

HDH공정에 의한 티타늄 분말제조 및 소결특성

최정철 · 장세훈 · 차용훈* · 오익현†
한국생산기술연구원, *조선대학교 기계공학과

Sintering Characterization of Ti Powder Prepared by HDH Process.

Jung-Chul Choi, Se-Hun Chang, Young-Hoon Cha* and Ik-Hyun Oh†

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

*Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

(2008년 11월 26일 접수 : 2008년 12월 15일 최종수정 : 2008년 12월 17일 채택)

Abstract In this study, Ti powder was fabricated from Ti scrap by a hydrogenation-dehydrogenation (HDH) method. The Ti powders were compacted by Spark plasma sintering (SPS) and the microstructure and mechanical properties of the powders were investigated. A hydrogenation reaction of Ti scrap occurred at temperatures near 450 °C with a sudden increase in the reaction temperature and a decrease in the pressure of the hydrogen gas as measured in a furnace during the hydrogenation process. In addition, a dehydrogenation process was carried out at 750 °C for 2hrs in a vacuum of 10⁻⁴ torr. The Ti powder sizes obtained by hydrogenation-dehydrogenation and mechanical milling processes were in the range of 1~90 μm and 1~100 μm, respectively. To fabricate Ti compacts, Ti powders were sintered under an applied uniaxial punch pressure of 40 MPa at in a range of 900~1200 °C for 5 min. The relative density of a SPSed compact was 99.6% at 1100 °C, and the tensile strength decreased with an increase in the sintering temperature. However, the hardness increased as the sintering temperature increased.

Key words Ti scrap, Ti powder, HDH, Spark plasma sintering.

1. 서 론

티타늄과 그의 합금은 경량, 고강도의 대표적인 신소재로서 일반산업, 항공 우주분야에서뿐만 아니라 석유화학, 해양, 의료분야, 스포츠 등 넓은 범위에서 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 티타늄의 비중은 4.51 g/cm³로서 동이나 니켈의 약 50%, 철강보다 약 60% 가볍지만 비강도는 다른 구조용 소재보다 월등히 높다. 이 때문에 각종 산업분야에서 기존의 구조물의 중량을 경량화가 가능하지만 고온 반응성 및 난가공성 등의 문제로 인해 다른 구조용 재료에 비하여 고가인 단점이 있다.³⁻⁵⁾ 이러한 단점을 극복하기 위해 분말 제조법에 대하여 많은 연구가 되어왔으며, 이 중 가장 경제적인 티타늄 분말의 제조법으로는 스폰지 티타늄의 분쇄나 수소화-탈수소화(HDH: Hydrogenation-Dehydrogenation)법이 있다.^{1,6,7)} 수소의 흡장능력이 뛰어난 천이금속 중 특히 티타늄의 경우에는 결정격자 사이에 작은 수소원자가 많이 들어갈 수 있다. 이때 수소의 양이 적으면 금속의 구조는 바뀌지 않고 약간의 부피팽창

창만이 일어나지만, 수소의 양이 많으면 크게 부피팽창이 일어나 격자 결함과 원자 배열에 이상을 일으켜 금속을 파괴하게 된다. 이와 같이 티타늄 금속은 가역적으로 수소를 흡수/방출하면서 부피 팽창, 수축이 일어나 내부에 왜곡이 축적되어 변형될 뿐 아니라 파괴되어 미분말화가 진행된다고 알려져 있다.^{8,9)}

본 실험에서는 판재, 선재 및 관 등의 기계 가공 시 발생하는 티타늄 스크랩의 재활용 측면에서 티타늄 분말 제조 공정 중 하나인 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 분말을 제조한 후, 방전플라즈마소결공법(SPS: Spark Plasma Sintering)을 이용하여 900~1200 °C의 온도범위에서 소결체를 제조하였으며 소결체의 미세조직 및 기계적 특성 등을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험을 실행하기 위해서 산업현장에서 나온 티타늄 스크랩(grade. 3)을 수거하여 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 분말을 제조하였다. 티타늄 스크랩에 묻어있는 유기류, 절삭유 등을 제거하기 위해 탈지제를 이용하여 2시간 동안 초음파세척을 하였으며, 불산 2%와 질산

