



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

석사학위논문

1873K에서 고농도 티타늄을
함유한 Fe-Ti 용탕에서 티타늄과
산소의 열역학적 거동 해석

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 용 우

1873K에서 고농도 티타늄을 함유한 Fe-Ti 용탕에서 티타늄과 산소의 열역학적 거동 해석

Analysis of thermodynamic behavior of titanium and oxygen in
Fe-Ti molten metal containing rich titanium at 1873K

2021년 02월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 용 우

1873K에서 고농도 티타늄을 함유한 Fe-Ti 용탕에서 티타늄과 산소의 열역학적 거동 해석

지도교수 김 선 중

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 용 우

김용우의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위 원 조선대학교 교수 김선중 (인)

위 원 조선대학교 교수 장희진 (인)

2021년 12월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	vi
제 1 장 서 론	1
제 1 절 티타늄 생성 공정 및 리사이클링 현황	1
제 2 절 페로 티타늄 합금의 Ti 탈산 평형	3
제 2 장 모델 설명	5
제 1 절 Wagner's Formalism	5
제 2 절 Modified Quasichemical Model (MQM)	6
제 3 장 실험 방법	8
제 1 절 산소 분압 제어	8
제 2 절 평형 반응실험	12
1. 샘플 준비	12

2. 실험 과정	12
3. 분석 방법	13
제 4 장 결과 및 고찰	16
제 1 절 저 산소 분압 실험결과	16
1. 실험결과 및 보고된 데이터 비교	16
2. 퀘칭 방법에 따른 미세구조 및 생성된 산화물 관찰 ..	19
제 2 절 Thermodynamic Modelling	24
제 5 장 결론	33
참 고 문 헌	34

LIST OF TABLES

Table 3.1 Experimental conditions. 14

LIST OF FIGURES

Fig. 1.1 A schematic of titanium products cycle.	2
Fig. 1.2 Equilibrium relation between [%Ti] and [%O] in liquid Fe - Ti alloy at 1873 K.	4
Fig. 2.1 Oxygen partial pressure over liquid iron calculated by the present model (lines) along with experimental data.	7
Fig. 3.1 The Ellingham diagram for metallurgically oxides.	9
Fig. 3.2 Schematic diagram of Ti turning furnace.	10
Fig. 3.3 Change of $\log(\text{PO}_2)$ according to deoxidation time using Ti sponge (Ar-3% H_2).	11
Fig. 3.4 Experimental schematic.	15
Fig. 4.1 Equilibrium relation between [mass%Ti] and [mass%O] at 1873 K.	17
Fig. 4.2 Fe-Ti with 50 mass%Ti sample image (A) Gas quenching, (B) Quartz tube quenching and (C) Master alloy.	18
Fig. 4.3 EPMA COMP mode image of 50 mass%Ti alloy at 1873 K (Gas quenching sample).	20
Fig. 4.4 EPMA COMP mode image of 50 mass%Ti alloy at 1873 K (Quartz tube quenching sample).	21

Fig. 4.5 EPMA COMP mode image of 50 mass%Ti alloy at 1873 K (Master alloy sample). 22

Fig. 4.6 50 mass%Ti alloy EBSD patterns at 1873 K (Gas quenching sample). 23

Fig. 4.7 Calculated phase diagram of Fe-Ti binary system. 26

Fig. 4.8 Calculated enthalpy of mixing of liquid Fe-Ti alloys at 1873K. 27

Fig. 4.9 Calculated partial enthalpy of mixing of liquid Fe-Ti alloys at 1873K. 28

Fig. 4.10 Enthalpy in Fe-Ti system formation of Fe Ti and Fe₂Ti. 29

Fig. 4.11 Calculated gamma loop in Fe-rich side. 30

Fig. 4.12 Calculated phase diagram of Fe-Ti binary system in Ti-rich side. 31

Fig. 4.13 Ti deoxidation equilibria in liquid iron at 1873 K. 32

Abstract

Analysis of thermodynamic behavior of titanium and oxygen in Fe-Ti molten metal containing rich titanium at 1873K

Yong Woo Kim

Advisor: Prof. Sun-Joong Kim, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Titanium forms a large amount of stable oxides and all oxides have large negative free energies of formation. Titanium is very reactive for O, and each equilibrium titanium oxide phase would change with Ti content in liquid Fe - Ti alloy phase. Deoxidation behavior has been reported in Fe-Ti alloys with a maximum Ti of 50 mass%. However, due to incomplete separation of Ti oxides, the Fe-Ti alloy contained the high oxygen content. On the other hand, the equilibrium oxygen partial pressure for conducting the experiment in the Fe-Ti system with Ti-rich region is very low. In this study, the oxygen concentration and the equilibrium oxide phase were measured by using Fe-Ti alloy with 10~70 mass% of Ti at 1873K. A MgO crucible charged with pre-melted alloy and TiO (purity 99.9%) was set in an induction furnace. The sample was melted under deoxidized Ar-3%H₂ of 500 ml/min and the oxygen partial pressure at starting stage was measured as about $\sim 10^{(-22)}$ atm. By EBSD, the observed oxide phase in Fe-Ti alloy was TiO which was reported as stable oxide phase in Fe-Ti alloy with high concentration of Ti. It was shown that the present model successfully reproduced available experimental data for the Ti deoxidation equilibria.

제 1 장 서 론

제 1 절 티타늄 생성 공정 및 리사이클링 현황

현재 티타늄은 철강, 의료, 항공 및 우주 분야 등 다양한 분야에서 사용하는 중
 요 금속 중의 하나이며 수요가 지속해서 증가할 것으로 예상하는 소재이다. 또한,
 높은 비강도, 고온 적응력, 내 부식성 및 생체 적합성이 높은 금속으로 평가되고
 있다. [1] Ti의 연간 전 세계 생산량은 약 23만 톤 수준이지만, 철강, 알루미늄 등
 과 함께 구조용 금속으로 활용되고 있다. [2] 티타늄은 일반적으로 금속성 티타늄
 은 고급 루타일 광석(TiO_2)의 염화 처리를 통해 스펀지 Ti를 만드는 Kroll 공법[4]
 을 시작으로 생산된다. Kroll 공법에 따라 만들어진 스펀지 Ti 중에는 300~1000
 ppm 정도의 산소를 함유하고 있다. 이 산소는 이후의 용해, 주조, 가공 공정을 거
 치면서 증가하며, Kroll 공법의 반응 용기인 저탄소강과 반응하여 생산되는 스펀지
 일부분은 Fe가 높은 off-grade 스펀지가 생성된다. off-grade 스펀지 Ti는 제강공
 정에서 첨가용 원소 또는 탈산제로 사용되고 있으며, 항공기의 경우 가공 공정에서
 원 소재의 대부분이 스크랩으로 발생하고 있다.[3] 이 외에도 티타늄을 생산하는
 공정은 FFC Cambridge 공정[5], Ono Suzuki 공정[6], Molten oxide electrolysis 공
 정[7], Performing reduction 공정[8] 그리고 USTB titanium[9] 공정 등과 같이 티
 타늄을 생산하기 위한 많은 공정이 연구되고 있다. 또한, 티타늄은 우수한 특성을
 가졌음에도 불구하고 제조 비용이 많이 드는 특징이다. 고용점, 고 반응성, 난 가공
 성 등의 단점이 있어서 티타늄 및 티타늄 합금 스크랩의 리사이클 기술개발에 큰
 노력을 기울이고 있다. [10, 11] 특히 티타늄의 기계적 가공 중 발생하는 열화현상
 (Deterioration)으로 인해 스크랩 내 산소함량이 크게 증가하게 되며, 산소함량은 티
 타늄의 물성에 가장 큰 영향을 끼치게 된다. [12, 13] 티타늄 스크랩은 스펀지 제조
 공정, 잉곳 및 가공용 소재 제조 공정, 제품 제조 공정 및 제품 생산 공정 등에서
 다량으로 발생하고 있다. 티타늄 스크랩 리사이클링 방법의 하나인 페로 티타늄 합
 금 제조 시 일반적으로 티타늄의 농도가 40, 70 %인 페로 티타늄 합금이 생산되고
 있으나, 산화물 생성 및 평형 산소 농도 조절에 관한 연구는 미비한 실정이다. [14]

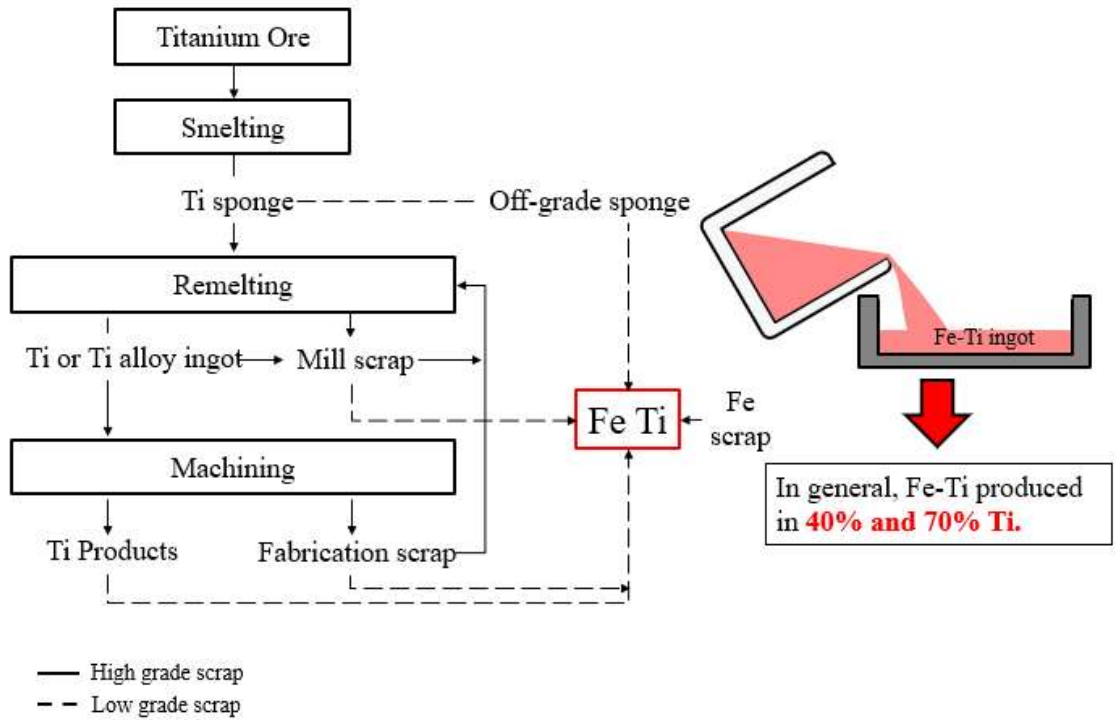


Fig. 1.1 A schematic of titanium products cycle. [2]

제 2 절 페로 티타늄 합금의 Ti 탈산 평형

티타늄 스크랩을 활용한 Fe-Ti 합금 제조를 위한 가장 중요한 열역학 정보는 티타늄의 정밀한 제어를 위해 용융된 Fe에 용해된 티타늄과 산소 사이의 평형 관계이다. 티타늄과 산소 평형 관계에 관한 많은 연구가 보고되어있다. Fig 1.2 는 1873 K에서 액상의 페로 티타늄 합금에 용해된 티타늄과 산소의 함유량에 대한 보고된 데이터이다. [15-22] 기준에 보고된 탈산 데이터는 주로 10 mass%Ti 이하의 저농도 데이터가 대부분이며, 고농도 티타늄 함량은 Hadley [15]의 약 50 mass%Ti 가 최댓값이고 그 외 보고된 데이터가 거의 없다. 그림 1.2는 1873 K의 온도에서 진행된 티타늄과 산소의 보고된 평형 실험 데이터이다. 각 점은 실험 분석 결과이고, 선은 Wagner's formalism으로 그려진 탈산 곡선이다. Wagner's formalism으로 저농도에서는 기준에 보고된 데이터[23]와 유사한 경향을 보이고, 실험 오차 범위 내에서 예측할 수 있다. 하지만 10 mass%Ti 이상의 데이터에서는 수학적 한계에 도달하여 최댓값이 생겨 페로 티타늄이 생산되는 주 조성까지 적용하는 데에는 한계가 있다.

