

## 기계적합금법에 의한 $TiB_2$ 분말의 제조 및 Zr과 Ta이 합성에 미치는 영향

황 연 · 강 을 손\*

서울산업대학교 재료공학과

\*국방과학연구소

### Synthesis of $TiB_2$ Powder by Mechanical Alloying and the Effect of Zr and Ta Substitution for Ti

Yeon Hwang and Eul Son Kang\*

Seoul National Polytechnic University, Department of Materials Science & Engineering, Seoul, Korea

\*Agency for Defense Development, 4-5-3, Taejon 305-350

(1999년 3월 11일 받음, 1999년 6월 15일 최종수정본 받음)

**초 록** 기계적합금법으로 Ti와 B의 혼합분말로부터  $TiB_2$  분말을 제조하였고, Zr과 Ta의 Ti 치환 효과를 조사하였다. (Ti+B)의 혼합분말을 280시간 분쇄하여  $TiB_2$  단일상을 얻었고 기계적합금화 도중 비정질상은 관찰되지 않았다. Ti의 일부를 원자반경이 Ti보다 큰 Zr으로 치환한 결과 기계적합금화에 걸리는 시간이 크게 감소한 반면에, 붕화물 생성열의 절대값이  $TiB_2$  상보다 작은 Ta로 치환하면 280시간 분쇄하여도 단일상을 형성하지 못하였다.

**Abstract**  $TiB_2$  powders were prepared by mechanical alloying, and the effect of Zr and Ta substitution for Ti was investigated. It was possible to produce titanium diboride phase by mechanical alloying titanium and boron elemental powders for 280 hours. The amorphization reaction, a common process which occurs during mechanical alloying, has not been found. When zirconium of which atomic radius was larger than that of titanium was substituted for Ti, the alloying time was greatly reduced. On the contrary, substitution of tantalum for titanium prolonged the alloying time because of the less negative heat of formation of tantalum diboride than that of titanium diboride.

### 1. 서 론

1970년대에 고에너지 볼밀을 사용하는 기계적합금법 (mechanical alloying)이 개발된 이래 기계적합금법은 분말원료를 사용하여 새로운 화합물을 제조하는 방법으로 확립되었다.<sup>1,2)</sup> 기계적합금법의 적용범위는 비정질재료, 금속간 화합물, 고용합금 등 매우 다양하며, 수많은 비평형상 합금이 제조되었다.<sup>3~6)</sup> 금속-금속 분말의 경우 최종 화합물은 금속분말의 반복된 냉간 압연 및 파괴과정에 의하여 생성된다.<sup>7)</sup> 금속이 갖는 연성 때문에 판상 조직이 형성되며, 분쇄 시 발생하는 압력에 의하여 판상 조직이 미세화된다. 그러나 금속-비금속 분말의 경우는 비금속 분말이 분쇄되어 연성이 높은 금속조직 내에 분산되는 과정을 반복하여 화합물이 형성된다.

일반적으로 금속계에서는 금속 다층 박막에서 관찰되는 고상비정질화 반응 (solid-state amorphization reaction)이 기계적합금법에 의한 합성기구로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 분쇄가 진행됨에 따라 초기 결정상이 비정질화 되고, 분쇄가 더욱 진행되거나 열처리를 함으로써 비정질 상으로부터 최종 안정상을 얻게된다. 이러한 고상비정질화 반응은 금속-비금속계에서도 알려져 있으며,<sup>9)</sup> 비정질화에 미치는 요인으로

는 화합물의 생성열 및 원자반경을 들 수 있다.<sup>10)</sup>

본고에서는 기계적합금법으로  $TiB_2$  분말을 합성하고, Ti을 Zr과 Ta으로 치환하여 생성열 및 원자반경이 합성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.  $TiB_2$ 의 용점은  $2790^\circ C$ 로써 매우 높으며, 용융금속과 반응이 적기 때문에 고온재료로 사용된다.<sup>11)</sup> 고온점 붕화물의 일반적인 제조법은 금속산화물과 붕소산화물 (또는 탄화붕소나 붕소)의 환원반응으로 이는 높은 온도에서 이루어진다.<sup>12,13)</sup> 그에 반하여 기계적합금법은 상온에서 반응이 이루어지므로 공정비용이 저렴하며, 최종 생성물이 분말형태이므로 분쇄공정이 별도로 필요 없다. 기계적합금시 발생하는 상변화, 열적특성, 분말형상 및 합성된 분말의 소결 등에 대하여 논하였다.

