(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0010934
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/02 (2006.01) *C22C 28/00* (2006.01)
C22C 29/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 1/02 (2013.01)
C22C 1/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0102330
(22) 출원일자 2015년07월20일
심사청구일자 2015년07월20일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
양상선
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 103동 1902호 (성주동,일신대동프리빌리지아파트)
김상훈
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30 109동 3902호 (양덕동,메트로시티)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

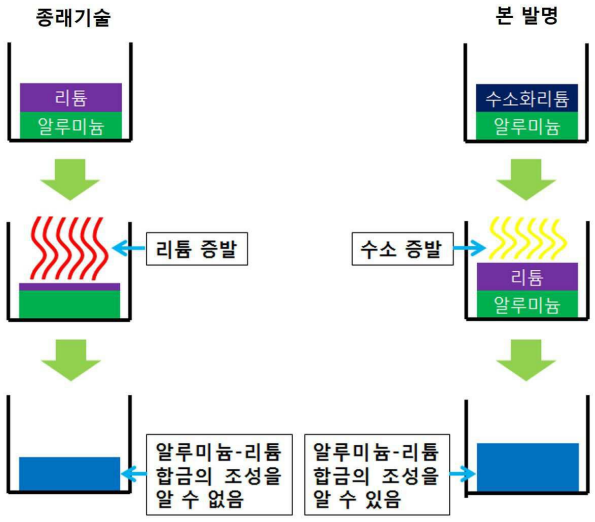
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 합금의 제조방법 및 이를 통해 제조된 리튬 합금**

(57) 요 약

본 발명은 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시키는 단계(단계 2);를 포함하는 리튬 합금의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 리튬 합금의 제조방법은 리튬화합물의 열분해가 적용되어 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하고 모합금에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체의 석출을 억제한 리튬 합금을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22C 28/00 (2013.01)
C22C 29/00 (2013.01)
(72) 발명자
김용진
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22 211동 701호 (성주동,프리빌리지2차)
양동열
대전광역시 유성구 노은서로 222 107동 403호 (지족동,열매마을1단지)
임태수
경상남도 창원시 성산구 토월로 27번길 18, 106동 1601호(상남동, 꿈에그린아파트)
김기봉
경상남도 김해시 관동동 덕정로 68 316동 504호
김영자
경상남도 창원시 진해구 여좌로63번길 9-1 401호 (여좌동,송원하이츠빌라)
김현우
경상남도 통영시 미수로 64-10 713호 (미수동,유성타워맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK4390
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원
연구과제명 수요 맞춤형 고융점 극미세 금속 분말 제조 및 응용 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 재료연구소
연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시키는 단계(단계 2);를 포함하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 리튬 화합물은 리튬 수소화물, 리튬 산화물, 리튬 질화물, 리튬 황화물, 리튬 인화물, 리튬 수산화물 및 리튬 할로겐화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 모합금은 알루미늄, 마그네슘, 구리, 아연, 게르마늄, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 텔루르, 탄탈룸, 납, 비스무트 및 희토류 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 혼합물은 리튬, 붕소, 알루미늄, 마그네슘, 실리콘 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종의 탄화물, 산화물 및 질화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 세라믹 물질인 강화재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 강화재는 0.53 g/cm^3 내지 4.51 g/cm^3의 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 용해는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 용해는 180.50 ℃ 내지 1,300.00 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 합금의 제조방법.

청구항 8

리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 사용하여 제1항의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 합금.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 합금의 제조방법 및 이를 통해 제조된 리튬 합금의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 리튬 화합물의 열분해를 이용하여 리튬 합금을 제조하는 방법 및 리튬 화합물의 열분해가 적용된 리튬 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 항공기 재료로 주목받고 있는 리튬 합금, 특히 알루미늄-리튬 합금은 가벼우면서도 강도가 높고 가공성과 용접성 또한 우수하여 그 수요가 계속 증가할 것으로 예상된다. 미국항공우주국(NASA)은 앞으로 5~10년 이내에 모든 항공기 구조물의 40 %가 이 합금으로 만들어질 것으로 예상하고 있다.

[0003] 알루미늄-리튬 합금은 항공기(SpaceX Falcon 9 launch vehicle and AgustaWestland EH101 helicopter) 구조재료(jetliner airframe and oxidizer tank)로 사용되고 있다. 우주선(Atlas V, Delta IV EELV, Ares I, and Ares V rockets, and Orion Spacecrafts) 외부저장소(external tank)로도 사용되고 있다.

[0004] 알루미늄은 밀도가 2.70 g/cm^{3}으로 철보다 34 % 가볍고, 리튬은 0.53 g/cm^{3}으로 가장 가벼운 금속이다. 알루미늄-리튬 합금은 현재 사용되는 항공기 금속재료 중 가장 가볍다. 더욱이 알루미늄-리튬 합금이 항공기 금속재료로 선택되는 가장 큰 이유는 높은 비강도(specific strength)에 있다. 치수 안정성 또한 우수하여 충격 및 눌림에 대한 저항성이 크다. 철에 비견될 강도는 합금화를 통하여 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 흔히 사용되는 리벳접합 또는 용접접합으로 결합될 수 있다. 마지막으로 알루미늄-리튬 합금이 항공기 재료로 주목받는 이유는 타이타늄이나 탄소섬유 프레임보다 가격이 싸기 때문이다.

