



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월18일  
(11) 등록번호 10-0767981  
(24) 등록일자 2007년10월11일

(51) Int. Cl.

C25C 3/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7010919  
(22) 출원일자 2002년08월21일  
심사청구일자 2006년02월20일  
번역문제출일자 2002년08월21일  
(65) 공개번호 10-2002-0082226  
공개일자 2002년10월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2001/000683  
국제출원일자 2001년02월20일  
(87) 국제공개번호 WO 2001/62996  
국제공개일자 2001년08월30일  
(30) 우선권주장  
0003971.9 2000년02월22일 영국(GB)  
0010873.8 2000년05월08일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌  
WO9964638 A

전체 청구항 수 : 총 33 항

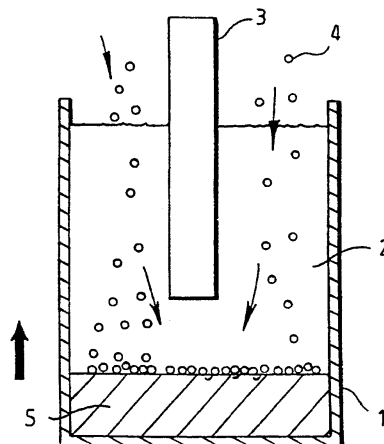
심사관 : 정상익

(54) 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 금속, 반금속 또는 합금의 회수방법

(57) 요약

본 발명은, 전극 표면에서 용융 염의 양이온( $M_2$ )이 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질( $M_2Y$ )에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 포함하여, 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물( $M_1O$ )로부터  $M_2Y$ 의 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법에 관한 것으로, 여기서,  $M_1O$ 는 (소결된) 과립 형태이거나 용융 염 속으로 연속적으로 공급되는 분말 형태이다. 발포체형 금속 산화물 예비성형물을 제조하는 단계 및 전극 표면에서  $M_2$ 가 침착되지 않으면서 산소와 반응하도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 특징으로 하여, 발포체 구조화된 금속 산화물 예비성형물로부터  $M_2Y$ 의 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 단계를 포함하는, 금속 발포체의 제조방법도 또한 기술되어 있다. 당해 방법은 이산화티탄으로부터 티탄을 제조하는데 유리하게 적용된다.

대표도 - 도3



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

산소가 제거되도록 하는 조건하에서 입자 크기가  $20\mu\text{m}$ 를 초과하고 보다 미세한 입자의 크기가  $7\mu\text{m}$  미만인 입자를 실질적으로 포함하는 산화물의 이점 혼합물(bimodal mixture)의 소결된 피상 상에서 전기분해를 수행함을 포함하여, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 소결된 피상이 결합제와 물을 혼합함으로써 추가로 형성되는, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 보다 미세한 입자가 소결된 블록의 5 내지 70중량%를 구성하는, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 보다 미세한 입자가 소결된 블록의 10 내지 55중량%를 구성하는, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

### 청구항 5

입자 크기가  $20\mu\text{m}$ 를 초과하고 보다 미세한 입자 크기가  $7\mu\text{m}$  미만인 산화물 입자의 이점 혼합물의 소결된 피상을 포함하는, 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물의 전해 환원용 공급원료.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 보다 미세한 입자가 소결된 블록의 5 내지 70중량%를 구성하는, 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물의 전해 환원용 공급원료.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 보다 미세한 입자가 소결된 블록의 10 내지 55중량%를 구성하는, 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물의 전해 환원용 공급원료.

### 청구항 8

미립자 강화제를 금속 산화물 또는 반금속 산화물 분말과 블렌딩하여 혼합물을 제공하는 단계(a),

혼합물을 소결시키는 단계(b) 및

전극 표면에서 용융 염의 양이온이 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 특징으로 하여, 소결된 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 단계(c)를 포함하는, 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

### 청구항 9

강화 섬유를 금속 산화물 또는 반금속 산화물/결합제 슬러리로 피복시켜 예비성형물을 제조하는 단계(a) 및

전극 표면에서 용융 염의 양이온이 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 특징으로 하여, 예비성형물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 단계(b)를 포함하는, 섬유 강화된 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

#### 청구항 10

금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 제조한 부품(component)의 세라믹 복제품을 제공하는 단계(a) 및

전극 표면에서 용융 염의 양이온이 침착되지 않으면서 산소가 반응하고 산소가 전해질에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 특징으로 하여, 복제품으로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 단계(b)를 포함하는, 금속, 반금속 또는 합금 부품의 제조방법.

