

## SHS 화학로에 의한 (Ti·W)C 복합화물의 합성 및 기계적 특성에 관한 연구

이형복 · 오유근\* · 이풍현\*\* · 장동환

명지대학교 무기재료공학과

\*요업기술원

\*\*홍익대학교 무기재료공학과

(1995년 11월 1일 접수)

### A Study on Synthesis and Mechanical Properties of (Ti·W)C Complex Carbide by SHS Chemical Furnace

Hyung Bock Lee, Yoo Keun Oh\*, Pung Hun Lee\*\* and Dong Hwan Jang

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myongji Univ.

\*Institute of Ceramics Technology, NITI

\*\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hongik Univ.

(Received November 1, 1995)

#### 요 약

SHS 화학로법을 이용하여 (Ti·W)C 복합화물을 합성하였다. 최적의 (Ti·W)C 복합화물을 합성하기 위하여 Ti, W, C의 몰비를 변화시키면서 합성한 후 분말특성과 소결특성을 조사하였다. 힘성분말은 Ti : W : C의 몰비가 0.7 : 0.2 : 1.0일 때 최적 합성조성임을 확인하였다. 소결은 Ar 분위기 하에서 60분간 20 MPa로 1900°C와 2000°C에서 고온가압 소결하였으며, 가장 우수한 소결특성은 2000°C에서 소결하였을 때도 소결밀도는 7.6 g/cm<sup>3</sup>, 꺾임강도는 475 MPa, 경도는 17.7 GPa이었다.

#### ABSTRACT

(Ti·W)C complex carbide was synthesized by self-propagating high temperature synthesis (SHS) chemical furnace. Attempt to find the optimal condition for synthesis of (Ti·W)C, the effects of molar ratio of Ti : W : C on the synthesized powders and mechanical properties were investigated. Optimum molar ratio of these synthesized powders was Ti : W : C = 0.7 : 0.2 : 1.0. The bulk density, M.O.R, Hardness, Fracture toughness of (Ti·W)C complex carbide sintered at 2000°C for 60 min by using hot-pressing under the pressure of 20 MPa were 7.6 g/cm<sup>3</sup>, 475 MPa, 17.7 GPa, respectively.

*Key words: (Ti·W)C complex carbide, SHS chemical furnace, Powders and mechanical properties*

#### 1. 서 론

초경재료의 한 조성인 (Ti·W)C 복합화물은 높은 경도, 내산화성, 내마모성등의 특성을 갖는 TiC기를 WC기와 결합시켜 취성과 절삭시 소성변형 결점을 보완하므로 비절삭 공구재료로 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 고융점의 초경 탄화물은 이미 1900년대 초반부터 알려져 왔으나, H. Voigtlander와 H. Lohmann에 의해서 비로소 WC를 써서 기술적으로 사용이 가능하였던 공구가 처음으로 제작되었다<sup>2)</sup>. 그러나, 오늘날과 같은 초경합금의 제조는 1923년

K. Schröter와 F. Skaupy에 의해 개발, 도입되었고<sup>3)</sup>, 그후 접합금속을 이용한 초경합금재료로 TaC-Ni-Co, TiC-(TaC, NbC, WC), Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni-Co등이 개발 사용되었다. 그러나, 이들 초경합금의 한가지 사용상의 단점으로 칩이 긴 강재를 절삭할 때에는 고속 절삭으로 달구어진 강의 절삭칩에 의해서 공구날 뒷부분에 물질의 소모를 가져다 주는 소위 상면마찰(Creeping)현상이 일어나는 것으로 보고되어 있다<sup>4)</sup>. 이러한 현상은 칩과 상호간에 용접성이 좋지 않은 TiC를 WC에다 고용 첨가하여 (Ti·W)C 복합화물을 제조하므로써 개선할 수 있다. 또, TiC기의

