

# 메카노케미칼 공정에 의한 질화물 및 규화물 분말의 제조 이 충 효 목포대학교 재료공학과

## Synthesis of Nitrides and Silicides Powders by Mechanochemical Process

Chung-Hyo, Lee

Department of Materials Science and Engineering, Mokpo National University

초 록 : 철질화물 및 Mo-Si계 규화물을 합성하기 위하여 실온 메카노케미칼 공정을 적용하였다. 메카노케미칼 처리는 고에너지 유성형 볼밀장치를 사용하였고 용기는 진공배기 후 암모니아 혹은 아르곤 가스로 충전시킨 후 볼밀처리를 행하였다. 분말의 특성평가는 XRD, DTA/DSC, SEM 및 EPMA 등에 의하여 행하였다. 철질화물의 경우 실온에서 최대 23.3 at.%N의  $\epsilon$ 상 질화물을 얻을 수 있었다. 또한 Mo-Si계의 경우 100시간 메카노케미칼 처리시킴으로써  $\text{MoSi}_2$  규화물을 합성할 수 있었으며 얻어진 분말의 결정립은 25nm로 매우 미세한 결정립의 분말재료임이 확인되었다.

### 1. 서 론

최근 각종 신소재 개발과 관련하여 그 기초가 되는 분말재료 및 미립자에 대한 요구는 점차 고정도화, 다기능화하는 경향이 있다. 특히 분말의 입자크기 제어나 표면특성 제어, 복합입자의 제조에 관한 기초물성 및 제조공정에 관한 연구가 주목을 받고 있다.

분말재료의 합성에는 plasma법, 공침법, 수열합성법등 각종 공정이 이용되고 있으나 다른 방법에 비하여 공정이 비교적 간단하고 환경부하가 적은 메카노케미칼 공정 (mechanochemical process)은 기능성 분말재료의 제조에 많은 가능성을 지니고 있다. 이 방법은 통상의 열반응과는 달리 기계적 에너지가 관여하여 각종 특이한 화학반응을 유기시키며 반응이 통상의 방법보다 낮은 온도에서 진행될 수 있다는 특징이 있다<sup>(1-3)</sup>. 따라서 각종 기능성 분체, 복합재료, 나노결정, 금속간화합물, 질화물등 신물질 합성에 그 가능성을 인정받고 있어 일본을 비롯한 선진국을 중심으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 메카노케미칼 반응을 이용하여 나노결정립 크기를 가진 nitrides 및 silicides 분말재료의 개발을 목적으로 한다. 특히 고에너지 유성형 볼밀장치를 이용하여 실온에서 볼밀처리함으로써 고상-고상간 및 고상-기상간의 반응을 유기시켜 별도의 에너지 투입없이 천연금속 질화물 및 규화물을 제조하는 연구를 하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료분말은 Fe (99.9%, 평균입경 150 $\mu\text{m}$ ), Mo (99.9%, 평균입경 150  $\mu\text{m}$ ) 및 Si (99.9%, 평균입경 50  $\mu\text{m}$ )을 각각 사용하였다. 메카노케미칼 처리는 고에너지 유성형 볼밀장치 (Fritsch Pulverisette 5)를 이용하여 실온에서 행하였다. 용기 및 볼의 재질은 각각 SKD11 및 WC이었고 용기는 진공배기가 가능한 가스치환형으로 하였다. 용기의 내부는 진공배기 후 질화물 제조시에는 암모니아 가스, 규화물 제조시에는 아르곤 가스로 충전시킨 후 볼밀처리를 행하였다.

메카노케미칼 처리한 분말시료의 생성상을 동정하기 위하여 XRD 분석 및 DTA/DSC에 의한 열분석을 행하였다. 분말의 미세조직과 조성분석은 SEM 및 EPMA를 사용하였고 질소가스분석은 질소산소동시분석계로 정량분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1) Iron-Nitrides의 합성

3d 천이금속을 질화시키는 일반적인 방법으로서 500 $^{\circ}\text{C}$ 정도에서 암모니아 질화법이 잘 알려져 있다. 그러나 이 방법은 고온에서 상분리하는 준안정 질화물을 제조하기는 불가능하다. 한편 철질화물은 질소의 농도가 증가함에 따라  $\alpha$ 상(bcc),  $\gamma$ 상(fcc),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상(fcc),  $\epsilon$ 상(hcp) 및  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N상(ortho.)이 존재하며 이중에서 강자성상은  $\alpha$ 상,  $\gamma'$ 상 및  $\epsilon$ 상이다. 또한 준안정상으로서 bct 구조의  $\alpha'$  및  $\alpha''$ 상이 존재한다<sup>(4)</sup>. 특히  $\alpha'$  및  $\alpha''$ 상은 단상의 시료가 얻기 힘들고 포화자화값이 Fe-Co계의 그것보다 높다고 알려져 있다<sup>(5-7)</sup>.

