

## 철계 액상을 통한 붕화지르코늄의 소결

우상국·한인섭·김홍수·양준환·강을손\*·김종희\*\*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

\*국방과학연구소

\*\*한국과학기술원 재료공학과

(1995년 5월 28일 접수)

### Sintering of Zirconium Diboride through Fe-based Liquid Phase

Sang-Kuk Woo, In-Sub Han, Hong-Soo Kim, Eul-Son Kang,  
Jun-Hwan Yang and Chong-Hee Kim\*

Energy Mater. Research Team, Korea Institute of Energy Research

\*Agency for Defense Dept.

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

(Received May 28, 1995)

#### 요 약

본 연구는 Fe를 소결소재로 사용하여 상압소결 및 가압소결을 행하였고, 그때 Fe에 의한 붕화지르코늄의 소결거동을 조사하였다. 고순도 Ar 분위기, 1900~2200°C의 온도구간에서 상압소결한 결과, Fe가 1 wt.% 첨가됨에 따라 어느 정도 소결성이 향상됨을 나타내었으나 90% 이상의 높은 밀도를 얻을 수 없었다. 또한 액상조성은 EDS 및 WDS 분석 결과, Zr-Fe-B계의 화합물임을 알 수 있었으며, 소결온도에서 이 액상을 통한 물질이동의 촉진으로 소결성이 증진되었다. 1600~1700°C에서 고온 가압소결을 행하였을 경우에는 상압소결시보다 더 높은 95%의 밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. 이는 액상 존재하에서 압력은 소결 초기단계에서 입자의 재배열을 용이하게 하여 치밀화에 크게 기여하였기 때문인 것을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

In the present study, the effect of the addition of Fe on the pressureless and hot press sintering behavior was studied under Ar atmosphere. Pressureless sintering was performed 1900~2200°C under Ar atmosphere. The addition of 1 wt.% Fe was increased effectively of the sintered density. However it was impossible to obtain high density higher than 90%. Zr-Fe-B compound in liquid phase was observed from the EDS and WDS analysis. It was considered that sinterability was enhanced due to the mass transfer through Fe based liquid phase formed at the sintering temperature. Hot pressing was performed at 1600~1700°C under Ar atmosphere for 1 hr. It was possible obtain 95% relative density of ZrB<sub>2</sub> specimen which is higher density at pressureless sintering. It could be thought that ZrB<sub>2</sub> particles was rearranged through liquid phase by applied pressure during initial stage of sintering.

**Key words:** Zirconium diboride, Pressureless sintering, Hot pressing, Zr-Fe-B compound, Liquid phase

#### 1. 서 론

붕화지르코늄(ZrB<sub>2</sub>)은 용점이 3050°C로 높으며 특히 화학적 안정성이 높아 용융 금속 및 slag 등의 침식에 대한 내침식성이 우수하기 때문에, 금속 용융용 도가니나 rocket nozzle 등의 고온재료로 이용되기도 한다<sup>1,2</sup>. 또한 전기 비저항 값이 상온에서 철과 거의 같은 정도인 10<sup>-5</sup>

Ω·cm 정도를 나타내기 때문에 도전성 재료로써 응용이 가능하며, 방전 가공이 가능하여 정밀한 제품을 제조할 수 있다<sup>3,4</sup>.

따라서 이와같이 우수한 특성을 이용하기 위하여는 무엇보다도 먼저 치밀한 소결체를 제조할 수 있어야 한다. 그러나 실제로 적절한 시간내에 소결이 충분히 진행되어 95% 정도의 상대 밀도를 갖는 소결체를 얻기

위하여는, 상압 소결시에는 2600°C 이상의 고온이 요구되며, 고온 가압 소결시에도 2000°C 이상의 고온이 필요하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 Cr, Ni 및 Co 등의 활성이 강한 금속액상(active liquid)을 분화 지르코늄에 미량 첨가하여 소결 온도를 낮추고 소결체의 밀도를 증진시키고자 하는 연구가 보고되고 있다<sup>6,8)</sup>.

Kinoshita등<sup>6)</sup>과 Hirabyashi등<sup>7,8)</sup>은 분화지르코늄에 Cr, Ni, Ta, Mo 및 W 금속 원소들을 첨가하고 진공하에서 가압 소결한 결과 첨가된 금속의 윤택 역할로 입자 상호간의 미끄러짐이 향상되어 치밀해 졌으며, 여러가지 중간 화합물의 존재로 인하여 물성이 증진되었다고 보고하였다. Cech등<sup>9)</sup>은 분화지르코늄에 Co, Ni, Fe 및 Re등을 첨가하고 소결하였을 경우 Zr 원자와 첨가된 금속간의 치환에 의한 격자 왜곡에 의하여 치밀화가 일어난다고 주장하였다. 또한 Hayami등<sup>10)</sup>은 1600~2250°C의 온도에서 압력을 변화시키면서 고온 가압소결을 할 때 치밀화는 압력이 높을수록 증가하는 것을 알 수 있었으며 특히 압력보다는 온도에 더 많이 의존됨을 알았다.

한편 강<sup>11)</sup>은 분화티탄에 Fe 및 B<sub>4</sub>C를 첨가하고 2100°C의 온도로 소결한 경우 첨가된 금속과 분화티탄이 일부 용융되어 계면을 젖게하며 이들을 통한 원활한 물질 이동에 의하여 소결체의 밀도를 증가시킬 수 있었다고 보고하였다. 또한 첨가된 B<sub>4</sub>C가 분화티탄의 급격한 입성장을 억제시키므로 치밀화 및 파괴인성을 증진시켰다고 하였다. 그러나 분화 지르코늄에 대한 연구는 분화티탄에 대한 연구와는 달리 일부에서 제한적으로만 수행됨으로써 아직까지 체계적이고 정량화되어 있지 못한 단점이 있다.

본 연구에서는 분화지르코늄의 소결시 소결조제로 Fe를 첨가하여 그의 영향을 살펴보고자 하였다. Fe의 변화량을 1~5 wt.%로 변화시키며, 상압소결(1900~2200°C) 및 가압소결(1600~1700°C)을 행하였다. 미세구조, 소결 밀도, 소결체의 구성상(phase), 및 성분분석을 통하여 Fe가 첨가된 분화지르코늄의 소결성 변화 양상을 규명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말준비 및 성형

본 연구에서는 일반적인 요업체 공정을 따라 실험을 수행하였으며, ZrB<sub>2</sub>계 요업체의 치밀화 현상, 미세구조 및 기계적 물성등을 알아보았다.

Table 1. Characteristics of Starting Powders.

