(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0106994
(43) 공개일자 2023년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 3/10 (2006.01) *B22F 1/107* (2022.01)
B22F 1/12 (2022.01) *C22C 14/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 3/1021 (2013.01)
B22F 1/107 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0002840
(22) 출원일자 2022년01월07일
심사청구일자 2022년01월07일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
오정석
경상남도 진주시 새평거로 25, 412동 502호(평거동, 더 퀸즈웰가)
남태현
경상남도 진주시 진주대로 1317, 107동 1002호(이현동, 이현하이클래스웰가아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

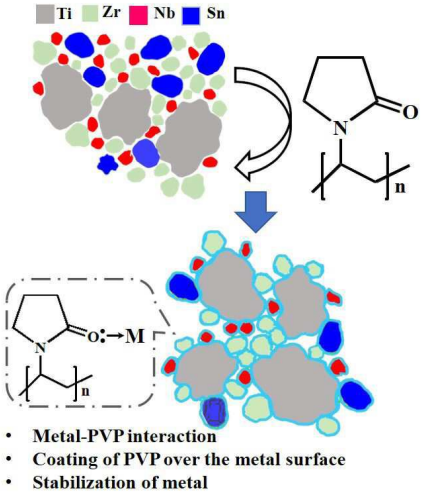
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **티타늄 합금의 제조방법 및 티타늄 합금**

(57) 요 약

본 발명은 티타늄 합금의 제조방법 및 티타늄 합금에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 티타늄 합금 제조방법은 합금 금속을 원소 상태로 안정화시킬 수 있고, 이후 탈바인딩 공정에도 금속과의 부반응을 유발하지 않고 용이하게 탈바인딩 되는 바인더를 사용하여 제조되는 티타늄 합금의 기계적 강도 및 안정성을 우수한 수준으로 향상시킬 수 있다. 또한, 온도 유도 응력에 의한 구조적 왜곡이 적고 강도가 높은 바인더를 사용하여, 제조되는 티타늄 합금 및 이를 이용한 티타늄 재료의 형상 안정성 및 기계적 강도를 현저하게 개선시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B22F 1/12 (2022.01)
C22C 14/00 (2013.01)
(72) 발명자
트리디브쿠마르신하
경상남도 진주시 진주대로 501, 10동 207호(가좌동)
초테하르샤다라빈드라나스
경상남도 진주시 가좌길60번길 5-1, 101호(가좌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135175
과제번호	2020R1A4A307941712
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업
연구과제명	통합소재설계법을 활용한 적층제조 기반 생체소재용 Ti 신소재 및 조형체 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(i) 티타늄, 니오븀 및 주석을 혼합하여 합금 금속 혼합물을 제조하는 단계;

(ii) 용매에 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리비닐알코올(PVA) 중 어느 하나 이상의 고분자 바인더를 용해시켜 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계;

(iii) 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

(iv) 상기 혼합물을 건조하는 단계; 및

(v) 상기 혼합물에서 상기 고분자 바인더를 제거하는 단계;를 포함하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 합금 금속 혼합물은, 티타늄 40 내지 83 중량%, 니오븀 5 내지 20 중량% 및 주석 2 내지 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 합금 금속 혼합물은 지르코늄 10 내지 40 중량%를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 합금 금속 혼합물은 티타늄 47 내지 55 중량%, 지르코늄 25 내지 30 중량%, 니오븀 14 내지 16 중량% 및 주석 4.5 내지 6 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 프로판올 및 부탄올 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고분자 바인더는 K 값이 15 내지 100인 폴리비닐피롤리돈인 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고분자 바인더 용액은 상기 고분자 바인더를 0.01 내지 65 mg/mL로 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (iii) 단계에서 상기 금속 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 고분자 바인더는 0.1 내지 30 중량부로 혼합되는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (iv) 단계의 건조는 30 내지 100 ℃에서 1 내지 12 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (v) 단계는 상기 혼합물을 극성용매에 용해시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 티타늄 합

금의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (v) 단계는 상기 혼합물을 500 내지 1300 ℃ 온도로 승온시켜 0.5 내지 10 시간 동안 유지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 (i) 내지 (v) 단계는 불활성 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 합금 금속 혼합물은 티타늄 47 내지 55 중량%, 지르코늄 25 내지 30 중량%, 니오븀 14 내지 16 중량% 및 주석 4.5 내지 6 중량%를 포함하는 것이고,

상기 용매는 에탄올이고,

상기 고분자 바인더는 K 값이 50 내지 95인 폴리비닐피롤리돈(PVP)이고,

상기 고분자 바인더 용액은 상기 고분자 바인더를 0.03 내지 10 mg/mL 농도로 포함하는 것이고,

상기 (iii) 단계는 상기 금속 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 고분자 바인더가 10 내지 22 중량부가 되도록 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합시키는 것이고,

상기 건조는 50 내지 80 ℃에서 4 내지 7 시간 동안 수행되는 것이고,

상기 (v) 단계는 상기 혼합물을 800 내지 1100 ℃ 온도로 승온시켜 0.8 내지 6 시간 동안 유지시켜 수행되는 것이고,

상기 (i) 내지 (v) 단계는 불활성 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 티타늄 합금의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 제조된 티타늄 합금.

청구항 15

제14항의 티타늄 합금을 금속 분말 사출(MIM) 성형, 3D 프린팅 및 분말 야금(P/M) 중 어느 하나 이상의 방법으로 가공하여 제조되는 티타늄 합금 가공품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 티타늄 합금의 제조방법 및 티타늄 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 티타늄(Ti) 및 티타늄 합금은 저밀도, 높은 비강도(specific strength), 생체적합성(biocompatible) 및 우수한 내식성(corrosion resistance)을 나타내어 정형외과 또는 치과 임플란트와 같은 생물 의학 분야나 항공 우주 응용 분야의 소재로서 많은 주목을 받고 있다. 티타늄 소재의 내식성 및 생체적합성은 티타늄 표면에 자연적으로 생성되는 산화티타늄(TiO_2)에 기인한 것으로 여겨진다.

[0003] 하지만, 순수한 티타늄은 스테인리스강 및 Co-Cr 합금에 비해 낮은 내마모성으로 인해 고관절, 핀 및 나사와 같은 다양한 인공 생체 임플란트에 적용되는 데에는 한계가 존재하였다. 뿐만 아니라, 수순한 티타늄의 파면은 체내에서 염증 및 통증을 유발하는 것으로 밝혀졌다.

[0004] 티타늄의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 다양한 합금 원소를 첨가하여 티타늄 합금을 제조하려는 시도가 있

었다. 일례로 티타늄 합금 기반 Ti-6Al-4V (TAV)는 고강도를 나타내었다. 그러나, 이러한 티타늄 합금은 마모 파편으로 독성 바나듐이 방출되어 내식성, 내마모성 및 생체적합성이 오히려 순수 티타늄에 비하여 저하되었다.

[0005] 또 다른 티타늄 합금으로는 니켈을 도입한 니켈-티타늄 기반 형상 기억 합금이 합성되었다. 이는 니켈보다 기계적 물성 및 내식성이 증가하였지만, 니켈에 기인한 알러지 및 발암 효과에 의해 여전히 낮은 생체적합성을 나타내었다.

[0006] 따라서 비독성 또는 약한 독성의 원소를 이용하여 생체적합성을 나타내며 적정한 수준의 기계적 물성을 나타내는 티타늄 합금을 제조하는 것이 중요하다.

[0007] 한편, 금속 주조, CNC 가공 및 성형 등과 같은 종래의 금속 가공 기술은 최종 제품을 개발하기 위한 절단 및 마무리 공정에서 많은 금속의 낭비가 발생하게 되어 티타늄 합금의 가공 비용을 낭비하게 된다. 이와 관련하여 분말 또는 금속 사출 성형(PIM/MIM)을 포함한 분말 야금과 3D 프린팅은 비용 효율적인 방법으로 원하는 모양 및 크기의 니어-네트 형상(near-net shaped)의 티타늄 기반 소재를 개발하는 데 큰 가능성을 제시한다.

[0008] 3D 프린팅 공정은 FDM(Fused Deposition Modeling)과 유사한 금속 압출, 바인더 젯팅 등과 같은 작업 원리에 따라 달라질 수 있다. 따라서 최종 제품 개발에 채택된 방법에 따른 바인더 선택은 매우 중요한 요소이다. 기본적으로 바인더에는 다양한 기술에 대한 몇 가지 독특한 기능이 있어야 한다. 예를 들어, MIM의 경우 바인더는 분말 입자를 적시고 필요한 유동성을 유지하는 주요 구성 요소(major component, 일반적으로 왁스)와 용매 또는 열적 결합을 통해 주성분을 제거한 후에도 사출 성형된 샘플의 충분한 취급강도(green strength)를 제공하기 위한 백본 구성 요소라고도 하는 보조 구성 요소(secondary component, 일반적으로 고분자량 폴리머)의 두 가지 요소로 구성되어 있다.

