

기계화학반응에 의한 TiN/TiB₂/Ti-silicides 나노복합분말의 합성과 반응기구

조영환^{a,*} · 김지우^{a,b} · 심재혁^a · 안재평^a · 오규환^b

^a나노재료연구센터, 한국과학기술연구원, ^b재료공학부, 서울대학교

Synthesis of TiN/TiB₂/Ti-silicides Nanocomposite Powders by Mechanochemical Reaction and its Reaction Mechanism

Young Whan Cho^{a,*}, Ji Woo Kim^{a,b}, Jae-Hyeok Shim^a, Jae-Pyoung Ahn^a and Kyu Hwan Oh^b

^aNano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul, 136-791, Republic of Korea

^bSchool of Materials Science and Engineering, Seoul National University,
Seoul, 151-742, Republic of Korea

(Received July 20, 2005; Accepted August 10, 2005)

Abstract Nanostructured TiN/TiB₂/TiSi₂ and TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ composite powders have been prepared by mechanochemical reaction from mixtures of Ti, BN, and Si₃N₄ powders. The raw materials have reacted to form a uniform mixture of TiN, TiB₂, and TiSi₂ or Ti₅Si₃, depending on the amount of Si₃N₄ used in the starting mixtures, and the reaction proceeded through so-called mechanically activated self-sustaining reaction (MSR). Fine TiN and TiB₂ crystallites less than a few tens of nanometer were homogeneously dispersed in the amorphous TiSi₂ or Ti₅Si₃ matrix after milling for 12 hours. These amorphous matrices became crystalline phases after annealing at high temperatures as expected, but the original microstructure did not change significantly.

Keywords : Composite materials, Nanostructured materials, Mechanochemical processing, X-ray diffraction, Transmission electron microscopy

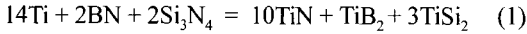
1. 서 론

Ti와 BN 혹은 Ti와 Si₃N₄ 분말을 일정 비율로 혼합한 다음 불활성 분위기에서 적정 밀링조건으로 고에너지밀링하면 원료분말의 입자와 결정 크기만 감소하고 치환반응(displacive reaction)은 전혀 일어나지 않는 일정 기간의 잠복기(incubation time)가 지난 뒤 소위 기계적으로 활성화된 자발지속형 반응(mechanically activated self-sustaining reaction, MSR)에 의해 수십 나노미터 이하의 매우 작고 균일한 TiN+TiB₂ 또는 TiN+TiSi₂ or Ti₅Si₃ 복합분말이 얻어진다고 알려져 있다¹⁻⁵⁾. 전자의 경우는 2가지 모두 강한 공유결합을 가지는 경질상 입자로만 구성되어 있어 소결이 쉽지 않을 것이고 후자의 경우는 고온

에서 소결 과정 중에 매우 큰 표면에너지가 구동력으로 작용해 TiN 결정이 과도하게 성장함으로써 현실적으로 나노구조를 갖는 소결체를 얻는 것이 매우 어려울 것이다. 그런데 서로 고용도가 거의 없는 수십 나노미터 이하의 TiN과 TiB₂ 입자를 이들과 적절한 결합력을 가지면서 상대적으로 용점이 낮은 연질의 결합상(binder phase)에 균일하게 분산시킨 다음 소결하면 결정 성장을 최대한 억제한 상태의 나노복합재를 얻을 수 있을 것이다⁶⁾. 그러나 TiN과 TiB₂ 나노분말을 원료로 사용할 경우, 이들 나노입자의 표면에 이미 형성되어 있는 산화물층에 의해 나타나는 불순물 혼입과 제2상의 입계편석에 의한 물성 저하와 같은 근본적인 문제를 해결하지 못하면, 이상적인 기계적 성질을 갖는 나노복합체를 얻지 못할 것이다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5465; E-mail : oze@kist.re.kr]

이 문제를 해결할 수 있는 방법 가운데 하나가 아래와 같은 치환반응을 이용해 in-situ로 균일하고 미세한 복합상 나노구조 분말을 얻는 것이다.



