

알루미늄 발포용 TiH_2/TiH_2-Al 의 제조와 수소화 특성 평가

홍태환[†], 조경원, 권순용, 김일호, 이정일, 어순철, 이영근, 류성림

국립충주대학교 신소재공학과

Fabrication and Evaluations of Hydrogenation Properties of TiH_2/TiH_2-Al agents on Aluminum Foam Alloy

T.-W. Hong[†], G.-W. Cho, S.-Y. Kweon, I.-H. Kim, J.-I. Lee, S.-C. Ur, Y.-G. Lee, S.-L. Ryu

Dept. of Mater. Sci. & Eng., Chungju National Univ., 380-702

ABSTRACT

A number of potential applications of aluminum foams are being identified and renewed interest in these engineering materials is also reflected by several current research projects. One of the key issues for industrial exploitation of aluminum foams is the development of cost-effective manufacturing strategies facilitating, preferably, net shape production of foams with controlled porosity and cell size, and minimized structural imperfection. Especially, melt route to aluminum foam production based on the foaming agents offer attraction of low cost and the potential for good microstructure.

The present paper is focused mainly on foaming agents of melt-foam aluminum such as TiH_2 or TiH_2-Al mixture. For the purpose of economical manufacturing, we are proposed to hydrogen induced mechanical alloying (HIMA) process. Thermo-physical properties of particles synthesized are compared with conventional methods. Specimens synthesized are characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC), pressure-composition-isotherm. (PCI)

주요기술용어 : TiH_2 , TiH_2-Al mixture, Hydrogen induced mechanical alloying (HIMA, 수소가 압형 기계적 합금화), Thermogravimetry-differential scanning calorimetry(TG - DSC, 열중량-시차주사 열량계)

1. 서 론

삶의 질을 최우선으로 고려하는 사회문화수준의 향상으로 생활공간의 실내 음향과 주거영역 주변의 공장, 도로, 항공기 등에 의한 소음 및 진동 공해는 주요 환경 이슈 가운데

[†] Corresponding author : twhong@chungju.ac.kr

하나로 자리 잡게 되었다. 아울러, 쾌적한 음향 환경에 대한 관심 고조는 환경 친화형 물질 수요에 맞물려 지금까지 사용되어져 왔던 흡음 및 방진재인 석면이나 그라스울과 같은 무기 섬유계, 발포우레탄, 스티로폼, 발포염화비닐과 같은 유기고분자계, 발포그라스나 발포콘크리트와 같은 무기물계 등의 대체 기술 수요를 낳고 있다. 그라스울은 가장 일반적으로 사용되고 있는 방음소재로 진동, 풍압, 충격 등에 쉽게 부서져 발생하는 분진이 인체에 유해한 공해를 유발하며, 산업폐기물로 분류되어 폐기하는데 많은 문제점을 안고 있다. 또한 공기중의 수분을 흡수하여 흡음 특성이 저하될 뿐만 아니라 자체만으로는 시공이 어려워 다른 보강재료의 조합에 의한 복합구조가 아니면 안된다는 단점을 안고 있다. 발포우레탄과 같은 다공체는 흡음특성은 우수하나 내열성이 낮아 공공장소의 대형화재사고에서 내장재의 유독가스에 질식사하는 경우를 종종 보게 된다. 한편 발포그라스나 발포콘크리트와 같은 소재들은 내열성은 확보할 수 있으나 단위무게가 무거워 건물의 내장용으로 사용할 수 없다는 단점을 갖고 있다. 이와같이 기존의 방음재들이 안고 있는 내열성, 내구성, 흡습성 및 경량성 등에 대한 단점들을 보완하기 위한 제품개발이 요구되어 발포알루미늄을 이용한 흡음재 개발이 선진 각국에서 진행되어 일부는 실용화 단계에서 시판이 되고 있다.

발포금속은 기계적 특성과 열적 특성을 결합한 특성을 나타내어 기능성 구조재료로서의 사용 가능성과 다양한 응용 분야의 개척이 기대되는 초경량 금속재료이다. 발포금속은 고체재료와 가스가 복합화되어 만들어진 재료로서 지난 수 10년 동안 개발되어 최근에는 기공율이 10%에서 90% 이상의 발포 금속을 제조하는 것이 가능하게 되었고 차세대 기능판재 등 다기능성 소재로의 적용도 적극 검토되고 있다. 이들 발포금속은 초경량성, 충격흡수성, 열확산성, 전자파 차폐성 및 흡

음성 등의 물리적 기계적 특성이 우수하여 충격 흡수재, 여과장치, 엔진 머플러, 다공질 전극봉, 고온용 열교환기나 heat sink와 같은 에너지 관련 산업 분야의 적용 사례가 확대되고 있는 추세이다.

