



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월26일
 (11) 등록번호 10-1139745
 (24) 등록일자 2012년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 9/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-0049611
 (22) 출원일자 2004년06월29일
 심사청구일자 2009년05월29일
 (65) 공개번호 10-2005-0018588
 (43) 공개일자 2005년02월23일
 (30) 우선권주장
 0302199-5 2003년08월12일 스웨덴(SE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US05567662 A*
 US06254658 B1*
 KR1020020022847 A
 JP2001073012 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
산드빅 인터렉츄얼 프로퍼티 에이비
 스웨덴 에스-811 81 산드비켄
 (72) 발명자
산드베리리카르드
 스웨덴 에스-185 34 박스홀름 에릭세베엔 19베
틸만마티아스
 스웨덴 에스-129 30 헤게스텐 히포테크스베엔 8
발덴스트렘마트스
 스웨덴 에스-167 71 브롬마 탈리아베엔 31
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 2 항

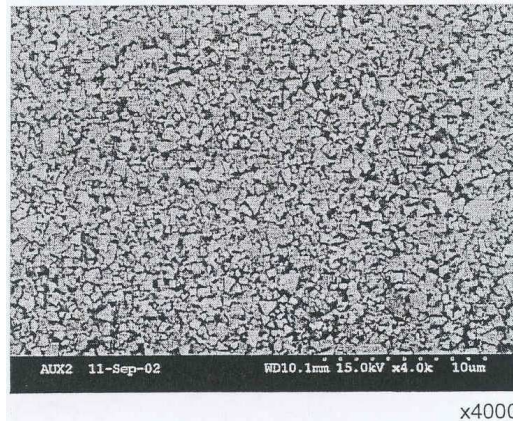
심사관 : 윤여분

(54) 발명의 명칭 **서브미크론 초경 합금을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 주기율표에서 IV, V, VI족에 속하는 1종 이상의 원소, 바람직하게는 Cr, V, Mo, W 의 1종 이상의 유기 또는 무기 금속염 또는 화합물을 적어도 하나의 극성 용매에 용해함으로써 텅스텐 탄화물 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 용액에 WO₃ 분말을 첨가하고, 상기 용매를 증발시켜 남은 분말을 환원성 분위기에서 열처리하고, 탄소와 혼합하여 탄화시킨다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유기 또는 무기 금속염 또는 V (바나듐) 화합물 중에서 적어도 1종을 적어도 하나의 극성 용매에 용해함으로써 텅스텐 탄화물 분말을 제조하는 방법에 있어서,

상기 용액에 WO₃ 분말을 첨가하고, 상기 용매를 증발시켜 남은 분말을 환원성 분위기에서 열처리하고, 얻어진 분말을 탄소와 혼합하여 1350℃ 온도에서 탄화시키는 것을 특징으로 하는 텅스텐 탄화물 분말을 제조하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 금속염은 암모늄 바나데이트 (NH₄VO₃) 인 것을 특징으로 하는 텅스텐 탄화물 분말을 제조하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0003] 본 발명은 극도로 좁은 입자 크기 분포를 갖는 서브미크론 초경 합금을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0004] 오늘날 입자 정련 조직을 갖는 초경 합금 인서트나 인성과 내마모성 모두가 크게 요구되는 용도에 있어서 강, 스테인레스 강 및 내열합금의 기계가공을 위해 많이 사용되고 있다. 다른 중요한 용도로는 인쇄 회로 기판의 기계가공용 마이크로 드릴, 소위 PCB-드릴이 있다.
- [0005] 일반적인 입자 성장 억제제는 바나듐, 크롬, 탄탈, 니오븀 그리고/또는 티타늄 또는 이 원소들을 포함하는 화합물을 포함한다. 일반적으로 이들이 탄화물로서 첨가되면 소결시 입자 성장을 제한하지만, 부작용으로서 인성 거동에 바람직하지 않은 방향으로 영향을 미친다. 바나듐 또는 크롬의 첨가는 특히 치명적이므로, 소결 거동에 미치는 이들의 부정적인 영향을 제한하기 위해 매우 적은 양으로 유지해야 한다. 바나듐과 크롬은 소결 활동도를 낮추어, 종종 불균일한 바인더 상 분포를 발생시키고 소결 조직에 인성을 감소시키는 결함이 생성된다. 많은 양을 첨가하면 WC/Co 입계에 취성의 상이 석출됨이 또한 공지되어 있다. WO 99/13120 에 따르면, ε 상 (eta-phase) 조성에 가까운 초경 합금의 탄소 함량이 선택되는 경우, 입자 성장 억제제의 양을 줄일 수 있다.
- [0006] 입자 성장 억제제는 소결 동안 입자의 성장을 제한한다. 그러나, 입자 성장 억제제는 일반적으로 분말 형태로 도입되기 때문에, 억제제의 분포는 바람직할 정도로 균일하지 않다. 결과적으로 소결 조직에 WC의 비정상적인 입자를 갖는 영역이 종종 나타난다. 이 문제의 한 해결책이 US 5,993,730 에 개시되어 있는데, 이에 따르면 WC 입자를 섞기 전에 Cr으로 코팅하는 것이다. 이 방식으로 비정상적인 입자 성장을 갖는 영역의 수를 줄일 수 있다. 그러나, 본래 분말에서부터 발생하는 더 큰 입자는 여전히 소결 조직에 잔존한다. 상기 입자는 탄화 작업 동안 입자가 성장하여 생긴 것이다. 상기 문제의 한 해결책이 JP-A-10-212165 에 개시되어 있는데, 이에 의하면 텅스텐 산화물 분말을 분말형태의 크롬 산화물 또는 크롬 금속과 섞어, 수소에서 환원시키고, 탄소 분말과 섞어 WC로 탄화시킨다. 크롬의 불균일한 분포로 인해, 탄화 동안 어느 정도의 입자 성장은 불가피하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 종래 기술의 문제점을 해결하거나 완화시키는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 극도로 좁은 입자 크기 분포를 갖는 WC-분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] WO₃-분말을 환원 및 탄화 전에 Cr으로 코팅한다면, 극도로 좁은 입자 크기 분포를 갖는 WC-분말을 얻을 수 있을 것을 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

