

## ZrCl<sub>4</sub>-Mg-C계 반응에 의한 탄화지르코늄(ZrC) 분체의 합성

김원영 · 김성현 · 장윤식 · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과  
(1990년 11월 1일 접수)

### Preparation of Zirconium Carbide Powders from ZrCl<sub>4</sub>-Mg-C System

Weon-Young Kim, Seung-Hyun Kim, Yoon-Sik Jang, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University  
(Received November 1, 1990)

#### 요 약

알곤가스 유통하(200 ml/min)에서 사염화지르코늄의 마그네슘 환원에 의한 탄화지르코늄 분말의 합성을 300°~1200°C의 온도구간에서 시도하여, 탄화지르코늄의 생성과정, 생성속도 및 특성을 열분석, XRD, SEM, EPMA, PSA으로 검토하였다.

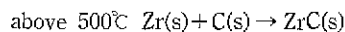
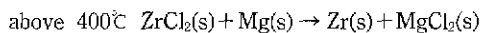
ZrCl<sub>4</sub>(s)는 300°C에서 Mg(s)와 반응하여 ZrCl<sub>2</sub>(s)와 MgCl<sub>2</sub>(s)로 변화하고, 이 때 생성된 ZrCl<sub>2</sub>(s)는 400°C 전후에서 Mg(s)의 환원에 의하여 α-Zr로 된다. 이 α-Zr이 500°C 전후에서 C와 반응하여 ZrC를 생성한다. 탄화지르코늄 생성의 겔보기활성화에너지는 약 11.9 kcal/mol(800°~1000°C)이었다.

합성된 ZrC 분체의 격자상수는 4.678~4.700Å 범위에 있으며, 1000°C, 1시간 생성물의 결정자 크기는 약 180 Å이며, SEM 관찰 결과 미세한 입자의 응집체이며, 평균입자경은 약 13 μm이었다.

#### ABSTRACT

The preparation of zirconium carbide powders by the halogenide process of ZrCl<sub>4</sub>-C-Mg system (1:1:2, molar ratio) was studied between 300° and 1200°C under Ar gas flow (200 ml/min). The formation mechanism and kinetics of zirconium carbide and characteristics of the synthesized powder were examined by TG-DTA, XRD, SEM and PSA.

1) The formation mechanism of zirconium carbide were as follows,



2) The apparent activation energy of the reduction-carbonization at temperature of 800° to 1000°C was 11.9 kcal/mol

3) The lattice parameter and the crystallite size of ZrC which was produced from the mixture powder of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) at 1000°C for 1 h were 4.700Å and 180Å, respectively.

4) The powders obtained from the mixture powder of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg(1:1:2, molar ratio) at 1000°C for 1 h were agglomerate with the average size of about 13 μm in SEM micrograph.

## 1. 서 론

4,5족 전이금속-탄소계 화합물 중에서 입방정계(NaCl형)에 속하는 탄화지르코늄(ZrC)은 고융점(3530℃), 고경도(미소경도: 2600 kg/mm<sup>2</sup>) 및 우수한 내열충격성 때문에 고온구조재료, 초경공구재료 및 복합재료 등으로 사용되고 있다. 한편 지르코늄의 4d 궤도와 탄소의 2p 궤도가 혼성궤도를 형성하여 가전자대를 이루므로, 특이한 열적·전기적 성질을 지니고 있어 cermet 재료, 전자재료, 초전도체료 등으로서 이의 응용이 기대된다<sup>1-3)</sup>

1865년 Troost<sup>4)</sup>가 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)와 탄소로부터 탄화지르코늄을 처음 합성한 이래 여러 가지 합성방법이 보고되었다. 지르코니아를 출발 원료로한 방법은 반응온도는 낮으나 완전한 산소의 제거가 어렵다는 결점이 있다. Norton과 Lewis<sup>5)</sup>에 의해 고안된 지르코니아 대신에 ZrH를 사용한 방법은 반응온도(2200℃)가 높고 반응분위기를 진공으로 하여야 하는 단점이 있다. 한편 Campbell 등<sup>6)</sup>에 의해 고안된 기상반응법인 ZrCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 및 hydrocarbon vapor와 반응시키는 경우는 반응온도가 비교적 높고(1730°~2430℃), 합성된 분말의 포집에 문제가 있다.

Mukaibo<sup>7)</sup> 등이 1960년대 중반 탄화우라늄 분말합성법으로 고안한 할로겐화합물법은 반응온도가 비교적 낮고(1000℃ 전후) 반응분위기 제어가 비교적 쉽다는 잇점이 있다<sup>8-10)</sup>.

