



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월10일
(11) 등록번호 10-1284081
(24) 등록일자 2013년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 34/12 (2006.01) C22B 9/20 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0071574
(22) 출원일자 2011년07월19일
심사청구일자 2011년07월19일
(65) 공개번호 10-2013-0010742
(43) 공개일자 2013년01월29일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000219922 A*
JP2000345252 A*
JP2003129268 A
JP04099829 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
임재원
대전광역시 유성구 가정로 63, 110동 1105호 (신성동, 럭키하나아파트)
오정민
대전광역시 대덕구 비래동 금성백조아파트 103동 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김순용

전체 청구항 수 : 총 2 항

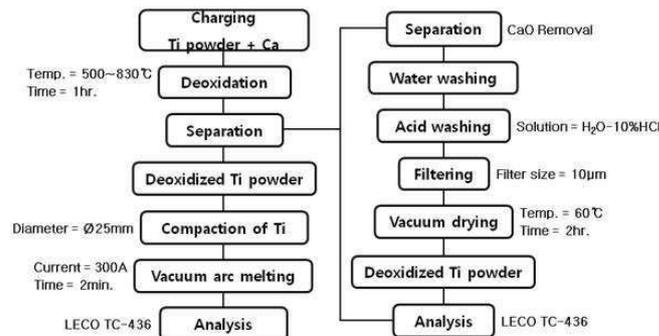
심사관 : 이학왕

(54) 발명의 명칭 금속 칼슘 및 진공용해를 이용한 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속 칼슘 및 진공용해를 이용한 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법에 관한 것으로, 상기 본 발명은, 종래의 문제점을 개선하여, 일차적으로 금속 칼슘을 이용하고, 이차적으로 진공용해에 의해 추가 탈산을 진행함으로써, 공업용ASTM 등급 이하의 저산소 티타늄 잉곳을 수득할 수 있는 효과를 지니고 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이백규

대전광역시 중구 태평로 65, 36동 13호 (태평동, 삼부아파트)

서창열

대전광역시 유성구 배울2로 42, 대덕테크노밸리 신동아아파트 503동 1402호 (관평동)

조성욱

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 104동 1006호 (전민동, 나래아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2009-018
부처명	지식경제부
연구사업명	기본사업
연구과제명	전략금속 산업원료화 기술개발
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 티타늄 분말에 티타늄 분말의 총 중량 대비 30~200중량%의 금속칼슘을 첨가한 후 700~800℃에서 30~90분간 열처리하여 탈산시키는 단계;
- (b) 상기 탈산된 티타늄 분말을 수세 후, 5~15% HCl로 산세(acid washing)하는 단계;
- (c) 50~70℃에서 90~150분 간 진공건조하는 단계;
- (d) 상기 진공건조된 티타늄 분말을 압분체로 형성시키는 단계; 및
- (e) 상기 압분체를 용해로 내 Ar-H₂ 가스를 흘려주는 동시에 강제배기가 되는 분위기 하에서 용해하는 단계;를 포함하는, 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 용해 공정은 진공아크 용해법, 전자빔 용해법, 또는 플라즈마 아크 용해법을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법.

청구항 5

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 티타늄 분말에 금속칼슘을 첨가한 후 고온에서 탈산시키는 단계, 상기 탈산된 티타늄 분말을 압분체로 형성시킨 후 그 압분체를 용해시키는 단계를 포함하는, 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 인류 역사의 발전과 더불어 과학기술 문명은 하루가 다르게 급속도로 발전하게 되었고, 특히, 지금의 21세기는 이전의 그 어떠한 시대와 비교하여서도 가장 빠르게 진화되어 가고 있는 시대이다. 우리 인류에게 주어진 자원은 극히 제한적인 데도, 사용되고 있는 자원들 중 일부는 벌써 고갈되는 문제가 발생되고 있는 바, 이제는 인류의 생존과 급속한 발전의 흐름에 발맞추기 위해 새로운 자원이나 물질, 신소재에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

[0003] 이러한 상황에서, 최근 우주항공산업, 해양 기기, 화학공업, 원자력 및 화력 발전소, 생체 의료재료, 자동차등 광범위한 분야에서 대표적인 신소재로 각광받으며, 전 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있는 것이 바로 티타늄이다.

[0004] 티타늄은 군수용 및 민수용 항공기, 인공위성 발사용 로켓, 고속선박의 개발에 따라 경량화뿐만 아니라 극도의

내구성과 내식성을 요구하는 즉, 알루미늄만으로 대처할 수 없는 부품들에 주로 사용되고 있다. 또한, 국내에서도 다양한 산업 분야에의 적용과 부품에 대한 요구는 높아지고 있으나, 아직까지 거의 대부분 수입에 의존하고 있기에 그 연구개발에 대한 보완이 시급한 실정이다.

