

염화지르코늄(IV)으로부터 질화지르코늄 미분체의 합성에 관한 연구

김영우 · 장윤식 · 박홍채 · 오기동
부산대학교 무기재료공학과
(1988년 3월 15일 접수)

A Study on the Synthesis of Fine Zirconium Nitride Powder from Zirconium Chloride(IV)

Yeong-Woo Kim, Youn-Sik Jang, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received March 15, 1988)

요 약

질소가스 유통하에서 $ZrCl_4$ 의 Al 환원에 의한 질화지르코늄(ZrN) 미분체의 합성을 온도구간 $200^\circ\sim 1050^\circ C$ 에서 시도하였다.

ZrN 은 $600^\circ C$ 부근에서 생성되기 시작하였으며, 반응이 느린 경우 중간생성물, Al_3Zr 이 생성되었다. $1050^\circ C$, 1시간 반응으로 단상의 ZrN 미분체(입경: $0.1\sim 10\ \mu m$)을 얻을 수 있었고, 이때 ZrN 의 격자상수 및 crystallite 크기는 각각 $4.5787\ \text{\AA}$ 및 $360\ \text{\AA}$ 이었다. 주사형전자현미경 관찰에 의하면 ZrN 분말은 쉽게 응집하는 경향이 있었다. ZrN 생성을 위한 결보기활성화에너지는 약 $13.2\ \text{Kcal/mole}$ ($750^\circ\sim 1000^\circ C$) 이었다.

ABSTRACT

ZrN powder was prepared from the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al by the halogenide process in nitrogen gas flow (100-150 ml/min) at the temperatures from 200° to $1050^\circ C$.

ZrN powder was formed about $600^\circ C$ and in the slow nitriding reaction, however, an intermediate product of Al_3Zr was formed. The fine powder ($0.1\sim 10\ \mu m$) of single phase ZrN was obtained at $1050^\circ C$ after 1 hour. The lattice parameter and crystallite size of ZrN were $4.5787\ \text{\AA}$ and $360\ \text{\AA}$, respectively. According to SEM observation, the particles were apt to agglomerates. The apparent activation energy for the formation of ZrN was approximately $13.2\ \text{kcal/mole}$ ($750^\circ\sim 1000^\circ C$).

1. 서 론

질화지르코늄(ZrN)은 고용점($2980^\circ C$), 고경도(비소경도: $1500\ \text{kg/mm}^2$)를 보유하고, 화학적 안정성이 우수하여 내열재료, 절삭, 연마재료로서 이용되고 있

다. 한편 금속적인 성질을 갖고 있어 cermet 재료, 전자재료, 전극재료로서 이의 응용이 기대된다.¹⁾

ZrN 의 합성에 관한 연구는 직접합성법^{2,3)}, 기상석출법⁴⁾, 열분해법⁵⁾ 및 힐로겐화물법⁶⁾에 관한 것이 주제를 이루고 있으며, 지르코니아(ZrO_2)를 질소분

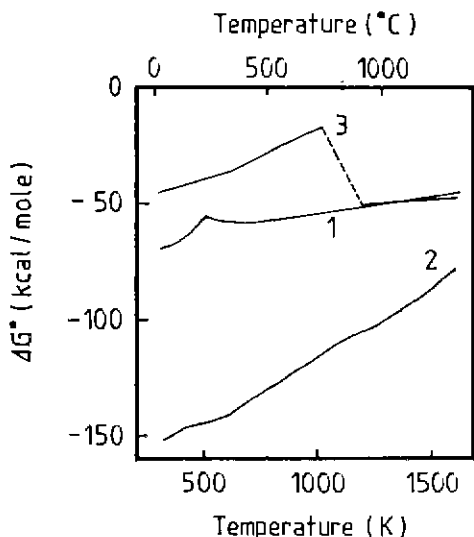
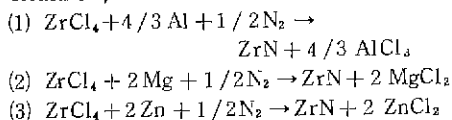


Fig. 1. Free energy changes of formation for the system of $ZrCl_4$ -Al- N_2 gas.^{(11), (12)}
Reaction ;



위기하에서 환원질화하는 방법⁷⁻⁹⁾도 보고되어 있다.

