



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월23일
(11) 등록번호 10-2698304
(24) 등록일자 2024년08월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2022.01) B22F 9/22 (2006.01)
C22C 29/08 (2006.01) C22C 29/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B22F 1/17 (2023.08)
B22F 9/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7019743
- (22) 출원일자(국제) 2019년02월06일
심사청구일자 2022년01월06일
- (85) 번역문제출일자 2020년07월08일
- (65) 공개번호 10-2020-0118413
- (43) 공개일자 2020년10월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2019/052917
- (87) 국제공개번호 WO 2019/158418
국제공개일자 2019년08월22일
- (30) 우선권주장
18156802.3 2018년02월14일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
CN102294473 B*
JP1981500658 A*
US20030097907 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
하.체. 스타르크 텅스텐 게엠베하
독일, 38642 고슬라, 임 스틸에케 78-91
- (72) 발명자
메세-마크트쉴펠, 올리안
테오도르 회스-링 2 38642 고슬라
올브리히, 아르민
알트 오프슈트라쎄 20, 38723 지센
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인리체

전체 청구항 수 : 총 14 항

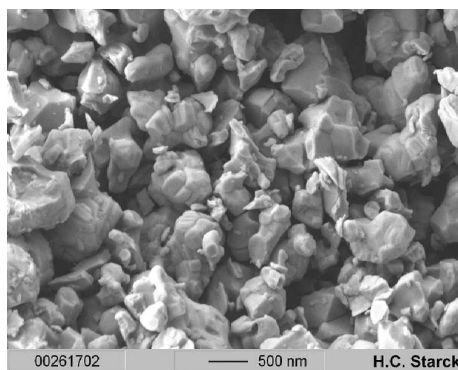
심사관 : 고혜일

(54) 발명의 명칭 코팅된 경질 재료 입자들을 포함하는 파우더

(57) 요약

본 발명은 코발트 하이드록사이드 착물로 코팅된 경질 재료의 제조 방법, 코팅된 경질 재료 입자들을 포함하는 파우더 및 이들의 용도에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C22C 29/08 (2013.01)

C22C 29/16 (2013.01)

B22F 2302/10 (2013.01)

B22F 2302/20 (2013.01)

(72) 발명자

마이란트, 안야

미텔 슈트라쎬 5, 38685 랑엘쉬아

반 더 뷔텐, 프랑크

주드메르베어그 슈트라쎬 150, 38640 고슬라

람프레히트, 이네스

자일넨베그8, 38723 지센

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 적어도 하나의 코발트아민 착물을 포함하는 수용액을 제공하는 단계;
- b) 경질 재료 입자들을 상기 수용액에 첨가하여 하이드록시디 코발트 화합물로 코팅된 경질 재료 입자들을 포함하는 현탁액을 획득하는 단계; 및
- c) 상기 코팅된 경질 재료 입자들을 분리하는 단계를 포함하고,

상기 경질 재료 입자들은 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀, 몰리브덴, 크롬, 바나듐, 티타늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 전이 금속의 탄화물, 질화물 또는 탄질물(carbonitride)이고, 상기 하이드록시디 코발트 화합물의 화학 조성은 화학식 $CoO_x(OH)_y$ 로 표현되고, 상기 화학식에서 y 는 $z-2x$, z 는 코발트의 산화수를 나타내고, z 는 2.9 내지 3인, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 하이드록시디 코발트 화합물은 코발트 옥시하이드록사이드, 코발트 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 경질 재료 입자들은 텅스텐 탄화물(WC)인 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 적어도 하나의 코발트아민 착물은 코발트헥사민 착물인 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, a) 단계의 상기 수용액은 적어도 하나의 Co(II) 염을 포함하는 수용액 및 암모니아를 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 산화제와 혼합시켜 제조하는 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 Co(II) 염은 황산염, 질산염, 염화물, 아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, b) 단계의 상기 현탁액은 수산화나트륨을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 코팅된

경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 방법은 c) 단계 다음에 하이드록시딕 코발트 화합물이 코발트 금속으로 환원되는 d) 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 하이드록시딕 코발트 화합물의 환원은 수소 흐름에서 정상 압력 하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 경질 재료 입자들의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

경질 재료 입자들을 포함하고, 상기 경질 재료 입자들이 하이드록시딕 코발트 화합물로 코팅된 것을 특징으로 하고,

상기 경질 재료 입자들은 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀, 몰리브덴, 크롬, 바나듐, 티타늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 전이 금속의 탄화물, 질화물 또는 탄질물(carbonitride)이고,

상기 하이드록시딕 코발트 화합물의 화학 조성은 화학식 $CoO_x(OH)_y$ 로 표현되고, 상기 화학식에서 y 는 $z-2x$, z 는 코발트의 산화수를 나타내고, z 는 2.9 내지 3인, 파우더.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 화학식에서 x 는 0 내지 $z-2$ 인 것을 특징으로 하는, 파우더.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

청구항 11에 있어서, 상기 코팅은 상기 파우더의 중량 대비 20중량% 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는, 파우더.

청구항 16

청구항 11에 있어서, ISO 13320에 따라 측정된 코팅되지 않은 경질 재료 입자 크기에 대한 코팅된 경질 재료 입자 크기의 비는 1.05 내지 15인 것을 특징으로 하는, 파우더.

청구항 17

청구항 11에 있어서, ASTM B330에 따라 측정된 코팅되지 않은 경질 재료 입자들의 Fisher Model Sub-Sieve Sizer(FSSS)에 따른 입자 크기에 대한 코팅된 경질 재료 입자들의 FSSS에 따른 입자 크기의 비가 1.01 내지 4인 것을 특징으로 하는, 파우더.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드록시딕 코발트 화합물(hydroxidic cobalt compound)로 코팅된 경질 재료들(hard materials)의 제조 방법, 상기 코팅된 경질 재료 입자들을 포함하는 파우더(powder) 및 그 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 백 년이 넘는 기간 동안, 초경합금(cemented carbide)이 사용되어왔고 특히 그 중에서도 고성능 절삭 및 보링(boring) 공구에 사용되어왔다.

