

**천이금속-보론계 나노 분말제조 및 plasma activated sintering**  
 (Preparation and plasma activated sintering of transition  
 metal-boron base nanopowders)

한국기계연구원 홍성현\*, 김병기

### 1. 서론

천이금속-보론계 분말 또는 합금은 분말, 박판, 소결체 등의 형태로 촉매, 전자성 재료, 내식 재료등으로 응용이 기대되고 있다. 용해 및 급냉법, 기상 응축법 및 액상 환원법등으로 천이금속-보론계 분말을 제조할 수 있다. 특히, 액상 환원법에 의하여 천이금속-보론계 분말을 제조하는 방법은 상온에서 비정질 나노분말을 제조할 수 있고 제조 장치가 간단하므로 이에 대한 관심이 높아지고 있다. 액상 환원법으로 제조된 천이금속-보론계 분말은 비표면적이 매우 크고 분말 표면의 흡착된 가스가 많고 산화막도 존재하므로 일반적인 소결 방법으로는 소결이 어렵고 새로운 소결방법으로 치밀화시키는 시도가 필요하다. 본 연구에서는 천이금속-보론계 분말을 액상 환원법으로 제조하였고 제조된 분말의 특성평가 및 plasma activated sintering에 의한 소결에 대하여 연구하였다.

### 2. 실험 방법

1 몰/liter의  $\text{KBH}_4$ 의 수용액을 0.1 몰/liter의 Fe/Co계의 염 수용액 또는 Ni 염 수용액에 첨가하여 반응시켰다. 반응된 생성물을 증류수와 아세톤으로 세척시킨 후, 진공에서 건조시켜 Fe/Co-B 및 Ni-B계 분말을 제조하였다. 얻어진 천이금속-보론계 분말을 XRD, SEM, ICP 발광분석, 승온탈리법, 시차열중량 분석기 등을 이용하여 비정질 상태, 입경, 화학 조성, 승온시탈가스 거동 및 결정화 개시 온도등을 조사하였다. 승온 탈리 스펙트럼의 측정은 시료를 투명 석영관에 장입후 진공 분위기하에서 가열하면서 방출가스를 4중극형 질량분석계로 분석하였다. 분말을 흑연으로 된 다이에 충전하고 5.5MPa의 압력을 가하면서 진공중에서 plasma activated sintering을 하였다. 이때 펄스 시간은 80 ms, 전압은 20 V로 일정히 하였고, 전류와 시간을 조절하여 최고 도달온도를 조절하였다. 이어서, 일축 하중을 가하여 저항 가열을 단시간 실시하였다. 소결후 밀도 측정, XRD분석 및 SEM 분석을 실시하였다.

### 3. 결과

제조된 천이금속-보론계 분말은 비정질 상태이며 150 nm이하의 미세한 분말이었고, 비표면적이 16 에서 20  $\text{m}^2/\text{g}$  정도로 매우 높은 값을 나타내었다. 진공분위기에서 가열시 330 K근처에서 분말 표면에 흡착된 수분이 탈리가 발생하기 시작하여 370 K에서 피크를 나타내었다. 수소의 방출은 330 K에서부터 보이기 시작하며 피크는 460 K 및 610 K에서 발생하였다.

분말을 일반적인 저항 가열을 하였을 때 상온에서 650 K까지 방출되는 가스의 양이 적어서 노내의 진공도가 크게 나빠지지 않았으며 plasma activated sintering시에는 상온에서 시작하여 650 K까지 가스가 방출이 심하여 노내의 진공도가 매우 나빠졌다. 즉, 이는 plasma activated sintering을 사용하면 분말 표면의 흡착 가스의 탈리나 분해가 가능한 산화막의 제거에 효과적이라는 간접적 증거가 될 수 있다. 한편, plasma activated sintering시 최고 도달온도가 증가에 따라 밀도는 증가하였다. Pulsed current에 의한 소결후 가압을 하면서 저항 가열시 가압력의 증가가 분말의 응집체간의 기공을 크게 감소시키므로 저온에서 소결시 고압이 유리함을 알 수 있었다. 결정화 온도이상으로 가열하여 소결을 한 후, 결정질인 천이금속과 천이 금속계 분화

물이 생성되었다. 소결 온도의 증가에 따라 결정립 성장이 급격히 발생하여 약 1 $\mu\text{m}$  까지 성장하였다. 한편, 펄스시간이 감소에 따라 소결 밀도가 다소 증가하는 경향을 보여 주었으며 이는 분말사이의 방전시 방전 압력의 증가에 따른 분말의 청정화에 기인한 것으로 사려된다.

### 3. 결론

액상 환원법에 의하여 나노크기를 갖는 천이금속-보론계 비정질 분말을 제조할 수 있었다. 제조된 분말을 진공중에서 가열시 흡착된 수분 및 반응에 의하여 생성된 수소등이 발생하였다. plasma activated sintering이 저항가열에 의한 소결보다 분말표면의 청정화가 가능하였으며 노내의 진공도의 변화로 탈가스 정도를 간접적으로 확인하였다. 소결시 도달 온도의 증가, 가압력의 증가등에 의하여 소결 밀도가 증가하였고 결정화 온도이상에서는 결정질상을 갖는 천이금속계 붕화물이 생성되었다.