[0005] 한편, 티타늄 및 그 합금은 기계적, 물리적 성질을 저하시킬 수 있을 정도의 많은 산소와 질소를 포함하고 있기 때문에, 산업적으로 이용하기 위해서는 불순물인 산소와 질소의 양을 적정 수준 이하로 정련하는 것이 요구된다. 일반적인 공업용 순수 티타늄에서는 산소 농도가 1000ppm 이상 4000ppm 이하의 수준으로 관리되고 있으나, 최근 전자산업에서의 용도가 커지면서 그 불순물의 관리가 엄격해져 가고 있는 바, 보다 정련된 고순도의 티타늄에 대한 요구가 더욱 커져가는 실정이다.

[0006] 따라서, 보다 순수하게 정련된 티타늄을 필요로 하는 이러한 현실적인 요청에 의해 다양한 제조방법이 등장하였는데, 종래의 문헌상에 나타난 티타늄의 고순도화 연구는 주로 가스불순물의 제어로 그 중에서도 탈산 공정의 개발에 맞추어져 왔다.

[0007] 티타늄의 탈산 공정 개발에 관한 연구를 활발히 하고 있는 일본의 경우 CaCl₂ 등의 Halide계 Flux를 사용하여 Ca을 용해하고 탈산 생성물인 CaO를 Flux 내에 용해시키는 연구가 진행되고 있다. Ryosuke 및 Song의 논문에서 위의 방법으로 초기농도 대비 80% 이상의 탈산 효과를 보고하였다. 한편, 상기 Halide계 Flux 사용 공정은 복잡한 실험과정을 거치므로 이러한 문제점 해결하고자 미국 RMI Titanium에서는 티타늄 스크랩의 용해를 위한 전처리 목적으로 DOSS(DeOxidation in Solid State) 공정을 개발하였다. 이 공정은 별도의 Flux를 사용하지 않고 금속 Ca의 높은 증기압을 이용하여 티타늄 내 탈산이 가능하다.

[0008] 그러나, 상기 종래의 두 공정에서는 Ca의 용해로 인해 티타늄 수득에 관한 실험, 연구에 어려움이 있었고, 또한, 원재료가 분말인 경우에는 탈산 후 회수가 곤란한 문제점이 있었다. 이는 티타늄 분말의 탈산에서는 완전 용해된 칼슘과의 분리 및 회수가 거의 불가능하기 때문에 칼슘의 용융온도 이하에서 공정이 이루어지며, 이에 따른 탈산의 한계를 갖게 되는 것인 바, 따라서, 이러한 종래의 방법에 의한 문제점 해결방안이 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명자들은, 티타늄 분말 내 함유되어 있는 산소를 최대한 저감시키면서, 동시에 고순도의 티타늄 잉곳을 얻기 위해 예의 노력을 계속하던 중, 종래의 CaCl₂ Halide 계 Flux를 사용하지 않고, 일차적으로 금속 칼슘만을 이용하고, 이차적으로 진공용해에 의해 추가 탈산을 진행하는 단계를 거침으로써, 추가적인 산소 저감에 따른 공업용ASTM 등급 이하의 저산소 티타늄 잉곳을 수득할 수 있는, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 티타늄 분말에 금속칼슘을 첨가한 후 고온에서 탈산시키는 단계, 상기 탈산된 티타늄 분말을 압분체로 형성시킨 후 그 압분체를 용해시키는 단계를 포함하는, 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 티타늄 분말에 금속칼슘을 첨가한 후 고온에서 탈산시키는 단계, 상기 탈산된 티타늄 분말을 압분체로 형성시킨 후 그 압분체를 용해시키는 단계를 포함하는, 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른, 금속 칼슘 및 진공용해를 이용하여 제조한 저산소 티타늄 잉곳은, 일차적으로 금속 칼슘을 이용하고, 또한, 이차적으로 진공용해에 의해 추가 탈산을 진행함으로써 공업용 ASTM 등급 이하의 저산소 티타늄 잉곳을 수득할 수 있는 효과를 지니고 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른, Ti 분말로부터 산소제거(탈산) 및 잉곳을 제조하는 과정을 설명하는 순서도이다.
 도 2는 본 발명에 따른, Ti 분말로부터 산소제거(탈산) 및 잉곳을 제조하는 과정에 관한 일련의 구체적 단계를 나타내는 모식도이다.
 도 3은 본 발명에 따른, 700℃에서 Ca함량의 변화에 따라 열처리된 Ti 분말의 산소 함량 변화에 관한 그래프이다.
 도 4는 본 발명에 따른, 티타늄 분말의 무게대비 금속 Ca의 함량이 50%일 때, 열처리 온도 변화 시 나타나는, Ti 분말의 산소 함량 변화에 관한 그래프이다.
 도 5는 본 발명에 따른, 티타늄 분말의 무게대비 금속 Ca의 함량이 50%일 때, 열처리 온도 변화 시 나타나는, 진공아크용해에 의해 제조된 Ti분말과 잉곳의 산소 농도(함량) 변화에 관한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 티타늄 분말에 금속칼슘을 첨가한 후 고온에서 탈산시키는 단계, 상기 탈산된 티타늄 분말을 압분체로 형성시킨 후 그 압분체를 용해시키는 단계를 포함하는, 저산소 티타늄 잉곳의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에서 사용되는 '티타늄(Ti)'은 저밀도로 강도가 높고, 실용금속재료 중에서 높은 비강도를 가지고, 내식성이 우수한 특성을 갖는 금속을 말한다. 이러한 장점으로 인해, 항공기 재료를 위시하여 자동차부품용 재료, 의료기기 재료, 안경용 재료, 골프클럽용 재료, 식기용 재료 등에도 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나, 한편, 다른 구조용 재료에 비하여 고가이며, 티타늄 고유의 고 반응성으로 인한 가스불순물의 오염문제와 고순도 티타늄의 고 연성 때문에 제조하는데 어려움을 겪고 있고, 특히, 티타늄의 가공시 용해 공정을 수행하면 할수록 티타늄 내 산소 농도가 높아지는 문제가 있다. 따라서, 저 산소 티타늄을 수득하기 위해 탈산 과정이 필수적으로 필요한 바, 본 발명 역시 그러한 견지에서 상술 된다.

