

## 지르콘의 탄소열환원에 의한 ZrC/SiC의 합성

박 홍 채 · 이 윤 복 · 이 철 규\* · 오 기 동

부산대학교 무기재료공학과 · \*산업과학기술연구소  
(1994년 8월 2일 접수, 1994년 9월 27일 채택)

### Preparation of ZrC/SiC by Carbothermal Reduction of Zircon

Hong-Chae Park, Yoon-Bok Lee, Cheol-Gyu Lee\*, and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Mat'ls Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

\*Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 796-600, Korea

(Received August 2, 1994, Accepted September 27, 1994)

**요 약 :** Ar 또는 Ar/H<sub>2</sub> 가스유통(100~500ml/min)하에서 ZrSiO<sub>4</sub>/C계 및 ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계로부터 ZrC/SiC 복합분체의 합성을 1600℃ 온도범위 내에서 시도하고, 이의 생성기구, 생성속도 및 분체특성을 검토하였다. ZrSiO<sub>4</sub>/C계에서는 1400℃ 이상에서 ZrO<sub>2</sub>(s)와 SiO(g)가 각각 탄소와 경쟁반응하여 ZrC 및 SiC를 생성하였다. ZrC생성을 위한 겔보기활성화에너지는 약 18.5kcal/mol(1400-1600℃)이었다. 한편 ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계에서는 1200℃ 이상에서 ZrO(g)가 Al(l, g) 및 탄소와 반응하여 ZrC를 생성하였으며, 1300℃ 이상에서는 SiO(g)가 Al(l, g) 및 탄소와 환원-탄화반응하여 SiC를 생성하였다. 1600℃, 5시간 반응으로 얻은 생성물은 평균입경 21.8μm을 갖는 분말로서 ZrC의 격자정수는 4.679 Å, 결정자크기는 640 Å 이었으며 SiC의 격자정수는 4.135 Å, 결정자크기는 540 Å 정도이었다.

**Abstract:** The preparation of ZrC/SiC mixed powders from ZrSiO<sub>4</sub>/C and ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C systems was attempted in the temperature range below 1600℃ under Ar or Ar/H<sub>2</sub> gas flow(100-500ml/min). The formation mechanism and kinetics of ZrC/SiC were suggested and the resultant powders were characterized. In ZrSiO<sub>4</sub>/C system, ZrC and SiC were formed by competitive reaction of ZrO<sub>2</sub>(s) and SiO(g) with carbon at temperature higher than 1400℃. The apparent activation energy for the formation of ZrC was approximately 18.5kcal/mol(1400-1600℃). In ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C system, ZrC was formed by reaction of ZrO(g) with Al(l, g) and carbon at temperature higher than 1200℃, and SiC was formed by reduction-carbonization of SiO(g) with Al(l, g) and carbon at temperature higher than 1300℃. The products obtained at 1600℃ for 5h consisted of ZrC with lattice constant of 4.679 Å and crystallite size of 640 Å, and SiC with lattice constant of 4.135 Å and crystallite size of 500 Å. And also, the mean particle size was about 21.8μm.

### 1. 서 론

지르콘(ZrSiO<sub>4</sub>)은 이론적으로 67.23% ZrO<sub>2</sub>와 32.77% SiO<sub>2</sub>를 함유하는 화합물로서 비교적 가격이 싸고 풍부한 천연원료이며 열팽창계수가 적고 상전이를 일으키지 않아 체적 안정성이 크며 용강 및 슬라그에

대한 내식성이 우수하므로 내화물의 원료로서 사용되어져왔다. 그러나 지르콘은 약 1540℃ 이상의 온도에서 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)와 비정질 물질로 분해[1]하며 이때 불순물의 존재나 슬라그 성분과의 반응시 분해온도는 더욱 낮아져 지르콘의 결합조직이 현저히 약화된다. 최근 철강제품의 고급화 추세로 용강의 온

도상승과 정련조건의 가혹화로 인하여 철강 내화물로서의 지르콘의 사용에는 많은 제한이 따른다.

탄화지르코늄(ZrC)은 고융점(3420℃), 고경도(미소경도: 2600kg/mm<sup>2</sup>)를 보유하고 내열충격성이 우수하여 내화재료, 고온구조재료, 초경공구재료로서 이용되고 있다[2]. 또한 C/Zr비에 대응하는 열전도성 및 전기전도성을 나타내므로[3] 앞으로 전기, 전자재료로서 응용이 기대된다. 한편 탄화규소(SiC)는 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 높은 강도 및 경도, 낮은 열팽창계수, 양호한 열전도율, 우수한 내산화성 및 내식성 등과 같은 뛰어난 특성으로 인하여 연마재료와 내화재료뿐만 아니라 기계구조용 세라믹 재료로서 각광을 받고 있다.

세라믹재료는 일반적으로 소성변형을 거의 하지않고 그 구조가 대단히 복잡하며 열처리 및 가공에 따른 특성 개선효과가 다른 재료에 비하여 비교적 작으므로 원하는 제품의 성능, 신뢰성, 형상 및 치수의 정밀도를 얻기 위해서는 무엇보다도 세라믹 원료 및 그 원료를 구성하는 분말의 특성-입자크기와 분포, 평균표면적, 입자형상, 표면화학, 화학조성을 우선적으로 엄밀히 제어해야 하며, 또한 이러한 분말특성은 그 제조방법 및 제조 조건에 절대적으로 의존한다.

SiC의 분말합성법에는 실리카(SiO<sub>2</sub>)나 실리카를 함유하는 화합물의 탄소열환원[4-7]과 실란화합물의 열분해[8]가 있으며, ZrC 분말 역시 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>) 또는 이를 함유하는 화합물의 탄소열환원[9]에 의하여 얻을 수 있다.

본 연구에서는 지르콘의 탄소열환원에 의한 ZrC-SiC계 복합분체의 합성을 시도하여 이에 합당한 반응조건을 제시하고 반응기구 및 분말특성을 검토함으로써 지르콘의 응용범위를 확대하고 고부가 가치를 부여할 수 있는 방안을 모색하기 위한 기초적 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료특성조사

출발원료로 325mesh 통과분의 지르콘분말을 사용하였으며 환원제는 carbon black(Mitsushi 사제)과 순도 99.9%의 금속 Al 분말(고순도 화학연구소제)를 사용하였다. 이들에 대하여 XRD, PSA, BET, SEM(Fig. 1) 등의 분석을 행하고, 그 특성을 Table 1에 요약하였다.

