

자전연소합성법에 의한 ZrB_2 세라믹분말합성 및 NaCl의 영향

김진성¹ · Hayk Nersisyan² · 원창환^{1†}

¹충남대학교 나노신소재공학과, ²급속응고신소재연구소

Preparation of ZrB_2 by Self-propagating Synthesis and Its Characteristics

Jinsung Kim¹, Hayk Nersisyan² and Changwhan Won^{1†}

¹Department of Nano Advanced Material Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²Rapidly Solidified Materials Research Center(RASOM), Daejeon 305-764, Korea

(2014년 4월 11일 접수: 2014년 4월 23일 최종수정: 4월 28일 채택)

Abstract Zirconium boride is an artificial or which is rarely found in the nature. ZrB_2 is popular in the hard material industry because it has a high melting point, excellent mechanical properties and chemical stability. There are two known methods to synthesize ZrB_2 . The first involves direct reaction between Zr and B, and the second is by reduction of the metal halogen. However, these two methods are known to be unsuitable for mass production. SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis) is an efficient and economic method for synthesizing hard materials because it uses exothermic reactions. In this study, ZrB_2 was successfully synthesized by subjecting ZrO_2 , Mg and B_2O_3 to SHS. Because of the high combustion temperature and rapid combustion, in conjunction with the stoichiometric ratio of ZrO_2 , Mg and B_2O_3 ; single phase ZrB_2 was not synthesized. In order to solve the temperature problem, Mg and NaCl additives were investigated as diluents. From the experiments it was found that both diluents effectively stabilized the reaction and combustion regime. The final product, made under optimum conditions, was single-phase ZrB_2 of 0.1-0.9 μm particle size.

Key words SHS, ZrB_2 , ceramic powder.

1. 서 론

ZrB_2 는 TiB_2 와 함께 많이 알려진 초고온세라믹(UHTCs) 물질 중 하나이다. ZrB_2 는 천연에서 거의 산출되지 않는 인조광물이며 우수한 성질의 세라믹 물질로 매우 높은 용융점과 우수한 기계적 특성, 화학적 안정성을 가진다. 또한 높은 열/전기 전도도 뿐만 아니라 우수한 내부식성을 가지고 있다.¹⁻²⁾ 이러한 특성으로 ZrB_2 는 절삭공구,³⁾ 내화물,⁴⁻⁵⁾ 전극,⁶⁻⁷⁾ 그리고 초소형 전자공학⁸⁾에 사용되고 있으며 ZrB_2 의 우수한 화학적 안정성과 우수한 물리적 특성을 가지기 때문에 초음속기, 우주왕복선, 마사일 추진체 등의 극한 화학적, 열적 환경에서의 활용이 가능 할 것으로 고려되고 있다.⁹⁻¹²⁾

ZrB_2 의 합성방법은 고온로를 이용한 지르코늄과 붕소의 직접반응이 효과적인 것으로 되어있으나 이는 생성물의 양이 적은 경우에 이용되고 있다. 이외에 이용되는 합성방법으로는 지르코니아를 붕소에 의해 환원시키는 방법, 금속할로겐을 수소에 의해 환원시키는 방법이 있다.

자전연소합성법(SHS)은 금속분말의 발열반응을 이용함으로써 고온로처럼 외부에서 가열을 할 필요가 없고 짧은 시간에 원하는 화합물을 얻을 수 있는 경제적인 합성법이다. 본 공법은 고순도의 분말합성이 가능하고 결정성장을 억제시켜 분말상을 합성할 수 있는 등의 특징이 있어 질화물, 붕화물, 규화물, 탄화물 및 금속간 화합물 합성에 다양하게 응용되고 있다.¹³⁻¹⁴⁾

본 연구에서는 ZrB_2 를 Mg와 NaCl이 미치는 영향을

[†]Corresponding author

E-Mail : cwwon@cnu.ac.kr (C. Won, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고려하며 SHS법으로 합성을 시도하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 자전연소반응기는 진공과 Ar분위기를 위해 진공펌프가 장착된 기구를 사용하였고 ZrB₂분말 합성을 위한 출발 원료로 ZrO₂, B₂O₃, Mg, NaCl를 사용했다.

