

Effect of MgO Diluents in Combustion Synthesis of TiB₂ Nano Particles

Byung-Ki Lee, Jong Moo Lee, Je Hyeong Park,[†] Eul-Son Kang,* Seung Soo Baek,* and Do Kyung Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute
of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

*Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 24, 2005; Accepted July 20, 2005)

TiB₂ 나노 입자의 연소합성 시 MgO 희석제가 미치는 영향

이병기 · 이종무 · 박제형[†] · 강을손* · 백승수* · 김도경

한국과학기술원 신소재공학과

*국방과학연구소

(2005년 6월 24일 접수; 2005년 7월 20일 승인)

ABSTRACT

The effect of MgO diluents in combustion synthesis of TiB₂ nano particles was investigated. The reaction $TiO_2 + B_2O_3 + xMg \rightarrow TiB_2 + 5MgO$ was used to synthesize TiB₂ nano particles. The combustion velocity was measured to examine the relation between the reaction temperature and the morphologies of particles. The diluent MgO did not react with the reactants and played a role to decrease combustion temperature. As the MgO diluents contents increased, the particles with the smaller size and the narrower size distribution were synthesized. At the condition of 6 mole of MgO, the combustion wave velocity was about 5 cm/sec and the synthesized particles showed the size of 60 nm with narrow size distribution.

Key words : TiB₂, Combustion, Diluents, Nano particles

1. 서 론

TiB₂는 공유결합성이 매우 강하여 융점이 높을 뿐만 아니라 독특한 전자 구조를 가져, 다른 고경도, 고용점 재료에 비해 전기전도성이 높으며, diamond, CBN(Cubic Boron Nitride) 및 B₄C 다음으로 경도가 높은 재료이기도 하다.¹⁾ 또한 내침식성, 내화학적 및 충격저항성이 우수하며, 내마모성이 좋기 때문에, 금속 용융용 도가니나 로켓 노즐에 이용되고 있으며, 차세대 절삭공구, 전기 전도도로 인해 TiB₂는 알루미늄 정련용 전극재료로도 널리 이용되고 있다.²⁾ 또한 강도대 밀도비(strength to weight ratio)와 충격 저항성이 우수하기 때문에 새로운 세라믹 장갑판으로 이용하기 위한 연구도 진행되고 있다.³⁾ TiB₂ 입자 합성 방법 중 액상법과 기상법은 높은 순도와 나노 크기의 TiB₂ 분말을 합성할 수 있다는 장점이 있지만 원료로 TiCl₄, B₂O₃ 등의 고가의 원료를 사용하고 또한 고비용의 장치가 요구되며,^{4,7)} 현재 대부분의 TiB₂ 입자는 카본을 이용하여 산화물을 열 환원하는, 탄소 열 환원(car-

bothermal reduction) 방법에 의해 합성되고 있다.^{8,9)} 그러나 탄소 열 환원법에 의해 얻어진 TiB₂ 입자들은 응집이 심하고, 입자 크기가 매우 크다. 또한 Ti와 B를 직접 반응시켜 TiB₂를 제조하는 방법은 출발 원료인 Ti와 B가 매우 고가이 때문에 상업화에 제약이 따른다.^{10,11)}

본 연구에서는 연소합성 법을 사용하여 나노 크기의 TiB₂ 입자를 합성하고자 하였다. 연소합성(Combustion Synthesis)은 강력한 발열 반응인 연소반응을 이용한 물질 합성 공정을 말하며, 연소합성반응은 외부에너지 도움으로 일단 개시되면 더 이상의 외부 에너지 공급없이 자발적으로 빠르게 진행 완료되고 또한 반응 도달 온도가 매우 고온이므로 자전고온합성(Self-Propagating High Temperature Synthesis)이라고도 부른다. 반응물 국부에 연소합성반응의 활성화 에너지 이상의 에너지를 공급하면 반응이 개시되고 자체의 발열에너지를 이용하여 연소파의 형태로 연소합성반응이 진행 완료되어 완전히 응축상의 생성물로 바뀐다. 연소합성은 기존 물질 합성 공정에 비하여 다양한 장점들을 갖고 있다. 연소합성반응이 매우 고온에서 이루어짐으로 기존의 물질 합성 공정에서 요구되는 고온로의 필요성이 없어 장치가 간단하며, 스스로의 발열에 의한 공정이므로 에너지 소요가 적을 뿐만 아니라 합성 완료까지의 소요 시간이 매우 짧기 때문에 소요 경비가

