

촉매법을 리용하여 산화붕소를 많이 포함하는 hBN으로부터 cBN의 합성

김지향, 김수건, 전광일

촉매법에 의한 립방질화붕소(cBN)합성연구[3, 6]에서는 일반적으로 결정성이 좋고 산화물 특히 B_2O_3 이 포함되어있지 않는 룽방질화붕소(hBN)를 출발원료로 리용하는 경우에 cBN합성압력이 낮고 합성거듭률도 높지만 그렇지 않은 경우에는 합성압력은 높아지고 합성거듭률이 낮아지며 흑연화지수(GI)가 49.2이상이거나 B_2O_3 의 포함량이 5%이상이면 cBN이 전혀 합성되지 않는다는것을 보여주었다. 선행연구[2]에서는 Mg-Al합금촉매를 리용하는 경우에 B_2O_3 이 많이 포함되어있는 무정형BN을 원료로 할 때에도 비교적 낮은 압력(약 4.5GPa)에서 질이 좋은 cBN이 높은 거듭률로 합성된다는것을 실험적으로 밝혔지만 그 물림새는 해명하지 못하였다.

우리는 Mg-Al금속간화합물 Mg_2Al_3 을 촉매로 하는 경우에 B_2O_3 이 많이 포함되어있는 hBN을 출발원료로 리용할 때 cBN이 비교적 낮은 압력에서 높은 거듭률로 합성되는 물림새를 밝히고 그것을 실험적으로 검증하였다.

1. 이론적고찰

고압고온하에서 cBN을 합성하는 경우 보통 hBN에 촉매물질 Mg_2Al_3 을 4 : 1의 질량비로 균일하게 혼합하여 고압실에 장입하고 4.5GPa이상의 초고압과 1 350℃의 고온을 가하고 수min동안 유지하는 방법으로 hBN을 cBN으로 상변환시킨다. 이때 촉매물질과 hBN사이의 화학반응이 동반된다.

hBN과 촉매물질의 화학반응에 의하여 형성되는 반응생성물들을 이론적으로 살펴보자.

어떤 N 개의 물질로 이루어진 반응계의 전열력학적포텐샬 G_T 는 다음과 같다.

$$G_T = \sum_{i=1}^N n_i G_i \quad (1)$$

여기서 n_i 는 개별적인 물질들의 몰수(n_i 는 초기반응에 참가하는 물질의 경우에는 부수이며 반응생성물의 경우에는 정수)이고 G_i 는 개별적인 물질들의 열력학적포텐샬이다.

모든 열력학적과정은 전열력학적포텐샬 G_T 가 감소하는 방향으로 일어나며 그것이 최소로 될 때 열력학적평형을 이룬다.[1]

열력학의 기본관계식으로부터

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V. \quad (2)$$

물질의 열력학적포텐샬 $G(P, T)$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$G(P, T) = G(0, T) + \int_0^P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = G(0, T) + \int_0^P V dP \quad (3)$$

여기서 $G(0, T)$ 는 대기압에서 온도의 함수로 주어지는 열역학적포텐셜이다. 이것은 각이한 물질들에 대하여 실험적으로 얻어진 편람자료[4]를 리용하여 구할수 있다.

식 (3)의 오른쪽 두번째 적분항은 물질의 상태방정식을 알면 계산할수 있다. 그런데 5-6GPa의 압력에서 대다수 고체물질들의 체적감소는 10%미만이므로 우리는 체적의 압력에 대한 관련성을 무시하고 근사적계산을 진행하기로 한다.

우리는 위의 방법으로 개별적물질들의 열역학적포텐셜을 구하고 전열역학적포텐셜 G_T 가 최소로 되는 반응생성물들을 예측하기 위한 모의실험을 VCS알고리즘[5]에 기초하여 진행하였다.

우리는 먼저 초고압고온속에서 BN-Mg계에 B_2O_3 이 섞여있는 BN- B_2O_3 -Mg계가 반응할 때 반응생성물을 예측하는 모의실험을 진행하였다. 이때 압력은 5GPa, 온도는 1 600K으로 하였다.

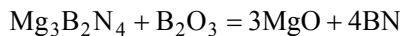
BN- B_2O_3 -Mg반응계의 모의실험결과는 표 1과 같다.

