



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0049590
(43) 공개일자 2009년05월18일

(51) Int. Cl.

B22F 9/20 (2006.01) B22F 9/04 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01) C22C 1/05 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7003564

(22) 출원일자 2009년02월20일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년02월20일

(86) 국제출원번호 PCT/NZ2007/000192

국제출원일자 2007년07월20일

(87) 국제공개번호 WO 2008/010733

국제공개일자 2008년01월24일

(30) 우선권주장

548675 2006년07월20일 뉴질랜드(NZ)

(71) 출원인

티타녹스 디벨로프먼트 리미티드

뉴질랜드 타우랑가 3110, 그레이 스트리트 35,
씨/- 케이피엠지 - 차타드 어카운턴츠

(72) 발명자

아담 고지스

뉴질랜드 마누카우 2025, 파파토에토에, 투테레
로드 24

리앙 징

뉴질랜드 오클랜드 0627, 힐크레스트, 맥페트리치
플레이스 16

(74) 대리인

황의만

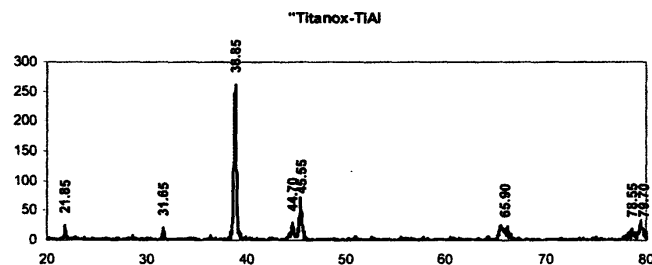
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 금속 합금 분말 제조

(57) 요약

발명은 금속 합금 분말들의 제조를 위한 공정에 관한 것으로, 특히 발명은 이산화 티탄 및 알루미늄으로부터 티탄 금속 합금들을 제조하기 위한 공정에 관한 것이다. 선택적으로, 공정은 하나 이상의 다른 산화물들(금속 혹은 비-금속)의 사용을 포함할 수 있다. 결과는 적어도 Ti-Al 합금 분말이다. 또 다른 금속 산화물이 사용된다면 결과는 Ti-3원 합금 분말이다. SiO₂가 사용된다면 결과는 Ti-Al-Si 합금이다.

대표도 - 도7



특허청구의 범위

청구항 1

티탄 합금 분말들의 제조를 위한 공정에 있어서, 방법은,

- (a) 이산화 티탄, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들을, 알루미늄 분말과 함께, 기계식으로 밀링(milling)하는 단계;
- (b) 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해 진공 혹은 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계;
- (c) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;
- (d) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 산화물 성분들을 환원하기 위해서 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;
- (e) 단계(d)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및
- (f) 상기 티탄 합금 분말을 회수하는 단계를 포함하는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계(b)는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계(d)는 약 1100℃ 내지 약 1300℃의 온도에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 4

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 약 1시간 내지 10시간, 보다 바람직하게는 약 1시간 내지 약 4시간의 시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 5

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 이산화 티탄 및 적어도 한 다른 금속 산화물 화합물을 포함하며, 단계(f)에서 회수된 상기 티탄 합금 분말은 티탄 기반의 금속 합금 분말인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 6

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 이산화 티탄 및 적어도 한 다른 금속 산화물 혹은 적어도 한 비-금속 산화물을 포함하는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 금속 산화물 혹은 비-금속 산화물은 Ni, V, Co, Nb, Cr, Mo, Y 혹은 Si 산화물들 중 임의의 하나 이상에서 선택되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 회수된 상기 티탄 합금 분말은 Ti-Al-Ni, Ti-Al-V, Ti-Al-Co, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Y 혹은 Ti-Al-Si 합금에서 선택되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 비-금속 산화물은 SiO₂이고 단계(f)의 제조물은 Ti-Al-Si 합금인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 10

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 진공 혹은 비활성 환경에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 TiO_2 및 Al 분말들을 결합하며(combine); 단계(d)의 상기 제조물은 Ti-Al 및 용해가능한 화합물들의 혼합물이며; Ti-Al 합금은 단계(f)에서 회수되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 12

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)는 진공 혹은 불활성 환경에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 13

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(b)는 불활성 환경에서 수행되며, 단계(c) 및 단계(d)는 동일한 불활성 환경에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 단계들 (a), (b), (d), 및 (d)에서 상기 불활성 환경은 아르곤 환경인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 15

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(b)는 적어도 약 10분 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 단계(b)는 약 1시간 내지 2시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 17

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(d)는 약 2시간 내지 약 8시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 단계(d)는 약 2시간 내지 약 4시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 19

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(d)에서 사용되는 상기 적합한 환원제는 칼슘 또는 마그네슘 수산화물인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 적합한 환원제는 칼슘 수산화물인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 21

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계들 (c) 및 (e)에서 상기 분쇄단계들은 약 10분 내지 약 1시간의 시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 22

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계들(c) 및 (e)에서 상기 분쇄단계들은 볼 혹은 원반 밀링 기계와 같은 기계식 밀링 기계를 사용하는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 23

전술한 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계(e)에서 상기 세정단계는 탈이온화된 물 및 약 유기산을 사용하는 복수-단계 공정인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 24

제 23 항에 있어서, (e)에서 상기 세정단계는 탈이온화된 물에서 아세트산을 사용하는 복수-단계 공정인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 25

청구항 1 내지 청구항 24 중 어느 한 항의 공정에 의해 제조되었을 때 티탄 합금 분말.

청구항 26

청구항 1 내지 청구항 24 중 어느 한 항의 공정에서 사용을 위한 중간 제조물로서 단계(b)에 의해 제조되었을 때 티탄 분말.

청구항 27

티탄 알루미늄아이드 분말의 제조를 위한 공정에 있어서, 방법은,

(a) 알루미늄 분말과 함께 이산화 티탄을 기계식으로 밀링하는 단계;

(b) 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계;

(c) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;

(d) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;

(e) 단계(d)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및

(f) 상기 티탄 알루미늄아이드 분말을 회수하는 단계를 포함하는, 티탄 알루미늄아이드 분말 제조공정.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 단계(b)는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행되는, 티탄 알루미늄아이드 분말 제조공정.

청구항 29

제 27 항 또는 제 28 항에 있어서, 단계(d)는 약 1100℃ 내지 약 1300℃의 온도에서 수행되는, 티탄 알루미늄아이드 분말 제조공정.

청구항 30

청구항 27 내지 청구항 29 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 제조되었을 때 티탄 알루미늄아이드 분말.

청구항 31

청구항 27 내지 청구항 29 중 어느 한 항에서 사용을 위한 중간 제조물로서 청구항 27의 단계(b)에 의해 제조되었을 때 분말.

청구항 32

티탄 합금 분말들의 제조를 위한 공정에 있어서, 방법은

(a) 알루미늄 분말과 함께, 이산화 티탄, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들의 블렌드(blend)된 혼합물을, 진공 또는 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 가열하여 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물

을 형성하는 단계;

(b) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;

(c) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;

(d) 단계(c)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및

(e) 상기 티탄 합금 분말을 회수하는 단계를 포함하는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 단계(a)는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 34

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 단계(d)는 약 1100℃ 내지 약 1300℃의 온도에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 35

제 32 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)에서 상기 블렌드된 혼합물은 이산화 티탄 및 적어도 한 다른 금속 산화물 혹은 적어도 한 비-금속 산화물을 포함하는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 단계(a)에서 상기 블렌드된 혼합물은 이산화 티탄 및 또 다른 금속 산화물 화합물을 포함하고, 단계(e)에서 회수된 상기 티탄 합금 분말은 티탄 기반 금속 합금 분말인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 37

제 35 항 또는 제 36 항에 있어서, 상기 다른 금속 산화물 혹은 비-금속 산화물은 Ni, V, Co, Nb, Cr, Mo, Y 혹은 Si 산화물들 중 임의의 하나 이상에서 선택되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 38

제 37 항에 있어서, 제조된 상기 합금 분말은 Ti-Al-Ni, Ti-Al-V, Ti-Al-Co, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Y 혹은 Ti-Al-Si 합금인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 39

제 35 항에 있어서, 상기 비-금속 산화물은 SiO₂이고 단계(e)의 상기 제조물은 Ti-Al-Si 합금인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 40

제 32 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 진공 혹은 불활성 환경에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 41

제 32 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)에서 상기 블렌드된 혼합물은 TiO₂ 및 Al 분말들을 결합하며; 단계(c)의 상기 제조물은 Ti-Al 및 용해가능한 화합물들의 혼합물이며; Ti-Al 합금은 단계(e)에서 회수되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 42

제 32 항 내지 제 41 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 진공 혹은 불활성 환경에서 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 43

제 42 항에 있어서, 상기 불활성 환경은 아르곤 환경인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 44

제 32 항 내지 제 43 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)는 적어도 약 10분 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 45

제 44 항에 있어서, 단계(a)는 약 1시간 내지 약 2 시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 46

제 32 항 내지 제 45 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)는 약 2시간 내지 약 8 시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 47

제 46 항에 있어서, 단계(c)는 약 2시간 내지 약 4 시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 48

제 32 항 내지 제 47 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서 사용되는 상기 적합한 환원제는 칼슘 또는 마그네슘 수산화물인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 49

제 48 항에 있어서, 상기 적합한 환원제 칼슘 수산화물인, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 50

제 32 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계들(b) 및 (d)에서 상기 분쇄단계들은 약 10분 내지 약 1 시간의 시간 동안 수행되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 51

제 32 항 내지 제 50 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(a)에서 상기 블렌드된 혼합물은 기계식 밀링 혹은 저 에너지 혼합 기술들에 의해 블렌드되는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 52

제 32 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 제조되었을 때 티탄 합금 분말.