#### 청구항 11

고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물을 전극 표면에서 용융 염의 양이온이 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행하고, 여기서 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물이 과립 또는 분말 형태로 존재하며, 과립 또는 분말이 금속으로 환원됨에 따라, 유동상 배열로 과립 또는 분말 운동을 유지함으로써 함께 소결되는 것이 방지됨을 포함하여, 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

발포체형 금속 산화물 또는 반금속 산화물 예비성형물을 제조하는 단계 및

전극 표면에서 용융 염의 양이온이 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 특징으로 하여, 당해 발포체 구조화된 금속 산화물 예비성형물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 단계를 포함하는, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 금속 산화물 또는 반금속 산화물 예비성형물이, 중합체성 발포체를 금속 산화물 또는 반금속 산화물 슬립에 침투시킨 다음, 건조 및 소성시킴으로써 제조되는, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 금속 산화물 또는 반금속 산화물 예비성형물이,

금속 산화물 또는 반금속 산화물 분말을 유기 발포제와 혼합하여 발포 가스를 방출시키는 단계(a),

경화시켜 고화된 발포체를 수득하는 단계(b) 및

발포체를 소성시켜 유기 물질을 제거하는 단계(c)에 의해 제조되는, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, 금속 산화물 또는 반금속 산화물 예비성형물이 소결된 금속 산화물 또는 반금속 산화물 과립인, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

#### 청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속, 반금속 또는 합금이 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

#### 청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 용융 염의 양이온이 Ca, Ba, Li, Cs 또는 Sr인, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

#### 청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 용융 염의 음이온이 Cl인, 금속, 반금속 또는 합금을 제조하기 위해 금속 산화물, 반금속 산화물 또는 합금 원소의 산화물의 혼합물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

#### 청구항 21

삭제

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

제8항에 있어서, 금속, 반금속 또는 합금이 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

#### 청구항 24

제9항에 있어서, 금속, 반금속 또는 합금이 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 섬유 강화된 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

#### 청구항 25

제10항에 있어서, 금속, 반금속 또는 합금이 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 금속, 반금속 또는 합금 부품의 제조방법.

#### 청구항 26

제11항에 있어서, 금속, 반금속 또는 합금이 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

#### 청구항 27

제14항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 금속, 반금속 또는 합금이 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

#### 청구항 28

제8항에 있어서, 용융 염의 양이온이 Ca, Ba, Li, Cs 또는 Sr인, 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

#### 청구항 29

제9항에 있어서, 용융 염의 양이온이 Ca, Ba, Li, Cs 또는 Sr인, 섬유 강화된 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

#### 청구항 30

제10항에 있어서, 용융 염의 양이온이 Ca, Ba, Li, Cs 또는 Sr인, 금속, 반금속 또는 합금 부품의 제조방법.

#### 청구항 31

제11항에 있어서, 용융 염의 양이온이 Ca, Ba, Li, Cs 또는 Sr인, 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속

의 산화물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

### 청구항 32

제14항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 용융 염의 양이온이 Ca, Ba, Li, Cs 또는 Sr인, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

### 청구항 33

제8항에 있어서, 용융 염의 음이온이 Cl인, 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

### 청구항 34

제9항에 있어서, 용융 염의 음이온이 Cl인, 섬유 강화된 금속 매트릭스 복합체의 제조방법.

### 청구항 35

제10항에 있어서, 용융 염의 음이온이 Cl인, 금속, 반금속 또는 합금 부품의 제조방법.

### 청구항 36

제11항에 있어서, 용융 염의 음이온이 Cl인, 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물로부터 용융 염 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.

### 청구항 37

제14항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 용융 염의 음이온이 Cl인, 금속 또는 반금속 발포체의 제조방법.

