

## 자체연소반응법에 의한 B<sub>4</sub>C 분말합성 (자체연소반응법에 의한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 B<sub>4</sub>C 방탄소재개발)

주성민 · 김형순\* · 원창환

충남대학교 급속응고신소재연구소

\*순천대학교 공과대학 급속공학과

### Synthesis of B<sub>4</sub>C Powder by SHS Process

Sung-Min Joo, Hyung-Sun Kim\* and Chang-Whan Won

Rapidly Solidified Research Center, Chungnam National University, Daejeon

\*Dep. of Mat. Sci. & Met. Eng., Suncheon National University, Suncheon

**초 록** 자체연소반응법에 의하여 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)를 합성함에 있어서 자체적으로는 반응이 이루어지지 않아서 간접접화법인 화학로법(Cheical Furnace)으로 합성을 하였으며, 성형압력과 몰비를 변수로 하여 연소온도 및 연소속도의 변화를 측정하였다. 성형밀도가 이론밀도의 70%에서 연소온도와 연소속도가 가장 높았으며, 몰비에 대한 영향은 표준비였을 때 연소온도와 연소속도가 가장 높았다. 그리고 성형밀도에 따른 입자의 크기변화는 성형밀도가 높을 수록 입자의 크기는 작아졌으며 따라서 비표면적은 커졌다.

**Abstract** Self-propagating reaction was applied to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg/C system for the making of B<sub>4</sub>C powder. B<sub>4</sub>C was not made by itself because of its weak combustion. Using the chemical furnace(TiO<sub>2</sub>/Al/C) to initiate the reaction, B<sub>4</sub>C powder was obtained as expected. Impurities in the reactant were burnt-out during the high temperature reaction and the remaining oxides were cleaned by acid (HCl & HNO<sub>3</sub>) leaching. Thereby, the higher pure B<sub>4</sub>C powder was obtained by SHS process. The more compaction density becomes, the more specific surface area is and the smaller mean particle size is. By 70% of the theoretical density, the more compaction density becomes, the higher adiabatic temperature is and the higher combustion reate is. But above 70% they diminished.

### 1. 서 론

공유결합성이 강한 비금속고경도재료(Non-metallic Hard Materials)는 B, C, N, Si, P 등의 원소들로 이루어진 화합물이며 이러한 화합물들은 최근에 그 응용범위와 수요가 급증하는 경향을 보이고 있다<sup>1)</sup>.

비금속고경도재료중 붕소(B)와 탄소(C)로 이루어진 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)는 매우 강한 공유결합을 가진 재료로서 고경도, 고강도와 중성자 흡수특성으로 인하여 비산화물계 요업체중 중요한 재료중의 하나로 대두되고 있다. 탄화붕소는 다이아몬드와 cubic boron nitride 다음으로 높은 경도를 가지고 있으며, 높은 영율 및

강도, 저비중으로 인하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC와 더불어 높은 비강도를 나타내며<sup>2)</sup>, 고경도와 내마모성으로 인하여 sand-blasting nozzle, drawing die, grinding mortar 및 고온경도 측정용 indenter 등으로 사용되며, 내마모성은 SiC나 IV, V 족 천이금속족에 속하는 탄화물에 비하여 월등히 높은 값을 나타낸다. 또한 열기전력이 높고 화학적안정성이 좋아 용융금속 내에서 장시간 사용되는 열전대에 응용된다<sup>3)</sup>. 그리고 원자번호가 10인 붕소의 높은 중성자 흡수능력으로 인하여 핵발전의 중성자흡수재로 사용된 것은 오래 전 부터이다<sup>4)</sup>.

또한 탄화붕소는 고경도와 비탄성률이 크고 충격에 대한 에너지흡수가 뛰어나 요업체의

복합방탄판(Ceramic Composite Armor)에 사용되는 1차방탄판(Primary Armor)의 재료중에서 가장 우수한 요업재료로 평가받아 주목을 끌고 있다<sup>3~7)</sup>.

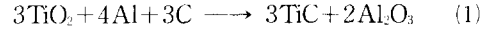
최근에 관심이 되고있는 새로운 방법인 자체연소반응법(Self-propagating High temperature Synthesis)<sup>8~11)</sup>은 미분말상의 반응물을 혼합하고 이를 압축성형하여 성형체의 한쪽끝에서 전열필라멘트의 저항열이나 아아크같은 열원을 사용하여 매우 단시간에 점화반응에 의해 형성된 연소파가 높은 반응열에 의해 자발적으로 반응이 진행되면서 수 초만에 목적 화합물을 생성하게 된다.

SHS의 반응기구<sup>12)</sup>는 매우 간단하지만 반응에 영향을 미치는 변수들은 매우 많고 복잡하여 정확한 이론의 정립은 매우 힘든 편이다. 지금까지의 연구결과에 의하면 반응조건들을 적당히 변화시킴으로써 연소온도나 연소속도를 조정하는 것이 어느정도 가능하다는 것이 알려져 있다<sup>13)</sup>.

SHS공정은 소련에서 최초로 Merzhanov에 의해서 개발되었으며 이 공정에 의해 합성될 수 있는 소재에는 탄화물<sup>14)</sup> (TiC, ZrC, B<sub>4</sub>C, TaC, HfC, VC, NbC, SiC etc.), 붕화물<sup>15~16)</sup> (TiB, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, VB, etc.), 질화물<sup>17~18)</sup> (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, ZrN, HfN, etc.), 수소화물 (TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub>, NdH<sub>2</sub>, etc.), 규화물 (TiSi<sub>3</sub>, ZrSi, MoSi<sub>2</sub>, etc.), 복합세라믹<sup>19)</sup> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN, TiB<sub>2</sub>-TiC etc.)등 보고된 것에 의하면 약 300여가지 이상된다<sup>20~21)</sup>. 한편, 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)의 제조방법으로는 첫째로 탄소에 의한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 환원법으로서 공업적으로 탄화붕소를 대량생산하기 위한 방법으로서 매우 고온(2000~2500°C)에서 제조하는 방법이며<sup>7)</sup>, 둘째로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 마그네슘으로 환원시켜 탄화붕소를 제조하는 방법이 있으며<sup>7)</sup>, 셋째로 붕소와 탄소의 상호화산에 의하여 원소로부터 직접 제조하는 방법이 있고<sup>22)</sup>, 넷째로 boron halide와 탄소화합물을 수소하에서 반응시키는 방법으로 화학증착법<sup>7)</sup> 등이 있다<sup>23)</sup>.

