

기계화학반응 및 액상소결을 이용한 TiN/TiB₂/FeCrNi 나노복합재료TiN/TiB₂ nanocomposite materials by mechanochemical reaction and liquid phase sintering

한국과학기술연구원 나노재료연구센터 조영환*, 심재혁, 안재평
서울대학교 재료공학부 오규환, 김지우

1. 서론

최근 고온안정성과 내마모 특성이 우수한 질화물, 탄화물, 붕화물 등의 내화경질 재료에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다. 그러나 이러한 재료들은 단일상으로는 성능 향상에 있어 이미 한계에 이르렀기 때문에 이들을 복합재료화함으로써 각 성분의 장점을 살려 성능을 극대화하려는 새로운 연구가 주목받기 시작했다. 특히 2개 이상의 상이 나노스케일로 혼합되어 있는 나노복합재료의 경우 기존 재료에 비해 뛰어난 기계적 특성을 가질 것으로 예상되므로, 내화경질 재료를 나노구조체로 제어하기 위한 많은 노력들이 있어 왔다.

TiB₂는 전위의 이동에 대한 격자의 저항, 즉 Peierls 장벽이 매우 크기 때문에 높은 온도에서도 쉽게 변형되지 않는 독특한 성질을 가지고 있다. 한편, TiN은 고온에서 높은 경도와 열적 안정성을 갖고 있으며 TiB₂에 비해 상대적으로 변형계수가 낮아 변형이 가능한 특징을 갖는다. 그러나 두 재료 모두 공유결합을 하고 있어 자기확산계수 (self-diffusion coefficient)가 낮기 때문에 소결특성이 좋지 않아 이론밀도에 가까운 소결체를 얻는데 어려움이 있다. 따라서 두 재료에 젖음성 (wettability)이 좋고 약간의 용해도가 있어 계면결합력을 높여줄 수 있는 금속 바인더를 선택하여 액상소결을 한다면 우수한 기계적 성질을 갖는 TiN/TiB₂ 복합재료를 제조하는 것이 가능하게 될 것이다. 여러 가지 금속바인더 가운데 FeNiCr 합금은 TiN과 TiB₂ 두 물질에 대한 젖음성이 좋고, 용점이 낮아 비교적 낮은 온도에서 액상소결이 가능하므로 소결 과정에서 결정립 성장을 어느 정도 억제할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 기계화학반응법을 이용하여 결정립 크기가 수십나노미터 이하인 TiN/TiB₂/FeCrNi 복합분말을 합성하고, 합성된 나노복합분말을 고온에서 액상소결하여 치밀화된 벌크의 TiN/TiB₂/FeCrNi 나노복합재료를 제조하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료분말은 45 μm의 평균 입자크기를 가진 99.9 % 순도의 Ti 분말과 약 4 μm의 평균 입자크기를 가진 99 % 순도의 BN 분말이다. FeCrNi 금속 바인더는 100 μm의 평균 입자크기를 가진 99 % 순도의 상용 316L 스테인레스강(Fe-18Cr-10Ni) 분말로 사용하였다. Ti 분말과 BN 분말을 3:2의 몰 비로 SPEX-8000 mixer/mill로 20분 동안 섞어 혼합분말을 준비하였다. 준비된 Ti/BN 분말을 15-40 wt%의 316L 스테인레스강 분말과 혼합하여 Retsch mixer에 5분간 섞어 Ti/BN/FeCrNi 분말을 준비하였다. Ar 가스 분위기에서 Ti/BN/FeCrNi 분말 5g 을 BPR 30:1의 중량비로 WC/Co 볼(5g/개)과 함께 125ml의 공구강 용기에 장입하였고, FRITSCH P-7 mill 사용하여 500 rpm의 속도로 1-16시간 동안 고에너지볼밀링(high-energy ball milling)을 하였다. 밀링하는 동안 용기 표면의 온도를 비접촉식 적외선 온도계로 측정하여 MSR (Mechanically-induced Self-propagating Reaction)이 일어나는 지의 여부와 발생 시간을 추정하였다. 합성된 분말은 진공분위기의 소결로에서 1500 °C 온도로 2시간동안 액상소결하였다. 합성된 분말과 소결체를 X-선회절분석기(XRD)와 투과전자현미경(TEM), 주사전자현미경(SEM)의 후방산란전자(BSE) 모드를 이용하여 분석하였다. 밀링된 분말의 결정립 크기는 Scherrer 식을 이용하여 예측하였다. TEM 분석을 위한 시편은 분말을 에폭시에 분산시킨 후 딥플링 및 이온빔 밀링을 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

