

러시아 티타늄계 고용점 화합물 분말합성 신기술

이동원, 김병기 | 한국기계연구원

1. 서론

산업의 발달에 따라 각종 요소 부품의 정밀도 향상을 위하여 이를 가공(절삭, 단조, 압출, 인발 등) 하는데 사용되는 고강도 세라믹 공구 및 서멧 금형의 고품질화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 부품은 고용점 원료분말을 금속분말과 혼합 후 성형/소결하는 공정에 의해 제조되는데, 이때 최종 제품의 인성 및 내마모성 등의 기계적 특성에 미치는 여러 인자 중 가장 중요시되는 것은 초기 원료분말의 품질 및 미세도이다. 이를 위하여 서멧용 주요 원료 분말인 티타늄 카바이드 분말을 더욱 미세하고, 경제 적이며 고품질적으로 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1~4].

종래 티타늄 카바이드 분말제조 방법으로써, carbothermal, 자전열반응 소결(self heated reactive sintering), 졸-겔 반응(Sol-Gel process) 및 가스 반응법 등이 개발되었으나^[5~8], 이들은 모두 1) 반응온도가 약 1800°C ~ 2200°C로 극히 높은 점, 2) 분말 합성시 심하게 소결되거나 벌크로 제조되어 산업에서 필요한 미분(약 1마이크론)으로 사용하기 위하여 장시간의 후속 밀링 공정이 요구되는 점, 3) TiC_{0.9}인 비 화학양론 형태로 제조되는 점, 4) 고순도 초기원료를 사용해야 하는 점 및 5) 생산속도가 극히 낮은 점 등 개개의 단점을 가지고 있다.

이러한 종래 단점을 극복하기 위한 새로운 공법인 마그네슘 열환원 공정 (magnesium thermal reduction process)이 최근 러시아에서 개발되었다. 이 공정은 기화된 염화금속 용액(TiCl₄+CCl₄)의 가스를 액상 마그네슘과 반응시켜 염화마그네슘이 생성되고 이때 방출된 Ti와 C 원자들의 결합에 의해 티타늄 카바이드가 합성되는 것이다^[9~10].

본 장에서는 러시아 전문 기관에서 수행된 Ti계 고용점 재료 물성 연구결과 중 우리에게 반응 열역학적 이해와 활용이 가능한 유익한 연구 결과 만을 일부 추려 전반부에서 소개 하였으며, 후반부에는 마그네슘 열환원 공정에 대하여 약술하였다.

2. TiC 및 TiCN 의 열역학 특성 연구 사례

본 장에서는 일반적으로 알려져 있는 이론이나 기술에 생략하였으며, 우리가 쉽게 접할 수 없었던 Non-stoichiometric 조성에서의 물성과 열역학 특성을 중심으로 소개하고자 한다.

2.1 Titanium Carbide

Ti-C 에 대한 평형 상태도를 그림 1에 나타내었다. 일반적으로 TiC에서 C의 조성은 10.82wt.%에서부터 20.04wt.%까지, 즉 $TiC_{0.54\sim 1.0}$ 의 넓은 조성 범위를 가진다. 한편 일부 연구자들은 TiC를 1000°C 이상의 고온에서 합성 후 650°C 이하로 평형 냉각할 경우 Ti_2C , Ti_3C_2 , Ti_6C_3 및 TiC_y 의 중간 상들에 대한 존재 가능성에 대해 보고한 바 있다. 한편 Ti_2C , Ti_3C_2 및 Ti_6C_3 의 경우 Ti_2C/TiC 와 $Ti_3C_2/4TiC$ 의 조합으로 얻을 수 있는 상(Phase)들이기 때문에 대부분 연구자들은 650°C 이하에서의 평형상은 오직 TiC와 Ti_2C 뿐이라고 주장하고 있다.

