

Fabrication of TiN_x by planetary milling

Sungjin Kim[†], Dong-Sik Kim, Khamidova Rahno, Sung-Bum Park, Won-Il Gwon, Moon-Hyup Kim, Heung-Sik Woo* and Joong-ho Ahn**

Department of Materials Science & Engineering, Kumoh National University of Technology, Gumi 730-918, Korea

*Department of Safety Engineering, Dongguk University, Gyeongju 780-714, Korea

**Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received April 15, 2005)

(Accepted May 9, 2005)

Abstract TiN_x powder have been fabrication by making of reaction between titanium powder and Si_3N_4 bowl during a planetary milling. Milling times were maintained for 1 hour, 5 hours, and 10 hours, respectively. The XRD result showed existence of non-stoichiometric compound of $TiN_{0.26}$ after 5 hours milling and coexistence of TiN with $TiN_{0.26}$ after 10 hours milling. Particle size distribution was investigated by particle size analyzer and microstructure was analyzed by FE-SEM. The size of titanium was decreased with increasing the milling time and the mean size of TiN_x after 10 hours milling was increased by 200 nm.

Key words Planetary mill, TiN_x , Mechanical alloy, Ti Powder, Si_3N_4 bowl

Planetary milling에 의한 TiN_x 의 제조

김성진[†], 김동식, 라노, 박성범, 권원일, 김문협, 우흥식*, 안중호**

금오공과대학교 재료공학과, 구미, 730-918

*동국대학교 안전공학과, 경주, 780-714

**안동대학교 신소재공학과, 안동, 760-749

(2005년 4월 15일 접수)

(2005년 5월 9일 심사완료)

요 약 Planetary milling법을 사용하여 Ti 분말과 Si_3N_4 bowl과의 반응을 유도하여 TiN_x 을 제조하였으며, 이때 milling 시간은 1시간, 5시간, 10시간으로 조정하였다. 시편의 물성평가는 X선 회절분석을 통해 결정상의 변화를 분석한 결과 milling 시간이 5시간이 되면 비화학량적 화합물인 $TiN_{0.26}$ 가 먼저 생성되고 10시간의 milling에서는 $TiN_{0.26}$ 과 TiN 이 혼재되어 있는 것으로 확인되었다. 입도분석 및 FE-SEM으로 미세구조 분석을 한 결과, milling 시간이 증가함에 따라 Ti 입자사이즈가 감소하는 것으로 나타났으며, 10시간의 milling에서는 평균사이즈가 200 nm의 TiN_x 를 제조할 수 있었다.

1. 서 론

다양한 분말의 합성방법 중에서 기계적 합금방법은 분쇄에 의해서 원래의 크기를 계속하여 줄임으로서 제조할 수 있다. 고에너지 볼 밀링(high energy ball milling)을 주로 이용하는 일반적인 기계적 합금법을 세분화하면, 그 종류 이상의 혼합원료분말을 밀링하는 경우는 주로 기계적 합금화(mechanical alloy, MA)라 하고, 순금속,

금속간 화합물 또는 미리 합금화된 분말을 단순히 분쇄하는 공정은 mechanical attrition 또는 mechanical milling이라 한다[1].

MA 도중 높은 운동 에너지를 갖고 상호 충돌하는 볼 사이에서 분말들은 압접과 파괴를 반복하면서 전위밀도가 높아지고, 결정립이 미세화된다[2-4]. 이 때 충돌하는 볼 사이에서 극부적으로 생기는 열에 의해 원자확산이 용이하게 일어나 합금화가 이루어진다[5].

그리고 목적 조성의 혼합분말을 고에너지 ball mill 안에 장입하여 압접과 파괴를 반복시켜 균질성을 갖으며 결정립의 크기가 매우 작은 금속과 금속산화물의 분산상을 갖을 수 있도록 하고 있다[6, 7].

[†]Corresponding author
Tel: +82-54-478-7731
Fax: +82-54-478-7769
E-mail: sjghim@empal.com

따라서, 균일하게 분포하는 분산물은 이들 결정들과 ball milling시 도입되는 높은 밀도의 전위 substructure를 안정화시켜 고온에서의 응용범위가 크게 확대될 뿐만 아니라 미세한 산화물 분산강화에 따른 또 하나의 강화기구를 도입시킬 수 있다는 장점을 갖고 있다[7].

