(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월02일
(11) 등록번호 10-1186495
(24) 등록일자 2012년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/30 (2006.01) *C01B 31/34* (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01) *C04B 35/56* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0100602
(22) 출원일자 2011년10월04일
심사청구일자 2011년10월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR100374705 B1*
Powder Metallurgy Vol.49, No.4, 2006, pages 369-373*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 화명동 대림타운 410-1102
(74) 대리인
김기문

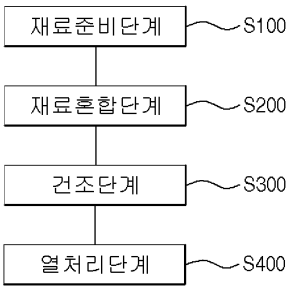
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법은, 금속성분을 포함한 물질과, 상기 금속성분을 포함한 물질에 포함되지 않은 금속성분을 포함한 금속염 및 Carbon Colloid를 준비하는 재료준비단계와, 금속성분을 포함한 물질과, 상기 금속성분을 포함한 물질에 포함되지 않은 금속성분을 포함한 금속염 및 Carbon Colloid를 혼합 및 분산하는 재료혼합단계, 혼합 및 분산된 재료를 건조하는 건조단계와, 건조된 분말을 열처리하여 금속탄화물을 제조하는 열처리단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

금속성분을 포함한 물질과, Co염, Fe염, Ni염, Cu염 중 하나 이상으로 이루어진 금속염 및 카본블랙이 분산된 Carbon Colloid를 준비하는 재료준비단계와,

금속성분을 포함한 물질과, 상기 금속염 및 Carbon Colloid를 기계적 밀링법으로 동시에 습식 혼합 및 분산하는 재료혼합단계와,

혼합 및 분산된 재료를 건조하는 건조단계와,

건조된 분말을 비산화성 분위기의 열처리에 의해 침탄하여 금속탄화물을 제조하는 열처리단계로 이루어지며,

상기 금속성분을 포함한 물질은 AMT(Ammonium Meta Tungstate), APT(Ammonium Para Tungstate), 텅스텐, 텅스텐-코발트복합체, 금속-탄화물계 초경소재의 제조시 발생하는 폐초경스크랩분말 중 어느 하나 또는 타이타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 크롬(Cr) 중 어느 하나를 포함하는 물질인 것을 특징으로 하는 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 건조단계는,

상기 분말이 분산된 상태를 유지하도록 하는 과정임을 특징으로 하는 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 건조단계는,

혼합 및 분산된 재료 중의 수분을 동결한 후 기화시켜 제거하거나, 가열건조 또는 대기건조하는 과정임을 특징으로 하는 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 재료준비단계에서,

상기 Carbon Colloid는 증류수가 혼합된 용액 또는 유기용매에 카본이 분산된 상태임을 특징으로 하는 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 재료준비단계에서,

상기 카본블랙은 표면개질에 의해 탄화기가 구비됨을 특징으로 하는직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 열처리단계는,

분당 10℃로 설정온도까지 승온한 후 설정온도에서 2시간 이상 유지하는 과정임을 특징으로 하는 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속성분을 포함한 물질에 탄소를 공급시에 탄소를 콜로이드 상태로 분산시켜 액상 상태로 공급하고, 금속성분을 포함한 물질에 포함되지 않은 금속성분이 함유된 염과 혼합하여 반응시킴으로써 금속탄화물의 제조가 가능하도록 한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 탄화물은 금속이나 산화물과는 다른 특유의 물성으로 인하여 응용 범위가 넓다.

[0003] 대표적인 탄화물 소재인 초경합금(Hardmetal, cemented carbide)은 주기율표의 제 4A, 5A, 6A족에 속하는 9종의 천이금속(Ti, W, Mo, Zr, Hf, Cr, Ta, V, Nb)으로 만든 탄화물분말들을 Fe, Co, Ni 등의 철족금속을 결합금속으로 해서 소결, 결합시킨 합금을 총칭하는 말로써, 많은 종류의 초경합금 중에서 WC-Co계 초경합금은 탁월한 기계적 성질 때문에 절삭공구, 내마모공구 및 내충격공구의 용도로 폭넓게 사용되고 있다.

[0004] WC-Co계 초경합금의 WC입자 크기와 WC와 Co의 혼합 균일도는 초경합금의 특성을 결정하는 중요한 변수로서 WC 입자의 크기가 감소할수록 초경합금의 경도, 압축강도, 항절력 뿐만 아니라 내마모 특성이 향상되며, WC와 Co의 균일도가 증가할수록 초경합금의 기계적 특성이 향상된다.

[0005] 그러나, WC-Co계 초경합금의 원료로 사용되는 WC 탄화물 분말의 경우, 탄소량의 제어 및 탄소의 분포가 가장 중요하다. 탄소의 분포가 불균일 할 경우 조직 내부에 국부적으로 미반응 잉여 탄소로 잔류하거나, 국부적인 탄소의 부족을 초래 할 수도 있으며, 이러한 미반응 탄소(free carbon)나 탄소 부족으로 인한 제 2상 형성은 초경 소재의 물성을 현격히 저하 시키는 원인이 된다.

[0006] 일반적으로 탄화물을 제조하기 위한 WC침탄법은 고상 및 기상 탄소를 사용하는 방법들이 사용되고 있다. 기존의 WC 탄화물 분말 제조방법에서는 탄소를 혼합하기 위한 공정이 기계적 공정에 의하여 이루어지므로, 공정 중 특성에 영향을 주는 불순물을 함유하지 않는 고순도의 분말을 제조하는데 어려움이 있으며, 또한 균일한 혼합이 어려웠다.

[0007] 탄화물을 제조하는 또 다른 방법인, 가스 침탄법을 이용한 방법은 간편하게 WC 입자를 제조할 수 있지만, CO와 CH_4같은 고가의 반응가스를 사용해야 하므로 제조 비용이 많이 들고, 유동상로나 회전식 장치를 사용해야 하는 하므로 설치비가 비싸다는 문제점이 있다.

[0008] 대한민국 공개 특허 제10-2005-0021821호에는 저비용으로 대량의 WC/Co초경합금을 합성하기 위하여, WC-Co전구체를 제조한 후 고상의 탄소를 사용함으로써 나노 WC-Co복합분말을 제조하는 공정이 개시되어 있다.

