(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0029167
(43) 공개일자 2012년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/575 (2006.01) *C04B 35/58* (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0091095
(22) 출원일자 2010년09월16일
심사청구일자 2010년09월16일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이세훈
서울특별시 은평구 녹번동 대림아파트 1동 603호
김해두
경상남도 창원시 반림동 현대아파트 107-1304
(74) 대리인
강민수, 최환욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

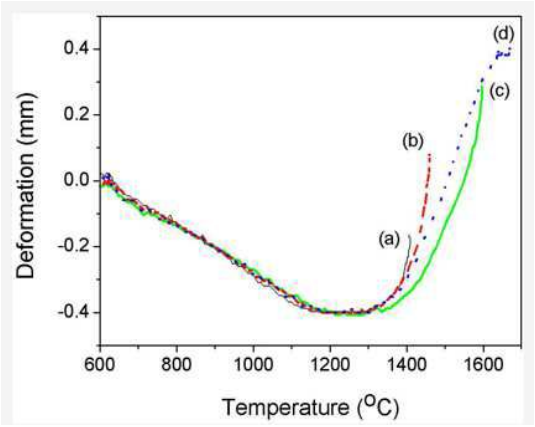
(54) 발명의 명칭 **지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB2-SiC 가압소결 복합재료및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법 및 그 방법으로부터 제조되는 복합재료에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 지르코늄실리사이드군, 붕소류 및 탄소류를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 소결하는 단계;가 포함하여 구성되되, 가압 소결법을 통하여 미세한 입자크기와 균일한 이차상 분포를 가지며 치밀하게 소결된 고순도의 ZrB_2-SiC 복합재료를 얻도록 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법 및 그 방법으로부터 제조되는 복합재료를 제공한다.

이와 같은 본 발명에 따르면, 출발물질로서 Zr과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 균일하고 미세한 미세구조를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물을 제조할 수 있는 작용효과와, 상압소결로는 치밀화되지 않는 ZrB_2-SiC 소결체를 가압소결을 사용함으로써 치밀화할 수 있는 작용효과가 기대된다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

지르코늄실리사이드군, 붕소류 및 탄소류를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 소결하는 단계;

가 포함하여 구성되되,

가압 소결법을 통하여 미세한 입자크기와 균일한 이차상 분포를 가지며 치밀하게 소결된 고순도의 ZrB_2-SiC 복합재료를 얻는 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가압 소결의 가압력은 30 ~ 120MPa의 범위에서 수행됨을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 소결 온도는 1300 ~ 1800℃의 범위에서 수행됨을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물에 ZrB_2 또는 SiC 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 첨가하는 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 조성물의 출발물질로서 붕소류는 탄화붕소, 산화붕소 및 붕산 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 조성물의 출발물질로서 탄소류는 그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지, 피치 중에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되며,

상압소결에 의한 경우에 비하여 동일한 grain 크기에서 상대적으로 높은 치밀화도를 나타내는 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법 및 그 방법으로부터 제조되는 복합재료에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 지르코늄실리사이드군, 붕소류 및 탄소류를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 소결하는 단계;가 포함하여 구성되되, 가압 소결법을 통하여 미세한 입자크기와 균일한 이차상 분포를 가지며 치밀하게 소결된 고순도의 ZrB_2-SiC 복합재료를 얻도록 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법 및 그 방법으로부터 제조되는 복합재료를 제공한다.

[0002] 이와 같은 본 발명에 따르면, 출발물질로서 Zr과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 균일하고 미세한 미세구조를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물을 제조할 수 있는 작용효과와, 상압소결로는 치밀화되지 않는 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용하여 제조된 ZrB_2-SiC 소결체를 가압소결을 사용함으로써 치밀화할 수 있는 작용효과가 기대된다.

배 경 기 술

[0003] ZrB_2는 약 3350℃의 매우 높은 녹는점을 가지며, 우수한 강도 및 경도 특성 등 탁월한 기계적 물성을 보유하고 있기 때문에 산업상 그 응용분야가 광범위하고, 특히 군사용 및 우주 항공용으로 적용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 녹는점이 높은 재료의 특성인 난소결성과 1200 ~ 1500℃ 작업온도 구간에서의 낮은 내산화성 때문에 산업별 응용과정에서 많은 제약이 있다.

[0004] 이와 같은 난소결성을 극복하기 위하여 ZrB_2에 첨가제를 적용하는 방법이 적용된 바 있는데, 특히 SiC를 첨가제로 하여 ZrB_2-SiC 전체중량대비 20 ~ 30 중량% 첨가할 경우 ZrB_2의 소결이 보다 용이해지며, 1200 ~ 1500℃에서의 내산화성을 크게 개선시킬 뿐 아니라 강도 등 기계적 물성도 향상된다고 알려져 있다. 그러나 SiC가 상기 강도 증진 및 산화 억제 효과를 내기 위해서는 ZrB_2 기지내에 균일하게 분포하도록 하여야 한다.