[0009] 다양한 열가소성 폴리머가 금속 압출되기 위해 시도되고 있지만, 열가소성 폴리머의 온도 유도 응력(폴리머 구조의 완화와 관련된 왜곡)은 적층 구조의 3D 프린팅된 제품의 모양을 악화시킬 수 있다.

[0010] 이와 관련하여 PMMA, PP, PS, PEEK 등과 같은 다양한 반결정질 비정질 중합체가 열가소성 수지와 관련된 가공 문제를 극복하기 위해 시도되었으나, 이러한 고분자 중 상당수는 본질적으로 부서지기 쉽다는 한계가 존재하였다.

[0011] 이에 본 발명자 등은 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리비닐알코올(PVA) 중 어느 하나 이상의 바인더를 사용하면, 티타늄 합금 금속을 원소 상태로 안정화시킬 수 있고, 금속과의 부반응 없이 용이하게 탈바인딩될 수 있으며, 금속 분말 사출 성형, 3D 프린팅 및 분말 야금과 같은 가공 시에도 최종적으로 제조되는 제품의 형태 안정성 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국등록특허 제10-2128736호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 합금 금속을 원소 상태로 안정화시킬 수 있고, 이후 탈바인딩 공정에도 금속과의 부반응을 없이 용이하게 탈바인딩 되는 바인더를 사용하여 티타늄 합금을 제조하는 방법과 이를 통해 제조되어 기계적 강도가 유지되면서 생체적합성 및 안정성을 향상시킬 수 있는 티타늄 합금을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 측면은 (ⅰ) 티타늄, 니오븀 및 주석을 혼합하여 합금 금속 혼합물을 제조하는 단계; (ⅱ) 용매에 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리비닐알코올(PVA) 중 어느 하나 이상의 고분자 바인더를 용해시켜 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계; (ⅲ) 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; (ⅳ) 상기 혼합물을 건조하는 단계; 및 (ⅴ) 상기 혼합물에서 상기 고분자 바인더

를 제거하는 단계;를 포함하는 티타늄 합금의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 다른 측면은 상기 티타늄 합금의 제조방법으로 제조된 티타늄 합금을 제공한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 티타늄 합금을 금속 분말 사출(MIM) 성형, 3D 프린팅 및 분말 야금(P/M) 중 어느 하나 이상의 방법으로 가공하여 제조되는 티타늄 합금 가공품을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 티타늄 합금의 제조방법 및 티타늄 합금에 관한 것으로, 본 발명의 티타늄 합금 제조방법은 합금 금속을 원소 상태로 안정화시킬 수 있고, 이후 탈바인딩 공정에도 금속과의 부반응을 유발하지 않고 용이하게 탈바인딩 되는 바인더를 사용하여 제조되는 티타늄 합금의 기계적 강도 및 안정성을 우수한 수준으로 향상시킬 수 있다. 또한, 온도 유도 응력에 의한 구조적 왜곡이 적고 강도가 높은 바인더를 사용하여, 금속 분말 사출 성형, 3D 프린팅 및 분말 야금과 같은 가공 시 최종적으로 제조되는 제품의 형태 안정성 및 기계적 강도를 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리비닐피롤리돈과 합금 금속 혼합물 사이의 결합 특성을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 제조예의 제조과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1의 제조과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 바인더 제거에 사용된 탈바인딩 장치를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 5는 본 발명의 제조예 1-1 내지 제조예 1-4의 PVP-합금 금속 혼합물 및 비교제조예 1의 합금 금속 혼합물의 (a) 광학현미경 이미지, (b) 티슈페이퍼를 통한 유동성 측정 사진이미지, (c,d) 유동성 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PVP-합금 금속 혼합물의 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 X선 분광(EDS) 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PVP-합금 금속 혼합물의 EDS 분석 결과를 통한 실제 합금 조성비 및 예상된 합금 조성비를 나타낸 그래프이다.

도 8은 PVP(K 90)의 열 중량 분석(TGA) 및 시차 주사 열량 분석(DSC) 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1의 600 ℃에서 고분자 바인더 제거 이후 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예 2의 1000 ℃에서 고분자 바인더 제거 이후 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 11은 바인더 제거 온도에 따른 탄소 함량을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 2의 PVP-합금 금속 혼합물 제조 30 일 이후 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 첨부된 도면 및 실시예와 함께 더욱 구체적으로 설명하도록 한다.

[0021] 본 발명은 (ⅰ) 티타늄, 니오븀 및 주석을 혼합하여 합금 금속 혼합물을 제조하는 단계; (ⅱ) 용매에 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리비닐알코올(PVA) 중 어느 하나 이상의 고분자 바인더를 용해시켜 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계; (ⅲ) 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; (ⅳ) 상기 혼합물을 건조하는 단계; 및 (ⅴ) 상기 혼합물에서 상기 고분자 바인더를 제거하는 단계;를 포함하는 티타늄 합금의 제조방법을 제공한다.

[0022] 이하, 본 발명의 티타늄 합금 제조방법의 각 단계를 더욱 상세하게 설명하도록 한다.

[0023] (ⅰ) 티타늄, 니오븀 및 주석을 혼합하여 합금 금속 혼합물을 제조하는 단계

[0024] 먼저, 합금의 금속 구성요소들을 혼합하여 합금 금속 혼합물을 제조한다.

[0025] 상기 합금 금속 혼합물은, 티타늄 40 내지 83 중량%, 니오븀 5 내지 20 중량% 및 주석 2 내지 10 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 지르코늄은 티타늄 족(IV B)에 속하여 티타늄과 유사한 화학적 특성으로 유망한 티타늄 합금의 원소가 될 수 있다. 또한, 지르코늄은 티타늄과 유사하게 표면에 산화피막이 형성되어 내식성이 향상되며 독성이 없으며, 고온에서는 bcc(β) 및 저온에서 hcp(α)의 두 가지 유형의 결정 구조를 나타낸다. 상기 합금 금속 혼합물이 지르코늄을 더 포함할 수 있으며, 지르코늄을 더 포함할 때 부식 저항 성능이 향상되는 이점이 존재한다. 상기 합금 금속의 지르코늄 함량은 10 내지 40 중량%일 수 있다.

[0027] 상기 합금 금속 혼합물은 바람직하게는, 티타늄 40 내지 83 중량%, 지르코늄 10 내지 40 중량%, 니오븀 5 내지 20 중량% 및 주석 2 내지 10 중량%를 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 티타늄 43 내지 60 중량%, 지르코늄 23 내지 35 중량%, 니오븀 13 내지 17 중량% 및 주석 4.3 내지 7 중량%를 포함하는 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 상기 합금 금속 혼합물은 티타늄 47 내지 55 중량%, 지르코늄 25 내지 30 중량%, 니오븀 14 내지 16 중량% 및 주석 4.5 내지 6 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 티타늄(Ti)은 저밀도, 높은 비강도, 생체적합성 및 우수한 내식성을 나타내는 소재로 알려져 있다. 상기 합금 금속 혼합물에서 티타늄 함량이 40 중량% 미만이면, 강도가 저하될 수 있고, 반대로 83 중량% 초과이면 내마모성이 저하될 수 있다.

[0029] 상기 합금 금속 혼합물에서 니오븀(Nb)의 함량이 5 중량% 미만이면 생체적합성이 낮아지거나 최종적으로 제조된 합금에 부서지기 쉬운 ω 상이 나타날 수 있고, 반대로 20 중량% 초과이면 강도가 저하될 수 있다.

[0030] 상기 합금 금속 혼합물에서 주석(Sn)의 함량이 2 중량% 미만이면 티타늄 합금의 내마모성 및 내피로성이 저하될 수 있고, 반대로 10 중량% 초과로 포함되면 -β상의 안정성이 저하될 수 있다.

[0031] 상기 합금 금속 혼합물에서 지르코늄(Zr) 함량이 10 중량% 미만이면, 부식방지 성능이 저하될 수 있고, 반대로 40 중량% 초과이면 강도가 저하될 수 있다.

[0032] (ⅱ) 용매에 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐부티랄(PVB) 및 폴리비닐알코올(PVA) 중 어느 하나 이상의 고분자 바인더를 용해시켜 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계

[0033] 그 다음 고분자 바인더 용액을 제조한다.

