

## 륙방질화붕소와 나노결합제를 리용한 용융금속보호 피복층의 물리력학적특성

전철민, 장재식

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)

륙방질화붕소(hBN)는 열전도도가 크고 화학적안정성이 좋으며 거의 모든 용융금속들과 반응하지 않을뿐아니라 높은 내산화성과 중성자흡수능력, 전기절연성을 가지기때문에 도자기, 내화물, 전기, 촉매 등 많은 분야에서 널리 쓰이고있다.[1, 2] 특히 금속야금공업에서 쇠물도가니, 중간쇠물납비, 쇠물노즐의 보호피복층재료 그리고 주물에서 주물형타보호층재료 및 리형제로서 가장 리상적인 재료로 되고있다.

hBN보호피복층은 마모, 부식, 산화를 방지하는 역할을 할뿐아니라 금속불순물이 주물 제품에 들어가는것을 방지하며 제품의 정밀주조를 충분히 실현할수 있게 한다.[3]

hBN보호피복층의 이러한 특성으로부터 많은 연구들이 진행되었지만 내마모성, 굽기저항력, 부착력, 균열, 림계피복층두께, 용융금속과의 반응성 등 피복층의 물리력학적특성에서는 아직 해결해야 할 문제들이 적지 않다.

실례로  $\text{SiO}_2$ 에 기초한 결합제와 hBN으로 이루어진 용융금속보호피복층의 림계피복층두께는 수 $\mu\text{m}$ 로 제한되며 마모와 굽기저항이 낮은 결합들을 가지고있다.

우리는 나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 결합제와 hBN분말 그리고 기타 유기 및 무기첨가제로 이루어진 용융금속보호피복층을 제조하고 그 물리력학적특성에 대하여 연구하였다.

### 1. 용융금속보호피복층의 제조

용융금속보호피복층을 제조하기 위한 출발원료로서 hBN분말과 결합제인  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 기타 유기-무기첨가제들이 리용되였다.

hBN의 결정성이 용융금속보호피복층의 물리력학적특성에 주는 영향을 보기 위하여

$GI = \frac{I_{(100)} + I_{(101)}}{I_{(102)}}$  로 결정되는 흑연화지수가 2.8인 높은 결정화도를 가진 hBN1과 흑연화지

수를 결정하기 곤란할 정도의 낮은 결정화도를 가진 tBN을 선택하였다. 여기서  $I_{(100)}$ ,  $I_{(101)}$ ,  $I_{(102)}$ 는 각각 X선회절선 (100), (101), (102)의 적분세기이다. hBN1과 tBN의 평균립도는 각각 20, 12 $\mu\text{m}$ 이며 순도는 99%이다.

hBN1과 tBN의 X선회절분석결과는 그림 1과 같다.

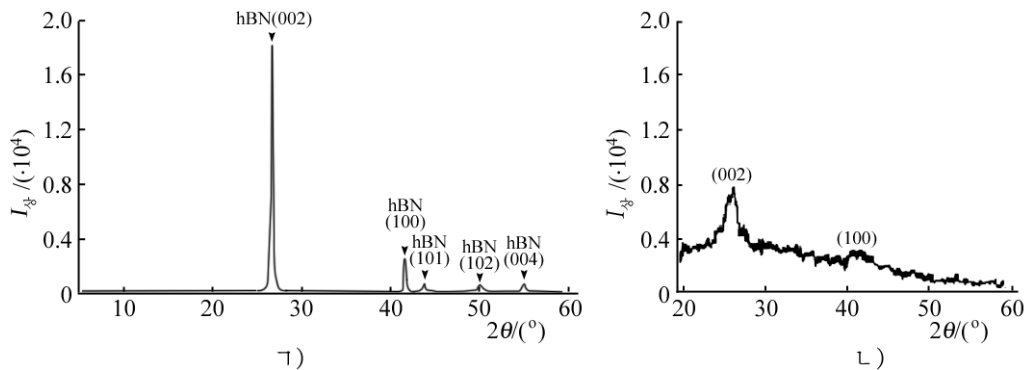


그림 1. hBN( $\gamma$ )과 tBN(L)분말의 X선회절도형

결합제인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말로는 립도가 평균  $35\mu\text{m}$ 인  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말을 리용하였는데 그것의 X선회절분석결과는 그림 2와 같다.

