J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 21, No. 1, 2012, 60-65
≫ 研究論文 ≪

齒科用 純 타이타늄 스크랩을 再活用한 Ti-6Al-4V 合金의 製造 및 酸素 制御†

吳貞敏*・李白奎*・崔國善**・✝林載元*
*韓國地質資源硏究院 鑛物資源硏究本部, **江原産業技術硏究所

Preparation and oxygen control of Ti-6Al-4V alloys by recycling dental pure Ti scraps†

Jung-Min Oh*, Back-Kyu Lee*, Good-Sun Choi and ✝Jae-Won Lim***
**Mineral Resource Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea*
***Gangwon Industrial Technology Research Center, Research Institute of Industrial Science & Technology, Gangneung 210-340, Korea*

요 약

본 연구는 치과용 순 타이타늄 스크랩을 재활용하여 진공 아크 용해에 의해 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였고, 이때 산소함량이 다르게 제조된 Ti-6Al-4V 합금의 물성을 평가하였다. 사용된 타이타늄 스크랩은 치과용 임플란트 재료로써 ASTM G1~G4 등급으로 산소함량이 다르게 진공 아크 용해에 의해 건전한 잉곳을 만든 후 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였다. 합금 제조시 875 torr의 가압 아르곤 분위기에서 용해하였을 때 Al 조성의 손실이 방지됨을 확인하였다. 제조된 Ti-6Al-4V의 산소함량이 1170~3340 ppm으로 증가함에 따라 Ti-6Al-4V의 경도가 증가하여 순 타이타늄의 경향과 동일함을 확인하였다. 따라서 본 연구를 통해서 Ti-6Al-4V 합금 제조에 있어서 진공 아크 용해에 의해 치과용 순 타이타늄 스크랩의 재활용 가능성을 확인하였다.

주제어 : 타이타늄, 치과 스크랩, 진공아크용해, Ti-6Al-4V, 산소

Abstract

The Ti-6Al-4V alloys were prepared by recycling of dental Ti pure scraps using vacuum arc melting process, and their physical properties were evaluated the Ti-6Al-4V alloys with different oxygen concentrations. For the preparation of Ti-6Al-4V alloys, Ti pure scraps used for dental implant were utilized as a raw material, and their different oxygen concentrations were ranged from G1 to G4 grade in ASTM standards. It was confirmed that the weight loss of Al in the composition of Ti-6Al-4V alloy could be controlled under the Ar pressure of 875 torr during the melting of alloy. The oxygen concentrations of the Ti-6Al-4V alloys were ranged from 1170 to 3340 ppm. The vickers hardness change of the Ti-6Al-4V alloys showed a similar behavior with that of pure Ti. As a result, we confirmed a possibility of preparation of Ti-6Al-4V alloy by recycling of dental Ti scraps using vacuum arc melting process in this study.

Key words : Titanium, Dental Scrap, Vacuum arc melting, Ti-6Al-4V, Oxygen

1. 서 론

타이타늄은 경량금속으로 고비강도와 내식성이 뛰어나 현대 산업 전 분야에서 사용되고 있는 대표적인 신소재이다.[1] 그러나 타이타늄이 갖는 우수한 성질에도 불구하고 고융점・고반응성・난가공성 등의 문제로 원재료 제조공법에 특수한 공정이 추가되어 타 구조용 재료에 비해 고가인 단점이 있다.[2] 이러한 이유로 외국의 경우 타이타늄 및 타이타늄 합금 스크랩의 재활용 기술

† 2011년 11월 21일 접수, 2011년 12월 14일 1차수정
2011년 12월 30일 2차수리
✝E-mail: flashlim@kigam.re.kr

