티타늄 스크랩 재활용에 의한 고순도 분말 소결 기술

최정철 · 장세훈 · 차용훈* · 오익현†

한국생산기술연구원, *조선대학교 기계공학과

Technology of High Purity Powder Sintering by Ti Scrap Recycling.

Jung-Chul Choi, Se-Hun Chang, Young-Hoon Cha* and Ik-Hyun Oh†

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH) Gwangju 500-480, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

(2009년 7월 1일 접수 : 2009년 7월 13일 최종수정 : 2009년 7월 14일 채택)

Abstract In this study, Ti powder was fabricated from Ti scrap by the Hydrogenation-Dehydrogenation (HDH) method. Hydrogenation reactions of Ti scrap occurred at near 450 °C with a sudden increase in the reaction temperature and the decreasing pressure of hydrogen gas during the hydrogenation process in the furnace. The dehydrogenation process was also carried out at 750 °C for 2hrs in a vacuum of 10^{-4} torr. After the HDH process, a deoxidation treatment was carried out with the Ca(purity: 99.5) at 700 °C for 2hrs in the vacuum system. It was found that the oxidation content of Ti powder that was deoxidized with Ca showed noticeably lower values, compared to the content obtained by HDH process. In order to fabricate Ti compacts, Ti powder was sintered at 1100~1400 °C for 2hrs under a vacuum of 10^{-4} torr. The relative density of compact was 94.9% at 1300 °C. After sintering, all of the Ti compacts showed brittle fracture behavior, which occurred in an elastic range with short plastic yielding up to a peak stress.

Key words Ti scrap, HDH process, Ti powder, oxidation content, mechanical property.

1. 서 론

티타늄과 그의 합금은 우주항공산업, 해양기기, 화학공업, 원자력 및 화력 발전소, 생체 의료재료, 자동차등 광범위한 분야에 사용되고 있는 대표적인 신소재 중 하나이다. 또한 비자성체로서 낮은 열팽창계수를 가지고 중, 고온에서 내산화성이 우수하며, 비교적 우수한 인성 등의 물리적, 구조적인 장점을 가지고 있어 그 사용범위가 확대되고 있다.^{1,2)} 하지만 고용점, 고반응성 및 난가공성 때문에 다른 구조용 재료에 비하여 고가인 단점이 있다.¹⁻⁴⁾ 또한 티타늄 분말 제조는 고유의 고반응성으로 인한 오염문제와 고순도 티타늄의 고 연성 때문에 분말을 제조하는데 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 취성이 강한 수화물을 이용해 분말을 제조하는 공정이 개발되었으며, 이 공정을 수소화-탈수소화(HDH: Hydrogenation-Dehydrogenation)법이라고 한다.⁵⁻⁷⁾ 기체상태의 수소분자가 티타늄 표면에 접촉 하게 되면 수소 분자가 티타늄 표면에 흡착되었다가 원자상태로 분해된 후 결정격자 속으로 확산해 들어간다. 티타늄 내에서 수소

원자는 격자간 자리에 존재하는데 그 농도가 고용한계를 넘게 되면 금속수소화물을 형성하게 된다. 이때의 수소의 양이 적으면 금속의 구조는 바뀌지 않고 약간의 부피팽창만이 일어나지만, 수소의 양이 많으면 크게 부피팽창이 일어나 격자 결함과 원자 배열에 이상을 일으켜 금속을 파괴하게 된다. 즉, 티타늄이 금속수소화물을 형성하게 되면 티타늄에 수소취성이 발생하여 쉽게 분쇄가 된다.⁷⁻⁹⁾ 이와 같이 수소화-탈수소화법의 경우 저가로 쉽게 분말화 시킬 수 있는데 반해 높은 산소의 오염으로 인해 고순도 티타늄 분말을 얻기가 힘들다. 본 연구에서는 티타늄 스크랩을 재활용하여 수소화-탈수소화(HDH)법을 통해 분말을 제조하였으며, 제조된 분말의 산소 함량을 줄이기 위해 티타늄보다 산소와의 반응성이 우수한 칼슘을 이용하여 탈산처리 공정을 실시하여 티타늄 분말의 산소함량을 낮추었다. 이렇게 제조된 티타늄 분말을 이용하여 진공분위기에서 무가압 소결 후 소결체의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 행하기 위한 공정 순서를 Fig. 1에 나타내었다. 산업현장에서 나온 티타늄 스크랩(grade. 2)을 수

†Corresponding author
E-Mail : ihoh@kitech.re.kr(I. H. Oh)

Fig. 1. Experimental procedures.