이와 같은 치환반응을 고에너지볼밀링을 이용해 기계화학적으로 유도하면 표면산화물 층이 전혀 없는 수십 나노미터 이하의 미세한 TiN 및 TiB₂ 입자가 Ti-silicide matrix에 매우 균일하게 분산시킨 형태의 나노복합분말을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 상온에서 기계화학반응법을 이용해 상업적으로 대량 생산되고 있는 Ti, BN 및 Si₃N₄ 원료분말로부터 10~20 nm 정도로 미세한 TiN+TiB₂ 결정분말이 상대적으로 연질인 TiSi₂ 또는 Ti₅Si₃ 기지에 균일하게 분산되어 있는 상태의 나노복합분말을 in-situ로 합성하고 밀링 과정에서 일어나는 반응 기구와 열처리 조건에 따른 상조성과 결정크기의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 원료는 입자크기 45 μm 이하의 순도 99.9% Ti 분말, 평균입자크기 4 μm인 99% 순도의 BN 분말, 평균입자크기 0.3 μm인 순도 99.5% Si₃N₄ 분말이며 아무런 전처리 없이 그대로 사용하였다. Ti, BN, Si₃N₄ 분말을 몰비로 7:1:1 및 15:4:1로 칭량한 후 폴리에틸렌병에 볼과 함께 넣고 Retsch MM200 Mixer Mill로 20분간 혼합하였다. 이렇게 예비혼합한 혼합원료분말 5 g을 자체 제작한 내용적 125 ml인 고속도강 재질의 용기에 직경 약 9 mm인 초경볼과 함께 장입한 후 장갑상자를 이용해 용기 안을 6N 순도의 Ar 가스로 충전시킨 다음 Viton 재질의 O-ring이 장착된 뚜껑을 덮고 절연테이프를 사용해 밀봉하였다. 밀링볼과 원료혼합분말의 중량비(BPR)는 별도의 언급이 있는 경우를 제외하고는 모두 30:1이었다.

고에너지볼밀링은 Fritsch P7 마이크로 유성밀(planetary mill)을 사용하였는데 원래 규격보다(50 ml) 내용적이 훨씬 큰 밀링용기를 사용하였기 때문에 고속에서 연속으로 사용할 때 용기에서 많은 열이 발생하는 문제가 있어 밀링장비 커버에 냉각용 팬과 환

기구멍을 여러 개 설치하여 밀링용기의 과도한 온도 상승을 억제하였다. 아울러 초소형 비접촉식 적외선 온도센서를 밀링장비 내부에 설치하여 밀링용기 표면온도의 변화를 측정해 차트기록계에 기록하였다. 밀링은 중간에 휴지기간 없이 연속적으로 하였으며 회전속도는 400~600 rpm 이었다.

밀링한 시료의 상조성과 결정립 크기는 Bruker D8 Advance XRD를 이용해 측정 분석하였다. X선 발생원은 40 kV/30 mA CuK_α였으며 자동슬릿(programmable slit)과 형광 X선에 의한 background noise를 줄이기 위해 반도체검출기를 사용하였다. 결정크기는 장비 자체가 가지고 있는 기기 broadening과 고에너지 볼밀링에 의해 도입된 불균일변형(nonuniform strain)에 기인한 broadening을 고려한 후 Scherrer 식을⁷⁾ 이용해 측정하였다. 밀링 과정 중 원료 및 반응 생성물 입자의 크기 및 형태 변화는 JEOL사의 6500F 주사전자현미경(SEM)을 이용해 관찰하였으며 밀링한 상태 및 열처리 후의 입자 내부의 나노구조는 전계방출건(field emission gun)이 장착된 FEI사의 TECNAI G2 투과전자현미경(TEM)을 이용해 관찰하였다.

