

Titanium hydride를 이용한 TiC분말의 제조 및 특성

성택경 · 안인섭* · 배승열 · 정우현 · 박동규^a · 정광철^a · 김유영^b

경상대학교 신소재공학부, ^a가야AMA(주), ^b진주산업대

Characteristics of Titanium Carbide Fabricated by Fine Titanium Hydride Powder

Tek Kyoung Sung, In-Shup Ahn*, Sung-Yeal Bae, Woo Hyun Jeong,
Dong-Kyu Park^a, Kwang Chul Jung^a and You-Young Kim^b

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University,
Gajwa-dong, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 660-701, Korea

^aKaya AMA. Co., Ltd., 1010-1, Baekrok-Ri, Habuk-Myun, Yangsan-Si Gyeongsangnam-Do 626-862, Korea

^bJinju National University, Chiram-dong, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 660-758, Korea

(Received 10 March 2005 ; Accepted 25 April 2005)

Abstract This paper deals with the fabrication of titanium carbide using fine titanium hydride. The ratio of TiH₂ and C (Activated carbon) was 1:1 (mol) and milled in a planetary ball mill at a ball-to-powder weight ratio of 20:1. Thereafter, TGA was performed at 1400°C to observe change of weight with milling time. Titanium carbide was obtained by using tempering the milled powders at 1100-1500°C. The microstructures of titanium carbide as well as the change of the lattice parameters and particle size have been studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : Titanium hydride, Activated carbon, Titanium carbide, XRD

1. 서 론

티타늄카바이드(TiC)는 고강도, 고융점, 고온에서의 내식성과 부식성이 좋은 특성을 가지기 때문에 티타늄카바이드에 대한 수요가 증가하고 있다. 티타늄카바이드를 제조하기 위하여 여러 가지 방법이 사용되고 있다. 예를 들어, carbothermal reduction, 자전연소반응(SHS), 가스 반응법, 줄겔 반응법 등이 이용되고 있다¹⁻³⁾.

이런 방법들은 입자의 크기, 조직, 응집상태, 순도, 화학양론에 의존하며, 최종 제조된 분말에 중요한 인자로서 작용한다⁴⁾. 따라서 티타늄카바이드 분말을 경제적이고 고품위의 미세한 분말로 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 실험에서는 티타늄하이드라이드(TiH₂)와 활성화 카본(Activated carbon)

을 이용하여 티타늄카바이드를 제조하고자 하였다. TiH₂는 티타늄에 수소를 함유하고 있는 것으로 티타늄이 수소를 함유하게 되면 수소량이 증가함에 따라 분말의 취성이 커진다. TiH₂의 취성이 강한 점을 이용하여 밀링과 열처리를 통하여 TiC를 제조하고자 하였으며, 열처리 온도에 따른 상의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 TiC를 제조하기 위하여 원료분말로 TiH₂(<43 μm, 99.9%)와 활성화 카본(<32 μm, 99.9%)을 사용하였으며, 혼합과 입자 미세화를 위해 planetary mill(Pulverisette 6, Fritsh GmbH Germany)을 이용하였다. 분말을 미세화하기 위하여 회전속도

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-751-5304; E-mail : ais@gsnu.ac.kr]