[0016] 본 발명에서 사용되는 '잉곳(ingot)'은 금속 또는 합금을 한번 녹인 다음 주형에 흘려 넣어 굳힌 것으로, 잉곳 케이스라고 하는 비교적 간단한 모양의 주형을 쓰며 주괴라고도 한다. 또한, 철강의 생산공정에서 전로, 평로, 전기로 등에서 얻어진 용강을 주형에 부어 냉각하면 강괴가 되는 데, 이것을 주괴 공정이라고 한다. 그밖에, 주괴 공정 중에 가스가 발생하지 않도록 제조한 것이 킬드강, 가스가 발생하여 기포를 포함한 것이 림드강이다. 강괴는 그대로 압연 또는 분괴한 다음, 압연해서 철강제품으로 한다.

[0017] 상기 본 발명은 티타늄 분말에 금속 칼슘을 첨가하고 용기에 장입하는 단계, 그 후 티타늄 분말을 용기에서 회수한 뒤, 진공열처리하고 순차적으로 분리, 수세, 산세, 건조시키는 일차 탈산 단계, 그 후 티타늄 분말을 압분체로 만드는 단계, 탈산된 티타늄 분말을 진공아크용해로에서 용해하는 이차 탈산 단계를 순차적으로 거치는 조건에서 수행될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 일차 탈산 공정에 있어서, 분리, 수세, 산세, 건조에 관한 일련의 단계는, 탈산 열처리 후 우선 '분리'가 이루어지고, 이후에 물에 의한 '수세', 5~15%, 바람직하게는 10% HCl를 통해 '산세(acid washing)'를 거치고 이를 반복한 뒤, 여과를 거쳐 최종적으로 50~70℃, 바람직하게는 60℃에서 1.5~2.5시간, 바람직하게는 2시간 동안 '진공건조'가 이루어지는 과정으로 진행된다 (도 1 참조).

[0019] 보다 상세하게는, 본원 발명은 티타늄 분말 및 금속 칼슘을 준비하는 단계 (a,b), 티타늄 분말의 무게 대비 금속 칼슘을 30~200%의 비율로 첨가하여 STS포트에 장입하는 단계 (c), 진공열처리로를 이용하여 칼슘 용융온도 이하에서 0.5~8시간 동안 유지하며 탈산시키는 단계 (d), 열처리가 끝난 STS포트에서 티타늄 분말을 회수 후 수세, 산세, 건조하는 단계 (e), 티타늄 분말 압분체를 제조하는 단계 (f), 이를 진공아크용해로를 이용하여 용해

하는 단계 (g) 및 추가적으로 탈산된 티타늄 잉곳을 제조하는 단계 (h)로 구성되어 있다 (도 2 참조).

