(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월20일
(11) 등록번호 10-1364608
(24) 등록일자 2014년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 3/12 (2006.01) *B22F 9/02* (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0129939
(22) 출원일자 2013년10월30일
심사청구일자 2013년10월30일
(56) 선행기술조사문헌
Keizo Ozaki et al. Fabrication of TiC-20 mass%Ni Cermet Using MA-PCS ProcessKobayashi, Materials transactions, v.47 no.10, 2006년, pp.2561-2565.*
오정민 외, 티타늄 합금 스크랩의 재활용 및 응용기술 현황, 청정기술 제19권 제2호 75-83쪽(2013.06.)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
권한중
대전 서구 둔산로 15, 108동 1005호 (둔산동, 향촌아파트)
정선아
대전 서구 청사로 70, 102동 801호 (월평동, 누리아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

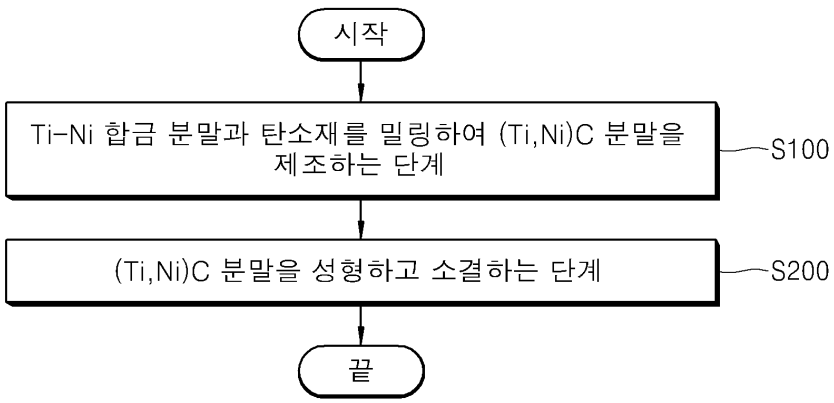
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 이성준

(54) 발명의 명칭 **저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 Ti-Ni 합금 분말과 탄소재를 밀링하여 (Ti,Ni)C 분말을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 (Ti,Ni)C 분말을 성형하고 열처리하는 단계를 포함하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

서창열

대전 유성구 배울2로 42, 503동 1402호 (관평동, 신동아파밀리에)

김지웅

인천 부평구 경원대로 1269, 108동 1201호 (산곡동, 현대1차아파트)

노기민

대전 서구 만년로 45, 109동 806호 (만년동, 초원아파트)

조성욱

대전 유성구 엑스포로 501, 104동 1006호 (전민동, 청구나래아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2012-019
부처명	산업통상자원부
연구사업명	주요사업-기관고유임무형
연구과제명	티타늄계 합금 스크랩의 불순물 제어 및 활용 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2012.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

Ti-Ni 합금 분말과 탄소재를 200 - 300 rpm에서 20시간 동안 밀링하여 Ni이 TiC 내 고용된 형태인 (Ti,Ni)C 분말을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 성형하고 1300 - 1400 ℃에서 5 - 30분 동안 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 밀링은 밀링 볼 대 Ti-Ni 분말 및 탄소재의 중량비가 20 - 40:1에서 수행되는 것을 특징으로 하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ti-Ni 합금 분말은 e-빔 용해법(e-beam melting), 진공 아크 용해법(vacuum arc melting), 진공유도 용해법(vacuum induction melting), 유도 스컬 용해법(induction skull melting) 및 플라즈마 용해법(plasma melting)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종으로 제조된 잉곳을 수소 탈수소화 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ti-Ni 합금의 Ti는 Ti-Ni 합금의 60 - 80 중량%이고, Ni는 20 - 40 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소재는 흑연인 것을 특징으로 하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소재는 Ti-Ni 합금의 Ti 몰비와 동일한 몰비로 포함되는 것을 특징으로 하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 밀링은 1atm의 아르곤 분위기하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

Ti-Ni 합금 분말과 흑연을 200 - 300 rpm에서 20시간 동안 밀링하여 Ni이 TiC 내 고용된 형태로 제조되고,

상기 밀링은 밀링 볼 대 Ti-Ni 분말 및 탄소재의 중량비가 20 - 40:1에서 수행되는 것을 특징으로 하는 (Ti,Ni)C 분말의 제조방법.

청구항 11

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 서멧(cermet)이란 세라믹과 금속의 합성어로서 일반적으로 공구계에서는 텅스텐카바이트-코발트(WC-CO)계 초경재료와 구분하여 티타늄카바이드(TiC) 또는 티타늄카보나이트라이드(Ti(CN))의 세라믹 경질상과 니켈, 몰리브덴, 코발트 등의 금속상이 결합된 복합체를 의미한다. 이러한 서멧은 1920년대 독일에서 티타늄 카바이드-니켈-몰리브덴계가 최초로 상용화되었는데 이 서멧은 경도가 높고 내산화성, 내응착성 등이 뛰어났지만 취성이 매우 취약하여 거친 연삭(Roughing), 단속절삭(Interrupted Cutting)에는 그 사용이 제한되어왔다. 이후 제2 또는 제3의 탄화물을 첨가하고 결합금속으로 니켈, 몰리브덴 외에 코발트 등을 첨가하여 그 성능을 향상시킨 TiC-(Ta,W)C-몰리브덴-니켈-코발트 서멧이 개발되었다. 또한, 1970년대에는 인성 및 고온 성능이 크게 향상된 TiC-TiN 또는 Ti(CN)을 바탕으로 하는 서멧이 개발, 판매되고 있다. 이러한 종래의 TiC/Ti(CN)-Ni계 서멧의 제조방법은 이미 제조된 경질 세라믹 분말과 금속분말을 혼합 성형하여 소결하는 공정으로 이루어지며, TiC/Ti(CN) 입자의 형상 및 금속 성분에 따라 서멧의 경도 및 인성은 달라질 수 있다.

