

수산 탄탈륨 용액을 이용한 초미립 TaC-5%Co 복합 분말의 합성

권대환 · 홍성현 · 김병기

한국기계연구원 나노분말재료그룹

Synthesis of Ultrafine TaC-5%Co Composite Powders using Tantalum Oxalate Solution

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

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

(Received 7 July 2003 ; Accepted form 5 August 2003)

Abstract Ultrafine TaC-5%Co composite powders were synthesized by spray conversion process using tantalum oxalate solution and cobalt nitrate hexahydrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The phase of Ta-Co oxide powders had amorphous structures after calcination below 500°C and changed Ta_2O_5 , TaO_2 and CoTa_2O_6 phase by heating above 600°C. The calcined Ta-Co oxide powders were spherical agglomerates consisted of ultrafine primary particles <50 nm in size. By carbothermal reaction, the TaC phase began to form from 900°C. The complete formation of TaC could be achieved at 1050°C for 6 hours. The observed size of TaC-Co composite powders by TEM was smaller than 200 nm.

Keywords : Tantalum oxalate, Tantalum carbide, Ultrafine, Synthesis

1. 서 론

TaC는 WC와 비교했을 경우에 용점(>3500°C)이 높고, 고온에서 가지는 화학적 안정성이 우수하여 초경 합금의 첨가제, 장식용 합금 등의 원료로 사용되고 있다. WC-Co계 초경 합금에 TaC를 첨가함으로써 내마모성을 저하시키지 않으면서 실온과 고온에서 강도 및 내산화성을 향상시킬 수 있고, WC의 입자 성장을 억제시킨다. 또한, 전전상 영역의 폭이 넓어지므로 소결 작업이 쉽게 되고 과소결의 위험도 적어진다¹⁾. 절삭공구에서 TiC의 효과와 마찬가지로 TaC를 첨가함으로써 고속으로 절삭이 가능하고, 강의 절삭에 있어 크레이터(crater)의 생성이 감소되므로 수명을 크게 연장시킬 수 있다. 반면에 인성이 저하되는 경향을 나타내고 있다^{2,3)}.

WC-Co계 초경합금에서 조대한 WC 입자를 미세화시킴으로서 경도 및 항절력을 동시에 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다^{4,5)}. 따라서 WC-TaC-Co계 합금

도 조대한 WC, TaC 입자들을 미세화시킴으로써 기계적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

TaC 분말은 Ta 및 Ta_2O_5 를 고체탄소와 혼합하여 직접 침탄시키는 고상 반응법인 carbothermal reaction (열탄소반응)법과⁶⁻¹¹⁾ TaCl_5 와 탄화수소의 가스 반응에 의하여 합성할 수 있다¹²⁾. 그리고, Souza등에 의하여 금속유기물인 수산 탄탈륨 암모늄(Ammonium tantalum oxalate) 복합체를 이용하여 TaC의 합성이 시도되었다¹³⁾. 고상 반응법에 의하여 TaC는 진공 및 불활성분위기에서 1400°C 이상의 고온에서 완전히 형성된다. 이렇게 제조된 TaC 분말 크기는 1 μm 이상이며, 현재 상용화되어 사용되고 있는 TaC 분말의 크기는 1~2 μm 정도이다. 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 소결 후에도 입자가 크

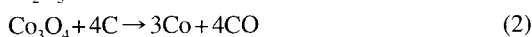
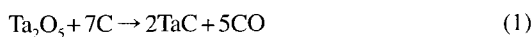
게 유지되기 때문이다.

