

## SHS법에 의한 ZrC 합성 및 온도 Profile 분석

이형복 · 조 건\* · 이재원

명지대학교 무기재료공학과

\*한국과학기술원 무기재료공학과

(1994년 12월 28일 접수)

### Synthesis and Temperature Profile Analysis of ZrC by SHS Method

Hyung-Bock Lee, Kurn Cho\* and Jea-Won Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

\*Dept. of Ceram. Sci. and Eng., KAIST

(Received December 28, 1994)

#### 요 약

SHS법을 사용하여 금속 지르코늄 분말과 탄소 분말을 원료로 하여 불활성 가스(Ar)분위기 하에서 ZrC를 합성하고 합성을 위한 최적의 탄소원과 생성물 희석량을 구하였다. 탄소원으로는 무정형 카본이 가장 좋은 결과를 나타내었고, 가장 적당한 희석량은 20~30 wt%이었다. 온도 profile 분석에 의해 계산된 길보기 활성화 에너지는 118 KJ/mol이었다. 생성물 희석률로 15 wt% ZrC 반응시에 얻어진 최대가열속도는  $1.54 \times 10^5$  K/s이며, 파속 1.026 cm/s으로부터 최대온도구배는  $1.5 \times 10^5$  K/cm이었다.  $t^*$ 의 정의와 파속에 의한 유효 열확산율( $\alpha$ )은  $0.62 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/s이었다.

#### ABSTRACT

Zirconium carbide was prepared from the mixture of metal zirconium and carbon powders in argon atmosphere by Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) in order to obtain the best carbon source and dilution contents. The most excellent result was obtained in the case that active carbon was added as a starting material, 20~30 wt% dilution content. From thermal profile analysis an apparent activation energy of 118 KJ/mol was calculated. The maximum heating rate achieved during 15 wt% ZrC reaction by product dilution method was approximately  $1.54 \times 10^5$  K/s. Coupling this value with the measured wave velocity of 1.026 cm/s yielded a maximum thermal gradient of  $1.5 \times 10^5$  K/cm. Using the definition of  $t^*$  and the measured wave velocity, the effective thermal diffusivity,  $\alpha$ , was calculated to be  $0.62 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/s.

**Key words:** Zirconium carbide, Thermal profile analysis, Wave velocity, Thermal gradient, Thermal diffusivity

#### 1. 서 론

많은 내화 재료들 중에서 탄화 재료(Carbide)는 높은 강도와 좋은 내열 충격성, 낮은 비중등으로 인하여 고온 구조 재료로서의 응용에 가장 좋은 이점을 가지고 있으며 용융 금속에 대한 젖음성이 약하고 용융 금속과 할로젠 화합물에 대한 화학적 안정성이 우수하여 용융염 전해조 등에서와 같이 극도의 화학적 내구성을 요하는 부위에 사용할 수 있는 재료로 주목받고 있다. 그러나 이들 재료는 표면 결함과 내부 기공이 크랙의 발생원으로 작용하고 이들 크랙선단의 plastic flaw가 충격에 의한 에

너지를 완전히 흡수할 수가 없고 stress corrosion cracking 등이 일어날 수 있기 때문에 안정성이 문제가 되어 사용에 제한을 받고 있다<sup>1)</sup>.

최근들어 이들 재료에 제2상의 물질을 첨가하거나 복합화물 또는 복합체의 형태로 제조하여 이들 물질의 단점을 개선하거나 완전히 없애려는 노력이 가속화되고 있다 더불어 분말 제조 단계에서부터 격자 결함의 조절등을 통하여 이러한 문제를 해결하려는 노력이 현재 진행중이다. 이렇게 볼 때 물질을 복합화 하는데는 용해도가 큰 물질을 이용하는 것이 유리하고 또한 격자 결함 농도의 조절도 유리할 것이다.

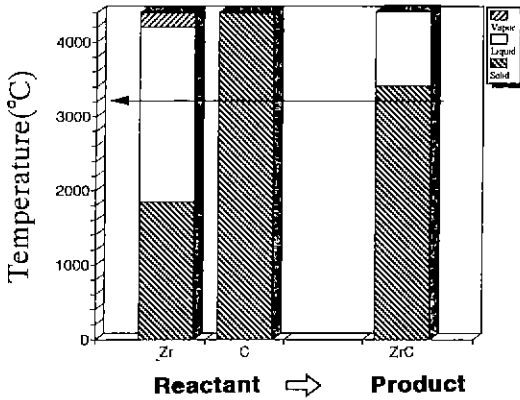


Fig. 1. Phase data for ZrC by SHS method.

4, 5족전이 금속-탄소계화합물 중에서 인방정계(NaCl형)에 속하는 탄화 지르코늄(ZrC)은 고융점(3530°C), 고경도(미소경도 : 2600 Kg/mm<sup>2</sup>) 및 우수한 내열 충격성 때문에 고온 구조 재료, 초경 재료 및 복합 재료로서 사용되고 있으며 전이 금속 탄화물의 특징적인 결합, 즉 전이 금속의 4d 궤도와 탄소의 2p 궤도가 혼성 궤도를 이루고 이것이 가전자대로 작용하게 되어 여타의 세라믹 물질과는 다른 특이한 열적, 기계적 성질을 나타내게 되므로 서멧(cermet)재료, 전자 재료, 초전도 재료 등으로서의 응용도 기대되고 있다. 또한 전이 금속 탄화물은 고온에서 화학적 안정성이 매우 뛰어나고 탄소의 확산 속도가 느려 내 중성자성이 우수하므로 프라즈마 분위기 또는 중성자 조사하의 분위기 등의 극한 상태에서 견디는 고온 구조 재료로부터 고온용 전자 장치 등에 이르기까지 광범위한 응용이 기대되는 물질이다.

