



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

2010년도 2 월
공학석사학위논문

티타늄 스크랩을 이용한 분말 제조 및
소결 성형체의 특성평가

조선대학교 대학원

기계공학과

최 정 철

티타늄 스크랩을 이용한 분말제조 및
소결 성형체의 특성평가

Property evaluation of Ti powder and its sintered
compacts prepared by Ti scrap

2010 년 2 월 25 일

조선대학교 대학원

기계공학과

최 정 철

티타늄 스크랩을 이용한 분말제조 및 소결 성형체의 특성평가

지도교수 차 용 훈

이 논문을 공학석사학위 신청논문으로 제출함.

2009 년 10 월

조선대학교 대학원

기계공학과

최 정 철

최정철의 공학석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박 창 선



위원 조선대학교 교수 차 용 훈



위원 조선대학교 교수 성 백 섭



2009 년 11 월

조선대학교 대학원

목 차

List of figures	I
List of tables	V
Abstract	VIII
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	
2.1 티타늄(Titanium)특성	3
2.2 티타늄 분말의 제조방법	5
2.3 티타늄 고상 탈산법	8
2.4 소결이론	10
2.5 전기부식저항측정방법	12
제 3 장 실험 방법	
3.1 티타늄 스크랩의 준비	14
3.2 수소화처리	15
3.3 티타늄 스크랩의 분쇄 및 분석	16
3.4 탈수소화 처리 및 분석	16
3.5 티타늄 분말의 탈산처리 및 분석	17
3.6 티타늄 분말의 소결	17

3.7 인장 및 경도시험	18
3.8 티타늄 소결체의 미세조직 분석	18
3.9 티타늄-팔라듐 합금분말 제조	19
3.10 내식성 평가	19

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 원료분말의 분석	20
4.2 탈산처리 전 티타늄 분말의 소결	30
4.3 탈산처리 후 티타늄 분말의 소결	42
4.4 티타늄-팔라듐 합금 분말의 제조 미세조직	57
4.5 팔라듐 첨가에 따른 내식특성 비교	60

제 5 장 결론

64

REFERENCES

66

List of Table

Table 2.1 According to ASTM, chemical composition of Ti	4
Table 4.1 Potentiodynamic polarization test result.	63

List of Figure

Fig. 2.1 Ti–H phase diagram	7
Fig. 2.2 mechanism of the HDH method	8
Fig. 2.3 Schematic Spark Plasma sintering system	7
Fig. 2.4 Schematic of electric circuit for cathodic polarization measuring	13
Fig. 2.5 Hypothetical cathodic and anodic polarization plots for a passive anode	13
Fig. 3.1 Experimental procedures	14
Fig. 3.2 Titanium scrap	15
Fig. 3.3 Compaction of Ti scrap	15
Fig. 3.4 Schedule for hydrogenation process	16
Fig. 3.5 Specimen for tensile test	18
Fig. 4.1 SEM images of (a)TiH ₂ powder (b)enlarged TiH ₂ powder, (c)EDX spectra and (d)size distribution of TiH ₂ powder	22
Fig. 4.2 SEM images of (a)Ti powder and (b)enlarged Ti powder, (c)EDX spectra and (d)size distribution of Ti powder	23
Fig. 4.3 SEM images of (a)Ti powder heat treated with Ca powder and (b)enlarged Ti powder, (c)EDX spectra of Ti powder	24
Fig. 4.4 SEM images of (a)after deoxidation acid treatment Ti powder and (b)enlarged of (a), (c)EDX spectra and (d)size distributed of Ti powder	25
Fig. 4.5 XRD patterns of (a)hydrogenation Ti powder and (b)dehydrogenation Ti powder	26
Fig. 4.6 The variation of oxygen and nitrogen content by holding	

time during deoxidation process	29
Fig. 4.7 The variation of oxygen and nitrogen content by Ca addition level	29
Fig. 4.8 Content of oxygen and nitrogen for various samples	29
Fig. 4.9 Relative density and Vickers hardness of Ti compact fabricated by Pressureless sintering	32
Fig. 4.10 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°C and (d)1400°C	33
Fig. 4.11 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test	34
Fig. 4.12 SEM images of fracture after tensile test for Ti compacts sintered at (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°C and (d)1400°C ..	35
Fig. 4.13 Relative density and Vickers hardness of Ti compacts fabricated by Spark Plasma Sintering	38
Fig. 4.14 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C	39
Fig. 4.15 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test	40
Fig. 4.16 SEM images of fracture after tensile test for Ti compacts sintered at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C ...	41
Fig. 4.17 The variation of oxygen content of Ti compacts sintered by pressureless sintering	45
Fig. 4.18 Relative density and Vickers hardness of Ti compacts sintered by pressureless sintering	46
Fig. 4.19 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at SEM	

images of fracture after tensile test for Ti compacts sintered at (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°C and (d)1400°C	47
Fig. 4.20 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test	48
Fig. 4.21 SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°C and (d)1400°C	49
Fig. 4.22 Relative density and Vickers hardness of Ti compacts fabricated by Spark Plasma Sintering	52
Fig. 4.23 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C	53
Fig. 4.24 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test	54
Fig. 4.25 The variation of oxygen content of Ti compacts fabricated by Spark plasma sintering	55
Fig. 4.26 SEM images of fracture after tensile test for Ti compacts sintered at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C	56
Fig. 4.27 SEM images of (a)Pd powder after pyrolysis and (b)enlarged of (a), (c)EDX spectra and (d)XRD patten of Pd powder	58
Fig. 4.28 SEM images and EDX spectra of Ti–Pd alloys powder fabricated by pyrolysis; (a)Ti–0.2wt%Pd powder, (b)Ti–1.0wt%Pd powder and (c)Ti–2.0wt%Pd powder	59
Fig. 4.29 SEM BEI 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	62

Fig. 4.30 Potentiodynamic polarization curves of SPSed Ti and Ti-Pd alloys63

ABSTRACT

Property evaluation of Ti powder and its sintered compacts prepared by Ti scrap

Choi, Jung-Chul

Advisor : Prof. Cha, Young-Hoon, Ph. D.

Dept. of Mechanical Engineering

Graduate School of Chosun University

As the development of domestic industry, the demands for advanced and special metals have been increasing rapidly. Titanium (Ti) and its alloys are used in various fields such as the aerospace, chemical industry, marine and automobile industries. The specific gravity of titanium 4.51, copper or nickel of approximately 50%, 60% lighter than steel, but specific strength(Pure titanium $60\sim 160\text{kgf/mm}^2$) is much higher than other structural materials, because weight of the infrastructure of lightweight there is a possibility of doing to from various industry. But high temperature reactivity-problem of the difficulty processing and it compares in the different structure material and there is a weak point which is a high price.

Therefore, Ti powder was fabricated using Ti scarp by hydrogenation-dehydrogenation (HDH) method in this study. Ti compacts using the powder was manufactured by pressureless and spark plasm sintering, and then analyzed mechanical property,

microstructure.

for improving corrosion resistance, add Pd, fabricated Ti–Pd alloy powder, by spark plasma sintering, manufactured compacts , analyzed corrosion resistance of pure Ti and Ti alloy.

It was fabricated that Ti–Pd alloy powder added Pd for improving corrosion resistance and compacts was manufactured by SPS and analyzed corrosion resistance of pure Ti and Ti alloy.

Results of this study are described as follows.

1. When treated Ti scrap with hydrogenation in hydrogen atmosphere, confirmed hydrogenation treatment with heat of reaction near at 350°C. Also, Ti powder was fabricated with dehydrogenation treatment at 750°C.

2. It was observed typical TiH₂ and Ti peak at XRD analysis of fabricated Ti powder. But looked excessive oxygen content at fabricated Ti powder, so treated dehydrogenation using Ca for lower oxygen content. After dehydrogenation treatment, it was appeared to decrease a quarter than the first oxygen content of powder.

3. When compared mechanical characteristics and microstructure of Ti compact as oxygen content, oxygen content was little different in microstructure. But it appeared many difference in mechanical characteristics. The higher oxygen content, the higher was hardness but strength was lower.

4. When compared microstructure and mechanical characteristics of Ti compact as sintering method using fabricated Ti powder. In case of fabricated compact that can sinter at relatively low-temperature

by SPS, it was got very fine compact and grain growth was not occurred. But in time of compact that fabricated by pressureless sintering, it can be found surface porosity and grain growth. There is no difference between hardness and strength in mechanical characteristics. It is known that grain size has influence on mechanical characteristics at material. However, it was considered that oxygen content included Ti powder was more influenced mechanical characteristics of Ti than grain size in this study.

5. Corrosion resistance of compact added Pd was better than compact added pure Ti. When it added 2wt% Pd, corrosion resistance is very good. But corrosion rate was increased by passivity fracture.

제 1 장 서 론

산업이 발전함에 따라서 특수한 물성을 갖는 재료의 수요가 점점 증가하고 있는데 최근 재료의 경량화, 화학적 안정화 등을 이용한 시스템의 효율성 향상, 환경오염방지 등과 같은 목적으로 사용재료의 고급화 추세가 현저해짐에 따라 티타늄 소재에 대한 관심과 수요가 증가하고 있다. 티타늄 및 티타늄 합금은 비교적 낮은 밀도(4.51g/cm^3)와 비강도(strength/weight ratio) 그리고 우수한 내식성을 가지고 있어 지난 50여 년간 우선적으로 항공우주용 재료로서 개발되어 가장 널리 사용되어왔다. 동시에 화학약품 반응용기 및 배관설비, 발전설비 엔진 및 열교환기, 석유화학 및 지열설비 시추 천공부품, 압력용기, 자동차 밸브 및 스프링, 생체이식재료, 의료기기, 스포츠용품 등의 일반 산업용으로도 수요가 급증 증가하고 있다.^{1~4)} 하지만, 국내에서는 티타늄 및 티타늄 합금의 원재료 및 가공제품을 대부분 수입에 의존하는 실정이다. 무역통계년감에 의하면 6,000만불 이상의 금속 티타늄이 수입되고 있으며 이에 따라 각종 형태의 티타늄 및 티타늄 합금 스크랩이 발생하고 있다. 외국의 경우 티타늄 스크랩의 재활용률은 50~80%에 달한다고 알려져 있으며 재활용가능성이 큰 금속으로 인식되고 있다.⁵⁾ 하지만 국내에는 이들의 재활용처리를 위한 시설이 없으며 폐기 또는 외국으로 염가로 방출하고 있는 실정이다. 또한 국내에서는 티타늄 소재 생산 현황이나 기술개발은 매우 미흡한 실정이다. 티타늄의 용해와 주조는 고가의 특수한 장비를 사용하여야 하고 까다로운 기술이 요구되어 현재까지도 선진공업국가만이 티타늄 소재 생산 능력을 보유하고 있을 뿐만 아니라 일부 핵심 기술에 대해서는 대외 유출을 기피하고 있는 실정이다.⁵⁾ 따라서 증가하는 티타늄 소재의 원활한 공급과 국가 경쟁력 확보 및 경제적 관점에서 티타늄 소재에 관한 연구 및 개발이 필수적이라 할 수 있다.

소재비용과 가공비를 최소화하기 위해 최종형상에 가까운 반제품을 저렴하게 제조할 수 있는 분말야금법에 대한 관심과 산업적 활용이 증대되고 있다.

티타늄 분말제조는 다른 이물질의 오염방지를 위하여 대부분 진공이나 불활성 분위기에서 진행된다. 현재 티타늄 분말의 제조방법 중 공업적으로 의미 있는 방법으로는 스펀지 티타늄을 기계적으로 분쇄, 원심력을 이용한 분무법

(atomizing), 스폰지 티타늄을 수소화 한 후 탈수소처리를 하여 분말을 제조하는 수소화물법(HDH; Hydrogenation-Dehydrogenation method) 등이 있다. 최근 분말야금 법에서 요구되는 미분말을 제조할 수 있는 대표적인 방법으로는 수소화-탈수소화(HDH)법을 들 수 있다. 이 방법은 순금속 또는 합금이 수소를 흡장하는 성질을 이용하여 분말을 제조하는 방법이다. 고순도 금속은 연성이 크고 분말제조 시 주위로부터 불순물이 오염되기 쉽기 때문에 원래의 순도를 유지한 채 미분화하기가 어렵다. 그러나 이들의 수소화-탈수소화법은 격자팽창에 의한 수소취성을 갖기 때문에 용이하게 파쇄하여 미분말로 만들 수 있다. Zr, Ti, U, Th등은 HDH법에 의해 분말을 제조할 수 있는 금속이며 이들의 수소화물분체를 진공 중에서 가열을 하면 탈수소화가 되어 금속 또는 합금의 미분말을 제조할 수 있다.^{6~8)}

이에 따라 본 연구에서는 판재, 선재 및 관 등의 티타늄 가공 시 주로 발생하는 스크랩을 재활용하여 분말 제조 및 분말의 성형성 평가 그리고 합금화를 통한 내식성 향상을 목적으로 본 연구를 수행하였다. 일반적인 재활용의 이점은 환경 개선에 대한 관점뿐만 아니라 산업에 대한 관점에서도 많은 사회적 가치를 창출할 수 있다. 재활용 시 자연자원의 절약효과, 매립의 대체로 인한 처리비용 절감 효과, 처리 시 발생하는 2차 환경오염 저감 효과 등이 있으며, 티타늄 스크랩의 재활용 산업이 이루어진다면 경제적인 이점뿐만 아니라 부족자원의 효율적인 사용과 사회적 인식에 많은 효과를 가져 올 것이다. 따라서 본 연구에서는 분말야금법을 이용하여 티타늄 스크랩의 재활용 및 티타늄 소재의 개발을 통한 연구 자료를 제공하고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 티타늄(Titanium)의 특성

2.1.1 티타늄

티타늄은 1791년 W. Gregor(England), M.H Klaproth(Germany)에 의해 Rutile로 알려진 광물에서 최초로 발견되었으며, 상업용 제조품은 1950년에 Titanium Metals Company of America (TMCA)에 의해 처음 생산되었다.^{9,10)}

티타늄은 비중이 4.51로서 철의 약 60% 정도로 가볍고 알루미늄보다 1.6배 무겁다. 일반적으로 경금속으로 분류되고 용융점은 1668℃로 철보다 높으며, 열팽창 계수 및 열전도도가 낮아 구조물 제작 시 변형이 적다. 주기율표상에서 제 4주기 VA족에 위치한 원자번호 22번의 전이 금속이며 지각을 구성하는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 결정형은 α 형과 β 형의 2종이 있는데 α 형은 육방정계에 속하며 883℃ 이상에서는 등축정계인 β 형이 된다.^{8~10)}

강도는 탄소강과 비슷하고 비중에 대한 강도비는 철의 약 2배, 알루미늄의 약 6배이다. 또한 열전도율, 열팽창율이 작아 400℃이하에서는 강도의 변화가 작다. 또한 공기 중에서 안정하나, 산소 속에서 강열하면 산화티탄이 된다.

Table.1.1은 ASTM 규격에 따른 티타늄의 종류를 분류한 것이다. Gr.1,2,3,4는 순수 티타늄이며, Gr.5, 7, 11은 티타늄 합금이다. Gr.1은 연성이 우수하여 프레스성형 및 단조용에 적합하며, Gr.2는 화학 및 공업용으로 사용되는 가장 기본적인 종류이다. Gr.3과 4는 특별히 경도가 요구되는 스프링이나 접점용으로 사용되고 있다. Gr.5는 고장력과 내피로성을 요구되는 곳에 사용되며, Gr.7과 11은 강한 내식성을 요구하는 곳에 사용되는 합금이다.

Ti	N(%)	C(%)	H(%)	Fe(%)	O(%)	Al(%)	V(%)	Pd(%)
Gr.1	0.03	0.08	0.15	0.30	0.25	-		
Gr.2	0.03	0.08	0.15	0.30	0.35	-		
Gr.3	0.05	0.08	0.15	0.30	0.35	-		
Gr.4	0.05	0.08	0.15	0.50	0.40	-		
Gr.5	0.05	0.08	0.15	0.40	0.20	5.50~6.75	3.0~4.5	
Gr.7	0.05	0.08	0.15	0.30	0.25	-		0.12~0.25
Gr.11	0.05	0.08	0.15	0.20	0.18	-		0.12~0.25

Table.2.1 Chemical composition of Ti⁷⁾ (ASTM)

2.1.2 Ti의 내식성⁸⁻¹⁰⁾

티타늄의 스테인레스 강보다 우수한 내식성을 가지고 있다. 티타늄의 표면에 부동태 피막의 형성으로 인하여 재료 내부로의 억제 효과가 클 뿐만 아니라 이 부동태 피막은 매우 강하고 안정되어 파열되더라도 즉시 재생된다.

