

고압 자전 고온반응 합성법에 의한 B₄C-Al₂O₃ 복합분말 제조

임경란[†] · 강덕일 · 김창삼
한국과학기술연구원 재료연구부
(2002년 8월 16일 접수; 2003년 1월 7일 승인)

Preparation of B₄C-Al₂O₃ Composite Powder by Self-propagation High-temperature Synthesis(SHS) Process under High Pressure

Kyoung Ran Han,[†] Deog-Il Kang, and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Engineering, KIST, Seoul 130-650, Korea
(Received August 16, 2002; Accepted January 7, 2003)

초 록

정량의 B₂O₃/Al/C의 혼합분말을 화학노 대신 고압의 알곤 분위기를 사용하여 SHS 공정으로 B₄C-Al₂O₃ 복합분말을 제조하였다. 2B₂O₃ + 4Al + C = B₄C + 2Al₂O₃의 반응식에 해당하는 B₂O₃(-100 메쉬), Al(-200 메쉬), C(-200 메쉬)의 분말을 2시간 건식 볼밀로 혼합한 후, 고온 고압의 SHS 반응기에 넣고 약 10기압의 알곤 분위기에서 점화하여 SHS을 일으켰다. 반응 생성물은 XRD 분석으로 안과 겉이 균일하게 반응이 일어났으며 반응 생성물로 화학노 사용시 동반되는 부산물 AlB₁₂C₂가 없는 B₄C-Al₂O₃ 복합 분말을 얻었다. 이 복합 분말은 SEM으로 보면 약 0.3~1 μm 크기의 결정이 모인 약 60~100 μm 크기이었다. 그러나 약 15기압을 사용하였을 때는 부분 소결이 일어나 15~25 μm B₄C 분말에 0.1~0.2 μm의 알루미나가 분산되어 있는 고강도의 복합 분말이 생성되었다.

ABSTRACT

Composite powder of B₄C-Al₂O₃ was prepared from a mixed powder of B₂O₃/Al/C by SHS under argon pressure instead of using a chemical furnace. A mixture of B₂O₃, Al and C powder (equivalent amounts to the reaction, 2B₂O₃ + 4Al + C = B₄C + 2Al₂O₃) was ball milled for 2 h. The mixed powder was placed in a SHS reactor and filled with 10 atm of argon gas and ignited. The inner and outer products were the same by XRD analysis. It was consisted of a composite powder of B₄C-Al₂O₃ without AlB₁₂C₂ which was always produced using a chemical furnace. The composite powder was about 60~100 μm size which was composed of crystalline particles of about 0.3~1 μm size. But when 15 atm of argon was employed, partial sintering took place to give rise hard composite powder of 15~25 μm B₄C with 0.1~0.2 μm Al₂O₃.

Key words : SHS, Composite powder, B₄C-2Al₂O₃, High-pressure argon

1. 서 론

반응열을 이용하는 고온자전반응(Self-propagating High temperature Synthesis, SHS)은 공정이 단순하고, 반응이 빠르며, 고온에서 진행되므로 고순도를 얻을 수 있으나, 반응속도 제어가 힘들어 균일한 생성물을 얻기위한 연구들이 행하여져 오고 있다. 무기산화물, 질화물, 탄화물, 붕화물, 실리사이드 등 많은 화합물이 SHS 방법으로 제조 가능하다.¹⁻⁶⁾ TiB₂, TiC, Si₃N₄ 등 원소간의 반응으로 얻어지는 화합물은 비교적 균일하게 얻을 수 있으나, 원료가