그러나 이러한 일반적인 자체연소반응법은 초고온에 도달하기는 하지만 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)는 연소합성반응이 강력하지 않아서 지속적인 반응을 진행시키기가 어렵다. 따라서 높은 온도에 도달하게 하고 쉽게 냉각되는 것을 방지

하기 위해 화학로(Chemical Furnace)<sup>23)</sup>를 고안하였다. 본 연구는 아래와 같은 화학로를 이용하여 점화를 하였다.



따라서 본 연구에서는 화학로를 이용하여 B<sub>4</sub>C 분말을 제조함에 있어서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg, C의 합성가능한 각 반응물의 몰비, 그리고 각각의 반응변수(성형압력, 몰비등)에 대한 B<sub>4</sub>C 합성의 영향과 합성에 따른 여러가지 반응기구등에 대한 고찰을 하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 출발원료

실험에 사용한 원료는 일본 katayama chemical 사에서 구입한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ingot 상태에서 분쇄한 후 분급하여 사용한 Mg, 대한중석 광업 주식회사에서 구입한 고순도의 carbon black 분말을 사용하였다. Table 1에서 이들의 입도와 순도를 나타내었고, Table 2에서 이들의 화학조성을 나타내었다.

### 자체연소반응장치

B<sub>4</sub>C의 합성은 자체연소반응법을 이용하여 실험을 행하였으며 그 개요도를 Fig. 1에 나타내었다. 합성반응장치의 재료는 스테인레스강을 사용하여 진공 또는 아르곤분위기 하에서 실험을 행하고자 진공펌프를 부착하였다. 합성반응장치의 한쪽은 반응의 진행을 관찰하고 반응용기내의 반응의 진행을 관찰하기 위하여 내열유리(quartz)를 설치하였다. 그리고 다른 한쪽은 반응중의 연소온도와 연소속도를 측정하고자 C type(W/5%Re vs W/26%Re) 열전대를 부착하여 컴퓨터와 연결하여 자동으로 연소온도와 연소속도를 측정하였다. 연소온도의 측정은 시편의 중간부근에 구멍을 뚫어서 노출된 열전대를 장착하여 측정하였으며, 연소속도는 시편에 일정한 간격을 두고 구멍 2개를 적당한 크기로 뚫어서 구멍을 단열재로 봉합하여 측정하였다.

### 시료의 혼합 및 성형

B<sub>4</sub>C합성은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg, C의 몰비를 적당한 몰비(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mg:C=2:6:1)로 칭량하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 불을 사용하여 약 24시간 동안 불밀에서 N-hexane으로 습식혼합을 하였다. 혼합된 분말

Table. 1. The Characterization of Starting Materials.

| Materials              | Particle Size ( $\mu\text{m}$ ) | Purity (%) | Source            |
|------------------------|---------------------------------|------------|-------------------|
| $\text{B}_2\text{O}_3$ | <30                             | 99.0       | Katayama Chemical |
| Mg                     | <80                             | 99.8       | —                 |
| Carbon Black           | <0.5                            | 99.9       | CANCARB           |

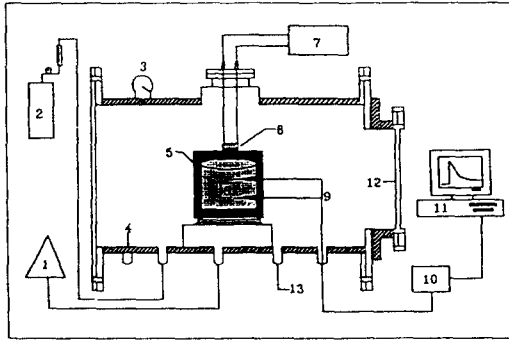
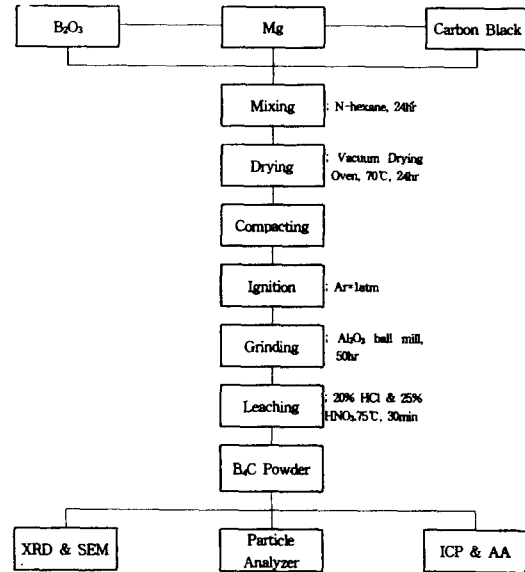


Fig. 1. Schematic diagram of the SHS reactor.

은 공기중에서 산화하기 쉬우므로 진공건조장치로 약 70°C, 24시간 동안 건조를 시킨다음 스테인레스몰드로 성형압력을 94~565MPa 정도로 다양하게 변화시켜서 지름 20~30mm, 높이 15~25mm의 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 화학로를 이용하여 반응기 내에서 Ar압력을 1atm으로 하여 텅스텐필라멘트(직경 1mm, 전압 50V)로 점화를 시킨다. 점화를 시킨 시편을  $\text{Al}_2\text{O}_3$  볼밀로 약 50시간 동안 분쇄를 하여 20% HCl 용액으로 75°C, 30분간 1차 침출(Leaching)을 행하여서 Mg 및 MgO와 그밖의 불순물을 제거시키고, 25%  $\text{HNO}_3$  용액으로 2차 침출을 행하여서 B 등을 제거시킨다음 원하는 생성물을 얻었다. 본 연구의 반응공정도를 fig. 2에 나타내었다.