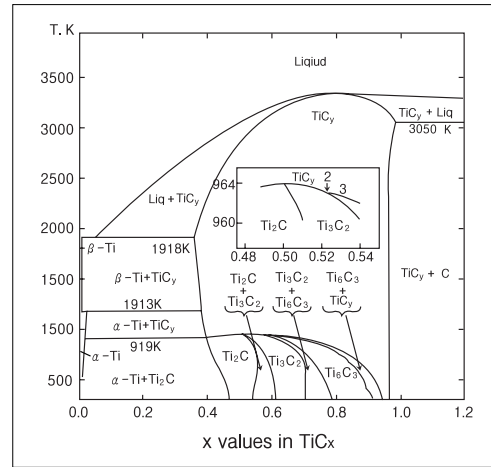


그림 1. Ti-C 평형 상태도

일부 연구자들에 의해서 $TiC_{0.64}$, $TiC_{0.71}$, $TiC_{0.82}$ 와 $TiC_{0.89}$ 에 대한 표준 엔탈피와 엔트로피를 실험적으로 얻어낸 결과가 보고된 바 있는데, 이 자료를 이용할 경우, $Ti+0.6C = TiC_{0.6}$ 등의 반응에 대한 자유에너지 변화를 쉽게 계산할 수 있다. Stoichiometry 조성의 TiC를 얻어야 하는 중요한 이유는 첫째, $TiC_{1.0}$ 에서 최대치의 경도를 가지며, 더욱이 Non-Stoichiometry 조성으로 갈수록 화학적으로 불안정하여 합성시 그리고 현장에서 적용 시 저품질인 Oxycarbide(TiC_xO_y)로 쉽게 변태되기 때문이다.

2.2 Titanium Carbonitride

TiC와 TiCN은 모두 전형적인 FCC(NaCl형) 결정구조를 가지며 C와 N은 Octahedral Site에 위치한다. 따라서 $TiC_xN_y(x+y=1)$ 의 경우 탄소자리의 일부에 질소가 대치된 상태를 가지는데, 화학적으로 더욱 안정한 질소의 대치에 의해 TiCN은 TiC보다 내산화성이 우수하며, 경도는 상대적으로 저조하지만 공구의 내마모성을 향상시키므로 산업분야에 더욱 활발히 적용되고 있다.

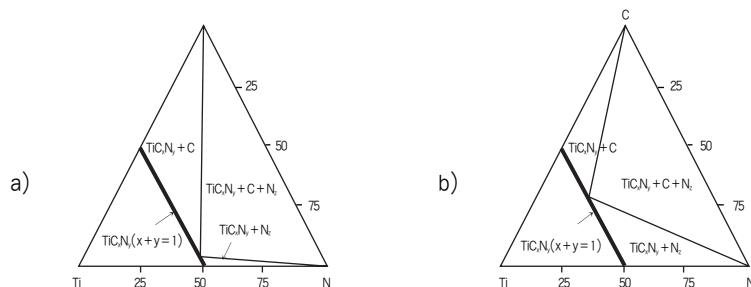


그림 2. Ti-C-N 3원계 평형 상태도 a) 1273 K, b) 2073 K

그림 2에 Ti-C-N에 대한 3원계 상태도를 나타내었다. 여기서 굵은 선의 경우 TiC_xN_y 에서 x와 y의 합

이 1일 때를 의미한다. 이 그림에서 얻을 수 있는 주요한 의미는, 약 1000°C의 경우, TiC_xN_y ($x+y=1$)의 조성에서 $x+y$ 가 1보다 조금 더 증가할 때, 즉 잉여의 유리탄소가 주변에 있거나 혹은 질소 압력이 평형압보다 증가할 때, 이 질소가 우선적으로 자리를 잡고 C를 방출하여 유리탄소를 만든다는 것이다. 반면 약 1800°C(주로 환원/침탄 공정이 진행되는 온도)의 경우 $TiC_{0.55}N_{0.44}$ 조성에서는 약간의 과잉 C 혹은 N이 공급될 경우 N이 우선적으로 고용되어 유리탄소가 만들어지며, 반대로 $TiC_{0.35}N_{0.62}$ 조성의 경우는 탄소의 고용이 안정해짐으로써 고용된 질소는 분리되어 가스로 날라감을 알 수 있다. 따라서 이러한 결과를 이용할 경우 TiCN 합성 시 C와 N의 안정도를 대략적으로 짐작할 수 있다.