[0003] 상기 "초경합금"이라는 용어는 금속 경질 재료의 소결된 합성 재료를 의미하는데, 단독으로 사용될 때 높은 경도(hardness) 때문에 비교적 높은 취성(brittleness)을 가지므로, 대부분 철 그룹 Fe, Co, Ni(소위 바인더(binder) 또는 바인딩 금속(binding metals))의 연성 및 경질 원소의 그룹으로 형성된 금속 매트릭스(metallic matrix)에 내장되어 실용적으로 사용할 수 있다. 금속 경질 재료 자체는 통상적으로 다양한 전이 금속의 탄화물(carbides), 질화물(nitrides), 규화물(silicides) 및/또는 붕소화물(borides)로 구성된다. 통상적으로, 텅스텐, 탄탈륨(tantalum), 니오븀(niobium) 및/또는 몰리브덴(molybdenum)과 같이 높은 용융점을 갖는 내화성 금속(refractory metal)이 전이 금속으로 사용되며 크롬(chromium), 바나듐(vanadium) 및 티타늄(titanium)과 같은 다른 전이 금속과의 혼합 결정도 전이 금속으로 사용된다.

[0004] 가장 일반적인 초경합금은 WC/Co 초경합금으로, 여전히 월등하게 가장 높은 시장 점유율을 가지며, 그 용도에 따라 입자 크기, 입자 크기 분포 및 코발트 함량에 관하여 넓은 범위의 WC 파우더가 있다.

[0005] 균일한 구조의 재료를 얻기 위해, 파우더 금속공학에 따른 종래의 (비추가(non-additive)) 초경합금 생산은 먼저 WC 파우더가 Co 파우더와 직접적으로 혼합되어야 한다. 이는 일반적으로 예를 들면 어트리터(attritor) 또는 교반 비드 밀(agitator bead mill)에서 WC 파우더를 적합한 코발트 파우더와 함께 밀링(milling)함으로써 이루어지는데, 이는 액체 탄화수소(예를 들면, 헥산) 존재 하에서 수행되는 것이 일반적이며, 액체 탄화수소는 혼합 공정 완료 후 진공 건조할 때 다시 제거된다. 그 다음에, 일반적으로 파라핀 또는 유기 왁스(organic wax)와 같은 첨가제를 첨가한 후, 예를 들면 성형체(green body)를 압출 성형, 사출 성형/MIM(가열 또는 냉각 가압), 또는 축 냉각 가압(axial cold pressing)한다. 적당한 온도에서 성형체로부터 바인더를 제거하여 잔존 유기 성분을 제거한 후, 금속 바인더의 용융 온도 범위의 온도에서 소결함으로써 추가 압축이 발생한다. 그 다음 단계로, 고온 등압 후압축(hot isostatic afterpressing)이 선택적으로 수행될 수 있고, 생성된 초경합금 성분은 (터닝(turning), 밀링 및/또는 그라인딩(grinding)과 같은) 추가적인 기계적 후처리 및/또는 코팅 처리(CVD 또는 PVD)를 받을 수 있다.

[0006] 초경합금 생산에 있어 특히 중요한 것은 소결 단계이며, 전술한 바와 같이 고온에서, 예를 들면 코발트의 용융점(1495℃) 근처에서 소결에 의해 초경합금으로 만들어진 실제 조밀체(dense body)가 형성된다. 특히, 프리믹스(premix)에서 코발트 및 WC 입자들의 최적 분포는 매우 중요한데, 초미세(나노) WC 파우더부터 1 μ m 범위의 중간 등급을 거쳐 매우 굵은 WC 파우더(약 40 내지 100 μ m)까지 훨씬 낮은 질량을 갖는 코발트 금속 파우더와 가능한 균질하게 혼합되어야 함을 고려하면, 상기 분포의 조절은 상당한 어려움이 있을 수 있기 때문이다.

[0007] 처음부터 상당히 더 나은 코발트의 더 균질한 분포는 WC 입자들을 코발트로 코팅하여 확실하게 달성할 수 있다. 따라서, 테스트 목적의 이러한 파우더가 산업적으로 실용적이고 경제적으로 효율적인 제조 공정에서 생산되는 것은 초경합금 업계에서 오랜 기간 요구되어왔다. 예를 들어, 만약 코팅이 충분히 균일하다면 WC 및 코발트 파우더의 어트리터 및 교반 비드 밀에서의 지루한 보통의 밀링이 완전히 생략되는 것도 가능하다. 이는 안전성 요건에 관하여 매우 심하게 요구되는 유기 용매의 취급도 생략할 수 있음을 의미하고, 또한 초경합금의 제조업자가 흡입 시 암을 유발할 수 있을 뿐만 아니라 작업 중 피부로 암을 유발할 수 있는 코발트 금속 파우더의 취급을 포함하는 작업을 최소화 할 수 있다는 것을 의미한다.

[0008] 원칙적으로, 경질 재료 입자들을 금속 코발트로 코팅하는 것은 Co^{2+} 이온의 화학반응으로부터 직접적으로 수행될 수 있다. 이것은 일반적으로 알려져 있고, 기재를 예를 들어 니켈 또는 코발트로 코팅하는 것은 소위 무전해 도금(electroless plating)에서 특정 배스 조성물(bath composition)에 대해 광범위하게 이용되고 있다. 일반적인 환원제는 예를 들면, 하이드로포스파이트(hydrophosphite), 하이드라진(hydrazine) 또는 강한 환원력을 갖는 유기 환원제를 포함한다. 그러나, 이 공정에서, 실제로 금속 증착이 원하는 기재 상에서 수행되고 소위 거친 침전(wild precipitation)이 발생하지 않기 위해서, 상기 기재 표면은 팔라듐(palladium) 결정과 같은 외부 결정에 의해 시딩(seeding)되어야 하고, 이는 실제 금속 증착에 시드(seed)로서 제공된다. 초경합금 파우더의 생산자에게 있어서, 팔라듐의 사용은 경제적인 이유 및 다른 이유들로 인해 불가능하다.

