

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C04B 35/584 C04B 38/06	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년 12월 01일 10-0233386 1999년 09월 11일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (30) 우선권주장	10-1997-0000336 1997년 01월 09일 96-1120 1996년 01월 09일 일본(JP) 96-1121 1996년 01월 09일 일본(JP) 96-322420 1996년 12월 03일 일본(JP)	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특 1997-0059148 1997년 08월 12일
(73) 특허권자 (72) 발명자 (74) 대리인	스미토모덴키고교 가부시키키가이샤 구라우치 노리타카 일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메 5반 33고 카와이 치히로 일본국 효고켄 이타미시 코야키타 1-1-1 스미도모덴기고오교오 가부시키키가이샤 이타미세이사쿠쇼 나이 마쯔우라 타카히로 일본국 효고켄 이타미시 코야키타 1-1-1 스미도모덴기고오교오 가부시키키가이샤 이타미세이사쿠쇼 나이 야마카와 아키라 일본국 효고켄 이타미시 코야키타 1-1-1 스미도모덴기고오교오 가부시키키가이샤 이타미세이사쿠쇼 나이 신중훈, 임옥순	

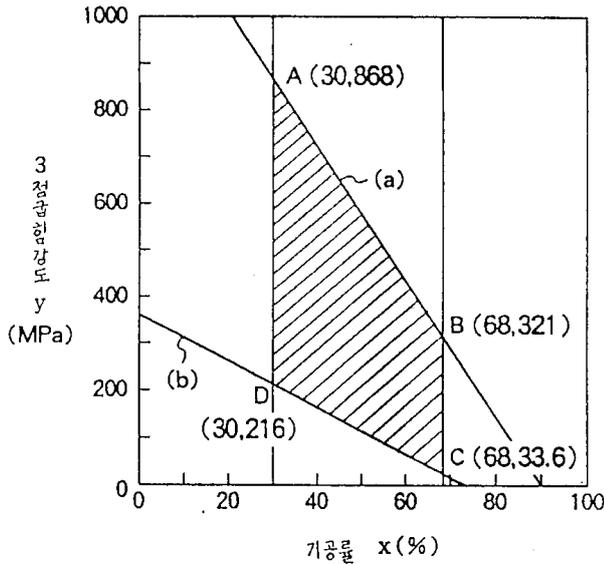
심사관 : 반응병

(54) 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체 및 그 제조방법

요약

본 발명은 높은 기공률(氣孔率)을 유지하면서, 강도를 향상시켜, 경량인 구조부재로서도 사용하는 것이 가능한 기계가공성에 뛰어난 질화규소다공체를 제공하는 것을 과제로 한 것이며, 그 해결수단으로서 기동현상 질화규소입자와, 산화물계 결합상(相)으로서 희토류원소의 적어도 1종을 질화규소에 대해서 산화물환산으로 2~15중량% 함유하고, SiO₂와 희토류산화물의 중량비 SiO₂/(SiO₂+희토류산화물)이 0.012~0.65이며, 평균가는 구멍직경이 3.5 μ m이하로서, 고기공률이고 또한 고강도의 질화규소다공체이고, 중량비SiO₂/(SiO₂+희토류산화물)은 성형체 속의 산소량과 탄소량을 제어해서 조정하는 것을 특징으로 한 것이다.

대표도



$$(a) y = -14.4x + 1300$$

$$(b) y = -4.8x + 360$$

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명의 기계가공성에 뛰어나 질화규소다공체에 있어서의 기공률과 3점굽힘강도가 수식①의 관계를 만족하는 영역을 표시한 그래프.

제2도는 본 발명의 기계가공성이 뛰어난 질화규소다공체에 있어서의 기공률과 3점굽힘강도가 수식②의 관계를 만족하는 영역을 표시한 그래프.

제3도는 소결시의 가스압을 높게하였을 경우에 달성되는 질화규소입자를 접촉부의 네킹상태를 모식적으로 표시한 도면.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 기동형상 입자

2 : 접촉부

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 높은 기공률을 가지는 동시에 고강도이며, 기계가공성에 뛰어난 질화규소다공체 및 그제조방법에 관한 것이다.

최근에 있어서의 자동차배기가스 등의 환경문제에 대응에서, 내열성이 높고, 고강도이고, 고내열충격성을 가진 각종 필터나 촉매담체 또는 구조재에 사용할 수 있는 다공질세라믹스의 필요성이 높아지고 있다. 예를 들면, 자동차의 배기가스 속의 CO₂ 나 NO_x, 흑연(黑煙)을 제거하기 위한 필터나 촉매담체 또는 연비형상을 위한 경량 자동차부품 등이 용망되고 있다.

이 유력한 후보재료로서, 질화규소다공체가 제안되어 있다(국제공개 W094/27929). 이 질화규소다공체는, β형의 Si₃N₄ 입자가 희토류원소(Sc, Y 및 란타계 원소를 칭함)의 화합물의 적어도 1종을 함유한 결합상(相)에 의해서 서로 3차원 뒤엉킴구조를 이루도록 접합되고, 기공률이 30체적%이상으로 높고, 또한 고강도이며, 고인성(高靱性), 고내열충격성, 고내약품성의 다공체이다.

이 질화규소다공체는, Si₃N₄분말에 소결조제(助劑)로서 희토류원소의 산화물을 혼합하고, 성형한 후, 가압 질소분위기하에서 소결시킴으로써 얻게된다. 희토류원소의 산화물은 Si₃N₄분말의 표면에 존재하는 SiO₂와

함께 소결시의 고온에서 공융반응에 의해 액상(液相)을 형성하고 Si_3N_4 분말의 일부를 녹여서 기동형상 Si_3N_4 입자를 석출시키는 작용을 한다. 이 액상은, 소결후는 입계(粒界)에 유리상(相) 또는 결정상으로 존재하고 기동형상 Si_3N_4 입자를 강고하게 결합시켜 Si_3N_4 다공체의 고강도, 고인성특성의 발현에 기여한다. 또한, 희토류원소의 산화물중에서, Y_2O_3 이 가장 값싸고 이용하기 쉽다.

통상, Si_3N_4 세라믹스의 소결은, 고온에서의 Si_3N_4 의 승화를 방지하기 위하여 적당한 정도의 가스압을 부하해서 행하여진다. 상기 국제공개W094/27929의 방법에 있어서도, 마찬가지로 가스압을 부하하고 있다. 예를 들면, 온도가 상승할수록 승화를 방지하기 위하여 필요한 압력도 높아지기 때문에, 온도 1900℃까지는 최대로 10기압, 2000℃에서는 최대로 40기압, 2100℃에서 최대 100기압을 부하해서 승화를 방지하고 있다. 이와 같이, 상기 국제공개W094/27929의 방법에서는, 소결시의 가스압부하의 목적은, 고온에서의 Si_3N_4 의 승화를 방지하는 일만을 목적으로 하고 있다.

또, 알루미늄이나 질화규소, 지르코니아 등의, 일반적인 구조부재로서 사용되는 치밀질 세라믹스가 난가공성인 데 대해서, 이들 다공체는 기계가공이 용이하며, 다이아몬드커터 등과 같은 특수한 공구를 사용하지 않아도 자유로운 형상으로 절삭, 천공가공이 가능하다. 이 때문에, 가공비용을 대폭으로 저하시키는 것이 가능하게 된다. 그러나, 그 한편에서, 이들 종래의 다공체는 구멍의 존재에 의해서 통상의 경우는 기계적 강도가 저하하고, 구조부재로서의 실용은 어려웠다. 이와 같은 사정에서, 구조부재로서 실제 사용하는 데에 충분한 강도를 구비하면서, 동시에 가공성에도 뛰어난 다공체의 제공이 요망되고 있었다. 또한, 여기서 말하는 기계가공성이란, 소위 사회통념상의 성질로서, 칼끝이 보통탄소강으로 만들어진 예를 들면, 드릴, 톱, 바이트 등에 의해서, 통상 재목을 절단하는 것 처럼, 균열, 결손 등을 일으키지 않고 원활하게 자유로운 형상으로 절삭 또는 절단, 천공, 흡파기 등의 가공을 행할 수 있는 것을 의미하는 것이다.

