



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월28일

(11) 등록번호 10-1588292

(24) 등록일자 2016년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 CO1B 31/30 (2006.01) CO1G 35/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0185874
 (22) 출원일자 2014년12월22일
 심사청구일자 2014년12월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 - 한국재료학회지, Vol. 13, No. 12 (2003)
 806-811
 KR100960732 B1

(73) 특허권자
 한국기계연구원
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
 (72) 발명자
 이세훈
 경상남도 창원시 성산구 상남로 48 12-502호 (상남동, 대우아파트)
 고재웅
 경상남도 창원시 성산구 대암로 8 101동 601호 (남양동, 한림엘리시온아파트)
 명륜
 경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료연구소
 (74) 대리인
 특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 6 항

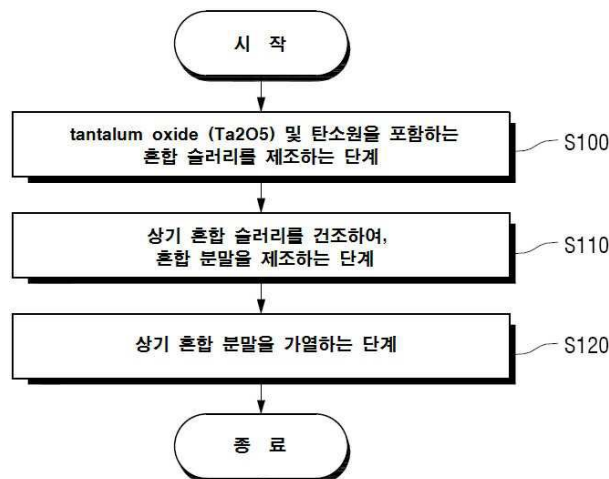
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 TaC 분말 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리를 제조하는 단계; 상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 분말을 가열하는 단계를 포함하고, 상기 가열 승온속도는 분당 50 내지 500°C인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법에 관한 것으로 TaC 분말을 제조하기 위한 출발물질로써 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 출발물질로 사용하여, 이들을 유기용제의 내부에 용해시킨 후, 이를 다시 건조시켜 사용함으로써, 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여, 균일하고 미세한 크기를 갖는 나노 TaC 분말을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 POC2030

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 산업기술연구회연구운영비지원

연구과제명 Hf, Ta계 세라믹 초내삭마 복합재료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 재료연구소

연구기간 2013.12.10 ~ 2014.12.09

명세서

청구범위

청구항 1

tantalum oxide (Ta_2O_5) 및 탄소원을 액상의 분산매에 혼합하여 상기 탄소원을 상기 분산매의 내부에 용해시켜 혼합 슬러리를 제조하는 단계;

상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계; 및

상기 혼합 분말을 가열하는 단계를 포함하고,

상기 가열 승온속도는 분당 50 내지 500℃인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합 분말을 가열하는 단계는 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법 이용하여 가열하는 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 가열 온도는 1400 내지 1600℃인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계는,

상기 혼합 슬러리를 70 내지 100℃에서 건조하는 것인 TaC 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계이후,

상기 혼합 분말을 진공, 아르곤 혹은 질소 분위기에서 600 내지 800℃의 온도로 가열하는 단계를 더 포함하는 TaC 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 tantalum oxide (Ta_2O_5) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리는,

상기 tantalum oxide (Ta_2O_5) 및 상기 탄소원이, 상기 혼합 분말을 가열하는 단계에서 열분해하여 Ta_2O_5 와 C로 변환된 질량을 기준으로 할 때, Ta_2O_5 : C의 질량비가 1 : 7.0 ~ 9.0 인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 TaC 분말 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 미세한 입자크기를 갖는 나노 TaC 분말 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] TaC는 약 3800℃의 매우 높은 녹는점을 가지며, 우수한 강도 및 경도 특성 등 탁월한 기계적 물성을 보유하고 있으며, 산업상 그 응용분야가 광범위하고, 특히 군사용 및 우주 항공용으로 적용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 특히 기존에 많은 연구가 진행된 ZrB₂에 비하여 고온 특성 및 초고온 내삭마 특성이 우수하여 최근 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 하지만, TaC의 경우, 녹는점이 높은 재료의 특성인 난소결성 때문에 산업별 응용과정에서 많은 제약이 있다.

[0005] 이와 같은 난소결성을 극복하기 위한 방법들 중 하나로 원료 분말인 상기 TaC의 크기를 줄여, 그 표면적을 늘림으로써 소결을 위한 구동력을 높이는 방법을 고려할 수 있다.

[0006] 하지만, 현재 상용적으로 판매되고 있는 TaC 분말은 대부분의 경우, 그 크기가 경우 1 - 3 μm 내외로, 이러한 출발 물질을 원료분말로 사용할 경우 2200℃ 이상의 초고온에서 가압소결을 수행하여야 어느 정도의 치밀화를 달성할 수 있다.