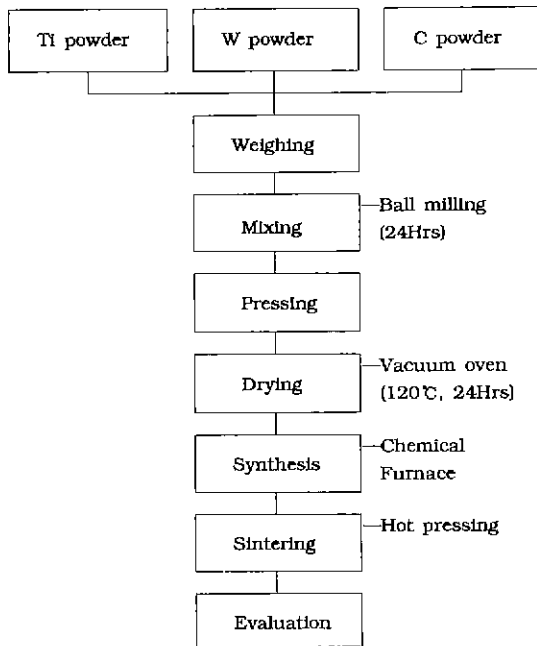


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

초경합금은 열처리가 가능한 초경합금으로써 비철사 소성가공이나 내마모용으로 응용되며<sup>3)</sup>, 또 자동차의 wankel 엔진에서 밀착문제가 높은 마모성 때문에 큰 어려움이 되는데 이 부분도 역시 TiC기를 보강한 초경합금을 사용하므로써 이를 극복할 수 있다. 본 연구는 SHS 화학로를 이용하여<sup>4)</sup> (Ti·W)C 초경합금 대체용 신소재 세라믹스를 합성하였다. 화학로를 이용한 SHS법은 화학연료를 합성시 부수적으로 생성되는 반응열을 원하는 물질의 합성에 이용하는 방법으로, 합성시 외부의 추가적인 에너지 공급이 필요없고, 자기 전파 하지 않는 화합물의 합성시에도 높은 온도 경사, 충격에 의한 효과 등의 SHS 화학물의 특징을 그대로 적용할 수 있을 뿐만 아니라 합성 공정이 단순하여 합성에 소요되는 공정시간 (processing time)이 적어 공업적으로 매우 유리하다. 따라서, 본 연구에서는 SHS 화학로를 이용하여 (Ti·W)C 복합화물을 합성하고 합성시 최적의 합성조건을 규명하여 분말특성을 조사하였으며, 이 분말을 소결온도를 변화시키며 소결한 후 소결특성과 미세구조등을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

출발물질로는 Titanium(Osaka Co., -325 mesh, 99%), Tungsten(Korea Tungsten Co., 0.92  $\mu\text{m}$ , 99.5%)과 Car-

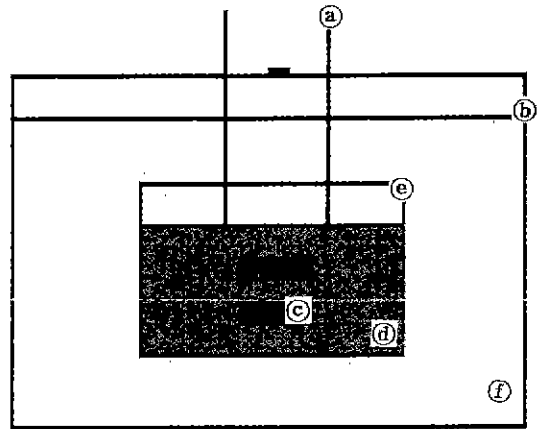


Fig. 2. Schematic view of chemical furnace.

① ignition rods ② stainless steel ③ specimen  
④ chemical fuel ⑤ carbon crucible ⑥ ceramic fiber

bon(Lonza Co., 60  $\mu\text{m}$ , 95%)을 원료로 사용하였다.

Fig. 1은 SHS 화학로를 사용하여 (Ti·W)C 복합화물을 합성하는 공정도이다. W를 0.2~0.4 mol, Ti를 0.7~0.8 mol, C를 1.0~1.2 mol로 변화시켜 무게를 평량한 후, ball mill에서 산화방지를 위해 n-hexane을 용매로 사용하여 24시간동안 충분히 습식 혼합한 후 진공진조기에서 완전히 건조하였다. 혼합분말을 20 g씩 채취한 후 지름이 18 mm인 원통형 몰드를 사용하여 일축 가압 프레스로 1000 kg/mm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다. 성형 시편을 120°C의 진공 건조기에서 충분히 건조한 후, 수냉식 진공반응기에서 화학로를 사용하여 합성하였다.

