(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월25일
(11) 등록번호 10-1972350
(24) 등록일자 2019년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/5622 (2013.01)
C04B 2235/383 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0172182
(22) 출원일자 2017년12월14일
심사청구일자 2017년12월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130074930 A*
KR1020160073726 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이세훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22, 211동 201호(성주동, 프리빌리지2차)
배창준
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 102동 901호(상남동, 성원아파트)
유레이
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료연구소
(74) 대리인
특허법인가산

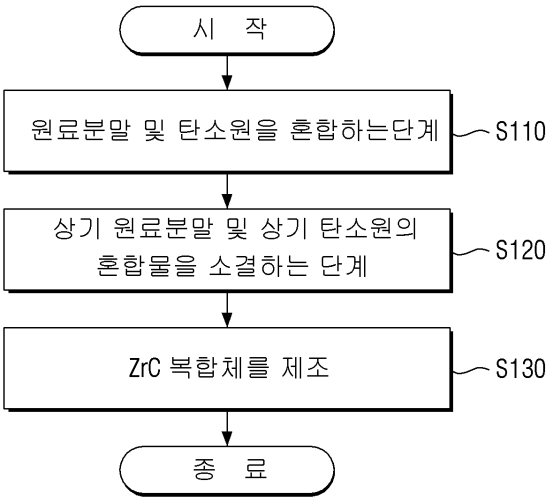
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 **탄화 지르코늄 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 ZrC 그레인; 및 SiC 그레인을 포함하고, 상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리는 상호 접촉하는 ZrC 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 저온에서 소결되면서도 치밀화된 ZrC 복합체를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 2235/3891 (2013.01)
C04B 2235/424 (2013.01)
C04B 2235/5445 (2013.01)
C04B 2235/5454 (2013.01)
C04B 2235/656 (2013.01)
C04B 2235/666 (2013.01)
C04B 2235/77 (2013.01)
C04B 2235/85 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PCS-17-09-KIMS
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 선행융합연구사업
연구과제명 극초음속 환경 대응 반복 사용형 초내삭마 세라믹 복합소재 개발(1/1)
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2017.03.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

ZrC 그레인; 및

SiC 그레인을 포함하고,

상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리는 상호 접촉하고, 상기 ZrC의 그레인이 상기 SiC의 그레인 사이에 내재되어 있는 것을 특징으로 하고,

상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리의 사이에 불순물(raw materials) 또는 중간상(intermediate phase)이 존재하지 않는 ZrC 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 ZrC 그레인 및 상기 SiC의 그레인의 각각의 크기는, 50nm 내지 1000nm인 ZrC 복합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 ZrC 복합체는 상대밀도가 95% 이상인 ZrC 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 ZrC 복합체는 ZrC-SiC 복합체인 ZrC 복합체.

청구항 6

ZrC 복합체의 제조방법에 있어서,

지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 탄소원을 혼합하는 단계; 및

상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하고,

상기 ZrC 복합체는, ZrC 그레인; 및 SiC 그레인을 포함하고, 상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리는 상호 접촉하고, 상기 ZrC의 그레인이 상기 SiC의 그레인 사이에 내재되어 있는 것을 특징으로 하고,

상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리의 사이에 불순물(raw materials) 또는 중간상(intermediate phase)이 존재하지 않는 ZrC 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 $ZrSi_2$이고, 상기 탄소원은 카본블랙인 ZrC 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 혼합하는 단계에서 ZrC 분말을 더 포함하며,

상기 ZrC 분말, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 ZrC 분말은 0 을 초과하고, 60 질량% 미만으로 포함되는 ZrC 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 혼합하는 단계에서 SiC 분말을 더 포함하며,

상기 SiC 분말, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 SiC 분말은 0 을 초과하고, 30 질량% 미만으로 포함되는 ZrC 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 ZrC 복합체의 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하고, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 ZrC 복합체의 제조방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 ZrC 복합체는 ZrC-SiC 복합체인 ZrC 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄화 지르코늄 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄화 지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)를 통하여, 저온에서 소결되면서도 치밀화된 탄화 지르코늄 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄화 지르코늄(ZrC)은 고융점, 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.

[0003] 또한, 태양광의 근적외선을 효율적으로 열 에너지로 변환하는 동시에 원적외선을 반사하는 특성이 있기 때문에, 보온성이 높은 방한복에도 이용되는 등의 많은 가능성을 지닌 재료이다.

[0004] 한편, 탄화 지르코늄 세라믹체는 당해 기술 분야에서 알려져 있는 것으로, 이들은 경도가 높고 내마모성이 우수하고, 원자핵적 성질이 양호하기 때문에 원자력 산업에서 고온 부위의 구조소재 및 피복 소재로서 특히 유용하다.

[0005] 이들의 세라믹체를 제조하기 위한 초기 방법은 탄화 지르코늄 분말을 최고 2300℃까지의 온도에서 고온/고압으로 압축하는 방법이 있으나, 이러한 종래의 방법의 경우, 탄화 지르코늄(ZrC)의 높은 융점(약 3600℃)으로 인하여, 탄화 지르코늄 세라믹체의 치밀화가 어렵다는 문제점이 있다.

[0006] 한편, 탄화규소(SiC)는 높은 인장률을 갖는 강화재료이다. 알루미나(Al_2O_3)가 산화물 세라믹스의 대표라면 탄화

규소는 비산화물 세라믹스의 대표라고 할 수 있다.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 따라서, 기존 보다 낮은 온도 및 압력에서 단시간 소결된 후 치밀화될 수 있는 소결 복합체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상술된 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 탄화 지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)를 통하여, 저온에서 소결되면서도 치밀화된 ZrC 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 ZrC 그레인; 및 SiC 그레인을 포함하고, 상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리는 상호 접촉하는 ZrC 복합체를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 ZrC 그레인 및 상기 SiC의 그레인의 각각의 크기는, 50nm 내지 1000nm인 ZrC 복합체를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 ZrC 그레인의 그레인 바운더리와 상기 SiC 그레인의 그레인 바운더리의 사이에 불순물(raw materials) 또는 중간상(intermediate phase)이 존재하지 않는 ZrC 복합체를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 ZrC 복합체는 상대밀도가 95% 이상인 ZrC 복합체를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 ZrC 복합체는 ZrC-SiC 복합체인 ZrC 복합체를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 탄소원을 혼합하는 단계; 및 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하는 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 $ZrSi_2$이고, 상기 탄소원은 카본블랙인 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 혼합하는 단계에서 ZrC 분말을 더 포함하며, 상기 ZrC 분말, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 ZrC 분말은 0 을 초과하고, 60 질량% 미만으로 포함되는 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 혼합하는 단계에서 SiC 분말을 더 포함하며, 상기 SiC 분말, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 SiC 분말은 0 을 초과하고, 30 질량% 미만으로 포함되는 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하고, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 ZrC 복합체는 ZrC-SiC 복합체인 ZrC 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 상기한 바와 같은 본 발명에서는, 본 발명에서는, 탄화 지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)를 통하여, 저온에서 소결되면서도 치밀화된 ZrC 복합체를 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 ZrC 복합체는 높은 파괴인성 값을 가지면서, 또한, 높은 중성자 조사 손상 저항성을 가지고 있어, 원자력 산업에서 고온 부위의 구조소재 및 피복소재로서 특히 유용한 복합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 제2실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 제3실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 4는 소결공정 동안의 반응들의 Gibbs free energy를 도시하는 그래프이다.

도 5는 온도에 따른 XRD 데이터를 도시하는 그래프이다.

도 6은 1400℃에서 열처리를 진행한 혼합물의 마이크로 구조를 도시하는 실사진이다.

도 7a는 온도조건에 따른 ZrC-SiC 복합체의 XRD 패턴을 도시하는 그래프이고, 도 7b는 도 7a의 조건에 따른 이론밀도 및 상대밀도를 도시하는 실사진이다.

도 8a는 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체의 EDS 분석결과를 도시하는 도면이고, 도 8b는 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체의 TEM 이미지이다.

도 9는 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 70 질량%로 포함한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

도 10은 표 4의 조건에 따른 소결상태를 도시하는 실사진이다.

도 11은 표 3 및 표 4의 조건에 따른 XRD data 이다.

도 12는 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 20 질량%로 포함하고, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결을 진행한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

도 13은 표 5의 조건에 따른 XRD data 이다.

도 14a는 혼합물 100 질량% 대비, SiC를 20 질량%로 포함하고, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결을 진행한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

도 14b는 혼합물 100 질량% 대비, SiC를 10 질량%로 포함하고, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결을 진행한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

도 15는 표 6의 일부 조건에 따른 XRD data 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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 것이

다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0033] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0034] 도 1을 참조하면, 본 발명의 제1실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 원료분말 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함한다.(S110)

[0035] 이때, 상기 원료분말은 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 하며, 상기 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 Zr과 Si의 비율에 따라 $ZrSi_2$, ZrSi, Zr_5Si_4, Zr_5Si_3, Zr_3Si_2, Zr_2Si 및 Zr_3Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 본 발명에서 상기 원료분말은 $ZrSi_2$인 것이 바람직하다.

