

마그네슘의 금속염화물 환원에 의한 초미립 TiCN 분말합성

이동원* · 김진천^a · 김용진 · 김병기

한국기계연구원 부설 재료연구소, ^a울산대학교 첨단소재공학부

Preparation of Ultrafine TiCN Powders by Mg-reduction of Metallic Chlorides

Dong-Won Lee*, Jin-Chun Kim^a, Yong-Jin Kim and Byoung Kee Kim

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

^aSchool of Materials Science and engineering, Ulsan University, Ulsan, 680-749, Korea

(Received January 30, 2009; Revised February 19, 2009; Accepted March 5, 2009)

Abstract The ultrafine titanium carbonitride particles ($\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$) below 100nm in mean size were successfully synthesized by Mg-thermal reduction process. The nanostructured sub-stoichiometric titanium carbide ($\text{TiC}_{0.7}$) particles were produced by the magnesium reduction at 1123K of gaseous $\text{TiCl}_4 + x\text{C}_2\text{Cl}_4$ and the heat treatments in vacuum were performed for five hours to remove residual magnesium and magnesium chloride mixed with $\text{TiC}_{0.7}$. And final $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ phase was obtained by nitrification under normal N_2 gas at 1373K for 2 hrs. The purity of produced $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ particles was above 99.3% and the oxygen contents below 0.2 wt%. We investigated in particular the effects of the temperatures in vacuum treatment on the particle refinement of final product.

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

1. 서 론

질탄화티타늄(Titanium Carbonitride, TiCN)분말은 서어벳 공구 및 내마모 초경 소재에 첨가되거나 세라믹 공구용 등의 원료 분말로 널리 사용되고 있으며[1, 2], 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.

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 형태로 제조되어 산업에서 필요한 미

분으로 사용되기 위해 장기간의 후속 밀링이 필요한 점, 3) TiC_xO_y 의 비화학양론 형태로 자주 제조되는 점, 및 4) 생산 속도가 낮은 점 등의 단점을 가지고 있다. 한편, 최근에는 초미세 TiCN 분말제조를 가능한 저온에서 합성하기 위한 방안으로 고에너지 밀링[9] 및 나노 TiO_2 를 초기소재를 적용하는 방법[10] 등이 연구되고 있으나 개개의 문제점으로 인해 아직 실용화는 되지 않고 있다. 현재 세계적으로 적용되고 있는 양산공정은 환원침탄/질화기술이며, 국내의 경우 이 공정으로 제조된 1~5 μm 크기의 분쇄분말을 전량 수입하고 있다.

한편, 최근 더욱 경제적이고 에너지절약형이면서, 서브마이크론 크기 수준의 초미립 TiC 입자를 합성할 수 있는 새로운 “마그네슘 열환원 공정”이 보고된 바 있다[11, 12]. 또한 이 공정은 기존의 스폰지 티탄 제조공정을 개량한 것이므로 대량생산이 가능한

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3524/3392; E-mail : ldw1623@kims.re.kr]

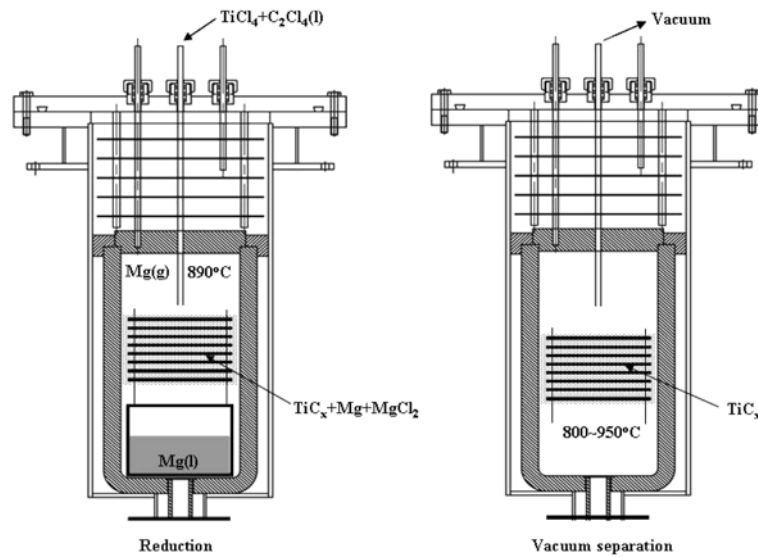


Fig. 1. A schematic of reactor for production of TiC powders.

