



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0029692
 (43) 공개일자 2012년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/068 (2006.01) *C04B 35/584* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0091662
 (22) 출원일자 2010년09월17일
 심사청구일자 2010년09월17일

(71) 출원인
한국기계연구원
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
 (72) 발명자
이세훈
 서울특별시 서대문구 홍제천로 194, 우국한마음
 Apt. 701호 (연희동)
김해두
 경상남도 창원시 진해구 진해대로789번길 24, 한
 솔솔파크아파트 105동 202호 (석동)
조춘래
 경상남도 진주시 평거동 473-8번지 15통 1반
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

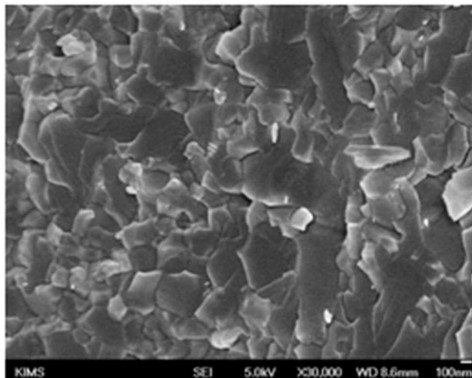
(54) 발명의 명칭 **질화 촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 나노 구조의 질화규소**

(57) 요약

본 발명은 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 질화규소의 제조방법은 기존의 질화규소 제조방법에 비해서 소량의 지르코니아 형성 전구체 사용으로도 충분한 질화촉매의 효과를 얻고, 필요할 경우 가스압소결반응로를 이용하여 질화온도를 낮추며, 방전플라즈마소결 방법을 이용하여 소결온도를 낮추므로, 기존의 질화규소에 비해서 크게 향상된 마모 저항 특성을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따른 질화규소의 제조방법은 나노 구조의 질화규소를 대량으로 제조하기에 유용하며, 상기 나노 구조의 질화규소는 베어링이나 기계밀봉(mechanical sealing) 등의 내마모성 재료에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도18

1 중량%, 1600 °C



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K00013-384

부처명 지식경제부

연구사업명 소재원천 기술개발사업

연구과제명 계면 제어기술을 통한 초임계 성능 세라믹스 소재 개발

주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소

연구기간 2007.06.01 ~ 2016.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

질화촉매용 전구체를 규소 및 소결조제와 함께 용매에 녹여 슬러리를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조한 슬러리를 건조시키고 성형하여 시편을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조한 시편을 질소분위기(flowing nitrogen)에서 질화반응을 수행하여 질화 시편을 제조하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 제조한 질화 시편을 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)하는 단계(단계 4)를 포함하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 질화촉매용 전구체는 규소의 질화를 촉매하는 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 질화촉매용 전구체는 지르코니아(ZrO_2)계 전구체인 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 지르코니아계 전구체는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 또는 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide)인 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 지르코니아계 전구체의 함량은 0.1~5 중량%인 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 소결조제는 5~10 중량%의 Lu_2O_3 와 5 중량%이하의 SiO_2 의 혼합물 또는 1~10 중량%의 Y_2O_3 와 0.1~5 중량%의 Al_2O_3 의 혼합물인 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 $C_1 \sim C_6$ 의 1차 알콜 또는 물인 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 성형은 100~300 MPa 압력의 정수압성형인 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 질화반응은 0.1~10 MPa의 질소분위기에서 1200~1450 °C의 조건으로 수행되는 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 방전플라즈마소결 반응은 1450~1650 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되는 나노 구조의 질화규소.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 나노 구조의 입자 크기는 10~300 nm인 것을 특징으로 하는 나노 구조의 질화규소.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체(Sintered reaction bonded silicon nitride, SRBSN)의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 나노 구조의 질화규소에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 질화규소(Si₃N₄) 및 사이알론은 높은 강도, 경도, 파괴인성 및 우수한 열충격성, 내화확성을 가지며 이러한 우수한 물성들의 조합으로 질화규소는 현재 사용되는 세라믹스들 중 가장 우수한 내마모성을 갖는 재료들 중 하나이다. 따라서 알루미늄, 지르코니아 등 다른 재료들에 비하여 가격이 높다는 단점이 존재함에도 불구하고 베어링이나 기계밀봉(mechanical seal) 등 우수한 내마모 특성을 필요로 하는 곳에 다양하게 사용되고 있다.

[0003]

[0004] 최근 20~30 nm 크기의 고순도 질화규소 분말을 원료로 사용하여 방전플라즈마소결(spark plasma sintering, SPS) 등의 새로운 공정으로, 기존보다 고압, 저온에서 단시간 안에 소결함으로써 제조된 나노입자(nano-grain) 구조를 가지는 질화규소의 마찰 마모 특성이 보고되었다. 이 나노 구조의 질화규소는 기존의 질화규소에 비해서 크게 향상된 마모 저항 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 기존의 질화규소도 이미 세라믹스들 중 가장 우수한 마모 특성을 나타내는 재료들 중 하나이지만 그 입자(grain)의 크기를 수십~100 nm 정도로 줄여줄 경우 기존의 재료들 중에는 유사한 물성을 갖는 재료를 찾기 힘들 정도로 우수한 내 마모특성을 나타낸다.

[0005] 그러나 이러한 우수한 물성에도 불구하고 내마모재료로서의 나노 구조의 질화규소는 아직 활발히 사용되지 못하고 있는데, 이는 부분적으로 높은 원료 가격 때문이다. 20~40 nm 크기를 갖는 상용의 고순도 질화규소 분말은 kg당 1,000 \$ 이상의 가격을 나타내기 때문에 이러한 원료분말을 사용하여 제조된 부품은 매우 높은 제조원가를 갖게 되는 문제가 있다.

[0006] 최근 반응소결 질화규소 소결체(sintered reaction bonded silicon nitride, SRBSN) 공정이 큰 관심을 얻고 있다. 이 공정에서는 고가의 질화규소보다 가격이 저렴한 규소(Si) 분말을 출발원료로 사용한다. 규소 분말에 적당한 소결조제를 혼합한 후 질소 분위기에서 질화반응을 수행하면 규소는 질화규소로 변하게 된다. 기존의 고순도 질화규소가 정수압 성형 후 비교적 낮은 상대밀도(52% 이하)를 나타내는 반면 규소분말은 성형 후 이보다 높은 상대밀도(60% 이하)를 나타내며, 질화반응 이후에는 70% 이상의 매우 높은 상대밀도를 나타낸다. 질화반응 다음으로 기존과 동일한 방법으로 소결을 진행하는데, 소결 도중 SRBSN 공정 시편의 소결수축율은 질화규소 원료분말을 사용한 경우에 비하여 크게 낮다. 이러한 결과는 높은 성형체(green body)의 상대밀도 때문이다. 상기의 낮은 소결수축율 때문에 SRBSN 공정으로 제조된 질화규소 소결체는 기존의 방법으로 제조된 시편에 비하여 높은 치수 정밀도를 나타내며, 대형 제품을 용이하게 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0007] 기존에 규소의 질화를 통하여 질화규소 나노분말을 제조한 보고가 있다. Yang 등은 NaN_3 소결조제와 고압의 가압처리기(autoclave)를 사용하여 170~190 °C에서 질화규소 나노분말을 제조하였다. 그러나 상기의 방법으로 제조된 나노분말은 고온물성에 치명적인 나트륨이 포함된다는 단점이 있으며, 이후 소결을 통한 치밀한 나노 구조의 질화규소 제조는 보고되지 않았다.

[0008] SRBSN 공정으로 나노 구조의 질화규소를 제조하기 위해서는 질화온도 및 소결온도를 최대한 낮추어 주어야 하는데, 이는 원료분말이 나노미터 크기의 미세한 크기를 갖더라도 질화 및 소결온도가 높을 경우 급격한 입성장 거동을 나타내기 때문이다. 원료 분말인 규소의 질화는 강한 발열반응이며, 이 반응을 조절해 주지 않을 경우 질화 도중 규소의 용융이나 강한 소결수축이 일어날 수 있으며, 불균일한 미세구조를 갖는 질화규소가 형성될 수 있다. 이러한 질화반응을 조절해 주기 위해서는 매우 세심하게 최적화된 질화 조건을 수행하여야 하며, 이를 위해서는 흔히 2일 이상의 시간이 필요하다. 따라서 SRBSN 공정이 갖는 저렴한 원료가격의 장점이 감소하게 된다. 특히, 질화가 본격적으로 일어나는 1200~1450 °C 구간에서 오랜 유지시간과 매우 느린 승온속도가 필요하다.

[0009] 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 규소의 질화를 촉진시키는 촉매에 대한 연구들이 이루어지고 있으며, 다양한 첨가물들 중 지르코니아(ZrO_2)가 가장 소량으로도 우수한 질화 촉진 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 지르코니아(ZrO_2)는 규소 표면에서 질화반응에 의하여 형성되는 질화규소(Si_3N_4)와 반응하여 ZrN 과 SiO 가스가 됨으로써 질화반응을 억제하는 질화규소층에 균열을 유발시키며, 이후 다시 SiO 와 반응하여 지르코니아(ZrO_2)가 됨으로써 반응에 의하여 소모되지 않고 촉매로써 작용하게 된다고 알려져 있다.

