



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0060039
(43) 공개일자 2016년05월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/30 (2006.01) C01G 25/00 (2006.01)
C04B 35/56 (2006.01) C04B 35/653 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 31/303 (2013.01)
C01G 25/00 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7006295</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년07월04일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년03월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/067879</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/045547
국제공개일자 2015년04월02일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2013-196717 2013년09월24일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
다이치 키젠소 카가쿠 코교 컴퍼니 리미티드
일본국 오사카 5590025 오사카-시 수미노에-쿠 히라바야시 미나미 1-초메 6-38</p> <p>(72) 발명자
나베타 타쿠지
일본 오사카 5590025 오사카-시 수미노에-쿠 히라바야시 미나미 1초메 6-38, 다이치 키젠소 카가쿠 코교 컴퍼니 리미티드 나이</p> <p>(74) 대리인
이원희</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 4 항

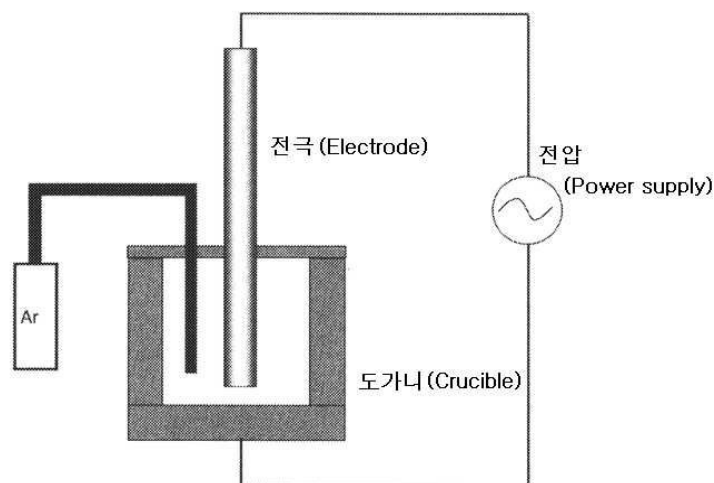
(54) 발명의 명칭 **탄화 지르코늄 잉곳 및 분말의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 값싸고 효율적으로 탄화 지르코늄 잉곳을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 구체적으로 하기 공정을 포함하며, 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳의 크기가 50 mm 이상이고, 밀도가 5.7 g/cm³ 이상이며, 비커스 경도가 1500 이상인 것을 특징으로 하는 탄화 지르코늄의 잉곳의 제조 방법을 제공한다:

- (1) 산화 지르코늄과 탄소를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정으로, 상기 혼합물 중의 산화 지르코늄에 대한 탄소의 질량 비율이 15~20 질량%인 공정 1,
- (2) 상기 혼합물을 조립하여 조립물을 얻는 공정 2,
- (3) 상기 조립물을 아르곤 플라즈마에 의해 용융하는 공정 3,
- (4) 상기 용융물을 서냉하여 탄화 지르코늄의 잉곳을 얻은 공정 4.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/5622 (2013.01)

C04B 35/653 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/10 (2013.01)

C01P 2006/90 (2013.01)

C04B 2235/3244 (2013.01)

C04B 2235/422 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 공정을 포함하며, 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳의 크기가 50 mm 이상이고, 밀도가 5.7 g/cm^3 이상이며, 비커스 경도가 1500 이상인 것을 특징으로 하는 탄화 지르코늄의 잉곳의 제조 방법:

- (1) 산화 지르코늄과 탄소를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정으로, 상기 혼합물 중의 산화 지르코늄에 대한 탄소의 질량 비율이 15~20 질량%인 공정 1,
- (2) 상기 혼합물을 조립하여 조립물을 얻는 공정 2,
- (3) 상기 조립물을 아르곤 플라스마에 의해 용융하는 공정 3,
- (4) 상기 용융물을 서냉하여 탄화 지르코늄의 잉곳을 얻은 공정 4.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳의 크기가 80 mm 이상이고, 밀도가 6.0 g/cm^3 이상이며, 비커스 경도가 2000 이상인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항의 제조 방법으로 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳을 분쇄하는 것을 특징으로 하는 탄화 지르코늄 분말의 제조 방법.

청구항 4

잉곳 크기가 80 mm 이상이고, 밀도가 6.0 g/cm^3 이상이며, 비커스 경도가 2000 이상인 탄화 지르코늄의 잉곳.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화 지르코늄 잉곳 및 분말의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄화 지르코늄(ZrC)은 고용점, 고경도, 고전기 전도도 및 고내열 충격성을 가지며, 화학적으로 안정한 재료이다. 따라서, 이 특성을 고온 구조 재료, 초경 공구 재료, 전자 방출형 음극 재료 등에 사용되고 있다. 또한, 태양광의 근적외선을 효율적으로 열 에너지로 변환하는 동시에 원적외선을 반사하는 특성이 있기 때문에, 보온성이 높은 방한복에도 이용되는 등의 많은 가능성을 지닌 재료이다.

[0003] 탄화 지르코늄의 제조 방법으로는, 주로 (i) 금속 지르코늄과 탄소와의 연소 합성 반응 및 (ii) 산화 지르코늄의 흡열 탄소열 환원법이 알려져 있다. 그러나, 상기 2종의 제조 방법에는 모두 하기와 같이 개량의 여지가 있다.