[0003] 한편, 서멧은 종래 WC-Co계 초경재료의 대체재로 개발되었는데 WC-Co에 비해 경도가 높고 비중이 낮으며 상대적으로 저가 원소로 구성되어 있어 특성 및 가격적인 면에서 유리하다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 서멧은 TiC와 Ni의 낮은 적심성(wettability)으로 인하여 소결성이 낮아 1500 ℃ 이상의 소결 온도가 필요하며 적심성 향상을 위하여 Mo_2C 등의 제 2 탄화물이 첨가되기도 하지만 이때에도 소결 공정은 1450 ℃ 이상의 고온에서 진행되어야 한다. 이러한 공정 상의 단점으로 인하여 서멧은 WC-Co계 초경재료를 완전히 대체하지 못하고 있으며 공구 시장에서 WC-Co계 초경재료에 비해 열세인 실정이다.

[0004] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 10-1101243호(2012.01.04. 공고)에 개시되어 있는 고속 기계적 밀링장치를 이용한 나노 세라믹 분산강화 합금/금속 분말의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 나노 세라믹 분산강화 합금/금속 분말이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명은 1500 ℃ 이상의 온도에서 소결을 통해 제조되는 있는 TiC-Ni 서멧의 소결성을 향상시켜 저온 소결 공정이 적용된 TiC-Ni 서멧의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 Ti-Ni 합금 분말과 탄소재를 밀링하여 (Ti,Ni)C 분말을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 성형하고 열처리하는 단계를 포함하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법을 제공한다.

[0008] 이때, 상기 Ti-Ni 합금 분말은 e-빔 용해법(e-beam melting), 진공 아크 용해법(vacuum arc melting), 진공유도 용해법(vacuum induction melting), 유도 스컬 용해법(induction skull melting) 및 플라즈마 용해법(plasma melting)으로 제조된 잉곳을 수소 탈수화 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 Ti-Ni 합금 분말의 Ti는 Ti-Ni 합금의 60 - 80 중량%이고, Ni는 20 - 40 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 탄소재는 흑연이고, 상기 탄소재는 Ti-Ni 합금의 Ti 몰비와 동일한 몰비로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 밀링은 밀링 볼 대 Ti-Ni 분말 및 탄소재의 중량비가 20 - 40:1에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 밀링은 200 - 300 rpm에서 20 시간 동안 수행되고, 1atm의 아르곤 분위기하에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 소결은 1300 - 1400 ℃에서 5 - 30분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 Ti-Ni 합금 분말과 흑연을 200 - 300 rpm에서 20시간 동안 밀링하여 Ni이 TiC 내 고용된 형태로 제조되는 것을 특징으로 하는 (Ti,Ni)C 분말의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 70 - 90 중량%의 TiC 및 10 - 30 중량%의 Ni를 포함하고, TiC 입자 사이에 Ni가 결합된 TiC-Ni 서멧을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 고에너지 밀링 공정으로 TiC와 Ni가 혼합된 혼합체가 아닌 Ni이 TiC 내 고용된 형태인 (Ti,Ni)C 분말을 형성시킬 수 있고, 소결시 TiC와 Ni로 분리되는 성질을 이용하여 TiC-Ni 서멧을 제조할 수 있다.

[0017] 또한, 소결 중 (Ti,Ni)C가 TiC와 Ni로 분리되어 Ni의 분포가 서멧 내 균일하게 되고, Ni이 TiC 입자 사이의 기공으로 침입하는 것이 용이하게 되어 소결성이 향상되며, 고에너지 밀링 공정으로 제조된 분말의 입도는 수백 나노미터 수준으로 미세하여 소결 온도를 낮출 수 있으며, 소결 시간 또한 짧게 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2의 (a) 내지 (d)는 X-ray 회절 분석법(XRD)으로 찍은 원료 Ti-Ni 합금과 이를 흑연과 함께 고에너지 밀링 후의 패턴 사진으로, 도 2의 (a)는 Ti-Ni 원료 합금에 대한 XRD 패턴 사진이고, 도 2의 (b)는 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 5시간 고에너지 밀링한 후의 분말 XRD 패턴 사진이며, 도 2의 (c)와 (d)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 10, 20시간 고에너지 밀링한 후의 분말 XRD 패턴 사진이다.

도 3의 (a) 내지 (d)는 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말에 대해 열처리한 후 찍은 XRD 패턴 사진으로, 도 3의 (a)는 열처리 전 XRD 패턴 사진이고, 도 3의 (b)는 900 ℃에서 열처리된 분

말 XRD 패턴 사진이며, 도 3의 (c)와 (d)는 각각 1100 ℃, 1200 ℃에서 열처리된 분말의 XRD 패턴 사진이다.

도 4는 시차주사 열량측정법(DSC)을 통해 온도에 따른 발생열을 측정한 것으로, 도 4의 (a)는 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말에 대해 온도에 따른 발생열을 측정한 것이고 도 4의 (b)는 상용 Ti(CN)과 Ni을 단순 혼합한 분말에 대해 온도에 따른 발생열을 측정한 것이다.

도 5는 투과전자현미경(TEM)을 통해 분말 형상 및 원소 분포를 확인한 것으로, 도 5의 (a)와 (b)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말과 이를 1200 ℃ 에서 열처리한 분말의 분말 형상이고 도 5의 (c)와 (d)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말과 이를 1200 ℃에서 열처리한 분말의 Ti, Ni의 원소 분포이다.

도 6은 팽창계(dilatometer)를 통해 분말 성형체의 온도에 따른 수축율을 측정한 것이다.

도 7은 주사전자현미경(SEM)을 통해 분말 형상을 확인한 것으로, 도 7의 (a)와 (b)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말과 상용 Ti(CN) 분말의 형상이다.

