Fe-TiC 복합재료분말의 방전플라즈마소결

이용희 · Xuan-Khoa Huynh · 김지순*

울산대학교 첨단소재공학부

Spark Plasma Sintering of Fe-TiC Composite Powders

Yong-Heui Lee, Xuan-Khoa Huynh, and Ji Soon Kim*

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, 93 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received October 10, 2014; Revised October 20, 2014; Accepted October 21, 2014)

Abstract Fe-TiC composite powder was fabricated by high-energy milling of powder mixture of (Fe, TiC) and (FeO, TiH₂, C) as starting materials, respectively. The latter one was heat-treated for reaction synthesis of TiC phase after milling. Both powders were spark-plasma sintered at various temperatures of 680-1070°C for 10 min. with sintering pressure of 70 MPa and the heating rate of 50°C/min. under vacuum of 0.133 Pa. Density and hardness of the sintered compact was investigated. Fe-TiC composite fabricated from (FeO, TiH₂, C) as starting materials showed better sintered properties. It seems to be resulted from ultra-fine TiC particle size and its uniform distribution in Fe-matrix compared to the simply mixed (Fe, TiC) powder.

Keywords: Fe-TiC, High-energy milling, Spark-plasma sintering, Reaction synthesis

1. 서 론

Fe계 TiC 복합재료는 미량의 합금원소를 첨가하여 내식성, 내마모성, 경화능이 개선된 절삭, 광산, 금형재료 등으로 널리 이용되고 있다. 저렴한 원재료 가격과 높은 경도, 우수한 가공성으로 WC-Co계 초경합금과 유사한 특성을 나타낼 수 있다는 장점을 가지고 있다[1-3].

Fe-TiC 복합재료의 우수한 특성을 위해서는 Fe 기지상에 보다 미세한 TiC 입자가 균일하게 분산될 수 있는 분말 제조 공정이 필요하다. 아울러 분말 제조 과정에서 미세한 TiC 입자를 균일 분산시켰다 하더라도 소결 과정에서 입자성장이 일어날 경우 원하는 특성을 얻을 수 없다. 따라서 TiC 강화입자를 미세하고 균일하게 균일 혼합 분산시키면서, 동시에 치밀하고 미세 균일한 미세조직의 소결체를 얻을 수 있는 공정이 필요하다[4-5].

본 연구에서는 이러한 기술적 문제를 해결하기 위하여 고에너지 밀링 기술에 의한 입자 미세화와 기계적활성화 효과를 이용하여 Fe 기지에 서브마이크론 크기의 미세 TiC 강화입자가 균일 분산된 다음과 같은 두 가지 Fe-TiC

복합재료분말을 제조하여 방전플라즈마소결을 시행하였다[6]. (1) 원료분말로 Fe, TiC 분말을 이용하여 고에너지 밀링 혼합한 분말, (2) Fe에 비해 미세 분쇄가 보다 용이한 FeO, TiH₂, C 분말을 원료분말로 사용하고, 고에너지 밀링(High-Energy Milling)으로 분쇄 혼합한 후, 열처리에 의해 환원 및 반응 합성한 Fe-TiC 복합재료분말. 이렇게 준비된 분말들은 소결 과정에서 선수축, 치밀화속도, 미세 조직 관찰 결과 등으로부터 소결성을 조사하였다.

2. 실험방법

Fe-30 wt% TiC의 조성을 갖도록 순수한 Fe 분말(순도 98.9%, 평균입도 180 μm)과 TiC 분말(순도 99.5%, 평균입도 2 μm)을 사용하여 고에너지 밀링에 의한 단순 분쇄 혼합 분말을 제조하였다. 고에너지 밀링 장치로는 Planetary ball mill (P100)을 이용하였으며, 스테인리스스틸 용기에 Fe와 TiC 분말을 무게비 7:3으로 10 g 칭량하여, 직경 5 mm의 스테인리스스틸 볼 : 분말의 무게비를 20 : 1로 장입하여 밀링속도 500 rpm으로 1h 동안 밀링하였다. 이때

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

밀링 과정에서의 산화를 방지하기 위해 용기 내부는 Ar 기체를 1기압 이상으로 채워 밀봉하였다.