Substances	Particle Size (μm)	Impurities (wt.%)	Remark
ZrB <sub>2</sub>	1.52	metallic 0.1%	As-received
Fe	5	hydrogen loss 0.4%	As-received
ZrB <sub>2</sub>	0.55	Fe 0.02~0.03%	vibratory-milled and acid-treated

본 연구에서 사용한 ZrB<sub>2</sub> 및 Fe 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. As-received 상태의 ZrB<sub>2</sub> 분말의 평균 입경은 1.52 μm이었으나 상압소결시 소결성 증진을 위하여 ethanol을 용매로 하고 steel ball과 jar를 이용하여 vibratory mill에서 분쇄하였다. 이때 Fe, Ni, 및 Cr등과 같은 불순물이 다량 혼입되는데 이는 6N의 뜨거운 HCl을 이용하여 산처리 하므로써 제거하였다. 이와같이 분쇄와 산처리 과정을 통하여 얻어진 ZrB<sub>2</sub> 분말내의 불순물은 0.02~0.03 wt% 정도로 거의 무시할만 하였으며 이때의 평균입경은 0.55 μm이었다.

상압소결법을 이용하기 위하여 이와같이 준비된 분화 지르코늄에 1~5 wt.%의 Fe 분말을 polypropylene 병과 zirconia ball을 이용하여 acetone 으로 습식 혼합하였다. 혼합시에 성형성을 증진시키기 위하여 유기결합제인 PEG(Poly-ethylene Glycol, #4000, France)를 1 wt% 첨가하였으며 상온에서 건조한 후 -60 mesh로 조립화하여 성형하였다. 성형은 pellet 모양(15 mm φ×5 mmL)으로 50 MPa의 압력으로 일축 성형한 후 150 MPa의 압력하에서 정수압 성형하였다. 성형된 시편은 약 80°C에서 24시간 이상 건조하여 사용하였으며, 성형체의 밀도는 50~55%이었다.

고온 가압 소결법을 이용하기 위하여는 as-received 상태의 ZrB<sub>2</sub> 분말에 1~5 wt.%의 Fe 분말을 polypropylene 병과 zirconia ball을 이용하여 acetone으로 습식 혼합하였다. 혼합시에 성형성을 증진시키기 위하여 상압 소결시와 동일하게 유기결합제인 PEG를 1 wt% 첨가하였으며 상온에서 건조한 후 -60 mesh로 조립화하여 고온 가압소결에 이용하였다.

### 2.2. 소결

상압 소결은 graphite를 발열체로 한 로를 이용하여 고순도 Ar 분위기에서 1600~2200°C의 온도에서 행하였다. 유기결합제를 제거하기 위하여 800°C에서 1시간

유지하였으며 승온 속도는 분당 약 5°C로 하고 온도는 quartz window를 통하여 pyrometer로 측정하였다. 소결이 끝난 후에는 로냉하였다.

고온 가압 소결은 W과 Mo 막판이 열차단재로 쓰인 가압로에서 1600°C 및 1700°C의 온도로 1시간동안 35 MPa 가압상태로 소결하였다. 유기결합체를 제거하기 위하여 800°C에서 30분간 유지하였으며 가압소결 시 흑연으로된 assembly를 사용하여 시편의 직경이 20 mm가 되도록 하였다. 소결시 분위기는 고순도 Ar을 사용하였으며 승온 속도는 13.5°/min으로 하였다. 소결이 끝난 후 냉각은 로냉을, 냉각시 압력은 흑연 mold와 시편의 냉각에 의해 감압되도록 하였다.

2.3. 특성분석

소결 밀도는 ASTM C20에 의하여 측정하였다. 이때 각 조성의 이론밀도는  $ZrB_2 : 6.085 \text{ g/cm}^3$  및  $Fe : 7.85 \text{ g/cm}^3$ 로 하여 혼합물(rule of mixture)에 의하여 구하였으며 이에 의해 소결체의 상대밀도를 구하였다.

소결 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학 현미경 및 주사전자 현미경을 이용하였다. 연마면의 미세구조를 관찰하기 위하여 소결 시편을 metlap #4,10에서 diamond suspension을 사용하여 30  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ 의 순서로 연마하였다. 이렇게 연마된 시편을 diamond paste를 사용하여 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ 의 순서로 미세하게 연마하였다. 미세연마면의 기공 분포를 관찰한 후 결정립 크기를 관찰하기 위하여 불산과 질산을 1:4의 비율로 혼합하여 만든 etchant로 3~5초 동안 chemical etching 하였다. 소결체의 입자 크기를 구하기 위하여 단선 분석법(linear intercept method)을 이용하였다.

파단면의 관찰과 입계의 조성 분포를 알기 위해 주사전자현미경을 사용하였다. 가속 전압 20 kV 하에서 파괴양상을 관찰하였으며, 결정립 내, 입계 그리고 액상의 조성 분포를 알기 위하여 EDS(energy dispersive spectroscope) 및 WDS(wavelength-dispersive spectroscope)로 분석하였다.

소결체에 존재하는 상을 분석하기 위하여 X-선 회절법을 이용하였다. 분석 조건은  $Cu K\alpha$ 선을 이용하여  $2\theta = 20 \sim 70^\circ$  구간에서 주사속도 4°/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상압 소결시의 소결거동 및 미세구조

본 연구에서는 먼저 상압소결에 의한  $ZrB_2$ 의 소결가능성을 조사하였다. 상압소결법은 1900~2200°C에서 1

시간 동안 Ar 분위기 하에서 행하였다. Fig. 1에 Fe의 첨가량에 따른 소결 시편의 소결밀도의 변화를 나타내었다. 그림을 통하여 알 수 있듯이 1900°C, 2000°C에서 소결한 시편들은 Fe의 양에 관계없이 이론 밀도의 80% 이하였으며, 소결 온도를 2100°C로 하였을 경우에도 Fe의 함량에 관계없이 약 80% 정도의 소결밀도를 나타내었을 뿐이었다. 소결온도를 2200°C로 올렸을 때 비로서 약 90%의 상대밀도를 지니는 소결체를 얻을 수 있었다. 또한 각각의 온도에서 Fe 1 wt.% 첨가시에 상대 밀도 증진 효과가 나타났고 그 이상의 첨가시에는 상대밀도에 큰 영향을 주지 않았다.

