

SHS 공정에 의한 열전대 보호관용 ZrB_2 세라믹스의 제조

곽철상 · 김상배* · 이윤복 · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

*(주) 한국내화 기술연구소

(1997년 9월 19일 접수)

Fabrication of ZrB_2 Ceramics for Thermocouple Protective Tubes by SHS Process

Cheol Sang Kwak, Sang Bae Kim*, Yoon Bok Lee,
Hong Chae Park and Ki Dong Oh

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Pusan Nat'l Univ.

*R&D Center, Korea Refractories Co., Ltd.

(Received September 19, 1997)

요 약

ZrO_2 , B_2O_3 , Mg를 출발물질로 사용하여 연소합성법에 의해서 붕화지르코늄을 합성하였다. 연소합성을 위한 최적의 혼합비는 지르코니아:산화붕소:마그네슘의 몰비가 1:2:8.5이었다. 부생성물인 MgO는 1M HCl용액으로 90°C, 5시간이상 산처리시 효과적으로 제거할 수 있었다. 정제처리후 합성분말에 잔존하는 마그네슘의 양은 0.86~1.42 wt%이었고, 이들 합성분말의 평균입경은 4.72 μm 이었다. 소결조제로 Ni만을 첨가한 경우보다 Ni와 C를 동시첨가시 ZrB_2 치밀화는 크게 증가하였고 7.5wt%(14Ni:1.0C)일때 소결밀도는 이론밀도의 94.3%이었다. 이 경우 소결체의 주결정상은 ZrB_2 이었으며, 소결체의 꺾임강도 및 경도는 각각 300 MPa, 2000 kg/mm²이었다.

ABSTRACT

ZrB_2 powders were prepared from a mixture of ZrO_2 , B_2O_3 and Mg by self-propagating high temperature synthesis method. The combustion product was successfully obtained from a mixture of ZrO_2 : B_2O_3 :Mg=1:2:8.5 molar ratio. By-product, MgO was effectively removed by leaching with 1M HCl solution at 90°C for over 5hours. After leaching, the Mg content was 0.86~1.42 wt%, and the mean particle size was 4.72 μm . The addition of 7.5 wt%(14Ni:1.0C) as a sintering aid greatly densified ZrB_2 bodies compared with that of only Ni. The ZrB_2 sintered bodies containing 7.5 wt%(14Ni:1.0C) was 94.3% of the theoretical density. In this case, ZrB_2 existed as a major phase and had a bend strength of 300 MPa and a vickers hardness of 2000 kg/mm².

Key words : ZrB_2 powders, Self propagating high temperature synthesis, Combustion products, Acid treatment, Densification, Bend strength, Vickers hardness

1. 서 론

붕화지르코늄(ZrB_2)은 천연에서 거의 산출되지 않는 인조광물로 붕화티타늄(TiB_2)과 마찬가지로 고융점(3040°C), 고경도, 금속에 가까운 전기전도성($10^{-5} \Omega \cdot cm$) 등의 우수한 특성을 갖고 있어 고경도재료, 내열재료, 전극재료로 사용된다.^{1,2)} 또한 이것은 용융금속에 대한 젖음성(wettability)이 아주 나쁘고 철강용 내화물에 그 응용이 기대되는 질화붕소(BN)에 비하여 4배정도의 기계적 강도 및 우수한 침식저항성을 나타내어 철강산

업의 여러공정 중에서 용융금속과 접촉되는 부위에 효과적으로 이용될 수 있다. 제강, 제선공정중의 온도관리는 조업의 안정과 품질관리 측면에서 중요한 요소의 한 가지로, 지금까지 용융금속의 온도측정을 위하여 1회용 열전대의 사용에 의존하였는데 지난 1986년에 신일본제철소에서는 이러한 문제점의 해결방법으로 붕화지르코늄계 열전대 보호관을 개발한 보고^{3,4)}가 있다. 한편 국내에서는 이와 같이 1500°C이상의 용융금속에서 온도를 연속적으로 측정할 수 있는 열전대 보호관 재료에 관한 연구는 수행된 바 없으며 특히, 붕화지르코늄의 합성 및

그 소결체의 특성연구도 미흡한 실정이다.

붕화지르코늄의 합성은 고온로를 이용한 지르코늄과 붕소의 직접반응이 효과적인 것으로 되어 있으나 이는 생성물의 양이 비교적 적은 경우에 이용되고 있다. 이외에 공업적으로 이용되는 합성법으로는 지르코나이를 붕소에 의해 환원시키는 방법, 금속산화물과 산화붕소를 탄소에 의해서 환원시키는 방법, 금속할로젠을 수소에 의해 환원시키는 방법, 용융염 전해를 이용하는 방법이 있다.⁵⁾ 최근, 고융점 무기 화합물을 합성하기 위한 자진 연소합성(self-propagating high temperature synthesis : SHS)법은 금속분말의 자기전과 발열반응을 이용함으로써 고온로 등의 외부가열을 필요하지 않고 단 시간에 원하는 화합물을 얻을 수 있는 경제적인 합성법으로, 고순도의 분체합성이 가능하고 결정성장이 억제되어 분말상을 합성할 수 있는 등의 특징이 있어 질화물, 붕화물, 규화물, 탄화물 및 금속간화합물 등의 합성에 다양하게 응용되고 있다.^{6,7)}

