

## Fabrication and sintering of nano $TiN_x$ and its composites

Dong-Sik Kim, Sungjin Kim<sup>†</sup>, Khamidova Rahno, Sung-Bum Park, Seung-Sik Park, Hye-Jeong Lee, Sang-Woo Lee, Kyeong-Sik Cho, Heung-Sik Woo\* and Joong-Ho Ahn\*\*

Department of Information and Nano Materials, Kumoh National Institute 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 5, 2006)

(Accepted June 14, 2006)

**Abstract** We fabricated the nano  $TiN_x$  by making of reaction between titanium powder and  $Si_3N_4$  during planetary milling. The  $TiN_x$  powder was sintered by spark plasma sintering machine after mixing with 50 wt% of titanium powder, and the sintered body was heat-treated at  $850^\circ C$  in order to investigate its hardness property at the elevated temperature. We analyzed crystal structure by XRD. We observed the peaks of  $TiN_{0.26}$  and  $TiN$  after 10 hours milling, and we observed  $TiN$  peak mainly after 20 hours milling. The reacted particle size distribution was investigated by FE-SEM. Increase of milling time, the size of reacted particles was decreased and the 10~20 nm size of  $TiN_x$  on the surface of titanium and  $TiN_x$  was observed after 20 hours milling. The micro-Vickers hardness of mixed sintered body was about  $1050 \text{ kgf/mm}^2$ .

**Key words** Nano- $TiN_x$ , Planetary milling, Composites, Hardness, Reaction, Size reduction

## Nano $TiN_x$ 와 그 복합체의 제조 및 소결

김동식, 김성진<sup>†</sup>, 라노, 박성범, 박승식, 이혜정, 이상우, 조경식, 우흥식\*, 안중호\*\*

금오공과대학교 정보나노소재공학전공, 구미, 730-918

\*동국대학교 안전공학과, 경주, 780-714

\*\*안동대학교 신소재공학과, 안동, 760-749

(2006년 4월 5일 접수)

(2006년 6월 14일 심사완료)

**요약** 본 연구에서는 planetary milling을 사용하여 Ti 분말과  $Si_3N_4$ 와의 반응이 일어나도록 하여 nano  $TiN_x$ 을 제조하였다. 이렇게 얻어진 분말은 Ti 분말과 혼합하여 SPS 소결 장치를 이용하여 소결하였으며 이 소결체의 고온에서의 경도변화를 조사하기 위해  $850^\circ C$ 에서 열처리하였다. 분말의 물성평가는 X선 회절분석을 통해 결정상의 변화를 분석하였으며, 그 결과 milling 시간이 10시간의 milling에서는  $TiN_{0.26}$ 과  $TiN$ 이 혼재되어 있으며 20시간의 milling에서는 주로  $TiN$ 이 생성되는 것으로 확인되었다. 제조된 분말의 표면관찰을 통해서 milling 시간이 증가할수록 입자표면에 새로 형성된 반응물 size 분포를 조사하였으며, milling 시간이 길수록 입자표면의  $TiN_x$  입자의 사이즈가 10~20 nm 정도로 작아지는 것을 알 수 있었다. Ti와  $TiN_x$ 를 중량비로 50 : 50로 혼합하여 제조한 소결체의 경도는 마이크로비커스 경도 값으로  $1050 \text{ kgf/mm}^2$  정도를 나타내었다.

### 1. 서론

$TiN_x$  분말의 제조방법은 여러 가지가 있으나[1-4], 대량의  $TiN_x$ 를 쉽게 제조하는 방법 중의 하나는 기계적 분쇄법인 planetary milling, ball milling 법을 들 수 있다. 상기 milling법은 기계적 미세화 방법으로 분쇄에 의

해서 원래의 크기를 계속하여 줄임으로서 나노 크기의 분말을 제조할 수 있다. 그 종류로는 2종류 이상의 혼합 원료 분말을 milling하는 경우는 주로 기계적 합금화 (mechanical alloy; MA)라 하고, 순금속, 금속간 화합물 또는 미리 합금화된 분말을 단순히 분쇄하는 공정은 mechanical milling이라고 분류한다[5].