[0007] 기존의 연구에서 TaC 분말은 고상 환원법, 전구체법, mechanical alloying, hydrothermal method와 self-propagating high-temperature synthesis (SHS) 법 등을 이용하여 합성되었다. 그러나 이들 연구에서도 합성을 위한 고온 처리 도중 발생하는 입성장 때문에 80 내지 200nm 내외의 매우 미세한 나노 분말을 합성하기는 어려웠다.

[0008] 또한, 공개된 특허로서 TaC 분말을 특정한 합성방법은 개시되지 않았으며, 예를 들어, 일본 공개특허 2005-068002는 TaC 코팅층을 형성하는 방법이 개시되어 있고, 미국 등록특허 4,866,012, 미국 등록특허 4,784,839, 미국 등록특허 4,948,573, 미국 등록특허 5,567,662 등은 Carbothermal reduction법을 응용한 탄화물계 세라믹 분말 합성방법이 개시되어 있으나, 이들 특허들은 원료분말을 구형의 그래놀 상으로 성형하는 방법이거나(미국 등록특허 4,784,839), 응집이 생기지 않는 분말 합성 방법(미국 등록특허 4,866,012), 또는, 위의 두 가지를 동시에 수행하는 방법(미국 등록특허 4,948,573), 환원 분위기 조절로 미분말을 얻는 방법 (미국 등록특허 5,567,662)에 해당하여, 본 출원발명과는 직접적으로 관계되어 있지 않다.

[0009] 따라서, 현재까지는 이러한 TaC 분말의 소결성 개선을 위하여 상용의 조대한 TaC 분말을 attrition mill 및 planetary mill 등 고도의 분쇄장치 및 액상의 분산매를 사용하는 습식 분쇄법을 이용하여 분쇄하여 사용하였다.

[0010] 하지만, TaC는 높은 탄성계수, 경도 및 파괴인성을 갖기 때문에 그 분쇄는 용이하지 않으며, 또한, 분쇄 시, 분쇄용 볼 및 분쇄용기로부터 오염물질이 대량 유입되는 것을 방지하기 어려운 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 2005-068002
- (특허문헌 0002) 미국 등록특허 4,866,012
- (특허문헌 0003) 미국 등록특허 4,784,839
- (특허문헌 0004) 미국 등록특허 4,948,573
- (특허문헌 0005) 미국 등록특허 5,567,662

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상술된 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 미세한 입자크기를 갖는 나노 TaC 분말 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0013] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리를 제조하는 단계; 상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 분말을 가열하는 단계를 포함하고, 상기 가열 승온속도는 분당 50 내지 500℃인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 혼합 분말을 가열하는 단계는 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법 이용하여 가열하는 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 가열 온도는 1400 내지 1600℃인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리는, 상기 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 상기 탄소원이, 상기 혼합 분말을 가열하는 단계에서 열분해하여 Ta₂O₅와 C로 변환된 질량을 기준으로 할 때, Ta₂O₅ : C의 질량비가 1 : 7.0 ~ 9.0 인 것을 특징으로 하는 TaC 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 TaC 분말을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 상기한 바와 같은 본 발명에서는, TaC 분말을 제조하기 위한 출발물질로써 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 출발물질로 사용하여, 이들을 유기용제의 내부에 용해시킨 후, 이를 다시 건조시켜 사용함으로써, 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여, 균일하고 미세한 크기를 갖는 나노 TaC 분말을 제조할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에서는 기존의 통상적인 가열로 대신 빠른 승온 및 냉각이 가능한 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법을 이용함으로써, 승온 도중 발생하는 부반응에 의한 입자의 조대화 현상을 방지하고, 액상 형성에 의한 입자들 간의 neck 형성을 최소화하는 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 TaC 분말의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 2는 다양한 조건에서 합성된 TaC 분말의 XRD data 이다.
- 도 3은 다양한 조건에서 합성된 분말의 SEM 사진 이다.
- 도 4는 최적 조성의 분말을 이용하여 승온속도 및 합성 온도를 변화시키면서 합성시킨 TaC 분말의 입도 분포이다.
- 도 5는 대량 합성된 TC8 조성 분말의 XRD data, SEM에 의한 형상 및 입도 분포이다.
- 도 6은 합성된 TaC 분말의 TEM 분석 데이터로, 형상, 격자 상수, SAED 패턴 및 EDS 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0023] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일