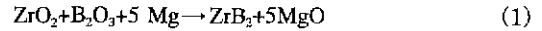
한편, 붕화지르코늄 소결체는 탄화규소(SiC)에 비하여 기계적 강도 및 열전도도가 낮고 또한 질화규소(Si₃N₄)에 비하여 기계적 강도 및 높은 밀도를 나타내어 구조재료로 널리 활용하는데 미흡한 점이 많다.³⁾ 또한 이것은 강한 공유결합으로 인한 난소결성으로 치밀한 소결체를 제조하기 곤란하므로 이를 위하여 각종 소결조제를 이용하여 가압소결법 및 정수압소결법이 사용된다. 그러나 공업적인 관점에서 이러한 방법은 치밀한 소결체를 제조할 수 있는 장점은 있지만 제조비용이 비싸고 복잡한 대형 제품은 제조하기 곤란하여 많은 제한이 따른다. 최근 Saito 등⁸⁾에 의하면 ZrB₂와 비슷한 난소결성성 물질인 TiB₂의 소결시 소결조제로서 Ni와 C를 동시 첨가하면 1700°C에서 이론밀도의 98%인 소결체를 얻었다고 하였다.

본 연구에서는 용융금속에 대한 침식저항성이 우수하여 열전대 보호관으로 사용이 기대되는 붕화지르코늄을 SHS법에 의해서 합성을 시도하고 최적의 합성조건 및 그 특성을 제시하였다. 또한, 합성분말로 부터 Ni와 C를 동시 첨가하여 진공하에서 소결한 후, 소결체의 밀도, 기계적 강도, 경도 및 미세구조를 검토하였다.

2. 실험방법

SHS공정에 의한 ZrB₂ 분말을 합성하기 위하여 Zr과 B 대신에 가격이 저렴한 ZrO₂(Daichu Kigenso Co., 순도 99.0%, 평균입경 1 μm), B₂O₃ 분말(Fluka Co., 순도 98%)을 출발물질로 사용하였다. 환원성이 우수하고 환원에 따른 부생성물을 용이하게 산처리하여 제거할 수 있는 금속 Mg분말(Fluka Co., 순도99.8%, -50 mesh)을

환원제로 사용하였다. 반응식 (1)을 근거로 하여 지르코니아에 대한 산화붕소 및 마그네슘의 몰비를 각각 1.2~2.0, 6.5~8.5로 달리하여 반응물을 조합하였다.



반응물의 균일한 혼합을 위하여 에틸알콜과 ZrO₂ ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 건조한 후 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 250 kg/cm²로 일축가압성형하여 20×14 mmΦ크기의 압분체를 만든 후, 이를 흑연도가니에 넣고 Varma 등¹⁰⁾이 제안한 합성장치틀 보완하여 자체 제작한 연소합성장치를 이용하여 열폭발법에 의한 붕화지르코늄의 합성을 시도하였다. 소정의 압분체를 반응기에 넣고 우선 진공처리 한 후, 아르곤기체가 2atm이 되도록 주입하고 15°C/min로 승온하여 점화온도인 600°C~700°C 온도범위로 예열한 다음 연소반응을 유도하였다. 예열시 반응기의 내부온도를 Pt-Pt 13%Rh 열전대를 사용하여 측정하였다. 반응과정 및 점화온도를 예측하기 위하여 아르곤분위기하에서 10°C/min 승온으로 시차열분석(DTA, Exstar 6000, Seiko)을 행하였다.

연소합성분말은 마노유발을 사용하여 분쇄한 다음, MgO 및 불순물을 제거하기 위하여 산처리하였다. 합성분말의 산화를 억제하기 위하여 용기내부에 미리 질소를 주입하여 용존산소를 제거시킨 후, 0.1M~1M HCl용액으로 질소분위기하에서 90°C로 유지시켜 1~10시간 산처리를 행하였다. 회수된 합성분말은 증류수와 아세톤을 사용하여 세정 후 건조시켰다. 이때 HCl의 농도 및 반응시간에 따른 침출된 Mg의 이온농도는 원자흡광분석기(AA-670, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다.

정제 회수된 분말로 부터 ZrB₂계 소결체를 제조하기 위하여 소결조제로 Ni와 C를 선택하여 소결조제의 총량이 7.5 wt%가 되도록 중량비가 14 Ni:x C(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)가 되도록 각각 조합한 다음 에틸알콜을 사용하여 24시간 습식 혼합, 건조하여 과립화하였다. 시편의 성형은 1000 kg/cm²로 일축가압한 후 3000 kg/cm²로 정수압성형을 하였다. 이때 시편은 15×15×60 mm의 크기로 하였다.

소성은 진공소결로(DVHT-400H, 대룡진공사)를 사용하여 10⁻² mmHg 진공하에서 5°C/min으로 승온하여 1700°C에서 60분간 유지시킨 후 실온까지 냉각하였다.

