



친환경 Ti 및 TiH₂ 분말 제조를 위한 TiO₂의 칼슘열환원에 대한 기초연구

박성훈^{1,3} · 강정신^{1,2} · 손호상^{3,*}

¹서울대학교 에너지자원신기술연구소

²서울대학교 에너지자원공학과

³경북대학교 금속재료공학과

Investigation of the Calciothermic Reduction of TiO₂ for the Green Production of Ti and TiH₂ Powders

Sung-Hun Park^{1,3}, Jungshin Kang^{1,2}, and Ho-Sang Sohn^{3,*}

¹Research Institute of Energy and Resources, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

²Department of Energy Resources Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

³School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

Abstract: To develop an eco-friendly titanium (Ti) production process, the calciothermic reduction of titanium dioxide (TiO₂) was investigated. The mechanism involved in the reduction of TiO₂ using calcium (Ca) was examined. The influence of a molten salt, calcium chloride (CaCl₂), on the calciothermic reduction was investigated by conducting experiments at 1123 – 1223 K in an argon (Ar) atmosphere for the duration of 0.5 – 9 h. When CaCl₂ was used as a molten salt, the oxygen (O) concentration in Ti decreased to 0.162 mass% owing to the removal of calcium oxide (CaO) from the surface of the Ti particles. In addition, the use of a CaCl₂ – lithium chloride (LiCl) molten salt decreased the reaction temperature to 1073 K and the O concentration in the obtained Ti reached 0.333 mass%. Furthermore, after the calciothermic reduction of TiO₂ at 1173 K using a perforated crucible, the residual Ca-containing salt was sufficiently separated in-situ from the crucible, and a mixture of Ti and TiH_{1.924} was produced via hydrogenation at 1023 K by changing the atmosphere gas from Ar to hydrogen gas (H₂). The results of this study demonstrate the feasibility of the calciothermic reduction of TiO₂ for the eco-friendly production of Ti and TiH₂ powders.

(Received 9 October, 2023; Accepted 5 December, 2023)

Keywords: titanium dioxide, titanium, calciothermic reduction, calcium chloride, lithium chloride, hydrogen

1. 서 론

타이타늄 (Ti)은 높은 비강도, 뛰어난 내식성 및 생체 적합성 등의 우수한 물리·화학적 특성을 나타낸다 [1,2]. Ti은 이러한 우수한 특성으로 인해 우주항공, 화학, 해수담수화 설비 및 의료기기 산업 등 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 또한 Ti은 지구 지각 중에 아홉 번째로 많은 원소로써 자원이 매우 풍부하다 [3]. 그러나 Ti은 산소, 질소 및 탄소에 대한 높은 친화성으로 인해 제련이 매우 어려워 희소금속으로 분류되고 있다 [4,5]. 2021년의 국제 금속 생산량 통

계에 따르면, 대표적 경량금속인 알루미늄 (Al)의 연간 생산량은 67,500kt인 반면 Ti의 연간 생산량은 240kt 정도이다 [6].

Ti 금속은 현재 공업적으로 널리 이용되고 있는 Kroll법에 의해 제조된다 [7]. Kroll법은 저산소 및 고순도의 Ti 스펀지를 얻을 수 있는 장점이 있지만, 높은 에너지 소비, 한 개의 반응기 당 약 1 톤/일의 낮은 생산성, 회분식 (batch) 공정 등의 단점이 있다 [8,9]. 따라서 Ti 금속은 우수한 특성에도 불구하고 공정 상 다양한 문제점으로 인해 제조단가가 매우 높아 대량 소비되지 않고 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 과거 다양한 Ti 신제련법이 연구되었다 [4,5,10,11]. 사염화타이타늄 (TiCl₄) 및 이산화타이타늄 (TiO₂)을 원료로 사용한 연구가 주로 보고되고 있으나 TiO₂의 직접환원에 의한 Ti 금속 제조 연구

- 박성훈: 박사후연구원, 강정신: 교수, 손호상: 교수

*Corresponding Author: Ho-Sang Sohn

[Tel: +82-53-950-5560, E-mail: sohn@knu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Results for calciothermic reduction of Ti, Ti alloys, and TiO₂ in CaCl₂-bearing molten salts using various methods in previous studies [14–28].

Methods	Reducing agent	Flux	Atmosphere	Temperature, T / K	Voltage, E / V	Feed		Product		Ref.
						Type	Mass% O	Type	Mass% O	
Ca Halide Flux	Ca (g)	CaCl ₂	Sealed	1273 – 1473		Ti pieces	0.011 – 0.090	Ti pieces	0.0016 – 0.010	[14]
	Ca-Al (g)	CaCl ₂	Sealed	1373		Ti-Al powder	0.051 – 0.420	Ti-Al powder	0.0062 – 0.019	[15]
	Ca (s)	CaCl ₂ , LiCl or KCl	Ar	873 – 1073		Ti-6Al-4V scrap Ti powder	0.740 2.00	Ti-6Al-4V scrap Ti powder	0.072 0.065	[16]
OS process	Ca (l)	CaCl ₂	Ar	1173		TiO ₂ -70 at%ZrO ₂		Ti-Zr alloy powder	0.200	[17]
	Ca (l)	CaCl ₂	Ar	1173		TiO ₂		Ti powder	0.230	[18]
	Ca (l) or Ca (g)	CaCl ₂ , BaCl ₂	Ar	1173 – 1273		Ti wire	0.020 – 0.127	Ti wire	0.0030 – 0.0230	[19]
	Ca (l)	CaCl ₂	Sealed	1173		TiO ₂ powder		Ti powder	< 0.100	[20]
Electrochemical Ca (l)/ electron	Ca (l)/ electron	CaCl ₂ , CaO	Ar	1173	2.6 – 2.9	TiO ₂ powder		Ti powder	0.160/0.200	[21,22]
	Ca (l)/ electron	CaCl ₂	Ar	1173 – 1223	2.8 – 4.0	Ti pieces	0.014 – 0.140	Ti pieces	< 0.001 – 0.010	[23]
EMR	Ca-Ni (l)/ electron	CaCl ₂	Ar	1173		TiO ₂ powder or preform		Ti powder	0.350 – 0.650	[24,25]
PRP	Ca (g)	CaCl ₂ or CaO	Sealed	1173 – 1273		TiO ₂ preform		Ti powder	0.280 – 0.660	[26]
HAMR	Ca (s)	CaCl ₂ , LiCl	H ₂	923 – 1023		Ti powder	2.00	Ti powder	≤ 0.110	[27]
Hydrogenated feed by Ca	Ca (s)	CaCl ₂	Ar	953		Hydrogenated Ti-6Al-4V powder	1.09	Ti-6Al-4V powder	0.146	[28]

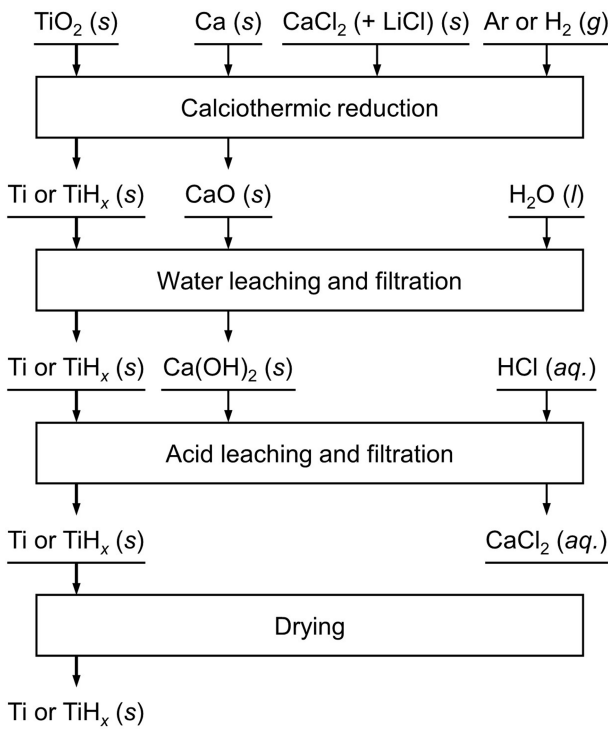


Fig. 1 Flowchart for the Ti or TiH_x powders production by calciothermic reduction of TiO₂ in this study.

를 많은 연구자들이 시도하고 있다. TiO₂을 직접 원료로 사용할 경우 1273 K에서의 고품위 TiO₂ (≥ 95 mass% TiO₂)의 탄소염소화 (carbochlorination) 반응에 의한 조 (crude) TiCl₄ 제조 및 증류에 의한 고순도 TiCl₄ 제조가 불필요하기 때문이다 [12].

Ti 금속 내 고용 산소는 열역학적으로 매우 안정하기 때문에 금속 열환원법에 의해 TiO₂ 또는 Ti 금속 내 산소를 제거할 수 있는 환원제는 매우 한정적이며 칼슘 (Ca) 금속이 주로 사용된다. 이는 Ca를 환원제로 사용할 경우 Ti 금속 내 산소의 탈산 한계가 1273 K에서 약 500 mass ppm O로 매우 낮기 때문이다 [13]. 또한, Ca를 이용한 Ti 금속의 탈산 반응이 염화칼슘 (CaCl₂) 용융염에서 진행될 경우 TiO₂와 Ca의 반응에 의해 생성되는 산화칼슘 (CaO)의 용해도가 1173 K에서 19.4 mol%로 매우 크기 때문에 생성 CaO에 의해 TiO₂의 환원반응이 저해되는 문제를 해결할 수 있다.