발포금속을 제조하는 방법으로는 용융금속 중에 용해되어 있는 가스가 응고 시에 용해도의 급격한 감소 때문에 방출되는 현상을 이용하는 용해도착법, 금속분말과 발포제분말의 혼합체를 금속의 용융점 이상으로 가열하여 발포시키는 분말야금법, 용융금속 중에 직접 발포제를 첨가하여 발포시키는 용탕 직접 혼합법 등이 상용화되고 있으며 기타 무중력 하에서 발포체를 얻으려는 연구도 활발하게 연구되고 있다.

한편, 본 연구에서 주목하고 있는 용융 금속계 발포제인 TiH_2 는 약 4.0 wt%의 수소를 저장하며, 관련 합금들도 비교적 수소저장량이 큰 것으로 보고 되고 있다^{1,2)}. 수소화 특성 관점에서 보면, 발열형 전이금속이기 때문에 다른 금속 원소에 비하여 비교적 저온에서 수소화/탈수소화 반응이 용이하며, $TiNi$, $TiFe$ 와 같은 관련 합금의 내구성도 우수한 것으로 보고 되고 있다. 그러나, 용융 상태에서 만능용매라 불릴 만큼 산소와의 반응성이 강해 전통적인 용융법으로는 시료 제조가 어렵고, 초기 수소화 반응속도가 매우 느려 반복적인 활성화처리가 반드시 필요한 단점을 갖고 있다. 최근, 최승준³⁾ 등은 불 밀링법을 이용하여 Ti 스펀지와 칩, 스크랩 등으로 상온에서 나노구조의 Ti 수소화 분말을 직접 제조 할수 있음을 보고한 바 있다.

본 연구에서도 고가의 Ti분말을 사용을 지양하고 스펀지 Ti를 이용한 경제적인 발포제 제조 공정을 최적화하기 위해 수소가압형 기계적 합금화법(hydrogen induced mechanical alloying, HIMA)을 적용하였으며 제조된 TiH_2 와 표면산화 거동을 개선하기 위해 설계 제조한 TiH_2 -Al 혼합물의 수소화 거동을 평가하고, 아울러 TiH_2 및 TiH_2 -Al 혼합물을 이용한 발포 알루미늄을 제조하여 주조품의 건전성과 특성을 살펴보았다

2. 실험방법

2.1 합금의 제조와 특성 평가

공업용 스폰지 티타늄(일본경금속, 순도 99.9%)을 사용하였으며(Table 1.) STS304 재질로 니들형 밸브를 장착한 밀링 용기를 제작하여 진공 및 가압 분위기를 유지할 수 있도록 하였다. 강구는 AKS(日)사의 1/2" 크롬강구를 사용하였다. 분말간 접촉면적의 극대화 및 상호 확산거리의 최소화를 도모하기 위해 각 재료를 24시간동안 pre-milling하였으며, 강구와 스폰지 Ti의 중량비(balls to raw materials weight ratio)가 30:1 이 되도록 장입하였다. 로터리 펌프를 이용하여 5×10⁻²torr까지 진공 탈기한 후 초기활성화 공정을 배제할 수 있는 금속수소화물을 얻고자 순도 99.999%의 수소를 2.0MPa로 가압하였다. FRITSCH(獨)사의 PULVERISETTE-5 planetary ball mill을 사용하여 200rpm의 회전속도로 72시간동안 합금화하였다. 제조된 시료의 결정구조 분석을 위하여 Rigaku Co.의 RINT2000 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하였다. target은 1.5405Å의 CuKα를 사용하였다. 주사속도는 5

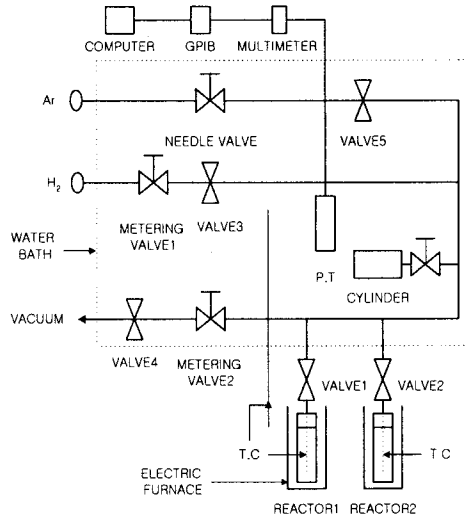


Fig. 1. Schematic diagram of a Sieverts type automatic pressure - composition - isotherm(PCI) apparatus

deg/min. 이었으며 주사범위는 20~80°이었다. 시료의 입도 변화와 표면형상은 Gold Ion Sputtering한 시료를 Hitachi Co.의 S-2400 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며 energy dispersive spectrometry(EDS) 분석을 통해 입자 성분분포도 관찰하였다.

