3D 프린팅용 티타늄 분말의 제조공정 및 시장동향

황 준 호^{*,**,†}

^{*}경북대학교 첨단정보통신융합산업기술원

^{**}경북대학교 치과대학 첨단치과의료기기개발연구소

Manufacturing Process and Market Trends of Titanium powder for 3D Printing

JunHo Hwang^{*,**,†}

^{*}Institute of Advanced Convergence Technology, Kyungpook National Univ., Daegu, 41566, Korea

^{**}Advanced Dental Device Development Institute, Kyungpook National Univ., Daegu, 41940, Korea

[†]Corresponding author : hjh@iact.or.kr

(Received August 3, 2017 ; Revised August 8, 2017 ; Accepted August 16, 2017)

Abstract

Titanium, which is called ‘wonder metal’ has a variety of structural functions. Because of this, Titanium usage is increasing in higher value-added industries. Application technologies related to Titanium are also rapidly developing. Titanium has excellent specific strength and corrosion resistance. It also has a characteristic of low thermal strain and human-friendly. Due to these characteristics, the Titanium powder is being spotlighted as 3D printing material. Representative methods for producing titanium powders are roughly divided into three processes: gas atomization, hydrogenation-dehydrogenation(HDH), and plasma rotating electrode process(PREP).

In particular, the water atomizing, which is a typical method for producing metal powder at low cost in general, is not suitable for producing titanium powder for 3D printing. This paper introduces the manufacturing process and market trends of titanium powder for 3D printing.

Key Words : Titanium powder, 3D Printing, Gas atomization, Water atomization, Hydrogenation-dehydrogenation (HDH), Plasma rotating electrode process(PREP)

1. 서 론

현재 3차원 형상 데이터를 기반으로 2차원 단면 데이터를 생성하여 소재를 적층하는 방식으로 물체를 제작하는 3D프린팅 기술은 급속도로 발전하고 있으며, 다양한 산업에서 수요가 증가하고 있다. 주로 기업용 프로토타입 제작 등에 제한적으로 사용되었던 3D프린터 시장이 최근에는 우주항공, 의료, 자동차, 기계, 건축, 완구, 패션 등 다양한 산업에서도 사용이 되고 있다. 3D프린팅 기술과 산업이 커짐에 따라 소재에 대한 시장 형성 또한 기대되고 있다. 특히 3D프린팅 소재 중 최근 각광을 받고 있는 티타늄 분말(Ti Powder)은 다양한 구조기능성을 가지고 있으며, 고부가가치 산업에서 사용 되는 소재이다. 비강도가 우수하고, 내부식

성 및 저열변형, 인체 친화적인 특성을 가지고 있는 티타늄은 3D프린터와 결합이 될 만한 매우 중요한 산업적 가치를 가지고 있다. 이 글에서는 이러한 3D프린팅용 티타늄 분말에 대한 시장동향 및 제조공정 특징, 품질 특성 등에 대해서 기술하고자 한다.

2. 시장 동향

3D프린팅용 티타늄 금속분말은 2014년 연간 47톤의 수요량에서 최근 2017년에는 3배 이상 증가한 155톤 정도의 수요량을 예측하고 있다. 이에 따라 시장 규모도 297억원에서 874억원으로 증가하고 있다. 특히 우수한 비강도 특성과 관련된 항공분야가 40% 가량의 수요를 가지고 있다. 또한 2023년 분말 생산 규모는 582톤 정도, 시장 규모는 약 2,410억원의 규모로 예상하고 있다¹⁾.

Fig. 1 Market size of titanium powder (KRW 100 million)¹⁾

Fig. 2 Product titanium powder (ton)¹⁾

3. 3D 프린팅용 티타늄 분말 제조공정

이러한 다양한 산업에서 수요가 증가하고 있는 티타늄 분말을 제조하는 대표적인 방법은 가스 아토마이징(Gas Atomizing), 수소화-탈수소화법(HDH, Hydrogenation-Dehydrogenation method), 플라즈마 회전 전극 분무법(PREP, Plasma Rotating Electrode Process) 이상 3가지 제조공정으로 크게 나뉜다. 그러나 티타늄 원소재인 TiO_2 는 산소를 다량 함유하여 공업적으로 사용이 어렵기 때문에 분말 제조 전 환원을 하여 제련이 가능한 상태로 변환을 해주어야 한다. 이러한 작업이 이루어지기 위해 선행 작업으로 Kroll Process가 공통적으로 포함이 되며 이후 위의 각기 다른 방법으로 분말을 제조하게 된다. 그에 따른 분말 제조 공정 기법의 특징들은 다음과 같다.

