(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0123049
(43) 공개일자 2010년11월24일

(51) Int. Cl.
*C22B 34/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0042052
(22) 출원일자 2009년05월14일
심사청구일자 2009년05월14일

(71) 출원인
**한국기계연구원**
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
**이동원**
경상남도 창원시 성주동 프리빌리지 아파트 106-902
**김병기**
부산시 동래구 온천2동 럭키 아파트 1-105
(74) 대리인
**이원희**

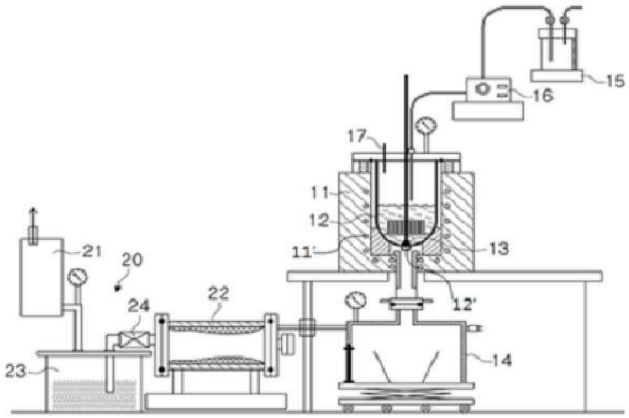
전체 청구항 수 : 총 6 항

# (54) 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법

## (57) 요 약

본 발명은 스폰지 티타늄을 제조하는데 있어서 99.8% 이상의 고순도 스폰지 티타늄을 제조하기 위한 진공축출 방법에 관한 것이다. 이러한 고순도 티타늄은 용해 및 가공 열처리를 거쳐, 유관 산업체에서 일반 저순도급 부품(레저용 부품, 볼트/너트용 부품, 파이프용 부품 등)은 물론 의료용 부품이나 항공기용 부품과 같은 고순도급 부품의 제조에도 활용될 수 있다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PICG080
부처명 기업(옥산IMT)지원
연구관리전문기관
연구사업명 수탁연구사업
연구과제명 스폰지 타타늄 양산화 기술개발
기여율
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2007년 11월 01일 ~ 2008년 10월 31일

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

저온 및 진공의 조건 하에서 축출을 수행하는 단계(단계1), 및 고온 및 진공의 조건 하에서 축출을 수행하는 단계(단계2)를 포함하는, 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법.

### 청구항 2

청구항 1 에 있어서, 상기 단계 1 의 진공은 고진공인 것을 특징으로 하는 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법.

### 청구항 3

청구항 1 에 있어서, 진공축출은 900~1000 ℃ 및 $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$ 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법.

### 청구항 4

청구항 3 에 있어서, 진공축출은 온도 900 ℃ 에서, 순차적으로 0.5시간 동안 진공 $10^{-2}$ torr 에서, 그 다음에는 1시간 동안 압력 $10^{-5}$ torr 에서 수행되는 특징으로 하는 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법.

### 청구항 5

청구항 3 에 있어서, 진공축출은 온도 900 ℃ 에서, 순차적으로 0.5시간 동안 진공 $10^{-2}$ torr 에서, 그 다음에는 3.5시간 동안 압력 $10^{-5}$ torr 에서, 그 다음에는, 1000 ℃ 에서, 3.5시간 동안 압력 $10^{-5}$ torr에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법.

### 청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법으로 수득한 고순도 스폰지 티타늄.

## 명 세 서

## 발명의 상세한 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스폰지 티타늄을 제조하는데 있어서 99.8% 이상의 고순도 스폰지 티타늄을 제조하기 위한 진공축출 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 티타늄 소재는 항공기, 군수, 화학 플랜트, 제강, 레저, 건축 및 액세서리 부품 등 방대한 산업에서 적용되고 있다. 원소재를 전량 수입하고 있는 국내 시장은 최근 대내외적으로 항공, 군수 및 전자부품 산업의 고도화에

따라 그 수요량이 매년 증가하고 있는 추세이다.