[0010] 지르코니아 촉매를 사용할 경우에는 기존 보다 빠른 승온속도로 대형의 규소를 질화할 경우에도 용융된 규소의 석출 등 부작용이 나타나지 않게 되며, 또한 기존 보다 낮은 온도에서 질화가 가능하다. 이때, 지르코니아의 균일한 분포는 촉매로써의 효율을 증가시키기 위하여 대단히 중요하며, 규소 표면에 균일한 지르코니아 층을 형성하기 위하여 7~10 중량%의 비교적 많은 양의 지르코니아를 첨가하게 된다. 그러나 이러한 과량의 지르코니아는 질화규소에 존재하는 액상의 점도를 낮추고 고온물성을 저하시키는 문제가 있다.

[0011] 이에 본 발명자들은 SRBSN 공정에서 질화온도 및 소결온도를 낮추고 지르코니아의 사용량을 줄이는 방법을 연구하던 중, 질화촉매용 전구체를 이용하여 SRBSN 공정에 응용한 질화규소를 제조하는 방법과 본 제조방법으로 우수한 내마모성을 나타낼 것으로 예상되는 나노 구조의 질화규소를 제조하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법을 이용한 나노 구조의 질화규소를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0015] 질화촉매용 전구체를 규소 및 소결조제와 함께 용매에 녹여 슬러리를 제조하는 단계(단계 1);

[0016] 상기 단계 1에서 제조한 슬러리를 건조시키고 성형하여 시편을 제조하는 단계(단계 2);

[0017] 상기 단계 2에서 제조한 시편을 질소분위기(flowing nitrogen)에서 질화반응을 수행하여 질화 시편을 제조하는 단계(단계 3); 및

[0018] 상기 단계 3에서 제조한 질화 시편을 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)하는 단계(단계 4)를 포함하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법으로 제조되는 나노 구조의 질화규소를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법은, 소량의 지르코니아 형성 전구체 사용으로도 충분한 질화촉매의 효과를 얻고, 가스압소결반응로를 이용하여 질화온도를 낮추며, 방전플라즈마소결 방법을 이용하여 소결온도를 낮추므로, 내마모성 특성에 유리한 나노 구조의 질화규소를 이용하는 베어링이나 기계밀봉(mechanical sealing) 등의 내마모성 재료에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 질화반응을 끝낸 바(bar) 형태의 시편을 사진기로 찍은 사진이다.

도 2는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO_2 의 양을 TG-DTA로 측정 한 그래프이다.

도 3은 $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO_2 의 양을 TG-DTA로 측정한 그래프이다.

도 4는 지르코늄 n-프로폭사이드를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO_2 의 양을 TG-DTA로 측정한 그래프이다.

도 5는 $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO_2 의 존재 여부를 XRD로 측정한 그래프이다.

도 6은 지르코늄 n-프로폭사이드를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO_2 의 존재 여부를 XRD로 측정한 그래프이다.

도 7은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하지 않고 1 기압에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정한 그래프이다.

도 8은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하고 1 기압, 1350 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정한 그래프이다.

도 9는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하고 1 기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정한 그래프이다.

- 도 10은 실시예 4에서 제조한 질화규소 시편의 단면에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 11은 실시예 5에서 제조한 질화규소 시편의 단면에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 12는 실시예 6에서 제조한 질화규소 시편의 단면에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 13은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 0.5 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 14는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 1 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 15는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 2 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 16은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 3 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- 도 17은 질화촉매 0.5 중량%, 1500 °C 조건의 SRBSN 공정으로 제조한 질화규소 소결체의 미세구조를 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.
- 도 18은 질화촉매 1 중량%, 1600 °C 조건의 SRBSN 공정으로 제조한 질화규소 소결체의 미세구조를 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명은 질화촉매용 전구체를 규소 및 소결조제와 함께 용매에 녹여 슬러리를 제조하는 단계(단계 1);
- [0024] 상기 단계 1에서 제조한 슬러리를 건조시키고 성형하여 시편을 제조하는 단계(단계 2);
- [0025] 상기 단계 2에서 제조한 시편을 질소분위기(flowing nitrogen)에서 질화반응을 수행하여 질화 시편을 제조하는 단계(단계 3); 및
- [0026] 상기 단계 3에서 제조한 질화 시편을 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)하는 단계(단계 4)를 포함하는 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 이하, 본 발명을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0028] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 질화촉매용 전구체를 규소(Si) 및 소결조제와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계이다. 구체적으로, C₁-C₆의 1차 알콜 또는 물에 질화촉매용 전구체, 규소 및 소결조제를 첨가하고 초음파로 5~10분간 혼합하거나 ball mill로 혼합하여 슬러리를 제조하는 것이다.
- [0029] 이때, 상기 질화촉매용 전구체는 규소의 질화를 촉매하여 질화반응 온도를 낮추는 역할을 하는데, 지르코니아(ZrO_2) 형성 전구체를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $ZrO(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide) 등의 지르코니아(ZrO_2) 형성 전구체를 사용할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 지르코니아 형성 전구체의 함량은 질화반응을 거친 질화규소의 양에 대해서 잔류 지르코니아가 0.1~5 중량%가 되도록 조절하여 첨가해주는 것이 바람직하다. 만약, 잔류 지르코니아의 함량이 0.1 중량% 미만 일 경우에는 첨가제로서의 역할이 미미해서 질화가 촉진되지 않는 문제가 있고, 5 중량%를 초과하는 경우에는 질화규소의 고온물성을 저하시키는 문제가 있다.
- [0031] 한편, 기존의 질화규소 제조방법에서는 7~10 중량%의 지르코니아를 사용해야만 질화온도를 낮추는 질화촉매로서의 효과를 볼 수 있는 반면에, 본 발명에 따른 질화규소 제조방법에서는 지르코니아를 0.1~5 중량%만 사용하더라도 질화촉매로서의 효과를 충분히 볼 수 있다. 이러한 효과는, 질화촉매용 전구체를 용해시킨 용액에 규소 분말

을 혼합하여 건조시킴으로써 규소 표면에 지르코니아를 균일하게 코팅시키므로, 소량의 지르코니아계 전구체 사용만으로도 충분히 질화온도를 낮추는 질화촉매 효과를 볼 수 있는 것이다.

[0032] 나아가, 상기 소결조제는 5~10 중량%의 Lu_2O_3 와 0~5 중량%의 SiO_2 의 혼합물(이하, US계로 표시함) 또는 1~10 중량%의 Y_2O_3 와 0.1~5 중량%의 Al_2O_3 의 혼합물(이하, YA계로 표시함)을 모두 사용할 수 있다. 이때, 상기 US계 소결조제에서 Lu_2O_3 의 함량은 5~10 중량%이고, SiO_2 의 함량은 0~5 중량%인 것이 바람직하다. 만약, Lu_2O_3 의 함량이 5 중량% 미만일 경우에는 소결이 어렵고, 10 중량%를 초과할 경우에는 고온물성이 저하되는 문제가 있다. 또한, SiO_2 의 함량이 5 중량%를 초과할 경우에는 고온물성이 저하되는 문제가 있다. 나아가, Y_2O_3 의 함량이 1 중량% 미만일 경우에는 소결이 어렵고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 고온물성이 저하되는 문제가 있다. 또한, Y_2O_3 의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 소결이 어렵고, 5 중량%를 초과할 경우에는 고온물성이 저하되는 문제가 있다.

[0033] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 슬러리를 건조시킨 후 성형하는 단계이다. 구체적으로, 상기 슬러리를 회전농축기를 이용하여 건조시킨 다음에 100~300 MPa의 압력으로 정수압성형을 하여 바 형태의 시편으로 제작하는 단계이다.

[0034] 이때, 상기 시편의 형태는 사용하고자 하는 용도에 맞게 아무런 제약 없이 제조될 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 시편을 질화하는 단계이다. 구체적으로, 0.1~10 MPa의 질소분위기(flowing nitrogen)의 가스압소결반응(gas pressure sintering)로에서 1200~1450 °C의 온도범위로 10~20시간 동안 수행하여 질화하는 것이다.

[0036] 이때, 상기 질소분위기에서 높은 질소압력을 가하는 것은 규소의 질화온도를 낮추기 위한 것으로, 1 기압에서 수행되는 질화 방법보다 50기압에서 질화시킬 경우 150~200 °C 낮은 온도범위에서 규소의 질화가 가능하게 해준다. 만약, 질화온도가 1200 °C 미만일 경우에는, 규소가 질화되는 정도가 미약한 반면, 1450 °C를 초과하는 경우에는 강한 소결 수축이 일어날 수 있으며, 급격한 입성장 거동을 나타내어 미세구조가 불균일한 질화규소가 얻어지는 문제가 있다.

[0037] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 질화된 시편을 소결시켜 질화규소를 제조하는 단계이다. 구체적으로, 상기 단계에서 제조된 질화 시편을 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)법을 사용하여 1450~1650 °C의 온도 범위에서 1~10분간 소결하는 것이다.

