

## 고압상질화붕소와 탄화규소위스카와의 초고압고온소결특성

한남수, 김광명, 홍남영

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

최근 고압상질화붕소소결체제작에서 높은 인성과 밀도를 보장하기 위하여 고압상질화붕소(wBN)와 탄화규소위스카(SiCw)를 복합하는 기술이 개발되고있다.[1-4] 여기서 중요한 문제는 SiCw와 모재사이에 적당한 계면결합력을 보장하기 위해 SiCw의 결면에 TiN막을 형성시키는것이다. 그러나 SiCw의 결면에 TiN을 피복하는 원인과 그것이 소결에 주는 영향에 대해서는 구체적으로 밝히지 못하고있다.

본문에서는 SiCw를 wBN소결체에 복합하는 경우 SiCw에 TiN피복의 필요성을 SiCw와 wBN사이의 화학평형계산과 실험결과를 대비분석하는 방법으로 론증하였다.

### 1. SiCw-wBN반응계의 화학평형계산

SiCw-wBN반응계의 화학평형계산은 VCS(Villars Cruise Smith)알고리즘을 리용하여 진행하였다.

반응계에서의 전열력학적포텐샬은 다음과 같이 표시할수 있다.

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

여기서  $G_T$ 는 반응계의 전체 기브즈에너르기,  $G_i$ 는 개별적인 성분물질들의 기브즈에너르기,  $n_i$ 는 개별적인 성분물질들의 물질량이며  $N$ 은 반응계에서 성분물질들의 개수인데 반응물의 개수와 계에서 발생할수 있는 생성물의 개수의 합으로 된다.

계에서 반응이 진행된다면  $n_i$ 가 변하는데 따라 반응계의 전체 기브즈에너르기  $G_T$ 가 달라지게 된다.

$n_i$ 는 다음과 같이 표시할수 있다.

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \cdot \xi_j \quad (2)$$

여기서  $n_i^0$ 은  $i$ 번째 성분의 초기물질량,  $R$ 는 독립적인 반응의 개수,  $\nu_{ij}$ 는  $j$ 번째 반응에

서  $i$  성분의 화학량론결수,  $\xi_j$  는  $j$  번째 반응의 반응결수들이다.

우리는 식 (1)과 같이 표시되는 반응계의 전열력학적에너지를 최소화시키는  $n_i (i=1, 2, \dots, N)$  들을 구하였다.

SiCw-wBN반응 SiCw : wBN의 물질량비를 1 : 1, 1 : 2로 하고 0.5~7GPa, 1 000~2 000°C에서 화학평형을 계산하였으며 이때 결정으로서 hBN, wBN, cBN, SiC, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C, B, 흑연, 금강석 등이 존재할수 있다고 보았다.

계산결과(그림 1) 우리가 고찰하는 반응조건(6.5GPa, 1 300~1 700°C)에서는 기체와 액체가 생기지 않았으며 금강석합성의 압력, 온도대역에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C, 금강석 등이 안정하게 존재한다.

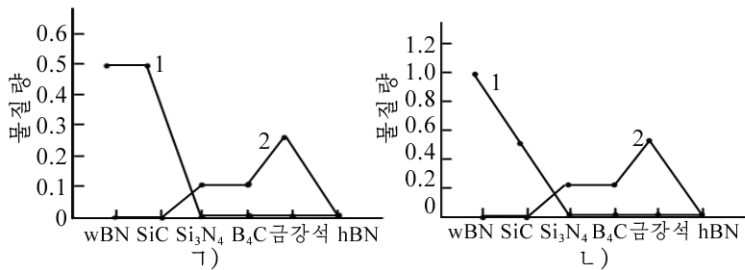


그림 1. SiCw-wBN반응의 화학평형계산결과

1) SiCw : wBN의 물질량비가 1 : 1인 경우, 2) SiCw : wBN의 물질량비가 1 : 2인 경우; 1-반응전, 2-반응후

SiCw-TiN반응 SiCw : TiN의 물질량비를 1 : 1, 1 : 2로 하고 0.5~7GPa, 1 000~2 000°C에서 화학평형계산을 하였으며 이때 결정으로서 TiN, Ti, SiC, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiC, 흑연, 금강석 등이 존재할수 있다고 보았다.

계산결과 우리가 고찰하는 반응조건(6.5GPa, 1 300~1 700°C)에서는 이러한 새로운 생성물도 발생하지 않는다는것을 알수 있다. 즉 어떤 반응도 진행되지 않는다.

## 2. 실험 및 결과분석

출발물질로 리용한 고압상질 화붕소는 폭발법으로 제조된 립도 1 $\mu$ m이하의 상업화된 회색분말이다.

SiCw에 입힌 TiN은 금속알콕시드의 극소물분해법[3, 4]에 의해 형성된 TiO<sub>2</sub>막을 암모니아가스속에서 1 100°C, 3h동안 질화하여 형성시켰으며 두께는 50nm정도이다.[1]

소결결합제로는 ZrAl<sub>3</sub>을 제조하여 리용하였다.

100 $\mu$ m이하의 Zr(공업순)분말과 0.5 $\mu$ m크기의 알루미늄분말(공업순)을 1 : 3의 물질량비로 혼합하여 2t의 힘으로 직경 12mm, 길이 18mm인 원기둥형성형체를 만들었다. 이 성형체를 200MPa로 가압한 상태에서 1 700°C로 올려 10min동안 유지하여 제조하였다.

제조된 ZrAl<sub>3</sub>분말은 누런회색의 광택이 나는 취성이 강한 금속이다.