한편, Multi balance state를 갖는 티타늄의 영향으로 액상의 페로 티타늄 합금은 티타늄 함량에 따라 'TiO', 'Ti₂O₃', 'Ti₃O₅'와 평형을 이루는 것처럼 용탕 내 티타늄 농도에 따라 평형 산화물 상이 변화한다. 용융된 페로 티타늄 합금에서 안정한 산화티타늄과 티타늄 함량 사이의 평형 관계는 10 mass% Ti 이하의 조성에서는 보고된 데이터가 다수 존재하지만, 리사클링을 통해 생산되는 페로 티타늄 합금 내 티타늄의 조성범위에서 산화물의 정보는 보고된 바 없다. Wntrup와 Hieber은 처음으로 용탕에서 티타늄 탈산 평형 관계를 정량적으로 조사하였고, 생성된 산화 티타늄이 용탕의 티타늄 함량에 의존한다는 티타늄 탈산의 기본 특징을 발견했다.[24] Evans와 Sloman, Hadely와 Derge는 XRD 분석과 광학 현미경을 사용하여 탈산 생성물을 확인하였고, 티타늄 산화물의 형성이 티타늄 함량에 의존한다는 것을 발견하였다.[25] Cha 등은 16.6 mass%Ti 의 농도에서 티타늄 평형 산화물 상이 'TiO' 상을 형성하는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 열역학 평형 실험을 10~70 mass%Ti 의 고농도 티타늄 범위에서 진행하였다. 10 mass%Ti 이상의 페로 티타늄에서 평형 산화물 상이 'TiO' 상을 갖기 때문에 평형 반응실험 진행 시 'TiO' 산화물 포화조건에 실험을 진행하였다. 또한, 페로 티타늄의 고농도 티타늄

영역에서 실험을 진행하기 위한 평형 산소 분압이 아주 낮기 때문에 1873 K에서 Ti의 농도를 10~70 mass%Ti 까지 증가시키면서 평형 산소 농도와 형성되는 평형 산화물을 측정하였으며, 실험결과를 토대로 열역학 모델링을 수행하였다.

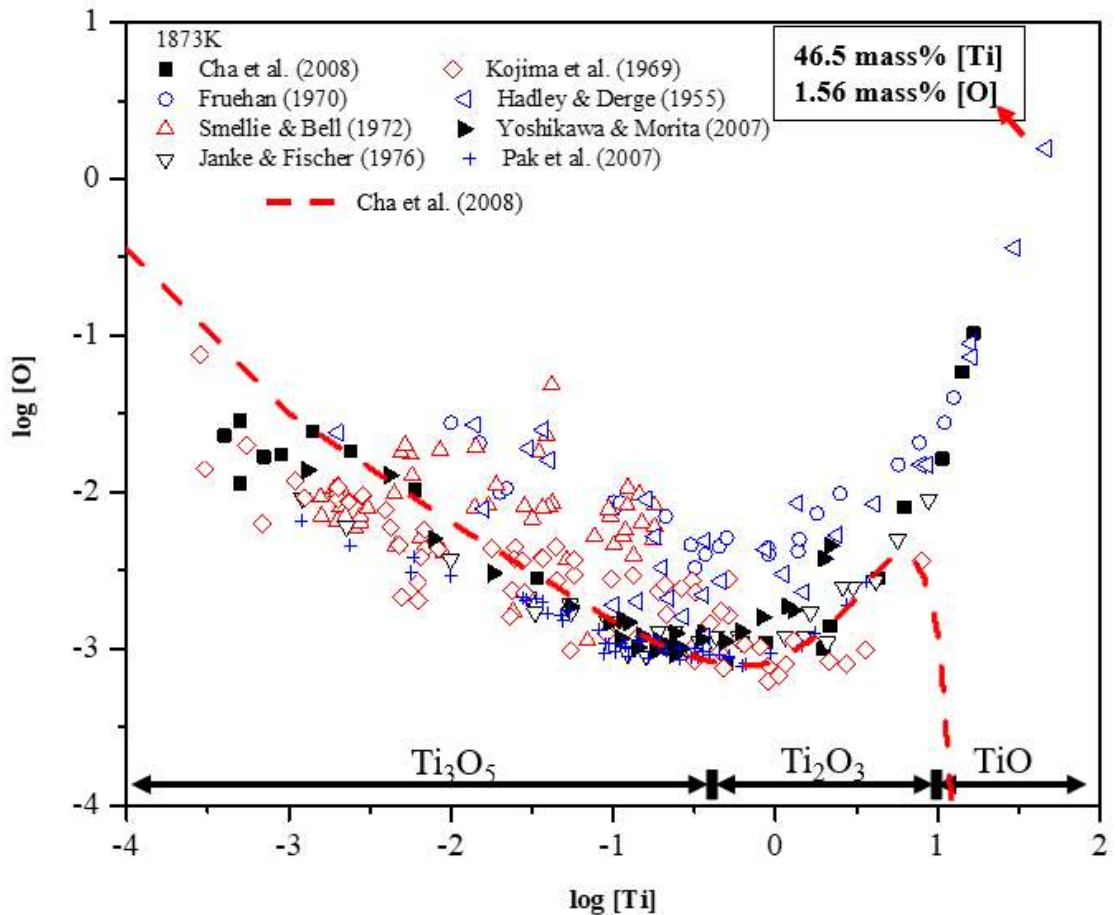


Fig. 1.2 Equilibrium relation between [%Ti] and [%O] in liquid Fe - Ti alloy at 1873 K.[15-22]

제 2 장 모델 설명

제 1 절 Wagner's Formalism

각 티타늄 산화물 형성의 표준 자유 에너지와 용융된 페로 티타늄 합금에서 티타늄 함량에 따른 티타늄의 활동도 값을 파악하였을 때, 티타늄 산화물이 변화하는 티타늄 함량의 임계 함량을 추정할 수 있다. 기존에 데이터들은 티타늄 임계 함량에서 생성된 산화물을 두 가지의 공존하는 산화물로 가정하고, 산화물의 활동도 값을 1로 가정하였다. 티타늄 활동도에 대한 산소의 영향은 그 함량이 낮아 무시하여 Fe-Ti-O 삼원계 시스템이 아닌 Fe-Ti 이원계 시스템에서 해석을 진행하였다.

Wagner's Formalism에서 용융된 Fe 내 티타늄과 산소의 화학 반응과 평형 상수 K 는 티타늄 산화물 Ti_xO_y 이 존재할 때 식 (2.1)과 (2.2)로 주어진다. 식의 각 활동도 계수는 식 (2.3)과 (2.4)로 정리된다. 하지만 그림 1.2와 같이 10 mass%Ti 이상의 조성에서는 Wagner's Formalism으로는 경향 예측에 한계가 있다. 이는 Wagner's Formalism은 원소 간의 배열이 이상적인 거동을 보인다는 가정하에 생기는 문제이므로 실제 티타늄과 산소가 강한 인력이 작용하는 경향을 고려하여야 한다.

$$Ti_xO_y(S) = x \underline{Ti} + y \underline{O} \quad (2.1)$$

$$K = \frac{x[(f_{Ti})[\%Ti]]^x y[(f_O)[\%O]]}{a_{Ti_xO_y(S)}} \quad (2.2)$$

$$\log f_{Ti} = e_{Ti}^O[\%O] + e_{Ti}^{Ti}[\%Ti] + r_{Ti}^O[\%O]^2 + r_{Ti}^{Ti}[\%Ti]^2 + r_{Ti}^{O,Ti}[\%O][\%Ti] \quad (2.3)$$

$$\log f_O = e_O^{Ti}[\%Ti] + e_O^O[\%O] + r_O^{Ti}[\%Ti]^2 + r_O^O[\%O]^2 + r_O^{Ti,O}[\%Ti][\%O] \quad (2.4)$$

제 2 절 Modified Quasichemical Model (MQM) [26]

실제 티타늄과 산소가 강한 인력이 작용하는 경향을 고려하기 위해 본 연구에서는 Modified Quasichemical Model (MQM)을 이용하였다. MQM에서는 식 (2.5)와 같은 pair exchange 반응을 나타낸다. 여기서 (A - B)는 First Nearest Neighbor(FNN) pair를 나타내며, Δg_{AB} 는 non configurational Gibbs energy의 변화를 나타낸다. 식 (2.6)은 용액의 Gibbs energy를 나타낸다. n_A 와 n_B 는 A와 B의 몰 수를 나타내며, n_{AB} 는 (A-B)의 몰수를 나타낸다. g°_A 와 g°_B 는 Gibbs energies of the pure components를 나타내고, ΔS^{config} 는 (A-A), (B-B) 그리고 (A-B) pair의 short range ordering에 의해 변화하는 configurational 엔트로피의 값이다. ΔS^{config} 값은 식 (2.7)로 나타낸다.

$$(A - A) + (B - B) = 2(A - B); \Delta g_{AB} \quad (2.5)$$

$$G = (n_A g_A^\circ + n_B g_B^\circ) - T \Delta S^{config} + (n_{AB}/2) \Delta g_{AB} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned}
 T \Delta S^{config} = & -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \\
 & -R[n_{AA} \ln(X_{AA}/Y_A^2) + n_{BB} \ln(X_{BB}/Y_B^2) + n_{AB} \ln(X_{AB}/2 Y_A Y_B)]
 \end{aligned} \quad (2.7)$$

티타늄과 산소 간의 강한 인력은 pair fraction Gibbs energy로 설명할 수 있고, 이와 같은 short range ordering에 의해 변화하는 configurational 엔트로피를 고려하였기 때문에 더욱 정확한 Ti-O 간의 상호작용을 도출할 수 있다. 액상의 Fe-Ti-O ternary system modeling을 위해서는 먼저 하위 이원계 시스템(Fe-O, Ti-O, Fe-Ti)을 모델링 해야 한다. 그림 2.1과 같이 Fe-O binary system 데이터는 Min-Kyu Paek 등이 연구한 데이터를 본 연구에서 사용하였다. [27] Ti-O binary system 역시 MQM에 의해 진행된 연구가 있으나, 액상 티타늄 산화물의 안정도를 기반으로 진행된 결과이기 때문에 별도의 페로 티타늄 합금 내 산소값만을 따로 도출할 필요가 있었다. 본 연구에서는 1873 K에서 티타늄 농도 10~70 mass%Ti 의

농도에서 산소의 거동을 측정하였고, 티타늄과 산소 간 상호작용을 페로 티타늄 용탕에서 고농도 티타늄 데이터를 외삽하여 도출하였다.

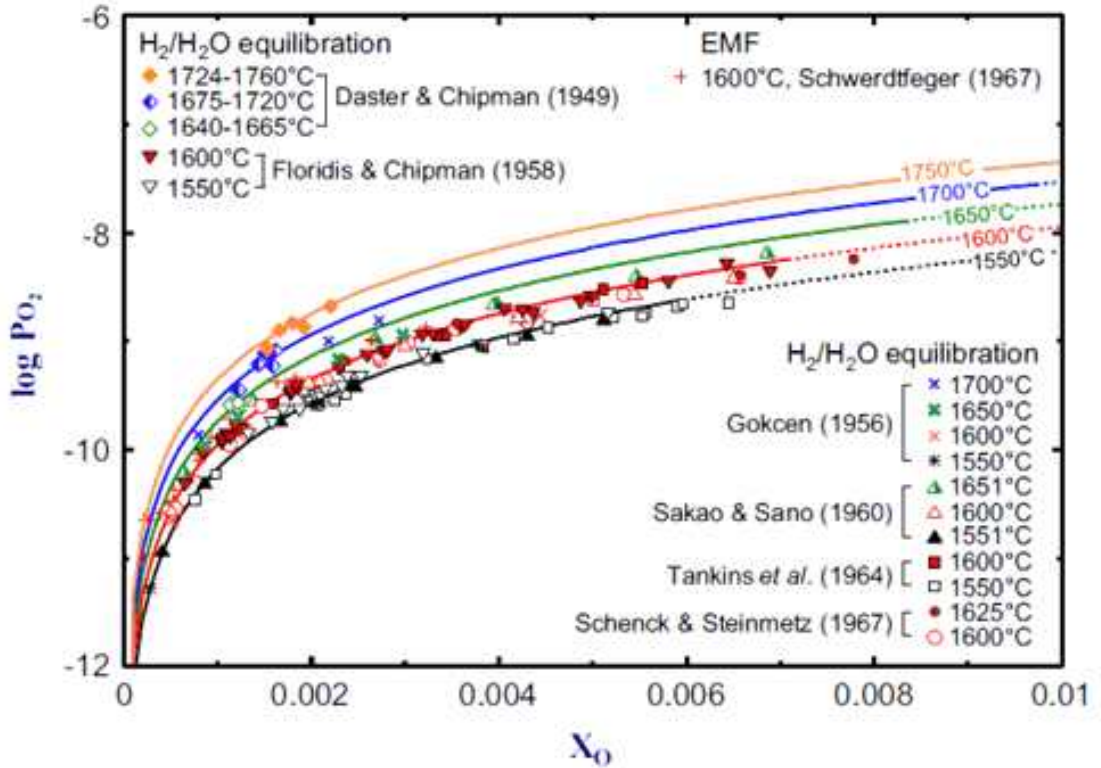


Fig. 2.1 Oxygen partial pressure over liquid iron calculated by the present model (lines) along with experimental data. [27]