T. Mukaibo 등¹⁰⁾ (1966년)에 의해 처음으로 시도된 할로겐화물법은 용접, 비점이 비교적 높고, 상온에서 고체로 존재하는 승화성 금속할로겐화물을 환원제의

존재하에서 비금속분말 또는 기체와 반응시켜 비산화물을 얻는 링법으로, 이 방법은 원료인 할로겐화물을 쉽게 얻을 수 있으며, 비교적 낮은 온도인 1000°C 전후에서 반응이 완료되고, 반응분위를 제어하면 순수한 생성물을 얻을 수 있다는 장점으로 인하여 널리 이용되고 있다. 이때 환원제로는 Al, Mg, Zn 분말이 주로 사용된다. 이들 환원금속 존재하에서 ZrN의 생성 반응에 대한 생성자유에너지를 변화는 Fig. 1과 같다.^{11, 12)} 이로부터 ZrN의 자발적인 생성이 가능하다는 것을 알 수 있다.

할로겐화물에 의한 환원질화반응을 주로 정온법¹¹⁾으로 연구되고 있으며, 승온법에 의한 보고는 거의 없는 것 같다. 따라서 본 연구에서는 $ZrCl_4$ 를 출발원료로 사용하여 Al 환원에 의한 ZrN 분말의 합성을 온도 구간 200°~1050°C에서 승온법으로 시도하여 합당한 생성조건 및 반응기구를 검토하고, 아울러 합성분말의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1 시료조제

시약급의 $ZrCl_4$ (Junsi 사제, 순도 99%)와 금속 Al 분말 (Yakuri 화학공업사제, 순도 99%)를 질소가스분위기의 글러브상자 내에서 시료 혼합비(몰비) Al : $ZrCl_4$ = 4 : 3 및 3.2 : 3 이 무게급 조합하였다.

2-2 환원질화반응

합성장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. N_2 가

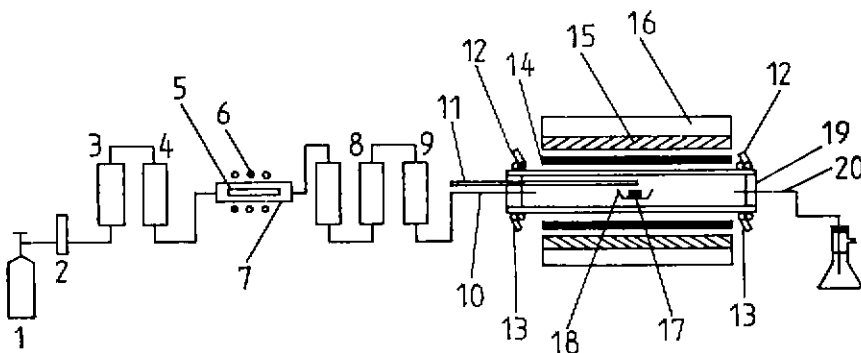


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus for preparation of ZrN.

- | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1. cylinder (N_2) | 2. flowmeter | 3. P_2O_5 |
| 4. P_2O_5 | 5. activated copper | 6. heating element |
| 7. pyrex tube | 8. silica gel | 9. zeolite |
| 10. gas inlet | 11. Pt-Rh thermocouple | 12. cooling water inlet |
| 13. cooling water outlet | 14. SiC heating element | 15. alumina brick |
| 16. ceramic fiber insulator | 17. sample | 18. mullite boat |
| 19. silicon rubber | 20. gas outlet | |

스(순도 99.999%, O₂ : 0.0003%, dew point : -53 °C)의 정제는 환성화 구리로 탈산소를 행하고, P₂O₅, 실리카겔, 지오리이트를 사용하여 수분을 제거하였다.