[0004] (i)의 연소 합성 반응에서는, 원료인 금속 지르코늄은 천연 광물 지르콘(ZrSiO_4)을 출발 원료로 하여, 염소화하고 사염화 지르코늄을 얻어, 다음으로 환원성 금속인 금속 마그네슘 등으로 환원함으로써 얻을 수 있다. 이러한

반응에는, 과잉의 금속 마그네슘이 필요하며, 더욱이 반응 후에 금속 마그네슘을 분리하는 공정이 필요하고, 제조 비용이 높아진다는 문제가 있다.

[0005] (ii)의 흡열 탄소열 환원법은 산화 지르코늄의 산소를 탄소로 환원하고 탄화 지르코늄을 얻는 방법이다(특허 문헌 1, 비특허 문헌 1~3 등).

[0006] 특허 문헌 1의 종래 기술(3)에는 산화 지르코늄과 탄소를 혼합하고 흑연 보드에 넣어 탐만로(Tammann furnace) 또는 고주파 유도로에서 2400℃ 정도로 가열하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 종래 기술(4)에는, 지르코늄 함유 광석(예를 들면, 지르콘)에, 이론량 보다 과잉의 탄소를 혼합하고, 아크 용융로에 환원성 분위기 중 2000℃ 이상으로 가열하여 용융하는 방법이 기재되어 있다. 여기에서, 종래 기술 (3), (4)에는 2000℃ 이상의 처리 온도에서 용융하는 것이 기재되어 있으나, 탐만로, 고주파 유도로 및 통상의 아크 용융로에서는 원자로의 전체를 3000℃ 이상으로 유지하는 것은 어렵다. 따라서, 녹는점이 약 3500℃인 탄화 지르코늄은 원자로 내에서 충분히 용해되지 않기 때문에, 일부 소결한 탄화 지르코늄은 얻을 수 있으나, 수율 좋은 탄화 지르코늄을 얻을 수 없다.

[0007] 또한, 탄화 지르코늄에 관한 문헌으로 특허 문헌 2 및 3이 있으나, 특허 문헌 2는 탄화 지르코늄 분말(시판품)을 출발 원료로서 탄화 지르코늄 단결정을 얻는 공정에 대해서 기재되어 있을 뿐이며, 출발 원료인 탄화 지르코늄의 제조 방법에 대해서 언급되지 않았다. 나아가, 특허 문헌 3에는 안정화 산화 지르코늄과 탄화 지르코늄의 복합체 내화물에 대해서 기재되어 있으나, 안정화 산화 지르코늄(출발 원료)을 탄소로 환원하고, 일부 탄화 지르코늄을 포함하는 복합체를 얻는 것이 기재되어 있을 뿐이며, 탄화 지르코늄 단체의 제조 방법에 대해서 언급되지 않았다.

[0008] 상기와 같이, 탄화 지르코늄 분말은 시장에 공급되고 있으나, 보다 저렴하고 고효율로 제조할 수 있는 방법이 요구되고 있다. 이러한 점, 비특허 문헌 1 및 2에는, 마그네슘을 환원제로 하여, 메탄 가스 분위기 속에서 산화 지르코늄으로부터 탄화 지르코늄 분말을 합성하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 비특허 문헌 3에는 사염화 지르코늄을 출발 원료로 하여, 탄소와 탄산 수소 나트륨을 환원제로 이용하여 탄화 지르코늄 분말을 합성하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 비특허 문헌 1~3 모두, 탄화 지르코늄 분말을 합성 후에 불순물(환원제를 포함하는 화합물)을 제거할 필요가 있다.

[0009] 또한, 탄화 지르코늄 잉곳, 소결체 등의 구조체를 얻기 위해서는 종래, 탄화 지르코늄 분말을 출발 원료로 하여 압성형 후, 환원성 분위기 하에서 소결할 필요가 있으며 고밀도 및 고경도의 특성을 가진 구조체를 얻기는 쉽지 않다.

[0010] 탄화 지르코늄은, 우수한 특성으로부터 시장 수요는 있으나, 시장 가격이 높고, 현재에 이르러서도 제조 방법의 개량이 계속되고 있는 현상이다. 값싸고 효율적으로 탄화 지르코늄 잉곳이 얻어진다면, 소결 처리에 의하지 않고, 잉곳을 분쇄함으로써 손쉽게 탄화 지르코늄 분말을 얻을 수도 있다. 이에 의해, 값싸고 효율적으로 탄화 지르코늄 잉곳을 제조하는 방법의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특개평 2-18310호 공보
(특허문헌 0002) 특개소 56-134599호 공보
(특허문헌 0003) 특개평 9-132455호 공보

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Kenji yamanE et al., Funtai Kogaku Kaishi, Vol. 23, No. 9 (1986) 665-670
(비특허문헌 0002) Tsutomu ikeda et al., Yogyo Kyokaishi, Vol. 93, No. 1 (1985) 7-12
(비특허문헌 0003) LEE Dong-won et al., Mater. Trans. Vol. 51, No. 12 (2010) 2266-2268