Fig. 2는 graphite crucible 주위를 세라믹 섬유로 단열하여 화학로를 제작한 것으로 화학연료로 사용한 Ti + C 반응시 화학열량이 충분히 시편으로 전달되고 반응이 오랫동안 지속되도록 하였으며 용기내에서 자연 냉각되도록 하였다. C-type thermocouple과 A/D converter, IBM PC를 사용하여 합성시의 temperature profile을 행하였고, 측정시의 온도 오차분을 최대한 보정하기 위하여 Pyrometer(TR-630A, Mmolta Camera, Ltd, Japan)를 사용하였다. 화학로를 사용하여 합성한 분말의 소결특성을 알아보기 위하여 Ar분위기 하에서 소결조제없이 1900°C와 2000°C에서 60분간 20 MPa로 고온 가압 소결하였다.

합성 분말의 반응상을 확인하기 위하여 XRD분석(Shimadzu사, model XD-D1, Cuka)기를 사용하여 20~80°의 회절각(2 $\theta$ ) 범위에서 분석하였으며, 합성조건에 따른 입자크기와 미세구조를 알아보기 위해 massive 상태를 주사전자현미경(ISI ABT사, model SX-30E)으로 관찰하

## 3. 결과 및 고찰

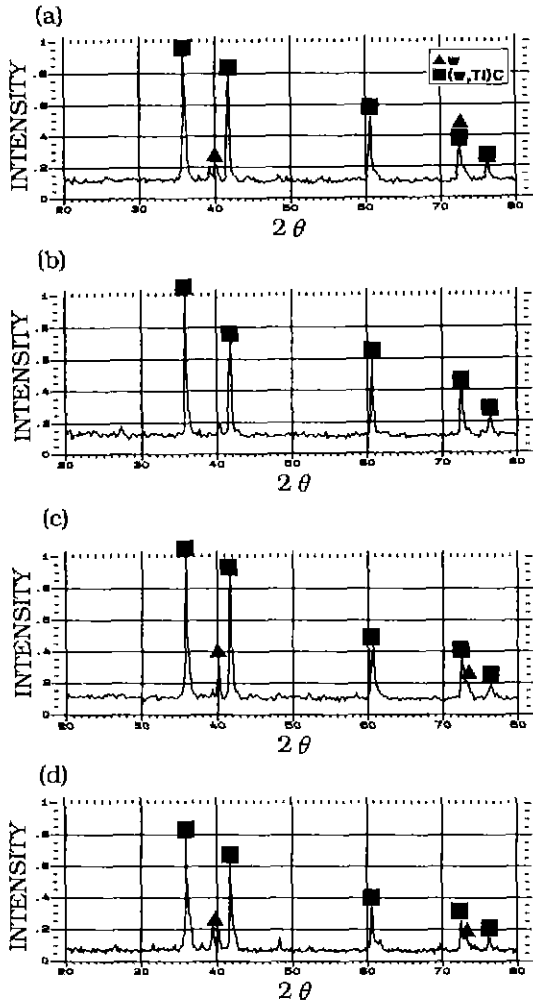


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of (Ti·W)C powders fabricated by chemical furnace.

(a) 0.8:0.2:1.0 (b) 0.7:0.2:1.0 (c) 0.8:0.2:1.2 (d) 0.7:0.2:1.2

였다. 소결체의 밀도는 KSL-3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율, 비중측정방법)에 따라 시편의 부유무게와 포수 무게를 측정하여 부피를 계산하고, 시편의 건조무게로부터 구하였다. 고온가압 소결체의 상온 적임강도(M.O.R)는 Instron(Instron사, model 4240)을 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 측정 한 후, 3점 적임강도를 구하였다<sup>6)</sup>. 소결체의 경도를 측정하기 위해 시편을 경면연마한 후 Vickers 미소경도시험기를 사용하여 하중 5 kgf, load time 20 sec, loading speed 40  $\mu$ m/sec의 조건에서 측정하였으며 압입 후 15초간 유지하였다.

