

반응밀링법으로 제조한 TiC-Ni계 서멧분말제조 및 소결성형체의 미세조직

최 철 진

한국기계연구원 재료기술연구부

Synthesis of TiC-Ni Based Cermet Powders and Microstructures of Sintered Compacts Prepared by Reaction Milling

Chul-Jin Choi

Materials Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials,
66 Sangnam-Dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received January 15, 1999)

Abstract The pure Ti, Ni and carbon powders were reaction milled to synthesize the TiC-Ni based cermet powders with ultrafine microstructures. After milling, the ultrafine TiC or amorphous Ti-Ni phase was obtained, respectively, according to the milling condition. The effects of milling variables on the synthesizing behavior of the powders were investigated in detail. The sintered TiC-Ni based cermet of the reaction milled powders consisted of very fine TiC of 0.2~1.5 μm , as compared with that of a commercial cermet of 3~5 μm . This demonstrates the potential of reaction milling as an effective processing route for the preparation of cermet materials.

1. 서 론

일반적으로 서멧(cermet)이란 광의로 세라믹(ceramic)과 금속(metal)의 합성어로서, 공구계에서는 WC-Co계 초경공구에 대해 TiC 또는 Ti(CN)의 세라믹 경질상을 바탕으로 Ni, Mo, Co 등의 금속상을 결합상으로 하는 초경재료를 의미한다.

TiC계 공구재료는 전략물질적 성격이 강한 WC계에 비해 높은 경도를 가지면서 고온에서도 화학적 안정성을 유지하고 또한 비중이 작기 때문에 WC계를 대체할 수 있는 효과적인 재료로 주목받고 있다.¹⁾

한편 최근에는 보다 성능이 향상된 서멧공구 개발을 위해, 결합상과 경질상을 새로운 재료로 대체하고자 하는 연구와 신제조공정에 관한 연구가 활발하게 진행중에 있다. 결합금속에 관한 연구로는 Ni, Co 외에 Mo를 첨가하여 결합상의 강도증가 및 경질 세라믹상의 입자미세화를 유도하며, 또한 Al을 첨가하여 결합상내에 미세한 γ (Ni_3Al)상을 생성시켜 결합상내의 내소성변형을 향상시키는 연구가 진행중에 있다. 또한 경질상은 앞서 언급한 TaC, WC 이외에 여

러 가지 화학적으로 안정한 고경도의 탄화물, 질화물 및 탄·질화물의 첨가에 관한 연구가 이루어지고 있다.^{2,3)} 또한 N_2 분위기소결에 의한 탈질 억제, 소결 후 HIP처리에 의한 치밀화 도모, 표면부에서의 결합상 분포 조절 및 경질상 파복 등과 같은 제조공정에 관한 연구도 이루어지고 있다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 기존 상용화되고 있는 서멧의 특성향상을 위해 앞서 언급한 첨가원소에 의한 경질입자의 미세화가 아닌 새로운 제조공정, 즉 반응밀링공정을 도입하여 초미세 경질입자가 밀링중에 생성되게 함으로써, 최종 제조되는 서멧의 특성향상을 도모하고자 하였다. 반응밀링공정은 금속이나 세라믹 분말을 높은 기계적 에너지로 불밀링하여, 밀링중에 원료분말들이 반응하여 최초 원료분말과는 특성이나 미세조직이 전혀 다른 새로운 합금분말을 얻는 공정을 말한다.⁵⁾

기존의 서멧제조공정과 본 연구에서의 제조공정을 비교, 분석해 보면 기존의 공정은 경질 세라믹분말(TiC, TaC, WC 등)과 금속분말(Ni, Co, Mo 등)을 혼합한 후 일반적인 분말야금공정에 의해 제조되는데

