(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월16일
(11) 등록번호 10-2638196
(24) 등록일자 2024년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/22* (2006.01)
B22F 9/30 (2006.01) *C22B 3/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 9/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0081089
(22) 출원일자 2023년06월23일
심사청구일자 2023년06월23일
(56) 선행기술조사문헌
JP63199831 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이종현
세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64
넬시시얀 하이크
대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8, 101호(봉명동, 그랜드빌)
(74) 대리인
특허법인오암

심사관 : 고혜일

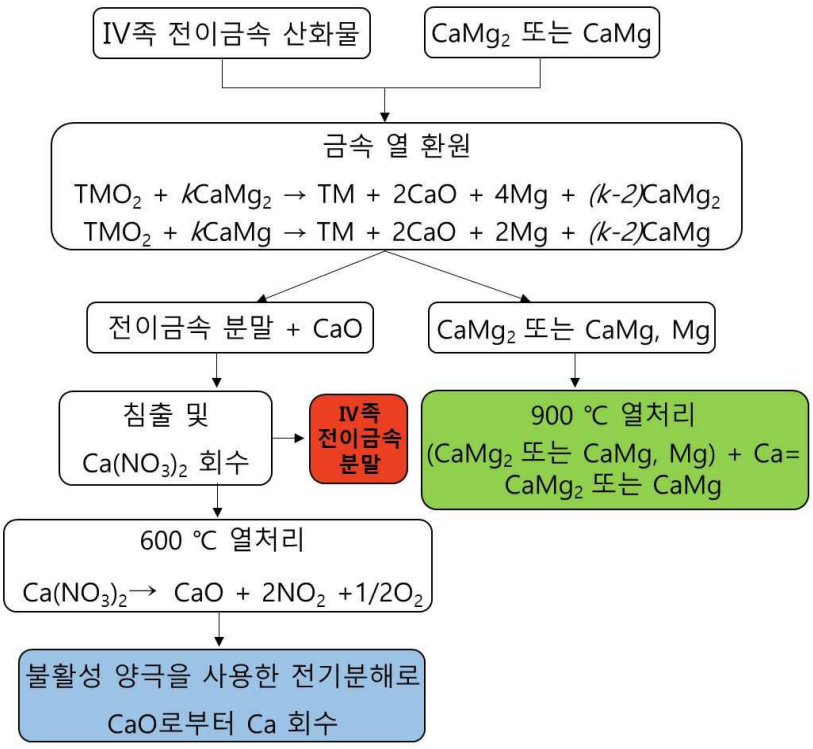
(54) 발명의 명칭 **Ⅳ족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 Ⅳ족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법에 관한 것으로서, Ⅳ족 전이금속 산화물 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제로

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



이루어지는 열환원 반응 혼합물을 이용하며, (a) Ⅳ족 전이금속 산화물(TMO_2) 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 혼합하여 반응 혼합물을 준비하는 단계; (b) 상기 반응 혼합물을 압축하여 펠릿을 제조하는 단계; (c) 상기 펠릿을 가열하여 상기 Ⅳ족 전이금속 산화물을 Ⅳ족 전이금속으로 환원하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 Ⅳ족 전이금속 및 CaO로 이루어진 반응 생성물을 산(acid)용액으로 처리하여 CaO을 용해하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 얻어진 Ⅳ족 전이금속을 건조하여 Ⅳ족 전이금속 분말을 얻는 단계;를 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B22F 9/30 (2013.01)
C22B 3/065 (2013.01)
B22F 2201/11 (2013.01)
B22F 2201/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1019990048242 A
KR1020160082948 A*
KR102386696 B1*
US04923531 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186061
과제번호	20010585
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	Ti 금속 소재화를 위한 독성 염불소가스 미발생형 고순도 제련기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

(a) Ⅳ족 전이금속 산화물 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 혼합하여 반응 혼합물을 준비하는 단계;

(b) 상기 반응 혼합물을 압축하여 펠릿을 제조하는 단계;

(c) 상기 펠릿을 가열하여 상기 Ⅳ족 전이금속 산화물을 Ⅳ족 전이금속으로 환원하는 단계;

(d) 상기 (c) 단계에서 생성된 Ⅳ족 전이금속 및 CaO로 이루어진 반응 생성물을 산(acid)용액으로 처리하여 CaO을 용해하는 단계; 및

(e) 상기 (d) 단계에서 얻어진 Ⅳ족 전이금속을 건조하여 Ⅳ족 전이금속 분말을 얻는 단계;

를 포함하며,

상기 (a)단계에서, 상기 Ⅳ족 전이금속 산화물과 합금 환원제의 몰비(환원제/산화물)가 3 ~ 4로 혼합되는 범위에서 Ⅳ족 전이금속 분말의 산소함량이 감소하고, 상기 Ⅳ족 전이금속 분말의 입자 크기가 성장하는 것인 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 Ⅳ족 전이금속 산화물은 하기 반응식 (1) 또는 (2)에 따라 환원되는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

[반응식]

$TMO_2 + k\ CaMg_2 \rightarrow TM + 2CaO + 4Mg + (k-2)CaMg_2$ (1)

$TMO_2 + k\ CaMg \rightarrow TM + 2CaO + 2Mg + (k-2)CaMg$ (2)

(여기서 상기 TMO_2은 IV족 전이금속 산화물이고, 상기 TM은 IV족 전이금속이며, k는 2 이상의 정수이다.)

청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 IV족 전이금속 산화물 및 합금 환원제는 입자 형태인 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 IV족 전이금속 산화물은 입자 크기가 0.1 내지 3 ㎛ 인 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 합금 환원제는 입자 크기가 50 내지 500 ㎛인 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 펠릿 제조는, 상기 반응 혼합물을 0.7 내지 2.0 g/㎤의 밀도가 되도록 금속 몰드에 냉간 압축하여 수행되는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계는 0.01 내지 0.2 MPa의 아르곤 (Ar) 가스 분위기에서 수행되는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계는 800 내지 1200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 산 용액은 질산 수용액인 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 18

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후 진공 증류(vacuum distillation)를 통해 Mg 및 합금 환원제를 분리 회수하는 (f) 단계를 더 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 (f) 단계에서 회수된 Mg 및 합금 환원제에 Ca를 혼합하고 가열하여 새로운 합금 환원제를 제조하는 (g) 단계를 더 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 20

제8항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 생성된, Ca 함유 침출용액을 건조하고 가열하여 CaO를 제조하는 (h) 단계를 더 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 (h) 단계에서 제조된 CaO로부터 Ca를 회수하는 단계를 더 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 IV족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법에 관한 것으로, 고온 재료 기술 분야에 속한다.