따라서, 본 연구에서는 초미립 WC-TaC-Co 초정합금을 개발에 사용하기 위하여 새로운 공법으로 첨가원소인 TaC를 초미립 크기로 합성하고자 하였다. 수산 탄탈륨 용액과 질산 코발트염을 이용하여 분무 건조, 염제거한 후에 고체탄소와 혼합하여 열탄소반응법에 의하여 초미립 TaC-5%Co를 제조하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

수산 탄탈륨 용액(H. C. Starck)과 질산 코발트염($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical Co.)을 사용하여 최종 조성이 TaC-5%Co가 되도록 각각 칭량하여 증류수에 용해시켰다. 준비된 염 수용액은 교반하면서 분무건조기에 용액을 공급하여 분무 건조하였다. 이때, 용액의 공급량, 노즐의 회전속도, 가열된 공기의 유입온도 및 배출구 온도는 각각 분당 20 ml, 15,000 r.p.m., 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 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 2시간 유지하여 잔류 수분과 비금속 성분을 제거하는 하소 열처리를 하였다.

500°C에서 2시간 동안 염제거된 분말과 침탄제로 탄소(carbon black)를 첨가하여 습식 볼밀링한 후 건조하였다. 볼밀링은 볼과 분말의 무게 비율을 40:1로 하여 n-헥산 속에서 회전 속도 120 rpm으로 24시간 동안 행하였다. 이 때 볼은 직경 6 mm의 초경볼을 사용하였으며, 내부 길이 80 mm, 내경 70 mm인 스테인레스 재질의 밀링 용기를 사용하였다. 아래와 같은 반응에 의하여 TaC와 Co가 형성된다고 가정하고, 환원과 침탄에 필요한 이론적인 탄소 첨가량을 계산하였으며, 볼밀링시에 이론적으로 필요한 탄소량의 100%, 136%를 각각 첨가하였다.



알루미나 트레이에 밀링된 혼합 분말 9g을 장입하고(적층높이 약 5 mm) 관상로(내경 50 mm, 길이

900 mm) 속에 넣고 고순도 수소를 분당 1000 cc의 유량으로 흘려주었다. 분당 10°C의 승온속도로 900°C까지 승온하여 2시간 유지한 후에 분당 7°C의 가열속도로 1000°C~1250°C까지 가열하여 1시간, 3시간, 6시간 동안 유지한 후에 냉각하였다.

각각의 단계에서 제조된 하소 및 침탄 분말에 대하여 X-선 회절 분석기(Cu K α , Rigaku Co., D/MAX-2200)로 상변화를 관찰하였으며, 전계방출 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Philips Co., XI30 SFEG)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, JEOL Co., JEM-2000FXII)으로 입도 및 미세조직 변화를 관찰하였다. 침탄분말의 잔류 탄소와 산소량을 측정하기 위하여 탄소 유황 분석기(Cabon-Sulfur Determinator, Rosemount Co., CSA5000)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 분무 건조시킨 분말을 대기 분위기에서 분당 5°C로 1000°C까지 가열하면서 분석한 열중량 분석 곡선이다. 300°C 부근까지 급격한 1차 무게 감소가 일어난 후에 일정하게 유지하다가, 700°C 부근에서 2차 무게 감소가 발생하는 것을 볼 수 있다. 300°C까지의 급격한 무게 감소는 분무 건조된 분말에 포함되어 있는 잔류 수분 및 비금속 성분들이 H_2O , NH_3 , NO_x , CO, CO_2 등으로 열분해되면서 일어나는 것이며, 700°C 근처의 무게 감소는 잔류하던 수산 탄탈륨 중의 비금속 성분들이 다시 한번 CO 및

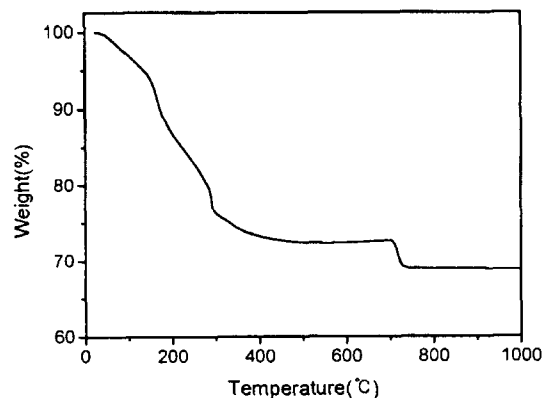


Fig. 1. Thermogravimetry curve of the spray dried powders in air atmosphere.