한편 일반적으로 TiCN을 합성할 때 주로 사용되는 원료들은 TiO_2 혹은 Ti, C 및 N_2 등이다. 이 경우 TiCN 합성에 대한 열역학적 자유에너지 변화를 계산하는 것은 다소 곤란하였는데, 그 이유는 조성별 TiC_xN_y 에 대한 몰당 열용량, 표준 엔탈피 및 엔트로피 data를 접하기 어려웠기 때문이다. 반면 최근 한 연구자에 의해 Calorimeter를 통한 실험적 연구를 통해 $TiC_{0.55}N_{0.44}$, $TiC_{0.35}N_{0.62}$, 및 $TiC_{0.20}N_{0.78}$ 조성에 대한 몰열용량(C_p , J/mole(K)), 표준엔트로피(S°_T , J/mole(K)) 및 엔탈피($H^\circ_T - H^\circ_{298}$ J/mole)가 아래와 같이 얻어졌다.

$$C_p(TiC_{0.55}N_{0.44}) = 49.49 + 3.42 \cdot 10^{-3}T - 14.31 \cdot 105T^{-2}$$

$$C_p(TiC_{0.35}N_{0.62}) = 49.53 + 3.76 \cdot 10^{-3}T - 14.02 \cdot 105T^{-2}$$

$$C_p(TiC_{0.20}N_{0.78}) = 49.56 + 4.12 \cdot 10^{-3}T - 13.72 \cdot 105T^{-2}$$

$$S^\circ_T(TiC_{0.55}N_{0.44}) = -263.80 + 113.79 \cdot \log T + 3.42 \cdot 10^{-3}T - 7.015 \cdot 105T^{-2}$$

$$S^\circ_T(TiC_{0.35}N_{0.62}) = -263.07 + 114.07 \cdot \log T + 3.76 \cdot 10^{-3}T - 7.010 \cdot 105T^{-2}$$

$$S^\circ_T(TiC_{0.20}N_{0.78}) = -262.12 + 114.14 \cdot \log T + 4.12 \cdot 10^{-3}T - 6.860 \cdot 105T^{-2}$$

$$H^\circ_T - H^\circ_{298}(TiC_{0.55}N_{0.44}) = -19520 + 49.49T + 1.71 \cdot 10^{-3}T^2 - 14.31 \cdot 105T^{-1}$$

$$H^\circ_T - H^\circ_{298}(TiC_{0.35}N_{0.62}) = -19500 + 49.53T + 1.88 \cdot 10^{-3}T^2 - 14.02 \cdot 105T^{-1}$$

$$H^\circ_T - H^\circ_{298}(TiC_{0.20}N_{0.78}) = -19480 + 49.56T + 2.06 \cdot 10^{-3}T^2 - 13.72 \cdot 105T^{-1}$$

위 식으로부터, 주어진 온도에서 S와 H° 를 얻을 수 있고 따라서 G° 를 구할 수 있는데, 선행 요구조건으로 조성별 H°_{298} 를 알아야 한다. TiC_xN_y 의 H°_{298} 의 경우 아직 실험적 결과가 발표된 바 없기 때문에 $xH^\circ_{298}(TiC_2) + yH^\circ_{298}(TiN) = H^\circ_{298}(TiC_xN_y)$ 의 이상용액모델(Ideal Solution Model)을 이용하여 모든 조성에서의 H°_{298} 의 값을 쉽게 구할 수 있다. 이상용액모델의 적용이 가능한 이유는 C와 N의 Octahedral Site에 무질서하게 위치할 수 있다는데 근거를 두고 있다. 즉 $Ti + xC + y/2N_2 = TiC_xN_y$

