(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0054350
(43) 공개일자 2008년06월17일

(51) Int. Cl.
C01B 35/04 (2006.01) *C01G 23/00* (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0127338
(22) 출원일자 2007년12월10일
심사청구일자 2007년12월10일
(30) 우선권주장
1020060125934 2006년12월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거동 산29
(72) 발명자
김지순
울산광역시 남구 무거2동 833-1 선경아파트 402호
박동규
부산광역시 금정구 남산동 483-8
강태훈
울산광역시 중구 태화동 157번지 양지동산맨션 112호
(74) 대리인
김준수

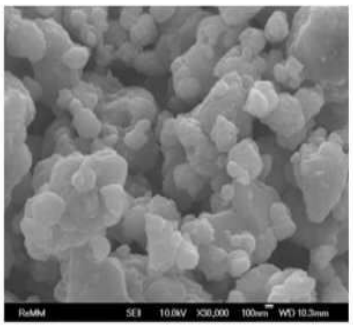
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법

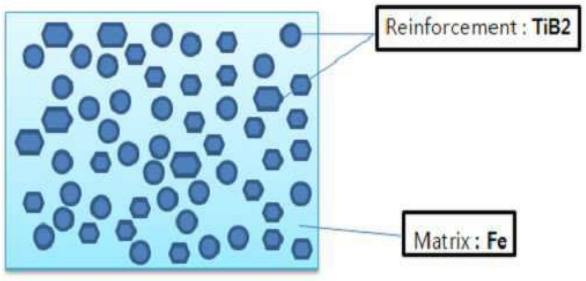
(57) 요 약

본 발명은, 이수소화티탄(TiH_2) 분말과 금속붕화물 분말을 비활성 분위기 상태에서 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 ; 상기 혼합물을 비활성 분위기 상태에서 500℃~1300℃로 가열하여 이수소화티탄과 금속붕화물을 반응시켜 금속기지 붕화티타늄을 제조하는 단계 ; 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하며, 이에 의하여 매우 경제적인 방법으로 금속기지 붕화티타늄 분말을 제조할 수 있으며, 또한 본 발명에 의하여 제조된 금속기지 붕화티타늄 분말은 무른 금속기지상과 경질상의 붕화티타늄이 이상적으로 조화되어 석출물과 기지재 사이의 우수한 정합성으로 공구재료, 방탄재료, 전자재료 등의 제조에 폭 넓게 적용될 수 있다.

대표도 - 도3



Fe-TiB2 복합분말



Fe-TiB2 복합분말의 단면

특허청구의 범위

청구항 1

이수소화티탄(TiH_2) 분말과 금속붕화물 분말을 비활성 분위기 상태에서 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 ; 상기 혼합물을 비활성 분위기 상태에서 500℃~1300℃로 가열하여 이수소화티탄과 금속붕화물을 반응시켜 금속기지 붕화티타늄을 제조하는 단계 ; 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합되는 이수소화티탄과 금속붕화물의 몰비율은 1.0005~1.5 : 2인 것을 특징으로 하는 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 혼합된 금속붕화물 분말은 500메시~50메시 사이의 평균 입도를 가지는 것을 특징으로 하는 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속붕화물은 FeB, NiB, CoB, 및 CrB로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 금속기지 붕화티타늄 분말을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로서, 특히 매우 경제적인 방법으로 소결특성이 우수한 금속기지 붕화티타튬 분말을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 붕화물계 세라믹 중에서 가장 뛰어난 경질 특성을 가지고 있는 이붕화티탄(TiB_2)은 고경도(Hv 33 GPa) 뿐만 아니라 높은 융점(3063K), 탄성계수(540 GPa)와 강도를 가지며 또한 저비중과 도전성 및 화학적 안정성 등 우수한 특성을 가지는 재료이다. 이붕화티탄은 그 우수한 특성으로 인하여 내마모재료 또는 절삭공구재료 등 경질 재료와 방탄재료, 항공기 재료의 원료로 사용되고 있으며, 또한 낮은 전기비저항으로 인하여 저항제 등으로도 사용되고 있다.