따라서 표 1과 같이 여러 연구자들에 의해 Ca 및 CaCl₂을 이용한 Ti, Ti 합금 및 Ti 산화물의 탈산 또는 환원에 대한 많은 연구가 보고되었다 [14–28]. 표 1로부터 알 수 있듯이 대부분의 연구는 1173 K에서 수행되었으며, 이는 Ca의 용점이 1115 K이기 때문이다. 그러나, 고온에서

Ti의 환원 또는 탈산 반응 시 다양한 단점이 야기될 수 있다. 예를 들면, 고온에서의 Ti의 높은 반응성으로 인해 반응기에 사용할 수 있는 소재가 매우 제한적이다; 1273 K에서 Ti 내 철 (Fe)의 확산 계수는 $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 으로 923 K에서의 $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 보다 100배 더 증가한다 [16,29]. 또한, 1273 K에서 Ca의 포화 증기압은 0.0188 atm이며 [14], 높은 증기압으로 인해 환원반응 중 Ca의 손실을 초래한다. 이와 더불어, 고온에서의 소결효과로 인해 환원 또는 탈산된 Ti이 치밀화 및 조대화되면 이후 산세 단계에서 CaO의 제거를 어렵게 하는 요인이 된다 [30].

이러한 문제를 해결하기 위해, CaCl₂과 함께 염화리튬 (LiCl) 또는 염화칼륨 (KCl)을 사용하여 873 – 1073 K에서 고상의 Ca 사용에 의한 Ti 또는 Ti-6Al-4V 스크랩의 탈산에 대한 연구가 수행된 바 있으나 [16,27], 이를 이용한 TiO₂의 환원반응에 대해 연구된 바는 없다. 또한, 선행연구 가운데 반응온도 및 시간에 따른 CaCl₂ 용융염 중 Ca에 의한 TiO₂의 환원거동에 대해 조사한 기초연구는 보고된 사례가 없다.

한편, TiO₂의 환원반응 이후 생성된 Ti 금속을 회수하기 위해서는 미반응 잔류한 과량의 Ca 및 CaCl₂ 혼합물과 Ti 금속과의 분리가 필요하다. 이를 위해 일반적으로 수세 및 산세가 수행되며 이 때 과량의 잔류 환원제 및 염의 손실이 발생한다. 그러나, 수세 및 산세 전 금속 열환원 단계에서 Ca 및 CaCl₂을 환원된 Ti 금속으로부터 분리할 수 있다면, 잔류 Ca 금속의 습식 후처리 시 발생하는 발열을 줄일 수 있어 공정시간 단축 및 Ti 금속의 산소오염을 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라 폐수 발생량이 감소하며 Ti 금속에서 분리한 Ca 및 CaCl₂을 재활용 시 공정비용 감소도 가능할 것으로 기대된다.

또한, 미반응 잔류한 과량의 Ca 및 CaCl₂ 혼합물과 Ti 금속과의 분리가 가능하다면, 수소에 의한 Ti 수소화물 (TiH₂)의 생성이 가능하다. Ti 금속이 용융염 내에 위치한 경우 용융염 내 수소 분압은 매우 낮기 때문에 TiH₂의 생성이 어려운 것으로 보고되었다 [31–33]. 그러나, 고온의 수소가스 분위기에서 미반응 잔류한 과량의 Ca 및 CaCl₂ 혼합물과 Ti 금속과의 분리가 가능하면, Ti 금속은 수소가스 (H₂) 분위기에 노출되므로 수소화된 TiH₂의 생성이 가능하다. 이와 같이 Ti이 아닌 TiH₂을 생성물로 얻는 경우 여러 이점이 있다. 세라믹 타입의 TiH₂은 Ti에 비해 묽은 산에 대한 산화 저항성이 높기 때문에 산세 중 산소 오염이 저감된다 [34,35]. 또한, 분말야금의 원료로 Ti 대신 TiH₂을 사용하는 경우 수소 취성에 의해 높은 소결밀도를 나타내기 때문에 분말소결 제품의 기계적 특성이 Ti 사용

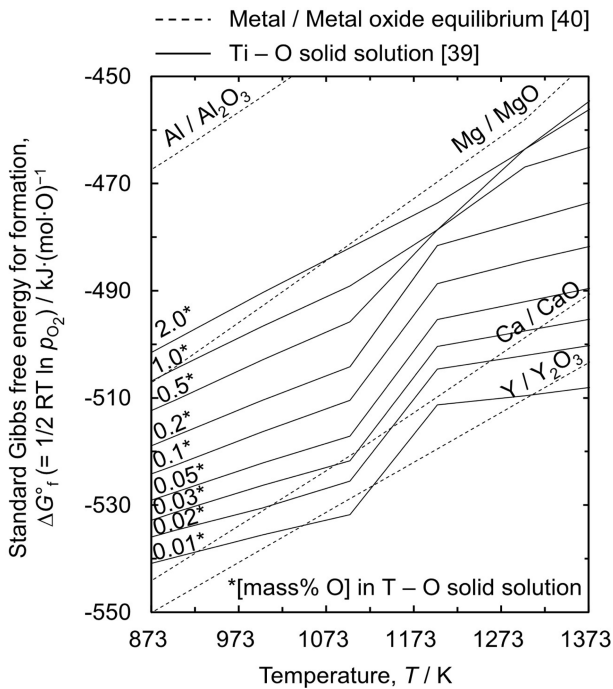


Fig. 2. A comparison of standard Gibbs free energy for formation of Ti - O solid solutions, Al_2O_3 , MgO , CaO , and Y_2O_3 [39,40].

에 비해 더욱 향상된다 [36,37].

따라서, 본 연구에서는 우선 Ca 및 CaCl_2 을 이용한 TiO_2 의 금속열환원 반응에 대한 기초실험을 수행하여 반응 온도, 시간 및 CaCl_2 사용량이 TiO_2 의 환원거동에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, TiO_2 의 저온 환원 가능성을 검토하기 위해 Ca 및 $\text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$ 을 이용한 TiO_2 의 금속열환원 반응에 대한 실험을 수행하였다. 그림 1은 본 연구의 공정 흐름도를 나타낸다. 뿐만 아니라 반응 잔류 Ca 및 CaCl_2 손실을 최소화할 수 있는 공정 개발을 위해 천공형 도가니를 사용한 기초 실험을 통해 Ti 금속과 잔류 Ca 및 CaCl_2 과의 분리 가능성과 수소 사용에 의한 Ti 수소화물의 생성 가능성에 대해 검토하였다.

2. 이론적 고찰

금속 열환원법을 이용한 TiO_2 의 환원반응 시 사용되는 금속 환원제는 산소와의 친화력이 Ti 보다 커야 하며 Ti 내 고용도가 낮아야 하고 생성 부산물인 산화물의 제거가 쉬워야 한다 [19,38]. 그림 2는 온도에 따른 Ti - O 고용체와 금속 / 금속산화물 평형에 의한 표준 생성 Gibbs 자유에너지를 나타낸 것이다 [39,40]. 그림 2에서 볼 수 있듯이 마그네슘 (Mg), Ca 및 이트륨 (Y) 금속 이용 시

TiO_2 의 환원이 가능하지만, 873 K에서 Mg을 환원제로 사용하는 경우 Ti 금속 내 평형 산소농도는 약 1 mass%를 나타낸다. 이는 ASTM Grade 1급 Ti 금속의 산소함량 기준인 1800 ppm보다 매우 크기 때문에 [41], standard state 조건에서 Mg은 TiO_2 의 직접환원을 위한 환원제로 적합하지 않다.

Ca 및 Y을 환원제로 사용하는 경우 973 K에서 Ti 금속 내 평형 산소농도는 각각 200 mass ppm O 및 100 mass ppm O 이하지만, 1273 K에서 Ti 금속 내 Y의 고용도는 약 0.4 mass%이며 현재에는 희토류 금속인 Y을 환원제로 사용하는 것은 적절하지 않다 [42]. 반면, Ca은 1273 K에서 Ti 금속 내 고용도가 약 60 mass ppm에 불과하며 [43], 부산물인 CaO은 산세에 의해 쉽게 제거할 수 있다. 뿐만 아니라 CaCl_2 용융염 내 CaO의 용해도가 높아 환원 또는 탈산반응 시 생성 CaO에 의한 Ti 환원반응 저해를 방지할 수 있다.