## 명세서

- <1> 본 발명은 금속 화합물의 전해 환원에 있어서의 개선책, 특히 금속성 티탄을 제조하기 위한 이산화티탄의 환원에 있어서의 개선책에 관한 것이다.
- <2> 국제 특허 명세서 제PCT/GB99/01781호에는 금속 및 금속 산화물로부터 전해 환원에 의해 산소를 제거하는 방법이 기재되어 있다. 이후에, 당해 특허 문헌에서는 '전해 환원 방법'이라 언급된다. 당해 방법은 용융 염 중에서의 산화물의 전기분해를 포함하며, 당해 전기분해는 전극 표면에서 염의 양이온이 침착되지 않으면서 산소가 반응하고 산소가 전해질에 용해되도록 하는 조건하에 수행된다. 환원될 금속 산화물 또는 반금속(semi-metal) 산화물은 고체 소결된 음극 형태이다.
- <3> 본 발명자들은 일반적인 기술의 효율성 및 유용성을 크게 향상시키는 당해 방법의 개선책을 개발하였다.
- <4> 일반적인 기술은 다음과 같다: 전극 표면에서 용융 염의 양이온( $M_2$ )이 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질( $M_2Y$ )에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 포함하여, 고체 금속, 금속 화합물 또는 반금속의 산화물 ( $M_2O$ )로부터 용융 염  $M_2Y$  또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는 방법.
- <5>  $M_1$ 은 Ti, Zr, Hf, Al, Mg, U, Nd, Mo, Cr, Nb, Ge, P, As, Si, Sb, Sm 및 이들의 합금을 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있다.  $M_2$ 는 Ca, Ba, Li, Cs 및 Sr 중의 하나일 수 있다. Y는 Cl이다.
- <6> 본 발명은 단지 실시예에 의해 하기 도면을 참조로 하여 기술될 것이다:
- <7> 도 1은 환원될 금속 산화물이 과립 또는 분말 형태인 양태를 도시한다.
- <8> 도 2는 금속을 수지상 결정으로 정제하기 위해 추가의 음극이 제공되어 있는 양태를 도시한다.
- <9> 도 3은 연속 분말 또는 과립상 공급물의 사용을 나타내는 양태를 도시한다.
- <10> 소결된 금속 산화물 과립의 환원에 의한 분말의 제조
- <11> 본 발명자들은 금속 산화물, 특히 이산화티탄 또는 반금속 산화물의 소결된 과립 또는 분말이, 적합한 조건이

존재하는 한, 상기 참조 방법에서 사용된 전기분해용 공급원료로서 사용될 수 있다는 것을 발견하였다. 이는 현재 매우 비싼 티탄 금속 분말을 매우 효율적이고 직접적으로 제조하도록 한다는 이점을 갖는다. 당해 방법에서, 분말화된 이산화티탄은 바람직하게는 직경이 10 내지 500 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 직경이 약 200 $\mu\text{m}$ 인 크기를 갖는 과립 또는 분말 형태이다.

<12> 반금속은 금속과 관련되는 몇몇 특성을 갖는 원소로서, 예를 들면 붕소이고, 기타 반금속은 당해 기술 분야의 숙련가에게 자명하다.

<13> 도 1에 예시된 실시예에서, 음극을 구성하는 이산화티탄의 과립(1)은 용융된 염(5)을 갖는 도가니(4) 중에 위치한 탄소 양극(3) 아래의 바스켓(2)에 유지시킨다. 산화물 과립 또는 분말 입자가 금속으로 환원됨에 따라, 이들은 적합한 방법에 의해, 예를 들어 유동상 배열로 입자 운동을 유지함으로써 함께 소결되는 것이 방지된다. 진탕은 기계적 진동 또는 바스켓 바로 아래의 기체의 주입에 의해 제공된다. 기계적 진동은, 예를 들어 도가니의 외부 또는 제어 막대 상에 탑재된 초음파 변환기 형태로 존재할 수 있다. 평균 입자 접촉 시간이 환원시키기에는 충분히 길지만 입자가 고체 피상으로 확산 결합되는 것을 억제하기에 충분히 짧도록 하기 위해 조정할 중요한 변수는 진동의 빈도수 및 진폭이다. 기체의 유량 및 기포의 크기가 입자 접촉 시간을 조절하는 변수인 것 이외에는, 유사한 원리가 기체에 의한 진동에 적용된다. 이러한 기술을 사용하는 추가의 이점은 분말 뱃치가 균일하게, 그리고 입자의 작은 크기로 인해, 신속하게 환원된다는 것이다. 또한, 전해질을 진탕시키면 반응 속도를 증가시키는데 도움이 된다.

<14> 상기 실시예에서, 티탄은 이산화티탄으로부터 당해 방법에 의해 수득된다. 그러나, 당해 방법은 금속 분말을 제조하기 위한 대부분의 금속 산화물에 적용될 수 있다.

<15> 음극 상에의 Ti의 침착에 의한 분말 제조

<16> 본 발명자들은 티탄이 보다 양전위의 티탄의 다른 공급원으로부터 (상기한 전해 방법에 근거하여) 음극 상에 부착되면, 이와 같이 음극에 부착된 티탄은 수지상 결정 구조임을 밝혀냈다. 이러한 형태의 티탄은 분말로 파쇄되기 쉬운데, 이는 티탄의 개별 입자가 단지 작은 면적으로 함께 결합되어 있기 때문이다.