[0034] 상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 프로판올 및 부탄올 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0035] 앞서 설명한 바와 같이, 종래의 MIM 공정 또는 3D 프린팅과 같이 니어-네트 형상의 합금 재료를 제조하는 방법에 있어서, 종래의 사용되던 바인더는 합금 구성요소에 따라 각기 다른 상호작용 정도가 고려되지 않았다. 또한, 어떤 고분자 바인더는 생체적합성이 아예 없었으며(PMMA), 열가소성 또는 반결정질 비정질 고분자가 사용되어 온도 유발 응력으로 인하여 최종 제품의 모양을 변형시키거나(뒤틀림, 결함) 부서지기 쉬웠다는 문제점이 존재하였다.

[0036] 이에 본 발명에서는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral, PVB) 및 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 중 어느 하나 이상의 바인더를 사용하여 합금 금속을 원소 상태로 안정화시키고 이후 바인더 제거 공정에서 금속과의 부반응 없이 용이하게 제거하여 제조된 티타늄 합금 및 이를 이용한 티타늄 합금 가공품의 형상 안정성과 강도를 현저하게 개선하였다.

[0037] 특히, 상기 고분자 바인더가 폴리비닐피롤리돈(PVP)일 때 비독성(non-toxic) 용매인 물, 알콜 등에 쉽게 용해될 수 있고, 이후 바인더 제거 공정 이후 미량 잔존하여도 체내 염증 반응을 일으키지 않을 수 있다. 또한, 산소 및 수분과 반응성이 높은 지르코늄이 포함된 경우에도 티타늄 합금을 안정화할 수 있어 발화 가능성을 현저하게 줄일 수 있다는 이점이 존재한다.

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리비닐피롤리돈과 합금 금속 혼합물 사이의 결합 특성을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, 폴리비닐피롤리돈(PVP)은 폴리비닐피롤리돈의 산소(O) 비결합 전자와 금속의 빈 d-오비탈(즉, nd) 사이의 비공유 상호작용을 통해 금속(특히, 반응성이 높은 지르코늄(Zr))의 안정화를

촉진하고 금속 표면에 코팅된다. 결과적으로, 금속 표면 위에 PVP의 결합 및 코팅을 통해 더 작은 입자(즉, Zr, Nb 및 Sn)가 더 큰 입자(즉, Ti)에 부착된 어셈블리를 형성한다.

[0039] 특히, 상기 고분자 바인더는 K 값이 15 내지 100, 바람직하게는 50 내지 95인 폴리비닐피롤리돈일 수 있는데, 폴리비닐피롤리돈의 K 값이 상기 하한치 미만이면 유동성이 나빠져 공정성이 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면 용매에 용해시키는데 시간이 오래 걸려 공정 시간이 증가할 수 있다.

[0040] 상기 K 값은 분자량의 척도로서 피켄트세르식(Fikentscher's formula)에 의한 점도 측정에서 얻어질 수 있다. 보다 구체적으로는 문헌(H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 1932, 13:58-64/71-74)에 기재된 방법에 따라 1 중량%의 수용액을 사용하여 측정될 수 있다.

[0041] 상기 고분자 바인더 용액은 상기 고분자 바인더를 0.01 내지 65 mg/mL, 바람직하게는 0.03 내지 10 mg/mL 농도로 포함하는 것일 수 있다. 고분자 바인더의 농도가 상기 범위를 만족할 때 합금 금속 구성요소가 단일 입자를 잘 형성하고 있어 금속 분진이 발생하지 않았으며, 위치에 따른 조성 편차가 저하되는 것을 확인하였다.

[0042] (iii) 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계

[0043] 그 다음, 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합시켜 상기 합금 금속 구성요소들을 고분자 바인더로 결합시켜 합금 원소를 고정한다.

[0044] 이때, 상기 금속 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 고분자 바인더가 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.4 내지 25 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 23 중량부, 가장 바람직하게는 10 내지 22 중량부가 되도록 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합시키는 것일 수 있다. 상기 금속 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 고분자 바인더의 중량부가 상기 하한치 미만이면 합금 금속 혼합물의 구성요소들이 단일 입자를 형성하지 않을 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면 바인딩 제거 공정 이후에도 바인더가 잔류하거나 바람직하지 않은 부산물을 발생시킬 수 있다.

[0045] (iv) 상기 혼합물을 건조하는 단계

[0046] 그 다음, 상기 혼합물을 건조하여 앞서 사용된 용매를 제거한다.

[0047] 상기 건조는 30 내지 100 ℃에서 1 내지 12 시간 동안, 바람직하게는 40 내지 90 ℃에서 2 내지 8 시간, 더욱 바람직하게는 50 내지 80 ℃에서 4 내지 7 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0048] 상기 건조 온도 및 건조 시간 중 어느 하나 이상이 상기 하한치 미만이면 용매가 잔존하여 기공(voids) 등이 생길 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면 다시 냉각 공정이 필요하여 전체적인 공정 시간이 과도히 길어질 수 있어 바람직하지 않다.

[0049] (v) 상기 혼합물에서 상기 고분자 바인더를 제거하는 단계

[0050] 그 다음 상기 혼합물에서 바인더를 제거하여 합금을 제조한다.

[0051] 상기 (v) 단계는 상기 혼합물을 극성용매에 용해시켜 수행되는 것일 수 있다. 이때 극성용매는 물 또는 에탄올 중 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 특히, 본 발명에서 사용된 고분자 바인더는 극성용매에 용해성이 높아 상기 혼합물을 극성용매에 용해시키는 것으로 제거가 가능하다.

[0052] 상기 (v) 단계는 상기 혼합물에 열을 가하여 수행되는 것일 수 있다. 종래의 사용되던 열가소성 또는 반결정질 고분자 바인더의 경우 온도 유도 응력에 의하여 최종적으로 제조되었을 때 뒤틀림 또는 결함이 발생할 수 있었으나, 본 발명에 사용되는 고분자 바인더는 열을 가하여도 뒤틀림 또는 결함이 발생하지 않아 최종적으로 제조된 물질의 형태안정성을 향상시킬 수 있다.

[0053] 보다 구체적으로, 상기 (v) 단계는 상기 혼합물을 500 내지 1300 ℃ 온도로 승온시켜 0.5 내지 10 시간 동안 유지시켜 수행되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 혼합물을 800 내지 1100 ℃ 온도로 승온시켜 0.8 내지 6 시간 동안 유지시켜 수행되는 것일 수 있다.

[0054] 이때 온도 및 시간 중 어느 하나 이상이 상기 하한치 미만이면, 바인더가 충분히 제거되지 않아 잔존한 바인더가 티타늄 합금의 물성을 저하시킬 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 티타늄의 부반응으로 제조되는 티타늄 합금의 물성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0055] 상기 (v) 단계 이후 상기 고분자 바인더가 제거된 혼합물을 용매로 세척하거나 에어 블로잉(air-blowing) 공정

을 수행하여 미량의 잔량 탄소를 제거할 수 있다.

[0056] 상기 (ⅰ) 내지 (ⅴ) 단계는 불활성 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다. 지르코늄은 대기 중 산소 및 수분과 반응성이 높아 상기 (ⅰ) 내지 (ⅴ) 단계가 불활성 분위기 하에서 수행되지 않는 경우, 화재 발생 가능성이 있다. 상기 불활성 분위기는 아르곤 분위기를 의미하는 것일 수 있다.

[0057] (ⅵ) 상기 (ⅴ) 단계에서 얻어진 티타늄 합금을 가공하여 티타늄 합금 가공품을 수득하는 단계

[0058] 그 다음, 상기 (ⅴ) 단계에서 얻어진 티타늄 합금을 가공하여 티타늄 합금 가공품을 수득할 수 있다.

[0059] 이때 상기 가공은 금속 분말 사출(Metal powder Injection Molding; MIM) 성형 공정, 3D 프린팅 및 분말 야금(Powder Metallurgy, P/M) 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0060] 본 발명의 티타늄 합금 제조방법은 부서지기 쉬운 취성(brittleness)이 낮고 온도에 따른 구조의 변화가 적은 고분자 바인더를 사용하여 금속 분말 사출 성형, 3D 프린팅 및 분말 야금과 같은 가공 시에도 최종적으로 제조되는 제품의 형태 안정성 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0061] 특히, 하기 실시예 및 비교예에 명시적으로 기재하지는 않았으나, 본 발명의 티타늄 합금 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 티타늄 합금을 제조하였다.

[0062] 그 결과, 하기 조건들을 모두 만족한 경우에만 제조되는 티타늄 합금의 기계적 강도, 생체적합성 및 치수안정성이 모두 고르게 우수하였다.