개발에 많은 노력을 기울이고 있다. Zheng[3] 그룹에서는 타이타늄 화합물 스크랩을 이용하여 $TiCl_4$의 회수에 성공하였다. 이와 더불어, 타이타늄 스크랩의 재용해 기술에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 타이타늄의 용해 중 고반응성으로 인해 전자빔 용해법, 진공 유도 용해법, 플라즈마 아크 용해법 등과 같이 진공 및 불활성 가스 분위기에서의 용해 연구가 활발히 진행되고 있다.[4,5] 하지만 국내의 경우 타이타늄 및 타이타늄 합금 스크랩의 재활용 기술은 전무하여 2010년 국내의 타이타늄 수요는 약 8,000 톤 중에서 발생된 타이타늄 스크랩의 90% 이상인 1,329 톤이 해외로 수출되고 있는 실정이다.

한편 타이타늄 스크랩의 재활용에 있어서 가장 큰 문제점은 가공 중 발생하는 산소의 오염으로 스크랩 내 산소함량이 증가하게 되는데, 이러한 산소는 타이타늄 물성에 가장 큰 영향을 끼치기 때문이다.[1] 산소는 타이타늄 기지 내에 최대 약 33 at.%까지 침입형으로 고용되며, 공업용 타이타늄(commercial purity, CP)의 분류에 기준이 되는 합금원소이다.[1,6] 이러한 이유로 타이타늄 스크랩의 재용해를 위해서는 전처리를 통한 타이타늄 내 산소의 균일화가 필수적이다. 이와 더불어, 타이타늄계 대표합금인 Ti-6Al-4V의 경우, 재용해 과정에서 Al 증발에 의한 조성 손실이 보고되어 있으며, 이러한 Ti-6Al-4V 합금 내 조성변화를 최소화하는 재용해 연구가 요구된다.[7] 또한 Ti-6Al-4V 합금 내 산소함량에 따른 특성을 보고한 논문이 미비한 실정이다.

이에 본 연구에서는 치과용 순 타이타늄 스크랩을 재활용하여 ASTM G1~G4 등급으로 산소함량이 다른 건전한 버튼형 잉곳을 진공 아크 용해에 의해 제조하였다. 또한 모재로써 제조된 순 타이타늄 잉곳을 이용하여 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였고, Ti-6Al-4V 합금 내 산소함량에 따른 경도변화를 측정하여 타이타늄 스크랩의 재활용 및 Ti-6Al-4V의 제조에 있어서 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 수행한 실험과정을 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 본 실험에서 모재가 되는 순 타이타늄 스크랩은 치과용 임플란트 가공 후 발생한 봉상형 스크랩이다. 본 연구에서 사용한 치과용 타이타늄 스크랩은 ㈜덴티움 사의 임플란트 제조 중에서 선반가공 후 발생한 것으로 연구를 위해 기증받았다. 먼저 치과용 순 타이

