

TiH₂ 분말의 소결

김원백 · 최국선 · 서창열 · 길대섭 · 하호*

한국자원연구소 활용연구부

* (주) 세종소재

Sintering of TiH₂ Powders

Wonbaek Kim, Good-sun Choi, Changyoul Suh, Daesup Kil and Ho Ha*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-343

*Se-Jong Materials Ltd., Incheon 405-310

(1998년 11월 17일 받음, 1999년 1월 7일 최종수정본 받음)

초 록 티타늄 수소화물 (TiH₂) 분말을 원료로 사용하여 Ti 소결체를 제조하였다. 원료분말은 수소화-탈수소화법 (HDH법)에 의해 제조한 상용분말이었으며 비교를 위해 동일한 입도를 갖는 Ti 분말도 함께 소결하였다. TiH₂는 소결체의 밀도를 현저하게 촉진하였으며 TiH₂→Ti+H₂의 탈수소반응에 의해 생성되는 청정한 Ti 분말이 소결을 촉진하기 때문인 것으로 판단된다. 같은 이유로 TiH₂ 소결체의 산소농도는 Ti 소결체보다 낮게 나타났다. 소결체의 잔류수소는 소결온도가 증가함에 따라 감소하였으며 1200℃ 이상에서는 5ppm 이하의 낮은 값을 나타냈다. 소결체의 경도는 소결밀도 및 산소량에 비례하는 것으로 나타났다. TiH₂ 분말의 cubic→tetragonal 변태온도는 X-선 회절분석 결과 16~20℃ 구간으로 밝혀졌다.

Abstract Titanium specimens were prepared by the sintering of TiH₂ powders, which was produced by Hydride DeHydride (HDH) process. Ti powders having the similar size of TiH₂ powders were sintered for comparison. TiH₂ was found to enhance the densification of titanium greatly. The densification enhancement is believed to occur by the clean titanium powders produced through the dehydrating reaction (TiH₂→Ti+H₂) during sintering. For the same reason, the oxygen content in TiH₂ specimens was lower than that in Ti specimens. The retained hydrogen content in sintered samples decreased with sintering temperature and was lower than 5ppm when sintered at over 1200℃. The hardness of sintered specimens depended on the apparent density and oxygen content. The cubic→tetragonal transformation of TiH₂ powders were found to occur between 16 and 20℃.

1. 서 론

티타늄은 대표적인 신소재로 일반산업, 항공·우주분야 등에 필수적인 금속이나 고반응성-난가공성등의 문제점으로 인해 다른 구조용 재료에 비해서 고가인 단점이 있다. 이에 따라 원소재비율과 가공비를 최소화하기 위해 최종형상에 가까운 반제품을 저렴하게 제조할 수 있는 티타늄의 분말야금법에 대한 관심과 산업적 활용이 증대되고 있다.

최근 분말야금법에서 요구되는 미분말을 제조할 수 있는 대표적인 방법으로는 수소화-탈수소화법 (HDH법)¹⁾이 있다. 이 방법은 티타늄 스폰지에 수소를 첨가하여 취약하게 한 후 HDH 공정의 중간산물이라고 볼 수 있는 수소화물 (TiH₂)의 미분말을 만든 후 진공분위기에서 탈수소처리하고 파쇄하여 최종적으로 티타늄 분말을 제조하는 방법이다. 티타늄은 수소와 반응하여 수소화물을 생성할 뿐 아니라 만들어진 수소화물은 용이하게 원하는 입도로 분쇄될 수 있다. 그러나 탈수소처리된 금속티타늄은 연성이 크고 파쇄공정에서 불순물에 오염되기 쉽기 때문에 원래의 순도를 유지한 채 미분화하기가 어렵다. 따라서 티타늄 수소화물 분말을 직접 티타늄 소결제품의 원료로 사용할 수 있게 되면 경

