마그네슘환원에 의한 지르코늄-티타늄 합금분말 합성

이동원* · 박근태^a · 임태수 · 이혜문 · 유지훈
한국기계연구원 부설 재료연구소, ^a부산대학교 산학협력단

Synthesis of Zr-Ti Alloy Powder by Magnesium Reduction

Dong-Won Lee*, Geuntae Park^a, Tae-Soo Lim, Hye-Moon Lee, and Ji-Hun Yu

Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^aInstitute of Research and Industry Cooperration, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Received June 3, 2011; Revised June 21, 2011; Accepted July 15, 2011)

Abstract Zr-Ti alloy powders were successfully synthesized by magnesium thermal reduction of metal chlorides. The evaporated and mixed gasses of $ZrCl_4 + TiCl_4$ were injected to liquid magnesium and the chloride components were reduced by magnesium leading to the formation of $MgCl_2$. The released Zr and Ti atoms were then condensed to particle forms inside the mixture of liquid magnesium and magnesium chloride, which could be dissolved fully in post process by 1~5% HCl solution at room temperature. By the fraction-control of individually injected $ZrCl_4$ and $TiCl_4$ gasses, the final compositions of produced alloy powders were changed in the ranges of Zr-0 wt.%~20 wt.%Ti and their purity and particle size were about 99.4% and the level of several micrometers, respectively.

Keywords: Titanium, Zirconium, Powder, Magnesium reduction

1. 서 론

Zr-Ti 합금분말은 진공관의 게터(getter), 의료용 정밀 부품 및 자동차 에어백의 기폭제 뿐 아니라 각종 화학 제조의 원료로써 산업에서 광범위하게 사용되고 있다 [1]. 이러한 부품을 경제적으로 제조하기 위해서는 초기 Zr-Ti 원료분말이 우선적으로 확보되어야 하며 무엇보다도 원료분말의 순도 및 입도는 최종 제품의 요구특성에 큰 영향을 미치므로, 이를 위해서는 고순도의 미립형 Zr-Ti 합금분말의 합성에 대한 연구가 선행적으로 이루어져야 한다.

순수 Zr 및 Ti 혹은 Zr-Ti 합금 분말을 제조할 수 있는 종래 공정으로는 우선 가스 아토마이징을 들 수 있다. 그러나 이 공정은 지르코늄 및 티타늄과 같은 고용점 금속분말을 제조하는데 기술적인 어려움이 많다. 성공적으로 제조된 분말의 경우도 입자 크기가 통상 수백 마이크로 수준으로 조대하게 제조되

는 단점을 가지고 있으며, 무엇보다도 이러한 조대분말은 3차원 정밀부품제조를 위한 분말사출성형공정에 적용하기 곤란한 문제점도 있다. 따라서 현재 광범위하게 적용되는 지르코늄 및 티타늄 금속 분말의 제조 공정은, 사염화지르코늄 혹은 사염화 티타늄을 마그네슘과 반응시켜 Ti 혹은 Zr 금속 스폰지를 제조하여, 이를 수소와 반응시켜 수소화물(ZrH_2 or TiH_2)을 형성시킨 다음, 다시 이를 분해하여 분말형태로 제조하고 최종적으로 이를 탈수소화 처리함으로써 미립분말을 제조하는 방법(HDH, Hydrogenation-Dehydrogenation process)이 주로 적용되고 있다[2-5]. 하지만 이 공정은 1) 금속 스폰지 제조를 포함한 다단계 공정이 요구되는 점, 2) 수소가스를 반응에 참여시켜야 하는 점, 3) 분해 분말의 형태가 각형으로써 비표면적이 커 산소농도가 높은 점 등의 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 금속 스폰지 제조공정[6]을 개량하여 스폰지형 금속 대신에 분말을 직접 얻을 수 있는

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3524; E-mail : ldw1623@kims.re.kr]