지금까지의 일반적인 ZrC 제법으로는<sup>2-4)</sup> 지르코니아(Zirconia)를 카본(Carbon) 또는 흑연(Graphite)과 혼합하여 고온(2000~2300°C)에서 carbothermal reduction에 의하여 제조하는 방법이 널리 쓰이고 있으며, Campbel<sup>5)</sup> 등은 ZrCl<sub>4</sub>에 H<sub>2</sub> gas와 hydrocarbon 증기를 흘려주어 2200°C에서 3시간 정도 반응시켜서 ZrC를 합성하였다. 이러한 방법들은 2000°C 이상의 고온에서 사용해야 하며 장시간의 반응 공정이 필수적이다. 또한 고온로 내에서의 반응 공정이 불안정하고 이에 따른 불순물의 잔존 또는 합성 분말의 조대화등이 문제가 되며 이의 제어가 매우 어렵다.

본 실험에서는 이러한 분말 제조 상의 단점을 해결하기 위하여 SHS 방법을 이용하여 실험하고자 하였다. 이 방법의 장점은 Fig. 1에 나타난 원료 분말과 합성 분말의 상관계에서 Zr-C 직접 반응의 경우에 매우 높은 온도

에서 순간적으로 반응하며 금속 성분인 지르코늄이 반응 온도에서 액상으로 존재하여 탄소와 반응하게 되고 이 반응면이 진행하여 전체 반응이 완료되므로 전체 반응 속도는 매우 빠르다. 또한 각 반응면의 온도 이력은 매우 급격하게 변화함으로 zone melting에 의한 자기 정제 효과와 반응대의 매우 빠른 냉각 효과에 의하여 생성물의 격자 결함 농도가 커짐으로 소결성을 향상<sup>6)</sup>시킬 수 있는 장점을 기대할 수 있다.

ZrC는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 매우 넓은 안정 영역<sup>7-9)</sup>을 가지고 있고 결정 구조는 다른 전이 금속 탄화물과 유사하게 Zr이 fcc의 구조를 이루고 C가 octahedral interstitial site에 들어가 강한 공유 결합을 이룬다. 따라서 높은 용점과 경도를 가지며 C의 양에 따라 각기 다른 열적, 기계적, 전기적 특성을 나타낸다고 알려져 있다<sup>10)</sup>.

본 연구에서는 이러한 ZrC의 SHS 법에 의한 제조 방법과 제조 조건을 규명하기 위하여 ZrC 안정 영역에서의 생성상, 출발 원료와 생성물 회석량에 따른 생성물의 입자 형태등을 고찰하고 연소 합성중의 온도 profile 거동을 관찰함으로써 SHS법을 이용한 금속 탄화물의 복합화 또는 복합탄화물 제조의 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말 합성 및 시편 제조

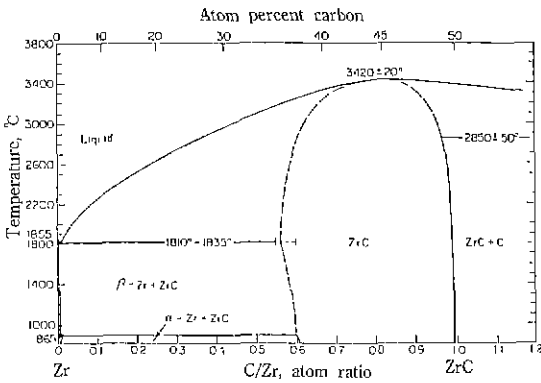
본 실험에서는 출발 물질로 금속 Zr 분말과 여러가지 탄소원을 이용하여 탄소원을 변화시켜 합성 분말을 제조할 수 있는 최적의 조건을 규명하고자 하였다. 출발 원료의 제조 회사와 평균 입경을 Table 1에 나타내었다.

ZrC는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 비화학 양론적 화합물으로써 ZrC<sub>x</sub>로 표시할 수 있으며 이때의 X값은 0.6~1.0이고 X값에 따라 물리 화학적 특성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 ZrC<sub>x</sub>의 X값을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2로 변화시켜서 분말을 합성하고 이에 따르는 제반 특성등을 고찰하려고 하였다.

SHS 반응에서 ZrC는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 HfC 다음으로 높은 T<sub>m</sub>(단열반응온도=3400°C)를 가지고 있으며 금속 Zr의 용점이 1800°C 부근으로 금속 Zr이 용융된 상태에서 반응이 진행하게 되어 이 액상을 통하여 탄소 입자가 확산하여 반응이 완결된다. 따라서 반응전의 입자의 크기보다 현저히 작고 화학적으로도 매우 순수한 분말을 합성하게 되는 등의 이점을 가지고 있다. 그러나 단열 반응 온도가 너무 높고 이에 따라 반응 이전 단계의 예열 효과가 매우 높아지게 되어 반응면의 전달 속도도

**Table 1.** Characteristics of Zr and C Powders used as Starting Elements.

No	Materials	Manufacturer	Mean Particle Size ( $\mu\text{m}$ )
ZrC1	Zirconium Carbide	Cerac. Co.	80
Z1	Zirconium	Cerac. Co.	20
C1	Graphite	Junsei Chemical Co.	60
C2	Carbon	Columbian Chemicals Co. Raven serie 1170	0.050
C3	Carbon	Cabot Co.	0.016

**Fig. 2.** Phase diagram of Zr-ZrC system<sup>7-9</sup>.

매우 빠르게 되기 때문에 연소과의 진행이 불안정할 수가 있다. 그러므로 이러한 전체 반응 온도를 낮춰주게 되면 반응 속도가 느려지게 되고 연소과의 진행을 안정되게 유도할 수 있다. 따라서 반응 생성물을 출발 물질에 희석시켜 줌으로써 이러한 문제점을 해결하고자 생성물 희석량을 변화시켰으며 ZrC의 합성시 발열량(Q)과 연소 형태를 변화시키기 위해 다음의 기본적 반응식에 따라 생성물 희석법<sup>9</sup>(product dilution)을 사용하였다. 이때 사용한 희석제는 Table 1에 나타난 ZrC1이었다.