제적인 이점 외에도 청정한 소결체를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Hausner 등²⁾은 ZrH₂를 소결하여 Zr 소결체를 제조할 때 소결밀도가 현저하게 증가하였으나 UH₂, ThH₂를 소결한 경우에는 금속분말을 사용한 경우보다 소결밀도가 저하하였다고 보고하고 있다. 한편 TiH₂의 경우도 수소화물이 소결을 촉진하였다는 연구결과가 발표되었다. Hattori 등³⁾은 소결온도에 따른 밀도측정결과를 바탕으로 TiH₂의 소결 촉진현상을 보고하였다. 그러나 소결체의 기계적성질에 큰 영향을 미칠것으로 예상되는 산소, 수소등 가스에 대한 체계적인 연구결과를 찾아 볼 수 없다. 본 실험에서는 국내에서 생산되는 TiH₂를 원료로 사용하여 티타늄 소결체를 제조하고 소결밀도, 산소 및 잔류수소량, 경도, 미세조직등을 조사하여 티타늄 소결제품 원료로서 사용 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험 방법

원료분말

실험에 사용한 Ti 및 TiH₂ 분말은 (주)세종소재에서 수소화-탈수소화법으로 제조하였으며 순도는 99.5% 이상

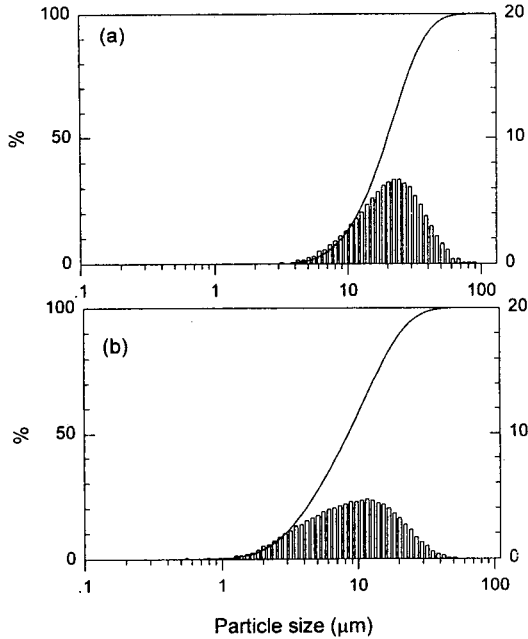


Fig. 1. Particle size distribution of Ti and TiH₂ powders. (a) Ti powder (b) TiH₂ powder

Table 1. Characteristics of Ti and TiH₂ powders.

	structure	average particle size (μm)	specific surface (m ² /cc)
Ti powder	hexagonal	19.91	0.3679
TiH ₂ powder	cubic	8.52	0.9966

이었다. 그림 1은 원료분말의 입도분포를 측정된 결과이다. 여기서 (a)는 Ti 분말 그리고 (b)는 TiH₂ 분말의 입도분포이다. 누적분포 50%에서 구한 두 분말의 평균입도는 Ti는 19.91μm 그리고 TiH₂는 8.52μm로 TiH₂의 경우가 미세하였다. 수소화-탈수소화법에 의해 Ti분말을 제조하기 위해서는 수소화 열처리에 의해 생성된 TiH₂ 분말을 진공하에서 가열하면서 탈수소처리를 하게 된다. 이때 부분적인 소결이 일어나게 되며 최종산물인 Ti분말의 입도는 중간생성물인 TiH₂ 분말보다 큰 것이 보통이다. 표 1에 원료 분말들의 X-선 회절분석결과와 입도분석 결과를 수록하였다.

소결실험

원료분말은 CIP (Cold Isostatic Press)를 사용하여 2300kgf/cm²의 압력으로 성형하여 봉상시편을 제조하였다. 성형후 직경 2cm, 높이 5mm의 디스크형으로 절단하여 소결시편을 제조하였다. 소결실험은 진공소결로를 사용하였으며 소결온도는 1100, 1200, 1300 및 1400°C이었다. 소결시간은 4시간으로 일정하게 하였다.

분석 및 측정

분말 또는 소결체의 산소는 가스분석기 (LECO Model TC-436)를 사용하여 측정하였다. 분석시편은 소결체를 1.5mm×1.5mm의 바형태로 절단하여 제작하였다. 소결체의 미세경도는 AKASHI사의 미세경도기 (Model MVK-E)를 사용하여 1kgf의 하중으로 측정하였으며 시편당 20

회색 측정하였다. 소결체의 미세구조는 연마후 에칭하여 조사하였으며 이들의 겉보기밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 입도분석에는 Malvern사의 S3.01 입도분석기를 사용하였다.

