

타이타늄 분말 신제조기술

이동근, 이용태 | 재료연구소

[요약문]

타이타늄 제품의 다양성과 시장 확대를 위해 소재 및 공정가격 등을 낮추고자 하는 연구가 다양하게 진행되고 있으며, 그 한 방법으로 타이타늄 분말야금기술이 주목받고 있다. 분말로 제품을 생산할 경우 near-net shape 형태의 제품생산이 가능하기 때문에 압연, 성형, 용접 등의 다단계 공정과 후가공 비용을 최소화할 수 있다. 분말야금으로 제조된 타이타늄 부품의 특징과 아울러 전통적으로 생산하고 있는 타이타늄 분말 제조방법과 분말의 형태, 소결 성형조건 등에 대하여 알아보고, 최근에 개발된 다양한 분말제조 신공정방법과 제조 공정별로 생산되는 분말의 형태와 제조원리 등에 대하여 기술하였다. 경제성을 높이기 위한 다양한 소결과 성형방법에 대하여 고찰함으로써 타이타늄 합금 부품의 활용도를 높이기 위한 연구개발에 대해 기술하였다.

1. 서론

상대적으로 우수한 타이타늄의 물성을 이용하여 다양한 산업분야에서 타이타늄 부품의 사용량이 증가하고 있다. 타이타늄 소재자체의 가격이 높을 뿐 만 아니라, 용해, 압연, 성형 등 여러 단계의 복잡한 제조공정에 의해 타이타늄 제품이 생산되기 때문에 알루미늄 합금이나 스테인레스강에 비해 월등히 비싸다(5-10배). 따라서, 대량 생산이 가능하면서 저가의 타이타늄 원료를 사용하여 복잡한 형상의 부품을 최소 공정으로 제조할 수 있는 분말야금이 경제적인 생산기술로 고려되고 있다^[1,2]. 저가의 분말 생산과 저가의 소결공정 기술에 더하여 타이타늄 분말 내에 유입되는 산소나 다른 원소들을 최소화하여 정적 물성은 물론 항공기 부품 등에 이용하기 위한 동적 물성의 향상을 위한 연구가 고품질 저가분말을 생산하는 기술과 병행하여 진행되고 있다^[3-6]. 반면에 타이타늄의 분말야금은 분말 자체가 고가이고, 분말 제조 중에 유입되는 불순물과 소결과정에서 유입되는 이물질에 의해 물성의 불안정을 유발하여 설계 조건이 엄격한 항공우주용 부품으로 사용되는데 한계를 가지기도 한다^[7,8].

타이타늄의 분말야금은 크게 두 가지 분말을 이용하여 생산되고 있다. 하나는 Kroll법에 의해 생산되는 스폰지를 파쇄하는 과정에서 생성되는 Sponge Fine 분말 (100mesh 이하)을 걸러내어 다른 합금원소와 혼합하여 사용하는 BE(Blended Elemental) 방법이고, 다른 하나는 분말 자체가 이미 합금화된 소재를 이용하여 소결하는 PA(Pre-Alloyed) 방법으로 나눌 수 있다. BE방법은 저렴한 분말을 대량으로 얻을 수 있는 반면에 스폰지 상태에서 가지고 있는 불순물(특히, 염화물 1,200ppm 이하)이 소결공정에 영향을 미쳐서 소결품 내부에 기공과 같은 결함을 지니게 된다. BE 방법으로 소결된 제품의 미세조직을 그림 1에 나타내었다. 내부에 존재하는 기공은 HIP(Hot Isostatic Pressing) 처리에 의해 완전히 제거됨을 알 수 있다^[9-11]. 이러한 결함은 동적 물성에 지대한 영향을 미치기 때문에 항공기 부품 등과 같은 동적물성이 중요한 부품으로 사용하기 위해서는 HIP와 같은 후처리가 병행되어야 한다. 반면에 PA로 제조된 소결품은 보다 나은 동적물성을 가지지만 분말 자체가 비싸기 때문에 경제성에 문제가 있다. 이



들 두 방법으로 제조된 소결제품의 피로강도를 그림 2에 비교하였다.

본 고에서는 전통적으로 타이타늄 소결제품을 생산하는데 이용되는 분말제조기술과 새롭게 연구되는 분말제조 신기술에 관하여 기술하고, 아울러 다양한 소결공정을 통하여 near-net shape 소결품을 경제적으로 생산하기 위한 공정기술 동향에 대하여 기술하고자 한다.

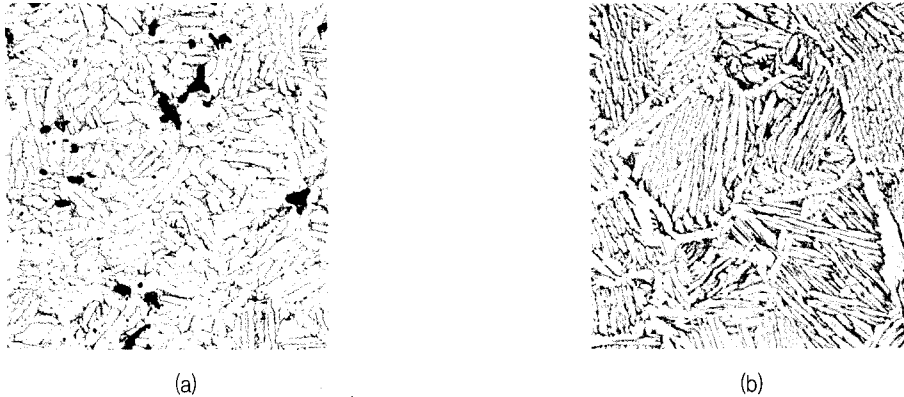


그림 1. BE 분말로 제조된 Ti-6Al-4V 합금의 (a) 미세조직과 (b) HIP처리 후의 조직^(6,9)

