

Effects of particle size and oxygen contents on ZrB₂ powder for densification

Se-Hyuk Jung and Sung-Churl Choi[†]

Division of Materials Science Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 16, 2012)

(Revised September 5, 2012)

(Accepted September 14, 2012)

Abstract In this study, two pretreatment methods were used to improve the sinterability of zirconium diboride (ZrB₂). As a mechanical treatment, as-received ZrB₂ powder was crushed using SPEX mill from an average size of 2.61 μm to 0.35 μm. As a chemical treatment, oxygen contents of ZrB₂ powder were decreased from 4.20 wt% to 2.22 wt% using a dilute hydrofluoric solution. The relative density of sintered ZrB₂ increased with decreasing particle size and oxygen contents. But it is considered that particle size is more effective than oxygen contents for ZrB₂ densification. Through the two pretreatment processes, we produced sintered ZrB₂ ceramic with a full density without sintering additives. The sinterability of ZrB₂ was improved by using mechanical and chemical pretreatment methods.

Key words Zirconium diboride, Particle size, Oxygen contents, Densification

ZrB₂ 분말의 입도 및 산화도가 치밀화에 미치는 영향

정세혁, 최성철[†]

한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

(2012년 8월 16일 접수)

(2012년 9월 5일 심사완료)

(2012년 9월 14일 게재확정)

요약 본 연구에서는 zirconium diboride(ZrB₂)의 소결성 향상을 위해 두 가지 전처리 공정을 사용하였다. 물리적 전처리 공정으로 SPEX mill을 사용하여 as-received ZrB₂ powder의 입도를 2.61 μm에서 0.35 μm까지 감소시킬 수 있었다. 화학적 전처리 공정으로 희석된 불산 용액을 사용하여 ZrB₂ powder의 산화도를 4.20 wt%에서 2.22 wt%까지 감소시킬 수 있었다. 소결된 ZrB₂의 상대 밀도는 입도와 산화도가 감소함에 따라 증가하였다. ZrB₂의 치밀화에는 산화도 보다 입도의 영향이 더 크다는 것을 확인하였다. 두 가지 전처리 공정을 통해 소결 조제의 사용 없이 치밀한 ZrB₂ 소결체를 제조하였다. 물리적 화학적 전처리 공정을 사용함으로써 ZrB₂의 소결성을 향상시킬 수 있었다.

1. 서론

최근 3,000°C 이상의 용점을 지닌 zirconium diboride (ZrB₂)계 초고온 세라믹스들에 대한 관심이 높아지고 있다. ZrB₂는 화학적인 안정성이 높은 결정구조를 가지며, 전기전도도와 열전도도가 높고 부식(corrosion)에 대한 저항성이 좋기 때문에 가혹한 화학적, 열적 환경에서의 작동이 요구되는 극 초음속 비행체, 대기권 재진입용 우주비행체, 로켓 추진체 등에 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 내화물 lining, 전극, 마이크로 전자기술,

절삭 공구 등의 내화, 구조용 소재에도 활용이 가능하다 [1, 2].

ZrB₂는 낮은 자기 확산계수를 갖는 공유결합성 물질로 소결이 매우 어렵다. 따라서 ZrB₂의 소결을 위해서는 고온과 높은 외부 압력이 필요하다. 또한 ZrB₂ powder는 합성 혹은 보관 도중 대기중의 수분과의 반응을 통하여 그 표면에 ZrO₂와 B₂O₃를 형성한다. 이러한 산화 불순물이 ZrB₂의 소결성을 저하시킨다[3-6]. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 다양한 방법들이 연구되어 왔다.

소결을 위한 전처리 공정으로 milling process에 대한 연구가 보고되고 있다. ZrB₂와 같이 경도가 높은 세라믹스의 분쇄에는 SPEX mill, planetary mill과 같은 high energy milling 방법이 많이 사용되고 있다. Fahrenholtz

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0505

Fax: +82-2-2291-6767

E-mail: choi0505@hanyang.ac.kr

등은 attrition milling을 통해 ZrB_2 particle size를 감소 시킴으로써 소결 온도를 현저히 낮추었다[7]. 이러한 particle size의 감소는 ZrB_2 powder의 표면에너지를 증가시킴으로써 소결의 구동력을 높일 수 있다.

앞서 말한 바와 같이 ZrB_2 powder의 표면에는 ZrO_2 와 B_2O_3 와 같은 산화 불순물이 형성되어 있다. 이 불순물들은 bulk와 grain boundary diffusion rate의 저하를 유발시킨다. 또한 $1750^\circ C$ 에서 액상이나 기상으로 존재하는 B_2O_3 는 grain의 coarsening을 촉진하는 빠른 확산 통로를 공급한다. grain의 coarsening은 particle의 표면적을 감소시키고 소결에 대한 구동력을 감소시킨다.