비해, 본 연구에서는 비교적 가격이 싼 Ti, C 분말과 금속분말을 밀링함으로써, 밀링중에 매우 미세한 TiC 경질입자를 생성시킨 후 성형, 소결의 분말야금 공정을 거쳐 제조됨으로써, 고가의 경질세라믹분말의 대체는 물론, 초미립의 경질입자를 균일하게 분산시킬 수 있기 때문에, 경제적이고 성능이 우수한 서멧을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 서멧분말제조에 반응밀링공정의 적용성을 평가하기 위해, TiC-Ni계 서멧에서 반응밀링공정에 의해 생성되는 경질상의 생성과정 및 소결성형체의 미세조직을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 반응밀링공정

본 연구에 사용된 원료분말은 Ti(-200 mesh, 99.9%), Ni(-325 mesh, 99.9%), 및 활성탄소(Activated Carbon, -325 mesh, 99.9%)분말이며, 목적조성은 TiC-30 wt%Ni로 하여 각각의 분말을 칭량하여 밀링하였다. 본 실험에서 사용한 밀링기기는 spex mill과 수평볼밀을 이용하였다. Spex milling실험은 1/2" 강구 2개, 1/4" 강구 4개와 순수한 Ti분말을 스테인레스 스틸 jar에 넣어 2시간 밀링함으로써 용기 내벽에 Ti을 코팅하여 불순물의 혼입을 막도록 하였다. 실제 실험을 할 경우에는 TiC-30 wt%Ni조성으로 Ti, C, Ni 분말을 칭량하여, 볼과 혼합분말의 중량비를 20:1이 되도록 하였다. 또한 spex mill 실험에서는 혼합 분말량을 10 g, 5 g, 1 g씩 변화하여, 볼과 혼합분말의 중량비에 따른 영향을 조사하였다. 수평볼밀 실험에서는 $\phi 9$ 의 스테인레스 스틸 강구를 사용하여 볼과 혼합분말의 중량비는 60:1로 하고 용기의 회전수는 80 rpm으로 하였다. 밀링중에 용기내의 산화를 방지하기 위해 용기 내부를 밀링 전에 2×10^{-3} torr의 진공도까지 배기한 후, 고순도의 Ar가스를 2 kg/cm^2 압력까지 주입하였다.

Spex milling, 수평볼밀실험 모두 밀링거동을 조사하기 위해 밀링시간별로 소량의 분말을 채취하여 X-선 회절분석(Rigaku사) 및 주사전자현미경(JEOL-5800)실험을 하였다. 밀링시간에 따른 분말내부의 생성상변화를 분석하기 위해 투과전자현미경(JEOL-2000FX2)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 분말의 투과전자현미경용 시편은 먼저 분말을 Ni도금하

여 Ni도금층에 고정시킨 후, dimple grinding 및 ion milling하여 준비하였다.

2.2. 분말의 성형 및 물성 분석

분말의 성형은 3 ton/cm^2 의 성형압으로 실린더 형상으로 성형하였다. 성형체의 소결은 1×10^{-5} torr이하의 진공로에서 하였으며, 15°C/min 의 승온속도로 1200°C 에서 1시간 소결하였으며, 소결체의 미세조직은 주사전자현미경(JEOL-5800)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응밀링법에 의한 서멧분말 제조

밀링시의 생성상 변화를 살펴보기 위해 밀링시간별로 소량의 분말을 채취하여 X-선 회절분석을 하였다. 먼저 Spex milling실험에서 Ti-Ni-C 복합분말의 경우, 그림 1과 같이 초기 1시간까지의 밀링조건에서는 원료분말인 Ti 및 Ni 피크가 관찰되고, 2시간 이후부터는 Ni피크는 그대로 있고 Ti피크가 사라지면서 TiC피크가 형성되며, 4시간까지 밀링해도 피크의