[†]Corresponding author : Je Hyeong Park

E-mail : trecool@kaist.ac.kr

Tel : +82-42-869-4118 Fax : +82-42-869-3310

상대적으로 매우 낮다. 또한 매우 높은 반응온도에 기인하여 원료 분말내의 불순물 휘발 현상이 발생되어 고순도의 생성물을 얻을 수 있고, 시편내의 온도 구배가 매우 커서 기존 공정에서 얻을 수 없는 비평형상의 물질을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다.^{12,13)} 이러한 연소합성에 의한 TiB_2 합성방법으로는, 강력한 환원제인 C, Mg, Al 등을 이용하여 출발물질인 TiO_2 , B_2O_3 등의 산화물을 열 환원(thermal reduction)시키는 방법이 널리 상용화되어 있다.^{8,9)} 특히, 환원제로 탄소를 사용하는 탄소 열 환원법(carbo-thermal reduction)은 부산물이 기체상인 CO로써 제거가 용이하여 다른 환원제인 Mg 또는 Al보다 널리 사용되고 있으며, TiB_2 의 합성 이외에도 B_4C , ZrB_2 등의 합성에도 응용되고 있으나, TiB_2 입자의 입자크기가 수 μm 로 조대하고 넓은 입도 분포를 가져 나노 크기의 입자 합성에는 부적합하다. 반면 Mg를 이용한 열 환원법(Magnesian-thermic reduction)은 부산물인 MgO를 제거한다면 서브마이크론 단위의 미립 분말을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. Seog은 마그네슘 열 환원법으로 0.6 내지 0.8 μm 의 평균 입경을 가지는 구형의 B_4C 를 제조된 바가 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 $TiO_2 + B_2O_3 + xMg \rightarrow TiB_2 + 5MgO$ 의 반응을 통하여 TiB_2 나노입자를 합성하고 합성 시에 희석제인 MgO를 첨가하여 반응온도를 제어하고 이에 따라 입자크기를 제어하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. TiB_2 나노입자 합성

본 연구에서는 Mg를 이용한 열 환원법(Magnesian-thermic reduction)을 적용한 연소반응 공정을 이용해 TiB_2 입자를 합성하였다. 원료물질로서, TiO_2 (Sigma Aldrich, 99.9%), B_2O_3 (Sigma Aldrich, 99%)를 사용하였으며, 반응성이 우수한 Mg(Sigma Aldrich, 99%) 금속 분말을 환원제로 사용하였다. TiO_2 , B_2O_3 , Mg 분말을 각각 1 : 1 : 5의 몰비로 전체 10 g의 혼합 batch를 스테인리스 스틸 볼을 사용하여 24시간 동안 건식 혼합하였다. 혼합된 분말은 두께 1 cm의 방열판 위에 균일하게 놓은 후, 불활성(Ar) 분위기에서 변압기로 니크롬선에 10 V의 전압을 가하여 혼합물을 발열시켜 TiB_2 와 MgO의 혼합물을 합성하였다. 이 생성물은 진동분쇄기를 이용하여 30분간 습식 밀링(wet-milling)하였으며, 이후 4 N 농도의 H_2SO_4 을 이용하여 90분간 산처리한 후, 각각 3회 여과 및 세척작업을 행하였다. 여과공정은 0.2 μm 의 cellulose acetate 여과지를 사용하였고, 세척 작업은 초음파 세척과 마그네틱 스테어링을 병행하였다.

합성된 분말은 XRD(RIGAKU D/max-IIIC, Cu K α radiation) 분석을 통하여 상 및 불순물을 확인하였으며,

TEM(JEOL JEM3010 model)을 사용하여, TiB_2 분말의 내부 구조 및 입자크기를 관찰하였다.