이러한 산화 불순물 중 B_2O_3 는 따뜻한 물이나 methanol 등에 잘 용해되어 제거가 용이하다. 반면, ZrO_2 의 경우 화학적으로 매우 안정한 물질로 제거가 어렵다. Zhang 등은 B_4C 와 C 소결 조제를 이용하여 고온에서 ZrO_2 를 borothermic reduction process를 통하여 제거함으로써 상압 소결로 ZrB_2 의 치밀화를 달성하였다[4]. 그러나 소결 조제로 사용된 B_4C 및 C가 소결된 ZrB_2 의 고온물성에 미치는 영향은 아직 알려져 있지 않다.

Lowalekar 등에 의하여 ZrO_2 와 HfO_2 films에 대한 etching 공정이 연구되었다[8]. $Zr-F-H_2O$ system의 Pourbaix diagram은 Fig. 1에 나타내었다. Pourbaix diagram은 열역학 및 전기 화학 database를 바탕으로 Nernst equation을 이용하여 계산되었다[9]. 이러한 열역학 data를 통하여 pH와 전위에 따른 Zr 화합물의 안정상을 알 수 있으며, 이를 이용하여 매우 낮은 농도의 불산 용액에서 ZrO_2 를 용해시켜 제거하는 것이 가능하다. 따라서 화학적 전처리를 통하여 ZrB_2 powder 표면에 수nm의 두께로 존재하는 ZrO_2 를 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

일반적으로 powder의 입도가 감소할수록, 산화도가 감소할수록 소결체의 치밀화를 향상시킨다고 알려져 있다[7]. 하지만 밀링된 ZrB_2 powder의 경우 입도가 작아질수록 표면적이 넓어져 산화도 또한 크게 증가하게 된다. 이는 입도가 작아질수록 소결성은 증진되지만 그에 따라 산화도 또한 증가하기 때문에 오히려 소결성을 저하시킬 수도 있음을 의미한다. 따라서 milled ZrB_2 powder에서의 입도와 산화도의 영향을 복합적으로 알아볼 필요가 있다.

본 연구에서는 ZrB_2 의 소결성 향상을 위하여 SPEX mill을 이용한 물리적 전처리 공정으로 ZrB_2 powder의 입도를 줄이고, 희석된 불산 용액을 이용하여 화학적 전처리 공정을 진행함으로써 산화도를 감소시켰다. 이러한 결과들을 통해 두 가지 전처리 공정에 의한 ZrB_2 powder의 입도와 산화도의 변화가 소결에 미치는 복합적인 영향에 대해서 조사하였으며, 소결을 촉진시키는 메커니즘에 대하여 논의하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 평균 $2.61 \mu m$ 의 입도를 가지며 1.23 wt%의 산화 불순물을 함유하는 상용 ZrB_2 powder(Grade: ZrB_2-F , Japan New Metals Co., Osaka, Japan)가 사용되었다.

Milling을 이용한 물리적 전처리에 대한 효과를 알아보기 위해 ZrB_2 powder는 SPEX mill(model 8000D, Spex-Certiprep Inc., Metuchen, NJ, USA, termed SPEX mill)을 이용하여 분쇄하였다. SPEX milling은 Co-WC ball과 jar를 사용하여 시간에 따라(0~600 min) milling하여 다양한 입도의 ZrB_2 powder를 얻을 수 있었다.

Milling이 끝난 powder는 화학적 전처리 공정을 위해 희석된 불산 용액을 이용하여 etching 처리 하였다. 화학적 전처리 공정은 $Zr-F-H_2O$ system에 대한 Pourbaix diagram(Fig. 1)을 참고하여 진행하였으며, 상온에서 dehydrated methanol을 용매로 수행되었다. 또한 화학적 전처리 공정의 최적 조건을 확인하기 위하여 시간에 따라(0~100 min), 불산 용액의 농도에 따라(0~10 M) etching 공정을 수행하였다.

500 ml Teflon beaker에 20 g의 milled ZrB_2 powder와 200 ml의 희석된 불산 용액을 투입하여 800 rpm으로 마그네틱 bar를 사용하여 stirring 하였다. Stirring 중 용매 내의 용존 산소량의 감소를 통한 재부식 방지와 etching 반응의 촉진을 위하여 slurry 내에 N_2 가스의 bubbling(2000 cc/min)을 수행하였다[10]. Washing 공정은 총 2회 dehydrated methanol 용액을 사용하여 filter paper에 filtering하여 세척하였다. Filtering된 ZrB_2 slurry는 dish에 넓게 펴서 진공 건조로를 사용하여 상온, 진공분위기에서 24시간 건조되었다.