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은, 값싸고 효율적으로 탄화 지르코늄 잉곳 및 분말을 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 또한, 상기 제조 방법으로 얻을 수 있는 고밀도, 고경도의 탄화 지르코늄 잉곳 및 이의 분말을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자는 상기 목적을 달성할 수 있도록 예의 연구를 거듭한 결과, 용이하게 합성이 가능한 산화 지르코늄과, 저렴하게 입수 가능한 탄소를 원료로 하는 특정의 제조 방법에 의하면, 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015] 즉, 본 발명은, 하기의 탄화 지르코늄 잉곳 및 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 1. 하기 공정을 포함하며, 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳의 크기가 50 mm 이상이고, 밀도가 5.7 g/cm³ 이상이며, 비커스 경도가 1500 이상인 것을 특징으로 하는 탄화 지르코늄의 잉곳의 제조 방법:

[0017] (1) 산화 지르코늄과 탄소를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정으로, 상기 혼합물 중의 산화 지르코늄에 대한 탄소의 질량 비율이 15~20 질량%인 공정 1,

[0018] (2) 상기 혼합물을 조립하여 조립물을 얻는 공정 2,

[0019] (3) 상기 조립물을 아르곤 플라스마에 의해 용융하는 공정 3,

[0020] (4) 상기 용융물을 서냉하여 탄화 지르코늄의 잉곳을 얻는 공정 4.

[0021] 2. 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳의 크기가 80 mm 이상이고, 밀도가 6.0 g/cm³ 이상이며, 비커스 경도가 2000 이상인 상기 1항의 제조 방법.

[0022] 3. 1항 또는 2항의 제조 방법으로 얻어지는 탄화 지르코늄의 잉곳을 분쇄하는 것을 특징으로 하는 탄화 지르코늄 분말의 제조 방법.

[0023] 4. 잉곳 크기가 80 mm 이상이고, 밀도가 6.0 g/cm³ 이상이며, 비커스 경도가 2000 이상인 탄화 지르코늄의 잉곳.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 탄화 지르코늄 잉곳의 제조 방법은 용이하게 합성이 가능한 산화 지르코늄과 저렴하게 입수 가능한 탄소를 원료로 한다는 점에서 값싸고, 고밀도이며 고경도의 잉곳을 높은 수율로 얻을 수 있다. 또한, 잉곳을 분쇄함으로써 소결 처리에 의하지 않고 간편하게 탄화 지르코늄 분말을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] [도 1] 아르곤 플라스마에서 용융할 수 있는 전용로를 나타낸 평면도이다.

[도 2] 실시예 1의 조립 처리에 의해 얻어진 조립물의 사진을 나타낸다.

[도 3] 실시예 1에서 얻어진 탄화 지르코늄 잉곳의 사진을 나타낸다.

[도 4] 실시예 1에서 얻어진 탄화 지르코늄의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

[도 5] 비교예 1에서 얻어진 잉곳 형태물의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 잉곳 형태 2곳을 샘플링하여, 각각에 대응하는 2개의 XRD스펙트럼을 상단 및 하단에 나누어 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 잉곳 및 분말의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0027] 탄화 지르코늄 잉곳의 제조 방법