청구항 53

제 32 항 내지 제 51 항 중 어느 한 항의 공정에서 사용을 위해 중간 제조물로서 단계(a)에 의해 제조되었을 때 분말.

청구항 54

티탄 합금 분말들의 제조를 위한 공정에 있어서, 방법은

(a) 이산화 티탄, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들을, 알루미늄 분말과 함께, 블렌드하는 단계;

(b) 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해 진공 혹은 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계;

(c) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;

(d) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로

가열하는 단계;

(e) 단계(d)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및

(f) 상기 티탄 합금 분말을 회수하는 단계를 포함하는, 티탄 합금 분말 제조공정.

청구항 55

제 54 항에 있어서, 상기 블렌드는 기계식 밀링 혹은 저 에너지 혼합 기술들을 포함하는, 티탄 합금 분말 제조 공정.

청구항 56

제 54 항 또는 제 55 항에 따른 공정에 의해 제조되었을 때 티탄 합금 분말.

명세서

기술분야

- <1> 발명은 금속 합금 분말들의 제조를 위한 방법에 관한 것으로, 특히 발명은 산화티탄 출발 재료들로부터 티탄 합금 분말들의 제조를 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 티탄 합금 분말들과 같은 금속 합금 분말들은 내-기계적 및 내-부식성 특성들을 다 갖고 있고 많은 산업 영역들에서 구조 재료들로서 사용될 수 있다. 이러한 영역들은 항공우주, 자동차 산업들, 화학 엔지니어링 산업들, 및 심지어 군용 하드웨어 응용들을 포함한다. 이러한 유용성은 주로, 다른 특성들 중에서도, 중량 대 강도 비, 내산화성, 및 내마모성과 같은 금속 합금 분말들의 특성들에 기인한다. 결국, 금속 합금 분말, 특히 티탄 합금 분말들의 제조는 항상 끊임없이 조사되고 있다.
- <3> 예를 들면, 티탄 알루미늄아이드들은 구조 재료들, 코팅들, 그리고 분말야금 기술을 적용함으로써 성형(forming) 및 근사 순 형상들(near net shape)로서 사용되었다.
- <4> 티탄이 알루미늄, 철 및 마그네슘에 이어 지각(earth's crust)에서 4번째로 가장 풍부한 금속(0.86 중량%)인 반면, 티탄 합금들은 주로 재료를 가공하는 비용에 기인하여 특히 널리 사용되지 않는다. 유사하게 그외 다른 금속들 및 금속 합금들의 제조에 있어서, 비용 및 가공 요구조건들은 금지나 다름없이 과중하다.
- <5> 예를 들면, Titanox Development Limited의 "A Separation Process" 명칭의 PCT/NZ2003/00159에 기술된 것을 포함한 특허문헌에 기술된 금속들 및 금속 합금 재료들의 제조를 위한 다수의 공정들이 있다. 이 문헌은 조대화(coarsening) 및 분리 단계를 통한 금속 합금 분말들(예를 들면, TiAl)의 제조를 교시한다. 이에 이어, 다른 환원제들 중에서도, 칼슘 수산화물을 사용한 추가적인 환원 단계가 이어질 수 있다. Froes 등의 미국특허 6,231,636은 Ti 금속들을 제조하는 기계화학적 공정을 교시한다. 공정은 기계화학적 가공에 의해서, 환원가능한 금속 화합물(이러한 예면 염화물)과 금속 수소화물간에 환원반응을 이용한다.

발명의 상세한 설명

- <6> 발명의 목적
- <7> 비용효율적 방식으로 금속 합금 분말 재료들을 제조하는 대안적 방법들을 제공할 수 있는 것이 이점이 있을 것이다.
- <8> 발명의 요약
- <9> 제 1 면에서 발명은 티탄 합금 분말들의 제조를 위한 공정을 제공하며, 방법은
- <10> (a) 이산화 티탄, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들을, 알루미늄 분말과 함께, 기계식으로 밀링(milling)하는 단계;
- <11> (b) 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해 진공 혹은 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계;

- <12> (c) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;
- <13> (d) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;
- <14> (e) 단계(d)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및
- <15> (f) 상기 티탄 합금 분말을 회수하는 단계를 포함한다.
- <16> 바람직하게, 단계(b)는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행된다.
- <17> 바람직하게, 단계(d)는 약 1100℃ 내지 약 1300℃의 온도에서 수행된다.
- <18> 바람직하게, 단계(a)는 이산화 티탄 및 또 다른 금속 산화물 화합물을 포함하며, 단계(f)에서 회수된 티탄 합금 분말은 티탄 기반의 금속 합금 분말이다.
- <19> 바람직하게, 단계(a)는 약 1시간 내지 10시간 수행되며, 보다 바람직하게, 단계(a)는 약 1시간 내지 약 4시간의 시간 동안 수행된다.
- <20> 바람직하게, 단계(a)는 이산화 티탄 및 적어도 한 다른 금속 산화물 혹은 적어도 한 비-금속 산화물을 포함한다.
- <21> 바람직하게, 상기 다른 산화물 혹은 비-금속 산화물은 Ni, V, Co, Nb, Cr, Mo, Y 혹은 Si 산화물 중 임의의 하나 이상에서 선택된다.
- <22> 바람직하게, 제조된 합금 분말은 Ti-Al-Ni, Ti-Al-V, Ti-Al-Co, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Y 혹은 Ti-Al-Si 합금이다.
- <23> 바람직하게, 상기 비-금속 산화물은 SiO₂이고 단계(f)의 제조물은 Ti-Al-Si 합금이다.
- <24> 바람직하게, 단계(a)는 진공 혹은 비활성 환경에서 수행된다.
- <25> 바람직하게, 단계(a)는 TiO₂ 및 Al 분말들을 결합하며; 단계(d)의 상기 제조물은 Ti-Al 및 용해가능한 화합물들의 혼합물이며; Ti-Al 합금은 단계(f)에서 회수된다.
- <26> 바람직하게, 단계(c)는 진공 혹은 불활성 환경에서 수행된다.
- <27> 바람직하게, 단계(b)는 불활성 환경에서 수행되며, 단계(c) 및 단계(d)는 동일한 불활성 환경에서 수행된다.
- <28> 바람직하게, 단계들 (a), (b), (c), 및 (d)에서 상기 불활성 환경은 아르곤 환경이다.
- <29> 바람직하게, 단계(b)는 적어도 약 10분 동안 수행되며, 보다 바람직하게 약 1시간 내지 2시간 동안 수행된다.
- <30> 바람직하게, 단계(d)는 약 2시간 내지 약 8시간 동안 수행되며, 보다 바람직하게 약 2시간 내지 약 4시간 동안 수행된다.
- <31> 바람직하게, 단계(d)에서 사용되는 상기 적합한 환원제는 칼슘 또는 마그네슘 수산화물이고, 보다 바람직하게는 칼슘 수산화물이다.
- <32> 바람직하게, 단계들 (c) 및 (e)에서 상기 분쇄단계들은 볼 혹은 원반 밀링 기계와 같은 기계식 밀링 기계를 사용하여 약 10분 내지 약 1시간의 시간 동안에 수행된다.
- <33> 바람직하게, 단계(e)에서 상기 세정단계는 탈이온화된 물 및 약 유기산, 예를 들면 아세트산을 탈이온화된 물에서 사용하는 복수-단계 공정이다.
- <34> 제 2 면에서 발명은 발명의 제 1 면의 공정에 의해 제조되었을 때의 티탄 합금 분말을 제공한다.
- <35> 제 3 면에서, 발명은 발명의 제 1 면의 공정에서 사용을 위한 중간 제조물로서 단계(b)에 의해 제조되었을 때의 분말을 제공한다.
- <36> 제 4 면에서 발명은 티탄 알루미늄아이드 분말의 제조를 위한 공정을 제공하며, 방법은
- <37> (a) 알루미늄 분말과 함께 이산화 티탄을 기계식으로 밀링하는 단계;