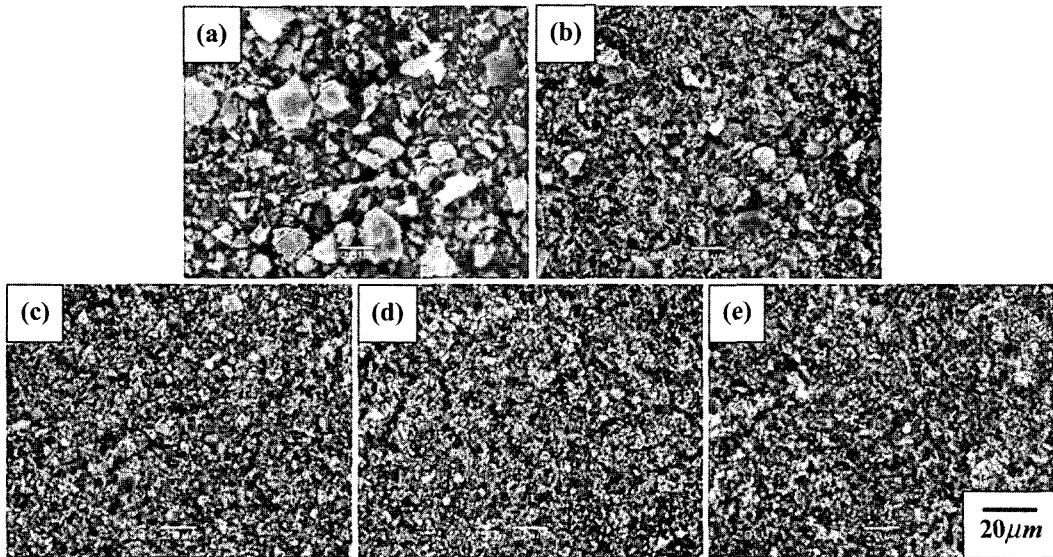
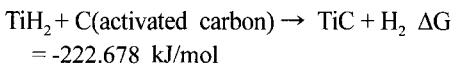


Fig. 1. SEM micrographs of mixture (TiH_2 and activated carbon) for various rotation speeds during 1 hour : a) 100, b) 150, c) 200, d) 250, e) 300 rpm.

와 시간의 변화에 따른 입자의 미세화 정도를 관찰하였다. 분말의 혼합은 mol비로 하였고, 볼과 분말의 비율은 20(200 g) : 1(10 g)이었으며, 대기중에서 행하였다. 온도에 따른 분말의 특성변화를 고찰하기 위하여 열처리를 1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C의 진공분위기(10-3 torr)에서 승온속도를 10°C/min로 하여 각각 제조하였으며 화학 반응식은 1400 K에서 다음과 같다.



XRD(X-Ray Diffraction : Rigaku Co., MiniFlex)를 이용하여 상과 결정구조를 관찰하였다. X선 회절 시험은 Target으로는 Cu-K α 를 이용하였고, scan speed는 2°/min로 하여 2 θ 값을 20°에서 90° 범위에서 분석하였다. 그리고 SEM(Scanning Electron Microscopy : JEOL Co., JSM-5600)으로 열처리 전과 후의 입자크기와 형상의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 원료분말 TiH_2 는 XRD시험을 통한 상 분석 결과 ϵ 상의 tetragonal결정구조를 이루고 있으며, D. V. Schur 등에 따르면 수소의 함량이

60-66 at.%H일 때 tetragonal구조를 가진다⁴⁾. 따라서 본 연구에 사용된 TiH_2 의 수소함량이 60-66 at.%H임을 알 수 있었다. 또한 310K 이상의 온도에서는 열역학적인 불안정성 때문에 ϵ - TiH_2 상을 유지하기가 어렵다⁴⁾. 티타늄에 수소의 함량이 증가하게 되면 취성이 강해지므로 볼밀에 의해 미세한 입자를 얻을 수 있다^{5,6)}. 원료분말 TiH_2 와 활성화 카본을 효과적으로 분쇄하기 위하여 우선적으로 Planetary mill의 회전속도에 따른 입자크기 변화를 관찰하였다.

그림 1은 회전속도의 변화에 따라 입자의 크기가 변해가는 과정을 보여주고 있다. 100 rpm에서 250 rpm까지는 회전속도가 증가함에 따라 입자크기 또한 미세해 졌으며 250 rpm이상에서는 입자크기의 변화가 거의 없으므로 250 rpm을 입자미세화의 임계점으로 정하였다. 따라서 회전속도를 250 rpm으로 하고 시간의 변화에 따른 입자크기를 관찰하였다. 볼밀시간이 증가함에 따라 TiH_2 는 잘 깨지는 반면 활성화 카본은 잘 부서지지 않음을 관찰할 수 있었다. 이것은 카본의 유희특성에 기인한 것으로 카본의 양이 많아 질수록 입자미세화는 느려지며 카본과 TiH_2 모두를 미세화 하기 위해서는 긴 시간의 볼밀공정이 필요함을 알 수 있다.