특징이 있다. 기본적인 개념은, $TiCl_4 + C_2Cl_4$ 혼합 용액을 액상 마그네슘으로 환원하여 방출된 Ti와 C원자들의 결합에 의해 약 수백 nm 크기의 초미립 TiC 분말 입자를 형성시키는 기술이다.

본 연구에서는, $TiCl_4 + 0.35C_2Cl_4$ 혼합염화물을 사용하여 1차적으로 $TiC_{0.7}$ 분말을 제조한 다음, 후속 질화 열처리에 의해 최종적으로 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 분말 합성을 시도하였다. 한편, 질화 열처리된 $TiC_{0.7}$ 분말에 존재되어 있는 마그네슘을 제거하기 위하여 진공열처리를 장시간 수행하게 되는데 이때, 진공열처리 온도에 따라 불안정 결정구조를 가지는 $TiC_{0.7}$ 분말입도의 큰 변화가 예상되었으며, 특히 이러한 현상은 최종 TiCN 분말의 입도 등의 특성에 영향을 미칠 가능성이 클 것으로 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 중간 단계인 불순물 제거를 위한 진공열처리의 온도가 최종 TiCN 분말 특성에 미치는 영향을 분석함으로써, TiCN 분말제조에 대한 최적공정을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

$TiC_{0.7}N_{0.3}$ 분말 합성을 위한 공정은 1) $[TiCl_4(l) + 0.35C_2Cl_4(l)]$ 혼합용액을 약 $850^\circ C$ 에서 아르곤으로 보호된 마그네슘용탕 용기 내로 주입하여, 형성된 염화물 가스와 용기 내 존재하는 마그네슘 가스의

환원반응에 의해 $MgCl_2$ 와 $TiC_{0.7}$ 미립분이 제조되는 공정, 2) 제조된 $TiC_{0.7}$ 분말 내에 잔류하고 있는 Mg 및 $MgCl_2$ 를 제거하기 위한 진공열처리 공정, 3) 질화 열처리를 통해 최종적으로 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 분말로 제조하는 순서로 진행된다.

그림 1은 1차적으로 $TiC_{0.7}$ 분말을 제조하기 위한 환원장비의 개략도이다. 먼저 마그네슘을 반응기 내에 장입시킨 후 아르곤 가스 분위기에서 $850^\circ C$ 까지 가열한 후 준비된 $TiCl_4$ 와 C_2Cl_4 의 혼합용액을 정량 펌프를 이용하여 10 g/min 의 유속으로 주입하였다. 마그네슘 용탕 위 반응기 공간에는 염화물 가스와 마그네슘 가스의 반응으로, $TiC_{0.7}$ 분말입자가 형성되는데, 이 분말입자의 포집을 위해 마그네슘 용탕 상부에 직경 100 mm인 SUS-316L의 스테인리스 판재를 10 mm 간격으로 여덟 판 고정시켰다. TiC 합성반응은 발열반응이므로 환원반응로의 강제냉각 방식으로 챔버온도가 $850^\circ C$ 에서 $900^\circ C$ 사이로 유지되도록 하였다. 용액주입이 완료되면, 아르곤 분위기 하에서 상온까지 냉각시킨 후 마그네슘 용탕 용기만 제거한 한 다음, 분말 부분만 진공상태(10^{-3} torr, 5 시간로 재가열하여 합성된 TiC분말 내에 잔류하는 Mg 및 $MgCl_2$ 성분을 제거하였으며, 이때 진공처리 온도를 $800^\circ C$, $850^\circ C$, $900^\circ C$, $950^\circ C$ 로 각각 변화시켰다. 실질적으로 용액 주입시간은 10 분~15 분 정도로 극히 짧은 시간이었기 때문에 형성된 입자는

