



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월10일  
(11) 등록번호 10-1284083  
(24) 등록일자 2013년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22B 34/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0115781

(22) 출원일자 2010년11월19일

심사청구일자 2010년11월19일

(65) 공개번호 10-2012-0054420

(43) 공개일자 2012년05월30일

(56) 선행기술조사문헌

JP평성08014009 A

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

임재원

대전광역시 유성구 가정로 63, 110동 1105호 (신성동, 럭키하나아파트)

최국선

대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 101동 901호 (도룡동, 현대아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김순용

전체 청구항 수 : 총 2 항

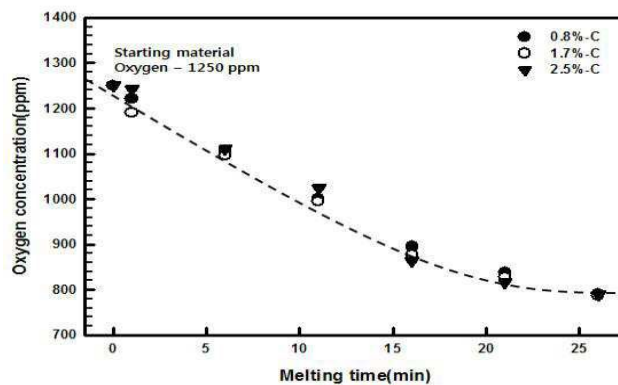
심사관 : 오준철

(54) 발명의 명칭 탄소분말의 첨가에 의한 Ti 내 산소 저감 방법

**(57) 요약**

본 발명은 순수 티타늄에 탄소를 첨가하여 용해시키는 공정을 포함하는, 저산소 티타늄의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따를 때, 티타늄의 용해시에도 티타늄 내 산소의 농도가 증가되지 않고 오히려 저감되므로, 기존의 티타늄 내 산소가 고용되었을 때 제거가 거의 불가능한 문제점을 해결하는 효과를 가진다.

**대표도** - 도4



(72) 발명자

**오정민**

대전광역시 대덕구 비래동 금석백조아파트 103동  
201호

**조성욱**

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 104-1006  
(전민동, 나래아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2009-018
부처명	지식경제부
연구사업명	기본사업
연구과제명	전략금속 산업원료화 기술개발
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2009.01.01 ~ 2011.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

순수 티타늄에 티타늄 총 중량 대비 0.01~5wt%의 탄소를 첨가하여 수 초 내지 30분 동안 용해시키는 공정을 포함하는, 저산소 티타늄의 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 용해 공정은 진공 아크 용해법, 전자빔 용해법, 또는 플라즈마 아크 용해법을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 저산소 티타늄의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 순수 티타늄에 탄소를 첨가하여 용해시키는 공정을 포함하는, 저산소 티타늄의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 21세기 신기술의 발전과 더불어 새로운 소재의 개발이 활발히 진행되고 있는데, 이러한 상황에서 티타늄과 티타늄 합금은 우주항공산업, 해양기기, 화학공업, 원자력 및 화력 발전소, 생체 의료재료, 자동차등 광범위한 분야에서 대표적인 신소재 중 하나로 각광받으며 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 티타늄은 기계적, 물리적 성질을 저하시킬 수 있을 정도의 많은 산소와 질소를 포함하고 있기 때문에, 산업적으로 이용하기 위해서는 불순물인 산소와 질소의 양을 적정 수준 이하로 정련하는 것이 요구된다. 특히 티타늄에 있어서 산소는 그 고용도가 약 33 at% 로 아주 크고 강한 활성으로 인하여 쉽게 오염되기 쉬운 원소이기 때문에, 이러한 산소는 티타늄 내에 한번 고용되면 제거가 거의 불가능하고 티타늄의 재활용 공정에 있어서 큰 문제점으로 대두되고 있다. 일반적인 공업용 순수 티타늄에서는 1000ppm 이상 4000ppm 이하의 수준으로 관리하나 최근 전자산업에서의 용도가 커지고 있으며, 그 불순물의 관리가 엄격해지고 있는 실정이다.

[0004] 따라서, 보다 순수하게 정련된 티타늄을 필요로 하는 이러한 현실적인 요청에 의해 다양한 제조방법이 등장하였는데, 이전의 방법들은 Ti 내 산소 저감을 위한 알칼리금속염 등에 의한 환원방법이 전체적으로 주를 이루고 있었다.

