

볼 밀링 조건이 TiH₂ 분말의 미세조직과 탈수소화 거동에 미치는 영향

김지영, 이의선, 최지원, 김영민, 오승탁*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Effect of Ball Milling Conditions on the Microstructure and Dehydrogenation Behavior of TiH₂ Powder

Ji Young Kim, Eui Seon Lee, Ji Won Choi, Youngmin Kim, Sung-Tag Oh*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

This study investigated the effects of revolution speed and ball size in planetary milling on the microstructure and dehydrogenation behavior of TiH₂ powder. The particle size analysis showed that the large particles present in the raw powder were effectively refined as the revolution speed increased, and when milled at 500 rpm, the median particle size was 1.47 μm. Milling with a mixture of balls of two or three sizes was more effective in refining the raw powder than milling with balls of a single size. A mixture of 3 mm and 5 mm diameter balls was the optimal condition for particle refinement, and the measured median particle size was 0.71 μm. The dependence of particle size on revolution speed and ball size was explained by changes in input energy and the number of contact points of the balls. In the milled powder, the endothermic peak measured using differential thermal analysis was observed at a relatively low temperature. This finding was interpreted as the activation of a dehydrogenation reaction, mainly due to the increase in the specific surface area and the concentration of lattice defects.

Keywords: TiH₂, Ball milling, Revolution speed, Ball size, Microstructure

Received: February 19, 2024

Revised: March 6, 2024

Accepted: March 6, 2024

***Corresponding author:**

Sung-Tag Oh

TEL: +82-2-970-6631

FAX: +82-2-973-6657

E-mail: stoh@seoultech.ac.kr

1. Introduction

티타늄(Ti)과 그 합금은 우수한 생체적합성과 내식성, 높은 비강도 등으로 생체용 임플란트, 자동차 및 항공우주 분야 등의 다양한 부품에 사용되고 있다[1, 2]. 일반적으로 Ti 계 부품은 주조 및 기계적 가공 등의 전통적인 방법으로 제조하고 있으나 Ti의 고반응성 및 난가공성 때문에 많은 재료와 에너지가 요구되는 고비용 공정이라는 단점이 있다. 특히 고가인 Ti 원소재의 비용과 가공비를 최소화하기 위해서는 최종 요구 형상에 가까운 부품을 경제적으로 제조할 수 있는 공정이 필요하기 때문에 분말야금 및 적층제조 공정의 활용이 증가하고 있다[3, 4].

분말야금 공정을 이용한 소결체 제조에서는 수소화티타늄(TiH₂)

분말을 원료로 사용하는 연구가 주목받고 있으며, 이는 TiH₂ 분말이 상대적으로 낮은 제조비용과 불순물 함량, 분말표면의 산화 억제, 고밀도 성형체 제조 및 소결성 향상이 가능한 장점을 갖기 때문이다. 그러나 TiH₂ 분말로 제조한 성형체의 높은 밀도는 탈수소화 및 소결과정에서 수소가 시편 내부에 잔류할 가능성이 있어 최종 소결체의 연성저하와 파손을 야기할 수 있다[5, 6]. 이러한 문제를 해결하기 위해 Ti와 TiH₂의 혼합분말을 이용하거나 높은 소결구동력을 가지는 나노크기 Ti 분말을 원료로 사용하는 고밀도 소결체 제조에 대한 연구가 보고되고 있다[7]. 특히, TiH₂ 분말은 높은 취성을 갖고 있어 밀링공정으로 용이하게 미세한 입자로 분쇄할 수 있으며 탈수소화(dehydrogenation) 공정으로 산화가 억제된 Ti 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다[8, 9].