전처리 공정을 거친 ZrB_2 powder는 laser diffraction particle size analyzer(Model LS230, Beckman Coulter,

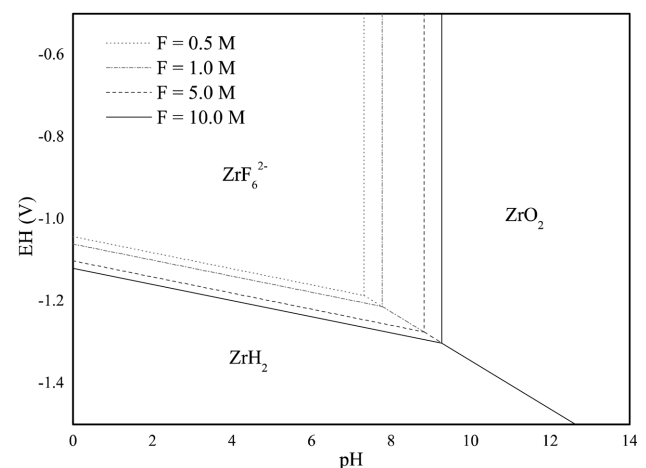


Fig. 1. Pourbaix diagram for the $Zr-F-H_2O$ system.

Miami, FL, USA)를 이용하여 입도를 측정하였고, Leco furnace method(Model TC-600, LECO Co., St Joseph, MI, USA)를 이용하여 oxygen contents를 측정하였다.

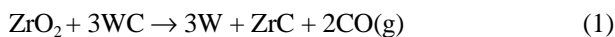
소결 공정은 spark plasma sintering(Plasma Activated Sintering, ELTeK Corp., Anyang, Korea)을 이용하여 소결하였으며, 온도 범위 1500~1900°C, 압력 60 MPa, 진공분위기, 승온 속도 100°C/min, 유지 시간 10분으로 수행되었다. 소결된 pellet의 크기는 직경 10 mm, 두께는 약 2 mm였다. 소결된 시편은 polishing 후 1 µm diamond slurry로 연마하였으며, 1 N 질산 용액과 1 N 불산 용액을 1:1로 섞어 표면 etching 후 그 미세 구조를 scanning electron microscopy(SEM, Model JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 소결된 ZrB₂의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 전처리(SPEX milling)에 따른 입도와 산화도

ZrB₂ powder의 물리적 전처리 공정은 SPEX mill에 의해 수행되었으며, 0~600 min까지 milling하여 다양한 입도를 갖는 milled ZrB₂ powder를 얻을 수 있었다. 2.61 µm의 입도를 갖는 as-received ZrB₂ powder를 600 min SPEX milling을 통해 최종적으로 0.35 µm까지 입도를 감소시킬 수 있었다. 하지만 이러한 입도의 감소에 따라 산화도 또한 크게 증가하였다. As-received ZrB₂ powder(D₅₀: 2.61 µm)의 산화도가 1.23 wt%에서 600 min SPEX milling(D₅₀: 0.35 µm)을 통해 4.68 wt%까지 증가하였다. 이는 입도가 감소하면서 표면적이 급격히 늘어남으로 인해 산화 반응의 발생량이 증가함으로써 일어난 것으로 판단된다. Table 1에 milling time에 따른 입도와 산화도의 변화를 나타내었다.

SPEX mill 공정의 경우 Co-WC media를 사용하기 때문에 약간의 Co-WC 오염이 일어났으며, milling 전후의 무게 차로 약 0.4 wt% Co-WC 오염이 일어났음을 확인할 수 있었다. Milling 중 포함된 WC의 경우 다음과 같은 (1)번 반응으로 ZrC를 생성하게 되며,



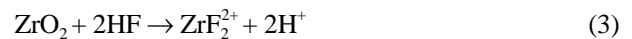
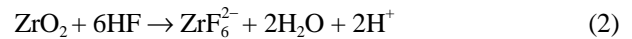
ZrC의 경우 ZrB₂에 고용되어 solid-state diffusion rates를 증가시키므로 densification rates를 증가시킬 수 있다고 보고되고 있다[11].

3.2. 희석된 불산 용액을 이용한 화학적 전처리에 따른 산화도 변화

이러한 milled ZrB₂ powder를 이용하여 화학적 전처리 공정에 대한 연구를 진행하였다. 화학적 전처리 공정 연구에는 360 min SPEX milling 공정을 통해 0.41 µm의 입도와 4.20 wt%의 산화도를 갖는 ZrB₂ powder가 사용되었다.