### 2. 실험 방법

자석을 이용하여 철제 볼의 충격에너지를 증가시킨 볼밀<sup>14)</sup>을 사용하여  $TiB_2$  분말을 기계적합금법으로 합성하였다. 스테인레스제 볼밀은 직경이 200mm, 폭이 25 mm이고, 직경 25mm인 철제 볼을 6개 사용하였다. 자계가 0.3 T인 NdFeB계 자석을  $90^\circ$  및  $45^\circ$ 의 각도로 볼밀의 측면에 1 cm의 간격을 두고 부착하였다. 분쇄모드는 shear mode (저 에너지) 및 impact mode (고 에너지)로 사용이 가능

하며, 본 연구에서는 볼밀의 회전수는 80 rpm으로 고정하여 impact mode에서 합성하였다.

출발 원료로 Ti(CERAC 제품)은 순도 99.5%, 입경 45  $\mu\text{m}$  이하의 분말, B(고순도화학 제품)은 순도 99.0%, 입경 45  $\mu\text{m}$  이하의 분말, Zr(CERAC 제품)은 순도 99.7%, 입경 45  $\mu\text{m}$  이하의 분말, Ta(고순도화학 제품)은 순도 99.9%, 입경 20  $\mu\text{m}$  이하의 분말을 사용하였다. 철제 볼과 분말 시료의 무게비는 10:1로 하였다. 칭량된 시료를 볼밀에 넣은 후, 볼밀에 순도 99.9999%의 Ar 가스를 3기압으로 채워서 시료의 산화를 방지하였다. Milling이 끝나면 볼밀을 순도 99.999%의 Ar 가스가 순환되는 glove box에 넣고 시료를 채취하였다. X-선 분말회절기(XRD,  $\text{CuK}\alpha$  radiation)를 사용하여 합성된 시료의 상분석을 하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 분말형상 및 소결체의 미세조직을 관찰하였다. 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 기계적합금화 과정중의 열적변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### TiB<sub>2</sub>의 합성

그림 1에 Ti과 B을 출발원료로 하여 기계적합금화 시킬 때 시간에 대한 상변화를 나타내었다. 회절각도 40.1°에 위치된 Ti의 주 회절 피크는 분쇄시간이 길어짐에 따라 강도가 작아지고 폭이 넓어진다. 이는 분쇄가 진행되어 원료분말의 입자크기가 작아졌고, 볼밀의 충격에너지에 의하여 Ti 분말의 내부에 응력이나 격자결함(전위, 공공 등)이 축적되어 있음을 나타낸다. 기계적합금화 시간이 140시간에서 180시간으로 증가하면 급격한 상의 변화가 나타나며 TiB<sub>2</sub> 상이 대부분을 차지하게 된다. 기계적합금이 더욱 진행되어 280시간에 이르면 TiB<sub>2</sub>의 단일상이 얻어진다.

그림 2는 비산화 분위기(Ar, 20 mlmin<sup>-1</sup>)에서 측정된 Ti와 B 분말의 기계적합금화 처리시간에 따른 DSC 결과이다. 분쇄가 진행됨에 따라 600°C 근처에서 발열반응이 나타나는데, 그 크기는 70시간에서 140시간으로 진행되면서 커진다. 이 발열반응은 (Ti+B) 혼합분말로부터 TiB<sub>2</sub> 분말이 합성되면서 방출되는 생성열로 생각된다. 분쇄에 의하여 입자가 작아짐에 따라 Ti와 B 분말은 더욱 균질하게 섞이고 접촉면적이 증가할 것으로 예상되며, 140시간 분쇄한 시료로부터 생성되는 TiB<sub>2</sub> 상이 70시간의 경우보다 많을 것으로 판단된다. 따라서 발열량은 140시간 분쇄한 경우가 70시간 보다 많으며, 이 발열반응은 280시간 분쇄하여 분말의 대부분이 TiB<sub>2</sub> 상으로 합성된 시료에서는 나타나지 않는다. 한편 상온에서부터 점진적으로 열량이 방출되는 것은 분말에 축적되어 있던 내부응력에 기인하는 것으로 판단되며, 280시간 분쇄한 시료에서 가장 크다.