Table 1. Chemical compositions and stoichiometries of produced TiC_{0.7} powders

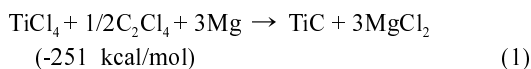
| Temperature of vacuum treatments, °C | Chemical compositions (wt.%) | | | | Stoichiometry |
|--------------------------------------|------------------------------|--------|-------|-------|--|
| | Ti | C | N | O | |
| 800 | 82.648 | 14.550 | 0.096 | 0.796 | TiC _{0.71} N _{0.004} O _{0.029} |
| 850 | 84.102 | 14.680 | 0.025 | 0.793 | TiC _{0.69} N _{0.001} O _{0.028} |
| 900 | 84.200 | 13.980 | 0.108 | 1.012 | TiC _{0.66} N _{0.004} O _{0.036} |
| 950 | 83.395 | 14.650 | 0.464 | 0.312 | TiC _{0.70} N _{0.019} O _{0.0318} |

극히 미세하리라 사료되었고, 이후 Mg 및 MgCl₂ 제거를 위한 장시간의 진공처리에 의해 상당한 입자 성장이 예견되어 진공축출 온도를 실험 변수로 선택한 것이다. 얻어진 TiC_{0.7} 분말을 이용하여 이전 연구결과에서 최적화된 조건[11]인 1150°C에서 2시간 질소분위기에서 열처리함으로써 최종적으로 TiC_{0.7}N_{0.3} 분말이 제조되었다.

진공축출 온도변화에 따라 제조된 TiC_{0.7} 분말 및 질화열처리 후의 TiC_{0.7}N_{0.3} 분말에 대해 X-선 회절기(X-ray Diffraction, R2000), 산소질소분석기(Oxygen Nitrogen Determinator, ELTRA ON900), 탄소 분석기(Carbon Determinator, LECO CS600), 플라즈마 방출 분광기(ICP, Liberty-RL), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Zeiss SUPRA 55 VP-25-78)으로 입자의 결정, 형상 및 성분을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

TiC 합성에 대한 기본 반응식은 다음과 같으며 발열 반응이다.



혼합 염화물 용액 주입 시, 반응기내 온도는 약 850°C 이상이며, 혼합 염화물 용액의 비등점은 약 120°C 로써, 염화물 용액은 반응기내로 주입되는 즉시 가스상태로 기화되며 이러한 가스는 반응기 내에 존재하는 마그네슘 가스와 반응하여 TiC 입자가 형성된다. 형성된 TiC 입자덩어리 대부분은 마그네슘 용기 상부에 설치된 스텐리스 판에 MgCl₂ 와 함께 응축 포집되었다.

표 1에, 각각의 진공처리 온도에서 얻어진 TiC 분말의 성분분석결과를 나타내었다. 표에는 언급되지

않았지만 원소성분분석(ICP)을 통해 잔류 가능한 불순원소(Fe, Mg, Cl)를 사전에 분석하였는데, 이러한 불순원소 총합은 0.3~0.5 wt% 범위로 나타났으며, 진공처리 온도변화에 따른 불순원소 변화에 대한 영향은 보이지 않았다. 따라서 원소분석 결과와 C, N, O 분석결과를 토대로 표 1과 같이 Ti 성분을 Balance 로 취할 수 있었으며, 또한 TiC_xN_yO_z 의 화학양론을 얻을 수 있었다. 표 1에서 볼 때 질소와 산소가 지극히 낮은 점을 주목할 필요가 있다. TiC 결정은 카본이 옥타헤드랄 자리에 위치한 면심입방구조를 가지며 Ti-C 상태도를 볼 때 탄소의 화학양론이 약 0.65에서부터 1.0까지 변화되는 동안 단일상 면심입방구조를 유지함을 알 수 있다. 즉, 표 1에서 산소와 질소의 화학양론이 극히 낮은 수치로 나타난 점을 고려할 때, 총 옥타헤드랄 자리 중 대략 30%가 공공(vacancy)으로 비워진 상태임으로 예견할 수 있다.

