(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0086793
(43) 공개일자 2012년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/591 (2006.01) *C01B 21/068* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0008072
(22) 출원일자 2011년01월27일
심사청구일자 2011년01월27일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박영조
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449, 노블파크 127동 402호 (반림동)
장욱경
경상남도 창원시 마산합포구 산호남로 68, 성지빌딩 309호 (산호동)
송인혁
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13, 한림푸르지오 102동 1402호 (성주동)
(74) 대리인
특허법인명문

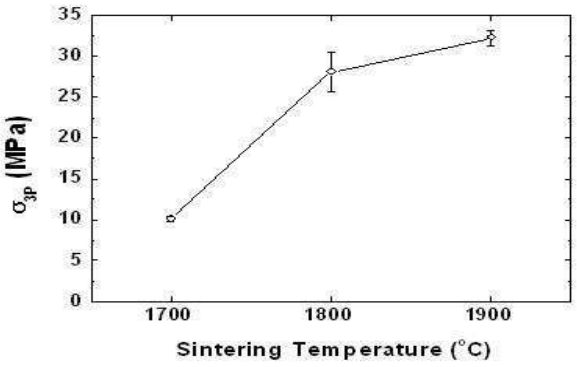
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 반응소결질화규소 제조 방법 및 그에 사용되는 가소결 규소혼합분말 과립 및 다공성 반응소결질화규소 제조 방법**

(57) 요 약

조대 기공 및 미세 기공이 공존하는 구조를 구현하기 위해 높은 항복 강도를 가져 가압 성형 기술이 적용 가능한 다공성 가소결 과립 제조 방법 및 그 가소결 과립에 관한 것이다. 본 발명은, 규소와, 이트륨, 알루미늄 및 최소한 1종의 알칼리 토금속의 화합물을 포함하는 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계; 및 상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 1300~1375℃의 온도에서 가소결하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 소재 내에 조대 기공과 미세 기공이 공존하도록 기공 채널 크기가 제어되어 통기 성능과 포집 효율을 동시에 높이는 동시에 소결 후 near-net shape을 갖는 반응소결질화규소용 과립 및 그 성형체를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도9



특허청구의 범위

청구항 1

규소와, 이트륨, 알루미늄 및 최소한 1종의 알칼리 토금속의 화합물을 포함하는 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계;

상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 1300~1375℃의 온도에서 가소결하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 소결 조제의 함량은 상기 규소의 완전 질화를 기준으로 2~5 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 토금속은 Ca를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법.

청구항 4

규소와, 상기 규소의 질화 후 고온 액상 소결 시 소결 조제로 이트리아, 알루미나 및 알칼리 토금속 산화물로 구성되며, 개기공을 갖는 구형의 다공성 과립으로서, 상기 과립은 항복 강도가 10 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소용 가소결 과립.

청구항 5

규소와, 이트륨, 알루미늄 및 최소한 1종의 알칼리 토금속의 화합물을 포함하는 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계;

상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 1300~1375℃의 온도에서 가소결하여 다공성 과립을 제조하는 단계;

상기 다공성 과립을 성형하는 단계; 및

상기 성형된 다공성 과립을 질화분위기에서 질화 반응하는 단계; 및

상기 질화 반응된 다공성 과립을 질소 분위기에서 1700~1900℃의 온도에서 후소결하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소 다공체의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 소결 조제의 함량은 상기 규소의 완전 질화를 기준으로 2~5 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 알칼리 토금속은 Ca를 포함하는 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립 제조 방법 및 그에 의해 제조된 가소결 과립에 관한 것으로, 보다 상세하게는 조대 기공 및 미세 기공이 공존하는 구조를 구현하기 위해 높은 항복 강도를 가져 가압 성형 기술이 적용 가능한 다공성 가소결 과립 제조 방법 및 그 가소결 과립에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

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

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

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

[0006] 질화규소계 세라믹스로 다공체를 제조하고자 하는 기술의 예로서, 한국공개특허 제1995-702510호는 이물질 제거용 필터 또는 촉매 담체로 사용하기 위해 Si3N4과 희토류 원소의 화합물 및/또는 전이금속의 화합물로 구성되는 질화규소 세라믹 다공체를 제조하는 방법을 제공하고 있는데, 이 방법에 따르면 혼합분말의 성형체를 1500℃ 이상의 온도로 열처리하여 기공률 30% 이상인 다공체를 제조하고 있다.

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

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

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

[0010] 한편, 한국특허출원 제2009-107392호는 규소와 질화규소를 제조하기 위한 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하여 가소결하여 다공성 가소결 과립을 제조하는 방법을 제공하고 있는데, 이 방법으로 제조된 가소결 과립은

성형 시 필요한 강도를 갖고, 조대 기공과 미세 기공이 공존하여 통기 성능과 포집 효율을 동시에 높이는 반응소결질화규소의 제조가 가능하다. 그러나, 이 특허에 의하더라도 여전히 가압 성형 시 충분한 강도를 가지고 후소결 시에도 설계된 기공 구조 및 기공률을 유지하기 위한 최적의 공정 조건을 확립하는 것이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 전술한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 미세 기공 및 조대 기공으로 이루어진 기공 구조를 확보하고, 후소결 시 near-net shape을 갖는 다공성 반응소결질화규소용 과립을 제조하는 방법 및 그 과립을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 이를 기반으로 제조되는 near-net shape을 갖는 반응소결질화규소의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 규소와, 이트륨, 알루미늄 및 최소한 1종의 알칼리 토금속의 화합물을 포함하는 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계; 및 상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 1300~1375℃의 온도에서 가소결하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소용 다공성 가소결 과립의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명에서 상기 소결 조제의 함량은 상기 규소의 완전 질화를 기준으로 2~5 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명에서 상기 알칼리 토금속은 Ca를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 규소와, 상기 규소의 질화 후 고온 액상 소결 시 소결 조제로 이트리아, 알루미나 및 알칼리 토금속 산화물로 구성되며, 개기공을 갖는 구형의 다공성 과립으로서, 상기 과립은 항복 강도가 10 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 반응소결질화규소용 가소결 과립을 제공한다.

[0017] 또한 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 규소와, 이트륨, 알루미늄 및 최소한 1종의 알칼리 토금속의 화합물을 포함하는 소결 조제를 포함하는 원료를 과립화하는 단계; 상기 과립화한 원료를 불활성 분위기에서 1300~1375℃의 온도에서 가소결하여 다공성 과립을 제조하는 단계; 상기 다공성 과립을 성형하는 단계; 상기 성형된 다공성 과립을 질화분위기에서 질화 반응하는 단계; 및 상기 질화 반응된 다공성 과립을 질소분위기에서 1700~1900℃의 온도에서 후소결하는 단계를 포함하는 반응소결질화규소 다공체의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에서 상기 소결 조제의 함량은 상기 규소의 완전 질화를 기준으로 2~5 중량% 포함되는 것이 바람직하다.

[0019] 또한 본 발명에서 상기 알칼리 토금속은 Ca를 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 소재 내에 조대 기공과 미세 기공이 공존하도록 기공 채널 크기가 제어되어 통기 성능과 포집 효율을 동시에 높이는 반응소결질화규소용 과립 및 그 성형체 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 과립은 높은 성형 압력에서도 변형이 거의 발생하지 않아 통상의 가압 성형 기법, 예컨대 일축성형, 압출 및 사출 성형의 제약 없이 과립 형상의 미세 구조를 그대로 유지할 수 있으며, 성형체에 near-net shape을 갖는 반응소결질화규소 다공체를 제공할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가소결 조건을 개략적으로 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 소결 조제 함량을 달리하여 가소결된 과립강도의 측정 결과를 나타낸 그래프

이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 소결 조제 함량을 달리하여 제조된 과립 분말의 유동도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 과립의 입경을 달리하여 압축실험한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 과립의 입경을 달리하여 압축실험한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 각 온도별로 가소결한 과립의 압축실험 과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 각 온도별로 가소결한 과립의 유동도 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 가소결 과립의 질화 반응 거동을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 가소결 과립의 후소결 온도별 기공률 및 수축률을 측정한 그래프이다.

도 9는 도 8의 온도별 후소결된 시편의 3점 꺽임강도를 측정하여 도시한 그래프이다.

도 10은 도 8의 온도별 후소결된 시편의 파단면의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 11은 도 8의 온도별 후소결된 시편 수은기공도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 도 8의 SRBSN 시편의 통기성능 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따라 후소결 시간을 달리한 시편의 기공률 및 수축률을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 14는 도 13의 시편의 파단면 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 15는 도 13의 시편의 수은기공도 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 도 13의 SRBSN 시편과 참고용 SiC 시편의 통기성능 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 SRBSN의 과립크기별 기공률, 수축률 및 무게감량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 18은 도 17의 SRBSN 시편의 3점 꺽임 강도를 측정하여 도시한 그래프이다.