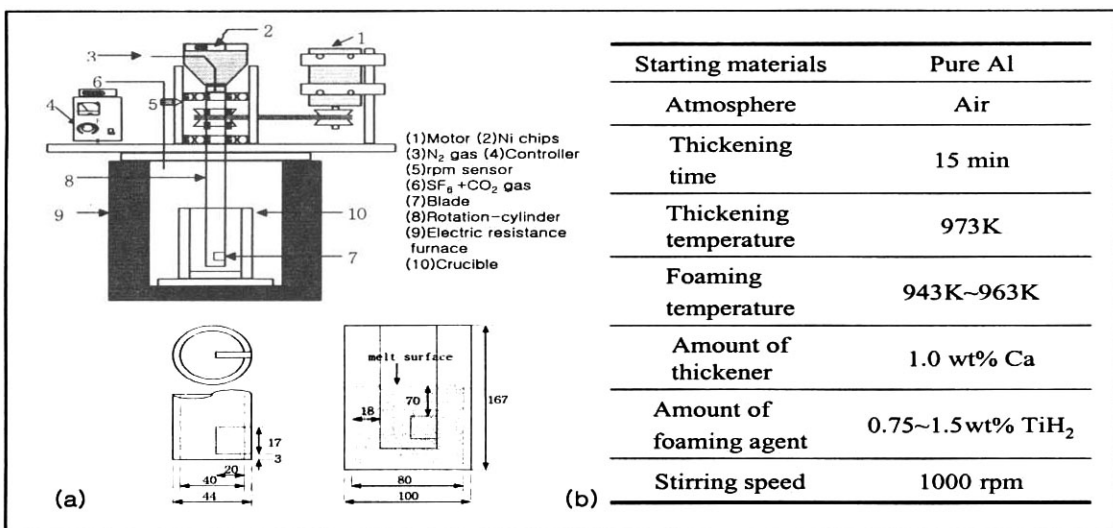
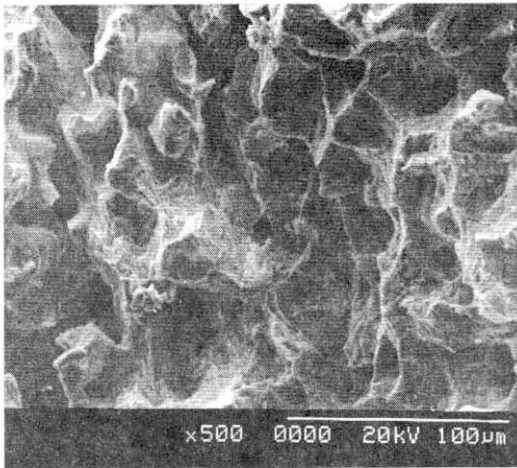
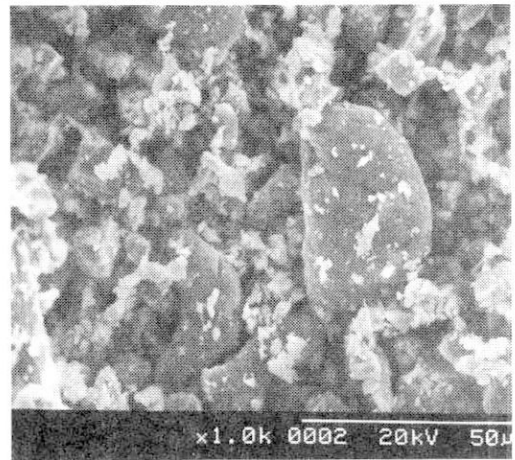
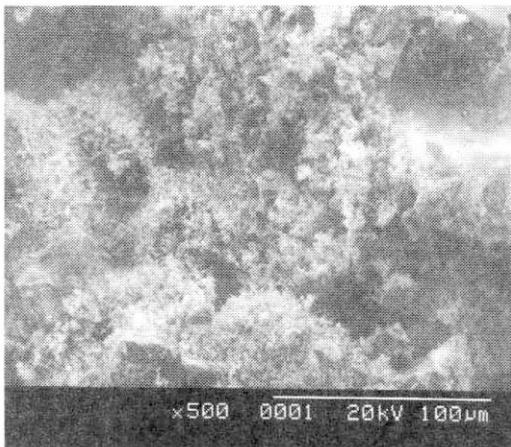
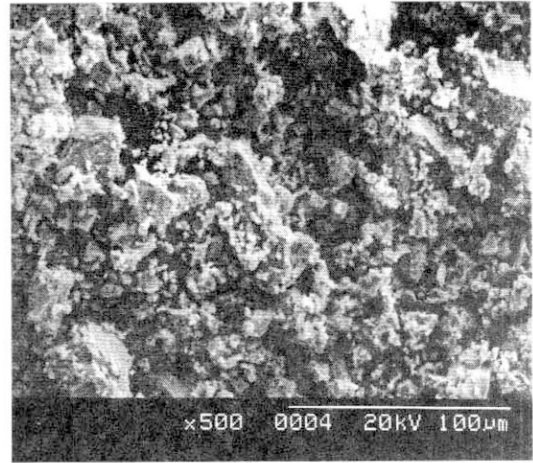


