

## SHS법에 의한 붕화지르코늄의 합성 및 치밀화에 미치는 첨가제의 영향

이윤복 · 광철상 · 김상배\* · 김영우\*\* · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

\*한국내화(주) 기술연구소

\*\*포항산업과학연구원

### Effect of Additives on Synthesis of $ZrB_2$ by SHS Process and Its Densification

Y.B. Lee, C.S. Kwak, S.B. Kim\*, Y.W. Kim\*\*, H.C. Park and K.D. Oh

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

\* R&D Center, Korea Refractories Co., Ltd, 621-800

\*\* Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330

(1998년 4월 6일 받음, 1998년 5월 28일 최종수정본 받음)

**초 록**  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  및 Al을 사용하여 SHS법에 의한 붕화지르코늄을 합성을 하고 산화철과 알루미늄 분말의 첨가 합성물의 치밀화에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 합성물중에 존재하는 결정상은 대부분이  $ZrB_2$ 와  $\alpha-Al_2O_3$ 상이었다. 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 1.0 : 3.3 이상일때 합성물의 치밀화는 크게 증가하였고,  $ZrB_2$  입자도  $\alpha-Al_2O_3$ 용융상과 더불어 조대하였다. 산화철 1몰에 대하여 알루미늄을 1~3몰을 첨가한 것과 산화철 1.5몰에 대하여 알루미늄을 3몰 첨가시  $\alpha-Al_2O_3$ 를 중심으로 하는 슬라그상으로 부터 용융상의 분리가 가능하였고, 이들 용융상에 존재하는 결정상은  $ZrB_2$ 이외에 Fe,  $Fe_2B$ ,  $Zr_2Fe$ 상이었다. 용융상의 상대밀도는 산화철 1몰에 대하여 알루미늄을 1몰 첨가시 83.2%인 반면에 그 이상의 첨가량에 대해서는 치밀화는 크게 증가하여 알루미늄을 3몰 첨가한 경우 상대밀도는 93.7%로서 최대를 나타내었다.

**Abstract**  $ZrB_2$  was prepared from a mixture of  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  and Al by SHS method, and its effect of additives such as  $Fe_2O_3$  and Al on densification of the combustion products was investigated. The major phases existed in the combustion products were  $ZrB_2$  and  $\alpha-Al_2O_3$ . The densification of combustion products was increased, and grain size of  $ZrB_2$  was more coarsed with  $\alpha-Al_2O_3$  molten phase at above  $B_2O_3 : Al = 1.0 : 3.3$  molar ratio. Molten phases consisted of  $ZrB_2$ , Fe,  $Fe_2B$  and  $Zr_2Fe$  phases, which were easily separated from  $\alpha-Al_2O_3$  slag in  $Fe_2O_3 : Al$  (molar ratio) = 1 : 1~3 and 1.5 : 3 additives. The relative density of molten phases was 83.2% in  $Fe_2O_3 : Al$  (molar ratio) = 1 : 1 additives, and its densification was increased to above that composition, was 93.7% in  $Fe_2O_3 : Al$  (molar ratio) = 1 : 3.

### 1. 서 론

붕화지르코늄( $ZrB_2$ )은 천연에서 산출되지 않는 인조광물로 붕화티타늄( $TiB_2$ )과 마찬가지로 고융점(3040°C), 고강도, 고경도, 금속에 가까운 전기전도성( $10^{-5}\Omega \cdot cm$ ) 등의 우수한 특성을 갖고 있어 고경도재료, 내열재료 및 도전재료로서 사용된다. 특히, 이것은 용융금속(Mg, Cu, Zn, Al, Fe)에 대한 젖음성이 아주 나쁘며, 질화붕소(BN)에 비하여 기계적 강도 및 침식저항성이 우수하여 철강산업의 여러 공정 중에서 용융금속과 접촉되는 부위에 효과적인 활용이 기대된다.<sup>1~3)</sup> 그러나 붕화지르코늄은 강한 공유결합으로 인한 난소결성으로 치밀한 소결체를 제조하기 곤란하여 각종 소결조제를 이용한 가압소결법 및 정수압소결법이 사용된다. 그러나 공업적인 관점에서 이러한 방법은 제조비용이 비싸고 복잡한 대형 제품을 제조하기 어려운 단점이 있어 사용상 많은 제한을 받고 있다.