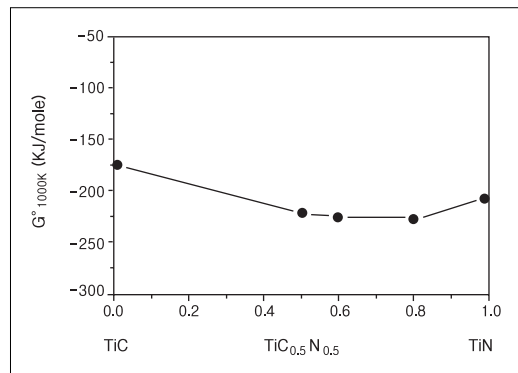


그림 3. TiCN에서 조성 별 표준 자유에너지

의 반응식으로부터 임의 조성의 TiC_xN_y 에 대한 H°_{298} 값과 동시에 H°_T 의 값을 찾을 수 있으므로 임의 조성의 TiC_xN_y 에 대한 표준자유에너지 G°_T 를 구할 수 있었으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3으

로부터 임의 조성의 TiC_xN_y 이 참여된 반응식의 ΔG°_T 를 구할 수 있게 된다.

한편 산업 현장 혹은 실험실에서 TiCN 소결품을 진공 소결할 경우, N 성분이 일부 증발하는 현상을 종종 접하게 되는데, 이는 TiCN에서 N_2 의 평형증기압이 비교적 높기 때문에 발생하는 현상이며, 이때 주어진 온도와 진공도에서 N의 방출량을 예측하는 것도 이상용액모델로 해석이 가능하다. 즉,

$xTiC + yTiN = TiC_xN_y$, 주어진 질소압에서 ΔG°_T 는,

$$\Delta G^\circ_T = x(\Delta G^\circ_{TiC} + RT\ln x) + y(\Delta G^\circ_{TiN} \cdot 1/2RT\ln P_{N_2} + RT\ln y),$$

따라서, $RT\ln[(x/y)P_{N_2}] = \Delta G^\circ_{TiC} - \Delta G^\circ_{TiN}$ 1)

식 1 에서 R은 기체 상수(8.14 J/moleK), T는 절대온도, P_{N_2} 는 질소 분압, 즉 진공도 함수이다. 위 식 1 을 이용할 경우 주어진 진공도와 압력에서 TiC_xN_y 중 N 의 안정도를 이론적으로 계산할 수 있다 (그림 4). 즉 10^{-2} torr 의 진공도에서 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 분말을 오래 방치하면 N의 화학양론이 0.35 부근까지 감소할 수 있음을 의미한다. 특히 고진공(예 : 10^{-4} torr)에서 무한히 장시간 열처리 할 경우, N 은 모두 증발할 수 있음을 주시하여야 한다.

그림 5에는 TiC_xN_y 상에서 조성 변화에 따른 격자 상수 변화를 이론치와 지금까지 보고된 몇몇의 실험 치와 비교한 것으로써 비교적 잘 상응함을 알 수 있다. 다만 Report 1의 경우, $TiC_{0.7-1.0}N_{0-0.3}$ 조성에서 표준치 대비 저조한 격자상수 값을 보이고 있는데, 이는 합성이 불량하여 Oxycarbonitride 가 형성되었기 때문이다. 따라서 TiCN 합성 시 격자상수 측정을 통하여 산소 농도가 극히 적은 양질의 분말합성 여부를 확인하는 것이 가능하다.

