



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0118835
(43) 공개일자 2010년11월08일

(51) Int. Cl.

C01B 31/36 (2006.01) C04B 35/565 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0037741

(22) 출원일자 2009년04월29일

심사청구일자 2009년04월29일

(71) 출원인

한국기계연구원

대전 유성구 장동 171번지

(72) 발명자

이세훈

서울특별시 은평구 녹번동 대림아파트 1동 603호

김해두

경상남도 창원시 반림동 현대아파트 107동 1304호

다나카 히데히코

3-19-1, 3-109 아즈마, 츠쿠바-시, 이바라키-현,
306-0031 일본국

(74) 대리인

최환욱, 강민수

전체 청구항 수 : 총 11 항

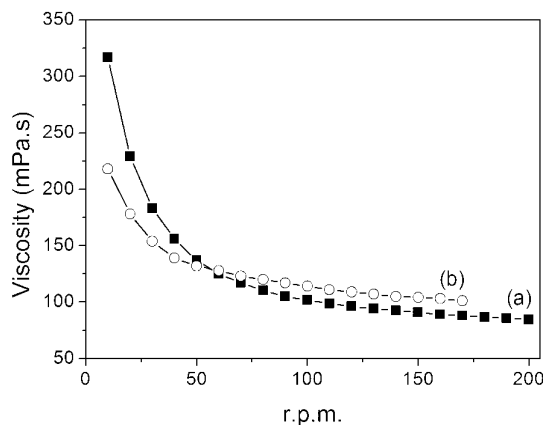
(54) 하소하여 제조한 A 1-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하소하여 제조한 A1-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 섬유상의 탄화규소(SiC fiber)와 입자상의 탄화규소(SiC particle)의 복합체를 제조하는데 있어서, 소결조제로서 A1+B+C, A1+B4C+C, A14C3+B+C, 또는 A14C3+B4C+C의 혼합물을 1300 ~ 1900℃ 범위의 온도에서 하소하여 얻어진 분말들, 예를 들어 Al8B4C7 및 Al3BC3 중에서 선택되는 적어도 하나를 선정하고, 이를 입자상의 탄화규소와 혼합하여 고농도의 슬러리로 제조한 후, 위 슬러리를 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 함침하고 이를 소결함으로써, 기존의 탄화규소 소결온도보다 낮은 온도에서 소결을 함에도 불구하고, 치밀하며 섬유뿔힘현상을 구현할 수 있는 탄화규소 복합체의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 탄화규소를 소결하여 복합체를 제조하기 위하여, 전술한 소결조제를 별도로 합성하여 제조하도록 함에 특징이 있으며, 위 소결조제는 입자상의 탄화규소와 혼합되어 고농도의 슬러리로 제조함에도 불구하고 일정수준 이하의 점도를 유지하여 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 원활히 침투되도록 할 수 있고, 따라서 고농도 슬러리에 기인한 치밀화된 탄화규소 복합체를 얻을 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

섬유상의 탄화규소와 입자상의 탄화규소를 이용한 탄화규소 복합체를 제조함에 있어서,

하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제, 입자상의 탄화규소 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 제조된 슬러리를 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 함침하는 단계; 및

상기 함침된 섬유상의 탄화규소 매트릭스를 소결하는 단계;

를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 소결조제는 Al 및 Al_4C_3 중에서 선택되는 적어도 어느 하나, B 또는 B_4C 중에서 선택되는 적어도 어느 하나, C를 각각 화학양론적으로 혼합한 후 하소하여 제조됨을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 하소온도는 1300 ~ 1900℃이며, 환원분위기 30분 내지 4시간 열처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 Al-B-C계 소결조제는 $Al_8B_4C_7$ 및 Al_3BC_3 중에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 슬러리는,

슬러리 전체 부피 대비 상기 탄화규소는 30 ~ 50 부피%, 슬러리 전체 중량대비 상기 Al-B-C계 소결조제는 5 ~ 15 중량%로 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 슬러리는 교반시 측정되는 점도가 5 ~ 120 mPa.s인 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 입자상의 나노 탄화규소는 25 ~ 200 nm의 크기를 가지며, 소결온도는 1525 ~ 1700℃의 범위이고, 복합체의 밀도는 이론밀도의 96.5 ~ 99.5%인 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 소결과정에서 소결유지시간은 3시간 ~ 1분의 범위인 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 입자상의 서브마이크론 탄화규소는 0.2 ~ 0.8 μm 의 크기를 가지며, 소결온도는 1525 ~ 1700 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위이고, 밀도는 이론밀도의 97 ~ 99.5%인 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 소결과정에서 소결유지시간은 3시간 ~ 1분의 범위인 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되어,

