

## 자전고온 반응 합성법을 이용한 $B_4C$ 의 합성 및 공정변수에 의한 영향

### Effect of Reaction Parameters on the Formation of $B_4C$ via Self-Propagating High-Temperature Synthesis

홍익 대학교 금속재료공학과 김 명수\*, 김 용석  
한국 과학기술 연구원(KIST) 임 경란

#### 1. 서론

탄화붕소( $B_4C$ )는 1500-2000℃의 고온에서도 재료의 강도를 유지하며, 열적안정성(m.p.2600K)이 우수한 고온재료로서 밀도(2.54 g/cm<sup>3</sup>)가 낮고, 우수한 강도를 지니고 있어 연마재, 중성자 흡수체, 방탄재료로 널리 쓰이고 있다. 기존의 제조방법으로는 Carbothermal reaction 이나 순수한 Bron과 Carbon분말을 혼합후 Hot-Press를 이용한 제조 방법등이 있으나 수율이 낮고, 후자의 경우 순도는 높지만 원료 분말 구입 단가가 높다. 본 연구에서는 마그네슘(Mg)이나 알루미늄(Al)을 환원제로 사용하여, 산화붕소( $B_2O_3$ ), 탄소(C)분말과 함께 혼합 후 자전 고온 반응 합성법을 이용해 탄화 붕소를 제조 하였다.

#### 2. 제조 방법

본 연구에는 원료 분말  $B_2O_3$ (-200mesh), Mg(-400mesh)/Al, C(-325mesh)을 3축혼합기(spex mill)를 이용해 1-2시간에 걸쳐 분말통이나 바이알에 넣어 혼합한 후 압축 성형하거나 분말형태로 열폭발법(Thermal explosion mode)과 반응대 전파법(Wave Propagating Mode)의 각각의 방법으로 반응을 시켰다. 이때 온도이력곡선을 얻기 위한 방법으로, 압축 성형시 시편 내부에 열전대를 장입하여 Computer data acquistion system을 이용하여 온도를 측정하였다. 반응대 전파법의 경우, 분말이나 일축압력으로 성형한 Pellet을 graphite tray위에서 점화코일을 이용해 반응시켰다. Pellet으로 성형해 반응시킬 경우 점화가 이루어지지 않아 분말 상태의 원료 분말에 먼저 점화시켜 반응을 완료 할 수 있었다. 이렇게 해서 얻어진 반응 후의 시료는 탄화붕소 이외의 상당량의 산화 마그네슘(MgO)을 포함하고 있으므로 다시 바이알(SKD11)과 강구(SUJ2)를 이용하여 2시간동안 밀링을 실시한후 Acid Solution을 사용해 Leaching을 실시하였다. 이러한 반응 전후의 Sample을 SEM/EDS, XRD, TGA등으로 관찰하였다.

