

마그네슘환원에 의한 C/N 조성제어 초미립 TiC_xN_y 분말 합성

이동원 · 김병기^{a,*} · 윤종열 · 유지훈 · 김용진
한국기계연구원 부설 재료연구소, ^a울산대학교 첨단소재공학부

Preparation of Ultrafine C/N Controlled TiC_xN_y Powders by Magnesium Reduction

Dong-Won Lee, Byoung-Kee Kim^{a,*}, Jung-Yeul Yun, Ji-Hoon Yu, and Yong-Jin Kim

Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

^aSchool of Materials Scienc and Engineering, Ulsan University, Ulsan, 680-749, Korea

(Received March 5, 2010; Revised March 26, 2010; Accepted April 2, 2010)

Abstract The ultrafine titanium carbonitride (TiC_xN_y) particles below 100 nm in mean size, including various carbon and nitrogen contents ($x=0.55\sim 0.9$, $y=0.1\sim 0.5$), were successfully synthesized by new Mg-thermal reduction process. Nanostructured sub-stoichiometric titanium carbide (TiC_x) particles were initially produced by the magnesium reduction of gaseous $TiCl_4+x/2C_2Cl_4$ at 890°C and post heat treatments in vacuum were performed for 2 hrs to remove residual magnesium and magnesium chloride mixed with TiC_x . Finally, well C/N-controlled TiC_xN_y phases were successfully produced by nitrification heat treatment under normal N_2 gas atmosphere at 1150°C for 2 hrs. The values of purity, mean particle size and oxygen content of produced particles were about 99.3%, 100 nm and 0.2 wt.%, respectively.

Keywords : Carbide, Nitride, Powder metallurgy, Chemical techniques, Magnesium reduction

1. 서 론

질탄화티타늄(Titanium Carbonitride, TiCN) 분말은 서어멧 공구 및 내마모 초경 소재에 첨가되거나 세라믹 공구용 등의 원료 분말로 널리 사용되고 있으며, 초기 원료분말의 순도 및 입자 미세도는 최종 공구 제품의 요구 특성인 경도 및 인성에 큰 영향을 미치므로, 미세한 고청정 원료분말의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2].

종래 개발된 TiCN 분말 제조 방법으로는 환원침탄법(Carbothermal reduction), 자전반응소결법(SHS, Self-propagating high-temperature synthesis), 졸-겔법(Sol-Gel process) 및 가스반응법(Gas-phase reaction) 등이 있으며[3~8], 1) 반응 온도가 약 1600°C~2200°C로 극히 높은 점, 2) 분말합성 시 심하게 응집되거나

벌크 형으로 제조되어 산업에서 필요한 미분으로 사용되기 위해 장기간의 후속 밀링이 필요한 점, 3) TiC_xO_y 의 비화확양론 형태로 자주 제조되는 점, 및 4) 생산 속도가 낮은 점 등의 단점을 가지고 있다. 한편, 최근에는 초미세 TiCN 분말을 제조할 때 가능한 저온에서 합성하기 위한 방안으로 고에너지 밀링[9] 및 나노 TiO_2 를 초기소재를 적용하는 방법[10] 등이 연구되고 있으나 앞서 언급한 개개의 문제점으로 인해 아직 실용화 되지 않고 있다. 현재 상업적으로 적용되고 있는 양산공정은 환원침탄/질화기술이며, 국내의 경우 이 공정으로 제조된 1~5 μm 크기의 분말을 전량 수입 적용하고 있다.

한편, 최근 더욱 경제적이고 에너지 절약형이면서, 서브 마이크론 크기 수준의 초미립 TiC 입자를 합성할 수 있는 새로운 “마그네슘 열환원 공정”이 보고

*Corresponding Author : [Tel : +82-52-259-2229; E-mail : kbk1649@ulsan.ac.kr]