- <38> (b) 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계;
- <39> (c) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;
- <40> (d) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;
- <41> (e) 단계(d)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및
- <42> (f) 상기 티탄 알루미늄아이드 분말을 회수하는 단계를 포함한다.
- <43> 바람직하게, 단계(b)는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행된다.
- <44> 바람직하게, 단계(d)는 약 1100℃ 내지 약 1300℃의 온도에서 수행된다.
- <45> 제 5 면에서 발명은 티탄 합금 분말들의 제조를 위한 공정을 제공하며, 방법은
- <46> (a) 알루미늄 분말과 함께, 이산화 티탄, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들의 블렌드된 혼합물을, 진공 또는 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 가열하여 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하는 단계;
- <47> (b) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;
- <48> (c) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;
- <49> (d) 단계(c)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및
- <50> (e) 상기 티탄 합금 분말을 회수하는 단계를 포함한다.
- <51> 바람직하게, 단계(a)에서 상기 블렌드된 혼합물은 기계식 밀링 혹은 저 에너지 혼합 기술들에 의해 블렌드된다.
- <52> 제 6 면에서 발명은 발명의 제 4 혹은 제 5 면에 따른 공정에 의해 제조되었을 때의 티탄 합금 분말을 제공한다.
- <53> 제 7 면에서 발명은 제 1, 제 4 혹은 제 5 면의 공정에서 사용을 위해 중간 제조물로서 단계(a)에 의해 제조되었을 때의 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물 분말을 제공한다.
- <54> 제 8 면에서 발명은 티탄 합금 분말들의 제조를 위한 공정을 제공하며, 방법은
- <55> (a) 이산화 티탄, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들을, 알루미늄 분말과 함께, 블렌드하는 단계;
- <56> (b) 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해 진공 혹은 불활성 환경에서 약 700℃ 내지 약 1200℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계;
- <57> (c) 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 분쇄하는 단계;
- <58> (d) 상기 분쇄된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 적합한 환원제와 혼합하고 상기 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분들을 환원하기 위해서 진공 또는 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 약 1500℃의 온도로 가열하는 단계;
- <59> (e) 단계(d)의 결과를 분쇄 및 세정하는 단계; 및
- <60> (f) 상기 티탄 합금 분말을 회수하는 단계를 포함한다.
- <61> 바람직하게, 상기 블렌드는 기계식 밀링 혹은 저 에너지 혼합 기술들을 포함한다.
- <62> 제 9 면에서 발명은 발명의 제 8 면에 따른 공정에 의해 제조되었을 때의 티탄 합금 분말을 제공한다.
- <63> 발명의 다른 면들은 본 발명의 설명을 읽었을 때 명백하게 될 것이다.
- <64> 발명의 바람직한 실시예들이 첨부된 도면들에 도시되었다.

실시예

- <83> 이 발명은 산화티탄(즉, TiO_2) 및 알루미늄으로부터 티탄 금속 합금들을 제조하는 공정에 관한 것이다. 출발 재료들로서 이산화 티탄 및 알루미늄만이 사용된다면, 결과는 Ti-Al 합금이다. 선택적으로, 공정은 하나 이상의 다른 산화물들(금속 혹은 비-금속)의 사용을 포함할 수도 있다. 이 다른 산화물 재료는 Ni, V, Co, Nb, Cr, Mo, Y, Si, 혹은 이외 유사한 산화물들에서 선택될 수 있다. 결과는 적어도 Ti-Al 합금 분말이다. 또 다른 금속 산화물이 사용된다면 결과는 Ti-3원(ternary) 합금 분말이다. SiO_2 가 사용된다면 결과는 Ti-Al-Si 합금이다.
- <84> PCT/NZ2003/00159에서 본 출원인은 Ti_xAl_y/Al_2O_3 벌크 복합물을 예를 들면 $1500^\circ C$ 내지 약 $1650^\circ C$ 의 온도 범위로 가열하고 약 0.5 내지 약 10 시간 범위의 설정된 기간 동안 이 온도에서 유지함으로써, 적어도 Al_2O_3 입자들이 현저하게 조대화되었음을 개시하였다. 제조된 재료는 나중의 분리단계들에 더욱 유리하였다. 이것은 조대화된 입자들이 최종 제조물의 전체 강도를 감소시킬 수 있기 때문에, 끼워진 입자들의 조대화는 통상적으로 바람직하지 않으므로 종래의 교시에 상반되는 것으로 간주되었다. 이어서, 이러한 분리를 용이하게 하기 위해서, 조대화된 Al_2O_3 입자들을 가진 복합물은 조대화된 재료가 분리될 수 있을 $Ti_xAl_y(O)/Al_2O_3$ 분말을 제조하기 위해 분쇄되고 밀링(mill)되었다.
- <85> PCT/NZ2003/00159에 개시된 공정에서 선택적 단계에서, 바람직하게는 약 15% 미만의 Al_2O_3 의 볼륨 분율(volume fraction)을 갖는 $Ti_xAl_y(O)$ 농후 분말은 칼슘, 칼슘 수산화물 혹은 이외의 환원제들과 혼합함으로써 더 환원될 수 있다. 이어서 이것은 Al_2O_3 의 반응을 용이하게 하고 $Ti_xAl_y(O)$ 상(phase) 내 용해된 산소 함유량을 감소시키기 위해서 가열된다.
- <86> 놀랍게도, 본 출원인은 공정에서, 칼슘 혹은 마그네슘 수산화물과 같은, 적합한 환원제를 사용하여, 여전히 고품질의 금속 합금 분말 재료들을 제공하는 공정에 의해, PCT/NZ2003/00159에 개시된 공정에 의해 요구되는 조대화 및 분리 단계들이 회피될 수 있음을 이제 발견하였다. 또한, 출원인은 조대화 및 분리 단계들이 없는 이 공정은 알루미늄과 더불어 TiO_2 과 함께 다른 산화물들을 포함시킬 수 있게 함을 발견하였다. 복수의 산화물들의 이러한 사용은 티탄을 포함하는 복수의 금속(혹은 금속/비-금속) 합금 분말을 제조할 수 있다는 이점이 있다.
- <87> 칼슘 수산화물은 환원제 재료로서 이의 사용에 따라, 환원단계의 결과적인 "폐(waste)" 산화칼슘 제조물은 용해될 수 있고 물로 세척될 수 있기 때문에 바람직한 적합한 환원제이다. CaH_2 는 쉽게 입수될 수 있고 비교적 취급하기가 쉽다. MgH_2 는 선택적이지만 취급하기가 더 어렵고 이의 사용에 기인한 용해가능한 제조물들은 환경적으로 덜 용인될 수 있어, 이에 따라 MgH_2 는 덜 바람직하다. 적합한 환원제의 사용의 결과적인 제조물의 용해성은 제조된 합금 분말이 환원단계의 결과적인 제조물과의 반응에 의해 불리하게 영향을 받지 않게 하기 때문에 중요하다. 용해가능한 제조물을 제조하는 능력을 갖는 이외 적합한 환원제들도 이 공정에서 사용될 수 있을 것이다. 이 명세서에서 "적합한 환원제"에의 언급은 이러한 품질들을 갖는 환원제를 언급하기 위해 취해질 것이다.
- <88> 본 발명에 따른 공정의 제 1 단계(예를 들면 단계(a) - 발명의 제 1 면)는 알루미늄 분말과 함께, 선택적으로는 하나 이상의 다른 산화물들로, 이산화 티탄을 기계적으로 밀링하는 것을 수반한다. 이들 성분들은 밀링 장치 내에 놓여 질 차지(charge) 분말들을 형성한다. 선택적인 다른 산화물은 Ni, V, Co, Nb, Cr, Mo, Y, 혹은 예를 들어 Si와 같은, 유사한 혹은 비-금속들 중 임의의 하나 이상의 산화물들로부터 선택될 수 있다. 이에 따라 하나 이상의 다른 금속들을 포함하는 티탄 3원 금속/비금속 합금들의 제조물이 제조될 수 있다.
- <89> 일 예에서, 밀링은 고 에너지 원반(disc) 밀링 장치를 사용하는 것을 수반한다.
- <90> 고 에너지 원반 밀링 장치의 사용을 특정하게 언급하였지만, 장치가 입자들을 변형(deform), 분쇄(fracture) 및 냉용접(cold weld)하기에 충분한 에너지를 제공할 수 있는 고 에너지 시스템을 수반해야 할지라도, 이 발명에서 밀링은 단순히 이러한 유형의 밀링으로 제약되게 하려는 의도는 아니다. 요구되는 조건들을 제공할 수 있는 그 외의 장치도 고려되며 당업자들에 의해 이해될 것이다. 예를 들면, 분할 원반형 밀(mill) 혹은 유성(planetary) 장치가 적합할 수 있을 것으로도 생각된다.
- <91> 성분들(TiO_2 , 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들, 및 Al 분말)은 밀링 장치 내에 놓여지고 공정은 요망되는