- [0020] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 첨가되는 금속 칼슘의 함량은 티타늄 분말의 무게 대비 30~200%, 바람직하게는 30~100%, 가장 바람직하게는 50%인 조건에서 수행될 수 있다.
- [0021] 티타늄 분말의 무게 대비 금속 칼슘 함량이 30% 이하인 경우에는 탈산 효과가 미비한 문제가 있으며, 그 함량이 200% 이상인 경우에는 탈산 효과는 큰 차이가 없지만 탈산된 분말의 회수 시 더 많은 시간이 소요되는 문제가 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 칼슘을 첨가한 티타늄 분말을 진공열처리로를 이용하여 400~900℃, 바람직하게는 500~900℃, 가장 바람직하게는 700~830℃ 구간에서, 0.5~8시간, 바람직하게는 0.5~1.5시간, 가장 바람직하게는 1시간 유지하는 조건에서 수행될 수 있다.
- [0023] 보다 상세하게는, 본 발명은, 상기 제조방법 중 장입 단계 후에, 장입된 혼합물을 진공열처리로를 이용해 배기 및 승온하는 열처리 단계를 거칠 수 있다.
- [0024] 이때, 본 발명에 있어서, 상기 '진공열처리 (vacuum heat treatment)'는 처리대상물인 금속을 처리과정에 알맞은 분압으로 배기시켜 진공된 밀폐공간에서 행하는 열처리를 말하는 것으로, 이는 진공 분위기가 금속의 산화를 방지할 수 있기 때문에 자동차, 항공, 우주산업과, 전산기 산업 등과 같이 열처리 후 표면상태가 아주 양호하게 요구되는 제품에 적합하며, 이와 같은 특수한 분야뿐만 아니라 모든 분야에 널리 이용되고 있다.
- [0025] 또한, 이러한 진공열처리를 행하는 '진공열처리로 (vacuum heat treatment furnace)'는 다른 열처리로에 비하여 피처리물의 열처리 후 표면이 미려하고 광휘성이 뛰어나며, 또한 기계적 특성도 우수하며 완전 무공해 공정이므로 그 활용도가 증가하고 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은, 상기 제조방법을 수행함에 있어서, '배기(exhaustion)'가 이루어지는 바, 이는 증기기관, 내연기관, 증기터빈, 가스터빈 등에서 팽창을 끝낸 증기, 가스 등이 대기 속으로 배출되는 것을 의미하고, 본 발명에서는 진공열처리로를 이용해 4×10^{-5} ~ 6×10^{-5} torr까지, 바람직하게는 5×10^{-5} torr 까지 배기하는 조건에서 수행될 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은, 상기 제조방법을 수행함에 있어서, '승온(heating)'이 이루어지는 바, 이는 각종 기관 장치 등에 있어서 온도를 증가시키는 기작을 한다. 또한, 이러한 승온되는 온도 대비 시간 함수의 비율을 '승온속도'라고 하는 바, 본 발명에서는 진공열처리로를 이용해 승온속도를 8~12 °C/min, 바람직하게는 10 °C/min로 하여 수행될 수 있다.
- [0028] 상기 본 발명의 온도 조건을 변화시키면서 실시한 결과, 탈산 온도는 700℃ 정도가 적절한 것으로 확인되었지만 분말의 크기에 따라 탈산에 필요한 최적의 열처리 온도가 변화될 수 있음을 알아야 한다.
- [0029] 또한, 본 발명은 이차 탈산 공정 전에, 일차 탈산 처리된 티타늄 분말을 칭량하여 압분체로 만드는 단계를 거치는 조건에서 수행될 수 있는 바, 이때, '압분체(green compact)'는 금속재료를 이용한 분말야금 공정에 있어서, 분말을 기계적인 힘으로 압축 성형한 상태의 성형품을 말하는 것으로, 즉, 소결 공정을 통하여 기계적 성질을 획득하기 전의 분말 압분체 상태를 의미한다.
- [0030] 이 경우, 본 발명에 있어서 압분체는 25~35g, 바람직하게는 30g씩 칭량하여 Φ 20~30mm, 바람직하게는 25mm의 압분체로 만드는 조건에서 수행될 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 용해 공정은 진공아크 용해법, 전자빔 용해법, 또는 플라즈마 아크 용해법을 이용하여 수행되는 조건에서 진행될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서의 상기 '용해'는 특히, 진공용해(Vacuum Melting)를 의미하고, 이는 대기압 이하로 기압을 낮춘 상태에서 금속을 용해하는 방법으로, 주로 용융 금속 중에 존재하는 가스 따위의 휘발성 불순물을 제거하기 위하여 행하여지는 것이다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 사용되는 용어 '진공아크 용해법(Vacuum Arc Melting method)'은 진공 아크 용해로에서 이루

어지는 진공용해로써, 이는 내부를 진공상태로 만든 후 불활성 가스 또는 불활성 기체와 수소의 혼합 가스를 주입하거나 흘러 보내면서 금속을 용해하는 노를 통해 금속을 진공 용해하는 것인 바, 이에 의할 경우, 주위로부터의 오염이 없고, 금속 중의 가스 함유량을 낮추는 특징이 있다.

