

고온 (300~1000 °C)에서 티타늄 금속시편의 표면 산화거동

박양순* · 한선호 · 송규석

한국원자력연구원, 원자력화학연구부
(2009. 9. 18. 접수, 2009. 11. 26. 승인)

Oxidation behavior on the surface of titanium metal specimens at high temperatures (300~1000°C)

Yang-Soon Park*, Sun-Ho Han and Kyuseok Song

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, 305-353, Republic of Korea
(Received September 18, 2009; Accepted November 26, 2009)

요약: 온도에 따른 티타늄금속의 산화거동을 조사하기 위하여 금속시편을 각각의 온도(300~1000 °C)에서 2시간 동안 가열한 후, 생성된 산화시편의 표면에 대하여 X-선 회절(XRD)분석, 주사전자현미경(SEM)/energy dispersive spectroscopy (EDS) 분석과 감쇠된 전반사(ATR) Fourier 변환 적외선(FT-IR) 분광 분석을 수행하였다. 300 °C에서 대기 중의 산소가 티타늄 금속(hexagonal) 표면층으로 확산되어 적외선 흡수띠가 검출되었으며 온도가 높아짐에 따라 확산되는 산소 양이 증가하여 적외선 흡수띠와 X-선 회절 피크의 이동(shift) 현상이 나타났고 700 °C에서 XRD에 의해 Ti₃O (hexagonal)의 생성이 확인되었다. 티타늄 금속 표면에 TiO₂ (rutile, tetragonal) 산화층이 생성되기 시작한 온도는 600 °C 이었으며 이때 두께가 1 μm 이하 수준이었으나 700 °C에서는 약 2 μm로 두꺼워졌고 1000 °C에서는 약 110 μm 두께에 달했다. 또한 900 °C 이상의 온도에서 TiO₂ (rutile) 산화층 표면은 (110) 면의 방향으로 결정이 성장하였다.

Abstract: For the investigation of the oxidation behavior for titanium metal at various temperatures, titanium specimens were heated for 2 hours in the range of 300~1000 °C, individually. And then X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM)/energy dispersive spectroscopy (EDS) and attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopic analyses were carried out. At 300 °C, infrared absorption bands on the surface of the titanium specimen were shown in a spectrum by the oxygen uptake of titanium metal(hexagonal). At increased temperature, not only infrared absorption bands but also X-ray diffraction peaks for the titanium oxide were grown and shifted to low wave number (cm⁻¹) and angle(°) due to the more oxygen diffusion into titanium metal. At 700 °C, Ti₃O (hexagonal phase) was identified by X-ray diffractometer. TiO₂ (rutile, tetragonal phase) layer was produced on the surface of the specimen below 1 μm in thickness at 600 °C, and grown about 2 μm at 700 °C and with 110 μm in thickness at 1000 °C. Above 900 °C, (110) plane of the crystal on the surface of rutile-TiO₂ layer was grown.

Key words: titanium, oxidation, x-ray diffraction, SEM/EDS, ATR-FTIR spectroscopy

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8285 Fax : +82-(0)42-868-8148