[0005] 리튬 합금분말, 특히 알루미늄-리튬 합금분말을 성형하고 소결하면 가볍고 복잡한 형태의 항공기 부품을 가공없이 대량 생산할 수 있다. 하지만 알루미늄-리튬 합금분말이 항공기 분말야금부품(powder metallurgy component)으로 사용될 수 있는 가장 큰 이유는 비강도와 관련된다. 특히 항공기에서 높은 비강도가 필요한 부분으로 비행기 날개의 전연과 후연(leading and trailing edges), 동체 칸막이벽(fuselage bulkhead webs), 내부 프레임(internal frame parts) 등에서 영구변형(permanent deformation)에 대한 높은 저항이 요구되는 부품에 사용될 수 있다. 이들은 여타 부품과 달리 가벼우면서도 형상이 복잡하고 높은 비강도를 요구하는데, 주조, 압출, 단조 및 평판공정 등으로 제조된 부품은 분말야금공정으로 제조된 부품보다 비강도가 떨어지고, 복잡한 형상으로 만들기 위하여 다수의 가공을 거쳐야 하므로 가격이 상승하는 문제점을 가진다. 비록 분말제조공정이 추가되지만, 다수의 가공 없이 복잡한 형상을 만들 수 있고, 넓은 조성의 합금화와 복합화를 통하여 높은 비강도를 가지는 분말야금부품이 다른 공정으로 제조된 부품을 대체할 것으로 예상한다.

[0006] 대기용해에 의한 알루미늄-리튬 합금의 제조방법이 특허문헌 1에, 진공용해(vacuum induction melting)에 의한 알루미늄-리튬 합금의 제조방법이 특허문헌 2에 개시되어 있다. 가스분무(gas atomizing) 또는 용융회전분무공정(melt spinning process)이 적용된 알루미늄 합금분말의 제조방법이 특허문헌 3과 특허문헌 4에 개시되어 있

다.

[0007] 이때, 알루미늄과 리튬을 합금화하기 위하여 용해를 시행할 경우, 알루미늄은 약 660.32 ℃에서 용융되지만, 리튬은 약 180.50 ℃에서 용융되고 그 이상의 온도에서 급격히 증발하기 시작하여 결국 약 1330.00 ℃에서 모두 기화된다. 즉 알루미늄이 녹기 전에 리튬이 증발하여 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하는 알루미늄-리튬 합금을 얻기 매우 어렵다.

[0008] 따라서, 알루미늄과 접촉효율이 높아지도록 리튬을 분산시켜 용해하는 제조방법, 혹은 리튬을 알루미늄 용탕 중에 투입하는 제조방법 등이 사용되고 있다. 이러한 방법에도 불구하고 리튬은 밀도가 알루미늄의 1/5 정도여서 응고 과정에서 조성적 구배(compositional gradient)를 가져 상부는 리튬으로 하부는 알루미늄으로 구성된 불균일(inhomogeneous) 알루미늄-리튬 합금을 형성할 수 있다. 또한, 리튬은 산소, 질소, 수소와 반응하여 리튬산화물, 질화물, 수소화물을 각각 형성하고, 특히 수분과 반응하여 쉽게 수화물을 형성한다.

[0009] 알루미늄-리튬 평형상태도에 의하면 알루미늄에 대한 리튬의 최대고용한도(maximum solubility limit)는 600 ℃에서 4.0 질량%이다. 더욱이 리튬의 최대고용한도는 온도저하에 수반하여 용해도곡선을 따라 감소한다. 최대고용한도 이상으로 리튬을 함유하면 응고 시에 알루미늄-리튬 합금에서 과포화 고용체(AlLi 화합물)의 석출을 피할 수 없게 된다. 알루미늄-리튬 합금에서 과포화 고용체(AlLi 화합물)가 석출되면 소성가공성이 저하되고, 성형밀도가 감소하여 압연 또는 압출 가공 시에 분열이나 갈라짐(edge 부근에서의 균열) 등이 발생하면서 균일한 기계적 특성을 가지는 부품을 제조하기 어렵게 된다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 리튬 합금의 제조방법에 대하여 연구하던 중, 리튬화합물의 열분해가 적용되어 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하고 모합금에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체의 석출을 억제한 리튬 합금을 제조할 수 있는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특공평 6-47697호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본국 특개평 6-330203호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 특허 WO 2011074720 A1

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 미국 특허 US 5045278 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하고 모합금에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체의 석출을 억제한 리튬을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0014] 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계(단계 1); 및

[0015] 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시키는 단계(단계 2);를 포함하는 리튬 합금의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은

[0017] 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 사용하여 상기의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 합금을 제공한다.

[0018] 나아가, 본 발명은

[0019] 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계(단계 1);

[0020] 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시켜 리튬 합금을 제조하는 단계(단계 2);

[0021] 상기 단계 2에서 제조된 리튬 합금을 용해시키는 단계(단계 3); 및

[0022] 상기 단계 3에서 용해된 리튬 합금을 분무하며 응고시킨 후, 분쇄시키는 단계(단계 4);를 포함하는 리튬 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0023] 더욱 나아가, 본 발명은

[0024] 상기의 제조방법으로 제조되고, 지름이 1 ㎜ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 합금 분말을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 리튬 합금의 제조방법은 리튬화합물의 열분해가 적용되어 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하고 모합금에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체의 석출을 억제한 리튬 합금을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 합금의 제조방법을 나타낸 모식도이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 표면을 주사 전자 현미경 및 X-선 분광 분석법으로 관찰한 사진이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 X-선 광전자 분석 결과를 나타낸 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 시차주사열류량 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은

[0028] 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계(단계 1); 및

[0029] 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시키는 단계(단계 2);를 포함하는 리튬 합금의 제조방법을 제공한다.

[0030] 이하, 본 발명에 따른 리튬 합금의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0031] 먼저, 본 발명에 따른 리튬 합금의 제조방법에 있어서, 단계 1은 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계이다.

[0032] 상기 단계 1은 리튬 합금을 형성할 모합금과 리튬 화합물을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계로, 특히, 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금과, 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물을 혼합하여 용해시킨다.

