칼슘熱還元法에 의한 타이타늄 스크랩의 脫酸

尹武源 · *孫豪祥

慶北大學校 金屬新素材工學科

Deoxidation of Titanium Scrap by Calciothermic Reduction

Moo-Won Yoon and *Ho-Sang Sohn

¹Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,
Daegu, 702-701, Korea

요 약

본 연구에서는 칼슘에 의한 타이타늄 스크랩의 탈산에 대하여 조사하였다. 타이타늄 스크랩의 탈산에 미치는 스크랩과 칼슘의 질량비, 반응시간, 반응온도, 입자크기, 그리고 산세조건의 영향에 대하여 검토하였다. 실험은 Ar 분위기의 밀폐된 스테인리스강제 반응기 내에서 30분에서 90분까지 실시하였다. 반응온도 1000°C, Ti/Ca의 질량비 2.5인 조건에서 30분 동안의 칼슘 열환원반응에 의해 타이타늄 스크랩의 산소농도는 0.54에서 0.19 wt%로 감소하였다. Ti/Ca의 질량비 2.5에서 30분 동안 1100°C에서 탈산한 타이타늄 스크랩의 산소농도는 최저 0.126 wt%를 나타내었다.

주제어 : 타이타늄 스크랩, 칼슘 열환원, 탈산, 산소농도

Abstract

In this study, deoxidation of Ti scrap using liquid calcium was investigated. Experiments were conducted in a closed stainless steel chamber under Ar atmosphere during 30 to 90 minutes. Oxygen content of Ti scrap was reduced from 0.54 to 0.19 wt% by calciothermic reduction in 30 minutes at 1000°C and 2.5 Ti/Ca mass ratio. By the calciothermic reduction of Ti scrap for 30 minutes under the reaction temperature of 1100°C and 2.5 Ti/Ca mass, a minimum oxygen content of about 0.126 wt% in Ti scrap was obtained.

Key words : titanium scrap, calciothermic reduction, deoxidation, oxygen content

1. 서 론

타이타늄은 밀도가 4.54 g/cm³으로 철강 재료에 비해 매우 낮고 중량에 대한 비강도가 크며(강의 2배, 알루미늄의 6배) 내식 및 내열성이 우수한 재료로 그 수요

가 점점 증가하고 있다. 특히 타이타늄은 지각에서 9번째로 풍부한 원소이지만, 용융점이 높고(1668°C), 산소, 질소, 탄소와의 반응성과 친화력이 매우 크다. 그리고 금속 타이타늄 중으로의 산소 용해도가 높기 때문에 산화 타이타늄으로부터 직접제련에 의한 고순도 타이타늄

* Received : September 16, 2013 · Revised : October 21, 2013 · Accepted : October 31, 2013

*Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail : sohn@knu.ac.kr)

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, 702-701, Korea

Tel : +82-53-950-5560 / Fax : +82-53-950-6559

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 제도가 곤란하다.¹⁾ 따라서 고순도의 타이타늄은 정제된 사염화 타이타늄(TiCl_4)을 용융 마그네슘으로 환원하여 스펀지 타이타늄으로 만드는 Kroll법²⁾에 의해 제조되고 있다.

한편 타이타늄의 높은 반응성으로 인하여 일반적인 방법으로는 용해 및 주조가 곤란하고, 주조한 잉곳도 단조, 압연 및 절삭가공이 어렵기 때문에 타이타늄이나 타이타늄 합금분말을 이용하여 제품형상으로 성형하는 분말야금법이 주목을 받고 있다.³⁾ 이러한 분말야금법에 의한 성형이나 소결과정에서 다량의 스크랩이 발생되고 있다. 그러나 국내의 경우 타이타늄 및 타이타늄 합금 스크랩의 재활용 기술이 전무하여 국내에서 발생된 타이타늄 스크랩의 90% 이상이 해외로 수출되고 있는 실정이므로,⁴⁾ 이러한 타이타늄 스크랩의 재활용을 위하여 활발한 연구도 이루어지고 있다. Seo 등은 DC-ESR(Direct Current Electro Slag Remelting)법을 이용하여 타이타늄 스크랩을 재용해하여 슬래그 조성에 따라 스크랩보다 낮은 산소농도의 잉곳을 제조하였다.⁵⁾ Oh 등은 타이타늄 선삭 스크랩으로부터 아크용 소모성 전극 제조를 위해 20분간의 진공아크 용해에 의해 약 43%의 철 성분을 제거하였으며, 약 60% 이상의 산소를 제거하였으나 최종 산소농도는 0.32 wt%로 비교적 높게 나타났다.⁴⁾