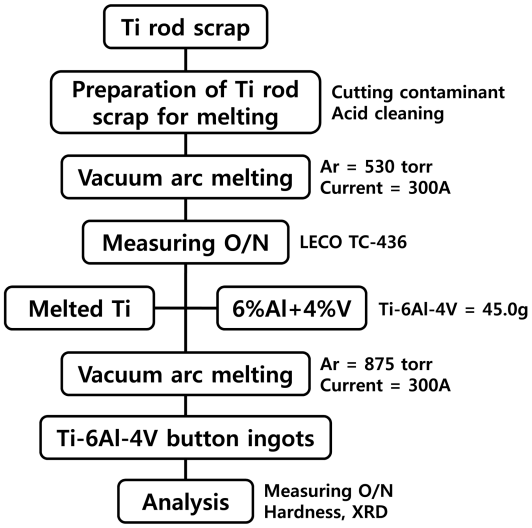

Fig. 1 Flow diagram of the experimental procedure

타늄 스크랩의 절단 가공 후 산소/질소의 오염여부를 알아보기 위해 가공면으로부터 5, 10, 15, 20 mm 씩 시편을 채취하여 산소/질소분석기(LECO, TC-436)를 통해 분석하였다. 이후 산소/질소가 오염된 부위를 제거하고 진공 아크 용해로를 이용해 버튼형 잉곳을 제조하였다. 용해는 각각의 타이타늄을 약 45 g씩 칭량하여 몰드에 장입하고 챔버 압력을 1×10^{-3} torr까지 진공배기 후 Ar 가스를 약 530 torr가 될 때까지 주입하였다. 각 시편은 앞뒤로 4번씩 반복용해 하였으며 아크 전류는 약 300A로 1분씩 유지하였다. 용해된 각각의 타이타늄은 산소/질소의 함량 분석을 위해 시편을 채취하였다. Ti-6Al-4V 합금 제조시 조성 손실을 최소화하기 위하여 상용(Dynamet Inc.) Ti-6Al-4V ELI(Extra Low Interstitial)를 이용하여 용해 시간 및 챔버 내 분위기 압력에 따른 조성의 변화를 조사하였다. 이 때 챔버 내 Ar 가스를 약 530, 760, 875 torr까지 주입하였고 용해 시간은 4분씩 총 4회 반복용해한 후 무게변화를 알아보았다. 이후 Ar 가스를 875 torr 압력에서 G1~G4의 치과용 순 타이타늄 스크랩을 모재로 사용한 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였다. 각각의 합금 원소들을 Ti-6Al-4V 합금 조성에 맞게 40.5 g, 2.7 g, 1.8 g 칭량하여 용해하였다. 산소함량이 다르게 제조된 Ti-6Al-4V 합금의 잉곳들은 산소/질소 분석을 실시하고, 버튼형 잉곳의 중심부로 두께 5 mm의 시편을 채취하여 경도의 변화를 알아보았다. 경도는 비커스 시험법으로 모두 10회 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 산출

Table 1. Chemical composition of commercial Ti-6Al-4V ELI

(wt.%)							
Al	V	Fe	C	H	O	N	Ti
6.02	3.90	0.16	0.004	0.002	0.115	0.004	bal.

하였다. 또한, 산소함량에 따른 시편들의 상변화를 알아보기 위해 X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. 이때 본 실험에서 제조된 합금들과 비교하기 위하여 상용 Ti-6Al-4V ELI(Extra Low Interstitial)를 이용하여 같은 조건으로 용해 후 참고시료(reference material)로 활용하였다. 참고시료로 사용된 상용 Ti-6Al-4V의 주요 화학 성분을 표 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

먼저 모재가 되는 순 타이타늄 스크랩의 절단 가공에 의한 산소 및 질소의 오염을 알아보았다. 각각의 치과용 순 타이타늄 스크랩은 10-15 mm의 봉상형으로 절단 가공된 면이 검은색으로 오염된 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(a)에 절단 가공된 타이타늄 스크랩의 외형을 나타내었다. 타이타늄의 절단 가공시 새로운 산소-타이타늄 계면이 형성되며, 절단과정에서 발생하는 900-1000°C의 높은 열에 의하여 계면을 통한 산소 및 질소의 오염,

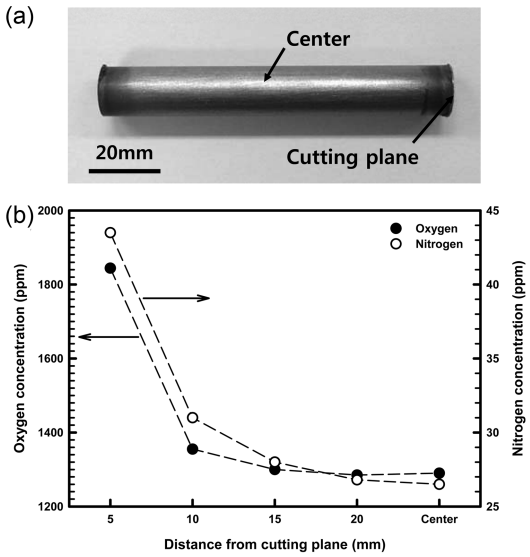

Fig. 2. (a) Photograph of the Ti rod scrap and (b) oxygen and nitrogen changes in the Ti rod scrap.