자전연소합성(SHS)법은 금속분말의 자기전파 발열반응으로 고온으로 등의 외부가열이 필요하지 않고 단시간에 원하는

물질들을 합성할 수 있는 경제적인 합성법으로, 고순도의 분말합성이 가능하고 결정성장이 억제되어 미분말상을 합성할 수 있다는 등의 특징이 있어 질화물, 탄화물, 규화물, 붕화물 및 금속간화합물 등의 합성에 널리 응용되고 있다.<sup>4~6)</sup> 그러나 자전연소합성법에 의한 대부분의 합성물은 분말형태로서 밀도가 낮고 다공성이어서 직접적으로 제품으로 이용되기에는 많은 어려움이 있다. 물론 연소반응 후 소결에 의해서 치밀한 세라믹스를 제조할 수 있지만, 연소합성과 병행하여 치밀화 과정이 하나의 공정으로 이루어진다면 재료의 특성향상 및 제조원가의 절감에 크게 기여할 수 있으므로 최근에는 연소합성공정에 의해서 분말상의 세라믹스를 합성하는 단계를 벗어나 합성과 동시에 치밀화를 꾀하고자 하는 노력이 다각적으로 행하여지고 있다.<sup>7~9)</sup>

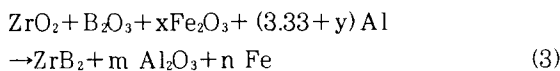
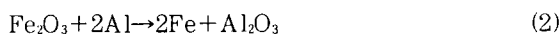
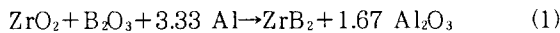
그 중에서도 자전연소 합성에 의해서 화합물의 액상을 얻기 위해서는, 이론적으로 최대단열온도가 많은 화합물의 용융점과 같거나 높아야만 연소공정으로부터 직접적으로 가능하다. 그러나 실제적으로 연소온도는 반응과정시 8~30%까지 변화하는 열손실과 휘발성분의 발생 등으로 인하여

단열온도보다 상당히 낮으므로 치밀한 세라믹스를 제조하는 것이 일반적으로 쉽지는 않다. 그러나 내화 화합물을 생성하는 반응을 다른 높은 발열반응(즉, 산화철과 알루미늄의 테르밋 반응)과 쌍으로 반응시킬 경우, 단열온도는 내화 물질의 용점을 초과하여 치밀한 세라믹스의 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>10,11)</sup>

본 연구에서는 원소상태의 Zr과 B 대신에 가격이 저렴한  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  및 금속 Al 분말을 사용하여 고온자전연소합성(SHS)법에 의한 붕화지르코늄의 합성을 시도하고, 혼합 조성비에 따른 최적의 합성조건을 조사하고 아울러 산화철과 알루미늄의 첨가가 치밀화에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

출발물질로는  $ZrO_2$ (Daiichi Kigenso Co., 순도 99.0%, 평균입경  $1\mu m$ ),  $B_2O_3$ (Fluka, 순도 98%),  $Fe_2O_3$ (Junsei Co., 순도 99%) 및 환원제로는 환원력이 클 뿐만 아니라 산화반응열이 큰 금속 Al 분말(고순도 화학연구소, 순도 99%, 평균입경  $7\mu m$ )을 사용하였다. 연소합성시 최적의 성질을 갖는 생성물을 얻기 위해서는 일반적으로 양론비에서 벗어난 비율로 반응물을 혼합하는 경우가 많다. 아래 식 (1)에 의하면 붕화지르코늄과 알루미늄은 지르코니아 및 산화붕소와 알루미늄과의 화학양론적 반응에 의해서 생성되기 때문에, 반응물의 조합을 지르코니아 1몰에 대하여 산화붕소의 양을 0.8~1.5으로 변화시키고 동시에 이들 산화물의 산소함량에 따라 알루미늄의 양을 2.8~4.3으로 달리하여 조합하였다. 표 1은 이들 반응물중의 산화붕소와 알루미늄의 양을 달리한 몰조성비를 나타낸 것이다. 또한 합성물의 치밀화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 아래의 식 (1)과 산화철과 알루미늄의 테르밋 반응식 (2)을 식 (3)의 형태로 변형하여 산화철과 알루미늄을 몰비로 각각 0.5~3, 0~3으로 첨가하였다.



각 반응물의 균일한 혼합을 위하여 에틸알콜과  $ZrO_2$  ball을 사용하여 24시간 동안 습식혼합, 건조한 후 마노유발을 이용하여 분쇄하고 140mesh 분급망을 통과시켜 과립화하였다. 탭(Tapping)에 의해서  $30 \times 55mm \phi$  크기의 압분체를 만든 후, 이를 흑연도가니에 넣고 Varma 등<sup>12)</sup>이 제안한 합성장치를 보완하여 자체 제작한 반응장치를 이용하여 고온자전연소합성을 열폭발법으로 시도하였다. 반응기를 우선 진공처리 한 후, Ar기체가 2atm이 되도록 주입하고  $10^\circ C/min$ 로 승온하여 점화온도인  $800^\circ C \sim 900^\circ C$  온도범위로 예열한 다음 연소반응이 자발적으로 일어날 수 있도록 유도하였다. 예열시 반응기의 내부온도를 Pt-Pt 13%Rh 열전대를 사용하여 측정하였다. 반응이 끝난 후 시료를 상온까지 노령시킨 후, 합성물에 대하여 생성된 상을 X-선 회절분석기로, 미세조직은 주사전자현미경으로 관찰하

였으며, 치밀화에 따른 합성물의 밀도는 밀도측정기를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Batch composition of starting materials for the combustion products.