[0009] 그러나, 이러한 공정은 미세한 분말생성이 가능하지만 탄소의 불균일 혼합에 따른 탄화물의 불균일 문제점이 여전히 존재하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 금속성분을 포함한 물질에 탄소를 공급시에

탄소를 콜로이드 상태로 분산시켜 액상 상태로 공급하고, 금속성분을 포함한 물질에 포함되지 않은 금속성분을 함유한 금속염과 혼합하여 반응시킴으로써 금속탄화물의 제조가 가능하도록 한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법은, 금속성분을 포함한 물질과, 상기 금속성분을 포함한 물질에 포함되지 않은 금속성분을 포함한 금속염 및 Carbon Colloid를 준비하는 재료준비단계와, 금속성분을 포함한 물질과, 상기 금속성분을 포함한 물질에 포함되지 않은 금속성분을 포함한 금속염 및 Carbon Colloid를 혼합 및 분산하는 재료혼합단계, 혼합 및 분산된 재료를 건조하는 건조단계와, 건조된 분말을 열처리하여 금속탄화물을 제조하는 열처리단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 재료준비단계에서, 상기 금속염은 Co염, Fe염, Ni염, Cu염 중 하나 이상이 포함됨을 특징으로 한다.

[0013] 상기 열처리단계는 비산화성분위기에서 실시됨을 특징으로 한다.

[0014] 상기 건조단계는, 상기 분말이 분산된 상태를 유지하도록 하는 과정임을 특징으로 한다.

[0015] 상기 건조단계는, 혼합 및 분산된 재료 중의 수분을 동결한 후 기화시켜 제거하거나, 가열건조 또는 대기건조하는 과정임을 특징으로 한다.

[0016] 상기 재료준비단계에서, 상기 Carbon Colloid는 증류수가 혼합된 용액 또는 유기용매에 카본이 분산된 상태임을 특징으로 한다.

[0017] 상기 재료준비단계에서, 금속성분을 포함한 물질은 AMT(Ammonium Meta Tungstate), APT(Ammonium Para Tungstate), 텅스텐, 텅스텐-코발트복합체, 금속-탄화물계 초경소재의 제조시 발생하는 폐초경스크랩분말 중 어느 하나 또는 타이타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 크롬(Cr) 중 어느 하나를 포함하는 물질인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 재료혼합단계는, 기계적 밀링법이 적용됨을 특징으로 한다.

[0019] 상기 열처리단계는, 분당 10℃로 설정온도까지 승온한 후 설정온도에서 2시간 이상 유지하는 과정임을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 위에서 상세히 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서는, 금속에 탄소를 공급시에 콜로이드 상태로 분산시켜 액상 상태로 공급하고, 금속 성분이 함유된 염과 혼합 및 반응시켜 금속탄화물을 제조하게 된다.

[0021] 따라서, 안정한 분산성을 갖는 콜로이드 상태로 탄소를 공급하게 되므로 입자가 균일한 이점이 있다.

[0022] 또한, 제조 과정이 간소화되며 생산성이 향상되는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법을 나타낸 공정 순서도.

도 2 는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 탄소원의 분산 전/후의 모습을 비교한 FE-SEM 사진.

도 3 은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 바람직한 실시예의 탄소원과 비교예의 탄소원의 분산성을 레이저 분산도 측정장비를 이용하여 측정한 그래프.

도 4 는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 일 단계인 재료혼합단계의 바람직한 실시예와 비교예에 대하여 TGA를 이용하여 실시한 열적특성 평가 결과를 비교한 그래프.

도 5 는 도 4의 실시예(a)와 비교예(b)에 대한 X-선회절 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 6 은 도 4의 실시예(a)와 비교예(b)를 SEM 으로 관찰한 사진.

도 7 은 종래의 제조 방법에 일반적인 탄소원과 바람직한 실시예에 따라 준비된 탄소원을 각각 적용하여 WC-Co를 합성한 결과물에 대한 XRD 데이터.

도 8 은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 AMT와 APT에 대하여 탄소콜로이드와 질화코발트를 혼합, 건조, 열처리하여 제조된 분말의 X-선회절 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 9 는 도 8에 따라 제조된 분말의 입자 크기를 계산하여 그 결과를 나타낸 그래프.

도 10 은 도 8에 따라 제조된 분말을 열처리단계를 실시한 후 분말 상태를 보인 SEM 사진.

도 11 은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 복합 산화물(AMT/Co염)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터.

도 12 는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 텅스텐산화물(WO_3/Co염)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터.

도 13 은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 금속(텅스텐)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터.

도 14 는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 금속복합체(W/Co)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조방법을 설명한다.

[0025] 도 1에는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조방법을 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있다.

[0026] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0027] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0028] 첨부된 도 1과 같이, 금속탄화물은 금속성분을 포함하는 물질에 액상의 콜로이드를 통해 카본을 공급한 후 건조 및 반응시켜 제조되는 것으로, 금속성분을 포함한 물질과, 금속염 및 Carbon Colloid를 준비하는 재료준비단계(S100)와, 금속성분을 포함한 물질과, 금속염 및 Carbon Colloid를 혼합 및 분산하는 재료혼합단계(S200)와, 혼합 및 분산된 재료를 건조하는 건조단계(S300)와, 건조된 분말을 열처리하여 금속탄화물을 제조하는 열처리단계(S400)로 이루어진다.

[0029] 상기 재료준비단계(S100)는 금속탄화물을 제조하는데 요구되는 재료를 준비하는 과정으로, 금속성분을 포함하는 물질은 다양하게 선택적으로 적용 가능하며, 수용성인 AMT(Ammonium Meta Tungstate)와, 물에 녹지 않는 APT(Ammonium Para Tungstate), 금속-탄화물계 초경 소재의 제조시 발생하는 폐초경스크랩분말 등이 적용 가능하다.

[0030] 또한, 상기 금속성분을 포함하는 물질은 타이타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 크롬(Cr) 중 어느 하나를 포함하는 물질도 적용 가능하다.

[0031] 상기 금속염은 상기 금속성분을 포함하는 물질에 포함되지 않은 금속을 포함하는 것으로서, Co염, Fe염, Ni염, Cu염 중 하나 이상이 포함되며, 본 발명의 실시예에서는 Co염을 채택하였다.

[0032] 상기 재료준비단계(S100) 폐초경스크랩분말이 채택되는 경우에는 폐초경스크랩분말을 대기 중에서 산화시킨 후 분쇄하여 분말화하는 과정을 실시하게 된다.

[0033] 마지막으로 상기 탄소콜로이드(Carbon Colloid)는 탄소원이 안정한 분산성을 갖도록 하여 균일한 입자를 갖는 금속탄화물 분말을 얻을 수 있도록 하는 구성으로, 탄소의 표면을 개질하여 분산성이 높은 콜로이드 상태로 제조된다.

[0034] 이를 위해 본 발명의 실시예에서 탄소원으로서 채택된 카본블랙은 초산과 증류수가 혼합된 용액에 투입하여 분산된 상태를 유지하게 된다.

[0035] 즉, 상기 카본블랙은 탄화기가 붙으면서 응집의 발생을 억제하는 상태가 되고 그에 따라 쉽게 침전되지 않고

응집되지 않게 되어 콜로이드 상태로 생성될 수 있다.

[0036] 따라서, 유기용매에 카본을 분산시켜 탄소원을 공급할 수도 있음은 물론이다.