#### 분석 및 측정

연소합성된  $\text{B}_4\text{C}$ 의 물성을 평가하기 위하여 XRD(X-ray Diffraction: Shimadzu사)를 이용하여 결정상을 조사하였다. 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscopy, model: JCM 6400)으로 생성된 분말의 미세조직을 관찰하였으며, 합성된 탄화붕소( $\text{B}_4\text{C}$ )의 특성 및 성분분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometry), 탄소분석기(Carbon Ana-

Fig. 2. Schematic diagram of  $\text{B}_4\text{C}$  by SHS process.

lyzer) 그리고 원자흡광분석기(Atomic Absorption)등을 통하여 조사하였으며, 아울러 생성된 분말의 크기는 입도분석기(Particle Analyzer)로 조사하였다.

#### 화학로의 특징

일반적으로 단일반응온도가 1800K 이하의 물질은 연소반응이 직접 진행되지 않으며, 예열에 의한 방법은 발열체를 이용하여 한정된 온도만을 얻을 수 있고 점화펠렛을 이용하여 반응을 시켜도 반응은 표면의 일부에 국한되어 진행된다. 따라서 더 높은 반응온도에 도달하기 위하여 사용한 공정기술혁신은 화학로의 개발이다. 화학로란 본래 낮은 단일반응온도를 갖는 반응물 예형주위를 둘러싼 열덮개(Thermal Blanket)이다. 이 열덮개는 필요한 생성물을 얻기위한 반응보다 더 높은 온도에서 진행되는 다른 연소반응에 의하여 발열반응열이 공급되는 화학적에너지를 위한 로

Table. 2. The Chemical Composition of Starting Materials.

| Materials                     | Element         |        |       |       |        |        |        |       |       |
|-------------------------------|-----------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                               | Impurity (wt %) |        |       |       |        |        |        |       |       |
|                               | Al              | Ca     | Cr    | Fe    | Na     | Si     | Mn     | K     | Ti    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.15            | 0.08   | —     | 0.28  | 0.17   | —      | 0.05   | 0.15  | 0.005 |
| Mg                            | 0.0454          | 0.0365 | —     | 0.023 | —      | 0.0314 | 0.0092 | —     | —     |
| Carbon Black                  | —               | 0.025  | 0.018 | 0.012 | 0.0035 | 0.02   | 0.002  | 0.002 | 0.012 |

Table. 3. Data of Gibbs Free Energy by Reaction Step.

| Reaction Equation  | $\Delta G^0_{298}$ (kJ/g · mol) |
|--|---------------------------------|
| 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6Mg + C → B <sub>4</sub> C + 6MgO | -1103                           |
| 2Mg + O <sub>2</sub> → 2MgO  | -1142                           |
| C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>                               | -394                            |
| 2B + 3O → B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | -913                            |
| 4B + C → B <sub>4</sub> C  | -75                             |

(Furnace)로써 그 열덮개 자체가 화학로이다. 본 실험의 화학로는 식(1)과 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 열역학적분석

단열반응온도(Adiabatic Temperature : T<sub>ad</sub>)는 연소와 생성물의 형태를 지배하는 중요한 인자로서 연소시의 최고도달온도로서 어떤 반응계가 외부로부터의 에너지의 공급없이도 정상적인 자체연소반응이 일어날 수 있는가를 판단할 수 있는 척도가 된다. 일반적으로 단열반응온도는 1800K 이상에서 정상적인 반응이 일어난다. 연소합성에 의한 B<sub>4</sub>C합성은 Table 3의 열역학적인 관계식에 의하여 진행하였다.

상기 반응에서 일어날 수 있는 바와 같이 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6Mg + C → B<sub>4</sub>C + 6MgO 반응의 Gibbs 자유에너지변화의 값은 음의 값으로서 자체연소반응이 가능함을 알 수 있고, 그 반응의 순서는 마그네슘과 산소의 친화력이 탄소와 산소, 붕소와 산소, 탄소와 산소 그리고 붕소와 마그네슘의 친화력보다 훨씬 강하므로 먼저 마그네슘이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소와 반응하여 MgO를 생성하고, 그 반응열에 의해 남아있는 붕소와 탄소가 반응하여 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)가 합성됨을

알 수가 있다. 또한 Table 4의 자료를 이용하여 단열반응온도를 계산하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H^0_{298} &= (\Delta H^0_{298 \text{ B}_4\text{C}} + 6\Delta H^0_{298 \text{ MgO}}) \\ &\quad - (2\Delta H^0_{298 \text{ B}_2\text{O}_3} + 6\Delta H^0_{298 \text{ C}}) \\ &= -273.3 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore -H_{298}(\text{방출된열량}) &= \int_{298}^{T_{ad}} \sum C_p(\text{Products}) \cdot dT \\ &= \int_{298}^{T_{ad}} (C_{p \text{ B}_4\text{C}} + 6C_{p \text{ MgO}}) \cdot dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{따라서 } T_{ad}^3 + 18.83 \times 10^3 T_{ad} - 60510723.23 &= 0 \\ \therefore T_{ad} &\approx 2797.8 \text{ K} \end{aligned}$$

이론적인 단열반응온도가 2797.8K 임에도 불구하고 실제로는 반응이 강력하지 않기 때문에 시편에 점화가 되지 않아서 화학로(3TiO<sub>2</sub> + 4Al + 3C → 3TiC + 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 이용한 간접점화법으로 연소반응을 시켰다.