도 19는 도 17의 SRBSN 시편의 수은기공도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 20은 도 도 17의 SRBSN 시편의 통기성능을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 21은 본 발명에 따라 가소결 조건을 달리하여 제조된 가소결 과립을 후소결한 후 소결 온도에 따른 기공률을 측정하여 도시한 그래프이다.

도 22는 도 21의 시편 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 23은 도 21의 시편의 기공 크기 및 기공 비표면적을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 24는 본 발명의 일실시예에 따른 SRBSN 다공체와 비교 소재인 SiC 다공체의 통기성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 첨부된 도면을 기초로 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0024] **A. Si+소결조제 원료 분말의 과립화**

[0025] 본 발명에서는 분무건조법으로 과립을 제조하였다. 과립은 실리콘과 실리콘의 질화 반응 및 소결을 촉진시키는 소결조제를 포함한다. 상기 소결 조제로는 통상의 질화규소용

[0026] 소결 조제로 사용되는 이트리아 및 알루미나에 MgO, CaO, SrO, BaO 등의 알칼리 토금속을 더 포함하는 3원계의 저융점 소결 제조가 사용된다. 또, 통상의 Si 원료 표면에는 SiO2막이 형성되어 있는데, 이 SiO2막은 다른 소결

조제와 함께 후속 소결 과정에서 소결을 보조할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 상기 소결 조제는 소결조제 첨가량은 Si이 완전 질화되었을 때를 가정하여 산출되는 Si3N4 기준으로 2~5 wt%인 것이 바람직하다.

[0028] 본 실시예에서는 표 1의 YAC계(Y2O3-Al2O3-CaO, Teu=1170℃)를 소결조제로 첨가한 Si 혼합분말에 대해, 아토마이저 회전속도(10,000 rpm)에서 과립을 제조하였다. 소결조제의 첨가량은 출발원료 실리콘이 100% 질화되어 질화규소(Si3N4)를 생성함을 가정하여 YAC3, YAC4.5, YAC6 조성에서 각각 3 wt%, 4.5 wt%, 6 wt% 로 하였다.

표 1

[0029]

unit : g

	Si	Y_2O_3	Al_2O_3	$CaCO_3$	PAA	PVA	Water
YAC3	100	2.67	1.33	2.05	0.53	2.12	108.7
YAC4.5	100	4.06	2.03	3.13	0.55	2.18	112.0
YAC6	100	5.50	2.75	4.24	0.56	2.25	115.3

[0030] 분무용 슬러리는 플래니터리 밀링(planetary milling)으로 제조하였는데 고형분과 물의 비율은 1:1, 소결조제 첨가량은 Si이 완전 질화되었을 때를 가정하여 산출되는 Si3N4 기준 3wt%, 분산재는 고형분(Si+소결조제) 기준 0.1~0.8wt%, 결합재는 고형분(Si+소결조제) 기준 2~6wt%로 하였다. 분무건조 시 교반기의 회전속도는 100 rpm, 입구(Inlet) 및 출구(Outlet)의 온도는 각각 150~300℃, 80~120℃로 유지하였다.

[0031] 이어서, 소정 입경 범위를 갖도록 분무건조된 과립을 체가름하였다. 후술하는 명세서에서 m38.5는 입경 32~45㎛이 되도록 체가름한 샘플, m54는 입경 45~63㎛로 체가름한 샘플, m76.5는 입경 63~90㎛로 체가름한 샘플, m107.5는 입경 90~125㎛로 체가름한 샘플을 지칭한다. as-SD 과립은 체가름을 하지 않은 분무건조 상태의 모든 사이즈를 포함하는 과립을 지칭한다.

[0032] **B, 가소결 과립의 제조**

[0033] YAC계의 공정액상온도는 1170℃이기 때문에 Si의 융점(1412oC)과의 사이에는 충분한 온도 차이가 있으며, 공정액상온도 이상의 Ar 분위기에서 열처리를 수행하면 질화반응이 배제되어 과립 간의 소결은 미미하고 과립 내는 소결조제에 의해 액상소결이 이루어진다. 본 실시예에서는 과립 형성에 미치는 가소결 온도의 영향을 알아보기 위하여 Ar 분위기의 튜브로를 이용하여 공정액상온도 이상이고 실리콘의 융점 이하인 1200℃, 1300oC 및 1350℃에서 10 min 열처리를 실시하였다. 각 온도 조건에서의 샘플을 PG1, PG3, PG4로 표기한다. 한편, 1200℃에서는 60 min 유지하는 조건도 실시하였고, 이 샘플은 PG2로 표기한다. 후술하는 바와 같이, 미세구조, 강도 및 통기성능의 측면에서 PG4(1350℃-10min) 조건의 가소결 과립의 특성이 우수하였기 때문에 가소결의 최적화 조건을 찾기 위해 1300℃에서 1400℃ 까지의 온도 구간을 25℃ 간격으로 나누어 실험하였고, 이를 각각 PG5(1325℃-10min), PG6(1375℃-10min), PG7(1400℃-10min)로 표기한다. 도 1은 본 실시예에서의 가소결 조건을 개략적으로 도시한 그래프이다.

[0034] **C. 소결 조제 함량에 따 가소결 과립의 거동**

[0035] 소결 조제 함량에 따른 가소결 과립의 강도 및 유동도를 측정하였다.

[0036] 직경 10 mm의 실린더형 금형에 과립을 자체 하중에 의해 충진 후 정속변위(0.5 mm/min) 압축실험 조건에서 '하중-변위' 관계를 측정하여 실험에 사용한 과립의 질량을 대입하여 '성형밀도-성형압력' 관계를 계산하여 곡선의 변곡점으로부터 가소결과립의 과립강도를 유추하였다.

[0037] YAC3, YAC4.5, YAC6 조성의 m107.5 과립을 PG4(1350℃-10min) 조건으로 가소결하여 과립강도를 측정하였다. 도 2에 도시된 바와 같이, 과립강도는 YAC6<YAC4.5<YAC3의 순서로 증가하고 무가압 상태의 탭핑밀도(밀도 축의 절편)도 동일한 순서로 증가하였다. 이와 같은 현상은 소결조제 첨가량이 증가하면 과립 내 액상소결에 의한 실리

콘 응집체 형성의 단위 크기가 증가하면서 동시에 응집체 간의 공극 크기가 증가하는데, 가소결과립의 압축 실험 시 상기의 공극이 과립의 파괴원으로 작용하기 때문으로 추측된다.

[0038] 가소결 전후의 유동도(flowability)는 JIS 규격 Z 2502-1979' 에 준하여 수행하였다. 과립 시료 약 5 g 을 105℃의 건조기에서 1시간 유지하여 수분을 제거 후 데시케이트 내에서 상온으로 냉각 후, 직경 0.1“ (2.54 mm) 오리피스(orifice)를 통과하는 시간을 측정하여 유동도를 비교하였다.

[0039] 도 3에 도시된 바와 같이, 소결조제 첨가량이 증가할수록 유동도는 감소하였고, 과립의 강도와 마찬가지로 YAC6<YAC4.5<YAC3로 유동도가 증가하였다. 소결조제의 첨가량이 증가할 경우, 과립 내 액상소결의 응집이 커지기 때문에 과립 강도는 감소하였는데 동일한 이유에 의해 표면조도가 증가하기 때문에 유동도는 감소한 것으로 판단된다.

[0040] 따라서, 가소결 과립의 강도 및 유동도의 관점에서 소결 조제의 함량은 6 중량% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 소결 조제의 함량이 2 중량% 미만인 경우에는 질화반응 및 후소결 완료 시 질화규소 고유의 침상형 입자 미세구조가 얻어지지 어렵기 때문에, 상기 소결 조제의 함량은 2 중량% ~ 5 중량%인 것이 바람직하다.

[0041] **D. 가소결 조건에 따른 과립의 거동**

[0042] 이상의 실험에서 과립 강도 및 유동도 측면에서 가장 우수한 특성을 나타내는 YAC3 조성에 대해 가소결 조건의 영향을 검토하였다. 소결 조제의 함량이 2~5 중량% 내에서 변화하더라도 YAC계 조성의 공융 온도의 변화는 없기 때문에 YAC3 조성은 본 발명의 YAC계 조성의 가소결 조건을 대표하는 것으로 보아도 무방하다.

