(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0016776
(43) 공개일자 2011년02월18일

(51) Int. Cl.
C04B 35/565 (2006.01) *C04B 35/58* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0074445
(22) 출원일자 2009년08월12일
심사청구일자 2009년08월12일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
이세훈
서울특별시 은평구 녹번동 대림아파트 1동 603호
김해두
경상남도 창원시 반림동 현대아파트 107동 1304호
유연석
충남 아산시 실옥동 183-96번지
(74) 대리인
최환욱, 강민수

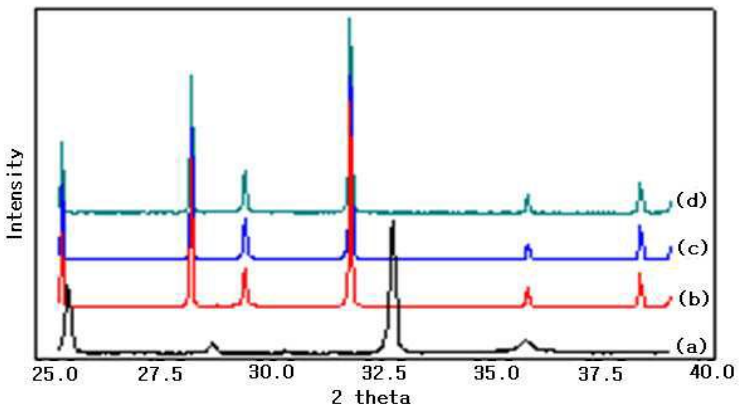
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB2-SiC 조성물 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Zr, Si를 성분으로 포함하는 전구체, 붕소류 및 탄소류를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하여 구성됨으로써 나노크기의 ZrB_2-SiC 혼합분말을 얻는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물의 제조방법과, ZrB_2-SiC 조성물에 있어서, 상기 조성물의 출발물질로서 Zr, Si의 전구체는 지르코늄실리사이드들인 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물을 제공함으로써 전구체로서 지르코늄실리사이드들(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)의 사용을 통하여 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 고순도의 나노크기 ZrB_2-SiC 조성물을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Zr, Si를 성분으로 포함하는 전구체, 붕소류 및 탄소류를 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 열처리하는 단계;

가 포함하여 구성됨으로써 나노크기의 ZrB_2-SiC 혼합분말을 얻는 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 1200 ~ 1650℃의 범위에서 수행됨을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 ZrB_2-SiC 조성물은 10 ~ 350 나노미터의 크기범위로 제조되는 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물.

청구항 4

ZrB_2-SiC 조성물에 있어서,

상기 조성물의 출발물질로서 Zr, Si를 성분으로 포함하는 전구체는 지르코늄실리사이드들인 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 조성물의 출발물질로서 붕소류는 탄화붕소, 산화붕소 및 붕산 중에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

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

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Zr, Si를 성분으로 포함하는 전구체, 붕소류 및 탄소류를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하여 구성됨으로써 나노크기의 ZrB_2-SiC 혼합분말을 얻는 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물의 제조방법과, ZrB_2-SiC 조성물에 있어서, 상기 조성물의 출발물질로서 Zr, Si의 전구체는 지르코늄실리사이드들인 지르코늄실리사이드들을 전구체로 하는 나노크기를 갖는 ZrB_2-

SiC 조성물을 제공함으로써 전구체로서 지르코늄실리사이드들(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)의 사용을 통하여 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 고순도의 나노크기 ZrB_2-SiC 조성물을 제조할 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 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.

[0003] 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 있는데, 특히 SiC를 첨가제로 하여 ZrB_2-SiC 전체중량대비 20 ~ 30 중량% 첨가해 줄 경우 ZrB_2의 소결이 보다 용이해지며, 1200 ~ 1500℃에서의 내산화성을 크게 개선시킬 뿐 아니라 강도 등 기계적 물성도 향상된다고 알려져 있다.

