



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0074930  
(43) 공개일자 2013년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/58 (2006.01) C04B 35/565 (2006.01)  
C04B 35/56 (2006.01) C04B 35/573 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0143051

(22) 출원일자 2011년12월27일

심사청구일자 2011년12월27일

(71) 출원인

한국기계연구원

대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)

(72) 발명자

이세훈

서울특별시 서대문구 홍제천로 194, 701호 (연희동, 우국 한마음아파트)

김해두

경상남도 창원시 진해구 진해대로789번길 24, 한솔솔파크아파트 105동 202호 (석동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강민수, 최환욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

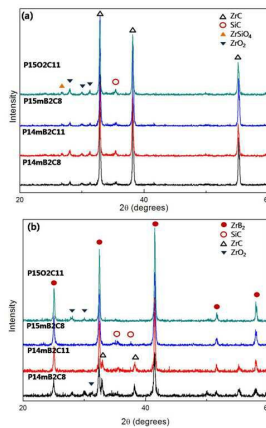
(54) 발명의 명칭 **붕화지르코늄-탄화규소 복합체 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 붕화지르코늄-탄화규소 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 지르콘과, 탄소를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계; 상기 제1혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제1합성 단계; 상기 탄화지르코늄과 탄화규소 복합체에 탄화붕소를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄을 붕화지르코늄으로 치환함으로써 붕화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제2합성 단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법을 제공한다.

이상과 같은 본 발명에 따르면, ZrB<sub>2</sub>와 SiC 복합체를 합성함에 있어서, SiC의 생성에 필요한 Si 소스를 감소시키는 보로실리케이트 유리의 생성을 방지함으로써, 서브마이크론 또는 나노미터 단위의 크기를 갖는 SiC를 정량적으로 용이하게 합성하도록 할 수 있는 작용효과가 기대된다.

**대표도** - 도6



(72) 발명자

**오현철**

인천광역시 연수구 송도동 더샵 퍼스트월드 아파트  
B동 716 호

**최성철**

서울특별시 영등포구 여의도동 삼익아파트 D-405호

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

지르콘과, 탄소를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계;

상기 제1혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제1합성 단계;

상기 탄화지르코늄과 탄화규소 복합체에 탄화붕소를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 제2혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄을 붕화지르코늄으로 치환함으로써 붕화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제2합성 단계;

를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제2혼합물을 제조하는 단계에서, 나노단위의 크기를 갖는 탄화규소를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소는 카본블랙 또는 페놀수지인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄화붕소는 밀링공정을 별도로 더 수행하여 분쇄한 것임을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 탄화붕소는 0.1 ~ 1 $\mu$ m의 평균 입도범위인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제2 합성단계를 통하여 합성된 붕화지르코늄-탄화규소 복합체는 표면에 탄소가 코팅된 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제1 합성단계에서의 합성온도는 1300 ~ 1500 $^{\circ}$ C, 합성 시간은 30분 ~ 2시간의 범위인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제2 합성단계에서의 합성온도는 1350 ~ 1550 $^{\circ}$ C, 합성 시간은 30분 ~ 2시간의 범위인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 지르콘 : 탄화붕소의 함량은 몰비 기준으로 1 : 0.6 ~ 1 : 1.4의 범위인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 지르콘 : C의 함량은 몰비 기준으로 1 : 4 ~ 1 : 6의 범위인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되어, 15 ~ 20nm의 평균 입자 크기 범위를 갖는 ZrB<sub>2</sub>와 5 ~ 10nm의 평균 입자 크기 범위를 갖는 SiC가 혼합된 응집 입자인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 붕화지르코늄-탄화규소 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 지르콘과, 탄소를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계; 상기 제1혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제1합성 단계; 상기 탄화지르코늄과 탄화규소 복합체에 탄화붕소를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄을 붕화지르코늄으로 치환함으로써 붕화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제2합성 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법을 제공한다.

**배경기술**

[0002] 전이금속 붕화물 세라믹스는 초고온에서도 우수한 물성을 발휘하는 초고온재료로 인식되고 있으며, 특히 매우 고속으로 이동하는 우주선 등 비행체에서 단열재료로 적용되는데, 이들은 2000℃에 가까운 초고온에서도 안정해야 하며, 뿐만 아니라 산화반응이나 증발 및 부식에 대한 내성이 강해야 하고, 구조물로의 열전달을 제한할 수 있도록 열확산성이 낮아야 한다.

[0003] 이 중, 붕화지르코늄(ZrB<sub>2</sub>)은 우수한 경도와 뛰어난 전기전도성 및 내열충격성을 가지고 있으며, 또한 금속 및 비금속성 용융물질과 접촉하여 뛰어난 내식성을 가지고 있어 전술한 바와 같은 우주선 등의 초고온 분야에서 엔지니어링 세라믹스로서 매우 유용하고 촉망받는 첨단 신소재로 인식되고 있다.

[0004] 그러나, ZrB<sub>2</sub>는 1300℃ 이상의 온도에서 산화저항성이 급격히 떨어지는 치명적 단점이 있으며, 따라서, 극한 환경에서의 폭넓은 적용 및 실용화를 어렵게 하는 것으로 알려지고 있다.

[0005] 이와 같은 이유를 보다 구체적으로 설명하면, ZrB<sub>2</sub>는 산소분위기 또는 대기에서 온도가 증가함에 따라 그 표면에서부터 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>로 산화되기 시작한다. 이후, 1300℃ 이상의 온도에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발이 강하게 발생하고, 이때 형성된 open channel로 산소가 침투하여 내부의 ZrB<sub>2</sub>가 산화되면서 내부로의 산화가 급격히 진행되며, parabolic mass loss kinetics가 발생한다.

[0006] 이와 같이, ZrB<sub>2</sub>가 보여주는 1300 내지 1500℃ 영역에서의 급격한 산화거동은 탄화규소(SiC)의 첨가를 통하여 억제할 수 있는 것으로 알려져 있다. SiC는 1100℃ 이상의 온도 및 산소 또는 대기 분위기에서 SiO<sub>2</sub>로 산화되며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여, 시편 표면에 보로실리케이트 유리층(borosilicate glass layer)을 형성함으로써 ZrB<sub>2</sub>의 추가적이고 급격하게 전개되는 산화 반응을 억제할 수 있다.

[0007] 또한 ZrB<sub>2</sub>에 SiC를 첨가함으로써, ZrB<sub>2</sub>의 소결 특성 및 기계적 강도를 증진시키는 역할을 한다. Chemberian et

al.은 ZrB<sub>2</sub> 대비 20vol%의 SiC 첨가를 통하여 파괴인성과 강도를 각각 5.3MPa·m<sup>1/2</sup>, 1Gpa로 증진시킬 수 있는 것으로 보고하고 있으며, Hwang et al.은 ZrB<sub>2</sub> 대비 22.4vol% SiC 첨가를 통하여 ZrB<sub>2</sub>의 이론밀도에 가까운 밀도를 얻기 위한 HP의 소결 온도를 1650℃로 감소시켰다고 보고하였다.

[0008] 그러나, 상용의 ZrB<sub>2</sub> 분말은 그 평균 입자크기가 2 내지 3마이크로미터 내외로 비교적 조대한데, 이러한 조대한 입자크기로 인해 ZrB<sub>2</sub>는 소결이 어려운 특성을 보이고 있으며, 따라서, 상용 ZrB<sub>2</sub> 분말의 소결을 위해서는 ZrB<sub>2</sub>의 분쇄공정을 별도로 거쳐서 평균 입자크기를 작게 해야 하며, 이러한 분쇄 과정 중에 ZrB<sub>2</sub> 분말의 높은 강도 및 경도 특성 때문에 분쇄 매체(볼, 자(jar) 등)가 마모되기 쉬우며 따라서, ZrB<sub>2</sub> 시편의 오염이 필수적으로 동반되는 문제점이 있었다.