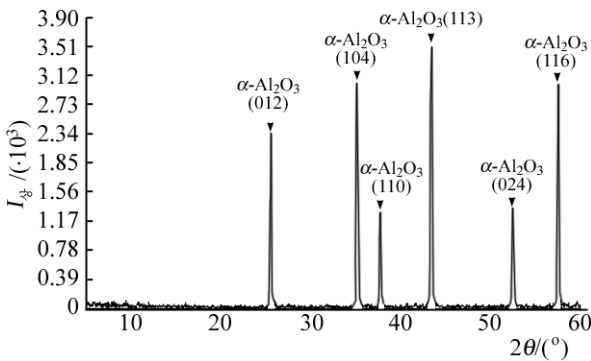


그림 2.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말의 X선회절도형

기 및 무기첨가제를 넣고 초음파분산기로 균일분산시켜 혼합현탁액을 만든다.

먼저  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 콜로이드용액을 만들기 위하여  $80^\circ\text{C}$ 로 가열한 물용매속에  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나노분말을 넣고 균일하게 분산시킨 다음 여기에 질은 질산을 조금 첨가하여 콜로이드화하고 물을 다시 첨가하여 콜로이드농도를 조절하였다.

이렇게 제조한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 콜로이드용액에 hBN분말과 붕사( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 그리고 알콜에 용해시킨 폴리비닐부티랄수지를 첨가한 다음 행성식분쇄기 혹은 초음파분산기로 고르게 분산시켜 혼합현탁액을 제조한다. 이 혼합현탁액을 용융금속으로부터 보호하려는 금속, 도자기, 흑연 등의 기관겉면에 바르고  $750^\circ\text{C}$ 이상의 온도로 가열하여 물리력학적특성이 좋고 치밀한 용융금속보호피복층을 만들었다.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나노분말은 행성식분쇄기에  $5\sim 20\text{mm}$ 의 볼알과 시료를 17 : 1의 질량비로 넣고 회전속도 300r/min에서 건식과 습식방법을 배합하여 제조하였다.(표 1)

유기 및 무기첨가제로서는 열가소성수지인 폴리비닐부티랄(PVB)과 붕사를 리용하였다.

용융금속보호피복층의 제조에서는 먼저 수용액매질속에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 결합제의 콜로이드용액을 만든 다음 여기에 hBN분말과 유

표 1. 분쇄시간에 따르는 분말립자의 크기변화

분쇄시간/h	2	3	6	9	12
SEM에 의한 분말 립자크기/nm	2 230	560.5	85.5	61.8	60.3

## 2. 용융금속보호피복층의 물리력학적특성

부착력과 균열에 가장 큰 영향을 주는것은 기관과 보호피복층사이의 경계에 발생하는 응력이다. 이 응력은 보호피복층의 형성과정과 기관과 피복층의 열팽창계수차이에 의해 발생한다. 보통 피복층의 두께가 두터울수록 이 경계응력은 커지며 어떤 립계값을 초과할 때

보호피복층의 탈착과 균열이 발생한다.

그러므로 림계피복층의 두께를 통하여 부착력과 균열발생정도를 평가할수 있다. 거침도가 30 $\mu\text{m}$ 정도인 알루미늄아지기원판우에 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열처리하여 입힌 각이한 조성의 보호피복층의 림계두께를 측정하였다.(표 2)

표 2. 보호피복층의 림계두께

hBN1/질량%	tBN/질량%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /질량%	붕사/질량%	PVB	림계두께/ $\mu\text{m}$
70	—	20	2	8	560
60	—	30	2	8	460
—	70	20	2	8	420
—	60	30	2	8	350

거침도의 증가에 따라서 기판과 보호피복층사이의 기계력학적맞물림에 의한 부착력이 커지기때문에 림계두께는 두터워진다. 거침도가 90 $\mu\text{m}$ 정도인 알루미늄아지기원판에 대하여 시편 1의 림계두께는 830 $\mu\text{m}$ 까지 커진다.