MA 도중 높은 운동 에너지를 갖고 상호 충돌하는 분 사이에서 분말들은 압접과 파괴를 반복하면서 전위밀도가 높아지고, 결정립이 미세화 된다[6, 7]. 이 때 충돌하는 분 사이에서 국부적으로 생기는 열에 의해 원자 확산이 용이

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-54-478-7731

Fax: +82-54-478-7769

E-mail: sjghim@kumoh.ac.kr

하게 일어나 합금화가 이루어지며, 목적 조성의 혼합분말을 고에너지 ball mill 안에 장입하여 압착과 파괴를 반복시켜 균질성을 갖으며 결정립의 크기가 매우 작은 금속과 금속산화물의 분산상을 가질 수 있도록 하고 있다[8, 9].

이때 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[10].

일반적으로 MA에 관한 연구에서는 출발시료가 수백 또는 수십  $\mu\text{m}$  크기의 미분말을 사용하기 때문에 MA처리 시 산화를 방지하기 위하여 불활성 가스분위기 중에서 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[4].

또한, MA처리 시 고상간의 반응뿐만이 아니라 고온, 고압열처리에 의하여만 가능한 질화물의 형성이나 질소 고용도의 증가가 MA 중 분위기 가스와 반응으로 가능하다는 점에 주목하여 각종 준안정상 및 비정질상 분말의 생성에 관한 연구결과도 보고되고 있다[11-13]. 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 전호에 게재된 바와 같이[14] 질화물 중의 질소와 Ti 분말이 반응하도록 하는 MA법을 적용하여 nano  $\text{TiN}_x$ 를 제조하였으며, milling 시간의 변화에 따른 표면에서의 반응물의 크기변화를 관찰하였다. 이렇게 만들어진  $\text{TiN}_x$  분말은 Ti와 일정 비율로 혼합한 후 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering;

SPS)장치로 소결하여 경도, 길보기밀도 등을 조사하였고, MA과정 중 및 소결과정 중에서 고상-기상반응에 의한 반응물의 종류 및 형상 분포 등을 비교하기 위하여 nano  $\text{TiN}_x$  분말 및 그 소결체에 대하여 XRD(X-ray diffractometer) 분석 및 FESEM(field emission scanning electron microscope), EDX(energy dispersive X-ray spectrometer) 분석 등을 시행 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 원료로  $\text{TiN}_x$  제조용 티타늄(High Purity Chemicals, Japan)은 순도 99.9%이며 평균 입도 44  $\mu\text{m}$ 의 분말을 사용하였다. Planetary milling 조건은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bowl에서  $\varnothing 9$  mm의 WC(텅스텐 카바이드) ball과 함께 티타늄 분말을 혼합하여, 400 RPM, milling시간은 1시간, 5시간, 10시간, 20시간으로 하였다. 얻어진  $\text{TiN}_x$  분말은 Ti 원료 분말과 50:50 wt%씩 혼합한 후 30분간 ball milling을 이용하여 혼합하여 소결용 시료로 준비하였다.

Fig. 1과 같이 WC ball과 Ti 분말을 높은 속도로 planetary milling하면 기계적으로 WC ball과 Ti 분말이 접촉하여 반응이 일어난다. 이때의 반응은  $\text{Ti} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{TiN} + 3\text{SiN}$ 의 화학식으로 표현할 수 있으며, WC ball이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bowl의 벽과 충돌하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$  중의 N 원자는 N과 친화력이 더 큰 Ti 분말과 반응하여  $\text{TiN}_x$ 을 얻게 된다.

얻어진  $\text{TiN}_x$ 는 Ti를 중량비 50:50으로 혼합하여 직경 30 mm인 흑연 몰드내에 적층하고, 상기 복합분체의 적층 층위에 약 15 g의 Ti를 추가 적층한 이중층구조를 갖도록 하였으며, 소결에 사용된 장치는 SPS(Dr Sinter 1030, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan) 장비를 사용하여 제조하였다. SPS은 Table 1에 나타낸 바와 같이 10 kN으로 가압하고 4%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  혼합가스 분위기에서 200°C/min의 승온 속도로 1,100°C에서 10분 동안 소결하고 자연 냉각시켰다.