[0037] 상기 재료준비단계(S100)에서 상기와 같은 재료가 준비되면, 이후 상기 재료혼합단계(S200)가 실시된다.

[0038] 상기 재료혼합단계(S200)는 습식 밀링법을 이용하여 상기 재료들을 혼합 및 분산하는 과정으로, 본 발명의 실시예에서는 100㎖ 용량의 밀링기에 재료를 투입한 후 유성볼밀링(Planetary ball milling, Fritsch, Germany)을 통하여 밀링하였으며, 400rpm의 회전속도로 4시간 동안 실시하였다.

[0039] 상기 재료혼합단계(S200) 이후에는 건조단계(S300)가 실시된다. 상기 건조단계(S300)는 볼밀링을 실시하여 분산된 용액을 동결건조장치를 이용하여 건조하는 과정으로, 액체를 가열하여 기화시키는 것이 아니라 기압을 내려 고체상태에서 기체상태로 기화시켜 건조 시킴으로써 분말을 건조시켰다.

[0040] 이에 따라 분말은 건조 전의 형태를 유지하면서 건조되어 분산 및 혼합된 상태를 유지하게 되며, 별도의 하소, 환원, 침탄 공정이 불필요하게 된다.

[0041] 그리고 상기 건조단계(S300)는 분말이 분산된 상태를 유지하도록 하는 면에서 가열건조 또는 대기건조를 실시해도 무방함은 자명하다.

[0042] 상기 건조단계(S300) 이후에는 열처리단계(S400)가 실시된다. 상기 열처리단계(S400)는 건조단계(S300)에서 얻어진 분말을 비산화성 분위기에서 열처리하여 금속탄화물을 완성하는 단계이다.

[0043] 상기 열처리단계(S400)는 수소 분위기, 진공 분위기 등 비산화성 분위기라면 모두 채택 가능하다.

[0044] 본 발명의 실시예에서 상기 열처리단계(S400)는 분당 10℃로 설정온도까지 승온한 후 2시간 이상 유지하여 관찰하였으며, 이때 사용한 도가니는 Graphite 소재의 도가니로 장입량은 1g정도를 장입하여 열처리하였다.

[0045] 상기 열처리단계(S400)에서 설정온도는 재료준비단계에서 준비되는 금속성분을 포함하는 물질의 종류에 따라 다양하게 변경 가능하며, 예컨대 금속성분을 포함하는 물질이 폐초경스크랩인 경우 상기 설정온도는 700℃가 바람직하다.

[0046] 상기한 예에 따라 제조되는 금속탄화물분말은 280 내지 300㎚의 입자크기를 가지며, WC - 10중량%Co 이다.

[0047] 이하 첨부된 도 2 내지 도 10을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예와 비교예에 대한 실험 결과를 설명한다.

[0048] 도 2에는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 탄소원의 분산 전/후의 모습을 비교한 FE-SEM 사진이 도시되어 있다.

[0049] 도 2의 (a)는 본 발명의 실시예에 사용된 탄소원인 카본블랙(이하 "C.B"와 병기함)을 나타낸 것이며, 도 2의 (b)는 카본블랙을 초산과 증류수가 혼합된 용액에 첨가하여 표면이 개질된 모습을 나타낸다.

[0050] 카본블랙의 경우 전반적으로 구에 가까운 형태를 보이며, 이러한 표면을 개질 처리하게 되면 표면의 탄화기의 작용으로 분산성이 향상되어 안정화된 분말의 제조가 가능하게 된다.

[0051] 제조된 분말의 분산성을 측정하기 위하여 Zeta potential을 측정하였는데 표면이 개질된 카본블륵은 -23mV의 값을 가지며, 표면 처리 전 카본은 -18mV정도의 값을 가지고 있었다.

[0052] 여기에서 5mV정도의 전하량 증가는 외부에 존재하는 탄화기로 인하여 생성된 것으로서 미세하지만 카본블랙의 분산도가 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0053] 금속탄화물의 제조에서 카본블랙의 분산도의 향상은 분말제조시에 중요한 요인으로 작용하게 되는데, 카본블랙의 균일한 분산은 분말의 반응성을 향상시키고 내부에 존재하는 카본의 균일한 분산으로 인하여 국부적 카본블랙의 부족이나 과량에서 발생하는 불건전상의 생성을 억제하는 것이 가능하다.

[0054] 즉, 내부에 존재하는 카본블랙의 부족이나 과량에서 오는 조직의 발생은 분말의 기계적물성의 저하를 발생시킬 수 있다. 따라서 균일한 카본블랙의 분산으로 반응성의 증대와 함께 균일한 조직의 제어가 가능하게 된다.

[0055] 도 3 은 본 발명에 의한 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 바람직한 실시예의 탄소원과 비교예의 탄소원의 분산성을 Turbiscan을 이용하여 측정한 그래프이다.

[0056] 분산성을 측정하기 위하여 레이저 분산도 측정 장비(Turbiscan (Formulaction, France))를 이용하여 시간당 분산안정도를 측정하였다. 분산안정도를 측정하기 위하여 카본블랙을 각각 초음파를 이용하여 증류수에 분산

시킨 후 분산도 측정 장비를 이용하여 시간에 따른 침전을 측정하였다.

[0057] 도 3에 보여지는 그래프는 분산된 용액의 높이를 시간에 따라 스캔하고 빔투과량을 측정하여 분산성을 측정한 것으로, 콜로이드 상태로 분산된 카본블랙과, 그렇지 않은 비교예의 카본블랙을 비교해보면, 비교예의 카본블랙이 혼합 및 분산된 용액의 경우 도 3의 (a)와 같이 40㎜을 보면 10분이 경과한 시점에서 투과된 빔의 양이 증가한 것을 볼 수 있다.

[0058] 이는 처음 분산시킨 상태와 비교해볼 때 침전에 따른 빔의 투과량의 증가를 확인할 수 있다. 점차 시간이 증가함에 따라 빔의 투과량은 증가하는데 초기상태 이후 점차 침전에 의한 빔의 투과량 증가를 관측할 수 있다.

[0059] 그에 반해 바람직한 실시예에 따라 콜로이드 상태로 분산된 카본블랙을 혼합한 경우에는 분산시킨 후 20분 경과시점까지 거의 침전이 발생하지 않은 분산상태를 확인할 수 있다.

[0060] 충분한 분산은 빔의 투과를 방해해 투과된 빔의 관측이 어렵게 되며, 바람직한 실시예의 카본콜로이드를 혼합분산시킨 후 30분 경과시점부터 점차 침전에 의한 빔의 투과율을 관측할 수 있었는데, 이러한 결과와 같이 바람직한 실시예의 카본블랙이 그렇지 않은 비교예의 카본브랙에 비햐여 분산되어 부유하는 시간이 길다는 것을 확인할 수 있었으며, 비교예의 카본블랙보다 실시예의 카본블랙(콜로이드 상태)의 분산성이 좋은 것을 확인할 수 있었다.