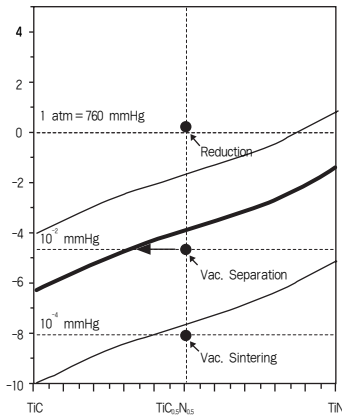


그림 4. 온도, 압력에 따른 TiCN 에서의 N 안정도

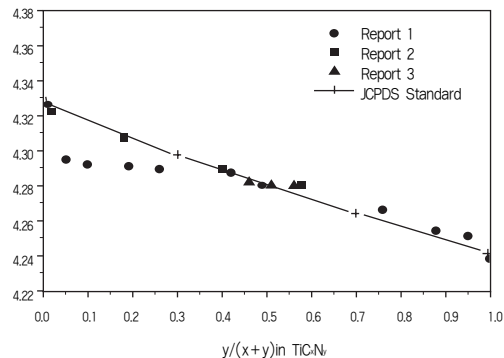


그림 5. TiCN 에서 조성 별 격자상수

3. 마그네슘 열환원에 의한 TiC, TiCN 및 TiC+Ni, Al, Co 초미립 복합분말 합성 기술

이 공정은 1773년 세계 최초로 설립된 공과 대학이며, 주기율표를 창시한 멘델리예프 박사 및 스펀지

티탄 공정을 창시한 Kroll 등, 유명 화학자를 다수 배출한 러시아 St. Petersburg State Mining(국립광산자원) 대학에서, 최근에 개발된 공정이다. 로마노프 왕조 초기에, 시베리아 지역의 방대한 금속 자원의 탐사, 추출 및 활용을 위하여 설립되었으며, 주요 Faculty 는 다음과 같다.

- Geological Processing and Geophysics
- Mining, Mine Construction, Mining Electrical Engineering and Mining Economic Planning
- Metallurgy
- Physics & Chemistry



학교 전경



광석 자원 박물관

본 고에서 소개할 금속열환원공정 기술은 Faculty of Metallurgy 소속의 S. V. Alexandrovskii 교수에 의해 제안되었다. 이 공정의 기본 개념은, $TiCl_4$ 와 $CxCl_4$ 혼합용액을 적절한 분위기 조건을 유지하여 마그네슘과 반응시켜 원하는 재료를 합성 후 반응 잔류물을 진공에 의해 제거하는 공정이다. 대략적인 공정 개념을 그림 6에 나타내었다.

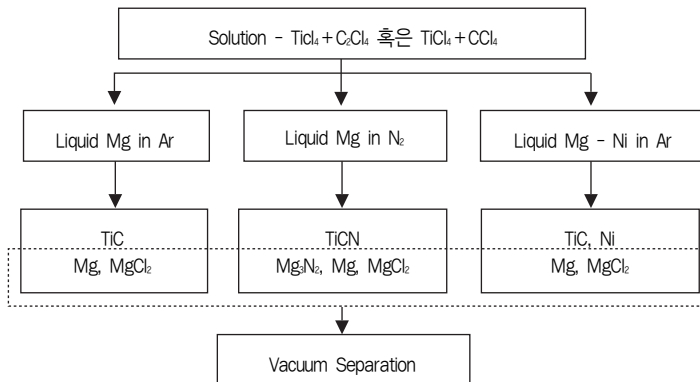


그림 6. 마그네슘 열환원 공정 개념

3.1 Titanium Carbide

$TiCl_4$ 와 CCl_4 의 끓는 온도는 각각 $136^{\circ}C$ 와 $78^{\circ}C$ 로써 이 혼합용액이 약 용융 마그네슘이 있는 $750\sim 800^{\circ}C$ 로 유지된 반응기 내부로 주입되면 순간적으로 기화되면서, 환원반응은 주로 마그네슘 용탕 표면에서

발생한다. 즉 마그네슘 표면에서 $MgCl_2$ 의 형성과 함께 유리된 티타늄과 탄소원자는 격렬한 반응을 일으키면서 TiC로 합성된다. 한편 이때의 TiC 합성에 대한 기본적인 반응식은 다음과 같다.



반응이 지속되면서 마그네슘 용탕 표면부에서 스폰지 형태의 TiC가 형성되고, 그 중량이 충분해지면 합성물은 용기 바닥으로 가라앉게 된다. 이러한 현상의 반복으로 환원반응이 종료된다. 환원반응 종료 후 용기 내부에는 Mg과 $MgCl_2$ 의 액상 혼합체 내에 다공성 스폰지 블록 형태의 TiC 합성물이 존재하는 형태를 이루게 되는데, 이때 잔존하는 액상 Mg과 $MgCl_2$ 는 진공펌프로 10^{-5} torr에서 약 1시간 동안 진공 추출하여 완전히 제거할 수 있다. 진공 추출 후 얻어진 다공질체인 TiC는 쉽게 분쇄할 수 있다. 그림 7에, 합성된 TiC 분말의 SEM 조직을 나타내었다.