[0063] 다만, 하기 조건 중 어느 하나라도 만족하지 않는 경우, 기계적 강도 및 생체적합성이 고르게 우수하지 않거나 치수안정성이 저하되어 내구성 및 가공성이 현저하게 저하되는 것을 확인하였다.

[0064] 상기 합금 금속 혼합물은 티타늄 47 내지 55 중량%, 지르코늄 25 내지 30 중량%, 니오븀 14 내지 16 중량% 및 주석 4.5 내지 6 중량%를 포함하는 것이고,

[0065] 상기 용매는 에탄올이고,

[0066] 상기 고분자 바인더는 K 값이 50 내지 95인 폴리비닐피롤리돈(PVP)이고,

[0067] 상기 고분자 바인더 용액은 상기 고분자 바인더를 0.03 내지 10 mg/mL 농도로 포함하는 것이고,

[0068] 상기 (iii) 단계는 상기 금속 혼합물 100 중량부에 대하여 상기 고분자 바인더가 10 내지 22 중량부가 되도록 상기 합금 금속 혼합물과 상기 고분자 바인더 용액을 혼합시키는 것이고,

[0069] 상기 건조는 50 내지 80 ℃에서 4 내지 7 시간 동안 수행되는 것이고,

[0070] 상기 (ⅴ) 단계는 상기 혼합물을 800 내지 1100 ℃ 온도로 승온시켜 0.8 내지 6 시간 동안 유지시켜 수행되는 것이고,

[0071] 상기 (ⅰ) 내지 (ⅴ) 단계는 불활성 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명은 상기 티타늄 합금 제조방법으로 제조된 티타늄 합금을 제공한다.

[0074] 또한, 본 발명은 상기 티타늄 합금을 금속 분말 사출(MIM) 성형, 3D 프린팅 및 분말 야금(P/M) 중 어느 하나 이상의 방법으로 가공하여 제조되는 티타늄 합금 가공품을 제공한다.

[0075] 상기 티타늄 합금 제조방법으로 제조된 티타늄 합금은 분진이 매우 적고 우수한 기계적 물성을 나타내어 산업의 소재 및 부품에 적용 가능하며, 티타늄을 포함하여 우수한 생체적합성을 나타내어 의료용 소재 및 부품에 적용 가능하다.

[0077] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0078] **실시예**

[0079] 재료

[0080] 순도 99% 이상의 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 및 주석(Sn) 분말은 한국 Thermo Fisher Scientific에서 구입하였으며, 상기 티타늄, 니오븀 및 주석 분말의 평균 크기는 각각 ~149 μm(100 mesh), 1~5 μm 및 ~44 μm이었다. ~149 μm 크기(100 mesh)의 지르코늄(Zr)은 Sigma Aldrich, South Korea에서 구입하였다.

[0081] 상기 Zr 분말은 글로브 박스에서 100 시간 동안 볼 밀링(볼 크기-10mm, 볼 대 분말 비율(BPR) 5:1, 밀링 속도 120 rpm)하여 크기를 1~15 μm로 감소시켜 준비하였다.

[0082] 폴리비닐피롤리돈(PVP, Sokalan K 17 및 K 90 P)은 한국 BASF에서 구입하였으며, 에탄올은 대한민국 Daejung에서 구입하였다.

[0083] **제조예 1-1. Ti-8Nb-2Sn**

[0084] 도 2는 본 발명의 제조예의 제조과정을 개략적으로 나타낸 모식도로서, 이하 도 2를 참조하여 제조예 1-1의 제조과정을 설명하도록 한다.

[0085] 합금 금속 혼합물 제조

[0086] 티타늄 82.23 중량%, 니오붐 13.62 중량% 및 주석 4.15 중량%(Ti:Nb:Sn=90:8:2 원자비)을 글러브 박스에 투입하고 대기 하에서 100 rpm에서 4 시간 동안 볼 없이 볼 밀링하여 혼합함으로써 합금 금속 혼합물을 제조하였다.

[0087] PVP-합금 금속 혼합물 제조

[0088] 에탄올에 폴리비닐피롤리돈(PVP, K 90)을 60 mg/mL 농도가 되도록 용해시킨 PVP 용액을 준비한 후, 상기 합금 급속 혼합물 100 중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈이 0.25 중량부가 되도록 상기 합금 금속 혼합물을 상기 PVP 용액에 첨가하고 15 분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합물을 60 ℃에서 6 시간 동안 건조한 후 분쇄(motor and pestle 이용)하였다.

[0089] **제조예 1-2**

[0090] 상기 제조예 1-1과 동일하게 제조하되, 상기 합금 급속 혼합물 100 중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈이 0.5 중량부가 되도록 상기 합금 금속 혼합물을 상기 PVP 용액에 첨가하였다.

[0091] **제조예 1-3**

[0092] 상기 제조예 1-1과 동일하게 제조하되, 상기 합금 급속 혼합물 100 중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈이 0.75 중량부가 되도록 상기 합금 금속 혼합물을 상기 PVP 용액에 첨가하였다.

[0093] **제조예 1-4**

[0094] 상기 제조예 1-2와 동일하게 제조하되, 폴리비닐피롤리돈(PVP, K 90)이 아닌 폴리비닐피롤리돈(PVP, K 17)을 사용하였다.

[0095] **비교제조예 1**

[0096] 실시예 1과 동일하게 합금 금속 혼합물을 제조하여 사용하였다.

[0097] **실시예 1. Ti-20Zr-11Nb-3Sn**

[0098] 도 3은 본 발명의 실시예 1의 제조과정을 개략적으로 나타낸 모식도로서, 이하 도 3을 참조하여 실시예 1의 제조과정을 설명하도록 한다.

[0099] 합금 금속 혼합물

[0100] 티타늄 50.89 중량%, 지르코늄 28.04 중량%, 니오붐 15.81 중량% 및 주석 5.26 중량%를 (Ti:Zr:Nb:Sn=66:20:11:3 원자비) 글러브 박스에 투입하고, 불활성 분위가 하에 볼 없이 100 rpm에서 4 시간 동안 볼밀링하는 텀블링을 통해 혼합하여 합금 금속 혼합물을 제조하였다.

[0101] PVP-합금 금속 혼합물

[0102] 에탄올 200 mL에 폴리비닐피롤리돈(PVP, K 90) 12 mg을 혼합하여 PVP 용액(0.06 mg/mL)을 준비한 후 아르곤 기체 분위가 하에서 2 시간 동안 탈기(degassed)하였다. 그 다음 불활성 분위기 하에서 상기 합금 급속 혼합물 60 mg(100 중량부)과 상기 PVP 용액(PVP 20 중량부)을 혼합하고 3 시간 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다. 그 다

음 불활성(아르곤) 분위기 하에 상기 혼합물을 60 ℃에서 6 시간 동안 건조한 후 분쇄(motor and pestle 이용)하였다.

[0103] 탈바인딩

[0104] 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 바인더 제거에 사용된 탈바인딩 장치를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0105] 상기 건조된 혼합물을 상기 도 4에 나타낸 탈바인딩 장치를 이용하여 불활성 분위기(Ar) 기체 하에서 0.5 ℃/min의 승온 속도로 600 ℃까지 온도를 올린 후 1 시간 동안 유지하여 열적 탈 바인딩을 수행하였다.

[0106] **실시예 2**

[0107] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 상기 합금 금속 혼합물을 불활성 분위기(Ar) 기체 하에서 0.5 ℃/min의 승온 속도로 1000 ℃까지 온도를 올린 후 1 시간 동안 유지하여 열적 탈 바인딩을 수행하였다.

[0108] **실험예 1. 유동성 측정 결과**

[0109] 금속 분말 입자에 대한 바인더의 결합 효능을 확인하기 위해 제조예 1-1 내지 제조예 1-4 및 비교제조예 1의 합금 금속 혼합물에 대해서 티슈페이퍼 및 유량계 JIS-Z-2502를 사용하여 유동성 시험을 수행하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0110] 도 5는 본 발명의 제조예 1-1 내지 제조예 1-4의 PVP-합금 금속 혼합물 및 비교제조예 1의 합금 금속 혼합물의 (a) 광학현미경 이미지, (b) 티슈페이퍼를 통한 유동성 측정 사진이미지, (c,d) 유동성 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0111] 상기 도 5(a)를 참조하면, 바인더를 투입하지 않았을 때보다 바인더를 투입하였을 때 입자의 크기가 더 증가하였으며, 입자의 크기는 농도가 증가할수록 증가함을 알 수 있다.

[0112] 상기 도 5(b)를 참조하면, 바인더를 투입하였을 때 티슈페이퍼 표면에 남아있는 금속 분진이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0113] 상기 도 5(c)를 참조하면, 바인더가 투입되지 않은 비교제조예 1에 비하여 바인더가 투입된 제조예 1-1 내지 1-3은 유속이 크게 변화하지 않고 자유롭게 유동할 수 있음을 알 수 있다.