[0043] 도 4는 YAC3 조성의 PG1 과립과 PG4 과립의 압축실험 결과를 나타낸 그래프이다. 도 4에서 변곡점의 압력은 과립의 파괴가 시작되는 항복강도를 의미하고, 따라서 이 변곡점은 급격한 밀도 증가의 시발점이 된다. 가소결 온도가 가장 낮은 PG1(1200℃ 10min) 과립의 경우 가소결과립의 강도는 과립의 크기에 의존하며, 과립의 크기가 작아질수록 강도는 증가하였고, 최대 과립강도는 m38.5 과립의 약 5 MPa 정도로 측정되었다(도 4의 (a)). 이에 반해 PG4(1350℃ 10min) 과립의 경우, 과립강도의 과립 크기 의존도는 미미할 정도이며 분급하지 않는 as-SD 과립을 제외한 모든 그룹의 과립에서 약 20 MPa 정도의 강도가 측정되었다(도 4의 (b)). 한편, 성형압력을 가하지 않은 자체 하중에 의한 탭핑밀도는 그림에서 성형밀도 축의 절편으로 구해진다. PG1과 PG4의 탭핑밀도를 비교하면 PG1 과립에 비해 PG4 과립에서 약간 높게 측정되었는데, 이것은 가소결에 의한 과립자체의 밀도가 PG1 보다 고온에서 가소결한 PG4가 높기 때문으로 판단된다.

[0044] 도 5는 YAC3 조성의 m107.5 크기의 과립을 각 온도별로 가소결하여 상기의 압축실험을 통해 가소결과립의 강도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 1200℃에서 열처리한 PG1 과립의 강도는 2~3 MPa 정도로 가장 낮고 1300℃ 이상에서 가소결을 실시한 과립들은 약 20 MPa로 거의 유사한 정도의 강도를 나타내었다. 즉, 1300~1400℃ 사이의 가소결에 의해서는 과립의 강도는 가소결 온도에 의존하지 않는 것으로 나타났다.

[0045] 도 6은 YAC3 조성의 m107.5 과립에 대한 가소결 온도별 유동도 측정 결과를 나타낸 그래프이다. PG1 과립은 가소결을 실시하지 않은 생과립(as-SD)과 유사한 유동도를 유지하였고, 1300~1375℃ 사이의 온도에서 가소결을 수행한 PG3, PG4, PG5, PG6 과립은 약간 정도의 유동도가 감소하였다. 1300~1375℃ 사이에서 가소결된 샘플은 1200℃ 에서 가소결된 샘플에 비해 낮은 유동도를 나타내지만 핸들링에는 문제가 없을 것으로 판단된다. 한편, 1400℃ 에서 가소결한 PG7 과립의 경우 소량이 오리피스를 통과 후 오리피스가 과립에 의해 막힘으로 인해 유동도의 측정이 불가능한 상태가 되었다. 1375℃이하의 가소결에 의한 유동도의 감소는 과립 내 액상소결에 의한 과립 표면의 조도가 커지기 때문이며, 1400℃가소결의 경우는 표면 조도의 증가 뿐만 아니라 일부 과립 간의 소결이 발생하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0046] 따라서, 과립강도와 과립유동도의 관점에서 최적 가소결 온도는 1300~1375℃임을 알 수 있다.

[0047] **E. 가소결 과립의 질화 반응 거동**

[0048] 과립의 강도가 우수한 YAC3 조성을 일축성형압력(3.7 MPa)을 가하여 성형한 후 1400℃에서 4시간 동안 질화 반응을 수행하였다.

[0049] 도 7에 도시된 바와 같이, 동일한 질화반응 조건에서 PG1 성형체와 PG4 성형체의 질화률이 각각 96.4%와 92.2%로써 PG4의 질화률이 약간 낮지만, 후소결을 위해 통상적으로 요구되어지는 90% 이상의 질화률이 얻어졌다. 또

한, XRD 분석 결과 두 샘플 모두 잔류 실리콘이 존재하지 않음을 확인하였다.

[0050] 한편, 질화반응에 의한 반응소결질화규소(RBSN)의 기공률은 PG1과 PG4가 각각 57.4%와 61.6%로 PG4에 의한 RBSN의 기공률이 높은 것으로 측정되었는데 그 이유로는 다음의 2가지를 고려할 수 있다. 먼저, PG4 과립은 가소결 과립의 강도가 크기 때문에 동일한 압력에 의한 일축성형 시 과립 안정도가 우수하여 성형체(green body) 자체의 기공률이 높을 수 있다. 다음으로, PG4의 질화률이 PG1에 비해 상대적으로 낮기 때문에 높은 기공률이 나타나는 것으로 이해될 수 있다.

[0051] **F. 가소결 과립의 후소결 및 다공체 특성평가**

[0052] 가소결 과립의 성형성을 확보하기 위해 소량의 5%PVA 용액을 가소결과립에 가한 후 3.7 MPa의 압력으로 일축성형을 실시하고, 시편의 수분을 제거하기 위해 성형 후 105℃의 건조기에서 24시간 건조시켰다. 건조한 시편을 1350~ 1450℃에서 2 ~ 10 시간 질화반응 한 후 1700 ~ 1900℃에서 1 ~ 4 시간 동안 후소결하여 소결 거동을 살피고, 그 결과 제조된 후소결 질화규소 다공체(Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride; SRBSN)의 특성을 평가하였다.

[0053] **a. 후소결 온도에 따른 다공체 특성**

[0054] 도 8은 m76.5-PG4(과립크기-가소결조건) 과립에 의한 SRBSN의 후소결 온도별 기공률 및 수축률을 측정한 그래프이다. 소결온도의 증가에 따른 수축률의 증가에 기인하여 기공률은 감소하였다. 1700℃의 소결체는 영(제로)에 가까운 수축률을 동반하여 RBSN과 유사한 기공률이 측정되었고, 1900℃ 소결 시에도 6% 정도만의 수축률이 발생함으로써 50% 이상의 기공률이 확보 가능함을 알 수 있다. 이와 같이 최종 소결체에서도 과립이 분무건조 상태의 구형의 형상을 유지하는 것을 알 수 있다.

[0055] 도 9는 도 8의 SRBSN의 3점 꺽임강도를 측정하여 도시한 그래프이다. 3점 강도의 측정을 위한 사각기둥 시편의 크기는 20㎜(스팬 길이) x 2㎜(높이) x 1.5㎜(폭)로 하였으며, 소결 온도별로 4개의 시편을 테스트 하였다. 도시된 바와 같이, 소결 온도의 증가에 따라 꺽임강도는 증가하였는데, 이것은 수축률의 증가에 따른 기공률의 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다.

[0056] 수축은 과립 내의 수축과 과립 간의 수축이 동시에 기여할 것인데, 후소결 온도에서 소결조제에 의한 액상은 모세관 현상에 의해 주로 과립 내에 분포하기 때문에 전자의 비중이 클 것으로 추정된다.

[0057] 그러나, 도 10에서 확인하는 바와 같이, 파단면의 형상을 관찰하면 과립 내 파괴는 거의 관찰되지 않고 과립 간 파괴가 지배적인 것을 알 수 있는데, 이것은 과립의 표면에서 성장하는 침상형 입자의 과립 간 상호결합(interlocking)의 정도가 소결온도의 증가에 따라 강력해지므로 다공체의 강도가 증가하는 것으로 판단된다.

[0058] 1900℃ 소결체의 꺽임강도는 32.3±1.0 MPa로써 현재 상용화되어 있는 SiC 핫개스 필터와 유사한 수준을 달성함을 알 수 있다. 그러나 상용 SiC 필터의 기공률이 40% 정도임을 고려하면, 본 발명의 SRBSN 소재가 기공률 대비 고강도를 나타냄을 알 수 있다.

[0059] 도 10은 도 8의 SRBSN 시편의 파단면의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진으로, (a) 내지 (c)는 각각 1700℃, 1800℃, 1900℃의 소결체 저배율 사진이고, (d) 내지 (f)는 각각의 고배율 사진이다. 저배율 사진(도 10의 (a) 내지 (c))에서 알 수 있는 바와 같이, 일축성형에도 불구하고 모든 과립이 건전한 구형의 형상을 유지하므로 과립 간의 조대기공이 형성되었다. 한편, 과립의 표면에 존재하는 흰색 콘트라스트로 나타나는 상은 침상형으로 성장한 질화규소 입자로써, 과립 간에 형성되는 조대기공을 수식(decoration)함으로써 기공의 비표면적을 증가시키기 때문에 나노입자의 포집성능 향상에 기여할 것으로 예상된다. 고배율의 사진(도 10의 (d) 내지 (f))로부터 소결온도의 증가에 따라 질화규소의 입자가 성장함을 알 수 있으며, 과립 표면부의 침상형 입자는 과립 간에 서로 얽혀있는 구조임을 확인할 수 있고, 따라서 소결온도의 증가에 따른 입자성장은 다공체의 강도 증가와 직접적으로 연계될 수 있음을 짐작할 수 있다.

[0060] 도 11은 도 8의 SRBSN 시편의 수은기공도 분석 결과를 나타낸 것으로, (a)는 기공의 크기, (b)는 비표면적을 나타낸 것이다. 참고 시편으로 사용한 SiC 다공체는 연구용으로 입수된 샘플로서 기공률이 39%를 나타내었다.