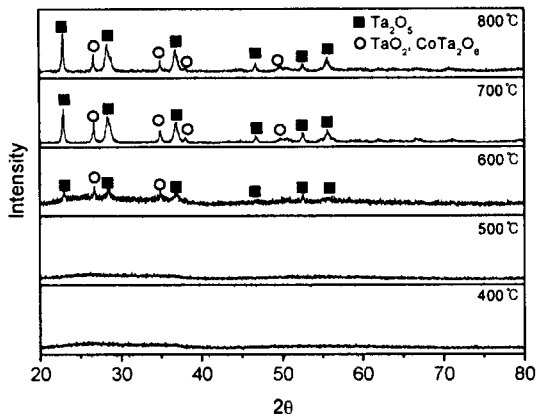


Fig. 2. XRD patterns of the powders calcined for 2 hours at various temperatures in air.

CO₂ 분해되면서 발생하는 것으로 생각된다. 이것은 Souza 등의 연구와 비슷한 경향을 나타내고 있다.¹³⁾

그림 2는 최종 조성이 TaC-5%Co가 되도록 분무 건조한 분말을 각각의 온도에서 하소한 후의 X선 회절 패턴들이다. 일반적으로 질산 코발트염은 대기 중에서 200°C와 300°C 사이에서 열분해되기 시작하면서 Co₃O₄상을 형성하고, 900°C 부근과 그 이상에서 하소할때에는 CoO상이 얻어지는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나, XRD 결과에 의하면 500°C 이하에서는 Co 산화물이 관찰되지 않는다. 이것은 Co 산화물의 양이 적어 X선 회절 시험으로 검출되지 않는 것으로 판단된다. 400°C와 500°C에서는 입자 미세화와 비정질 등에 의한 넓은 회절 패턴을 나타내고 있는 것으로 생각되며, 이것은 투과전자현미경으로 관찰한 결과와 일치하고 있었다. 600°C에서는 Ta₂O₅와 TaO₂ 및 CoTa₂O₆ 피크가 나타나며, 700°C에서는 이 피크들이 더욱 뚜렷해지는 것을 볼 수 있었다. 코발트 산화물의 존재하에서 1000°C 부근 및 그 이상에서 부분적으로 Ta₂O₅과 TaO로 열분해되며, Co₃O₄와 Ta₂O₅가 반응하여 CoTa₂O₆상이 형성된다고 한다.¹⁵⁾ 분무 건조후에 존재하던 각종 염성분들이 급격히 분해되면 비정질상이 얻어지고, 700°C 부근에서의 무게 감소는 잔류하던 수산 탄탈륨 중의 비금속 성분들이 열분해와 동시에 결정화되면서 일어나는 것임을 알 수 있다.

그림 3은 분무 건조한 분말을 500°C에서 하소한 후에 전계방출 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 저배율(그림 3a)에서는 50 μm 이하의 구형의 분

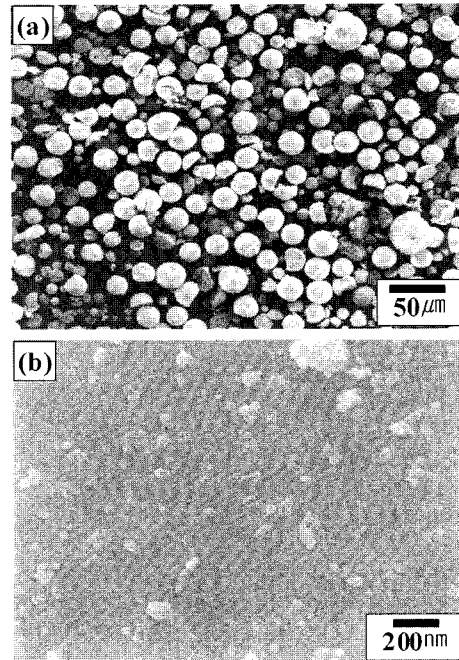


Fig. 3. SEM micrographs the powders calcined at 500°C for 2 hours in air atmosphere.

