



공학석사 학위논문

수소화타이타늄 분말의 질화 열처리를 통한 질화타이타늄 분말 제조에 대한 연구



2017년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

이 훈 석

공학석사 학위논문

수소화타이타늄 분말의 질화 열처리를 통한 질화타이타늄 분말 제조에 대한 연구

지도교수 왕 제 필



2017년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

이 훈 석

이훈석의 공학석사 학위논문을 인준함

2017년 2월 24일



- 주심 공학석사 이 종 문 (인)
- 부심 공학박사 왕제필 (인)
- 부심 공학박사 이 동원 (인)

|--|

Ab	ostract	i
1.	서론	1
2.	이론적 배경	3
	2-1. 질화타이타늄(TiN)의 일반적 성질	3
	2-2. 질화타이타늄(TiN)의 제조법 문헌조사	8
	2-2-1. TiO ₂ 의 열탄소 환원 질화법	8
	2-2-2. 자가연소 합성법	11
	2-2-3. 고체상 복분해법	.13
	2-2-4. 기계적 합금화법	.14
	2-4. 온도에 따른 반응속도 조사	15
3.	실험 방법	18
	3-1. 수소화타이타늄(TiH ₂) 분말 제조	18
	3-2. 질화타이타늄(TiN) 분말 제조	.24
	3-3. 특성 평가	.24
4.	결과 및 고찰	.28
	4-1. 수소화 거동 및 분체화 조사	.28
	4-1-1. 온도에 따른 수소화 거동 분석	.28
	4-1-2. 시간에 따른 수소화 거동 분석	.29
	4-1-3. 분쇄 조건에 따른 입도 및 SEM 분석	.33
	4-2. 질화 반응 거동 및 kinetic 분석	.36
	4-2-1. 질화 반응에 대한 열역학적 분석	.36
	4-2-2. 온도에 따른 질소 함량 및 상 거동 분석	40
	4-2-3. 입도 크기에 따른 kinetic 질화 거동	48
5.	결론	.52
6.	참고문헌	54

A study on the Titanium Nitride Powder Preparation by Nitriding Heat-Treatment of Titanium Hydride Powder

Hun-Seok Lee

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

With the development of various metal-parts material industry, hardened ceramics powders (titanium carbide(TiC) / titanium nitride(TiN), etc.) based on titanium are utilized as the raw materials of cutting and cermet-tool. Particularly, titanium nitride(TiN) exhibiting unique gold-colors is actively applied to the high value-parts manufacturing such as watch-buckle, jewelry and so on. Among traditional methods for production of TiN powder, carbothermal-reduction nitriding process of TiO₂ powder has been commercially known as a good candidate technology in views of the economical and efficient point. However, this process requires high reaction temperatures (1500~2000°C) in accordance with thermodynamic stability of TiO₂, which can induce intense sintering accompanied with post-milling process and low quality powder. Therefore, in order to improve these faults, many researches have been focused on producing the TiN powder at a lower temperature. In this study, nitriding heat-treatment applying titanium hydride(TiH₂) powder produced by hydrogenation heat-treatment of sponge Ti, was tried at lower temperatures compared with carbothermal-reduction process. Here, the optimized hydrogenation process was firstly established with regard to reaction temperatures and hours, and then nitriding possibility and kinetic behavior according to reaction temperatures and initial particle size of TiH₂ powder was thoroughly investigated.

In order to establish the optimized hydrogenation process, sponge titanium was hydrogenated at $623\sim1223$ K for 1~3 hours, and then the individual hydride were characterized by XRD, hydrogen elemental analyzer, etc. It was studied experimentally and thermodynamically that hydrogenation reaction perfectly occurred at 973K(2~3hr), 1023K(1~3hr), 1073K(1 hr), appearing TiH_{1.924} phase corresponding to 3.97~3.98 wt.% of hydrogen content. Therefore, it let us know that the optimized temperature and time of hydrogenation process were 1023K and 1 hour, respectively.

The sponge TiH_2 were milled to reduce the particle size to the 2µm and 15µm and then respective TiH_2 powders were nitrided at 1023~1423K for 2 hour, and the individual nitride were characterized by XRD, hydrogen/nitrogen elemental analyzer. The observation of N, H-contents let us know that H-contents was

decreased, while N-contents was increased with temperature-rises. In particular, according to initial particle size of TiH₂ powder, the smaller size(2μ m) can be nitride more effectively even at relatively low temperatures, showing the higher N-contents than coarse(15μ m) powder in the overall region of reaction temperatures. Therefore, from our careful study of nitriding kinetics, we found the activation energy for nitriding in fine powder to be 17.45kJ/mol, which was much smaller than in coarse powder, 42.15kJ/mol, which confirmed that the nitriding rate in fine powder was faster than that in coarse powder because of the higher surface-area effect.



1. 서론

부품소재 기간산업의 지속적인 발달에 따라 중공업, 수송기계 및 항공 산 업 등에서 다양한 금속 부품을 제조하기 위해 서멧 공구들을 활용하며, 이 러한 공구들의 고경질화 및 정밀도 향상을 위해 타이타늄계 경질 분말(TiN, TiC 등)이 원료분말로서 사용된다. 특히 질화타이타늄(TiN)은 특유의 금빛 색상을 나타내므로 이를 활용하여 시계류 및 장식류 등의 고부가가치 보석 류의 부품 제조에 많이 활용되고 있다.[1]

종래 TiN 분말 제조를 위한 공정들은 TiO₂ 분말의 열탄소 환원 질화법 (carbothermal reduction nitriding), 자가연소 합성법(self propagation hightemperature synthesis), SMS법(solid state metathesis), Sol-Gel법, 기계적 합금화 법 등이 연구되어 왔다. 특히 TiO₂ 분말을 이용한 열탄소 환원 질화법의 경우 제조공정이 단순하고 경제적 및 효율적 측면에서 유리하여 상용화 공 정으로 적용되는 사례가 있다.[2-6] 그러나 초기 원료로 사용되는 TiO₂의 열역학적 안정도에 기인하여 1500~2000°C의 매우 높은 반응 온도가 요구됨 에 따라 분말 제조 시 소결 현상이 발생하여 이를 재분체화하기 위한 장시 간의 후속 밀링 공정이 요구되는 점, 그리고 이에 따른 오염의 우려가 있 는 점 등이 있다.[7-8]

본 연구에서는 TiN 분말을 제조하기 위하여 종래 열탄소 환원 공정 대비 상대적으로 낮은 온도 범위에서 제조가 가능하고, 또한 소결 현상으로 인

해 후속 밀링 공정이 필요 없는 공정으로 수소화타이타늄(TiH₂) 분말을 이 용한 질화 열처리를 시도하였다.