초기 혼합물인 ZrO₂, B₂O₃, Mg, additive(NaCl) 분말을 적당한 몰비(ZrO₂, B₂O₃, Mg, additive(NaCl)) = 1 : 1 : 5~8 : 0.5~2)로 사발을 사용한 10분간 건식혼합을 하였다. 혼합된 분말을 지름 40 mm, 높이 60 mm의 몰드에 인입하여 일정한 압력으로 성형을 하였다. 준비된 시편을 자전연소반응기 내에 넣고 25 atm, Ar분위기에서 전기적 저항 열이 적용된 직경 0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 접화하였다.

반응이 완료된 시편을 막자사발을 이용해 분쇄하고 MgO와 불순물을 제거하기 위해서 5회 수세와 30% HCl 용액으로 80 °C, 2시간동안 교반 침출을 행하여 MgO와 기타 불순물을 제거시키고 5~10회 수세를 하고 80 °C에서 24h동안 건조시켜 최종생성물인 ZrB₂ 분말을 얻었다.

합성할 분말의 생성물과 열역학적 계산을 위해 러시아 ISMAN(Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science) 연구소에서 개발한 THERMO 프로그램을 사용하였고, 합성된 분말의 결정상 여부를 확인하기 위해서 X-ray diffraction(Siemens D5000, Germany)를 사용하였다. 분말형태는 Scanning electron microscopy(SEM, model HATACHI S-4800, Hitachi, JAPAN)를 사용하여 미세조직을 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

자전연소합성법은 기본적으로 발열반응을 통하여 합성을 하는 방법으로 실험에 있어서 가장 먼저 발열반응을 일으킬 수 있는 반응을 조합하는 것이 첫 번째 조건이다. 천이금속의 합성을 위한 반응조합 가운데 가장 일반적으로 금속산화물과 이면서 다루기 쉬운 Mg금속을 사용하여 환원반응을 통해 발열반응을 일으키는 것이다.



위의 반응식의 열역학적 계산을 위해 ‘THERMO’를 이용하여 반응 될 때 생성되는 열량과 예상 단열온도 및 생성물을 나타냈다. 마그네슘의 mole은 화학양론조성비를 고려하여 5 mole부터 계산을 하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 모든 반응이 발열반응을 하며 마그네슘을 산화시키기에 충분한 온도인 것을 알 수

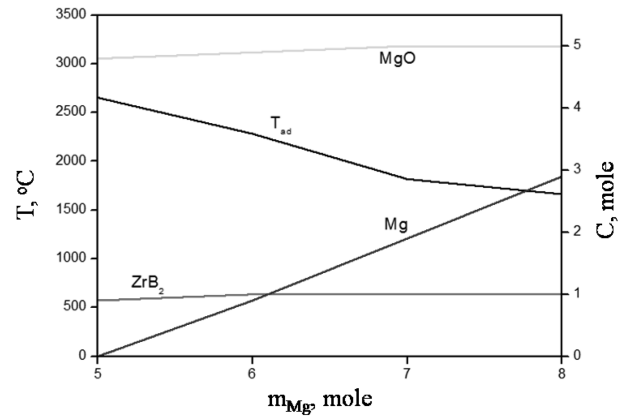


Fig. 1. Thermo analysis of 1ZrB₂ + 1B₂O₃ + mMg reaction systems, P = 2.5 Mpa.

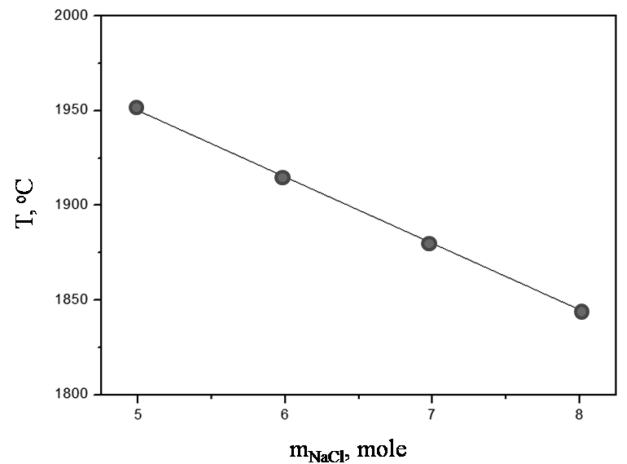


Fig. 2. Combustion temperature of mMg (m = 5-8 mole).