배 경 기 술

[0002] IV족 전이금속은 가벼운 질량, 고강도, 내부식성, 생체 적합성 및 높은 열 저항과 같은 장점을 가지고 있어, 산업계에서 일반적으로 사용되는 중요한 금속이다. 이러한 특징으로 인해 IV족 전이금속은 다양한 화학, 항공 우주, 핵, 군사 및 생의학 응용에 적합한 재료로 활용되고 있다. 이에 따라 IV족 전이금속 산화물로부터 산소 함량을 최소화한 IV족 전이금속을 제조하기 위한 연구가 지속되고 있다.

[0003] 이러한 IV족 전이금속의 합성을 위한 방법으로서, 당업계에서 오랫동안 사용 되어온 합성 방법 중 하나는 크롤(Kroll) 공정이 공지되어 있는데, 티타늄 산화물이 유동층 반응기에서 석유로부터 생산되는 코크스와 함께 혼합되어 1000 ℃에서 환원되는 공정이다. 혼합물에 염소 가스를 도입하여 사염화티타늄($TiCl_4$) 및 기타 휘발성 염화물을 생성한다. 스테인레스 스틸 레토르트에서 800~850 ℃의 온도 하에서 액체 마그네슘(15~20% 과량)에 의해 사염화티타늄이 환원되어 티타늄 금속을 얻고, 부산물인 염화마그네슘($MgCl_2$)은 진공증류를 통해 제거할 수 있지만 상기 공정은 4일이 소요되는 단점이 있다. 또다른 공지된 합성 방법인 헌터(Hunters) 공정의 경우, 사염화티타늄 중간체의 환원을 위해 나트륨 금속을 사용한다. 크롤(Kroll) 공정과 헌터(Hunter) 공정은 모두 비용이 많이 들고 고온 및 부식성 중간체를 사용하며 4~10일 사이의 긴 공정 기간이 필요하다. 이러한 단점을 극복하고 생산성을 높이기 위해서는 염소화 단계를 거치지 않고 전이금속을 제조하는 방안이 바람직하다.

[0004] 직접 전이 금속을 생산하기 위해 개발된 대체기술은, 전기화학적 합성 방법으로서, FFC(Fray-Farthing-Chen)공정, OS(One-Suzuki)공정, SOM(Solid Oxide Membrane)공정이 알려져 있고, 열화학 합성 방법으로서, PRP(Preform reduction process)공정, Ca 또는 Mg 증기에 의한 환원, CaH_2 또는 MgH_2에 의한 환원 및 Calciothermic 및 Magnesiothermic 환원 공정을 사용한 연소 합성방법이 잘 알려져있다.

[0005] FFC 공정에서는 용융 염화칼슘($CaCl_2$)을 전해질로 사용하고, 티타늄 산화물(TiO_2) 펠릿을 음극에, 흑연을 양극에 배치한다. 염화칼슘($CaCl_2$)을 고온에서 녹인 후, 전압을 인가하여, 티타늄(Ti)이 환원된다. 생성된 Ti 펠릿을 분쇄 후 HCl로 세척하고 이후 연속적으로 증류수로 세척하여 $CaCl_2$ 불순물을 제거한 후 Ti 금속을 얻는다. 이러한 FFC 공정은 많은 양의 용융염을 사용해야 하고, 반응 속도가 느리며, 중간 생성물로서 $CaTiO_3$, Ti_3O_5, Ti_2O_3 및 TiO가 생성되고, 낮은 순도의 생성물 및 프로세스 확장이 어려움 등의 단점이 있다. OS(One-Suzuki)공정 또한 다량의 용융염을 사용해야 한다는 점에서 기술적으로 비효율적이다.

[0006] SOM(Solid Oxide Membrane) 공정에서는 비소모성 용융염 플럭스에 용해된 금속 산화물은 산소 이온이 전도되는 YSZ(yttria-stabilized zirconia) 로 만든 세라믹 막을 사용하여 1100 ℃ 이하에서 직접 전기 분해된다. 이 방식은 경제적이며 환경 친화적이지만 아직 대규모 생산에는 채택되지 않았다.

[0007] 전기화학적 합성 방법 외에 열화학적 방법 중 하나인 PRP(Preform Reduction Process)는 TiO_2, $CaCl_2$ 및 결합제를 포함하는 프리폼의 칼슘 열환원에 기반하며 Ca에 의한 환원된 금속의 탈산소가 뒤따른다. 99% 순도의 Ti 스폰지를 쉽게 생산할 수 있지만, 산업적 규모로 더 개발하려면 많은 플럭스($CaCl_2$, CaO)가 필요한 실정이다.

[0008] 또다른 열화학적 방법으로서 Ca 증기를 이용한 TiO_2 로부터 Ti 분말의 제조는 매우 큰 발열성을 가지며 반응도 빠르게 일어난다. 따라서 환원 전에 TiO_2를 $CaCl_2$ 와의 혼합비율을 조절하여 공정을 제어해야 하고, 몇 시간 동안 1000 ℃ 에서 수행하는데, 이렇게 제조된 산 침출된 Ti 분말은 다량의 산소, 질소 및 칼슘을 함유하고 있는 문제점이 있다.

[0009] Mg 증기 환원을 통한 티타늄 산화물로부터의 티타늄 제조는 WO2018025127A1에 공지되어 있다. 환원 공정은 700~900 ℃ 범위에서 수행한 후 제품의 HCl 침출을 수행했다. Mg의 환원력이 Ca의 환원력보다 낮은 이유로, 에너지분산분광(EDS) 분석 결과 Ti 분말의 산소함량 또한 0.63wt %로 높았다.

[0010] 또한, CaH_2를 TiO_2의 환원에 사용할 수 있다. 이 기술은 Lindeman 등에 따르면 0.5~1.0wt% 이상의 산소를 포함하는 매우 미세한 수소화된 Ti 분말을 생성한다.

[0011] Ca 및 Mg에 의한 IV족 전이금속(TMO_2-Ti, Zr, Hf)의 열화학적 환원은 저비용 및 에너지 효율적인 공정으로서 연소 반응에 화학 반응열을 사용하며 추가 열원이 필요하지 않으나, ZrO_2 및 HfO_2 환원의 경우 화학 반응 열을 증가시키기 위해 $KClO_4$ 와 같은 추가 산화제가 필요하다. 또한 연소 공정에 의해 생성된 금속 분말은 0.5~1.5wt%의 산소를 포함하며 산소 함량을 허용 가능한 범위(< 0.2wt %) 로 낮추기 위해 추가적인 탈산소 단계가 필요하다.

[0012] 이와 같이 전이금속 산화물로부터 전이금속 분말을 제조하기 위한 연구는 목적 금속의 산소 함량을 최소화하거나 경제적이고 친환경적인 공정의 개발과 같이 다양한 방면으로 계속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 국제 공개 특허 WO2018/025127호 (2018.02.08.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 IV족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 IV족 전이금속 산화물; 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 포함하는 열환원 반응 혼합물에 관한 것이다.

[0017] 상기 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물과 합금 환원제의 몰비(환원제/산화물)는 2 ~ 6 일 수 있다.

[0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물 및 합금 환원제는 입자 형태일 수 있다.