지르콘은 ZrO<sub>2</sub> 65.48%, SiO<sub>2</sub> 27.84%가 함유된 비표면적 3.1m<sup>2</sup>/g, 평균입경 2.6μm 정도의 결정상의 입자들로 구성되어 있었으며 미세입자와 조대입자가 혼재하였다. 결정상의 Al 분말은 순도 99.9%, 비표면

Table 1. Properties of Starting Raw Materials

	Zircon	Al	C
BET(m <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	3.1	0.9	62.4
Median particle size(μm)	2.6	10	3.7
XRD	crystal	crystal	amorphous
Agglomerate tendency	more or less	less	severe
Chemical component(%)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.49		
SiO <sub>2</sub>	27.84		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18		
CaO	0.32		
Na <sub>2</sub> O	0.26		
K <sub>2</sub> O	0.01		
MgO	2.74		
ZrO <sub>2</sub>	65.84		
TiO <sub>2</sub>	1.67		
Al		>99.9	
C			>99.9

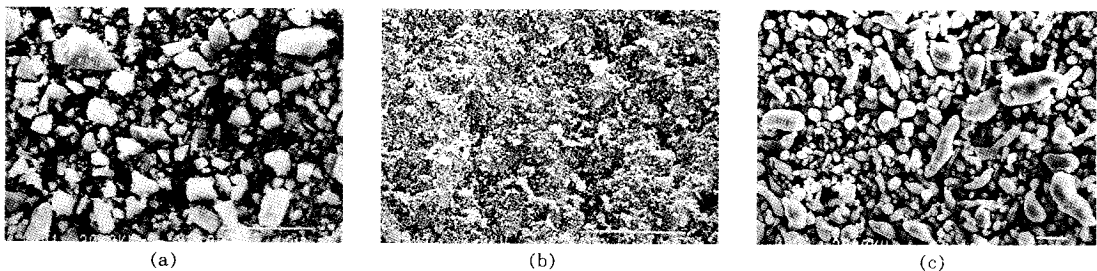


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) zircon, (b) carbon and (c) metal Al powders used as starting materials.

적 0.9m<sup>2</sup>/g, 평균입경 10μm로 구성되어 있었으며, 응집의 경향은 비교적 작았다. 탄소분말은 XRD 분석 결과 비정질상으로 동정되었으며 비표면적 62.4m<sup>2</sup>/g, 평균입경 3.7μm의 미세입자들이 응집체를 이루고 있었다.

2.2. 시료조합 및 합성

C/ZrSiO<sub>4</sub>=6(몰비) 및 Al/C/ZrSiO<sub>4</sub>=8/6/3(몰비)가 되도록 평량하여 건식혼합 또는 에틸알코올을 분산매로 하여 30분 동안 초음파 분산시켜 균일하게 습식혼합한 후 건조하였다.

본 실험실에서 자체 제작하여 환원탄화반응에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 조합된 시료 약 3gr을 graphite foil로 만든 boat(15×10×5mm)에 담아 알루미늄 노심관(37φ×600mm)의 중앙에 위치시키고, Ar 또는 Ar/H<sub>2</sub>가스를 흘려 보내면서 반응을시켰다. 반응전 반응관 내의 분위기를 진공처리 및 분위기가스로 치환을 수회 반복한 후, 상압으로 분위기가스를 약 100~500ml/min으로 흘려 보내면서 240℃/hr의 승온속도로 1600℃까지 소정의 시간 동안 반응시킨 후 분위기가스 하에서 상온까지 냉각시켰다. 이때 분위기 가스의 정제는 약 400℃로 가열된 활성화 구리로 산소를 제거한 후, 오산화인, 제올라이트 및 실리카겔로 수분을 제거하였다.

가열로의 발열체는 관상형의 소결탄화규소이며, 노내의 온도는 Pt/Pt-Rh(13%)의 열전대로 측정하였으며 온도의 제어는 PID방식을 채택하였다.

2.3. 생성물의 동정 및 분석

합성된 생성물의 동정은 X-선회절장치(Rigaku 사제, D/MAX형)를 사용하여 X-선분말회절법으로 행하였다. 이때 사용한 X-선은 40KV, 20mA, graphite monochrometer로 단색화한 CuKα이며, 사용조건은 scanning speed 4°/min, time constant 0.5sec, slit계는 1° -1° -0.6mm-0.3mm이었다. X-선회절강도는 Sc. 계수관으로 측정하였다.

반응생성물의 생성량의 변화, ZrC 및 SiC의 격자상수, 결정자의 측정은 X-선회절장치로, 성분 분석은 EDS 분석장치로 행하였다. 생성물상의 생성량의 변화는 특급시약의 NaCl을 사용하여, 격자정수 및 결정자의 크기는 규소(순도 99.9%)를 내부표준시료로 사용하여 측정하였다. ZrSiO<sub>4</sub>와 C 또는 C/Al 혼합물의 열반응은 시차열중량분석(Setaram 사제)을 이용

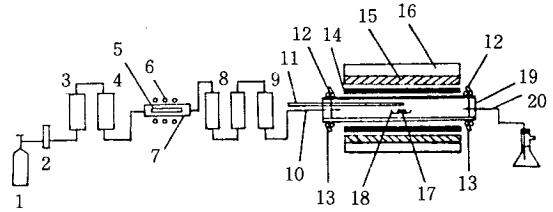


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus for preparation of ZrC/SiC.

- 1. cylinder(Ar, H<sub>2</sub>)
- 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-PtRh thermocouple
- 12. cooling water inlet
- 13. cooling water cutlet
- 14. SiC heating element
- 15. alumina brick
- 16. ceramic fiber insulator
- 17. mixed reaction powder
- 18. graphite boat
- 19. silicon rubber
- 20. gas outlet

하여 규명하였다. 결정자의 크기는 Scherrer 식[10]으로 계산하였다.

생성물의 형태, 입경의 관찰은 주사식전자현미경(SEM, Joel사 JXA8600)으로, 지크로늄, 실리콘, 탄소, 산소의 농도분포는 Electron Probe Micro Analyzer(EPMA, Hitachi 사제 HSM2B)를 이용하여 조사하였다. 입자의 비표면적 측정은 물리흡착분석기(Shimazu 사제)를 사용하여 N<sub>2</sub> 가스흡착에 의한 BET법으로 행하였다. 생성물의 입자크기분포는 입자크기분석기(Quantachrome 사제)를 사용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

환원제로 사용한 탄소분말과 금속 Al/C 혼합분말의 열적 거동을 알아 보기 위하여 조합물 C/ZrSiO<sub>4</sub>=6(몰비), C/Al/ZrSiO<sub>4</sub>=6/8/3(몰비)에 대하여 Ar 분위기 중에서 TG-DTA 분석을 행하고, 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

환원제로 탄소만을 사용한 Fig. 3의 DTA 곡선에서 70℃를 정점으로 하는 넓은 범위에 걸친 흡열피크와 930℃ 부근에서 흡열피크가 발견되었다. 100℃

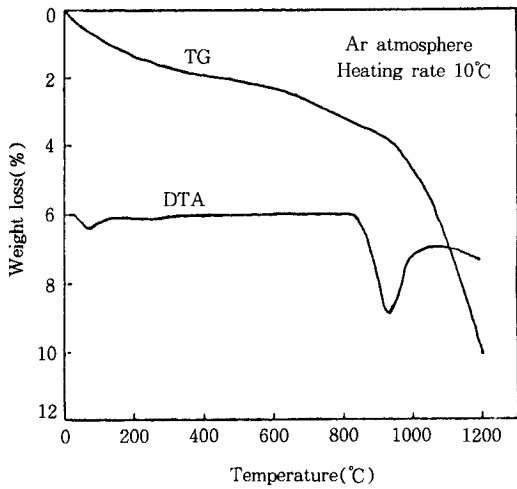


Fig. 3. DTA and TG curves for the mixed C/Zircon powders in case of using C as a reducing agent.