(1) 여러 가지 환경에서의 내식성

일반적으로 티타늄은 산화성 또는 중성의 산, 각종 탄화물 용액 및 유기성 과 같은 부식 환경에 대하여 매우 우수한 내식성을 갖고 있으나 강한 비산화성산과 착염(complex salt solution)에서는 부식된다. 초산, 크롬산과 같은 산화성 산에서는 어떠한 농도나 온도에 상관없이 매우 우수한 내식성을 가지고 있으며, 염산, 황산과 같은 비산화성 산에 대해서는 저온, 저농도의 경우 내식성을 갖지만 온도와 농도가 높게 될 경우에는 부식이 일어난다. 인산에 대해서는 35℃, 30%이하에서는 우수한 내식성을 가지고 있다. 특히 Grade.7(Ti-Pd) 경우 염산과 같은 비산화성 산에 대하여 매우 우수한 내식성을 가지고 있다.

(2) 접촉 부식(Galvanic Corrosion)

티타늄은 타금속과 접촉해도 통상 부식이 촉진되지 않는다. 그러나 접촉되는 금속이 비금속일 경우 부식이 발생한다. 이러한 비금속의 부식 정도는 티

타늄과 접촉하고 있는 표면적에 비례하여 변할 수 있다.

(3) 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking)

티타늄의 응력부식 균열은 특수한 경우를 제외하고는 일반적으로 일어나지 않는다. 티타늄이 응력부식 균열을 일으키는 매체는 적색발연소산과 수분과 할로젠 또는 유기 용체를 함유한 메탄올이다. 그 외에 고온의 용융염 NaCl, CaCl₂ 등에 의해서 티타늄합금에 응력부식 균열을 일으킬 수 있다.

(4) 가스에 대한 내식성

1) 산소 및 질소

티타늄은 산소와 질소에 매우 친화력을 가지고 있어 산소와 질소가스와 반응할 때 안정된 산화물과 질화물을 만든다. 산소와 반응함으로써 얇은 산화 피막을 형성하여 티타늄의 내식성을 향상시킨다. 또한, 질소와의 반응에 형성되는 질화 피막은 내마모성을 형성시킨다. 하지만 산소와 질소가 티타늄 내부에 용해되면 티타늄은 경화된다.

2) 수소

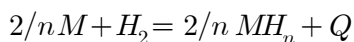
티타늄과 수소와 반응할 때 수소화물을 형성하여 수소취성(Hydrogen Brittleness)을 일으켜 기계적 성질을 저하시킨다.

2.2 티타늄 분말 제조 방법

티타늄 분말제품은 다른 이물질에 의한 오염으로 인하여 대부분 진공이나 불활성 분위기에서 진행된다. 현재 티타늄 분말의 제조방법 중 공업적으로 의미 있는 방법으로는 스폰지 티타늄을 기계적으로 분쇄, 원심력을 이용한 분무법(atomizing), 스폰지 티타늄을 수소화 한 후 탈수소 처리하여 분말을 제조하는 수소화-탈수소화법(HDH; Hydrogenation-Dehydrogenation method) 등이 있다.

2.2.1 수소화-탈수소화법 (Hydrogenation-DeHydrogenation method)

수소화-탈수소화법 (HDH; Hydrogenation-Dehydrogenation)^{5,11)}은 순금속 또는 합금이 수소를 흡장하는 성질을 이용하여 분말을 제조하는 방법이다. 고순도 금속은 연성이 크고 분말 제조 시 주위로부터 불순물에 오염이 되기 쉽기 때문에 원래의 순도를 유지한 채 미분화하기 어렵다. 그러나 이들의 수소화물은 격자 팽창에 의한 수소취성을 가지고 있기 때문에 용이하게 파쇄 하여 미분말을 만들 수 있다. 금속이 수소를 흡장하는 반응은 발열반응이며 역으로 방출할때는 흡열 반응을 일으킨다. 금속과 수소의 반응은 다음과 같은 열화학방정식으로 나타낼 수 있다.



여기서 Q는 반응열(+ 일때 발열) 을 표시한다. 이렇게 얻어진 금속수소화물 분체 (MH_n)를 진공 중에서 가열하여 수소를 제거하면 금속의 미분말을 제조할 수 있다. Ti, Zr, Hf, U, Th등이 수소화-탈수소화법에 의해 분말을 제조할 수 있는 대표적인 금속이다.^{6~8)}

수소화물법을 통해 생산된 티타늄 분말은 입자의 형상이 불규칙적으로 스폰지 티타늄 미분말과 비슷하므로 충전율이 낮고 유동성은 좋지 않으나 비표면적으로 인하여 냉간성형이 용이하고 후차적인 소결 공정 후 밀도가 이론밀도의 100%에 접근한다고 알려져 있다.¹²⁾ 그러나 수소화물법에 의해 제조된 분말 중에 염화물이 포함된 경우, 소결 후 염소가스에 의한 잔류기공 생성에 따른 문제점을 발생시킬 수 있다. 또한 탈수소화 공정이 고진공에서 행해지기는 하나 티타늄의 높은 산소 친화성으로 인하여 공정 중 산소유인의 완전억제는 사실상 불가능하고, 초기원료에 따른 다른 불순물의 혼입가능성도 높다.

2.2.2 티타늄과 수소계의 상대도

Fig. 2.1의 Ti-H 상대도에서도 알 수 있듯이 티타늄은 수소의 고용한도가 크고 동시에 수소화물을 형성하기 때문에 다량의 수소를 흡수 할 수 있

다. 또한 수소는 티타늄의 β 상을 안정화하는 원소로 알려져 있으며, 그 2원계 상태도는 전형적인 공석계로 된다. β 상이 α 상 + δ 상에 분해하는 공석 온도는 약 300°C 로 보고되어 있다.^{7,9,10)} 또한 높은 농도의 수소분위기에서는 낮은 온도에서도 합금을 이룰 수가 있다. 수소화 티타늄은 25°C부근에서 Cubic(고온상)↔tetragonal(저온상) 변태를 하는 것으로 알려져 있다.^{7,9,10)} Fig. 2.2에서 처럼 기체상태의 수소(H₂)가 금속이나 수소저장 합금의 표면에 접촉하게 되면 수소 분자(H₂)가 합금 표면에 흡착되었다가 원자상태(H)로 분해된 후 결정격자 속으로 확산해 들어간다. 합금 내에서 수소원자는 격자간 자리(interstitial site)에 존재하는데 그 농도가 고용한계를 넘게 되면 금속수소화물을 형성한다.

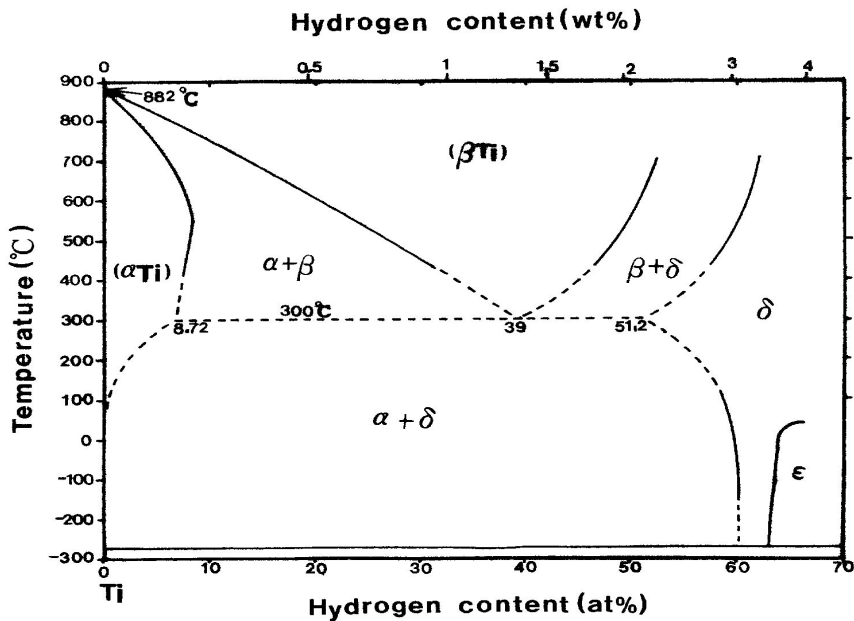


Fig. 2.1 Ti-H phase diagram¹⁴⁾

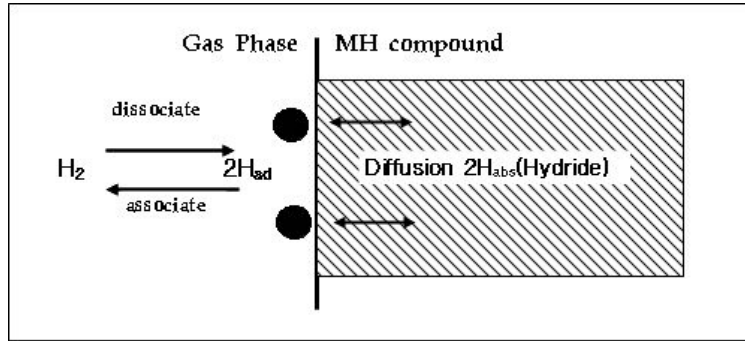


Fig. 2.2 Mechanism of the HDH method

2.3 티타늄의 고상 탈산법^{5,11,13,15)}

높은 활성으로 인하여 티타늄은 분말제조공정이나 후차적인 제조공정에서 산소와 질소 같은 가스 불순물로부터의 오염은 사실상 피할 수 없다. 특히 산소와 같은 침입형 가스불순물들은 티타늄의 기계적 성질에 악영향을 미친다고 알려져 있다.⁵⁾ 한편 티타늄은 염소(Cl)를 고용할 수 없기 때문에 티타늄의 염화물은 쉽게 환원이 가능하지만, IVa족과 Va족 금속들과 마찬가지로 티타늄의 산화물을 일반적으로 환원제로 간단히 환원하여서 고 순도의 티타늄을 얻기는 힘들다. 이것은 환원제가 티타늄에 대해 점진적으로 증가하는 산소의 친화도를 극복할 수 있는 정도까지만 환원하기 때문이다. 또한 티타늄은 산소에 대한 친화도가 매우 높기 때문에 가스평형 (gas equilibration) 이나 고체 전해질(solid electrolyte)을 사용한 기전력법은 적용할 수 없다. Kubaschewski와 Dench는 최초로 티타늄-산소 합금과 alkaline-earth metal과 그 산화물 그리고 산소의 평형을 이용하여 티타늄의 탈산을 유도하는 방법으로 RMI Titanium사에 의해 고상탈산법(Deoxidation in the Solid States method)이라 명명되었다. 고상탈산법에서는 주로 산소와의 친화도가 높은 칼슘과 마그네슘의 기상을 이용하여 금속으로부터 탈산을 유도한다. 주어진 온도에서 칼슘 또는 마그네슘과 그들의 산화물이 산소를 함유하는 티타늄과 공존할 때, 티타늄의 산소함량은 티타늄내의 산소의 화학적 포텐셜

Ca-CaO 또는 Mg-MgO 평형상태의 산소의 화학적 포텐셜과 일치할 때까지 탈산반응이 진행된다.

티타늄 내 산소 고용의 반응은 다음과 같이 표현되며



이 반응의 표준 자유에너지

$$\Delta G^0 = -RT \ln f_0(\% O) / P_{O_2}^{1/2} \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 f_0 는 티타늄 내 산소의 활동도계수이고 P_{O_2} 는 Ca-CaO 또는 Mg-MgO의 평균 산소 압을 의미한다. 산화물 형성의 표준자유에너지와 티타늄 내 산소의 표준상태를 1wt%라 하면 식 (2)은 다음과 같이 된다.

$$\Delta G^0 = \Delta G^f - RT \ln(\% O) \quad (3)$$

산소농도가 낮은 경우에는 티타늄 내 산소의 활동도가 Henry법칙을 따르고 식 (3)에서 ΔG^0 가 선형적으로 표현($\Delta G^0 = A + BT$)된다면, 산소분압, 온도 산소 농도간의 관계($P-T-x$)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{1}{2} \ln P_{O_2} = \ln(\% O) + B' + \frac{A'}{T} \quad (4)$$

즉, 주어진 온도에서 Ca-CaO 또는 Mg-M해의 평형 산소분압을 조절함으로써 티타늄 내의 산소 농도 조절이 가능하다.

2.4 소 결(Sintering)^{16,17)}

소결이란 금속이나 세라믹 등의 성형된 분말을 용점 이하의 온도에서 가열하여 치밀화하는 과정이다. 소결은 입자들을 정합적(coherent)으로 결합하며 원자적 차원에서 종종 발생하는 물질이동을 통한 고상 구조화에 대한 열처리이다. 동일입자의 구 분말의 충전율은 대략 60%가 되며 진동 하에서도 최대 충전 밀도인 64%에 도달된다. 모든 분말구조는 초기에 다공성이다. 이러한 초기 구조를 성형(green)상태나 성형체(compact)라고 하며 압축성형 된 상태를 나타낸다. 강도 및 다른 물성 값들의 증가를 위하여 소결을 행한다.

성형밀도는 이론적인 고체 밀도의 분률 또는 백분율로 표현되며 V_s 는 고상의 부피분률로 표시된다. $V_s = \rho / \rho T$ 이며, 여기서 ρT 는 재료에 대한 이론 밀도이다. 기공의 부피분률 V_p 는 성형체의 빈공간의 분률로 $V_p = 1 - (\rho / \rho T)$ 이다. 밀도 분률과 기공 분률의 합은 1과 같다.

2.4.1 고상 소결

고상소결은 입자들이 가열됨에 따라 입자들 간에 고상결합을 형성하는 것이다. 결합은 자유 표면을 제거함으로써 표면에너지 감소를 시키고 입자성장을 통한 2차적인 입계면적 소멸이 수반된다. 가열이 계속됨에 따라 기공은 감소하며 성형체는 수축된다. 치밀화를 위한 소결결합에 필요한 온도는 재료와 입자크기에 의존한다. 정규화온도(homologous temperature)는 절대 소결온도를 절대 용융온도로 나눈 것이다. 온도가 높아질수록, 시간이 길어질수록 또는 입자가 작아질수록 결합은 더욱 빠르게 성장하며 치밀화는 현저해진다.

2.4.2 방전플라즈마 소결법 (SPS ; Spark Plasma Sintering)^{18,19)}

기존의 가압소결법과 저항 소결법을 일체화한 소결방식의 다이(die) 내부의 원료분말을 가압해 나가면서 직류 펄스 전류를 직접 통전에 의한 전기 에너지를 이용한 소결법이다. 입자의 간극에 짧은 지속 시간을 갖는 전기의 흐름인 펄스를 직접가하면 미소방전이 형성되고 이것이 플라즈마를 생성시키는

것으로 알려져 있다. 또한 이러한 플라즈마가 흡착되어 있는 산화물이나 불순물 등을 제거하여 표면이 활성화된 상태에서 직접 통전에 의한 시편 자체 및 mold의 고유저항에 따른 발열을 소결의 열원으로 하고 열확산 및 전계확산과 가압에 의한 소성유동의 부가적인 효과에 의해 소결이 가속되고 저온, 단시간 내에 소결이 이루어진다. Fig. 2.3은 가압력, 전류, 전압, 온도, 시편의 변위와 같은 소결 데이터의 기록장치가 갖추어진 SPS장치의 개략도를 나타내었다. 상하부 펀치 사이에 분말을 채운 다이를 챔버 안의 수직 가압 구조의 전극사이에 장착 후 유압실린더로 가압하여 진공 또는 가스 분위기에서 소결할 수 있는 구조로 되어있으며 소결에 사용되는 전류는 DC pulse 또는 DC+AC의 두 종류의 전원이 사용되고 있다. 압분체 입자간의 틈새에 저전압으로 펄스상의 대전류를 투입하고 불꽃방전현상에 의해 순간적으로 발생하는 방전플라즈마의 높은 에너지를 열확산 및 전계확산 등으로 응용한 것이다. 저온에서 2000℃ 이상의 초고온영역에서 있어서 종래의 방법에 비하여 200~500℃ 정도 낮은 온도영역에서 승온 및 유지시간을 포함해서 개략적으로 5~20분 정도의 단시간에 소결을 완료한다. 펄스 상태의 전류사용과 금속뿐만 아니라 세라믹 및 이들의 복합재료, 난 소결성 재료 등을 기존의 소결성 재료 등을 기존의 소결법에 비해 고속인 동시에 낮은 소결온도에서 소결이 가능한 특징을 가지고 있다.

방전플라즈마소결공법은 종래의 열간 압축법(hot press)에 비하여 전력소비가 약 1/3~1/5정도로 적어지는 에너지 절감형 소결법이다. 취급이 간편하고 러닝코스트가 저렴하고 소결기술에 대한 숙련이 필요하지 않고 재료의 선정에 다양성이 있으며 high speed 소결 등의 수많은 장점을 갖고 있다.