고가이므로 경제성은 없다. 그러나 가격이 저렴한 금속 산화물을 사용하는 경우는 산소를 제거하기 위하여 산소와 친화력이 더 좋은 금속 분말, 예로 Mg, Al 등을 사용하여 반응을 진행시킨 후, 부산물인 MgO, Al₂O₃을 제거하여야 하므로, 제거가 용이한 Mg가 일반적으로 사용된다. B₄C도 B₂O₃, Mg, C을 정량으로 혼합하여, SHS 방법으로 얻어진 반응 생성물에서 MgO을 산으로 녹여 제거하여야 얻을 수 있다. 한편 B₄C 소결시 Al₂O₃가 소결 조제로 사용되며, B₄C/Al₂O₃ 복합체는 고강도이고, 내마모성이 우수하여, tool bits, nozzle 등에 사용되며, 방탄 재료로서도 이용되고 있으므로,¹⁾ Mg 대신 Al을 사용하여 얻어지는 B₄C-Al₂O₃ 복합 분말을 SHS 방법으로 합성하는 연구가 이루어져 오고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 2B₂O₃ + 4Al + C = B₄C + 2Al₂O₃의 이온식에 의한 SHS 반응에서 단열반응 온도

[†]Corresponding author : Kyoung Ran Han
E-mail : krlim@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5541 Fax : +82-2-958-5548

측정치는 1823~1970 K에서 보고되고 있다. 가능한 중간 반응 생성물들을 고려하는 CALPHAD(Calculation of Phase Diagram) 방법으로 계산한 단열반응 온도는 2073 K로, 반응 생성물만 고려하는 conventional 방법의 계산치 2127 K 보다는 많이 측정치에 근접한다.⁷⁾ 일반적으로 SHS 반응은 단열반응 온도 > 1800 K에서 일어난다고 하지만 단열반응 온도가 충분히 높지 않으면 반응이 중간에서 멈출 수 있기 때문에 열덜개 역할을 할 수 있는 화학노를 사용한다. 화학노를 이용하는 방법으로 성형 밀도 약 60%의 성형체를 사용하여 상압에서 B₄C-Al₂O₃ 복합분말을 제조하였을 때, B₄C, Al₂O₃ 외에 소량의 AlB₁₂C₂가 생성되며, 이는 조성을 변화하여도 생성된다고 하였다. 또한 분말 모양은 각형이며, 평균 입도는 2.17 μm로 보고하고 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 화학노를 이용하는 방법은 공정도 복잡하고, 큰 규모로 분말을 생산하기도 어려우므로, 공정을 단순화하려는 목적으로 화학노 대신 고압의 분위기 사용을 시도하였다. 즉 crucible에 원료 혼합 분말을 붓고, 알곤 가스로 가압한 후 점화시켜 상압이 아닌 고압에서의 SHS 반응을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 이용된 원료 분말은 B₂O₃(Acros Co., USA, 99%), C(LG 화학, -200 mesh, 99%), Al(창성 Co., -200 mesh, 99%)이다.

원료 분말을 반응식(2B₂O₃ + 4Al + C = B₄C + 2Al₂O₃)에 의거하여 볼 비로 측량하여 폴리프로필렌 통에 넣고 지르코니아(ZrO₂) ball를 이용하여 2시간 건식 볼밀로 혼합하였다. B₂O₃ 분말의 영향을 보기 위하여, 건식 분쇄 후 체 거름하여, -40, -60, -80, -100 메쉬로 가름하여 사용하였다. B₂O₃ 분말의 건조는 110°C 오븐을 사용하였다. 혼합 분말을 graphite crucible에 loose bed type으로 넣고 적량의 Ti/C 혼합분말을 점화 분말로 약 2g 넣고 텅스텐 wire를 묻은 다음 SHS 반응기에 장입한 후 알곤 gas (99.9% 순도)를 이용하여 2차례 purging 후 약 10 기압, 또는 15 기압으로 채운 다음 텅스텐 wire를 점화하여 반응을 시작하였다. 반응기 내의 압력이 상승을 멈추면 반응이 끝난 것으로 간주하였다. 반응기 내 압력이 떨어져 상압이 되었을 때 반응 생성물을 꺼냈다. 반응 생성물에서 점화 분말로 사용하였던 TiC 덩어리를 물리적으로 제거한 후 반응 생성물을 알루미늄 막자 사발에서 분쇄 후 분말의 상을 XRD(모델 PW1800, Philips사, 네덜란드)을 사용하여 40 kV, 30 mA에서 분당 2θ=3°의 속도로 측정하였다. 분말의 모양은 SEM(모델 S-4200, Hitachi사, 일본)을 사용하여 관측하였다. XRD 상에서는 알루미늄과 B₄C 상이 예상 강도로 나타나나, 분말은 검은색으로 흰색의 알루미늄은 보이지 않아, 분쇄도중 떨어져 나오는