조합한 시료 약 1 g을 플라이트 boat에 담아 용융 알루미늄 노심관(내경 : 28 mm, 길이 : 580 mm)에서 반응시켰다. 승온 전 반응관내로 N₂ 가스를 충분히 흘려 보내 질소분위기로 한후, N₂ 가스를 100 ~ 150 ml/min으로 흘려보내면서 150 °C/hr로 승온하여 소정의 온도에서 질화반응 시킨 후 상온까지 냉각시켰다.

가열로의 발열체는 소결탄화규소이며, 노내의 온도는 Pt/Pt-Rh (13%) 열전대로 측정하였다.

2-3 분석방법

2-3-1 X선분말회절

생성물의 동정은 X선회절장치(Rigaku 사제)를 사용하여 X선분말회절법으로 행하였다 이때 사용한 X선은 40 KV, 20 mA의 graphite로 단색화한 CuK α 선이고 회절강도는 scintillation counter로 측정하였다. 측정조건은 full scale range는 800 cps, time constant는 1 sec, scanning speed 8°/min, slit 계는 1°-1°-0.6-0.3이었다.

생성물의 정량분석은 시료에 대하여 Si (99.9%)를 20 w/o 첨가하여 내부표준법으로 행하였다.

ZrN의 crystallite 크기는 Scherrer 식을 사용하여

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

계산하였다. 본 실험에서는 λ 는 CuK α (1.5418 Å)를 사용하였고, crystallite의 형상인자 K는 0.94로 가정하였다. (1)식의 B는 Warren법으로 구하였다.

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \dots\dots\dots (2)$$

본 실험에서는 표준물질로 Si 분말을 이용하였다. ZrN의 crystallite 크기는 (111)면을 기준으로 하였다.

격자상수의 측정은 ZrN (111), (200), (220), (311), (222) 면에 대해 면간거리와 격자상수의 관계식을

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \dots\dots\dots (3)$$

Unics Program을 이용하여 계산하였다.

2-3-2 전자현미경 관찰

생성물의 형상 및 입자크기는 초음파를 사용하여 합성분말을 에탄올에 분산시켜 주사형전자현미경(Hitach 사제 X-650)으로 관찰하였다. 이때 가속전압은 20 KV이었다.

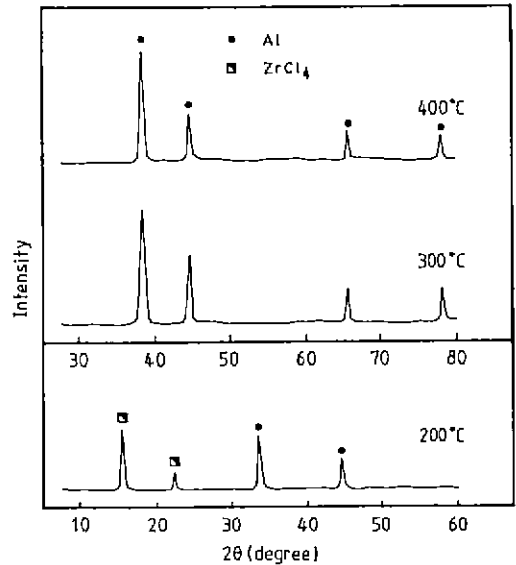


Fig. 3(a). X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating the powder mixture of ZrCl₄ and Al (3 : 4, molar ratio) in N₂ gas at various temperatures(200° to 400°C) for 1 hr.

