

수산 탄탈륨 용액을 이용한 초미립 TaC 분말의 합성

권대환[†] · 홍성현 · 김병기
한국기계연구원 나노분말재료그룹

Synthesis of Ultrafine TaC Powders Using Tantalum Oxalate Solution

Dae-Hwan Kwon[†], Seong-Hyeon Hong and Byoung-Kee Kim

Materials Technology Dept, Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Gyeongnam, 641-010

(2003년 9월 15일 받음, 2003년 11월 18일 최종수정본 받음)

Abstract Ultrafine TaC powders were synthesised by spray drying using tantalum oxalate solution. The spray dried powders were spherical shape and less than 30 μm in size. The powders calcined at 500 and 600°C showed amorphous structures and Ta₂O₅ phase was obtained by calcining at 700°C. The particle size and shape remains constant after calcination. The calcined spherical powders were composed of an agglomerate of primary particles under 50 nm in size. The complete formation of TaC could be achieved by heat treatment at 1050°C for 6 hrs. The observed size of TaC powders by TEM was less than 200 nm.

Key words Tantalum carbide, Tantalum oxalate, Ultrafine, Spray drying.

1. 서 론

TaC는 용점(>3500°C)이 높고, 고온에서 화학적으로 안정하여 초경합금의 첨가제, 장식용 합금 등의 원료로 사용되고 있다. WC-Co계 초경합금에 TaC를 첨가한 경우는 내마모성의 저하 없이 실온과 고온에서 강도 및 내산화성을 향상시킬 수 있으며, WC의 입자 성장을 억제시킨다. 또한, 건전상 영역의 폭도 넓어지므로 소결 작업이 쉬워지고 과소결의 위험도 적어진다.¹⁾ 절삭공구에서 TaC를 첨가함으로써 중절삭시 발생하는 높은 열과 압력으로 인한 날끝 변형을 방지하고, 크레이터(crater)의 생성을 감소시킨다. 이것에 의해 고속으로 절삭이 가능하고, 강의 절삭에서 긴 수명을 유지할 수 있다.^{2,3)}

기존의 TaC 분말은 Ta 및 Ta₂O₅를 고체탄소와 혼합하여 직접 침탄시키는 고상 반응법인 carbothermal reaction (열탄소반응)법과^{4,9)} TaCl₅와 탄화수소의 가스 반응법을 이용하여 하였다.¹⁰⁾ 최근에는, Souza 등에 의하여 금속 유기물인 수산 탄탈륨 암모늄(Ammonium tantalum oxalate) 복합체를 이용하여 TaC의 합성이 시도되었다.¹¹⁾ 고상 반응법에 의하여 TaC는 진공 및 불활성분위기에서 1400°C 이상의 고온에서 완전히 형성된다. 이렇게 제조된 TaC 분말 크기는 1 μm 이상이다.

최근에 초미립 WC-Co계 초경합금은 개발이 되어 상용화되고 있으나 절삭 수명과 내마모성이 개선된 TaC가 첨가된 복합 초미립 초경합금은 개발되어 있지 않다. 그 주된 이유는 기존의 방법으로 제조한 경우에 초기원료인

TaC 분말 크기가 1~2 μm 크기이므로 소결후에도 입자가 크게 유지되기 때문이다.

따라서, 본 연구에서는 기계적 특성이 향상된 초미립 WC-Co계 초경합금의 개발에 사용하기 위해 새로운 공법으로 초미립 TaC 분말을 합성하고자 하였다. 수산 탄탈륨 용액을 이용하여 분무 건조, 염제거한 후에 고체탄소와 혼합하여 열탄소반응법에 의하여 초미립 TaC 분말을 제조하여 그 특성을 조사하였다.

