nanostructured Mater. **1** (1992) 119.
8. B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee and D. W. Lee : Nanostructured Materials, **9** (1997) 233.
9. B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee and D. W. Lee : J. Mater. Pro. Tech., **63** (1997) 317.
10. L. Gao and B. H. Kear : Nanostructured Materials, **5** (1995) 555.
11. S. Wahlberg, I. Grenthe and M. Muhammed : Nanostructured Mater., **9** (1997) 105.
12. M. Muhammed, I. Grenthe and S. Wahlberg : U. S. Pat. No. 5594929 (1997).
13. 山本 良治, 郷谷 清, 志垣 憲良 : 超硬合金 と 焼結硬質材料 **40**, **6** (1993) 609.
14. 山本 良治, 山田 正二, 本川 惺, 志垣 憲良 : 超硬合金 と 焼結硬質材料 **40**, **11** (1993) 1126.
15. R. A. Swalin : Wiley, (1961) 219.
16. D. W. Sproson, G. L. Messing and T. J. Gardner : Ceram. Int., **12** (1986) 3-7.
17. D. H. Charlesworth and W. R. Marshall, Jr. : J. Am. Inst Chem. Eng., **6** [1] (1960) 9.
18. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction (2nd ed.), Addison-Wesley pub. Co. Inc., New York (1978) 356.
19. N. E. Fouad, A. K. H. Nohman and M. I. Zaki : Thermochim. Acta **343** (2000) 139.
20. R. A. Nyquist and R. O. Kagal : Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New York, 1971.