제 3장 실험 방법

제 1 절 산소 분압 제어

고농도 티타늄의 경우 낮은 평형 산소 분압에 의해 티타늄 산화물이 다량으로 생기는 문제가 발생한다. 그림 3.1의 엘링감 다이어그램을 통해서 ‘TiO₂’ 평형 시 1873 K에서는 산소 분압이 약 $10^{(-17)}$ atm 이기 때문에 더욱 낮은 산소 분압을 갖는 ‘TiO’ 포화조건에서는 더 낮은 평형 산소 분압을 유지해야만 반응로 내부의 분위기에 의한 산화물 생성을 막아 산소 분석치의 정확성을 확보할 수 있다. 이를 위해 Ar 가스를 스펀지 티타늄을 활용하여 강제로 탈산을 진행하였다. 그림 3.2 는 탈산 진행 시 사용된 저항로의 모식도이다. 가스 투입구는 하부로 Ar 가스를 취입하였고, 상부로 배출되게 제작하였다. 하부에서 취입된 가스가 탈산재와 반응 후 탈산된 가스가 상부로 배출되어 고주파 유도 용해로에 취입될 수 있게 설계하였다. 탈산재로 사용된 스펀지 티타늄은 파쇄를 진행하여 사용하였다. 저항로의 온도는 1173 K에서 탈산을 진행하였고, Ar-3%H₂ 가스를 500 ml/min 취입하였다. ‘TiO₂’ 평형 시 1873 K에서는 산소분압이 약 $10^{(-17)}$ atm 이며, 본 연구에서 진행하는 ‘TiO’ 포화조건에서 실험을 진행하기 위해서는 더욱 낮은 산소 분압을 유지해야한다. 탈산이 진행된 가스는 평형 실험을 진행하는 고주파 유도 용해로를 거친 후 지르코니아 산소 센서를 이용하여 산소 분압을 측정하였다. 탈산된 가스의 산소 분압 측정 시 고주파 유도 용해로의 온도는 1873 K, 지르코니아 산소 센서의 온도는 1000 K의 조건에서 측정을 진행하였고, 평형 반응 시간 이상으로 산소 분압을 $10^{(-20)}$ atm 으로 유지함을 확인하였다. 그림 3.3은 탈산이 진행된 가스를 지르코니아 산소 센서를 사용해서 측정한 산소 분압의 시간별 그래프이다.

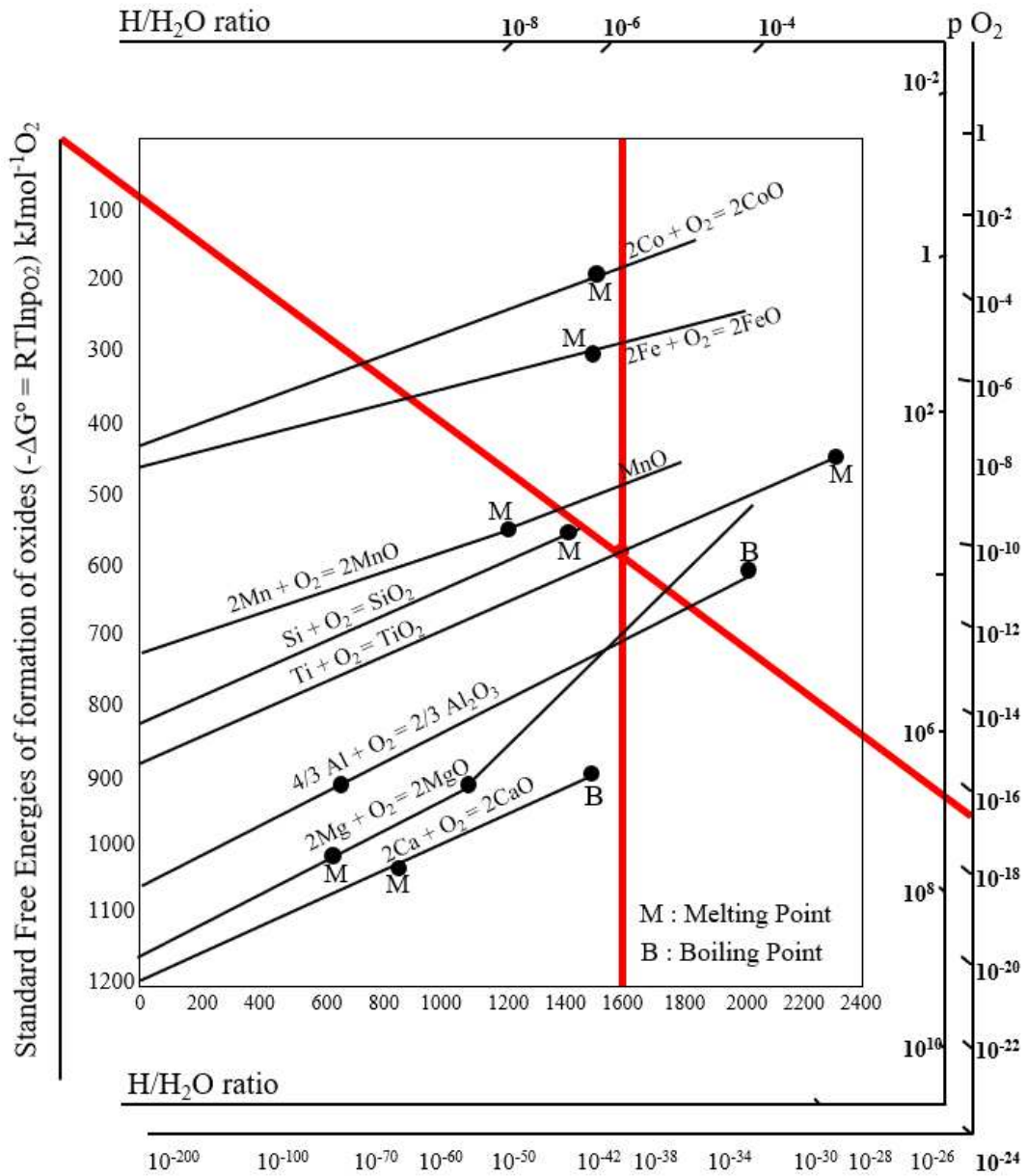


Fig. 3.1 The Ellingham diagram for metallurgically oxides.

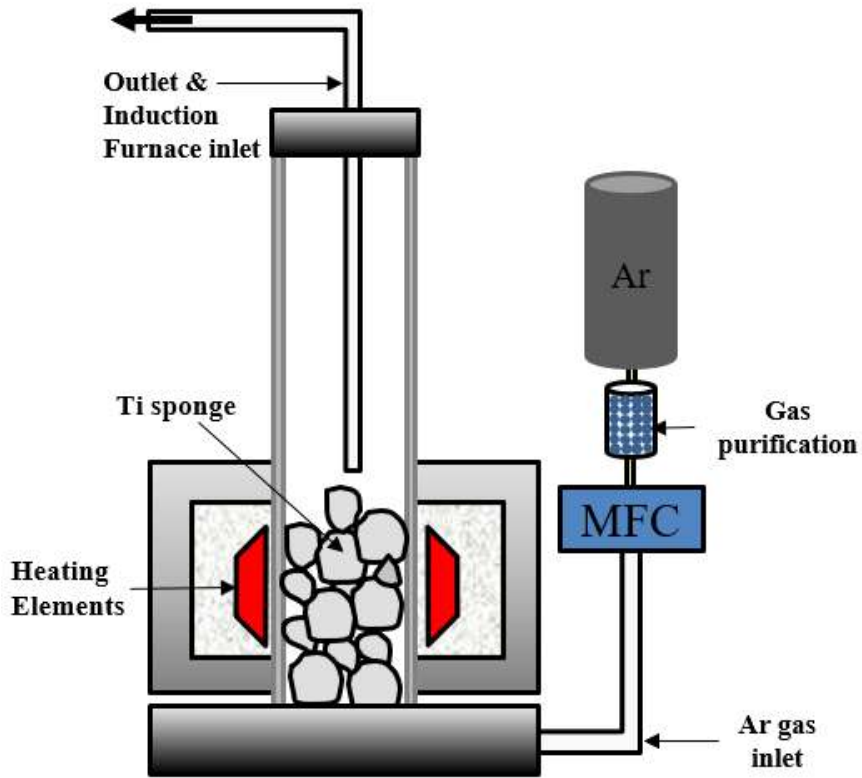


Fig. 3.2 Schematic diagram of Ti turning furnace.

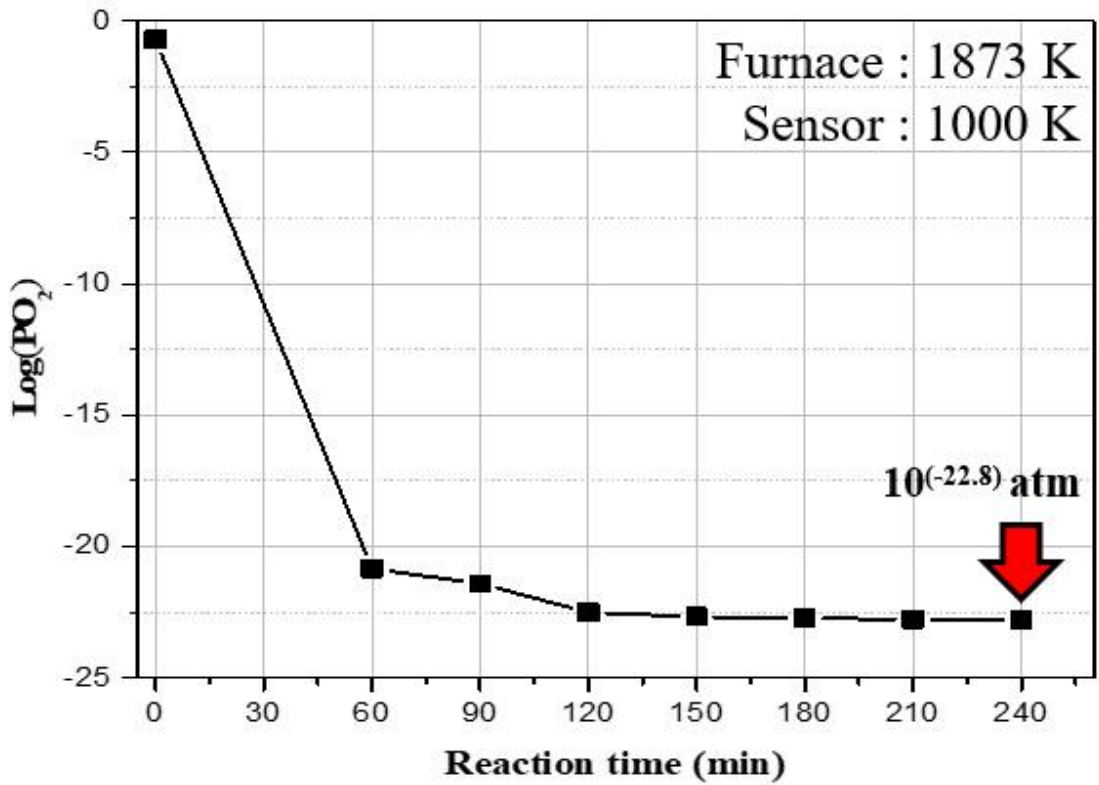


Fig. 3.3 Change of $\log(PO_2)$ according to deoxidation time using Ti sponge (Ar-3% H_2)

제 2 절 평형 반응실험

1. 샘플 준비

‘TiO’ 포화조건의 평형 반응실험을 진행하기 전 티타늄 10~70 mass%의 모합금을 제조하였다. 모합금 제조를 위해 사용된 샘플은 티타늄 (순도 99.995%), 전해철을 사용하였다. 모합금 제조를 진행할 때는 1923 K에 도달 후 완전 용융을 확인 후 1873 K로 온도를 낮춘 후 2 시간 반응을 진행하여 제작하였다. 반응이 끝난 샘플은 헬륨 가스를 활용하여 가스 퀘칭을 진행하였다. 회수된 샘플은 ICP-OES, N/O 분석을 통해 티타늄과 산소의 함량을 분석하여 조건에 맞는 모합금 제조가 완료됨을 확인하였다. 또한, ‘TiO’ 포화조건의 실험 진행을 위해 ‘TiO’ 분말 (순도 99.9%)를 준비하였다.