[0009] 한편, SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 복합체를 제조하여 ZrB<sub>2</sub>의 특성을 개선한 연구가 이루어지고 있는데, 이 경우, SiC의 분포가 균일하게 이루어질수록 개선효과는 더 두드러진다. 이를 위하여, 나노단위의 크기를 갖는 SiC를 ZrB<sub>2</sub>에 혼합하여 세밀한 미세구조를 갖는 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합재료를 제조하려는 시도가 있었다. 그러나 나노단위의 크기를 갖는 SiC를 사용하더라도 공정 도중 발생하는 SiC의 응집 현상은 치밀화나 물성 향상의 감소를 이끌기 때문에 상용의 nano-SiC분말을 이용한 nano-SiC/ZrB<sub>2</sub> 복합재료 제조는 아직까지 성공적으로 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 ZrB<sub>2</sub>와 SiC 복합체를 합성함에 있어서, SiC의 생성에 필요한 Si 소스를 감소시키는 보로실리케이트 유리의 생성을 억제함으로써, 서브마이크론 또는 나노미터 단위의 크기를 갖는 SiC를 정량적으로 용이하게 합성하도록 하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 ZrB<sub>2</sub> 분말을 불순물의 오염없이 제조함으로써, 종래의 기계적 분쇄과정에 의해 제조되어 불순물이 혼입됨으로써 초고온 특성에 있어서 열화를 가져오는 ZrB<sub>2</sub>와는 달리, ZrB<sub>2</sub>의 초고온 특성을 보다 향상하도록 하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 서브마이크론 크기의 ZrB<sub>2</sub>를 직접 합성함으로써, 종래의 기계적 분쇄과정에 의해 마이크론 단위의 크기로 제조되는 ZrB<sub>2</sub>를 이용한 난소결성 ZrB<sub>2</sub>-SiC 복합체에 비하여, ZrB<sub>2</sub>-SiC 복합체의 소결특성을 보다 향상하도록 하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0013] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 지르콘과, 탄소를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계; 상기 제1혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제1합성 단계; 상기 탄화지르코늄과 탄화규소 복합체에 탄화붕소를 혼합하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2혼합물을 열처리하여 탄화지르코늄을 붕화지르코늄으로 치환함으로써 붕화지르코늄과 탄화규소의 복합체를 합성하는 제2합성 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 제2혼합물을 제조하는 단계에서, 나노단위의 크기를 갖는 탄화규소를 더 첨가하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 탄소는 카본블랙 또는 페놀수지인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 탄화붕소는 밀링공정을 별도로 더 수행하여 분쇄한 것이 바람직하다.

[0017] 상기 분쇄된 탄화붕소는 0.1 ~ 1 $\mu$ m의 평균 입도범위인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 분쇄공정을 거치지 않은 탄화붕소는 1 ~ 10 $\mu$ m의 평균 입도범위인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 제1 합성단계에서의 합성온도는 1300 ~ 1500℃, 합성 시간은 30분 ~ 2시간의 범위인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 제2 합성단계에서의 합성온도는 1350 ~ 1550℃, 합성 시간은 30분 ~ 2시간의 범위인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 지르콘 : 탄화붕소의 함량은 몰비 기준으로 1 : 0.6 ~ 1 : 1.4의 범위인 것이 바람직하다.

[0022] 상기 지르콘 : C의 함량은 몰비 기준으로 1 : 4 ~ 1 : 6의 범위인 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 방법에 의하여 제조되어, 15 ~ 20nm의 평균 입자 크기 범위를 갖는 ZrB<sub>2</sub>와 5 ~ 10nm의 평균 입자 크기 범위를 갖는 SiC가 혼합된 응집 입자인 것을 특징으로 하는 붕화지르코늄-탄화규소 복합체를 제공한다.

**발명의 효과**

[0024] 이상과 같은 본 발명에 따르면, ZrB<sub>2</sub>와 SiC 복합체를 합성함에 있어서, SiC의 생성에 필요한 Si 소스를 감소시키며, ZrB<sub>2</sub>의 입성장을 촉진시키는 보로실리케이트 유리의 생성을 방지함으로써, 서브마이크론 또는 나노미터 단위의 크기를 갖는 SiC를 정량적으로 용이하게 합성하도록 할 수 있는 작용효과가 기대된다.

[0025] 또한, 본 발명은 서브마이크론 크기의 ZrB<sub>2</sub>를 직접 합성함으로써, 종래의 기계적 분쇄과정에 의해 마이크론 단위의 크기로 제조되는 ZrB<sub>2</sub>를 이용한 난소결성 ZrB<sub>2</sub>-SiC 복합체에 비하여, ZrB<sub>2</sub>-SiC 복합체의 소결온도를 낮추고 소결특성을 보다 향상하도록 하는 작용효과가 기대된다.

**도면의 간단한 설명**

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 B2C9의 조성을 플라네타리 밀링한 후에 관찰한 SEM 미세구조 사진으로서, (a)는 24시간, (b)는 48시간 동안 각각 밀링한 후의 사진이다.

도 2는 원료분말을 일괄하여 혼합한 후 (a) 1350℃와 (b) 1400℃에서 각각 일괄 합성하고, 이에 대하여 X선 분석하여 나타낸 그래프이다.

도 3은 원료분말을 일괄하여 혼합한 B4C6 조성에 대하여 (a) 1350℃에서 1시간, (b) 1350℃에서 4시간, (c) 1400℃에서 1시간, (d) 1400℃에서 4시간 동안 각각 일괄 합성한 후 나타낸 SEM 미세구조 사진이다(여기서, 액상은 검은색 화살표로 나타내었다).

도 4는 원료분말을 일괄하여 혼합한 B4C6 조성에 대하여 (a) 1400℃에서 1시간 동안 일괄 합성한 후 나타낸 TEM 사진, (b)는 002 영역의 확장 이미지이다.

도 5는 합성과정에서 발생하는 반응식들에 따른 깃스 자유 에너지의 변화를 온도를 함수로 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의하여 (a) 1400 ~ 1500℃의 온도범위에서 1차 합성된 분말, (b) 1400℃의 온도에서 2차 합성된 분말에 대한 X선 분석결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 (a) 1400℃에서 합성된 P14SmB2C11 샘플 (b) 1400℃에서 합성된 P14mB2C11 샘플, (c) 1400℃에서 합성된 P1502C11 샘플을 각각 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의하여 (a) 1300℃, 1400℃의 온도에서 1차 합성할 때, 1 중량%의 나노단위의 크기를 갖는 SiC 분말을 첨가한 경우에 있어서의 X선 분석결과를, (b) 1400℃의 온도에서 2차 합성한 경우에 있어서의 X선 분석결과를 각각 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의하여 (a) 1400℃에서 2차 합성한 P13SmB2C11 샘플, (b) 1400℃에서 2차 합성한 P14SmB2C11 샘플, (c) 1400℃에서 2차 합성한 P14SmB2C11 샘플의 SEM에 의한 미세구조 사진을 각각 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 의하여 1400℃에서 2차 합성한 P14SmB2C11 분말의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 이하, 본 발명을 첨부되는 도면 및 바람직한 실시예를 기초로 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 본 발명은 종래의 기계적 분쇄과정을 통해 ZrB<sub>2</sub>의 입도를 낮추는 방법에 대한 대체의 필요성에서 고안되었으며, 따라서 서브마이크로미터(sub-micrometer) 또는 나노미터(nano-meter) 크기의 미세한 ZrB<sub>2</sub> 분말을 처음부터 합성하도록 한 것이다.