있으나 마그네슘의 mole양이 늘어나면서 온도가 감소하는 것이 보인다. 예상 생성물을 보게 되면 화학양론조성비를 고려한 5 mole Mg을 사용하였을 때 0.9ZrB₂라는 수치가 나오고 6 mole Mg을 사용하였을 때 원하는 생성물인 ZrB₂가 나오는 것을 보면 마그네슘이 일부 기화하여 혼합물 외부로 빠져나가 ZrO₂를 환원시키지 못해 나타난 현상으로 온도를 낮출 필요가 있다는 것을 예상할 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 열역학 계산을 토대로 실제 실험을 했을 때 측정된 연소온도와 연소반응 후 침출 및 수세 과정을 거친 최종생성물의 XRD패턴이다. Fig. 2를 보면 열역학 계산으로부터 확인된 것과 마찬가지로 실제 실험에서도 마그네슘의 몰비가 증가하면 연소온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 열역학 분석에서는 연소온도의 변화량이 큰 것으로 나타났으나 실제실험에서는 변화량이 적어지면서 열역학 분석과 다르게 온도의 편차가 크지 않고 온도가 큰 폭으로 감소되지 않았다. 이러한 결과는 열역학 분석이 단열온도일 경우의 분

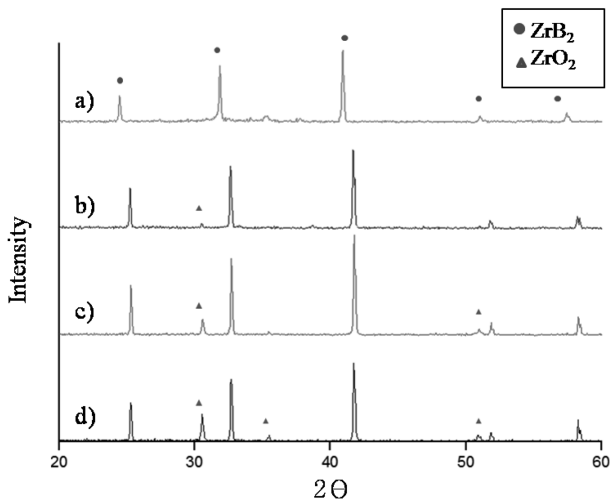


Fig. 3. XRD patterns of reaction products varying with molar ratio(ZrO₂:B₂O₃:Mg = 1:1:x, x = (6~8 mole) (a) 8Mg, (b) 7Mg, (c) 6Mg, (d) 5Mg.

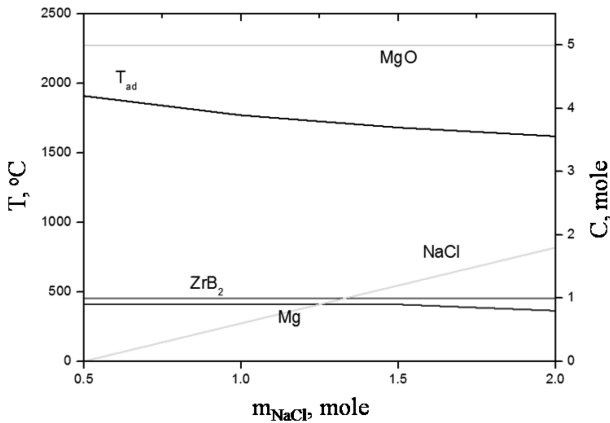


Fig. 4. Thermo analysis of 1ZrB₂+1B₂O₃+6Mg+mNaCl reaction systems, P = 2.5 MPa.

석 데이터이므로 실제실험과 다르기 때문이다. 그리고 연소온도는 열역학 분석보다 약 200~650 °C 정도 낮은 것으로 확인된다. 이러한 차이의 원인은 혼합물이 연소되는 동안 생성된 가스가 밖으로 방출되면서 연소열을 빼앗아가기 때문에 온도가 낮아지는 것으로 보인다.

Fig. 3에서도 열역학 계산과 다르게 ZrO₂패턴이 나타났다. 그러나 Mg의 몰비가 늘어갈수록 ZrO₂의 패턴이 감소하며 ZrB₂단일상이 나타난다. 이러한 결과는 일부 Mg가 기화하여도 혼합물 내부에 충분한 마그네슘이 존재하여 ZrO₂를 완전히 환원시키기 때문이다.

위의 결과들에서 알 수 있듯이 과량의 Mg는 충분히 단일상의 ZrB₂를 형성할 수 있음을 알 수 있었으며, 또한 본 논문에서는 Mg뿐만 아니라 연소합성에서 많이 쓰이는 NaCl이 ZrB₂합성에 어떠한 영향을 미치는지 알아 보았다.