[0028] 본 발명의 탄화 지르코늄 잉곳의 제조 방법은,

- [0029] (1) 산화 지르코늄과 탄소를 혼합하여 혼합물을 얻는 공정으로, 상기 혼합물 중의 산화 지르코늄에 대한 탄소의 질량 비율이 15~20 질량%인 공정 1,
- [0030] (2) 상기 혼합물을 조립하여 조립물을 얻는 공정 2,
- [0031] (3) 상기 조립물을 아르곤 플라즈마에 의해 용융하는 공정 3,
- [0032] (4) 상기 용융물을 서냉하여 탄화 지르코늄의 잉곳을 얻은 공정 4.
- [0033] 를 가진, 얻어지는 탄화 지르코늄 잉곳의 크기가 50 mm 이상이고, 밀도가 5.7g/cm^3 이상이며, 비커스 경도가 1500 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 특징을 가진 본 발명의 탄화 지르코늄 잉곳의 제조 방법은 용이하게 합성이 가능한 산화 지르코늄과 저렴하게 입수 가능한 탄소를 원료로 한다는 점에서 값싸며, 고밀도이고 고경도의 잉곳을 높은 수율로 제조할 수 있다. 또한, 잉곳을 분쇄함으로써 소결 처리에 의하지 않고 간편하게 탄화 지르코늄 분말을 얻을 수 있다.
- [0035] 이하, 공정별로 설명한다.
- [0036] (공정 1)
- [0037] 공정 1은, 산화 지르코늄과 탄소를 혼합하여 혼합물을 얻는다. 본 발명은, 상기 혼합물 중의 산화 지르코늄에 대한 탄소의 질량 비율은 15~20 질량%로 설정한다.
- [0038] 출발 원료인 산화 지르코늄은 시장에서 조달할 수 있는 것이 바람직하다. 산화 지르코늄의 평균 입자 지름, 비표면적 등의 물성치에 의한 제한은 특히 없으나, 평균 입자 지름은 1 μm 이상이 바람직하고, 3 μm 이상이 보다 바람직하다. 평균 입자 지름이 1 μm 미만의 경우에도 탄화 지르코늄은 제조 가능하나, 후기 공정 3에서 조립물을 아르곤 플라즈마의 용융할 때, $\text{ZrO}_2 + 2\text{C} \Rightarrow \text{ZrC} + \text{CO}_2\uparrow$ 의 반응에 의해 생긴 탄산 가스 등에 의해서 분말 비산이 생기기 쉽게 되고, 그 결과, 탄화 지르코늄의 수율이 저하할 우려가 있다. 또한, 본 명세서의 평균 입자 지름은, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 SALD-2200(SHIMADZU사 제)에 의해 측정된 값이다.
- [0039] 산화 지르코늄은 통상, 불순물로서 하프늄(hafnium)을 함유하고 있으며, 그 함유량은 2.2 질량% 이하이다. 또한, 산화 지르코늄에 하프늄 이외의 불순물을 함유하는 경우에는 그 불순물은 1 질량% 미만인 바람직하고, 0.5 질량% 이하가 보다 바람직하다. 하프늄 이외의 불순물을 1 질량% 이상 함유하고 있는 경우에는 탄화 지르코늄의 특성에 불순물에서 유래한 영향이 있다고 생각된다.
- [0040] 다른 출발 원료인 탄소는, 분말상 탄소를 사용하는 것이 좋다. 괴상 탄소의 경우에는 후기 공정 2에서 조립 처리가 어렵게 될 우려가 있다.
- [0041] 분말상 탄소의 평균 입자 지름은 한정적은 아니나, 2 mm 이하가 바람직하고, 0.5 mm 이하가 보다 바람직하다. 단, 평균 입자 지름이 10 μm 이하인 미립자의 경우에는, 후기 공정 2에서 조립 처리할 경우에 대기 중으로 비산하기 때문에, 방호구 등의 사용이 필요하다. 또한, 후기 공정 3에서 탄화 지르코늄 합성시에 발생하는 탄산 가스에 의한 분말 비산이 생기는 것이 용이하게 된다.
- [0042] 탄소 중의 불순물 양은 1 질량% 미만인 바람직하고, 0.5 질량% 이하가 보다 바람직하다. 불순물을 1 질량% 이상 함유하고 있는 경우에는 탄화 지르코늄의 특성에 불순물에서 유래한 영향이 있다고 생각된다.
- [0043] 출발 원료인 산화 지르코늄과 탄소의 혼합비는, 탄소 연소분 등을 고려하여, 혼합물 중의 산화 지르코늄에 대한 탄소의 질량 비율(%)(탄소 질량/산화 지르코늄 질량) $\times 100$ 을 15~20 질량%로 설정한다.
- [0044] 상기 질량 비율 중에서도, 특히 16~19 질량%가 바람직하고, 17~18 질량%가 보다 바람직하다. 질량 비율이 15 질량% 미만의 경우에는 탄소의 연소 및 비산에 의해 결과적으로 탄소 양이 부족하기 때문에, 산화 지르코늄(ZrO_2)이 탄화 지르코늄(ZrC)으로 되지 않으며, 질화 지르코늄(ZrN) 및/또는 일산화 지르코늄(ZrO)으로 된다. 한편, 질량 비율이 20 질량%를 넘는 경우에는, 탄소 양이 과잉으로 되어 얻어지는 탄화 지르코늄 잉곳 내에 탄소가 잔류하여 밀도 및 비커스 경도를 떨어뜨리는 요인이 된다.
- [0045] 산화 지르코늄과 탄소의 두 원료를 혼합하는 방법은 특히 한정되지 않고, 균일하게 혼합되는 수단이면 된다. 예를 들면, V형 교반기, 로킹 교반기(rocking mixer), 리본 교반기(ribbon mixer) 등의 공지의 교반기를 예시할 수 있고, 그 중에서도 V형 교반기는 구조가 간단하고 데드 존이 적고, 균일하게 혼합할 수 있다는 점에서 특히 바람직하다.