[0038] 이때, 상기 방전플라즈마소결법은 질화규소의 소결온도를 낮추기 위한 것으로, 기존의 소결 방법에 비하여 저온에서 단시간 동안 소결이 가능하게 해준다. 만약 소결온도가 1450 °C 미만일 경우에는 충분히 소결되지 못하고, 1650 °C를 초과할 경우에는 급격한 입성장 거동을 나타내어 미세구조가 불균일한 질화규소가 얻어지는 문제가 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 질화촉매의 균일한 분포를 이용한 반응소결 질화규소의 제조방법으로 제조되는 입자 크기가 10~300 nm인 질화규소를 제공한다.

[0040] 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 질화규소는 고압, 저온에서 단시간 소결함으로써 그 입자의 크기가 10~300 nm인 나노미세 구조를 나타내어, 기존의 질화규소에 비해서 크게 향상된 마모 저항 특성을 나타낸다. 특히, 질화규소는 입자의 크기를 수십~100 nm 정도로 줄여줄 경우 기존의 마모성 재료들 중에서는 유사한 물성을 갖는 재료를 찾기 힘들 정도로 우수한 내마모 특성을 나타내기 때문에, 본 발명에 따른 질화규소는 베어링이나 기계 밀봉(mechanical sealing) 등의 내마모성 재료에 유용하게 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법에 있어서, 지르코니아(ZrO_2) 형성 전구체를 규소 및 소결조제와 함께 용매에 녹인 후 건조시키는 과정으로 인하여 질화촉매인 지르코니아가

규소 표면에 균일하게 분포된다. 따라서, 질화규소의 고온물성을 저하시키는 지르코니아의 사용량을 최소화하며, 규소의 질화반응을 촉매하는 효과는 극대화된다.

[0042] 본 발명에 따른 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소의 제조방법에 있어서, 가스압소결반응로를 사용하여 5 MPa의 질소분위기에서 질화시키는 과정은 질화반응 온도를 낮춘다. 따라서, 기존의 질화반응에 비해서 150~200 °C 더 낮은 질화반응 온도에서도 효과적으로 규소의 질화가 진행된다.

[0043] 본 발명에 따른 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소의 제조방법에 있어서, 방전플라즈마소결 방법으로 소결하는 과정은 소결온도를 낮춘다. 따라서, 기존의 소결반응에 비해서 소결온도를 크게 낮추었다.

[0044] 따라서, 본 발명에 따른 질화촉매용 전구체를 이용한 반응소결 질화규소 소결체의 제조방법은, 소량의 지르코니아 형성 전구체 사용으로도 충분한 질화촉매의 효과를 얻고, 필요할 경우 가스압소결반응로를 이용하여 질화온도를 낮추며, 방전플라즈마소결 방법을 이용하여 소결온도를 낮추므로, 내마모성 특성에 유리한 나노 구조의 질화규소를 이용하는 베어링이나 기계밀봉(mechanical sealing) 등의 내마모성 재료에 유용하게 사용될 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] <실시예 1> Si₃N₄ 시편의 제조와 이를 사용한 성형체의 제조 1

[0047] 질화가 모두 완료된 이후에 시편에 잔류하는 질화촉매(ZrO₂)가 0, 0.5, 1, 2 및 3 중량%가 되도록 양을 조절한 전구체 ZrOCl₂·8H₂O를 에탄올에 용해시킨 다음, 규소 및 소결조제(Lu₂O₃ 8 중량%, SiO₂ 2 중량%)를(이하, US계로 표시함) 첨가하고 초음파로 5분간 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기에서 제조된 슬러리를 회전농축기(rotary evaporator)를 이용하여 건조시킨 후 200 MPa의 압력으로 정수압성형을 수행하여 10×26×3 mm 크기의 시편으로 제조하였다. 상기에서 제조된 시편을 1 기압, 1200~1350 °C의 질소분위기에서 10~20시간 동안 질화반응을 수행하여 질화규소 시편을 바 형태로 제조하였고, 도 1에 그 사진을 나타내었다.

[0048] 추가적으로, 소결 도중 대기중에 존재하는 탄소계 화합물과의 반응을 억제하기 위해서, 상기에서 제조한 질화규소 나노분말 성형체를 본 발명에서 제조하지 않은 질화규소와 질화붕소(BN)가 1:1로 혼합된 분말체(powder bed)에 넣고 120 MPa, 1500~1600 °C에서 5분간 방전플라즈마소결을 수행하여 소결체를 제조하였다.

[0049] <실시예 2> Si₃N₄ 시편의 제조와 이를 사용한 성형체의 제조 2

[0050] ZrOCl₂·8H₂O 대신 ZrO(NO₃)₂·xH₂O를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 질화규소 시편과 이를 사용한 소결체를 제조하였다.

[0051] <실시예 3> Si₃N₄ 시편의 제조와 이를 사용한 성형체의 제조 3

[0052] ZrOCl₂·8H₂O 대신 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 질화규소 시편과 이를 사용한 소결체를 제조하였다.

[0053] <실시예 4> Si₃N₄ 시편의 제조와 이를 사용한 성형체의 제조 4

[0054] 질화가 모두 완료된 이후에 시편에 잔류하는 질화촉매(ZrO₂)가 1, 3 및 5 중량%가 되도록 양을 조절한 전구체

ZrOCl₂·8H₂O를 에탄올에 용해시킨 다음, 규소 및 소결조제(Y₂O₃ 6 중량%, Al₂O₃ 3 중량%)를(이하, YA계로 표시함) 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 질화규소 시편과 이를 사용한 소결체를 제조하였다.

[0055] <실시예 5> Si₃N₄ 시편의 제조와 이를 사용한 성형체의 제조 5

[0056] 질화가 모두 완료된 이후에 시편에 잔류하는 질화촉매(ZrO₂)가 1, 3 및 5 중량%가 되도록 양을 조절한 전구체 ZrO(NO₃)₂·XH₂O를 에탄올에 용해시킨 다음, 규소 및 소결조제(Y₂O₃ 6 중량%, Al₂O₃ 3 중량%)를(이하, YA계로 표시함) 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 질화규소 시편과 이를 사용한 소결체를 제조하였다.

[0057] <실시예 6> Si₃N₄ 시편의 제조와 이를 사용한 성형체의 제조 6

[0058] 질화가 모두 완료된 이후에 시편에 잔류하는 질화촉매(ZrO₂)가 0.3, 1 및 1.8 중량%가 되도록 양을 조절한 전구체 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide)를 에탄올에 용해시킨 다음, 규소 및 소결조제(Y₂O₃ 6 중량%, Al₂O₃ 3 중량%)를(이하, YA계로 표시함) 첨가하고, 강하게 교반시키면서 물을 방울 단위로 첨가하여 알콕사이드 반응이 천천히 일어나도록 하는 과정을 추가로 수행하여 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 수행하여 질화규소 나노분말과 이를 사용한 소결체를 제조하였다.

[0059] <실험예 1> 전구체의 열처리 후 질화촉매로의 전환 평가

[0060] 본 발명에서 사용한 질화촉매 전구체들이 열처리 후 질화촉매로 잔류하는 정도를 알아보기 위하여 TG-DTA와 XRD를 사용하여 측정하였다.

[0061] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 시편을 아르곤 분위기에서 승온속도 10 °C/min의 조건으로 1000 °C까지 열처리한 후 잔류되는 ZrO₂의 양을 TG-DTA로 측정하였고, 그 결과를 도 2, 도 3 및 도 4에 나타내었다. 또한, 열처리가 끝난 뒤에, 시편을 절단하여 단면의 XRD를 측정하여 잔류 ZrO₂의 존재 여부를 분석하였고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0062] 도 2는 ZrOCl₂·8H₂O를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO₂의 양을 TG-DTA로 측정 한 그래프이다.

[0063] 도 3은 ZrO(NO₃)₂·XH₂O를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO₂의 양을 TG-DTA로 측정 한 그래프이다.

[0064] 도 4는 지르코늄 n-프로폭사이드를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO₂의 양을 TG-DTA로 측정 한 그래프이다.

[0065] 도 2, 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 온도가 증가함에 따라서 각 전구체들은 분해되어 질량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 전구체가 분해되어 질화촉매(ZrO₂)가 되는 것을 나타내는데, ZrOCl₂·8H₂O의 경우 500 °C 부근에서 약한 발열반응이 감지되었고, 1000 °C에서는 잔류하는 함량이 약 32%였다. ZrO(NO₃)₂·XH₂O의 경우 1000 °C에서 잔류하는 함량이 약 42.5%이며, 약 450 °C에서 발열이 있었지만 이것은 질량변화와는 관계가 없기 때문에 비정질의 결정화 때문임을 알 수 있다. 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide)의 경우 1000 °C에서 잔류하는 함량이 약 88%였고, 약 450 °C 부근에서 결정화에 의한 발열반응이 나타났다.

[0066] 도 5는 ZrO(NO₃)₂·XH₂O를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO₂의 존재 여부를 XRD

로 측정된 그래프이다.