## 3.1. 합성분말의 특성

Fig. 3은 SHS 화학로에 의해 합성한 (Ti·W)C 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 본 실험에서의 조성은 우선 (Ti·W) : C를 1 : 1 mol로 고정한 후, Ti : W의 몰비를 0.8 : 0.2, 0.7 : 0.3, 0.6 : 0.4 mol로 변화시켰다. 조성중 W의 양이 0.3, 0.4 mol인 경우 합성이 이루어지지 않았는데, 이것은 W의 양이 많을수록 단열온도가 낮아져 연소과가 계속 진행되지 않기 때문<sup>7)</sup>이라고 생각된다. (a) 조성은 정량몰비에 따라 합성한 것으로 미반응물도 함께 존재하였다. 이에 따라 (b)조성은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 비교적 균일한 입자크기와 입도분포를 얻기 위해 공정 변수중 조성인자를 변화시켜 가연한계(flammability limit)를 초과하지 않게 한 것이다<sup>8)</sup>. 그 결과 생성물상에 나타나는 용융상과 응집상이 감소되었으며 연소과가 정상적으로 전파되어 완전 연소반응을 일으킬 수 있는 것으로 생각된다<sup>11)</sup>. (c)와 (d)의 조성은 탄소의 양을 증가시킨 것으로 과량 첨가된 탄소의 반응성 향상으로 정상연소를 유도하여 미반응물이 감소할 것으로 예측하였으나, 조성인자의 영향으로 가연한계를 넘어 완전 연소반응을 일으키지 못하였기 때문에 미반응물이 존재하였다.

Fig. 4는 조성을 달리한 후 화학로에 의해 합성한 (Ti·W)C 분말의 SEM 사진으로, (a)조성은 화학양론적인 몰비로서 반응상에 부분적인 응집상과 용융상이 나타남을 볼 수 있다. 이것은 다소 과량 첨가된 Ti와 C분말의 과다 발열에 의한 영향으로 생각된다. (b)는 Ti의 양을 감소시킨 것으로 2~3  $\mu$ m의 크기를 갖는 비교적 작고 균일한 (Ti·W)C 복탄화물 입자가 합성된 것을 알 수 있다. (c)의 경우 Ti에 대한 C의 고용량이 최대로 되어 폭발적인 반응으로 반응상 전체가 용융, 응집되어 있는 것을 알 수 있다. (d)는 Ti량이 적고 C가 많은 경우로 발열이 적어 미반응 W이 남아있는 것을 나타내고 있다.

Fig. 5는 SHS 화학로에 의한 (Ti·W)C 복탄화물 합성 시의 temperature profile로서 시간에 따른 온도변화를 나타내고 있다. 두 그래프 사이의 간격은 시편에 1 cm 간격으로 열전대를 꽂아 점화후에 연소파의 전파에 의해 속도를 측정 한 것으로 연소속도를 나타내고 있다. 모든 조성이 2700~2900°C 사이의 높은 합성온도를 나타내었으며, 과량의 탄소를 첨가한 경우 연소온도가 다소 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 과량 첨가된 탄소의 영향으로 점화후 탄소입자에 의한 열이동경로의 확장으