[0033] 구체적으로, 상기 단계 1의 리튬 화합물은 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물인 것이 바람직하다. 상기 리튬의 비등점은 약 1330 ℃의 온도이며, 상기 리튬 화합물이 약 1330 ℃의 온도 이하에서 열분해하여 리튬을 형성하지 않는 경우, 즉 1330 ℃를 초과하여 리튬으로 열분해하는 경우에는 리튬이 생성되는 즉시 기화되어 리튬의 함량을 조절하기 어려운 문제가 있다.

[0034] 상기 단계 1의 리튬 화합물은 리튬 수소화물, 리튬 산화물, 리튬 질화물, 리튬 황화물, 리튬 인화물, 리튬 수산화물 및 리튬 할로겐화물 등일 수 있다.

[0035] 또한, 상기 단계 1의 모합금은 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 것이 바람직하다. 상기 리튬의 비등점은 약 1330 ℃의 온도이며, 상기 모합금이 약 1330 ℃의 온도의 온도 이하의 용융점을 가지지 않는 경우, 즉 1330 ℃를 초과하여 용융되는 경우에는 리튬 화합물의 열분해를 통해 생성된 리튬이 모합금과 합금화되지 못하고 기화되는 문제가 있다.

[0036] 상기 단계 1의 모합금은 알루미늄, 마그네슘, 구리, 아연, 게르마늄, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 텔루르, 탄탈룸, 납, 비스무트 및 희토류 금속 등일 수 있다.

[0037] 나아가, 상기 단계 1의 혼합물은 리튬, 붕소, 알루미늄, 마그네슘, 실리콘 및 타이타늄 등의 탄화물, 산화물 및 질화물 등의 세라믹 물질인 강화재를 더 포함할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 강화재는 0.53 g/cm^3 내지 4.51 g/cm^3의 밀도를 가지는 것이 바람직하다. 왜냐하면 리튬의 밀도가 0.53 g/cm^3 , 알루미늄의 밀도가 2.7 g/cm^3 이고, 항공기 소재로서 알루미늄-리튬(2.7 g/cm^3 이하) 합금과 경쟁관계에 있는 타이타늄의 밀도가 4.51 g/cm^3이기 때문에 0.53 g/cm^3 내지 4.51 g/cm^3의 밀도를 가지는 것이 바람직하다.

[0039] 구체적인 일례로써, 리튬 화합물로 수소화리튬을 사용할 수 있고, 모합금으로 알루미늄을 사용할 수 있으며, 강화재로 질화붕소를 사용할 수 있다. 이를 통해 제조되는 리튬 합금은 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금일 수 있다.

[0040] 알루미늄의 용융점은 약 660.32 ℃이며, 수소화리튬의 용융점은 약 668.70 ℃이고 900.00 내지 1,000.00 ℃의 온도에서 열분해되기 때문에 알루미늄은 수소화리튬과 동시에 또는 먼저 녹는다. 수소화리튬은 열분해되어 리튬으로 변환(transformation)되고, 곧바로 알루미늄과 합금화되기 때문에 리튬의 증발 또는 기화 등은 억제된다. 알루미늄-리튬 용탕을 교반하여 알루미늄과 리튬을 균일하게 혼합하고, 밀도 차이로 리튬이 알루미늄 위에 부유하는 것을 억제한다. 알루미늄-리튬 용탕은 주조, 압출, 단조 및 평판공정 등으로 부품을 제조할 수 있다. 하지만 알루미늄-리튬 용탕을 급속하게 응고하면 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하고 알루미늄에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체(AlLi 화합물)의 석출을 억제한 알루미늄-리튬 합금을 보다 쉽게 제조할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 단계 1의 용해는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것이 바람직하고, 아르곤 가스 분위기에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 단계 1의 용해는 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기에서 수행됨으로써 리튬의 산화, 질화, 수소화 등을 억제하면서 리튬 화합물을 열분해시킬 수 있다.

[0042] 나아가, 상기 단계 1의 용해는 모합금 및 리튬 화합물을 용해시킬 수 있는 온도 내지 리튬의 비등점 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 180.50 ℃ 내지 1,300.00 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0043] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 합금의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시키는 단계이다.

[0044] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시켜 합금을 형성시키는 단계이다.

[0045] 상기 단계 2의 응고 전에 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 교반하는 공정을 더 수행할 수 있다. 혼합물이 용해된 용탕을 교반하여 모합금과 리튬을 균일하게 혼합하고, 밀도 차이로 리튬이 모합금 위에 부유하는 것을 억제할 수 있다.

[0046] 구체적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이, 종래 기술은 모합금인 알루미늄 및 리튬을 합금화하기 위하여 용해를 시행할 경우, 알루미늄이 녹기 전에 리튬이 증발하여 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하는 알루미늄-리튬 합금을 얻을 수 없으나, 본 발명은 리튬 원료 물질로, 리튬 화합물을 사용함으로써 알루미늄이 동시 또는 먼저 녹고, 리튬 화합물은 열분해되어 리튬으로 변환되며 곧바로 알루미늄과 합금화되기 때문에 리튬의 증발 또는 기화 등을 억제하여 알루미늄-리튬 합금의 조성을 알 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은

[0048] 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 사용하여 상기의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 합금을 제공한다.

[0049] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 리튬 합금은 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 사용하여 리튬 합금을 제조함으로써 제조자가 원하는 정도의 리튬이 함유될 수 있고, 모합금에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체의 석출이 억제된 합금이다.