기판재료 역시 림계두께에 큰 영향을 준다. 시편 1에 대하여 거침도가 30 $\mu\text{m}$ 정도인 주철(C 2.4~2.8%, Si 0.8~1.4%, Mn 0.3~0.4%, P $\leq$ 0.2%)원판을 리용하는 경우 림계두께는 280 $\mu\text{m}$ 로 작아졌다. 시편 1에 평균립도가 0.2 $\mu\text{m}$ 인 초미세알루미늄분말 6질량%를 더 첨가하는 경우에 림계두께는 470 $\mu\text{m}$ 까지 커진다. 그것은 기판과 피복층사이의 결합류형의 류사성으로 하여 고유결합세기가 커지기때문이다.

내마모와 굽기저항은 보호피복층의 굳기와 마찰계수에 의하여 결정된다.

거침도가 30 $\mu\text{m}$ 정도인 알루미늄아지기원판우에 입힌 50 $\mu\text{m}$  두께를 가진 보호피복층의 내마모성을 3N의 짐을 가한 상태에서 피복층이 제거되는 마찰쌍의 림계회전수로 평가하였다.(표 3)

표 3. 보호피복층의 내마모특성

hBN1/질량%	tBN/질량%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /질량%	붕사/질량%	PVB	림계회전수/회
70	—	20	2	8	400
60	—	30	2	8	430
—	70	20	2	8	450
—	60	30	2	8	470
70	—	30	—	8	370
—	70	30	—	8	410

보호피복층과 용융금속과의 화학적반응성을 평가하기 위하여 50 $\mu\text{m}$ 의 두께로 보호피복한 알루미늄아지기원판을 1 650 $^{\circ}\text{C}$ 의 강철쇠물속에 잠그고 보호피복층이 제거되는 림계시간을 측정하였다.(표 4)

표 4. 보호피복층의 강철쇠물과의 화학반응성

hBN1/질량%	tBN/질량%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /질량%	붕사/질량%	PVB	림계시간/min
70	—	30	—	8	5
—	70	30	—	8	3

표 4에서 보는바와 같이 tBN보호피복층의 강철쇠물에 의한 침식속도는 hBN1보호피복층보다 더 빠르다.

### 3. 결과 해석

hBN1 용융 금속보호피복층에 대한 X선회절분석결과는 그림 3과 같다.

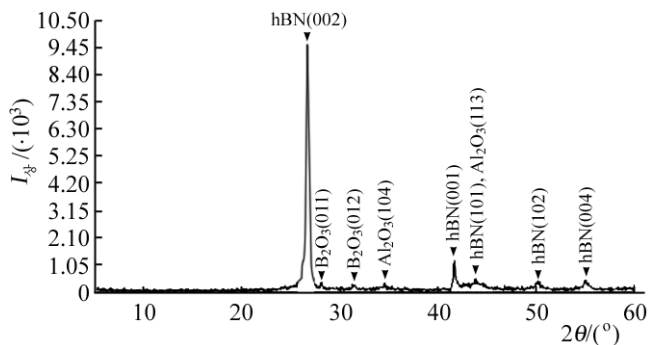


그림 3. hBN1 용융 금속보호피복층의 X선회절도형

그림 3에서 보는바와 같이 보호피복층에는 hBN, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상들이 존재한다.

hBN1은 일반적으로 소결성이 좋지 않기 때문에 고온고압에서 소결을 진행한다. hBN1 보호피복층이 750℃의 낮은 온도에서 소결되는 것은 결합제인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 나노크기를 가지며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 액상소결이 진행되기 때문이다.