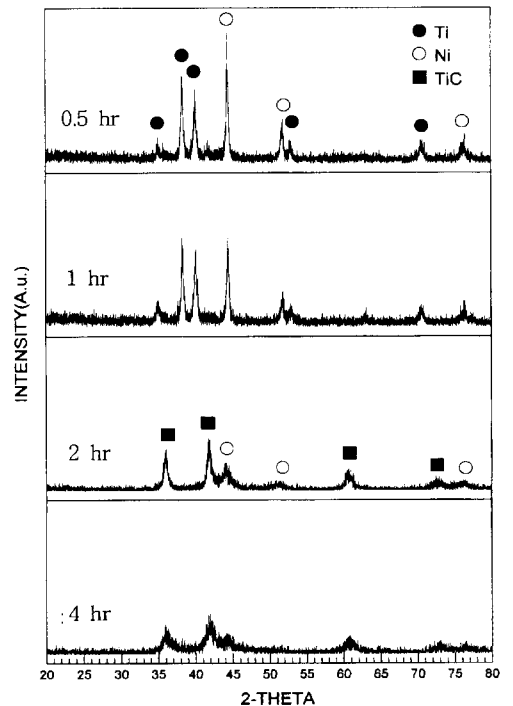


Fig. 1. Change of XRD patterns with milling time in the spex-milled Ti-Ni-C composite powders.

변화는 거의 없다. 즉 2시간 이상 밀링하면 Ti분말과 C분말이 반응하여 TiC상이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 TiC의 생성반응, 즉 $Ti + C \rightarrow TiC$ 반응은 0°C 이상에서 $\Delta G < 0$ 이므로⁶⁾ TiC 생성반응은 열역학적으로 안정한 반응이며, 밀링중의 강구의 충격력으로 인해 전위, 점결함 등이 생성되며, 이로 인해 반응밀링공정에서 TiC 생성반응이 촉진되었을 것으로 생각된다.

한편 분말내부에서 생성된 TiC의 형성과정 및 TiC의 크기를 관찰하기 위해 밀링시간별로 Ti-Ni-C 복합 분말을 투과전자현미경으로 조직을 관찰하였다. 그림 2에서와 같이 0.5시간 밀링한 분말의 조직에서는 hcp구조의 Ti ring만 관찰되며 1시간 밀링한 분말의

조직에서는 Ti ring의 화살표로 표시된 fcc구조의 TiC ring이 관찰된다. 2시간 밀링 이후에는 Ti ring은 관찰되지 않고 모두 TiC ring만 관찰된다. 이는 앞서의 X선 회절실험 결과와 거의 일치한다. 또한 최종형성된 TiC의 크기는 10 nm이하로 반응밀링공정에 의해 초미세크기의 TiC입자가 형성됨을 알 수 있다. 이러한 10 nm 이하의 초미세 TiC의 생성과정을 살펴보면, 그림 2(a)의 0.5시간 밀링한 분말의 투과전자현미경 조직에서 20 nm 이하의 미세한 Ti입자(ring pattern에서 확인됨)가 생성되어 있는 것으로 보아, Ti상이 반응밀링공정에 의해 초미세화된 후, 밀링에 의한 확산거리의 감소 및 결함(점결함 및 전위 등)의 생성⁷⁾에 기인되는 상호확산의 촉진에 의해 초미세크기의 TiC가 형성되었음을 알 수 있다.

한편 Spex mill은 실험실적으로 단시간 밀링하여 분말의 생성상 변화를 관찰하기 용이하나 제조되는 분말의 양이 수 g이기 때문에 실제 기업화에 적용하기 힘들다. 따라서 밀링시간은 길지만 많은 양의 분말을 제조할 수 있는 수평볼밀 실험을 해 보았다.