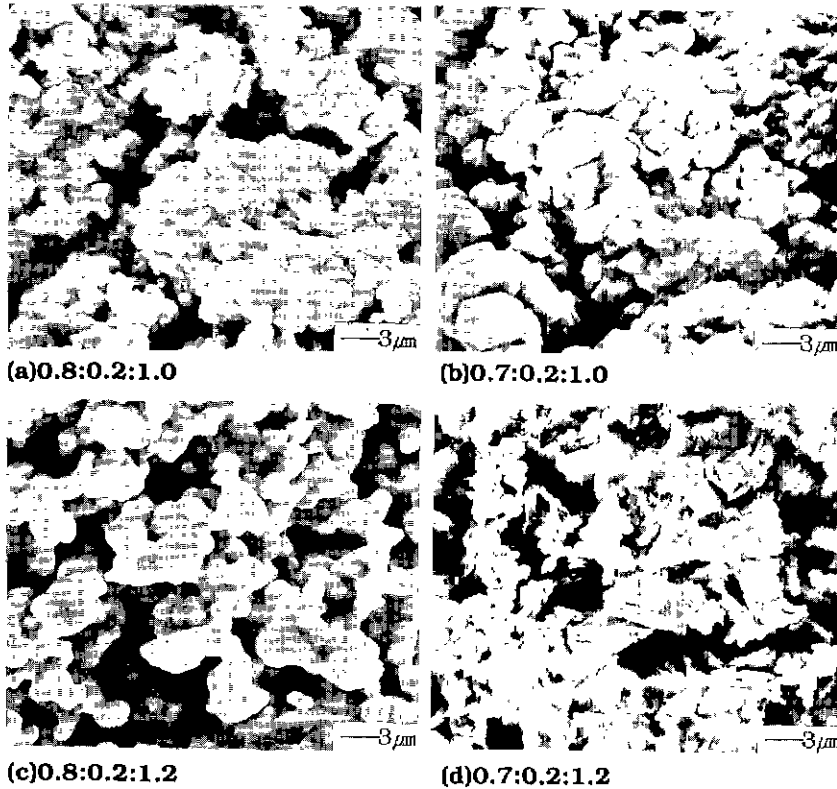


Fig. 4. SEM photographs of (Ti·W)C complex carbide synthesized with different composition.

로 연소파의 전파가 느려지고, 이에 따른 열손실의 증가로 연소온도도 감소되는 것으로 사료된다<sup>9)</sup>. Fig. 6은 각 조성에서의 최고 연소온도와 연소속도의 관계를 나타낸 것이다. (a)조성은 가장 높은 연소온도와 연소속도를 나타내었으나 Fig. 4에서 볼 수 있는 것과 같이 파다발열로 인한 부분적인 응집상과 용융상이 나타난다. 최적 합성조성인 (b)의 경우 2810°C, 7.2 mm/sec의 최고 연소온도와 연소속도를 나타내며 과량의 탄소를 첨가한 (c)와 (d)는 비례적으로 연소온도와 연소속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 모든 조성에서 연소온도와 연소속도는 거의 직선적으로 비례하며, 이것으로 연소파의 전파속도가 연소속도와 연소온도에 중요한 변수로 작용하는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 소결 특성

(Ti·W)C 복합탄화물은 고온강도, 높은 경도, 내마모성 등의 특성을 갖는 초경재료의 한 조성으로서 비철삭 소성가공 공구재료로 이용되고 있다<sup>10,11)</sup>.

Fig. 7은 (Ti·W)C 복합탄화물 분말을 소결온도를 변화시

켜 소결하였을 때 조성에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결밀도값은 6.1~7.6 g/cm<sup>3</sup>의 범위에 모두 존재하였고, 소결온도에 관계없이 최적 합성조성인 (b)조성에서 가장 좋은 소결밀도값을 나타내고 있으며, 2000°C에서는 가장 높은 값인 7.6 g/cm<sup>3</sup>를 나타내었다. (c)와 (d)조성은 1900°C와 2000°C 모두에서 밀도값이 비교적 떨어지는데, 이것은 조성변화에 따른 소결성의 차이로 소결과정중 기공소멸단계까지 소결반응이 이루어지지 않아 상대적으로 내부기공이 다소 많이 내재하여 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 소결온도를 달리한 소결체의 썪임강도값을 나타낸 것이다. 소결밀도와 유사한 경향을 보이며 (b)조성의 경우 합성분말이 소결과정중에 단일상의 복합탄화물 고용상을 형성하며 치밀화가 이루어진 것으로 2000°C에서 가장 높은 강도값인 475 MPa를 나타내며, 다소 소결성이 미약한 (c)와 (d)조성에서는 상대적으로 강도값의 저하를 가져왔는데 이것은 과량의 탄소가 소결시 입계에 존재하여 소결 구동력을 저하시키며 내부기공이 비교적 많이 생성되어 균열전파를 저지하거나 분산시키지

