

## 행성식물분쇄기에서 나노TiO<sub>2</sub>-C계의 기계적합금화

한남수, 김수향, 김청일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

최근에 행성식물분쇄법에 의한 기계적합금화로 보통의 방법으로는 합금화하기 힘든 여러 원소들에 대한 합금화의 실현과 무정형재료, 기능성재료제조 등 새 재료개발과 그 특성 개선에 대한 연구가 심화되고있다.

선행연구[3, 4]에서는 고순도Ti와 흑연의 기계적합금화에 의하여 TiC를 제조하는 방법론을 세우고 그 합성물립새를 밝혔다.

우리는 행성식물분쇄기에서 나노TiO<sub>2</sub>-C계의 기계적합금화를 실현하여 TiC를 제조하고 그 합성물립새를 밝혔다.

### 1. 나노TiO<sub>2</sub>제조

#### 1) 실험방법

출발물질인 TiO<sub>2</sub>은 전형적인 루틸형이며 TiO<sub>2</sub>함량이 97%인 고품위티탄광물이다.

TiO<sub>2</sub>의 립자크기는 립도분석기(《Shimadzu SALD-7101》)를 리용하여 결정하였다.

TiO<sub>2</sub>분말의 립자크기분포는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 TiO<sub>2</sub>의 립자크기는 보통 20~35 $\mu$ m이며 평균립자크기가 28 $\mu$ m인 붉은 밤색분말이다.

실험에서 리용한 행성식물분쇄기-2형의 분쇄원통직경(내경)은 80mm, 분쇄원통깊이는 77mm, 분쇄원통체적은 375mL이고 분쇄원통두께는 10mm, 분쇄원통재질은 40Cr강이며 볼알은 직경이 5~20mm인 경질볼알, 분쇄원통의 질량은 3.3kg, 분쇄원통의 경도는 HRC60이다.

시료장입비는 볼알 : 시료=1 : 20(질량비), 원판회전속도는 300r/min, 용매제로는 알콜을 리용하였다.

시료들의 구조적특성은 X선회절분석기(《Rigaku-MINIFLEX》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 푸리에변환적외선분광광도계(《FTIR-8101》), 립도분석기(《Shimadzu SALD-7101》)를 리용하여 측정하였다.

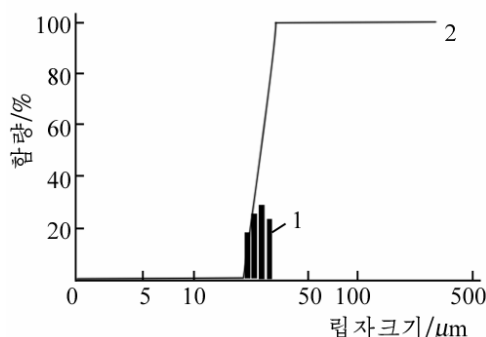


그림 1. TiO<sub>2</sub>분말의 립자크기분포

1—체적분포, 2—루직분포

## 2) 실험결과

행성식불분쇄한  $\text{TiO}_2$ 의 XRD도형은 그림 2와 같다.

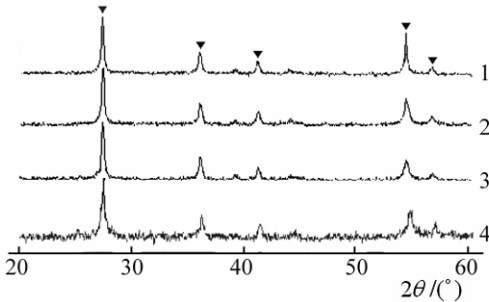


그림 2. 행성식불분쇄한  $\text{TiO}_2$ 의 XRD도형

1-4는 불분쇄시간이 3, 5, 7, 10h인 경우

그림 2에서 보는바와 같이  $\text{TiO}_2$ 을 행성식불 분쇄하였을 때 루틸 $\text{TiO}_2$ 의 특징적인 회절선들은 그대로 보존되며 불분쇄시간이 증가함에 따라 회절선폭이 넓어진다. 이것은 행성식불분쇄과정에 결정구조는 변화되지 않고 시료가 미분화되었기 때문이다.

또한  $\text{TiO}_2$ 의 결정면 (211)에 해당하는  $2\theta = 54.1^\circ$ 인 회절선세기가 분쇄시간의 증가에 따라 감소한다. 이것은 강한 기계적타격에 의하여 결정이 준안정상으로 넘어가면서 표면결정결함

이 많아지기 때문이다.

