

## 고압고온에서 마그네시움알루미늄합금과 질화리튬 혼합촉매에 의한 립방질화붕소합성

김수건, 리학문

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술을 확고히 앞세우고 과학기술과 생산을 밀착시키며 경제건설에서 제기되는 모든 문제들을 과학기술적으로 풀어나가는 기풍을 세워 나라의 경제발전을 과학기술적으로 확고히 담보하여야 합니다.》

립방질화붕소결정분말의 합성방법이 처음 발견된 때로부터 많은 연구[1-10]들이 진행되었다. 선행연구[8]에서는 cBN결정의 화학량론에 미치는 결정화매질의 화학조성이 주는 영향을 실험적으로 고찰하여 결정화매질에  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 존재하면 결정구조의 완성도가 높고 완전한 결정성과 눈에 보이는 개재물이 없는 반사면을 가지는 질이 좋은 결정이 얻어진다는 것을 밝혔다. 최근에는 고압고온에서 립방질화붕소로부터 립방질화붕소를 합성할 때 알카리금속 또는 흠알카리금속의 질화물과 MgAl합금의 혼합촉매를 리용하면 립도가 80/100 일 때 누름세기가 20~28N인 질이 좋은 반투명의 호박색의 립방질화붕소가 얻어진다는 것 [10]을 밝혔으나 합성된 립방질화붕소결정의 질이 현저하게 개선되는 근거를 밝히지 못하였다. 선행연구[4]에서는 립방질화붕소를 합성할 때 MgAl과  $\text{Li}_3\text{N}$ 의 혼합촉매를 리용하는 경우에 cBN결정의 질이 올라가는 물림새를 리론적으로 밝혔다.

우리는 MgAl과  $\text{Li}_3\text{N}$ 혼합촉매를 리용하여 립방질화붕소결정분말을 실험적으로 합성하고 그 특성을 밝혔다.

### 실험 방법

립방질화붕소(hBN, 순도 99.8%), MgAl합금촉매(순도 98%, 립도 $<40\mu\text{m}$ ),  $\text{Li}_3\text{N}$ (순도 99%, 립도 $<40\mu\text{m}$ )들을 출발물질로 리용하였다. 출발립방질화붕소의 흑연화지수는  $\text{GI}=3.2$ 이다. 표 1에서와 같이 출발물질들의 조성을 평량하고 균일하게 혼합성형하였다.

표 1. cBN결정분말을 합성하기 위한 출발시료조성(질량%)

No.	hBN	촉매		$\text{NH}_4\text{Cl}$ 첨가
		MgAl	$\text{Li}_3\text{N}$	
시료 1	80	20	—	—
시료 2	88	10	—	2
시료 3	78	5	17	—

cBN분말합성실험은 고압실의 직경과 깊이가 각각 24, 4mm인 홈모루형초고압장치[5]에서 진행하였다. 시료혼합성형체를 시료실에 장입한 고압용기(그림 1)를 초고압장치의 고압실에 놓고 여기에 4.5GPa의 압력을 발생시킨다. 흑연가열체에 전원을 투입하여 시료부의 온도를 1 350~1 450°C로 높이고 2min동안 유지한다. 전원을 끈 다음 시료부의 온도를 방안온도까지 식힌 후에 압력을 대기압까지 낮추고 시료를 회수한다.

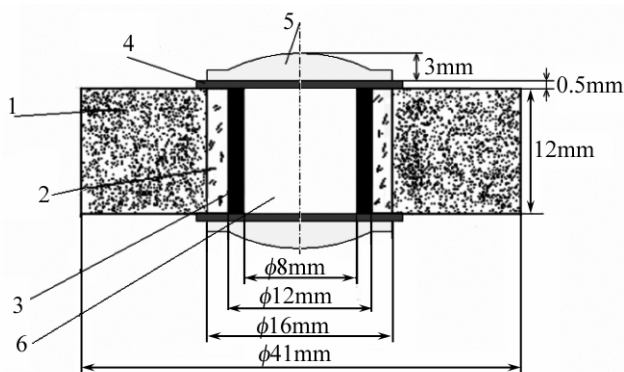


그림 1. 고압용기의 구조

1—가스켓, 2—압력전달매질, 3—흑연가열체, 4—통전판, 5—차열판, 6—시료실

합성생성물은 cBN외에 미반응hBN, 촉매물질, 중간반응생성물 그리고 흑연가열체로부터 포함되게 되는 흑연 등이 있는 소결물이다. 그러므로 산처리와 가성소다처리를 거쳐 소결물들을 제거하고 깨끗한 cBN분말을 얻었다.

고분해능회전양극X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로 cBN합성생성물의 상분석을 진행하였다. 그리고 합성된 cBN결정분말에 대한 광학현미경관찰을 진행하고 결정분말의 누름세기를 측정하였다.