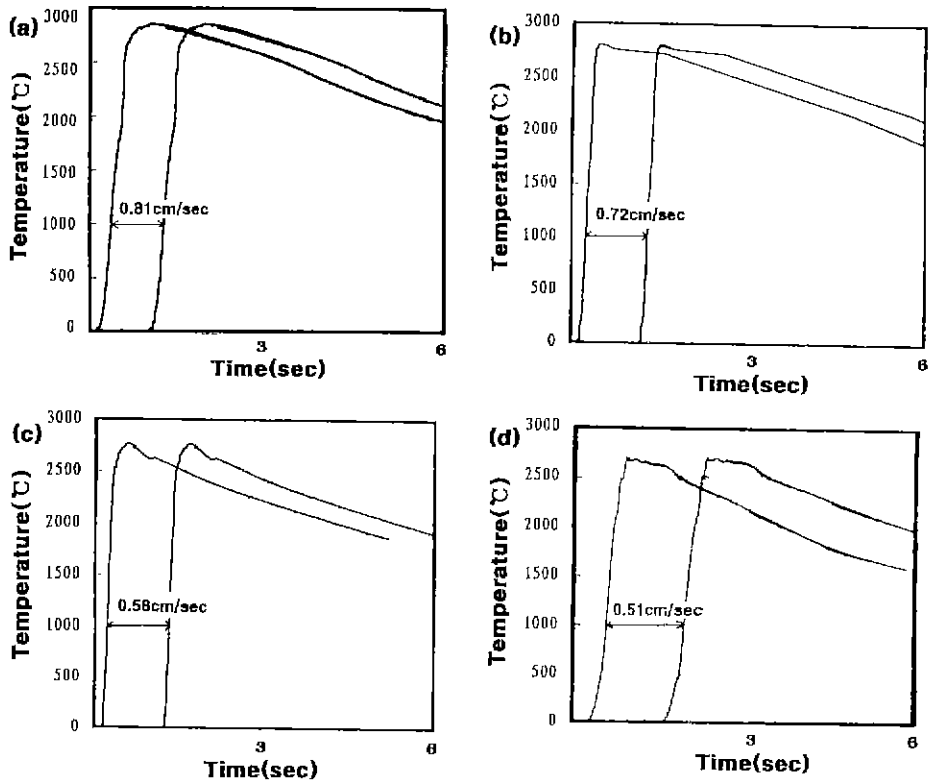


Fig. 5. Temperature profile of (Ti-W)C complex carbide with different composition. (a) 0.8:0.2:1.0 (b) 0.7:0.2:1.0 (c) 0.8:0.2:1.2 (d) 0.7:0.2:1.2

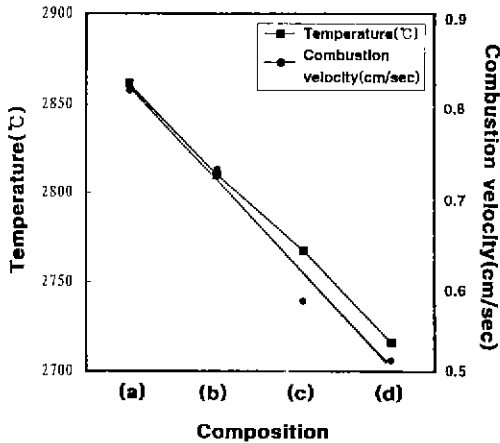


Fig. 6. Variation of maximum temperature and combustion velocity of (Ti-W)C complex carbide as a function of composition. (a) 0.8:0.2:1.0 (b) 0.7:0.2:1.0 (c) 0.8:0.2:1.2 (d) 0.7:0.2:1.2

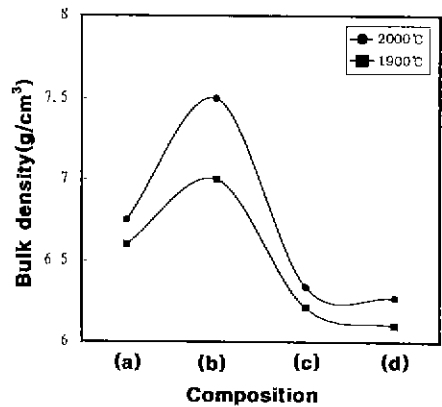


Fig. 7. Effects of sintering temperature and composition on the sintering density for the (Ti-W)C complex carbide. (a) 0.8:0.2:1.0 (b) 0.7:0.2:1.0 (c) 0.8:0.2:1.2 (d) 0.7:0.2:1.2