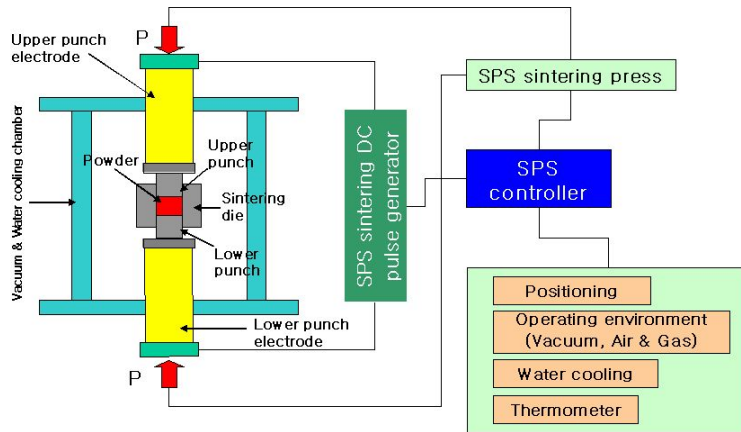


Fig. 2.3 Schematic of Spark Plasma sintering system

2.5 전기화학적 부식시험법²⁰⁾

2.5.1 타펠외삽법 (Tafel extrapolation method)

타펠(Tafel)외삽법에 의한 부식속도 측정은 1930년경 Wagner와 Traud가 혼합전위이론을 증명하기 위하여 사용하기 위해서 사용한 이후 널리 보급되었다. 음극 분극을 측정하기 위한 전기회로가 Fig. 2.4에 나타나 있다. Pt와 같은 불활성 금속으로 되어 있는 보조전극 (auxiliary electrode)에 의해 작동전극으로 음극전류가 공급된다. 전류는 전류계에 의해서 측정되며 작동전극의 전위는 전위차계-전위계 회로에 의해서 기준전극(reference electrode)에 대해서 측정된다.

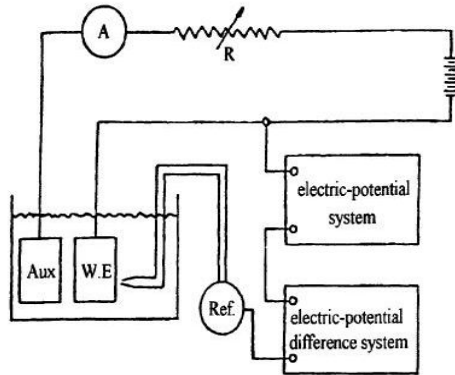


Fig. 2.4 Schematic of electric circuit for cathodic polarization measuring

2.5.2 동전의 분극 시험법 (Potentiodynamic Polarization)

분극곡선의 전통적인 부식 매개변수를 사용함으로써 부식 거동을 잘 알 수 있음이 알려져 있다. Fig. 2.5에 정의되었으며, 1차 부동태 전위 (primary passivation Poteneial), 부동태 전류밀도 (passive current density), 부식 전위 (corrosion potential) 등을 나타내고 있다.

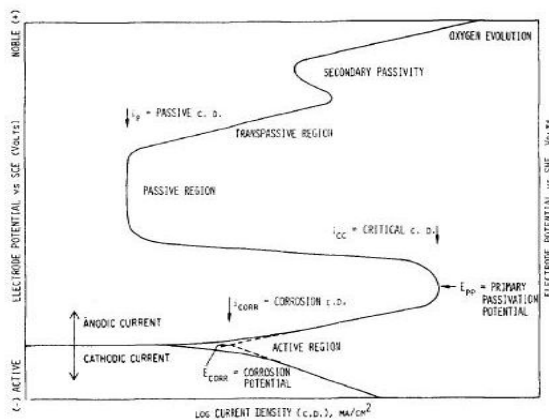


Fig. 2.5 Hypothetical cathodic and anodic polarization plots for a passive anode

제 3장 실험방법

본 실험은 티타늄 스크랩을 재활용하여 티타늄 분말제조에서부터 소결방법에 따른 소결체의 기계적 평가, 제조된 티타늄 분말과 팔라듐 첨가에 따른 내식성 평가를 목적으로 각각의 제조된 분말 및 소결체의 여러 물성치를 측정 및 분석하였다. 본 실험의 전체적인 실험과정은 Fig. 3.1에 도시되어 있다.

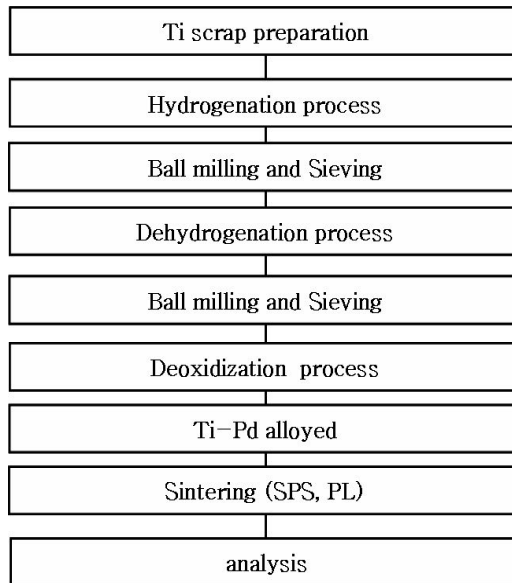


Fig.3.1 Experimental procedures

3.1 티타늄 스크랩의 준비

본 연구에서 사용된 시료는 Fig. 3.2의 순수 티타늄(grade.2)의 스크랩으로 수행하였다. 산업현장에서 수거된 티타늄 스크랩은 유지류 및 절삭유등을 다량 함유 하고 있어 이를 제거하기 위해 탈지제를 이용하여 2시간 초음파세척을 하였으며, 불산과 질산의 혼합액을 이용하여 티타늄 스크랩 표면의 산화피막을 제거하였다. 수세와 산세 및 건조를 반복하여 세척이 끝난 티타늄 스크랩은 부피가 상당히 크게 나타나 본 실험의 편의를 위하여 $\varnothing 50$ 의 성형

몰드에 넣어 일정한 압력으로 Fig. 3.3처럼 압축하여 부피를 감소시켰다.

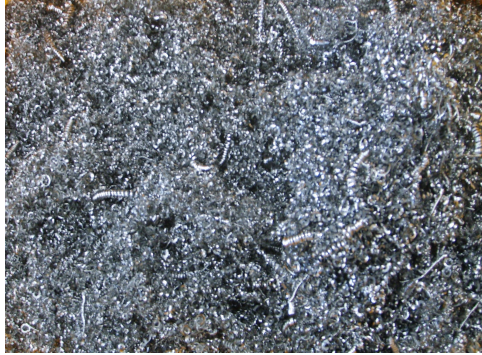


Fig. 3.2 Titanium scrap



Fig. 3.3 Compaction of Ti scrap

3.2 수소화 처리

티타늄의 수소화물을 제조하기 위해 튜브형 열처리로를 이용하였다. 본 연구에서 수소화 처리 공정을 Fig. 3.4에 나타내었다. 초기 진공상태에서 아르곤가스로 3회 purging 하여 노안의 수분과 산소와 같은 티타늄과 반응할 수 있는 원소를 제거하였다. 100℃ 부근까지 아르곤 가스를 투입하고 이후 수소가스로 바꾸어 수소가 티타늄에 침입할 수 있는 분위기를 유지하였다. 5℃/min의 승온속도로 500℃에서 20분간 유지하였으며, 수소가스의 유량을 1.0 l/min로 흘려주었다. 수소화 공정이 끝난 후 150℃부근에서 아르곤 분위기로 바꾸어 실온부근까지 로냉을 실시하였다.

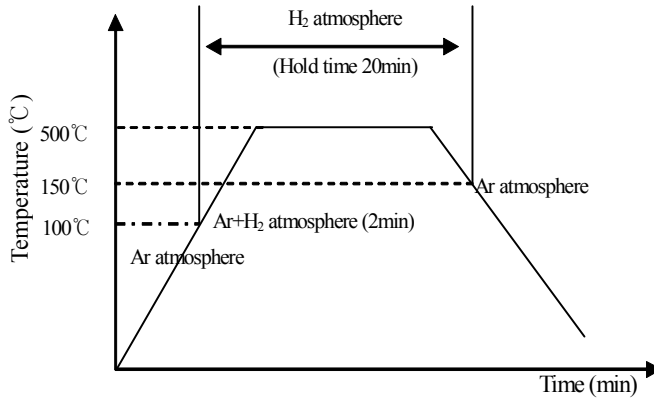


Fig. 3.4 Schedule for hydrogenation process

3.3 티타늄 스크랩의 분쇄 및 분석

수소화 처리를 마친 티타늄 스크랩은 볼밀을 이용하여 분쇄하였다. 세라믹 볼과 티타늄의 스크랩을 5:1의 비율로 6시간 이상 분쇄를 하였으며, sieving 기를 이용하여 일정한 크기의 분말로 분급하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 수소화티타늄의 분말은 주사전자현미경(SEM)과 X-선 회절(XRD)를 통하여 파괴 양상 및 상 분석을 수행하였다. 또한 Master sizer 2000(Marvern inc.)를 이용하여 입도분포를 측정하였다.

3.4 탈수소화 처리 및 분석

제조된 수소화티타늄(TiH_2)은 진공열처리로에서 탈수소화 처리를 하여 티타늄 분말을 제조하였다. 초기 10^{-4} torr의 진공분위기에서 $10^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $750^\circ C$ 의 온도에서 2시간 동안 수행하였다. 탈수소화 공정을 거친 분말은 다시 볼밀을 이용하여 분쇄하였다. 산소 및 기타 불순물과의 반응을 막기 위해 high energy 볼밀을 이용하여 아르곤 분위기에서 30분 3회 실시하였으며, 분쇄된 분말은 다시 sieving을 이용하여 분급하였다. 분말의 산소 및 질소 가스의 함량을 알아보기 위해 LECO TC-436를 이용하였다. Master sizer 2000(Marvern inc.)를 이용하여 입도분포를 측정하였다.

3.5 티타늄 분말의 탈산처리

티타늄 분말의 산소함량을 낮추기 위해 탈산처리를 행하였다. 순도 99.5%의 Ca를 이용하여 700℃의 온도에서 실시하였다. 최적의 탈산 조건을 찾기 위해 탈산 유지시간 및 칼슘의 함량을 조절하여 실험하였다. 티타늄 분말을 스테인레스 용기에 장입하고 볼트를 채운 후 10^{-4} torr에서 10℃/min의 승온 속도로 진행하였다. 탈산처리가 완료된 분말은 스테인레스 용기에서 꺼내어 반응하지 않고 남은 Ca 및 CaO 을 육안으로 제거한 다음, H₂O와 10%HCl의 혼합용액에 2~3시간동안 산세를 시킨 후 증류수를 이용하여 3회 이상 수세를 실시하였으며, 진공오븐을 이용하여 건조를 실시하였다. 제조된 티타늄 분말의 분석은 앞선 분말의 분석방법과 동일하게 실시하였다.

3.6 티타늄 분말의 소결(Sintering)

수소화-탈수소화법(HDH)을 이용해 제조된 티타늄 분말의 최적의 소결 공정 조건을 찾기 위해 상압소결(Pressureless Sintering) 및 방전플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)법을 이용하여 티타늄 소결체를 제작하였다.

3.6.1 상압소결 (Pressureless Sintering)

티타늄 소결체를 제작하기 위해 $\varnothing 50$ 의 초경몰드에 티타늄 분말을 장입 후 200MPa의 압력으로 예비성형을 하였으며, 진공열처리로에서 10^{-4} torr의 진공상태로 1100~1400℃의 온도에서 상압 소결을 각각 실시하였다. 승온속도는 10℃/min, 유지시간은 2시간으로 수행하였으며 소결이 끝난 후 로냉을 실시하였다.

3.6.2 방전플라즈마소결 (SPS ; Spark Plasma Sintering)

티타늄 소결체를 제작하기 위하여 사용된 방전플라즈마소결 공정장비는 9.40MK-VII (Sumitomo Coal Mining)을 이용하였다. 고온 소결을 위해 흑연 몰드를 사용하였으며, 소결 후 흑연몰드와 소결체의 분리가 용이하도록 하기 위해 흑연 몰드 및 펀치의 내면에 0.2mm두께의 흑연 시트를 삽입 후

티타늄 분말을 장입하였다. 분말이 장입된 몰드를 방전플라즈마 소결장치 챔버내의 상·하 흑연 스페이서(spacer) 사이에 장착 후 10^{-4} Pa의 진공상태에서 900~1200℃의 온도와 40MPa의 압력으로 소결을 수행하였다. 승온시간은 8분으로 하여 전류 조절에 의해 온도를 조절하였으며 5분 동안 유지하였다.

3.7 인장 및 경도시험

소결온도에 따른 티타늄 소결체의 인장강도를 알아보기 위해 JIS Z2241 규격을 이용하여 인장시편을 제작하였다. 만능시험기(Universal testing m/c)를 이용하여 분당 0.72mm의 속도로 인장시험을 수행하였다.

경도는 비커스 경도시험법을 이용하여 모두 10회 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 평균값을 산출하였다.

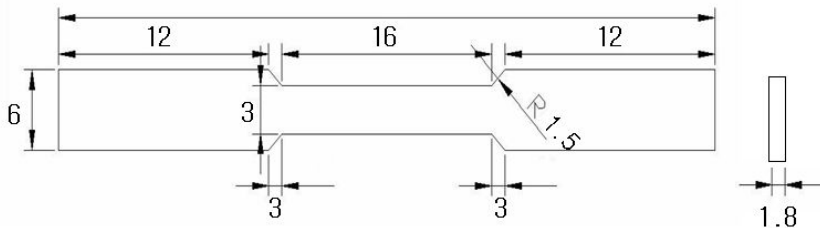


Fig. 3.5 Specimen for tensile test.

3.8 티타늄 소결체의 미세조직 분석

티타늄 소결체의 미세조직관찰을 하기위해 경면연마 후 100ml의 증류수에 3ml 불산, 6ml 질산을 혼합한 부식액에 5초간 부식시킨 후 광학현미경(OM)과 Fig. 3.8의 전방주사전자현경(FE-SEM)을 통해 결정립 크기, 표면 기공 및 조직을 관찰하였다. 또한 시편의 파괴거동을 알아보기 위해 인장시험 후 시편을 이용, 주사전자 현미경을 통해 관찰 하였다.

3.9 티타늄-팔라듐 합금분말의 제조

티타늄의 내식성을 향상시키기 위해 염화팔라듐(PdCl_2)을 이용하여 티타늄-팔라듐 합금분말을 제조하였다. 화학당량 식을 이용하여 무게비로 티타늄과 염화팔라듐의 분말을 혼합시켜 24시간동안 볼밀링 후 350°C , 수소분위기에서 열처리를 수행하였으며, 수소와 티타늄의 반응을 제거하기 위해 진공분위기에서 700°C 의 온도로 다시 열처리를 행하였다.

3.10 팔라듐 첨가에 따른 내식성 평가

티타늄 및 티타늄 합금의 내식성을 평가하기 위해 동전위 분극법 (potentiodynamic polarization test)으로 분석하였다. 티타늄 및 티타늄-팔라듐 합금의 부식실험을 행하기 위해 상압 소결 및 방전플라즈마 소결공법을 이용하여 $\varnothing 15$ 의 시편을 제작하였다. 이때의 소결조건은 상압소결은 1300°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 10^{-4}torr 그리고 방전플라즈마소결은 1200°C , 승온시간 5분으로 하여 실행하였다. 이렇게 제조된 시편은 SEM 및 EDX로 미세조직 및 성분분석을 하였다.

본 부식실험에서 사용한 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode), 보조전극은 탄소 전극을 각각 사용하였다. 또 전해액 중 용존산소를 제거하기 위해 아르곤가스를 이용하여 탈산소처리를 행하였으며, 실험은 항온조를 사용하여 52°C 11%의 HCl 부식액 중에서 시행하였다.

제 4 장 연구 결과 및 고찰

4.1 원료 분말의 분석

4.1.1 분말의 형상 및 입도분석

티타늄 스크랩의 수소화 반응은 450°C 부근에서 로내의 급격한 온도 상승과 투입된 수소압력의 감소로 인해 수소화가 진행됨을 알 수 있었다. 기존연구¹⁶⁾에 의해 보고된 바에 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. 4.1은 티타늄 스크랩의 수소화 처리 후 6시간 이상 불밀을 이용하여 제조된 수소화 티타늄 분말의 (a)저 배율 SEM사진, (b)고 배율 SEM사진, (c) EDX 분석 결과 그리고 (d)는 입도분석 결과를 각각 나타낸다. SEM사진의 관찰 결과 불밀에 의한 기계적 분쇄에 의해 분말의 모서리 부분이 모두 각형으로 되어 있으며 불규칙한 형상과 크기의 편차를 관찰 할 수 있다. 또한 수소화 후 분말의 입도분포 결과 약 1~90 μm 정도의 범위의 크기를 갖는 것을 관찰 할 수 있었으며 평균크기는 18 μm 이었다.