- [0067] 도 6은 지르코늄 n-프로폭사이드를 질화촉매 전구체로 사용하여 열처리하였을 때 시편에 잔류하는 ZrO_2 의 존재 여부를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0068] 도 5 및 도 6에 나타난 바와 같이, 아르곤 분위기에서 열처리가 끝난 후 전구체들은 지르코니아(ZrO_2)로 형성되었음을 알 수 있다.
- [0069] 상기 실험의 결과에 따라서, 지르코니아의 전구체로 사용한 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 또는 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide)가 열처리 후 지르코니아로 변환되어 질화촉매로써 작용하기에 유효하다는 것을 나타낸다.
- [0070] <실험예 2> 질화촉매가 규소(Si)의 질화 온도에 미치는 영향 측정 1
- [0071] 질화촉매가 규소의 질화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 질화반응을 수행한 후 US계 시편에 잔류하는 규소를 XRD를 사용하여 검출하였다.
- [0072] 구체적으로, 상기 실시예 1의 US계를 에탄올에 녹인 슬러리에,
- [0073] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하지 않고 1기압의 질소 분위기에서 1350 °C 및 1400 °C에서 질화반응을 수행한 (a)군;
- [0074] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 0~3 중량% 첨가하고 1기압의 질소 분위기에서 1350 °C에서 질화반응을 수행한 (b)군; 및
- [0075] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 0.5~3 중량% 첨가하고 1기압의 질소 분위기에서 1300 °C에서 질화반응을 수행한 (c)군의 반응 종료 후 시편을 절단하여 단면에 잔류하는 규소를 XRD 분석을 통하여 검출하였고, 그 결과를 도 7, 도 8 및 도 9에 나타내었다.
- [0076] 도 7은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하지 않고 1 기압에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0077] 도 8은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하고 1 기압, 1350 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0078] 도 9는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하고 1 기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0079] 도 7, 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, (a)군 중에 1350 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에는 잔류 규소가 뚜렷히 검출되었고, 1400 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에는 잔류 규소가 미약하게 검출되었다. 다음으로, (b)군 중에 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 첨가량이 1 중량% 미만일 경우에는 질화반응 후 잔류 규소가 검출되었으나, 1 중량% 첨가된 경우에 규소 검출량은 0.5 중량% 첨가된 경우보다 낮게 나타나고, 2 중량% 이상 첨가된 경우에는 잔류 규소가 검출되지 않았다. 마지막으로, (c)군에서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 첨가량을 달리하였을 경우에는 질화촉매 첨가량의 증가에 따른 잔류 규소 양이 감소하는 양상을 보이지 않았다. 이러한 결과는, US계의 경우 질화촉매를 첨가하였을 경우에도 규소의 질화를 위한 반응온도가 최소한 1300 °C 보다 높아야 한다는 것을 의미한다.
- [0080] 상기 실험의 결과에 따라서, 질화촉매를 사용하지 않는 일반적인 조건에서는 규소의 완전한 질화를 위해서 1450 °C의 질화 온도가 필요하지만 본 발명에 따른 질화 방법을 사용하였을 경우에는 1350 °C에서도 완전한 질화를 수행할 수 있어 질화반응 온도를 효과적으로 낮추는 것을 알 수 있다. 또한, 기존의 질화촉매를 사용하는 방법에서는 7 중량% 이상을 첨가해줄 때 효과적으로 질화를 촉진시키지만, 본 발명에 따른 방법을 사용하였을 경우에는 기존의 방법에 비하여 질화촉매용 사용량을 50% 이하로 사용하면서도 규소의 질화를 촉진시킬 수 있다.

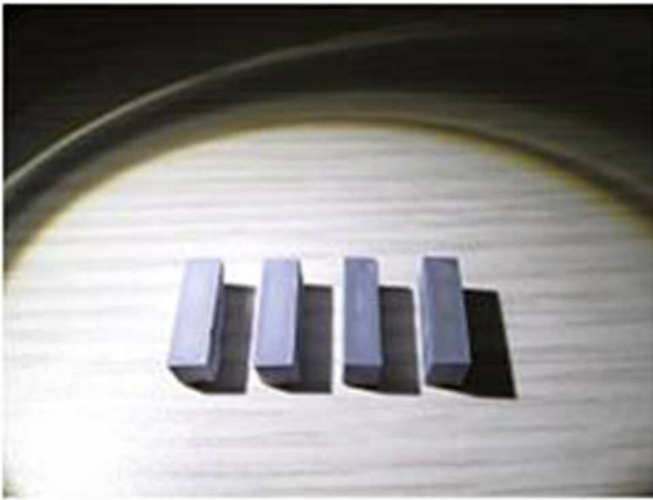
- [0081] <실험예 3> 질화촉매가 규소(Si)의 질화 온도에 미치는 영향 측정 2
- [0082] 질화촉매가 규소의 질화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 질화반응을 수행한 후 YA계 시편에 잔류하는 규소를 XRD를 사용하여 검출하였다.
- [0083] 구체적으로, 상기 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조한 시편을 1250~1350 °C, 1기압 질소분위기에서 질화반응을 수행한 후 시편을 절단하여 단면에 잔류하는 규소를 XRD를 사용하여 검출하였고, 그 결과를 도 10, 도 11 및 도 12에 나타내었다.
- [0084] 도 10은 실시예 4에서 제조한 질화규소 시편의 단면에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0085] 도 11은 실시예 5에서 제조한 질화규소 시편의 단면에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0086] 도 12는 실시예 6에서 제조한 질화규소 시편의 단면에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0087] 도 10, 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이, 1250 °C에서 질화반응을 수행한 경우 각 전구체의 증가량에 따라서 잔류하는 규소가 검출되는 정도는 뚜렷하게 감소하였다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 전구체를 사용한 경우에는 모든 조성에서 잔류하는 규소가 검출되었지만, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 또는 지르코늄 n-프로폭사이드(zirconium n-propoxide) 전구체를 사용한 경우에는 질화반응 후 질화촉매(ZrO_2)가 3 중량% 이상 존재할 때 잔류하는 규소가 검출되지 않았다.
- [0088] 추가적으로, 1300 °C에서 질화반응을 수행할 경우 실시예 4 및 실시예 5의 YA계 시편에 질화가 모두 완료된 이후에 질화촉매(ZrO_2)가 1 중량% 존재할 경우에 잔류하는 규소가 검출되지 않았다. 또한, 1300 °C에서 질화반응을 수행할 경우 실시예 6의 YA계 시편에 질화가 모두 완료된 이후에 질화촉매(ZrO_2)가 1 중량% 존재할 경우에 미량의 잔류하는 규소가 검출되었으나, 질화촉매(ZrO_2)가 3 중량% 이상 존재할 경우에는 잔류하는 규소가 검출되지 않았다.
- [0089] 상기 실험의 결과에 따라서, 지르코니아계 전구체를 질화촉매로 첨가해줄 경우(YA계의 경우) 기존의 표준 질화 조건보다 약 200 °C 낮은 온도에서도 규소의 완전한 질화가 이루어졌을 뿐만 아니라, 기존에 보고된 ZrO_2 분말을 첨가해주는 방법보다 소량의 ZrO_2 를 첨가하면서도 더 낮은 온도에서 규소의 질화를 효과적으로 수행할 수 있음을 알 수 있다.
- [0090] <실험예 4> 규소의 질화반응에 압력이 미치는 영향 평가
- [0091] 규소의 질화반응에 질소분위기의 압력이 질화온도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 질화반응을 수행한 후 시편에 남은 규소를 XRD를 사용하여 검출하였다.
- [0092] 구체적으로, 실험예 2의 (c)군에서 사용한 시편과 동일한 시편들을 가스압소결반응(gas pressure sintering)로 1300 °C, 50기압의 질소 분위기(flowing nitrogen)에서 9시간 동안 질화반응을 수행한 후 시편에 잔류하는 규소를 XRD를 사용하여 검출하였고, 그 결과를 도 13, 도 14, 도 15 및 도 16에 나타내었다.
- [0093] 도 13은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 0.5 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0094] 도 14는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 1 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0095] 도 15는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 2 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는 규소를 XRD로 측정된 그래프이다.
- [0096] 도 16은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 3 중량% 첨가하고 50기압, 1300 °C에서 질화반응을 수행하였을 경우에 시편에 잔류하는

규소를 XRD로 측정한 그래프이다.