[0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물은 입자 크기가 0.1 내지 3 ㎛일 수 있다.

[0020] 상기 일 양태에 있어, 상기 합금 환원제는 입자 크기가 50 내지 500 ㎛일 수 있다.

[0021] 상기 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물은 Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 전이금속 산화물일 수 있다.

[0022] 상기 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물은 Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 전이금속 산화물을 포함하는

것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 양태는, (a) IV족 전이금속 산화물 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 혼합하여 반응 혼합물을 준비하는 단계; (b) 상기 반응 혼합물을 압축하여 펠릿을 제조하는 단계; (c) 상기 펠릿을 가열하여 상기 IV족 전이금속 산화물(TMO_2)을 IV족 전이금속(TM)으로 환원하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 IV족 전이금속 및 CaO로 이루어진 반응 생성물을 산(acid)용액으로 처리하여 CaO을 용해하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 얻어진 IV족 전이금속을 건조하여 IV족 전이금속 분말을 얻는 단계;를 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법에 관한 것이다.

[0024] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (c) 단계에서 상기 IV족 전이금속 산화물(TMO_2)은 하기 반응식 (1) 또는 (2)에 따라 환원되는 것일 수 있다.

[0025] [반응식]

[0026] $TMO_2 + k\ CaMg_2 \rightarrow TM + 2CaO + 4Mg + (k-2)CaMg_2$ (1)

[0027] $TMO_2 + k\ CaMg \rightarrow TM + 2CaO + 2Mg + (k-2)CaMg$ (2)

[0028] (k는 2 이상의 정수이다.)

[0029] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (a) 단계의 IV족 전이금속 산화물과 합금 환원제의 몰비(환원제/산화물)는 2 ~ 6으로 혼합되는 것일 수 있다.

[0030] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물 및 합금 환원제는 입자 형태일 수 있다.

[0031] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 IV족 전이금속 산화물은 입자 크기가 0.1 내지 3 ㎛일 수 있다.

[0032] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 합금 환원제는 입자 크기가 50 내지 500 ㎛일 수 있다.

[0033] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (b) 단계에서 펠릿 제조는, 상기 반응 혼합물을 0.7 내지 2.0 g/㎤의 밀도가 되도록 금속 몰드에 냉간 압축하여 수행되는 것일 수 있다.

[0034] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (c) 단계는 0.01 내지 0.2 MPa의 아르곤 (Ar) 가스 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0035] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (c) 단계는 800 내지 1200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (d) 단계에서 산 용액은 질산 수용액인 것일 수 있다.

[0037] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (c) 단계 이후 진공 증류(vacuum distillation)를 통해 Mg 및 합금 환원제를 분리 회수하는 (f) 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (f) 단계에서 회수된 Mg 및 합금 환원제에 Ca를 혼합하고 가열하여 새로운 합금 환원제를 제조하는 (g) 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0039] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (d) 단계에서 생성된, Ca 함유 침출용액을 건조하고 가열하여 CaO를 제조하는 (h) 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 (h) 단계에서 제조된 CaO로부터 Ca를 회수하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따른 IV족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법으로 종래의 염화 공정을 수반하는 IV족 전이금속 제조 공정의 환경 문제 및 고가의 공정 비용 문제를 해결하면서 산소 함량이 적은 고순도의 전이금속 분말을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명에 따른 IV족 전이금속 분말 제조의 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 $CaMg_2$의 이미지, X선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 사진 및 SEM/EDS 맵핑을 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 IV족 전이금속 분말의 X선 회절(XRD) 패턴을 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명에 따른 IV족 전이금속 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진을 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 Ti_6Al_4V 합금 분말의 X선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 사진을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하 본 발명에 따른 IV족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0044] 본 발명의 일 양태는 IV족 전이금속 산화물; 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 포함하는 열환원 반응 혼합물에 관한 것이다.

[0045] 상기 IV족 전이금속 산화물은 Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 전이금속 산화물일 수 있고, Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 상기 IV족 전이금속 산화물은 입자 크기가 0.1 내지 3 ㎛, 보다 바람직하게 0.1 내지 0.5 ㎛의 입경을 가지는 것을 사용할 수 있다.

[0046] 상기 $CaMg_2$ 및 CaMg은 칼슘(Ca)과 마그네슘(Mg)의 합금 조성물로서, 두 금속의 환원력을 모두 포괄하기 때문에 환원 활성이 높고, 공기중에서 상당히 안정적인 특징이 있다. 일반적으로 Ca, Ma 또는 알루미늄(Al)을 단일 환원제로 사용할 경우 펠릿 제조를 위한 압축 과정에서 마찰열에 의해 화재 위험성이 존재하는데, 본 발명에 따른 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg는 합금을 형성함으로써, Ca 및 Mg 가 각각 단일 금속일 경우에 비하여 활동도가 낮아져 발화 가능성이 낮아진다. 또한 $CaMg_2$ 및 CaMg 분말은 공기 중에서 안정적인 특징이 있어서 공기 중에서 IV족 전이금속 산화물과 안전하게 혼합이 가능하다.

[0047] 상기 열환원 반응 혼합물 제조시에 IV족 전이금속 산화물 대비 상기 합금 환원제를 과잉으로 첨가하여, Ca가 환원에 직접적인 환원제 역할을 할 수 있도록 하고, Mg 및 $CaMg_2$ 또는 CaMg와 같은 합금 환원제는 환원 반응 후에 잔류하도록 할 수 있다. 특히, 반응 과정 중에 액체상태의 Mg는 $CaMg_2$ 또는 CaMg와 같은 합금 환원제와 함께 IV족 전이금속(TM) 입자 사이의 물리적 접촉을 개선하고 IV족 전이금속 입자의 성장을 촉진하며, IV족 전이금속 분말의 산소 농도를 절감시키는 핵심 매질이다. 또한 액상 Mg는 $CaMg_2$ 또는 CaMg와 함께 자발적인 환원 반응의 합성 온도를 제어하는데 이는 합금 환원제($CaMg_2$)의 녹는점(710℃) 근처에서 일어날 수 있다. 이와 같이 환원 과정에서 용융된 합금 환원제 및 Mg는 펠릿의 기공에 액체 환경을 조성하도록 하여, IV족 전이금속 입자의 핵생성 및 성장을 유도할 수 있다.