말들을 볼 수 있으며, 고배율(그림 3b)에서는 구형의 분말 표면을 관찰해 보면 매우 미세한 입자들이 치밀하게 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 4는 분무 건조시킨 분말을 500°C와 700°C에서 염색제한 후에 투과전자현미경으로 미세조직을 관찰한 것이다. 500°C에서 하소한 분말의 명시야상(bright field image)을 보면 50 nm 이하의 일차 입자(primary particle)들이 응집(agglomeration)되어 구성되어 있는 것을 볼 수 있으며, 제한시야회절패턴(selected area diffraction pattern)은 Co₃O₄에 대응하는 패턴이다. X선 회절 패턴에서 완전한 회절패턴과 TEM 관찰에서 Co₃O₄상이 관찰되는 것으로 보아 비정질과 Co₃O₄의 혼합상으로 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

700°C에서 명시야상을 살펴보면 500°C 보다는 입자가 다소 성장한 것을 관찰할 수 있다. 그러나 여전히 50 nm 이하의 입도 분포를 나타내고 있다. 분무 건조 후 하소된 분말은 50 nm 이하의 미세한 일차 입자들이 서로 응집되어 수십 μm의 구형으로 형성되었다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 온도 변화에 따라 침탄시킨 TaC-5%Co 복합 분말의 X선 회절 패턴이다. 이 때, 첨가된 탄

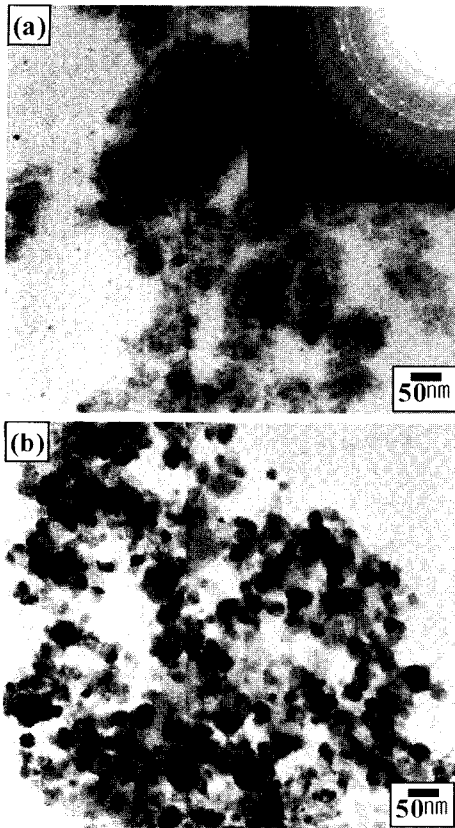


Fig. 4. TEM bright field images and selected area diffraction pattern of powders calcined at (a) 500°C and (b) 700°C.

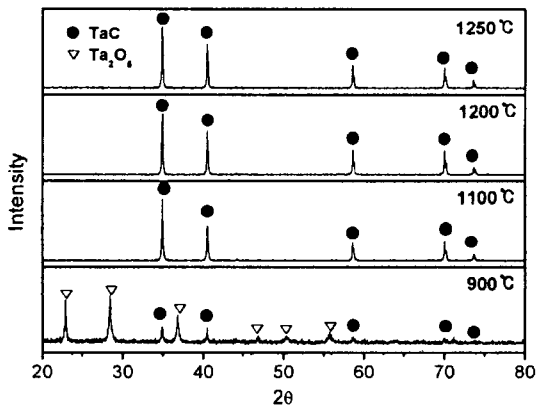


Fig. 5. XRD patterns of the powders carburized for 6 hrs at various temperatures (carbon addition : 136%).