파괴시 섬유뿔현상이 발생하는 것을 특징으로 하는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용하여 제조되는 탄화규소 복합체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 섬유상의 탄화규소(SiC fiber)와 입자상의 탄화규소(SiC particle)의 복합체를 제조하는데 있어서, 소결조제로서 Al+B+C, Al+B₄C+C, Al₄C₃+B+C, 또는 Al₄C₃+B₄C+C의 혼합물을 1300 ~ 1900 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 하소하여 얻어진 분말들, 예를 들어 Al₈B₄C₇ 및 Al₃BC₃ 중에서 선택되는 적어도 하나를 선정하고, 이를 입자상의 탄화규소와 혼합하여 고농도의 슬러리로 제조한 후, 위 슬러리를 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 함침하고 이를 소결함으로써, 기존의 탄화규소 소결온도보다 낮은 온도에서 소결을 함에도 불구하고, 치밀하며 섬유뿔현상을 구현할 수 있는 탄화규소 복합체의 제조방법을 제공한다.

배경기술

[0002] 최근들어, 핵융합 발전 실용화 기술 개발이 진행중이다. 이를 위해 반드시 해결해야 할 중요한 기술적 과제로, 플라즈마 안정성 문제 외에 핵융합 에너지를 열로 교환하는 기술과 핵융합 연료를 생성하는 기술 등을 들 수 있다. 특히 중성자 조사에 의해 삼중수소(T) 증식 및 열교환이 일어나는 부분을 증식블랭킷(blanket)이라고 하는데, 증식블랭킷은 삼중수소 증식재 및 중성자 증배재, 구조재, 냉각재, 차폐체 등으로 구성되며, 사용하는 증식재의 종류에 따라 고체형 증식 블랭킷과 액체형 증식 블랭킷으로 구분된다. 고체형 증식 블랭킷은 Li이 포함된 세라믹 증식재가 사용되며, 냉각재로서 물과 헬륨이 사용된다. 대표적 고체증식재로는 Li₂TiO₃, Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄ 등이 있으며, 고체형 증식 블랭킷에서는 반드시 중성자 증배재인 Be, Be-Ti 합금 등을 필요로 한다. 액체형 증식 블랭킷의 대표적 증식재로는 용융염을 포함하여 액체형 Li, PbLi, FLiBe (LiF-BeF₂), FLiNaBe 등이 있으며, 액체형 증식 블랭킷은 별도의 중성자 증배재를 필요로 하지 않고, 액체형 증식재 자체가 증식 및 증배재의 역할을 수행함과 동시에 냉각재의 역할도 하게 된다. 고체형 증식 블랭킷은 상대적으로 기술적 성숙도가 높아 핵융합 상용화에 사용이 유력한 방식의 증식블랭킷이다.