[0029] 본 발명에서는 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체를 제조하기 위하여 출발물질로서 지르콘(ZrSiO<sub>4</sub>)을 사용하였는데, ZrSiO<sub>4</sub>는

$\text{SiO}_4^{4-}$ 와  $\text{Zr}^{4+}$  간의 이온결합으로 구성되어 있는 물질로서, 그 가격이 매우 저렴하다. 지르콘은 Zr과 Si 이온이 분자레벨에서 균일하게 분포되어 있으며, 그 물비가 1:1로서  $\text{ZrB}_2$ 와 SiC로 합성한 후 SiC의 무게비가 합성체 전체 중량대비 약 25wt% 정도이다. 따라서 본 발명에서와 같이 이를 출발 원료로  $\text{ZrB}_2$ -SiC 혼합분말을 제조할 경우 매우 미세한 영역에서도 균일하게 혼합된  $\text{ZrB}_2$ -SiC 혼합분말을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

[0030] 이에 본 발명에서는 지르콘( $\text{ZrSiO}_4$ )을 이용하여 서브마이크론 단위 또는 나노단위의 크기를 가지며  $\text{ZrB}_2$ 와 SiC가 균일하게 혼합된 복합 분말을 합성하는 방법에 대하여 도출하였다.

[0031] 보다 구체적으로는 본 발명에서는, 지르콘, 탄화붕소( $\text{B}_4\text{C}$ ) 및 탄소(carbon)를 원료물질로 하여 소성단계를 복수의 단계로 유지함으로써 수 내지 수십 나노미터 크기의  $\text{ZrB}_2$ 와 SiC 복합파우더를 합성하였다.

[0032] 예비 실험으로서, 지르콘( $\text{ZrSiO}_4$ ), 탄화붕소( $\text{B}_4\text{C}$ ) 및 탄소(C)를 혼합하여 일시에 합성하는 과정을 수행하였다. 그러나, 이와 같은 경우, 합성온도가 높아지거나 합성 시간이 길어질수록 미반응 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )와 지르콘( $\text{ZrSiO}_4$ )의 양은 줄어들고  $\text{ZrB}_2$ 가 형성되었으나 과도한 입자성장(grain growth)이 발생하였으며, 이는 반응도중 형성된 산화붕소( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 및 보로실리케이트 유리(borosilicate glass) 때문이다. 특히 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)는 원료 물질 중의 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )를 조달하여 생성되므로, 탄화규소(SiC)를 생성하기 위한 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )의 양을 상대적으로 감소시킴으로써 SiC의 형성이 원활하지 않은 결과를 가져온다. 이에 대한 합성반응에서의 열역학 데이터를 조사한 결과, 전 온도 영역에서 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)를 형성하는 반응이  $\text{ZrB}_2$ 와 SiC를 합성하는 반응보다 깁스 자유에너지(gibbs free energy)가 낮은 것으로 측정되었다.

[0033] 따라서, 이와 같은 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)의 형성을 억제하는 것은 탄화규소(SiC)의 합성을 촉진 및 원활하게 하기 위한 중요한 공정 변수가 된다.

[0034] 이에, 본 발명에서는 이와 같은 보로실리케이트 유리의 생성을 억제하기 위하여 두 단계의 합성법을 수행하였다. 먼저 지르콘과 탄소를 혼합물질로 하여 이를 합성함으로써, 최종 합성물을 위한 중간 합성물인 탄화지르코늄( $\text{ZrC}$ )과 탄화규소(SiC)를 1차 합성하였다. 이후, 이들 합성된 분말에 다시  $\text{B}_4\text{C}$ 를 혼합하고, 2차 합성을 수행함으로써  $\text{ZrB}_2$ 를 수득하였다.

[0035] 최종적으로 합성된 분말은 15 내지 20nm 내외의 평균 입도를 갖는  $\text{ZrB}_2$ 와 5 내지 10nm 크기의 SiC가 균일하게 혼합된 100nm 내외의 응집 입자들로 구성되었는데, 이는 원료 분말인 지르콘에  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 분자단위에서 균일하게 혼합되어 있기 때문에, 지르코늄과 규소를 각각 원소로 하는 최종 합성분말도 균일하게 혼합된 형태로 얻을 수 있었다.

[0036] <제조예>

[0037] 본 발명의  $\text{ZrB}_2$ -SiC 복합체를 제조하기 위하여, 지르코늄(Zr)과 규소(Si) 소스(source) 물질로는 지르콘( $\text{ZrSiO}_4$ , Yakuri pure chemicals Co., Ltd.)이 사용되었고, 붕소(B)의 소스 물질로는 탄화붕소( $\text{B}_4\text{C}$ , Alfa Aeser, 99%, <math>10\mu\text{m}</math>)와 산화붕소( $\text{B}_2\text{O}_3$ , Junsei chemical Co. Ltd., 85%)가 사용되었다.

[0038] 동일 조성에서 탄화붕소와 산화붕소 두 출발물질의 비교 사용을 통하여, 각 출발물질이 입자성장(grain growth)과 합성온도 등에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

[0039] 또한, 탄소(C)의 소스 물질로는 카본블랙(carbon black)과 페놀수지(penol resin)가 사용되었다. 여기서, 페놀수지는 페놀수지 분말과 에탄올을 1 : 2의 중량 비율로 희석하여 사용하였다. 다만, 이러한 희석을 위한 혼합비율은 충분히 가변가능한 것으로서, 페놀수지 분말과 에탄올의 혼합비율에 위와 같이 한정되는 것은 아니다.

[0040] 위와 같이 준비된 각각의 출발물질들은 본 발명의 일 실시예에 따라 하기 표 1에서 나타낸 바와 같이 화학양론

적 조성비를 정하여 제조하고, 이를 B2C9조성으로 하였으며, 탄소를 과량 첨가하는 경우 과량 첨가 탄소(excess carbon)와 붕소(boron)의 효과를 확인하기 위한 B3C6, B4C6, B4C10, B6C6의 조성 또한 마련하였다.

표 1

[0041]

조성 축약형	몰(Mol)		
	지르콘(Zircon)	붕소(B)	탄소(C)
B2C9	2	2	9
B3C6	2	3	6
B4C6	2	4	6
B4C10	2	4	10
B6C6	2	6	6
mB6C6	2	6	6
mB3R9	2	3	9
mB2R10	2	2	10
P15O2C11	2	2	11
P15mB2C8	2	2	8
P14mB2C8	2	2	8
P14mB2C11	2	2	11
P14SmB2C8	2	2	8
P14mB2C11	2	2	11
P13SmB2C8	2	2	8
P13SmB2C11	2	2	11

[0042] B : raw B<sub>4</sub>C

[0043] C : carbon black

[0044] mB : milled B<sub>4</sub>C

[0045] R : phenol resin

[0046] O : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0047] S : 1중량%의 나노단위의 크기를 갖는 SiC의 첨가

[0048] P : 예비열처리 온도(×100℃)

[0049] 상기 표 1과 같은 조성으로 준비된 출발물질들을 고에너지 볼밀(high energy ball mill)을 이용하여 6시간 동안 혼합하였고, 밀링된 B<sub>4</sub>C(milled B<sub>4</sub>C)를 B 소스 물질로 사용한 별도의 mB6C6조성을 포함하도록 하여 밀링되지 않은 것(raw)으로서의 B<sub>4</sub>C와 밀링된 B<sub>4</sub>C의 입도차이가 합성에 미치는 영향을 확인하였다.

[0050] mB3R9, mB2R10 조성에서 탄소(carbon) 소스로서 페놀수지를 사용한 것은 탄소가 ZrSiO<sub>4</sub>와 B<sub>4</sub>C에 균일하게 코팅되어 합성될 때의 합성효과를 알아보기 위한 것이다.