Fig.1은 암모니아 분위기에서 순수 철분말을 메카노케미칼 처리하였을 때 XRD 분석에 의한 상변화를 질소함량에 따라 나타내었다. 14.9 at.%N까지는 질소농도 증가에 따라  $\alpha$ -Fe의 bcc 회절선이 점점 넓어져 low angle쪽으로 shift되어 감을 알 수 있다. 이것은 원자반경이 작은 질소원자가 메카노케미칼 반응에 의하여 Fe격자에 침입형 원자로 고용되어 질소화합물을 생성하기 때문이다. 더욱 질소 농도를 증가시키면 hcp구조인 고온  $\epsilon$ 상이 생성되고 20.8 at.%N에서 거의  $\epsilon$ 상 단상이 됨을 알 수 있다. 또한 얻어진 분말은 매우 미세하고 균일한 크기의 입자형태를 보였다. 이것은 메카노케미칼 공정을 이용하여 고상의 철분말과 분위기 가스인 암모니아를 실온에서 반응시켜 철질화물 분말을 제조할 수 있음 보여 주는 것이다.

### 3-2) Molybdenum Silicides의 합성

초고온용 재료로서 고융점 및 내산화성에서 우수한 Mo-Si계 규화물은 실용재료로서 유망하다. MoSi<sub>2</sub> 및 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>로 대표되는 Mo-Si계 규화물은 지금까지 아크용해법, 반응소결법등에 의해 주로 제조되었으나 제조과정에서 혼입되는 산소가 입계에 SiO<sub>2</sub> 비정질상으로 편석하여 고온영역에서의 기계적 특성에 악영향을 미쳐 실용화에 문제가 되어왔다. 이 중에서 MoSi<sub>2</sub>는 대기중에서 1700°C이상의 고온까지 우수한 내산화성을 가지며 높은 융점과 비교적 낮은 밀도, 우수한 내부식성으로 초고온용 구조재료로서 그 응용이 기대된다.

Fig.2에는 MoSi<sub>2</sub>조성의 혼합분말을 각종 시간동안 메카노케미칼 처리하였을 때 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 불밀 50 hr에서 Mo 및 Si의 회절선 peak는 폭이 넓어지고 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다. 이것은 불밀처리에 의해서 결정립의 크기가 점점 작아짐과 동시에 불균일 쏼(strain)가 증가하기 때문이다. 또한 Mo보다 Si의 경우가 현저하게 불균일 쏼의 도입 및 결정립의 미세화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 여기서 불밀시간을 100 hr까지 증가시키면 Mo이 소량 잔존하지만 거의 α-MoSi<sub>2</sub>의 규화물 단일상이 형성되었다. 한편 160 hr까지 불밀처리를 행하면 고온에서 안정한 β-MoSi<sub>2</sub> 상의 생성이 시작되며 α상과 β상의 2상이 공존하게 된다. 이러한 결과는 미케노케미칼 효과에 의하여 Mo과 Si이 반응하여 몰리브덴 규화물을 얻을 수 있음을 나타내는 것이다. 또한 SEM 관찰 및 회절선의 broadening에서 분말의 형태 및 결정립의 크기를<sup>(8)</sup> 조사한 결과 결정립 크기가 25nm이고 분말크기가 0.5μm의 미세한 분말임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

- 1) 종래의 질화법과 달리 철분말을 실온에서 질화처리가 가능하였다.
- 2) 암모니아 중 메카노케미칼 반응에 의하여 최대 23.3 at.%N의 철질화물을 얻을 수 있었다.
- 3) 메카노케미칼 공정에 의하여 Mo과 Si분말을 직접 반응시켜 MoSi<sub>2</sub>규화물의 합성이 가능하였다. 이때 얻어진 분말은 나노크기의 결정립을 가진 초미세 분말재료로 우수한 기계적 성질이 기대된다.