Fig. 2에 2200°C에서 1시간 상압 소결한 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 미세 구조를 나타내었다. Fig. 2(A)는 소결 조제를 첨가하지 않은 경우로 치밀화가 거의 일어나지 않고 neck만이 성장한 전형적인 공유 결합성 물질의 미세구조를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 공유 결합 물질은 자체 확산 계수가 매우 낮기 때문에 소결시 물질 이동은 입자 표면을 통하여 주로 일어나게 된다. 따라서 입자간의 거리는 감소하지 않고 neck 크기만이 성장하여 치밀화는 일어나지 않는다. 본 연구에서 사용한 미세한 분말을 이용하여 2200°C에서 소결한 경우에도 소결조제의 첨가가 없을 경우에는 82% 정도의 낮은 소결 밀도를 나타내었다.

그러나 붕화지르코늄에 1 wt.%의 Fe를 첨가하여 2200°C에서 1시간동안 상압소결한 시편의 미세구조 사진인 Fig. 2(B)를 보면 순수한 붕화지르코늄의 경우에

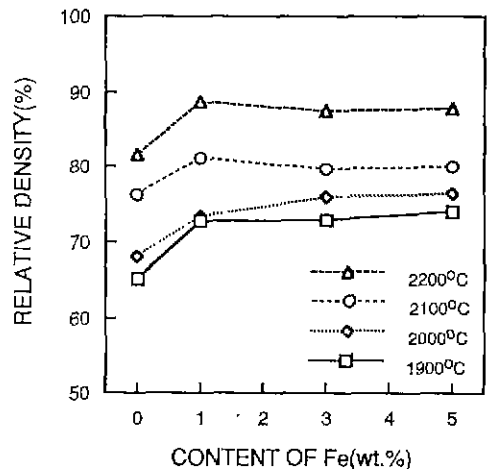


Fig. 1. Effect of iron content on the relative density of  $ZrB_2$  specimens pressureless-sintered for 1 hr at various sintering temperature in Ar atmosphere.

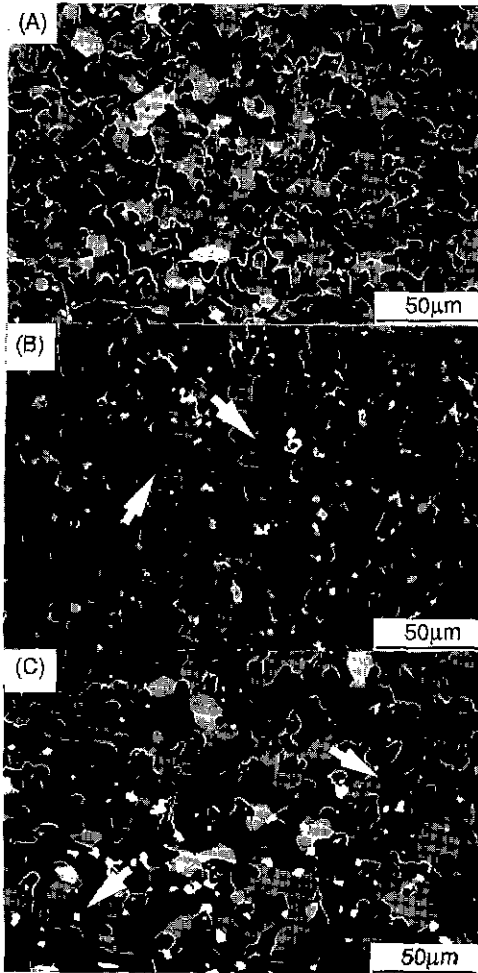


Fig. 2. Scanning electron micrographs of  $ZrB_2$  specimens sintered at  $2200^\circ C$  for 1 h under argon atmosphere: (A) pure  $ZrB_2$ , (B)  $ZrB_2-1Fe$  and (C)  $ZrB_2-5Fe$ .

비하여 치밀화가 좀 더 일어났음을 볼 수 있었다. 이와 같은 치밀화는 Fig. 2(B)에 표시된 바와 같이 Fe의 첨가에 의해서 형성된 액상으로 유추되는 것을 통해 물질이동이 용이해졌기 때문으로 여겨진다.

5 wt.%의 Fe가 첨가된 경우에 있어서는 Fig. 2(C)에서 보는 바와 같이 기공률의 변화는 거의 없이 입자들과 기공들의 크기가 1 wt.% 첨가시보다 증가한 것으로 보인다. 이 경우 역시 Fig. 2(C) 상에 표시한 바와 같은 액상으로 유추되는 것을 통하여 물질이동이 일어나 입 성장에 의해 소결이 진행된 것으로 보인다.

$2200^\circ C$ 에서 소결된 시편의 상분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD peak에서 보이는 바와 같이 Fe의 양이

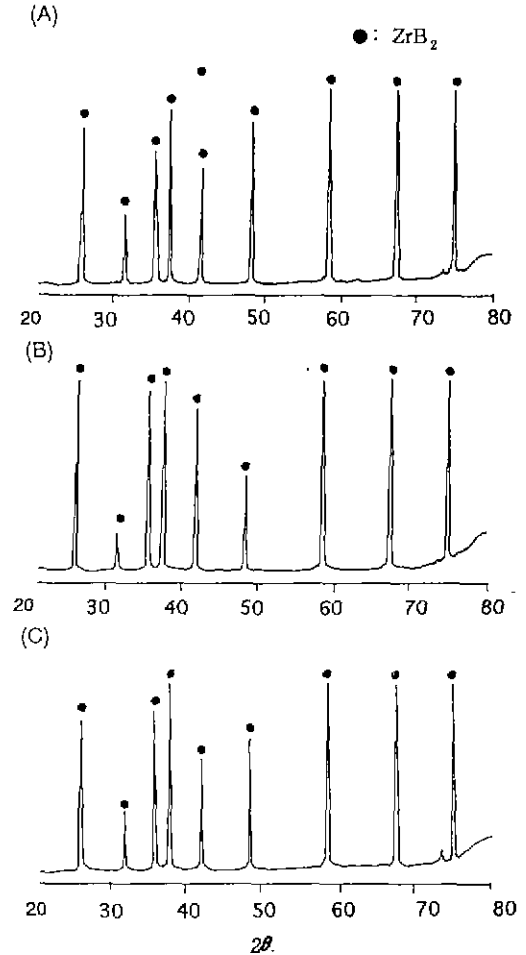


Fig. 3. XRD patterns of  $ZrB_2$  ceramics sintered at  $2200^\circ C$  for 1 h under argon atmosphere; (A) pure  $ZrB_2$ , (B)  $ZrB_2-1Fe$  and (C)  $ZrB_2-5Fe$ .

증가함에도 불구하고 모두  $ZrB_2$  peak만이 나타났고 다른 peak는 관찰되지 않았다 이는 모든 상이  $ZrB_2$ 이거나, 혹은 다른 상이 존재하더라도 XRD상에서 검출되지 않을 만큼의 적은 량만 존재하고 있음을 나타내고 있다.

