

티타늄의 소결특성에 미치는 산소함량의 영향

최종석 · 이동희 · 최국선* · 길대섭* · 서창열* · 김원백* · 하 호**

연세대학교

*한국자원연구소 활용연구부

** (주) 세종소재

The Effect of Oxygen on the Sintering of Titanium Powders

Jong-Seok Choe, Dong-Hi Lee, Good-Sun Choi*, Dae-Sup Kil*,

Chang-Youl Suh*, Wonbaek Kim* and Ho Ha**

Yonsei University, Seoul 120-749

*Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-310

**Se-Jong Materials Ltd., Incheon 405-310

(2000년 2월 26일 받음, 2000년 5월 25일 최종수정본 받음)

초 록 스폰지 티타늄으로부터 수소화-탈수소화법(HDH) 법으로 제조된 분말에 고상탈산법(DOSS)을 적용시켜 만든 산소 농도 범위 1980~8450 ppm, 입경 25 μ m 내외의 불규칙 티타늄 분말의 성형 및 소결성을 조사하였다.

250MPa의 가압력으로 냉간압축성형한 결과, 성형밀도는 69.0%~62.3% 범위 내에 있었고 산소함량 증가에 따라 직선 또는 완만하게 감소하였다. 이러한 경향은 티타늄 분말의 경도변화로 설명할 수 있었다. 최고 7%까지의 차이를 보였던 성형밀도에도 불구하고 1100 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 소결한 결과, 산소함량에 무관하게 소결밀도는 90.5 \pm 0.5%를 보였으며, 결정립의 크기는 60 μ m 내외의 균일하였고, 기공크기 및 분포도 유사하였다. 소결체의 경도에 미치는 산소의 영향은 실험범위 내에서 $VHN(sintered) = 135.5 + 64.3 \times (wt\% O_2)$ 의 실험식을 얻었다. 소결체의 파단면 관찰한 결과, 연성에서 취성파괴로의 전이는 소결체의 산소함량이 2987~5582ppm 사이에서 일어나는 것으로 나타났다.

Abstract The compacting and sintering behavior of titanium powders containing oxygen in the range of 1980~8450 ppm was examined. The powders were prepared by the hydride-dehydride (HDH) and by the deoxidation by solid state(DOSS) methods.

Their compaction density ranged from 69.0% to 62.3% and decreased with the increase in the oxygen content. It was explained by the effect of oxygen on the hardness of powders. Unlike the compaction density, the oxygen content did not affect the apparent density greatly being 90.5 \pm 0.5% after sintering at 1100 $^{\circ}$ C for 2 hours. Their average grain size was 60 μ m and the size and distribution of pores were about the same for all cases. The hardness of sintered samples showed a linear increase with oxygen and could be expressed as $VHM(sintered) = 135.5 + 64.3 \times (wt\% O_2)$ The examination of fracture surface revealed that the ductile-brittle transition occurs at oxygen contents of 2987~5582 ppm.

Key words : sintering, purification, titanium, hardness microstructure

1. 서 론

경량, 고강도, 고내식성의 우수한 특성을 갖는 티타늄의 난가공성을 분말야금법으로 극복하기 위해서는 고품질, 저가의 Ti분말제조가 선행되어야 하므로 경제적이고 고품질을 얻을 수 있는 분말 제조법에 대하여 많은 연구가 되어 왔다.^{1~3)} 이중 가장 경제적인 티타늄 분말의 제조법으로는 스폰지 티타늄을 분쇄나 수소화-탈수소화법(HDH, hydride/dehydride)이 알려져 있다.^{1,4)} HDH 분말의 경우에는 입도가 10~50 μ m 정도로 미세하고 저가임에도 불구하고 높은 불순물 함량, 특히 5000ppm 이상으로 포함되는 산소의 오염으로 인하여 소결체로의 응용에 장애가 되고 있다.

최근에는 티타늄 제조과정에서 발생할 수 있는 산소오염을 방지하는 기존의 방법에서 탈피하여 높은 활성도를 가진 Ca에 의한 고상의 티타늄에서 직접 Ca으로 탈산하는 DOSS(DeOxidation in the Solid State) 법이 주로 티타늄 스크랩들의 전처리공정으로 연구되어 왔다.^{5,6)} 본 연구팀에서는 상기 고상탈산법을 HDH 티타늄 분말에 적용하여 티타늄 분말의 탈산연구에 일부 적용하고 있다.⁷⁾

티타늄 기지 내에 최대 약 33at%까지 침입형으로 고용되는 산소는, 부식저항성에는 영향을 미치지 않으며 격자를 강화시키므로 강화합금원소로 공업용 티타늄(commercial purity, CP)의 분류에 기준이 되는 합금원소이다.^{8,9)} 그러나 산소의 농도가 과다하면 저온에서의 쌍정변형을 억제시킴으로써 충격저항을 급격히 감소시켜 취성·연성전이온도

를 증가시킨다고 알려져 있다.⁹⁾ 또한 산소가 경도, 인성, 전기비저항, 기계적 성질 등 물성에 미치는 영향에 대해서는 주로 용해법에 의해 제조한 티타늄에 대하여 많은 연구가 되어 있다.^{3,10)} 그러나 티타늄의 소결에는 주로 2000ppm 이하의 산소를 포함하는 분말이 이용되고 있어 그 이상의 높은 산소함량의 영향에 대한 체계적인 연구는 매우 미비한 실정이다.

