2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

B_2O_3의 Carbothermic Reduction 공정을 이용한 Carbon-free B_4C 분말합성에서의 첨가탄소의 영향

The Effect of Carbon on the Synthesis of the Carbon-free B_4C Powder by Carbothermic Reduction of B_2O_3

편영미, 정충환, 김찬중
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

경도가 큰 재료중의 하나로서 세라믹 산업에서 주목을 받아온 탄화붕소(B_4C)는 분말 형태로 고경도 연마제로 사용되고 있으며 중성자 흡수 능력이 우수하여 중성자 흡수제로 사용된다. 일반적으로 B_4C를 제조하기 위하여 boric acid나 B_2O_3를 탄소와 혼합하여 사용한다($2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO$). 그러나 반응 중 발생하는 CO 가스가 휘발성의 붕소물질을 반응영역 밖으로 몰아내기 때문에 탄소를 완전히 반응시키기가 어렵다. 본 연구에서는 생성 된 B_4C 중 남아있는 탄소(free carbon)를 최소화하기 위하여 탄소결핍 조성(과량의 B_2O_3)을 사용하였다. 잔류 탄소가 없는 B_4C 제조공정에 대한 공정변수에 대해 연구하였다. 출발 물질 및 제조된 분말의 상 분석을 위해 X-선 회절분석 했고, 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 제조된 분말의 입자 크기와 형태를 관찰했다.

Abstract

Boron carbide(B_4C) is the one of the hardest materials that has been interesting in ceramic industries and is now used as high abrasive materials in powder form and as a neutron absorber due to the high cross section area for neutron. Generally, boric acid or B_2O_3 and carbon are used to form B_4C ($2B_2O_3+7C=B_4C+6CO$). However, the complete reaction of the carbon is difficult because the reaction by-product, carbon monoxide, takes volatile boric species away from the reaction site. In this present research, to minimize the amount of free carbon present in the product, a carbon deficiency composition is selected. Some parameters of the process in obtaining the B_4C powder without free carbon in the carbothermal reduction have been studied. X-ray diffraction analysis was carried our for phase analysis, and the morphology and the particle size of the synthesized powders were investigated by SEM.

1. 서 론

탄화붕소(B_4C)는 경도와 내마모성이 높아 방탄재료, sand blast 노즐, 베어링, 절삭공구 등으로 사용되며, 원자번호가 10인 붕소의 높은 중성자 흡수능력으로 인하여 대부분의 원자력발전소의 중성자 흡수재로 사용된다.

탄화붕소 분말 제조 방법중에 상용화된 분말제조 공정은 boric acid나 boron oxide를 graphite나 petroleum coke와 혼합하여 carbothermic reduction 시키는 방법이다.[1,2]. 탄화붕소 분말을 얻기 위한 반응식은 $2B_2O_3 + 7C = C + 6CO$ 이고, 강한 흡열반응으로 2200-2500℃에서 반응이 완결되어 분말을 얻을 수 있다. 이 반응은 반응 속도가 느리기 때문에 반응을 끝내기 위해서는 상당히 긴 열처리 시간이 필요하다. 다른 방법으로는 magnesiothermal 공정이 있는데 이 방법에서는 마그네슘이 산화될 때 발생하는 잠열을 열원으로 사용한다. 그러나 이 방법에서는 최종산물 내에 잔류하는 마그네슘 화합물을 완전히 제거하기가 매우 어렵기 때문에 생산물인 B_4C의 순도가 떨어진다는 큰 단점이 있다[3,4]. 본 연구에서는 최종 생산물에 존재하는 free carbon의 양을 최소화하기 위해 반응에 필요한 양보다 적은 양의 탄소 (과량의 B_2O_3)를 함유한 조성을 사용하여 최종산물에 잔류 carbon이 없는 순수한 B_4C 분말을 제조하기 위한 수정된 carbothermal reduction 공정의 공정변수에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

B_2O_3 (Showa Co., 98.5%)와 탄소(고순도화학, <5 ㎛, 99.7%) 분말을 출발 재료로 하였고, 출발 원료의 혼합비 변화에 따른 결과를 알아보기 위하여 $2B_2O_3 + x\ C$ (x = 2.0~7.0) 식에 따른 몰비로 각각의 분말을 칭량하여 ball mill을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 분말의 접촉률을 좋게하기 위해 지름 10 ㎜, 두께 5 ㎜의 pellet으로 일축가압 성형하였다. 성형된 pellet을 흐르는 알곤 분위기에서 반응온도는 500~2100℃, 반응시간은 20~300분 동안 열처리 한 후 상온으로 로냉하였다. 출발 재료와 제조된 분말의 상분석을 위하여 X-선 회절 분석하였고 SEM으로 분말의 크기와 형상을 관찰하였다.

