

열화학적 방법에 의한 초미립 TiC-15%Co 분말의 합성

홍성현 · 탁영우 · 김병기
한국기계연구원 재료연구부

Synthesis of Ultrafine TiC-15%Co Powder by Thermochemical Method

Seong-Hyeon Hong, Young-Woo Tak and Byoung-Kee Kim

Materials Technology Dept., Korea Institute of Machinery and Materials,
66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-831, Korea
(Received 14 July 2003 ; Accepted form 11 August 2003)

Abstract Ultrafine TiC-15%Co powders were synthesized by a thermochemical process, including spray drying, calcination, and carbothermal reaction. Ti-Co oxide powders were prepared by spray drying of aqueous solution of titanium chloride and $Ti(OH)_2$ slurry, both containing cobalt nitrate, followed by calcination. The oxide powders were mixed with carbon powder to reduce and carburize at 1100~1250°C under argon or hydrogen atmosphere. Ultrafine TiC particles were formed by carbothermal reaction at 1200~1250°C, which is significantly lower than the formation temperature (~1700°C) of TiC particles prepared by conventional method. The oxygen content of TiC-15%Co powder synthesized under hydrogen atmosphere was lower than that synthesized under argon, suggesting that hydrogen accelerates the reduction rate of Ti-Co oxides. The size of TiC-15%Co powder was evaluated by FE-SEM and TEM and identified to be smaller than 300 nm.

Keywords : Ultrafine powder, TiC, Carbothermal reaction, Hard metals, Spray drying

1. 서 론

TiC는 WC-TiC-Co계 초경 절삭공구에서 고온 경도를 증가시키고, 피삭재인 철강과의 반응을 억제시키기 위하여 첨가되는 원소로 알려져 있다¹⁾. 또한, TiC는 TiC 및 TiCN계 서멧트 공구의 주성분으로도 사용되고 있다. 최근 TiC계 탄화물을 미립화하면 공구의 경도와 항절력이 높아지며 공구의 내마모성이 증가하므로 가급적 초미립 TiC계 분말을 사용하고 있다^{2,3)}. TiC 분말은 TiO_2 나 티타늄 수화물(TiH_2)을 탄소와 혼합하여 진공이나 불활성 분위기 등에서 1700°C 내지 2000°C의 온도에서 환원/침탄하여 제조되고 있다^{4,7)}. 그러나 이러한 방법을 사용하면, 반응 온도가 너무 높아서 장치 투자비가 비싸고 전력 소비가 많으며, 제조된 TiC의 분말크기가 1~2 μm 정도이다. 한편, 조대한 TiC 분말을 불밀링하여 미립 TiC를 제조할 수 있으나, 이러한 방법으로 제조된

TiC 분말은 평균 크기가 약 0.7 μm 이며 그 이하로 미세하게 만드는 것은 어려운 것으로 알려져 있고 불순물이 혼입되기 쉽다.

따라서, 본 논문에서는 기존의 공정이 아닌 새로운 초미립 TiC 분말 합성 방법을 제시하고자 하였다. 즉, 구성성분이 수용액중 균일하게 혼합된 금속염의 수용액으로부터 시초분말을 제조하고 하소처리한 후, 탄소를 첨가하여 비산화성 분위기에서 *in-situ* 환원/침탄시켜 초미립 TiC계 복합 분말들을 합성하는 방법을 시도하였다.

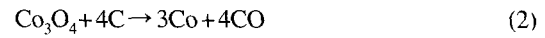
우선 $TiCl_3$ 가 용해된 묽은 염산 수용액과 Co 질산염을 초기 원료로 사용하여 분무건조후 하소 및 탄소에 의한 환원/침탄에 의하여 초미립 TiC-Co 분말을 합성하는 방법에 대하여 연구하였다. 이러한 원료는 분무건조나 하소시 장비를 부식시키는 단점이 있어서 새로운 원료의 사용도 검토하였다. 즉, Ti가 함유된 원광석(ilmenite)의 정련과정에서 발생한 메타티

탄산 TiO(OH)₂ 슬러리 및 Co 질산염을 초기 원료로 사용하여 분무 건조후 하소 및 환원/침탄에 의하여 초미립 TiC-Co계 복합분말의 제조 가능성에 대하여도 조사하였다.