밀링한 분말의 열안정성을 알아보기 위해 석영관에 진공봉입한 다음 800~1200°C 사이에서 1시간 열처리 한 다음 로냉시킨 후 상조성과 결정크기의 변화를 XRD 분석을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

앞서 서술한 Ti+BN계의 경우와 마찬가지로 Ti+BN+Si₃N₄(7:1:1)계에서도 MSR이 일어나는가를 알아보기 위해 밀링 용기의 표면온도를 모니터링 한 결과, 그림 1에 나타난 바와 같이 일정 밀링 시간이 지나서 밀링 용기 표면의 온도(물론 본 실험에서는 비접촉식 적외선온도계를 사용하였으므로 실제 측정된 온도는 용기표면온도와 주변 온도의 중간값이다.)가 갑자기 상승하는 것이 분명히 관찰되었다. Munir⁸⁾ 반응열을 비열로 나눈 값(-ΔH/C_p)이 2000K보다 높을 경우 MSR이 일어날 수 있다고 보고하였는데 표 1에 제시한 바와 같이 TiN/Ti₅Si₃, TiN/TiSi₂, 및 TiN/TiB₂를 형성하는 반응이 모두 3000K가 넘는 큰 -ΔH/C_p 값을 가지기 때문에 비교적 쉽게 MSR이 일어날 것이라는 것을 예상할 수 있다. 이상의 실험 및

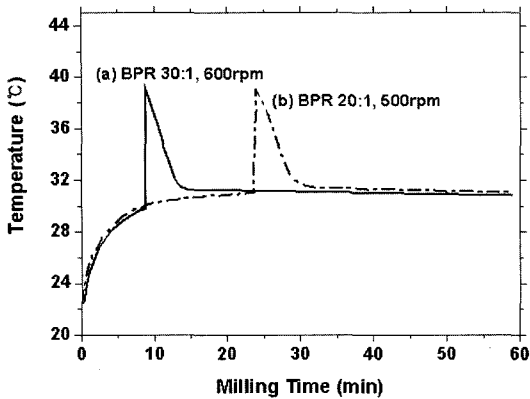


Fig. 1. Variation in vial surface temperature with different milling conditions.

Table 1. Thermodynamics function (-ΔH/C_p) for some reactions

Reactions	-ΔH/C _p (K)
11 Ti + 2Si ₃ N ₄ = 8TiN + 3TiSi ₂	3300
9 Ti + Si ₃ N ₄ = 4TiN + Ti ₅ Si ₃	3500
3 Ti + 2BN = 2TiN + TiB ₂	3800

열역학계산 결과로부터 Ti+BN+Si₃N₄ 계에서도 MSR이 일어난다는 것을 확인하였다. 또한 회전수나 BPR이 증가하면 MSR이 일어나는 시간, 즉 잠복기간이 짧아진다는 것도 그림 1에서 확인할 수 있다. 이것은 회전수와 BPR이 증가하면 볼과 볼 및 볼과 용기 내벽 사이의 단위시간당 충돌회수가 증가할 뿐만 아니라 충돌 시의 에너지도 증가해서 상대적으로 짧은 시간 내에 원료분말 사이에서 MSR이 일어날 수 있는 임계입자크기에 도달하기 때문이다⁹⁾.

그림 2의 XRD 측정 결과에 나타난 바와 같이 MSR이 일어나기 직전에는(그림 2a) Ti와 Si₃N₄ 결정상은 짧은 밀링 시간임에도(8분) 불구하고 상당히 결정크기가 작아졌음을 회절피크 폭의 증가로부터 알 수 있으나 반응생성물인 TiN 혹은 TiB₂ 상은 전혀 관찰되지 않았다. 한편, BN 결정상은 전부 사라졌으며 흔히 비정질상에서 관찰되는 넓은 비정질피크도 보이지 않았다. 이것은 BN과 유사한 결정구조와 기계적 성질을 갖는 흑연 분말의 밀링에서도 자주 관찰되는 현상으로 기저면(basal plane)이 매우 약한 van der Waals 힘으로 느슨하게 결합되어 있기 때문에 밀링 과정에서 X선 회절에 의해 피크가 전혀 나