†Corresponding author

E-Mail : ihoh@kitech.re.kr(I. H. Oh)

20%의 혼합액을 이용하여 티타늄 스크랩 표면의 산화피막을 제거하였다. 수세와 건조를 반복하여 세척이 끝난 티타늄 스크랩의 부피를 줄이기 위해 Ø50의 성형몰드에 넣어 일정한 압력으로 압축 한 다음, Fig. 1과 같은 공정으로 수소화 처리공정을 진행하였다. 초기 진공상태에서 아르곤 가스로 purging 한 다음 100 °C부근까지 투입하고 이후 수소가스를 투입하였다. 250°C/hr의 승온속도로 500 °C까지 승온하였으며 20분간 유지하여 수소화 공정을 진행하였다. 수소화 공정이 끝난 후 노냉을 실시하였으며, 150 °C부근에서 아르곤 분위기로 바꾸어 주었다. 수소화 공정을 거친 티타늄 스크랩은 볼 밀을 이용하여 6시간 동안 분쇄하였으며, 이와 같은 방법으로 제조된 분말은 10⁻⁴torr의 진공분위기에서 10°C/min의 승온속도로 750 °C의 온도에서 2시간 동안 진공 전기로를 이용하여 탈수소화를 수행하였다.⁶⁾ 탈수소화공정을 거친 분말은 산소와의 반응을 막기 위해 high energy 볼 밀을

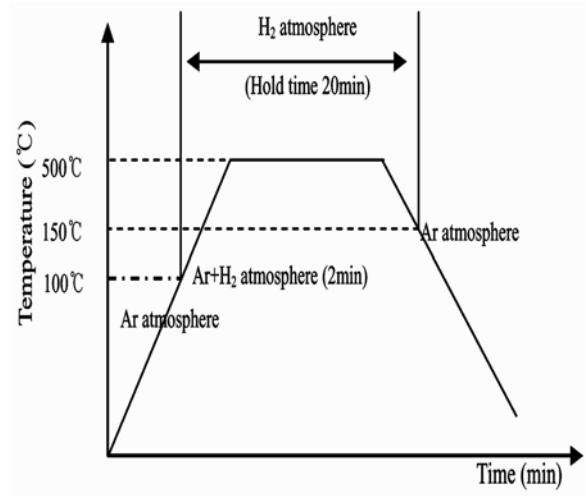


Fig. 1. Hydrogenation process of Ti scrap.