batch	materials (molar ratio)		
	$ZrO_2$	$B_2O_3$	Al
(a)	1	0.8	2.8
(b)	1	1.0	3.3
(c)	1	1.3	3.8
(d)	1	1.5	4.3

## 3. 결과 및 고찰

### 열화학적 특성

산화철과 알루미늄의 테르밋 반응에 의하면,  $Al_2O_3$  1몰에 대하여 836kJ의 반응열이 수반되고 단열반응온도는 3350K이다.<sup>11)</sup> 따라서 단열반응온도가 아주 낮은 반응물계에 단열반응온도가 높은 산화철과 알루미늄분말을 몰비로 1:2로 첨가하여 예열시 산화철과 알루미늄의 산화환원반응과정 중에 수반되는 다량의 반응열이 낮은 단열반응온도를 갖는 반응물계에 간접적인 영향을 주어 반응온도를 높이거나 또는 연소반응 중에 용융이 일어날 수 있을 것이다. 그림 1은  $ZrO_2 + B_2O_3 + 3.33 Al$  반응물계와 이들 반응물계에 산화철과 알루미늄을 몰비로 1:2로 첨가한  $ZrO_2 + B_2O_3 + Fe_2O_3 + 5.33 Al$  반응물계에 대하여 각 생성물에 대한 예열온도와 단열반응온도와의 관계를 열역학적 자료<sup>13)</sup>로부터 이론적으로 구한 것이다. 각 반응물계는 예열에 따른 단열반응온도( $T_{ad}$ )는 증가하였다. 만약 자발적인 연소반응이 일어나는 점화온도( $T_{ig}$ )를 1000K라고 가정할 때,

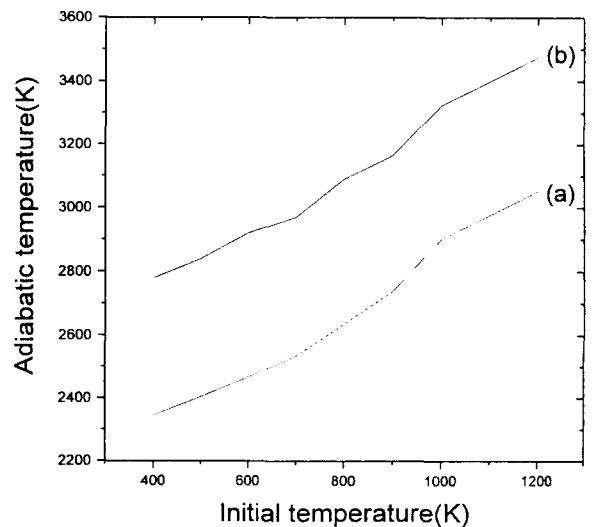


Fig. 1. Calculated variation in adiabatic temperature with initial reactant temperature for the combustion product. (a)  $ZrO_2 + B_2O_3 + 3.33Al$  system (b)  $ZrO_2 + B_2O_3 + xFe_2O_3 + (3.33 + y)Al$  system(x : y = 1 : 2)

ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al계에서 최고에 도달하는 단일반응온도는 약 2840K이며, ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al계의 경우 약 3320K이었다. 따라서 양론적인 조성을 갖는 ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al계에 비하여 산화철과 알루미늄을 몰비로 1 : 2로 첨가한 ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al계의 경우 단일반응온도가 현저히 높음을 알 수 있다. 이때 계의 상태는 전자는 화합물 ZrB<sub>2</sub>의 용융 온도(3300K)보다는 낮지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용점(2327K)을 초과하므로 생성물 중에서 일부가 용융상태가 되는 반면에 후자는 ZrB<sub>2</sub>의 용융온도를 초과하므로 모든 생성물들이 용융상태가 될 것이다. 그러나 실제 반응물계는 외부로부터 열 손실 및 열전도 등으로 인하여 연소반응이 진행되지 않는 경우가 많으므로 이러한 반응조건은 실제와는 상당한 차이가 있을 것으로 예상된다.

**합성물의 특성**

그림 2는 연소합성시 점화온도 및 반응과정을 조사하기 위하여 지르코니아 1몰에 대하여 1몰의 산화붕소와 3.3몰을 알루미늄을 혼합한 반응물에 대하여 Ar 분위기하에서 시차열분석(TG-DTA)을 행한 결과이다. 이때 승온속도는 10°C/min이었다. 657°C 부근에서 강한 흡열피크는 산화붕소와 알루미늄의 용융에 의한 것이며, 합성반응의 시작을 나타내는 발열피크는 806°C에서 관찰되는데 이것은 산화붕소와 알루미늄의 용융으로 인한 반응물간의 접촉면적의 증가에 따른 것으로 생각된다. 따라서 반응물을 일정 비율로 승온시 자발적인 반응에 의한 점화가 시작되는 온도는 약 806°C 부근이 될 것이다.