2. 실험 과정

본 연구에서는 고농도 티타늄의 부족한 열역학 데이터를 얻고자 평형 실험을 진행하였다. 그림 3.4는 실험 장치를 보여준다. 빠른 평형을 위해 고주파 유도 용해로를 사용하였고, 저항로에서 탈산이 진행된 가스가 하부 투입구를 지나 상부의 배출구로 이동할 수 있도록 제작하였다. 반응 도가니는 마그네시아 도가니를 사용하였고, ‘TiO’ 포화조건을 유도하기 위해 미리 제작된 모합금을 ‘TiO’ 분말로 감싸는 장입법을 사용하였다. 온도 측정은 마그네시아 보호관을 사용한 B-type 열전대를 사용하여 용융된 용탕에 직접 삽입하여 측정하였고, 반응 온도는 1873 K에서 진행하였다. 열전대 보호관과 반응을 최소화하기 위해 온도 안정화 확인 후 보호관을 상부에 위치시켜 2 시간 동안 반응을 진행하였다. 고주파 유도 용해로의 내부의 분위기는 앞서 진행한 탈산된 Ar 가스에 의해 $10^{(-20)}$ atm으로 유지하였다. 2 시간 동안 반응 후, 유도로 상부의 마개를 열어 헬륨 가스를 사용한 가스 퀘칭과 퀴츠 튜브를 사용하여 급속 퀘칭을 진행하는 두 가지 방법으로 퀘칭을 진행하였다. 가스 퀘칭은 헬륨 가스를 용탕에 직접 분사하여 진행하는 퀘칭법이다. 퀴츠 튜브 퀘칭은 용탕을 흡입하여 급속 퀘칭을 진행하며, 퀴츠 튜브를 사용한 용탕 흡입은 8초 이내로 진행하여 대기 중의 산소와 접촉을 최대한 억제하였다.

3. 분석 방법

퀵칭이 진행된 샘플 중 가스 퀵칭을 진행한 샘플은 도가니와 접촉이 가장 적은 중심부의 금속 상을 회수하였다. 회수된 샘플의 Ti, Fe 및 Mg의 농도는 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)를 사용하여 분석되었다. 퀵츠 튜브 퀵칭으로 회수된 샘플도 ICP-OES를 사용하여 분석하였다. 먼저, 금속 샘플을 약 0.2g 씩 준비한 후, 미리 준비된 왕수 10ml을 테프론 비이커에 넣어 용해시켰다. 테프론 비이커는 5wt% 질산 수용액에 세척하여 사전에 준비하였다. 왕수는 증류수, HCl 그리고 HNO₃를 각각 6:3:1의 비율로 제작되었다. 각 샘플들은 약 393 K에서 2 시간 동안 반응 후 용액 내에 HF (1ml)를 투입 후 1 시간 동안 반응시켜 완전용해 시켜 ICP-OES 분석을 통해 Ti, Fe, 및 Mg의 농도 확인을 진행하였다. 금속 샘플 내 산소 농도는 N/O 분석기를 통해서 이용해서 분석하였다. 퀵츠 튜브 퀵칭으로 회수된 샘플도 같은 방법으로 분석을 진행하였다. N/O 분석을 위해 각 샘플들은 약 0.1g 씩 준비하였다. 금속 상과 티타늄 산화물 계면 및 생성된 개재물은 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) 와 Electron Backscatter Diffraction (EBSD) 분석을 통해 확인하였다.

Table 3.1 Experimental conditions.

Master alloy (Fe-Ti sample)					TiO sample
	Temperature (K)	Equilibrium Time	Fe (Mass%)	Ti (Mass%)	Weight Ratio
A	1873	2 h	90	10	TiO/Alloy ≒8%
B			80	20	
C			70	30	
D			60	40	
E			50	50	
F			30	70	

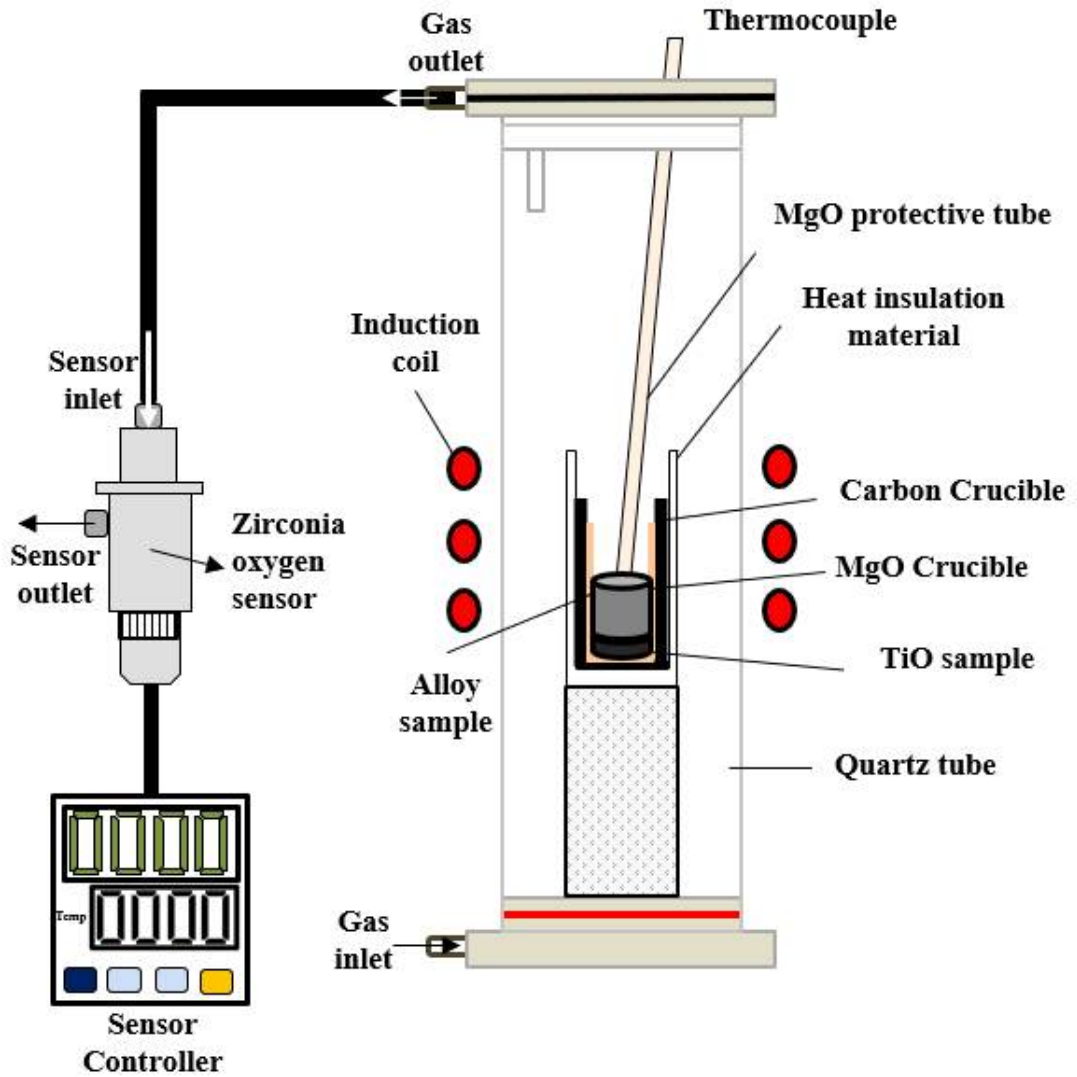


Fig. 3.4 Experimental schematic.

제 4장 결과 및 고찰

제 1 절 저 산소 분압 실험결과

1. 실험결과 및 보고된 데이터 비교

그림 4.1은 티타늄 함유량에 따른 산소 함유량 변화를 나타내는 그래프이다. 10 mass%Ti 이상의 범위에서 보고된 데이터는 Cha 등의 약 15 mass%Ti 까지 측정되었고, Hadely와 Derge 약 50 mass%Ti 까지 산소 함유량을 측정하였다. [15] 본 실험에서 얻어진 결과를 비교할 때 전체적으로 기존에 보고된 데이터보다 낮은 산소 함유량을 갖는 것을 확인하였다. 또한, 본 실험결과의 추세선으로 확인하였을 때, 기존에 보고된 데이터와 10 mass%Ti 이상의 실험결과는 다른 경향을 나타냄을 확인하였다. 50 mass%Ti 에서 가스 퀘칭을 진행한 샘플의 실험결과는 Hadely와 Derge의 결과와 비슷하여 모델링에 바로 적용하려 했으나, 그림 4.2에서 보이는 것처럼 가스 퀘칭을 진행한 샘플은 육안으로도 다량의 산화물이 샘플 전체적으로 분포됨을 확인할 수 있었다. Fe-Ti 합금 내 다량의 산화물이 생성하는 원인으로 평형 실험 시 그림 3.4와 같이 샘플이 장입된 마그네시아 도가니를 탄소 도가니와 단열재가 감싸 퀘칭을 진행할 때 다른 퀘칭 방법보다 샘플 온도가 높게 유지되어 느린 퀘칭 속도로 인한 산화물 생성으로 확인되었다. 퀴츠 튜브를 사용하여 용탕을 흡입한 뒤 퀘칭을 진행한 샘플은 가스 퀘칭보다 낮은 산소 함유량을 나타냈기 때문에 본 연구에서는 산화물 생성을 방지하기 위해 용탕을 퀴츠 튜브 흡입 후 급속 퀘칭하여 샘플링 하였다. 기존에 보고된 데이터와 비교하여 산화물 생성을 억제한 본 실험에서 측정된 산소 함유량은 적으며, 퀴츠 튜브를 통한 급속 퀘칭에 의한 데이터를 활용하여 모델링을 진행하였다. 퀘칭 방법에 따라 회수된 각 샘플의 미세조직을 분석하였고, 생성된 산화물의 상을 확인하였다.