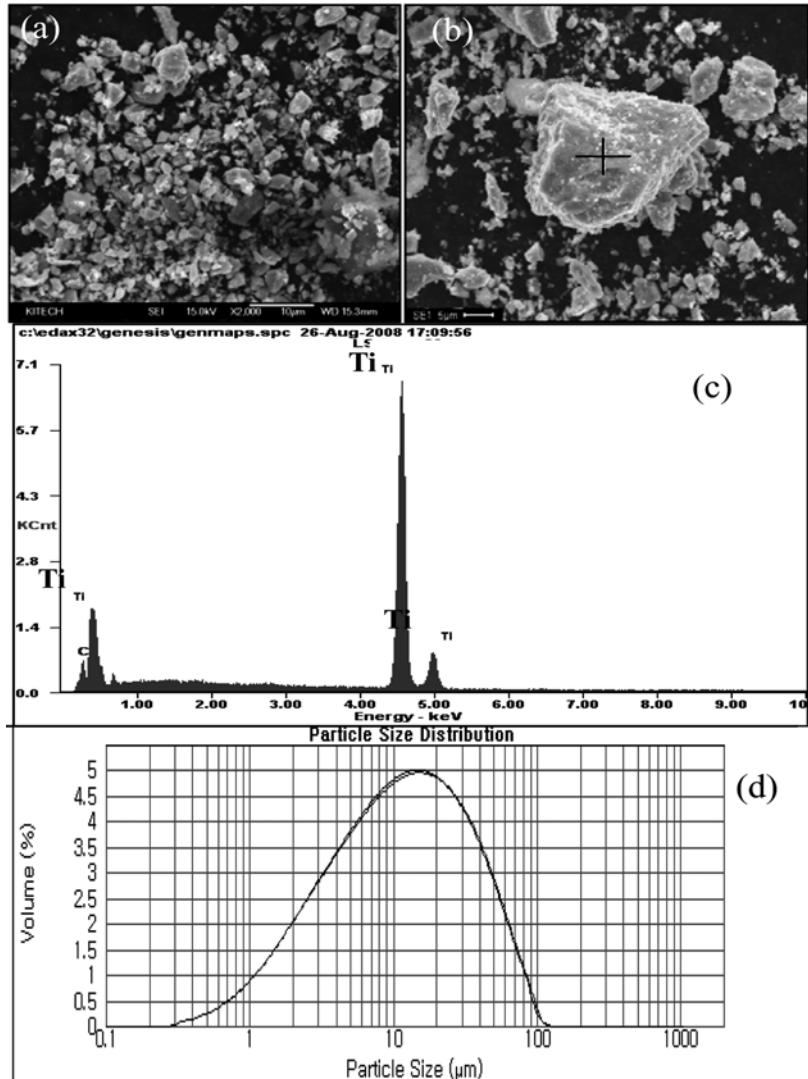


Fig. 2. SEM images of the (a) TiH₂ powder, (b) enlarged TiH₂ powder (c) EDX spectra and (d) particle size distribution of TiH₂ powder.

이용하여 아르곤 분위기에서 비교적 짧은 시간인 30분 동안 실행하였으며, 분쇄된 분말은 다시 Sieving을 하여 일정한 크기로 분류하였다. 수소화 후 분말과 탈수소화 후 분말의 상변화를 알아보기 위해 X-선 회절 (XRD) 분석을 수행하였다. 수소화 후 분말과 탈수소화 후 분말의 입도를 알아보기 위해 Master sizer 2000(Marvern inc.)을 이용하여 건식법으로 입도분석을 행하였으며, 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)을 이용하여 분말의 형상 및 성분을 분석하였다. 티타늄 스크랩과 탈수소화 후 분말의 산소분석은 LECO TC-436으로 실시하였다. 수소화-탈수소화법에 의해 제조된 분말의 소결체 제조를 위하여 방전플라즈마소결공법을 이용하였다. Ø50의 흑연 몰드에 분말을 장입 후 7.5×10^{-7} torr (10^{-4} Pa)의 진공상태에서 900, 1000, 1100 그리고 1200 °C의 온도와 40MPa의 압력으로 소결을 수행하였다. 각 소결온도의 승온시간은 8분으로 하였으며, 유지시간은 5분으로 수행하였다. 소결 후 각 시편의 밀도는 겉보기 밀도로 계산하였으며, 조직관찰을 위해 경면 연마 후 HF : HNO₃ :

H₂O의 혼합한 에칭액에 5초간 에칭하여 SEM을 통해 소결체의 조직을 관찰하였다. 소결체의 기계적 특성평가는 경도와 인장시험을 통해 평가하였다. 경도는 비커스 경도시험 법으로 모두 10회 측정된 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 산출하였으며, 인장시험은 만능시험기를 사용하여 0.72 mm/min의 변형속도로 인장시험을 수행하였다. 파단면은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Fig. 1의 공정으로 실험을 행한 결과, 450 °C부근에서 로내의 급격한 온도 증가 및 투입된 수소가스 압력의 감소로 인해 수소화가 진행됨을 할 수 있었다. D. K. Ahn²⁾ 등의 논문에 의하면 티타늄 스크랩의 수소화 반응은 425 °C의 온도에서 진행된다고 보고한 바 있지만 수소화 반응 온도차이의 발생은 실험장비 및 시편의 부피 등의 조건에 따라 다소 발생할 수 있다.