그림 2에 진공처리별로 얻어진 각각의 TiC_{0.7} 분

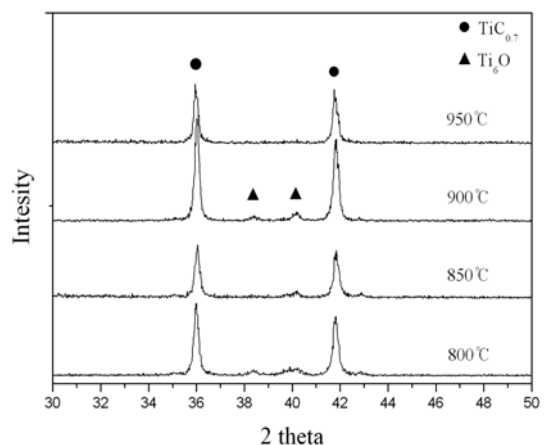


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for magnesium-thermal reduced TiC_x powders with different temperatures of vacuum treatments.

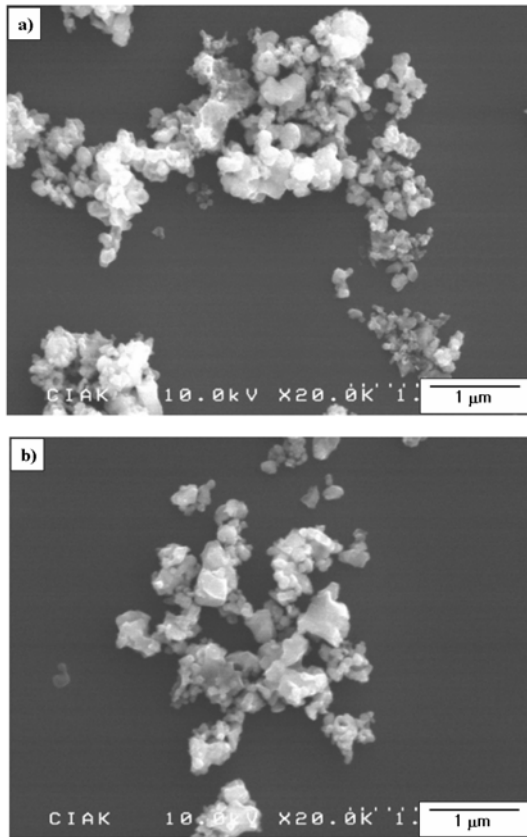


Fig. 3. SEM microstructures of produced $TiC_{0.7}$ powders treated at a) 850°C and b) 950°C.

말에 대한 X-선회절패턴 분석 결과를 나타내었다. 전체적으로 TiC 분말 피크형태를 잘 보이고 있으나, 비교적 저온 진공처리 시료의 경우 미량의 Ti_6O (JCPDS card No. 73-1118)로 추정되는 불순물 상이 혼재되어 있는 것으로 나타났으며, 이러한 상의 존재가 표 1의 산소량에 차이에 어느 정도 영향을 준 것으로 사료되었다.

합성된 $TiC_{0.7}$ 분말의 SEM 조직을 그림 3에 나

타내었다. 그림에서 보여 지듯이 진공온도가 각각 850°C로 낮을 경우에 상대적으로 미세한 분말이 얻어졌음을 알 수 있고, 950°C에서 처리한 분말의 경우 대부분 미립입자로 유지되었지만 일부 입자가 크게 성장한 형태를 보이고 있다.

질화열처리 후 얻어진 $TiCN$ 분말의 성분분석 및 화학양론의 조사 결과를 표 2에 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 $TiC_{0.7}$ 분말에서의 산소농도 대비 상당히 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 앞서 예견한 Ti_6O 의 소멸과 관련된 것으로 사료된다. 한편, 탄소의 화학양론을 볼 때, 0.63~0.67 수준으로 질화처리 전 대비 다소 낮아졌음을 알 수 있는데, 이는 두 가지 원인으로 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 이론적으로 $TiC_{0.7}$ 이 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 으로 되었을 때 탄소함량은 14.9%에서 13.9%로 감소하는 산술적 근거이다. 두 번째 이유는 1,000°C 부근에서 TiC와 TiN에 대한 안정도 차이(TiC: 약 -40 kcal/mole, TiN: 약 -50 kcal/mole) 와의 관련으로 추정되었다. 즉, 이러한 안정도차이와 관련하여, 질화 시 질소의 확산침투에 의해 결합탄소가 일부 방출될 가능성을 고려하였다. 관련이 있다고 생각되며, 이러한 예측은 질소의 화학양론이 0.3 이상으로 나타난 점과 정성적으로 부합하였다. 합성된 TiCN 분말에서 측정된 대표적인 X-선 분석결과를 그림 4에 나타내었다. 피크의 형태가 가우시안 경향에서 왜곡되어 보여지는 이유는 결정학적으로 탄소와 질소의 불균일 분포에 의한 것으로 사료되었다. TiC 및 TiN의 에서의 (200) 결정면 회절피크는 41.708 도와 42.594 도에서 회절되는데, 이 각도 범위에서 C와 N의 농도 및 분포도가 피크의 형태에 영향을 준 것