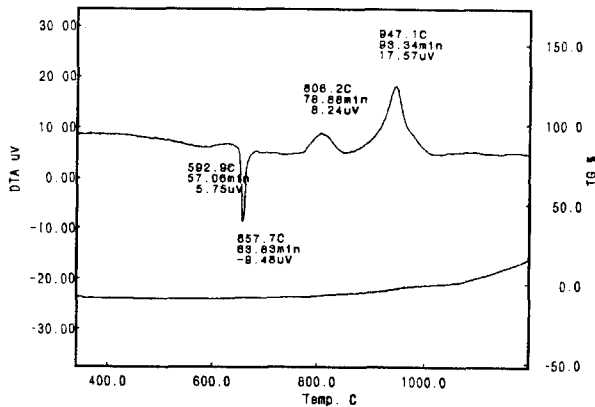


Fig. 2. TG-DTA Curve of ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al mixed powders in Ar.

지르코니아 1몰에 대한 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 0.8 : 1.0, 1.0 : 3.3, 1.3 : 3.8, 1.5 : 4.3에 해당하는 반응물의 압분체를 반응로에 넣고 10°C/min 일정비율로 가열시 자발적으로 연소합성이 일어나는 온도는 800~820°C 범위로서 TG-DTA 결과에서 관찰된 것보다 다소 낮은 온도범위이었다. 이때 합성물은 반응전 보다 다소 수축된 덩어리 상태에서 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 증가함에 따라 수축의 정도는 크게 나타났다. 그림 3은 이들 합성물의 생성상을 조사하기 위하여 합성물을 마노유발로 분쇄한 후 미분말에 대하여 XRD 분석을 행하였다. 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 0.8 : 2.8 일때, 화학양론조성에 비하여 상대

적으로 적은량의 B로 인하여 미량의 Zr이 일부 확인되었다. 그러나 양론조성비(1.0 : 3.3) 이상으로 변화시 그 존재량이 거의 미미하여 합성물중에 존재하는 대부분의 결정상은 ZrB<sub>2</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 알 수 있다. 이러한 생성상들은 연소반응시 전도된 열에 의해서 용융점이 낮은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Al은 용융되고, ZrO<sub>2</sub>입자는 용융상에 의해 젖어지면서 고용되어 Al의 환원반응에 의해 ZrB<sub>2</sub>가 생성되고 동시에 Al의 강한 산화반응에 의해서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 복합상으로 된 것으로 생각된다.

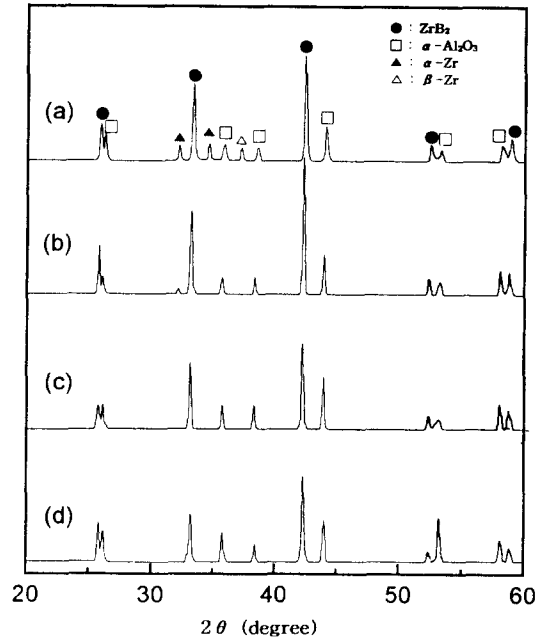


Fig. 3. XRD patterns of the combustion product to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al (molar ratio). (a) 0.8 : 2.8 (b) 1.0 : 3.3 (c) 1.3 : 3.8 (d) 1.5 : 4.3

그림 4는 이들 합성물의 파단면에 대한 미세조직이다. 사진상에서 밝고 작게 보이는 입자가 ZrB<sub>2</sub>, 아래층의 어두운 부분(메트릭스상)은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 지르코니아에 대한 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 증가함에 따라 ZrB<sub>2</sub>입자는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융상과 더불어 증가함을 알 수 있다. 몰조성비가 각각 0.8 : 2.8과 1.0 : 3.3일때는 약 1.5μm~2.0μm 범위로서 비교적 작고 균일한 반면에 그 이상의 몰조성비에서는 이들 입자는 크게 성장하여 몰비가 1.5 : 4.3에서는 약 10μm의 이상의 조대한 입자들이 응집된 형태로 존재하였다. 고온자전합성 반응은 대부분이 원소들간의 반응으로 연소온도가 반응생성물의 용융점보다 낮은 반응계의 경우 재료의 온도가 연소온도에 도달한 후 곧 바로 냉각되는 경우가 많다. 그러나 연소합성시 연소온도가 반응생성물의 용융점을 초과하는 반응계의 경우 연소온도에서 일정시간이 유지된 후 냉각시 반응물의 액상이 생성되고 냉각되면서 고체상이 석출되면서 용융점열의 방출로 인하여 냉각온도의 지체현상이 일어난다.<sup>5,14)</sup> 따라서 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 양론적인 조성을 초과할 경우 연소온도에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 액상량을 증가시켜 냉각시 반응생성물의 용융점열방출에 따른 일정시간동안 유지되는 냉각온도지체되는 지연시간을