한편, 타이타늄 중에 고용되어 있는 산소는 열역학적으로 매우 안정한 상태이기 때문에 고체 타이타늄으로부터 산소를 직접 제거하는 것은 매우 곤란한 것으로 알려져 있다. 그러나 타이타늄 스크랩 중의 산소는 대부분 표면에 존재하기 때문에 적절한 환원제를 이용하면 쉽게 탈산할 수 있을 것이다. 환원 탈산제로는 산소와의 친화력이 매우 커야 하고, 타이타늄 중에 고용되지 않으며, 생성된 산화물이 쉽게 제거될 수 있어야 한다. 칼슘의 경우 1000°C에서 타이타늄 중에 0.006 wt% 정도만 고용하며, Ca-CaO와 평형하는 타이타늄 중의 탈산 한계는 약 0.05 wt%인 것으로 보고되었다.⁶⁾ 그리고 반응 생성물인 CaO는 물이나 희석 산에 의해 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점을 이용하여 전 연구에서는 ZrO_2 와 Ta_2O_5 를 칼슘을 이용한 열원환 반응으로 금속 Zr과 Ta를 제조할 수 있었으나, 부산물인 CaO를 충분히 제거하지 못하여 금속상의 산소농도는 0.68 ~ 1.0 wt% 정도를 나타내었다.^{7,8)}

따라서 본 연구에서는 칼슘에 의한 산화물의 직접 환원반응을 응용하여 타이타늄 분말 스크랩을 재활용하기 위한 기초연구로서, 분말야금 공정에서 발생한 스크랩

을 수소화 반응에 의해 파쇄한 초기 산소농도가 약 0.83 ~ 0.54 wt%인 타이타늄 분말 스크랩을 칼슘과 반응시켜 스크랩의 탈산에 미치는 환원반응 조건의 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 실험장치의 모식도를 나타내었다. 고주파 유도헤로(20 kW, 40 kHz)를 가열장치로 이용하였으며, 유도코일 내에 석영관(내경 = 135 mm, 길이 = 500 mm)을 설치하였다. 석영관 내부에 밀폐가 가능한 스테인리스강제 반응기(내경 = 98 mm, 외경 = 113 mm, 길이 = 380 mm)를 설치하였으며, 반응용기와 석영관 사이에는 열손실을 방지하기 위해 내화포를 삽입하였다. 반응기의 상부 플랜지에는 Ar가스 투입구와 반응가스 배출구를 만들어 밸브를 이용하여 개폐할 수 있도록 하였으며, 배출구에는 진공펌프를 연결하여 실험 전에 반응기 내부를 배기할 수 있도록 하였다. 반응 중 열전대(K type)를 시료가 있는 부분에 침지시켜 온도변화를 측정하였다. Ar 유량은 MFC(Mass Flow Controller: MKS type 247)로 제어하였다. 환원제로는 입상(granular)의 칼슘(Aldrich, 99.5%)을 사용하였으며, 입상 혹은 분말

Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

상의 타이타늄 스크랩과 반응시켰다. 실험에 사용한 시료는 타이타늄을 분말 성형하는 과정에서 발생한 스크랩을 수소화 공정을 통하여 분쇄한 것으로 TiH_2 로 변환된 상태의 것을 사용하였다. 타이타늄 스크랩의 초기 산소농도는 입도에 따라 0.83 ~ 0.54 wt% 였다.