[0005] 따라서, 현재까지는 이러한 ZrB_2 분말의 소결성 개선 및 SiC와의 균일한 혼합을 위하여 attrition mill 및 planetary mill 등 고도의 분쇄장치 및 액상의 분산매를 사용하는 습식 분쇄법을 이용하여 상용의 ZrB_2 분말을 SiC와 혼합하여 사용하였다. 그러나 ZrB_2는 높은 탄성계수, 경도 및 파괴인성을 갖기 때문에 그 분쇄는 용이하지 않으며, 특히 planetary mill의 경우 200rpm 의 회전속도로 ZrB_2를 72시간 연속으로 분쇄한 경우에도 평균입도를 1㎛ 이하가 되도록 제조하는 것이 용이하지 않다. 또한 분쇄시 분쇄용 볼 및 분쇄용기로부터 오염물질이 대량 유입되는 것을 방지하기 어려운 문제점이 있다. 또한 습식 혼합법으로 ZrB_2와 SiC를 혼합한 후 이를 건조하는 과정에서 SiC 들이 재응집되는 경향이 있으며 이로 인해 SiC가 균일하게 분포된 ZrB_2-SiC 복합재료의 제조가 어렵다는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 균일성의 문제, 오랜 분쇄 및 혼합과정을 통한 불순물의 혼입문제들을 개선하기 위하여 출발원료로서 복합재료의 구성요소들인 Zr, Si, B_4C 및 C를 사용하여 ZrB_2-SiC 복합재료를 제조한 예들이 보고된 바 있다. 그러나 이들 연구에서는 화학조성의 국부적인 집중으로 인하여, 형성된 ZrB_2 및 SiC가 출발원료인 Zr 및 Si의 크기와 유사할 정도로 성장하며, 따라서 이들 방법으로 제조된 복합재료들은 grain들의 크기가 비교적 조대하다는 문제점이 있었다.

[0007] 또한 출발원료인 Zr 분말은 공기와의 반응성이 커서 분말상태로 공기중에 노출될 경우 폭발이 일어날 위험이 있으며, 모든 실험은 고가의 비활성 분위기에서 수행 되어야 하기 때문에 산업화가 어렵다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 ZrB_2-SiC 복합재료를 제조

함에 있어 출발물질로서 Zr과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 기존보다 미세한 grain 크기를 가지며 SiC가 균일하게 분포된 ZrB_2-SiC 복합재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 Zr, Si 소스로서 지르코늄실리사이드군을 붕소의 공급원(탄화붕소(B_4C), 산화붕소(B_2O_3) 또는 붕산(H_3BO_3)) 및 탄소의 공급원(그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지, 피치)과 혼합함으로써 저온에서 열처리함에도 불구하고, 미세한 grain 크기를 갖으며 균일한 미세구조를 갖는 고순도의 ZrB_2-SiC 복합재료를 얻을 수 있도록 하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상압소결 대신 가압소결 방법을 사용함으로써 고온에서 발생하는 입자의 조대화 현상을 방지하고, 지르코늄실리사이드군의 저온 변형을 이용한 소결과정이 충실히 수행될 수 있도록 하며, 이로 인하여 ZrB_2-SiC 복합재료의 형성과정이 기존의 결과에 비하여 극히 저온에서 완료되도록 하므로 입성장의 최소화와 치밀화의 극대화를 이룩하는 ZrB_2-SiC 복합재료를 제조하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 지르코늄실리사이드군, 붕소류 및 탄소류를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 소결하는 단계; 가 포함하여 구성되되, 가압 소결법을 통하여 미세한 입자크기와 균일한 이차상 분포를 가지며 치밀하게 소결된 고순도의 ZrB_2-SiC 복합재료를 얻도록 하는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0012] 상기 가압 소결의 가압력은 30 ~ 120MPa의 범위에서 수행되도록 하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 소결은 30 ~ 120MPa 가압범위와 1300 ~ 1800℃의 소결온도 범위에서 수행되도록 하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 혼합물에 ZrB_2 또는 SiC 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 조성물의 출발물질로서 붕소류는 탄화붕소, 산화붕소 및 붕산 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 조성물의 출발물질로서 탄소류는 그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지, 피치 중에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

[0017] 또한 본 발명은 전술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 상압소결에 의한 경우에 비하여 동일한 grain 크기에서 상대적으로 높은 치밀화도를 나타내는 지르코늄실리사이드군을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 가압소결 복합재료를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 미세한 grain들을 갖고 균일한 미세구조를 갖는 고순도의 ZrB_2-SiC 복합재료를 제조함에 있어 출발물질로서 Zr과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicides)을 사용함으로써 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 균일하고 미세한 미세구조를 갖는 ZrB_2-SiC 복합재료를 제조할 수 있는 작용효과가 기대된다.

[0019] 또한, 본 발명은 상압소결 대신 가압소결 방법을 사용함으로써 고온에서 발생하는 입자의 조대화 현상을 방지하고, 지르코늄실리사이드군의 저온 변형을 이용한 소결과정이 충실히 수행될 수 있도록 하며, 이로 인하여 ZrB_2-SiC 복합재료의 형성과정이 기존의 결과에 비하여 극히 저온에서 완료되도록 하므로 입자성장을 최소화하고 치밀화가 극대화되도록 한 ZrB_2-SiC 복합재료를 제조할 수 있는 작용효과가 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 ZrB_2-SiC 조성물을 제조하기 위하여 진공 분위기 하에서 $ZrSi_2$, B_4C, C의 혼합분말의 열처리 온도 변화에 따른 XRD 회절패턴. (a) 스펙스밀 혼합, 900℃, 10분 (b) 초음파 혼합, 1270℃,

10분, (c) 초음파 혼합, 1300℃ 10분. ●: $ZrSi_2$, ■: ZrB_2, ▼: SiC, □: ZrO_2, ↓: unidentified