[0051] 또한, Planetary mill(FRITSCH, Pulverisette 5)과 high energy ball mill을 이용하여 밀링함으로써, 밀링(혼합) 방법의 차이가 혼합에 미치는 영향을 살펴보았다.

[0052] 먼저, Planetary mill을 이용하여 지르코니아 볼(Nicato사)과 자(jar)를 사용하여 습식 밀링방법으로 300rpm의 회전속도로 하여 24시간 또는 48시간 동안 밀링공정을 수행하였다. 이 때, 볼(ball)과 분말의 비는 5 : 1(50g : 10g)로 고정하였으며, 용매는 벤젠을 사용하였고, 탄소(C) 소스 물질로 페놀수지를 사용한 경우에는 벤젠과 에탄올을 용매로 각각 사용하여 그 영향을 비교 분석하였다. 이후, 혼합이 완료된 혼합물을 로터리 증발장치(rotary evaporator)를 이용하여 건조하였다.



- [0053] 한편, high energy ball mill을 이용하는 경우, 건식 밀링으로 탄화텅스텐 볼(WC ball)과 자(jar)를 이용하여 6시간 동안 밀링공정을 수행하였다. 볼(ball)과 분말의 비는 10 : 1 (60g : 6g)로 고정하였다.
- [0054] 상기 두가지 밀링방법에 있어서, 볼과 분말의 비는 반드시 위와 같은 범위로 한정해야 하는 것은 아니며, 필요에 따라서 조절가능함은 물론이다.
- [0055] 본 발명에서 사용된 지르콘 : 탄화붕소의 함량은 몰비로 1 : 0.6 ~ 1 : 1.4의 범위가 바람직하다. 탄화붕소의 비율이 0.6 보다 낮을 경우 합성이 완결되지 않고 1.4 보다 클 경우 과대입성장 등의 부반응이 형성되므로 상기 범위는 임계적 의의를 갖는다.
- [0056] 또한, 본 발명에서 사용된 지르콘 : 탄소의 함량은 몰비로 1 : 4 ~ 1 : 6의 범위가 바람직하다. 탄소의 비율이 4보다 낮을 경우 합성이 완결되지 않고 6보다 높은 경우 미반응 탄소가 너무 많이 잔류하므로 상기 범위는 임계적 의의를 갖는다.
- [0057] 이후, 상기 두 가지 방법에 의해 밀링된 혼합분말을 아르곤(Ar) 분위기의 튜브로(tube furnace)와 진공분위기의 SPS(spark plasma sintering)를 이용하여 1250℃내지 1500℃의 온도범위에서 합성하였고, 승온속도는 각각 5℃/min, 50℃/min으로 하여 1시간 또는 4시간으로 유지하였다. 그 밖에도 30분 ~ 4시간의 범위에서 선택이 가능한데, 바람직한 합성온도범위는 1300 ~ 1500℃로 설정될 수 있으며, 바람직한 합성시간은 30분 ~ 2시간의 범위로 설정될 수 있는 바, 합성 온도 및 시간이 이보다 작을 경우 합성이 완결되지 않고 이보다 클 경우 과대 입성장의 부작용이 생기기 때문에 이 범위는 임계적 의의를 갖는다.
- [0058] 또한, 출발물질들을 이용하여 가능한 화학반응식들에 대한 열역학 데이터를 조사하였고, 반응 가능성이 높은 몇몇 조성식에 대하여 온도에 따른 깁스 프리에너지(Gibb's free energy)를 그래프화 하였다.
- [0059] 한편, 설정된 반응식을 토대로, 의도하지 않은 생성물의 형성을 억제하기 위하여 pre-heating 방법을 적용하여 탄화지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)를 합성하고자 하였다. 이를 위하여 ZrSiO<sub>4</sub>와 카본블랙(carbon black)만을 탄화텅스텐 볼(WC ball)과 자(jar)를 이용하여 2시간 동안 high energy ball mill을 통하여 밀링과정을 수행한 후 1300 내지 1500℃의 온도범위에서, 진공을 유지하면서 SPS 방법을 이용하여 1시간 동안 열처리함으로써, 탄화지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)를 합성하였다.
- [0060] 이와 같이 합성된 탄화지르코늄(ZrC)과 탄화규소(SiC)에 B<sub>4</sub>C 또는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 투입하여 10분간 다시 SPEX milling하여 혼합하고, 혼합된 분말을 SPS 방법을 이용하여 1300 내지 1500℃의 온도범위에서 1시간 동안 합성하였다.
- [0061] 요컨대, 실험적으로 확인된 본 발명의 바람직한 합성온도는 1350 ~ 1550℃의 범위이며, 합성시간은 30분 ~ 2시간의 범위로 설정될 수 있는 바, 합성 온도 및 시간이 이보다 작을 경우 합성이 완결되지 않고 이보다 클 경우 과대 입성장의 부작용이 생기기 때문에 이 범위는 임계적 의의를 갖는다.
- [0062] <분석 및 평가예>
- [0063] 각각의 합성된 파우더는 X-Ray Diffraction(Rigaku, D/Max 2200)과 Field Emission Scanning Electron Microscope(JEOL, JSM-7001F), Transmission Electron Microscope(JEOL, JEM 2000FXII), Laser diffraction particle size analyzer(BECKMAN COULTER™, LS I3 320)를 이용하여 분석하였다.
- [0064] A. 공정변수 및 화학적 조성에 따른 효과가 합성에 미치는 영향
- [0065] ZrB<sub>2</sub>-SiC를 합성하기 위한 화학양론적 조성인 B2C9 조성으로 24시간 또는 48시간 밀링한 후 입도분석기로 측정된 혼합 분말의 평균 입도(d50)는 4.6μm(24시간 밀링)과 1.5μm(48시간 밀링)로 측정되었다. 이와 같은 혼합 분말을 주사전자현미경으로 관찰하여 도 1에서와 같이 사진으로 나타내었다. 도 1을 통해서 확인할 수 있는 바와 같이, 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과, 측정된 입도 분석 결과와 비교하여, 실제 분말은 훨씬 미세함을 알 수 있었는데, 이는 입도 분석도중 발생한 입자간 응집 현상에 기인하는 것으로 판단된다.

