(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0047270
(43) 공개일자 2023년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 9/04 (2006.01) *H01J 29/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01J 9/042 (2013.01)
H01J 29/04 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2021-0130010
(22) 출원일자 2021년09월30일
심사청구일자 2021년09월30일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
하국현
부산광역시 북구 화명1동 롯데캐슬카이저 602동
김연우
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 75 (중앙동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

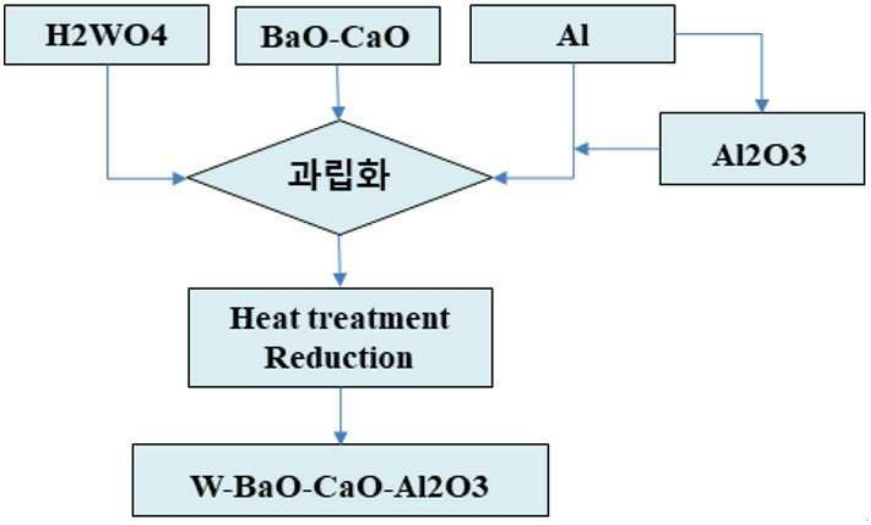
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **텅스텐 필라멘트의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 텅스텐 필라멘트**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 특성 및 수명이 우수한 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공하는데 있고, 또한 본 발명의 다른 목적은 이 방법으로 제조되는 특성과 수명이 우수한 텅스텐 필라멘트를 제공하는데 있다. 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계; 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 폐 스크랩을 재활용할 수 있을 뿐만 아니라, 특성이 우수하고 수명이 긴 텅스텐 필라멘트를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박민수

경상남도 창원시 의창구 중동로 34(중동, 창원중동유니시티1단지)

이승우

경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 가음꿈에그린 104동

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	7510100070
과제번호	PNE2740
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	순환자원이용 희소금속회수 공통활용기술개발
연구과제명	국내 미활용 고품위 고상 스크랩의 해외 유출 방지를 위한 오픈 플랫폼형 소재화(상용소재품위99%) 기반 자원회수 기술 개발(1단계, 1/3)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국생산기술연구원
연구기간	2021.05.01 ~ 2022.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173152
과제번호	20011520
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업-전략핵심소재자립화
연구과제명	스크랩을 활용한 정밀가공용100㎚급 텅스텐계 소재 및 공구제조기술개발(1단계)(2/2)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	(주)베사 (BESA CORP)
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 2

텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 텅스텐산은 폐 텅스텐 스크랩으로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 슬러리를 제조하기 위하여 사용되는 용매는 증류수인 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분무 건조는 개방형 분무 건조기를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분무 건조는 흡기 및 배기 온도를 100 ℃ 내지 300 ℃의 범위로 유지하여 수

행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계는 600 ℃ 내지 1000 ℃의 온도범위에서 30 분 내지 5 시간동안 열처리를 함에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소결체를 제조하는 단계는 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형하고, 1000 ℃ 내지 1500 ℃의 온도범위에서 소결하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 소결시 승온 속도는 30 ℃/min 이상인 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 소결은 20 N 내지 100 N의 압력하에서 1 초 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 알루미늄 분말은 공정 중 산화되고, 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계에서 텅스텐산의 환원을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법.

청구항 12

텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

를 포함하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 13

텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

를 포함하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 분무 건조는 흡기 및 배기 온도를 100 ℃ 내지 300 ℃의 범위로 유지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계는 600 ℃ 내지 1000 ℃의 온도범위에서 30 분 내지 5 시간동안 열처리를 함에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 16

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 소결체를 제조하는 단계는 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형하고, 1000 ℃ 내지 1500 ℃의 온도범위에서 소결하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 소결시 승온 속도는 30 ℃/min 이상인 것을 특징으로 하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 소결은 20 N 내지 100 N의 압력하에서 1 초 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 알루미늄 분말은 공정 중 산화되고, 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계에서 텅스텐산의 환원을 촉진시키는 것을 특징으로 하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항의 방법으로 제조되고, 밀도가 이론밀도의 95 % 이상이고, 균일한 공극의 분포를 갖는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물이 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 텅스텐 필라멘트의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 텅스텐 필라멘트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 열전자 방출원이 되는 필라멘트 (filament, cathode electrons)는 전극 골격 재료로 텅스텐이 사용되며, 텅스텐 필라멘트의 높은 일함수로 인한 낮은 열전자 방출 성능 개선을 위해 필라멘트에 금속산화물을 코팅하여 사용한다. 낮은 일함수를 갖는 금속산화물 (CaO, SrO, BaO 등)로 코팅된 필라멘트는 순수한 텅스텐으로 사용되었을 때보다 비교적 낮은 작동온도에서 높은 열전자 방출을 가능하게 한다.

[0005] 그러나, 고융점 금속인 텅스텐과 금속 산화물을 고밀도로 소결하는 것이 어렵고, 또한, 고비중인 텅스텐 금속과, 상대적으로 저비중의 금속산화물을 혼합하는 경우, 비중차에 의하여 균일한 혼합물을 얻는 것이 어려우며, 결과적으로 균일한 특성을 보이는 텅스텐 필라멘트를 제조하는 것이 어려운 문제점이 있다.

[0007] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2020-0067326호는 이오나이저용 금속산화물 텅스텐 필라멘트 및 이의 제조방법을 개시하고 있고, 구체적으로는 칼슘(Ca), 스트론튬 (Sr) 및 바륨 (Ba)을 28:32:40 mole% 비율로 혼합하고 무기금속염화물을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물을 텅스텐 필라멘트에 코팅하는 단계; 상기 텅스텐 필라멘트를 전기가열로를 통해 소성 (calcination)하는 단계;를 포함하며, 상기 소성 단계에 의해 생성된 무기금속산화물의 일함수는 2.3 내지 2.9 eV인 것을 특징으로 하는 정전기 제거 기능을 갖는 이오나이저용 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법으로 제조되는 텅스텐 필라멘트는 조직이 불균일할 수 있는 문제점이 있고, 또한 조성을 제어하는 것이 어려운 문제점이 있다.