[0005] 그러나, 이러한 티타늄에 대한 종래의 다양한 방법들은, 대체로 공정의 진행과정에서 표면적이 넓고 작은 gram 단위의 티타늄 분말을 사용하며, 약 700 ~ 800℃에서의 열처리 방식을 이용하고 있을 뿐, 상기 작은 gram 단위가 아닌 순수한 Ti 이 포함된 진공아크용해로에 탄소분말을 첨가하여 용해시간의 진행에 따라 용해되는 산소의 농도가 증가되지 않고 오히려 저감되면서도 보다 용이하게 순수한 Ti 을 얻을 수 있는 방법에 대해서는 전혀 개시된 바가 없다.

[0006] 이에 본 발명자는, 티타늄의 용해시 산소 농도가 증가하는 문제를 해결하고 산소를 제거하여 그 농도를 적정수준 이하로 정련시켜 보다 순수한 Ti 을 얻을 수 있는 방법을 찾고자 예의 노력한 결과, 티타늄 용해시 탄소를 첨가하면 용해가 진행됨에도 티타늄 내 산소의 농도가 증가되지 않고 오히려 저감될 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 목적은 순수 티타늄에 탄소를 첨가하여 용해시키는 공정을 포함하는, 저산소 티타늄의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 순수 티타늄에 탄소를 첨가하여 용해시키는 공정을 포함하는, 저산소 티타늄의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명에서 사용되는 용어 "Ti (티타늄)"은 저밀도로 강도가 높고, 실용금속재료 중에서 높은 비강도를 가지고, 내식성이 우수한 특성을 갖는 금속을 말한다. 이러한 장점으로 인해, 항공기 재료를 위시하여 자동차부품용 재료, 의료기기 재료, 안경용 재료, 골프클럽용 재료, 식기용 재료 등에도 폭 넓게 사용되고 있다. 일반적으로 티타늄은 통상 원석 상태에서부터 스펀지 티타늄의 상태를 거쳐 금속 티타늄 혹은 티타늄 합금으로 정련되는 바, 그 생산 단계별로 각각 얼마나 순수한 티타늄을 제조하는지에 따라 그 티타늄의 가치와 특성을 결정짓게 된다. 또한 티타늄은 매우 널리 분포하며, 토양 속에는 보통 약 0.6%의 산화티타늄이 존재하고, 지각의 화성암 속에도 소량 함유되어 있다. 이러한 티타늄은 그 고유의 특성에 의해 많은 금속과 합금을 만드는 용도로 사용되며, 물리적, 구조적인 장점을 가지고 있어 그 사용범위가 확대되고 있지만, 다른 구조용 재료에 비하여 고가이며, 티타늄 고유의 고반응성으로 인한 오염문제와 고순도 티타늄의 고연성 때문에 제조하는데 어려움을 겪고 있다. 특히, 티타늄에 용해 공정을 수행하면 할수록 티타늄 내 산소 농도가 높아지는 문제가 있다.

[0010] 이에, 본 발명은 티타늄 용해시 탄소를 첨가함으로써 용해시간의 진행에 따라 용해되는 산소의 농도가 증가되지 않고 오히려 저감되면서도 보다 용이하게 순수한 Ti 을 얻을 수 있게 되는 것이고, 이로써 기존의 티타늄 내 산소가 고용되었을 때 제거가 거의 불가능하여 저 산소 티타늄 제조가 곤란했던 점 및 재활용 용해공정에 있어서의 산소 증가 문제점들을 해결할 수 있다.

[0011] 한편, 종래 티타늄 내 산소를 저감시키기 위해 Ca를 이용하는 방법이 있으나, 이 방법은 표면적이 넓고 작은 gram 단위의 티타늄 분말에 적용되는 방법인 점, 약 700 ~ 800℃에서의 열처리 방식을 이용하고 있는 점에서 본 발명과 차이가 있다. 즉, 본 발명은 티타늄 원석으로부터 당업계에 일반적으로 알려진 제조방법에 의해 얻어진 순수한 티타늄 금속을 대상으로, 용해시 티타늄에 고용된 산소의 잔존 함량을 줄이는 것이 목적인 바, 본 발명에 사용되는 티타늄은 분말 형태가 아니고, 열처리 방식이 아닌 용해 공정을 거칠 경우 적용할 수 있는 특징이 있다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적상 본 발명에 사용되는 티타늄은 순수한 형태일 수 있으며, 바람직하게는 상기 순수 티타늄에 고용된 산소의 농도가 1000 ppm 내지 고농도인 4000 ppm 이상의 티타늄일 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 순수 티타늄은 일반적인 공업용 티타늄의 순도를 가질 수 있으며, 바람직하게 99% 이상의 순도를 가질 수 있다.

