티타늄 스크랩을 이용한 분말제조 및 소결 성형체의 특성평가

이승민 · 최정철 · 박현국 · 우기도* · 오익현[†]

한국생산기술연구원, *전북대학교 금속공학과

Property Evaluation of Ti Powder and Its Sintered Compacts Prepared by Ti Scrap

Seung-Min Lee, Jung-Chul Choi, Hyun-Kuk Park, Kee-Do Woo* and Ik-Hyun Oh[†]

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

*Division of Advanced Materials Engineering, Chon-Buk University, 561-761, Korea

(2010년 2월 1일 접수 : 2010년 2월 24일 최종수정 : 2010년 2월 24일 채택)

Abstract In this study, Ti powders were fabricated from Ti scrap by the Hydrogenation-Dehydrogenation (HDH) method. The Ti powders were prepared from the spark plasma sintering (SPS) and their microstructure was investigated. 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 2 hrs in a vacuum of 10^{-4} torr. After the HDH process, deoxidation treatment was carried out with the Ca (purity: 99.5%) at 700°C for 2 hrs 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 the HDH process. In order to fabricate the Ti compacts, Ti powder was sintered under an applied uniaxial punch pressure of 40 MPa in the range of 900-1200°C for 5 min under a vacuum of 10^{-4} torr. The relative density of the compact was 99.5% at 1100°C and the tensile strength decreased with increasing sintering temperature. 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. Ti improved the corrosion resistance of the Ti compacts, and the Pd powders were mixed with the HDH Ti powders.

Key words Ti, Ti alloys, HDH process, spark plasma sintering, potentiodynamic polarization.

1. 서 론

티타늄은 지각을 구성하는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 비중이 4.51 g/cc로서 철의 약 60%정도 가볍고 알루미늄보다 1.6배 무겁다.¹⁾ 일반적으로 경금속으로 분류되고 용융점은 1668°C로 철보다 높으며, 열팽창계수 및 열전도도가 낮아 구조물 제작 시 변형이 작아 우주항공산업, 해양기기, 화학공업, 원자력 및 화력 발전소, 생체 의료 재료, 자동차등 광범위한 분야에 사용되고 있는 대표적인 신소재 중 하나이다.²⁻⁵⁾ 하지만 고 융점, 고 반응성, 난 가공성 때문에 다른 구조용 재료에 비하여 고가인 단점이 있고, 자원은 풍부하나 현지점에서 보급이 충분하지 않는 이유는 광석을 환원하여 금속을 제조하는 과정이 어렵기 때문이다. 또한 국내에서는 티타늄이 전혀 생

산되고 있지 않아 전 세계 생산량의 4%에 해당하는 4,000여 톤을 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서 티타늄의 스크랩의 재활용의 필요성이 대두되고 있다. 또한 티타늄 분말제조는 티타늄 고유의 고 반응성으로 인한 오염문제와 고순도 티타늄의 높은 연성 때문에 파·분쇄에 어려움이 존재한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 취성이 강한 수화물을 이용해 분말을 제조하는 공정이 개발되었으며, 이 공정을 수소화-탈수소화(HDH: Hydrogenation-Dehydrogenation)법이라고 한다.^{1,2)} 티타늄은 수소의 고용한도가 크고 동시에 수소화합물을 형성하기 때문에 다량의 수소를 흡수 할 수 있다. 수소가 금속이나 합금 표면에 접촉하게 되면 수소분자(H₂)가 합금표면에 흡착되었다가 원자상태(H)로 분해된 후 결정격자 속으로 확산해 들어간다. 합금 내에서 수소원자는 격자간 자리에 존재하는데 그 농도가 고용한계를 넘게 되면 금속수소화합물을 형성한다.^{6,7)} 따라서 본 연구에서는 티타늄 스크랩을 재활용하여 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 분말을 제조하였다. 이렇게 제조된 티타늄 분말의 상 분

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

Fig. 1. Experimental procedures.

