

## hBN결정화도가 cBN합성조건에 주는 영향에 대한 열역학적해석

장 재 식

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

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

(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

립방질화붕소(cBN)는 우월한 기계력학적성질로 하여 그 합성방법과 촉매, 성장물림새에 대한 연구[2]가 보다 심화되었으며 그것을 리용한 우수한 초경질공구들이 개발되고있다. cBN합성의 주요원료인 립방질화붕소(hBN)의 결정화도가 cBN의 합성조건과 질에 결정적영향을 준다는데로부터 이에 대한 연구는 많이 진행되었지만 그 결과는 서로 같지 않다. 즉 결정화도가 높은 hBN이 더 유리하다고 보는 견해와 결정화도가 더 낮을수록 좋다는 서로 상반되는 견해[3, 4]들이 있다. 그러나 아직까지 hBN의 결정화도가 cBN합성조건에 주는 물림새가 명확히 밝혀지지 못한데로부터 서로 상반되는 실험결과들을 통일적으로 설명하지 못하고있다.

논문에서는 열역학적해석에 기초하여 촉매에 의한 cBN합성법에서 hBN의 결정화도가 cBN합성조건에 주는 영향에 대하여 논의하였다.

### 1. cBN합성조건에 대한 열역학적해석

일반적으로 hBN—cBN—촉매로 이루어진 계에서 반경이  $r$ 인 cBN결정핵이 생길 때 계의 기브즈자유에너지를 변화는 다음과 같이 표시할수 있다.

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \times \Delta G_E = \frac{4}{3}\pi r^3 \times (\Delta G_v + \Delta G_E) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

여기서  $\Delta G_v$ ,  $\Delta G_E$ 는 각각 단위체적의 새로운 상이 석출될 때 생기는 자유에너지와 변형에너지의 변화이며  $\gamma$ 는 새로운 상과 낡은 상사이의 단위면적당 계면에너지이다. 결정핵안에 결정학적결함이 없다고 가정하면  $\Delta G_E$ 를 무시할수 있다.

따라서 hBN이 cBN으로 전환될 때 기브즈자유에너지를 변화는 근사적으로 다음과 같다.

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \Delta g / V_m + 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

여기서  $\Delta g$ 는 몰체적기브즈자유에너지차,  $V_m$ 은 cBN의 몰체적이다.

기브즈자유에너지와 압력  $P$ , 온도  $T$ 사이의 관계를 얻기 위하여 다음과 같은 변환을 한다.

$$(\partial \Delta g_{T,p} / \partial P)_T = \Delta V \quad (3)$$

주어진 온도에서 압력을 평형선우에서  $P_n$ 으로부터  $P$ 까지 증가시킬 때 식 (3)으로부터

$$\Delta g_T(P) - \Delta g_T(P_n) = \Delta V(P - P_n). \quad (4)$$

여기서  $\Delta V$ 는 cBN과 hBN사이의 몰체적차이다.

$\Delta V = -3.79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 로서 매우 작기때문에  $\Delta V$ 를 거의 상수로 볼수 있다.

축매법에 의한 고압고온합성에서 상평형선은

$$P_n = T/465 + 0.79 \quad (5)$$

로 근사화할수 있다.[5] 상평형선우에서  $\Delta g_T(P_n) = 0$ 이며 식 (4), (5)를 식 (2)에 대입하면

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \times [\Delta V(P - T/465 - 0.79)] / V_m + 4 \pi r^2 \gamma. \quad (6)$$

$\partial \Delta G(r) / \partial r = 0$ 의 조건으로부터 립계결정핵의 반경  $r^*$ 는

$$r^* = -2 \gamma V_m / \Delta V \times [P - T/465 - 0.79]. \quad (7)$$

cBN의 결정핵이 계속 안정하게 성장할수 있는 립계결정반경  $r_k$ 는

$$r_k = -3 \gamma V_m / \Delta V \times [P - T/465 - 0.79]. \quad (8)$$

$\gamma \approx 4.72 \text{ J/m}^2$ 을 고려하여 각이한 압력과 온도에서 립계결정반경의 변화를 보면 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이  $r_k$ 는 압력이 일정할 때 온도에 따라 커지는데 낮은 압력(4GPa)에서는 온도에 따르는 변화가 크다. 또한 일정한 온도에서는  $r_k$ 가 압력이 높아짐에 따라 작아진다.