합성물의 결정상은 X-선회절분석(D/max-IIA, Rigaku)으로, 분말의 입자크기 및 분포는 입도분석기(Sedigraph 5100 Micromeritics)를 사용하였다. 또한 소결체의 특성은 밀도측정기(Accupyc 1330 Micromeritics), 3점 꺾임강도(KSL 1591) 및 Vickers 경도(KSL 0811)를 측정 계산하였고 미세구조는 주사전자현미경(X-650, Hitachi사)

을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성물의 특성

이상적인 단열계에서 연소합성시 최고에 도달하는 온도 즉, 단열온도(T_{ad})는 연소와 생성물의 형태를 지배하는 중요한 인자로서 열용량, 생성엔탈피 및 변환엔탈피의 열역학적 함수로부터 이론적으로 계산될 수 있다. Fig. 1은 화학양론조성비를 갖는 반응물에 대하여 열역학적 자료¹¹⁾로부터 이론적으로 구한 화합물의 절대온도와 엔탈피의 변화를 도식적으로 표시한 것이다. 점화온도(T_{ig})를 마그네슘의 용융온도(922K)라 가정할 경우 각 반응물계의 엔탈피가 생성물계의 엔탈피에 비하여 높고 엔탈피 차이에 해당하는 에너지가 발열된다. 따라서 계의 상태는 마그네슘에 의한 지르코니아와 산화붕소의 환원반응으로 화합물 ZrB_2 가 생성되고, 동시에 Mg의 산화반응으로 인하여 발생한 다량의 반응열이 높은 단열반응온도에 도달한다. 이때 단열반응온도는 3105K로서 생성물인 MgO의 용융온도에 해당된다. 그러나 실제 반응계에서는 연소합성과정시 외부로부터의 열손실 및 열전도 등에 의해 정상적인 연소합성이 진행되지 않는 경우가 많으므로 이러한 반응조건은 다소 차이가 있을 것으로 예상된다.

Fig. 2는 화학양론조성비로 혼합한 시료에 대하여 DTA분석을 행한 결과이다. 100°C부근에서 약한 흡열피크는 산화붕소에 부착된 수분의 휘발에 의한 것이며, 633°C에서 강한 발열피크는 산화붕소 및 마그네슘의 용융에 의해서 지르코니아의 접촉면적이 증가에 기인하여 다량의 반응열이 발생한 것으로, 이 온도부근에서 합성

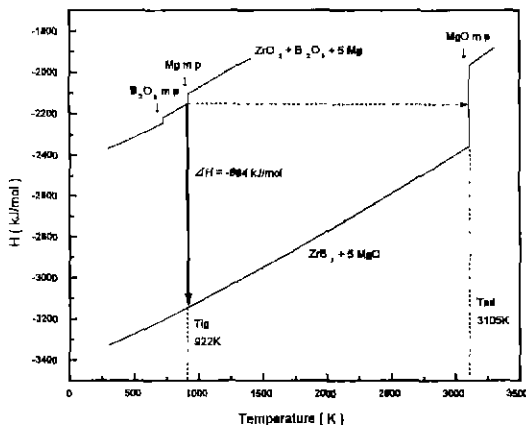


Fig. 1. Diagrammatic representation of enthalpy change and enthalpy of reactants and products with temperature.

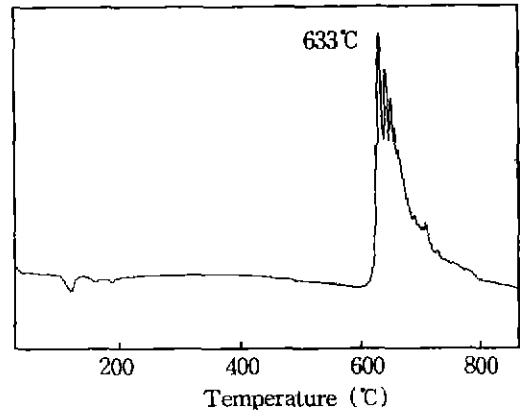


Fig. 2. DTA curve of ZrO_2 - B_2O_3 -Mg mixed powders.

반응이 시작되어 점화가 될 것으로 생각된다. 그러나 일반적으로 연소합성시 점화온도는 반응물간의 접촉면적(분말의 입자크기, 입도분포, 성형밀도)이 증가함에 따라 감소하고 반응시료의 승온속도가 증가함에 따라 감소하는 것¹²⁾으로 알려져 있으므로 DTA에서 측정된 온도와는 다소 차이가 있을 것으로 예상된다. 실험결과, 화학양론조성비를 갖는 반응물의 압분체를 반응물에 넣고 15°C/min의 승온으로 가열시 자발적 반응이 일어나는 점화온도는 600°C~620°C범위로서 DTA에서 측정된 것보다 낮았다.