일반적으로 고에너지 볼 밀링은 볼의 충돌에 의해 발생하는 기계적 에너지를 이용하여 원료물질을 파단시켜 미분화하는 공정으로, 밀링한 분말의 특성은 볼 밀의 구조와 밀링 시 투입되는 에너지

김지영, 이의선, 최지원, 김영민: 학생, 오승탁: 교수

© 2024 The Korean Powder Metallurgy & Materials Institute

등에 의존한다[10]. 특히, 밀링속도와 시간의 증가는 투입 에너지의 증가로 분쇄효율을 향상시키며, 볼 크기 및 볼과 분말의 무게비는 볼과 볼 및 볼과 분말 사이의 접촉점 수와 볼의 운동에너지에 영향을 주어 분쇄효율을 변화시킨다. 따라서 이러한 밀링변수는 최종 분말의 입자크기 및 형상 등에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 이에 대한 체계적인 분석이 요구된다.

본 연구에서는 밀링조건이 TiH₂ 분말의 미세조직과 탈수소화 거동에 미치는 영향을 해석하기 위해, 유성형 볼 밀을 이용하여 다양한 회전속도와 볼 크기 조합으로 분쇄한 분말의 입자크기와 미세조직 변화를 분석하였다. 또한 밀링한 분말의 탈수소화 거동을 분석하여 요구되는 특성을 만족하는 TiH₂ 분말 제조를 위한 최적의 공정 조건을 제시하고자 하였다.

2. Experimental Procedure

본 연구에서는 순도 99%, 입자크기 -325 mesh의 TiH₂(Alfa Aesar, USA)를 원료분말로 사용하였다. 그림 1은 원료분말의 형상을 나타낸 것으로 각진 형태의 조대한 분말과 미세한 분말들이 혼합하여 존재함을 알 수 있다. 원료 분말은 지르코니아(ZrO₂) 용기(jar)가 장착된 유성형 볼 밀 장비에서 볼과 분말의 무게 비를 25:1로 하여 5시간동안 분쇄하였다. 밀링 중에 발생하는 열과 가스분위기로 인한 원료 분말의 산화를 억제하기 위해 밀봉된 용기에 우선 아르곤 가스를 주입하여 공기를 제거한 후 계속해서 진공펌프를 이용하여 용기내 아르곤 가스를 제거하여 진공분위기에서 1시간 밀링 후 30분간 송풍기를 이용하여 냉각하면서 밀링하였다. 분말 미세화에 미치는 밀링조건을 분석하기 위해 회전속도 또는 볼 크기를 변수로 하였다. 첫 번째 조건은 회전속도(revolution speed)에 따른 밀링 효과를 확인하기 위한 것으로 직경 3 mm의 지르코

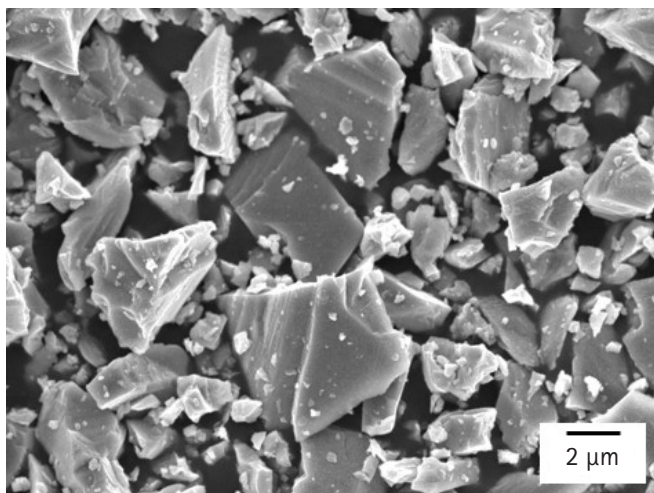


Fig. 1. Scanning electron a scanning electron micrograph of the TiH₂ powders used in this study.

니아 볼을 사용하여 300 rpm, 400 rpm 및 500 rpm의 회전속도로 밀링하였다. 두 번째는 다양한 볼 크기의 조합이 분말 미세화에 미치는 영향을 확인하기 위해 3 mm, 5 mm 및 10 mm의 볼을 사용하였다. 표 1은 사용한 볼 크기와 개수의 조합을 나타낸 것이며 모든 조건에서 전체 볼의 무게는 동일하게 첨가하였다.