[0034] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 '전자빔 용해법(electron beam melting)'은 고 진공 용기 내에서 가속된 전자빔을 피 용해제 표면에 충돌시킴으로써 발생하는 열에너지를 이용하는 것으로, 이 방법은 고 진공 하에서 용해작업이 진행되므로 외부로부터의 재오염 및 불순물을 효과적으로 제거할 수 있으며, 최종 잉곳 형태에 제약이 없는 반면, 높은 증기압을 갖는 원소가 함유된 합금의 용해 시에는 화학 조성을 정밀하게 제어하기 어렵다는 단점도 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 '플라즈마 아크 용해법(Plasma arc melting method)'은 불활성 기체인 Ar가스를 수천 도의 높은 온도로 가열하여 Ar 원자가 원자핵과 전자로 유리되어 양 극성으로 분리되게 하며 고온의 불꽃을 발생시키고 도가니(Hearth) 부위에 극성을 걸어 고속, 고온의 플라즈마 제트(Zet)를 금속에 직접 분사하여 빠른 시간 안에 금속을 용해시키는 방법이다. 또한, 플라즈마 용해법은 고 용점 활성금속에 오염이나 산화 등의 어떠한 반응도 발생시키지 않으며 이를 쉽게 용해시킬 수 있다는 커다란 장점을 가지고 있다. 또한, 다른 용해 방법과는 다르게 저 진공($10^{-3} \sim 10^{-1}$ torr)에서 또는 대기압에서 불활성 가스 분위기에서도 사용이 가능하며, 이를 응용하면 보다 넓은 범위에 걸쳐 용해가 가능하며, 고융점 활성금속을 쉽게 잉곳이나 봉 형태로 제조할 수 있는 특징이 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 상기 제조방법에 있어서, 이차 탈산 단계의 진공용해는 Ar-(1~50%)H, 바람직하게는 Ar-(5%)H의 강제배기 분위기의 티타늄이 완전히 용해되는 조건 (250~350A, 바람직하게는 300A)에서 1~30분씩, 바람직하게는 수 분씩, 가장 바람직하게는 2분씩 앞뒤로 반복 용해하여 수행될 수 있다.

[0037] 이는, 티타늄 압분체가 완전히 용해되게 하기 위하여, 용해로 내에 Ar-H₂ 가스를 흘려주고 동시에 진공펌프를 이용하여 강제배기가 되는 분위기에서 수행하게 되는 것이다.

[0038] 또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 용해는 진공 또는 불활성 가스 및 수소가 첨가된 가스 분위기에서 수행되는 조건에서 수행될 수 있다.

[0039] 상기 본 발명에서 사용되는 '불활성 가스 (unalive gas)'는 다른 물질과 화학반응을 일으키기 어려운 희가스(네온, 아르곤 등) 및 질소, 탄산가스, 아르곤가스 등의 반응성이 결핍된 기체를 총칭해서 말한다. 폭발할 위험성이 있는 가스, 증기가 존재할 우려가 있을 때는 그 위험을 방지하기 위해 통상, 불활성 가스로서 질소가 사용되는데, 이는 불활성 가스에 의해서 공기를 차단해 가연성 가스, 증기와 산소들이 접촉해서 화학반응을 일으킬 수 있는 기회를 주지 않기 위해서이다.

[0040] 이하, 본 발명에 의한 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0041] **실험 전체 개관**

[0042] 본 실험에서는 고농도 또는 저농도 산소를 포함하는 2종류의 티타늄 분말을 원재료로 하여 금속Ca을 이용하여 Ca의 용융점(838℃)보다 낮은 온도에서 탈산을 진행하였으며, 이렇게 얻어진 티타늄 분말을 진공용해(Ar-5%H₂ 분위기)에 의해 추가적인 탈산 및 저산소 티타늄 잉곳을 제조하였다 (도 1 참조).