#### 반응현상학

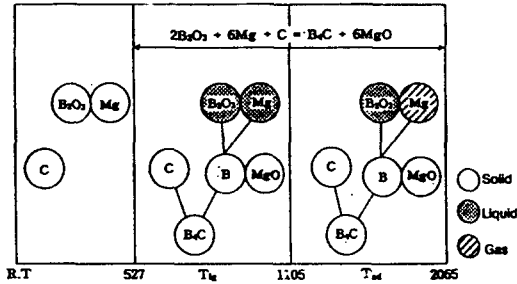
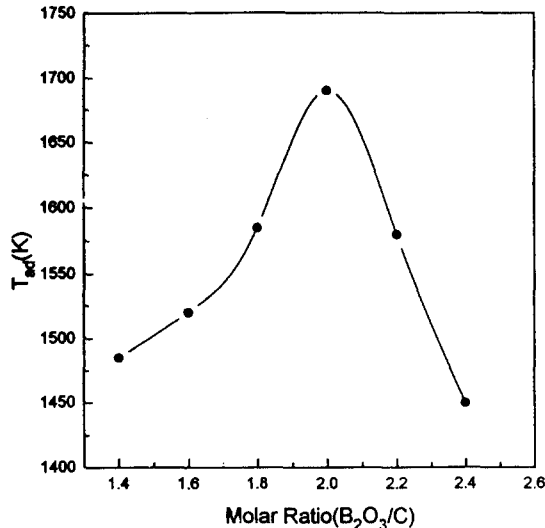
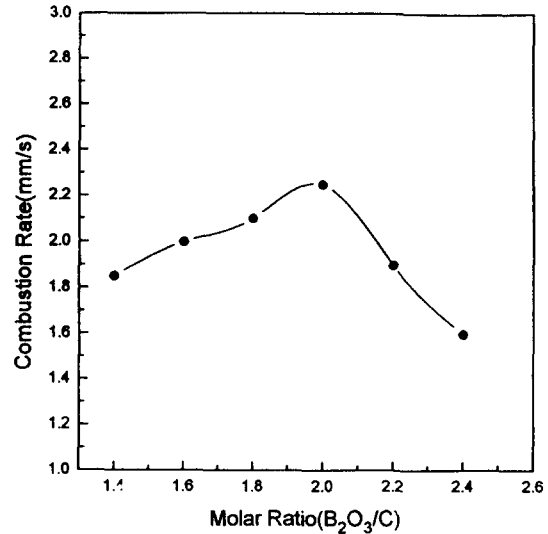
Table 5와 Fig. 3에서 보는바와 같이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg, C의 세가지물질은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융온도인 약 527°C까지는 모두 고체상으로 존재한다. 그리고 527°C ~ 1105°C의 온도에서는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mg가 액상으로 존재하게되어 Mg가 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 환원

Table 4. Thermochemical data for  $B_2O_3$ , Mg, C,  $B_4C$  and MgO.

| Elements | $\Delta H_{298}^0$ (Kcal/mol) | $C_p$ (cal/deg · mol)                                    |
|----------|-------------------------------|--|
| $B_2O_3$ | $-304 \pm 0.5$                | $13.63 + 17.45 \times 10^{-3}T - 3.36 \times 10^{-5}T^2$ |
| Mg       | 0                             | —  |
| C        | 0                             | —  |
| $B_4C$   | $-17.1 \pm 2.8$               | $22.99 + 5.4 \times 10^{-3}T - 10.72 \times 10^{-5}T^2$  |
| MgO      | $-143.7 \pm 0.2$              | $111.71 + 0.75 \times 10^{-3}T - 2.8 \times 10^{-5}T^2$  |

Table 5. Phases of the  $B_4C$  Formed by SHS Process in Temperature Range (R.T~2079°C).

| T(°C)     | $B_2O_3$ | Mg     | C     | $B_4C$ | MgO   |
|-----------|----------|--------|-------|--------|-------|
| R.T~527   | solid    | solid  | solid | solid  | solid |
| 527~1105  | liquid   | liquid | solid | solid  | solid |
| 1105~2079 | liquid   | gas    | solid | solid  | solid |

Fig. 3. Schematic illustration of  $B_4C$  formation.Fig. 4. Effect of molar ratio( $B_2O_3/C$ ) on the adiabatic temperature.Fig. 5. Effect of molar ratio( $B_2O_3/C$ ) on the combustion rate.

시작하기 시작하여 MgO로 된다. 단일반응온도인 약 2500°C까지에서는 C는 고체로 존재하게 되고,  $B_2O_3$ 를 환원시키고 남은 Mg은 기체상으로 날아가버리며, 환원된  $B_2O_3$ 는 C와 결합하여  $B_4C$ 를 형성하게 된다. 이와같이 본 계의 반응은 용융-석출기구임을 알 수 있다.

#### 반응변수의 영향

Fig. 4와 5는  $B_2O_3/C$ 의 몰비를 다양하게 변화시켰을 때의 단일반응온도( $T_{ad}$ )와 반응속도

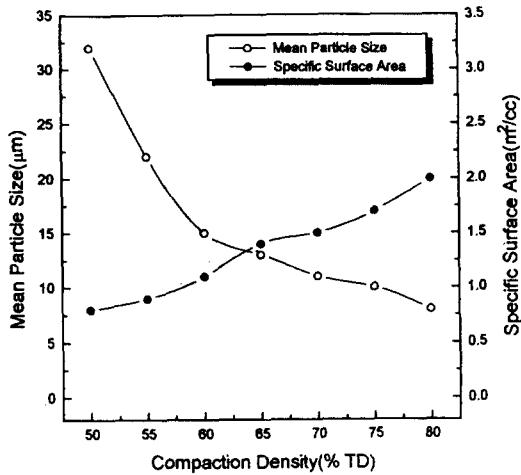


Fig. 6. Effect of compaction density on the mean particle size and the specific surface area.

(*v*)를 나타낸 것이다. 연소온도와 연소속도는 화학적양론비가 2.0일때 가장 높은 값을 가지며, 그 이하와 이상에서는 급속하게 감소됨을 알 수가 있었다. 이러한 이유는 화학적양론비가 적거나 많았을때에는 반응이 완전하게 이루어지지 않으므로 연소온도와 연소속도가 화

학적양론비 보다 값이 적음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 시편의 성형밀도(성형압력에 대한 이론밀도)에 따른 생성된 입자의 크기와 비표면적을 비교한 것이다. 성형밀도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하며 따라서 비표면적은 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 시편에 성형밀도에 따른 입도분포를 나타낸 것이다. 성형밀도가 이론밀도의 70% 정도까지는 큰 변화가 없다가 80%에서는 미세한 입자가 많이 생성됨을 알 수 있었다. 이러한 이유는 성형밀도가 높을수록 입자간의 접촉면적이 커져서 입자가 성장되지 못했으리라 사료된다.