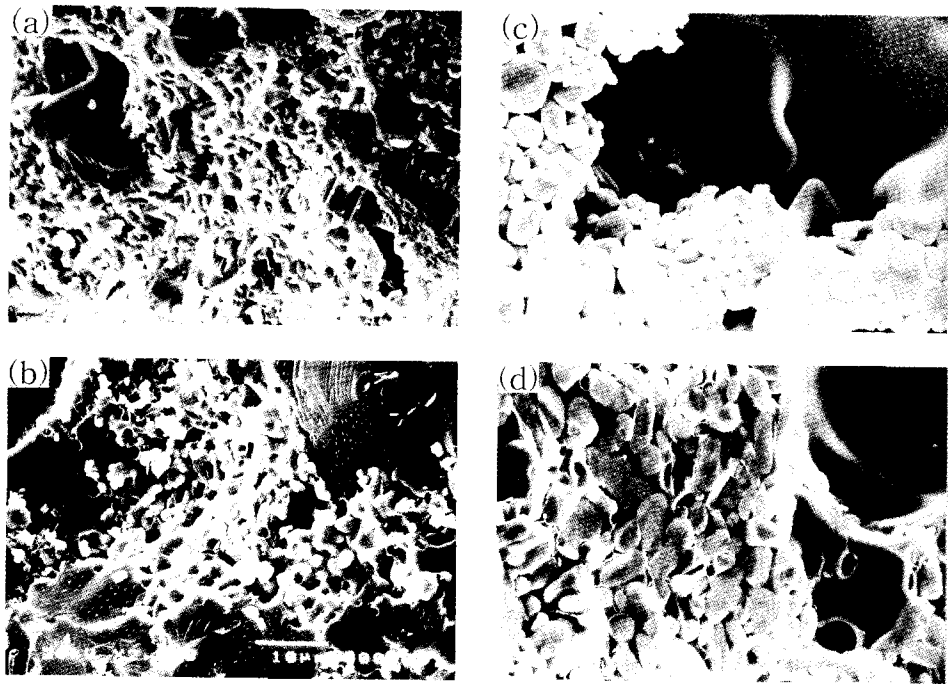


Fig. 4. SEM photographs of fracture surface observed in the combustion products to  $B_2O_3$ : Al (molar ratio). (a) 0.8 : 2.8 (b) 1.0 : 3.3 (c) 1.3 : 3.8 (d) 1.5 : 4.3

증가시켜 이들 입자를 더욱 더 조대하게 성장시킨 것으로 생각된다.

그림 5는 이들 합성물의 상대밀도를 나타낸 것이다. 상대 밀도는  $ZrB_2$ 와  $\alpha-Al_2O_3$ 의 이론밀도값  $6.09g/cm^3$ ,  $3.98g/cm^3$ 을 기준으로 하여 각각의 부피밀도에 대한 상대치의 백분율로 구하였다. 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 0.8 : 2.8 과 1.0 : 3.3일때 상대밀도는 각각 83.6%, 84.0%로서 거의 유사한 반면에 그 이상의 몰비에서는 치밀화가 다소 증가하여 몰비가 1.5 : 4.3일때 상대밀도는 88%이었다. 즉, 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 양론적인 조성을 초과시 합성물의 치밀화가 증가하였는데 이것은 반응물 중에서 비교적 용융점이 낮은 산화붕소와 알루미늄은 반응이 점화되기 이전에 액상으로 많이 존재하기 때문에 지르코니아 입자들 간의 재배열로 인하여 반응물의 치밀화를 촉진시켜 생성물

의 치밀화를 증진시키거나, 또한 연소반응중에 수반되는 생성물중의 일부  $\alpha-Al_2O_3$  용융상의 증가가 생성물의 치밀화를 증진시킨 것으로 생각된다.

$Fe_2O_3$ 와 Al의 첨가영향

그림 6은 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 양론적인 조성비(1.0 : 3.0)를 갖는 반응물계에 대하여 산화철과 알루미늄 분말을 몰비로 각각 0.5~1.5, 0~3로 첨가하여 연소반응시킨 합성물의 외형을 나타낸 사진이다. 이들 합성물들도 마찬가지로 반응전 보다 훨씬 크게 수축된 형태이며 산화철과 알루미늄의 첨가조성비에 따라 외형상에 상당한 차이를 나타내었다. 산화철 0.5몰에 대하여 알루미늄을 0몰과 산화철 1.5몰에 대하여 1.5, 2몰을 첨가한 경우 균질한 슬라그상 내부에 큰 기공만 존재하였고, 산화철 0.5몰에 대하여 알루미늄 1~3몰과 산화철 1.5몰에 대하여 0몰을 첨가한