- [0046] (공정 2)
- [0047] 공정 2에서는, 상기 공정 1로 제조한 혼합물을 조립하여 조립물을 얻는다.
- [0048] 혼합물을 조립 처리하는 목적은, 후기 공정 3에서 아르곤 플라스마를 인가시에 생기는 아크 충격 및 공정 3에서 생기는 탄산 가스의 원료 분말의 비산을 억제하는 것이다. 원료 분말의 비산이 생기면 원료 혼합물의 조성 차이가 일어나며, 반응 생성물에 질화 지르코늄 등이 혼재함으로써 탄화 지르코늄의 수율의 저하가 생길 우려가 있다.
- [0049] 조립물을 얻는 경우에는, 건식 또는 습식의 일반적인 조립 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 건식에는 진동 과립기를 이용하는 방법; 압출 성형기를 이용하는 방법; 압축력 및 전단력에 따른 기계적 합금화법(mechanical alloying method); 기류 중에서 분체끼리 고속으로 충돌시키는 하이브리다이제이션법(hybridization method)을 들 수 있다. 또한, 습식에는 스프레이 드라이 법; 무전해 도금법을 들 수 있다. 이들의 조립 방법을 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0050] 조립물을 얻는 경우에는, 필요에 따라서 바인더를 첨가해도 좋다. 바인더는 특히 한정되지 않으나, 불순물의 관점에서 무기계 바인더보다는 유기계 바인더가 바람직하다.
- [0051] 조립물의 크기는 한정되지 않으나, 3~30 mm 정도가 바람직하고, 10~20 mm 정도가 보다 바람직하다. 조립물의 형상은 구상 뿐만 아니라 주상 등도 좋다.
- [0052] 유기계 바인더를 사용한 경우에는 조립물을 300~500℃ 정도로 가소하는 것이 바람직하다. 가소하지 않고 후기 제3공정에 제공하는 경우에는, 아르곤 플라스마의 인가에 의해 유기계 바인더가 순간적으로 연소할 때의 충격으로 인해 원료 분말의 비산이 생기고 원료 혼합물의 조성 차이 및 탄화 지르코늄의 수율의 저하가 생길 우려가 있다.
- [0053] (공정 3)
- [0054] 공정 3에서는 상기 공정 2에서 얻은 조립물을 아르곤 플라스마에 의해 용융한다.
- [0055]
- [0056] 조립물을 용융할 경우에는, 공지의 아크식 전용로를 사용할 수 있다. 단, 일반적인 아크식 전용로를 그대로 사용하는 것만으로는 로내를 탄화 지르코늄의 용점 이상의 온도로 유지하기는 어려워서 탄화 지르코늄 잉곳은 수율 좋게 합성할 수 없다. 그래서, 본 발명은 아르곤 플라스마의 용융을 필수로 한다.
- [0057] 아크식 전용로를 아르곤 가스로 채우고 플라스마를 발생시킴으로써 아르곤 플라스마를 얻을 수 있다. 인가하는 전원 단위는 3~30 kwh/kg 정도가 바람직하고 5~20 kwh/kg 정도가 보다 바람직하다.
- [0058] 아르곤 플라스마는 유도 결합 플라스마 발광 분석에도 이용되는 안정성이 높은 플라스마인 동시에 온도가 8000℃ 이상에 달한다는 보고도 있는 매우 고온이다. 그래서, 로내 전체를 탄화 지르코늄의 용점 이상의 온도로 유지하는 것이 가능하며 안정적이고 효율적으로 탄화 지르코늄 잉곳을 얻을 수 있다. 로내의 분위기 압력은 한정적은 아니나, 상압, 가압 또는 감압의 어느 것도 좋으나, 통상은 상압 하에서 실시하면 좋다. 필요에 따라서, 초기의 통전을 재촉하기 위해서 조립물에 도전체로서 코크스를 첨가해도 좋다.
- [0059]
- [0060] 전용로에의 통전 시작과 동시에 로내에 아르곤 가스 또는 아르곤 가스를 포함하는 불활성 가스를 흘려 충전시킨다. 아르곤 가스를 포함하는 불활성 기체로서는, 아르곤 가스에 헬륨, 네온 및 탄산 가스의 적어도 1종을 혼합한 혼합 가스를 들 수 있다. 헬륨, 네온 및 탄산 가스의 혼합 양은 아르곤 플라스마를 얻을 수 있는 범위 내이면 좋으나, 헬륨 및 네온은 고가인 것 및 안정적인 아르곤 플라스마의 용융이 바람직한 것을 고려하면 통상은 아르곤 가스(단독)를 이용하는 것이 바람직하다. 아르곤 가스 또는 아르곤 가스를 포함하는 불활성 가스 유량은 로의 크기와 로의 분위기의 순환 상황에 의존하기 때문에, 특히 제한을 두기는 어렵겠지만, 아르곤 플라스마가 안정적으로 발생할 수 있는 유량이 필요하다.
- [0061] (공정 4)
- [0062] 공정 4에서는, 공정 3에서 얻은 용융물을 서냉하여 탄화 지르코늄 잉곳을 얻는다.
- [0063] 용융물을 서냉할 경우에는, 아크식 전용로에 탄소제의 뚜껑 등을 하여, 20시간 넘게 서냉하는 것이 바람직하다.

서냉 속도는 한정적은 아니나, 통상 100~500℃/시간 정도이며, 바람직하게는 100~300℃/시간 정도이다. 이에 의해 탄화 지르코늄 잉곳이 형성된다. 여기서, 서냉 시간은 보다 바람직하게는 30~50 시간이다. 용융물의 온도가 급격히 하락할 경우에는 서냉 공정의 용융물을 가열함으로써 급격한 냉각을 회피하는 것이 바람직하다. 급격한 온도 저하를 회피하면서 서냉함으로써, 용융물 중의 원소가 균일하게 고용하여 탄화 지르코늄 잉곳을 높은 수율로 얻을 수 있다. 또한, 잉곳 형성 후, 아크식 전용로에서 잉곳을 꺼내서 대기 중 100℃ 이하, 바람직하게 50℃ 이하가 되게 방랭해도 좋다.