2.2. 연소파 속도의 측정

반응 시 연소파 속도의 측정방법은 다음과 같았다. 크기가 $10 \times 2.5 \times 2.5$ cm인 반응기 바닥에 두 개의 C-type 열전대(thermocouple)를 6 cm 간격을 두고 설치한 후, 반응기 안에서 희석제 MgO의 몰비를 1에서 7까지 변화시킨 혼합물을 연소시켰다. 연소반응이 시작되면, 연소파의 진행이 반응기 바닥의 두개의 열전대가 감지하여 온도를 측정하고, 측정 온도가 최대 점에 도달한 순간을 연소파가 열전대가 놓인 위치를 지나가는 것으로 정의하여, 두 지점에서의 최대 온도 감지순간의 시간차를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiB_2 입자 합성

본 연구에서의 $TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg + yMgO \rightarrow TiB_2 + zMgO$ 의 반응의 결과로써, TiB_2 외에 MgO, Mg_2TiO_4 , $Mg_3B_2O_6$ 등의 생성물이 발생하였다. 이중 부생성물인 MgO는 물과 반응하여 $Mg(OH)_2$ 을 형성하며, 묽은 산이나 암모니아 염 용액에 잘 용해되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 불순물을 제거하기 위하여 황산 용액을 사용하였으며, 4 N H_2SO_4 에서 1시간 동안 산 처리한 후, 상온의 증류수로 세척(washing)했을 때 비교적 높은 순도의 TiB_2 를 얻을 수 있었다. 이는 황산의 농도가 증가함에 따라 MgO의 용해도는 증가하며, 4 N 이상에서는 100 g/l의 용해도를 보인 반면, TiB_2 는 극히 소량만이 용해되고 황산 농도의 증가에도 불구하고 일정한 값에서 용해도가 포화되기 때문이다. 희석제인 MgO의 양을 변화시켜 입자를 합성하고, 산처리 및 세척한 후의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 부생성물인 MgO는 산처리 후 대부분 제거되었음을 알 수 있으며, 대부분의 상은 TiB_2 임을 확인할 수 있으나, 중간 생성물인 Mg_2TiO_4 , $Mg_3B_2O_6$ 가 소량 남아있음을 확인하였다. 이러한 중간 생성물들은 초기 Mg와 TiO_2 의 비를 조정하여, 생성을 억제할 수 있으며, $0.4TiO_2 + B_2O_3 + 4Mg$ 의 초기 반응물을 사용하여 연소 합성했을 때에 대부분의 불순물의 생성이 억제된 TiB_2 입자가 합성되었다. Fig. 2는 각각 $0.4TiO_2 + B_2O_3 + 4Mg$, $TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg$ 을 초기 반응물로 연소반응시켜 얻어진 입자들을 산처리 후에 X-선 회절 분석한 결과이다. 불순물이 거의 없는 순수한 TiB_2 입자가 합성되었음을 확인할 수 있다.

3.2. 희석제의 나노입자 크기에 대한 영향

Maryam과 Munir 등은 TiN의 연소합성 시에 질소(N_2)의

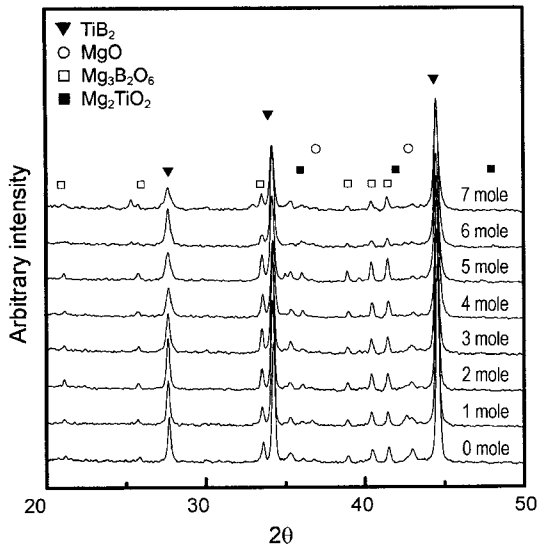


Fig. 1. XRD patterns for the acid-treated combustion products as a function the content of diluents MgO in the $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Mg} + y\text{MgO}$ system.