[0061] 도시된 바와 같이, 기공 크기 1 ㎛ 이하의 미소기공은 소결온도의 증가(1700℃ -> 1800℃)에 따라 기공경이 증가하지만 1900℃ 소결체에서는 미소기공 자체가 관찰되지 않았고, 기공 크기 10 ㎛ 근처의 조대기공은 소결온

도의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 1900℃소결체의 경우 조대기공의 부피가 급증하였다.

[0062] 기공의 비표면적은 소결온도의 증가에 따라 액상소결에 의해 과립 내의 미소기공합체가 진행되는 것에 기인하여 감소하였다(도 11의 (b)). 특히, 1900℃ 소결체의 경우, 미소기공에 해당하는 기공경의 피크가 사라진 것과 동일한 원인에 의해, 기공의 비표면적은 조대기공에 의해서만 이루어져 있기 때문에 1700℃ 및 1800℃ 소결체와 비교하여 급격하게 감소하였다.

[0063] 상기에서 분석한 바와 같이 수은기공도 측정에 의해 1900℃ 소결체의 미소기공이 나타나지 않는 것은 고온의 후소결에 의해 과립 내 수축이 과도하게 발생한 것에 기인하여 과립 표면부의 미소기공 채널이 막힌 것에 기인하는 것으로 보인다. 참고로 비교되는 SiC 다공체는 미소기공이 없이 조대기공에 의해서만 이루어져 있고, 본 발명의 SRBSN 다공체가 1.0 m2/g 정도의 비표면적을 갖는 반면 0.04 m2/g의 낮은 비표면적이 측정되었다.

[0064] 도 12는 도 8의 SRBSN 시편의 통기성능 측정결과를 나타낸 그래프이다. 통기성능은 Porous Materials Inc.사의 CFP-1200-AEL 장비를 이용하여 측정하였다.

[0065] 도시된 바와 같이, 소결온도의 증가에 의해 기공률은 감소하지만 단위유속(Flow Rate)은 증가하였다(도 12의 (a)). 이것은 단위유속이 기공율 뿐만 아니라 조대기공의 직경과 체적 분율에 영향을 받기 때문인 것으로 보인다. SiC 시편은 본 발명과 유사한 단위유속값을 나타냄을 알 수 있는데, 이것은 상대적으로 낮은 기공률에도 불구하고 큰 조대기공을 포함하는 것에 기인하는 것으로 보인다.

[0066] 시편의 크기에 무관한 통기성능지수(Permeability)도 단위유속과 유사한 경향이 측정되었다(도 12의 (b)). 본 발명의 1800℃ SRBSN은 SiC 다공체와 유사한 통기성능을 나타내고, 1900℃ 소결체는 SiC 다공체 대비 높은 통기성능을 나타냄을 알 수 있다.

[0067] **b. 후소결 시간에 따른 다공체 특성**

[0068] 도 13은 1800℃에서 소결된 m76.5-PG4 SRBSN 샘플에 대한 후소결 시간별 기공률 및 수축률을 측정하여 나타낸 그래프이다. 소결 시간이 1시간, 2시간, 4시간 일 경우 수축률은 1%, 3%, 4% 정도이며 기공률은 60%, 59%, 58% 정도로 측정되었다. 이 결과로부터 성형체로부터 near-net shape의 소결체를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0069] 도 14는 도 13의 소결 시간별 SRBSN의 파단면 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 저배율 사진(도 14의 (a) 내지 (c))에서 알 수 있는 바와 같이, 일축성형에도 불구하고 모든 과립이 건전한 구형의 형상을 유지하므로 과립 간의 조대기공이 형성되어 있다. 고배율의 사진(그림 14의 (d) 내지 (f))에서 관찰되는 바와 같이 소결시간의 증가에 따라 약간의 입자성장이 관찰되지만 도 10의 소결온도 의존성에 비해서는 그 영향은 미미한 것을 알 수 있다.

[0070] 도 15는 도 13의 소결 시간별 SRBSN의 수은기공도 분석 결과를 나타낸 것이다. 기공 크기 1 μm 이하의 미소기공은 소결시간의 증가에 의해 크기 변화가 미미한 반면, 기공 크기 10 μm 근처의 조대기공은 약간 증가하는 것으로 나타났다(도 15의 (a)). 한편, 도 15의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 미소기공의 체적분율이 '2시간<4시간<1시간' 의 순서로 증가하고 있는 것에 기인하여 기공 비표면적도 동일한 경향을 나타내는 것이 관찰되었다(도 15의 (b)).

[0071] 도 16은 도 13의 SRBSN과 참고용 SiC 시편의 통기성능 측정결과를 나타낸 그래프이다. 통기성능은 조대기공의 크기 및 기공률에 크게 의존하는데, 본 실험에서는 2시간 소결체의 특성이 가장 우수한 것으로 측정되었다. 즉, 조대기공의 크기는 '1시간<2시간=4시간' 이며 기공률은 '4시간<2시간<1시간' 으로 조대기공크기와 기공률의 조합에 의해 통기성능은 2시간 소결체에서 최적화 됨을 알 수 있다.

[0072] **c. 과립 크기에 따른 다공체 특성**

[0073] 도 17은 PG4-1800℃-2h(가소결조건-후소결온도-후소결시간) 조건에서의 SRBSN의 과립크기별 기공률, 수축률 및 무게감량을 측정하여 나타낸 그래프이다. RBSN 및 SRBSN의 기공률은 각각 60%와 55% 정도로 과립크기와 관계없이 일정한 값이 측정되었다. 수축률 및 무게감량도 과립크기 의존성은 미약하며 각각 3%와 2% 정도로 측정되었다. 즉, 과립의 조성이 동일할 경우 소결거동은 과립크기에 의존하지 않고 유사한 것으로 나타났다.

[0074] 도 18은 도 17의 SRBSN의 3점 꺽임 강도를 측정하여 도시한 그래프이다. 과립크기와 강도 간에는 명확한 경향이 존재하지는 않지만 작은 과립의 다공체(m38.5, m54)는 큰 과립의 다공체(as-SD, m76.5, m107.5)에 비해 높은 강도를 나타내었다. 과립크기가 클수록 과립 간 조대기공의 크기가 증가하기 때문에 파괴강도는 감소하는 것으로 예측된다.

[0075] 도 19는 도 17의 SRBSN의 수은기공도 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 19의 (a)를 참조하면, 기공 크기 1 μm 이하의 미소기공은 as-SD 시편을 제외하면 과립크기에 의존하지 않고 거의 동일한 분포를 나타냄을 알 수 있다. 반면 기공 크기 10 μm 근처의 조대기공은 과립크기가 클수록 조대해지는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 기공의 비표면적은 미소기공에 의해 지배되는데, 도 19의 (b)에 나타난 바와 같이 as-SD 시편에서 미소기공의 체적분율이 가장 낮고 m76.5 및 m107.5 시편에서 가장 높기 때문에 비표면적도 이와 동일한 경향이 관측되고 있다. as-SD 시편은 체가름을 실시하지 않아 미세한 과립을 다수 포함하고 있다. 작은 과립에 의한 다공체일수록 비표면적은 낮게 측정되는데, 이것은 과립이 작을수록 과립 내의 미소기공이 고립기공화 하기 용이하기 때문으로 판단된다.

[0076] 도 20은 도 17의 SRBSN의 통기성능을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 도시된 바와 같이, m38.5 < m54 < m76.5 < as-SD < m107.5의 순서로 통기성능이 증가함을 알 수 있다. 통기성능은 조대기공의 크기와 기공률에 지배되어 결정되는데, 기공률은 과립 크기에 의존함이 없이 유사하지만 조대기공의 크기는 과립의 크기에 비례하여 증가하기 때문에 통기성능은 과립의 크기에 비례하여 향상됨을 알 수 있다.

[0077] **d. 가소결 온도에 따른 다공체의 특성 비교**

[0078] 도 21은 YAC3-m76.5-PG1과 YAC3-m76.5-PG4 시편의 SRBSN 다공체의 소결 온도에 따른 기공률을 측정하여 도시한 그래프이다.

[0079] 소결 온도별로 기공률은 'PG1 다공체 < PG4 다공체'임을 알 수 있고, 특히 PG4 다공체의 경우 1800℃ 소결체의 기공률은 약 57% 정도로 동일한 소결온도의 SiC 다공체의 기공률인 약 39%에 비해 18% 정도 높음을 알 수 있다. 이것은 가소결 과립의 강도가 PG1에 비해 PG4가 높기 때문에 성형 시 과립 형상이 구형으로 보존되는 확률이 높은 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0080] 도 22는 도 21의 PG1과 PG4 시편의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 도 22를 참조하면, 상대적으로 과립강도가 약한 PG1의 경우((a)) 화살표로 표시한 부분과 같이 과립의 변형 또는 파괴에 의한 면접촉 과립이 다수 관찰된다. 반면 고강도의 PG4의 경우((b)) 과립 간 점접촉이 우세하게 관찰된다. 도 22의 (c)) 및 도 22의 (d)는 각각 (a) 및 (b)의 고배율 사진으로 가소결 조건에 관계없이 질화규소 고유의 침상형 입자가 발달함으로써 과립 간에는 강한 결합을 형성함을 보이고 있다.