Mg를 환원제로 사용하여 테르밋법을 이용하여 봉화

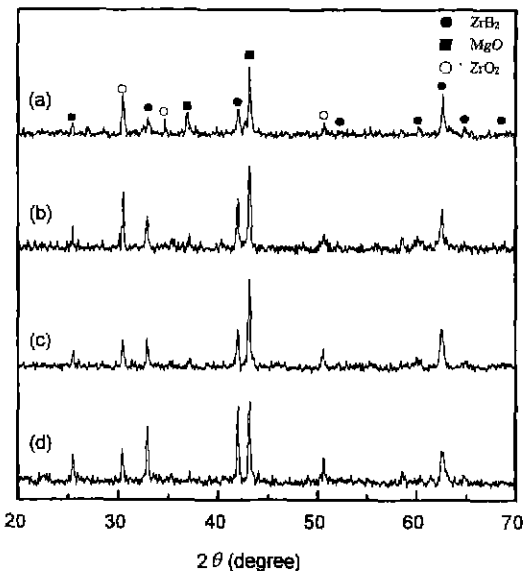


Fig. 3. XRD patterns of the combustion products with different B_2O_3 contents in ZrO_2 :Mg=1:8(molar ratio) (a) 1.2, (b) 1.5, (c) 1.8 and (d) 2.0

지르코늄을 합성할 경우 일반적으로 ZrO_2 의 환원반응과 동시에 α -Zr과 B의 붕화반응에 의해서 붕화지르코늄이 생성된다.¹³⁾ 연소합성법에 의해 붕화지르코늄을 합성하기 위해서는 화학양론적으로 1몰의 지르코니아에 대해서 1몰의 산화붕소와 5몰의 마그네슘이 필요하다. 그러나 실험결과, 화학양론조성비 보다 과량의 산화붕소와 마그네슘이 필요한 것으로 나타났다. 이것은 연소파의 전파시 고온(3105K)에서 반응물중에 Mg (b.p=1387K) 뿐만 아니라 B_2O_3 (b.p=2310K)의 일부가 휘발하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3은 지르코니아에 대한 마그네슘의 몰비가 8.0일때 산화붕소의 몰비를 1.2에서 2.0까지 변화시켜 얻은 합성물에 대한 X-선회절 분석결과이다. 화학양론비 이상인 산소붕소 1.2몰에서는 ZrB_2 , MgO 이외에 미반응 $m-ZrO_2$ 와 Zr상이 관찰되었다. 산화붕소가 1.2에서 1.5몰 증가함에 따라 Zr 회절피크는 감소하였고 상대적으로 ZrB_2 회절피크는 증가하였다. 2.0몰일때는 Zr상은 거의 존재하지 않았지만 $m-ZrO_2$ 가 일부 존재하였다. Fig. 4는 지르코니아에 대한 산화붕소가 2.0일때 마그네슘의 몰비를 6.5에서는 8.5까지 변화시켜 얻은 합성물의 X-선회절 분석결과이다. 마그네슘 6.5에서도 미반응 $m-ZrO_2$ 이외에 Zr이 미량으로 존재하였다. 마그네슘이 6.5에서 7.5로 증가함에 따라서 $m-ZrO_2$ 와 Zr상은 감소하여 8.5일때는 그 존재량은 거의 미미하여 대부분이 환원되었음을 알 수 있다. 따라서 마그네슘을 사용하여 지르코니아 및 산화붕소의 환원반응에 의해

ZrB_2 와 MgO를 합성하기 위해서는 지르코니아, 산화붕소와 마그네슘의 몰비가 1:2:8.5이 적합함을 알 수 있다.

연소합성물에서 부생성물인 MgO 및 잔류불순물을 제거하기 위해서 HCl, HNO_3 , 또는 H_3BO_3 용액을 사용하여 각 생성물의 용해도차에 의한 침출법이 주로 이용된다. 그러나 ZrB_2 분말은 산성용액 또는 반응용기 내부에 존재하는 용존산소로 인하여 산처리과정시 쉽게 산화가 되는 경향이 있어 이를 억제하기 위하여 산성용액을 먼저 탈산소처리하고 질소분위기하에서 산처리를 행하는 방법이 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 본 실험에서는 지르코니아, 산화붕소와 마그네슘의 몰비가 1:2:8.5에 해당하는 연소합성물을 마노유발로 분쇄하고 320 mesh 통과한 분말을 사용하여 먼저 염산용액을 탈산소처리한 다음, 질소분위기하에서 산처리를 하였다. Fig. 5는 산처리시 HCl 용액의 농도 및 시간에 따른 Mg의 침출효과를 나

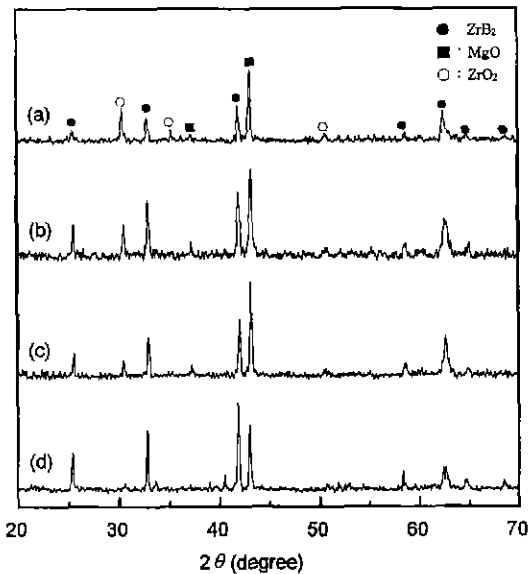


Fig. 4. XRD patterns of the combustion products with different Mg contents in $ZrO_2:B_2O_3=1:2$ (molar ratio) (a) 6.5, (b) 7.0, (c) 7.5 and (d) 8.5