2. 실험 방법

TiCl₃ 용액(8.6 중량%의 TiCl₃가 함유된 28%의 묽은 염산 수용액, Aldrich사)과 Co 질산염[Co(NO₃)₂·6H₂O, 순정화학, 시약 1급]을 초기 원료로 사용하였다. TiCl₃ 함유한 수용액 2000 ml와 Co 질산염 69.375 g를 2000 ml의 증류수에 첨가하여 교반하면서 분무건조를 실시하였다(환원/침탄후 최종 목적 조성은 TiC-15 중량% Co가 되도록 하였음). 이 때 용액의 공급량, 노즐의 회전속도, 가열된 공기의 유입 온도 및 배출구 온도는 각각 20 cc/min, 11,000 rpm, 250°C, 110-130°C이었다. 한편, 메타티탄산 TiO(OH)₂ 슬러리(H사, 평균 입자크기 : 350 nm)를 분무 건조시 원료로 사용한 경우, Co 질산염 150.83 g을 TiO(OH)₂ 슬러리 9849.17 g에 용해/교반시킨 후 분무 건조하였으며, 환원/침탄후 최종 목적 조성은 TiC-15%Co가 되도록 하였다.

시차열중량분석기(TGA/DTA, TA Instruments, SDT 2960)에 분무건조된 전구체 혼합염 분말 7 mg을 장입하고, 대기중에서 분당 10°C로 1000°C까지 승온하면서 열중량 분석 실험하였다. 또한, 이 결과를 바탕으로 분무건조된 전구체 염분말을 700°C에서 2시간 유지하여 잔류수분과 비금속 유기물질들을 제거하였고, 산소와 반응시켜 초미립 Ti-Co계 복합 산화물 분말을 만들었다. Ti-Co계 복합 산화물 분말 20.052 g, 탄소분말(코리아카본블랙주식회사, grade : Corax N220, 입자크기 : 20-25 nm) 9.948 g(이론적 환원/침탄시 필요량의 136%), 직경 6 mm의 초경 볼 1314 g 및 헥산 80 cc을 스테인레스 용기(내부길이 80 mm, 내경 70 mm)에 장입하여 24시간 동안 불밀링을 실시하였다. 밀링된 슬러리를 건조하여 탄소가 첨가된 Ti-Co계 복합 산화물 분말을 얻었다. 여기서 아래와 같은 반응에 의하여 TiC와 Co가 형성된다고 가정하고, 환원과 침탄에 필요한 이론적인 탄소 첨가량을 계산하였다⁸⁾.



탄소와 혼합된 Ti-Co 복합분말 10 mg을 시차열중량분석기(TGA/DTA, TA Instruments, SDT2960)에 장입하여 고순도 아르곤분위기(순도 : 99.99%)에서 분당 10°C로 1450°C까지 승온하면서 열중량 분석 실험하였다. 밀링된 혼합 분말 9 g(적층높이 : 약 4 mm)을 튜브로에 장입하고, 고순도 수소 이나 아르곤(순도 : 99.99%)을 분당 1000 cc의 유량으로 흘려주었다. 분당 10°C의 승온속도로 800°C까지 가열하여 6시간 유지한 후에 분당 7°C의 승온속도로 1200°C~1350°C까지 가열하여 일정시간 동안 유지한 후에 냉각하였다. 환원된 정도를 상대적으로 알기 위하여 환원/침탄전과 후의 분말 무게 차이를 초기 무게로 나누어 무게 감량의 백분율을 구하였다.

각각의 단계에서 제조된 하소 및 환원된 분말들을 X선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, Rigaku Co., D/MAX-2200)를 이용하여 150°(2θ)까지 분당 5°의 스캔속도로 X선 회절시험을 하였으며, TiC의 격자 상수는 외삽법에 의하여 결정하였다⁹⁾. 한편, 분당 0.2°의 스캔속도(스텝 크기 0.01)로 TiC의 주 피크(200)위치 근처를 X선 회절시험하여 그 반가폭을 구하고 TiC-Co 복합 분말중의 TiC 결정크기를 측정하였다¹⁰⁾. 또한, 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Philips Co., XI30 SFEG) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, JEOL Co., JEM-2000FXII)으로 입도 및 미세조직 변화를 분석하였다. 침탄분말의 잔류 탄소와 산소량을 측정하기 위하여 탄소 유황 분석기(Carbon-Sulfur Determinator, Rosemount Co., CSA5000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiCl₃ 용액 및 Co 질산염을 원료로 사용한 경우