[0009] WO 2006/069614는 180°C, 34.5bar의 압력 하에서 Co(II) 염 암모니아 용액을 수소로 환원함으로써 코발트로 금속을 코팅하는 방법을 기재하고 있다.

[0010] WO 2004/026509는 경질 재료 입자들이 처음에는 금속 염으로 코팅되고, 그 후에 상기 금속 염 층이 200°C에서 압력 하에 옥시딕(oxidic) 또는 하이드록시딕(hydroxidic) 조성물로 전환되며, 마지막으로 30bar, 200°C에서 반응기를 수소로 가압하여 금속 코발트가 환원되는 방법을 기재하고 있다.

[0011] 오토클레이브(autoclave)에서 상승된 온도 및 최소 30bar 이상의 매우 높은 수소 압력 하에서, 금속 코발트가 수성 용매(aqueous medium)에서 수소로 환원되어 제조되는 것은 이러한 방법들에서 일반적인 모습이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 종래 기술분야에서 요구된 바와 같이, 안전 관리의 측면에서 매우 중요한, 극단의 반응 조건들을 회피하며, 또한 매우 균일한 코팅 적용을 가능케 하는 경질 재료 입자들을 코발트로 코팅하는 간단한 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 놀랍게도, 위 목적은 제1 단계에서 경질 재료 입자들이 코발트의 하이드록시딕 화합물로 코팅되고, 제2 단계에서 상기 하이드록시딕 코발트 화합물이 금속 코발트로 환원되는 압력이 없는 공정에서 달성될 수 있음이 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1a, 1b 및 1c는 순도 높은 텅스텐 탄화물 WC DS100 등급에 대한 본 발명에 따른 방법의 개별 단계를 보여준다.

도 1a는 입자 크기(FSSS)가 1.04 μ m인 본래 WC 파우더를 보여준다.

도 1b는 $CoO_x(OH)_y$ 로 코팅된 WC 입자들을 보여준다.

도 1c는 코발트가 금속 형태인 경우의 코팅된 입자들을 보여준다. FSSS 방법에 의해 측정된 상기 입자의 크기는 1.28 μ m이었다.

도 2는 실시예 2의 본 발명에 따른 코발트 금속으로 코팅된 WC 입자들을 80,000배 확대한 것이다.

도 3은 전자 현미경 사진을 통해 본 발명에 따른 방법이 모든 통상적인 WC 등급에 적용될 수 있음을 보여준다.

도 4는 종래 방법으로 코팅이 적용된 코팅된 WC 입자들을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 따라서, 본 발명은 먼저 다음 단계를 포함하는 코팅된 경질 재료 입자들을 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0016] a) 적어도 하나의 코발트아민 착물(cobaltamine complex)을 포함하는 수용액을 제공하는 단계;

[0017] b) 경질 재료 입자들을 상기 수용액에 첨가하여 하이드록시디 코발트 화합물로 코팅된 경질 재료 입자들을 포함하는 현탁액(suspension)을 획득하는 단계; 및

[0018] c) 상기 코팅된 경질 재료 입자들을 분리하는 단계.

[0019] 상기 하이드록시디 코발트 화합물은 코발트(III) 하이드록사이드(cobalt(III) hydroxide), 코발트 옥시하이드록사이드(cobalt oxyhydroxide), 코발트(II) 하이드록사이드(cobalt(II) hydroxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 적절하게 선택된다.

[0020] 본 발명의 범위 내에서, 3가 코발트 하이드록사이드 화합물은 화학식 $CoO_x(OH)_{3-2x}$ 인 화합물이고, 이 때, x는 0 내지 1이다.

[0021] 또한 본 발명의 범위 내에서, 상기 코발트(II) 하이드록사이드는 화학식 $Co(OH)_2$ 이다.

[0022] 본 발명의 의미 내에서, 상기 두 화합물의 혼합물은 화학식 $CoO_x(OH)_y$ 이고, 이 때 y는 $z-2x$ 이며, z는 코발트의 산화수로서 2 내지 3이고, x는 0 내지 $z-2$ 이다.

[0023] 바람직하게는, z 값은 2.5 내지 3이고, 더 바람직하게는 2.9 초과 3 이하이다.

[0024] 본 발명에 따르는 공정의 적절한 실시예에 있어서, 상기 경질 재료 입자들은 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀, 몰리브덴, 크롬, 바나듐, 티타늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 전이 금속의 탄화물, 질화물 및 /또는 탄질물(carbonitride)이다.

[0025] 경질 재료는 높은 용융점과 관련된 높은 경도를 특징으로 한다. 따라서, 상기 경질 재료가 텅스텐 탄화물(WC)인 실시예가 바람직하다.

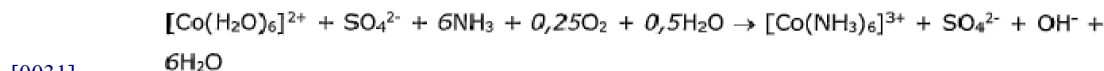
[0026] 놀랍게도, 경질 재료 입자들을 하이드록시디 코발트 화합물로 특히 균일하게 코팅하는 것은 상기 코발트아민 착물로서 Co(III) 헥사민 착물(Co(III) hexamine complex)이 사용되는 경우에 달성될 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 상기 코발트아민 착물은 코발트 헥사민 착물인 실시예가 바람직하다.