[0036] 상기 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 녹는점이 1620 내지 2500℃로 넓은 범위에 걸쳐 존재하며, Zr과 Si가 분자수준에서 균일하게 섞여 있기 때문에, 상기 탄소원과 반응시에 나노 미터 크기의 ZrC와 SiC가 동시에 형성될 수 있다.

[0037] 즉, 본 발명에서는 Zr 과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써, 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 기존보다 미세한 grain 크기를 가지며 SiC가 균일하게 분포된 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0038] 상기 탄소원은 그라파이트, 카본블랙, 활성탄 등과 같은 고상의 탄소류 및 페놀레진, 피치, sucrose 등 열분해 후 탄소화하는 유기물 중에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 탄소원의 종류를 제한하는 것은 아니나, 본 발명에서 상기 탄소원은 카본블랙인 것이 바람직하다.

[0039] 상기 원료분말 및 상기 탄소원을 혼합하는 것은 planetary mill, attrition mill, 스펙스 밀(Spex mill) 및 이와 유사한 원리로 작동하는 high energy ball mill을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 스펙스 밀을 사용하는 경우, 건식법으로 0.1 내지 3시간 동안 혼합할 수 있다. 다만, 본 발명에서 상기 원료분말 및 상기 탄소원의 혼합방법을 제한하는 것은 아니다.

[0040] 한편, 상기 원료분말 및 상기 탄소원을 스펙스 밀(Spex mill)을 사용하여 혼합하는 경우, 다른 혼합방법에 비하여, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조에 있어서 야기되는 불순물의 혼입을 방지할 수 있다.

[0041] 즉, attrition mill 및 planetary mill 등의 경우, 분쇄 시, 분쇄용 볼 및 분쇄용기로부터 오염물질이 대량 유입되는 문제점이 발생할 수 있으나, 상기 스펙스 밀의 경우, 이러한 문제점을 최소화 할 수 있어 바람직하다.

[0042] 다음으로, 본 발명의 제1실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 상기 원료분말 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물을 소결하는 단계를 포함한다(S120).

[0043] 일반적으로, 상기 소결(Sintering)이란 분말을 원료로 사용해 만들어진 성형체를 고온에서 치밀화시키는 과정을 의미하는 것으로, 치밀화와 입자성장은 대표적인 소결현상이라고 할 수 있다.

[0044] 상기 소결(Sintering)은 치밀화가 이루어지는 기술적인 방법에 따라 상압소결(Normal Sintering), 가압소결(Pressure Sintering), 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering) 등으로 분류될 수 있다.

[0045] 상압소결은 통상의 소결공정으로 성형체를 대기압의 공기 혹은 불활성 분위기의 고온에서 열처리해 치밀화하는

방법이고, 가압소결은 소결체의 외부에서 압력을 가해 치밀화하는 방법이며, 스파크 플라즈마소결은 소결체에 압력을 가함과 동시에 고전류의 펄스를 흐르게 함으로써 저온에서 치밀화하는 방법을 의미한다.

[0046] 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 분말을 소결하는 것은, 소결체에 압력을 가함과 동시에 고전류의 펄스를 흐르게 하는 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0047] 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1750 내지 2000℃일 수 있고, 소결 분위기는 진공, 아르곤(Ar) 및 질소 분위기일 수 있으며, 또한, 예를 들어, 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 5 ~ 120분간 유지함으로써 반응을 진행할 수 있다.

[0048] 이때, 상기 소결온도가 1700℃ 미만인 경우는, 치밀하게 소결되어 상대밀도가 높은 ZrC 복합체를 형성하는 것이 어려우며, 상기 소결온도가 2000℃를 초과하는 경우 치밀화는 가능하나 형성된 탄화규소의 입성장이 크게 일어나서 본 발명의 목적인 미세한 grain 크기를 갖는 복합재료를 제조할 수 없고, 또한, 저온공정에서의 소결을 달성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1750 내지 2000℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] 한편, 상기 소결 단계에서, 상기 원료분말 및 상기 탄소원의 대표적인 반응식은 다음과 같다.

[0050] Zirconium silicides + C → ZrC + SiC (반응식1)

[0051] 상기 반응식 1에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 소결 단계에서, 상기 원료분말 및 상기 탄소원의 반응을 통해, ZrC와 SiC가 형성될 수 있다.

[0052] 즉, 본 발명에서는 Zr 및 Si 소스로서의 지르코늄 실리사이드군을 탄소의 공급원과 혼합함으로써, 저온에서 열처리함에도 불구하고, 미세한 grain 크기를 갖으며 균일한 미세구조를 갖는 고순도의 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0053] 다만, 상술한 바와 같은 반응식 1에서의 반응은 $ZrSi_2$의 액상형성 온도인 1620℃ 내지 1680℃ 이전에 완결되기 때문에, 상압 소결법으로는 ZrC를 완전하게 치밀화시킬 수 없는 경우가 발생할 수 있다.

[0054] 즉, 지르코늄 실리사이드만을 사용하는 경우, $ZrSi_2$는 녹는점이 1650℃ 부근이므로, 1650℃에서 액상이 형성되나, 본 발명에서는 지르코늄 실리사이드군과 함께 상기 탄소원을 포함하는 것이므로, 승온 도중 및 상기 $ZrSi_2$가 녹는점에 도달하기 전에 $ZrSi_2$가 이들 탄소원과 반응하여 ZrC + SiC가 되기 때문에, 결국 $ZrSi_2$에 의한 액상이 형성되지 않고, 따라서 치밀화가 미진한 문제점이 발생될 수도 있다.

[0055] 따라서, 본 발명에서 상기 소결은, 소결체에 압력을 가함과 동시에 고전류의 펄스를 흐르게 하는 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 이용하는 것이 바람직하며, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법은 치밀화를 촉진할 수 있는 장점이 있다.

[0056] 일반적으로 용융온도의 2/3 정도의 온도영역에서 재료는 가압에 의한 변형이 발생하기 시작하는 것으로 알려져 있다.

[0057] 지르코늄 실리사이드군, 예를 들어, $ZrSi_2$의 경우 이 온도 영역은 1100℃ 부근에 해당하며, 또한, 1400℃에서는 $ZrSi_2$의 압력에 의한 변형이 크게 일어나는 것으로 보고되고 있다.

[0058] 따라서 $ZrSi_2$의 반응이 완결되지 않는 비교적 저온의 영역이라도 가압에 의한 $ZrSi_2$의 변형이 유발될 수 있으므로, 이를 통하여 ZrC의 치밀화가 더 촉진될 수 있으며, 이후 더 고온에서는 열처리 과정에서 잔류 $ZrSi_2$가 소멸되므로 제조된 ZrC 복합체의 고온물성 감소를 억제할 수 있다.

[0059] 이때, 본 발명의 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위에서 수행될 수 있다.

[0060] 상기 가압력이 10MPa 미만인 경우, 저온에서 지르코늄 실리사이드들의 가압 변형에 의한 치밀화 효과가 뚜렷히 나타나지 않고, 상기 가압력이 120MPa을 초과하는 경우, 장비의 한계 때문에 산업적으로 제조가 어려우므로, 본 발명에서 상기 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위인 것이 바람직하다.

[0061] 이때, 본 발명에서, 본 발명의 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하며, 상기 가압력이 60MPa을 초과하는 경우는 저압공정에서 소결을 달성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계에서의 압력조건은 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 즉, 본 발명에서는 상압 소결법 대신 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하여 소결 단계를 진행함으로써, 고온에서 발생하는 입자의 조대화 현상을 방지하고, 지르코늄 실리사이드군의 저온 변형을 이용한 소결과정이 충실히 수행될 수 있도록 하며, 이로 인하여 ZrC 복합체의 형성과정이 기존의 결과에 비하여 극히 저온에서 완료되도록 하므로, 입성장의 최소화와 치밀화의 극대화를 이루는 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0063] 이로써, ZrC 복합체, 즉, ZrC-SiC 복합체를 제조할 수 있다(S130).

[0064] 도 2는 본 발명의 제2실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0065] 본 발명의 제2실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 후술하는 바를 제외하고는 상술한 제1실시예를 참조할 수 있다.

[0066] 도 2를 참조하면, 본 발명의 제2실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 ZrC, 소결조제 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함한다.(S210)

[0067] 이때, 본 발명에서 상기 소결조제는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 하며, 상기 지르코늄실리이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 Zr과 Si의 비율에 따라 $ZrSi_2$, ZrSi, Zr_5Si_4, Zr_5Si_3, Zr_3Si_2, Zr_2Si 및 Zr_3Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 본 발명에서 상기 소결조제는 $ZrSi_2$인 것이 바람직하다.

[0068] 상기 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 녹는점이 1620 내지 2500℃로 넓은 범위에 걸쳐 존재하며, Zr과 Si가 분자수준에서 균일하게 섞여 있기 때문에, 상기 탄소원과 반응시에 나노 미터 크기의 ZrC와 SiC가 동시에 형성될 수 있다.

[0069] 즉, 본 발명에서는 소결조제로서 Zr 과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써, 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 기존보다 미세한 grain 크기를 가지며 SiC가 균일하게 분포된 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0070] 상기 탄소원은 그라파이트, 카본블랙, 활성탄 등과 같은 고상의 탄소류 및 페놀레진, 피치, sucrose 등 열분해 후 탄소화하는 유기물 중에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 탄소원의 종류를 제한하는 것은 아니나, 본 발명에서 상기 탄소원은 카본블랙인 것이 바람직하다.

