(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0083009
(43) 공개일자 2011년07월20일

(51) Int. Cl.
C04B 35/591 (2006.01) *C04B 35/584* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01) *B28B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0003000
(22) 출원일자 2010년01월13일
심사청구일자 2010년01월13일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
박영조
경상남도 창원시 반림동 노블파크 127-402
박부원
부산광역시 남구 용호2동 554-6번지
송인혁
경상남도 창원시 성주동 한림푸르지오 102-1402
(74) 대리인
특허법인명문

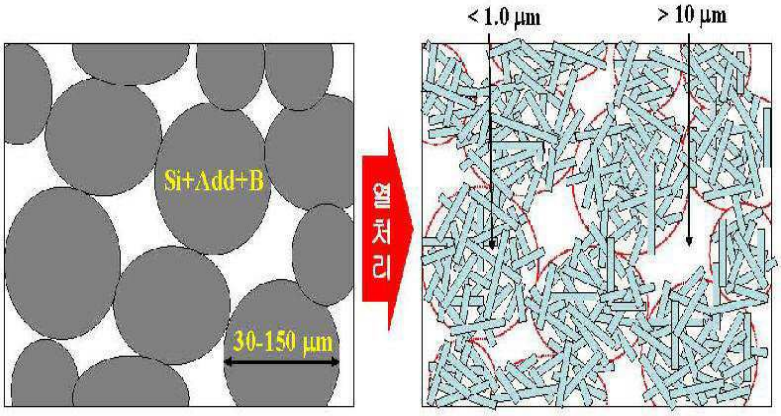
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 다공성 반응소결질화규소 소결체 및 그 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 가소결을 통해 의해 높은 과립 항복 강도를 구현함으로써 과립의 상용 가압 성형 기술을 적용할 수 있고 기공 구조가 제어된 다공성 반응소결질화규소 소결체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 규소와 상기 규소로부터 질화규소 소결체를 제조하기 위한 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계; 상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 가소결하는 단계; 상기 가소결 과립 원료를 가압 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 상기 성형체를 질소 분위기에서 후소결하는 단계를 포함하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 소재 내에 조대 기공과 미세 기공이 공존하도록 기공 채널 크기가 제어되어 통기 성능과 포집 효율을 동시에 높이는 다공성 반응소결질화규소 소결체를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도9



특허청구의 범위

청구항 1

규소와 상기 규소로부터 질화규소 소결체를 제조하기 위한 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계;

상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 가소결하는 단계;

상기 가소결 과립 원료를 가압 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및

상기 성형체를 수소/질소 혼합가스분위기에서 가소결하는 단계 및 질소분위기하에서 후소결하는 단계를 포함하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소결 조제는 이트리아 및 알루미나를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 소결 조제로 최소한 1종의 알칼리 토금속 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 후소결 단계는 1700~1900℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소결 조제의 함량은 상기 규소의 완전 질화를 기준으로 2~6 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가압 성형 단계에서 상기 과립에 의한 성형체를 1~15MPa의 압력으로 가압 성형하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법.

청구항 7

내부에 미세 기공 채널을 구비하는 과립형 영역의 배열로 이루어지고, 상기 과립형 소결 영역 간에 형성되는 조대 기공 채널을 구비하는 질화규소 소결체로서, 그 조성이 알칼리 토금속 화합물을 소결 조제로 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 반응소결질화규소 소결체의 기공 분포는 제1 피크 및 상기 제1 피크보다 기공 크기가 큰 제2 피크를 구비하는 바이모달 분포를 나타내고, 상기 제1 피크는 상기 미세 기공 채널에 기인한 것이고, 상기 제2 피크는 조대 기공 채널에 기인한 것임을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 피크는 기공 크기가 1 미크론 미만 범위에 존재하고, 상기 제2 피크는 기공 크기 1 미크론 이상에 존재

하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 피크는 기공 크기가 1 미크론 미만에 존재하고, 상기 제2 피크는 기공 크기 5~15 미크론 범위에 존재

하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 과립형 소결 영역은 평균 직경이 30~150 미크론 범위에 존재하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 과립형 소결 영역의 최대 빈도 직경은 50~150 미크론 범위에 존재하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 반응소결질화규소 소결체 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 높은 과립 항복강도로 상용 가압 성형 기술에 의해 제조되고 기공 구조가 제어된 다공성 반응소결질화규소 소결체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 질화규소계 재료는 경량이면서 강도, 인성, 내충격성, 내열성, 내식성 등이 우수하여 양호한 열적 기계적 특성 및 내화학 특성을 요구하는 분야에 널리 사용되어 왔다.

[0003] 종래에는 열적·기계적 특성 및 내화학 특성을 요구하는 분야에 탄화규소계 다공체 소재가 주로 사용되어 왔는데, 탄화규소는 내열충격성이 낮고 높은 경도를 가지고 있어 성형 시 금형이 마모되어 수명이 매우 짧게 되며, 2000℃ 이상의 고온에서 소결되므로 제조단가의 상승을 초래한다는 문제점이 있다.

[0004] 전술한 바와 같이, 다공성 질화규소계 소재는 우수한 내열성, 기계적 특성, 내식성 등을 구비하고 있으므로, 탄화규소계 소재를 대신하여 여과용 필터, 촉매 담체, 단열재, 디젤 차량의 미세 먼지를 걸러내는 필터 등으로 사용되기에 유망한 소재이다.

[0005] 그러나, 기존 질화규소계 소재에 대한 대부분의 연구는 미세구조를 치밀화시켜 기계적·열적 특성을 향상시키는데 집중되어 왔으며, 상대적으로 다공성 질화규소계 소재를 제조하는 방법에 대한 연구는 부족한 실정이다.

[0006] 질화규소계 세라믹스로 다공체를 제조하고자 하는 기술의 예로서, 한국공개특허 제1995-702510호는 이물질 제거용 필터 또는 촉매 담체로 사용하기 위해 Si_3N_4과 희토류 원소의 화합물 및/또는 전이금속의 화합물로 구성되는 질화규소 세라믹 다공체를 제조하는 방법을 제공하고 있는데, 이 방법에 따르면 혼합분말의 성형체를 1500℃ 이상의 온도로 열처리하여 기공률 30% 이상인 다공체를 제조하고 있다.

[0007] 또, 한국등록특허 제10-0311694호는 우주왕복선의 내화물 타일 등에 적용되는 다공질 산질화규소 소결체를 제조하기 위해, 다공질 산화질규소 소결체를 제조하는 방법을 제공하고 있는데, 이 방법에 따르면 Si3N4 :11-16중량%, AlN:3-5중량%, Al203 ;35-45중량%, Y203 :35-45중량%의 저융점분말을 혼합하여 괴상화하고, 이 괴상화된 저융점 분말을 Si3N4:57-100중량%, Al2030-9중량%, AlN:0-33중량%의 β-사이알론 산질화규소분말에 10-25중량% 첨가한 후 성형한 다음, 1600-1700℃의 온도에서 1-8시간 소결하여 이루어지는 다공질 산질화규소 소결체의 제조방법을 제공하고 있다.

[0008] 한편, 일본특허공개 평9-100179호는 여과 필터나 촉매 담체로 이용할 수 있는 질화규소 다공체의 제조 방법을 개시하고 있는데, 이 방법은 질화규소를 주성분으로 하는 다공체를 산 및/또는 알칼리에 의해 접촉시켜 질화규소 이외의 성분의 일부 또는 전부를 용해하여 다공체를 제조하고 있다.

[0009] 그러나, 위의 방법들은 모두 값비싼 질화규소를 원료로 사용하기 때문에 실용화 자체에 근본적인 한계가 있으며, 또 기공 형성을 위해 사용하는 방법 또한 비실용적이다. 예를 들어, 한국등록특허 제10-311694호의 경우 소결체 내부에 기공을 형성하기 위하여 저융점 조성 분말을 괴상으로 성형한 후에 성형체를 고융점 조성 분말과 혼합함으로써 괴상 성형체의 크기에 의존하여 기공을 확보하는데, 혼합 공정 시 성형체가 형태를 유지하기가 곤란하고 이를 유지하고자 하면 충분한 혼합을 보장할 수 없게 되며, 일관성 있는 공정의 제어가 어렵고 비용 증가가 수반될 수밖에 없다. 또, 일본특허공개 평9-100179호와 같이 제조된 다공체를 화학 처리하여 기공을 형성하는 방법 또한 화학 처리라는 별도의 공정을 거쳐야 하며, 질화규소 사이에 존재하는 성분을 용해해 내게 되면 질화규소 뼈대가 골격을 유지한다는 보장을 할 수가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 전술한 종래의 문제점을 해결하기 위한 한 방편으로, 본 발명자들은 규소(Si)에 소결조제로서 희토류산화물 또는 희토류산화물/알루미나 또는 희토류 산화물/마그네시아 등을 혼합한 후 성형체를 제조하고, 성형체를 질소분위기의 중온 영역에서 소성하여 규소를 질화하여 질화규소를 제조한 후 상기 질화규소를 고온 영역에서 소결함으로써 자동차용 질화규소 필터를 제조하는 방법을 제시한 바 있다(특허출원 제10-2008-0040395호).

[0011] 이 방법에 따르면, 값싼 규소를 출발 물질로 하여 열충격 저항성, 강도 등 기계적 특성, 고온에서의 안정성 등이 우수하여 매연여과장치로도 실용화가 가능하고, 입자를 침상화함과 동시에 그 종횡비를 최적화하여 기존의 매연여과장치에서 여과할 수 없었던 미세먼지도 여과할 수 있고, 보다 저온에서 소결이 가능하여 제조단가를 낮출 수 있도록 하는 효과를 얻을 수 있었다.