그림 3은 출발원료 및 70, 140 및 280시간 분쇄 처리한 후의 SEM 사진이다. 출발원료인 Ti과 B 분말은 형상이 불규칙하고 입도분포가 크다. 분쇄가 진행되면 입자모양이 구형으로 바뀌나 크기의 변화는 거의 없다. 280시간 처리하여 TiB<sub>2</sub> 상이 얻어지면 입자 크기는 급격히 작아지며, sub-micron 크기의 분말도 다수 관찰된다. 이와 같은 입자 크기의 급격한 변화는 분말의 상변화와 관계가 있다. 분말

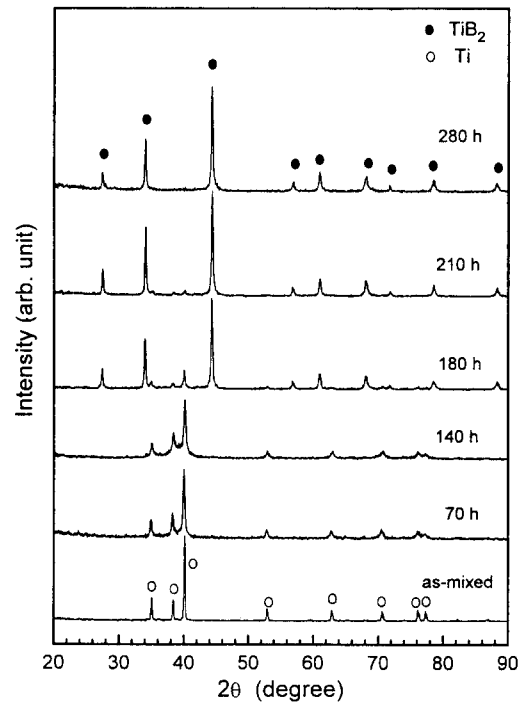


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed TiB<sub>2</sub> powders at various milling time.

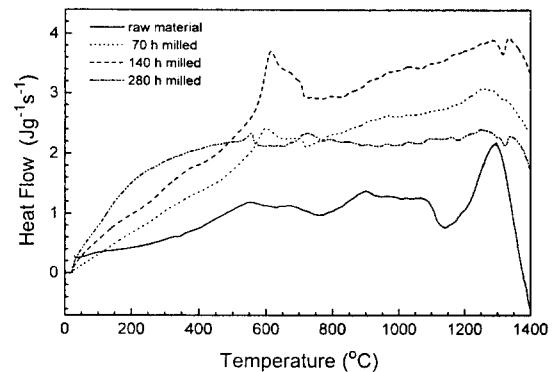


Fig. 2. DSC thermogram of the TiB<sub>2</sub> starting powders and milled powders for 70, 140 and 280 h.

이 금속상인 경우는 금속이 갖는 연성 때문에 볼에 의하여 입자가 융합되고 구형으로 되기 쉽다. 그 반면에 TiB<sub>2</sub> 상으로 변환되면 입자의 취성으로 인하여 분쇄가 진행되고, 기계적합금화에 의하여 TiB<sub>2</sub> 분말이 합성됨과 동시에 분쇄가 진행되어서 사진에서 보는 것과 같은 미세한 분말이 얻어진다.