<17> 이러한 효과는 티타니아로부터 티탄 분말을 제조하는데 사용될 수 있다. 상기 참조 방법의 도 2에 도시된 정제에서, 제1 음극(7)보다 더 음전위로 유지되는 제2 음극(6)이 제공된다. 제1 음극 상에서의 티탄의 침착이 충분히 진행되면, 제2 전극이 작동되고, 이에 의해 제1 전극으로부터 티탄이 용해되어 수지상 결정 형태(8)로 제2 음극상에 침착된다. 다른 참조 번호는 도 1에서와 동일한 항목을 나타낸다.

<18> 당해 방법의 이점은 수지상 결정으로 부착된 티탄이 쉽게 분말로 변한다는 것이다. 당해 방법은 티타니아의 환원에 추가의 정련 단계를 가하여 생성물 순도를 높일 것이다.

<19> 연속 분말 공급물의 사용

<20> 본 발명자들에 의해 개발된 전해 방법에서의 하나의 개선책은 금속 산화물 또는 반금속 산화물의 분말 또는 과립을 연속적으로 공급하는 것이다. 이는 일정한 전류 및 보다 높은 반응 속도를 가능하게 한다. 탄소 전극이 이를 위해 바람직하다. 추가로 더 경제적인 공급원료가 사용될 수 있는데, 이는 소결 단계 및/또는 성형 단계가 생략될 수 있기 때문이다. 산화물 분말 또는 과립 공급물을 도가니의 저부에 낙하시키고, 전해 방법에 의해 금속, 반금속 또는 합금의 반고체 피상으로 점차적으로 환원시킨다.

<21> 당해 방법은 용융 염(2)을 함유하는 음극으로 구성되고, 내부에 양극(3)이 삽입된 전도성 도가니(1)를 도시하는 도 3에 제시되어 있다. 이산화티탄 분말 또는 과립(4)을 도가니에 공급하여 도가니의 바닥에서 환원시킨다. 두꺼운 화살표는 환원된 공급원료(5)의 두께가 증가함을 보여준다.

<22> 금속 산화물의 전해 환원을 위한 개선된 공급원료

<23> WO 제99/64638호에 기재되어 있는 방법의 문제는, 산화물을 환원시키기 위해, 산소가 쉽게 확산되는 온도에서 상당 시간 동안 전기적 접촉이 유지되어야 한다는 것이다. 이러한 조건하에, 티탄은 그 자체에 확산 결합하여, 자유 유동성 분말이라기보다는 재료가 함께 고착되어 이루어진 응집괴를 생성한다.

<24> 본 발명자들은 입자 크기가 일반적으로 20 $\mu\text{m}$ 를 초과하고, 보다 미세한 입자 크기가 7 $\mu\text{m}$  미만인 입자를 실질적으로 포함하는 금속 산화물의 혼합물의 소결된 피상 상에서 전기분해가 수행될 경우, 확산 결합 문제가 완화된다는 것을 관측했다.