Fig. 2 Schematic diagram of Rotation-Cylinder Methods apparatus, blade, crucible(a) and process conditions(b)

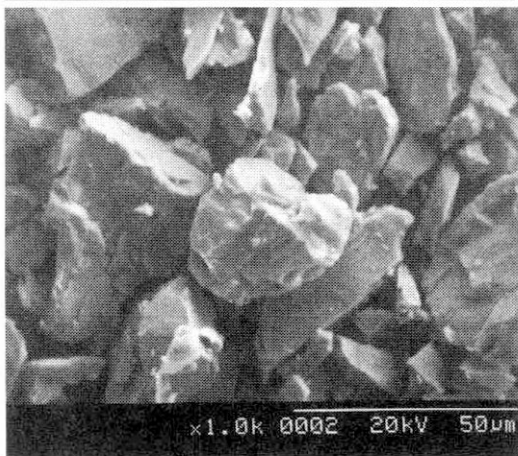


(a)Sponge Ti



(c)TiH₂-Al

Fig. 3. Morphology of sponge Ti(a), the particles synthesized TiH₂(b) and TiH₂-Al(c) mixture



(b)TiH₂

2.2. 수소화 특성평가와 발포금속의 제조

NETZSCH Co. STA-409PC를 사용하여 무게 감소에 따른 중량변화(thermogravimetry, TG)와 시차 주사 열량 분석(differential scanning calorimetry, DSC)을 통한 상변화 즉, 탈수소화 반응온도 및 반응 속도론적인 경향과 그에 따른 상변태 특성을 TG-DSC 동시 특성평가를 통해 분석하였다. 승온 조건은 5 K/min으로 하여 상온

에서부터 873K까지로 한정하였다. 실제 발포 조업 조건을 고려한 공기 중에서의 열화 특성평가와 더불어 Ar gas를 40ml/min 로 흘려주어 분위기 영향을 최소화하는 실험을 병행 하였다. 한편, 고압 하에서의 수소화물 생성 과정을 살펴보기 위하여 Fig. 1에 보인 것과 같은 automatic Sieverts type PCI apparatus를 사용하여 323, 373, 423K에서 수소화 특성을 측정하였다. HIMA로 제조된 TiH₂ 및 TiH₂-Al는 Fig.2와 같은 교반관 장치형 전기로를 사용하여 발포 알루미늄 시제품을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.3 은 주사전자현미경을 통하여 고찰한 스펀지 Ti(a) 및 TiH₂(b), TiH₂-Al(c)의 표면 형상이다. 스펀지 Ti의 경우 크롤법의 생산공정 특징을 보여주는 전형적인 표면 형상을 보였으나 수소화물 형성 이후에는 수소화 과정에서의 생성열과 미분화 효과 때문에 비표면적이 급격하게 확장된 표면을 관찰 할 수 있었다. 한편, TiH₂-Al 혼합물은 다각형의 Al 입자가 미분화된 수소화물