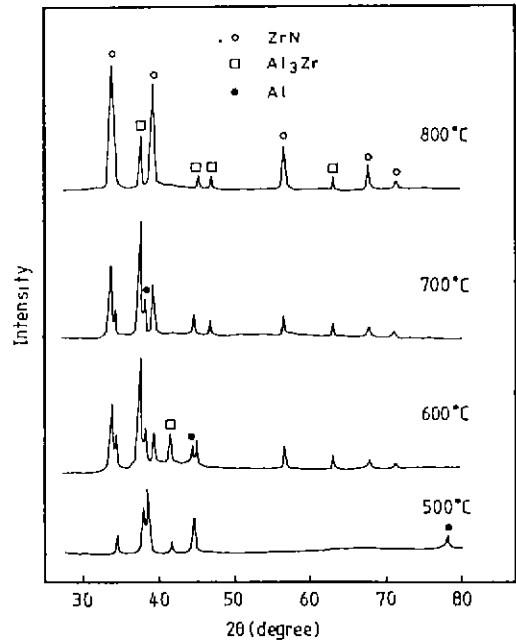


Fig. 3(b). X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating the powder mixture of ZrCl₄ and Al (3 : 4, molar ratio) in N₂ gas at various temperatures (500° to 800 °C) for 1 hr.

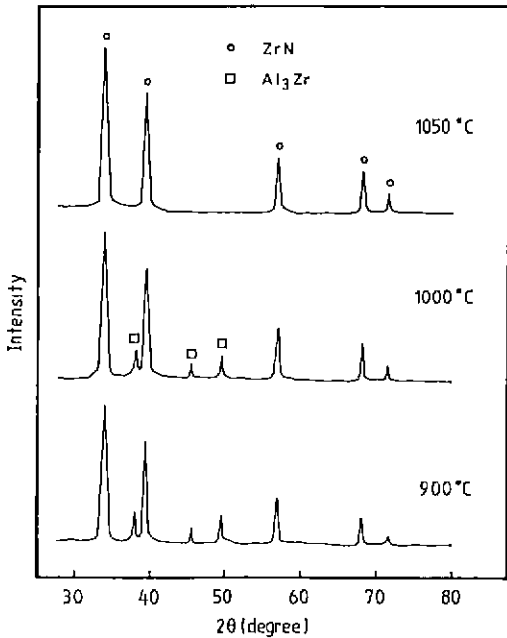


Fig. 3 (c). X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3 : 4, molar ratio) in N_2 gas at various temperatures (900° to 1050 °C) for 1 hr.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 질화반응 과정

반응온도 200°~1050 °C, 반응시간 1시간의 Al / $ZrCl_4$ = 4/3 (몰비) 시료에 대한 생성물의 X선회절도를 Fig. 3에, Al / $ZrCl_4$ = 3.2/3 (몰비) 시료에 대한 생성물은 X선회절을 이용한 내부표준법으로 반응 온도에 따른 생성물의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

ZrN의 회절피크는 600 °C부터 나타나기 시작하여 온도 상승과 더불어 증가하였다. $ZrCl_4$ 의 회절피크는 400 °C에서 소실되었다. 한편 Al의 회절피크는 400°C부터 감소하여 800 °C에서 소멸되었다. 부생성물인 Al_3Zr 의 회절피크는 500 °C이상에서 나타나기 시작하여 600 °C를 정점으로 하여 온도 상승과 더불어 감소하여 1050 °C에서는 나타나지 않았다.

또한 반응시 현상으로 약 200 °C부터 백연이 발생하였다. 이것은 반응중에 생성된 부산물인 $AlCl_3$ 와 일부 승화된 $ZrCl_4$ 로, 반응관 냉은부의 부착물을 X선회절시험한 결과 확인되었다. 그러나 대부분은 질소가스 유통하에서 반응을 행하였기 때문에 반응계 외로 제거 되었을 것으로 추정된다.

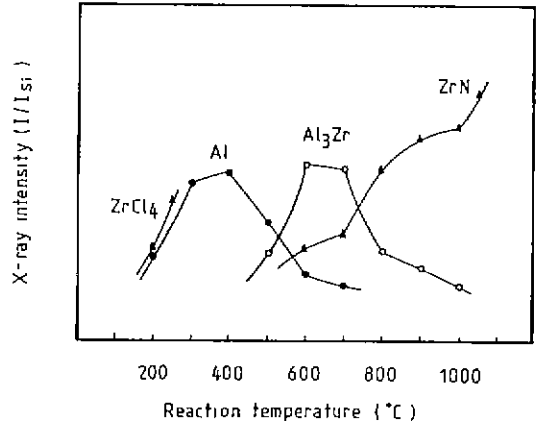


Fig. 4. Changes in relative intensity of X-ray diffraction peaks for products obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3 : 3.2, molar ratio) in N_2 gas. Holding time was 1 hour .