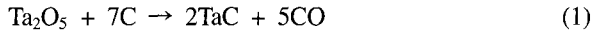
2. 실험 방법

수산 탄탈륨 용액(H. C. Starck)을 증류수와 혼합하여 희석하였다. 희석된 염 수용액은 교반하면서 분무건조기에 용액을 공급하여 분무 건조하였다. 이 때, 용액의 공급량, 노즐의 회전속도, 가열된 공기의 유입온도 및 배출구 온도는 각각 분당 20 ml, 15,000 rpm, 250°C, 125°C이었다. 분무건조된 전구체 혼합염 분말의 하소 온도를 설정하기 위하여 시차열중량분석기(TGA/DTA, TA Instruments, SDT2960)로 대기 분위기에서 분당 5°C로 1000°C까지 열중량 분석 실험하였고, 이 결과를 바탕으로 공기중에서 분당 5°C로 승온하여 각각 500°C, 600°C, 700°C에서 2시간 유지하여 잔류 수분과 비금속 성분을 제거하기 위해 하소하였다.

500°C에서 2시간 동안 염제거된 분말과 침탄제로 탄소(carbon black)를 첨가하여 습식 불밀링한 후 건조하였다. 불밀링은 불과 분말의 무게 비율을 40:1로 하여 n-헥산 속에서 회전 속도 120 rpm으로 24시간 동안 행하였다. 이 때 불은 직경 6 mm의 초경불을 사용하였으

[†]E-Mail : hani99@hanmail.net

며, 내부 길이 80 mm, 내경 70 mm인 스테인레스 재질의 밀링 용기를 사용하였다. 아래와 같은 반응에 의하여 TaC가 형성된다고 가정하고, 침탄에 필요한 이론적인 탄소 첨가량을 계산하였으며, 불밀링시에 이론적으로 필요한 탄소량의 100%를 첨가하였다.



알루미늄 트레이에 밀링된 혼합 분말 9g을 장입하고 (적층높이 약 5 mm) 튜브로(내경 50 mm, 길이 900 mm) 속에 넣어 고순도 수소를 분당 1000 cc의 유량으로 흘려주었다. 분당 10°C의 승온속도로 900°C까지 승온하여 2시간 유지한 후에 분당 7°C의 가열속도로 1050°C~1100°C까지 가열하여 3시간, 6시간동안 유지한 후에 냉하였다.

각각의 단계에서 제조된 하소 및 환원 분말에 대하여 X-선 회절 분석기(Cu K α , Rigaku Co., D/MAX-2200)로 상변화를 관찰하였으며, 전계방출 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Phillips Co., XI30 SFEG)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, JEOL Co., JEM-2000FXII)으로 입도 및 미세조직 변화를 관찰하였다. 사중극자 질량분석기(QMS, Quadruple Mass Spectrometer, Moorfield Associates, ECOSYS-P)로 분무 건조된 분말을 대기 분위기에서 분당 5°C로 승온시키면서 방출되는 가스를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 분무 건조된 분말의 X-선 회절 패턴과 주사 전자 현미경으로 분말의 형상 및 크기를 살펴보았다. 분무 건조시킨 분말은 전체적으로 폭이 넓고, 특정한 회절 피크가 나타나지 않으며, 30 μm 이하의 입도 분포를 가지는 구형의 형상을 하고 있었다. 분무 건조된 분말의 형상이 구형인 것은 분무된 액적이 자유에너지를 최소화 하기 위해 표면적이 최소인 구형의 액적을 형성하려는 경향 때문이다.¹²⁾ 그리고, 분무 건조된 분말에서는 중공구조(hollow structure)은 관찰할 수 없었다. 이러한 분말의 모양은 원료염의 온도 증가에 의한 용해도 변화, 고온에서 열분해 반응 정도, 석출된 염들의 물리·화학적 성질들에 큰 영향을 받는다. 그리고, 금속 이온의 종류에 따라 용해도와 열분해 특성이 약간씩 다르기는 하지만, 금속 알콕사이드나 금속 염화물인 경우 비교적 표면이 매끈하고 중공구조가 적은 분말이 합성되며 금속 질산염의 경우는 중공구조와 표면 기공을 가진 분말이 합성된다고 한다.¹³⁾