3.1 가스 아토마이징

가스 아토마이징(Gas Atomizing) 기법은 미세한 구멍을 통하여 유출되는 용융티타늄을 고압의 가스 또는 액체를 이용하여 분산시켜 분말화 하고, 진공챔버 내에 비산과 급냉을 시켜 입도가 $50 \sim 350\mu m$ 수준인 구형의 티타늄 분말 제조가 가능하다^{2,3)}. Fig. 3 (a)와 (b)는 각각 대표적인 분말제조 업체인 LPW(영국)와 SANDVIK

Table 1 Market size of titanium powder in the industrial sector¹⁾

Ti[100million (KRW)/year]	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Aerospace	124	176	253	350	497	583	684	784	802	886
Medical	54	84	130	182	253	314	376	409	450	542
Dental	7	10	15	22	35	41	52	59	61	71
Automotive	28	39	56	81	124	146	177	202	208	251
Service Bureau	38	55	81	117	170	210	256	304	315	365
Others	46	62	87	123	171	197	231	263	265	397
Total	297	427	622	874	1,250	1,492	1,777	2,022	2,100	2,410

Table 2 Production size of titanium powder in the industrial sector¹⁾

Ti[ton/year]	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Aerospace	20	29	43	62	93	115	142	171	184	214
Medical	8	14	22	32	47	62	78	89	103	131
Dental	1	2	3	4	6	8	11	13	14	17
Automotive	4	6	10	14	23	29	37	44	48	60
Service Bureau	6	9	14	21	32	41	53	66	72	88
Others	7	10	15	22	32	39	48	57	61	72
Total	47	70	106	155	234	294	368	441	482	582

사(스웨덴)에서 제조하는 방식으로 가스 속도로 분말의 크기를 제어하며, 구형의 분말을 제조하는데 효율적이거나 도가니 사용으로 인한 오염 등의 문제가 발생될 수 있는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 Fig. 3 (c) ALD사(독일)에서는 봉재를 이용한 Electrode Induction melting Gas Atomizing 방식을 이용하고 있으며, Fig. 4는 티타늄 봉재를 용융시키는 과정을 나타내고 있다.

Fig. 3 Manufacturing process of titanium powder (Gas Atomizing) (a) LPW Manufacturing mode, (b) SANDVIK Manufacturing mode, (c) TLS Manufacturing mode

Fig. 4 Melting process of titanium

3.2 수소화 탈수소화 기법

수소화 탈수소화(HDH) 기법은 티타늄 소재의 수소 흡장 성질을 이용하여 분말을 제조하며, 낮은 온도에서의 수소고용량의 특징을 이용하므로 수소취화 작업과 이후 불밀링 공정을 한다⁴⁾. 불밀링 공정에서는 50~300 μ m 크기 수준의 분말이 형성되고 진공어닐링 열처리를 행하여 수소를 제거한다. 그러나 이 제조공정은 각각의 입자들이 불규칙적인 입자 형상과 5000ppm 이상의 높은 산소농도를 보인다. 특히 이러한 불규칙한 입자 형상과 높은 산소농도는 적층 시 적층물의 형상 정밀도가 낮아지며, 적층 단면의 기공 등으로 인해 기계적인 물성 저하가 우려되기에 3D프린팅 소재로는 매우 부적합하며, 플라즈마를 이용한 구상화(Plasma Spheroidizing) 처리가 반드시 필요하다. Fig. 5는 플라즈마 처리 전후의 분말 형상을 나타내고 있다.

3.3 플라즈마 회전 전극 분무 기법

플라즈마 회전 전극 분무(PREP) 기법은 용해된 티타늄 회전체를 이용하여 원심력에 의해서 용융 티타늄을 제조하는 방식이다. 이 공정에서는 전극회전 속도에 따라 분말 크기를 제어할 수 있으며, 100~300 μ m 크기의 구형인 유동성이 좋은 분말을 제조할 수 있다⁵⁾.

