(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0014291
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/565 (2006.01) *C04B 35/573* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/565 (2013.01)
C01B 31/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0107378
(22) 출원일자 2015년07월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이세훈
서울특별시 은평구 은평터널로 65, 1-603호 (대림아파트)
윤보라
부산광역시 부산진구 개금본동로 34, 205동 1002호 (현대아파트)
김진명
경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 1동 203호 (대우아파트)
(74) 대리인
특허법인가산

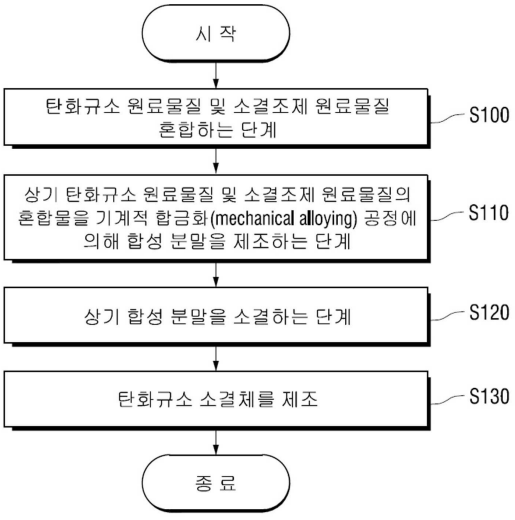
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **탄화규소 분말, 탄화규소 소결체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계; 및 상기 합성 분말을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 소결조제는 Al-C계, Al-B-C계 및 B-C계로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법 및 이에 따른 탄화규소 소결체에 관한 것으로, 저온에서 소결되면서도 치밀화되며, 높은 강도 및 전기전도성을 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/573 (2013.01)
C04B 35/575 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

소결조제를 포함하는 탄화규소 소결체에 있어서,

상기 소결조제는 Al을 포함하고,

상기 탄화규소 소결체는 그레인(grain) 내부에 0.97 내지 4.38 wt%의 Al을 포함하는 탄화규소 소결체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄화규소 소결체는 그레인(grain) 내부에 0.1wt% 이상의 B를 더 포함하는 탄화규소 소결체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄화규소 소결체의 비저항 값이 1 ~ 10^{-4}Ω·㎝ 인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체.

청구항 4

탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계; 및

상기 합성 분말을 소결하는 단계를 포함하고,

상기 소결조제는 Al-C계, Al-B-C계 및 B-C 계로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법.

청구항 5

Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성하여, 내부에 소결조제가 분포하는 SiC계 합성 분말을 제조하는 단계; 및

상기 합성 분말을 소결하는 단계를 포함하고,

상기 소결조제는 Al-C계, Al-B-C계 및 B-C 계로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1550 내지 2100℃인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법.

청구항 7

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 소결조제의 함량은 2 내지 13wt%인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 강도 및 전기 전도성을 갖는 탄화규소 분말, 탄화규소 소결체 및 이의 제조방법에 관한 것으로

서, 더욱 상세하게는 저온에서 소결되면서도 치밀화되고, 높은 강도 및 전기 전도성을 갖는 탄화규소 분말, 탄화규소 소결체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄화규소(SiC)는 높은 인장률을 갖는 강화재료이다. 알루미나(Al_2O_3)가 산화물 세라믹스의 대표라면 탄화규소는 비산화물 세라믹스의 대표라고 할 수 있다.

[0003] 탄화규소는 특히 내마모성을 대표로 하는 기계적물성, 고온강도 및 크립(creep) 저항성을 대표로 하는 열적 물성, 내산화성 및 내식성을 대표로 하는 내화학성 등 물성이 뛰어나 그 활용도가 매우 높으며, 현재 탄화규소는 '메카니컬 씰(mechanical seal)', '베어링', '각종 노즐', '고온 절삭공구', '내화판', '연마재', '제강용 환원재', '피뢰기' 등에 광범위하게 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 탄화규소 소결체를 제조하는 공정이 간단하거나 용이하지 않아 제조단가가 매우 높으며, 따라서 보다 더 활발히 이용될 수 없는 한계가 있어 이러한 제조단가 절감은 탄화규소 소결체를 제조하는데 있어 큰 과제라고 할 수 있다.

[0005] 이러한 탄화규소 소결체를 제조하는데 있어서, 소결조제가 필수적으로 사용되고 있는데, 이러한 소결조제로는 이트리아-알루미나 계열, 금속/철/알루미늄 혼합물, 베릴륨화합물, 붕소화합물 등이 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 이러한 소결조제를 이용하는 경우에도 약 1600℃ 전후에서 우수한 물성을 갖는 탄화규소 소결체를 제조함에 있어서, 2000℃ 이상의 매우 고온의 환경에서 장시간 동안 제조하여야 실용적인 의미를 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

[0007] 특히, 현재 액상 소결법으로 우수한 고온 강도를 갖는 탄화규소 소결체를 제조하는 방법으로서, 높은 결과값이 보고된 바 있는데(Kim et al. Acta Mater., 2007), 상기 소결체는 2000℃에서 6시간 동안 소결하여 제조되었으며, 소결조제로서 Sc_2O_3-Ru_2O_3-AlN을 사용하였고, 상온에서의 인장강도가 644MPa, 1600℃에서의 인장강도가 600MPa로 측정되었다.

[0008] 이보다 낮은 온도에서 액상소결법으로 제조된 탄화규소 세라믹스들은 많은 경우 1500℃ 이하에서 강도의 급격한 감소를 나타내었는데, 예를 들어 Al_2O_3-Y_2O_3 계 소결조제를 사용할 경우 1950℃에서 소결이 가능하나 1400℃에서 곡강도 측정시 강도의 감소와 함께 강한 소성변형이 관찰되는 문제점이 있었다(A.L. Ortiz et al., J. Europ. Ceram. Soc., 24, 3245-3249 (2004)).

[0009] 또한, B_4C와 C를 소결조제로 사용하여 고상소결한 탄화규소는 1500℃ 까지 상온보다 우수한 강도를 유지하였으나 치밀화를 위해서는 2150℃의 높은 소결온도가 필요하다는 문제점이 있었다(G. Magnani et al., J. Europ. Ceram. Soc., 21, 633-638 (2001)).

[0010] 즉, 1500℃ 까지 강도 저하가 적은 우수한 고온 물성을 나타내는 탄화규소 소결체는 소결온도가 매우 높고 장시간의 소결유지시간을 필요로 하는 문제점이 여전히 남아있다.

[0011] 특히, 높은 소결온도는 매우 많은 에너지를 필요로 하며, 이는 탄화규소 소결체의 제조 단가 상승으로 이어지는 문제점이 있으며, 따라서 탄화규소의 물성을 그대로 유지하면서 소결온도를 낮출 수 있는 소결조제의 개발이 필요하며, 이에 따라, 저온에서 소결되면서도 치밀화된 탄화규소 소결체의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

[0012] 또한, 최근 높은 전기 전도성을 갖는 탄화규소 소결체에 대한 연구 결과들이 활발히 보고되고 있다.

[0013] 이러한, 높은 전기 전도성을 갖는 탄화규소는 고온용 발열체, 고에너지용 소자 등 다양한 분야에 활용이 기대되고 있다.

[0014] 예를 들어, 높은 전기전도성을 갖는 TiN 등을 SiC에 2차상으로 첨가하는 방법을 통하여 비저항 값을 1.8×10^{-4} Ω·㎝까지 감소시킨 것이 보고되고 있으나,이 경우, 2차상과의 열팽창 계수 차이에 의한 잔류응력 문제가 발생할 수 있으며, 또한 소결 조건이 2000℃, 40MPa, 3시간으로 고온, 고압에서 비교적 장시간의 소결이 필요하다는 단점이 존재한다.

[0015] 따라서, 기존 보다 낮은 온도 및 압력에서 단시간 소결된 후 치밀화되면서도 높은 전기 전도성을 나타내는 탄화규소 분말 및 소결체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상술된 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 저온에서 소결되면서도 치밀화되고, 높은 강도 및 전기 전도성을 갖는 탄화규소 분말, 탄화규소 소결체 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0017] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 소결조제를 포함하는 탄화규소 소결체에 있어서, 상기 소결조제는 Al을 포함하고, 상기 탄화규소 소결체는 그레인(grain) 내부에 0.97 내지 4.38 wt%의 Al을 포함하는 탄화규소 소결체를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 탄화규소 소결체는 그레인(grain) 내부에 0.1wt% 이상의 B를 더 포함하는 탄화규소 소결체를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 탄화규소 소결체의 비저항 값이 1 ~ 10^{-4}Ω · ㎝ 인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계; 및 상기 합성 분말을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 소결조제는 Al-C계, Al-B-C계 및 B-C 계로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계는, 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 혼합하는 단계; 및 상기 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 포함하는 혼합물을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 탄화 규소 원료물질은 Si 및 제1탄소원을 포함하며, 상기 소결조제 원료물질은 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질 및 제2탄소원을 포함하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1550 내지 2100℃인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 소결조제의 함량은 2 내지 13wt%인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명은 Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성하여, 내부에 소결조제가 분포하는 SiC계 합성 분말을 제조하는 단계; 및 상기 합성 분말을 소결하는 단계를 포함하고, 상기 소결조제는 Al-C계, Al-B-C계 및 B-C 계로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성하는 단계는, Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 SiC계 합성 분말은 내부에 각각 0.5wt% 이상의 Al 및 0.1wt% 이상의 B를 포함하는 탄화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1550 내지 2100℃인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체의

제조방법을 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 탄화규소 소결체의 비저항 값이 1 ~ 10^{-4}Ω·㎝인 것을 특징으로 하는 탄화규소 소결체를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 상기한 바와 같은 본 발명에서는, 저온에서 소결되면서도 치밀화되고, 높은 전기전도성을 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명에서는 2 내지 13wt%의 소량의 소결조제만으로도 치밀화된 탄화규소 소결체를 확보할 수 있으며, 이로 인해 높은 강도값을 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 탄화규소 소결체를 제조하는 방법을 도시한 흐름도이다.