기계가공성이란 점에서 유일한 선행기술에 근접한 것으로서, 코닝사의 「마코르(MACOR)」이라는 상품명의 마이카·글라스세라믹스가 있으며, 약간의 기계가공성이 있는 것으로 되어 있다. 그러나, 이 제품의 실체는 $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ 를 30~40체적% 함유하는 것이기 때문에, 역시 절삭가공에 대해서 보통 탄소강의 공구에서는 날이 서기 어렵고, 깨어지기 쉬운 데다가, 약 800℃에서 연화변형되어, 오히려 세라믹제품으로서의 복수의 결점을 가진 것이다.

최근, 글라스세라믹스를 더욱 고기능화하여, 강도나 기계가공성을 개량한 재료가 개발되고, 일본국 특개소 63-134554호 공보, 동특공평 1-59231호 공보, 동특개소 62-7649호 공보, 동특개평 3-88744호 공보, 동특개평 5-178641호 공보 등에 개시되어 있다. 그러나, 상기 특개소 63-134554호 공보, 동특공평 1-59231호 공보에 기재된 세라믹스는, 모두 굽힘강도가 1000kg/cm²이하로 낮기 때문에, 구조재로서는 도저히 사용에 견딜 수 없다.

또 상기 특개소 62-7649호 공보, 동 특개평 3-88744호 공보, 동특개평 5-178641호 공보에 기재된 글라스 세라믹스는, 굽힘강도는 최고 5000kg/cm²까지 충분히 고강도화되어, 드릴에서의 가공성 등 기계가공성도 있는 것으로 되어 있다. 그러나, 이들 글라스세라믹스는 상대밀도가 거의 100%에 가까운 치밀질 세라믹스이기 때문에, 개량되었다고는 하나 기계가공성은 도저히 만족할 수 있는 것은 아니며, 이에 더하여 결정화유리의 제조공정이 복잡하기 때문에, 이들 글라스세라믹스는 대단히 비용이 높다.

글라스세라믹스 이외에도 강도, 가공성이 개량된 Si_3N_4 -BN계의 다공질 세라믹스가 개발되어 있다(일본국 특개평 3-141161호 공보). 이에 의하면, 기공률이 6~15%, 굽힘강도는 최고 40kg/mm²이며, 고속도 강바이트로 가공가능한 것으로 되어 있다. 그러나, 이 다공질세라믹스는 기공률이 낮기 때문에, 역시 가공성의 개량은 충분하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 이와 같은 종래의 사정에 비추어, 높은 기공률을 유지하면서, 동시에 더욱더 강도를 향상시켜, 경량인 구조부재로서도 사용하는 것이 가능한 동시에, 기계가공성에도 뛰어난 질화규소다공체를 제공하는 것 및 이러한 질화규소다공체의 제조방법을 제공하는 일을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제공하는 기계가공성에 뛰어난 질화규소다공체는, 기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 이루어지고, 이들 기동형상 질화규소입자와 산화물계입자로 구성된 3차원 뒤엉킴구조를 지니는 다공체에 있어서, 산화물계 결합상은, 희토류원소의 적어도 1종을 질화규소에 대해서 산화물환산을 2~15중량% 함유하고, SiO_2 와 희토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{희토류산화물})$ 이 0.012~0.65이며, 평균가는 구멍직경이 3.5 μm 이하로서, 기공률x(체적%)와 3점굽힘강도y(MPa)가,

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -4.8x+360 \quad (\text{단 } 68 \geq x \geq 30)$$

의 관계를 만족하는 것을 특징으로 한다.

이러한 본 발명의 기계가공성에 뛰어난 질화규소다공체의 제조방법은, 질화규소분말과, 질화규소에 대해서 산화물환산으로 2~15중량%의 희토류원소의 적어도 1종과, 유기바인더를 함유하는 성형체를 이 성형체 속의 산소량과 탄소량을 제어해서 성형하고, 이 성형체를 질소를 함유하는 분위기속에서 1650~2200℃에서 소결함으로써, SiO_2 와 희토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{희토류산화물})$ 이 0.012~0.65의 범위에 있고, 3차원 뒤엉킴구조를 가진 기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 이루어진 다공체를 얻는 것을 특징으로 하는 것이다.

또, 상기의 질화규소다공체의 제조방법에 있어서, 1650~2200℃에서 50기압이상의 가스압에서 소결함으로써, 강도특성이 한층 더 향상한다. 즉, 이와 같이해서 얻게되는 질화규소다공체는, 산화물계 결합상으로

서 히토류원소의 적어도 1종을 질화규소에 대해서 산화물화산으로 2~15중량% 함유하고, SiO_2 와 히토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 이 0.012~0.65이며, 평균가는 구멍직경이 $3\mu\text{m}$ 이하로서, 기공률 x (체적%)와 3점굽힘강도 y (MPa)가,

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -8.1x+610 \quad (\text{단 } 50 \geq x \geq 30)$$

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -6.5x+530 \quad (\text{단 } 68 \geq x \geq 50)$$

의 관계를 만족한다.

Si_3N_4 다공체의 높은 기공률을 유지하면서, 더 한층의 강도향상을 도모하는 수단으로서, 소결후에 얻게되는 다공체에 함유되는 SiO_2 와 히토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 을 0.012~0.65의 범위로 제어하는 것이 유효하다는 것이 판명되었다. 또, 소결시의 분위기가스압을 50기압이상으로 제어함으로써, 특히 열간수압가압(Hot Isostatic Press: HIP)장치를 사용해서, 성형체를 캡슐에 수납하는 일 없이, 그대로 높은 가스압력으로 직접 HIP 소결함으로써, 얻게되는 Si_3N_4 다공체의 특성을 한층 더 향상시킬 수 있는 것을 알게 되었다.

본 발명에 있어서, 첨가한 히토류산화물은, 상기한 바와 같이 Si_3N_4 분말의 표면에 존재하는 SiO_2 와 함께 고온에서 공융반응에 의해 액상을 형성하고, Si_3N_4 분말의 일부를 녹여서 기동형상 Si_3N_4 입자를 석출시키는 작용을 하나, 소결체에 함유되는 SiO_2 와 히토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 을 0.012~0.65의 범위로 제어함으로써, 6각기동형상이 잘 발달된 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 결정으로 이루어진 고기공률이면서 매우 강도가 높은 다공체를 얻을 수 있다.

즉, 기공률 x (체적%)와 3점굽힘강도 y (MPa)가, 하기의 수식①의 관계를 만족하는 고강도의 Si_3N_4 다공체로 된다.

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -4.8x+360 \quad (\text{단 } 68 \geq x \geq 30) \quad \dots \textcircled{1}$$

또한, 상기 수식 ①을 만족하는 영역을 제1도에 표시한다.