Fig. 4.2는 수소화분말을 750°C의 온도에서 탈수소화 공정을 거친 후 high energy 불밀을 이용해 제조된 탈 수소화 분말의 (a)저배율 SEM 사진과 (b)고배율 SEM사진, (c)는 EDX spectra를 나타내었으며 (d)는 탈수소화 분말의 입도분석 결과를 나타내었다. 탈수소화 공정을 거친 분말의 형상은 수소화 공정 후와 비슷한 양상을 나타내었다. 하지만 입도분석결과, 평균 27 μm 의 크기로 탈수소화 전 보다 평균입도가 크게 나타내었다. 이는 상기한 탈수소화 과정에서의 소결 및 응집의 영향으로 인해 평균 입도가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 4.3은 탈수소화 처리된 티타늄 분말의 산소 함량을 낮추기 위해 칼슘을 이용해 탈산처리 공정을 거친 분말과 산세 및 수세를 통해 칼슘을 제거한 티타늄 분말의 (a)저배율 SEM 사진과 (b)고배율 SEM 사진 그리고 (c)EDX 분석결과를 각각 나타낸다. SEM 관찰 결과 분말 입자들 간의 심한

응집현상이 일어난 것을 관찰 할 수 있었다. (b)의 고배율 SEM 사진에서는 분말표면에 미세 입자들이 붙어있는 것이 관찰되었으며, (c)EDX 분석결과 탈산처리 공정에서 사용 된 칼슘인 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4.4는 탈산 처리 후 분말을 HCl과 증류수의 혼합용액으로 산세 및 수세를 거친 후 관찰한 (a)저배율 SEM사진과, (b)고배율 SEM사진 (c)EDX 관찰 결과 그리고 (d)분말의 입도 분석 결과를 나타낸다. (a),(b)SEM사진 결과 탈산공정 중 분말에 부착된 칼슘의 제거가 가능하였으며, 탈산처리 후 산세와 수세를 한 최종 티타늄 분말의 (d)입도분석 결과 평균 입도는 약 50 μm 로 나타내었다. 이는 산세와 수세의 반복적인 수행으로 인해 분말들이 서로 응집하여 나타난 현상이라 사료된다. 또한 (c)EDX 분석 결과 탈수소화 과정에서 다른 이물질의 혼입 및 반응에 의한 오염은 발생하지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 4.5는 수소화 후 제조된 분말과 탈 수소화 후 분말의 상변화를 알아보기 위해 측정한 XRD 결과이다. 수소화 공정 후 제조된 분말에서는 전형적인 TiH_2 의 피크만이 관찰 되었으며, 탈수소화 후 분말에서는 단일상의 티타늄 피크만이 관찰되어 수소화-탈수소화 공정 중 제 2 상이 생성되지 않았음을 알 수 있었다.

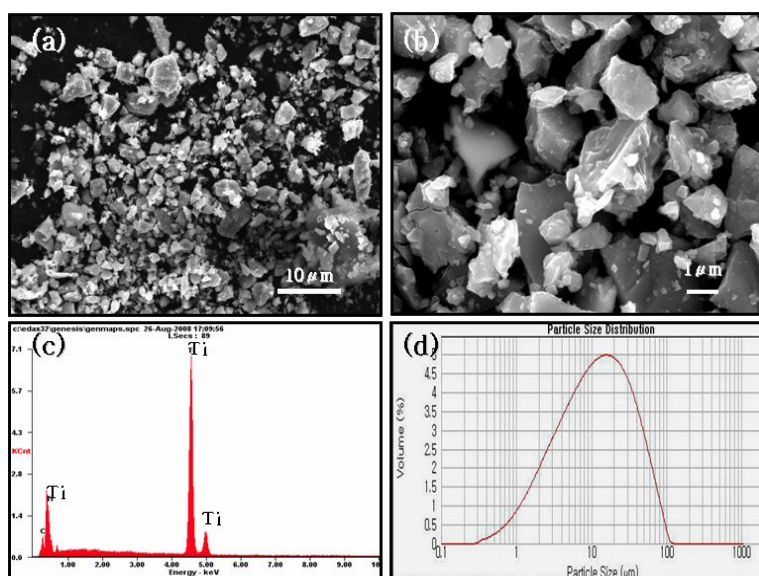


Fig. 4.1 SEM images of (a) TiH₂ powder and (b) enlarged TiH₂ powder, (c) EDX spectra and (d) size distribution of TiH₂ powder

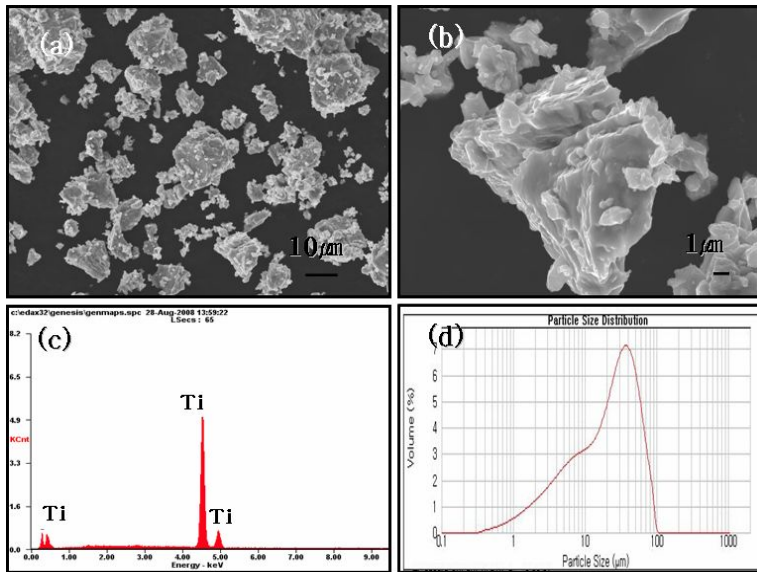


Fig. 4.2 SEM images of (a)Ti powder and (b)enlarged Ti powder, (c)EDX spectra and (d)size distributed of Ti powder

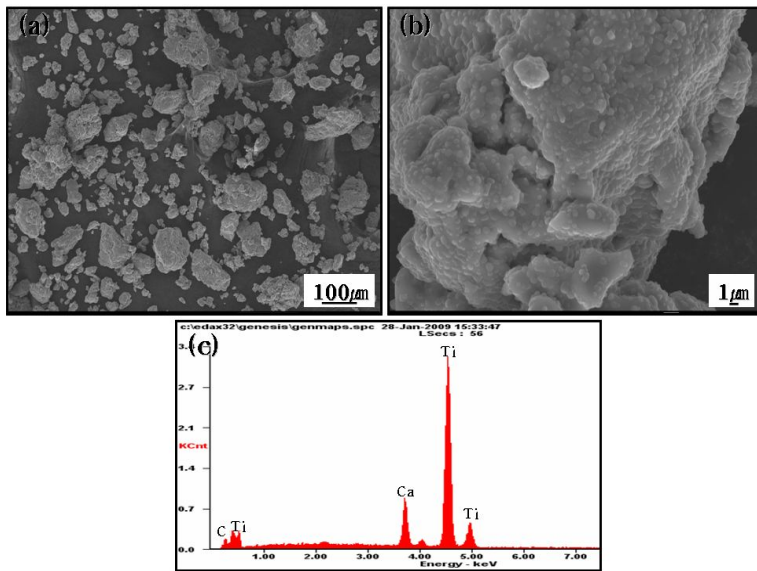


Fig. 4.3 SEM images of (a)Ti powder heat treated with Ca powder and (b)enlarged Ti powder, (c)EDX spectra of Ti powder

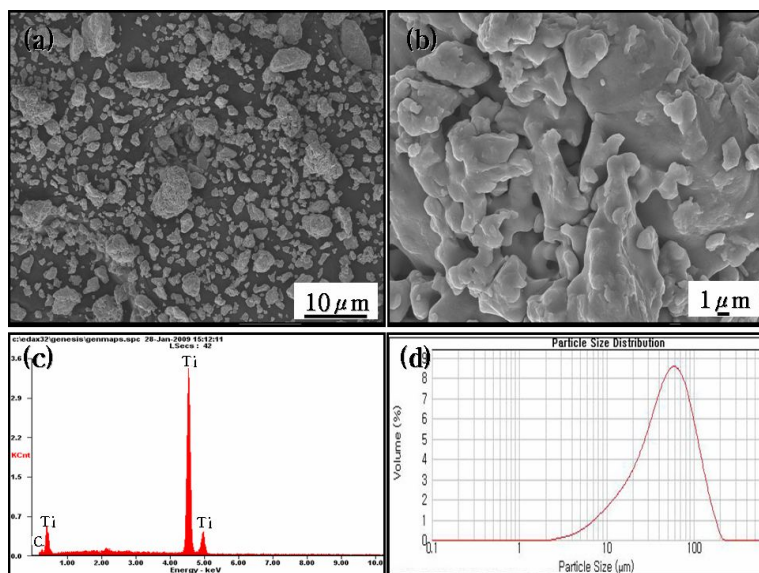


Fig. 4.4 SEM images of (a)after deoxidation acid treatment Ti powder and (b)enlarged image of (a), (c)EDX spectra and (d)size distributed of Ti powder.

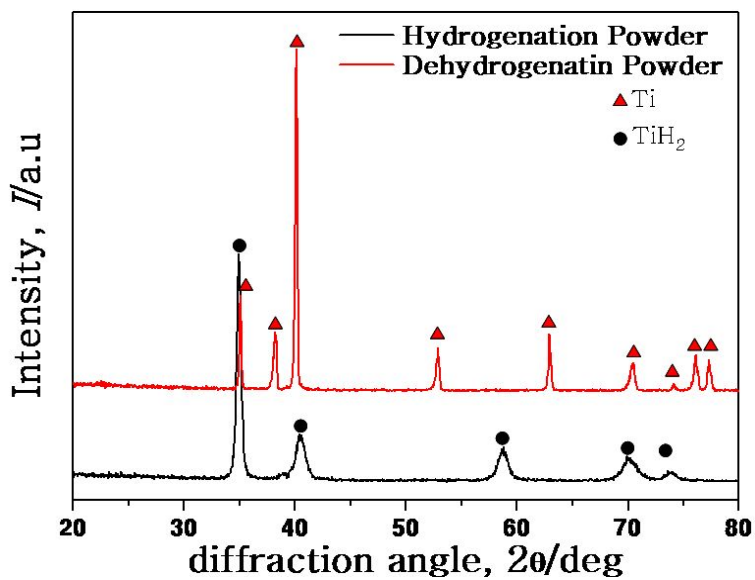


Fig. 4.5 XRD patterns of (a)hydrogenation Ti powder and (b)dehydrogenation Ti powder.

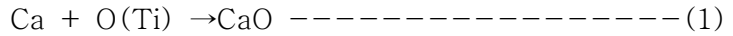
4.1.2 산소 및 질소 분석

티타늄에 있어서 산소 및 질소는 매우 친화력이 강한 원소이다. 산소와 티타늄이 결합하여 산화막을 형성하여 내식성을 향상시키며 질소는 티타늄과 결합형 내마모성을 향상시킨다. 하지만 이들 원소가 내부로 침투하게 되면 경화되어 취성적인 성질을 갖는다고 알려져 있다.^{8~13)} 이에 따라 본 실험에서 사용된 티타늄 스크랩 및 분말의 산소 및 질소 함량을 측정하였으며, 티타늄과 칼슘의 중량비와 탈산유지시간을 변수로 하여 탈산공정 조건 실험을 선행하였다.

Fig. 4.6은 탈산처리 공정의 조건 중 유지시간을 변수로 하여 실행한 산소 및 질소 분석결과를 나타낸 것이다. 이때의 칼슘의 중량 비를 티타늄 분말의 10wt%로 동일하게 하였다. 유지시간에 따른 탈산처리를 한 결과 유지시간이 2시간일 때 가장 낮은 산소함량 0.493wt%로 나타났다. 1시간의 유지시간으로 탈산처리를 실시하였을 때의 산소함량은 0.738wt%, 3시간인 경우 산소함량 0.534wt%로 나타났다.

Fig. 4.7은 칼슘의 함량을 변수로 하여 탈산처리를 수행한 티타늄 분말의 산소 및 질소 분석을 나타낸다. 유지시간을 2시간으로 동일하게 하여 칼슘의 함량에 따른 산소분석결과 칼슘의 함량이 10~30wt%사이에는 산소 함량 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4.8은 티타늄 스크랩, 탈수소화, 탈산 후 분말의 산소 및 질소 분석 결과를 나타낸다. 티타늄 스크랩의 탈지 후 산소 함량은 2.6wt%를 나타내었으나, 강산을 이용 티타늄 표면의 산화막을 제거한 경우에는 0.55wt%로 산소 함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만, 수소화-탈수소화 공정 후 볼밀에 의해 얻어진 분말에서는 1.96wt%로 산소의 함량이 증가하였는데, 이는 수소화-탈수소화 공정, 볼밀 공정 중 산소 유입 그리고 스크랩에서 분말로 변화함으로써 표면적의 증가에 의한 산화가 원인으로 사료된다. 하지만 칼슘을 이용한 탈산처리 공정 후 분말의 산소함량은 다시 0.49wt%로 감소하였다. 탈산공정에서 칼슘에 의해 (1)과 같은 반응이 일어나 티타늄 분말 표면의 산소가 제거 되어 탈산생성물인 CaO를 발생시킨다.



이러한 탈산이 계속되기 위해서는 티타늄 내부의 산소가 표면으로 확산되어야 하며 이러한 확산 속도에 의해 탈산 반응의 진행속도가 결정 될 것이다.^{5,11,13)} 칼슘을 이용한 탈산처리공정을 함으로써 티타늄 분말의 산소 함량을 낮출 수 있었다. 하지만 탈산처리 전후 질소의 함량은 0.07wt%이하로 거의 변화가 없어 질소분석을 행하지 않았다.

이에 따라 본 실험에서의 탈산공정의 최적조건은 유지시간 2시간, 칼슘함량 10wt%로 고정하여 티타늄 분말의 탈산처리를 실시하였다.

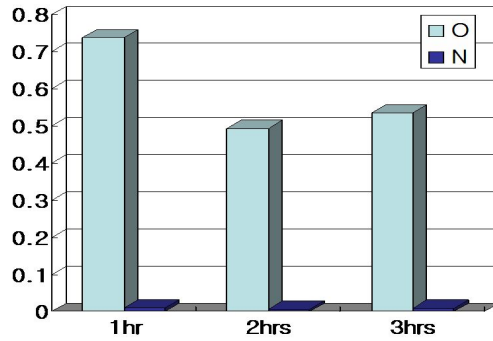


Fig. 4.6 The variation of oxygen and nitrogen content by holding time during deoxidation process

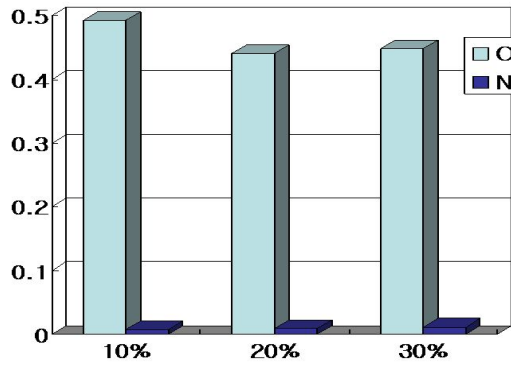


Fig. 4.7 The variation of oxygen and nitrogen content by Ca addition level.

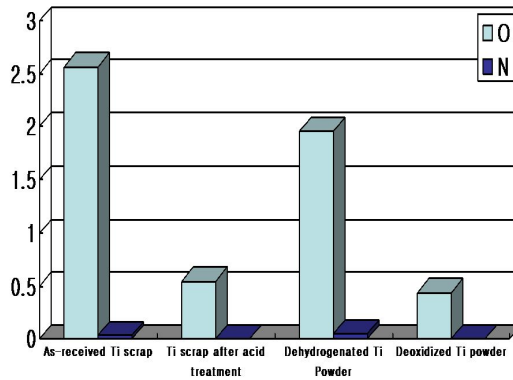


Fig. 4.8 Content of oxygen and nitrogen for various samples.