[0009] 이에 본 발명의 발명자들은 텅스텐 필라멘트를 제조함에 있어서, 서로 비중이 상이한 원료 물질들을 균일하게 혼합하고, 또한 고밀도로 성형하여, 성능이 우수하고, 수명이 긴 텅스텐 필라멘트를 제조하는 방법을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 특성 및 수명이 우수한 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공하는데 있고, 또한 본 발명의 다른 목적은 이 방법으로 제조되는 특성과 수명이 우수한 텅스텐 필라멘트를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

[0014] 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

[0015] 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

[0016] 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

[0017] 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

[0018] 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

[0019] 를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한 본 발명은

[0022] 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

[0023] 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

[0024] 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

[0025] 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

[0026] 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

[0027] 를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공한다.

[0029] 나아가 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고, 밀도가 이론밀도의 95 % 이상이고, 균일한 공극의 분포를 갖는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물이 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 특성이 우수하고 수명이 긴 텅스텐 필라멘트를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 추가적으로, 본 발명의 방법에서 원료로 사용되는 텅스텐산은 폐 스크랩으로부터 얻어질 수도 있으므로, 폐 스크랩을 재활용할 수 있는 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 제조방법 중, 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 형성하는 단계까지를 보여주는 순서도이고,

도 2는 본 발명의 일 구체예에 따른 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 보여주는 순서도이고,

도 3은 서로 다른 비중을 갖는 물질들을 과립화를 통하여 성형체 내에 균일하게 분산시키는 것을 보여주는 모식도이고,

도 4는 본 발명의 다른 일 구체예에 따른 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 보여주는 순서도이고,

도 5는 본 발명의 제조방법에서 사용되는 혼합분말의 열처리 전 및 후의 XRD 그래프이고, 및

도 6은 본 발명의 제조방법 중 제조되는 과립의 EDS 맵핑 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 텅스텐 필라멘트의 제조방법에 관한 것이다. 텅스텐 필라멘트에서 텅스텐은 지지체의 역할을 하며, 이에 포함되는 바륨 산화물 등의 금속 산화물이 발광성 성분으로서 연소 반응을 수행하게 되며, 고온에서 상기 발광성 성분이 열화되면서 표면에서 내부로 연속적으로 발광이 일어나게 된다. 따라서, 텅스텐 필라멘트의 성능 및 수명과 관련해서는 텅스텐 필라멘트의 밀도를 향상시키는 것과, 조직의 균일화가 매우 중요하다.

[0036] 이를 위하여 본 발명은

[0037] 텅스텐(W)과 바륨산화물(BaO), 알루미늄산화물(A1203), 칼슘산화물(CaO)의 비중 차이가 크므로, 비중이 높은 W

대신에 비중이 상대적으로 낮은 H2WO4를 사용하여 각 분말의 균질도를 향상시켰으며,

[0039] 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

[0040] 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

[0041] 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

[0042] 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

[0043] 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

[0044] 를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공한다.

[0046] 또한, 본 발명은

[0047] 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

[0048] 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

[0049] 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

[0050] 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

[0051] 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

[0052] 를 포함하는 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 제공한다.

[0054] 이하 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다(도 2 참조).

[0056] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법은 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계 또는 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계를 포함한다. 기존의 텅스텐 필라멘트를 제조하는 방법에서는 텅스텐과 그외 금속 산화물 분말을 혼합하고, 이를 성형하였으나, 이 경우, 텅스텐과 다른 금속 산화물들의 비중 차이에 의하여 균일한 혼합 분말을 제조할 수 없게 되고, 이에 따라 불균일 편석 등이 발생하고, 결과적으로는 우수한 특성을 갖는 텅스텐 필라멘트를 제조할 수 없는 문제점이 있다.

[0058] 이에 본 발명의 제조방법에서는 혼합되는 분말들의 비중차를 줄이는 방법으로 텅스텐 분말을 사용하는 것이 아니라 텅스텐산(H_2WO_4) 분말을 사용한다. 텅스텐산 분말은 텅스텐 분말보다 비중이 낮아 금속 산화물 분말들과의 비중차를 줄일 수 있기 때문에, 균일한 혼합이 가능하게 되고, 또 한편으로 텅스텐산은 다른 텅스텐 화합물 대비 반응성이 우수하기 때문에 저온 반응에 의하여 쉽게 환원되어 미립자 형성에 유리한 장점이 있다. 즉, 본원발명의 제조방법에서 사용되는 텅스텐산은 이후 환원 공정에서 선택적으로 텅스텐으로 환원된다.

[0060] 한편 본원발명의 제조방법은 혼합분말을 제조하는 단계에서, 알루미늄 산화물을 사용하는 대신, 알루미늄 분말을 사용할 수 있다. 알루미늄은 산화성이 높은 금속으로 이후에 공정에서 쉽게 산화되어 알루미늄 산화물 형태를 가질 수 있고, 알루미늄 산화물보다 비중이 높기 때문에, 텅스텐산과의 비중차를 더 줄일 수 있어, 보다 더 균일한 혼합을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 이후의 환원 과정에서 텅스텐산을 텅스텐으로 환원시키는 반응

을 촉진시키는 효과도 있다.

[0062] 본 발명의 혼합분말을 제조하는 단계는 볼 밀링 공정 등 일반적인 분말 혼합 공정을 사용할 수 있고, 그 외 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 분말들의 균일한 혼합을 달성할 수 있다면 특별히 특정 방법으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 일반적인 '텀블러(tumbler)'과 같은 단순 분말 혼합 공정을 통하여 수행될 수도 있다.

[0064] 한편, 본 발명의 혼합분말을 제조하는 단계에 포함되는 분말들 중 텅스텐산은 이후 환원되는 공정을 통하여 텅스텐으로서 필라멘트의 지지체 기능을 수행하게 되고, 바륨 산화물은 발광성 성분으로 필라멘트에서 연소 반응에 의하여 빛이 발생하게 하는 기능을 수행하며, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물은 바륨 산화물을 지지하거나, 열 제어 기능을 수행하게 된다.

[0066] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법은 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다. 본 발명의 제조방법은 분무 건조를 통하여 과립을 제조한 후, 이를 성형하고 가압 소결하여 필라멘트를 제조하기 때문에, 우선 분무 건조를 위하여 혼합분말의 슬러리를 제조하는 단계가 필요하다.