따라서 본 연구에서는 할로겐화합물법인, ZrCl<sub>4</sub>를 출발원료로 사용하여 금속마그네슘분말 존재하에서 활성화탄과 반응시켜 1000℃ 전후 비교적 낮은 온도에서 승온법으로 탄화지르코늄 미분체 합성을 시도하여 합당한 생성조건 및 생성과정을 검토하고, 아울러 합성분말의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료조합

지르코늄원으로는 시약급 사염화지르코늄(Fulka사제, 순도; 99%), 마그네슘으로는 금속마그네슘분말(Fulka사제, 순도; 99.8%), 탄소원으로는 활성화탄(Avondale사제)을 사용하였다. 한편 금속마그네슘분말과 활성화탄은 -200 mesh로 체갈음하여 사용하였다.

예비실험 및 문헌조사<sup>14)</sup>에 의해 이들 시료를 알곤가스 분위기의 글러브상자내에서 시료를 조합, 혼합하여 출발시료로 하였다. 이 때 시료의 혼합비는 ZrCl<sub>4</sub> : C :

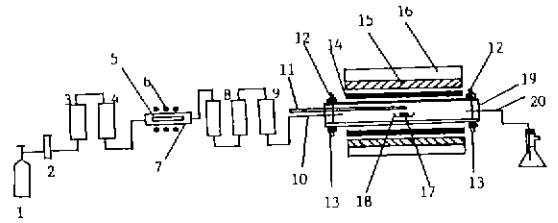


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for preparation of ZrC.

- |                                  |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1. cylinder (Ar)                 | 2. flowmeter                     |
| 3. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 4. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 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. graphite boat                |
| 19. silicon rubber               | 20. gas outlet                   |

Mg=1 : 1 : 2(몰비)이었다.

### 2.2. 환원탄화반응

환원탄화반응에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

조합된 시료 약 2g을 반응용기(흑연보트, 9×14×90 mm, 두께 2 mm)에 담아, 투명 석영노심관(φ37×600 mm)에서, 알곤가스를 흘려 보내면서 승온법(600℃/hr) 및 등온법으로 반응시켰다. 반응 전에 반응관내의 분위기를 진공처리 및 알곤가스의 치환을 수회 반복한 후, 상압으로 알곤가스를 약 200 ml/min.으로 흘려 보내면서, 300°~1200℃ 온도에서 5~120분 동안 반응시킨 후 급냉하였다. 이 때 알곤가스(순도; 99.9%)는 약 400℃로 가열된 활성화 구리로 산소를 제거한 후 오산화인 및 실리카겔로 수분을 제거하였다.

### 2.3. 생성물의 동정, 정량분석, 결정자크기 및 격자상수 측정

각 조건에서 합성된 생성물의 정량분석, 결정자크기 및 격자상수 측정은 분말 X선 회절법으로 행하였다. 측정은 graphite monochromator로 단색광한 CuKα의 X선을 사용하여 step scanning하였다.

각 조건에서 합성된 생성물의 정량분석은 내부표준법으로 행하였으며, 각 성분의 주요 회절각도의 적분회절강도와 내부표준물질의 알루미늄의 (111)면의 적분회절강도와의 비를 구하여 이를 비교 분석하여 반정량적으로

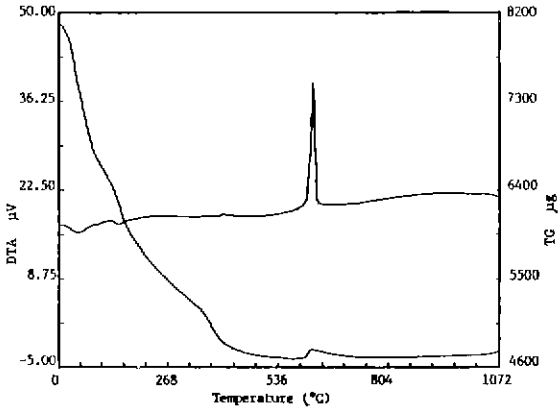


Fig. 2. TG-DTA curves for the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) heated at 10°C/min in Ar gas.

구하였다<sup>11)</sup>.

합성된 생성물의 결정자크기<sup>12)</sup>는 Scherrer식을 이용하여 구하였다.

각 조건에서 합성된 생성물 중 탄화지르코늄의 적자상수는 (111), (200), (220), (311) 및 (222)면의 회절각을 측정하여 UNICS 프로그램<sup>13)</sup>을 이용하여 계산하였다.

#### 2.4. 생성물의 검경 및 입도

생성물의 미세구조는 합성분말을 에탄올 중에서 초음파로 분산시켜 주사형전자현미경(국제과학기술사, Alpha-30A)으로 관찰하였다.

Electron Probe Micro Analyzer(Hitachi사제, HSM-2 B)를 이용하여 ZrC 합성분말에 있어 지르코늄과 탄소의 농도분포를 조사하였다.