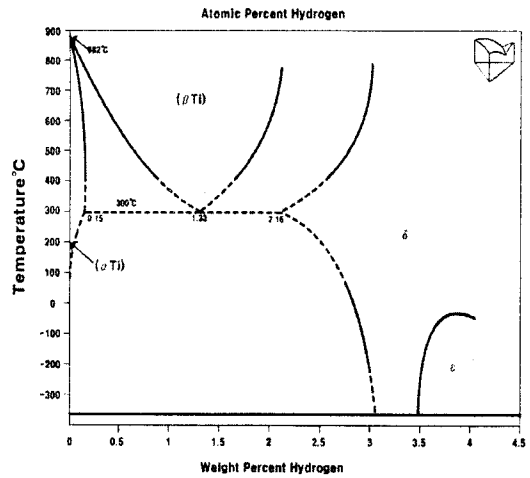


Fig. 5 Binary phase diagram of Mg-H systems.

과 혼재되어 있는 것으로 나타났으며 Al 입자를 거점으로 미분화된 TiH₂가 응집체를 구성하고 있는 것으로 고찰되어 실제 발포 공정에서는 미분의 비산 방지와 비표면적에 따른 저온 탈 수소화 현상 등을 개선할 수 있을 것으로 기대되었다.

Fig. 4는 스펀지 Ti 및 제조 시료의 X-선 회절 분석 결과이다. 스펀지 Ti 제조 공정에서 배제할 수 없는 산화물 peak이 소량 관찰되지만 HIMA를 이용한 수소화물 및 Al 혼합물 시료에서는 산화물 peak을 관찰 할 수 없었다. 이는 반응성 기계적 합금화법(reaction mechanical alloying, RMA)의 유효한 장점인 분위기 수소가스와 미량의 산소가 합금화 과정 중에 반응하여 탈배기 과정 중에 제거된 것으로 사료된다. 일반적으로 Ti-H 이원계(Fig. 5)는 공석형태의 화합물을 형성하며 결정구조는 α상(hcp), β상(bcc), δ상(fcc), ε상(tetragonal)이다. 이때 HIMA를 비롯한 저온 고압의 수소 노출실험을 통하여 얻을 수 있는 티타늄 수소화물의 상은 α상, δ상, α상+δ상이 될 것으로 판단된다. 또한, TiH₂는 원자비가 1 : 2 가 될 것이므로 그 중에서 α+δ상이 중심이 될 것으로 보인다⁴⁵⁾.

Fig. 6은 열중량(a) 및 시차주사 열량 특성(b) 평가 결과이다. 이론적으로 TiH₂ 수소화물의

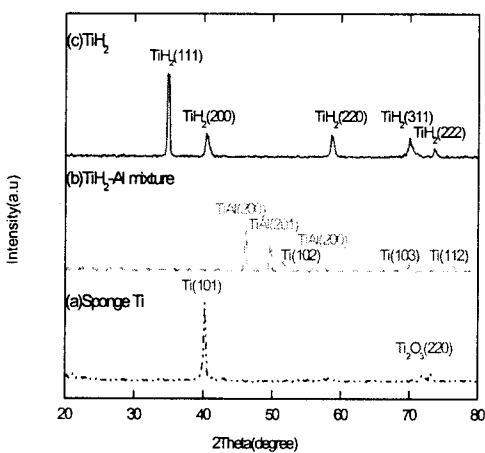


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sponge Ti(a), TiH₂(b) and TiH₂-Al(c)