[0061] 도 4 는 본 발명에 의한 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 일 단계인 재료혼합 단계의 바람직한 실시예와 비교예에 대하여 TGA를 이용하여 실시한 열적특성 평가 결과를 비교한 그래프이고, 도 5는 도 4의 실시예와 비교예에 대한 X-선회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0062] 먼저 도 4와 같이 AMT에 C.B와 C.C분말을 각각 혼합, 습식 밀링하여 반응 중 무게 변화를 사용하여 TGA를 측정하였다. TGA 측정시에 각각 분당 10℃로 승온하고아르곤(Ar)분위기에서 가열하여 900℃까지의 질량 변화를 관찰하였다.

[0063] 각 단계의 TG 결과 확인 후에 시료를 이용하여 X-선회절 분석을 실시하였으며, 무게감량 후에 발생하는 변곡점 이후를 지정하여 시료를 채취 후 그 시료를 이용하여 X-선회절 분석하고, 그 결과는 도 5와 같다.

[0064] AMT에 카본블랙(C.B)를 혼합하여 열처리한 경우 크게 3가지 구간의 질량변화를 관찰할 수 있었다. 250℃부근의 시료를 채취하여 측정한 결과에서 보듯이 100℃부근에서 발생한 변화는 시료 내에 잔존하던 수분의 증발에 따른 결과임을 알 수 있었다.

[0065] 도 4의 XRD 결과를 보면 동결 건조된 분말의 XRD 결과는 불규칙한데 W-Co 분말의 복합물에는 아직까지 염이 잔존하고 있음을 알 수 있다.

[0066] 두번째 구간인 500℃의 급격한 무게변화는 메타텅스텐산암모늄과 질산코발트염에 함유되어 있는 NH_4, NO_3와 같은 성분들이 활발하게 열분해한 것으로 판단되며, 마지막 구간인 900℃까지의 열처리에서 발생하는 질량의 변화는 잔류염의 하소와 함께 탄소의 탈탄으로 인한 것으로 완전한 WO_3의 peak을 나타낸다.

[0067] 완전한 WO_3의 결과에서 보듯 승온하는 도중 별다른 유지시간을 두지 않아도 시료내에 존재하는 질화염은 열분해되어 하소되는 것을 의미한다

[0068] AMT와 C.C를 혼합하여 TGA를 측정한 결과를 보면 3가지 온도구간의 발생을 확인할 수 있는데, 첫째 구간인 100℃까지의 질량변화는 역시 수분의 증발에 의한 것으로 보이며, 두 번째인 350℃까지의 구간은 내부에 존재하는 NH_4, NO_3등과 같은 염의 분해에 따른 질량의 변화를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

[0069] 그리고 마지막인 500℃는 시료 내에 잔존하는 염의 완전한 하소로 질량의 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. C.B와 C.C를 혼합하여 열처리한 결과를 비교해보면 질량의 변화를 나타내는 온도의 구간차이가 발생함을 알 수 있는데, 이는 카본의 표면처리에 따른 입자의 균일화에 따른 반응성차이에서 비롯한 것으로 생각된다.

[0070] 도 6 은 도 4의 실시예(a)와 비교예(b)를 SEM 으로 관찰한 사진이다.

[0071] 도면과 같이 위와 같이 TGA 측정한 분말을 SEM으로 관찰한 결과 메타텅스텐산암모늄에 카본과 카본콜로이드를 각각 900℃에서 열처리하였을 때 입자의 형상이나 크기를 비교한 결과에서는 별다른 차이를 발견할 수 없었다.

[0072] 도 7은 종래의 제조 방법에 일반적인 탄소원과 바람직한 실시예에 따라 준비된 탄소원을 각각 적용하여 WC-Co

를 합성한 결과물에 대한 XRD 데이터로서, 일반적으로 사용되는 고상법을 이용하여 WC-Co를 합성한 결과를 XRD를 측정하여 본 것이다.

[0073] 즉, WO_3에 카본과 10wt.%의 Co를 건식 밀링하여 1000℃에서 5시간 동안 유지하며 열처리하여 WC-Co를 합성하였다. 다만, 도면 7의 (a)는 C.B을 혼합 후 열처리하여 합성한 것으로 거의 대부분 W_2C의 상을 보여주고 있다.

[0074] 도면 7의 (b)는 카본콜로이드(C.C)를 혼합 후 합성한 것으로 (a)에 비해 침탄반응이 많이 진행되어 WC의 합성으로 인한 peak을 보여주며 W_2C와 WC의 복합상을 가지는 것을 볼 수 있다.

[0075] 즉, 며 W_2C외에 WC peak를 많이 보여 주고 있다.

[0076] 따라서, WO_3에 C.B를 혼합 열처리한 것에 비하여 WO_3에 C.C를 혼합 합성한 경우가 분산성 및 반응성이 향상되어 이와 같은 결과가 발생된 것으로 파악된다.

[0077] 혼합시에 사용된 카본의 합성량은 화학양론비를 따져 반응탄소의 200%를 혼합밀링하여 반응시켰다.

[0078] 도 8은 본 발명에 의한 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 AMT와 APT에 대하여 탄소콜로이드와 질화코발트를 혼합, 건조, 열처리하여 제조된 분말의 X-선회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0079] 즉, AMT와 APT에 C.C와 Co-nitrate를 혼합 건조한 후 900℃ 수소분위기에서 열처리하였으며, 전구체분말은 그림 4에서 확인한 바와 같이 가열 도중에 하소가 일어나고 내부에 존재하는 염은 분해되도록 하였다.

[0080] 이렇게 분해가 끝난 텅스텐은 내부의 탄소와 반응하게 되는데, 유지시간에 따라 생성되는 결정은 변화하게 된다. 900℃에서 1시간 동안 유지하여 열처리과정을 거치게 되면 텅스텐은 카본과 반응이 일어나게 되는데 도 8에서 보면 W_2C와 WC의 복합상의 형태를 가지는 것을 발견할 수 있다.

[0081] 일반적으로 텅스텐염은 $CoWO_4/WO_3 \rightarrow CoWO_4 + WO_2 + W_{18}O_{49} + W \rightarrow WC + Co_6W_6C + Co_3W_3C + Co \rightarrow WC + Co$. 의 반응과정을 거치게 된다.

[0082] W_2C는 WC 생성 전단계에서 발생하게 되는데 900℃에서 한 시간 동안 유지한 경우 W_2C와 WC의 복합상으로 분말의 합성이 진행중이라는 것을 알 수 있다.

[0083] 또한 다른 조건인 900℃의 온도에서 2시간, 3시간, 6시간 동안 유지한 경우 생성하는 형태를 도 8에서 살펴보면 2시간 이상 동안 900℃에서 유지하여 열처리단계(S400)를 거친 텅스텐염 복합혼합물은 텅스텐과 카본과의 반응에 따라 WC의 Peak을 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0084] 도 9는 도 8에 따라 제조된 분말의 입자 크기를 계산하여 그 결과를 나타낸 그래프로서 생성된 분말의 비표면적 측정을 위하여 BET를 측정하였다.