합성된 분말은 약 60 nm 크기의 초미립 입자가 느슨하게 응집된 다공성 조직이며, 이때 유리 탄소량은 약 0.2 wt% 이다. 그리고 성분검사와 XRD분석을 통한 결과로부터 $TiC_{0.96}$ 수준의 우수한 화학양론을 갖는 것이 확인되었다. 한편 불순물 성분의 경우, 실험조건의 변화에 관계없이 대략

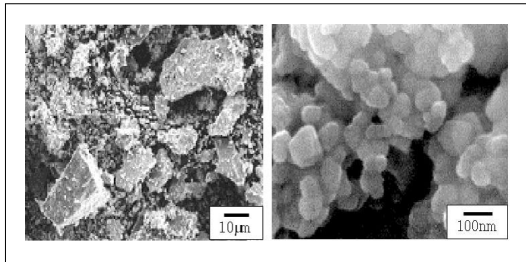


그림 7. 합성된 TiC 분말의 SEM 조직

0.1~0.6wt%의 Fe, 0.3~0.8wt%의 Mg, 0.1~0.3wt%의 Cl 그리고 0.3~1.3wt%의 O 수준으로 각각 측정되었다. 한편 CCl_4 대신 C_2Cl_4 혹은 C_3Cl_8 로 대체 사용할 경우, 단위 분자당 탄소 원자수 증가로 재료 절감효과가 있고 반응 Kinetic 측면에서 화학양론을 더욱 높일 수 있으며 미립분말을 분리형으로 합성하는데 더욱 유리한 것으로 확인된 바 있다.

참고로 표 1에는 금속열환원 공정으로 제조한 TiC의 성분 분석 결과를 기존 상용 분말(수 마이크로미터로 제조 됨)의 경우와 비교 분석하였다.

표 1. 제조사 별 TiC 성분 데이터 비교

조 성	Kennametal	Metal. Plans.	Metro Cut.	Ti-alloy.	Notron.	HC-ST	신공정
C(fixed)	19.4	19.0	19.0	19.1	16.8	19.2	19.7
C(free)	0.21	0.73	0.54	0.20	0.45	0.35	0.20
O	0.10	0.09	0.16	0.57	1.93	0.51	0.35
N	0.15	0.97	0.67	0.45	0.86	-	0.11
Fe	0.06	0.13	0.11	0.22	1.54	-	(0.2)
Mo	-	0.19	-	-	-	-	-
W	-	0.12	-	-	-	-	(0.4)
Mg	-	-	-	-	-	-	(0.1)
Cl	-	-	-	-	-	-	-

3.2 Titanium Carbonitride

TiC_{0.5}N_{0.5}의 조성을 목표로 하였으며, TiCl₄+C₂Cl₄ 용액을 사용하여 반응 용기 내의 분위기 가스를 아르곤 대신 질소를 사용함으로써 N의 합성이 이루어진다.

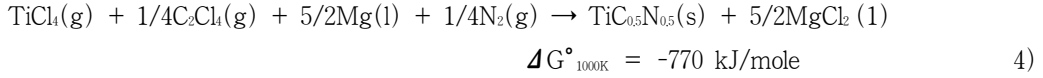


그림 8에는 합성한 TiCN에 대한 X-Ray 회절 분석결과를 나타내었다. 반응온도가 800°C로 비교적 높은 경우 TiC_{0.5}N_{0.5} 수준의 양호한 화합물이 형성되었음이 확인되었다. 이러한 TiCN 합성물 또한 약 50nm의 결정체로 이루어진 응집체의 형태를 보여준다(그림 9). 한편 TiCN 나노 입자는 TiC 입자보다 더욱 무응집 형태를 보여주고 있는데 이는 TiC 보다 TiCN의 표면에너지가 작기 때문이다.