[0043] **실시예 1 : 금속 칼슘 및 진공용해를 이용한 저산소 티타늄 잉곳의 제조**

[0044] **실시예 1-1. 티타늄 분말과 금속 칼슘의 용기에의 장입 단계**

[0045] 본 발명에 의한 고농도 및 저농도 산소 티타늄 분말은 모두 일본의 고순도화학 제품으로 순도는 99.9%였다. 티타늄 분말의 평균 입도는 각각 35 μ m(고농도), 115 μ m(저농도)로 분석되었다. 탈산 실험은 스테인리스 용기에 티타늄 분말과, 그 티타늄 분말의 무게 대비 30, 40, 50, 100, 200% 함량 비율의 금속 칼슘을 첨가하여 이루어졌

고, 그 열처리 시간은 1시간으로 유지하였다. 실험에 사용한 금속 칼슘은 평균 크기가 5mm 이하의 그래놀 형태의 것이었다.

[0046] **실시예 : 1-2. 진공열처리로를 이용한 배기, 승온하는 열처리 단계**

[0047] 열처리 공정은 티타늄 분말과 금속 칼슘을 각 비율에 따라 스테인리스 용기에 장입하고 Graphite heater가 장착된 진공열처리로를 이용해 5×10^{-5} torr까지 배기한 후 승온을 시작하였으며, 이때의 승온 속도는 10°C/min로 하여 1시간을 유지하였다.

[0048] **실시예 : 1-3. 저산소 티타늄 잉곳의 제조를 위한 일차 탈산 단계**

[0049] 열처리가 완료된 티타늄 분말과 금속 칼슘은 스테인리스 용기로부터 꺼내 분리-수세-산세-건조 과정을 통해 CaO가 제거된 분말을 얻을 수 있었다. 열처리 후 분리-수세-산세-건조 과정에서 CaO가 충분히 제거되지 않으면 최종 티타늄 분말 내 산소농도의 분석 값에 큰 영향을 줄 수 있으므로 고도의 실험 테크닉이 필요한 공정이었다 (도 2 참조).

[0050] **실시예 : 1-4. 압분체 제조 및 저산소 티타늄 잉곳의 제조를 위한 이차 탈산 단계**

[0051] 상기 탈산 처리된 티타늄 분말을 약 30g씩 칭량하여 ϕ 25mm의 압분체로 만들었고, 그 후, 진공용해에 의해 추가적인 탈산에 의한 저산소 티타늄 잉곳을 제조하였다. 용해조건은 용해로 내에 Ar-H₂ 가스를 흘려주고 동시에 진공펌프를 이용해 강제배기가 되는 분위기에서 티타늄 압분체가 완전히 용해되는 조건(300A 이상)에서 2분씩 앞뒤로 반복용해 하였다 (도 3 참조).

[0052] **실시예 2. 실험과정에서 얻어진 티타늄 분말과 잉곳의 산소함량 측정**

[0053] 상기 실험과정에서 얻어진 티타늄 분말과 잉곳은 산소/질소 분석기(LECO TC-436)를 이용하여 산소함량의 변화를 측정하였으며, 분석샘플은 각각 3개씩 채취하여 분석하였고 그 평균값을 취하였다. 이때 산소분석의 오차범위는 ± 25 ppm으로 나타났다.

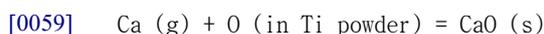
[0054] **실시예 3. 본 실시예의 결과 및 고찰**

[0055] **실시예 3-1. 금속 칼슘량 변화에 따른 티타늄 내 산소저감 효과**

[0056] 열처리 시 첨가되는 칼슘의 함량이 티타늄 분말의 산소함량 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해, 열처리 온도를 700°C에서 진공 열처리를 실시하였고, 이때, 금속 칼슘을 티타늄 분말의 무게 대비 30, 40, 50, 100, 200% 비율로 첨가하였다. 고농도 산소 티타늄 분말(티타늄 A)은 산소함량이 5600 ppm으로, 저농도 산소 티타늄 분말(티타늄 B)은 2200 ppm으로 측정되었다.