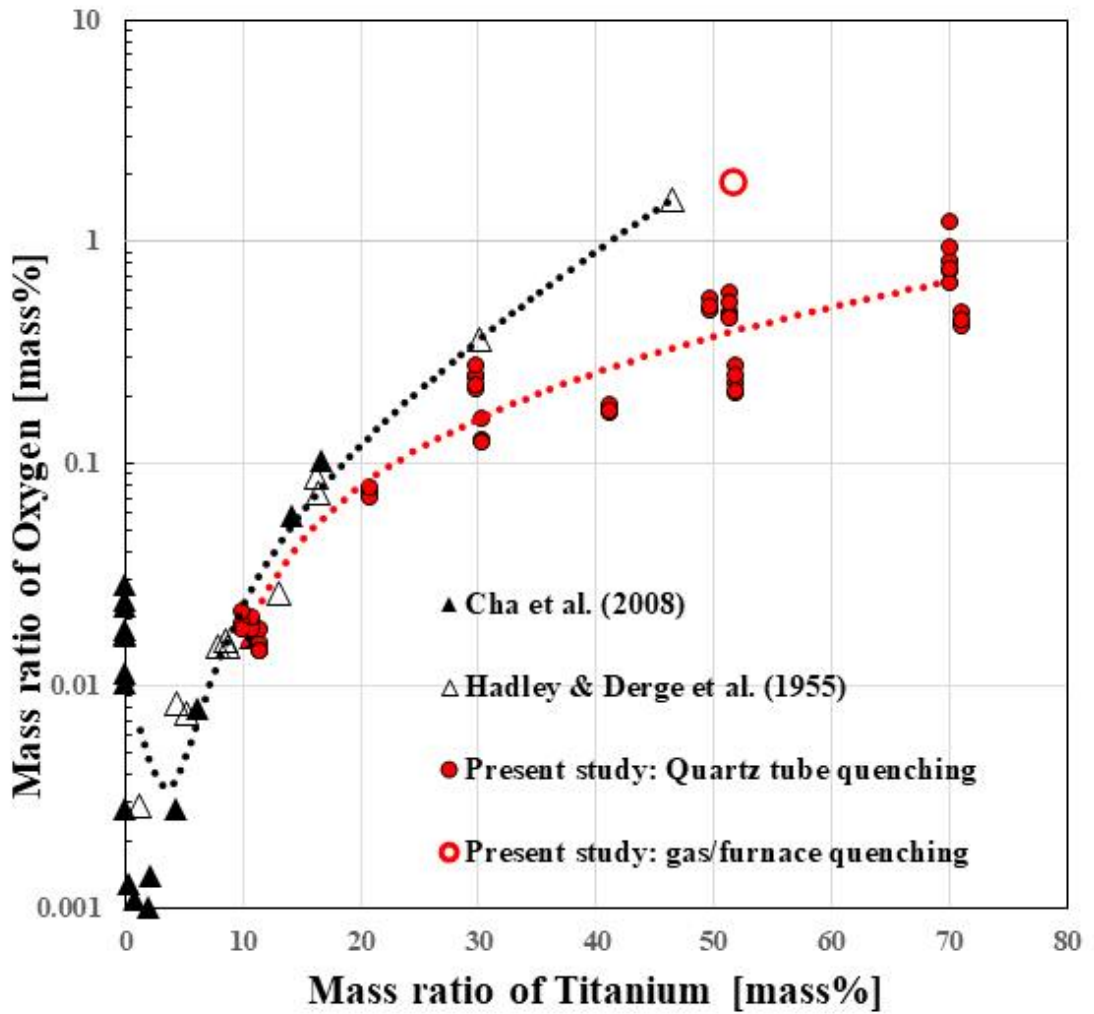


Fig. 4.1 Equilibrium relation between [mass%Ti] and [mass%O] at 1873 K
 [15, 21]

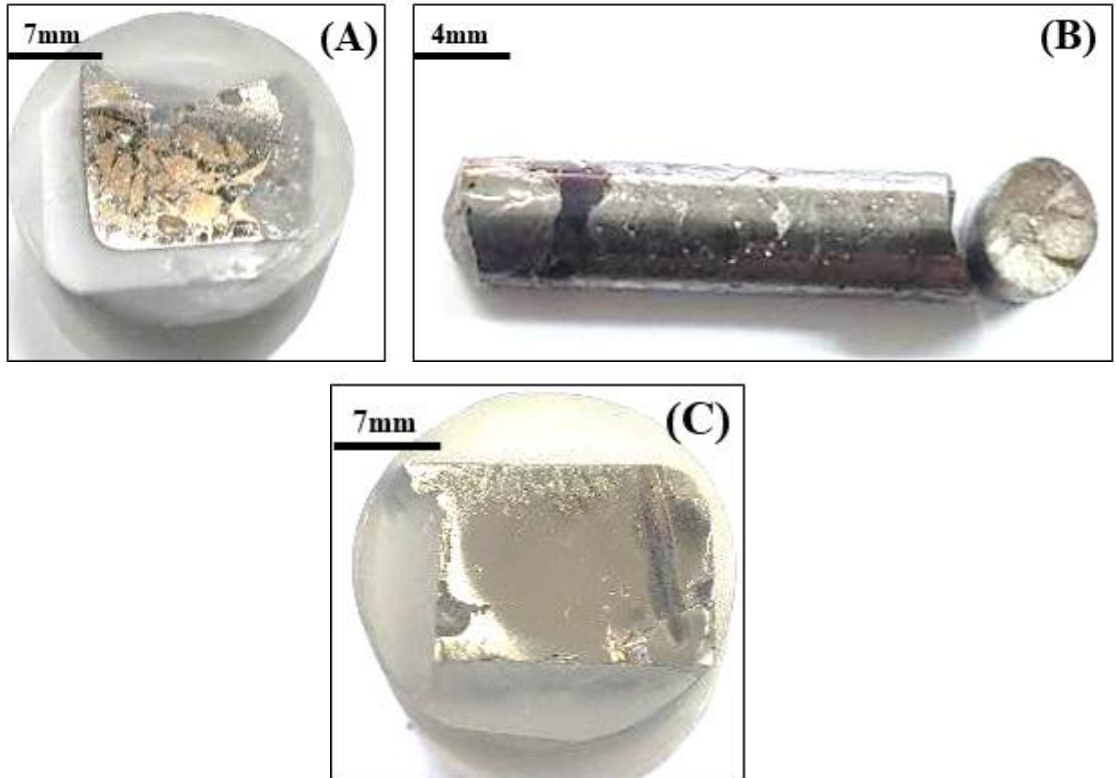


Fig. 4.2 Fe-Ti with 50 mass%Ti sample image (A) Gas quenching, (B) Quartz tube quenching and (C) Master alloy

2. 퀘칭 방법에 따른 미세구조 및 생성된 산화물 관찰

그림 4.3은 50 mass%Ti 조건에서 가스 퀘칭을 진행한 샘플의 절단면 EPMA Composition(COMP) Mode 분석결과이다. 측정된 산소 함유량은 Hadley와 Derge의 보고된 데이터와 유사하였으나, 미세구조 이미지를 확인한 결과 다량의 티타늄 산화물이 생성된 것을 확인하였다. 이는 로내 가스 퀘칭을 진행할 경우 급랭 속도가 느려서 샘플 응고 중 다량의 산화물이 생성될 수 있으며, 이로 인해 합금내 산소 농도가 실제 용존산소값보다 높게 측정될 수 있음을 의미한다.

그림 4.4는 50 mass%Ti 조건에서 퀴즈 튜브 퀘칭을 진행한 샘플의 절단면 EPMA Composition(COMP) Mode 분석결과이다. 분석결과 가스 퀘칭을 진행한 샘플보다 생성 산화물의 양이 급격히 감소하였다. 그림 4.2에서 확인할 수 있는 것처럼 가스 퀘칭과 퀴즈 튜브 퀘칭을 비교하였을 때, 퀴즈 튜브 퀘칭이 생성된 산화물이 크게 감소한 것을 확인하였다. 평형 실험 결과 생성된 산화물의 상을 확인하기 위해 다량의 산화물이 생성된 가스 퀘칭을 진행한 50 mass%Ti 샘플을 EBSD 분석을 진행하였다. Cha 등의 EBSD 분석 데이터에 따르면 10.6~16.6 mass%Ti의 범위에서는 평형 산화물상이 'TiO' 상으로 보고되었으며, 본 연구에서 진행된 실험 결과값과 동일한 경향을 보였다.

그림 4.6은 50 mass%Ti 조건에서 가스 퀘칭을 진행한 샘플의 절단면 EBSD 분석 결과이다. 생성된 산화물은 FCC 구조의 'TiO' 상으로 확인되었고, 금속상은 Fe-Ti 상임을 확인하였다. 따라서 10 mass%Ti 이상의 고농도 티타늄 조성에서 페로 티타늄 합금 용탕은 'TiO'의 활동도가 1인 조건에서 모델링을 진행하였다.

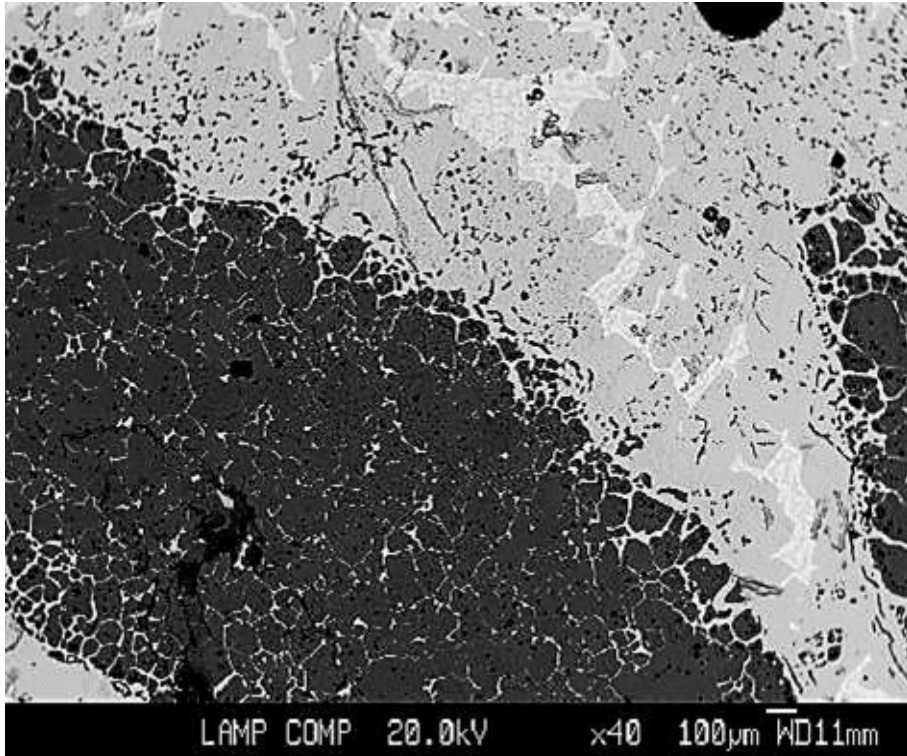


Fig. 4.3 EPMA COMP mode image of 50 mass%Ti alloy at 1873 K (Gas quenching sample).

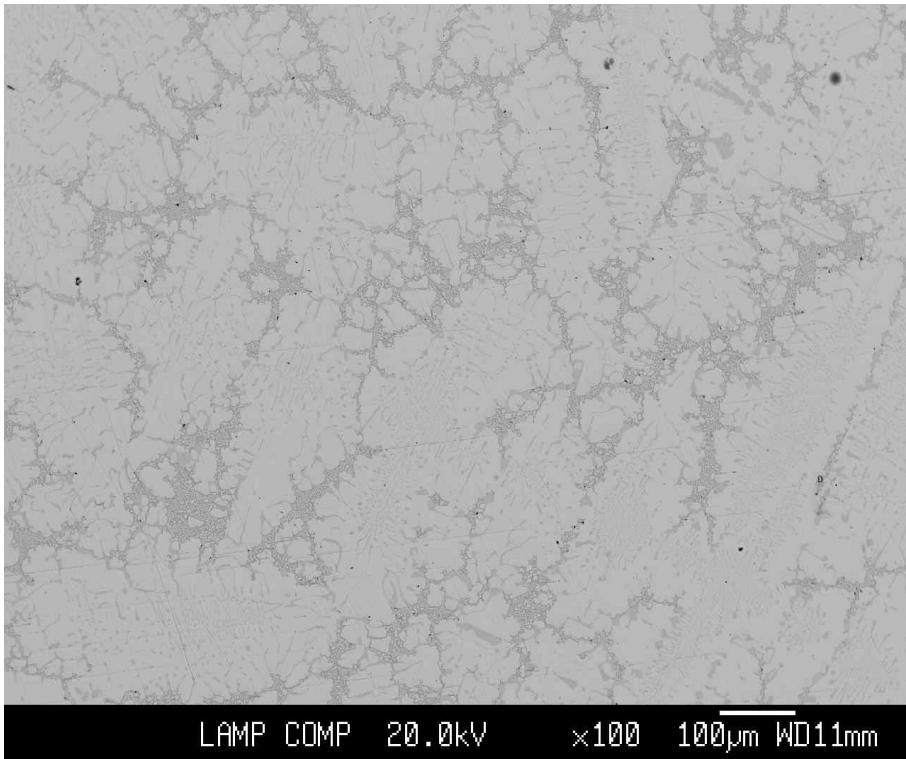


Fig. 4.4 EPMA COMP mode image of 50 mass%Ti alloy at 1873 K (Quartz tube quenching sample).