<3> 그러나 이붕화티탄은 그 우수한 기계적 물성에도 불구하고 강한 공유결합과 낮은 자기확산 계수로 인하여 소결온도가 매우 높거나 혹은 통상의 소결방법으로는 소결이 어려우며, 또한 열팽창계수의 이방성으로 인하여 코팅 후 소결시 치수조절이 어렵다는 문제점이 있다.

<4> 이붕화티탄 분말의 제조방법으로는 SHS(자전연소법, Self-propagating High Temperature Synthesis)법이나 플라즈마 아크 용융법(Plasma Arc Heater)에 의한 직접 반응방법($Ti+2B \rightarrow TiB_2$) 또는 용융염 분해 방법과 금속과 붕소의 산화물(B_2O_3)을 탄소로 환원하거나 금속산화물을 탄화붕소(B4C)로 환원하는 카보써멀(Carbothermal)법 등이 있다.

<5> 이와 같은 기존의 이붕화티탄 분말의 제조방법은 순수한 TiB_2 상태의 분말을 제조하는 것으로서, 공구로서의 사용을 위해서는 이붕화티탄과 금속을 별도로 섞어야 하나, 이붕화티탄은 대부분의 기지재 금속과의 소결시 젖음각이 낮기 때문에 소결이 어려운 단점을 가지고 있다. 또한 이러한 단점을 줄이기 위하여는 소결시 고온이 필요

하기 때문에 특수한 로가 필요하게 되어 제조가격이 비싸지는 단점이 있다.

<6> 또한 최근에 개발된 이붕화티탄 분말의 제조방법으로는, 마그네슘을 환원제로 하여 사용하는 마그네슘써믹법($TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \rightarrow TiB_2 + 5MgO$)이 개발되어 그 반응온도를 크게 낮추어 이붕화티탄 분말의 공정비용을 감소하는 것이 가능하게 되었고, 또한 SHS 공법을 적용하면서 동시에 압력을 가하도록 하여 치밀한 소결체를 얻는 HPCS(High Pressure self-Combustion Sintering)법이 개발되어 공정비용을 크게 줄일 수 있는 있게 되었다. 그러나 이와 같은 공법들 또한 부산물인 MgO를 제거해야 하는 문제가 있거나 소결시에 젖음각을 해결하기 위해 고온과 고압이 필요한 문제는 여전히 남게 된다.

<7> 한편 TiB_2-Fe계는 열역학적으로 평형상태에 있으며 고온에 있어서도 안정성이 있고 1240℃의 비교적 낮은 온도에서 공정 반응에 의한 액상이 생성되어 쉽게 액상소결이 진행되는 것으로 알려져 있다. 다만 순수 Fe의 경우 젖음성이 떨어져 1550℃이상으로 소결온도가 높아야 하며 순철의 경우 내식성이 떨어지는 단점이 있다.

<8> 또한 종래의 이러한 절삭공구 또는 내마모재의 기지재인 Ni, Cr, Co 등도 TiB_2와의 액상 소결시 젖음성이 낮아 높은 소결온도가 필요하고 소결시 소결반응에 의해 취약한 CoB, NiB 등 제3상이 생성되어 경질재료로서 충분한 기계적 성질을 얻을 수 없었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<9> 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제들을 해결하고 또한 경제적으로 금속기지 붕화티타늄 분말을 제조하기 위한 것으로, 제조시부터 TiB_2 생성물과 금속이 낮은 온도에서 동시에 형성되도록 하여 공정비용을 크게 낮추며, 또한 형성된 금속기지 TiB_2분말이 붕화물과 금속기지가 우수한 정합성을 유지하기 때문에 소결시 소결 특성이 우수한 특징을 부여하기 위한 것이다.

과제 해결수단

<10> 상기의 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 이수소화티탄(TiH_2) 분말과 금속붕화물 분말을 비활성 분위기 상태에서 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 ; 상기 혼합물을 비활성 분위기 상태에서 500℃~1300℃로 가열하여 이수소화티탄과 금속붕화물을 반응시켜 금속기지 붕화티타늄을 제조하는 단계 ; 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법.

<11> 상기에 있어서, 상기 혼합되는 이수소화티탄과 금속붕화물의 몰비율은 1.0005~1.5 : 2인 것이 바람직하다.

