

Co 질산염과 $TiO(OH)_2$ 슬러리를 이용한 초미립 TiC-5%Co 제조 및 WC-Co 분말과의 혼합에 따른 소결체 특성

홍성현* · 김병기^a

한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부, ^a재료연구소 선임연구부장

Synthesis of Ultrafine TiC-5%Co Powder by Using Co Nitrate and $TiO(OH)_2$ Slurry and Evaluation of Sintered Materials Prepared by Mixing WC-Co.

Seong-Hyeon Hong* and Byoung-Kee Kim^a

Dept. of Powder Materials Research,

^aVice President, Korea Institute of Materials Science(KIMS), Korea Institute of Machinery
and Materials(KIMM), 531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam, Korea, 641-831

(Received January 10, 2008; Accepted March 20, 2008)

Abstract Ultrafine TiC-5%Co powders were synthesized by spray drying of aqueous solution of $Ti(OH)_2$ slurry and cobalt nitrate, followed by calcination and carbothermal reaction. The oxide powders with carbon powder was reduced and carburized at $900^\circ\text{C}\sim 1250^\circ\text{C}$ under hydrogen atmosphere. During reduction, CO gas was mainly evolved by reducing reaction of oxides. Ultrafine TiC-5%Co powders were easily formed by carbothermal reaction at 1250°C due to using ultrafine powders as raw materials. The ultrafine WC-TiC-Co alloy prepared by sintering of mixed powder of ultrafine WC-13%Co powder and ultrafine TiC-5%Co powder has higher sintered density and mechanical properties than WC-TiC-Co alloy prepared by commercial WC, TiC and Co powders.

Keywords : Ultrafine powder, TiC, Carbothermal reaction, Hard metals, WC-TiC-Co

1. 서 론

초경 절삭공구에 고경도의 TiC을 첨가하면 고온 경도를 증가시키고 내마모성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[1]. 초미립 WC-Co계 초경 분말 제조 연구는 활발히 진행되어 상용화되었으나 초미립 TiC를 대량으로 제조하는 기술이 미개발되어 상용화가 되어 있지 않다. 이는 TiC 분말의 제조 온도가 1700°C 정도로 높아서 초미립 구조를 유지하기 어렵기 때문이다.

탄화물을 미립화하면 공구의 경도와 항절력이 높아지며 공구의 내마모성이 증가하므로 가급적 미립 TiC계 분말을 사용하려고 하고 있다[2, 3]. TiC 분말

은 TiO_2 또는 티타늄 수화물(TiH_2)을 탄소와 혼합하여 진공이나 불활성 분위기 등에서 1700°C 내지 2000°C 의 온도에서 환원/침탄하여 제조되고 있다[4-7]. 그러나 이러한 방법을 사용하면, 반응 온도가 너무 높아서 장치 투자비가 비싸고 전력 소비가 많으며, 제조된 TiC의 분말크기가 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도이다. 한편, 조대한 TiC 분말을 불밀링하여 미립 TiC를 제조할 수 있으나, 이러한 방법으로 제조된 TiC분말은 평균 크기가 약 $0.7\ \mu\text{m}$ 이며 그 이하로 미세하게 만드는 것은 어려운 것으로 알려져 있고 불순물이 혼입되기 쉽다.

따라서, 본 논문에서는 구성 성분이 수용액중 균일하게 혼합된 금속염의 수용액으로부터 시초 분말을

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3584; E-mail : shhong@kims.re.kr]

제조하고 하소처리한 후, 탄소를 첨가하여 수소 분위기에서 in-situ 환원/침탄시켜 초미립 TiC-5%Co 복합 분말들을 합성하는 방법을 시도하였다.

티타늄이 함유된 원광석(ilmenite)의 정련과정에서 발생한 메타티탄산 $TiO(OH)_2$ 슬러리는 가격이 저가이고 수백 nm의 입자로 구성되어 있으므로 초미립 TiC를 제조하는 원료로 적합하다. 본 연구에서는 코발트 질산염과 메타티탄산 $TiO(OH)_2$ 슬러리를 사용하여 분무 건조후 하소 및 환원/침탄에 의하여 저가의 초미립 TiC-5%Co계 복합분말의 제조하고자 하였고 초미립 WC-13%Co분말과 혼합하여 WC-TiC-Co 복합 분말을 제조하고 소결하여 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

메타티탄산 $TiO(OH)_2$ 슬러리[C사, 350 nm]와 Co 질산염[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 순정화학, 시약 1급]을 초기 원료로 사용하였다. $TiO(OH)_2$ 슬러리 351.8 kg, Co 질산염 19.93 kg을 수용액에 분산/용해하여 분무 건조하였으며 환원/침탄후 최종 목적 조성이 TiC-5%Co가 되도록 하였다. 분무 건조된 전구체 염분말을 700°C에서 2시간 유지하여 잔류수분과 비금속 유기물질들을 제거하였고, 산소와 반응시켜 초미립 TiC-Co계 복합 산화물 분말을 만들었다.

아래와 같은 반응식(1)과 (2)에 의하여 TiC와 Co가 형성된다고 가정하고, 환원과 침탄에 필요한 이론적인 탄소 첨가량을 계산하였다[8]. Ti-Co계 복합 산화물 분말을 탄소에 의하여 이론적 환원/침탄시 필요한 탄소량이 100%C, 110%C, 120%C, 130%C, 134%C, 138%C이 되도록 초기 장입 무게를 계산하였다. 여기서 100%C란 아래 반응식(1)과 (2)에 의하여 최종적으로 95%TiC-5%Co가 되도록 하는 양의 탄소를 첨가한다는 것을 의미한다.



하소된 Ti-Co계 복합 산화물 분말, 탄소분말(코리아카본블랙주식회사, grade: Corax N220, 입자크기: 20-25 nm), 직경 6 mm의 초경 볼 1314 g 및 헥산 80 cc을 스테인레스 용기(내부길이 80 mm, 내경 70 mm)에 장입하여 24시간 동안 볼밀링을 실시하였다. 밀링된 슬러리를 건조하여 탄소가 첨가된 Ti-Co

계 복합 산화물 분말을 얻었다.

탄소와 혼합된 Ti-Co 복합분말을 고순도 수소 분위기(순도: 99.99%)에서 가열하면서 방출되는 가스를 사중점 질량분석기(Moorfield Associates, ECOSYS-P)를 이용하여 분석하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 고순도 수소 분위기하에서 분당 10°C의 승온속도로 800°C까지 가열하여 6시간 유지한 후에 분당 7°C의 승온속도로 1200°C~1350°C까지 가열하여 일정 시간동안 유지한 후에 냉각하여 TiC-Co분말을 제조하였다.