- [0066] 밀링공정을 수행한 후  $ZrO_2$  ball에 의한 혼합분말에 대한 오염정도를 측정한 결과, 24시간 동안 밀링공정을 수행한 경우에는 혼합분말과  $ZrO_2$ 의 혼합조성 대비 17중량%의  $ZrO_2$ 가, 48시간 동안 밀링공정을 수행한 경우에는 31중량%의  $ZrO_2$ 가 혼합분말에 혼입된 것으로 각각 측정되었다.
- [0067] 상기 표 1에서 나타낸 5가지 조성(B2C9, B3C6, B4C6, B4C10, B6C6)을 48시간동안 밀링한 후 측정된  $ZrO_2$ 에 의한 오염도는  $B_4C$ 의 함량에 따라 위 조성별 분말 대비 27.7중량%에서 38.8중량%까지 비례적으로 증가하였다.
- [0068] 높은 경도를 갖는  $B_4C$ 는 밀링과정 중  $ZrO_2$  볼, 자(jar) 등에 의한 오염도를 증가시켰으며, 6시간 동안 고에너지 밀(high energy ball mill)을 이용하여 밀링하여 4.8 마이크로미터인 입도를 약 200nm로 미분쇄시킨  $B_4C$ 를 사용한 결과,  $ZrO_2$ 에 의한 오염도가 약 7wt%정도 감소하였다.
- [0069] 도 2는 상기와 같은 방법으로 얻어진 다양한 조성의 혼합분말들을 튜브로(tube furnace)를 이용하여 1350℃, 1400℃에서 각각 1시간 동안 합성하고, 합성된 분말을 X선 분석하여 나타낸 그래프이다. 이하, 도 2 내지 도 5는 비교 실시예로서 수행된 것으로서, 지르콘, 탄소,  $B_4C$ 를 일괄적으로 합성하는 예에 관한 것이다.
- [0070] 도시된 바와 같이, 1350℃에서 합성한 B2C9, B3C6, B4C6의 XRD 패턴을 살펴보면  $B_4C$ 의 함량이 높아질수록 미반응  $ZrSiO_4$ 과  $ZrO_2$ 의 양이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. B6C6 조성에서는 미반응  $ZrO_2$  피크가 검출된 반면  $B_4C$ 를 미분쇄하여 사용한 mB6C6의 XRD 패턴에서는 순수한  $ZrB_2$  피크만이 나타남을 알 수 있다. 이는  $B_4C$ 의 미분화로 인하여, 물질간 이동거리가 줄어들고 원료간 균일한 혼합이 이루어진 것에 기인한다.
- [0071] 또한, 순수한  $ZrB_2$ 가 형성된 B4C6 조성과 달리 과잉의 탄소(carbon)가 공급된 B4C10 조성에서는 미반응  $ZrO_2$ 와  $ZrSiO_4$ 의 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 원료분말인  $ZrSiO_4$ 는  $ZrO_2$ 와  $SiO_2$ 가 몰비로 1 : 1로 존재하고 다량의 과잉 탄소(excess carbon)가 존재하는 조성이 있음에도 불구하고 모든 조건에서 SiC 피크는 관찰되지 않았다.
- [0072] 1400℃에서 합성한 샘플들의 XRD 패턴을 보면 B4C6와 B6C6조성의 XRD 패턴에서는 순수한  $ZrB_2$  피크만이 존재하지만, 나머지 조성들의 XRD 패턴에서는 여전히 미반응  $ZrO_2$ 와  $ZrSiO_4$  피크가 관찰되었다.  $B_4C$ 의 함량이 높은 조성일수록 미반응  $ZrSiO_4$ 의 피크 강도는 감소하였고, B3C6의 조성에서는 B2C9의 조성에 비해 XRD data에서 강한  $ZrO_2$  피크 강도가 확인되었으나 잔류 지르콘( $ZrSiO_4$ )은 존재하지 않았다. 모든 경우 SiC의 피크는 관찰되지 않았다. 순수한  $ZrB_2$ 가 형성된 B4C6 조성과 달리 과잉의 탄소(carbon)가 공급된 B4C10 조성에서는 미반응  $ZrO_2$ 와  $ZrSiO_4$ 의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0073] 도 3은 단상의  $ZrB_2$  XRD 패턴이 얻어진 B4C6 조성의 합성 온도 및 시간에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- [0074] 사진으로부터 알 수 있는 바와 같이, 합성온도와 시간이 증가할수록 입자성장(grain growth)이 일어남을 확인할 수 있다. 1350℃에서 1시간 동안 합성한 분말은 대부분 미세한 분말 형상을 갖는 반면 4시간 동안 합성한 분말의 경우 육각 기둥 형태의  $ZrB_2$  결정립들이 가교하고 있는 것을 확인할 수 있다. 한편, 1400℃에서 합성한 분말들의 경우 대부분의 합성된  $ZrB_2$  분말들이 액상속에 묻혀있음을 확인할 수 있다.
- [0075] 도 4는 원료분말을 일괄하여 혼합한 B4C6 조성에 대하여 (a) 1400℃에서 1시간 동안 일괄 합성한 후 나타낸 TEM 사진, (b)는 002 영역의 확장 이미지이다.
- [0076] 도 4의 (a)로부터 알 수 있는 바와 같이, TEM으로 관찰된 구형 분말의 001 spot에서는 O, B, Si가 검출되었으며, 비정질의 형태를 띄고 있어 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)가 형성된 것임을 알 수 있었다. 또한 도 2에서 관찰되는 100nm내외의 미립자들은 TEM 관찰 및 EDS 분석 결과 도 4의 (b)로부터 알 수 있

는 바와 같이, pyro-carbon으로 확인되었다. 003 spot은 ZrB<sub>2</sub>로 300nm 정도의 크기이다.

[0077] B<sub>4</sub>C를 밀링한 후 탄소 소스로 페놀수지를 사용한 mB3R9와 mB2R10 조성의 ZrO<sub>2</sub>에 의한 오염도는 탄소 소스로 카본블랙(carbon black)을 사용한 경우에 비하여 약 5중량%정도 증가함을 측정을 통하여 확인할 수 있었다. 이는 카본블랙이 고체 윤활제(solid lubricant)로 작용하여 볼(ball)간의 윤활작용을 하였기 때문에 상대적으로 볼에 의한 오염도를 줄일 수 있었던 것으로 생각된다.

[0078] 한편, 분산매를 벤젠 대신 에탄올을 사용한 경우 ZrO<sub>2</sub>의 오염도가 50wt%로 크게 증가하였다. 따라서 이후 실험에서는 분산매로 벤젠을 사용하였다.

[0079] 승온 속도 및 합성 분위기가 분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 탄소 소스로서 카본블랙을 사용하되, 튜브로(tube furnace) 대신 SPS 방법을 이용하여 진공분위기하에서 100℃/min의 승온속도를 유지하면서 1450℃까지 승온한 후 1시간 가량 합성하였다. 그러나, XRD 패턴과 SEM 사진 등에 의해 확인한 결과, 카본블랙을 사용하여 동일한 조건에서 아르곤 분위기를 유지하면서 튜브로(tube furnace)로 합성한 조성들과 비교하여 큰 차이가 없었다. 튜브로와 SPS의 경우 승온속도가 각각 5 및 50℃/min으로 10배의 차이가 있었으나 합성물의 XRD data는 큰차이를 발견할 수 없었다. 이로부터 위의 조성들로 합성할 경우 승온속도는 결과물에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

[0080] B. 열역학적 분석

[0081] 본 발명에서는 합성과정에서 승온 도중 생성되는 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)가 SiC-ZrB<sub>2</sub> 분말의 형성을 방해할 수 있기 때문에 상기 유리의 형성에 대한 열역학적 고찰을 수행하였다.

[0082] 보다 구체적으로는 합성을 위한 온도를 상승시킴에 따라서, 출발물질들간에 발생할 수 있는 여러 가지 화학양론적 반응의 열역학 데이터를 조사하였고, 그 중 발생 가능성이 높은 반응들에 대해 온도 변화에 따른 깁스 자유에너지(Gibb's free energy) 그래프를 산출하였다.

[0083] 하기 표 2에서 반응식 1은 이상적인 화학양론 반응으로서 약 800℃ 이상의 온도에서 반응이 일어나며, 이는 도 5의 그래프로부터 알 수 있다.

표 2

열화학 방정식	
반응식 1	$2ZrSiO_4 + B_4C + 9C \rightarrow 2ZrB_2 + 2SiC + 8CO$
반응식 2	$3ZrSiO_4 + 2B_4C + C \rightarrow 3ZrB_2 + B_2O_3 + 3SiO_2 + 3CO$
반응식 3	$ZrSiO_4 + ZrO_2 + B_4C + 6C \rightarrow 2ZrB_2 + SiC + 6CO$
반응식 4	$2ZrSiO_4 + 3ZrO_2 + 3B_4C + 4C \rightarrow 5ZrB_2 + B_2O_3 + 2SiO_2 + 7CO$
반응식 5	$ZrSiO_4 + 6C \rightarrow ZrC + SiC + 4CO$

[0085] ZrSiO<sub>4</sub>는 일반적으로 1687℃에서 상분리가 발생하지만, B<sub>4</sub>C와 C에 의하여 더 낮은 온도에서 ZrO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>로 상분리가 일어나는 것으로 파악된다. 이는 도 6의 (a)와 같이 ZrO<sub>2</sub>의 오염이 없는 SPEX mill로 원료분말을 분쇄하였음에도 불구하고, 상기 원료분말을 열처리한 후 ZrO<sub>2</sub>가 형성된다는 사실로부터 알 수 있다.