입도측정은 입도분포측정분석기(Malvern사제, Mastersizer)를 사용하여 레이저산란법으로 행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 열분석

사염화지르코늄이 환원제 Mg에 의한 환원탄화온도를 조사하기 위하여 ZrCl<sub>4</sub> : C : Mg=1 : 1 : 2(몰비)의 혼합시료를 알콘가스 유통하에서 등속승온(10°C/min)으로 실온에서 1200°C까지 열분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Iketa 등<sup>14)</sup>의 보고에서 나타나지 않은 50°~150°C 부근의 흡열피크와 급격한 중량감소가 나타났으며, 640°C

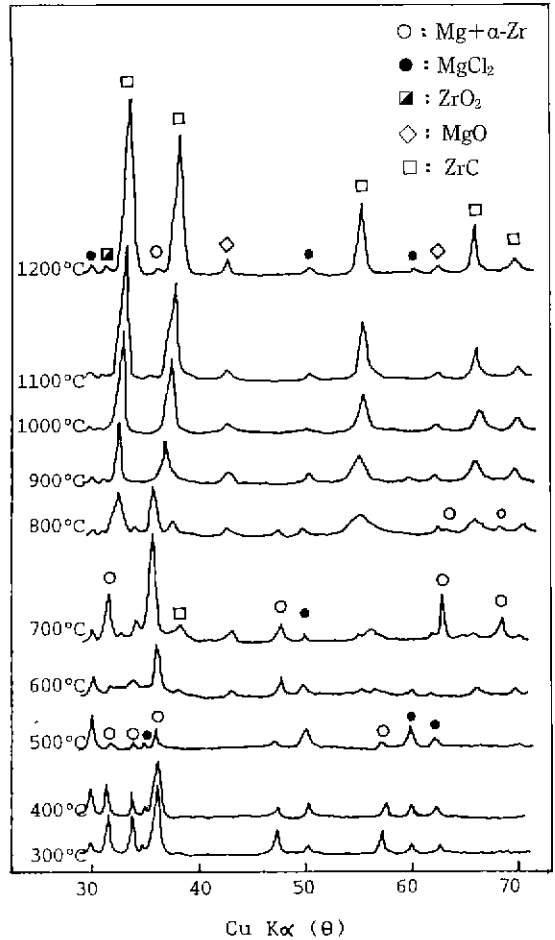


Fig. 3. XRD patterns of the products prepared from ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) at various temperatures under Ar gas stream. Holding time was 1 hour.

부근까지의 중량감소는 ZrCl<sub>4</sub>의 승화 및 Mg 환원작용에 의한 MgCl<sub>2</sub> 발생에 의한 것으로 추정되며, 640°~680°C 사이의 발열피크는 Mg의 환원작용에 의해 생성된 Zr과 활성탄과의 탄화반응에 의한 ZrC 결정의 생성에 기인한 것으로 사료된다.

#### 3.2. 생성물의 동정과 생성량의 변화

각 온도에서 1시간 반응시켜서 얻은 생성물의 X선회절도를 Fig. 3에 나타내었다. ZrCl<sub>4</sub>와 Mg 반응의 부생성물인 MgCl<sub>2</sub>는 300°C부터 나타나기 시작하여 온도상승과 함께 회절선 피크가 증가하여 500°C 전후에서 최대로 된 후 점차 감소하여 900°C 이후에서는 일정하게 나타났다. 또한 환원제인 Mg와 ZrCl<sub>4</sub>의 환원물질인 α-Zr는 회절

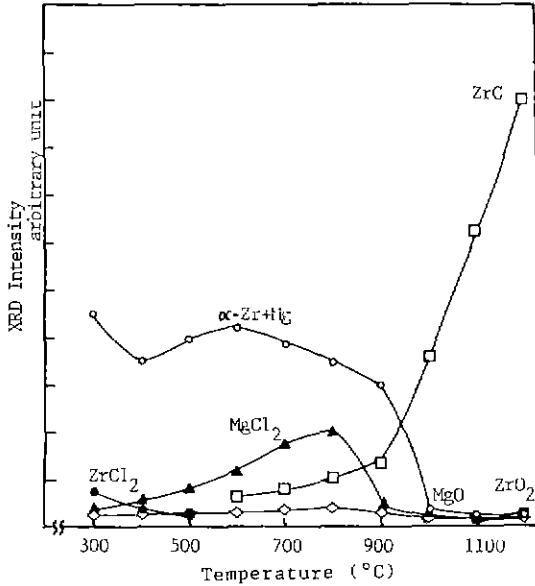


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the products prepared from the mixture of  $ZrCl_4$ , C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream. Holding time was 5 min.