원료 및 밀링한 분말의 미세조직은 X-선 회절분석기(XRD, Miniflex 300, Rigaku Denki Co.)와 주사전자현미경(SEM, JSM-6700F, JEOL Co.)을 이용하여 해석하였다. 분말의 크기는 레이저 회절(Bettersizer S2, Bettersize Inc.) 또는 동적광산란(DLS, nanoSAQLA, Otsuka) 입도분석기를 이용하여 측정하였다. TiH₂ 분말의 탈수소화 거동은 시차열분석기(DTA, DTG-60H, Shimadzu)를 이용하여 아르곤 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 800°C까지 가열하며 분석하였다.

3. Results and Discussion

유성형 밀의 회전속도가 원료분말의 미세화에 미치는 영향을 분석하기 위해 동일한 볼 크기와 시간의 조건에서 밀링을 진행하였다. 그림 2는 레이저회절 법으로 측정된 입자크기를 부피백분율

Table 1. Combinations of ball sizes used in this study

Combinations of ball sizes	Mixing ratio of different-size balls (by number)		
	3 mm	5 mm	10 mm
3 mm	1	0	0
3+5 mm	0.83	0.17	0
3+5+10 mm	0.78	0.16	0.06

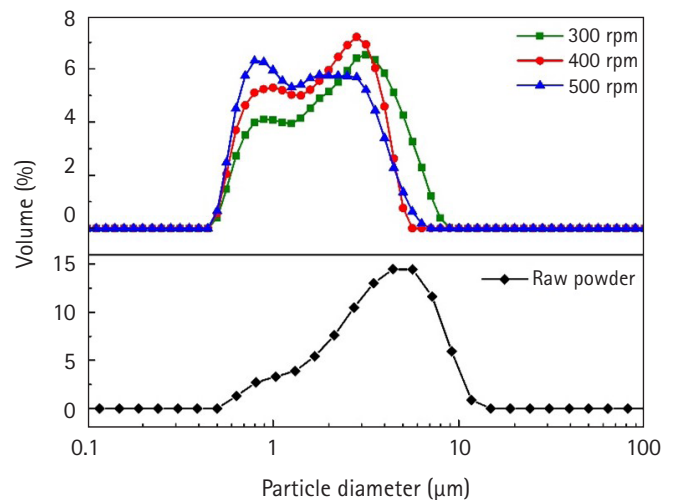


Fig. 2. Particle size distributions of raw and ball-milled powder for 5 hours at various revolution speeds using 3 mm diameter balls.

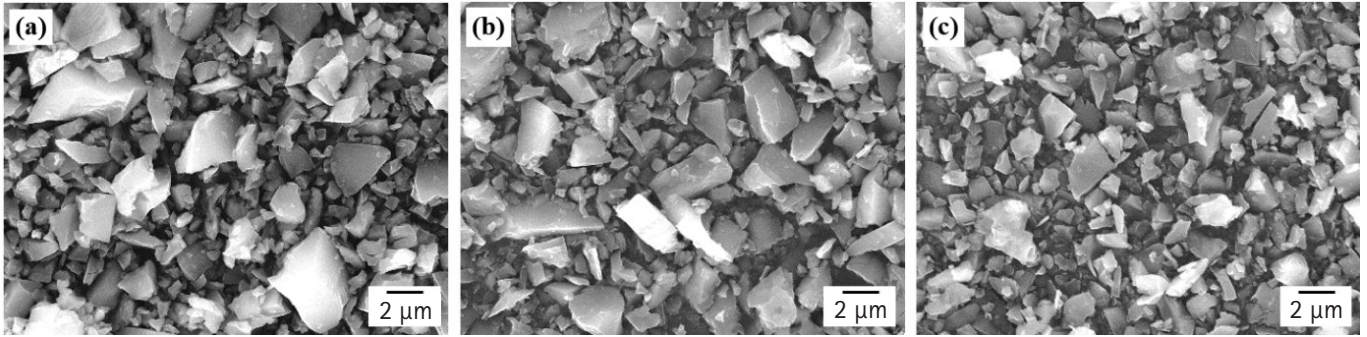


Fig. 3. Scanning electron micrographs of TiH₂ powders produced by milling for 5 hours at different revolution speeds: (a) 300, (b) 400, and (c) 500 rpm.