[0085] 측정된 결과를 보면 분말의 비표면적은 시간의 경과에 따라 그 값은 감소하게 된다. 이는 입자의 성장을 의미하는 것으로 합성 이후에 받는 에너지를 입자의 성장구동력으로 사용하여 입자의 성장이 발생한 것으로 생각된다

[0086] 도 10은 도 8에 따라 제조된 분말을 열처리단계를 실시한 후 분말 상태를 보인 SEM 사진이다.

[0087] 즉, AMT에 CC와 Co-nitrate를 혼합 밀링한 분말을 900℃ 6시간 동안 유지하여 열처리한 분말과 동일한 조건에 APT를 혼합 밀링한 분말을 열처리한 결과를 SEM 측정하였으며 그 결과는 도 10과 같다.

[0088] 측정된 결과를 보면 분말의 형상은 완전하진 않지만 구형을 가지는 것을 볼 수 있고, 측정된 입자사이즈는 (a)는 280㎚ 정도의 입자사이즈를 가지고, (b)는 300㎚ 정도의 입자사이즈를 가지는 것으로 측정되었다.

[0089] 본 발명의 실시예에서는 텅스텐염을 액상법을 통하여 분말을 혼합하고 열처리하여 WC-Co를 합성을 하고 그 결과를 분석하였다. 액상법을 이용하는데 있어 탄소의 침전과 같은 문제의 발생으로 액상 내의 탄소 불균일에 따른 조성, 형상 등의 문제점 발생을 억제하기 위하여 탄소원의 표면을 개질하였다.

[0090] 그에 따라 수용액에서의 Carbon의 분산도 향상을 이뤄 침전을 감소시켰다. 또한 수용성의 텅스텐염과 코발트염을 사용함으로써 균일한 분산을 유도하였으며, C.C의 경우 침탄 능력이 우수하였다.

[0091] 텅스텐과 화학처리된 탄소와의 균일한 분산의 결과로 WC-10wt.%Co 의 분말을 제조할 수 있었다. 제조된 분말은 280nm ~ 300nm정도의 입자사이즈를 가지는 균일한 분말을 제조할 수 있었다.

[0092] 한편, 상기 재료준비단계(S100)에서 금속성분을 함유한 물질로 AMT를 채택하고, 탄소콜로이드를 혼합한 후 상기 열처리단계(S400)에서 1000℃까지 승온한 후 5시간 동안 유지하여 제조된 금속탄화물은 첨부된 도 11과 같이 텅스텐과 카본과의 반응에 따라 WC의 Peak을 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0093] 도 11은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 복합 산화물(AMT/Co염)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터이다.

[0094] 그리고, 상기 재료준비단계(S100)에서 금속성분을 함유한 물질로 텅스텐산화물을 채택하고, 탄소콜로이드를 혼합한 후 상기 열처리단계(S400)에서 1000℃까지 승온한 후 5시간 동안 유지하여 제조된 금속탄화물은 첨부된 도 12와 같이 WC와 Co_6W_6C의 복합상을 가지는 것을 볼 수 있다.

[0095] 도 12는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 텅스텐산화물(WO_3/Co염)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터이다.

[0096] 또한 상기 재료준비단계(S100)에서 금속성분을 함유한 물질로 텅스텐을 채택하고, 탄소콜로이드를 혼합한 후 상기 열처리단계(S400)에서 900℃까지 승온한 후 5시간 동안 유지하여 제조된 금속탄화물은 첨부된 도 13과 같이 W, WC 및 $W_2C_{0.85}$의 복합상을 가지는 것을 볼 수 있다.

[0097] 도 13은 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 금속(텅스텐)에 탄소 콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터이다.

[0098] 마지막으로 상기 재료준비단계(S100)에서 금속성분을 함유한 물질로 금속복합체(W/Co)를 채택하고, 탄소콜로이드를 혼합한 후 상기 열처리단계(S400)에서 900℃까지 승온한 후 5시간 동안 유지하여 제조된 금속탄화물은 첨부된 도 13과 같이 W, WC 및 $W_2C_{0.85}$의 복합상을 가지는 것을 볼 수 있다

[0099] 도 14는 본 발명에 의한 직접 침탄법에 의한 금속탄화물의 제조 방법에서 금속복합체(W/Co)를 선택하고 탄소콜로이드를 혼합하여 제조된 금속탄화물분말에 대한 XRD 데이터이다.

[0100] 이러한 본 발명의 범위는 상기에서 예시한 실시예에 한정하지 않고, 상기와 같은 기술범위 안에서 당업계의 통상의 기술자에게 있어서는 본 발명을 기초로 하는 다른 많은 변형이 가능할 것이다.