[0013] 또한, 상기 본 발명의 순수 티타늄에는 산소가 고용되어 고용체를 이루는데, 본 발명에서 사용되는 용어 "고용체(solid solution)"는 고체의 결정 속에 다른 원소의 원자가 혼입해서 균일하게 분포하여, 용액의 경우와 같은 상태로 된 것을 말한다. 예를 들면, 금 속에 은 5%를 혼입한 고체는 외관상으로는 대체로 금처럼 보이지만, 그 덩어리의 어느 부분을 취해서 분석해 보아도 용액의 경우와 마찬가지로 반드시 5%의 은이 함유되어 있는 것과 같은 경우를 의미한다. 이와 같은 고용체에는 고체의 원자 사이의 틈에 다른 원소의 원자가 끼어 들어가 있는 형태의 침입형 고용체와, 고체의 원자와 크기가 비슷한 다른 원소의 경우 원래의 고체의 원자를 밀어내고 그 자리로 대신 들어가는 치환형 고용체가 있다. 고용체가 되면 원래의 고체의 성질은 점차 변하게 되는데, 일반적으로 단단하고 강해져, 연성 및 전성이 저하하고 전기나 열의 전도율도 저하하는 문제점이 있으며, 티타늄에 산소가 고용될 경우에는 티타늄 고유의 고반응성 때문에 고용된 산소의 함량을 제거하기 어렵다. 그러나 본 발명에 따른 저산소 티타늄 제조방법에 의할 때, 순수 티타늄에 잔존해있던 산소의 약 20% 내지 40%를 저감시킬 수 있다.

[0014] 일반적으로 사용되는 티타늄 소재는 스펀지 티타늄 및 첨가 원소 등이 혼합된 원 소재를 용해하여 우선 티타늄

주피를 제조하고, 그 후 단조·압연 등의 가공공정을 거쳐 판, 관, 봉 등의 형태로 제조되는 데, 이러한 티타늄 주피를 제조하기 위한 용해 방법은 사용되는 열원에 따라 크게 진공아크용해법, 전자빔 용해, 플라즈마 아크 용해법 등으로 나눌 수 있으며, 이 중 진공 아크 용해법이 널리 사용되고 있다. 본 발명에서 실시예로 사용된 "진공 아크 용해로"는 내부를 진공상태로 만든 후 아르곤 또는 아르곤+수소 혼합 가스를 넣은 상태 또는 흘러 보내면서 금속을 용해하는 노로서, 금속을 진공 용해하는 방법은 주위로부터의 오염이 없고, 금속 중의 가스 함유량을 낮추는 특징을 가진다. 본 발명의 상기 진공아크 용해로서 비소모성 전극식 소형 실험로를 사용할 수 있으며, 수냉식 이중 진공 챔버 하단에는 수냉식 동 몰드를 결합하여 버튼형 잉곳을 제조할 수 있다.

- [0015] 본 발명에 따른 티타늄 내 산소를 저감시키는 개략적인 방법은 도 1에 나타내었다.
- [0016] 본 발명의 구체적인 실시예에서는, 티타늄의 용해공정에 있어서, 먼저 탄소 첨가 티타늄 잉곳을 제조하기 위하여 순수 티타늄과 탄소분말의 압분체를 수냉식 동 몰드에 장입하여 진공아크용해로를 이용하여 초기 1분간 용해를 하였고, 이후 5분 간격으로 반복적인 용해 실험을 한 결과, 티타늄 내 산소 농도가 최대 500 내지 700ppm 정도 저감되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 첨가되는 탄소분말의 양은 약 0.01 wt% ~ 약 5 wt% 일 수 있으며, 약 0.1 wt% ~ 약 3.5 wt% 가 바람직하며, 약 0.8 wt% ~ 약 2.5 wt% 가 가장 바람직하다 (도 2 및 도 4 참조).
- [0018] 도 3은 본 발명의 실시예에서 실험한 탄소 첨가 티타늄 버튼 잉곳의 형상을 나타내고 있다.
- [0019] 본 발명의 방법에 있어서, 반복적인 용해 시간은 수 초 ~ 약 30분 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 약 5 ~ 약 25분 동안 수행할 수 있다 (도 2 및 도 4 참조). 진공아크용해로에서 용해시간에 따른 티타늄 내 산소저감 효과를 살펴보면, 상기 일정 시간까지는 저감됨이 뚜렷하였으나, 다만 그 감소세는 일정시간이 지나면서 서서히 둔화됨을 확인할 수 있었다.
- [0020] 본 발명의 방법에 따라 때, 진공아크용해로에서의 용해하는 과정에서도 티타늄 내 산소의 농도는 오히려 저감됨을 확인할 수 있었고, 이를 통해 보다 순수한 티타늄을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- [0021] 본 발명은 실시예로 보여준 진공 아크 용해뿐만 아니라 기존의 전자빔 용해, 플라즈마 아크 용해법 등에 의해서도 탄소 첨가에 의한 티타늄 내 산소 저감 효과를 가질 수 있다.