미세한 알루미늄이 분산될 수 있는 pH 3의 수용액에서 반응 생성물을 불침하여 알루미늄을 분리 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

상압에서 성형체를 화학노에 넣어 반응을 일으키는 대신 알곤으로 가압하여 반응을 진행시키고자 하였다. 약 500 g의 혼합 원료를 반응기에 넣고 10 기압의 알곤을 인가한 후 점화하면 반응이 진행됨에 따라 반응기 내의 압력이 증가하여 약 35 기압에 이르게 되었다. 그러나 혼합 원료에 수분이 함유되어 있을 경우 60 기압 이상으로 올라가기도 하였다. 이는 수분의 팽창에 의한 것으로 사료된다. 초기압력의 영향을 보기 위하여 15 기압을 사용하였을 때는 약 45 기압까지 올라갔다. SHS 반응은 일반적으로 분말의 혼합 상태와 원료 분말의 크기에 크게 좌우되므로 Al 분말과 C 분말은 -200 메쉬를 사용하고 B₂O₃의 입도 영향을 조사하였다. 입도에 따른 영향에서는 -100 메쉬 이하의 B₂O₃ 분말을 이용한 경우 반응이 완결되었을 뿐만 아니라 깨끗한 형상의 생성물을 얻을 수 있었다. 그러나 -80, -60 메쉬의 경우에는 자체 전파가 일어나지

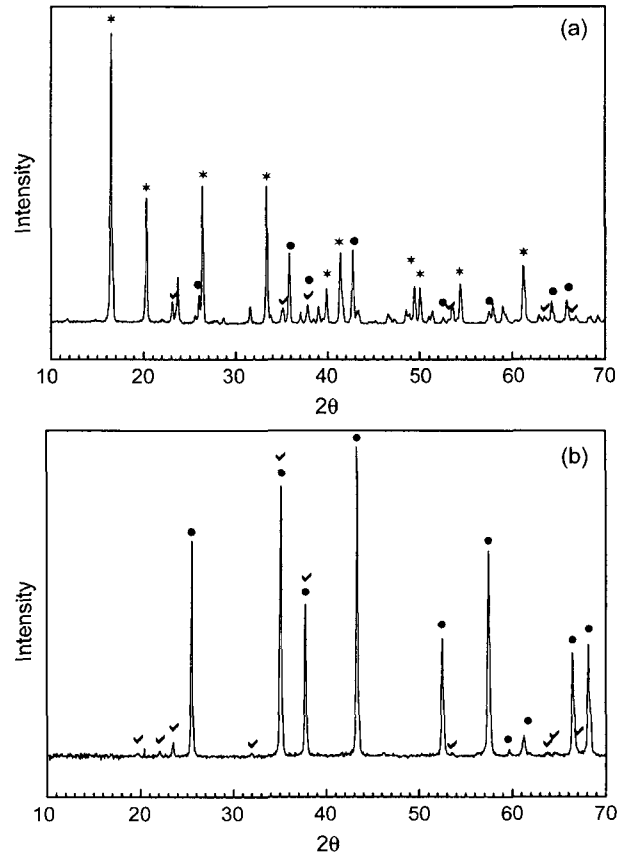
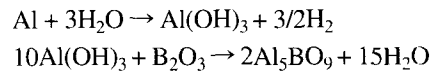


Fig. 1. XRD patterns of the SHS reaction products using B₂O₃ : (a) as received and (b) dried at 110°C for an overnight (∇: B₄C, ●: Al₂O₃, *: Al₅BO₉).