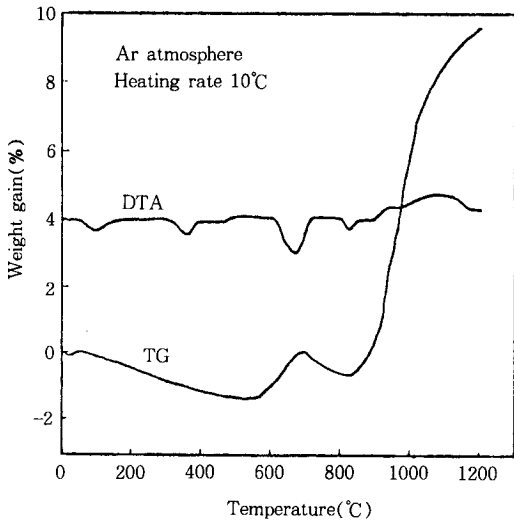


Fig. 4. DTA and TG curves for the mixed C/Zircon powders in case of using C/Al as a reducing agent.

이하의 저온부에서의 흡열피크는 흡착수의 탈수에 기인한 것이며 850~1000°C에 걸친 작은 흡열피크는 탄소의 환원작용에 기인한 것이다. 한편 TG 곡선에서 930°C까지 흡착수와 기타 휘발성분의 휘발과 탄소의 부분적인 산화로 인한 약 4.5%의 완만한 무게감량이 일어났으나 그 이후 생성된 CO가스의 방출에 따른 급격한 무게감량이 확인되었다. 환원제로서

C/Al을 사용한 경우의 Fig. 4의 TG-DTA 곡선은 탄소만을 사용한 경우와는 달리 다소 복잡한 양상을 나타내고 있다. DTA곡선에서 100°C 및 350°C 부근의 완만한 흡열피크와 660°C를 정점으로 하는 흡열피크, 820°C 부근의 넓은 범위에 걸친 흡열피크가 확인되었다. 처음의 흡열피크는 흡착수의 탈수에 기인하고 350°C 부근의 흡열피크는 Al의 환원에, 660°C 부근의 흡열피크는 금속 Al의 용융에 기인한 것이다. 또한 820°C 부근의 흡열피크는 탄소와 Al의 단독 또는 중복의 산화에 기인한 것이다. TG 곡선에서는 600°C 부근에서 시작하여 Al의 용융이 거의 완료되는 670°C까지 다소간의 무게 증가를 나타내다가 탄소가 환원제로 작용하는 830°C 부근에서는 적은 양의 무게의 감소를 나타내었으며 그 이후 급격한 무게 증가를 나타내고 있다. 이러한 복잡한 열적 변화과정은 추후 보다 자세히 검토해 보아야겠지만 Ar 가스 중의 수분이나 산소의 영향에도 기인할 것으로 추정된다.

이상의 열분석결과에서 알 수 있듯이 환원제로서 Al의 사용은 탄소보다 저온에서의 환원효과가 있으나 필연적으로 부산물로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성된다. 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재를 원하지 않을 경우는 산처리하여 이들을 제거하여야만 한다.

### 3. 2. ZrC/SiC 분말합성

서로 다른 조건하에서의 반응생성물에 대한 X-선 회절패턴을 Fig. 5~8에 나타내었다. C/ZrSiO<sub>4</sub>=6 (몰비) 조합물을 1300°C에서 가열시 지르콘의 환원으로 인한 단사정 및 정방정의 지르코니아, α-석영의 회절선이 확인되었으며 미반응의 지르콘이 잔존하였다(Fig. 5). 전식 혼합물을 Ar 가스유량 250ml/min으로 1300°C에서 120분간 반응시 불완전한 혼합과 불충분한 반응으로 인하여 지르콘의 회절강도가 상당히 큰 것으로 나타났으나 반응시간을 300분 정도로 연장시키고 Ar 가스유량을 500ml/min까지 증가시켰을 때 지르콘의 회절강도는 상당히 감소한 반면 환원 생성물인 ZrO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 결정상의 회절강도는 증가하였다. 400ml/min 이상의 Ar 가스유량 및 Ar/H<sub>2</sub> 혼합가스의 영향은 뚜렷하지 않았다. XRD 분석으로부터 잔존 탄소는 여전히 비정질상으로 존재함을 알 수 있었다.

Al/C/ZrSiO<sub>4</sub>=8/6/3(몰비)로 조합한 시료를 1300°C로 가열하였을 때의 반응경향은 탄소만을 사용한

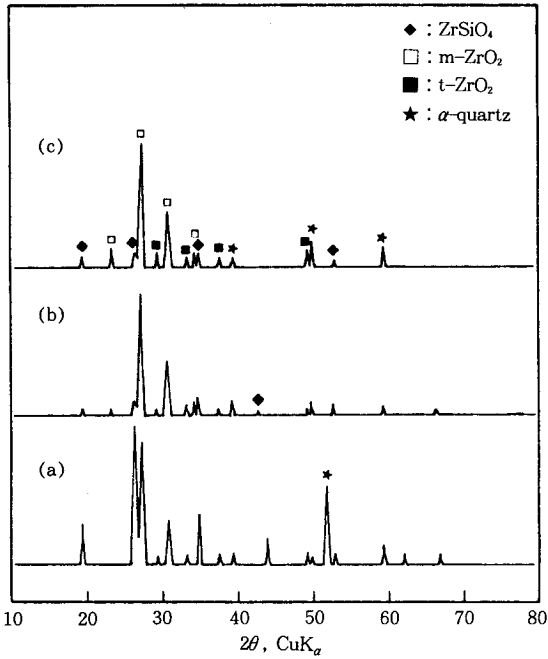


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reaction products from ZrSiO<sub>4</sub> and C(1:6, molar ratio) at 1300°C for (a) 120min under Ar flow(250ml/min). (a, b) dry mixing, (c) mixing in ethanol.

경우와는 상당히 다른 결과를 얻었다(Fig. 6). 모든 조건하에서 지르콘의 회절선은 발견되지 않았으며 진식혼합물을 가스유량 100ml/min으로 120분간 반응시키는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub>, α-quartz의 회절선이 나타났으나, Ar 가스유량을 250ml/min으로 증가시켰을 때는 (111), (200), (220), (222), (311)의 주요 회절면에서 ZrC의 회절선이 출현하였다. ZrC의 회절강도가 증가함에 따라 ZrO<sub>2</sub>결정상의 회절강도는 감소하였다. Ar 가스유량을 400ml/min으로 증가시 ZrC의 회절강도는 상당히 증가하였으며 유지시간을 300분까지 연장시 ZrO<sub>2</sub>의 회절선은 소멸하였다. 혼합기체의 효과는 뚜렷하지 않았으며, 결정상의 회절선이 나타나지 않았기 때문에 산화규소는 SiO(g)상태로 존재할 것으로 생각된다.