## 결과와 고찰

hBN-MgAl-Li<sub>3</sub>N계(시료 3)를 4.5GPa, 1 350℃의 고압고온에서 2min동안 유지하여 얻은 소결물의 XRD도형은 그림 2와 같다.

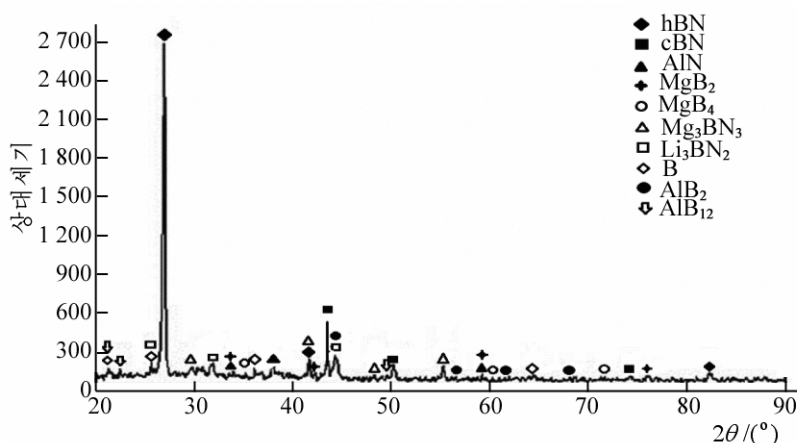


그림 2. hBN-MgAl-Li<sub>3</sub>N계(시료 3)를 4.5GPa, 1 350℃의 고압고온에서 2min동안 유지하여 얻은 소결물의 XRD도형

그림 2에서 보는바와 같이 hBN외에 cBN, Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>BN<sub>3</sub>, MgB<sub>2</sub>, MgB<sub>4</sub>, AlB<sub>12</sub>, AlB<sub>2</sub>, AlN, B 등이 형성되었다. 이 결과는 이론적으로 예측한 결과[4]와 잘 일치한다. 이론적으로 예측되었던 N<sub>2</sub>이 관측되지 않은것은 N<sub>2</sub>이 기체물질이기때문이라고 생각된다. 이로부터 MgAl과 Li<sub>3</sub>N의 혼합촉매를 리용하여 고압고온에서 cBN을 합성하는 경우에 N<sub>2</sub>기체가

발생하여 cBN의 결정핵형성과 성장이 질소분위기속에서 진행된다고 볼수 있다.

분리정제된 cBN결정분말의 XRD도형은 그림 3과 같다.

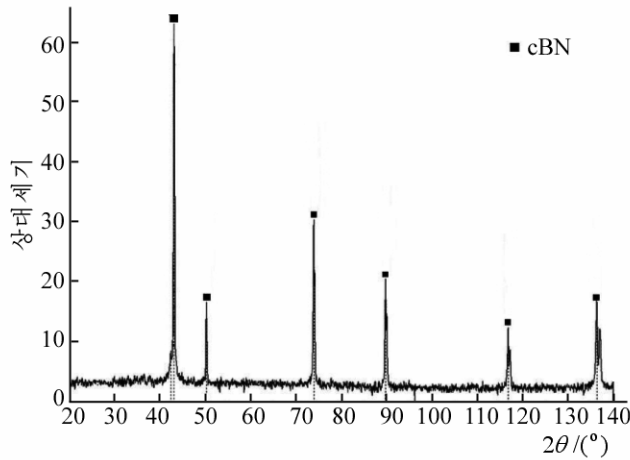


그림 3. 분리정제된 cBN결정분말의 XRD도형

그림 3에서 보는바와 같이 합성물을 분리정제한 분말들은 cBN외에 다른 불순물들이 없는 cBN단일상이다.

합성한 세가지 cBN결정분말에 대한 현미경관찰을 진행하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 시료 3에 의하여 합성한 cBN결정분말은 호박색반투명으로부터 투명에 이르는 립방질화붕소단결정이다. 이것은 고압고온에서 cBN을 합성할 때 시료 3의 경우에는 질소기체가 생기므로 cBN결정핵형성과 성장이 질소기체분위기에서 진행되어 리상결정에 더 가까운 결정이 얻어지기때문이라고 본다.

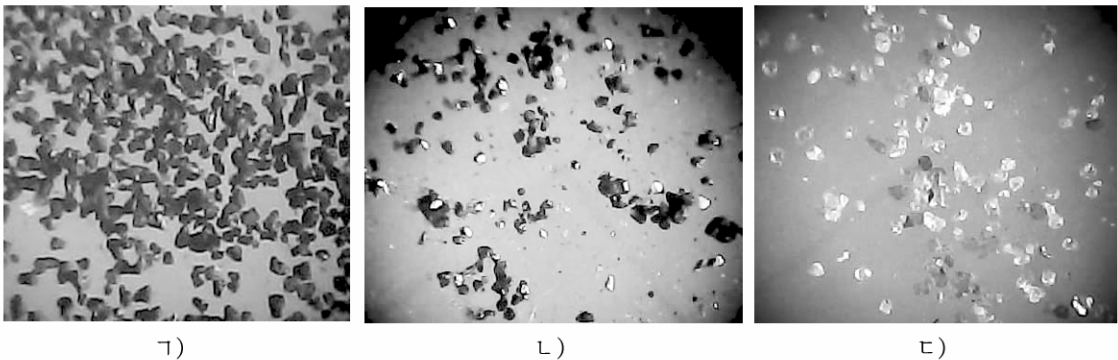


그림 4. cBN결정분말의 현미경사진(×45)