[0027] 바람직한 일 실시예에 따르면, a) 단계의 수용액은 적어도 하나의 Co(II) 염을 포함하는 수용액을 암모니아와 혼합하고, 이렇게 얻어진 혼합물을 산화제와 혼합하여 구비된다.

[0028] 바람직하게는, 상기 산화제는 공기(air), 산소, 과산화수소(hydrogen peroxide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다.

[0029] 본 발명에 따르는 방법의 더욱 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Co(II) 염은 황산염(sulfate), 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 아세테이트(acetate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 Co(II) 염은 황산 코발트(cobalt sulfate)이다. 대안적으로 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Co(II) 염은 질산 코발트(cobalt nitrate)이다.

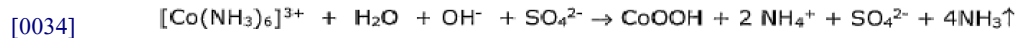
[0030] 특정 이론에 의해 제한되지 않으며, 코발트(III)아민 착물의 형성은 예를 들면 하기 식에 따라 발생하는 것으로 간주된다.



[0032] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 방법의 b) 단계에서 현탁액에 추가로 수산화나트륨(sodium hydroxide)이 첨가된다. 놀랍게도, 수산화나트륨의 첨가로 개선된 반응이 수행될 뿐 아니라, 코팅된 경질 재료 입자들이 응집하려는 경향성이 감소되는 것이 밝혀졌다. 더욱 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명에 따르는 방법은 초음파를 사용해서 수행될 수 있다. 놀랍게도, 입자들의 응집 경향성은 특히 이 방법으로 더욱 감소할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 대안적으로 또는 추가적으로, 응집 경향성은 예를 들면 초음파를 적용하거나 교반 강도를 조정하

는 것에 영향을 받을 수 있다.

[0033] 하이드록시딕 코발트 화합물의 석출(precipitation)에서 수산화나트륨의 첨가가 생략된다고 가정하면, 코발트(III)아민 착물의 반응은 아래 예시의 CoOOH로 나타낸 것과 같이 가열 및 과량의 암모니아를 배출하는 것에 의해 진행될 것이다:



[0035] 따라서, 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 현탁액은 60 내지 100℃의 온도로 가열되고, 더욱 바람직하게는 65 내지 85℃로 가열된다. 대안적인 실시예에 있어서, 코발트(III)아민 착물의 반응은 감소된 압력 하에서 수행됨으로써 보조될 수 있다.

[0036] 본 발명에 따르는 방법은 경질 재료 입자들의 특정 그레인(grain) 크기에 의존하는 것은 아니다. 따라서, 경질 재료 입자들의 입자 크기가 0.1 내지 100μm, 바람직하게는 0.5 내지 50μm, 더욱 바람직하게는 1 내지 40μm인 실시예가 바람직하다. 입자 크기는 Fisher Model Sub-Sieve Sizer(FSSS)를 사용하는 ASTM E B330에 의해 측정된다. 본 발명의 의미 내에서, "입자 크기"는 입자의 등가직경(equivalent diameter)을 나타낸다.

[0037] 바람직한 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따르는 방법은 c) 단계 다음에 하이드록시딕 코발트 화합물이 코발트 금속으로 환원되는 d) 단계를 추가로 포함한다. 놀랍게도, 상기 환원은 수소 흐름의 정상 압력(normal pressure) 하에서 구현될 수 있고, 상승 압력 또는 종래 기술에서 설명되는 특정한 장치와 같은 조건들이 필요 없는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 하이드록시딕 코발트 화합물의 환원이 수소 흐름의 정상 압력 하에서 수행되는 실시예가 바람직하다.

[0038] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 코팅된 경질 재료 입자들에 관한 것이다.

[0039] 본 발명은 또한 경질 재료 입자들을 포함하는 파우더에 관한 것으로서, 상기 경질 재료 입자는 하이드록시딕 코발트 화합물 코팅을 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 코팅된 경질 재료 입자들은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된다.

[0040] 바람직한 일 실시예에 있어서, 하이드록시딕 코발트 화합물의 화학 조성은 화학식 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 로 표현되고, 이 때 y는 z-2x, z는 코발트의 산화수를 나타내며, z는 2 내지 3, x는 0 내지 z-2이다. 특히 바람직한 일 실시예에 있어서, z는 2.5 내지 3, 더욱 바람직하게는 z는 2.9 내지 3이고, 더욱더 바람직하게는 z는 2.98 내지 3이다.

[0041] 더욱 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 경질 재료 입자들은 금속 코발트로 코팅된다.

[0042] 놀랍게도, 본 발명에 따른 파우더는 하이드록시딕 코발트 화합물로 한 균일하고 거의 완전한 코팅을 특징으로 하는 것으로 밝혀졌다.

[0043] 본 발명에 따른 파우더는 하이드록시딕 코발트 화합물이 경질 재료 입자들에 매우 균일하게 증착되는 것을 특징으로 한다.

[0044] 바람직한 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 상기 파우더의 BET 비표면적은 코발트가 금속 형태인 경우 ASTM D 3663에 의해 측정 시 0.05 내지 5g/m²이고, 바람직하게는 0.05 내지 2g/m²이다. 코발트가 하이드록시딕 형태인 경우, 상기 파우더의 바람직한 비표면적은 5m²/g 이상, 바람직하게는 10m²/g 초과 20m²/g 이하이다.