- [0010] 본 발명의 방법에 따르면, 주기율표에서 IV, V, VI쪽에 속하는 1종 이상의 원소, 특히 Cr, V, Mo, W, 가장 바람직하게는 Cr 과 V 의 1종 이상의 유기 또는 무기 금속염 또는 화합물을 적어도 하나의 극성 용매 (에탄올, 메탄올, 물 등) 에 용해한다. 용액에 WO₃ 분말을 첨가한다. 상기 용매를 증발시켜 남은 분말을 환원성 분위에서 열처리하고, 탄소와 혼합하여 좁은 입자 크기 분포를 갖는 WC로 탄화시킨다. 이리하여 코팅된 경질 성분 WC 분말을 얻고, 이에 프레스링 에이전트 (pressing agent) 를 단독으로 또는 다른 코팅된 경질 성분 분말 그리고/또는 바인더 상 금속과 함께 첨가한 후 표준 관행에 따라 압밀 및 소결 처리할 수 있다.
- [0011] 바람직한 실시형태에서는, 크롬 (III) 나이트레이트 9-하이드레이트 (Cr(NO₃)₃ × 9 H₂O) 또는 암모늄 바나데이트 (NH₄VO₃) 를 10% 물과 90% 에탄올 (C₂H₅OH) 과 같은 적절한 용매에 용해한다. 상기 용액에 WO₃를 교반하면서 첨가하고, 증발기에서 건조한다. 건조된 혼합물은 수소 중에서 W-금속으로 환원되고, 탄소와 혼합되어 WC로 탄화된다.

실시예 1 (본 발명)

[0013] 본 발명에 따른 다음 방식으로 서브미크론 WC-10% Co-0.4% Cr 초경 합금을 제조하였다 : 100 ml 물과 900 ml 에탄올 (C₂H₅OH) 에 56.5 g 크롬 (III) 나이트레이트-9-하이드레이트 (Cr(NO₃)₃ × 9 H₂O) 를 용해하였다. 이 용액에 2000 g 의 텅스텐 트리옥사이드 (WO₃) 를 첨가하였다. 2000 g 밀링 볼을 갖는 2.4 리터 볼 밀에서 120분 동안 밀링을 실시하였다. 혼합물을 진공하에서 약 70℃까지 가열하였다. 상기 혼합물이 건조될 때까지 물-에탄올 용액이 증발하는 동안 조심스럽게 교반하였다.

[0014] 얻어진 분말을 건성 수소 분위기 (이슬점 < -60℃) 에서 약 2 mm 두께의 다공성 베드 (bed) 가 있는 연속 실험실 환원 로에서 약 30℃/min의 가열속도로 구운 후, 700℃에서 115분 동안 그리고 추가로 900℃에서 115분 동안 환원시키고, 마지막으로 수소 분위기에서 약 30℃/min 로 냉각하였다.