X-선 회절분석

TiH₂ 상은 실내온도 부근인 25°C에서 cubic→tetragonal 변태를 하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 사용한 TiH₂ 분말의 변태온도를 확인하기 위해 소형 텅스텐램프를 장착하여 시료를 가열하면서 회절실험을 수행하였다. 실험실내의 에어컨으로 내릴 수 있는 최저온도는 10°C 부근이었으며 이 온도에 도달한 후 램프를 사용하여 온도를 올려가면서 40°C까지 측정하였다. 이때 가능한 한 측정시간을 줄이기 위해 회절속도를 20°/min로 하였으며 50mA의 전류를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

원료분말의 분급

분말소결체를 제조할 때 분말의 입도는 매우 중요하며 소결체의 밀도등에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 본 실험에 사용한 상용분말의 평균입도는 Ti는 20μm이었으며 TiH₂는 9μm으로 차이를 나타내었다. 따라서 TiH₂ 분말을 Ti소결체의 원료로 사용할 때 Ti 분말을 사용하는 경우와 동등하게 비교하기 위해서는 우선 이들의 입도를 통일할 필요가 있었다. 본 실험에서는 이들 원료분말을 분급하여 동일한 입도범위를 갖는 분말을 선택하기 위해 공기분급기(독일 Alpine사 Laboratory Classifier Model 100MZR)를 사용하였다. 그림 2는 분급한 Ti 및 TiH₂ 분말들의 입도를 분석한 결과이며 (a)는 Ti 그리고 (b)는 TiH₂ 분말의 입도분포곡선이다. 각 분말은 그림과 같이 평균입도가 약 3μm, 12μm, 및 30μm에 해당하는 3개의 입도군으로 분급하였으며 곡선상에 표시한 A, B, C는 각각 이들

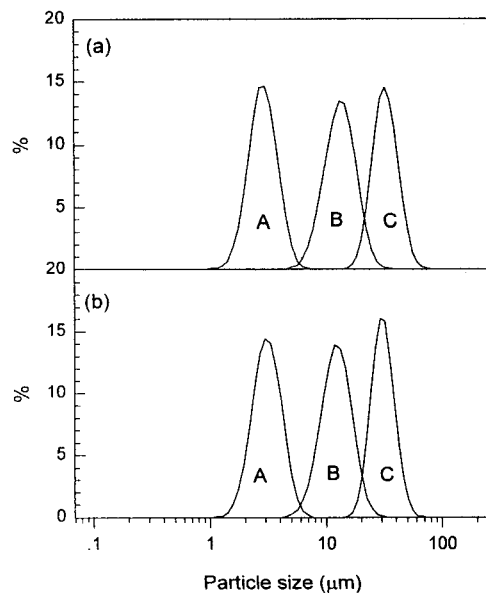


Fig. 2. Particle size distribution of Ti and TiH₂ powders after classification. (a) Ti powder (b) TiH₂ powder

Table 2. Particle classification results of Ti and TiH₂ powders

Powder	Size Group	average particle size (μm)	specific surface (m ² /cc)	Amounts (g)
Ti	A	2.72	2.2907	9.7
	B	12.64	0.5003	126.5
	C	30.93	0.1985	109.0
TiH ₂	A	2.91	2.1413	98.5
	B	11.57	0.5429	139.9
	C	29.12	0.2098	48.8

입도군을 표시하고 있다.

표 2는 Ti 및 TiH₂ 분말의 입도군별 평균입도, 비표면적 및 분급량을 요약한 것이다. 이중 두 분말 모두 분급량이 충분하며 미세한 입도인 B 입도군 (12.64μm) 을 선택하여 실험에 사용하였다. Ti 분말의 평균입도는 12.64μm 그리고 TiH₂의 평균입도는 11.57μm이었다.