각각의 단계에서 제조된 하소 및 환원된 분말들을 X-선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, Rigaku Co., D/MAX-2200)를 이용하여 150°(2 θ)까지 분당 5°의 스캔속도로 X선 회절시험을 하였다. 한편, 분당 0.2°의 스캔속도(스텝 크기 0.01)로 TiC의 주 피크(200)위치 근처를 X선 회절 시험하여 그 반가폭을 구하고 TiC-Co 복합 분말중의 TiC 결정크기를 측정하였다[9]. 또한, 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Philips Co., XI30 SFEG) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, JEOL Co., JEM-2000FXII)으로 미세조직을 분석하였다. 침탄 분말의 잔류 탄소와 산소량을 측정하기 위하여 탄소 유황 분석기(Carbon-Sulfur Determinator, Rosemount Co., CSA5000)를 사용하였다. 분말을 에탄올에 초음파 분산시킨 후 초미립 분말 입도분석기(Model: Electronic Light Scattering, ELS-8000, Photal Otsuka Electronics)로 입도분석을 실시하였다.

한편, 본 연구에서 제조된 TiC-5%Co계 복합분말과 WC-13%Co복합분말[(주)나노테크 제조, 300 nm 이하], Co분말[1~2 μ m]을 WC-10.00%TiC-12.12%Co 되도록 직경 6 mm의 초경 볼 1314 g 및 헥산 50 cc을 스테인레스 용기(내부길이 80 mm, 내경 70 mm)에 장입하여 24시간 동안 볼밀링을 실시하였다. 밀링된 슬러리를 건조하여 초미립 복합분말을 얻었다. 한편, 상용 분말을 사용한 경우와 비교하기 위하여 WC(0.5 μ m, 대한중석), Co(1~2 μ m) 및 상용 TiC(1~2 μ m, H.C. Starck)을 습식 볼밀링 혼합후 건조하여 WC-10TiC-12.12%Co와 같은 조성의 분말도 얻었다. 이렇게 제조된 복합 분말 3.5 g을 직경 15 mm인 원형 몰드에 넣고 3 ton/cm²의 압력으로 1축 가압 성형하였다. 이렇게 제조된 성형체를 2

ton/cm²의 압력에서 5분 동안 냉간정수압성형기(Cold Isostatic Press, Nikkiso Co., CLA-22-60)에서 정수압성형(Hydrostatic pressing)하였다.

성형된 복합분말을 진공 분위기에서 1335°C에서 1시간 동안 소결하였고 제조된 소결체에 대하여 밀도, 항절력 및 경도를 측정하였다. 초경합금에서 보자력은 소결체중 탄화물의 상대적 크기의 척도를 나타내므로 보자력을 측정하여 비교하였다. 제조된 소결체의 내마모성을 상대적으로 비교하기 위하여 30 N의 하중으로 상대재(#40 mesh 알루미나 분말 cloth)을 400 rpm으로 회전시키면서 45분간 마모 시험후 마모된 높이를 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a) 및 2(a)는 각각 분무 건조된 전구체 분말의 주사 전자현미경 사진 및 X선 회절 패턴이다.

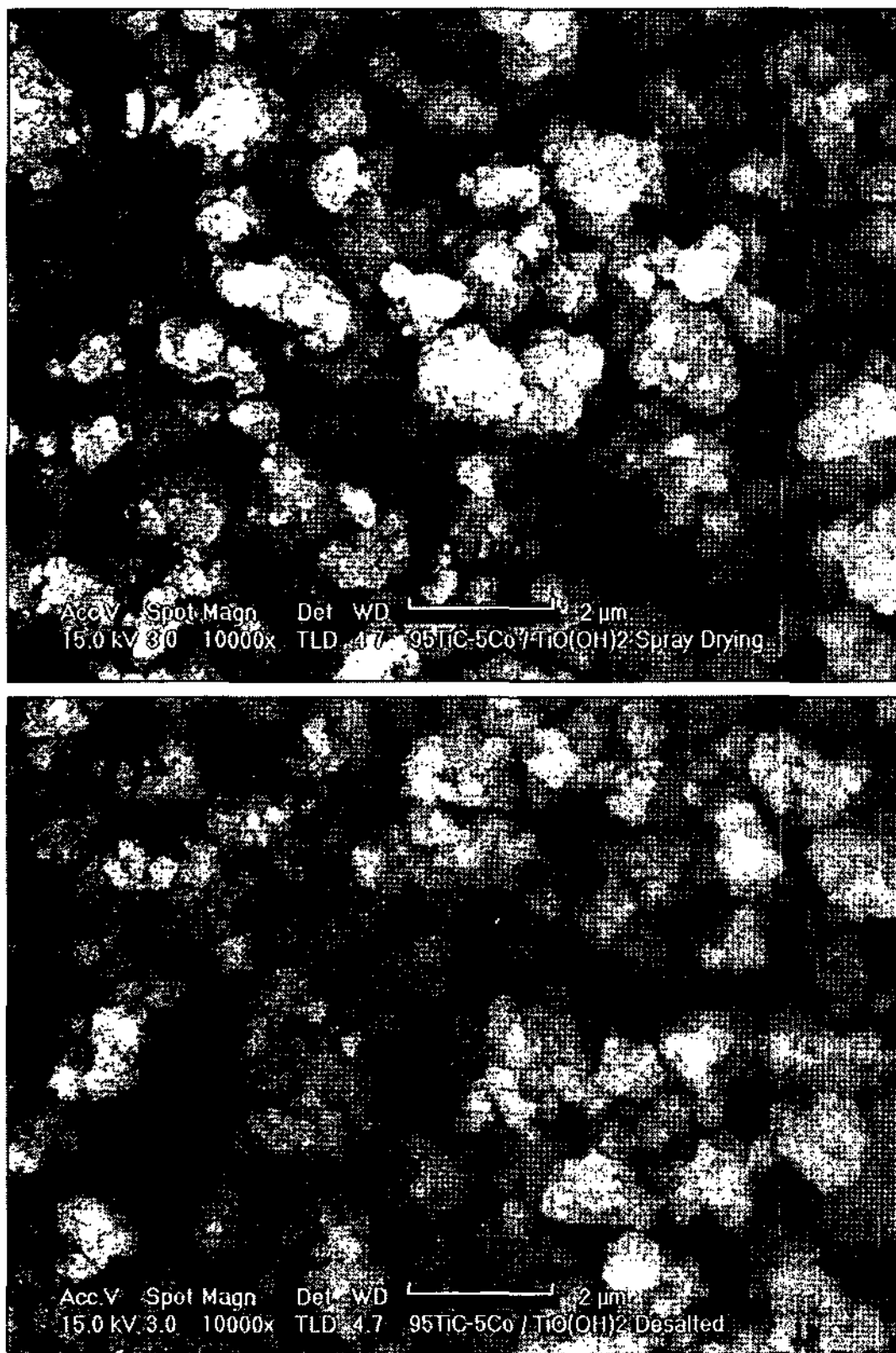


Fig. 1. Microstructures of (a) spray dried powder and (b) calcined Ti-Co composite oxide powder.