[0071] 상기 ZrC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원을 혼합하는 것은 planetary mill, attrition mill, 스펙스 밀(Spex mill) 및 이와 유사한 원리로 작동하는 high energy ball mill을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 스펙스 밀을 사용하는 경우, 건식법으로 0.1 내지 3시간 동안 혼합할 수 있다. 다만, 본 발명에서 상기 ZrC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 혼합방법을 제한하는 것은 아니다.

[0072] 한편, 상기 ZrC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원을 스펙스 밀(Spex mill)을 사용하는 경우, 다른 혼합방법에 비하여, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조에 있어서 야기되는 불순물의 혼입을 방지할 수 있다.

[0073] 즉, attrition mill 및 planetary mill 등의 경우, 분쇄 시, 분쇄용 볼 및 분쇄용기로부터 오염물질이 대량 유입되는 문제점이 발생할 수 있으나, 상기 스펙스 밀의 경우, 이러한 문제점을 최소화 할 수 있어 바람직하다.

[0074] 다음으로, 본 발명의 제2실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 상기 ZrC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물을 소결하는 단계를 포함한다(S220).

[0075] 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 17500 내지 2000℃일 수 있고, 소결 분위기는 진공, 아르곤(Ar) 및 질소 분위기일 수 있으며, 또한, 예를 들어, 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 5 ~ 120분간 유지함으로써 반응을 진행할 수 있다.

[0076] 이때, 상기 소결온도가 1700℃ 미만인 경우는, 치밀하게 소결되어 상대밀도가 높은 ZrC 복합체를 형성하는 것이 어려우며, 상기 소결온도가 2000℃를 초과하는 경우 치밀화는 가능하나 형성된 탄화규소의 입성장이 크게 일어나서 본 발명의 목적인 미세한 grain 크기를 갖는 복합재료를 제조할 수 없고, 또한, 저온공정에서의 소결을 달

성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하고, 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1750 내지 2000℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0077] 한편, 상기 소결 단계에서, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 화학반응식은 다음과 같다.

[0078] Zirconium silicides + C → ZrC + SiC (반응식2)

[0079] 상기 반응식 2에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 소결 단계에서, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 반응을 통해, ZrC와 SiC가 형성될 수 있다.

[0080] 즉, 본 발명에서는 Si 소스로서의 지르코늄 실리사이드군을 탄소의 공급원과 혼합함으로써, 저온에서 열처리함에도 불구하고, 미세한 grain 크기를 갖으며 균일한 미세구조를 갖는 고순도의 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0081] 이때, 상술한 소결조제 및 상기 탄소원의 반응에 의해 형성된 ZrC와 SiC는, 상기 소결조제 및 상기 탄소원과는 별도로 혼합된 ZrC와 함께 ZrC-SiC 복합체를 형성하게 된다.

[0082] 즉, 본 발명의 제2실시예에서는, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 혼합물에 별도의 ZrC를 첨가할 수 있으며, 이를 통해, 상기 소결조제량의 조절, 원가 절감 및 소결 촉진 등의 특성 개선을 기대할 수 있다.

[0083] 이때, 본 발명에서, 상기 ZrC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물 전체 100 질량% 대비, 상기 ZrC는 60 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0084] 보다 구체적으로, 상술한 본 발명의 제1실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 원료분말 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 원료분말은 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0085] 또한, 상술한 본 발명의 제2실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, ZrC, 소결조제 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 소결조제는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0086] 즉, 제1실시예에서는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)이 원료분말로 사용되고, 제2실시예에서는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)이 소결조제로 사용되기는 하나, 이들은 동일한 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 물질에 해당한다.

[0087] 결국, 제2실시예의 경우, 제1실시예와 비교하여, 별도의 ZrC를 첨가하는 것을 특징으로 하는 것으로, 제1실시예의 경우, 원료분말 및 탄소원을 포함하는 혼합물 100 질량% 대비, 상기 ZrC의 함량이 0 질량% 라고 이해될 수 있다.

[0088] 하지만, 제2실시예의 경우, 상기 ZrC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물 전체 100 질량% 대비, 상기 ZrC는 60 질량% 미만으로 포함되는 것이므로, 본 발명에서 별도의 ZrC가 포함되는 경우, 상기 ZrC는 0을 초과하고, 60 질량% 미만으로 포함되는 것이다.

[0089] 결국, 본 발명에 따른 제1실시예 및 제2실시예를 종합하여 정리하면, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 탄소원을 혼합하는 단계; 및 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물을 소결하는 단계를 포함한다.

[0090] 이때, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함하지 않거나, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함할 수 있으며, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함하는 경우, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 ZrC는 0 을 초과하고, 60 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 ZrC는 0을 초과하고, 50 질량% 이하로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0091] 한편, 본 발명의 제2실시예에서도, 상술한 제1실시예와 동일하게, 상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하는 것이 바람직하며, 이때, 본 발명의 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위에서 수행될 수 있다.

[0092] 즉, 상기 가압력이 10MPa 미만인 경우, 저온에서 지르코늄 실리사이드들의 가압 변형에 의한 치밀화 효과가 뚜렷히 나타나지 않고, 상기 가압력이 120MPa을 초과하는 경우, 장비의 한계 때문에 산업적으로 제조가 어려우므

로, 본 발명에서 상기 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위인 것이 바람직하다.

[0093] 이때, 본 발명에서, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하며, 상기 가압력이 60MPa을 초과하는 경우는 저압공정에서 소결을 달성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계에서의 압력조건은 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하다.

[0094] 즉, 본 발명에서는 상압 소결법 대신 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하여 소결 단계를 진행함으로써, 고온에서 발생하는 입자의 조대화 현상을 방지하고, 지르코늄 실리사이드군의 저온 변형을 이용한 소결과정이 충실히 수행될 수 있도록 하며, 이로 인하여 ZrC 복합체의 형성과정이 기존의 결과에 비하여 극히 저온에서 완료되도록 하므로, 입성장의 최소화와 치밀화의 극대화를 이루는 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0095] 이로써, ZrC 복합체, 즉, ZrC-SiC 복합체를 제조할 수 있다(S230).

[0096] 도 3은 본 발명의 제3실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0097] 본 발명의 제3실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 후술하는 바를 제외하고는 상술한 제1실시예 및 제2실시예를 참조할 수 있다.

[0098] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제3실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 SiC, 소결조제 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함한다.(S310)

[0099] 이때, 본 발명에서 상기 소결조제는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 하며, 상기 지르코늄실리이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 Zr과 Si의 비율에 따라 $ZrSi_2$, ZrSi, Zr_5Si_4, Zr_5Si_3, Zr_3Si_2, Zr_2Si 및 Zr_3Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 본 발명에서 상기 소결조제는 $ZrSi_2$인 것이 바람직하다.

[0100] 상기 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)은 녹는점이 1620 내지 2500℃로 넓은 범위에 걸쳐 존재하며, Zr과 Si가 분자수준에서 균일하게 섞여 있기 때문에, 상기 탄소원과 반응시에 나노 미터 크기의 ZrC와 SiC가 동시에 형성될 수 있다.

[0101] 즉, 본 발명에서는 소결조제로서 Zr 과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써, 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 기존보다 미세한 grain 크기를 가지며 SiC가 균일하게 분포된 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0102] 상기 탄소원은 그라파이트, 카본블랙, 활성탄 등과 같은 고상의 탄소류 중에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 탄소원의 종류를 제한하는 것은 아니나, 본 발명에서 상기 탄소원은 카본블랙인 것이 바람직하다.

[0103] 상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원을 혼합하는 것은 planetary mill, attrition mill, 스펙스 밀(Spex mill) 및 이와 유사한 원리로 작동하는 high energy ball mill을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 스펙스 밀을 사용하는 경우, 건식법으로 0.1 내지 3시간 동안 혼합할 수 있다. 다만, 본 발명에서 상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 혼합방법을 제한하는 것은 아니다.

[0104] 한편, 상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원을 스펙스 밀(Spex mill)을 사용하는 경우, 다른 혼합방법에 비하여, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조에 있어서 야기되는 불순물의 혼입을 방지할 수 있다.

[0105] 즉, attrition mill 및 planetary mill 등의 경우, 분쇄 시, 분쇄용 볼 및 분쇄용기로부터 오염물질이 대량 유입되는 문제점이 발생할 수 있으나, 상기 스펙스 밀의 경우, 이러한 문제점을 최소화 할 수 있어 바람직하다.

[0106] 다음으로, 본 발명의 제3실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물을 소결하는 단계를 포함한다(S320).

[0107] 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃일 수 있고, 소결 분위기는 진공, 아르곤(Ar) 및 질소 분위기일 수 있으며, 또한, 예를 들어, 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 5 ~ 120분간 유지함으로써 반응을 진행할 수 있다.