소량은 136%이다. 900°C에서는 Ta₂O₅와 CoTa₂O₆ 피크가 소멸하고, TaC 피크가 생성되는 것을 볼 수 있다. 여전히 Ta₂O₃ 피크는 존재하고 있다. 1100°C 이상에서는 TaC 피크만 관찰할 수 있다. Co 산화물

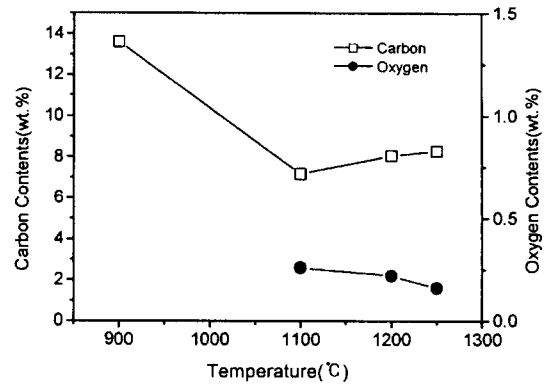


Fig. 6. Carbon and oxygen contents of the powders carburized for 6 hrs at various temperatures (carbon addition : 136%).

및 환원된 Co 피크가 관찰되지 않은 것은 그 양이 적어 XRD에서는 검출되지 않은 것으로 생각된다. Ta₂C와 같은 중간상들은 관찰되지 않았다. 탄소에 의한 침탄에 의해, Ta₂O₅ 및 TaO₂는 각각 반응(4), 반응(5)에 의해 TaC가 형성된다. CoTa₂O₆는 탄소에 의해 반응(3)에 의해 Ta₂O₅상, Co상으로 변환 후, 반응(4)에 의해 TaC가 형성된 것으로 사료된다.

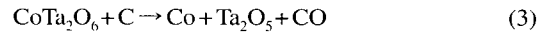


그림 6은 침탄된 초미립 TaC-Co계 복합 분말의 산소 및 탄소량을 분석한 것이다. 반응 온도가 1100°C까지 증가함에 따라 산소함량은 감소하였고, 약 0.5% 이하의 낮은 산소함량을 보여주었다. 분말 중의 잔류 탄소량은 온도 증가에 따라 크게 감소하며 1100°C 이상에서 다소 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 탄소와 반응하여 생성된 CO, CO₂, CH₄ 가스 등은 온도에 의해 TaC-5%Co의 탄소 화학양론치(5.91%) 만큼 침탄하고 남은 탄소는 분말의 표면 등에 유리 탄소로 존재하기 때문으로 생각된다. 잔류 탄소량이 TaC-5%Co의 탄소 화학양론치보다 높은 것을 알 수 있었다. 그래서, 탄소 첨가량을 감소시켜 침탄 실험을 하였다.

탄소를 100% 첨가하여 침탄한 분말의 X선 회절 패턴을 그림 7에 나타내었다. 그림 5의 900°C에서 침탄한 X선 회절 패턴과 비교해 보면 1000°C에서는 TaC 피크가 Ta₂O₅ 피크의 강도보다 상대적으로

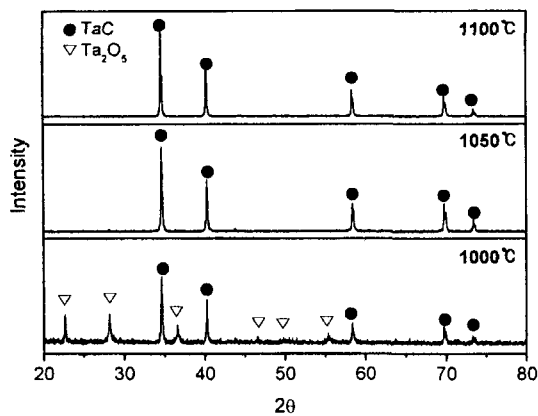


Fig. 7. XRD patterns of the powders carburized for 6 hrs at various temperatures (carbon addition : 100%).