따라서 실제 미세구조 상에서 액상으로 여겨지는 부분에 대해서 EDS와 WDS로 정성분석을 행하였다. Fig. 4(A)에서 a로 표시된 부분은  $ZrB_2$  입자이며, b로 표시된 부분은 액상을 나타내고 있다. EDS를 이용하여 b로 표시된 부분을 분석한 결과, Fig. 4(B)와 같이 이들 계면에 Zr과 Fe 금속 원소가 존재함을 알 수 있었으며 WDS를 이용한 정성 분석 결과 Fig. 4(C)와 같이 붕소의 존재도 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구의 임계상은 Zr-Fe-B 계의 화합물로 존재한다고 생각된다. 한편 Fig. 2(B,C)에

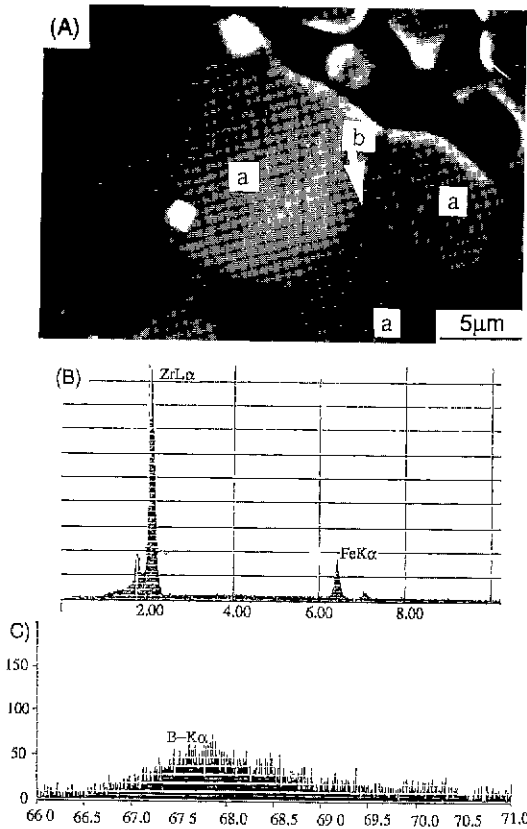


Fig. 4. Back scattered electron images of  $ZrB_2$ -1Fe ceramics sintered at  $2200^\circ C$  (A) and Energy Dispersive Spectrum (B) Wavelength-Dispersive Spectrum (C) of b region in (A).

서 볼 수 있는 검은색의 화살표로 나타낸 흰색의 고상은 재석출된  $ZrB_2$ 로 생각되는데, Fe에 의하여 용해된 Zr 및 B가 고용 한계 이상이 됨에 따라 재석출된 것으로 여겨진다<sup>11,13</sup>. 액상과 재석출된  $ZrB_2$  입자에 대한 Zr, Fe 원자의 mapping 및 line scan 그리고 WDS 분석 결과는 Fig. 5와 같다. Zr 및 Fe 원자의 mapping 결과 액상부분으로 여겨지는 부분에서 많은 양의 Fe 원자가 존재 하였으며 아울러 Zr 원자도 약간량 발견되었다. 또한 이들 Zr, Fe 원자의 line scan 분석결과에서도 역시 액상부분에서 Fe 원자가 많이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 S 및 P로 표시된  $ZrB_2$  입자들에 대한 Zr 양의 변화는 없는 것으로 나타났으나, WDS 분석 결과 재석출된  $ZrB_2$ 로 생각되는 입자의 B량이 주위의  $ZrB_2$  입자의 B량보다 적은 것으로 나타났다. 따라서 재석출된  $ZrB_2$ 는  $ZrB_{2-x}$ 의 구조를 하고 있을 것으로 추측할 수 있으며

BSE 상의 명암차이는 B량의 차이에 의해서 일어난 것으로 예상할 수 있다.

본 실험 결과, Fe가 소결조제로 첨가됨에 따라 소결 온도에서 Zr-Fe-B계 액상이 어느정도 물질이동을 촉진 시켜 소결성을 증진시킬 수는 있었으나 상압소결 방법으로는 아직도 치밀한 소결체를 제조할 수는 없었다.

### 3.2. 고온 가압 소결시의 소결거동 및 미세구조

$ZrB_2$ 에 0~5 wt.% Fe를 첨가하여  $1600^\circ C$  및  $1700^\circ C$ 의 온도로 Ar 분위기하에서 가압 소결하였을 때의 소결 밀도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

$ZrB_2$ 를  $1600^\circ C$ 로 가압 소결하였을 때에는 이론 밀도의 63% 정도였으며  $1700^\circ C$ 로 온도를 올린 후 가압 소결을 하였을 경우에도 70% 정도의 낮은 값으로 나타났다. 이것으로 볼 때 소결조제를 첨가하지 않고  $ZrB_2$  만으로는 비록 가압 소결 공정을 행하였다더라도 거의 치밀화는 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 즉  $ZrB_2$ 와 같은 대부분의 난 소결성 물질들은 자체 확산 계수가 낮기 때문에 액상이 재재되어야만이 소결이 진행되기 때문이다<sup>6,12</sup>.

그러나  $ZrB_2$ 에 Fe를 1~5 wt.% 첨가하고  $1600^\circ C$ 로 가압 소결하면 Fe의 양이 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하였으나 최대 소결 밀도는 89%로 아직도 치밀해 지지 못한 것으로 나타났다.  $1700^\circ C$ 로 가압 소결하였을 경우에는  $1600^\circ C$ 로 가압 소결하였을 때와 같이 Fe가 첨가됨에 따라 소결밀도가 증가하였고 95%의 높은 밀도를 나타내었다. 가압소결시에는 상압소결시와는 달리 Fe 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도의 증진을 보이고 있는데 이와 같은 현상은 소결 초기에 액상량이 많은 상태에서 압력에 의해 효과적으로 입자들이 재배열될 수 있었기 때문으로 생각된다.