[0108] 이때, 상기 소결온도가 1700℃ 미만인 경우는, 치밀하게 소결되어 상대밀도가 높은 ZrC 복합체를 형성하는 것이

어려우며, 상기 소결온도가 2000℃를 초과하는 경우 치밀화는 가능하나 형성된 탄화규소의 입성장이 크게 일어나서 본 발명의 목적인 미세한 grain 크기를 갖는 복합재료를 제조할 수 없고, 또한, 저온공정에서의 소결을 달성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하고, 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1750 내지 2000℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0109] 한편, 상기 소결 단계에서, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 화학반응식은 다음과 같다.

[0110] Zirconium silicides + C → ZrC + SiC (반응식3)

[0111] 상기 반응식 3에서 알 수 있는 바와 같이, 상기 소결 단계에서, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 반응을 통해, ZrC와 SiC가 형성될 수 있다.

[0112] 즉, 본 발명에서는 Si 소스로서의 지르코늄 실리사이드군을 탄소의 공급원과 혼합함으로써, 저온에서 열처리함에도 불구하고, 미세한 grain 크기를 갖으며 균일한 미세구조를 갖는 고순도의 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0113] 이때, 상술한 소결조제 및 상기 탄소원의 반응에 의해 형성된 ZrC와 SiC는, 상기 소결조제 및 상기 탄소원과는 별도로 혼합된 SiC와 함께 ZrC-SiC 복합체를 형성하게 된다.

[0114] 즉, 본 발명의 제3실시예에서는, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 혼합물에 별도의 SiC를 첨가할 수 있으며, 이를 통해, 상기 소결조제량의 조절, 원가 절감 및 소결 촉진 등의 특성 개선을 기대할 수 있다.

[0115] 이때, 본 발명에서, 상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물 전체 100 질량% 대비, 상기 SiC는 30질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0116] 보다 구체적으로, 상술한 본 발명의 제1실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은 원료분말 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 원료분말은 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0117] 또한, 상술한 본 발명의 제3실시예에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, SiC, 소결조제 및 탄소원을 혼합하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 소결조제는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0118] 즉, 제1실시예에서는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)이 원료분말로 사용되고, 제3실시예에서는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)이 소결조제로 사용되기는 하나, 이들은 동일한 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 물질에 해당한다.

[0119] 결국, 제3실시예의 경우, 제1실시예와 비교하여, 별도의 SiC를 첨가하는 것을 특징으로 하는 것으로, 제1실시예의 경우, 원료분말 및 탄소원을 포함하는 혼합물 100 질량% 대비, 상기 SiC의 함량이 0 질량% 라고 이해될 수 있다.

[0120] 하지만, 제3실시예의 경우, 상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원 포함하는 혼합물 전체 100 질량% 대비, 상기 SiC는 30 질량% 미만으로 포함되는 것이므로, 본 발명에서 별도의 SiC가 포함되는 경우, 상기 SiC는 0을 초과하고, 30 질량% 미만으로 포함되는 것이다.

[0121] 결국, 본 발명에 따른 제1실시예 및 제3실시예를 종합하여 정리하면, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 탄소원을 혼합하는 단계; 및 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물을 소결하는 단계를 포함한다.

[0122] 이때, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함하지 않거나, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함할 수 있으며, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함하는 경우, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 SiC는 0 을 초과하고, 30 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 SiC는 0 을 초과하고, 20 질량% 이하로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0123] 한편, 본 발명의 제3실시예에서도, 상술한 제1실시예와 동일하게, 상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하는 것이 바람직하며, 이때, 본 발명의 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위에서 수행될 수 있다.

[0124] 즉, 상기 가압력이 10MPa 미만인 경우, 저온에서 지르코늄 실리사이드들의 가압 변형에 의한 치밀화 효과가 뚜렷히 나타나지 않고, 상기 가압력이 120MPa을 초과하는 경우, 장비의 한계 때문에 산업적으로 제조가 어려우므로, 본 발명에서 상기 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위인 것이 바람직하다.

[0125] 이때, 본 발명에서, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하며, 상기 가압력이 60MPa을 초과하는 경우는 저압공정에서 소결을 달성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계에서의 압력조건은 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하다.

[0126] 즉, 본 발명에서는 상압 소결법 대신 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하여 소결 단계를 진행함으로써, 고온에서 발생하는 입자의 조대화 현상을 방지하고, 지르코늄 실리사이드군의 저온 변형을 이용한 소결과정이 충실히 수행될 수 있도록 하며, 이로 인하여 ZrC 복합체의 형성과정이 기존의 결과에 비하여 극히 저온에서 완료되도록 하므로, 입성장의 최소화와 치밀화의 극대화를 이루는 ZrC 복합체를 제조할 수 있다.

[0127] 이로써, ZrC 복합체, 즉, ZrC-SiC 복합체를 제조할 수 있다(S330).

[0128] 이상과 같은 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법을 정리하면 다음과 같다.

[0129] 즉, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 탄소원을 혼합하는 단계; 및 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물을 소결하는 단계를 포함한다.

[0130] 이때, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함하지 않거나, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함할 수 있으며, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함하는 경우, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 ZrC는 0 을 초과하고, 60 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 ZrC는 0 을 초과하고, 50 질량% 이하로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0131] 또한, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함하지 않거나, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함할 수 있으며, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함하는 경우, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 SiC는 0 을 초과하고, 30 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 SiC는 0 을 초과하고, 20 질량% 이하로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[0132] 한편, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1750 내지 2000℃인 것이 더욱 바람직하다.

[0133] 또한, 본 발명에서 상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하는 것이 바람직하며, 이때, 본 발명의 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 10MPa 내지 120MPa의 가압력의 범위인 것이 바람직하고, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 이하에서는 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 기재하기로 하며, 다만, 본 발명에서 상기 실험예에 제한되는 것은 아니다.

[0135] [실험예 1]

[0136] 먼저, 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)으로 $ZrSi_2$ 분말(파티클 사이즈 1~2㎛, 순도 99% 이상)을 준비하였고, 탄소원으로 카본블랙 분말(S.A. : 60~80㎡/g, 순도 99.5% 이상)을 준비하였다.

[0137] 상기 $ZrSi_2$ 분말과 상기 카본 블랙의 하기 반응식 (1)에 기초하여 결정될 수 있다.

[0138] $ZrSi_2 + 3C = ZrC + 2SiC$ (1)

[0139] 상기의 분말을 혼합하고, 이후, 혼합된 분말을 소결하였다.

[0140] 보다 구체적으로, N_2 분위기의 WC pot 내에서 HEBM(High Energy Ball Milling) 방법에 의해 상기 분말을 혼합하였으며, 이후, 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)법(승온 속도 100℃/min)을 이용하여 40MPa의 압

력하에 서 일정 온도에서 소결하였다.

[0141] 상술한 소결 공정 동안, 하기와 같은 다양한 반응이 발생될 수 있다.

[0142] $ZrSi_2 + C = ZrSi + SiC$ (2)

[0143] $5\ ZrSi_2 + 7\ C = Zr_5Si3 + 7\ SiC$ (3)

[0144] $2\ ZrSi_2 + 3\ C = Zr_2Si + 3\ SiC$ (4)

[0145] $Zr_5Si_3 + 8\ C = 5\ ZrC + 3\ SiC$ (5)

[0146] $ZrSi_2 + C = 2\ Si + ZrC$ (6)

[0147] $Si + C = SiC$ (7)

[0148] 상기 반응 (2), (3) 및 (4)에서와 같이 다양한 Zr-Si 상이 존재할 수 있으며, 이러한 중간반응은 하기의 반응 (8)로 표현될 수 있다.

[0149] $ZrSi_2 + x\ C \rightarrow ZrSi_{2-x} + x\ SiC$ (8)

[0150] 도 4는 소결공정 동안의 반응들의 Gibbs free energy를 도시하는 그래프이다.

[0151] 도 4를 참조하면, (1)의 반응의 Gibbs free energy는 20 내지 1750℃의 범위에서 음(negative)의 영역에 해당하며, 이는 상기 (1)의 반응이 자발적으로 일어남을 의미한다.

[0152] 도 5는 온도에 따른 XRD 데이터를 도시하는 그래프이다.

[0153] 도 5를 참조하면, ZrC 상은 600℃의 온도에서 나타나기 시작하였으며, 1000℃까지 가열되었을 때, ZrSi, Sr_2Si, Zr_5Si_3등과 같은 Zr-Si 상이 형성되었다.

[0154] 또한, 1250℃까지 온도가 상승함에 따라, SiC 및 ZrC 상의 형성이 촉진되어, 1300℃까지 온도가 상승함에 따라, SiC 및 ZrC 상의 형성이 완성되었다.

[0155] 이러한 결과에 기초하여, ZrC-SiC 복합체의 반응 경로는 다음과 같이 정리될 수 있다.

[0156] $ZrSi_2 + 3\ C \rightarrow SiC + ZrC + Zr\text{-}Si\ phases + C + ZrSi_2 \rightarrow SiC + ZrC + Zr\text{-}Si\ phases + C \rightarrow SiC + ZrC$ (9)

[0157] 도 6은 1400℃에서 열처리를 진행한 혼합물의 마이크로 구조를 도시하는 실사진이다.

[0158] 도 6에 도시된 바와 같이, 혼합물은 SiC 및 ZrC 로 이루어져 있으며, 이는 최종 ZrC 복합체의 green body 에 해당한다.