Ca에 의한 Ti 금속 내 고용된 산소의 탈산 반응은 식 (1)과 같으며, Ca (s,l) / CaO (s) 평형에 의한 Ti 내 평형 산소농도는 식 (2)와 같다 [19].



$$[\text{mass}\% \text{ O}]_{\text{in Ti}} = (a_{\text{CaO}} / a_{\text{Ca}}) \times (1 / f_{\text{O}}) \times \exp(\Delta G_f^0 / RT) \quad (2)$$

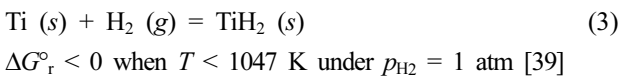
식 (1)과 (2)에서 $[\text{O}]_{\text{in Ti}}$ 는 Ti 내 고용된 산소, $[\text{mass}\% \text{ O}]_{\text{in Ti}}$ 는 Ti 내 평형 산소농도 (mass%), a_{CaO} 는 CaO의 활동도, a_{Ca} 는 Ca의 활동도, f_{O} 는 Ti 내 산소의 활동도 계수, ΔG_f^0 는 식 (1)의 표준 반응 Gibbs 자유에너지 변화값 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R 은 기체 상수 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), 그리고 T 는 온도 (K)를 나타낸다.

Ti 금속 내 고용된 산소가 희박하여 헨리의 법칙을 따른다고 가정 시 1 wt% standard state 기준을 취할 경우 Ti 금속 내 산소의 활동도 계수는 1이 된다. 또한, 식 (1)의 표준 반응 Gibbs 자유에너지 변화값은 반응온도가 결정되면 구할 수 있다. 따라서 CaO 및 Ca의 활동도가 결정되면 Ca (s,l) / CaO (s) 평형에 의한 Ti 금속 내 평형 산소농도를 구할 수 있으며, CaO의 활동도를 1로 가정 시 1273 K에서 Ca에 의한 Ti의 탈산 한계는 500 mass ppm O이다 [13].

한편, Ca의 융점 이하의 온도에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원은 고상간 화학반응이므로 반응속도가 매우 느려 반응평형에 도달하기 어렵다. 그러나, CaCl_2 용융염을 사용하는 경우 CaO 생성물을 용해시키고, CaCl_2 내 용해된 Ca도 환원제로써 환원반응에 참여시킨다 [20]. 따라서, CaCl_2 의 사용은 Ca의 융점 이하의 온도에서도 Ca에 의

한 TiO_2 의 환원반응이 높은 속도로 진행되는 것을 가능하게 한다. 이때, Ca 뿐만 아니라 CaCl_2 의 용점 이하의 온도에서도 Ca에 의한 TiO_2 의 환원을 원활히 진행하기 위해서는 다른 금속염화물 (MCl_x)을 추가로 사용하여 $\text{CaCl}_2 - \text{MCl}_x$ 2원계 염을 형성시킴으로써 용융염의 용점을 낮추는 것이 필요하다. 이를 위해 염화나트륨 (NaCl), KCl, 염화스트론튬 (SrCl_2), 염화바륨 (BaCl_2) 및 LiCl 등이 사용 가능하나, 사용하는 MCl_x 의 종류에 따라 변화되는 용융염 내 CaO의 용해도를 함께 고려해야 한다. Wang은 873 – 1273 K에서 등몰의 $\text{CaCl}_2 - \text{MCl}_x$ ($\text{MCl}_x = \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2, \text{LiCl}$) 용융염 내 CaO의 용해도를 조사하였다 [44]. 조사 결과에 따르면, 온도의 증가에 따라 CaO의 용해도 또한 증가하였으며, 등몰의 $\text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$ 용융염 중 CaO의 용해도는 1073 K에서 11.1 mass%으로 가장 높은 수치를 나타냈다. 따라서, 본 연구에서는 TiO_2 의 저온 환원 가능성을 검토하기 위해 1073 K의 $\text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응에 대해 조사하였다.

또한, 본 연구에서는 천공형 도가니를 사용한 미반응 잔류 Ca 및 CaCl_2 과 Ti 금속과의 분리 후 1023 K에서 1 atm의 H_2 분위기 하에 Ti 금속 산물의 수소화 반응에 대해 검토하였다. TiH_2 의 생성에 대해 조사하기 위해서는 Ti과 H_2 와의 수소화반응에 대한 검토가 필요하다. 식 (3)은 H_2 에 의해 Ti이 수소화되어 TiH_2 이 생성되는 반응을 나타낸 것이다 [39]. 식 (3)의 ΔG°_r 은 표준 반응 Gibbs 자유 에너지 변화값 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), T 는 온도 (K) 및 p_{H_2} 은 H_2 의 분압 (atm)을 의미한다. 식 (3)에서 알 수 있듯이, p_{H_2} 이 1 atm인 경우 1047 K 미만의 온도에서 Ti과 H_2 와의 반응에 의해 TiH_2 이 생성된다.



3. 실험 방법

3.1. 시료 준비

본 실험에는 나노 크기의 TiO_2 분말을 (DUKSAN Pure Chemical, 99.7 %) 원료 물질로 사용하였으며 과립형 Ca (JUNSEI chemicals, 99.5 %) 금속 및 무수 CaCl_2 (DUKSAN Pure Chemical, 96.5 %)을 각각 환원제 및 용융염으로 사용하였다. 시료 준비는 그림 3 (a) – (d)에서와 같이 사용한 시료, 도가니 및 분위기 가스에 따라 네 가지 방법으로 준비하였다.

CaCl_2 을 사용하지 않고 Ca 금속만을 이용한 TiO_2 의

환원반응 실험의 경우 TiO_2 및 Ca을 Fe 도가니에 넣고 혼합한 후 반응기 내부에 위치시켰다. CaCl_2 또는 $\text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$ 을 Ca 금속과 사용한 TiO_2 의 환원반응 실험의 경우 Fe 도가니 하부, 중앙 및 상부에 각각 Ca, CaCl_2 또는 $\text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$ 및 TiO_2 을 층층이 쌓은 후 도가니를 반응기 내부에 위치시켰다. 끝으로 천공형 도가니를 이용한 Ca 금속과 CaCl_2 을 사용한 TiO_2 의 환원반응 실험의 경우 Ca, CaCl_2 및 TiO_2 을 각각 천공형 도가니 하부, 중앙 및 상부에 위치하도록 층층이 쌓았다. 천공형 도가니의 경우 도가니 하부에 8 개의 홀이 (ϕ : 3 mm) 가공되어 있는 도가니를 사용하였다. 반응기 내부 하부에는 홀 가공이 되지 않고 비어 있는 Fe 도가니를 위치시킨 후 약 50 mm 위에 천공형 도가니를 위치시켰다.

분위기 가스로는 고순도 아르곤 가스 (Ar, 99.999 %) 및 수소 가스 (H_2 , 99.999 %)를 사용하였으며, 가스의 공급 유량은 mass flow controller (MFC)를 사용하여 제어하였다. 가스를 반응기 내로 주입하기 전, 실리카겔 및 구리 금속 와이어로 채워진 873 K의 석영관들을 각각 통과시켜 가스 내 잔류한 수분 및 산소를 제거하였다.

3.2. 실험 과정

시료 준비가 끝난 후 그림 3 (e)와 같이 도가니를 반응기 내부에 위치시키고 가스 주입관, 가스 배출관, 열전대 및 압력계가 설치된 상부 플랜지를 반응기와 결합하였으며, 해당 반응기를 전기로 내에 위치시켰다. 상온에서 반응기 내부를 진공배기 및 Ar 가스의 주입을 3회 반복하여 반응기 내부를 Ar 분위기로 치환한 후 내부 압력을 1 atm으로 유지시키면서 승온시켰다. 573 K까지 승온 후 20 분간 온도를 유지하면서 진공배기를 진행하여 반응기 내부에 잔류한 수분을 완전히 제거하였다. 이후 Ar 가스를 반응기 내부에 주입 후 내부 압력을 1 atm으로 유지시키면서 반응 온도까지 승온시켰다. 1073 – 1223 K에 도달 후 0.5 – 15 시간 반응시켰으며 반응 종료 후 반응기 온도가 상온에 도달할 때까지 냉각시켰다.

미반응 잔류 Ca 및 CaCl_2 분리실험의 경우 1173 K에 도달 후 천공형 도가니를 하단의 Fe 도가니 바닥 기준으로 20 mm 높이까지 하강시켜 TiO_2 이 Ca 및 CaCl_2 내에 잠긴 상태로 1 시간 반응시켰다. 이후 70 mm 높이까지 올린 후 1023 K까지 냉각시켰으며, 환원 산물의 수소화를 위해 공급가스를 Ar 가스에서 H_2 로 전환하였다. 1023 K에서 1 시간 H_2 와 반응시킨 후 반응기 온도가 상온에 도달할 때까지 냉각시켰다.