[0005] 기존의 상용 ZrB_2 분말은 ZrO_2, B_2O_3 및 카본(C)을 출발물질로 혼합하여 이 혼합물을 1500℃ 이상의 온도에서 천천히 반응시킴으로써 제조하거나, 또는 2000℃ 이상에서 아크 용융법으로 제조하고 있다. 그러나, 상기 두 가지 제조방법으로 ZrB_2를 제조하는 경우 그 분말크기는 2 ~ 3 ㎛ 정도로 비교적 조대하다. 이러한 조대한 크기를 갖는 상용의 분말은 ZrB_2의 소결에 의한 치밀화를 방해하는 또 하나의 대표적 원인이 된다.

[0006] 따라서, 현재까지는 이러한 ZrB_2 분말의 소결성을 개선하기 위하여 attrition mill 및 planetary mill 등 고도의 분쇄장치를 이용하여 상용의 ZrB_2 분말을 분쇄하여 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 1 ㎛ 이하로 평균입도를 줄이기 용이하지 않다. 또한 분쇄 시 분쇄용 볼 및 분쇄용기로부터 오염물질이 대량 유입되는 것을 방지하기 용이하지 않은 문제점이 있다.

[0007] 한편, 나노크기를 갖는 SiC는 질화규소 및 알루미나 등의 세라믹스에 첨가되어 그 강도, 파괴인성 및 열충격 저항성을 증가시킨다고 보고되고 있다. 따라서 ZrB_2에 나노크기의 SiC를 첨가하여 복합재료를 만들려는 연구들이 수행되었다. 그러나 기존의 연구들에서는 습식법으로 ZrB_2와 나노크기의 SiC를 혼합한 후 이를 건조하는 과정 중에 나노크기의 SiC 들이 재응집되는 현상이 발견되었으며, 결과적으로 나노크기의 SiC가 균일하게 분포된 ZrB_2-SiC 혼합분말이나 복합체는 아직까지 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

[0008] 이러한 미세구조를 갖는 복합체는 나노크기의 ZrB_2와 SiC 분말이 균일하게 혼합되어 있는 혼합분말을 제조한 후 이를 저온에서 소결할 경우 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

[0009] 종래에는 Zr, Si, B_4C 및 C를 혼합하여 ZrB_2-SiC 혼합분말을 제조한 보고들이 있다. 그러나 이들 연구에서는 화학조성의 국부적인 집중으로 인하여, 반응에 참여한 ZrB_2 및 SiC가 출발원료인 Zr 및 Si의 크기와 유사해지며, 따라서 이들 방법으로 제조된 혼합 분말들은 비교적 조대하다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 나노크기의 ZrB_2-SiC 조성물을 제조함에 있어 출발물질로서 Zr과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄실리사이드들(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용함으로써 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 나노크기의 미세한 ZrB_2-SiC 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 Zr, Si 소스로서 지르코늄실리사이드들을 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 열처

리함에도 불구하고, 고순도의 미세한 ZrB_2-SiC 조성물을 얻을 수 있도록 하는 데 다른 목적이 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 저온열처리를 통해 ZrB_2-SiC 조성물의 제조단가를 절감할 수 있도록 하는 데 또 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

[0013] 본 발명은 전술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, Zr, Si를 성분으로 포함하는 전구체, 붕소류 및 탄소류를 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하여 구성됨으로써 나노크기의 ZrB_2-SiC 혼합분말을 얻을 수 있는 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 열처리 온도는 1200 ~ 1650℃의 범위에서 수행되도록 하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 ZrB_2-SiC 조성물은 10 ~ 350 나노미터의 크기범위로 제조된다.

[0016] 또한, 본 발명은 ZrB_2-SiC 조성물에 있어서, 상기 조성물의 출발물질로서 Zr, Si를 성분으로 포함하는 전구체는 지르코늄실리사이드들인 나노크기를 갖는 ZrB_2-SiC 조성물을 제공한다.

