

## 립방질화붕소의 결정성장에 미치는 붕소과잉의 영향

김훈, 리영섭

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》

(《김정일선집》 제15권 증보판 487페이지)

립방질화붕소결정핵이 형성될 때 온도—압력구역에 미치는 촉매의 영향에 대해서는 많이 연구[1]되었지만 립방질화붕소결정성장에 미치는 촉매의 영향에 대한 자료는 밝혀진것이 없다.

고온고압조건에서 잘 발달된 (100)면들로 이루어진 립방형과 (111)면들로 이루어진 8면체형금강석결정을 성장시킬수 있지만 립방질화붕소(cBN)의 경우에는 붕질화마그네시움 촉매를 리용하면 투명한 호박색갈4면체형cBN이 얻어지며 Li, Ca, Mg와 같은 금속들을 리용하면 검은 색갈의 8면체형cBN이 합성된다는 자료[2]는 밝혀져있다. 이것은 cBN의 결정성장물립새와 관련되어있는데 이 물립새에 대한 구체적인 과정은 밝혀져있지 않다.

우리는 cBN결정성장물립새와 관련되는 cBN결정성장에 미치는 붕소과잉의 영향에 대하여 고찰하였다.

### 1. 표면에너지계산

cBN결정의 (100), (110), (111)면들의 표면에너지는 물질설계프로그램 Abinit를 리용하여 LDA방법으로 계산하였다.

물질의 표면에너지는 표면이 있는 결정의 에너지와 표면이 없는 결정의 에너지의 차로서 다음의 식에 의하여 계산한다.

$$\sigma = E_1 - E_0 \quad (1)$$

여기서  $E_1$  과  $E_0$  은 진공층이 있을 때와 없을 때의 결정단위포의 에너지이다.

표면에너지의 계산을 위한 진공층의 크기를 에너지의 수렴성판정결과에 기초하여 10개의 원자층으로 하였다. 체적구역에서 원자층의 개수는 9~10개이고 매개 층에 8개의 원자들이 있는 72~80개의 원자들로 구성된 초살창을 리용하였다.

표면에너지의 계산결과는 표 1과 같다.

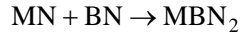
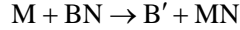
표 1. 리상적인 cBN결정들의 표면에너지

구분	표면에너지 $J \cdot m^{-2}$		
	(100)면	(111)면	(110)면
립방질화붕소	20~30	25~35	3.4~3.5

표 1에서 보는바와 같이 (110)면의 표면에너지값은 선행연구자료[3]와 거의 일치한다는것을 알수 있다.

## 2. 붕소원자들의 침적에 의한 (100)면의 표면에너지감소

cBN합성에서 Li, Ca, Mg와 같은 금속촉매를 리용하는 경우 다음과 같은 반응에 의하여 유리B원자들이 생긴다.[4]



여기서 M은 Li, Mg, Ca 등; MN은 금속질화물( $Li_3N$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Mg_3N_2$ ), B'는 붕소 혹은 금속붕화물( $M_xB_y$ ),  $MBN_2$ 는  $Li_3BN_2$ ,  $Ca_3(BN_2)_2$ ,  $Mg_3(BN_2)_2$ 이다.

위의 반응에 의하여 생긴 붕소는 cBN결정의 (111)면우에 B클러스터를 형성하며 가장 가까운 B-B거리는 1.71과 0.203nm이다.[4]

cBN결정에서 B원자들이 침적될수 있는 결정면은 B원자면, N원자면들이 교대로 배열되어있는 (001)면과 (111)면들이다.

cBN결정의 (111)면우에 B클러스터가 침적된 경우 B원자배치에 대한 최적화과정을 거쳐 구한 최린점B-B거리는 0.172nm로서 선행연구결과[4]와 일치한다.

다음 B침적cBN결정의 표면에너지를 구하였다.(표 2)

표 2에서 보는바와 같이 cBN결정의 (100), (111)면들에 B원자들이 침적되면 (100)면의 표면에너지는 훨씬 작아지는 반면에 (111)면의 표면에너지는 오히려 더 커진다는것을 알수 있다. 이것은 B클러스터들이 cBN결정표면에 침적되면 립방형cBN이 성장될수 있으며 이 B클러스터층에 N원자들이 확산침투되면 립방8면체형cBN결정이 형성될수 있다는것을 보여준다.

표 2. B침적cBN결정들의 표면에너지

구분	표면에너지 $(J \cdot m^{-2})$	
	(100)면	(111)면
립방질화붕소	2~3	50~60

## 3. cBN결정 성장에 미치는 촉매작용

cBN합성계의 B원자농도가 높은 경우 (100)면에 B원자들이 침적되면 (100)면의 표면에너지가 현저하게 낮아지고 (111)면에 B원자가 침적되면 (111)면의 표면에너지가 현저하게 높아지기때문에 (100)면의 성장속도가 (111)면의 성장속도보다 더 작아져 립방8면체형의 cBN결정이 형성될수 있다. 그리고 결정씨의 립체크기가 표면에너지가 낮은 (100)면에 의하여 규정되기때문에 결정씨의 형성속도도 매우 클수 있다. 그러나 cBN합성계의 B원자의 농도가 그리 높지 않는 경우에는 (100)면과 (111)면들의 표면에너지가 유사하기때문에 대칭성이 높은 4면체형결정이 형성된다.

cBN합성계의 B원자의 조성을 임의로 조절할수 있는 Mg-Al합금촉매를 리용하여 cBN결정분말의 합성과정을 고찰하였다.