된 바 있다[11, 12]. 이 공정은 기존의 스폰지 티탄 제조공정을 개량한 것이므로 대량생산이 가능한 특징이 있다. 기본적인 개념은, TiCl₄+C₂Cl₄ 혼합 용액 내 염소성분을 액상 마그네슘으로 환원하여 방출된 Ti와 C 원자들의 결합에 의해 약 수백 nm 크기의 초미립 TiC 분말 입자를 형성시키는 기술이다. 특히 본 공정을 이용할 경우 초기 원료용액의 혼합 비율 조절함으로써 최종 분말입자 상에서의 카본과 질소의 비율을 자유롭게 변화시킬 수 있는 큰 장점이 있는데, 이에 대한 시도는 아직 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 마그네슘환원공정을 적용하여, TiCl₄와 C₂Cl₄ 염화물 용액의 혼합 비율을 변화 시킴으로써 1차적으로 TiC_x(x=0.55~0.9) 분말을 제조한 다음 후속 질화 열처리에 의해 최종적으로 C와 N이 제어된 TiC_xN_y 분말 합성과 기초적인 특성평가를 수행하였다.

2. 실험방법

TiC_xN_y 분말 합성을 위한 공정은 1) [TiCl₄(l)+x/2C₂Cl₄(l)] 혼합 용액을 약 850°C에서 아르곤으로 보호된 마그네슘(순도 99.9%) 용탕 용기 내로 주입하여, 형성된 염화물 가스와 용기 내 존재하는 액상 마그네슘과의 환원반응에 의해 MgCl₂와 TiC_x 미립분이 제조되는 공정, 2) 제조된 TiC_x 분말 내에 잔류하고 있는 Mg 및 MgCl₂를 제거하기 위한 진공열처리 공정, 3) 질화 열처리를 통해 최종적으로 TiC_xN_y 분말을 제조하는 순서로 진행된다. 표 1에 TiC_x(x=0.5~0.9) 분말을 제조하기 위해 준비한 초기원료량 및 반응조건을 나타내었다.

순수 마그네슘을 반응기 내에 장입시킨 후 아르곤 가스 분위기로 밀폐시킨 후 850°C까지 가열한 다음 준비된 TiCl₄와 C₂Cl₄의 혼합용액을 정량펌프를 이용하여 10 g/min의 유속으로 주입함으로써 TiCl₄+x/2C₂Cl₄+(2+x)Mg → TiC_x+(2+x)MgCl₂의 반응에 의해

TiC_x 분말입자를 형성시켰다. 이러한 반응은 발열반응 거동을 나타내며 용액주입 초반 부터 반응기의 온도는 최대 100°C 가량 급격히 상승하였으며, 따라서 강제 냉각방식을 취해 반응온도를 890°C(±5°C) 수준으로 유지시켰다. 용액주입이 완료된 후 분말입자와 함께 공존하고 있는 액상 MgCl₂ 및 잉여의 액상 Mg 은 850°C에서 2시간 진공으로 추출하여 제거하여 TiC_x 분말을 얻었다. 이후, 이전 연구결과에서 최적화된 조건 [11]인 1150°C에서 2시간 질소 분위기에서 열처리함으로써 최종적으로 TiC_xN_y 분말을 제조하였다.

제조된 모든 분말에 대해 X-선 회절기(X-ray Diffraction, R2000), 산소질소분석기(Oxygen Nitrogen Determinator, ELTRA ON900), 탄소 분석기(Carbon Determinator, LECO CS600), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Zeiss SUPRA 55 VP-25-78)으로 입자의 결정, 형상 및 성분을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

TiCl₄와 C₂Cl₄ 용액의 기화 온도는 각각 127°C와 97°C로써 이들로 이루어진 혼합용액을 850°C 용기 내로 주입하면 용기 내에서 급격히 기화하여 액상 마그네슘표면에서 마그네슘의 Cl-환원 반응에 의해 MgCl₂가 형성되며 이때 방출된 Ti 및 C 원자들의 결합으로 TiC_x 상이 형성된다.

마그네슘 환원과 관련된 기본 반응식은 다음과 같다.