3.1.1. 염 제거 거동 연구

그림 1은 분무건조된 전구체 분말을 대기중에서 고온으로 가열하면서 무게감량을 측정하여 TG 분석결과이다. 약 100°C~200°C 근처에서 혼합염중의 수분 증발에 의하여 무게가 감소하였으며 약 200°C~400°C 근처에서는 코발트 질산염의 분해에 의하여 무게가 감소하였다. 400°C~700°C 근처에서는 염소를 함유한

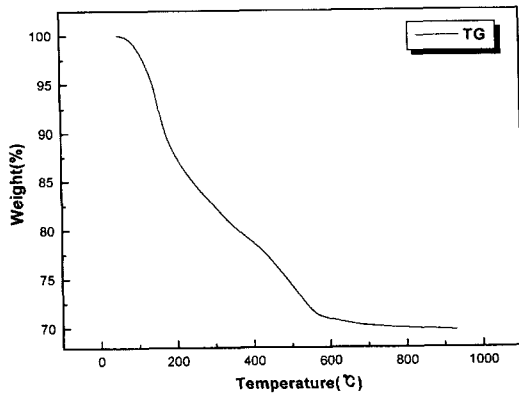


Fig. 1. TG analysis curve of spray dried powder.

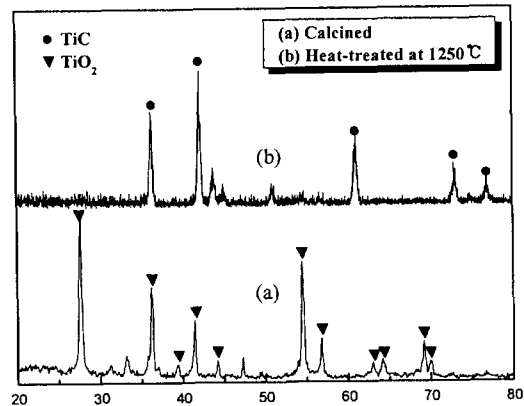


Fig. 3. XRD patterns of (a) calcined powder and (b) TiC-15%Co powder heat-treated at 1250°C for 2 hours in H₂.

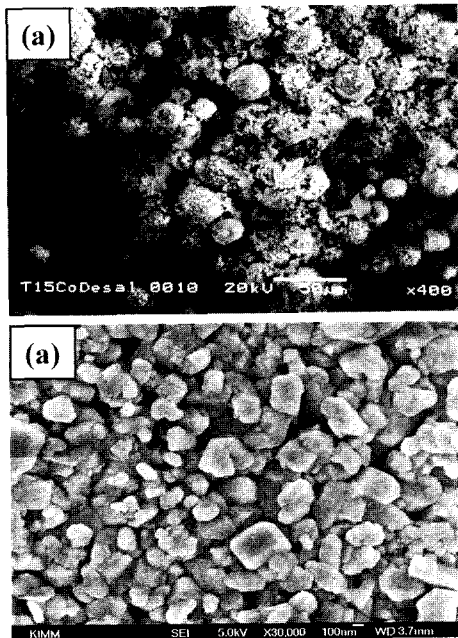


Fig. 2. Microstructures of calcined Ti-Co composite oxide powder.

염의 분해에 의하여 염소가스가 발생하며, 그로 인하여 무게가 감소하였다. 여기서 염성분의 분해시 Ti과 산소와의 반응에 의한 무게 증가량도 있지만 발생가스의 발생량이 더 크므로 무게는 전체적으로 감소한 것으로 보인다. 700°C 이상의 온도에서 분무건조된 염에서 발생하는 휘발성 가스들이 모두 제거되어 더 이상의 무게가 감소하지 않았다.

그럼 2(a)에 제시된 바와 같이 분무건조된 분말을 700°C에서 산화시킨 분말은 약 10 내지 50 μm 크기의 전구체의 형상을 유지한다. 그럼 2(b)에서 알 수

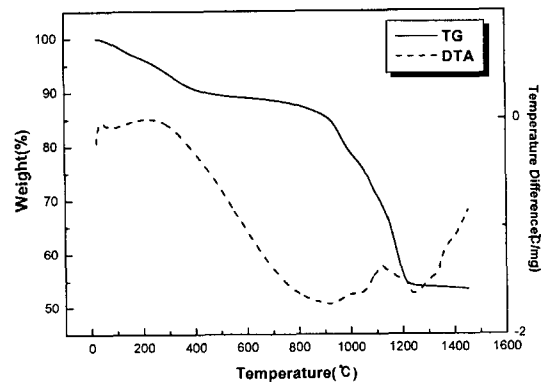


Fig. 4. TG/DTA curve of Ti-Co oxide powder mixed with carbon.