한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

- [0024] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0026] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0027] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)"또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.
- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 TaC 분말의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0030] 도 1을 참조하면, 먼저, 본 발명에 따른 TaC 분말의 제조방법은 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다(S100).
- [0031] 보다 구체적으로, tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리를 제조하는 단계는, tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 액상의 분산매에 혼합하여 슬러리를 제조한다.
- [0032] 이때, 상기 탄소원은 그래파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지, 피치, sucrose 및 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 중에서 선택되는 적어도 하나인 탄소류를 사용할 수 있으며, 본 발명에서 상기 탄소원의 종류를 제한하는 것은 아니나, sucrose와 같이, 물 또는 알코올 등의 분산매에 용해될 수 있는 탄소류를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 상기 슬러리를 제조하는 것은 자석 교반기를 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 혼합 방법을 제한하는 것은 아니다.
- [0034] 또한, 상기 분산매는 물 또는 에탄올과 같은 알코올계일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 분산매의 종류를 제한하는 것은 아니다.
- [0035] 이와 같은 방법을 통하여, tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리를 제조할 수 있다.
- [0036] 한편, 상기 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 포함하는 혼합 슬러리에 있어서, 본 발명에서는 원료물질인 tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원의 혼합물을 후술하는 가열단계(S130)에서 열분해 하여 Ta₂O₅와 C로 변환된 질량을 기준으로 할 때, Ta₂O₅ : C의 질량비는 1 : 7.0 ~ 9.0인 것이 바람직하다.
- [0037] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 TaC 분말의 제조방법은 상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계를 포함한다(S110).
- [0038] 보다 구체적으로, 상기 혼합 슬러리를 70 내지 100℃에서 건조하여, 균일한 조성의 혼합 분말을 제조할 수

있다.

- [0039] 즉, 본 발명에서는 TaC 분말을 제조하기 위한 출발물질로써, tantalum oxide (Ta₂O₅) 및 탄소원을 출발물질로 사용하여, 상기 탄소원을 분산매 내부에 용해시킨 후, 이를 다시 건조시켜 사용함으로써, 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여, 균일하고 미세한 크기를 갖는 나노 TaC 분말을 제조할 수 있다.
- [0040] 한편, 도면에는 도시하지 않았으나, 본 발명에 따른 TaC 분말의 제조방법은, 상기 혼합 슬러리를 건조시켜 혼합 분말을 제조한 이후, 이를 유발 등을 이용하여 분쇄한 후 체를 이용하여 체가름을 하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상기 혼합 슬러리를 건조하여, 혼합 분말을 제조하는 단계 이후, 상기 혼합 분말을 진공, 질소 또는 아르곤 분위기에서 600 내지 800℃의 온도로 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명에서는 상기 혼합 분말은 펠렛 형태로 성형하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0043] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 TaC 분말의 제조방법은 상기 혼합 분말을 가열하는 단계를 포함한다(S120).
- [0044] 본 발명에서 상기 가열하는 단계는 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법 이용하여 가열할 수 있으며, 즉, TaC 분말 합성을 위하여 전처리 된 혼합 분말, 즉, 전구체 분말의 성형체를 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법 이용하여 가열함으로써, 미세한 크기를 갖는 나노 TaC 분말을 합성할 수 있다.
- [0045] 이때, 상기 가열은 진공(바람직 하계는 20Pa 이하) 조건에서 진행될 수 있으며, 상기 가열 온도는 1400 내지 1600℃인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 가열 온도는 1400 내지 1500℃일 수 있다.
- [0046] 상기 가열 온도가 1400℃ 미만인 경우, 미반응 산화물이 분말 내부에 대량 존재할 수 있으며, 상기 가열 온도가 1600℃를 초과할 경우, 급격한 입성장에 의하여 목적하는 200nm 이하의 크기를 갖는 나노 분말을 얻을 수 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 가열 온도는 1400 내지 1600℃인 것은 임계적 의의를 갖는다.
- [0047] 또한, 상기 가열 유지시간은 0.5 내지 3시간인 것이 바람직하며, 상기 가열 유지시간이 0.5 시간 미만인 경우, 미반응 산화물의 잔류를 완전히 억제할 수 없고, 상기 가열 유지 시간이 3시간을 초과하는 경우, 과도한 입성장에 의하여 나노 분말을 얻을 수 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 가열 유지시간은 0.5 내지 3시간인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 가열 승온속도는 분당 50 내지 500℃인 것이 바람직하며, 상기 가열 승온속도가 분당 50℃ 미만인 경우는 입성장 억제 및 부반응 감소 효과를 달성할 수 없으며, 상기 가열 승온속도가 분당 500℃를 초과하는 경우, 장비 한계상 균일한 온도 증가를 확보하기 어렵기 때문에, 따라서, 상기 가열 승온속도는 분당 50 내지 500℃인 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 가열 승온속도가 분당 50℃ 미만인 것은 기존의 가열로를 이용하여도 도달이 가능한 온도로, 본 발명에서는 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법 이용하여, 빠른 승온에 의한 입성장 억제 및 부반응 감소 효과를 달성할 수 있다.
- [0050] 즉, 본 발명에서는 기존의 통상적인 가열로 대신 빠른 승온 및 냉각이 가능한 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)법을 이용함으로써, 승온 도중 발생하는 부반응에 의한 입자의 조대화 현상을 방지하고, 이차상 형성에 의한 입자들 간의 neck 형성을 최소화하는 효과를 달성할 수 있다.
- [0051] 이로써, 미세한 크기의 나노 TaC 분말을 합성할 수 있으며, TaC 분말은 유발을 이용하여 분쇄할 수 있으며, 분쇄된 TaC 분말은 150nm 이하의 크기로 제조될 수 있다.
- [0052] 이하에서는 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 기재하기로 하며, 다만, 하기 실험예는 본 발명의 일예에 해당할 뿐, 본 발명에서 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] [실험예]
- [0054] 상용의 tantalum oxide (Ta₂O₅)를 에탄올에 넣은 후 자석교반기를 이용하여 교반으로 페놀 수지(탄소원)를 혼합하였다.
- [0055] TaC 분말 합성을 위하여 전처리 된 전구체 분말의 성형체는 분말합성을 위하여 특별히 설계된 흑연몰드를 적용