[0057] 탈산 온도를 700°C로 유지한 티타늄 A 분말 및 B 분말의 탈산 효과를 살펴보면, 두 종류의 티타늄 분말 모두에 있어서, 티타늄에 첨가되는 금속 칼슘의 함량이, 티타늄 분말의 무게 대비 50%일 때 산소함량이 최대 감소하는 것을 알 수 있었다. 티타늄 A 분말에서는 금속 칼슘의 함량이, 티타늄 분말의 무게 대비 50%일 때 산소함량은 약 2000 ppm으로 나타났으며, 초기 산소함량 대비 약 65%의 제거율을 보였다. 티타늄 B 분말에서도 금속 칼슘의 함량이, 티타늄 분말의 무게 대비 50%일 때 산소함량이 최대 감소하여 약 1400 ppm으로 측정되었고 초기 산소함량 대비 약 30%의 제거율을 나타내었다. 이후 티타늄 A 및 B 분말 모두에서 금속 칼슘의 함량을, 티타늄 분말의 무게 대비 200%까지 첨가하였을 때, 산소함량은 약간 높아지는 경향을 보였다 (도 3 참조).

[0058] 이는 탈산 열처리 후 분리-수세-산세-건조 과정에서 많은 양의 CaO가 완벽하게 제거되지 못하였기 때문이다. 위 실험에서 탈산 과정은 다음과 같은 반응식에 의해 이루어지고 있다.



[0060] 산소 농도가 다른 두 종류의 티타늄 분말에 있어서 금속 칼슘량에 따른 티타늄 분말 내 산소함량 경향은 동일한

거동을 보이지만, 그 제거율에 있어서 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 티타늄 분말의 반응표면적의 차이에서 비롯된 것이다.

[0061] 고농도(5600 ppm) 티타늄 A 분말의 경우, 평균 입도는 35 μ m이고 저농도(2200 ppm) 티타늄 B 분말은 112 μ m이므로, 보다 큰 반응표면적을 갖는 티타늄 A 분말의 탈산효과가 저농도 티타늄 B 분말에 비해 커지기 때문이다.

[0062] **실시예 3-2. 탈산온도 변화에 따른 티타늄 내 산소저감 효과**

[0063] 열처리 시 탈산 온도가 티타늄 분말의 산소함량 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해, 열처리 온도를 500, 600, 700, 800, 830 $^{\circ}$ C에서 진공 열처리를 실시하였고, 열처리 온도는 칼슘의 용융온도(838 $^{\circ}$ C)보다 낮은 830 $^{\circ}$ C이하로 설정하였으며, 티타늄 분말에 첨가된 금속 칼슘의 함량을, 티타늄 분말의 무게 대비 50% 첨가하였다.

[0064] 각 온도별로 열처리된 티타늄 분말의 산소함량 변화를 확인한 결과, 티타늄 A 및 B 분말의 산소함량의 감소는 500 $^{\circ}$ C에서는 거의 일어나지 않았고 600 $^{\circ}$ C에서 약 32%씩 감소하였으며, 이후 티타늄 A, B 모두 700 $^{\circ}$ C에서 산소함량이 크게 감소하였다. 또한, 이후 금속 칼슘의 용융온도에 가까운 800 $^{\circ}$ C 이상에서 열처리한 티타늄 A 분말의 경우, 칼슘과 티타늄 분말이 소결-응집되어 분말 상태의 샘플 회수가 불가능하였지만, 티타늄 B 분말의 경우 800, 830 $^{\circ}$ C에서 열처리 후 소결-응집현상 없이 분말 상태의 샘플 회수가 가능하였다 (도 4 참조).

[0065] 이는 상용 티타늄 분말의 크기에 기인한 것으로 35 μ m 크기의 티타늄 A 분말은 고온에서 칼슘과의 활발한 표면반응에 의해 소결-응집되었고, 이에 반하여 115 μ m 크기의 티타늄 B 분말은 1시간 열처리에 의해서는 소결-응집 현상까지 반응이 일어나지 않아서 건전한 분말 형태로 회수가 가능하였다.

[0066] 그러므로 미세한 티타늄 분말에서는 이론상 금속 칼슘의 용융온도 이하의 800 $^{\circ}$ C라 하여도 칼슘과의 소결로 인해 회수가 불가능하므로 탈산 온도는 700 $^{\circ}$ C가 적정한 것으로 확인되었다. 또한, 현재 상용 티타늄 분말의 경우, 고농도 산소 티타늄 분말은 100 μ m 이하, 저농도 산소 티타늄 분말은 100 μ m 이상으로 시판되고 있으므로 이러한 분말의 크기에 따라 탈산에 필요한 최적의 열처리 온도를 도출해야 함을 알 수 있었다.