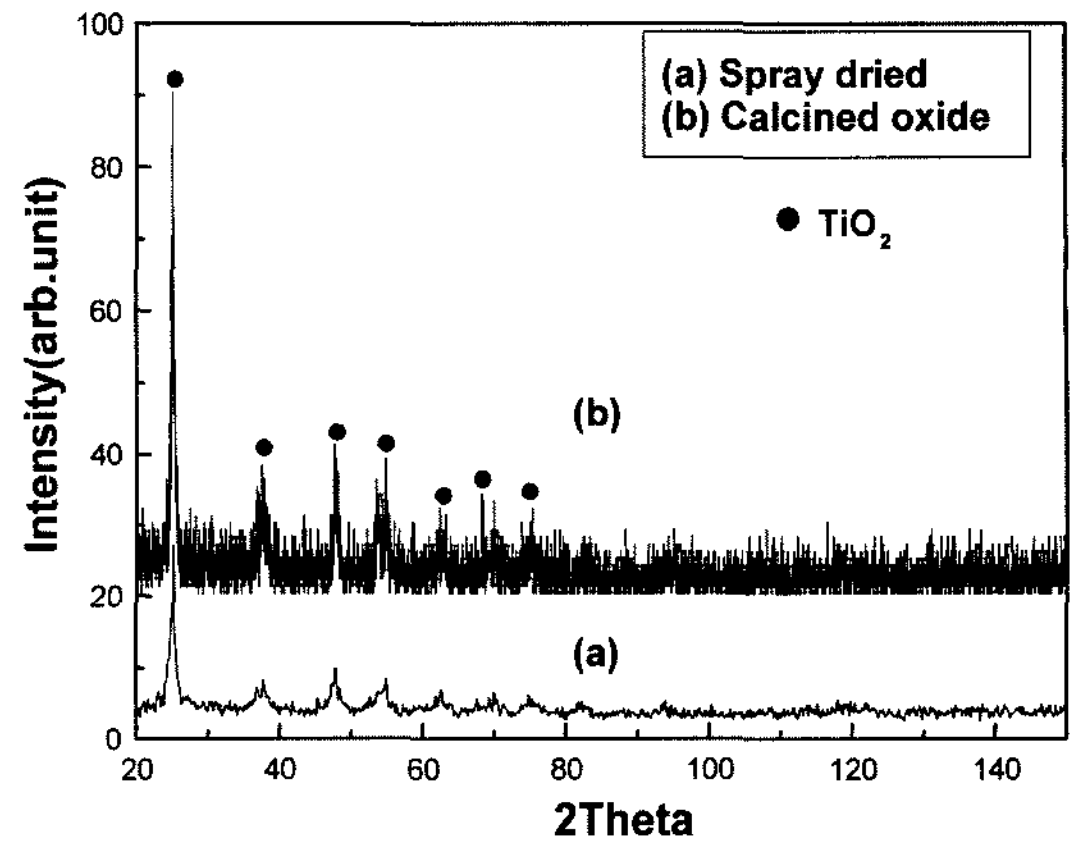


Fig. 2. XRD patterns of (a) spray dried powder and (b) calcined oxide powder.

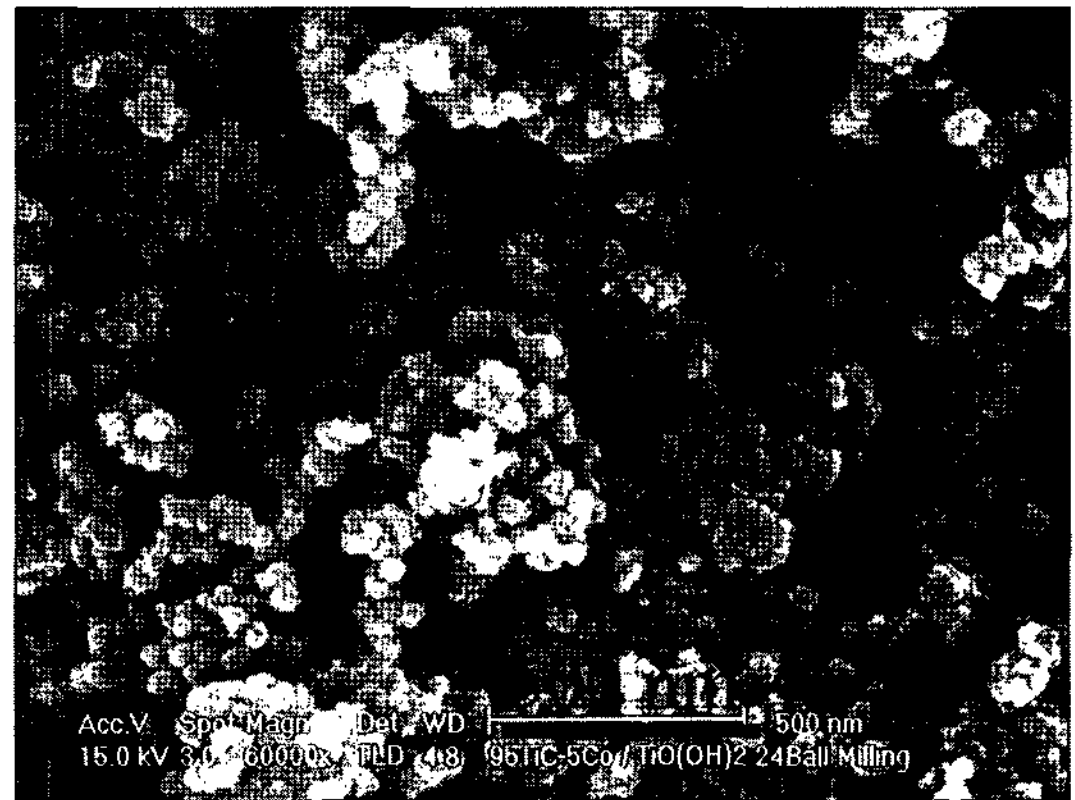


Fig. 3. Microstructure of ball milled Ti-Co composite oxide with carbon.

금속 혼합염 수용액을 분무 건조하면 수분이 급격히 증발하여 Co 질산염 입자가 혼재된 TiO₂ 입자들이 형성되게 된다. 수분이 급격히 증발하면서 다소 구형의 분말들 형성되었으며 구형의 분말속에는 매우 작은 입자들이 무수히 존재한다. 그림 2(b)에 제시된 바와 같이 대기중 500°C에서 2시간 동안 하소된 전구체 분말의 XRD 실험결과, 주로 TiO₂ 상이 관찰되었으며 분무 건조된 분말보다 피크의 강도도 강하게 나타났다. 하소된 분말은 그림 1(b)와 같이 나노 크기의 입자로 구성된 1~2 μm 크기의 분말들이었다. 하소된 복합 산화물에 나노 탄소 분말을 첨가하여 볼 밀링된 분말을 하면 그림 3과 같이 탄소가 혼합된 나노 크기의 입자로 구성된 분말들이었다.