행성식불분쇄한  $\text{TiO}_2$ 의 자외가시선흡수특성은 그림 3과 같다.

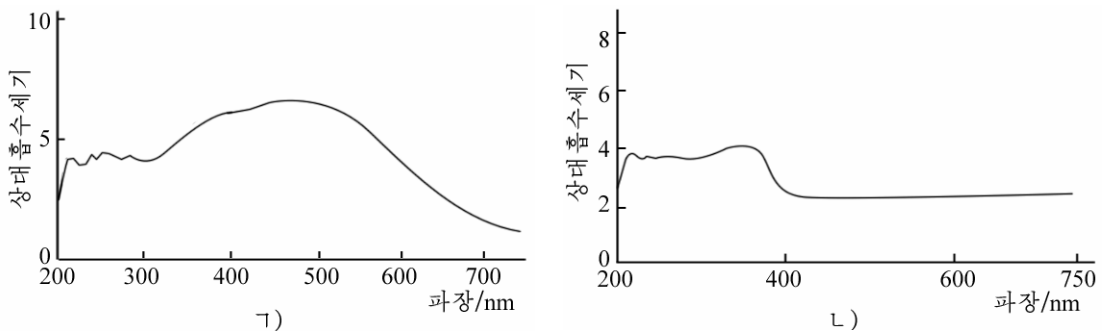


그림 3. 행성식불분쇄한  $\text{TiO}_2$ 의 자외가시선흡수특성

1) 출발 $\text{TiO}_2$ , 2) 10h 불분쇄한  $\text{TiO}_2$

그림 3에서 보는바와 같이  $\text{TiO}_2$ 은 자외선과 가시선을 포함한 넓은 대역에서 빛을 흡수하며 특히 자외선대역보다 가시선대역인  $400 \sim 550\text{nm}$ 에서의 빛흡수세기가 더 크다. 이것은 철을 비롯한 불순물들의 영향에 의한것이라고 본다.

행성식불분쇄한  $\text{TiO}_2$ 은  $400\text{nm}$ 이상의 가시선대역에서 빛흡수세기가 상대적으로 매우 약해진다. 색깔에서도 붉은 밤색이었던  $\text{TiO}_2$ 분말은 30min동안 분쇄하였을 때 미색으로 변하며 10h 분쇄하였을 때에는 진한 회색으로 된다. 이것은 행성식불분쇄과정에 시료의립자크기가 매우 작아지면서 립자결면에서 빛의 무질서한 산란과 반사로 하여 빛흡수세기가 작아지기 때문이다.

행성식불분쇄한  $\text{TiO}_2$ 의 적외선흡수특성은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 10h 불분쇄한 시료에서는  $400 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수봉우리가 나타나는데 이것은  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 결합의 신축진동에 의한것이다. 출발 $\text{TiO}_2$ 에 비하여 이 흡수봉우리가 넓어지면서 뚜렷해지는것은 행성식불분쇄과정에 립자의 크기가 나노화되었기 때문이다.[1]

또한  $3400\text{cm}^{-1}$ 부근의 봉우리는  $\text{TiO}_2$ 계면에 흡착된 물분자나 계면히드록실기의  $\text{O}-\text{H}$ 결합의 신축진동[2]에 의한것이며  $1625\text{cm}^{-1}$ 부근의 봉우리는 물분자의  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 결합사이의 꼬임진동에 의한것이다. 이 흡수봉우리들도  $\text{TiO}_2$ 에 비하여 커지는데 그것은 표면에 드러난 Ti

원자수가 많아지고 많은 결정결합들이 표면에 존재하기때문이다.

행성식불분쇄시간에 따르는 시료분말의 결정립자크기변화는 그림 5와 같다.