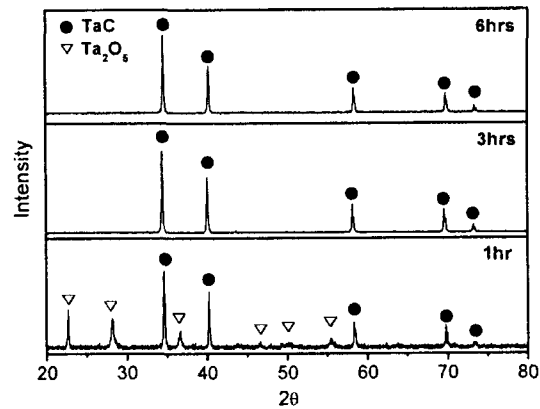


Fig. 9. XRD patterns of the powders carburized for various times at 1100°C (carbon addition : 100%).

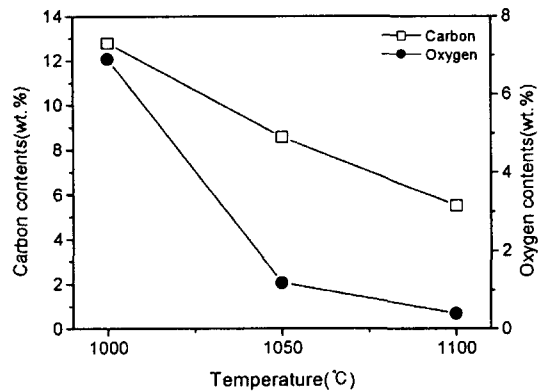


Fig. 8. Carbon and oxygen contents of the powders carburized for 6 hrs at various temperatures (carbon addition : 100%).

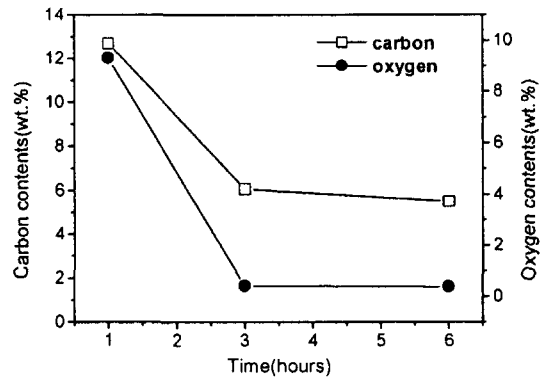


Fig. 10. Carbon and oxygen contents of the powders carburized for various times at 1100°C (carbon addition : 100%).

증가한 것을 볼 수 있었다. 1050°C 이상의 온도에서는 Ta_2O_5 피크는 소멸하였고, TaC 피크만 관찰되었다. 여전히 Co와 관련된 상들은 확인할 수 없었다. 그림 8은 탄소 첨가량이 100%일 경우에, 침탄 온도에 따라 산소 및 탄소량의 변화를 나타낸 것이다. 침탄 온도가 증가함에 따라 산소와 탄소량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 1100°C에서 침탄된 복합 분말의 탄소량이 5.51%로 화학양론치보다 다소 낮은 것을 알 수 있었다.

1100°C에서 반응 시간의 변화에 따라 얻어진 분말의 상변화를 그림 9에 제시하였다. 1시간 반응 후에 TaC와 Ta_2O_5 피크가 존재하고 있으며, 1000°C에서 6시간 동안 반응시킨 경우(그림 7)와 비슷한 X선 회절 패턴을 얻었다. 3시간 이상 반응시키면 Ta_2O_5 피

크는 사라지고, TaC 피크만 존재하는 것을 알 수 있었다. 탄소를 100% 첨가하여 1100°C에서 시간의 변화에 따라 침탄시킨 분말의 산소 및 탄소량을 분석한 것이 그림 10이다. 침탄 시간이 증가할수록 산소와 탄소량은 감소하는 것을 알 수 있었다. 1100°C에서 3시간 동안 침탄된 복합 분말의 탄소량이 6.08%로서 화학양론치와 유사하였다.