그림 3은 Ti-Ni-C 복합분말을 수평볼밀 실험을 하였을 때, 각 밀링시간에서의 X선 회절분석 결과가

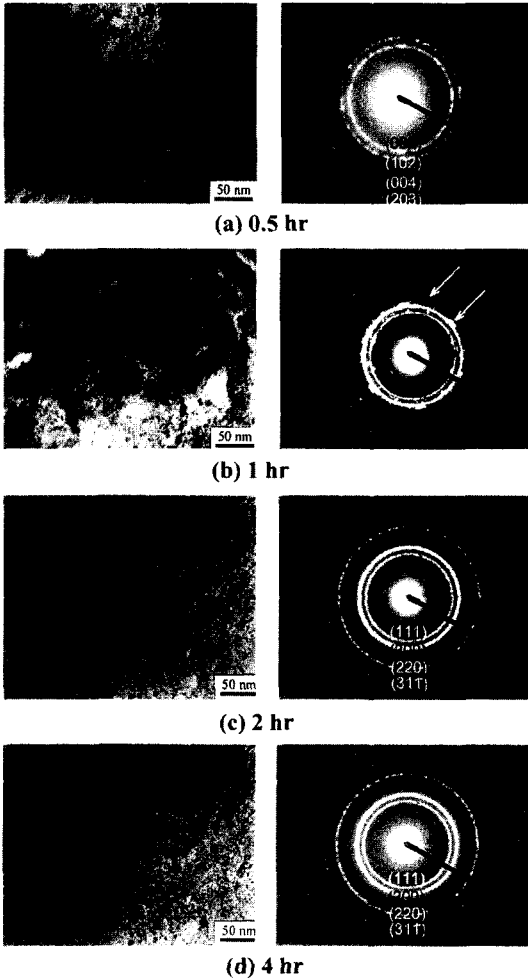


Fig. 2. TEM micrographs and SADPs of the Ti-Ni-C composite powders spex-milled for various milling time.

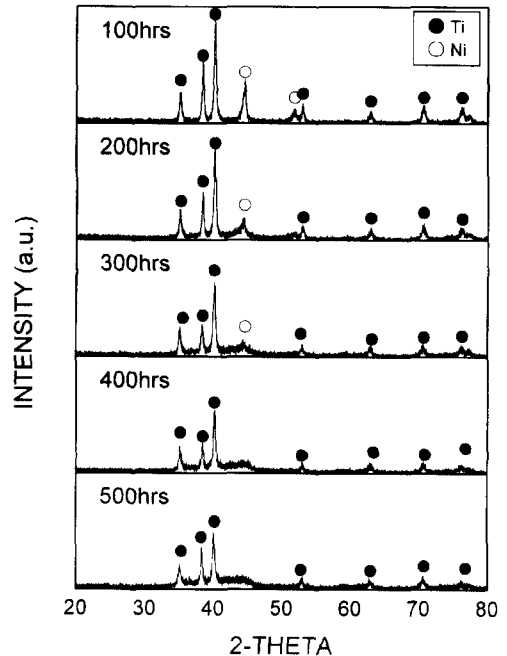


Fig. 3. Change of XRD patterns with milling time in the ball-milled Ti-Ni-C composite powders.

다. 그림에서와 같이 300시간까지 밀링했을 때는 각 원료분말의 피크의 높이만 감소하는 현상이 나타났고, 400시간 이후에는 Ti피크만 존재하고 Ni피크는 없어졌다. 또한 밀링을 계속해도 TiC피크는 보이지 않았다. 이는 앞서 Spex mill의 실험에서는 2시간 밀링 이후에는 Ti과 C이 반응하여 TiC상이 형성되고 Ni상은 그대로 남아 있었던 결과와는 다른 아주 흥미로운 현상이다.

이 같은 밀링에 의한 Ni피크의 소멸원인은 Ti-Ni의 이원계 합금의 기계적합금화과정에서 Schwartz 등이 발표한 바와 같이 Ti(Ni)의 과고용체 또는 Ti-Ni의 비정질상의 형성과 관련이 있는 것으로 생각된다.⁸⁾

본 실험에서는 그림 3의 X선 회절결과에서와 같이, Ti-Ni-C 복합분말의 100시간 및 400시간 밀링한 분말의 Ti피크의 위치는 거의 변하지 않은 것을 보아 Ni의 Ti고용에 의한 격자상수의 변화가 없었음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 밀링에 의해 Ni피크가 없어진 것은 Ti(Ni)의 고용체 형성에 의한 것이 아니고, Ti-Ni의 비정질상 생성에 기인한 것임을 알 수 있다. 이러한 Spex milling 실험에서는 비정질상이 생성되지 않고 TiC상이 생성되며 수평볼밀 실험에서는 비정질상이 생성되는 차이에 관한 원인을 고찰해 보면 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다.