효율적인 공정에 대해 시도하였다. 종래의 금속 지르코늄 및 티타늄 스폰지의 제조는 마그네슘 용탕에 고상의 사염화 지르코늄($ZrCl_4$) 분말 혹은 액상의 사염화 티타늄($TiCl_4$)을 주입하여 액상마그네슘의 염소 환원반응으로 금속을 추출하는 과정으로 진행되었다. 지르코늄 혹은 티타늄 금속 스폰지가 액상마그네슘 내에 형성되면 잉여의 마그네슘 및 2차 생성물인 염화마그네슘을 제거하여야 하는데, 이는 약 $1,000^{\circ}C$ 부근에서 진공증류 방식으로 수행되며 이때 남은 금속 물질은 고온에서의 진공추출 진행 중 심하게 응집되어 스폰지 형태로 제도되어진다.

기존의 금속 스폰지 제조공정을 기본으로 하여, 본 연구에서 새롭게 시도하고자 했던 부분은, 1) $ZrCl_4$ 와 $TiCl_4$ 물질을 동시에 주입하여 Zr-Ti 합금소재를 얻고자 한 것 그리고 2) 종래의 진공증류 방식을 채택할 경우 분말의 제조가 이루어지지 않았던 관계로, 진공증류 방식을 생략하고 Mg와 $MgCl_2$ 를 상온에서 용해 제거함으로써 분말형태의 목표물을 얻고자 한 것이다. 본 연구에서는 환원반응온도 및 염산수용액 처리공정에 대한 변수를 변화시킴으로써 얻어진 지르코늄 분말에 대한 입도 및 순도 변화를 분석함으로써 순수 Zr 혹은 Zr/Ti 합금분말의 제조에 대한 가능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

Zr-Ti 합금분말의 제조공정에 대한 개략도 및 흐름도를 그림 1에 나타내었다. 박스형 전기로 내에 SUS 316 소재로 제조된 반응용기에 99.9% 순도의 마그네슘 120 g을 $850^{\circ}C$ 에서 용해하고, 외부 좌측에는 99.9% 순도의 $ZrCl_4$ 분말 300 g, 그리고 우측에는 99.9% 순도의 액상 $TiCl_4$ 500 g을 역시 SUS 316L 소재의 용기 내에 각각 준비하였고 이들을 저울 위에 각각 장착하였다. $ZrCl_4$ 는 승화성 물질로써 상온에서 고체의 분말 상태로 존재하며 기화온도는 약 $330^{\circ}C$ 이다. 따라서 이를 약 $500^{\circ}C$ 로 가열하여 그 가스를 액상 마그네슘으로 주입하였으며 이때 중량감소 경향을 주시하면서 수동밸브를 조절하여 대략 10 g/min의 균일한 속도로 주입을 유도하여 총 30분 동안 모두 이송시켰다. $TiCl_4$ 의 경우 상온에서 액상으로 존재하고 기화온도는 $127^{\circ}C$ 이다. 따라서 이 경우는 미세 정량펌프를 이용하여 역시 30분 동안 균

Fig. 1. Schematic concept and experimental flow to produce Zr-Ti alloy powders by magnesium reduction.

Table 1. Chemical compositions measured in produced Zr powder

Samples	$ZrCl_4$ (g)	$TiCl_4$ (g)	Zr (g)	Ti (g)	x in Zr-x%Ti
T0	300	0	118	0	0
T100	300	100	118	26	18
T200	300	200	118	52	31

일속도로 총 100 g과 200 g을 $ZrCl_4$ 와 동시에 각각 주입하였다. 투입된 순수 혹은 혼합 가스의 Cl 성분은 액상 Mg으로의 환원에 의해 $MgCl_2$ 로 형성되며 환원에 의해 방출된 Zr 혹은 Zr/Ti 성분은 마그네슘 용탕 내에서 핵생성 성장을 거쳐 금속분말로 제조된다. 표 1에 총 3회 걸쳐 수행한 실험 조건을 표시하였다. 1몰의 $ZrCl_4$ 는 2몰의 Mg와 반응하여 1몰의 Zr을 형성하고 부산물로써 2몰의 $MgCl_2$ 를 만든다. 화