[0114] 상기 도 5(d)를 참조하면, 제조예 1-4에서 제조예 1-2에 비해 유속이 증가하는 것을 통해, 사용되는 고분자 바인더(PVP)의 분자량이 작아질수록 유속이 증가하고 유동성이 저하되는 것을 알 수 있다.

[0115] **실험예 2. 형태학적 분석**

[0116] PVP의 결합 효능을 알아보기 위해 바인더가 첨가된 합금 금속 혼합물의 형태를 디지털 광학현미경(DIM-03, Alfa Mirage Co., Ltd., Japan) 및 주사전자현미경(SEM)(Thermo Fisher Scientific, Apero 2S)을 이용하여 확인하여 도 6에 나타내었다.

[0117] 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PVP-합금 금속 혼합물의 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 X선 분광(EDS) 이미지를 나타낸 것이다. 상기 도 6의 EDS 분석결과 및 컬러 맵핑 이미지를 참조하면, 모든 합금 원소를 포함하는 단일 입자의 형성을 확인할 수 있다. 티타늄, 지르코늄, 니오븀 및 주석은 주기율표에서 서로 다른 족 및 주기에 속하므로 이들을 포함하는 단일 입자 합금 금속은 특성 변화를 나타낼 것을 예상할 수 있다. 또한, PVP-금속의 상호작용은 금속 종류에 따라 다르며 금속의 밀도도 서로 다르기 때문에 PVP를 통해 바인딩된 다른 합금 금속은 다양한 상을 형성할 수 있다. 또한, 합금의 일부 부분(도 6(b))은 조성에 약간의 편차가 생겼으며, 일부 부분(도 6(c))은 조성이 동일하는 등 합금의 부위에 따라 약간의 조성 차이가 있었다. 이러한 현상은 다양한 금속의 밀도와 PVP 간의 상호작용 정도가 다름에 기인한 것이고, 작은 크기의 합금 금속이 상대적으로 큰 크기의 금속(예를 들어, 티타늄)을 덮어, EDS 분석 시 이러한 큰 금속을 가림으로써 나타난 결과일 수 있다. 또한, EDS 분석 이미지를 통해 C-스펙트럼이 연속적으로 존재함을 알 수 있었으며, 이를 통해 합금 금속 표면이 PVP 바인더로 잘 코팅되어 있음을 확인하였다.

[0118] SEM 이미지 및 EDS 분석 결과를 통해 얻은 PVP 결합 합금의 합금 금속 조성비와 합금 제조시 예상하였던 합금 금속 조성비를 도 7에 나타내었다.

[0119] 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 PVP-합금 금속 혼합물의 EDS 분석 결과를 통한 실제 합금 조성비 및 예상된 합금 조성비를 나타낸 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 예상되었던 합금 금속 조성비에 비하여 니오븀 및 주석은 유사한 수준으로 유지되었으나, 지르코늄의 함량은 증가하고 티타늄의 함량은 감소한 것을 알 수 있

다.

[0120] **실험예 3. 열적 특성 분석**

[0121] 탈바인딩 온도 고려를 위하여 상기 실시예에서 사용된 바인더(PVP, K 90)의 열적 특성을 DSC(시차주사열량계, Differential Scanning calorimetry, DSC Q20, TA Instruments)와 열중량 분석계(TGA)((Q500, TA Instruments Co., Ltd)으로 조사하여 도 8에 나타내었다.

[0122] 도 8은 PVP(K 90)의 열 중량 분석(TGA) 및 시차 주사 열량 분석(DSC) 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, PVP가 500 ℃에서 열처리되기 전에 분해되는 것을 알 수 있다.

[0123] 도 9는 본 발명의 실시예 1의 600 ℃에서 고분자 바인더 제거 이후 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

[0124] 금속이 바인더와 반응하는 온도 이전에 바인더가 쉽게 탈 바인딩되는 것은 바인더의 필수적인 특성 중 하나이다. 티타늄의 산화 및 질화 시작온도는 각각 ~ 680 ℃ 및 ~850 ℃인 것으로 보고되었으며, PVP 바인더는 산소 및 질소를 포함하여, 이에 의하여 티타늄의 산화 또는 질화가 발생되면 합금 내 불순물이 축적되어 합금의 특성을 저하시킬 수 있다.

[0125] 도 9(b)에서 미량의 잔류 바인더와 함께 지르코늄 및 니오븀이 식물 뿌리의 형태로 존재하는 것을 알 수 있었으며, 이는 아마 내부(inter) 또는 상호간(intra) 확산이 동시적으로 일어남에서 기인한 것이다. 이전 보고에 의하면 약 600 ℃의 높은 온도에서 상호(inter) 또는 내부(intra) 확산이 발생하는 것으로 알려져 있으나, 상기 실시예 1의 합금 금속 혼합물은 두 합금 원소 계면에 존재하는 많은 양의 고분자 바인더에 의하여 확산이 방해되는 것으로 나타났다. 확산 공정은 합금 형성 이전의 단계로서, 금속의 종류에 따라 자기(self) 및 상호(inter) 확산의 과정은 다르기 때문에 최종적으로 제조된 합금 원소의 조성이 예상한 조성에 비하여 변경될 수 있다.

[0126] 도 9(b-c)의 EDS 분석을 참조하면, 금속 중 특히 티타늄과 지르코늄의 농도가 예상된 합금 조성비에 비하여 달라진 것을 알 수 있다. 반면에, c-content는 감소한 것으로 나타났다. 보다 구체적으로, 상기 도 6에 나타낸 바와 같은 연속적인 탄소질층(c-chain)은 관찰되지 않았으며, 오히려 탄소가 입자와 같은 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. 상기 도 8을 참조하면, 500 ℃ 이전에서 고분자가 분해될 것이 예상되었지만, 탄소 입자의 형성과 탄소입자 및 금속 간의 강한 상호작용으로 c-content가 존재하였다. 이 경우, 전이금속의 촉매 효과(catalytic effect)가 금속과 강한 상호작용을 나타내는 기능성(functional) c-입자의 형성에 기여하였을 것이다.

[0127] 도 10은 본 발명의 실시예 2의 1000 ℃에서 고분자 바인더 제거 이후 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다. 상기 도 10을 참조하면, 1000 ℃에서 탈 바인딩된 합금의 조성비는 600 ℃에서 탈 바인딩된 합금 및 PVP-합금 금속 혼합물에 비하여 달라졌으며, 탄소 함량이 더욱 감소되었다. 이는 합금 구성요소의 확산 특성 및 상거동(phase behavior)이 각기 다르기 때문이다. 목(neck) 형성은 온도가 더 증가하면, 합금 구성요소가 소결되어 최종 티타늄 합금을 형성할 것을 나타낸다. 바인더 제거 온도에 따른 정확한 탄소의 함량은 도 11에 나타내었다.

[0128] **실험예 4. XRD 분석**

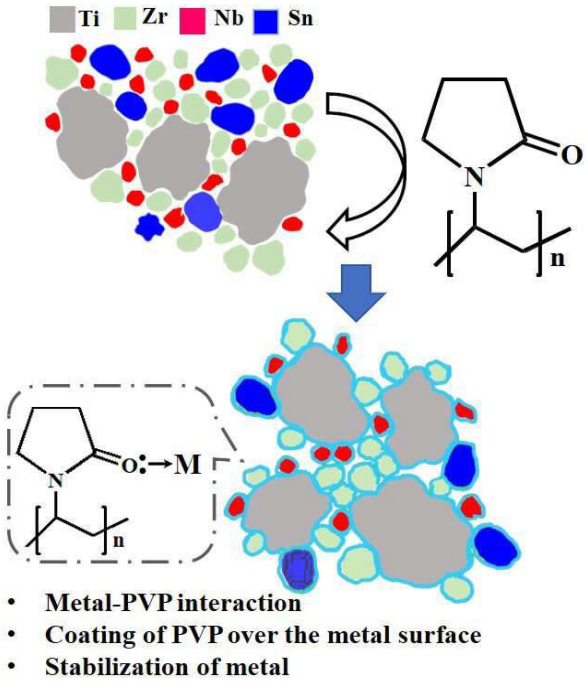
[0129] PVP 결합 후 원소 상태에서 금속 분말의 안정성과 탈결합 후 변화를 확인하기 위해 CuKα 방사선 소스에서 X선 회절계(XRD, Bruker D2 프레이저)를 사용하여 X선 회절(XRD) 분석을 수행하였다.

[0130] 도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 2의 PVP-합금 금속 혼합물 제조 30 일 이후 X선 회절 분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.