표면 산화피막의 형성 등에 의한 산소함량이 증가하는 것으로 알려져 있다.[8] 타이타늄 스크랩의 초기 산소/질소의 함량 및 절단 가공면으로부터 거리에 따른 산소/질소의 함량 변화를 그림 2(b)에 나타내었다. 초기 순 타이타늄은 ASTM Grade 1으로 산소가 1290 ppm, 질소가 26.5 ppm이 함유되어 있는 것으로 분석되었다. 절단 가공 이후 가공면 부근인 5~10 mm에서 산소/질소가 크게 증가되는 것을 알 수 있었다. 특히 가공면의 5 mm 부위에서는 산소는 약 43% 증가하여 1840 ppm으로 조사되었고, 질소는 약 64% 증가하여 43.5 ppm으로 조사되었다. 이에 진공 아크 용해시 오염을 최소화하기 위하여 타이타늄 스크랩의 가공면으로부터 약 10 mm 이상 오염 부분을 제거하여 타이타늄 내 산소/질소의 조성을 균일화하였다. 타이타늄 스크랩의 오염부위 절단 가공에서 추가적인 산소/질소의 오염을 막기 위해 열 발생이 적은 다이아몬드 휠을 사용하고 냉간 절삭유를 사용하였다. 위와 같은 전처리 과정을 거친 산소함량이 다른 각각의 타이타늄 스크랩을 진공 아크 용해에 의해 버튼형 잉곳을 제조하였다. 각각 제조된 순 타이타늄 버튼형 잉곳 내 산소함량은 ASTM 등급에 따라 1290, 1880, 2810, 3740 ppm으로 측정되었다. 이것으로부터 CP 타이타늄의 ASTM 규격의 분류기준이 되는 산소함량에 있어서 각 등급의 범위 내에 있음을 확인하였다. 산소함량의 분석과 함께 잉곳 내 질소함량도 분석하였는데, 이는 ASTM 등급에 관계없이 대체적으로 30~40 ppm 사이의 낮은 함량을 보였다.

Ti-6Al-4V 합금 제조시 조성 손실을 최소화하기 위하여 상용 Ti-6Al-4V ELI를 사용하여 용해 시간 및 챔버 내 분위기 압력에 따른 조성의 변화를 조사하였다. 챔버 내 Ar 가스 압력은 약 530, 760, 875 torr였으며 용해 시간은 4분씩 총 4회 반복용해한 후 무게변화를 알아보았다. 챔버 내 분위기 가스 압력이 530 torr와 760 torr에서는 반복용해 시간에 따라 무게가 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 가스 압력이 530 torr에서는 4회 용해 시 Ti-6Al-4V 합금의 무게는 최대 0.52%가 감소하였다. 이에 반해 875 torr에서의 용해는 반복용해 시간에 관계없이 무게의 감소는 거의 일어나지 않았다. 이것은 타이타늄 및 바나듐에 비해 알루미늄의 높은 증기압에 기인하여 용해 중 알루미늄 증발에 의한 손실로 짐작 할 수 있다. 박표천 등[7]의 연구에서 TiAl 합금의 대기압 하에서 용해시 알루미늄의 증발에 기인한 무게 감소가 나타난 것으로 보고하였다. 위 결과로부터 Ti-6Al-4V 합금의 용해시 조성 손실 방지를 위한 분위기

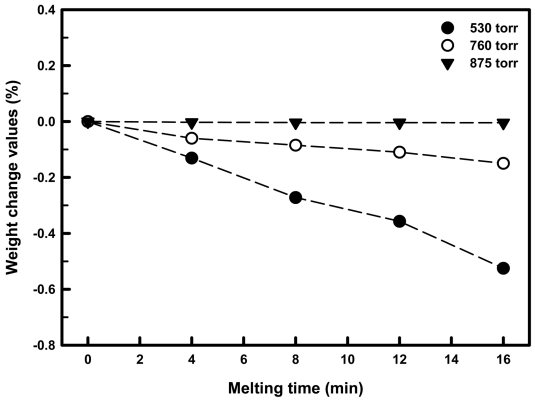

Fig. 3. Weight changes of the Ti-6Al-4V alloy as a function of melting time and Ar pressure in the chamber.