선의 위치가 비슷하여 정확하게 구별이 안되므로 이 두 물질을 함께 조사하여 보면, 이들 회절선의 강도가  $400^{\circ} \sim 500^{\circ}$  사이에서는 감소한 후  $500^{\circ}$ 부터 증가하기 시작하여  $700^{\circ}$ 에서 최대로 된 후 감소하여  $900^{\circ}$  전후에서 소멸된 후  $1100^{\circ}$ 에서 다시 나타났다. 여기서  $400^{\circ} \sim 500^{\circ}$  사이의 회절강도의 감소는 Mg의 감소에 의한 것으로,  $500^{\circ}$  이후에서의 회절강도의 증가 및 감소는 주로  $\alpha$ -Zr의 증가와 감소에 기인하는 것으로,  $1100^{\circ}$ 에서의 출현은 고온에서 MgO와 ZrC와의 반응 및  $ZrO_2$ 와 탄소와의 반응에 의해 생긴 것으로 추정된다. 주생성물인 ZrC의 회절선의 강도는  $500^{\circ}$ 에서 무디게 나타난 후 온도증가와 더불어 점점 예리하고 강하게 나타났다. 이들 물질 이외에 산화물인 MgO가  $600^{\circ}$ 부터,  $ZrO_2$ 는  $1100^{\circ}$ 부터 나타났다. MgO의 생성은 출발물질인 미분말인 Mg에 흡착된 산소에 기인하는 것으로 생각되며,  $ZrO_2$ 는 고온에서 MgO와 ZrC와의 반응의 결과라고 생각된다.

초기반응과정을 조사하기 위하여  $ZrCl_4 : C : Mg = 1 : 1 : 2$  (몰비)의 혼합시료를  $300^{\circ} \sim 1200^{\circ}$ 에서 각각 5분간 반응시킨 생성물을 X선회절법으로 정량분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $ZrCl_2$ 가  $300^{\circ}$ 에서 미량 검출되어  $500^{\circ}$  이후에서는 사라졌다. 또한 부생성물인  $MgCl_2$ 은

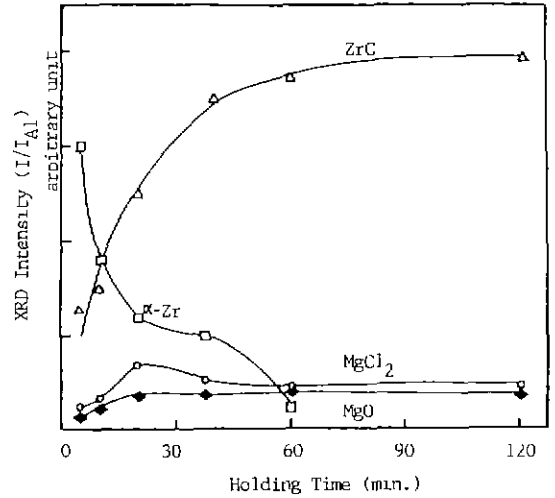


Fig. 5. Variation in relative amounts of products from  $ZrCl_4$ , C and Mg (1:1:2, molar ratio) with heating time for reaction at  $900^{\circ}C$ .

$300^{\circ}$ 에서부터 나타나기 시작하여 온도상승과 더불어 증가하여  $800^{\circ}$ 에서 최대가 된 후 급격히 감소하였고,  $900^{\circ}$ 에서부터 일정하게 유지되었다. 반응생성물인 ZrC는  $500^{\circ}$ 부터 나타나기 시작하여  $900^{\circ}$ 까지는 완만하게 증가하다가 그 후 급격히 증가하였다.

앞의 X선회절분석 결과로부터 반응이 활발하게 시작 된다고 생각되는 반응온도인  $900^{\circ}$ 에서 반응시간에 따른 생성량 변화를 Fig. 5에 나타내었다. ZrC 생성량은 반응시간의 길어짐에 따라 증가하여 반응시간 60분 이후에는 거의 일정하였다.  $ZrCl_4$ 의 환원물질인  $\alpha$ -Zr은 반응초기 최대에서 반응시간이 길어짐에 따라 감소하여 반응시간 60분 전후에서 소멸하였다. 따라서  $900^{\circ}$ 에서의 반응은 반응시간 60분 전후에서 완료된다고 생각된다.

이상의 XRD 분석결과와  $ZrCl_4$ -Mg-C계의 화학반응의 열역학적 검토(Table 1)<sup>15)</sup>로부터 반응과정을 살펴보면,  $ZrCl_4(s)$ 는  $300^{\circ}$ 에서 Mg(s)와 반응하여  $ZrCl_2(s)$ 와  $MgCl_2(s)$ 로 변화하고, 이 때 생성된  $ZrCl_2(s)$ 는  $400^{\circ}$  전후에서 Mg(s)의 환원에 의하여  $\alpha$ -Zr로 된다. 이  $\alpha$ -Zr이  $500^{\circ}$  전후부터 C와 반응하여 ZrC를 생성한다고 생각된다.

