

Nano TiN_x를 함유한 Ti복합체의 제조

김문협 · 김동식 · 오영환 · 박성범 · 박승식 · 이지혜 · 박노진 · 김성진* · 정찬희^a · 이준희^a
금오공과대학교 정보나노소재공학전공
^a동아대학교 신소재공학과

Fabrication of Titanium Composites Containing nano-sized TiN_x

Mun-Hyup Kim, Dong-Sik Kim, Young-Hwan Oh, Sung-Bum Park, Seung-Sik Park,
Jee-Hye Lee, No-Jin Park, Sungjin Kim*, Chan Hoi Jung^a and Jun-Hee Lee^a
Department of Information and Nano Materials, Kumoh National Institute of Technology, 1,
Yangho-dong, Gumi 730-918, Korea

^aDepartment of Advanced Materials Engineering, DongA University, 840 Hadan2-dong,
Saha-gu, Busan 604-714, Korea

(Received March 17, 2006; Accepted April 19, 2006)

Abstract In this research we tried to make nano-sized TiN_x by using planetary milling, and we made the composites double layered of titanium and nano-sized TiN_x by using spark plasma sintering apparatus after mixing with the different ratio of pure titanium powder, and they were heat treated at 850°C for 30 minutes. The crystal structures of nano-sized TiN_x powders and the composites were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructures of the powders were analyzed by using scanning electron microscopy (FESEM) and the 40-50 nm size of nano-sized TiN_x particle on the surface of agglomerated particles was investigated. With increasing the ratio of nano-sized TiN_x of the composites, the microvickers hardness of the composites was increased.

Keywords : TiN_x, titanium powder, planetary milling, spark plasma sintering, Si₃N₄

1. 서 론

TiN_x 분말의 제조방법은 여러 가지가 있으나¹⁻³⁾, 대량의 TiN_x를 쉽게 제조하는 방법 중의 하나는 기계적 분쇄법인 planetary milling, ball milling 법을 들 수 있으며 이들 방법으로도 나노 크기의 분말을 제조할 수 있다는 보고는 많이 있으나, 본 연구에서와 같이 Si₃N₄와 Ti를 반응시키는 시도는 거의 없는 실정이다⁴⁾. 이는 기존의 방법인 2 종류 이상의 혼합 원료분말을 milling하는 경우인 기계적 합금화 (Mechanical Alloying; MA)나, 순금속, 금속간 화합물 또는 미리 합금화된 분말을 단순히 분쇄하는 공정인 mechanical milling⁵⁻¹⁰⁾과 크게 차이가 나는 새로운 방법으로 분류할 수 있다.

최근에는 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. 즉, MA처리 시 고상간의 반응뿐만이 아니라 고온, 고압열처리에 의하여만 가능한 질화물의 형성이나 질소고용도의 증가가 MA 중 분위기 가스와 반응으로 가능하다는 점에 주목하여 각종 준안정상 및 비정질상분말의 생성에 관한 연구 결과도 보고 되고 있다¹¹⁻¹⁵⁾. 이것은 MA 법이 고상간의 원자 level 혼합뿐만이 아니라 고상과 기상간의 혼합이 가능함을 의미하며 MA법에 의한 신물질 창출에 큰 가능성을 시사하고 있다. 한편, 이와 같은 MA법에 의한 고상-기상반응에 있어서 그 생성기구

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-478-7731; E-mail : sjghim@kumoh.ac.kr]

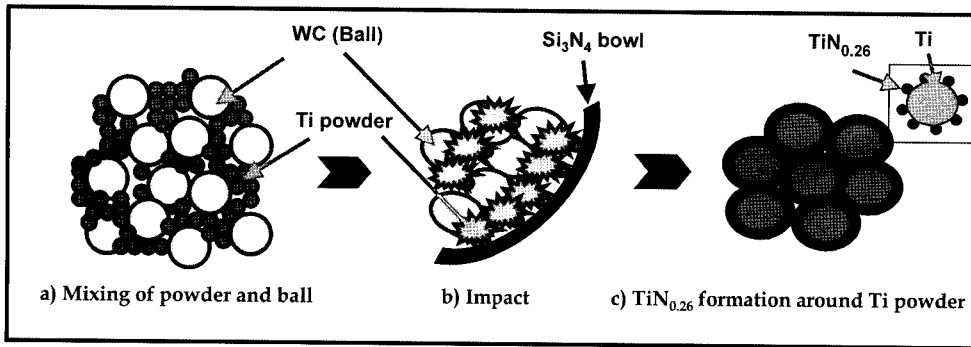


Fig. 1. Schematic view of milling process.