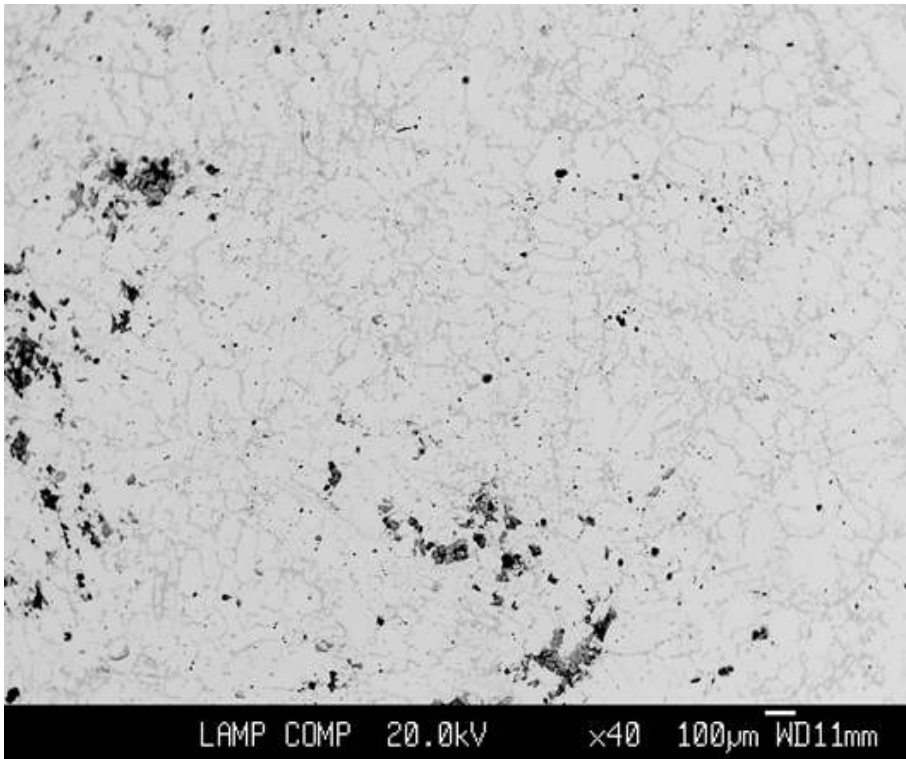


Fig. 4.5 EPMA COMP mode image of 50 mass%Ti alloy at 1873 K (Master alloy sample).

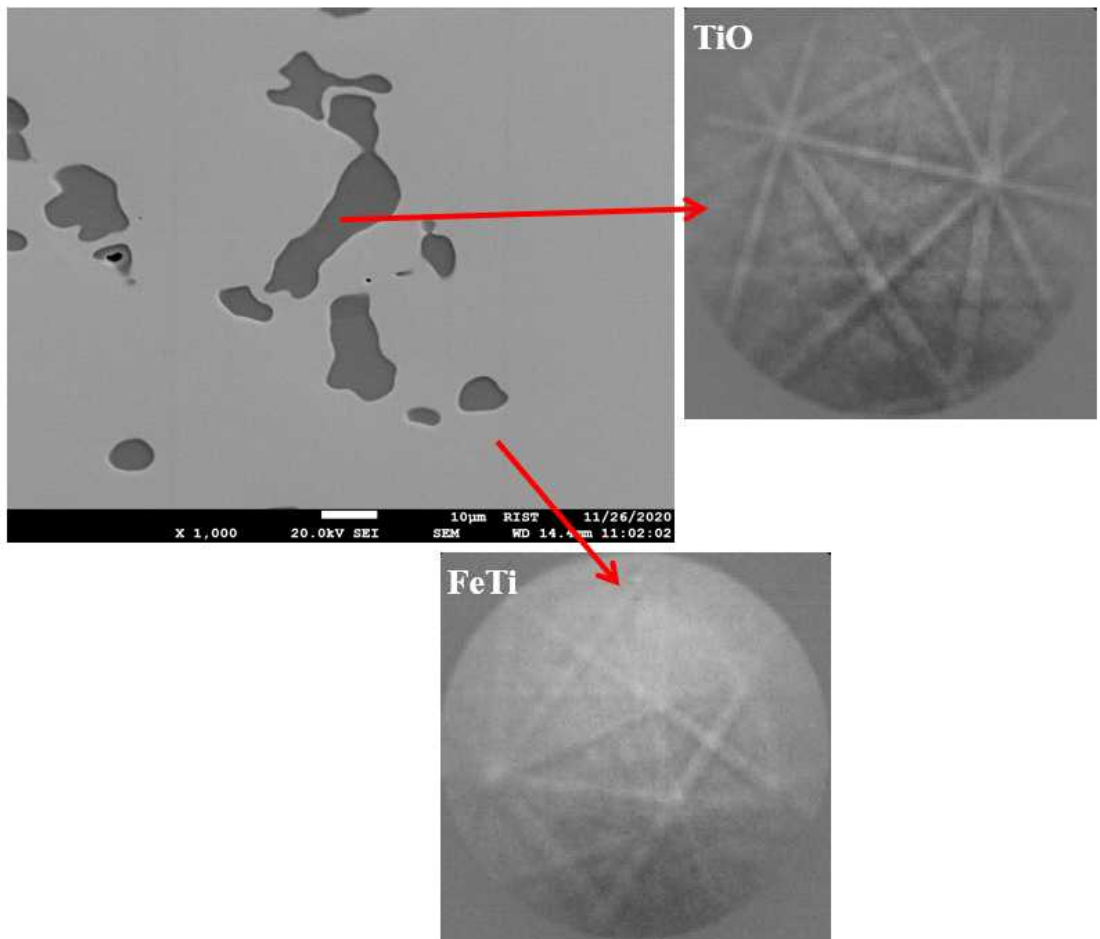


Fig. 4.6 50 mass%Ti alloy EBSD patterns at 1873 K (Gas quenching sample).

제 2 절 Thermodynamic Modeling

Fe-Ti-O ternary system modeling을 진행하기에 앞서 Fe-Ti binary system modeling을 진행하였다. 그림 4.7은 MQM으로 진행한 Fe-Ti binary system phase diagram이다. 각 점은 기존에 보고된 측정값이며, 측정값을 바탕으로 Fe-Ti binary system modeling을 진행하였다. Fe-Ti binary phase diagram에서 Ti rich 영역의 Liquid phase의 안정도에 따라서 Fe-Ti-O의 탈산 곡선 데이터값이 좌우되기 때문에 그 정확도가 중요하다. 본 연구에서는 MQM으로 진행한 결과 중 Fe-Ti binary phase diagram, Enthalpy of mixing과 Partial enthalpy of mixing 결과를 통해서 Ti rich 영역의 Liquid phase의 안정도의 정확도를 확인하였다.

그림 4.8과 4.9는 각 Enthalpy of mixing과 Partial enthalpy of mixing 실험결과 값과 Liquid phase에 따른 기존의 Modeling과 MQM으로 진행한 결과이다. 기존의 Regular solution model을 이용한 결과를 보면 Ti rich 영역에서 Enthalpy of mixing 실험결과 값을 만족하게 하지 못하였으며, Partial enthalpy of mixing 실험결과 값은 Ti rich 영역에서 보고된 데이터가 없다. 하지만 MQM을 통해 그려진 곡선은 그림 4.8의 실험결과 값을 만족하며, 그림 4.8과 4.9의 저농도 티타늄 영역의 실험결과 값을 만족하는 곡선을 나타낸다.

그림 4.10은 저온에서 생성되는 Lavaes phase인 Fe_2Ti solid solution과 FeTi compound의 Formation enthalpy 값과 Modeling 결과이다. 기존의 modeling 결과는 Fe_2Ti solid solution과 FeTi compound의 Formation enthalpy 값을 모두 만족하지 못하였지만, MQM을 통해 그려진 곡선은 저온에서 생성되는 Lavaes phase를 Solution calorimeter를 이용하여 측정된 데이터[41, 42]를 만족하는 Modeling을 진행했다. 그림 4.11과 4.12는 각 Fe-Ti phase diagram에서 고농도 Fe 영역과 고농도 티타늄 영역을 나타낸다. 고농도 Fe 영역의 Modeling 데이터는 보고된 실험결과 값을 기준으로 진행하였고, 고농도 티타늄 영역의 Modeling 데이터는 보고된 Modeling 결과를 기준으로 진행하였다.

MQM으로 진행한 Enthalpy of mixing과 Partial enthalpy of mixing modeling 결과 그려진 곡선은 고농도 티타늄 영역뿐만 아니라 기존에 보고된 저농도 티타늄의 영역에서 보고된 실험결과 값을 만족하였으며, 저온에서 생성되는 Lavaes phase인 Fe_2Ti solid solution과 FeTi compound의 Formation enthalpy 값 역시 만족하였다.

새롭게 진행한 Fe-Ti binary system modeling 결과, 기존에 보고된 Fe-O binary system modeling [27]과 1873 K에서 티타늄 농도 10~70 mass%Ti의 농도에서 측정된 산소의 거동 실험결과 값을 외삽하여 결과를 도출하였다. 그림 4.13은 1873 K에서 Fe 용탕 내 티타늄 탈산 평형 그래프이다. 기존의 보고된 티타늄 함유 용강의 탈산을 위해 저농도에서 측정한 결과와 본 연구에서 진행한 고농도 티타늄 산소 농도를 분석한 결과를 함께 로그 스케일로 나타내었다. 고농도 티타늄 영역에서 측정한 실험결과 값은 보고된 저농도 티타늄 데이터와의 경향성이 잘 연결되었고, modeling에 의해 예측된 탈산 커브 역시 'Ti₃O₅'와 'Ti₂O₃' 영역의 데이터뿐만 아니라 고농도 티타늄 영역인 'TiO' 영역에서도 예측할 수 있다.

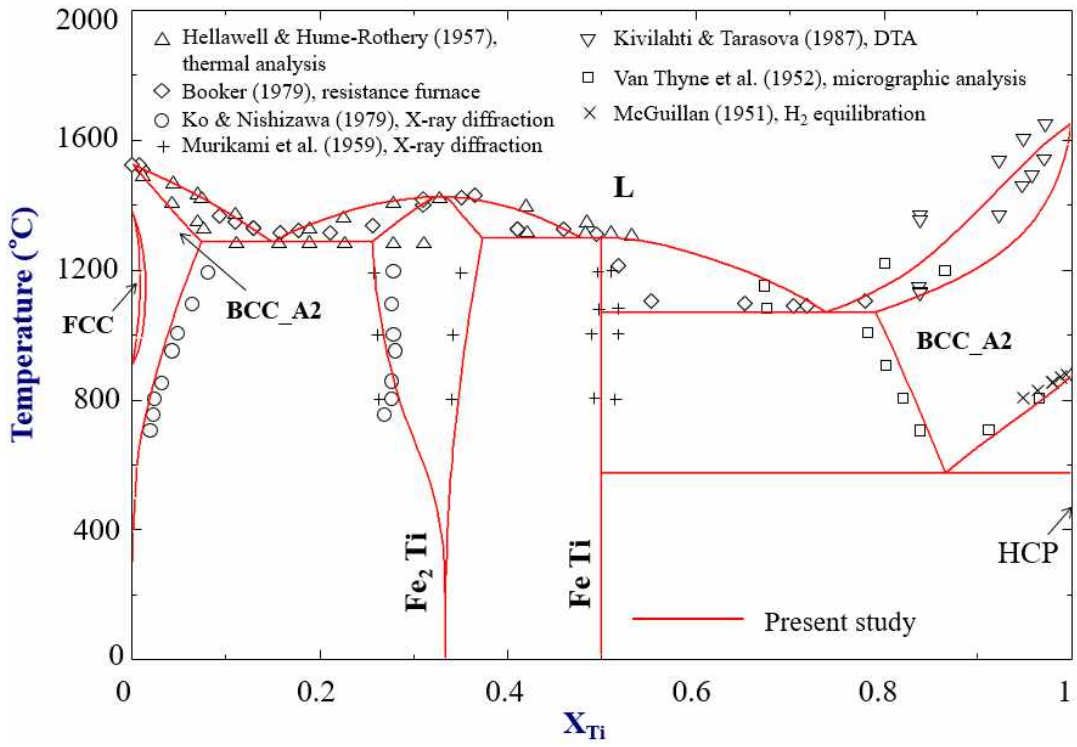


Fig. 4.7 Calculated phase diagram of Fe-Ti binary system. [28-34]