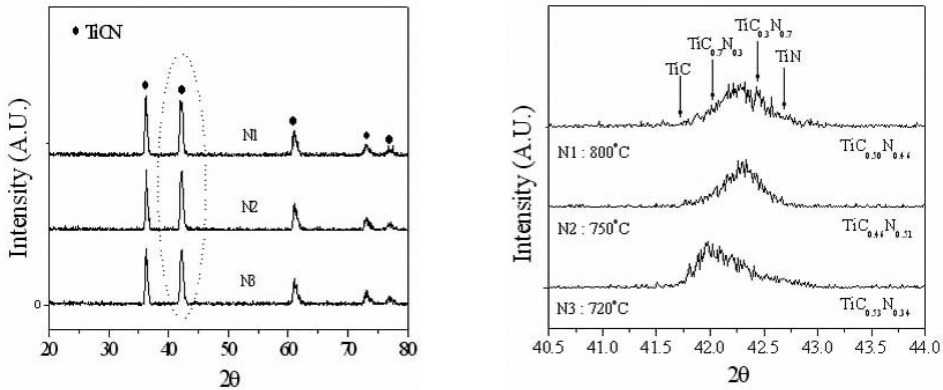


그림 8. 합성한 TiCN 분말에서 측정된 X-Ray 회절 분석 결과

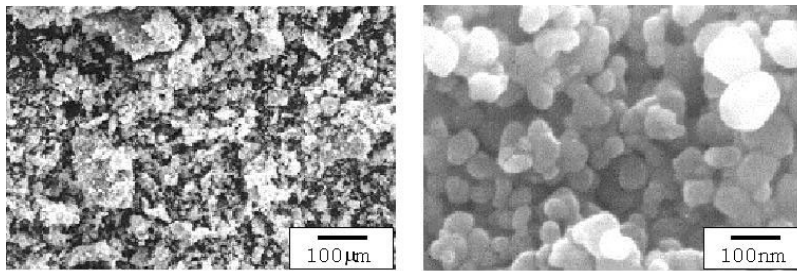


그림 9. 합성된 TiCN 분말의 SEM 조직

3.3 TiC+Ni 복합 분말 합성

Mg 열환원법을 이용하여 TiC+Ni, TiC+Al 및 TiC+Co 초미립 복합 분말의 직접 합성이 가능하다. 합성 공정은 TiC 합성 방법과 기본적으로 동일하며, 환원제로 순수한 마그네슘 대신 Mg-Ni, Mg-Al 혹은 Mg-Co 합금의 용탕을 사용함으로써 이루어진다. 예를 들어 TiC+Ni 복합분말 합성 경우의 반응식은 다음과 같다.

있다.

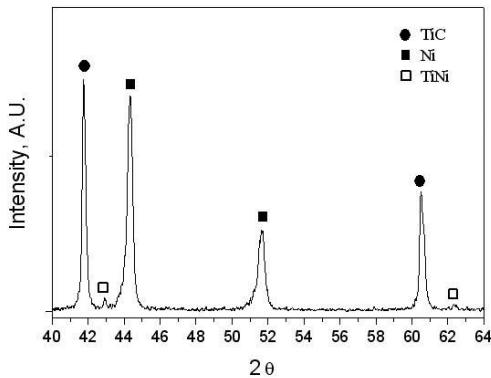


그림 11. 합성한 TiC-Ni 복합 분말에서 측정된 X-Ray 회절 패턴 측정 결과

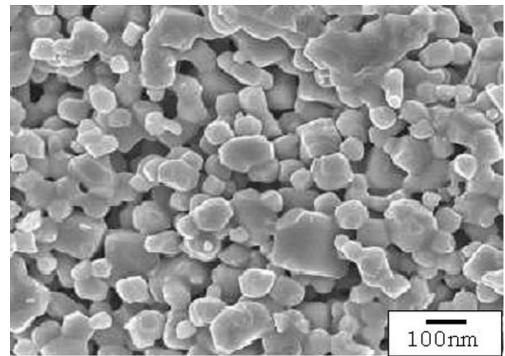


그림 12. 합성한 TiC+Ni 복합분말의 SEM 조직

한편, 합성된 TiC-Co 및 TiC-Al 복합분말의 경우에 있어서도, TiC-Ni의 경우와 유사한 X-Ray 회절 패턴과 미세조직을 보였으며, 다만 Mg-Al을 사용하여 합성한 TiC-Al 복합체에서 측정된 X-Ray 회절 패턴에서는, 미량의 Ti_3Al 이 출현하였다.