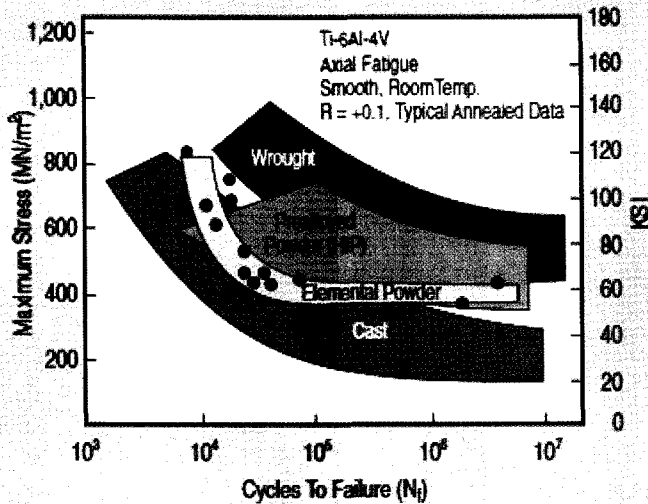


그림 2. 분말야금으로 제조 (BE, PA+HIP)된 부품과 주조와 단조로 제조된 부품의 피로강도 비교⁽⁶⁾

2. 일반적인 타이타늄 분말제조

전통적으로 타이타늄 분말을 제조하는 방법으로는 BE, HDH, GA, PREP 4가지 방법이 사용되며, 그 구체적인 제조방법은 다음에 설명하였다. 이들 방법으로 제조된 분말의 대표적인 입도크기와 화학조성을 표 1에 나타내었고, 이들 4가지 방법으로 생산되는 분말의 형태를 그림 3에 나타내었다. 또한 기존의 방법으로 타이타늄 및 그 합금의 분말을 생산하는 제조사와 그 제조사에서 생산되는 분말의 제조방법과 특성을 표 2에 나타내었다⁽⁷⁾.

표 1. Typical Powder size and Chemical Composition (wt.%) of the Powder⁽¹²⁾

| Powder Processing | Particle Size (μm) | Fe | Cl | H | O | N |
|-------------------|--------------------|------|-------|-------|------|------|
| BE | <150 | 0.01 | 0.15 | 0.02 | 0.10 | 0.01 |
| HDH | <150 | 0.02 | <0.01 | 0.02 | 0.17 | 0.01 |
| GA | <150 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 0.07 | 0.01 |
| PREP | <250 | 0.03 | - | 0.01 | 0.10 | 0.01 |

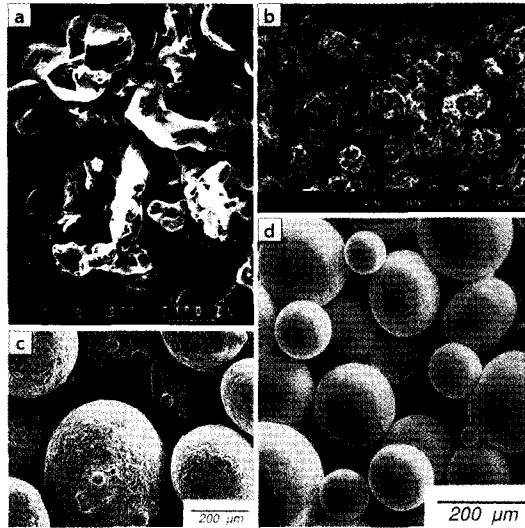


그림 3. (a) BE, (b) HDH, (c) GA, (d) PREP 방법으로 제조된 분말 형상

표 2. 타이타늄 및 그 합금의 분말제조기관 동향⁽¹³⁾

| ORGANIZATION | TYPE | SIZE(μm) ² | PRICE(\$/lb) | MARKET ACTIVITY | GENERAL COMMENTS |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------|---|---|--|
| PYROGENESIS (Plasma Atomization) | Various | -45 >45 | ~180 35-75 | Powder available | High quality (low O ₂) PIM grade is <45 microns |
| STARMET (PREP/REP) | Various | Average 150 | 50-100 ~200(PIM) | Powder available level about 1 ton/year. but potential to increase | Sales of powder "healthy" with increasing PIM inquiries |
| CRUCIBLE RESEARCH(GA) | Various | -500+45 -45 | ~45(CP/64) ~50(TiAl) 155(1000 lbs) and 134(5000 lbs) | 2-3 Tons/year Market growing slowly | 15 ton/year capability |
| SUMITOMO SITIX (ingot drip/GA) | CP 6-4 TiAl | -45 -150 -250 -250 | 40-50(MIM) 20-30 | 1-3 Tons/month Unstable market Powder available | "Tilop" (Ti low oxygen powder) capability to 15 ton/month formerly Osaka Ti |



| ORGANIZATION | TYPE | SIZE(μm) ² | PRICE(\$/lb) | MARKET ACTIVITY | GENERAL COMMENTS |
|--|----------------------------------|--|---------------|--|--|
| MER(Plasma Discharge) | CP Alloys | 1 to 15 | 60 | R & D Stage | Produced on custom order basis |
| Affinity (Gas Atomized) | CP 6-4 | Various size fractions from -230 to +43 | 20-48 | Powder available with O ₂ , Fe lower than ASTM, B-265 requirement | Containerless process 200MT/year capability 1000MT in 2001 |
| Affinity (Hydride-Dehydride) | CP | Various size fractions from -140 to +25 | 8-12 | R & D Stage | Low O ₂ 200mt/year capability |
| Metamorphic Metals Ltd.(Hydride-Dehydride) | CP Ti, Ti-3Al-2.5V and Ti-6Al-4V | -250 for Plasma -149 for Press/Sinter(P/S) -74 and -44 for PIM | 20-50 | Capacity @ 2 ton/month Custom lots/blends and low O ₂ powders available | Focus is on the development of new applications for P/S and PIM technology |
| Hyper Industries (Hydride) | 6-4 | -200 | 20-25 | Powder available | Produced on order basis |
| ADMA Chips (Hydride-Dehydride) | CP 6-4 | -45 | 10 | Samples available | |
| ADMA Fines | CP | -45 | 20 | Powder available | |
| Reading Alloys (Hydride-Dehydride) | CP 6-4 | -300 +50 -300 +50 | 20-50 20-50 | Powder available Powder available | Oxygen 0.3wt% max. - Angular Oxygen 0.25wt% max. - Angular |
| Fray (Reverse Electrolytic) | Various | To be defined | To be defined | Research base | Oxygen levels as desired |

1. Further details on any of these powders can be obtained by contacting the company indicated directly.
2. The powder passing through a mesh is designated by a - sign and that retained by a + sign.

2.1 BE (Blended Elemental) 분말

Kroll법에 의해 제조된 대형(3톤 이상) 스폰지를 파쇄하는 과정에서 생성되는 200 μm 이하의 분말을 크기별로 분류하여 분말야금 공정을 위한 원료로 사용되는 저가의 분말이다. 스폰지를 파쇄하는 과정에서 생긴 분말이라 "Sponge Fine"이라고도 부른다. 이 분말은 가격이 저렴한 대신, 스폰지에 유입된 Mg이나 Cl₂, 또는 MgCl₂와 같은 불순물이 많이 남아 있고(1,200 -1,500ppm), 유입된 산소 농도도 최대 4,000ppm까지 달하게 되어, 일반적인 소결 공정에 의해 100% TD(Theoretical Density)에 도달하지 못하고 많은 기공을 가지게 되며, 또한 불순물의 유입으로 동적물성이 낮아지는 단점이 있다. 분말의 형상도 구형이 아닌 복잡한 침상 형태를 가짐에 따라 소결 시에 이론적 밀도에 도달하지 못하게 된다. 가격이 상대적으로 저가인 관계로 자동차 부품의 분말성형에 주로 이용된다^[7].