위와 같은 Fe의 함량에 따른 소결 밀도의 변화는 미세 구조의 변화에 따른 것으로 생각된다. 고온 가압소결 시에도 Fig. 7에서 볼 수 있듯이, Fe가 첨가되지 않은 순수한  $ZrB_2$ 에서는 상압 소결시와 마찬가지로 입자간의 기공이 소멸되지 않고 neck만이 성장한 전형적인 공유 결합 물질의 미세구조를 보이고 있다.  $ZrB_2$ 에 3 wt.%의 Fe를 첨가하고  $1600^\circ C$ 로 소결한 경우(Fig. 8(A))에는 순수한  $ZrB_2$ 에 비하여 어느 정도 기공이 감소된 모습을 볼 수가 있었다 Fe의 첨가량을 5 wt.%로 증가한 후 가압 소결하면(Fig. 8(B)) 3 wt.%를 첨가하였을 때보다 기공이 적어 진 모습을 볼 수가 있었으나 역시 입자간의 기공이 다량 존재하고 치밀화가 많이 진행되지는 않았음을 볼 수 있었다. 또한 소결 온도를  $1700^\circ C$ 로 높이고 가압 소결하면(Fig. 8(C,D))  $1600^\circ C$ 로 소결한 경우보다 기공이

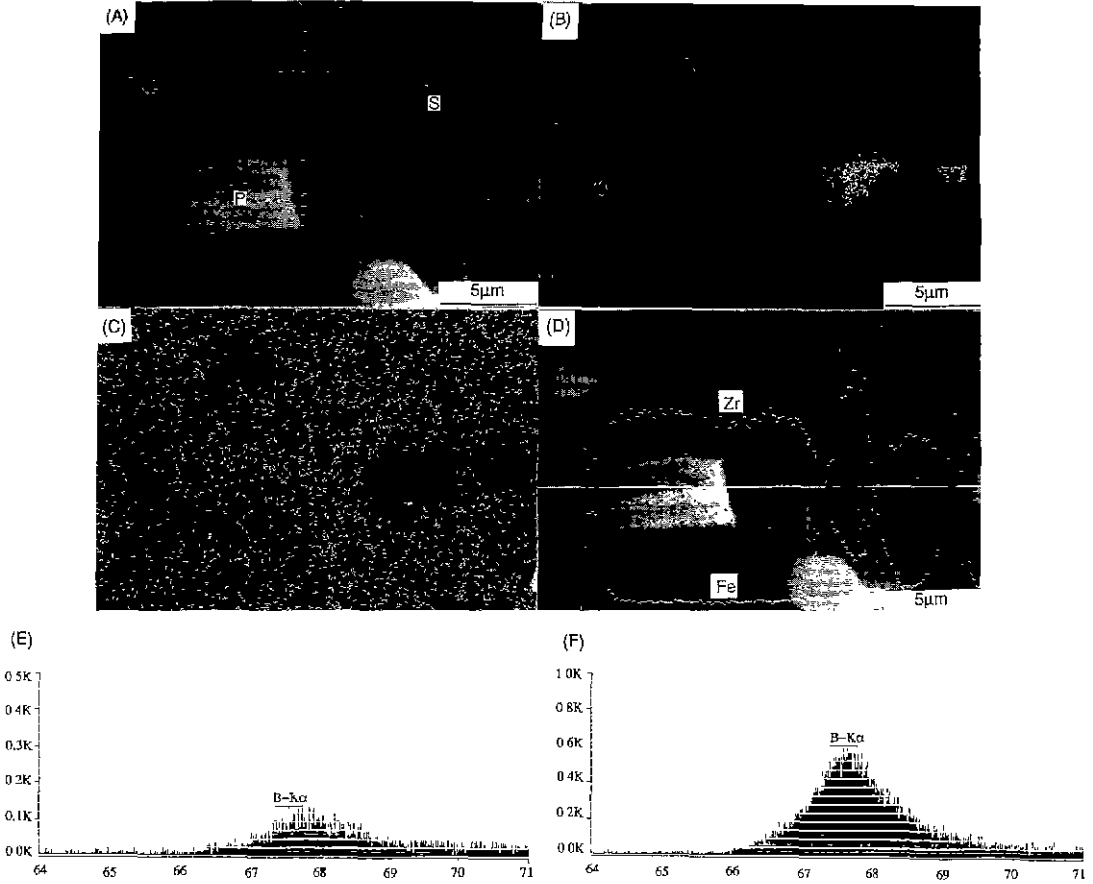


Fig. 5. Scanning electron micrographs of  $ZrB_2$ -1 wt.% Fe ceramics sintered at 2200°C. (A) Back scattered electron image, (B) X-ray elemental mapping for Fe, (C) X-ray elemental mapping for Zr, (D) EDS traces of iron and zirconium obtained along the white horizontal line, (E) Wavelength-Dispersive Spectrum of S region in (A), and (F) Wavelength-Dispersive Spectrum of P region in (A).

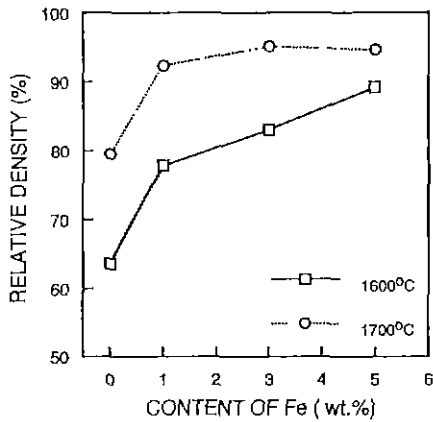


Fig. 6. Effect of iron content on the relative density of  $ZrB_2$  specimens hot pressed for 1 hr at various sintering temperature.

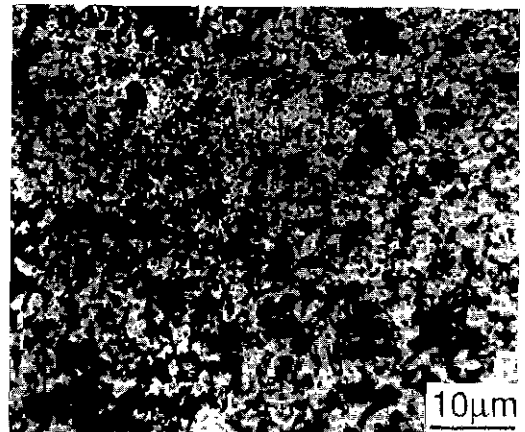


Fig. 7. Optical micrographs of pure  $ZrB_2$  ceramics hot pressed at 1600°C for 1 h in Ar atmosphere.