Fig. 7로부터 1400°C에서의 ZrC의 생성 및 결정성은 1300°C에서의 반응에 비하여 현저히 증가함을 알 수 있으며 ZrC 이외에 β-SiC의 주요 회절선이 (111), (200), (220), (311)면에서 출현하였다. 1400°C에서

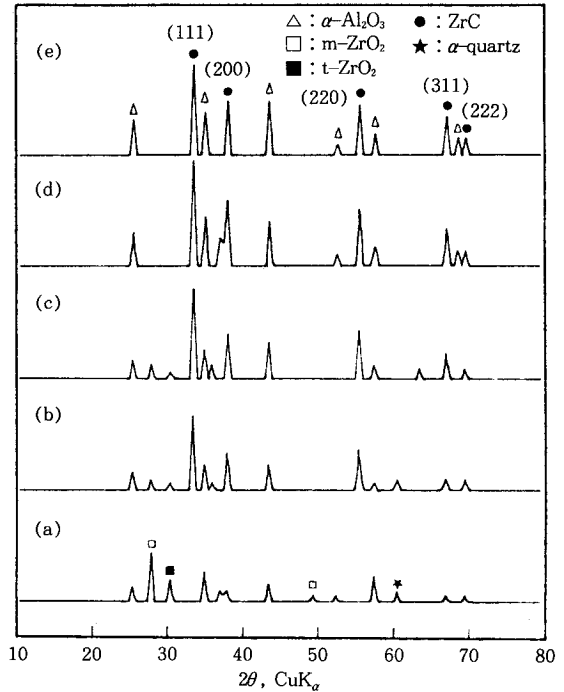


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of reaction products from ZrSiO<sub>4</sub>, Al and C(3:8:6, molar ratio) at 1300°C for (a) 120min under Ar flow(100ml/min), (b) 120 min under Ar flow(250ml/min), (c) 120min under Ar flow(400ml/min) and (e) 300min under Ar/H<sub>2</sub> flow(400ml/min). (a-e) dry mixing.

ZrC 및 SiC의 생성에 미치는 감압효과가 다소간 나타났으나 본 실험 여건에서는 온도 이외의 다른 인자의 영향은 미미하였다. 반응온도 1400°C에서 탄소 이외에 Al의 첨가는 그 이하의 온도에서 이미 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 filler 작용[11]으로 인하여 ZrC의 생성을 오히려 저해하였으며, 지르코니아의 결정상은 정방정만이 확인되었다(Fig. 8).

따라서 Al의 첨가는 탄소만의 첨가에 비하여 보다 낮은 온도에서 ZrC의 생성을 촉진시키지만 ZrC 및 SiC가 생성되는 충분한 온도하에서는 오히려 유해함을 알 수 있다.

### 3. 3. ZrSiO<sub>4</sub>/C계 및 ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계의 반응과정

ZrSiO<sub>4</sub>/C계 및 ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계, 5시간 반응의 생성물을 X-선회절시험으로 정량한 결과를 Fig. 9에

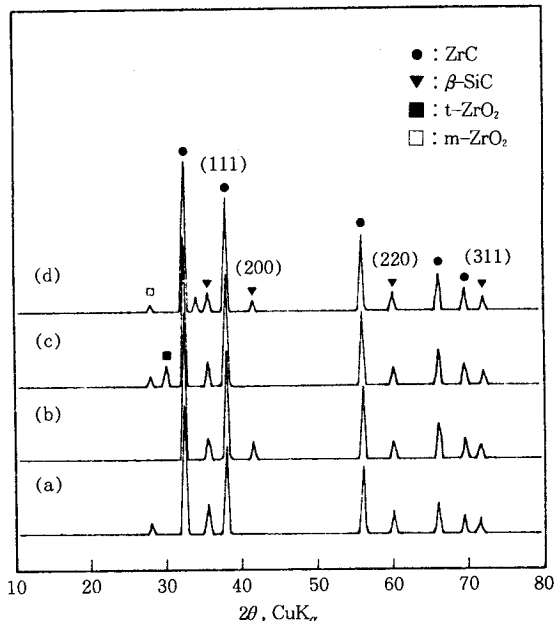


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of reaction products from ZrSiO<sub>4</sub> and C(1:6, molar ratio) at 1400°C for 300min under (a) Ar flow(400ml/min) and (b-d) Ar/H<sub>2</sub> flow(500ml/min). (a) dry mixing, (b) drying mixing, acid treated ZrSiO<sub>4</sub>, (c) mixing in ethanol, (d) mixing in ethanol, reduced pressure.

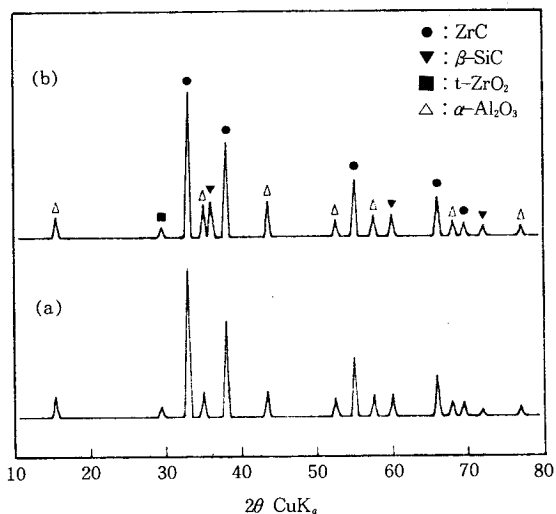


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of reaction products from ZrSiO<sub>4</sub>, Al and C(3:8:6, molar ratio) at 1400°C for 300min under (a) Ar flow(400ml/min) and (b) reduced pressure. (a, b) mixing in ethanol.

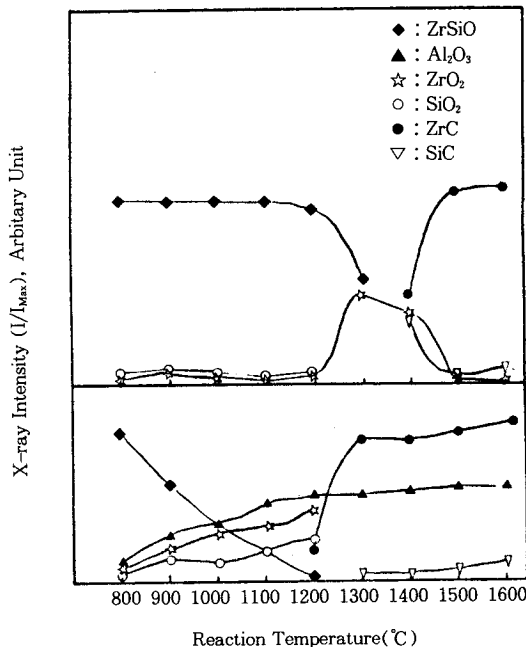


Fig. 9. Changes in relative intensity of X-ray diffraction lines for products obtained by heating the powder mixture of (a) ZrSiO<sub>4</sub>/C=6 (molar ratio) and (b) ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C=3/8/6 (molar ratio) at various temperatures for 5h under Ar flow(1400ml/min).