본 발명에 있어서, SiO_2 와 히토류산화물의 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 을 0.012~0.65의 범위로 제어할 필요가 있으며, 바람직하게는 0.12~0.42의 범위로 제어한다. 또한, SiO_2 와 히토류산화물은, 소결시에 Si_3N_4 속의 또는 분위기가 소속의 질소와 반응해서, 예를 들면 히토류원소가 y 인 경우에는, YSiO_2N , YNSiO_2 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 등의 Si-N-Y-O계의 화합물의 형상으로 존재하나, 여기서 말하는 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 의 값이란, Si와 히토류원소를 함유하는 이들의 모든 화합물의 양으로부터 환산한 값이다. 즉, Si와 히토류원소의 화학분석치로부터, Si 중량%값을 SiO_2 량으로 환산한 양과, 히토류원소중량%값을 그 산화물량으로 환산한값을 사용해서 계산한다.

이 중량비가 0.012미만에서는, SiO_2 량이 적기 때문에, 액상 생성온도가 높아서 액상을 생성하기 어렵게 되어, 기동형상 입자의 성장이 거의 발생하지 않는다. 또, 액상이 생성되더라도 점성이 높은 액상으로 되기 때문에, 액상속에 질화규소가 용해하기 어렵고, 또한 용해한 성분의 액상 속도의 이동속도가 작아지며, 소위 설구워짐상태의 3차원 뒤엉킴구조가 발현하지 않는 다공체로 된다. 그 때문에, 얻게되는 다공체는, 기공률은 높은 것이지만, 저강도로 된다. 반대로, 이 중량비가 0.65를 초과하면, 액상온도가 저하해서 충분한 양의 액상이 생성되지만, 기동형상 입자의 성장을 촉진하는 히토류산화물의 비율이 작아지기 때문에 기동형상 입자가 성장하기 어렵고, 결과로서 치밀화가 진행되어 기공률이 30체적%미만이 되어, 기공률이 작고 또한 저강도로 된다.

생성하는 기동형상 결정입자가 자체형상으로 발달한 6각기동모양의 형상이기 위해서는, 상기 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 을 0.12~0.42의 범위로 하는 것이 바람직하고, 이 때에 한층 높은 강도의 다공체를 얻을 수 있다. 그 이유는 명확하지 않으나, Si_3N_4 입자가 자체형상으로 발달한 6각기동모양의 형상으로 됨으로써, 기동형상 결정입자끼리의 마찰이 증가하고, 뒤엉킴효과가 가장 강하게 되기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

이 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{히토류산화물})$ 의 값은, 히토류산화물의 첨가량이 일정하면, 소결전의 성형체속에 있어서의 산소량과 탄소량의 제어에 의해서 결정된다. Si_3N_4 분말입자의 표면에는 산화막으로서 SiO_2 가 존재하고, 성형때에는 탄소를 주성분으로 하는 유기바인더가 첨가된다. 따라서, 산소원이 되는 이 SiO_2 량과 탄소원이 되는 이 유기바인더량을 조정하여, 성형, 탈바인더처리 등의 소결전의 성형체의 조정조건을 바꿈으로써, 상기 중량비를 제어한다. 또, 적극적으로 SiO_2 분말을 첨가하거나, 탄소원으로서 가열에 의해 탄소에 전화(轉化)가 가능한 화합물, 예를 들면 페놀 등을 첨가혼합할 수도 있다.

구체적으로 설명하면, 성형체를 산소를 함유하는 분위기(일반적으로 대기속)에서 소성해서 탈바인더처리함으로써, 탄소는 CO가스 또는 CO_2 가스로서 방출되어, 그 만큼 성형체 속의 탄소량은 감소한다. 동시에, Si_3N_4 분말의 표면은 산화되어서 SiO_2 산화물로 전환하기 때문에, 탈바인더처리후의 SiO_2 량은 증가한다. 탈바인더처리의 온도가 높고, 처리시간이 길수록 탄소량은 감소하고, SiO_2 량은 증가한다. 동일한 탈바인더조건에서는 성형때의 유기바인더첨가량이 많을수록 탄소량이 많아진다. 또한, 탈바인더처리온도는 1000°C 를 초과하면 Si_3N_4 분말의 표면산화가 급격하게 진행이 쉬워지고, 또 200°C 미만에서는 시간이 걸리지 않으면

성형체로부터 바인더가 빠지기 어렵게 되므로, 200~1000℃의 온도범위에서 행하는 것이 바람직하다.

또, 성형방법에 의해 SiO₂량을 변화시킬 수도 있다. 예를 들면, 물용매에 의해서, 압출성형하면, 성형체의 Si₃N₄분말표면이 산화되어서 SiO₂량은 많아지고, 알코올용매에 의해서 건식성형하면 SiO₂량을 적게할 수 있다.

이상과 같이 성형조건, 탈바인더처리조건 등의 성형체의 조제조건을 적당히 선택하고 또는 짜맞춤함으로써 얻는 SiO₂량과 탄소량을 조절한 탈바인더처리후의 성형체를 소결때에 질소속에서 가열하면, 온도상승에 따라 잔류탄소가 Si₃N₄분말표면의 SiO₂와 반응해서 CO가스를 발생시키기 때문에, SiO₂량은 감소한다(탄소에 의한 SiO₂의 환원). 이와 같이, 소결전의 성형체속에 함유되는 탄소량과 산소량을 제어함으로써, 얻게되는 소결체 속의 SiO₂와 히드록시산화물과의 중량비 SiO₂/(SiO₂+히드록시산화물)이 결정되게 된다.

본 발명에 있어서 사용하는 Si₃N₄분말은, 비정질 또는 α형이 바람직하다. Si₃N₄분말의 일부에 β형이 함유되어도 좋으나, 100% β형의 분말을 사용하면 기동형상입자가 생성되지 않는다. 또, Si₃N₄분말의 입자직경이 작을수록, 가는 구멍직경이 저하해서 강도가 향상한다. 또한, 사용하는 Si₃N₄분말 또는 소결조제의 히드록시원소산화물속에, 불순물원소로서 예를 들면 미량의 Al 등이 혼입하고 있으면, Si₃N₄의 일부가 Si₃Al₂O₇ 등의 화합물로서 생성될 경우도 있으나, 특히 지장은 없다.

또, 히드록시원소중에서는, 이트륨이 많이 싸서 이용하기 쉬운 데다가, 강도향상의 효과가 크다. 히드록시원소의 첨가방법으로서, 산화물분말로서 첨가하는 방법이 일반적이거나, 히드록시원소의 알콕시드를 사용하면 Si₃N₄분말과의 혼합이 보다 균일하게 되어, 더욱더 고강도의 다공체를 얻을 수 있다.

소결온도는 1650~2200℃가 적당하며, 온도가 높을수록 강도향상효과는 크다. 그러나, 소결온도가 높아지면 입자성장이 일어나고, 가는 구멍의 직경이 크게 되어서 반대로 강도가 저하하기 쉽고, 또 비경제적이기도 하므로, 2000℃까지가 바람직하다. 또, 소결온도가 1650℃미만이면 기동형상 입자가 생성되지 않는다.

소결시의 가스압력은, 소결중에 Si₃N₄가 승화하지 않을 정도의 압력, 통상은, 예를 들면 10기압정도까지의 압력을 가하면 된다. 또한, 가스압력을 높게 할수록, 고강도의 다공체가 얻어지며, 바람직하게는 50기압 이상에서 소결함으로써 고기공률인 동시에 한층 더 고강도인 다공체가 얻어지며, 특히 100기압이상에서 그 효과는 현저하다. 이 경우, 100기압이하에서의 소결은 Sinter-HIP라는 장치에 의해 충분히 대응할 수 있으나, 100기압을 초과하면 전용의 HIP장치를 사용할 필요가 있다. 압력의 상한은, 일반적으로 현상황에서 HIP 장치의 상한인 2000기압까지가 대상이 된다.