실험 후 얻어진 반응 생성물은 탈이온수 (D.I. water)를

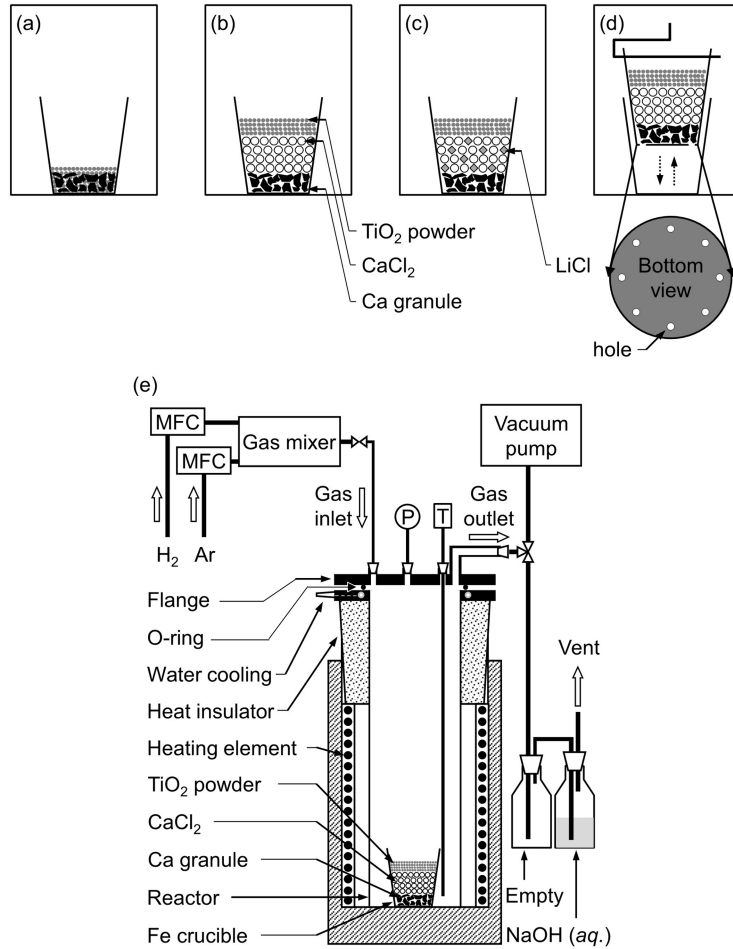


Fig. 3. Schematic of sample preparations for calciothermic reduction of TiO₂ using (a) Ca, (b) Ca – CaCl₂, (c) Ca – CaCl₂ – LiCl, and (d) Ca – CaCl₂ and salt separation methods and (e) experimental apparatus.

사용하여 상온에서 1 시간 수세를 실시하였다. 수세 후 수세액과 고체잔사는 여과하여 분리하였으며, 여과지에 잔류한 고체잔사는 5 % 묽은 염산을 이용하여 상온에서 3 시간 산세를 실시하였다. 산세 후 여과하여 환원 Ti 금속을 산세액과 분리하였으며 얻어진 시료는 탈이온수 및 에틸알코올을 사용하여 세척 후 상온에서 1 시간 동안 대기 건조시켰다.

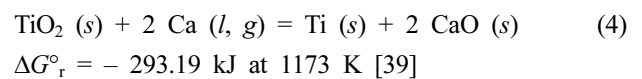
3.3. 샘플 분석

실험을 통해 얻어진 샘플의 결정상은 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku D/Max-2500 or SmartLab)를 이용하여 분석하였으며, 샘플 내 산소농도는 산소/질소 분석기 (ON-900, ELTRA)를 이용하여 분석하였다. 또한, 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, Hitachi SU8220) 및 에너지 분산형 분광분석기 (EDS, OXFORD Ultim Extreme)를 이용하여 샘플의 미세조직 및 성분을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. CaCl₂ 용융염 미사용 시 Ca에 의한 TiO₂의 환원

Ca에 의한 TiO₂의 환원반응은 식 (4)와 같다. 식 (4)에서 볼 수 있는 것과 같이 1몰의 TiO₂를 환원시키기 위해서는 2몰의 Ca가 필요하다. 그러나, 본 실험에서는 반응온도에서 Ca의 증기압에 따른 Ca의 손실을 고려하여 사용한 원료의 환원반응이 충분히 일어날 수 있도록 TiO₂와 Ca의 당량비를 1:4로 하였다.



Ca를 이용한 TiO₂의 환원반응은 1173 K에서 1 시간 및 3 시간 동안 실시하였다. 그림 4 (a)는 3 시간 반응 후 도가니 내부 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 Ca가 용융되어 TiO₂와 고액간 환원반응이 일어난 후 고상의 반

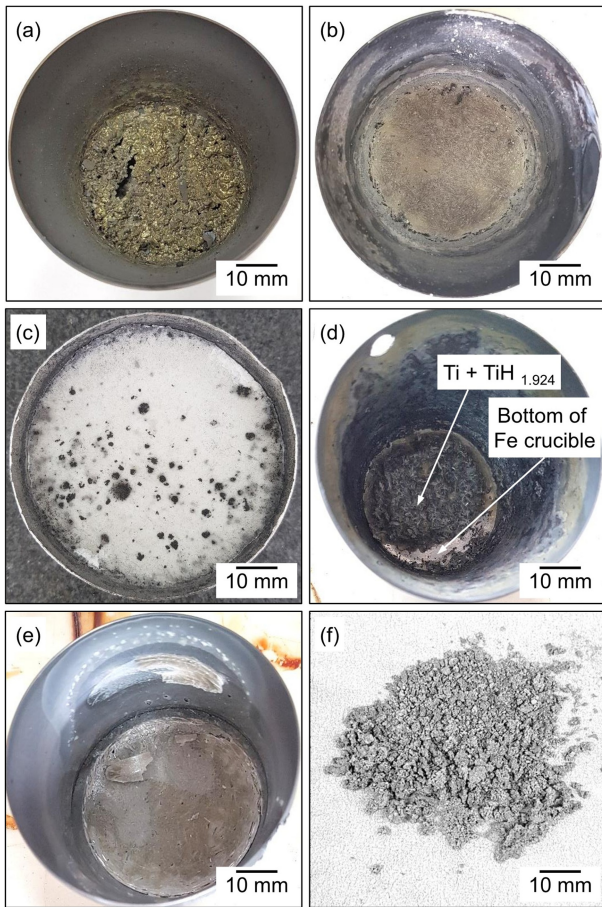


Fig. 4 Photographs of residues obtained after the calciothermic reduction of TiO_2 using (a) Ca (Exp. no. 190328), (b) Ca - CaCl_2 (Exp. no. 200122), (c) Ca - CaCl_2 - LiCl (Exp. no. 210325), and (d, e) Ca - CaCl_2 and salt separation (Exp. no. 191004) methods and (f) Ti powder obtained after acid pickling (Exp. no. 200122).

응생성물 및 미반응 Ca 잔여물이 도가니 내에 잔류하였다.

그림 5 (a)는 1173 K에서 3 시간 동안 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 후 수세 및 산세에 의해 회수된 샘플의 XRD 분석결과를 나타낸다. 그림 5 (a)에서 알 수 있듯이 Ti 상이 확인되며, 이는 식 (4)와 같이 TiO_2 와 Ca과의 반응에 의해 생성된 것으로 사료된다. 또한, 다른 반응 생성물인 CaO와 미반응 잔류 Ca 상은 검출되지 않았으며, 이는 수·산세에 의해 모두 제거되었음을 나타낸다.

한편, 그림 5 (a)로부터 Ti 이외에도 메타타이타늄산칼슘 (CaTiO_3) 상이 같이 검출되었음을 알 수 있다. CaTiO_3 은 식 (5)와 같이 CaO와 TiO_2 와의 반응에 의해 생성된다. 본 실험의 경우 반응초기에는 식 (4)와 같이 Ca과 TiO_2 와의 반응에 의해 Ti과 CaO이 생성되나, 반응이 진행됨에 따라 반응 계면에 생성되는 CaO의 양이 증가하게 되고, 이 때 CaO와 TiO_2 와의 반응에 의해 CaTiO_3 이 생성된 것으로 사료된다. Suzuki는

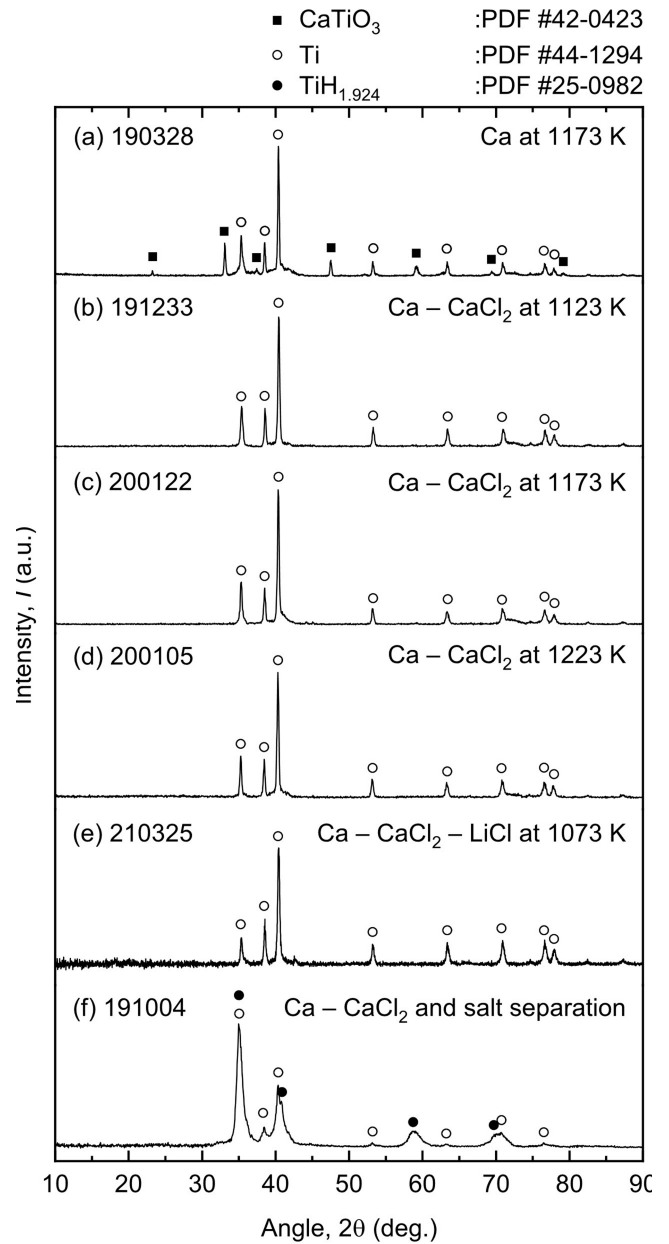


Fig. 5. Results of the XRD analysis of the residues obtained after calciothermic reduction of TiO_2 using (a) Ca, (b) Ca - CaCl_2 at 1123 K, (c) Ca - CaCl_2 at 1173 K, (d) Ca - CaCl_2 at 1223 K, (e) Ca - CaCl_2 - LiCl, and (f) Ca - CaCl_2 and salt separation methods.