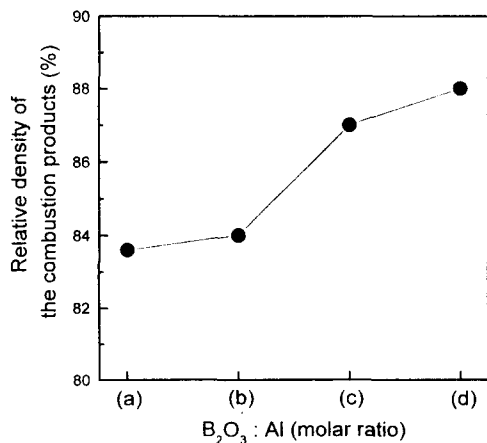


Fig. 5. Relative density of the combustion products to  $B_2O_3$ : Al (molar ratio). (a) 0.8 : 2.8 (b) 1.0 : 3.3 (c) 1.3 : 3.8 (d) 1.5 : 4.3

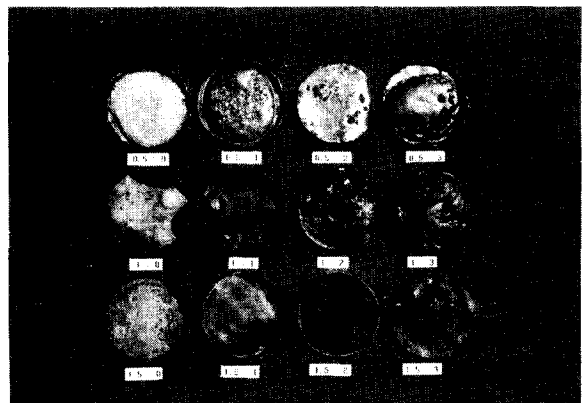


Fig. 6. Photograph of the combustion products to  $Fe_2O_3$  and Al additives.

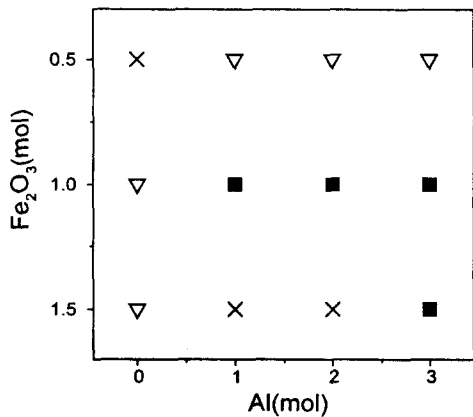


Fig. 7. The degree phase separation of the combustion products in  $ZrO_2 + B_2O_3 + xFe_2O_3 + (3.33 + y)Al$  system(molar ratio).  
 ■ : Pahse separation in many parts.  
 ▽ : Pahse separation in a few parts.  
 × : No phase separation.

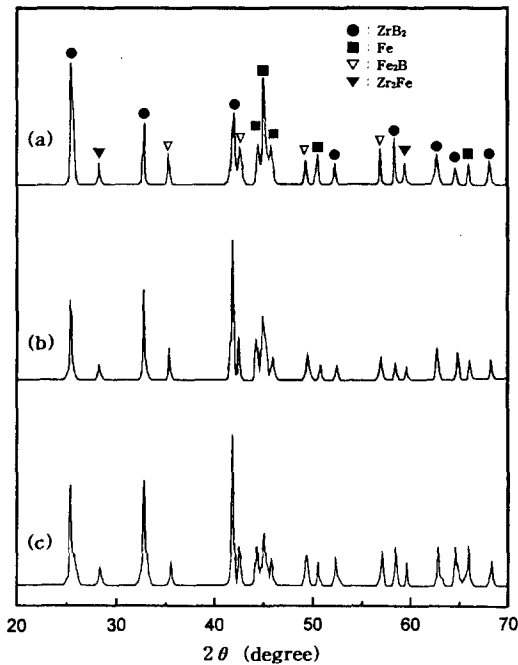


Fig. 8. XRD patterns of the molten phase separated from the slag phases to  $Fe_2O_3 : Al$  (molar ratio) additives. (a) 1 : 1 (b) 1 : 2 (c) 1 : 3

것은 슬라그상으로 부터 작은 고체입자들이 석출 또는 편석이 확인되었다. 그러나 산화철 1몰에 대하여 알루미늄을 1~3몰과 산화철 1.5몰에 대하여 알루미늄을 3몰로 첨가한 합성물에서는 슬라그상 내부에 용융상의 응고물이 존재하였고, 특히 이것은 다른 첨가조성에 비하여 슬라그상으로 부터 용융상의 분리가 용이하였다(그림 7). 이것은 다른 첨가조성에 비하여 이들 조성이 연소합성과정시  $ZrO_2$ 와  $Fe_2O_3$ 가 Al에 환원에 의하여  $ZrB_2$ 와 Fe를 생성하고 동시에 Al의 산화로 인하여 발생한 다량의 반응열이 높은 단열 반응온도에 도달하였기 때문에, 출발물질이 중간생성물을