2. 결과 및 고찰

Fig. 1은 출발 재료의 XRD 분석결과와 미세사진이고 본 연구에서 제조된 B_4C와 비교하기 위하여 시판되고 있는 B_4C 분말 (H.C.Starck Co., Grade HP)의 분석 자료도 함께 나타내었다. B_2O_3 분말은 회절선이 뚜렷이 드러나지 않는 유리질 같은 회절 패턴을 보이고 (Fig. 1 (a)), 이는 500℃에서 열처리하여도 같은 분석결과를 나타내었다. 탄소 분말은 약

10㎛ 크기의 불규칙한 박편 모양을 가졌다. Fig. 1의 (c)는 H.C.Starck 사 분말이며, 약 15㎛의 크기이고, 아크용융공정을 통하여 제조된 덩어리를 분말화 하기 위하여 필요한 분쇄(milling) 과정의 결과로 보이는 불규칙하고 각이 진 형상을 보여주며 XRD 분석결과에서는 $2\theta \simeq 26.6^{\circ}$ 에서 탄소의 회절선이 분석되었다. 따라서 사용시판되는 소결용 탄화붕소 분말에서도 잔류탄소는 미량으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 2는 B_2O_3 : C의 몰비가 2 : 7인 혼합분말 ($2B_2O_3$+7C)을 각 온도에서 20분 동안 열처리해서 제조한 분말의 XRD 분석결과이다. B_2O_3가 약 450℃의 매우 낮은 온도에서 녹기 때문에 낮은 온도에서도 B_4C 반응이 일어날 것이라고 예상했지만 500-1300℃에서 제조한 분말은 열처리하지 않은 단순 혼합분말의 회절 패턴과 같이 탄소와 B_2O_3 각각의 회절 패턴을 보인다. 이것은 그 온도 범위의 낮은 온도에서 열 에너지가 B_4C를 형성하기에는 충분하지 못해서인 것으로 생각된다. 1400-2100℃에서는 $2\theta \simeq 26.6^{\circ}$ 의 탄소 회절선과 함께 B_4C 회절선(화살표 표시)이 나타난다. $2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO$의 반응에 의해 탄화붕소 생성이 일어난 것으로 사료된다. 이 기본 반응은 흡열반응으로 1500℃에서 활성화 자유에너지가 0으로 감소하여 1500℃에서 B_4C 생성이 가능하며 실제로도 관찰된다고 보고된 바 있다[5]. 본 연구의 흐르는 알곤 분위기에서는 위의 반응에서 약 1270℃ 이상의 온도에서는 B_2O_2(g) 같은 휘발성 산화물이 발생하여 완전한 반응이 형성되지 못하여 탄소가 많은 탄화붕소 분말이 생성되었다.

Fig. 3은 각 온도에서 20분 동안 열처리하여 제조한 분말의 미세 사진이다. 700℃ (a)에서 분말이 뭉쳐 덩어리 진 용융 상이 관찰되는데 이것은 B_2O_3가 녹아 액상이 되었다가 냉각된 것이다. 1400-2100℃ 사이에서는 carbothermal reaction에 의해 용융상으로 부터 다량의 CO 가스가 방출되어 다공성 미세구조를 보인다.

Fig. 4는 1400℃에서 열처리 시간에 따른 XRD 분석결과이다. 반응 시간이 증가할수록 생성되는 B_4C의 양도 증가함을 알 수 있다. 그러나 300분동안 반응시킨 후에도 혼합분말이 완전히 B_4C로 변환되지는 않았다. 반응 중 B_2O_2(g)의 휘발 물질이 방출되어 B_2O_3와 탄소의 비율이 바뀌어서 B_4C로 반응되는 반응비가 맞지 않아 결국 최종 생산물에 free-carbon이 남아있는 것으로 생각된다. 본 연구는 위의 조성과 비교하여 탄소결핍 조성을 선택하여 출발 혼합물이 B_4C로 변환하는데 탄소의 양에 따른 효과에 대해 연구하였다. 그러기 위해 출발 혼합물에서 탄소의 양을 원래의 양 ($2B_2O_3$+7C) 보다 42.9% 적게 혼합하여 ($2B_2O_3$+4C) 1500℃에서 20분간 반응시켰다. 이 경우 Fig. 5에 보이는 바와 같이 B_4C와 잔존 탄소의 회절선을 함께 나타냈다. 반응 온도가 올라갈수록 탄소의 회절강도가 점점 감소하는 것을 볼 수 있으며 이것으로 B_2O_3와 탄소가 점차적으로 B_4C로 변화한다는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 (c)에서 기본 반응식 $2B_2O_3$+7C의 혼합분말은 2100℃로 반응 시켜도 많은 양의 탄소가 남아 있었는데 탄소를 42.9% 적게 혼합하였을 때는 1800℃에서 20분 동안 반응시켜 얻은 B_4C 분말에는 탄소의 회절선을 관찰할 수 없었으며 탄화