### 3.3. 탄화지르코늄의 생성속도

$ZrCl_4$ -C-Mg계에 있어서 탄화지르코늄 생성속도를 검토하기 위해 혼합시료를 반응이 활발한  $800^{\circ}$ ,  $900^{\circ}$ ,  $1000^{\circ}$ 의 온도에서 등은 가열하여, 반응시간에 따른 탄화지

Table 1. Standard Free Energy Change at Elevated Temperature in ZrCl<sub>4</sub>-C-Mg System

Equation	ΔG (kJ/mol)					
	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1200 K
(1)	-85.54	-84.11	-82.68	-	-	-
(2)	-103.07	-101.61	-100.16	-	-	-
(3)	-103.50	-84.86	-66.66	-48.42	-31.38	-
(4)	-138.99	-103.12	-68.12	-33.41	-0.38	-
(5)	-68.01	-66.60	-65.20	-63.38	-62.39	-
(6)	-203.52	-202.06	-200.57	-198.64	-197.52	-
(7)	-191.29	-190.50	-189.79	-189.14	-188.54	-186.58

- (1) ZrCl<sub>4</sub>(s) + Mg(s) → ZrCl<sub>2</sub>(s) + MgCl<sub>2</sub>(s)
- (2) 2ZrCl<sub>4</sub>(s) + Mg(s) → 2ZrCl<sub>3</sub>(s) + MgCl<sub>2</sub>(s)
- (3) ZrCl<sub>4</sub>(s) + Mg(s) → ZrCl<sub>2</sub>(s) + MgCl<sub>2</sub>(s)
- (4) 2ZrCl<sub>4</sub>(s) + Mg(s) → 2ZrCl<sub>3</sub>(s) + MgCl<sub>2</sub>(s)
- (5) ZrCl<sub>4</sub>(s) + Mg(s) → Zr(s) + MgCl<sub>2</sub>(s)
- (6) 2ZrCl<sub>3</sub>(s) + Mg(s) → 2ZrCl<sub>2</sub>(s) + MgCl<sub>2</sub>(s)
- (7) Zr(s) + C(s) → ZrC(s)

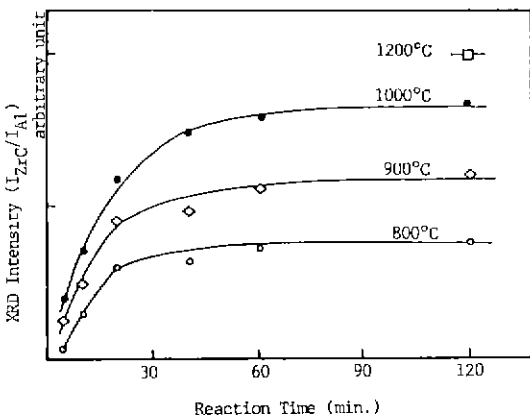


Fig. 6. Effect of reaction temperature and reaction time on the formation of ZrC from the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream.

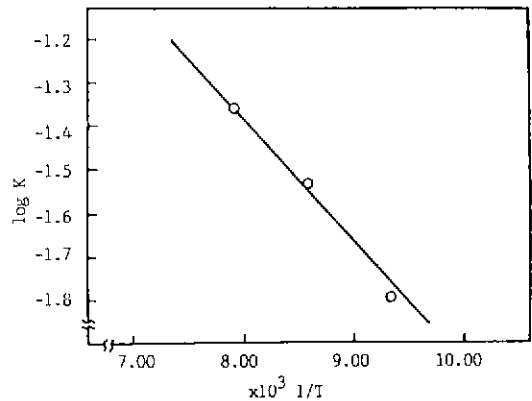


Fig. 7. Arrhenius plot of carbonization synthesis of ZrC from the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream.

르코늄의 생성량의 미소변화를 X선회절분석법으로 조사하여 그 결과를 Fig.6에 나타내었다. 각 반응온도에서 반응초기 20분까지는 급격히 생성률이 증가한 후 거의 일정값에 도달하였다.

각 반응조건에서의 반응률, α,은 1200°C-2시간 반응시의 ZrC 생성량을 기준으로 하여 구하였다. Okada 등은<sup>16)</sup> 전이금속탄화물, 질화물의 합성시 초기반응단계가 1차 반응속도식에 따른다고 제안하였다.

$$-\ln(1-\alpha) = kt \tag{1}$$

따라서 본 실험에서도 초기반응단계(5-20분)가 1차반응속도식에 따른다고 가정하여, 산출한 반응률, α,를 식 (1)에 대입하여 속도상수, k,를 구하였다.

Fig. 7은 속도상수, k,값을 Arrhenius plot한 것이다. Arrhenius plot한 결과 거의 일직선으로 나타나므로 반응의 초기단계는 1차반응속도식에 따른다는 가정에 부합한다고 생각된다.

Arrhenius plot하여 구한 직선의 기울기와 Arrhenius식,  $k = k_0 \times e^{-Q/RT}$ ,을 사용하여 계산한 겉보기활성화 에너지는 약 11.9 kcal/mol(800°~1000°C)이었다.