본 연구에서는 HDH법으로 제조된 티타늄 분말에 고상 탈산법을 적용시켜 만든 산소농도가 다른 5개의 티타늄 분말을 이용하여 성형밀도, 소결밀도, 미세구조, 경도를 조사함으로써 산소함량이 소결특성에 미치는 영향을 조사·분석하였다.

2. 실험 방법

원료분말

산소함량이 소결특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 여타 분말특성은 동일하고 산소함량만이 다른 분말들이 필요하다. 이를 위해서 스폰지 티타늄으로부터 수소화-탈수산화법(HDH)법으로 제조된 분말에 Ca를 이용한 고상 탈산법을 적용시켜 산소농도를 변화시킨 티타늄 분말이 실험에 이용되었다. 고상탈산에 이용된 분말의 순도는 99.5% (비금속 불순물은 제외) 이상이었으며, 대표적인 불순물 함량을 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. The chemical composition of Ti powders as-received.

| (ppm) | | | | | | |
|-------|----|-----|----|----|------|------|
| Fe | Mg | Si | Mn | C | O | Ti |
| 380 | 30 | 400 | 10 | 30 | 8540 | bal. |

성형실험

산소함량이 다른 5종의 티타늄 분말을 각각 10g씩 칭량하여 직경 25mm의 금형에 장입 후 250MPa의 동일압력으로 냉간압축성형하여 높이 6~7mm 내외의 디스크형 성형체를 제조하여 소결실험에 사용하였다. 이때 불순물 유입을 방지하기 위하여 바인더, 윤활제는 일체 사용하지 않았다.

소결실험

소결실험은 진공챔버 내부가 흑연 발열체와 단열재로 설계된 진공소결로를 사용하였으며, 소결온도 및 소결시간은 각각 1100℃, 2시간으로 일정하게 하였다. 분위기로부터의 오염을 방지하기 위하여 50×50×150mm의 고순도 흑연제 용기에 장입하여 소결하였으며, 이때 용기와 시편간에는 Mo 판재를 위치시켜 소결 중 흑연제 용기로부터 탄소의 확산을 방지하였다. 가열은 5×10⁻⁴torr의 진공도로 배기한 이후 5℃/min의 승온속도로 하였고, 소결온도 1100℃에 도달할 때의 진공도는 5×10⁻⁴torr 이하로 유지하였다. 이때 소결온도는 시료근처에 W-Re 열전대를 삽입하여 측정하였다.

분석 및 측정

원료분말의 입도분석에는 Malvern사의 S3.01 입도분석

기를 사용하였다. 성형체의 밀도는 성형체의 외관 치수를 측정하여 계산하였으며 소결체의 겉보기밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 이때 상대밀도를 구하기 위한 티타늄의 진밀도는 4.50g/cm³으로¹¹⁾ 계산하였다. 분말 또는 소결체의 산소함량은 가스분석기(LECO Model TC-436)를 사용하여 측정하였으며, 이때 소결체의 가스분석시편은 1mm×1mm의 사각기둥 형태로 가공되었다. 소결체의 경도는 AKASHI사의 미세경도기(Model MVK-E)를 사용하여 1kgf의 하중을 가하여 10회 측정 후 평균값을 취하였다. 분말의 형상, 소결체의 기공구조 및 소결체의 파단면은 주사전자현미경으로, 소결체의 미세구조는 연마 후 에칭하여 광학현미경으로 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

원료분말 특성분석

티타늄 분말의 입도, 입도분포, 형상, 불순물 함량 등은 소결공정과 소결체 물성에 결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있으므로¹²⁾, 소결성에 미치는 산소의 영향을 분석하기 위해서 산소함량을 제외한 여타 물성의 편차가 작을수록 유리하다. 이 실험에 이용된 탈산전 분말 1종과 탈산에 의해 산소함량이 다른 4종의 티타늄 분말의 평균입도 및 산소함량을 Table 2에 보였다. 또한 탈산전후의 분말입도분포 및 외형을 비교하여 각각 Fig.1과 Fig. 2에 보였으며, 여기서 탈산후 분말에 대해서는 산소함량 5220ppm 경우만 나타냈다. 이로부터 탈산된 분말의 평균입도는 25.6μm로 탈산전 분말입도 24.4μm와 편차 1.4μm 내에서 동일한 값을 나타내고 있다. 또한 입도분포 및 형상에도 큰 차이가 발견되지 않았고, 분말의 형상은 불규칙적인 각형을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 각각 원료분말은 산소농도(1980~8450ppm)를 제외한 여타 분말특성이 동일한 것으로 결론내릴 수 있다.