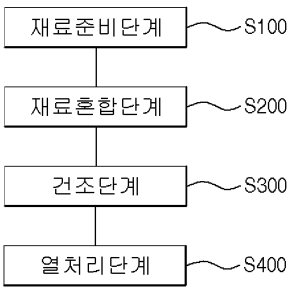
부호의 설명

[0101] S100. 재료준비단계 S200. 재료혼합단계

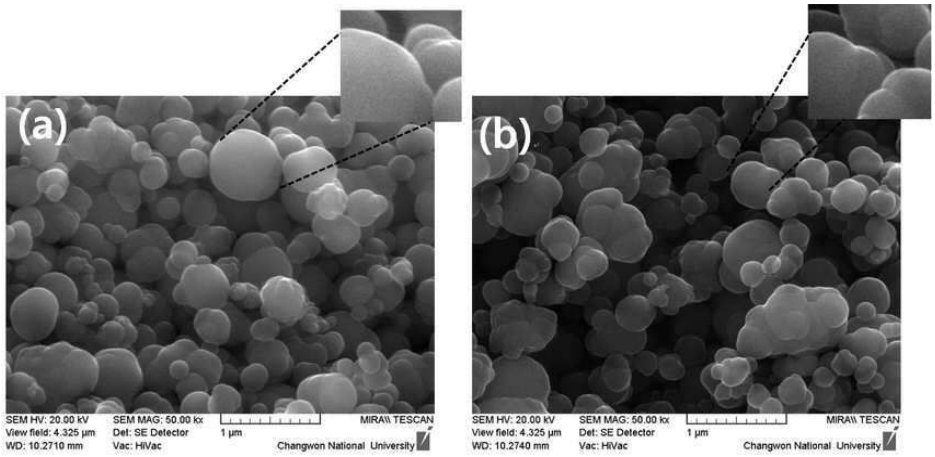
S300. 건조단계 S400. 열처리단계

도면

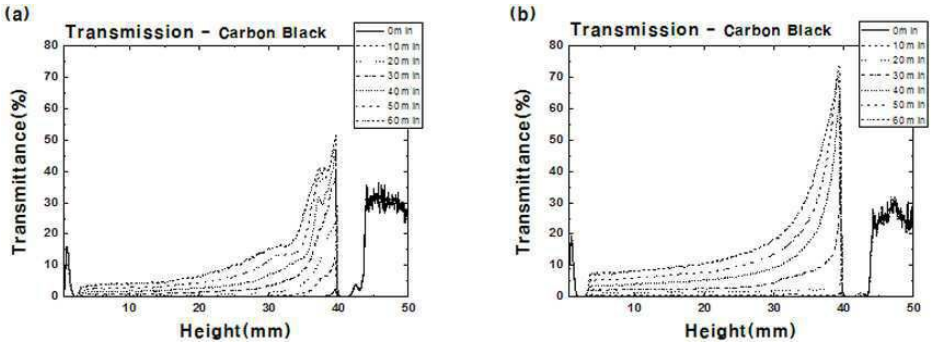
도면1



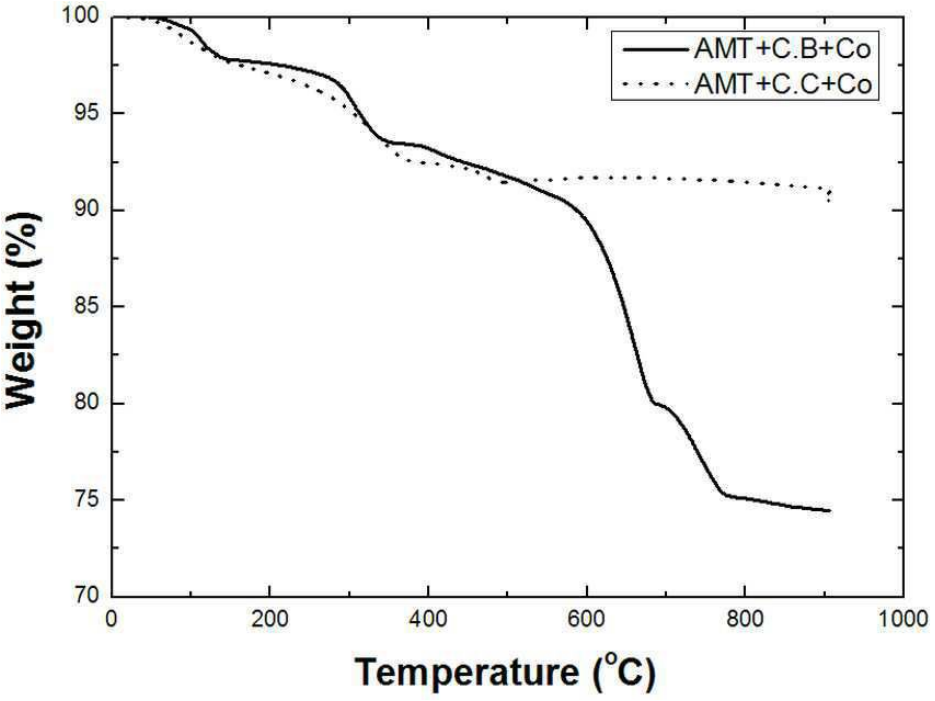
도면2


(a)
(b)
SEM HV: 20.00 kV
View field: 4.325 μm
WD: 10.2710 mm
SEM MAG: 50.00 kx
Det: SE Detector
Vac: HiVac
1 μm
MIRA\\ TESCAN
Changwon National University
SEM HV: 20.00 kV
View field: 4.325 μm
WD: 10.2740 mm
SEM MAG: 50.00 kx
Det: SE Detector
Vac: HiVac
1 μm
MIRA\\ TESCAN
Changwon National University

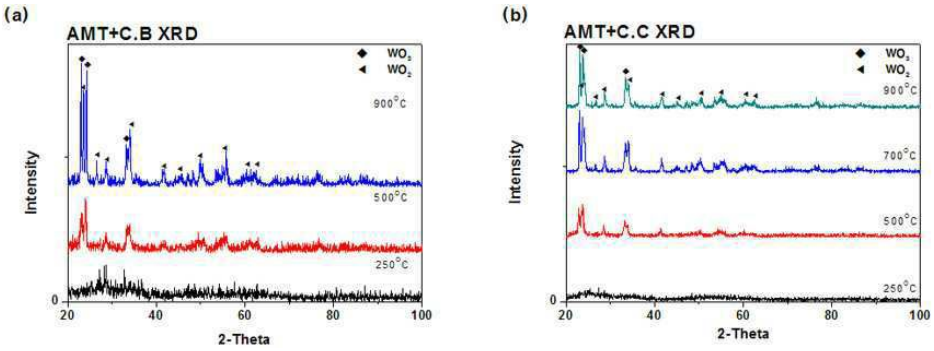
도면3


(a)
Transmission - Carbon Black
Transmittance(%)
Height(mm)
0m in
10m in
20m in
30m in
40m in
50m in
60m in
(b)
Transmission - Carbon Black
Transmittance(%)
Height(mm)
0m in
10m in
20m in
30m in
40m in
50m in
60m in

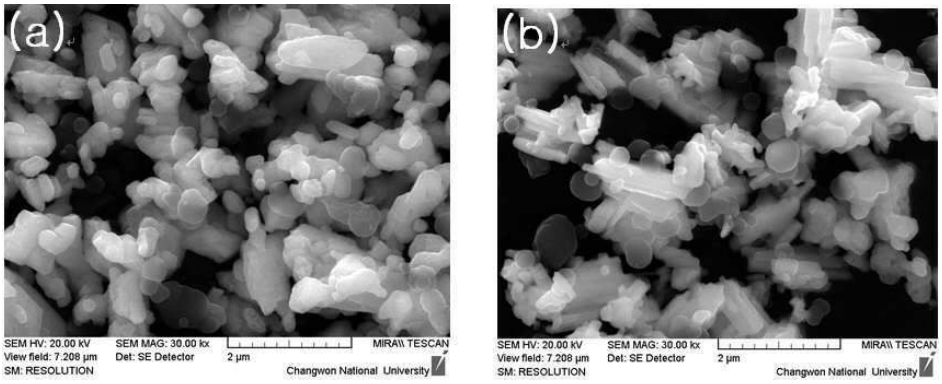
도면4


AMT+C.B+Co
AMT+C.C+Co
Weight (%)
Temperature (°C)

