

## 폭굉법으로 합성한 고압상질화붕소의 결면특성과 초고압소결에 대한 연구

김수건, 랑영명

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)소결체는 높은 내산화성과 좋은 열안정성, 철과 철족합금들에 대한 화학적불활성과 같은 우월한 성질을 가지고있는것으로 하여 기계가공에서 광범히 리용되고있다.[3] 고압상질화붕소분말의 초고압소결에 대한 선행연구들[1, 4-9]에서는 출발고압상질화붕소분말로서 립방질화붕소(cBN)와 섬유아연광형질화붕소(wBN)미분말을 리용하였다. 폭굉법으로 합성한 고압상질화붕소나노분말의 초고압소결과 그 특성에 대하여서는 아직 제기된것이 없다. 고압상질화붕소나노분말은 폭굉법으로 비교적 간단하게 대량 합성할수 있으며 다른 방법으로 합성한 고압상질화붕소분말에 비하여 분산성이 훨씬 높다.

우리는 폭굉법으로 합성한 고압상질화붕소나노분말의 결면특성을 고찰하고 그것에 기초하여 폭굉합성고압상질화붕소나노분말의 초고압소결에 대하여 논의하였다.

### 1. 폭굉합성고압상질화붕소나노분말의 결면특성

폭굉법으로 합성한 고압상질화붕소나노립자의 비표면적은 대단히 크다. 폭굉법으로 합성한 고압상질화붕소나노립자의 표면에는 폭굉생성물과 분위기, 고압상질화붕소나노분말을 분리정제할 때 쓰는 시약의 분자들이 흡착되어 많은 기능원자단과 불순물분자들로 이루어지는 기능피복층이 형성될수 있다. 이것을 실험적으로 검증하기 위하여 적외선분광분석을 하였다.

푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하여 폭굉합성고압상질화붕소나노분말의 적외선반사스펙트르를 측정 한 결과는 그림 1과 같다.

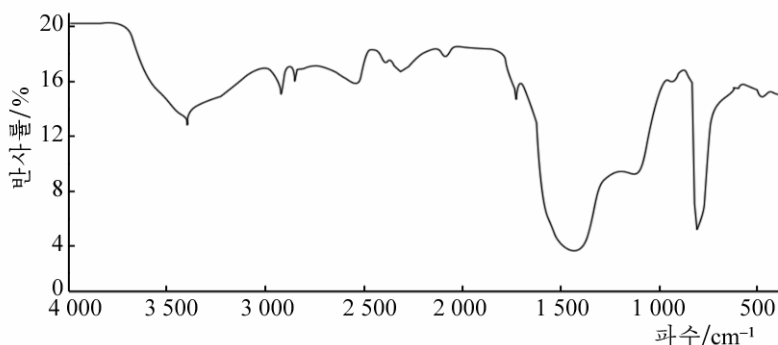


그림 1. 폭굉합성고압상질화붕소나노분말의 적외선반사스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이  $3\ 395.63\text{cm}^{-1}$ 의 O-H신축진동과  $2\ 922.23\text{cm}^{-1}$ 의 C-H비대칭신축진동,  $2\ 851.19\text{cm}^{-1}$ 의 C-H대칭신축진동,  $1\ 729\text{cm}^{-1}$ 의 C=O신축진동,  $1\ 427.22\text{cm}^{-1}$ 의 B-N진동,  $800.94\text{cm}^{-1}$ 의 N-H변각진동이 나타났다.

이로부터 폭굉합성고압상질화붕소나노립자의 표면에는 각이한 기능원자단들이 존재한다는것을 알수 있다. 즉 수산기, 카르보닐기 등과 같은 산소를 포함하는 원자단들과 아미노기, 아미드기, 시안기, 니트로기 등과 같은 질소를 포함하는 원자단들이 존재한다.