[0067] **실시예 3-3. 저농도 티타늄 B 분말의 800 $^{\circ}$ C 이상의 열처리 실험의 결과**

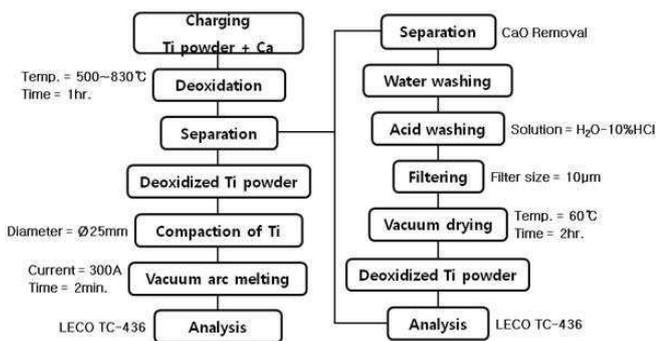
[0068] 열처리 온도를 800, 830 $^{\circ}$ C로 설정하였을 때, 상기 700 $^{\circ}$ C 열처리 실험과 비교하여 분말상태에서 산소함량이 더 낮은 1190, 1080 ppm의 티타늄 분말 회수가 가능하였고, 이후 진공용해에 의해 750, 600 ppm의 저 산소 티타늄 잉곳 제조가 가능하였다 (도 5 참조).

[0069] 한편, 고농도 티타늄 A 분말의 경우 700 $^{\circ}$ C에서 열처리 후 분말은 산소함량이 2000 ppm 이하로 회수되었으며, 이후 진공용해에 의해 1500 ppm 이하의 티타늄 잉곳을 제조하였다.

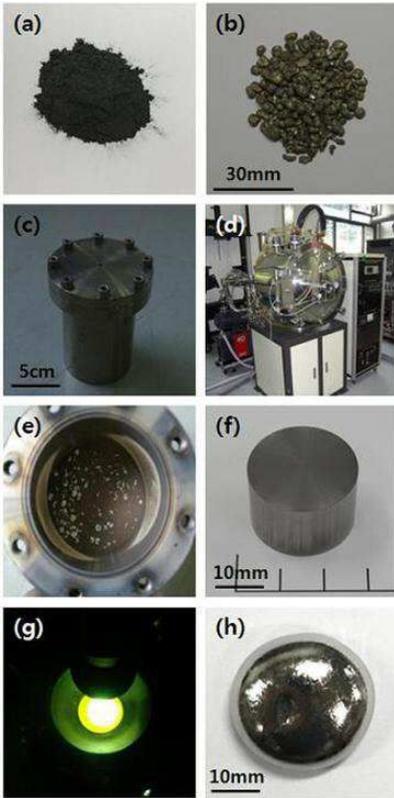
[0070] 본 연구의 결과로서 고농도 및 저농도의 상용 티타늄 분말로부터 금속 칼슘(탈산제의 기능을 하는)에 의한 열처리 및 진공용해에 의해 티타늄 분말로부터 탈산을 진행하였고 최종 저산소 티타늄 잉곳 제조가 가능하였다.

도면

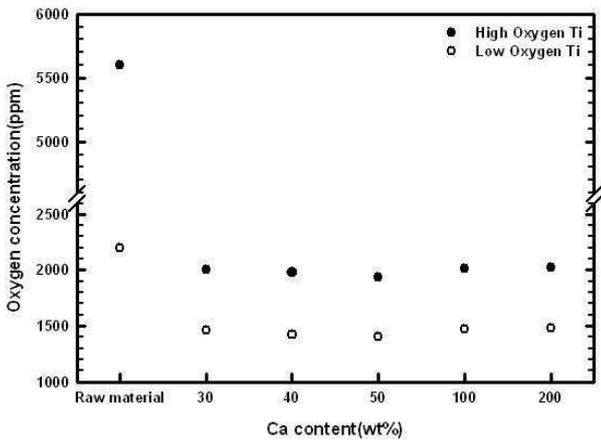
도면1



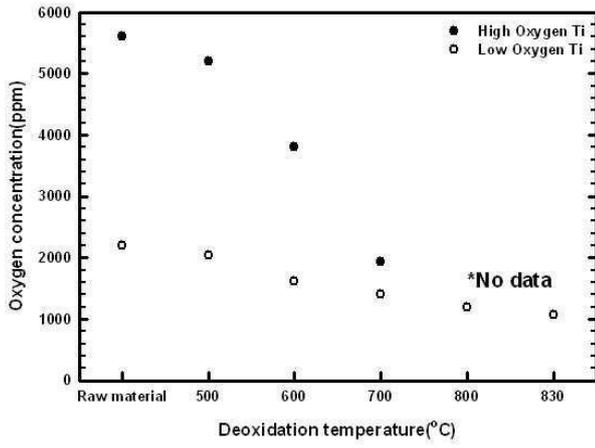
도면2



도면3



도면4



도면5