[0045] 본 발명에 따른 파우더는 또한 높은 소결 활성(sintering activity)을 가지는 것을 특징으로 한다. 따라서, 본 발명에 따른 상기 파우더는 예를 들면 높은 기계적 적재성(loadability) 및 높은 내마모성을 특징으로 하는 성분의 제조에 적합하다. 이러한 물성은 주로 파우더에 존재하는 경질 재료들의 특성에서 기인한다. 제조된 성분이 이러한 물성으로부터 이득을 취하려면, 초경합금 내의 경질 재료 입자들의 함량이 가능한 높아야 한다. 이는 암묵적으로 바인딩 금속의 함량이 상기 경질 재료의 자연적인 취성을 방지하는데 필요한 최소량으로 제한되어야 함을 의미한다. 또한, 바인딩 금속으로서의 코발트의 사용은 무시해서는 안 되는 비용 요소이기도 하므로, 바인딩 금속의 함량은 이러한 이유로 기술적으로 요구되는 최소량을 초과해서는 안 된다. 따라서, 코팅이 파우더의 최대 20중량%, 바람직하게는 2 내지 15중량%를 구성하는 본 발명의 일 실시예가 적절하다.

[0046] 본 발명에 따른 상기 파우더는 낮은 응집 경향성을 특징으로 한다. 예를 들면, 응집 경향성의 척도는 코팅되지 않은 재료에 대한 코팅된 재료의 입자 크기 분포의 D50 값들의 비율일 수 있다.

- [0047] 바람직한 일 실시예에 있어서, 코팅되지 않은 경질 재료 입자들의 입자 크기 대비 코팅된 경질 재료 입자들의 입자 크기 비율은 1.05 내지 15이고, 바람직하게는 1.05 내지 5이고, 더 바람직하게는, 1.05 내지 1.5이고, 이 때 계산은 ISO 13320에 따른 Master Sizer로 측정된 그레인 크기 분포의 D50 값에 기초한다.
- [0048] 완전히 상이한 양은 ASTM B330에 따른 Fisher value FSSS라고 하고, 이는 초기 그레인의 평균 크기의 증가직경으로 이해된다. 본 발명에 따르면, 이 값은 상업적으로 이용 가능한 WC DS 100 재료에 대한 코팅에 의하여 예를 들면 1.0 내지 1.3의 낮은 범위에서만 증가한다. 따라서 이 발명은 또한 코팅되지 않은 재료에 대한 코팅된 재료의 ASTM B330에 따른 FSSS 값의 비가 1.01 내지 4이고, 바람직하게는 1.01 내지 2이며, 더욱 바람직하게는 1.01 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 하이드록시딕 코발트 화합물 및/또는 금속 코발트로 코팅된 경질 재료 입자들에 관한 것이기도 하다.
- [0049] 더욱 바람직한 일 실시예에 있어서, 코팅된 경질 재료 입자들은 본 발명에 따른 파우더 내에 단립자(discrete particle) 형태로 존재한다. 놀랍게도, 일반적으로 관찰되는 강한 응집이 본 발명에 따른 파우더에서는 발생하지 않거나 매우 낮은 정도로만 발생하는 것으로 밝혀졌다. 특정 이론에 의해 제한됨 없이, 이는 선택된 코팅 재료 및 특정 증착 방법에서 기인한 것이다.
- [0050] 본 발명에 따른 파우더는 바람직하게는 초경입자의 제조에 채용되고, 이 때 종래의 제조 방법 및 추가적인 제조 기술이 모두 사용된다.
- [0051] 따라서, 본 발명은 또한 종래의 제조 방법에 있어서 본 발명에 따른 코팅된 경질 재료 입자들 및/또는 본 발명에 따른 파우더의 용도에 관한 것이다. 상기 입자들 및/또는 파우더는 예를 들면 성형, 압축, 바인더 제거 및 소결, 또는 소결 HIP(hot isostatic pressing) 방법을 통해 종래의 파우더 금속학적 방법에 따라 제조될 수 있다. 놀랍게도, 높은 안전 기준들이 요구되며 생산 과정에서 일반적으로 필요한 업스트림의 경질 재료 및 바인더 금속 파우더의 복잡한 혼합 단계는, 본 발명에 따른 용도에 의해 부분적으로 또는 심지어 완전히 생략될 수 있다.
- [0052] 본 발명은 또한 추가적인 제조 공정(additive manufacturing process)에 있어서 본 발명에 따른 코팅된 경질 재료 입자들 및/또는 본 발명에 따른 파우더의 용도에 관한 것이다. 상기 제조 공정에서, 상기 파우더 및/또는 입자들은 바람직하게는 직접적으로 스프레이 과립화된 파우더(spray-granulated powder) 형태로 파우더 베드.bed)로 채용되거나 프린터 잉크의 성분으로 채용된다. 바람직하게는, 추가적인 제조 공정은 선택적 레이저 소결, 바인더 분사(binder jetting) 기술들 또는 직접 프린팅 방법(direct printing method)들과 같은 파우더 베드 혼합 공정들이다.
- [0053] 본 발명은 하기 예시들에 의해 추가로 설명되나, 하기 예시들은 본 발명의 아이디어에 대한 제한으로서 이해되지는 않는다.
- [0054] 처음에, 코발트아민 착물을 포함한 용액이 다음과 같이 제조되었다:
- [0055] a) 4.5L의 물에, 1,145g의 황산 코발트 헵타하이드레이트(cobalt sulfate heptahydrate)가 용해된 다음, 상기 용액에 3L의 25% 농도의 암모니아를 교반과 함께 혼합시켰다. 그 후에, 공기(air)를 유리 프릿(glass frit)을 통해 16시간 동안 통과시켰다. 푸른 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 초기 침전물이 빠르게 용해되어 진한 붉은색 용액을 얻었다. 후자는 정확히 8.00L까지 물로 채워졌고, 1,500mL는 각각 400g의 WC(5개의 다른 등급)를 코팅하는데 채용되었다.
- [0056] b) 본 발명에 따른 방법에 의해 하이드록시딕 코발트 화합물로 텅스텐 탄화물을 코팅하는 것은 다음과 같이 수행되었다: 가열 교반 반응기에, 2L의 물을 채우고, 그 안에 400g의 WC를 교반하며 현탁시켰다. 그 다음에 상기 현탁액은 1,500mL의 코발트 헥사민 착물 용액과 혼합되고, 약 0.5L의 물을 4L까지 채웠다. 그 다음에, 상기 용액은 80°C에서 5시간 동안 영구 교반(permanent stirring) 하에서 천천히 가열되었고, 그 다음에 이 온도에서 추가로 3시간 더 교반하였다. 이 모든 시간 동안, 증발로 인한 액체의 손실은 물을 계량하여 보상되었고, 현탁액의 부피를 일정하게 유지하였다. 암모니아는 배출되었고, pH는 10에서 6.6 내지 6.8로 감소했으며, 상기 현탁액은 어두운 갈색을 띠었다.
- [0057] c) 상기 현탁액은 여전히 뜨거울 동안 여과되었고, 어두운 갈색의 필터 케이크(filter cake)는 2L의 따뜻한 물(60°C)로 세정되었으며, 그 다음에 건조 캐비닛(drying cabinet)에서 90°C로 밤새도록 건조하였다. 본 발명에 따른 하이드록시딕 코발트 화합물로 코팅된 텅스텐 탄화물의 획득된 양 및 분석된 물성은 표 1에 요약되었다. 모액(mother liquor) 및 여과액에서 침전되지 않은 코발트는 재사용이 가능하도록 코발트(II) 염으로 전