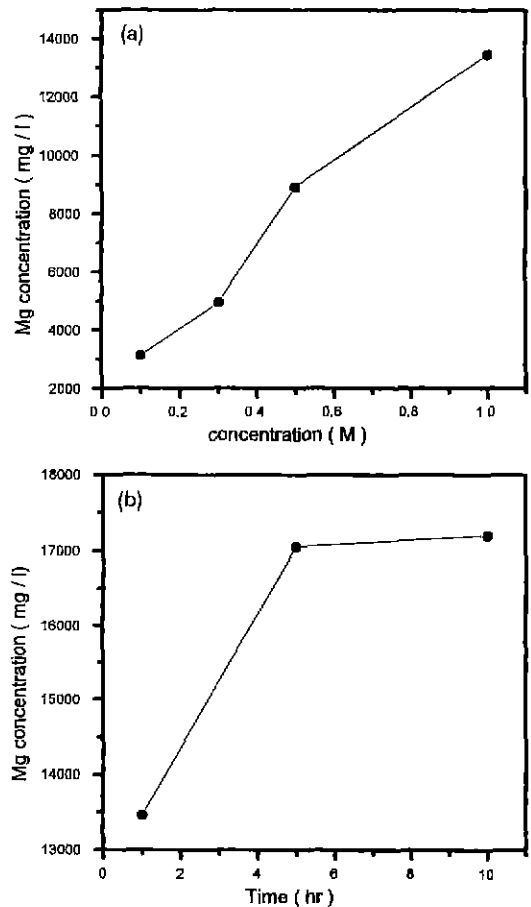


Fig. 5. Variation of Mg concentration with (a) the concentration of HCl solution and (b) leaching time.

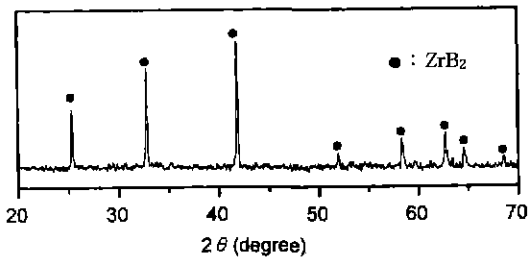


Fig. 6. XRD pattern of the resultant ZrB_2 powders after leaching with 1M HCl for 5h.

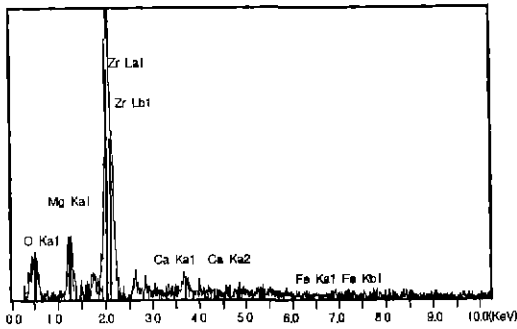


Fig. 7. EDX pattern of the resultant ZrB_2 powders after leaching with 1M HCl for 5h.

타낸 것이다. 염산농도가 0.1M에서 1M로 증가함에 따라 침출된 용액에서 Mg의 농도는 현저히 증가하였고, 또한 1M HCl용액에서 침출시간이 증가함에 따라 Mg의 침출효과는 다소 증가하여 5시간 이상일때 Mg의 농도는 17060 mg/l 로서 거의 일정하였다. 이때 합성분말중에 잔존하는 Mg의 양은 0.86~1.42wt%이었다. 따라서 합성분말중에서 부생성물인 MgO를 효과적으로 제거하기 위해서는 1M HCl용액으로 90°C, 5시간이상이 요구됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 1M HCl용액을 90°C, 5시간으로 침출후, 아세톤으로 정제처리한 합성분말에 대하여 XRD분석을 하였다. 대부분 ZrB_2 결정상으로 존재하였고 MgO 이외에 기타 불순물은 확인되지 않았다. 그러나 이들 합성분말에 대하여 EDX분석한 결과(Fig. 7), 주피크인 Zr원소 이외에 미량의 Mg, Ca, Fe, O 성분들이 불순물로 존재할 것으로 추정된다. Fig. 8은 합성분말에 대한 SEM사진과 입도분포를 나타낸 것이다. 미세한 입자들이 응집된 형태로 관찰되었다. 입도는 90%에서 6.0 μm 이하, 5%에서는 1.0 μm 이하이며 평균입경은 4.72 μm 이었다.