앞서 언급한 바와 같이 ZrB₂ powder는 합성 혹은 보관 도중 대기중의 수분과의 반응을 통하여 그 표면에 ZrO₂와 B₂O₃를 형성하고 있다. 이러한 산화 불순물 중 B₂O₃의 경우 methanol에 잘 용해되므로 화학적 전처리의 용매로써 methanol을 사용하였으며[12], ZrO₂의 제거를 위하여 희석된 불산 용액을 사용하였다. 희석된 불산 용액의 농도는 Zr-F-H₂O system에 대한 Pourbaix diagram (Fig. 1)을 바탕으로 선정하여 화학적 전처리 공정을 수행하였다.

HF를 이용한 ZrO₂의 습식 etching에서 다음과 같은 반응들이 일어날 것으로 예상된다.



반응 (2)와 (3)에서 ZrO₂는 HF에 의해 ZrF₆²⁻ 또는 ZrF₂²⁺ 이온으로 생성되어 용매에 쉽게 용해될 수 있으므로 washing 공정을 통해 제거되어 산화도를 감소시킬 수 있다[8]. 하지만 etching 공정 중 조건의 변화에 따라 반응 (4)에 의해 ZrB₂가 재산화이 일어나기도 한다.

HF 농도에 따른 milled ZrB₂ powder의 산화도 변화는 Fig. 2(a)에 나타내었다. HF의 농도가 5 M일 때 2.22 wt%까지 감소하며 이후 10 M까지 HF의 농도가 증가하여도 산화도의 변화량은 극미한 수준이다. 따라서 5 M HF용액이 가장 최적화된 농도라고 판단된다.

Etching 시간에 따른 산화도를 Fig. 2(b)에 나타내었다. etching 시작 후 60분까지는 etching 시간에 따라 산화도가 낮아지며 etching 시간이 60분 일 때 가장 낮은 산

Table 1
Particle size (D₅₀) and oxygen contents with SPEX milling time

Milling time (min)	0	10	20	30	60	120	240	360	480	600
Particle size (D ₅₀) (µm)	2.61	2.55	2.48	2.23	1.31	1.09	0.93	0.41	0.36	0.35
Oxygen contents (wt%)	1.23	1.24	1.85	2.12	2.91	3.60	3.65	4.20	4.62	4.68

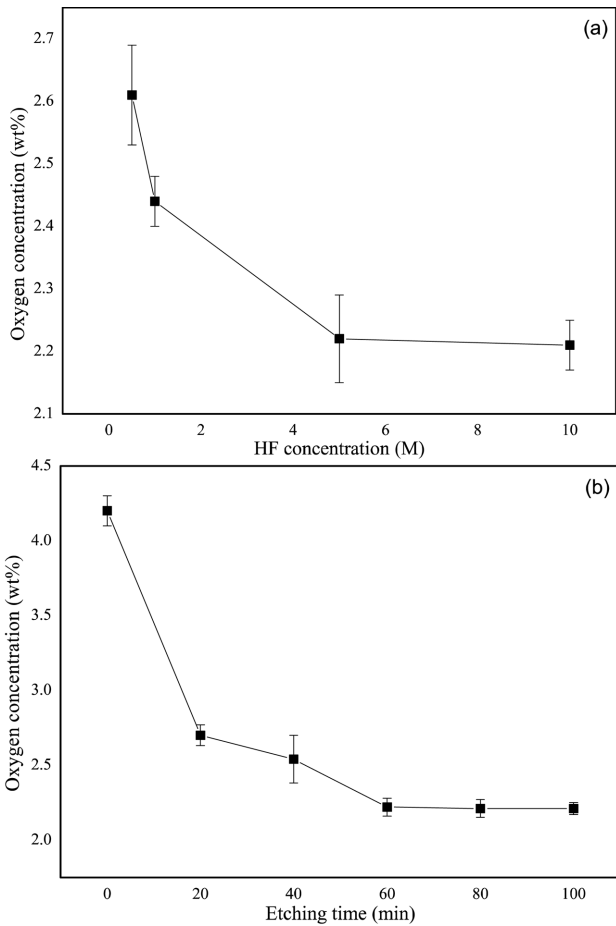


Fig. 2. Oxygen contents of ZrB₂ powder after etching as a function of (a) HF concentration and (b) etching time.

화도(2.22 wt%)를 보인다. 하지만 그 이후 산화도의 큰 증감이 없는데 이는 etching에 의해 일어나는 반응들에 의해 etching 용액내의 이온농도나 pH가 변화하기 때문에 ZrO₂가 생성되는 반응 (4)가 활발해지기 때문으로 판단된다. 따라서 60 min의 etching 시간이 가장 최적화된 시간이라고 판단된다.