- <25> 바람직하게는, 보다 미세한 입자는 소결된 블록의 5 내지 70중량%를 구성한다. 더욱 바람직하게는, 보다 미세한 입자는 소결된 블록의 10 내지 55중량%를 구성한다.
- <26> 대략 분말용으로 필요한 크기의 고밀도 과립을 제조한 다음, 매우 보다 미세한 소결되지 않은 이산화티탄, 결합제 및 물과 적당한 비율로 혼합하여, 필요한 형태의 공급원료로 성형한다. 이어서, 이 공급원료를 소결시켜 환원 공정에 필요한 강도를 달성한다. 소결 후, 환원 전에 생성되는 공급원료는 저밀도 (다공성) 매트릭스 중의 고밀도 과립으로 구성된다.
- <27> 소결 단계를 위해, 공급원료 중의 상기한 분말의 일정 분포를 사용하는 것이 소결 동안 성형된 공급원료의 수축량을 감소시키므로 유리하다. 이는 또한 형상화된 공급원료의 균열 및 분해 가능성을 감소시켜 전기분해 전의 불량 제품의 수를 감소시킨다. 환원 공정을 위한 소결된 공급원료의 필요하거나 사용할 수 있는 강도는 소결된 공급원료가 취급하기에 충분히 강하도록 하는 정도이다. 일정 분포가 공급원료에 사용될 경우, 소결된 공급원료의 균열 및 분해가 감소되므로, 필요한 강도를 갖는 소결된 공급원료의 비율이 증가된다.
- <28> 공급원료는 통상의 방법을 사용하여 블록으로서 환원시킬 수 있고, 그 결과 분말로 용이하게 파괴될 수 있는 약한 블록이 생성된다. 그 이유는 매트릭스가 환원 동안 상당히 수축되어 스폰지형 구조를 생성하지만, 과립은 수축하여 다소 견고한 구조물을 형성하기 때문이다. 매트릭스는 과립에 전기를 전도할 수 있지만 환원 후 쉽게 분해된다.
- <29> 원광(샌드 채굴된 일러마이트(illemite))으로부터 설페이트 경로에 의한 이산화티탄 공급원료인 금홍석 또는 예추석의 제조방법은 다수의 단계를 포함한다.
- <30> 이들 단계 중의 한 단계 동안, 무정형 슬러리 형태의 이산화티탄은 하소된다. 본 발명자들은 이산화티탄 무정형 슬러리가 전해 환원 방법에 의해 티탄을 제조하기 위한 주요 공급원료로서 사용될 수 있고, 결정성의 하소된 이산화티탄보다 제조 비용이 저렴하다는 이점을 갖는다는 것을 알았다. 전해 방법은 산화물 분말 공급원료를 고체 음극에서 소결하는 과정을 필요로 한다. 그러나, 무정형 이산화티탄은 잘 소결되지 않고, 사전에 유기 결합제와 혼합될 경우에도 균열 및 분해되는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 이는 소결 전에 분말의 밀폐 충전을 방지하는 무정형 물질의 미세한 입자 크기 때문에 발생한다. 이로 인해 소결 공정 동안 대량 수축이 이루어져, 소결된 제품이 취약해진다. 그러나, 보다 고가의 하소된 물질 소량을 무정형 물질 및 유기 결합제와 혼합하면, 소결 후 만족스러운 결과가 수득된다는 것으로 밝혀졌다. 이 양은 하소된 물질의 5% 이상이어야 한다.
- <31> 실시예
- <32> 남아프리카 소재의 리차드 베이 미네랄스(Richard Bay Minerals)로부터 구입한, 평균 입자 크기가 100 $\mu$ m인 금홍석 샌드(이산화티탄 함량: 95%) 약 1kg을 미립자 응집물 크기를 보장하기 위해 막자 사발로 분쇄된, 캄파니 티옥사이드로부터 배출되는 금홍석 하소제 배출물(company TiO<sub>2</sub>oxide; 설페이트 공정으로부터 제조됨) 10중량%와 혼합한다. 이에 추가의 결합제(메틸 셀룰로즈) 2중량%를 가하고, 전체 혼합물을 기계적 진탕기를 사용하여 30분 동안 진탕시켜 균질한 공급원료를 보장한다. 이어서, 생성된 물질을 페이스트의 조도가 거의 퍼티(putty)의 조도와 같아질 때까지 증류수와 혼합한다. 이어서, 당해 물질을 손으로 알루미늄 호일 시트 상에 약 5mm 두께로 도포한 다음, 외과용 메스 날(scalpel blade)을 사용하여 측면 30mm의 정방형으로 눈금을 매긴다. 이어서, 이 물질을 70℃에서 건조 오븐에서 밤새 건조시킨다. 오븐으로부터 제거시, 금홍석을 호일로부터 박리시킬 수 있고, 외과용 메스 날로 표시한 정방형으로 파열시킬 수 있다. 결합제는 공급원료에 상당한 강도를 부여하여 후속 단계에서 전극 상에 탑재하기 위해 각 정방형의 중심에서 5mm 직경의 홀이 천공되도록 한다. 소결 단계에서 수축이 전혀 예상되지 않기 때문에, 홀 크기의 계산에서 수축을 고려할 필요는 없다.
- <33> 약 50개의 금홍석 정방형을 실온에서 공기 중의 노에 적하하고, 노를 작동시키고 통상의 속도로 1300℃로 가열한다(가열하는 시간 약 30분). 이 온도에서 2시간 후, 노를 정지시키고, 통상의 속도(초기에 분당 약 20℃)로 냉각시킨다. 금홍석이 100℃ 이하일 경우, 이를 노로부터 제거하고, 전류 캐리어로서 사용될 M5 트레드된 스테인레스 스틸 로드 상에 적층시킨다. 적하된 금홍석의 총량은 387g이었다. 이러한 형태의 공급원료의 벌크 밀도를 측정한 결과, 2.33  $\pm$  0.07kg/l(즉, 55% 조밀)인 것으로 밝혀졌고, 취급하기 위한 이의 강도는 매우 충분한 것으로 밝혀졌다.
- <34> 이어서, 공급원료를 상기 참조된 특허원에 기재되어 있는 방법을 사용하여 전해질 온도 1000℃에서 3V 이하에서 51시간 동안 전기분해한다. 전극 막대의 세정 및 제거 후 생성되는 물질의 중량은 214g이었다. 산소 및 질소 분석은 이들 개재물질의 수준이 각각 800ppm 및 5ppm임을 나타낸다. 생성물의 형태는 색상이 변하고 약간 수축한 것 이외에는 공급원료와 매우 유사하다. 공급원료를 제조하는데 사용되는 공정으로 인해, 생성물은 취약할