3.2. 소결체의 특성

Fig. 9은 정제회수된 ZrB_2 분말에 소결조제의 총량이 7.5 wt%가 되도록 중량비로 14Ni:xC(x=0, 0.5, 1.0, 1.5,

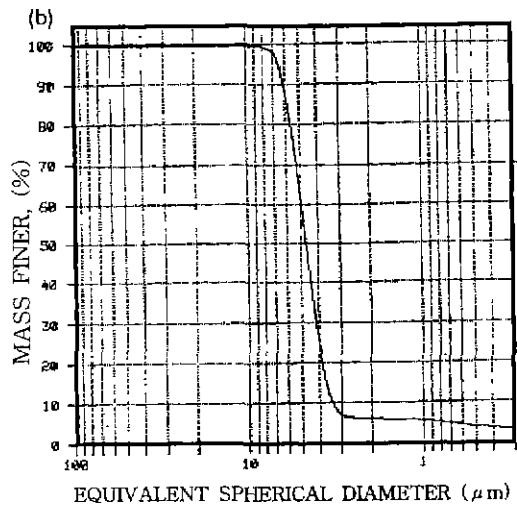
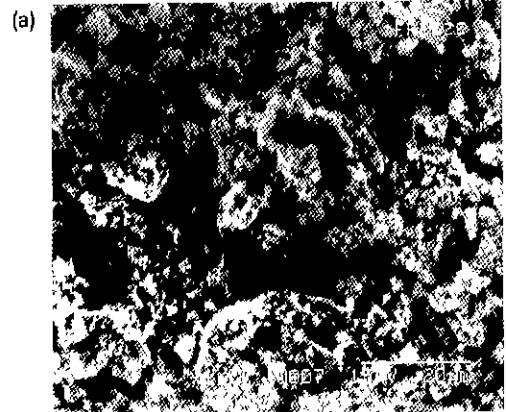


Fig. 8. Morphology and partial size distribution of the resultant ZrB_2 powders.

2.0)로 하여 1700°C, 1시간 진공소결한 시편의 상대밀도이다. 상대밀도는 ZrB_2 의 이론밀도 6.09 g/cm³을 기준으로 하여 각각의 부피밀도에 대한 상대치의 백분율(%)로 구하였다. 7.5wt%Ni만을 첨가한 소결체는 상대밀도가 85%인 반면에 Ni와 C를 첨가한 소결체의 경우 상대밀도는 크게 증가하여 14Ni:1.0C일때 상대밀도는 94.3%로서 최대를 나타내었다. 따라서 TiB_2 와 마찬가지로 소결조제로서 Ni와 C의 첨가는 ZrB_2 의 치밀화를 증진시키는 데 효과적임을 알 수 있다.

Ni 또는 Ni화합물은 TiB_2 의 치밀화를 촉진하는 효과적인 물질로서 소결체중에 Ni를 함유한 결정상은 첨가물의 종류 및 소결조건에 따라 다양한 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 고순도 TiB_2 분말에 Ni와 C를 첨가시 생성된 TiC에는 산소를 고용하고 있기 때문에 이것의 산소환원, 고용상의 생성 및 TiC, Ni₃B의 생성상이 TiB_2 치밀화에 크게 영향을 미친다.⁹⁾ Nishiyama¹⁵⁾는 Ni₇Zr₂는

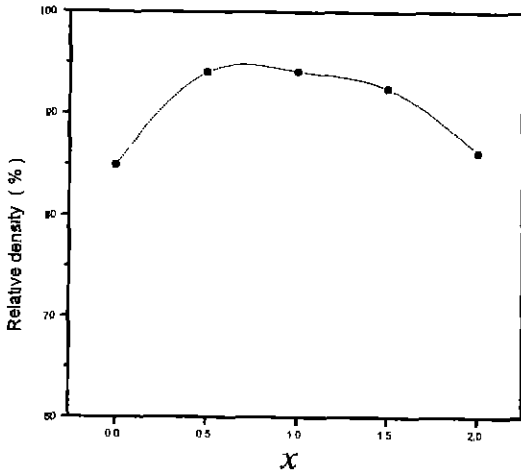


Fig. 9. Variation of relative density with carbon amounts(χ) in ZrB_2 -7.5 wt%(14Ni: χ C) composite sintered at 1700°C for 1h.

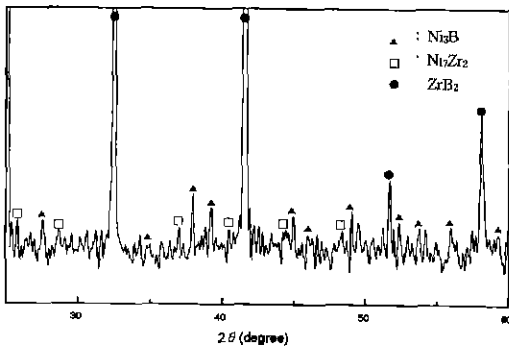


Fig. 10. XRD pattern of the sintered ZrB_2 with the addition of 7.5 wt%(14Ni:1.0C)

TiB_2 치밀화에 유효하게 작용할 수 있고 이때 소결체의 구성상은 TiB_2 이외에 Ti와 B가 고용된 Ni_7Zr_2 와 Ti가 고용된 Ni_4B_3 가 존재한다고 하였다. Fig. 10은 Ni과 C를 중량비로 14:1.0으로 첨가한 ZrB_2 소결체에 대하여 X-선회절 분석한 결과이다. 소결체에서 주결정상은 ZrB_2 상이었으며 Ni_7Zr_2 와 Ni_3B 이외에 확인이 곤란한 미동정상도 존재하였다. 따라서 이상으로 미루어 보아 ZrB_2 , Ni와 C의 혼합분말을 소결시 생성된 Ni_7Zr_2 , Ni_3B 및 미동정상은 ZrB_2 치밀화에 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다. 이러한 부산물은 합성분말중에 존재하는 일부 산소가 첨가된 탄소에 의해서 환원되고 동시에 Ni과 반응하여 합성분말에 존재하는 금속불순물과 반응하여 생성된 화합물인 것으로 추정된다.