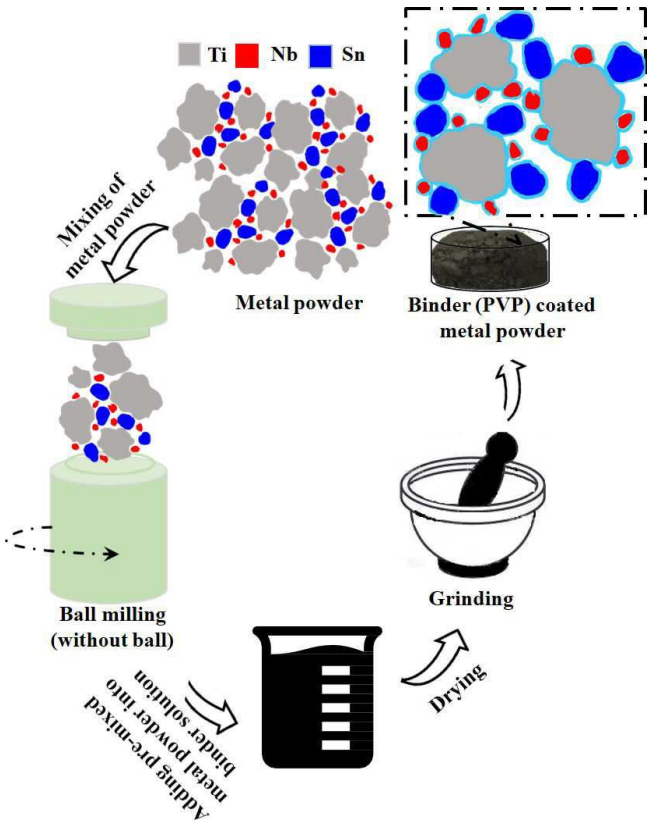
[0131] 상기 도 12를 참조하면, 반응성이 높은 티타늄 및 지르코늄을 포함하는 합금 구성요소가 PVP에 의해 바인딩 되고 30일이 지난 후에도 원소 상태가 안정한 것을 통해 PVP가 합금 금속을 원소 상태로 안정화함을 확인할 수 있다.

도면

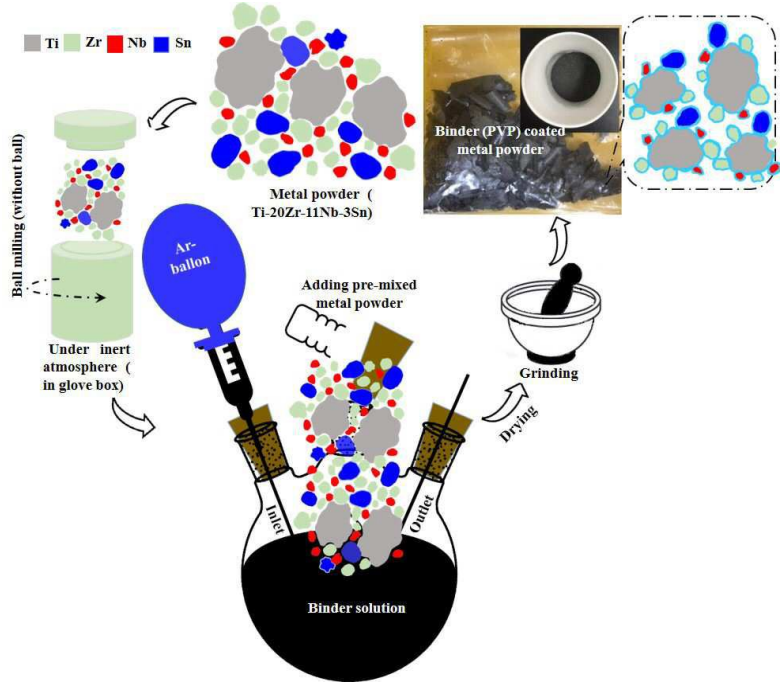
도면1


Ti
Zr
Nb
Sn
O
N
n
O:→M
N
n
• Metal-PVP interaction
• Coating of PVP over the metal surface
• Stabilization of metal

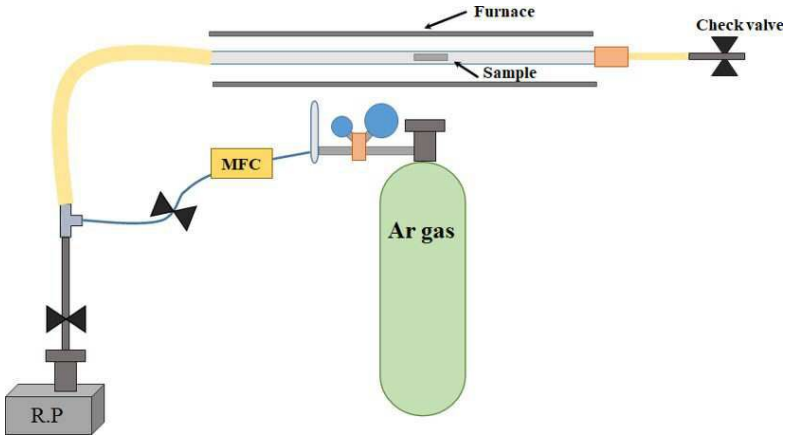
도면2


Ti
Nb
Sn
Mixing of metal powder
Metal powder
Binder (PVP) coated metal powder
Grinding
Drying
Adding pre-mixed metal powder into binder solution
Ball milling (without ball)

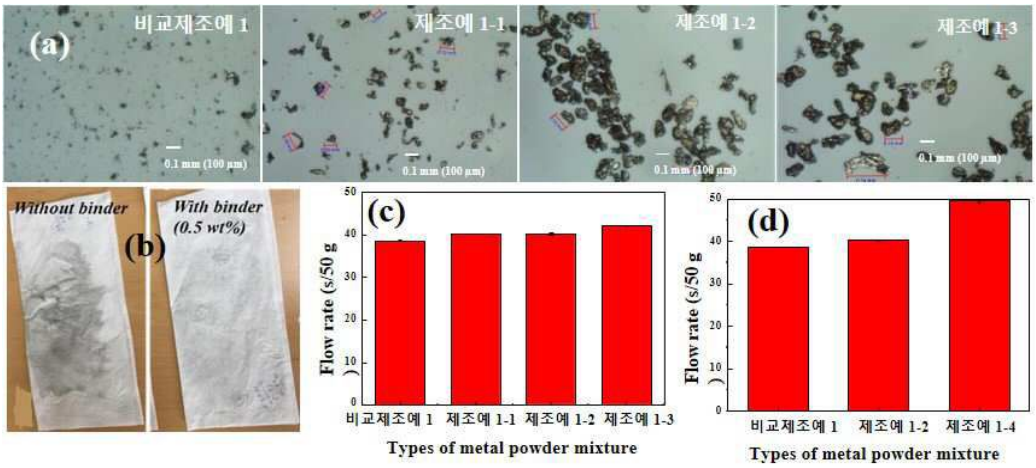
도면3


Ti
Zr
Nb
Sn
Metal powder (Ti-20Zr-11Nb-3Sn)
Binder (PVP) coated metal powder
Ball milling (without ball)
Ar-ballon
Under inert atmosphere (in glove box)
Adding pre-mixed metal powder
Grinding
Drying
Inlet
Outlet
Binder solution