[0050] 나아가, 본 발명은

[0051] 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계(단계 1);

[0052] 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시켜 리튬 합금을 제조하는 단계(단계 2);

[0053] 상기 단계 2에서 제조된 리튬 합금을 용해시키는 단계(단계 3); 및

[0054] 상기 단계 3에서 용해된 리튬 합금을 분무하며 응고시킨 후, 분쇄시키는 단계(단계 4);를 포함하는 리튬 합금 분말의 제조방법을 제공한다.

[0055] 이하, 본 발명에 따른 리튬 합금 분말의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0056] 먼저, 본 발명에 따른 리튬 합금 분말의 제조방법에 있어서, 단계 1은 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금; 및 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물;을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계이다.

[0057] 상기 단계 1은 리튬 합금을 형성할 모합금과 리튬 화합물을 포함하는 혼합물을 용해시키는 단계로, 특히, 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 모합금과, 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물을 혼합하여 용해시킨다.

[0058] 구체적으로, 상기 단계 1의 리튬 화합물은 리튬의 비등점 이하인 온도에서 열분해하여 리튬을 형성하는 리튬 화합물인 것이 바람직하다. 상기 리튬의 비등점은 약 1330 ℃의 온도이며, 상기 리튬 화합물이 약 1330 ℃의 온도 이하에서 열분해하여 리튬을 형성하지 않는 경우, 즉 1330 ℃를 초과하여 리튬으로 열분해하는 경우에는 리튬이 생성되는 즉시 기화되어 리튬의 함량을 조절하기 어려운 문제가 있다.

[0059] 상기 단계 1의 리튬 화합물은 리튬 수소화물, 리튬 산화물, 리튬 질화물, 리튬 황화물, 리튬 인화물, 리튬 수산화물 및 리튬 할로겐화물 등일 수 있다.

[0060] 또한, 상기 단계 1의 모합금은 리튬의 비등점(boiling point) 이하인 용융점(melting point)을 가지는 것이 바람직하다. 상기 리튬의 비등점은 약 1330 ℃의 온도이며, 상기 모합금이 약 1330 ℃의 온도의 온도 이하의 용융점을 가지지 않는 경우, 즉 1330 ℃를 초과하여 용융되는 경우에는 리튬 화합물의 열분해를 통해 생성된 리튬이 모합금과 합금화되지 못하고 기화되는 문제가 있다.

[0061] 상기 단계 1의 모합금은 알루미늄, 마그네슘, 구리, 아연, 게르마늄, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 텔루르, 탄탈룸, 납, 비스무트 및 희토류 금속 등일 수 있다.

[0062] 나아가, 상기 단계 1의 혼합물은 리튬, 붕소, 알루미늄, 마그네슘, 실리콘 및 타이타늄 등의 탄화물, 산화물 및 질화물 등의 세라믹 물질인 강화재를 더 포함할 수 있다.

[0063] 또한, 상기 강화재는 0.53 g/cm^3 내지 4.51 g/cm^3의 밀도를 가지는 것이 바람직하다. 왜냐하면 리튬의 밀도가 0.53 g/cm^3 , 알루미늄의 밀도가 2.7 g/cm^3 이고, 항공기 소재로서 알루미늄-리튬(2.7 g/cm^3 이하) 합금과 경쟁관계에 있는 타이타늄의 밀도가 4.51 g/cm^3이기 때문에 0.53 g/cm^3 내지 4.51 g/cm^3의 밀도를 가지는 것이 바람직하다.

[0064] 구체적인 일례로써, 리튬 화합물로 수소화리튬을 사용할 수 있고, 모합금으로 알루미늄을 사용할 수 있으며, 강화재로 질화붕소를 사용할 수 있다. 이를 통해 제조되는 리튬 합금은 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금일 수 있다.

[0065] 알루미늄의 용융점은 약 660.32 ℃이며, 수소화리튬의 용융점은 약 668.70 ℃이고 900.00 내지 1,000.00 ℃의 온도에서 열분해되기 때문에 알루미늄은 수소화리튬과 동시에 또는 먼저 녹는다. 수소화리튬은 열분해되어 리튬으로 변환(transformation)되고, 곧바로 알루미늄과 합금화되기 때문에 리튬의 증발 또는 기화 등은 억제된다. 알루미늄-리튬 용탕을 교반하여 알루미늄과 리튬을 균일하게 혼합하고, 밀도 차이로 리튬이 알루미늄 위에 부유하는 것을 억제한다. 알루미늄-리튬 용탕은 주조, 압출, 단조 및 평판공정 등으로 부품을 제조할 수 있다. 하지만 알루미늄-리튬 용탕을 급속하게 응고하면 제조자가 원하는 정도의 리튬을 함유하고 알루미늄에 리튬이 균일하게 분포하면서 과포화 고용체(AlLi 화합물)의 석출을 억제한 알루미늄-리튬 합금을 보다 쉽게 제조할 수 있다.

[0066] 또한, 상기 단계 1의 용해는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것이 바람직하고, 아르곤 가스 분위기에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 단계 1의 용해는 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기에서 수행됨으로써 리튬의 산화, 질화, 수소화 등을 억제하면서 리튬 화합물을 열분해시킬 수 있다.

[0067] 나아가, 상기 단계 1의 용해는 모합금 및 리튬 화합물을 용해시킬 수 있는 온도 내지 리튬의 비등점 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 180.50 ℃ 내지 1,330.00 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0068] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 합금 분말의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시켜 리튬 합금을 제조하는 단계이다.

[0069] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 응고시켜 모합금과 리튬이 합금화된 리튬 합금을 제조한다.

[0070] 상기 단계 2의 응고 전에 상기 단계 1에서 용해된 혼합물을 교반하는 공정을 더 수행할 수 있다. 혼합물이 용해된 용탕을 교반하여 모합금과 리튬을 균일하게 혼합하고, 밀도 차이로 리튬이 모합금 위에 부유하는 것을 억제할 수 있다.