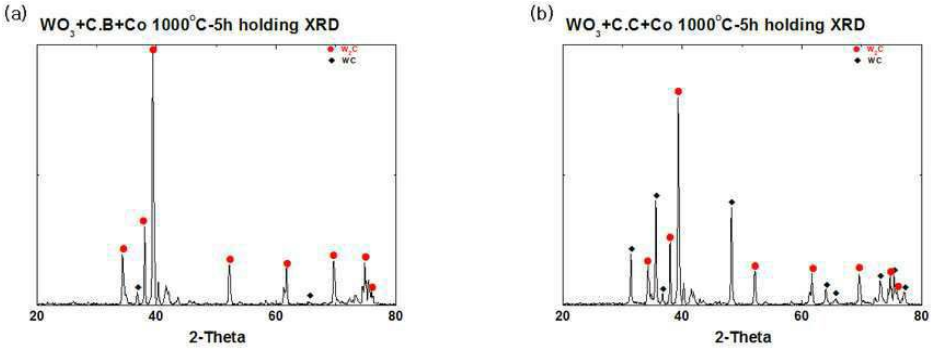
도면5



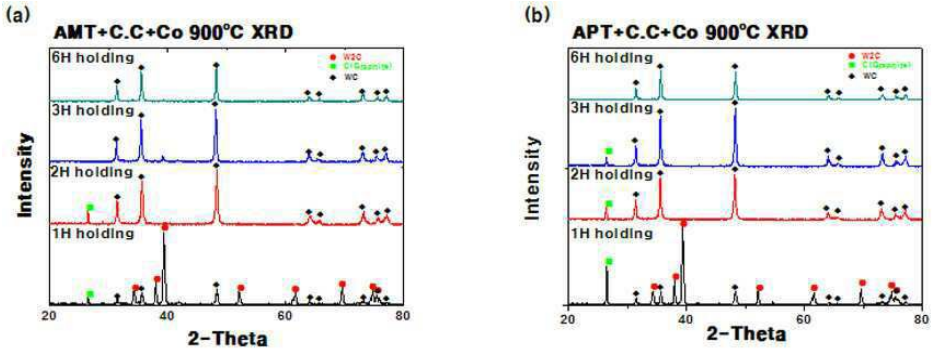
도면6



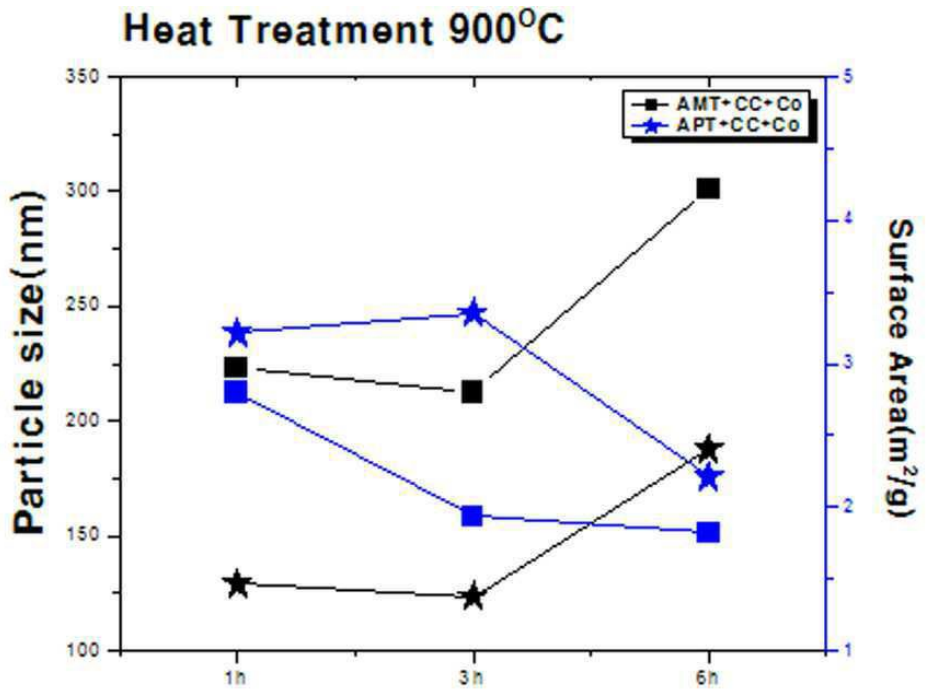
도면7



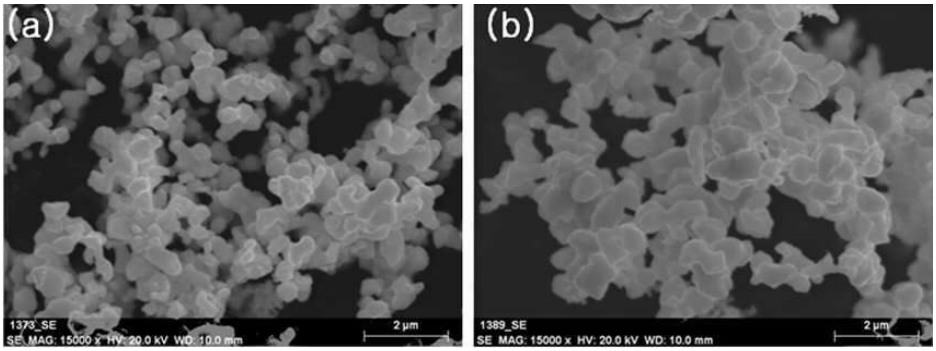
도면8



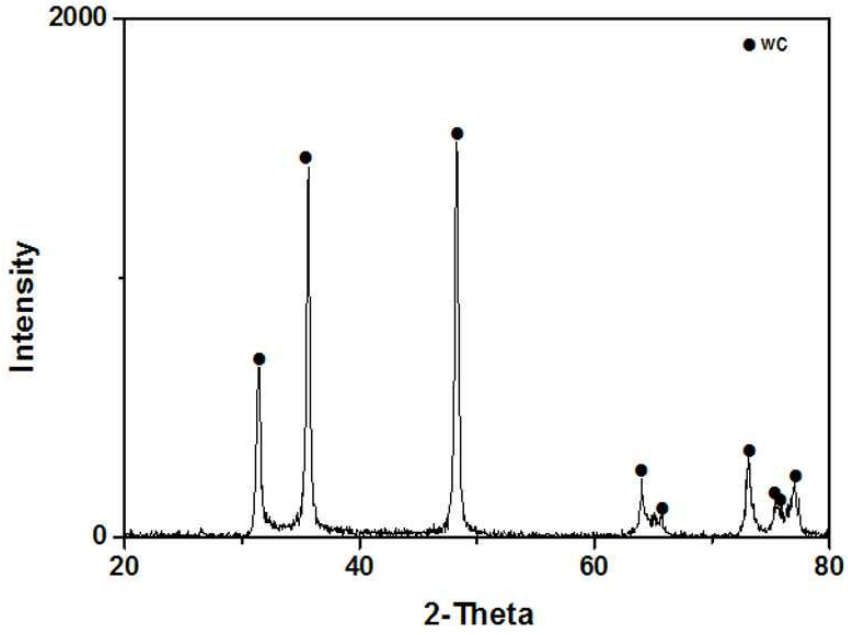
도면9


Heat Treatment 900°C
Particle size(nm)
Surface Area(m²/g)
AMT+CC+Co
APT+CC+Co
350
300
250
200
150
100
5
4
3
2
1
1h
3h
6h