고에너지 밀링 후 반응합성 공정에 의한 분말 제조에는 FeO 분말(순도 99.9%, 평균입도 180 μm 이하)과 TiH_2 분말(순도 99%, 평균입도 45 μm 이하), C 분말(순도 99.7%, 평균입도 5 μm 이하)을 사용하였다. 밀링은 동일한 조건으로 두 단계로 시행하였다. 즉, FeO 분말과 C 분말을 칭량하여 1차 밀링을 실시하여 열처리에 의한 FeO 환원 공정 후, TiH_2 분말을 추가로 장입하여 2차 밀링을 실시하였다. 2차 밀링 후에는 열처리에 의한 TiC 반응 합성을 통해 Fe-TiC 복합재료 분말을 제조하였다. 환원 및 반응 합성공정 조건은 다음과 같다. 수평 관상로를 이용하여 Ar gas를 180 ml/min의 속도로 흘려주면서, 환원은 900°C까지, 합성은 1000°C까지 5°C/min의 승온 속도로 가열하고 1h 동안 유지한 뒤 노냉하였다.

제조된 복합재료분말의 상분석을 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 조성을 조사하였다. 분말의 입도는 레이저산란법을 이용한 입도분석기로 측정하였다.

위와 같이 제조한 두 가지 Fe-30 wt%TiC 복합재료분말에 대해 아래와 같이 방전플라즈마소결을 실시하였다. 외경 30 mm, 내경 104 mm, 높이 30 mm의 원기둥 형태의 흑연 몰드와 직경 10 mm, 높이 25 mm의 원기둥의 상하부 흑연 펀치를 이용하였다. 소결 시 0.133 Pa의 진공 분위기에서 70MPa의 압력을 유지하면서, 50°C/min의 승온 속도로 1070°C까지 승온 후 10분 간 유지하고 노냉하였다. 소결이 진행되는 동안 수축 변위를 소결 장치 내 센서를 이용하여 5초당 한 번씩 측정하여 수축 곡선을 구하였다. 또한 수축 곡선을 1차 미분하여 기울기를 구하여 치밀화 속도 곡선을 구하였다. 소결성과 소결거동을 조사하기 위하여 승온 과정의 여러 온도에서 가열을 중단하고 노냉한 소결 시편들을 제조하여 미세조직 관찰과 상분석, 상대밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 두 가지 Fe-30 wt% TiC 복합재료분말의 특성

그림 1은 제조된 두 가지 복합재료분말의 입도분석 결과를 나타낸 것이다. 평균입도는 각각 0.9, 0.5 μm 로 (FeO, TiH_2 , C) 원료분말로부터 합성된 복합재료분말의 평균입도가 (Fe, TiC) 원료분말을 고에너지 밀링으로 단순

Fig. 1. Comparison of the result from particle size analysis for Fe-30 wt% TiC composite powders fabricated by simple mixing of (Fe, TiC) powder and reaction synthesis of (FeO, TiH_2 , C) powder.

Fig. 2. Comparison of the result from EDS composition analysis for Fe-30 wt% TiC composite powders fabricated by simple mixing of (Fe, TiC) powder and reaction synthesis of (FeO, TiH_2 , C) powder.

분쇄 혼합한 분말에 비해 미세하였다. 입도 분포 또한 후자의 경우가 불균일한 것을 알 수 있으며, 특히 조대 입자의 비율이 상대적으로 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 단순 혼합 분말의 경우 금속 Fe 분말이 연성을 가지기 때문에 고에너지 밀링 과정에서 전단 변형과 압접이 일어나고, 상대적으로 경도가 높은 TiC 강화입자들이 Fe 분말 입자 기지에 매립되어 효과적인 분쇄 혼합이 일어나기 어렵기 때문이라 판단된다. 이에 반해 반응 합성으로 제조된 복합 분말은 사용된 FeO와 TiH_2 , C 원료분말이 모두 상대적으로 높은 취성을 가지기 때문에 고에너지 밀링 시 효과적으로 미세하고 균일한 입도 분포가 이루어질 수 있었음을 확인하였다.