타이타늄 스크랩에 대한 칼슘의 첨가량은 질량비(Ti/Ca)로 2.5 ~ 5, 반응온도는 칼슘의 용점(842°C)보다 높은 850°C에서 1100°C까지, 그리고 반응시간은 30 ~ 120분의 조건에서 환원을 실시하였다. 스테인리스강제 도가니(내경 = 55 mm, 길이 = 77 mm)에 50 g의 타이타늄 스크랩과 칼슘을 일정한 비율로 혼합하여 넣은 후, 도가니를 반응기 내부에 장입하였다. 그 후 반응기를 밀폐한 후 내부를 배기하고, 탈산한 Ar을 주입하였다. 내부 온도가 약 200°C에 도달하면 다시 반응기 내부를 배기하고 탈산한 Ar을 주입하는 조작을 3회 반복한 후 목표온도까지 승온하였다. 그리고 목표온도에서 밀폐시킨 후 일정 시간동안 유지하여 환원반응이 일어나도록 하였다. 실험 후 시료는 상온에서 120분간 증류수와 염산(5 ~ 20%)으로 반응생성물 기준 10 g/L의 조건에서 침출하여 반응 부산물인 CaO와 미 반응 칼슘을 제거하였으며, 이 후 수세 및 건조를 통하여 최종 생성물을 회수하였다. 회수한 최종 생성물을 X-선 회절분석(Philips, Cubix XRD) 및 전자현미경(Hitachi, S-4300)으로 관찰하였으며, N/O 분석기(ELTRA, ON-900)로 산소농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

칼슘의 산화반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.⁹⁾

Okabe 등에 의하면 고체 타이타늄 중으로의 산소 용해 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.⁶⁾

따라서 칼슘에 의한 타이타늄의 탈산반응은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

그러므로 Ca, CaO와 평형하는 타이타늄 중의 산소농도는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln[wt\%O]_{in Ti} = -\frac{7178}{T} + 2.72 [842 \sim 1100^\circ C] \quad (4)$$

본 연구의 실험온도인 900°C~1100°C 사이에서 식 (4)에 의한 타이타늄 중 평형 산소농도는 0.0334 wt%에서 0.0814 wt%로 반응온도가 상승할수록 타이타늄 중의 산소농도는 증가한다. 그러나 0.5 wt%를 초과하는 스크랩 중의 산소농도를 고려하면 충분히 탈산할 수 있는 수준이다.

Fig. 2에는 실험에 사용한 타이타늄 입자의 편광현미경 사진을 나타내었다. Fig. 2(a)는 0.1 ~ 0.3 mm, (b)는 0.3 ~ 0.6 mm, (c)는 0.6 ~ 1.0 mm, (d)는 1.0 ~ 2.0 mm의 크기를 나타낸다. 입도에 따라 산소농도를 분석한 결과 각각 0.83, 0.77, 0.64, 0.54 wt%를 나타내었으며, 미세할수록 비 표면적의 증가에 의해 산소농도가 높은 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 초기 산소농도가 0.77 wt%인 타이타늄 스크랩을 Ti/Ca 질량비 2.5로 칼슘을 첨가하여 1000°C에서 60분 동안 탈산한 후, 20 vol% 염산으로 3시간동안 산세 한 후의 시료와 탈산처리 전 시료의 X-선 회절분석결과를 비교하여 나타내었다. 탈산 전의 시료는 TiH_2

Fig. 2. Photographs of Ti scraps. ((a) 0.1 ~ 0.3 mm, (b) 0.3 ~ 0.6 mm, (c) 0.6 ~ 1.0 mm, (d) 1.0 ~ 2.0 mm)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti scrap before deoxidation and after deoxidation and acid pickling.