2.2 수소화 탈수소법 (Hydride-Dehydride Process) 분말

타이타늄의 수소취성을 이용하여 분말을 제조하는 방법으로, 타이타늄에 수소를 흡입(Hydride) 시켜 취화시킨

다음 파쇄한 후, 탈수소(Dehydride) 과정을 거쳐서 다시 한번 파쇄한 다음, 체로 쳐서 크기별 분말을 제조하기 때문에 “HDH 분말”이라고 부른다. 타이타늄에는 수소가 2mole, 무게로 약 4%까지 유입될 수 있다. 타이타늄에 수소가 유입되면 강도가 높아(취화) 저서 쉽게 기계적으로 파쇄가 가능하다. 이들 TiH_{2-x} 조성을 가지는 분말을 고온(700℃ 이상), 진공(10-3 torr)에서 처리하면, 수소를 방출시키면서 타이타늄 분말 ($H_2 < 125ppm$)을 얻게 된다^[14]. HDH 분말의 형상도 완전한 구형을 가지지 못하고 깨진 구형의 형상을 가지게 된다. 또한 조업의 방법상 불순물 함량이 많은 단점이 있으나, 분말의 형상이 구형에 가깝기 때문에 소결에 의해 이론적 밀도에 근접할 수 있고, 가격이 비교적 싸기(15-20\$/kg) 때문에 세계 각국에서 HDH 분말을 이용하여 소결부품을 많이 생산하고 있다. 보다 저가의 가격을 가지는 HDH 분말을 제조하기 위해서 파쇄 속도를 증가시키거나, 보다 빠른 수소화 및 탈수소화 반응이 일어나는 공정에서 작업을 수행하는 연구가 진행되고 있다. 우리나라에서도 유일하게 세종소재에서 이 HDH 방법으로 분말을 생산하고 있다.

2.3 GA (Gas Atomizing) 분말

분말을 제조하는 일반적인 방법으로, 금속(타이타늄)을 진공에서 용해(Vacuum Induction Skull Melting)하여 부로 자유낙하 시키면서 동시에 불활성 가스(Ar 또는 He)를 강하게 불어줌으로써 용융 분말이 비산하면서 냉각되어 고형화되는 Atomization 공정을 이용하여 분말을 제조하는 방법이다. 이 방법으로 제조된 분말은 거의 완전한 구형의 형상을 가지게 된다. GA 분말은 입도가 낮은 구형분말(40 μ m 이하)의 생산이 가능하기 때문에 MIM(Metal Injection Molding) 공정에 이용되고 용해과정에서 다양한 합금화가 가능하기 때문에 원하는 합금분말도 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 분말 내의 산소 농도가 낮고(800ppm 이내, 일본 Sumitomo사), 염화물의 잔류가 거의 없는 청정 분말을 얻을 수 있다. 그러나 용해와 Atomizing, 포집과 선별 공정을 거쳐서 구형의 분말이 제조되기 때문에 가격이 비싼(250-350\$/kg) 단점이 있다. 그림 4에 대표적인 GA 분말을 제조하는 장비의 모식도를 나타내었다.

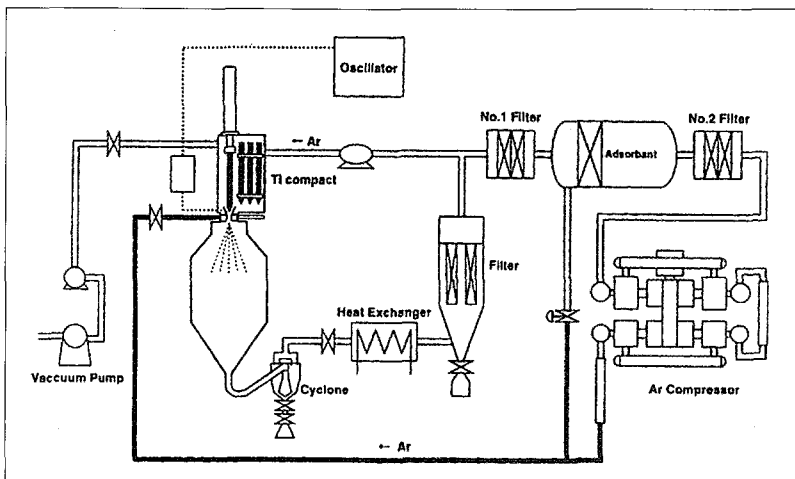


그림 4. Schematic Diagram of the Gas Atomizing Apparatus^[16]

2.4 PREP (Plasma Rotated Electrode Process, 플라즈마 회전전극) 분말

이 방법으로 분말을 제조하기 위해서는 먼저 일정한 크기의 봉재를 IM(Ingot Metallurgy) 방법으로 제조하여 전극으로 장착한 다음 일정한 속도로 회전시키면서, 이 전극과 다른 쪽의 전극(W 전극) 사이에 통전하여 플라즈마를 발생시켜 발생된 열로 인하여 타이타늄 전극 표면에서 용융된 금속이 비산하면서 진공 용기 중에서 냉각되어 분말을 제조하는 방법이다. PREP으로 제조된 분말을 완전한 구형을 이루며, 회전 각속도에 의하여 분말의 크기가 조절

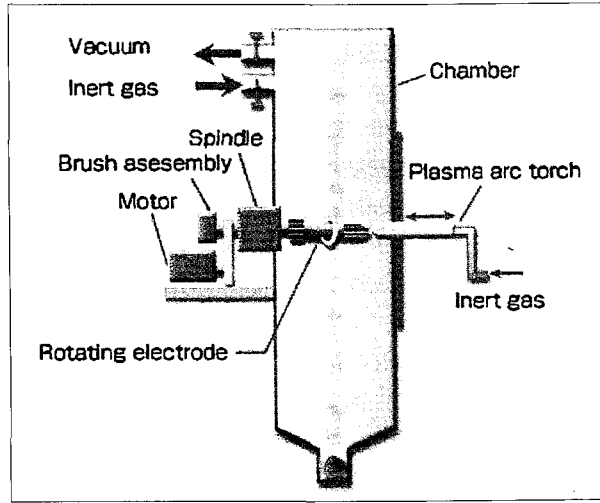


그림 5. Schematic Diagram of the Plasma Rotating Electrode Process^[17]

될 수 있기 때문에 MIM, Thermal spray 용 분말 등 다양한 용도의 분말야금 소재로 사용된다^[19]. 다만, 전극의 제조와 플라즈마에 의한 용해공정으로 인하여 분말의 가격이 비싼(500-1,000\$/kg) 단점이 있다. 그림 5에 대표적인 PREP 분말을 제조하는 장비의 모식도를 나타내었다.