않거나 반응이 중간에서 멈추는 경우가 발생하였다. 이러한 이유는 입도의 크기가 크면 분말이 잘 혼합되지 못하며, 또한 분말간의 접촉 면적이 적어 열 전달 체계가 원활하지 못하기 때문이라고 생각된다. 그리고 불밀을 이용한 원료 분말의 혼합은 2시간 이상 불밀을 하는 경우에 반응이 중간에 멈추는 일이 없이 완결되어 한 덩어리를 형성하였다. 원료 분말의 건조 정도에 따른 영향을 살펴보고자 본 연구에서는 110°C 건조기에서 원료분말을 건조시킨 것과 건조하지 않은 것을 이용하여 실험하였다. 원료 분말의 건조 정도에 따른 반응 생성물 B₄C-Al₂O₃ 혼합 분말의 XRD를 나타낸 Fig. 1을 보면, 건조된 원료 분말을 사용한 것은 중간 생성물이 없이 B₄C, Al₂O₃상만이 형성된 것을 알 수 있으나, 건조하지 않은 분말을 이용한 경우에는 B₄C, Al₂O₃는 소량 형성되고, Al₅BO₉가 주를 이룸을 알 수 있었다. 이는 B₂O₃에 포함된 습기에 의한 것으로 Al 분말이 물과 반응하여 수산화 알루미늄을 형성하고 이것이 다시 B₂O₃와 반응하여 생성되는 물은 증발하고 Al₅BO₉가 형성되었다고 본다.



SHS 반응 생성물은 반응 생성체의 안 쪽과 바깥 쪽의 반응 정도가 같지 않은 경우가 흔히 발생한다. 그러나 가압 SHS에서 얻어진 B₄C-Al₂O₃ 혼합 분말 생성체는 Fig. 2(A)에서 보듯이 XRD상에서는 동일함을 알 수 있었다. 또한 화학 반응식에 대응하는 1 몰 B₄C와 2 몰 Al₂O₃의 혼합분말의 XRD는 Fig. 2(B)에 보여주듯이 복합분말의 XRD와 동일하여 SHS에 의하여 B₄C/2Al₂O₃ 혼합분말이 형성된 것으로 간주하였다. 10 기압 이하에서는 반응이 잘 진행되지 않았으나 10 기압, 15 기압에서는 반응이 잘 진행되었다. Fig. 3은 15 기압을 사용하여 합성한 복합분말의 SEM 사진으로, 반응 생성물을 vibration mill을 이용하여 5분간 분쇄하여 Fig. 3(a)에서 보듯이 60~100 μm의 분말을 얻을 수 있었으며, 이 분말이 혼합 분말인지 아닌

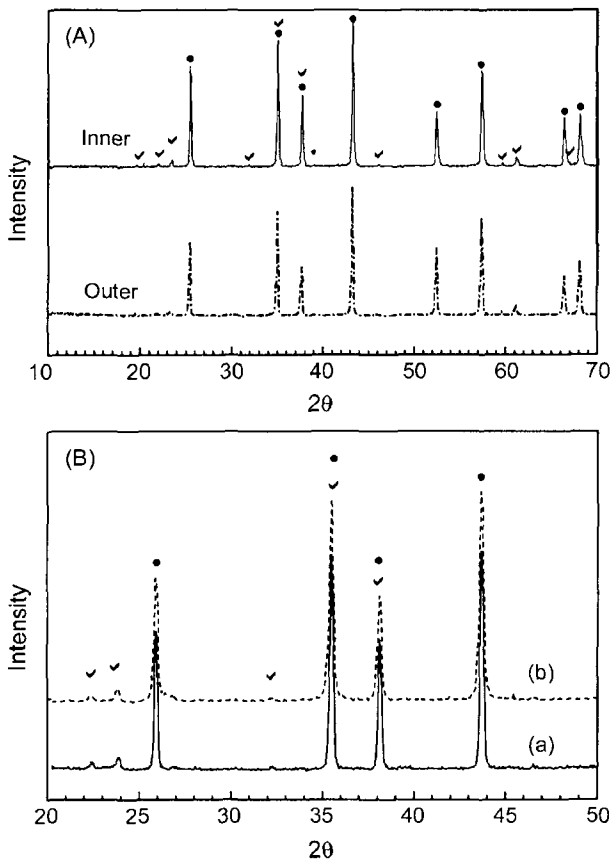
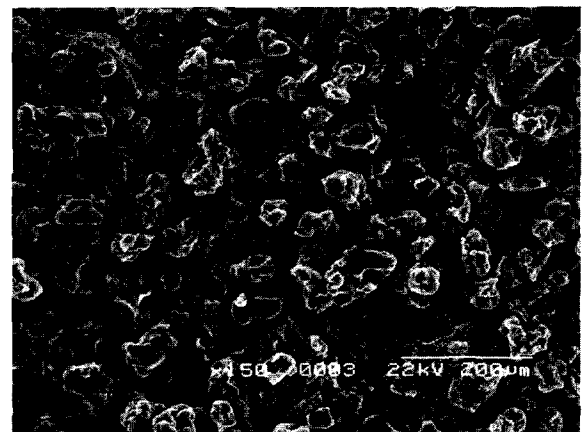