성형밀도

Fig. 3은 산소함량이 다른 5가지 티타늄 분말을 250MPa의 동일한 압력으로 냉간 압축성형한 디스크형 성형체의 성형밀도를 표시한 것이다. 성형밀도는 전체적으로 산소함량 증가에 따라 감소하고 있다. 즉, 산소함량 1980ppm일때 성형밀도가 69.0%이던 것이 5220ppm에서

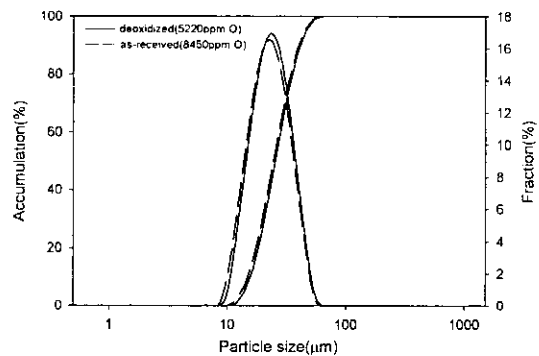


Fig. 1. Particle size distribution of as-received and deoxidized powders.

Table 2. The characteristics of deoxidized and as-received powders.

| Oxygen Level (ppm) | Average Particle Size (μm) | Specific Surface (m^2/cm^3) | Remarks |
|--------------------|---|---|-------------|
| 1980 | 25.43 ± 1.40 | 0.297 | Deoxidized |
| 3000 | 25.72 ± 1.42 | 0.295 | |
| 5220 | 25.55 ± 1.42 | 0.296 | |
| 7240 | 26.76 ± 1.42 | 0.285 | |
| 8450 | 24.38 ± 1.43 | 0.309 | as-received |

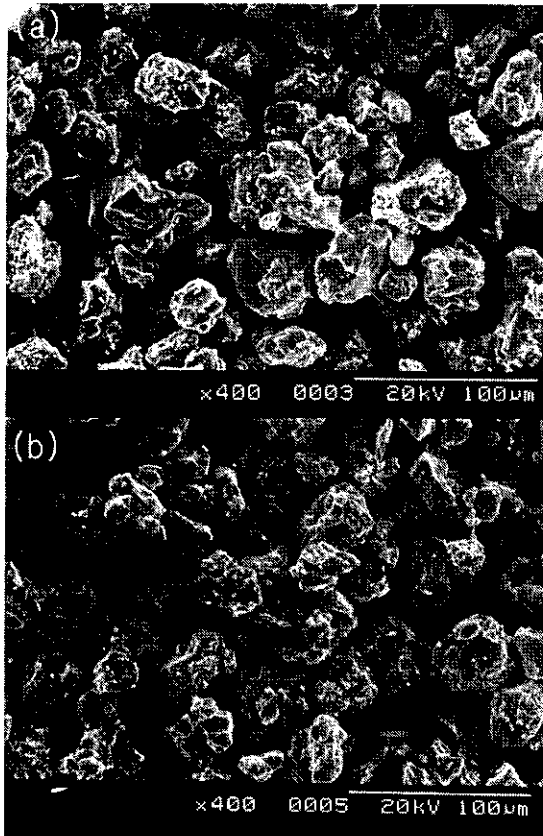


Fig. 2. SEM image of (a) deoxidized(5220ppm O) and (b) as-received powders.

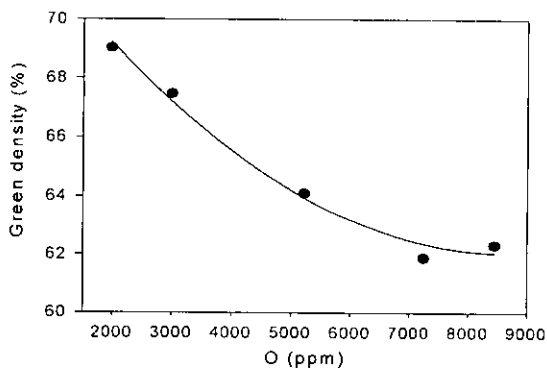


Fig. 3. Effect of oxygen content on the green density.

64.1%까지 직선적으로 감소하고, 이후 완만하게 감소하여 8450ppm에서는 62.3%로 보이고 있다. 이러한 산소농도의 증가에 따른 성형밀도의 감소는 다음과 같이 정성적으로 설명될 수 있다. 산소는 티타늄의 대표적인 고용강화원소이

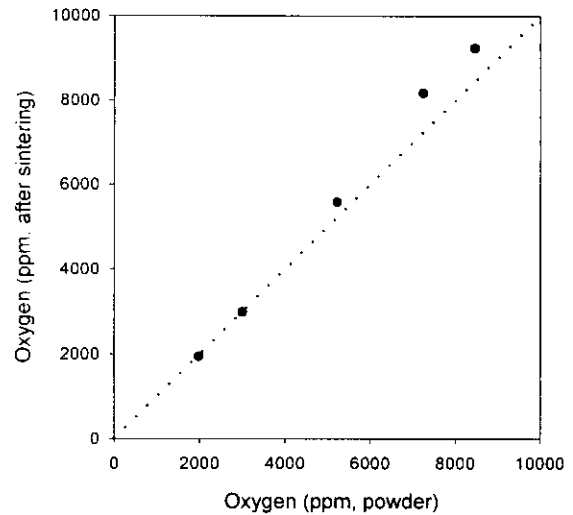


Fig. 4. Relationship between oxygen contents in powders and in sintered sample.