E-mail : kowb@syu.ac.kr

1. 서 론

티타늄(Ti) 금속은 부식저항성, 기계적인 특성 및 내구성이 매우 좋아 원자력발전, 항공우주 및 의학 분야에서 파이프라인과 의료기구 등의 재료로 사용된다. 그러나 티타늄 금속의 산화물인 TiO_2 는 기계적인 특성이 좋지 않아 부서지기 쉽기 때문에 티타늄 재료물질의 산화를 방지하기 위한 노력으로 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 등의 원소와 혼합하는 합금개발과 부식연구가 진행되고 있다.¹⁻⁸ 티타늄합금의 부식과 관련한 많은 연구들이 주로 일정한 온도조건에서 시간에 따른 부식특성을 조사하는데 초점이 맞춰져 있으며 시간이 길어지면 산화층이 두껍게 생성되고 산소의 내부 침투 깊이가 깊어지는 현상이 발표되었다. 또한 표면에 대한 X-선 회절분석을 통해 부식으로 인해 생성되는 산화물의 종류와 결정상을 보고하였다. 이들 산화물의 종류는 실험 조건에 따라 차이를 보이기는 하지만 대체로 TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O 등으로 확인되고 있다. 이러한 연구 이전에도 Padma *et al.*은 순수한 티타늄 금속에 대하여 900과 1000 °C에서 생성되는 산화층의 깊이에 대한 산화물의 종류와 양을 계산에 의거 제시하였다. 이때 표면으로부터 깊이에 따라 생성되는 주 산화물의 종류는 온도에 따라 두께만 달라질 뿐 TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O 순으로 생성된다고 설명하였다.⁹ 또한 Park *et al.*은 원자력발전 관련 재료물질의 단면에 대하여 간격별로 X-선 회절측정을 위하여 Micro-XRD 시스템을 구축하고 1100 °C의 고온에서 산화된 티타늄 시편의 단면에 대하여 상변화를 측정한다. 이때 표면에서 중심부로 진행하면서 rutile- TiO_2 , TiO 와 Ti 순서로 측정되었으나 Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , Ti_2O 등은 확인되지 않았다. 그러므로 저자는 티타늄 금속의 열적산화거동에 대한 명확한 이해를 위해 온도에 따른 생성 산화물의 확인 작업이 필요하였다. 본 연구에서는 상대적으로 낮은 온도인 300 °C부터 과도하게 높은 온도인 1000 °C 범위에서 티타늄 금속 시편을 가열한 후, 생성된 산화표면에 대해 XRD 분석, ATR-FTIR 분광분석과 SEM/EDS 분석을 통해 생성된 산화물 종류와 산화층 두께를 확인하여 온도에 따른 티타늄 금속의 산화거동을 조사해 보고자 하였다.

2. 실험

티타늄 금속 산화시편은 3 mm 두께의 티타늄 금속

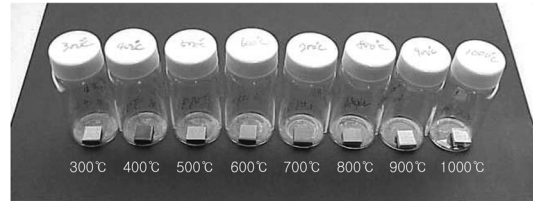


Fig. 1. Titanium metal specimen oxidized for 2 hours in air at high temperature (300~1000 °C).

판(99.5%, Nilaco)을 10×9 mm 크기로 자르고 에틸알콜로 세척한 후, 온도(300~1000 °C)에 따라 대기 환경의 전기로에서 2시간 동안 가열하여 준비하였다. 각각의 온도에서 가열된 시편 표면의 색이 노란색(300 °C), 보라색(400 °C), 파란색(500 °C), 회색(600~800 °C), 흰색(900~1000 °C)을 띠었다(Fig. 1).

산화된 표면층의 상을 확인하기 위하여 시편을 아르킬판의 흡에 넣어 높이를 맞추고 X-선 회절기의 시료 홀더에 장착하여 시편 표면에 대한 회절패턴을 측정하였다. 측정에 사용된 X-선 회절기는 SIEMENS사의 D5000 모델로 Cu 튜브를 사용하여 X-선을 발생시키고 NaI(Tl) 섬광계수기를 검출기로 사용하는 시스템이다. 측정 시 X-선 발생 전압과 전류는 40 kV와 40 mA로 조절하였고 Ni 필름을 사용하여 K_{β} 선을 제거하였으며 X-선 방출 슬릿의 폭은 1 mm, 검출 슬릿의 폭은 0.1 mm, 간격 별 측정시간은 1 sec/0.02° (2θ)로 하였다. 또한 산화된 표면에 대한 분석을 위하여 감쇠된 전반사 방식의 Fourier 변환 적외선 분광기를 사용하여 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 측정에 사용된 ATR-FTIR 분광기는 SensIR Tech.사의 TravellR 모델로 시료 표면에 대하여 1~2 μm 두께의 얇은 층을 침투한 뒤 반사된 빔을 검출하는 장비로서 특별한 시료 전처리 과정이 필요 없는 장점이 있다. 특히 적외선 빔이 투과하지 못하는 금속시편의 산화표면을 분석하는데 매우 효과적이다. 산화시편의 단면에 대한 형상 및 원소분석을 위하여 시편을 예폭시 몰딩하고 단면으로 잘라 표면을 연마한 후 SEM/EDS 측정을 수행하였다. 분석에 사용된 SEM/EDS 장비는 JEOL사의 JXA-8600 모델이었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 산화된 Ti 시편 표면의 X-선 회절분석 및 SEM/EDS 분석