환되었다.

[0058]

d) 하이드록시딕 코발트 화합물로 코팅되어 얻어진 각 텅스텐 탄화물에서, 일부가 다음과 같이 환원되었다: 200g의 입자들을 금속 보트(metal boat)(Thermax)에서 측량하였다. 상기 보트를 관형 용광로에 넣었다. 아르곤으로 플러싱(flushing)한 후, 수소를 상기 용광로에 통과시켰고, 온도를 처음에는 10℃/min으로 650℃까지 상승시켰다. 이 온도로 2시간 유지한 다음, 10℃/min으로 750℃까지 추가 가열하였다. 750℃에서 다시 2시간의 유지 기간을 가진 후, 상기 용광로를 아르곤 하에서 냉각시켰다. 본 발명에 따른 금속 코발트로 코팅된 텅스텐 탄화물의 획득된 양 및 분석된 물성 역시 하기 표 1에 요약되었다.

표 1

[0059]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
사용된 텅스텐 탄화물(표준 등급 H.C. Starck Tungsten GmbH)					
WC 등급:	WC DS60	WC DS100	WC DS250	WC MAS900	WC MAS4000
등가직경 (FSSS)[μm]:	0.64	1.04	2.4	11.4	35
입자 크기 분포 (D_{50})[μm]:	0.81	1.26	3.24	13.2	51.9
비표면적[m ² /g]:	1.70	1.01	0.45	0.09	0.03
하이드록시딕 코발트 화합물로 텅스텐 탄화물 코팅					
사용된 WC 질량[g]:	400	400	400	400	400
WC/Co _x (OH) _y 수율[g]:	466.6	457.0	465.3	458.3	467.1
코발트(Co) [ma%]:	7.71	7.97	7.83	7.91	7.74
입자 크기 분포 (D_{50})[μm]:	9.58	7.64	13.89	15.18	63.2
하이드록시딕 코발트 화합물로 코팅된 텅스텐 탄화물의 환원					
사용된 WC/Co _x (OH) _y 질량 [g]:	200	200	200	200	200
WC/Co 수율[g]:	187.2	191.4	188.0	190.8	187.1
코발트(Co)[ma%]:	8.24	8.37	8.33	8.29	8.27
등가직경 (FSSS)[μm]:	1.02	1.28	3.26		
입자 크기 분포 (D_{50})[μm]:	10.49	8.49	15.74	18.06	68.5
비표면적[m ² /g]:	1.88	1.32	0.53	0.18	0.06

[0060]

도 1a, 1b 및 1c는 순도 높은 텅스텐 탄화물 WC DS100 등급에 대한 본 발명에 따른 방법의 개별 단계를 보여준다.

[0061]

도 1a는 입자 크기(FSSS)가 1.04 μm 인 본래 WC 파우더를 보여준다.

[0062]

도 1b는 Co_x(OH)_y로 코팅된 WC 입자들을 보여준다.

[0063]

도 1c는 코발트가 금속 형태인 경우의 코팅된 입자들을 보여준다. FSSS 방법에 의해 측정된 상기 입자의 크기는 1.28 μm 이었다.

[0064]

상업적으로 이용 가능한 H.C. Starck Tungsten GmbH 사의 FSSS 값이 1.04 μm 이고 BET 비표면적이 1.01m²/g인 WC DS100가 이 실시예에서 시작 물질로 사용되었다(표 1의 실시예 2). 채용된 WC 파우더의 입자 크기 분포의 D50 값은 1.2 μm 이었다. 그 결과 얻어진 최종 제품 WC/Co은 1.28 μm 의 FSSS 값 및 1.32m²/g의 BET 비표면적을 가졌다. ISO 13320에 따른 레이저 회절에 의해 측정된 입자 크기 분포의 D50 값은 8.5 μm 이었다. 코발트 함량은 8.4%로 측정되었다. 비교예에서 나타내는 것과 같이, 비표면적(BET ISO 9277) 및 FSSS 값은 단지 조금만 변화하였다. 이 작은 변화는 본 발명에 따른 입자들이 낮은 응집 경향성을 가지는 것을 보여준다. 이 물성에 의하여, 본 발명에 따른 파우더는 성형체로 가압될 수 있는 초경합금 성분의 종래의 제조 방법의 용도에 매우 적합하다. 또한 획득된 유동성(flowability)으로 인하여, 파우더는 또한 최종 성분에 추가로 수행되는 레이저 용융과 같은 추가적인 제조 공정에도 사용될 수 있다.