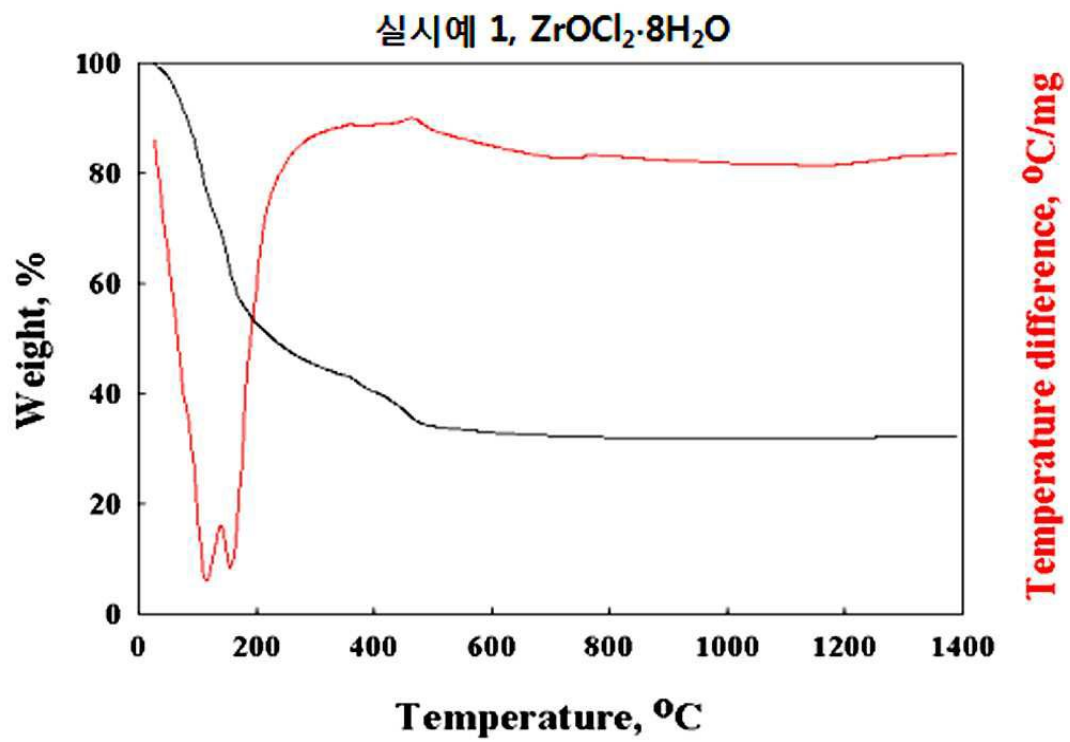
- [0097] 도 13, 도 14, 도 15 및 도 16에 나타난 바와 같이, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 첨가량 증가에 따라 28도 부근에서 나타나는 잔류 규소의 피크(peak)가 감소하였으며, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 3 중량%가 첨가된 경우에는 잔류 규소가 검출되지 않았다.
- [0098] 상기 실험의 결과에 따라서, 50 기압의 질소분위기에서 US계 규소를 질화시킬 경우에는 1기압 조건에서 질화했을 경우보다 질화반응온도를 50 °C 낮춘 1300 °C에서도 효과적으로 질화를 수행할 수 있다.
- [0099] <실험예 5> SRBSN 공정을 거친 Si_3N_4 성형체의 미세구조 측정
- [0100] 본 발명에 따른 SRBSN 공정으로 제조한 질화규소(Si_3N_4) 소결체의 미세구조를 알아보기 위하여 주사전자현미경으로(SEM)으로 소결체의 단면을 관찰하였다.
- [0101] 구체적으로, 실시예 1의 US계 시편을 1300 °C, 50기압의 질소분위기에서 9시간 동안 질화반응을 수행한 후 질화촉매(ZrO_2)가 각각 0.5 또는 1 중량% 존재하도록 시편을 제조하고, 상기 시편을 1500~1600 °C에서 5분 동안 소결시켜 소결체를 제조한 다음 절단하여 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 사진을 도 17 및 도 18에 나타내었다.
- [0102] 도 17은 질화촉매 0.5 중량%, 1500 °C 조건의 SRBSN 공정으로 제조한 질화규소 소결체의 미세구조를 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.
- [0103] 도 18은 질화촉매 1 중량%, 1600 °C 조건의 SRBSN 공정으로 제조한 질화규소 소결체의 미세구조를 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.
- [0104] 도 17 및 도 18에 나타난 바와 같이, 지르코니아계 전구체를 사용하여 고압의 질소분위기에서 질화반응을 수행하여 제조한 시편을 1500 °C에서 5분 동안 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)한 소결체의 미세구조는 등방형상을 갖으며, 100~150 nm의 크기를 갖는 미세한 질화규소 입자들이 관찰된다. 또한, 방전플라즈마소결의 반응온도를 1600 °C로 한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 수행하여 제조한 소결체의 미세구조는 치밀화가 거의 완료되었으며, 입성장이 일어났으나 입자들의 크기는 150~300 nm로 여전히 미세함을 알 수 있다.
- [0105] 상기 실험의 결과에 따라서, 규소를 지르코니아계 전구체와 함께 가스압소결반응로를 이용하여 고압의 질소분위기에서 질화반응온도를 낮추어 질화규소 시편(reaction bonded silicon nitride, RBSN)을 제작하고, 상기에서 제조한 시편을 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)의 과정을 추가적으로 수행하여 질화규소 소결체를 제작하는 본 발명의 SRBSN(sintered reaction bonded silicon nitride)공법은, 기존의 질화규소를 제조하는 방법들에 비하여 낮은 질화반응온도 및 소결 온도를 사용할 뿐만 아니라, 질화촉매로 사용되는 지르코니아계 전구체의 사용량도 소량 사용하며, 특히 나노 구조를 갖는 질화 규소 제조 시 원료로 기존의 나노 질화규소 분말에 비하여 가격이 1/100 정도인 규소를 원료로 사용함으로써 우수한 내마모 특성을 가질 것으로 기대되는 나노 질화규소를 저렴하게 생산할 수 있다.