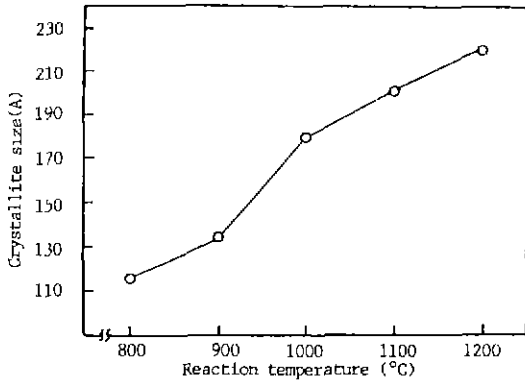


Fig. 8. Effect of reaction temperature on crystallite size of ZrC prepared from mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream. Holding time was 1 hr.

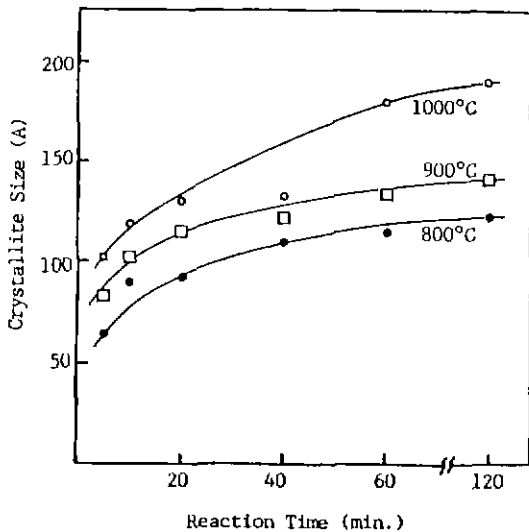


Fig. 9. Effect of reaction temperature and time on the crystallite size of ZrC prepared from the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream.

### 3.4. 결정자크기 및 격자상수

ZrCl<sub>4</sub> : C : Mg=1 : 1 : 2(몰비)의 혼합물에서 합성된 ZrC (111)면을 이용하여 산출한 결정자크기에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 8에, 동온가열시 반응시간의 영향을 Fig. 9에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 반응온도 1000°C인 경우 결정자크기는 반응시간 5분시 약 100Å에서 반응시간이 증가함에 따라 증대되어 60분에서 거의 일정값에 도달하여 반응시간이 120분인 경우 약 190Å이었다. 900°C와

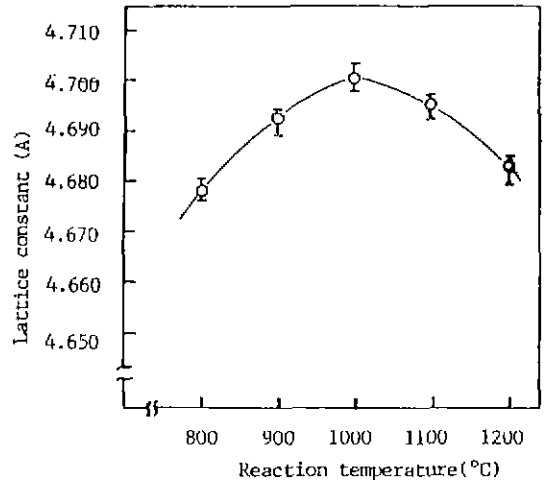


Fig. 10. Effect of reaction temperature on lattice parameter of ZrC prepared from the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream. Holding time was 1 hour.

800°C인 경우도 1000°C와 유사한 경향을 나타내었다. 한편, 반응온도에 따른 결정자크기의 변화는, 반응시간이 1시간인 경우, 800°C일 때 약 120Å에서 온도가 증가함에 따라 증대하여 1200°C일 때 약 220Å로 되었다. 이러한 결과로부터 ZrC의 결정자 성장에 미치는 인자는 반응 시간보다는 반응온도가 더 강한 것으로 생각된다.

합성된 ZrC의 격자상수에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. ZrC의 격자상수는 4.678Å(800°C)에서 온도상승과 더불어 증가하여 1000°C에서 4.700Å로 최대가 된 후 감소하였다. 이 결과는 Storms 등의 C/Zr 원자몰비와 격자상수에 관한 자료<sup>17)</sup>에 의하면, 본 실험에서 얻은 탄화지르코늄의 조성범위는 ZrC<sub>0.5</sub>에서 ZrC<sub>0.97</sub>까지로 추정된다.

### 3.5. 입자크기분포

ZrCl<sub>4</sub> : C : Mg=1 : 1 : 2(몰비)의 혼합시료를 1000°C에서 1시간 반응하여 얻은 생성물을 1N 염산으로 산 세척한 시료의 입자크기분포 측정결과를 Fig. 11에 나타내었다.