그림 11은 주사 전자 현미경으로 관찰한 침탄 분말의 형상들이다. 1050°C에서 침탄된 분말(응집체)의 표면을 고배율에서 관찰해 보면 50 nm 이하의 입자들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 온도가 증가함에 따라 이러한 현상이 감소되는 것을 볼 수 있다. 이것은 고상반응에 의하여 입자 성장이 일어나는 것으로 생각한다.

투과전자현미경으로 TaC-Co 복합 분말 입자의 크

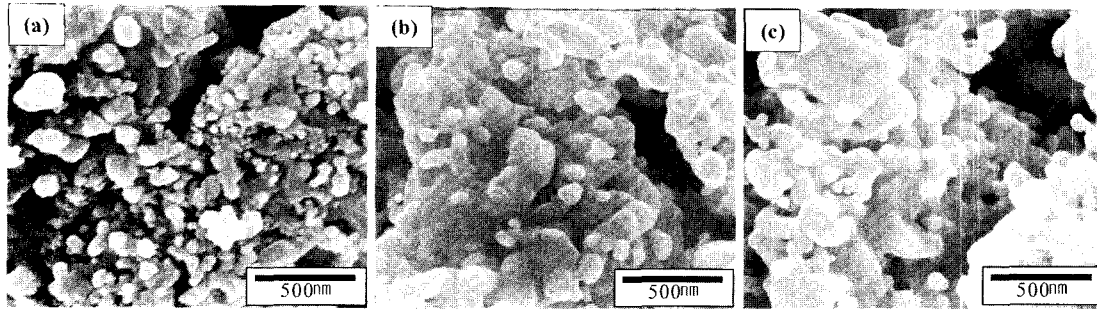


Fig. 11. SEM micrographs of the powders carburized with various temperatures and times. (a) 1050°C, 6 hrs (b) 1100°C, 3 hrs and (c) 1100°C, 6 hrs.

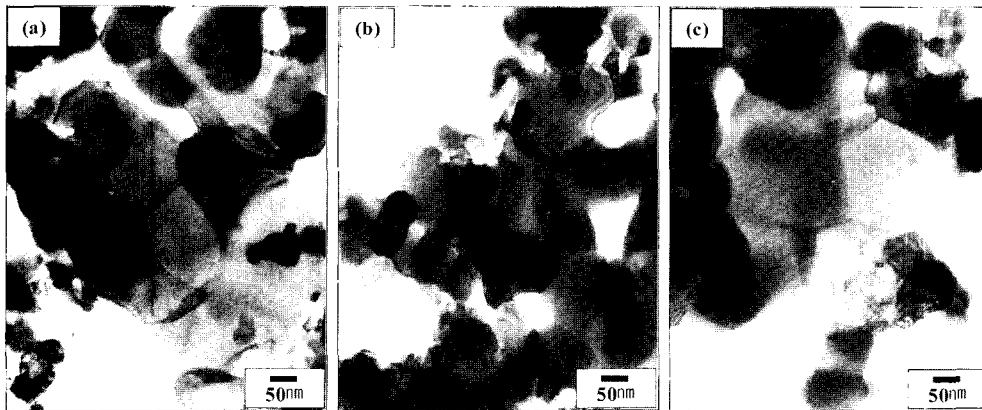


Fig. 12. TEM micrographs of the powders carburized with various temperatures and times. (a) 1050°C, 6 hrs (b) 1100°C, 3 hrs and (c) 1100°C, 6 hrs.