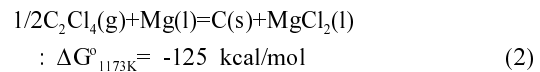
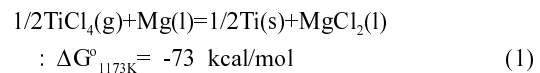


Table 1. Experimental conditions to produce TiC_x powders

Target Mater.	Raw Materials			Reduction Temp. (°C)	Vacuum conditions (°C, hrs)
	Mg	TiCl ₄	C ₂ Cl ₄		
TiC _{0.55}			188		
TiC _{0.7}	260	760	232	850→890	850, 2
TiC _{0.9}			299		

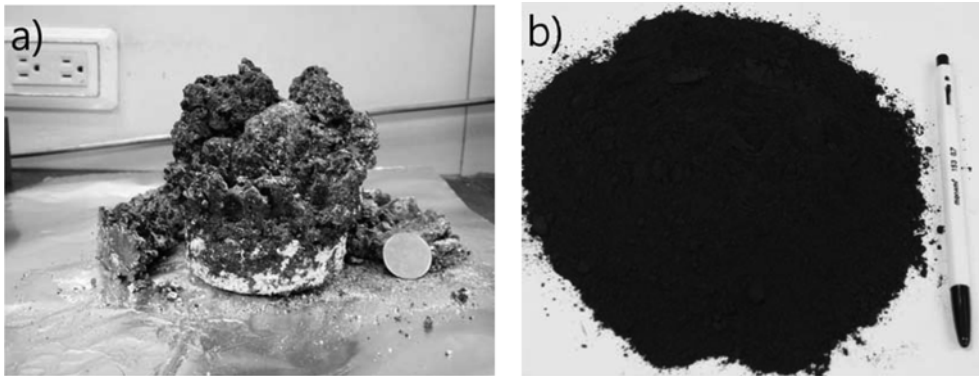
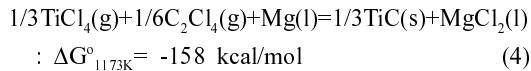


Fig. 1. Photographs of a) produced TiC_x powders by magnesium reduction and b) its powder form obtained through milling, washing and drying.



염소환원 반응은 액상마그네슘 표면에서 이루어지며 형성된 TiC_x 상은 반응초기에액상 마그네슘 표면에 다공질 필름형태로 제조된다. 이때 2차 생성물인 $MgCl_2$ 액상은비중(2.3 g/cc)이 순수 마그네슘의 경우(1.7 g/cc) 보다 크기 때문에 액상 $MgCl_2$ 은 용기바닥으로 가라앉게 되고 동시에 순수 액상 마그네슘은 부유하여 다공질 TiC_x 필름 표면 위까지 노출되어져 지속적인 환원반응이 가능하게 되어 TiC_x 상의 두께가 충분히 두꺼워지게 되고 결국 TiC_x 소재도 용기바닥으로 가라앉게 된다. 이러한 반응의 반복에 의해 얻어진 TiC_x 소재의 외관을 그림 1a)에 나타내었다. 그림에서 보여 지듯이 제조된 TiC_x 는 검정색 캐익 형태이며 손으로도 쉽게 분쇄시킬 수 있을 정도의 다공질 형태를 띠고 있었다. 제조물 하단 부에 보이는 백색 가루는 진공처리에 의해 충분히 제거되지 않은 염화마그네슘 분말 상이며 이는 수용액에서 쉽게 용해 제거 가능하다. 따라서 스폰지 케익형태의 TiC_x 를 일반 회전식분말에서 1시간 분쇄하여 분말 형태로 전환시킨 다음, 이를 다시 증류수에서 2~3회 교반하여 염화마그네슘을 모두 제거한 후 건조시켜 순수한 TiC_x 분말을 얻었다(그림 1b).

합성분말의 X-선 회절상은 이전 연구결과에서 깨끗한 TiC 결정상으로 확인된 바 있다[13]. 따라서 본 연구에서는 결합 탄소량의 변화에 따른 (200)면에서의 상세 X-선 회절피크를 비교하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 완벽한 화학양론 구조를 가지

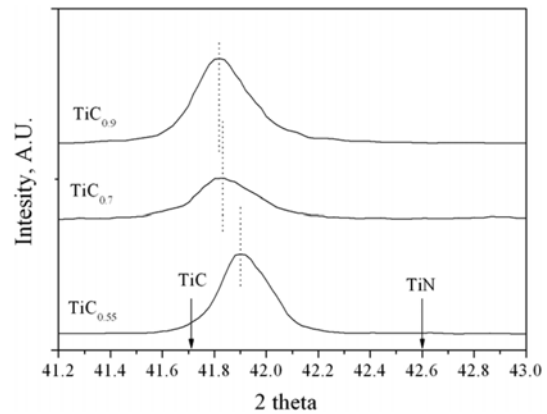


Fig. 2. X-ray patterns reflected at (200) crystal planes measured in produced TiC_x powders.