[0159] 상술한 바와 같이, 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)법(승온 속도 100℃/min)을 통해 1300℃까지 온도가 상승함에 따라, SiC 및 ZrC 상의 형성이 완성되었다.

[0160] 이후, 온도를 점차적으로 상승함에 따라, SiC 및 ZrC의 그레인이 성장하기 시작하여 ZrC-SiC 복합체가 형성되었다.

[0161] 도 7a는 온도조건에 따른 ZrC-SiC 복합체의 XRD 패턴을 도시하는 그래프이고, 도 7b는 도 7a의 조건에 따른 이론밀도 및 상대밀도를 도시하는 실사진이다.

[0162] 먼저, 도 7a를 참조하면, 1650℃, 1700℃ 및 1750℃의 온도에서 소결을 진행한 경우, 불순물(raw materials), 중간상(intermediate phase) 등이 탐지되지 않음을 확인할 수 있다.

[0163] 또한, 도 7b를 참조하면, 1650℃에서 1750℃로 온도가 상승하는 동안, 상대밀도는 88.05% 에서 99.78%로 증가함을 알 수 있다.

[0164] 또한, 1700℃ 에서의 소결 유지시간은 1시간에서 5시간으로 증가시킬 경우 상대밀도 99.2%의 치밀체를 얻을 수 있었다.

[0165] 이때, 본 발명에서는 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 1700℃ 이상으로 소결을 진

행하는 경우에, 치밀하게 소결되어 상대밀도가 높은 ZrC-SiC 복합체를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0166] 따라서, 상술한 바와 같이, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하며, 상기 소결온도가 1700 미만인 경우는, 치밀하게 소결되어 상대밀도가 높은 ZrC 복합체를 형성하는 것이 어려우며, 상기 소결온도가 2000℃를 초과하는 경우 치밀화는 가능하나 형성된 탄화규소의 입성장이 크게 일어나서 본 발명의 목적인 미세한 grain 크기를 갖는 복합재료를 제조할 수 없고, 또한, 저온공정에서의 소결을 달성하는 의미가 없으므로, 따라서, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하다.

[0167] 도 8a는 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체의 EDS 분석결과를 도시하는 도면이고, 도 8b는 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체의 TEM 이미지이다.

[0168] 도 8a를 참조하면, 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체는 ZrC 및 SiC의 그레인이 ZrC-SiC 복합체 내에서 매우 미세(fine)하고 균일(homogenously)하게 분포되어 있음을 확인할 수 있고, 이때, ZrC 및 SiC의 그레인의 각각의 크기는 약 50nm 내지 1000nm에 해당하였다.

[0169] 이때, SiC 그레인의 평균 크기는 약 260nm에 해당하고, ZrC의 그레인의 평균 크기는 360nm에 해당하였으며, ZrC의 그레인이 SiC의 그레인의 사이에 내재(embed)되어 있음을 확인할 수 있다.

[0170] 또한, 도 8b를 참조하면, ZrC 그레인 바운더리와 SiC 그레인 바운더리는 상호 접촉하며, 따라서, ZrC 그레인 바운더리와 SiC 그레인 바운더리의 사이에는, 불순물(raw materials) 또는 중간상(intermediate phase)이 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

[0171] 이때, 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체의 영률(Young's modulus)값은 319GPa이고, 비커경도(Vicker hardness)값은 23.3 GPa(ZrC 및 SiC의 각각의 분말의 경우 약 25GPa에 해당)에 해당하였다.

[0172] 또한, 본 발명에 따른 ZrC-SiC 복합체의 파괴인성(fracture toughness)값은 2.87 $MPa \cdot m^{1/2}$ 으로, ZrC 분말의 파괴인성(fracture toughness)값(1.7 $MPa \cdot m^{1/2}$) 보다 69% 향상된 결과를 나타내었다.

[0173] 하기 표 1은 순수한 ZrC 분말의 소결시의 상대밀도를 도시하는 표이다.

표 1

[0174]

Sintering temperature	density	Theoretical density	Relative density
1900°C-40Mpa-10min	5.7492	6.74 g/cm³	85.3%
2000°C-80Mpa-10min	6.2371		92.54%
2000°C-80Mpa-30min	6.4082		95.08%
2100°C-80Mpa-30min	6.4711		96%

[0175] 상기 표 1에 도시된 바와 같이, 순수한 ZrC 분말의 경우, 95% 이상의 상대밀도를 얻기 위해서는 2100℃의 온도에서 80MPa의 가압력이 필요하며, 따라서, 순수한 ZrC 분말의 경우 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 고온과 고압의 조건이 필요하다.

[0176] 하기 표 2는 순수한 SiC 분말의 소결시의 상대밀도를 도시하는 표이다.

표 2

[0177]

구분	조성	온도 (°C)	압력 (MPa)	시간 (min)	상대 밀도 (%)
1	SiC	2200	40	5	73
2	SiC	2400	40	3	84

[0178] 상기 표 2를 참조하면, 순수한 SiC 분말의 경우, 소결을 통한 치밀화가 매우 어려우며, 2400℃의 온도 및 40MPa의 가압력의 조건에서도 상대밀도는 85% 정도에 지나지 않음을 확인할 수 있다.

[0179] 하지만, 본 발명에서는, 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 1700℃ 이상으로 소결을 진행하는 경우에, 치밀하게 소결되어 상대밀도가 높은 ZrC-SiC 복합체를 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0180] 즉, 본 발명에서는, 탄화 지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)를 통하여, 저온에서 소결되면서도 치밀화된 ZrC 복합체를 제공할 수 있다.

[0181] 이때, 상기 ZrC 복합체는 높은 파괴인성 값을 가지면서, 또한, 높은 중성자 조사 손상 저항성을 가지고 있어, 원자력 산업에서 고온부위의 구조소재 및 피복소재로서 특히 유용한 복합체를 제공할 수 있다.

[0182] [실험예 2]

[0183] 먼저, 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)으로 $ZrSi_2$ 분말(파티클 사이즈 1~2㎛, 순도 99% 이상)을 준비하였고, 탄소원으로 카본블랙 분말(S.A. : 60~80㎡/g, 순도 99.5% 이상)을 준비하였으며, 이와는 별도로 ZrC 분말을 준비하였다.

[0184] 상기의 분말, 즉, ZrC 분말, $ZrSi_2$ 분말 및 카본블랙 분말을 혼합하고, 이후, 혼합된 분말을 소결하였다.

[0185] 보다 구체적으로, N_2 분위기의 WC pot 내에서 HEBM(High Energy Ball Milling) 방법에 의해 상기 분말을 혼합하였으며, 이후, 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)법(승온 속도 100℃/min)을 이용하여 일정 압력하에서 일정 온도에서 소결하였다.

[0186] 하기의 표 3의 실험은, 상술한 제2실시예에서와 같이, 별도의 ZrC를 포함하는 경우로, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)인 $ZrSi_2$ 분말, 탄소원인 카본 블랙 및 별도의 ZrC를 혼합하되, 이때, 상기 ZrC는 상기 혼합물 100 질량% 대비, 70 질량%(ZCZSC3(30%))로 포함한 경우이다.

[0187] 각 실험의 이론밀도, 소결 조건 및 소결조건에 따른 상대밀도를 하기 표 3에 도시하였다.

표 3

[0188]

Composition	Sintering parameters	Theoretical density	Relative density
ZCZSC3 (30%)	1600°C-40Mpa-10min	5.8831 g/cm³	88%
	1700°C-40Mpa-10min		89%
	1800°C-40Mpa-10min		92.4%

[0189] 상기 표 3을 참조하면, 별도의 ZrC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 70 질량%로 포함한 경우, 1800℃의 온도 조건에서 소결하더라도, 상대밀도는 92.4% 정도에 지나지 않음을 확인할 수 있다.

[0190] 도 9는 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 70 질량%로 포함한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

[0191] 도 9를 참조하면, 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 70 질량%로 포함한 경우, ZrC의 함량이 과다하여, 1800℃의 온도 조건에서도 상대밀도가 92.4% 정도에 지나지 않아, 치밀화가 크게 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

[0192] 하기의 표 4의 실험은, 상술한 제2실시예에서와 같이, 별도의 ZrC를 포함하는 경우로, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)인 $ZrSi_2$ 분말, 탄소원인 카본 블랙 및 별도의 ZrC를 혼합하되, 이때, 상기 ZrC는 상기 혼합물 100 질량% 대비, 60 질량%(ZCZSC4(40%)) 및 50 질량%(ZCZSC5(50%))로 포함한 경우이다.

[0193] 각 실험의 이론밀도, 소결 조건 및 소결조건에 따른 상대밀도를 하기 표 4에 도시하였다.

표 4

Composition	Sintering parameters	Theoretical density	Relative density
ZCZSC4 (40%)	1700°C-40Mpa-10min	5.65	91.27%
	1750°C-40Mpa-30min		94.63%
ZCZSC5 (50%)	1700°C-40Mpa-10min	5.43	94.2%
	1750°C-40Mpa-30min		95.15%

[0194]

[0195] 상기 표 4를 참조하면, 별도의 ZrC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 60 질량%로 포함한 경우(ZCZSC4(40%)), 1750℃의 온도 조건에서 소결하더라도, 상대밀도는 94.63% 정도에 해당함을 확인할 수 있다.