기를 더 자세히 살펴본 것이 그림 12이다. 주사전자 현미경으로 관찰한 것처럼 1050°C에서 6시간 동안 침탄된 분말의 표면에서 50 nm 이하의 입자들을 볼 수 있고, 1100°C에서 6시간 동안 침탄된 분말의 표면에서 이 입자들이 감소하는 것을 볼 수 있다. 불규칙한 모양의 입자들이 서로 접촉하여 강하게 응집(aggregate)되어 있다. 큰 입자는 약 200 nm 정도이고, 50 nm 이하의 입자들도 부분적으로 관찰되었으며, 온도에 따라 입자 크기에 큰 차이는 없었다. X선 회절 시험의 주 피크(111)의 반가폭(FWHM=0.18~0.19°)으로부터 Scherrer식¹⁶⁾에 의하여 계산된 TaC-Co 복합 분말 중의 TaC의 결정립 크기는 약 43.83~46.27 nm이었으며, 초미립 TaC가 형성되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

수산 탄탈륨 용액과 질산 코발트염을 이용하여 분

무 건조, 하소한 후에 고체탄소와 혼합하여 열탄소반응법에 의하여 초미립 TaC-5%Co를 제조하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분무 건조한 분말의 하소 열처리시, 500°C 이하에서는 Co_3O_4 의 입자 미세화 및 비정질의 탄탈륨 산화물에 의한 넓은 X선 회절 패턴을 나타내었고, 600°C 이상에서는 Ta_2O_5 , TaO_2 및 CoTa_2O_6 상이 형성되었다. 하소된 Ta-Co계 복합 산화물 분말은 50 nm 이하의 미세한 일차 입자(primary particle)들이 서로 응집된 수십 μm 의 구형이었다.

2) 기존의 제조방법의 침탄온도인 1400°C 보다 훨씬 낮은 900°C부터 TaC가 형성되기 시작하였으며, 1050°C에서 완전히 침탄된 초미립 TaC-Co계 복합분말을 얻을 수 있었다.

3) TaC-Co계 복합 분말의 입자크기를 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 큰 입자는 약 200 nm 정도이고, 50 nm 이하의 입자들도 부분적으로 관찰되었다.

온도에 따라 입자 크기에 큰 차이는 없었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 추현식, 박종건, 권해웅: 분말야금학, 원창출판사 (1993) 217-222.
- 백승열: 철삭공구, 대광서림 (1979) 29-35.
- G. S. Upadhyaya: Materials and Design, **22** (2001) 483-489.
- D. Kassel, G. Schaaf and K. Dreyer: Metal Powder Report, **52**(4) (1997) 16-22.
- G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich and G. Leitner: Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials, **20**(1) (2002) 3-22.
- 추현식, 박종건, 권해웅: 분말야금학, 원창출판사 (1993) 137-140.
- E. Schaschel: Metal Powder Report, **46**, **12** (1991) 30-34.
- 鈴木 壽: 超硬合金と焼結硬質材料 基礎と應用, 丸善株式會社 (1986) 14.
- E. K. Storms: The refractory carbides, Academic Press Inc, New York (1967) 82.
- P. Schwarzkopf, R. Kieffer, W. Leszynski and F. Benesovsky: Cemented Carbides, The Macmillan Company, New York (1960) 29.
- Isaka Hiromichi and Sugimoto Tsukasa: JP Patent 2000-044222 (2000).
- P. H. Crayton and M. C. Gridly: Powder Met., **14** (1971) 78-85.
- C. P. Souza, F. Favotto, P. Satre, A. L'Honor and M. Roubin: Brazilian Journal of Chemical Engineering, **16**, **01** (1999) 01-06.
- W. M. Shaheen and A. A. Ali: Materials Research Bulletin, **36** (2001) 1703-1716.
- N. M. Ghoneim and G. A. El-shobaky: Thermochemica Acta, **91** (1985) 213-222.
- B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1978) 163.