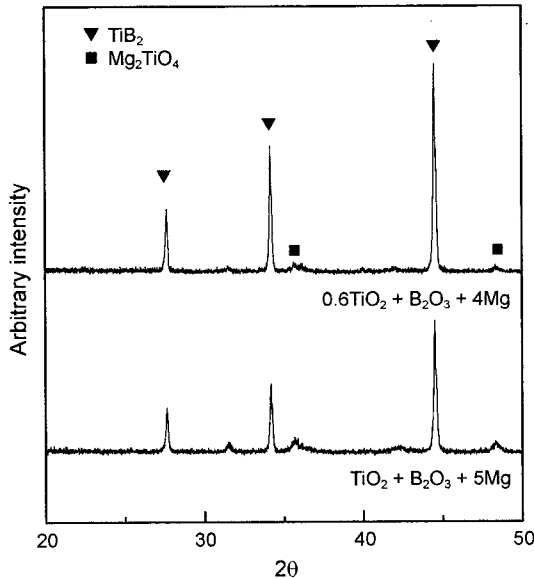


Fig. 2. XRD phase analysis of 'as combusted' and 'as acid-treated' TiB_2 particles after the reaction of $0.6\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{Mg}$ and $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Mg}$ systems.

압력과 희석제 첨가의 효과에 관한 연구를 한 바 있다.¹⁵⁾ 희석제로서, TiN의 양이 증가함에 따라 연소과 속도가 증가하였는데, 이러한 경향성은 질소의 압력이 높아짐에 따라 현저하게 관찰되었다. 또한 희석제를 첨가하지 않았을 때는 반응물에서 생성물로의 전환(conversion) 정도가 질소 압력 증가에 따라 감소하였으나, 희석제로서 40 wt% TiN를 첨가하였을 때는 압력의 증가에 따라 전환 정도가 증가하는 경향을 보인다고 보고하였다. 연소 반응에 있어

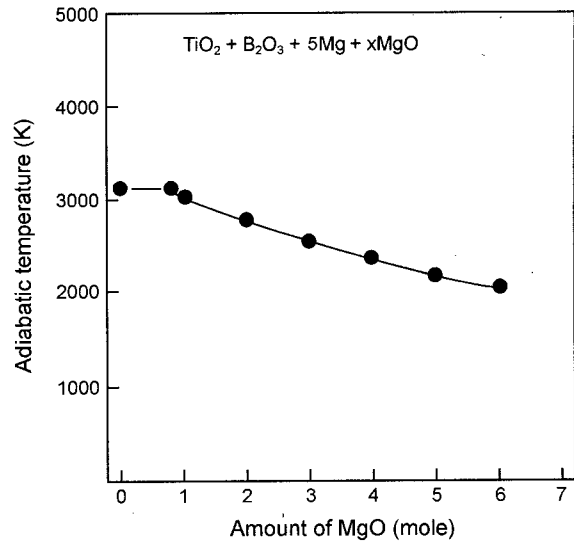


Fig. 3. Adiabatic temperatures of combustion reactions as a function of the content of diluents MgO in the $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{Mg} + x\text{MgO}$ systems (Adiabatic temperature was calculated from the thermo-chemical data⁹⁾).

서 희석제는 전술한 바와 같이, 반응에 참여하는 반응물과 어떠한 반응도 일으키지 않는 물질로서 반응이 일어날 때, 연소온도를 낮추는 역할을 한다. 본 연구에서도 Fig. 3에 나타난 바와 같이 희석제로서 MgO를 첨가하였을 때 단열온도가 감소됨을 열역학적 데이터를 통해서 확인할 수 있었다.

Khaikin 등은 연소과 속도(u^2)가 연소 온도(T_c)에 지수함수적으로 증가한다고 보고하였으며¹⁶⁾ Hardt 등도 연소과 속도가 연소온도에 대해 다음 식과 같이 지수적으로 비례한다고 표현한 바 있다.^{17,18)}

$$u^2 = \left(\frac{2K}{d^2 C_p \rho S} \right) D_0 \exp\left(\frac{-E^*}{RT_c} \right) \quad (1)$$

여기서 u 는 연소과 속도를, d 는 반응물 중 한 성분의 입자 크기, S 는 반응물의 화학양론비, D_0 는 확산계수의 전지수 상수, C_p 는 생성물의 비열, ρ 는 생성물의 밀도, E^* 는 반응의 겉보기 활성화 에너지이며 K 는 상수이다.