Fig. 2는 수소화 공정을 거친 후 6시간 동안 불 밀을

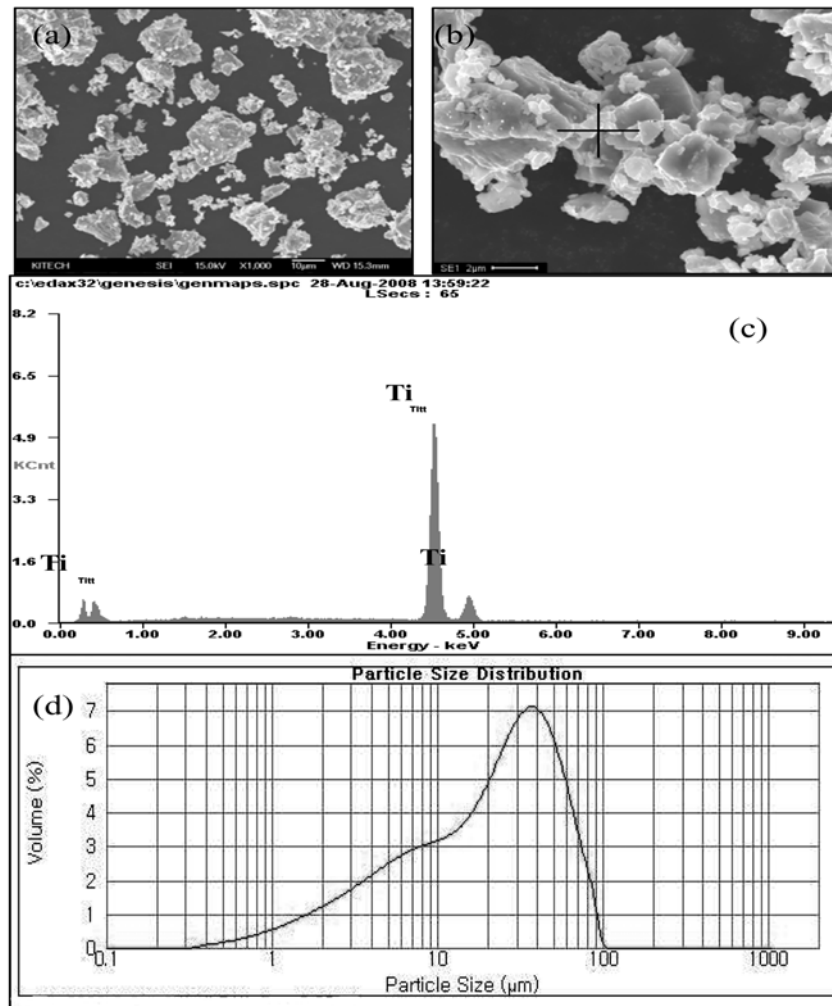


Fig. 3. SEM images of the (a) Ti powder (b) enlarged Ti powder (c) EDX spectra and particle size distribution of Ti powder.