[0048] 상기 $CaMg_2$ 및 CaMg는 IV족 전이금속 산화물로부터 저산소 전이금속의 분말을 제조할 때에 입자 크기가 50 내지 500 ㎛인 분말 형태로 첨가할 수 있다. Ca를 단일 환원제로 사용할 경우 잉곳 또는 과립이 연성이 있어 분쇄 공정이 까다로운 반면, $CaMg_2$ 및 CaMg의 잉곳은 부서지기 쉬운 특성을 가지고 있어, 쉽게 분쇄가 가능한 장점이 있다. 상기 IV족 전이금속 산화물과 균일하게 혼합하기에는 50 내지 250㎛ 이하의 입자 크기를 갖도록 분쇄한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 합금 환원제로서 $CaMg_2$를 사용할 경우는 Ca 및 Mg를 1:2 몰비로 혼합하고, CaMg를 사용할 경우는 Ca 및 Mg를 1:1 몰비로 혼합하여 제조할 수 있다. 혼합된 Ca 및 Mg을 아르곤 대기 하의 글러브 박스에서 4시간 동안 900℃에서 가열하고 열처리 중에 주기적으로 교반하여 직접 $CaMg_2$ 또는 CaMg의 잉곳을 합성할 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이 상기 공정에 의해 제조된 다공성 및 취성 잉곳을 250㎛ 이하의 입자 크기를 갖도록 분쇄하여

$CaMg_2$ 및 CaMg 분말의 제조가 가능하다.

[0050] 본 발명의 일 예에 따른 상기 IV족 전이금속 산화물과 합금 환원제의 몰비(환원제/산화물)는 2 ~ 6일 수 있다. 상기 합금 환원제로서 사용하는 $CaMg_2$ 및 CaMg는 최종 IV족 전이금속 분말의 산소 함량을 최소화하기 위해 상기 전술한 바와 같이 절차 전반에 걸쳐 화학양론적으로 양을 초과하여 사용할 수 있으며, 그 비율은 IV족 전이금속 산화물에 비하여 합금 환원제의 몰수를 2 내지 6배로 사용할 수 있다. 보다 좋게는 IV족 전이금속 산화물과 합금 환원제의 몰비(환원제/산화물)는 3 ~ 4의 몰비로 투입할 수 있다.

[0051] 본 발명의 다른 일 양태는 (a) IV족 전이금속 산화물(TMO_2) 및 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 혼합하여 반응 혼합물을 준비하는 단계; (b) 상기 반응 혼합물을 압축하여 펠릿을 제조하는 단계; (c) 상기 펠릿을 가열하여 상기 IV족 전이금속 산화물(TMO_2)을 IV족 전이금속(TM)으로 환원하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 IV족 전이금속 및 CaO로 이루어진 반응 생성물을 산(acid)용액으로 처리하여 CaO을 용해하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 얻어진 IV족 전이금속을 건조하여 IV족 전이금속 분말을 얻는 단계;를 포함하는 저산소 전이금속 분말의 제조방법에 관한 것이다.

[0052] **Pre (a) 단계**: (a) 단계 전에 먼저 환원제인 Ca과 환원 반응 중에 액상으로 존재하는 Mg으로 이루어지는 합금 환원제로서 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 합성하는 과정을 거칠 수 있다. 합성 공정으로 제조된 잉곳을 250 ㎛이하의 크기로 분쇄하여 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제의 분말을 제조한다.

[0053] **(a) 단계**: (a) IV족 전이금속 산화물(TMO_2) 및 상기 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제를 혼합하여 반응 혼합물을 준비한다. 상기 IV족 전이금속 산화물은 Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 1종 이거나, Ti, Zr 및 Hf 중에서 선택되는 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있고, IV족 전이금속 산화물과 $CaMg_2$ 및 CaMg 중에서 선택되는 1종 이상의 합금 환원제의 몰비(환원제/산화물)는 2 내지 6 일 수 있다. 바람직하게는 3 내지 4의 몰비로 혼합할 수 있으며, 몰비가 2 이상인 범위에서 반응 후 남은 Mg가 존재할 수 있고, 산소함량이 2.0 중량% 이하의 전이금속 분말을 얻기 위하여 6 이하의 몰비가 적절하다.

[0054] **(b) 단계**: 상기 반응 혼합물을 압축하여 펠릿을 제조하는 것은 금속 몰드로 냉간 압축하여 제조할 수 있다. 본 발명은 환원과 동시에 목적 금속의 소결이 이루어지면서 수축이 진행되어 비표면적이 낮아지고 이에 따라 산소 농도가 감소하는 것이 특징이므로, 압축하지 않거나 밀도가 낮으면 목적하는 IV족 전이금속 분말 사이의 거리가 멀어져서 소결이 되지 않는다. 지름 2.5 cm의 금속몰드에 10 내지 15 MPa의 압력으로 압축하여 0.7 내지 2.0 g/㎤, 바람직하게는 1.0 내지 1.5 g/㎤의 밀도로 압축할 수 있다. 이러한 압축 과정에서 0.7 미만으로 낮은 밀도로 제작될 경우, 목적하는 IV족 전이금속의 소결이 어려울 수 있으며, 2.0 g/㎤를 초과하는 밀도를 가지는 펠릿은 공업적으로 제조가 어려울 수 있고, IV족 전이금속 소결 거동에 의미있는 차이를 나타내지 않는다.

[0055] **(c) 단계**: 상기 제조된 펠릿을 가열하여 IV족 전이금속 산화물(TMO_2)을 IV족 전이금속(TM)으로 환원시킨다. 상기 펠릿을 알루미나 또는 금속 반응용기에 장입하고, Ni-튜브 로의 중앙에 배치하고 300 ℃/h의 가열속도로 가열할 수 있다. 이때 가열환경은 0.01 내지 0.2 MPa 범위, 보다 좋게는 0.05 내지 0.1 MPa 의 아르곤 분위기가 적절하고, 온도는 800 내지 1200 ℃의 범위, 보다 좋게는 1050 내지 1200 ℃의 온도 범위에서 2시간 수행하는 것이 바람직하다. $CaMg_2$ 또는 CaMg의 용융 및 침투로 인해 압축된 펠릿의 직경이 거의 1/2 로 감소하고 남은 $CaMg_2$ 또는 CaMg 및 Mg는 펠릿에서 분리된다. 상기 반응 혼합물의 펠릿이 IV족 전이금속으로 환원되는 과정은 합금 환원제로 $CaMg_2$를 사용할 경우 하기 반응식 (1)을 만족할 수 있고, 합금 환원제로 CaMg를 사용할 경우 하기 반응식 (2)를 만족할 수 있다.

[0056] [반응식]

[0057] $TMO_2 + k\ CaMg_2 \rightarrow TM + 2CaO + 4Mg + (k-2)CaMg_2$ (1)

[0058] $TMO_2 + k\ CaMg \rightarrow TM + 2CaO + 2Mg + (k-2)CaMg$ (2)

[0059] (k는 2 이상의 정수이다.)

[0060] 상기 IV족 전이금속 산화물(TMO_2)과 합금 환원제의 반응에서 전술한 바와 같이 반응 후에 잉여 Mg가 존재해야 한다는 점에서 반응식의 k 값은 2 이상인 것이 바람직하다.