Fig. 2는 분무 건조시킨 분말을 대기 중에서 분당 5°C의 승온 속도로 1000°C까지 시차열중량 분석한 곡선이다. 가열시에 무게 감소는 크게 두 단계로 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 300°C까지 1차 무게 감소가 일어난 후에 일정하게 유지하다가, 700°C 부근에서 2차 무

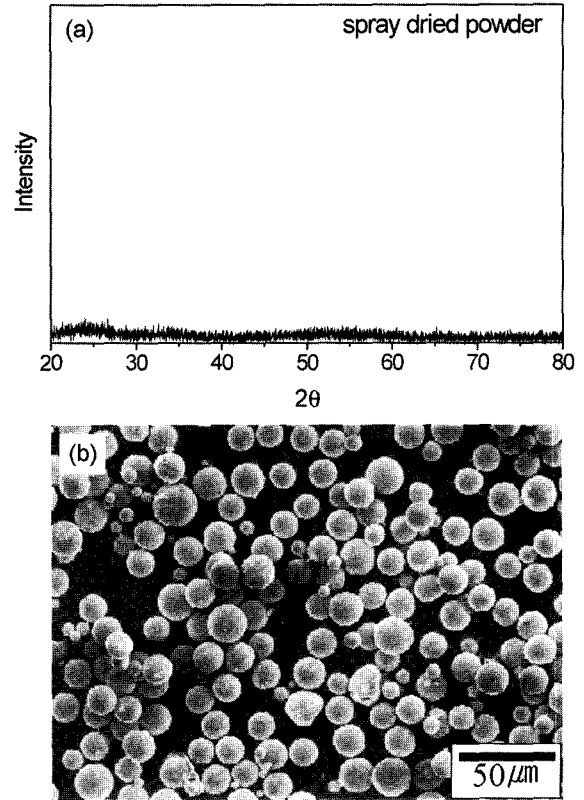


Fig. 1. (a) XRD pattern and (b) SEM micrograph of the spray dried powder.

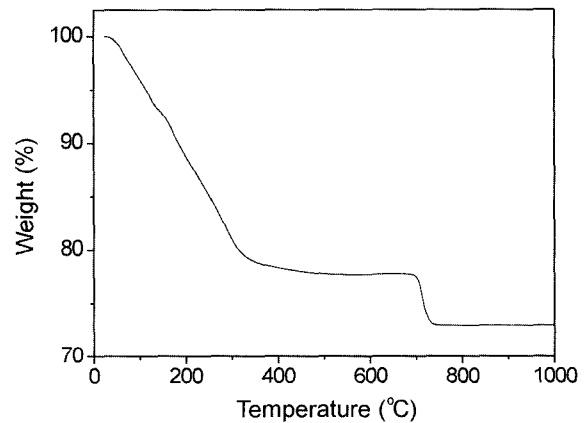


Fig. 2. Thermogravimetry curve for the spray dried powder in air atmosphere.

게 감소가 일어나는 것을 볼 수 있다. 각각의 온도에서 무게 감소가 일어나는 원인을 분석하기 위하여 가스 분석 및 각각의 온도에서 하소한 후에 X-선 회절 분석을 행하였다.