그림 4(a)는 탄소가 첨가된 산화물 분말을 분당

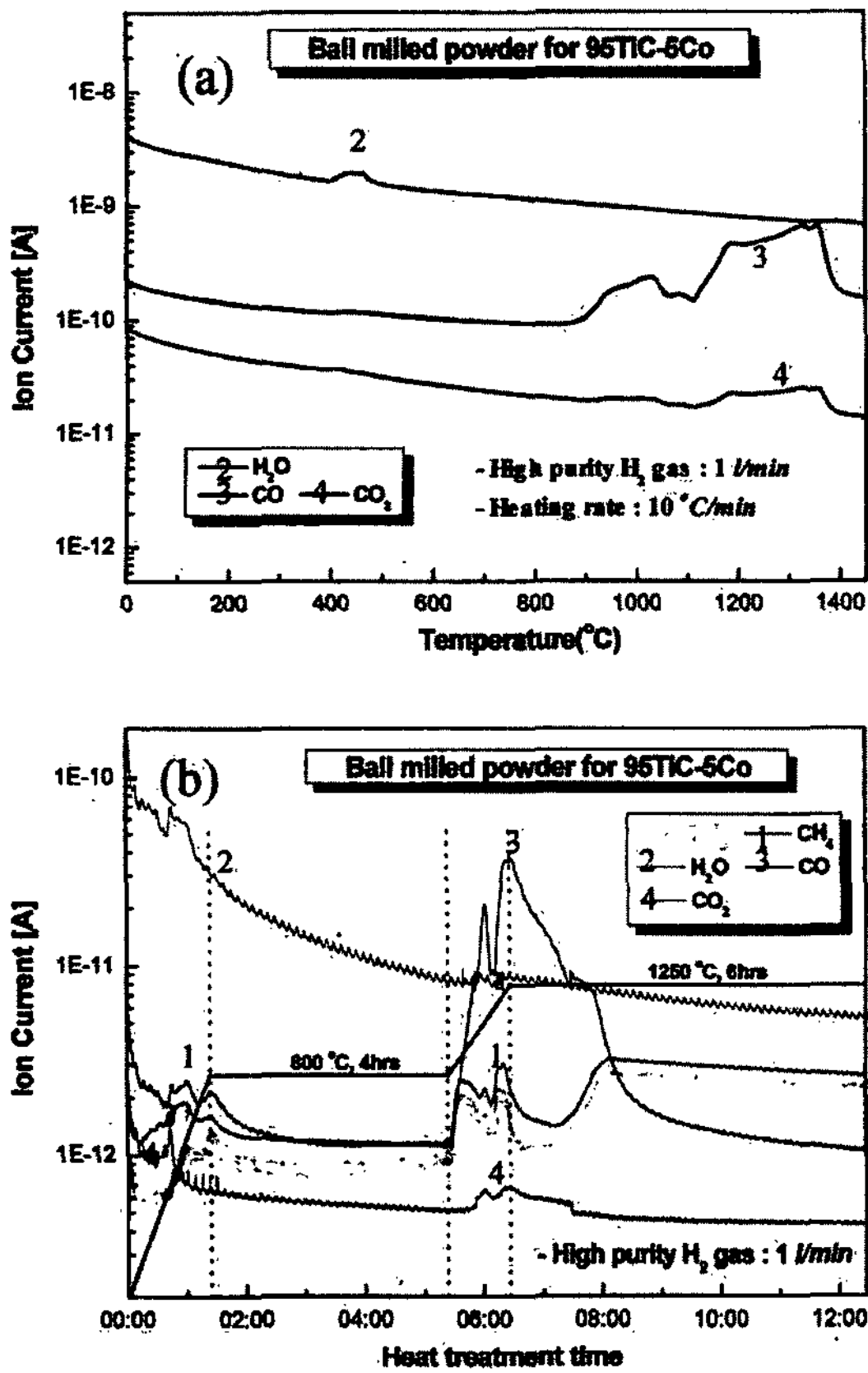


Fig. 4. Gas evolution behaviors of Ti-Co composite oxide with mixed carbon. (a) Heating to 1400°C in H₂ with heating rate of 10°C/min and (b) Heating to 800°C and holding for 4 hours and then heating to 1250°C and holding for 6 hours in H₂

10°C로 가열하면서 방출되는 가스를 분석한 결과이다. 가열시 아래와 같이 코발트 산화물이 약 950°C~1050°C까지 환원이 발생하여 코발트를 형성하면서 CO 기체를 형성하며 온도가 1200°C~1350°C까지 증가에 따라 티타늄 산화물이 탄소에 의하여 환원/탄화 반응이 발생하면서 CO 기체를 형성하는 것으로 판단된다.

그림 4(b)는 TiC-5%Co가 되도록 분무건조/하소/탄소 첨가(120%) 분말을 수소분위기에서 800°C에서 4시간, 1250°C에서 6시간 유지하면서 방출가스를 분석한 것으로 800°C에서 1250°C까지 승온시 환원/침탄 반응에 의하여 일부 CO₂ 기체와 함께 CO 기체가 주로 방출하며 1250°C에서 약 2시간 동안 반응이 활발히 발생하여 방출 CO 기체가 분석되었다. 한