있듯이 구형의 분말속에는 매우 작은 혼합염 입자들이 무수히 존재한다. 금속 혼합염 수용액을 분무건조하면 수분이 급격히 증발한다. 이 때 용해되어 있던 혼합염들이 급격히 석출하고 성장할 시간이 적으므로 매우 미세한 염들이 석출하게 되며, 전구체는 표면에너지를 줄이기 위하여 구형을 이룬다. 그럼 3(a)에 제시된 바와 같이 대기중 700°C에서 2시간 동안 염제거된 전구체 분말의 XRD 실험결과, 주로 TiO₂상이 주로 관찰되었다.

3.1.2. 환원/침탄 거동 연구

염제거된 복합 산화물에 탄소를 첨가하여 불밀링된 분말을 아르곤 분위기에서 열분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 약 100°C~400°C 근처에서 흡착 수분의 증발 또는 흡착 산소와 탄소의 반응에 의하여 무게가 감소하며 약 600°C~950°C 근처에서의 무게감량은 코발트 산화물의 탄소에 의한 환원에 기인한

다. 최종적으로 1000°C~1200°C 근처에서 티타늄 산화물의 탄소에 의한 환원에 의하여 무게가 감소한다. 탄소에 의하여 환원됨과 동시에 탄소에 의한 침탄이 발생하여 TiC 입자가 생성되게 된다. 그림 4에 제시된 바와 같이 약 1250°C 이상의 온도에서 환원/침탄이 완료되어 무게가 더 이상 감소하지 않았다. 상용 공법의 반응온도(약 1700°C) 보다 훨씬 낮은 온도에서 환원/침탄이 완료되는 것은 하소된 산화물 분말과 탄소가 매우 미세하게 혼합되어 있고 Co의 존재가 환원/침탄반응을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.

실제로 분말을 보트에 장입하고 튜브로에서 1200~1350°C에서 2시간 동안 아르곤 분위기 및 수소에서 환원/침탄후 분말의 무게 변화를 그림 5에 제시하였다. 환원/침탄시 반응온도가 증가할수록 탄소에 의한 티타늄 산화물의 환원이 활발히 일어나 분말의 무게가 감소함을 알 수 있다. 그림 6에 제시된 바와 같이

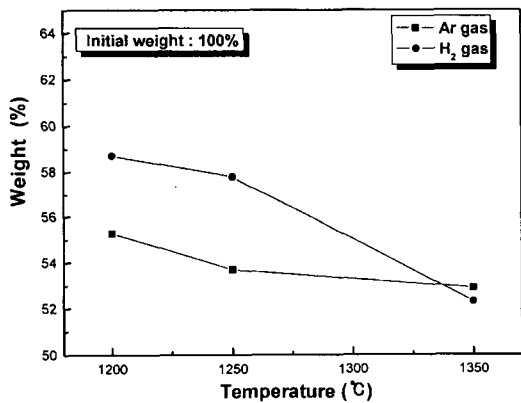


Fig. 5. Variations of weight of powder with reducing/carburizing temperature and atmosphere gas.

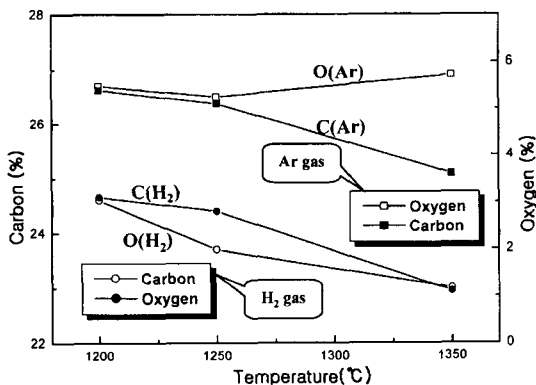


Fig. 6. Variations of C and O content with reducing/carburizing temperature and atmosphere gas.