먼저 Fig. 3에서 사중극자 질량분석기로 분무 건조된 분말을 분당 5°C의 승온 속도로 1000°C까지 가열하면서 발생하는 가스를 분석하였다. 100°C와 400°C 사이에서는 분무 건조 후 잔류하는 수분에 의해 H₂O가 발생하며, 200°C에서 400°C 사이에서는 수산 탄탈륨에 포

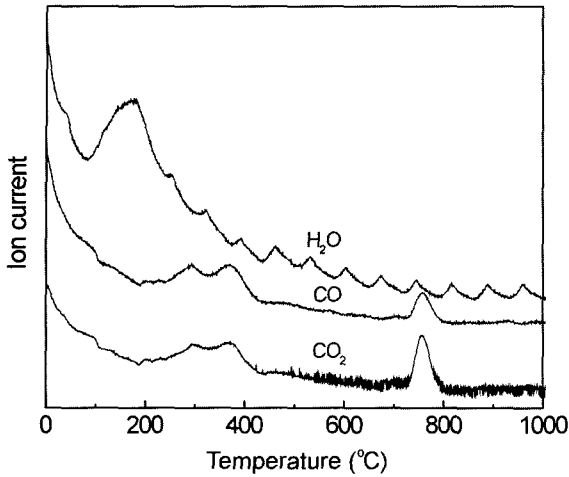


Fig. 3. QMS curves for the spray dried powders in air atmosphere.

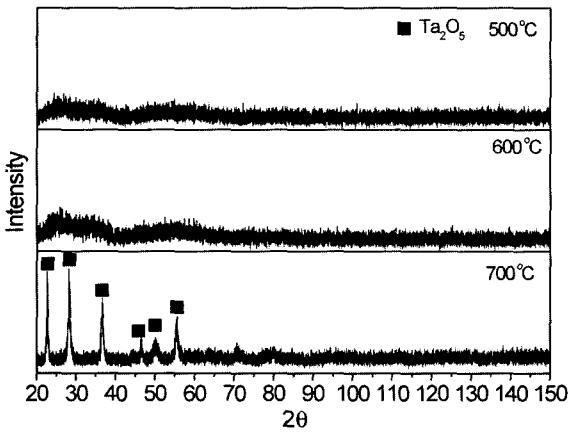


Fig. 4. XRD patterns of the powders calcined with various temperatures for 2 hrs in air atmosphere.

함되어 있는 수산의 일부분이 분해되면서 CO와 CO₂가 발생하는 것을 볼 수 있었다. 그리고, 700°C와 800°C 사이에서는 분해되지 않은 수산 성분 중의 C와 O가 반응하여 CO, CO₂가 발생하였다.

시차열중량 및 가스 분석 결과에 의하여, 분무 건조된 분말을 500, 600, 700°C의 온도에서 2시간 동안 하소한 후에 상변화를 관찰한 것이 Fig. 4이다. 500°C와 600°C에서는 특정한 피크가 나타나지 않는 폭이 넓은 회절 패턴을 나타내며, 700°C에서는 Ta₂O₅ 피크를 관찰할 수 있다. 분무 건조된 분말은 700°C 이상에서 완전히 분해되는 것을 알 수 있다.

위의 결과에 의하면, 600°C 이하까지는 수산 탄탈륨 염들이 급격히 분해되면서 비정질의 수산 탄탈륨이 형성되면서 급격한 무게 변화가 일어나며, 700°C 이상에서는 잔류한 염성분들이 완전히 분해와 동시에 결정화되는 무게 변화가 일어나는 것임을 알 수 있다. 가스 분석 및 X-선 회절 패턴 결과는 Souza 등의 연구와 비슷한 경