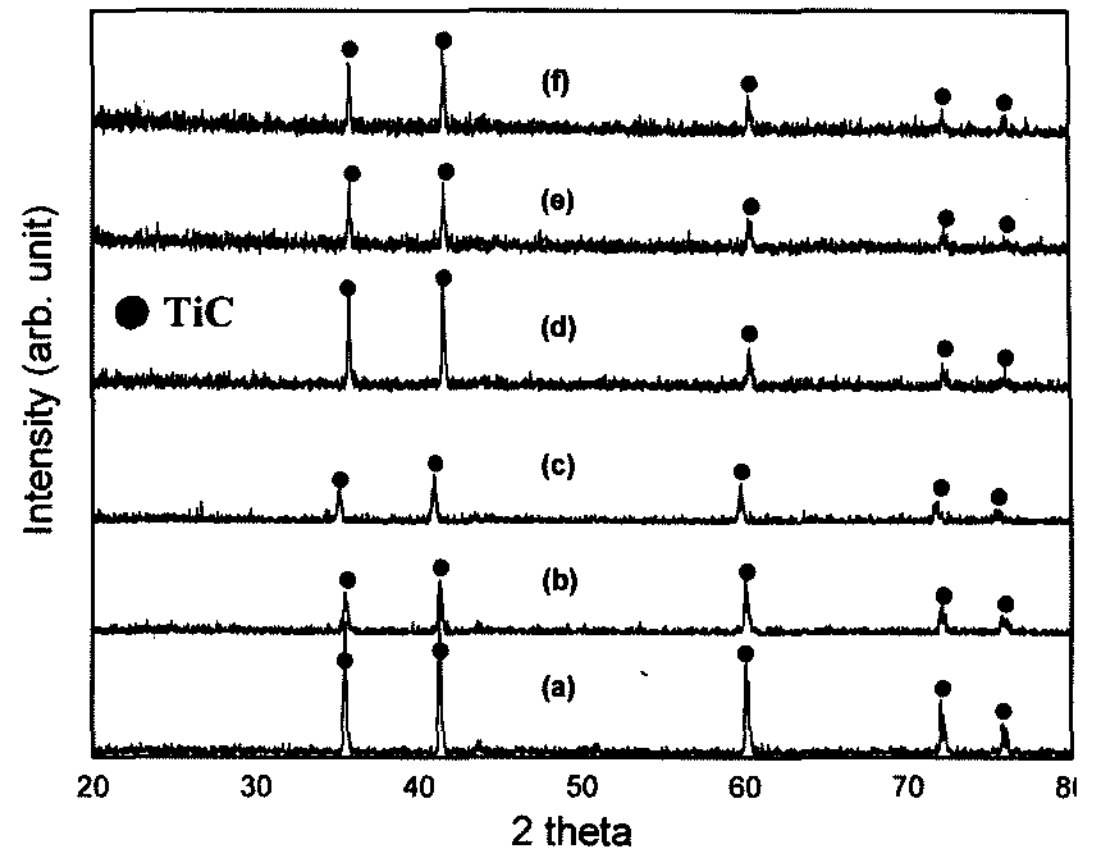


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiC-5%Co powder reduced/carburized at 1250°C for 6 hours in H₂ with different added C contents. (a) 100%, (b) 110%, (c) 120%, (d) 130%, (e) 134% and (f) 134%

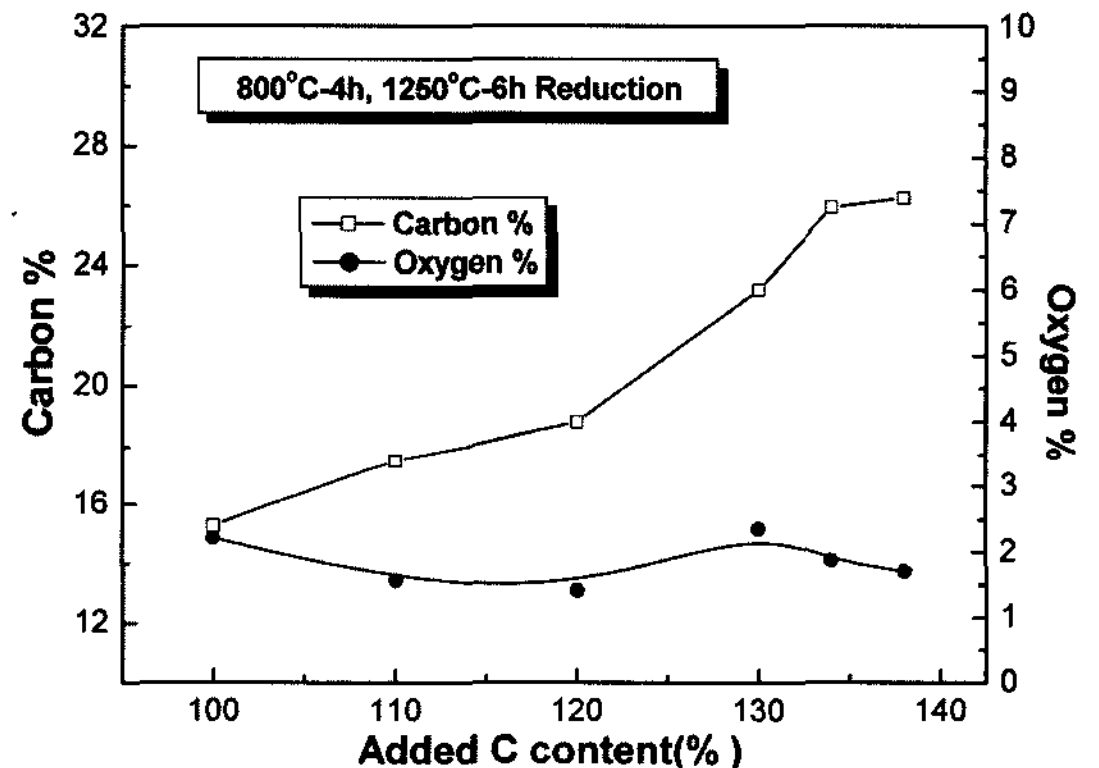


Fig. 6. Variations of C and O content in reduced/carburized powders with added C content.

편, CH₄ 기체도 방출되는 것은 첨가된 탄소와 장입된 수소 가스가 반응하여 방출되는 것으로 판단된다. 그림 5는 1250°C에서 6시간 동안 열처리하여 제조된 TiC-5%Co 분말들의 XRD 회절 패턴으로 첨가된 TiC상이 주로 형성됨을 알 수 있으며 Co 함량이 작아서 뚜렷한 Co 상 피크는 관찰되지 않았다.

그림 6은 탄소 첨가량이 다른 산화물 분말을 1250°C에서 6시간 동안 열처리하여 얻어진 TiC-5%Co 복합분말중의 탄소 및 산소함량을 제시한 그림이다. 첨가된 탄소량이 증가할수록 합성된 TiC-5%Co 복합분말중의 탄소함량은 증가하였다. 탄소 첨가량이 100%, 110% 및 120%일 때 분말중 탄소량(괄호안 - 표시는 이론적양에 비교된 탄소 부족량)이