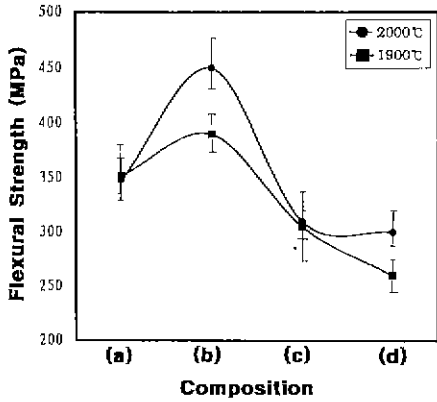


Fig. 8. Effects of composition and sintering temperature on the flexural strength for the (Ti·W)C complex carbide.  
(a) 0.8:0.2:1.0 (b) 0.7:0.2:1.0 (c) 0.8:0.2:1.2 (d) 0.7:0.2:1.2

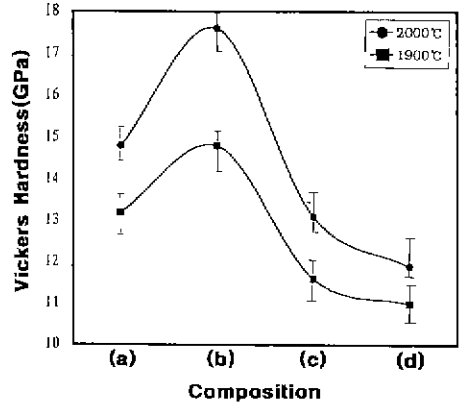


Fig. 9. Relation of composition and vickers hardness according to sintering temperature.

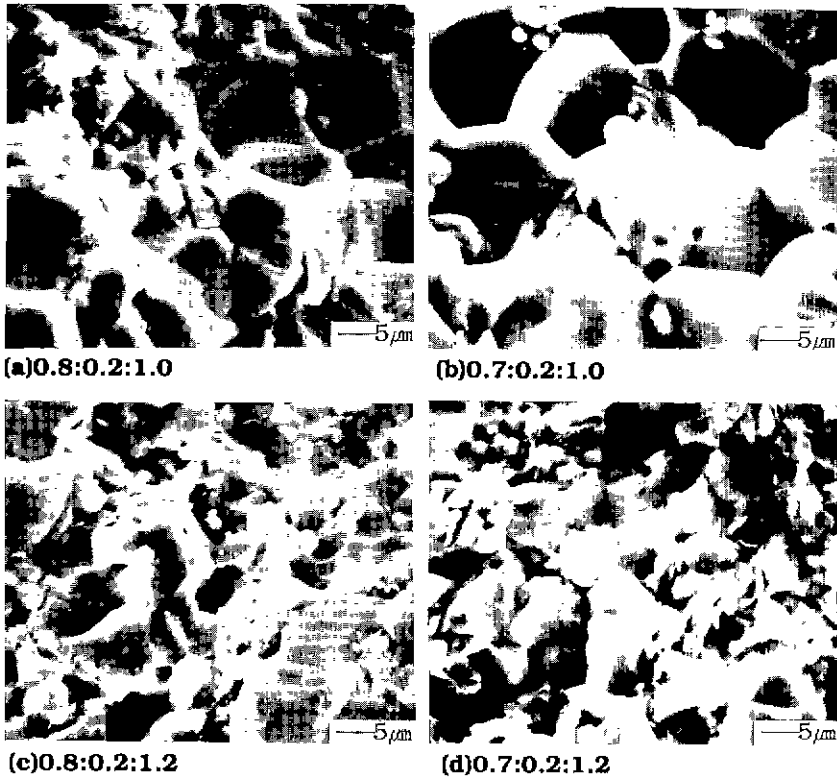


Fig. 10. SEM photographs showing fracture surface of (Ti·W)C complex carbide sintered at 2000°C/1 hr.

못한 것으로 볼 수 있다. Fig. 9는 소결온도에 따라 조성  
과 소결체의 경도값 변화를 나타낸 것으로 앞선 밀도와  
강도의 경향과 거의 유사한 형태를 보이며 2000°C에서

소결한 (b)조성에서 초경재료로 사용하기에 우수한 경  
도값으로 17.7 GPa을 나타내고 있다<sup>2)</sup>. 소결성이 다소  
떨어지는 (c)와 (d)의 경우는 표면과 내부에 존재하는

기공을 따라 입계파괴가 일어나 충격에 의한 변형이 쉽게 진행된 것으로 생각된다.