[0064] 상기 공정을 거침으로써 얻어지는 탄화 지르코늄 잉곳은 크기가 50 mm 이상이고, 밀도가 5.7 g/cm³ 이상이며, 비커스 경도가 1500 이상이다. 여기에서, 잉곳의 크기는 잉곳 세로, 가로, 높이(두께) 중에서 가장 장변의 길이이다. 또한, 본 명세서에서는 상기 물성치를 충족시키는 것을 잉곳이라고 칭하며, 상기 물성치 중 1종 이상을 충족하지 않는 것을 잉곳 형태물이라고 칭한다.

[0065] 종래, 탄화 지르코늄의 구조체(소결체 또는 잉곳)를 얻는 것에는, 탄화 지르코늄 분말을 압성형 후, 환원 가스 분위기 하에서 소결 처리할 필요가 있었다. 이러한 소결 처리는 비용과 동시에 얻는 구조체의 크기에도 한계가 있었다. 이에 대해서, 본 발명의 제조 방법에서는, 크기 50 mm 이상(바람직하게는 80 mm 이상)의 잉곳을 소결 처리하지 않고 제조할 수 있는 점에서 큰 우위성이 있다.

[0066] 또한, 종래 기술의 탄화 지르코늄의 이론 밀도는 6.7 g/cm³이나, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 잉곳의 밀도는 5.7 g/cm³ 이상이며, 호적인 실시 형태에서는 6.0 g/cm³ 이상이다. 탄화 지르코늄의 밀도가 높은 것은 탄소 성분이 적은 탄화 지르코늄의 순도가 높은 것이다. 또한, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉곳은 빈틈이 적어 파괴 기점이 적기 때문에 높은 경도가 발현한다고 생각된다.

[0067] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉곳의 비커스 경도는 1500 이상, 호적인 실시 형태에서는 2000 이상이다. 비커스 경도가 높은 것에 의해, 초경재료로서의 응용이 가능하다고 생각된다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 탄화 지르코늄은 일반적으로 초경 합금으로 하여 내마모 제품 등에 이용되는 WC(탄화 텅스텐) 보다 고용점이기 때문에, 이의 응용 폭은 넓다.

[0068] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉곳은 약간의 탄소를 함유하나, 각종 특성을 가지고 있다. 탄화 지르코늄 중의 탄소 함유량은, 이론치에서 11.6 질량% 이나, 본 발명의 잉곳 중의 탄소 함유량은 13~15 질량% 정도이다.

[0069] 탄화 지르코늄 분말의 제조 방법

[0070] 본 발명의 탄화 지르코늄 분말의 제조 방법은 상기 잉곳 제조 방법으로 얻어지는 탄화 지르코늄 잉곳을 분쇄하는 것을 특징으로 한다. 상기대로, 본 발명의 잉곳은 종래품과 비교하여 고밀도 및 고경도이므로, 해당 잉곳을 분쇄함으로써 얻어지는 본 발명의 탄화 지르코늄 분말도 고밀도 및 고경도의 특성을 가지고 있다.

[0071] 잉곳을 분쇄하는 경우에는, 조 크러셔(jaw crusher), 롤 크러셔(roll crusher) 등의 공지의 분쇄기를 사용할 수 있다. 탄화 지르코늄 분말의 입자 지름은 용도에 맞게 적절히 설정할 수 있으며, 예를 들면, 3 mm이하, 또는 1 mm이하로 설정할 수 있다. 또한, 분쇄 후에 분급하는 것에 의해 입자 지름을 갖출 수 있다.

[0072] [실시예]

[0073] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 실시예에 한정되지 않는다.

[0074] 실시예 및 비교예의 비커스 경도는, 비커스 경도계(주식회사 Mitutoyo제 HV-115)을 이용하여, JIS2244(2009)에 준거하고 측정된 값이다. 측정 조건은 9.8 N이 10초로 하였다.

[0075] 실시예 1

[0076] 산화 지르코늄 분말로서 순도 99.5 질량%, 평균 입자 지름 3 μm(제일희원소 화학공업 주식회사 제)를 이용하였다. 또한, 탄소 분말로서 파인 파우더 SGP(SEC 카본 주식회사 제)를 이용하였다.

[0077] 우선, 산화 지르코늄 분말을 83.8 kg, 탄소 분말을 14.6 kg 계량하여 V형 혼합기로 30분간 혼합하였다(C/ZrO₂ 혼합 비율:17.4%).

[0078] 다음으로, 셀룰로오스계 바인더 METOLOSE(신에츠 화학공업 주식회사 제) 5 kg, 물 35 kg을 천천히 투입하고 압출 성형기로 조립하였다. 조립물의 사진을 도 2에 나타낸다. 조립물은 직경 및 높이가 동시에 약 20 mm의 원주

상이며, 이를 500℃에서 15시간 가소하고, 다음의 전용 공정에 제공하였다.

[0079] 전용로에 조립물을 깔고, 아르곤 플라스마 발생용 아르곤 가스를 0.03 MPa으로 유입시키면서 통전하였다. 전력은 110 kwh로 6시간 인가하고, 탄화 지르코늄의 융점 이상으로 용융을 하였다. 용융 종료 후, 아르곤 가스 유입을 막고 전용로에 탄소 뚜껑을 하여, 그대로 30시간 정치 및 서냉하여 탄화 지르코늄 잉곳을 얻었다.