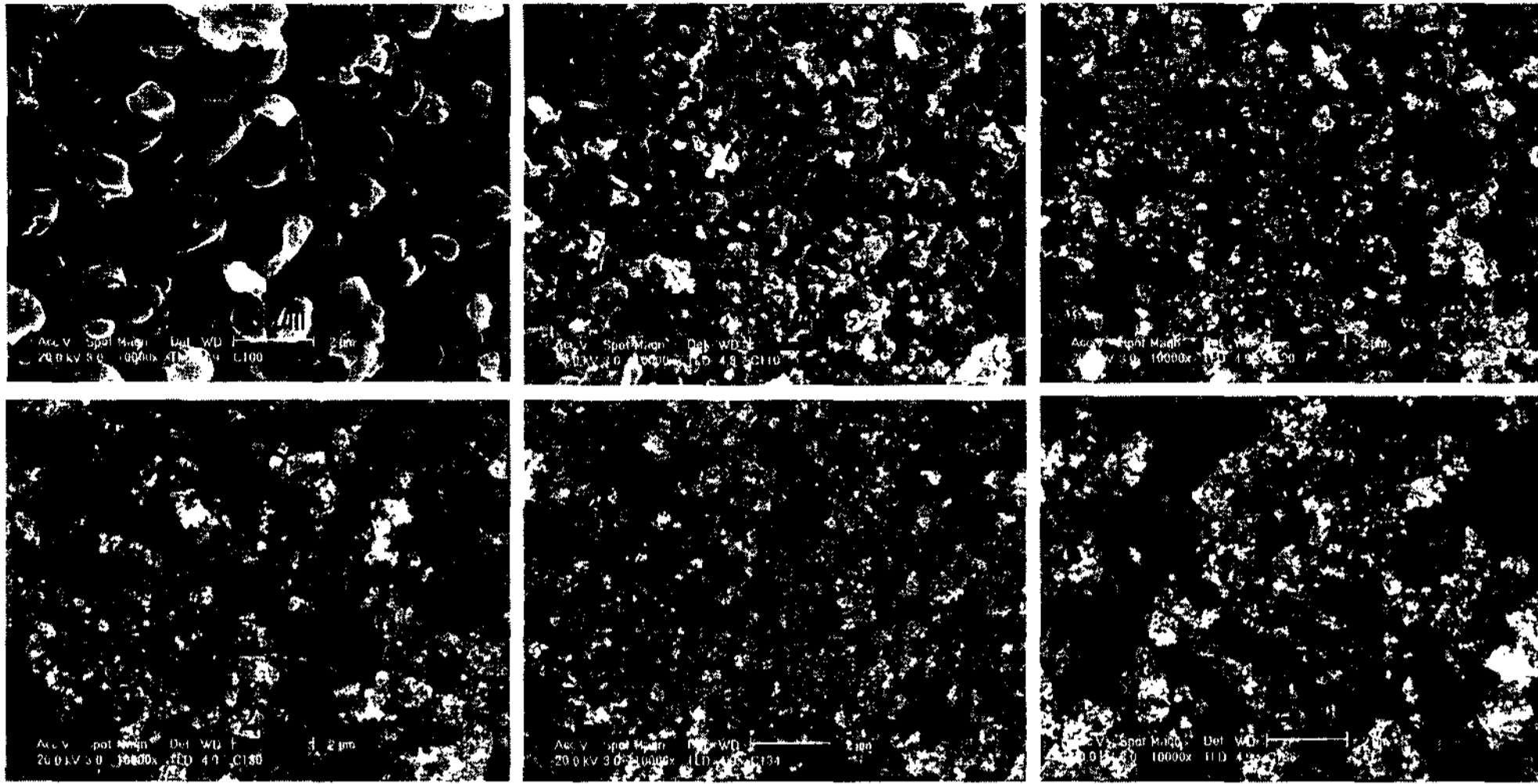


Fig. 7. FE-SEM microstructures of TiC-5%Co powder reduced/carburized at 1250°C for 6 hours in H_2 with different added C contents. (a) 100%, (b) 110%, (c) 120%, (d) 130%, (e) 134% and (e) 138%.

각각 15.30%(-4.01%), 17.50%(-1.54%) 및 18.8% (-0.24%)이었다. 탄소첨가량이 130%, 134% 및 138%일 때 분말중 탄소량(괄호안 +표시는 이론적양에 비교된 탄소 과잉량)이 23.21%(+4.17%), 25.94% (+6.94%) 및 26.25%(+7.21%)이었다. 분말중 산소 함량은 1.41%내지 2.3%이었으며 탄소 함량이 120% 일 때 TiC-5%Co 복합 분말중의 탄소함량과 산소 함량은 각각 18.8%, 1.41%로 TiC-5%Co의 이론적인 화학양론적인 탄소량인 19.04%에 가장 근접한 탄소 함량을 얻을 수 있었다.

그림 7은 탄소 첨가량이 다른 산화물 분말을 1250°C에서 6시간 동안 열처리하여 얻어진 TiC-5%Co 복합분말중의 필드에미션-주사전자현미경 사진이다. 제조된 TiC-5%Co 분말은 초기 탄소첨가량에 관계없이 초미립 구형 입자들로 구성되어 있으며 첨가된 탄소함량이 낮을수록 입자크기가 크며 120%C 이상 첨가하면 매우 미세한 입자들로 구성됨을 알 수 있다. 이는 TiC-Co 복합 분말 형성시 탄소 입자가 분말 사이의 목의 형성에 의한 입자 성장을 방지하기 때문인 것으로 판단된다.

120% 탄소가 첨가되어 제조된 TiC-5%Co 분말을 나노 입도 분석기를 사용하여 분석한 결과, 그림 8과 같이 평균입도가 약 224 nm이었고 수백 nm이하의 나노 크기의 분말로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 비표면적 측정결과, $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 상당히 입자가 미세

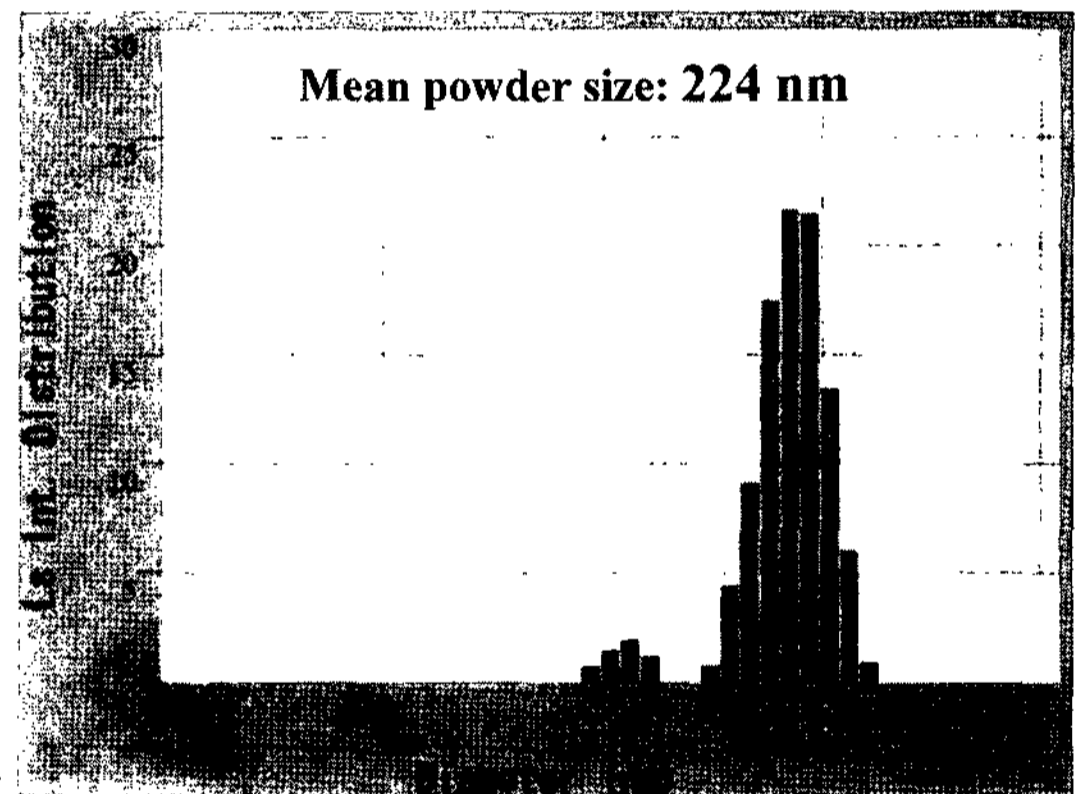


Fig. 8. Powder size distribution of TiC-5%Co powder reduced/carburized at 1250°C for 6 hours in H_2 with 120% added C content.