Fig. 2의 결과를 바탕으로 다양한 조건변수에서의 최적의 etching 조건을 도출하였으며, milled ZrB₂ powder에 존재하는 산화 불순물을 제거하기 위한 최적의 화학적 전처리 공정 조건을 Table 2에 나타내었다. 이러한 화학적 전처리 공정의 최적 조건을 이용하여 milled

Table 2
Optimum etching conditions for the removal of oxide impurities

Condition	Value
HF concentration (M)	5
Etching time (min)	60
Etching temperature (°C)	25
Solvent	methanol

ZrB₂ powder의 산소함량을 4.20 wt%에서 2.22 wt%까지 감소시킬 수 있었다.

또한 물리적 전처리 공정을 통해 얻어진 다양한 입도의 ZrB₂ powder에 이와 같은 화학적 전처리 공정을 적용시킴으로써 산화불순물을 감소시킬 수 있었다.

3.3. ZrB₂ powder의 최소 임계 두께를 갖는 산화층

Fig. 3은 milling time에 따른 ZrB₂ powder의 입도 및 etching 전후 산화도를 나타낸 그래프이다. Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 milling 시간이 늘어날수록 ZrB₂ powder의 입도가 감소하고, 입도가 감소할수록 ZrB₂ powder의 산화도가 크게 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 높은 산화도를 화학적 전처리 공정을 통해서 낮출 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3의 결과에서 확인한 바와 같이 milled ZrB₂ powder는 화학적 전처리 공정을 거쳐 ZrO₂를 제거하였음에도 산화도가 매우 높다. 특히 동일한 화학적 전처리 공정을 거친 milled ZrB₂ powder(360 min SPEX milling, 2.22 wt%)와 non-milled powder(0.34 wt%)의 산화도와 비교하여 약 6배의 차이를 보인다. 특히하게도 milled ZrB₂ powder와 non-milled ZrB₂ powder의 입도를 비교해 보면 각각 0.41 μm와 2.61 μm로 약 1/6배의 차이를 보인다.

이러한 결과로부터 ZrB₂ powder는 etching 후에도 재산화 및 native oxide에 의해 최소 임계 두께를 갖는 산화층을 형성하는데, 이러한 산화층의 두께가 milled ZrB₂ powder와 non-milled ZrB₂ powder에 대하여 동일하여 입도와 산화도가 반비례하게 변화한다고 가정해 볼 수 있다.

Fig. 4는 etching 공정 동안 ZrB₂ powder 표면에서 일어나는 ZrO₂의 제거 및 재생성에 대한 개략도이다.

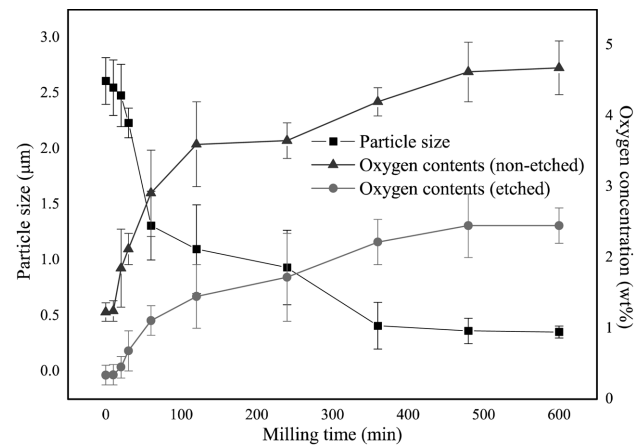


Fig. 3. Oxygen contents and particle size of ZrB₂ powder after and before etching as a function of milling time.

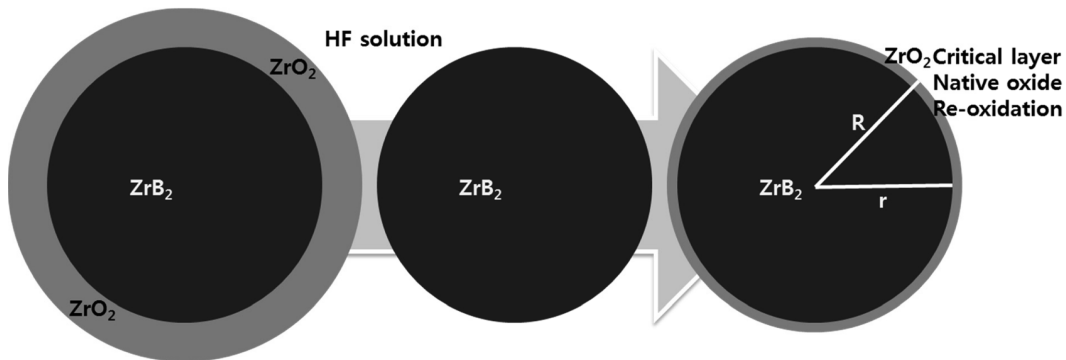


Fig. 4. Schematic diagrams for chemical etching process.