한 방전플라즈마소결로 (SPS)를 이용하여 가열하였다. 합성을 위한 가열 조건은 진공 (20Pa 이하) 조건에서 1400 내지 1500℃ 범위에서 진행하였다. 가열 유지시간은 1 내지 2시간, 가열 승온 속도는 분당 50 내지 100℃ 범위 내에서 수행하였다. 조성은 TC2 및 TC3는 C/Ta₂O₅의 몰 비가 7 및 7.7이고 그 외 조성의 경우 몰 비는 8.4였다.

표 1

Synthesized Powder	Molar ratio (C/Ta ₂ O ₅)	Weight per Batch (g)	Temperature (°C)	Holding time (h)	Heating rate (°C /min)
TC1	7	2	1450	1.5	100
TC2	7.7	2	1450	1.5	100
TC3	8.4	2	1400	1.5	100
TC4	8.4	2	1450	1.5	100
TC5	8.4	2	1450	1.5	100
TC6	8.4	2	1450	1.5	100
TC7	8.4	2	1500	1.5	100
TC8	8.4	2	1450	2.0	100

[0056]

합성이 끝난 분말은 유발을 이용하여 부드럽게 분쇄하였다.

[0057]

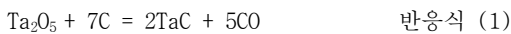
분석은 XRD, SEM 및 TEM을 이용하여 수행하였으며, 합성된 분말 내의 잔류 산소 함량은 질소/산소 함량 분석기를 이용하여, 불순물 함량은 GDMS (Glow-discharge mass-spectrometry)를 이용하여 측정하였다.

[0058]

[0059]

반응식 (1)에 의한 이상적인 Ta₂O₅:C 비율은 1:7 이며, 이 비율대로 혼합된 경우 합성 후 많은 산화물이 관찰되어 Ta₂O₅에 대한 최저의 C의 비율을 1:8 부터 순차적으로 증가시켰다.

[0060]



[0061]

상기 반응식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이, 고온에서 합성 도중 탄소의 함량이 줄어들게 되는데 이는 CO 형태로 기화하기 때문으로, 따라서 원료 중 탄소의 함량 감소를 고려하여 Ta₂O₅ : C의 비율을 TC1 부터 TC3의 순으로 순차적으로 증가시킨 조성을 제조하였다.

[0062]

도 2는 상이한 조성 및 합성 조건에서 제조된 TaC 들의 XRD 데이터 이다. 이때, 도 2에서 a는 합성 전의 TC1 조성 분말의 XRD data를 나타내고 있다.

[0063]

먼저, 조성 변화에 따라 C:Ta₂O₅의 몰비율이 7 및 7.7일 경우 (TC1, TC2) 최적의 합성 조건으로 열처리 해도 XRD 상에 잔류 산화물이 존재함을 알 수 있었다.

[0064]

또한 본 실험에서 결정된 최적 조성인 C: Ta₂O₅의 몰비율이 8.4인 분말을 1400 내지 1500℃의 상이한 온도에서 합성한 후의 XRD 패턴에서 알 수 있는 바와 같이, 1400℃ 이상에서는 TaC가 주된 상이었으나 단상의 TaC 합성은 1450℃에서 이루어짐을 알 수 있었다. 기존의 가열로를 사용하여 제조된 결과에서는 단상의 TaC를 얻기 위해서 1600 내지 2000℃의 합성온도가 필요했던 반면 본 실험에서는 SPS를 사용하여 합성한 결과 더 저온에서 단상의 TaC를 얻을 수 있었다.