도면

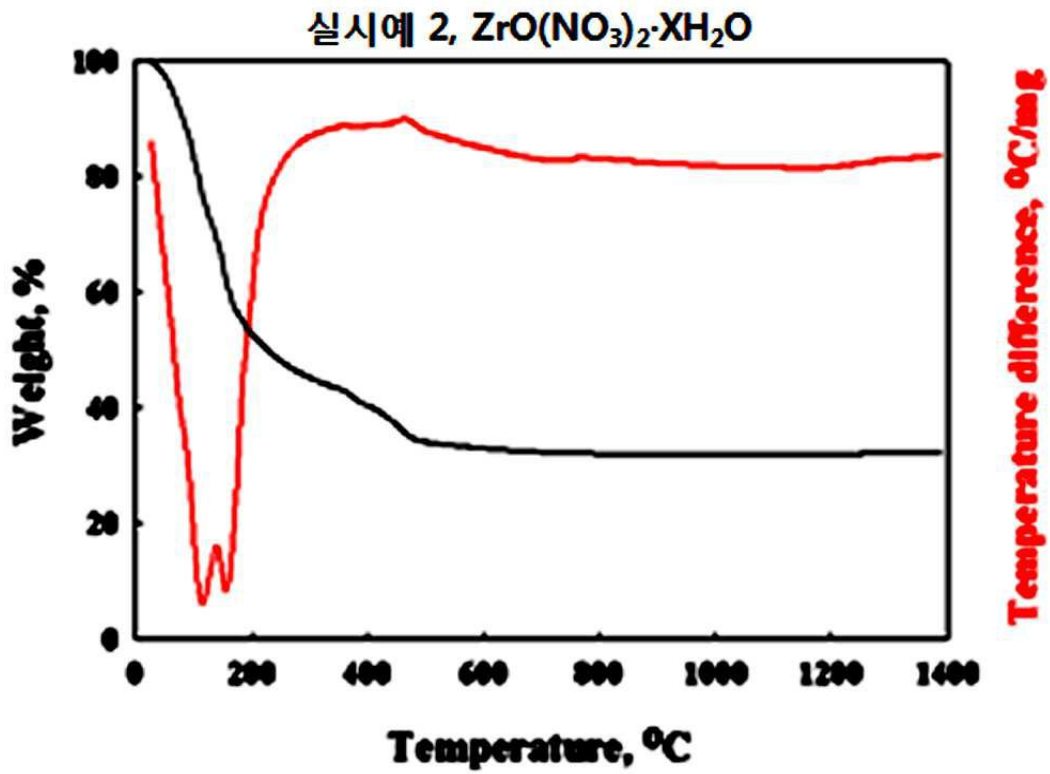
도면1



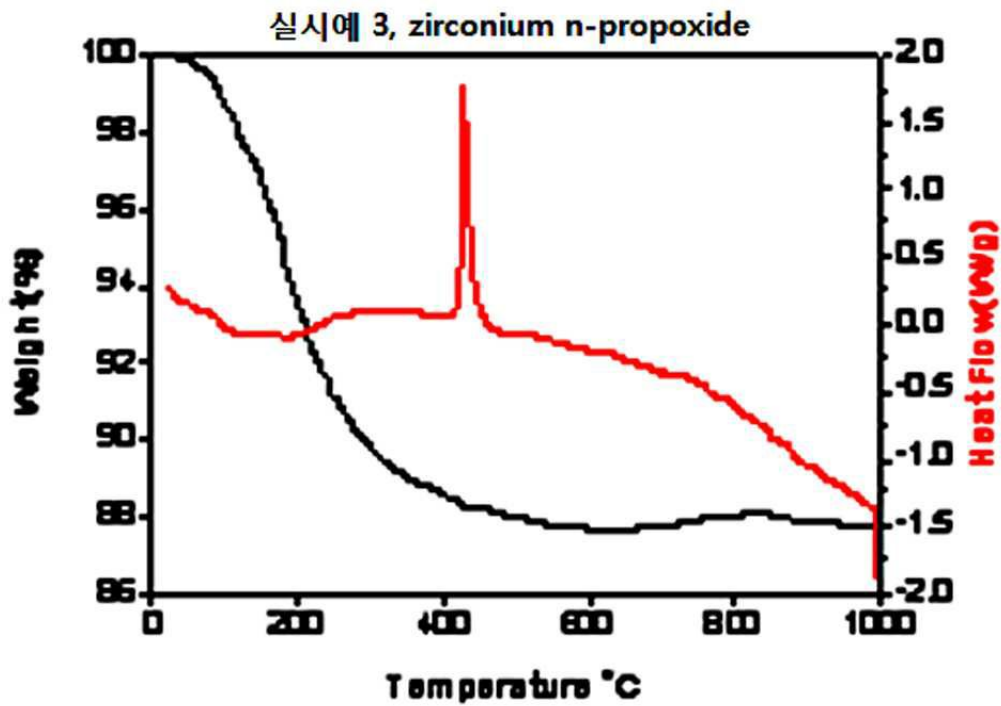
도면2



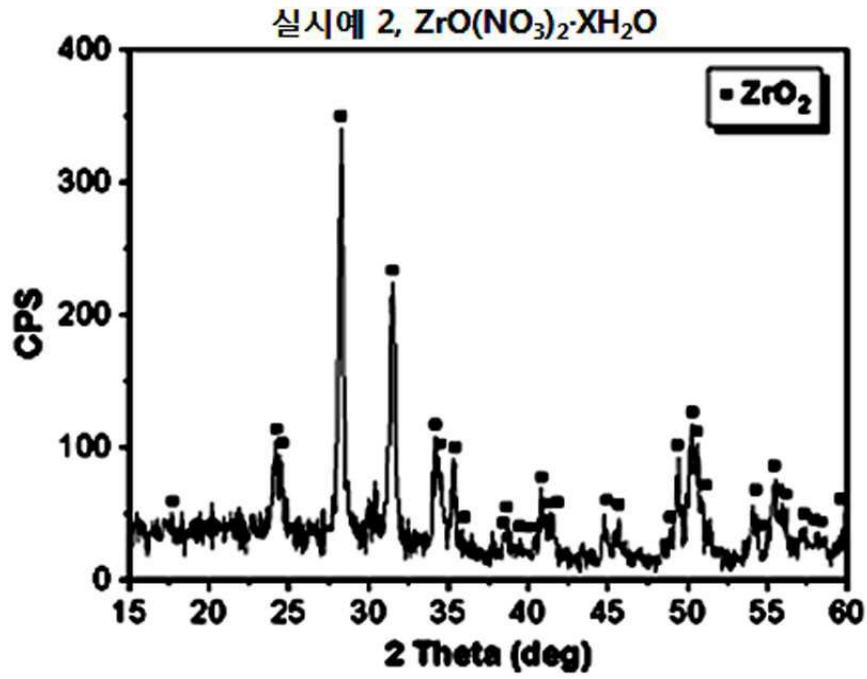
도면3



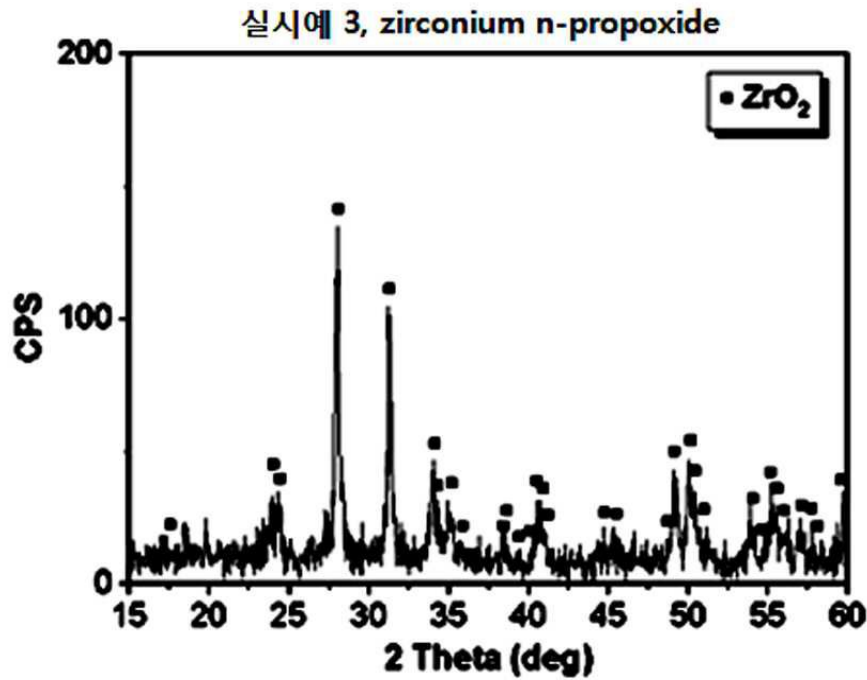
도면4



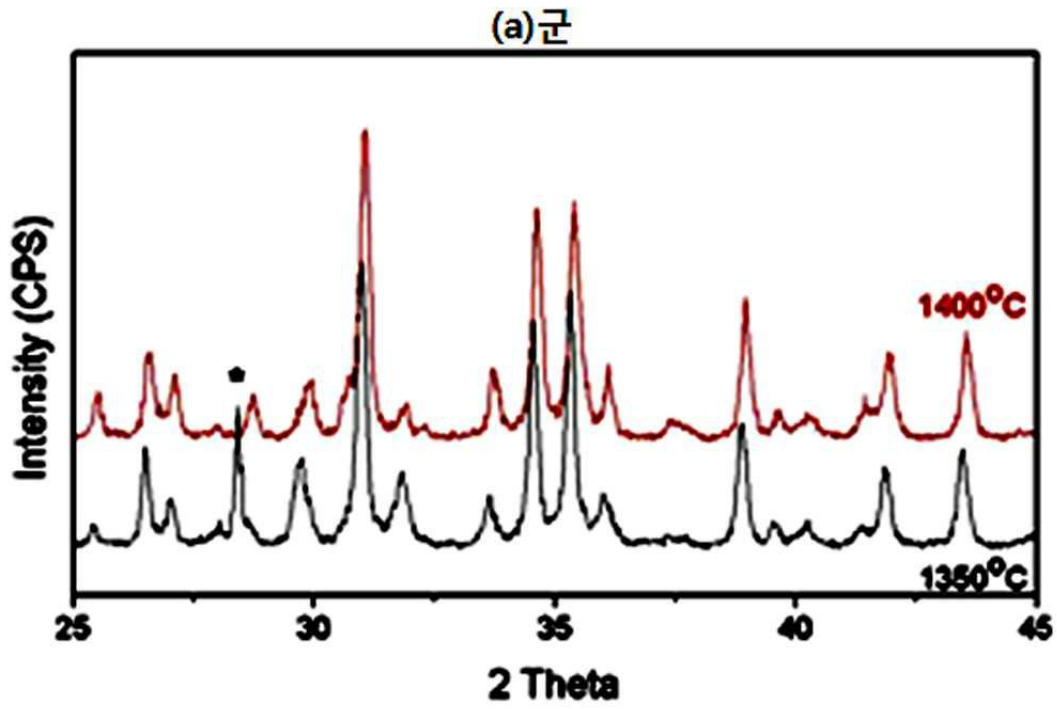
도면5