한편 수소화타이타늄은 고순도 스펀지 타이타늄을 이용하여 수소화 열처 리를 통해 얻어지는 수소화물인데, 이 소재는 통상 높은 취성을 갖기 때문 에 쉽게 분체화가 가능하므로 원하는 입자 균일도, 미세도 및 순도를 가진 분말로 제조가 가능하다. [9]

따라서 본 연구에서는 1차적으로 고순도 스펀지 타이타늄을 이용하여 TiH₂ 분말을 제조하기 위한 수소화 열처리 및 분체화 공정을 최적화하고, 이후 제조된 TiH₂ 분말을 질화 열처리에 적용하여 질화 반응 시의 상 변화 및 생성물의 질소 함량, 미세조직 등의 특성 분석을 통해 초기 TiH₂ 분말 의 입도 크기 및 반응 온도에 따른 질화 가능성과 kinetic을 조사하고자 하 였다.

2. 이론적 배경

2-1. 질화타이타늄(TiN)의 일반적 성질

질화타이타늄(TiN)은 천이원소인 타이타늄의 질화물로서 열팽창계수(935 10⁸/K), 밀도(5.44g/cm³), 융점(3223K), 비커스 경도(2400Hv), 영률(390GPa) 등(표 1)의 물리적 및 기계적 성질을 가지므로 가벼우면서 경질 및 내마모 성이 매우 뛰어난 고융점 세라믹 소재이며, 일반적으로 절삭가공을 위해 쓰이는 서멧 공구들의 원료 소재에 많이 활용된다. 또한 TiN은 스펙트럼 적외선 범위 wavelength 550nm 이상 높은 반사율(98~99%)을 가지는 금(Gold, Au)과 유사한 적외선 반사율 성질을 가지고 있기 때문에 특유의 금빛 색 상(yellowish color)을 띠고 있어서 장식류, 보석류 등에 고부가 가치를 높이 기 위한 소재로서 활용된다.[10-11]

한편 TiN은 금에 비해 융점이 훨씬 높고, 표면 박막의 나노입자 형성에 있어서 전도전자 이동도(conduction electron mobility)가 매우 높아 전기 및 열 전도 시 손실되는 전자가 극히 적기 때문에 지속적으로 사용되는 CMOS(Complementary Metal-Oxide Semi-conductor) 기술 적용에 큰 호환성을 가지므로 금 또는 은과 같은 plasmonic 금속을 대체하여 전기 전자 장비에 많이 적용된다.[10-11]

단상의 TiN은 그림 1과 같이 통상 NaCl 구조를 갖고 있으며, 이는 육면체 의 꼭짓점과 면 중심으로 총 14개의 Ti 격자점 사이에 N이 결합하여 안정 된 구조를 갖는 면심입방격자(face-centered cubic)이고, 이때의 격자상수는 4.249Å(0.4249 nm)이다.[12] 또한 질소 함량에 따라 α-Ti에 최대 8wt.%까지 고용되는 고용강화상 및 ε-Ti₂N(정방정계, tetragonal anti-rutile type)인 중간상 이 존재하며(그림 2), 이는 표면처리 공정 조건에 따라 이러한 상이 단상 TiN과 복합적으로 박막이 형성되도록 적용할 수 있다.[13]



결정계	입방정계
격자상수(nm)	a=0.4249(a=b=c)
색상	Yellowish
융점(K)	3223
밀도 (g/cm³)	5.44
분자량 (g/mol)	61.91
비저항(10 ⁻⁸ Ωm)	40
전기저항계수(10 ⁻³ /K)	0.44 _(273~1473K)
일함수 (eV)	4.09
열전도도(W/mK)	19.2
열팽창계수(10 ⁻⁸ /K)	935
초전도임계온도(K)	5.6
경도 Hv (GPa, N)	19.9
영률 (GPa)	390
굽힘강도(MPa)	260
압축강도(MPa)	1298
인장강도(MPa)	37

Table 1. Physical and mechanical properties of titanium nitride[10-11]



Fig. 1. Crystal structure of NaCl-type of titanium nitride[12]



Fig. 2. Phase diagram of Ti - N system[13]

2-2. 질화타이타늄 제조법 문헌조사

2-2-1. TiO₂의 열탄소 환원 질화법(carbothermal reduction nitriding)

열탄소 환원 질화법은 비용적 측면에서 상대적으로 값싼 TiO₂(anatase, 99.9%)를 이용하여 환원제인 탄소(carbon) 첨가로 인해 고온에서 1차적 환 원이 일어남과 동시에 질소가스를 투입하여 TiN을 제조하는 방법이며, 이 러한 제조법은 현재에도 상용화되어 있는 제조법이다. 또한 탄소 및 질소 에 의한 환원 및 질화 메커니즘은 다음과 같은 반응으로 이루어진다.[2]