학양론 비로 볼 때 300 g의 $ZrCl_4$ 와 반응하는 2몰의 Mg량은 60 g이다. 그러나 본 실험에서는 완벽한 환원 반응을 유도하기 위하여 Mg량을 120 g 즉 화학양론대 비 2배로 설정하여 약 50%의 Mg만 반응에 참여하고 나머지 50%는 잉여 Mg로 남도록 과잉으로 준비하였다. Zr/Ti 합금분말을 제조하는데 있어서도, $TiCl_4$ 의 추가적인 반응참여에 따라 요구되는 Mg량을 계산하여 역시 2 배 과잉으로 마그네슘을 각각 준비하였다. $ZrCl_4$ 및 $TiCl_4$ 가 이론적으로 모두 반응할 경우 얻어지는 Zr 및 Ti의 회수량을 표 1에 함께 비교하였다. 완전반응이 이루어진다고 가정할 경우 T0 시료의 경우 순수 Zr 분말, T100과 T200 시료는 Zr-18%Ti 및 Zr-32%Ti의 조성의 분말이 각각 제조되어야 할 것이다.

반응이 종료된 후 용기를 상온까지 냉각시킴으로써 Mg/MgCl₂ 내부에 지르코늄 또는 티타늄 합금 분말이 존재하는 응고체를 얻었다. 이후 Mg, MgCl₂ 혼합 고상을 5% 염산 수용액에 용해시킨 다음 수세-건조 처리를 거쳐 금속분말을 회수하였다. 이렇게 얻어진 금속분말의 경우 여전히 1~2 wt.% 정도의 MgCl₂ 혹은 Mg(OH)₂가 미량 불순물로 잔존하고 있어, 이는 1% 염산수용액에서 최대 10 시간 2차적인 교반 세척을 수행함으로써 순도향상 경향을 조사하였다.

최종적으로 제조된 금속분말에 대해서 X-선 회절기(RIGAKU R2000), 플라즈마 질량분석기(ICP-MS2-Agilent 7500), 산소질소분석기(ELTRA ON900) 및 주사전자현미경(JSM 5600LV)로 조직, 결정구조 및 성분을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 수행한 지르코늄/티타늄 합금분말 제조 개념은 기존의 스폰지 지르코늄 혹은 스폰지 티타늄 제조 메커니즘과 유사하다[7]. 즉, 금속 염화물을 마그네슘과 반응시켜 염화마그네슘을 형성시키고, 동시에 원하는 금속의 분말을 얻고자 한 것이다 [8, 9]. $ZrCl_4$ 는 상온에서 고체상의 분말 형태로 존재하며 기화온도는 약 330°C이다. 한편 종래에 알려진 스폰지 지르코늄 제조공정의 경우 $ZrCl_4$ 분말을 직접 마그네슘 용탕에 투입시킴으로써 스폰지 지르코늄을 제조한 사례가 있지만, 이 경우 $ZrCl_4$ 내에 미량의 ZrO_2 가 항상 존재할 가능성이 커 ZrO_2 성분이 Mg으로 투입되어 미 반응물로 남아 최종 제품의 순도

저하를 초래할 수 있게 된다. 따라서 본 연구에서는 ZrO_2 의 반응참여를 억제하고 $ZrCl_4$ 가스만의 반응을 유도할 수 있도록 반응구조를 설계하였다. 실질적으로 얻어진 분말의량은 표 1에 제시된 초기 이론적 목표치 대비 약 70% 수준이었다. 이러한 재료손실은 기화가스가 100% 마그네슘과 반응하지 않고 반응기 천장 및 주변 내벽에 일부 응축되어 소모된 것이 원인이었다. 3톤 배취 스폰지 티타늄 양산공정의 경우 재료회수율이 약 98% 이상 이루어지는 점을 감안할 때, 본 Zr-Ti 합금분말의 경우에 있어서도 차후 대규모 양산시설이 이루어지면 재료회수율 확보 문제는 해소될 것으로 사료되었다.

투입된 $ZrCl_4$ 와 $TiCl_4$ 기화 가스가 850°C의 액상 마그네슘과 반응할 때의 반응식은 다음과 같으며 모두 충분한 반응구동력을 갖고 있다.