[0080] 수율은 80%였다. 특성 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 얻어진 잉곳의 XRD 스펙트럼을 도 4에 나타낸다.

표 1

	C (탄소)	잉곳 크기	밀도	비커스 경도	수율*
	%	mm	g/cm ³	HV	%
실시예 1	13.2	>200	6.2	2079	80
실시예 2	13.6	>100	6.0	2040	75
비교예 1	9.8	-	5.7	1562	-
비교예 2	21.9	>100	5.4	1347	46

[0082] *수율= 잉곳의 무게/Zr + C 혼합의 무게

[0083] 실시예 2

[0084] 조립물을 20 kg 사용하고, 또한, 인가 시간을 전력 110 kwh로 2시간으로 하는 것 이외는 실시예 1과 같은 방법으로 탄화 지르코늄 잉곳을 얻었다.

[0085] 수율은 75%였다. 얻어진 잉곳의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0086] 비교예 1

[0087] 산화 지르코늄 분말 84 kg, 탄소 분말 12 kg을 실시예 1과 동일하게 조립 처리하여 조립물을 얻었다(C/ZrO₂ 혼합 비율:14.3%).

[0088] 전용 공정의 조건도 실시예 1과 동일하게 하여 용융 이후 냉각하였다.

[0089] 얻어진 잉곳 형태물의 XRD스펙트럼을 도 5에 나타낸다. 또한, 잉곳 형태물의 2곳을 샘플링하여 각각에 대응하는 2개의 XRD스펙트럼을 상단 및 하단에 나누어 나타낸다. 잉곳 형태물은, 샘플링한 2곳 모두에서 탄화 지르코늄은 형성되지 않고, 일산화 지르코늄과 질화 지르코늄의 혼합체였다.

[0090] 수율은 거의 제로였다. 얻어진 잉곳 형태물의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0091] 비교예 2

[0092] 산화 지르코늄 분말 84 kg, 탄소 분말 18 kg을 실시예 1과 동일하게 조립 처리하여 조립물을 얻었다(C/ZrO₂ 혼합 비율:21.4%).

[0093] 전용 공정의 조건도 실시예 1과 동일하게 하여 용융 이후 냉각하였다.

[0094] 얻어진 잉곳 형태물은 탄소가 많이 잔존하고 있었다.

[0095] 수율은 46%였다. 얻어진 잉곳 형태물의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0096] 비교예 3

[0097] 산화 지르코늄 분말 84 kg, 탄소 분말 14.6 kg을 실시예 1과 동일하게 조립 처리하여 조립물을 얻었다(C/ZrO₂ 혼합 비율:17.4%).

[0098] 아르곤 가스를 공급하지 않고 실시예 1과 동일한 조건에서 전용 공정에 제공하였다.

[0099] 결과, 전극 직하에 일부 탄화 지르코늄이 얻어졌으나, 잉곳 형태물의 크기는 50 mm이하의 25 mm정도이며, 또한, 미반응의 산화 지르코늄과 탄소가 많이 잔존하였다.

[0100] 수율은 21%로 낮았다.

[0101] 비교예 4

[0102] 산화 지르코늄 분말 84 kg, 탄소 분말 14.6 kg을 조립 처리하지 않고(C/ZrO₂ 혼합 비율:17.4%), 전용 공정에 제 공하였다. 전용은 실시예 1과 같은 조건으로 하였다.

[0103] 결과, 원료 분말이 많이 비산하며, 전극 직하에 일부 탄화 지르코늄이 얻어졌으나, 잉곳 형태물 의 크기는 50 mm이하의 40 mm정도이며, 또한, 미반응의 산화 지르코늄과 탄소가 많이 잔존하였다.

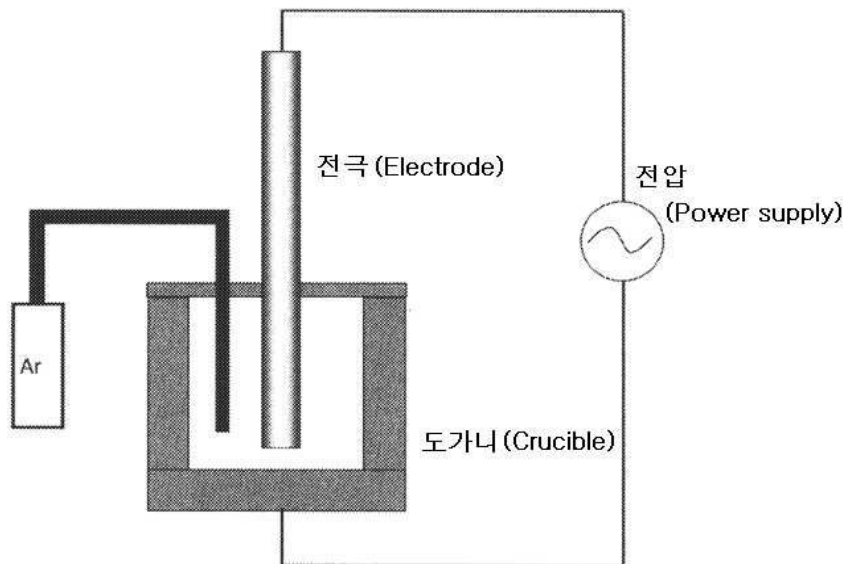
[0104] 수율은 34%로 낮았다.