[0086] 또한 ZrSiO<sub>4</sub>내에 원천적으로 존재하는 불순물과 밀링과정에 의한 입자크기 감소 역시 상분리 온도를 낮추는데 크게 작용한 것으로 보여진다. 그러나 반응식 2에 의해 일부 B<sub>4</sub>C가 ZrSiO<sub>4</sub>의 분해로부터 형성된 ZrO<sub>2</sub>와 반응하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변화되며, 상기 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)를 형성하면서 붕소(B) 소스의 부족현상을 유발하기 때문에 ZrSiO<sub>4</sub>의 상분리가 멈추며, 더 이상의 상분리가 발생되지 않는 것으로 판단된다.

- [0087] 따라서 화학양론적 조성인 B2C9에서 미반응 지르콘이 다량 검출되고 B<sub>4</sub>C의 함량이 높아질수록 미반응 ZrSiO<sub>4</sub>의 피크 강도가 감소함을 알 수 있었다.
- [0088] 한편, 모든 조성 및 온도영역에서 탄화규소(SiC)의 존재를 확인할 수 없는 이유는 대부분의 SiO<sub>2</sub>가 탄소와 반응하기 전 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)를 형성하였기 때문이다. B3C6 조성의 잔류 ZrO<sub>2</sub>가 생긴 원인도 반응식 2, 3 등에 의해 생성된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)를 형성하기 때문에 붕소(B) 소스가 부족해져서 발생한 현상으로 추측된다.
- [0089] 또한 플레너터리 밀(planetary mill)을 이용한 습식 밀링에서는 상당량의 ZrO<sub>2</sub> 오염이 발생하게 되는데(반응식 3, 4), 이 때 역시 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 발생하는 반응식 4가 우세하게 일어난다. 지르콘과 탄소가 반응하여 중간 생성물인 반응식 5에서와 같이, ZrC가 생성되는 반응은 800℃ 이상의 온도에서 가능하다. 따라서 상기 온도 이하에서 반응식 2 및 4에 의하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 형성되어 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)를 형성할 경우 고온에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발에 의한 loss가 발생하며 유리상을 다시 ZrB<sub>2</sub>, SiC로 환원시키기는 어려울 것으로 예상된다. 도 3에서 관찰되는 대형의 육각 프리즘 형태의 ZrB<sub>2</sub> grain들은 형성된 액상이 ZrB<sub>2</sub>의 dissolution-reprecipitation 과정을 유발시키면서 ZrB<sub>2</sub>의 입성장과 함께 결정성을 드러나게 했기 때문인 것으로 생각된다.
- [0090] B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>가 형성되는 반응식 2와 반응식 4가 이들 산화물이 형성되지 않는 반응식 1 및 반응식 3 보다 상온 이상의 모든 온도 영역에서 낮은 깁스 자유 에너지(gibbs free energy)를 갖기 때문에 zircon과 B<sub>4</sub>C, C를 함께 반응시킬 경우 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)의 형성을 피할 수 없다. 따라서 위에서 논의한 바와 같이 SPS를 사용하여 분위기나 heating rate를 변화시켜준 경우에도 불구하고, ZrB<sub>2</sub>-SiC 복합체의 합성을 보다 원활하게 하지는 못하였다.
- [0091] C. 2단계 합성방법
- [0092] 도 6의 (a)는 다양한 조성의 ZrSiO<sub>4</sub>와 C의 1차 혼합분말을 1400℃ 및 1500℃에서 합성한 후 측정된 XRD data이다. 도시된 바와 같이, 합성결과 ZrC와 SiC가 합성된 것을 확인할 수 있었다. 여기서, 미소량의 ZrSiO<sub>4</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 역시 관찰되었으며, 합성온도에 따른 XRD 패턴의 변화는 확인하기 어려웠다. 그러나, 과잉탄소(excess carbon)가 들어간 조성의 경우 SiC 피크 강도가 큰 것을 확인할 수 있었는데, 이는 과잉탄소가 지르콘의 분해시 형성되는 SiO(g) 상을 SiC로 환원시키기 때문이다.
- [0093] 여기서, 1차 합성온도의 범위는 1300 ~ 1500℃로 할 수 있으며, 위 범위의 합성온도는 그 온도별로 합성에 대한 큰 차이를 나타내는 변수는 아니나, 1300℃ 미만의 경우, 미반응 잔류물이 남을 수 있으며, 1500℃를 초과하는 온도는 과대 입성장이 일어날 수 있는 합성온도로서 1차 합성온도는 위 범위가 바람직하다고 할 것이다.
- [0094] 도 6(b)는 1차 합성된 분말에 B<sub>4</sub>C를 혼합하여 1400 ~ 1500℃에서 2차 합성함으로써 ZrB<sub>2</sub>-SiC 복합체를 합성시킨 분말이며, 1500℃에서 2차 합성한 조성에서는 ZrB<sub>2</sub>와 SiC 피크만을 확인할 수 있는 반면, 1400℃에서 2차 합성한 분말들에서는 ZrC가 검출되었다. ZrO<sub>2</sub>와 탄소를 이용하여 ZrC를 합성할 때에는 ZrC 격자(lattice) 안으로 산소가 녹아드는데, 합성 온도가 낮을수록 그 양이 급격히 증가한다. 그 결과 1400℃에서 2차 합성한 파우더를 ZrB<sub>2</sub>로 합성하는 공정 중, ZrC 내부의 산소와 우선적으로 반응하여 ZrB<sub>2</sub>를 형성하였기 때문에 잔류 ZrO<sub>2</sub>와 ZrC가 남게 된 것으로 보이며, 1500℃에서 2차 합성한 P15Z2B2C8 조성의 경우는 ZrC 격자 내부에 녹아든 산소 함량이 상대적으로 낮아 순수한 ZrB<sub>2</sub>-SiC만을 합성할 수 있었음을 알 수 있었다. 미반응 ZrC의 배제 및 경제적인 측면에서 볼 때, 바람직한 2차 합성온도의 범위는 1350 ~ 1550℃의 범위로 설정할 수 있을 것이다.
- [0095] 이를 반응식으로 표현하면 다음과 같다.
- [0096] 
$$2Zr_1O_3C_{(1+y-x)} + B_4C + (2x-1)C = 2ZrB_2 + 2yCO_{(g)} \quad (1)$$
- [0097] 화학양론적 조성 P14mB2C8에서는 합성후 미반응 ZrO<sub>2</sub> 피크가 나타났으나, 탄소가 과잉 첨가된 P14mB2C11조성에

서는 미반응  $ZrO_2$ 가 검출되지 않았다. 이는 과잉탄소로 인해 전처리시 남아있던 잔류  $ZrO_2$ 가 합성 중 ZrC로 합성된 것으로 생각된다.