도 8은 주사전자현미경(SEM)을 통해 소결체의 미세조직을 관찰한 것으로, 도 8의 (a)와 (b)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말과 상용 Ti(CN) 분말과 상용 Ni의 혼합체에 대해 1280 ℃에서 5분 소결한 후의 미세조직이며 도 8의 (c)와 (d)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말과 상용 Ti(CN) 분말과 상용 Ni의 혼합체에 대해 1330 ℃에서 5분 소결한 후의 미세조직이다.

도 9는 투과전자현미경(TEM)을 통해 소결체의 미세조직을 관찰하고 성분 분석을 한 것으로, 도 9의 (a)와 (b)는 각각 Ti-Ni 원료 합금에 흑연을 혼합하여 20시간 동안 고에너지 밀링한 분말과 상용 Ti(CN) 분말과 상용 Ni의 혼합체에 대해 1330 ℃에서 5분 소결한 후의 미세조직과 Ni 내 탄소 함유량이다.

도 10은 아르키메데스 법을 통해 측정된 상대밀도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0021] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0022] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0023] 본 발명은 Ti-Ni 합금 분말과 탄소재를 밀링하여 (Ti,Ni)C 분말을 제조하는 단계; 및

[0024] 상기 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 성형하고 소결하는 단계를 포함하는 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법을 제공한다.

[0025] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법은 고에너지 밀링 공정으로 TiC와 Ni가 단순 혼합된 분말이 아닌 Ni이 TiC 내 고용된 형태인 (Ti,Ni)C 분말을 형성할 수 있다. 또한, 소결 공정시 (Ti,Ni)C가 TiC와 Ni로 분리되어 TiC-Ni 서멧을 제조할 수 있으며, Ni이 TiC 입자 사이의 기공으로 침입하는 것이 용이하여 균일한 Ni 분포를 가지고, 종래 단순 혼합을 통한 서멧 제조방법에 비해 소결성이 향상된다. 나아가, 고에너지 밀링 공정을 통해 제조된 (Ti,Ni)C 분말의 경우 분말 입도가 수백 나노미터 수준으로 작아 소결 온도를 1500 ℃ 미만으로 낮출 수 있으며, 소결 시간 또한 5 - 30 분으로 짧을 수 있다.

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 이하, 도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법은 Ti-Ni 합금 분말과 탄소재를 밀링하여 (Ti,Ni)C 분말을 제조하는 단계(S100)를 포함한다.

[0028] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 Ti-Ni 합금 분말은 e-빔 용해법(e-beam melting), 진공 아크 용해법(vacuum arc melting), 진공유도 용해법(vacuum induction melting), 유도 스컬 용해법(induction skull melting) 및 플라즈마 용해법(plasma melting) 등의 방법으로 제조된 잉곳을 수소 탈수소화 반응시켜 제조될 수 있으나, Ti-Ni 합금 분말을 제조할 수 있는 방법이면 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 상기 Ti-Ni 합금의 Ti는 Ti-Ni 합금의 60 - 80 중량%이고, Ni는 20 - 40 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 Ti가 60 중량% 미만, Ni이 40 중량% 이상으로 포함되는 경우에는 소결 후 제조되는 TiC-Ni 서멧의 경도가 공구재료로서 사용하기 어려울 정도로 낮아지는 문제가 있고, Ti가 80 중량%를 초과, Ni이 20 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 인성이 낮아 공구재료로서 활용시 쉽게 깨져 수명이 짧아지는 문제가 있다.

[0029] 또한, 상기 탄소재는 흑연 등을 사용할 수 있고, 상기 탄소재는 Ti-Ni 합금의 Ti 몰비와 동일한 몰비로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 탄소재가 Ti-Ni 합금의 Ti 몰비와 상이할 경우 탄소 또는 금속 성분이 남아 순수한 (Ti,Ni)C 분말을 제조할 수 없는 문제가 있다.

[0030] 이때, 상기 밀링은 밀링 볼 대 Ti-Ni 분말 및 탄소재의 중량비가 20 - 40:1에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 볼 중량이 20 중량비 미만인 경우에는 순수한 (Ti,Ni)C 분말이 제조되지 않는 문제가 있고, 40 중량비를 초과하는 경우에는 볼 성분이 분말에 혼입되는 문제가 있다.

[0031] 상기 밀링은 200 - 300 rpm에서 20시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 밀링이 200 rpm 미만으로 수행되는 경우에는 순수한 (Ti,Ni)C 분말이 제조되지 않는 문제가 있고, 300 rpm을 초과하여 수행되는 경우에는 볼 성분이 분말에 혼입되는 문제가 있으며, 밀링 시간 또한 20시간 미만인 경우에는 순수한 (Ti,Ni)C 분말이 제조되는 문제가 있고, 20시간을 초과하는 경우에는 볼 성분이 분말에 혼입되는 문제가 있다.

[0032] 또한, 상기 밀링은 1atm의 아르곤 분위기하에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 압력이 1atm 미만인 경우에는 밀링 중 산소에 의해 분말이 산화되는 문제가 있고, 1atm을 초과하는 경우에는 밀링시 용기 내의 압력이 증가하여 폭발 위험성이 높아지는 문제가 있다.

[0033] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법은 상기 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 성형하고 소결하는 단계(S200)를 포함한다.

[0034] 고에너지 밀링 공정으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 압축(compaction)하여 성형하며, 1300 - 1400 ℃에서 소결하는 것이 바람직하고, 1300 - 1350 ℃인 것이 더욱 바람직하다. 상기 소결 온도가 1300 ℃ 미만인 경우에는 (Ti,Ni)C 분말에서 Ni이 용해되지 않아 TiC-Ni 서멧이 치밀화되지 않는 문제가 있고, 1400 ℃를 초과하여 수행되는 경우에는 Ni가 융해되어 TiC-Ni 서멧이 형성되지만 1400 ℃에서 1 ℃ 상승으로 인한 공정 비용이 크게 증가하고 고에너지 밀링 공정으로 인한 Ni의 녹는점 저하 효과가 없는 문제가 있다.