상대적으로 크기가 큰 cBN립자를 얻으려면 낮은 압력과 높은 온도조건이 필요하다. 그것은 상대적으로 낮은 합성압력에서  $r_k$ 의 온도의존성이 훨씬 크기때문이다. 그러나 이때 립계결정반경이 비교적 크기때문에 cBN결정핵형성은 곤란하다.

따라서 립도가 적당하고 결정질이 좋은 cBN결정을 얻자면 중간온도와 압력조건을 선택하는것이 좋다. 즉  $\gamma \approx 4.72 \text{ J/m}^2$ ,  $V_m = 7.123 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $P = 6 \text{ GPa}$ ,  $T = 1600^\circ \text{C}$ 일 때  $r^* \approx 10 \text{ nm}$ ,  $r_k \approx 15 \text{ nm}$ 이다.

이것은 실험에서 얻은 최소결정립자의 크기가 20nm라는 선행연구결과[6]와 거의 일치한다.

## 2. hBN의 적층구조와 질서화도

흑연화지수(GI)로 평가되는 hBN의 결정화도는 [001]방향에서 적층결합의 종류, 크기, 그것의 배치상태로 평가되는 결정학적질서파라미터에 의해 결정된다고 볼수 있다.[1]

결정화도가 가장 높은 hBN(GI=1.6)의 [001]방향에서 적층순서는 AA' AA' ...이며 가장 무질서한 hBN 즉 tBN의 적층순서는 매우 무질서하다.

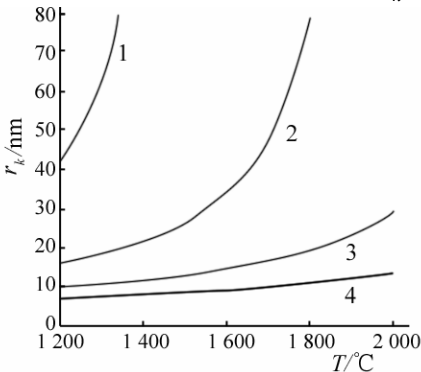


그림 1. 각이한 압력하에서 립계결정반경과 온도사이의 관계

1-4는 압력이 4, 5, 6, 7GPa인 경우

적층결합에는 또한 tBN의 무질서적층결합과 함께 적층순서가 AB AB...인 흑연적층구조(gBN)의 다층적층결합이 있다.

보통 우리가 얻게 되는 mBN은 tBN적층결합, gBN적층결합 그리고 결정학적방위각차로 이루어진 결정립계와 질서화된 hBN의 작은 결정자들로 이루어진 집합체이다. 결정립계는 결정결합으로 이루어져있기때문에 상대적으로 에너지가 높고 불안정하다.

그러므로 GI로 평가되는 hBN의 결정화도를 구조질서파라미터의 하나인 질서화된 hBN의 작은 결정자의 평균크기  $L_c$ ,  $L_a$ 로도 평가할수 있다. 여기서  $L_c$ 는 hBN결정자의 [001]방향의 평균두께이며  $L_a$ 는  $sp^2$ 육각그물고리층의 평균직경이다.

$L_c(L_a)$ 는 수정된 쉘러의 방정식에 의하여 결정된다.

$$L_{c(a)} = c_{c(a)} \lambda / [\cos \theta (B_{(hkl)}^2 - B_1^2)^{1/2}] \quad (9)$$

여기서  $c_{c(a)}$ 는  $(hkl)$ 에 의존하는 상수,  $\lambda$ 는 X선의 파장,  $\theta$ 는 X선회절각도,  $B_{(hkl)}$ 는  $(hkl)$ 회절봉우리의 반폭너비(FWHM),  $B_1$ 는 기구오차를 고려하는 반폭너비이다.  $L_c$ 를 평가하는데 리용되는 (002)회절선에 대한  $c_c$ 는 0.9이며  $L_a$ 를 평가하는데 리용되는 (100)회절선에 대한  $c_a$ 는 1.84이다.