환원/침탄시 아르곤 분위기를 사용할 경우, 분말중 산소 함량이 약 3.6~5.4%이며 탄소에 의하여 티타늄 산화물이 완전히 환원되기가 어려움을 알 수 있다.

환원/침탄시 수소 분위기를 사용할 경우, 분말의 산소 함량은 반응온도가 증가할수록 감소하며 1250°C 이상에서 환원/침탄된 경우에 약 2.8% 이하로 아르곤 분위기를 사용한 경우보다 산소함량이 크게 감소함을 알 수 있다. 얻어진 분말의 XRD 결과(그림 3b), 산화물상은 관찰되지 않았고, TiC상이 생성되었음을

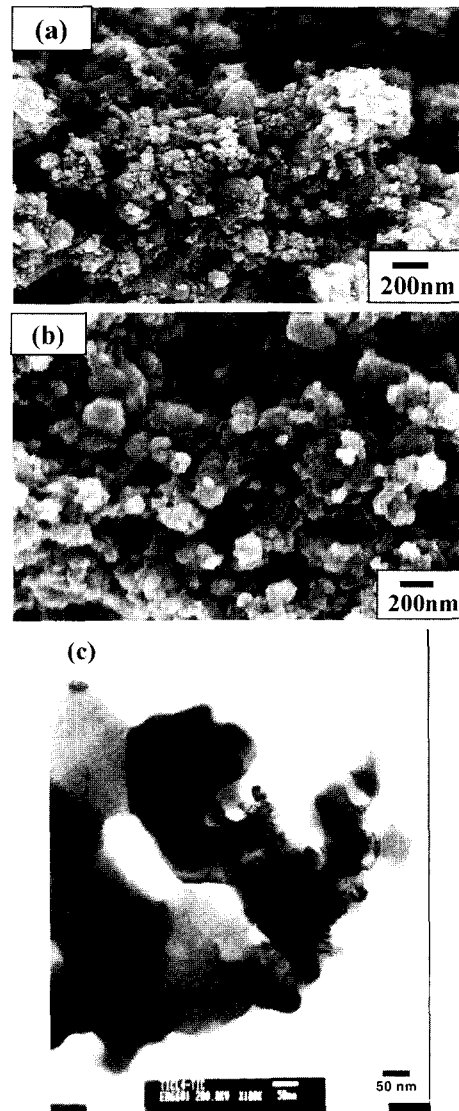


Fig. 7. Microstructures of TiC-15%Co powder reduced/carburized at (a,c) 1250°C and (b) 1350°C for 2 hours in H₂.

알 수 있고 매우 미세한 분말들로 구성되어 있음을 알 수 있다(그림 7a, b, c).

본 연구에서 염화물을 원료로 사용한 경우, 초미립 TiC-Co계 복합을 제조할 수 있었으나 분무건조 장치의 스테인레스 디스크 및 배출구등의 심한 부식이 발생하여 장비의 유지/보수에 상당히 문제점이 있었다. 따라서 부식성이 없는 원료를 검토하였고 아래와 같이 $TiO(OH)_2$ 슬러리를 원료로 사용하여 TiC-Co 분말을 합성하는 연구하였다.

3.2. $TiO(OH)_2$ 슬러리 및 Co 질산염을 원료로 사용한 경우

분무건조된 전구체 혼합염 분말을 700°C에서 2시간 유지하여 하소한 분말의 XRD 결과, TiO_2 상이 주로 관찰되었다. 그림 8(a)에 나타난 바와 같이 하소한 복합 산화물 분말은 300 nm 이하의 입자들의 응집체로 구성되어 있다. 이러한 분말에 탄소를 첨가하여 볼밀링된 분말은 그림 8(b)에서 보는 바와 같이 초미립의 입자들로 구성되어 있으며 응집이 안 된 상태를 알 수 있다.