입자 특성들을 갖는 분말이 얻어질 때까지 계속된다. 보통, 시스템의 실제 파라미터들 및 사용자에 의해 행해진 선택들에 달려있겠지만, 주어진 기간은 약 1시간 내지 약 10시간의 범위에 있을 것으로 예상된다. 예를 들면, 고 에너지 원반의 사용은 더 짧은 시간들이 되게 할 수 있으나(예를 들면, 1 내지 약 4시간) 볼 밀들(ball mill)은 더 긴 시간들(예를 들면, 7 내지 약 10 시간)을 요구할 수 있다. 전형적으로, 밀링 공정의 끝에서, 미세 조각들 및 미세 상들의 혼합물을 포함하는 블렌드된(blended) 분말이 존재할 것이다. 사용되는 출발 성분들의 양은 제조물의 요망되는 화학량론 비(stoichiometric ratio)에 기초한다. 예를 들면, 코팅 적용들과 같은, 다양한 적용들을 위해 Ti 합금들의 질을 개선하기 위해 소량의 추가적인 금속 산화물(예를 들면 Y, Ni, Cr, Mo 산화물, 등)이 포함될 수도 있을 것이다.

<92> 바람직하게, 밀링 공정은 성분들에 대해 불활성인 분위기 하에서 수행된다. 바람직한 기체는 아르곤이지만, 그러나 당업자에게 공지된 Ti 가공과 함께 사용되는 이외 다른 적합한 기체들이 사용될 수도 있을 것이다. 요망된다면 진공 환경이 사용될 수도 있을 것이다.

<93> 밀링된 제조물이 나머지 단계들에서 사용을 위해 별도로 제공될 수도 있을 것이기 때문에 초기 밀링 단계는 선택적으로 발명의 공정의 일부일 수도 있음이 생각된다.

<94> 발명의 대안적 실시예에서 단계(a)는 알루미늄 분말과 함께 이산화 티탄을 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들과 블렌드하는 것을 요구한다. 본 발명에 따라 "블렌드"는 임의의 공지된 블렌드 기술을 포함한다. 이것은, 다른 기술들 중에서도, 저 에너지 혼합(mixing)을 포함한다. 단계(d)의 혼합공정에서 사용하게 되는 것들과 유사한 기술들이 사용될 수도 있을 것이다. 블렌드는 이의 범위 내에서, 이를테면 앞에서 논의된 바와 같이 단계(a)에 관련하여 기술된 바와 같은 기계적 밀링도 포함할 것이다. 이 대안적 실시예에 따른 공정의 나머지 단계들은 변경되지 않는다.

<95> 밀링(혹은 그외 블렌드 기술들)에 이어, 분말 혼합물은 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물을 형성하기 위해, 바람직하게는 진공 혹은 불활성 환경에서, 약 700℃ 내지 1200℃ 사이의 온도로 가열된다(단계(b)). 약 900℃ 내지 1100℃ 사이의 온도를 사용하는 더 바람직하다. 이 가열단계는 불활성 혹은 진공 환경에서 수행될 수도 있다. 이 가열단계는 챔버 혹은 관 노(tube furnace)에서 수행될 수 있고 적어도 10분 동안, 보다 바람직하게는 약 1시간 내지 2시간 동안 수행되어야 한다. 노는 불활성 혹은 진공환경을 보존할 수 있어야 한다.

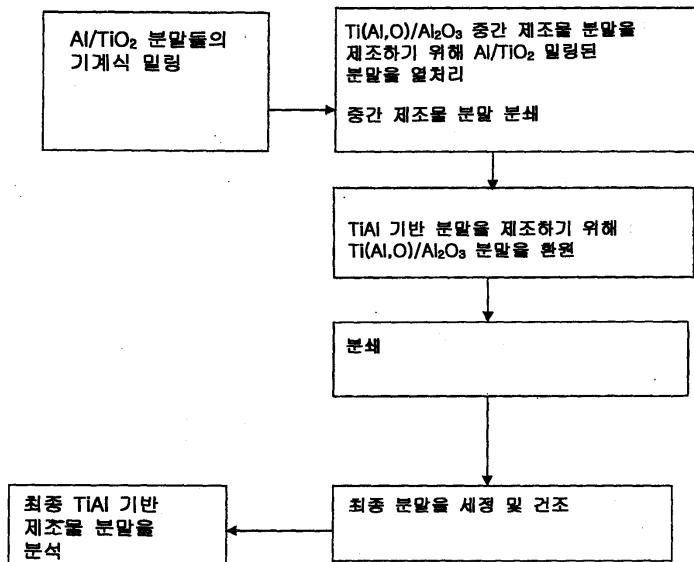
<96> 가열 단계로부터 형성된 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물은 이어서 분말 형태로 분쇄된다(단계(c)). 분쇄단계는 임의의 공지된 표준 장치들을 사용함으로써 수행될 수 있다. 바람직하게, 제어가능한 속도를 가진 볼 밀 혹은 원반 밀이 사용된다. 선택된 시간은 제조된 입자 크기가, 요망되는 추가 가공(예를 들면, 분말야금, 코팅들, 등)에 적합하게 하는 시간이다.

<97> 분쇄에 이어, 분쇄된 금속 매트릭스 세라믹 복합물은 이어서 적합한 환원제, 이를테면 칼슘 혹은 마그네슘 수산화물과 혼합되고, 진공 혹은 불활성 환경에서 약 1100℃ 내지 1500℃ 사이의 온도로 가열된다(단계(d)). 약 1100℃ 내지 1300℃ 사이의 온도를 사용하는 것이 더 바람직하다. CaH_2 (혹은 MgH_2) 양이 화학량론 비 요구조건들에 따라 포함될 것이다. 혼합은 임의의 적합한 저 에너지 기술에 의해 수행되어 성분들의 블렌드를 야기하게 할 수 있다. 환경은 바람직하게는 밀링 공정을 위해 사용되는 것과 동일한 유형이다. 이 가열단계는 적어도 1시간 동안 그리고 바람직하게는 약 2 내지 4시간 동안 챔버 혹은 관 노와 같은 노에서 다시 수행될 수 있다. 적합한 환원제(예를 들면, 칼슘 수산화물)를 사용한 이 가열단계로 티탄 금속 매트릭스 세라믹 복합물의 산화물 성분이 화학적으로 환원하게 되고 티탄 기반의 합금과 이에 더하여 산화칼슘 및 이외 용해가능한 화합물들을 형성하게 된다. 산화칼슘 및 이외 용해가능한 제조물들은 이어서, 이하 논의되는 바와 같이, 합금으로부터 세정된다.

<98> 앞에서 논의된 바와 같이, 환원제로서 칼슘 수산화물의 사용은 환원단계의 결과적인 제조물이 용해가능한 산화칼슘이고 이것은 요망되는 제조물로부터 세정될 수 있다는 특별한 이점을 갖는다. 유사한 환원 결과는 MgH_2 를 사용함으로써 달성될 것이지만, "폐" 용해가능한 제조물(MgO)은 환경적으로 덜 용인될 수 있다.

<99> 환원단계 후에 분쇄 공정은 바람직하게는 볼 밀 혹은 원반 밀 혹은 유사한 장치를 사용하여 수행된다. 선택되는 분쇄시간은 입자 크기가 세정에 적합하게 되고 분쇄된 분말로로부터 불순물들(예를 들면, CaO)이 제거될 수 있게 충분해야 한다. 세정에 있어서, 유해한 이온들의 존재를 감소시키기 위해서 바람직하게는 탈이온화된 물이 사용되어야 할 것이다. 세정공정은 반복되어야 하며, 탈이온화된 물로 세정하고 이어서 분말로로부터 물을 따라내는 것(decant)을 포함한다. 이에 이어 아세트산과 같은 약 유기산 용액(바람직하게는 약 15wt% 산 농도 미만)으로 탈이온화된 물에서 최종으로 세정한다.