그림 2는 볼밀시간의 증가에 따른 입자의 형상과 크기의 변화를 알아보기 위하여 주사전자현미경으로

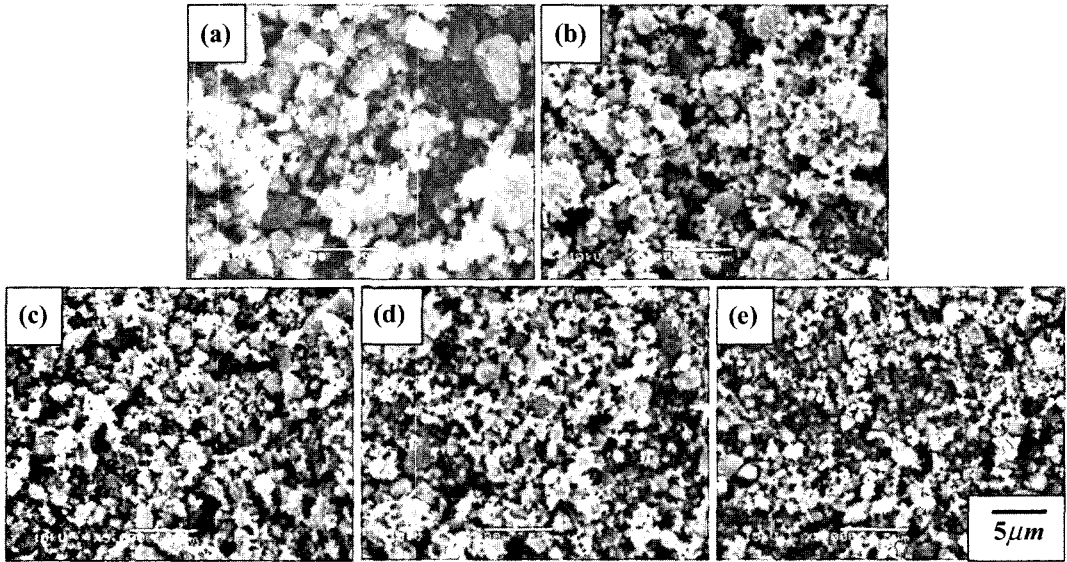


Fig. 2. SEM micrographs of TiH₂ and activated carbon with milling times : a) 1hr, b) 2 hrs, c) 3 hrs, d) 4 hrs, e) 5 hrs.

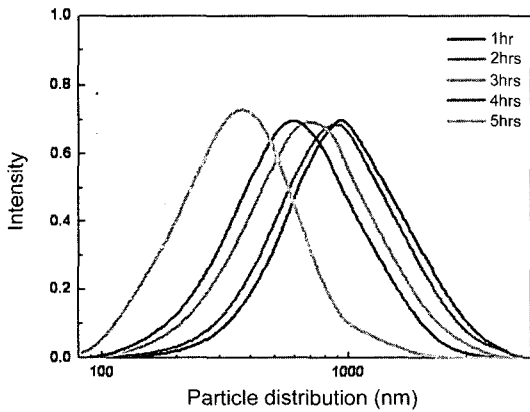


Fig. 3. Particle distribution of TiH₂ and activated carbon with milling times.

촬영한 사진이다. 볼밀시간이 1시간일 때는 5 µm의 큰 입자들이 나타났지만 볼밀시간이 5시간일 경우 입자의 크기가 1 µm이하로 균일하였다.

그림 3은 평균적인 입자크기를 알아보기 위하여 입도 분석한 결과이다. 볼밀시간이 길어짐에 따라 평균 입도 또한 작아졌으며 최대 0.4 µm의 분말을 얻을 수 있었으며 그림 2의 결과와 일치하였다. 5시간 볼밀 후 제조된 분말을 이용하여 온도에 따른 상의 변화를 관찰하기 위하여 열처리를 행하였다. 열처리는 10⁻³ ton의 진공분위기에서 10°C/min로 승온하였으며 유지시간은 1시간으로 하였다.