Table 6은 시편의 성형밀도에 따른 질량감소(Weight Loss), 부피변화(Volume Change)를 점화방법과 반응기내의 가스압력을 비교하여 나타낸 것이다. 본 실험의 반응기내의 가스압력은 1atm분위기에서 실험을 행하였다. 질량감소는 성형밀도가 증가할수록 적어지고, 가스압력이 증가할수록 질량감소는 매우 적어졌다. 그리고 부피변화는 성형밀도가 증가할수록 매우 크게 증가되었으며, 가스압력이 증가할수록 부피의 증가가 적어짐을 알 수 있

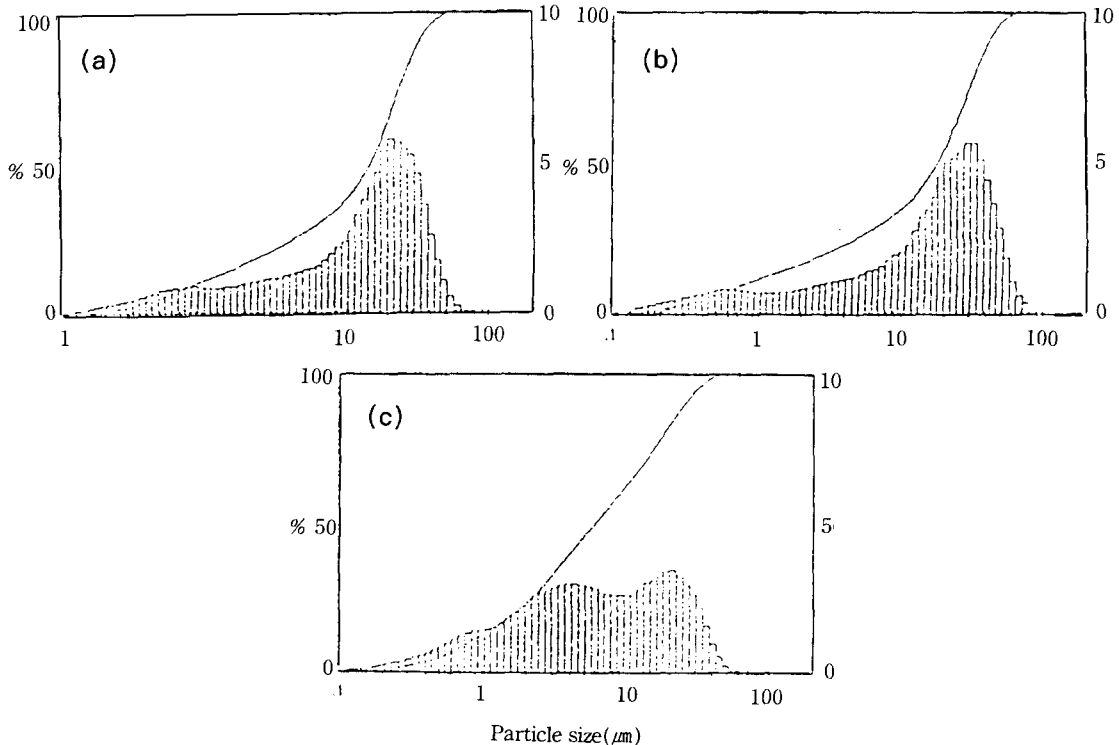


Fig. 7. Particle size distribution with varying compaction density (%TD). (a) 60% (b) 70% (c) 80%

Table 6. The Comparison of the Results of Combustion Process.

| Pressure Condition                            |      | $\rho_{th}(\%)$ | $\Delta V(\%)$ | $\Delta W(\%)$ | $\Delta \rho(\%)$ | Ignition Method      |
|---|------|-----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------------|
| Compaction Pressure<br>(ton/cm <sup>2</sup> ) | 1    | 60              | 25             | —              | —                 | Chemical Furnace     |
|   | 3    | 65              | 30             | -14            | -20               |                      |
|   | 6    | 68              | 64             | -11            | -32               |                      |
|   | 9    | 71              | 100            | -8             | -40               |                      |
|   | 12   | 73              | 140            | -7             | -55               |                      |
|   | 15   | 75              | 200            | -7             | -60               |                      |
| Ar gas pressure<br>(stm)                      | 13   | 60~63           | 1450           | -3.9           | —                 | SHS(with W coil)[26] |
|   | 1020 | 60~63           | 2180           | -0.3           | —                 |                      |

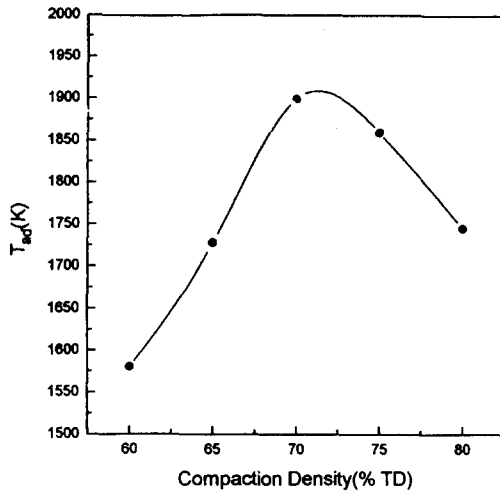


Fig. 8. Effect of compaction density on the adiabatic temperature.

다. 이는 성형밀도가 증가되거나 가스압력이 커지면 반응중에 가스의 방출을 저지하기 때문이라 사료된다.