[0081] 도 23은 PG1 및 PG4 시편의 기공 크기 및 기공 비표면적을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 도 23의 (a)에서 PG1 다공체에 비해 PG4 다공체의 조대기공이 큼을 알 수 있다. 최대 조대기공은 PG4-1800℃ 소결체의 조대기공 크기는 약 12 μm 임을 알 수 있고, 참조용 SiC 다공체의 경우 약 20 μm 정도이다. 도 23의 (a) 및 (b)로부터 SRBSN 다공체는 1 μm 이하의 미소기공에 의해 기공의 비표면적이 좌우됨을 알 수 있다. 즉, 도 23의 (a)에서 미소 기공 피크치에서의 미소 기공 크기는 PG1-1800℃ > PG4-1800℃ > PG4-1700℃ > PG1-1700℃의 순서로 작아지는데, 도 23의 (b)에서 기공 비표면적은 그 역순으로 증가한다. SiC 다공체의 비표면적은 0.04 m2/g 이며 PG4-1800℃ SRBSN 다공체의 비표면적은 0.98 m2/g로 측정되었다.

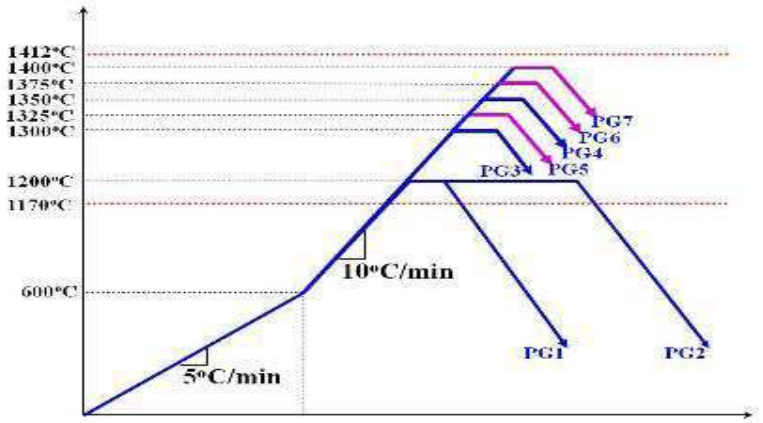
[0082] 도 24는 본 발명에 따른 SRBSN 다공체와 비교 소재인 SiC 다공체의 통기성능을 비교한 그래프이다. 도면으로부터 PG4-1800oC 다공체는 SiC 다공체와 비교하여 동일한 수준의 통기성능을 보유하는 것을 알 수 있다. PG4-1800℃ 다공체와 SiC 다공체의 기공률은 각각 57%와 39%이며, 조대기공의 크기는 각각 12 μm와 20 μm이므로 기공률과 조대기공 크기 간의 트레이드 오프 관계에 의해 동일한 통기성능을 나타낸 것으로 판단된다. PG1 다공체는 약한 과립강도에 기인하여 일축압력에 의한 성형 시 구형 과립의 변형 또는 파괴를 수반하여 과립 간 면접촉이 증가하여 조대기공의 크기가 감소하여 통기성능이 저하됨을 알 수 있다.

[0083] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 Si혼합분말 과립을 가소결하여 강도를 증가시키고, 가소결과립을 가압성형하여 성형체를 제조하고 질화 및 후소결을 수행하면, 본 발명의 Si혼합분말 과립은 반응소결 및 후소결 공정에 의해 조대 기공과 미세 기공이 공존하는 미세 구조를 갖는 다공성 질화규소 소결체를 제공할 수 있게 된다. 특히, 본 발명에 따르면 특정 가소결 온도 조건에서 유동성과 과립강도가 최대인 가소결과립이 확보됨으로 동 가소결

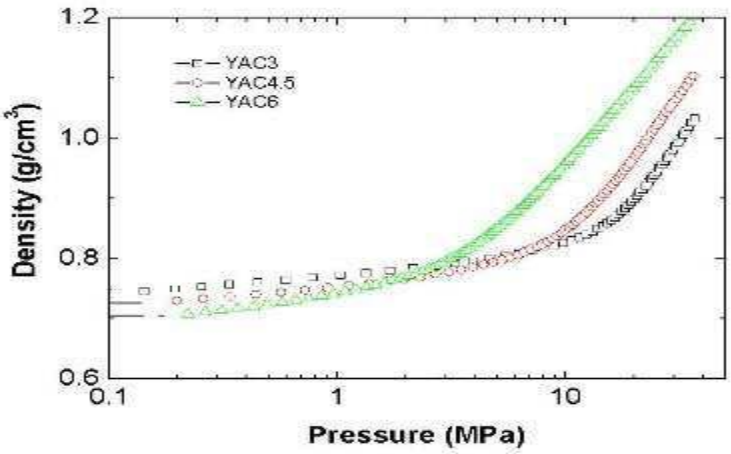
과립을 사용하여 기공율 및 수축율에 변화가 없는 near-net shape의 소결체를 제조할 수 있고, 이로 인해 애초 설계된 기공 구조 및 기공율을 갖는 소결체를 제조가 가능하게 된다.

도면

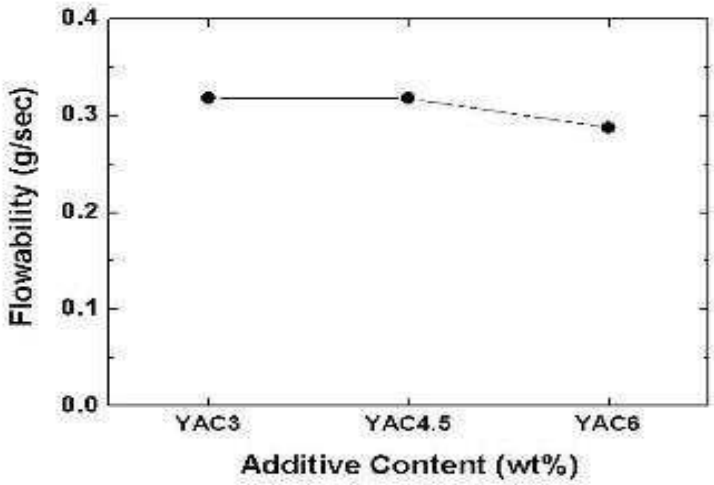
도면1



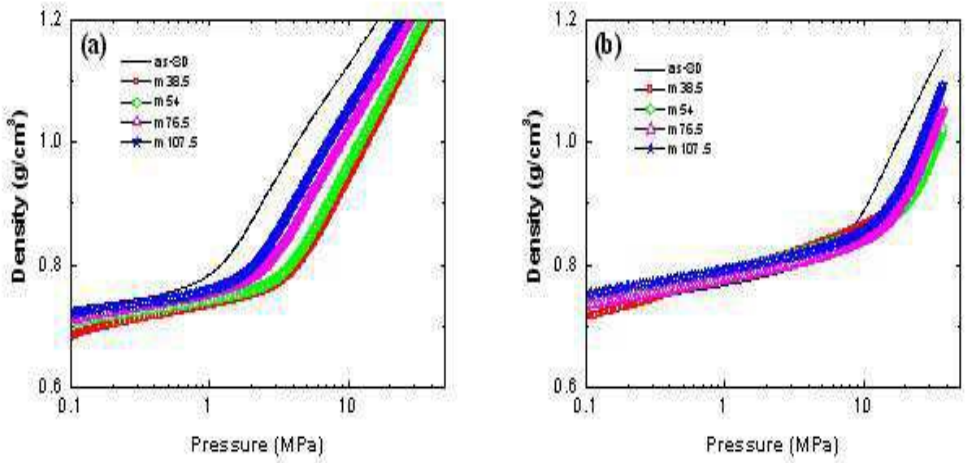
도면2



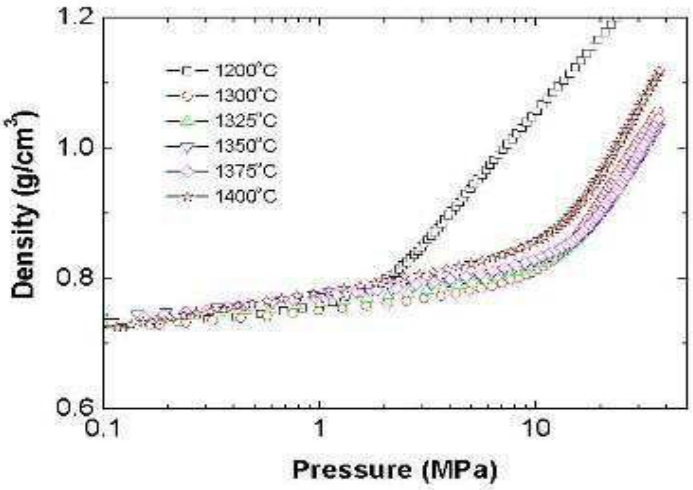
도면3


Flowability (g/sec)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
YAC3
YAC4.5
YAC6
Additive Content (wt%)