etching 후 ZrB₂ 표면에 최소 임계 두께(R-r)의 산화층이 생성된다고 가정하고, 식(5)를 이용하여 각각 milled ZrB₂ powder(0.41 μm, 2.22 wt%)와 non-milled ZrB₂ powder(2.61 μm, 0.34 wt%)의 etching 후 가지는 최소 임계 산화층 두께(R-r)를 계산해보면,

$$r = R \sqrt{1 - \text{산화도}(\text{vol}\%)/100} \quad (5)$$

milled ZrB₂ powder와 non-milled ZrB₂ powder에서 각각 0.0128 μm, 0.0122 μm로 두께가 거의 같은 것을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 계산을 통해 ZrB₂는 etching 공정 후에도 일정한 임계 두께의 산화층을 가지며 이러한 산화층으로 인해 최소 임계 산화도를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

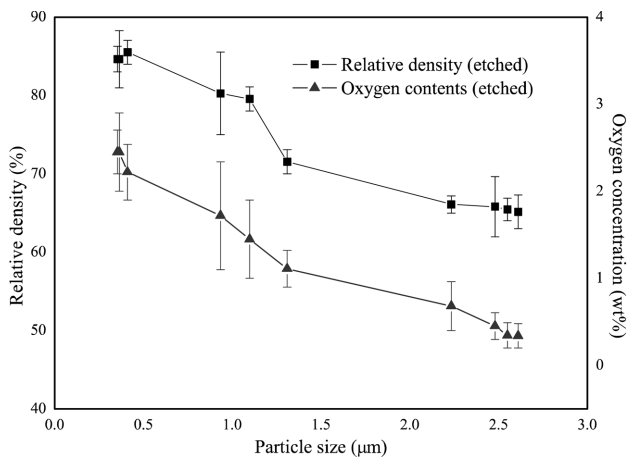
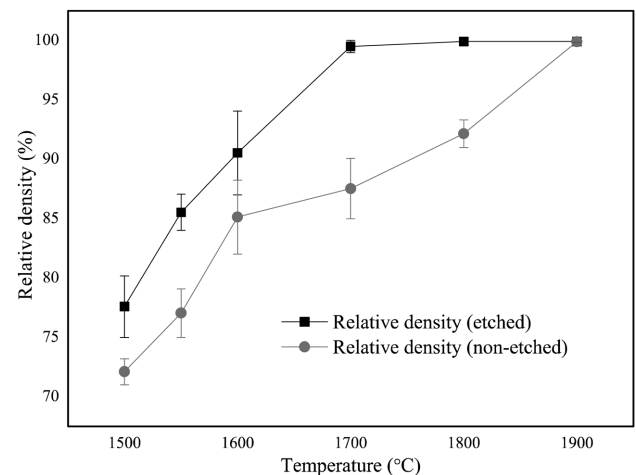
3.4. 소결에 대한 입도와 산화도의 영향

물리적 전처리 공정을 통해 얻은 다양한 입도의 ZrB₂ powder를 이용하여 소결 공정을 진행하였다. 소결은 SPS(Spark plasma sintering)를 사용하여 1550°C, 60 MPa, 진공분위기에서 수행하였으며, 승온 속도는 100°C/

min, 유지시간은 10분이었다.

Fig. 5는 화학적 전처리 공정을 거친 ZrB₂ powder의 입도에 따른 산화도와 소결 후의 상대밀도를 보여준다. 입도가 감소함에 따라 상대밀도가 증가하였고, 산화도 또한 증가하였다. 하지만 입도 감소에 따른 산화도의 증가로 인한 소결 밀도의 변화는 특별히 보이지 않았다. 이는 소결 밀도에 대한 산화도의 영향보다 입도에 대한 영향이 훨씬 큰 것을 나타낸다. 하지만 0.41 μm 이하의 입도를 갖는 샘플에서는 입도 감소에 따라 상대밀도가 증가하지 않는다. 이는 입도가 작아짐에 따라 산화도가 급격히 높아져 소결시에 산화도의 영향이 더욱 커지기 때문에 발생하는 현상이라고 판단된다. 따라서 0.41 μm의 입도를 갖는 360 min SPEX milling시킨 ZrB₂ powder에 화학적 전처리 공정을 진행하는 것이 두 가지 전처리 공정을 적용하는데 가장 적합한 조건이며, 소결성을 가장 향상시킬 수 있을 것이라고 판단된다.