Fig. 1에 보이는 바와 같이 산화시편 표면의 색이

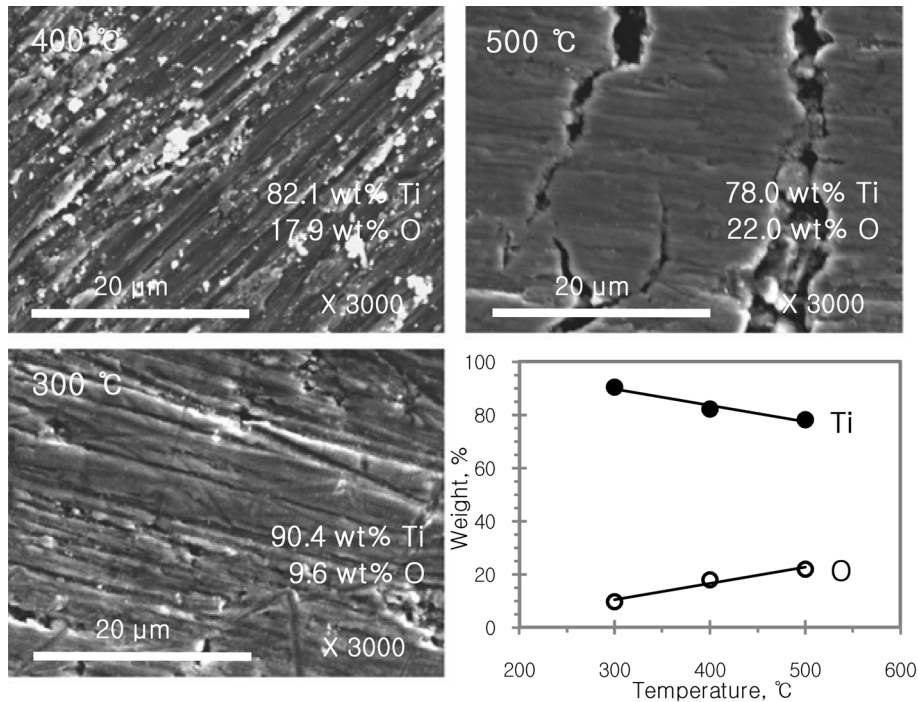


Fig. 2. SEM images and EDS result for the surfaces of titanium metal specimens oxidized for 2 hours at individual temperature from 300 °C to 500 °C in air.

300 °C에서 노란색, 400 °C에서 진한 노란색 바탕에 보라색, 500 °C에서는 파란색을 띠는 등 본래의 티타늄 금속의 색인 은백색(silver-white color)과 다르게 나타났다. 그 이유는 산화막의 두께가 nm 수준으로 생성되었을 때 산화막 표면에서 반사된 빛과 산화막을 투과하여 금속 표면에서 반사된 빛이 간섭현상을 일으키기 때문이라고 보고되고 있다.¹¹ 이때 나타나는 색깔은 산화막의 두께에 따라 다른데, 노란색보다는 보라색, 보라색보다는 파란색일 때 생성된 산화막의 두께가 더 두껍다고 알려져 있다. 즉, 300에서 500 °C로 온도가 증가함에 따라 산소화산 막이 두껍게 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이들 시편 표면에 대한 SEM과 EDS 측정결과가 Fig. 2에 나타나있다. 300 °C에서 작은 알갱이가 약간씩 보이며 400 °C에서는 알갱이가 훨씬 많아졌고 500 °C에서는 표면의 균열이 관찰되었다. 또한 온도에 따라 산화된 시편 표면에서 티타늄과 산소의 함량을 측정한 결과는 고온으로 갈수록 티타늄 금속 내로 산소화산 정도가 선형 증가하는 것을 나타내고 있다. 그런데, 티타늄 산화시편의 표면에 대한 X-선 회절패턴 검출결과(Fig. 3)를 살펴보면 300 °C에서 2시간 동안 가열한 시편은 가열하기