[0065]

도 2 및 표 3은 합성 유지시간 및 승온속도가 상형성 및 잔류 산소함량에 미치는 영향을 보여주며 1400℃, 1.5시간 혹은 1450℃, 1시간 합성의 경우 미량의 산화물이 존재하며 잔류 산소 함량도 비교적 높게 나타났다. 승온

속도를 분당 50℃로 내릴 경우 미량의 Ta₂C 상 형성이 확인되었는데, 이로부터 승온속도가 낮은 경우 가열 도중 원하지 않는 부반응이 발생함을 알 수 있었다. Ta₂O₅ : C 의 비율을 1 : 8.4로 분당 100℃의 속도로 가열하여 1450℃에서 1.5시간 유지한 경우 단상의 TaC가 얻어졌으며 잔류 산소함량도 0.5% 이하로 매우 낮음을 할 수 있었다. 그러나 합성 온도가 증가하면 합성에 필요한 시간이 급격히 줄어들어 당연한 결과라 할 수 있다.

표 2

Samples	TC1	TC4	TC5	TC6	TC7	TC8
Oxygen content (wt%)	2.15	1.19	0.71	0.49	0.72	0.50

[0066]

[0067]

이러한 결과로부터 TaC를 합성하기 위한 최소온도는 1400℃임을 알 수 있으며, 합성온도가 1600℃를 초과할 경우 입성장이 크게 발생하여 원하는 나노 분말을 얻을 수 없기 때문에, TaC의 합성을 위한 가열 온도는 1400 내지 1600℃인 것이 바람직하다.

[0068]

도 3은 원료분말인 Ta₂O₅와 다양한 조건에서 합성된 TaC 분말의 형상을 도시한 사진이다.

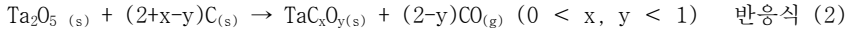
[0069]

도 3을 참조하면, 출발물질인 Ta₂O₅의 평균 입경은 200nm로 합성된 평균입경 80nm 내외의 크기를 갖는 TaC 분말보다 크기 때문에 carbothermal reduction 도중 원료분말의 미세화가 동시에 진행됨을 알 수 있었다. 합성온도가 1400℃에서 1450℃로 증가하거나 1450℃ 합성 시간이 1시간에서 1.5시간으로 증가한 경우에는 입성장이 두드러지게 관찰되지 않았으나 1500℃에서는 비교적 뚜렷한 입성장이 관찰되었다. 이를 통하여 합성 온도를 증가시키거나 합성 시간을 증가시킴으로써 원하는 80 내지 200nm 내외의 크기를 갖는 TaC 분말의 합성이 가능함을 알 수 있었다.

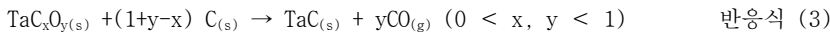
[0070]

기존의 가열로를 사용하여 분말을 합성할 경우 승온 도중 반응식 (2) 및 (3)에 의한 반응이 활발히 발생한다.

[0071]



[0072]



[0073]

위의 반응식 (1) 내지 (3)의 3가지 반응 중 가장 저온에서 발생하는 반응은, 반응식 (2)의 경우로, 이 경우 형성되는 TaC_xO_y에 대한 결과는 보고되어 있지 않으나 유사한 특성을 나타내는 HfC_xO_y 상의 경우 분말 합성 도중 형성될 경우 입성장과 강한 응집을 유발하는 것으로 알려져 있다.

[0074]

하지만, 본 발명에서는 반응식 (2)의 반응이 최대한 억제되었다.

[0075]

즉, 본 발명에서는 SPS를 이용한 고속의 승온(분당 승온속도 50℃ 이상)으로 인하여, 반응식 (2)의 반응이 열역학적으로 가장 잘 일어날 수 있는 저온의 온도 영역대를 빠르게 지나갈 수 있었다.

[0076]

SPS를 이용한 분말 합성은 빠른 합성에 의한 입성장을 억제할 뿐만 아니라 형성된 비산화물 분말의 잔류 산소량 역시 감소하는 효과가 있다.

[0077]

본 실험을 통하여 합성된 나노 TaC 분말의 잔류 산소함량은 0.5wt%로 기존에 보고된 문헌들 보다 낮음을 알 수 있었다.

[0078]

또한, 본 실험에서 얻어진 분말의 크기는 80nm인 반면 기존 문헌에서 얻어진 분말은 대부분 입도가 표시되지 않거나 1mm 이상으로 입도가 더 큰 점을 고려할 경우, 본 실험에서 합성된 분말이 매우 낮은 잔류 산소함량을 나타냄을 알 수 있으며 이는 본 발명이 갖는 중요한 특성 중 하나이다.