그림 2에 제조된 두 가지 복합재료분말의 조성을 EDS로 조사한 결과를 나타내었다. 이론적인 무게 조성 Fe : Ti : C = 70 : 24 : 6 과 비교했을 때, 두 분말 모두 Fe의 비율이 높은 것으로 조사되었다. 이는 고에너지 밀링 시 스

Fig. 3. FE-SEM images of Fe-30 wt% TiC composite powders fabricated by (a) simple mixing of (Fe, TiC) powder and (b) reaction synthesis of (FeO, TiH₂, C) powder.

테인리스스틸 재료의 밀링 용기와 볼로부터 혼입된 것으로 판단된다. Fe 양의 증가로 상대적으로 Ti와 Carbon의 양은 이론값보다 낮게 조사되었다.

그림 3과 4는 각각 주사전자현미경으로 두 가지 복합재료분말의 입자 형상을 관찰한 이차전자사진과 구성 분말 성분의 분포 균일성을 확인하기 위해 조사한 Fe와 Ti 원소의 X-ray Mapping 결과를 나타낸 것이다. (FeO, TiH₂, C) 원료분말로부터 합성된 복합재료분말의 경우, Fe와 Ti의 분포가 매우 균일함을 확인할 수 있으며, 입자의 크기 또한 그림 1의 입도분석 결과에서와 같이 Submicron 크기의 입자들이 전체적으로 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 (Fe, TiC) 원료분말을 고에너지 밀링으로 단순 분쇄 혼합한 분말의 경우 상대적으로 조대한 입자를 관찰할 수 있으며, Fe와 Ti의 분포 역시 불균일한 것을 확인할 수 있다.

3.2. (Fe, TiC) 단순 분쇄 혼합 분말의 소결 거동

그림 5(a)는 (Fe, TiC) 원료분말을 고에너지 밀링으로 단순 분쇄 혼합한 분말의 소결 중 거동을 확인하기 위해 소결 과정에서의 수축변위 측정 결과를 나타낸 것이다. 380°C 부근에서 수축이 일어나기 시작하여, 720°C 부근에서 수축 속도가 감소하는 현상을 보이며, 980°C에서 초기 수축 속도보다 빠른 속도로 재수축이 일어나고, 그 이후에는 더 이상 수축이 일어나지 않고 유지되는 것을 확인할 수 있다. 그림 5(b)는 위 분말의 치밀화 속도곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선에서 최대와 최소 등과 같이 소결 거동에 변화를 나타내는 온도가 720°C, 980°C 등임을 확인하

	SEI	Fe mapping image	Ti mapping image
(a) Simple Mixture Powder			
(b) Reaction Synthesis Powder			

Fig. 4. X-ray mapping images of Fe-30 wt% TiC composite powders fabricated by (a) simple mixing of (Fe, TiC) powders and (b) reaction synthesis of (FeO, TiH₂, C) powder.

Fig. 5. Change in (a) shrinkage in Z-axis and (b) shrinkage rate during spark-plasma sintering of Fe-30 wt% TiC composite powder fabricated by simple mixing of (Fe, TiC) powder.

였고, 각 구간의 소결 시편을 제작하여 분석을 실시하였다.