전의 시편과 차이가 없었다. 이것은 금속격자내로 확산된 산소량이 적어서 생성된 산화막이 너무 얇기 때문에 X-선 회절법에 의해 검출되지 않은 것으로 보인다. 400 °C에서 가열한 시편은 티타늄 금속에 대한 회절피크인 38.33° (2θ)와 40.13° (2θ)에서 저각 방향으로 변형된 모양을 나타냈다. 이 변형된 피크의 모양은 500 °C에서 가열했을 때 눈에 띄게 나타났으며 600 °C에서는 피크의 폭이 약 0.8°까지 넓어졌다. 이들 변형된 X-선 회절피크의 분해 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 500 °C에서 산화된 시편 표면에서 검출된 새로운 피크의 검출각도(2θ)는 38.08°와 40.01°로 순수한 티타늄에 대한 값인 38.33°와 40.13° 보다 각각 0.25°와 0.12°만큼 저각 방향으로 이동한 값이다. 이 차이는 600 °C에서 산화된 시편에 대하여는 각각 0.40°와 0.16°로 커졌고, 700 °C에서는 각각 0.61°와 0.28°로 더욱 커졌다. 온도가 높아짐에 따라 피크이동의 차이가 커지는 이유는 티타늄 금속 격자 내부로 침투하여 결합되는 산소량이 증가함에 따라 티타늄 격자가 더 많이 변형되었기 때문으로 판단된다. 결과적으로, 700 °C 온도에서 산소 침투가 원활이 이루어져 많은 양의 Ti₃O가 생성되었다. TiO₂ 산화물은 약 600 °C에서 검출되기