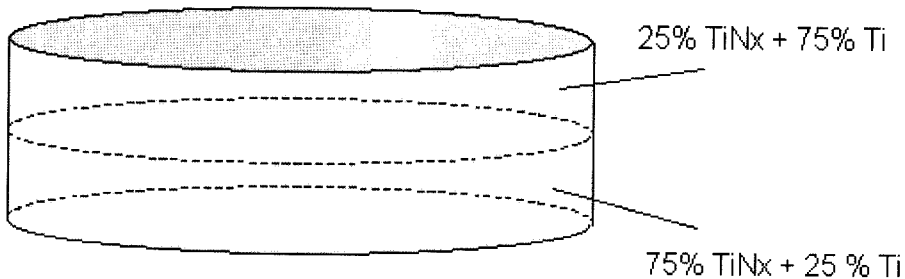


Fig. 2. Schematic view of double layered specimen.

등을 밝힐 수 있는 구조해석 연구는 현재 매우 미흡하며 기초적인 연구가 절실히 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 질화물 중의 질소와 Ti 분말이 반응하도록 하여 MA하는 방법을 적용하여 nano TiNx를 제조하였으며, 이 분말을 25 wt%와 75 wt%씩 Ti 분말과 혼합하여 nano TiN의 함량이 각각 다른 분말혼합체를 동일 몰드 내에 동일한 중량으로 적층하여 스파크플라즈마소결(spark plasma sintering: SPS)장치로 소결하여 이중층 구조의 Ti복합체를 제조하였다. 또한 소결체의 고온에서의 열처리 영향을 조사하기 위하여 850°C에서 30분간 열처리하여 경도변화를 비교하였으며, 또한, MA과정 중 및 소결과정 중에서 고상-기상반응에 의한 반응물의 종류 및 형상 분포 등을 비교하기 위하여 Ti와 nano TiNx 분말 복합체에 대하여 XRD 분석 및 FESEM, EDX 분석 등을 시행 하였다.

2. 실험방법

2.1. nano TiNx의 제조

본 실험에서 nano TiNx를 제조하기 위해 사용된

원료로는 Ti(High Purity Chemicals, Japan)은 순도 99.9%이며 평균 입도 44 μm의 분말을 사용하였으며, planetary milling 조건은 Si₃N₄ bowl에 직경 9 mm의 텅스텐카바이드 볼을 사용하여 공기분위기에서, 400RPM으로 10시간 동안 milling하였으며, 텅스텐카바이드 볼과 Ti 분말과의 혼합비는 20:1이 되도록 하였다.

그림 1은 텅스텐카바이드 볼과 Ti powder를 높은 속도로 planetary milling할 때 일어날 수 있는 반응을 도식적으로 표현한 그림이다. 밀링중에 Ti 분말에 대해 충격이 가해질 경우 국부적으로 고열이 발생하여 질화 및 환원반응인 Si의 화학반응이 가능하게 되며⁴⁾, 이는 안정성이 큰 텅스텐카바이드 볼이 Si₃N₄ bowl의 벽과 충돌하게 될 경우 Si₃N₄중의 N원자는 N과 친화력이 더 큰 Ti powder와 반응하여 TiNx를 얻게 된다는 것을 보여 주고 있다.

2.2. 소결체의 제조 및 열처리

상기 반응에서 얻어진 TiNx분말은 Ti 원료 분말과 각각 25:75 wt% 및 75:25 wt%씩 혼합하여 준비하고 이들을 각각 따로 ball milling을 이용하여 30분씩

Table 1. Sintering conditions of spark plasma sintering

Sintering apparatus	SPS(Dr Sinter 1030, Sumitomo Co, Japan)
Sintering temperature	900~1100°C
Soaking time	10 min
Heating rate	200°C/min
Atmosphere	Ar-4% H_2 mixed gas
Applied load	10KN

혼합한 후 그림 2와 같이 직경 30 mm의 흑연몰드에 순서대로 적층한 후 소결용 시료로 준비하였다. 상기 복합분체의 각 적층 양은 약 15 g씩 칭량하여 거의 동일한 두께의 이중층구조를 갖도록 하여 두 복합체에 부여하는 소결조건을 동일하게 부여하도록 하였다.

소결에 사용된 장치는 Spark Plasma Sintering (Dr Sinter 1030, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan) 장비를 사용하여 제조하였다. 소결조건은 표 1에 나타낸 바와 같이 10 KN으로 가압하고 Ar-4% H_2 혼합가스 분위기에서 200°C/min의 승온 속도로 1,100°C에서 10분 동안 소결하고 자연 냉각시켰다. 또한 열처리 조건은 SPS를 이용하여 가압하지 않은 조건에서 Ar-4% H_2 혼합가스 분위기에서 200°C/min의 승온 속도로 가열하여 850°C에서 30분 동안 유지한 후 공랭하였다.