[0061] **(d) 단계**: 상기 (c) 단계에서 자연 냉각 후 소결된 IV족 전이금속(TM) 및 CaO로 이루어진 반응 생성물을 튜브에서 꺼내어 거친 분말로 분쇄하고 산(acid) 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 2차 상을 용해할 수 있다. 상기 산(acid) 용액은 질산(HNO_3) : 물(H_2O)의 몰비가 1 : 2 내지 20 인 질산 수용액일 수 있고 보다 바람직하게는 1 : 5 내지 10 인 질산 수용액을 사용할 수 있다. 상기 IV족 전이금속(TM) 및 CaO의 생성물에서 CaO를 질산 수용액 내에 용해시키는 반응은 하기 반응식 (3)을 만족할 수 있다.

[0062] [반응식]

[0063] $TM + CaO + 2HNO_3 \rightarrow TM + Ca(NO_3)_2 + H_2O$ (3)

[0064] **(e) 단계**: 상기 (d) 단계에서 CaO는 산 용액에 용해되고, 남은 최종 IV족 전이금속 고체를 필터로 여과하고 증류수로 세척하여 25 내지 50 ℃의 챔버에서 건조시켜 IV족 전이금속 분말을 얻을 수 있다. 건조된 분말은 진공 챔버를 열기 전에 Ar/O_2 혼합가스 (99/2)를 서서히 도입하여 부동태화시켜 5 내지 6 시간 유지한다. 부동태화 후 IV족 전이금속 분말을 진공 백에 채우고 진공 기계로 밀봉하여 최종적으로 회색의 IV족 전이금속 분말을 얻을 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예에 따른 상기 (a) 내지 (e) 단계의 제조방법에 추가적인 공정을 더 포함할 수 있다.

[0066] **(f) 단계**: (c) 단계를 거치며 합금 환원제 금속 내에서 목적 금속의 소결을 달성한 후 펠릿으로부터 분리된 잔류 Mg 및 $CaMg_2$ 또는 CaMg의 합금 환원제를 진공 증류(vacuum distillation)하여 회수하는 단계이다. 액상의 잔류 Mg 및 남은 $CaMg_2$ 또는 CaMg의 합금 환원제가 회수된 후에는 고상의 CaO와 전이금속 분말(TM)로 구성된 생성물이 자가 분리되어 수득되며 (d) 단계를 거치게 된다.

[0067] **(g) 단계**: 상기 (f) 단계에서 회수된 Mg 및 합금 환원제에 Ca를 혼합하고 가열하여 새로운 $CaMg_2$ 또는 CaMg의 합금 환원제를 제조하는 단계로서, 부족한 양의 Ca를 보충하고 440 내지 900 ℃의 온도에서 용융시켜 새로운 $CaMg_2$ 또는 CaMg의 합금 환원제를 제조할 수 있다.

[0068] **(h) 단계**: 상기 (d) 단계에서 생성된 Ca을 함유한 침출 용액으로부터 CaO를 제조한 후, CaO에서 Ca를 회수하는 단계이다. 상기 침출 용액을 건조하여 형성된 고체를 600 ℃로 가열하는 과정을 거쳐 CaO를 제조할 수 있다. 이후 상기 CaO는 불활성 양극(inert anode)을 이용한 전해제련 공정 또는 알루미나 열환원 경로를 통해 Ca 금속으로 환원되어 새로운 $CaMg_2$ 또는 CaMg의 합금 환원제를 제조하는데 사용될 수 있다. 일반적으로 Ca 또는 Mg를 사용한 금속 환원 과정에서 생성되는 CaO 또는 MgO와 같은 부산물을 산세하여 제거하면 산세 과정 중에 수소 발생의 위험성이 있으며, 사용되는 산의 양과 과잉의 환원제 소모로 인한 경제성이 떨어지는 단점이 있는 반면, 본 발명의 합금 환원제인 $CaMg_2$ 및 CaMg를 회수하여 새로운 $CaMg_2$ 및 CaMg를 제조하는 것은 증류 공정으로 금속 상태의 환원제를 회수하여 재사용함으로써 경제성이 향상될 수 있다.

[0069] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 IV족 금속 산화물로부터 저산소 전이금속 분말을 제조하기 위한 열환원 반응 혼합물과 이를 이용한 저산소 전이금속 분말 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0070] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0071] **[실시예 1 내지 13]**

[0072] **실시예 1**: 원료 TiO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:4 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 800 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10

H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti를 얻었다.

[0073] **실시예 2**: 원료 TiO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:4 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 950 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti를 얻었다.

[0074] **실시예 3**: 원료 TiO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:4 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1200 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti를 얻었다.

[0075] **실시예 4**: 원료 TiO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:2 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti를 얻었다.

[0076] **실시예 5**: 원료 TiO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:3 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti를 얻었다.

[0077] **실시예 6**: 원료 TiO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:5 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti를 얻었다.

[0078] **실시예 7**: 원료 ZrO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:2 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 소량의 ZrH_2가 포함된 Zr을 얻었다.

[0079] **실시예 8**: 원료 HfO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:2 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 HfO 및 HfH_2가 포함된 Hf을 얻었다.

[0080] **실시예 9**: 원료 ZrO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:3 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Zr을 얻었다.

[0081] **실시예 10**: 원료 HfO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:3 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Hf을 얻었다.

[0082] **실시예 11**: 원료 ZrO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:3 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1200 ℃

에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Zr을 얻었다.

[0083] **실시예 12**: 원료 HfO_2 및 $CaMg_2$ 분말을 1:3 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1200 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Hf을 얻었다.

[0084] **실시예 13**: 원료 TiO_2, Al_2O_3, V_2O_5 및 $CaMg_2$ 분말을 1.0 : 0.06 : 0.021 : 3.5의 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 남은 액상의 $CaMg_2$ 및 Mg를 분리하고 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 $CaMg_2$를 용해시키고 단상의 Ti_6Al_4V 합금을 얻었다.

[0085] **[비교예 1 내지 2]**

[0086] **비교예 1**: 원료 TiO_2 및 Ca 분말 (<300 ㎛)을 1:12 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 CaO 및 나머지 Ca을 용해시키고 단상의 Ti을 얻었다.

[0087] **비교예 2**: 원료 TiO_2 및 Mg 분말 (<300 ㎛)을 1:12 비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 금속 몰드로 압축하고 Ni-튜브 로의 중앙에 위치시키고 로를 진공 처리 후 0.1 MPa 압력의 아르곤 가스로 채웠다. 이어서 반응 혼합물을 1050 ℃에서 2 시간동안 가열하였다. 고체의 반응 생성물을 분쇄한 후 HNO_3 : 10 H_2O 용액으로 처리하여 MgO 및 나머지 Mg을 용해시키고 단상의 Ti을 얻었다.

[0088] 하기 표 1에 상기 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 2의 조성 및 반응 온도에 따라 생성된 IV족 전이금속(TM)의 종류, 분말의 산소 함량 및 IV족 전이금속(TM) 분말의 입자 크기를 나타내었다.