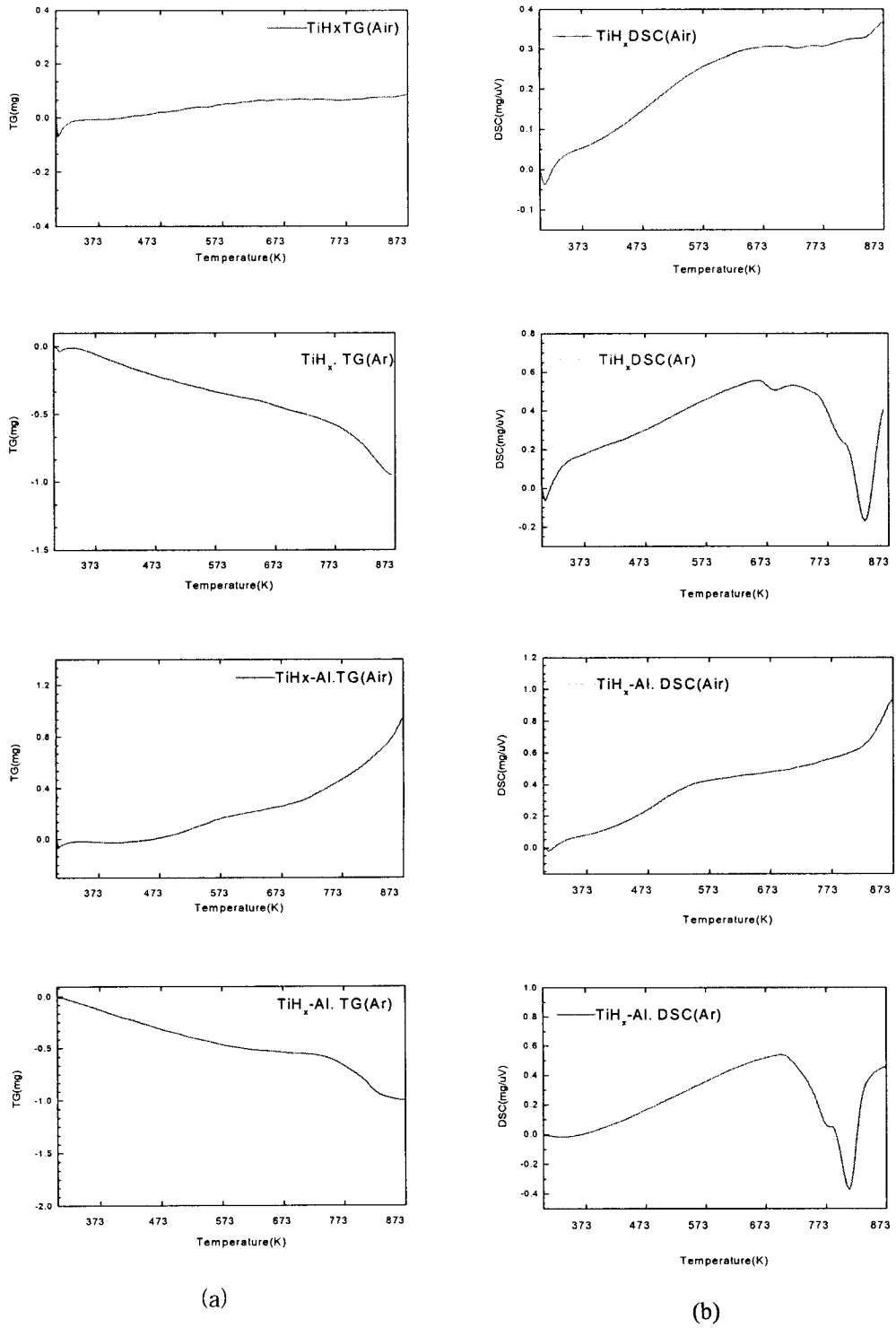
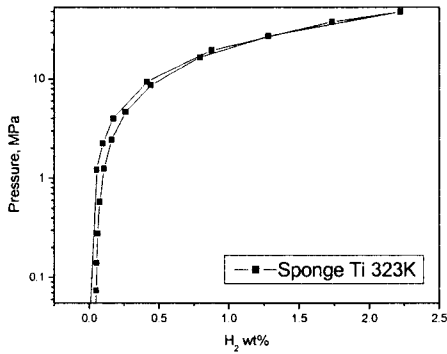
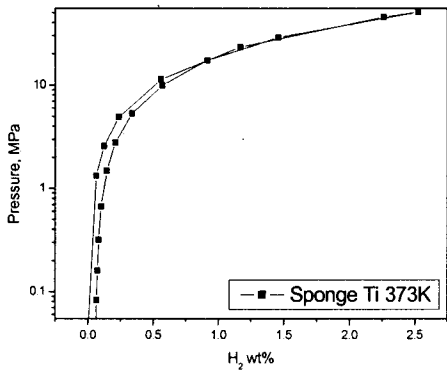


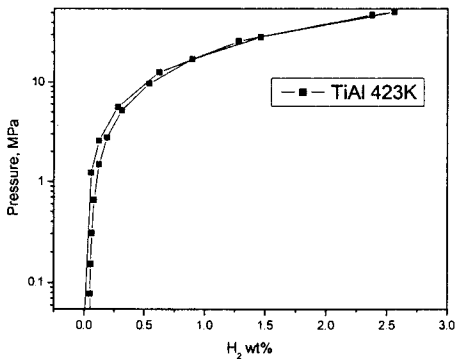
Fig. 6. Results of TG-DSC profiles of TiH_2 (a) and TiH_2-Al (b) mixture in air and Ar atmosphere