일반적으로 MA에 관한 연구에서는 출발시료가 수백 또는 수십 μm 크기의 미분말을 사용하기 때문에 MA 처리 시 산화를 방지하기 위하여 분위기 가스를 불활성 가스로 치환하여 행한다. 한편 최근 분위기를 질소나 수소 등 활성가스로 대체하는 것에 의해 적극적으로 분위기 가스와 고상-기상 반응을 통한 천이금속계 질소화합물, 수소화물 및 비정질상을 비롯한 비평형상의 합성을 행하는 연구가 주목을 받고 있다. 1992년 Aoki 등은 질화물 제조에 질소가스 분위기 중에서 행하는 MA 공정을 적용하여 TiZrN, ZrN 등의 화합물 생성이 가능함을 보였다[8].

또한, MA 처리 시 고상간의 반응뿐만이 아니라 고온, 고압열처리에 의하여만 가능한 질화물의 형성이나 질소 고용도의 증가가 MA 중 분위기 가스와 반응으로 가능하다는 점에 주목하여 각종 준안정상 및 비정질상분말의 생성에 관한 연구결과도 보고되고 있다[9-11]. 이것은 MA법이 고상간의 원자 level 혼합뿐만이 아니라 고상과 기상간의 혼합이 가능함을 의미하며 MA법에 의한 신물질 창제에 큰 가능성을 시사하고 있다. 한편, 이와 같은 MA법에 의한 고상-기상반응 중 비정질화에 있어서 그 생성기구 등을 밝힐 수 있는 구조해석 연구는 현재 매우 미흡하며 기초적인 연구가 절실히 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 질소가스 중 MA법을 적용하여 TiN_x계 합금을 제조하였고, MA 과정 중 고상-기상반응에 의한 비정질화 요인을 탐색하기 위하여 얻어진 MA 분말에 의하여 X선 및 중성자회절 실험을 통한 비정질 합금의 생성과정을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료의 준비

본 실험에서 사용된 원료로 TiN_x 제조용 티타늄(High Purity Chemicals, Japan)은 순도 99.9%이며 평균 입도 45 μm 의 분말을 사용하였으며, planetary milling 조건은 Si₃N₄ bowl과 9 mm ϕ 의 WC(텅스텐 카바이드) ball과 함께 티타늄 분말을 혼합하여, 400RPM, milling시간은 5시간을 기본으로 하여 제조하였으며, XRD 분석치의 비교 등 필요에 따라 1시간, 5시간, 10시간 등의 시편도 제조하였다. 이렇게 얻어진 TiN 분말은 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 wt%씩 각각 혼합한 후 30분간 ball milling하

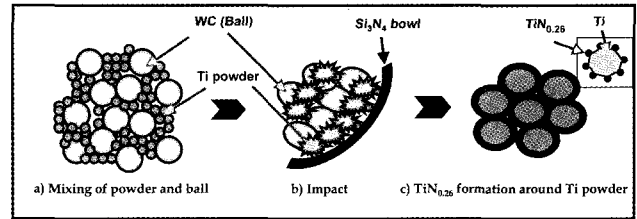


Fig. 1. Schematic view of milling process.

여 습식 혼합하고 dry oven을 이용하여 80°C에서 8시간 동안 건조하여 소결용 시료로 준비하였다.

Fig. 1과 같이 WC balls과 Ti powder를 높은 속도로 planetary milling하면 기계적으로 WC balls과 Ti powder가 접촉하여 반응이 일어난다(반응식 1). 이는 WC balls이 Si₃N₄ bowl의 wall과 충돌하여 N₂ 원자를 얻게 되고, N₂ 원자는 Ti powder와 반응하여 TiN_x을 얻을 수 있다.