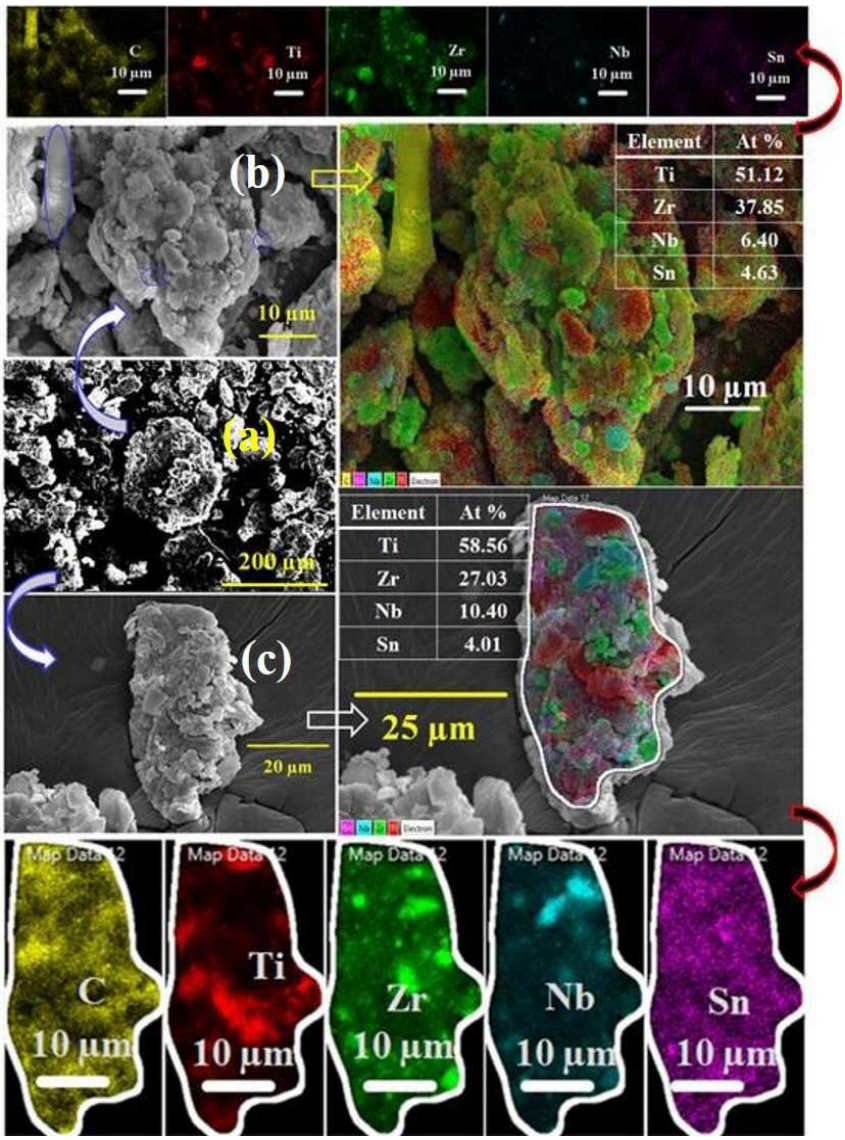
도면4


Furnace
Check valve
Sample
MFC
Ar gas
R.P

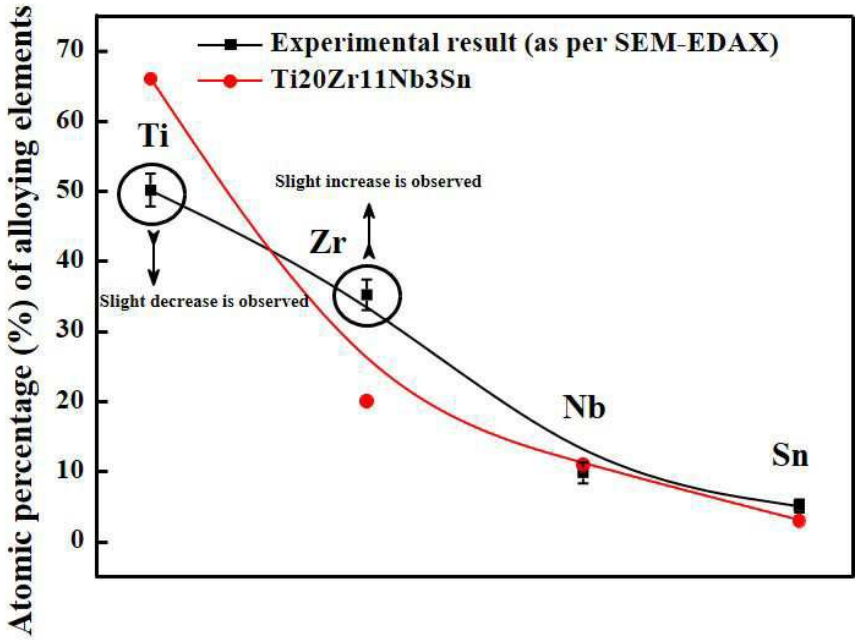
도면5


(a)
비교제조예 1
제조예 1-1
제조예 1-2
제조예 1-3
0.1 mm (100 μm)
Without binder
With binder (0.5 wt%)
(b)
(c)
(d)
Flow rate (s/50 g)
비교제조예 1
제조예 1-1
제조예 1-2
제조예 1-3
제조예 1-4
Types of metal powder mixture

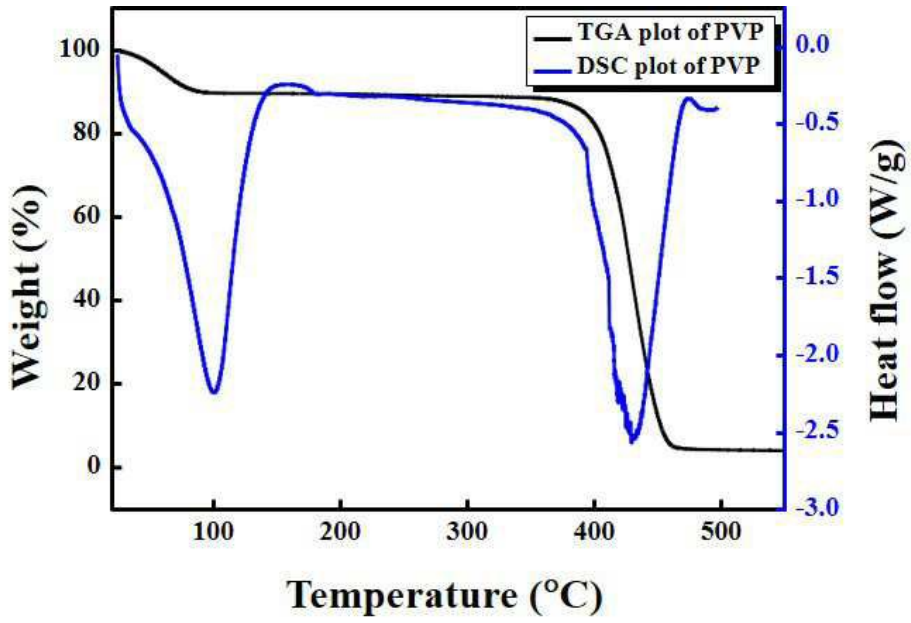
도면6


C
10 μm
Ti
10 μm
Zr
10 μm
Nb
10 μm
Sn
10 μm
(b)
10 μm
Element
At %
Ti
51.12
Zr
37.85
Nb
6.40
Sn
4.63
10 μm
(a)
200 μm
Element
At %
Ti
58.56
Zr
27.03
Nb
10.40
Sn
4.01
(c)
20 μm
25 μm
Map Data 12
C
10 μm
Ti
10 μm
Zr
10 μm
Nb
10 μm
Sn
10 μm