[0068] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법은 상기 제조된 슬러리를 원료로 하여, 이를 분무 건조하는 과정을 통하여 과립을 제조하는 단계를 포함한다. 일반적으로 비중이 서로 다른 물질을 혼합하여 성형체를 제조하는 경우 성분들이 전체적으로 균일하게 분산된 상태의 성형체를 제조하는 것이 매우 어렵다. 본 발명에서 사용되는 텅스텐산, 바륨 산화물, 칼슘 산화물, 알루미늄 또는 알루미늄 산화물 역시 서로 비중이 상이하기 때문에, 그대로 혼합하여 성형하는 경우 모든 성분들이 균일하게 분산된 상태에서 성형체를 제조하는 것이 어렵다. 이에 본 발명의 발명자들은 우선 이들 원료 분말들을 균일하게 혼합하여 혼합 슬러리를 제조하고, 이를 이용하여 과립을 만든 후, 이 과립을 성형하여 성형체를 제조하는 방법을 사용함으로써 원료물질들이 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 성형체를 제조한다. 분말의 과립화 공정은 비중이 상이하여 후 공정에서 물리적으로 분리 될 수 있는 각각의 분말을 과립화 공정을 통하여 한 개의 분말로써 고정함으로써 전체적인 조성의 균질화를 도모할 수 있다. 본 발명에서 제조되는 과립 자체는 각 분말들이 충분히 균일하게 분산되어 있지 않을 수도 있으나, 이와 같은 과립을 원료로 하여 성형체를 제조하는 경우, 제조된 성형체에는 원료 물질들이 충분히 균일하게 분산되어 있다고 할 수 있다(도 3 참조).

[0070] 뿐만 아니라, 본 발명은 텅스텐이 아니라 텅스텐산을 사용하고, 또한 일 구체예에서는 알루미늄 산화물이 아니라 알루미늄을 사용하고 있기 때문에, 각 요소 성분의 비중 차이를 현격하게 줄였으며 과립 자체도 충분히 균일하다고 할 수 있다.

[0072] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법은 상기 제조된 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계를 포함한다. 상기한 바와 같이, 본 발명은 혼합되는 원료들의 비중 차를 줄여 균일한 혼합을 달성하기 위하여 지지체를 이루는 원료 분말로 텅스텐 분말을 사용하지 않고, 텅스텐산 분말을 사용하고 있다. 따라서, 과립 내에 존재하는 텅스텐산을 텅스텐으로 환원시키는 공정이 필요하며, 텅스텐산은 다른 텅스텐 화합물 대비 반응성이 우수하기 때문에, 쉽게 선택적으로 환원될 수 있다. 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계를 거치면, 텅스텐, 바륨 산화물, 칼슘 산화물, 알루미늄 산화물이 균일하게 분산되어 있는 과립이 형성된다. 원료물질로 알루미늄 산화물이 아닌 알루미늄을 사용하는 일 구체 예의 경우에도, 이상의 단계, 즉 혼합 분말을 제조하고, 슬러리를 제조하고, 과립을 제조하고, 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계를 거치면서 산화되어 최종적으로 과립 내에는 알루미늄 산화물의 형태로 존재하게 된다.

[0074] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법은 상기와 같은 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계를 포함한다. 성형 및 소결은 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 원료물질이 균일하게 분산되어 있는 과립을 이용하여 성형을 하고, 성형체를 소결하여 결과적으로 텅스텐 필라멘트를 제조함으로

써, 제조된 텅스텐 필라멘트는 원료물질들이 매우 균일한 상태를 유지할 수 있음으로써, 필라멘트로서 성능이 우수할 뿐만 아니라, 수명도 현저히 우수해질 수 있는 장점이 있다.

[0076] 본 발명에 따른 텅스텐 필라멘트의 제조방법에 있어서, 상기 텅스텐산은 예를 들어 폐 텅스텐 스크랩으로부터 얻어질 수 있으며, 이를 통하여 예를 들어 절삭가공 등의 공정에서 발생되는 폐 텅스텐 스크랩을 재활용하여 텅스텐 필라멘트를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0078] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법 중 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계에서 사용될 수 있는 용매로는 증류수가 사용될 수 있으며, 혼합분말에 대한 화학적인 변형을 초래하지 않으면서 균일한 슬러리를 제조할 수 있다면 특별히 상기 용매로 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0080] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법 중 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 개방형 분무 건조기 혹은 방폭형 분무건조기를 사용하여 여러 원소 물질들이 복합화된 과립 형태의 분말로 제조할 수 있다. 방폭형 혹은 밀폐형 분무 건조기는 폭발 위험이 있는 유기 용제를 사용하는 경우 사용하는 것으로써, 장비 설비비 및 공정 비용이 개방형에 비하여 상대적으로 높고 공정 단계가 복잡한 단점이 있다.

[0081] 본 발명에서는 산화물 기반의 텅스텐 및 산화물의 복합 분말을 합성하는 것으로써, 개방형 분무 건조기를 사용할 수 있다. 개방형 분무 건조기는 용액을 분사하는 방식에서 노즐 분사형과 회전 디스크형이 있으며, 본 발명에서는 회전 디스크형을 사용하였으나, 노즐 부사형을 사용하는 것도 무방하다.

[0082] 분무 건조 조건은 챔버 내에 공급되는 열풍의 온도는 250℃이상으로 하고, 분무 액적에서 반응 후 반응 후 배기되는 기체의 온도는 100℃이상으로 유지 되도록 운전 할 수 있다. 반응 후 배기 온도가 100℃미만으로 낮은 경우 과립 분말이 완전 건조되지 않는 문제점이 있으며, 챔버 내부에 공급되는 열풍(in-let) 온도가 지나치게 높은 경우에는 용액으로부터 건조되는 과립 분말 표면의 급속한 건조 반응으로 분말 입자는 외부는 단단하고 속은 비어 있는 중공형(hollow) 구조의 분말로 제조되는 문제점이 있다.

[0084] 또한, 상기 과립을 제조하는 단계에서의 분무 건조는 흡기 및 배기 온도를 100 ℃ 내지 300 ℃의 범위로 유지한 상태에서 수행되는 것이 바람직하고, 만약 흡기 및 배기의 온도가 100 ℃ 미만인 경우에는 상기와 같이 과립 분말이 완전 건조되지 않는 문제점이 발생하고, 그 온도가 300 ℃를 초과하는 경우에는 용액으로부터 건조되는 과립 분말 표면의 급속한 건조 반응으로 분말 입자는 외부는 단단하고 속은 비어 있는 중공형(hollow) 구조의 분말로 제조되는 문제점이 발생한다.