[0017] 상기 조성물의 출발물질로서 붕소류는 탄화붕소, 산화붕소, 붕산 중에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 조성물의 출발물질로서 탄소류는 그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지, 피치 중에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

효 과

[0019] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 나노크기의 ZrB_2-SiC 조성물을 제조함에 있어 출발물질로서 Zr과 Si가 분자단위 수준에서 균일하게 혼합된 지르코늄실리사이드들(Zr_xSi_y, Zirconium silicide)을 사용함으로써 화학적 조성의 국부적 집중을 방지하여 고순도의 나노크기 ZrB_2-SiC 조성물을 제조할 수 있는 작용효과가 기대된다.

[0020] 또한, 출발물질의 화학적 조성이 균일하게 분포하여 높은 합성온도에 의하여 물질이동을 촉진할 필요가 없으므로 합성온도를 낮추고, 그로부터 경제적으로 나노크기의 미세한 ZrB_2-SiC 조성물을 제조할 수 있는 작용효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

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

[0022] 지르코늄실리사이드들(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 사용함으로써 조절할 수 있다. 이와 달리 Zr과 Si 원료분말을 사용하는 경우, 국부적인 조성의 집중에 의하여 형성된 ZrB_2와 SiC는 원료분말인 Zr 및 Si와 유사하게 조대한 크기로 형성된다.

[0023] 본 발명의 ZrB_2-SiC 조성물을 제조하기 위한 출발물질은, Zr, Si의 전구체로서 지르코늄실리사이드들(Zirconium silicides)과, 탄화붕소, 산화붕소 및 붕산 중에서 선택되는 적어도 하나인 붕소류와, 그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지 및 피치 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.

[0024] Zirconium silicides + B_4C + C → ZrB_2 + SiC

[0025] Zirconium silicides + B_2O_3 + C → ZrB_2 + SiC + CO

[0026] Zirconium silicides + H_3BO_3 + C → ZrB_2 + SiC + CO + H_2O

[0027] 열처리 온도는 1100 ~ 1650℃의 온도 범위로 하고, 분위기는 진공 및 아르곤(Ar) 분위기로 하였으며, 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)법을 이용하여 15분간 유지함으로써 반응을 진행하였다.

[0028] 위와 같은 소결방법 및 소결유지시간, 분위기 등은 통상적인 사항으로서 이와 같이 실시예가 한정되는 것은 아니며, 바람직한 결과를 얻기 위하여 최적의 범위내에서 변형이 가능함은 당연하다 할 것이다.

[0029] 도 1에서는 진공 분위기 하에서 $ZrSi_2$, B_4C, C의 혼합분말의 열처리 온도 변화에 따른 XRD 회절패턴을 나타내었다. 1100℃에서는 반응이 일어나지 않았으나 1300℃에서는 반응이 완전히 진행되었음을 알 수 있었다. 이후 1650℃ 까지 열처리 온도를 증가시켰으나 동일한 XRD 값을 나타냄을 알 수 있었다.

[0030] 이로부터 볼 때, 본 발명에 의한 조성물을 합성하는데 적합한 온도는 1200 ~ 1650℃의 온도범위로 결정될 수 있다.

[0031] 1200℃ 미만인 경우에는 상용화 가능한 정도의 합성이 일어나지 않아 미반응 잔류원소가 남을 수 있으며, 1650℃를 초과하여 열처리하는 경우, 합성은 이미 완결되었으나, 입자가 조대화되므로 나노크기의 조성물을 구현하려는 본 발명의 취지와 어긋나게 되므로, 위와 같은 열처리온도 범위에서 그 임계적 의의를 갖는다.

[0032] 즉, 전술한 바와 같이, 종래에도 Zr, Si, B_4C 및 C를 혼합하여 ZrB_2-SiC 혼합분말을 제조한 예가 있으나, 화학조성의 균일한 분포상태를 확보하지 못하여 조성이 국부적으로 집중되고, 따라서 합성온도를 매우 높여야만 물질이동의 활성화에 의해 소기의 순도를 갖는 ZrB_2-SiC 혼합분말을 얻을 수 있었고, 높은 합성온도를 적용한 결과 위 혼합분말은 입자가 조대화되어 나노크기를 구현할 수 없었다.