윗 결과로부터 Al의 환원작용은 200 °C전후에서 시작되며, 400 °C이상에서 활성화 Zr이 생성된다. 이 활성화 Zr이 N_2 와 Al과, M. Takanouchi 등이 제안한 경쟁반응¹³⁾에 의하여, 반응하여 ZrN 혹은 Al_3Zr 를 생성한다. 그런데 Fig. 4로부터, ZrN/Al_3Zr 의 회절강도의 상대비가 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하였다. 따라서 온도가 높으면 높을수록 Zr과 N_2 반응이 Zr과 Al과의 반응보다 우세함을 알 수 있다.

한편 본 실험에서의 질화반응 개시온도 600 °C는 Y. Kamiyama의 정온법¹⁴⁾에 의한 실험결과 보다 약 200 °C정도 낮았다.

3-2 질화반응 속도

ZrN의 생성속도를 검토하기 위하여 Al/ $ZrCl_4$ = 4/3 (몰비)의 혼합물을 750°~1000 °C의 온도범위에서 가열하여 ZrN생성량의 미소변화를 X선회절시험으로 조사하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 각 온도에서 반응개시후 30분내에 ZrN의 생성량이 거의 일정치에 도달함으로써 환원질화반응은 단시간 내에 진행됨을 알 수 있다.

반응의 초기단계를 다음의 1차반응속도식

$$- \ln (1 - \alpha) = kt \dots\dots\dots (4)$$

에 따른다고 가정하였다.¹⁵⁾ 한편 각 온도에서의 ZrN의 생성률은, 각 온도에서의 ZrN생성량을 1050 °C, 1시간 반응시의 ZrN생성량을 기준으로 하여 상대비로써 구하였다.

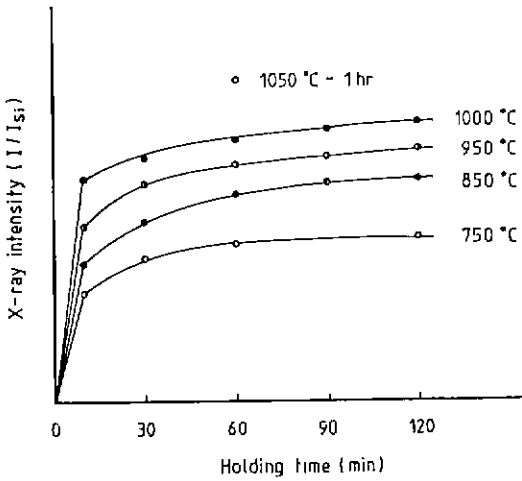


Fig. 5. Changes in relative intensity of X-ray diffraction peak for ZrN obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3:4, molar ratio) in N_2 gas.

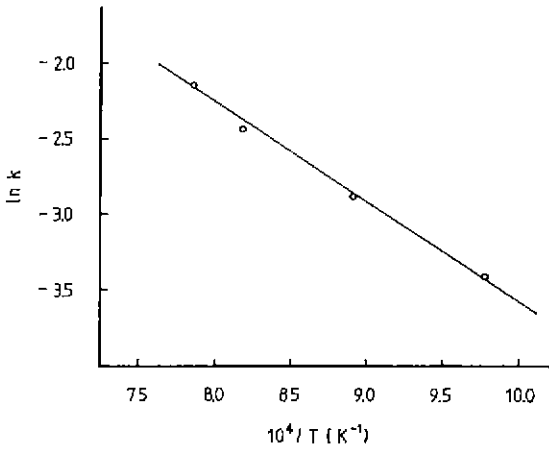


Fig. 6. Arrhenius plot for system of $ZrCl_4$ -Al- N_2 .