2.2. 물성 분석

제조한 시편의 결정상 분석은 X선 회절분석(Model D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)을 통하여 TiN 분말은 분말상 그대로 소결시편은 미분쇄하여 측정하였다. 측정은 CoK α 선을 이용한 Schulz 반사법을 이용하였고, 가속전압은 40 kV, 전류는 30 mA이었으며 2 θ = 20~120° 범위에서 0.02°마다 0.8초간 유지하는 조건으로 행하였다.

Planetary milling 시간에 따른 Ti particle size 및 TiN_x particle size을 측정과 Ti particle양과 TiN_x particle양을 비교하기 위해 입도분석기(Particle size analyzer)를 측정하였다. 본 실험에서 사용된 입도분석기(model Elzone 280PC, Particle, USA)는 전기저항법에 의한 입도 및 입자의 갯수 측정장치이다.

얻어진 TiN 및 복합체의 미세구조는 FESEM(JSM-6500F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 TiN 분말의 특성

Fig. 2는 pure Ti와 1, 5, 10시간 동안 milling한 시편의 XRD 분석 data이다. 맨 아래쪽의 pure Ti의 그래프는 전형적인 Ti의 peak이 나타나 있다. 1시간 milling한 시편 그래프에서 미세한 TiN_{0.25}의 peak가 나타나고 있고, Ti peak의 높이는 낮아지면서 broad하게 변화되기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이것은 비정질화(amorphous)가

진행되고 있음을 보여준다. 5시간 milling한 시편 그래프에서는 비화학 당량적 화합물인 $TiN_{0.26}$ 가 생성이 뚜렷하게 나타나기 시작하며 Ti peak는 사라지고 TiN peak가 생성되기 시작한다. 10시간 milling한 시편 그래프에서는 5시간 milling한 시편 그래프와 비슷한 결과를 나타내고 있다. 대체로 5시간 milling한 시편 그래프 보다

10시간 milling한 시편 그래프가 $TiN_{0.26}$, TiN peak이 broadening 되어 있다.

입도분석기로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a) pure Ti인 경우 30 μm size가 대부분을 차지하고 있다. 그리고 Fig. 3(b)의 1시간 milling한 경우는 Ti size는 2 μm 가 대부분이고, TiN_x 분포는 미량이어서 나타나지 않았고 밀링을 시작하며 size가 작아지고 높은 충격을 받으며 결정질이 깨지기 시작한다. Fig. 3(c)의 5시간 milling한 경우는 Ti particle size가 2 μm 정도에

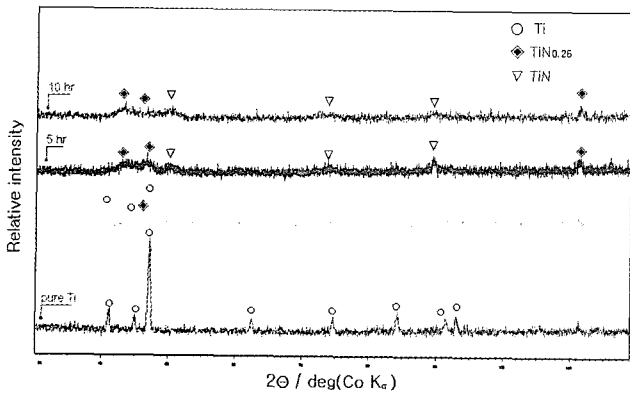


Fig. 2. XRD patterns of pure Ti and $TiN_{0.26}$ powder milled for different times.