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 복합재료 조성물 전체 중량대비 70 중량%의 ZrB_2 분말과 30 중량%의 화학양론적 조성인 $ZrSi_2$ + B_4C + C가 혼합된 분말의 120MPa 가압력하에서 온도 변화에 따른 소결 수축 거동. (a) 1400℃, 60분, (b) 1450℃, 60분, (c) 1500℃, 30분, (d) 1650℃, 5분.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 복합재료 조성물 전체 중량대비 60 중량% ZrB_2 분말과 40 중량%의 화학양론적 조성인 $ZrSi_2$ + B_4C + C가 혼합된 분말의 120MPa 가압력하에서 온도 변화에 따른 소결 수축 거동. (a) 1400℃, 60분, (b) 1450℃, 60분, (c) 1500℃, 30분, (d) 1550℃, 30분, (e) 1650℃, 5분.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 복합재료 조성물 전체 중량대비 50 중량% ZrB_2 분말과 50 중량%의 화학양론적 조성인 $ZrSi_2$ + B_4C + C가 혼합된 분말의 120MPa 가압하에서 온도 변화에 따른 소결 수축 거동. (a) 1550℃, 30분, (b) 1650℃, 5분.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 복합재료 조성물 전체 중량대비 50 중량%의 ZrB_2 분말과 30 ~ 50 중량% 화학양론적 조성인 $ZrSi_2$ + B_4C + C가 혼합된 분말의 120MPa 가압하에서 1650℃, 5분 소결 시 수축 거동. (a) 30, (b) 40, (c) 50 중량%.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 ZrB_2-SiC 조성물을 제조하기 위하여 진공 분위기, 120MPa의 가압력하에서 소결한 후 얻어진 미세구조. (a) 스펙스밀 이용 nano-SiC 혼합, (b) 스펙스밀 이용 $ZrSi_2$-B_4C-C 혼합.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 ZrB_2-SiC 조성물을 제조하기 위하여 진공 분위기 하에서 ZrB_2에 (a) 40 및 (b) 50 중량%의 $ZrSi_2$ + B_4C + C를 혼합한 분말을 120MPa의 가압력 및 1650℃의 소결온도에서 5분간 소결한 후 미세구조를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 본 발명을 첨부되는 도면을 기초로 하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0022] 지르코늄실리사이드군(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)에는 Zr과 Si의 비율에 따라 $ZrSi_2$, ZrSi, Zr_5Si_4, Zr_5Si_3, Zr_3Si_2, Zr_2Si 및 Zr_3Si 등이 있으며 그들의 녹는점은 1620 ~ 2500℃로 넓은 범위에 걸쳐 존재한다. 이들 실리사이드들은 Zr과 Si가 분자수준에서 균일하게 섞여 있기 때문에 붕소원 및 탄소원과 반응시에 나노크기의 ZrB_2와 SiC가 동시에 형성된다. ZrB_2와 SiC의 혼합비율은 원하는 조성의 실리사이드들을 선택하여 사용하거나 이들을 적당범위에서 혼합하여 사용함으로써 조절할 수 있다. 이와 달리 Zr과 Si 원료분말을 사용하는 경우, 국부적인 Si 및 Zr 조성의 집중에 의하여 형성된 ZrB_2와 SiC는 원료분말인 Zr 및 Si와 유사하게 성장하며, 그 결과 입자의 조대화 경향이 있는 문제점이 있음은 전술한 바와 같다.

[0023] 또한 $ZrSi_2$는 공기중에서 비교적 안정하여 쉽게 다룰 수 있는 반면 Zr 분말은 공기중에서 폭발성을 띄기 때문에 Zr 분말을 원재료로 사용하는 공정은 산업화에 문제점이 있다.

[0024] 이들 지르코늄실리사이드군 중 $ZrSi_2$는 녹는점이 1620℃로 낮기 때문에 $ZrSi_2$를 복합재료 조성물 전체 중량대비 40 중량% 첨가할 경우 ZrB_2를 1650℃에서 상압소결로 치밀화 시킬 수 있음이 보고되고 있다. 그러나 $ZrSi_2$ 만을 소결조제로 사용할 경우 고온에서 $ZrSi_2$의 용융에 의하여 제조된 ZrB_2 소결체의 고온물성이 크게 감소할 것으로 예상되며 실제로 1400℃에서 강도값이 크게 감소하였다고 보고되고 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 화학양론적인 B_4C와 C를 첨가해 줄 경우 $ZrSi_2$는 반응에 의하여 모두 ZrB_2로 및 SiC로 변하기 때문에 고온 물성의 감소는 억제할 수 있으나, 이 반응이 $ZrSi_2$의 액상형성 온도인 1620℃ 이전에 완결되기 때문에 상압소결법으로 ZrB_2를 완전하게 치밀화 시킬 수 없다.

[0025] 따라서 보다 바람직하게는 가압소결법을 적용할 수 있는데, 일반적으로 용융온도의 2/3 정도의 온도영역에서 재료는 가압에 의한 변형이 발생하기 시작하는 것으로 알려져 있다. $ZrSi_2$의 경우 이 온도 영역은 1100℃ 부근이

다. 또한 1400℃에서는 $ZrSi_2$의 압력에 의한 변형이 크게 일어나는 것으로 보고되고 있다. 따라서 $ZrSi_2$의 반응이 완결되지 않는 비교적 저온의 영역이라도 가압에 의한 $ZrSi_2$의 변형이 유발될 수 있으므로 이를 통하여 ZrB_2의 치밀화가 더 촉진될 수 있으며, 이후 더 고온에서는 열처리 과정에서 잔류 $ZrSi_2$가 소멸되므로 제조된 ZrB_2의 고온물성 감소를 억제할 수 있다.