HIP소결로 대표되는 고가스압소결법은 종래, 치밀질 세라믹스를 제작할때에, 최종적인 가공의 소멸을 위하여 사용되고 있었다. 즉, 1차소결(상압)에서 95%이상까지 치밀화한 세라믹스속에 잔존하는 기공을, HIP소결시의 고가스압에 의해 소실시키는 것이다. 이에 대해서, 고가스압소결법을 본 발명과 같이 상기한 SiO₂량, 탄소량 및 히드록시산화물량을 제어한 Si₃N₄의 성형체에 직접 적용하면, 성형후, 고기공률이면서 지극히 강도가 높은 다공체를 얻을 수 있는 것을 알게 되었다. 또한, 본 발명에서 HIP소결하는 경우에는, 성형체를 캡슐에 수납하지 않고 가스분위기속에서 직접 HIP소결한다.

상기와 같이, 소결시의 분위기가스압력을 50기압이상의 함으로써, 기공률x(체적%)와 3점굽힘강도y(MPa)가 하기 수식②를 만족하는, 또 고강도의 Si₃N₄다공체를 얻을 수 있다:

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -8.1x+610 \text{ (단 } 50 \geq x \geq 30 \text{)}$$

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -6.5x+530 \text{ (단 } 68 \geq x \geq 50 \text{)} \quad \dots \text{②.}$$

또한, 상기 수식 ②를 만족하는 영역을 제 2도에 표시한다. 비교를 위해, 국제공개W094/27929에서 달성되는 기공률과 3점굽힘강도를 제2도에 흑점으로 표시하였다.

높은 가스압력하에서의 소결이 다공체의 강도를 향상시키는 효과는, 이하와 같이 설명된다. 소결시의 높은 가스압에 의해, 액상속으로의 Si₃N₄나 질소가스의 용해량이 증대하고, 또한 녹아들어간 Si나 N성분의 확산이 활성화되어, 각기동형상 결정입자의 서로의 접촉부의 네킹이 진행되는 결과, 제3도에 표시한 바와 같이, 기동형상 입자(1)의 접촉부(2)가 발달한 구조가 얻어지며, 지극히 고강도의 Si₃N₄다공체가 되는 것으로 생각할 수 있다.

상기와 같이 해서 얻어지는 본 발명의 Si₃N₄다공체는, 기동형상 Si₃N₄입자와 산화물계 결합상이 3차원적으로 뒤엉킨 구조를 가지고, 산화물계 결합상으로서 히드록시원소의 적어도 1종을 Si₃N₄에 대해서 산화물환산으로 2~15중량% 함유하고 있다. 결합상이 산화물환산으로 2중량%미만에서는 자체형상(6각형)이 발달한 기동형상 입자가 생성되지 않고, 반대로 15중량%를 초과하면 강도가 작은 입계상(粒界相)성분이 많아져, 함께 다공체의 강도가 저하한다.

또, 본 발명의 Si₃N₄다공체의 평균가는 구멍직경은 3.5μm이하, 바람직하게는 3μm이하로 하고, 기공률은 30~68체적%의 범위로 한다. 평균가는 구멍직경이 3.5μm 초과하면 강도가 저하한다. 평균가는 구멍직경인 하한은 원료의 Si₃N₄분말의 입자직경에 의해서 결정되므로 특히 제한은 없으나, 시판하는 Si₃N₄분말을 사용하면 0.05μm가 한계이다. 그러나, 특별히 조제하면 그 한계는 없다. 기공률이 30체적%미만인 다공체는 입자성장속도와 치밀화속도의 관계에서 본 발명의 방법에서는 제작이 곤란하며, 기공률이 68체적%를 초과하

면 기공률이 너무 높아서 성형시에 형상을 유지할 수 없다.

이러한 본 발명의 Si_3N_4 다공체는, 구조부재로서 충분한 고강도특성을 표시함에도 불구하고, 기계가공이 용이하며, 칼끝이 보통 탄소강이나 합금강으로 만들어진 절삭공구, 예를 들면, 드릴, 톱, 바이트 등에 의해서, 통상 재목을 절단하는 것과 같이, 균열이나 결손 등을 일으키는 일 없이, 원활하게 자유로운 형상으로 절삭, 절단, 천공, 흡파기 등을 할 수 있다.

또, 본 발명의 Si_3N_4 다공체는, 강도가 높는데 비해 영률이 낮기 때문에, 충격 흡수성에 뛰어나다는 특징도 있다. 영률은 기공률의 증대와 함께 저하하나, 이 Si_3N_4 다공체에서는 15GPa(기공률 68체적%)에서부터 100GPa(기공률 30체적%)의 범위이다. 이들 Si_3N_4 다공체는 열전도율도 낮고, 단열재 등으로 해서도 응용할 수 있다. 특히 본 발명의 Si_3N_4 다공체는, 열전도율 z (W/mK)와 기공률 x (체적%)가 $z \geq -0.15x + 9.5$ 의 관계를 만족한다.

또, 이들 Si_3N_4 다공체중에, 기공률이 40체적%이상인 것은 유전율이 3.6이하로 된다. Si_3N_4 는 각종 세라믹스 중에서도 유전율(ϵ)이 작은 ($\epsilon=7.6$) 재료이며, 또 세라믹스의 유전율은 기공률의 증가와 함께 저하하기 때문에, Si_3N_4 다공체는 저유전율재료로서 크게 기대되고 있다. 본 발명의 Si_3N_4 다공체는, 저유전율재료로서 종래에 없는 지극히 강도가 높은 재료이며, 유전손실도 실용상 문제가 없을 정도로 낮다.

이와 같이, 본 발명의 질화규소다공체는, 지극히 높은 레벨에서 기공률과 강도가 균형된 재료이다. 따라서, 다공체로서의 특성을 살린 필터로 할 경우는, 필터두께를 얇게 설정할 수 있고, 또한 고기공률 때문에 뛰어난 투과성능을 표시한다. 또, 경량이고 고강도의 세라믹스로서, 자동화부품 등의 각종 구조재로서도 높은 성능을 발휘할 수 있다. 또, 자유자재로 기계가공할 수 있는, 소위 머시너블(Machinable)세라믹스이기 때문에, 세라믹스부품제조에 있어서 큰 비율을 점하는 가공비의 대폭적인 저감에 연결된다.

또, 본 발명의 Si_3N_4 다공체는, 저유전율과 고강도특성을 겸비한 재료이기 때문에, 밀리파와 같은 높은 주파수영역에서 전송손실이 작은 기판재료로서 유효한데다가, 고성능인 레이더투과 재료로서도 이용할 수 있다.

또는, 본 발명의 Si_3N_4 다공체의 용도로서, 오일윤활하에서의 마찰재료로서 사용하였을 경우, 구멍부분에 오일이 함침되어서 마찰계수가 저하하는 것도 기대할 수 있다. 그외에, 경량, 고기공률, 고강도, 저열전도율의 이점을 살려서, 도로벽 등의 흡음재, 주택 등의 벽재료 등에도 응용할 수 있다.

이하의 실시예는, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는 것이다. 실시예에서 이용한 희토류화합물의 비율은 별도로 규정하지 않는 한, 질화규소에 대한 산화물산중량%로 표시되어 있다.