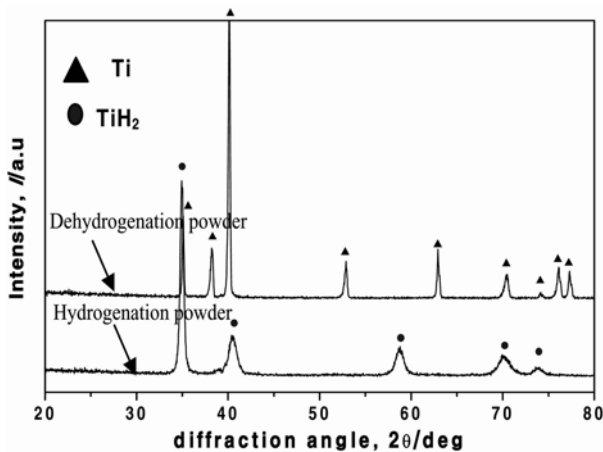


Fig. 4. XRD patterns of the (a) TiH_2 powder and (b) Ti powder.

이용해 제조된 수소화 티타늄 분말의 (a) 저 배율 SEM 사진과 (b) 고 배율 SEM 사진 (c)는 EDX spectra를 나타냈었으며 (d)에는 입도분포 분석 결과를 나타내었다. (a), (b) SEM사진결과 분말의 모서리부분이 각형으로 되어있는 불규칙한 형상과 크기의 편차가 큰 것을 관찰할 수 있었다. 이는 기계적인 분쇄방법인 볼 밀에 의해 분말을 제조하였기 때문이다. EDX관찰 결과 티타늄의 피크만이 관찰되었으며, 입도분석결과 약 1~90 μm 정도의 범위의 크기를 갖는 것을 관찰할 수 있었으며 평균 크기는 18 μm 이었다.

Fig. 3은 750 $^{\circ}C$ 의 온도에서 탈수소화 공정을 거친 후 high energy 볼 밀을 이용해 제조된 (a) 저 배율 탈수소화 분말의 SEM사진과 (b) 고 배율 SEM사진, (c) EDX spectra를 나타내었으며 (d)는 입도분포 분석 결과를 나타내었다. 탈수소화 공정을 마친 후 분말은 약간의 소결 및 응집현상이 진행되었으며, 탈수소화 공정을 거친 분말의 볼 밀 후와 비슷한 양상을 띄었다. 하지만 입도 분석 결과 평균 27 μm 의 크기로 탈수소화 전보다 입자의 크기가 크게 나타났다. 이는 상기한 탈수소화 과정에서의 소결 및 응집의 영향에 기인한 것이다.

Fig. 4는 수소화 공정 후 제조된 분말과 탈수소화 후 분말의 상 변화를 알아보기 위해 측정된 XRD 결과이다. XRD 측정결과 수소화 공정 후 제조된 분말에서는 전형적인 TiH_2 의 피크만이 관찰되었으며, 탈수소화 후 분말에서는 단일상의 티타늄 피크만 관찰되어 수소화-탈수소화 공정 중 제 2 상이 생성되지 않음을 알 수 있다.

Table. 1은 티타늄 스크랩과 탈수소화 분말의 산소분석 결과를 나타낸다. 스크랩의 탈지 후 산소 함량은 25,603 ppm, 강산을 이용 산화막을 제거한 경우에는 5,538 ppm 그리고 탈수소화 공정에 의해 얻어진 분말에서는 19,560 ppm으로 순수 티타늄(grade. 3)의 산소함량¹⁰⁾ 3,500 ppm 비

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

Classes of scrap	Oxygen content(ppm)
Scrap after grease removal	25603
Scrap after acid treatment	5538
Powder after dehydrogenation	19560

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

Sintering Temperature($^{\circ}C$)	Relative density (%)	Vickers hardness(Hv)
900	98.1	577.4
1000	99.4	610.0
1100	99.6	601.7
1200	99.4	584.6

해 높은 산소 함량을 나타내어 분말제조 시 산화방지 및 탈산공정의 재설정 또는 추가공정이 필요하다고 판단된다.