[0071] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 합금 분말의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 리튬 합금을 용해시키는 단계이다.

[0072] 상기 단계 3에서는 상기 단계 2에서 제조된 리튬 합금을 분말화시키기 위하여 용해시킨다.

[0073] 구체적인 일례로써, 상기 단계 3의 용해는 고주파유도용해로에서 급속히 수행하는 것이 바람직하다.

[0074] 또한, 상기 단계 3의 용해는 180.50 내지 1330.00 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0075] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 합금 분말의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 용해된 리튬 합금을 분무하며 응고시킨 후, 분쇄시키는 단계이다.

[0076] 구체적으로, 상기 단계 4의 분무는 가스 분무(gas atomizing), 수 분무(water atomizing), 회전 분무(centrifugal atomizing) 및 용융 회전 분무 공정(melting spinning process) 등의 방법으로 수행될 수 있으며, 간단하면서도 경제적인 공정으로 용융 회전 분무 공정 방법으로 수행하는 것이 바람직하다. 구체적인 일례로써 용융 회전 분무 공정은 알루미늄-리튬 합금을 석영관 안에 넣고 아르곤 가스 분위기 안에서 고주파유도용해로를 사용하여 금속하게 용해하는 공정, 알루미늄-리튬 용탕을 회전하는 롤러에 분무하여 급속하게 응고하는 공정, 응고된 알루미늄-리튬 합금 조각을 회수하는 공정을 가진다.

[0077] 또한, 상기 단계 4의 분쇄는 밀링 공정으로 수행되는 것이 바람직하고, 밀링 공정을 수행하여 지름이 1 ㎜ 미만인 리튬 합금 분말을 제조하는 것이 바람직하다.

[0078] 나아가, 본 발명은

[0079] 상기의 제조방법으로 제조되고, 지름이 1 ㎜ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 합금 분말을 제공한다.

[0080] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

[0081] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0082] <실시예 1> 알루미늄-리튬 합금의 제조

[0083] 단계 1: 고주파유도용해로(high frequency induction melt furnace, 15 kW 소형용해장치, 동양유도로, 대한민국) 내에서 5.00 질량%의 수소화리튬(0.4878 g) 및 95.00 질량%의 알루미늄(9.2685 g)의 혼합물을 용해시켰다.

[0084] 이때, 리튬의 산화, 질화, 수소화를 억제하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 수행하였으며, 수소화리튬은 열분해되어 리튬으로 변환되고 곧바로 알루미늄과 합금화됨으로써 리튬의 증발 또는 기화 등은 억제된다.

[0085] 혼합물이 용해된 용탕을 교반하여 알루미늄과 리튬을 균일하게 혼합하고, 밀도 차이로 리튬이 알루미늄 위에 부유하는 것을 억제하였다.

[0086] 단계 2: 상기 단계 1에서 용해 및 교반된 알루미늄과 리튬의 혼합물을 응고시켜 알루미늄-리튬 합금을 제조하였다.

[0087] 이때, 상기 알루미늄-리튬 합금의 실제 리튬 함유량은 3.45 중량%(0.3366 g)이다.

[0088] <실시예 2> 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금의 제조

[0089] 상기 실시예 1의 단계 1에서 5.00 질량%의 수소화리튬(0.4933 g), 90.00 질량%의 알루미늄(8.8793 g) 및 5.00 질량%의 질화붕소(0.4933 g)의 혼합물을 용해시킨 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금을 제조하였다.

[0090] 이때, 상기 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금의 실제 리튬 함유량은 3.50 중량%(0.3453 g)이다.

[0091] <실시예 3> 알루미늄-리튬 합금 분말의 제조

[0092] 단계 1: 고주파유도용해로(high frequency induction melt furnace, 15 kW 소형용해장치, 동양유도로, 대한민국) 내에서 5.00 질량%의 수소화리튬(0.4845 g) 및 95.00 질량%의 알루미늄(9.2049 g)의 혼합물을 용해시켰다.

[0093] 이때, 리튬의 산화, 질화, 수소화를 억제하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 수행하였으며, 수소화리튬은 열분해되어 리튬으로 변환되고 곧바로 알루미늄과 합금화됨으로써 리튬의 증발 또는 기화 등은 억제된다.

[0094] 혼합물이 용해된 용탕을 교반하여 알루미늄과 리튬을 균일하게 혼합하고, 밀도 차이로 리튬이 알루미늄 위에 부유하는 것을 억제하였다.

[0095] 단계 2: 상기 단계 1에서 용해 및 교반된 알루미늄과 리튬의 혼합물을 응고시켜 알루미늄-리튬 합금을 제조하였다.

[0096] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 알루미늄-리튬 합금을 적당한 크기(지름 10 ㎜ 미만, 높이 50 ㎜ 미만)로 잘라 석영관 안에 넣고 고주파유도용해로(high frequency induction melt furnace, 15 kW 소형용해장치, 동양유도로, 대한민국) 내의 아르곤 가스 분위기에서 15 kW의 전력으로 급속히 용해시켰다.

[0097] 단계 4: 상기 단계 3에서 용해된 알루미늄-리튬 합금을 회전하는 롤러에 분무하여 급속하게 응고시킨다. 여기서 회전 롤러는 구리 등 열전도율이 높은 재료를 사용하였으며, 고속으로 회전시켜 급속하게 응고시켰다.

[0098] 이후, 응고된 알루미늄-리튬 합금 조각을 회수하여 스테인리스 실린더 용기에 넣고 지르코니아 볼(zirconia ball)과 함께 밀링하여 1 ㎜ 미만인 알루미늄-리튬 합금 분말을 제조하였다.