280시간 기계적합금화 하여 얻은 TiB<sub>2</sub> 분말을 2000°C에서 17 MPa의 압력으로 30분간 hot press하여 소결체를 얻었고, 그 파단면의 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다. 소결밀도는 약 99% 이었으며, 입자의 크기가 균일하였고 비정상 입자성장은 관찰되지 않았다. 미세구조는 *ab*-plane으로 성장된 판상 구조를 갖고 있는 것으로 보아 기계적 특성이 우수하리라고 판단된다. 그림 2의 DSC 결과에서 나타난 것처럼 280시간 분쇄한 분말은 내부응력이나 격자결함 등으로 활성화된 상태로 보여지는데, 이러한 분말의 상

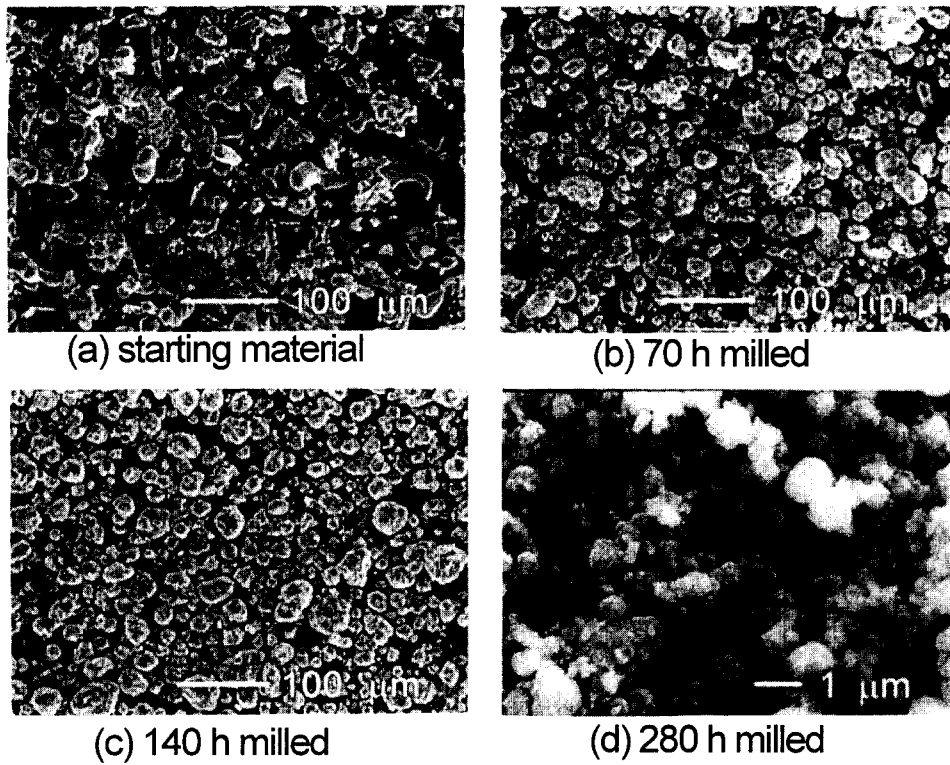


Fig. 3. Scanning electron microscopy images of (a) the starting material, (b) powders milled for 70 h, (c) 140 h, and (d) 280 h.

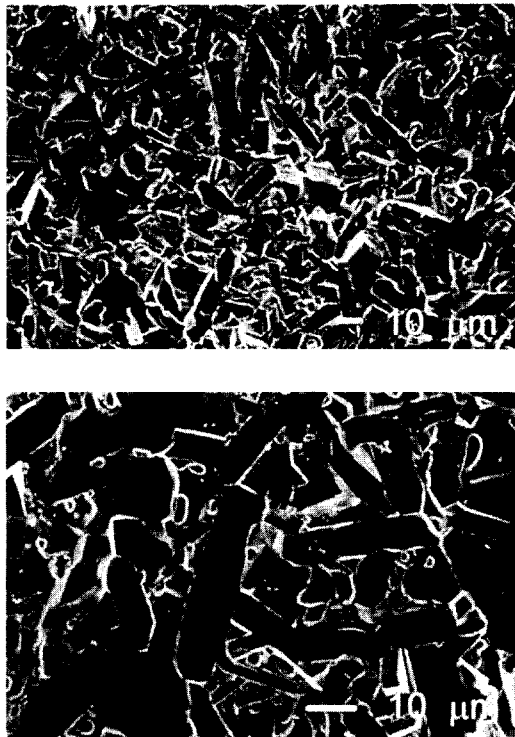


Fig. 4. Scanning electron microscopy images of the fractured surface of sintered  $TiB_2$  body. Titanium diboride powders which were milled for 280 hours were hot pressed at  $2000^\circ C$  for 30 min at a pressure of 17 MPa.