<Before plasma treatment> <After plasma treatment>

Fig. 5 Powder shape before and after plasma spheroidizing treatment in HDH

Fig. 6 Manufacturing process of titanium powder (PREP) (a) LPW Technology Inc (b) AWL-Techn

3.4 수분사 기법

또한 일반적으로 저렴하게 금속 분말을 제조하는 대표적인 방식인 수분사(Water Atomizing) 기법으로 3D 프린팅용 티타늄 분말을 제조한다면, 물과 불활성 가스 간의 제약 조건이 필요하며 물의 압력은 50~300bar, 물의 토출량은 50~500 l/min, 가스의 압력은 10~50bar 정도의 제약 조건 하에서 생산을 해야 한다. 그러나 수소화 탈수소화(HDH) 기법과 같이 형상의 불규칙적인 문제가 예상되며, 티타늄은 액적화가 잘 되지 않는 특유의 특성과 산화제어가 매우 어렵기 때문에 수분사(Water Atomizing) 기법으로 품질이 우수한 티타늄 분말을 제조하는 것은 매우 어려울 뿐만 아니라 적합하지 않은 제조 방법이기도 하다⁵⁾.

Fig. 7 3D printing output made from irregularly shaped powder

Fig. 7은 입자형상이 불규칙한 분말을 사용하여 적층한 3D 프린팅 출력물로 적층 품질이 양호하지 못한 것을 나타내고 있다.

3.5 3D 프린팅용 티타늄 분말의 조건

3D프린팅 분말 소재로 사용이 되기 위해서는 입자의 형상이 구형에 가깝고 입자 크기의 공차가 적을수록 적층 시 우수한 출력물을 제조할 수 있다. 티타늄 분말도 마찬가지이며 최적의 적층 공정을 가지기 위한 분말의 조건은 10~60 μ m(D50: 45 μ m) 크기이며, 구형의 입도형상, 고른 입자 분포형성, Tap density(밀도분포) 65%

Fig. 8 Particle shape type according to manufacturing process

Table 3 Component analysis of Ti powders manufactured by gas atomizing(C&L Development Corp.)

Size μ m	Chemical composition, wt% max								
	O	Cl	H	N	C	Si	Mg	Fe	Ti
-150 (>90%)	0.1	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.06	Bal.
-75 (>90%)	0.15	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.08	Bal.
-45 (>90%)	0.2	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.1	Bal.

Table 4 Component analysis of Ti powders manufactured by PREP(C&L Development Corp.)

Size μ m	Chemical composition, wt% max								
	O	Cl	H	N	C	Si	Mg	Fe	Ti
-840 (>90%)	0.1	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.06	Bal.
-250 (>90%)	0.1	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.06	Bal.
-175 (>90%)	0.1	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.06	Bal.
150 (>90%)	0.1	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.006	0.06	Bal.

Table 5 Component analysis of Ti powders manufactured by HDH(Sumitomo Titanium Corp.)

Size μ m	Chemical composition, wt% max									
	O	Cl	H	N	C	Si	Mg	Fe	Mn	Ti
-150/+45	0.25	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.005	Bal.
-45	0.35	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	Bal.
-150/+45	0.50	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.05	0.01	Bal.
-45	0.60	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.05	0.01	Bal.

이상의 조건을 가져야 한다. SLS/SLM 방식(PBF)의 3D프린터는 이러한 조건을 충족해야 최적 공정이 수립되며, 또한 2kW급 이상 고출력 레이저를 이용하는 DED 메탈 3D프린터 역시 PBF방식 보다 넓은 45~150 μ m 입도 분포의 분말을 사용해도 무방하나 반드시 구형의 입자형상을 사용해야만 우수한 품질의 적층물을 제조할 수 있다⁶⁾. 티타늄 분말 성분 구성은 산소, 염소, 수소, 질소, 탄소, 규소, 마그네슘, 철, 티타늄으로 구성되어 있으며, 각각의 제조 공정 중 주된 변동 성분은 산소와 철이 주를 이룬다. 이중에서도 티타늄은 산소 친화력이 강하므로 산소의 변동에 따라 티타늄 분말의 전반적인 성분 구성이 바뀐다. 그러므로 공통적인 분말제조 방법은 진공 상태 혹은 불활성 분위기에서 티타늄 분말을 제조 하며, 동일한 원소재의 불순물과 용해 분위기가 유사한 경우 거의 동일한 순도와 특성을 나타내는 티타늄 분말을 제조할 수 있다. 특히 티타늄의 강도, 연신율 등 기계적인 특성 변화는 산소 함유량에 대해 크게 영향을 받는다. 이러한 산소 함유량의 정도가 티타늄 파우더 특성에 큰 영향을 주며, 조절하는 방법으로는 대기 반응을 줄임으로써 산소의 농도를 400ppm 수준 이하로 관리하는 방안이 일반적이다⁷⁾.