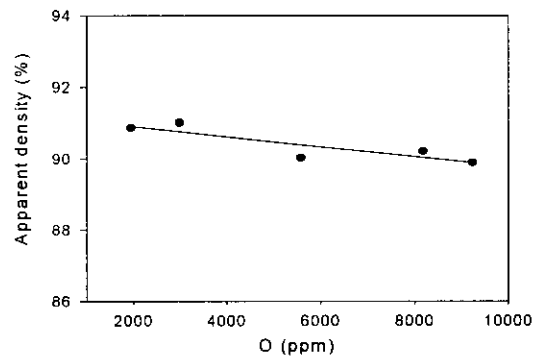


Fig. 5. Effect of oxygen content on the apparent density.

므로 산소함량의 증가에 따라 티타늄 분말의 경도가 증가하게 된다.³⁾ 따라서 산소함량에 따른 분말강도의 증가는 상온 압축성형시 다이와 몰드 사이의 마찰력을 크게 하고 분말입자의 재배열, 변형을 어렵게 함으로써 성형밀도를 낮아지게 하는 것으로 분석된다. 한편 티타늄 잉고트의 경도에 미치는 불순물 영향을 분석한 김원백 등의 연구¹⁰⁾에 의하면 티타늄의 경도가 산소함량의 제공근에 비례함을 보였다. 따라서 산소함량의 증가에 따라 성형밀도 감소가 완만해지는 것도 티타늄 분말의 경도변화로 설명할 수 있다.