[0035] 또한, 본 발명은 Ti-Ni 합금 분말과 흑연을 200 - 300 rpm에서 20시간 동안 밀링하여 Ni이 TiC 내 고용된 형태로 제조되는 것을 특징으로 하는 (Ti,Ni)C 분말의 제조방법을 제공한다.

[0036] 전술한 바와 같이, 200 - 300 rpm에서 20시간 동안의 고에너지 밀링 공정으로 Ni이 TiC 내 고용된 형태로 제조가 가능하며, 이를 통해 TiC-Ni 서멧 제조시 소결 온도를 종래보다 크게 낮출 수 있다. 이와 같이 저온 소결 공정이 가능한 것은 고에너지 밀링 공정으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말의 입도는 수백 나노미터 수준으로 작아 고상 소결에 대한 구동력이 크기 때문이다.

[0037] 또한, 본 발명은 70 - 90 중량%의 TiC 및 10 - 30 중량%의 Ni를 포함하고, TiC 입자 사이에 Ni가 결합된 TiC-Ni 서멧을 제공한다.

[0038] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용하여 제조되는 TiC-Ni 서멧에서 Ni은 고에너지 밀링 공정으로 입자 크기가 작아지고, 900 ℃ 이상의 온도에서 (Ti,Ni)C로부터 Ni이 분리되어 TiC 입자 사이에 Ni이 균일하게 분포될 수 있다.

[0039] 실시예 1: TiC-Ni 서멧 제조 1

[0040] 티타늄과 니켈을 진공 아크 용해법을 이용하여 Ti-Ni 합금 잉곳을 제조한 후 수소 탈수화 반응시켜 70 중량%의 Ti와 30 중량%의 Ti-Ni 합금 분말을 제조한 후 제조된 Ti-Ni 합금 분말과 흑연 분말을 밀링 장치에 장입하고, 1 atm의 Ar 분위기에서 250 rpm으로 20시간 동안 밀링하여 Ni이 TiC 내 고용된 형태의 (Ti,Ni)C 분말을 제조하였다. 이때, 흑연은 Ti-Ni 합금 분말의 Ti와 동일한 몰수로 포함시켰고, 밀링에 사용되는 볼 전체 중량은 800 g이었으며, Ti-Ni 합금 분말 및 흑연의 총 중량은 20 g이었다. 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 성형틀에 넣고 압축한 후 진공 분위기 하, 1330 ℃에서 5분 동안 소결하여 TiC-Ni 서멧을 제조하였다.

[0041] 실시예 2: TiC-Ni 서멧 제조 2

[0042] 소결을 1330 ℃에서 30분 동안 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 TiC-Ni 서멧을 제조하였다.

[0043] 비교예 1: Ti(CN)-Ni 서멧 제조 1

[0044] TiC 분말과 Ni 분말을 유발에서 혼합한 후 혼합된 분말을 성형틀에 넣고 압축하고 1280 ℃에서 5분 동안 소결시켜 Ti(CN)-Ni 서멧을 제조하였다.

[0045] 비교예 2: Ti(CN)-Ni 서멧 제조 2

[0046] 소결을 1330 ℃에서 5분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 Ti(CN)-Ni 서멧을 제조하였다.

[0047] 비교예 3: Ti(CN)-Ni 서멧 제조 3

[0048] 소결을 1330 ℃에서 30분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 Ti(CN)-Ni 서멧을 제조하였다.

[0049] 실험예 1: 고에너지 밀링 시간에 따른 상 변화 분석

[0050] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 고에너지 밀링 시간에 따른 상 변화를 XRD로 분석하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0051] 도 2의 (a)는 Ti-Ni 합금 분말, (b)는 5시간 밀링 후, (c)는 10시간 밀링 후, (d)는 20시간 밀링 후 Ti-Ni 합금 분말과 흑연 혼합체의 XRD 결과를 나타낸다. 도 2에 나타난 바와 같이, 5시간 밀링으로 형성되는 TiC 상과 비교시 메인 피크(main peak)의 위치가 고각으로 이동하는 것으로 20시간 밀링 후 (Ti,Ni)C가 형성됨을 확인할 수 있다. 이렇게 판단할 수 있는 이유는 Ni의 원자 반경이 Ti의 원자 반경보다 작고, 이에 따라 TiC 내에 Ni이 고용되어 형성되는 (Ti,Ni)C의 격자 상수는 TiC보다 작을 것이기 때문이다.

[0052] 실험예 2: 열처리 온도에 따른 상 변화 분석

[0053] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 상 변화를 XRD로 분석하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0054] 도 3의 (a)는 Ti-Ni 합금 분말과 흑연을 20시간 동안 밀링한 분말, (b)는 고에너지 밀링 공정이 수행된 분말을 900 ℃에서 열처리한 분말, (c)는 고에너지 밀링 공정이 수행된 분말을 1100 ℃에서 열처리한 분말, (d)는 고에너지 밀링 공정이 수행된 분말을 1200 ℃에서 열처리한 분말을 나타낸다. 도 3에 나타난 바와 같이, 900 ℃에서 (Ti,Ni)C 상으로부터 Ni 상이 분리가 되기 시작하고, 1200 ℃에서는 (Ti,Ni)C 상이 완전히 TiC와 Ni 상으로 분

리된 것을 확인하였다.