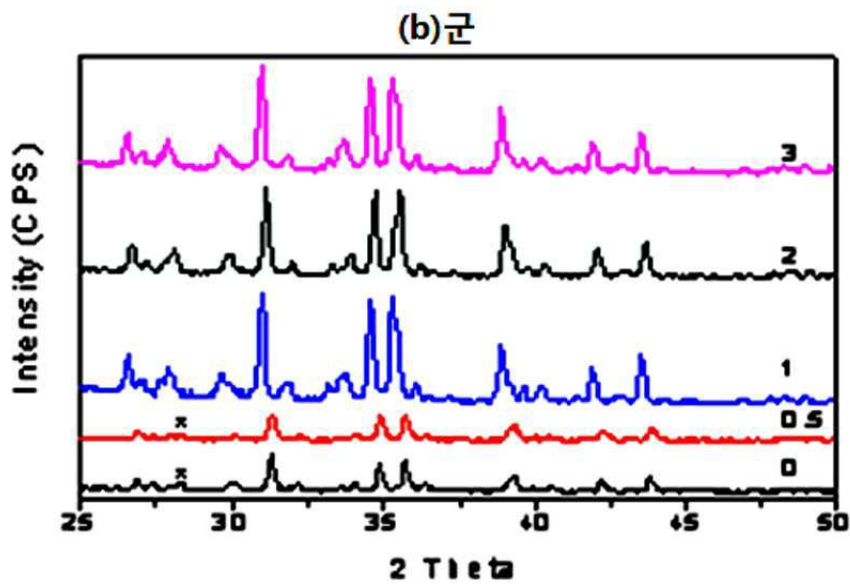
도면6



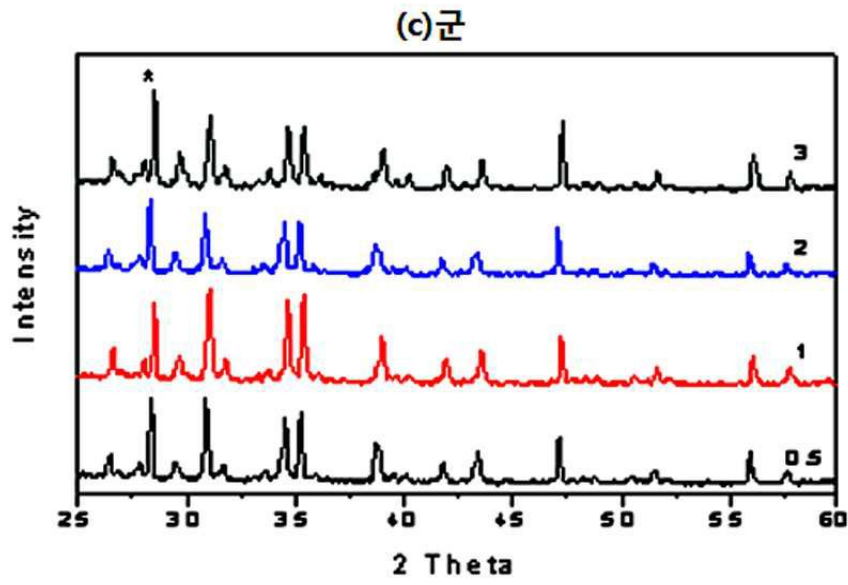
도면7



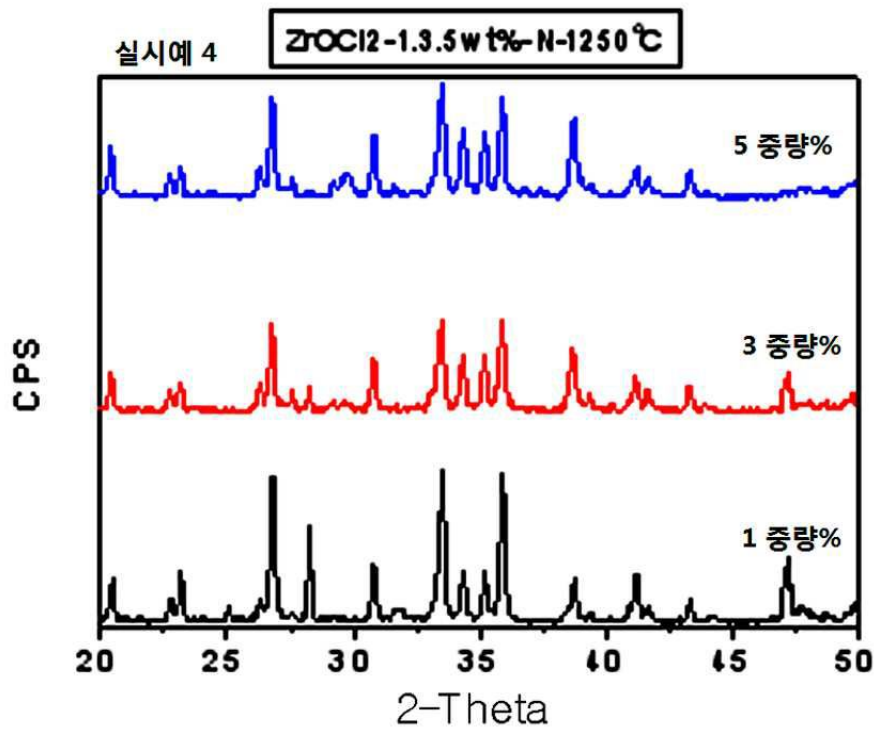
도면8



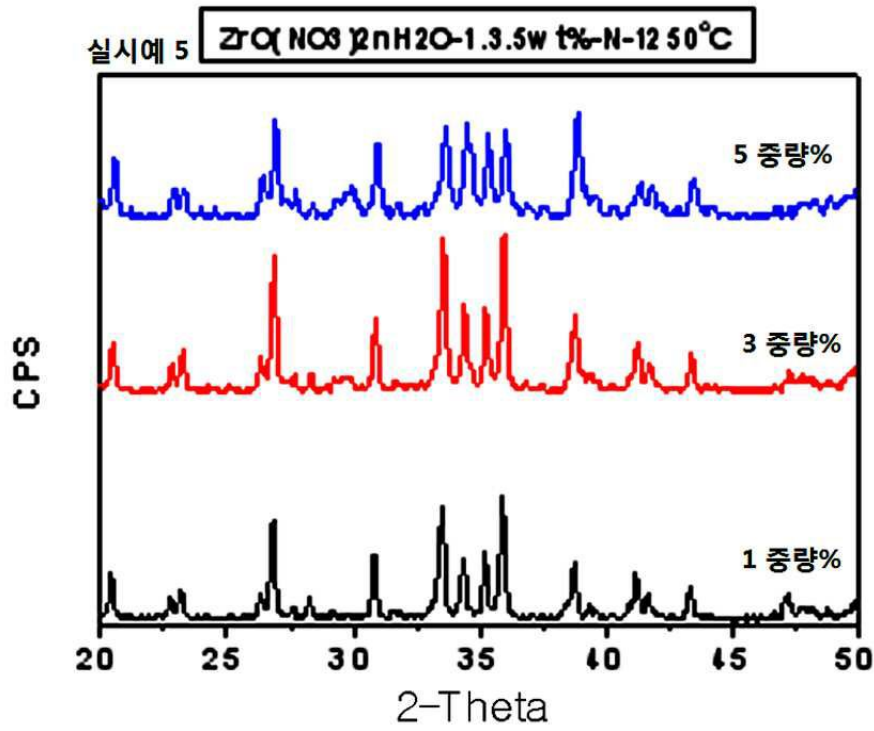
도면9



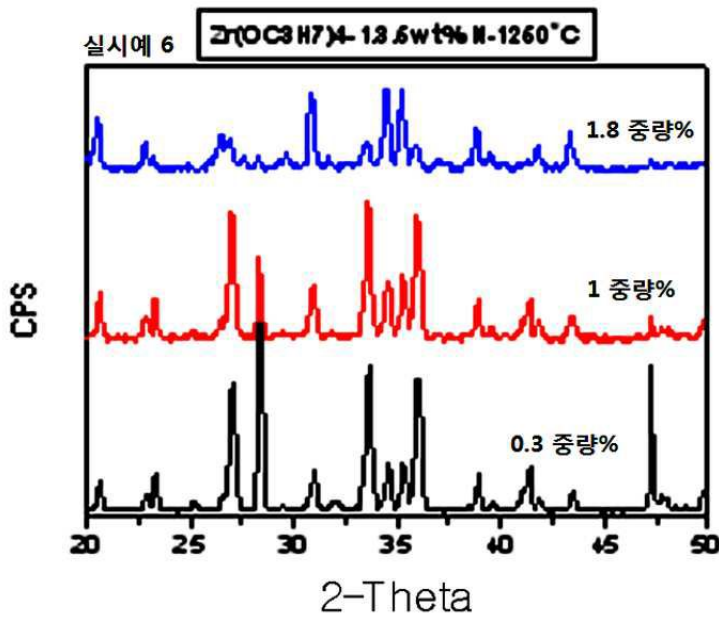
도면10



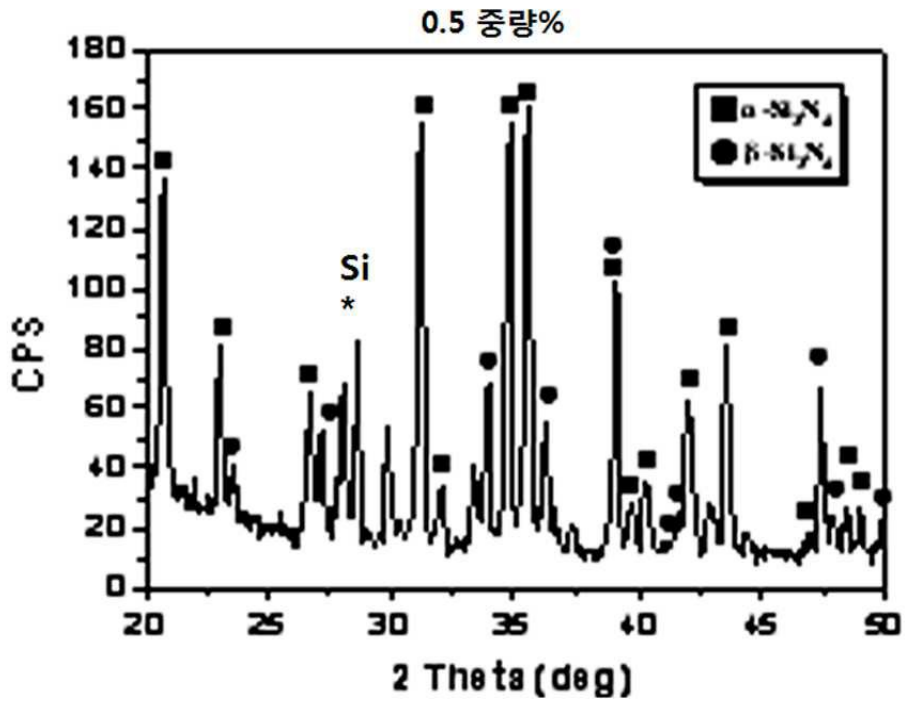