가스 압력이 875 torr가 최적의 조건임을 도출하였다.

치과용 순 타이타늄 스크랩으로부터 제조된 ASTM G1~G4 등급 내 각각의 타이타늄 버튼 잉곳을 사용하여 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였다. 각 시편은 조성의 균일화를 위해 앞뒤로 4회씩 반복용해 한 후 제조된 Ti-6Al-4V 합금 내 산소/질소의 함량을 분석하였다. 각 시편은 산소함량의 순서대로 No.1, No.2, No.3, No.4로 명명하였다. 먼저 산소의 경우 No.1~No.4의 순서대로 1170, 1690, 2530, 3340 ppm으로 분석되었다. 또한 합금에 첨가한 알루미늄 및 바나듐 내 산소함량은 각각 14 ppm과 278 ppm으로 나타났다. 표 2에 순 타이타늄과 Ti-6Al-4V 합금의 산소분석 결과를 나타내었다. 산소분석 결과를 통해 진공 아크 용해로를 이용한 875 torr 가스 압력의 조건에서 Ti-6Al-4V 합금의 제조시 외부로부터 산소의 유입 없이 원재료인 순 타이타늄, 알루미늄 및 바나듐 합금조성의 무게비율대로 결정되는 것을 확인하였다. 질소의 경우 No.1~No.4의 순서대로 33.0, 39.5, 31.9, 31.6 ppm으로 분석되었다. 위의 분석 결과에서 질소함량은 산소와 다르게 각 ASTM 등급별

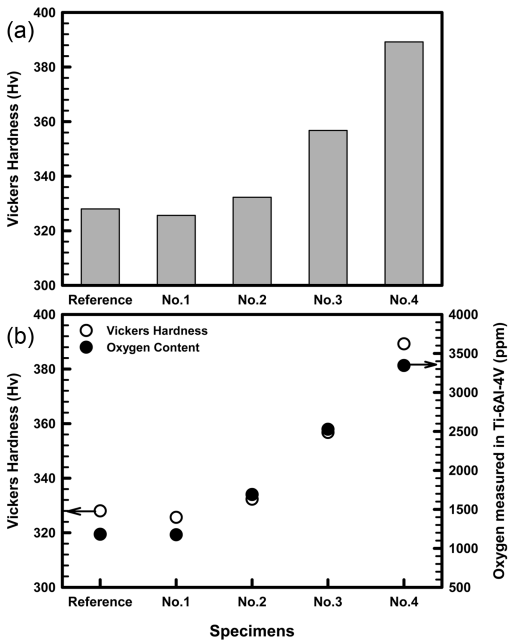

Fig. 4. (a) Vickers hardness and (b) variation of Vickers hardness of the Ti-6Al-4V alloys as a function of oxygen concentration.

함량의 차이를 볼 수 없었는데, 이는 공업용 타이타늄의 제조에서 질소함량을 최소로 유지하면서 산소함량만을 조절하는 것이 일반적이기 때문이다.