표 1

[0090]

	반응 혼합물의 조성	TM	반응 온도 (℃)	산소 함량 (중량%)	입자 크기 (㎛)
실시예1	TiO_2 + $4CaMg_2$	Ti	800	1.2	0.5~3
실시예2	TiO_2 + $4CaMg_2$	Ti	950	0.9	1~5
실시예3	TiO_2 + $4CaMg_2$	Ti	1200	0.18	5~10
실시예4	TiO_2 + $2CaMg_2$	Ti	1050	2.12	1~5
실시예5	TiO_2 + $3CaMg_2$	Ti	1050	0.2	5~10
실시예6	TiO_2 + $5CaMg_2$	Ti	1050	0.63	5~15
실시예7	ZrO_2 + $2CaMg_2$	Zr	1050	1.07	1~5
실시예8	HfO_2 + $2CaMg_2$	Hf	1050	0.9	1~3
실시예9	ZrO_2 + $3CaMg_2$	Zr	1050	0.21	3~15
실시예10	HfO_2 + $3CaMg_2$	Hf	1050	0.18	1~5
실시예11	ZrO_2 + $3CaMg_2$	Zr	1200	0.17	3~15
실시예12	HfO_2 + $3CaMg_2$	Hf	1200	0.12	2~10
실시예13	TiO_2 + $0.06Al_2O_3$ + $0.021V_2O_5$ + $3.5CaMg_2$	Ti_6Al_4V	1050	0.13	5~20

비교예1	TiO_2 + 12Ca	Ti	1050	2.5	0.5~1
비교예2	TiO_2 + 12Mg	Ti	1050	3.6	0.5~2

[0092] 도 1은 본 발명에 따른 IV족 전이금속(TM) 분말 제조의 흐름도이다.

[0093] 도 2는 본 발명에 따른 $CaMg_2$의 이미지, X선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 사진을 도시한 도면이다.

[0094] 도 3의 (a)는 (i) 미정제 Ti의 X선 회절(XRD) 패턴, (ii) k=4, 열환원 온도 800 ℃ 의 Ti의 X선 회절(XRD) 패턴, (iii) k=4, 열환원 온도 950 ℃의 Ti의 X선 회절(XRD) 패턴, (iv) k=4, 열환원 온도 1050 ℃의 Ti의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

[0095] 도 3의 (b)는 (i) k=2, (ii) k=3, (iii) k=5 일 경우의 Ti의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

[0096] 도 3의 (c)는 (i) k=2 일 때의 Zr의 X선 회절(XRD) 패턴, (ii) k=2 일 때의 Hf의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

[0097] 도 3의 (d)는 (i) k=3 일 때의 Zr의 X선 회절(XRD) 패턴, (ii) k=3 일 때의 Hf의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

[0098] 도 4의 A는 (a) 실시예 1의 주사전자현미경(SEM) 사진, (b) 실시예 2의 주사전자현미경(SEM) 사진, (c) 실시예 3의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0099] 도 4의 B는 (a) 실시예 4의 주사전자현미경(SEM) 사진, (b) 실시예 5의 주사전자현미경(SEM) 사진, (c) 실시예 6의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0100] 도 4의 C는 (a) 실시예 7의 주사전자현미경(SEM) 사진, (b) 실시예 9의 주사전자현미경(SEM) 사진, (c) 실시예 11의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0101] 도 4의 D는 (a) 실시예 8의 주사전자현미경(SEM) 사진, (b) 실시예 10의 주사전자현미경(SEM) 사진, (c) 실시예 12의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0102] 도 4의 E는 (a) 비교예 1의 주사전자현미경(SEM) 사진, (b) 비교예 2의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0103] 도 5는 Ti_6Al_4V 합금 분말의 X선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 사진을 도시한 도면이다.

[0104] 상기 표 1과 도 3을 참고하면, 열환원 온도를 800 ℃ 이상으로 가열하였을 때와 $CaMg_2$가 IV족 전이금속 산화물(TMO_2) 1몰 대비 2몰 이상일 때, 즉, k 값이 2 이상이 되도록 조절하였을 때 단일상의 IV족 전이금속(TM)이 환원되었음을 확인할 수 있다.

[0105] 상기 표 1의 실시예 1 내지 3과 도 4의 A를 참고하면, TiO_2 의 경우 열환원 온도 800 ~ 1200 ℃의 범위에서 열환원 온도가 증가하면 소결되는 TM의 입자 크기가 성장하고, 산소 함량도 감소하는 것을 알 수 있다.

[0106] 상기 표 1의 실시예 4 내지 6과 도 4의 B를 참고하면, 열환원 온도를 1050℃로 고정하고, k 값을 각각 2, 3, 5로 증가시켰을 때 k 값이 증가할수록 TM 입자 크기가 성장하고, 산소함량 측면에서 본 발명의 IV족 전이금속(TM) 분말의 산소 함량을 0.2 중량% 이하를 목적으로 하고 있는 바, 실시예 5의 경우인 k 값이 3일 때가 최적임을 확인할 수 있다.

[0107] 상기 표 1의 실시예 7, 9 및 11과 도 4의 C를 참고하면, IV족 전이금속 산화물로서 ZrO_2을 사용한 경우 1050 ℃에서 k 값이 클수록 TM 입자 크기가 성장하고 k = 3 에서 열환원 온도가 높을수록 TM의 산소 함량이 감소하였다. 또한, IV족 전이금속 산화물로서 HfO_2을 사용한 실시예 8, 10 및 12를 참고하면, 1050 ℃에서 k 값이 클수록 TM 입자 크기가 성장하고 k = 3 에서 열환원 온도가 높을수록 TM의 산소 함량이 감소하였다.

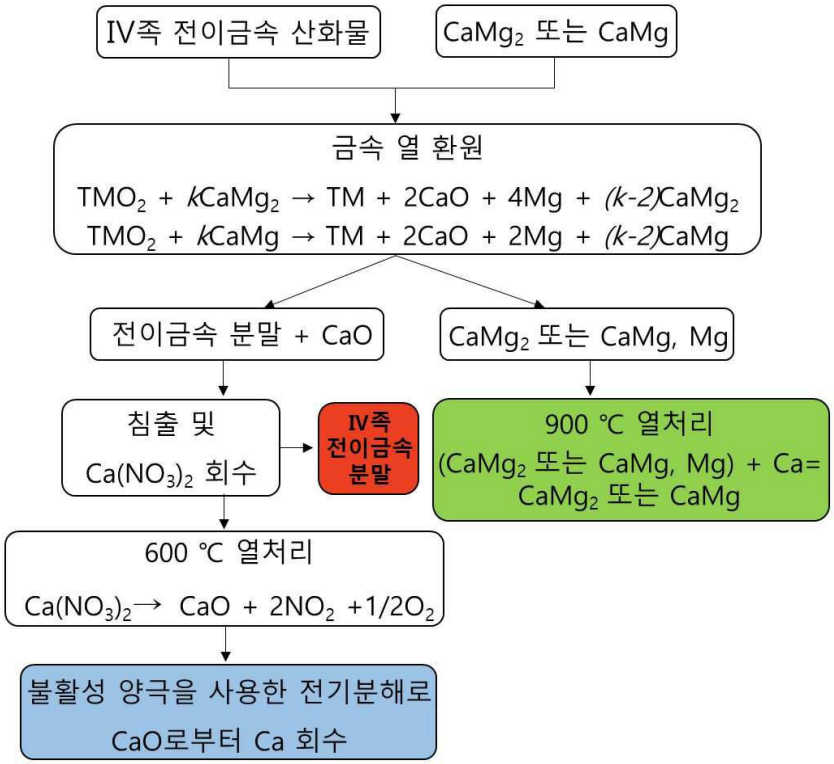
[0108] 상기 표 1의 비교예 1 내지 2와 도 4의 E를 참고하면, TiO_2의 경우 1050 ℃에서 환원제로서 Ca 및 Mg을 합금화시키지 않고 단독으로 사용할 경우, 화학량론비보다 큰 k = 12 에서도 산소함량은 2.5 wt.%이상이며, 입자 크기는 0.5~2㎛ 범위로서 TM의 입자 성장 및 산소함량 감소에 한계가 있음을 확인할 수 있다.