거하여 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 분말을 제조하였다. 스크랩은 발생조건에 따라서 상당량의 비수용성 가공유가 포함되어 있어 이를 제거하기 위해 탈지제를 이용하여 2시간 동안 초음파세척을 하였으며, 불산과 질산 혼합액을 이용하여 스크랩 표면의 산화피막을 제거하였다. 수세와 건조를 반복하여 세척이 끝난 티타늄 스크랩의 부피를 줄이기 위해 Ø50의 성형몰드에 넣어 일정한 크기로 압축 한 다음, Fig. 2와 같은 공정으로 수소화를 진행하였다. 초기 진공상태에서 아르곤 가스로 3회 purging 하여 로안의 수분과 산소와 같은 티타늄과 반응할 수 있는 원소를 제거하였다. 100 °C부근까지 아르곤 가스를 투입하고 이후 수소가스로 바꾸어 수소가 티타늄에 침입할 수 있는 분위기를 유지하였다. 5 °C/min의 승온속도로 500 °C에서 20분간 유지하였으며, 수소화 공정이 끝난 후 150 °C 부근에서 아르곤 분위기로 바꾸어 실온부근까지 로냉을 실시하였다. 수소화 공정을 거친 티타늄 스크랩은 불밀을 이용하여 분쇄하였으며, 일정한 크기의 분말로 분급하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 분말은 10⁻⁴ torr의 진공분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 750 °C의 온도에서 2시간 동안 진공 전기로를 이용하여 탈수소화를 수행하였다. 탈수소화공정을 거친 분말은 산소와의 반응을 막기 위해 high energy 볼 밀을 이용하여 아르곤 분위기에서 30분 3회 실행하였으며, 분쇄된 분말은 다시 분급을 하여 일정한 크기로 분류하였다. 탈수소화 과정을 마친 분말은 순도 99.5%의 Ca를 이용하여 700 °C의 온도에서 티타늄 분말에 있는 산소를 제거 하였다. 이때 Ca의 첨가량은 10 wt% 이었다. 탈산처리 이후 반응하지 않은 칼슘을 육안으로 선별·제거한 다음, H₂O와 10% HCl의 혼합용액에 2~3시간 동안 산세를 시킨 후 증류수를 이용해 3회 수세를 실시하였으며, 진공오븐에서 건조를 실시하였다. 제조된 각 분말과 소결체의 산소함량은 LECO

Fig. 2. Hydrogenation process for Ti powder fabrication.

TC-436을 통해 분석하였다. 수소화 후 분말과 탈산처리 후 분말의 상변화를 알아보기 위해 X-선 회절 (XRD) 분석을 수행하였다. 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)을 이용하여 분말의 형상 및 성분을 분석하였다. 소결체를 제작하기 위해 Ø50의 몰드에 분말을 장입 후 200MPa의 압력으로 예비성형을 한 후, 10⁻⁴ torr의 진공상태에서 1100~1400 °C의 온도에서 소결을 행하였으며, 각 소결온도의 승온속도는 10 °C/min, 유지시간은 2시간으로 수행하였다. 소결 후 각 시편의 밀도는 겉보기 밀도로 계산하였으며, 조직관찰을 위해 경면 연마 후 100 ml의 증류수에 3 ml 불산, 6 ml 질산을 혼합한 부식액에 5초간 예침하여 광학현미경(OM)을 통해 소결체의 결정립 크기, 표면기공 및 조직을 관찰하였다. 소결체의 기계적 특성평가는 경도와 인장시험을 통해 평가하였다. 경도는 비커스 경도시험 법으로 모두 10회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 산출하였으며, 인장시험은 만능시험기를 통해 0.78 mm/min의 변형속도로 인장시험을 수행하였다. 파단면은 SEM을 이용하여 파괴거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Fig. 2의 공정으로 실험을 실시한 결과, 450 °C부근에서 로내의 급격한 온도 증가와 투입된 수소 가스 압력의 감소로 인해 수소화가 진행됨을 관찰 할 수 있었으며, Ahn¹⁰⁾ 등의 논문에 의하면 티타늄 스크랩의 수소화 반응은 425 °C의 온도에서 진행된다고 보고한 바 있지만 수소화 반응 온도차이의 발생은 실험장비 및 시편의 부피 등의 조건에 따라 다소 발생할 수 있다.