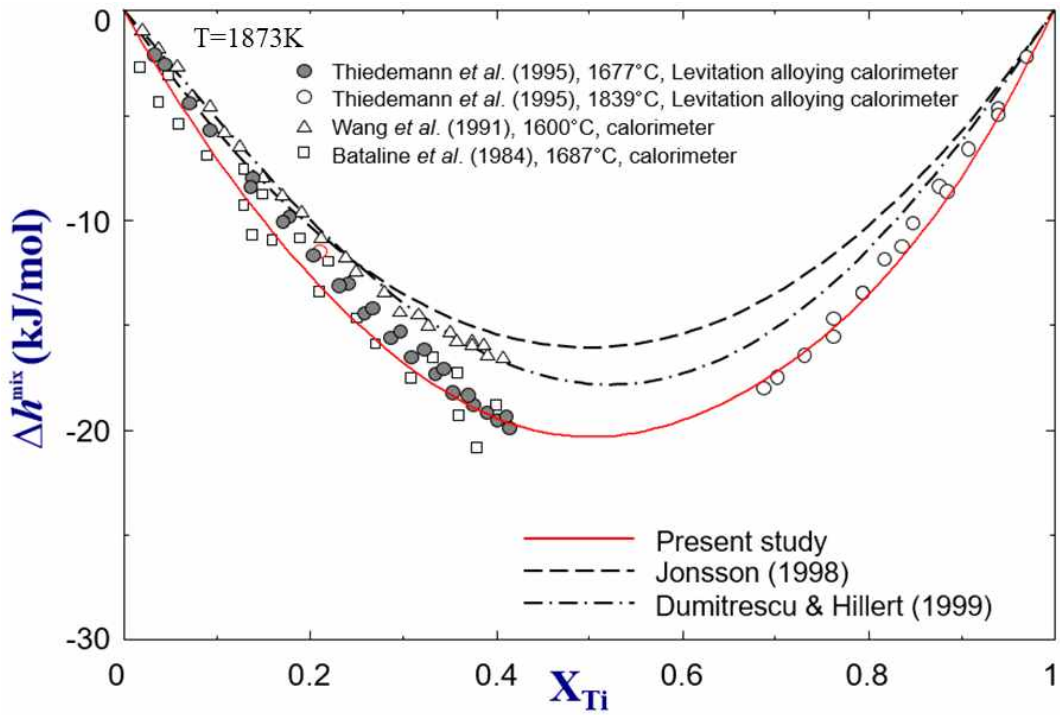


Fig. 4.8 Calculated enthalpy of mixing of liquid Fe-Ti alloys at 1873K.
 [35-39]

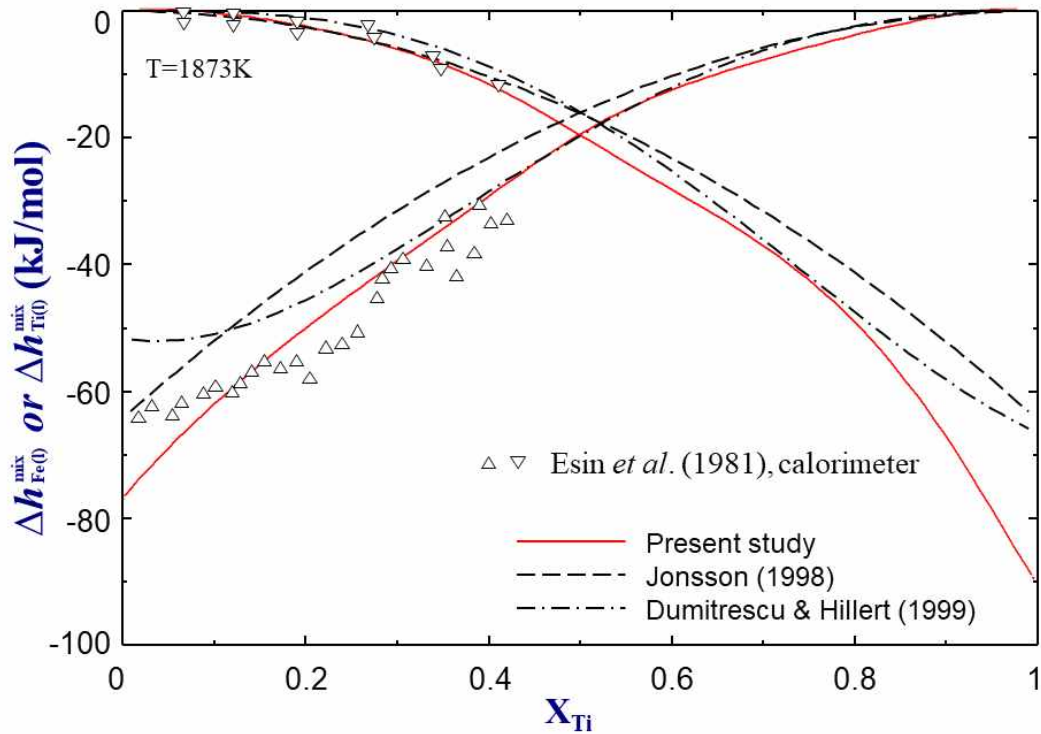


Fig. 4.9 Calculated partial enthalpy of mixing of liquid Fe-Ti alloys at 1873K. [38-40]

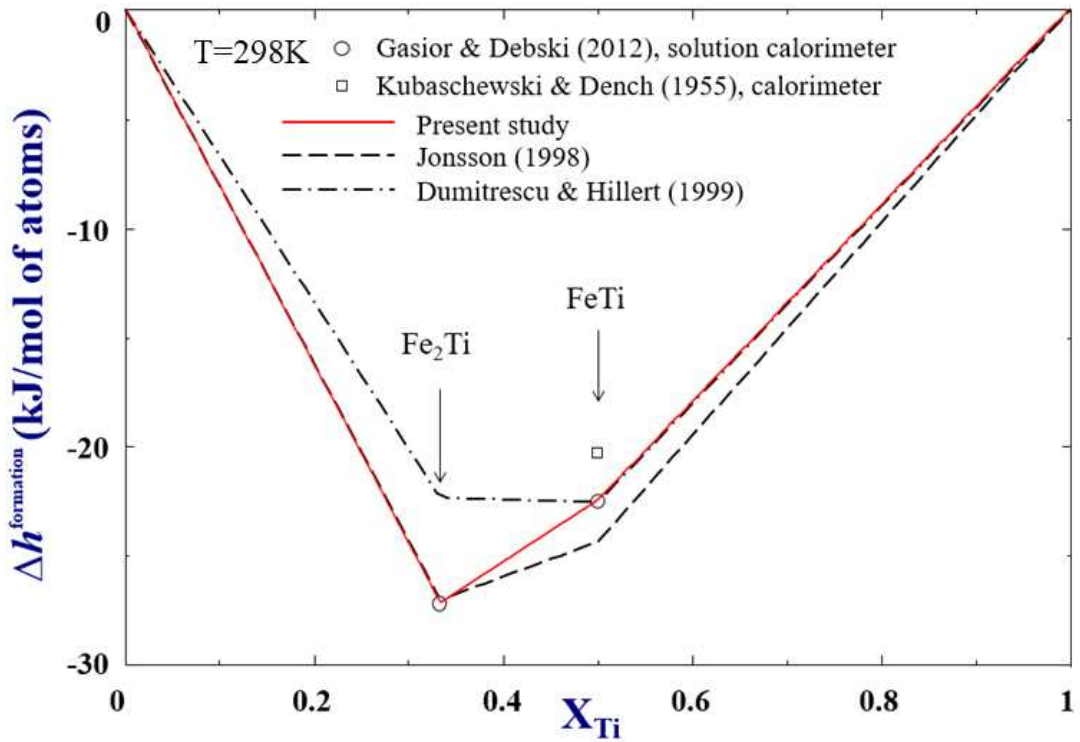


Fig. 4.10 Enthalpy in Fe-Ti system formation of Fe Ti and Fe₂Ti. [38, 39, 41, 42]

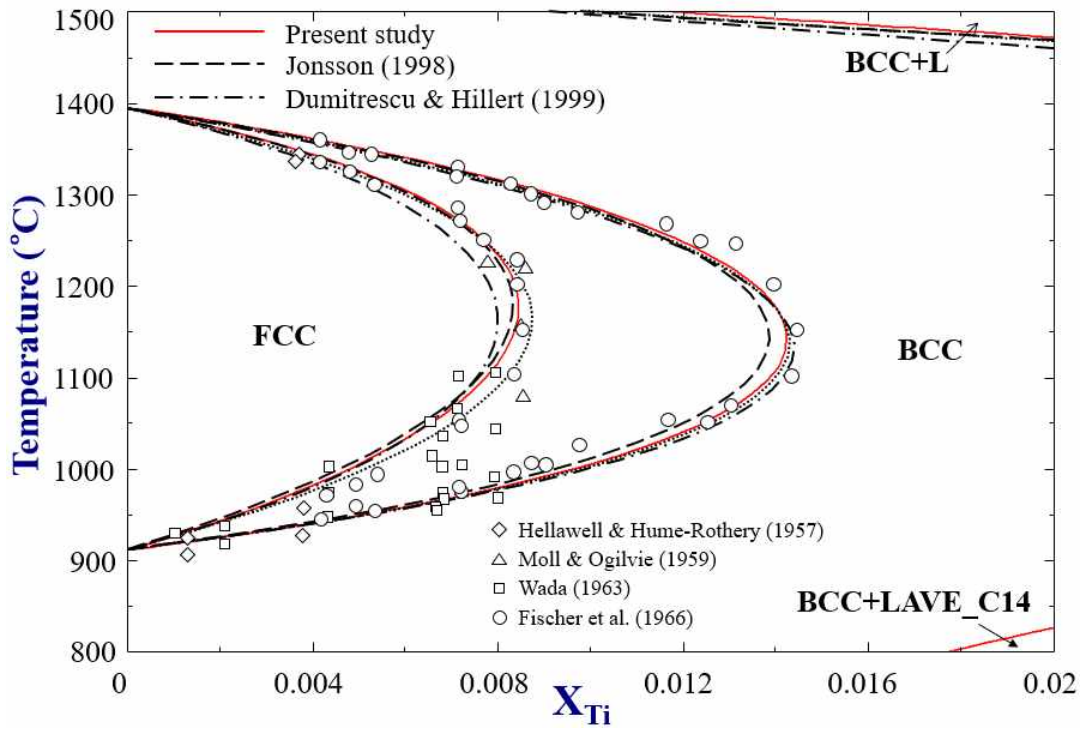


Fig. 4.11 Calculated gamma loop in Fe-rich side. [28, 38, 39, 43-45]

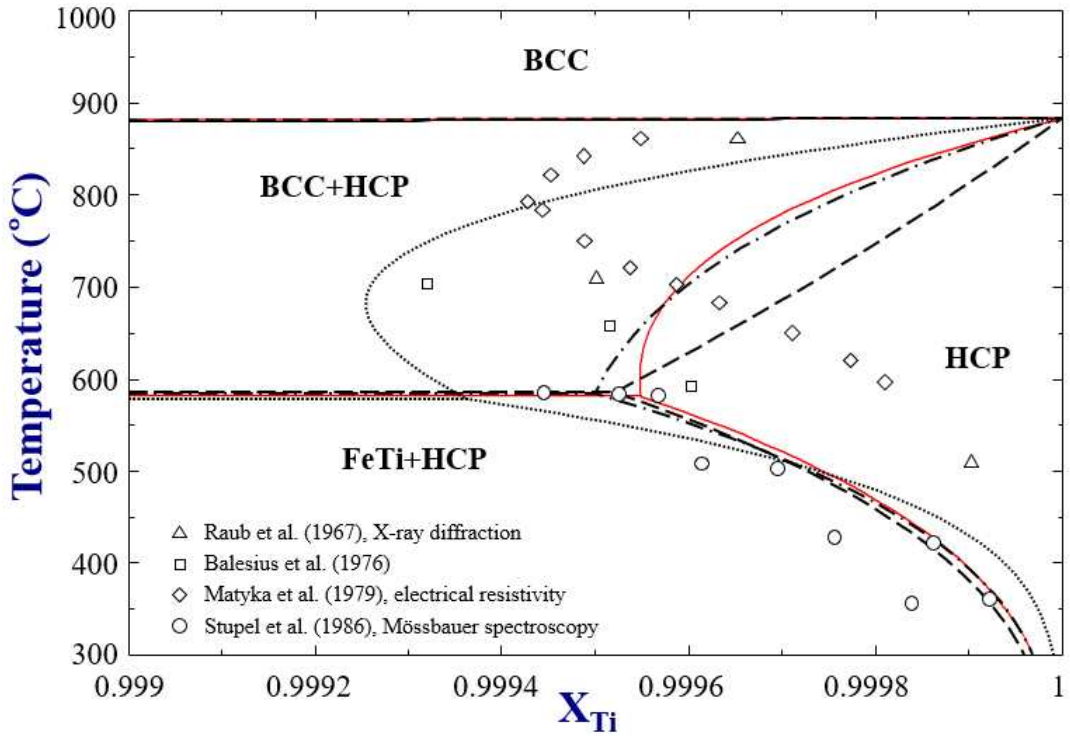


Fig. 4.12 Calculated phase diagram of Fe–Ti binary system in Ti-rich side. [38, 39, 46–49]