Fig. 4. Effect of reaction time on the oxygen content.

의 형태로 존재하며, 산소농도가 약 0.77 wt%이지만 X-선 회절분석에서 산화물은 검출되지 않았다. 그러나 탈산과 산제를 마친 후의 시료는 탈수소화가 이루어져 타이타늄 단일상 만이 존재하는 것을 확인하였다. 이것은 탈수소화 반응이 흡열반응이며, Ti-H 이원계 상태를 기준으로 700°C 이상에서 탈수소가 이루어지기 때문이다.

Fig. 4에는 1~2 mm 크기의 타이타늄 스크랩 50 g에 대하여 칼슘 20 g을 장입한 경우 반응시간에 따른 최종 생성물의 산제 후 산소농도 변화를 나타내었다. 반응 전 산소농도가 약 0.54 wt%였으나, 1000°C의 반응 온도에서 30분만 반응시켜도 약 0.19 wt%로 현저하게 감소한 것을 알 수 있다. 그리고 그 이후에는 반응시간의 증가에 따라 서서히 산소농도가 감소하여 90분간 반

Fig. 5. Effect of temperature on the oxygen content.

응한 경우 약 0.14 wt%를 나타내어 ASTM Grade 1(<0.18 wt%)을 충분히 만족하는 수준을 나타내었다. 이와 같이 짧은 시간 안에 탈산 반응이 일어나는 것은 스크랩 표면의 산소가 용융 칼슘과 반응하여 제거되었기 때문으로 생각된다. 그리고 90분 간 반응한 후에도 약 0.14 wt%의 산소가 잔류하는 것은 타이타늄 중에 고용되어 있는 산소에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 1~2 mm 크기의 타이타늄 스크랩 50 g에 대하여 칼슘 20 g을 장입한 경우 반응온도에 따른 최종 생성물의 산소농도 변화를 나타내었다. 스크랩의 탈산 전 산소농도가 0.54 wt%이므로 화학양론적으로는 50 g의 스크랩에 대하여 0.68 g의 칼슘으로 탈산 할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 액체상의 칼슘에 의한 탈산을 고려하였기 때문에 화학양론적 양보다 많은 양의 칼슘을 사용하여 스크랩이 액상 칼슘 중에 침지될 수 있도록 하였다. 반응 후 산제를 마친 최종 생성물의 산소 농도는 반응 온도가 증가함에 따라 현저하게 감소하였다. 스크랩의 산소농도는 탈산 전 0.54 wt%에서 반응 온도 1100°C에서는 0.126 wt%까지 감소하였다. 이와같이 반응온도가 상승할수록 산소농도가 감소하는 것은 타이타늄 중에 용존되어 있는 산소의 확산에 의한 것으로 생각할 수 있다. Wu 등은 타이타늄 중 산소의 확산계수를 계산하여 900°C에서는 $3 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, 1100°C에서는 $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 증가하는 것으로 보고하였다.¹⁰⁾ 따라서 반응온도 상승에 의한 산소농도 감소는 확산계수의 증가에 의해 타이타늄 중에 용존되어 있는 산소가 표면으로 쉽게 확산되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에는 타이타늄 스크랩과 탈산제인 칼슘의 질량비에 따른 최종 생성물의 산소농도 변화를 나타내었다. 본

Fig. 6. Effect of Ti/Ca mass ratio on the oxygen content.

Fig. 7. Effect of particle size on the oxygen content.