상기 분말을 아르곤 분위기에서 가열하면서 무게 변화를 측정하는 TG 시험을 실시한 결과를 그림 9

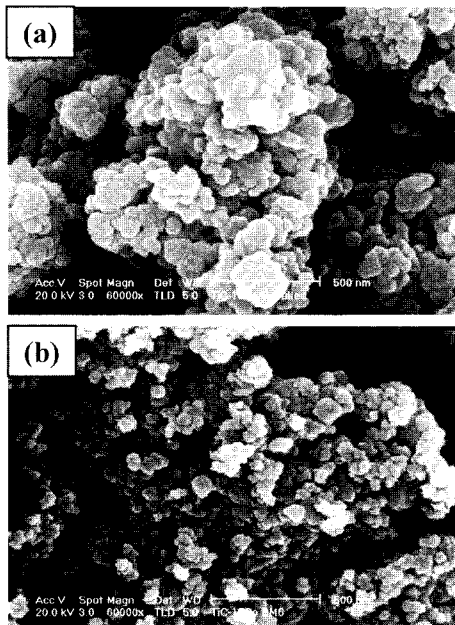


Fig. 8. Microstructures of (a) calcined Ti-Co oxide powder and (b) Ti-Co oxide ball milled with carbon.

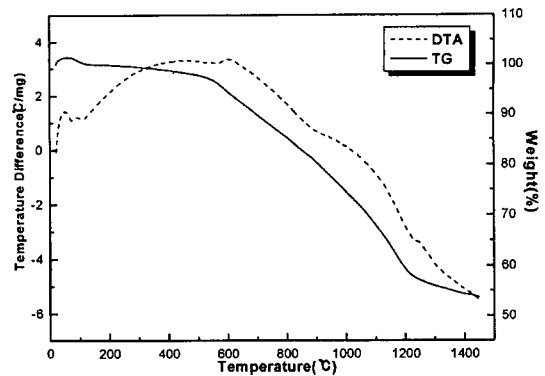


Fig. 9. TG/DTA curve of Ti-Co oxide powder mixed with carbon.

에 제시하였다. 약 200°C까지 흡착 수분의 증발로 작은 무게 감량이 발생하며 약 600°C에서 1200°C 근처까지 탄소에 의한 코발트 산화물 및 티타늄 산화물의 환원에 의하여 무게가 연속적으로 감소하며, 약 1200°C 이상의 온도에서 완만하게 무게가 감소한다.

상기 기초 결과를 토대로 튜브로에서 수소분위기에서 1200°C에서 유지시간을 변화하면서 분말의 무게 변화를 측정된 결과(그림 10), 유지시간이 2시간에서 6시간까지 증가함에 따라 환원/침탄이 계속 발생하여 무게가 감소하였다. 또한, 환원/침탄 시간에 따라 분말중의 산소량 및 탄소량이 계속적으로 감소하였고 6시간 환원/침탄후 산소량은 약 2.3% 정도 이었다(그림 11).

그림 12에 제시된 X선 회절패턴에서 알 수 있듯이, 1250°C에서 환원/침탄된 분말들은 TiC 및 Co

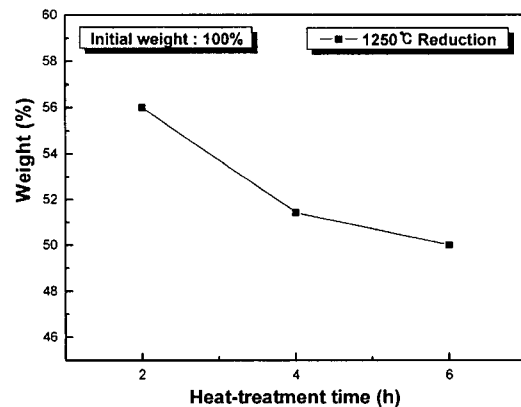


Fig. 10. Variation of weight of powder with holding time at 1250°C in H_2 .

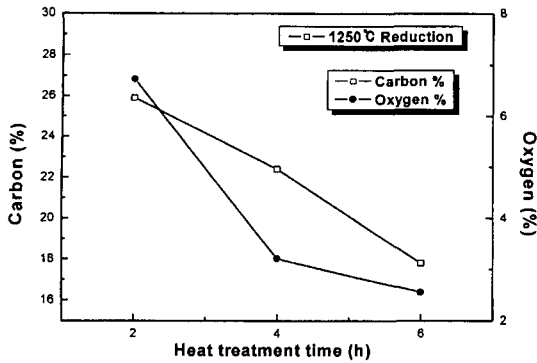


Fig. 11. Variations of C, O content of powder with holding time at 1250°C in H₂.