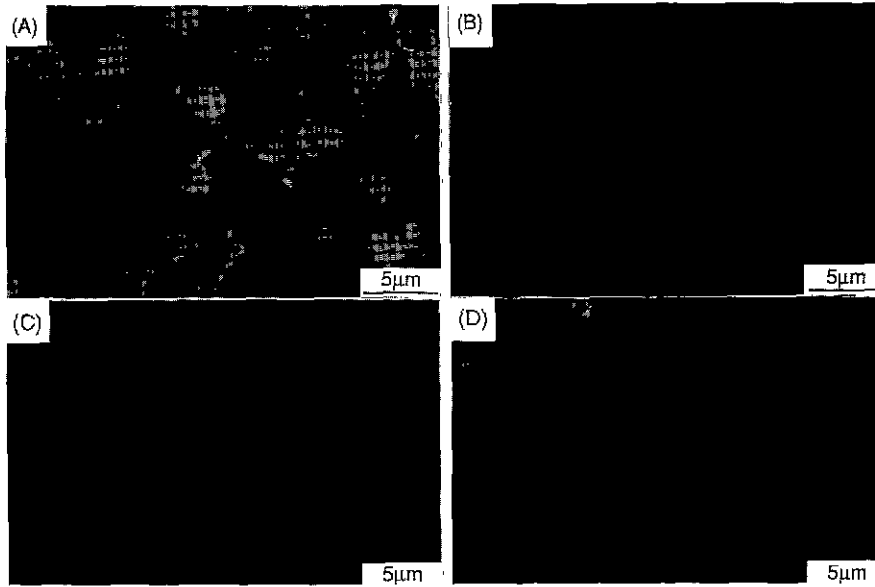


Fig. 8. Scanning electron micrographs of hot-pressed  $ZrB_2$  specimens for 1 h in Ar atmosphere; (A)  $ZrB_2$ -3Fe sintered at  $1600^\circ C$ , (B)  $ZrB_2$ -5Fe sintered at  $1600^\circ C$ , (C)  $ZrB_2$ -3Fe sintered at  $1700^\circ C$ , (D)  $ZrB_2$ -5Fe sintered at  $1700^\circ C$ .

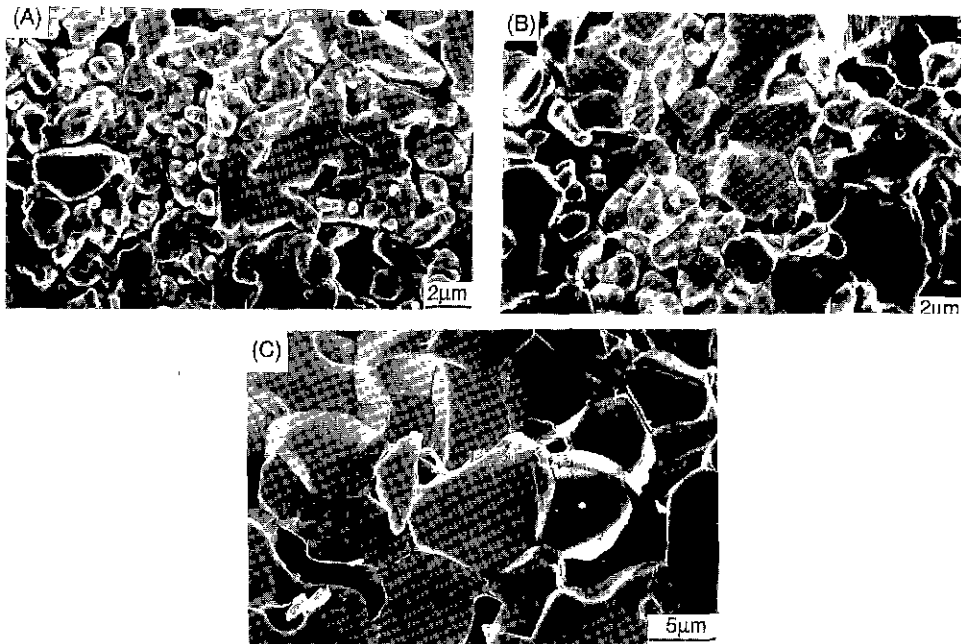
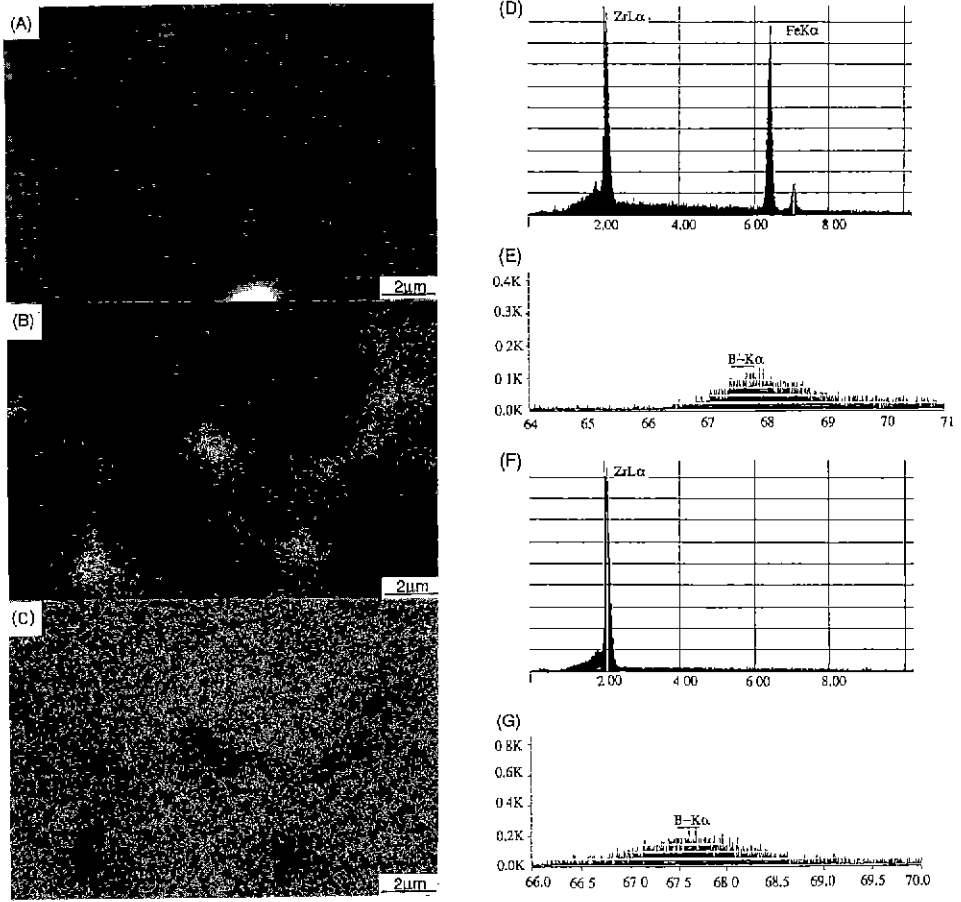


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the fracture surface of  $ZrB_2$  specimens hot pressed at  $1700^\circ C$  with (A) 0, (B) 1 and (C) 3 wt.% Fe.