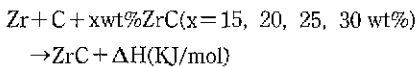
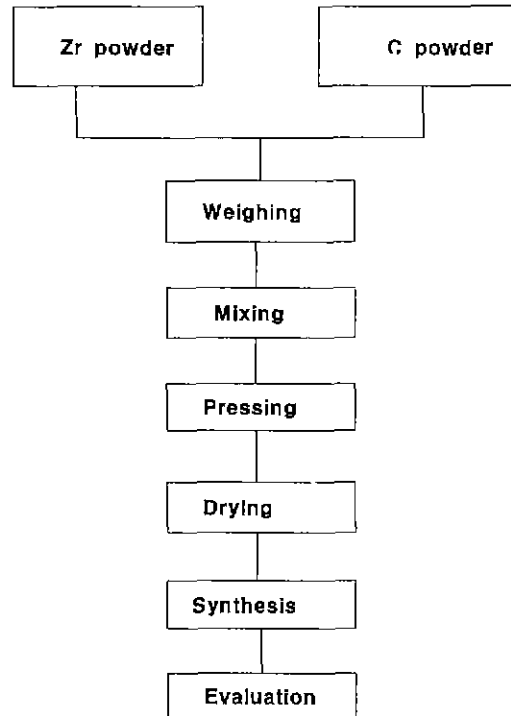


Fig. 3에 본 실험의 개략적인 실험 공정도를 나타내었다. 출발 원료중의 금속 Zr은 공기중의 습기와도 쉽게 반응하여 표면이 산화되고 이 산화막을 통하여 계속적인 산화가 진행되는 물질이므로 출발 물질의 혼합은 산화

**Fig. 3.** Flow chart for the experimental procedure.

방지를 위하여 n-hexane을 이용하여 WC ball mill에서 6시간 동안 습식 혼합하였고 진공 건조기를 이용하여 100°C에서 24시간 동안 완전히 건조시켰다. 건조 분말을 55~65%의 성형 밀도를 갖는 pellet형 시편으로 제조하여 Ar 분위기 하의 SHS 반응기에서 ZrC 합성 분말을 제조하였다.

성형이 끝난 후 온도 profile 분석을 위하여 시편의 길이를 측정하였다. 온도 profile 측정을 위해 시편의 하단부에 직경 2 mm 정도의 hole을 시편의 중앙부까지 뚫었다. 온도 profile 측정시의 온도 오차분을 최대한 보정하기 위해 optical pyrometer(Minolta, TR630)를 사용하였다.

## 2.2. 분석 및 측정

연소 시편의 온도를 측정하기 위하여, C type(W-5%Re vs. W-26%Re) 열전대를 시편에 삽입하였다. 이 열전대는 Omega Eng., Inc.의  $\phi=0.25 \text{ mm}$ 의 것으로 양극이 결합되는 지점의 크기가 최소가 되도록 용접하였다. 합성시의 고온으로부터 열전대를 보호하기 위해 BN을 사용하여 표면에 도포하였다.

IBM PC와 메이타 측정 시스템(A/D converter)를 사

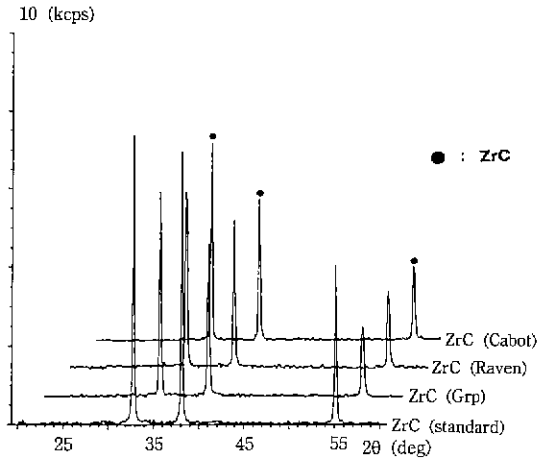


Fig. 4. XRD data of ZrC powder synthesized by SHS method with different carbon.

용하여 W-Re 열전대의 열 기전력을 측정하였다. 이 데이터 측정 시스템은 초당 400 Hz의 출력 기전력 자료를 두개의 다른 경로로 받아들이게 장치하였다. 열전대의 신호는 Adventec. 사의 증폭 장치(Model PCL770)를 사용하여 외부의 전기적 잡음을 최대한 감소시키기 위하여 열 기전력을 50배 증폭하였다.

실험에 사용된 프로그램은 실험적으로 측정된 온도 profile을 여러가지 방법으로 분석되도록 하였으며, data의 smoothing은 Savitzky와 Golay<sup>13)</sup>에 의한 방법으로 행하였다.  $\partial T/\partial t$ ,  $\partial^2 T/\partial t^2$ 은 Microsoft 사의 EXCEL을 사용하였다.

합성된 분체의 결정성과 반응성을 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(SHIMADZ 사, model XD-D1, CuK $\alpha$ )를 이용하였으며 이때 사용한 기준 시료는 Table 1에 나타난 ZrC1이었다. 또한 주사 전자 현미경(ISI ABT 사 model SX-30E)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ZrC 합성 분말의 특성

탄소원을 흑연, Raven Co.의 무정형 탄소, Cabot Co.의 무정형 탄소의 3가지로 변화시켜 SHS 법으로 제조한 ZrC의 X선 회절분석 결과를 Cerac Co.의 상용 ZrC (99.5% pure)를 기준으로 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 상용 분말과 비교하여 Graphite, Raven, Cabot 모두 ZrC 단일상이 관찰 되었으나 cabot carbon을 이용한 경우가 기준시료에 근접한 회절 강도를 나타내었는데 이는 출발