[0109] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

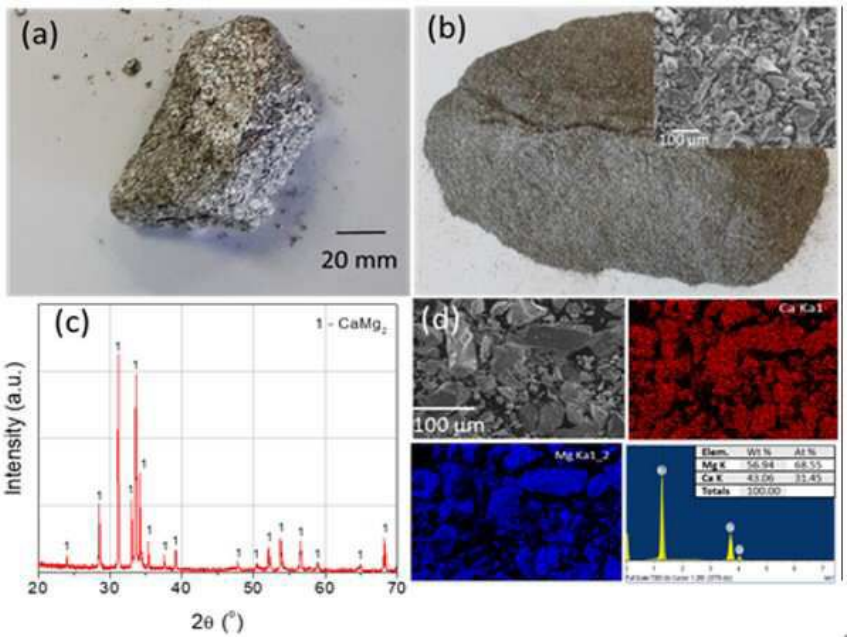
[0110] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