실험에서는 타이타늄 시료 50 g에 칼슘 5 g ~ 20 g을 장입하여 탈산 실험을 하였으며 칼슘의 양이 증가할수록, 즉 Ti/Ca 비율이 감소할수록 최종생성물의 산소농도는 감소하였다. 실험 전 시료의 산소농도가 0.54 wt% 인 점을 고려하였을 때, 상기한 바와 같이 화학양론적으로는 매우 소량의 칼슘으로도 충분히 탈산을 진행할 수 있을 것이다. 그러나 본 연구에는 타이타늄 스크랩과 용융 칼슘 사이의 고액 반응에 의한 탈산을 고려하였기 때문에 용융 칼슘 중에 고체상의 타이타늄 스크랩이 충분히 침지될 수 있는 양의 Ti/Ca 질량비가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 타이타늄 스크랩의 입자크기에 따른 최종 생성물의 산소농도를 반응 전의 산소농도와 비교하여 나타내었다. 반응 전의 산소농도는 입자가 클수록 0.83 wt%에서 0.54 wt%로 감소하였으며, 반응 후의 산소농도도

Fig. 8. Effect of acid pickling condition on the oxygen content.

입자가 클수록 0.184 wt%에서 0.147 wt%로 감소하여, 입자가 작을수록 탈산량은 증가하였다. 입자의 크기가 작을수록 넓은 비 표면적으로 인하여 탈산 후의 산소농도가 낮을 것으로 예상하였으나, 탈산반응 후의 산세 및 수세 등의 과정에서 산소에 의한 오염에 더 쉽게 노출되었기 때문에 작은 입자의 산소농도가 약간 높게 나타난 것으로 생각된다.

한편 식 (3)에 나타낸 바와 같이 칼슘에 의한 탈산생성물은 고체상의 CaO이다. 이 CaO와 미 반응한 칼슘은 다음 식들과 같이 수세과정에서 물이나 염산과 반응한다.

따라서 미 반응한 칼슘과 반응생성물인 CaO를 수세하는 것에 의해 Ca(OH)₂가 되며, Ca(OH)₂와 칼슘 및 CaO는 염산과 반응하여 CaCl₂로 되어 용액 중으로 쉽게 제거할 수 있다.

Fig. 8에는 1 ~ 2 mm 크기의 타이타늄 스크랩 50 g에 대하여 칼슘 20 g을 장입하여 1100°C에서 30분간 반응시킨 시료의 염산 농도 및 산세시간에 따른 산소 농도 변화를 비교하여 나타내었다. 5 vol% 염산으로 산세한 경우 산세시간의 증가에 따라 현저하게 산소농도가 감소하였으며, 180분 이후에는 일정한 값의 산소농도를

Fig. 9. SEM images and EDX analysis of titanium scrap after deoxidation.

나타내었다. 그리고 염산농도가 높을수록 빠른 시간 안에 산세가 완료되었으며, 20 vol% 염산으로 산제한 경우 60분 이후에는 약 0.13 wt% 수준의 산소농도를 나타내었다. 5 vol% 염산으로 30분간 산제한 경우 산소농도가 약 0.37 wt%로 비교적 높게 나타난 것은 반응 생성물인 CaO에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 9에는 1~2 mm 크기의 타이타늄 스크랩 50 g에 대하여 칼슘 20 g을 장입하여 1100°C에서 30분간 반응시킨 시료의 산세 전과 산세 조건에 따른 전자현미경 관찰결과 및 표면 분석결과를 비교하여 나타내었다. 산세 전의 시료에서는 미 반응한 칼슘과 반응생성물인 CaO로부터 칼슘이 검출되었으며, 스테인리스강제 도가니로부터 오염된 Fe가 검출되었다. 그리고 5% 염산으로 30분간 산제한 경우 Fe는 검출되지 않았으므로 산세에 의해서 제거되었으나, 칼슘이 검출되었다. 그러나 20% 염산으로 180분간 산제한 경우에는 Fe는 물론 칼슘도 검출되지 않았다. Fig. 8에서 20% 염산으로 산제한 경우 60분 이후에는 약 0.13 wt% 수준을 나타내었으나, 5% 염산으로 30분간 산제한 경우의 산소농도는 약 0.37 wt% 수준을 나타내었다. 따라서 이와 같이 산소농도가 높은 것은 상기한 바와 같이 반응생성물인 CaO가 충분히 제거되지 않았기 때문이다.