- [0003] 한편, 이러한 블랑켓 재료로서, 금속계와 SiC/SiC 복합체가 연구되고 있는데, 중성자 손상(damage) 특성이 양호해야 하며, 장시간 사용과 고온 환경에서 물성이 우수해야하는 블랑켓 재료의 특성상 SiC/SiC 복합체가 매우 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나, 이와 같은 SiC/SiC 복합체에 관한 물성연구 및 제조, 접합연구가 아직 확립되어 있지 않아 소재개발의 여지가 많으며 고온, 조사환경 하에서의 성능에 대한 불충분한 자료 확보로 많은 연구개발이 요구되고 있다.
- [0004] 이러한 SiC/SiC 복합체를 제조하는 기존의 방법으로는 MI (melt infiltration), PIP (precursor impregnation and pyrolysis), CVI (chemical vapor infiltration) 법 등이 있는데 이들 방법으로 제조된 복합체의 경우, 그 방법이 대개 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 전구물질을 주입하는 방법에 의함에도 불구하고 개기공(open pore)이 형성되는 문제가 발생하여 복합체의 최종밀도를 소기하는 바와 같이 구현하기 어려울 뿐만 아니라, 반응하지 아니하고 남은 잔류 규소(residual silicon)가 존재하기 때문에, 핵융합 발전소의 내부 재료로서 사용가치가 극히 낮은 수준이다.
- [0005] 이를 해결하기 위해서 고온가압법(HP, hot press method)을 응용하여 소결공정을 수행하는 NITE(Nano-Infiltration and Transient Eutectic)법이 개발되었던 바, 이 경우 난소결성을 갖는 탄화규소 분말의 높은 소결온도를 낮추기 위해서 반응성이 큰 나노미터 크기의 탄화규소 분말을 사용하는데, 이와 같은 나노미터 크기 탄화규소는 그 자체가 매우 고가일 뿐 아니라, 이를 소결함에 있어서도 1800℃ 이상의 소결온도를 유지하여야 하여 경제성이 떨어지며, 또한 가압장치라는 특성과 장치가 용량적으로 제한되는 면이 있어 특정형태의 블랑켓만 제조할 수 있거나 일정크기 이상의 블랑켓을 제조할 수 없다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 핵융합로의 블랑켓 재료로 사용되는 탄화규소 복합체를 제조하기 위하여, 제조과정 중 소결조제와 입자상의 탄화규소 혼합물을 슬러리로 제조하되, 슬러리를 고농도로 유지하면서도 점도를 낮춤으로써 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 전반적으로 함침되도록 하여 소결온도를 낮춤과 동시에 치밀화된 탄화규소 복합체를 얻을 수 있도록 하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 또한, 본 발명은 저온 소결에 의해서도 치밀화된 탄화규소 복합체를 얻을 수 있도록 하며, 소결방법에 있어서도 고압 소결방법이 아닌 일반 소결방법을 사용할 수 있고, 특히 입자상의 탄화규소를 선정함에 있어서도 서브 마이크론 크기의 것을 선택할 수 있어, 탄화규소 소결체의 제조비용을 절감할 수 있도록 하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명은 저온 소결에 의해 제조되었음에도 불구하고, 핵융합로의 블랑켓 재료로 사용되기에 전혀 손색이 없는 탄화규소 소결체를 제조하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0009] 본 발명은 전술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 섬유상의 탄화규소와 입자상의 탄화규소를 이용한 탄화규소 복합체를 제조함에 있어서, 하소하여 제조한 A1-B-C계 소결조제, 입자상의 탄화규소 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리를 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 함침하는 단계; 및 상기 함침된 섬유상의 탄화규소 매트릭스를 소결하는 단계;를 포함하여 구성되는 하소하여 제조한 A1-B-C계 소결조제를 이용한 탄화규소 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 상기 소결조제는 A1 및 A1₄C₃ 중에서 선택되는 적어도 어느 하나, B 및 B₄C 중에서 선택되는 적어도 어느 하나, C를 각각 화학양론적으로 혼합한 후 하소하여 제조됨이 바람직하다.
- [0011] 상기 하소온도는 1300 ~ 1900℃의 범위이며, 환원분위기에서 30분 내지 4시간 열처리하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 A1-B-C계 소결조제는 Al₈B₄C₇ 및 Al₃BC₃ 중에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 슬러리는, 슬러리 전체 부피 대비 상기 탄화규소는 30 ~ 55 부피%, 슬러리 전체 중량대비 상기 A1-B-C계 소결조제는 2.5 ~ 15 중량%로 하여 제조되는 것이 바람직하다.

- [0014] 상기 슬러리는 교반시 측정되는 점도가 5 ~ 120 mPa.s인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 입자상의 나노 탄화규소는 25 ~ 200 nm의 크기를 가지며, 소결온도는 1525 ~ 1700℃의 범위인 것이 바람직하며, 복합체의 밀도는 이론밀도의 96 ~ 99.5%이다.
- [0016] 상기 소결과정에서 소결유지시간은 1분 ~ 3시간의 범위인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 입자상의 서브 마이크론 탄화규소는 0.2 ~ 0.8 μm의 크기를 가지며, 소결온도는 1525 ~ 1700℃의 범위인 것이 바람직하고, 복합체의 밀도는 이론밀도의 97 ~ 99.5%이다.
- [0018] 상기 소결과정에서 소결유지시간은 1분 ~ 3시간의 범위인 것이 바람직하다.
- [0019] 또한, 본 발명은 전술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 파괴시 섬유뿔힘현상이 발현되는 하소하여 제조한 Al-B-C계 소결조제를 이용하여 제조되는 탄화규소 복합체를 제공한다.