[0012] 그러나, 전술한 발명은 기상-고상 질화반응기구 및 후소결체의 입자크기 등에 의해 기공의 크기가 제한됨으로써 원하는 만큼 충분한 크기의 기공 채널을 형성할 수 없다는 문제점이 있다.

[0013] 전술한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 충분한 크기의 기공 채널을 확보하는 다공성 질화규소 소결체와 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 한편, 위 선행 발명에 따르면 비교적 균일한 크기의 미세 기공 채널이 형성되는데, 이와 같이 균일한 크기의 미세 기공 채널을 갖는 다공체를 매연여과장치에 사용하는 경우 입자 포집 효율은 높은 반면, 포집된 입자에 의해 통기성이 확보되지 못하여 동작 시 큰 배압을 형성하여 해당 필터가 장착된 시스템의 성능을 저하시키는 원인을 제공할 수도 있다.

[0015] 따라서, 본 발명은 소재 내에 조대 기공과 미세 기공이 공존하도록 기공 채널 크기가 제어되어 통기 성능과 포집 효율을 동시에 높이는 반응소결질화규소 소결체 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016]

과제의 해결 수단

[0017] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 규소와 상기 규소로부터 질화규소 소결체를 제조하기 위한 소결조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계; 상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 가소결하는 단계; 상기 가소결 과립 원료를 가압 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 상기 성형체를 질소 분위기에서 후소결하는 단계를 포함하는 다공성 반응소결질화규소 소결체의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에서, 상기 소결 조제는 이트리아 및 알루미나를 포함할 수 있고, 또 여기에 최소한 1종의 알칼리 토금

속 산화물을 더 포함할 수도 있다.

[0019] 본 발명에서 상기 후소결 단계는 1700~1900℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에서 상기 소결 조제의 함량은 상기 규소의 완전 질화를 기준으로 2~6 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명에서 상기 가압 성형 단계는 상기 과립으로 구성되는 성형체를 1~15MPa의 압력으로 가압 성형하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 내부에 미세 기공 채널을 구비하는 과립형 영역의 배열로 이루어지고, 상기 과립형 소결 영역 간에 형성되는 조대 기공 채널을 구비하는 질화규소 소결체로서, 그 조성이 알칼리 토금속 화합물을 소결 조제로 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 반응소결질화규소 소결체를 제공한다.

[0023] 본 발명에서, 상기 반응소결질화규소 소결체의 기공 분포는 제1 피크 및 상기 제1 피크보다 기공 크기가 큰 제2 피크를 구비하는 바이모달 분포를 나타내고, 상기 제1 피크는 상기 미세 기공 채널에 기인한 것이고, 상기 제2 피크는 조대 기공 채널에 기인한 것이다.

[0024] 또한 본 발명에서 상기 제1 피크는 기공 크기가 1 미크론 미만 범위에 존재하고, 상기 제2 피크는 기공 크기 1 미크론 이상에 존재한다.

[0025] 또한 본 발명에서 상기 제1 피크는 기공 크기가 1 미크론 미만에 존재하고, 상기 제2 피크는 기공 크기 5~15 미크론 범위에 존재하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에서 상기 과립형 소결 영역은 평균 직경이 30~150 미크론 범위에 존재하는 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 본 발명에서 상기 과립형 소결 영역의 최대 빈도 직경은 50~150 미크론 범위에 존재하는 것이 바람직하다.

[0028]

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 소재 내에 조대 기공과 미세 기공이 공존하도록 기공 채널 크기가 제어되어 통기 성능과 포집 효율을 동시에 높이는 다공성 반응소결질화규소 소결체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0030] 이러한 본 발명의 소결체는 핫개스용 필터, 매연 여과 장치의 필터 및 수처리 필터 소재로서 손쉽게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 얻어진 생과립을 체가름 분급하여 다양한 크기를 갖는 생과립을 촬영한 사진이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 얻어진 생과립을 확대 관찰한 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 체가름 하여 분급된 샘플의 중량 분포를 나타낸 그래프이다.

도 4의 (a)는 가소결 전 생과립 형상, (b)는 가소결 및 그라인딩 후의 과립 형상, (c)는 가소결 후 그라인딩한 과립을 100 MPa의 압력으로 정수압 성형한 후 단면을 연마하여 관찰한 결과를 나타내는 사진이다.

도 5는 본 발명에 따라 제조된 과립의 하중-변위 관계 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조된 과립의 성형밀도-성형압력 관계를 계산한 그래프이다.

도 7의 (a) 와 (b)는 본 발명에서 얻어진 생과립에 대해 각각 3.7 MPa과 18.6 MPa의 압력으로 일축 성형한 시료의 단면을 촬영한 사진이다.

도 8의 (a) 내지 (d)는 본 발명의 가소결된 과립에 대해 3.7 MPa, 7.5 MPa, 18.6 MPa 및 46.6 MPa의 압력으로 일축 성형한 시료의 단면을 촬영한 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 성형체의 기공 구조를 모식적으로 설명하는 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 얻어진 생과립 및 가소결과립을 촬영한 전자현미경 사진이다.

도 11은 본 발명의 m76.5 가소결과립을 사용한 일축성형체의 후소결 온도별 기공률, 수축률과 무게감소를 측정

한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 m76.5 가소결 과립으로 1700°C, 1800°C 및 1900°C에서 후소결한 시편의 파단면을 촬영한 저배율(x 300) 사진이다.

도 13은 도 12의 각 시편의 과립 영역 내부를 고배율(x 10k)로 관찰한 사진이다.

도 14는 도 12의 후소결 다공체를 수은기공도 분석하여 측정한 기공 분포와 기공 비표면적을 나타낸 그래프이다.

도 15는 도 12의 후소결 시편 중 1700℃ 및 1800℃에서 소결한 시편의 통기 성능을 측정한 그래프이다.

도 16은 본 발명에 따라 분급에 의해 과립 크기를 달리한 후소결 시편에 대한 기공율 및 수축율(무게 감소율)을 측정한 그래프이다.

도 17은 도 16의 후소결 시편에 대한 과립 크기별 파단면 사진이다.

도 18은 도 16의 후소결 시편에 수지를 함침한 후 촬영한 연마면 사진이다.

도 19는 도 16의 후소결 시편을 수은 기공도 장치에 의해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 20은 도 16의 후소결 시편의 통기성능을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서는 첨부된 도면을 기초로 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0033] **Si+소결조제 원료 분말의 과립화**

[0034] 본 발명에서는 분무건조법으로 과립 분말을 제조하였다. 과립 분말은 실리콘과 실리콘의 질화 반응 및 소결을 촉진시키는 소결조제를 포함한다. 상기 소결 조제는 이트리아 및 알루미나로 이루어진 통상의 질화규소 소결용 2원계 고융점 소결 조제 뿐만 아니라 여기에 MgO, CaO, SrO, BaO 등의 알칼리 토금속을 더 포함하는 3원계 이상의 저융점 소결 제조로 이루어질 수 있다. 또, 통상의 Si 원료 표면에는 SiO_2막이 형성되어 있는데, 이 SiO_2막은 다른 소결 조제와 함께 잘화 후 소결 과정에서 소결을 보조할 수 있다.

[0035] 본 발명에서 상기 소결 조제는 소결조제 첨가량은 Si이 완전 질화되었을 때를 가정하여 산출되는 Si_3N_4 기준으로 2~6 wt%인 것이 바람직하다. 본 발명에서 소결 조제 첨가량이 증가함에 따라 가소결에 의해 생성되는 과립 분말의 강도가 바람직하게는 증가한다.

[0036] 본 실시예에서는 표 1과 같이 고융점의 YA계(Y_2O_3-Al_2O_3, T_{eu}=1370° C)와 저융점의 YAC계(Y_2O_3-Al_2O_3-CaO, T_{eu}=1170° C)를 소결조제로 첨가한 Si 혼합분말에 대해, 아토마이저 회전속도(1,000, 10,000 rpm)를 변화시킨 과립을 제조하였다.

[0037] 분무용 슬러리는 플래니터리 밀링(planetary milling)으로 제조하였는데 고형분과 물의 비율은 1:1, 소결조제 첨가량은 Si이 완전 질화되었을 때를 가정하여 산출되는 Si_3N_4 기준 3wt%, 분산재는 고형분(Si+소결조제) 기준 0.1~0.8wt%, 결합재는 고형분(Si+소결조제) 기준 2~5wt%로 하였다. 분무건조 시 교반기의 회전속도는 100 rpm, 입구(Inlet) 및 출구(Outlet)의 온도는 각각 150~300° C, 80~120° C로 유지하였다.