2.3. 경도분석 및 입도분석

제조한 시편의 경도 분석은 경도 비교용으로 복합체의 소결조건과 동일조건에서 거의 동일하게 소결된 Ti와 이중층구조를 갖는 Ti 및 nano TiN_x복합체에 대해 양면을 동일조건으로 미세 연마한 후 마이크로비커스경도기로 경도를 10회 측정하고 최대 및 최소값을 제외한 나머지 경도 값을 평균하여 비교하였으며, 고온에서의 열처리에 따른 영향을 분석하기 위해 850°C에서 30분간 열처리한 시편에 대해서도 동일한 방법으로 경도를 비교하였다.

Planetary milling후의 TiN_x particle size 측정은 입도분석기(Particle size analyzer)로 측정하였다. 본 실험에서 사용된 입도분석기(model Elzone 280PC, Particle, USA)는 전기저항법에 의한 입도 및 입자의 개수 측정 장치이다.

2.4. XRD 분석 및 전자현미경 분석

제조한 시편의 결정상 분석은 X-선 회절분석(Model D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)을 통하여 TiN_x분말은 분말상태로 소결시편의 경우는 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.

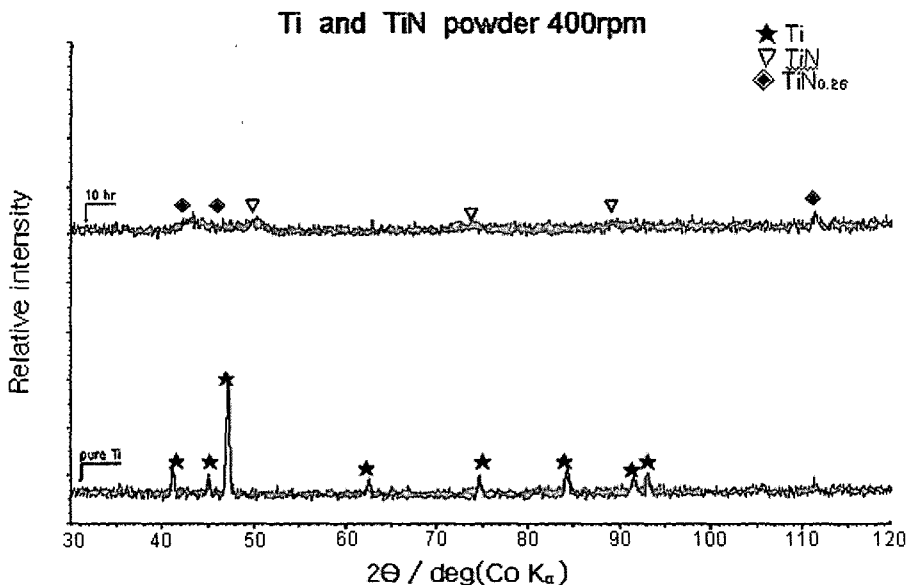


Fig. 3. XRD patterns of pure Ti and TiN_x powder milled for 10 hours.

소결체의 조직검토는 미세 연마 후 FESEM(JSM-6500F, JEOL, Japan)을 이용하였으며, 조직중에 비교 대상이 될 만한 곳은 EDX를 이용하여 N 및 Ti의 content profile을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. nano TiN_x 분말 및 복합체의 XRD 분석

그림 3은 pure Ti와 10시간 동안 milling한 시편의 XRD 분석 데이터이다. 아래쪽의 pure Ti의 그래프는 전형적인 Ti의 peak이 나타내고 있으며, 10시간 milling한 시편 그래프에서는 TiN_{0.26} 및 TiN의 생성에 의해 나타난 것으로 보여지는 peak이 발달하고 있음을 알 수 있다. 장시간의 milling중에 가해진 충격에너지 등에 의해 비정질화가 진행되어 상기 peak이 크게 broadening되어 있음을 알 수 있으며, 그림 4에서와 같이 소결후의 복합체의 XRD분석에서는 nano TiN_x의 조성비가 클수록 TiN_x의 peak이 더욱 발달하고 있음을 알 수 있으며, 또한 millig 후에 분체의 XRD분석에서 나타났던 분체의 비정질화에 의한 peak의 broadening현상은 소결시 도입된 열에 의해 결정화가 진행되어 거의 소멸되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 복합체의 경도 변화분석 및 입도분포