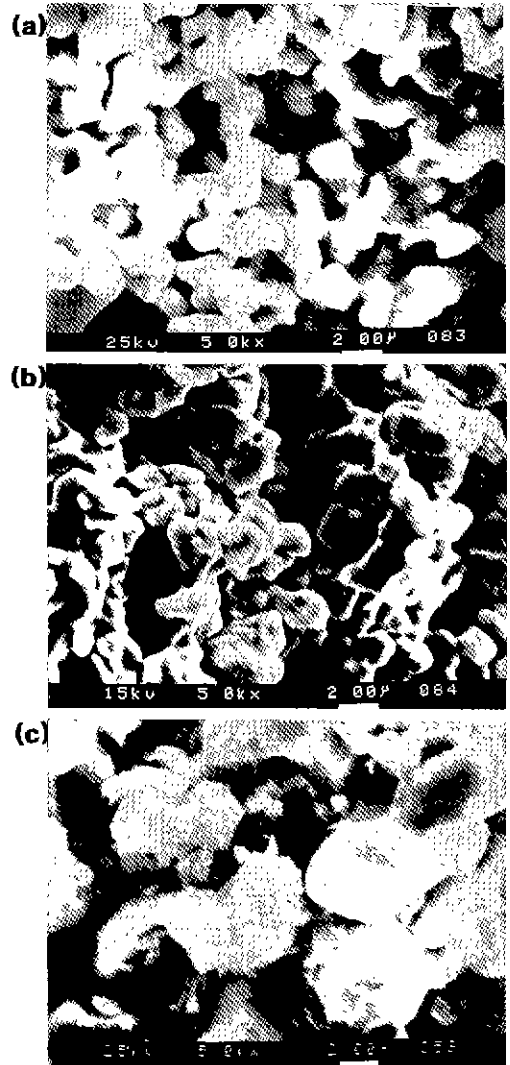


Fig. 5. SEM photographs of ZrC powder synthesized by SHS method with different carbon. (a) Raven, (b) Cabot, (c) Graphite

물질의 탄소 입자 크기가 작고 비표면적이 클수록 합성이 잘 이루어진 것으로 생각할 수 있으며, 따라서 금속 Zr과의 반응성도 가장 좋을 수 있다. 또한 제조된 3가지 분말의 입자 형태와 입자 크기는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 많은 차이가 나타남을 알 수 있었다. 즉 무정형 탄소로 제조한 ZrC는 입자 형태가 둥글게 나타나는데 비해 탄소원이 Graphite인 경우는 본래 ZrC 입자가 같은 입방정 상의 각진 형태로 나타나며 결정 크기도 더 클 수 있다. 이러한 차이는 기본적으로 Graphite가 무

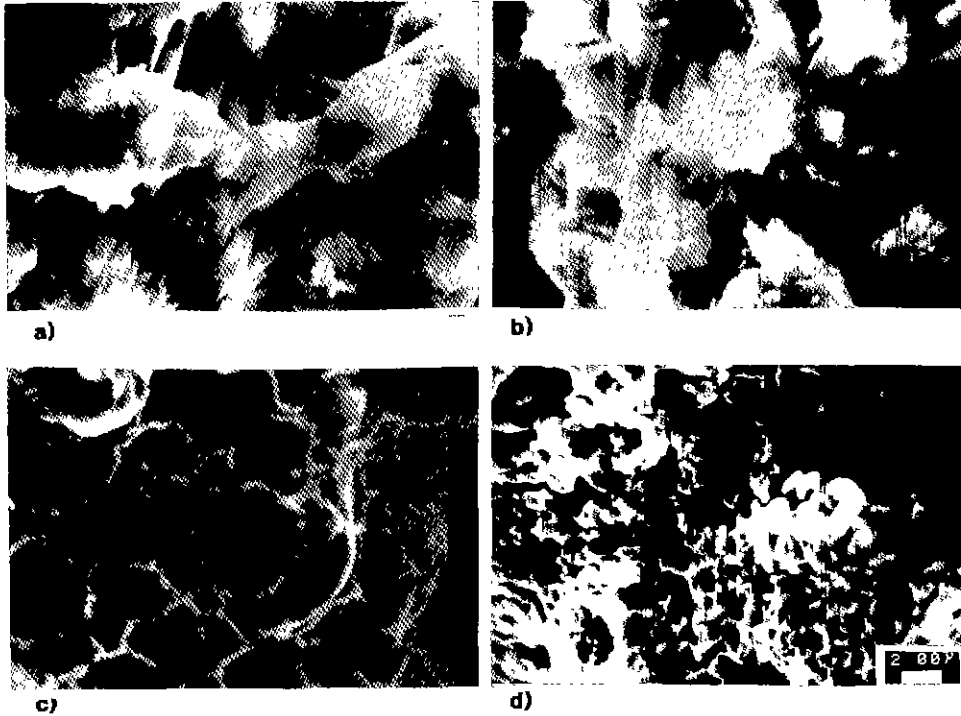


Fig. 6. SEM photographs of  $ZrC_x$  massive synthesized by SHS method.

a)  $X=0.6$ , b)  $X=0.8$ , c)  $X=1.0$ , d)  $X=1.2$

정형 Carbon보다 열적 안정성이 매우 높고 또한 Graphite의 입자 크기가 무정형 탄소에 비해 매우 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한 작은 입도를 가진 탄소원을 사용함에 따라서 반응에 필요한 물질 이동의 구동력이 증가하고 물질이 합성되기 위한 물질 이동 거리도 짧아진 것으로, 합성중에 용융된 Zr이 미립의 탄소 입자와 반응하여 생성 입자의 비표면적을 증가시킨다고 생각할 때 비금속 분말 입자가 크면 클수록 미반응 물질의 분포를 더 크게 하고 생성물 입자는 더 크다고 하는 Shkiro 등<sup>12)</sup>의 보고와 잘 일치하는 결과라 하겠다.

이러한 결과에 따라 본 연구의 탄소원은 모두 cabot carbon을 이용하게 되었으며, Fig. 6은  $ZrC_x$ 에서 X값의 변화에 따라 ZrC 합성시 만들어진 massive 상태의 표면을 SEM으로 관찰한 것으로, X값의 증가에 따라 대체로 입자 크기가 감소하는 경향을 나타내고 있고 결정 형태는 등골게 됨을 볼 수 있다. 이것은 연소 합성 과정에서 Zr이 용융되어 점성 유동을 띠고 고상 C입자 사이로 확산되어 들어가 ZrC를 생성한 후 냉각되는 과정에서 X값, 즉 탄소의 양이 증가함에 따라 상대적으로 빨리 냉각되므로 입성장에 필요한 단열 시간의 차이에

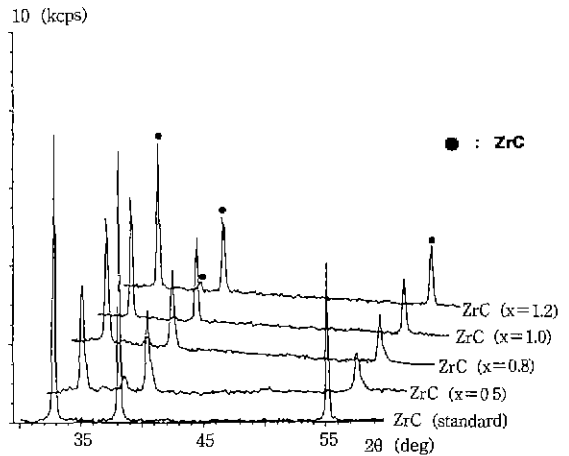


Fig. 7. XRD patterns of ZrC powders fabricated from the mixed reactants with different carbon content.