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. PCI profiles on sponge Ti : 323K(a), 373K(b), 423K(c)

열역학적 생성과정은 1기압 하에서도 가능하나 실제로는 압력이나, 온도를 변화시키지 않고는 반응속도가 늦어서 반응이 일어나지 않는다. 다만, 수소압력과 온도의 함수로서 수소 화합물 형성 속도의 변화를 반응정도가 같은 영역으로 간주하고 이 영역에서 반응 계면의 면적은 거의 같다고 생각하면, TiH₂ 수소 화합물 형성 반응의 중요 단계의 하나인 수소의 화학적 흡착(dissociative chemisorption)이 활발히 일어나는 위치(active site)에서는 다음과 같은 탈수소화 반응이 작용할 수 있다



- ① Ti 수소화물(β)로부터 α수소고용체와 수소 분자의 이동(α+β)
- ② Ti 수소 저장 상태에서 단순 고용, 흡착 상태로의 전이(α)
- ③ Ti 수소화물 표면으로부터 수소원자의 화학적 탈리(associative chemisorption)
- ④ 수소 분자의 이동

등의 과정을 거치게 되는데 TG-DSC 실험결과에 따르면 저온 고압 하에서 제조된 TiH₂/TiH₂-Al의 경우 단순 고용 상태의 수소가 비교적 저온에서 탈수소화 되면서 Ti의 표면은 산화되는 열화 현상이 발생하나, β상으로 저장, 고용되어 있는 수소가 본격적으로 탈수소화되는 673K 이후에는 급격한 흡열반응을 보여 전형적인 Ti-H계 수소화물의 반응과정을 전개하였다. 한편, TiH₂의 저온 탈수소화 및 열화를 지연시키고자 미량(>5wt%)의 Al을 첨가한 경우에는 상변화 과정이 다소 개선된 모습으로 전개되었으나 분쇄 공정의 영향에 따른 입자 미세화로 조기 탈수소화 현상은 지속적으로 나타났다. 특히 공기 중에서의 열분석 특성은 Al의 산화에 따른 급격한 무게 증가가 TiH₂의 경우보다도 뚜렷하였다⁶⁾.

Fig. 7은 고압 하에서의 수소화물 생성 과정을 살펴보기 위하여 수행한 압력-조성-등온 특성 평가 결과이다. 323, 373, 423K의 모든 측정 조건에서 단순한 α고용 수소화물만을 형성하는 것으

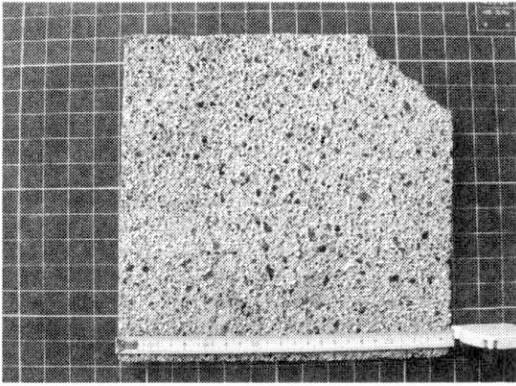


Fig. 8. Macro structure of Al-1.0wt% Ca-1.0wt% TiH₂ foamed

로 나타나 스펀지 Ti에 15MPa 이상의 고압수소를 가하여준다 하더라도 안정한 β 상 수소화물은 획득할 수 없으며 423K 이상의 온도 조건이 안정한 수소화물 형성에 기여하는 것으로 판단된다. 따라서 저온 고압의 수소 분위기에서 효과적으로 Ti 수소화물을 합성할 수 있는 최승전 등의³⁾ 기계적 합금화법이 매우 유효한 것으로 사료된다.

Fig. 8은 교반관 장착형 전기로를 사용하여 1wt%의 Ca 증점제를 첨가 제조한 발포 알루미늄의 횡단면을 나타낸 것이다. 일반적으로 알루미늄 발포 공정에 유효한 발포제는 열분해로 수소 가스를 발생시키며 이때 열분해 온도는 알루미늄 용점에 가까워야 한다. 이런 조건을 만족시키는 것이 TiH₂이며 약 723K에서 수소가스 발생시킨다. 한편, 건진한 발포 주조품을 얻기 위해서는 발포제의 첨가량 조절과, 냉각속도의 균일성 유지가 발포특성에 중요한 인자로 간주되고 있다. 아울러 Ca등을 이용한 증점 공정과 발포제를 고속으로 균일 분산시키는 교반혼합공정도 중요한데 본 연구에서는 이와같은 문제점 등을 고려하여 교반관을 장착한 전기로를 채택하였다⁷⁾.