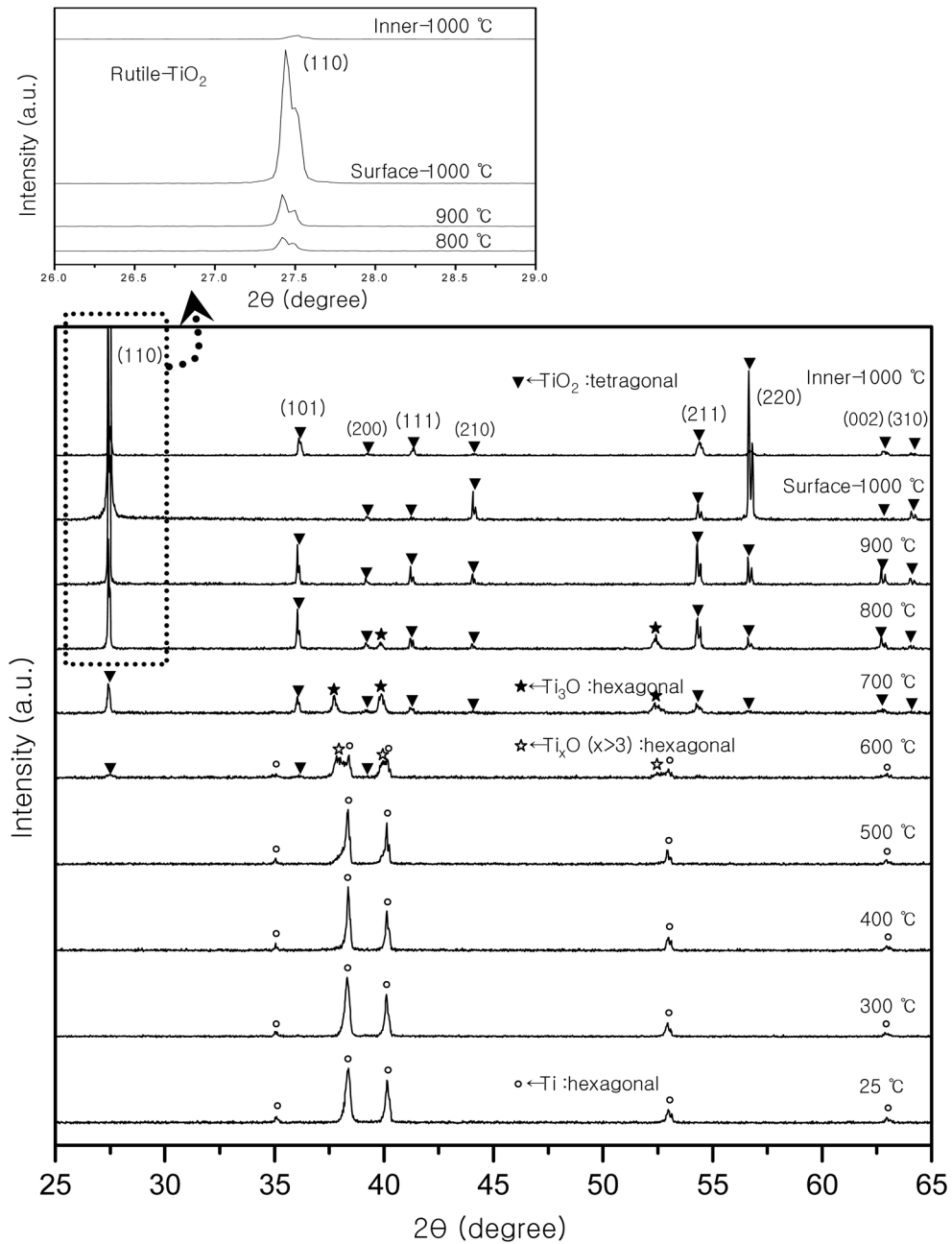


Fig. 3. XRD spectra for titanium metal specimens oxidized for 2 hours in air at high temperature (300~1000 °C).

시작하여 온도가 올라갈수록 검출량도 증가하였다 (Fig. 3). 그리고 그 안쪽에 생성된 것으로 보이는 산화층의 화합물은 Ti₃O₅로 확인되었다. 이러한 현상은 Padma *et al.*⁹이 제시한 온도와 산화시간에 따라 생성되는 두께는 달라도 산화층의 표면으로부터 티타늄

금속매질로 가면서 깊이에 따라 TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO, Ti₂O 순으로 생성되는 모델과는 달랐다. 또한 Park *et al.*¹⁰은 본 논문에서와 동일한 조건으로 1100 °C에서 산화된 시편을 Micro-XRD로 분석하여 TiO₂ 층 안쪽에 TiO 층이 두껍게 생성된 결과도 발표한다

있으나 본 실험의 300~800 °C에서 산화된 시편의 측정 결과는 TiO₂ 층 안에서 Ti_xO(x>3)와 Ti₃O 외에 TiO는 검출되지 않았다. 그 이유는 Ti_xO(x>3)와 Ti₃O 결정구조는 hexagonal phase로 Ti 금속(hexagonal) 결정구조와 유사하여 상대적으로 낮은 온도에서도 쉽게 생성되지만 TiO 화합물의 결정구조는 cubic phase로서 Ti 금속의 hexagonal phase와 다른 구조를 가지므로 더 높은 온도를 가하거나 장시간 산화시켜야 생성될 것으로 판단된다. 그러나 이때도 TiO₂ 층 안에서 Ti₃O₅와 Ti₂O₃는 검출되지 않았다. 800 °C에서의 스펙트럼과 비교하여 900 °C 이었을 때 표면층에 생성된 TiO₂ (tetragonal)의 회절패턴 중에서(110) 격자면의 피크가 상대적으로 더 증가된 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 1000 °C에서 더욱 뚜렷하게 나타나는데, 그 이유는 표면 자유에너지 효과(surface free energy effect)때문으로 보인다. 즉, rutile-TiO₂에 대해서(110) 격자면의 표면 자유에너지가 가장 낮기 때문에 고온 산화 시 표면에(110) 면의 결정이 성장하게 된다.¹² 이와 같은 설명은 산화층의 표면과 내부면 측정 비교결과와도 일치한다. Fig. 3의 Surface-1000 °C 패턴은 1000 °C에서 생성된 산화층의 표면에 대한 XRD 패턴

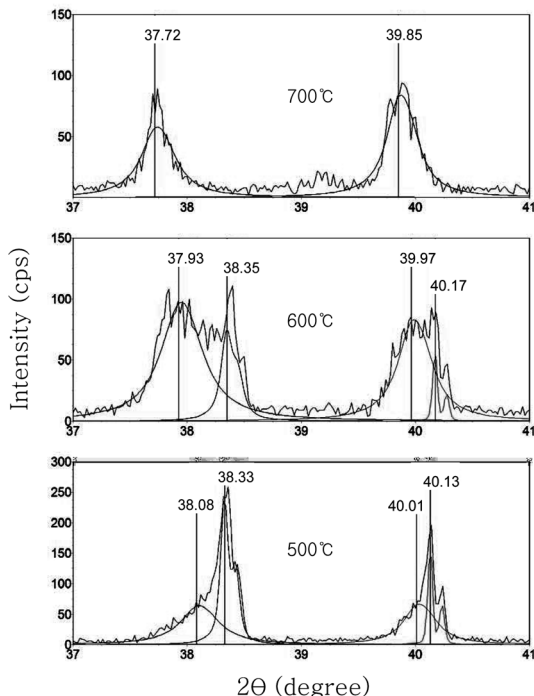


Fig. 4. Decomposition of XRD peaks for titanium metal specimens oxidized for 2 hours in air at 500, 600 and 700 °C temperature.