의한 것이라 생각된다.

Fig. 7은  $ZrC_x$ 에서 x값을 변화시켜 합성한 분말의 X선 회절분석을 나타낸 것으로 전체 x값의 범위에서 모두

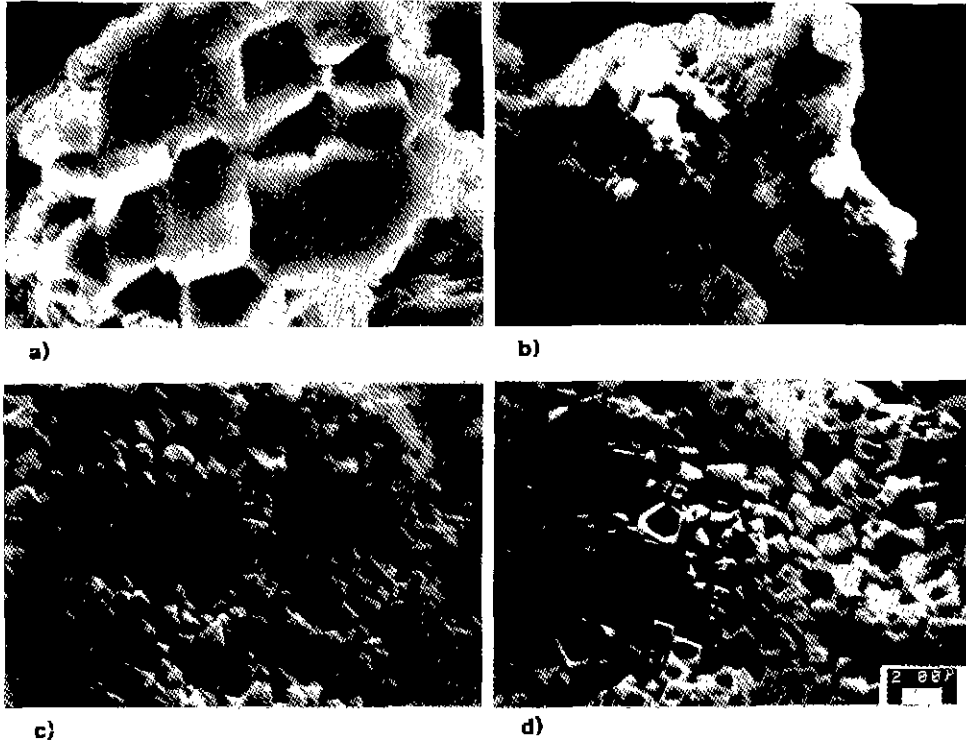


Fig. 8. SEM photographs of ZrC massive synthesized by SHS method with different dilution contents. a) d: 10 wt%, b) d: 20 wt%, c) d: 30 wt%, d) d: 40 wt%

ZrC 회절 peak를 보이고 있으나 x값의 증가에 따라 회절 강도는 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 x값의 증가에 따라 결정성이 증가함을 의미하며 Fig. 6에서도 나타난 것과 같이 x값의 증가에 따라 결정성이 증가하여 다결정의 형태를 띠고 입계의 구분도 점차 명확히 나타내게 됨을 증명해 주는 결과라 말할 수 있다. 전이 금속 탄화물이 비 화학 양론적인 조성 범위에서 단범위 규칙에 의한 변위가 일어나고 이에 따라 그러한 범위에서는 탄화물이 금속의 특성을 나타낸다고 하는 Billingham<sup>13)</sup> 등의 주장으로도 잘 설명할 수 있다.

Fig. 8은 x=1.0일 때를 기준으로 하여 생성물을 회석하여 정류상태의 연소로 유도했을 경우의 입자 형태 변화를 나타낸 것이다. 회석제의 양이 10 wt% 일 경우에는 입자크기의 변화는 없으나 입자의 형태가 입방정으로 변화됨을 볼 수 있고 회석제의 양이 20 wt% 이상에서는 Fig. 6의 SEM 사진에서 x=1.0과 비교하여 입자크기가 현저히 감소하고 입자 형태도 둥근 모양에서 입방정상으로 변해가고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 생성물 회석에 의해 연소 온도가 낮아짐으로 연소

속도도 느려지게 되어 연소과가 정류 상태의 연소로 안정되기 때문이다. 또한 회석량의 증가에 따라 결정의 크기는 감소함을 볼 수 있으며 입자의 분포도 균일해짐을 알 수 있다. 그러나 회석량이 40 wt%인 경우는 회석제로 넣어준 ZrC가 너무 과량이었기 때문에 반응을 제어하는 회석제의 범위를 벗어나 회석제가 그대로 남아있게 되어 생성물의 형태가 일정하지 않고 가운데가 움푹 들어간 형태도 나타내고 있다. 이것은 회석량의 과다로 생성물이 회석제에 의하여 냉각이 너무 빨리 진행되고 완전한 반응이 이루어지지 못했기 때문이다. 또한 회석제가 seed로 작용하였을 경우 투입한 회석제와 반응 생성물 간의 입도 차이에 의해서 입도 분포가 일정해지지 못했던 것으로 생각된다. 따라서 가장 안정된 ZrC를 생성하기 위한 회석제의 투입량은 20~30 wt%임을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 온도 profile 분석