ZrAl<sub>3</sub>분말의 X선회절도형은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 Zr, Al, ZrAl<sub>3</sub>의 회절봉우리들만이 존재하고 다른 상들은 존재하지 않는다.

wBN과 SiCw와의 복합소결체 출발시료의 립도와 조성, 함량은 표와 같다.

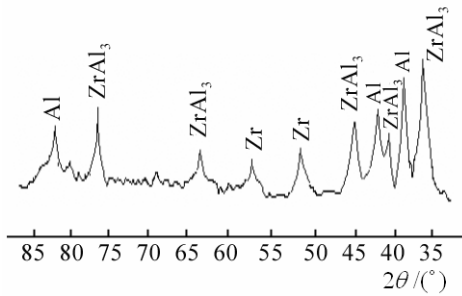


그림 2.  $ZrAl_3$ 분말의 X선 회절도형

표. 복합소결체출발시료의 립도와 조성, 함량

출발시료	립도/ $\mu m$	함량/질량%	
		1	2
wBN	1~2	60	60
TiN피복한 SiCw	직경 0.8~1.5, 길이 30~50	15	—
SiCw	직경 0.5~1.2, 길이 30~50	—	15
TiN	1이하	15	15

소결실험은 2500t초고압프레스, 홈모루형초고압발생장치에서 하였으며 소결압력은 6.5GPa, 소결온도는 1 600℃, 소결시간은 3min으로 하였다.

wBN과 SiCw와의 복합소결체의 X선 회절도형은 그림 3과 같다.

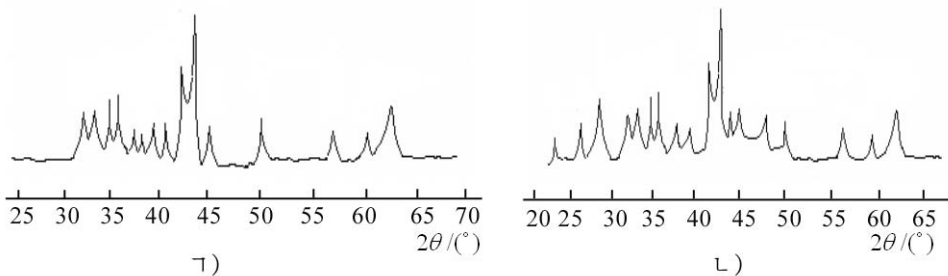


그림 3. wBN과 SiCw와의 복합소결체의 X선 회절도형

1) TiN을 피복한 SiCw와 wBN과의 복합소결체,

2) SiCw와 wBN과의 복합소결체

그림 3에서 보는바와 같이 TiN을 피복한 SiCw와 wBN과의 복합소결체에서는 wBN, cBN, TiN,  $ZrAl_3$ ,  $ZrB_2$ , AlN, SiC,  $\alpha-AlB_{12}$ , ZrB,  $TiAl_3$  등의 회절봉우리들이 존재한다. 여기서 ZrB, AlN,  $\alpha-AlB_{12}$ , ZrB,  $TiAl_3$ 는 wBN과 TiN,  $ZrAl_3$ 에 의하여 형성된것들이며 SiCw와의 반응은 일어나지 않았다.

또한 wBN과 SiCw와의 복합소결체에서는 wBN, cBN, SiC, TiN,  $ZrAl_3$ ,  $B_4C$ ,  $Zr_3Si_2$ ,  $Si_3N_4$ , ZrB, 금강석,  $\alpha-AlB_{12}$  등의 회절봉우리들이 존재하는데  $B_4C$ ,  $Zr_3Si_2$ ,  $Si_3N_4$ , 금강석은 SiCw와 wBN에 의하여 형성된것들이다.

이것은 SiCw에 TiN을 피복하였을 때에는 이 피복층이 SiCw를 보호해줌으로써 SiCw와 wBN과 복합하는 경우 화학반응이 일어나지 않는다고 볼수 있다.

실험결과는 앞에서 논의한 SiCw-wBN반응의 화학평형계산결과를 잘 설명해준다.

SiCw에 TiN을 피복했을 때에는 복합소결체의 인성값이  $7MN \cdot m^{1/2}$ 로서 TiN을 피복하지 않았을 때보다 1.4배 높아진다.

결국 SiCw를 wBN과 복합하면 wBN과 SiCw와의 반응으로 SiCw에 의한 고인성화를 실현할수 없으며 따라서 wBN과의 반응을 방지하자면 SiCw표면에 TiN피복을 형성해야 한다.

## 맺 는 말

SiCw를 wBN소결체에 복합하는 경우 SiCw에 TiN을 피복해야 할 필요성을 SiCw와 wBN 사이의 화학평형계산과 실험결과를 대비분석하는 방법으로 론증하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] 한남수 등; 자연과학논문집 76, 김일성종합대학출판사, 54, 주체94(2005).
- [2] M. Kato et al.; Journal of Material Science, 15, 1291, 1996.
- [3] Xie Hui et al.; Diamond and Abrasives Engineering, 32, 1, 60, 2012.
- [4] 河野一重 等; 日本セラミックス協會學術論文誌, 8, 11, 117, 1990.

주체106(2017)년 3월 5일 원고접수

## **Sintering Characteristics of wBN and SiCw under Superhigh Pressure and High Temperature**

*Han Nam Su, Kim Kwang Myong and Hong Nam Yong*

We progressed the chemical balance calculation to estimate the reaction under superhigh pressure and high temperature between silicon carbide whiskers(SiCw) and matrix. And it was compared with experimental results.

Key words: superhard material, wurtzite boron nitride(wBN)