[0065]

도 2는 실시예 2의 본 발명에 따른 코발트 금속으로 코팅된 WC 입자들을 80,000배 확대한 것이다.

[0066]

도 3은 전자 현미경 사진을 통해 본 발명에 따른 방법이 모든 통상적인 WC 등급에 적용될 수 있음을 보여준다.

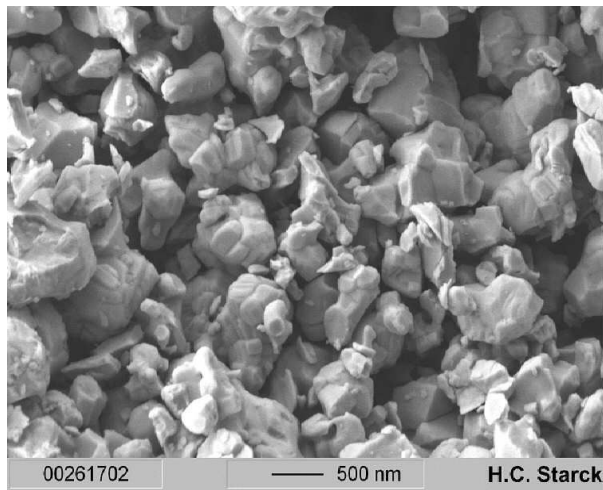
위에서 아래로, 5가지 실시예의 현미경 사진이 각각 WC, WC/CoO_x(OH)_y 및 WC/Co에 대해 도시되어있다.

[0067] 순도 높은 WC 파우더에서 코팅이 낮은 층 두께와 함께 거의 완벽하게 형성되었음을 볼 수 있다. 보다 큰 WC 입자들에 있어서, 층 두께는 같은 코발트 함량에서 증가하고, 코발트 하이드록사이드로 코팅된 WC에서 건조 크랙(drying crack)이 발생한다. 금속 코발트는 코발트 하이드록사이드보다 더 높은 밀도를 가지고 있기 때문에, 환원 과정에서 수축 단계가 자연스럽게 발생한다. 특히, 굵은 WC 등급에 있어서, 이는 WC 입자들의 표면 상에서 금속 코발트의 섬(island)의 형성을 초래한다. 그러나, 이 금속 다공성 나노크기 코발트 영역은 떨어져나가지 않지만, 놀랍게도 WC 입자들의 표면 상에 단단히 접촉되어 유지되고 파우더 패킹(powder packing)에 매우 균일하게 분포된다.

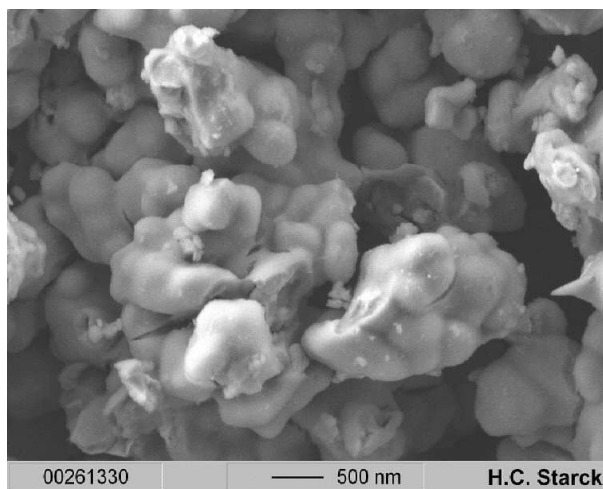
[0068] 도 4는 종래 방법으로 코팅이 적용된 코팅된 WC 입자들을 나타낸다. 따라서, WC 입자들은 CoSO₄ 용액에서 현탁되었고, 상기 용액은 60°C까지 가열되었고 NaHCO₃가 첨가되었다. 기본적인 코발트 카보네이트(carbonate)로 코팅된 획득된 입자들을 코발트 카보네이트를 금속 코발트로 환원시키기 위해 수소 흐름에 위치시켰다. 도 4에서 보이는 것과 같이, 이는 큰 코발트 입자들이 주요부에서 분리되어 코팅을 형성하지 않는 결과를 초래한다.