Table 2. Chemical compositions and stoichiometries of produced TiCN powders

| Temperature of vacuum treatments, °C | Theoretical mass increase (%) in $TiC_{0.7}TiC_{0.7}N_{0.3}$ | Measured mass increase (%) | C, N, O compositions (wt.%) | | | Stoichiometry |
|--------------------------------------|--|----------------------------|-----------------------------|-------|-------|---------------------------------|
| | | | C | N | O | |
| 800 | 107.46 | 110.7 | 13.332 | 7.631 | 0.015 | $TiC_{0.666}N_{0.338}O_{0.001}$ |
| 850 | | 104.3 | 13.034 | 7.339 | 0.125 | $TiC_{0.652}N_{0.325}O_{0.005}$ |
| 900 | | 108.5 | 12.971 | 7.542 | 0.465 | $TiC_{0.649}N_{0.334}O_{0.019}$ |
| 950 | | 108.3 | 12.960 | 7.771 | 0.064 | $TiC_{0.638}N_{0.344}O_{0.002}$ |

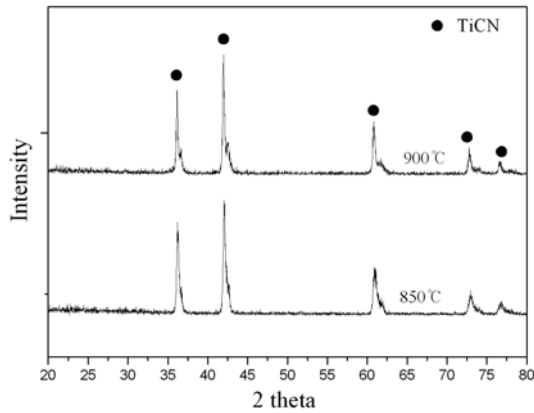


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for produced $TiC_{0.7}N_{0.3}$ powders with different previously temperatures of vacuum treatments.

으로 사료된다[11]. 특히 질화처리 후 이전 분말에서 나타난 Ti_6O 상이 사라진 점을 보아 질화에 의한 환원효과도 일부 발생하였으므로 추정되었다. ICP 분석을 통하여 0.15 wt% Mg, 0.22 wt% Fe, 0.09 wt% Cr 이 검출되었으며, 산소 농도를 고려할 때 제조한 TiCN 분말의 순도는 약 99.3% 수준으로 나타났다.

제조한 TiCN 분말의 전자현미경 조직을 그림 5에 나타내었다. 진공온도가 800°C, 850°C의 분말입자 크기는 대체적으로 유사하게 나타났으며, 대표적으로 850°C에서 처리한 분말의 경우(그림 5, a)를 볼 때 약 100 nm 크기의 입자가 균일하게 형성되어있음을 알 수 있다. 한편, 진공온도를 900°C 및 950°C에서 수행 후 질화한 분말의 경우는 입자 조대화화 함께 심하게 응집되어 있는 형태를 볼 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 진공처리를 가능한 저온으로 제어하여 미립자 TiC_x 을 제조 한 다음, 질화처리를 하는 것이 더욱 균일하고 미세한 TiCN 분말을 얻는데 유리함을 알았으며, 이를 위한 적절한 진공처리 온도는 850°C 이었다. 현재 제조된 TiCN 분말을 이용한 국내 서어멧제조 대표사인 H사와의 협력을 통해 공구 및 인서트 제조에 대한 현장평가를 수행 중에 있다.