환원질화반응의 결보기활성화에너지를 산출하기 위하여 식(4)로부터 각 온도에서의 속도상수, k 를 구하고, Arrhenius plot 하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 직선의 기울기는 최소자승법을 적용하여 구하였고, 구한 직선의 기울기로부터 산출한 결보기활성화에너지는 약 13.2 kcal/mol이었다. 단순히 비교할 수는 없지만 이 값을 할로젠화물의 정온법과 직접합성법에 의한 ZrN 생성시의 각각의 결보기활성화에너지 28.7⁶⁾, 44.2¹⁴⁾ kcal/mol에 비하여 작았다.

3-3 Crystallite의 크기 및 격자상수

각 반응조건에서 얻은 ZrN 분말에 대하여 crystallite

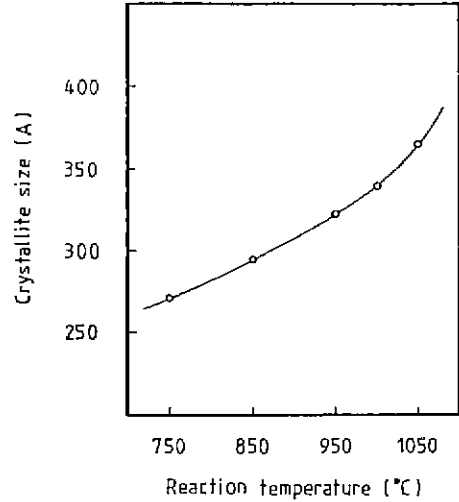


Fig. 7. Effect of reaction temperature on crystallite size of ZrN prepared the mixture of $ZrCl_4$ and Al (3:4, molar ratio). Holding time was 1 hour.

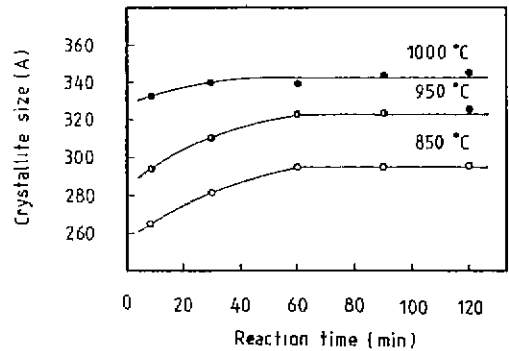


Fig. 8. Effect of reaction time on crystallite size of ZrN prepared the mixture of $ZrCl_4$ and Al (3:4, molar ratio).

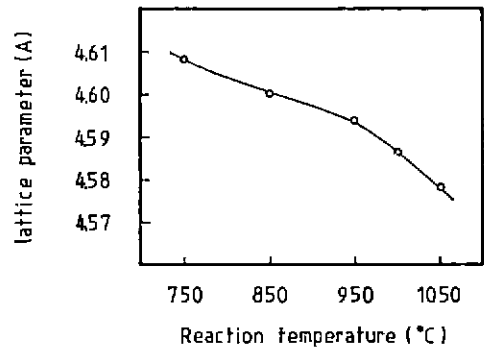


Fig. 9. Variation of lattice parameters of ZrN prepared the mixture of $ZrCl_4$ and Al (3:4 molar ratio) with temperature. Holding time was 2 hour.



Fig. 10. Scanning electron micrographs of the products obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3 : 4, molar ratio) in N_2 gas.

의 크기 및 격자상수를 X 선회절시험으로 측정하였다. Al/ $ZrCl_4$ = 4/3 (몰비)의 혼합물에서 ZrN의 crystallite 크기에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 7에, 반응시간의 영향을 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 반응온도 1000 °C인 경우 crystallite 크기는, 반응시간 10분에서 약 330 Å, 반응시간 60분이상에서는 약 340 Å로 일정하였다. 850°, 950 °C인 경우도 동일한 경향을 나타내었다. 한편 반응시간 1시간인 경우 반응온도에 따른 crystallite 크기의 변화는 850 °C일 때 약 290 Å에서, 1050 °C일 때 약 360 Å으로 증대하였다. 이러한 결과로부터 ZrN의 crystallite 성장에 미치는 인자는 반응시간이 아니라 반응온도인 것 같다.