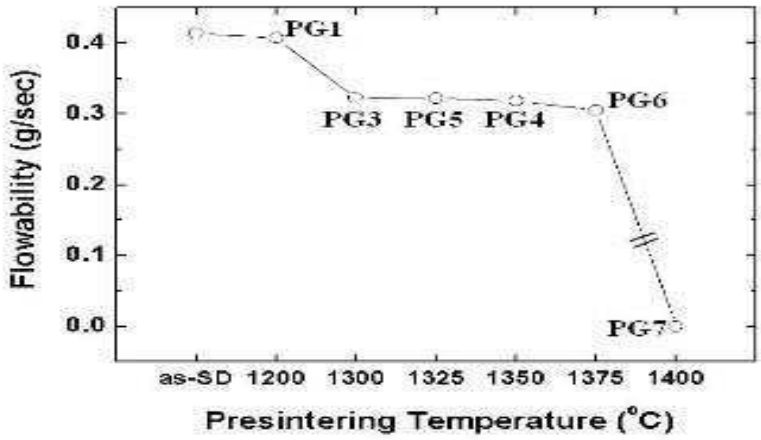
도면4


(a)
(b)
Density (g/cm³)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.1
1
10
Pressure (MPa)
as-QD
m 38.5
m 54
m 76.5
m 107.5

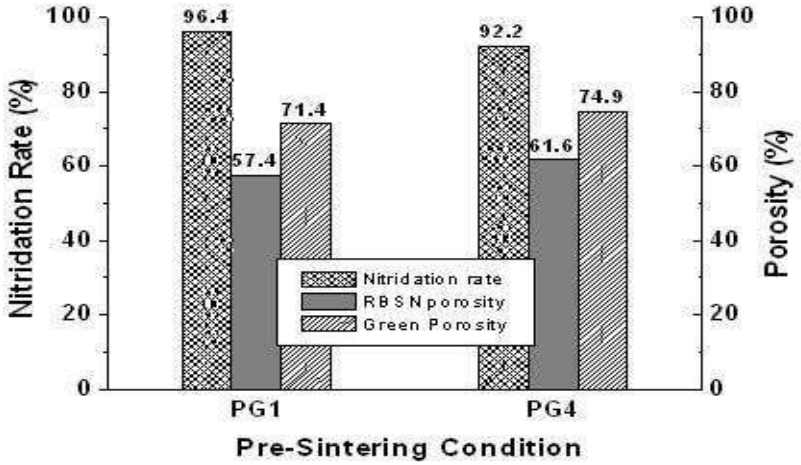
도면5


1200°C
1300°C
1325°C
1350°C
1375°C
1400°C
Density (g/cm³)
1.2
1.0
0.8
0.6
0.1
1
10
Pressure (MPa)

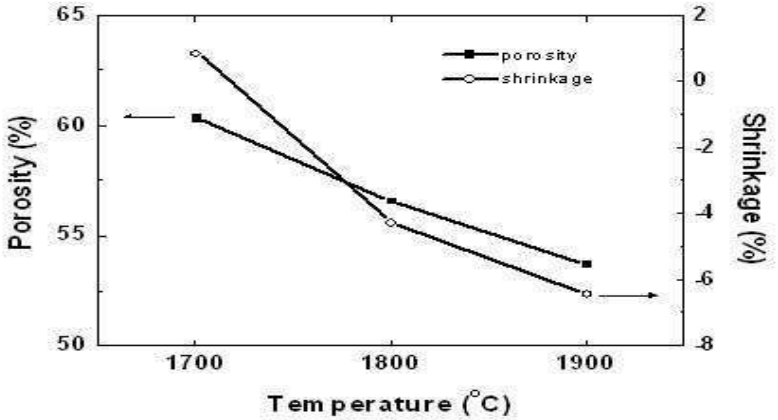
도면6


PG1
PG3
PG5
PG4
PG6
PG7
Flowability (g/sec)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
as-SD
1200
1300
1325
1350
1375
1400
Presintering Temperature (°C)

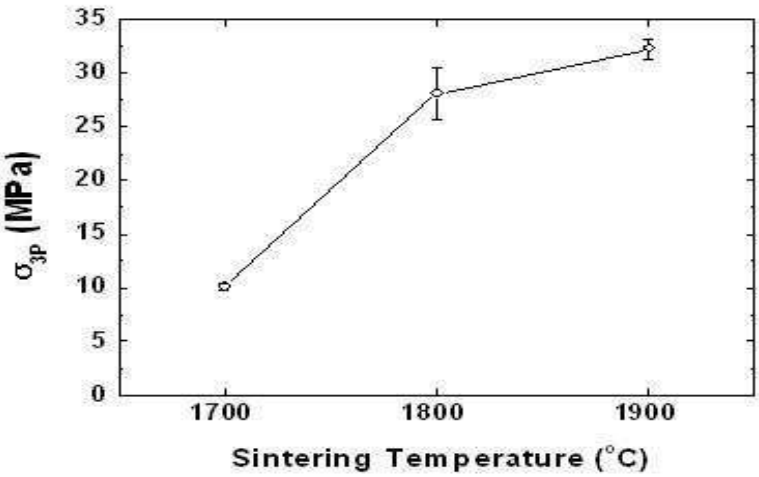
도면7


Nitridation Rate (%)
Porosity (%)
96.4
57.4
71.4
92.2
61.6
74.9
Nitridation rate
RBSN porosity
Green Porosity
PG1
PG4
Pre-Sintering Condition

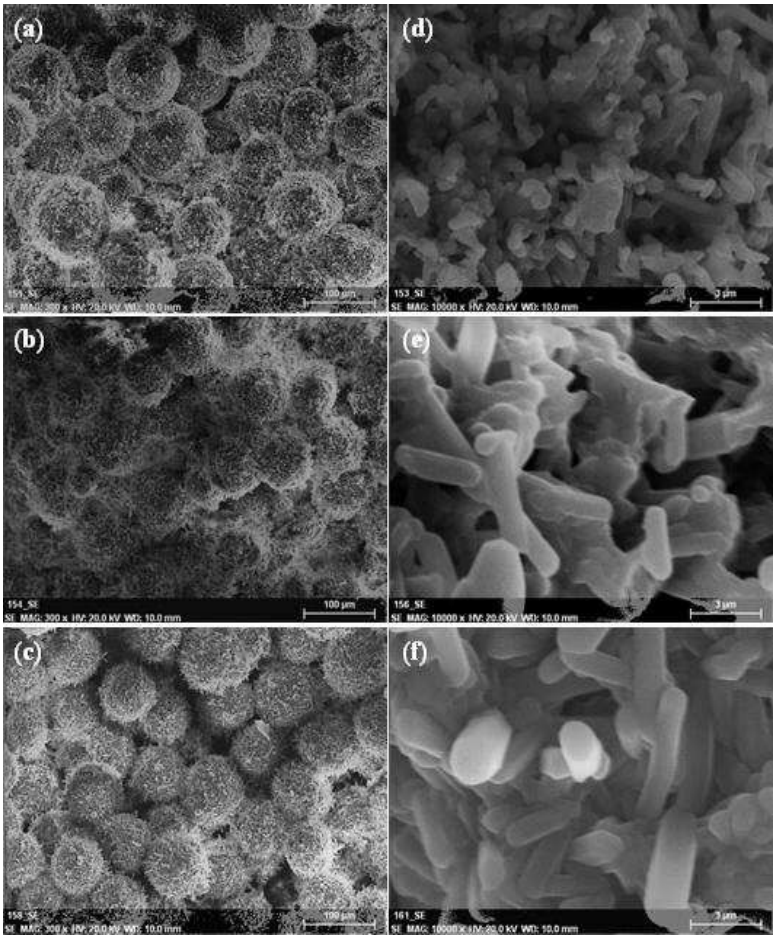
도면8


Porosity (%)
Shrinkage (%)
porosity
shrinkage
Temperature (°C)

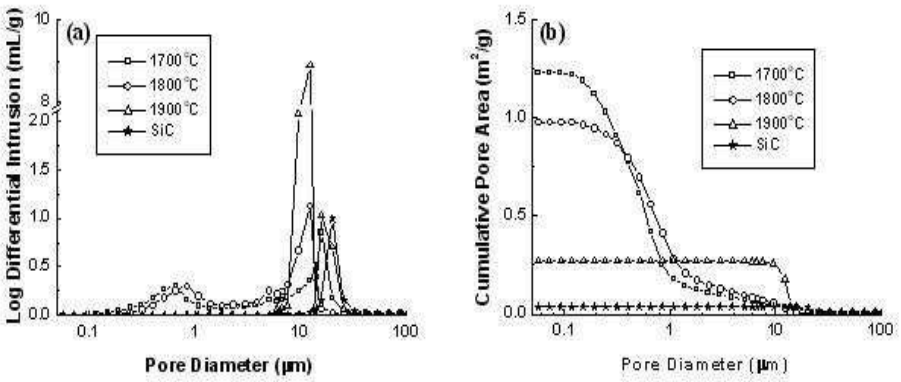
도면9


σ3P (MPa)
Sintering Temperature (°C)