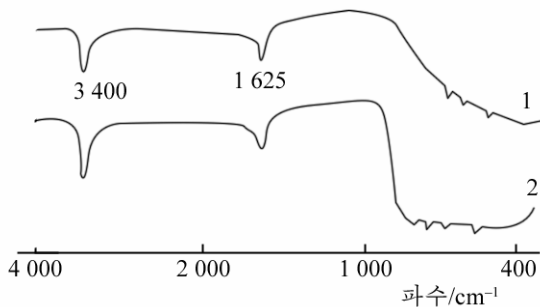


그림 4. 행성식불분쇄한 TiO<sub>2</sub>의 적외선흡수특성  
1-출발TiO<sub>2</sub>, 2-10h 분쇄한 TiO<sub>2</sub>

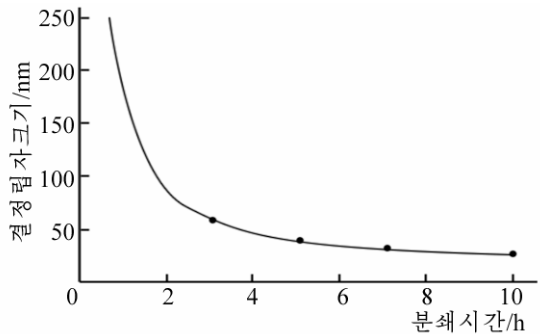


그림 5. 불분쇄시간에 따르는 시료분말의 결정립자크기변화

그림 5에서 보는바와 같이 2h동안 불분쇄하였을 때 결정립자크기는 급격히 감소하여 3h에서는 립자의 크기가 60nm정도로 되며 그이후부터는 립자크기감소가 완만해진다. 10h동안 불분쇄하였을 때에는 결정립자크기가 26nm정도로 된다.

10h동안 불분쇄한 나노TiO<sub>2</sub>분말의 립자크기분포는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 10h동안 불분쇄한 나노TiO<sub>2</sub>분말의 립자크기는 기본적으로 10~58nm이며 21~28nm의 립자함량은 50%정도이고 평균립자크기는 22nm이다.

TiO<sub>2</sub>의 비표면적은 질소흡착기 《JW-BK22》를 리용하여 BET법으로 측정하였다.

측정결과 TiO<sub>2</sub>의 비표면적은 20.3m<sup>2</sup>/g, 10h동안 불분쇄한 나노TiO<sub>2</sub>의 비표면적은 51.3m<sup>2</sup>/g이다.

분쇄과정에 결정구조변화는 일어나지 않았다. 그러나 시료가 초미분쇄되면서 결합에서의 불포화에 의한 표면결정결합이 많아진다는것을 알수 있다.

표. 나노TiO<sub>2</sub>분말의 립자크기분포

립자크기/nm	함량/%	립자크기/nm	함량/%
10이하	0.033	28이하	81.298
11이하	2.022	31이하	89.286
12이하	5.067	34이하	94.879
14이하	9.334	38이하	98.135
15이하	14.989	42이하	99.727
17이하	22.045	47이하	99.998
19이하	31.130	52이하	99.998
21이하	43.714	58이하	100.000
23이하	57.283	64이하	100.000
25이하	70.076	71이하	100.000

## 2. 나노TiO<sub>2</sub>-C계의 기계적합금화에 의한 TiC제조

### 1) 실험방법

출발물질로는 루틸형TiO<sub>2</sub>(립자크기 26nm, 순도 98%)과 흑연나노분말(립자크기 28nm, 순도 97%)을 1 : 3의 물질량비로 혼합한것을 리용하였다.

행성식불분쇄기-2형에서 원판회전속도는 300r/min, 분쇄원통 대 원판회전속도비는 -2.7이며 분쇄원통의 내경, 외경, 높이는 각각 65, 75, 80mm, 분쇄원통의 체적은 265mL, 볼알의 재료는 불수강이며 ϕ 11mm×13개, ϕ 8mm×6개, ϕ 7mm×193개로 되어있다.

불알 대 혼합시료비는 20 : 1로 하였으며 분쇄원통은 2단의 고무바킹으로 완전밀폐를 보장하였다.

생성물에 대한 분석에 X선회절분석기와 주사전자현미경(《QVENTER-200》)을 리용하였다.

## 2) 실험결과

원판회전속도 300r/min에서 각이한 시간동안 기계적합금화하여 얻어진 TiC의 XRD도형은 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 6h동안 기계적합금화하였을 때 나노TiO<sub>2</sub>과 흑연나노분말의 회절선세기는 더 작아지고 회절선폭은 더 넓어졌다. 이것은 나노TiO<sub>2</sub>과 흑연나노분말이 혼합분쇄되면서 계면접촉면적은 증가되지만 TiC가 형성되지 않았다는것을 보여준다.