- <100> 환원 공정 후에 분쇄된 제조물들의 세정에 이어, 요망되는 티탄 합금 분말이 공지의 수단에 의해 수거된다(단계(f)).
- <101> 명백하게 되는 바와 같이, 중간 티탄 금속 세라믹 복합물의 제조는 환원 및 최종 합금 회수단계들과는 별도로 완료될 수도 있는 것이 가능하다. 복합물 분말은 보관되고, 아마도 이송되고, 나중에 아마도 또 다른 지역에서 환원단계가 적용될 수도 있을 것이다. 유사하게, 밀링된 중간 제조물은 나중에 장소 혹은 시간에 열처리를 위해 보관되고, 아마도 이송될 수도 있을 것이다. 이러한 시간적으로 분할된 공정은 이 발명의 범위 내에 포함되게 의도된다. 밀링된 Ti 산화물(및 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들)과 이에 더하여 Al, 및/또는 이 발명의 공정에서 중간물들(intermediate)로서, 티탄 금속 매트릭스 복합물 재료는 이 발명의 또 다른 면일 수도 있다.
- <102> 쉽게 명백하게 되는 바와 같이, 본 발명에 따른 공정에 의해 제조되는 금속 합금 분말 제조물은 초기 밀링 단계(즉, 단계(a))에서 사용되는 차지 분말들에 좌우될 것이다. 차지 분말들은 선택적으로 하나 이상의 다른 산화물들과 함께, 이산화 티탄 및 알루미늄 분말을 포함할 것이다. Ti-Al-V; Ti-Al-Nb, Ti-Al-Co, Ti-Al-Cr, Ti-Al-Y, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Ni 및 Ti-Al-Si 합금들과 같은 Ti 3원 금속/비-금속 합금들을 제조할 수 있으므로, 고품질의 Ti-Al이 제조될 수 있다. 당업자에게 명백하게 되는 바와 같이, 개개의 티탄 합금들의 다양한 조성들이 가능하다. 임의의 특별한 조성의 형성은 공정에서 사용되는 출발 재료들의 화학량론 비에 따라 다를 것이다.
- <103> 다음의 예들에서, TiO_2 및 Al로부터 TiAl을 제조하는 실험적 가공은 이하 보인 개요도에 따라 수행되었다.



- <104>
- <105> 출발 재료들 TiO_2 및 Al의 서로 다른 조성들이 목표였다.
- <106> 적합한 환원제(예를 들면, CaH_2)의 양은 선택된 화학반응을 위해 사용된 화학량론 비들로부터 계산되었다. 이러한 문제들은 이 분야에 당업자의 지식 내에 있을 것이다.
- <107> 각각의 선택에 있어 TiO_2 및 Al 분말의 기계적 밀링은 Rock Lab Co. Ltd(현지 뉴질랜드 회사)로부터 고 에너지 원반-밀링 기계를 사용하여 2시간 동안 행해졌다. 밀링에 이어 환원반응을 수행하기 위해서 뉴질랜드로부터 현지 회사(Electric Furnace Co. Ltd)에 의해 제작된 반응 챔버 장치를 사용하여 열처리되었다. 밀링공정 및 열처리 공정 둘 다는 아르곤 기체 환경에서 수행되었다. 불활성 환경에서 행해졌던 가공 단계들에서 기기급(instrument grade)의 아르곤이 사용되었다. Viola 회사(미국)에 의해 제작된 이온-교환기에 의해 제조된 탈이온화된 물이 분쇄된 분말을 세정하기 위해 사용되었다.
- <108> 중간물 ($Ti(Al,O)/Al_2O_3$) 및 최종 Ti-Al 기반 분말의 분쇄는 초기 기계식 밀링을 위해 사용되었던, 독일의 Fa. Retsch에 의해 제작된 원심 볼 밀 S100을 사용하여 수행되었다. 환원 반응 공정은 뉴질랜드로부터의 현지 회사(Electric Furnace Co. Ltd)에 의해 제작된 수평 관 노를 사용하여 수행되었다.
- <109> 제조된 다양한 분말들의 분석들은 오클랜드 대학에 표면 및 재료과학 연구센터, 및 독일, 드레스덴, 프라운호퍼

소사이어티, 재료과학 연구소에 의해 완료되었다.

- <110> 예
- <111> (A) 환원반응을 사용하여 산화티탄 및 Al 혼합 분말들로부터 티탄 알루미늄 합금 분말들의 제조.
- <112> 예 1 - Al/TiO₂ 분말의 가공
- <113> 도 1은 원반 밀을 사용하여 1시간 동안 고 에너지 기계식 밀링에 의해 제조된 밀링된 Al/TiO₂ 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <114> XRD 패턴은 TiO₂ 및 Al를 유일한 현존한 상들(phase)로서 보여준다. 이로부터 기계식 밀링동안 상들 사이에 어떠한 현저한 반응도 없었던 것으로 결론지을 수 있다.
- <115> 도 2는 밀링된 분말의 분말 입자들의 단면의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진이다. 분말 입자들은 긴 Al 입자들(밝은 상)에 끼워진 TiO₂ 입자들(어두운 상)로 구성된 복합물 구조를 나타낸다.
- <116> 이어서 Al/TiO₂ 복합물 분말의 열 거동을 조사하기 위해서 시차열분석(Differential Thermal Analysis; DTA)이 사용되었다. 이것은 반응들이 어떤 온도에서 일어났는지를 알려주는데 도움을 주었다.
- <117> 도 3은 아르곤 기체 보호 하에서 1000℃에서 2시간 동안 Al/TiO₂ 복합물 분말을 열처리함으로써 제조된 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 복합물 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다. XRD 패턴은 Ti(Al,O) 및 Al₂O₃를 주 상으로서 나타내었다. 이것은 약 700℃ - 1200℃에서 2시간 동안 Al/TiO₂ 복합물 분말을 열처리하는 것이 Al/TiO₂ 복합물 분말을 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 복합물 분말로 전환시키는 데 충분함을 확인시킨다.
- <118> Ti(Al,O)/Al₂O₃ 복합물 분말 입자들의 미세구조는 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 조사되었다.
- <119> 도 4는 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 분말 입자의 단면의 전형적인 SEM 백스캐터링 사진이다. SEM 검사는 Al₂O₃ 입자들이 Ti(Al,O) 매트릭스에 균일하게 분포되었음을 보였다. 밝은 상은 Ti(Al,O)이고 어두운 상은 Al₂O₃이다.
- <120> 복합물 재료에 서로 다른 상들의 조성들은 SEM 및 EDX 기술을 사용하여 조사되었다. Ti(Al,O) 매트릭스의 EDX 스펙트럼(도 5(a))는 Ti 및 Al 피크들을 주 피크들로서 그리고 O 피크를 작은 피크로서 보여준다. 이것은 매트릭스가, 상당량의 용해된 Al 및 O를 함유하는 Ti이 농후한 상임을 확인시킨다. Al₂O₃ 입자들의 EDX 스펙트럼(도 5(b))은 이들이 Al₂O₃ 상임을 확인시키는 Al 및 O 피크들만을 나타내었다. 또한, 스펙트럼은 수지가 실장된 샘플에 적용되는 코팅 재료에 의해 야기되는 약한 Pt 피크와, 주변 매트릭스 재료로부터 시그널들(signal)에 의해 야기되는 것일 수 있을 약한 Ti 피크도 보여준다.
- <121> 도 6(a) 및 도 6(b)는 원반 밀을 사용하여 10분 동안 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 복합물 분말의 기계적 밀링(분쇄) 후에 제조된 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 분말의 입자 모폴로지(6(a)) 및 입자 크기 분포(6(b))를 도시한 것이다. 모든 입자들은 등축이다(equiaxed). 분말의 입자 크기 분포 곡선은 0.08 내지 10 마이크론 범위에서 2개의 겹치는 피크들을 보여준다.
- <122> 이에 이어 아르곤 기체 보호 하에서 2 내지 8 시간의 기간 동안 약 1100℃ 내지 1500℃의 온도 범위에서 CaH₂ 분말을 사용하여 수평 관 노에서 미세 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 분말이 환원되었다. 이 특정한 예에서 사용된 온도는 1100℃이었으며 시간은 4시간이었다.
- <123> 환원에 이어 분말 입자들의 표면적을 증가시키기 위해서 환원 제조물이 분쇄되었다(원반 밀에서). 분쇄 공정은 바람직하게는 10분 내지 1시간의 기간 동안 기계식 밀링 장비를 사용하여 수행될 수 있다. 이 특정의 예에서 사용된 시간은 30분이었다. 이것은 결과적인 용해가능한 최종 제조물들을 제거하기 위해 다음 세정 공정의 효율을 증가시킨다. 세정은 탈이온화된 물을 사용하고 이어서 탈이온화된 물에서 약 아세트산 용액(10wt% 아세트산)을 사용한 복수-단계였다.
- <124> 분쇄, 세정 및 최종 분말 제조물 건조 동작에 이어, 최종 분석 결과들이 보여졌다.
- <125> 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al 분말의 XRD 패턴이 도 7에 도시되었다. XRD 패턴은 Ti-Al 합금의 단일 상

과 세정된 잔류 상들을 보여준다.

<126> 환원 및 세정 후에 최종 Ti-Al 분말 입자 모폴로지의 SEM 사진이 도 8에 보여졌다. 이것은 등축 형상들을 가진 미세한 입자들의 Ti-Al을 보여준다.