따라서 연소과 속도는 연소온도에 영향을 주는, 화학양론비, 예열 온도(T_0), 희석제의 양, 시편의 크기 등의 인자들에 영향을 받는다고 볼 수 있다. 따라서 희석제량의 변화에 따른 연소온도의 감소 효과를 연소과 속도의 측정을 통해 간접적으로 확인할 수 있다. 상기의 방법으로 측정된 연소과 속도와 첨가된 희석제 양의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 자전적으로 전파되는 연소과의 속도는 0.1~15 cm/sec 정도로 문헌에 보고되고 있는데, 본 연구에서 희석제를 첨가하지 않았을 때의 연소과 속도는 평균

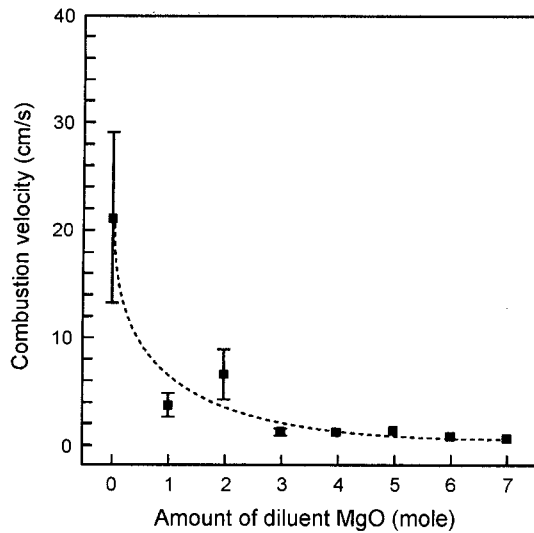


Fig. 4. Combustion wave velocity of combustion reactions as a function of the content of diluents MgO.

21.03 cm/sec, 표준편차(standard deviation)는 11.18로서, 희석제를 첨가했을 때의 경우보다 매우 큰 값을 나타내었다. 이는 연소파 속도가 매우 빠르며 따라서 연소 반응을 제어하기가 용이하지 않다는 것을 의미한다. 그러나 희석제인 MgO를 1몰만 첨가한 경우에 연소파 속도는 4.63 cm/sec로서, 1/5정도로 감소하게 된다. 희석제 양이 증가함에 따라 연소파 속도는 지속적으로 감소하나 대략 1 cm/sec로 포화됨을 알 수 있다. 급격한 연소파 속도의 감소는 연소 온도의 감소를 간접적으로 의미하며, 또한 연소 반응으로부터 얻어지는 TiB_2 의 입자크기가 감소될 것임을 예측할 수 있다. 연소 반응시 반응열은 생성물의 핵 생성 및 성장에 필요한 에너지원이 되므로, 핵 생성에 필요한 일정량의 에너지를 제외하면 잉여의 반응열은 생성된 핵 성장을 위한 에너지원으로 쓰이게 된다. 연소온도의 감소는 연소반응이 일어날 때의 반응열의 감소로 볼 수 있으므로, 핵 성장을 위한 에너지가 최소인 온도에서 반응이 일어난다면 생성되는 TiB_2 의 입자 크기는 감소하게 될 것이다. Cho는 TiO_2 , Al 및 C을 출발 물질로 하여 연소합성에 의한 Al_2O_3 -TiC계 복합체를 제조하였고 그 치밀화에 대한 연구한 바 있다.¹⁹⁾ 반응물내의 탄소와 희석제인 TiC의 양을 변화시키면서 연소합성된 생성물의 Al_2O_3 구조를 고찰한 결과, 연소온도가 감소됨에 따라 3차원적으로 서로 연결된 구조에서 상호 고립된 구조로 변화됨을 관찰하였으며, 이러한 Al_2O_3 의 미세구조변화는 치밀화 거동에까지 영향을 미친다고 보고한 바 있다. 이는 희석제의 첨가가 연소온도 제어에 중요한 변수의 하나임을 보여 주는 예라고 할 수 있다. 희석제인 MgO의 몰수를 0에서 7까지 변화시킨 분말에 대해 연소반응을 일으키고, 분쇄, 산처리 작업과 세척 및 건조를 행한 후 레이저 산란