[0079]

SPS는 원리상 펄스 형태의 교류가 시편을 통하여 흐르게 되며, 이때, 플라즈마가 형성되며 시편 표면의 산화물 불순물을 제거하는 것으로 알려져 있다. 따라서 잔류된 산화물의 일부는 이러한 SPS 도중의 표면 세정 효과에 의하여 제거된 것으로 판단된다.

[0080]

도 4는 최적 조성의 분말을 이용하여 승온속도 및 합성 온도를 변화시키면서 합성시킨 TaC 분말의 입도 분포이다. 합성된 TaC 분말의 TEM 분석 데이터이다.

- [0081] 도 4를 참조하면, 승온속도를 50℃/min에서 100℃/min으로 증가시킬 경우 입도가 49nm에서 44nm로 감소함을 알 수 있었다.
- [0082] 이로써, 본 발명에서는 SPS를 이용한 빠른 승온 속도로 나노 분말 합성 시 입성장을 억제시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0083] 또한, 합성 온도를 1450℃에서 1500℃로 증가시킬 경우 뚜렷한 입도 증가가 관찰 되었다.
- [0084] 도 5는 대량으로 합성한 TC8 조성 분말의 XRD data, SEM 및 입도 분포를 도시하고 있다.
- [0085] 도 5를 참조하면, XRD 분석 결과 대량 합성의 경우도 Ta₂O₅ 등의 잔류물이 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0086] 또한, SEM 및 입도분석 결과 입도는 소량 분말 합성의 경우보다 커졌는데, 이는 대량 합성 시 완전한 반응을 위하여 합성 시간을 1시간에서 1시간 반으로 늘여주었기 때문으로 생각된다.
- [0087] 도 6은 TC8 조성의 분말을 TEM으로 분석한 결과이다. 이때, (a)는 분말 형상, (b)는 고해상도 이미지 및 격자상수, (c)는 selected-area electron-diffraction image, (d)는 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 데이터를 나타낸다.
- [0088] 도 6을 참조하면, 도 6a와 같이 TEM 분석으로도 대부분의 입자는 50 - 100nm 사이의 크기를 나타냄을 알 수 있었다. 도 6b에서 고분해능으로 관찰한 결과 격자상이 잘 발달된 고품위 분말임을 알 수 있었으며, 얻어진 격자상수는 HfC의 이론격자상수 값과 잘 일치하였다. 도 6c의 SAED 패턴 분석 결과 높은 결정성을 갖는 TaC 분말이 합성되었음을 알 수 있었다. 또한, 도 6d의 EDS 분석결과 시편 준비중에 형성된 산소와 TEM grid로부터 기인한 Cu peak를 제외하고는 Ta 및 C 이외의 다른 원소들이 검출되지 않는 고순도의 TaC 분말이 형성됨을 알 수 있었다.
- [0089] 표 3은 GDMS로 합성된 TaC 분말의 주요 분순물 함량을 측정된 결과로 산소 함량을 제외할 경우 99.94%의 고순도 TaC 분말임을 알 수 있었다.