[0026] 본 발명의 ZrB_2-SiC 조성물을 제조하기 위한 바람직한 실시예로서의 출발물질은, Zr, Si의 전구체로서 지르코늄실리사이드군(Zirconium silicides)과, 탄화붕소, 산화붕소 및 붕산 중에서 선택되는 적어도 하나인 붕소류와, 그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지, 피치 및 폴리아크릴로니트릴(poly acrylonitrile,PAN) 중에서 선택되는 적어도 하나인 탄소류를 사용하였으며, 이를 혼합하여 열처리하는 과정에서 도출되는 화학반응식은 탄화붕소(B_4C), 산화붕소(B_2O_3), 붕산(H_3BO_3)에 따라 표현하면 각각 다음과 같다.

[0027] Zirconium silicides + B_4C + C → ZrB_2 + SiC (식1)

[0028] Zirconium silicides + B_2O_3 + C → ZrB_2 + SiC + CO (식2)

[0029] Zirconium silicides + H_3BO_3 + C → ZrB_2 + SiC + CO + H_2O (식3)

[0030] 이들 혼합물에 필요할 경우 ZrB_2 혹은 SiC를 첨가할 수 있는데 이에 의하여 원가 절감 및 소결 촉진 등의 특성 개선을 기대할 수 있다.

[0031] SiC의 경우 지르코늄실리사이드군 만으로 원하는 SiC 함량을 맞추지 못할 때 보조적으로 첨가해 줄 수 있으며, ZrB_2의 경우 위와 동일한 목적과 더불어 ZrB_2 분말의 전처리에 의하여 전체적인 소결온도를 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

[0032] 원료분말인 실리사이드군(silicides), 붕소원(boron source) 및 탄소원(carbon source)을 혼합할 때, 혼합방법으로서 두 가지 방법을 사용하였다. 아래 두가지 방법은 바람직한 실시예가 될 수 있으나, 물론, 혼합방법은 아래의 방법에 한정해석되는 것은 아님은 자명하다.

[0033] 첫번째 방법은 무수벤젠에 혼합된 원료들을 초음파를 사용하여 5분간 분산함으로써 원료분말에 기계적 충격 및 오염을 가하지 않고 혼합하는 방법을 채택하였으며, 두번째 방법에서는 스펙스밀(spex mill)을 사용하여 1시간 건식 혼합함으로써 보다 강한 기계적 혼합을 가하였다. 이와 같은 방법들은 종래에 문제점으로 지적되었던 복합재료의 제조과정에서 야기되는 불순물의 혼입을 예방하기 위하여 채택할 수 있다. ZrB_2 분말을 첨가할 경우는 ZrB_2 분말의 분쇄, 균일한 혼합 및 소결촉진을 위하여 원료분말들을 스펙스밀(spex mill)을 사용하여 6시간 건식 혼합하였다.

[0034] 소결 온도는 바람직하게는 1400 ~ 1650℃의 온도 범위로 하였고, 분위기는 진공 및 아르곤(Ar) 분위기로 하였으며, 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 5 ~ 60분간 유지함으로써 반응을 진행하였다.

[0035] 한편, 이를 가압소결 과정에 의해 진행할 수도 있는데, 소결 중 가압의 범위는 30 ~ 120MPa의 범위에서 수행될 수 있으며, 여기서, 가압력이 30MPa 미만인 경우 저온에서 지르코늄실리사이드들의 가압 변형에 의한 치밀화 효과가 뚜렷히 나타나지 않고, 120Mpa을 초과하게 되면 장비의 한계 때문에 산업적으로 제조가 어려워, 위 가압범위는 상기 상한과 하한에서 그 임계적 의의를 갖는다. 아울러, 위 실시예의 소결온도 보다 좀 더 확장하여 소결온도 범위를 1300 ~ 1800℃까지 확장할 수 있는데, 소결온도 1300℃ 미만인 경우, 지르코늄실리사이드의 가압에 의한 변형이 활발히 일어나지 않아서 치밀화가 억제되고, 1800℃를 초과하게 되면 치밀화는 가능하나 형성된 탄화규소의 입성장이 크게 일어나서 본 발명의 목적인 미세한 grain 크기를 갖는 복합재료를 제조할 수 없으므로 위 온도범위는 그 상한과 하한에서 임계적 의의를 갖는다.

[0036] 한편, 지르코늄실리사이드를 출발물질로 사용하였을 때, $ZrSi_2$는 녹는점이 1650℃ 부근이므로 복합재료 전체 중량대비 상기 $ZrSi_2$를 40 중량% 정도 첨가하면 1650℃에서 액상이 형성되며, 따라서 ZrB_2의 상압소결이 가능하였다. 그러나, 여기에 B_4C와 C를 혼합할 경우 승온 도중 및 상기 $ZrSi_2$가 녹는점에 도달하기 전에 $ZrSi_2$가 이들과 반응하여 ZrB_2 + SiC가 되기 때문에 결국 $ZrSi_2$에 의한 액상이 형성되지 않고, 따라서 치밀화가 미진한 문제점이 발생될 수도 있다. 이에 대하여 가압소결을 하게 되면 치밀화를 촉진할 수 있는 장점이 있으므로, 가압소결방법을 채택하는 것이 더 바람직하다.

[0037] 도 1에서는 스펙스밀 및 초음파로 혼합된 $ZrSi_2$ + B_4C + C 분말의 온도 증가에 따른 상형성 거동을 나타내었다. 도시된 바와 같이, 스펙스밀을 사용하여 혼합된 분말은 900℃의 상형성 온도에서 10분 유지한 후 순수한 ZrB_2와 SiC가 형성되었으나 초음파를 이용하여 혼합한 경우 1270℃에서 10분간 유지한 후에도 잔류 $ZrSi_2$가 존재하였으며, 1300℃에서 10분간 유지한 후에야 $ZrSi_2$가 완전히 소모되었다. 이런 결과로부터 스펙스밀로 혼합된 경우, 원료간의 반응성면에서는 더 활성화 되고 있음을 알 수 있었다.