태가 비교적 낮은 온도에서 소결이 이루어진 원인으로 보여진다.

일반적으로 기계적합금화에 의한 분말합성 과정은 초기의 출발 원료가 합금화가 진행됨에 따라 비정질상 또는 초미립상으로 고용되고 장시간 합금화 시키거나 열처리에 의하여 최종 안정상이 석출되는 것으로 알려져 있다.<sup>10, 15, 16)</sup> 이와 같은 기계적합금법에 의한 비정질화와  $TiB_2$ 의 합금화의 차이점은 2가지로 나타났다. 첫째, 출발원료가 비정질상이나 초미립상으로 전환되지 않고 직접 최종 안정상으로 석출된다. 둘째, 초기상과 최종상이 공존하는 중간영역이 존재한다. 기계적합금법에 의한 비정질화는 출발원소의 원자반경 차이  $((R_A - R_B)/R_A)$  및 생성열 ( $\Delta H_f^\circ$ )에 의하여 지배받는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup> 비정질 및 결정질의 경계영역은  $-16 \leq \Delta H_f^\circ \leq 0 \text{ kJmol}^{-1}$ 이며,  $\Delta H_f^\circ \geq 0$ 인 경우는 기계적합금법에 의해 비정질화 되기가 어려우며,  $\Delta H_f^\circ < 0$ 인 경우에 비정질화가 이루어진다. 예를 들어 FeB의 생성열은  $-71.1 \text{ kJmol}^{-1}$ 이므로<sup>17)</sup> 쉽게 비정질화 된다.  $TiB_2$ 의 생성열은  $-323.8 \text{ kJmol}^{-1}$ 으로서<sup>17)</sup> 기계적합금법에 의해 비정질화가 기대되나 본 실험에서는 비정질화가 관찰되지 않았다.

$TiB_2$  상이 비정질화를 거치지 않고 직접 합성되는 것은  $TiB_2$ 의 생성열이 매우 큰 음의 값이어서 Ti과 B이 반응하여  $TiB_2$ 가 생성될 때 큰 열량이 방출되기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용한 볼밀의 경우 볼의 충돌시간은 약  $6.5 \times 10^{-5} \text{ s}$ 이고 최대 충격에너지는 37 kbar로 알려져 있으며,<sup>10)</sup> 볼의 충돌시 국부적인 온도상승은  $300^\circ C$ 에 이른다.<sup>18)</sup> 이러한 요인들은 기계적합금시 분말내의 확산에 영향을 미치며, (Ti+B) 혼합분말을  $TiB_2$ 로 합성시키는 구동력이다. 분쇄 및 혼합과정에 의하여 Ti과 B이 충분히 균질하게 혼합되었을 때 볼의 충격에너지에 의하여 (Ti+B) 혼

합분말은 열량의 방출과 함께 TiB<sub>2</sub>로 전환된다. 이때 발생된 열량은 연속적인 TiB<sub>2</sub>의 합성을 일으키며 비정질화 과정이 생략된다.

Zr과 Ta의 Ti 치환효과

앞 절에서 설명한 바와 같이 기계적합금화 과정에 영향을 미치는 요인인 원자반경 차이와 생성열의 TiB<sub>2</sub> 합성에 대한 영향을 알아보하고자 Ti 대신에 전이금속인 Zr과 Ta를 각각 10 at% 치환하였다. TiB<sub>2</sub>를 비롯하여 ZrB<sub>2</sub>와 TaB<sub>2</sub>는 모두 육방정계 구조를 갖는다. 표 1을 보면 Zr의 원자반경은 1.60 Å로 Ti의 1.46 Å보다 크다. 그 반면에 ZrB<sub>2</sub>의 생성열은 -322.6 kJmol<sup>-1</sup>로서 TiB<sub>2</sub>의 생성열과 비슷한 값을 갖는다. 따라서 Zr의 치환에 의하여 기계적합금화시 원자반경 차이가 상변화에 미치는 영향을 알아볼 수 있다. 한편 Ta의 원자반경은 1.47 Å로서 Ti와 비슷하지만 TaB<sub>2</sub>의 생성열은 -209.2 kJmol<sup>-1</sup>로서 TiB<sub>2</sub>의 생성열보다 절대값이 작다. 그러므로 Ta의 치환에 의하여 생성열이 합금화에 미치는 영향을 조사할 수 있다.