TiO_2 의 칼슘열환원 반응 중 생성되는 CaO은 환원반응속도를 저해하며, 특히 CaTiO_3 은 Ca에 의한 TiO_2 의 환원 시 Ca의 공급이 지연되었을 때에 생성되는 중간생성물상으로 보고하였다 [20]. 식 (6)과 같이 1173 K에서 CaTiO_3 과 Ca 금속과의 반응에 의해 Ti 금속이 생성되나, 반응이 충분히 진행되지 않아 평형에 도달하지 않으면 CaTiO_3 이 반응계 내에 잔류하게 된다. 따라서 반응시간을 증가시키거나 Ca과 TiO_2 와의 반응에

Table 2. Experimental conditions and results in this study.

Exp. no. ^a	Weight of TiO ₂ , <i>w</i> _{TiO₂} / g	Weight of Ca, <i>w</i> _{Ca} / g	Weight of CaCl ₂ , <i>w</i> _{CaCl₂} / g	Weight of LiCl, <i>w</i> _{LiCl} / g	Reduction temp., <i>T</i> / K	Reduction time, <i>t_R</i> / h	Concentration of O in Ti, <i>C_O</i> (mass%) ^c	Note
190412	5	10.04	–	–	1173	1.0	14.9	Ca only
190328						3.0	9.73	
200211	5	10.04	57.73	–	1123	0.5	0.720	Ca – CaCl ₂
200214						1.0	0.492	
191233						3.0	0.355	
210414						9.0	0.339	
200121	5	10.04	57.73	–	1173	0.5	0.485	
200110						1.0	0.361	
200122						3.0	0.265	
210415						9.0	0.211	
191227	5	10.04	57.73	–	1223	0.5	0.338	Ca – CaCl ₂
191224						1.0	0.311	
200105						3.0	0.220	
210416						9.0	0.162	
200528	3	6.022	250.0	–	1173	1.0	0.295	
200604						3.0	0.267	
210203	5	10.04	115.5	44.11	1073	3.0	0.404	Ca – CaCl ₂ – LiCl
210318						9.0	0.333	
210325						15.0	0.340	
191004 ^b	5	10.04	104.6	–	1173	1.0	0.257	

a : Experimental conditions;

1) Fe crucible was used in all experiments,

2) The molar ratio of Ca to TiO₂ was 4 in all experiments,

b : Hydrogenation temperature: 1023 K; Hydrogenation time: 1 h; H₂ gas flow rate: 600 sccm.

c : Determined by N/O analysis using ON900 by ELTRA GmbH.

의해 생성되는 CaO을 반응 중 제거하여 반응속도를 증가시키면 CaTiO₃ 생성 없이 Ti 금속만 얻을 수 있다.

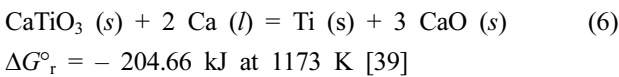
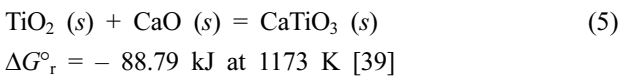


표 2는 Ca을 이용한 TiO₂ 환원반응의 실험조건과 수세 및 산세 후 회수된 샘플의 산소농도 분석결과를 나타낸 것이다. 환원반응 초기인 1 시간 경과 시 산소농도는 TiO₂의 이론산소농도인 40.01 mass%에서 14.9 mass%으로 25.11 mass% 감소하였으나, 이후 2 시간 추가 경과 시 산소농도는 14.9 mass%에서 9.73 mass%으로 약 5.17 mass% 감소하였다. 즉, 환원반응이 반응 초기에 빠르게 진행되었으나 이후 반응속도가 느려진 것을 의미하며 이는 반응 중 생성된 CaTiO₃과 Ca이 충분히 반응하지 못했기 때문에

다량의 산소가 잔류해 있는 생성물을 얻게 된 것으로 사료된다.

그림 6 (a)와 (b)는 각각 TiO₂ 원료물질과 1173 K에서 3 시간동안 Ca을 이용한 TiO₂ 환원반응 및 수·산세 후 회수된 샘플의 FE-SEM 분석결과를 나타낸다. 반응결과 Ti 및 CaTiO₃의 혼합물이 생성되었기 때문에 그림 6 (c) – (d)의 SEM-EDS 분석결과에서 볼 수 있는 것과 같이 전 영역에 걸쳐 Ti 원소가 존재하는 지점에 Ca 원소가 공존하는 것을 알 수 있다. 한편, 그림 6 (a)와 (b)로부터 알 수 있듯이 나노크기의 TiO₂ 입자가 고온에서의 환원반응으로 인해 소결이 진행되어 마이크로 크기의 입자로 조대해졌음을 알 수 있다.

4.2. CaCl₂ 용융염에서 Ca에 의한 TiO₂의 환원

1123 K, 1173 K 및 1223 K에서 CaCl₂ 용융염 및 Ca에 의한 TiO₂의 환원반응을 0.5 – 9 시간 실시하였다. TiO₂

와 Ca의 당량비를 1:4로 하였으며, TiO_2 이 Ca에 의해 Ti 금속으로 전부 환원되었을 때 생성되는 CaO의 양을 기준으로, CaO - CaCl_2 중 CaO이 19.4 mol%가 되는 CaCl_2 양을 사용하였다.

그림 4 (b)는 1173 K에서 3 시간 환원반응 후 도가니 내 생성물 사진으로 Ca이 함유된 CaCl_2 이다. 1173 K에서 Ti, Ca 및 CaCl_2 의 밀도는 각각 $4.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 및 $2.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 이므로 [45,46], Ca과 CaCl_2 이 용융되면 TiO_2 와 Ca과의 반응에 의해 생성된 Ti의 경우 용융염 하부로 침강하여 도가니 바닥에 위치하게 된다. 이 때, TiO_2 와 Ca과의 반응에는 액상의 Ca 뿐만 아니라 CaCl_2 용융염 중 용해된 Ca도 환원제로써 참여한다 [20]. 그림 4 (f)는 수세 및 산세 후 얻은 Ti 금속 분말 사진이다.

그림 5 (b) - (d)는 각각 1123 K, 1173 K 및 1223 K에서 3 시간동안 Ca - CaCl_2 을 이용한 TiO_2 의 환원반응 후 수세 및 산세에 의해 회수된 샘플의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림 5 (b) - (d)로부터 알 수 있듯이 모두 Ti 상만 존재하였으며, 그림 5 (a)와 다르게 CaTiO_3 상은 존재하지 않았다. 이는 TiO_2 와 Ca과의 반응에 의해 생성되는 CaO이 CaCl_2 내에 용해됨에 따라 TiO_2 의 환원반응이 높은 속도로 진행되었기 때문이다. 따라서 표 2의 환원된 Ti 금속 내 고용산소가 0.220 - 0.355 mass%로 매우 낮은 결과를 나타내었다.

표 2를 통해 알 수 있듯이 1123 K, 1173 K 및 1223 K에서 CaCl_2 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 초기인 0.5 시간 경과 시 산소농도는 40.01 mass%에서 각각 0.720 mass%, 0.485 mass% 및 0.338 mass%까지 감소하였으며, 이는 1173 K에서 Ca을 이용한 TiO_2 의 환원반응 초기인 1 시간 경과 시 산소농도인 14.9 mass%에 비해 현저히 낮은 수치이다. 즉, 반응시간 0.5 시간 이내에 TiO_2 이 모두 $\beta\text{-Ti}$ 으로 환원되었음을 의미한다. 이를 통해 Ca에 의한 TiO_2 의 금속열환원 중 CaCl_2 의 사용은 환원반응속도를 향상시킨다는 것을 알 수 있으며, 이는 TiO_2 와 Ca과의 반응에 의해 생성되는 CaO이 CaCl_2 내에 용해되는 것에 기인하였다.