(volume percent)로 나타난 것으로, 원료분말과 비교하면 밀링을 통하여 뚜렷한 입도감소가 일어남을 알 수 있다. 측정된 중간입도 (median particle size, d_{50})는 원료분말의 경우 3.79 μm 이고, 300, 400 및 500 rpm에서는 각각 2.13, 1.69 및 1.47 μm 를 나타내었다. 또한 **그림 2(b)**와 같이 회전속도가 300 rpm에서 500 rpm으로 증가할수록 약 3 μm 크기의 조대한 분말들의 부피분율이 감소하고 1 μm 크기의 분율은 증가함을 보여준다. **그림 3**은 직경 3 mm 볼을 사용하여 5시간동안 밀링한 분말의 형상을 나타낸 사진으로 **그림 2**의 결과와 유사하게 회전속도가 증가할수록 각형의 커다란 분말들이 파쇄되어 미세화 됨을 알 수 있다.

유성형 볼 밀링에서는 원료분말의 분쇄를 위한 최소 회전속도가 필요하며, 회전속도가 증가할수록 운동에너지 및 볼과 분말과의 충돌횟수가 증가하여 미세화를 촉진시킨다[10, 11]. 따라서 **그림 2**의 결과와 같이 회전속도 증가에 따른 입도 미세화는 투입 에너지의 증가에 따른 분쇄효율의 증가로 설명할 수 있으며, 본 연구에서는 최적의 회전속도를 500 rpm으로 선택하였다. 한편 밀링 중 입자 미세화는 주로 볼의 접촉지점에서 발생하기 때문에 원료분말 크기에 따른 볼 크기의 변화도 분쇄효율에 영향을 줄 것으로 판단되어 이에 대한 분석을 실시하였다.

다양한 볼 크기를 사용하여 500 rpm의 회전속도에서 5시간 밀링한 분말의 입도분포를 강도백분율(intensity percent)로 계산하여 **그림 4**에 나타내었다. 여기서 입자크기는 동적광산란법으로 측정 한 것이며 **그림 2**의 레이저회절법과 비교하여 0.3 nm~10 μm 크기의 미세한 입자들을 더 정확히 측정할 수 있는 장점이 있다[12]. 입도분포곡선에서 명확하게 보여주듯이, 직경 3 mm의 볼을 사용할 경우에는 약 0.8 μm 과 6 μm 에서 피크가 존재하는 이중 입도분포를 나타내며 3+5+10 mm의 볼 크기 조합에서는 곡선이 작은 크기 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 한편 3+5 mm 크기의 볼에서는 약 0.8 μm 에서만 피크가 존재하는 단일 입도분포를 보여주었다.

그림 4의 입도분포곡선으로부터 각각 10%, 50% 및 90%에 해당하는 누적 분포 백분율의 입자크기(d_{10} , d_{50} , d_{90})와 함께 입도분포를

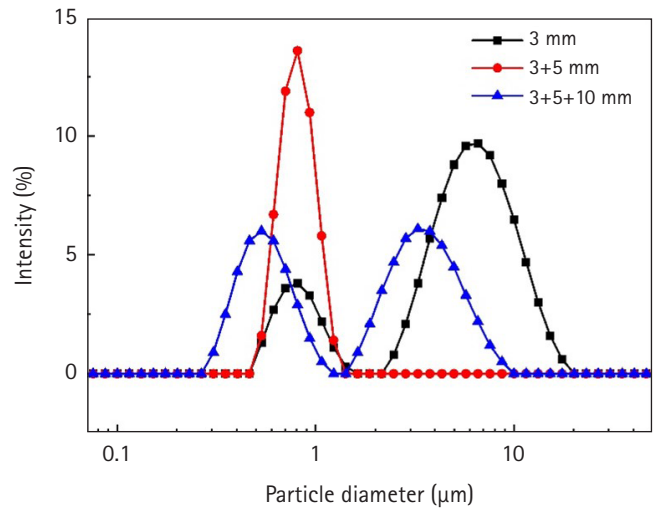


Fig. 4. Particle size distributions of ball-milled powder with different ball size combinations.