는 TiC 의 (200) 결정면에 대한 X-선 회절각은 46.7도 인데 반해 그림에서 보여지듯이 모든 피크위치가 약간 우측으로 편향되었으며 비화학양론도가 증가할수록 편향도는 증가함을 알 수 있다. 이는 비화학양론도의 증가에 따른 격자상수 감소를 의미한다. 즉 면심입장구조의 TiC 결정상에서 탄소는 각 결정모서리 중앙의 옥타헤드랄 자리에 침입형으로 존재하게 되는데 이 자리가 공공(vacancy)화 되면서 TiC 의 격자상수가 감소되었으므로 짐작할 수 있다.

표 2에 제조된 TiC 분말의 성분분석결과를 나타내었다. 표에는 언급되지 않았지만 원소성분분석(ICP)을 통해 잔류 가능한 불순원소(Fe, Mg, Cl)를 분석하였는데, 이러한 불순원소 총합은 실험조건에 관계없이 0.2~0.4 wt% 범위로 나타났다. 원소분석 결과와 C, N, O 분석결과를 토대로 티타늄 성분을 나머

Table 2. Chemical compositions and stoichiometries of produced TiC_x powders

Sample	Chemical compositions (wt.%)				Stoichiometry
	Ti (bal)	C	N	O	
TiC _{0.55}	86.823	11.910	0.177	1.090	TiC _{0.551} N _{0.017} O _{0.038}
TiC _{0.7}	84.278	14.290	0.412	1.020	TiC _{0.681} N _{0.017} O _{0.036}
TiC _{0.9}	81.357	18.150	0.013	0.480	TiC _{0.890} N _{0.000} O _{0.018}

지함량(balance)으로 취할 수 있었으며, 최종적으로 TiC_xN_yO_z 에서의 x, y, z 화학양론을 얻을 수 있었다. 우선 표 2에서 볼 때, 제조분말의 질소와 산소 농도가 상당히 낮은 점에 주목할 필요가 있다. 앞에서 언급했듯이 TiC 결정은 카본이 옥타헤드랄 자리에 침입형으로 위치한 면심입방구조를 가지며 Ti-C 상태를 볼 때 탄소의 화학양론이 약 0.65에서부터 1.0 까지 변화되는 동안 단일상 면심입방구조를 유지한다. 산소와 질소의 화학양론이 상당히 낮은 수치로 나타난 점은 탄소위치자리 이외의 나머지 옥타헤드랄 자리가 거의 대부분 빈자리(vacancy)으로 유지되었음을 시사하며, 앞서 고찰한 그림 3에서의 X-선 피크 편향도 경향과 정성적으로 일치하였다.

일반적으로 TiC를 제조함에 있어서 옥타헤드랄 자리에 공공이 잔류할 경우 대부분 산소가 채워진 상태로 제조되어, 미립입자의 TiC 제조 시 수% 가량의 산소농도가 검출되는 사례가 많다. 본 연구의 경우 상온에서의 수세척 공정은 행해졌지만, 이전 고온 합성 중 철저한 무산소 분위기가 유지되어 공공농도가 그대로 유지된 비화학양론을 갖는 결정이 쉽게 제조되었다. 특히 침입탄소 원자 수 대비 옥타헤드랄자리 수가 더욱 많은 상태이기 때문에 유리탄소(free carbon)는 거의 존재하기 않을 것으로 사료되었다. 이러한 잔류 공공은 이후 질화열처리에 의해 질소로 채워지게 된다. 일반적인 금속산화물에 있어서의 질화열처리는 산소원자를 밀어내는 환원반응을 동반함이 일반적이데 반하여, 본 소재의 경우는 많은 수의 공공자리를 통한 질소화산에 의해 질화가 가능한 여건이므로 질화온도의 저하 및 속도 증가를 기대할 수 있다[11].