<12> 상기에 있어서, 상기 혼합된 금속붕화물 분말은 500메시~50메시 사이의 평균 입도를 가지는 것이 바람직하다.

<13> 상기에 있어서, 상기 금속붕화물은 FeB, NiB, CoB, 및 CrB로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것이 바람직하다.

효 과

<14> 상기와 같이 본 발명은, 매우 경제적인 방법으로 금속기지 붕화티타늄 분말을 제조할 수 있으며, 또한 본 발명에 의하여 제조된 금속기지 붕화티타늄 분말은 무른 금속기지상과 경질상의 붕화티타늄이 이상적으로 조화되어 석출물과 기지재 사이의 우수한 정합성으로 공구재료, 방탄재료, 전자재료 등의 제조에 폭 넓게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시례를 상세히 설명한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위하여 용어의 개념을 적절히 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

<16> 따라서 본 명세서에 기재된 실시례와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시례에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원의 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양

한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

<17> 이하 도 1 내지 도 3을 참조하여 본 발명의 일 실시례에 의한 금속기지 붕화티타늄 제조 방법을 설명하기로 한다.

<18> 도 1은 본 발명의 일 실시례에 의한 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법을 나타낸 흐름도이며, 도 2는 본 발명의 일 실시례에 의하여 균일하게 혼합된 혼합분말을 나타내는 사진이며, 도 3은 본 발명의 일 실시례에 의하여 제조된 금속기지 붕화티타늄 분말을 나타낸 사진 및 개념도이다.

<19> 본 발명의 일 실시례에 따른 금속기지 붕화티타늄 분말 제조방법은 개별 원료분말의 사전준비 단계(S110), 원료분말의 혼합단계(S120), 혼합 분말의 열처리단계(S130), 복합분말의 회수단계(S140)를 포함하여 이루어진다.

<20> 먼저 개별 원료분말의 사전준비 단계(S110)를 설명한다.

<21> 본 실시례에서는 원료로서, 티타늄 분말의 제조 원료인 이수소화티탄(TiH_2)과 금속붕화물의 일종으로서 철과 붕소의 화합물로 보론강의 제조에 모합금으로 널리 사용되는 페로보론(붕화철, FeB)를 사용하였다.

<22> 페로보론(FeB)은 모합금으로 널리 사용되는 원료로서 다량으로 제조되어 경제적일 뿐만 아니라, 순수한 붕소나 산화붕소에 비해서도 가격이 저렴하고 독성이 없으며 조성의 관리가 용이한 특징을 갖고 있다.

<23> 이수소화티탄(TiH_2)의 경우 부산물 혹은 재생 티타늄 합금을 수소화시켜 고순도로 저렴하게 제조할 수 있기 때문에 TiB_2분말을 경제적으로 제조하는 데 도움이 된다.

<24> 후술하는 페로보론과 이수소화티탄의 반응이 원활하게 진행되기 위하여는, 원료인 FeB와 TiH_2를 분쇄하여 적절한 입도로 만들어 표면적을 조절할 필요가 있다. 이는 균일한 반응이 연속적으로 일어나도록 하기 위하여 필요한 것이다.

<25> 금속붕화물과 이수소화티탄이 혼합될 때 미세 균일하게 분산되게 하기 위하여는 FeB와 TiH_2의 입도가 비슷하게 조정되거나 혹은 FeB의 입도가 TiH_2보다 작게 만들 필요가 있다. 특히 FeB가 더 미세하게 분쇄되면 TiH_2와 혼합되어 열처리될 때 그 반응성을 높일 수 있다.

<26> 이와 같이 입도 등 분말특성을 조정하기 위하여 유성밀을 이용하여 분쇄한다. 이 유성밀에 사용되는 볼은 스테인리스스틸(Stainless steel), 텅스텐 카바이드(WC), 실리콘 나이트라이드(Si_3N_4), 지르코니아(ZrO_2), 알루미나(Al_2O_3) 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 볼을 이용할 수 있다. 또한 분쇄용기(vial)는 스테인리스스틸(Stainless Steel), 텅스텐 카바이드(WC) 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 통(jar)을 사용할 수 있다. 물론 입도 등의 분말특성 조정은 다른 장치에 의하여도 이루어질 수 있다.