표 1. BN- B_2O_3 -Mg반응계의 모의실험결과(%)

구분	hBN	Mg	B_2O_3	MgB_2	MgO	Mg_3N_2
반응전물질	65	25	10	—	—	—
반응후물질	60	—	10	15	—	15

표 1에서 보는바와 같이 Mg가 고압고온에서 BN과 반응하여 Mg는 없어지고 Mg_3N_2 과 MgB_2 을 생성하지만 B_2O_3 은 전혀 반응하지 않고 그대로 남아있다는것을 알수 있다.

이로부터 우리는 BN-Mg계에 B_2O_3 이 섞여있는 경우에는 cBN을 합성할 때에 Mg_3N_2 과 MgB_2 과 같은 생성물이 형성되고 그것이 BN과 또 반응하여 중간생성물 $Mg_3B_2N_4$ 을 형성하게 되며 이 중간생성물이 실제적인 촉매작용을 한다는것을 알수 있다. 이때 반응하지 않고 남아있던 B_2O_3 이 중간생성물 $Mg_3B_2N_4$ 을 다음과 같은 반응에 의하여 산화시키므로 cBN합성압력이 높아지게 된다.



다음으로 BN- Mg_2Al_3 계에 B_2O_3 이 섞여있는 경우에 cBN을 합성하는 경우를 고찰하였다. 이를 위하여 BN- B_2O_3 - Mg_2Al_3 의 초고압고온반응계에서 모의실험을 진행하였다. 이때 압력과 온도는 위에서와 같이 취하였다.

BN- B_2O_3 - Mg_2Al_3 반응계의 모의실험결과는 표 2와 같다.

표 2. BN- B_2O_3 - Mg_2Al_3 반응계의 모의실험결과(%)

구분	hBN	Mg_3Al_2	B_2O_3	MgB_2	Al_2O_3	AlB_{12}	MgO	Mg_3N_2	AlN
반응전물질	65	25	10	—	—	—	—	—	—
반응후물질	50	—	—	20	10	—	10	—	10

표 2에서 보는바와 같이 출발물질이 BN- B_2O_3 - Mg_2Al_3 인 경우에는 BN- B_2O_3 -Mg계의 경우와 달리 B_2O_3 은 반응에 참가하여 없어지고 새롭게 MgB_2 , AlN, MgO, Al_2O_3 과 같은 물질이 생성되며 Mg_3N_2 은 생성되지 않았다는것을 알수 있다. 그런데 MgB_2 , AlN은 cBN합성에서 좋은 촉매물질이라는것은 잘 알려져있다. 그러므로 BN- B_2O_3 - Mg_2Al_3 계에서 B_2O_3 은 촉매 Mg_2Al_3 의 일부와 반응하여 없어지면서 MgO, Al_2O_3 을 형성하며 이 물질들이 cBN의 결정핵형성때에 이질핵형성을 가능하게 하여 합성압력과 온도를 낮추고 합성거듭률도 높여준다고 생각된다.

2. 실험 결과

모의실험결과의 타당성을 확증하기 위하여 B_2O_3 을 많이 함유하고있는 hBN과 촉매 Mg_2Al_3 을 출발물질로 하여 cBN을 합성하였다. 이 룡방질화붕소의 흑연화지수는 12.1이다.

cBN의 합성은 고압실의 직경이 31mm이고 깊이가 6.5mm인 구면형태의 홈을 가진 홈모루형초고압발생장치에서 하였다.

고압실의 시료부에 hBN과 촉매 Mg_2Al_3 의 분말을 4 : 1의 질량비로 혼합한 시료를 장입하였다. 이 고압실을 홈모루형초고압발생장치의 공이우에 놓고 먼저 시료에 5GPa의 압력을 가한 후에 흑연가열체로 전류를 통과시키는 방법으로 온도 1 600K까지 가열하고 2min동안 유지하였다. 유지가 끝난 후에 온도를 방안온도까지 서서히 떨구고 다음에 압력을 대기압까지 낮추었다.

합성시료에 대한 상분석은 X선분석기(《Rigaku-Smartlab》)에서 진행하였다.