소결체의 산소분석

Fig. 4는 원료분말의 산소함량과 소결체의 함량을 측정하여 비교한 결과를 나타내고 있다. ●이 대각선 상에 있으

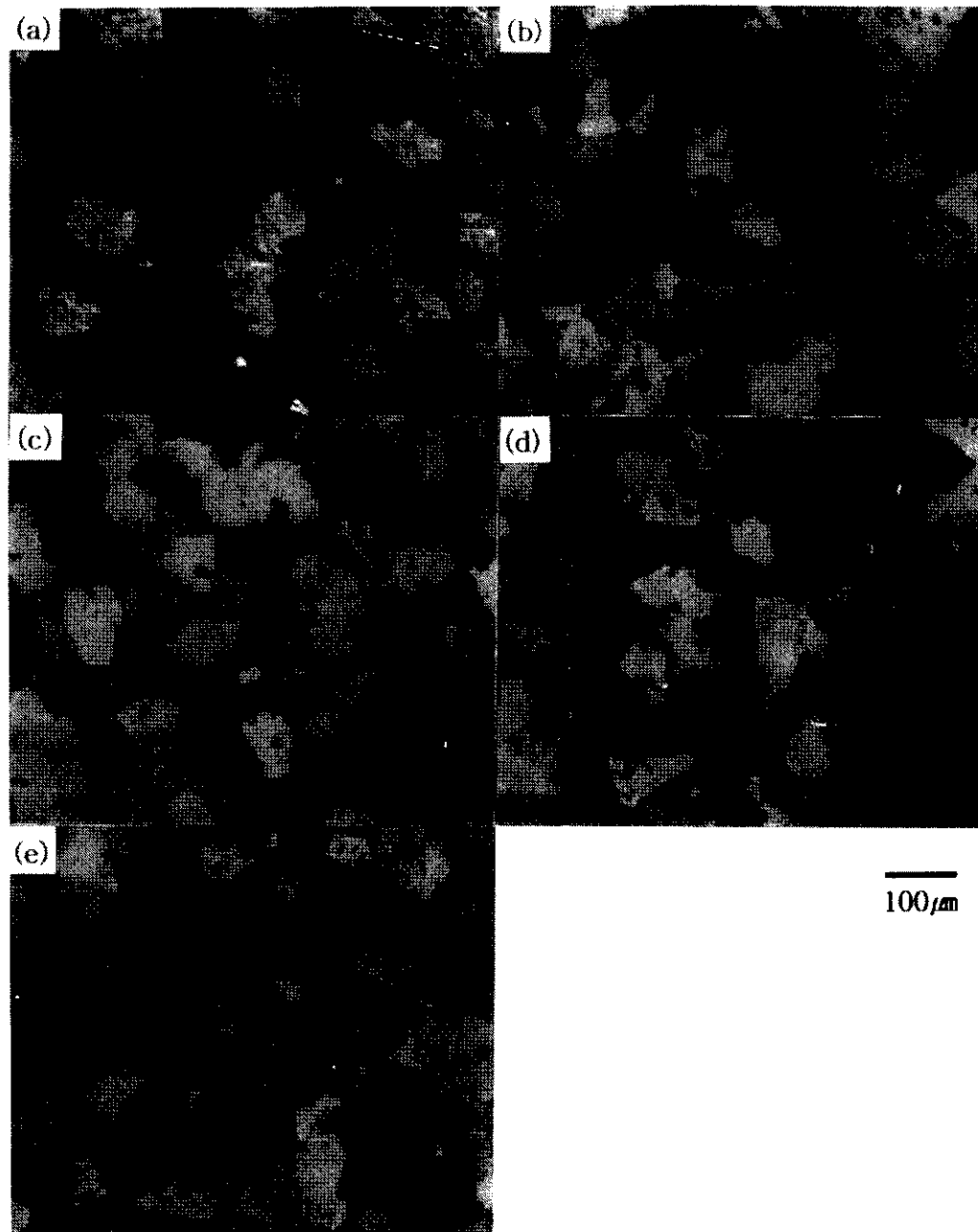


Fig. 6. Microstructure of the samples sintered at 1100°C for 2hrs; (a)1941, (b)2987, (c)5582, (d)8177, and (e)9236 ppm O.

면 소결도중에 산소의 증감이 없고, 위쪽으로 치우치면 산소의 증가를, 아래쪽으로 치우치면 산소의 감소를 의미한다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 소결을 통해 대폭적인 산소의 유입은 진행되지 않은 것으로 보이며 원료분말중의 산소량과 소결체 중의 산소량은 비례관계를 보이고 있다. 2987ppm 이하의 낮은 산소함량을 가진 분말의 경우에 소결시 산소의 증감은 관찰되지 않았다. 다만 산소함량이 5220ppm 이상인 분말인 경우에 소결을 통해 약 300~900ppm의 산소함량이 증가한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 분말의 산소함량이 높을수록 성형밀도가 낮아 분위기로부터의 산소유입이 증가한 것으로 추론되나 2987ppm 이하의 낮은 산소함량의 분말의 경우에는 현단계에서는 설명할 수 없다. 이후의 결과에서는 측정된 소결체의 산소함

량을 기준으로 분석하였다.

소결밀도

Fig. 5는 1100°C에서 2시간동안 소결한 시편에 대하여 산소함량에 따른 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 가장 낮은 산소함량을 갖는 1941ppm의 경우, 소결밀도가 90.9%이고 이후 산소함량이 증가함에 따라 낮아져 9236ppm에서는 89.9%까지 낮아지는 경향을 나타내고 있으나 그 차이가 약 1% 내외로 좁아지고 있다. 이러한 결과는 티타늄 분말의 산소함량에 따라 최고 7%까지의 차이를 보였던 성형밀도의 측정결과와 비교된다. 결과적으로는 산소함량 증가에 의한 성형밀도의 감소효과가 소결도중 상당부분 제거되어 원료분말의 산소함량이 소결체의 함량에 거의 영향을 끼치지 않는 것처럼 해석된다. 현 단계에서 이러한 현상에 대한