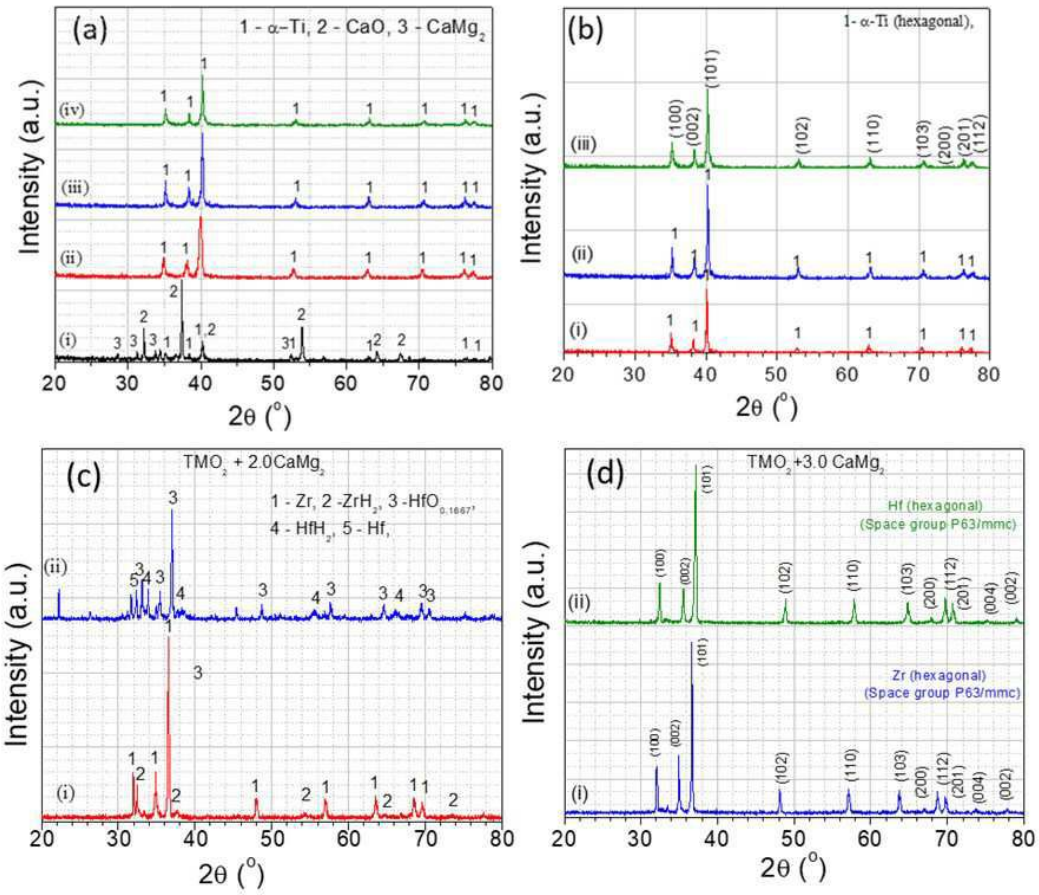
도면1



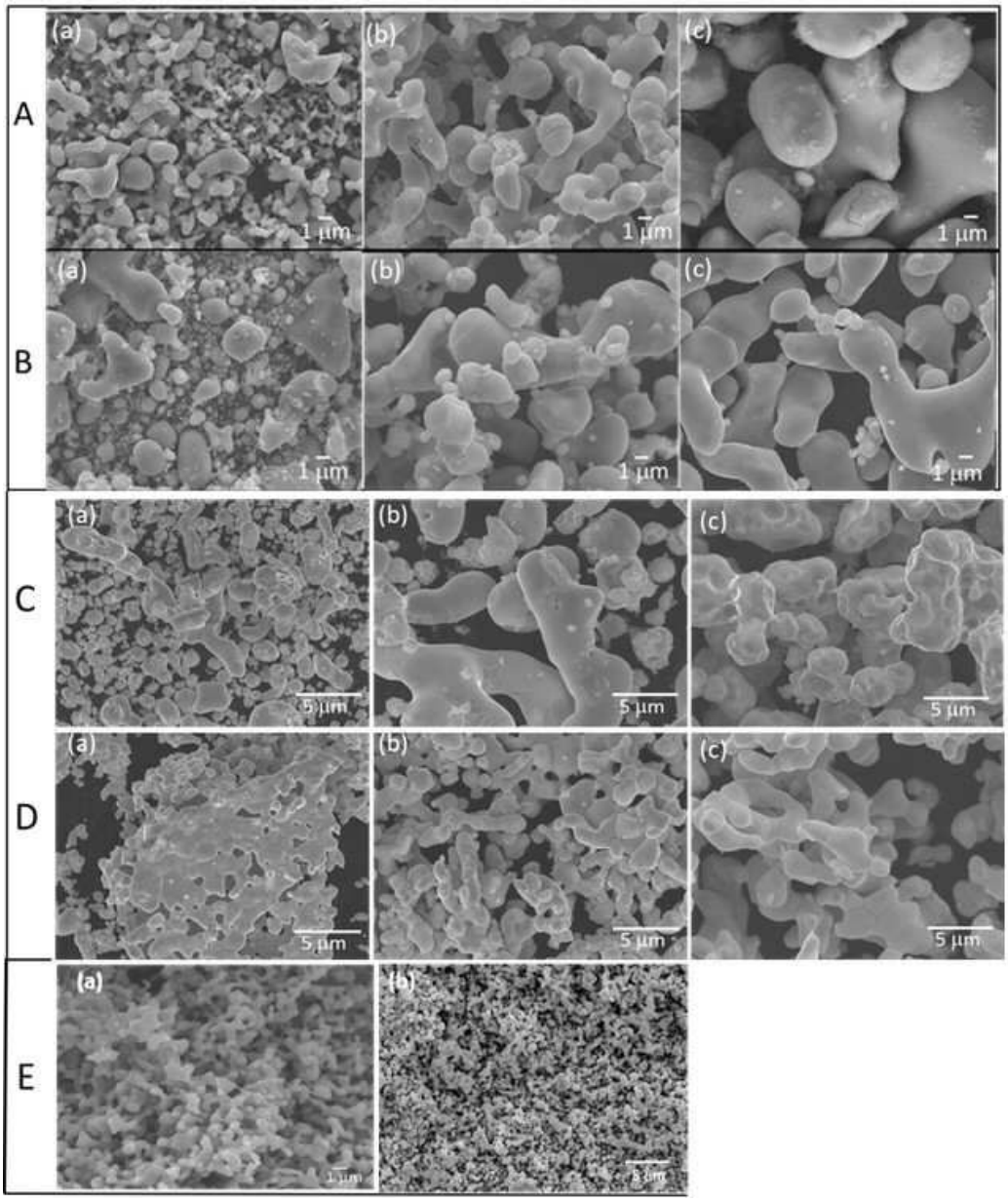
도면2



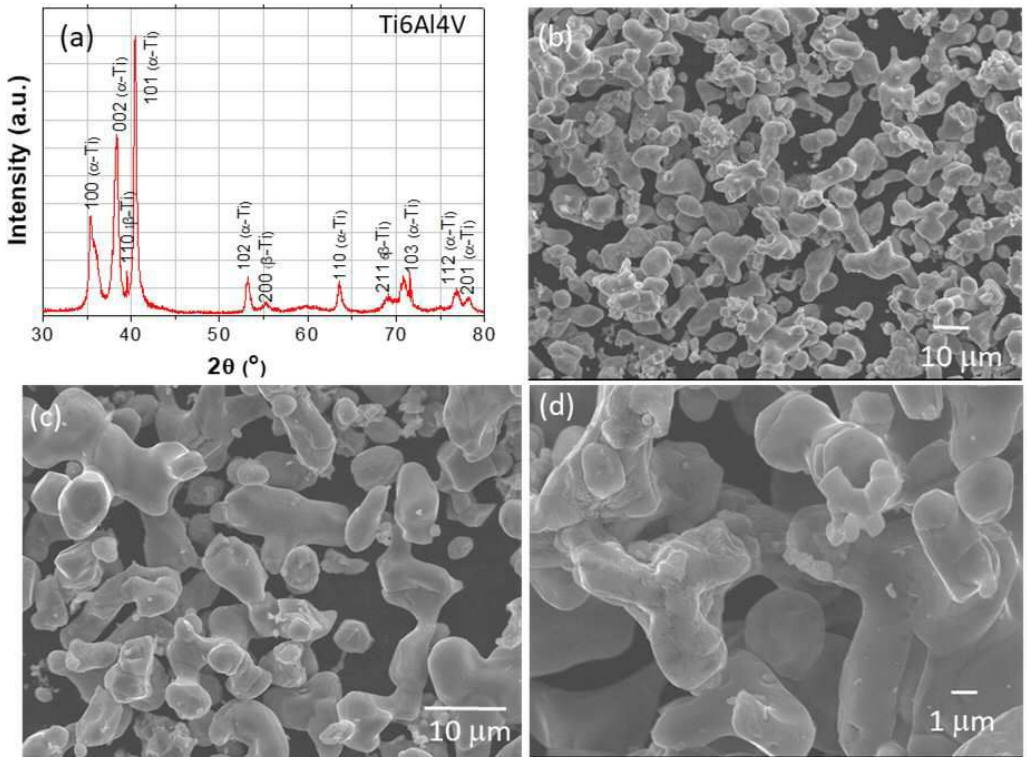
도면3


(a)
1 - α-Ti, 2 - CaO, 3 - CaMg2
(iv)
(iii)
(ii)
(i)
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(b)
1- α-Ti (hexagonal),
(100)
(002)
(101)
(102)
(110)
(103)
(200)
(201)
(112)
(c)
TMO2 + 2.0CaMg2
1 - Zr, 2 -ZrH2, 3 -HfO0.1667,
4 - HfH2, 5 - Hf,
(d)
TMO2 +3.0 CaMg2
Hf (hexagonal)
(Space group P63/mmc)
Zr (hexagonal)
(Space group P63/mmc)
(004)
(002)

도면4


A
(a)
1 μm
(b)
1 μm
(c)
1 μm
B
(a)
1 μm
(b)
1 μm
(c)
1 μm
C
(a)
5 μm
(b)
5 μm
(c)
5 μm
D
(a)
5 μm
(b)
5 μm
(c)
5 μm
E
(a)
(b)

도면5


(a)
Ti6Al4V
Intensity (a.u.)
100 (α-Ti)
002 (α-Ti)
110 (β-Ti)
101 (α-Ti)
102 (α-Ti)
200 (β-Ti)
110 (α-Ti)
211 (β-Ti)
103 (α-Ti)
112 (α-Ti)
201 (α-Ti)
30
40
50
60
70
80
2θ (°)
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
1 μm