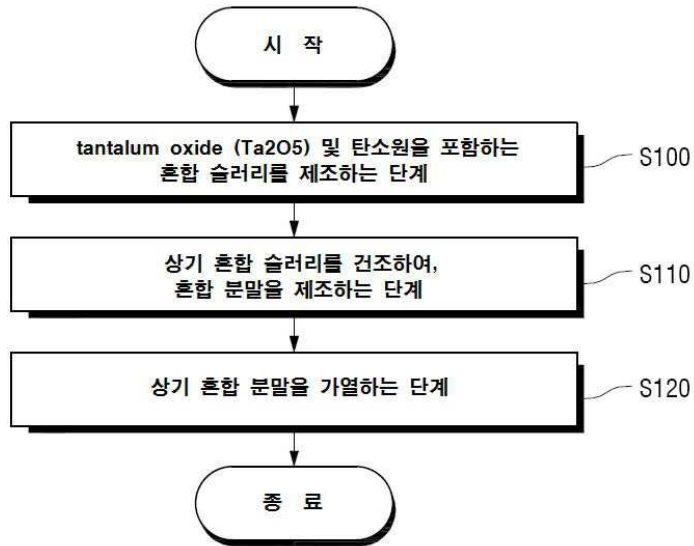
표 3

Elements	B	Si	Fe	Co	Zr	Hf	W
Content (ppm)	18	56	64	33	10	279	84

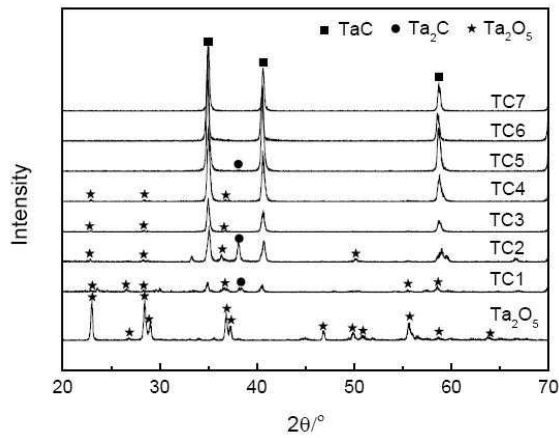
- [0090]
- [0091] 전술한 바와 같이, 종래에도 Ta₂O₅, C를 이용하여 TaC를 제조한 예가 있으나, 출발물질로 조립의 Ta₂O₅를 사용하였고 기존의 가열로를 사용하였기 때문에 합성 도중 발생하는 입성장을 효과적으로 억제하지 못하였으며, 따라서 대부분 1mm 이상의 비교적 조립의 TaC 분말만이 합성되었다.
- [0092] 예를 들어, 일본 공개특허 2005-068002에는 “진공 열처리로 안에 탄소원을 도입하고, 탄탈 혹은 탄탈 합금 표면에 탄탈의 탄화물을 형성하는 열처리 조건이, 1860℃이상 2500℃이하, 압력 1 Pa이하인 탄탈의 탄화물의 제조 방법” 이 기재되어 있다. 하지만, 일본 공개특허 2005-068002의 합성온도는 본 발명에서 제시하는 온도 범위보다 월등히 높으며, 또한, 일본 공개특허 2005-068002의 제조방법에 의해 합성된 TaC의 경우 조대한 미세구조를 형성함은 자명하다 하겠다.
- [0093] 이에 반하여, 본 발명에 의한 TaC 분말의 합성은 방전 플라즈마소결법을 이용한 빠른 승온을 통하여 합성 도중 입성장을 유발하는 TaC_xO_y 상의 형성을 최대한 억제하고, 합성온도를 1400 내지 1600℃로 낮춤으로써, 약 40 내지 100nm 내외의 나노 TaC 분말을 합성할 수 있다.
- [0094] 따라서, 종래와 비교하여, 본 발명은 작업의 용이성, 속도 및 분말 크기 등에서 나은 효과를 달성할 수 있다.
- [0095] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