도 2a 내지 도 2c는 다양한 조성 및 밀링 조건에서 합성된 SiC 분말의 XRD 데이터를 도시하는 그래프이다.

도 3a는 SiCAl3C1 조건에 따라 합성된 분말의 TEM 이미지이고, 도 3b는 SiCAl7C1 조건에 따라 합성된 분말의 TEM 이미지이다.

도 4는 합성된 분말의 입도 분포를 도시하는 그래프이다.

도 5는 SiCAl7C1 조건에 따라 합성된 분말의 HR-TEM(High Resolution-Transmission Electron Micrograph)이다.

도 6은 SiCAl5C1 조건에 따라 합성된 분말의 TEM 이미지이다.

도 7a는 SiCAl7C1 조건에 따라 소결된 탄화규소 분말의 TEM 이미지이고, 도 7b는 SiCAl7C1 조건에 따라 소결된 탄화규소 분말에서의 Al 원소의 EDS mapping 결과이다.

도 8a는 Al3C1 조성을 적용하여 1800℃, 20MPa의 조건에서 소결된 탄화규소 분말의 미세조직을 도시한 이미지이고, 8b는 Al12.5C1 조성을 적용하여 1650℃, 20MPa의 조건에서 소결된 시편의 미세조직을 도시한 이미지이다.

도 9는 소결조제의 함량을 증가시키면서 다양한 온도에서 소결시킨 시편들의 SEM 및 EDS 분석결과를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 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.

[0035] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.

[0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 탄화규소 소결체를 제조하는 방법을 도시한 흐름도이다.

[0041] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 탄화규소 소결체를 제조하는 방법은 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 혼합하는 단계를 포함한다(S100).

[0042] 상기 탄화 규소 원료물질이라 함은 탄화규소를 제조하기 위한 출발물질로 이해될 수 있으며, 또한, 소결조제 원료물질이라 함은 소결조제를 제조하기 위한 출발물질로 이해될 수 있다.

[0043] 또한, 상기 탄화 규소 원료물질은 Si 및 제1탄소원을 포함하며, 상기 소결조제 원료물질은 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질 및 제2탄소원을 포함할 수 있다.

[0044] 이때, 상기 제1탄소원 및 상기 제2탄소원은 그라파이트, 흑연, 카본블랙, 활성탄 등과 같은 고상의 탄소류일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 탄소원의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0045] 다음으로, 본 발명에 따른 탄화규소 소결체를 제조하는 방법은 상기 탄화규소 원료물질 및 상기 소결조제 원료물질을 포함하는 혼합물을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계를 포함한다(S110).

[0046] 즉, 상기 탄화규소 원료물질 및 상기 소결조제 원료물질을 혼합하여 혼합물을 제조한 후, 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말을 제조할 수 있다.

[0047] 이때, 본 발명에서는 상기 기계적 합금화 공정을 통해, 상기 소결조제가 내부에 균일하게 분포하는 SiC계 합성 분말을 제조할 수 있다.

[0048] 한편, 본 발명에서는 설명의 편의를 위하여, S100 단계와 S110 단계가 순차적으로 이루어지는 것으로 설명하고 있으나, 이와는 달리, S100 단계와 S110 단계가 동시에 이루어질 수 있다.

[0049] 즉, S100 단계에서의 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질 혼합공정을, 상술한 S110 단계의 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말을 제조하는 단계에서 동시에 실시할 수 있다.따라서, 본 발명에서 상기 S100 단계 및 S110 단계는, 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해, 소결조제가 내부에 균일하게 분포하는 SiC계 합성 분말로 제조하는 단계로 표현될 수 있다.

[0050] 이때, 상기 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정은 유성밀(planetary mill), 어트리션 밀(attrition mill), 스펙스 밀(Spex mill) 및 이와 유사한 원리로 작동하는 high energy ball mill을 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0051] 한편, 본 발명에서 상기 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 사용되는 볼(ball) 및 자(jar)는 각각 SiC 재질의 볼(ball)과 SiC 재질의 자(jar)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 즉, SiC 재질의 볼(ball)과 SiC 재질의 자(jar)를 사용함으로써, 밀링 공정에서 볼(ball) 및 자(jar)로부터 유입되는 불순물의 혼입을 방지할 수 있다.

[0053] 다만, 본 발명에서 상기 볼(ball)과 자(jar)의 재질을 제한하는 것은 아니며, 예를 들어, WC 재질의 볼(ball)을 사용하는 경우에, milling 후 합성된 SiC계 분말에 WC 가 혼입되기는 하나, 이 분말을 사용한 경우에도 SiC jar 및 ball을 사용하여 합성한 분말과 유사한 저온 소결거동 및 고 전기 전도성을 나타냄을 확인하였다.

[0054] 한편, 상기 합성 분말 제조 단계에서 예상되는 화학반응식은 다음과 같다.

[0055] $Si + C \rightarrow SiC$ (반응식1)

[0056] 상기 반응식 1에 의하여, 본 발명에 따른 탄화규소가 합성되며, 이 때 높은 milling energy에 의하여 첨가된 소결조제들이 합성 된 탄화규소 내부로 비교적 균질하게 혼합되어 들어가게 된다.

[0057] 즉, 본 발명에서는 상기 합성 분말을 제조하는 단계에 의하여, 탄화규소, 즉, SiC가 합성되고, 또한, 소결조제, 예를 들면 Al-C가, 합성된 SiC 내부로 비교적 균일하게 혼합되며, 이후의 공정인, 상기 소결조제가 혼입된 탄화

규소 분말의 소결 공정에 의하여, 높은 전기 전도성을 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

[0058] 한편, 상술한 바와 같이, 소결조제 원료물질은 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질 및 제2탄소원을 포함할 수 있으며, 따라서, 본 발명에서 소결조제는 Al-C계, Al-B-C계 및 B-C 계로 이루어지는 적어도 어느 하나에 해당하며, 예를 들어, Al-C, Al-B-C, Al-B_4C-C, B-C 및/또는 B_4C-C에 해당할 수 있다.

[0059] 상기 소결조제는 합성된 탄화규소 분말의 내부에 비교적 균일하게 분포가 가능하며, 이때, 상기 합성 분말에서 상기 소결조제의 함량은 1.5 내지 15wt%일 수 있다.

[0060] 즉, 본 발명에서는 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질 혼합하고, 이를 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말을 제조함으로써, 탄화규소 소결체를 합성함에 있어 필요한 탄화규소와 소결조제를 제조할 수 있고, 이때, 상기 소결조제는 탄화규소 분말 내부에 비교적 균일하게 분포하도록 제조할 수 있으므로, 기존 보다 소결조제의 양을 줄이거나 더 저온 혹은 낮은 압력에서 탄화규소의 치밀화를 달성할 수 있다.

[0061] 따라서, 상술한 바와 같이, 상기 합성 분말에서 상기 소결조제의 함량은 2 내지 13wt%로, 적은 양의 소결조제를 통해 치밀하게 소결된 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

[0062] 한편, 본 발명에 따른 S100 단계 및 S110 단계는 다음과 같이 표현될 수 있다.

[0063] 상기에서는 설명의 편의를 위하여, S100 단계에서, 상기 제1탄소원 및 상기 제3탄소원을 각각 구분하여 설명하고 있으나, 이들을 혼합하는 경우, 하나의 탄소원에 해당할 수 있다.

[0064] 따라서, 상기 S100단계는 Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 혼합하는 단계로 표현될 수 있으며, 상기 탄소원은 그라파이트, 카본블랙, 활성탄 등과 같은 고상의 탄소류일 수 있다.

[0065] 이 경우, 본 발명에 따른 S110 단계는 Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 포함하는 혼합물을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계로 표현될 수 있다.

[0066] 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 S100 단계과 S110 단계는 동시에 진행될 수 있으며, 이 경우, 본 발명에서 상기 S100 단계 및 S110 단계는, Si와 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질과 탄소원을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조하는 단계로 표현될 수 있다.

[0067] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 탄화규소 소결체를 제조하는 방법은 상기 합성 분말을 소결하는 단계를 포함한다(S120).

[0068] 상기 소결(Sintering)이란 분말을 원료로 사용해 만들어진 성형체를 고온에서 치밀화시키는 과정을 의미하는 것으로, 치밀화와 입자성장은 대표적인 소결현상이라고 할 수 있다.

[0069] 상기 소결(Sintering)은 치밀화가 이루어지는 기술적인 방법에 따라 상압소결(Normal Sintering), 가압소결(Pressure Sintering), 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering) 등으로 분류될 수 있다.

[0070] 상압소결은 통상의 소결공정으로 성형체를 대기압의 공기 혹은 불활성 분위기의 고온에서 열처리해 치밀화하는 방법이이고, 가압소결은 소결체의 외부에서 압력을 가해 치밀화하는 방법이며, 스파크 플라즈마소결은 소결체에 압력을 가함과 동시에 고전류의 펄스를 흐르게 함으로써 저온에서 치밀화하는 방법을 의미한다.

[0071] 본 발명에서 상기 합성 분말을 소결하는 단계는 상압소결(Normal Sintering)법, 가압소결(Pressure Sintering)법, 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 이용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 합성 분말의 소결방법을 제한하는 것은 아니다.