4. 결 론

본 연구는 타이타늄의 분말야금 공정에서 발생한 스

크랩의 용융 칼슘에 의한 탈산거동에 대하여 조사한 것으로, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탈산 반응 온도가 높을수록 최종 생성물의 산소 농도는 감소하였으며, 이는 온도 상승에 의한 타이타늄 중에 고용되어 있는 산소의 확산촉진에 의한 것으로 생각된다.

2) 탈산 반응 시간이 증가할수록 최종 생성물의 산소 농도는 감소하였으며, 반응전 산소농도가 0.54 wt%였으나, 60분 이상 반응시킨 경우 ASTM Gr. 1을 만족하는 0.14 wt% 수준의 산소농도를 나타내었다.

3) 탈산제로 사용된 칼슘의 양이 증가할수록 최종 생성물의 산소 농도는 감소하였으며, 이것은 칼슘량의 증가에 따라 타이타늄 스크랩이 용융 칼슘층에 침지되어 원활한 고-액반응이 일어났기 때문이다.

4) 타이타늄 시료의 입도가 클수록 최종생성물의 산소 농도는 감소하였으며, 이것은 입도가 작을수록 비표면적의 증가에 의해 산세 및 수세 과정에서 쉽게 산화되었기 때문이다.

참고문헌

1. Lee, Jae-Chan., Sohn, Ho-Sang, and Jung, Jae-Young, 2012: *Effect of $TiCl_4$ Feeding Rate on the Formation of Titanium Sponge in the Kroll Process*, Korean J. Met. Mater. **50**(10), pp. 745-751.
2. Kroll, W., 1940: *THE PRODUCTION OF DUCTILE TITANIUM*, Trans. Electrochem. Soc. **78**, pp. 35-47.
3. Kim, Yong-Jin, 2004: *Technology of Titanium Powder Materials*, J. Kor. Powder Metall. Inst. **11**(3), pp. 265-269.
4. Oh, Jung-Min and Lim, Jae-Won, 2012: *Recycling of Ti Turning Scraps for Production of Consumable Arc Electrode*, J. Kor. Inst. Resources Recycling, **21**(5), pp. 58-64.
5. Seo, Young-Deuk, Lee, Ho-Seong and Sohn, Ho-Sang, 2007: *Study on the Remelting of Titanium Scrap by DC-ESR Process*, J. Kor. Inst. Resources Recycling, **16**(4), pp. 33-39.
6. Okabe, Toru H., Suzuki, Ryosuke O., Oishi, Toshio, and Ono, Katsutoshi, 1991: *Thermodynamic Properties of Dilute Titanium-Oxygen Solid Solution in Beta Phase*, Materials Trans. JIM **32**(5), pp. 485-488.
7. Ha, Jung-Woo, Sohn, Ho-Sang, and Jung, Jae-Young, 2012: *Tantalum Powder Preparation from Ta_2O_5 by Calciothermic Reduction*, Korean J. Met. Mater. **50**(11), pp. 823-828.
8. Ha, Jung-Woo, Jang, Yong-Ik, and Sohn, Ho-Sang, 2012:

Zirconium Powder Preparation from ZrO_2 by Calciothermic Reduction, J. Kor. Inst. Resources Recycling, **21**(6), pp. 32-38.

9. Banya, Siro, 2002: "Appendix 3 Standard Gibbs Free Energy of Compounds", The Japan Institute of Metals, p.

240, Maruzen, Sendai, Japan.

10. Wu, Henry H. and Trinkle, Dallas R., 2011: *Direct Diffusion through Interpenetrating Networks: Oxygen in Titanium*, Phys. Rev. Lett. **107**, 045504, pp. 1-4.

尹 武 源

- 경북대학교 금속신소재공학과 학사
- 경북대학교 대학원 금속신소재공학과 재학

孫 豪 祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會議의 報告, 國內外의 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.