[0196] 하지만, 별도의 ZrC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 50 질량%로 포함한 경우(ZCZSC5(50%)), 1750℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 95.15%에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 이상에 해당하여, 치밀화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0197] 도 10은 표 4의 조건에 따른 소결상태를 도시하는 실사진이다.

[0198] 도 10을 참조하면, 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 60 질량%로 포함한 경우, ZrC의 함량이 과다하여, 1750℃의 온도 조건에서도 상대밀도가 94.63% 정도에 지나지 않아, 즉, 상대밀도가 95% 미만에 해당하여, 달성하고자 하는 목표치의 치밀화가 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

[0199] 하지만, 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 40 질량%로 포함한 경우, 1750℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 95.15%에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 이상에 해당하여, 치밀화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0200] 한편, 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 40 질량%로 포함한 경우라도, 1700℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 94.22%에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 미만에 해당하여, 달성하고자 하는 목표치의 치밀화가 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

[0201] 도 11은 표 3 및 표 4의 조건에 따른 XRD data 이다.

[0202] 도 11을 참조하면, 달성하고자 하는 목표치의 치밀화(상대밀도 95% 이상)가 일어났는지 여부와는 무관하게, 별도의 ZrC를 50 내지 70 질량%로 첨가한 경우, $ZrSi_2$ 등 잔류상이나 이차상 형성 없이 ZrC와 SiC 상만 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 또한, ZrC의 함량의 감소에 따라 SiC 상의 크기가 증가함을 확인할 수 있다.

[0203] 하기의 표 5의 실험은, 상술한 제2실시예에서와 같이, 별도의 ZrC를 포함하는 경우로, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)인 $ZrSi_2$ 분말, 탄소원인 카본 블랙 및 별도의 ZrC를 혼합하되, 이때, 상기 ZrC는 상기 혼합물 100 질량% 대비, 20 질량%(ZCZSC8(80%))로 포함한 경우이다.

[0204] 각 실험의 이론밀도, 소결 조건 및 소결조건에 따른 상대밀도를 하기 표 5에 도시하였다.

표 5

Composition	Sintering parameters	Measured density	Theoretical density	Relative density
ZCZSC8 (80%)	1750°C-40MPa-10min	4.7014	4.8677	96.58%
	1750°C-40MPa-30min	4.8643		99.9%
	1800°C-40MPa-10min	4.8427		99.5%

[0205]

[0206] 상기 표 5를 참조하면, 별도의 ZrC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 20 질량%로 포함한 경우(ZCZSC8(80%)), 1750℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 소결시간에 따라 상이하기는 하였으나, 상대밀도는 96.58%(10분) 및 99.9%(30분)에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 이상에 해당하여, 치밀화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0207] 특히, 별도의 ZrC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 20 질량%로 포함한 경우(ZCZSC8(80%)), 1800℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 10분 동안의 소결시간에 의해서도, 상대밀도는 99.5%에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 이상에 해당하여, 치밀화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0208] 도 12는 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 20 질량%로 포함하고, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결을 진행한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

[0209] 도 12를 참조하면, 혼합물 100 질량% 대비, ZrC를 20 질량%로 포함한 경우, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결하는 경우, 상대밀도는 99.9%에 해당하여, 매우 우수한 치밀화가 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0210] 도 13은 표 5의 조건에 따른 XRD data 이다.

[0211] 도 13을 참조하면, 치밀화(상대밀도 95% 이상) 정도에 무관하게, 별도의 ZrC를 20 질량%로 첨가한 경우, $ZrSi_2$ 등 잔류상이나 이차상 형성 없이 ZrC와 SiC 상만 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 또한, ZrC의 함량의 감소에 따라 SiC 상의 크기가 증가함을 확인할 수 있다.

[0212] 또한, 동일함량(ZrC 20 질량%)에서는 소결온도와 소결시간의 증가에 따라 SiC의 입성장이 증가하여 피크의 강도가 증가함을 확인할 수 있다.

[0213] 이상과 같은 결과에 따라, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 상기 혼합하는 단계에서 ZrC를 포함하는 경우, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 ZrC는 0 을 초과하고, 60 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0214] 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하다.

[0215] [실험예 3]

[0216] 먼저, 지르코늄 실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)으로 $ZrSi_2$ 분말(파티클 사이즈 1~2㎛, 순도 99% 이상)을 준비하였고, 탄소원으로 카본블랙 분말(S.A. : 60~80㎡/g, 순도 99.5% 이상)을 준비하였으며, 이와는 별도로 SiC 분말을 준비하였다.

[0217] 상기의 분말, 즉, SiC 분말, $ZrSi_2$ 분말 및 카본블랙 분말을 혼합하고, 이후, 혼합된 분말을 소결하였다.

[0218] 보다 구체적으로, N_2 분위기의 WC pot 내에서 HEBM(High Energy Ball Milling) 방법에 의해 상기 분말을 혼합하였으며, 이후, 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)법(승온 속도 100℃/min)을 이용하여 일정 압력하에서 일정 온도에서 소결하였다.

[0219] 하기의 표 6의 실험은, 상술한 제3실시예에서와 같이, 별도의 SiC를 포함하는 경우로, 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)인 $ZrSi_2$ 분말, 탄소원인 카본 블랙 및 별도의 SiC를 혼합하되, 이때, 상기 SiC는 상기 혼합물 100 질량% 대비, 10 질량%(SCZSC9), 20 질량%(SCZSC8), 30 질량%(SCZSC7), 40 질량%(SCZSC6)로 포함한 경우이다.

[0220] 각 실험의 이론밀도, 소결 조건 및 소결조건에 따른 상대밀도를 하기 표 6에 도시하였다.

표 6

Composition	Sintering parameters	Density	Theoretical density	Relative density
SCZSC9	1700°C-40MPa-10min	3.7439	4.37	85.7%
	1750°C-40MPa-10min	4.1958		96.04%
	1750°C-40MPa-30min	4.3169		98.81%
SCZSC8	1700°C-40MPa-10min	3.5381	4.2	84.4%
	1750°C-40MPa-30min	4.1847		99.6%
SCZSC7	1700°C-40MPa-10min	2.968	4.04	73.4%
	1750°C-40MPa-30min	3.3309		82.36%
SCZSC6	1700°C-40MPa-10min	2.929	3.89	75.1%
	1750°C-40MPa-30min	2.9887		76.6%

[0221]

[0222] 상기 표 6을 참조하면, 별도의 SiC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 30 질량%로 포함한 경우(SCZSC7), 1750℃의 온도 조건에서 소결하더라도, 상대밀도는 82.36% 정도에 해당함을 확인할 수 있다.

[0223] 또한, 별도의 SiC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 40 질량%로 포함한 경우(SCZSC6), 1750℃의 온도 조건에서 소결하더라도, 상대밀도는 76.6% 정도에 해당함을 확인할 수 있다.

[0224] 하지만, 별도의 SiC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 20 질량%로 포함한 경우(SCZSC8), 1750℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 99.6%에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 이상에 해당하여, 치밀화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0225] 또한, 별도의 SiC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 10 질량%로 포함한 경우(SCZSC9), 소결시간에 따라 차이가 있기는 하나, 1750℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 96.04%(10분) 및 98.81%(30분)에 해당하여, 즉, 상대밀도가 95% 이상에 해당하여, 치밀화가 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0226] 한편, 별도의 SiC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 20 질량%로 포함한 경우(SCZSC8)라도, 1700℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 84.4% 정도에 해당함을 확인할 수 있으며, 또한, 별도의 SiC를 상기 혼합물 100 질량% 대비, 10 질량%로 포함한 경우(SCZSC9)라도, 1700℃의 온도 조건에서 소결하는 경우, 상대밀도는 85.7% 정도에 해당함을 확인할 수 있다.

[0227] 도 14a는 혼합물 100 질량% 대비, SiC를 20 질량%로 포함하고, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결을 진행한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

[0228] 도 14a를 참조하면, 혼합물 100 질량% 대비, SiC를 20 질량%로 포함한 경우, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결하는 경우, 상대밀도는 99.6%에 해당하여, 매우 우수한 치밀화가 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0229] 도 14b는 혼합물 100 질량% 대비, SiC를 10 질량%로 포함하고, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결을 진행한 경우의 소결상태를 도시하는 실사진이다.

[0230] 도 14b를 참조하면, 혼합물 100 질량% 대비, SiC를 10 질량%로 포함한 경우, 1750℃의 온도 조건에서 30분 동안 소결하는 경우, 상대밀도는 98.81%에 해당하여, 매우 우수한 치밀화가 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0231] 도 15는 표 6의 일부 조건에 따른 XRD data 이다.

[0232] 도 15를 참조하면, 치밀화(상대밀도 95% 이상) 정도에 무관하게, 별도의 SiC를 10 질량% 및 20 질량%로 첨가한 경우, $ZrSi_2$ 등 잔류상이나 이차상 형성 없이 ZrC와 SiC 상만 형성되는 것을 확인할 수 있다.