ZrN의 격자상수에 미치는 반응온도의 영향을 Al/ $ZrCl_4$ = 4/3 (몰비)에 대하여 측정한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. ZrN의 격자상수는 온도상승과 더불어 감소하여 1050 °C에서 4.5787 Å로 되었다. 이 값은 이미 보고된 ZrN의 격자상수 4.5774 Å¹⁾ 나 4.578 Å¹⁵⁾ 과는 비슷하였다.

3-4 전자현미경 관찰

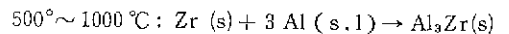
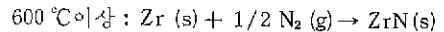
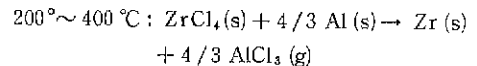
Fig. 10은 Al/ $ZrCl_4$ = 4/3 (몰비)의 혼합물을 750°와 1050 °C에서 반응시켜 얻은 분말의 주사현전자현미경사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 합성된 생성물을 미세한 입자(입경 : 0.1 ~ 10 μm)들의 응집체임을

일 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 질소가스 유통기에서 $ZrCl_4$ 의 Al 환원에 의한 질화지르코늄(ZrN) 미분체의 합성을 승온법으로 시도하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) $ZrCl_4$ - Al - N_2 계 반응에 의한 ZrN의 생성과정은



으로 나타낼 수 있다.

2) 질화반응의 열효과(활성화에너지)는 약 13.2 kcal/mol (750°~1000 °C)이었다.

3) 1050 °C, 1시간 반응으로 얻은 ZrN 미분체의 격자상수 a는 4.5787 Å이며, crystallite 크기는 360 Å이었다.

REFERENCES

1. L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press; New York and London, (1971), p. 4-28.
2. O. Matsumoto and K. Abe, "Nitridding Reaction of Zirconium by Nitrogen Plasma Jet", *Denki Kagaku*, **40**(4), 271-274 (1972).
3. O. Matsumoto and K. Abe, "Titanium and Zirconium Nitrides Formed by Nitridation of Respective Metals by Means of Nitrogen Plasma Jet", *Denki Kagaku*, **43**(2), 75-78 (1975).
4. Y. Okabe, J. Hojo and A. Kato, "Zirconium Nitride Powders by the Vapor Phase Reaction of $ZrCl_4-NH_3-H_2-N_2$ System", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**(4), 173-180 (1977).
5. K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi and S. Motojima, "Low Temperature Deposition of Metal Nitrides by Thermal Decomposition of Organometallic Compounds", *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1545-1549 (1975).
6. Y. Kamiyama, T. Arakawa, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, "Preparation of Zirconium Nitride Powder from zirconium chloride(IV)", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(1), 29-34 (1984).
7. S. Okada and T. Atoda, "Synthesis of Zirconium Nitride", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(5), 242-247 (1980).
8. T. Ikeda, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, "Preparation of Zirconium Nitride Ultrafine Powder from Zirconium Oxide", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(2), 108-109. (1985).
9. T. Ikeda, T. Mori, F. Noguchi, T. Iida and T. Mitamura, "Preparation of ultrafine Zirconium Nitride powders from Zirconia by Reduction with Magnesium", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(9), 505-510 (1985).
10. T. Mukaibo, M. Kanno, T. Mitamura and K. Yoshihard, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **3**, 388 (1966).
11. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamo Press Ltd., (1959).
12. D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Table", 2nd ed., Nat. Bur. Stand., U.S (1971).
13. M. Takenochi, T. Mori, T. Ida and T. Mitamura, "Formation Mechanism of Titanium Nitride from Titanium (III) Chloride, *Nippon Kagaku-Kaishi*, **1979**(7), 861-868,
14. S. Wakao and T. Watanabe, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**(10), 202-2210 (1969).
15. 小沼光晴, 阿部和夫, 神崎悳, 松本 修, 第9回 溶液融化学討論會要旨集.