연소합성에 있어 연소온도를 낮추고 급격한 연소반응

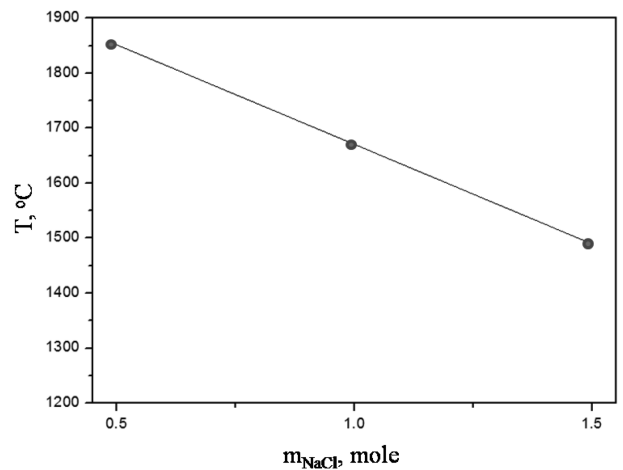


Fig. 5. Combustion temperature of mNaCl (m = 0.5~1.5 mole).

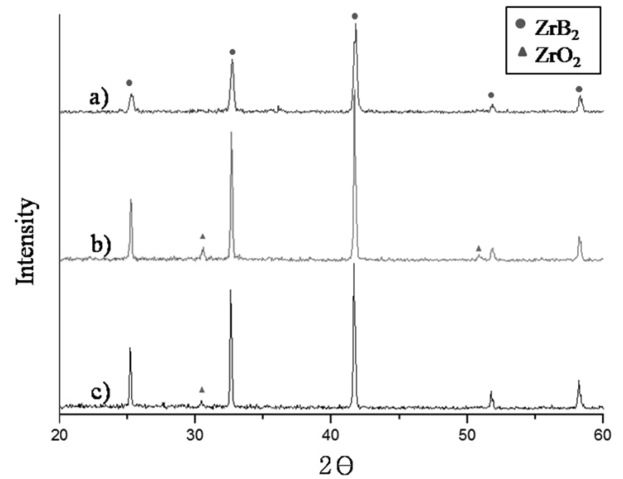


Fig. 6. XRD patterns of reaction products varying with molar ratio (a) NaCl = 1.5 mole, (b) NaCl = 1 mole, (c) NaCl = 0.5 mole.

을 안정화 시키는 첨가제로 사용되기 위해서는 합성하고자 하는 최종생성물과 반응을 하거나 방해해선 안되고, 연소반응 후 침출 및 수세 같은 방법으로 제거될 수 있어야 한다.

Fig. 4에서는 이전 실험결과를 바탕으로 온도가 가장 높으면서 ZrO₂패턴이 나타나고 열역학 계산에서 1 mole ZrB₂가 나오기 시작하는 6 mole Mg에 NaCl을 첨가하여 ‘THERMO’를 사용, 열역학 계산을 한 것이다. NaCl을 첨가하면서 기존의 6 mole Mg을 사용했을 때 보다 연소온도가 낮아지고 NaCl이 최종생성물에 영향을 미치지 않는 것도 확인이 된다. 이러한 열역학 계산을 통해 NaCl이 충분히 첨가체로서 역할을 할 수 있고 ZrO₂의 환원을 도와 ZrB₂의 단일상을 얻을 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

Fig. 5는 NaCl을 첨가하여 실험을 하였고 이 때 나타난 연소온도이다. NaCl의 몰비가 증가할수록 연소온도가

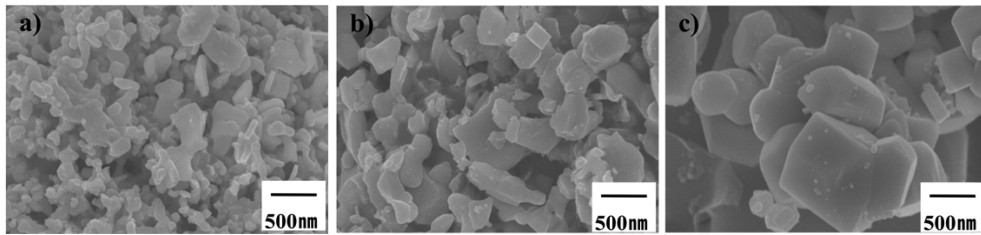


Fig. 7. SEM micrographs of reaction products varying with molar ratio (a) NaCl = 1.5 mole, (b) NaCl = 1 mole, (c) NaCl = 0.5 mole.