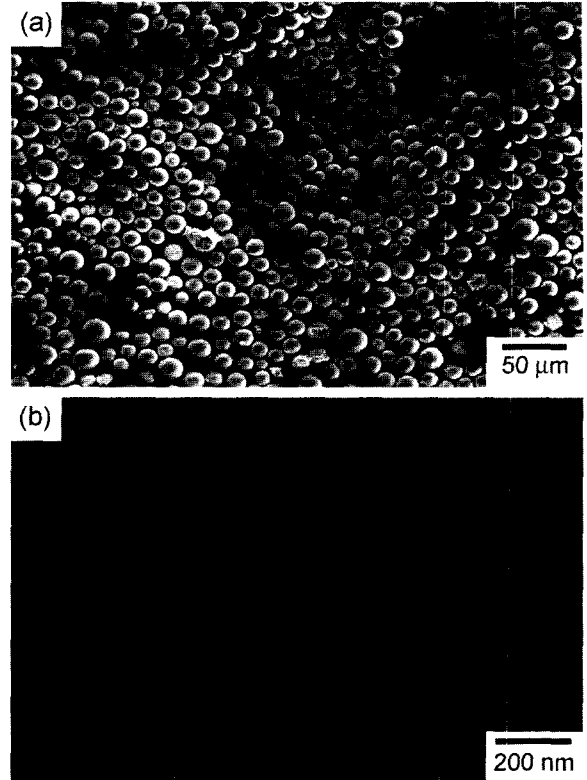


Fig. 5. SEM micrographs of the powders calcined at 500°C for 2 hrs in air atmosphere.

향을 나타내고 있다.¹¹⁾

Fig. 5는 분무 건조시킨 후에 500°C에서 하소한 분말을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 저배율에서 관찰한 결과 30 μm 이하의 구형의 형상을 거의 유지하고 있는 것을 볼 수 있으며, 고배율로 살펴본 분말의 표면은 매끄럽다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 분무 건조시킨 분말을 500°C와 700°C에서 염제거한 분말을 투과전자현미경으로 미세조직을 관찰한 것이다. 500°C에서 염제거한 분말의 명시야상을 보면 50 nm 이하의 입자로 구성되어 있는 것을 볼 수 있다. 500°C에서 염제거한 분말의 전자 회절 도형 패턴(ring pattern)은 비정질에 대응하는 halo 패턴이다. 이것으로 X-선 회절 패턴(Fig. 4)이 비정질에 의해 넓은 폭을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 앞의 가스 분석에 의해 500°C에서 하소한 분말은 수산 성분인 C와 O가 존재하는 비정질임을 알 수 있다. 700°C에서 명시야상을 살펴보면 500°C보다는 입자가 다소 성장한 것을 관찰할 수 있다. 그러나 여전히 50 nm 이하의 입도 분포를 나타내고 있다. Ta₂O₅에 해당하는 결정질의 회절도형이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다.

주사전자현미경과 투과전자현미경의 결과에서 알 수 있듯이 구형의 분말속에는 매우 50 nm 이하의 작은 일차 입자(primary particle)로 구성된 것을 알 수 있다. 분무 건조와 하소에 의한 분말의 형성 과정을 살펴보면, 먼저 희석된 수산 탄탈륨 수용액을 분무 건조시에 반응기로 유

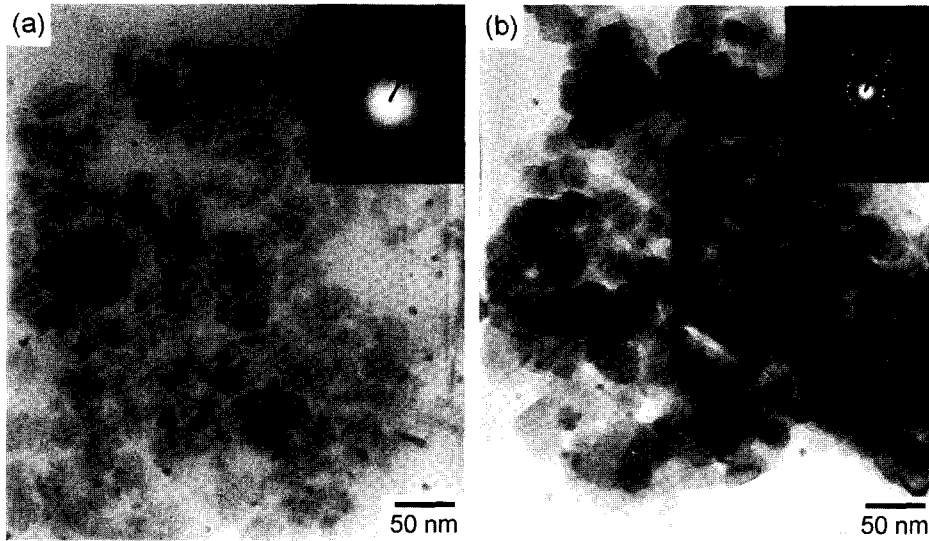


Fig. 6. TEM bright field images and selected area diffraction pattern of powders calcined at (a) 500°C and (b) 700°C.