ㄱ) 시료 1로 합성한 cBN, ㄴ) 시료 2로 합성한 cBN, ㄷ) 시료 3으로 합성한 cBN

시료 2에 의하여 합성한 cBN결정분말은 검은색의 cBN단결정립자들에 밝은색의 립방질화붕소단결정들이 일부 섞여있다. 시료 2의 경우에는 적은 량의 염안이 혼합되어있으므로 합성과정에 분리된 암모니아기체분위기에서 cBN결정핵형성과 성장이 진행되어 리상결정에 가까운 결정이 얻어질수 있다고 본다. 그런데 이 경우에는 염화암모니움의 함량이 적으므로 일부 결정들에서만 리상결정에 가까운 결정들이 얻어졌다.

4.5GPa, 1400℃의 고온고압에서 합성한 cBN결정분말의 누름세기를 측정하였다.(표 2)

표 2. 4.5GPa, 1 400℃의 고온고압에서 합성한 cBN결정분말의 누름세기(N)

No.	립도		
	125/90	90/80	80이하
1	4.9	4.4	—
2	5.7	5.1	—
3	8.7	7.2	—

표 2에서 보는바와 같이 시료 3에 의하여 합성한 cBN결정분말의 누름세기는 시료 1에 의하여 합성한 cBN결정분말의 누름세기보다 1.6배 더 크며 시료 2에 의하여 합성한 cBN결정분말의 누름세기보다 1.4배 더 크다. 시료 2에 의하여 합성한 cBN결정분말의 누름세기는 시료 1에 의하여 합성한 cBN결정분말의 누름세기보다 약 1.2배 더 크다.

$\text{Li}_3\text{N}$ 을 촉매로 cBN을 합성한 경우에 립도 100/80에서 누름세기가 3.8N이고 립도 125/100에서는 누름세기가 4.4N이다.[6] 또한  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 을 촉매로 cBN을 합성한 경우에 립도 100/63에서 누름세기는 4.9N이고 립도 160/100에서 누름세기는 6.5N이다.[5] 그리고  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ 을 촉매로 cBN을 합성한 경우에 립도 100/80에서 누름세기는 5.3N이고 125/100에서 누름세기는 6.4N이다.[1]

이러한 선행연구결과들과 비교(표 2)하여볼 때 MgAl과  $\text{Li}_3\text{N}$ 의 혼합촉매를 리용하여 cBN을 합성하면 결정의 질이 현저하게 개선된다는것을 알수 있다.

## 맺는 말

고압고온에 의하여 룽방질화붕소로부터 립방질화붕소를 합성하는 경우에 MgAl과  $\text{Li}_3\text{N}$ 의 혼합촉매를 리용하면 립방질화붕소결정의 질이 현저하게 개선된다. 합성압력과 온도, 유지시간, 촉매들의 혼합비 등 합성파라메터들을 잘 조절하면 cBN결정의 질을 더 높일수 있다.

## 참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 55, 12, 52, 주체98(2009).
- [2] 김수건 등; 첨단재료, 공업출판사, 353~356, 주체94(2005).
- [3] 김수건; 초고압물리학, 김일성종합대학출판사, 38~39, 269~322, 주체104(2015).
- [4] 리학문 등; 물리, 4, 6, 주체108(2019).
- [5] 박복만; 금속, 3, 36, 주체107(2018).
- [6] В. Г. Алешин и др.; Синтез сверхтвёрдых материалов, Научова думка, 103~104, 171, 1986.
- [7] M. W. Cook et al.; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 18, 147, 2000.
- [8] A. A. Sulzhenko et al.; Journal of Superhard Materials, 21, 4, 36, 1999.
- [9] X. F. Guo et al.; Entropy, 17, 755, 2015.
- [10] 張相法; CN101323438P, 2008.

주체109(2020)년 9월 5일 원고접수

## **On Cubic Boron Nitride Synthetic by the Mixed Catalyst of MgAl and $\text{Li}_3\text{N}$ under High Pressure and High Temperature**

*Kim Su Gon, Ri Hak Mun*

We experimentally verified that the quality of cBN remarkably improved in the case of synthesizing cubic boron nitride powder by using mixed catalyst of MgAl and  $\text{Li}_3\text{N}$  under high pressure and high temperature.

Keyword: cubic boron nitride