[0072] 이때, 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1550 내지 2100℃일 수 있고, 소결 분위기는 진공, 아르곤(Ar) 및 질소 분위기일 수 있으며, 또한, 예를 들어, 스파크 플라즈마소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 5 ~ 120 분간 유지함으로써 반응을 진행할 수 있다.

[0073] 이로써, 본 발명에 따른 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다(S130).

[0074] 이하에서는 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 기재하기로 하며, 다만, 본 발명에서 상기 실험예에 제한되는 것

은 아니다.

[0075] [실험예]

[0076] 먼저, 본 발명에서는 Al, Si, B_4C 및 Carbon black을 원료 물질로 사용하였다. 즉, 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 탄화 규소 원료물질은 Si 및 제1탄소원을 포함하며, 소결조제 원료물질은 Al, B, 및 B_4C로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질 및 제2탄소원을 포함할 수 있으며, 상기 Carbon black의 일부는 상기 제1탄소원으로, 또 다른 일부는 상기 제2탄소원으로 사용될 수 있다.

[0077] 각 실험에 사용된 원료 물질의 조성 및 약어를 하기 표 1에 도시하였다.

표 1

[0078]

약어	원료조성 (wt%)	Al 함량 (wt%)	Excess C 함량 (wt%)	B_4C 함량 (wt%)
Al0.86C1	68.87 Si + 30.62 C + 0.5 Al	0.5	1	0
Al1C1	68.80 Si + 30.62 C + 0.59 Al	0.59	1	0
Al2C1	68.25 Si + 30.58 C + 1.17 Al	1.17	1	0
Al3	68.40 Si + 29.84 C + 1.76 Al	1.76	0	0
Al3C0.5	68.05 Si + 30.19 C + 1.76 Al	1.76	0.5	0
Al3C1	67.70 Si + 30.54 C + 1.76 Al	1.76	1	0
Al4C1	67.15 Si + 30.50 C + 2.35 Al	2.35	1	0
Al5C1	66.61 Si + 30.46 C + 2.93 Al	2.93	1	0
Al5C2	65.91 Si + 31.16 C + 2.93 Al	2.93	2	0
Al7	66.21 Si + 29.69 C + 4.10 Al	4.10	0	0
Al7C0.5	65.86 Si + 30.04 C + 4.10 Al	4.10	0.5	0
Al7C1	65.51 Si + 30.39 C + 4.10 Al	4.10	1	0
Al10C1	63.87 Si + 30.27 C + 5.86 Al	5.86	1	0
Al12.5C1	62.50 Si + 30.17 C + 7.33 Al	7.33	1	0
Al15C1	61.13 Si + 30.08 C + 8.80 Al	8.80	1	0
Al20C1	58.39 Si + 29.88 C + 11.73 Al	11.73	1	0
B05Al1C1	68.29 Si + 30.21 C + 1 Al + 0.5 B_4C	1	1	0.5
B05Al2C1	67.59 Si + 29.91 C + 2 Al + 0.5 B_4C	2	1	0.5
B1C1	68.64 Si + 30.36 C + 1 B_4C	0	1	1

[0079] 상기 표 1에서 예를 들어 "Al3"는 SiC의 합성을 위해 Si:C의 비율은 1:1로 고정한 채, 소결 조제로 Al:Si:C의 몰 비를 화합물인 Al_4SiC_4와 동일한 비율인 4:1:4로 하여 그 양을 3wt%로 조절하였음을 의미하고, "Al5C1"에서 "Al5"는 SiC의 합성을 위해 Si:C의 비율은 1:1로 고정한 채, 소결 조제로 Al:Si:C의 몰 비를 4:1:4로 하여 그 양을 5wt%로 조절하였으며 "C1" 은 1wt%의 excess carbon이 추가로 포함됨을 의미하며, "B1C1"는 SiC의 합성을 위해 Si:C의 비율은 1:1로 고정한 채, 소결 조제로 B_4C 및 C의 양을 각각 1wt% 씩 추가하였음을 의미한다.

[0080] 따라서 Al2C1 조성의 경우 실제 조제 함량은 2.17wt% 이고 Al20C1 조성의 경우 조제 함량은 12.73wt% 이다.

[0081] 한편, 첨가된 소결조제 중 SiC의 양을 제외한 Al, C 및 B_4C의 양을 별도로 표시하였다.

[0082] 다음으로, 상술한 바와 같은 원료 조성의 혼합물을 기계적 합금화 공정에 의해 합성 분말을 제조하였으며, 구체적으로, 오염을 최소화하기 위하여 SiC jar와 SiC ball을 이용하는 유성밀을 사용하여 360rpm 및 400rpm으로 72시간 동안 혼합하여 주었다. 이때, 볼 대 상기 원료 조성 파우더의 비율은 1:6.67로 하였으며, 밀링 공정 도중의 분말의 산화를 막기 위하여, 유성밀에 사용되는 jar는 Ar 분위기의 글러브 박스에서 밀봉되었다. 또한, 합성된 분말은 Ar 분위기의 글러브 박스 내부에서 150메쉬의 체를 이용하여 걸러졌다.

[0083] 이하에서는 기계적 합금화 공정에 의해 제조된 합성 분말의 특성을 설명하기로 한다.

[0084] 밀링 공정 도중 ball 및 jar로부터의 오염도를 실험 전 및 후 ball의 질량변화를 조사 및 계산하여 하기 표 2에 도시하였다.

표 2

[0085]

약어	rpm	ball 오염도	
		SiC(%)	Al(%)
SiCAl3C1	360	1.93	0.19
	400	6.7	0.67
SiCAl7C1	360	2.6	0.26
	400	6.3	0.63

[0086] 상기 표 2를 참조하면, EDS 분석 결과 상용 SiC ball에는 Al이 포함되어 있으며 그 함량은 약 10wt%임을 알 수 있었다. 따라서 milling 도중 첨가된 Al의 오염량은 유성밀의 회전수가 360rpm인 경우 약 0.2 내지 0.3wt%로 비교적 낮게 나타났으나, 400rpm일 때에는 약 0.6 내지 0.7wt%로 오염이 증가함을 알 수 있었다. 한편, Jar는 반응소결 SiC(reaction-bonded Silicon Carbide, RBSC)로, jar로부터의 Al오염은 거의 발생하지 않았다.

[0087] 또한, 합성된 분말의 상을 분석하기 위해 X-선 회절분석기를 이용하여 Cu Ka조건으로 측정하였고, 분말의 미세구조 및 화학적 조성은 EDS가 부착된 고배율 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다.

[0088] 또한, 합성된 분말의 입도 분포는 입도분석기를 이용하여 측정하였고, 분말 내부에 존재하는 결정립의 평균크기는 image analyzer(nano measurer)를 이용하여 측정하였다.

[0089] 도 2a 내지 도 2c는 다양한 조성 및 밀링 조건에서 합성된 SiC 분말의 XRD 데이터를 도시하는 그래프이다.

[0090] 도 2a 내지 도 2c에서 예를 들어, Al3C1_360rpm은 Al_4SiC_4 조성을 갖는 Al-Si-C 소결 조제의 양을 3wt%, 탄소 소결조제의 양을 1wt%로 조절하고, 밀링 공정에서의 rpm을 360으로 제어했음을 의미하고, Al5C1_400rpm은 Al_4SiC_4 조성을 갖는 Al-Si-C 소결 조제의 양을 5wt%, 탄소 소결조제의 양을 1wt%로 조절하고 밀링 공정에서의 rpm을 400으로 제어했음을 의미한다.

[0091] 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, 소결조제 함량을 3 내지 7wt%로 변화시키거나 excess carbon인 제3탄소원의 함량을 0.5 및 1wt%로 증가시킨 경우, 또한, 밀링 공정에서의 rpm을 360 내지 400으로 변화시킨 경우에도 XRD data에서는 큰 차이를 발견할 수 없었으며, 모든 분말이 잔류 Si, Al 및 C 없이 ß-SiC (3C-SiC)로만 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0092] Si와 C가 기계적 합금화(Mechanical alloying)를 통해 SiC로 합성되는 메커니즘은 C원자가 직접적으로 Si의 자리를 대신하여 C를 포함하고 있는 비정질(amorphous)의 Si 형태로 존재하다가, 밀링 공정이 진행되면서 입자가 미세해지고, 화학적으로 액티브한 defect sites가 증가하게 되면서 SiC를 형성하게 된다.

[0093] XRD 분석결과 Al, B_4C 및 carbon 피크가 보이지 않는데, 이는 high energy milling으로 인해서 그 성분이 SiC 내부에 균일하게 분포하였기 때문으로 판단된다.

[0094] 또한, SiC ball과 SiC jar를 이용했기 때문에 오염으로 인한 다른 이차상은 보이지 않았다. SiC 피크는 broad한 형태를 띠고 있는데, 이는 high energy milling을 통해 crystallite size가 많이 감소했기 때문이다. Sherrer 식을 이용하여 360 및 400rpm으로 합성된 분말의 crystallite size를 계산한 결과 각각 17.6 및 12.7nm였다.

[0095] 또한, Al12.5C1 조성까지는 소결조제 양의 증가에 따른 분말 특성의 변화가 크게 관찰되지 않았으나 Al15C1 조성의 경우 분말 응집이 관찰되었고 특히 Al20C1 조성의 경우 milling 후 분말간의 응집이 매우 강하게 발생하여 후속 공정에 어려움이 나타났다. 그러나 얻어진 분말의 소결 결과 조제의 함량이 증가할수록 1550℃에서의 소결밀도는 증가하였다. 따라서 본 발명에서 Al-Si-C계 소결조제의 양을 20wt% 이하로, 즉 전체 소결조제의 양을 13wt% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0096] 도 3a는 SiCAl3C1 조건에 따라 합성된 분말의 TEM 이미지이고, 도 3b는 SiCAl7C1 조건에 따라 합성된 분말의 TEM 이미지이다.