[실시예 1]

평균입자직경 $0.4\mu\text{m}$ 의 α 형 Si_3N_4 분말에, 평균입자직경 $0.015\mu\text{m}$ 의 Y_2O_3 분말, 또는 Y의 알콕시드인 $\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 을 표 1에 표시한 비율로 배합하고, 유기바인더로서 메틸셀룰로스를 상기의 분말함계에 대해서 15중량% 첨가해서, 혼합분말을 상대밀도 44%가 되도록 형성하였다. 각 성형체를, 대기속에서 500°C 에서 1시간 가열해서 탈바인더처리한 후, 질소 가스분위기속에서 있어서 표 1에 표시한 소결조건으로 소성함으로써 Si_3N_4 다공체를 얻었다. 또한, 사용한 Si_3N_4 분말은, 표면산화막으로서 2.25중량%의 SiO_2 를 함유하고 있었다.

[표 1]

시료	수결주제		수결조건		
	종류	wt%	온도(°C)	시간(hr)	압력(atm)
1*	Y ₂ O ₃	1.9	1800	2	5
2	Y ₂ O ₃	2	1800	2	5
3	Y ₂ O ₃	3	1800	2	1000
4	Y ₂ O ₃	4.5	1800	2	5
5	Y ₂ O ₃	4.5	1800	2	49
6	Y ₂ O ₃	4.5	1800	2	51
7	Y ₂ O ₃	4.5	1800	2	120
8	Y ₂ O ₃	4.5	1800	2	1000
9	Y ₂ O ₃	8	1800	2	2000
10	Y ₂ O ₃	15	1800	2	2000
11	Y ₂ O ₃	16.7	1800	2	2000
12	Y(OC ₂ H ₅) ₃	8	2000	5	1000
13	Y(OC ₂ H ₅) ₃	8	2000	7	1000
14	Y(OC ₂ H ₅) ₃	8	2000	8	2000

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교예이다.

얻어진 각 SiN다공체의 시료에 대해서 이하의 실험을 행하였다.

① 산화물중량비 SiO₂/(SiO₂+희토류산화물) : Si₃N₄다공체의 화학분석에 의해 측정하였다.

② 기공률, 평균가는 구멍직경: 수은포로시미터에 의해 측정하였다.

③ 굽힘강도 : JIS 1601에 준거한 3점굽힘시험에 의해, 실내온도에서의 굽힘강도를 측정하였다.

④ 영률 : 굽힘강도시험에서 얻게되는 응력-변형곡선으로부터 계산하였다.

⑤ 연비 : Si₃N₄다공체를 직경 30mm×두께5mm의 피릿심으로 가공하고, 표면을 면조도 Ra=0.01/μm로 경면연마 가공하여, 강제캠샤프트와 짜맞춤해서 1500CC배기량의 가솔린엔진차에 탑재하여, 10모드연비를 측정하였다.

이들 결과를 하기 표 2에 표시한다. 비교하기 위하여, 연비의 측정에 대해서는, 치밀질Si₃N₄ (강도 1500MPa, 비중 3.24) 및 강체의 태핏심을 사용한 시료에 대해서도, 상기와 마찬가지로 측정된 결과를 표 2에 합쳐서 표시한다.

[표 2]

시료	SiO ₂ /(SiO ₂ + 희토류산화물)	기공률 (%)	가 는 구 멍 직 경 (μ m)	영 률 (GPa)	금 함 강 도 (MPa)	연 비 (km/l)
1*	0.54	54	1.4	22	77	-
2	0.53	54	1.4	25	120	-
3	0.43	51	1.3	39	200	-
4	0.33	50	1.4	38	133	-
5	0.33	50	1.4	39	188	-
6	0.33	48	1.4	46	288	-
7	0.33	45	1.4	57	299	-
8	0.33	40	1.2	65	422	-
9	0.22	38	1.1	70	533	18.4
10	0.13	38	1.1	71	399	-
11	0.119	39	1.1	70	333	-
12	0.22	32	0.5	77	630	17.3
13	0.22	31	0.5	78	634	17.1
14	0.22	30	0.4	89	644	17.2
15*	*치밀질 Si ₃ N ₄ 계 태핏심					16.4
16*	*강제태핏심					15.9

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교예이다.

상기의 결과로부터, 본 발명의 Si₃N₄다공체는 높은 기공률을 유지하는 동시에, 각 기공률에 대응한 3점굽힘강도가 지극히 높은 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 Si₃N₄다공체는, 태핏심으로서 사용하면, 자동차엔진의 연비효율을 크게 향상시키는 것을 알 수 있다.

[실시예 2]

평균입자직경 3.0 μ m의 α 형 Si₃N₄분말과, 희토류원소의 화합물로서 Y₂O₃의 대신에 평균입자직경 0.005 μ m의 각종 희토류원소의 화합물을 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 상대밀도 44%에서 성형하였다. 얻어진 각 성형체를 대기속에 있어서 450 $^{\circ}$ C에서 1.5시간의 탈바인더처리를 행한 후, 표 3에 표시한 바와 같이 온도 1600~1990 $^{\circ}$ C, 압력 1000~2100기압에서 2시간 소결해서 Si₃N₄다공체를 제작하였다. 또한, 사용한 Si₃N₄분말은 3.25중량%의 SiO₂를 함유하고 있다.

[표 3]

시료	소결조제		소결조건		
	종류	wt%	온도(°C)	시간(hr)	압력(atm)
17*	CeO ₂	8	1600	2	1000
18	CeO ₂	8	1650	2	1000
19	CeO ₂	8	1750	3	1000
20	CeO ₂	8	1750	6	1000
21	CeO ₂	8	1750	4	1000
22	CeO ₂	8	1750	2.5	1000
23	CeO ₂	8	1990	2	1000
24	Nd ₂ O ₃	8	1990	2	1000
25	Gd ₂ O ₃	8	1990	2	1000
26	Dy ₂ O ₃	8	1990	2	1000
27	Yb ₂ O ₃	8	1990	2	2100
28	Yb ₂ O ₃	8	1990	5	2000

(주)표중의 *를 붙인시료는 비교예이다.

얻어진 각 Si₃N₄다공체의 시료에 대해서, 상기와 마찬가지로의 실험에 의한 평가를 행하고, 그 결과를 표 4에 표시한다.

[표 4]

시료	SiO ₂ /(SiO ₂ + 희토류산화물)	기공률 (%)	가는 구 멍직경 (μ m)	영률 (GPa)	굽힘강도 (MPa)
17*	0.29	55	2.9	27	44
18	0.29	50	2.7	40	236
19	0.29	44	3.5	48	200
20	0.29	44	3.2	47	200
21	0.29	44	3.0	47	290
22	0.29	44	2.2	48	415
23	0.29	32	1.8	95	607
24	0.29	32	1.8	81	609
25	0.29	31	1.8	88	599
26	0.29	31	1.8	88	588
27	0.29	31	1.8	88	596
28	0.29	31	1.8	99	633

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교예이다.

[실시예 3]

평균입자직경 0.05 μ m의 α 형 Si₃N₄분말과, 희토류원소화합물로서 Y₂O₃대신에 평균입자직경 0.005의 Er₂O₃을 사용한 의외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 상대밀도가 30%, 50% 또는 75%가 되도록 성형하였다. 각 성형체를, 대기속에 있어서, 600℃에서 1시간 탈바인더처리를 행한 후, 표 5에 표시한 바와 같이 온도 1850~2200, 압력 5~1000기압에서 2~2.5시간 소결해서 Si₃N₄ 다공체를 제작하였다. 또한, 사용한 분말은 3.25중량%의 SiO₂를 함유하고 있었다. 또, 유바인더외의 탄소원으로서 페놀을 Si₃N₄ 분말에 대해 0.4~0.8 중량% 첨가한 이외에는 상기와 마찬가지로 방법으로 시료를 제작하였다.