$TiO_2 + 2C + 1/2N_2(g) \rightarrow TiN + 2CO(g)$

Eq. 1

다른 연구자들에 의하면 초기반응으로 인해 생성되는 CO가스를 제외하고 완전 연소에 의한 CO₂가스 또한 배출될 수 있으며, 이는 탄소와 다시 재반 응하여 CO가스를 형성하고, 재형성된 CO가스가 다시 TiO₂ 및 질소가스와 반응하여 TiN을 형성할 수 있는 연속적 반응을 제시하였으며, 이에 대한 반응식은 다음과 같다.[2]

(1) C + O₂(g) → CO₂(g) Eq. 2
(2) C + CO₂(g) → 2CO(g) Eq. 3
(3) TiO₂ + 2CO(g) +
$$1/2N_2(g) \rightarrow TiN + 2CO_2(g)$$
 Eq. 4

또한 위와 같은 연속적 환원 반응으로 인해 Ti-O계 중간상들, 즉 Ti₃O₅, Ti₄O₇ 등과 같은 Ti_nO_{2n-1}(magneli phases, 4 ≥ n ≥10)상들이 잔존함으로써 탄소 와의 추가적인 결합으로 인해 TiO_xC_yN_z의 복합상이 형성될 가능성이 제시 되어 왔다(그림 3, 4).[14]



Fig. 3. XRD patterns of samples reduced in N₂ at different temperatres for 180min[14]



Fig. 4. XRD patterns of the samples reduced in the 50 vol pct He 50 vol pct N_2 gas mixture at different temperatures for 180min[14]

2-2-2. 자가연소 합성법(self-propagation high-temperature synthesis, SHS)

자가연소 합성법은 화학반응 시 발생하는 발열을 이용하여 화합물을 합성 하는 공법으로 원료분말이 혼합된 상태에서 텅스텐 필라멘트 등과 같은 발 열체에 의해 시작된 점화반응이 연쇄적으로 전파되면서 합성이 진행된다. 특히 이러한 공정은 초기 원료분말의 형태에 따라 고체-고체, 고체-액체, 고체-기체 합성으로 구분된다.[15]

일반적으로 TiN 제조 시 사용되는 합성법은 고체-기체 방식으로 N₂, NH₃ 와 같은 질소 가스 매개체를 이용하여 제조되며, 고려되어지는 변수로는 초기 질소가스 압력 및 분말 입도 크기와 발열체 형성 등이 있다.[15] 한편 1600K에서 발생하는 질화 반응식에 대한 자유에너지 값에 대하여 다음과 같이 보고된 바 있다.[8]

Ti + 1/2 N₂(g) → TiN $\Delta G^{o}_{1600\text{K}} = -164 \text{ kJ/mol}$

Eq. 5

또한 반응 시 나타나는 초기 발열에너지는 -324kJ/mol 로서 이러한 발열 에너지는 추가적인 외부에너지가 필요 없이 연쇄적 자가연소를 발생시키기 에 충분한 에너지이므로 시료 사이사이를 통해서 극히 빠른 속도로 (1~100mm/s) 반응온도에 도달한다(그림 5).[16]

SHS 공정의 장점으로는 자체적으로 발생하는 발열을 이용하므로 분말 합 성에 필요한 에너지 소모가 매우 적으며, 특히 고온에서 진행되는 합성반 응에 의해 원료분말에 혼입되어 있는 불순물이 휘발되어 고순도 화합물을 얻을 수 있다. 또한 높은 반응온도와 빠른 냉각속도로 인해 비평형상 또는 준안정상을 얻을 수 있으므로 복합재료의 제조공정이 가능하다. 한편 비용 적 측면에서 합성반응속도가 열탄소 환원 질화법과 달리 자가 발열로 인한 빠른 속도로 진행되어 생산성이 높아 생산단가를 절감할 수 있지만 빠른 반응속도와 높은 온도를 제어하기가 어렵다.[17-18]



Fig. 5. Infrared camera records during SHS formation of titanium nitride from a titanium pressed powder sample: (a) carbon ribbon heating(8s), (b) reaction ignition(13s), (c) reaction propagation(14s) and (d) end of reaction propagation(17s)[16]

2-2-3. 고체상 복분해법(solid-state metathesis, SSM)

고체상 복분해법은 염화물 등과 같은 다루기 힘든 할로젠화물을 대상으로 알칼리성 금속복합물과 반응시켜 산화물, 질화물, 탄화물, 황화물 등을 제 조하는 공법으로 알려져 있으며, 특히 TiN, ZrN, TaN 등과 같은 천이금속 질화물을 제조하는 공법으로 활용되고 있다.[19] 일반적으로 SSM 공법에 의해 TiN을 제조 시 사용되는 할로젠화물은 TiCl₃ 혹은 TiCl₄와 같은 염화 물을 이용하여 질소가스를 발생시키는 매개체 Li₃N 혹은 NaN₃와 같은 알 칼리성 금속화합물과 발열적 반응을 통해 TiN이 제조되며, 다음과 같은 반 응식으로 알려져 있다.[4]

1) $2NaN_3 \rightarrow 2N_2(g) + 2N + 2Na + heat energy$	Eq. 6
② TiCl ₃ + 3Na → Ti + 3NaCl + heat energy	Eq. 7
③ Ti + N → TiN	Eq. 8

이러한 반응은 높은 발열적 반응과 동시에 많은 양의 질소가스가 생성됨 으로 가스압 및 발열적 폭발에 대한 안정성 문제와 장시간의 공정으로 인 해 생산성이 저하되는 등의 단점이 있다.[4]

2-2-4. 기계적 합금화(Mechanical alloying)

기계적 합금화 공정은 일반적으로 비평형적 합금화 공법으로 고용강화상, 비정질합금, 금속간화합물 등과 같은 소재를 제조하는데 있어 알려진 비평 형적 합금화 공정이다. 주로 고체-고체 간의 합금화를 위해 적용되지만 고 체와 기체간의 합금화를 위해 유효한 수단으로 종종 적용된다. 특히 질소 가스를 이용하여 Ti, Zr, Hf 등과 같은 천이금속의 질화물을 제조하는데 있 어 초고속의 ball milling을 통해 질소가스와 천이금속 분말 간의 합금화가 일어날 수 있다.[20]