[0038] 표 1에서는 식 1에 의한 ZrB_2 + SiC 형성을 위한 $ZrSi_2$ + B_4C + C 혼합 분말의 120MPa에서의 가압소결 후 측정한 상대밀도를 나타내었다.

표 1

[0039]

원료분말 혼합 및 소결 조건 (소결온도, 소결시간)	상대밀도 (%)
초음파 혼합, 1650℃-5min	96.8
스펙스 밀 혼합, 1650℃-5min	102.3

[0040] 1650℃에서 5분간 소결한 후에는 원료 분말들의 혼합 방법에 관계없이 높은 상대 밀도를 나타내었으며, 이 조건에서 치밀화가 대부분 이루어짐을 알 수 있었다. 특히 스펙스밀(spex mill)을 이용하여 혼합한 분말이 초음파를 이용하여 혼합한 분말에 비하여 5% 정도 상대밀도가 더 높게 나타났으며, 치밀화가 거의 완료되었다. 이는 밀링(milling) 도중 원료분말들의 분쇄에 의하여 더욱 미세한 분말이 형성되었고 강한 기계적 혼합으로 원료 분말들 간의 혼합이 더 균일하게 이루어졌기 때문으로 생각된다. 그 결과 XRD 결과와 마찬가지로 스펙스밀(spex mill)로 혼합된 경우 원료분말들 간의 반응성과 소결성이 좋아졌기 때문에 치밀화가 촉진되는 것으로 생각된다.

[0041] 이와 대조적으로 소결조제를 사용하지 않은 ZrB_2-SiC 혼합물은 1850℃ 가압소결이 필요하였으며, Zr분말과 Si, B_4C, C를 혼합한 reactive hot pressing의 경우 소결조제를 사용하지 않고 1650℃에서 치밀화가 가능하나 Zr 분말의 위험성과 미세조직 제어가 어렵다는 단점은 전술한 바와 같다.

[0042] 도 2 내지 도 4는 ZrB_2에 각각 복합재료 조성물 전체 중량대비 30, 40 및 50 중량%의 화학양론적으로 혼합된 $ZrSi_2$ + B_4C + C를 첨가한 혼합분말의 소결거동을 나타내었다. 모든 경우 1400℃ 및 1450℃에서도 120MPa의 압력 하에 1시간 소결 유지하는 동안 수축은 나타났으나, 1500℃ 이상에서 보다 뚜렷한 소결수축 거동이 발생함을 알 수 있었으며, 1650℃ 승온 도중 수축이 멈추는 것으로부터 1650℃ 이하에서 치밀화가 완료됨을 알 수 있었다.

[0043] 표 2에서는 ZrB_2에 각각 복합재료 조성물 전체 중량대비 30, 40 및 50 중량%의 화학양론적으로 혼합된 $ZrSi_2$ + B_4C + C를 첨가한 혼합분말을 120MPa의 압력하에 가압소결한 후 상대밀도를 나타내었다.

표 2

[0044]

소결조건 (소결온도-유지시간)	상대밀도		
	30 중량%	40 중량%	50 중량%
1400℃-60min	91.4	88.9	-
1450℃-60min	92.5	99.5	-
1500℃-30min	98.5	102	96.2
1550℃-30min	-	101.2	-
1650℃-5min	98.3	100.3	98.5

[0045] 30 중량%가 첨가된 경우 도 2와 마찬가지로 1500℃ 이상의 온도에서 소결된 시편이 치밀하게 소결되었으나, 40 중량%가 첨가된 경우에는 이보다 조금 낮은 1450℃에서 소결한 후에도 비교적 치밀한 시편을 얻을 수 있었다.

[0046] 도 5 는 ZrB_2에 복합재료 조성물 전체 중량대비 30 ~ 50 중량%의 화학양론적으로 혼합된 $ZrSi_2$ + B_4C + C를 첨가한 혼합분말을 120MPa의 가압력과 1650℃의 소결온도에서 5분간 가압소결한 후, 분말의 소결거동을 나타낸다. 모든 경우 승온 도중 치밀화가 완료되었다.

[0047] 표 3에서는 120MPa의 가압력과 1650℃의 소결온도에서 5분간 가압소결 하였을 때, 각 시편들의 소결 수축 시작 온도 및 수축이 끝나는 온도를 표시하였다. 전반적으로 $ZrSi_2$ + B_4C + C의 함량이 증가할수록 소결 시작온도 및 소결 완결온도가 낮아졌다.

[0048] 표 2의 $ZrSi_2$ + B_4C + C 함량 증가에 따른 치밀화 온도 감소와 아래 표 3의 결과들로부터 $ZrSi_2$ + B_4C + C 혼합물이 ZrB_2의 치밀화에 도움이 됨을 알 수 있었으며, 이는 전술한 바와 같이 $ZrSi_2$의 압력에 의한 변형 때문인 것으로 생각된다.