Fig. 8과 9는 시편의 성형밀도에 따른 각각의 연소온도와 연소속도를 나타낸 것이다. 일반적으로 시편의 성형밀도가 이론밀도의 60% 정도일 때 대부분의 물질은 연소온도와 연소속도는 최대의 값을 가지지만<sup>24~25)</sup>, 본 실험에서는 이론밀도의 약 70%까지는 점점 증가되다가 70%에서 최대의 값을 가지며, 그 이상에서는 연소온도와 연소속도는 급격히 감소됨을 알 수 있다. 연소온도와 연소속도가 시편의 성형밀도에 따라서 이와같은 양상을 보

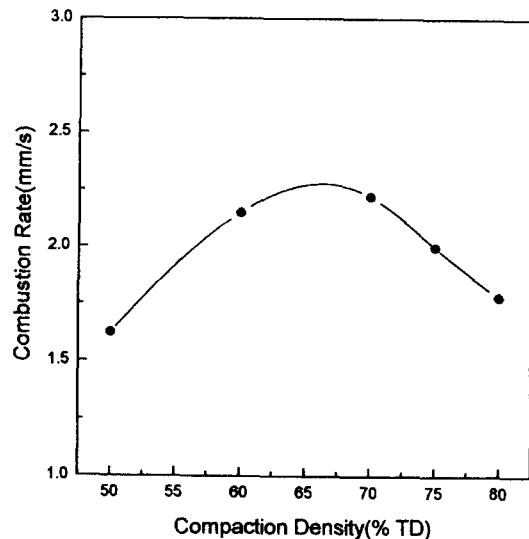


Fig. 9. Effect of compaction density on the combustion rate.

이는 것은 시편의 성형밀도가 증가할수록 반응 물질간의 접촉면적이 커지거나 반응중에 가스가 제대로 방출되지 못하여 더 이상의 연소온도나 연소속도가 증가되지 않으리라 사료된다. 실제로 어떤 물질의 경우에는 시편의 성형밀도가 너무 커지면 연소속도나 연소온도가 오히려 감소되고, 심한 경우에는 반응이 제대로 이루어지지 않거나 반응이 중지되는 경우도 있다<sup>26)</sup>. 따라서 시편의 성형밀도가 너무 커지면 일반적으로 연소속도가 빨라져서 미반응 물질이 감소되는 잇점이 있지만, 시편

Table. 7. The Comparison of Experimental Adiabatic Temperature( $T_{ad}$ ) and Ignition Temperature ( $T_{ig}$ ) by Different SHS Methods.

| SHS Methods   | Local Ignition Using W Coil                          | Thermal Explosion | Chemical Furnace |
|---------------|--|-------------------|------------------|
| $T_{ig}$ (°C) | —  | 900               | 600~800          |
| $T_{ad}$ (°C) | 1450(Ar=13atm)<br>2180(Ar=1080atm)<br>1600(with oil) | 1470              | 1510~1727        |
| Ref.          | [28] [26]  | [27]              | Present Work     |

의 성형밀도가 너무 크면 여러가지의 문제점이 있다는 것을 알 수 있다. 아울러 밀도의 증가는 열전도도의 증가외에 다른 문제점, 즉 가스의 방출이 어려워져 내부에 불순물이 방출되지 못하고 남아있게 될 수 있고, 생성물이 깨어지는 결과를 초래할 수 있다.

Table 7은 자체연소반응법에 따른 점화온도와 연소온도의 차이를 비교설명한 것이다. 다른 2가지 방법보다 화학로를 이용하여 반응을 한 방법이 점화온도는 약간 낮은 온도에서 반응이 시작되었음을 보이고, 연소온도는 1atm의 분위기에서 측정된 것으로서 고압의 측정치와 비슷함을 보이고 있다. 하지만 반응 생성물에 대한 영향은 좀더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

연소온도와 연소속도를 동시에 측정하여 Arrhenius plot에 의해 활성화에너지(Activation Energy)를 구할 수가 있다. Fig. 10은 연소온도와 연소속도의 값을 대입하여 직선의 기울기로부터 계산하면 활성화에너지의 값은 약 220KJ/mol이었다.

정제효과

일반적인 자체연소반응법은 연소온도가 높기 때문에 반응이 이루어짐과 동시에 불순물들이 휘발하여 순도가 높은 생성물을 얻는 장점이 있다. 시편에 흡착된 산소 및 수분은 시료와 반응하여 MgO, CO, CO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>로 변하여 기체상으로 휘발하게 된다. 반응전후의 무게 변화가 생기는 이유는 반응중에 이러한 가스가 상당량 방출되기 때문이라 사료된다. Fig. 11은 반응전과 후의 생성물의 불순물의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 반응중의 높은 반응열 때문에 불순물이 상당량 감소됨을 알 수가 있고 나머지의 불순물은

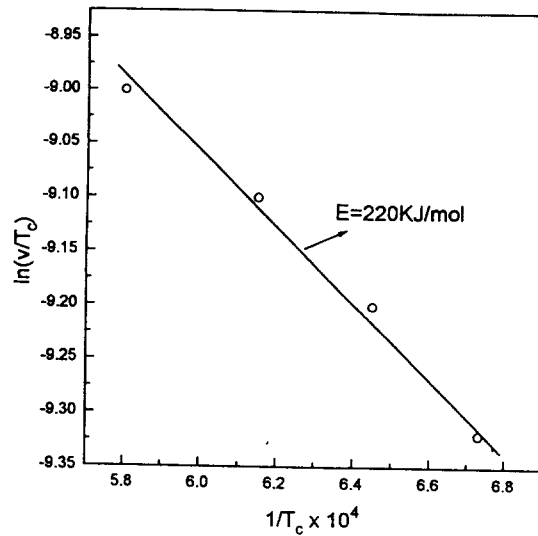


Fig. 10. Boron carbide synthesis kinetics,  $\ln(V/T_c)$  vs  $1/T_c$ .

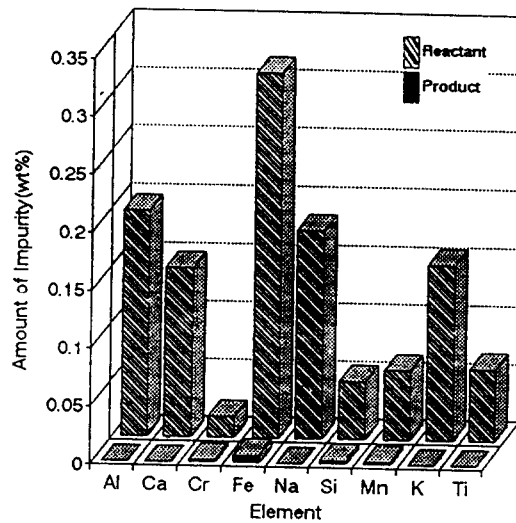


Fig. 11. Impurities of product and reactant.