석과 성분분석을 위해 SEM과 EDX를 이용하여 관찰하였으며, 또한 티타늄 소결체 제조를 위하여 방전플라즈마소결법을 이용하여 900~1200°C의 온도범위에서 소결을 행하였다. 소결 후 소결체의 미세조직 및 기계적 특성 평가를 수행하였으며, 내식성 향상을 위해 염화팔라듐을 이용하여 티타늄-팔라듐합금 분말을 제조, 소결체를 제작하여 순수 티타늄과 내식성 비교를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 전체적인 실험순서를 Fig. 1에 도시하였다. 본 실험을 실행하기 위해서 산업현장에서 나온 티타늄 스크랩(grade. 2)을 수거하여 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 분말을 제조하였다. 스크랩에 포함되어 있는 유지류 및 절삭유 등을 제거하기 위해 초음파세척을 하였으며, 실험의 수행을 용이하게 하기 위해 티타늄 스크랩의 부피를 Ø50의 성형몰드에 넣어 일정한 크기로 부피를 감소시킨 다음, Fig. 2과 같은 공정으로 수소화를 진행하였다. 초기 진공상태에서 아르곤 가스를 흘려주어 로안의 수분과 산소와 같은 티타늄과 반응할 수 있는 원소를 제거하였으며 100°C부근까지 아르곤 가스를 투입하고 이후 수소가스로 바꾸어 수소화 반응이 일어날 수 있는 분위기를 만들었다. 5°C/min의 승온속도로 500°C에서 20분간 유지하였으며, 수소화 공정이 끝난 후 150°C 부근에서 아르곤 분위기로 바꾸어 실온부근까지 냉각을 실시하였다. 수소화 공정을 거친 티타늄 스크랩은 볼밀을 이용하여 분쇄하였다. 세라믹볼과 티타늄 스크랩을 5:1

Fig. 2. Hydrogenation process of Ti scrap.

의 비율로 6시간 이상 분쇄를 하였으며, sieving기를 이용하여 일정한 크기의 분말로 분급하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 분말은 10^{-4} torr의 진공분위기에서 10°C/min의 승온속도로 750°C의 온도에서 2시간 동안 진공 전기를 이용하여 탈수소화를 수행하였다. 탈수소화공정을 거친 분말은 다시 볼 밀을 이용하여 분쇄하였다. 산소 및 기타 불순물과의 반응을 막기 위해 high energy 볼 밀을 이용하여 아르곤 분위기에서 30분간 3회 실행하였으며, 분쇄된 분말은 다시 sieving을 하여 일정한 크기로 분류하였다. 탈수소화 과정을 마친 분말은 순도 99.5%의 Ca를 이용하여 700°C의 온도에서 티타늄 분말에 있는 산소를 제거 하였으며, 이후 반응하지 않은 칼슘을 육안으로 제거한 다음, H₂O와 HCl의 혼합용액에 2~3시간 동안 산세를 시킨 후 증류수를 이용해 3회 수세를 실시하였으며, 진공오븐에서 건조를 실시하였다. 산소분석은 LECO TC-436으로 실시하였다. 수소화 후 분말과 탈산처리 후 분말의 상변화를 알아보기 위해 X-선 회절 (XRD) 분석을 수행하였다. 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)를 이용하여 분말의 크기, 형상 및 성분을 분석하였다. 티타늄 소결체를 제조하기 위해 방전플라즈마소결공법을 이용해 900~1200°C 온도범위에서 각각 소결체를 제조하여 미세조직관찰 및 기계적 특성 등을 관찰하였다. 티타늄의 내식성 향상을 목적으로 염화팔라듐을 이용하여 티타늄-팔라듐 합금 분말을 제조하였다. 화학당량식을 이용하여 중량비로 티타늄과 염화팔라듐의 분말을 혼합시킨 뒤 24시간 동안 볼 밀 후 350°C, 수소분위기에서 열처리를 수행하였다. 수소와 티타늄의 반응을 제거하기 위해 750°C의 진공분위기에서 열처리를 수행하였다. 이렇게 제조된 티타늄-팔라듐과 순수티타늄과의 내식성을 비교하기 위해 방전플라즈마소결법으로 1200°C의 온도에서 Ø15의 시편을 제작하였다. 제작된 소결체의 미세조직을 관찰 하기 위해 SEM 및 EDS를 이용하였다. 부식실험은 52°C, 11vol%의 HCl 수용액에서 동전위 분극법(Potentiodynamic polarization test)을 이용하였다.

Fig. 3. SEM images of (a) TiH_2 powder, (b) Ti powder and (c) EDX spectra of TiH_2 and Ti powder.