또한, 반응시간이 증가할수록 산소농도는 더욱 감소하여 1123 K, 1173 K 및 1223 K에서 환원반응 9 시간 경과 시 산소농도는 각각 0.339 mass%, 0.211 mass% 및 0.162 mass%를 나타냈다. 이를 통해 반응온도의 증가에 따라 환원반응속도가 향상되었음을 알 수 있다. Ca - CaCl_2 중 $\beta\text{-Ti}$ 내 산소의 탈산반응의 반응열속단계는 $\beta\text{-Ti}$ 내 산소의 확산이며 [47-49], $\beta\text{-Ti}$ 내 산소의 확산계수는 온도의 증가와 함께 증가한다 [48,49]. 또한, Ca - CaCl_2

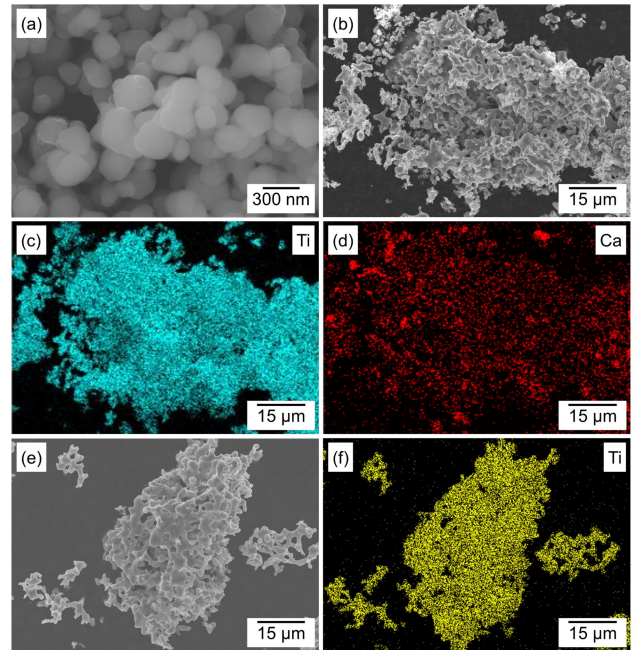


Fig. 6 SEM-EDS analysis results of (a) TiO_2 powders and residues obtained after calciothermic reduction of TiO_2 at 1173 K for 3 h using (b, c, d) Ca (Exp. no. 190328) and (e, f) Ca - CaCl_2 (Exp. no. 200122).

중 Ca의 용해도는 1123 K 및 1173 K에서 각각 2.8 mol% 및 3.7 mol%으로, 반응온도에 따라 증가한다 [50]. 따라서, 본 연구에서 온도의 증가에 따른 환원반응속도의 증가는 온도의 증가에 따른 $\beta\text{-Ti}$ 내 산소의 확산속도의 증가 및 Ca - CaCl_2 중 Ca의 용해도 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

한편, CaCl_2 의 양이 Ca - CaCl_2 을 이용한 TiO_2 의 환원반응에 미치는 영향을 검토하기 위해 CaO - CaCl_2 중 CaO이 3.23 mol%가 되도록 CaCl_2 을 과량으로 투입하여 1173 K에서 Ca - CaCl_2 를 이용한 TiO_2 의 환원반응을 1 시간 및 3 시간동안 진행하였다. 표 2를 통해 환원반응 1 시간 및 3 시간 경과 시 산소농도는 각각 0.295 mass% 및 0.267 mass%까지 감소하였음을 알 수 있다. 이를 CaO - CaCl_2 중 CaO이 19.4 mol%가 되도록 CaCl_2 을 투입한 환원반응의 결과 (Exp. nos. 200110, 200122)와 비교했을 때, 반응 1 시간 경과 시의 경우 Ca - excess CaCl_2 실험결과가 더욱 낮은 산소농도를 나타낸 반면, 반응 3 시간 경과 시의 경우 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 환원반응 1 시간 전까지는 과량의 CaCl_2 에 의해 CaCl_2 내 CaO의 용해속도가 증가함에 따라 환원반응속도가 향상되었으나, 그 이후에는 환원반응에 따른 CaO의 생성이 감소하면서 CaCl_2 의 투입량이 CaO의 용해속도에 미치는 영

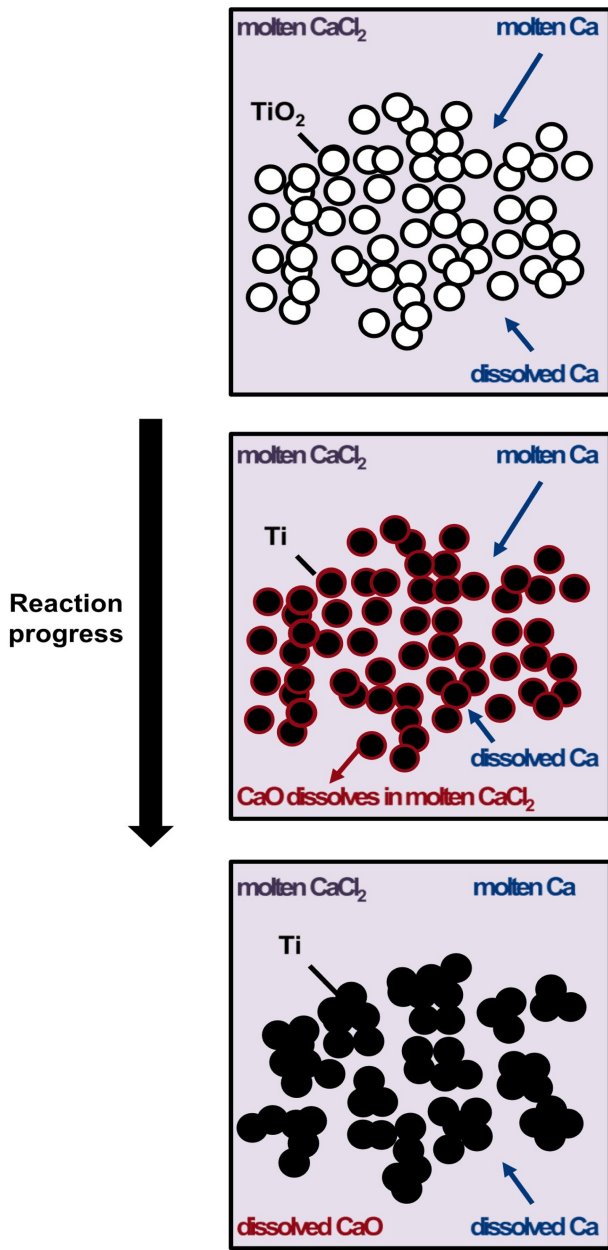


Fig. 7. Schematic of reaction mechanism of calciothermic reduction of TiO_2 in molten Ca and CaCl_2 .

향이 감소하였기 때문이다.

1173 K에서 3 시간동안 CaCl_2 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 환원반응 및 수·산제 후 회수한 샘플의 SEM-EDS 분석결과를 그림 6 (e)와 (f)에 나타냈다. 그림으로부터 알 수 있듯이 얻어진 샘플은 Ti 입자이며, 나노크기의 TiO_2 입자와 Ca와의 반응에 의해 Ti 금속의 primary 입자가 생성된 후 고온에서의 소결 효과로 인해 조대화 및 치밀화되어 마이크로 크기의 secondary 입자가 형성되었다. 결과적

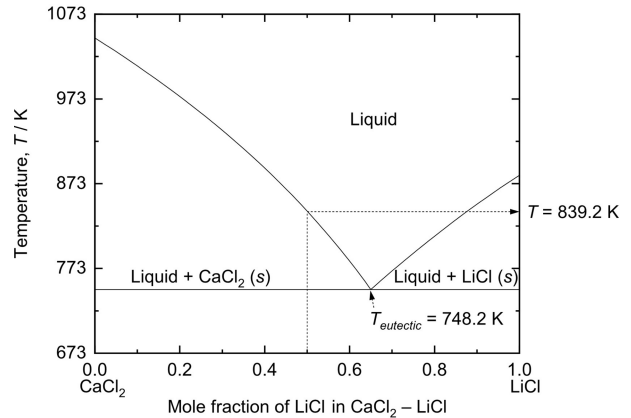


Fig. 8. Binary phase diagram of CaCl_2 - LiCl [51].

으로, CaCl_2 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 메커니즘은 그림 7과 같이 나타낼 수 있다.

4.3. CaCl_2 - LiCl 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원

CaCl_2 - LiCl 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응은 1073 K에서 3 - 15 시간동안 실시하였다. TiO_2 와 Ca의 당량비를 1:4로 하였으며, CaCl_2 과 LiCl 은 등몰비로 사용하였다. 그림 8에서 알 수 있듯이 등몰의 CaCl_2 - LiCl 의 융점은 839 K이며 [51], 1073 K에서 CaCl_2 내 Ca의 용해도는 2.7 mol%이다 [50]. 따라서, 1073 K에서 CaCl_2 - LiCl 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응에는 고상의 Ca 뿐만 아니라 CaCl_2 - LiCl 용융염 중 용해된 Ca도 환원제로 참여한다.