Fig. 9와 10은 생성물의 회석량에 따른 연소온도와 연소과의 속도 변화를 나타낸 것이다. 생성물 회석량이

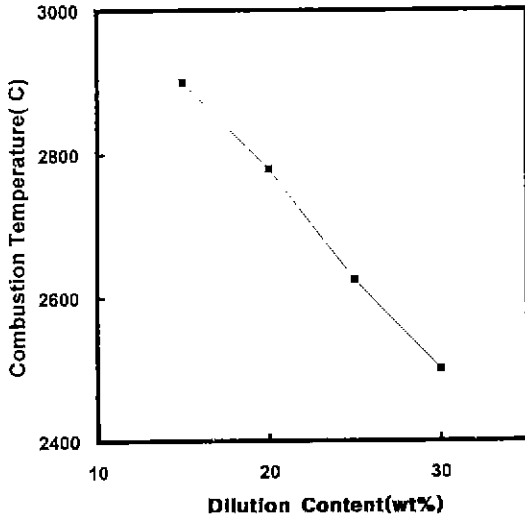


Fig. 9. Combustion temperature as a function of the dilution content.

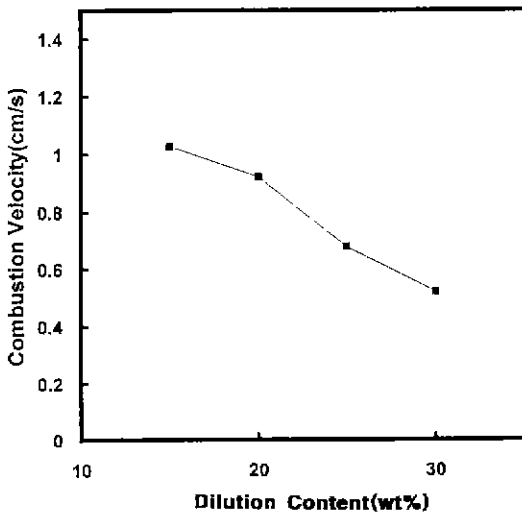


Fig. 10. Combustion velocity as a function of the dilution content.

15 wt%에서 30 wt%로 증가함에 따라 연소 온도와 연소 파의 속도는 감소한다. 이는 생성물 회석으로 인해 상대적으로 연소에 필요한 금속 분말량이 감소하여 연소 시에 발생하는 연소 온도는 낮아지며 폭발적인 비정상 상태의 연소에서 정류 상태 연소로 전환하는 것이다. 이러한 생성물 회석은 반응대에서 단위 시간당 생성되는 발생 열량을 감소시키며 반응이 이루어지는 반응대를

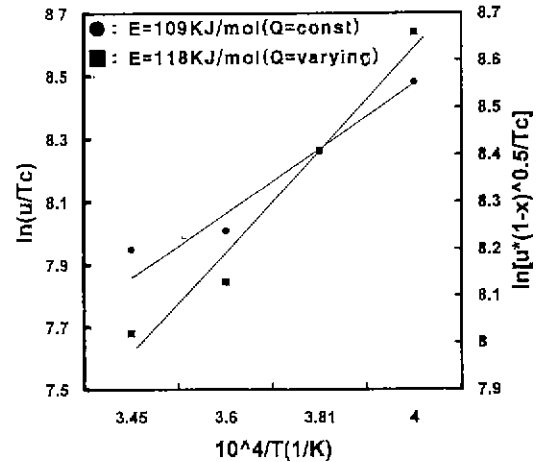


Fig. 11. Temperature dependence of the reaction rate for the  $Zr+C+xZrC$  reaction.

넓게 분포하게 만들고 회석하지 않았을 때의 반응대 면적에 비해 회석시의 반응대 면적이 상대적으로 커져 더 많은 외부로의 열 손실을 유발한다. 이 파속(u)과 최고 연소 온도( $T_c$ )는 파속 분석을 하는데 중요한 변수이다. 실험 데이터의 분석은 정류상태 연소인  $Zr+C+xwt\% ZrC(15, 20, 25, 30)$ 계에 대하여 선택적으로 사용하였으며 생성물 회석량에 따른 파속과 최고 연소 온도로부터 Fig. 11에 Arrhenius plot 하였다. 여기에 나타낸 두개의 직선은 반응열 Q에 따라 Q값이 변할 때와 변하지 않을 때로 다음의 파속 분석식<sup>13)</sup>에 따라 계산하였다.

$$u^2 = f(n) \alpha \left( \frac{C_p}{Q} \right) \left( \frac{RT_c^2}{E} \right) K_0 \exp \left( \frac{-E}{RT_c} \right) \quad (1)$$

여기서 u는 정류상태연소속도(cm/sec), f(n)은 반응(n)의 kinetic에 의존하는 함수,  $\alpha$ 는 생성물의 열화산율,  $C_p$ 는 생성물의 열용량(cal/g·°C), Q는 반응열(cal/g), E는 반응의 걸보기 활성화에너지(KJ/mole),  $T_c$ 는 반응의 최고연소온도, R은 기체상수, 그리고  $K_0$ 는 상수이다. 위의 식에 따라 기울기를 구하였으며, 이 기울기로부터 계산된 걸보기 활성화에너지는 109 KJ/mole이었다. 이러한 활성화 에너지의 검출은 회석량의 변화에 따르는 연소 조건의 연속성을 보여주는 것으로서 본래의 불완전한 연소 반응으로도 회석제의 선택과 회석량의 변화를 이용하여 정류 상태로 유도하여 생성물 자체의 특성을 합성 단계에서 제어할 수 있음을 보여주는 것이라 말할 수 있다. 또한 생성물 ZrC의 회석에 따라 Q값이 변할 때의 식은 위의 식을 변화시킨 다음의 식<sup>14)</sup>과 같다.

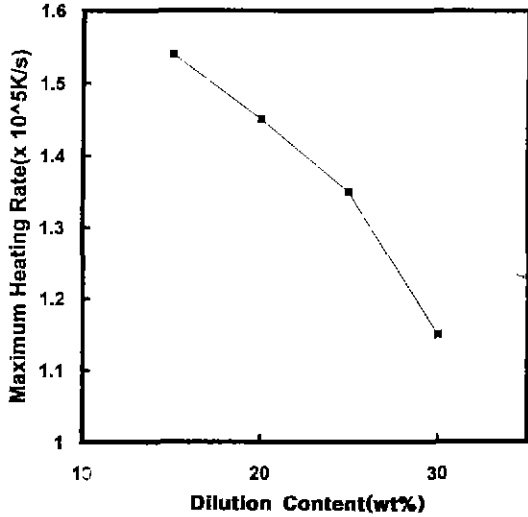


Fig. 12. Maximum heating rate as a function of the dilution content.

