고에너지 밀링 및 합성반응에 의한 Fe-TiC 복합분말 제조

안기봉^{a,b} · 이병훈^{a,b} · 이용희^b · Hyunh Xuan Khoa^b · 김지순^{b,*}

^a(주)지아이엘, ^b울산대학교 첨단소재공학부

Fabrication of Fe-TiC Composite Powder by High-Energy Milling and Subsequent Reaction Synthesis

Ki-Bong Ahn^{a,b}, Byung-Hun Lee^{a,b}, Young-Hee Lee^b,
Hyunh Xuan Khoa^b and Ji-Soon Kim^{b,*}

^aG.I.L Co., Ltd. 694-8 Hyomun-dong, Buk-gu, Ulsan 683-360, Korea

^bSchool of Material Science and Engineering, University of Ulsan, 93 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received February 4, 2013; Accepted February 25, 2013)

Abstract Fe-TiC composite powder was fabricated via two steps. The first step was a high-energy milling of FeO and carbon powders followed by heat treatment for reduction to obtain a (Fe+C) powder mixture. The optimal condition for high-energy milling was 500 rpm for 1h, which had been determined by a series of preliminary experiment. Reduction heat-treatment was carried out at 900°C for 1h in flowing argon gas atmosphere. Reduced powder mixture was investigated by X-ray Diffraction (XRD), Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Laser Particle Size Analyser (LPSA). The second step was a high-energy milling of (Fe+C) powder mixture and additional TiH₂ powder, and subsequent in-situ synthesis of TiC particulate in Fe matrix through a reaction of carbon and Ti. High-energy milling was carried out at 500 rpm for 1 h. Heat treatment for reaction synthesis was carried out at 1000~1200°C for 1 h in flowing argon gas atmosphere. X-ray diffraction (XRD) results of the fabricated Fe-TiC composite powder showed that only TiC and Fe phases exist. Results from FE-SEM observation and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) revealed that TiC phase exists uniformly dispersed in the Fe matrix in a form of particulate with a size of submicron.

Keywords: Fe-TiC, High-Energy milling, FeO reduction, TiC synthesis, TiH₂

1. 서 론

현재 Fe-TiC 복합재료는 높은 경도와 용점을 가지며, 내마모성과 열적, 화학적 안정성이 우수한 TiC 세라믹스 입자를 강화재로 사용하는 대표적인 금속기지 복합재료로서 절삭공구, 내마모 부품과 같은 첨단산업분야에 널리 사용되고 있다. 특히 대표적인 초경재료인 WC-Co에 비해 원재료 값이 비교적 저렴하고 자원 편중이 훨씬 적기에 최근 초경합금의 대체 재료로써 관심을 받고 있다[1-3].

일반적으로 Fe-TiC 복합재료 제조에는 순수 Fe와 TiC

원료분말을 기계적으로 혼합하여 소결하는 분말야금법이 많이 사용되는데, 우수한 기계적 특성과 열적 안정성을 얻기 위해서는 Fe기지에 미세한 TiC 강화입자가 균일하게 분산된 미세조직을 얻어야만 한다[4-5].

따라서, 본 연구에서는 Fe기지에 서브마이크론 크기의 미세한 TiC 입자가 균일하게 분산된 Fe-TiC 복합분말을 경제적으로 제조하기 위해, 순수한 Fe, TiC 분말에 비해 단가가 낮고 미세 분쇄가 용이한 FeO, TiH₂ 분말을 Carbon과 함께 고에너지 밀링(High-Energy Milling)으로 분쇄한 후 반응열처리를 통해 TiC를 합성시키는 유사 기계화학적 공정(Pseudo-Mechanochemical Process)을 시도

*Corresponding Author : Ji-Soon Kim, TEL: +82-52-259-2244, FAX: +82-52-259-1688, E-mail: jskim@ulsan.ac.kr

하여 초미세한 TiC 입자가 Fe기지에 균일하게 분산된 미세구조를 가지는 복합재료를 만들고자 하였다. 이를 위해 반응성 향상과 에너지 절감이 가능한 고에너지 분쇄기술(기계적 활성화 공정)을 활용하였으며 밀링속도, 밀링시간을 변수로 최적조건을 찾았다. 분말의 특성을 확인하기 위해 FE-SEM을 이용해 미세구조를 관찰하였고, EDS, XRD 분석을 통해 조성분석을 하였으며, LPSA를 이용하여 입자크기와 분포를 확인하였다[6-7].