이고 Inner-1000 °C 패턴은 같은 시편에 대하여 티타늄 금속으로부터 떨어져 나온 산화층의 안쪽 면, 즉, 티타늄 금속에 접해있던 면을 측정한 XRD 패턴이다. 표면에서(110) 격자면의 피크가 매우 강하게 검출된 반면에 산화층의 안쪽 면에서는 분말시료에 대한 전형적인 TiO₂의 패턴이 검출되었다. 또한, (110) 격자면의 피크와 함께(220), (210), (310) 등의 피크가 함께 증가된 것으로 보아 성장된 결정이 단결정 형태를 이루는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 600~1000 °C 범위에서 산화된 시편의 단면에 대한 SEM 측정결과와 화살표 방향으로 티타늄과 산소의 함량을 간격별로 측정된 EDS 결과를 나타냈다. 600 °C에서 TiO₂ 층은 1 μm 이하의 두께를 갖는 얇은 층일 것으로 판단되며 700 °C에서는 약 2 μm, 800 °C에서는 약 9 μm, 900 °C에서는 약 40 μm, 1000 °C에서는 약 110 μm 두께의 TiO₂ 층이 생성된 것을 알 수 있었다.

이상과 같은 결과로부터 300~800 °C 범위에서 온도가 높아짐에 따라 티타늄 금속의 hexagonal lattice 내부로 확산되는 산소량이 증가하여 Ti_xO(x>3) 산화물이 생성되고 산소량이 더 많아지면 Ti₃O 산화물이 되며 산소가 더욱 많아져 hexagonal lattice를 유지하기 어렵게 되면 tetragonal lattice를 갖는 안정한 rutile-TiO₂ 산화물이 되는 것으로 판단된다.

3.2. 산화된 Ti 시편 표면의 ATR-FTIR 흡수 스펙트럼 분석

Fig. 3의 X-선 회절 스펙트럼에서 300 °C 온도로 가열한 산화시편은 가열하기 전의 시편과 아무런 차이를 볼 수 없었으나 육안으로 노란색을 확인 할 수 있었다(Fig. 1). 즉, 티타늄 금속 표면에 얇은 산화막이 형성된 것을 확인하고 온도에 따른 산화거동을 검토하기 위하여 ATR-FTIR 분광기를 사용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 6). ATR-FTIR 분광기는 시료의 투과빔을 검출하는 방법이 아닌 표면으로부터 1~2 μm 만을 투과한 후, 반사된 빔을 검출하는 방식을 활용하므로 본 실험과 같이 금속판의 표면 산화막을 측정하기에 적합하다. Fig. 6에 보이는 바와 같이, 300 °C에서 산소 확산에 의해 생성된 Ti-O의 흡수 띠가 835와 1048 cm⁻¹에서 검출되었으며, 400 °C에서 1048 cm⁻¹의 흡수 띠는 없어지고 835 cm⁻¹로부터 이동된 805 cm⁻¹에서 흡수 띠 세기는 더 증가하였다. 500 °C에서의 흡수 띠 세기 역시 더욱 증가한 것으로 보아 티타늄 금속 내로 확산되어 결합한 산소량이