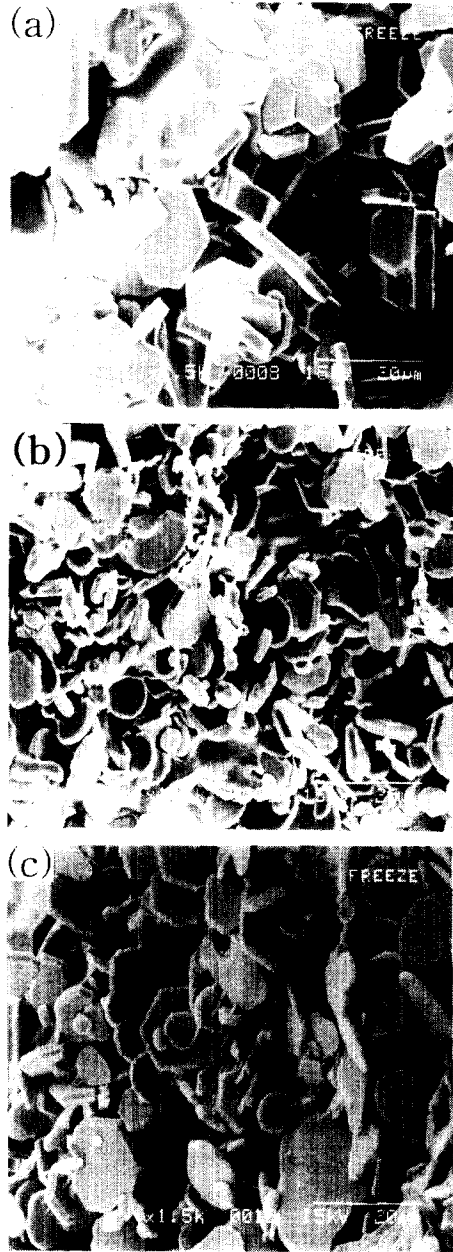


Fig. 9. SEM photographs of fracture surface of the molten phase separated to  $Fe_2O_3 : Al$  (molar ratio) additives. (a) 1 : 1 (b) 1 : 2 (c) 1 : 3

거쳐서 최종생성물이 되는 과정시 수반되는 액상의 생성물들간의 비중차로 인하여 상들간의 분리가 진행된 것으로 생각된다. 이러한 경우 연소온도가 액상의 최종생성물의 용융 온도 이상에 도달하면 액상생성물내 높은 확산속도 및 액체 유동에 의한 생성물의 균일성이 증가하여 단일상을 갖는 반응생성물이 얻어지고, 그 온도 미만이면 반응이 완결되지 않아 준안정상이 생성될 것이다.

그림 8은 산화철 1몰과 알루미늄을 1~3몰 첨가시 슬라그상으로 부터 분리된 용융상의 XRD분석 결과이다. 각 용융상에서는  $ZrB_2$  이외에 Fe,  $Fe_2B$ ,  $Zr_2Fe$ 가 관찰되었다. 단일상을 갖는  $ZrB_2$  화합물을 얻을 수 없었지만  $\alpha-Al_2O_3$  상을 중심으로 하는 슬라그상으로 부터 분리가 이루어졌음

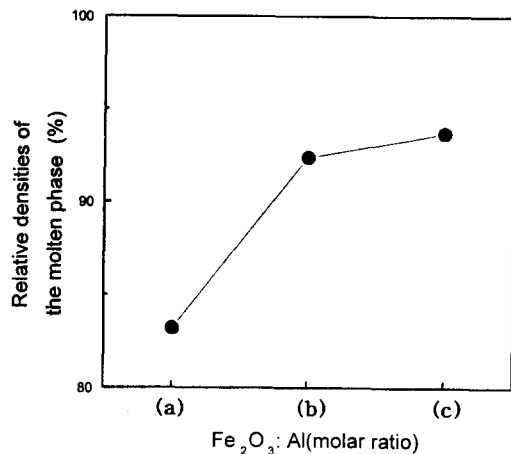


Fig. 10. Relative densities of the molten phase to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Al (molar ratio) additives. (a) 1:1 (b) 1:2 (c) 1:3

을 알 수 있었다. 또한 부분적으로 생성된 중간상들은 연소 온도에서 반응이 충분히 완결되지 않아 급속냉각시 속박효과가 발생하여 용융상에서 고용 또는 혼합된 형태로서 존재한 것으로 추정되며, Zr-B-Fe계<sup>15)</sup>에 의하면 800°C에서 ZrB<sub>2</sub>와 Fe사이에서는 중간 화합물이 존재하지 않지만 Zr 측에 소량의 Fe의 고용영역이, Fe측에 Zr 또는 B의 약간의 고용영역이 존재하고, 중간화합물로서는 ZrFe<sub>2</sub>, Zr<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> 및 FeB, FeB<sub>2</sub>가 알려져 있다.