[0055] 실험예 3: 열처리시 반응 분석

[0056] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 고에너지 밀링 공정으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말과 단순혼합에 의해 제조된 Ti(CN)-Ni 혼합분말의 열처리 온도에 따른 반응을 DSC로 분석하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0057] 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이, 밀링시 혼입된 산소와 탄소와의 반응으로 고에너지 밀링 공정으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말의 열류량(heat flow)은 온도에 따라 감소하는 형태를 보이며, 900 ℃에서 1100 ℃에서의 발열반응은 도 3의 XRD 결과에서도 알 수 있듯이 (Ti,Ni)C 상의 분리로 인한 것이고, 1325 ℃에서의 흡열반응은 상 분리로 형성된 Ni이 용해(melting)되었기 때문인 것으로 판단된다. 반면, Ti(CN)-Ni 혼합분말의 결과에서는 Ni의 녹는점이 (Ti,Ni)C 분말에 비해 상대적으로 높은 온도인 1360 ℃이다.

[0058] 실험예 4: 열처리시 상 변화 분석

[0059] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 고에너지 밀링 공정으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말을 1200 ℃에서 열처리하여 TEM/EDS로 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0060] 도 5의 (a)와 (c)는 각각 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 고에너지 밀링 후 (Ti,Ni)C 분말의 TEM 사진 및 EDS 맵핑 결과이고, (b)와 (d)는 각각 1200 ℃에서 열처리된 (Ti,Ni)C 분말의 TEM 사진 및 EDS 맵핑 결과이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 분말의 입도는 수백 나노미터 수준이며, 열처리 전 분말은 Ni 분포가 분말 전 영역에서 균일하지만 열처리 후 Ni의 분포는 일정한 영역에 국한된다. 이는 Ti-Ni 합금 분말과 흑연을 고에너지 밀링하면 TiC 내 고형된 형태인 (Ti,Ni)C가 형성되고, 이에 대해 900 ℃ 이상의 온도에서 열처리를 진행하게 되면 Ni이 분리되어 Ni은 특정 영역에서만 존재하기 때문이다.

[0061] 실험예 5: 소결 온도에 따른 (Ti,Ni)C 분말 성형체의 수축율 분석

[0062] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 소결 온도에 따른 (Ti,Ni)C 분말 성형체의 수축율을 팽창계(Dilatometer)로 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0063] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 고에너지 밀링으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말과 상기 비교예 1에서 제조된 Ti(CN)-Ni 분말(Ti(CN): 1 ㎛, Ni: 4 ㎛)의 소결 온도에 따른 소결 거동을 확인한 결과, 도 7의 분말 형상에서 확인할 수 있듯이 (Ti,Ni)C 분말의 경우 입자 크기가 수백 나노미터로 작고, 비교예 1의 Ti(CN)-Ni 분말에 비해 수축율이 크고, 소결이 1300 ℃에서 완결되는 것을 알 수 있다. 결과적으로 고에너지 밀링 공정으로 (Ti,Ni)C 분말을 합성함으로써 TiC-Ni 서멧의 소결 온도를 1300 ℃로 낮출 수 있는 것으로 판단된다.

[0064] 실험예 6: (Ti,Ni)C 및 Ti(CN)-Ni 성형체의 소결 후 미세조직 분석

[0065] 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에서 고에너지 밀링 공정으로 제조된 (Ti,Ni)C 분말 및 단순 혼합 과정을 통해 제조된 Ti(CN)-Ni 혼합 분말에 대해 1280 ℃와 1330 ℃에서 5 분 동안 소결한 후 미세조직을 SEM으로 분석하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0066] 도 8의 (a)에 나타난 바와 같이, 소결 전 입도가 수백 나노미터 수준이었던 (Ti,Ni)C 분말을 소결 중 합체가 일어나서 수에서 수십 마이크로미터 수준으로 입성장이 발생하였고, Ni의 상분리로 인해 Ni이 TiC 입자 사이에 침투해 있는 것을 알 수 있다. 반면, 도 8의 (b)에 나타난 바와 같이, Ti(CN)-Ni의 경우 1280 ℃에서 소결이 진행되었음에도 원래 분말 크기와 다르지 않아 입성장이 발생하지 않았음을 알 수 있다. 도 8의 (c)와 (d)에서는 1330 ℃에서의 소결 시 Ni이 용해되었음을 알 수 있고, (Ti,Ni)C 분말의 경우 1330 ℃에서 5 분 동안의 짧은 소결 시간에도 완전 치밀화가 되어 단순혼합을 통해 제조된 Ti(CN)-Ni 혼합 분말에 비해 소결성이 좋은 것을 확인할 수 있다.

[0067] 실험예 7: 소결 후 Ni 내 탄소 함유량 분석

[0068] 본 발명에 따라 제조된 (Ti,Ni)C 분말과 Ti(CN)-Ni 혼합 분말에 대해 1330 ℃에서 30분 동안 소결 후 제조된 서멧을 TEM을 통해 Ni 내 탄소 함유량을 분석하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0069] 도 9의 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이, 용해된 Ni에 함유되어 있는 탄소량은 (Ti,Ni)C와 Ti(CN)-Ni 각각 4.77 중량%, 3.71 중량%로 Ni-C 시스템에서의 공융(eutectic) 조성 (2.42 중량%)보다 크다. 이에 따라 도 4의 DSC 분석 결과에서 알 수 있듯이 Ni은 1330 ℃에서 용해가 되고 (Ti,Ni)C로부터 분리된 Ni의 녹는점이 Ti(CN)-Ni에 포함된 Ni의 녹는점보다 낮은 것이다. 따라서, 고에너지 밀링 공정을 통해 제조된 (Ti,Ni)C 분말은 소결시 Ti(CN)-Ni 혼합 분말에 비해 상대적으로 저온 소결이 가능한 것을 알 수 있다.