[0033] 위와 같은 종래기술은 이미 공지된 기술이므로 이와 관련한 데이터는 생략하기로 한다.

[0034] 이에 반하여, 본 발명에 의한 상기 ZrB_2-SiC 조성물은 10 ~ 350 나노미터의 크기범위를 가지며, 이는 상용 나노크기 분말로서 바람직한 크기범위라고 볼 수 있다.

[0035] 전술한 합성온도범위는 본 발명이 Si, Zr의 전구체로서 지르코늄실리사이드를 채택하였기 때문에 가능한 범위이며, 따라서 그 온도범위는 지르코늄실리사이드와 함께 본 발명의 특징을 이루고 있고, 이와 같은 온도범위는 종래의 합성된 조성물의 순도 및 입자크기와 비교하여 봄으로써 본 발명의 의의를 파악할 수 있음을 유념하여야 한다.

[0036] 도 2는 각 온도에서 열처리 된 후 합성된 분말들의 미세구조를 나타낸 것이다. 1100℃에서 열처리된 분말은 100nm 이하의 미세한 분말이나, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 아직 반응이 완결되지 아니하였으므로 ZrB_2-SiC 나노 분말이라고 판단할 수 없음을 알 수 있다. 1300℃에서 합성된 분말의 경우 거의 순수한 ZrB_2와 SiC로 이루어져 있으며 100nm 정도의 미세한 분말들이 합성되었음을 알 수 있었다.열처리 온도가 1500℃로 올라갈 경우 분말의 크기는 300nm 정도로 성장하였다.

[0037] 이러한 결과들로부터 지르코늄실리사이드들(Zirconium silicides), 탄화붕소, 산화붕소 및 붕산 중에서 선택되는 적어도 어느 하나, 및 그라파이트, 카본블랙, 활성탄, 페놀수지 및 피치 중에서 선택되는 적어도 하나로 이루어진 혼합물을 사용할 경우 Zr과 Si의 분자수준에서의 균일한 분포 때문에 수십 나노미터 크기의 ZrB_2와 SiC 혼합분말을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0038] 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 의

하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

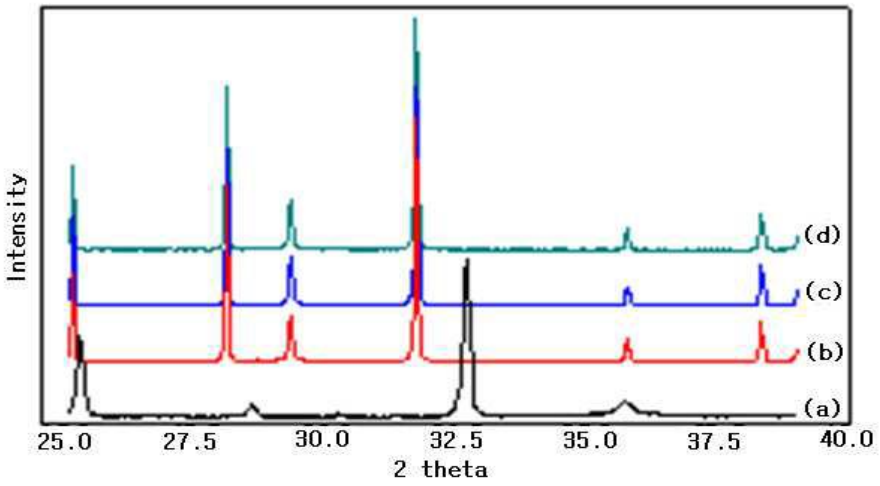
도면의 간단한 설명

[0039] 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) 1100℃ (b) 1300℃ (c) 1500℃ (d) 1650℃,