표 1

[0038]

구 분	소결조제	T_{eu}	가소결	과립강도	성형법
YA계	Y_2O_3-Al_2O_3-(SiO_2)	1370°C	x	약함	탭핑성형, 무가압성형
YAC계	Y_2O_3-Al_2O_3-CaO-(SiO_2)	1170°C	0	강함	일축성형, 압출

[0039] 분무건조를 수행한 결과, 저속 아토마이저(1,000 rpm) 조건에서는 조대한 과립(50-250 μm)이 형성되었고 과립의 수율은 Si 100g 배치 기준으로 1% 이하로 수율이 낮았다. 10,000 rpm에서는 수율이 40% 이상이었는데, 배치

량 및 결합재 첨가량의 증가에 따라 과립의 크기 및 회수량이 증가하였고, YAC계는 YA계와 비교하여 과립크기는 유사하지만 큰 회수량을 나타내었다(표 2 참조)

표 2

[0040]

시료 명칭	소결 조제	PVA (wt%)	회전속도 (rpm)	과립 크기 (μm)	Si 100g 배치 수율 (%)
SD4	YA	2	10,000	30-150	43.7
SD5	YA	5	10,000	30-250	57.1
SD6	YAC	2	10,000	30-150	69.8

[0041] 이어서, SD4(Y_2O_3:Al_2O_3 = 2:1; PVA 2wt%) 과립을 체가름으로 분급한 후 주사전자현미경(SEM)에 의한 외형 관찰을 실시하였다. 도 1의 (a)는 입도 45-63 μm (이를 입경 중간값으로 'm54'라 함), (b)는 입도 90-125 μm (m107.5) (c) 입도 125-150 μm (m137.5)으로 분급한 것이다. 사진으로부터 작은 과립은 손상이 거의 없는 구형을 유지하지만(도 1의 (a) 및 (b)), 큰 과립은 체가름 충격에 의해 일부 파손되는 것이 관찰되었다(도 1의 (c) 화살표 참조)

[0042] 도 2는 과립의 표면을 확대하여 관찰한 것으로써 출발 Si의 평균 입경 2 μm와 비교하면 이보다는 작은 입자들에 의해 구성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 첨가한 소결조제의 입자크기가 Si에 비해 작을 뿐만 아니라, 주원료인 Si 입자도 밀링과정에서 분쇄되어 평균 입자크기가 감소하였기 때문으로 보인다.

[0043] 체가름 후 과립의 크기에 따른 중량 분포를 측정한 결과, 아토마이저 회전속도가 동일한 조건에서는 소결조제 조성과 결합재 첨가량에 의존하지 않는 유사한 크기 분포를 나타내었다(도 3). 체가름 결과 각 시료별로 대부분의 입자는 30~150 미크론의 사이의 크기를 가짐을 알 수 있고, 중량으로 약 50% 정도의 과립이 입경 90 μm 이상 106 μm 이하에 존재하는 것을 알 수 있다.

[0044] **<u>가소결 과립 분말의 제조</u>**

[0045] 일반적으로 분무건조법에 의해 제조된 과립의 강도는 0.5 MPa 이하로 약하다. 따라서, 통상적인 가압 성형 압력 범위에서 과립이 파괴됨으로써 구형 형태를 유지하는 것이 불가능하다.

[0046] 본 발명에서는 위에서 얻어진 Si 과립 분말을 가소결하여, 성형 강도를 확보할 수 있는 가소결 과립 분말을 제조하였다.

[0047] Si 혼합분말 과립의 강도를 향상시키는 가소결 방법으로 다음의 두 가지를 고려할 수 있다. 첫째, 원료분말의 산화를 방지할 수 있는 불활성 분위기(질소 제외) 하에서 공정액상온도 이상으로 가열함으로써 액상소결을 통해 과립 내의 소결을 유도할 수 있다. 둘째, 질소 분위기 하에서 열처리함으로써 질화반응을 유도하여 과립 내 강도를 증가시킬 수 있다. 상기 두 가지의 가소결 처리에 있어서, 목적하는 과립 내 소결의 진행과 병행하여 의도하지 않은 과립 간 소결이 발생함으로써 그라인딩 후 구형의 과립형상을 유지하기 어려운 경우가 초래될 수 있으므로, 온도, 시간 및 분위기 등의 공정제어가 필요하다.

[0048] 본 실시예에서 사용된 과립 분말은 입경 중간값이 38.5㎛(32~45㎛, m38.5라 함), 54㎛(m54), 76.5㎛(m76.5),

107.5㎛(m107.5)가 되도록 체가름 분급된 과립과 모든 사이즈를 포함하는 체가름하지 않은 과립(as-SD)을 사용하였다.

[0049] (1) 질화반응에 의한 가소결

[0050] 고융점 YA계 과립(SD4; Y2O3:Al2O3=2:1)을 1300° C-6h 조건으로 질화반응을 실시하여 가소결하였다. 동 계의 공정액상온도는 1370°C이므로, 액상소결에 의한 가소결을 유도하기 위해서는 1370°C 이상으로 가열할 필요가 있다. 그러나 위 온도는 주원료인 Si의 융점(1412°C)에 근접한 고온이기 때문에, 안정적인 공정제어가 곤란할 것으로 판단되어 공정액상온도 이하에서 수행하는 질화반응기구를 선택하였다. 상기의 질화반응 조건은 가소결 후 그라인딩에 의해 과립 분리가 용이하도록 중간 정도의 질화반응을 유도한 것인데, 측정 결과 65.6%의 질화율이 얻어졌다.

[0051] 그러나 질화반응 가소결에 의해 과립 내의 소결은 물론 과립 간의 소결도 진행되었고, 구형 과립의 대부분이 그라인딩에 의해 각진 형태로 파괴되는 것이 관찰되었다. 도 4의 (a)는 가소결 전 과립, 도 4의 (b)는 가소결 및 그라인딩 후의 과립 형상을 촬영한 사진이다. 그라인딩 한 가소결 과립을 100 MPa의 압력으로 정수압 성형한 후 단면을 연마하여 관찰한 결과를 도 4의 (c)에 함께 나타내었다. 도 4의 (c)로부터 구형의 형태를 유지하는 과립이 일부 발견되어, 이 가소결에 의해 얻어진 과립은 후속되는 고압의 성형에서도 과립의 형상을 유지할 수 있음을 확인하였다.

[0052] (2) 불활성 분위기에서의 가소결

[0053] 본 발명에서는 과립 분말의 가소결 시 질화 반응에 의해 과립 간 소결이 발생하지 않도록 불활성 분위기에서 가소결을 수행하였다. 가소결 온도는 Si의 융점 이하에서 수행하였다.

[0054] 저융점계 조성은 상대적으로 저온에서 액상소결에 의한 가소결이 가능하므로 과립 간 분리가 용이하므로 가소결을 거친 후에도 구형의 과립 형상을 유지하는 가소결 과립 분말을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 예를 들어, YAC계의 공정액상온도는 1170° C 이기 때문에 Si의 융점(1412°C)과는 차이가 크며, 공정액상온도 이상에서 Ar과 같은 불활성 가스 분위기에서 열처리를 수행하면 질화반응이 배제되어 과립

[0055] 간의 소결은 미미하고 과립 내는 소결조제에 의해 액상소결이 진행될 것이다.

[0056] 본 실시예에서 사용한 YAC계의 소결조제 조성은 아래 표 4와 같이 중량비로써 'Y_2O_3:Al_2O_3=2:1' 을 유지하고, CaO의 첨가량은 Al_2O_3-SiO_2-CaO 삼원계 상태도의 공정액상 조성에 해당하는 Al_2O_3와 CaO의 비례관계가 유지되도록 설정하였다(표 3).

표 3

[0057]

unit : g

	Si	Y_2O_3	Al_2O_3	CaO	PAA	PVA
SD6	100	2.67	1.33	1.15	0.53	2.12

[0058] 가소결 조건을 찾기 위한 실험으로써 Ar 분위기의 튜브로를 이용하여 공정액상온도 이상인 1200° C, 1300°C 및 1350℃에서 10 min 열처리를 실시하였다(각각 PG1, PG3, PG4). 또, 1200°C에서는 60 min 조건도 실시하였다(PG2).

[0059] 도 10은 생과립과 가소결과립의 표면 미세구조를 관찰한 결과이다. 먼저 1200°C의 가소결과립((b)는 10min, (c)는 60min)은 입자 간에 생성된 비정질 액상에 의해 입자 간 공극이 매워져 표면조도가 감소한 것이

관찰된다. 한편, 가소결 온도가 1300°C((d)) 및 1350°C((e))로 상승하면 액상소결의 진척에 의해 입자 합체가 활발히 진행되어 입자응집체 간 구별이 뚜렷하여 지는 것이 확인되었다. XRD에 의한 상분석 결과, 모든 조건의 가소결 온도에서 h-phase($Y_5Si_3O_{12}N$)가 검출되어 액상의 개재를 확인할 수 있었다.

[0060] 가소결 전후의 분말 유동도(flowability)는 'JIS 규격 Z 2502-1979'에 준하여 수행하였다. 과립 시료 약 5g을 105°C의 건조기에서 1시간 유지하여 수분을 제거 후 데시케이트 내에서 상온으로 냉각 후, 직경 0.1" (2.54 mm) 오리피스(orifice)를 통과하는 시간을 측정하여 유동도를 비교하였다. 이 때, 가소결 과립의 유동도는 가소결 후 아무런 분쇄 과정을 거치지 않은 상태에서 측정하였다.

[0061] 실험결과 분급된 m107.5의 생과립(as-SD)과 1200°C-10min 가소결과립(PG1) 및 1350℃-10 min 가소결과립(PG4)의 유동도는 각각 0.4136 g/sec, 0.4068 g/sec, 0.3180 g/sec으로 측정되었다. 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 가소결 과립의 유동도는 생과립의 유동도와 유사한 수준을 나타내었는데, 이는 가소결 과정에서 과립 간의 소결이 억제되어 과립의 분리가 용이한 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다. PG4 가소결과립의 유동도가 감소한 것은 도 10(e)에서 알 수 있듯이 입자응집에 의한 표면조도의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

[0062] 즉 본 발명의 방법에 의하면 과립 간의 소결이 억제되어 과립의 분리가 용이한 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0063] 얻어진 가소결 과립 분말의 성형 특성은 다음과 같다.