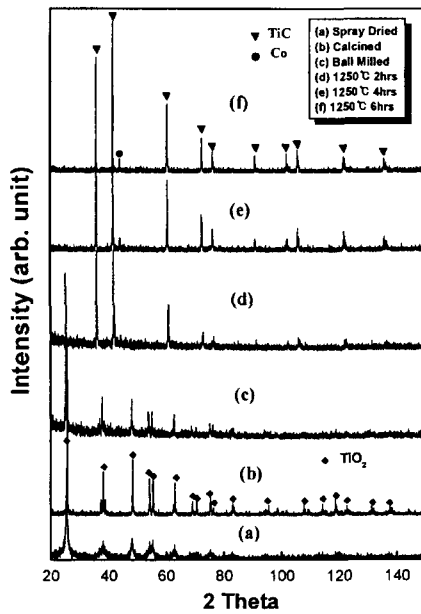


Fig. 12. XRD patterns of composite powders after each processing steps.

peak가 관찰되었다. 그림 13은 1250°C에서 6시간 환원/침탄된 TiC-15%Co 복합 분말의 TEM 사진이며 TiC-Co 분말이 초미립자로 구성되어 있음을 알 수 있다. 환원/침탄된 TiC-15%Co 복합분말의 XRD 결과에서 TiC 입자의 결정크기 및 격자상수를 계산하였다. 1250°C에서 2시간 환원/침탄된 분말의 경우는 TiC 입자의 크기가 61 nm이며, 유지시간이 4시간 내지 6시간으로 증가하면 TiC 입자가 약 80 nm까지 성장하였다. 또한, 1250°C에서 4시간 내지 6시간 동안 열처리된 분말중의 TiC의 격자상수 값은 4.3207 Å으로 JCPDS 카드의 값(4.3274 Å)과 유사하였다.



Fig. 13. TEM microstructure of TiC-15%Co powder reduced/carburized at 1250°C for 6 hours in H₂.

이와 같이 하여 TiO(OH)₂ 슬러리를 원료로 사용하여 초미립 TiC-15%Co 분말을 제조가 가능한 것을 실험실적 수준에서 확인하였다. 향후 보다 세밀하게 탄소량을 조정하는 연구가 필요하다.

4. 결 론

Ti 및 Co 함유된 금속 수용액의 분무 건조, 하소 한 후에 고체탄소와 혼합하여 비산화성 분위기중 환원/침탄 열처리에 의하여 초미립 TiC-15%Co를 제조 하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분무건조 및 하소 열처리후 초미립 Ti-Co계 복합 산화물이 얻어졌으며, 이러한 복합 산화물 분말에 탄소 첨가후 아르곤중 TG분석 결과, 1200°C까지 환원/침탄에 의한 무게 감량이 활발히 발생하였다.
- 2) 환원/침탄시 아르곤보다 수소분위기에서 환원이 용이하게 발생하였으며, 환원/침탄 온도가 증가할수록 제조된 TiC-Co 복합 분말중의 산소 및 탄소함량이 감소하였다.
- 3) TiO(OH)₂ 초기슬러리를 초기 원료로 사용하였을 때, 장비의 손상 없이 초미립 TiC-15%Co 복합 분말을 제조할 수 있었으며, 기존의 제조방법의 침탄 온도인 1700°C 보다 훨씬 낮은 1250°C에서 약 300 nm 이하의 복합분말 제조가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 “차세대소재성형기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행되었으며, 한국기계연구원의 하국현 박사님, 손근용 박사님 및 부경대 이길근 교수님의 토의에 감사드립니다.

참고 문헌

1. E. Klar: *Metals Handbook*, ASM, Metals Park, **7** (1984) 776.
2. M. Sherif El-Eskandarany: *J. of Alloys Compound*, **305** (2000) 225.
3. H. Preiss, L. M. Berger and D. Schultze: *J. of the European Ceramic Society*, **19** (1999) 195.
4. E. Klar: *Metals Handbook*, ASM, Metals Park, **7** (1984) 158.
5. N. A. Hassine, J. G. P. Binner and T. E. Cross: *Refractory Metals & Hard Materials*, **13** (1995) 353.
6. R. Koc: *J. of European Ceramic Society*, **17** (1997) 1309.
7. R. Koc: *J. of Materials Science*, **33** (1998) 1049.
8. A. Maitre, D. Tetard and P. Leffort: *J. of European Ceramic Society*, **20** (2000) 15.
9. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1978) 363.
10. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1978) 284.