References

1. L. Schultz, *J.Less-Common Metals*, **145** (1988) 233.
2. C.H.Lee, T.Fukunaga, Y.Yamada, H.Okamoto and U.Mizutani, *J.Phase Equilibria* **14** (1993) 167.
3. U.Mizutani and C.H.Lee, *J. Mat. Sci.* **25** (1990) 399.
4. T.B.Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed. ASM, (1990) 1729.
5. K.H. Jack, *Proc.Roy.Soc.* **A208** (1951) 200.
6. K.H.Jack, *Proc.Roy.Soc.* **A208** (1951) 216.
7. K.Nakajima and S.Okamoto, *J.Magn.Soc.Jpn.* **14** (1990) 271.
8. W.H. Hall, *J.Inst.Met.* **75** (1948) 1127.

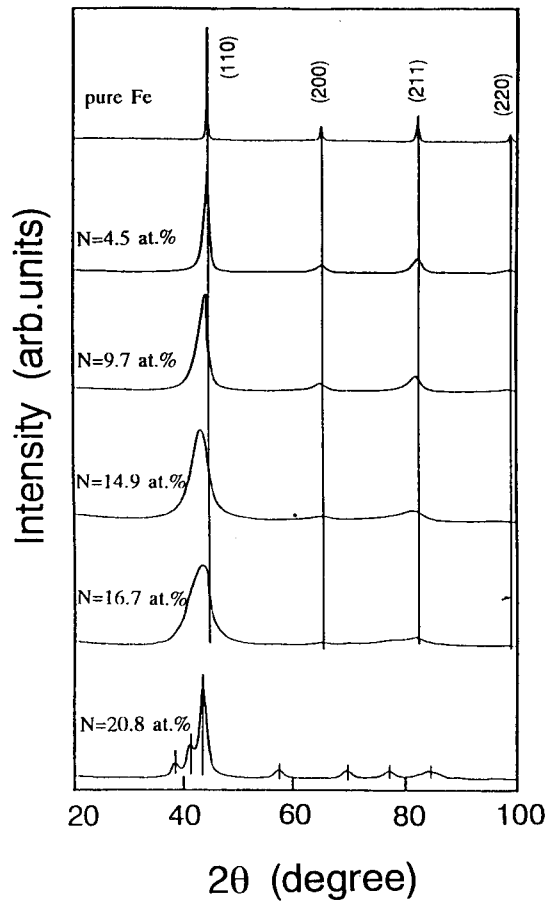


Fig.1 X-ray diffraction spectra for the ball-milled Fe-N powders as a function of N content.

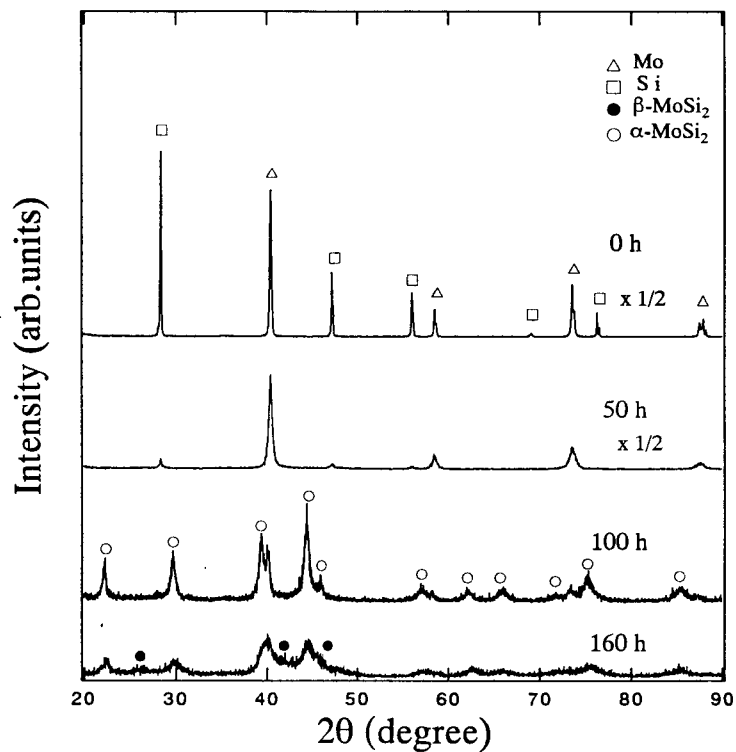


Fig.2 X-ray diffraction spectra for  $\text{MoSi}_2$  powders as a function of total milling time.