[0064] **가소결 과립 분말의 성형 거동**

[0065] 생과립과 가소결 과립의 과립 강도를 알아보기 위해, 직경 10 mm의 실린더형 금형에 과립을 자체 하중에 의해 충진 후 정속변위(0.5 mm/min) 조건에서 '하중-변위' 관계를 측정하여(도 5) 실험에 사용한 과립의 질량을 대입하여 '성형밀도-성형압력' 관계(도 6)를 계산하였다.

[0066] 일정 이상의 변위에서 관찰되는 급격한 하중의 증가는 과립의 파괴 이후 성형밀도의 증가에 의한 것이므로, 그 이전 단계에서 관찰되는 점진적인 하중증가와 큰 변위는 과립유동과 과립변형에 기인하는 것으로 알려져 있다. 도 5에서 하중의 급격한 증가가 발생하기 전까지 약한 하중에서 관찰되는 생과립의 변위의 크기는 가소결과립의 변위의 크기에 비해 상당히 큼을 알 수 있는데, 일반적으로 알려져 있는 성형거동과 일치한다. 한편, 도 5를 보면, 가소결 조건에 따른 '하중-변위' 곡선도를 나타내는데, 1200°C, 1300°C 및 1350℃에서 동일한 10 min 간 수행한 가소결에 의해서는, 후자로 갈수록 액상소결 진행도가 크기 때문에 더욱더 기울기가 급한 '하중-변위' 곡선이 얻어졌다. 1200°C에서 소결 시간을 달리한 경우에는 유사한 거동을 나타내었는데, 이는 소결 시간에 비해 소결 온도의 영향이 큼을 의미한다.

[0067] 도 6에서 변곡점의 압력은 과립의 파괴가 시작되는 항복강도를 의미하고, 이 변곡점은 급격한 밀도 증가의 시발점이 된다. 도 6의 그래프에서 생과립의 항복강도는 0.2 MPa 이하이며, 1200°C 가소결과립의 항복강도는 5-6 MPa 정도, 1300°C 가소결 과립의 항복강도는 10 MPa 정도, 1350℃ 가소결 과립의 항복강도는 20MPa 정도로, 가소결에 의해 25~100배 정도 강도가 증가한 것으로 나타났다. 본 실시예에서 따로 제시하지는 않았지만, 소결 조제의 함량이 3 중량% 이상인 시료를 사용할 경우 항복 강도는 위의 값들보다 높은 항복 강도가 얻어질 것으로 예측된다.

[0068] 성형 후 가소결과립의 구형 안정도를 비교하기 위해, 생과립과 가소결과립을 일축성형한 후 수지에 함침 후 연마한 면에 대한 주사전자현미경 관찰을 실시하였다. 1200°C-10분 가소결한 과립(PG1)을 대상으로 하였는데, 앞서 도 6에서 과립의 항복강도가 약 5-6 MPa 정도로 측정되었으므로, 일축성형의 압력으로 구형이 안정할 것으로 예상되는 3.7 MPa, 7.5 MPa과, 과립의 변형이나 파괴가 예상되는 18.6 MPa, 46.6 MPa의 네 종류를 선택하였다.

[0069] 연마면 관찰 결과, 생과립은 3.7MPa(도 7의 (a)) 및 18.6 MPa(도 7의 (b))의 조건에서 구형 형상이 완전히 파괴되었고, 가소결과립의 경우 7.5 MPa 이하의 성형압력에서는 구형이 완전히 유지되었고(도 8의 (a) 및 (b)), 18.6 MPa 이상의 성형압력에서는 변형 또는 파괴가 발생함을 알 수 있었다(도 8의 (c) 및 (d)). 통상적인 일축성형이 5 MPa 정도에서 이루어지고 압출의 경우는 8 MPa 정도에서 수행되는 것을 고려하면, 본 발명에서 개발한 가소결과립은 산업현장에서 사용되는 상용 성형 공정의 적용이 가능할 정도로 충분한 강도를 가질 것으로 판단

된다.

[0070] **질화규소 반응 소결용 성형체 제조**

[0071] 전술한 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 과립 분말로 조대 기공과 미세 기공이 공존하는 기공 구조를 갖는 성형체를 제조할 수 있다.

[0072] 도 9는 본 발명에 따라 성형체의 기공 구조를 모식적으로 설명하기 위한 도면이다. 먼저 좌측에 도시된 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 가소결 과립 분말을 일축 성형, 압출 또는 사출 성형하면, 가소결 분말 사이에는 소정 크기의 조대 기공이 형성된다. 이 기공들은 적층된 분말 사이로 연결되어 기공 채널을 형성한다.

[0073] 이와 같은 Si 과립 분말 성형체를 질화 및 후소결을 수행하면, 원료 분말에 포함된 소결 조제는 승온 과정에서 액상을 형성하고 생성된 액상은 모세관의 원리에 따라 분말 내부의 미세 기공 내에 잔류하여 과립 분말 내부의 소결을 돕지만 조대 기공을 충진하지는 않는다. 그 결과 우측 도면과 같이 성형체의 형상과 거의 동일한 크기의 조대 기공을 갖는 미세 구조를 얻을 수 있게 된다.

[0074] 결국 이 조대 기공의 크기는 가소결 과립의 크기에 의존하는데, 예컨대 동일 크기의 가소결 과립으로 구성되고 과립이 최조밀 구조로 적층된다고 가정할 때 이론상 조대 기공의 최소 크기는 약 0.077*D(D는 분말 직경)이고, 등가면적(equivalent area)으로 환산한 기공직경은 약 0.23*D 이다. 그러나, 일반적으로 낮은 성형 압력에서는 기공의 크기는 이보다 크므로, 상기 과립의 입경이 30~150 미크론 사이에 있는 경우 1~10 미크론 이상의 조대 기공을 갖는 기공 채널을 확보할 수 있게 되고, 반면 과립 내부에는 질화반응에 의해 질화규소가 생성되고 소결이 진행되면서 1 미크론 미만의 미세 기공 채널이 형성될 수 있게 된다.

[0075] 따라서, 본 발명의 Si 과립 분말은 반응소결 및 후소결 공정에 의해 조대 기공과 미세 기공이 공존하는 미세 구조를 갖는 다공성 질화규소 소결체를 제공할 수 있게 된다.

[0076] **성형체의 후소결**

[0077] YAC계 SD6의 가소결과립 중 PG1(1200°C-10min 가소결)으로 5%PVA 용액 적당량을 가한 후 과립의 항복강도 이하인 3.7 MPa의 압력으로 일축성형을 실시하였고, 시편의 수분을 제거하기 위해 성형 후 105°C의 건조기에서 24시간 건조시켰다.

[0078] 건조된 시편을 수소를 혼합한 유동성 질소분위기에서 2시간 질화반응을 실시하고 0.1~0.9 MPa 질소분위기에서 후소결하여 다공체를 제작하였다.

[0079] 최적 후소결온도를 결정하기 위해 m76.5 가소결과립을 사용한 일축성형체의 후소결 온도별 기공률, 수축률과 무게감소를 측정하여 도 11에 나타내었다. 소결온도의 증가에 따른 수축률의 증가에 기인하여 기공률은 감소하였고, 질소 가압분위기에도 불구하고 1800°C 이상의 소결에서는 약 7% 전후의 무게감소가 측정되었다.

[0080] 도 12의 (a), (b) 및 (c)는 각각 m76.5 가소결 과립으로 1700°C, 1800°C 및 1900°C에서 후소결한 시편의 파단면을 촬영한 저배율(x 300) 사진이다. 1800°C 이상의 온도에서 소결한 경우((b) 및 (C))에는 1700°C에서 소결한 경우((a))와 비교하여 과립 간의 빈 공간에 휘스커 상으로 성장한 질화규소 입자가 뚜렷이 관찰되고 있다.

[0081] 도 13의 (a), (b) 및 (c)는 도 12의 각 시편의 과립 영역 내부를 고배율(x 10k)로 관찰한 사진이다. 모든 시편에서 질화규소 고유의 침상형 입자가 매우 발달한 미세구조를 확인할 수 있다.

[0082] 도 14의 (a) 및 (b)는 각각 위 후소결 다공체를 수은기공도 분석하여 측정한 기공 분포와 기공 비표면적을 나타낸 그래프이다. 소결온도가 상승함에 따라 미소 기공의 빈도는 감소하고 크기는 증가하는 반면, 조대기공의 크기는 거의 동일하게 유지되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 액상소결에서는 고온일수록 액상의 양은 증가하고 점도는 감소하기 때문에 치밀화 및 입자성장을 촉진하는 것으로 알려져 있으며, 본 발명에서도 과립영역 내에서 입자합체 및 입자성장과 동시에 기공성장이 발생하기 때문에 미소기공의 크기는 증가한 것으로 추정된다.

[0083] 한편, 도 14의 (b)에 도시된 바와 같이, 기공 비표면적 측정 결과는 도 14의 (a)와 일치하는 경향을 보여준다. 즉, 도 14의 (b)는 과립 간의 조대기공에 의한 비표면적은 소결온도에 관계없이 유사하지만, 과립 내의 미소기

공에 의한 비표면적은 소결온도가 증가할수록 기공합체의 발생에 의해 급격히 감소함을 보여주고 있다.

[0084] 한편, 1900°C에서 후소결된 시편의 경우 과도한 수축에 의해 비표면적이 급격히 감소하는 모습을 보여준다.

[0085] 도 15는 1700℃ 및 1800℃에서 소결한 위 시편의 통기 성능을 측정한 그래프이다. 측정 장비로는 Porous Materials Inc.사의 모델명 CFP-1200-AEL를 사용하였다. 측정 결과, 소결온도가 다른 두 시편에서 유사한 투과상수(permeability constant; κ=0.28~0.30x10^{-12} m^2) 가 측정되었는데, 이것은 통기성능을 지배하는 조대기공채널의 크기가 소결온도에 관계없이 일정하기 때문으로 판단된다.