표 2에서 보는 바와 같이 마이크로비커스 경도값의 변화를 분석한 결과, 출발원료 상태의 순 Ti만을 소결한 경우 234.5 Kg/mm²이었으며, nano TiN_x와 Ti를 중량비로 25:75로 혼합하여 소결한 복합체의 마이크로 비커스 경도는 Hv 703.8 Kg/mm²로 nano TiN_x의 혼합에 의해 약 3배의 경도가 증가

Table 2. Micro-Vickers hardness data of pure titanium and composites (MVH, Kg/mm²)

	as sintered	after heat treatment
pure Ti	234.5	281.6
Ti+25% nano TiN _x	703.8	848.2
Ti+75% nano TiN _x	960.5	1137.1

한 것으로 나타났으며, nano TiN_x와 Ti를 중량비로 75:25로 혼합하여 소결한 복합체의 마이크로 비커스 경도는 Hv 960.5 Kg/mm²로 nano TiN_x의 혼합 비율이 증가함에 따라 약 40% 정도 경도가 증가한 것으로 나타났으며 이는 원료 분말인 순 Ti만의 소결체에 비해 4배 정도 높은 경도 값을 알 수 있다.

또한 각 시편을 850°C에서 30분간 유지하여 열처리한 결과, 순 Ti의 경우 281.6 Kg/mm²로 증가하며, nano TiN_x와 Ti를 중량비로 25:75 및 75:25로 각각 혼합하여 소결한 복합체의 경우는 각각 848.2 Kg/mm² 및 1,137.1 Kg/mm²로 나타났으며, 이와 같이 열처리에 의해 경도값이 증가하는 현상은 본 실험의 소결 조건이 충분하지 않았을 것이라는 예측과 동시에 SPS장치에서의 열처리중에 표면 경화 현상의 영향에 기인한 것으로 예측되며, 복합체의 경우 열처리에 의해 경도값이 증가하는 것은 850°C의 고온에서 유지되는 중 소결중에 반응하지 못한 불안정하며 비교적 큰 체적을 갖는 nano TiN_x중의 N가 계속해서 유리되어 확산함으로써 더욱 많은 양의 또 다른 미세한 TiN 입자를 형성하기 때문이라고 추정된다. 평균입도는 200 nm로 동일조건으로 5시간 동안 milling한 경우의 미세입도균인 90-110 nm의 입도가

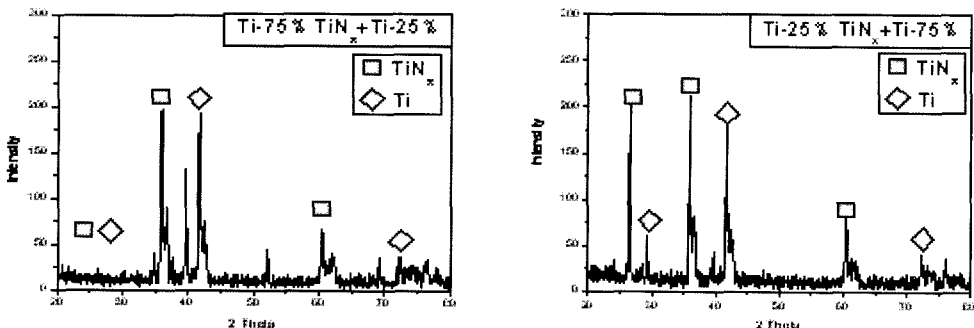
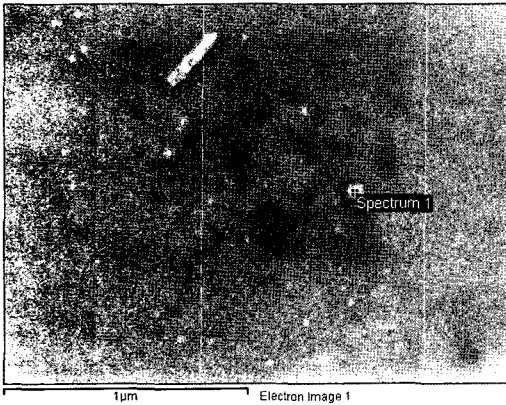


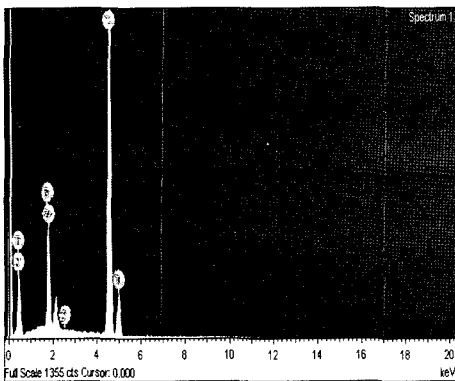
Fig. 4. XRD patterns of composites of Ti and nano TiN_x powder. (a) TiN_x 25% and 75% Ti, and (b) TiN_x 75% and 25% Ti.