[0086] 본 발명의 텅스텐 필라멘트의 제조방법은 비중 차를 줄이기 위하여 원료분말로 텅스텐 분말을 사용하지 않고, 텅스텐산 분말을 사용하고 있으며, 따라서, 이를 환원시키는 단계가 필요하다. 이때 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계는 600 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도범위에서 30분 내지 5시간동안 열처리를 함에 의하여 수행되는 것이 바람직하다. 이때 환원 온도 및 시간은 열역학적인 평형 거동과 반응 속도론적인 고찰을 통한 공정 설계가 중요하며, 이때, 장입량이 많을수록 반응 시간을 늘리는 것이 필요하며, 반응 온도 및 시간은 분말의 열처리 결과를 참고하여 조정 할 수 있다. 만약 환원을 위한 온도가 600 ℃ 미만인 경우에는 텅스텐산이 텅스텐으로 충분히 환원되지 않는 문제점이 있고, 그 온도가 1,000 ℃를 초과하는 경우에는 분말의 입자 성장, 에너지 낭비(비용 증가)등의 문제점이 있다. 또한 환원을 위한 시간이 30분 미만인 경우에는 환원 반응을 수행하기에 시간이 충분하지 못하여, 대부분의 텅스텐산이 텅스텐으로 환원되지 못하는 문제점이 있고, 환원을 위한 시간이 5시간을 초과하는 경우에는 불필요하게 단계가 지연되는 문제점이 있다. 그러나, 환원 온도 및 시간은 분말의 장입량과, 반응 온도, 시간에 따라 변동 할 수 있는 조건으로써, 본 발명에서는 기본적인 환원 조건만을 제시한다.

[0088] 본 발명의 제조방법은 서로 다른 비중을 갖는 원료물질을 바로 혼합하여 성형 및 소결하는 것이 아니라, 일차적

으로는 원료물질을 혼합하여 과립을 만들고, 이 과립을 이용하여 성형하고 소결하는 방법으로 소결체를 제조함으로써, 서로 다른 비중을 갖는 원료물질을 사용하여도, 이들이 균일하게 분산된 소결체를 제조할 수 있게 된다. 이때, 소결체를 제조하는 단계는 이전 단계에서 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 이용하여 성형을 수행하고, 이를 1000 ℃ 내지 1500 ℃의 온도범위에서 소결하는 방법으로 수행되는 것이 바람직하다. 만약 소결시 온도가 1000 ℃ 미만인 경우에는 충분히 소결이 수행되지 못하는 문제점이 있고, 온도가 1500 ℃를 초과하는 경우에는 분말 성분 중 휘발성이 강한 성분들이 증발되는 문제점이 있다. 특히, BaO는 개발하고자 하는 소재/부품의 핵심 물질이나, 통상 1200℃이상에서는 기화되는 문제점이 있으므로, 너무 고온에서의 소결 보다는 적절한 소결 온도 제어가 필요하다.

[0090] 또한, 소결시 승온 속도는 30 ℃/min 이상인 것이 바람직하다. 만약 승온 속도가 30 ℃/min 미만인 경우에는 생산성에 문제가 있다. 소결시 승온 속도의 상한은 통상의 기술자가 일반적으로 사용하는 소결 장치의 가동 가능 범위 및 소결의 목적을 고려하여 한정될 수 있다.

[0092] 또한, 상기 소결은 20 N 내지 100 N의 압력 하에서 1 초 이상 수행되는 것이 바람직하고, 압력이 20 N 미만으로 낮은 경우 소결시 고밀도화가 되지 않는 문제점이 있고, 100 N를 초과하는 경우에는 과 성형 압력으로 성형/소결한 시편의 파괴나, 금형이 파손되는 문제점이 있다. 또한 소결이 1 초 미만으로 수행되는 경우에는 소결이 충분이 이루어지지 않는 문제점이 있다. 소결 시간의 상한은 소결의 목적 및 소결 장치의 가동 가능 범위 등을 고려하여 통상의 기술자가 적절한 값으로 한정할 수 있다.

[0094] 한편, 본 발명의 일 구체예에서 원료물질로 알루미늄 산화물이 아니라 알루미늄 분말이 사용된다. 알루미늄은 알루미늄 산화물보다 비중이 높기 때문에 원료 분말들 사이의 비중 차이를 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 알루미늄은 쉽게 산화되기 때문에, 상기 설명된 단계를 거치는 과정에 쉽게 알루미늄 산화물이 되고, 또한, 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계에서, 텅스텐산의 환원을 촉진시키는 기능도 일부 수행하게 된다.

[0096] 또한 본 발명은

[0097] 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

[0098] 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

[0099] 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

[0100] 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

[0101] 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

[0102] 를 포함하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법을 제공한다.

[0104] 나아가, 본 발명은

[0105] 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계;

[0106] 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

[0107] 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계;

[0108] 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계; 및

[0109] 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계;

[0110] 를 포함하는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법을 제공한다.

[0112] 이하 본 발명의 방법을 각 단계별로 상세히 설명한다(도 4 참조).

[0114] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계 또는 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 바륨 산화물, 및 칼슘 산화물을 포함하는 금속 산화물 분말, 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계를 포함한다. 기존의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법에서는 텅스텐과 그외 금속 산화물 분말을 혼합하고, 이를 성형하거나 또는 텅스텐 다공성 지지체를 먼저 제조하고, 이에 바륨 산화물 등을 도입하는 방법을 사용하였으나, 이 경우, 텅스텐과 다른 금속 산화물들의 비중 차이에 의하여 균일한 혼합 분말을 제조할 수 없게 되고, 이에 따라 불균일 편석 등이 발생하고, 또는 조직이 불균일하고, 조성 제어가 어려워져서, 결과적으로는 우수한 특성을 갖는 텅스텐 필라멘트를 제조할 수 없는 문제점이 있다.

[0116] 이에 본 발명의 방법에서는 혼합되는 분말들의 비중차를 줄이는 방법으로 텅스텐 분말을 사용하는 것이 아니라 텅스텐산(H_2WO_4) 분말을 사용한다. 텅스텐산 분말은 텅스텐 분말보다 비중이 낮아 금속 산화물 분말들과의 비중차를 줄일 수 있기 때문에, 균일한 혼합이 가능하게 되고, 또 한편으로 텅스텐산은 다른 텅스텐 화합물 대비 반응성이 우수하기 때문에 저온 반응에 의하여 쉽게 환원되어 미립자 형성에 유리한 장점이 있다. 즉, 본원발명의 방법에서 사용되는 텅스텐산은 이후 환원 공정에서 선택적으로 텅스텐으로 환원된다.

[0118] 한편 본원발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 혼합분말을 제조하는 단계에서, 알루미늄 산화물을 사용하는 대신, 알루미늄 분말을 사용할 수 있다. 알루미늄은 산화성이 높은 금속으로 이후에 공정에서 쉽게 산화되어 알루미늄 산화물 형태를 가질 수 있고, 알루미늄 산화물보다 비중이 높기 때문에, 텅스텐산과의 비중차를 더 줄일 수 있어, 보다 더 균일한 혼합을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 이후의 환원 과정에서 텅스텐산을 텅스텐으로 환원시키는 반응을 촉진시키는 효과도 있다.

[0119] 본 발명의 혼합분말을 제조하는 단계는 볼 밀링 공정 등의 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 분말들의 균일한 혼합을 달성할 수 있다면 특별히 특정 방법으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 일반적인 볼 밀링 공정이나 '텀블러(tumbler)'과 같은 단순 분말 혼합 공정을 통하여 수행될 수도 있다.