밀링 과정 중 약 40분이 경과하였을 때 MSR이 발생하였으며, XRD를 이용하여 분석한 결과 밀링 후 원료분말로부터 TiN/TiB₂/FeCrNi의 복합분말이 합성되었음을 알 수 있다. 장비에 의한 broadening의 효과를 제거한 후에 XRD 패턴에서 Scherrer 식을 이용하여 구한 TiN과 TiB₂ 결정립의 크기는 각각 7 nm 와 15 nm 정도였다. 보다 정확한 결정립 크기를 측정하기 위하여 TEM을 사용하여 분석한 결과 결정립의 크기가 Scherrer 식을 이용하여 구한 결정립의 크기와 잘 일치하는 것을 확인하였다.

액상소결 후 이론밀도에 가까운 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. SEM의 BSE모드로 소결체의 미세조직을 관찰한 결과 약 200-500 nm의 평균입자 크기를 갖는 TiN과 TiB₂가 FeCrNi 바인더 상 내에 고르게 분포하는 것을 확인하였다.

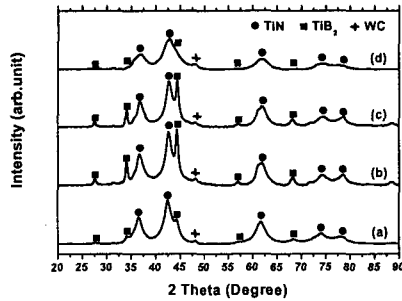


Fig. 1. XRD patterns of powders milled for 4 hours with different binder contents; (a) 15, (b) 22, (c) 28 and (d) 40 wt%.

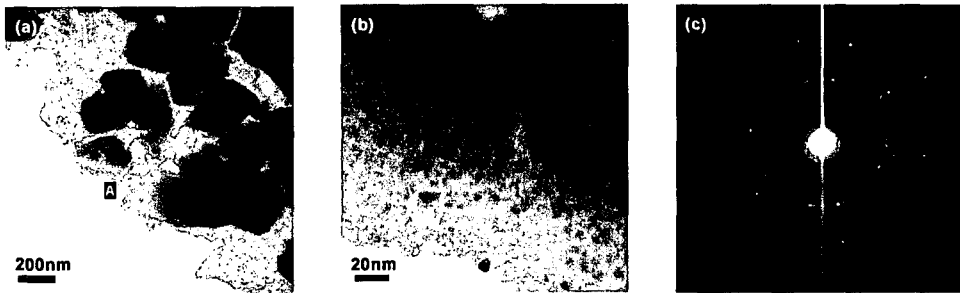


Fig. 2. TEM micrographs of powder milled with 40 wt% binder: (a) particles of as-milled powder, (b) bright field image and (c) SADP of area A in (a).

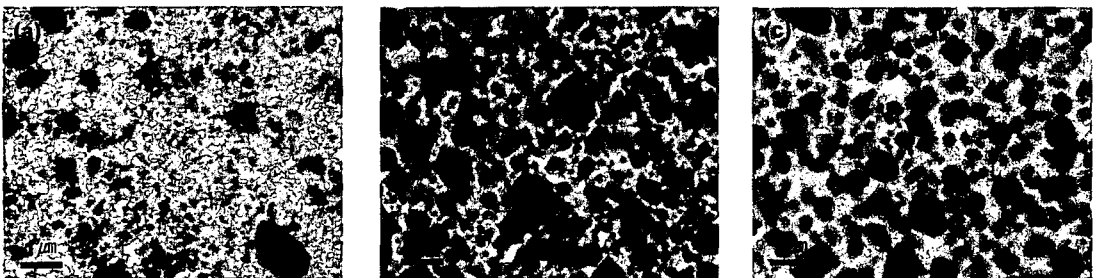


Fig. 3. SEM micrographs of sintered TiN/TiB₂/FeCrNi composites with different binder contents; (a) 15, (b) 22 and (c) 28 wt%.