원료분말의 특성

그림 3은 이들 원료 분말들의 X-선회절분석 결과이며 (a)는 Ti 수소화물분말 그리고 (b)는 티타늄 분말의 회절곡선이다. 수소화물분말의 피크들은 cubic상의 TiH_{1.924} 피크(JCPDS 25-982)와 일치하고 있으며 이들은 25°C 부근에서 cubic→tetragonal 변태를 하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ X-선 회절실험을 할 때의 실내온도는 22°C 이었으며 이 온도에서는 tetragonal상을 나타낼 것으로 예상되었다. 그러나 이들은 그림 3(a)에서 볼 수 있는 것처럼 고온상인 cubic 상 피크만을 나타내었다. 이를 확인하기 위해 변태온도를 측정하였다.

그림 4는 측정온도에 따른 회절곡선의 변화를 보여주고 있다. 여기서 (a) ~ (g)는 각각 12, 14, 16, 20, 22, 27, 36°C에서 측정한 결과이다. 그림에서 보는 것처럼 12°C (a)에서는 ●로 표시된 바와 같은 tetragonal 상의 전형적인 피크(JCPDS-983)들이 명확하게 나타나 있다. 이 피크들은 온도가 증가함에 따라 점차 감소하고 있으며 16~20°C 구간 (c,d)에서 완전히 소멸되어 cubic상의 피크들만을 보여주고 있다. 따라서 이 온도구간이 본 실험에 사용된

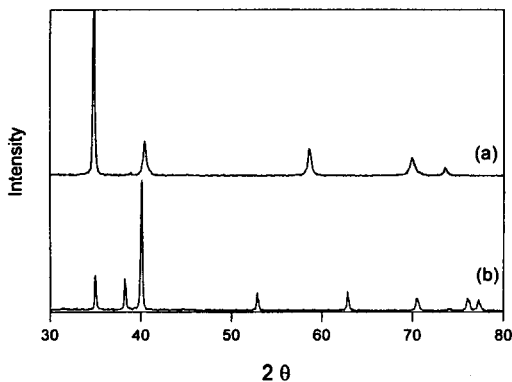


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti and TiH₂ powders. (a) TiH₂ powder (b) Ti powder

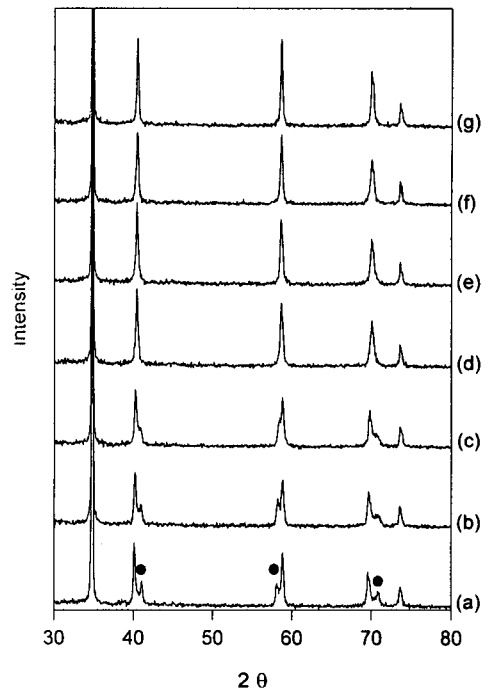


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiH₂ powders obtained at various temperatures. (a) 12°C (b) 14°C (c) 16°C (d) 20°C (e) 22°C (f) 27°C (g) 36°C

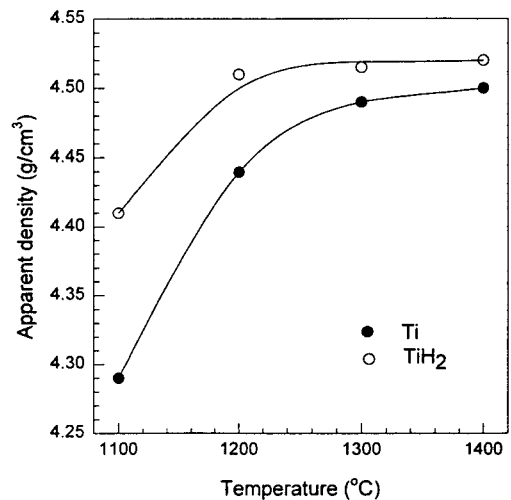


Fig. 5. Effect of sintering temperature on apparent density.