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

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Fig. 2의 공정으로 실험을 실시한 결과, 450°C 부근에서 노내의 급격한 온도 증가와 투입된 수소 가스 압력의 감소로 인해 수소화가 진행됨을 알 수 있었다. 기존연구에 의하면 티타늄의 수소화 반응은 425°C의 온도에서 진행된다고 보고한 바 있지만, 수소화 반응 온도 차이는 실험장비 및 시편의 부피 등의 조건에 따라 다소 발생할 수 있다.

Fig. 3은 HDH법을 이용해 제조된 (a) 수소화 티타늄 분

Table 1. Oxygen content of Ti scrap and Ti powder.

Classes	Oxygen content (wt%)
Ti scrap after grease removal	2.56
Ti scrap after acid treatment	0.55
Ti powder after dehydrogenation	1.96
Ti powder after deoxidation with Ca	0.49

말의 SEM 사진과 (b) 탈수소화 및 탈산처리한 티타늄 분말의 SEM 사진 (c)는 EDX spectra를 나타내었다. (a) SEM 사진결과 분말의 모서리부분이 각형으로 되어 있으며 불규칙한 형상과 크기를 나타내었다. 이는 기계적인 분쇄방법인 볼 밀을 이용하여 제조하였기 때문이다. 또한 분말의 평균사이즈는 약 18 μm 정도로 나타났으며 (b)의 SEM 사진 결과 높은 온도에서 실시한 탈수소화 및 탈산처리에 의해 분말이 심하게 응집된 것으로 사료되며 평균입도는 약 50 μm 로 증가한 것으로 나타났으며, (c) EDS관찰결과 티타늄 피크와 탄소피크가 관찰되었다. 탄소피크는 고순도 티타늄(grade 2)의 경우 모함금에서 기본적으로 탄소성분이 0.05wt% 함유되어 있어 검출되는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 티타늄 스크랩을 이용하여 제조된 분말의 XRD 결과이다. XRD 측정결과 수소화 공정 후 제조된 분말에서는 전형적인 TiH_2 의 피크만이 관찰되었으며, 탈산처리 후 분말에서는 단일상의 티타늄 피크만 관찰되어 수

Table 2. Relative density and Vickers hardness of Ti compacts fabricated by SPS.

Sintering Temperature (°C)	Relative density (%)	Vickers hardness (Hv)
900	97.5	351.28
1000	97.8	352.23
1100	99.1	361.43
1200	99.5	382.39

소화-탈수소화 공정 및 탈산처리 후 분말에 제 2 상이 생성되지 않음을 알 수 있다.

Table 1은 티타늄 스크랩과 탈수소화 분말 및 탈산처리후의 분말의 산소분석 결과를 나타낸다. 스크랩의 탈지 후 산소 함량은 2.56wt%, 강산을 이용하여 산화막을 제거한 경우에는 0.55wt% 그리고 탈수소화 공정에 의해 얻어진 분말에서는 1.96wt%로 수소화-탈수소화 처리 이후 급격하게 산소함량이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 칼슘을 이용한 탈산처리 이후 순티타늄분말의 산소함량은 0.49wt%로 다시 감소하였다. 이는 칼슘을 이용한 탈산처리로 인해 티타늄 분말의 산소함량이 감소함을 알 수 있었고, 본 실험을 통해 티타늄의 산소함량 감소에 칼슘을 이용한 탈산처리방법이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

Table 2는 방전플라즈마 소결법에 의해 제조된 소결온도별 소결체의 밀도와 경도를 나타낸 것이다. 900°C온도에서 소결한 소결체의 상대밀도는 97.5%, 1000°C에서

97.8%, 1100°C에서 99.1%, 그리고 1200°C의 온도에서 99.5%의 상대밀도를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 증가하는 양상을 나타내었으며 비교적 낮은 온도인 1100°C이상에서 99%의 고밀도를 얻을 수 있었다. 이는 소결공정 중 가압 및 분말간의 간극사이에 대용량 펄스전류를 통전시켜서 분말 표면을 활성화시킴으로서 고밀도 소결체 제조가 가능하였을 것으로 판단된다. 경도측정결과 소결온도가 증가함에 따라 경도값은 증가하는 경향을 나타내었다. 순티타늄의 경우 145Hv정도의 경도값을 나타내나 본 실험에서는 최대 2.5배정도 높은 351~382Hv로 측정되었고, 경도측정시 최대값과 최소값의 오차범위는 4~6Hv정도의 차이를 보였다. 소결체의 산소함량이 0.6~0.61wt%로 순티타늄보다 증가한 것으로 보아 경도값의 증가는 산소의 영향인 것으로 판단되며, 이는 분말제조 과정 중 티타늄 분말과 산소와의 반응으로 분말 표면에 산화막을 형성한 결과로 사료된다. 산소는 티타늄의 대표적인 고용강화 원소로서 산소함량의 증가에 따라 경도 및 강도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