[0098] B 소스로  $B_2O_3$ 를 사용하여 합성한 조성에서는  $ZrO_2$ 와 C를 혼합한 전처리 분말을 사용한 합성후에도 미반응  $ZrO_2$ 가 나타났으며, 1차 합성후에 존재하던 SiC 피크가 관찰되지 않았다. 이로부터  $B_2O_3$ 가  $ZrSiO_4$ 의 분해를 촉진하여 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)를 형성하며 1차 합성시 형성된 SiC를 분해시킴을 명확히 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 전처리시  $B_2O_3$ 가 형성될 수 있는 B 소스를 배제함으로써 SiC 형성을 완료시킨 후,  $B_4C$ 를 추후 첨가하여 추가로 합성함으로써, 보로실리케이트 유리(borosilicate glass)의 형성을 억제할 수 있음을 알 수 있었으며, 이를 통하여  $ZrB_2$ -SiC 혼합분말을 제조할 수 있었다. 그러나 형성된 SiC의 피크 강도는 여전히 강하게 나타나지 않았다.

[0099] 도 7의 SEM image에서 1차 합성된 분말(a)과 2차 합성되어 합성이 완료된 분말(b)을 비교하여 보면, 약간의 입성장(grain growth)이 관찰되고 있었으나, 입자크기에 큰 차이는 없는 것을 확인할 수 있다.

[0100] P15mB2C8 조성의 경우 SEM image 관찰 결과 형성된 입자들은 100 ~ 400nm 내외의 크기를 갖고 있음을 알 수 있었으며, 액상의 형성이나 hexagonal prism 형태의  $ZrB_2$  grain은 형성되지 않았다. 이와 달리, 도 7의 (c)에서와 같이 B 소스로  $B_2O_3$ 를 사용한 샘플의 경우 지르콘과 탄소를 혼합한 원료의 1차 합성을 수행하였음에도 불구하고 상당한 입성장이 진행된 것을 확인할 수 있으며, 이로부터  $B_2O_3$ 가  $ZrB_2$ 의 입성장을 촉진시킴을 명확히 알 수 있었다. 따라서, B 소스로서  $B_2O_3$ 는 바람직하지 않으며, 공정중에서  $B_2O_3$ 가 생성되지 않도록 조절해야 하는 것으로 명확히 결론내려졌다.

[0101] SiC의 형성을 촉진시키기 위하여 약 1wt%의 나노단위 크기의 SiC를 첨가한 조성인 P14SmB2C11 조성의 XRD pattern을 도 8(a)와 같이 나타내었는데, 도시된 바와 같이 P14mB2C11 조성과 비교하여 1차 합성 후  $ZrSiO_4$ 의 피크 강도가 증가하였음을 확인할 수 있었고, P14SmB2C8 조성의 경우 P14mB2C8조성에 비하여 ZrC의 피크 강도가 확연하게 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 도 6의 (b) 및 도 8의 (b)를 참고하면, 1400°C에서  $B_4C$ 를 첨가하여 2차 합성한 경우, 나노단위의 크기를 갖는 SiC를 첨가한 조성은 순수한  $ZrB_2$ 와 SiC만 합성되나, 나노단위의 크기를 갖는 SiC가 첨가되지 않은 조성에서는 ZrC가 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 형성된 SiC의 피크 강도는 나노단위의 크기를 갖는 SiC를 소량 첨가한 경우 뚜렷히 증가하였으며, 이로부터 첨가된 나노단위의 크기를 갖는 SiC가 지르콘의 carbothermal reduction에 의한 SiC 형성을 촉진시키는 것을 알 수 있었다.

[0103] 도 9는 나노단위의 크기를 갖는 SiC를 첨가한 후, 1300°C 및 1400°C에서 1차 합성한 분말의 형상이다. 도 9의 (a), (b)를 참고하면, 1차 합성한 분말들은 대부분 100nm내외의 크기를 나타내었으며, 이는 ZrC-SiC상 형성 완결 여부에는 큰 영향을 받지 않았다. 한편, 도 9의 (c)를 참고하면, 2차 합성을 통해 최종 합성된  $ZrB_2$ -SiC 혼합분말 역시 입성장은 거의 일어나지 않았으며 대부분 100nm 이하의 매우 미세한 혼합분말을 형성하였다.

[0104] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의하여 1400°C에서 2차 합성한 P14SmB2C11 분말의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

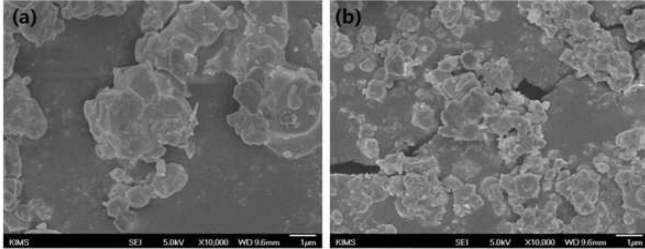
[0105] 도 10의 (a)에서 도시된 바와 같이, 40nm이하의 결정립들의 표면이 대부분 pyro-carbon으로 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 10의 (b)를 보면 pyro-carbon으로 둘러싸인 내부의 입자의 long range order를 확인할 수 있으며, 형성된 입자의 결정립 크기는 5 ~ 20nm 내외로 매우 미세하였다. 또한, 도 10의 (c)에서 알 수 있는 바와 같이, 얻어진 입자는 대부분 5 ~ 20nm 내외의 매우 미세한 결정립으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 한편, 도 10의 (d)에서 알 수 있는 바와 같이, EDS 분석 결과 5 ~ 20nm 내외의 결정립은  $ZrB_2$ 와 SiC임을 확인하였으며, 100nm 내외의 크기를 갖는 비교적 조립인 입자는 미반응된  $B_4C$ 였다.

[0106] EDS 매핑 결과 Zr과 Si는  $B_4C$  입자가 존재하는 영역 이외에는 비교적 균질하게 분포하는 것을 알 수 있었으며, 분자 단위에서  $ZrO_2$ 와  $SiO_2$ 가 균일하게 혼합된  $ZrSiO_4$ 의 공정 조건 최적화를 통하여 5 ~ 20nm 내외의 매우 미세하며 균질하게 혼합된 nano  $ZrB_2$ -SiC 혼합분말을 합성할 수 있었다.  $ZrB_2$ 는 15 ~ 20nm, SiC는 5 ~ 10nm로 SiC가 더 미세하였다.

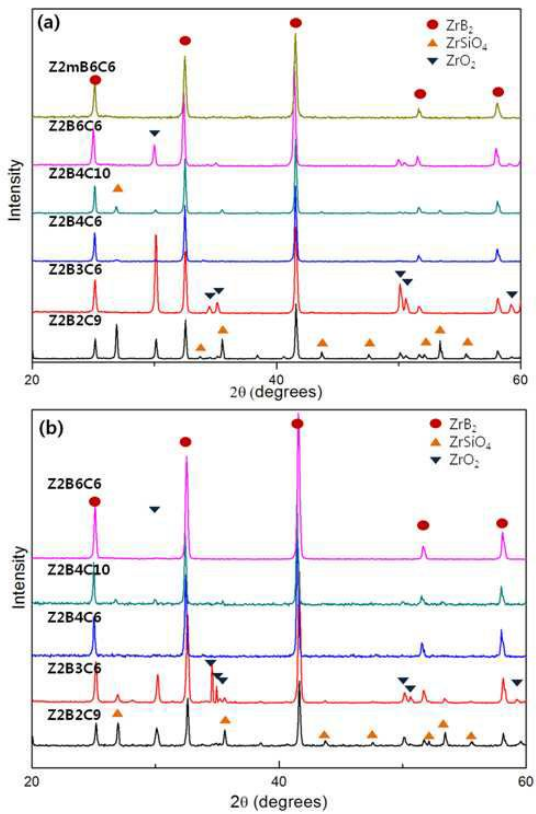
[0107] 이상과 같이 본 발명을 그 실시예를 기초로 상세히 설명하였으나, 본 발명은 적시한 실시예에 의해 한정 해석되어서는 아니되며, 본 발명의 보호범위는 하기의 특허청구범위의 해석에 의하여 결정되어야 함은 자명하다 할 것이다.