하여 비표면적이 높은 값을 가지고 있고 구형으로 가정하여 수식[입자크기= $6/[(\text{비표면적}) \times \text{분말이론밀도}]$]로 계산한 결과, 계산한 입자 크기는 약 31 nm로 계산되었다. 한편, XRD 곡선에서 계산된 TiC의 결정 크기 범위는 약 42~84 nm정도 이었다. 그림 9은 120% 탄소가 첨가되어 제조된 TiC-5%Co 분말의 TEM 사진으로 수십 nm의 결정입자들이 존재하며 분말이 응집된 모양을 보여준다. 기존 상용 TiC 분말의 제조 온도인 약 1700°C보다 낮은 온도에서 초미립 TiC을 제조되는 이유는 환원/침탄전 복합 산화

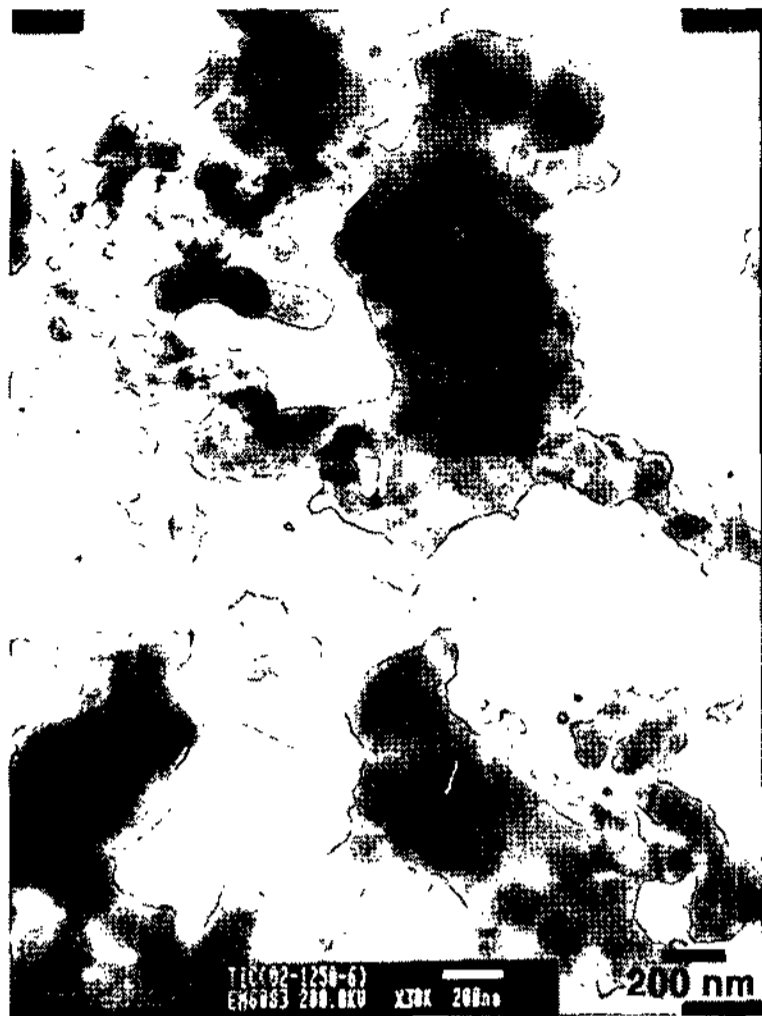


Fig. 9. TEM microstructure of TiC-5%Co powder reduced/carburized at 1250°C for 6 hours in H₂ with 120% added C content.

물의 크기가 매우 미세하기 때문인 것으로 판단되며 우선 저온에서 환원되어 형성된 코발트 상이 TiC 형성 반응을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.

위와 같이 제조된 초미립 TiC-5%Co 분말 및 나노테크에서 개발된 초미립 WC-12%Co 분말을 습식

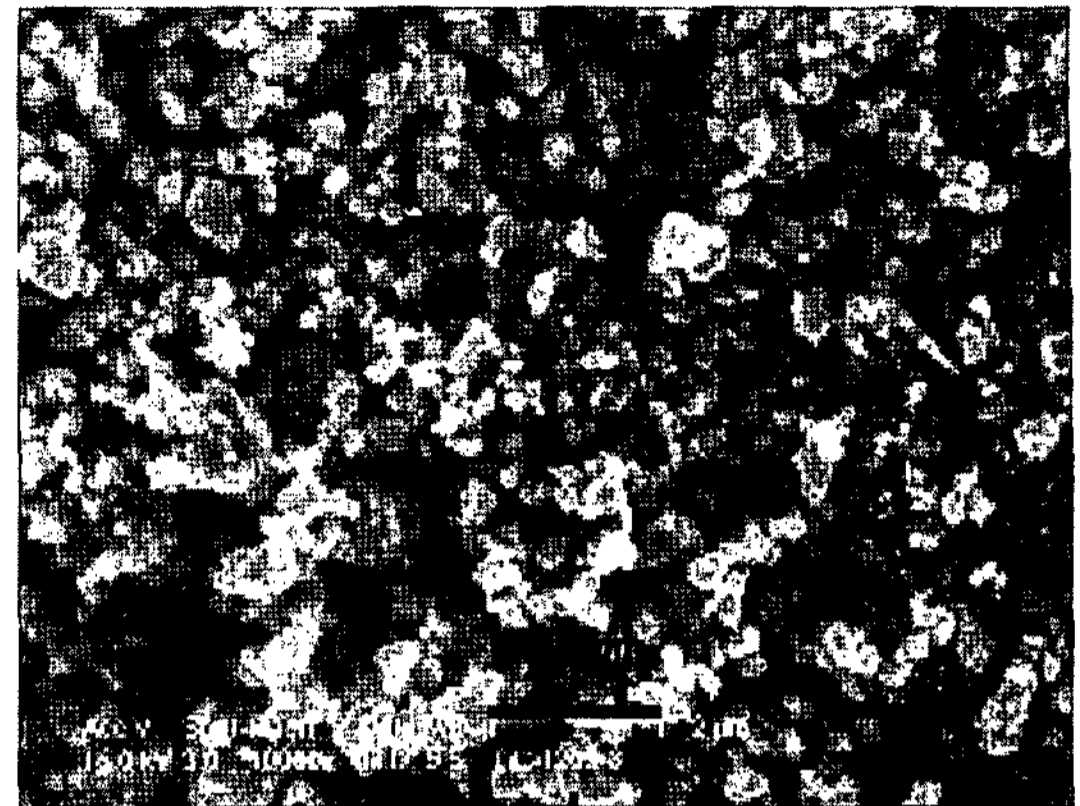


Fig. 10. Microstructure of WC-10.00%TiC-12.12%Co powder prepared by ball milling of ultrafine TiC-5%Co powder and ultrafine WC-13%Co powder.

블밀링하여 그림 10과 같은 미세한 분말을 얻었다. 본 연구에서 제조된 초미립 TiC-5%Co 복합분말과 나노테크에서 제조된 초미립 WC-13%Co 복합분말을 블밀링하여 WC-10.00%TiC-12.12%Co 되도록 분말을 제조하여 성형후 1335°C에서 1시간 동안 진공 소결한 시편은 소결밀도가 11.67-11.85 g/cm³(상대밀도: 98.1%-99.7%)으로 저온에서도 치밀화되었다.