전극으로부터 용해되어 분말로 비산하기 위해서는 전극의 회전에 의한 원심력이 높은 타이타늄 액체의 표면장력보다 커야한다. 따라서,

$$\text{원심력} = \text{질량} \times \text{가속도} = (4/3\pi r^3\rho) \times R\omega^2 \tag{1}$$

$$\text{표면장력} = \gamma \times 2\pi r \tag{2}$$

(1)과 (2) 식을 연립하여 정리하면, 분말의 크기 r은,

$$r = 1.225/\omega \times \sqrt{(\gamma/R\rho)} \tag{3}$$

즉, 분말의 크기는 용융 액체의 표면장력의 제곱근에 비례하고 회전 각속도에 반비례하며, 전극 봉의 반경과 밀도의 제곱근에 반비례 한다.

또한 구형의 분말을 얻기 위한 통의 반지름은 용융 분말이 비산 중에 통에 부딪치지 않고 날아서 그 사이에 고체로 응고가 일어나야 한다. 따라서

$$\text{비행시간} = t = Ra / (\omega R) \tag{4}$$

$$\text{열방출} = ke 4\pi^2 Tm^4 \tag{5}$$

$$\text{잠열} = L \times 4/3 \times \pi^3 \rho \tag{6}$$

잠열 (6)을 (열방출 (5) × 비행시간 (4))과 연립하여 통의 반경 Ra를 계산하면,

$$Ra = (Lr\rho\omega R) / (3ke Tm^4) \tag{7}$$

와 같이 된다.

즉, 통의 반경은 분말의 반경에 비례하게 된다. 실제로 타이타늄의 경우, 각 상수와 변수를 대입하여 평균입도가 500 μm 인 분말을 제조 하는 데는 통의 반경이 약 13m 정도가 되어야 한다. 또한, MIM 공정에 이용하기 위한 분말의 평균입도가 50 μm 인 경우에는 통의 반경이 최소한 1.3m 이상이 되어야 한다^[19].

3. 신공정 타이타늄 분말제조

타이타늄의 가격을 낮추기 위해, 기존의 대량 생산 공정인 Kroll 환원공정에 의한 스폰지를 제조하는 방법을 신기술로 대체하고자 하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 기존의 Kroll법이 Batch Process이고, 장기간의 반응시간(5-10일)이 요구되며, 부산물의 재활용과 에너지 과소비형 공정인 관계로 제조원가가 비싸기 때문에 보다 경제적이면서도 반응속도가 빠른, 다양한 저공해 공정이 연구 개발되고 있다. 이러한 신기술의 개발로 인하여 다양한 형태의 타이타늄 분말을 얻을 수가 있게 되었고, 이들 분말을 활용하여 소결제품을 생산하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 신제조 공법으로 제조되는 분말의 제조공정과 생산회사에 관한 정보를 표 3에 요약하였다^[13]. 최근 들어 다양한 타이타늄 분말 제조가 진행되고 있는 이들 신기술의 제조공정 및 원가 등에 대하여 기술하면 다음과 같다.

표 3. 타이타늄 제련을 위한 신환원 공정기술과 생산물^[13]

| Name/Organization | Process | Product(s) |
|---|--|--|
| Armstrong/ITP-USA | Liquid Na reduction of TiCl ₄ vapor | Powder/granules |
| FFC/Cambridge Univ/BT//TIMET-USA, UK | Electrolytic reduction of partially sintered TiO ₂ electrode in molten CaCl ₂ | Powder Block |
| CSIR-South Africa | H ₂ reduction of TiCl ₄ | Ti Liquid for casting |
| CSIRO TIRO™-Australia | Continuous reduction of TiCl ₄ with Mg in fluidised bed | Powder? |
| OS (Ono/Suzuki;Kyoto Univ)-Japan | Calciothermic reduction of TiO ₂ in CaCl ₂ | Powder / sponge |
| EMR/MSE (Univ.of Tokyo)-Japan | Electrolytic cell between TiO ₂ and liquid Ca alloy reduces TiO ₂ | Highly porous Ti powder compact |
| MER Corp-USA | Anode reduction of TiO ₂ , Transport through mixed halide electrolyte and deposition on cathode | Powder Flake or Solid Slab |
| GTT s.r.l.(Ginatta)-Italy | Electrolytic reduction of TiCl ₂ vapor dissolved in molten electrolyte | Liquid Ti either tapped or solidified as slab |
| QIT (Rio Tinto)-Canada | Electrolytic reduction of Ti slag | Ti Liquid |
| BHP Billiton Polar™ Titanium-Australia (now Metalysis Titanium) | Electrolysis of TiO ₂ | Liquid Ti for solidification to ingot, sheet or powder |
| SRI International-USA | Fluidized bed reduction of Ti halide | Powder/granules |
| Tresis International-USA | Argon plasma reduction of TiCl ₄ with Mg or Na | Liquid |
| MIR-Chem-Germany | Iodide reduction of TiO ₂ in "shaking reactor" | Particles |
| Idaho Research Foundation-USA | Mechanochemical reduction of liquid TiCl ₄ | Powder |
| Idaho Ti Technologies-USA | Hydrogen reduction of TiCl ₄ plasma | Powder |



| Name/Organization | Process | Product(s) |
|--|---|-------------------|
| Metalysis Titanium | Developing FFC and Polar™ processes | |
| Peruke (Pty) Ltd | Digestion of ilmenite with HF, reduction of TiF ₃ with aluminium | Powder |
| Preform Reduction (Univ of Tokyo) – Japan | Reduction of TiO ₂ reduction by Ca | Ti powder compact |
| Vartech–USA | Gaseous reduction of TiCl ₄ vapor | Powder |
| South African Titanium (Peruke) – South Africa | Hydrometallurgical processing of ilmenite | Granules |