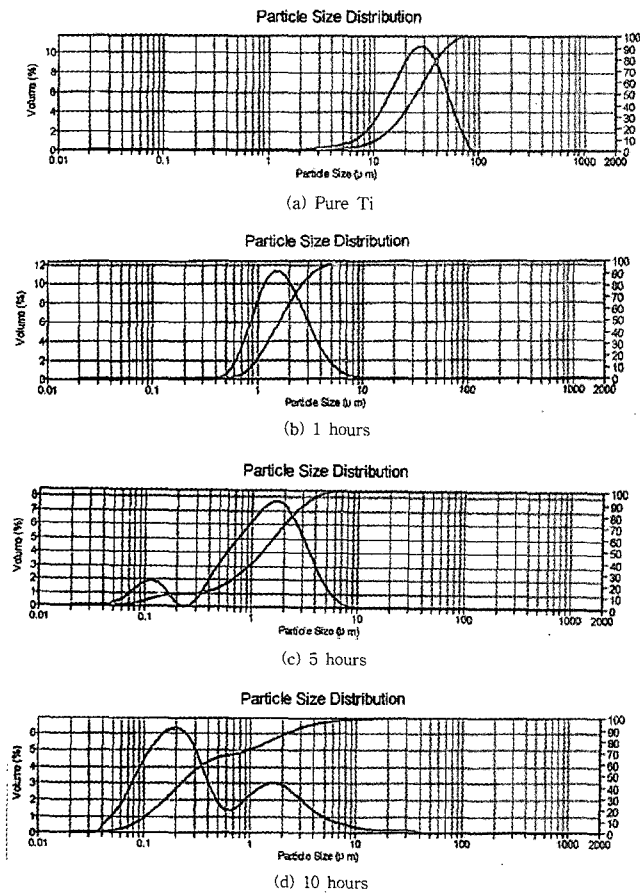
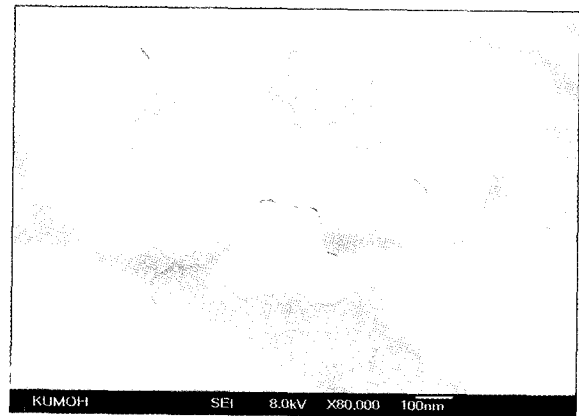
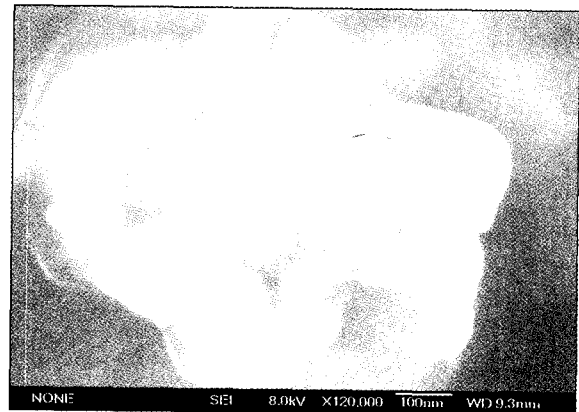


Fig. 3. Particle size analysis data. (a) Pure Ti particle size (b) 1 milled particle size (c) 5 milled particle size (d) 10 milled particle size.



(a) 1hour milled



(b) 5hour milled



(c) 10hour milled

Fig. 4. FESEM morphology of powders milled for 1 hr, 5 hr and 10 hr by planetary mill.

서 많이 분포되어 있고 0.1 μm particle size가 소량 분포되어 있다. 이것은 TiN_x 이나 $TiN_{0.26}$ 이 존재함을 나타낸다. $TiN_{0.26}$ 은 TiN 가 되기 전에 나타나는 불안정한 많은 입자들이 $TiN_{0.26}$ 에서 TiN_x 으로 되는 것을 알 수 있다.

그리고 Fig. 3(d)의 10시간 milling한 경우엔 Ti particle size가 5시간 milling한 경우보다 더욱 줄어들었고 대신 0.2 μm particle size 분포가 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 복합체의 미세구조 분석의 내용과 일치되고 있다.

미세구조 분석을 위해 FE-SEM으로 분석하였고 분석한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 1시간 milling한 시편의 사진이다. Ti size는 수십 μm 이상이다. 이는 1시간 milling으로는 Ti powder가 pure Ti powder와 비슷하다고 볼 수 있다. 바탕이 Ti이고, $TiN \sim TiN_{0.26}$ 이 나타나기 시작함을 알 수 있다. 그러나 크랙이 발생된 것으로 보아 분쇄는 진행 중이라 볼 수 있다.