[0099] 이때, 상기 알루미늄-리튬 합금 분말의 실제 리튬 함유량은 3.45 중량%(0.3343 g)이다.

[0100] <실시예 4> 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금 분말의 제조

[0101] 상기 실시예 3의 단계 1에서 5.00 질량%의 수소화리튬(0.4794 g), 90.00 질량%의 알루미늄(8.6291 g) 및 5.00 질량%의 질화붕소(0.4794 g)의 혼합물을 용해시킨 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금 분말을 제조하였다.

[0102] 이때, 상기 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금의 실제 리튬 함유량은 3.50 중량%(0.3356 g)이다.

[0103] <대조군> 알루미늄 분말

[0104] 100.00 질량%의 알루미늄으로 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 알루미늄 분말을 준비하였다.

[0105] <실험예 1> 알루미늄-리튬 합금분말의 표면 미세 사진

[0106] 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 표면 미세 구조를 주사 전자 현미경 및 X-선 분광 분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0107] 도 2에 나타낸 바와 같이, 대조군에서 볼밀링으로 분쇄된 알루미늄 분말은 지름이 1 ㎜ 미만으로 불규칙(irregular)한 형태를 가진다.

[0108] 실시예 3에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말의 표면을 주사전자현미경의 X-선 분광 분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy)으로 관찰하면 리튬은 전자 여기 에너지(electron excitation energy)가 너무 작아 탐지(detect)될 수 없다. 하지만, 리튬은 알루미늄보다 쉽게 산화되어 산화된 영역에서 리튬이 알루미늄 내에 고용되어 존재한다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

[0109] 실시예 4의 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금 분말에서 붕소 또한 전자 여기 에너지(electron excitation energy)가 작아 탐지(detect)될 수 없고, 간접적으로 질화된 영역에서 질화붕소가 강화되어 알루미늄-리튬 합금 분말 내에 존재한다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

[0110] <실험예 2> 알루미늄-리튬 합금 분말의 조성과 밀도 분석

[0111] 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 산소, 수소, 질소 함유량을 분석하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 유도결합플라즈마 분석을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었고, 밀도를 분석하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 1

[0112]

N/O/H 분석(분말)	질소 (질량%)	산소 (질량%)	수소 (질량%)
BN	0.0463	0.0116	0.0160
LiH	0.3493	0.9142	12.0153
대조군	0.0024	0.1176	0.0042
실시예 3	0.0677	0.2048	0.0198
실시예 4	0.0963	0.2264	0.0209

[0113] 표 1에 나타낸 바와 같이, 수소화리튬이 고온에서 열분해되면 대부분의 수소는 증발 또는 기화하고, 수소화리튬은 리튬으로 변환하면서 곧바로 알루미늄과 반응하여 알루미늄-리튬 합금 분말을 형성한다.

표 2

[0114]

유도결합플라즈마 분석	알루미늄 (질량%)	리튬 (질량%)	알루미늄:리튬 (질량%:질량%)
BN	-	-	-
LiH	-	99.9987	0.00:100.00
대조군	99.9954	-	100.00:0.00
실시예 3	94.3498	3.3677	96.55:3.45
실시예 4	83.0686	3.0147	96.50:3.50

[0115] 표 2에 나타낸 바와 같이, 리튬이 고용되어 알루미늄-리튬 합금 분말을 형성하고 있다. 질화붕소는 유도결합플라즈마로 분석하기 불가능하므로 여과(filtering) 후 남은 알루미늄과 리튬의 함유량을 보여준다.

표 3

[0116]

밀도 분석	이론 밀도 (g/cm^3)	실제 밀도 (g/cm^3)
BN	2.100	2.104
LiH	0.780	0.773
대조군	2.700	2.698
실시예 3	2.364	2.355
실시예 4	2.349	2.315

[0117] 표 3에 나타낸 바와 같이, 알루미늄 내에서 리튬 함유량이 증가할수록 밀도는 감소한다. 2.10 g/cm^3 정도의 밀도를 가지는 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금은 더욱 낮은 밀도를 가진다.

[0118] <실험예 3> 알루미늄-리튬 합금 분말의 X-선 분석과 열류량 분석

[0119] 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말과, 대조군에서 준비된 알루미늄 분말의 X-선 회절 분석, X-선 광전자 분석 및 시차주사열류량 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3 내지 5에 나타내었다.

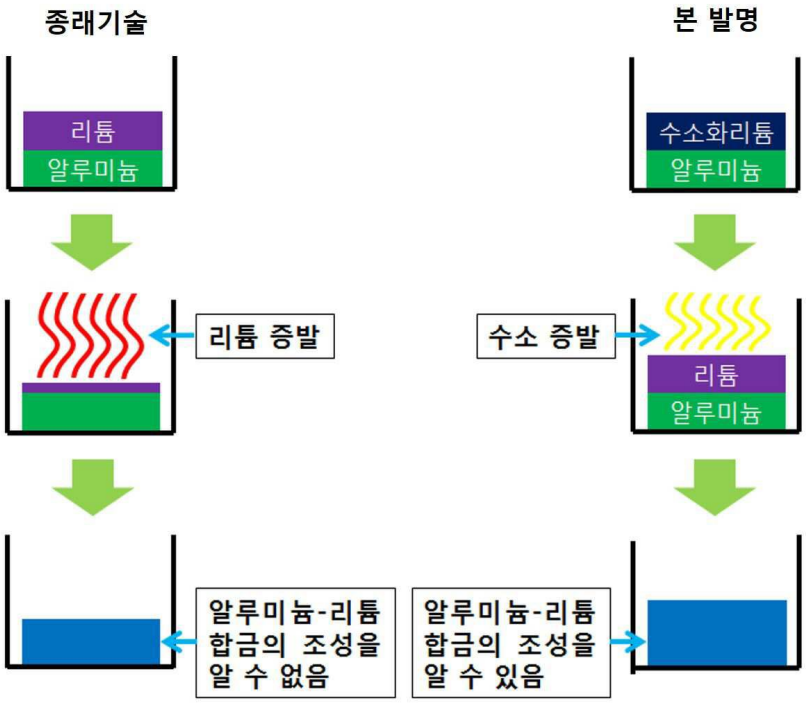
[0120] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말 및 실시예 4에서 제조된 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금 분말은 알루미늄, 과포화 고용체(AlLi 화합물), 질화붕소 등으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