Table. 8. The Chemical Composition of B<sub>4</sub>C by Experimental Steps.

| Elements                      | Start Materials(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mg/C) | After Combustion(B <sub>4</sub> C/MgO) | After Leaching |
|-------------------------------|--|--|----------------|
| B <sub>4</sub> C              | —  | 15.21                                  | 99.98          |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 41.85  | 4.62                                   | —              |
| Carbon                        | 13.21  | 6.42                                   | —              |
| Al                            | 0.1945   | 0.10                                   | —              |
| Ca                            | 0.137  | 0.12                                   | —              |
| Cr                            | 0.018  | 0.01                                   | 0.003          |
| Fe                            | 0.315  | 0.14                                   | 0.009          |
| Mg                            | 44.49  | 73.41                                  | —              |
| Na                            | 0.1735   | 0.14                                   | —              |
| Si                            | 0.05   | 0.02                                   | 0.0035         |
| Mn                            | 0.0612   | 0.03                                   | 0.0025         |
| K                             | 0.15   | 0.12                                   | —              |
| Ti                            | 0.062  | 0.01                                   | —              |

※Unit : wt%

침출처리로 인하여 거의 제거됨을 알 수 가 있었다.

#### 침출의 효과

연소합성된 시편의 불순물들을 제거하기 위해 산침출(Acid Leaching)을 행하여 불순물들을 제거하였다. 시편의 MgO, Mg등을 제거하기 위해 20% HCl으로 제거하였으며, B와 미반응 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제거하기 위해 25% HNO<sub>3</sub>로 제거하였다. 침출의 시간은 각각 30분 동안 행하였다. Table 8은 각 단계에 따른 생성물을 분석한 결과이다. 자체연소반응후의 불순물들은 상당량 감소됨을 알 수가 있었으며, 침출한 후에 MgO, Mg, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등이 완전히 제거됨을 알 수 있었다. 따라서 대부분의 불순물들이 고온 반응중에 휘발되었으며, 남아있는 불순물들은 이와같은 방법에 의해 제거됨으로써 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)의 순도가 반응물보다 매우 높은 99.98%로 나타났다.

#### 생성물의 미세구조관찰

Fig. 12는 침출 후의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Mg : C=2 : 6 : 1의 몰비에서 시편의 성형밀도를 이론밀도의 60~80%까지 변화를 주었을 때 생성물의 주사전자현미경(SEM)사진이다. 시편의 성형밀

도가 증가할수록 생성물의 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있는데, 이러한 이유는 성형밀도가 증가할수록 입자의 성장속도가 늦어져서 입자가 작아졌으리라 사료된다. 그리고 입형은 구형에 가까웠으며, 1 $\mu$ m이하의 입자들이 다소 응집되어 있음을 나타내고 있다. 따라서 성형밀도가 증가함에 따라 반응물질간의 입자사이의 접촉거리가 단축되어 균일한 연소반응이 일어났으리라 사료된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 Mg 환원법, 즉  $2B_2O_3 + 6Mg + C = B_4C + MgO$ 의 자체연소반응을 할 때 간접점화법인 화학로(Chemical Furnace : TiO<sub>2</sub>/Al/C)를 이용하여 반응을 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 실험의 반응은 이론적인 단열반응온도( $T_{ad}=2797K$ )가 높지만 연소반응이 강력하지 않아서 간접점화법인 화학로법을 이용하여 연소반응을 시켰다.