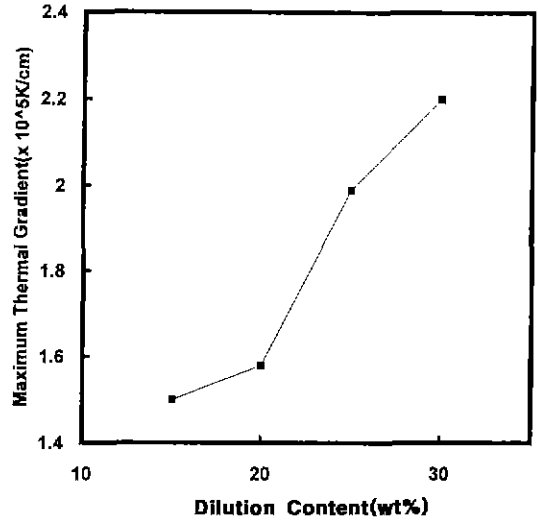


Fig. 13. Maximum thermal gradient as a function of the dilution content.

$$\frac{U^2}{T_c^2} (1-\lambda) = f(n) K_0 \alpha \frac{C_p}{Q_0} \cdot \frac{R}{E} \exp\left(\frac{-E}{RT_c}\right) \quad (2)$$

여기서  $Q_0$ 는 시편에 생성물회석을 하지 않았을 때의 반응열,  $\lambda$ 는 ZrC 회석량의 무게비이다. 이상의 결과를  $\ln[(1-\lambda)^{1/2}/u/T_c]$  대  $1/T_c$ 로 나타내었을 때도 상당히 잘 맞는 직선화로부터 기울기를 구하였으며, 이 기울기로부터 계산된 결보기 활성화에너지는 118 KJ/mole이었다. 여기서 활성화에너지  $Q$ 와  $T_m$  사이에는 일반적으로  $Q/T_m \cong 36$  cal/k의 일반적인 관계식으로 구한  $Q$ 값과 실험으로 구한 값 사이에는 많은 차이가 나는데 이것은 본 실험에서 사용한 구간이 미소 부위가 아니기 때문인 것으로 생각된다.

분석의 다음 단계는 급속승온지역의 온도 profile을 smoothing 처리하는 것으로 smoothing 처리 후에도 noise가 약간 남아 있었다. 이러한 noise는 이후의 1차 미분과 2차미분시에 x축 부근의 잔 peak로 나타나는 주 원인이 되나 실제적인 kinetic의 경향성과 고속 승온시의 파속과 연소 온도등의 데이터를 얻는데는 최고 peak값을 이용하였다. 이 smoothing 처리한 data를 사용하여 온도 profile의 일차미분,  $\partial T/\partial t$ 를 계산하여 Fig. 12에 나타내었다. 이 Fig. 12로부터 Zr+C+xwt% ZrC(15, 20, 25, 30)계의 연소반응의 최대 가열속도는  $1.54 \times 10^5$  K/s에서  $1.15 \times 10^5$  K/s로 감소함을 볼 수 있는데 이는 전체 단 열계의 연소 온도가 회석에 의해 조절될 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다. Fig. 13은 두개의 채널로부터

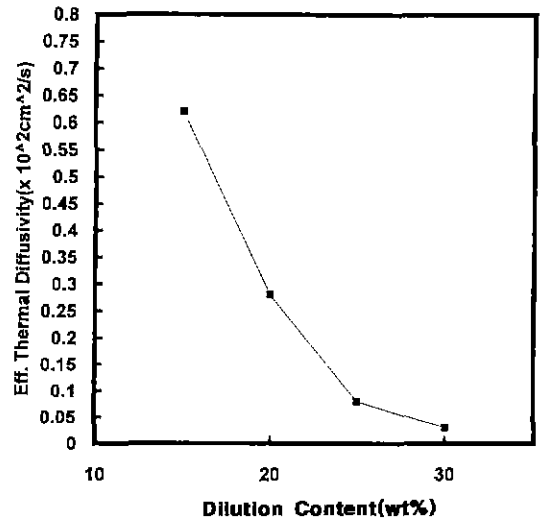


Fig. 14. Effective thermal diffusivity as a function of the dilution content.

측정된 파속(u)으로부터 최대 온도구배 변화를 나타낸 것으로  $1.5 \times 10^5$  K/cm에서  $2.2 \times 10^5$  K/cm로 증가함을 알 수 있다. 이것은 연소 온도에 대한 부피 분율을 생각할 때 반응 속도를 조절하는 인자는 연소 온도 자체가 아니고 전체 계에 관련된 물리적 조건 즉, 냉각 속도와 연소 온도 유지에 필요한 조건 등이라 생각할 수 있다. 따라서 Fig. 12와 13의 결과에서 연소온도의 증가에서 반대의



인자인 가열속도 변화를 대비하여 보면 이때의 두 직선의 교차되는 점은 희석량이 20 wt% 부근으로 나타난다. 이러한 결과는 3.1. 절의 결과와도 잘 일치하고 있음을 보여준다. Fig. 14는 Boddington<sup>14,15)</sup>이 제시한 다음 수식의 온도 profile 분석법을 사용한 것으로

$$C_p \cdot \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \Phi(T, \eta) - h(T - T_0) \quad (3)$$