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 밀링방법은 Planetary ball mill 방식으로, 용기의 용량은 125cc 이었고, 사용된 볼(Ball)과 용기의 재질은 스테인레스 스틸(Stainless steel)이었으며, 볼의 직경은 5 mm 이었다. 볼과 분말의 혼합비율은 20:1이었으며, 밀링 공정 중 분말의 산화를 방지하기 위해 아르곤(Ar) 분위기에서 실험을 진행하였다. 균일한 혼합 및 미세화를 위하여 회전속도와 유지시간을 변수로 두고 실험을 진행하였다.

FeO분말은 순도가 99.9%, 평균 입도가 180 μm 이하인 분말을 사용하였고, TiH_2 분말은 순도가 99%, 평균입도가 45 μm 이하인 분말이며, Carbon 분말은 순도가 99.7%, 평균입도가 5 μm 이하인 분말을 사용하였다. 분말을 제조하기 위해서 첫 번째 단계로 FeO와 Carbon을 고에너지 밀링으로 혼합 및 분쇄한 후 환원반응을 진행하였고, 이렇게 환원된 Fe, C 혼합분말에 추가적으로 TiH_2 를 투입, 2차 분쇄 및 혼합하는 단계, 마지막으로 혼합분말을 열처리를 통해 TiC를 합성시켜 복합분말을 제조하였다. 고에너지 밀링 조건은 밀링속도 300~700 rpm, 밀링시간 1~3 h를 변수로 하여 최적 밀링조건을 찾았고, 혼합분말의 환원반응과 합성반응 열처리 온도와 유지시간을 변수로 고온수평 관상로(high temperature tube furnace)에서 승온속도 5°C/min, 아르곤(180 ml/min)분위기에서 실험을 진행하였다.

이렇게 제조된 복합분말의 상 분석을 위하여 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하였으며, Target으로는 Cu를 사용하였고, Scan speed를 2°/min로 하여 2 θ 값을 20°~90° 범위에서 분석을 하였다. 분말의 형상변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하였고, EDS(Energy Dispersive Spectrometer)분석을 통하여 혼합분말의 성분을 조사하였다. 분말의 입도는 레이저 산란법을 이용한 LPSA를 사용해 측정하였다. 볼 밀링공정을 통해 제조된 혼합물의 온도에 따른 반응 거동을 확인하기 위해 시차열분석(TG/DSC)을 아르곤 분위기에서 승온속도 10°C/min로 하여 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FeO 환원을 위한 고에너지 밀링

그림 1은 FeO와 Carbon분말을 혼합하여 각각 200, 300, 500, 700 rpm의 밀링속도로 1 h 동안 고에너지 밀링 하였을 때의 입도변화 비교표이다. (a) 200 rpm의 경우 분쇄가 되지 않고 그 크기가 50 μm 이상의 원료분말 그대로의 형태가 다수 관찰되었으며, (b) 300 rpm의 경우 일부 분쇄가 다소 진행되었으나 균일하게 혼합되지 못하고 조대한 입자가 관찰되었다. (c) 500 rpm, (d) 700 rpm의 경우 입자가 1 μm 이하의 미세하고 균일하게 혼합된 분말을 얻을 수 있었다.

따라서 500 rpm 이상의 속도에서 밀링을 하였을 경우 FeO와 Carbon 분말이 미세하고 균일한 혼합분말이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 700 rpm에서 밀링한 결과 500 rpm에서 밀링한 분말과 미세조직, 입도분포를 비교했을 때 큰 차이가 없으므로 최적 밀링속도는 500 rpm으로 정하였다.