수소화 공정과 탈수소화 공정 후 분말의 SEM 사진과 EDX 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 수소화 처리 후의 분말은 Fig. 3-(a), (b)에서와 같이 약 10 µm의 입도를 나타내었으며, Fig. 3-(d), (e)의 탈수소화 처리 후의 분말은 약 30 µm의 입도를 나타내었다. 750 °C온도에서의 탈 수소화 처리 공정 중 티타늄 분말의 소결 및 응

Fig. 3. SEM images and EDX spectra of Ti powders after hydrogenation and dehydrogenation treatment for Ti scrap; (a, b, c) hydrogenation treatment and (d, e, f) dehydrogenation treatment.

Fig. 4. XRD patterns of (a) hydrogenation Ti powder (b) dehydrogenation Ti powder.

집이 일어나 분말의 평균 입도가 증가한 것으로 사료된다. 분말의 형상은 탈수소화 처리 전·후 분말 모두 모서리 부분이 각형으로 되어있으며 불규칙한 형상과 크기를 나타내었다. 이는 기계적인 분쇄방법인 볼밀을 이용하여 제조하였기 때문이다. EDX 분석결과 수소화 및 탈수소화 공정 중 다른 이물질의 혼입 및 반응에 의한 오염은 일어나지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 4는 수소화 후 제조된 분말과 탈수소화 후 분말의 상 변화를 알아보기 위해 측정한 XRD 결과이다. 수소화 공정 후 제조된 분말에서는 전형적인 TiH_2 의 피크 (a)만이 관찰되었으며, 탈수소화 후 분말에서는 단일상의 티타늄 피크(b)만 관찰되어 수소화-탈수소화 공정에서 제2상이 생성되지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5-(a), (b)는 탈수소화 처리된 티타늄 분말의 산소 함량을 낮추기 위해 칼슘을 이용해 탈산처리 공정을 거친 분말과 산세 및 수세를 통해 칼슘을 제거한 티타늄

분말의 SEM 사진과 EDX 분석결과를 나타낸다. 칼슘을 이용한 탈산처리 후 분말표면에 미세 입자들이 붙어있는 것이 관찰되었으며, EDX 분석결과 탈산처리 공정에서 사용된 칼슘인 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 산세 및 수세를 통해 분말에 부착된 칼슘의 제거가 가능하였다. 탈산처리 후 산세와 수세를 한 최종분말의 평균 입도는 약 $50 \mu m$ 를 나타내었다.

Table 1은 티타늄 스크랩, 탈수소화, 탈산 후 분말의 산소분석 결과를 나타낸다. 티타늄 스크랩의 탈지 후 산소 함량은 2.6 wt%를 나타내었으나, 강산을 이용 티타늄 표면의 산화막을 제거한 경우에는 0.55 wt%로 산소함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만, 수소화-탈수소화 공정 후 볼밀에 의해 얻어진 분말에서는 0.89 wt%로 산소의 함량이 증가하였는데, 이는 수소화-탈수소화 공정 및 볼밀 공정 중 산소 유입에 의한 산화가 원인으로 사료된다. 칼슘을 이용한 탈산처리 공정 후 분말의 산소함량은 0.49 wt%로 감소하였다. 탈산처리공정에서 칼슘에 의해 (1)과 같은 반응이 일어나 티타늄에 함유되어 있는 산소가 45% 감소되어 Ca을 이용한 탈산처리는 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

그러나 Table 2의 1100~1400 °C온도에서 소결한 티타늄 소결체의 산소분석 결과, 탈산처리 분말의 산소함량보다 높은 수치를 나타내었으며, 1400 °C에서 소결한 소결체의 산소함량이 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 로 안에 잔존해 있던 산소와의 반응성이 더 높아져 소결체의 산소함량이 증가하였을 것으로 사료된다.