Table 1. The heat of formation of transition metal borides and atomic radii of transition metals.

Transition metal borides	Heat of formation, ΔH <sub>f, 298</sub> (kJmol <sup>-1</sup> )	Transition metals	Atomic radii (Å)
TiB <sub>2</sub>	-323.8	Ti	1.46
ZrB <sub>2</sub>	-322.6	Zr	1.60
TaB <sub>2</sub>	-209.2	Ta	1.47

그림 5(a)는 (Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)B<sub>2</sub> 조성을 70시간 기계적합금화한 분말의 XRD pattern 이다. Zr이 첨가되지 않은 조성에 비하여 매우 짧은 시간에 합성이 완료됨을 알 수 있다. 원자반경이 큰 원소로 인하여 각 원료가 섞일 때 원자간 간극이 커지고 확산계수가 커지게 된다. 따라서 짧은 시간 내에 용질원자들이 균질하게 혼합되는 것이 가능하며, 볼의 기계적 에너지에 의한 분해물 합성시간이 단축된다. 그림 5(b)는 (Ti<sub>0.9</sub>Ta<sub>0.1</sub>)B<sub>2</sub> 조성의 기계적합금화 시간에 따른 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 70시간 처리 후 TiB<sub>2</sub>에서와 마찬가지로 출발원료의 peak broadening이 나타나고, 140시간 이후에 육방정계 구조를 갖는 (Ti<sub>0.9</sub>Ta<sub>0.1</sub>)B<sub>2</sub> 상이 나타난다. 그러나 처리시간이 증가하여도 출발원료의 peak가 사라지지 않으며, 280시간 처리하여도 TiB<sub>2</sub>와는 달리 단일상이 얻어지지 않는다. 특히 출발원료 중 Ti보다는 Ta이 합금화되지 않고 잔존한다. 이 결과로부터 TaB<sub>2</sub>는 합성시 방출되는 열량이 적어서 기계적합금법으로 TaB<sub>2</sub>를 합성하기 위한 시간이 TiB<sub>2</sub>보다 더 길다는 것을 알 수 있다. 한편 그림 6은 XRD pattern으로부터 구한 각 조성의 격자상수를 나타내는데, ZrB<sub>2</sub> 및 TaB<sub>2</sub>는 TiB<sub>2</sub>의 육방정계 구조로 완전히 고용되었음을 알 수 있다.

그림 7은 Zr 및 Ta를 10 at% 치환한 조성의 70시간 및 280시간 분쇄 처리한 분말의 SEM 사진이다. Zr이 치환된 조성은 70시간 처리에 sub-micron 크기로 분쇄되고 280시간 처리하여도 입도는 크게 변하지 않는데, 이는 70시간의 기계적합금화에 의해 이미 분해물상으로 합성되었기 때