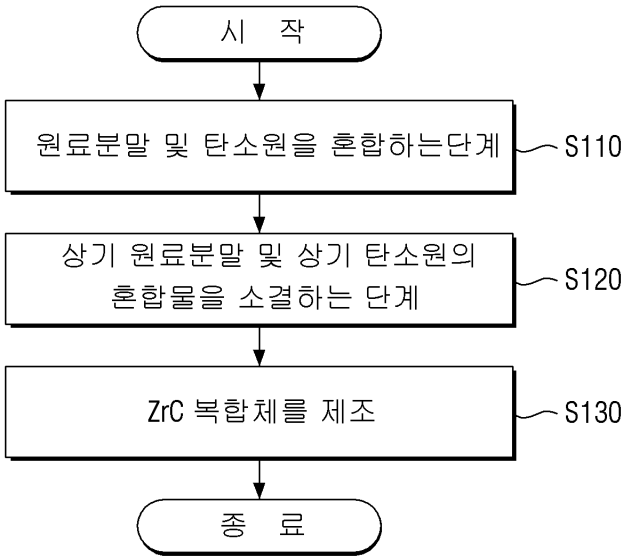
[0233] 이상과 같은 결과에 따라, 본 발명에 따른 ZrC 복합체의 제조방법은, 상기 혼합하는 단계에서 SiC를 포함하는 경우, 상기 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide) 및 상기 탄소원의 혼합물의 100 질량% 대비, 상기 SiC는 0 을 초과하고, 30 질량% 미만으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0234] 또한, 본 발명에서 상기 소결하는 단계의 소결 온도는 1700 내지 2000℃인 것이 바람직하며, 또한, 본 발명에서 상기 소결은 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 스파크 플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)법에서의 가압의 범위는 30MPa 내지 60MPa인 것이 더욱 바람직하다.

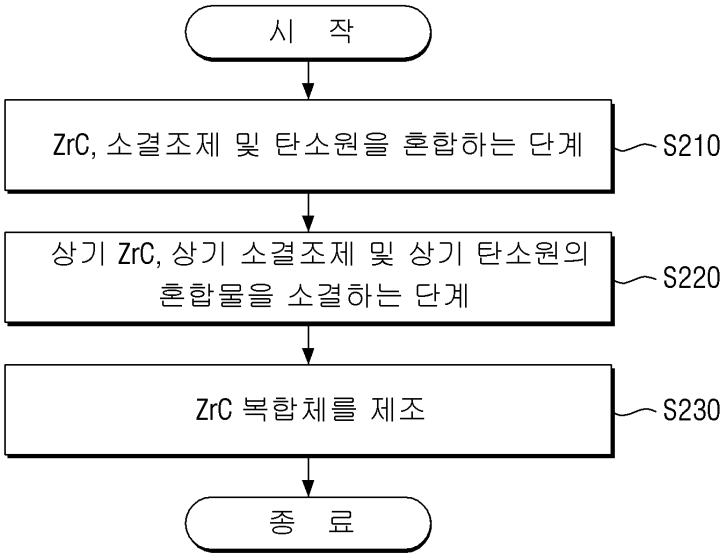
[0235] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

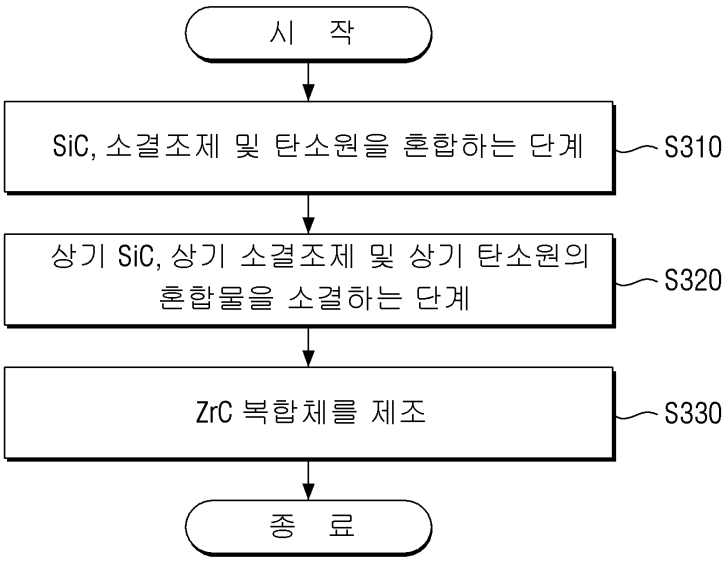
도면1



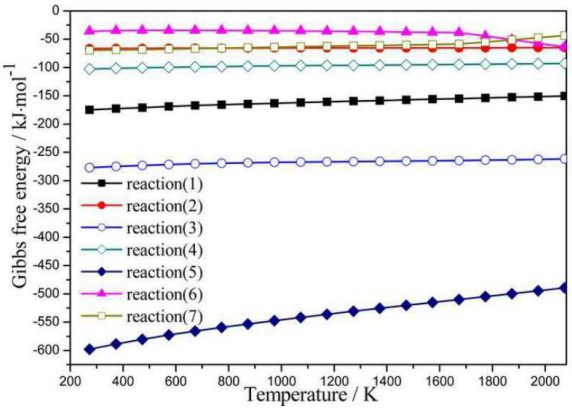
도면2



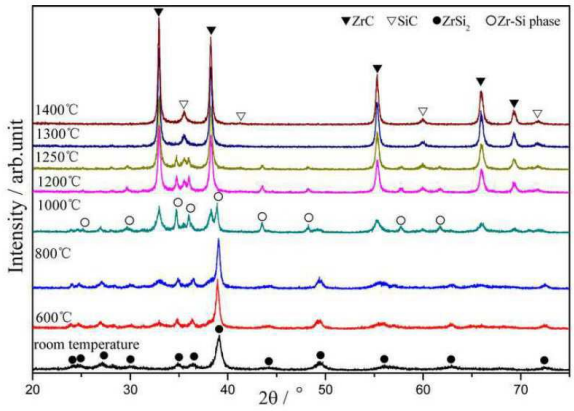
도면3


시 작
SiC, 소결조제 및 탄소원을 혼합하는 단계
S310
상기 SiC, 상기 소결조제 및 상기 탄소원의 혼합물을 소결하는 단계
S320
ZrC 복합체를 제조
S330
종 료

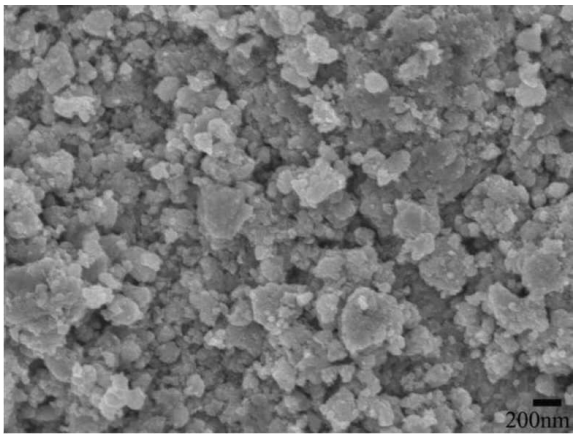
도면4


Gibbs free energy / kJ·mol⁻¹
Temperature / K
reaction(1)
reaction(2)
reaction(3)
reaction(4)
reaction(5)
reaction(6)
reaction(7)

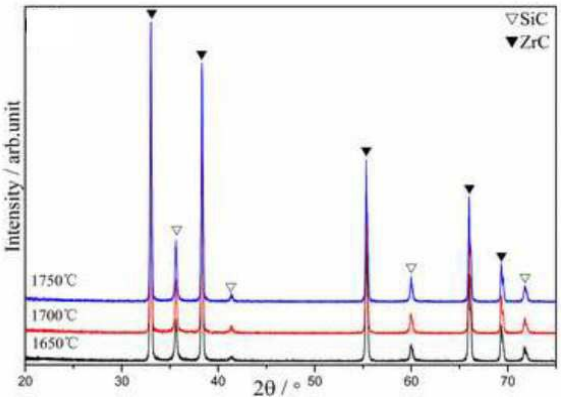
도면5


▼ZrC ▽SiC ●ZrSi2 ○Zr-Si phase
Intensity / arb.unit
2θ / °
1400℃
1300℃
1250℃
1200℃
1000℃
800℃
600℃
room temperature