<27> 또한 페로보론(FeB)을 μm 또는 nm 급으로 미세하고 균일하게 제조하기 위하여 볼 직경, 밀링속도, 밀링시간, 볼/원료분말 중량비 등을 조절할 수 있다. 여기서 볼 직경은 2㎜부터 10㎜까지 조절가능하고, 밀링속도는 100rpm부터 1000rpm까지 조절할 수 있다. 또한 밀링시간 또한 30분에서 600분까지 조절할 수 있다. 이와 같이 볼, 밀링속도, 밀링시간 등의 변수를 잘 조절하여 미세하고 응집률이 작고 원하는 입도의 분말을 얻을 수 있다.

<28> 한편, 이수소화티탄을 분쇄할 경우에는 산화 방지를 위하여 아르곤 가스 등을 주입하여 비활성 분위기 상태를 이루는 것이 바람직하다.

<29> 다음으로 원료 분말의 혼합단계(S120)를 설명한다.

<30> 페로보론 분말과 이수소화티탄 분말은 그 가열 전에 서로 균일하게 혼합될 필요가 있다.

<31> 이를 위하여 단순한 밀링과 함께 혼합과 분쇄가 동시에 일어나는 고에너지 밀링 방법을 선택할 수 있으며, 고에너지 밀링 공정은 기본적으로 볼 사이에서 분말 입자의 반복적인 분쇄의 과정을 거쳐 균일하고 미세한 혼합 상태를 극대화된 상태를 이룰 수 있다. 이를 위하여 사전준비단계(S110)와 같이 유성밀이 사용된다.

<32> 상기에서 혼합된 FeB의 경우 그 평균입도가 500메시에서 50메시 사이의 입도를 가지도록 분쇄되는 것이 바람직하며, 500메시 이하의 입도에서는 산화티탄늄의 형성에 의한 티타늄의 손실이 커질 수 있으며 50메시 이상의 입도에서는 입자가 너무 커서 내부까지 반응이 일어나는데 높은 온도와 긴 시간이 필요하게 되어 비경제적이 될 뿐만 아니라 내부에 FeB와 같은 제3상이 존재할 가능성이 커진다.

<33> 한편, 밀링시 혼합과 분쇄가 일어나는 동안 산화 방지를 위하여 분쇄용기 내부에 아르곤 가스를 주입시킨다. 즉 혼합과 분쇄는 비활성 분위기 상태에서 이루어진다.

<34> 또한 혼합되는 이수소화티탄과 금속붕화물의 몰비율은 1.0005~1.5 : 2인 것이 바람직하다. 이는 이수소화티탄과 금속붕화물의 반응에 필요한 몰비율은 1 : 2이며, 따라서 혼합되는 이수소화티탄 중 FeB의 붕소에 해당하는 양보다 더 많은 Ti가 첨가됨을 의미한다. 잉여 Ti의 첨가는 불필요한 FeB_2와 같은 제3상이 형성되지 않도록 하기 위한 것이다. 즉, 첨가되는 Ti의 양은 원자%를 기준으로 화학당량의 0.05%(이수소화티탄의 몰비율 1.0005에 상당) 내지 50%(이수소화티탄의 몰비율 1.5에 상당)로 조절되는 것이 바람직하며, 잉여 Ti가 0.05% 미만일 경우 반응중에 산화 등에 의해 손실되는 티타늄에 의하여 제3상이 형성될 가능성이 있으며, 잉여Ti가 50%를 초과하는 경우에는 FeTi를 형성하고도 남게 되어 역시 산화물 등을 형성하면서 기지와의 정합성을 해칠 수 있기 때문이다.

<35> 도 2은 혼합단계에서 형성된 혼합분말의 사진(좌측)과 상기 혼합분말을 X선분석하여 Ti(중앙)와 Fe(우측)의 분포를 나타낸 사진이다. Ti와 Fe가 매우 미세하고 균일하게 혼합 분산되어 있음을 알 수 있다.

<36> 다음으로 혼합 분말의 열처리 단계(S130)를 설명한다.