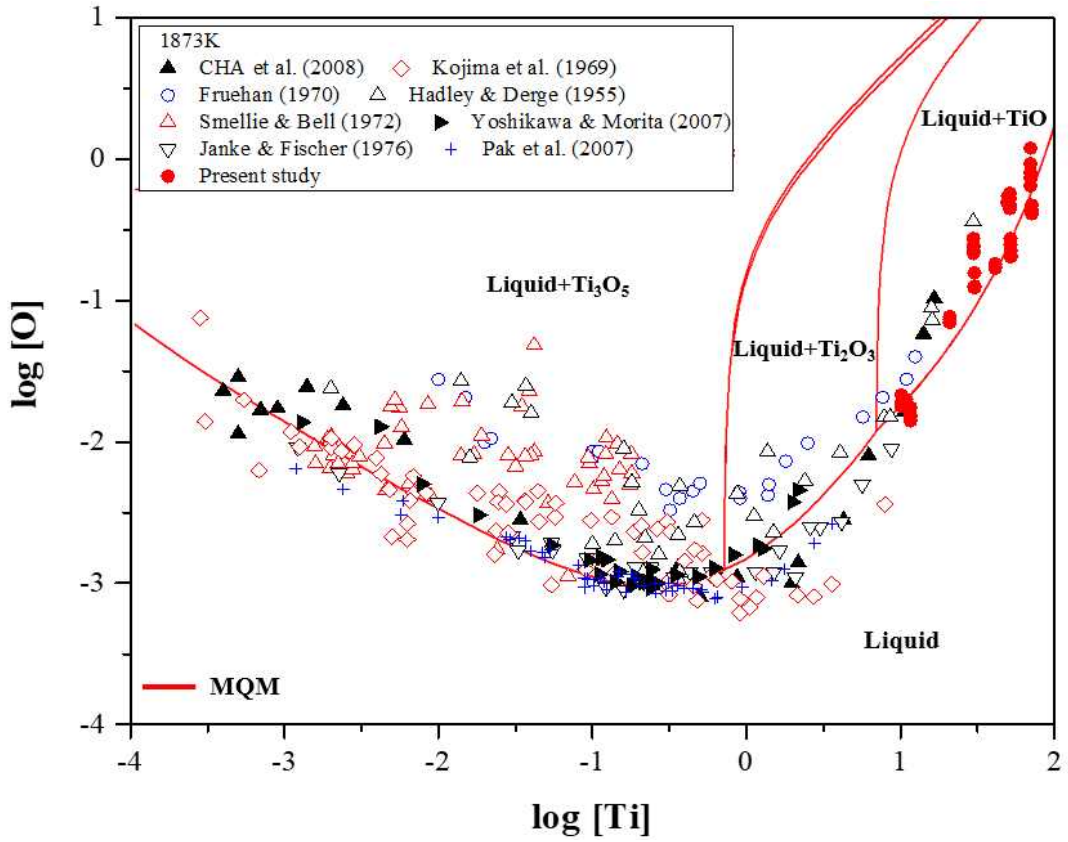


Fig. 4.13 Ti deoxidation equilibria in liquid iron at 1873 K. [15-22]

제 5장 결 론

본 연구에서는 열역학 평형 실험을 10~70 mass%Ti의 고농도 티타늄 범위에서 진행하였다. 10 mass%Ti이상의 페로 티타늄에서 평형 산화물 상이 ‘TiO’ 상을 갖기 때문에 평형 반응실험 진행 시 ‘TiO’ 산화물 포화조건에 실험을 진행하였다. 또한, 페로 티타늄의 고농도 티타늄 영역에서 실험을 진행하기 위한 평형 산소 분압이 아주 낮으므로 1873 K에서 Ti의 농도를 10~70 mass%Ti까지 증가시키면서 평형 산소 농도와 형성되는 평형 산화물을 측정하였으며, 실험결과를 토대로 열역학 모델링을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 퀘칭 속도가 느릴 경우 회수된 샘플에 다량의 산화물이 형성되며, 이는 가스 퀘칭을 진행할 경우 다량의 산화물이 형성될 수 있고 이로 인해 산소 농도가 실제 용존산소값보다 높게 측정될 수 있다. 빠른 퀘칭을 위해 본 연구에서는 퀴츠 튜브 퀘칭을 진행한 샘플의 데이터를 활용하였다.

2) 10 mass%Ti 이상의 페로 티타늄에서 평형 산화물 상은 ‘TiO’ 상을 갖는다.

3) 본 연구에서 진행한 고농도 티타늄 영역의 EBSD 분석결과를 바탕으로 ‘TiO’의 활동도가 1인 조건에서 modeling을 진행하였다.

4) Fe-Ti-O system MQM을 통해 고농도 티타늄 구간에서 탈산 평형 실험결과 경향에 맞는 탈산 곡선 modeling을 진행하였고, Modeling에 의해 예측한 탈산 곡선은 기존에 보고된 저농도 티타늄 영역의 실험결과와 본 연구에서 진행한 고농도 실험결과와 일치하는 경향을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] F. H. Froes, JOM, Vol. 50, No. 9, pp. 41-43 (1988).
- [2] Sohn, Ho-Sang and Jung, Jae-Young, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 25, No. 4, pp. 68-79 (2016).
- [3] Hyodo, T. and Mochizuki, N. Schewerdtfeger, Journal of MMIJ Vol. 123 p.698-703 (2007).
- [4] W. Kroll, Transactions of the Electrochemical Society. Vol. 78, pp. 35-47 (1940).
- [5] G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, Ironmkg Steelmkg. Nature, 407(6802), 361 (2000).
- [6] K. Ono and R. O. Suzuki, JOM, Vol. 54, 59-61 (2002).
- [7] D. R. Sadoway, JOM, Vol. 43, 15-19 (1991).
- [8] T. H. Okabe, T. Oda and Y. Mistuda, Journal of Alloys and Compounds. 364(1-2), pp. 156-163 (2004).
- [9] S. Jiao and H. Zhu, Journal of materials research, 21(9), 2172-2175 (2006).
- [10] Reitz, J. Lochbichler, C. and Friedrich, B. Intermetallics, 19, 762-768 (2011).
- [11] Stocks, C. Wood, J. and Guy, S. Resources, Conservation & Recycling, 44, 153-166 (2005).
- [12] Oh, J. M., Lee, B. G., Cho, S. W., Lee, S. W., Choi, G.S., and Lim, J. W., Metals and Materials International, 17, 733-736 (2011)
- [13] Lutjering, G., and Williams, J. C., Titanium, Springer, Berlin, 2003, pp.

34-35 (2003).

[14] Choi, J. C., Chang, S. H., Cha, Y. H., and Oh, I. H., *Korean J. Mater. Res.*, 19, 397-402 (2009).

[15] R. L. Hadley and G. Derge, *Trans. Met. Soc. AIME*, 203, 55 (1955).

[16] R. J. Fruehan, *Metall. Trans.*, 1, 3403, (1970)

[17] A. M. Smellie and B. H. Bell, *Can. Metall. Q.*, 11, 351,(1972).

[18] D. Janke and W. A. Fischer, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 47 195, (1976).

[19] Y. Kojima, M. Inoue and J. Ohi, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 40 667, (1969).

[20] Jong-Jin PAK, Jong-Oh JO, Sun-In KIM, Wan-Yi KIM, Tae-In CHUNG, Seok-Min SEO, Joo-Hyun PARK and Dong-Sik KIM *ISIJ International*, Vol. 47, No. 1, pp. 16 - 24 (2007)

[21] Woo-Yeol CHA, Takahiro MIKI, Yasushi SASAKI and Mitsutaka HINO, *ISIJ International* Vol. 48, No. 6, pp. 729 - 738 (2008)

[22] Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* (2007)

[23] Woo-Yeol CHA, Takahiro MIKI, Yasushi SASAKI and Mitsutaka HINO *ISIJ International* Vol. 46, No. 7, pp. 987 - 995 (2006).

[24] H. Wentrup and G. Hieber, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 13 69, (1939).

[25] E. Ll. Evans and H. A. Sloman, *J. Iron Steel Inst.*, 74 318, (1953).

[26] Arthur D. Pelton, Patrice Chartrand, and Gunnar Eriksson, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 32A, 1416, (2001)

[27] Min-Kyu Paek, Jong-Jin Pak, and Youn-Bae Kang, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2224-VOLUME 46

(2015).

[28] Hellowell A and Hume-Rothery W., *Phil Trans R Soc Lond A*, 249 (968), 417–459 (1957).

[29] Booker P H. Beaverton, OR, Oregon Graduate Center, (1979).

[30] Ko, M and Nishizawa, T., *J. Jpn. Inst. Met*, 43(2), 118–126, (1979).

[31] Murakami Y, Kimura H, Nishimura Y, *Trans Nat Res Inst Met*, 1(1), 7–21, (1959).

[32] Kivilahti J K, Tarasova O B., *Metall Trans A*, 18(9), 1679–1680, (1987).

[33] Van Thyne R J, Kessler H D, Hansen M., *Trans ASM*, 44, 974–989, (1952).

[34] McQUILLAN A D., *J Inst Metals*, 79, 73–88, (1951).

[35] G. I. Batalin, V. P. Kurach and V. S. Sudavtsova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 58, 289, (1984).

[36] H. Wang, R. Lück and B. Predel, *Z. Metallkd.* 82, 659, (1991).

[37] Uwe Thiedemann, Jianping Qin, Klaus Schaefer, Michael Rösner-Kuhn, Martin G. Froberg, *ISIJ international*, 35.12, 1518–1522 (1995).

[38] Jonsson S., *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29(2), 361–370, (1998).

[39] Dumitrescu L F S, Hillert M, Saunders N, *J Phase Equilib*, 19(5): 441–448, (1998).

[40] Esin Y O, Valishev M G, Ermakov A F, Geld P V, Petrushevskii M S. *Izv Akad Nauk SSSR Met*, 3, 30–32, (1981).

- [41] Kubaschewski O, Dench W A., *Acta Metall*, 3, (4), 339–346, (1955).
- [42] Gašior, W., A. Dębski, and Z. Moser., *Intermetallics* 24, 99–105, (2012).
- [43] Moll, Sheldon H. and R. E. Ogilvie., *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 215, (4), 613–618, (1959).
- [44] T. Wada, *Trans. Nat. Res. Inst. Met.*, vol. 6, pp. 43–46, (1964).
- [45] W.A. Fisher, K. Lorentz, H. Fabritius, A Hoffmann, and G. Kalwa. *Arch Eisenhüttenwes.*, vol. 37, pp. 79–87, (1966).
- [46] E. Raub, C.J. Raub, and E. Roeschel, *J. Less-Common Met.*, vol. 12, pp. 36–40, (1967).
- [47] A Balesius and U. Gonser: *J. Phys. Colloq.*, vol. 37, pp. C6-397–C6-399, (1976).
- [48] J. Matyka, F. Faudot, and J. Bigot: *Scripta Metall.*, vol. 13, pp. 645–48, (1979).
- [49] M.M. Stupel, M. Bamberger, and M. Ron: *J. Less-Common Met.*, vol. 123, pp. 1–7, (1986).