효과

- [0020] 이상과 같은 본 발명에 의하면, 탄화규소 복합체를 제조하는 과정에서 입자상의 탄화규소와 소결조제가 혼합된 슬러리의 농도 및 점도를 효과적으로 조절하여 입자상의 탄화규소들을 섬유상의 탄화규소 사이에 균일하게 함침시킬 수 있으며, 저온소결을 함에도 불구하고, 치밀한 탄화규소 복합체를 제조할 수 있는 작용효과가 있다.
- [0021] 또한, 본 발명에 의하면, 복합체의 성형단계에서 높은 밀도를 얻을 수 있기 때문에, 반응성을 높이기 위하여 굳이 나노크기의 탄화규소 분말을 사용할 필요가 없고, 소결시에도 가압소결이 아닌 일반소결방법을 사용할 수 있어 블라켓 등 제품의 형태나 크기에 제한이 없으며, 전체적인 공정비용을 크게 절감하는 작용효과가 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에 의하면, 핵융합로의 블라켓 재료로서 충분히 기능하도록 할 수 있는 복합체를 제조할 수 있는 작용효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명은 첨부되는 도면과 바람직한 실시예를 기초로 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0024] 본 발명은 기존의 NITE 공정을 사용해야만 하는 기존 방법의 한계성을 배제하기 위하여 Al+B+C, Al+B₂C+C, Al₄C₃+B+C, 또는 Al₄C₃+B₂C+C의 혼합물을 1300 ~ 1900℃ 범위의 온도에서 하소하여 얻어진 분말들, 예를 들어 Al₈B₄C₇ 및 Al₃BC₃ 중에서 선택되는 적어도 하나를 소결조제로서 사용하여 기존의 공정보다 매우 낮은 온도에서 소결을 함으로써 저렴한 서브 마이크론 크기의 입자상의 탄화규소 원료를 사용함에도 불구하고, 실용적인 밀도가져 치밀하며, 섬유 뿔힘 현상이 발생하고, 블라켓 등 최종제품의 형상과 크기도 자유롭게 조절할 수 있는 탄화규소 복합체를 제조하는 것이다.
- [0025] (1) 소결조제의 제조
- [0026] 본 발명에서 소결조제로서 사용한 Al-B-C계 합성물은 그 일 실시예로서 Al₈B₄C₇ 혹은 Al₃BC₃로 제조되었고, 바람직하게는 분말형태로 합성되었으며, 알루미늄(Al) 및 탄화알루미늄(Al₄C₃), 붕소(B) 및 탄화붕소(B₂C) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 및 탄소(C)를 화학양론적으로 혼합한 후 1300 ~ 1900℃, 바람직하게는 약 1800℃의 환원분위기에서 30분 ~ 4시간, 바람직하게는 1 ~ 3 시간 열처리하여 제조하였다. 이때, 바람직하게는 아르곤 분위기에서 소결과정을 진행하였다. 얻어진 상기 소결조제는 이를 XRD 분석한 결과 대체로 순수한 단상임을 알 수 있었다.
- [0027] 위와 같은 열처리 온도와 시간범위는 화학양론적으로 결함이 없는 Al₈B₄C₇ 혹은 Al₃BC₃의 제조를 위한 임계적 의의를 갖는다.
- [0028] 이와 같이 제조된 소결조제는 이를 위와 같이 별도로 합성하여 제조함으로써 사용하였다는 점에 있어서도 본 발명의 특징을 이루며, 이는 별도로 합성하지 않고, Al, B 및 C를 별도로 각각 준비하고 이를 섬유상의 탄화규소

매트릭스에 함침하여 사용하는 경우에는 달성할 수 없는 차별점이 있음을 유념하여야 한다.