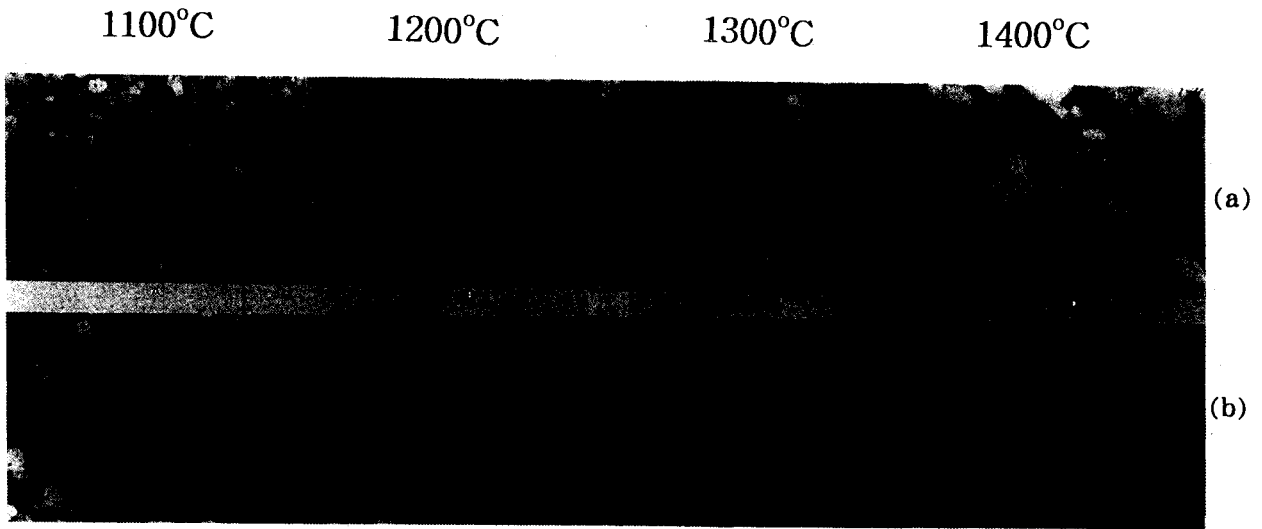


Fig. 6. Optical micrographs of Ti sintered at various temperatures. (a) Ti powder (b) TiH₂ powder

TiH₂ 분말의 변태온도에 해당한다. TiH₂의 cubic→tetragonal 변태온도에 미치는 영향에 대해서는 아직 명확한 결론이 내려져 있지 않으며 원시료의 순도, TiH₂의 순도 및 수소의 량, 제조방법상의 차이점들이 거론되고 있다.^{6,7)}

소결밀도

소결밀도는 TiH₂ 분말을 Ti 소결제품의 원료로 사용할 수 있을지를 판단하기 위해 가장 중요한 변수중의 하나이다. 그림 5는 소결온도에 따른 겉보기 밀도의 변화를 측정한 결과이며 TiH₂가 소결을 현저하게 촉진하는 것을 보여주고 있다. TiH₂ 시편의 경우 1200°C에서 소결이 거의 완료되고 있으며 Ti 시편의 경우는 1400°C까지 소결이 진행되고 있다. 이러한 소결속도의 차이때문에 TiH₂ 분말을 1200°C에서 소결했을 때의 밀도가 Ti 분말을 1400°C에서 소결한 경우보다 높은 것을 볼 수 있다. 분말야금제품의 경우 소결온도 및 소결시간의 단축등은 공업적으로 중요한 의미를 가진다. 따라서 TiH₂ 분말을 원료로 사용한 소결제품의 기계적특성들이 현저하게 저하되지 않는다는 전제하에 소결밀도만을 가지고 보면 이들이 Ti 소결제품의 원료로서의 사용가능성이 충분한 것으로 판단된다.

그림 6은 소결한 시편들의 미세구조이며 (a)는 Ti 소결체 (b)는 TiH₂ 소결체이다. 사진들에서 볼 수 있는 것처럼 각 TiH₂ 소결체의 결정립이 Ti 경우보다 크다. 소결온도가 증가함에 따라 작은 점으로 보이는 기공들이 합쳐져서 성장하고 있는 것을 볼 수 있다. Ti 소결체의 경우 이들 기공들이 시편 전체에 광범위하게 분포하고 있는 반면 TiH₂ 소결체는 기공이 매우 적으며 치밀한 조직을 나타내고 있어 그림 5에 보인 두 소결체간의 현저한 밀도차이를 확인시켜주고 있다.