합성된 TiC_x 분말의 SEM 조직을 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 비화학양론도가 큰 분말소재(TiC_{0.55})에서 질화처리 후 더욱 조대한 조직을 보이며 화학양론이 “1”로 접근할수록 미세한 형태를 띠고 있다. 이도 역시 앞서 고찰한 바와 같이 비화학

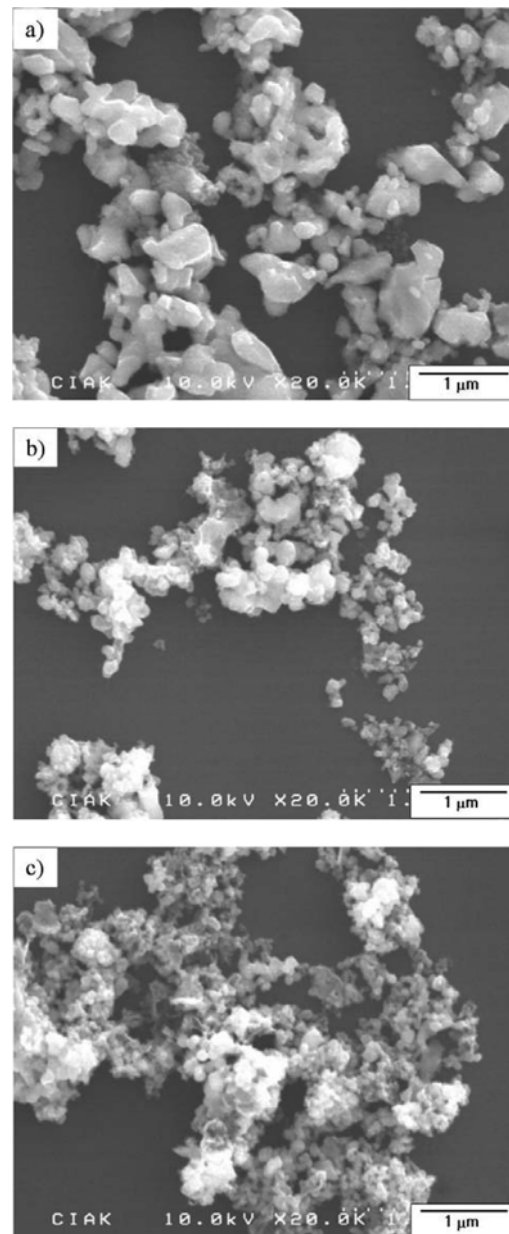


Fig. 3. SEM microstructures of produced substoichiometric a) TiC_{0.55}, b) TiC_{0.7} and c) TiC_{0.9}.

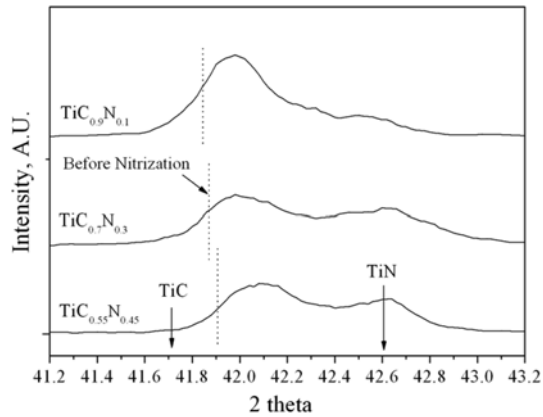


Fig. 4. X-ray diffraction patterns reflected at (200) crystal planes measured after nitrogen heat treatment of TiC_x powders.

양론도의 증가, 즉 공공 수의 증가는 결정내부는 물론 표면 부의 에너지 증가를 초래하여 반응 중 결정 입자의 성장을 촉진했음을 시사한다. 그림에서 보여 지듯이 $TiC_{0.55}$ 및 $TiC_{0.7}$ 분말의 입자 크기는 대략 100 nm 이하로 나타났다.