Fig. 5는 에칭 후 광학현미경을 통해 관찰된 표면조직 사진이다. (a) 900 ~ (d) 1200°C의 표면관찰결과 모든 소결체에서 기공이 없는 치밀한 조직을 나타내었으며, 결정립크기는 평균 48~53 μm 로 초기 티타늄 분말의 50 μm 와 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 이는 소결공정 방전플라즈마소결공법의 최대 장점인 급속가압소결에 의

Fig. 5. Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C.

Fig. 6. Strain-Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test.

한 결과로 사료된다.

Fig. 6은 900, 1000, 1100, 1200°C의 소결온도에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 S-S곡선을 나타낸다. 인장시험결과, 모두 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않는 파괴거동을 보였으며, 632.5~713.5MPa의 높은 강도를 얻을 수 있었다. 고순도 티타늄(grade.2)의 인장강도값 345MPa 보다 최대 2배 높은 강도를 나타내었다. 이는 순수티타늄에 함유하고 있는 산소함량(0.2wt%)보다 2.5 배정도 많은 산소를 함유하고 있어 높은 강도값을 나타낸 것으로 사료된다. 티타늄 기지내에 최대 약 33at%

(15.5wt%)까지 침입형으로 고용되는 산소는 부식저항에는 영향을 미치지 않으나 격자를 강화시킨다는 보고가 있다.⁹⁾

Fig. 7은 방전플라즈마소결법에 의해 900~1200°C에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM 사진을 나타낸 것이다. SEM 관찰결과 입내와 입계파괴를 동시에 나타내었으며 부분적인 리버패턴(→표시) 양상을 나타내었다. 리버패턴은 주로 Fe, Mo, Cr등과 같은 BCC 구조 금속이나 제한된 수의 슬립면을 가진 Zn, Ti, Mg 과 같은 HCP 구조 금속에서 전형적으로 발생한다고 알려져 있다.¹⁰⁾

Fig. 8은 팔라듐 함량에 따른 (a) 0.2wt%, (b) 1.0wt%, (c) 2.0wt% 팔라듐 첨가한 분말의 SEM 및 EDS 관찰 사진이다. SEM 관찰 결과 모든 분말에서 심한 응집이 일어난 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 반복적인 열처리 및 수세에 의한 결과로 사료된다. 또한 밝은 contrast를 가진 입자들은 EDS 관찰결과 팔라듐으로 확인되었다.

Fig. 9는 (a) 0.2wt%, (b) 1.0wt%, (c) 2.0wt%팔라듐을 첨가하여 1200°C의 온도에서 소결한 소결체의 SEM 및 EDS 관찰 결과이다. SEM 관찰결과 Fig. 7에서 관찰된 바와 같이 밝은 contrast를 가진 부분에서 EDS 관찰결과 팔라듐으로 확인되었고 팔라듐의 함량이 증가할 수록 팔라듐의 분포는 넓게 나타났다. Pd-Ti 상태도에서 Pd의 함량이 약 30wt% 부근에서 화합물이 형성되나 본

Fig. 7. SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C.

Fig. 8. SEM images and EDX spectra of Ti-Pd alloy powder fabricated by pyrolysis ; (a) Ti-0.2wt%Pd powder, (b) Ti-1.0wt%Pd powder and (c) Ti-2.0wt%Pd powder.

연구에서는 0.2~2wt%의 Pd함량이 포함되어 있어 화합물이 형성되지 않고 단순히 Ti 매트릭스의 결정립 계면에 Pd이 분산되어있음을 확인하였다.