나타내었다. 반응온도 범위는 800~1600°C이다.

ZrSiO<sub>4</sub>/C계(Fig. 9a)의 경우 지르콘의 존재량은 1200°C까지는 거의 변화를 나타내지 않다가 1300°C에서 현저히 감소하였다. 소량의 SiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>가 800~1200°C 온도범위 내에서 결정상으로 존재하다가 지르콘이 감소하기 시작하는 1200°C를 기점으로 SiO<sub>2</sub>는 소실하였으며, ZrO<sub>2</sub>는 그 이후 증가하다가 1300°C를 정점으로 감소하기 시작하여 1600°C에서는 거의 존재하지 않았다. 이로부터 환원생성물인 산화규소는 1200°C 이하에서는 소량의 결정상과 기체상이 존재하다가 그 이상의 온도에서는 기체상이 안정상으로 존재함을 알 수 있다. ZrC 및 SiC는 1400°C부터 생성되기 시작하여 ZrC는 1500°C에서 최대에 이르고 그 이후 조금 증가한 반면 SiC는 온도가 1500°C까지 증가할수록 일정량 감소하였다. 한편, 이 반응계에서 ZrC의 생성량의 증가는 SiC생성의 감소를 수반함으로써 경쟁반응에서 ZrC의 생성

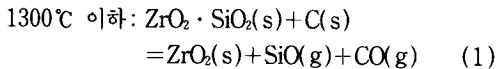
반응이 SiC의 생성반응보다 다소 우세한 것으로 사료된다.

ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계 (Fig. 9b)에 있어서 SiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 생성량은 온도가 증가할수록 점차적으로 증가하다가 1200°C 이상에서 소실하였다. Al의 환원작용으로 인하여 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1200°C까지 그 양의 증가를 나타내다가 그 이상부터는 거의 일정량을 유지하였다. 한편 탄소에 비하여 강력한 환원제인 Al의 환원작용에 의하여 지르콘은 1200°C까지 급격한 감소를 나타내었다. ZrC의 생성은 ZrSiO<sub>4</sub>/C계보다 100°C 정도 낮은 온도인 1200°C부터 시작하여 1300°C까지는 급격한 증가를 나타내다가 그 이상의 온도에서는 완만한 증가를 나타내었다. 따라서 ZrSiO<sub>4</sub>/C계 및 ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계에 있어서 ZrC의 생성은 SiC의 생성에 영향을 받을 뿐만 아니라 비교적 빨리 생성반응이 완료됨을 알 수 있다. SiC는 1300°C 정도에서 생성되기 시작하여 온도의 상승과 더불어 미소량 증가하는 경향을 나타내었다. SiC의 미소량 증가의 한 요인으로 이 온도범위에서 SiC의 일부가 기존의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 SiO(g), Al<sub>2</sub>O(g), CO(g)의 생성[12]을 고려해 볼 수 있겠다. 또한 지르콘이 존재하지 않는 온도범위인 1200°C 이상에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 미소한 증가는 ZrO(g)와 SiO(g)의 계속적인 환원반응과 Al(l, g)과 CO(g)의 반응으로 인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성에 기인한다.

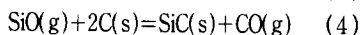
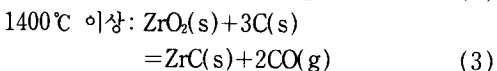
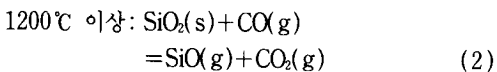
이상의 X-선회절시험결과와 TG/DTA 조사를 기초로하여 반응과정을 다음과 같이 유추할 수 있다.

#### (a) ZrSiO<sub>4</sub>/C계

지르콘의 환원은 800°C 정도에서 일어나기 시작하여 ZrO, SiO<sub>2</sub>, SiO(g)를 생성한다.



생성된 ZrO<sub>2</sub> 및 SiO(g)는 1400°C 이상에서 탄소와 경쟁반응하여 ZrC 및 SiC를 생성한다.

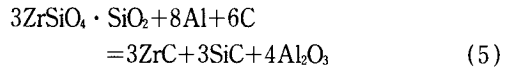


ZrO<sub>2</sub>로부터 ZrC의 생성시 중간 환원물질인 ZrO(g)나 Zr(s)의 경우를 가정할 수도 있겠으나 본 실험

에서는 탄화반응이 시작된 이후에도 상당량의 ZrO<sub>2</sub>가 존재하였고, 따라서 이들은 주된 반응물질이 아닌 것으로 사료된다.

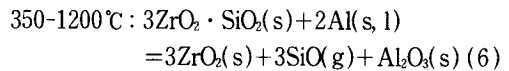
#### (b) ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계

Al의 존재하에서 지르콘의 탄소열환원에 의한 ZrC 및 SiC생성의 전체반응은

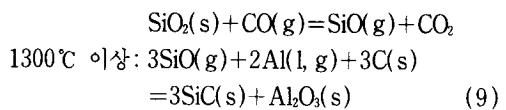
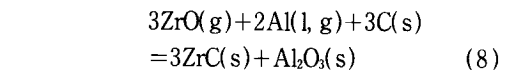
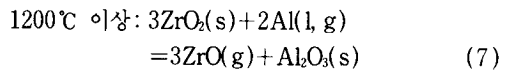


으로 나타낼 수 있다.

지르콘의 환원은 350°C 부근에서 시작하며, 그 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO(g), ZrO(g)가 생성된다.



탄화반응이 시작되는 1200°C 이상에서 ZrO<sub>2</sub>가 동정되지 않음으로부터 중간 환원물질인 ZrO(g)가 주된 반응물질로 생각된다.



이 반응계에서 Al의 환원에 의한 Zr(s) 및 Si(s)의 생성과 이들 원자와 탄소와의 반응을 생각해 볼 수도 있겠으나 이렇게 되기 위해서는 SiO(g)나 ZrO(g)의 생성에 우선하여 금속 Si와 Zr이 생성되어야만 하며 논란[4-8, 13-16]의 소지가 없는 것은 아니나 열역학데이터 값[17]과, XRD 분석결과 이들의 뚜렷한 존재를 확인할 수 없음으로부터 탄화물 생성을 위한 주된 반응물질은 증기상으로서의 ZrO와 SiO인 것으로 사료된다.

#### 3. 4. 탄화지르코늄의 생성속도

ZrSiO<sub>4</sub>/C계에 있어서 ZrC의 생성속도를 검토하기 위하여 혼합시료를 반응이 활발한 1400, 1500, 1600°C의 온도에서 등온가열하여, 반응시간에 따른 ZrC 생성량의 미소 변화에 대한 X-선회절분석법으로 조사하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 각 반응은

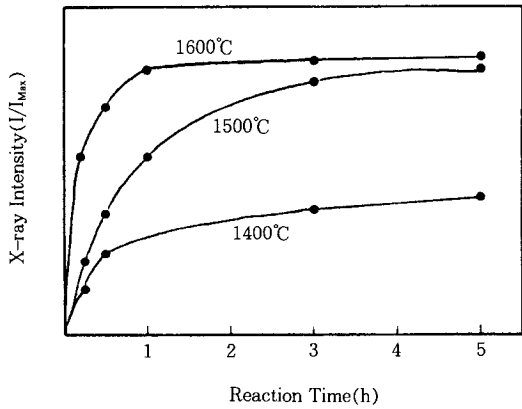


Fig. 10. Effect of reaction temperature and holding time on the formation of ZrC from the mixture of ZrSiO<sub>4</sub>/C(1/6, molar ratio) under Ar stream.