입자크기분포는 정규분포곡선에 거의 가까웠으며, 평균입자크기는 약 13 μm이었다.

### 3.6. SEM-EPMA 관찰

ZrCl<sub>4</sub> : C : Mg=1 : 1 : 2(몰비) 혼합시료를 각 반응 온도에서 1시간 반응시켜 얻은 생성물을 1N 염산으로 산 세척한 후 에탄올로 세척건조한 것의 주사형전자현

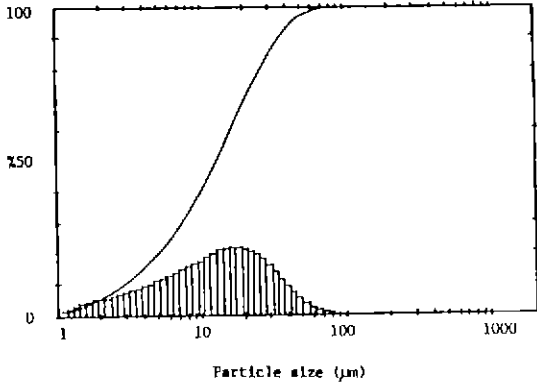
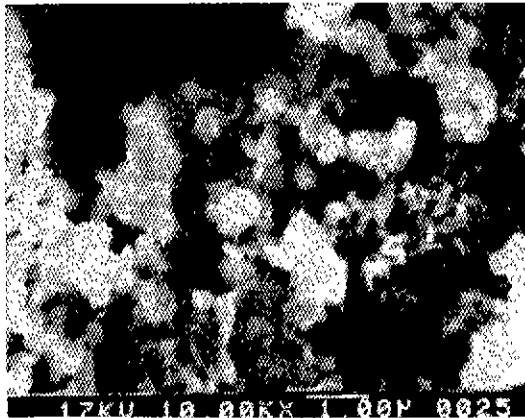


Fig. 11. Particle size distribution of ZrC powders prepared from the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) at 1000°C under Ar gas stream. Holding time was 1 hour.

미경 사진을 Fig. 12에 나타내었다.

그림에 나타난 것처럼 각 온도에서 합성된 생성물은 미세입자가 뭉쳐 있는 과립상 입자로 보이며, 반응온도가 상승함에 따라 입자의 결정성이 좋아짐을 알 수 있다. ZrC의 결정자크기가 1200°C-1시간 반응일 때 약 220Å 이므로 여기서 관찰된 입자는 ZrC의 미결정립으로 형성된 응집체로 생각된다.

X-ray micro analyzer로 특성 X선의 강도를 정시법으로 측정하여 Zr 및 C 성분을 동시에 분석한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. EPMA 분석결과 거의 같은 위치에서 Zr Kα 및 C Kα선이 검출되었다. 각 원소의 특성 X선의 강도분포와 농도분포는 대응해서 나타나는데, 농도의 세기는 Zr Kα가 더 강했다. 이러한 사실은 본 실험에서 얻은 ZrC의 조성범위와 근사적으로 일치하고 있다.



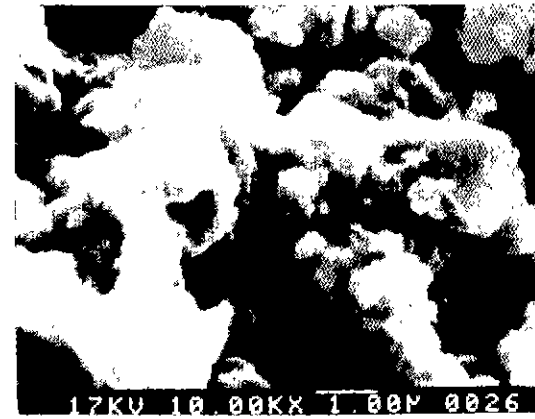
800°C



900°C



1000°C



1100°C

Fig. 12. Scanning electron micrographs of ZrC powder prepared from the mixture of ZrCl<sub>4</sub>, C and Mg (1:1:2, molar ratio) under Ar gas stream. Holding time was 1 hour.