필선 적어진 모습을 볼 수 있었으며 그 결과 상당히 치밀해 진 것을 알 수 있었다. 또한 이들 입자의 형태는

등축형(equiaxed)의 형태를 하고 있는 것으로 나타났다. 상압 소결시에서와 마찬가지로 소결시 액상의 존재



**Fig. 10.** Scanning electron micrographs of  $ZrB_2$ -3Fe ceramics after hot pressing at  $1700^\circ C$ . (A) Back scattered electron image, (B) X-ray elemental mapping for Fe, (C) X-ray elemental mapping for Zr, (D) Energy Dispersive Spectrum of L region in (A), (E) Wavelength-Dispersive Spectrum of L region in (A), (F) Energy Dispersive Spectrum of S region in (A), (G) Wavelength-Dispersive Spectrum of S region in (A).

확인 및 성분을 조사하고자 주사전자현미경을 이용하여 단면 및 파단면을 관찰하였다. Fig. 9는  $1700^\circ C$ 로 가압 소결한 시편들의 파단면을 나타낸 것으로서, 순수한  $ZrB_2$ 의 경우(Fig. 9(A))에는 액상의 흔적을 발견할 수 없었으나 Fe가 첨가된 시편의 경우에는 Fig. 9(B,C) 상에 표시한 바와 같이 액상이 존재하였던 흔적을 발견할 수 있었다. Fig. 10(A)는  $ZrB_2$ 에 3 wt.%의 Fe를 첨가하고  $1700^\circ C$ 로 가압 소결한 시편의 BSE 분석 결과이다. Fig. 10(A) 상에 L로 표시된 것과 같이 계면 및 입자간 사이(triple junction)에서 액상의 존재를 확인할 수 있었다. Fig. 10(A)에 L로 표시된 부분을 EDS를 이용하여 원소 분석 및 mapping을 행하여 Fig. 10(B~D)에 나타내었다. 분석한 결과, Fig. 10(B~D)에서 확인할 수 있는 바와 같이 이들 계

면에 Zr과 Fe 금속 원소가 존재함을 알 수 있으며 WDS를 이용한 정성 분석 결과 Fig. 10(E)와 같이 붕소의 존재도 확인할 수 있었다. 또한 재석출된  $ZrB_2$ 로 생각되는 Fig. 10(A)에 S로 표시된 흰색의 고상을 EDS 및 WDS를 이용하여 미소분석한 결과 Fig. 10(F,G)와 같이 Zr 금속과 붕소만이 존재하였으며 이것을 통하여 불 때 상압소결시와 같이 재석출된  $ZrB_{2-x}$ 임을 예상할 수 있었다.  $1600^\circ C$ 에서 3 wt.%의 Fe를 첨가하고 가압소결한 경우(Fig. 8(A))에는 이러한 재석출된  $ZrB_{2-x}$ 가 나타나지 않았으나, 5 wt.%의 Fe를 첨가한 시편에서는 재석출된  $ZrB_{2-x}$ 가 존재하는 것을 알 수 있었다. Fig. 11의 상평형도에서 알 수 있듯이  $1660 \pm 15^\circ C$ 의 온도에서 B의 양이 약 12%일 때 공융점을 형성한다. 따라서 소결온도가



1700°C 이상이 되면 고용한계 이상이 되는 즉 과포화(supersaturate)가 일어나는 경우가 많아지기 때문에 Fig. 8 (C,D)에서 볼 수 있듯이 더 많은 양의 재석출된  $ZrB_2$ 가 존재하는 것이라 여겨진다. 이러한 재석출된  $ZrB_2$ 는 소결에는 영향을 주지 않는 것으로 보이나, 2차상으로 존재하므로 파괴인성 값의 증진을 가져올 것으로 생각된다.

Samsonov 등<sup>13)</sup>의 보고에 의하면  $ZrB_2$ 와 Fe는 1700°C

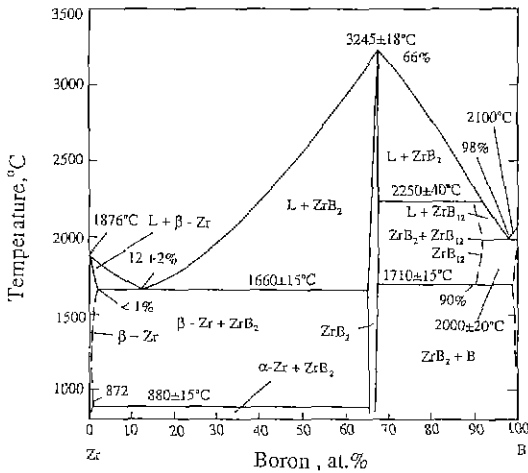


Fig. 11. Phase diagram of Zr-B<sup>14)</sup>.

에서 반응하여 Zr-Fe-B계의 화합물을 형성한다고 알려져 있으며 강<sup>11)</sup>등의 보고에서도 Ti-Fe-B계의 화합물의 생성과 이들의 용해-석출에 의한 소결밀도의 증진을 설명하고 있다. Fe가 첨가되었을 경우 본 연구의 입계상 역시 Fig. 10(A,B,C)에서 확인된 바와 같이 Zr-Fe-B계의 화합물로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fe 첨가에 따른 상변화를 확인하고자 X-선 회절 분석을 하여 Fig. 12에 나타내었다. Fe를 첨가하지 않은  $ZrB_2$  시편에 있어 소결온도에 관계없이  $ZrB_2$  peak 만이 검출되었다. 그러나 Fe를 첨가한 경우에는  $ZrB_2$  peak 외에 다른 미지의 peak들도 검출되었음을 알 수 있었다. 1600°C로 소결한 시편의 경우에는 Fe가 3 wt.% 이상 첨가되었을 때 27° 부근에서 미지의 peak가 검출되었

Table 2. Average Grain Size of  $ZrB_2$ -xFe Ceramics Sintered at 1600°C and 1700°C.