수 있고, 손가락 및 집게를 사용하여 적당하게 미세한 분말로 분쇄할 수 있다. 입자 중의 일부는 크고, 따라서, 물질은 250 $\mu$ m 체를 통해 통과시킨다. 물질 중의 약 65중량%는 이러한 간단한 분쇄 기술을 사용한 후 250 $\mu$ m 체를 통과할 정도로 충분히 작다.

<35> 생성된 분말을 온수로 세척하여 염과 매우 미세한 입자를 제거한 다음, 이를 빙초산으로 세척하여 CaO를 제거한 후, 최종적으로 물로 다시 세척하여 산을 제거한다. 이어서, 분말을 70℃에서 건조 오븐에서 밤새 건조시킨다.

<36> 결과는 소결 후의 공급원료의 이용 가능한 강도를 달성하는데 필요한 하소제 배출물의 농도로서 표현될 수 있다. 1300℃에서는 약 10%가 필요하고, 1200℃에서는 약 25%가 필요하며, 1000℃에서는 50% 이상이 필요하지만, 이는 여전히 매우 약한 공급원료를 제공한다.

<37> 사용되는 하소제 배출물은 보다 저렴한 무정형 TiO<sub>2</sub>로 대체될 수 있다. 이러한 '매트릭스' 물질에 대한 중요한 요건은 소결 공정 동안 상당히 수축되면서 쉽게 소결된다는 것이다. 이러한 기준을 충족시키는 산화물 또는 산화물의 혼합물을 사용할 수 있다. TiO<sub>2</sub>의 경우, 이는 입자 크기가 약 1 $\mu$ m 미만이어야 한다는 것을 의미한다. 소결된 제품에 상당한 강도를 부여하기 위해서는 5% 이상 하소된 물질이 존재해야 하는 것으로 추산된다.

<38> 출발 과립이 금홍석 샌드일 필요는 없지만 소결 및 분쇄 공정에 의해 제조될 수 있어야 하고, 원칙적으로 합금 분말이 이러한 경로에 의해 제조될 수 없다고 가정할 이유는 없다. 기타 금속 분말도 또한 아마도 이러한 경로에 의해 제조될 수 있다.

<39> 금속 발포체의 제조

<40> 본 발명자들은 금속 또는 반금속 발포체가 상기 참조된 방법을 사용하여 전기분해에 의해 제조될 수 있다는 것을 알았다. 초기에, 발포체형 금속 산화물 또는 반금속 산화물 예비성형물을 제조한 다음, 발포체 구조화된 금속 산화물 예비성형물로부터 용융 염 M<sub>2</sub>Y 또는 염의 혼합물 중에서 전기분해에 의해 산소를 제거하는데, 당해 방법은 전극 표면에서 M<sub>2</sub>가 침착되지 않으면서 산소와 반응하고 산소가 전해질 M<sub>2</sub>Y에 용해되도록 하는 조건하에 전기분해를 수행함을 포함한다.

<41> 티탄 발포체는 필터, 의학용 이식편 및 구조적 충전재와 같은 다수의 용도로 인해 관심의 대상이 된다. 그러나, 지금까지 이들을 제조하기 위한 신뢰성 있는 방법이 밝혀지지 않았다. 부분적으로 소결된 합금 분말은 발포체와 유사하지만 고가의 티탄 합금 분말로 인해 제조 비용이 비싸고 달성될 수 있는 다공도가 약 40%로 제한된다.

<42> 본 발명자들은, 발포체형 소결된 이산화티탄 예비성형물을 제조하는 경우, 이를 상기한 전기분해 방법을 사용하여 고체 금속 발포체로 환원시킬 수 있다는 것을 밝혀냈다. 다수의 확립된 방법을 사용하여 이산화티탄 분말로부터 발포체형 이산화티탄 물질을 제조할 수 있다. 발포체 예비성형물은 연속 기포형, 즉 기포들이 서로 연결되어 외부에 대해 개방형이어야 한다.