TiH₂ 성형체를 소결하게 되면 소결온도에 도달하기 전에 TiH₂→Ti+H₂의 탈수소반응이 일어나게 된다. 이 때 탈수소반응에 의해 생성되는 Ti은 산화되지 않은 상태일 것으로 예상된다. 이러한 분말표면의 산화층은 성형밀도를 비롯

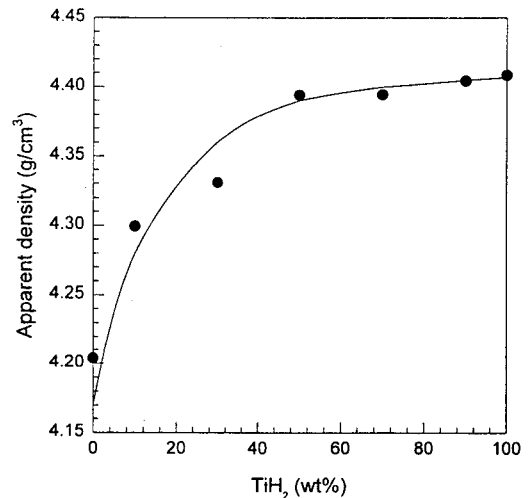


Fig. 7. Effect of the amount of TiH₂ on apparent density.

한 소결성을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 TiH₂가 소결을 촉진시키는 원인은 소결중에 생성되는 Ti 분말의 표면이 탈수소공정-분쇄-분급등의 후공정을 거쳐 제조된 기존 Ti 분말에 비해 청정하며 활성이 큰 상태이기 때문에 소결을 위한 Ti의 확산을 용이하게 하기 때문이 아닐까 생각된다.

만약 Ti과 TiH₂를 적당한 비율로 혼합한 후 위와 같은 방법으로 소결실험을 하게 되면 첨가된 양 만큼의 TiH₂는 청정한 Ti 분말을 생성할 것이며 따라서 소결밀도는 TiH₂의 첨가량에 비례할 것이 예상된다. 그림 7은 TiH₂의 첨가량을 10, 30, 50, 70, 90, 100 wt% 로 변화시킨 혼합분말의 밀도변화를 보여주고 있다. 이 때 소결온도는 그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 Ti소결체와 TiH₂ 소결체와의 밀도차이가 가장 크게 나타난 1100°C로 결정하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 혼합분말 소결체의 밀도는 TiH₂ 분말의 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 그림 5와 그림 7의 결과들은 TiH₂의 소결촉진 현상이 탈수소반응에 의해

생성되는 청정한 Ti분말의 생성에 기인하는 것이라는 것을 확인시켜 주고 있다.

가스분석

앞서 언급한 바와 같이 TiH₂를 Ti 소결제품의 원료로 사용할 수 있을지를 결정하는데 있어 소결밀도 못지 않게 중요한 인자는 기계적 특성일 것이다. 일반적으로 Ti 금속의 기계적특성에 가장 큰 영향을 미치는 불순물로는 산소등 가스불순물을 들 수 있다. 이러한 점을 고려하면 소결체내의 산소와 수소에 대한 분석은 매우 중요한 의미를 갖는다. 표 3은 Ti 및 TiH₂ 소결체의 산소 및 수소를 분석한 결과이다.

그림 8은 각 시편들의 소결온도에 따른 산소량의 변화를 플롯한 것이다. 두 종류의 소결시편 모두 온도가 올라감에 따라 산소농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. Ti 소결체의 산소농도는 원료분말의 분석치인 6230ppm과 비교하여 큰 변화는 없으며 6290~6760ppm을 나타내고 있다. 한편 TiH₂ 소결체의 경우는 5750~6420ppm으로 원료분말의 산소량보다 낮은 값을 보이고 있다. 이렇게 TiH₂ 소결체의 산소가 Ti 소결체의 경우보다 작은 것은 앞서의 설명과 마찬가지로 소결중에 청정한 Ti이 생성되기 때문일 것이다.