Fig. 11은 14Ni: χ C($\chi=0.5, 1.0, 2.0$)에 해당하는 소결체를 35% HCl + 13% HF 용액을 3시간으로 에칭한 후,

요약학회지

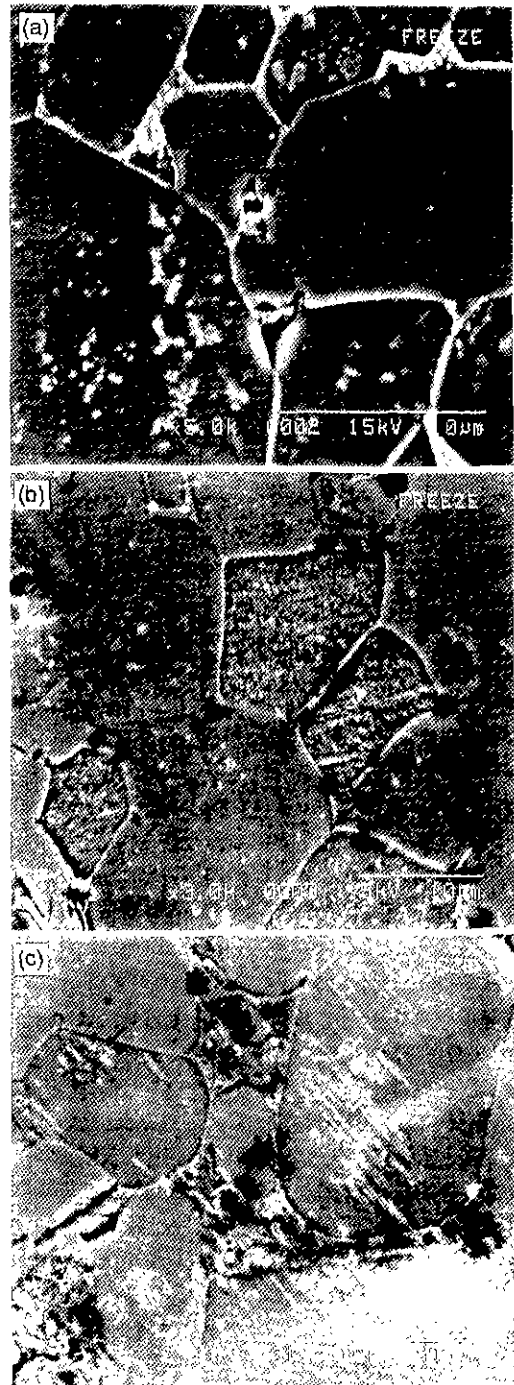


Fig. 11. SEM of the sintered ZrB_2 with the addition of 7.5 wt%(14Ni: χ C) (a) 0.5, (b) 1.0 and (c) 2.0.

이들 연마면에 대한 미세구조를 나타낸 사진이다. 각 소결체의 연마면에서 탄소의 양이 $\chi=0.5$ 에서 2.0으로 변화시 조대한 ZrB_2 입자주위에서 입계상이 많이 존재하

여 액상에 의한 치밀화가 진행된 것으로 추측된다. 이때 ZrB₂ 입경은 10.7 μm에서 21.3 μm으로 크게 성장하였으며 입자의 형상도 다각형에서 구형에 가까운 형태를 나타내었다. 또한, x=0.5일때 입계 부근에서는 불규칙한 큰 기공이 존재하였고 1.0에서는 입계에서의 불규칙한 기공은 소멸되고 일부 입계상내부에 미세기공이 관찰되었다. 특히, 2.0에서는 입계상 내부에서 많은 구형의 미세기공이 잔존하여 이것이 소결밀도를 감소시키는 데 기인한 것으로 생각된다. 일반적으로 기공의 발생 원인은 소결과정시 기체가 포집된 것, 수축 또는 성형체의 잔류된 기공 등이 있다. 먼저 기공의 원인이 발생한 기체가 포집되어 발생하는 경우라면 내부기체의 압력때문에 기공은 구형의 형상을 가질 것이다. 따라서 입계상 내부에 존재하는 구형의 미세기공은 합성분말중에 존재하는 일부 산소가 첨가된 탄소에 의해 CO기체로 휘발로 인하여 생성된 것으로서, 이것은 탄소의 함량이 증가함에 따라 크게 나타난 것으로 생각된다. 한편 입계에 존재하는 불규칙한 큰 기공은 내부기체의 압력에 의해서 생성되기 보다는 소결과정시 수축 또는 성형체의 잔류 기공에 의해서 발생된 것으로 생각된다.

Fig. 12와 Fig. 13은 1700°C, 1시간 소결한 시편에 대하여 강도 및 비커스 경도를 측정된 결과이다. x=1.0 일때 꺾임강도는 300 MPa로서 최대를 나타내었다. 이것은 7.5 wt% Ni만을 첨가한 경우(180 MPa)에 비하여 강도가 현저히 증가한 것이다. 또한 Ni와 C 첨가시 소결체의 비커스 경도는 Fig. 12와 유사한 경향을 나타내어 x=0.5와 1.0일때 경도값은 약 2000 kg/mm²로서 다른 조성에 비하여 높았다.