도면

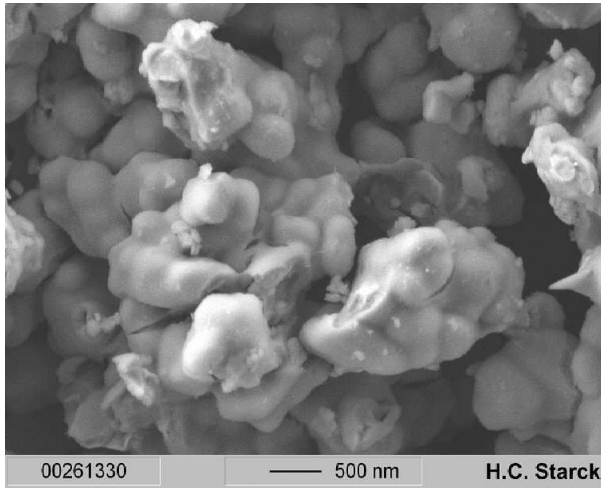
도면1a



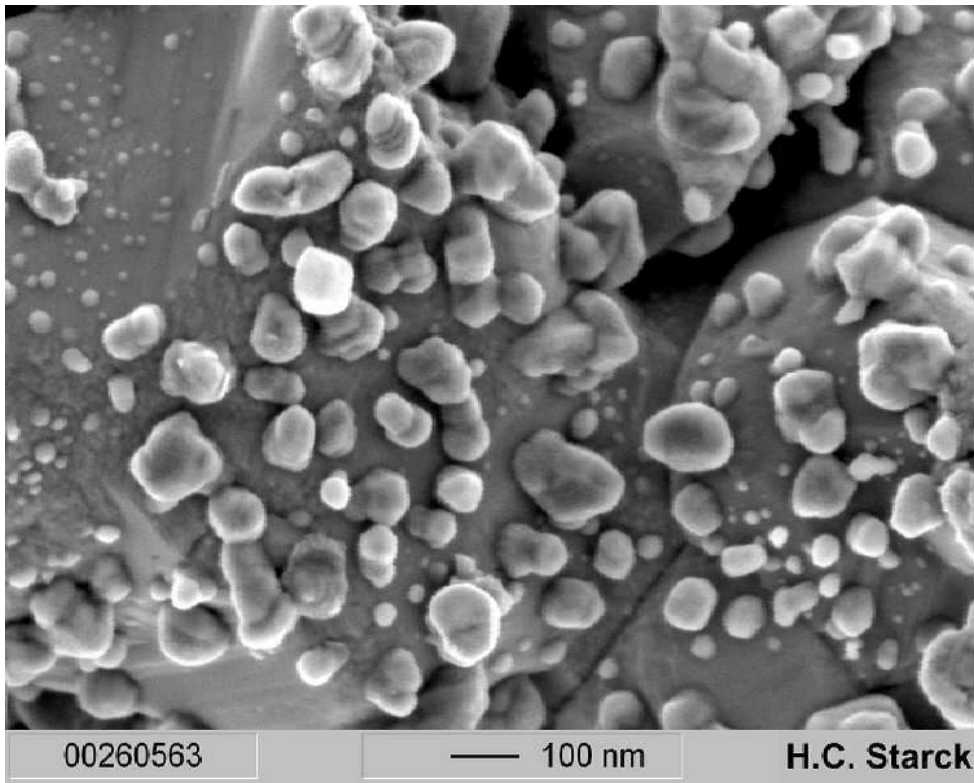
도면1b



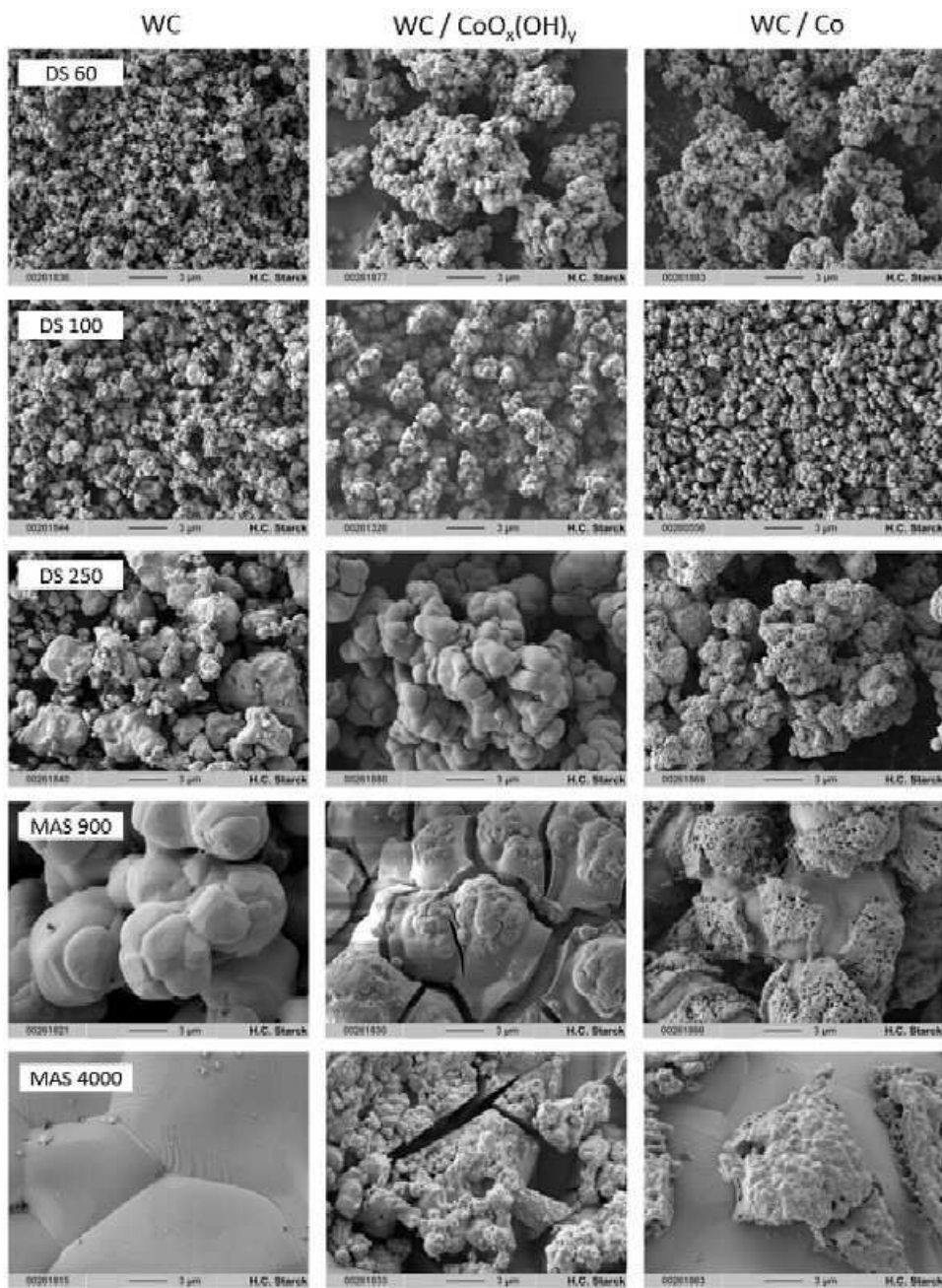
도면1c



도면2



도면3



도면4