제조한 시편의 결정상 분석은 XRD(Model D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)을 통하여 행하였으며,  $\text{TiN}_x$

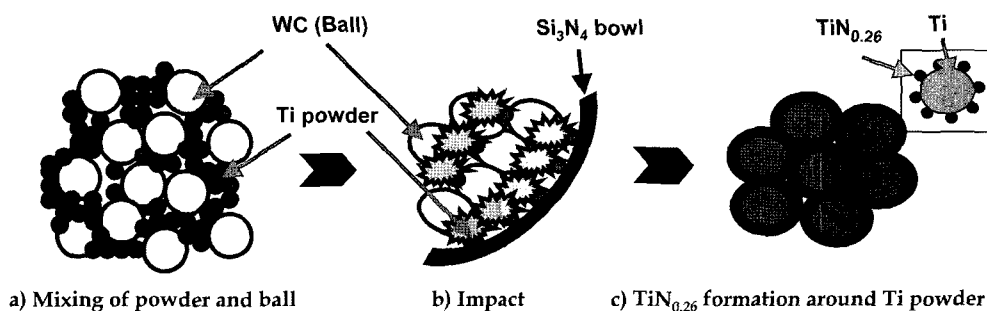


Fig. 1. Schematic view of milling process.

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	4% H <sub>2</sub> /Ar mixed gas
Applied load	10 kN

분말은 분말상태 그대로, 소결시편은 필요에 따라 미분쇄하여 측정하였다. 측정은 CoK $\alpha$ 선을 이용한 Schulz 반사법을 이용하였고, 가속전압은 40 kV, 전류는 30 mA 이었으며 2 $\theta$  = 20 - 120° 범위에서 0.02° 마다 0.8초간 유지하는 조건으로 행하였다.

Planetary milling 시간 변화에 따른 nano TiN<sub>x</sub> 입자 크기의 변화의 측정은 각 milling 시간별로 분말을 채취하여 FESEM(JSM-6500F, JEOL, Japan)을 이용하여 표면에 새로 형성된 입자의 크기를 비교하였다. 또한 소결체에 대해서는 미세 연마하여 마이크로커스 경도기로 경도를 측정하고 고온에서의 열화정도를 분석하기 위해 850°C에서 30분간 열처리한 시편에 대해 경도를 비교하였다. 또한 FESEM을 이용하여 조직을 비교하고 EDX를 이용하여 N 및 Ti의 content profile을 분석하였다.

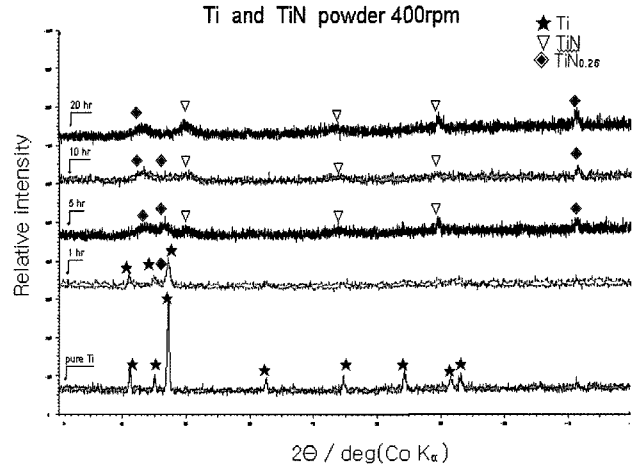


Fig. 2. XRD patterns of pure Ti and TiN<sub>x</sub> powder milled for different times.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 pure Ti와 1, 5, 10 및 20시간 동안 milling한 시편의 XRD 분석 데이터이다. 맨 아래쪽의 그래프는 pure Ti의 전형적인 peak을 나타낸 것이다. 1시간 milling한 시편 그래프에서 미세한 TiN<sub>0.26</sub>의 peak가 나