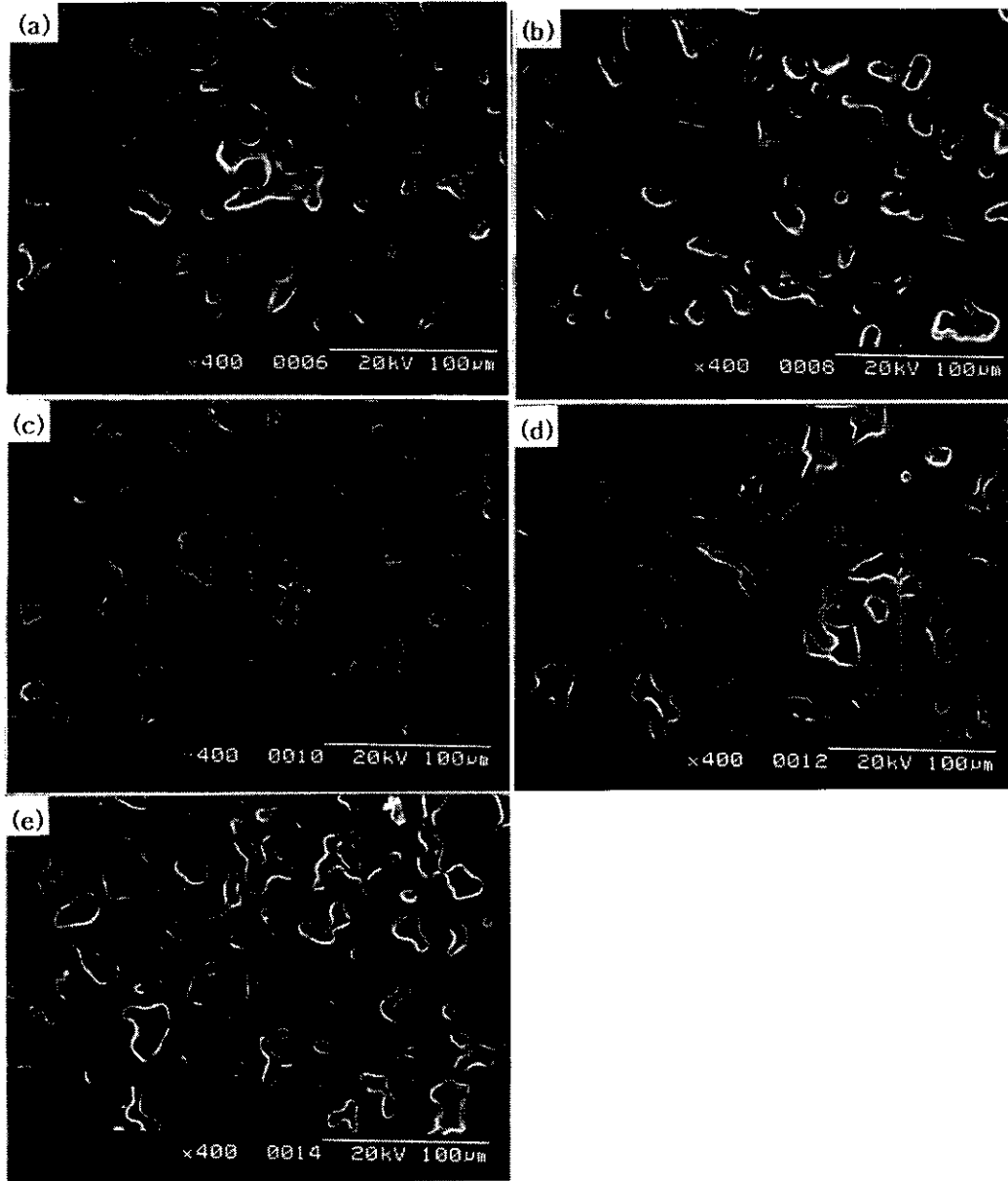


Fig. 7. Pore structure of the samples sintered at 1100°C for 2hrs; (a)1941, (b)2987, (c)5582, (d)8177, and (e)9236 ppm O.

합리적인 설명을 할 수는 없다. 다만 소결체의 상대밀도 차이가 1.2% 이내로 작기 때문에 이후의 산소함량에 따른 소결체의 경도 및 파단면 관찰에서 기공의 효과를 상당부분 배제할 수 있을 것으로 판단된다.

소결체의 미세구조

Fig. 6은 산소함량에 따른 소결체의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 결정립의 크기는 산소함량과는 무관하게 60 μ m 내외의 균일한 크기를 가지고 있다. 소결에 이용된 분말의 평균입경이 약 25 μ m 인점을 고려해 볼 때 결정립 성장이 진행되고 있고, 치환형 불순물로 존재하는 산소의 함량변화가 결정립 성장에 큰 영향을 미치지 않고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 동일한 소결체에 대하여 주사전자현미경으로 관찰된 소결체의 기공구조이다. 전체적으로 기공의 분포, 형상, 기공구조 역시 큰 차이를 보이지 않아 소결밀도에서의 1% 내외의 작은 차이와 결정립 성장에 산소의 영향이 미치지 않았음을 보여준다. 1100°C, 2시간

의 소결조건에서 치밀화와 결정립 성장이 동시에 진행되고 있는 것으로 분석된다.

소결체의 경도

일반적으로 압흔(indentation)을 이용하는 비커스 경도는 소결체의 밀도와 기공율 및 분포에 영향을 받게 된다는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ Fig. 8은 소결체의 산소함량에 따른 경도변화를 측정된 결과를 나타낸 것으로, 전자빔용해에 의해 제조한 잉고트에 대한 실험결과¹⁰⁾도 함께 수록하였다. 소결체의 경도에 미치는 산소함량이 증가함에 따라 선형적인 증가를 보이고 있다. 회귀분석한 결과, 소결체의 산소함량 범위 1940~9236ppm, 소결밀도 90 \pm 1.0% 부근에서의 비커스 경도(하중 1kgf)는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$VHN(sintered) = 135.5 + 64.3 \times (wt\% O_2) \quad (1)$$

이와 같이 소결체와 잉고트 실험 결과를 비교하면, 첫째

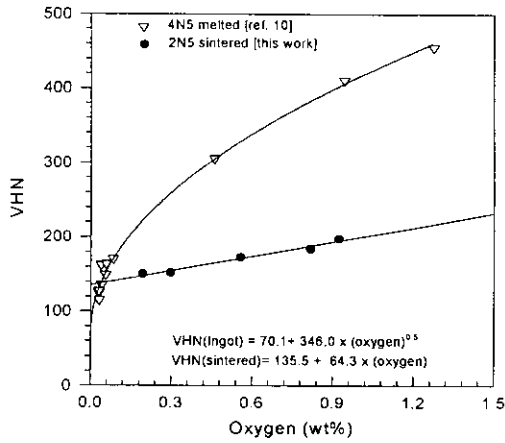


Fig. 8. Variation of VHN with oxygen content. ▽ is for EB melted ingot and ● is for sintered specimen.