[0105] [산업상의 이용 가능성]

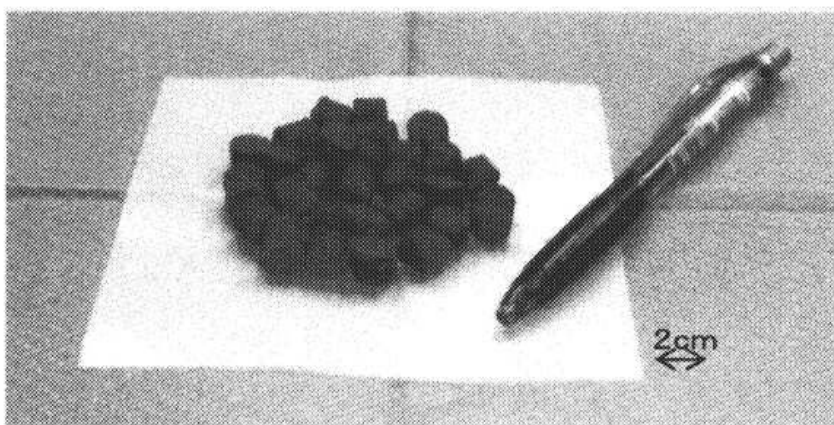
[0106] 본 발명의 제조 방법에 의해 저렴하게 탄화 지르코늄 잉곳 및 분말을 제조할 수 있어 시장에 공급할 수 있다. 또한, 본 발명의 탄화 지르코늄 잉곳 및 분말은 경도가 높아, 초경 재료 및 이들의 원료로서의 응용을 기대할 수 있다. 더욱이, 탄화 지르코늄은 초경 합금으로서, 내마모 제품 등에 일반적으로 이용되는 WC(탄화 텅스텐) 보다 고용점이기 때문에, 극한 조건 하에서 다양한 응용을 기대할 수 있다.

도면

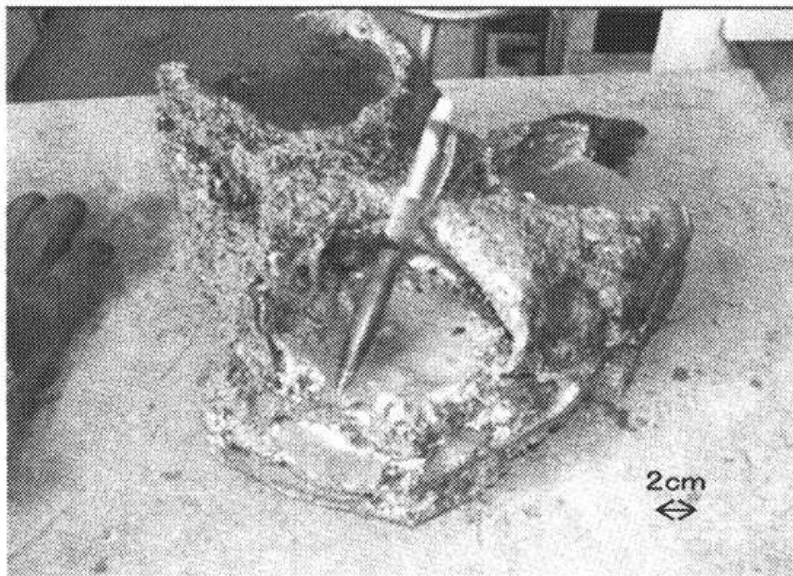
도면1



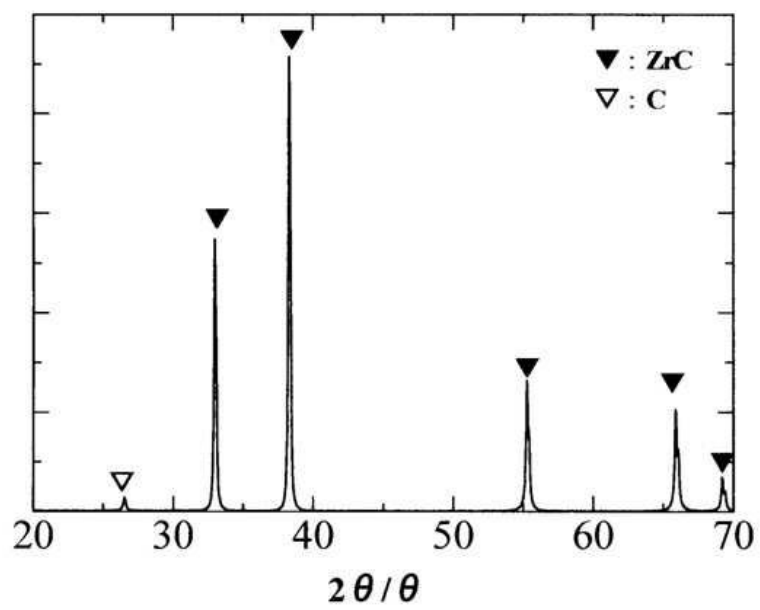
도면2



도면3



도면4



도면5