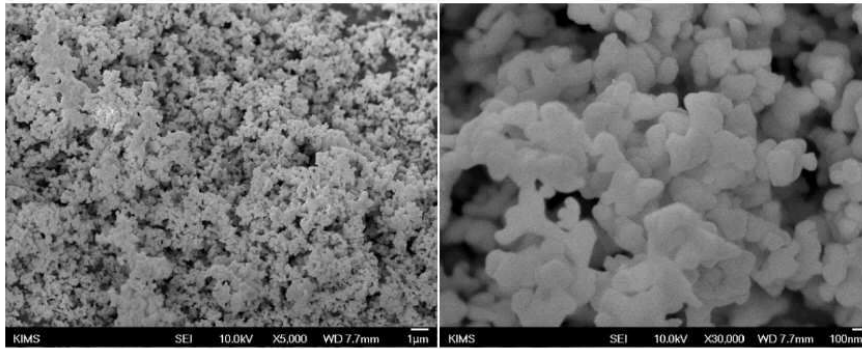
도면1



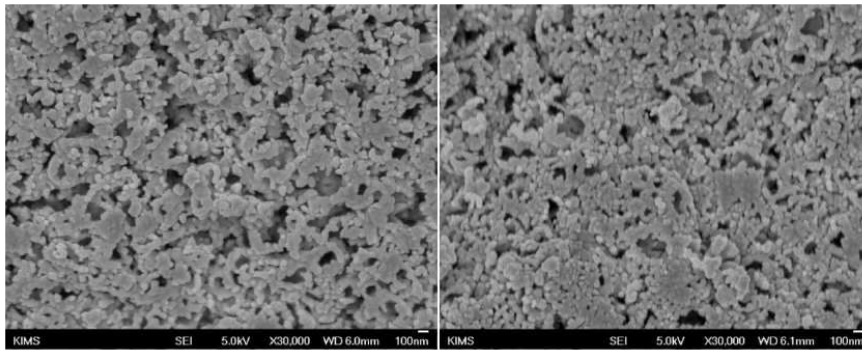
도면2



도면3

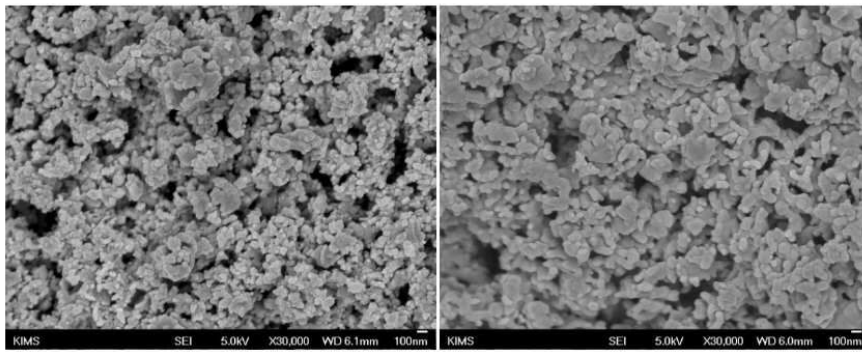


Ta₂O₅



TC4

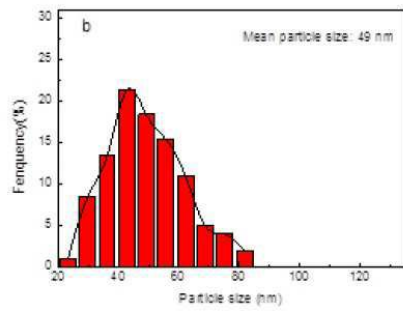
TC5



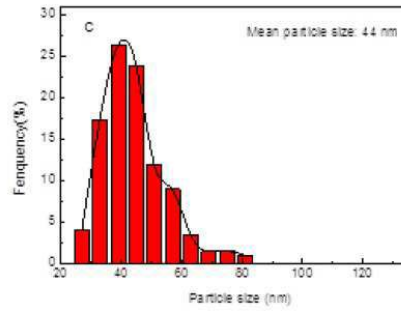
TC6

TC7

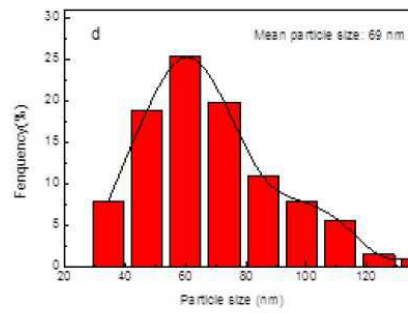
도면4



TC5

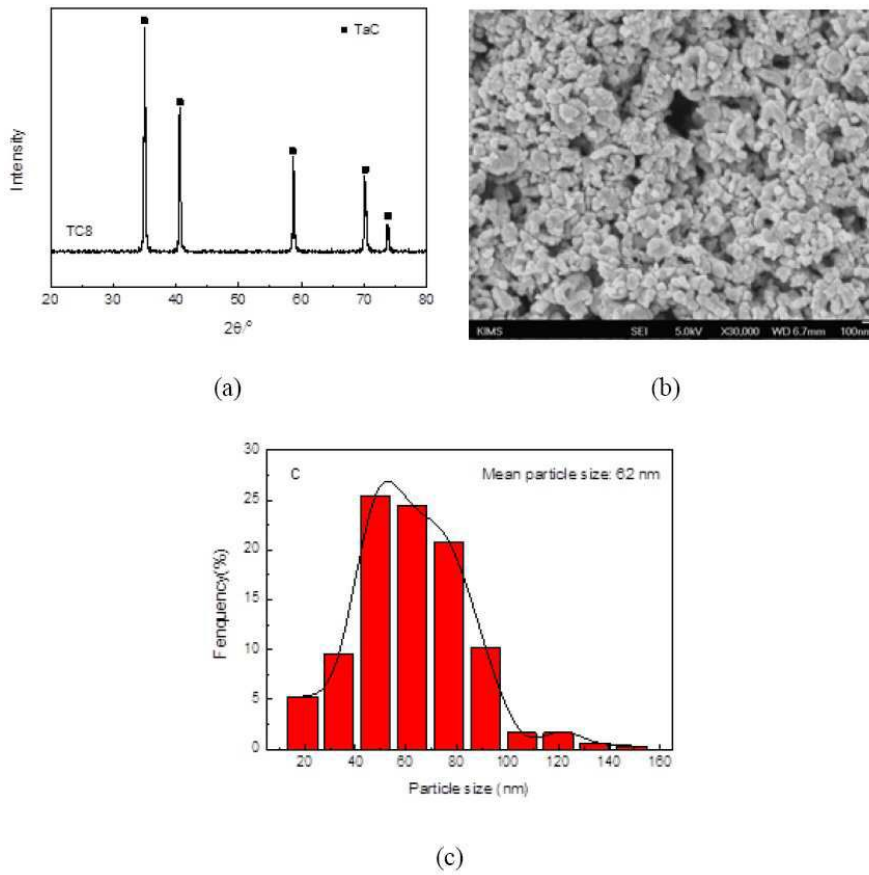


TC6



TC7

도면5



도면6