Table. 2은 900, 1000, 1100, 1200 $^{\circ}C$ 에서 소결한 티타늄 소결체의 밀도와 경도를 나타낸 것이다. 각 시편의 상대밀도는 900 $^{\circ}C$ 에서 98.1%, 1000 $^{\circ}C$ 에서 99.4%, 1100 $^{\circ}C$ 에서 99.6%, 1200 $^{\circ}C$ 에서 99.4%의 밀도로 1000~1200 $^{\circ}C$ 의 온도에서 모두 99%이상의 고밀도를 얻을 수 있었으며, 각 소결온도별 밀도차이는 크게 나타나지 않았다. 경도실험 결과에서도 밀도와 마찬가지로 900 $^{\circ}C$ 에서 577.4 Hv, 1000 $^{\circ}C$ 에서 610.0 Hv, 1100 $^{\circ}C$ 에서 601.7 Hv, 1200 $^{\circ}C$ 에서 584.6 Hv로 많은 경도차이를 보이지 않았으나 순수 티타늄(grade. 3)의 경우 180~220 Hv²⁾이나 본 실험에서 측정된 경도 값은 이론치보다 3배정도의 많은 차이를 보였다. 이는 분말제조 과정 중 티타늄 분말과 산소와의 반응으로 분말표면에 산화막을 형성하여 나타난 결과라고 사료된다.

Fig. 5는 (a)900, (b)1000, (c)1100, (d)1200 $^{\circ}C$ 의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 단면 조직사진을 나타낸다. 소결체 SEM 사진결과, 소결온도가 증가함에 따라 기공의 분포도는 감소하는 경향을 나타내었으나 입계와 입내에서도 다수의 기공이 발견되었다. 이는 탈수소화 과정 중 방출되지 못한 수소가스가 티타늄 분말에 잔존하여 소결과정 중 방출되어 생성된 것으로 판단되며, 이러한 현상을 방지하기 위해서는 탈수소화 온도 및 유지시간의 재설정이 필요하다고 생각된다.

Fig. 6은 900, 1000, 1100, 1200 $^{\circ}C$ 의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 S-S곡선을 나타낸다. 탄성 변형 후 소성변형을 동반하지 않은 취성 파괴 거동을 보였으며, 각 시편의 인장강도는 900 $^{\circ}C$ 에서 117.21 MPa, 1000 $^{\circ}C$ 에서 97.30 MPa, 1100 $^{\circ}C$ 에서 96.25 MPa 1200 $^{\circ}C$ 에서 26.32 MPa를 나타내어 소결온도 증가에 따라 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 고순도의 티타늄