Fig. 2. XRD patterns of : (A) the SHS product from the mixture of B₂O₃/Al/C ball-milled for 2 h and (B) the powder of (a) SHS product and (b) a mixture of Al₂O₃ and B₄C powders (✓: B₄C, •: Al₂O₃).



(a)

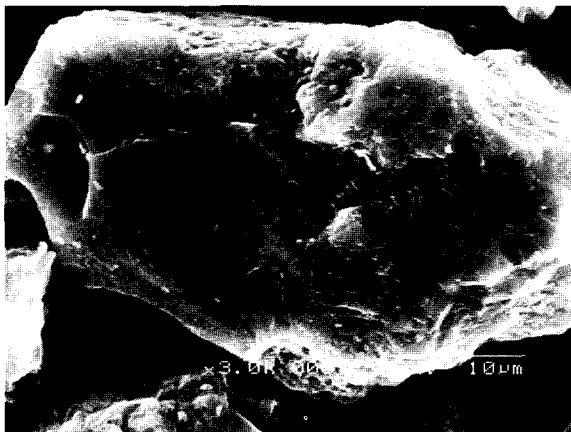


(b)

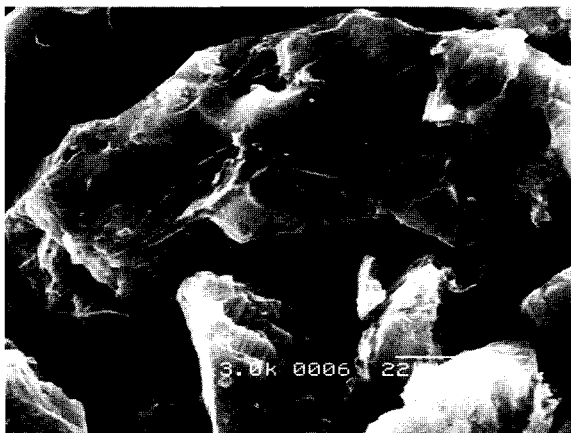
Fig. 3. SEM micrographs of the B₄C-Al₂O₃ composite powder synthesized by SHS from the mixture of 2B₂O₃/4Al/C using 15 atm of Ar : (a) after vibration milled for 5 min (×150) and (b) after ultrasonication of the powder from (a) for 10 min (×150).



(a)



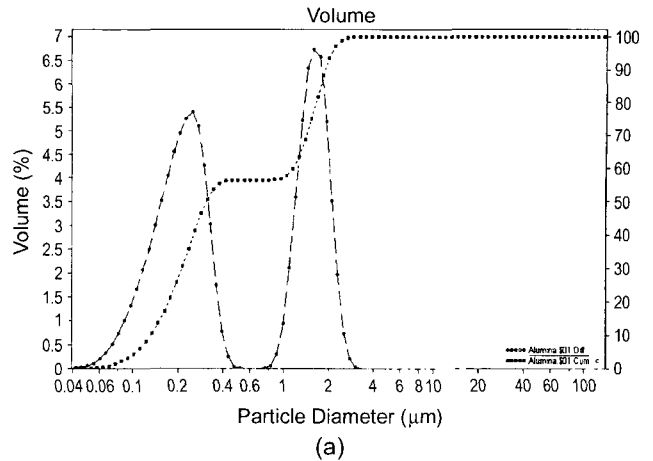
(b)