[0097] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 입자는 구형으로, 10 내지 20nm의 Primary SiC particle과 amorphous 상태의 Si-C 상들이 뭉쳐 particle size가 약 100nm 내외로 구성되어 있었다. 이러한 응집은 high energy ball milling 도중의 cold welding 때문으로 생각된다. 또한 분말 내부에 어두운 점과 같이 형성된 부분은 SiC가 부분적으로 결정화되었다는 것을 보여준다. 이때, Al3C1과 Al7C1 조성으로 Al 함량을 변화시켜 줄 경우 입자 크기 차이는 관

찰되지 않았다.

[0098] 도 4는 합성된 분말의 입도 분포를 도시하는 그래프이다.

[0099] 도 4를 참조하면, 100 내지 200nm 영역의 1차 peak와 1㎛ 내외의 2차 peak가 존재하는 bimodal 형태가 나타났는데, SEM 및 TEM 관찰 결과 1㎛ 내외의 peak는 더 작은 입자들의 응집으로 형성된 것을 알 수 있었으며 대부분의 입자 크기는 300nm 이하임을 알 수 있었다.

[0100] 도 5는 SiCA17C1 조건에 따라 합성된 분말의 HR-TEM(High Resolution-Transmission Electron Micrograph)이다.

[0101] 도 5를 참조하면, 비정질의 Si 및 C 기지상 내부에 결정화된 SiC 입자를 확인할 수 있다. 결정화된 입자의 크기가 2nm정도로 매우 작은 입자도 관찰되었다. 또한, 100nm 내외의 크기인 입자의 표면은 amorphous 상태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 표면의 amorphous 상으로 인해서 높은 소결 구동력과 확산 속도를 갖으며 반응 계면이 증가하였는데 이는 SiC의 저온소결을 촉진시킬 수 있다.

[0102] 도 6은 SiCA15C1 조건에 따라 합성된 분말의 TEM 이미지이고, 하기 표 3은 도 6의 포인트에 따른 원소 함량을 나타낸다.

표 3

[0103]

포인트	원소 함량 (wt%)			
	C	O	Al	Si
003	37.3	1.57	1.94	59.2
004	40.24	2.48	1.83	55.44
005	29.91	2.28	1.69	66.12
006	42.88	3.93	2.17	51.01

[0104] 도 6 및 표 3을 참조하면, Al5C1 조건에 따라 합성된 다양한 분말에서 측정된 Al의 원소 함량은, 다양한 분말 간에 Al의 함량 편차가 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 소결조제가 분말 내부에 균일하게 분포할 경우 분말의 소결특성이 향상됨은 잘 알려져 있다. Sol-gel 법 또는 공침법으로 산화물 분말을 만들 때, 소결조제가 산화물 분말 안에 균일하게 분포하게 만들어 줄 경우 분말과 소결조제를 따로 합성하여 나중에 혼합해 준 경우에 비하여 더 낮은 온도에서 치밀화가 완료됨이 보고되고 있다.

[0105] SiC 내부에 Al 및 B의 고용 한계는 각각 0.5wt% 및 0.1wt% 로 알려져 있으나 상기 방법으로 합성된 SiC 분말은 도 6 및 표 1과 같이 그 내부에 고용 한계 이상의 Al 및 B를 포함 할 수 있으며, 이는 본 발명의 주요 특징 중 하나라고 할 수 있다.

[0106] 따라서, 본 발명에서는 이러한 SiC 분말 내부에 존재하는 높은 Al 및 B 함량에 의해, 소량의 소결 조제 첨가로도 저온에서 우수한 소결 특성을 나타내며 높은 전기 전도성을 갖게 된다.

[0107] 이상과 같은 합성 분말을 통해, 다음의 소결 공정을 진행하였다.

[0108] 즉, 상기 합성 분말을 소결하기 위하여, 각 조성의 합성된 분말을 그라파이트 몰드에 넣고 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법(승온 속도 100℃/min)을 이용하여 1기압의 Ar분위기에서 20MPa~40MPa 일축 압력하에 1550 내지 2100℃의 온도에서 30분간 소결하였다.

[0109] 이하에서는 소결 공정을 통해 제조된 탄화규소 소결체 분말의 특성을 설명하기로 한다.

[0110] 탄화규소 소결체 시편의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 구했으며, 시편의 이론밀도는 rule of mixture 이용해 구한 다음, 상대밀도를 구하였다.

[0111] 또한, 탄화규소 소결체의 미세구조는 주사전사현미경 (SEM)을 사용하여 관찰하였다. 미세구조를 나타내기 위하여 1㎛까지 소결체 표면을 polishing 하였다. 강도 측정을 위하여 시편은 1.5×2×25mm의 bar 형태로 가공한 후 4점 곡강도기를 이용하여 6개의 시편을 이용하여 강도를 측정하였다.

[0112] 하기 표 4는 다양한 조성 및 소결 조건에서 치밀화된 시편의 상대밀도를 나타내고 있다.

[0113] 압력 및 시간 표시가 없는 경우 20MPa, 30분의 압력 및 유지시간으로 소결되었으며 그 이외의 압력 및 유지시간 조건 하에서 소결된 경우 별도로 표기하여 주었다.

표 4

소결온도 (℃) / 조성	1550	1600	1650	1700	1750	1800	1850	1900	1950	2000	2100
Al0.86C1								78.4	79.3	89.1	
Al1C1							79.6	83.4	82.6	86.6	93.5
Al1C1 (2h)											91.9
Al1C1 (40MPa)											92.8
A2C1							93.4	97.0	97.8		
Al3							94.5				
Al3C0.5						97.8	94.5				
Al3C1					94.2	97.6	96.5		94.0		
Al4C1									95.0		
Al5C1				95.4	96.8	94.6					
Al5C1 (400rpm)				92.6	96.6	93.8			93.7		
Al5C2				89.4	94.4	95.0	93.6	93.3			
Al7			94.6	97.7							
Al7C0.5			95.9	96.4							
Al7C1		84.3	97.0	96.2	95.9						
Al10C1		94.8	97.2								
Al12.5C1	78.0	97.7									
Al12.5C1 (40MPa)	88.6										
Al12.5C1 (40MPa, 4h)	98.1										
Al20C1	90.4										
B1C1				81.6	92.8	91.2	93.1				
B1C1 (30MPa)						95.3	95.8				
B1C1 (30MPa, 2h)					95.3	97.8					
B05Al1C1							98.0	98.2	98.6		
B05Al2C1			83.1	90.3	95.9	96.4					

[0114]

[0115] 상기 표 4를 참조하면, Al_4SiC_4 조성 기준으로 3, 5, 7, 10 및 12.5wt% 첨가되고 excess carbon이 1wt% 추가로 첨가된 조성의 경우, 20MPa의 가압 조건으로 소결 시 가장 높은 소결밀도를 나타내는 온도는 각각 1800, 1750, 1650, 1650 및 1600℃였다. 이 보다 소결온도가 낮을 경우 치밀화가 완전히 일어나지 못하고 소결온도가 높을 경우 과소결에 의한 입성장으로 다시 밀도가 감소하는 현상이 관찰되었다. Al의 함량이 0.59wt% 이하인 경우 소결온도, 압력 및 유지시간을 2100℃, 40MPa 및 2시간으로 증가시켜도 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다. 반면 Al12.5C1 조성의 경우 소결 압력을 20MPa에서 40MPa로, 유지시간을 30분에서 4시간으로 증가시킨 결과 1550℃에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

[0116] Al12.5C1, Al15C1 및 Al20C1 조성의 경우 1550oC, 20MPa 소결 후 상대밀도가 78.0, 83.4 및 90.4%로 지속적으로 증가하였으며 이로부터 본 발명에 의한 소결 촉진 효과는 소결조제의 총량이 12.73wt% 첨가된 Al20C1 조성까지도 유효함을 알 수 있었다.

[0117] 고온 소결은 공정 단가를 증가시키나 뒤에 설명하는 바와 같이 고온에서의 소결은 시편의 전기 전도도를 크게 향상시킬 수 있다. 20MPa의 가압 조건에서는 1550℃ 이하에서는 치밀한 소결체를 얻을 수 없었으며 2100℃ 이상에서는 대량생산에 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 상기 소결 단계에서의 소결온도는 20MPa의 가압소결 조건일 경우 1550 내지 2100℃인 것으로 임계적 의의를 갖는다. 그러나 최저 소결온도는 소결 압력을 증가시킴에 따라 감소할 수 있음은 자명하다.