표 3

[0049]

$ZrSi_2$ + B_4C + C 함량 (중량%)	30	40	50
수축 시작 온도 (℃)	1310	1315	1290
수축 멈춤 온도 (℃)	1640	1610	1570

[0050] 이러한 결과로부터 본 발명에 의한 복합재료를 제조하는데 적합한 소결온도는 1300℃ ~ 1800℃의 온도범위로 결정될 수 있다. 1300℃ 미만인 경우에는 상용화 가능한 정도의 치밀화가 일어나지 않아 소결체의 강도가 너무 약하며, 1800℃를 초과하여 열처리하는 경우, 소결은 이미 완결되었으나, 입자가 조대화되므로 미세한 grain을 갖는 조성물을 구현하려는 본 발명의 취지와 어긋나게 되므로, 위와 같은 열처리온도 범위에서 그 임계적 의의를 갖는다.

[0051] 표 4에 본 발명에서 제안된 방법을 이용하여 다양한 조성 및 소결온도와 120MPa의 가압력하에서 소결하여 얻어진 ZrB_2-SiC 복합재료의 4점 굽힘강도값을 나타내었다.

표 4

[0052]

조건	강도(MPa)
($ZrSi_2$+B_4C+C) 30중량%, 1500℃, 30분 소결	516
($ZrSi_2$+B_4C+C) 40중량%, 1500℃, 30분 소결	603
($ZrSi_2$+B_4C+C) 50중량%, 1650℃, 50분 소결	501

[0053] 위 표로부터 알 수 있는 바와 같이, 소결온도가 기존의 결과에 비하여 크게 낮음에도 불구하고 500 ~ 600MPa의 우수한 4점 굽힘강도 값을 나타냄을 알 수 있었다.

[0054] 도 6은 ZrB_2에 나노 SiC를 스펙스밀로 건식 혼합한 후 제조한 ZrB_2-SiC 복합체와 본 발명에서 제안된 $ZrSi_2$-B_4C-C 혼합분말을 스펙스밀로 건식 혼합한 후 제조한 복합체의 미세구조를 각각 보여준다. 기존과 같이 나노 SiC를 혼합한 경우 SiC들 간의 심한 응집에 의하여 소결 후에는 원래의 나노 SiC의 크기인 30nm 보다 월등히 큰 약 1 마이크로미터 내외의 SiC 들이 관찰되었으며, 그 내부에 대부분 4백nm 이상 크기로 성장한 SiC들이 뭉친 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 이에 비하여 본 발명의 결과 얻어진 미세구조는 그러한 응집이 억제되었으며 100 ~ 300nm의 미세한 SiC 가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0055] 도 7은 ZrB_2에 복합재료 조성물 전체 중량대비 화학양론적으로 혼합된 30 ~ 50 중량%의 $ZrSi_2$ + B_4C + C를 첨가한 혼합분말을 120MPa의 가압력으로 가압 소결 후 형성된 ZrB_2-SiC 복합재료의 파단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 도시된 바와 같이, 위 파단면은 입계 크기가 1㎛ 이하로 미세한 구조를 형성하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 ZrB_2에 $ZrSi_2$ + B_4C + C 혼합물을 첨가해 함께 소결하는 경우 혼합물들 간의 반응에 의하여 미세한 크기의 ZrB_2와 SiC가 형성되며, 이로부터 1㎛ 이하의 미세한 입경을 갖는 ZrB_2 + SiC 복합재료를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0056] 전술한 바와 같이, 종래에도 Zr, Si, B_4C 및 C를 혼합하여 ZrB_2-SiC 복합재료를 저온에서 소결하여 제조한 예가 있으나, 원료인 Zr 분말의 강한 폭발성에 의하여 상용화에 큰 문제가 존재하였고 화학조성의 균일한 분포상태를 확보하지 못하여 조성이 국부적으로 집중되고, 따라서 grain들의 크기가 미세하면서도 이차상인 SiC가 균일하게

분포된 복합재료를 구현하기 힘들었으며, 비교적 균일한 혼합을 위하여 강한 기계적 힘으로 원료분말들을 분쇄 및 혼합할 경우 혼합매체인 볼(ball) 및 용기(jar)로 부터 불순물이 대량으로 혼입되는 것을 막을 수 없었다.

[0057] 위와 같은 종래기술은 이미 공지된 기술이므로 이와 관련한 데이터는 생략하기로 한다. 이에 반하여, 본 발명에 의한 상기 ZrB_2-SiC 복합재료는 원료분말인 지르코늄실리사이드군(zirconium silicides)은 공기중에서 비교적 안정하여 취급이 간편하고 그 내부에 Zr과 Si가 분자 단위에서 균일하게 혼합되어 있기 때문에 강한 기계적 힘으로 원료분말들을 혼합하는 경우 뿐 아니라 초음파로 혼합하는 경우에도 소결 후 형성된 ZrB_2 및 SiC grain들이 1㎛ 이하의 크기범위를 가지며, 이는 미세한 크기를 갖는 이차상을 포함하는 복합재료로서 바람직한 크기범위라고 볼 수 있다.