입된 액적은 반응기로부터 공급되는 뜨거운 공기에 의해 액적 주위의 온도가 상승한다. 이로 인해 표면의 수분이 급격히 증발되면서 액적 표면에서 수산 탄탈륨염들의 농도가 높아지게 된다. 수분 증발이 액적 표면에서 수산탄탈륨염 농도가 과포화될때까지 진행된다. 과포화된 수산탄탈륨염은 액적 표면에 매우 미세한 염들로 침강 및 석출하게 된다. 이러한 미세한 염들이 다시 열분해되면서 작은 입자의 산화물이 된다.

Fig. 7은 볼밀링과 침탄된 분말들의 X-선 회절 패턴이다. 탄소와 혼합하여 볼밀링된 분말은 볼밀링 후에도 다른 상의 형성은 일어나지 않았으며, 폭이 넓은 비정질 형태를 유지하고 있다. 볼밀링 분말을 1050°C에서 6시간 동안 침탄시키면 TaC 피크만이 볼 수 있다. 온도를 상승시켜 1100°C에서는 3시간 동안 침탄시켰을 때 이미 TaC 피크를 관찰할 수 있다. 이것은 온도가 증가에 의해 침탄 반응 속도가 빨라져 침탄이 완료되는 시간이 감소되는 것으로 생각된다. 그리고, Ta₂C와 같은 중간 생성물은 볼 수 없다. Ta-C의 상태도⁷⁾를 고려하면, Ta 탄화물은 FCC 구조의 TaC와 HCP 구조의 Ta₂C 2가지가 존재하고 있으며, 먼저 Ta₂C가 형성되고 그 다음에 TaC가 형성한다. 이러한 침탄 결과에 의하면, 기존의 침탄 온도인 1400°C보다 훨씬 낮은 1050°C에서 TaC 분말 생성이 가능하다는 것을 의미한다.

분말의 크기 및 형상을 주사전자현미경으로 관찰해 본 것이 Fig. 8이다. 저배율에서는 전반적으로 입자들이 모여 판상의 형태를 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 고배율에서 살펴보면, 1050°C에서 침탄된 큰 분말(응집체)의 표면에 50 nm 이하의 입자들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 1100°C로 반응 온도를 상승시키면 이러한 현상이 감소되는 것도 관찰할 수 있었다. 이것은 원자의 확산에 의한 고상반응에 의하여 입자 성장이 일어나는 것으로 생각한다.

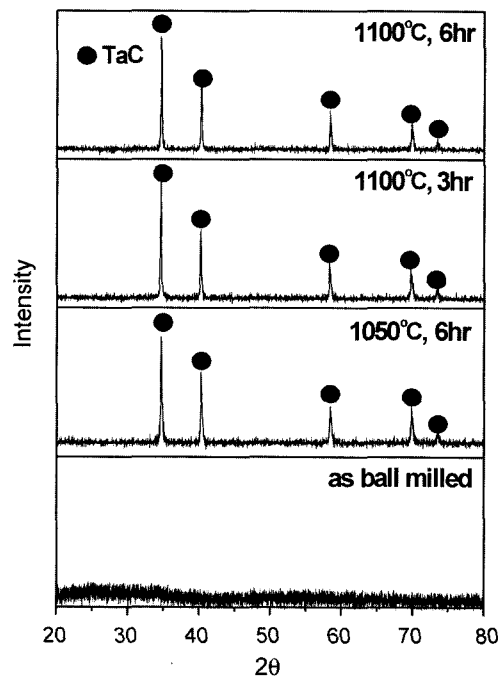


Fig. 7. XRD patterns of the powders ball milled and carburized with various temperatures and times.