[표 5]

시료	Er ₂ O ₃ 페놀		성형체의 밀도 (%)	소결 조건		
	(wt%)	(wt%)		온도(°C)	시간(hr)	압력(atm)
29*	1.7	무첨가	30	1850	2	5
30	2	무첨가	30	1850	2	5
31	2	무첨가	30	1850	2	1000
32	4	무첨가	30	1850	2	5
33	8	무첨가	30	1850	2	5
34	8	무첨가	30	1850	2	55
35	8	무첨가	30	1850	2	1000
36	8	무첨가	50	1850	2	1000
37	8	무첨가	70	1850	2.5	50
38	8	무첨가	70	1850	2.5	1000
39	15	무첨가	30	1850	2	5
40	15	0.4	30	1850	2	5
41	15	0.5	30	1950	2	5
42	15	0.6	30	1950	2	5
43	15	0.6	30	2200	2	56
44	15	0.6	30	2200	2	1000
45*	15.5	0.8	30	2200	2	1000
46*	16.5	0.8	30	2200	2	5

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교 예이다.

얻어진 각 Si₃N₄ 다공체에 대해서, 상기와 마찬가지로의 실험에 의한 평가를 행하고, 그 결과를 표 6에 표시한다.

[표 6]

시료	SiO ₂ /(SiO ₂ + 희토류산화물)	기공률 (%)	가느구 멍직경 (μm)	굽힘강도 (MPa)
29*	0.625	69	0.02	66
30	0.62	65	0.06	100
31	0.62	68	0.06	310
32	0.45	59	0.07	111
33	0.29	58	0.07	122
34	0.29	58	0.07	199
35	0.29	58	0.07	400
36	0.29	50	0.06	550
37	0.29	32	0.05	400
38	0.29	30	0.07	850
39	0.18	57	0.08	123
40	0.08	59	0.07	129
41	0.08	60	0.07	100
42	0.012	67	0.07	101
43	0.012	67	0.07	88
44	0.012	67	0.07	94
45*	0.010	67	0.07	53
46*	0.009	69	0.07	47

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교에이다.

상기 표 6의 시료 32~35의 Si₃N₄다공체에 대해서, 순수투과성을 측정하였다. 측정은, 다공체를 직경 25 mm, 두께 0.1mm의 평판형상으로 제작하고, 공급압력 5기압(투과쪽은 대기압)의 직(直)여과에 의해 측정하였다. 그 결과, 소결시의 압력이 5기압에서 제작한 시료 32 및 33은 여과시에 파손하였으나, 50기압이상에서 제작한 시료 34 및 35는 파손하는 일없이 여과할 수 있었다. 그때의 투과유량은, 시료 34가 6.8 μl /min/cm²/atm이며, 시료 35가 7.0 μl /min/cm²/atm이었다.

[실시에 4]

평균입자직경 0.13 μm 의 α 형 Si₃N₄분말에, 평균입자직경 0.3 μm 의 Y₂O₃분말을 하기 표7에 표시한 비율로 첨가하고, 유기바인더로서 폴리에틸렌글리콜계 바인더를 전체세라믹스분말에 대해서 12중량% 가하고, 성형 밀도 50%로 성형하였다. 이 성형체를, 대기속에 있어서 320 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열해서 탈바인더처리 후, 질소 가스분위기속에 있어서 표 7에 표시한 압력으로 1800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 소결해서 Si₃N₄다공체를 얻었다. 또한, 사용한 Si₃N₄분말은 3.3중량%의 SiO₂를 함유하고 있었다.

얻어진 각 Si₃N₄다공체의 시료에 대해서, 상기와 마찬가지로의 실험에 의한 평가를 가해서, 이하의 실험을 행하였다. 결과를 표 7~표 9에 표시한다.

⑥ 평균중횡비(애스펙트비) : 각 샘플에 대해서 주사형 전자현미경사진으로부터 임의로 선택한 50개의 입자의 긴 직경과 짧은 직경을 측정하고, 각각의 평균치를 계산하여, 중횡비(평균 긴 직경/평균 짧은 직경)을 구했다.

⑦ 열전도율측정 : 직경 10mm, 두께 1mm의 시료의 레이저플래시법에 의해서 측정하였다.

⑧ 가공성 : 선반에 고속도 강바이트를 장착하고, 각 시료로부터 채취한 직경 100mm의 시료편의 표면을,

회전속도 800rpm, 절삭깊이 1mm, 절삭깊이 100mm, 1회 보내기에서 깎고, 양단부의 외경차가 0.01mm이하를 ○, 외경차가 0.01mm를 초과~0.02mm까지를 △, 외경차가 0.02mm를 초과한 것을 ×로서 3단계 평가하였다.

[표 7]

시료	Y ₂ O ₃ (wt%)	소결압 (atm)	SiO ₂ / (SiO ₂ +Y ₂ O ₃)	기공률 (%)	가늌구 멍직경 (μ m)	평균결정위자직경 긴직경 (μ m)	짧은 직경 (μ m)	중형비
47*	0.5	3	0.77	45	0.8	1	0.5	2
48*	1	3	0.71	39	1.5	3	0.8	3.75
49*	2	3	0.66	48	1.8	4.2	0.9	4.67
50	4	3	0.42	48	0.8	15	1	15
51	8	60	0.22	58	3.5	20	1.5	13.3
52	12	63	0.19	57	3.0	20	1.6	12.5
53	15	7	0.12	55	4.0	18	1.8	10
54*	17	3	0.14	49	3.2	15	1.9	7.89
55*	20	3	0.04	50	3.0	25	2.0	12.5

(주)표중의 *를 붙인 시료는 비교예이다.

[표 8]

시료	굽힘강도 (MPa)	열전도율 λ (W/mK)	가공성
47*	40	5.0	×
48*	88	4.4	×
49*	99	3.2	×
50	230	2.7	○
51	188	1.6	○
52	195	1.7	○
53	166	1.5	○
54*	95	1.6	○
55*	55	0.3	△

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교예이다.

또, 평균입자직경 10 μ m의 Si₃N₄소(素)분말, 동 10 μ m의 BN소분말, 동 1 μ m의 SiC소분말에, 소결조제로서 동 4 μ m의 Y₂O₃분말과 동 2 μ m의 Al₂O₃분말을 Si₃N₄, BN, SiC분말의 합계에 대해서 하기 표 9에 표시한 비율로 혼합하고, 또 유기바인더에 대해서 상기의 전체 분말에 대해서 12wt%의 폴리에틸렌글리콜바인더를 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 성형하고, 질소가스분위기하에, 1800℃, 160kg/cm²에서 1시간 소결시켜서, 5종의 Si₃N₄-BN계 복합재료로 하였다. 이들 시료도 비교예로서 상기와 마찬가지로 평가를 행하였다. 그 결과를 표 9에 표시한다.

[표 9]

시료	Si ₃ N ₄	BN	SiC	소결조제 (wt%)		기공률 (%)	굽힘강도 (MPa)	가공성
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
56*	70	20	10	9	1	6	400	×
57*	25	40	35	2	1	10	200	×
58*	45	50	5	6	2	10	230	×
59*	20	60	20	0.5	0.5	12	150	×
60*	26	70	4	3	2	15	100	×

(주) 표중의*를 붙인 시료는 비교예이다.