**발명의 효과**

- [0022] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 티타늄을 제조함에 있어서, 탄소를 첨가하여 티타늄을 용해시키는 공정을 포함하는, 티타늄 내 산소를 저감시키는 방법에 따라 때, 용해시 티타늄 내 산소 농도가 증가하는 일반적인 결과와는 달리 티타늄 내 산소가 저감되는 효과가 있다. 따라서, 용해시에도 티타늄 내 산소를 용이하게 저감시켜 저산소 티타늄을 제조할 수 있는 효과를 가질 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 저산소 티타늄의 제조방법에 있어서 탄소를 첨가하여 순수 Ti 내 산소를 저감시키는 방법에 관한 공정을 개략적으로 나타낸 것이다.  
 도 2는 3.5wt% 탄소분말의 첨가에 의한 Ti 내 산소 농도의 변화를 나타내는 그래프이다.  
 도 3은 본 발명의 실시예에서 실험한 탄소 첨가 티타늄 버튼 잉곳의 형상을 나타낸 것이다.  
 도 4는 다양한 양의 탄소분말의 첨가에 의한 Ti 내 산소 농도의 변화를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0025] **실시예1 : 3.5wt% 의 탄소분말을 첨가한 경우의 티타늄에서의 산소저감 효과**

- [0026] 첨가되는 탄소분말의 함량이 일정할 경우, 용해시간의 증가에 따라 용해되는 산소함량의 변화되는 정도를 파악

하기 위해, 본 실험은, 먼저 순수 티타늄을 약 40g 정도를 칭량하여 수냉식 동 몰드에 장입한 후, 탄소 분말을 순수 티타늄의 무게비율로 3.5% 칭량하여 Ø 5mm 크기로 압분체로 만든 다음 순수 티타늄과 함께 수냉식 동 몰드에 장입한다. 용해로의 가스 배기를 위해 로타리 펌프를 이용하여 챔버 내 진공도가  $5 \times 10^{-3}$  torr 까지 배기한다. 이후 초고순도 아르곤에 수소 5%가 첨가된 가스를 흘려주면서 동시에 펌프를 통해 강제배기 하였다. 이때, 챔버 내 분위기 가스 압력은 대기압보다 약간 낮은 530 torr를 유지하였다. 이후 아크를 발생시켜 초기 1분간 용해과정을 거쳐 5분 간격으로 총 25분간 반복 용해하였다. 이렇게 얻어진 티타늄 잉곳은 각 용해시간 단계별로 산소분석 시편을 채취하여 LECO TC-436 산소분석기를 이용하여 잉곳 내 산소함량을 분석하였다. 이때 잉곳 내 산소함량의 분석 신뢰도를 높이기 위하여 한 개의 잉곳에서 3개의 시편을 채취하여 그 평균값을 취하였다.

[0027] 그 결과, 티타늄 내 산소의 함량은 용해시간이 지남에 따라 감소하였으며, 15분간 용해하였을 때 최대 약 355ppm 감소하여, 약 20%의 감소율을 나타내었다 (도 2 참조). 결과적으로 상기 본 발명의 실험을 통해, 티타늄의 용해시 탄소분말의 첨가를 통해 티타늄 내 산소 농도를 저감시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