- [0029] 도 1에서는 본 발명에 의해 제조되는 소결조제 $Al_3B_4C_7$ 과 Al, B 및 C의 혼합 분말을 각각 슬러리로 제조한 후 이를 교반하고, 교반된 직후 이에 관한 점도를 측정하여 나타내었는데, 도시된 바와 같이 본 발명에 의한 소결조제 슬러리는 50 부피%에 관한 것이고, 혼합분말 슬러리는 10 부피%에 관한 것임에도 불구하고 모든 교반조건 하에서 그 점도가 매우 유사한 값을 나타냄을 알 수 있었다.
- [0030] 즉, 함침공정을 위해서는 적정 수준의 점도를 갖는 슬러리가 제조되어야 하는 바, 종래의 혼합분말의 경우 적은 농도임에도 불구하고 높은 점도값을 나타내므로 농도를 더 높이기 어려운 문제점이 있어 고농도의 슬러리를 제조할 수 없었고, 따라서, 이와 같은 슬러리를 사용하는 경우에는 치밀화된 복합체를 얻을 수 없음을 알 수 있었다.
- [0031] 즉, Al, B 및 C의 혼합 분말을 본 발명에 의한 소결조제와 화학양론적으로 동일하게 하여 그 자체로 소결조제로 사용하는 것은 종래의 기술로서, 이 경우 위 혼합 분말의 함침시에 입자의 크기가 Al 및 B 분말이 섬유상의 탄화규소 매트릭스 내부에 존재하는 좁은 공극을 메우는 효과가 있으므로, 위 탄화규소 매트릭스의 깊숙한 부분까지 위 혼합 분말이 침투할 수 없으며, 따라서 제조되는 복합체의 치밀화를 달성할 수 없음은 물론, 침투되지 않은 부분의 섬유상의 탄화규소는 고온 고압 소결시 서로 직접 닿게 되면서 위 섬유상을 중심으로 복합체가 전체적으로 쉽게 변형되는 문제점이 있다.
- [0032] 한편, 도 2에서는 본 발명의 일 실시예에 의한 소결조제를 사용하여 제조한 복합체와 Al, B 및 C의 혼합 분말을 소결조제로 하여 제조한 복합체를 섬유상의 탄화규소를 단면으로 하여 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다.
- [0033] (a)는 Al, B 및 C의 혼합 분말을 소결조제로 하여 제조한 탄화규소 복합체이며, (b)는 본 발명의 일 실시예에 의한 소결조제를 사용하여 제조한 탄화규소 복합체로서 도시된 바와 같이, (a)의 경우는 소결조제가 섬유상의 탄화규소 사이에 제대로 함침되지 아니하여, 소결과정에서 섬유상의 탄화규소끼리 접촉하여 섬유상의 단면이 변형된 모습을 나타내고 있으며, (b)의 경우는 본 발명에 의한 소결조제가 섬유상의 탄화규소 사이에 제대로 함침되어 각 섬유상을 지지해 줌으로써 섬유간 접촉을 방지하여 개별 섬유 단면의 원형이 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 의한 소결조제를 사용하는 경우 섬유상의 탄화규소의 형상을 소결과정중에도 그대로 유지시켜줄 수 있는 효과가 입증될 수 있었다.
- [0034] 섬유상이 상호 접촉하여 변형되는 경우에는 응력이 가해지는 경우 접촉되는 섬유상간에 파괴경로가 쉽게 생성되어 섬유뿔힘현상 대신 섬유가 파단되는 현상이 발생되므로 바람직하지 않다.
- [0035] 또한, $Al_3B_4C_7$ 또는 Al_3BC_3 를 소결조제로서 별도로 합성하면, 위 합성된 소결조제는 단순한 밀링(milling)공정에 의해서 대략 0.5 마이크로미터 이하의 미분말로 분쇄가 쉽게 이루어질 정도로 강도가 낮은 물질이 되며, 분산조건을 충족하는 한, 이를 입자상의 탄화규소 분말과 혼합하는 경우에도 함침이 용이하게 되므로, 섬유상의 탄화규소 매트릭스 내 깊숙한 곳까지 쉽게 침투하여 소결시 치밀화를 이룰 수 있으며, 당연히 섬유상의 변형을 억제할 수 있게 된다.
- [0036] 즉, 소결조제를 별도로 합성하여 사용하느냐 각 구성물질을 혼합하여 직접 사용하느냐의 차이점은 매우 크며, 이러한 소결조제의 합성에 관한 기술적 사상은 그 자체로서 특징을 갖는다고 할 것이다.
- [0037] 종래의 NITE 공정에 사용된 소결조제는 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 혼합물로서 단상의 Al_3BC_3 혹은 $Al_3B_4C_7$ 보다 고농도의 슬러리를 제조하기 힘들 뿐 아니라, 동일한 양의 소결조제를 첨가하는 경우에도 탄화규소의 치밀화를 위해서 더 높은 온도가 요구 되는 문제점이 있으며, 본 발명은 위 소결조제들을 이용하여 이러한 문제점들을 개선하였다.
- [0038] (2) 혼합물의 제조
- [0039] 위와 같이 합성된 소결조제를 분쇄하고, 이를 입자상의 탄화규소와 함량을 변화시키면서 혼합하였다. 이 때, 위 혼합물을 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 함침하기 위하여 습식으로 혼합하여 슬러리를 제조하였다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 의하여 슬러리를 제조함에 있어서, 입자상의 탄화규소는 나노범위 크기의 것과 서브마이크론 크기범위의 것을 각각 사용하였는데, 슬러리 전체 부피 대비 상기 탄화규소는 30 ~ 50 부피%, 슬러리 전체

중량대비 상기 Al-B-C계 소결조제는 5 ~ 15 중량%로 하여 혼합하여 제조하였다.