그림 4 (c)는 1073 K에서 환원반응 15 시간 경과 후 도가니 내 생성물을 사진으로 나타낸 것이다. 1073 K에서 Ca 및 등몰 CaCl_2 - LiCl 의 밀도는 $1.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 및 $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 이며 Ca의 융점은 1115 K이므로 [46,52], 사진 상의 CaCl_2 - LiCl 상부에 위치한 회색의 입자는 도가니 바닥으로부터 상승한 Ca 중 미반응 Ca인 것으로 사료된다.

그림 5 (e)는 1073 K에서 3 시간동안 CaCl_2 - LiCl 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 후 수제 및 산제에 의해 회수된 샘플의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 분석결과로부터 알 수 있듯이 Ti 상만 존재하였으며, CaTiO_3 상은 검출되지 않았다. 본 실험에서 사용한 등몰의 CaCl_2 - LiCl 은 TiO_2 이 전부 Ti으로 환원 시 생성되는 CaO을 고려했을 때 CaO - CaCl_2 - LiCl 중 CaO이 5.7 mol%가 되는 양이며, 이는 1073 K에서 등몰의 CaCl_2 - LiCl 중 CaO의 용해도인 11.1 mol%보다 약 2 배 이

상 낮은 수치이다 [44]. 따라서, TiO_2 와 Ca과의 반응에 의해 생성되는 CaO이 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 내에 용해됨에 따라 TiO_2 의 환원반응이 높은 속도로 진행되어 $CaTiO_3$ 생성없이 Ti만 생성되었다.

표 2에는 1073 K에서 3 - 15시간동안 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 및 수·산제 후 회수된 샘플의 산소농도 분석결과를 나타냈다. 표 2를 통해 알 수 있듯이 반응시간 3 시간, 9 시간 및 15 시간 경과 시 각각 산소농도는 0.404 mass%, 0.333 mass% 및 0.340 mass%을 나타냈다. 반응시간 9 시간 경과 후에는 산소농도의 추가적인 감소가 없으며, 이로부터 환원반응속도는 반응 9 시간 경과 후 현저히 느려진 것으로 사료된다. 환원반응 초기에는 그림 3 (c)와 같이 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 상부에 위치한 TiO_2 이 도가니 바닥으로부터 상승한 Ca과 고상-고상간 반응이 진행됨과 동시에 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 내 용해된 Ca과도 반응이 일어나므로, 환원반응은 높은 속도로 진행된다. 이 때 TiO_2 와 Ca과의 반응에 의해 생성된 Ti은 비중 차이에 의해 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 하부로 침강하게 된다. 침강한 Ti은 상부의 고상의 Ca과 멀어지게 되고, Ti 내부에 고용된 산소의 환원반응은 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 내 용해된 Ca에 의해서만 진행되므로, 반응초기에 비해 환원반응은 느린 속도로 진행된다. Ca - $CaCl_2$ 중 Ca의 용해도는 1073 K에서 2.7 mol%이지만, 본 실험에서는 등물의 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염을 사용했으므로 $CaCl_2$ 만 사용한 실험 대비 용융염에 용해된 Ca 양은 더욱 낮았을 것으로 사료된다. 따라서, 반응 9 시간 경과 후 환원반응속도가 현저히 느려진 것은 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 내 낮은 Ca의 용해량에 기인한 것으로 사료된다.

본 실험결과를 통해 Ca의 용점보다 낮은 1073 K에서 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 중 Ca에 의한 TiO_2 의 환원이 가능한 것을 확인하였다. 그러나, 앞서 기술한 $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원 결과 중 1223 K에서 9 시간 반응 경과 시 Ti 산물의 산소농도는 0.162 mass%를 나타낸 것에 비해 1073 K의 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 9 시간 경과 시 Ti 산물의 산소농도는 0.333 mass%으로 다소 높은 수치를 나타냈다. 따라서, 반응온도가 높을수록 Ca에 의한 TiO_2 의 환원 공정이 유리한 것으로 생각할 수 있으나, 본 연구에서 수행된 $CaCl_2 - LiCl$ 용융염 중 Ca에 의한 TiO_2 의 환원은 용융염 내 Ca의 용해량이 매우 작은 상태이기 때문에 $CaCl_2 - LiCl$ 의 사용량을 증가시키거나 혼합염 내 $CaCl_2$ 의 비율 증가시킴으로써 Ti 산물 내 산소농도는 더욱 감소할 수 있을 것으로 생각된다.

4.4. $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원 후 염 분리

$CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응은 Ar 분위기 중 1173 K에서 1 시간 실시하였으며, 이후 천공형 도가니를 올려 용융염을 분리한 후 H_2 로 분위기 가스 교환 후 1023 K에서 환원 산물의 수소화 반응을 1 시간 실시하였다. 1023 K에서 Ti의 수소화 반응은 식 (7)과 같다. Ca과 TiO_2 의 당량비는 1:4로 하였으며, TiO_2 이 전부 Ti으로 환원되었을 때 생성되는 CaO의 생성량을 기준으로, CaO - $CaCl_2$ 중 CaO이 11.7 mol%가 되는 $CaCl_2$ 양을 투입하였다. 즉, 표 2를 통해 알 수 있듯이 $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 실험 (Exp. no. 200110)에 비해 과량의 $CaCl_2$ 을 사용하였다.

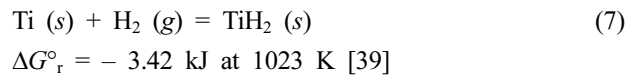


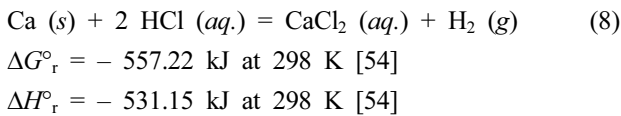
그림 4 (d)와 (e)는 각각 환원반응, 염 분리 및 수소화 반응 후 천공형 도가니와 하부도가니 내 생성물의 사진을 나타낸다. 미반응 Ca이 함유된 $CaCl_2$ 의 대부분이 그림 4 (e)의 하부도가니로 배출되었으며, 그림 4 (d)의 천공형 도가니 내에는 반응생성물이 잔류하였다.

그림 5 (f)는 천공형 도가니 내 잔류물의 수세 및 산제 후 XRD 분석결과이다. 분석결과로부터 Ti 및 $TiH_{1.924}$ 상의 생성이 확인되었다. 이는 $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응에 의해 Ti이 생성되었고, 염 분리 후 Ti의 수소화반응에 의해 $TiH_{1.924}$ 이 생성된 것으로 사료된다. 생성물 중 일부가 Ti으로 잔류한 것은 미반응 Ca이 함유된 $CaCl_2$ 이 천공형 도가니 내 Ti 금속 분말 표면에 잔류하여 H_2 에 의한 Ti의 수소화반응이 저해되었기 때문이다 [31-33].

표 2를 통해 알 수 있듯이 1173 K에서 $CaCl_2$ 용융염 중 TiO_2 의 환원반응 1 시간 및 1023 K에서 수소화반응 1 시간 경과 후 얻은 Ti 및 $TiH_{1.924}$ 혼합물의 산소농도는 0.257 mass%를 나타냈다. 이는 1173 K에서 과량의 $CaCl_2$ 용융염 중 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 (Exp. no. 200528) 결과인 산소농도 0.295 mass%보다 더 낮은 수치이다. 전술한 바와 같이, $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 중 환원반응속도는 반응온도 및 $CaCl_2$ 의 양의 증가와 함께 증가하므로, $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 후 염 분리 및 수소화반응 실험 (Exp. no. 191004)은 과량의 $CaCl_2$ 용융염에서 Ca에 의한 TiO_2 의 환원반응 실험 (Exp. no. 200528)에 비해 느린 속도로 환원반응이 진행되었다. 그럼에도 불구하고 상

대적으로 낮은 산소농도를 나타낸 것은 산세 중 Ti 산물의 산소오염이 억제되었기 때문인 것으로 사료된다.

환원반응 후 미반응 Ca 및 생성 CaO을 제거하기 위해 수행되는 산세 중 분말상의 Ti 산물은 묽은 산 용액 내 존재하는 용존산소에 의해 재산화될 수 있다 [38,53]. 특히 잔류한 Ca을 제거하는 산세반응은 식 (8)에서 보이는 바와 같이 큰 발열반응이기 때문에 용액온도 상승이 수반되며, 이는 Ti 산물의 산화반응을 촉진하게 된다. 그러나, 환원 후 염 분리에 의해 제거해야 하는 미반응 Ca 및 CaCl₂의 양이 감소하면, 산세 중 발열량이 감소함으로써 산화반응이 억제된다. 또한, 묽은 산에 대한 산화 저항성이 상대적으로 높은 Ti 수소화물은 재산화 양이 상대적으로 낮으므로 산소농도가 더욱 낮게 된다 [34,35]. 따라서, Ti 및 TiH_{1.924}이 생성된 CaCl₂ 용융염에서 Ca에 의한 TiO₂의 환원반응 후 염 분리 및 수소화반응 실험 (Exp. no. 191004)의 경우, Ti이 생성된 과량의 CaCl₂ 용융염에서 Ca에 의한 TiO₂의 환원반응 실험 (Exp. no. 200528)에 비해 산소농도가 낮은 것은, 환원 후 염 분리로 인한 산세 중 발열량 감소 및 Ti 수소화물 생성에 기인한 산세 중 Ti 산물의 산소오염 억제 때문인 것으로 사료된다.