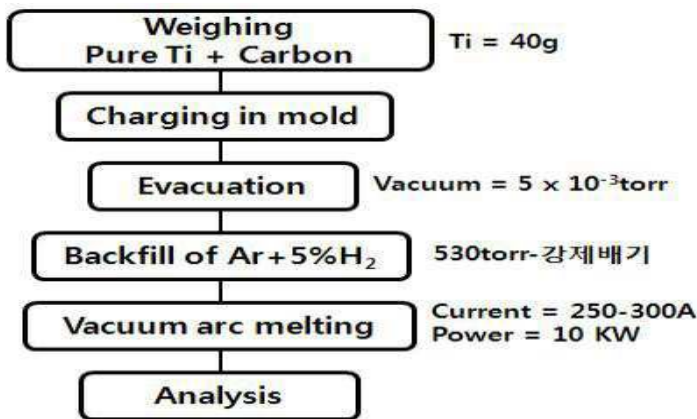
[0028] **실시예 2: 다양한 탄소분말의 양에 따른 티타늄 내 산소 저감 효과**

[0029] 산소 함량이 1250ppm 인 티타늄 원재료에 대하여 첨가하는 탄소분말의 함량을 약 0.8 wt% ~ 2.5 wt% 로 변화시키면서 첨가한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하였다. 첨가하는 탄소 함량을 달리하여 용해시간에 따른 티타늄 내에서의 산소 저감 효과를 살펴보았다.

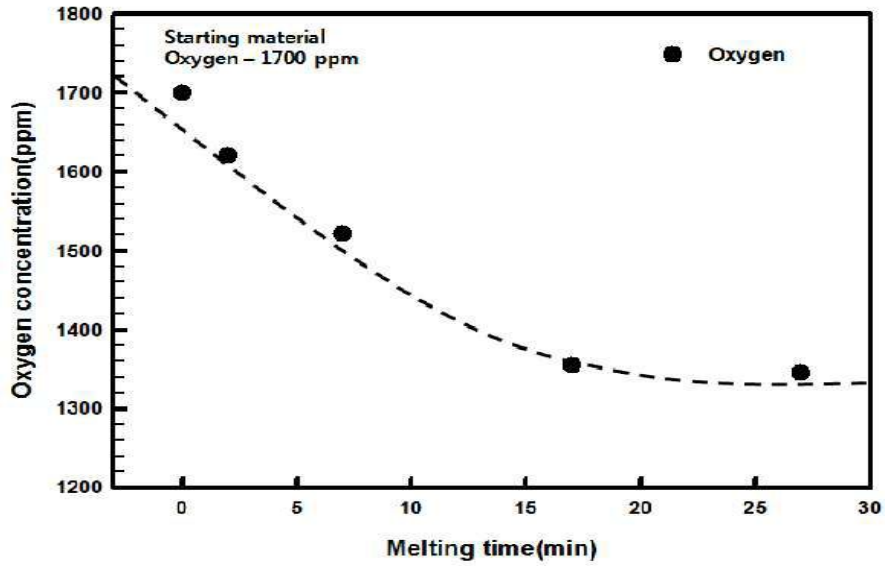
[0030] 그 결과 탄소함량에 따라 티타늄 버튼 잉곳의 외형이 조금씩 변화됨을 알 수 있었으나 (도 3 참조), 탄소함량 0.8%, 1.7%, 2.5% 모두에서 티타늄 내 산소 저감 효과를 나타냄을 알 수 있었으며, 실시예 1과 마찬가지로 용해시간이 지남에 따라 산소 농도가 저하되었다. 용해시간에 따른 산소 함량의 감소는 약 25분간 용해하였을 때 최대 약 460ppm 감소하여, 약 36%의 감소율을 나타내었다 (도 4 참조). 이를 통해, 탄소 함량이 0.8 내지 2.5 wt% 인 모든 범위에서 티타늄 내 산소 저감 효과를 볼 수 있음을 알 수 있었다.

**도면**

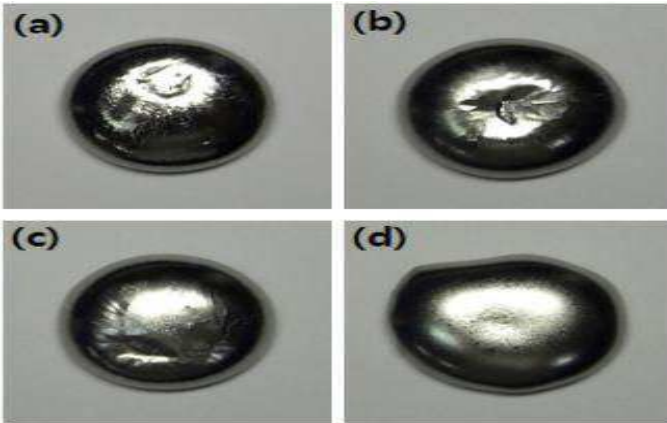
**도면1**



도면2



도면3



도면4