Table 2. Particle size and span values for powders ball-milled with different ball size combinations

Combinations of ball sizes	Particle size (μm)			Span ($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50}
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
3 mm	0.71	4.98	8.70	1.60
3+5 mm	0.53	0.71	1.28	1.06
3+5+10 mm	0.40	1.88	4.33	2.10

중간점으로 정규화한 span 값을 계산하여 **표 2**에 나타내었다. 3+5 mm 크기의 볼을 사용할 경우 중간입도는 0.71 μm , span은 1.06으로 다른 조건과 비교하여 상대적으로 가장 작은크기와 균일한 입도 분포를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과는 SEM으로 관찰한 **그림 5**의 분말형상과 유사하며, 특히 **그림 1**의 원료분말과 비교할 때 상

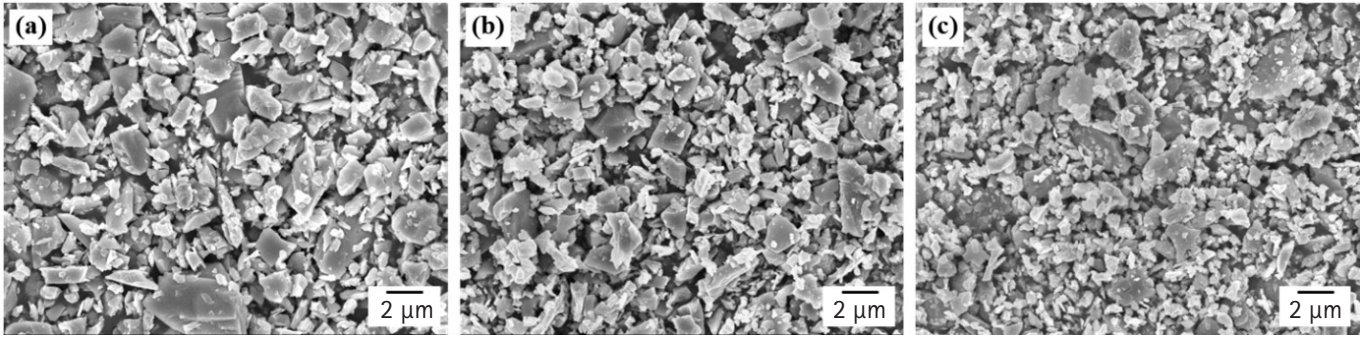


Fig. 5. Scanning electron micrographs of TiH₂ powders prepared by milling for 5 hours at 500 rpm with different ball sizes: (a) 3 mm, (b) 3 and 5 mm, and (c) 3, 5, and 10 mm.

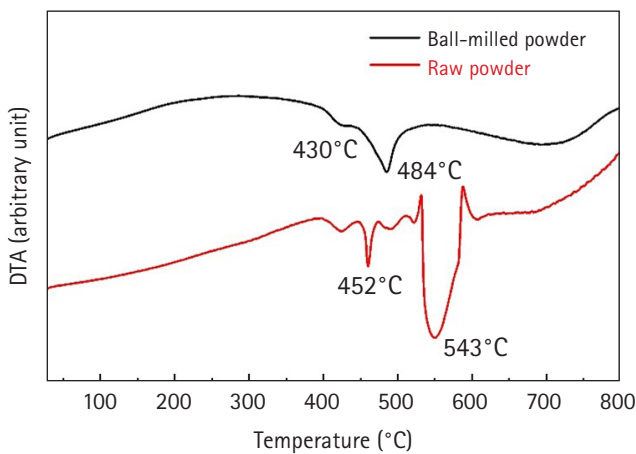


Fig. 6. Differential thermal analysis curves for raw and ball-milled samples.