[0121] 또한, 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 알루미늄-리튬 합금 분말 및 실시예 4에서 제조된 질화붕소로 강화된 알루미늄-리튬 합금 분말은 알루미늄, 과포화 고용체(AlLi 화합물), 질화붕소 등으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

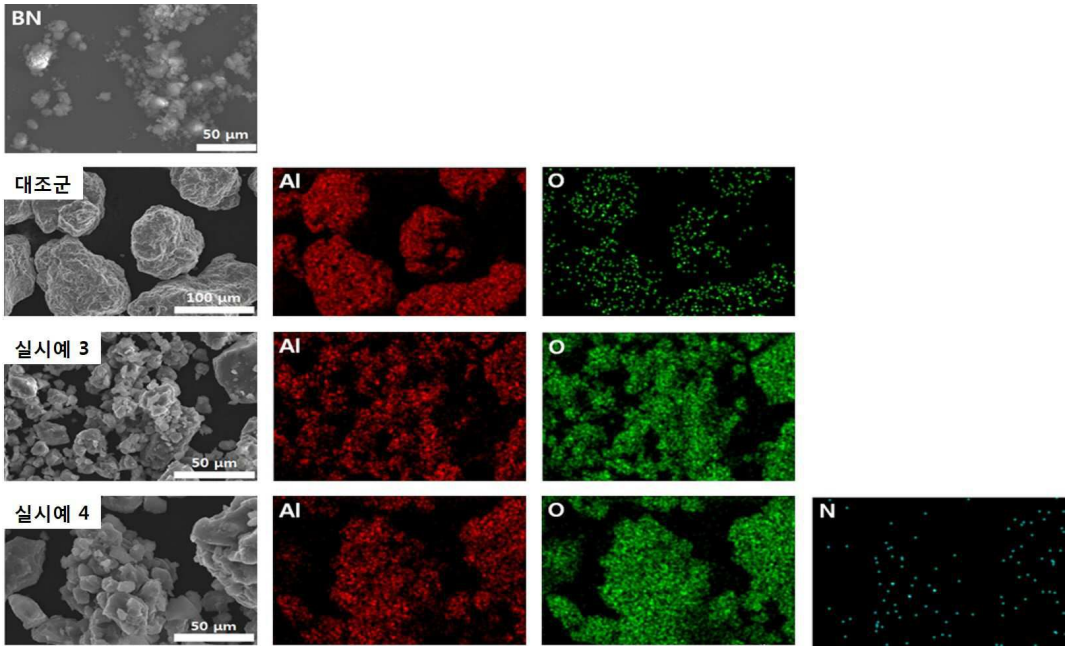
[0122] 나아가, 도 5에 나타낸 바와 같이, 시차주사열류량 분석은 리튬이 알루미늄과 반응하여 알루미늄-리튬 합금을 형성하고, 공정조성(eutectic composition) 방향으로 이동하여 용융점이 감소하는 것을 나타낸다.

도면

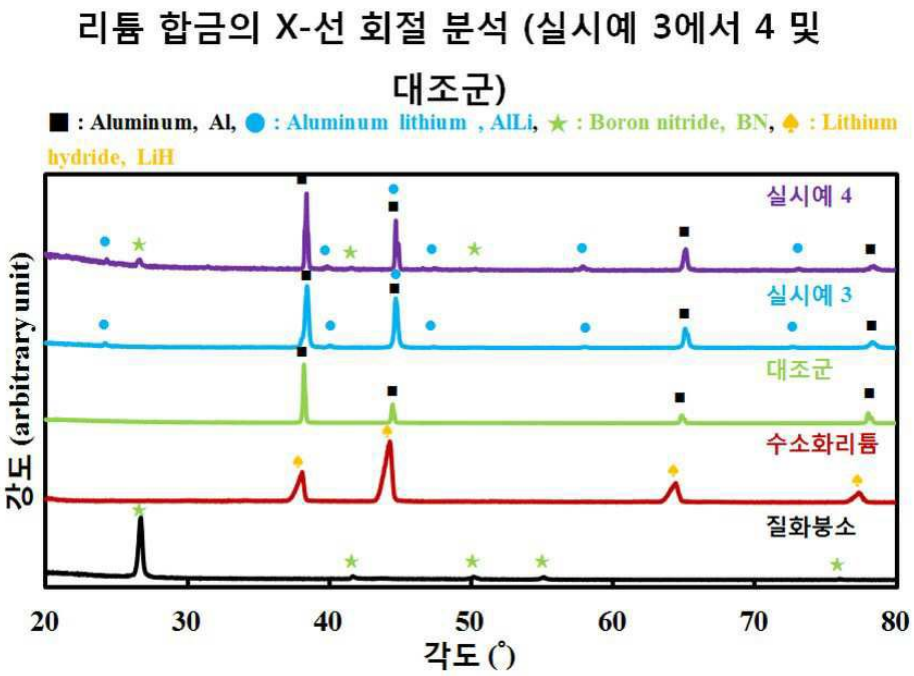
도면1


종래기술
본 발명
리튬
알루미늄
수소화리튬
알루미늄
리튬 증발
수소 증발
리튬
알루미늄
알루미늄-리튬 합금의 조성을 알 수 없음
알루미늄-리튬 합금의 조성을 알 수 있음