가운데에 밝은 부분이 나타나 있는데 이것은 $TiN_{0.26}$ 이 형성되기 시작하는 것을 보여준다. 그리고 밝다는 것은 electric이 방전(discharge) 되었다는 것을 알 수 있고, 또한 툭 튀어나온 부분은 전도성이 약하다는 것을 알 수 있다. $TiN_{0.26}$ 의 size는 약 7 μm 정도이다. Fig. 4(b)는 5시간 milling한 시편의 사진이다. 사진에서 크랙이 없어지고 전체적인 size가 작아진 것으로 보아 Ti size가 작아진 것을 알 수 있다. Ti size는 약 1~1.5 μm 정도이다. 그리고 TiN_x 와 $TiN_{0.26}$ 이 더 많이 생긴 것을 알 수 있다. Fig. 4(c)는 10시간 milling한 시편 사진인데 시편의 size가 더 줄어 Ti size는 200~300 nm 정도이고 TiN_x 과 $TiN_{0.26}$ 의 비율을 볼때 TiN_x 가 증가한 것을 볼 수 있는데 이는 완전히 TiN_x 로 반응했다고 볼 수 있다.

4. 결 론

Planetary milling에 의한 TiN_x 의 제조하는 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ti 분말 만으로도 planetary milling을 통해 TiN_x 가 제조가 가능하였다.
- 2) MA법으로 Ti 분말이 비정질화 되는 것을 X선 회절분석을 통해 확인하였으며, 그 결과 milling 시간이 5시간이 되면 비화학당량적 화합물인 $TiN_{0.26}$ 가 먼저 생성되고 10시간의 milling에서는 $TiN_{0.26}$ 과 TiN 이 혼재되어 있는 것을 알 수 있었다.
- 3) 입도분석을 통해 milling 시간이 증가함에 따라 Ti particle량은 줄어들고 Ti 입자사이즈가 감소하는 것으로 나타났으며, $TiN_{0.26}$ 과 TiN particle량은 증가함이 관

찰되었고, 10시간의 milling에서는 평균사이즈 200 nm급의 TiN_x 를 제조할 수 있었다.

4) 미세구조 분석을 통해 milling 시간이 증가함에 따라 Ti particle size는 줄어들고, Ti 입자사이즈가 감소하는 것으로 나타났으며, 입도분석 결과와 같이 Ti particle량이 줄어들고, $TiN_{0.26}$ particle량이 증가함을 볼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A.H. Claire and J.J. de Barbadill, Solid State Powder Processing, 3-19 (TMS, 1990).
- [2] J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", Metall. Trans. 1 (1970) 2943.
- [3] J.S. Jo and S.I. Kweon, "High temperature behaviours of mechanically alloyed Ni-base alloys", 1992 Spring Meeting Abstracts 30 (1992) 648.
- [4] G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "A nanocrystalline mixture of intermetallic compounds by mechanical alloying", Metall. Trans. A 23 (1992) 1285.
- [5] J. Zbiral, G. Jangg and G. Korb, "Influences of heat treatments on the constitution and the recrystallization response of the Y'-strengthened ODS-Ni-base alloy PM 3030", Metall. Sci. Forum, Trans Tech. Publications, Zurich 88-90 (1992) 18.
- [6] J.S. Benjamin and M.J. Bamford, "Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying", Metall Trans. 8A (1977) 1301.
- [7] J.S. Benjamin and R.D. Schelleng, "Temperature alloys: theory design", Metall Trans. 12A (1981) 1827.
- [8] K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto, "Nitrogen induced amorphization of Ti-Zr powders during mechanical alloying", Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1037.
- [9] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, "Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible Cu-V: extended X-ray absorption fine structure study", J. Appl. Phys. 75 (1994) 7752.
- [10] Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki, "Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by ball milling", J. Less-Common Metals 168 (1991) 221.
- [11] C.H. Lee, M. Mori, Fukunaga and U. Mizutani, "Structural evidence for the amorphization of mechanically alloyed Cu-Ta powders studied by neutron diffraction and EXAFS", Mat. Sci. Forum 88 (1992) 399.