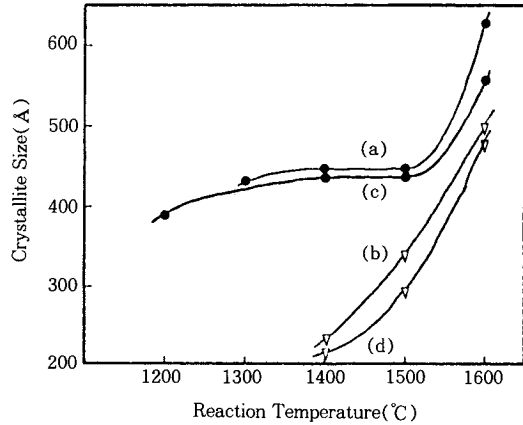


Fig. 12. Effect of reaction temperature on crystallite sizes of (a) ZrC and (b) SiC prepared from the mixture of ZrSiO<sub>4</sub>/C(1/6, molar ratio), and of (c) ZrC and (d) SiC prepared from the mixture of ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C(3/8/6, molar ratio) under Ar stream. Holding time was 5h.

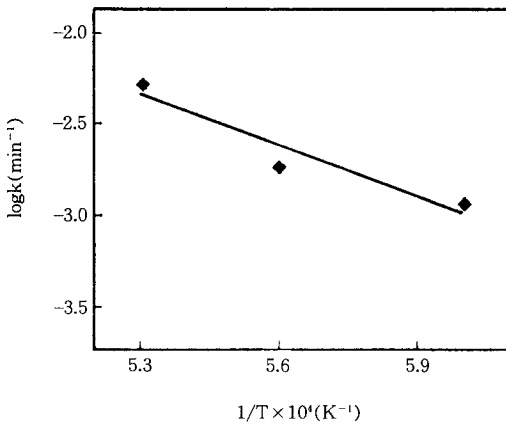


Fig. 11. Arrhenius plot for the system of ZrSiO<sub>4</sub>/C(1/6, molar ratio).

도에서 반응초기 30분까지는 급격히 생성물이 증가한 후 거의 일정값에 도달하였다.

각 반응조건에서의 반응율  $\alpha$ 는 1700°C, 5시간 반응시의 ZrC 생성량을 기준으로 구하였다. Okata 등 [18]은 천이금속탄화물 및 질화물의 합성시 초기반응단계가 1차반응속도식을 따른다고 제안하였다.

$$-\ln(1-\alpha) = kt \quad (10)$$

따라서 본 실험에서는 초기반응단계(5-30분)가 1차반응속도식에 따른다고 가정하여 산출한 반응률,  $\alpha$ 를 식(10)에 대입하여 속도상수,  $k$ 를 구하고 이를 Arrhenius plot하여 Fig. 11에 나타내었다. 최소자승

법을 적용시켜 구한 직선의 기울기로부터 산출한 겉보기 활성화에너지는 약 18.45kcal/mol(1400~1600°C)이었다.

### 3. 5. 결정자 크기 및 격자정수

ZrSiO<sub>4</sub>/C계 및 ZrSiO<sub>4</sub>/Al/C계에서 생성된 ZrC 및 SiC 결정자 크기에 미치는 반응온도의 영향을 조사하고, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. ZrC결정자 크기는 1200~1500°C 온도구간에서는 약간의 변화를 나타내다가 1500°C 이후 급격히 증가하였다. 한편 SiC 결정자 크기는 1400~1600°C 온도구간에서 220~500 Å 범위내에서 온도의 상승과 더불어 거의 직선적으로 증가하였다. 또한 반응온도 1500°C에서 최대 5시간까지 등온반응시 ZrC 결정자 크기는 350~440 Å 범위내에서, SiC 결정자 크기는 290~340 Å 범위내에서 변화하였다. 결정자 크기에 미치는 반응계의 영향은 그렇게 크지는 않았다.

1600°C, 5시간 반응생성물의 ZrC 상의 격자정수  $a=4.679 \text{ \AA}$  정도로 Ikeda 등 [19]이 보고한 격자정수  $a=4.686 \text{ \AA}$ 보다 다소 작았으며, 이는 Zr/C비가 대략 0.55에 해당한다. 이러한 사실은 잔존하는 산화물의 영향으로 말미암아 산탄화물상이 다량으로 존재하는 것으로 생각된다. 한편, 반응생성물 중의 SiC의 격자