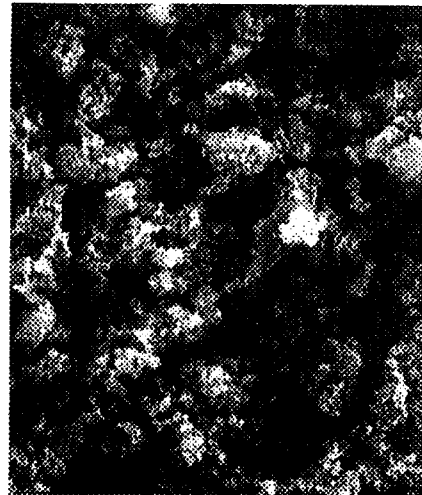
#### 3.결과 및 고찰

자전고온 반응합성법을 이용해 원료분말을 반응 시 반응온도에서 높은 증기압을 갖는 상당량의 Mg의 증발로 시각적인 관찰을 할 수 없었으며 그로인해 Pyrometer로 연소온도를 측정할 수 없었다. 따라서 압축 성형시 시편 내부에 thermocouple을 삽입하여 연소온도(combustion Temp.)를 측정 하였다. 이때 측정된 연소온도는 약 1200~1750℃로 이론적으로 계산된 2467℃보다 낮게 측정되어 졌는데 이는 실제 반응 시의 여러 공정변수들로 인하여 완벽한 반응이 이루어지지 않았다는 점과 열손실(heat loss)등의 이유로 생각된다. 실제 반응시 Mg의 반응로 내의 산소와의 산화반응시 Mg의 기화를 억제하기 위해 아르곤(Ar)을 가압하였는데 개스압이 높을 수록 Mg의 증발량이 적어짐을 부피팽창의 정도를 통해 알 수 있었다. 시편의 압축성형하여 Pellet형태로 만들 경우 원료분말들간 접촉면적의 증가에 의한 연소온도의 상승과 외부에 노출되는 단면적의 감소로 인한 냉각속도의 감소가 예상되는데 실제 실험에서도 성형압력이 높을수록 탄화붕소의 입도가 증가하며, 연소온도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 사진1은 SHS 반응후의 생성물의 사진이다. (a)는 시편의 반응직후의 모습이다. Mg의 기화등으로 인한 심한 부피팽창의 결과로 매우 Porous한 표면상태를 보여주고 있다.



60 $\mu$ m

(a) Morphology of surface



30 $\mu$ m

(b) B<sub>4</sub>C after Leaching

### 사진1. SEM Micrographs of Products via SHS

생성물 중에 상당량을 함유하고있는 산화마그네슘(MgO)은 acid solution을 이용해 침출시킬 수 있었다. 또한, 미반응된 산화붕소등도 80℃의 증류수를 이용한 효과적인 제거가 가능하여 순수한 탄화붕소를 얻을 수 있었다.(b) 이렇게 얻어진 Leaching 전후의 sample을 SEM/EDS, XRD로 분석한 결과 탄화붕소의 입도와 수율은 반응시의 Ar gas의 압력과 sample의 압축률, 연소온도(Combustion Temp.), excess Mg의 함량, 회석제등의 영향을 받는 것으로 관찰되어졌으며 Carbon분말의 초기입도등도 탄화붕소의 입도에 기여할수 있을 것으로 생각된다.

#### 4.결론

- (1) 원료분말 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mg, Carbon을 자전 고온 반응 합성법을 이용해 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)를 제조할 수 있음을 확인할수 있었다.
- (2) Mg의 증발은 알곤가스의 영향을 받으며, 아르곤 가스 압력이 높을수록 증발량이 감소하고 부피팽창과 시료의 형상 변화를 억제시킬 수 있음을 알 수 있었다.
- (3) 본 실험에서 SHS법으로 제조한 탄화붕소는 비교적 입도가 작은것으로 관찰되었는데, 시편의 성형압력을 높임으로서 입도가 증가하였으며 연소온도의 상승도 확인하였다.
- (4) 과량의 Mg, 아르곤 가스 압력, 원료분말의 상태, Pellet의 밀도등이 반응에 민감한 영향을 미치고 있음을 알 수 있었으며, 이러한 변수의 조절을 통해 생성물의 입도나 수율을 제어할 수 있을 것으로 예측할 수 있다.

#### 5.참고 문헌

- 1)Lily L. Wang, Zuhair. A. Munir, and J. Birch Holt, "Formation of MgO-B<sub>4</sub>C Composite via a Thermite-Based Combustion Reaction", J. Am. Ceram. Soc. 78[3]756-64(1995)
- 2)Tadeusz Rymon-Lipinski and Peter Wolf, "Reaction processes in the interior of an MgO-carbon brick with boron carbide additive", Steel research 64 (1993) No.2
- 3)Kenjiro Yamada, "Boron Carbide Particles Formed from an Amorphous Boron/Graphite Powder Mixture Using a Shock-Wave Technique", J. Am. Ceram. Soc. 79[4]1113-16(1996)
- 4)J. L. Margrave, "The Characterization of High-Temperatuer Vapors", p.478 Wiley, New York, 1967