Sintering Temp. (°C)	Composition (wt.%)	Average Grain Size (μm)	Standard Deviation (μm)
1600	$ZrB_2$ -3Fe	4.63	2.49
	$ZrB_2$ -5Fe	4.84	2.35
1700	$ZrB_2$ -3Fe	5.67	2.84
	$ZrB_2$ -5Fe	6.19	3.46

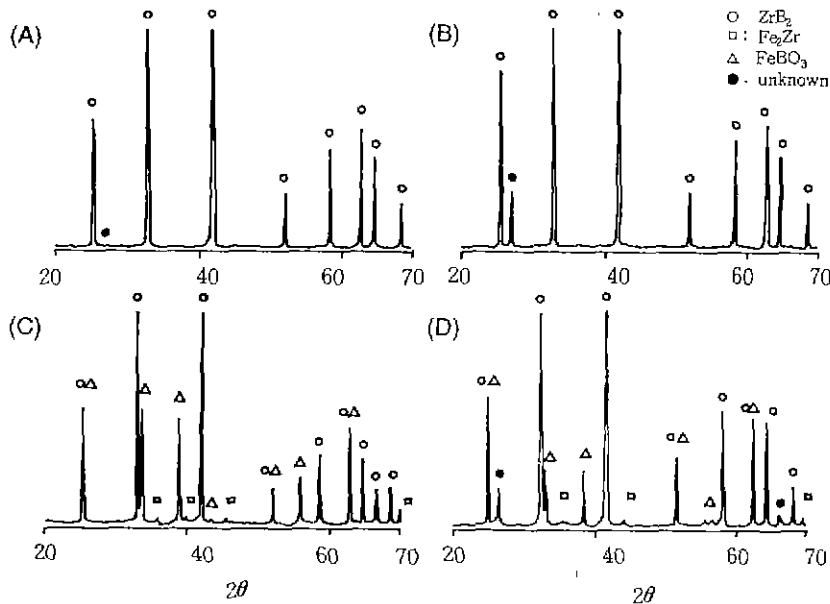


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of hot-pressed  $ZrB_2$  ceramics for 1 h in Ar atmosphere: (A)  $ZrB_2$ -3Fe sintered at 1600°C, (B)  $ZrB_2$ -5Fe sintered at 1600°C, (C)  $ZrB_2$ -3Fe sintered at 1700°C and (D)  $ZrB_2$ -5Fe sintered at 1700°C.

으나 극히 미량인 것으로 나타났다. 한편 1700°C로 소결한 시편의 경우에는(Fig. 9(C,D)) ZrB<sub>2</sub> peak 외에 Fe-Zr-B와 같은 3상(ternary phase) 물질들의 peak가 여러 곳에서 확인되었다. 이러한 결과로부터, 가압소결시에도 상압소결시와 마찬가지로 Fe계 액상을 통한 Zr 및 B의 이동에 의하여 소결이 진행되었던 것으로 생각된다.

Fe가 각각 3 wt.% 및 5 wt.%가 첨가된 시편의 평균 입경과 표준 편차를 측정하여 다음 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 소결온도 및 Fe의 첨가량이 증가할수록 입경이 늘어났음을 알 수 있었으며, 소결온도에 의한 영향이 입자 성장에 더 크게 작용되었다.

#### 4. 결 론

이상에서 Fe를 소결조제로 첨가하고 ZrB<sub>2</sub>의 소결거동을 관찰하고 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Zr-Fe-B계 액상에 의한 물질이동의 촉진으로 상압소결을 행하였을 경우 Fe가 1 wt.% 첨가됨에 따라 어느 정도 소결성이 향상됨을 나타내었으나 90% 이상의 높은 밀도를 얻을 수 없었다. 첨가된 Fe는 소결온도에서 액상으로 존재하며 이 액상을 통한 물질이동의 촉진으로 소결성이 증진되었다고 여겨진다. 액상에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과, Zr-Fe-B계의 화합물이 존재함을 확인할 수 있었다.

2. 고온 가압소결을 행하였을 경우에는 상압소결시보다 더 높은 95%의 밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있었다. 즉 액상 존재하에서 압력은 소결 초기단계에서 입자의 재배열을 용이하게 하여 치밀화에 크게 기여함을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Y. Murata, and E.D. Whitney, "Densification and Wear Resistance of Ceramic System: III. Tantalum Mononitride-Zirconium Diboride," *Am Ceram Soc Bull.*, **48** (7), 698-702 (1969).

2. K. Kuwatara, "Physical Properties and Applications of Zirconium Boride Ceramics," *Taikabutsu*, **39**(12), 697-698 (1987).

3. M. Okumiya, and K. Sakai, "Zirconia and Zirconium Diboride," *Kagaku Kogyo*, **37**(9), 739-44 (1986).

4. R. Jimbou, K. Takahashi, Y. Matsushita and T. Kosugi, "SiC-ZrB<sub>2</sub> Electro-Conductive Ceramic Composite," *Adv Ceram. Mater.*, **1**(4), 341-5 (1986).

5. K. Takahashi, R. Jimbou, T. Matsushita and T. Kosugi, "Electrical Resistivity of SiC-ZrB<sub>2</sub> Electro-Conductive Ceramic Composite," *Yogyo-Kyokai-Shu*, **94**(1), (1986).

6. M. Kinoshita, S. Kose and Y. Hamano. "Hot-Pressing of Zirconium Diboride with Binder Metals," *J Ceram. Assoc* **75**(3). (1967)

7. M. Hirabayashi, and H Nakagawa, "Vacuum hot-press sintering and microstructure of pure ZrB<sub>2</sub> and system ZrB<sub>2</sub>-Ta composites." *Denshi Gijutsu Sogo Kenkyusho Iho*, **41**(8), 648-661 (1977).

8. M. Hirabayashi and H Nakagawa, "Vacuum hot-pressing and some properties of the system zirconium diboride-refractory metal composites," *Proc Int. Conf. Vac Metall*, **4th**, 267-271 (1974).

9. B. Cech, P. Olivernus and J Sejbál. "Sintering of Zirconium Boride with Activating Additions," *Powder Metallurgy*, **8**(15), 142-151 (1965).

10. R. Hayami, M. Iwasa, and M. Kinoshita, "Effects of applied pressure on hot-pressing of ZrB<sub>2</sub>," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(8), 352-359 (1978)

11. E.S Kang, C.W Jang, C.H. Lee, D.K. Kim and C.H. Kim, "Effect of Iron and Boron Carbide on the Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride Ceramics," *J Am Chem Soc*, **72**(10), 1868-1872 (1989).

12. 渡邊忠彦, 徳水任一, "2. ホウ化物にする最近の研究," *日本金屬學會*, **25**(12), 1018-1025 (1986).

13. G.V. Samsonov, A.D. Panasyuk and M.S. Borovikova, "Contact Reaction Between Refractory Compounds and Liquid Metals," *Sov Powder. Met.*, **6**(126), 1476 (1973).

14. E. Rudy, "Compendium of Phase Diagram Data, Part V," Report No. AFML-TR-65-2, Wright-Patterson Air Force Materials Laboratory, 1969, p 198-215.