- [0041] 도 3에서는 본 발명의 일 실시예에 의한 소결조제와 탄화규소의 혼합물에 관한 슬러리와 순수하게 탄화규소만으로 구성된 슬러리를 각각 제조하여 교반한 후 이와 같이 교반된 직후 슬러리의 점도를 각각 측정하여 이를 그래프로 나타내었다. 이 때, 입자상의 탄화규소는 일 실시예로서 서브 마이크론 단위의 탄화규소를 사용하였다. 한편, 도시되지는 아니하였으나, 나노크기의 입자상 탄화규소는 동일 농도에서 이보다 높은 점도를 갖는 경향을 나타낸다.
- [0042] 도시된 바와 같이, 동일한 교반조건 하에서 본 발명에 의하여 제조되는 슬러리가 탄화규소만으로 제조된 슬러리보다 점도가 낮음을 알 수 있었는데, 본 발명에 의하여 실용적으로 의미있도록 제조되는 슬러리의 점도는 탄화규소 30 ~ 45 부피%의 범위에서 5 ~ 80 mPa.s의 범위값을 나타내었으며, 순수한 탄화규소 45 부피% 만으로 이루어진 슬러리는 약 100 mPa.s의 값을 나타내어, 본 발명에 의한 슬러리가 순수하게 탄화규소만으로 제조되는 슬러리에 비하여 섬유상의 탄화규소 매트릭스에 더 쉽게 함침될 수 있음을 추론하게 하였다.
- [0043] 이는 순수한 Al₃BC₃는 50 부피% 까지 슬러리 제조가 가능한 반면 순수한 탄화규소는 45 부피% 까지만 가능할 정도로 Al₃BC₃가 순수한 탄화규소 보다 우수한 분산 특성을 나타내고, 더불어 Al₃BC₃와 탄화규소간에 분산을 저해하는 응집 반응이 생기지 않기 때문이다.
- [0044] (3) 소결과정에 의한 복합체의 제조
- [0045] 위와 같이 함침과정이 완료된 복합체 성형체를 소결하여 탄화규소 복합체를 제조하였다. 전술한 바와 같이, 본 발명에 의해 제조되는 복합체는 이론밀도의 약 99.4%를 나타내었다.
- [0046] 본 발명에서는 두 가지 크기범위를 갖는 입자상의 탄화규소를 각각 사용하여 탄화규소 복합체를 제조하였는데, 하나는 25 나노미터 ~ 200 나노미터의 크기 범위를 갖는 탄화규소이며, 이 경우 소결온도는 1525 ~ 1700℃의 범위이고, 복합체의 밀도는 이론밀도의 96.5 ~ 99.5%에 해당하는 상대밀도를 나타내었다. 이 때, 소결유지시간은 3시간 ~ 1분의 범위로 조절하였다.
- [0047] 위 소결온도 범위는 섬유뿔현상을 구현함과 동시에 실용적인 의미를 갖는 밀도를 구현하기 위하여 설정된 임계적 범위로서 1525℃ 이하의 온도로 소결하는 경우, 복합체의 의미있는 상대밀도를 구현하기 어려우며, 1700℃의 온도범위를 넘는 경우에는 섬유과절현상으로 인하여 섬유뿔현상이 거의 일어날 수 없는 결과가 되므로, 위와 같은 소결온도범위에서 임계적 의의를 갖는다. 이는 기존의 NITE 공정에서 사용하였던 소결온도 1800℃ 보다 100℃ 이상 낮은 온도이다. 한편, 본 발명은 소결유지시간도 중요한 요인이 되는 바, 3시간 ~ 1분의 유지시간 범위에서는 섬유뿔현상과 치밀화를 동시에 달성할 수 있다.
- [0048] 이와 관련하여, 도 4에서는 나노크기 범위를 갖는 입자상의 탄화규소를 사용하여 각 소결온도에서 제조한 복합체를 파절하여 그 파단면을 전자현미경 사진으로 나타낸 것이다. (a)에 도시된 1700℃에서 10분간 소결하여 제조한 복합체의 경우와는 달리, (b)에 도시된 바와 같이, 1600℃에서 3분간 소결하여 제조한 복합체의 경우, 섬유상의 탄화규소 형상이 잘 나타나 있으며, 이로부터 본 발명에 의한 복합체는 기존의 탄화규소 소결온도보다 낮은 온도에서 소결함에도 불구하고 섬유뿔현상이 잘 관측되는 양호한 물성의 탄화규소 복합체를 얻을 수 있었다.
- [0049] 세라믹의 경우 취성과파괴에 따른 낮은 신뢰성이 상용화의 큰 장애물이 되고 있는데, 세라믹 복합체는 섬유뿔현상이 재료의 파괴에 사용되는 에너지를 흡수함으로써 균열의 파국적 진행을 방지하여 준다. 따라서 섬유뿔현상이 발현될 경우 세라믹 복합체는 취성재료 임에도 불구하고 높은 파괴인성과 신뢰성을 나타내게 되므로, 섬유뿔현상의 발현으로부터 복합체의 물성의 우수성을 판단할 수 있다. 반면에 더 높은 온도에서 소결한 경우 섬유과절에 의하여 섬유뿔현상이 발생되지 아니하며, 모든면이 동일수준의 평면범위에서 취성과파괴됨을 알 수 있었다.
- [0050] 한편, 본 발명의 일 실시예에 의하여 서브마이크론 범위의 크기를 갖는 입자상의 탄화규소를 이용한 복합체를

제조하였는데, 상기 입자상의 탄화규소는 0.2 마이크로미터 ~ 0.8 마이크로미터의 크기를 가지며, 소결온도는 1525 ~ 1700℃의 범위이고, 복합체의 밀도는 이론밀도의 97 ~ 99.5%이다. 이 때, 소결유지시간은 3시간 ~ 1분의 범위로 하였다.

[0051] 위와 같은 소결온도 및 유지시간의 범위로부터 최적의 물성을 갖는 탄화규소 복합체를 얻을 수 있었다. 이는 기존의 NITE 공정에서 사용하였던 소결온도 1800℃ 보다 100℃ 이상 낮은 온도이다. 위 소결온도와 유지시간의 임계적 의의는 전술한 나노미터 크기의 탄화규소를 사용한 경우에서와 같으므로, 위 내용으로 갈음하기로 한다.