첫째, 두 종류의 밀링 기기의 밀링에너지 차이에 연유할 수 있다. 즉 분말에 투여되는 밀링에너지는 Spex mill의 경우가 수평볼밀의 경우보다 매우 높아, 이 조건에서는 비정질상보다 결정상이 자유에너지적

으로 안정하여, 비정질상이 생성되지 않을 수 있다. 둘째, Spex mill의 경우, 대기 중에서 밀링하여 O₂, N₂의 흡입이 있었을 것으로 예상되며, 수평볼밀의 경우 진공 배기 후 Ar가스 가압 상태에서 밀링을 하여 대기와의 접촉이 없었다. 따라서, 대기 중의 가스(O₂, N₂)와의 접촉유무가 비정질상의 생성과 관련이 있지 않나 추측할 수 있다.

따라서 이러한 밀링거동의 차이를 확인하기 위해 먼저 밀링에너지의 영향을 검토하고자 Spex mill에서 볼과 원료분말과의 중량비를 2:1, 4:1, 20:1의 비율로 변화시켰다. 그림 4는 Ti-Ni-C 복합분말에서 볼과 원료분말과의 중량비를 변화시켜 밀링했을 때의 X선 회절결과의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 볼과 원료분말과의 중량비에 관계없이 TiC상이 전부 형성되었으며, 단지 TiC 생성시간이 볼과 원료분말과의 중량비가 증가할수록 감소하였다. 즉 수평볼밀의 실험에서 생성된 Ti-Ni의 비정질상은 본 실험 조건의 Spex milling에서는 생성되지 않았다. 이 같은 결과는 비록 본 실험의 범위에서 Spex mill의 밀링에너지를 변화시켜도, 수평볼밀의 그것보다 높을 가능성은 있지만, 밀링에너지는 비정질상의 형성에 크게 영향을 미치지 않음을 그림 4의 결과에서 유추할 수 있다.

한편, 밀링시의 분위기 가스가 비정질상 형성에 미치는 영향을 검토하기 위해, Ti-Ni-C 혼합분말을 Spex mill 실험과 같은 조건으로, 즉 대기상태에서 수평볼밀 실험을 한 결과, 가압 Ar가스 분위기에서 실

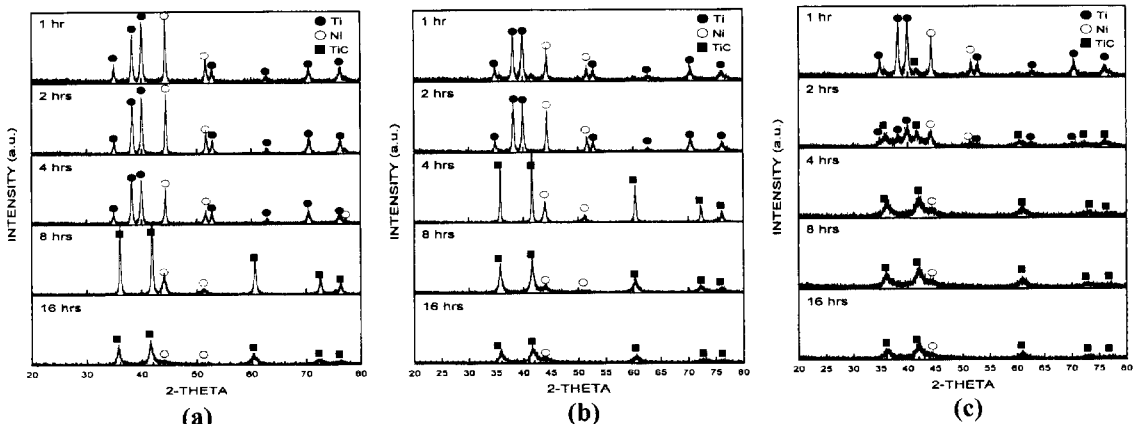


Fig. 4. Change of XRD patterns of the spex-milled Ti-Ni-C composite powders under various ball to powder weight ratio: (a) 2:1; (b) 4:1; (c) 20:1.