[실시에 5]

평균입자직경 0.6 μ m의 α 형 Si₃N₄분말에, 소결조제로서 평균입자직경 0.4 μ m의 하기 표 10에 표시한 각종 희토류원소산화물분말을 3중량% 첨가하고, 이 혼합분말에 유기바인더로서 메틸셀룰로스를 전체세라믹스분말에 대해서 2중량% 가하고, 성형밀도 50%로 성형하였다. 이 성형체는, 대기속에서 800 $^{\circ}$ C에서 1시간 가열해서 탈바인더처리한 후, 질소가스속에 있어서 표 10에 표시한 온도에 의해 압력 500기압에서 2시간 소결해서 Si₃N₄다공체를 얻었다. 또한, 사용한 Si₃N₄분말은 1.7중량%의 SiO₂를 함유하고 있었다.

얻어진 각 Si₃N₄다공체의 시료에 대해서, 상기와 마찬가지로의 시험에 의한 평가를 행하는 동시에, 하기의 구멍뚫기 가공성에 대해서 시험하였다.

⑨ 구멍뚫기 가공성: 직경5mm의 공구강재 드릴을 사용해서, 회전속도 50/min에서 구멍뚫기가공테스트를 행하고, 구멍뚫기가능을 ○, 치핑발생을 △, 파괴된 것을 ×로 평가했다. 이들 결과들 표 10 및 표 11에 표시한다. 또한 비교예로서 실시예 4의 Si₃N₄-BN계 복합재료 및 일본국 특개평 5-178641호 공보의 표 1과 같이 제작한 글라스세라믹스에 대해서도 구멍뚫기 가공성을 시험하였다. 구멍뚫기 가공시에 모두 파괴되었다.

[표 10]

시료	조제	소결온도	SiO ₂ / (SiO ₂ +	기공률 (%)	가장 구멍직경 (μ m)	평균결정입자직경		
		($^{\circ}$ C)	희토류산화물)			긴직경 (μ m)	짧은 직경 (μ m)	중형비
61*	La ₂ O ₃	1600	0.36	48	0.3	0.9	0.2	4.5
62	La ₂ O ₃	1700	0.35	48	0.3	3.8	0.2	19
63	La ₂ O ₃	1900	0.35	39	0.1	5.0	0.15	33
64	La ₂ O ₃	2200	0.37	30	0.05	8.0	0.9	8.9
65	Ce ₂ O ₃	1700	0.37	48	0.2	3.9	0.3	13
6j	Nd ₂ O ₃	1700	0.40	48	0.2	4.2	0.25	16.8
67	Gd ₂ O ₃	1700	0.35	48	0.2	3.6	0.3	12
68	Dy ₂ O ₃	1700	0.35	49	0.3	3.8	0.2	19
69	Yb ₂ O ₃	1700	0.37	49	0.2	3.9	0.3	13

(주) 표중의*를 붙인 시료는 비교예이다.

[표 11]

시료	굽힘강도 (MPa)	열전도율 λ (W/mK)	개공 가공성
61*	90	2.7	△
62	266	3.5	○
63	177	2.2	○
64	366	7.4	×
65	255	2.8	○
66	239	2.7	○
67	241	3.3	○
68	277	3.2	○
69	299	2.9	○

(주.) 표 중 의* 를 붙인 시료는 비교 예이다.

[실시예 6]

평균입자직경 $0.25\mu\text{m}$ 의 α 형 Si_3N_4 분말에, 평균입자직경 $0.02\mu\text{m}$ 의 Y_2O_3 분말을 첨가하고, 유기바인더로서 메틸셀룰로스를 전체세라믹스분말에 대해서 12중량% 첨가하고, 혼합분말을 성형하였다. 각 성형체를, 대기속에서 온도 50°C 에서 1시간 가열해서 탈바인더처리한 후, 질소가스분위기속에 있어서 하기 표 12에 표시한 조건을 2시간 소결해서 Si_3N_4 다공체를 얻었다. 비교예로서, 동일 Si_3N_4 분말을 사용하여, 평균입자직경 $0.03\mu\text{m}$ 인 Al_2O_3 분말 2중량%와 평균입자직경 $0.02\mu\text{m}$ 의 Y_2O_3 분말 5중량%를 가하고, 표 12에 표시한 조건으로 2시간 소결한 이외에는 상기와 마찬가지로의 조작을 행하였다. 또한, 사용한 Si_3N_4 분말은 2.0중량%를 함유하고 있었다.

[표 12]

시료	소결조제	성형밀도	소결조건	
	종 류 (wt%)	(g/cm ³)	온도 (°C)	압력(atm)
70*	Y ₂ O ₃ (8)	1.38	1830	4
71	Y ₂ O ₃ (8)	1.4	1830	5
72	Y ₂ O ₃ (8)	1.4	1830	50
73	Y ₂ O ₃ (8)	1.45	1830	52
74	Y ₂ O ₃ (8)	1.5	1830	60
75	Y ₂ O ₃ (8)	1.6	1830	5
76	Y ₂ O ₃ (8)	1.6	1830	66
77	Y ₂ O ₃ (8)	1.7	1830	50
78	Y ₂ O ₃ (8)	1.75	1830	120
79	Y ₂ O ₃ (8)	1.8	1830	150
80*	Y ₂ O ₃ (5)+Al ₂ O ₃ (2)	1.6	1400	4
81*	Y ₂ O ₃ (5)+Al ₂ O ₃ (2)	1.6	1500	4
82*	Y ₂ O ₃ (5)+Al ₂ O ₃ (2)	1.6	1600	4

(주) 표중 약수를 붙인 시료는 비교예이다.

얻어진 각 Si₃N₄ 다공체의 시료에 대해서, 상기와 마찬가지로 시험에 의한 평가를 행하는 동시에, 주파수 1GHz에서의 유전율 및 유전손실을 공진기를 사용해서 측정하고, 그 공진주파수로부터 산출하였다. 그 결과를 표 13에 표시한다.

[표 13]

시료	SiO ₂ /(SiO ₂ + 희토류산화물)	기공률 (%)	가 는 구 멍 직 경 (μ m)	중 량 비	굽힘강도 (MPa)	유전율 ϵ	유전손실 ($\times 10^{-3}$)
70*	0.20	70	0.5	19	48	2.44	1.00
71	0.21	65	0.36	20	80	2.53	0.99
72	0.21	65	0.38	20	120	2.53	0.98
73	0.22	60	0.33	21	165	2.69	0.96
74	0.20	55	0.3	18	200	2.87	0.99
75	0.22	50	0.22	19	170	3.07	0.96
76	0.22	50	0.2	20	250	3.07	0.94
77	0.22	45	0.15	17	300	3.30	0.88
78	0.22	40	0.11	16	459	3.57	0.93
79	0.20	38	0.1	19	488	3.63	0.88
80*	—	50	0.2	1	45	3.65	1.22
81*	—	45	0.2	1	80	3.91	1.33
82*	—	35	0.15	1	150	4.56	1.06

(주) 표중의 *를 붙인 시료는 비교예이다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 경량이고, 고기공률에도 불구하고, 지극히 높은 강도를 가지고, 또한 기계가공이 용이한 질화규소다공체를 제공할 수 있다. 또, 이 질화규소다공체는 영률이 낮고 충격흡수성이 뛰어나고, 열전도율도 낮기 때문에 단열성에도 뛰어나다. 따라서, 본 발명의 질화규소다공체는, 액체나 기체의 분리필터는 물론이고, 단열재나 흡음재, 자동차부품 등의 각종 구조재로서 유용하며, 또한 가공비의 대폭적인 저감이 가능하다.