Table 1. Properties of sintered specimens (WC-10.00%TiC-12.12%Co) using different raw materials

Powder preparation	Density (g/cm ³) (Relative density %)	Coercivity force(Oe)	Transverse rupture strength (kgf/mm ²)	Vickers Hardness (kgf/mm ²)	Wear height (mm)
Ultrafine WC-13%Co (<300 nm)+ (ultrafine TiC-5%Co)	11.67-11.85 (98.1%-99.7%)	322	124-148	1758 ± 17	0.001
WC (0.5 mm, D company)+Co(1~2 mm) +TiC (1~2 mm, S company)	11.3 g/cm ³ (95%)	144	78-110	1349 ± 7.5	0.767

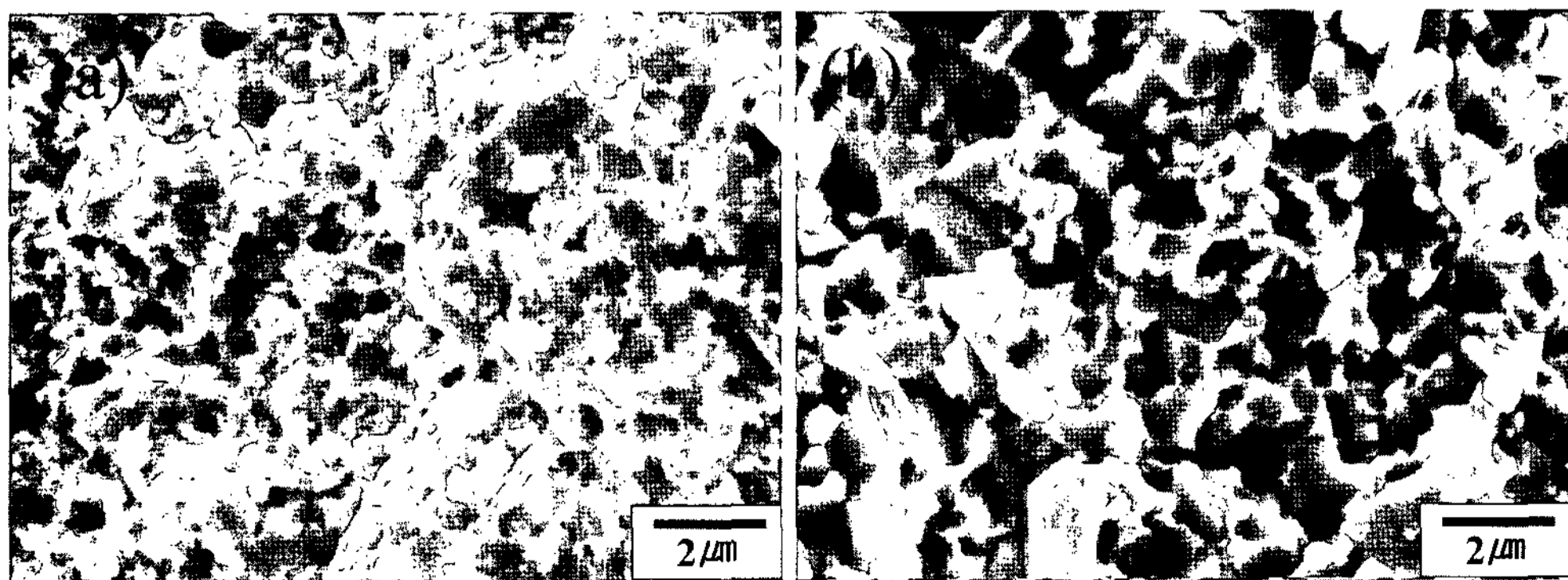


Fig. 11. Microstructures of WC-10.00%TiC-12.12%Co specimens sintered using different raw materials. (a) ultrafine TiC-5%Co powder and ultrafine WC-13%Co powder and (b) conventional WC, TiC and Co powder

한편, 상용 WC, TiC 및 Co를 사용한 시편은 1335°C에서 1시간 동안 진공 소결후 밀도가 11.3 g/cm³(상대밀도: 95%)으로 초미립 분말을 사용한 경우보다 소결성이 떨어짐을 알 수 있다. 소결된 시편의 보자력과 기계적 특성은 표 1에 나타내었다. 초미립 분말을 사용한 경우가 상용 분말을 사용한 경우보다 소결체의 보자력도 높아 소결체중 탄화물 크기가 매우 미세하다는 것을 알 수 있고[10] 경도 및 항절력도 높음을 알 수 있다. 그림 11(a)은 본 연구에서 제조된 분말을 사용한 시편의 파단면으로 상용 분말을 사용한 경우(그림 11(b))보다 탄화물 크기가 미세하게 보임을 알 수 있고 이러한 결과들에서 초미립 WC-TiC-Co 소결 공구를 제조할 수 있음을 보여 준다. 초미립 분말을 사용한 경우, 소결체의 소결 밀도가 높고 소결체내의 탄화물 입자가 미세하므로 항절력 및 미세 경도는 각각 124-148 kgf/mm² 및 1758 kgf/mm²으로 상용 분말을 사용한 경우의 항절(78-110 kgf/mm²) 및 미세경도(1349 kgf/mm²)보다 높은 값을 보여 주었으며 내마모성도 우수하였다.

4. 결 론

TiO(OH)₂ 슬러리와 Co 질산염의 혼합 수용액의 분무 건조, 하소후에 고체탄소와 혼합하여 수소분위기중 환원/침탄 열처리에 의하여 초미립 TiC-5%Co를 제조하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분무건조 및 하소 열처리후 초미립 Ti-Co계 복합 산화물이 얻어졌으며, 이러한 복합 산화물 분말에 탄소 첨가후 수소 분위기중 가열한 결과, 900°C-1250°C의 온도 영역에서 복합 산화물의 탄소에 의한 환원으로 주로 CO 기체가 발생하였다.

2) 환원/침탄시 초기 첨가된 탄소가 많을수록 제조된 TiC-5%Co 복합 분말의 입자는 미세하였으며 초기 첨가된 탄소 함량이 120%일 때 TiC-5%Co 복합 분말중의 탄소함량과 산소 함량은 각각 18.8% 및

1.41%로 TiC-5%Co의 이론적인 화학양론적인 탄소량인 19.04%에 근접한 탄소 함량을 얻을 수 있었다.

3) 상기 TiC-5%Co 복합분말과 초미립 WC-13%Co 복합 분말을 볼밀링하여 제조된 초미립 WC-10.00%TiC-12.12%Co 분말을 성형/소결한 결과, 상용 분말을 비하여 1335°C에서 1시간동안 진공 소결 후 소결 밀도가 높았고 소결체의 탄화물 크기가 미세하여 높은 항절력과 경도를 나타내었고 내마모성도 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 “차세대소재성형기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [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., Massachusetts (1978) 363.
- [10] S. Sundin and S. Haglund: Inter. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 18 (2000) 297.