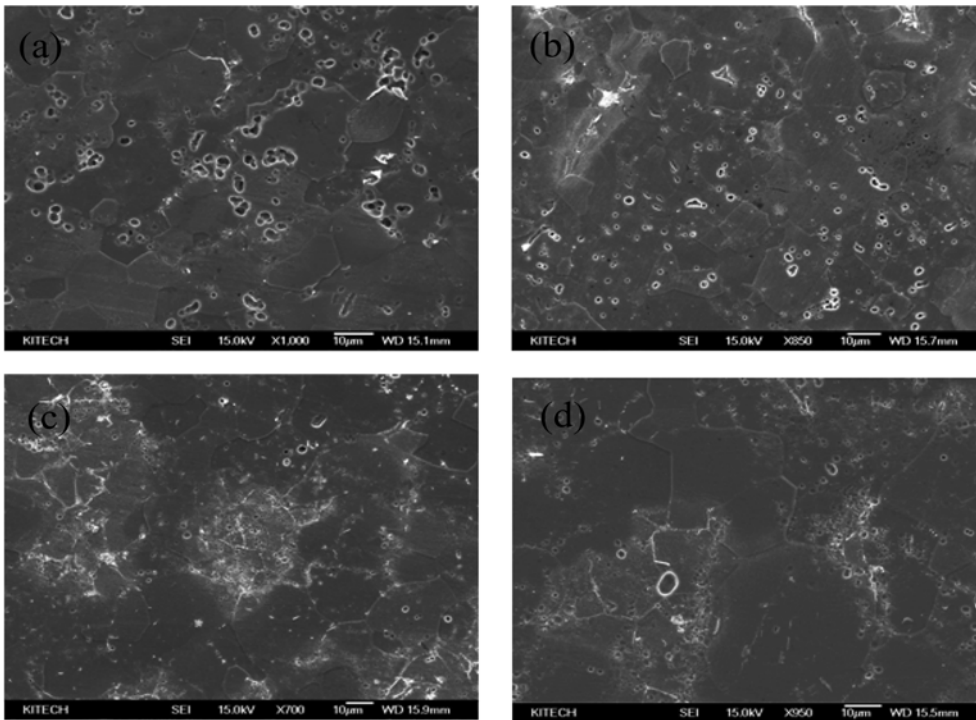


Fig. 5. SEM surface images of Ti compacts sintered at (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C and (d) 1200 °C under 40 MPa pressure.

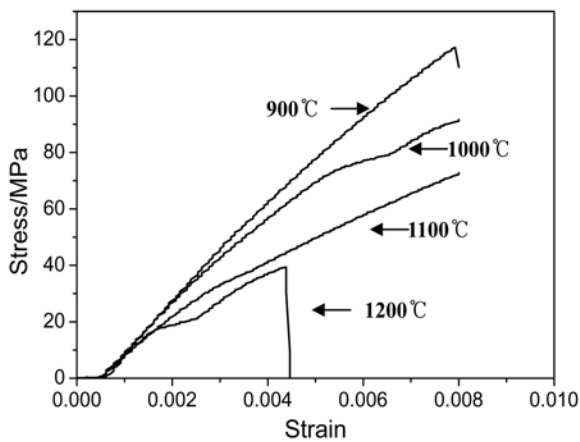


Fig. 6. Strain-Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test.

(grade. 3)의 경우 인장강도 380~550 MPa를 가지고 있는 것으로 알려져 있으나¹⁰⁾ 본 시편의 경우 Table. 1의 산소분석결과에서 나타나듯 분말의 산소함량의 증가로 분말 표면에 형성된 산화막에 의해 취성파괴거동과 낮은 인장강도를 나타낸 것으로 사료된다. 또한 분말의 내·외 부간의 조성차에 의해 소결과정 중 잔류응력이 발생하였을 것으로 사료되며 소결온도가 증가할수록 치밀한 조직을 나타내었음에도 불구하고 잔류응력 증가로 인해 소결온도에 반비례하는 인장강도를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 7은 900~1200 °C에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM사진을 나타낸다. 파단면의 형상은 전형적인 취성파괴 형태로서 입내파괴와 입계파괴의 형태를 동시에 보여주는 혼합파괴 형태를 나타내고 있다. 파단면 역시 분말제조 시 발생한 산화의 영향에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

티타늄 스크랩으로부터 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 티타늄 분말을 제조 할 수 있었으며, 450 °C부근에서 반응열을 동반한 수소화 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 방전플라즈마소결공법(SPS)을 통해 비교적 낮은 온도인 1000 °C의 소결온도에서 99%이상의 고밀도를 지닌 티타늄 소결체를 얻을 수 있었다. 경도값은 고순도 티타늄 보다 높은 수치를 나타내었으며, 인장강도는 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내어 낮은 강도와 함께 취성파괴거동을 나타내었다. 이는 분말제조 과정 중 산소와의 접촉으로 인한 분말 표면의 산화가 소결체의 기계적 강도에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 소결온도가 증가함에 따라서 기공의 분포도는 감소하는 경향을 나타내었으나, 입내와 입계에서도 다수의 기공이 발견되어 소결과정 중 분말에 잔존해 있던 수소가스의 방출에 의해 생성된 것으로 판단된다. 티타늄 분말의 제조