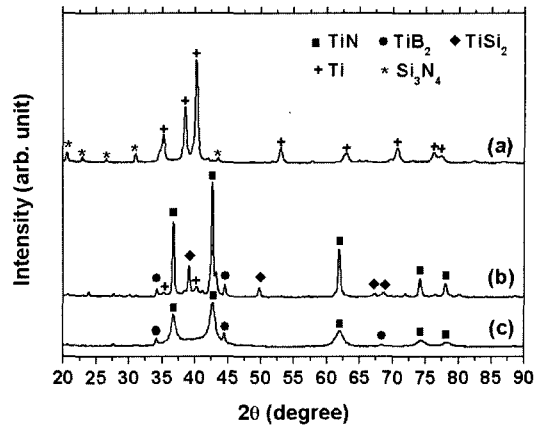


Fig. 2. XRD patterns of TiN/TiB₂/TiSi₂ with different milling time: (a) 8 min (right before MSR), (b) 10 min (right after MSR) and (c) 8 hr.

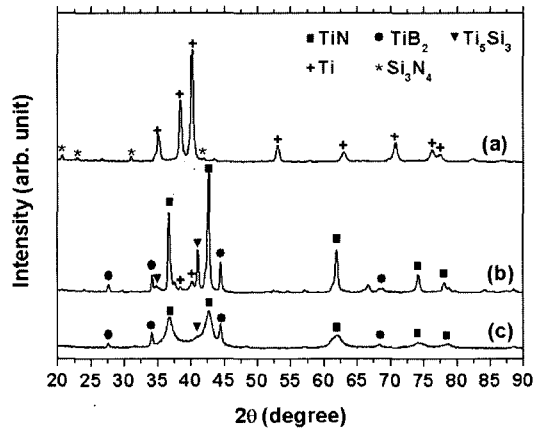


Fig. 3. XRD patterns of TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ with different milling time: (a) 8 min (right before MSR), (b) 10 min (right after MSR) and (c) 8 hr.

타나지 않을 정도로 결정구조가 완전히 무너졌기 때문이다. MSR 반응 직후에는(그림 2b) 결정상 Ti와 Si₃N₄가 거의 사라졌으며 동시에 TiN, TiB₂ 및 TiSi₂ 결정상이 형성되었음이 확인되었다. 그러나 밀링시간이 증가함에 따라 TiSi₂ 상은 비정질상으로 바뀌어갔으며 TiN과 TiB₂도 결정립 크기가 현저히 작아지고 있음을 peak broadening으로부터 알 수 있다. 물론 밀링 과정에서 도입된 불균일변형에 의해서도 회절 피크 폭이 증가할 수 있는데 Williamson-Hall plot 방법으로 평가한 결과에 의하면 불균일변형에 기인한 회절피크 폭의 증가는 결정크기의 미세화에 기인

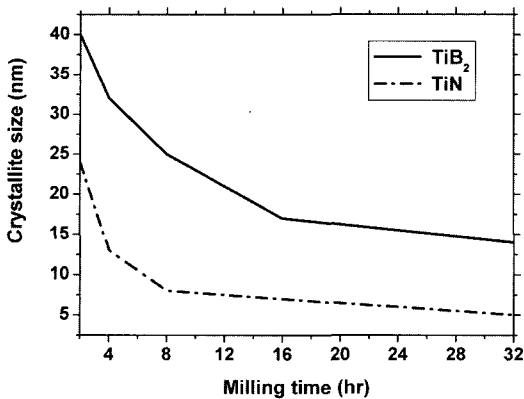


Fig. 4. Reduction in crystallite size of TiN and TiB₂ with milling time.