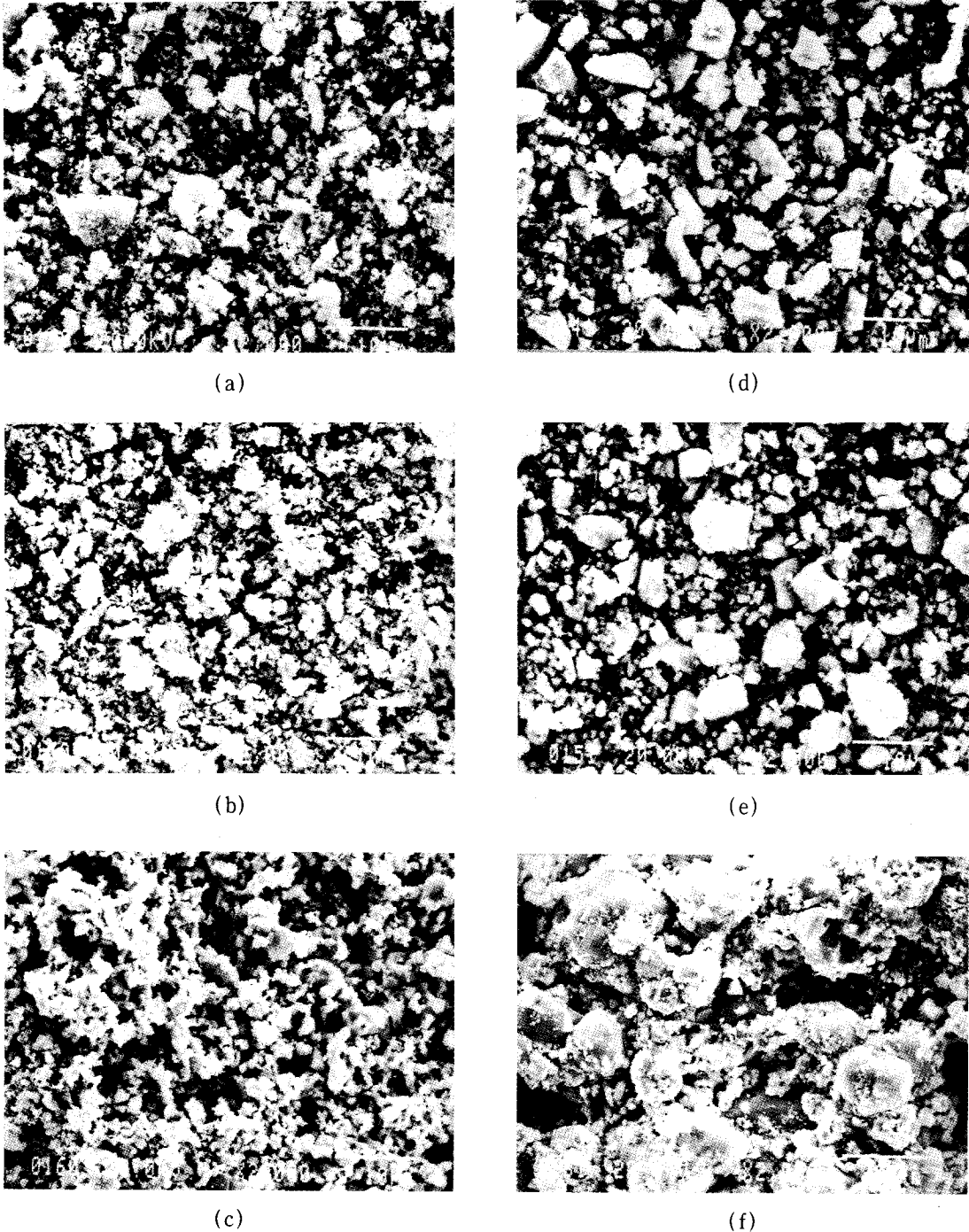
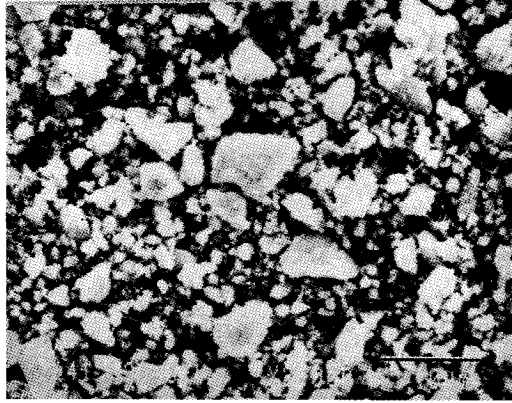
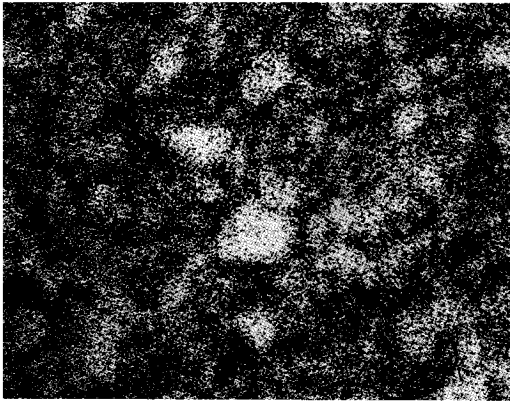


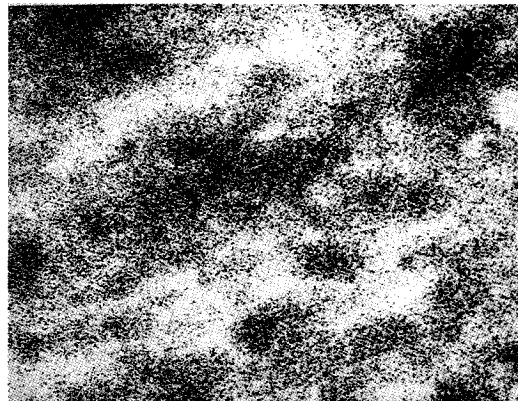
Fig. 13. Scanning electron micrographs of the product obtained by heating the powder mixture of (a-c)  $\text{ZrSiO}_4/\text{C}(1/6$ , molar ratio) at 1400, 1500 and 1600°C, respectively and of (d-f)  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}(3/8/6$ , molar ratio) at 1400, 1500 and 1600°C, respectively for 5h under Ar stream.



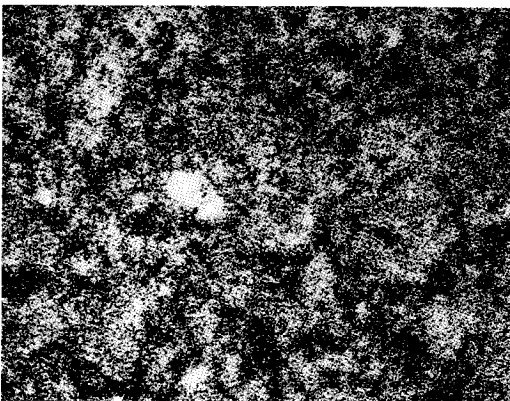
(a)



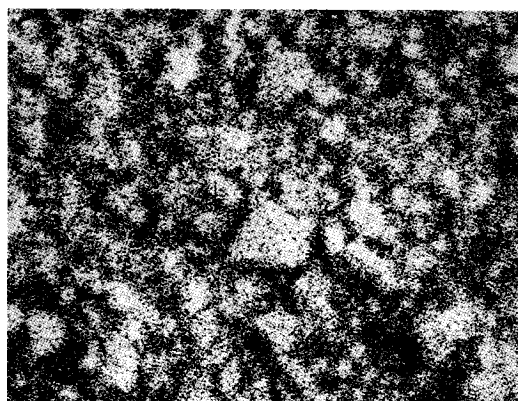
(b)



(d)



(c)



(e)

Fig. 14. EPMA of the product obtained by heating the powder mixture of  $ZrSiO_4/Al/C(3/8/6$ , molar ratio) at  $1400^\circ C$ , for 5h under Ar stream. (b-e) show  $ZrL\alpha$ ,  $SiK\alpha$ ,  $CK\alpha$  and  $OK\alpha$  X-ray image of the identical area with that of (a), respectively.

정수  $a=4.135\text{\AA}$  정도로  $\beta\text{-SiC}$ 의 완전격자 정수값  $a=4.348\text{\AA}$ 보다 작았으며 이 역시 SiC의 다상과 여러 형태의 산탄화규소의 공존에 기인하는 것으로 보여진다.

일반적으로 본 실험에서와 같이 다소간의 산화물이 공존하는 반응계에서는 Ar 가스분위기 중에서 반응을 행한다 할지라도 반응시간이 증가할수록 탄화물분말은 산소층의 피막이 형성되며, 입경의 감소에 따른 비표면적의 증가에 비례하여 존재하는 산소량이 증가하는 경향이 있다.  $\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계,  $1600^\circ\text{C}$ , 5시간 반응생성물에 대한 EDS 분석결과 산소, 규소, 지르코늄, 탄소 함유량은 각각 1.6wt%, 0.5wt%, 82.8wt%, 15.0wt%이었다.