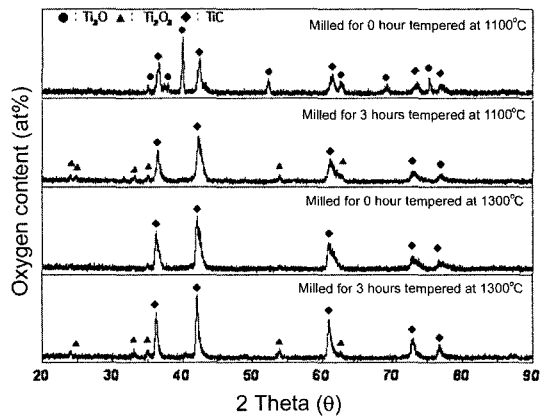


Fig. 4. The comparison of XRD patterns versus temperature and milling conditions.

그림 4는 볼밀에 따른 TiC형성의 변화를 알아보기 위하여, 볼밀을 5시간 한 것과 볼밀을 하지 않은 분말을 1100°C와 1300°C에서 각각 열처리 후 비교하였다. 볼밀을 5시간 하였을 경우에는 1100°C에서 Ti₂O₃가 생성되었으나 볼밀을 하지 않았을 경우에는 Ti₂O가 생성되었으며 1300°C에서는 볼밀을 하지 않은 경우 티타늄 산화물이 생성되지 않았다. 이 같은 현상을 확인하기 위하여 밀링시간에 따른 산소함량을 조사하였다.

그림 5는 볼밀시간에 따른 산소함량의 변화이다. 볼밀 시간의 증가에 따른 산소함량의 변화는 큰 차

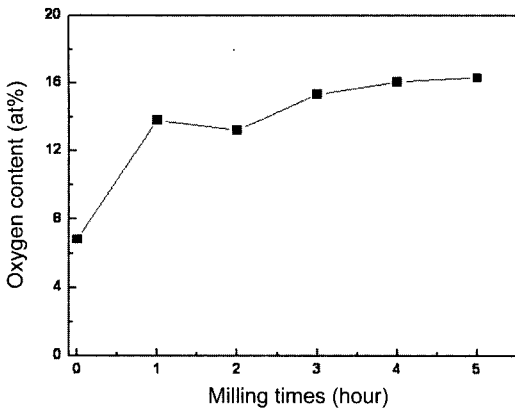


Fig. 5. Oxygen content versus milling time for mixture (TiH_2 and activated carbon)

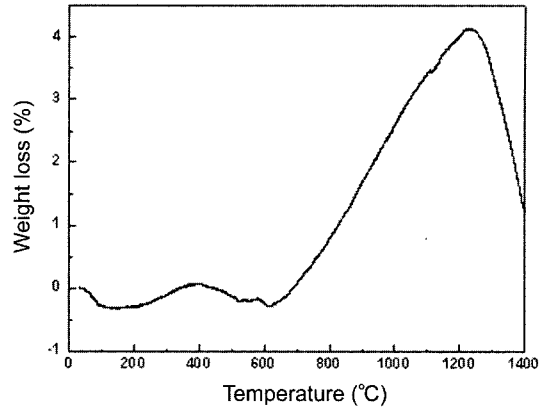


Fig. 7. Mass loss as a function of temperature for mixture (TiH_2 and activated carbon) milled during 5 hours.

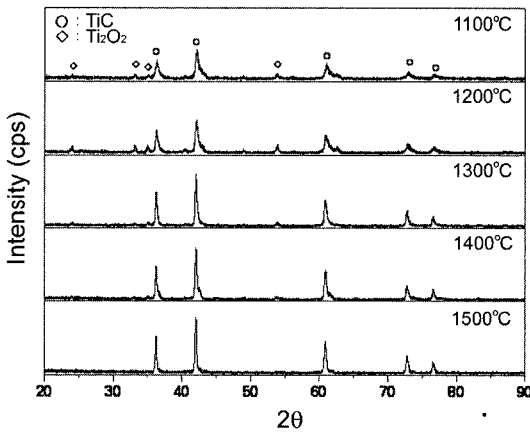


Fig. 6. XRD change of mixture (TiH_2 and activated carbon) milled for 5 hours with heat treatment temperature.