붕소의 회절선만 분석되었다.

Fig. 6은 혼합분말의 탄소 양을 변화시켜 제조한 분말의 XRD 분석결과이다. B_2O_3와 탄소의 양을 $2B_2O_3$+ x C에서 탄소의 x값이 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5가 되도록 각각 혼합하여 반응시켰다. 모두 B_4C의 회절 패턴을 나타냈으나 4.5C의 경우는 (또는 그 이상으로 탄소가 함유된 경우) 탄소의 회절선을 나타내었고 그외 나머지에서는 탄소 회절선을 보이지 않았다. 이로부터 1800℃에서 20분 동안 반응시킬 때 출발 혼합분말에서 탄소 양을 4.0 C (42.9% 감소된 양) 이하로 해야 최종 생산 B_4C에 탄소가 남지 않는 것을 알 수 있었다.

3.5C 조성과 4.0C 조성으로 제조한 B_4C 분말의 미세 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 2-3㎛의 매우 작고 균일한 크기와 형상을 지닌 B_4C 분말과 aspect ratio가 매우 큰 침상형태의 분말이 관찰되었다. 이러한 침상형태의 분말은 일반적으로 기상상태반응을 동반한 경우에 많이 관찰되는 분말형상이며, 본 연구에서와 같은 탄소결핍 조성에서는 액상-고상반응으로 인한 균일한 모양의 분말과 기상-고상반응으로 인한 침상형태의 분말이 함께 혼재되어 반응이 되는 것으로 생각되며, 이 반응에 대한 연구는 계속 진행중이다.

4. 결 론

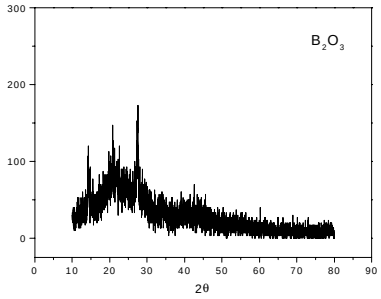
Carbothermal reduction 공정으로 carbon-free B_4C 분말을 제조했다. 반응공정온도와 출발 혼합분말의 혼합비를 최적화해서 제조되는 B_4C 분말의 순도를 조절할 수 있다. 기존의 carbothermal reduction 공정보다 탄소결핍의 조성으로 (과량의 B_2O_3 조성) 혼합하여 반응한 경우, 고순도의 carbon-free B_4C 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

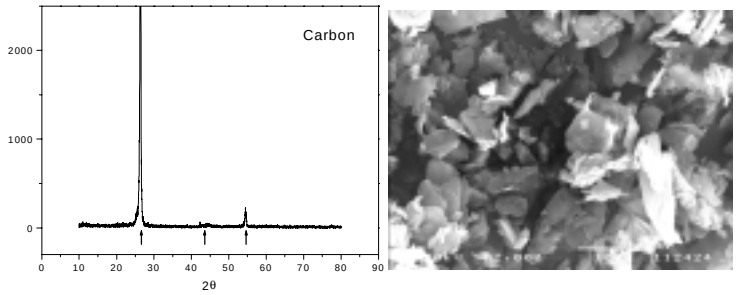
본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