[0015] 얻어진 텅스텐 분말을 화학양론적 조성 이상으로 (6.25 중량% C) 카본 블랙과 섞고, 2.4 리터 볼 밀에서 균질화하였다. 밀링 볼 대 분말 중량의 비는 1/1 이었다. 밀링 시간은 180분이었다. 실험실 탄화 로에서 상기 분말 혼합물을 수소 분위기 1350℃에서 150분 동안 연소시켰다. 가열 속도는 30℃/min이었고, 냉각 속도는 45℃/min이었다.

[0016] 얻어진 분말을 에탄올에서 프레스링 에이전트 및 Co-바인더 (Co-powder extra fine) 와 혼합하고, WC-Co 합금을 위해 표준 관행에 따라 탄소 함량 (카본 블랙) 을 조절하고, 건조 및 압착한 후 소결하였다. 다공성 A00 및 경도 HV3=1665 를 갖는 조밀한 초경 합금 조직을 얻었다. 도 1 에 도시된 것처럼 좁은 입자 크기 분포를 갖는 서브미크론 미세조직을 얻었다.

실시예 2 (본 발명)

[0018] 본 발명에 따른 다음 방식으로 서브미크론 WC-10% Co-0.2% V 초경 합금을 제조하였다 : 4.4 g 암모늄 바나데이트 (NH₄VO₃) 를 100ml 물과 900ml 에탄올 (C₂H₅OH) 에 용해하였다. 이 용액에 1000 g 텅스텐 트리옥사이드 (WO₃) 를 첨가하였다. 1000 g 밀링 볼을 갖는 2.4 리터 볼 밀에서 120분 동안 밀링을 실시하였다. 다른 모든 단계는 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 다공성 A00 과 경도 HV3=1680 을 갖는 조밀한 초경 합금 조직을 얻었다. 도 1 과 유사한 좁은 입자 크기 분포를 갖는 서브미크론 미세조직을 얻었다.

실시예 3 (종래 기술)

[0020] 미국특허 5,993,730 에 따른 다음 방식으로 WC-10% Co-0.4% Cr 초경 합금을 제조하였다 : 23 g 크롬 (III) 나이트레이트-9-하이드레이트 (Cr(NO₃)₃ × 9 H₂O) 를 1700ml 메탄올 (CH₃OH) 에 용해하였다. 이 용액에 105 g 트리에탄올라민 ((C₂H₅O)₃N) 을 교반하면서 첨가하였다. 그리고 나서, 686 g 6각형의 WC (d_{WC} = 0.6 μm

)를 첨가하였고, 약 70℃까지 온도를 높였다. 그 혼합물에 점성이 생길 때까지 상기 메탄올을 증발시키는 동안 계속 조심스럽게 교반하였다. 반죽 형태의 혼합물이 거의 건조되었을 때 처리하여 작은 압력으로 분쇄하였다.

- [0021] 얻어진 분말을 밀폐된 용기내의 질소 분위기에서 약 1 cm 두께의 다공성 베드가 있는 로 내에서 약 10℃/min의 가열속도로 550℃까지 구운 후, 수소 중에서 90분간 환원하고, 마지막으로 수소 분위기에서 10℃/min 로 냉각하였다. 연소 단계와 환원 단계 사이에는 냉각 단계를 실시하지 않았다.
- [0022] 얻어진 분말을 에탄올에서 프레싱 에이전트 및 Co-바인더 (Co-powder extra fine) 와 혼합하고, WC-Co 합금을 위해 표준 관행에 따라 탄소 함량 (카본 블랙) 을 조절하고, 건조 및 압착한 후 소결하였다. 다공성 A00 및 경도 HV3=1670 을 갖는 조밀한 초경 합금 조직을 얻었다. 도 2 에 도시된 것처럼, 거의 동일한 평균 입자 크기를 갖지만 도 1 에 비해 다소 넓은 입자 크기 분포를 갖는 서브미크론 미세조직을 얻었다.
- [0023] 실시예 4 (종래 기술)
- [0024] JP-A-10-212165 에 따른 다음 방식으로 WC-10% Co-0.4% Cr 초경 합금을 제조하였다 : 2.7 g 크롬 트리옥사이드 (Cr₂O₃) 를 500 g 텅스텐 트리옥사이드 (WO₃) 와 혼합하였다. 500 g 밀링 볼을 갖는 2.4 리터 볼 밀에서 혼합을 실시하였고, 밀링 시간은 120분이었다.
- [0025] 상기 분말 혼합물을 건성 수소 분위기 (이슬점 < -60℃) 에서 약 2 mm 두께의 다공성 베드가 있는 연속 실험실 환원 로에서 약 30℃/min의 가열속도로 구운 후, 700℃에서 115분 동안 그리고 추가로 900℃에서 115분 동안 환원시키고, 마지막으로 수소 분위기에서 약 30℃/min 로 냉각하였다.
- [0026] 얻어진 텅스텐 분말을 화학양론적 조성 이상으로 (6.25 중량% C) 카본 블랙과 섞고, 2.4 리터 볼 밀에서 균질화하였다. 밀링 볼 대 분말 중량의 비는 1/1 이었다. 밀링 시간은 180분이었다. 실험실 탄화 로에서 상기 분말 혼합물을 수소 분위기 1350℃에서 150분 동안 연소시켰다. 가열 속도는 30℃/min이었고, 냉각 속도는 45℃/min이었다.
- [0027] 얻어진 분말을 에탄올에서 프레싱 에이전트 및 Co-바인더 (Co-binder, Co-powder extra fine) 와 혼합하고, WC-Co 합금을 위해 표준 관행에 따라 탄소 함량 (카본 블랙) 을 조절하고, 건조 및 압착한 후 소결하였다. 다공성 A00 및 경도 HV3=1620 을 갖는 조밀한 초경 합금 조직을 얻었다. 도 3 에 도시된 것처럼, 거의 동일한 평균 입자 크기를 갖지만 도 1 ~ 2 에 비해 다소 넓은 입자 크기 분포를 갖는 서브미크론 미세조직을 얻었다.