[0118] 또한, Al_4SiC_4 기준으로 소결조제의 양을 3wt%로 고정하고 excess carbon의 함량을 0, 0.5 및 1wt%로 증가시킬 경우 상대밀도는 94.5, 94.5 및 96.1%로, 1wt%의 excess carbon이 SiC의 소결을 추가적으로 촉진시킴을 알 수

있었다. 이는 excess carbon의 첨가가 SiC 분말 표면의 SiO_2를 제거하기 때문으로 생각된다. Excess carbon이 2wt% 들어간 Al5C2 조성의 경우 1wt% 첨가된 Al5C1 조성보다 상대밀도가 낮게 나타났으며, 이보다 excess carbon의 양이 증가 할 경우 소결성이 크게 감소하였다. 따라서, 본 발명에서는 상기 혼합물은 excess carbon을 0.5 내지 2wt%의 범위로 포함하는 것이 바람직하다. 한편, 3 ~ 5%의 수축이 일어나는 초기 소결 단계는, high energy ball milling으로 인해 심하게 왜곡되고, 분쇄된 수십 nm 크기의 미세입자들이 rotation과 rearrangement되는 단계이다. 또한, 초기 소결 단계에서의 입자 재배열이 mass transport를 통한 중기 소결과 말기 소결 모두에 영향을 미치기 때문에, 초기 소결 단계가 매우 중요할 것으로 생각된다. 360rpm과 400rpm에서 합성된 분말의 소결성을 비교해본 결과, 20MPa의 압력 조건에서 360rpm에서 합성한 분말의 소결 온도가 약 50℃ 정도 낮게 나타났다. 밀링 공정에서의 rpm이 360rpm 보다 낮을 경우 3일 밀링 후에도 잔류 Si가 존재함을 XRD 분석으로부터 알 수 있었으며, 따라서, 본 조건에서는 360rpm으로 3일 밀링하는 것이 최적의 합성조건임을 알 수 있었다. 다만, 본 발명에서 상기 밀링 공정에서의 rpm 및 milling 시간을 제한하는 것은 아니며, milling 후 잔류 Si가 존재하지 않거나 소량 존재하는 공정 조건을 범위로 포함하는 것이 바람직하다.

[0119] 도 7a는 SiCAl7C1 조건에 따라 합성된 탄화규소 분말의 TEM 이미지이고, 도 7b는 SiCAl7C1 조건에 따라 합성된 탄화규소 분말에서의 Al 원소의 EDS mapping 결과이다.

[0120] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, SiC 분말 내부에 소결조제인 Al이 매우 고르게 퍼져있는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 또한, 표 1을 참조하면, 기계적 합금화(Mechanical alloying)을 통하여 얻은 매우 미세한 분말과 아몰퍼스 상태의 Si-C 형성과 더불어 소결조제의 매우 균일한 분포를 통하여, 1650℃-20MPa의 소결 조건에서 5wt% 내외의 Al 및 C 소결 조제만을 사용하여도 상대밀도 97% 이상의 치밀화 된 SiC 소결체를 얻을 수 있었다.

[0122] 도 8a는 Al3C1 조성을 적용하여 1800℃, 20MPa의 조건에서 소결된 탄화규소 분말의 미세조직을 도시한 이미지이고, 8b는 Al12.5C1 조성을 적용하여 1650℃, 20MPa의 조건에서 소결된 시편의 미세조직을 도시한 이미지이다.

[0123] 먼저, 도 8a를 참조하면, 3wt%의 Si_4AlC_4 조성 및 1wt%의 C를 소결조제로 포함하는 경우, 1800℃ 비교적 저온에서도 소결이 진행되는데, 그 결과 치밀한 SiC의 grain 크기는 3㎛ 내외로 관찰 되었다. 도 8b에서 소결조제의 양을 12.5wt%의 Si_4AlC_4 조성 및 1wt%의 C로 증가시키고 1650℃에서도 치밀화 시킨 경우 낮은 소결온도에 의하여 grain의 크기가 0.5㎛로 감소하였다.

[0124] 소결 시 Al은 SiC 내부에 고용되어 β-SiC에서 α-SiC로의 상변화를 촉진하며 동시에 높은 장경비를 갖는 판상의 입성장을 촉진하는 것으로 알려져 있다.

[0125] 한편, Al3C1 조성의 분말을 1800℃-20MPa의 조건으로 30min간 소결하여 얻은 시편의 4점 곡강도 값은 651MPa로 본 말명을 통하여 비교적 저온에서 소결된 SiC는 우수한 기계적 강도 값을 나타냄을 알 수 있었으며, 이 경우 시편에 첨가된 소결조제의 양은 약 1.8wt%의 Al과 1wt%의 C 등 총 2.8wt%이다.

[0126] 즉, 표 1을 참조하면, 본 발명의 결과 2.8wt%의 소량의 소결조제만을 사용하여서도(표 1의 Al3C1 조건), 1800℃, 20MPa의 비교적 저온의 조건에서도 상대밀도가 97.6%에 달하여, 치밀화된 탄화규소 소결체를 확보할 수 있었으며, 그 결과 얻어진 시편은 651MPa의 높은 강도값을 나타내었다.

[0127] 또한, 소결조제의 총량을 5.1wt%로 증가시킨 경우(표 1의 Al7C1), 1650℃, 20MPa의 저온 소결 조건에서도 상대밀도가 97.0%에 달하여, 치밀화된 탄화규소 소결체를 확보할 수 있었다.

[0128] 이상과 같이, 본 발명에서는 2 내지 5wt%의 비교적 소량의 소결조제를 사용하면서도 저온에서 소결되며 치밀화된 탄화규소 소결체를 제조할 수 있으며, 이로 인해 높은 강도값을 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

[0129] 도 9는 소결조제의 함량을 증가시키면서 다양한 온도에서 소결시킨 시편들의 SEM 및 EDS 분석결과를 도시하는 도면이다. 이때, 도 9a는 Al3C1 시편(1800℃-20MPa, 30min)의 결과이고, 도 9b는 Al5C1 시편(1750℃-20MPa, 30min)의 결과이며, 도 9c는 Al7C1 시편(1650℃-20MPa, 30min)의 결과이고, 도 9d는 Al12.5C1 시편(1600℃-20MPa, 30min)의 결과이다.

[0130] 원료 분말에 포함된 Al의 함량이 1.76, 2.93, 4.1 및 7.33 wt% 인 경우 EDS로 분석된 소결된 SiC grain 내부에 존재하는 Al의 함량은 소결 도중 일부가 확산에 의해 grain boundary 등에 편석 되면서 원래 분말에 포함 된 Al의 함량보다는 감소하였으나 각각 0.97, 1.55, 2.58 및 4.38wt%로 모든 경우 SiC grain 내부에 고용 한계인 0.5wt% 보다 높은 함량의 Al이 존재함을 알 수 있었다.

[0131] SiC grain 내부에 고용한계로 0.5wt%의 Al이 포함될 수 있음은 하기 문헌을 참조할 수 있다.

[0132] - Tana, H., Tajima, Y. and Kingery, W. D., Solid solubility of aluminum and boron in silicon carbide. Commun. Am. Ceram. Soc., 1982, 65(2), C-27뺺-29.

[0133] 이렇듯 본 발명의 결과로 제조된 높은 Al 및 B 함량을 갖는 분말을 소결할 경우 소결체 내부에 존재하는 grain 에도 원래의 고용 한계 값 보다 높은 Al 및 B가 존재하게 되는데 이는 본 발명의 주요 특징에 해당한다.

[0134] 한편, B_4C 및 C는 SiC의 소결조제로 다양하게 사용되어 왔으며 1.5-3wt% 내외의 소결조제 첨가로 2050℃에서 2 시간 이상 상압소결을 수행 할 경우 비교적 치밀한 소결체를 얻을 수 있다. 가압 소결의 경우 소결 온도는 감소하여 20MPa의 압력을 가할 경우 1wt% B_4C 첨가시 2200℃, 30분의 소결 조건이 보고되고 있고, 1wt% B, 1wt% C 조제의 경우 2020℃, 30분, 1wt% B_4C 및 1wt% C가 포함된 경우 1950℃, 20MPa의 조건이 보고되고 있다.

[0135] 하지만, 표 4와 같이 본 실험을 통하여 제조된 SiC 분말의 경우 2wt%의 소결조제를 사용하여 1800℃, 30MPa의 조건으로 2h 소결 시 치밀화가 완료되었으며, 동일 함량의 조제가 들어갈 경우 기존 결과보다 낮은 온도에서 치밀화가 가능함을 알 수 있는데, 이는 본 발명의 주요 특징에 해당한다.

[0136] 표 5는 다양한 조성 및 소결조건에서 치밀화된 SiC 시편의 비저항 값을 나타내었다.

[0137] 통전성 SiC를 제조하기 위한 연구는 최근 수년간 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 다양한 희토류 금속과 AlN 소결조제를 이용하여 질소 분위기에서 소결한 SiC 소결체의 비저항이 1.5×10^{-2}Ω·cm까지 낮아지는 것이 보고되고 있으며, yttrium nitrate 소결조제를 사용할 경우 2.8×10^{-3}Ω·cm로 매우 낮은 비저항을 갖는 SiC를 제조할 수 있음이 보고되고 있다.

[0138] 그러나 두 경우 모두 2050℃라는 고온, 20-40MPa의 압력 하에서 6-12 시간의 장시간 소결이 요구되었으며, 이러한 가혹한 조건에서의 소결은 생산 비용의 증가를 유발하게 된다.

[0139] 하지만, 본 발명에서 제시한 방법대로 제조된 SiC의 경우 1750℃ 내외의 온도, 20MPa의 압력으로 30분 소결된 시편도 10^{-4}Ω·cm 대의 낮은 매우 비저항 값을 나타내었다.

표 5

[0140]

구분	1600℃	1650℃	1700℃	1750℃	1800℃	1850℃	1900℃	2100℃
A11C1 (30MPa)								1.2×10^{-3}
A13C1						1×10^{-2}	1.5×10^{-2}	
A110C1	0.104	8×10^{-2}						
A112.5C1	0.108							
B4C0.5A11C1			1.4×10^{-3}	9×10^{-4}	6×10^{-4}			
B1C1				1.9×10^{-3}				
B1C1 (30MPa)					3.8×10^{-3}			

[0141] 상기 표 5를 참조하면, Al과 C를 소결조제로 사용할 경우 비저항은 10^{-1}~ 10^{-3}Ω·cm 범위의 값을 나타내었으며, 소결온도가 증가하고 소결조제의 양이 감소할 수록 전반적으로 비저항 값이 낮아짐을 알 수 있었다. 1600℃ 에서 소결된 시편들은 10^{-1}Ω·cm로 본 발명에서 제조된 시편들 중 가장 높은 비저항값을 나타내었으며 A11C1 조성을 2100℃에서 소결한 시편의 경우 완전한 치밀화가 이루어지지 않았음에도 불구하고 10^{-3}Ω·cm 범위의 낮은 비

저항 값을 나타내었다.