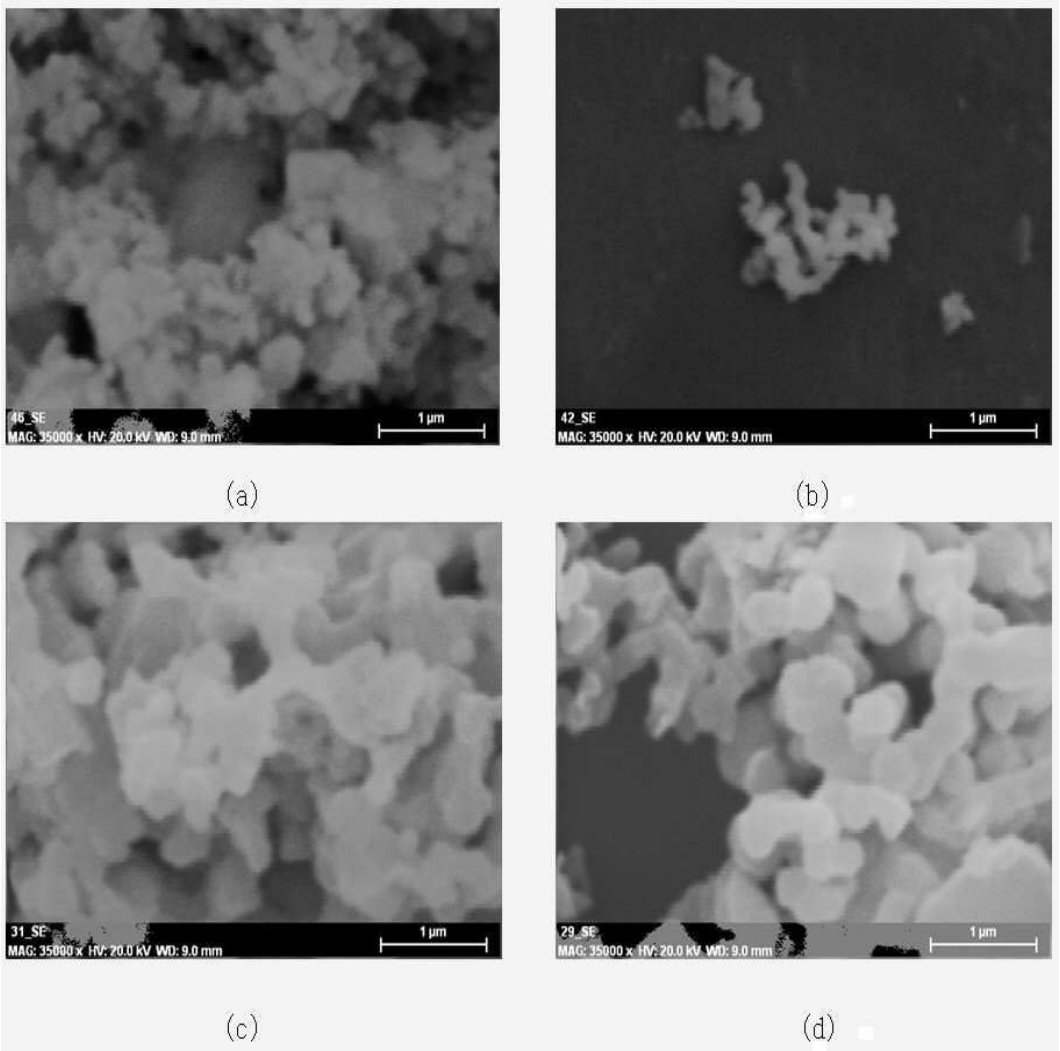
[0040] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 ZrB_2-SiC 조성물을 제조하기 위하여, 출발원료를 각 온도에서 열처리 한 후 합성된 분말들의 미세구조로서 (a) 1100℃ (b) 1300℃ (c) 1500℃ (d) 1650℃이다.

도면

도면1



도면2


46_SE
MAG: 35000 x HV: 20.0 kV WD: 9.0 mm
1 μm
(a)
42_SE
MAG: 35000 x HV: 20.0 kV WD: 9.0 mm
1 μm
(b)
31_SE
MAG: 35000 x HV: 20.0 kV WD: 9.0 mm
1 μm
(c)
29_SE
MAG: 35000 x HV: 20.0 kV WD: 9.0 mm
1 μm
(d)