[0003] 현재 전 세계적으로 스폰지 티타늄을 양산하고 있는 공정은 염화티탄을 마그네슘으로 환원하는 공정(Kroll Process)이다. 그 외에도 산화티탄늄을 전기화학적 방법으로 분해하여 티타늄을 제조하는 공정이 새롭게 연구 개시되고 있으나, 생산성이 Kroll 공정에 비해 크게 저조한 관계로, 아직까지 전 세계적인 양산 체계는 Kroll 공정에 의존하고 있는 실정이다.

[0004] 한편 Kroll 공정의 경우, 환원 및 진공축출의 분리형 공정을 적용하고 있어, 1 배치(batch) 제조를 위해서 장시간 소요되는 점 그리고 저품질의 반응기 사용에 따른 불순물 혼입 등의 문제가 여전히 존재하고 있어, 국내의 경우, 기존 Kroll 장비 구조 및 공정을 개선하여 더욱 효율적인 생산 체계를 구축할 필요가 있다.

[0005] 티타늄(Ti)은 지각을 구성하는 금속원소 중 알루미늄(Al)과 철(Fe) 및 마그네슘(Mg)에 이어 4번째로 많은 원소로서, 대부분 산화티타늄($TiO_2$)의 형태로 존재하고 있다. 따라서, 티타늄을 제조하기 위해서는 산화티타늄을 50~90% 함유한 원광석을 염소가스($Cl_2$)와 반응시켜 염화티타늄($TiCl_4$)을 만들고, 이것을 정제한 후 마그네슘이나 나트륨(Na)으로 환원하여 제조한다. 이렇게 만든 티타늄은 스폰지 형태로 되어 있으므로, 스폰지 티타늄이라 한다.

[0006] 통상적인 산업용 스폰지 티타늄의 제조방법은 하기 반응식 1의 화학 반응을 기초로 하는 공정을 이용하고 있다.

[0007] [반응식 1]

[0008] $TiCl_4(g) + 2Mg(\ell) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(\ell)$

[0009] 구체적으로, 850~900 ℃의 액상 마그네슘[Mg(ℓ)] 내로 액상 염화티타늄[$TiCl_4(\ell)$]을 공급하면, 약 130 ℃에서 기화되는 액상 염화티타늄이 급격하게 기화되며, 기화된 염화티타늄[$TiCl_4(g)$]이 액상 마그네슘[Mg(ℓ)]과 반응하여 고체 티타늄[Ti(s)]으로 환원된다. 이때, 티타늄은 잉여 액상 마그네슘과 액상 염화마그네슘[$MgCl_2$(ℓ)]의 혼합물 속에 스폰지 형태로 존재하게 된다. 이후, 액상 마그네슘과 액상 염화마그네슘이 제거되며, 상기 티타늄의 표면 및 반응기의 내벽에 잔류한 액상 마그네슘과 액상 염화마그네슘은 900~1000 ℃에서 진공에 의해 기화 축출되며, 순수한 금속 티타늄만이 남게 되어 스폰지 티타늄의 제조가 완료된다.

[0010] 상기한 과정을 거쳐 제조되는 스폰지 티타늄에는 마그네슘(Mg 또는 MgO의 형태로 존재)과 염소가 주요 불순물로 포함되며, 기타 가능한 불순물로 철(Fe), 망간(Mn), 산소(O), 탄소(C) 등이 존재하게 된다.

[0011] 미국특허 제4403769는 마그네슘 금속과 이와 혼합된 염화마그네슘의 오염물로부터 처리 곤란한 금속을 분리하는 진공 분리기에 관한 것으로서, 상기 진공 분리기는 폐쇄 공간이 마련되어 있는 수직 신장 원통형 증류기, 용기 내에 충전되는 상기 혼합물을 수용하는 챔버, 상기 혼합물로부터 상기 오염물의 부분을 증발시키기 위한 가열 수단, 그와 같은 오염물을 응축시키기 위한 냉각 수단, 및 증류기를 고도의 진공으로 탈가스하기 위한 수단을 포함하고 있는데, 이 특허에서는 구체적인 진공축출 공정의 조건이 개시되어 있다.