Table 3는 티타늄 소결체의 소결온도별 상대밀도와 경도를 나타낸 것이다. 각 시편의 상대밀도 1100 °C에서

Fig. 5. (a) SEM images and EDX spectra of heat treated Ti powder with Ca powder; (a, b) deoxidation treatment and (c, d) acid treatment for deoxidized Ti powder.

Table 1. Oxygen content of various samples used in this study.

Classes	Oxygen content (wt%)
As-received Ti scarp	2.56
Ti scrap after acid treatment	0.55
Dehydrogenated Ti powder	0.89
Deoxidized Ti powder	0.49

Table 2. Oxygen content of Ti compacts sintered at 1100~1400 °C.

Sintering temp.(°C)	Oxygen content (wt%)
1100	0.71
1200	0.68
1300	0.75
1400	1.3

86.4%, 1200 °C에서 88.1%, 1300 °C에서 94.9% 그리고 1400 °C에서 92.4%를 얻을 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 경도측정 결과, 1100 °C에서 277.4 Hv, 1200 °C에서 377.0 Hv, 1300 °C에서 408.4 Hv, 1400 °C에서는 509.1 Hv로 나타내어, 소결온도가 증가함에 따라 경도값은 증가하는 경향을 나타내었다. 티타늄 소결체의 경도는 밀도와 함께 소결체의 산소함량에 큰 영향을 받았을 것으로 사료된다. 산소는 티타늄의 대표적인 고용강화원소로서 산소함량의 증가에 따라 경도와 강도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 본 실험에서 제조된 티타늄 소결체의 산소함량의 증가로 인하여 산소함량이 0.25 wt%의 고순도 티타늄(grade

Table 3. Relative density and Vickers hardness of Ti compacts fabricated by pressureless sintering.

Sintering temperature(°C)	Relative density(%)	Vickers hardness(Hv)
1100	86.4	277.4
1200	88.1	377.0
1300	94.9	408.4
1400	92.4	509.1

2)의 경도값 145 Hv보다 1.9~3.5배 높은 경도를 나타내었다.

Fig. 6은 에칭 후 OM을 통하여 관찰된 티타늄 소결체의 표면조직사진이다. 검은색 contrast부분이 기공으로 소결온도가 증가함에 따라 기공의 분포는 대체로 감소하는 것을 알 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 결정립의 사이즈는 약 151~433 μm 를 나타내었다. 결정립의 크기는 밀도와 산소함량등과 함께 티타늄 소결체의 기계적 성질에 큰 영향을 미친다.¹¹⁾

Fig. 7은 1100, 1200, 1300, 1400 °C의 소결온도에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 S-S곡선을 나타낸다. 인장시험결과, 모두 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않는 취성파괴거동을 보였으며, 소결온도 1100~1300 °C에서는 약 506.4~548.8 MPa의 강도로 소결온도간 많은 차이를 보이지 않았다. 고순도 티타늄(grade.2)의 인장강도값 345 MPa 보다 최대 1.6배 높은 값을 나타내었다. 이는

Fig. 6. Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)1100 °C, (b)1200 °C, (c)1300 °C and (d)1400 °C.

Table 2에서와 같이 소결체의 산소함량 증가의 영향으로 인해 강도가 증가된 것으로 사료된다. 하지만 1400 °C 소결온도에서는 286.5 MPa로 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 산소의 함량이 1.3 wt%로 최대인 1400 °C의 경우 과다 산소함량에 의해 강도 저하를 나타낸 것으로 사료된다. 티타늄은 기지 내에 최대 약 33 at%(15.5 wt%)까지 침입형으로 고용되는 산소는 부식저항에는 영향을 미치지 않으며 격자를 강화시킨다. 그러나 산소농도가 과다하면 저온에서의 쌍정변형을 역제시킴으로써 충격저항

Fig. 7. Strain-stress curves of Ti compacts obtained by tensile test.