4.2 탈산처리 전 티타늄 분말의 소결

4.2.1 상압 소결법에 의한 티타늄 소결체 제조

Fig. 4.9는 탈산처리 전 티타늄 분말을 상압 소결법을 이용하여 1100~1400℃의 온도범위에서 각각 소결한 티타늄 소결체의 밀도와 경도를 나타낸 것이다. 온도별 소결체의 상대밀도는 1100℃에서 89.5%, 1200℃에서 93.3%, 1300℃에서 97.7% 그리고 1400℃에서 98.5%의 밀도를 얻을 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 상대밀도는 증가하는 양상을 나타내었다. 또한 경도 시험결과 1100℃에서 673.4Hv, 1200℃에서 718.5, 1300℃에서 837.0Hv, 1400℃에서 818.0Hv 를 나타내어 밀도에 비례하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 소결체의 경우는 경도는 소결체 밀도에 크게 의존하는 것을 알려져 있다.¹⁷⁾

Fig. 4.10은 (a)1100℃, (b)1200℃, (c)1300℃ 그리고 (d)는 1400℃의 온도에서 소결한 소결체를 에칭 후 광학 현미경을 이용해 관찰한 미세조직 사진이다. OM사진에서 알 수 있듯이 검은색 contrast 부분이 기공으로 전체적으로 기공의 분포는 결정입계와 입내에서 동시에 관찰되었다. 결정 입내의 기공은 탈수소화 과정 중 방출되지 못한 수소가스가 티타늄 분말에 잔존하여 소결 과정 중 방출되어 생성된 것으로 사료된다. 소결온도가 증가함에 따라 기공의 분포는 점차 감소하는 경향을 나타내었으며 소결온도에 따라 결정립 크기도 성장하는 것을 알 수 있었으며 결정립 크기는 147.96~200.135 μm 로 초기 분말의 입도분포보다 약 4배정도 성장함을 알 수 있었다. 결정립 크기는 밀도와 산소함량 등과 함께 티타늄 소결체의 기계적 특성에 큰 영향을 미친다.

Fig. 4.11은 1100~1400℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 S-S 곡선을 나타낸다. 인장시험결과 모두 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않은 취성파괴거동을 나타내었다. 1100℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 강도는 74.56MPa, 1200℃에서는 64.45MPa, 1300℃에서는 36.25MPa, 1400℃의 소결온도에서 소결한 소결체는 38.20MPa를 나타내어 소결온도가 증가함에 따라 강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 분말제조 과정 중 산소함

량의 증가로 인해 분말 표면에 형성된 산화막에 의해 취성파괴거동과 낮은 인장강도를 나타낸 것으로 사료된다. 또한 분말의 내·외부간의 조성차에 의해 소결 공정 중 잔류응력이 발생하였을 것으로 사료되며, 소결온도가 증가할수록 치밀한 조직을 나타내었음에도 불구하고 잔류응력 증가로 인해 소결온도에 반비례하는 인장강도를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 4.12는 소결온도 (a)1100℃, (b)1200℃, (c)1300℃ 그리고 (d)1400℃에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM사진을 나타낸 것이다. 파단면의 형상은 산소의 영향으로 인한 전형적인 취성파괴 형태로서 입계와 입내파괴 형태를 동시에 보여주는 혼합파괴 형태를 나타내고 있지만 특히, 1300℃와 1400℃의 고밀도 소결체의 경우 입내파괴가 주로 발생하였으며 입자들의 파단시 입자들간의 Slip 현상이 관찰됨을 알 수 있다.

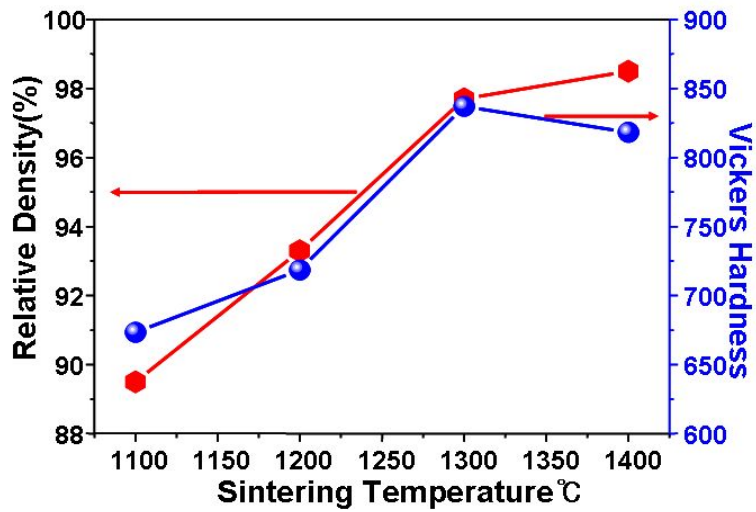


Fig. 4.9 Relative density and Vickers hardness of Ti compact fabricated by Pressureless sintering

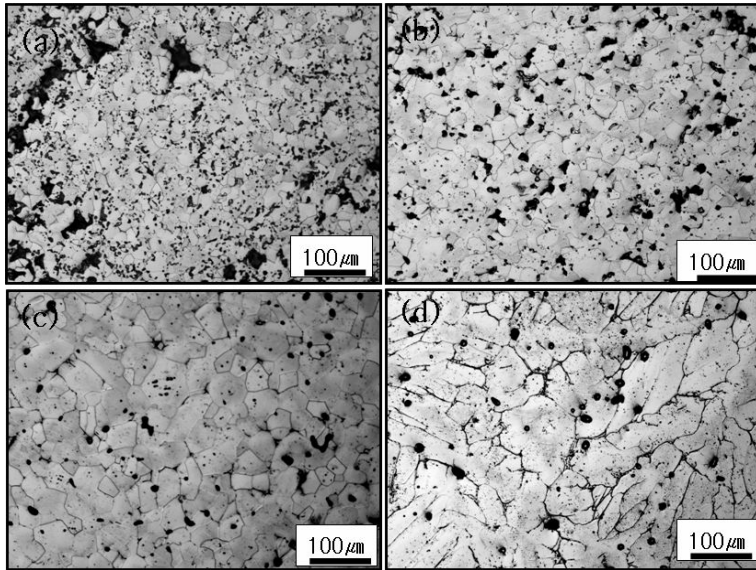


Fig. 4.10 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and (d) 1400°C

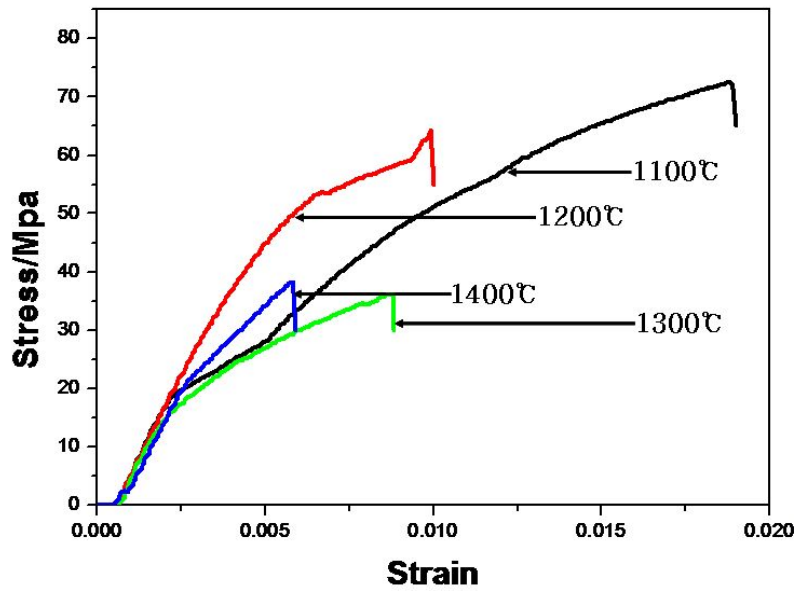


Fig. 4.11 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test

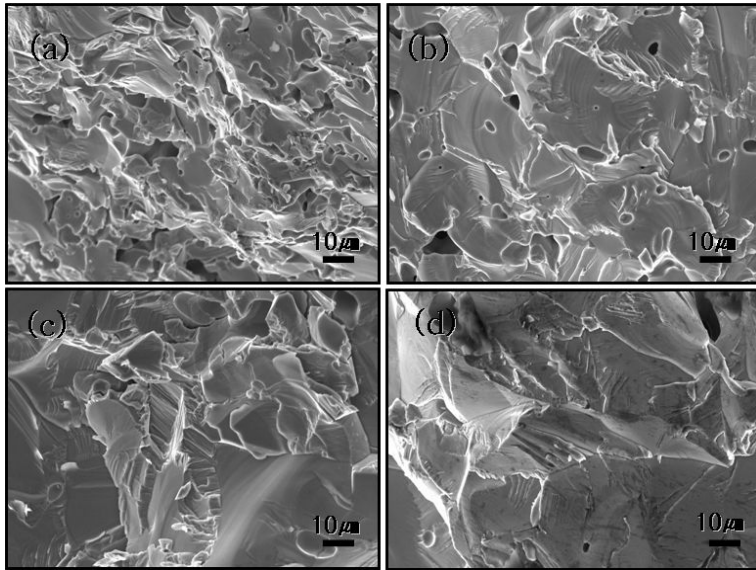


Fig. 4.12 SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and (d) 1400°C

4.2.2 방전플라즈마소결법에 의한 티타늄 소결체 제조

Fig. 4.13은 탈산 전 티타늄 분말을 900℃, 1000℃, 1100℃ 그리고 1200℃의 온도에서 방전플라즈마소결법을 이용해 소결한 티타늄 소결체의 상대밀도와 경도를 나타낸 것이다. 각 시편의 상대밀도는 900℃에서 98.1%, 1000℃에서 99.4%, 1100℃에서 99.6% 그리고 1200℃의 온도에서 소결한 경우 99.4%의 밀도로 1000~1200℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체 모두 99%이상의 고밀도를 얻을 수 있었으며, 각 소결온도별 밀도차이는 크게 나타나지 않았다. 경도 시험결과에서도 마찬가지로 900℃에서 577.4Hv, 1000℃에서 610.0Hv, 1100℃에서 601.7Hv, 1200℃에서 584Hv로 많은 경도 차이를 보이지 않았다. 앞선 4장 2.1절의 상압소결시 가장 높은 상대밀도 98.5%를 나타낸 1400℃보다 400℃가 낮은 소결온도 1000℃에서 99%이상의 고밀도를 얻을 수 있었다. 이는 분말 표면층에서의 급속한 승온과 빠른 neck 형성 및 소결 후, 급속 냉각이 가능하여 원료분말의 입자성장 억제와 함께 저온 단시간에 소결이 완료되어 비교적 낮은 온도에서 고밀도를 얻을 수 있다고 사료된다. 경도의 경우 상압소결과 달리 방전플라즈마 소결은 분말 접촉부에서의 방전발생에 의한 표면 산화 피막의 절연 파괴 및 입자 표면의 수증기 및 흡착된 오염층의 제거로 인해 상압소결법에 의해 제조된 시편의 경도보다 낮은 수치를 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 4.14는 (a)900℃, (b)1000℃, (c)1100℃ 그리고 (d)1200℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 에칭 후 광학 현미경을 통해 관찰된 티타늄 소결체의 표면 조직사진을 나타낸 것이다. 미세조직 관찰 결과, 소결온도가 증가함에 따라 기공의 분포도는 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 소결온도가 증가 할수록 소결체의 결정립은 성장하는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 소결온도가 증가함에도 결정립의 크기는 56.75 μm ~63.75 μm 의 크기로 결정립의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 방전플라즈마 소결공법의 장점인 단시간·급속 가압소결에 의해 나타난 결과라 판단된다.

Fig. 4.15는 900~1200℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 S-S곡선을 나타낸 것이다. 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않는 취성과괴 거동을 보였으며, 각 시편의 인장강도는 900℃에서 117.21MPa, 1000℃에서

97.30MPa, 1100℃에서 96.25MPa, 1200℃에서 26.32MPa를 나타내어 소결온도가 증가함에 따라 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 4장 2.1절의 상압소결체와 마찬가지로 분말 표면에 형성된 산화피막에 의해 취성 파괴거동과 낮은 인장강도를 나타내었으며, 분말 내·외부간의 조성차에 의해 소결 공정 중 발생한 잔류응력의 영향으로 소결온도에 반비례하는 인장강도를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 4.16 는 (a)900℃, (b)1000℃, (c)1100℃, 그리고(d)1200℃에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM사진을 나타낸 것이다. 모든 소결체의 파단면의 형상은 전형적인 취성파괴형태로 입내파괴와 입계파괴의 형태를 동시에 보여주는 혼합파괴 형태를 나타내고 있다. 파단면 역시 분말 제조 시 발생한 산화의 영향에 기인한 것으로 사료된다.

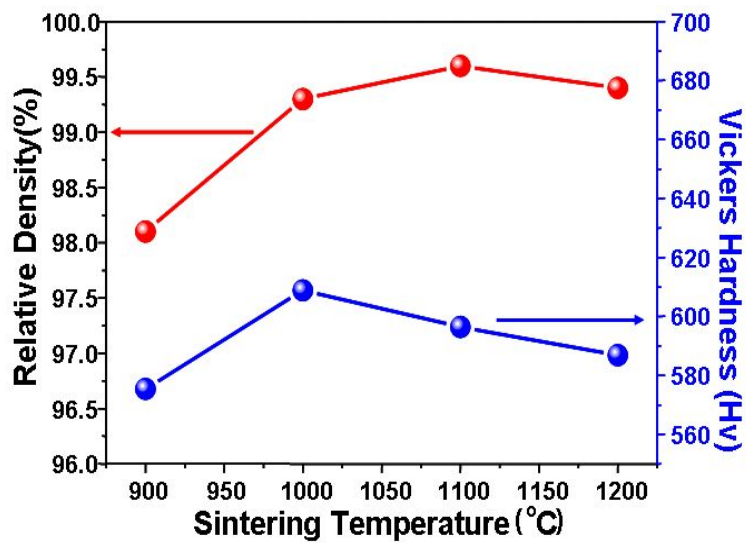


Fig. 4.13 Relative density and Vickers hardness of Ti compacts fabricated by Spark Plasma Sintering

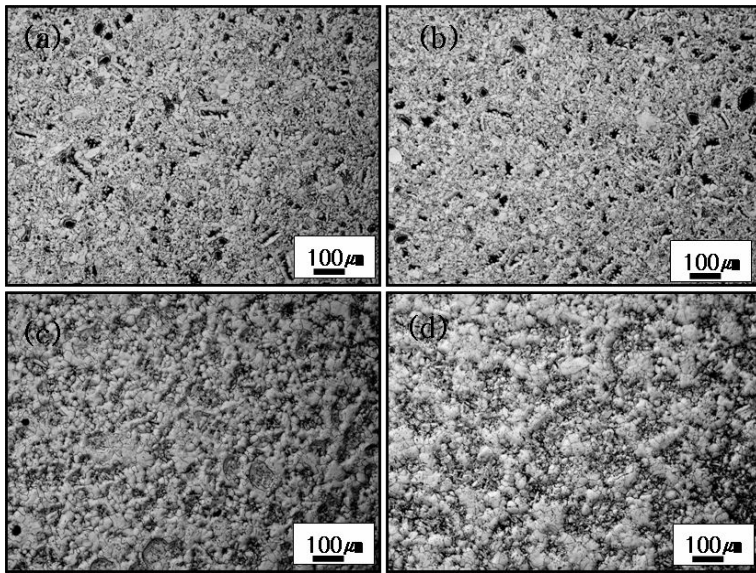


Fig. 4.14 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C, (d)1200°C

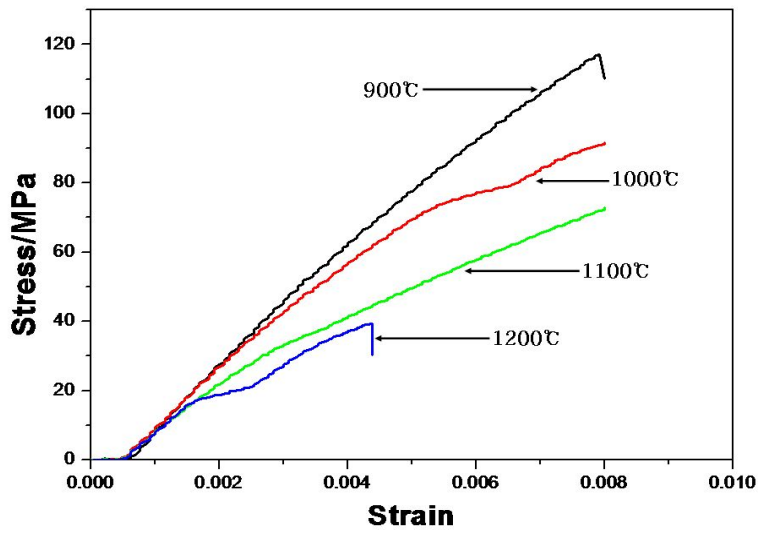


Fig. 4.15 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test

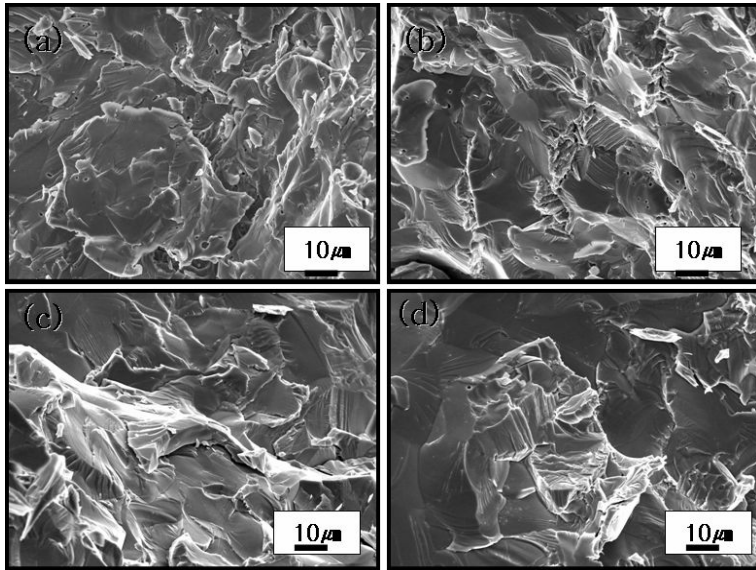


Fig. 4.16 SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C

4.3 탈산처리 후 티타늄 분말의 소결

4.3.1 상압 소결법에 의한 티타늄 소결체 제조

Fig. 4.17은 탈산 처리 공정을 거친 티타늄 분말을 상압소결법에 의해 제조된 티타늄 소결체의 소결온도별 산소분석 결과를 나타낸 것이다. 산소분석 결과 1100~1300℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 경우 산소함량은 0.68~0.75wt%로 많은 차이를 보이지 않았으나 1400℃의 경우 1.324wt%로 산소함량이 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 로 안에 잔존해 있던 산소와의 반응성이 더 높아져 소결체의 산소함량이 증가하였을 것으로 사료된다. 이결과 산소의 영향으로 인해 기계적 특성에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