발명의 효과

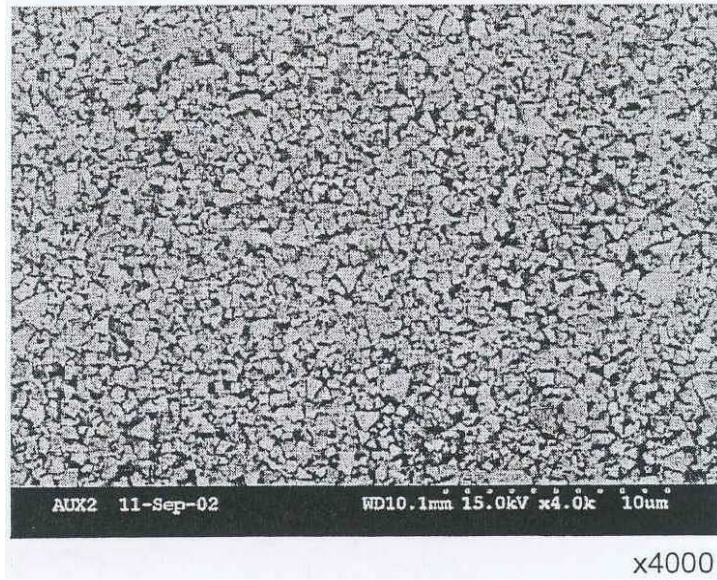
- [0028] 본 발명에 따라 환원 및 탄화 전에 WO₃-분말을 Cr으로 코팅한다면, 극도로 좁은 입자 크기 분포를 갖는 WC-분말을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

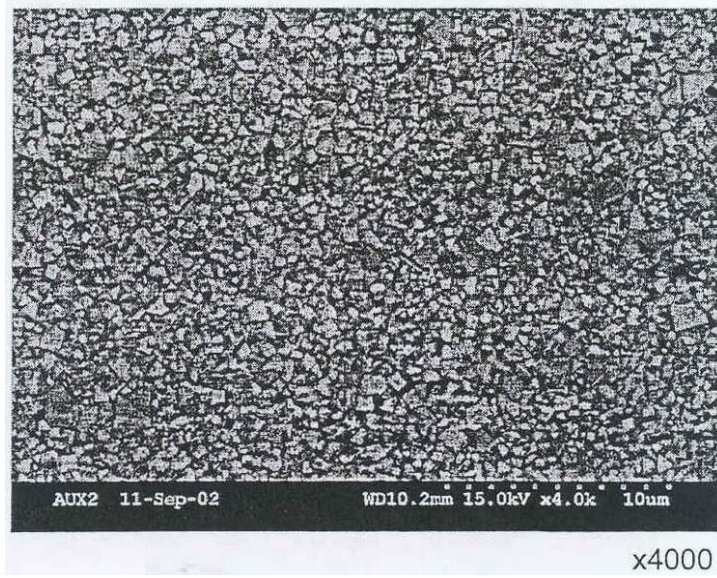
- [0001] 도 1 은 본 발명에 따라 제조된 WC-분말로 만들어진 WC-Co 초경 합금의 일반적인 미세조직을 약 4000 배로 보여주고 있다.
- [0002] 도 2 및 도 3 은 종래 기술에 따라 WC-분말로 제조된 동일한 초경 합금 그레이드의 일반적인 미세조직을 약 4000 배로 보여주고 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