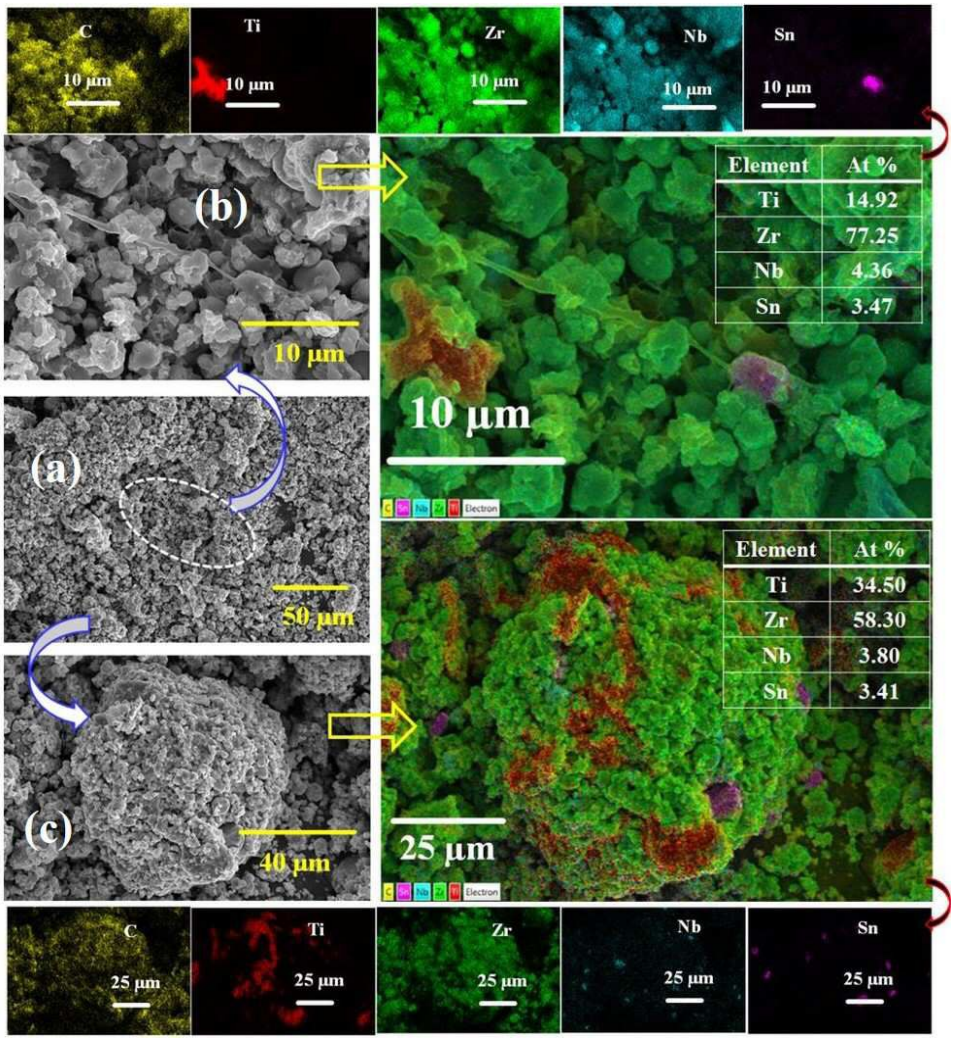
도면7


Experimental result (as per SEM-EDAX)
Ti20Zr11Nb3Sn
Atomic percentage (%) of alloying elements
Ti
Slight increase is observed
Zr
Slight decrease is observed
Nb
Sn
70
60
50
40
30
20
10
0

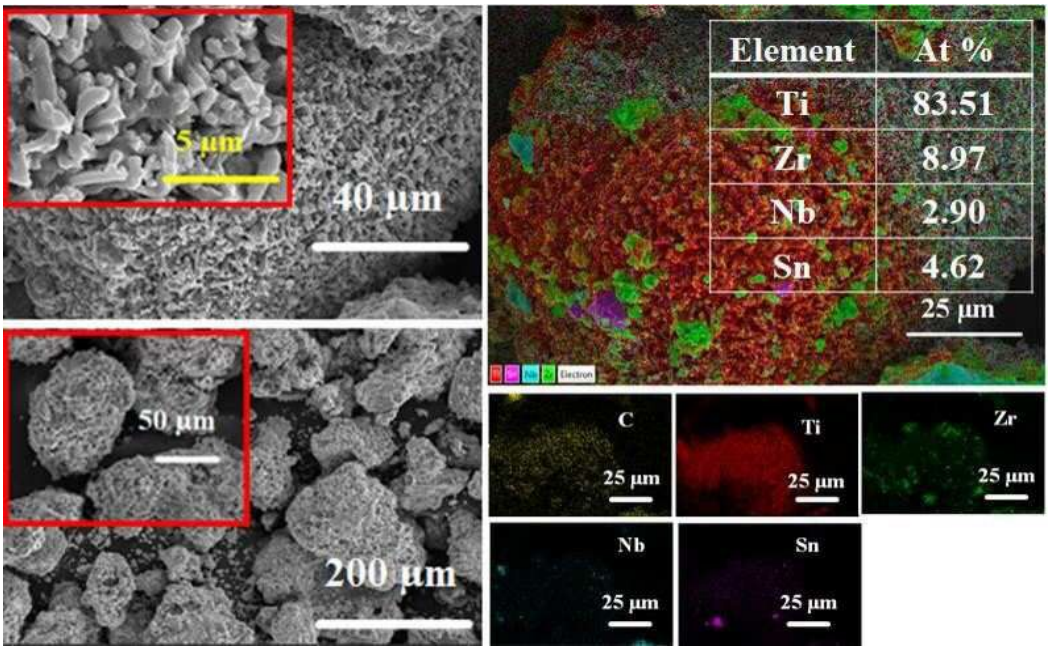
도면8


TGA plot of PVP
DSC plot of PVP
Weight (%)
Heat flow (W/g)
Temperature (°C)
100
80
60
40
20
0
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
100
200
300
400
500

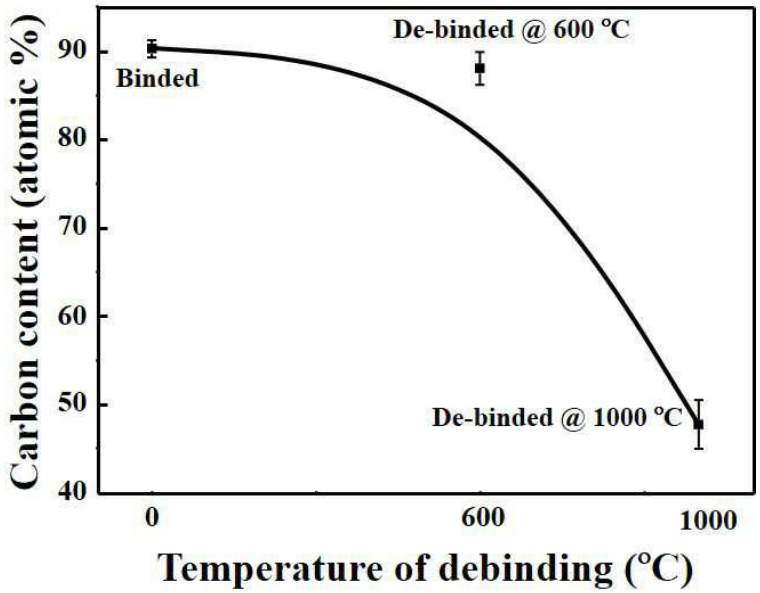
도면9


C
10 μm
Ti
10 μm
Zr
10 μm
Nb
10 μm
Sn
10 μm
(b)
10 μm
Element At %
Ti 14.92
Zr 77.25
Nb 4.36
Sn 3.47
10 μm
(a)
50 μm
Element At %
Ti 34.50
Zr 58.30
Nb 3.80
Sn 3.41
(c)
40 μm
25 μm
C
25 μm
Ti
25 μm
Zr
25 μm
Nb
25 μm
Sn
25 μm

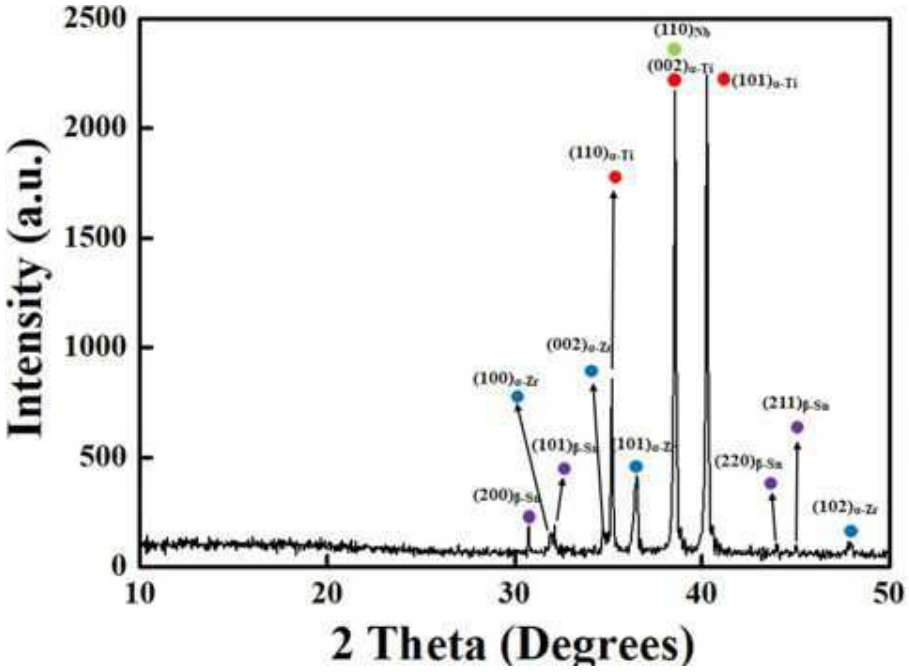
도면10


5 μm
40 μm
50 μm
200 μm
Element At %
Ti 83.51
Zr 8.97
Nb 2.90
Sn 4.62
25 μm
C
25 μm
Ti
25 μm
Zr
25 μm
Nb
25 μm
Sn
25 μm

도면11


Carbon content (atomic %)
90
80
70
60
50
40
Binded
De-binded @ 600 ℃
De-binded @ 1000 ℃
0
600
1000
Temperature of debinding (°C)

도면12


Intensity (a.u.)
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
2 Theta (Degrees)
(110)Sb
(002)α-Ti
(101)α-Ti
(110)α-Ti
(002)α-Zr
(100)α-Zr
(101)β-Sn
(101)α-Zr
(200)β-Sn
(211)β-Sn
(220)β-Sn
(102)α-Zr