<43> 바람직한 양태에서, 천연 또는 합성 중합체성 발포체를 금속(예: 티탄) 또는 반금속 산화물 슬립에 침투시키고, 건조시키고 소성시켜 유기 발포체를 제거하여, 원래 유기 발포체의 역인 개방형 '발포체'를 수득한다. 이어서, 소결된 예비성형물을 전기적으로 환원시켜 이를 티탄 또는 티탄 합금 발포체로 전환시킨다. 이어서, 이를 세척하거나 진공 증류시켜 염을 제거한다.

<44> 또 다른 방법에서, 금속 산화물 또는 반금속 산화물 분말을 유기 발포체와 혼합한다. 이들 물질은 통상적으로 혼합시 반응하여 발포 가스를 방출한 다음, 경화되어 개방형 또는 밀폐형 구조를 갖는 고화된 발포체를 생성하는 2개의 액체이다. 금속 또는 반금속 분말은 발포체를 제조하기 전에 전구체 액체 중의 하나 또는 모두와 혼합된다. 이어서, 발포체를 소성시켜 유기 물질을 제거하여, 세라믹 발포체를 수득한다. 이어서, 이를 전기적으로 환원시켜 금속, 반금속 또는 합금 발포체를 수득한다.

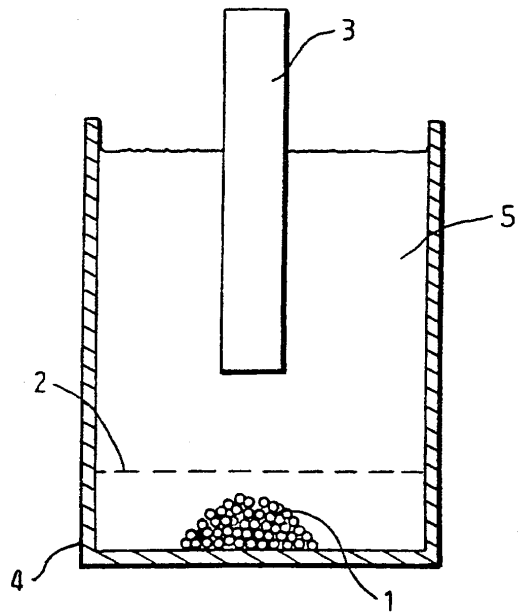
<45> 합금 금속 매트릭스 복합체(MMC)의 제조

<46> 세라믹 섬유 또는 입자, 예를 들어 보라이드, 카바이드 및 니트라이드로 강화된 금속, 반금속 또는 합금 MMC를 제조하는 것은 어렵고 비용이 많이 소요되는 것으로 공지되었다. SiC 섬유 강화된 티탄 합금 MMC의 경우, 기존 방법 모두는 고체 상태 확산 결합을 사용하여 100% 조밀한 복합체를 생성하고, 금속 및 섬유를 열간 압축 전에 합하는 방법에서만 상이하다. 현행 방법은 금속을 호일, 와이어 또는 분말 형태로 또는 섬유의 어레이 상에 플라즈마 분무 소적에 의해 또는 개별 섬유를 금속, 반금속 또는 합금으로 증기 피복시켜 도입한다.