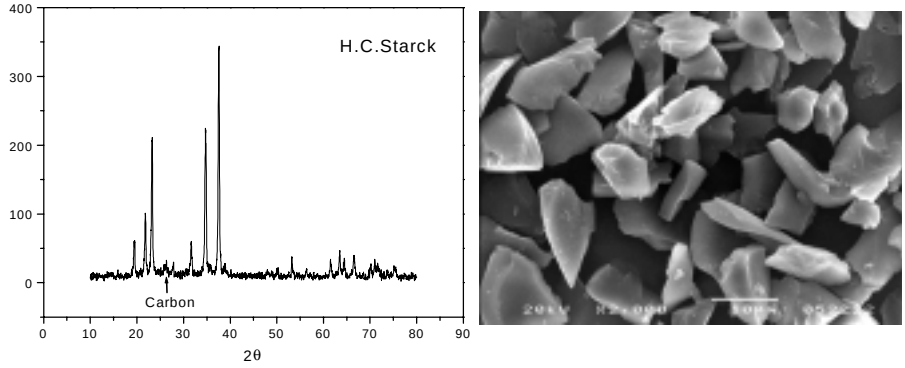
1. Lipp, A., "Boron Carbide: Production Properties, Applications," Tech. Rundschau, 28(14), 33(1965).
2. Scott, J.J., "Arc Furnace Process for the Production of Boron Carvide," US Pat. 3161471 (1964).
3. Gary, E.G., "Process for the Production of Boron Carbide," US Pat. 2834651 (1958).
4. Logan, K.V., Ceram.Eng.Sci.Proc., 5(7-8), 712 (1984).
5. Chase, M.W., J.Phys.Dhem.Ref.Data, 14, Suppl. 1 (1985).



(a) B_2O_3



(b) Carbon



(c) H.C.Starck

Fig. 1. The XRD patterns and SEM micrographs of the raw materials and H.C.Starck B_4C powder.

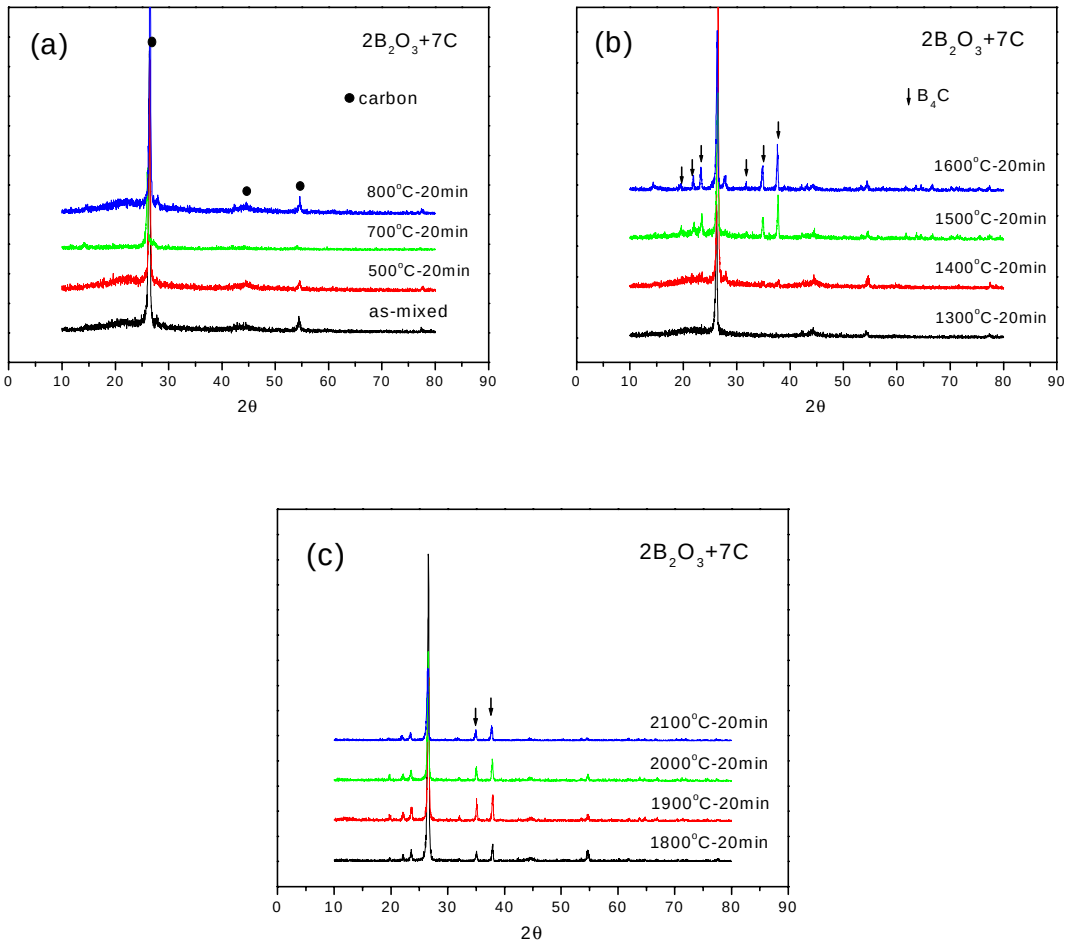
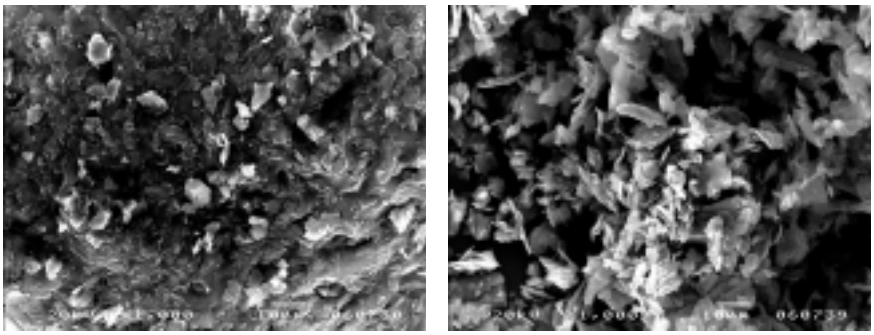