그림 6(a)-(c)는 각각 720°C, 980°C, 1070°C에서의 소결체 파면 주사전자현미경 이차전자 이미지를 나타낸 것으로, 각 소결체의 상대밀도를 함께 나타내었다. 720°C에서의 시편(상대밀도 68.8%)은 그림 3의 분말 입자 형상과 비교했을 때, 분말의 형상을 그대로 유지하고 있으며 가해진 소결 압력 등의 영향으로 입자 간 간격만이 보다 가까워졌음을 확인할 수 있다. 980°C에서는 미세입자들이 보다 응집된 형태를 하고 있는 것을 확인할 수 있으나, EDS 확인 결과 Ti이 주로 검출되어 미세화 되지 못한 TiC 입자인 것으로 사료되는 일부 조대한 입자들의 파면도 관찰할 수 있다. 이때의 상대밀도는 85.7%로 치밀화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 1070°C에서 소결한 시편의 경우, 기공도도 감소하고 상대적으로 치밀화가 좀더 진행됨을 알 수 있으나, 상대밀도가 91.6%로 완전 치밀화에는 이르지 못하였음을 확인하였다. 이 시편들에 대한 XRD 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 소결 전에는 Fe와 TiC 상만이 확인되었으나, 소결 과정에서 Fe_2Ti 상으로 추정되는 피크가 관찰되었으며, 1070°C에서의 소결 후에도 소멸되지 않고 존재함을 확인하였다. 이러한 Fe_2Ti 상의 형성은 예상되지 않은 결과로서, 밀링과정에서 스테인리스스틸

Fig. 6. FE-SEM images of Fe-30 wt% TiC composite powder compacts fabricated by simple mixing of (Fe, TiC) powder and spark-plasma sintering at (a) 720°C (68.8% RD), (b) 980°C (85.7% RD) and (c) 1070°C (91.6% RD).

Fig. 7. XRD patterns of (a) Fe-30 wt% TiC composite powder compacts fabricated by simple mixing of (Fe, TiC) powder and spark-plasma sintered at (b) 720°C, (c) 980°C and (d) 1070°C.

Fig. 8. Change of vacuum with temperature during spark-plasma sintering of SPS process for Fe-30 wt% TiC composite powder fabricated by simple mixing of (Fe, TiC) powder.

볼로부터 혼입된 불순물 등과의 연관성 등을 추가로 조사해야 할 것으로 사료된다.

위의 결과로부터 720°C까지(상대밀도 68.8%)는 치밀화의 초기 단계라 유추해 볼 수 있다. 즉 최초 수축이 시작되는 380°C까지는 분말에 70 MPa의 소결 압력이 가해지고 있음에도 수축은 일어나지 않다가, 온도가 증가함에 따라 Fe 기지분말의 연화와 함께 입자들의 재배열에 따른 수축이 진행될 수 있었을 것으로 사료된다. 이 과정에서 방전플라즈마소결 과정의 특징 중 하나인 분말 표면의 청정 효과에 의해 분말 입자 표면층에 존재하던 흡착기체 또는 산화막 등도 제거되었을 것으로 예상된다. 그림 8은 방전플라즈마소결 중의 진공도 변화를 나타낸 것으로 상온부터 380°C까지 진공도가 높지 않음을 알 수 있으며, 500°C 이상에서 안정화 된 것을 확인할 수 있다. 980°C

Fig. 9. Change in (a) shrinkage in Z-axis and (b) shrinkage rate during spark-plasma sintering of Fe-30 wt% TiC composite powder fabricated by reaction synthesis of (FeO, TiH₂, C) powder.

(상대밀도 85.7%)와 1070°C(상대밀도 91.6%)로 소결온도가 증가함에도 소결밀도가 크게 증가하지 않는 것은 불균일하게 분포하고 있는 조대한 TiC 입자와 Fe₂Ti 중간상과 관계가 있을 것으로 사료되어 이에 대한 추가 조사가 필요하다.

3.3. (FeO, TiH₂, C) 반응합성 복합재료분말의 소결 거동

그림 9(a)-(b)는 각각 (FeO, TiH₂, C) 원료분말로부터 반응합성된 Fe-TiC 복합 분말의 소결 과정에서의 수축변위와 치밀화 속도를 나타낸 것이다. 380°C에서 수축이 일어나기 시작하면서 580°C에서 1차 최대를 보인 후 감소하다가, 900°C부터는 다시 빠른 속도로 수축이 일어나며, 1000°C에서 2차 최대에 도달 후 감소함을 알 수 있다.