Fig. 10은 52°C의 온도에서 HCl 11.5%의 부식용액 중 실험한 티타늄 및 티타늄-팔라듐합금의 Potentiodynamic polarization curve를 비교한 것이다. 또한 시편의 부식속도를 예상할 수 있는 부식전류(I_{corr})와 부식전위(E_{corr}) 값을 Table 3에 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 팔라듐 증가에 따라 부식저항성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 하지만 순티타늄과 0.2wt%, 1.0wt%팔라듐을 첨가한 합금의 경우 실험의 전위가 상당히 증가하더라도 전류는 일정한 값을 유지하고 있는 부동태 현상을 나타내고 있으나, 2.0wt%팔라듐을 첨가한 합금의 경우 부동태 피막의 파괴가 일어나 부식속도가 증가하는 양상을 나타내었다. 이는 두상의 상분을 변화에 기인한 갈바닉(galvanic) 부식으로 인해 선택적으로 부식되는 현상이 나

Fig. 9. SEM images and EDX spectra of Ti-Pd alloys compacts sintered by Spark Plasma Sintering ; (a) Ti-0.2wt%Pd, (b) Ti-1.0wt%Pd and (c) Ti-2.0wt%Pd.

Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves of SPSed Ti and Ti-Pd alloys.

타난 것으로 사료된다. 갈바닉 부식에 있어서 귀한상과 비한상간의 접촉면적비가 클수록 갈바닉 부식은 더욱 잘 조장된다고 알려져 있다.¹¹⁾

Table 3. Potentiodynamic polarization test results.

Samples	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)
Ti	-515	1.03
Ti-0.2 wt%Pd	-457	1.95
Ti-1.0 wt%Pd	-434	5.75
Ti-2.0 wt%Pd	-123	8.24

4. 결 론

수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 티타늄 스크랩으로부터 티타늄 분말 제조가 가능하였다. 방전플라즈마소결법을 통해 비교적 낮은 온도인 1000°C의 온도에서 99%이상의 고밀도 티타늄 소결체를 얻을 수 있었으며 미세조직 관찰 결과 모든 소결체에서 치밀한 조직을 관찰할 수 있었으며, 급속가압소결인 방전플라즈마소결법에 결정립크기는 초기분말의 입도와 비슷한 48~53 μm 로 결정립성장은 나타나지 않았다. 소결체의 인장시험결과 모두 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않은 파괴거동을 나타내었으며 632.5~713.5MPa의 높은 강도값을 나타내었다. 이는 분말제조과정 중 산소의 영향으로 인하여 강도값에 영향을 미친 것으로 사료된다. 파단면 관찰 결과 압내와 입계파괴를 동시에 나타내었으며 부분적인 리버패턴양상을 나타내었다. 티타늄과 팔라듐 첨가에 따른 부식시험결과 팔라듐의 함량이 증가할수록 초기 부식저항성은 우수한 것으로 관찰할 수 있었다. 하지만 2.0wt%의 팔라듐을 첨가하는 경우 초기 부식저항성은 매우 우

수하게 나타났으나 부동태 피막의 파괴로 인하여 부식속도가 증가하는 양상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. V. Bgose, E. G. Baburaj, M. Miranova and K. Salama., Mater. Eng. A., **356**, 190 (1994).
2. W. B. Kim, G. S. Choi, C. C. Suh, D. S. Kil and H. Ha, Kor. J. Mat. Res., **9**(3), 282 (1998) (in Korean).
3. J. C. Choi, S. H. Chang, Y. H. Cha and I. H. Oh, Kor. J. Mat. Res., **19**(2), 55 (2009) (in Korean).
4. 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).
5. H. Zhenh and T. H. Okabe, J. Alloys Compd., JALCOM-16619, 1 (2007).
6. H. Ha, S. S. Park and H. C. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem., **5**(2), 263 (1994).
7. C. R. F. Azevedo, D. Rodrigues and F. B. Neto, J. Alloys Compd., **353**, 217 (2003).
8. G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy, 3th ed., p. 77-80, McGraw-Hill, USA (1986).
9. J. S. Chos, D. H. Lee, G. S. Choi, D. S. Kil and H. Ha, J. Mat. Res., **9**(3), 282 (1998).
10. R. Boyney, G. Welsch and E. W. Collongs, Materials Properties Handbook; Titanium Alloys, p. 165-169, ASM International, USA (1994).
11. K. H. Lee and M. C. Shin, J. Kor. Soc. Ana. Sci., **5**(1), 17 (1992).