TiH₂를 원료로 사용하는 경우 소결중에 다량의 수소가 방출되며 따라서 상당량의 수소가 소결체내에 잔류할 것으로 생각된다. 실제로 竹内 修 등⁹⁾은 TiH₂를 Ti 분말에 일부 첨가한 소결제품의 인장시험결과 인성이 대폭 감소하였다고 보고하고 있다. 그러나 산소 및 수소의 실제 분석은 하지 않았다. 한편 본 실험의 연구결과에 의하면 소결체내의 잔류수소는 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있으며 소결온도가 1200°C 이상인 경우 원료분말에 관계없이 5ppm 이하의 낮은 값을 보이고 있다. 또 1100°C에서 소결한 경우는 TiH₂ 소결체의 경우가 오히려 낮게 나타났다. 따라서 수소분석 결과만으로 보면 TiH₂ 소결체가 Ti 소결체와 달리 수소취성을 나타내었다는 결과는 이해하기 어렵다. 현재까지의 문헌조사를 통해 Ti 소결체 또는 TiH₂ 소결체에 대한 수소분석결과는 얻을 수 없었기 때문에 이들 데이터의 직접적인 비교나 분석은 불가능하다. 어쨌던 TiH₂

를 Ti 소결체의 원료로 검토하는데 있어 잔류수소의 문제 및 이들이 소결체의 기계적특성에 미치는 영향에 대한 고려는 실용화의 관점에서 매우 중요한 문제이기 때문에 인장시험등을 통한 체계적인 연구가 요망된다.

경도

그림 9는 Ti 및 TiH₂ 소결체의 소결온도에 따른 경도변화를 측정된 결과이며 경도는 소결온도가 증가함에 따라 증가하고 있다. 한편 각 소결온도에서의 경도는 TiH₂ 소결체의 경우가 Ti 소결체의 경우보다 높다. 일반적으로 소결금속의 경우 경도는 소결밀도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다. 한편 저자들⁹⁾의 실험결과에 의하면 용해에 의해 제조한 고순도 티타늄의 경도 즉 완전밀도를 갖는 티타늄의 경도는 가스불순물의 량 특히 산소량에 비례하였다. 그림 10은 Ti 및 TiH₂ 소결체의 밀도와 경도와의 관계를 나타낸 것으로 경도는 소결체의 밀도가 증가함에 따라 증가하고 있어 예상과 일치하고 있다. 한편 두 소결체가 동일한 밀도를 갖는 경우에 대해서 비교하면 Ti 소결체의 경우가 TiH₂ 소결체보다 경도가 높은 것을 볼 수 있다. 이것

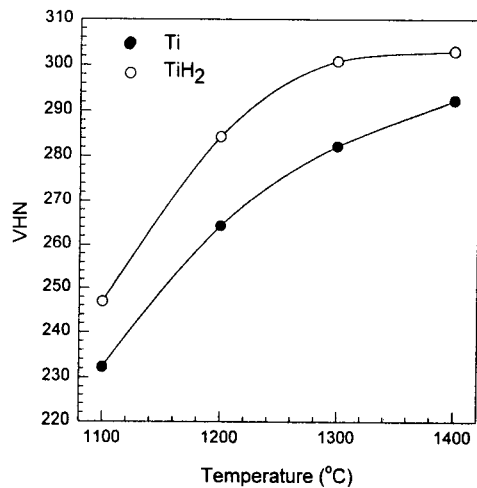


Fig. 9. Effect of sintering temperature on VHN.

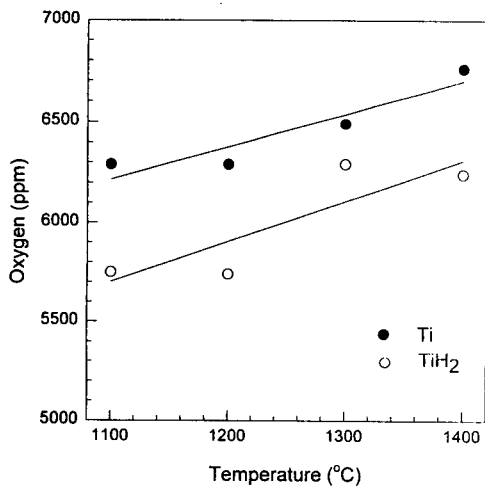


Fig. 8. Effect of sintering temperature on oxygen content.