3.1 FFC 공법

영국 캠브리지 대학의 Fray, Farthing, Chen 등이 개발한 FFC법은 순도 99.9%의 TiO₂ 분말을 바인더와 혼합하여 직경 5~10mm, 두께 2~10mm로 성형, 소결하여 만든 판을 음극으로, 직경이 6~10mm의 흑연 봉을 양극으로 만들어 950℃의 용융 염화칼슘(CaCl₂, 용융점 : 762℃)에서 전기분해하여 음극인 산화타이타늄(TiO₂)이 타이타늄과 산소이온으로 분해되어 양극에서는 산소나 일산화탄소 혹은 이산화탄소가 발생하며, 음극에서 직접 타이타늄 금속판을 얻는 원리이다^[20, 21]. 타이타늄 광석이 산화물이기 때문에 이 방법은 원료의 제조공정이 간단하고, 연속공정이 가능하다는 장점이 있다. 또 염화칼슘 용융염을 반응축매로 사용하기 때문에 음극부근에서 환원반응을 촉진할 뿐 아니라 환원에서 얻어진 타이타늄의 탈산도 동시에 행해지는 특징이 있다. 반면에 실험실에서는 원료를 환원하여 산소농도가 낮은 타이타늄 분말이 얻어지지만 공업적으로 대량생산시 다량의 산화물을 환원하여 산소 등 불순물의 농도가 낮은 고순도 타이타늄을 얻기 위해서는 균일하게 반응시킬 수 있는 기술과 장시간 완전한 반응 때문에 용융염 처리가 어려운 점, 반응용기의 재질 등은 해결해야 할 과제이다.

3.2 OS법

일본 Kyoto대의 Suzuki와 Ono 교수가 개발한 OS(Ono/Suzuki)법은 칼슘 열환원법을 이용하여 TiO₂분말을 환원하여 타이타늄 금속을 얻는 방법으로 기본적인 원리는 용융 염화칼슘을 전기분해하여 금속 칼슘을 만들고, 염화칼슘 용액에 TiO₂ 분말을 상부로부터 공급하면 칼슘과 반응하여 열환원에 의해 연속적으로 인성(ductile)이 있는 타이타늄 금속을 얻는 방법이다^[22]. 이 때 부생되는 CaO는 염화칼슘에 용해되고 산소이온은 양극의 탄소와 반응하여 배출되게 된다. 이 방법은 공정이 간단하고 연속공정이 가능하다는 장점이 있는 반면에 양극에서 발생하는 CO₂ 등이 빨리 배출되지 않을 경우 음극부근의 칼슘과 반응하기 때문에 용융염 내에 탄소를 유리시키기 쉽고 이것이 생성되는 타이타늄 금속과 반응할 가능성이 있다. 또 생성되는 타이타늄 금속과 반응용기와의 분리가 어렵고 전류효율이 낮은 단점이 있다.

3.3 EMR/MSE법

일본 Tokyo대의 Okabe 교수가 개발한 금속 열환원 반응으로 환원제와 TiO₂가 반드시 물리적으로 접촉하지 않아도 환원반응이 일어나는 것을 이용하여 TiO₂ 분말을 환원하여 타이타늄 금속을 얻는 방법이다^[15]. 반응기구는 타이타늄 및 용융염이 각각 전자 및 이온을 움직이는 매체로서의 기능을 하기 때문에 도전체를 매개로 하는 반응(EMR: Electronically Mediated Reaction)과 용융염 전해(MSE: Molten Salt Electrolysis)를 결합시킨 환원방법으로 앞의 FFC법이나 OS법과 동일하다. 그러나 이 방법은 전해에 의해 활성화된 금속을 타이타늄의 환원부위와 다른 부위에 생성시켜 축적하여 이 환원제가 방출하는 전자를 이용하여 타이타늄을 환원하는 점에서 앞의 두 방법과 다르다. 석출된 타이타늄 금속으로 들어가기 쉬운 철이나 탄소 등의 용융염 속에 들어 있는 불순물을 선택적으로 환원제의 생성 부위에 포집하는 것이 원칙적으로 가능하므로 고순도 타이타늄의 제조가 가능하다.

상기 3가지의 제조방법은 타이타늄 산화물을 직접 환원하여 분말을 제조하는 방법이고, 다음에 소개하는 2가지의 제조법은 현재 가장 널리 사용하고 있는 크롤법과 같이 염화물인 사염화타이타늄을 이용하여 열환원함으로써 타이타늄 분말을 제조하는 신분말야금 기술이다.

3.4 Armstrong법

Armstrong법은 미국의 ITP(International Titanium Powder)사에서 개발한 방법으로 사염화타이타늄을 액체 나트륨으로 환원하여 타이타늄을 얻는 공정인 헌터(Hunter)법을 개량하여 연속적인 공정으로 타이타늄 분말을 얻는 방법이다. Armstrong 반응로에는 액체 나트륨이 흐르고 있고 노즐을 통하여 기체상태의 사염화타이타늄을 흘려주면 과잉의 나트륨과 반응하여 타이타늄 분말과 염화나트륨 분말이 얻어지고, 이를 습식처리하여 염화나트륨은 건조 후 염소가스와 나트륨으로 전해하여 염화공정과 반응로에서 사용한다. 이 방법은 연속공정 외에도 염화알루미늄과 염화바나듐을 사염화타이타늄과 함께 고온에서 반응시키면 바로 Ti-6Al-4V과 같은 타이타늄 합금분말을 바로 제조할 수 있다는 장점이 있다. 현재 이 방법으로 제조되는 타이타늄 분말의 산소 함량은 1200ppm 수준이고, 500ppm 까지 만들 수 있는 수준으로 알려져 있다.

3.5 TIRO법

호주의 CSIRO에서 사염화타이타늄을 유동배소에서 마그네슘으로 연속환원시키는 공정을 개발하였는데 이는 근본적으로 전체적인 화학반응식이 기존의 크롤법과 같지만 반응기구가 근본적으로 다르다. 크롤법은 batch식이고 800℃ 이상의 고온에서 반응이 일어나 액상의 염화마그네슘과 스폰지 형태의 타이타늄이 얻어지지만 TIRO법은 유동환원로를 사용하여 염화마그네슘과 타이타늄이 분말 형태로 연속적으로 얻는 것이다^[23]. 초기 개발 시 유동환원로의 온도는 1200℃ 정도로 염화마그네슘이 기체상태로 얻어져 이를 액화하여 전해하였으나 생성되는 타이타늄이 소결되는 문제가 발생하여 현재는 650℃의 온도에서 조업한다. 이 반응온도에서는 염화마그네슘이 고체상태이므로 사이클론 등을 사용하여 연속적으로 얻어지는 타이타늄 분말과 분리한다.