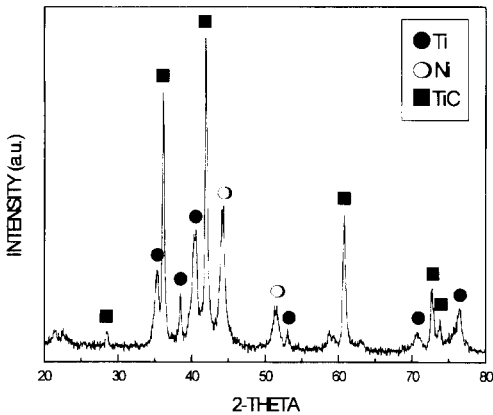


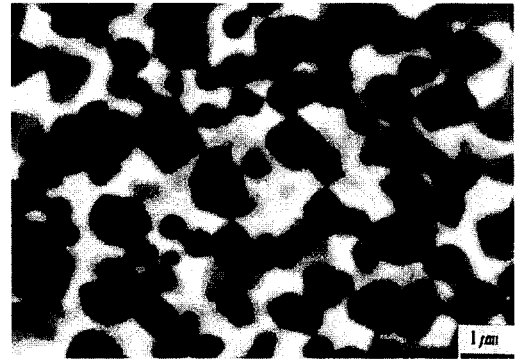
Fig. 5. XRD patterns of the Ti-Ni-C composite powders ball-milled for 300 hrs under air.

험한 그림 3의 결과와는 달리, 그림 5에서와 같이 비정질상이 형성되지 않고 TiC상이 생성됨을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급한 밀링에너지의 영향보다는 밀링시의 분위기 가스가 비정질형성에 결정적인 영향을 미침을 알 수 있다. 이같은 밀링시의 분위기가스는 Al 합금의 기계적합금화 거동에서 최종생상형성에 많은 영향을 미친다는 보고가 있으며,⁹⁾ 본 실험에서는 O₂ 및 N₂ 가스가 밀링분말에 흡착되어, 밀링후의 최종 생상형성에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

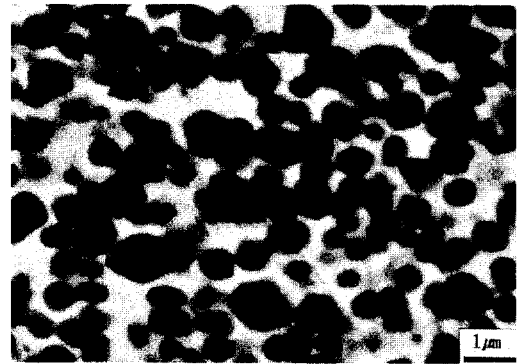
3.2. 성형체의 미세조직

그림 6은 Spex mill에서 4시간 반응밀링한 분말과 수평볼밀에서 Ar 분위기하에서 400시간 밀링한 분말을 진공로에서 1400℃, 1시간의 조건으로 소결하였을 때 소결체의 주사전자현미경조직을 나타낸 것이다. 수평볼밀에서 얻은 분말의 소결성형체에서는 0.3~1.5 μm 정도 크기의 구형의 TiC로 이루어진 미세조직을 보였으며, Spex milling한 분말을 소결했을 때 TiC 형상은 전자와 비슷하나, 크기는 0.2~1.2 μm 정도로 약간 미세해진 양상을 나타내었다.

이러한 밀링조건에 따라 TiC 입자크기의 차이에 관한 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 수평볼밀의 경우, 제조된 분말의 미세상은 그림 3에서와 같이 Ti-Ni 비정질상과 Ti상으로 이루어진 반면, Spex mill에 의해 제조된 분말의 상은 그림 1에서와 같이 TiC와 Ni상으로 이루어져 있다. 이들 분말을 성형, 소결하면 수평볼밀에 의해 제조된 분말은 Ti-Ni 비정



(a)



(b)

Fig. 6. SEM micrographs of TiC-30 wt%Ni alloy made of: (a) the ball-milled Ti-Ni-C powders; (b) the spex-milled Ti-Ni-C powders.