이렇게 선정된 360 min SPEX milling시킨 ZrB₂ powder에 화학적 전처리 공정을 거친 샘플과 거치지 않은 샘플을 이용하여 온도에 따른 소결 실험을 진행하였으며, 그

Fig. 5. Relative density of sintered ZrB₂ and oxygen contents of ZrB₂ powders as a function of particle size.Fig. 6. Relative density of sintered ZrB₂ for etched and non-etched ZrB₂ powder as a function of sintering temperature.

상대 밀도 값을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 화학적 전처리를 거친 샘플은 1700°C에서 99.5 %의 상대밀도를 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 full density를 보였다. 하지만 화학적 전처리 공정을 거치지 않은 샘플은 1700°C에서 92.5 %의 낮은 상대밀도를 보였으며 1900°C에서 full density를 얻을 수 있었다. 이를 통해 ZrB₂의 소결성에 입도가 매우 큰 영향을 미치지 않지만, 산화도 또한 큰 영향을 미친다는 것을 재확인할 수 있었다.

1900°C에서 소결된 full density를 갖는 화학적 전처리 공정을 진행한 샘플과 진행하지 않은 샘플의 미세구조를 확인하여 보았다. Fig. 7(a)는 화학적 전처리 공정을 진행한 샘플이고 Fig. 7(b)는 화학적 전처리 공정을 진행하지 않은 샘플이다. SEM image에서 화학적 전처리 공정을 진행하지 않은 샘플의 Grain size가 화학적 전처리 공정을 진행한 샘플보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 앞서 말한 산화 불순물에 의해 grain의 coarsening이 더욱 활발하게 진행 되었기 때문이라고 판단된다.

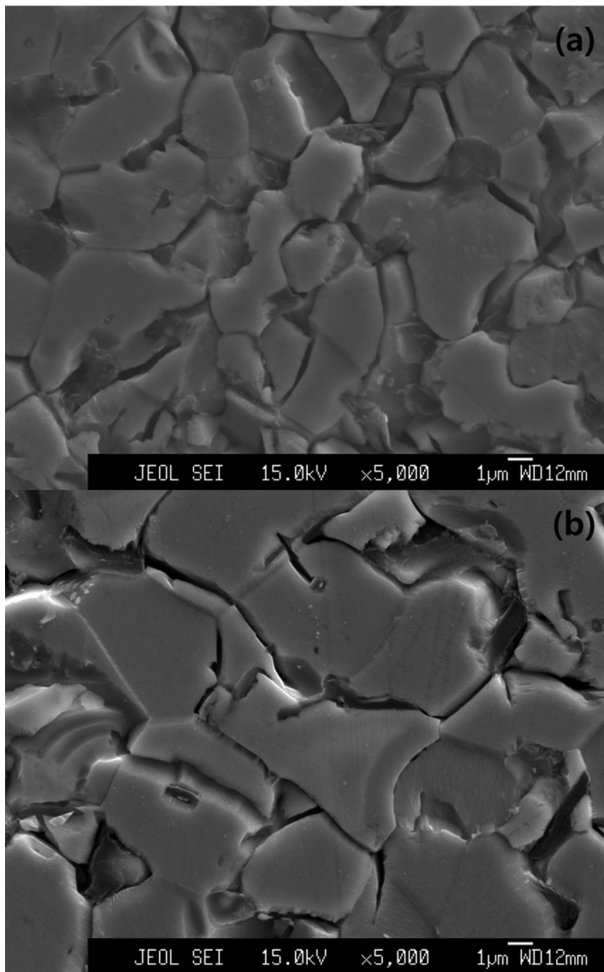


Fig. 7. Scanning electron microscopy images of sintered ZrB₂ for (a) etched and (b) non-etched ZrB₂ powder.

최적화된 물리적 화학적 전처리 공정을 통하여 ZrB₂ 소결성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. SPEX mill을 이용한 물리적 전처리 공정을 통하여 입도가 작은 ZrB₂ powder를 얻었으며, grain의 coarsening을 촉진시키는 ZrO₂를 화학적 전처리 공정을 통해 감소시켜줌으로써 미세한 grain size를 갖는 치밀한 ZrB₂ 소결체를 얻을 수 있었다. 이러한 전처리 공정들을 사용할 경우, 고온에서 ZrB₂의 물성을 저해할 수 있는 소결 조제를 사용하지 않고도 치밀한 ZrB₂를 얻을 수 있었으며, 이 공정은 우수한 고온특성을 나타내는 boride계 초고온 세라믹스의 소결 분야에 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

물리적 전처리 공정으로 SPEX mill을 사용함으로써 As-received ZrB₂ powder의 평균 입경을 2.61 µm에서 0.35 µm까지 감소시킬 수 있었다. 이러한 입도 감소에 따라 산화반응성도 높아져 산화도 또한 급격히 증가하였다.