[0121] 한편, 본 발명의 혼합분말을 제조하는 단계에 포함되는 분말들 중 텅스텐산은 이후 환원되는 공정을 통하여 텅스텐으로서 필라멘트의 지지체 기능을 수행하게 되고, 바륨 산화물은 발광성 성분으로 필라멘트에서 연소 반응에 의하여 빛이 발생하게 하는 기능을 수행하며, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물은 바륨 산화물을 지지하거나, 열 제어 기능을 수행하게 된다.

[0123] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 분무 건조를 통하여 과립을 제조한 후, 이를 성형하고 가압 소결하여 소결체를 제조하기 때문에, 우선 분무 건조를 위하여 혼합분말의 슬러리를 제조하는 단계가 필요하다.

[0125] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 상기 제조된 슬러리를 원료로 하여, 이를 분무 건조하는 과정을 통하여 과립을 제조하는 단계를 포함한다. 일반적으로 비중이 서로 다른 물질을 혼합하여 성형체를 제조하는 경우 각 성분들이 전체적으로 균일하게 분산된

상태의 성형체를 제조하는 것이 매우 어렵다. 본 발명에서 사용되는 텅스텐산, 바륨 산화물, 칼슘 산화물, 알루미늄 또는 알루미늄 산화물 역시 서로 비중이 상이하기 때문에, 그대로 혼합하여 성형하는 경우 모든 성분들이 균일하게 분산된 상태에서 성형체를 제조하는 것이 어렵다. 이에 본 발명의 발명자들은 우선 이들 원료 분말들을 균일하게 혼합하여 혼합 슬러리를 제조하고, 이를 이용하여 과립을 만든 후, 이 과립을 성형하여 성형체를 제조하는 방법을 사용함으로써 원료물질들이 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 성형체를 제조한다. 분말의 과립화 공정은 비중이 상이하여 후 공정에서 물리적으로 분리 될 수 있는 각각의 분말을 과립화 공정을 통하여 한 개의 분말로써 고정함으로써 전체적인 조성의 균질화를 도모할 수 있다. 본 발명에서 제조되는 과립 자체는 각 분말들이 충분히 균일하게 분산되어 있지 않을 수도 있으나, 이와 같은 과립을 원료로 하여 성형체를 제조하는 경우, 제조된 성형체에는 원료 물질들이 충분히 균일하게 분산되어 있다고 할 수 있다(도 3 참조).

[0127] 뿐만 아니라, 본 발명은 텅스텐이 아니라 텅스텐산을 사용하고, 또한 일 구체예에서는 알루미늄 산화물이 아니라 알루미늄을 사용하고 있기 때문에, 각 요소 성분의 비중 차이를 현격하게 줄였으며 과립 자체도 충분히 균일하다고 할 수 있다.

[0129] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 상기 제조된 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계를 포함한다. 상기한 바와 같이, 본 발명은 혼합되는 원료들의 비중 차를 줄여 균일한 혼합을 달성하기 위하여 지지체를 이루는 원료 분말로 텅스텐 분말을 사용하지 않고, 텅스텐산 분말을 사용하고 있다. 따라서, 과립 내에 존재하는 텅스텐산을 텅스텐으로 환원시키는 공정이 필요하며, 텅스텐산은 다른 텅스텐 화합물 대비 반응성이 우수하기 때문에, 쉽게 선택적으로 환원될 수 있다. 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계를 거치면, 텅스텐, 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물이 균일하게 분산되어 있는 과립이 형성된다. 원료물질로 알루미늄 산화물이 아닌 알루미늄을 사용하는 일 구체예의 경우에도, 이상의 단계, 즉 혼합분말을 제조하고, 슬러리를 제조하고, 과립을 제조하고, 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계를 거치면서 산화되어 최종적으로 과립 내에는 알루미늄 산화물의 형태로 존재하게 된다.

[0131] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 상기와 같은 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 성형 및 소결하여 소결체를 제조하는 단계를 포함한다. 성형 및 소결은 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 원료물질이 균일하게 분산되어 있는 과립을 이용하여 성형을 하고, 성형체를 소결하여 결과적으로 소결체를 제조함으로써, 제조된 성형체는 원료물질들이 매우 균일한 상태를 유지할 수 있음으로써, 필라멘트로서 성능이 우수할 뿐만 아니라, 수명도 현저히 우수해질 수 있는 장점이 있다.

[0133] 본 발명에 따른 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법에 있어서, 상기 텅스텐산은 예를 들어 폐 텅스텐 스크랩으로부터 얻어질 수 있으며, 이를 통하여 예를 들어 절삭가공 등의 공정에서 발생되는 폐 텅스텐 스크랩을 재활용하여 텅스텐 필라멘트를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0135] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법 중 혼합분말을 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계에서 사용될 수 있는 용매로는 증류수가 사용될 수 있으며, 혼합분말에 대한 화학적인 변형을 초래하지 않으면서 균일한 슬러리를 제조할 수 있다면 특별히 상기 용매로 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0137] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법 중 슬러리를 분무 건조하여 과립을 제조하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 개방형 분무건조기 혹은 방폭형 분무건조기를 사용하여 여러 원소 물질들이 복합화된 과립 형태의 분말로 제조할 수 있다. 방폭형 혹은 밀폐형 분무 건조기는 폭발 위험이 있는 유기 용제를 사용하는 경우 사용하는 것으로써, 장비 설비

비 및 공정 비용이 개방형에 비하여 상대적으로 높고 공정 단계가 복잡한 단점이 있다.

[0138] 본 발명에서는 산화물 기반의 텅스텐 및 산화물의 복합 분말을 합성하는 것으로써, 개방형 분무 건조기를 사용할 수 있다. 개방형 분무 건조기는 용액을 분사하는 방식에서 노즐 분사형과 회전 디스크형이 있으며, 본 발명에서는 회전 디스크형을 사용하였으나, 노즐 부사형을 사용하는 것도 무방하다.

[0139] 분무 건조 조건은 챔버 내에 공급되는 열풍의 온도는 250℃이상으로 하고, 분무 액적에서 반응 후 반응 후 배기되는 기체의 온도는 100℃이상으로 유지 되도록 운전 할 수 있다. 반응 후 배기 온도가 100℃미만으로 낮은 경우 과립 분말이 완전 건조되지 않는 문제점이 있으며, 챔버 내부에 공급되는 열풍(in-let) 온도가 지나치게 높은 경우에는 용액으로부터 건조되는 과립 분말 표면의 급속한 건조 반응으로 분말 입자는 외부는 단단하고 속은 비어 있는 중공형(hollow) 구조의 분말로 제조되는 문제점이 있다.