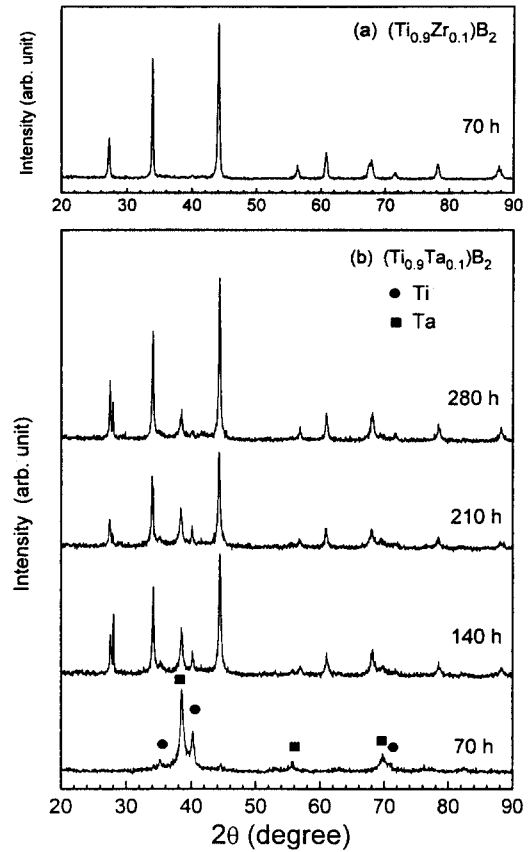


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed TiB<sub>2</sub> powders with (a) Zr substitution and (b) Ta substitution for Ti.

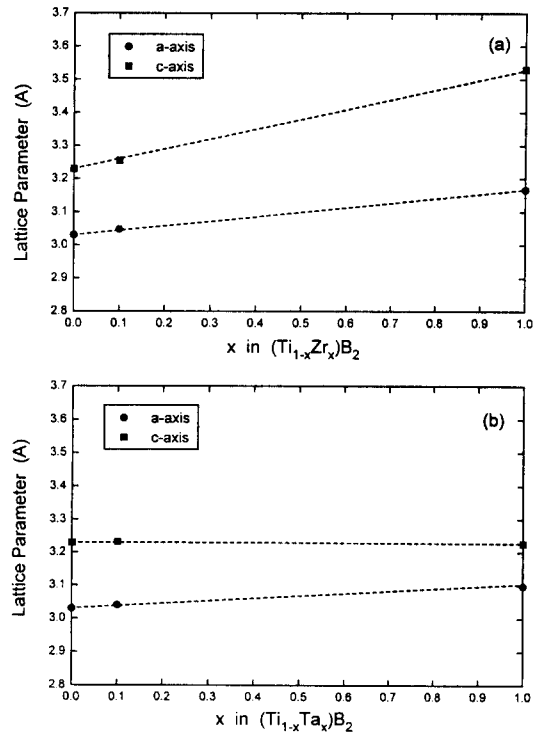


Fig. 6. Calculated lattice parameter of (a) Zr and (b) Ta substituted TiB<sub>2</sub>.

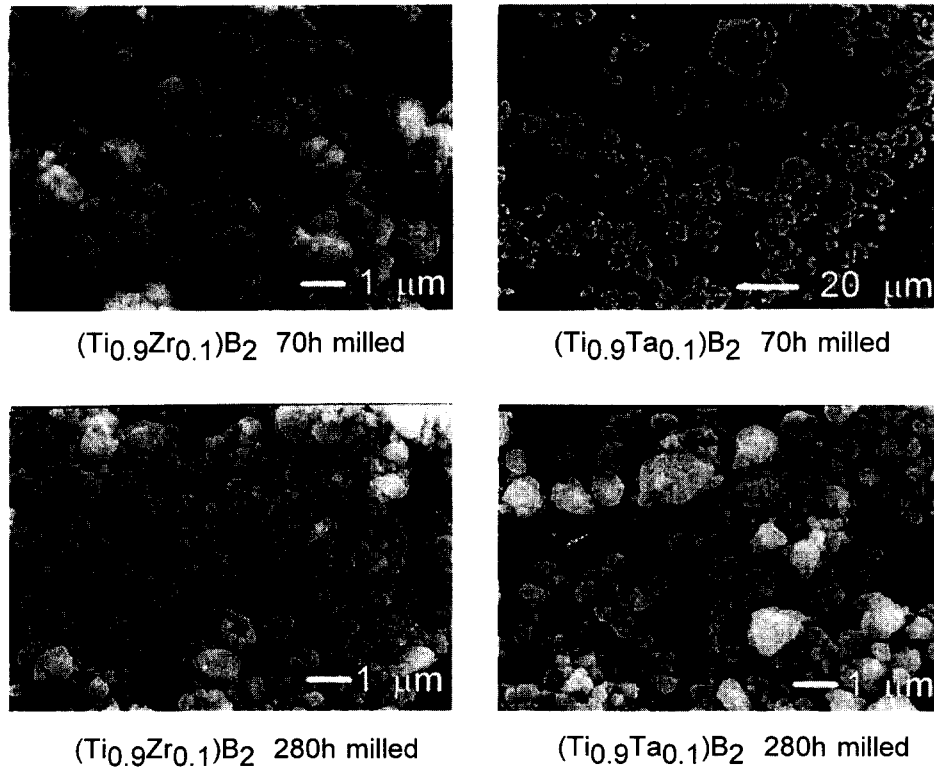


Fig. 7. Scanning electron microscopy images of the Ta and Zr substituted powders. The milling time was 70 h and 280 h.