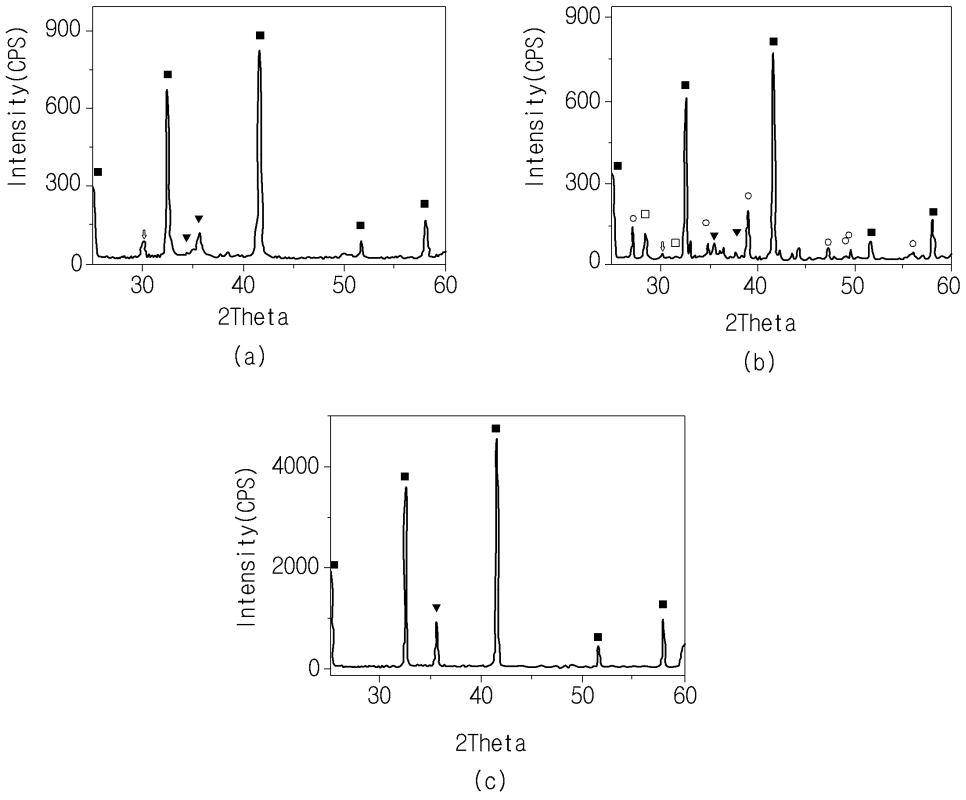
[0058] 또한 지르코늄실리사이드군은 비교적 낮은 용융 온도 때문에 1300℃ 이상의 온도에서 가압소결 할 경우 지르코늄실리사이드군의 고온 변형이 치밀화에 기여하며, 이후 함께 첨가된 B_4C 및 C와의 반응에 의하여 고온 안정상인 ZrB_2와 SiC로 변화하기 때문에 저온에서도 소결이 용이하게 일어날 수 있으며, 우수한 고온물성을 동시에 만족시킬 수 있을 것으로 기대된다.

[0059] 따라서 종래의 합성된 복합재료의 작업의 용이성, 순도, 이차상의 균일한 분포, grain 크기 및 소결온도와 본 발명의 결과를 비교하여 봄으로써 본 발명의 의의를 파악할 수 있음을 유념하여야 한다.

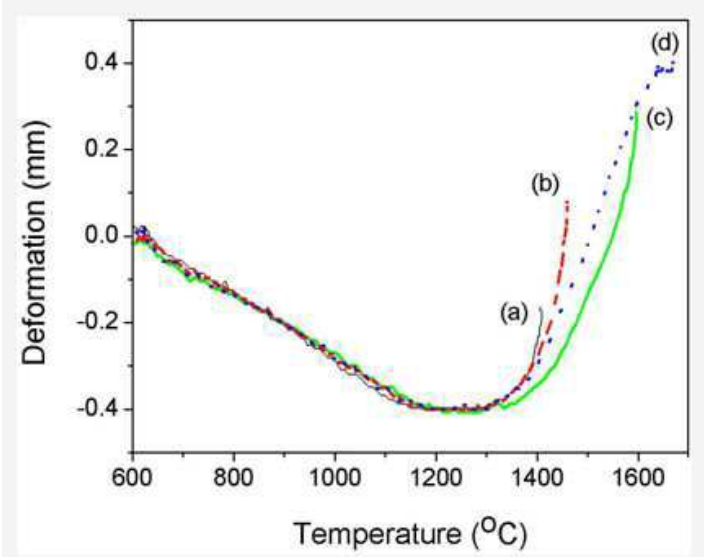
[0060] 이상에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것이 아니고 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 안정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

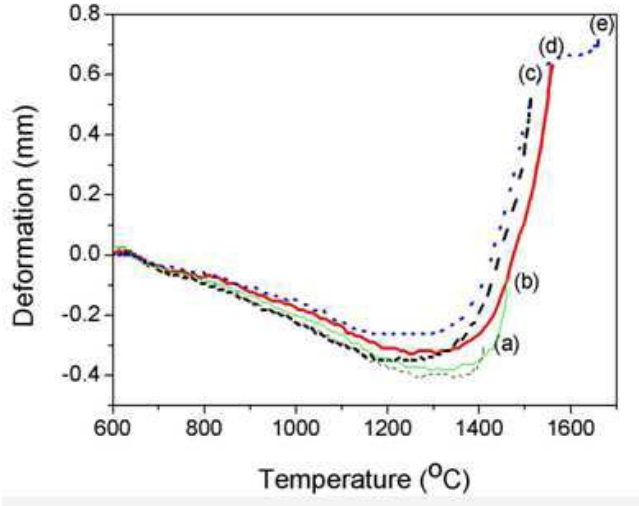
도면1



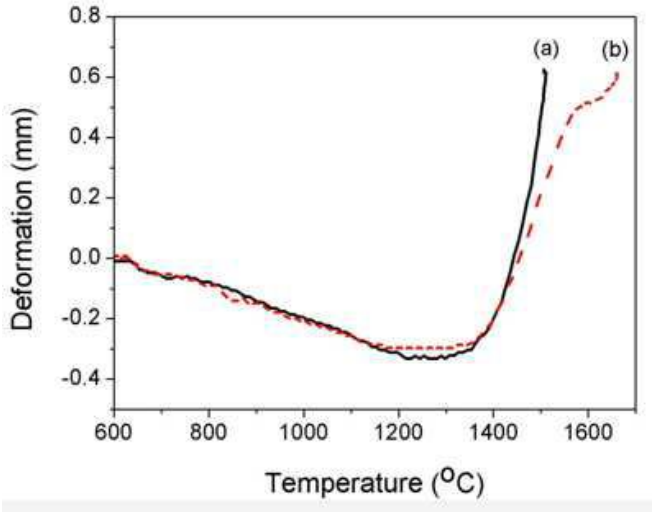
도면2


Deformation (mm)
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
600
800
1000
1200
1400
1600
Temperature (°C)
(a)
(b)
(c)
(d)