일반적으로 금속과 도자기나 나노립자의 소결온도는 보통 μm급분말인 경우 0.5~0.8T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub>은 융점)이며 나노립자의 경우 0.2~0.4T<sub>m</sub>으로 된다. 100nm보다 작은 립자에 대한 소결시작온도 T<sub>s</sub>와 평균립자크기 d 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$\ln T_s \propto -1/d \quad (1)$$

나노립자의 소결온도가 낮은 것은 소결활성화에 에너지가 마이크로립자에 비하여 훨씬 작기 때문이다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노립자의 소결활성화에 에너지는 234kJ/mol, 마이크로립자의 경우 543kJ/mol이다.

소결속도 역시 나노립자의 경우 마이크로립자보다 훨씬 빠르다. 소결속도와 립자크기 사이에는

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma \Omega}{kT} \left( \frac{\delta D_b \Gamma_b}{d^4} + \frac{D_v \Gamma_v}{d^3} \right) \quad (2)$$

의 관계가 있다. 여기서 γ는 결면에 에너지, Ω는 원자의 체적, δ는 립자경계두께, D<sub>b</sub>와 D<sub>v</sub>는 각각 립계와 체적확산계수, Γ<sub>b</sub>와 Γ<sub>v</sub>는 각각 밀도에 의존하는 함수이다. 이 식으로부터 립자크기가 μm급으로부터 nm급으로 작아질 때 소결속도는 10<sup>12</sup>배로 빨라진다는 것을 알 수 있다.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 원천으로는 hBN, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 될 수 있다. hBN의 결정성에 따라서 hBN1은 물용매와 함께 나노크기의 hBN으로 이루어진 콜로이드용액을 형성할 수 있다.[4] 콜로이드용액에서 hBN 콜로이드립자의 크기는 결정성이 높은 hBN1에서보다 결정성이 낮은 tBN에서 더 작다. 그러므로 hBN1보다 tBN이 더 좋은 소결특성을 가진다.

보호피복층의 립계두께가 선행연구결과[3]보다 큰 것은 각이한 온도단계에 따르는 피복층성분들의 녹음에 의한 점성흐름 때문이다. PVB는 70~200℃, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 450℃, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>은 745℃에서 녹으며 이 용액의 점성흐름에 의하여 각이한 온도에서 발생하는 균열이 없어지고 부착력이 커진다.

한편 hBN1 보호피복층이 tBN 피복층보다 부착력이 큰 것은 hBN1 보호피복층의 열전도도가

보다 크기때문에 경계층에서의 열응력이 훨씬 작아지기때문이다.

tBN보호피복층이 hBN1피복층보다 내마모성이 큰것은 소결치밀화에 의하여 굳기가 더 굳기때문이다. 반대로 tBN보호피복층이 hBN1피복층보다 강철쇠물에 의한 침식작용이 큰것은 이 피복층에 강철쇠물에 의해 쉽게 용침되는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 보다 많기때문이다.

## 맺 는 말

hBN,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나노결합제, 붕사, PVB를 결합하여 림계두께가 10~1 000 $\mu$ m인 용융금속 보호피복층을 제조하였다.

이 피복층의 물리력학적특성이 좋은것은  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나노결합제와 hBN나노콜로이드립자의 소결특성이 좋고 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 액상소결촉진작용 그리고 PVB, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 점성흐름작용이 있기때문이다.

## 참 고 문 헌

- [1] O. Fukunaga; Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 10979, 2002.
- [2] C. Zhi et al.; Adv. Mater., 21, 2889, 2009.
- [3] M. Engler; Cf i/Ber. DKG, 84, 12, E49, 2007.
- [4] H. Lorenz et al.; Acta Materialia, 52, 1909, 2004.

주체104(2015)년 10월 5일 원고접수

## Physico-Mechanical Properties of hBN-Containing Coating for Protecting against Metal Melt with $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanobinder

*Jon Chol Min, Jang Jae Sik*

We produced the coating for protecting against metal melt from a mixture of hBN,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobinder and water as a solvent, and disclosed the physico-mechanical properties of coating. This coating has a superior physico-mechanical properties. This is explained by the sintering property of a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobinder, the active liquid sintering action of a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the self-healing of a liquid or viscous phase which ensures no cracks are formed or any cracks formed are closed again.

Key words: sintering, protecting coating, hBN