각 시편들의 경도 측정은 비커스 경도기를 이용하였고 측정조건은 0.5 kgf 하중으로 10초간 유지하였다. 산소함량이 가장 적은 No.1 시편은 325 Hv으로 측정되었고 No. 2는 332 Hv, No.3은 356 Hv, No.4는 389 Hv으로 나타났다. 또한 참고시료로 사용된 상용 Ti-6Al-4V ELI 시편의 경도는 328 Hv로 산소함량이 비슷한 No.1 시편과 거의 동일하게 나타났다. 각 시편들의 경도 측정결과를 그림 4(a)에 나타내었고, 경도와 산

Table 2. Oxygen and nitrogen analyses of the pure Ti and the Ti-6Al-4V alloys

Specimens		Oxygen(ppm)				Nitrogen(ppm)
		Pure Ti	Al	V	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V
No.1	G1 Ti+6Al+4V	1290	14	278	1170	33.0
No.2	G2 Ti+6Al+4V	1880	14	278	1690	39.5
No.3	G3 Ti+6Al+4V	2810	14	278	2530	31.9
No.4	G4 Ti+6Al+4V	3740	14	278	3340	31.6
Reference		-	-	-	1180	34.5

소함량의 관계를 그림 4(b)에 나타내었다. 그림 4(b)에서 보듯이 Ti-6Al-4V 합금에서 산소함량이 증가함에 따라 경도 역시 증가함을 알 수 있었다. 심건주 등[9]의 연구에 의하면 순 타이타늄에서 산소함량이 6000 ppm까지도 산소함량과 경도사이에 선형적인 관계가 있다고 보고된 바 있다. 산소와 더불어, 질소 또한 타이타늄의 기계적 성질에 크게 영향을 미치며 실제로 Sibum[10]의 연구에서도 타이타늄 잉곳 내 질소가 경도증가에 미치는 영향이 산소보다도 크다고 보고된 바 있다. 그러나 이미 전술한 것처럼 공업용 타이타늄에서 질소함량은 수십 ppm으로 최소로 유지되기 때문에 본 실험에서도 질소함량이 산소함량에 비해 현저히 적은 양을 가지므로 질소는 경도에 미치는 영향인자에서 배제하였다. 그림 5는 상용 Ti-6Al-4V ELI 시편과 각각의 Ti-6Al-4 V 합금의 상 조직 변화를 알아보기 위해 측정한 XRD 결과이다. 각각의 시편들은 상용 Ti-6Al-4V ELI 시편과 마찬가지로 hcp 결정구조를 갖는 *a'* 상이 나타났으며, 산소함량의 증가에 따른 상변화는 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 하지만, Ti-6Al-4V 합금의 산소농도가 증가함에 따라서 관찰된 피크들의 강도가 감소하는 경향이 관찰되었는데, 이것은 산소가 Ti-6Al-4V 합금 내에 침입형 원소로 고용됨으로써 결정격자 사이에 생기는 응력에 의한 결정성의 완화에 기인한다고 판단된다.

본 실험에서 치과용 순 타이타늄 스크랩의 재활용에 있어서 가장 큰 문제가 되는 산소/질소의 오염은 전처리를 통해 최소화하면서 건전한 버튼형 잉곳의 용해가 가능함을 알 수 있었다. 또한 치과용 순 타이타늄 스크랩을 모재로써 각각의 산소함량에 따른 Ti-6Al-4V 합금의 제조가 가능하였고, 제조된 Ti-6Al-4V 합금의 경도 변화는 산소함량의 증가에 따라 증가함을 확인하였다.

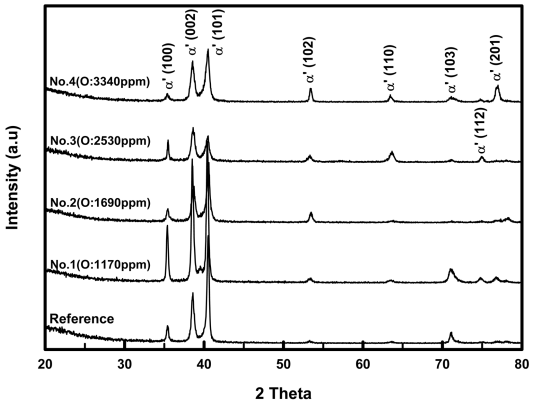

Fig. 5. XRD patterns of the Ti-6Al-4V alloys with different oxygen concentrations.