Fig. 2. The XRD patterns of synthesized powder at various reaction temperature for 20 min.



(a) (b)

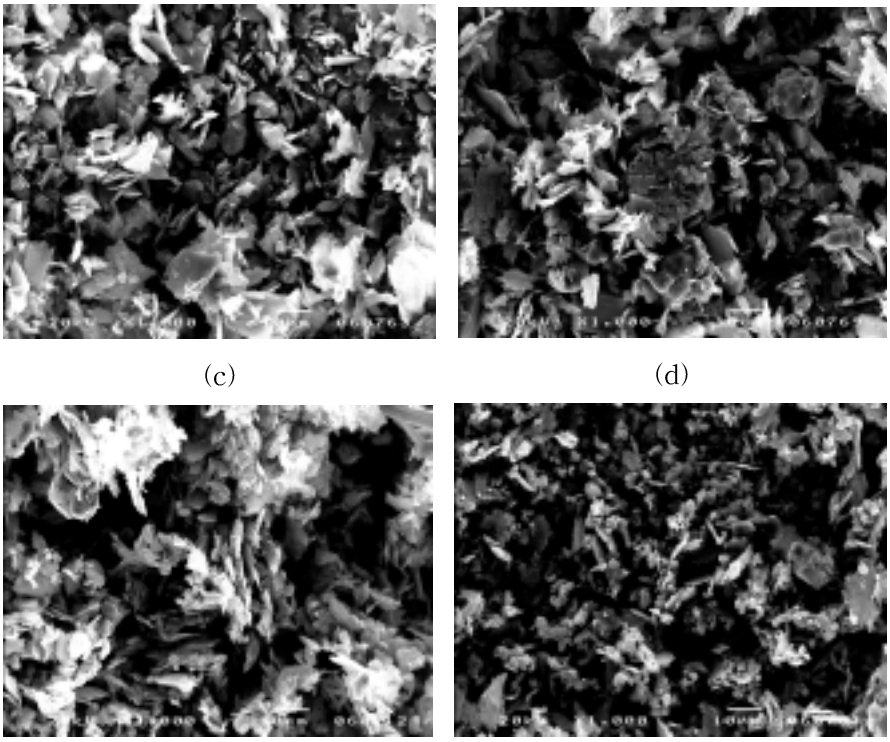


Fig. 3. SEM micrographs of the synthesized powder at various reaction temperature; (a) 700℃, (b) 900℃, (c) 1400℃, (d) 1600℃, (e) 1900℃, and (f) 2100℃ for 20 min, respectively.

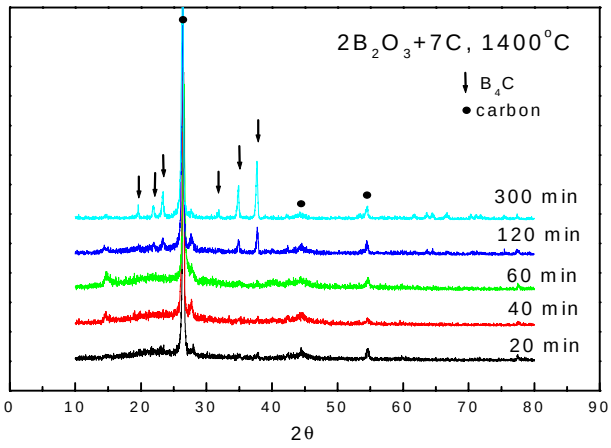


Fig. 4. The effect of heat treatment time at 1400℃ on the B_4C formation.