또, 본 발명의 질화규소다공체는 유전율이 낮다고하는 특징을 구비하기 때문에, 레이더투과재료로서 유효한 외에, 밀리파와 같은 높은 주파수에서 전송손실이 작은 기판재료 등, 전자부품용 기판재료로서 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 이루어지고, 이들 기동형상질화규소입자와 산화물계 결합상으로 구성되는 3차원 위영킴구조를 지니는 다공체에 있어서, 상기 산화물계 결합상은, 희토류원소의 적어도 1종을 질화규소에 대해서 산화물환산으로 2~15중량% 함유하고, SiO₂와 희토류산화물의 중량비 SiO₂/(SiO₂+희토류산화물)이 0.012~0.65이고, 평균가는 구멍직경이 3.5 μ m이하로서, 기공률x(체적%)와 3점 굽힘강도y(MPa)가,

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -4.8x+360 \text{ (단 } 68 \geq x \geq 30 \text{)}$$

의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 2

3차원 위영킴구조를 가지는 기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 이루어지고, 이들 기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 구성되는 3차원 위영킴구조를 지니는 다공체에 있어서, 상기 산화물계 결합상은, 희토류원소의 적어도 1종을 질화규소에 대해서 산화물환산으로 2~15중량% 함유하고, SiO₂와 희토류산화물의 중량비 SiO₂/(SiO₂+희토류산화물)이 0.012~0.65이고, 평균가는 구멍직경이 3 μ m이하로서, 기

공률 x (체적%)와 3점굽힘강도 y (MPa)가,

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -8.1x+610 \text{ (단 } 50 \geq x \geq 30 \text{)}$$

$$-14.4x+1300 \geq y \geq -6.5x+530 \text{ (단 } 68 \geq x \geq 50 \text{)}$$

의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 3

제1항에 있어서, SiO_2 와 희토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{희토류산화물})$ 이 0.12~0.42인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 열전도율 z (W/mK)와 상기 기공률 x (체적%)가, $z \geq -0.15x+9.5$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 영률이 15~100GPa인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서 기공률이 40~68체적%이고, 비유전율이 3.6이하인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 합금강 또는 탄소강을 사용한 절삭공구에 의해 절삭가공이 가능한 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 희토류원소가 이트륨인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 9

질화규소분말과, 질화규소에 대해서 산화물환산으로 2~15중량%의 희토류원소의 적어도 1종과, 유기바인더를 함유하는 성형체를 이 성형체 속의 산소량과 탄소량을 제어해서 성형하고, 이 성형체를 질소를 함유하는 분위기속에서 1650~2200℃에서 소결함으로써, SiO_2 와 희토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{희토류산화물})$ 이 0.012~0.65의 범위에 있고, 3차원 뒤엉킴구조를 가진 기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 이루어지고, 이들 기동형상 질화규소입자와 산화물계 결합상으로 구성되는 3차원 뒤엉킴구조를 지니는 다공체를 얻는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 성형체가, 산소원으로서 SiO_2 분말, 및/또는 탄소원으로서 가열에 의해 탄소가 전화(轉化)가 가능한 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체의 제조방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 성형체 속의 산소량과 탄소량을 제어해서, 가열소결후의 SiO_2 와 희토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{희토류산화물})$ 이 0.12~0.42로 되는 다공체를 얻는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체의 제조방법.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 성형체의 소결을 1650℃에서부터 2200℃에서 50기압이상의 가압가스분위기에서 행하는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체의 제조방법.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서, 희토류원소가 이트륨인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체의 제조방법.

청구항 14

제2항에 있어서, SiO_2 와 희토류산화물의 중량비 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{희토류산화물})$ 이 0.12~0.42인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 15

제2항 또는 제14항에 있어서, 열전도율 z (W/mK)와 상기 기공률 x (체적%)가, $z \geq -0.15x + 9.5$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 16

제2항 또는 제14항에 있어서, 영률이 15~100GPa인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 17

제2항 또는 제14항에 있어서 기공률이 40~68체적%이고, 비유전율이 3.6이하인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 18

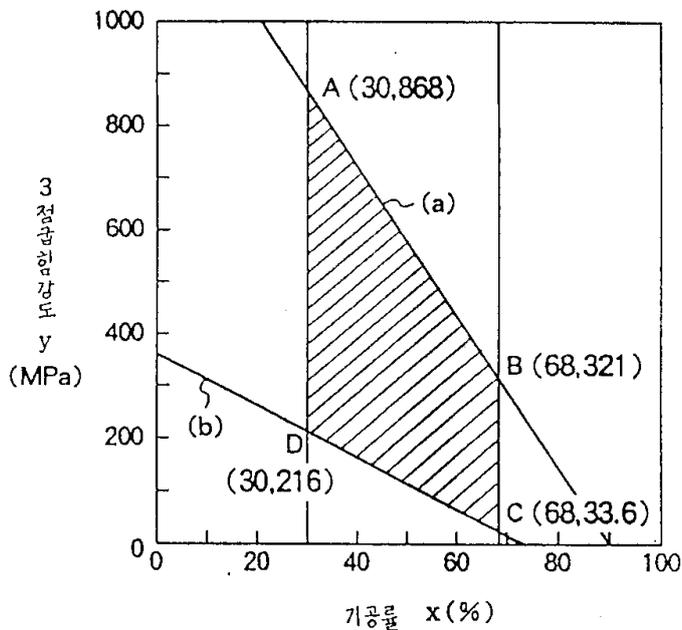
제2항 또는 제14항에 있어서, 합금강 또는 탄소강을 사용한 절삭공구에 의해 절삭가공이 가능한 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

청구항 19

제2항 또는 제14항에 있어서, 희토류원소가 이트륨인 것을 특징으로 하는 기계가공성에 뛰어난 고강도질화규소다공체.

도면

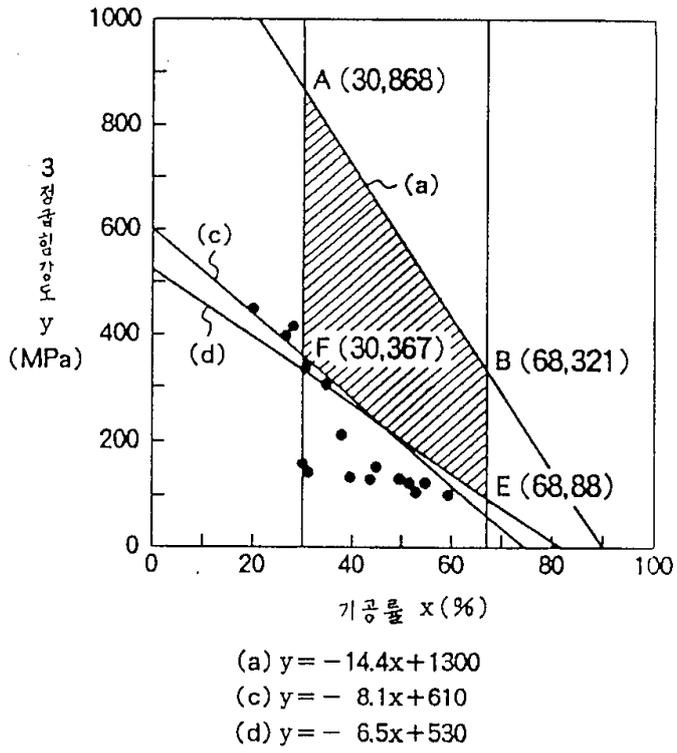
도면1



$$(a) y = -14.4x + 1300$$

$$(b) y = -4.8x + 360$$

도면2



도면3