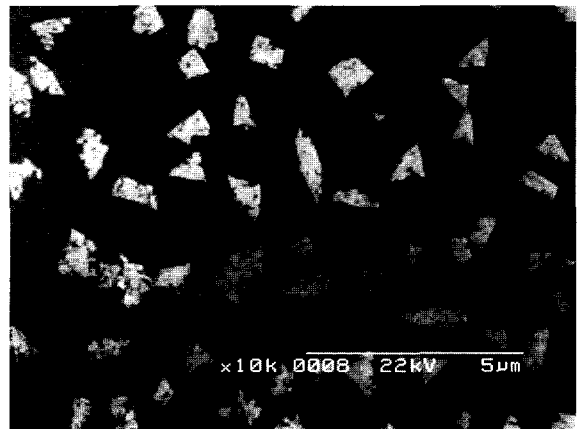
(c)

Fig. 4. SEM micrographs of the B₄C-Al₂O₃ composite powder synthesized by SHS from the mixture of 2B₂O₃/4Al/C using 15 atm of Ar : (a) after ball milled for 17 h (× 800), (b) and (c) a magnified particle of (a) (× 3,000).

지를 보기 위하여 초음파로 10분간 분쇄를 시도하였으나 분쇄는 일어나지 않고 윗물은 맑았다. 즉 초음파 분쇄로는 아무 것도 떨어져 나오지 않았다. Fig. 3(b)는 이 분말의 SEM 사진으로 입도는 50~100 μm로 거의 변화가 없



(a)



(b)

Fig. 5. (a) Particle size distribution of the alumina produced during ball milling process of the SHS reaction product and (b) SEM micrograph of the alumina powder of (a).

으나, 표면은 미세한 알루미나가 붙어 있으며, 겹층으로 이루어져 있는 강한 분말임을 알 수 있었다. 알루미나의 존재를 확인하기 위하여 이 검은 분말을 분쇄 중 떨어져 나오는 알루미나가 잘 분산될 수 있는 pH 3의 증류수에서 SiC 볼(직경 5 mm)을 사용하여 17 h 볼밀로 분쇄를 시도하였다. Fig. 4의 분쇄한 복합 분말의 SEM 사진을 보면, 복합 분말은 잘 분쇄가 이루어지지 않아 15~25 μm의 분포를 보이며, 분말의 모서리들이 둥근 것이 볼밀 과정에서 분쇄보다는 마모가 많이 일어난 것으로 보인다. 이 분말 하나를 확대한 Fig. 4(b)를 보면 0.1~0.2 μm의 미세한 알루미나 입자가 수 십 마이크론의 B₄C 입자에 분산되어 붙어있음을 알 수 있었다. Fig. 4(c)는 intrafracture를 나타내는데 이는 분말의 강도가 높음을 의미하는 것으로 SiC 볼을 사용하여서도 분쇄가 잘 이루어지지 않은 사실과 잘 일치하였다. 볼밀 중 생성된 작은 입자의 B₄C와 마모로 생겼을 SiC를 제거하기 위하여 슬러리를 24시간 settle시킨 후 알루미나가 잘 분산되어 있는 윗 용액 뿐