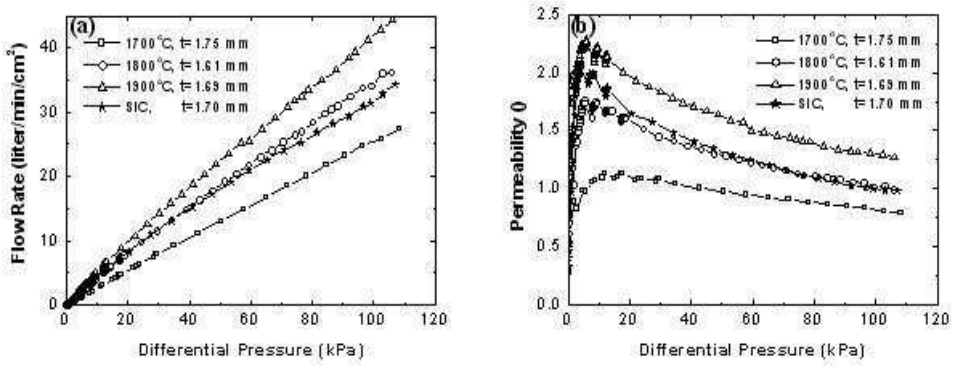
도면10


(a)
(d)
(b)
(e)
(c)
(f)

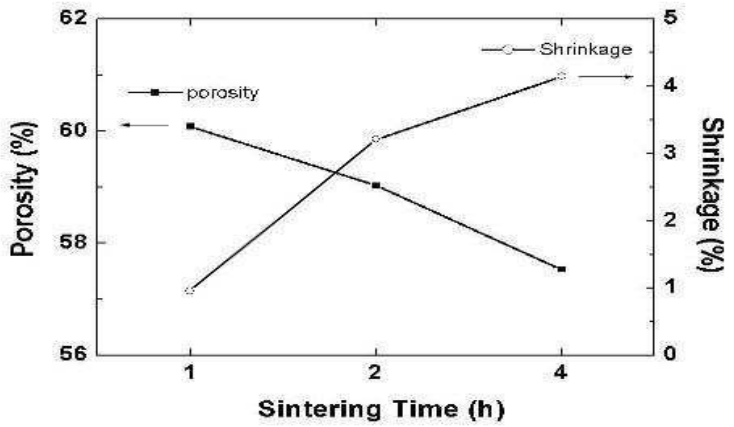
도면11


(a)
1700°C
1800°C
1900°C
SiC
Log Differential Intrusion (mL/g)
Pore Diameter (μm)
(b)
1700°C
1800°C
1900°C
SiC
Cumulative Pore Area (m²/g)
Pore Diameter (μm)

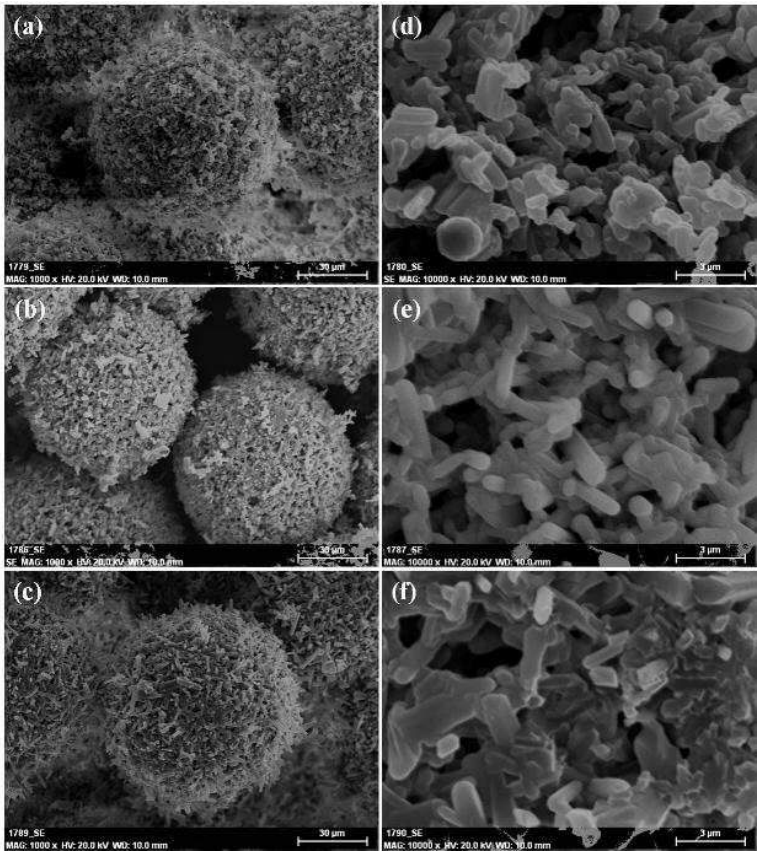
도면12


(a)
1700°C, t=1.75 mm
1800°C, t=1.61 mm
1900°C, t=1.69 mm
SIC, t=1.70 mm
Flow Rate (liter/min/cm²)
Differential Pressure (kPa)
(b)
Permeability 0
Differential Pressure (kPa)

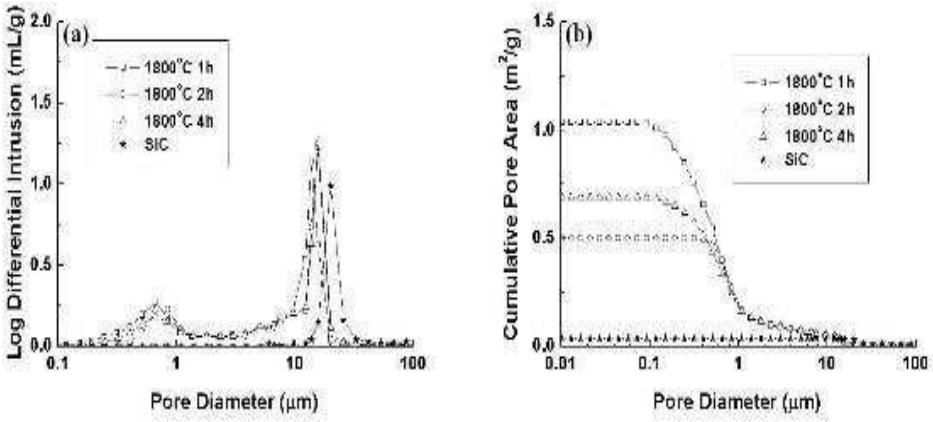
도면13


Shrinkage
porosity
Porosity (%)
Shrinkage (%)
Sintering Time (h)

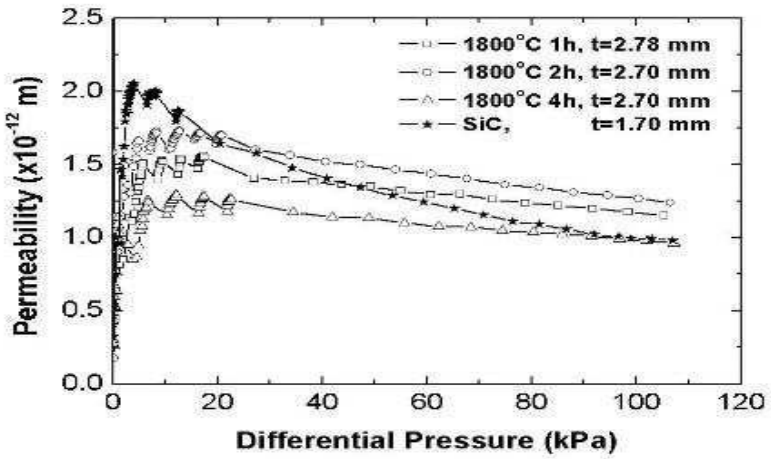
도면14


(a)
(d)
(b)
(e)
(c)
(f)