4. 결 론

본 연구는 치과용 임플란트 순 타이타늄 스크랩을 재활용하여 진공 아크 용해에 의한 잉곳 제조 및 이를 이용한 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였을 경우 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 치과용 봉상형 순 타이타늄의 가공 중에 발생하는 절단면을 통해 산소 및 질소의 오염이 동반되어 이를 전처리 과정을 통해 제거한 후 재용해하여 건전한 타이타늄 잉곳을 제조할 수 있었다.

2) 치과용 순 타이타늄 스크랩을 재활용한 Ti-6Al-4V 합금의 제조시 알루미늄의 증발을 억제하여 합금의 조성을 유지할 수 있도록 챔버 내 가스 분위기 압력은 875 torr가 최적임을 확인하였다.

3) 제조된 Ti-6Al-4V 합금의 산소함량은 1170~3340 ppm으로 경도는 산소함량의 증가에 따라 증가하는 것을 확인하였다. 이로써 본 연구에서 Ti-6Al-4V 합금 제조에 있어서 진공 아크 용해에 의해 치과용 순 타이타늄 스크랩의 재활용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Oh J. M. *et al*., 2011: *Oxygen Effect on the Mechanical Properties and Lattice Strain of Ti and Ti-6Al-4V*, Met. Mater. Int., **17**(5), pp. 733-736.
2. Reitz J. *et al*., 2011: *Recycling of gamma titanium aluminide scrap from investment casting operations*, Inermetallics, **19**, pp. 762-768.
3. Zheng H. *et al*., 2008: *Recovery of titanium metal scrap by utilizing chloride wastes*, J. Alloys Compds., **461**, pp. 459-466.
4. Vutova K. *et al*., 2010: *Investigation of electron beam melting and refining of titanium and tantalum scrap*, J. Mater. Processing Technology, **210**, pp. 1089-1094.
5. Burkhard R. *et al*., 1994: *Recycling of metals from waste*

with thermal plasma, Resources, Conservation and Recycling, **10**, pp. 11-16.
6. Wasz M. L. *et al*., 1989: *The effect of hydrogen on mechanical properties of oxygen-strengthened titanium*, Scripta Metallurgica, **23**(12), pp. 2039-2042.
7. 박표천 외, 1991: *Plasma Arc Melting법에 의한 타이타늄 및 TiAl금속간화합물의 연속주조에 관한 연구*, 대한금속재료학회지, **29**(4), pp. 416-423.
8. 최국선, 2009: *타이타늄 스크랩으로부터 고순도 타이타늄 제조 기술개발*, 한국지질자원연구원, 최종보고서.
9. 심건주 외, 1995: *산소/철분의 함량변화가 타이타늄의 기계적 성질에 미치는 영향*, 대한금속재료학회지, **33**(1), pp. 14-20.
10. H. Sibum, *Titanium and Titanium alloys*, 2003, p. 233, WILEY-VCH, Germany.

吳 貞 敏

• 2008 한밭대학교 응용소재공학과 학사
• 2010 충남대학교 응용소재공학과 석사
• 2010-현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 연구원

李 白 奎

• 2010 한밭대학교 재료공학과 학사
• 2010-현재 충남대학교 응용소재공학과 석사

崔 國 善

• 1982 연세대학교 금속공학과 학사
• 1984 연세대학교 금속공학과 석사
• 1992 연세대학교 금속공학과 박사
• 1994-2010 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
• 현재 포항산업과학연구원 강원산업기술연구소 수석연구원

林 載 元

• 1997 성균관대학교 금속공학과 학사
• 1999 성균관대학교 신소재공학과 석사
• 2003 일본 Tohoku대학 금속공학전공 박사
• 2004-2006 일본 Tohoku대학 금속재료연구소 COE Fellow
• 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원