한 것에 비해 미미한 것으로 확인되었다.

그림 3에는 TiN/TiB₂/Ti₅Si₃계(Ti:BN:Si₃N₄=15:4:1) 시료의 밀링시간에 따른 상조성 변화를 측정된 XRD 결과를 나타내었다. TiN/TiB₂/TiSi₂계와 마찬가지로 MSR이 일어났으며 전반적인 반응기구조도 TiN/TiB₂/TiSi₂계와 거의 유사한 것을 알 수 있다. 한편, 그림 4에 밀링시간에 따른 TiN 및 TiB₂ 결정립 크기의 변화를 나타내었는데 TiN의 결정 크기는 약 8시간까지는 거의 선형적으로 감소하다가 이후에는 더 이상

크게 감소하지 않았으며 TiB₂의 경우에는 16시간까지도 계속 감소하는 것을 알 수 있다. 결정질 TiSi₂는 4 시간 정도만 밀링해도 거의 비정질화 되기 때문에 밀링시간에 따른 결정크기의 변화를 측정할 수 없었다. TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ 계의 경우도 TiN/TiB₂/TiSi₂ 계와 거의 유사한 밀링시간에 따른 결정 크기 감소 양상을 보였다.

그림 5는 Ti:BN:Si₃N₄(15:4:1) 시료의 밀링시간에 따른 분말입자 크기 및 형상변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 2시간 밀링하면 1 μm 이하의 미세한 반응 생성물이 형성되며 2~3 μm 이상의 비교적 조대한 입자도 관찰된다. 이 조대한 입자의 표면을 자세히 관찰해보면 용융의 흔적이 보이는데 이것은 MSR이 일어날 때 국부적으로 온도가 Ti 또는 Ti₅Si₃의 융점보다 높게 올라갔었기 때문으로 추정된다. 그러나 밀링 시간이 증가함에 따라 전체적으로 입자는 더욱 미세해지면서 동시에 조대한 입자도 대부분 사라져 입도 분포가 좁아지는 것을 알 수 있다. 12시간 밀링한 시료의 평균입자크기는 약 600 nm 정도였다. 그림 6에는 12 시간 밀링해 합성한 TiN/TiB₂/Ti₅Si₃계 분말의 TEM 사진을 나타내었다. 약 10 nm의 TiN과 TiB₂ 나노결정이 비정질의 Ti₅Si₃ 기지상에 분산되어 있는 모습을 알 수 있다. 구형에 가까운 10 nm 이하

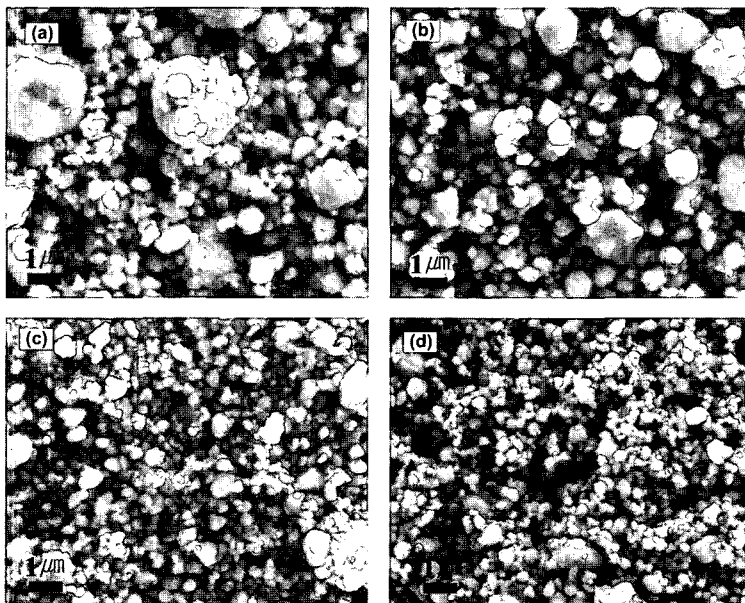


Fig. 5. SEM images of TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ powder with different milling time: (a) 2hr, (b) 4hr, (c) 8hr and (d) 12 hr.