합성시료의 X선회절도형은 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 cBN합성과정에 형성된 반응생성물가운데 B_2O_3 은 없어지고 cBN과 hBN외에 Mg_3BN_3 , AlN, MgO, $\gamma-Al_2O_3$ 과 같은 물질들이 있다.

hBN에 B_2O_3 이 포함되어있는 경우 Mg를 촉매로 할 때 고압고온속에서 Mg는 BN과 반응하여 Mg_3N_2 과 MgB_2 , Mg_3BN_3 을 형성하지만 B_2O_3 은 반응에 참가하지 않고 남아있다. 이 B_2O_3 이 Mg_3BN_3 을 산화시켜 cBN의 합성압력과 온도를 높여준다. 그러나 Mg_2Al_3 을 촉매

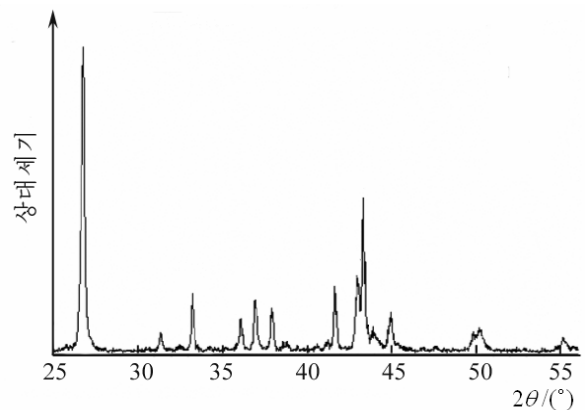


그림. 합성시료의 X선회절도형

로 리용하는 경우에는 BN과 함께 B_2O_3 이 반응에 참가하여 hBN외에 MgB_2 , AlN, MgO, $\gamma-Al_2O_3$ 과 같은 물질들을 형성하며 B_2O_3 은 모두 반응에 참가하여 없어진다. 앞에서 고찰한바와 같이 MgB_2 은 BN과 반응하여 중간화합물 Mg_3BN_3 을 형성하며 이 중간화합물이 AlN과 함께 cBN합성을 위한 촉매작용을 하는것이다. 고압고온에서 이러한 화학반응과 함께 hBN의 결정이 발달되어 cBN에 유리한 조건이 마련되게 된다.

이러한 물리새로 선행연구[2]에서 촉매 Mg_2Al_3 을 리용하여 B_2O_3 을 많이 포함하고있는 무정형질화붕소로부터 cBN을 얻은 실험결과들을 원만히 설명할수 있다.

맺 는 말

우리는 Mg_2Al_3 을 촉매로 리용하는 경우에는 hBN, Mg_2Al_3 , B_2O_3 이 반응에 참가하여 hBN외에 MgB_2 , AlN, MgO, $\gamma-Al_2O_3$ 과 같은 물질들을 형성하며 B_2O_3 은 모두 반응에 참가하여 없어진다는것을 리론 및 실험적으로 밝히었다. 이때 MgB_2 은 hBN과 반응하여 중간화합물 Mg_3BN_3 을 형성하여 cBN합성을 위한 촉매작용을 한다.

참 고 문 헌

- [1] Л. Д. Ландау и др.; Статистическая физика, Наука, 66~69, 1964.
- [2] S. K. Singhal et al.; J. Cryst. Growth, 260, 217, 2004.
- [3] Xiao Fei Guo et al.; Entropy, 17, 755, 2015.
- [4] Ihsan Barin; Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, 17~1020, 1995.
- [5] W. P. Smith et al.; Chemical Reaction Equilibrium Analysis Theory and Algorithms, Wiley, 101~153, 1982.
- [6] 张铁臣 等; 立方氮化硼, 吉林大学出版社, 74~82, 1993.

주체105(2016)년 11월 5일 원고접수

Synthesis of Cubic Boron Nitride from Hexagonal Boron Nitride containing much Boron Oxide by Catalyst Method

Kim Ji Hyang, Kim Su Gon and Jon Kwang Il

We theoretically and experimentally demonstrated that hBN, Mg_2Al_3 and B_2O_3 react in case of using Mg_2Al_3 as a catalyst to form the materials such as MgB_2 , AlN, MgO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ excepting hBN and B_2O_3 is all died out in the reaction. At that time MgB_2 reacts with hBN and makes a middle compound Mg_3BN_3 , which plays a role as a catalyst for cBN synthesis.

Key words: cubic boron nitride, high pressure, high temperature