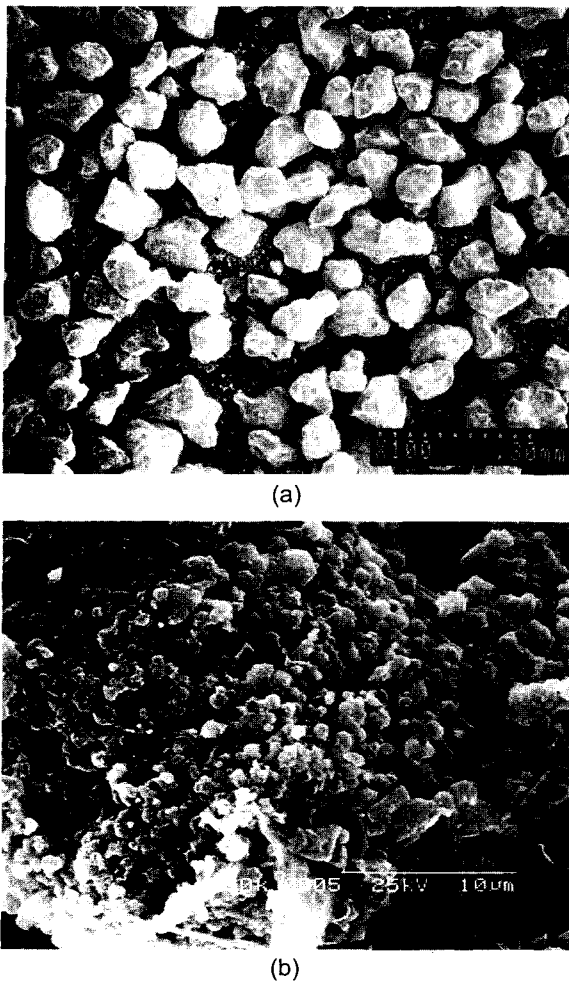


Fig. 6. SEM micrographs of the $B_4C-Al_2O_3$ composite powder synthesized by SHS from the mixture of $2B_2O_3/4Al/C$ at 10 atm of Ar : (a) after vibration milled for 5 min ($\times 100$) and (b) a magnified particle of (a) ($\times 4,000$).

연 슬러리의 입도 분포를 측정된 Fig. 5(a)를 보면 $\sim 0.2 \mu m$ 와 $\sim 1.5 \mu m$ 두 group을 볼 수 있었다. 이 알루미늄 슬러리를 cover glass에서 건조하여 관측한 Fig. 5(b)를 보면 $0.1 \sim 0.2 \mu m$ 의 미세한 알루미늄 분말들이 $\sim 1.5 \mu m$ 크기로 뭉쳐 있음을 볼 수 있었다. 위의 실험 결과로부터 SHS 방법으로 제조된 $B_4C-Al_2O_3$ 복합 분말은 $\sim 20 \mu m$ 의 B_4C 입자에 $\sim 0.2 \mu m$ 의 알루미늄이 분산되어 있는 강도가 높은 분말임을 알 수 있었다.

그러나 Fig. 6(a)의 10 기압을 사용하여 얻어진 복합 분말의 SEM을 보면, vibration milling하였을 때 15 기압 사용한 경우와 비슷한 입도 분포를 보여주나 Fig. 6(b)에서 한 개의 입자를 확대하여 보면 약 $0.3 \sim 1 \mu m$ 크기의 결정들로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이 분말은 초음파 분쇄로도 쉽게 분쇄되었다. 위의 결과로부터 초기사용 기압이 높은 것이 알루미늄 입자도 더 미세하고 균일하며,

복합분말의 강도도 높았다. 이런 현상은 초기 기압이 높음으로서 반응이 빨리 진행되며, 동시에 압력도 높아지고 온도도 높아져 복합분말에 부분 소결이 일어나 강도 높은 분말이 생성된 것으로 사료된다. 위의 결과로부터 SHS에 있어 초기 압력이 복합분말의 입도 분포와 모양 및 강도에 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.

위의 실험 결과로부터 SHS에서 단일반응온도(T_{ad})가 발열 반응을 일으키는 데 중요하고, 일반적으로 $T_{ad} > 1800 K$ 이어야 진행될 수 있다고 하는데, $B_4C-Al_2O_3$ 단일반응온도는 조금씩 다르게 보고되어 있으며, 주로 $1800 \sim 2100 K$ 이다. 또한 이러한 온도를 유지하기 위하여 일반적으로 화학노를 이용하는데, 복잡한 화학노(열덮개) 사용보다 단순히 고압을 사용하여 반응을 완결할 수 있음을 보여 주었다. 예로 $3TiO_2/4Al/C$ 의 경우 화학노를 이용하고 상압의 Ar 분위기에서 성형밀도가 이론밀도의 약 60% 되는 페렛을 사용한 경우에는 복합 분말은 $0.1 \sim 50 \mu m$ 의 넓은 입도 분포에 평균 입도가 $\sim 2 \mu m$ 인 복합분말을 얻었다고 보고하고 있다.⁹⁾ 이런 결과는 반응이 고르게 진행되지 않았고, 복합 분말의 강도의 차이가 커 쉽게 분쇄되는 것과 그렇지 못한 것이 혼합되어 있는 것으로 설명된다. 이러한 넓은 입도 분포외에 반응생성물 B_4C , Al_2O_3 외에 부산물인 $AlB_{12}C_2$ 가 원료의 조성비를 변화시켜도 소량 생긴다고 보고되어 있으나, 고압을 사용한 경우에는 부산물 없이 B_4C , Al_2O_3 만 생성됨은 또 하나의 장점이다.