완전히 무질서한 aBN에서는 (100)과 (101)회절선이 겹치여 공통인 (10)회절선을 형성한다. 이 경우에  $L_a$ 는 다음의 식에 의하여 평가된다.

$$L_a = 0.16 \lambda / \Delta(\sin \theta) \quad (10)$$

여기서  $\Delta(\sin \theta) = \sin \theta_{(10)} - \sin \theta_{(100)}$ 이며  $\sin \theta_{(100)}$ 는 hBN의 (100)선의 회절각도이다.

고압고온처리에 의한 hBN의 결정화도에 따르는  $L_a$ ,  $L_c$ 의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이  $L_a$ ,  $L_c$ 는 결정화도의 증가 즉 흑연화지수 GI의 감소에 따라서 커지며 특히 그 변화는  $L_c$ 가  $L_a$ 보다 더 크다. 이것은 육각고리그물층안에서의  $sp^2$ 혼성궤도의 결합이 층사이의 반 데르 발스결합보다 더 크기때문이다.

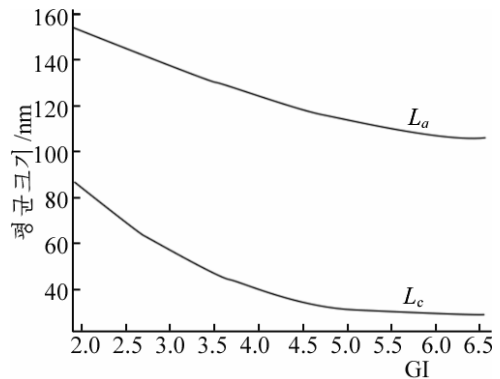


그림 2. 결정화도에 따르는 결정자의 평균크기의 변화

### 3. hBN결정화도의 영향에 대한 해석

먼저 hBN의 결정화도가 cBN의 림계결정핵형성에 주는 영향을 보자.

촉매의 작용으로 hBN의 적층결합들이 먼저 용해되면서 작은 hBN결정자들로 이루어진 교질용액이 형성된다. 고온고압합성조건에서 림계결정핵의 크기  $r^*$ 보다 큰 hBN결정자들만이 안정한 cBN결정핵으로 전환될수 있다.

결정자의 크기는  $L_c$ 와  $L_a$ 로 표현되는데 결정적역할을 하는것은  $L_c$ 이다. 그것은 층간반데르 발스결합이 층안에서  $sp^2$ 혼성궤도결합보다 훨씬 작기때문이다.

$L_c < r^*$ 인 hBN결정자는 촉매에 의해 쉽게 다시 용해되며  $L_c \geq r^*$ 인 결정자들가운데서 보다 작은 결정자가 확산변환을 통해 cBN결정핵으로 전환되고 보다 큰 결정자들은 cBN결정

핵으로 전환되기 힘들다. 왜냐하면 hBN결정자의 크기가 작을수록 결면결합이 증가하며 따라서 결면확산활성화에너르기가 작고 확산결수가 증가하기 때문이다.

그림 2에서 보는것처럼 결정화도가 감소함에 따라서 즉 GI가 증가함에 따라  $L_c$ 는 훨씬 작아진다. 그러므로 어떤 림계값  $GI_{\text{립}}$ 에 대하여  $GI > GI_{\text{립}}$ 일 때  $L_c < r^*$ 로 되어 cBN결정 핵이 형성되지 못한다.

이것은 hBN의 GI가 어떤 림계값을 초과할 때 cBN결정이 형성되지 않는다는 선행연구결과[7]와 잘 일치한다. 즉 cBN결정을 합성하려면 초기원료인 hBN의 결정화도가  $GI_{\text{립}}$ 에 해당하는 결정화도보다 커야 한다.

방안온도와 6.7GPa의 최소압력조건에서 9nm 크기의 hBN나노결정자들로 이루어진 tBN으로부터 wBN결정이 얻어졌다는 선행연구결과[8]도 이에 기초하여 설명할수 있다.

다음으로 cBN결정의 합성거듭률에 주는 hBN의 결정화도의 영향을 보자.