[0070] 실험예 8: 소결 후 상대밀도 계산

[0071] 본 발명에 따라 제조된 (Ti,Ni)C 분말과 비교를 위해 준비된 Ti(CN)-Ni 혼합 분말에 대해 1280 ℃에서 5분, 1330 ℃에서 5, 30분 동안 소결 후 제조된 서멧에 대해 상대밀도를 계산할 결과를 도 10에 나타내었다.

[0072] 모든 소결 조건에서 본 발명에 따라 제조된 (Ti,Ni)C의 밀도가 단순 혼합된 Ti(CN)-Ni의 밀도에 비해 컸으며, (Ti,Ni)C 분말을 사용하면 1330 ℃에서 5분이라는 짧은 소결 시간에도 상대밀도 100%의 TiC-Ni 서멧을 제조하는 것이 가능하였다.

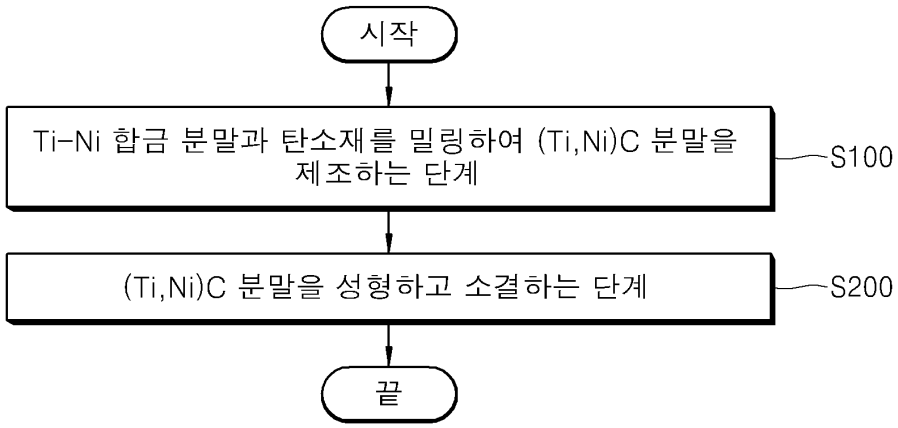
[0073] 지금까지 본 발명에 따른 저온 소결 공정을 이용한 TiC-Ni 서멧의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0074] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

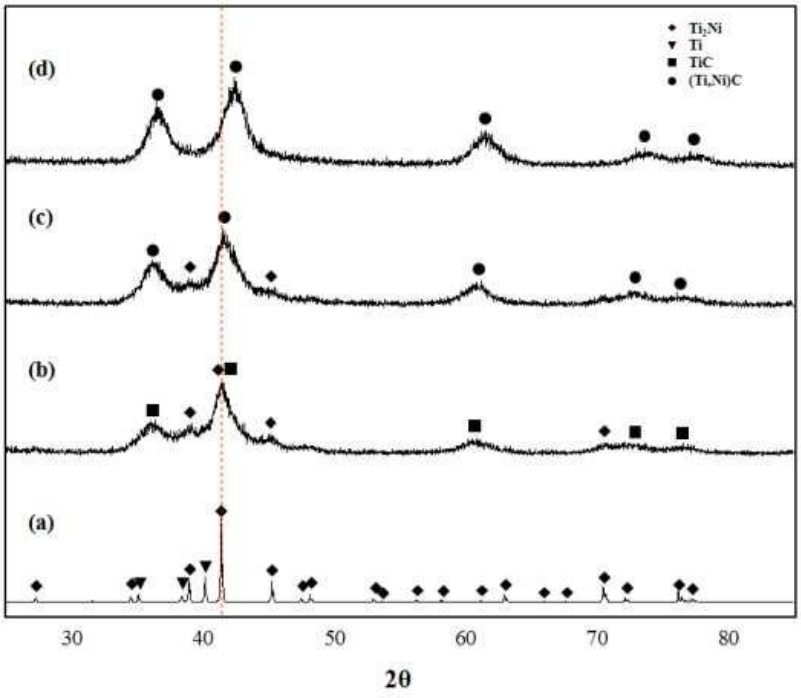
[0075] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