마그네슘의 염소환원 반응에 의해 액상마그네슘 표면에서는 $MgCl_2$ 액상의 형성과 동시에 Zr 입자가 형성되며 액상 마그네슘의 낮은 비중 때문에 마그네슘은 부유하고 나머지 성분, 즉 $MgCl_2$ 및 Zr 분말은 용기바닥으로 가라앉게 된다. 따라서 반응기 내용탕 표면 부는 항상 순수 액상 마그네슘이 부유하여 존재하게 되므로 지속적인 환원반응이 가능해진다. 반응 직전 챔버 압력은 약 111.5 kPa(1.1 atm)이었으며, 반응이 진행되는 과정에서 주입가스의 소모량과 주입량 간의 균형이 깨지는 관계로 챔버 압력이 일시적으로 증가하거나 하락하는 현상이 발생하였다. 따라서 아르곤 가스의 주입 및 배출을 자동 제어하여 챔버 압력을 111 kPa 수준으로 유지하였다. 염화물 가스의 주입이 종료된 후 반응물을 상온으로 냉각시킨 후, 반응물이 들어있는 용기 내로 5% 염산 수용액을 수차례 부어 Mg 및 $MgCl_2$ 를 모두 용해 제거시켰다. 이때 얻어진 Zr 분말에서 불순물 성분을 조사한 결과 O, Fe, Mg, Cl이 검출되었고 불순물 총합은 약 2 wt.% 정도 즉, 순도는 약 98% 이었다. 따

Fig. 2. Purity changes according to the washing times in 1% HCl solution with Zr powder (sample T0) obtained by dissolving Mg and MgCl₂ after magnesium reduction.

라서 1% 염산수용액에서 최대 10 시간동안 추가적인 2차 교반처리를 통해 제조 분말에 대한 순도향상을 꾀하였으며 그 과정에서 관찰한 순도 증가 경향을 그림 2에 나타내었다. 대략 5 시간의 추가 교반처리에 의해 분말의 순도는 99.5% 수준으로 포화되었다.

표 2에 순수 Zr 분말(시료: T0)에 대해 초기 얻어진 분말과 5 시간 2차 교반 처리한 분말에 있어서 불순물성분에 대해 정량 분석한 결과를 비교하였다. 불순 성분 중 산소는 지르코늄 분말표면의 부동태 산화층(ZrO₂) 형성에 기인한 것, 철의 경우 고온 반응 처리 중 반응기 내벽에서 액상마그네슘 내로 확산 유입된 것, 그리고 Mg와 Cl은 MgCl₂, Mg, MgO 및 Mg(OH)₂의 형태로 미용해 처리되어 잔존한 불순물에 기인한 것으로써 교반처리에 따라 그 농도는 급격히 감소됨을 알 수 있다. 불순물 중 MgCl₂의 경우 수용액에서의 용해도가 54 g/100 ml로서 물에 쉽게 용해된다. Mg와 MgO의 경우에 있어서도 아래 식 (4)~(7)와 같은 반응경로에 의해 용해 제거되어 지르코늄 분말의 순도가 더욱 향상된 것으로 판단되었다. 한편 철 성분의 경우에 있어서도 2차 교반처리에 의해 더욱 감소된 경향을 볼 수 있는데, 염산수용

액에서 용해 제거된 가능성 그리고 반응 중 SUS 반응기에 접촉 혹은 비접촉 되어 형성된 분말의 부위별 철 불순물 분포차이에 기인하였을 것으로 사료되며 이에 대해서는 현재 분석 중이다.