한편 나노급 미세 TiN 분말을 제조하는데 있어서 이러한 공정법을 적용 한 연구 사례들이 있으며, 이때 질소 압력, 볼 크기 및 무게, 회전속도 등 의 조건에 따라 양질의 TiN을 제조할 수 있다. 하지만 장시간의 공정으로 인한 오염 가능성이 있으며, 이에 따라 다수의 불순물이 잔존함으로써 이 를 제거함과 동시에 상 안정화를 동반하는 후공정 열처리가 필요되는 번거 로움이 있다.[21]

2-3 온도에 따른 반응속도 조사

평형상수와 온도의 관계를 나타내는 반트 호프 방정식(Van't Hoff equation) 은 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$
 Eq. 9

이는 엔탈피의 변화로 표현된다. 여기서 ΔU는 계의 내부에너지와 동시에 엔탈피로서 정의되며, R은 기체상수(R=8.314 J/molK)이다. 또한 K_c는 평형상 수를 나타내며, T는 반응 온도이다. ΔU가 양의 값, 즉 흡열반응이면 K_c는 온도가 증가함에 따라 증가하며, 음의 값 또는 발열반응이면 K_c는 온도가 증가함에 따라 감소한다.[22]

이러한 평형상수와 온도와의 관계를 토대로 정반응 및 역반응의 속도론에 대한 아레니우스(Arrhenius equation) 공식이 정의되어졌으며, 이는 다음과 같다.[23]

$$\frac{d \ln K_r}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$
 Eq. 10

여기서 Ea는 어떤 반응에서의 활성화 에너지(activation energy)를 의미하며 이는 반응을 일으키는데 필요한 최소한의 에너지로서 어떠한 반응에 참여

하기 위해서는 이 이상의 에너지를 가져야 한다. 활성화 에너지의 값이 크 면 그 이상의 에너지를 갖는 분자의 수가 적어 반응이 느리게 진행되고, 활성화 에너지 값이 작으면 반대로 반응속도가 빨라진다.

Ea^b는 최소의 자유에너지를 갖는 원자의 배열상태를 나타내며, Ea^f의 자유 에너지를 갖는 상태에서 최소 자유에너지 상태로 천이될 수 있는 준안정 상태를 나타낸다. 또한 내부에너지와 이 두 상태는 아래와 같은 상관 관계 를 가진다(그림 6).[22-23]

$$\Delta U = E_a^f - E_a^b$$

Eq. 11

만약 ΔU가 온도에 의존하지 않는다면, 위의 식은 아래와 같이 적분하여 나타낸다.

$$ln K_r = \frac{-E_a}{RT} - ln A$$
 Eq. 12

여기서 A는 적분상수이며 온도의 범위가 정해지면 아래와 같은 수식으로 정리된다.

$$ln\{K_r(T_2)/K_r(T_1)\} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
 Eq. 13

여기서 K_x는 T_x에서의 평형상수이다.



REACTION PATH

Fig. 6. Reaction profile to illustrate the concept of energy of activation, E_a , and ΔU of reaction as the difference between E_a in forward and backward direction[22-23]

3. 실험 방법

3-1. 수소화타이타늄(TiH₂) 분말 제조

스펀지 타이타늄의 수소화 처리 및 분체화 공정 흐름을 그림 7에 나타내 었다. 또한 TiH₂ 분말 제조를 위한 초기 원료로써 우크라이나 산 '0'급 스 펀지 타이타늄을 사용하였으며, 이에 대한 미세조직을 그림 8에, 조성을 표 2에 각각 나타내었다. 전형적인 다공성 조직을 보이고 있으며, 순도는 99.7%이다. 스펀지 타이타늄을 각 200g씩 준비하여 그림 9와 같은 원통형 반응기에 넣은 후 고진공(10⁻⁵ torr) 분위기 속에서 승온 속도 10°C/min으로 상온에서 623~1223K 범위까지 승온시켰으며, 그 온도에서 수소가스를 1.1 기압까지 투입하여 1~3시간 유지함으로써 수소화 열처리를 수행하였다. 가장 양호하게 제조된 수소화물 생성물을 직경 10, 30mm의 SUS 볼과 함 께 100RPM 속도로 1시간 볼 밀링하여 45µm(325mesh) 이하의 TiH₂ 분말로 회수하였으며, 이를 다시 최종 질화 열처리에 사용되는 2, 15µm TiH₂분말을 제조하기 위해 3, 10mm 지르코니아 볼을 이용하여 4, 10시간씩 같은 방식 으로 볼 밀링하였다(그림 10).



Fig. 7. Flow sheet of TiH₂ powders preparation by hydrogenation and ball milling process of sponge titanium



Fig. 8. Photography and microstructure of sponge titanium

Table. A	2. Chen	iicai co	mposiu	on or sp	onge u	tamum				
	Fe	Si	Cl	С	N	0	Mn	Mg	Н	Ti
wt.%	0.06	0.01	0.06	0.02	0.02	0.06	0.01	0.06	0.005	99.7
		1	4	-		1	3	./		

 Table. 2. Chemical composition of sponge titanium.



Fig. 9. Schematic reactor for hydrogenation heat-treatment of sponge titanium



Fig. 10. Ball milling process for titanium hydride powders

3-2. 질화타이타늄(TiN) 분말 제조

고순도 스펀지 타이타늄의 수소화 처리 및 1, 2차 볼 밀링을 통해 얻어진 2, 15µm TiH₂ 분말을 이용하여 질화 열처리를 수행하였으며, 자세한 공정 흐름 및 모식도를 그림 11, 12에 각각 나타내었다. 준비된 TiH₂ 분말들을 몰리브데넘 용기에 각 20g씩 담고, 튜브 형 반응기에 넣은 후 열처리 시 산화가 일어나는 것을 방지하기 위해 순도 99.999%급 질소가스로 20분 동 안 퍼징(purging)하여 불활성 분위기로 만들었다. 이후 질소가스를 주입속도 500cc/min으로 주입하면서 목표 온도 1023 K, 1123K, 1223K, 1323K, 1423K까 지 10°C/min으로 각각 승온시켰으며, 그 온도에서 2시간 동안 열처리 후 노랭하였다.