[0012] 한국공개특허 제2009-0021667호는 스폰지 티타늄 제조방법에 관한 것으로서, 상기 제조방법은 850~950℃의 액상 마그네슘이 들어있는 반응기(11)에 액상의 염화티타늄을 일정량 공급하여 스폰지 티타늄으로 환원시키는 단계와; 잉여 액상 마그네슘과 액상 염화마그네슘을 낙하시켜 회수하는 단계와; 상기 반응기(11)를 1050~1100℃로 가열하고 진공을 인가하여 잔류 마그네슘 및 염화마그네슘을 기화시킨 후 기화가스를 반응기의 하부측으로 진공축출하는 단계와; 진공축출에 의해 유도된 기화가스를 응축시켜 마그네슘 및 염화마그네슘을 회수하고 상기 반응기(11)로부터 스폰지 티타늄을 취출하는 단계와; 상기 반응기(11)로부터 취출된 스폰지 티타늄을 3~10% 농도의 약염산 수용액 내에서 5~10시간 동안 교반시키는 후처리를 수행하여 스폰지 티타늄의 순도를 향상시키는 단계를 포함하고 있는데, 이 특허에서도 구체적인 진공축출 공정의 조건이 개시되어 있다.

## *발명의 내용*

### 해결 하고자하는 과제

[0013] 스폰지 티타늄의 제조 방법에서는, 진공축출 온도 및 압력 제어에 의해 스폰지 티탄에 유입되는 오염원의 차이가 심하므로, 온도 및 압력의 설정이 중요하다.

[0014] 본 발명은 종래에 비해서 고순도인 스폰지 티타늄을 얻기 위해서 예의 연구하던 중, 특정 공정 조건 하에서 진공축출을 수행함으로써 스폰지 티타늄을 고순도로 얻을 수 있다는 것을 발견했고, 이에 따라 본 발명을 완성했다.

[0015] 본 발명의 목적은 고순도 스폰지 티타늄의 제조를 위한 진공축출 방법 및 이 방법으로 수득한 고순도 스폰지 티타늄을 제공하는 것이다.

### 과제 해결수단

[0016] 진공축출은 900℃ ~ 1100℃ 범위에서 가능하나, 이 범위의 온도 중 낮은 범위에서는, 스폰지 티타늄의 수축이 억제되기 때문에 Mg 및 $MgCl_2$ 를 완전히 제거하기에는 용이하지만, 제조된 스폰지 티타늄을 최종 상온 냉각 후 대기중 취출 시 다량의 내부 기공과 관련하여 비표면적이 크기 때문에 표면측 산소농도가 높은 형태로 제조되는 단점이 있다. 한편 진공축출 온도를 높일 경우, 취출되는 스폰지 티타늄의 비표면적이 감소되어 산소농도는 상당히 낮출 수 있지만, 고온진공 처리 중 스폰지 티타늄의 수축거동 때문에 폐기공이 다량 형성되기 때문에 Mg 및 $MgCl_2$ 가 축출되기 어려운 단점이 있다. 이와 관련된 진공축출 온도에 따른 현상 분석은 다음과 같다.

[0017]

| 온도 (℃) | 스폰지 | | 축출 대상물의 기화속도 | Fe, Cr, Ni 의 오염 정도 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 기공도(%) | 산소(%) | | | |
| | 850 | 60~80 | 0.5~1.0 | 저 | 극저 |
| 900 | 50~60 | 0.1~0.5 | 중 | 저 | |
| 1000 | 50 이하 | 0.5 이하 | 고 | 중/고 | |

[0018] 따라서, 상기의 상반되는 단점을 동시에 극복하기 위해서는 제1 단계로 저온 및 진공의 조건 하에서 축출을 충분히 수행한 다음, 제2 단계로 고온 및 진공의 조건 하에서 축출함으로써 가능하다. 더욱, 제1 단계의 저온 및 진공이 조건 하에서의 축출 시에 진공도를 높여주는 방식을 통해 스폰지 티타늄 순도를 더욱 향상시킬 수 있다.