문이다. Ta가 치환된 조성은 앞서 TiB<sub>2</sub> 조성의 분말사진에 서와 마찬가지로 붕화물로 합성이 완료되기 전에는 입자가 큰 반면에 대부분이 붕화물로 합성된 280시간의 경우는 분말은 크기가 1μm이하로 작아졌음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

철제 볼과 스테인레스 밀을 사용하여 기계적합금법으로 Ti와 B의 혼합분말로부터 TiB<sub>2</sub> 분말을 제조하였다. 분쇄시간이 증가함에 따라 Ti과 B이 비정질화 과정을 거치지 않고 급격히 TiB<sub>2</sub> 상으로 합성되었으며, 280시간 분쇄하여 TiB<sub>2</sub> 단일상을 얻을 수 있었다. 기계적합금화 과정에서 비정질상의 부재는 TiB<sub>2</sub> 상의 생성열이 매우 큰 음의 값을 갖기 때문이다. Ti의 일부를 Ti보다 원자반경이 큰 Zr으로 치환한 결과 기계적합금화에 걸리는 시간이 크게 감소하였다. 그 반면에 원자반경은 비슷하나 붕화물의 생성열이 TiB<sub>2</sub> 보다 절대값이 작은 Ta로 치환하면 280시간 분쇄에도 단일상을 얻지 못하였다. 붕화물의 생성열과 전이금속의 원자반경이 기계적합금화 과정에 큰 영향을 미침을 알았으며, 원자반경이 큰 원소를 치환함으로써 기계적합금화에 걸리는 시간을 단축시킬 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J.S. Benjamin and T.E. Volin, Metall. Trans. **5**, 1930 (1974)
2. J.S. Benjamin, Sci. Am. **40**, 234, (1976)
3. P.S. Gilman and W.D. Nix, Metall. Trans. A, **12A**, 813 (1981)
4. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. **43**, 1017 (1983)
5. C.C. Koch and M.S. Kim, J. de Physique, **46**, C8-573 (1985)
6. R.M. Davis and C.C. Koch, Scripta Metall. **21**, 305 (1987)
7. J.S. Benjamin and M.J. Bromford, Metall. Trans. A, **7A**, 1301 (1977)
8. E. Hellstern and L. Schultz, Appl. Phys. Lett. **48**, 124 (1986)
9. A. Calka and A.P. Radlinski, Appl. Phys. Lett. **58**, 119 (1991)
10. Z. Hen, J. Phys.: Condens. Matter **5**, L337 (1993)
11. T. Lundtrom, "Transition Metal Borides," pp. 351-76, in *Boron and Refractory Borides*, Ed. Y.L. Matkovich, Springer-Verlag, NY, 1977.
12. T. Saito, et al., J. Mater. Sci., **32**, 3933 (1997).
13. J. K.Walker, Adv. Ceram. Mater. **3**, 601 (1988).
14. A. Calka and A.P. Radlinski, Mater. Sci. Eng. **A134**, 1350 (1991)
15. H. Okumura, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, H.S. Park and S. Nasu, J. Mater. Sci. **27**, 153 (1992)
16. T. Zhou, J. Zhang, J. Xu, Z. Yu, G. Gu, D. Wang, H. Huang, Y. Du, J. Wang and Y. Jiang, J. Magn. and Magn. Mater. **164**, 219 (1996)
17. Ihsan Barin, "Thermochemical Data for Pure Substances," VCH, Weinheim, FRG, 1989
18. R.M. Davis, B. McDermott and C.C. Koch, Metall. Trans. **19A**, 2867 (1988)