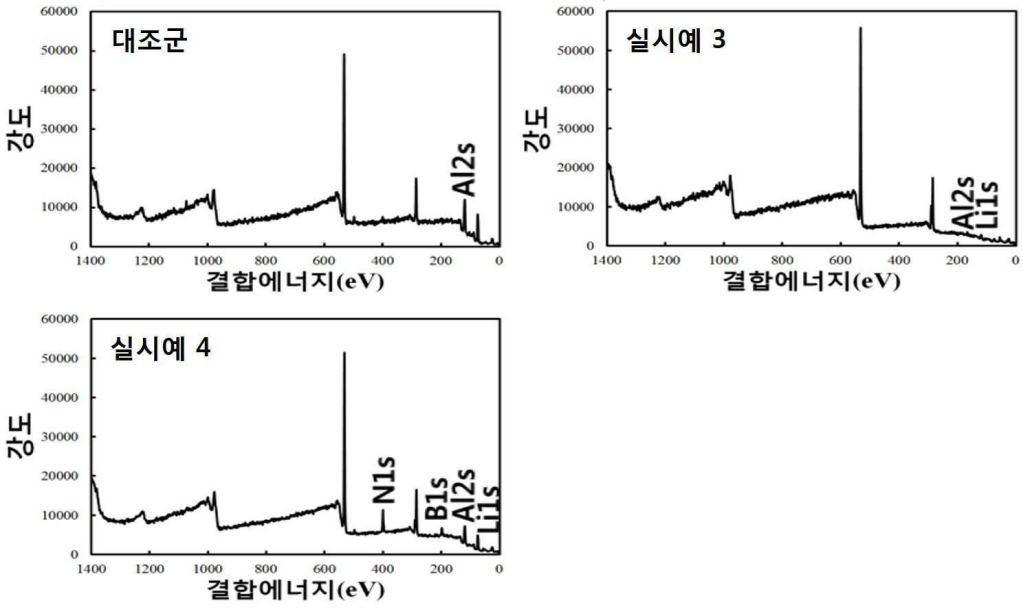
도면2


BN
50 μm
대조군
Al
O
100 μm
실시예 3
Al
O
50 μm
실시예 4
Al
O
N
50 μm

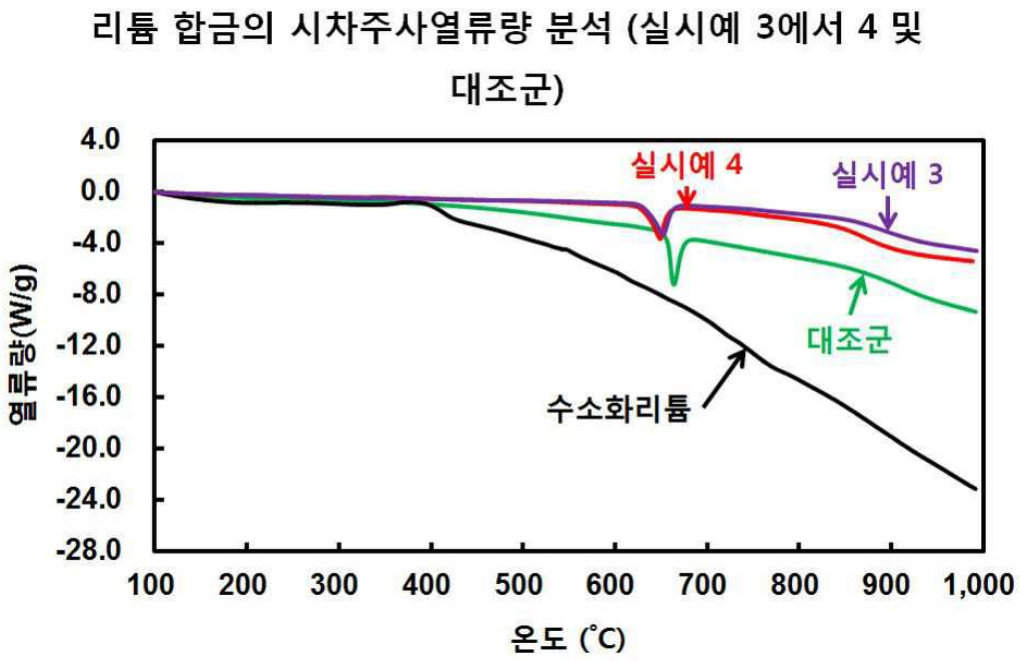
도면3


리튬 합금의 X-선 회절 분석 (실시예 3에서 4 및 대조군)
■ : Aluminum, Al, ● : Aluminum lithium , AlLi, ★ : Boron nitride, BN, ♠ : Lithium hydride, LiH
실시예 4
실시예 3
대조군
수소화리튬
질화붕소
강도 (arbitrary unit)
20
30
40
50
60
70
80
각도 (°)

도면4


대조군
Al2s
강도
결합에너지(eV)
실시예 3
Al2s
Li1s
강도
결합에너지(eV)
실시예 4
N1s
B1s
Al2s
Li1s
강도
결합에너지(eV)

도면5


리튬 합금의 시차주사열류량 분석 (실시예 3에서 4 및 대조군)
4.0
0.0
-4.0
-8.0
-12.0
-16.0
-20.0
-24.0
-28.0
열류량(W/g)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1,000
온도 (℃)
실시예 4
실시예 3
대조군
수소화리튬