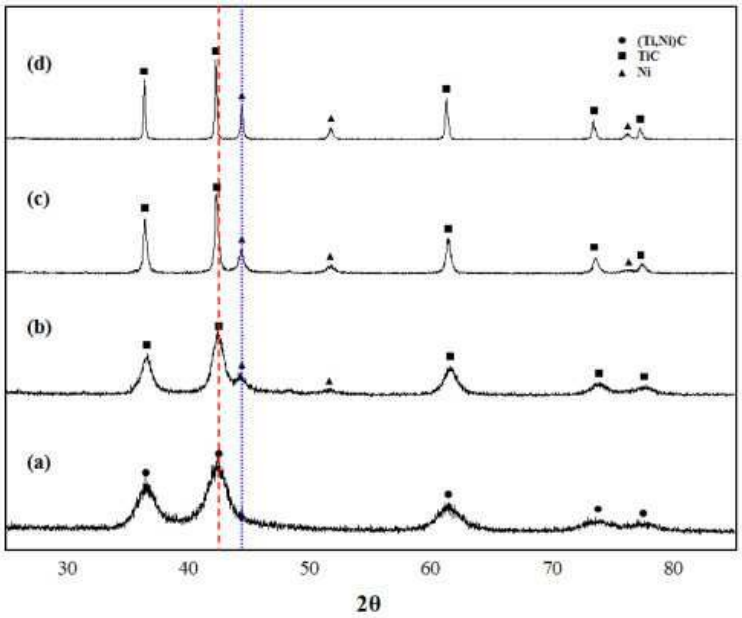
도면1



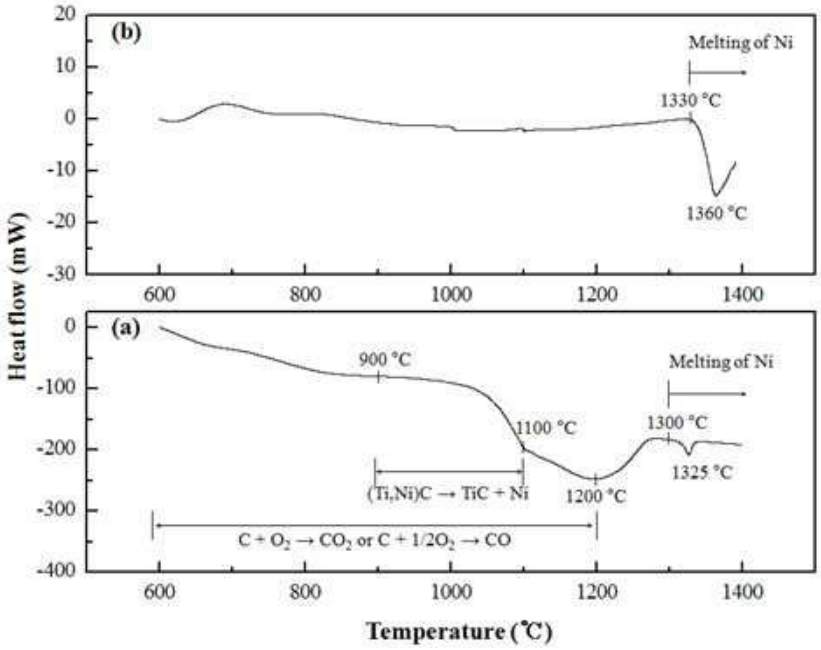
도면2


(d)
(c)
(b)
(a)
Ti2Ni
Ti
TiC
(Ti,Ni)C
30
40
50
60
70
80
2θ

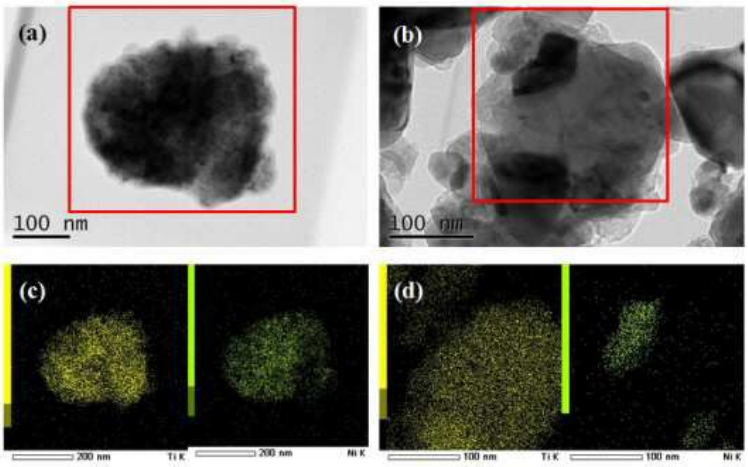
도면3


(d)
(c)
(b)
(a)
(Ti,Ni)C
TiC
Ni
30
40
50
60
70
80
2θ

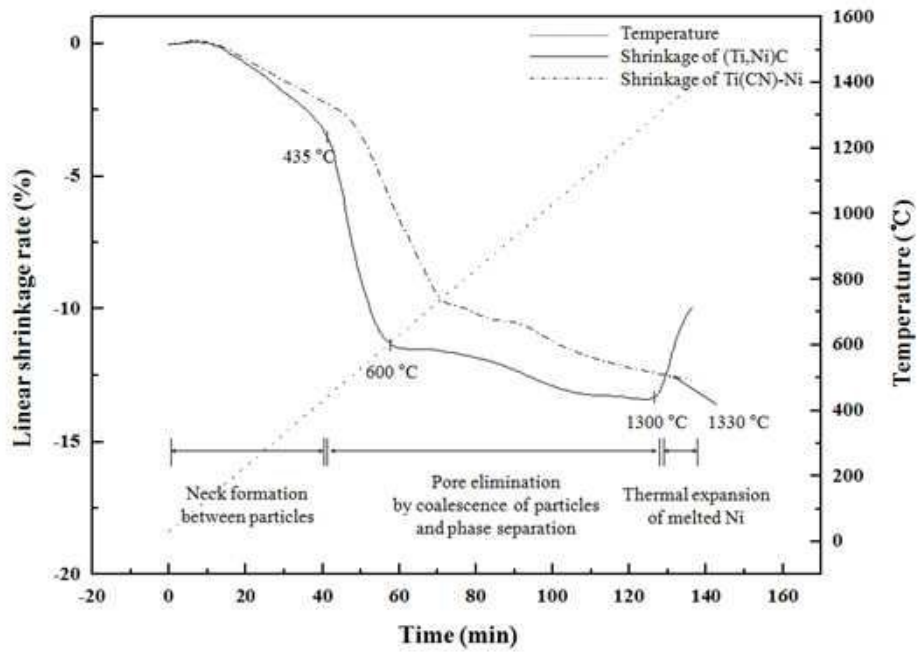
도면4


(b)
Melting of Ni
1330 °C
1360 °C
(a)
900 °C
Melting of Ni
1100 °C
1300 °C
1325 °C
(Ti,Ni)C → TiC + Ni
1200 °C
C + O2 → CO2 or C + 1/2O2 → CO
Heat flow (mW)
Temperature (℃)

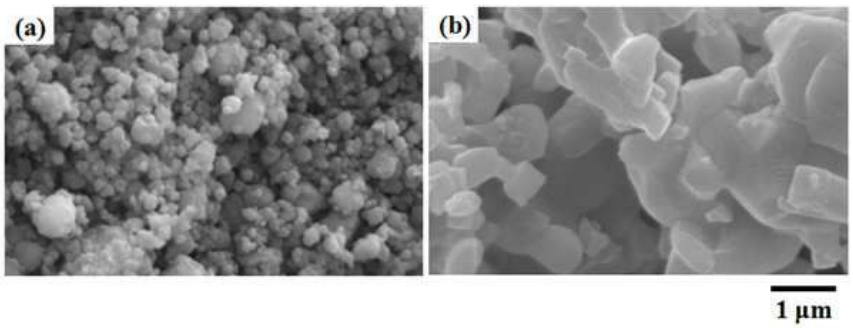
도면5


(a)
100 nm
(b)
100 nm
(c)
(d)