[0086] 도 16의 (a) 및 (b)는 각각 분급에 의해 과립 크기를 달리한 후소결 시편에 대한 기공율 및 수축율(무게감소율)을 측정한 그래프이다. 여기서 as-SD는 분급하지 않은 가소결 과립으로 후소결된 시편, m38.5, m54, m76.5 및 m107.5는 각각 분급된 과립의 중간 입경을 의미한다. 또, 이들 시편의 소결 온도는 1700℃였다. 측정결과 과립 크기에 무관하게 유사한 기공률이 측정되었고, 기공률은 50% 전후로써 반응소결체와 비교하여 약간 감소하였는데 이것은 무게감소 효과를 상회하는 수축률이 발생하였기 때문으로 추측된다.

[0087] 도 17은 도 16의 각 후소결 시편에 대한 과립 크기별 파단면 사진이다. 과립의 크기가 작은 m38.5와 m54 시편의 경우, 과립 간의 기공채널이 침상형 질화규소 입자에 의해 막히는 경향을 보이고 있다. 따라서, 과립의 크기가 작은 일축성형 다공체의 통기성능은 감소할 것으로 예상할 수 있다.

[0088] 도 18은 도 16의 각 후소결 시편에 수지를 함침한 후 촬영한 연마면 사진이다. m38.5 시편에서는 과립 간 경계가 불분명한 부분이 관찰되는데, 이는 과립 간에 생성된 질화규소 입자 및 일축성형 압력에 의한 과립의 변형에 의해 과립 간의 채널이 막히는 것으로 추정되며, m76.5 및 m107.5 시편과 같이 과립 크기가 증가하면 관찰되지 않음을 알 수 있다.

[0089] 도 19는 도 16의 각 후소결 시편을 수은 기공도 장치에 의해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다. 도시된 그래프는 전체적으로 1 μm 미만의 미소기공 피크와 1 μm 이상의 조대 기공 피크가 공존하는 바이모달 분포를 나타내고 있다. 다만, 과립의 크기가 가장 작은 m38.5 시편의 경우 조대기공채널에 해당하는 피크가 뚜렷이 관찰되지 않는데, 이것은 반응생성물 및 과립 변형에 의해 채널이 막힌 것을 뒷받침한다. 또, m107.5 시편이 아닌 m76.5 시편에서 최대의 조대기공채널 크기 및 체적분율이 측정되었다. 이것은 m107.5 시편의 일축성형 시, 조대한 과립의 일부가 파손됨으로써 과립 간 기공이 부분적으로 막히는 현상이 발생한 것으로 추측된다.

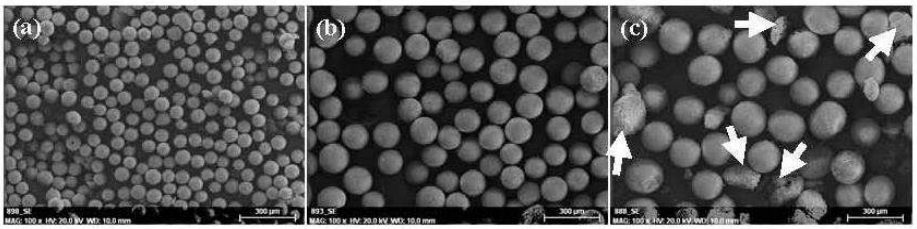
[0090] 도 20은 각 시편의 통기성능을 측정하여 나타낸 그래프이다. m76.5 시편의 통기성능이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 과립의 크기가 작을수록 통기성능은 저하됨을 확인할 수 있다.

[0091] 이상과 같은 본 발명에 의해 후소결된 반응소결질화규소 소결체는 도 9에서 설명한 것과 같은 미세 구조상의 특징을 그대로 갖는다. 이것은 본 발명에 의해 제조된 가소결 과립 분말이 가압 성형에도 불구하고 충분한 항복강도를 갖기 때문이다. 그 결과, 소결체를 구성하는 과립 영역 사이에는 소정 크기의 조대 기공이 형성되어 유지되며, 이 조대 기공은 후소결 공정의 적용에도 불구하고 그 형태를 유지할 수 있다. 이 기공 채널의 크기는 성형 압력 및 과립의 입도 분포에 따라 변화하는데, 본 발명에서는 10 미크론 이상의 조대 기공 채널을 갖는 소결체의 제조가 가능하다.

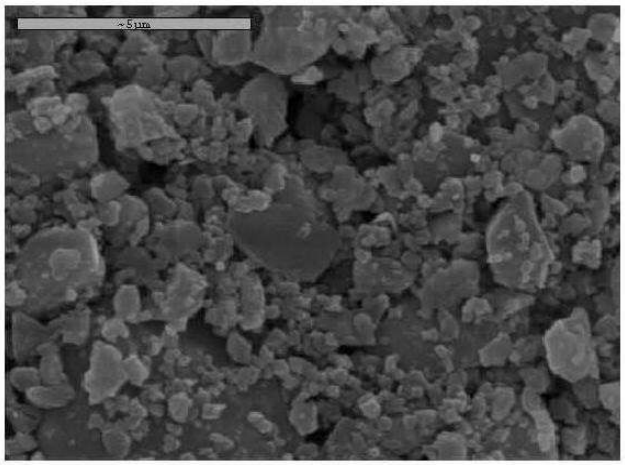
[0092] 한편, 본 발명의 소결체의 과립 영역 내부에는 미세 기공 채널이 형성되며, 이에 따라 조대 기공과 미세 기공이 공존하는 미세 구조를 갖는 다공성 질화규소 소결체를 제공할 수 있게 된다.

도면

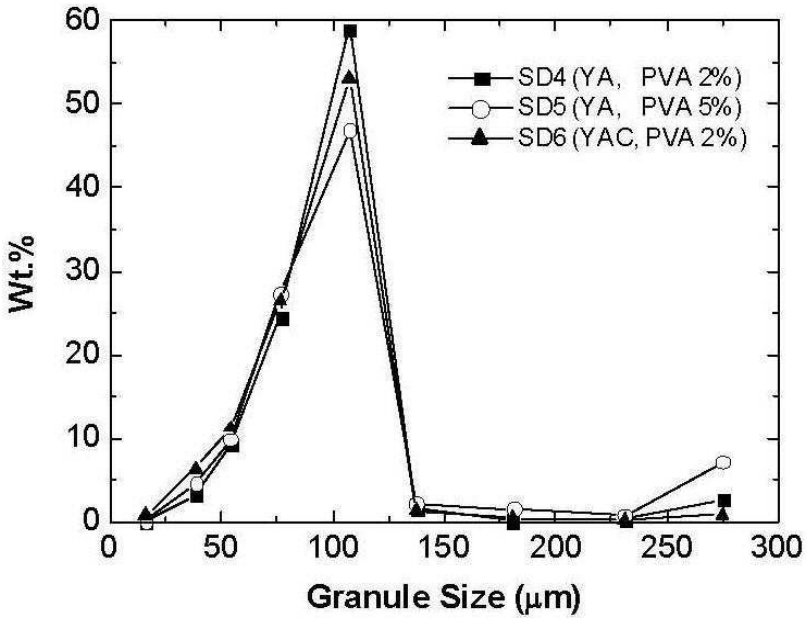
도면1



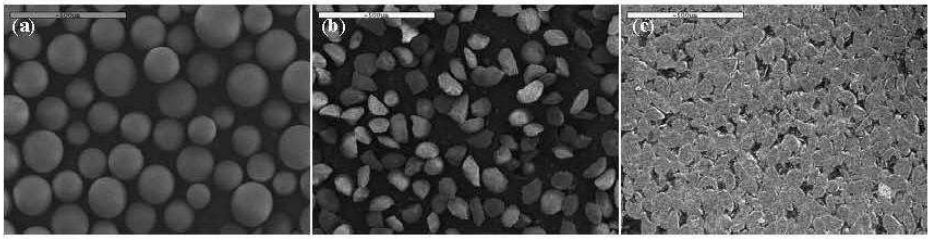
도면2



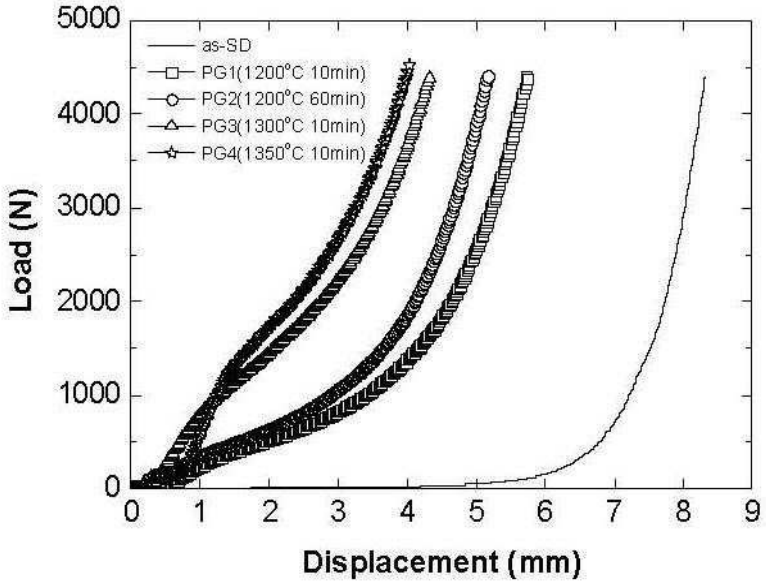
도면3


60
50
40
30
20
10
0
Wt.%
0
50
100
150
200
250
300
Granule Size (μm)
SD4 (YA, PVA 2%)
SD5 (YA, PVA 5%)
SD6 (YAC, PVA 2%)