이러한 ZrB₂ powder의 산화도를 감소시키기 위하여 화학적 전처리 공정으로 희석된 불산 용액을 사용하여 etching 공정을 수행하였다. 360 min SPEX milled ZrB₂ powder에 대해 HF 농도 5 M, etching 시간 60 min의 조건에서 가장 낮은 산화도를 얻을 수 있었다. 화학적 전처리 공정으로 milled ZrB₂ powder의 산화도를 4.20 wt%에서 2.22 wt%까지 감소시킬 수 있었다. 이러한 화학적 전처리를 진행한 ZrB₂ powder는 재산화 및 native oxide에 의해 약 0.012 µm의 일정한 두께를 갖는 산화층을 가지고 있음을 계산을 통해 확인할 수 있었다.

소결 실험을 통해 powder의 입도가 증가함에 따라 상대밀도가 증가함을 확인하였다. 입도 증가에 따른 산화도의 증가가 밀도에 크게 영향을 주지 않아 소결에 대한 입도의 영향이 산화도의 영향보다 크다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 0.41 µm 이하의 매우 미세한 입도를 갖는 ZrB₂ powder에 대해서는 산화도가 매우 커서 치밀화를 방해하였다. 따라서 0.41 µm 입도의 ZrB₂ powder를 물리적 전처리 공정의 적정 조건으로 선정하였다.

두 가지 전처리 공정을 진행한 ZrB₂ powder를 이용해 1700°C에서 99.5 %의 상대밀도를 얻었지만, 화학적 전처리를 진행하지 않은 샘플에서는 1900°C에서 full density를 나타내었고, 두 가지 전처리 공정을 진행한 샘플에 비하여 grain size가 비교적 큰 것을 확인하였다. 따라서 ZrB₂ powder의 산화 불순물이 치밀화 만이 아니라 grain의 coarsening에도 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 우주기초원천기술개발 사업(NSL, National Space Lab)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Telle, L.S. Sigl and K. Takagi, "Boride-Based Hard Materials" in Handbook of Ceramic Hard Materials, R. Riedel Ed. (Wiley-VCH, Weinheim Germany, 2000) p. 802.
- [2] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy and J.A. Zaykoski, "Refractory diborides of zirconium and hafnium", J. Am. Ceram. Soc. 90(5) (2007) 1347.
- [3] R.A. Cutler, "Engineering Properties of Borides" in Ceramics and Glasses: Engineered Materials Handbook, S. J. Schneider Jr. Ed., Vol. 4 (ASM International, Materials Park, Ohio, 1991) p. 787.
- [4] S. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas and S.C. Zhang, "Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders", Mater. Sci. Eng. A 459(1-2) (2007) 167.
- [5] M. Thompson, W.G. Fahrenholtz and G.E. Hilmas, "Effect of starting particle size and oxygen content on densification of ZrB₂", J. Am. Ceram. Soc. 94(2) (2011) 429.
- [6] J. Zou, G.J. Zhang, S.K. Sun, H.T. Liu, Y.M. Kan, J.X. Liu and C.M. Xu, "ZrO₂ removing reactions of groups IV~VI transition metal carbides in ZrB₂ based composites", J. Eur. Ceram. Soc. 31(3) (2011) 421.
- [7] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, S.C. Zhang and S. Zhu, "Pressureless sintering of zirconium diboride: Particle size and additive effects", J. Am. Ceram. Soc. 91(5) (2008) 1398.
- [8] V. Lowalekar and S. Raghavan, "Etching of zirconium oxide, hafnium oxide, and hafnium silicates in dilute hydrofluoric acid solutions", J. Mater. Res. 19(4) (2004) 1149.
- [9] P.L. Brown, E. Curti, B. Grambow and C. Ekberg, "Chemical Thermodynamics of Zirconium" in OECD Chemical Thermodynamics Series, F.J. Mompean Ed., Vol. 8 (Elsevier, Amsterdam, 2005).
- [10] P.J. Jansson, C.L. Hawkins, D.B. Lovejoy and D.R. Richardson, "The iron complex of Dp44mT is redox-active and induces hydroxyl radical formation: An EPR study", J. Inorg. Biochem. 104(11) (2010) 1224.
- [11] A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenholtz and G.E. Hilmas, "Pressureless sintering of zirconium diboride", J. Am. Ceram. Soc. 89(2) (2006) 450.
- [12] R.A. Smith, "Boric Oxide, Boric Acid, and Borates" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., W. Gerhartz Ed., Vol. A4 (VCH, Weinheim, 1985) p. 265.