실질적으로 스폰지 티타늄 제조 공정의 경우, 액상 마그네슘에 $TiCl_4$ 용액을 주입하는 방법으로 진행되는데, 이 경우에 있어서도 환원 초기 단계에는 극히 미세한 티타늄 분말이 합성되나, 금속 티타늄 미세분말은 환원 반응 진행 시 그리고 진공 추출 시 크게 성장하여 최종적으로 조대한 망상구조의 다공성 티타늄형태를 이루게 된다. 그러나 본 연구에서는 $TiCl_4+CCl_4$ 용액을 사용함으로써 고융점 화합물인 TiC가 합성되고, 주어진 공정 온도에서 거의 성장하지 않기 때문에 초미립 분말을 얻을 수 있게 된다.

4. 결론

러시아에서 최근에 개발된 TiC계 초미립 복합분말의 합성 기술에 대해 소개하였다. 본 공정의 주요 장점은

- 1) 이미 널리 상업화된 다공성 티타늄 생산공정을 일부 개량하여 더욱 고 부가가치 적이고 나노구조를 가지는 TiC 분말을 합성할 수 있는 점,
- 2) $TiCl_4$ 대신에 각종 다른 금속 염화물과 CCl_4 혼합용액을 사용하여 다양한 고융점 화합물(예: TaC, VC, BC 등)의 합성이 가능한 점,
- 3) 챔버 분위기를 질소로 대체하여 탄화질화물 고융점 분말(예: TiCN, Si_3N_4 등)의 합성이 가능한 점,
- 4) 환원제로 Mg-Ni 액상을 사용해 균일한 초미립 TiC+Ni 복합분말의 합성이 가능한 점,
- 5) 그리고 기존의 스폰지 티타늄과 유사한 가격과 생산 규모의 대량생산이 가능 한 점을 들 수 있다.

참고 문헌

- [1] Materials Science of Carbide, Nitride and Borides, NATO Science Series, 3 High Technology, 1999, Dordrecht-Boston-London, 68, p 360.
- [2] P.Ettmayer, H.Kolaska, W.Lengauer, K.Dreyer, Ti(CN) Cermets - Metallurgy and Properties, Int.J.of Refractory and Hard materials, 13, 1995, p 343.
- [3] Edmund K, Storms E.K, The Refractory Carbides, A series of monographs Academic Press, New York, 2, 1967, p 1.
- [4] Hugh D. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides (properties, characteristics, processing and applications), Noyes Publications, New Jersey, 1996, p 248.
- [5] H. Preiss, L.M. Berger and D. Schultze, Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors, J. Euro. Ceram. Soc., 19, 1999, p 195.
- [6] N J Welham and D J Llewellyn, Formation of Nanometric Hard Materials by Cold Milling, J. Euro. Ceram. Soc., 19, 1999, p 2833.
- [7] Alexandre Maitre, Daniel Tetard and Pierre Lefort, Role of some technological parameters during carburizing titanium dioxide, J. Euro. Ceram. Soc., 20, 2000, p 15.
- [8] R M Ren, Z G Yang and L L Shaw, Synthesis of nanostructured TiC via carbothermic reduction enhanced by mechanical activation, Scripta Materialia, 38, 1998, 735.
- [9] D.W. Lee and B.K. Kim, Synthesis of nano-structured titanium carbide by Mg-thermal reduction, Scripta Materialia, 48, 2003, p 1513.
- [10] D.W. Lee and B.K. Kim, Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide, Materials Letters, 58, 2004, p 1471



이 동 원

- 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원
- 관심분야 : 신열환원에 의한 초미립 고용점 화합물 분말 합성
고감응 산소 센서용 나노 세라믹 분말 합성
- E-mail : ldw1623@kmail.kimm.re.kr



김 병 기

- 한국기계연구원 재료연구부 부장
- 관심분야 : 액상법, 기상법에 의한 나노 고용점 분말 합성
고기능성 나노 금속 자성 분말 합성
- E-mail : kbk1649@kmail.kimm.re.kr