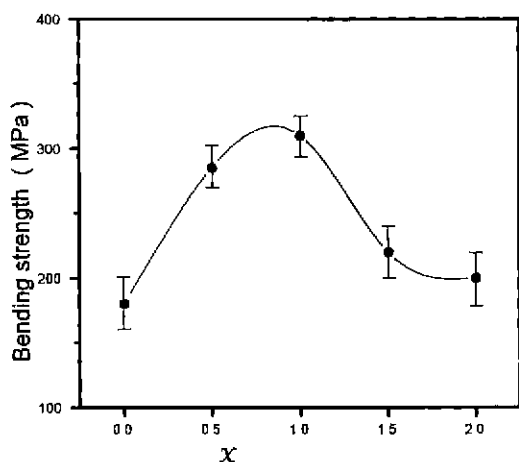


Fig. 12. Variation of bending strength with the carbon amounts(χ) in ZrB₂-7.5 wt%(14Ni:χC) composite sintered at 1700°C for 1h.

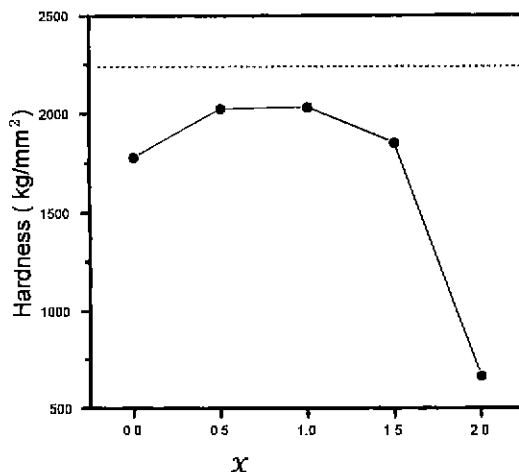


Fig. 13. Variation of hardness with the carbon amounts (χ) in ZrB₂-7.5 wt%(14Ni:χC) composite sintered at 1700°C for 1h.

4. 결 론

연소합성(SHS)법에 의한 붕화지르코늄을 합성을 시도하고, 합성된 분말로 부터 소결조제로서 Ni와 C를 동시 첨가하여 얻은 소결체의 특성을 검토하였다.

1. 마그네슘을 사용하여 지르코니아 및 산화붕소의 환원반응 및 붕화반응에 의해 ZrB₂를 합성하기 위한 지르코니아, 산화붕소와 마그네슘의 최적의 몰비는 1:2:8.5이다.

2. 1M HCl용액으로 90°C, 5시간이상 산처리시 MgO를 효과적으로 제거할 수 있었다. 합성분말의 평균입경은 4.72 μm이었다.

3. Ni와 C의 중량비가 14:0.5~14:1.5 범위에서는 Ni만을 첨가한 경우에 비하여 상대밀도가 다소 증가하였고 14:1.0일때 최대의 소결밀도(94.3%)를 얻을 수 있었다.

4. 소결체는 구성상이 ZrB₂ 이외에 소결조제의 첨가에 따른 다소간의 Ni₂Zr₂, Ni₃B, 미동정상을 함유하였다. 소결체의 최대강도값은 300 MPa이고, 경도값은 2000 kg/mm²이었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCE

- 1 K Sakai, "Some Characteristics and Applications of ZrB₂ Composites Ceramics," *Ceramics*, **24**(6), 526-532

- (1989).
2. 이수영, "봉화물 세라믹스의 이용현황과 개발전망," 월간세라믹스 제4호, 71-76 (1992).
 3. S. Tamura, M Ikeda, H.Taira and S. Hanagiri, "Application of Fine Ceramics in Steel Industry," NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, No. 41, pp43-51 (1989).
 4. 四何佳昭外 5人, "熔銑 · 熔鋼連續溫度技術의開發," 鐵と銅, 72(12), S1023 (1986).
 5. 素木洋一, セラミックス製造 フロセス, pp277-287, 技報堂 (1975).
 6. O. Odawara, "Combustion Synthesis of Metal Borides," *Ceramics*, 24(6), 509-514 (1989)
 7. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 67(2) 342-346 (1988)
 8. J. F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis-A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram. Eng. Sci. Pro.*, 3(9-10) 519 (1982).
 9. J. Matsushita, H. Nagashima and H. Saito, "Preparation and Mechanical Properties of TiB₂ Composites Containing Ni and C," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99(1), 78-82 (1991).
 10. A. Varma, G. CaO, J. P. Lebrat and M. Morbidelli, "Self-Propagating Reaction in Finite Pellets: Theory and Experiment," *Int. J. SHS*, 1(1), 9-18 (1992).
 11. Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substance," VCH publishers, 43 (1989).
 12. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, "Self-propagating high temperature synthesis", *J. Mater. Sci.*, 27, 6249-6273 (1992).
 13. H. Kobayashi, M. Kato, Y. Kamiyama and T. Mitamura, "Preparation of ZrB₂ Fine Powders Using Thermite Method by Reduction with Mg," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100(2), 172-177 (1992).
 14. S. Hayashi, Y. Kobayashi and H. Saito, "TiB₂-B₄C Composites Pressureless-Sintered Using Ni and C as Densification Aids," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101(2), 154-158 (1993).
 15. K. Nishiyama and S. Umekawa, "Composites '86," Ed. by K. Kawata, S. Umekawa and A. Kovayashi, Japan Soc. Composite Mater., 433-440 (1986).