발포체의 기포율은 용탕의 산화에 의한 비중변화를 통해 정성적으로 고려해야하지만 일반적으로는 발포알루미늄 비중, 순 알루미늄의 비중 및 발포제의 비중으로 산출된다. 이때 다공질 발포알루미늄의 기공이 크면 기포율이 증가하고 그에

따라 기공과 기공이 서로 결합된 큰 기공을 형성한다. 또 Ca량을 증가시켜 점성을 증가시킬수록 기포율이 증가한다. 그러나 기포율의 증가는 기공 조대화의 우려가 있기 때문에 미세기공이 균일 분산되는 것이 더 중요하다. 본 연구에서 최종적으로 획득한 발포 알루미늄은 기포율 56%, 기공 크기 4.4mm, 발포높이 100mm의 제품으로 평가, 측정되어 기공크기가 미세하고 균일화를 이루고 있으며 기포율 및 비중이 낮은 우수한 재료로 판단되었다.

4. 결 론

알루미늄 발포용 TiH₂ 및 TiH₂-Al 혼합물을 제조하고 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) 스펀지 Ti를 수소가압형 기계적 합금화법을 적용하여 TiH₂ 및 TiH₂-Al 혼합물을 제조한 결과, 분쇄 공정과 수소화물 생성에 따른 표면 형상의 비표면적 증가가 관찰되었다. 한편, 저온 고압 조건에서의 압력-조성-등온 분석 결과에 따르면 기계적 합금화 공정 없이 단순히 15MPa 이상의 고압 수소를 취입하여 TiH₂를 형성시키기 위해서는 453K 이상의 온도 조건을 만족시켜야 하는 것으로 나타났다.
- 2) TiH₂ 및 TiH₂-Al 혼합물의 X-선 회절 분석 결과, 스펀지 Ti에 존재하고 있던 미량의 Ti₂O₃와 같은 산화물이 수소가압형 합금화 공정 중에서 고압의 분위기 수소와 반응하여 탈리 배기되며 안정한 β 상의 수소화물을 형성하는 것으로 나타났다. 아울러, TiH₂의 탈수산화 반응을 지연시키기 위해 5wt%의 Al을 첨가한 TiH₂-Al 혼합물의 합금화 이후 결정 특성은 부분적으로 TiAl peak이 관찰됨으로써 효과적인 합금화 과정이 진행되었음을 반증하였다.

- 3) 열중량(TG) 및 시차 주사 열량(DSC) 분석결과 TiH_2 및 TiH_2-Al 혼합물의 대기 중 열분해 특성은 탈수소화에 따른 상변화와 더불어 동시에 표면 산화에 따른 무게 증가가 관찰되었다. 다만, TiH_2-Al 혼합물의 경우 Al의 열화에 따른 급격한 무게 증가와 상변화가 뚜렷하게 관찰되었다.
- 4) TiH_2 및 TiH_2-Al 발포제를 사용하여 발포 알루미늄을 제조한 결과, 우수한 기포율 및 균일한 기공크기와 발포높이를 갖는 건전한 주조품임을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2003학년도 충주대학교의 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Lorna J. Gibson and Michael F. Ashby : "Cellular Solids", CAMBRIDGE UNIV. PRESS, 1999, p. 468.
- 2) George G. Libowitz : "THE METAL

SOLID-STATE CHEMISTRY OF BINARY HYDRIDES", W.A.BENJAMIN INC., 1965, p.66.

- 3) 최승준, 최전, 조성욱, 박충년 : "'상온에서 RMG법에 의한 타이타늄 수소화 분말의 제조", 한국수소 및 신에너지학회, 한국소소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 14, No .4, 2003.12, pp. 313-320.
- 4) Ed. by T. B. Massalski et al : "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM, 1986, p. 1284.
- 5) P. Villars and L. D. Calvert : "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases", ASM, 1991, p. 3871.
- 6) Ed. by F. A .Lewis and A. Aladjem : "Hydrogen Metal System I", SCITEC Pub., 1996, p. 239.
- 7) S. K. Kim and Y. J. Kim : "Rotation-Cylinder Method for Fabrication of SiC Particulate Reinforced Magnesium Composites", Metals and Materials International, Vol. 6, No. 4, 2000, pp. 359-364.