얻어진 모든 분말 시료에 대해 전자현미경을 이용하여 입자의 형상 및 크기를 관찰하였는데 모든 시료에서 형상과 크기가 유사하게 관찰되어, 대표적으로 T200의 경우에 있어서의 저배율 및 고배율 미세조직만을 그림 3에 나타내었다. 대체적으로 수 마이크론의 구형을 띠고 있으며 부분적으로 응집된 형태(그림 3b)도 보이지만, 진공증류 대신 상온에서의 용해 처리 방식으로 대체함으로써 대체적으로 응집이 적은 상태의 분말을 얻을 수 있음이 확인되었다. 본 환원반응온도는 850°C에서 수행되었는데 900°C까지 혹은 그 이상까지 높일 경우 다소 조대한 분말을 얻을 수는 있지만 응집경향 또한 심해진 결과를 추가적으로 얻었다. 따라서 응집성을 최소화시킬 수 있는 적절한 환원온도는 850°C로 판단되었다.

제조한 T0, T100, T200 분말시료의 전자현미경 관찰에서 조사한 EDS 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. TiCl₄ 투입량이 많을수록 Ti 성분량의 증가를 볼 수 있어 본 실험을 통해 성분제어도 가능함을 알았다. 이들 분말을 이용하여 X선 회절 분석을 수행하였으며 모두 동일한 피크형태가 얻어져 대표적으로 T0와 T200에 대해 분석한 X선 회절 결과를 그림 5에 나타내었다. T0 그리고 T200 모두 동일한 한 순

Table 2. Chemical compositions measured in produced Zr powder (sample T0)

Samples	ICP					N/O analyzer	
	Zr(Bal.)	Mg	Cl	Fe	Ni	O	N
As obtained	98.49	0.44	0.35	0.22	0.05	0.42	0.03
After washing for 5 hrs	99.47	0.09	0.15	0.06	-	0.21	0.02

Fig. 3. SEM microstructures of a) low and b) high magnifications observed in sample T200.

수 지르코늄 결정으로 파악되었다. 지르코늄과 티타늄은 모두 육방정계 결정구조를 갖으며 약 800°C 이상에서 전용고용체를 형성한다는 점과 그림 5에서 단일 Zr 금속 상을 얻은 점을 감안할 때 T200 시료의 경우 개개의 분말입자에서 합금화가 양호하게 이루어 졌음으로 판단할 수 있었다. T0와 T200의 제 1 피크의 형상이 약간 다르고 부(sub)피크로 나뉘어져 있는 형상은 합금화가 완벽치 않아 격자상수가 결정내부에서 부분적으로 불균일했기 때문으로 사료되었다. 부분적으로 불충분한 합금화 상태는 이후 소결 공정에서 해결되리라 사료된다. 제 2 및 제 3 피크를 확대해 보면 T200에서 고각도 쪽으로 약간 편향되어있는 현상으로 볼 수 있다. Zr과 Ti의 원자반경은 0.160 nm와 0.147 nm로 각각 알려져 있으며 이들이 육방정계 구조로 합금화되었을 때 Ti의 첨가는 Zr-Ti 합금의 격자상수를 감소시킬 수 있으며, 그림

Fig. 4. EDX profiles analyzed in produced powders : a) T0, b) T100 and c) T200.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns measured in sample T0 and T200.

5의 피크 편향 경향도 이러한 고찰과 정성적으로 일치하였다.

Table 3. Chemical compositions measured in produced Zr and Zr-Ti alloy powder

Samples	ICP						N/O analyzer	
	Zr (bal.)	Ti	Mg	Cl	Fe	Ni	O	N
T0	99.47	-	0.09	0.15	0.06	-	0.21	0.02
T100	90.45	8.87	0.17	0.12	0.10	0.01	0.27	0.01
T200	78.13	21.11	0.18	0.20	0.08	0.01	0.28	0.01