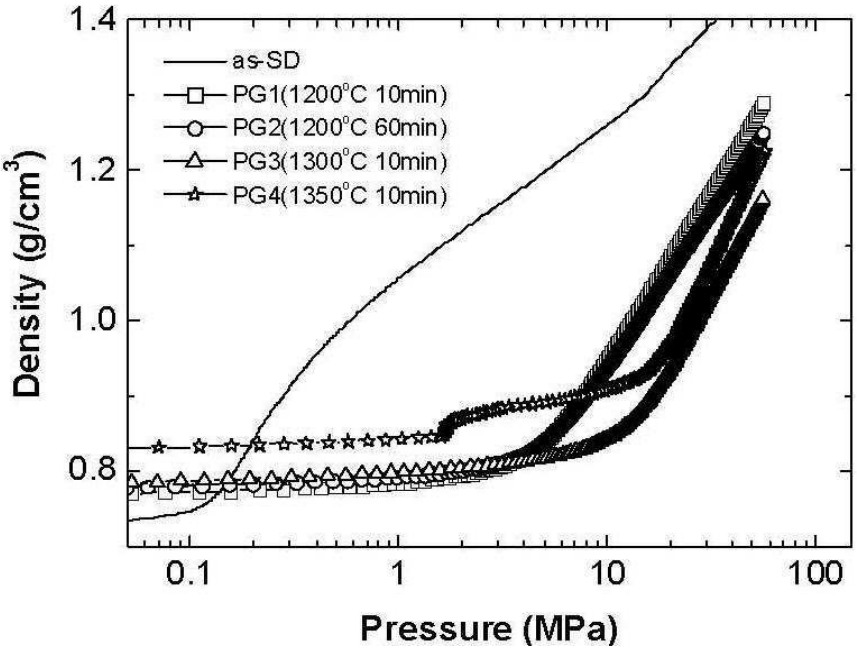
도면4


(a)
(b)
(c)

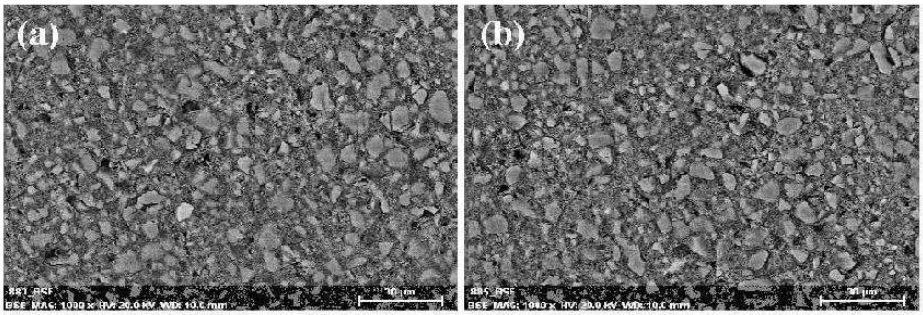
도면5


as-SD
PG1(1200°C 10min)
PG2(1200°C 60min)
PG3(1300°C 10min)
PG4(1350°C 10min)
Load (N)
Displacement (mm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

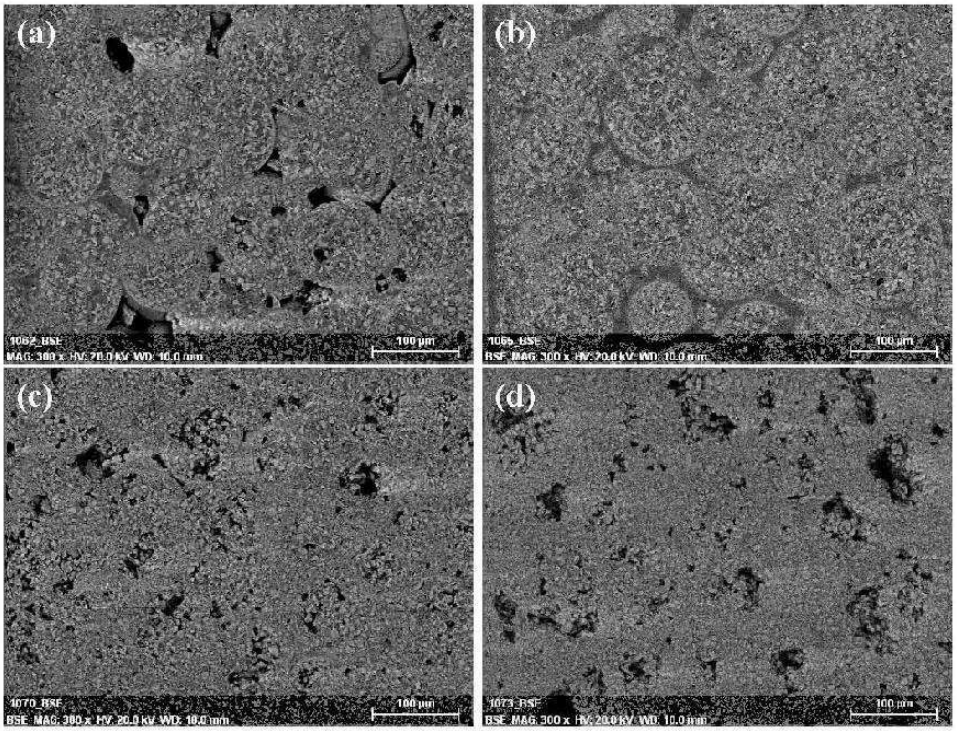
도면6


as-SD
PG1(1200°C 10min)
PG2(1200°C 60min)
PG3(1300°C 10min)
PG4(1350°C 10min)
Density (g/cm3)
Pressure (MPa)
0.8
1.0
1.2
1.4
0.1
1
10
100

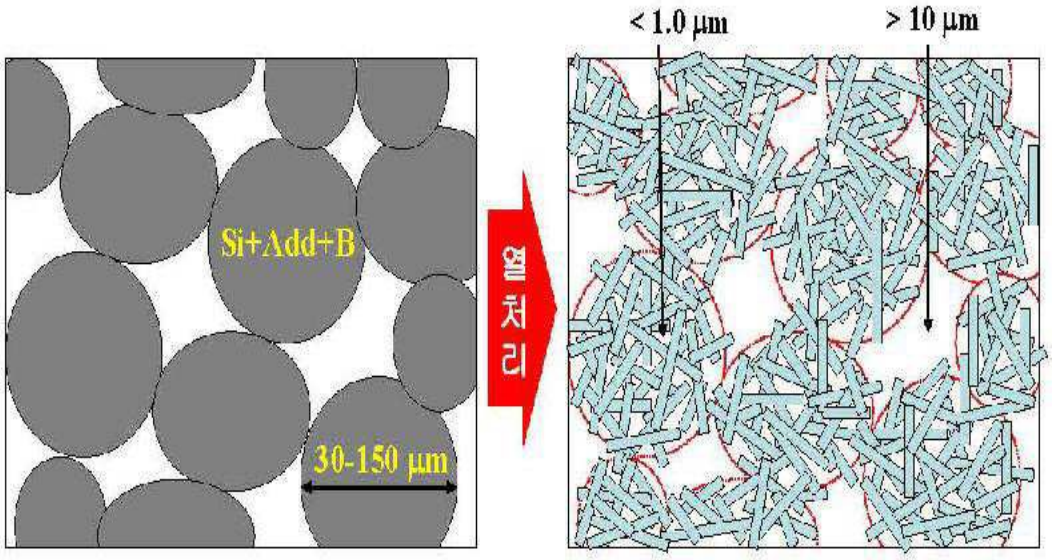
도면7


(a)
(b)