로 소결체의 경도가 산소함량에 따라 증가하고 있다. 이러한 경도의 증가이유는 침입형으로 티타늄 기지에 고용되는 산소가 티타늄 (hcp) 격자의 육배위 공극내에 위치하여 쌍정변형, 슬립, 전위망 형태 결정 등에 관여함으로써 경도와 강도를 높여 주기 때문으로⁹⁾ 설명된다.

둘째로 소결체의 경도는 산소함량에 직선적으로 증가하나 잉고트의 경우에는 $\sqrt{wt\% O_2}$ 에 비례하고 있고, 동일한 산소함량의 경우에 산소함량이 높아질수록 소결체와 잉고트 사이의 비커스 경도 차이가 커지고 있다. 이러한 현상은 잉고트에는 존재하지 않고 소결체 내부에 미세하게 분포하고 있는 기공의 영향¹⁴⁾에 의한 것으로 생각되나 상세한 원인은 아직 밝혀지 못하였다.

소결체의 파단면 관찰

Fig. 9는 소결체의 연성을 정성적으로 알아보기 위하여 3점굽힘으로 파단시킨 시편의 주사전자 현미경 사진이다. 산소함량이 1941ppm으로 가장 낮은 (a) 시편의 경우 전형적인 연성파괴면에서 나타나는 덩풀이 분포하고 있음을 관

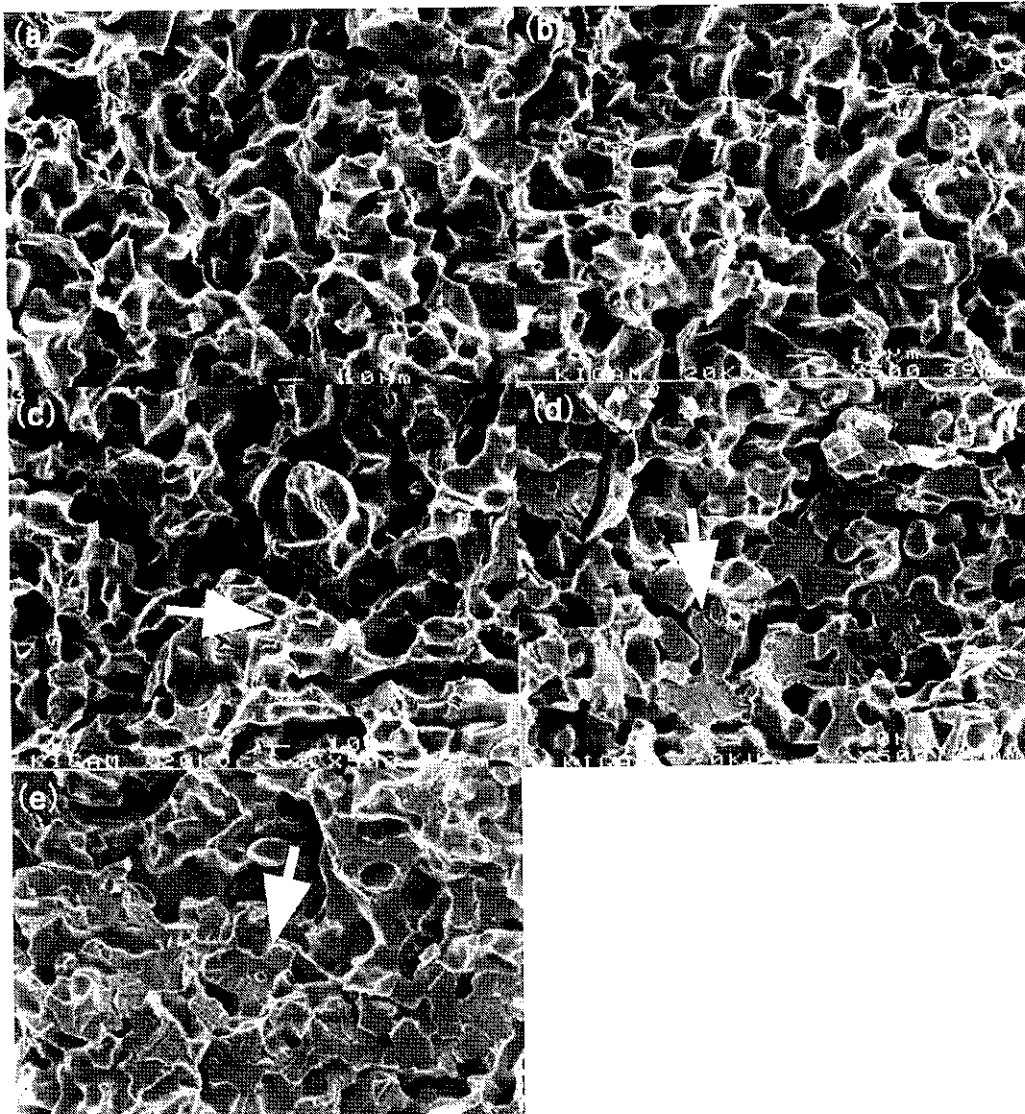


Fig. 9. Fractography of the samples sintered at 1100°C for 2hrs; (a)1941, (b)2987, (c)5582, (d)8177, and (e)9236 ppm O.