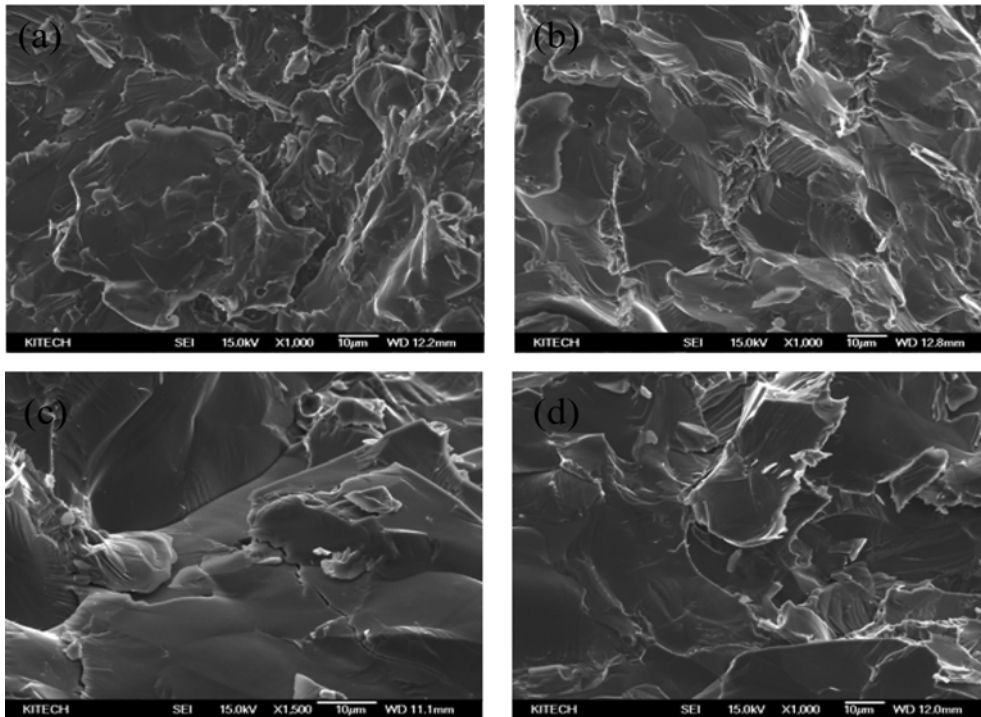


Fig. 7. SEM image of the fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a)900 °C, (b)1000 °C, (c)1100 °C and (d)1200 °C.

과정 중 분말과 결합한 산소의 제거와 탈수소화 조건의 재설정을 고려한 추가 연구 시 우수한 기계적 특성의 티타늄 소결체 제조가 가능하리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. W. B. Kim, G. S. Choi, C. C. Suh, D. S. Kil and H. Ha., *J. Kor. Mat. Res.*, **9**(3) 282-287 (1998).
2. 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), 915-918(2002).
3. H. Zhenh and T. H. Okabe, *J. Alloys and Compounds.*, JALCOM-16619, 1-8 (2007).
4. J. M. Jang, W. Lee, S. H. Ko, *J. Kor. Pow. Met. Inst.*, PA02-W-13, 969-970(2006).
5. Y. J. Kim, *J. Kor. Pow. Met. Inst.* **11**(3), 265-270(2004).
6. J. S. Choe, D. H. Lee, G. S. Choi, D. S. Kil, C. Y. Suh, W. B. Kim and H. H., *Kor. J. Mater.*, **10**(7), 464-470 (2000).
7. V. Bhosle, E.G Baburaj, M. Miranova, K. Salama, *Mater. Eng.*, **A356**, 190-199(2003).
8. H. H , S. S. Park and H. C. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry.*, **5**(2), 263-273 (1994).
9. C. R. F. Azevedo, D. Rodrigues and F. B. Neto, *J. Alloy and Compounds.*, **353**, 217-227(2003).
10. R. Boyney, G. Welsch and E. W. Collings, (*Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*, ASM International, USA ,1994) p. 165.