질화열처리 후 얻어진 TiCN 분말의 (200)면 X-선 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 질화열처리에 의해 주피크가 질화 전 대비 각각 유사한 거리만큼 우측 편향하였다. 또한 이중형(Bi-modal) 피크가 형성되었는데, 이는 결정학적으로 탄소와 질소의 균집 영역이 별도로 형성되었기 때문으로 사료되었으며 또한 탄소-비화학양론의 증가할수록 TiN측 회절강도가 상대적으로 증가함을 알 수 있다[11].

질화열처리 후 얻어진 TiCN 분말의 성분분석 및 화학양론의 조사 결과를 표 3에 나타내었다. 질화처리 후 무게증가량 및 C/N/O 분석을 통하여 질화가 양호하게 이루어진 것으로 확인하였고, 화학양론의 총 합 경우도 대략 “1” 정도로 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 특히, 주요 불순물인 산소 농도의 경우, 0.01~0.46 wt.% 수준으로써 질화처리 전 $TiC_{0.7}$ 분말

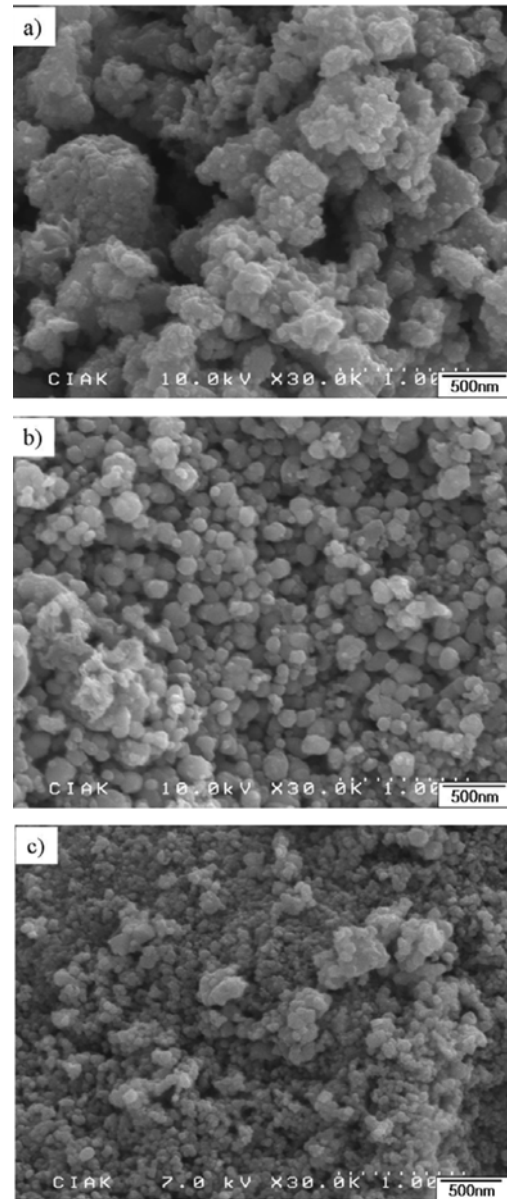


Fig. 5. SEM microstructures of TiC_xN_y powders (a- $TiC_{0.55}N_{0.45}$, b- $TiC_{0.7}N_{0.3}$, c- $TiC_{0.9}N_{0.1}$) obtained after nitrogen heat treatment.

Table 3. Chemical compositions and stoichiometries of produced TiC_xN_y powders

Sample	Chemical compositions (wt.%)				Stoichiometry
	Ti (bal)	C	N	O	
$TiC_{0.55}$	79.228	9.752	10.779	0.241	$TiC_{0.448}N_{0.477}O_{0.010}$
$TiC_{0.7}$	79.502	13.034	7.339	0.125	$TiC_{0.652}N_{0.325}O_{0.005}$
$TiC_{0.9}$	79.240	17.220	3.351	0.189	$TiC_{0.861}N_{0.157}O_{0.007}$

에서의 산소농도(0.5~1.1 wt.%) 대비 상당히 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 질화 시 질소의 확산침투에 의해 추가적인 환원효과도 함께 이루어졌기 때문으로 판단되었다.