$Li_3N$ -BN계에서 cBN합성거듭률에 대한 Avrami방정식에 의하면 합성거듭률  $\alpha$ 는

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp\left\{-\frac{K\pi D^{1.5}[2V_m(C_\infty - C_0)]^{1.5}\tau^m}{3}\right\} \quad (11)$$

으로 표현된다.[9] 여기서  $K$ 는 cBN결정핵의 핵형성물림새에 따라 결정되는 변수,  $D$ 는 교질용액에서 B와 N의 체적확산결수,  $C_\infty$ 와  $C_0$ 은 각각 결정핵으로부터 멀리 떨어진 구역과 결정핵근방의 용액에서 B와 N의 몰농도,  $\tau$ 는 합성시간이다.

$Li_3N$ -BN계에서 핵형성방식은 초기단계에서는 순간핵형성방식이지만 합성온도가 높을 때에는 순간핵형성방식이 일정한 핵형성속도방식으로 변화된다는것이 실험적으로 밝혀졌다.[9]

이로부터 순간핵형성은 hBN교질용액에서  $r^* < L_c < R^*$ 의 크기를 가지는 나노결정자들에 의하여, 일정한 핵형성속도는 용해된 B와 N원자들의 응집에 의하여 이루어진다고 볼수 있다. 여기서  $R^*$ 는 결면확산으로 쉽게 cBN결정핵으로 전환될수 있는 hBN결정자의 크기윗한계이다.

hBN의 결정화도와 cBN결정의 초기순간핵형성개수와와의 관계는 그림 3과 같다.

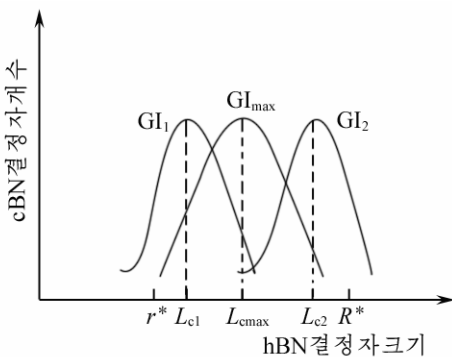


그림 3. cBN결정의 초기순간핵형성개수와 결정화도사이의 호상관계

그림 3에서 보는바와 같이 결정화도의 흑연화지수  $GI_{\text{max}}$ 에 해당하는 hBN결정자의 평균크기  $L_{\text{cmax}}$ 는  $r^*$ 와  $R^*$ 의 중간에 놓이며 이때 순간cBN결정핵의 총수  $N_{0\text{max}}$ 가 최대로 된다.

$GI_1$ 에 해당하는  $L_{c1}$ 는  $L_{\text{cmax}}$ 보다 작으며  $r^*$ 와  $R^*$ 구간에 놓이는 순간cBN결정핵의 총수  $N_{01}$ 은  $N_{0\text{max}}$ 보다 작다.

결국  $GI < GI_{\text{max}}$ 인 흑연화지수를 가지는 순간cBN결정핵의 총수  $N_0$ 은  $N_{0\text{max}}$ 보다 작으며 그것은 GI가 클수록 더 작아진다. 다시말하여 결정화도가 작을수록 순간cBN결정핵의 수가 커지며 따라서 식 (11)에 의

하면 cBN합성거듭률 역시 커진다. 이것은 선행연구결과[7]와 잘 일치한다.

반대로  $GI > GI_{\max}$  일 때 결정화도가 클수록 순간cBN결정핵의 수  $N_0$  역시  $N_{0\max}$ 보다 작으며 식 (11)에 따라 cBN의 합성거둬물은 작아진다.

hBN의 결정화도와 순간cBN결정핵의 총수와의 관계를 그림 4에 보여주었다.

한편  $r^*$ 는 식 (7)에 따라 변하기때문에  $r^*$ 와  $R^*$ 구간이 변하며  $GI_{\max}$  역시 cBN의 합성조건에 따라서 변한다.

cBN의 결정핵형성속도는  $J = Af$  이다. 여기서  $A$ 는 비례계수,  $f$ 는 핵형성확률이다. 핵형성확률  $f$ 는

$$f = \exp[-(E_a - |\Delta G_c|)/(RT)] - \exp[-(E_a)/(RT)]. \quad (12)$$

여기서  $E_a = 207 \text{ kJmol}^{-1}$  이며

$$\Delta G_c = -3.76 \times 10^{-6} [P - T/465 - 0.793] \quad (13)$$

이다.

cBN합성조건(압력, 온도)에 따르는 핵형성확률의 변화는 그림 5와 같다.