## 2. 폭굉합성고압상질화붕소나노분말의 초고압소결

폭굉합성고압상질화붕소나노분말[2]을 주원료로 리용하였다. 분말의 평균립도는 50nm 정도이다. 분말에는 wBN과 cBN분말이 1 : 3의 비율로 포함되어있다. 폭굉합성고압상나노립자의 표면에 화학흡착된 기능원자단들을 제거하기 위하여 진공속에서 열처리하였다. 이때 제거되지 않고 남아있는 기능원자단들을 제거하기 위하여 알루미늄을 결합제로 리

용하였다.(알루미늄은 산소와 질소에 대하여 활성이 강하면서도 그것의 질화물과 산화물들이 경질재료로 된다.) 그리고 질화티탄나노분말[1]을 결합제로 함께 리용하였다.

고압상질화붕소분말과 결합제들을 표 1과 같이 평량하고 마노절구에서 1h동안 혼합하였다. 이때 마노절구로부터 오염을 방지하기 위하여 혼합을 주의깊게 하였다.

표 1. 고압소결을 위한 출발물질의 립도와 조성

조성	립도/ $\mu\text{m}$	합량/질량%	
		1	2
폭굉합성고압상 질화붕소	0.05	60	—
cBN	1~3	—	60
TiN	0.02	30	30
Al	<1	10	10

혼합물을 100MPa의 압력으로 직경 10mm, 두께 2mm의 알약모양으로 성형하였다. 경질합금유지층으로서 경8(WC 92%, Co 8%)을 리용하였다. 경질합금유지층은 직경 10mm, 두께 1.5mm의 알약모양의 소결체이다.

다음으로 두께가 0.15mm인 니켈판으로 만든 내경이 10mm인 니켈주머니에 그림 2와 같이 경질합금유지층과 cBN성형체를 장입하고 뚜껑을 닫았다. 이것을  $10^{-3}$  Torr의 진공분위기에서 873K의 온도에서 1h동안 가열처리한 다음 온도를 573K까지 서서히 떨구고 압력을 대기압까지 높이였다. 그다음 이 공정을 다시한번 진행하였다.

시료의 고압소결은 고압실의 직경이 31mm이고 깊이가

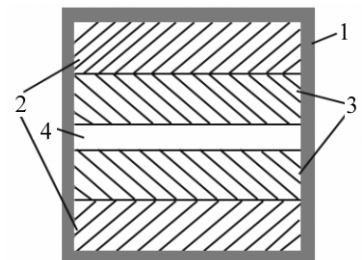


그림 2. cBN소결체합성을 위한 시료실구성

1-니켈주머니, 2-경질합금, 3-cBN절삭층, 4-고순도흑연

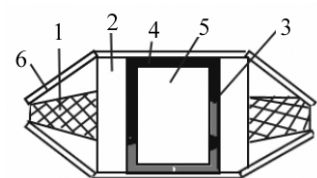


그림 3. 고압실자름면구조

1-가스케트, 2-압력전달매질, 3-흑연가열체, 4-흑연뚜껑, 5-시료부, 6-철모자

6.5mm인 구면형태의 홈을 가진 홈모루형초고압발생장치[10]에서 진행하였다.

립방질화붕소소결체의 제작을 위한 고압실의 자름면구조는 그림 3과 같다.

고압실의 시료부에 그림 2와 같이 구성한 cBN소결체합성 시료를 장입하고 시료와 흑연가열체사이는 립방질화붕소 또는 NaCl로 절연시켰다. 이 고압실을 홈모루형초고압발생장치의 공

이우에 놓고 먼저 시료에 5GPa의 압력을 가한 후에 흑연가열체로 전류를 통과시키는 방법으로 온도 1700K까지 가열하고 3min동안 유지하였다. 그다음 온도를 방한온도까지 서서히 떨구고 압력을 대기압까지 서서히 낮추었다. 이때 얻어진 소결체의 두께와 직경은 각각 약 3, 9mm였다.