제조한 TiCN 분말의 전자현미경 조직을 그림 5에 나타내었다. 전체적으로 100 nm 이하의 입자 크기를 보여주며, $TiC_{0.55}N_{0.45}$ 의 경우 입자간 심한 응집 형태를 띠고 있다. 이도 역시 비화확양론도가 큰, 즉 상대적으로 결정학적 불안정도가 큰 $TiC_{0.55}$ 의 열처리애 따른 입자성장 효과이다. $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 과 $TiC_{0.9}N_{0.1}$ 분말 입자의 경우 그다지 심한 응집형태는 보이지 않으며 평균크기는 약 100 nm 및 50 nm로 각각 보여졌다. 산업에서 주로 사용되는 TiCN 분말조성은 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 및 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 이며 입자크기는 대략 1~2 마이크로미터 수준이다. 따라서 본 연구에서 제조된 약 100 nm 급 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 분말을 사용하여 서멧공구의 조성에 대한 소결연구를 통해 산업적 응용가능성 평가를 위한 연구를 진행 중이다.

4. 결 론

마그네슘 환원반응을 이용하여 초미립 TiCN 분말을 성공적으로 합성하였다. 아르곤 분위기로 보호된 액상 마그네슘 용기 내로 혼합량을 달리한 $TiCl_4$ 와 C_2Cl_4 의 혼합용액을 주입하며 액상 마그네슘의 염소환원반응에 의해 100 nm 이하의 $TiC_{0.55}$, $TiC_{0.7}$ 및 $TiC_{0.9}$ 분말 상 입자들이 합성되었다. 이후 질화처리하여 최종적으로 $TiC_{0.55}N_{0.45}$, $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 및 $TiC_{0.9}N_{0.1}$ 의 다양한 C/N 조성을 갖는 분말을 성공적으로 제조하

였다. 제조된 TiCN 분말의 크기는 C/N 조성에 따라 상이하게 나타났으며 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 에서 약 100 nm 그리고 $TiC_{0.9}N_{0.1}$ 에서 약 50 nm 이었으며 제조분말의 순도 및 산소농도는 대략 99.3%과 0.45 wt.% 수준이었다.

참고문헌

- [1] S. Zhang: Mater. Sci. Eng., **A163** (1993) 141.
- [2] N. V. Alexeev, I. L. Balikhin, E. N. Kurkhin, A. V. Samokhin, E. V. Troiskaya and V. N. Troiskij: Fizikai Khimiya Obrabotki Materialov., **1** (1995) 247.
- [3] T. Licko, V. Figusch and J. Puchyiva: J. Eurp. Ceram. Soc., **5** (1989) 257.
- [4] J. Xiang, Z. Xie, Y. Huang and H. Xiao: J. Eurp. Ceram. Soc., **20** (2000) 933.
- [5] V. D. Parkhomenko, G. N. Serdyuk and Y. I. Kransnokutskii: Phys. Chem. Mater. Treat., **20** (1986) 429.
- [6] B. Rauschenbach: J. Mater. Sci., **21** (1986) 395.
- [7] M. Eslamloo-Grami and Z. A. Munir: J. Mater. Res., **11** (1996) 2968.
- [8] G. W. Elger, D. E. Traut, G. J. Slavens and S. J. Gerdemann: Metall. Trans., **20B** (1989) 493.
- [9] F.-S. Yin, L. Zhou, Z.-F. Xu, B. Xue and X.-B. Jiang: J. Alloys Comp., **470** (2009) 369.
- [10] R. Aghabazadeh, A. R. Mirhabibi, B. Rand, S. Banijamali, J. Pourasad and M. Ghahari: Surf. Sci. **601** (2007) 2881.
- [11] D. W. Lee, J. H. Ahn and H. Jung: J. Mater. Res., **22** (2007) 233.
- [12] D. W. Lee, S. Alexandrovskii and B. K. Kim: Mater. Chem. Phys., **88** (2004) 23.
- [13] D. W. Lee, J. C. Kim, Y. J. Kim and B. K. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **16** (2009) 98.