[0142] 이러한 차이는 소결온도가 감소할수록 평균 입경이 감소하면서 절연체 역할을 하는 grain boundary의 밀도가 높아지기 때문이다.

[0143] 반면 고온에서 소결될 경우 입성장에 의하여 절연체 역할을 하는 grain boundary의 밀도 감소로 전기 전도도가 증가한다. 따라서 첨가되는 소결조제의 양 및 소결온도에 의하여 전기 전도성을 조절하여 줄 수 있는데 이는 본 발명의 주요 특징에 해당한다.

[0144] 또한, 본 발명에서 소결조제에 B가 포함되지 않은 Al-C 조성의 경우 높은 전기 전도성을 위해서는 소량의 소결조제를 사용하고 소결온도를 2100℃ 범위까지 높혀서 치밀화 및 입성장을 촉진시켜 주어야 함을 알 수 있다.

[0145] 소결조제에 B이 포함된 B05A12C1, B1C1 조성의 경우 1700-1800℃의 낮은 온도에서 소결된 후에도 비저항 값이 10^{-3}~ 10^{-4}Ω · ㎝ 범위로 매우 낮게 나타남을 알 수 있었으며 이로부터 본 발명으로 제조된 시편에 B이 소량 포함될 경우 전기 전도성이 크게 개선됨을 알 수 있었다.

[0146] SiC에 1wt%의 Al 또는 B를 소결조제로 사용하여 Ar 분위기 하에서 2050℃, 20MPa의 소결조건으로 5시간 소결한 후 얻어진 SiC의 비저항이 각각 10^{3} ~ 10^{5}Ω · ㎝로 높음이 보고되고 있다.

[0147] 이 결과는 본 발명에서 제시된 방법과 유사한 소결조제 조성을 사용하여 얻어졌으나 본 발명에서 얻어진 비저항 값에 비하여 10^{6}Ω · ㎝이상 높은 비저항 값을 나타내었다.

[0148] 기존의 방법대로 소결조제를 첨가할 경우 B 및 Al의 고용 한계인 0.1 및/또는 0.5wt%의 조제 만이 각각 SiC 내부로 포함될 수 있는 반면 본 발명을 통하여 제조된 시편의 경우 이보다 월등히 높은 4.3wt% 이상의 Al이 SiC 그레인(grain) 내부에 포함될 수 있으며, 이에 의해 전기 전도성이 크게 향상된 것으로 판단된다.

[0149] 또한, 전기 전도성은 고온에서 입성장을 촉진시켜 전도성을 방해하는 grain boundary를 줄일수록 증가함을 알 수 있었다. 이상과 같은 본 발명에서는 예를 들어, Si, Al 및 C를 mechanical alloying에 의하여 합성함으로써, 소결조제인 Al이 내부에 균일하게 분포된 SiC 합성 분말을 제조할 수 있다.

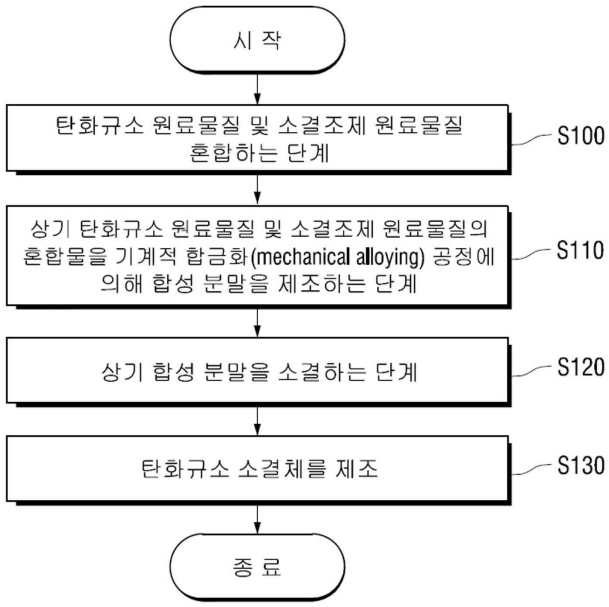
[0150] 이에 따라, 본 발명에서는 소결조제가 SiC 합성 분말의 내부에 균일하게 분포되고, 분포되고 기존 방법으로는 불가능한 높은 함량의 Al 및 B를 SiC grain 내부에 포함시킬 수 있기 때문에, 기존 방법에 비하여 SiC의 저온 소결 및 고 전기전도성이 가능하다.

[0151] 따라서, 본 소결조제를 넣고 Si 및 C의 mechanical alloying에 의해 단일상의 SiC계 분말을 합성할 경우, 저온 소결이 가능하며 높은 전기 전도성을 갖는 탄화규소 소결체를 제조할 수 있다.

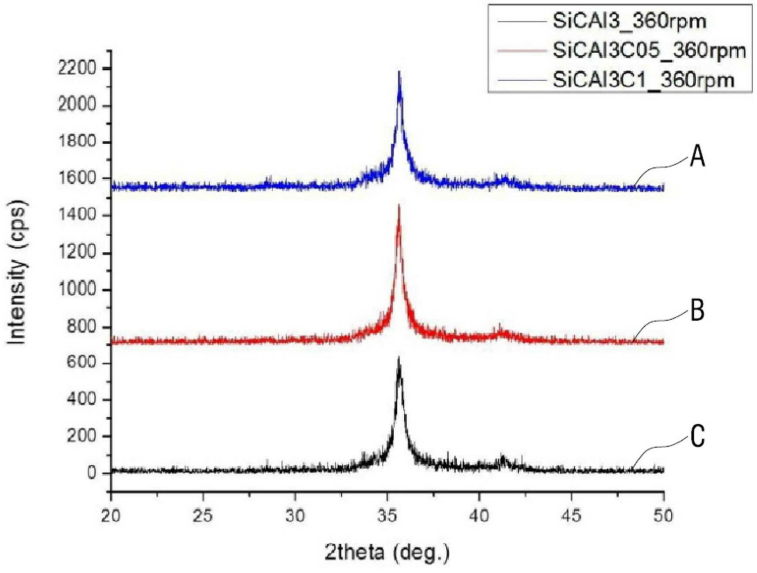
[0152] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

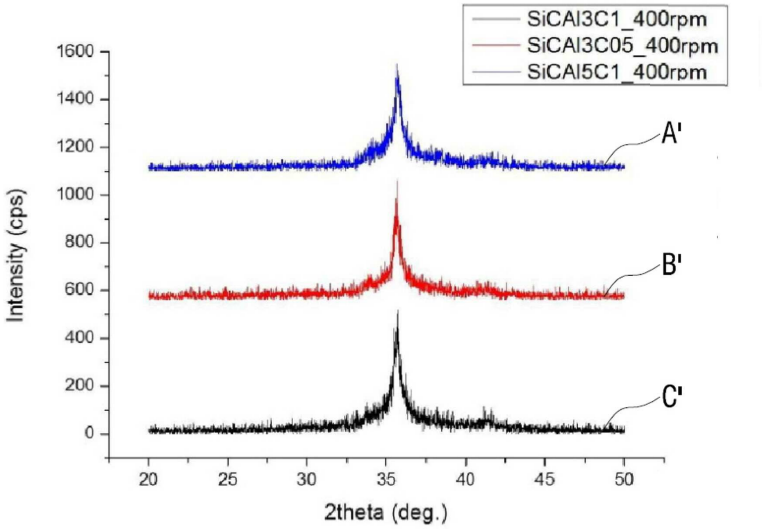
도면1


시 작
탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질 혼합하는 단계
S100
상기 탄화규소 원료물질 및 소결조제 원료물질의 혼합물을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말을 제조하는 단계
S110
상기 합성 분말을 소결하는 단계
S120
탄화규소 소결체를 제조
S130
종 료

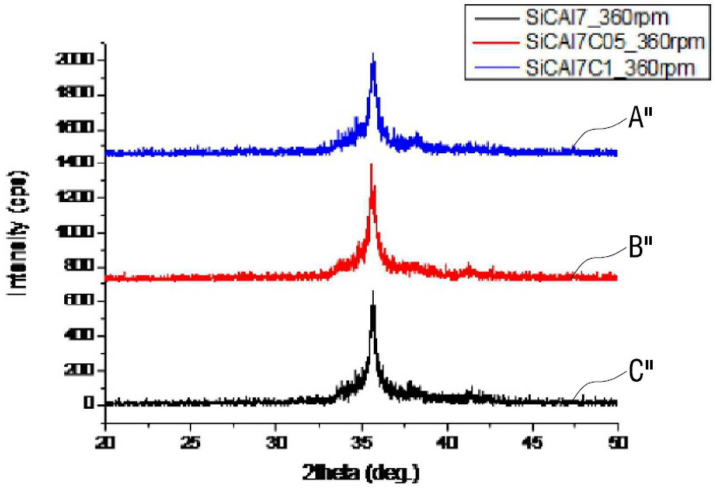
도면2a


SiCAl3_360rpm
SiCAl3C05_360rpm
SiCAl3C1_360rpm
A
B
C
Intensity (cps)
2theta (deg.)
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
20
25
30
35
40
45
50