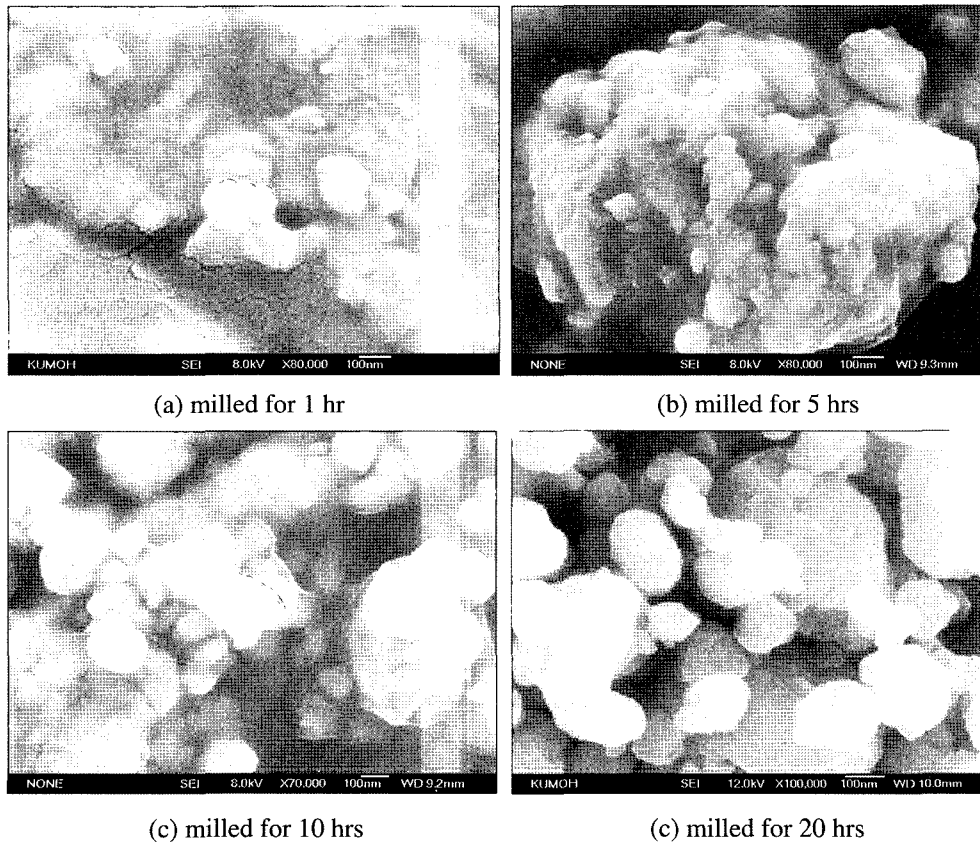


Fig. 3. Morphology of TiN<sub>x</sub> powders fabricated by planetary milling for (a) 1 hr, (b) 5 hrs (c) 10 hrs and (d) 20 hrs.

타나고 있고, Ti peak의 강도는 낮아지면서 broad하게 변화되기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이것은 비정질화(amorphous)가 진행되고 있음을 보여준다. 5시간 milling한 시편 그래프에서는 불안정한  $TiN_{0.26}$ 의 생성이 뚜렷하게 나타나기 시작하며 Ti peak은 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 broadening되어 있음을 알 수 있으며, 20시간 milling의 경우는  $TiN_{0.26}$ 의 peak은 거의 소멸되고 안정한 TiN peak이 주로 발달되고 있으며 peak의 broadening 현상은 더욱 심해짐을 알 수 있다.

경도변화를 분석한 결과, nano  $TiN_x$ 와 Ti를 중량비로 50 : 50로 혼합하여 소결한 복합체의 마이크로 비커스 경도(Hv)는  $1050 \text{ kgf/mm}^2$ 로 나타났으며, 이 시편을  $850^\circ\text{C}$ 에서 30분간 유지하여 열처리한 결과  $1275 \text{ kgf/mm}^2$ 로 증가하는 것을 알 수 있었으며 이는 고온에서 유지하는 중 소결중에 반응하지 못한 N가 계속해서 확산해서 더욱 많은 양의 TiN 미립자를 형성하기 때문이라고 추정된다.

Planetary milling에 의해 합성된  $TiN_x$  분말의 미세구조를 FESEM으로 관찰하였다. Fig. 3의 (a)는 1시간 milling한 시편의 사진으로서 Ti 표면에 80~100 nm 이상의 크기를 갖는 반응생성물이 나타나고 있다. Fig. 3(b)는 5시간 milling한 시편의 사진으로 (a)보다 더 작은 반응물이 나타나고 있음을 알 수 있으며, (c)의 10시간 milling한 시편의 사진에서는 전체적인 입자크기는 200~300 nm 정도이며 그 입자 표면에는 50 nm급의 반응물이 보이고 있으며, (d)의 20시간 milling한 시편에서는 입자의 크기는 100~150 nm로 감소되고 있으며, 표면에는 10~20 nm