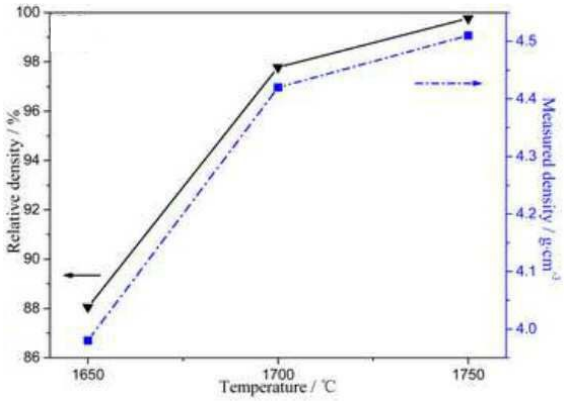
도면6



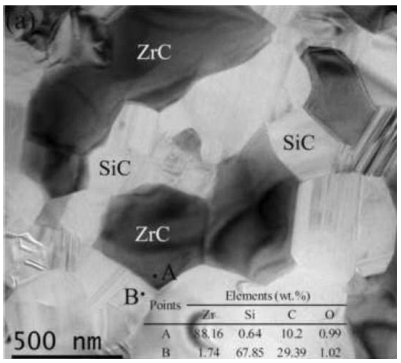
도면7a



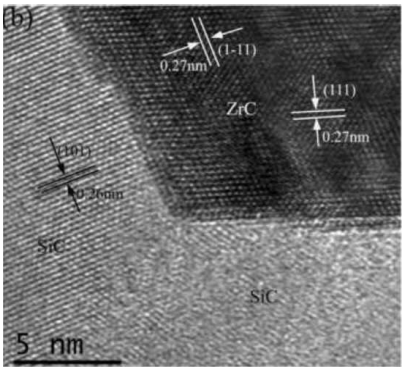
도면7b



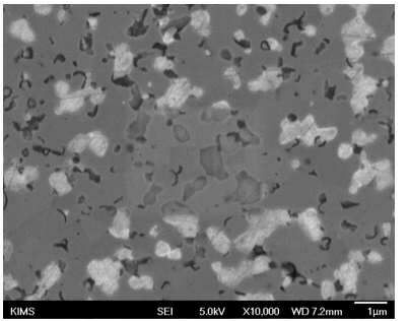
도면8a

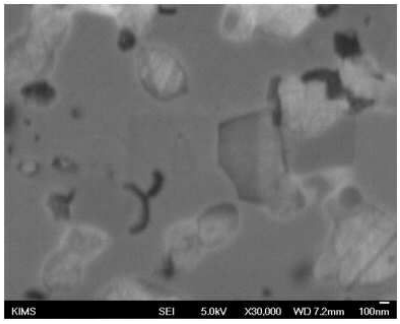


도면8b

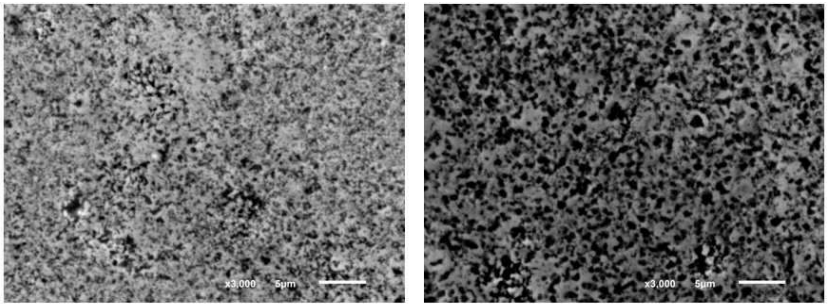


도면9

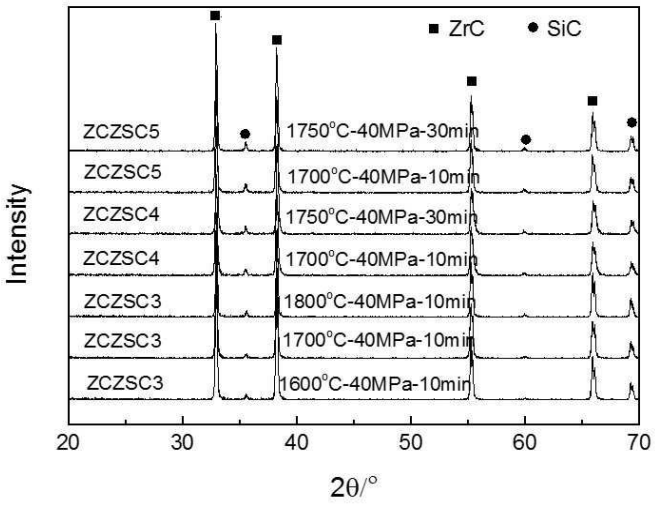




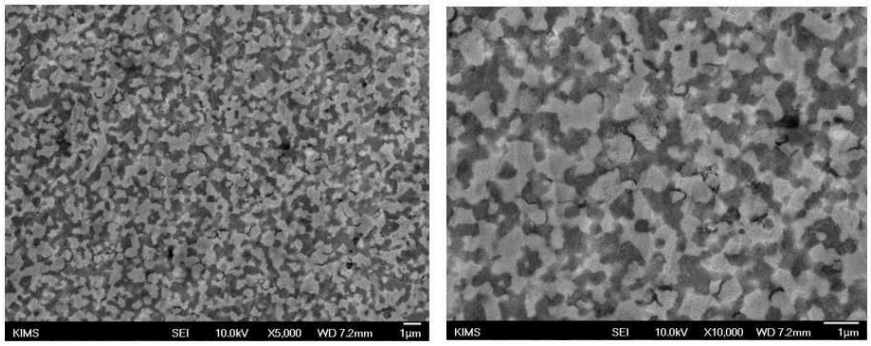
도면10



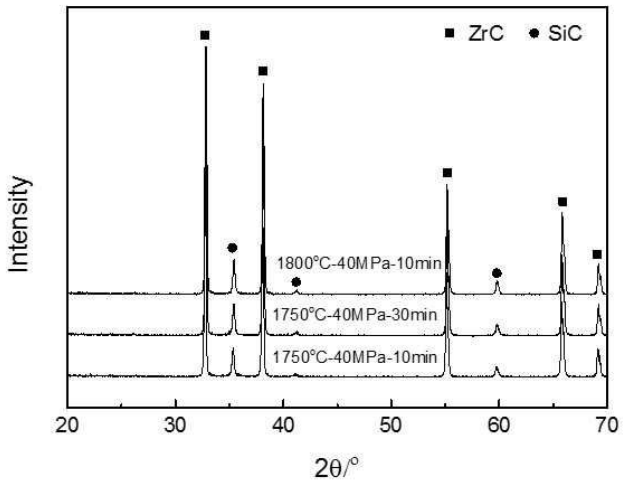
도면11



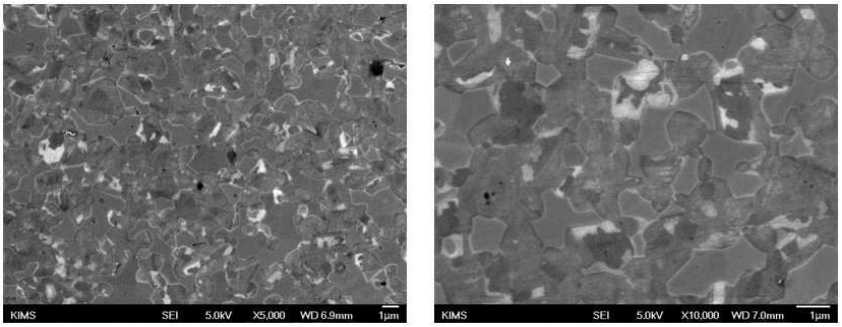
도면12



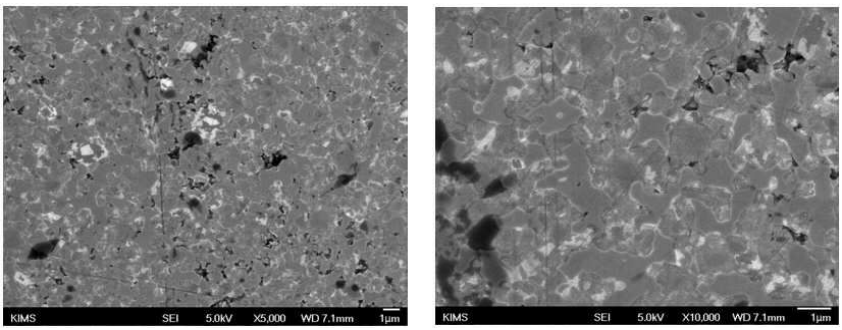
도면13



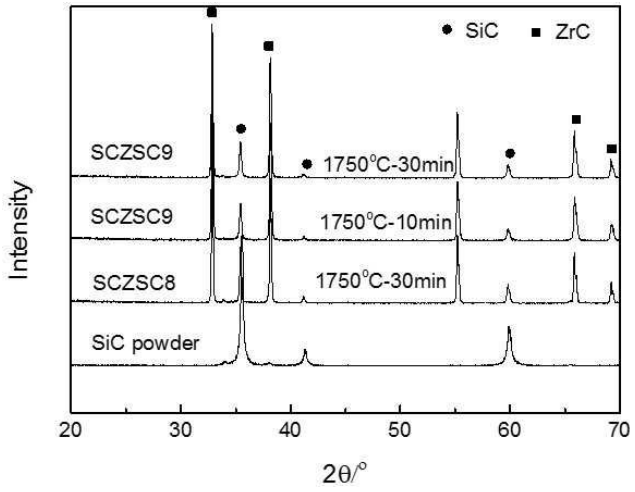
도면14a



도면14b



도면15


SiC
ZrC
SCZSC9
1750°C-30min
SCZSC9
1750°C-10min
SCZSC8
1750°C-30min
SiC powder
Intensity
20
30
40
50
60
70
2θ/°