또한, 최적 밀링시간을 찾기 위해 밀링속도를 500 rpm으로 고정하고 1 h, 2 h, 3 h으로 변화시키면서 실험한 결과, 밀링시간이 1 h에서 2 h, 3 h으로 증가함에 따라 평균 입자크기가 다소 커졌으나 그 차이가 크지는 않았고, 이는 500 rpm의 밀링속도에서 1 h 동안만 밀링하여도 분쇄 및 혼합이 균일하게 일어난다는 것을 말한다. 따라서 FeO의 환원단계에서 효과적인 환원반응을 위한 고에너지 밀링의 최적조건은 500 rpm에서 1 h으로 정하였다.

3.2. 고에너지 밀링 혼합분말의 환원

일반적으로 철산화물의 고체탄소(C)에 의한 환원반응은 약 700°C 이상의 온도에서 시작되며, 고체탄소에 의한 직

Fig. 1. Change of particle size of (FeO+C) powder mixture with various milling speed (fixed milling time : 1 h).

Fig. 2. DSC result of FeO, C powder mixture.

Fig. 3. EDS result for oxygen content of (FeO+C) powder mixture after reduction treatment (fixed holding time : 1 h).

접환원과, CO 가스에 의한 간접환원이 복합적으로 일어난다. 그림 2는 최적 밀링 조건으로 혼합된 (FeO+C) 분말의 환원 온도 범위를 알아보기 위한 DSC 분석 결과이다. 환원이 시작되는 온도는 약 600°C부터 흡열반응이 일어나지만, 약 840°C에서 급격한 피크가 발생함으로 환원 온도구간을 700, 800, 900°C로 정하였으며, 승온속도는 5°C/min, 유지시간은 1 h, 분위기는 Ar (180 ml/min)으로 고정하고, 환원온도가 환원반응 완결에 미치는 영향을 조사하였다.

그림 3은 환원온도에 따른 EDS 조성 분석 비교표이다. 환원온도 700°C에서 산소조성 16.36 wt%, 800°C에서 1.90 wt%, 900°C에서의 0.96 wt%로 각각 나타났으며, 환원온도가 증가할수록 산소농도는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 각 환원온도별 XRD 상분석을 통해서도 900°C에서 환원반응이 완결됨을 확인할 수 있었다. 그러나 환원이 완료되었음에도 불구하고 산소가 존재하는 것으로 나타난 이유는, 분말의 입자가 마이크론 단위 크기로 작아짐에 따라 Fe

(a) After MA (500rpm, 1h)

(b) After reduction (900°C, 1h)

Fig. 4. SEM image of (FeO+C) powder mixture before and after reduction treatment.

분말들의 표면에 산화막이 형성되기 때문으로 판단된다.

그림 4는 (a) 최적 밀링조건인 500 rpm, 1 h으로 밀링된 FeO, Carbon 혼합분말과, (b) 환원 반응이 완료된 900°C, 1 h동안 환원 반응시켰을 때 SEM 사진이다. 환원 전에 비해 환원 후 Fe로 환원되면서 입자가 성장하였으나, 환원 후 2차 밀링을 통해 재 분쇄되기 때문에 문제가 되지 않을 것으로 판단된다. 또한 미세구조상에서 판상의 Carbon 분말과 환원된 Fe 분말이 혼합된 것을 확인하였다.

결과적으로 FeO 환원 실험결과, 최적 밀링 조건인 500 rpm, 1 h동안 분쇄 및 혼합을 한 분말을 700°C이상의 온도에서 열처리를 한 결과 900°C에서 Fe의 단일상이 존재하는 최적조건임을 확인할 수 있었다.

3.3. 환원된 (Fe+C) 혼합분말과 TiH₂의 재 혼합

그림 5는 최적 밀링 및 환원 조건으로 제조된 (Fe+C) 환

Fig. 5. Change of particle size of (Fe+C+TiH₂) powder mixture with various milling speed (fixed milling time : 1h).

원 분말에 TiH₂를 첨가하여 300~700 rpm의 밀링속도로 1 h 동안 고에너지 밀링 하였을 때의 입도변화 비교표이다. 300 rpm의 속도에서는 분말의 분쇄 및 균일 혼합이 잘되지 않았으나, 500 rpm 이상의 속도에서 밀링을 하였을 경우 미세하고 균일한 혼합분말이 형성된 것을 확인 할 수 있었으며, 700 rpm에서 밀링한 결과 500 rpm에서 밀링한 분말과 분말 특성 관찰 결과 큰 차이가 없으므로 500 rpm

Fig. 6. DSC result of (Fe, C)_{1st}+TiH₂ mixture powder (MA: 500 rpm, 1 h).