<37> 혼합 분말의 열처리 단계(S130)는 분말 혼합단계(S120)에서 제조한 혼합 분말을 가열하여 이수소화티탄과 금속붕화물을 반응시키는 단계이다.

<38> 혼합 분말의 열처리 단계(S130)에서는 온도와 유지시간 조절이 가능한 로(Furnace)를 사용하는 것이 바람직하며, 산화 방지를 위하여 비활성 기체인 아르곤(Ar) 가스를 주입시킨다.

<39> 이수소화티탄(TiH_2)분말은 통상 495℃에서 분해되기 시작하며 입도가 미세할수록 분해가 촉진된다. 분해된 TiH_2는 Ti과 수소로 나누어지며 이때 발생된 발생기 티탄이 페로보론과 반응하여 TiB_2를 형성한다. 이러한 치환 반응은 일반적인 티탄이 아닌 발생기 티탄에 의해서 일어나기 때문에 통상의 반응보다 낮은 온도에서 일어나며 또한 철의 기지에서 일어나기 때문에 철과의 복합형태의 분말상으로 결합되게 된다.

<40> 이것을 반응식으로 나타내면 다음의 식 (1)과 같다.

<41> $TiH_2 + 2FeB \rightarrow TiB_2\text{-}2Fe + H_2\uparrow$ ---- [식 (1)]

<42> 전술한 바와 같이 TiH_2는 495℃ 전후에서 열분해되어 Ti와 수소로 분리되면서 생성된 발생기 Ti이 FeB의 B와 반응하며, 이 반응은 발열반응으로서 반응이 한번 일어나면 상기의 반응이 연속적으로 일어나는데 본 발명자의 실험에 의하면 500℃~1300℃에서 바람직한 반응이 일어나게 된다.

<43> 500℃보다 낮은 온도에서는 TiH_2 의 분해가 이루어지지 않아 반응이 일어나지 않으며, 1300℃ 이상의 온도에서는 반응효율이 크지 않게 된다.

<44> 특히 가열온도가 900℃~1200℃일 때 이붕화티타늄이 왕성하게 형성됨을 확인할 수 있다.

<45> 도 3은 혼합 분말 열처리 단계에서 제조된 금속기지 붕화티타늄 분말의 사진과 개념도이다.

<46> 한편, 혼합물의 형성시 잉여로 첨가한 티타늄(엄밀하게는 이수소화티탄)으로 인하여 반응 후에 소량의 Ti이 남게 되는데 이 잔여 티타늄이 Fe와 반응하여 Fe_2Ti나 혹은 Ti가 고용된 Fe가 된다. 이 반응 역시 자발 반응이며 상기 온도 구간에서 반응이 이루어진다.

<47> 이렇게 생성된 TiB_2는 Fe에서 생성되게 되므로 철기지와의 정합성이 우수하다. 이러한 기지와 석출물의 정합성은 차기 공정에서 소결성을 촉진하는 등의 우수한 특성을 나타낸다. 특히 잔류하는 Ti가 Fe기지를 강화시키는 역할과 TiB_2 석출물과의 정합성을 개선하는 역할을 동시에 하게 되며, 특히 분말 제조과정 중에 불필요하게 생성되는 FeB나 FeB_2과 같은 제3상의 형성을 억제하게 된다.

<48> 다음으로 복합 분말의 회수단계(S140)를 설명한다.

<49> 복합 분말의 회수단계(S140)는 상기 혼합분말의 열처리단계(S130)에서처럼 산화방지를 위하여 아르곤(Ar) 분위기를 유지하고, 급냉 또는 노냉을 통하여 온도를 낮춘 후 금속기지 이붕화티타늄을 회수하는 단계이다.

<50> 냉각되는 동안 아르곤 분위기를 유지하는 것은 산화가능성을 방지하기 위함이다.

<51> 이와 같은 방법으로 제조된 TiB_2-Fe분말의 경우 TiB_2 경질상이 무른 Fe상에서 반응하여 형성되기 때문에 젖음성이 우수한 복합재를 손쉽게 제조하는 것이 가능하다. 또한 여분의 Ti가 기지의 Fe와 반응해서 젖음성을 더욱 좋게 한다.