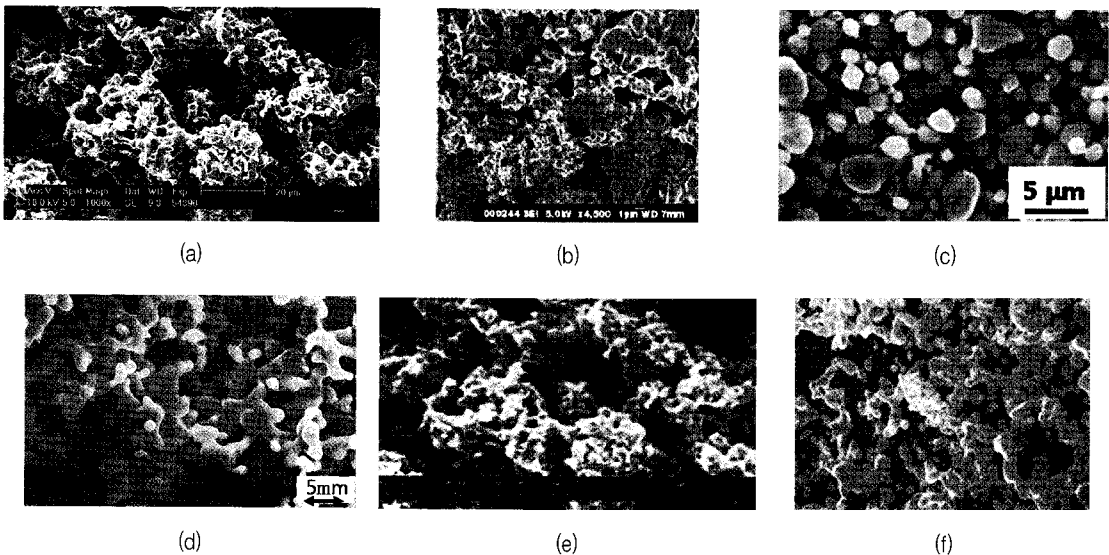
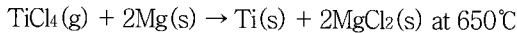


그림 6. 각종 분말의 미세조직 (a) Sponge Fine, (b) FFC, (c) OS, (d) EMR/MSE, (e) Armstrong, (f) TIRO 법으로 제조된 분말



이 방법은 Armstrong법과 마찬가지로 타이타늄이 분말 형태로 얻어지므로 용해, 단조 등의 기존 공정을 생략하고 슬라브를 직접 제조하거나 분말야금법을 적용하여 원하는 제품을 바로 제조할 수 있는 공정이 가능한 반면에 산소의 농도가 높은 문제가 있다.

이와 같이 새롭게 연구개발되고 있는 신제조 공법으로 생산된 타이타늄 분말의 형상을 관찰하면 다음 그림 6과 같이 제조공정에 따라 그 독특한 형상을 가지며, 그 제조된 분말의 장단점에 의해 여러 용도에 사용되고 있다.

4. 소결과 성형기술

경쟁 소재보다 경제성이 우수한 소결제품을 얻기 위한 다양한 공정이 개발되어 생산이 이루어지고 있다. 일반적으로 간단한 형상의 제품을 소량 생산하는 데는 기계가공이 유리하지만, 복잡한 형상을 가지는 부품을 다량으로 제조하기 위해서는 분말성형이 경제성이 높다. 특히 MIM (Metal Injection Molding)과 같은 공법을 이용하면 전자부품과 같은 소품종 대량 생산에 유리하다.

4.1 전통적인 소결과 가공 공정

전통적으로 분말야금으로 부품을 제조하는데 있어서, 먼저 분말을 수축여유가 감소되어 제조된 프레스로 성형하여 분말들이 물리적으로 응집되어 원하는 형상(Green Compaction)으로 만든 다음, 진공에서 고온으로 소결하여 최종 제품을 제조한다. 경우에 따라서는 냉간정수압(Cold Isostatic Pressing)으로 Green Compact를 만든 다음, 소결한 후에 필요에 따라서 열간정수압(Hot Isostatic Pressing)으로 수축공과 같은 결함이 제거된 최종 제품을 만들게 된다. 타이타늄의 경우에는 합금의 종류마다 온도와 압력이 약간씩 다르지만, 일반적으로 진공($<10^{-3}$ torr)에서 β 변태점 이상에서 소결(Ti-6Al-4V의 경우 약 1,250°C/4hr)하여 제품을 생산한다. 다공질 제품을 제조하기 위한 소결 방법이 경우에 따라서 이용되기도 하는데, 이 경우에는 소결시간을 조절하여 Neck Growth가 적정히 일어나서 결합될 수 있도록 한다. 냉각은 소결제품이 충분히 식어서 공기 중의 산소와 반응하지 않는 온도($<400^{\circ}\text{C}$)까지 로냉한 다음 공냉 한다.

분말야금의 장점과 공정상의 경제성을 결합하여 분말로부터 직접적으로 판재를 제조하는 DPR(Direct Powder Rolling) 공정이 활성화되고 있다. 이 방법은 분말을 두 롤 사이에 투입하여 적정 두께의 판재를 제조하여, 연속적으로 소결로에서 전통적인 소결조건으로 성형하게 된다. 소결이 완료된 판재를 다시 압연 롤 사이로 통과시켜, 적정 두께의 판재를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 미세 기공과 같은 소결 결함까지도 제거하여 품질의 향상과 더불어 경제성이 우수한 판재를 가공하는 방법이다. 보다 나은 품질을 위해서 수행하는 후처리는 합금성분을 균질화(Homogenization)하는 처리와 치수 정밀화와 결함 제거를 위한 압연을 수행하고, 소둔처리(Annealing)를 하여 완전한 판재를 제조할 수 있다.

일반적인 판재를 제조하는 IM(Ingot Metallurgy) 방법에 비하여 DPR 공정의 장점으로는, 이 공정이 모두 고체 상태에서 이루어지기 때문에 에너지 효율이 높고, 산화물과 편석, 또한 불순물 유입이 최소화될 수 있다. 또한 설비가 간단하고 최소화할 수 있으며, 따라서 기공이 많은 특수한 용도의 판재(이론 밀도의 50-99.9%)나 여러 겹으로 적층된 판재(Ti/Ti-6Al-4V/Ti, Ti-MMC, 등), 그리고 소량의 다양한 두께의 판재(0.5-2.5 mm 두께)를 생산하기에 적합한 방법이다. 이 방법으로 완전한 판재를 얻기 위해서는 사용되는 분말이 경제적이면서 크기와 형상과 입도분포가 균일한 분말이 사용되어야 하며, 롤의 압력과 속도가 적정하여 Green Compaction이 충분히 물리적 강도를 가져야 하며, 상온에서의 롤링공정에서 표면에 불순물이 달라붙지 않도록 조업조건을 청정하게 유지해야 한다. 아울러 DPR 공정으로 보다 경제적인 판재를 생산하기 위해서는 연속 소결로에서 조업을 함으로써 가능하다. 이러한 DPR Process에 관한 공정 모식도를 그림 7에 나타내었다.