### 3. 실험결과와 분석

폭핑합성고압상질화붕소-TiN-Al복합소결체와 cBN-TiN-Al복합소결체의 XRD도형은 그림 4, 5와 같다.

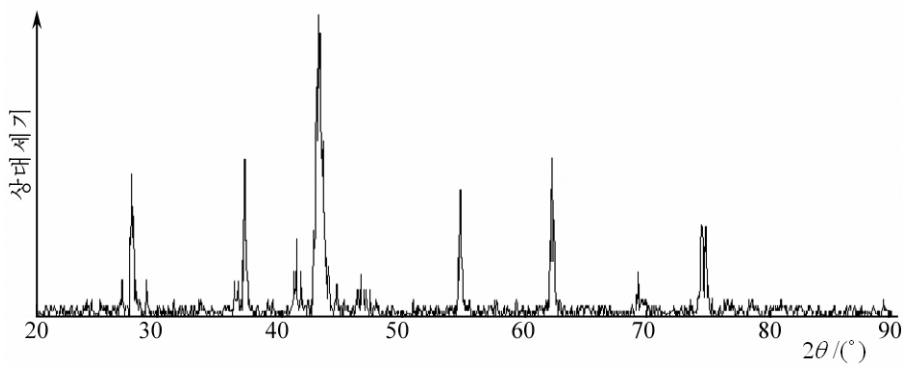


그림 4. 폭핑합성고압상질화붕소-TiN-Al복합소결체의 XRD도형

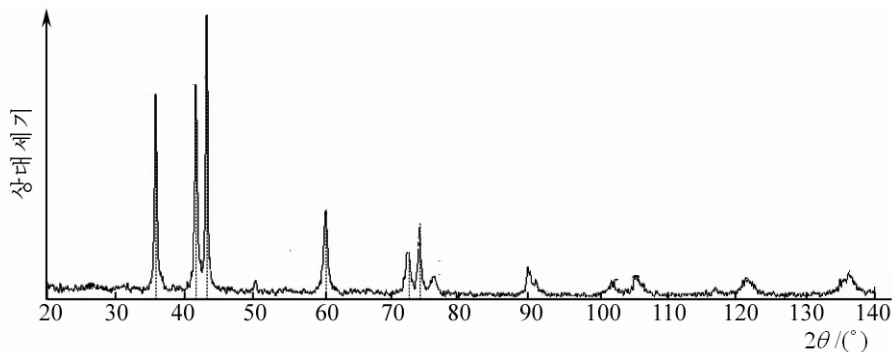


그림 5. cBN-TiN-Al복합소결체의 XRD도형

그림 4, 5에서 보는바와 같이 cBN-TiN-Al복합소결체에서는 Al은 전부 반응에 참가하여 없어지고 cBN과 TiN외에 새로운 반응생성물들인 AlN, AlB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>들이 형성되었다. 그리고 폭핑합성고압상질화붕소-Ti-Al복합소결체에서는 Al은 전부 반응에 참가하여 없어지고 wBN은 거의다 cBN으로 상변환되었으며 cBN과 TiN외에 새로운 반응생성물들인 AlN, AlB<sub>12</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>들이 형성되었다. 이때 새롭게 생성된 물질들은 경질재료들이며 이것은 cBN립자들을 견고하게 결합시킨다.

이와 같이 cBN분말의 초고압소결에서 형성되지 않던 반응생성물 AlB<sub>12</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>들이 폭핑합성고압상질화붕소나노분말의 초고압소결에서 형성되었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 형성된것은 폭핑합성고압상질화붕소나노분말의 표면에 탈기과정에 제거되지 않고 남아있던 산소를 포함하는

기능원자단과 Al이 반응하여 생성된것이며  $\text{AlB}_{12}$ 이 형성된것은 폭굉합성고압상질화붕소가 나노분말로서 비표면적이 cBN분말보다 훨씬 큰데 기인된다고 볼수 있다. 그런데  $\text{AlB}_{12}$ 과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은  $\text{AlB}_2$ 보다 더 굳은 물질인것이다.