그림 10(a)-(d)는 각각 680°C, 800°C, 900°C, 1070°C에서의 소결체 파면 주사전자현미경 이차전자 이미지를 나타낸 것으로, 각 소결체의 상대밀도를 함께 나타내었다. 680°C까지 승온한 시편(상대밀도 60.2%)은 치밀화가 거의 진행되지 않은 것으로 판단되며, 앞서 (Fe, TiC) 단순 혼합 분말에 비해 낮은 상대밀도를 보이는 것은 분말입도가 미세하고 입도분포가 균일하여 상대적으로 성형성이 좋지 않았기 때문이라 사료된다. 800°C까지 승온한 시편(68.6%)

Fig. 10. FE-SEM images of Fe-30 wt% TiC composite powder compacts fabricated by reaction synthesis of (FeO, TiH₂, C) powder and spark-plasma sintering at (a) 680°C (60.2% RD), (b) 800°C (68.6% RD), (c) 900°C (77.7% RD), and (d) 1070°C (97.1% RD).

은 720°C까지 승온한 (Fe, TiC) 단순 혼합 분말과 거의 비슷한 상대밀도값과 미세조직을 보이고 있음을 확인하였다. (FeO, TiH₂, C) 원료분말로부터 반응합성된 Fe-TiC 복합재료분말이 분말 입도가 미세하고, 더 높은 온도까지 승온했음에도 더 높은 소결밀도를 나타내지 못한 것은 치밀화가 주로 소결 압력에 의한 재배열에 의해 이루어지는 단계에 머물러 있기 때문일 것으로 판단된다. 900°C까지 승온한 시편(상대밀도 77.7%)의 경우에는 분말 입자들간의 접촉과 결합에 의한 치밀화가 진행되고 있음을 확인할 수 있으며, 980°C로 승온한 (Fe, TiC) 단순 혼합 분말 소결체에서 관찰했던 조대 TiC 등 불균일 미세조직은 관찰되지 않았다. 최종 소결온도인 1070°C 소결 시편(상대밀도 97.1%)은 분말 간의 결합이 완전하게 이루어졌음을 파면 형상으로부터 확인할 수 있다. 이는 (FeO, TiH₂, C) 원료분말로부터 반응합성된 Fe-TiC 복합재료분말에 TiC 강화입자가 전체적으로 균일하고 미세하게 분산되어 있어 소결성에 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다. 그림 11은 위 시편들에 대한 XRD 상분석 결과를 나타낸 것으로, (Fe, TiC) 단순 혼합 분말과 비교했을 때, 680~900°C 사이에서

Fig. 11. XRD patterns of (a) Fe-30 wt% TiC composite powder compacts fabricated by reaction synthesis of (FeO, TiH₂, C) powder and spark-plasma sintered at (b) 680°C, (c) 800°C, (d) 900°C, and (e) 1070°C.

중간상인 Fe₂Ti가 출현했다가 소멸하며, 이는 그림 9(a)에서 치밀화가 지연되는 온도 구간과 일치하여 Fe₂Ti 중간

상이 소결성에 영향을 미칠 수 있음을 재확인시켜주고 있어 이에 대한 추가 조사가 필요할 것으로 판단된다. 900°C 소결체와 최종 소결체에는 Fe와 TiC 상만이 존재하였으며, 소결 전 보다 소결 후에 두 상의 피크 강도가 크게 증가하였다.