### 3.6. 입자크기분포 및 비표면적 측정

$\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계 및  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 계에 대하여  $1300^\circ\text{C}$  및  $1600^\circ\text{C}$ , 5시간 반응생성물의 입자크기분포 측정결과 Al 존재하에서의  $1300^\circ\text{C}$  반응생성물의 평균입경이  $45.3\mu\text{m}$ 으로 탄소만의 경우  $6.0\mu\text{m}$ 보다 훨씬 컸으며,  $1600^\circ\text{C}$  반응에서도 역시 Al의 존재시가 탄소만의 경우보다  $35\mu\text{m}$  정도 큰 값을 가졌다. 입자의 크기는 응집체의 결합강도의 한 척도로 생각할 수 있으며 따라서 반응온도의 상승과 더불어 강한 결합의 응집체의 형성과 부산물로 존재하는 산화물의 입성장이 입자크기의 조대화를 유발하는 것 같다. 한편  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$ 에서 5시간 반응생성물에 대한 평균입자크기는 탄소만 존재할 경우가  $12.3\sim 12.9\mu\text{m}$ , Al/C가 존재할 경우  $21.7\mu\text{m}$  정도로 온도의 영향은 거의 없었다.

생성분말의 비표면적은  $\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계의 경우  $1300^\circ\text{C}$  및  $1400^\circ\text{C}$ , 5시간 반응시 각각  $14.1$ ,  $37.1\text{m}^2/\text{gr}$ 이었으며,  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 계의 경우는  $1400^\circ\text{C}$  및  $1600^\circ\text{C}$ , 5시간 반응시 각각  $5.1$ ,  $8.5\text{m}^2/\text{gr}$ 이었다. 입자크기에 비하여 비교적 큰 비표면적을 보유함으로써 존재하는 응집체는 다소간의 다공성입자로 생각된다.

### 3.7. SEM-EPMA 관찰

$\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계 및  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 계,  $1400\sim 1600^\circ\text{C}$  온도범위에서 5시간 반응생성물에 대한 SEM사진을 Fig. 13에 나타내었다. 반응계에 관계없이  $1400^\circ\text{C}$  반응에서 미립의 ZrC 및 침상의  $\beta\text{-SiC}$  결정립, 과립의 산화물을 발견할 수 있으며 입자의 응집화 현상은 반응온도가 증가할수록  $\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계보다  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}$

계에서 뚜렷하였다.

X-ray micro analyzer로 특성 X-선의 강도를 정시법으로 측정하여 Zr, Si, C, O 성분을 동시에 분석한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. X-선의 강도분포와 농도분포는 대응해서 나타나는데, EPMA 분석결과  $\text{ZrLa}$ ,  $\text{SiKa}$ 선이 검출되는 위치에서  $\text{CK}\alpha$  이외에  $\text{OK}\alpha$  선이 검출됨으로부터 이미 앞에서 언급한 격자정수값과 XRD 분석결과에서 알 수 있다시피 합성된 ZrC 및 SiC에 상당량의 산소가 고용되어 있음을 알 수 있다. 또한 SEM 사진에서의 비교적 조대한 입자들은 산화물로 인지된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 지르콘으로부터 고용점의 탄화물계 내화원료를 합성할 목적으로  $\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계 및  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 계에서의 탄화물의 생성반응과정 및 환원-탄화반응기구를 규명하고 합성분말의 제반 특성을 검토하였다.

$\text{ZrSiO}_4/\text{C}$ 계에서는 지르콘의 환원은  $1300^\circ\text{C}$ 까지 지속되며 그 결과  $\text{ZrO}_2(\text{s})$ ,  $\text{SiO}(\text{g})$ 가 생성되었다.  $1400^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{ZrO}_2(\text{s})$ 와  $\text{SiO}(\text{g})$ 가 각각 탄소와 경쟁 반응하여 ZrC 및 SiC를 생성하였다. ZrC 생성을 위한 결보기 활성화에너지는 약  $18.5\text{kcal/mol}$ ( $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ )이었다. 한편  $\text{ZrSiO}_4/\text{Al}/\text{C}$ 계에서는  $350\sim 1200^\circ\text{C}$  온도범위 내에서 Al에 의한 지르콘의 환원이 이루어졌으며,  $1200^\circ\text{C}$  이상에서 여분의  $\text{Al}(\text{l}, \text{g})$ 에 의한 지르코니아의 환원과 탄소에 의한 탄화반응으로 ZrC가 생성되었으며  $1300^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{SiO}(\text{g})$ 와 Al( $\text{l}, \text{g}$ ) 및 탄소와의 환원-탄화반응에 의하여 SiC가 생성되었다.

$1600^\circ\text{C}$ , 5시간 반응으로 얻은 생성물의 평균입경  $21.8\mu\text{m}$ 을 갖는 분말로서 ZrC의 격자정수는  $4.679\text{\AA}$ , 결정자크기는  $640\text{\AA}$  이었으며 SiC의 격자정수는  $4.135\text{\AA}$ , 결정자크기는  $500\text{\AA}$  정도 이었다.

Al의 환원은 탄화반응온도를  $100\sim 200^\circ\text{C}$  정도 저하시켰으나 생성입자의 응집화를 유발하였다.

## 감 사

본 연구는 (재)산업과학기술연구소의 연구비 지원(92K-021)에 의하여 수행되어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. E. Curtis and H. G. Sowman *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 190-198(1953).
2. K. K. Storms, "The Refractory Carbides", 225-246, Academic Press, New York and London (1970).
3. L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", 1-10, Academic Press, New York and London(1971).
4. J. G. Lee and I. B. Culter, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 195-98(1975).
5. J. G. Lee, "Carbide and Nitride Ceramics by Carbothermal Reduction of Silica", Ph. D. Dissertation, University of Utah(1976).
6. B. W. Jong, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 788-789 (1979).
7. G. C. Wei, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-111-113 (1983).
8. Y. Suyama, R. M. Marra, J. S. Haggerty, and H. K. Bowen, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 1356-1359(1985).
9. G. V. Samsonov and V. K. Vitryanyuk, "Refractory Carbides", ed. by G. V. Samsonov, 79-88, Plenum Pub. Co., New York(1974).
10. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", 505-565, John Wiley & Sons, New York and London(1974).
11. R. A. Cutler and K. M. Rigtrup, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 36-43(1992).
12. A. Gadalla, M. Elmasry, and P. Kongkachui-chay, *J. Mater. Res.*, **7**, 2585-92(1992).
13. P. D. Miller, J. C. Lee, and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 147-149(1979).
14. W. W. Pultz and W. Hertl, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2499-2504(1966).
15. B. C. Bechtold and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 271-275(1980).
16. N. Klinger, E. L. Strauss, and K. L. Komarek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 369-75(1966).
17. 박홍채, "Carbothermal Reduction에 의한 탄화물계 내화원료의 합성", 27-35, 산업과학기술연구소 보고서(1993).
18. S. Okada and T. Atoda, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 242-247(1980).
19. T. Ikeda, T. Mori, T. Iida, and T. Mitamura, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 17-22(1885).