[0052] 이와 관련하여, 도 5에서는 서브마이크론 크기 범위를 갖는 입자상의 탄화규소를 사용하여 각 소결온도에서 제조한 복합체를 파절하여 그 파단면을 전자현미경 사진으로 나타낸 것이다. 도시된 바와 같이, 1650℃에서 10분간 소결하여 제조한 복합체의 경우, 섬유상의 탄화규소 형상이 잘 나타나지 않으나, 그보다 낮은 온도인 1550℃에서 10분간 소결하여 제조한 복합체의 경우, 섬유상의 탄화규소형상이 잘 관측되는 바, 섬유뿔현상이 양호함을 알 수 있었다.

[0053] 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 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0054]

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 제조되는 소결조제 $Al_8B_4C_7$ 과 Al, B 및 C의 혼합 분말을 각각 슬러리로 제조한 후 이에 관한 점도를 측정하여 나타낸 그래프로서, (a)는 슬러리 전체 부피 대비 본 발명에 의한 소결조제 50 부피%의 점도측정값이고, (b)는 슬러리 전체 부피 대비 Al, B, C 혼합물 소결조제 10 부피%의 점도 측정값이다.

[0056] 도 2는 (a) Al, B 및 C의 혼합 분말을 소결조제로 하여 제조한 복합체와 (b) 본 발명의 일 실시예에 의한 소결조제를 사용하여 제조한 복합체를 섬유상의 탄화규소를 단면으로 하여 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

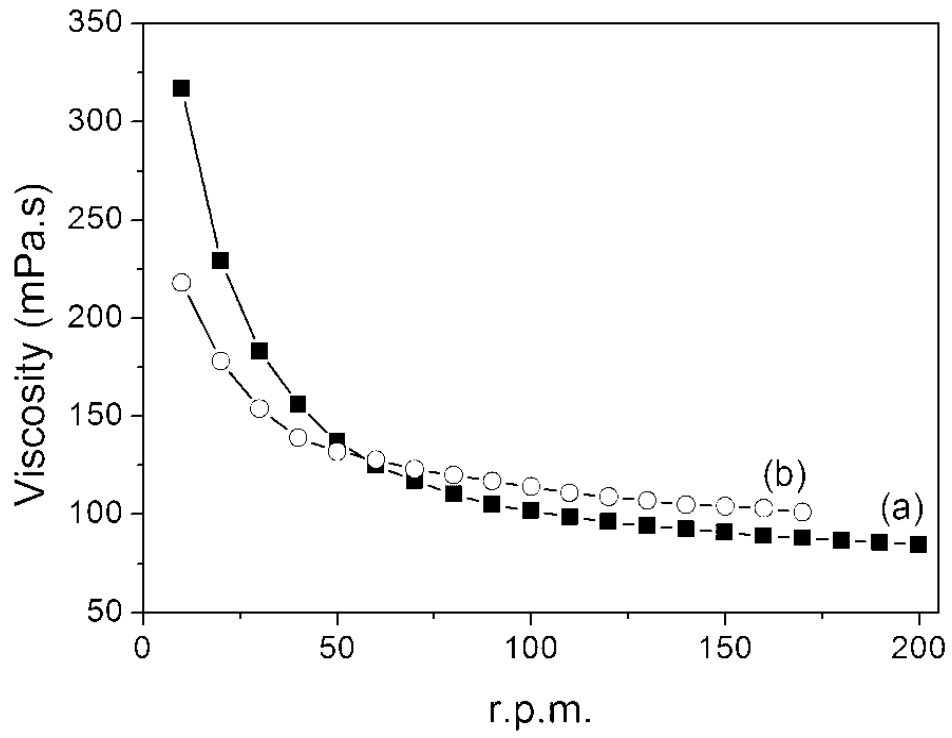
[0057] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 소결조제와 탄화규소의 혼합물에 관한 슬러리와 순수하게 탄화규소만으로 구성된 슬러리를 각각 제조하여 교반한 후 이와 같이 교반된 직후 슬러리의 점도를 각각 측정하여 나타낸 그래프로서, (c) 슬러리 전체 부피 대비 30 부피%의 입자상 탄화규소와 슬러리 전체 중량 대비 10 중량%의 Al_3BC_3 를 혼합하여 제조한 슬러리의 점도값, (d) 슬러리 전체 부피 대비 45 부피%의 입자상 탄화규소와 Al_3BC_3 혼합체로 (이때 조제의 양은 탄화규소 중량 대비 10 중량%) 제조한 슬러리의 점도값, (e) 슬러리 전체 부피 대비 45 부피%의 입자상 탄화규소를 단독으로 하여 제조한 슬러리의 점도값을 각각 나타낸다.