도면11



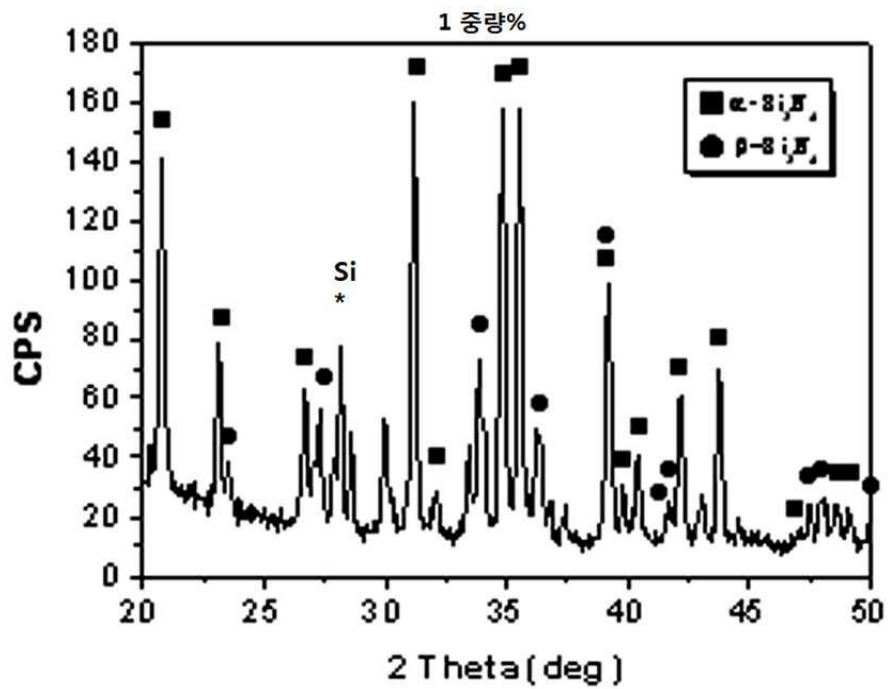
도면12



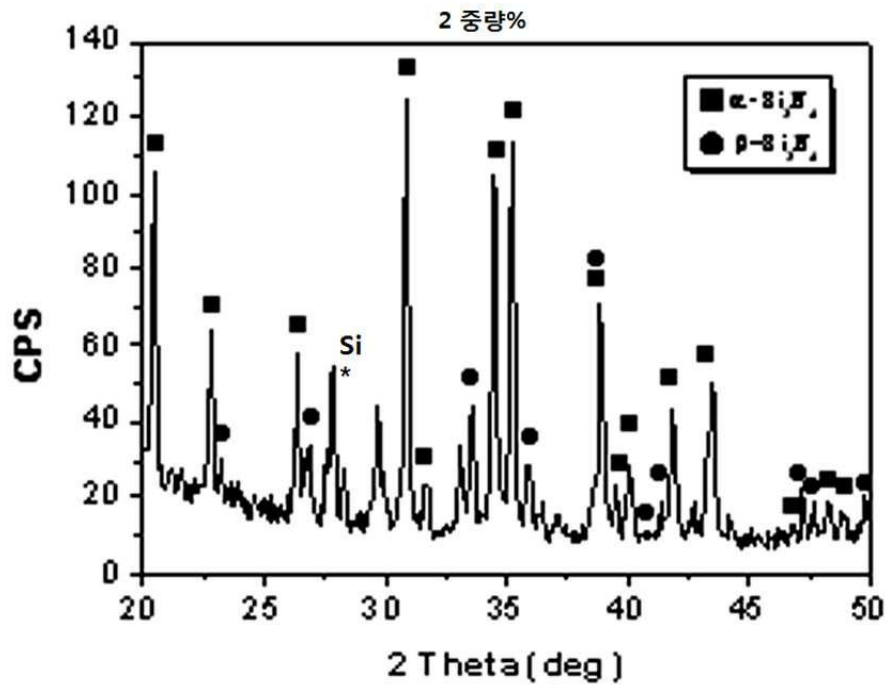
도면13



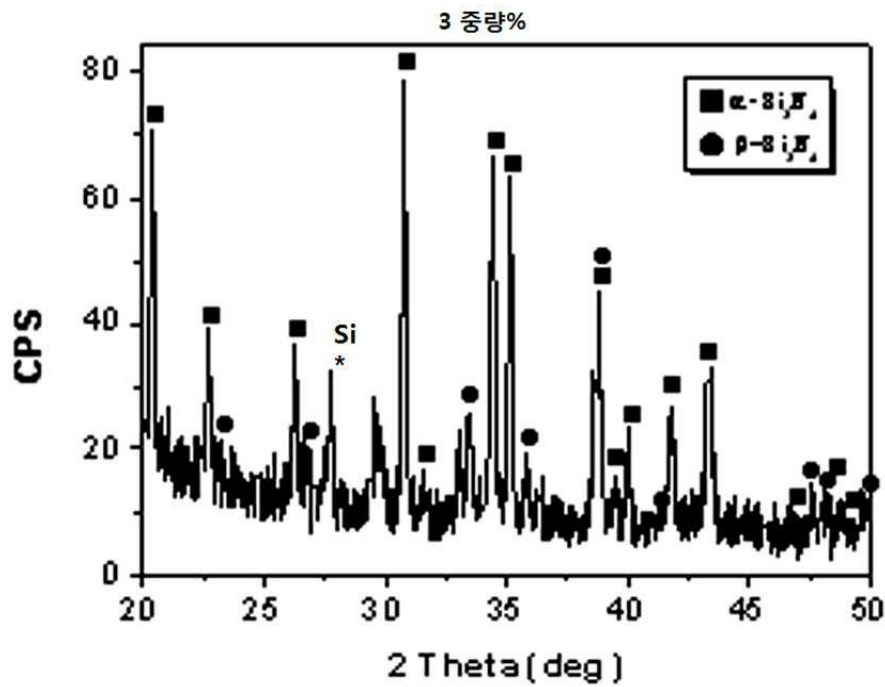
도면14



도면15

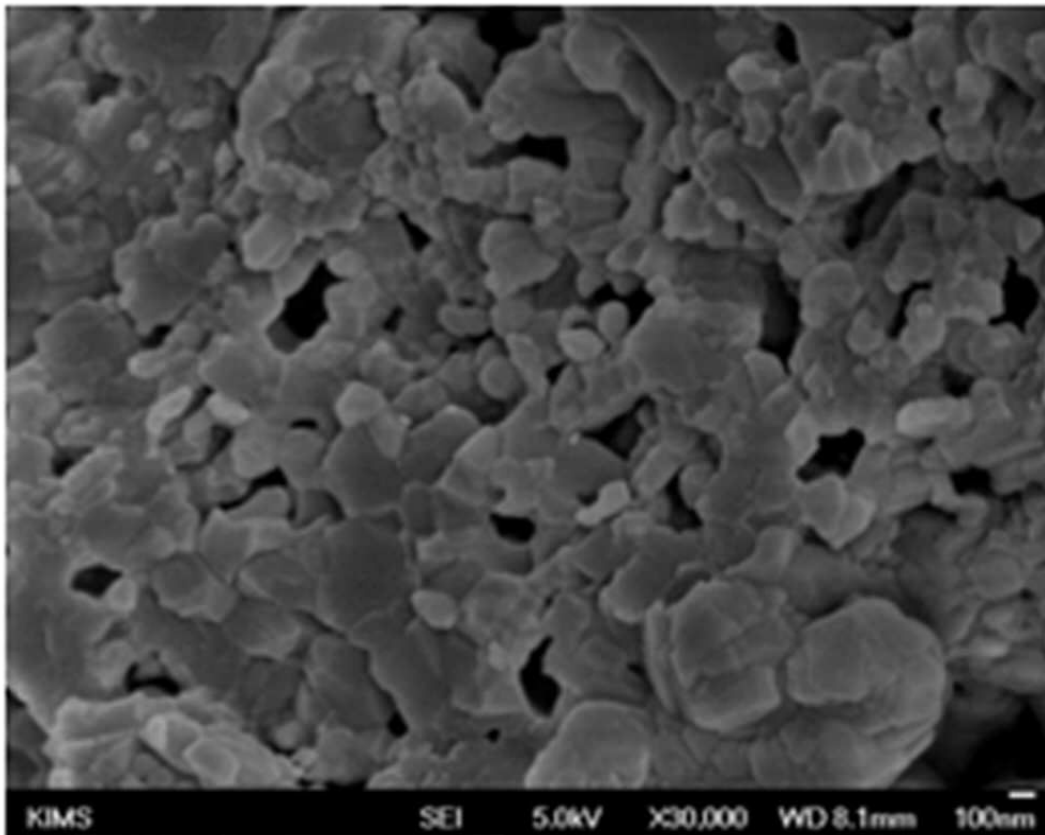


도면16



도면17

0.5 중량%, 1500 °C



도면18

1 중량%, 1600 °C