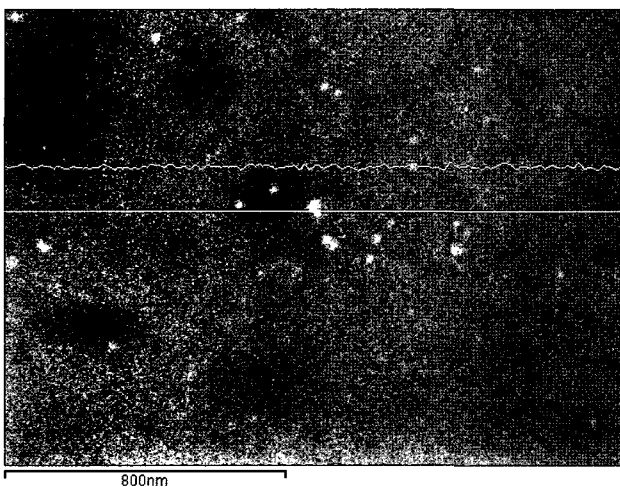


Fig. 4. Surface morphology for polished plane of  $TiN_x$  sintered body and N content profile.

급의 반응물이 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 소결체를 미세 연마하여 FESEM과 EDX로 표면의 형상 및 질소 성분의 profile을 관찰한 것으로 전체적으로 미세한 입자들이 비교적 균일하게 분포된 것으로 나타나고 있으며, 질소의 성분 분포도 비교적 균일하게 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 4 중에 특히 밝은 곳에 대해서 성분 분석을 실시한 결과 다른 부분에 비해 Si의 양이 특히 많은 것으로 나타났으며, 이는 milling 중 반응에 의해서  $Si_3N_4$ 가 환원되면서 도입된 Si의 생성물에 기인한 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

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

- 1) Ti 분말만으로도 planetary milling을 통해  $TiN_x$ 가 제조가 가능하였다.
- 2) 기계적 합금화를 통해 Ti 분말이 비정질화 되는 것을 XRD를 이용하여 결정상의 변화를 분석하였으며, 그 결과 milling 시간이 5시간이 되면 비화학당량적 화합물인  $TiN_{0.26}$ 가 먼저 생성되고 10시간의 milling에서는  $TiN_{0.26}$ 과 TiN이 혼재되어 있는 것을 알 수 있었다.
- 3) 입도분석을 통해 milling 시간이 증가함에 따라 Ti 입자의 양은 줄어들고 Ti 입자의 크기가 감소하는 것으로 나타났다. 반면,  $TiN_{0.26}$ 과 TiN 입자의 양은 증가함이 관찰되었고, 10시간의 milling에서는 평균크기 200 nm 급의  $TiN_x$ 를 제조할 수 있었다.
- 4) 미세구조 분석을 통해 milling 시간이 증가함에 따라 Ti 입자의 크기는 줄어들고, Ti 입자 크기가 감소하는 것으로 나타났으며, 입도분석 결과와 같이 Ti 입자의 양이 줄어들고,  $TiN_{0.26}$  입자의 양이 증가함을 볼 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] J.H. Lee, Y.S. Jang, H.C. Park and K.D. Oh, "Preparation of fine titanium nitride powders from titanium trichloride", 27 (1990) 916.
- [2] J. Rivory, J.M. Behaghel, S. Berthier and J. Lafait, "Optical properties of substoichiometric  $TiN_x$ ", Thin

- Solid Films 78 (1981) 161.
- [ 3 ] N.Y. Kim, Y.B. Son, J.H. Oh, C.K. Hwangbo and M.C. Park, "TiN<sub>x</sub> layer as an antireflection and antistatic coating for display", Surface and Coatings Technology 128 (2000) 156.
- [ 4 ] K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto, "Nitrogen induced amorphization of Ti-Zr powders during mechanical alloying", Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1037.
- [ 5 ] A.H. Claire and J.J. de Barbadiillp, Solid State Powder Processing 3-19 (TMS, 1990).
- [ 6 ] J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", Metall. Trans. 1 (1970) 2943.
- [ 7 ] G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "A nanocrystalline mixture of intermetallic compounds by mechanical alloying", Metall. Trans. A23 (1992) 1285.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] J.S. Benjamin and M.J. Bamford, "Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying", Metall Trans. 8A (1977) 1301.
- [10] J.S. Benjamin and R.D. Schelleng, "Temperature alloys : theory design", Metall Trans. 12A (1981) 1827.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] S.J. Kim, D.S. Kim, R. Khamidova, S.B. Park, W.I. Gwon, M.H. Kim, H.S. Woo, J.H. Ahn, "Fabrication of TiN by planetary milling", Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 15 (2005) 104.