4. 결 론

SHS 반응을 이용하여 B_2O_3 , Al(-200 메쉬), C(-200 메쉬) 분말로부터 $B_4C-Al_2O_3$ 복합 분말을 화학노 사용 대신, loose powder bed에 고압의 알곤 분위기를 사용하여 반응을 진행시킬 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 약 10 기압 이상의 알곤 분위기에서 반응은 완결되었으며 부산물 없이 $B_4C-Al_2O_3$ 복합분말을 얻을 수 있었다.
2. B_2O_3 분말은 -100 메쉬를 사용하여야 하였고, 원료 분말의 혼합은 2시간 이상의 건식 불필이 필요하였다.
3. SHS 반응이 안과 바깥 상관없이 균일하게 진행되어 XRD 상 동일하였다.
4. $B_4C-Al_2O_3$ 복합 분말은 $60 \sim 100 \mu m$ 로 얻어졌으며, 이 분말은 10 기압을 사용했을 경우 $0.3 \sim 1 \mu m$ 의 작은 결정이 주를 이루고 있었다. 그러나 15 기압을 사용했을 경우 $15 \sim 25 \mu m$ 의 B_4C 분말에 $0.1 \sim 0.2 \mu m$ 의 알루미늄이 분산되어 박혀 있는 강도가 높은 복합분말이 생성되었다.

REFERENCES

1. M. T. Sophon, "Boron Carbide," *Minerals Review*, 6 113-15 (1996).

- 2 N. P. Novikov, I. P. Borovinskaya, and A. G. Merzhanov, in A.G. Merzhanov (Ed). *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*, 174 (1975).
- 3 P. D. William and Y. Huang, *Ceramic Powder Sciences Vol III*, 461-69 (1990).
- 4 K. Morsi, "Review: Reaction Synthesis Processing of Ni/Al Intermetallic Materials," *Mater. Sci. and Eng. A*, **299** [1-2] 1-15 (2001).
- 5 R. L. Landingham, "Method for Forming Metal-filled Ceramics of Near Theoretical Density," US Patent No. 3,718,441 (1970).
- 6 R. Tomoshige, T. Goto, T. Matsushita, K. Imamura, A. Chiba, and M. Fujita, "High-temperature-shock Compaction of Ceramics/Silicide Composites Produced by Combustion Synthesis," *J. Mater. Process. Tech.*, **85** [1-3] 1100-04 (1999).
- 7 Y. Liu, S. Yin, W. Zhang, and H. Lai, "Thermodynamic Analysis of the Self-propagation High-temperature Synthesis Al₂O₃/B₄C Composite," *Scripta Mater.*, **39** [9] 1237-42 (1998).
- 8 J. H. Lee, C. W. Won, S. M. Joo, D. Y. Maeng, and H. S. Kim, "Preparation of B₄C Powder from B₂O₃ Oxide by SHS Process," *J. Mater. Sci. Lett.*, **19** [11] 951-54 (2000).
- 9 M. J. Sung, S. K. Ko, J. H. Lee, and C. W. Won, "Preparation of Al₂O₃-B₄C Composite Powder by Self-propagating High Temperature Synthesis Process," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **33** [9] 1154-59 (1995).
- 10 L. L. Wang, Z. A. Munir, and J. B. Holt, "Synthesis of Al₂O₃-B₄C Composites via a Thermite-based Combustion Reaction," *J. Mater. Syn. Proc.*, **2** [4] 227-37 (1994).