3.6 티타늄 분말 제조 신기술

기존의 Kroll process에서 제조되는 티타늄 스폰지를 채용하여 분말을 만드는 방법은 고품질의 티타늄 분말을 제조할 수 있으나 고가의 제조비용이 발생하는 단점이 있다. 최근에는 제련기술 발달에 따라 원광석에서 티타늄 분말을 제조할 수 있는 신기술들이 소개되고 있다.

Armstrong법은 저온에서 연속적으로 환원하며 제조할 수 있기에 가격 경쟁력이 있으며, 산소 함유량도 500ppm 수준으로 관리할 수 있는 특징이 있다. 또한 티타늄 원광석 직접환원법인 고온 염욕제련법(Molten Calcium Chloride)은 약 1000℃에서 티타늄 스폰지와 분말을 제조하는 방법으로 산화물의 환원과 합금을 동시에 이룰 수 있고 산소 함유량도 100ppm 이하로 관리할 수 있는 특징을 가지고 있다⁸⁾.

4. 결 론

위와 같이 티타늄은 고가의 제조비용 및 제조공정의

어려움에도 불구하고 3D프린팅 기술과 접목하였을 때 가장 큰 반향을 일으킬 수 있는 소재이다. 특히 우주항공, 국방, 선박, 의료 분야 등 여러 산업에 적용 가능성이 높은 소재이며 20여 년 전부터 티타늄 시장은 증가하고 있으므로 다양한 제조업 기반의 수요처가 생길 것으로 보인다. 국내 3D프린팅 기술(HW, SW)은 세계 수준 대비 10년 이상 뒤쳐져 있어 시장 주도권 확보가 어려운 실정이다. 하지만 저렴한 비용으로 티타늄 합금 소재를 제조할 수 있는 기술을 개발한다면 향후 4차 산업혁명의 핵심인 3D프린팅 기술의 소재 시장 주도권을 확보하고 선진기술을 선도할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 「레이저 응용 의료기기 / 첨단소재가공산업 기반구축」 및 「표면정밀도 7 μ m급 대형부품 직접제작용 금속 3D 프린터 개발」 사업의 일환으로 수행되었음.

References

1. Additive Manufacturing in the Metal Powder Industry, *Smartech Market Publishing*, (2014)
2. A. J. Heidloff, J. R. Rieken, I. E. Anderson, Advanced gas atomization processing for Ti and Ti alloy powder manufacturing, *The Journal of The Minerals*, 62 (2010), 35-41
3. Andrew J. Heidloff, Joel R. Rieken, Iver E. Anderson and David Byrd, ADVANCEMENTS IN TI ALLOY POWDER PRODUCTION BY CLOSE-COUPLED GAS ATOMIZATION, (2011), 1-14
4. X Goso and A Kale, PRODUCTION OF TITANIUM METAL POWDER BY THE HDH PROCESS, *Light Metals Conference*, (2010), 292-303
5. 유지훈, 양상선, 김용진, 임태수, 3D프린팅용 금속 분말 소재의 연구 및 개발 동향, *기계와 재료*, 28(1) (2016), 14-22 (in Korean)
6. Jun-Ho Hwang, Seong-Seon Shin, Gu-In Jung, Sung-Wook Kim and Hyun-Deok Kim, A Study on the Characteristics of Laser Deposition Surface and Cross-section for Metal Powder, *J. of Welding and Joining*, 34(4) (2016), 17-22 (in Korean)
7. Jai-Sung Lee, R&D Strategy for 3D Printing Metal Powders, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, 22(2) (2015) 138-145 ((in Korean)
8. 박노광, 홍재근, 김정환, 엄종택, 타이타늄 분말 합금의 제조와 특징, *기계와 재료*, 21(2) (2009), 136-145 (in Korean)