여기서  $h$ 는 일축 열전달계수( $\text{cal/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ )로  $t_x$  ( $= C_p/h$ )의 정의로부터 계산가능하며,  $\Phi$ 는  $Q \rho \Phi(T, \eta)$ 를 나타내는데  $Q \rho \Phi(T, \eta) (= Q(\partial \eta / \partial t))$ 는 열방출속도( $\text{cal/g} \cdot \text{sec}$ ),  $T_0$ 는 주변온도를 나타낸다. Boddington이 제시한 방법에 따라 감속구간과 승온구간의 상수  $t_0$ ,  $t_r$ 을 계산하기 위해서는 온도 profile 상의 급속승온 구간과 냉각구간을 시간의 함수  $\ln(T - T_0)$ 로 나타낸 후, 각각 급속승온 구간과 냉각구간을 시간의 함수  $\ln(T - T_0)$ 로 도식화한 그래프의 기울기  $t^*$ 의 정의와 파속으로부터 구한 유효 열전도도  $\alpha$ 는  $0.62 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 에서  $0.03 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 으로 감소함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 SHS법을 사용하여  $\text{ZrCx}$ 의  $x$ 값을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2로 변화시키며 합성하였고, 이때 탄소원의 종류에 따른 특성을 고찰하기 위해 탄소원의 종류를 변화시켰다.  $\text{ZrC}$  안정 영역에서 합성 조건과 이에 따르는 kinetic parameter를 알아보기 위한 열적 profile의 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SHS에 의한  $\text{ZrC}$  합성에 있어서 탄소원으로는 Graphite보다 비정형 탄소의 경우가  $\text{ZrC}$ 를 합성하기에 더욱 적합함을 알 수 있었고  $\text{ZrC}$ 의 합성시 안정한 자체 전파로 유도하기 위한 적합한 희석제 투입량의 범위는 20~30 wt%이었다.

2.  $\text{Zr} + \text{C} + x\text{wt}\% \text{ ZrC}(15, 20, 25, 30)$ 계의 합성시  $Q$ 값이 일정할 때의 결보기 활성화에너지는  $109 \text{ kJ/mol}$ 이었고,  $Q$ 값이 변할 때(dilution) 결보기 활성화에너지는  $118 \text{ kJ/mol}$ 이었다.

3.  $\text{Zr} + \text{C} + x\text{wt}\% \text{ ZrC}(15, 20, 25, 30)$ 계의 합성시 고속승온 지역의 온도 profile 결과 반응시의 최대가열속도는  $1.54 \times 10^5 \text{ K/s}$ 에서  $1.15 \times 10^5 \text{ K/s}$ 로 감소함을 알 수 있으며, 두개의 채널로부터 측정된 파속( $u$ )으로부터 최대온도구배 변화는  $1.5 \times 10^5 \text{ K/cm}$ 에서  $2.2 \times 10^5 \text{ K/cm}$ 로 증가함을 알 수 있다.

4.  $\text{Zr} + \text{C} + x\text{wt}\% \text{ ZrC}(15, 20, 25, 30)$ 계의 합성시 고

속승온 지역의 유효 열확산율  $\alpha$ 는  $0.62 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 에서  $0.03 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 으로 감소함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 93'년도 한국과학재단(과제 번호 93-0300-08-01-3) 연구 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. D.L. Harrod and L.R. Fleisher, "Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds" (F.W. Valdiek and S. A. Mersol, eds.), vol. 1, p. 341, Plenum Press, New York, (1968).
2. Storms E.K., "The Refractory Carbides: The Zirconium-Zirconium Carbide System," pp. 18-34, Academic Press, New York, (1967).
3. Toth L.E., "Transition Metal Carbides and Nitrides: General Properties, Preparation, and Characterization," pp. 1-28, Academic Press, New York. (1971).
4. Williams W.S., "Transition Metal Carbides: Zirconium Carbide System," *Prog. Sol State Chem.*, **6**, 57-115 (1971).
5. A.E. Merzhanov and I.P. Borovinkaya, "Self-Propagating High-Temp. Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204**, 366-69 (1972).
6. Farr J.D., Witterman W.G., Stone P.L. and Westrum E.F., Jr (1965) 3rd Symp. Thermophys. Properties. Parperers, La Fayette. Ind., Thermophysical Properties at Extream Temp. and Pressures (S. Gratch, ed.) P. 162, Am. Soc. Mech. Engrs., (1965).
7. Sara R.V., "Characterization of the Zr-ZrC System," *J Am Ceram. Soc.*, **48**, 234, 125-29 (1965).
8. Engineering Property Data on Selected Ceramics: vol. 2 Carbides, MCIC Report MCIC-HB-07, Battle: Metals and Ceramics Information Center, (1979).
9. T. Koftke *et al.*, "Control of  $\text{TiB}_2$  SHS Reactions by Inert Diutions and Mechanism Constraint," *AICHEJ.*, **36**, 1581-1584 (1990).
10. Z.A. Munir and V. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions; The Synthesis of High-Temperature Materials by Combution," *Mater. Sci. Rep.*, **3**, 277-365 (1989).
11. A. Savitzky and M.J.E. Golay, "Smoothing anf Differentiation of Data by Simplified Least-Squares Procedures," *Anal. Chem.*, **36**(8), 1627 (1964).
12. V.M. Shkiro *et al.*, "Reactive Properties Exhibited by Various Types of Carbon During the Preparation of

- Titanium Carbide by Self-Propagating High-Temp. Synthesis," *Poro Shkovaya Metallurgiya*, **10**(202), 6-10 (1979).
13. Billingham J., Bell P.S. and Lewis M.H., "Vacancy Short-Range order in Substoichiometric Transition Metal Carbides and Nitrides with the Na-Cl Structure. I: Electron Diffraction Studies of Short-range Ordered Compounds," *Acta Cryst.*, **A28**, 602-606 (1972).
  14. S.D. Dunmead, Z.A. Munir and J.B. Holt, "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: II, Experimental Observations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 170-88 (1992).
  15. Bodington, P.G. Laye, J. Tipping and D. Whalley, "Kinetic Analysis of Temperature Profile in Pyrotechnic System," *Combust. Flame*, **6**, 359-68 (1986).
  16. Bodington, P.G. Laye, H. Morris, C.A. Rosser, E.L. Charsle, M.C. Ford, and D.E. Tolhurst, "A Study of Pyrotechnic Reaction by Temperature Profile Analysis and Differential Thermal Analysis," *Combust Flame*, **24**, 137-38 (1985).