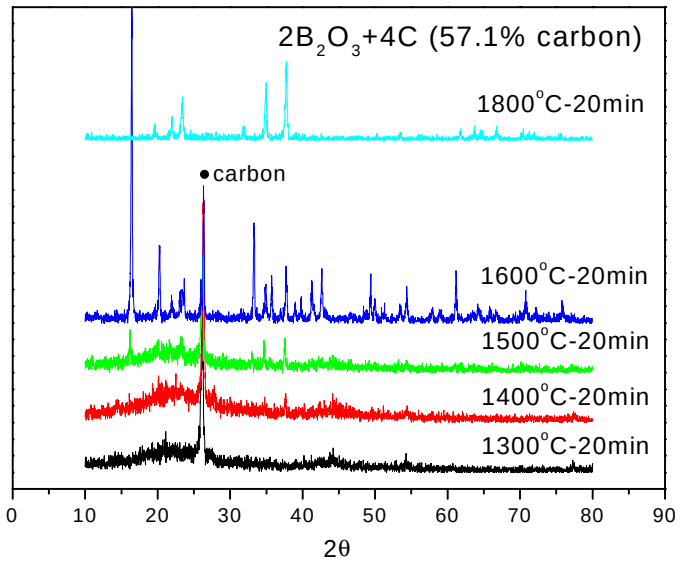


Fig. 5. The XRD patterns of synthesized powders prepared using deficiency reactant carbon precursor at various reaction temperature for 20 min.

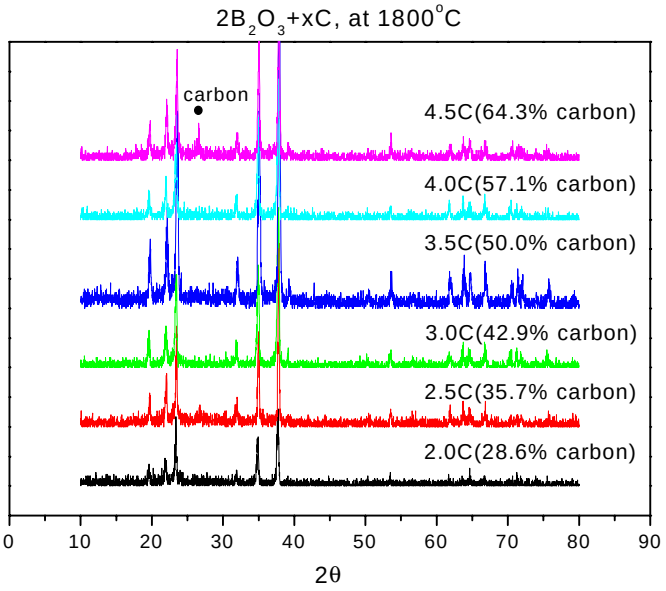
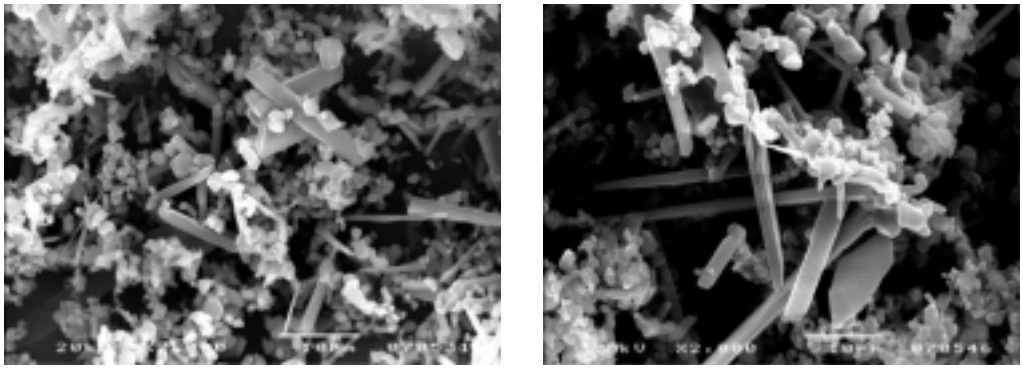


Fig. 6. The XRD patterns of synthesized powder with various carbon content at 1800℃ for 20 min.



(a) (b)

Fig. 7. SEM micrographs of the synthesized powder with various carbon content at (a) 3.5 C, (b) 4.0 C at 1800℃ for 20 min.