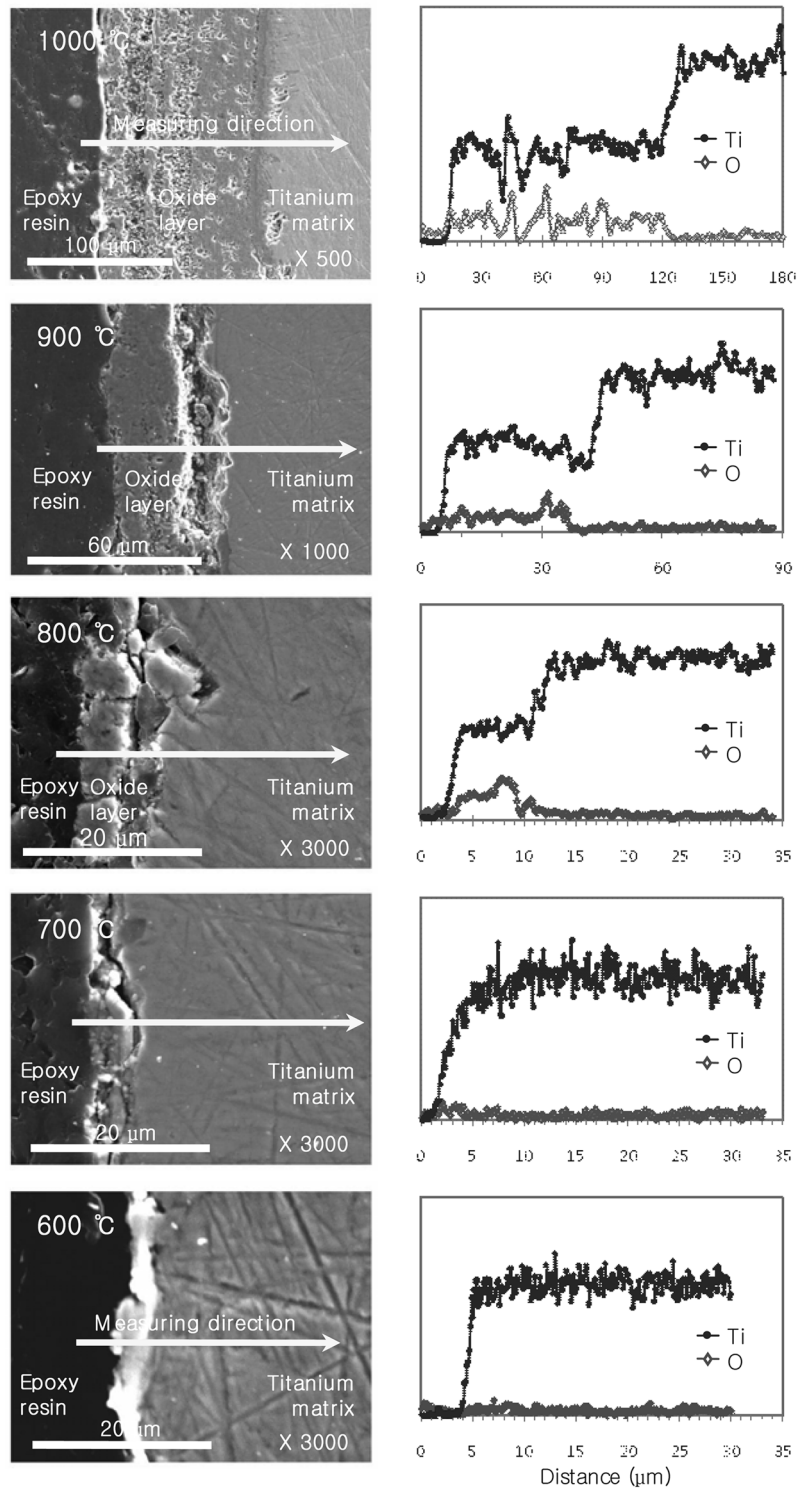


Fig. 5. SEM images and line scan profiles for the cross sections of titanium metal specimens oxidized for 2 hours at individual temperature from 600 °C to 1000 °C in air.

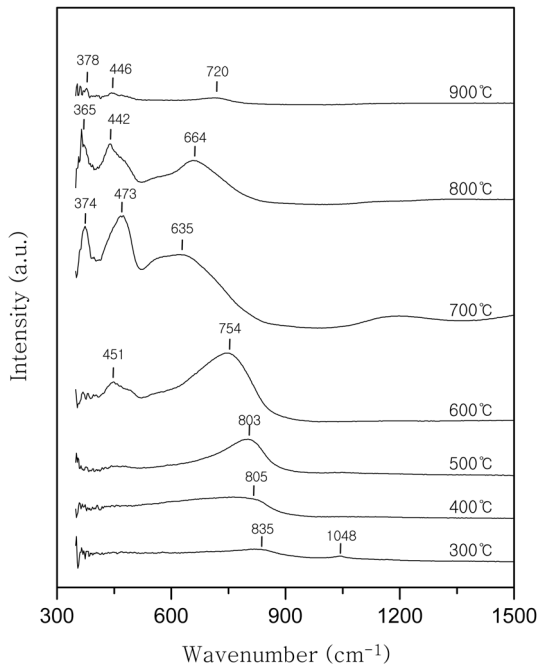


Fig. 6. ATR-FTIR absorption spectra for the surfaces of titanium metal specimen oxidized for 2 hours in air at high temperature (300~900 °C).