도면

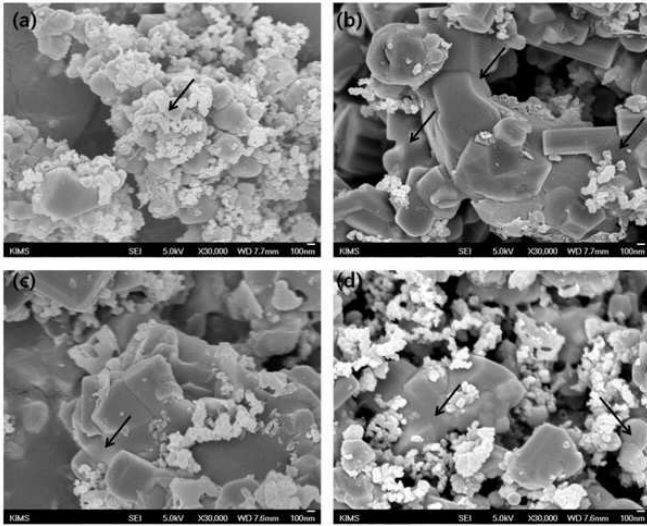
도면1



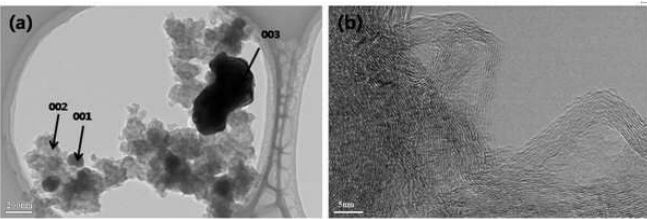
도면2



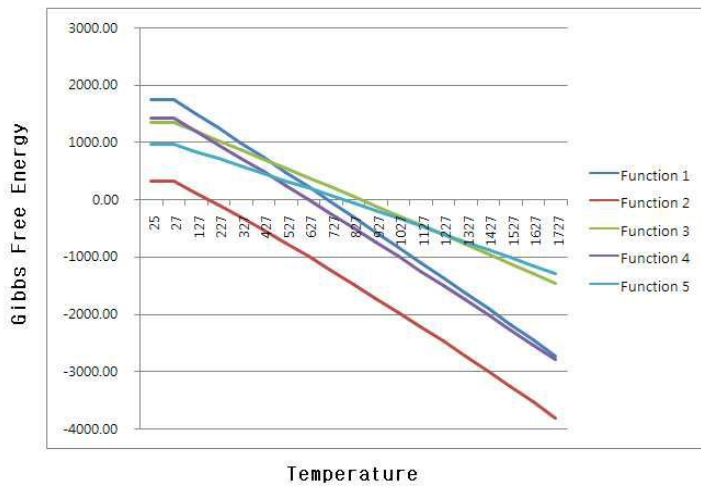
도면3



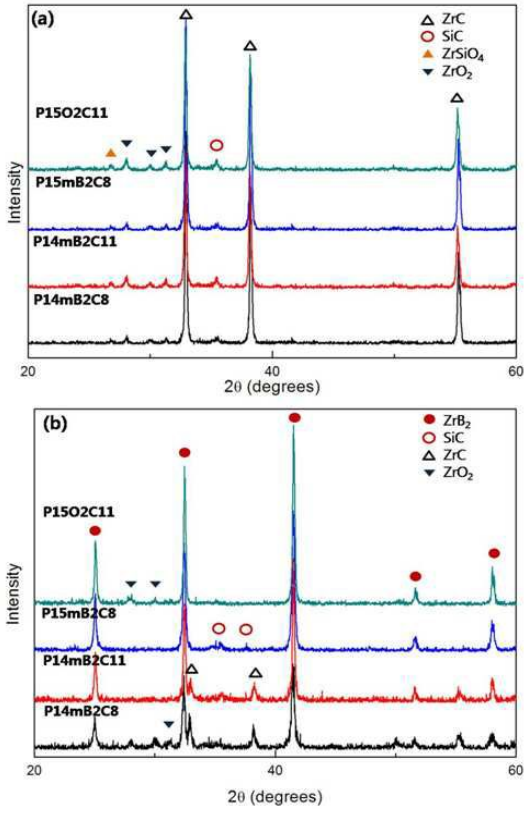
도면4



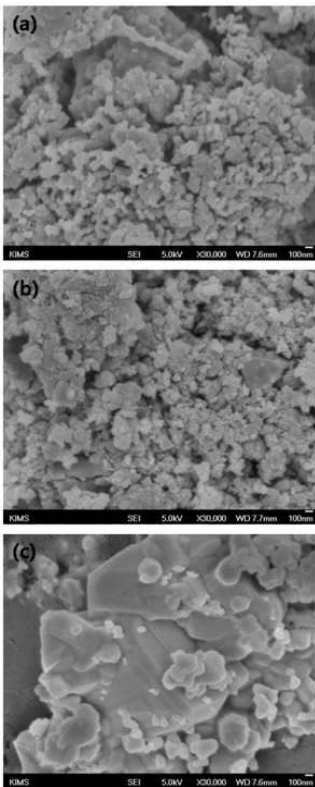
도면5



도면6

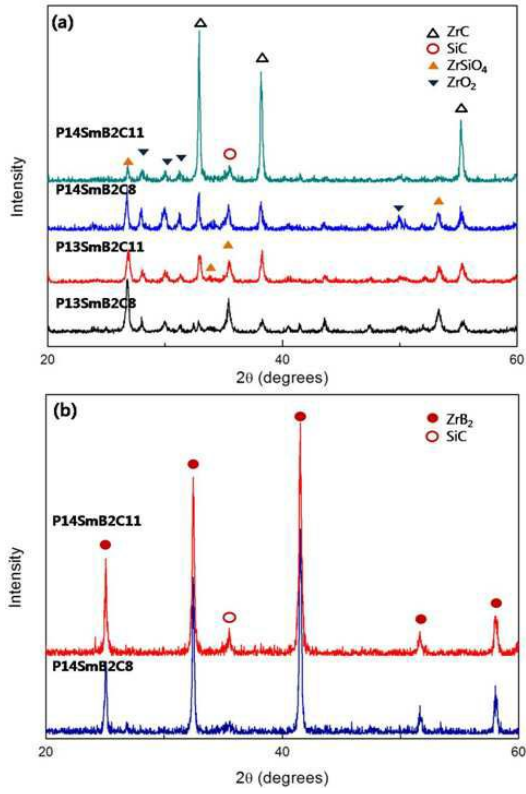


도면7

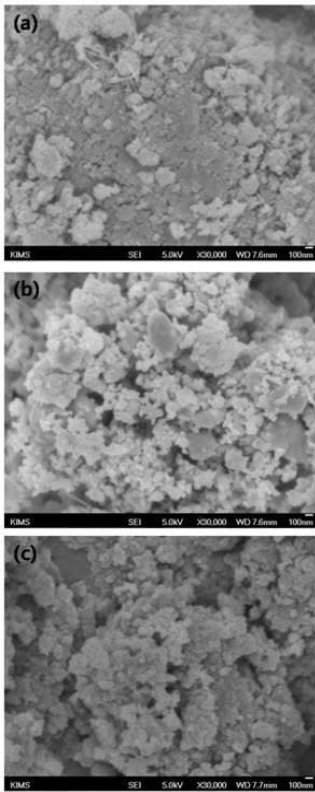




도면8



도면9



도면10