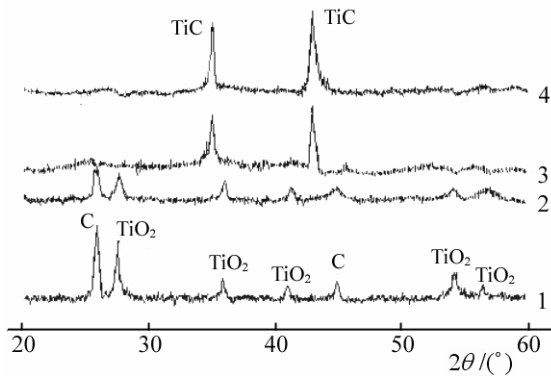
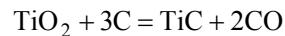


그림 6. 각이한 시간동안 기계적합금화하여 얻어진 TiC의 XRD도형

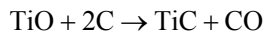
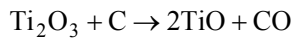
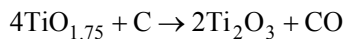
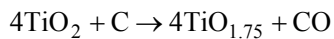
1—합금화하기 전의 초기혼합시료, 2—4는 합금화시간이 6, 22, 48h인 경우

합금화시간이 22h일 때 TiO<sub>2</sub>과 흑연회절선들은 없어지고 TiC의 회절선들만 나타난다. TiC의 기계적합금화는 행성식물분쇄에 의하여 대단히 빨리 일어나는데 그것은 기계적으로 일어나는 자체전과연소반응에 의한것이라고 볼수 있다.

행성식물분쇄기에서 나노TiO<sub>2</sub>-C계의 기계적합금화과정은 다음의 반응에 의하여 진행된다.

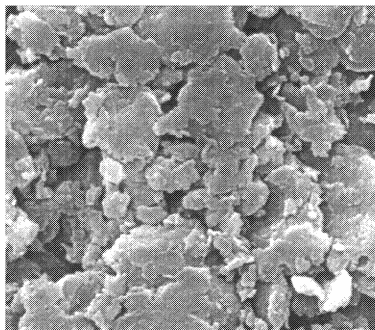


이 기계적합금화과정은 다음의 4단계로 볼수 있다.

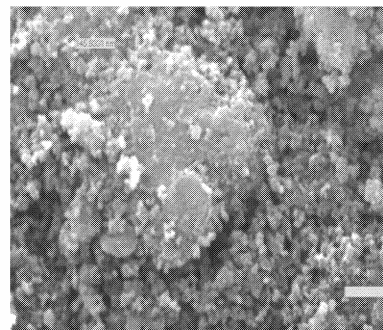


즉 TiO<sub>2</sub>은 C에 의하여 TiO<sub>1.75</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO 등을 거쳐 TiC까지 탄화된다.

각이한 시간동안 기계적합금화하여 얻어진 TiC분말의 SEM사진은 그림 7과 같다.



ㄱ)



ㄴ)

그림 7. 각이한 시간동안 기계적합금화하여 얻어진 TiC분말의 SEM사진

ㄱ) 22h, ㄴ) 48h

그림 7에서 보는바와 같이 회전속도 300r/min에서 22h동안 분쇄하면 수 $\mu$ m 크기의 TiC 분말들이 형성되며 48h동안 분쇄하면 TiC분말들은 나노크기의 립자들이 클라스터화된 1 $\mu$ m 크기의 구형립자들로 넘어간다.

## 맺 는 말

행성식분쇄에 의한 루틸형TiO<sub>2</sub>의 나노분말제조공정을 세우고 그에 기초하여 나노 TiO<sub>2</sub>-C계의 기계적합금화를 실현하여 TiC를 제조하고 그 물립새를 해석하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] L. Lanes et al.; Acta Mater., 50, 2381, 2002.
- [2] J. M. Missiaen et al.; Acta Mater., 46, 3985, 1998.
- [3] Lei Yiwen et al.; Rare Metals, 26, 584, 2007.
- [4] C. W. Morton et al.; Int. J. Ref. Met. Hard Mater., 23, 287, 2012.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

## On the Mechanical Alloying of Nano TiO<sub>2</sub>-C System in Planetary Ball Milling

*Han Nam Su, Kim Su Hyang and Kim Chong Il*

We prepare nano particle of TiO<sub>2</sub> by planetary ball milling and made TiC by mechanical alloying of nano TiO<sub>2</sub>-C system.

Key words: mechanical alloying, nano material