### 효 과

[0019] 스폰지 티타늄의 제조 시에, 본 발명의 진공축출 방법을 적용하면, 스폰지 티타늄을 99.8% 이상의 순도로 제조할 수 있다. 이러한 고순도 티타늄은 용해 및 가공 열처리를 거쳐, 유관 산업체에서 일반 저순도급 부품(레저용 부품, 볼트/너트용 부품, 파이프용 부품 등)은 물론 의료용 부품이나 항공기용 부품과 같은 고순도급 부품의 제조에도 활용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 먼저, 스폰지 티타늄의 제조 방법을 도1을 참조하여 구체적으로 설명하면,

[0021] 반응기(11)에 순도 99.9%의 금속 마그네슘을 공급한 후, 가열로(12)를 이용하여 반응기(11)를 가열하면, 금속 마그네슘이 녹아 액상 마그네슘이 된다. 이때, 상기 반응기(11)의 온도는 850~950℃로 유지하게 되는데, 마그네슘의 녹는점이 650℃이므로 마그네슘은 액상을 유지하게 된다. 이 상태에서 티타늄 저장조(15)에 저장된 순도 99.9%의 액상 염화티타늄을 정량공급기(16)를 통해 상기 반응기(11)에 정량 공급하게 되면, 염화티타늄이 급격하게 기화되면서 액상 마그네슘과 반응하여 액상 마그네슘 내에 스폰지 티타늄이 환원되어 형성된다. 이때, 염화티타늄과 마그네슘의 반응에 따라 생성된 액상의 염화마그네슘은 염화티타늄과 반응하지 않은 잉여의 액상

마그네슘과 혼합된 상태를 유지하게 된다.

[0022] 그 다음, 상기 반응기(11)에 설치된 스토퍼(13)를 조작하여 반응기(11)에 형성된 구멍(11')을 개방하게 되면, 액상의 잉여 마그네슘과 염화마그네슘은 상기 구멍(11') 및 가열로(12)의 관통공(12')을 통해 회수부(14)로 낙하하여 냉각됨으로써 회수한다. 이때, 마그네슘의 녹는 점은 650℃이고 염화마그네슘의 녹는 점은 712℃이므로, 냉각 온도의 조절을 통해 염화마그네슘과 마그네슘을 분리하여 회수할 수 있다. 그 후, 상기 스토퍼(13)를 이용하여 상기 반응기(11)의 구멍을 막고 안정화가스 공급튜브(17)를 통해 아르곤(Ar) 등의 불활성 가스를 공급함으로써 불활성 분위기 하에서 반응기(11)의 내부를 냉각시키게 된다. 물론, 불활성 가스 대신에 상기 안정화가스 공급튜브(17)를 통해 상기 반응기(11) 내에 진공을 인가하여 냉각시키는 것도 가능하다.

[0023] 그리고, 상기 반응기(11)로부터 액상의 잉여 마그네슘과 염화마그네슘을 회수부(14)로 배출한다.

[0024] 상기 반응기(11)의 내벽 및 상기 스폰지 티타늄의 표면에는 마그네슘이나 염화마그네슘이 남아 있게 되므로, 이를 제거하기 위하여 상기 가열로(12)를 이용하여 반응기(11)를 재차 가열하게 된다. 이때, 상기 스토퍼(13)를 이용하여 구멍(11')을 개방함으로써 진공펌프(21)에 의해 발생한 진공이 상기 회수부(14)와 반응기(11)의 내부에 인가된다.

[0025] 이와 같이, 상기 반응기(11)에 진공이 인가되면, 상기 가열로(12)에 의한 반응기(11)의 가열온도를 마그네슘이나 염화마그네슘의 끓는 점보다 낮출 수 있다.

[0026] 즉, 마그네슘의 끓는 점은 1100℃ 이고, 염화마그네슘의 끓는 점은 1412℃이므로, 이들을 모두 기화시키기 위해서는 1412℃ 이상으로 가열해야 하지만, 이를 진공처리하게 되면 끓는 점이 낮아져 900~1000 ℃ 범위까지만 반응기(11)를 가열하더라도 마그네슘과 염화마그네슘이 모두 기화하게 된다.

[0027] 이후, 기화된 가스는 개방된 구멍(11') 및 관통공(12')을 통해 축출되며, 회수부(14)를 거쳐 진공펌프(21) 쪽으로 이동하게 된다. 이때, 상기 회수부(14) 후방에 설치된 냉각수 챔버(22)는 기화가스를 각 원소의 녹는 점 이하까지 냉각시키게 되고, 냉각된 기화가스는 냉각수 챔버(22)의 내측에 응축되어 제거되며, 일부의 유해가스는 필터(24)에 의해 흡착되어 제거된다. 다만, 상기 필터(24)를 통과한 기체가 오일탱크(23)의 오일을 통과하도록 함으로써 회수된 기화가스에 의해 상기 진공펌프(21)가 손상되는 것을 방지한다. 이후, 상기 반응기(11)를 상온까지 냉각시킨 후 상기 반응기(11)로부터 스폰지 티타늄을 취출한다.