Fig. 5. Nano TiNx morphology on the surface of powders milled for 10 hours.



(a)



(b)

Fig. 6. (a) FESEM morphology and (b) EDX data of composites of Ti and TiNx powders.

나타나지 않는 것으로 보아 agglomeration에 의한 nano TiNx의 조대화에 기인한 것으로 예측되며, 이

는 후술하는 FESEM의 관찰에 의해 관찰된 particle 표면에 생성된 반응물의 입자사이저인 40-50 nm급의 nano-TiNx입자들의 관찰로부터 agglomeration에 기인한 것임을 유추할 수 있다.

3.2. 복합체의 미세구조 분석

미세구조 분석을 위해 FESEM으로 분석하였다. 분석한 결과는 그림 5에 보는 바와 같이 전체적인 입자크기는 200~300 nm 정도이며 그 입자 표면에는 40-50 nm급의 반응물이 보이고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 복합체를 미세 연마하여 FESEM과 EDX로 표면의 형상 및 밝은 부분에 대한 EDX분석을 행한 것이다. 그림 6의 (a)에서는 전체적으로 표면의 형상은 균일한 것을 보여 주고 있으며, 그림 6의 (b)는 (a)에서 밝은 부분으로 나타나는 영역을 분석한 것으로 EDX데이터에서 보는 바와 같이 Si의 peak이 발달하고 있는 것을 알 수 있으며 이는 milling중 반응에 의해서 Si₃N₄가 환원되면서 도입된 Si의 생성물에 기인한 것으로 예측되며, 이렇게 밝게 나타나는 것은 Si이 Ti에 고용이 되지 않은 상태에서 분산되어 있는 것으로 예측된다.

4. 결 론

Planetary Milling에 의한 nano TiNx의 제조와 SPS에 의한 Ti와 nano TiNx의 복합체 제조에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti 분말을 planetary milling하여 분체의 표면에 반응물로 보이는 40-50 nm급의 TiNx를 확인할 수 있었다.

2) Planetary milling을 통해 Ti 분말이 비정질화 되는 것을 확인할 수 있었으며 10시간 후에 나타나는 상은 TiN_{0.26}과 TiN이 혼재되어 있는 것을 알 수 있었다.

3) 표면 형상을 분석 결과 전체적으로 균일한 입자들의 분포가 관찰되었으나 일부의 조대한 입자에서는 milling중에 환원된 Si 입자가 혼재되어 분산된 상태로 존재하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 금오공과대학교 학술연구비에

의하여 연구된 논문으로, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. H. Lee, Y. S. Jang, H. C. Park and K. D. Oh: Journal of The Korean Ceramic Soc, **27** (1990) 916.
2. J. Rivory, J. M. Behaghel, S. Berthier and J. Lafait: Thin Solid Films, **78** (1981) 161-165.
3. N. Y. Kim, Y. B. Son, J. H. Oh, C. K. Hwangbo and M. C. Park : Surface and Coatings Technology, **128** (2000) 156-160.
4. S. J. Kim, D. S. Kim, R. Khamidova, S. B. Park, W. I. Gwon, M. H. Kim, H. S. Woo and J. h. Ahn: Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **15** (2005) 104-107.
5. A. H. Claire and J. J. de Barbadillp: Solid State Powder Processing, TMS (1990) 3-19.
6. K. B. Gerasimov and S. V. Pavlov: Journal of Alloys and Compounds, **242** (1996) 136-142.
7. G. B. Schaffer and P. G. McCormick: Metall. Trans. **A23** (1992) 1285.
8. S. M. Umbrajkar, M. Schoenitz, S. R. Jones and E. L. Dreizin: Journal of Alloys and Compounds, **402** (2005) 70-77.
9. J.-S. Byun, J.-H. Shim and Y. W. Cho: Scripta Materialia, **50** (2004) 279-283.
10. J. S. Benjamin and R. D. Schelleng: Metall Trans. **12A** (1981) 1827.
11. K. Sakurai, C. H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani: J. Appl. Phys. **75** (1994) 7752.
12. Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki: J. Less-Common Metals **168** (1991) 221.
13. C. H. Lee, M. Mori, Fukunaga and U. Mizutani: Mat. Sci. Forum **88** (1992) 399.
14. K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto: Appl. Phys. Lett. **61**(1992) 1037.
15. J. Yang, Q. Wang and X. Sun: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **166** (1997) 216.