2) 성형밀도가 증가할수록 연소온도와 연소속도는 시편의 성형밀도가 이론밀도의 70% 정도까지는 증가하다가 그 이상에서는 감

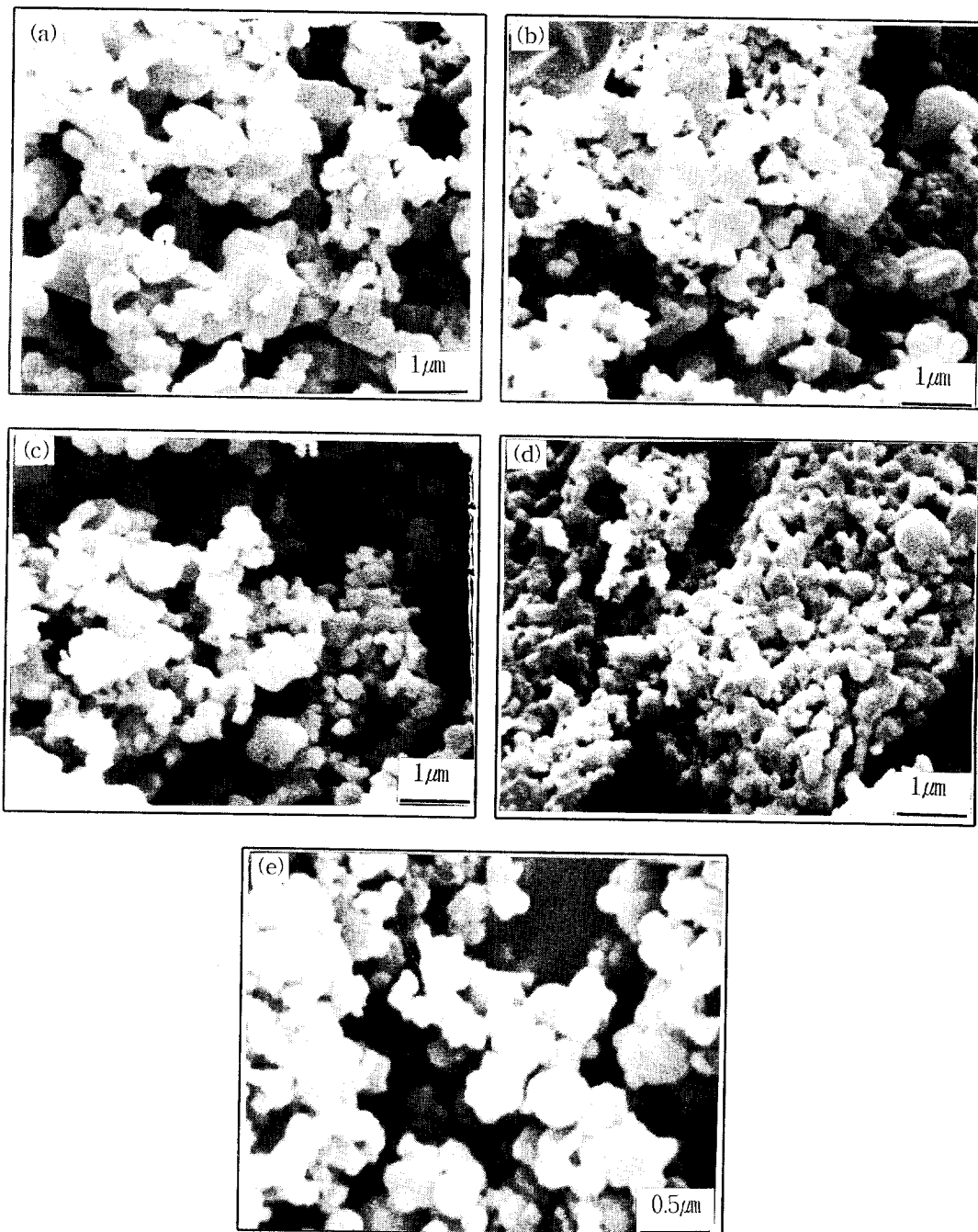


Fig. 12. SEM photomicrographs of combustion synthesized B<sub>2</sub>C with varying compaction density (%TD). (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Mg : C=2 : 6 : 1, After leaching) (a) 60% (b) 65% (c) 70% (d) 75% (e) 80%

소하였다. 그리고 성형밀도가 증가할수록 평균입자의 크기는 감소되고 입자의 표면적은 증가됨을 알 수 있었다.

3) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C의 몰비가 1.4~1.8까지는 연소속

도와 연소온도가 모두 증가하는 경향을 보이다가 화학양론비(Stoichiometric Molar Ratio)인 2.0에서 가장 큰 값을 가지며, 그 이상에서는 현저히 감소하였다.

4) 생성된 탄화붕소(B<sub>2</sub>C)는 입형이 구형이고, 불순물들은 반응중 고온에서 휘발되었거나 침출에 의해 완전히 제거되었으며, 순도는 약 99.98%로 나타났다.

5) 본 시료(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg/C)에 대한 활성화에너지는 약 220kJ/mol 이었다.

### 후 기

본 논문은 1994년도 산학협동재단의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. D. K. Kim, "Sintering Behavior and Mechanical Properties of Boron Carbide-Based Ceramics", KAIST Ph. D. Thesis (1987) 1
2. R. Kieffer and F. Bensovsky, Hartmetalle, Springer-Verlag, Wien, (1965)
3. G. W. Samsonov and P. S. Kislyi, "High Temperature Non-metallic Thermocouples and Sheaths", Consultant Bureau, N. Y., (1987)
4. A. Lipp, "Boron Carbide Production, Application", Technische Rundschau, (1966)
5. D. K. Kim, C. H. Kim., *Adv. Ceram. Mater.* V3(1). (1988) 52
6. R. C. Laible, "Ballistic Materials and Penetration Mechanics", Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, (1980)
7. V. I. Matkovvich, "Boron and Refractory Borides", Springer-Verlag, Berlin, (1977)
8. Z. A. Munir, "Theoretical Analysis and Experimental Observation on Self-propagating Combustion Synthesis", *Japan Soc. of Power and Powder Metallurgy*, (1993) 389
9. J. F. Crider, *Ceram. Eng., Sci. Proc.*, 3 (1982) 519
10. A. P. Hardt and P. V. Phung, "Combustion and Synthesis" m 2 (1973) 77
11. J. B. Holt and Z. A. Munir., *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 251~259
12. W. C. Lee, S. L. Chung., *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 1487~1494
13. A. G. Merzhanov, "Method for Obtaining Refractory Compounds", USSR Pat. No. 584, 052, May (1975)
14. A. G. Merzhanov, G. G. Karyuk, I. P. Borovinskaya, U. K. Prokudina and E. G. Dyad' ko., *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 20 (1981) 709
15. I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, N. P. Novikov and A. K. Filonenko., *Combust. Explos. Shock Wave.*, 10 (1974) 2
16. A. G. Merzhanov, A. K. Filonenko and I. P. Borovinskaya., *Dokl. Akad. Nauk USSR (Chem)*, 208 (1973) 892
17. J. B. Holt and Z. A. Munir., *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 710
18. I. P. Borovinskaya and V. E. Loryan., *Sov. Powder Metall. Ceram.*, 191 (1979) 851
19. S. D. Dunmead, D. W. Readey, C. E. Semler and J. B. Holt., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 2318
20. Z. A. Munir., *Ceramic Bulletin*, 67 (1988) 342~349
21. A. P. Hardt and R. W. Holsinger., *Ibid.*, 21 (1973) 91
22. F. Thevenot., *Keys Eng. Mat.* Vols. 56~57 (1991) 60
23. A. G. Merzhanov, "Theory of Gasless Combustion", *Arch. Procesow Spalania, Series 5, Issue 1*, (1974) 17~39
24. S. Kumar., in *Dissertation, State University of New York, Buffalo* (1988)
25. H. Yamamoto, T. Amasiro., *일본요업학회지*, V 87, (1979) 2
26. L. L. Wanng, Z. A. Munir and J. B. Holt., in *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, ed. by Z. A. Munir and J. B. Holt(V.C.H. Pub. N.Y. 1990) p.204
27. H. Suzuki, T. Hase and T. Maruyama., *Yoygo Kyokai Shi*, 87 (1979) 430
28. D. R. Glasson and J. A. Jones., *J. Appl. Chem.*, 19 (1969) 137