표 3에 제조한 모든 시료에 대해 정량적인 성분분석 결과를 나타내었다. 전체적으로 약 99.2%~99.5% 수준의 순도를 보이고 있다. 불순 성분 중 Mg와 Cl은 불충분한 세척으로 잔류한 것이다. 한편 산소의 경우 대기 중 흡착된 부동태 피막에서 기인한 것으로서 현실적으로 피할 수 없는 불순성분이다. 이중 철의 경우는 SUS 용기 사용에 따라 철 성분이 액상 Mg 내에 일부 혼입되어 최종적으로 남은 불순물이다. 따라서 철 불순성분의 최소화를 위해서는, 가격적인 면을 고려하여 Zr 금속을 이용한 반응기 사용하거나 SUS 반응기 내벽에 Zr 금속을 코팅하거나 혹은 SUS-Zr clad 판재를 이용하여 반응기 내면을 지르코늄 성분으로 취함으로써 가능하다. Mg 및 Cl의 경우도 염산농도를 변화시킨 세척공정의 추가연구에 의해 더욱 감소시킬 수 있을 것으로 사료되었다. T100과 T200 시료의 Ti 성분은 약 9 wt.%와 21 wt.%로 나타났다. 이는 당초 예견되었던 이론치(표 1) 대비 절 반 수준의 낮은 수치이다. $ZrCl_4$ 와 $TiCl_4$ 의 기화온도는 각각 330°C와 127°C로서 이들 혼합가스가 850°C 용기로 투입될 경우 $TiCl_4$ 가스 활동도가 상대적으로 커 용기 벽, 특히 127°C 이하의 온도로 유지되어 있는 용기 내벽 부분에 우선적으로 응축 소모될 가능성이 크다. 따라서 이러한 응축 소모효과에 의해 당초 Ti의 목표함량 대비 낮게 제조된 것으로 판단된다. 종래 스폰지 금속 제조 공정과는 달리, 본 연구에서는 2종의 원료를 동시에 투입한 형태이어서, 용기 내에서 개개의 가스 활동도와 마그네슘과의 반응량의 차이에 기인하여 초기 예상 대비 낮은 Ti 조성을 얻었다. 이를 해결하기 위한 방안으로는, 용기 내에서 사염화 티타늄의 응축 손실을 최소화하기 위해 용기 내부의 온도를 부위별로 정밀제어 하는 방법, 혹은 혼합 가스 주입관을 마그네슘 용탕 내부로 직접 향하게 하는 구조적 변경 등이 제안되었으며 이에 대한 연구를 지속할 계획이다.

4. 결 론

기존 스폰지 지르코늄 제조공정을 개량하여 순수 Zr 그리고 Zr-Ti 합금분말을 직접 제조하는데 성공하였다. 기화된 $ZrCl_4$ 증기를 액상 Mg으로 투입함으로써 액상 Mg의 염소 환원반응을 진행시켰다. 반응종료 후 상온에서 5% 염산수용액에서 교반함으로써 Mg 및 $MgCl_2$ 는 모두 제거되었고, 얻어진 분말은 이후 1% 염산수용액에서의 추가적인 교반처리에 의해 약 99.2~99.5%의 순도까지 청정화 되었다. $ZrCl_4$ 및 $TiCl_4$ 혼합가스의 투입량을 조절하여 0 wt.%에서 20 wt.%Ti 범위의 Zr-Ti 합금분말의 성분을 제어할 수 있었으며, 제조 분말의 입자의 형상은 구형이었고 크기는 수 마이크론 수준이었다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] N. Stojilovic, E.T. Bender and R.D. Ramsier: Prog. Surf. Sci., **78** (2005) 101.
- [2] F. H. Froes and D. Eylon: Int. Met. Rev., **35** (1990) 167.
- [3] J. H. Moll, C. F. Yoltan and B. J. McTiernan: Int. J. Powder Metall., **26** (1990) 149.
- [4] F. H. Froes and D. Eylon: Int. Mat. Rev., **35** (1990) 167.
- [5] J.-H. Park, D.-W. Lee and J. R. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 385 (Korean).
- [6] K. Kapoor, C. Padmaprabu and D. Nandi: Mater. Charater., **59** (2008) 222.
- [7] CH. R. V. S. Nagesh, CH. Sridhar RAO, N. B. Ballal and P. Krishna RAO: Metall. and Mater. Trans. B, **35B** (2004) 65.
- [8] D. W. Lee and B. K. Kim: Scrip. Mater., **48** (2003) 1513.
- [9] D. W. Lee, S. V. Alexandrovskii, J. H. Bae and B. K. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 390 (Korean).