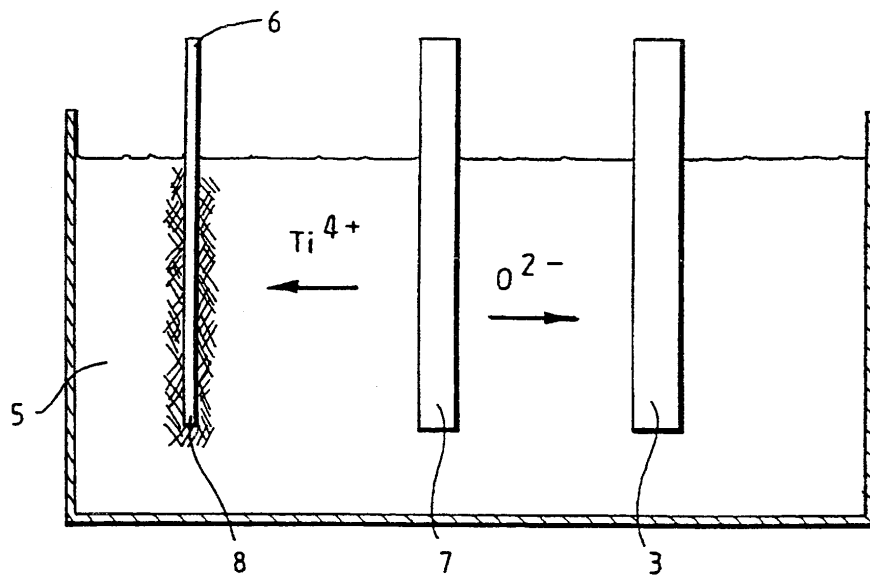
- <47> 미립자 강화된 티탄 합금 MMC의 경우, 바람직한 통상의 제조 경로는 분말을 혼합하고, 열간 압축시키는 것이다. 액상 가공처리법은 통상적으로 바람직하지 않은데, 이는 액상으로부터 형성된 상의 크기 및 분포로 인한 문제 때문이다. 그러나, 특히 티탄 분말일 경우에 그렇듯이 분말의 크기가 상이한 경우, 금속 및 세라믹 분말의 배합에 의해 세라믹 입자의 균질한 분포를 달성하는 것이 또한 어렵다. 제안된 방법에서, 이불산화티탄과 같은 미세한 세라믹 입자를 이산화티탄 분말과 블렌딩하여 소결 및 전해 환원 전에 균질한 혼합물을 수득한다. 환원 후, 생성물을 세척하거나 진공 어닐링시켜 염을 제거한 다음, 열간 압축시켜 100% 조밀한 복합체 물질을 수득한다. 반응 화학에 따라, 세라믹 입자는 전기분해 및 열간 압축에 의해 변화되지 않은 채로 유지되거나, 강화물일 수 있는 다른 세라믹 물질로 전환된다. 예를 들어, 이불산화티탄의 경우, 세라믹은 티탄과 반응하여 일불산화티탄을 형성한다. 신규한 방법의 변형에서, 미세한 금속 분말은 티탄 또는 다른 합금 원소(들)와의 반응에 의해 경질 세라믹 또는 금속간 상의 보다 미세한 분포도를 형성할 의도로, 세라믹 강화 분말 대신에 이산화티탄 분말과 혼합한다. 예를 들어, 붕소 분말을 가할 수 있고, 이는 반응하여 티탄 합금 중의 일불산화티탄 입자를 형성한다.
- <48> 본 발명자들은 섬유 강화된 MMC를 제조하기 위해, 개개의 SiC 섬유를 적합한 두께의 산화물/결합제 슬러리(또는 합금용 혼합 산화물 슬러리)로 피복할 수 있거나, 섬유를 산화물 페이스트 또는 슬러리와 합하여, 산화물 분말 또는 결합제의 매트릭스에 평행한 섬유로 이루어진 예비성형된 시트를 제조할 수 있거나, 산화물 슬러리 또는 페이스트로부터 주조되거나 압착되어 정확한 위치에 규소 섬유를 함유하는 복잡한 3차원 형태를 제조할 수 있다는 것을 밝혀냈다. 이어서, 피복된 섬유, 예비성형 시트 또는 3차원 성형체는 전해 전지의 음극을 구성할 수 있고(예비소결 단계의 존재 또는 부재하에), 이산화티탄은 전해 방법에 의해 섬유상의 금속 또는 합금 피복물로 환원된다. 이어서, 생성물을 세척하거나 진공 어닐링시켜 염을 제거한 다음, 열간 평형 압축시켜 100% 조밀한 섬유 강화된 복합체를 수득할 수 있다.
- <49> 금속, 반금속 또는 합금 부품의 제조
- <50> 본 발명자들은 금속 또는 반금속 또는 합금 부품이 상기 참조된 방법을 사용하여 전기분해에 의해 제조될 수 있다는 것을 밝혀냈다.
- <51> 거의 순수한 형태의 티탄 또는 티탄 합금 부품은 이산화티탄의 혼합물 또는 이산화티탄과 적합한 합금 원소의 산화물과의 혼합물로부터 제조되는 부품의 세라믹 복제품을 전기적으로 환원시킴으로써 제조된다. 세라믹 복제품은, 압착, 사출 성형, 압출 및 슬립 캐스팅을 포함하는, 세라믹 제품용으로 익히 공지된 제조방법을 사용한 다음 상기한 바와 같이 소성(소결)시켜 제조될 수 있다. 금속성 부품의 전체 밀도는 압력을 인가하거나 인가하지 않고 전해 전지 또는 후속 작업에서 소결시킴으로써 달성된다. 금속 또는 합금으로의 전환 동안 부품의 수축은 목적하는 부품보다 비례적으로 큰 세라믹 복제품의 제조를 가능케 한다.
- <52> 당해 방법은 거의 최종의 목적하는 순수 형태의 금속 또는 합금 부품을 제조하는 이점을 갖고, 머시닝(machining) 또는 단조와 같은 다른 성형 방법과 관련된 비용을 절감할 수 있다. 당해 방법은 복잡하게 성형된 작은 부품에 특히 적용 가능하다.

도면

도면1



도면2



도면3