Fig. 4.18은 상압소결법을 이용해 제조된 티타늄 소결체의 소결온도별 상대 밀도와 경도를 나타내었다. 각 시편의 상대밀도는 1100℃에서 86.4%, 1200℃에서 88.1%, 1300℃에서 94.9%, 1400℃에서 92.4%를 얻을 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 티타늄 소결체의 상대밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 경도 측정결과 1100℃에서 277.4Hv, 1200℃에서 377.0Hv, 1300℃에서 408.8Hv, 1400℃의 소결온도에서 509.1Hv를 나타내었다. 소결체의 밀도가 증가함에 따라 경도값은 증가하는 경향을 나타내었다. 티타늄 소결체의 경도는 밀도와 함께 소결체의 산소함량에 큰 영향을 받았을 것으로 사료된다. 산소는 티타늄의 대표적인 고용강화원소로서 산소의 함량의 증가에 따라 경도와 강도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.^{7~11)} 본 실험에서 제조된 티타늄 소결체의 산소함량의 증가로 인하여 산소함량이 0.2wt%의 고순도 티타늄(grade.2)의 경도값 145Hv보다 1.9~3.5배 높은 경도를 나타내었다.

Fig. 4.19는 에칭 후 광학현미경을 통하여 관찰된 티타늄 소결체의 표면 조직사진이다. 검은 contrast 부분이 기공으로 소결체의 입계와 입내에서 다수의 기공을 발견할 수 있었으며 소결온도가 증가함에 따라 기공의 분포는 대체로 감소하는 것을 알 수 있었다. 결정립의 크기는 소결온도가 증가에 따라 결정립 크기도 증가하는 것을 알 수 있었으며 결정립 사이즈는 약 151~236

μm 나타내어 초기 티타늄 분말의 $50\mu\text{m}$ 보다 3~4배 이상 결정립이 성장하는 것을 알 수 있었다. 결정립 사이즈는 밀도와 산소함량 등과 함께 티타늄 소결체의 기계적 성질에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다.^{7,11,20)}

Fig. 4.20는 1100, 1200, 1300, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 소결온도에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 S-S곡선을 나타낸다. 인장시험결과 모두 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않는 취성과괴거동을 보였으며, 소결온도 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 약 506.4~548.8MPa의 강도로 소결온도 증가에 따라 많은 차이를 보이지 않았다. 고순도 티타늄(grade.2)의 인장 강도 값 345MPa 보다 최대 1.6배 높은 값을 나타내었다. Fig. 4.17에서와 같이 소결체의 산소함량 증가의 영향으로 인해 강도가 증가된 것으로 사료된다. 하지만 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 소결온도에서 소결한 티타늄 소결체의 경우 286.5MPa로 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 산소함량 증가의 영향으로 인해 강도가 증가한 것으로 사료된다. 산소 함량이 약 1.3wt%로 최대인 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우 과다한 산소함량에 의해 강도 저하를 나타낸 것으로 사료된다. 티타늄 기지 내에 최대 약 33at%(15.5wt%)까지 침입형으로 고용되는 산소는 부식 저항에는 영향을 미치지 않으나 격자를 강화 시킨다. 그러나 산소농도가 과다하면 저온에서의 쌍정 변형을 억제시킴으로써 충격저항을 급격히 감소시켜 취성 · 연성전이온도를 증가시킨다고 알려져 있다. 또한 기존의 연구에서 연성에서 취성과괴로의 전이는 티타늄 소결체의 산소함량이 0.299~0.558wt% 사이에 일어난다고 보고한 바 있다.¹¹⁾

Fig. 4.21은 소결온도 (a)1100 $^{\circ}\text{C}$, (b)1200 $^{\circ}\text{C}$, (c)1300 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 (d)1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM사진을 나타낸 것이다. SEM사진 결과, 입계파괴와 입내파괴의 형태를 동시에 나타냈으며, 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 티타늄 소결체에서는 부분적인 딴플 현상(㉑)과 벽계파괴의 대표적인 형태인 리버패턴 (㉒)의 파단면을 관찰 할 수 있었다. 또한 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 소결체의 파단면의 경우 리버패턴(㉒)의 파단면만을 나타내었다. 순티타늄의 파괴형태는 대부분 전형적인 연성 파괴면에서 딴플현상을 나타내나, 침입형 원소인 산소에 의해 파괴양상이 변화하여 리버패턴 양상을 나타낸다고 알려져 있다.⁷⁾ 이러한 경향은 소결체의 산

소함량에 따른 것으로 산소량이 증가하면 리버패턴양상의 파단면이 증가하는 것을 알 수 있다.

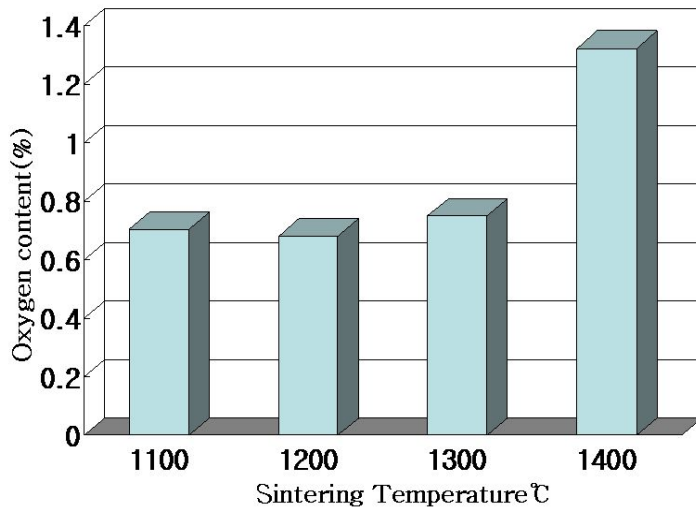


Fig. 4.17 The variation of oxygen content of Ti compacts sintered by pressureless sintering.

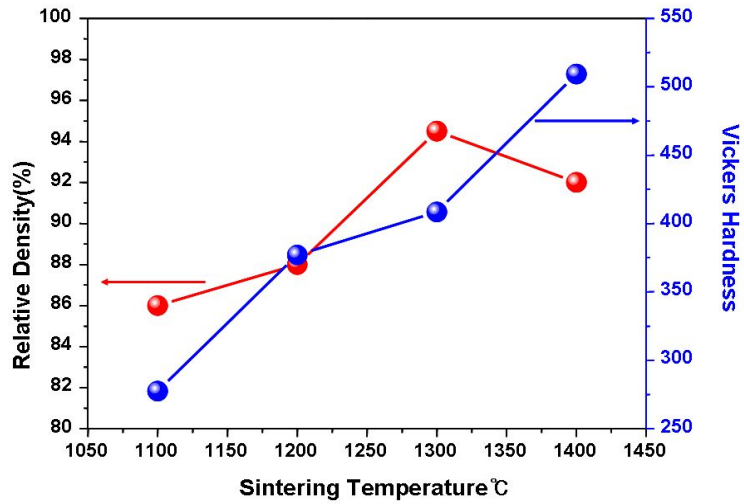


Fig. 4.18 Relative density and Vickers hardness of Ti compact sintered by pressureless sintering

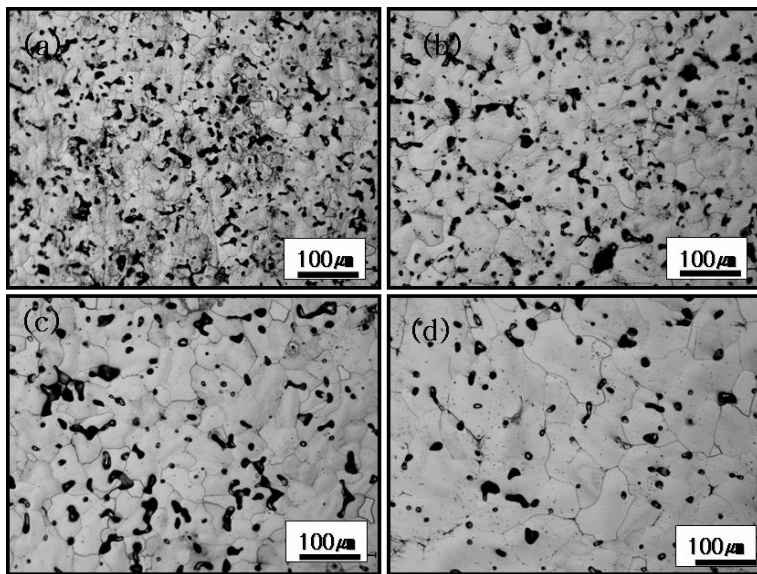


Fig.4.19 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°C and (d)1400°C

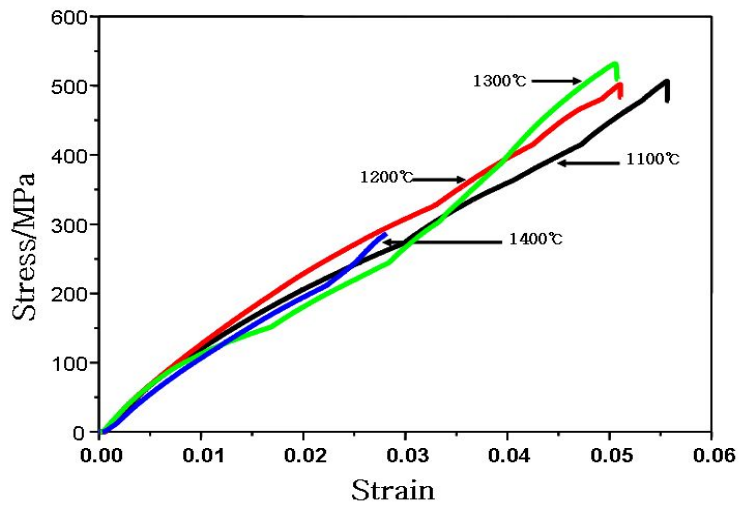


Fig. 4.20 Strain–Stress curves of Ti compacts obtained by tensile test

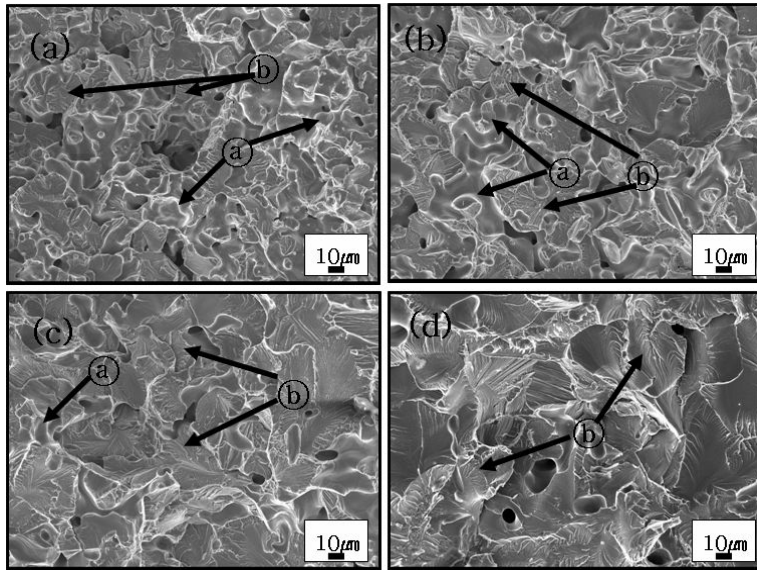


Fig. 4.21 SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°C and (d)1400°C

4.3.2 방전플라즈마소결법에 의한 소결체 제조

Fig. 4.22는 칼슘을 이용해 탈산 처리를 거친 티타늄 분말을 이용하여 방전플라즈마 소결공법으로 제조된 티타늄 소결체의 소결온도별 산소 분석결과를 나타낸 것이다. 초기 티타늄 분말의 산소함량 0.49wt%보다 증가하였으나, 소결온도의 증가에 따라 티타늄 소결체의 산소함량은 0.60~0.61wt%로 거의 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4.23은 티타늄 소결체의 상대 밀도 및 경도를 나타낸다. 900℃의 소결온도에서 소결한 소결체의 상대밀도는 97.5%, 1000℃에서 97.8%, 1100℃에서 99.1% 그리고 1200℃의 온도에서는 99.5%의 상대밀도를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도도 증가하는 양상을 나타내었으며, 앞선 4장 3.1절의 상압소결시 가장 높은 상대밀도 94.9%를 나타낸 1300℃보다 400℃가 낮은 소결온도 900℃에서 97% 이상의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 1100℃ 및 1200℃에서는 99%이상의 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 소결공정 중 가압 및 분말간의 간극사이에 대용량 펄스전류를 통전시켜서 분말 표면을 활성화시킴으로써 낮은 온도에서 고밀도 소결체 제조가 가능하였을 것으로 판단된다. 경도 측정 결과, 900℃에서 소결한 티타늄 소결체의 경우 351.28Hv, 1000℃에서는 352.23Hv, 1100℃에서는 361.43Hv 그리고 1200℃의 소결온도에서 소결한 소결체는 382.39Hv를 나타내어 소결체의 밀도가 증가 할수록 경도도 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 순수티타늄(Grade.2)의 145Hv보다 2.5배정도 높은 경도값을 나타내었다. 이는 침입형으로 티타늄 기지에 고용되는 산소는 티타늄 (HCP)격자의 육배위 공극내에 위치하여 쌍정변형, 슬립, 전위망 형태 결정 등에 관여함으로써 경도를 높여 주기 때문으로 판단된다.

Fig. 4.24는 (a)900℃, (b)1000℃, (c)1100℃ 그리고 (c)1200℃에서 소결한 소결체를 에칭 후 광학 현미경을 통해 관찰된 티타늄 소결체의 표면 조직 사진이다. 미세조직 결과, 표면의 기공분포는 소결온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 매우 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. 또한 결정립 크기가 43.1~58.2 μm 로 초기 분말의 평균 입도 50 μm 와 거의 변화가 없었다. 이는 방

전플라즈마 소결공법의 최대 장점인 단시간·저온소결에 의해 입자의 성장을 억제하였을 거라 생각된다.

Fig. 4.25는 900~1200℃의 온도에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 S-S곡선을 나타낸다. 인장시험 결과, 모두 탄성변형 후 소성변형을 동반하지 않은 파괴거동을 나타내었으며, 모든 티타늄 소결체에서 632.5~713.5의 강도로 소결온도 간 큰 차이를 보이지 않았다. 순수 티타늄(grade.2)의 경우 345MPa의 강도보다 2배 이상의 높은 강도 값을 나타내었다. 이 또한 앞에서 언급했던 산소의 영향으로 인해 이와 같은 결과가 나타난 것으로 생각된다. 티타늄에 있어서 산소는 경도 및 강도를 향상시킨다고 알려져 있다. 또한 앞선 4장3.1절의 상압소결시 티타늄의 강도는 최고 548.8MPa이었으나 방전플라즈마소결법에 의해 제조된 시편의 강도는 713.5MPa로 많은 차이를 보였다. 방전플라즈마소결법은 급속 가압소결로 인해 결정립의 성장을 억제하여 강도가 상압소결보다 상승한 것으로 판단된다.