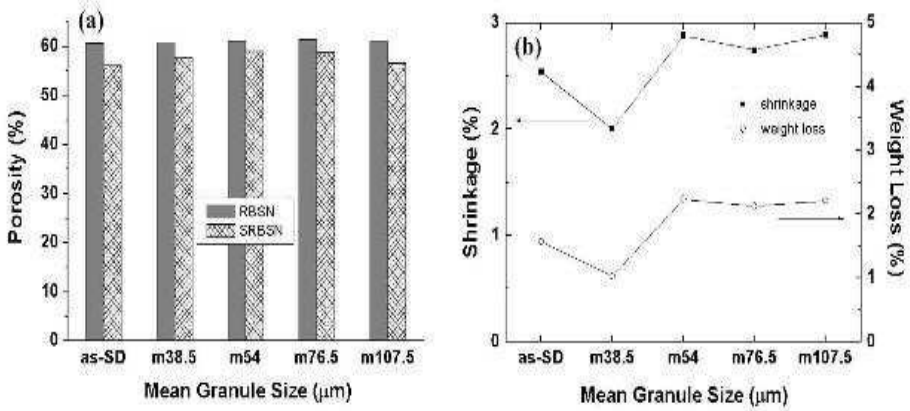
도면15


(a)
1800°C 1h
1800°C 2h
1800°C 4h
SiC
Log Differential Intrusion (mL/g)
Pore Diameter (μm)
(b)
1800°C 1h
1800°C 2h
1800°C 4h
SiC
Cumulative Pore Area (m²/g)
Pore Diameter (μm)

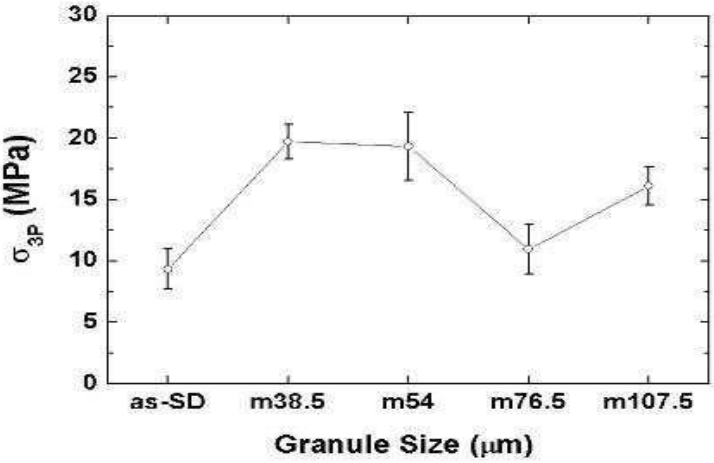
도면16



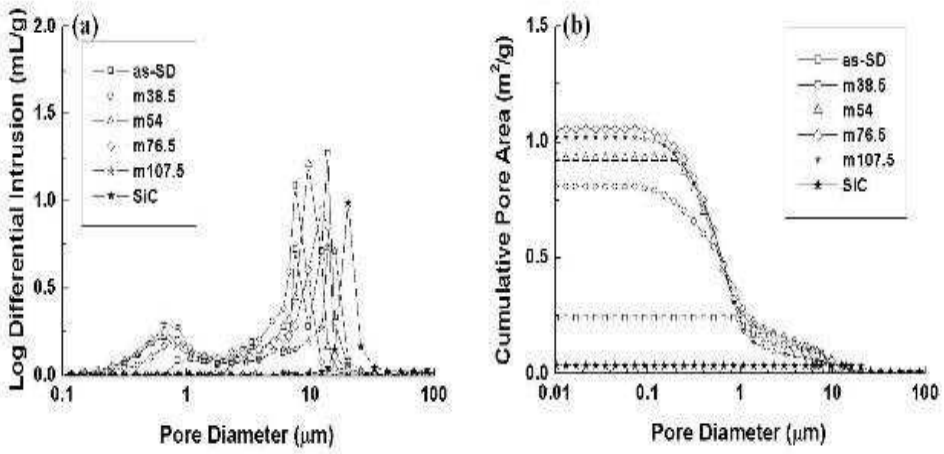
도면17



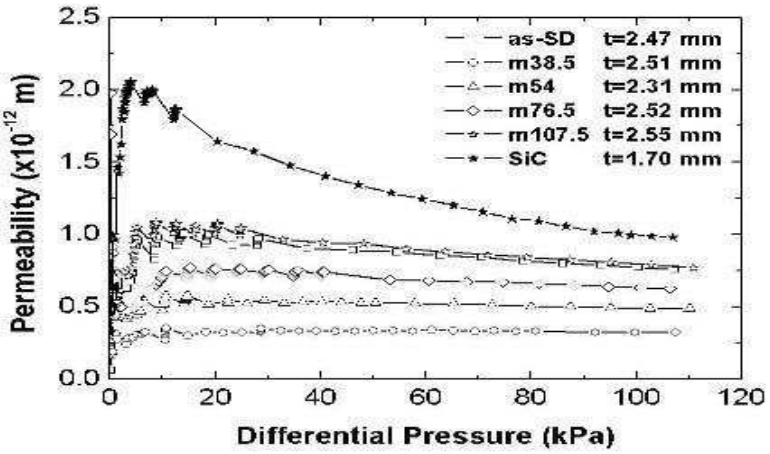
도면18



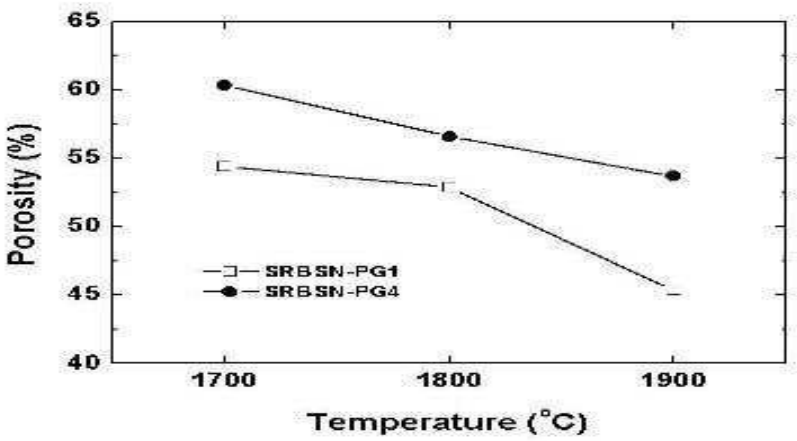
도면19



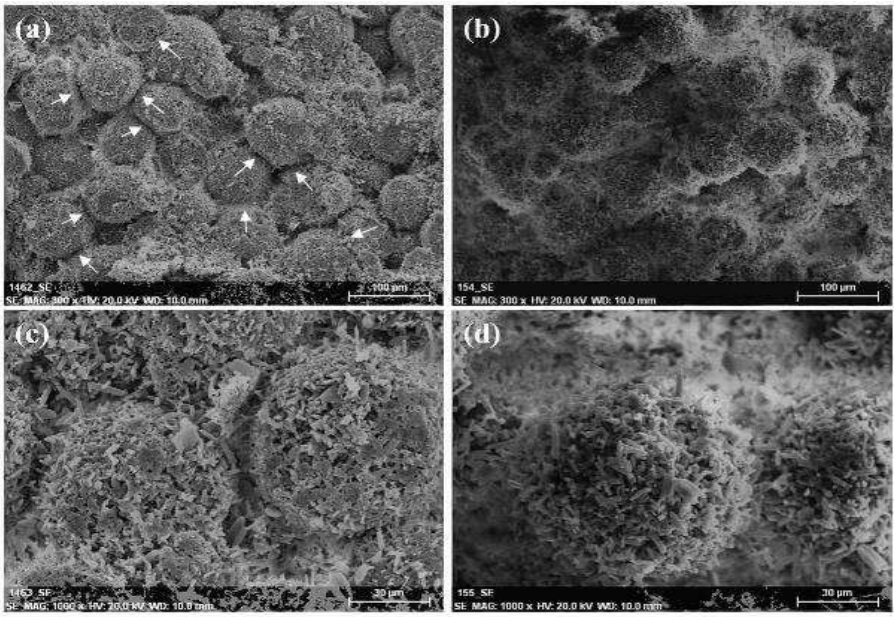
도면20



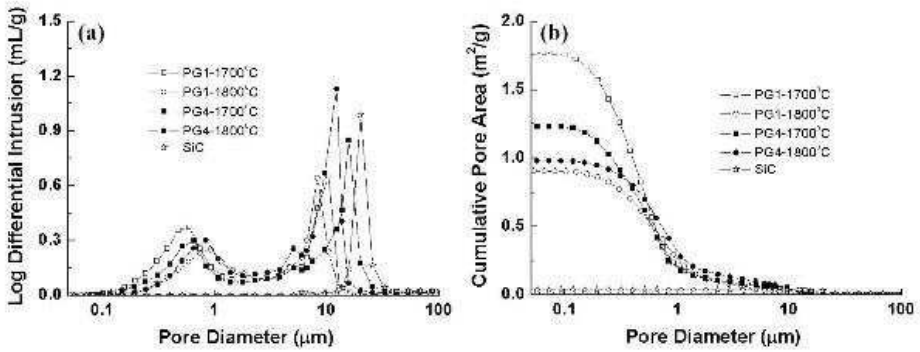
도면21



도면22



도면23



도면24