찰할 수 있다. 이러한 덩플은 산소함량의 증가에 따라 사라져 2987ppm인 (b) 시편에서는 (a) 시편에 비해 덩플이 감소한 것을 관찰할 수 있으며 덩플립의 각도도 (a) 시편에 비해 무디어진 것을 관찰할 수 있다. 산소함량이 5582ppm인 (c) 시편에서부터 벽개파괴의 대표적인 형태인 리버마킹의 파단면이 나타나고 이러한 경향은 산소함량에 따라 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 이와같이 소결체 파단면의 연성파괴인 덩플에서 취성파괴인 리버마킹으로 변화되는 이유는 산소함량의 증가에 따라 쌍정변형이 억제되어 연성이 감소한다는 Wanhill의 티타늄 잉고트에 대한 실험결과¹⁵⁾에 의하여 잘 설명된다. 따라서 연성에서 취성파괴로의 천이는 소결체의 산소함량이 2987~5582ppm 사이에서 일어난다고 사료된다.

4. 결 론

스폰지 티타늄으로부터 수소화-탈수소화법(HDH) 법으로 제조된 분말에 고상탈산법(DOSS)을 적용시켜 만든 산소농도 범위 1980~8450ppm, 입경 25 μ m 내외의 불규칙 티타늄 분말에 대한 소결성을 조사하여 결과 다음과 같은 얻었다.

1) 250MPa의 가압력으로 냉간압축성형한 결과, 성형밀도가 69.0%~62.3%까지 범위 내에 있었고 산소함량 증가에 따라 직선 또는 완만하게 감소하였다. 이러한 경향은 티타늄 분말의 경도변화로 설명할 수 있었다.

2) 본 연구의 소결조건하에서 산소함량 5220ppm 이상의 티타늄 분말 소결시, 분위기로부터의 산소유입으로 인하여 약 300~900ppm의 산소함량 증가가 관찰되었다.

3) 최고 7%까지의 차이를 보였던 성형밀도에도 불구하고 1100 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 소결시편의 소결밀도는 90.5 \pm 0.5%를 보였으며, 산소함량과 거의 상관관계가 없었다.

4) 소결진행은 치밀화 및 결정립 성장단계로 분석되었으며, 소결체의 결정립의 크기는 산소함량에 무관하게 60 μ m 내외의 균일한 크기를 가지고 있었고 기공구조 및 분포도 유사하였다.

5) 소결체의 경도에 미치는 산소의 영향은 실험범위 내에서 다음과 같은 실험식으로 표현할 수 있었다.

$$VHN(\text{sintered}) = 135.5 + 64.3 \times (\text{wt}\% O_2)$$

소결체 경도의 산소에 대한 직선적 의존성은, 산소함량의 제곱근에 비례하여 증가하는 티타늄 잉고트 측정결과와는

달랐으며, 그 이유는 소결체에 미세하게 분포하는 미세기공의 영향인 것으로 분석되었다.

6) 소결체의 파단면을 관찰한 결과, 연성에서 취성파괴로의 천이는 소결체의 산소함량이 2987~5582ppm 사이에서 일어나는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. C.A.Kelto, B.A. Kosmal et al., in "Powder Metallurgy of Titanium Alloys", TMS publication, Ed. F.H. Froes and J.E.Smugeresky 1980, p1.
2. F.H. Froes, D. Eylon and Gerald Friedman; Metals Handbook, 9th Ed., Vol 7, (1984) p748.
3. M.L. Wasz, F.R. Brotzen, R.B. McLellan, and A.J. Griffin Jr., Int. Mat. Rev. 41 (1) (1996) p1.
4. F.H. Froes and D. Eylon; Int. Met. Rev. 35 (3) (1990) p167.
5. Richard L. Fisher and Stan R. Seagle, in "Titanium '92 Science and Technology", eds. F.H Froes and I. Caplan, (1993) pp2265.
6. E. Fukasawa and M.Kohno, Ti · Zr, 32 (4) 1996.
7. Unpublished Data.
8. J.L. Murray and H.A. Wriedt; "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Edt., ASM International (1990) p2924.
9. R.I. Jaffee, G.A. Lenning, and C.M. Craighead, Trans. AIME, 206 (913) (1956) p907.
10. 김원백 외, 희유금속 정제 및 활용기술개발연구, 한국자원연구소 연구보고서 KR-98(C)-28.
11. C.J.Smithell and E.A.Brandes; "Metals Reference Book", Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 6th ed. (1983) ch.14.
12. Randall M. German, "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1984) ch. 6, 7.
13. F.V.Lenel, "Powder Metallurgy Principles and Application", Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, (1980) p238.
14. 草加 勝司, 河野 富夫 et al., 粉体および粉末冶金, 42 (3) (1995) p383.
15. R.J.H. Wanhill, Acta Metall., Vol. 21, (1973) p1253.