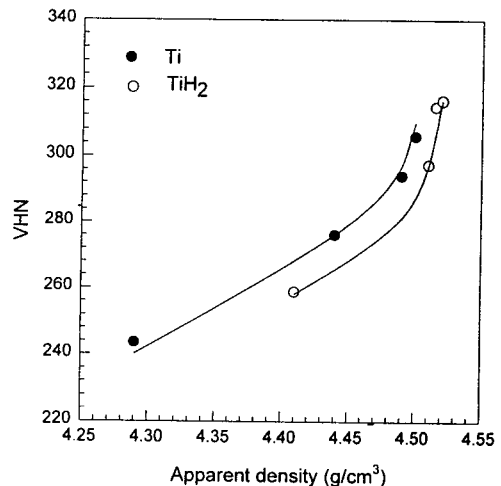


Fig. 10. Effect of apparent density on VHN.

Table 3. Oxygen and hydrogen contents in sintered samples. (ppm)

Sample	Temp.	1100°C		1200°C		1300°C		1400°C	
		산소	수소	산소	수소	산소	수소	산소	수소
Ti 소결체		6290	21.2	6290	5.1	6490	1.9	6760	1.6
TiH ₂ 소결체		5750	10.6	5740	4.9	6420	1.0	6240	1.7
Ti 분말		산소: 6230 수소: 480							

은 표 3에서 볼 수 있었던 바와 같이 Ti 소결체의 산소량이 TiH₂ 소결체의 산소량보다 전반적으로 높기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

1) 국내에서 수소화-탈수소화법(HDH법)에 의해 생산된 TiH₂ 분말을 원료로 하여 1100°C~1400°C의 온도구간에서 소결하여 티타늄 소결체를 제조하였다.

2) TiH₂는 티타늄의 소결을 현저하게 촉진하였으며 Ti-TiH₂ 혼합분말의 경우 소결밀도는 TiH₂의 양이 증가함에 따라 증가하였다. TiH₂의 소결촉진 현상은 탈수소반응중에 청정한 Ti 분말이 생성되어 확산이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 같은 이유로 TiH₂ 소결체의 산소 농도도 Ti 소결체의 경우보다 낮게 나타났다.

3) 일정소결온도에서 TiH₂ 소결체의 경도는 Ti 소결체의 경도보다 높았으며 이는 TiH₂ 소결체의 밀도가 높기 때문이다. 한편 소결체의 밀도가 같은 경우 Ti 소결체의 경도가 TiH₂ 소결체보다 높았으며 이는 Ti 소결체의 산소량이 높기 때문이다.

4) Ti 원료분말의 초기수소량은 480ppm 이었으며 1200°C 이상에서의 소결후 5ppm 이하로 감소하였다. 한편 TiH₂ 소결체의 수소량은 Ti 소결체보다 높지 않은 것으로 나타났다.

5) TiH₂ 분말의 cubic→tetragonal 변태는 16~20°C 구간에서 일어났다.

참 고 문 헌

1. Wataru Kagohashi, Eiichi Fukasawa, 工業レオメタル, No. 108, p.28 (1994)
2. H.H. Hausner and H.S. Kalish, Powder Metallurgy of Zirconium, in Metallurgy of Zirconium, Chap. 6, p.291, Division VII, Volume 4, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1955
3. T.Hattori, H.Tatsumoto and J.Mohri, Sintering of titanium metal, High Temperature Technology, vol 1, no 5, p.283 (1983)
4. Randall M.German, Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey 1984
5. H.D. Bale and S.B. Peterson, Solid State Communications, vol. 11, 1143 (1972)
6. R.B. Wagner and S. Storchheim, Preparation and Consolidation of Thorium and Thorium Hydride Powders, USAEC Report SEP-168, Sylvania Electric Products Inc., Aug. 9, 1954
7. P.E. Irving and C.J. Beevers, Met. Trans. vol. 2, 613 (1971)
8. 竹内修 외, 일본 공개특허공보 (A) 平3-2335 (1991)
9. 김원백 외, 한국재료학회지 vol. 7, no. 7, p.608 (1997)