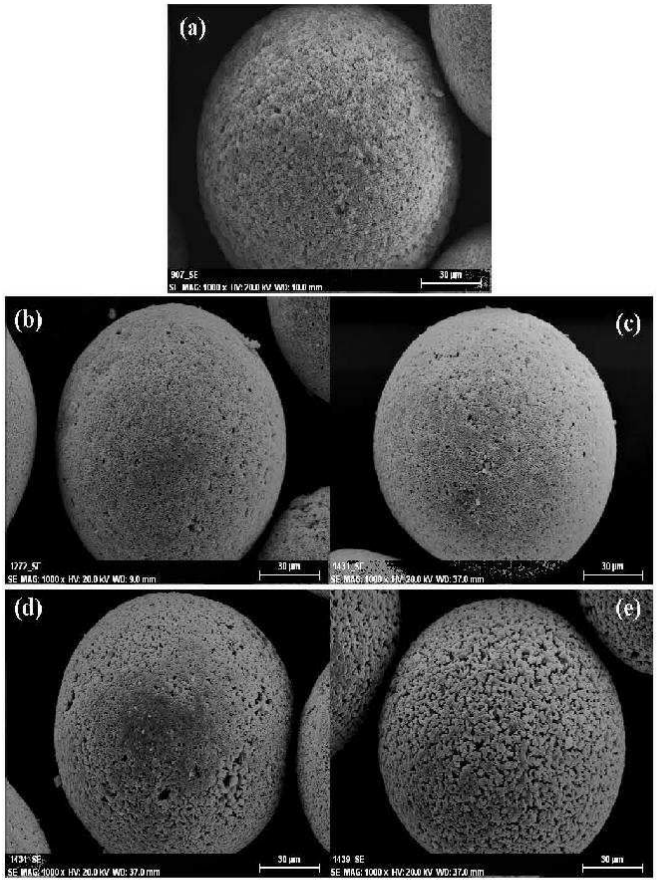
도면8



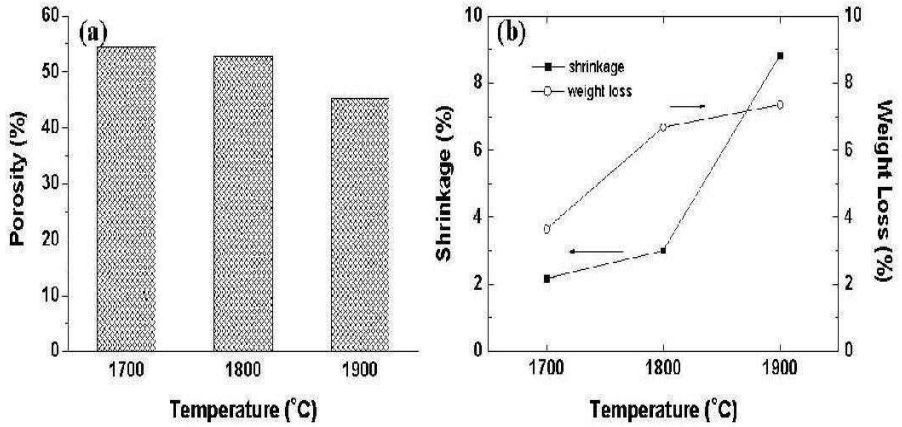
도면9



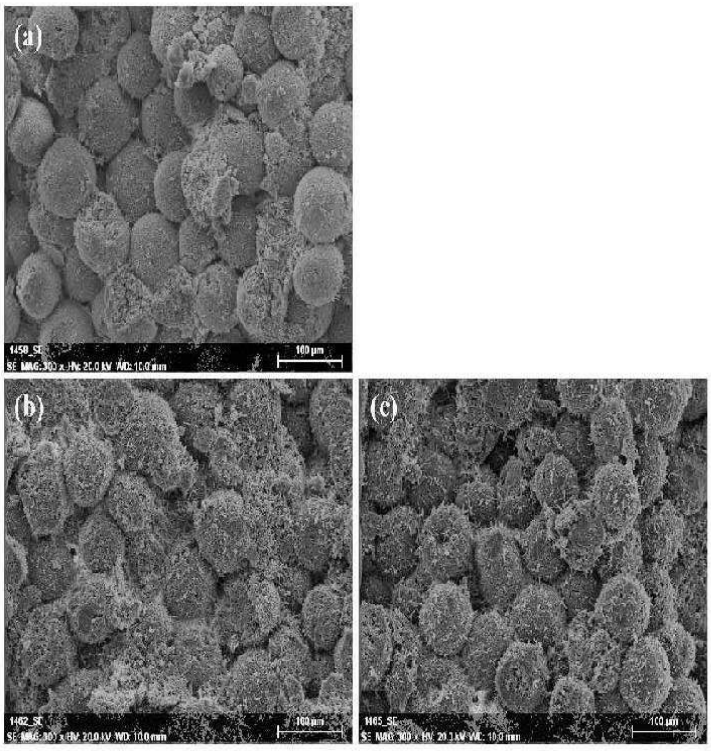
도면10



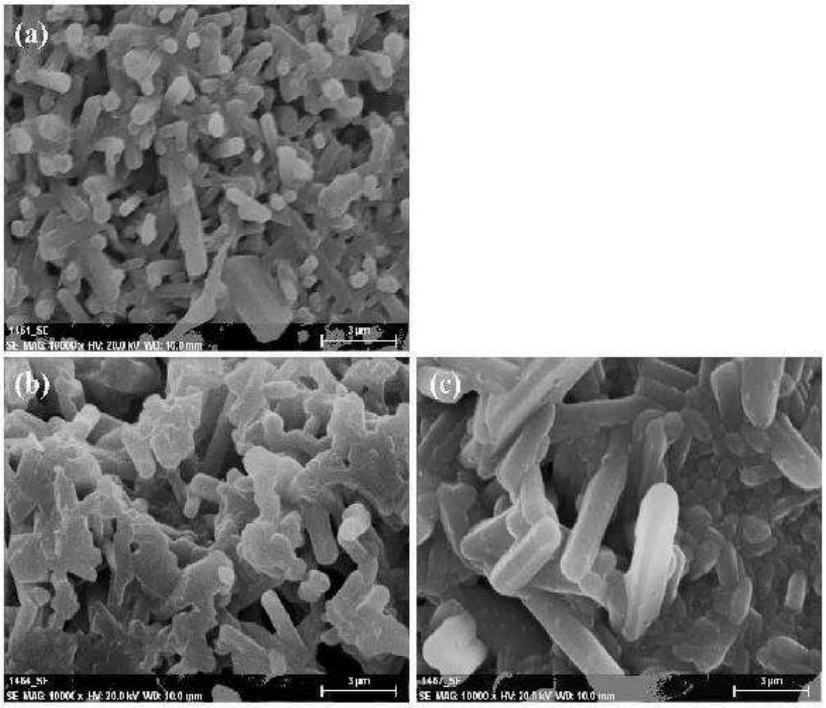
도면11


(a)
Porosity (%)
60
50
40
30
20
10
0
1700
1800
1900
Temperature (°C)
(b)
shrinkage
weight loss
Shrinkage (%)
Weight Loss (%)
10
8
6
4
2
0
1700
1800
1900
Temperature (°C)

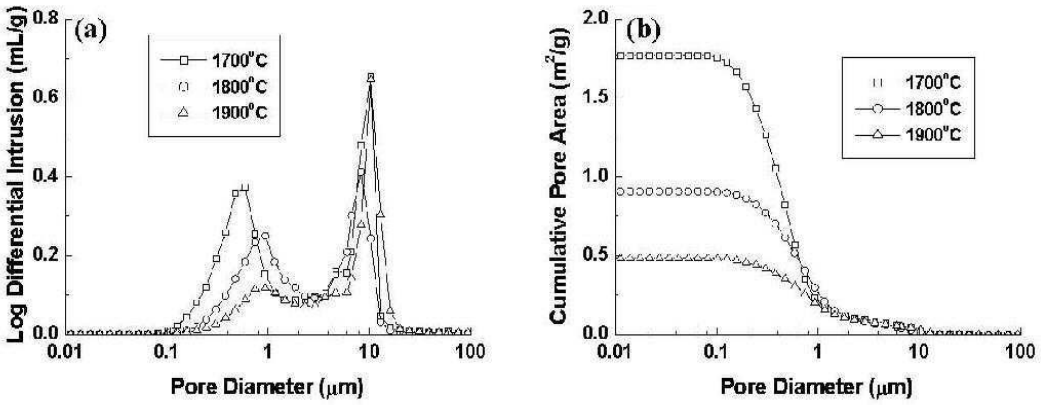
도면12


(a)
(b)
(c)

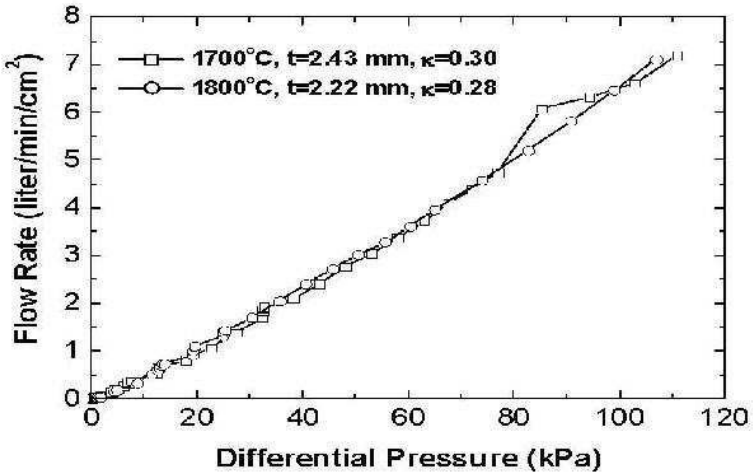
도면13


(a)
(b)
(c)

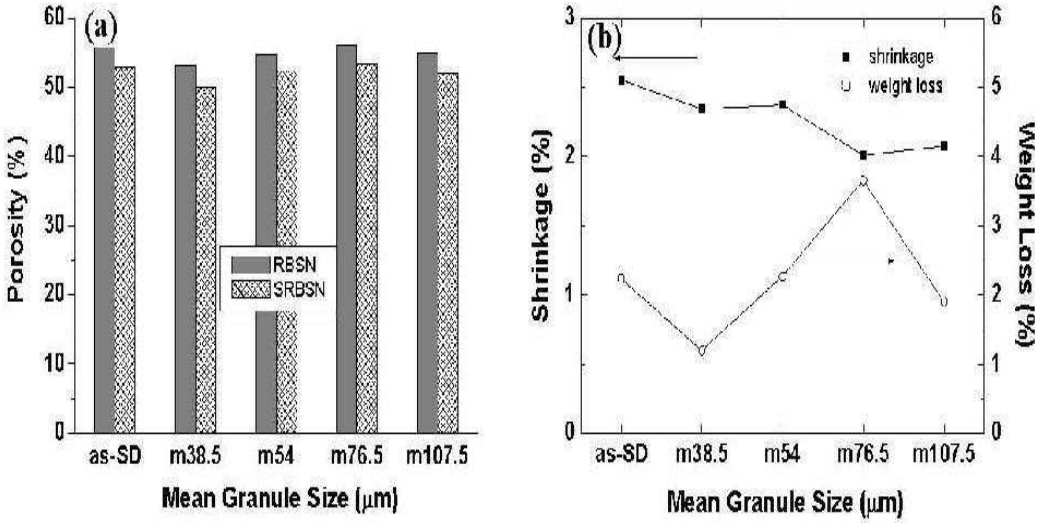
도면14


(a)
Log Differential Intrusion (mL/g)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
0.01
0.1
1
10
100
Pore Diameter (μm)
1700°C
1800°C
1900°C
(b)
Cumulative Pore Area (m²/g)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0.01
0.1
1
10
100
Pore Diameter (μm)
1700°C
1800°C
1900°C