3-3. 특성 평가

수소화 열처리에 대한 최적의 반응 온도를 확립하기 위해 다양한 온도 및 시간에 따라얻어진 수소화물의 수소 함량 및 상 변화를 미량 원소 분석기 (Micro Elemental Analyzer, Flash 2000) 및 X-선 회절 분석기(X-ray Diffraction D/Max 2500)를 통해 조사하였다. 한편 1, 2차 볼 밀링을 통해 제조된 TiH₂ 분말들에 대해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6610LV) 및 레이저 입도분석기(Laser Paticle Size Analyzer, LS13 320)를 이용하여 미세조 직 및 입도 크기를 조사하였다. 질화 열처리 후 얻어진 시료에 대하여 질소 함유량과 그 양에 따라 어떠 한 상이 형성되는지 조사하기 위해 미량 원소분석 및 X-선 회절분석을 실 시하였으며, 미세조직 또한 주사전자현미경을 통해 조사하였다. 한편 초기 TiH₂ 분말의 입도 크기 및 온도에 따라 질화 열처리의 kinetic 거동을 분석 하였다.





Fig. 11. Flow sheet of nitriding process of TiH₂ powder



Fig. 12. Schematic process on nitriding heat-treatment of TiH_2 powder

4. 결과 및 고찰

4-1. 수소화 거동 및 분체화 조사

4-1-1. 온도에 따른 수소화 거동 분석

스편지 타이타늄의 수소화 반응을 조사하기 위하여, 먼저 "Ti + H₂(g) = TiH₂" 반응에 대한 열역학적 구동력을 조사하였다(그림 13). 그림 13에서 보면, 수소화 반응의 표준 자유에너지 변화, ΔG^o 값은 약 1043K 기준으로 그 이상의 온도에서는 양의 값으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 1043K 이상에서는 TiH₂가 열역학적으로 불안정한 상태이므로 순수 Ti와 H₂로 분 해되는 방향으로 구동력이 작용하며, 반대로 그 이하의 온도에서는 TiH₂가 열역학적으로 안정된 상태이므로 TiH₂를 형성하는 방향으로 구동력이 작용 한다. 따라서 TiH₂를 형성시키기 위한 수소화 반응 열처리는 1043K 이하에 서 수행되어야 하며, 낮은 온도일수록 더 큰 구동력을 가지지만 지나친 저 온에서는 확산 속도의 저하로 인해 수소화 반응이 곤란해지므로 적절한 반 응 온도를 선택할 필요가 있다.

그림 14에 623~1023K에서 3시간 동안 수소화 처리 후 얻어진 각 수소화 물에 대한 상 변화를 나타내었다. 그림 14에서 1043K 이하의 영역, 즉 Δ*G*^o 가 음인 영역에서 상 변화를 고찰해보면, 623~823K로 낮은 온도에서 열처

리할 경우 순수 α-Ti상(조밀육방정, hexagonal closed packed), TiH_{1.5}상(면심입 방정, face-centered cubic)이 주로 검출되면서, TiH_{0.71}상(사방정, orthorhombic)이 함께 미미하게 검출되었다. 한편 1023K의 경우 완전한 TiH₂상에 근접한 TiH_{1.924}상(면심입방정, face-centered cubic)이 검출되었다. 따라서 1023K에서 완전한 수소화 반응이 이루어지는 것을 확인하였으며, 이보다 낮은 온도의 경우 더 큰 반응 구동력이 작용함에도 불구하고 낮은 확산 속도로 인해 수 소화 반응이 미흡하게 이루어지는 것으로 사료된다.[24]

4-1-2. 시간에 따른 수소화 거동 분석

.

수소화 처리에 대하여 정확한 공정을 확립하기 위해 1043K 근처 영역, 특 히 이보다 더욱 높은 온도에서 시간에 따라 수소화 열처리를 수행하였으며, 이에 대한 성분(수소) 분석 결과를 표 3에 나타내었다. 완전한 TiH₂의 수소 함량이 4 wt.%인 것으로 감안할 때 973K의 경우 최소 2시간 이상 열처리 를 통해 완전한 수소화 반응이 이루어지며, 1023K의 경우 모든 시간에서 완전한 TiH₂가 형성되는 것을 알 수 있었다. 한편 1073K에서 1시간의 경우 ΔG^{o} 가 (+)임에도 불구하고 TiH₂가 양호하게 형성되지만 그 이상의 시간에 서 수소 함량이 줄어들기 시작하였으며, 또한 그 이상의 온도에서는 시간 과 관계 없이 완전한 TiH₂가 형성되지 않았다. 따라서 가장 양호하게 TiH₂ 를 제조하기 위한 최적화된 수소화 처리 조건은 1023K에서 1시간인 것으 로 사료된다.