4. 결 론

마그네슘 환원반응을 이용하여 TiCN 분말을 성공적으로 합성하였다. 아르곤 분위기의 장비에서 Mg

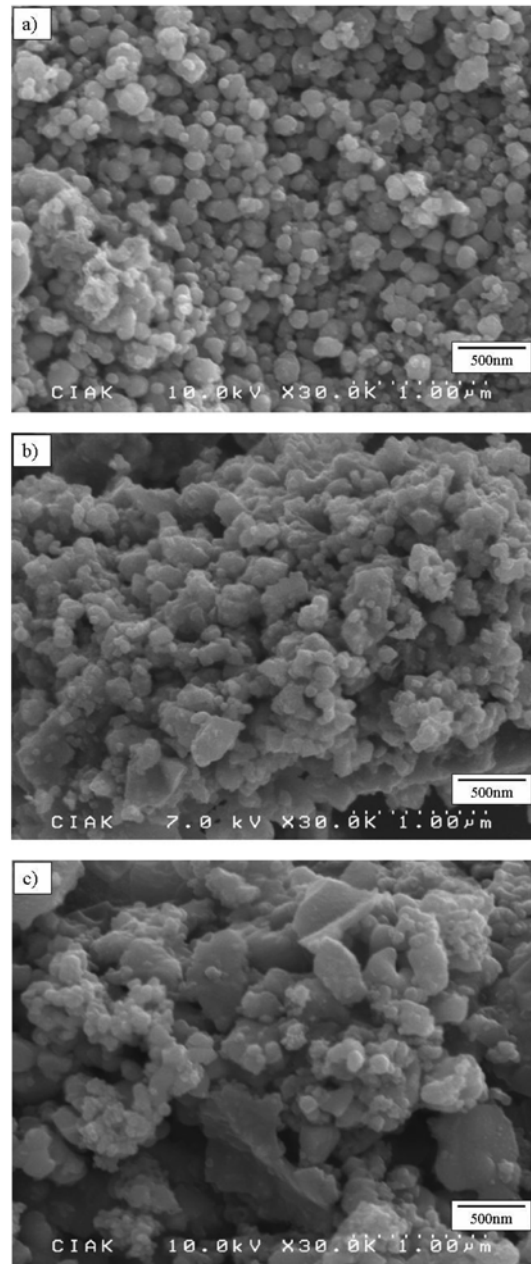


Fig. 5. SEM microstructures of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ powders nitrided at 1100°C for 2 hours after vacuum-treating at a) 850°C, b) 900°C and c) 950°C.

가스 상과 $TiCl_4$ 와 C_2Cl_4 의 혼합용액의 가스상과의 반응을 유도하여 $TiC_{0.7}$ 분말입자를 합성하였으며, 이후 질화 처리하여 최종적으로 $TiC_{0.65}N_{0.35}$ 분말을 얻을 수 있었다. $TiC_{0.7}$ 분말입자 내 잔류하는 진공처리

온도를 850°C로 비교적 저온으로 취할 경우, 최종 TiCN 분말입자의 미세도 및 균일도는 더욱 우수하였으며, 이때 입자의 크기는 대략 100 nm 수준이었고 순도는 99.3% 이었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단(KEMCO)의 지원으로 수행되었습니다.

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: Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov., **1** (1995) 247.
- [3] T. Licko, V. Figusch and J. Puchyiva: J. Eurp. Ceram. Soc., **5**, (1989) 257.
- [4] Junhui Xiang, Zhipeng Xie, Yong Huang and Hanning Xiao: J. Eurp. Ceram. Soc., **20** (2000) 933.
- [5] V. D. Parkhomenko, G. N. Serdyuk and Yu. I. Krasnokutskii: 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**(12) (1996) 2968.
- [8] G. W. Elger, D. E. Traut, G. J. Slavens and S. J. Gerde-mann: Metall. Trans. B., **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] Roya Aghabazadeh, Ali Reza Mirhabibi, Brian Rand, Sara Banijamali, Jalil Pourasad and Mehdi 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. and Phys., **88** (2004) 23.