Fig. 10은 2000°C에서 소결한 소결체의 꺾임강도를 측정 후 주사전자현미경으로 시편의 파단면을 관찰한 것이다. (a)의 경우는 부분적인 액상형성과 기공으로 치밀화가 균일하게 일어나지 않았다. (b)는 입자간의 입계 확산에 요구되는 충분한 액상이 형성되어 비교적 기공 분포가 적고 균일하게 치밀화가 일어나 단일상의 복탄화물이 형성된 것으로 볼 수 있으며, 이것은 앞선 강도, 경도 등의 기계적 물성 측정에서 관찰한 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 과량의 탄소를 첨가한 것은 과다한 액상형성을 통한 활발한 물질이동으로 부분적으로 불규칙한 입성장을 일으킴과 동시에 많은 기공이 내재하고 있음을 볼 수 있으며 입계사이에 존재하는 미반응 탄소의 영향으로 소결구동력이 저하되어 많은 기공형성과 더불어 치밀도가 떨어진다. 1900°C에 비해 상승된 소결온도로 인하여 입성장과 입자간 결합이 일어나기 시작하는 것으로 TiC상과 WC상의 두 상으로 분리되어 소결성이 떨어지는 것으로 생각되며<sup>13)</sup> 이것은 Fig. 4와 거의 일치하는 결과를 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 공정시간이 짧고, 에너지 절약적이며 균일한 미세구조를 통한 물성증진의 특성을 갖는 SHS 화학로에 의해 (Ti·W)C 복탄화물을 합성하였으며, Ar 분위기하에서 소결조제없이 1900°C, 2000°C에서 60분간 20 MPa로 고온가압 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SHS 화학로를 이용한 (Ti·W)C 복탄화물 합성시에 최적 합성조성은 W : Ti : C의 몰비가 0.2 : 0.7 : 1.0이었으며, 단일상의 (Ti·W)C 복탄화물을 합성하였다.

2. 합성시 Temperature profile을 행한 결과, Titanium이 증가함에 따라 연소온도와 연소속도는 거의 비례적으로 증가하였고 Carbon이 증가함에 따라 감소하였으며, 최적 합성조성에서의 최고 연소온도와 연소속도는 각각 2810°C, 7.2 mm/sec이었다.

3. SHS 화학로에 의해 Ti : W : C의 몰비가 0.7 : 0.2 : 1.0일 때 합성한 분말을 2000°C에서 소결하였을 때가

가장 좋은 특성을 보였으며, 소결밀도, 꺾임강도, 경도값은 각각 7.6 g/cm<sup>3</sup>, 475 MPa, 그리고 17.7 GPa를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 '95년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, and J. Gurland, "Science of Hard Materials," 137-168 (1983).
2. A.M. Gadalla, and W. Tsai, "Electrical Discharge Machining of Tungsten Carbide-Cobalt Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1396-1401 (1989).
3. B.I. Moon, D.Y. Yun, and B.S. Lee, "Powder Metallurgy," 156-168 (1985).
4. A. Varma and J.P. Lebrat, "Combustion Synthesis of Advanced Materials," *Chemical Engineering Science*, **47**(9-11), 2179-2194 (1992).
5. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramics," Doctoral Thesis, Osaka Univ. (1989).
6. H.L. Lee, "Engineering Ceramics," 226-235 (1990).
7. A. Varma and J.P. Lebrat, "Combustion Synthesis of Advanced Materials," *Chemical Engineering Science*, **47**(9-11), 2179-2194 (1992).
8. C.H. Yeo, "Self-Propagating High Temperature Synthesis," 222-236 (1991).
9. J.F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis-A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **3**(9-10), 519 (1982).
10. E.K. Storms, "The Refractory Carbides," 143-154 (1967).
11. H.C. Lee, "연소합성의 화학," 29-32 (1993).
12. S.H. Park, and H. Hollock, "Preparation, Wear Resistance and Mechanical Properties of W-Ti-C-N Based Hard Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(1), 25-30 (1994).
13. M.C. Kim, and I.H. Seo, "X-선 회절 분석," 95-107 (1993).