Fig. 14. XRD patterns of titanium hydride produced by hydrogenation heat-treatment at various temperatures

 Table. 3. Hydrogen contents of titanium hydride produced by hydrogenation

 heat-treatment for 1~3 hours at various temperatures

	973 K	1023 K	1073 K	1123 K	1223 K
1 hr	3.316	3.982	3.978	3.369	-
2 hr	3.982	3.980	3.916	3.547	1.164
3 hr	3.978	3.986	3.910	3.556	-
				1	

4-1-2. 분쇄 조건에 따른 입도 및 SEM 분석

최적의 조건으로 수소화 처리 후 1, 2차 ball milling하여 얻어진 TiH₂분말 의 입도 크기 및 미세조직 분석 결과를 그림 15와 16에 나타내었다. 먼저 1차적으로 SUS ball을 이용하여 1시간 분쇄 후 얻어진 분말의 입도 분포 범위는 4.5~38.4µm이며, 이 중 가장 많이 분포하고 있는 입도 크기(mode, 최빈수)는 31.5µm으로 나타났다. 또한 2차적으로 지르코니아 볼을 이용하 여 4시간 동안 재분쇄한 분말의 경우 입도 분포 범위가 6.1~34.5µm이며, 최빈수는 15.2µm이었으며, 10시간의 입도 분포 범위는 0.4~9.7µm으로 최빈 수는 2.7µm인 것으로 나타났다. 한편 통상 ball milling 분쇄에 의해 나타나 는 불규칙한 각형의 입자들로 관찰되었으며, 다량의 미분들이 존재하는 것 으로 나타났다(그림 16).



Fig. 15. Particle size distribution of TiH₂ powders produced by ball-milling with SUS, ZrO₂ for 1~10 hours



Fig. 16. Microstructures of a) 325mesh, b) 15µm, c) 2µm TiH₂ powders

4-2. 질화 반응 거동 및 kinetic 분석

4-2-1. 질화 반응에 대한 열역학적 분석

TiH₂ 분말을 이용한 질화 열처리 중에 발생할 수 있는 반응들은 탈수소화 및 질화 반응이며(그림 17), 열처리 이전에 우선적으로 각 반응들에 대한 열역학적 분석이 필요하였다. 이를 위해서 각 반응들에 대해 온도에 따른 자유에너지 변화값, ΔG^o값을 그림 18에 나타내었으며, 자세한 값은 다음과 같다.

$\mathrm{Ti} + \mathrm{H}_2(\mathrm{g}) = \mathrm{Ti}\mathrm{H}_2$	$\Delta G^{\circ}_{1023-1423K} = -3.56 \sim +53 \text{ kJ/mol}$	Eq. 14
$Ti + 1/2N_2(g) = TiN$	$\Delta G^{\circ}_{1023-1423K} = -241 \sim -203 \text{ kJ/mol}$	Eq. 15
$TiH_2 + 1/2N_2(g) = TiN + H_2(g)$	$\Delta G^{\circ}_{1023-1423K} = -237 \sim -256 \text{ kJ/mol}$	Eq. 16

Eq. 14의 경우 앞서 수소화 반응에 대한 열역학적 고찰을 감안할 때, 1023K 이하에서 수소화 반응으로 인해 TiH₂가 형성되지만 그 이상에서는 TiH₂가 열역학적으로 불안정한 상태에 존재하므로 반응 구동력이 작용하는 방향이 역으로 변환된다. 즉 1023K 이상에서 탈수소화 반응으로 인해 순수 Ti와 H₂(g)로 분해될 것으로 예측할 수 있다. 또한 탈수소화 반응으로 인해 나타난 순수 Ti가 질소가스와 동시에 반응하여 TiN이 형성되는 것으로 사 료된다(Eq. 15). 반면 전체 반응식 16을 보면 1023K 이하에서도 열역학적 구동력이 TiN을 형성하는 방향으로 작용하는 것을 알 수 있지만 운동학적 인 측면에서 고려해보면 지나치게 낮은 온도에서의 저조한 확산 속도로 인 해 TiN이 형성되지 않을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 열역학적 구동력 뿐만 아니라 운동학적인 확산 효과를 고려하여 탈수소화가 일어나는 1023K 이상에서 질화 열처리를 수행하였다.





Fig. 17. Schematic diagram for de-hydrogenation and nitriding reaction of 15, 2 μm TiH_2 powders



Fig. 18. Free energy changes for the reaction : a) $TiH_2 = Ti + H_2(g)$, b) Ti + N = TiN, c) $TiH_2 + 1/2N_2(g) = TiN + H_2(g)$ at various temperatures

4-2-2. 온도에 따른 질소 함량 및 상 거동 분석

질화 열처리 후 얻어진 시료에 대해 수소와 질소 분석 결과를 그림 19에 나타내었다. 전반적으로 초기 TiH₂ 입도 크기와 관계 없이 1023K에서 열처 리 시 수소 함량이 3.98wt.%에서 0.32~0.36wt.%으로 감소된 것으로 시작하 여 그 이상의 온도에서 수소 함량이 0wt.%에 도달하였다. 이는 앞서 열역 학적 분석에 따라 1023K 이상에서 탈수소화가 일어나는 것을 알 수 있으 며, 또한 질소 함량이 증가한 것으로 보아 탈수소화 반응에 이어 질화 반 응이 동반적으로 작용한 것으로 사료된다.

한편 초기 입도 크기 15μm의 질화 열처리에 따라 각 온도에서 형성된 시 료의 색상을 그림 20에 나타내었다. 1023K의 경우 색상 변화가 없는 것으 로 나타났으며, 이때의 질소 함량은 5.2wt.%이었다. 반면 1223K의 경우 질 소 함량이 12.3wt.%에 도달하여 서서히 금빛 색상이 나타나기 시작하였으 며, 온도 증가에 따라 질소 함량이 증가하면서 금빛 색상이 더 뚜렷하게 나타났다. 특히 질소 함량이 약 20wt.%이었을 때 완전한 금빛 색상을 가진 TiN분말이 관찰되었다.