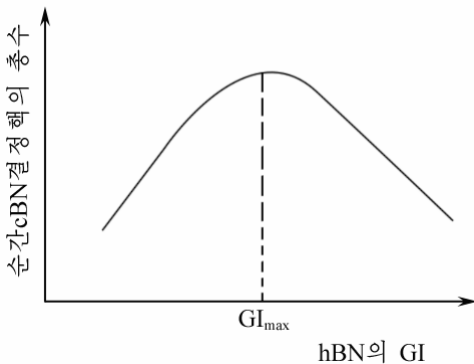


그림 4. hBN의 결정화도와 순간cBN결정핵의 총수와의 호상관계

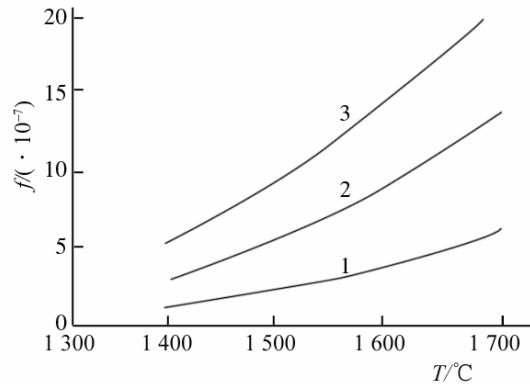


그림 5. 합성조건에 따르는 핵형성확률의 변화  
1-5GPa, 2-6GPa, 3-7GPa

그림 5에서 보는바와 같이 주어진 압력에서 핵형성확률은 온도의 증가에 따라 커진다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 cBN핵형성이 순간핵형성방식으로부터 일정한 핵형성속도방식으로 변화된다는것을 보여준다.

cBN결정핵의 수가 많을수록 합성거둬물은 높아지지만 립자성장이 진행되는 hBN의 BN 농도가 제한되어있기때문에 cBN결정의 립도는 작아진다.

## 맺는 말

열역학적해석에 기초하여 촉매에 의한 cBN합성법에서 hBN의 결정화도가 cBN합성조건에 주는 영향에 대한 물림새를 밝혔다.

$GI > GI_{\max}$  일 때 결정화도가 작을수록 cBN결정핵의 수와 cBN합성거둬물은 증가하며 립도는 작아진다. 그러나  $GI < GI_{\max}$  일 때에는 반대로 결정화도가 작을수록 순간cBN결정핵의 수와 cBN합성거둬물이 감소하며 립도는 커진다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김훈 등; 물리, 1, 7, 주체104(2015).
- [2] Szymon Wojciechowski et al.; Procedia CIRP, 1, 289, 2012.
- [3] H. Lorenz et al.; Acta Mater., 52, 7, 1909, 2004.
- [4] Du Yonghui et al.; Diamond & Related Materials, 16, 1475, 2007.
- [5] O. Fukunaga; Diamond & Related Materials, 9, 7, 2000.
- [6] T. C. Zhang et al.; J. Chin. Phys. Lett., 15, 70, 1998.
- [7] H. Lorenz et al.; Acta Materialia, 52, 1909, 2004.
- [8] Cheng Ji et al.; [www.pnas.org/ogi/doi/10.1073/pnas.1214976109](http://www.pnas.org/ogi/doi/10.1073/pnas.1214976109), 2013.
- [9] L. Vladimir et al.; Diamond & Related Materials, 7, 43, 1998.

주체105(2016)년 5월 5일 원고접수

**Thermodynamic Analysis about Influence of Crystallinity of hBN  
on cBN Synthesis Condition**

*Jang Jae Sik*

The mechanism about the influences of the crystallinity of hBN on the condition of cBN synthesis in catalytic synthesis method of cBN on the basis of thermodynamic analysis is discussed. When  $GI > GI_{\max}$ , the lower the crystallinity is, the higher the number of cBN nucleation and the synthesis rate are and the smaller the grain size is. But when  $GI < GI_{\max}$ , the situation is contrary to it.

Key words: cBN, hBN, crystallinity