Fig. 4.26은 소결온도 (a)900℃, (b)1000℃, (c)1100℃ 그리고 (d)1200℃에서 소결한 티타늄 소결체의 인장시험 후 파단면 SEM 사진을 나타낸 것이다. SEM 사진 결과 모든 소결체의 파단면에서 입내파괴와 입계파괴의 형태를 동시에 나타내었으며, 벽계파괴의 대표적인 형태인 리버패턴(river pattern)(→표시)양상을 모두 나타내고 있다. 리버패턴은 주로 Fe, Mo, Cr 등과 같은 BCC구조 금속이나 제한된 수의 슬립면을 가진 Zn, Ti, Mg 과 같은 HCP구조 금속에서 전형적으로 발생한다고 알려져 있다.²¹⁾

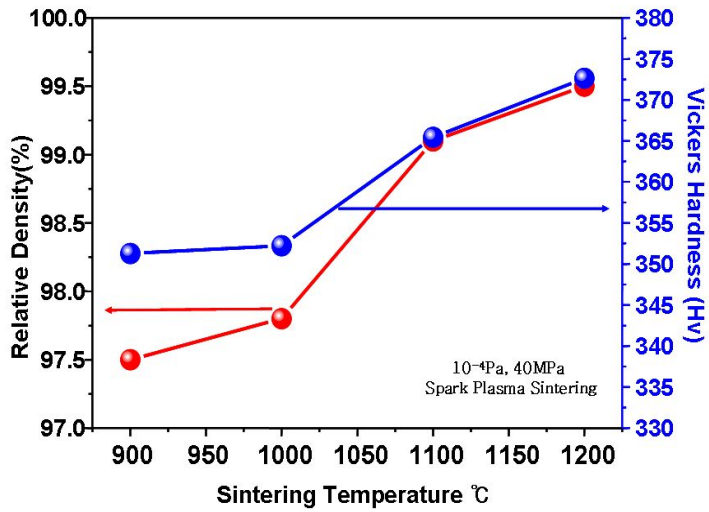


Fig. 4.22 Relative density and Vickers hardness of Ti compacts fabricated by Spark Plasma Sintering

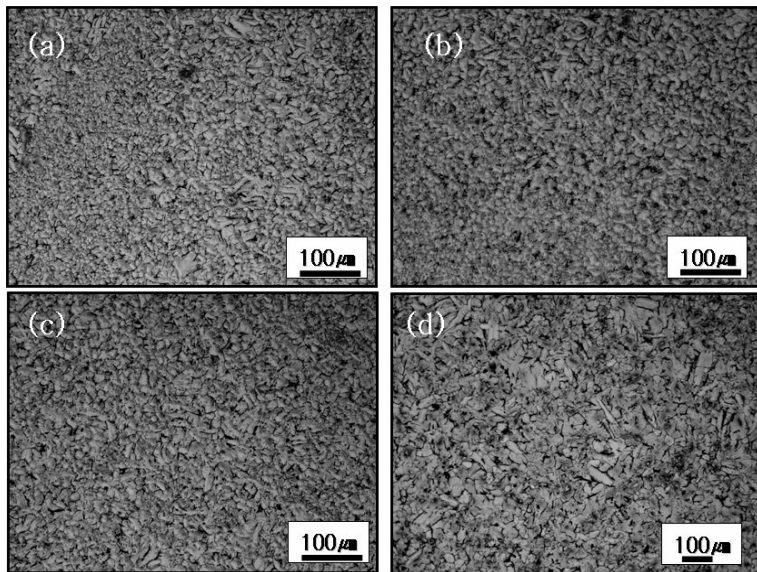


Fig. 4.23 Optical micrograph images of Ti compacts sintered at (a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C

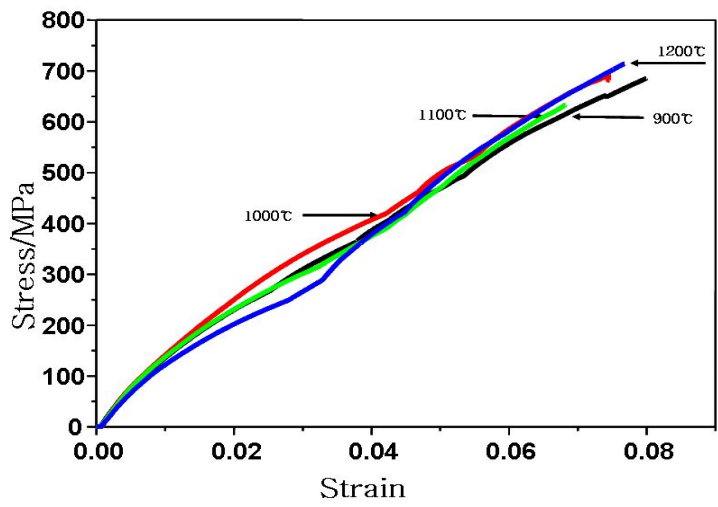


Fig. 4.24 Strain–Stress curves of Ti compact obtained by tensile test

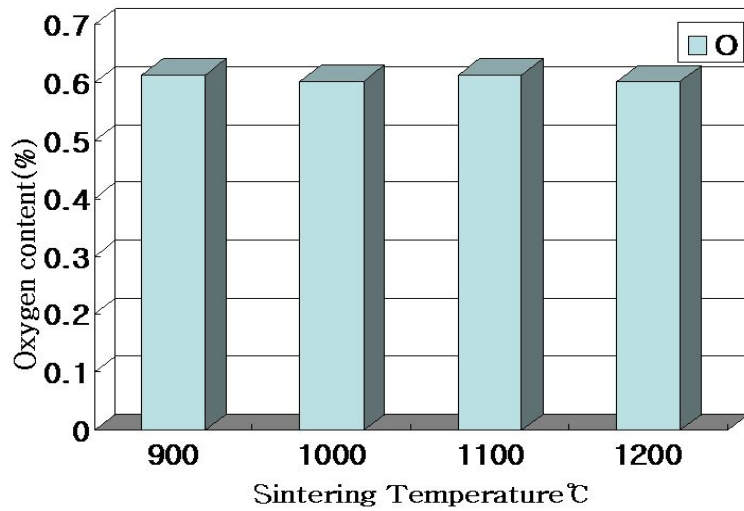


Fig. 4.25 The variation of oxygen content of Ti compacts fabricated by Spark Plasma Sintering

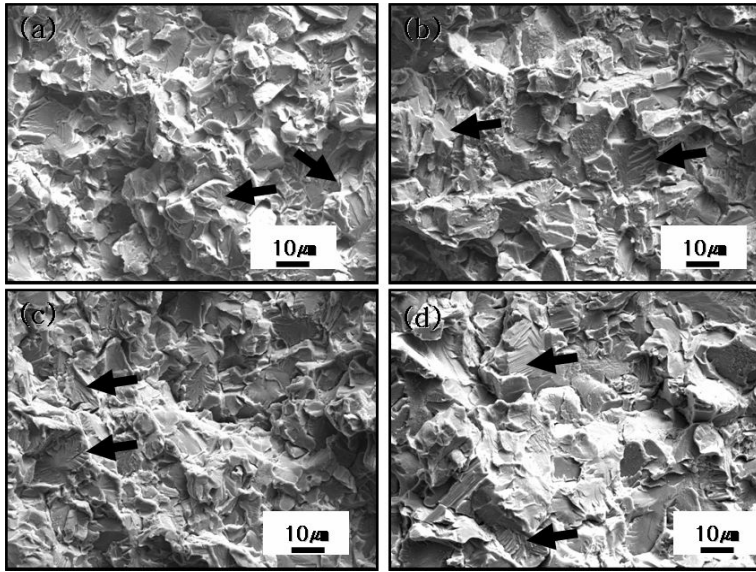


Fig. 4.26 SEM images of fracture surface after tensile test for Ti compacts sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C

4.4 합금 분말의 제조 및 미세조직

4.4.1 합금 원료 분말의 미세조직 관찰

티타늄-팔라듐 합금(grade.7)은 순수티타늄(grade.2)과 비교해보면 기계적 성질은 비슷하나 내식성이 우수하다고 알려져 있다. 이에 따라 본 실험에서는 내식성 향상을 목적으로 팔라듐의 함량을 0.2, 1.0, 2.0wt%로 하여 티타늄-팔라듐 합금 분말을 제조하였으며, 팔라듐 함량에 따른 내식성평가를 순수티타늄과 비교하였다. 하지만, 팔라듐은 가격이 고가여서 비교적 저렴한 염화팔라듐을 이용하여 티타늄 팔라듐 합금을 제조하였다.

염화팔라듐(PdCl_2)을 350°C 수소분위기에서 열처리를 하면 $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd} + 2\text{HCl}$ 의 반응이 일어나 팔라듐을 얻을 수 있다. 이런 방법으로 제조된 팔라듐의 SEM, EDX 측정 결과 그리고 XRD 측정 결과를 Fig. 4.27에 나타내었다. Fig.4.27 (a)의 SEM사진 결과 크기의 편차도 매우 큰 것으로 관찰되었다. (b)의 확대 사진에서 나타나듯 매우 미세한 입자들이 서로 응집되어 있음을 알 수 있었다. (c)EDX 및 (d)XRD 측정 결과 팔라듐의 피크만이 관찰되어 팔라듐 분말 제조과정 중 불순물의 침입이나 다른 불순물의 상이 나타나지 않았다.

티타늄과 팔라듐 분말을 24시간 볼밀링 뒤 수소분위기에서 열처리 한 후 다시 진공분위기에서 탈수소처리 한 티타늄-팔라듐 합금 분말의 SEM 및 EDX 관찰결과를 Fig. 4.28에 나타내었다. 제조된 티타늄-팔라듐합금 ((a)0.2wt%Pd, (b)1.0wt%Pd, (c)2.0wt%Pd)분말의 SEM 및 EDX 관찰결과를 나타내었다. SEM의 BEI 이미지 관찰 결과 모든 티타늄-팔라듐 분말에서 입자들 간의 심한 응집되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 티타늄과 팔라듐의 분말 합성과정에서 높은 열에 의한 분말의 소결 및 응집이 일어난 것으로 사료된다. 또한 팔라듐의 함량이 높을수록 밝은 contrast를 가진 입자들의 분포가 더 많이 나타났다. contrast를 가진 입자들은 EDX분석 결과 팔라듐으로 나타났다.

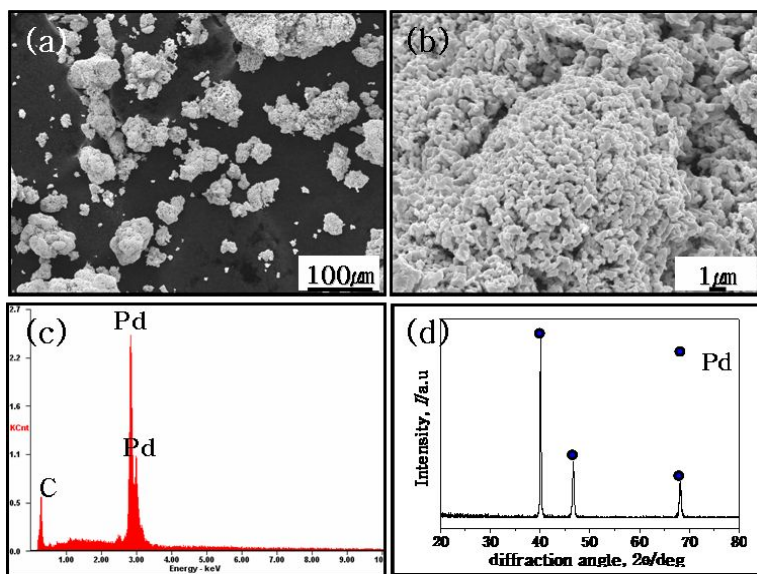


Fig. 4.27 SEM images of (a)Pd powder after pyrolysis and (b)enlarged of (a), (c)EDX spectra and (d)XRD patten of Pd powder

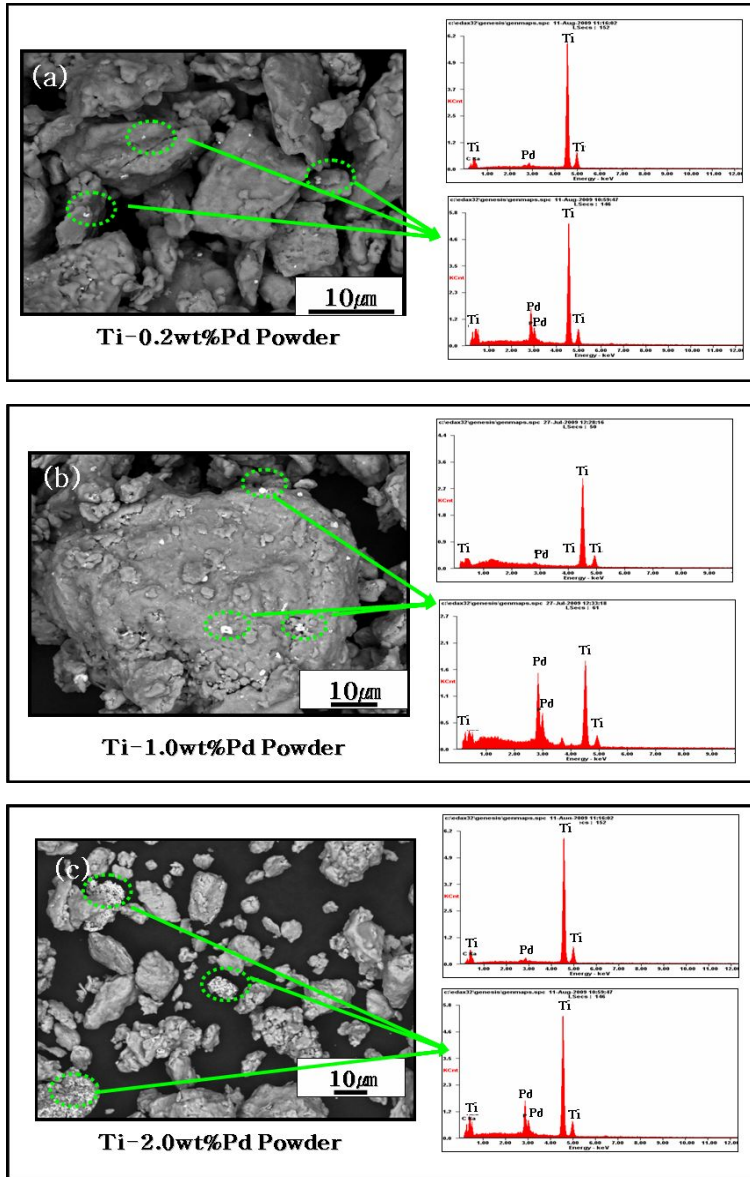


Fig. 4.28 SEM BEI images and EDX spectra of Ti-Pd alloy powder fabricated by pyrolysis ; (a)Ti-0.2wt%Pd powder, (b)Ti-1.0wt%Pd powder and (c)Ti-2.0wt%Pd powder.

4.5 팔라듐 첨가에 따른 내식성 비교

4.5.1 팔라듐 함량에 따른 소결체의 미세조직 및 내식성 비교

티타늄과 티타늄 합금의 부식실험을 실시하기 위해 방전플라즈마소결공법을 이용해 $\varnothing 15$ 의 소결체를 제작하였다. 상압소결에 의해 제작된 티타늄 및 티타늄 합금의 소결체의 경우 표면의 기공분포가 많아 기공에 의해 부식결과에 영향을 미칠 것으로 사료되어 상압소결에 의한 소결체 제작 및 부식실험은 행하지 않았다. Fig. 4.29는 팔라듐 함량에 따른 (a)0.2wt%Pd, (b)1.0wt%Pd, (c)2.0wt%Pd 티타늄합금의 SEM 및 EDX 분석 결과를 나타낸다. SEM 사진 및 EDX 관찰 결과 밝은 contrast 부분이 팔라듐으로 주로 티타늄 입계에 분포되어있는 것을 확인 할 수 있었으며, 팔라듐함량이 많을수록 팔라듐의 분포도 넓게 나타났다. 하지만 전체적으로 넓게 분산되지는 않았다. 이는 분말의 혼합과정 중 기계적인 방법인 볼밀에 의해 나타난 원인으로 판단된다.