본 실험결과, CaCl₂ 용융염에서 Ca에 의한 TiO₂의 환원반응 후 천공형 도가니를 이용한 염 분리를 통해 미반응 Ca이 함유된 CaCl₂이 90 % 이상 회수가 가능하며, 이와 동시에 Ti의 수소화가 가능한 것을 확인하였다. 따라서, 해당 공정을 통해 염손실을 최소화할 수 있을 것으로 사료되며, 이에 따라 산세에 의한 폐산액 발생량을 10 % 이하로 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

본 연구에서는 염 손실 저감형 및 저온 환원형 TiO₂ 칼슘환원법을 개발하기 위해 Ca에 의한 TiO₂의 환원반응에 대해 체계적으로 조사하였다. Ca에 의한 TiO₂의 환원반응을 1123–1223 K의 Ar 분위기 내 CaCl₂ 용융염에서 실시한 결과, Ti 산물 내 산소농도는 반응시간 및 반응온도의 증가에 따라 감소하여 1223 K에서 9 시간 반응 경과 시 0.162 mass%를 나타냈다. Ca에 의한 TiO₂의 환원반응을 1073 K의 Ar 분위기 내 CaCl₂ – LiCl 용융염에서 실시한 결과, 9 시간 반응 경과 시 산소농도 0.333

mass%가 고용된 Ti 금속 분말을 산물로 얻었다. 또한, 1173 K에서 CaCl₂ 용융염 중 Ca에 의한 TiO₂의 환원반응 후 염 분리 및 1023 K에서의 수소화반응을 실시한 결과, 산소농도 0.257 mass%가 고용된 Ti 및 TiH_{1.924} 혼합물이 생성되었다.

감사의 글

이 연구는 산업통상자원부 (MOTIE), 산업기술평가관리원 (KEIT)의 지원 (과제번호: 10063143) 및 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원 (과제번호: RS-2023-00246095)을 받아 수행한 연구입니다.

REFERENCES

1. Y. J. Lee, W.-K. Jung, S.-E. Shin, and D.-G. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 886 (2021).
2. J. M. Oh, D. Kim, J.-W. Kim, and H. Kwon, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 180 (2022).
3. F. W. Clarke and H. S. Washington, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **8**, 108 (1922).
4. O. Takeda, T. Ouchi, and T. H. Okabe, *Metall. Mater. Trans. B* **51**, 1315 (2020).
5. H. S. Sohn, *Resour. Recycl.* **30**, 26 (2021).
6. J. Gambogi, *Mineral commodity summaries 2023*, p. 187, U.S. Geological Survey, Washington DC, USA (2023).
7. W. Kroll, *Trans. Electrochem. Soc.* **78**, 35 (1940).
8. T. Hyodo and N. Mochizuki, *J. MMIJ* **123**, 698 (2007).
9. S. Kosemura, S. Anbo, E. Fukasawa, and Y. Hatta, *J. MMIJ* **123**, 693 (2007).
10. H. S. Sohn and J. Y. Jung, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **25**, 68 (2016).
11. EHK Technologies, *Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies: A Study Performed for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory*, pp. 12–28, EHK Technologies, Vancouver, WA, USA (2004).
12. T. H. Okabe, *Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal* (eds. Z. Z. Fang, F. H. Froes, and Y. Zhang), pp. 131–164, Elsevier, Cambridge, MA, USA (2020).
13. T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, *Mater. Trans. JIM* **32**, 485 (1991).
14. T. H. Okabe, T. Oishi, and K. Ono, *J. Alloys Compd.* **184**, 43

- (1992).
15. T. H. Okabe, T. Oishi, and K. Ono, *Metall. Trans. B* **23**, 583 (1992).
 16. Y. Xia, Z. Z. Fang, P. Sun, Y. Zhang, T. Zhang, and M. Free, *J. Mater. Sci.* **52**, 4120 (2017).
 17. T. Kikuchi, M. Yoshida, Y. Taguchi, H. Habazaki, and R. O. Suzuki, *J. Alloys Compd.* **586**, 148 (2014).
 18. T. Kikuchi, M. Yoshida, S. Matsuura, S. Natsui, E. Tsuji, H. Habazaki, and R. O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 1041 (2014).
 19. T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, *Tetsu-to-Hagané* **77**, 9 (1991).
 20. R. O. Suzuki and S. Inoue, *Metall. Mater. Trans. B* **34**, 277 (2003).
 21. R. O. Suzuki, K. Ono, and K. Teranuma, *Metall. Mater. Trans. B* **34**, 287 (2003).
 22. R. O. Suzuki and S. Fukui, *Mater. Trans.* **45**, 1665 (2004).
 23. T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi, and K. Ono, *Metall. Mater. Trans. B* **24**, 449 (1993).
 24. T. Abiko, I. Park, and T. H. Okabe, *Ti-2003 Science and Technology: Proceedings of the 10th World Conference on Titanium Held at the CCH-Congress Center Hamburg* (eds. G. Luetjering and J. Albrecht), pp. 253–260, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2004).
 25. I. Park, T. Abiko, and T. H. Okabe, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 410 (2005).
 26. T. H. Okabe, T. Oda, and Y. Mitsuda, *J. Alloys Compd.* **364**, 156 (2004).
 27. Y. Xia, Z. Z. Fang, D. Fan, P. Sun, Y. Zhang, and J. Zhu, *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 11939 (2018).
 28. B. Li, G. Hou, H. Jin, F. Ding, P. Hu, and F. Yuan, *JOM* **73**, 1188 (2021).
 29. H. Mehrer, *Diffusion in solid metals and alloys*, Springer, Berlin, Germany (1990).
 30. R. O. Suzuki, M. Ogawa, T. Oishi, and K. Ono, *Proceedings: Sixth World Conference on Titanium, Cannes, June 6-9, 1988* (eds. P. Lacombe, R. Tricot, G. Béranger), pp. 701–706, Les Editions de Physique, Cedex, France (1989).
 31. K. H. Lim, H. J. Jeoung, T. H. Lee, K. W. Yi, and J. Kang, *Metall. Mater. Trans. B* **53**, 220 (2022).
 32. S. H. Park, K. H. Lim, H. Na, T. H. Lee, H. S. Sohn, and J. Kang, *J. Sustain. Metall.* **9**, 497 (2023).
 33. S. H. Park, S. Y. Lee, D. H. Lee, J. Kang, and H. S. Sohn, *Mater. Trans.* **64**, 904 (2023).
 34. Z. Z. Fang, S. Middlemas, J. Guo, and P. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18248 (2013).
 35. Y. Zhang, Z. Z. Fang, L. Xu, P. Sun, B. V. Devener, S. Zheng, Y. Xia, P. Li, and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **122**, 20691 (2018).
 36. I. M. Robertson and G. B. Schaffer, *Powder Metall.* **53**, 12 (2010).
 37. H. T. Wang, M. Lefler, Z. Z. Fang, T. Lei, S. M. Fang, J. M. Zhang, and Q. Zhao, *KEM* **436**, 157 (2010).
 38. M. W. Yoon and H. S. Sohn, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **22**, 41 (2013).
 39. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed.*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany (1995).
 40. A. D. Mah, K. K. Kelley, N. L. Gellert, E. G. King, and C. J. O'Brien, *Thermodynamic properties of titanium-oxygen solutions and compounds*, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, USA (1957).
 41. American Society for Testing and Materials, *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate, B265–06b*, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA (2006).
 42. J. L. Murray, *Binary Alloy Phase Diagrams, vol.2* (eds. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker), p. 2138, American Society for Metals, Metals Park, OH, USA (1986).
 43. I. Obinata, Y. Takeuchi, and S. Saikawa, *Trans. Am. Soc. Met.* **52**, 1072 (1960).
 44. S. Wang, F. Zhang, X. Liu, and L. Zhang, *Thermochim. Acta* **470**, 105 (2008).
 45. H. Sibum, V. Güther, O. Roidl, F. Habashi, H. U. Wolf, and C. Siemers, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Titanium, titanium alloys, and titanium compounds*, p. 2, Wiley-VHC, Hoboken, NJ, USA (2017).
 46. W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed.*, p. 4-124, CRC press, Boca Raton, FL, USA (2016).
 47. K. Ono, *Mater. Trans.* **45**, 1660 (2004).
 48. M. H. Song, S. M. Han, D. J. Min, G. S. Choi, and J. H. Park, *Scr. Mater.* **59**, 623 (2008).
 49. M. H. Song, S. M. Han, G. S. Choi, D. J. Min, and J. H. Park, *Metall. Mater. Trans. A* **40**, 495 (2009).
 50. S. Shaw and R. Watson, *ECS Trans.* **16**, 301 (2009).
 51. C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende, *Calphad* **54**, 35 (2016).

52. G. J. Janz, *Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data, Vol. 17, Suppl. 2*, p. 24, American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, New York, NY, USA (1988).
53. C. H. Hong and J. W. Lim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 205 (2018).
54. A. Roine, *Outokumpu HSC chemistry for windows - Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation vers.7.11*, Pori, Finland (2011).