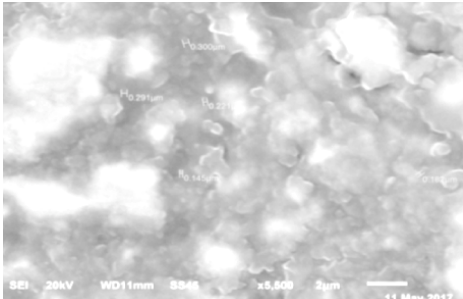


그림 6. 폭굉합성고압상질화붕소소결체의 SEM사진

폭굉합성고압상질화붕소-TiN-Al복합소결체의 SEM사진은 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 폭굉합성고압상질화붕소소결체는 초고압고온소결과정에  $0.3\mu\text{m}$  이하의 립방질화붕소와 초미세결합제립자들로 구성되었으며 립방질화붕소립자들사이에 매우 작은 결합제립자들이 배치되어 치밀한 미시구조를 이루고있다.

압력 5GPa, 온도 1700K, 유지시간 3min일 때 폭굉합성고압상질화붕소소결체의 미시군기와 립계응력확대결수값은 표 2와 같다.

표 2. 폭굉합성고압상질화붕소소결체의 미시군기와 립계응력확대결수값

cBN소결체의 종류	미시군기/GPa	립계응력확대결수/( $\text{MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ )
폭굉합성고압상질화붕소-TiN-Al소결체	$35.5 \pm 0.4$	$6.9 \pm 0.2$
cBN-TiN-Al소결체	$35.2 \pm 0.3$	$6.8 \pm 0.1$

표 2에서 보는바와 같이 폭굉합성고압상질화붕소-TiN-Al소결체의 군기와 립계응력확대결수는 cBN-TiN-Al복합소결체의 경우와 거의 비슷하거나 약간 증가한다.

## 맺는말

적외선분광분석방법으로 각이한 기능원자단들이 고압상질화붕소나노립자의 표면에 형성된다는것을 밝혔다. 이 표면특성을 고려하여 초고압고온에 의한 폭굉합성고압상질화붕소-TiN-Al복합소결체의 초고압소결공정을 세웠으며 그것의 특성을 밝혔다.

## 참고문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 54, 2, 81, 주체97(2008).
- [2] 장철준 등; 금속, 2, 12, 주체104(2015).
- [3] 김수건 등; 첨단재료, 공업출판사, 332~384, 주체94(2005).
- [4] J. Kopac et al.; J. Mater. Process. Tech., 175, 278, 2006.
- [5] X. Z. Rong et al.; Diamond and Related Materials, 11, 280, 2002.
- [6] Yu Cheng Zhao et al.; Chin. Phys. Lett., 24, 8, 2412, 2007.
- [7] Limin Yang et al.; Diamond and Related Materials, 66, 183, 2016.
- [8] P. Klimczyk et al.; J. Achi. Mater. Manu. Engineering, 44, 2, 198, 2011.
- [9] Xie Hui et al.; Diamond & Abrasives Engineering, 32, 1, 60, 2012.
- [10] L. G. Khvostantsev; High Temp. High Pressures, 16, 165, 1984.

## **Surface Characteristics and Superhigh Pressure Sintering of High Pressure Phase Boron Nitride Synthesized by Detonation Method**

*Kim Su Gon, Ryang Yong Myong*

By infrared spectroscopy we clarified that functional groups including oxygen and nitrogen respectively abound on surface of high pressure phase boron nitride grain synthesized by detonation method. Taking account of this surface characteristics, detonation synthesis high pressure phase BN-TiN-Al composite were sintered under pressure of 5GPa and at temperatures of 1700K for 3min. Physical properties of the sintered compact were investigated.

Key words: detonation method, high pressure phase boron nitride, cubic boron nitride