제조된 소결체를 이용하여 동전위 분극실험을 통해 순수 티타늄과 티타늄 합금의 부식 실험을 행하였다. Fig. 4.30은 52°C 의 온도에서 HCl 11.5%의 부식용액에서 실험한 티타늄 및 티타늄-팔라듐 합금의 potentiodynamic polarization curve를 비교한 것이다. 또한 시편의 부식속도를 예상할 수 있는 부식전류(I_{corr})와 부식전위(E_{corr}) 값을 Table. 4.1에 나타내었다. Fig. 4.30의 potentiodynamic polarization curve에서 알 수 있듯이 모두 전형적인 티타늄의 부식곡선의 양상을 나타내고 있으며, 팔라듐 함량의 증가에 따라 Table. 4.1에서 나타나듯 부식저항성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 순수 티타늄과 0.2, 1.0wt%의 팔라듐을 포함하고 있는 티타늄 합금은 실험의 전위가 상당히 증가하더라도 전류는 일정한 값을 유지하고 있는 부동태(passivation)현상을 나타내고 있고 있으나, 2.0wt%팔라듐을 첨가한 합금의 경우 부동태피막의 파괴가 일어나 부식속도가 증가하는 양상을 나타내었다. 이는 두상의 상 분을 변화에 기인한 갈바닉(galvanic) 부식으로 인해 선택적으로 부식되는 현상이 나타난 것으로 생각된다. 갈바닉 부식에 있

어서 귀한상과 비한 상간의 접촉 면적비가 매우 중요한 인자로 작용하게 된다. 즉, 귀한 상과 비한 상간의 접촉 면적비가 클수록 갈바닉 부식은 더욱 잘 조장된다고 알려져 있다.^{21~26)}

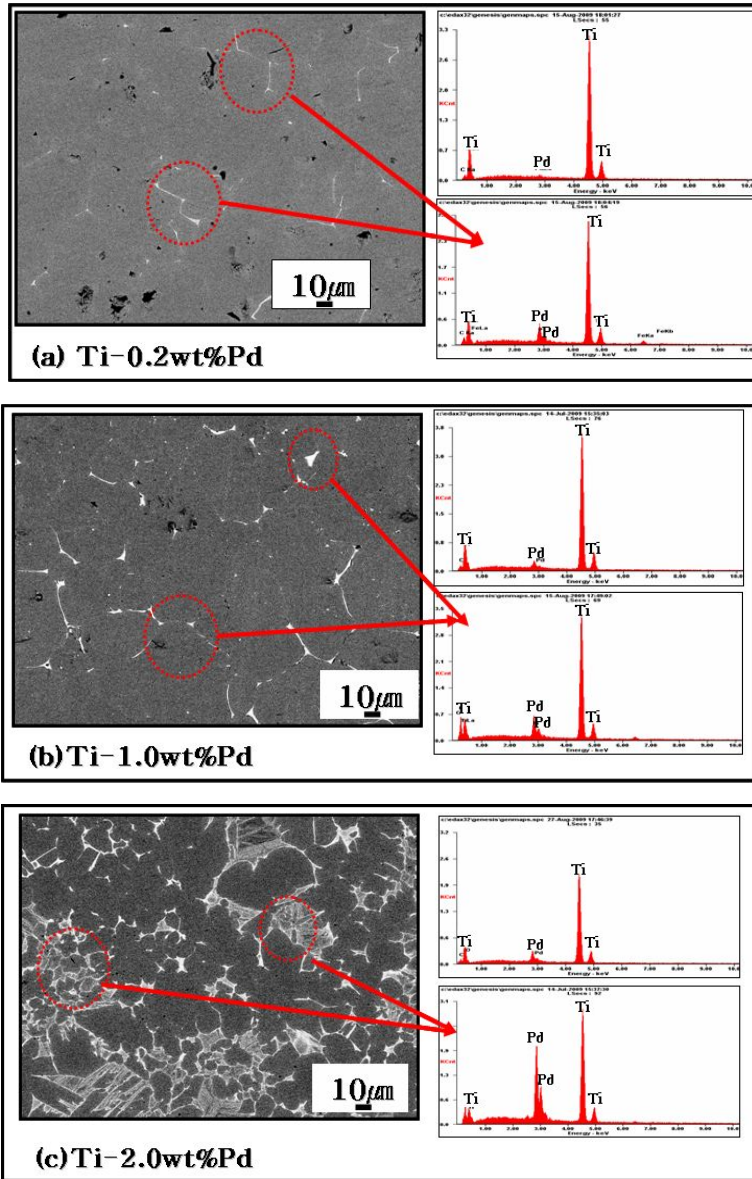


Fig. 4.29 SEM BEI images and EDX spectra of Ti-Pd alloys compacts sintered by Spark Plasma Sintering ; (a) Ti-0.2wt%Pd, (b) Ti-1.0wt%Pd and (c) Ti-2.0wt%Pd.

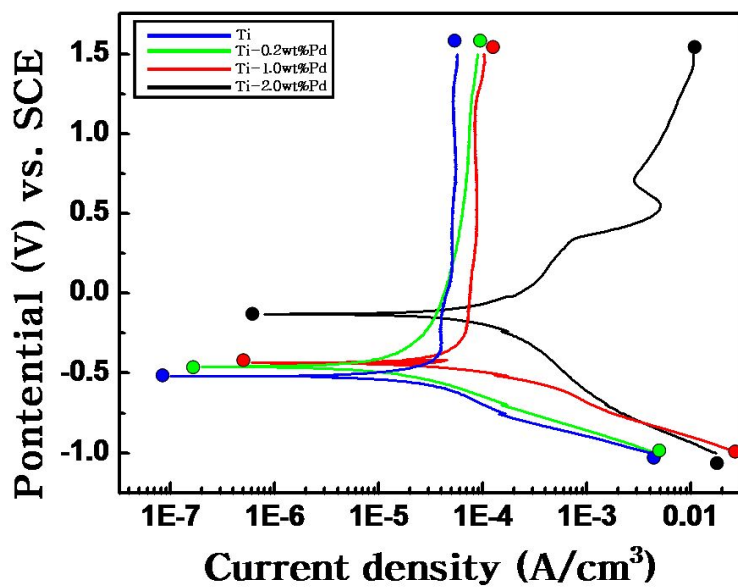


Fig. 4.30 Potentiodynamic polarization curves of SPSed Ti and Ti-Pd alloy.

Samples	E_{corr} (mV vs. SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti	-515	1.03
Ti-0.2wt%Pd	-457	1.95
Ti-1.0wt%Pd	-434	5.75
Ti-2.0wt%Pd	-123	8.24

Table. 4.1 Potentiodynamic polarization test result.

제 5 장 결 론

본 연구에서 티타늄 스크랩을 이용하여 순수 티타늄 분말 및 팔라듐 첨가에 의한 합금분말을 제조 하였으며 각 분말을 상압소결과 방전플라즈마소결공법에 의해 제조된 소결체의 기계적 특성 및 미세조직 그리고 내식성 평가를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 티타늄 스크랩으로부터 수소화-탈수소화(HDH)법을 이용하여 $Ti + H_2 \leftrightarrow TiH_2$ 의 반응으로 티타늄 분말 제조가 가능하였으며 제조된 분말의 미세 조직 관찰 결과 크기와 형태는 불규칙 하였으며, 분말의 XRD 측정 결과 전형적인 Ti 피크만이 관찰되었다.
2. 제조된 티타늄 분말의 산소 분석결과, 다량의 산소함량(1.94wt%)이 측정되어 산소함량을 낮추기 위해 칼슘을 이용하여 탈산처리를 하였다. 탈산 처리 조건 시험 결과 칼슘의 함량 10wt%, 탈산 온도 700℃, 유지시간 2시간에서 초기 분말의 산소함량보다 약 1/4배 감소한 0.49wt%로 가장 낮은 산소함량을 나타내었다.
3. 탈산 전/후 티타늄 분말을 이용해 상압소결법과 방전플라즈마 소결공법을 이용하여 각각 1100~1400℃, 900~1200℃의 소결온도에서 소결체를 제작하였다. 방전플라즈마소결공법을 이용하여 소결체를 제작한 경우 상압소결보다 비교적 낮은 온도에서 99%이상의 고밀도 소결체를 얻을 수 있었다. 소결체의 미세조직 관찰 결과, 소결온도가 증가할수록 기공이 사라지는 것을 관찰 할 수 있었다. 상압소결 시 소결체의 결정립크기는 대략 147~236 μm 로 소결온도가 증가할수록 결정립크기도 증가하였다. 하지만, 방전플라즈마소결공법에 의해 제작된 소결체의 경우 결정립 크기가 43.1~63.75 μm 로 초기 티타늄 분말의 평균입도 50 μm 큰 차이를 나타내지 않았다.

4. 탈산 전/후 티타늄 분말의 소결체의 밀도는 소결방법에 무관하게 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도도 증가하는 양상을 나타내었으며, 경도는 밀도에 비례하여 증가하는 양상을 나타내었다. 하지만 강도의 경우, 분말의 탈산 전/후에 따라 많은 차이를 보였다. 이는 티타늄 기지 내에 최대 약 33at% (15.5wt%)까지 침입형으로 고용되는 산소는 부식저항에는 영향을 미치지 않으나 격자를 강화 시킨다. 그러나 산소농도가 과다하면 저온에서의 쌍정 변형을 억제시킴으로써 충격저항을 급격히 감소시켜 취성 · 연성 천이온도를 증가시켜 이와 같은 결과를 나타내었다. 또한 파단면 관찰 결과에서 알 수 있듯이 탈산처리 전 분말의 소결체에서는 모두 전형적인 취성파괴를 나타내었다, 탈산 처리 후 티타늄 분말의 소결체 경우 리버페턴의 벽개파괴를 나타내었다.
5. 순수 티타늄과 팔라듐을 첨가한 소결체의 부식실험결과 팔라듐의 함량이 증가할수록 부식저항성이 우수하였다. 하지만 2wt%의 팔라듐을 첨가한 경우 부식저항성이 매우 우수하나 부동태 파괴로 인해 부식속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 두 상의 상 분율 변화에 기인한 갈바닉 부식으로 인해 선택적으로 부식되는 현상이 나타난 것으로 생각된다. 갈바닉 부식에 있어서 귀한상과 비한 상간의 접촉 면적비가 매우 중요한 인자로 작용하게 된다. 즉, 귀한 상과 비한 상간의 접촉 면적비가 클수록 갈바닉 부식은 더욱 잘 조장된다.
6. 본 연구를 통해 티타늄 스크랩을 재활용 할 수 있는 분말 제조 공정조건을 확립하였으며, 향후 상용티타늄 분말의 일부를 대체함으로써 자원절약 등의 경제적 효과가 기대되어진다.

REFERENCES

1. M. J. Donachie, Jr., "Titanium and Titanium alloys", ASM, Metal Park, Ohio(1982)
2. Blenkinsop, P. A., Evans, W. J. and Flower. H. M., "Titanium '95 Science and Technology" : Proceedings of the eight world conference on Titanium, The Institute of Materials, London(1996)
3. Haiyan Zheng and Trou H. Okabe., "Recovery of metal scrap by utilizing chloride wastes," Journal of Alloys and compounds JALCOM-16619 (2007)
4. Zhipeng Zenf, Yanshu Zhang and Stefan Jonsson., "Deformation behaviour of commercially pure titanium during simple hot compression", Materials and Design 30 (2009), pp. 3105-3111
5. 김원백 외, "희유금속 정제 및 활용기술개발 연구", 한국지질자원연구원 연구보고서 KR-98(C)-28
6. C. R. F. Azevedo, D. Rodrigues and F. Beneduce Neto., "Ti-Al-V powder metallurgy(PM) via the hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process", Journal of Alloys and Compounds 353 (2003), pp. 217-227
7. R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings., "Materials Properties Handbook : Titanium Alloys", pp. 1137~1143, 1194
8. V. Bhosle, E. G. Baburaj, M. Miranova and K. Salama., "Dehydrogenation of TiH_2 ," Materials and Engineering A36 (2003) pp. 190-199
9. 이용태 외, "꿈의 신소재 타이타늄", 한국철강신문 (2005)
10. William F. Smith., "금속 재료", 인터뷰전, (2003) pp. 441-487
11. 최종석 ; "티타늄 소결특성에 미치는 산소의 영향", 연세대학교 석사학위 논문(1999)
12. F. H. Froes and Eylon ; "Metals Handbook Ninth Edition, Vol7

- pp.164-168
13. A. Guital, G. Vigna and M. I. Luppo., " Microstructure and tensile properties after thermohydrogen processing of Ti-6Al-4V" Journal of the Mechanical behavior of biomedical materials, (2009) pp.156-163
 14. William W. Scott, Jr., " Alloy Phase Diagrams", ASM, Mater park Ohio (1992)
 15. R. R. Boyer "An overview on the use of titanium of in the aerospace industry", Materials Science and Engineering, A213(1996), pp. 103-114
 16. 김용진, "티타늄 분말 재료기술", 한국분말야금학회, 11(3) (2004) pp. 265-270
 - 17). Randall M. German., "소결의 이론 및 실제", 다성출판사, (2006) pp. 8-121
 - 18) 강지훈; "難 燒結性 金屬間化合物 및 나노 結晶粒 材料의 放電 플라즈마 燒結에 관한 研究", 울산대학교 박사학위논문(1999)
 - 19) 최국선; "방전플라즈마소결법에 의한 원료분말의 소결에 관한 기초연구", 한국지질자원연구원 연구보고서 (1996) KR-96(B)-19
 20. Denny A. Jones., "부식방식의 원리", 동화기술교역 (1999), pp.188-198
 21. 오근택 외 ; "타이타늄 임플란트와 상부구조물의 갈바닉 쌍의 전기화학적 특성", 대한치과기재학회지 30(1) (2003)pp. 11-25
 22. A. Choubey, R. Balasubramaniam, B. Basu., "Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment", Journal of Alloys and Compounds 381 (2004) pp. 288-294
 23. Ken'ichi Yokoyama, Toship Ogawa, Kenzo Asaoka, Jun'ichi Sakai., "Fracture of sustained tensile-loaded Ti-0.2% Pd alloy in acid and

- neutral fluoride solutions", *Materials Science and Engineering A49* (2006) pp.122-130
24. 주동현 외 ; "티타늄의 열처리 조건에 따른 동전위 양극분극특성 및 표면 미세조직 변화", *대한치과기재학회지* 20(2) (2002) pp. 145-156
25. 최석규 외 ; "치과용 Titanium 합금의 부식거동", *대한치과기재학회지*, 18(2) (2001), pp. 137-146
26. 차성수 외 ; "Ti-Pd계 합금의 미세조직변화에 따른 부식거동", *대한치과기공학회지*, 30(2), (2008), pp.9-16

감사의 글

이 논문이 나오기까지 부족한 저를 이끌어 주시고 이 자리에 이르게 해주신 많은 분들에게 먼저 머리 숙여 깊은 감사드립니다. 학위과정의 시작부터 논문심사까지 신경써주신 기계공학과 차용훈 지도교수님 감사합니다. 또한 논문심사에 신경써주시며 심사위원이셨던 금속공학과 박창선 교수님, 성백섭 교수님께 감사드립니다.

그리고 항상 학문에 대한 관심과 배려로 조언을 주시고 좋은 논문이 되도록 성심으로 검토하여 주신 한국생산기술연구원 오익현 박사님께 진심으로 감사드립니다.

지난 2년 동안 저의 실험을 도와주시고 연구소의 생활에 도움을 많이 주신 한국생산기술연구원의 세훈이형, 최세원 선생님, 영찬이형, 손현택 박사님, 대근이형, 재열이, 승민이 또한 후배이자 대학원 동기인 슬기, 영모 용덕이 모두 고마움을 전합니다. 그리고 광탄성 실험실의 주홍이형, 미애누나, 승원형 모두 고맙다는 말을 드립니다.

마지막으로 지금까지 변함없는 믿음과 사랑으로 저를 응원 해주신 사랑하는 부모님과 누나 가족 분들께 감사의 마음을 전합니다. 이외에 제가 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 너무나 많습니다.

그 분들의 이름 하나 하나를 되새기지 못함을 죄송하게 생각 하며, 졸업 후 사회로 나가 어느 곳에서 무엇을 하던, 인생의 선후배로서 그리고 친구로서 많은 관심과 애정을 가지고 저를 지켜 봐주셨던 모든 분들께 부끄럽지 않은 모습으로 훗날 다시 뵈 수 있도록 어디서든 최선을 다하겠습니다.

2009년 12월 최정철 드림

저작물 이용 허락서

학 과	기계공학과	학 번	20087087	과 정	석사
성 명	한글 최 정 철		한문 崔正喆	영문 Choi Jung-Chul	
주 소	전남 영광군 불갑면 안맹리 21				
연락처	E-mail : happycjc@hanmail.net				
논문제목	한글 티타늄 스크랩을 이용한 분말제조 및 소결 성형체의 특성평가				
	영문 Property evaluation of Ti powder and its sintered compacts prepared by Ti scrap				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 반대()

2010년 2월 25일

저작자: 최 정 철 (인)

조선대학교 총장 귀하