Fig. 9에서 투과전자현미경으로 입자의 크기 및 형상을 살펴보았다. 온도에 관계없이 불규칙한 모양의 입자들이 서로 강하게 응집(aggregate)되어 있다. 큰 입자는 약 200 nm 정도이고, 50 nm 이하의 입자들도 부분적으로 관찰되었다.

X-선 회절 시험에서 TaC의 주 피크인 (111)의 반가폭(FWHM)을 측정한 결과 0.16~0.22°이었다. 이로부터 Scherrer식¹⁴⁾에 의하여 계산된 TaC의 결정(crystallite) 크기는 약 37.86~52.05 nm이었으며, 초미립 TaC가 형성되었음을 알 수 있다.

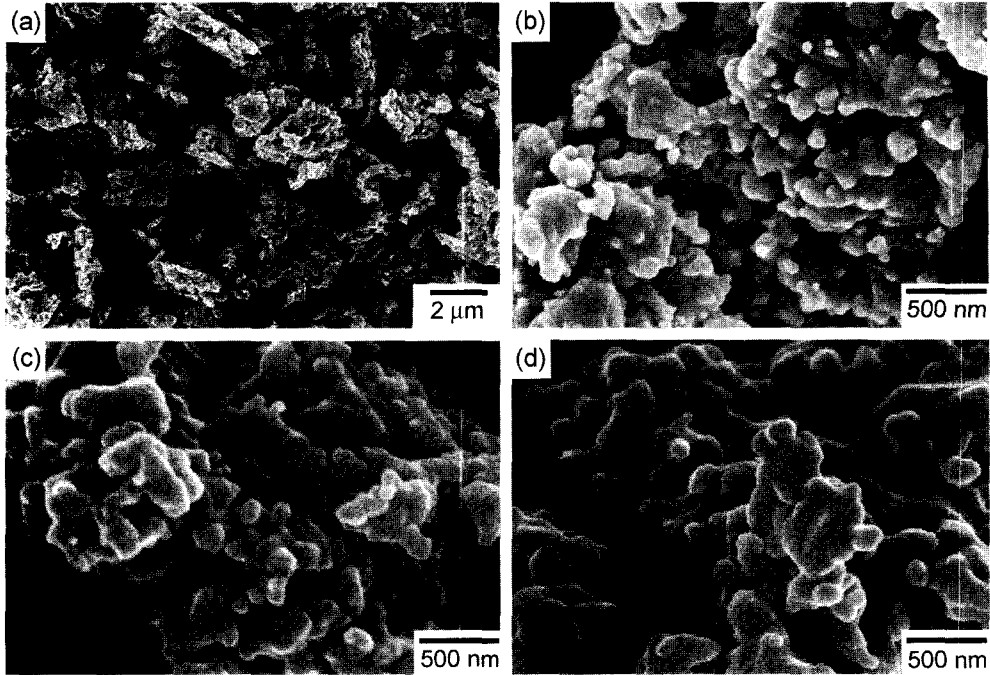


Fig. 8. SEM micrographs of the powders carburized with various temperatures and times. (a) 1050°C, 6 hrs, (b) 1050°C, 6 hrs, (c) 1100°C, 3 hrs, (d) 1100°C, 6 hrs.