그림 9는 이들 용융상에 대한 파단면을 나타낸 SEM 사진이다. 각 용융상의 표면에서 액상의 반응생성물이 응고로 인하여 석출된 입자들이 육각판상형으로 관찰되어 이들 입자가 ZrB<sub>2</sub>의 결정계(육방정)에 기인한 것으로 생각된다. 산화철 1몰과 알루미늄 1몰을 첨가한 경우 각 면이 고르게 발달된 육각판상형인 반면에 산화철 1몰과 알루미늄을 2몰과 3몰을 첨가한 것은 원판상 또는 육각판상형 결정이 뒤섞여 있는 형태로서 존재하였다. 특히, 산화철 1몰에 대하여 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 두께가 크게 감소하는 경향을 나타내어 알루미늄을 3몰의 경우 약 1.0 $\mu$ m ~ 1.5 $\mu$ m 두께를 갖는 조대한 판상입자가 다수 관찰되었다. 이러한 경향은 앞에서 언급한 것과 마찬가지로 연소온도에 도달한 후 냉각시 반응생성물들의 용융잠열방출에 따른 일정 시간동안 유지되는 냉각온도지체현상이  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>액상량의 증가와 더불어 지연시간을 증가시켜 ZrB<sub>2</sub> 입자를 부분적으로 용융으로 인하여 판상화를 크게 한 것으로 생각된다.

그림 10은 용융상에 대하여 상대밀도를 나타낸 것이다. 상대밀도는 ZrB<sub>2</sub>의 이론밀도에 대한 것으로, 산화철과 알루미늄을 1:1로 첨가한 것은 상대밀도가 83.2%인 반면에 그 이상의 첨가량에 대해서는 치밀화는 크게 증가하여 몰비가 1:3일때 밀도는 93.7%로서 최대를 나타내었다.

## 결 론

SHS법에 의한 봉화지르코늄을 합성을 시도하고 혼합조성비에 따른 최적의 합성조건과, 산화철과 알루미늄 분말의 첨가가 합성물의 치밀화에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

1) 합성물중에 존재하는 결정상은 대부분이 ZrB<sub>2</sub>와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이었다. 또한 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 양론 조성비를 초과시 치밀화는 다소 증가하여 몰비가 1.5:4.3일때 합성물의 상대밀도는 88%이었다.

2) 산화붕소와 알루미늄의 몰비가 각각 0.8:2.8과 1.0:3.3일때 ZrB<sub>2</sub>입자는 약 2.0 $\mu$ m로서 작고 비교적 균일하게 존재한 반면에 그 이상의 몰비에서는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융과 더불어 크게 성장하여 몰비가 1.5:4.3일때는 약 10 $\mu$ m의 크기를 갖는 조대한 입자이었다.

3) 산화철 1몰에 대하여 알루미늄을 1~3 몰을 첨가한 것과 산화철 1.5몰에 대하여 알루미늄을 3몰 첨가한 경우  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 중심으로 하는 슬러그상으로 부터 용융상의 분리가 가능하였다. 이들 용융상에 존재하는 결정상은 ZrB<sub>2</sub> 이외에 Fe, Fe<sub>2</sub>B, Zr<sub>2</sub>Fe상이었다.

4) 용융상의 상대밀도는 산화철 1몰에 대하여 알루미늄을 1몰 첨가시 83.2%인 반면에 그 이상의 첨가량에 대해서는 치밀화는 크게 증가하여 알루미늄을 3몰 첨가한 경우 상대밀도는 93.7%로서 최대를 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 1996년도 학술진흥재단의 박사후 연수과정의 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. K. Sakai, *Ceramics*, **24** (6), 526-532 (1989).
2. S. Tamura, M Ikeda, H.Taira and S. Hanagiri, NIPON STEEL TECHNICAL REPORT, No.41, 43-51 (1989).
3. 四何佳昭外 5人, *鐵と銅*, **72** (12), S1023 (1986).
4. O. Odawara, *Ceramics*, **24** (6), 509-514 (1989)
5. Z.A. Munir, *Am Ceram. Soc. Bull.*, **67** (2) 342-346 (1988).
6. J.F. Crider, *Ceram. Eng. Sci. Pro.*, **3**(9-10) p519 (1982).
7. Y. Miyamoto, **22** (6), 489-495 (1987).
8. 이승현, 이용호, 김용석, *요업기술*, **12** (1), 56-64 (1997).
9. H.J. Feng, J.J. Moore, *Advanced in Ceramic-Matrix Composites*, **38**, 103-114 (1994).
10. 황준석, 김장기, 김정주, *대한금속학회보*, **7** (4), 347-355 (1994)
11. 이희철, "연소합성의 화학-재료합성·가공의 순간 프로세스-", p100, 반도출판사 (1993).
12. A. Varma, G. CaO, J.P. Lebrat and M. Morbidelli, *Int. J. SHS.*, **1** (1), 9-18 (1992).
13. Ihsan Barin, *VCH publishers*, **43** (1989).
14. H.J. Feng, J.J. Moore and D.G. Wirth, *Int. J. SHS*, **1** (2), 228-283 (1992).
15. 沓掛行徳, "セラミックテック工業と製品 No. 68," p397, 工業製品技術協會 (1986).