을 급격히 감소시켜 취성·연성전이온도를 증가시킨다고 알려져 있다. 또한 연성에서 취성파괴로의 전이는 소결체의 산소함량이 0.299~0.558 wt% 사이에서 일어난다고 보고한바 있다.⁶⁾

Fig. 8은 소결온도 (a)1100 °C, (b)1200 °C, (c)1300 °C 그리고 (d)1400에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM사진을 나타낸 것이다. SEM사진 결과, 입내파괴와 입계파괴의 형태를 동시에 나타냈으며, 1100~1300 °C에서 소결한 티타늄 소결체에서는 부분적인 덩플 현상(a)과 벽개파괴의 대표적 형태인 리버패턴(b)의 파

Fig. 8. SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a)1100 °C, (b)1200 °C, (c)1300 °C and (d)1400 °C.

단면을 발견할 수 있었다. 또한 1400 °C에서 소결한 소결체의 파단면에서는 리버패턴(㉔)의 파단면만을 나타내었다. 이러한 경향은 소결체의 산소함량에 따른 것으로 산소량이 증가하면 리버패턴양상의 파단면이 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

수소화-탈수소화(HDH)법을 통해 티타늄 스크랩으로부터 티타늄 분말의 제조가 가능하였으며, 칼슘을 이용한 탈산처리를 통해 수소화-탈수소화법에 의해 제조된 분말의 산소함량(0.89 wt%)보다 적은 0.49 wt%로 약 1/2의 산소함량을 감소시킬 수 있었다. 하지만 소결온도가 증가할수록 소결체 내의 산소함량은 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이는 소결체의 파괴 거동에 영향을 미쳤다. 탈산처리 후 산세와 수세를 한 티타늄 분말의 평균 입도는 약 50 μm 를 나타내었다. 탈산 처리 후 티타늄 분말을 이용하여 제조한 소결체는 소결 온도에 비례하여 밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며 상대밀도 94.9%의 티타늄 소결체를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 제조된 티타늄 소결체는 고순도 티타늄(grade 2)의 경도값 145 Hv보다 1.9~3.5배 높은 경도를 나타내었으며, 인장강도는 고순도 티타늄의 345 MPa의 인장강도보다 최대 1.6배 높은 값을 나타내었다. 이는 밀도 증가와 함께 소결 중 로 안에 잔존해 있던 산소와의 반응으로 인한 티타늄 소결

체의 산소함량이 증가되어 경도 및 강도가 높아진 것으로 사료된다. 소결체의 주요 파괴거동은 취성파괴형태를 나타냈었으며 산소함량의 증가에 따라 리버패턴의 파단면 형태를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. H. Zhenh and T. H. Okabe, J. Alloys Compounds., JALCOM-16619, 1 (2007).
2. A. Guitar, G. Vigna and M. I. Luppo, J. Mech. Bio. Mater., **2**, 156 (2009).
3. Y. J. Kim, J. Kor. Pow. Met. Inst., **11**(3), 265 (2004).
4. Y. H. Kim, Y. J. Kim, D. W. Yang, S. K. Lee, J. H. Ahn and H. S. Chung, J. Kor. Inst. Met. Mater., **42**(2), 143 (2004).
5. W. B. Kim, G. S. Choi, C. C. Suh, D. S. Kil and H. Ha., J. Kor. Mat. Res., **9**(3), 282 (1998).
6. J. S. Choe, D. H. Lee, G. S. Choi, D. S. Kil, C. Y. Suh, W. B. Kim and H. H., J. Kor. Mater., **10**(7), 464 (2000).
7. S. H. Lee, J. H. Hyung and H. S. Chung, Kor. J. Chem. Eng., **18**(3), 303 (2001).
8. S. H. Chung, H. P. Ha and J. Y. Byun, J. Kor. Inst. Met. Mater., **45**(5), 389 (2004).
9. H. H, S. S. Park and H. C. Lee, J. Kor. Ind. Eng. Chem., **5**(2), 263 (1994).
10. D. K. Ahn, B. Y. Hur, S. Y. Kim, S. H. Park, H. J. Ahn and S. J. Park, J. Kor. Inst. Met. Mater., **40**(8), 915 (2002).
11. G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy 3th ed., p.77-80, McGraw- Hill, USA (1986).
12. J. C. Choi, S. H. Chang, Y. H. Cha and I. H. Oh., Kor. J. Mater. Res., **19**(2), 55 (2009).