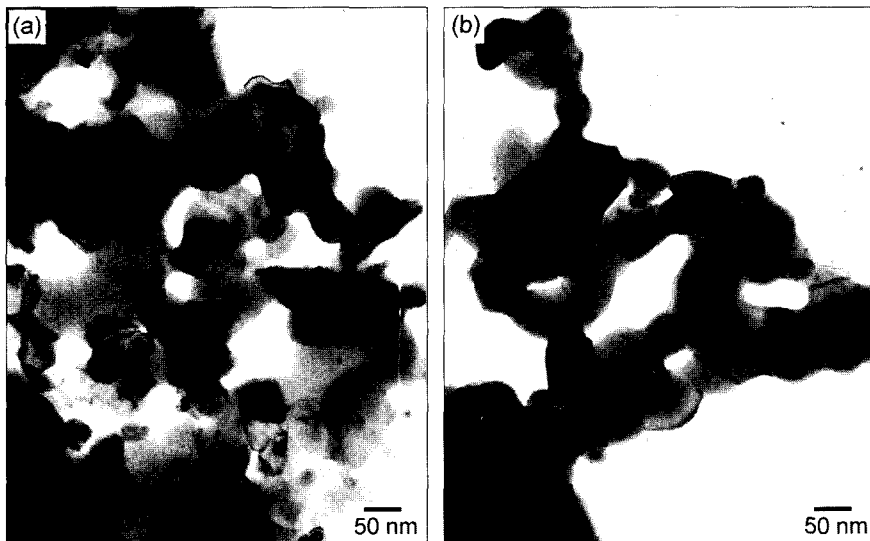


Fig. 9. TEM micrographs of the powders carburized at (a) 1050°C and (b) 1100°C for 6 hrs.

4. 결 론

수산 탄탈륨 용액을 이용하여 분무 건조, 하소한 후에 고체탄소와 혼합하여 열탄소반응법에 의하여 초미립 TaC를 제조하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분무 건조한 분말의 하소 열처리시, 600°C 이하에서는 비정질의 탄탈륨 산화물에 의한 넓은 X-선 회절 패턴을 나타내었고, 700°C 이상에서는 Ta₂O₅ 상이 형성되었다. 하소된 Ta 산화물 분말은 50 nm 이하의 미세한 일차 입자(primary particle)들이 서로 응집된 수십 μm의

구형이었다.

2) 기존의 제조방법의 침탄온도인 1400°C보다 훨씬 낮은 1050°C에서 완전히 침탄된 초미립 TaC 분말을 얻을 수 있었다.

3) TaC 분말의 입자크기를 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 입자는 약 200 nm 이하의 크기로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사

업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. S. Choo, J. G. Park and H. W. Kwon, Powder Metallurgy, p217, Won Chang publishing Co. (1993).
2. S. Y. Baek, Cutting Tools, p.29, Dae Kwang Publishing Co. (1979).
3. G. S. Upadhyaya, Materials and Design, 22, 483 (2001).
4. Hyun Sik Choo, Jong Geon Park, Hae Woong Kwon, Powder Metallurgy, p137, Won Chang publishing Co. (1993).
5. E. Schaschel, Metal Powder Report, 46(12), 30 (1991).
6. H. Suzuki, Basis & Application of Hardmetals & Sintered Hard Materials, p.14, Hwan Sun Co.(1986).
7. E. K. Storms, The refractory carbides, p.82, Academic Press Inc, New York, (1967).
8. P. Schwarzkopf, R. Kieffer, W. Leszynski and F. Benesovsky, Cemented Carbides, p.29, The Macmillan Company, New York (1960).
9. I. Hiromichi, S. Tsukasa, JP Patent 2000-044222, (2000)
10. P. H. Crayton and M. C. Gridly, Powder Met. **14**, 78 (1971).
11. C. P. Souza, F. Favotto, P. Satre, A. L'Honore and M. Roubin, Brazilian Journal of Chemical Eengineering, **16**(1), 1 (1999).
12. R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, p.219, Wiley, (1961)
13. H.-J. Cho, J.-H. Lee and S.-J. Park, J. of The Korean Ceramic Society, **28**(11), 851 (1991).
14. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, p.163, Addison-Wesley Publishing Co. (1978).