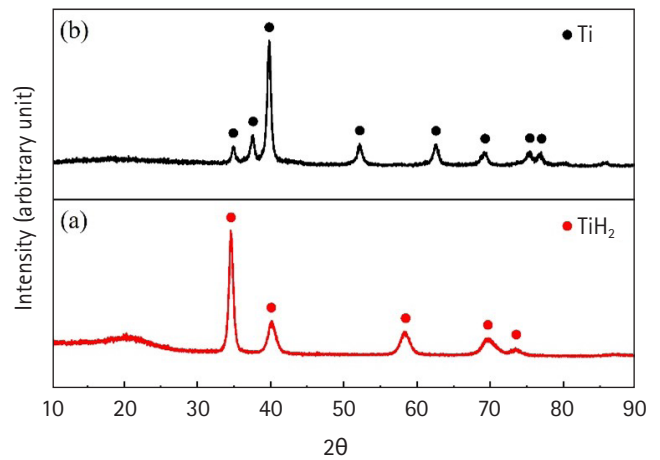


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for (a) milled and (b) dehydrogenated powder.

이한 볼 크기를 조합하여 밀링한 분말에서 조대입자의 미세화를 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 따라서 단일크기의 볼을 사용할 경우보다 다양한 볼 크기의 조합이 입자 미세화에 효과적이나 세가지 크기의 경우에는 중간입도와 입도분포의 폭인 span이 증가하기 때문에 최적의 조건은 3+5 mm 크기의 볼을 사용할 경우임을 알 수 있다.

볼 밀링 공정에서 분쇄할 입자의 크기는 볼 직경의 제곱에 비례하는 것으로 알려져 있으므로, 원료분말의 크기가 증가할수록 더 큰 볼을 사용해야 한다[13]. 그러나 밀링 중 입자의 파괴는 주로 볼의 접촉 지점에서 발생하기 때문에 사용하는 볼의 크기가 작을수록 접촉 지점 수가 증가하여 분쇄효율을 향상시킬 수 있다[14, 15]. 따라서 밀링에서 요구되는 볼 크기의 선택에는 이러한 두 가지 효과가 고려되어야 하며 특히 본 연구에서 사용한 원료분말처럼 미세 및 조대입자가 혼합된 경우에는 그림 4의 결과와 같이 다양한 볼 크기의 조합이 분쇄효율 향상에 기여한 것으로 판단된다. 한편 3+5+10 mm의 세가지 볼 크기 조합에서는 두가지 크기 조합보다

상대적으로 커다란 중간입도와 span 값을 보여주는 바 이는 우선적으로 작은 크기 볼의 개수가 상대적으로 감소되어 분쇄효율이 낮아졌기 때문으로 해석되나 향후 체계적인 분석이 요구된다.

그림 6은 볼 밀링이 TiH₂ 분말의 탈수소화 거동에 미치는 영향을 해석하기 위해 DTA로 분석한 결과를 나타낸 것으로, 원료분말은 452°C와 543°C에서 흡열피크가 관찰되나 3+5 mm 크기의 볼을 사용하여 밀링한 분말은 각각 430°C와 484°C로 흡열피크가 저온부위로 이동함을 보여준다. 우선 흡열피크와 관련된 상변화를 확인하기 위해, 밀링한 분말의 반응시작 온도인 450°C까지 가열한 후 유지시간 없이 냉각하여 상 분석을 실시하였다. 그림 7의 XRD 결과와 같이 TiH₂ 상으로 이루어진 원료분말은 열처리를 통하여 순수한 Ti 상으로 변환되고 XRD의 분해능 내에서 다른 중간상 등의 피크가 관찰되지 않아 완전한 탈수소화 반응이 일어났음을 알 수 있다. 따라서 그림 6에서 관찰되는 두 개의 흡열피크는 XRD 분석과 기준에 보고된 논문을 고려할 때 TiH₂가 TiH_x 및 Ti로의 단

계적인 분해에 기인한 결과로 해석된다[16]. 한편 밀링한 분말의 경우에는 DTA의 흡열피크가 상대적으로 저온에서 관찰되며 이는 주로 입자 미세화와 투입 에너지의 증가에 기인한 것으로 설명할 수 있다[17]. 즉, 밀링에 의한 입자크기 감소는 비표면적을 증가시켜 반응성을 향상시키고 또한 밀링 분말의 격자결함 농도 증가로 반응을 활성화시켜 낮은 온도에서 분해반응이 시작된 것으로 판단한다.