이상의 결과로부터, 680°C(상대밀도 60.2%)에서는 초기 치밀화 단계로 (Fe, TiC) 단순 혼합 분말과 유사하게 380°C까지 수축률의 변화는 없으며, 승온 과정의 진공도 변화도 유사하였으나 진공도가 최대 100 Pa로 77 Pa인 (Fe, TiC)의 경우에 비해 상대적으로 낮게 측정되었는데 이는 분말입도가 더 미세하여 표면 기체 흡착 또는 산화막 효과가 더 컸기 때문으로 판단된다. 680~900°C 사이에서는 연화된 Fe 분말의 소결 압력에 의한 재배열로 치밀화가 시작되면서 중간상 Fe₂Ti 출현과 함께 치밀화 속도가 감소하는 것으로 사료된다. 900~1070°C에서는 (Fe, TiC) 단순 혼합 분말과는 달리 최종 소결온도 1070°C에 도달 후에도 유지 시간동안 수축이 좀 더 지속되어 97.1%의 소결밀도를 얻어 소결온도 또는 소결시간을 증가할 경우 치밀화를 촉진시킬 것으로 예상되었다. 그러나 소결온도를 1100°C로 증가시킬 경우, 데이터로 제시하지는 않았으나, 소결체가 용융되는 결과를 얻었는데, 이는 1100°C 근방에서 Fe, Ti, C 3성분계 공정이 형성되어 액상이 출현했기 때문으로 사료된다[7-9]. 따라서 공정점 직하의 온도인 1070°C가 고밀도화를 이룰 수 있는 최대 온도인 것으로 사료된다. 상 분석 결과 역시 최종 소결체의 Fe와 TiC 상의 피크 폭이 좁고 높은 강도를 나타내어, 결정화와 입자성장이 이루어졌을 가능성을 나타내었다.

4. 결 론

고에너지 밀링에 의해 Fe-30 wt% TiC 조성을 갖는 (Fe, TiC) 단순 분쇄 혼합과 (FeO, TiH₂, C) 반응합성에 의한 복합재료분말을 각각 제조하여 방전플라즈마소결 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) (Fe, TiC) 단순 분쇄 혼합 공정에 비해 (FeO, TiH₂, C) 반응합성 공정으로 보다 미세한 입자 크기의 TiC 강화 입자가 균일하게 분산된 Fe-TiC 복합재료분말을 얻을 수 있었다.

(2) Fe-TiC 방전플라즈마소결 시 소결초기에는 소결압력에 의한 입자 재배열에 의한 치밀화가 주로 일어나고, 승온 과정에서 형성되는 중간상 Fe₂Ti가 치밀화를 저해하는 것으로 예상된다.

(3) 1070°C에서 10분간 70MPa의 소결압력으로 소결한 경우, TiC 강화입자의 크기가 미세하고 균일하게 분포되어 있는 (FeO, TiH₂, C) 반응합성 분말이 상대밀도 97.1%의 높은 소결밀도를 보인 반면, (Fe, TiC) 단순 분쇄 혼합 분말은 91.6%의 소결밀도를 나타내어 TiC 강화입자의 크기와 분포가 소결성에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2012년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2012R1A1A2044930).

참고문헌

- [1] H. S. Kalish: Met. Prog., **124** (1983) 21.
- [2] J. C. Lasalvia and M. A. Meyers: Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis, **4** (1995) 43.
- [3] R. Kitakawa: Mach. Tool, **33** (1989) 27.
- [4] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lenganer and K. Dreyer: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **13** (1995) 343.
- [5] E. K. Storms: The Refractory Carbides, Academic Press, New York, (1967) 11.
- [6] K. B. Ahn, B. H. Lee, Y. H. Lee, H. X. Khoa and J. S. Kim: J. Kor. Powd. Met., **20** (2013) 53 (Korean).
- [7] S. Jonsson: Metall. Mater. Trans. B, **29B** (1998) 371.
- [8] K. Balasubramanian, A. Kroupa and J. S. Kirkaldy: Metall. Trans. A, **23A** (1992) 729.
- [9] I. S. Ahn, T. K. Seong, S. I. Bae, H. J. Cho and D. K. Park: Met. Mater. Int., **12** (2006) 249.