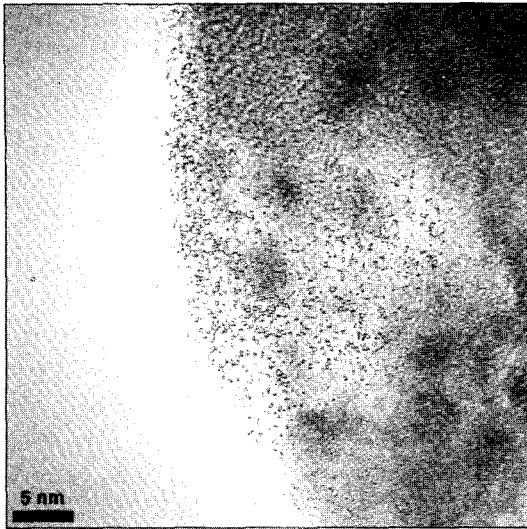


Fig. 6. TEM image of TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ powder after 12hr of milling.

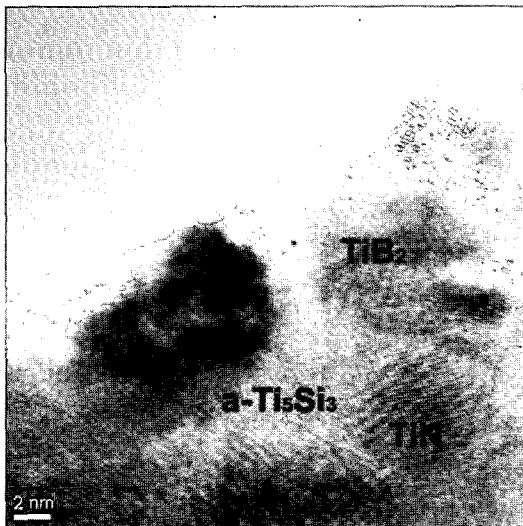


Fig. 7. High resolution TEM image of TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ powder after 12hr of milling.

의 입자와 기지 사이의 계면이 불규칙한 곡면을 이루고 있기 때문에 TEM으로 계면 구조를 정확히 관찰하는 것이나 EDS로 산소의 존재를 분석해 계면에 산화물층이 존재하는가를 알아내는 것이 곤란하였지만 그림 7의 HRTEM 사진에 의하면 입자와 기지 사이에 산화물층과 같은 뚜렷한 제2상 층이 존재하지 않는 것으로 판단된다.

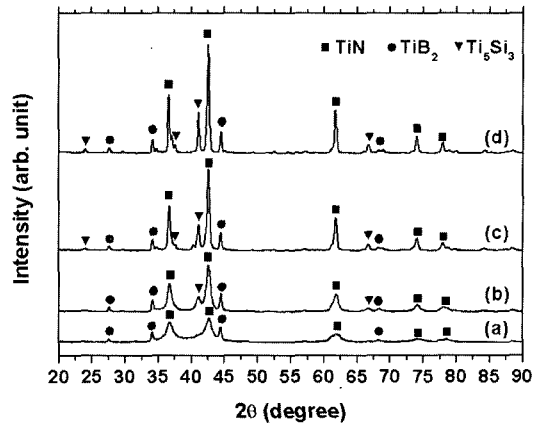


Fig. 8. XRD patterns of TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ powder after annealing: (a) as-milled, (b) 800°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C.