낮아지며 NaCl을 첨가하지 않았을 때 와 비교를 하면 100~400 °C가량 온도가 낮아지고 연소온도의 변화폭도 늘어난 것을 확인할 수 있다. 열역학 계산으로 2 mole NaCl까지 계산이 가능하지만 실제실험에서는 2 mole NaCl을 첨가하였을 때 반응이 되지 않았다.

Fig. 6은 NaCl을 첨가하여 실험한 최종생성물의 XRD 패턴이다. Fig. 3에서 (c)인 6 mole Mg의 ZrO_2 패턴과 비교하면 NaCl의 몰비가 증가할 때 ZrO_2 의 패턴이 사라지는 것을 확인할 수 있으며 1.5 mole NaCl첨가하였을 때 ZrB_2 단일상이 나타난다. 이 결과로 NaCl첨가하였을 때 연소온도는 100~400 °C정도 낮아지고 마그네슘의 기화점보다 높은 온도로 인해 일부 기화하여 혼합물 외부로 빠져나가 ZrO_2 를 환원시키지 못해 나타난 현상을 억제하여 환원반응이 잘 이루어지는 것으로 보인다.

Fig. 7은 NaCl을 첨가한 최종생성물의 NaCl비율에 따른 입자의 크기 및 형상을 관찰한 FE-SEM 사진이다. 그림을 보면 NaCl의 첨가량이 1.5, 1, 0.5 mole로 줄어들며 따라 ZrB_2 의 입자크기는 1.5 μm 에서 0.5 μm 로 줄어들었다. 이 결과로 보아 NaCl몰비가 증가함에 따라 입자의 크기가 작아지며 각진형태에서 구형으로 변하는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소합성법만을 이용하여 ZrB_2 분말을 합성하였으며 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 마그네슘의 몰비가 증가할수록 연소온도와 ZrO_2 의 XRD패턴이 줄어들며 8 mole 마그네슘에서 ZrB_2 단일상이 나타났다.

2) NaCl의 몰비가 증가하면 연소온도는 100~400 °C정

도 낮아지고 6 mole Mg에서 존재하였던 ZrO_2 가 점차 사라졌고, 1.5 mole NaCl을 첨가하였을 때 ZrB_2 단일상이 나타났다.

3) 자전연소합성법으로 ZrB_2 분말합성에 있어 최적의 몰비는 $ZrO_2:B_2O_3:Mg:NaCl = 1:1:6:1.5$ 로 혼합한 것이며 이 때 합성된 입자의 크기는 0.1~0.9 μm 이고 형태는 판형을 갖는다.

References

1. W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(5), 1347 (2007).
2. A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and D. T. Ellerby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(6), 1170 (2004).
3. Y. Murata, U.S. Patent **3**, 487 (1970).
4. O. Kida, Japanese Patent JP 2000335969 May 12 (2000).
5. N. Kaji, H. Shikano and I. Tanaka, *Taikabutsu Overseas*, **14**(2), 39 (1992).
6. B. Stucker, W. Bradley, P. T. Eubank, S. Norasetthekul and B. Bozkurt, *Solid Freeform Fabric. Symp.Proc.*, **1**, 257 (1997).
7. Z. J. Jin, M. Zhang, D. M. Guo and R. K. Kang, *Key Eng. Mater.*, **291-292**, 537 (2005).
8. J. Sung, D. M. Goedde, G. S. Girolami and J. R. Abelson, *J. Appl. Phys.*, **91**(6), 3904 (2002).
9. M. M. Opeka, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, *J. Mater. Sci.*, **39**(19), 5887 (2004).
10. D. M. Van Wie, D. G. Jr. Drewry, D. E. King and C. M. Hudson, *J. Mater. Sci.*, **39**(19), 5915 (2004).
11. M. E. White and W. R. Price, *J. Hopkins APL Tech. Digest.*, **20**(3), 415 (1999).
12. T. A. Jackson, D. R. Eklund and A. J. Fink, *J. Mater. Sci.*, **39**(19), 5905 (2004).
13. O. OdaWara, *Ceram.*, **24**(6), 509 (1989).
14. J. F. Crider, *Ceram. Eng. Sci. Pro.*, **3**(9-10), 519 (1982).