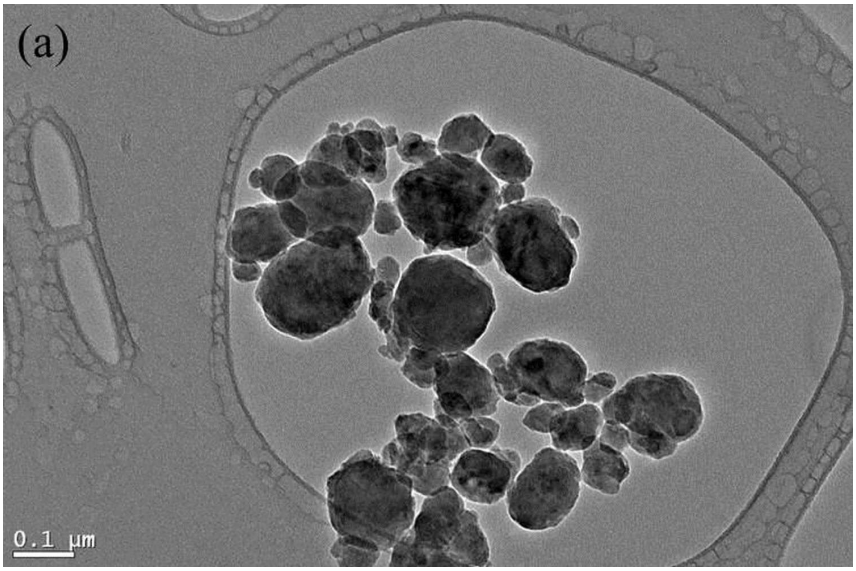
도면2b



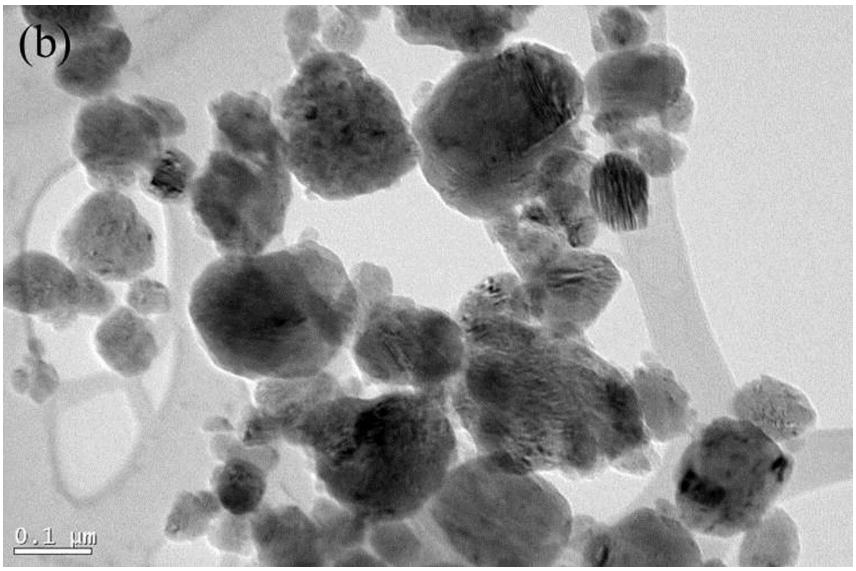
도면2c



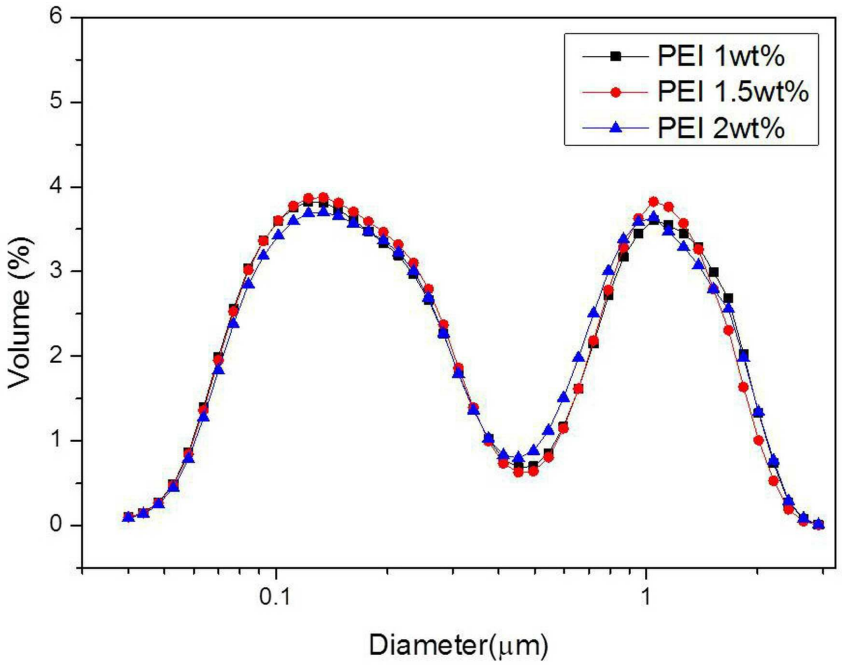
도면3a



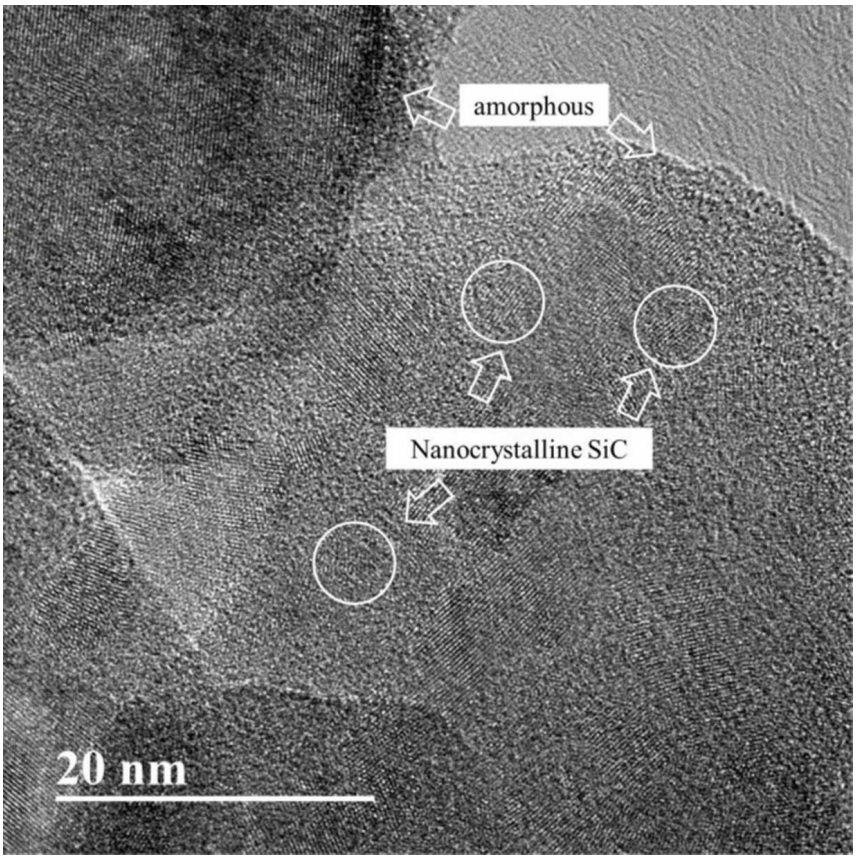
도면3b


(b)
0.1 μm

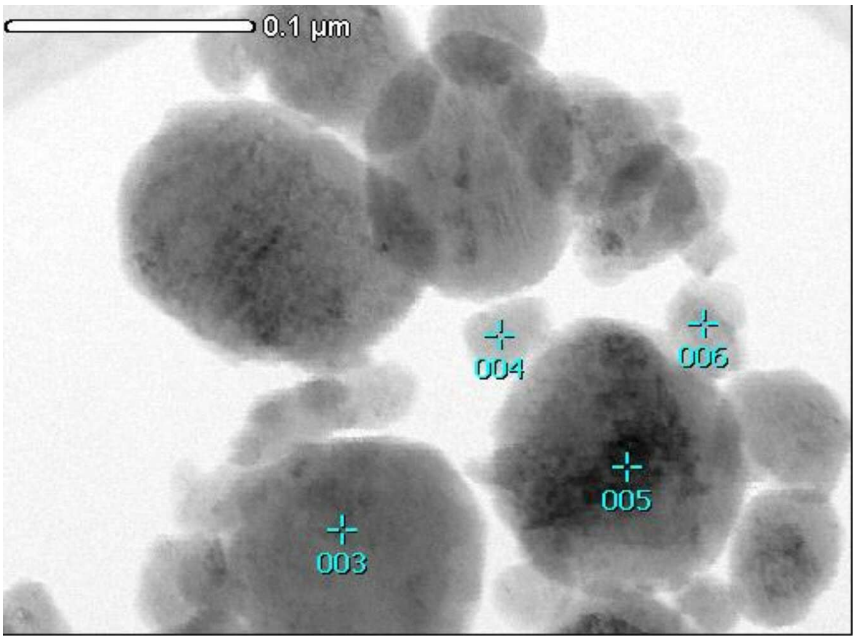
도면4


PEI 1wt%
PEI 1.5wt%
PEI 2wt%
Volume (%)
Diameter(μm)
0
1
2
3
4
5
6
0.1
1