[0141] 또한, 상기 과립을 제조하는 단계에서의 분무 건조는 흡기 및 배기 온도를 100 ℃ 내지 300 ℃의 범위로 유지한 상태에서 수행되는 것이 바람직하고, 만약 흡기 및 배기의 온도가 100 ℃ 미만인 경우에는 상기와 같이 과립 분말이 완전 건조되지 않는 문제점이 발생하고, 그 온도가 300 ℃를 초과하는 경우에는 용액으로부터 건조되는 과립 분말 표면의 급속한 건조 반응으로 분말 입자는 외부는 단단하고 속은 비어 있는 중공형(hollow) 구조의 분말로 제조되는 문제점이 발생한다.

[0143] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 비중 차를 줄이기 위하여 원료분말로 텅스텐 분말을 사용하지 않고, 텅스텐산 분말을 사용하고 있으며, 따라서, 이를 환원시키는 단계가 필요하다. 이때 과립 중 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계는 600 ℃ 내지 100 ℃의 온도범위에서 30분 내지 5 시간동안 열처리를 함에 의하여 수행되는 것이 바람직하다. 이때 환원 온도 및 시간은 열역학적인 평형 거동과 반응 속도론적인 고찰을 통한 공정 설계가 중요하며, 이때, 장입량이 많을수록 반응 시간을 늘리는 것이 필요하며, 반응 온도 및 시간은 분말의 열처리 결과를 참고하여 조정 할 수 있다. 만약 환원을 위한 온도가 600 ℃ 미만인 경우에는 텅스텐산이 텅스텐으로 충분히 환원되지 않는 문제점이 있고, 그 온도가 1,000 ℃를 초과하는 경우에는 분말의 입자 성장, 에너지 낭비(비용 증가)등의 문제점이 있다. 또한 환원을 위한 시간이 30분 미만인 경우에는 환원 반응을 수행하기에 시간이 충분하지 못하여, 대부분의 텅스텐산이 텅스텐으로 환원되지 못하는 문제점이 있고, 환원을 위한 시간이 5시간을 초과하는 경우에는 불필요하게 단계가 지연되는 문제점이 있다. 그러나, 환원 온도 및 시간은 분말의 장입량과, 반응 온도, 시간에 따라 변동할 수 있는 조건으로써, 본 발명에서는 기본적인 환원 조건만을 제시 한다.

[0145] 본 발명의 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물 분말을 균일하게 분산시키는 방법은 서로 다른 비중을 갖는 원료물질을 바로 혼합하여 성형 및 소결하는 것이 아니라, 일차적으로는 원료물질을 혼합하여 과립을 만들고, 이 과립을 이용하여 성형하고 소결하는 방법으로 소결체를 제조함으로써, 서로 다른 비중을 갖는 원료물질을 사용하여도, 이들이 균일하게 분산된 소결체를 제조할 수 있게 된다. 이때, 소결체를 제조하는 단계는 이전 단계에서 텅스텐산이 선택적으로 환원된 과립을 이용하여 성형을 수행하고, 이를 1000 ℃ 내지 1500 ℃의 온도범위에서 소결하는 방법으로 수행되는 것이 바람직하다. 만약 소결시 온도가 1000 ℃ 미만인 경우에는 충분히 소결이 수행되지 못하는 문제점이 있고, 온도가 1500 ℃를 초과하는 경우에는 분말 성분 중 휘발성이 강한 성분들이 증발되는 문제점이 있다. 특히, BaO는 개발하고자 하는 소재/부품의 핵심 물질이나, 통상 1200℃이상에서는 기화되는 문제점이 있으므로, 너무 고온에서의 소결 보다는 적절한 소결 온도 제어가 필요하다.

[0147] 또한, 소결시 승온 속도는 30 ℃/min 이상인 것이 바람직하다. 만약 승온 속도가 30 ℃/min 미만인 경우에는 생산성에 문제점이 있다. 소결시 승온 속도의 상한은 통상의 기술자가 일반적으로 사용하는 소결 장치의 가동 가능 범위 및 소결의 목적을 고려하여 한정될 수 있다.

[0149] 또한, 상기 소결은 20 N 내지 100 N의 압력 하에서 1 초 이상 수행되는 것이 바람직하고, 압력이 20 N 미만으로 낮은 경우 소결시 고밀도화가 되지 않는 문제점이 있고, 100 N를 초과하는 경우에는 과 성형 압력으로 성형/소

결한 시편의 파괴나, 금형이 파손되는 문제점이 있다. 또한 소결이 1 초 미만으로 수행되는 경우에는 소결이 충분이 이루어지지 않는 문제점이 있다. 소결 시간의 상한은 소결의 목적 및 소결 장치의 가동 가능 범위 등을 고려하여 통상의 기술자가 적절한 값으로 한정할 수 있다.

[0151] 한편, 본 발명의 일 구체예에서 원료물질로 알루미늄 산화물이 아니라 알루미늄 분말이 사용된다. 알루미늄은 알루미늄 산화물보다 비중이 높기 때문에 원료 분말들 사이의 비중 차이를 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 알루미늄은 쉽게 산화되기 때문에, 상기 설명된 단계를 거치는 과정에 쉽게 알루미늄 산화물이 되고, 또한, 텅스텐산을 선택적으로 환원시키는 단계에서, 텅스텐산의 환원을 촉진시키는 기능도 수행하게 된다.

[0152] 더 나아가 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조되고, 밀도가 이론밀도의 95 % 이상이고, 균일한 공극의 분포를 갖는 텅스텐 지지체에 바륨 산화물, 칼슘 산화물 및 알루미늄 산화물이 균일하게 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 텅스텐 필라멘트를 제공한다. 일반적으로 텅스텐 필라멘트는 서로 비중차가 큰 원료물질을 단순 혼합하여 성형 및 소결하는 방법으로 제조되거나 또는 다공성 텅스텐 구조체를 제조한 후, 이에 저융점 원료물질들을 함침 등의 방법으로 주입하여 제조하는데, 이와 같이 제조되는 경우에는 불균일 편석이 발생할 수 있고, 또는 조직이 불균일하거나 조성의 제어가 어려워지는 문제점이 있다. 나아가, 이와 같이 제조된 텅스텐 필라멘트의 경우 필라멘트로서의 성능이 떨어질 뿐만 아니라, 수명도 길지 못한 문제점이 있다. 본 발명의 방법으로 제조되는 텅스텐 필라멘트는 지지체인 텅스텐 뿐만 아니라 발광성분이 바륨 산화물 등이 필라멘트 전체에 균일하게 분산되어 있고, 밀도도 이론밀도 대비 95 % 이상으로 높기 때문에, 발광 특성이 우수할 뿐만 아니라, 수명도 긴 장점이 있다.