<127> 분말 입자 크기들은 다음 표- 표 1에 나타낸 바와 같다.

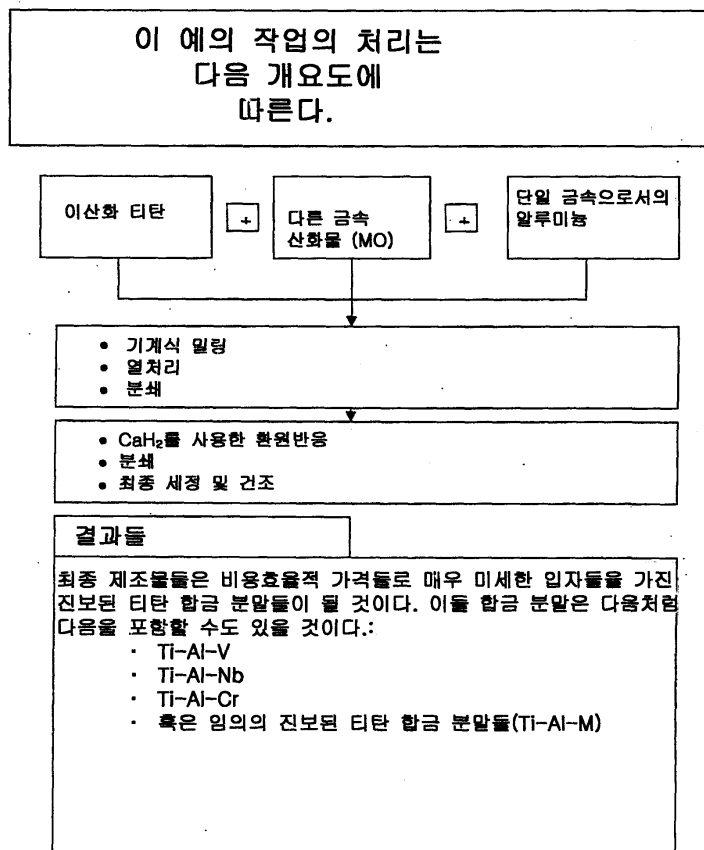
<128> 표 1

직경 (μm)	q (%)	합 : Q(x) (%)
0.877	0.190	0.190
1.005	0.911	1.101
1.151	2.908	4.009
1.318	6.180	10.189
1.510	9.067	19.256
1.729	9.789	29.045
1.981	8.453	37.498
2.269	6.399	43.897
2.599	4.651	48.547
2.976	3.514	52.062
3.409	2.939	55.001
3.905	2.828	57.829
4.472	3.167	60.996
5.122	4.040	65.036
5.867	5.544	70.580
6.720	7.428	78.008
7.697	8.477	86.486
8.816	6.929	93.415
10.097	3.852	97.266
11.565	2.103	99.369
13.246	0.631	100.000

<129>
<130> 표 1은 Ti-Al 최종 분말의 미세 입자들의 존재를 나타낸다.

<131> (B) 상이한 적용들을 위해 산화물들 및 Al로부터 진보된 티탄 합금 분말들의 제조(예를 들면, 티탄 바나듐 알루미늄 및 이외 3원 금속 합금들의 제조).

<132> 이하는 Ti-Al-M 합금 분말들을 제조하기 위한 기술의 이 부분의 실험적 가공을 보인 개요도이다.



<133>

- <134> 예 2:
- <135> 사전-테스트가 수행되었는데, 이 사전-테스트는 산화바나듐 V_2O_5 를 TiO_2 및 Al과 혼합하는 것을 포함한다. 이 혼합물은 98:2(wt%)의 $[TiO_2, Al]:V$ 의 화학량론 비에 기초하여 준비되었다. 분말 혼합물은 1시간 동안 원반 밀에서 기계적으로 밀링되었다. 밀링은 아르곤 기체 보호 하에서 수행되었다.
- <136> 밀링된 분말들 내에 서로 다른 상들이 XRD에 의해 분석되었다. 도 9는 밀링된 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다. XRD 패턴은 TiO_2 , 및 Al을 주 우세한 상들로서 그리고 VO_2 를 소수 상으로서 나타내었다. 이것은 TiO_2 와 Al 상들 간에 어떠한 반응도 일어나지 않았으며 밀링동안 일어난 유일한 반응은 제 1 형태의 산화바나듐이 이의 가장 가까운 산화물 VO_2 로의 환원이 있었음을 나타낸다.
- <137> 도 10은 아르곤 기체 보호 하에서 수평 관 노에서 4시간 동안 $1200^\circ C$ 에서, 열처리된 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다. 도 10에서 열처리된 분말에 대한 XRD 패턴은 Al_2O_3 을 주 우세한 상으로서, 티탄 농후 상을 Ti_3Al 로서, 그리고 바나듐 상들 AlVO 및 VO를 소수 상들로서 나타낸다.
- <138> 열처리된 분말은 이어서 분쇄되었으며, 이 단계에 이어 아르곤 기체 보호하에 4시간의 기간 동안 $1200^\circ C$ 의 온도에서 CaH_2 분말을 사용하여, 열처리된 분말이 환원되었다. CaH_2 량은 위에 언급된 바와 같이 화학량론 비에 기초하여 계산되었다. 환원반응 공정은 수평 관 노에서 수행되었다. 도 11은 열처리 후에 매우 제한된량의 V(2wt%)과 함께 Ti-Al의 XRD 패턴을 도시한 것이다. 전형적인 Ti-Al 상이 보여졌다.
- <139> 도 12는 최종 분말 입자들(최종 분쇄 및 세정 다음에)의 EDX 스펙트럼을 도시한 것이다. 도 12(a)는 Ti, Al 피크들을 주 피크들로서, 그리고 V의 작은 피크를 보이고 있다. 이 입자 모폴로지가 도 12(b)에 도시되었다. 사진은 매우 미세한 응집된 입자들을 보여준다.
- <140> 이들 결과들은 위에 언급된 재료들의 산화물 형태들을 티탄 합금 분말로 환원하기 위해 본 발명의 공정이 성공적으로 사용될 수 있음을 확인시킨다.
- <141> 이 사전-테스트는 Ti-6Al-4V를 제조하기 위해 화학량론 비를 달리하여 [90:6:4 wt%의 Ti:Al:V] 반복되었다. 최종 Ti-Al-V 입자들이 검토되었다.
- <142> 도 13은 최종 Ti-Al-V 제조물 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다. XRD 패턴은 전형적인 Ti-6Al-4V 상을 보여준다.
- <143> 도 14는 중국으로부터 수입된 상업적으로 제조된 Ti-6Al-4V 표준 분말과 이 발명의 공정에 따라 제조된 분말의 Ti-6Al-4V 패턴과의 비교를 도시한 것이다.
- <144> 최종 Ti-6Al-4V 분말 입자 크기들은 다음 표에 나타낸 바와 같다 - 표 2.

표 2

직경 (μm)	q (%)	합 : Q(x) (%)
0.510	0.102	0.102
0.584	0.225	0.327
0.669	0.506	0.833
0.766	1.100	1.934
0.877	2.188	4.121
1.005	3.797	7.918
1.151	5.558	13.476
1.318	6.742	20.218
1.510	6.793	27.011
1.729	5.807	32.817
1.981	4.369	37.187
2.269	3.039	40.226
2.599	2.065	42.291
2.976	1.450	43.741
3.409	1.111	44.851
3.905	0.971	45.822
4.472	1.000	46.822
5.122	1.231	48.052
5.867	1.786	49.838
6.720	2.905	52.743
7.697	4.823	57.566
8.816	7.061	64.627
10.097	8.529	73.156
11.565	10.794	83.950
13.246	9.902	93.852
15.172	5.091	98.943
17.377	1.057	100.000

표 2는 Ti-Al-V 최종 분말의 입자들이 제조되었음을 보여준다.

최종 제조물의 분석은 매우 미세한 입자 크기들을 가진 Ti-6Al-4V 합금 분말의 성공적 제조를 보여준다. 이것은 Ti-Al-V 합금 분말들의 제조를 달성함에 있어 Al 및 CaH₂로 Ti 및 V 산화물들의 환원이 성공적이었음을 나타낸다.

예 3:

이 예에 있어 출발 재료들은 산화크롬, 산화티탄, 및 알루미늄 분말들이었다. 11.6:64.3:24.1 wt%로 Cr₂O₃:TiO₂:Al의 화학량론 비가 적용되었다. 최종 분말은 예 2의 단계들에 따름으로써 제조되었다. 이 분말은 분말 코팅 적용을 위해 사용될 수 있다.

도 15는 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Cr 분말 제조물의 XRD 패턴을 도시한 것이다. XRD 패턴은 Ti-Al을 우세한 상으로서 나타내었다.