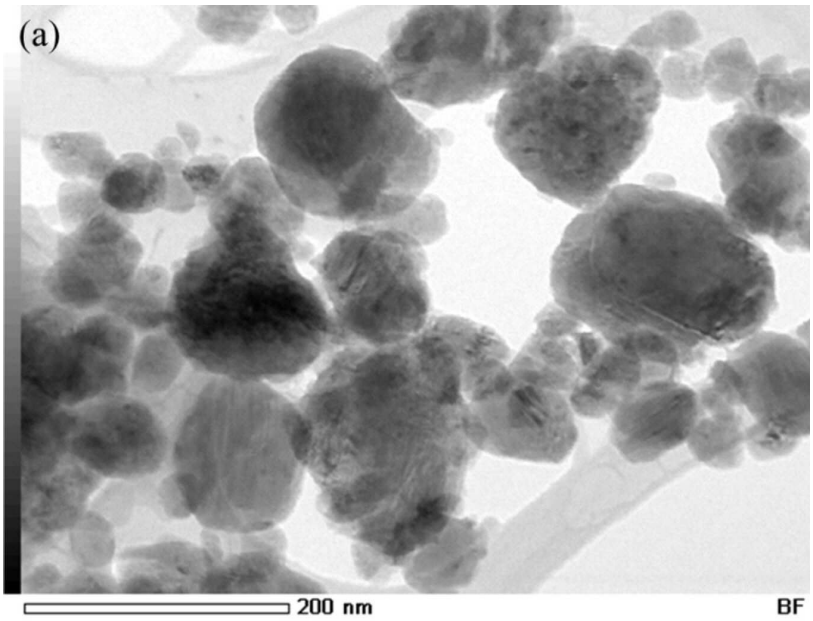
도면5



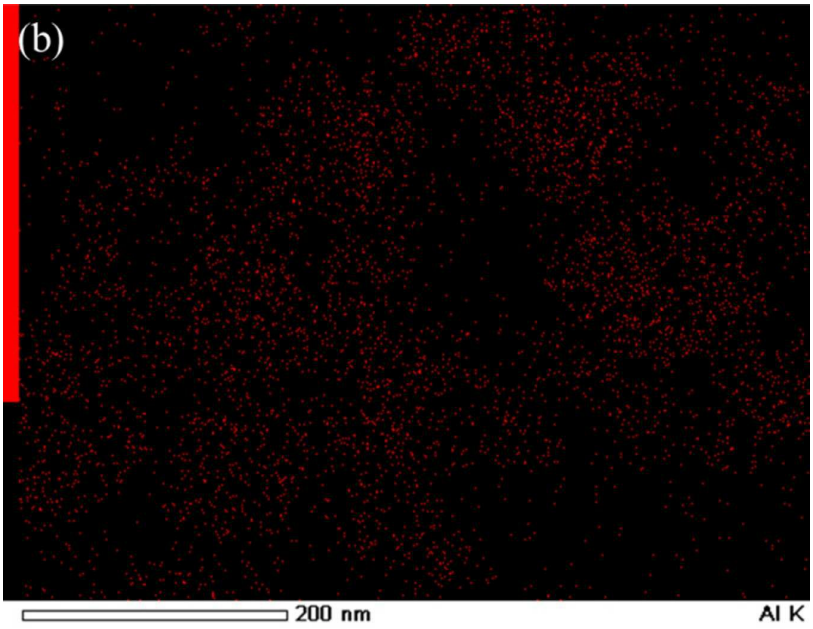
도면6



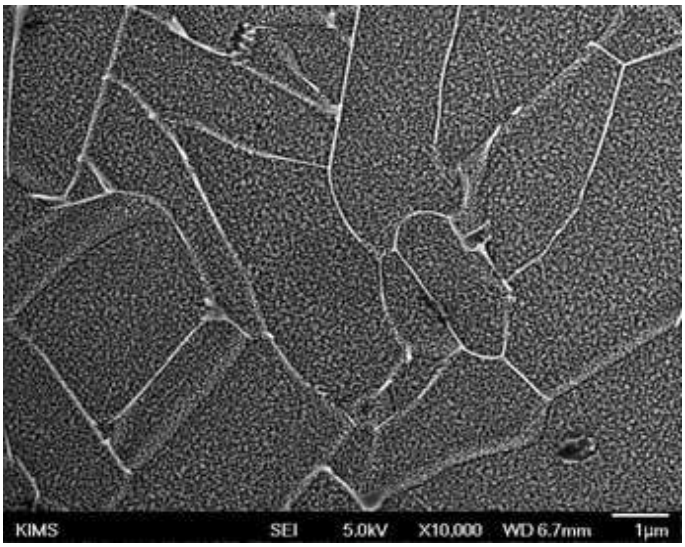
도면7a



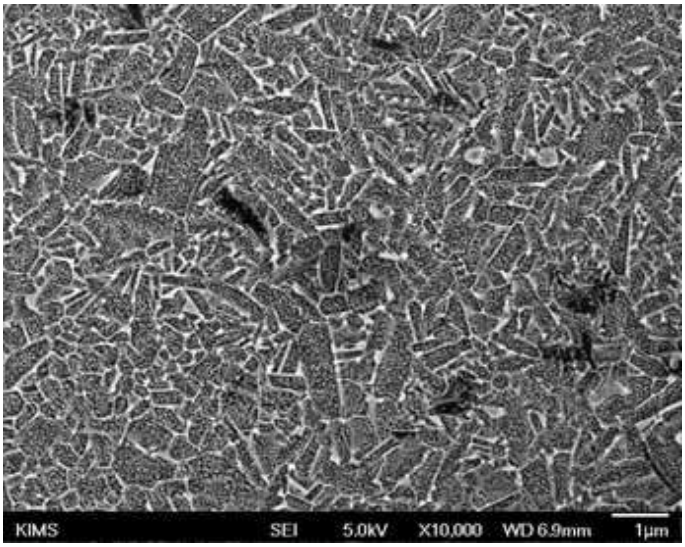
도면7b



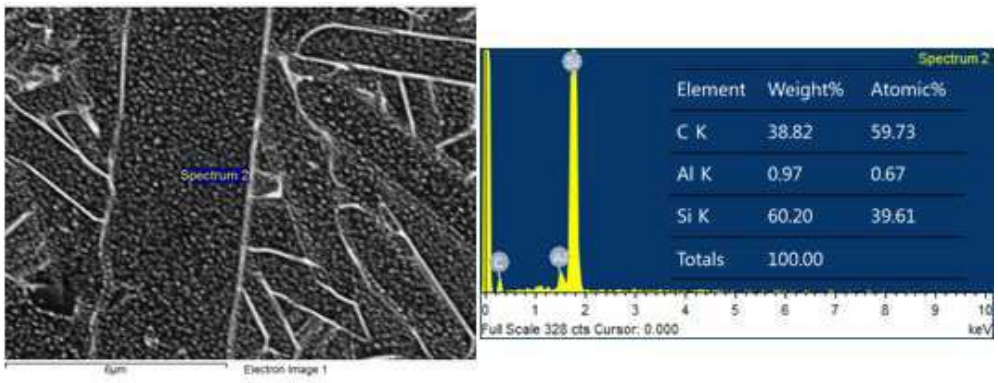
도면8a



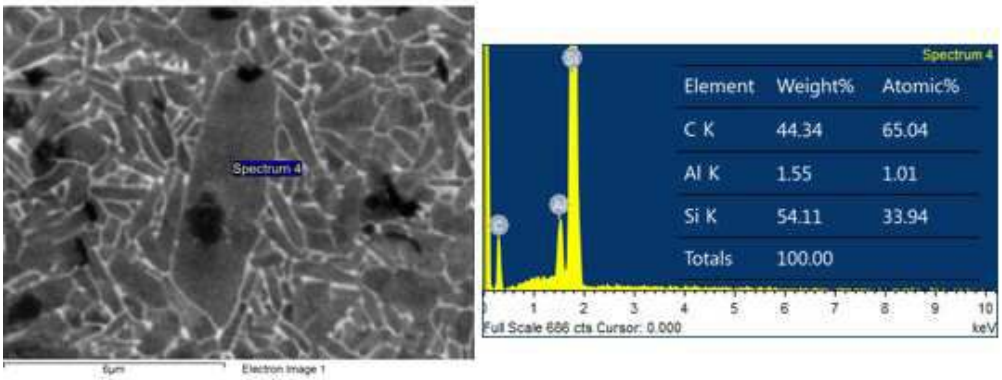
도면8b



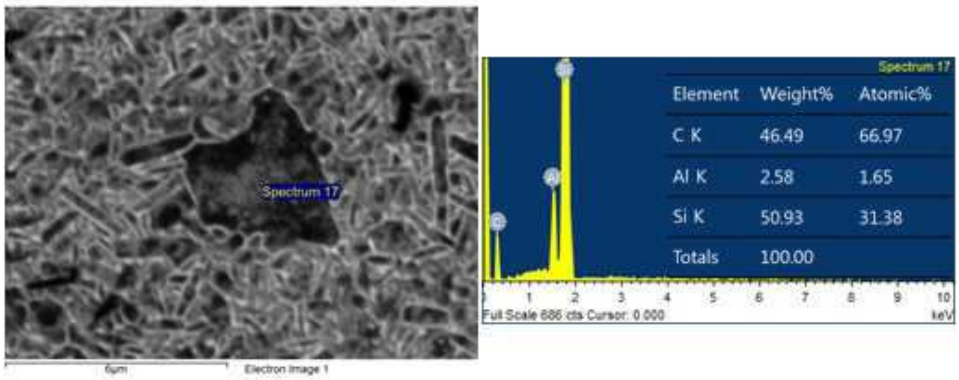
도면9a



도면9b



도면9c



도면9d