[0154] 이하 본 발명을 실험예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 이하의 실험예는 본 발명의 구성이나 효과를 보다 구체적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 이하의 기재에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0156] <실험예 1>

[0157] 본 발명의 제조방법에 의할 경우, 실제로 텅스텐산이 선택적으로 환원되는지 여부를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0159] 나노미터급 초미립 (50 nm 내지 200 nm)의 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 수 마이크로 미터급의 금속 산화물 혼합 분말(BaO, CaO, Al_2O_3 혼합분말)을 중량비로 80 : 20의 비율로 혼합하고, 이를 텀블러 용기에 담아 30 분간 3차원 혼합을 수행하였다. 이때 분말의 혼합 효율을 높이고 균질 혼합을 위하여, 전체 분말 중량에 해당하는 무게의 볼을 첨가하였다. 볼의 크기는 지름 10㎜이하의 금속계 혹은 세라믹, 고분자계 볼을 같이 장입하여 밀링하였다. 혼합된 분말을 수소 분위기에서 700 ℃의 온도에서 2 시간동안 열처리를 수행하였고, 열처리 후 분말에 대하여 XRD상 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0161] 도 5에 따르면, 분말들 중 텅스텐산 만이 선택적으로 환원되었음을 확인할 수 있다.

[0163] <실험예 2>

[0164] 본 발명의 제조방법에 의할 경우, 실제로 텅스텐산이 선택적으로 환원되는지 여부를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0166] 나노미터급 초미립(50 nm 내지 200 nm)의 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 수 마이크로 미터급의 금속 산화물 혼합 분말(BaO, CaO 혼합분말)과 알루미늄 분말을 혼합하되, 텅스텐산 분말을 80 중량%로 혼합하고, 나머지 분말들을 20 중량%로 하여 혼합하였고, 이를 텀블러 용기에 담아 30 분간 3차원 혼합을 수행하였다. 이때 분말의 혼합 효율

을 높이고 균질 혼합을 위하여, 전체 분말 중량에 해당하는 무게의 볼을 첨가하였다. 볼의 크기는 지름 10mm이하의 금속계 혹은 세라믹, 고분자계 볼을 같이 장입하여 밀링하였다. 이를 공기중에서 200 ℃에서 30분간 가열하여 알루미늄을 선택적으로 산화시켰고, 그 후, 수소 분위기에서 700 ℃의 온도에서 2 시간동안 열처리를 수행하였고, 열처리 후 분말에 대하여 XRD상 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0167] 도 5에 따르면, 산화 반응 혹은 후 열처리 공정 동안 분말 내부의 알루미늄은 알루미늄 산화물로 산화되었고, 텅스텐산 만이 선택적으로 환원되었음을 확인할 수 있었다. 도 5에서는 텅스텐 산화물이 환원되어 텅스텐으로 존재하는 것을 확인 할 수 있었다.

[0169] <실시예 1>

[0170] 텅스텐 필라멘트 소결체의 제조 1

[0171] 나노미터급 초미립 (50 nm 내지 200 nm)의 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 수 마이크로 미터급의 금속 산화물 혼합 분말(BaO, CaO, Al_2O_3 혼합분말)을 중량비로 80 : 20의 비율로 혼합하고, 이를 텀블러 용기에 담아 30 분간 3차원 혼합을 수행하였다. 이때 분말의 혼합 효율을 높이고 균질 혼합을 위하여, 전체 분말 중량에 해당하는 무게의 볼을 첨가하였다. 볼의 크기는 지름 10mm이하의 금속계 혹은 세라믹, 고분자계 볼을 같이 장입하여 밀링하였다. 이를 증류수에 분말 : 증류수 부피비로 1:(2 - 4) 로 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 개방형 분무 건조기(개방형 분무건조기,로타리 분사 방식, 동진 기연)를 이용하되, 흡기 온도 250℃및 배기 온도를 100-110 ℃로 유지하면서 분무 건조를 수행하였고, 이의 결과로 텅스텐산과 금속 산화물들이 균일하게 분산된 구형이고, 수십 마이크로미터급의 크기를 갖는 과립형 분말 수 백 g을 제조하였다.

[0173] 제조된 과립형 분말을 수소 분위기에서 700 ℃ 온도에서 2 시간동안 열처리하여 텅스텐산을 텅스텐으로 선택적으로 환원시켜, W-BaO-CaO-Al_2O_3의 과립형 분말을 제조하였다.

[0175] 환원 열처리한 W-BaO-CaO-Al_2O_3의 과립형 분말을 열간 가압 공정의 방법으로 성형하고, 이를 50 MPa 압력 하에서 진공 분위기에서, 100 ℃/min의 승온속도로 1250-1500 ℃까지 승온하여 5 분동안 열처리하는 방법으로 가압 소결을 수행하여 소결체를 제조하였다.

[0177] <실시예 2>

[0178] 텅스텐 필라멘트 소결체의 제조 2

[0179] 나노미터급 초미립(50 nm 내지 200 nm)의 텅스텐산(H_2WO_4) 분말과 수 마이크로 미터급의 금속 산화물 혼합 분말(BaO, CaO 혼합분말)과 알루미늄 분말을 혼합하되, 텅스텐산 분말을 80 중량%로 혼합하고, 나머지 분말들을 20 중량%로 하여 혼합하였고, 이를 텀블러 용기에 담아 30 분간 3차원 혼합을 수행하였다. 이때 분말의 혼합 효율을 높이고 균질 혼합을 위하여, 전체 분말 중량에 해당하는 무게의 볼을 첨가하였다. 볼의 크기는 지름 10mm이하의 금속계 혹은 세라믹, 고분자계 볼을 같이 장입하여 밀링하였다. 이를 증류수에 분말 : 증류수 부피비로 1:(2 - 4) 로 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 개방형 분무 건조기(개방형 분무건조기, 로타리 분사 방식, 동진 기연)를 이용하되, 흡기 온도 250℃및 배기 온도를 100-110 ℃로 유지하면서 분무 건조를 수행하였고, 이의 결과로 텅스텐산과 금속 산화물들이 균일하게 분산된 구형이고, 수십 마이크로미터급의 크기를 갖는 과립형 분말 수 백 g을 제조하였다.

[0181] 제조된 과립형 분말을 수소 분위기에서 700 ℃ 온도에서 2 시간동안 열처리하여 텅스텐산을 텅스텐으로 선택적으로 환원시켜, W-BaO-CaO-Al_2O_3의 과립형 분말을 제조하였다.

[0183] 환원 열처리한 W-BaO-CaO-Al_2O_3의 과립형 분말을 열간 가압 공정의 방법으로 성형하고, 이를 50 MPa 압력 하에서

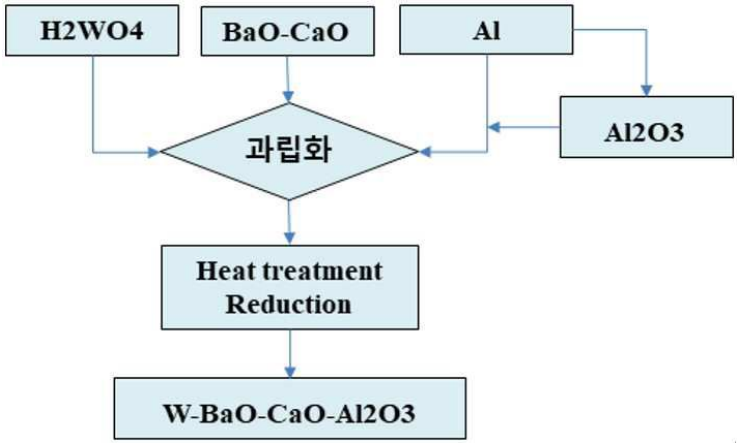
진공 분위기에서, 100 ℃/min의 승온속도로 1250-1500 ℃까지 승온하여 5 분동안 열처리하는 방법으로 가압 소결을 수행하여 소결체를 제조하였다.