증가한 것을 확인할 수 있었다. 600 °C에서 835 cm^{-1} 로부터 더욱 이동하여 754 cm^{-1} 에서 흡수띠가 높게 나타났으며 451 cm^{-1} 에서도 흡수 띠가 검출되었다. 즉, TiO_2 가 생성된 증거이며 이것은 Fig. 3의 XRD 스펙트럼 결과와도 일치한다. 700 °C에서 TiO_2 에 대한 적외선 흡수 띠인 374, 473, 635 cm^{-1} 만 검출되었는데 이것은 표면에 생성된 TiO_2 층의 두께가 두꺼워져 그 안쪽에 생성된 Ti_3O 층까지 적외선 빛이 도달하지 못했기 때문이다. 또한, 800 °C에서 TiO_2 에 대한 흡수띠가 감소하였고, 900 °C에서 현저하게 줄어들었는데 그 원인은 표면에서 단결정 성장으로 인해 분자진동 운동이 자유롭지 못해 적외선 흡수율이 떨어지기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

티타늄은 부식저항성이 매우 큰 금속으로 여러 분야에서 각광받고 있지만, 본 연구결과에 의하면 순수한 금속은 대기 중에서 300 °C 온도로 2시간동안만 가열해도 $\text{Ti}_x\text{O}(x>3)$ 의 산화층을 형성하는 것을 알 수 있었다. 온도가 올라가면서 확산되는 산소량이 많아져

Ti_3O 산화물이 생성되며 층의 두께가 점차 두꺼워지고 600 °C 온도가 되면 산화층 표면에 부서지기 쉬운 TiO_2 층이 생기기 시작한다. 온도가 더 올라가면서 TiO_2 산화층이 급격히 두꺼워지고 900 °C 이상에서는 단결정으로 성장하며 티타늄 금속으로부터 층이 쉽게 분리된다.

지금까지 고온에서 산화된 티타늄 시편의 표면과 단면에 대한 측정으로 티타늄 산화거동을 조사하였다. 그러나 TiO_2 산화층이 두껍게 형성된 900 °C 이상에서 산화된 시편에 대하여는 TiO_2 산화층 안쪽에 생성된 산화물을 확인하지 못하였다. 이후에 이들 시편의 단면에 대하여 미세부위 측정으로 고온 산화거동을 더욱 세부적으로 검토하고자 한다.

참고문헌

1. Z. G. Wang, X. T. Zu, J. Lian, X. Q. Huang, L. Wang, Y. Z. Liu and L. M. Wang, *J. Alloy. Comp.*, **384**, 93-97(2004).
2. T. K. Kim, B. S. Choi, Y. H. Jeong, D. J. Lee and M. H. Chang, *J. Nucl. Mater.*, **301**, 81-89(2002).
3. Z. Xiaotao, W. Zhiguo, F. Xiangdong, A. Yongzhong, L. Libin, H. Xingquan and L. Yanling, *Surf. Coat. Technol.*, **140**, 161-165(2001).
4. Z. Xiaotao, F. Xiangdong, W. Zhiguo, Z. Guangting, L. Libin, L. Yanling and H. Xingquan, *Surf. Coat. Technol.*, **148**, 216-220(2001).
5. E. Rolinski, G. Sharp, D. F. Cowgill and D. J. Peterman, *J. Nucl. Mater.*, **252**, 200-208(1998).
6. J. C. Williams, *Mat. Sci. Eng.*, **A263**, 107-111(1999).
7. H. Güleriyüz and H. Çimenoglu, *Biomaterials*, **25**, 3325-3333(2004).
8. H. Ahn, D. Lee, K. M. Lee, K. Lee, D. Baek and S. W. Park, *Surface & Coatings Technology*, **202**, 5784-5789(2008).
9. R. Padma, K. Ramkumar and M. Satyam, *J. Mat. Sci.*, **23**, 1591-1597(1988).
10. Y. S. Park, Y. K. Ha, S. H. Han, K. Y. Jee and W. H. Kim, *J. Nucl. Mater.*, **372**, 59-65(2008).
11. S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns and H. Terryn, *Surf. Coat. Technol.*, **185**, 303-310(2004).
12. C. C. Ting, S. Y. Chen and D. M. Liu, *Thin Solid Films*, **402**, 290-295(2002).