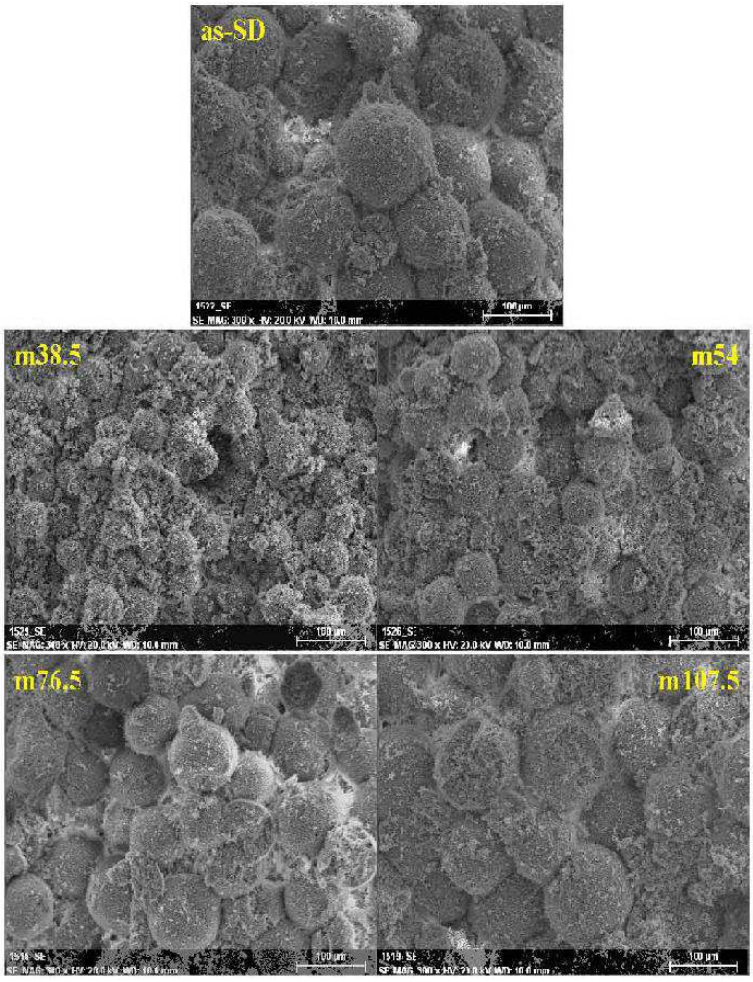
도면15


1700°C, t=2.43 mm, κ=0.30
1800°C, t=2.22 mm, κ=0.28
Flow Rate (liter/min/cm²)
Differential Pressure (kPa)
0
20
40
60
80
100
120
1
2
3
4
5
6
7
8

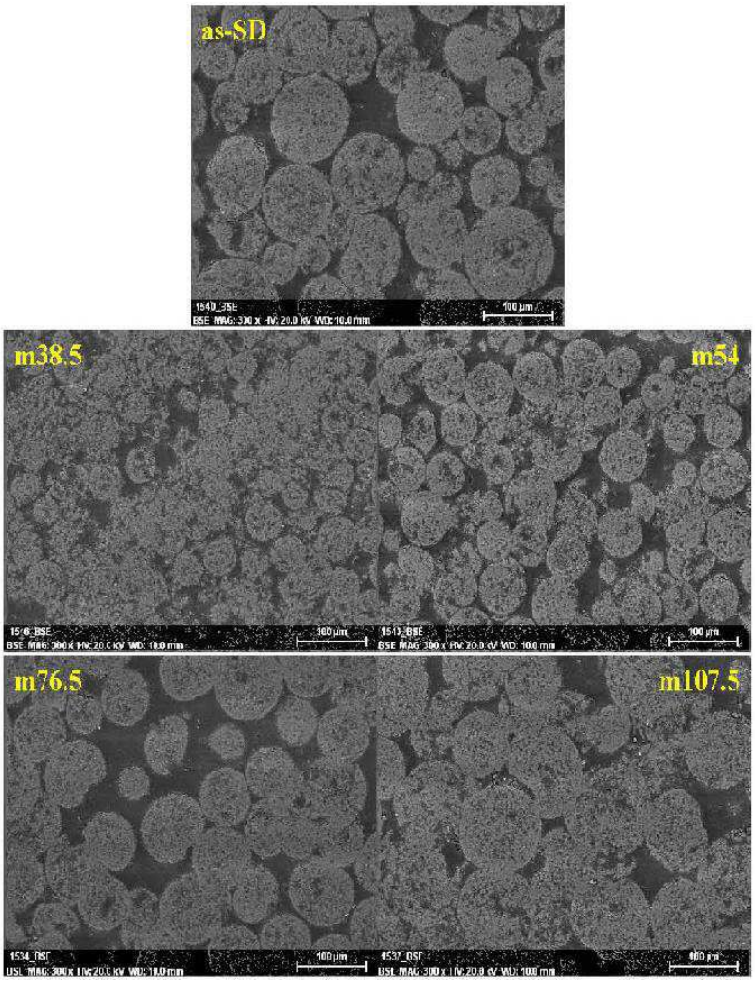
도면16


(a)
Porosity (%)
RBSN
SRBSN
as-SD
m38.5
m54
m76.5
m107.5
Mean Granule Size (μm)
(b)
shrinkage
weight loss
Shrinkage (%)
Weight Loss (%)
as-SD
m38.5
m54
m76.5
m107.5
Mean Granule Size (μm)

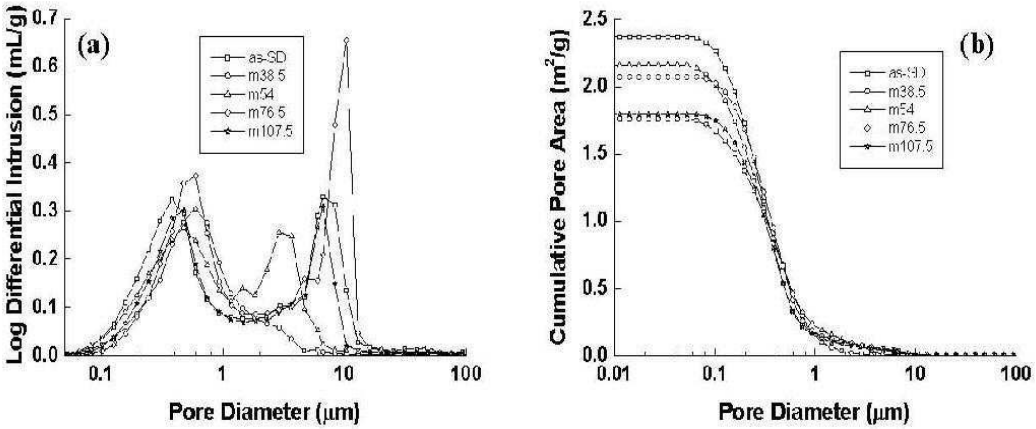
도면17



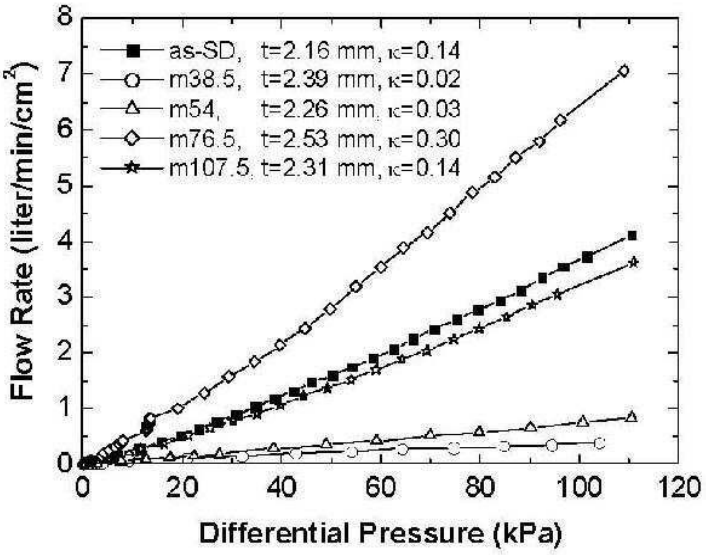
도면18


as-SD
m38.5
m54
m76.5
m107.5

도면19


(a)
Log Differential Intrusion (mL/g)
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.1
1
10
100
Pore Diameter (μm)
as-SD
m38.5
m54
m76.5
m107.5
(b)
Cumulative Pore Area (m²/g)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.01
0.1
1
10
100
Pore Diameter (μm)
as-SD
m38.5
m54
m76.5
m107.5

도면20


as-SD, t=2.16 mm, κ=0.14
m38.5, t=2.39 mm, κ=0.02
m54, t=2.26 mm, κ=0.03
m76.5, t=2.53 mm, κ=0.30
m107.5, t=2.31 mm, κ=0.14
Flow Rate (liter/min/cm²)
Differential Pressure (kPa)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
20
40
60
80
100
120