[0185] <실험예 3>

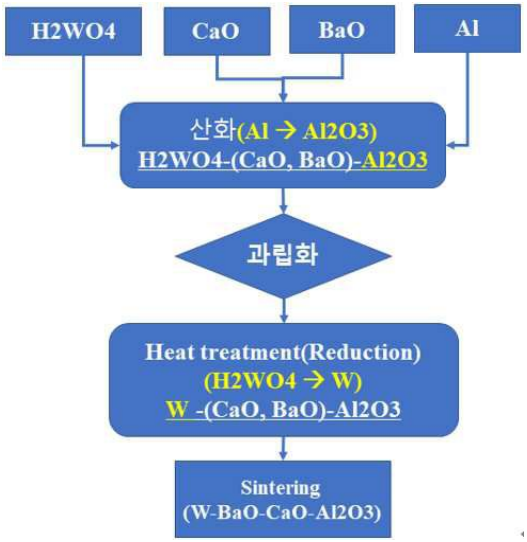
[0186] 실시예 1의 공정 중, 열처리하여 텅스텐산을 텅스텐으로 선택적으로 환원시킨 W-BaO-CaO-Al_2O_3의 과립형 분말에 대하여 전자 현미경으로으로 EDS 맵핑을 수행하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 따르면 본 발명의 방법으로 제조되는 과립형 분말이 충분히 구형일 뿐만 아니라, 텅스텐, 바륨 및 칼슘 성분들이 과립에 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다.

도면

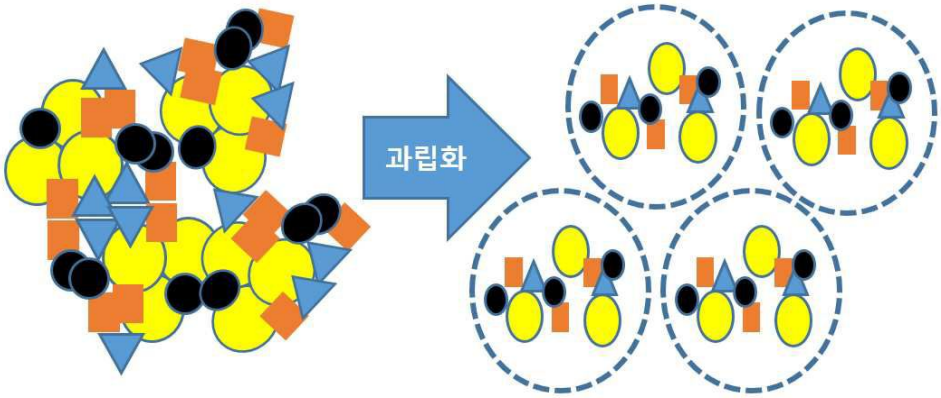
도면1



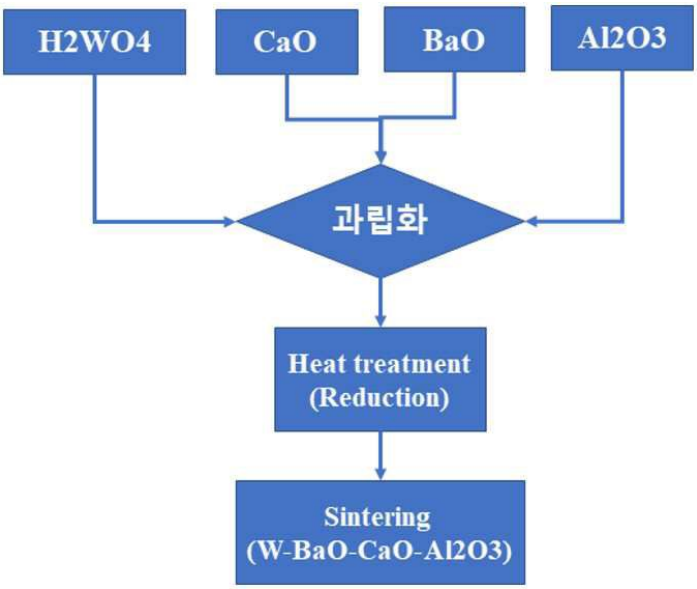
도면2



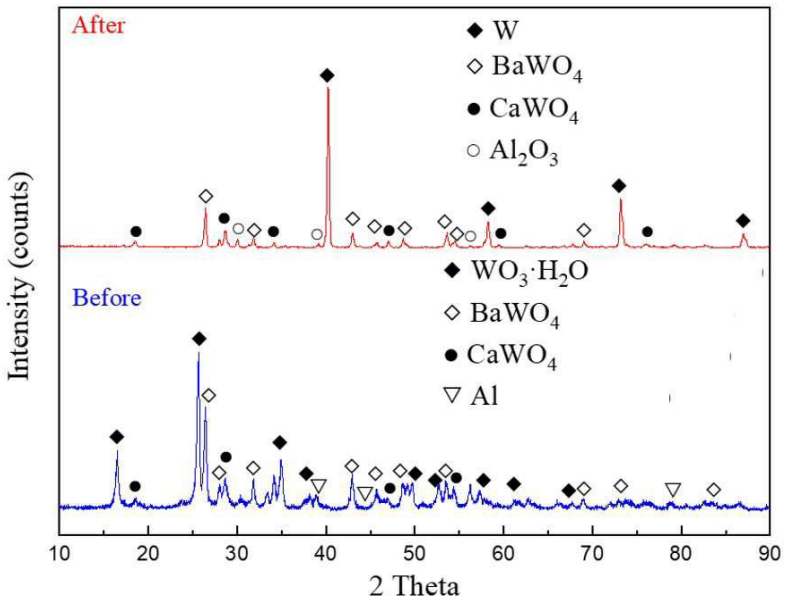
도면3


과립화

도면4


H2WO4
CaO
BaO
Al2O3
과립화
Heat treatment
(Reduction)
Sintering
(W-BaO-CaO-Al2O3)

도면5


After
W
BaWO4
CaWO4
Al2O3
Before
WO3·H2O
BaWO4
CaWO4
Al
Intensity (counts)
2 Theta
10
20
30
40
50
60
70
80
90

도면6