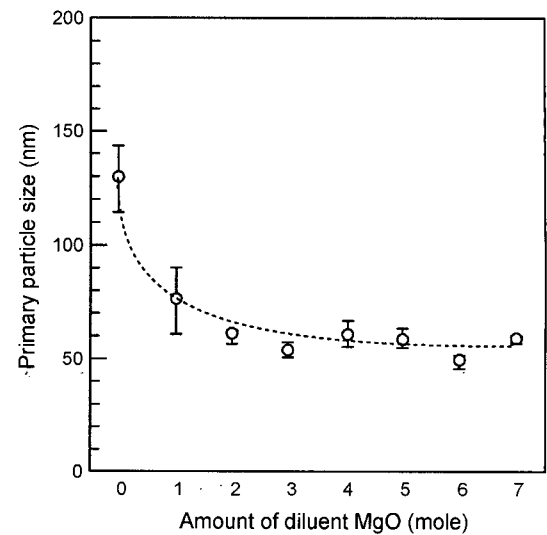


Fig. 5. Average particle size of the acid-treated combustion products as a function of the content of diluents MgO.

을 이용하여 측정된 입자의 크기분포를 Fig. 5에 나타내었다. 1몰의 MgO 첨가에 따라 일차입자의 크기가 130 nm에서 80 nm 정도로 급격히 감소하였으며, 희석제의 지속적인 첨가에 따라 입자의 크기는 감소하다가 대략 60 nm 정도에서 일정해짐을 알 수 있다. 이러한 일차입자 크기의 감소경향은 연소파 속도의 감소 경향과 일치하는 바, 이로부터 연소파 속도와 연소온도, 그리고 생성물의 입자크기간의 상관관계를 알 수 있다. Fig. 6은 희석제인 MgO의 몰수 변화에 따른, 최종 생성물의 투과전자현미경 사진이다. 희석제를 첨가하지 않은 경우에는 입자 크기가 크고 입도 분포가 넓은 반면에, 희석제의 양이 증가함에 따라 입도 분포가 좁아지면서 입자의 크기는 100 nm 이하의 나노 크기로 작아지는 것을 관찰할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 희석제인 MgO에 의하여 연소합성에 의한 TiB_2 입자 합성에서의 모폴로지 변화를 관찰하고 그 이유를 고찰하였다. 그 결과, 희석제로 사용한 MgO의 양이 증가할수록, 생성된 입자의 크기가 감소하였으며, 그 입도분포 역시 균일함을 확인하였다. 이것은 MgO가 반응물과 전혀 반응을 일으키지 않으며, 반응이 일어날 시에 heat sink로 작용하여 연소 온도를 낮추었기 때문으로 생각된다.

이상의 결과로부터 희석제의 첨가로서 연소파 속도를 제어 가능한 약 5 cm/sec 이하로 낮출 수 있었으며, 특히 희석제인 MgO와 TiO_2 인 조건에서 60 nm 크기의 나노입자가 합성되었다.