분말을 냉간정수압(CIP)법으로 응집시킨 다음 $\alpha+\beta$ 또는 β 온도 영역에서 단조를 하여 원하는 형상의 제품을 직접

적으로 얻을 수도 있다. 또한 CIP된 분말을 고온에서 압출 공정을 통하여 원하는 형상의 압출품을 제조할 수도 있고, Flow Forming과 같은 공정을 통하여 봉상이나 튜브 형상의 소재를 얻을 수도 있다. 이들 제품의 결함을 최소화하기 위해서는 고온(900℃), 고압에서 HIP 처리를 하여 IM 공정으로 제조된 제품과 같은 기계적 성질을 가지는 제품을 분말성형 공정으로 만들 수도 있다.

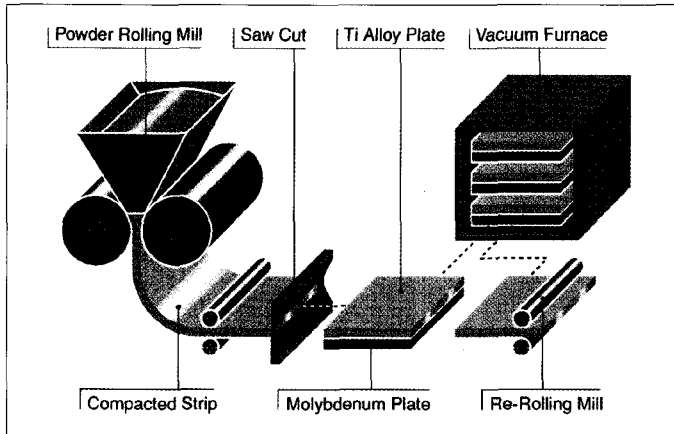


그림 7. Schematic Diagram of the Direct Powder Rolling Process¹¹⁸⁾

4.2 금속분말 사출성형(Metal Injection Molding)

타이타늄 분말과 화학 바인더를 기계적으로 혼합하여 원료 (Slurry)를 만든 다음, 금속사출 성형기를 이용하여 금형에 충전하여 형상을 제조한 다음, 바인더가 녹을 수 있는 정도의 고온에서 바인더를 녹여 제거한다. 이후 고온에서 바인더를 완전히 태워서 제거한 후에 일반적인 소결온도와 진공 조건에서 소결하여 제품을 제조한다. 복잡한 형상의 제품을 MIM공법으로 제조하기 위해서는 입도가 40μm 이하인 구형의 분말을 사용하여야 한다. MIM 공정의 흐름도를 그림 8에 나타내었다.

4.3 적층 조형법(Selective Laser Sintering)

소결 공정의 열원으로 레이저를 사용하여 제품을 성형하는 방법이다. 3차원 CAD를 이용하여 설계된 제품을 분말를 적층하면서 레이저로 소결을 하는 제조방법이다. 이 제조 방법을 복잡한 형상을 제조하기에 용이한 방법으로, 이 경우에는 PREP법으로 제조된 구형의 분말을 사용하여야 한다. SLS법으로 소결제품을 제조하기 위한 모식도를 그림 9에 나타내었다.

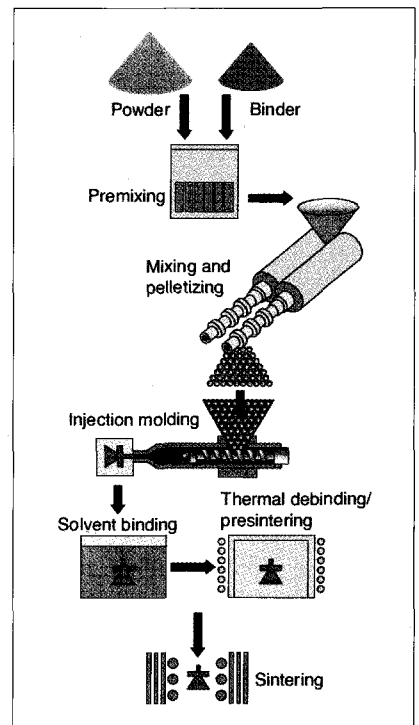


그림 8. Flow of the Metal Injection Molding^{12,51)}

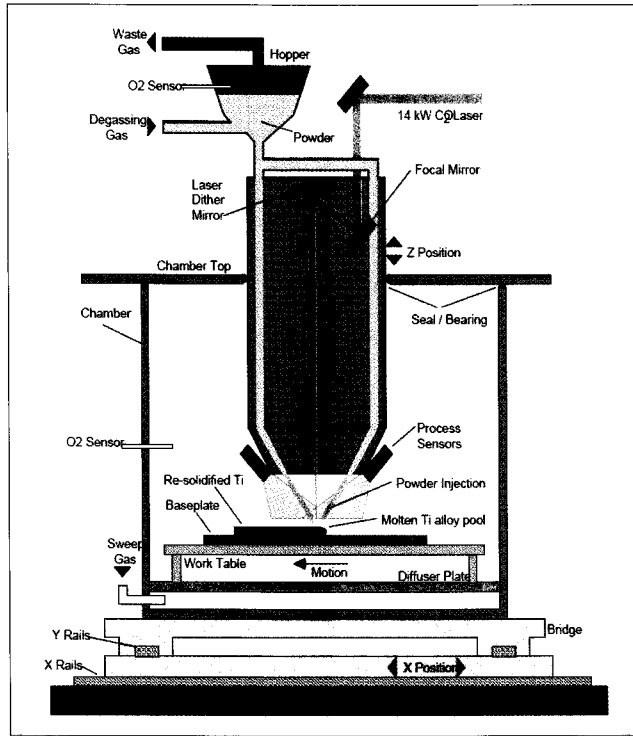


그림 9. Schematic diagram of the Selective Laser Forming Machine⁶⁾

4.4 자기연소합성법(Self-propagating High Temperature Synthesis)

SHS 소결법으로도 불리는 공정으로 분말들의 자발적인 발열반응에 의하여 발생된 열을 이용하여 소결하는 방법으로, TiAl 등의 소결제품을 제조하는데 이용된다. SHS법으로 소결하기 위해서는 먼저 고온에서 착화시키면 두 금속원소의 자발적인 발열 반응에 의하여 반응이 지속적으로 일어나면서 발생하는 열에 의하여 소결되는 원리를 이용한 방법이다.