4. Conclusion

본 연구에서는 볼 밀링의 회전속도와 볼 크기가 TiH₂ 분말의 미세조직과 탈수소화 거동에 미치는 영향을 분석하였다. 유성형 볼 밀의 회전속도가 증가함에 따라 원료분말에 존재했던 커다란 입자들의 미세화가 효율적으로 진행됨을 확인하였으며 500 rpm의 회전속도로 5시간 볼 밀링한 경우 1.47 μm 의 중간입도를 나타내었다. 다양한 볼 크기를 사용하여 밀링한 경우에는 단일크기의 볼보다 두가지 또는 세가지 크기의 볼을 혼합한 밀링 공정이 원료분말의 미세화에 효과적이었으며, 최적의 조건은 3+5 mm 크기의 볼을 사용하여 밀링한 경우로 측정된 중간입도는 0.71 μm 이었으며, 회전속도와 볼 크기에 따른 입자크기의 의존성은 투입 에너지 및 볼의 접촉 지점 수의 변화로 설명하였다. 밀링한 분말에서는 DTA의 흡열피크가 상대적으로 저온에서 관찰되며 이는 주로 입자 미세화에 의한 비표면적 증가와 분말 내 격자결함 농도 증가에 의한 탈수소화 반응의 활성화에 기인한 것으로 해석하였다. 본 연구 결과는 TiH₂ 분말의 미세화와 탈수소화 거동에 미치는 밀링조건의 영향을 분석하여 공정조건의 최적화에 도움을 줄 수 있다는 점에서 의미 있는 결과로 판단한다.

Acknowledgement

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(PM 연구실 회복 지원 사업).

References

- [1] L. Kang and C. Yang: *Adv. Eng. Mater.*, **21** (2019) 1801359.
- [2] M. Kaur and K. Singh: *Mater. Sci. Eng. C*, **102** (2019) 844.
- [3] Z. Z. Fang, J. D. Paramore, P. Sun, K. S. R. Chandran, Y. Zhang, Y. Xia, F. Cao, M. Koopman and M. Free: *Int. Mater. Rev.*, **63** (2018) 407.
- [4] H. D. Nguyen, A. Pramanik, A. K. Basak, Y. Dong, C. Prakash, S. Debnath, S. Shankar, I. S. Jawahir, S. Dixit and D. Buddhi: *J. Mater. Res. Technol.*, **18** (2022) 4641.
- [5] Z. Z. Fang, P. Sun and H. Wang: *Adv. Eng. Mater.*, **14** (2012) 383.
- [6] B. Sharma, S. K. Vajpai and K. Ameyama: *J. Alloys Compd.*, **656** (2016) 978.
- [7] B. Sharma, Y. Shogo, M. Kawabata, S. K. Vajpai and K. Ameyama: *Mater. Manuf. Process.*, **34** (2019) 1745.
- [8] V. Bhosle, E. G. Baburaj, M. Miranova and K. Salama: *Mater. Eng. A*, **356** (2003) 190.
- [9] J.-H. Park, D.-W. Lee and J. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **17** (2010) 385.
- [10] C. Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.*, **46** (2001) 1.
- [11] H. Ashrafizadeh and M. Ashrafizaadeh: *Adv. Powder Technol.*, **23** (2012) 708.
- [12] U. Foerter-Barth and U. Teipel: *Dev. Miner. Process.*, **13** (2000) C1-1.
- [13] L. G. Austin, K. Shoji and P. T. Luckie: *Powder Technol.*, **14** (1976) 71.
- [14] H. Shin, S. Lee, H. S. Jung and J.-B. Kim: *Ceram. Int.*, **39** (2013) 8963.
- [15] S.-M. Hong, J.-J. Park, E.-K. Park, K.-Y. Kim, J.-G. Lee, M.-K. Lee, C.-K. Rhee and J. K. Lee: *Powder Technol.*, **274** (2015) 393.
- [16] V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova and K. Salama: *Mater. Sci. Eng. A*, **356** (2003) 190.
- [17] K.G. Prashanth: *Mater. Manuf. Process.*, **25** (2010) 974.