<52> 한편 실시례에 따라서는 페로보론 분말과 이수소화티탄 분말을 혼합한 후 적절하게 가압하여 성형체를 만든 후 상기 성형체를 상기 온도에서 반응시키고 반응이 완료된 상태에서 적절한 입도로 분쇄를 해서 사용할 수도 있다.

<53> 상기의 방법은 FeB 이외에도 다른 금속붕화물을 이용하는 것이 가능하다. 예를 들어 NiB, CoB 등과 같은 금속을 이용할 경우 각각 TiB_2-Ni, TiB_2-Co등을 제조하는 것이 가능하다. 또한 젖음성을 향상시키기 위하여 이러한 금속붕화물을 2개 이상으로 혼합하여 제조하는 것이 가능하다. 그러나 5개 이상의 성분으로 혼합할 경우는 실질적인 효과가 미미할 뿐더러 불균일에 의한 문제가 야기될 수 있다.

<54> 상기의 실시례는 본 발명의 바람직한 실시례일 뿐이며, 본 발명의 기술적 사상은 당업자에 의하여 다양하게 변형 내지 조정될 수 있으며, 이러한 변형 내지 조정이 본 발명의 기술적 사상을 이용한다면 이는 본 발명의 범위에 속하는 것이다.

산업이용 가능성

<55> 본 발명에 의하여 제조된 금속기지 붕화티타늄 분말은 무른 금속기지상과 경질상의 붕화티타늄이 이상적으로 조화되어 석출물과 기지재 사이의 우수한 정합성으로 공구재료, 방탄재료, 전자재료 등의 제조에 폭 넓게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<56> 도 1은 본 발명의 일 실시례에 의한 금속기지 붕화티타늄 분말 제조 방법을 나타낸 흐름도,

<57> 도 2는 본 발명의 일 실시례에 의하여 균일하게 혼합된 혼합분말을 나타내는 사진,

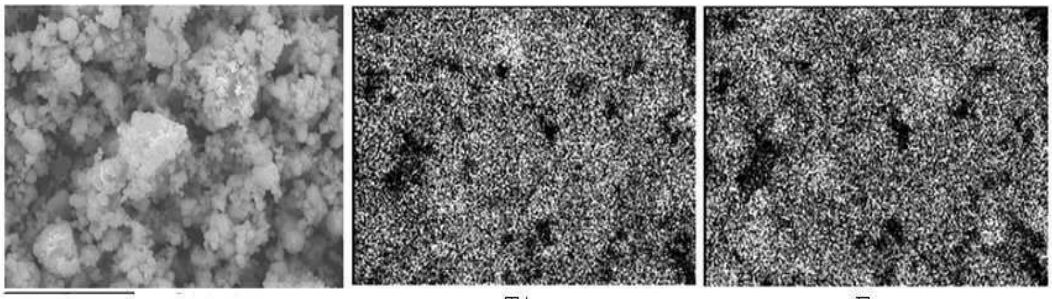
<58> 도 3은 본 발명의 일 실시례에 의하여 제조된 금속기지 붕화티타늄 분말을 나타낸 사진 및 개념도.

도면

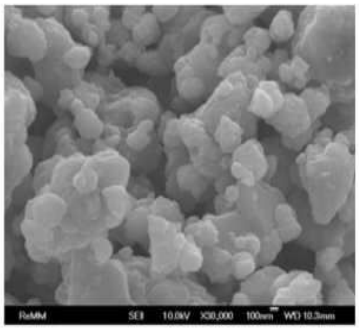
도면1



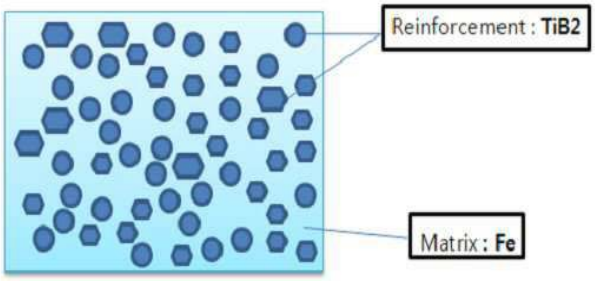
도면2



도면3



Fe-TiB2 복합분말



Fe-TiB2 복합분말의 단면