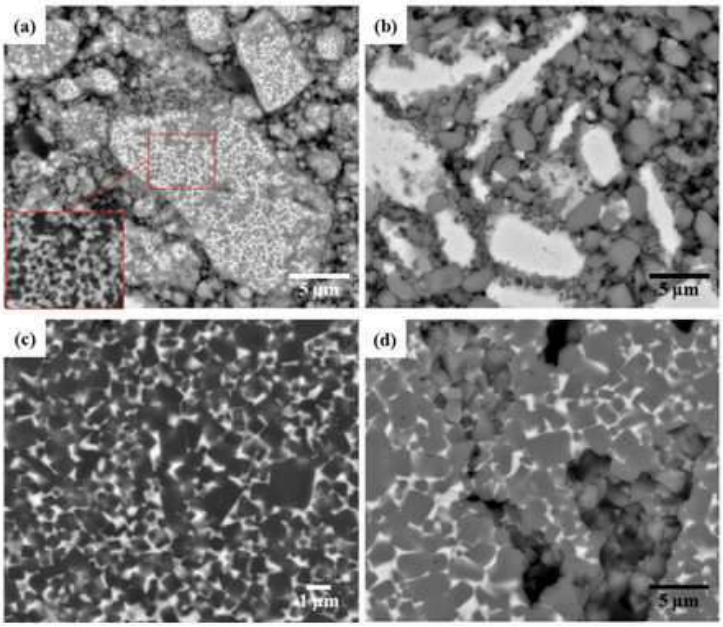
도면6


Temperature
Shrinkage of (Ti,Ni)C
Shrinkage of Ti(CN)-Ni
435 °C
600 °C
1300 °C
1330 °C
Neck formation between particles
Pore elimination by coalescence of particles and phase separation
Thermal expansion of melted Ni
Linear shrinkage rate (%)
Temperature (°C)
Time (min)
0
-5
-10
-15
-20
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-20
0
20
40
60
80
100
120
140
160

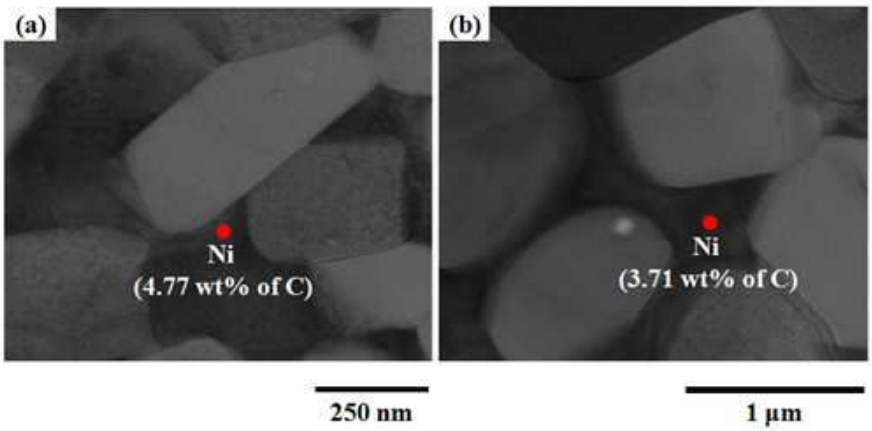
도면7


(a)
(b)
1 μm

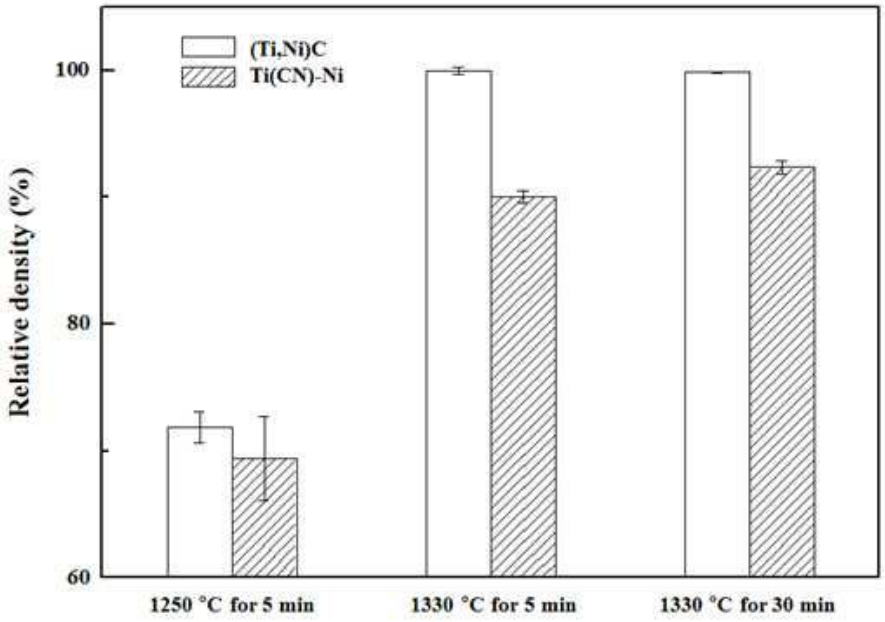
도면8



도면9



도면10


(Ti,Ni)C
Ti(CN)-Ni
100
80
60
Relative density (%)
1250 °C for 5 min
1330 °C for 5 min
1330 °C for 30 min