이를 보이지 않았다. 그러나 불밀을 하였을 때와 불밀을 하지 않았을 때의 산소함량을 비교했을 때 불밀시의 산소함량이 훨씬 높았다. 이것으로 보아 불밀 시 산소의 유입량이 티타늄 카바이드의 합성 시 티타늄 산화물생성에 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다.

그림 6에서는 열처리 온도의 변화에 따른 상의 변화를 XRD를 통해 보여주고 있다. 1100°C에서 TiC가 생성되거나 peak이 아주 미약하며 티타늄 산화물이 형성되었음을 알 수 있었으며, 형성된 티타늄 산화물은 1200°C에서 증가하다 다시 1300°C 이상에서 감소하였으며 1500°C에서는 산화물 peak이 나타나지 않았다. 티타늄 산화물이 온도가 증가함에 따라 감소하는 것은 Carbothermal reaction에 의한 것이다. 이러한 현상은 TGA결과를 통해서도 확인 할 수 있다.

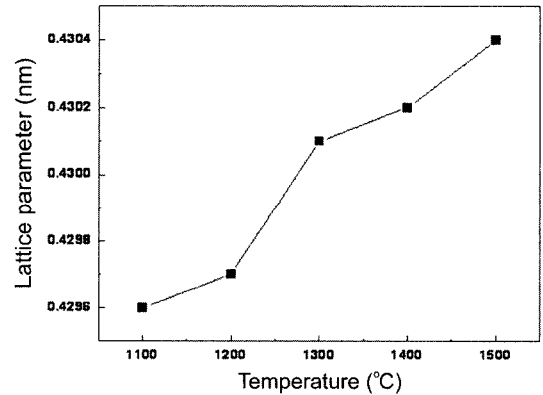


Fig. 8. The lattice parameter for TiC formed at differential temperature.

그림 7은 TiH_2 와 활성화 카본을 5시간 불밀한 분말의 TGA결과이다. 600°C이상에서 티타늄 산화물이 형성되어 질량이 증가하였으며 1230°C이상에서는 산소가 환원됨에 따라 질량의 감소를 나타내었다.

그림 8은 열처리 온도에 따른 격자상수(lattice parameter)의 변화를 나타내고 있다. XRD상에서 cubic 구조일 때 peak의 방향이 왼쪽으로 이동하게 되면 lattice parameter는 커지며 반대로 오른쪽 방향으로 이동하면 lattice parameter는 작아진다. PDF card(03-1213)상의 lattice parameter는 0.4311 nm이지만 본 실험에서 1500°C에서 열처리 후 측정된 lattice parameter는 0.4304 nm였다. PDF card상의 lattice parameter보다 값이 작게 나타나는 것은 불밀시 유입된 철(Fe)에 의한 것으로 사료된다⁷⁾.