한편 초기 TiH₂분말 입도 크기에 따라 각각의 반응온도에서 나타내는 질 소 함량을 살펴보면, 2μm의 경우 12~22wt.%, 15μm의 경우 5~20wt.%으로 전 반적으로 더 미세한 분말이 많은 함량을 나타냈다. 특히 질소 함량의 격차 가 낮은 온도에서 크게 나타나며, 반면에 온도가 증가할수록 그 격차가 감 소하는 것을 볼 수 있다. 즉 상대적으로 낮은 온도에서도 초기 입도 크기 가 2μm인 TiH₂분말이 15μm보다 질화 반응에서 유효하게 작용하는 것으로

판단되었으며, 이는 분말 입도 크기가 작을수록 질화 반응에 노출되는 표 면적이 커지면서 질화되는 속도가 가속된 것으로 사료된다.[25]





Fig. 19. N/H contents of the samples produced by nitriding via various temperatures and different particle size of TiH₂ powders



Fig. 20. Gold color changes according to nitrogen contents and reaction temperatures

앞서 초기 TiH₂ 분말의 입도 크기에 따라 질화 열처리 후 상 변화를 관찰 하였으며, 그 결과를 그림 21, 22에 각각 나타내었다. 15µm의 경우(그림 21) 1023K에서는 TiN(면심입방정, face-centered cubic) 결정구조를 갖는 상이 미 세하게 나타나면서 순수 α-Ti에 질소가 고용 강화된 상으로 알려진 α-TiN_{0.30}상(조밀육방정, hexagonal closed packed)이 주로 검출되기 시작하였다. 1123~1223K의 경우 α-TiN_{0.30}상이 소멸됨에 따라 TiN상이 발달되고 새로운 중간상인 ε-Ti₂N상(정방정계, tetragonal anti-rutile type)이 검출되기 시작하였으 며, 1323~1423K로 증가할수록 ε-Ti₂N상이 소멸되기 시작하여 TiN상이 독립 적으로 검출되는 것을 알 수 있었다. 한편 초기 TiH₂의 입도 크기가 2µm 인 경우(그림 22), 15µm에 비해 상대적으로 낮은 온도 1023K에서 ε-Ti₂N상 과 α-TiN_{0.30}상이 주로 검출되기 시작하여 1123K에서 급격히 소멸됨에 따라 1223~1423K의 범위에서 단일상의 TiN상이 독립적으로 검출되었다.[26-27] 이는 앞서 질소 함량 분석 결과에 따라 TiH₂분말의 입자 크기가 더 미세한 것이 상대적으로 낮은 온도에서 질화 반응이 유효하게 작용할 것이라는 예 측과 부합되는 결과로 사료된다.

한편 본 연구의 질화 열처리는 고온에서 수행되어지므로 서로 밀착되어 있는 분말들이 결합하여 고결되는 현상, 즉 소결 현상이 일어날 우려가 있 으므로 단일상의 TiN이 관측되었던 1423K 온도에서 질화 열처리 후 얻어 진 시료들에 대해 미세조직을 관찰하였으며, 이를 그림 23에 나타내었다. 미세조직에서 보이듯이 초기 입도 크기에 따라 질화 열처리를 하여도 소결 현상으로 인해 결합된 분말들은 관찰되지 않았다.







Fig. 22. XRD patterns of the TiN powders produced by nitriding of a) 15 μ m TiH₂ powders at b) 1023 K, c) 1123 K, d) 1223 K, e) 1323 K, f) 1423 K



Fig. 23. Microstructures of TiN powders produced by nitridation of a) 15 $\mu m,$ b) 2 μm TiH_2 powders

4-2-3. 입도 크기에 따른 kinetic 질화 거동

질화 열처리 시 초기 TiH₂ 분말 입자 크기에 따라 질화 반응이 일어나는 kinetic 거동을 고찰해 보고자 한다. 질화 반응에 대한 활성화 에너지는 Eq. 17과 같이 반응속도 및 온도의 함수로 표현될 수 있다.

$$ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$
Eq. 17

Eq. 17에서 V는 질화 반응이 진행되는 시간에 따라 형성되어진 TiN의 질 소 함량, 즉 질화 속도를 나타내며, R은 기체상수(8.314Jmol⁻¹K⁻¹)이다. 또한 T는 질화 반응 온도에 해당하며, E_a는 활성화 에너지로 정의된다. 여기서 질화 속도 V는 앞서 분석하였던 미량원소분석기를 통해 계산되어졌으며, 이를 표 4에 나타내었다. 계산되어진 질화 속도를 Eq. 17에 적용하여 1/T에 따른 InV의 변화 그래프를 그림 24에 나타내었다. 그림 24에서 보이듯이 그래프의 기울기가 활성화에너지, E_a로 표현됨으로써 각 그래프에 대한 기 울기를 구하였으며, 그 결과 활성화 에너지는 각각 17.45kJ/mol(2µm), 42.18kJ/mol(15µm)이었다. 이는 초기 TiH₂분말의 입도 크기가 2µm일 때 활 성화 에너지값이 더 작은 값으로, 질화 열처리 시 15µm에 비해 더 적은 열적 에너지로도 질화 반응이 더 잘 일어나는 것을 의미한다. 따라서 앞서 고찰에 따라 초기 입도 크기가 더 미세한 분말일수록 상대적으로 더 낮은 더 미세할수록 이에 따른 비표면적 증가에 따라 질화되는 속도가 가속되는 것으로 사료된다.[25]



Table. 4. Velocity of nitriding reaction according to initial particle size ofTiH2 powders at various temperatures

D (* 1 - *	Velocity (N% / hr) —	Temperature					
Particle size		1023K	1123K	1223K	1323K	1423K	
	v	6.26	7.50	8.54	10.20	11.02	
2 μm	lnV	1.83	2.01	2.14	2.32	2.40	
	v	2.57	4.16	6.29	8.54	10.01	
15 µm	lnV	0.94	1.42	1.84	2.14	2.30	



Fig. 24. Kinetic behaviors of nitridation reaction according to initial particle size of TiH₂ powders at various temperatures

5. 결론

본 연구에서는 고순도 스펀지 타이타늄을 이용하여 다양한 온도 및 시간 에 따라 수소화 열처리를 통해 최적화된 수소화 조건을 확립하고자 하였으 며, 이후 최적화된 조건에서 제조된 수소화물을 입도 2, 15µm의 TiH₂ 분말 상으로 제조하였다. 최종 TiN 분말을 제조하기 위해 TiH₂ 분말을 1023~1423K에서 질화 열처리를 시도하여 온도에 따른 질화 가능성과 질소 함량 및 상 거동, 그리고 초기 입도 크기에 따른 질화 kinetic 거동을 규명 하고자 하였다.