[0058] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 나노크기 범위를 갖는 입자상의 탄화규소를 사용하여 각 소결온도에서 제조한 복합체를 파절하여 그 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진으로서, (a) 1700℃에서 10분간 유지하여 소결한 복합체, (b) 1600℃에서 10분간 유지하여 소결한 복합체를 각각 나타낸다.

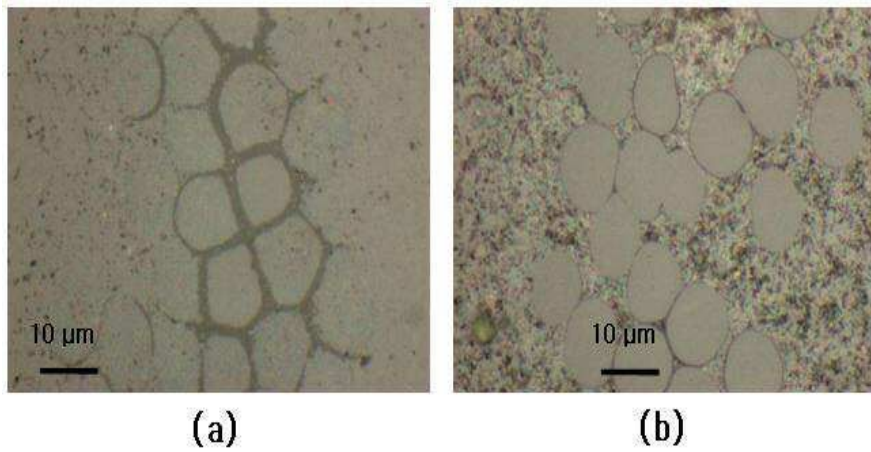
[0059] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 서브마이크론 크기 범위를 갖는 입자상의 탄화규소를 사용하여 각 소결온도에서 제조한 복합체를 파절하여 그 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진으로서, (a) 1650℃에서 10분간 유지하여 소결한 복합체, (b) 1550℃에서 10분간 유지하여 소결한 복합체를 각각 나타낸다.

도면

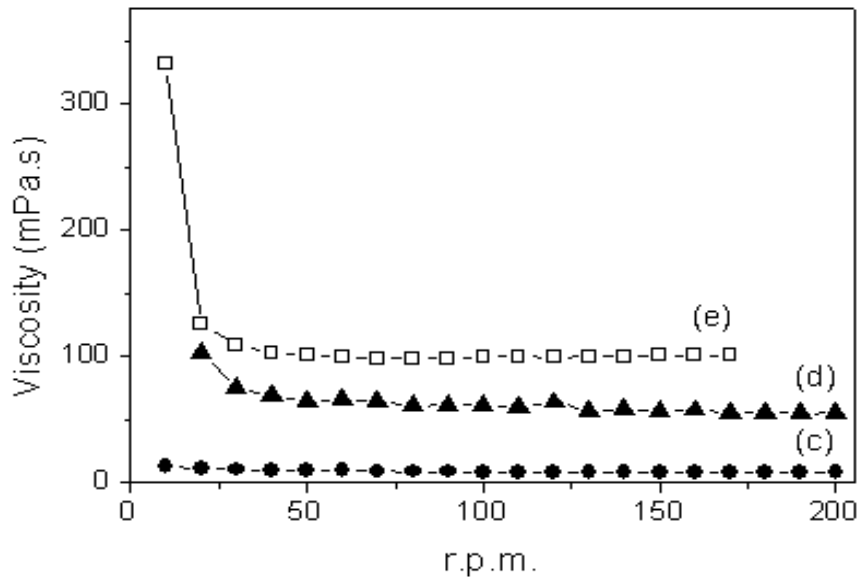
도면1



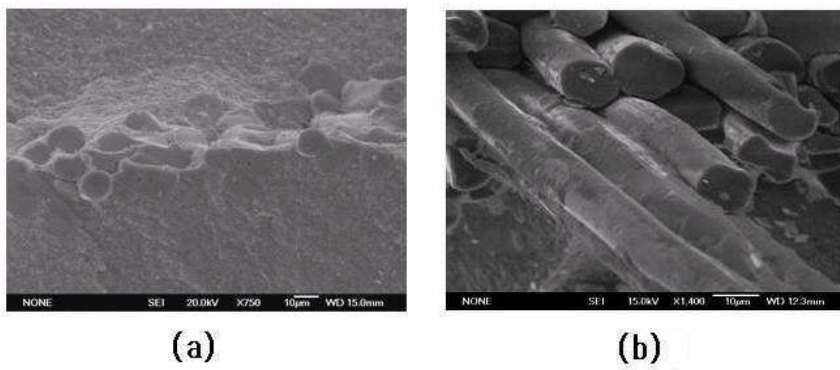
도면2



도면3



도면4



도면5