의 밀링속도로 충분한 분말의 분쇄 및 혼합이 완료되었다고 판단하였다.

1단계와 동일하게 최적 밀링시간을 찾기 위해서 밀링속도를 500 rpm으로 고정하고 1 h, 2 h, 3 h으로 변화시키면서 실험한 결과, 밀링시간이 1 h에서 2 h, 3 h으로 증가하여도 입자 크기가 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있었고, 이는 500 rpm의 밀링속도에서 1 h 동안만 밀링하여도 분

(a) Synthesis (1000 °C, 1h)

(b) Synthesis (1100 °C, 1h)

(c) Synthesis (1200 °C, 1h)

Fig. 7. SEM image of (Fe+TiC) powder after synthesis reaction at various temperature.

쇄 및 혼합이 균일하게 일어난다는 것을 말한다. 따라서 TiC의 합성 단계에서 효과적인 합성반응을 위한 고에너지 밀링의 최적조건은 500 rpm에서 1 h으로 정하였다.

3.4. 반응합성에 의한 Fe-30 wt% TiC 복합분말 제조

미세하게 분쇄 및 혼합된 Fe와 TiH₂, Carbon 혼합 분말을 합성 반응시켜 초미세 TiC 분말을 생성시킴으로써 Fe-TiC 복합분말을 제조하고자 하였다.

그림 6은 최적 조건으로 제조된 혼합분말의 합성 온도 범위를 알아보기 위한 DSC 분석 결과이다. 420~630°C까지 TiH₂가 Ti와 H₂로 분해가 되는 흡열반응이 일어나며, 약 930°C이후 TiC가 합성되는 발열반응이 시작됨을 확인할 수 있었다. 이는 경상대학교 안인섭 외 4인이 발표한 논문의 TiH₂ → Ti + H₂로 분해반응이 450~800°C 온도구간에서 발생한다는 결과와 일치한다[8]. 또한, 본 연구에서 제조한 방법이 입자가 더욱 미세함으로 인해 분해반응이 일어나는 온도구간이 낮은 쪽으로 이동하였으며, 약 420, 630°C에서 흡열반응이 2단계로 나타나는 이유는, 평균입자 크기는 미세하지만 일부 조대한 입자가 존재함으로 인해 2단계로 분해반응이 일어나는 것으로 판단된다.

이 결과를 바탕으로 합성온도 범위는 1000°C~1200°C, 승온속도는 5°C/min, 유지시간은 1 h, 분위기는 Ar (180 ml/min)으로 고정하고, 합성온도가 TiC 형성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

그림 7은 최적 밀링조건인 500 rpm, 1 h으로 밀링한 Fe, TiH₂, Carbon 혼합분말을 각각 1000°C, 1100°C, 1200°C의 합성온도로 1 h동안 합성 반응시켰을 때 SE(Secondary Electron) 이미지를 나타낸 사진이다. 합성 열처리 전 0.4 µm 크기의 미세하고 균일한 초기분말이 (a) 1000°C, (b) 1100°C에서 1 h동안 열처리 후, 약 0.6 µm로 입자가 성장한 것을 관찰 할 수 있었다. 그리고 (c) 1200°C에서 1 h동안 열처리를 하였을 경우에는 분말 입자간의 가스결 현상이 일어나 목형성이 일어났으며, 분말입자가 성장한 것이 뚜렷이 관찰되었다.

이와 같은 결과는 그림 8의 입도변화 비교표를 통해서도 확인할 수 있다. 1000°C, 1100°C에서 1 h 동안 합성열처리를 한 결과 입도변화에 큰 차이를 보이지 않았으나, 1200°C에서 1 h 동안 합성열처리를 하였을 경우 평균입도가 약 0.1 µm 증가한 것을 확인하였고, 입도분포 역시 2개의 피크를 가지는 bi-modal 분포를 보이며 입자가 균일하지 않다는 것을 보여준다.