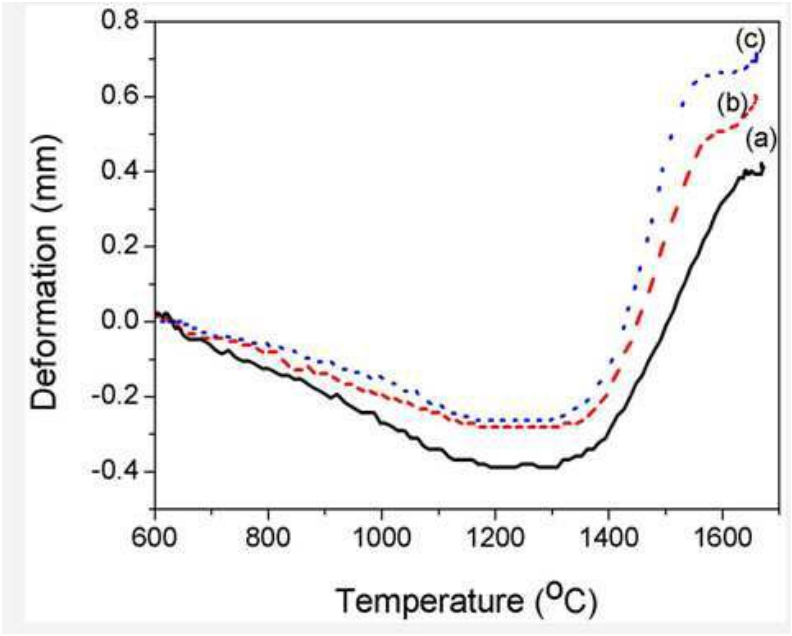
도면3


Deformation (mm)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
600
800
1000
1200
1400
1600
Temperature (°C)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

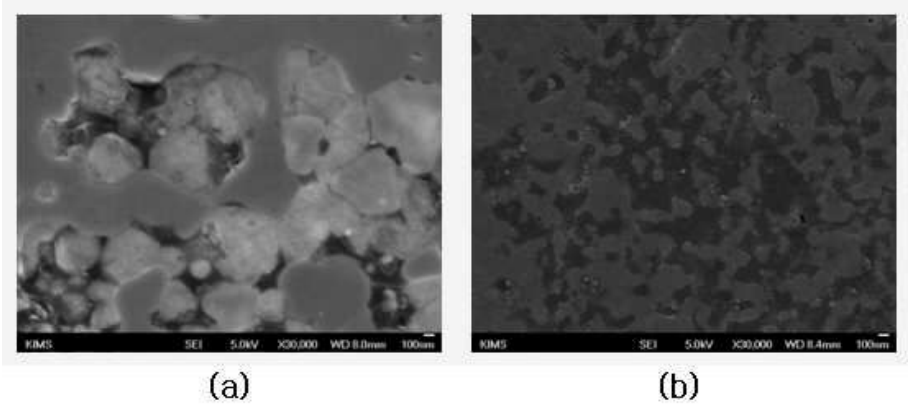
도면4


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
Deformation (mm)
600
800
1000
1200
1400
1600
Temperature (°C)
(a)
(b)

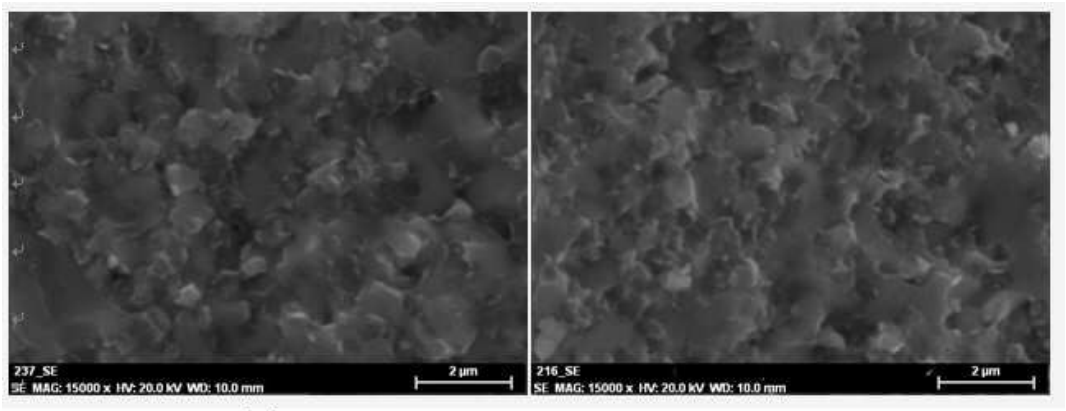
도면5


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
Deformation (mm)
600
800
1000
1200
1400
1600
Temperature (°C)
(c)
(b)
(a)

도면6


(a)
(b)

도면7


237_SE
SE MAG: 15000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm
216_SE
SE MAG: 15000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm

(a) (b)