[0028]

[0029] 본 발명에서는, 상기의 스폰지 티타늄의 제조 방법의 일부인 진공축출 방법에 있어서, 상기 반응기(11)의 내벽 및 상기 스폰지 티타늄의 표면에 남아 있는 마그네슘이나 염화마그네슘을 효율적으로 제거하기 위하여 반응기의 가열 온도 및 진공 조건을 달리하여 진공축출을 수행하였다.

[0030] 반응기의 가열 온도 및 진공 조건에 따른 불순물의 제거 결과는 하기의 표1에 나타나 있다.

*표 1*

[0031]

| 실시예 번호 | Ti | Fe | Ni | Cr | Cl | Mg | N | C | O | Ti 순도 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Bal | 0.008 | 0.002 | 0.003 | 0.009 | 0.006 | 0.025 | 0.075 | 0.535 | 99.564 |
| 2 | Bal | 0.173 | 0.216 | 0.159 | 0.132 | 0.083 | 0.020 | 0.056 | 0.125 | 99.312 |
| 3 | Bal | 0.001 | 0.004 | 0.017 | 0 | 0 | 0.021 | 0.036 | 0.460 | 99.742 |
| 4 | Bal | 0.154 | 0.129 | 0.112 | 0.01 | 0.015 | 0.009 | 0.046 | 0.121 | 99.719 |
| 5 | Bal | 0.151 | 0.103 | 0 | 0 | 0 | 0.006 | 0.001 | 0.048 | 99.863 |

진공축출의 실시 시간은 총 5시간이며, 그 조건은 다음과 같다.

1: 900℃, 5hr in $10^{-2}$ torr (회전식 진공 펌프)

2: 1000℃, 5 hr in $10^{-2}$ torr

3: 순차적으로 900℃, 0.5 hr in $10^{-2}$ torr, 및 900℃, 4.5 hr in $10^{-5}$ torr (확산 진공 펌프)

4: 순차적으로 1000℃ 0.5 hr in $10^{-2}$ torr, 및 1000℃ 4.5 hr in $10^{-5}$ torr

5: 순차적으로 900℃ 0.5 hr in $10^{-2}$ torr, 900℃ 3.5 hr in $10^{-5}$ torr, 및 1000℃ 1 hr in $10^{-5}$ torr.

[0032] 공정 조건 달리한 진공축출 방법으로 수득한 스폰지 티타늄에 포함된 성분들을 다양한 분석기 및 질량 분광장치(Mass-Spectrometer)를 이용하여 측정하였다.

[0033] 그 결과, 불순물로 0.008~0.173 wt%의 철(Fe), 0~0.132 wt%의 염소(Cl), 0~0.083 wt%의 마그네슘(Mg), 0.121~535 wt%의 산소(O) 등이 검출되었으며, 이들의 총합은 0.1wt% 이하였다.

[0034] 특히, 저온 및 고진공을 적용한 실시예 3 에서는 Cl 및 Mg 이 전혀 검출되지 않았으며, 저온 및 고진공을 적용한 후, 무산소 분위기에서 약간의 고온을 적용한 실시예 5 에서는, Fe, Ni, O 등의 불순물이 전체적으로 극소량으로 존재하였다. 따라서, 본 발명의 진공 추출 공정의 반응 조건을 달리하면, 최대 순도 99.863% 의 고순도 티타늄의 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0035] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명의 범위는 이같은 특정 실시예에만 한정되지 않으며, 해당분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 특허청구범위 내에 기재된 범주 내에서 적절하게 변경이 가능할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 종래의 스폰지 티타늄의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

[0037] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0038] 11: 반응기 11': 구멍

[0039] 12: 가열로 12': 관통공

[0040] 13: 스토퍼 14: 회수부

[0041] 15: 염화티타늄 저장조 16: 정량공급기

[0042] 17: 안정화가스 공급튜브 20: 진공축출수단

[0043] 21: 진공펌프 22: 냉각수 챔버

[0044] 23: 오일탱크 24: 필터

## 도면

### 도면1