그림 9는 불밀공정으로 제조된 분말을 TiC를 합성

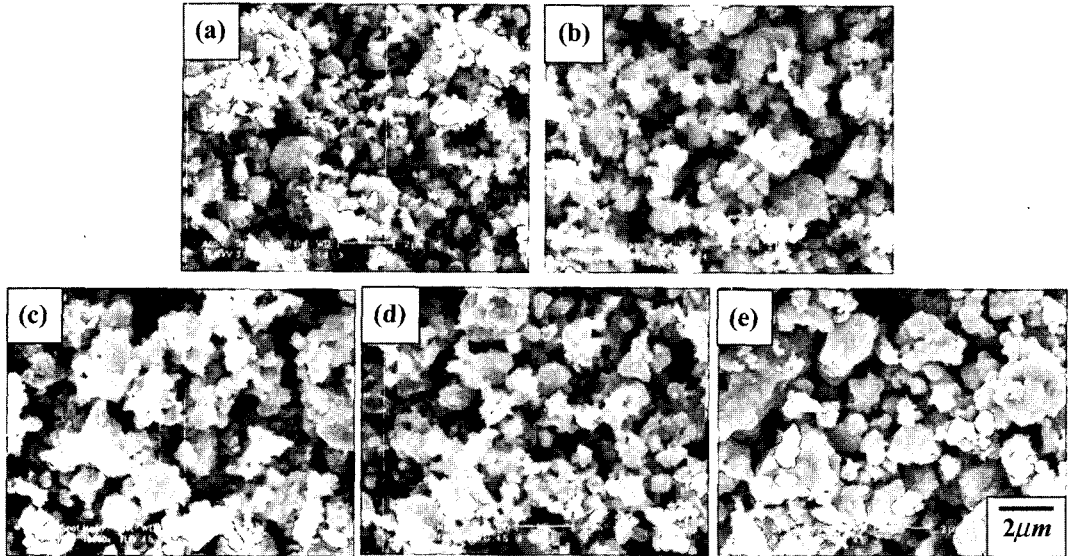


Fig. 9. SEM micrographs of mixture (TiH_2 and activated carbon) after tempering : a) 1100, b) 1200, c) 1300, d) 1400, e) 1500°C.

하기 위하여 1100~1500°C까지 각각 열처리한 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 1100°C와 1200°C에서는 입자성장이 거의 관찰되지 않으나, 1300°C이상에서는 입자성장이 진행되며 입자의 형태가 각형으로 변해갔다. 입자들이 1300°C이상에서 각형으로 변해가는 현상은 각면을 갖는 입자들은 소결 중 비정상 입자성장(abnormal grain growth)을 일으키는데, 원료분말이 미세할 수록 그리고 소결온도가 높을 수록 비정상 입자성장은 가속화되기 때문이다⁸⁾. 열처리 후의 입자크기는 1500°C에서 2 μm 이상의 크기를 보여주고 있음을 그림 9의 주사전자현미경사진을 통하여 알 수 있다.

4. 결 론

1. TiH_2 와 활성화 카본을 Planetary mill을 이용하여 5시간 동안 볼밀 한 후 0.4 μm 의 원료분말을 얻었다.
2. TiH_2 와 활성화 카본을 볼밀을 행하였을 경우 산소의 함량이 증가하였으며 1300°C에서 Ti_2O_3 가 나타났다. 그러나 볼밀을 하지 않았을 경우 1300°C에서 티타늄 산화물이 나타나지 않았다.
3. TiH_2 와 활성화 카본을 5시간 볼밀을 행한 후 600°C이상에서 열처리 하였을 때 티타늄 산화물이 형성되어 질량이 증가하였으며 1230°C이상에서는 carbothermal reaction에 의하여 산소가 환원됨에 따

라 질량의 감소를 나타내었다.

4. 열처리 온도가 1300°C이상일 때 비정상 입자성장으로 인해 분말의 형상이 각형으로 변했으며 1500°C에서 2 μm 크기의 TiC분말을 제조하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-03) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lenganer and K. Dreyer: Int. J. of Refractory and Hard Materials, **13** (1995) 343.
2. K. Edmund and E. K. Storms: A series of monographs Academic Press, **2** (1967).
3. Hugh D. Pierson: Handbook of Refractory Carbides and Nitrides (Properties, Characteristics, Processing and Applications), Noyes Publications, New Jersey (1996) 248.
4. D. V. Schur and S. Yu. Zaginaichenko: Int. J. Hydrogen Energy, **21** (1996) 1121.
5. R. A. Dunlap, D. A. Small and G. R. MacKay: J. Alloys Compounds, **284** (1999) 312.
6. Daigo Setoyama, Junji Matsunaga, Hiroaki Muta, Masayohi Uno and Shinsuke Yamanaka: J. Alloys Compounds **381** (2004) 215.
7. R. Koc and J. S. Folmer: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3101.
8. J. Gurland: Trans. AIME, **2000** (1954) 285.