합성온도에 따라 분말의 조성변화가 있는지 확인하기 위해 EDS 분석을 한 결과, 모든 조건에서 실제 조성이 목표 조성과 일치함을 확인 할 수 있었으며, 대표적인 1000°C 조건의 EDS 결과를 그림 9에 나타내었다.

(a) Distribution of particle

(b) Change of particle size

Fig. 8. Change of particle size and its distribution of (Fe+TiC) powder mixture with synthesis temperature for 1 h.

Fig. 9. EDS result for composition of (Fe+TiC) powder mixture (synthesis : 1000°C, 1 h).

혼합분말이 합성열처리를 통해 최종상인 Fe와 TiC로 상변화가 되었는지 확인하기 위해 XRD 분석한 결과, 1000°C 이상의 온도에서 모두 Fe와 TiC로 상변화가 완료된 것을 확인할 수 있었으며, 대표적인 1000°C 조건의 XRD 결과를 그림 10에 나타내었다.

분말의 혼합이 균일하게 이루어졌는지 확인하기 위한

Fig. 10. XRD patterns of (Fe+TiC) powder mixture (synthesis : 1000°C, 1 h).

X-ray Mapping 분석 결과, 모든 조건에서 Fe와 TiC가 균일하게 혼합된 것을 확인 할 수 있었으며, 대표적인 1000°C 조건의 X-ray Mapping 결과를 그림 11에 나타내었다.

합성반응 결과를 종합해보면 1000°C이상에서 TiC합성반응이 완벽히 일어났으나 1200°C 이상이 되면 입자간의

가소결로 인해 입자가 성장하게 되어 일부 입자간 목형성이 관찰되므로, 본 연구에서의 Fe-30 wt%TiC 합성반응의 최적조건은 1000°C, 1 h인 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적 활성화 공정을 활용하여 Fe 기지에 초미세한 TiC 입자가 균일 분산된 복합분말을 제조하고자 하였다. 순수한 Fe, TiC 분말에 비해 단가가 낮고 미세 분쇄가 용이한 FeO, TiH₂ 분말을 Carbon과 함께 고에너지 밀링으로 분쇄한 후 반응열처리를 통해 미세한 TiC 입자가 Fe기지에 균일하게 분산된 Fe-TiC 복합분말을 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FeO 환원을 위한 최적 기계적 활성화 밀링 조건은 500 rpm, 1 h이며, 900°C에서 1 h 동안 환원시켰을 때, XRD 분석 결과 환원이 완료되었음을 확인하였고, EDS 분석 결과 산소조성 1 wt% 이하의 분말을 얻을 수 있었다.

2. TiC 합성을 위한 최적 밀링 조건은 500 rpm, 1 h이었으며, 합성온도 1000°C에서 TiC 상의 합성이 이루어져, 평균입도 0.7~0.8 μm 크기의 Fe-30 wt%TiC 복합분말을 제조할 수 있었다.

(a)Image

(b)Fe

(c)Ti

Fig. 11. Results of X-ray mapping for (Fe+TiC) powder:(a) Secondary-electron image, (b) Fe-element and (c) Ti-element (synthesis; 1000°C, 1 h).

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업으로부터 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J. H. Kim, S. W. Choi, W. S. Cho, D. S. Cho and J. H. Oh: Kor. J. Ceramics, **34** (1997) 473-482. (*Korean*)
- [2] S. H. Kang: Bull. K. Cer. Soc., **10** (1995) 14-23. (*Korean*)
- [3] C. G. Goetzel and J. B. Adamec: U. S. Patent 2752666 (1956).
- [4] H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto and W. J. Lee: Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **23**(7) (1976) 224-229.
- [5] B. K. Lograsso and R. M. German: Program of Powder Metallurgy, **43** (1987) 415-439.
- [6] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lenganer and K. Dreyer: Int. J. Refractory and Hard Materials, **13** (1987) 343.
- [7] K. Edamund and Storms E. K: (1967), A series of monographs academic press, New york, **2** (1987) 1.
- [8] I. S. Ahn, T. K. Seong, S. I. Bae, H. J. Cho and D. K. Park: Metals and Mater. Int., **12**(3) (2006) 249-253.