환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Cr 분말의 분말 입자들이 주사형 전자 현미경을 사용하여 조사되었다. 도 16(a)는 Ti-Al-Cr 입자들의 EDX 스펙트럼을 도시한 것이다. 도 16(b)는 Ti-Al-Cr 입자의 단면의 사진도이다.

최종 Ti-Al-Cr 분말 입자 크기들은 다음 표 - 표 3에 나타낸 바와 같다.

표 3

직경 (μm)	q (%)	합 : Q(x) (%)
1.151	0.128	0.128
1.318	0.466	0.594
1.510	1.204	1.799
1.729	2.234	4.033
1.981	3.083	7.116
2.269	3.343	10.459
2.599	3.045	13.504
2.976	2.505	16.008
3.409	1.995	18.003
3.905	1.635	19.638
4.472	1.448	21.086
5.122	1.434	22.520
5.867	1.612	24.132
6.720	2.050	26.182
7.697	2.866	29.048
8.816	4.141	33.190
10.097	5.828	39.018
11.565	8.708	47.726
13.246	12.689	60.415
15.172	16.061	76.476
17.377	14.718	91.194
19.904	7.415	98.609
22.797	1.391	100.000

표 3은 Ti-Al-Cr 미세 분말의 미세 입자들이 제조되었음을 나타낸다. 더 큰 크기들은 입자 응집에 기인할 수도 있을 것이다.

예 4:

이 예에 있어 출발 재료들은 산화이트륨, 산화티탄 및 알루미늄 분말들이었다. 2:67.6:30.4 wt%으로 Y_2O_3 : TiO_2 :Al의 화학량론 비가 적용되었다.

예 2의 단계들에 따름으로써 제조된 최종 분말은 Ti-Al-Y이었다. 포함된 소량의 Y는 티탄 합금의 질을 개선하기 위해 의도된 것이다. 이 분말은 분말 코팅 적용을 위해 제조될 수도 있다.

도 17은 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Y 분말 제조물의 XRD 패턴을 도시한 것이다. XRD 패턴은 Ti-Al을 우세한 상으로서 나타내었다.

주사형 전자 현미경을 사용하여, 제조된 재료의 조성을 판정하기 위해서 EDX 기술이 사용되었다. 도 18(a)은 최종 Ti-Al-Y 분말의 EDX 스펙트럼을 도시한 것이다. 분석은 Ti-Al 피크들을 주 피크들로서 그리고 Y을 작은 피크로서(출발 재료에서 사용된 소량의 Y_2O_3 에 기인하여) 보여준다. 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Y 분말의 SEM 사진이 도 18(b)에 도시되었다. 이것은 제조된 Ti-Al-Y 분말의 비교적 큰 입자 크기를 나타낸다. 이것은 입자 크기 분포의 측정들을 표로 작성한 표 4에도 보여졌다.

최종 Ti-Al-Y 분말 입자 크기들이 다음 표 - 표 4에 보여졌다.

<163> 표 4

직경 (μm)	q (%)	합 : Q(x) (%)
1.510	0.164	0.164
1.729	0.265	0.429
1.981	0.377	0.806
2.269	0.486	1.292
2.599	0.583	1.875
2.976	0.669	2.544
3.409	0.753	3.297
3.905	0.845	4.142
4.472	0.956	5.098
5.122	1.095	6.192
5.867	1.264	7.456
6.720	1.462	8.917
7.697	1.680	10.597
8.816	1.906	12.503
10.097	2.127	14.630
11.565	2.321	16.950
13.246	2.464	19.415
15.172	2.549	21.964
17.377	2.598	24.561
19.904	2.651	27.212
22.797	2.753	29.965
26.111	2.938	32.904
29.907	3.220	36.123
34.255	3.609	39.732
39.234	4.191	43.922
44.938	5.149	49.071
51.471	6.379	55.451
58.953	7.590	63.040
67.523	8.204	71.245
77.340	8.346	79.590
88.583	7.130	86.720
101.460	4.781	91.501
116.210	2.792	94.293
133.103	1.789	96.083
152.453	1.293	97.376
174.616	1.005	98.381
200.000	0.777	99.157
229.075	0.534	99.691
262.376	0.309	100.000

<164>

<165> 표 4는 제조된 최종 Ti-Al-Y의 입자 크기들을 나타낸다.

<166> 예 2 내지 4는 본 발명의 공정에 의해 제조된 Ti 및 Al를 포함하는 다양한 복수-금속 합금들의 성공적 제조를 보여준다. 저 레벨들을 포함하여, 요망된다면 서로 다른 중량비들로 합금에 추가의 금속들(예를 들면 V, Ni, Nb, Y, Cr, Co, Mo, 등)이 첨가될 수 있다. 이 발명을 파악한 당업자에게 명백하게 되는 바와 같이 Ti 및 Al에 기초한 다른 복수-금속 합금들의 제조도 가능할 것이다.

<167> 이 명세서 내에서 종래 기술의 제조물들 및/또는 공정들에 대한 참조는 이 참조의 내용이 다른 것을 나타내지 않는 한 어떤 특별한 권한으로도 이러한 종래 기술이 당업자의 공통되는 일반적인 지식을 구성할 것이라는 인정으로 취해지지 않아야 한다.

<168> 전술한 바에서 공지된 등가물들을 갖는 발명의 구체적 성분들 혹은 완전체들에 대한 언급이 행해졌으나 이러한 등가물들은 개별적으로 개시된 것처럼 여기 포함된다.

<169> 이 발명이 단지 예로서 그리고 이의 가능한 실시예들을 참조하여 기술되었을지라도, 첨부된 청구항들에 정의된 발명의 범위 혹은 정신 내에서 수정들 혹은 개선들이 행해질 수 있음을 알아야 한다.

도면의 간단한 설명

<65> 도 1은 원반 밀을 사용하여 1시간 동안 고 에너지 기계식 밀링에 의해 제조된 밀링된 Al/TiO₂ 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다.

<66> 도 2는 밀링된 분말의 분말 입자들의 단면의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진도이다.

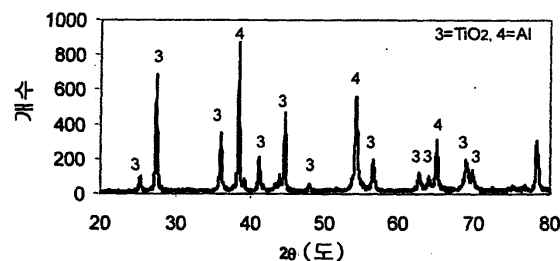
<67> 도 3은 1000℃에서 2시간 동안 Al/TiO₂ 복합물 분말을 열처리함으로써 제조된 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 복합물 분말의 XRD 패턴을 보인 것이다.

<68> 도 4는 Ti(Al,O)/Al₂O₃ 분말 입자의 전형적인 SEM 백스캐터링 사진도이다.

- <69> 도 5는 $\text{Ti}(\text{Al},\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합물 분말 입자에서 서로 다른 지역들, (a) $\text{Ti}(\text{Al},\text{O})$ 상 및 (b) Al_2O_3 상으로부터의 EDX 스펙트럼들을 도시한 것이다.
- <70> 도 6(a)는 $\text{Ti}(\text{Al},\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말의 입자 모폴로지를 보인 것이고 도 6(b)는 입자 크기 분포를 도시한 것이다.
- <71> 도 7은 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <72> 도 8은 환원 반응 및 세정이 이어진 가공 후에 분말의 Ti-Al 입자 모폴로지를 보인 것이다.
- <73> 도 9는 Ti-Al-V의 제조에서 밀링된 분말의 XRD 패턴을 보인 것이다.
- <74> 도 10은 Ti-Al-V를 제조하기 위해 아르곤 기체 보호 하에서 수평 관 노에서 4시간 동안 1200°C 에서, 열처리된 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <75> 도 11은 사전-테스트 예에서 열처리 후에 Ti-Al의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <76> 도 12(a)는 Ti-Al-V 분말의 EDX 스펙트럼을 도시한 것이고, 도 12(b)는 건조되었지만 그러나 최종으로 분쇄되지 않은 Ti-Al-V 분말 입자들의 SEM 사진도이다.
- <77> 도 13은 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-6Al-4V 제조물 분말의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <78> 도 14는 표준 Ti-6Al-4V 분말과 이 발명의 공정을 사용하여 제조된 Ti-6Al-4V 분말간에 XRD 패턴 비교도이다.
- <79> 도 15는 환원반응, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Cr 분말 제조물의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <80> 도 16(a)는 Ti-Al-Cr의 EDX 스펙트럼을 도시한 것이고, 도 16(b)는 Ti-Al-Cr 입자들의 단면의 SEM 사진도이다.
- <81> 도 17은 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Y 분말 제조물의 XRD 패턴을 도시한 것이다.
- <82> 도 18(a)는 환원, 분쇄 및 세정 후에 최종 Ti-Al-Y 분말의 EDX 스펙트럼을 도시한 것이며, 도 18(b)는 전형적인 Ti-Al-Y 입자의 단면의 SEM 사진도이다.