Mg-Al합금촉매는 다음과 같은 cBN합성반응과정에 유리B를 생성한다. 이때 생성되는 유리B의 농도는 Mg-Al합금의 조성에 관계된다.

$$xMg + (1-x) \cdot Al + BN = \frac{x}{3} \cdot Mg_3BN_3 + \frac{1-x}{2} \cdot AlN + \frac{1-x}{2} \cdot AlB_2 + \frac{1-x}{2} \cdot BN + \frac{7x-3}{6} \cdot B \quad (2)$$

cBN결정분말의 합성에는 Mg-40질량% Al과 Mg-60질량% Al의 두가지 조성의 합금들을 리용하였다.

식 (2)에 의하여 유리B의 농도를 계산하면 Mg가 0.6mol인 Mg-40질량% Al의 경우에는 0.2mol의 유리B가 생성되며 Mg가 0.43mol인 합금을 리용하면 유리B가 생성되지 않는다.

cBN합성을 위한 출발재료로서는 고주파진공유도로에서 2 100K의 온도에서 고온처리된 흑연화지수가 1.8정도인 hBN분말과 100 $\mu$ m 이하로 잘 분쇄된 Mg-Al합금분말이 4 : 1의 질량비로 잘 혼합된 혼합분말을 리용하였다. 이 혼합분말을 직경 13mm, 높이 12mm인 원기둥모양으로 200MPa의 압력으로 성형시킨 다음 이 성형체를 고압실의 시료부에 장입한다.

다음 고압반응시료실을 홈모루형 초고압발생장치에 장입하고 5GPa의 초고압과 1 600K의 고온에서 2min동안 유지하고 먼저 온도를 방한온도까지 떨군 다음 압력을 대기압까지 떨구어 시료를 회수하였다.

Mg-40질량% Al합금과 Mg-60질량% Al합금축매에 의한 cBN합성물의 X선회절도형은 그림과 같다.

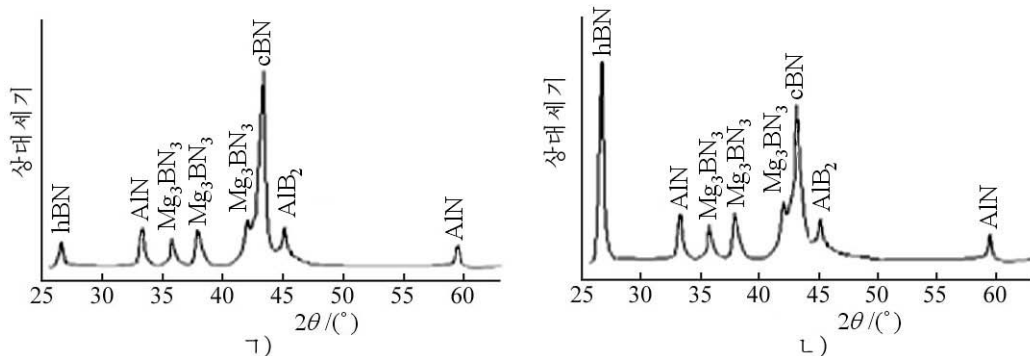


그림. 몇가지 합금축매에 의한 cBN합성물의 X선회절도형

㉠) Mg-40질량% Al합금, ㉡) Mg-60질량% Al합금

그림에서 보는바와 같이 Mg-40질량% Al합금축매를 쓸 때 Mg-60질량% Al축매를 쓸 때보다 cBN의 합성거둠률이 훨씬 더 높아진다는것을 알수 있다.

이와 같이 B과잉계에서 합성하면 hBN→cBN전환률이 매우 커진다. 이것은 (100)면으로의 B원자들의 침적으로 인한 표면장력의 감소때문에 cBN결정씨의 림계크기가 작아지고 림계크기의 결정씨형성에너르기가 작아져서 결정씨의 형성확률이 매우 커지기때문이다.

이와 같이 cBN결정분말의 합성거둠률과 굳기는 cBN합성계의 B원자의 농도에 따라서 변한다.

## 맺 는 말

cBN합성계의 붕소농도가 과잉이면 합성거둠률은 높지만 질이 나쁜 8면체형결정이 얻어지며 그렇지 않으면 합성거둠률은 낮지만 질 좋은 4면체결정이 얻어진다.

## 참 고 문 헌

- [1] 리영섭 등; 조선민주주의인민공화국 과학원통보, 4, 49, 주체101(2012).
- [2] H. Sachdev; Diamond Relat. Mater., 10, 1390, 2001.
- [3] Newton Ooi et al.; Surface Science, 574, 269, 2005.
- [4] H. Sachdev; Diamond and Related Materials, 12, 1275, 2003.

주체103(2014)년 4월 5일 원고접수

## **Influence of Excess Boron on Crystal Growth of cBN**

*Kim Hun, Ri Yong Sop*

We have studied the influence of excess boron on crystal growth of cBN.

If cBN synthesis is processed in the system of excess boron, octahedral shaped crystals are obtained with high yield of cBN.

And in the other case tetrahedral shaped crystals are obtained with low yield of cBN.

Key words: cBN, crystal growth