1) 열역학적 분석에 따라 1043K 기준으로 그 이하의 온도에서 수소화 반응이 일어났지만 과도한 저온을 경과할 경우 저조한 확산속도로 인해 수소 화 반응이 활발히 일어나지 않은 것으로 사료되며, 양질의 TiH₂(H:4 wt.%)
 를 얻기 위한 최적화된 수소화 열처리 온도와 시간은 1023 K, 1시간으로 이 때의 수소 함량은 약 3.98 wt. %으로 나타났다.

2) 저온에서 질화 열처리 시 탈수소화 및 질화 반응의 동시적 반응에 의 해 질소 함량의 증가와 수소 함량이 감소하기 시작하였으며, 고온으로 갈 수록 질소 함량이 증가함에 따라 TiN 상이 발달하면서 금빛 색상이 뚜렷 하게 나타났다. 특히 1423K에서 질소함량이 20~22 wt.%로 가장 많은 함량 을 나타냈다.

3) 초기 TiH₂ 분말의 입도 크기 2, 15μm에 따라 질화 열처리 시 초기 입 도 크기가 미세할수록 모든 반응온도에서 상대적으로 높은 질소 함량 (12~22wt.%)을 보였으며, 특히 1323K에서 TiN상이 크게 발달하는 것을 알 수 있었다.

4) 초기 입도 크기에 따라 kinetic 거동을 살펴보고자 활성화 에너지를 조사한 결과, 2µm의 경우 그 값이 17.45kJ/mol, 15µm의 경우 42.18kJ/mol이었으며, 이는 초기 TiH₂ 분말 입도 크기가 미세할수록 질화 반응에 노출되는 표면적이 증가함에 따라 더 빠른 반응 속도를 가지는 것으로 나타났다.



6. 참고문헌

 Hugh O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides, William Andrew, ISBN 0815513925, p193-195 (1996)

[2] Ramesh D. Peelamedu, Mary Fleming, Dinesh K. Agrawal and Rustum Roy, American Ceramic Society 85 (2002), p117-122

[3] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Materials Science Reports 3 (1989), p277-365

[4] Upendra A. Joshi, Soo Hyun Chung, Jae Sung Lee, Solid State Chemistry 178(2005), p755-760

[5] J. F. Sun, M. Z. Wang, Y. C. Zhao, X. P. Li, B. Y. Liang, Alloys and Compounds 482 (2009), p29-31

[6] Haijun Zhang, Faliang Li, Quanli Jia, Ceramics International 35 (2009), p1071-1075

[7] Min Luo, Jiqiang Gao, Xiao Zhang, Guangya Hou, Jianfeng Yang, Da Ouyang, Hongjie Wang, Zhihao Jin, Materials Science 42 (2007), p3761-3766

[8] Wen-Yu Li, F.L. Riley, European Ceramic Society 8 (1991), p345-354

[9] Ervin Tal-Gutelmacher, Dan Eliezer, Marterials Transactions 45 (2004), p1594-1600

[10] G. V. Naik, J. L. Schroeder, Xingjie Ni, A. V. Kildishev, T. D. Sands, Alexandra Boltasseva, Optical Materials Express 2 (2012), p478-489

[11] James F. Shackelford, William Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, ISBN 0849326966 (2001) [12] Derya Deniz, Texture Evolution In Metal Nitride(AlN, TiM, HfN) Thin Films
 Prepared by Off-normal Incidence Reactive Magnetron Sputtering, ProQuest, ISBN
 9781109037821 (2008)

[13] S. Bechtle, M. Kumar, B. P. Somerday, M. E. Launey, R. O. Ritchie, Acta Materialia 57 (2009), p4148-4157

[14] S. A. Rezan, Guangqing Zhang, Oleg Ostrovski, American Ceramic Society 43(2012), p73-81

[15] In-Hyuck Song, S.G. Vadchenco, Jae-Ho Jeon, Yoo-Dong Hahn, Korean Ceramic Society 33 (1996), p41-48

[16] D. Carole, N. Fretya, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, R.-M. Marin-Ayral, Alloys and Compounds 436 (2007), p181-186

[17] Z. A. Munir, Sarojini Deevi, Maryam Grami, High Temperatures-High Pressures20 (1988), p19-24

[18] M. Eslamoo-Grami, Z. A. Munir, American Ceramic Society 73 (1990), p1235-1239

[19] Edward G. Gillan and Richard B. Kaner, Inorganic Chemistry 33, p5693-5700(1994)

[20] Y. Ogino, T. Yamasaki, M. Miki, N. Atsumi, K. Yoshioka, Scripta Metallurgica et Materialia 28 (1993), p967-971

[21] W. Y. Lim, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto, S. Yokomizo, Materials Science 28 (1993), p3463-3466

[22] Walter J. Moore, Basic physical chemistry, prentice hall (1983), p281-301.

[23] Wolfgang Schartl, Basic Physical Chemistry : A Complete Introduction on Bachelor of Science Level, Bookboon ISBN 9788740306699 (2014), p87

[24] L. Bolzoni, E. M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Materials and Design 60 (2014), p226-

[25] Jerome Roger, L Maille, Marie-Anne Dourges, Solid State Chemistry 212 (2014), p134-140

[26] E. Koyuncu, F. Kahraman, Ö. Karadeniz, Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 37 (2009), p434-441

[27] Guanghua Liu, Kexin Chen, Heping Zhou, Kegang Ren, American Ceramic Society 90 (2007), p2918-2925