도면

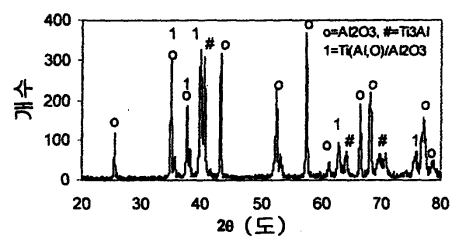
도면1



도면2



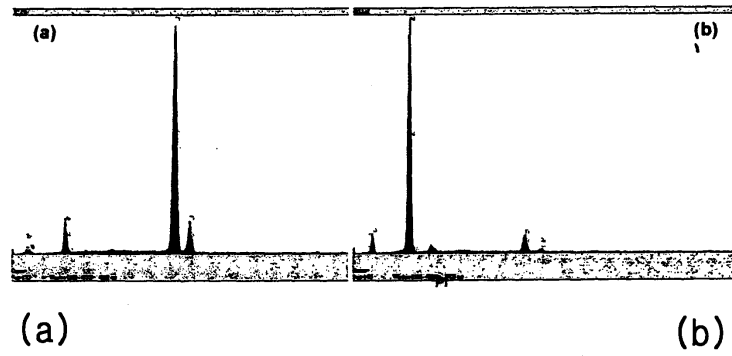
도면3



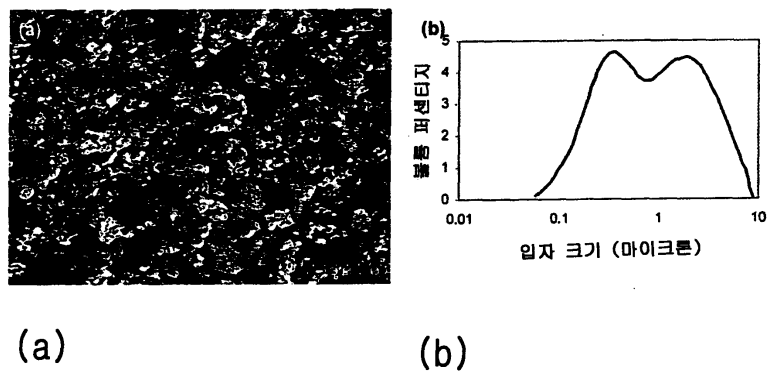
도면4



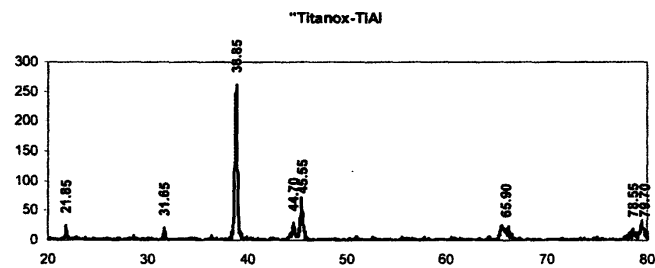
도면5



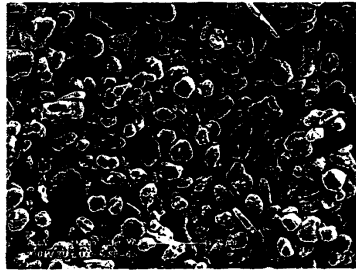
도면6



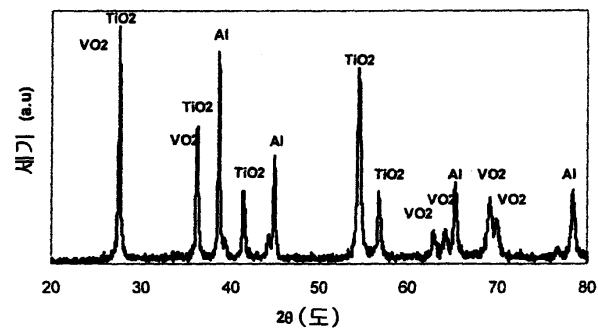
도면7



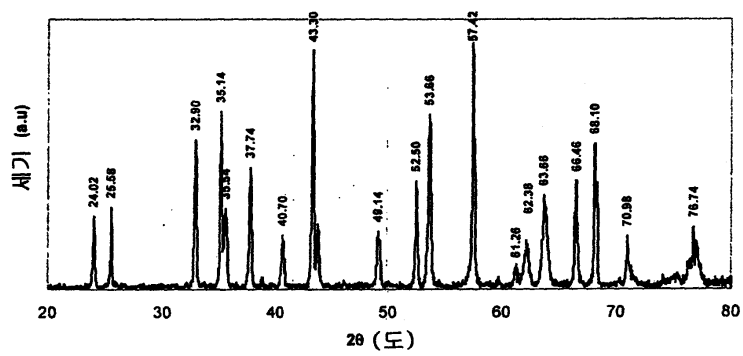
도면8



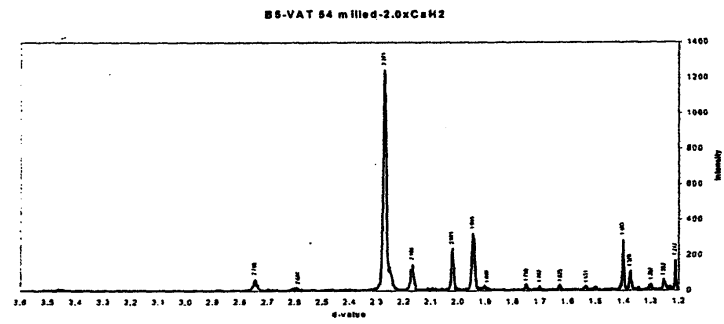
도면9



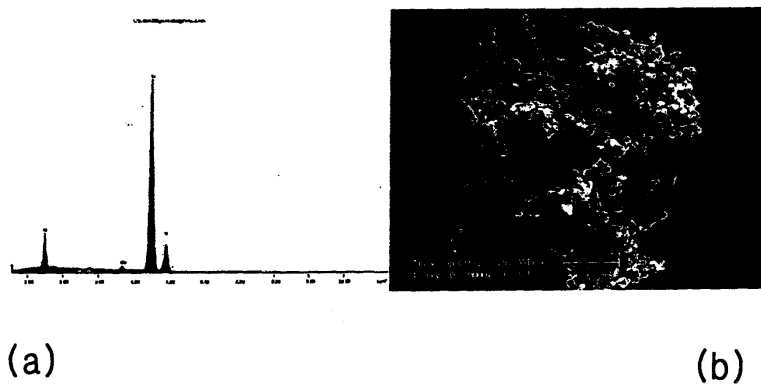
도면10



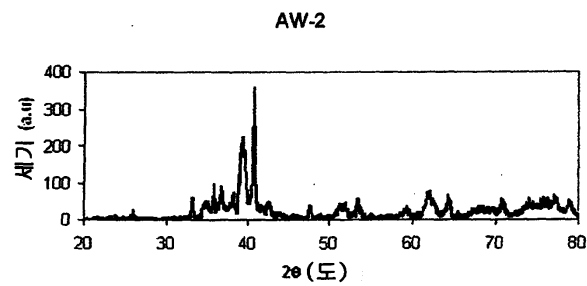
도면11



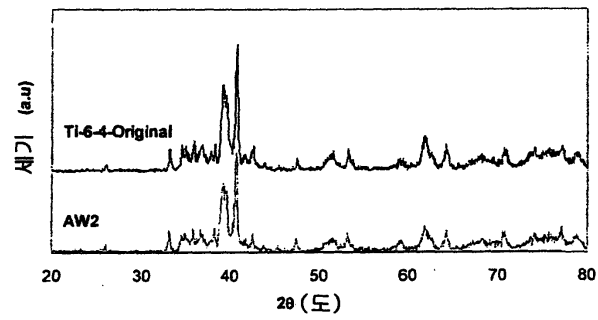
도면12



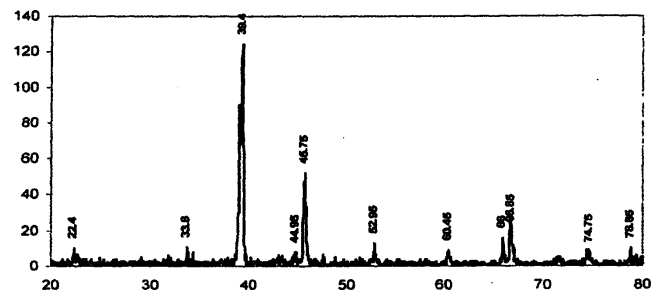
도면13



도면14



도면15



도면16