질상 및 Ti상의 경계에 혼재되어 있을 것으로 판단되는 C과 Ti-Ni 비정질상중의 Ti이 소결중에 반응하여 TiC가 형성되며,⁷⁾ 이러한 TiC의 성장에 필요한 Ti 및 C는 생성된 TiC 주위에 무질서하게 많이 분포하고 있기 때문에 TiC의 성장이 빠를 것이다. 반면 Spex mill에 의해 제조된 분말의 미세상은 TiC와 Ni로 이루어져 있고 소결중에 TiC의 성장은 Ostwald ripening에 의해 일어나야 하므로 수평볼밀에서의 TiC 성장속도보다 훨씬 낮을 것이다. 따라서 이러한 TiC의 성장속도의 차이가 밀링조건에 따라 최종 TiC 크기 차이에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

한편 본 실험에서 제조한 서멧의 미세조직과 상용의 서멧의 미세조직을 비교해 보면, 상용의 서멧의 TiC입자 크기는 보통 3~5 μm인데 비해,¹⁰⁾ 본 연구에서 제조한 합금의 TiC 크기(0.2~1 μm)가 훨씬 미세하였다. 따라서 서멧제조공정에 반응밀링공정을 도입

함으로서 기존 서멧의 특성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

Ti, Ni 및 C을 원료분말로 한 TiC-Ni계 서멧합금의 반응밀링공정에서 사용한 밀링기기에 따라 최종 생성되는 분말의 상은 달랐다. 즉 Spex mill에서는 TiC 상이, 수평불밀에서는 Ti-Ni의 비정질상이 형성되었다. 이러한 최종생성상 차이의 원인으로 밀링중의 분위기 가스가 제일 큰 영향을 미친 것으로 판단되었다. 반응밀링공정에 의해 제조된 분말소결체의 미세조직을 고찰한 결과, Spex milling공정에 의해 제조된 분말소결체의 TiC 크기가 수평불밀에 의한 그것보다 미세하였다. 또한 본 연구에서 제조한 성형체의 미세조직에서 TiC 크기는 0.2~1.5 μm 정도로, 기존 상용 서멧의 TiC 입자크기 3~5 μm 보다 훨씬 미세하였다. 따라서 종래의 서멧 제조공정에 본 연구의 반응밀링공정을 적용함으로써, 기존 서멧의 특성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. K. Nishigaki and H. Doi, 粉體 および 粉末冶金, **27**

- (1979) 24.
2. K. Nishigaki, Y. Oosawa and H. Doi, Japan Soc. Powder and Powder Met., **26** (1979) 169.
3. I. Moskowitz and N. Humenik, Inter. J. Powder and Powder Tech., **14** (1980) 39.
4. T. Nishimura, K. Murayama, T. Kitada and Y. Takashima, Refractory and Hard Metals, **4** (1985) 31.
5. Kyoung Il Moon and Kyung Sub Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36** (1998) 909.
6. M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Pub. by Am. Chem. Soc. and Am. Inst. Phys. for National Bureau of Standards.
7. L. L. Ye and M. X. Quan, Proc. the 2nd Pacific Rim Inter. Conf. on Adv. Mater. and Proc., eds K. S. Shin and S. J. Kim, (1995) 2143.
8. R. B. Schwartz, R. R. Petrich and C. K. Saw, J. Non-Cryst. Solids, **76** (1985) 281.
9. S. Saji, H. Yasuda and T. Yamane, Mater. Sci. and Eng., **A179/A180** (1994) 676.
10. 한유동, 송인혁, 박민우, 김명진, 첨단재료 요소기술 개발, 과학기술부 연구보고서, (1998) 1.