4.5 방전 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering)

SPS법으로 소결을 하는데는 먼저 금형 내에 분말을 충전한 다음 가압하여 성형하고, 이후에 플라즈마를 발생할 정도의 큰 용량의 전류를 흘려서 소결하는 방법이다. 다공질체나 금속간화합물과 같은 타이타늄 소결제품을 제조하는데 용이하다. 그러나 대량생산을 하는데는 장비의 한계로 인하여 사용되기가 어렵다.

이와 같은 다양한 방법으로 타이타늄 분말을 소결하는 공법과 이들 소결방법에 주로 이용되는 분말의 형태, 그리고 생산제품에 대한 정보를 표 4에 요약하였다.

표 4. Process and Application of the Titanium Sintering^[12]

| Process | Powder | Application |
|---------------------|---------------|--|
| CIP+Press Sintering | HDH | Industrial Parts, Getter, Filter |
| HIP | HDH, GA, PREP | Aero-Parts, Sputter Target, Industrial Parts |
| MIM | GA | Medical Implants, Watch, Industrial Parts |
| SHS | HDH, GA | Intermetallic Compounds (TiNi, TiAl) |
| SLS | GA, PREP | Aero-Parts, Medical Implants |
| SPS | HDH, GA, PREP | Intermetallic Compounds, Spattering Target, Filter |
| Spraying+Welding | HDH, GA, PREP | Medical Implants, Industrial Parts |
| Melting | GA | Titanium Alloys |

5. 결 론

분말야금 기술은 오래 전에 개발되었고, 일반 금속소재를 이용한 분말 제품이 일반 산업에 광범위하게 사용되고 있다. 이에, 저가의 제품을 생산하기 위한 타이타늄의 분말 제조와 공정 기술에 관해서는 지금도 다양한 연구가 진행되고 있다. 타이타늄 분말제품의 가격을 낮추기 위한 방안으로는 크게 세 가지로 진행되고 있으며, 첫째로, 신환원공정의 개발을 통해 분말의 가격을 낮추면서 품질을 향상시키려는 방안과 둘째로, 다양한 경제적인 신소결공정을 이용하여 최종 제품의 가격을 낮추면서 품질을 향상시키려는 방안, 셋째로, Near-net Shape 제품생산이 가능한 분말야금공정을 이용하여 분말사용을 최소화하고 복잡한 형상의 부품을 대량으로 생산함으로써 후기공 비용을 절감하고자 하는 것이 그것이다.

이 중 앞서 설명한 다양한 기존 타이타늄 분말 제조공정방법의 개선과 신환원공정법의 연구개발을 통해 타이타늄의 가격을 원천적으로 낮추기 위한 저가의 타이타늄 분말 제조 환원기술이 다양하게 개발되고 있다. 타이타늄 분말 제조방법에 따라 분말의 형태와 가격이 달라지며, 이에 따른 유리한 분말성형법이 개발되어 제품화에 적용되고 있는 등 분말 성형에 대한 관심도 한층 높아지고 있다.

❁ 참고 문헌

- [1] F.H. Froes, V.S. Moxson, V.A. Duz, 2004 International Conference on PM, Chicago, June 13-17, 2004, Part 7, pp.178-188
- [2] F.H. Froes, S.J. Mashl, V. Moxson, J.C. Hebeison, V.A. Duz, JOM, 2004 (11), pp. 46-48
- [3] F. Arcella and F.H. (Sam) Froes, JOM, Vol. 52, No. 5 (2000), p. 28
- [4] F.H. Froes, D. Eylon, Int.Mats.Review, 35(3), 1990, p. 162
- [5] F.H. Froes et al., JOM, Vol.56(11), 2004, pp. 46-48
- [6] V.S. Moxsen, O.N. Sebjiv, F.H. Froes, JOM, Vol.52(5), 2000, pp. 24-26
- [7] 이용태, Ph.D. Thesis Case Western Reserve University, 1984
- [8] Y.T. Lee, G. Welsch, P.C. Eloff, D. Eylon, F.H. Froes, Metall. Trans.A, 14A, 1983, pp. 761-769
- [9] W. Smarsly, Y.T. Lee, G. Welsch, Metall. Trans.A, 16A, 1985, pp. 1831-1834.
- [10] Y.T. Lee, K.-J.Grundhoff, G. Wirth, Z. Metallkd. 78, 1987, pp. 49-57



[11] Y.T. Lee, M. Peters, G. Wirth., Mat. Sci. Eng. A, 102, 1988, pp. 105-114
 [12] K. Masamichi, Titanium Japan, Vol.57 No.2, 2009, pp. 42-45
 [13] F.H. (Sam) Froes, Developments in Titanium P/M, Institute of Materials and Advanced Processes, Univ. of IDAHO
 [14] Y.T. Lee, M. Peters, H. Schurmann, Powder Metall. Int., 22(1), 1990, pp. 11-16
 [15] S-J L. Kang, "Sintering", Elsevier, ISBN 07506 63855, 2005
 [16] 白石博章, 傑澤英一, 藤澤和郎, 田島秀紀, 티탄, Vol.45(2), 2001, p. 89
 [17] 福田金屬箔粉工業株式會社, Catalog cited from ref.(12)
 [18] V. A. Duz O. Ivasishin, C. Lavender, Titanium 2008, 24th Annual Conference Proceedings, Las Vegas, 2008
 [19] F.H. Froes, J.E. Smugeresky, "Powder Metallurgy of Titanium Alloys", AIME, 1980
 [20] G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, Nature, 407, p. 361, 2000
 [21] D. J. Fray, Journal of Metals, 53, p. 26, 2001
 [22] K. Ono and O. Suzuki, JOM Mem. J. Min. Met. Mater. Soc. 54, p. 59, 2002
 [23] R. Rajakumar, Proc. of the 1st Symp. of Indust. Ti. Tech. organized by RIST, p. 22, 2007



이 동 군

· 재료연구소 구조재료연구본부 특수합금연구그룹
 선임연구원
 · 관심분야 : 타이타늄합금 응용연구 및 접합기술,
 특성향상기술, 동적특성과 파괴 및 변형
 거동
 · E-mail : leechodg@kims.re.kr



이 용 태

· 재료연구소 구조재료연구본부 특수합금연구그룹
 책임연구원
 · 관심분야 : 타이타늄합금 응용연구, 항공기엔진용
 고온재료, 구조재료 성형연구
 · E-mail : ytleee@kims.re.kr