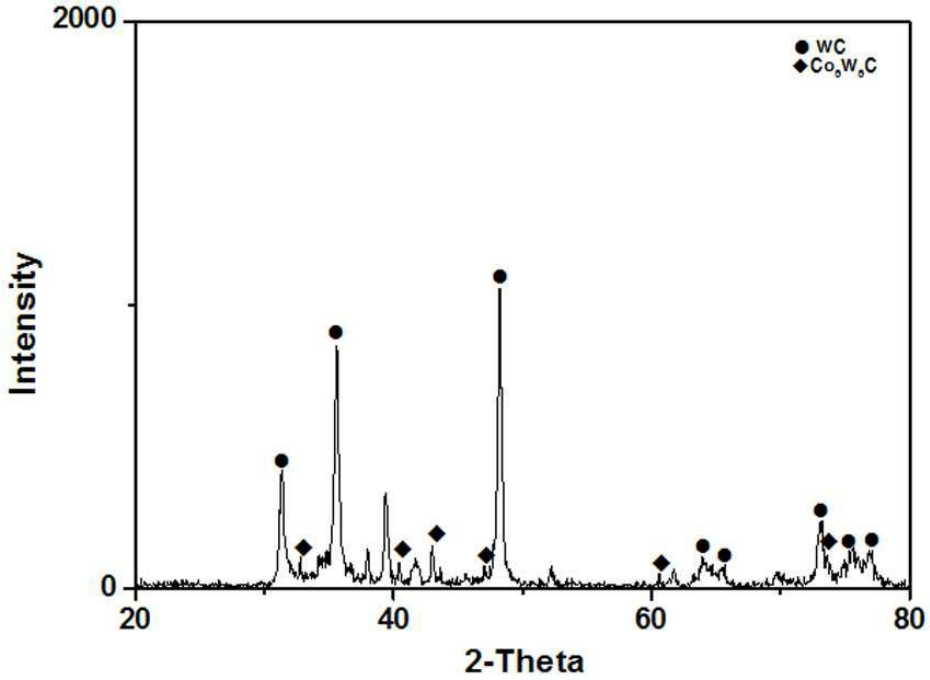
도면10


(a)
(b)
1373_SE
SE MAG: 15000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm
1389_SE
SE MAG: 15000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm

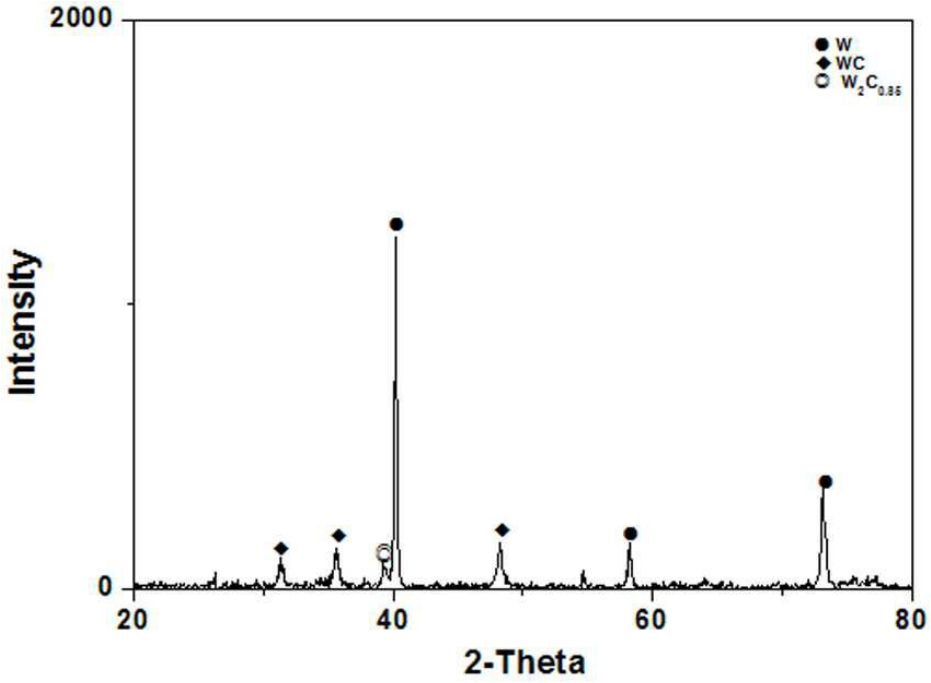
도면11


2000
0
Intensity
20
40
60
80
2-Theta
WC

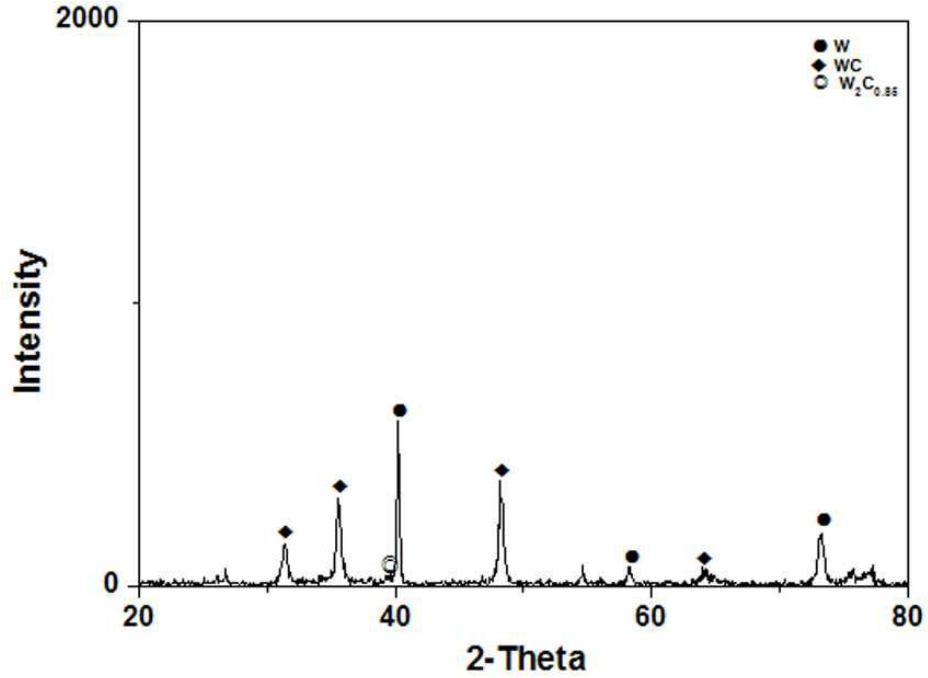
도면12


2000
0
Intensity
20
40
60
80
2-Theta
WC
Co3W3C

도면13


2000
0
Intensity
20
40
60
80
2-Theta
W
WC
W2C0.85

도면14


2000
0
Intensity
20
40
60
80
2-Theta
W
WC
W2C0.85