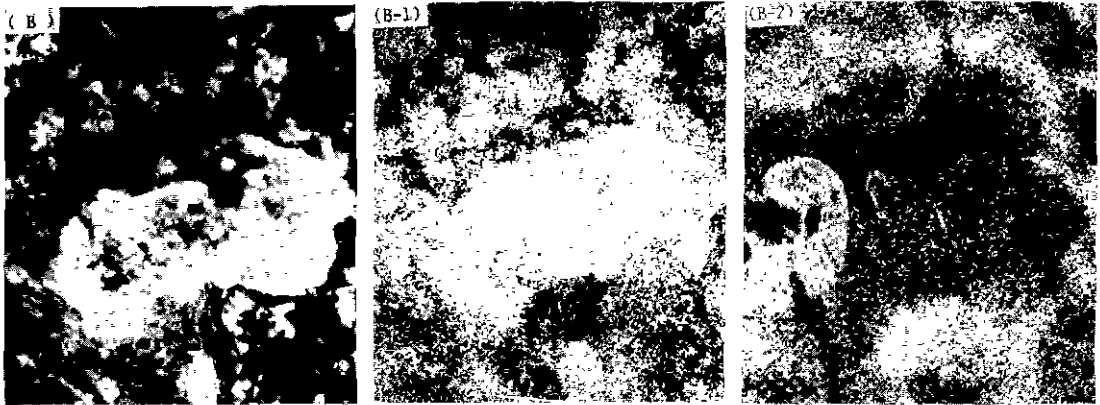


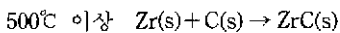
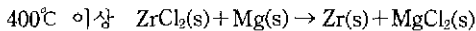
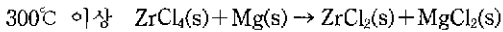
Fig. 13. EPMA of powder prepared from the mixture of  $ZrCl_4$ , C, and Mg (1:1:2, molar ratio) at  $1000^\circ C$  under Ar gas stream. Holding time was 1 hour. (B-1) and (B-2) show Zr Ka and C Ka X-ray image of the identical area with that of (B), respectively. Magnification,  $\times 1000$ .

#### 4. 결 론

#### REFERENCES

본 연구에서는 Mg를 환원제로 사용하여 알곤가스 유 통하에서 사염화지르코늄으로부터 탄화지르코늄 분말의 합성을 시도하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1)  $ZrCl_4$ -Mg-C계 반응에서 ZrC의 생성은  $500^\circ C$  부 근에서 시작하여 그 생성량은 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 생성과정은 다음과 같이 유추된다.



(2)  $ZrCl_4 : C : Mg = 1 : 1 : 2$ (몰비)에 있어서 환원탄 화반응의 결보기활성화에너지는  $11.9 \text{ kcal/mol}$ ( $800^\circ \sim 1000^\circ C$ )이었다.

(3)  $ZrCl_4 : C : Mg = 1 : 1 : 2$ (몰비) 1시간 반응에서 얻은 ZrC 분체의 격자상수는  $4.678 \sim 4.700 \text{ \AA}$  범위에 있으며,  $1000^\circ C$ 일 때 거의 이론값에 근접하였다. 또한 결정자크기는  $1200^\circ C$ 일 때 약  $220 \text{ \AA}$ 이었다.

(4)  $ZrCl_4 : C : Mg = 1 : 1 : 2$ (몰비) 1시간 반응에서 얻은 ZrC 분체의 SEM 관찰 결과 미세한 입자의 응집 체이며  $1000^\circ C$ 인 경우 평균입자경은 약  $13 \mu m$ 이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 89년도 문교부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

1. L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides," Academic Press, New York and London, p. 1-28, (1971).
2. E.K. Storms, "The Refractory Carbides," Academic Press, New York and London, p. 225-246, (1970).
3. Y. Kumashiro, Chemical Industry (JPN), "Transition Metal Carbides and Nitrides," **32**, 102-107 (1981).
4. L. Troost, Compte Rend. **61**, 109 (1865).
5. J.T. Norton and R.K. Lewls, N63-18389, NASA-CR-321 (1963).
6. I.E. Campbell, C.F. Powell and B.W. Gonser, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 318 (1949).
7. T. Mukaibo, M. Kanno, T. Mitamura and T. Yoshihara, "Preparation of Uranium Carbide from Uranium Chloride," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **3**, 388-392 (1966).
8. Y.W. Kim, Y.S. Jang, H.C. Park, K.D. Oh, "A Study on the synthesis of Fine Zirconium Nitride Powder From Zirconium Chloride (IV)," *J Korean Cer. Soc.*, **25**, 184-190 (1988).
9. T. Mitamura, M. Kanno and T. Mukaibo, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 60 (1968).
10. F. Gorle, H. Ooms and M. Brabers, "Preparation of Uranium Carbide: II, by Reduction of Fluoride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 237-242 (1974).



11. H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures," John Wiley & Sons, New York and London, p. 505-565, (1974).
12. H.P. Klug and L.E. Alexander, *ibid*, p. 618-708 (1974).
13. T. Sakurai, Universal Crystallographic Computation Program System, Crystallographic Society, Japan, Ed., (1967).
14. T. Ikeda, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, "Effect of Reducing Metal on Preparation of Zirconium Carbide Powder from Zirconium Chloride (IV)," *Kogyo-Kagaku Zasshi*, **93**, 7-12 (1985).
15. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989).
16. S. Okada and T. Atoda, "Synthesis of Zirconium Nitride," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 242-247 (1980).
17. E.K. Storms, "The Refractory Carbides," Academic Press; New York and London, p. 18-34. (197).