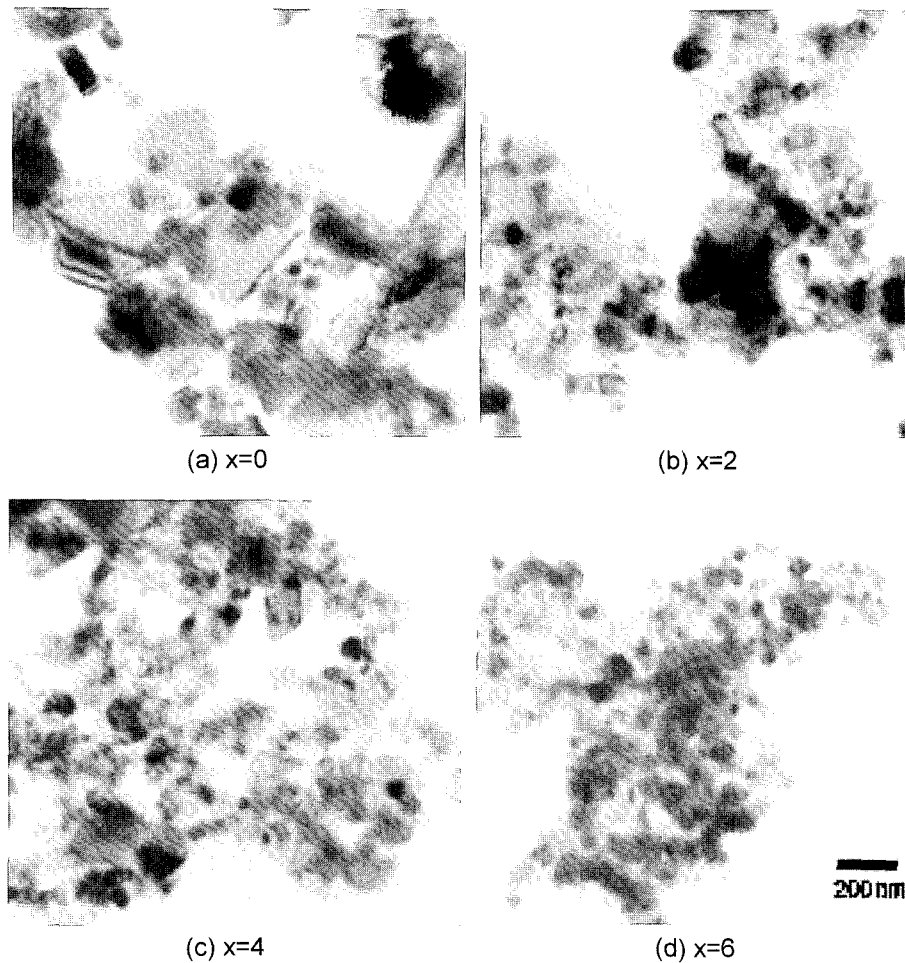


Fig. 6. Synthesized TiB₂ nano particles at the x mole of MgO diluents (a) no addition of diluents, (b) addition of 2 mole MgO, (c) addition of 4 mole of MgO, and (d) addition of 6 mole of MgO.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소에서 시행한 기초연구사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust, and G. W. Clark, "Structure-Property Correlations for TiB₂-Based Ceramics Densified Using Active Liquid Metal"; pp. 891-909 in *Science of Hard Materials*, ed. by R. K. Viswanadham, Plenum, NY, 1983.
2. H. R. Baumgartner, "Mechanical Properties of Densely Sintered High-Purity Titanium Diborides in Molten Aluminum Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [7] 490 (1984).
3. M. L. Wilkins, "Use of Boron Compounds in Light Weight Armor"; pp. 634-48 in *Boron and Refractory Borides*, ed. by Y. L. Matkovlch, Springer-Verlag, NY, 1977.
4. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods," *Ceram. Bull.*, **67** [2] 342-49 (1988).
5. L. Axelbaum, "A Flame Process for Synthesis of Unagglomerated, Low Oxygen Nano-Particles : Application to Ti and TiB₂," *Metall. R. Mater. Trans. B*, **28B** 1199-211 (1997).
6. H. F. Calcote, 1869-76 in the proceedings of 24th Symp. On Combustion (1992).
7. S. E. Bates, "Synthesis of Titanium Boride TiB₂ Nano-Crystallites by Solution-Phase Processing," *J. Mater. Res.*, **10** [10] 2599-612 (1995).
8. V. Sundaram, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5** 712-38 (1984).
9. H. R. Baumgartner, "Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [3] 207-12 (1984).
10. Y. M. Maksimov, *Combust. Explos. Shock Waves*, **24** 43-8 (1998).
11. V. A. Neronov, *J. Less-Common Met.*, **82** 125-29 (1981).
12. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Ceram. Bull.*, **67** [2] 342-49 (1988).
13. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions : The Synthesis of High-Temperature

- Materials by Combustion," *Mater. Sci. Rep.*, **3** 281-365 (1989).
14. I. S. Seok, "A Study on the Powder Preparation of Boron Carbide by Magnesio-Thermal Method," MS Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, 1986.
 15. Maryam and Munir, "Effect of Nitrogen Pressure and Diluent Content on the Combustion Synthesis of Titanium Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [8] 2222-27 (1990).
 16. B. I. Khaikin and A. G. Merzhanov, "Theory of Thermal Propagation of a Chemical Reaction Front," *Combust. Explos. Shock Waves*, **2** [3] 22-7 (1966).
 17. A. P. Hardt and P. V. Phung, "Propagation of Gasless Reactions in Solids-I. Analytic Study of Exothermic Inter-metallic Reaction Rates," *Combust. Flame*, **21** 77-89 (1973).
 18. A. P. Hardt and P. V. Phung, "Propagation of Gasless Reactions in Solids-II. Experimental Study of Exothermic Inter-metallic Reaction Rates," *Combust. Flame*, **21** 91-7 (1973).
 19. C. H. Cho, "Combustion Synthesis and Densification of Al_2O_3 -TiC-Ti Composites," MS Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, 1996.