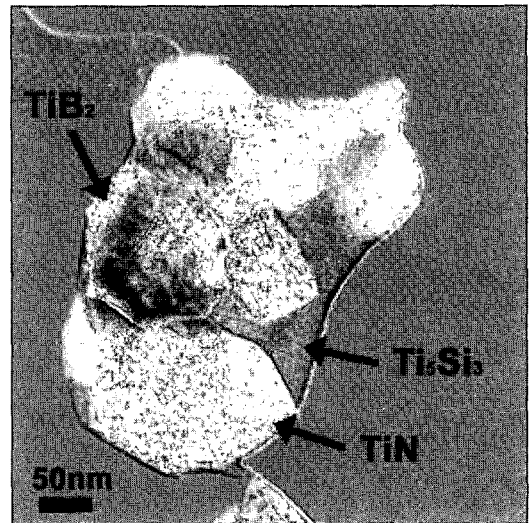


Fig. 9. TEM image of of TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ powder after annealing at 1200°C.

그림 8에 800~1200°C 사이에서 1시간 진공열처리 한 TiN/TiB₂/Ti₅Si₃계 시료의 XRD 측정 결과를 나타내었다. 800°C에서는 TiN과 TiB₂ 모두 결정 크기가 증가하였음을 X선 회절 peak가 비교적 sharp해진 것으로부터 알 수 있으며 비정질의 Ti₅Si₃가 결정화 되기 시작했다는 것도 확인할 수 있다. 열처리 온도가 상승함에 따라 결정 크기는 계속 증가하였으며 1200°C에서는 약 100 nm 이상인 것으로 추정되는데 (Scherrer 식을 이용해 결정 크기를 계산하는 경우

약 100 nm 이상에서는 회절피크 폭 측정 과정에서 발생할 수 있는 오차 값이 매우 크기 때문에 신뢰성이 떨어진다) 그림 9의 TEM 사진으로부터 대략 100~200 nm 정도로 성장한 것이 확인되었다.

4. 결 론

기계화학반응법을 이용해 Ti, BN, Si₃N₄ 혼합분말로부터 TiN/TiB₂/TiSi₂ 및 TiN/TiB₂/Ti₅Si₃ 나노복합분말을 합성하였으며 이 때 치환반응은 기계적으로 활성화된 자발지속형 반응(MSR)에 의해 순간적으로 일어나 짧은 시간 내에 종료되며 그 이후의 밀링은 단순히 반응생성물 입자를 물리적으로 분쇄하는 과정임을 알 수 있었다. 이렇게 얻어진 수 백 nm 크기의 복합상분말 입자는 내부에 10~20 nm 정도의 결정 크기를 갖는 TiN과 TiB₂ 입자가 비정질의 TiSi₂ 또는 Ti₅Si₃ 기지에 분산되어 있는 형태의 나노구조를 갖는 것이 확인되었다. 이러한 복합상 나노구조를 갖는

입자는 1200°C에서 1시간 열처리한 후에도 결정립 크기를 100~200 nm 정도로 유지할 수 있었다.

참고문헌

1. J. H. Shim, J. S. Byun and Y. W. Cho: *Scr. Mater.*, **47** (2002) 493.
2. J. H. Shim, J. S. Byun and Y. W. Cho: *J. Metastable and Nanocrystalline Mater.*, **15-16** (2003) 557.
3. J. H. Shim, J. S. Byun and Y. W. Cho: *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 1853.
4. J. S. Byun, J. H. Shim and Y. W. Cho: *Scr. Mater.*, **50** (2004) 279.
5. J. S. Byun, J. H. Shim and Y. W. Cho: *J. Alloys and Compounds*, **365** (2004) 149.
6. J. W. Kim, H. S. Chung, J. H. Shim, J. P. Ahn, Y. W. Cho and K. H. Oh: to be published in *J. Alloys and Compounds*.
7. B. D. Cullity and S. R. Stock: *Elements of X-ray diffraction*, Prentice Hall, London (2001) 167.
8. Z. A. Munir: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (1988) 342.
9. L. Takacs: *Prog. Mater. Sci.*, **47** (2002) 355.