

금강석합성에 리용되는 $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 합금촉매의 금속학적특성

차상준, 김광영

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《세포공학, 유전자공학, 초고압물리학, 극저온물리학을 발전시키며 원자에너지, 태양 에너지를 비롯한 새로운 에너지를 개발하며 레이자와 플라즈마를 깊이 연구하여 인민 경제에 널리 리용하도록 하는데 힘을 넣어야 하겠습니까.》(《김일성전집》 제72권 292페이지)

금강석분말의 질은 금강석합성에 리용되는 촉매금속의 특성에 크게 의존한다.[1-4]

금강석합성에서 촉매금속은 초고압고온조건에서 진행되는 흑연의 반응과정에 활성화에 에너지를 낮추며 탄소를 용해하는 용매의 역할을 하는 동시에 결정핵이 생기게 하고 그것이 성장하도록 모액의 역할을 한다. 촉매금속으로 리용되는 금속이나 합금은 녹음점이 낮고 점성이 좋아야 하며 류동성이 좋고 질소를 세계 흡수하며 탄화물을 쉽게 만들어야 한다.

우리는 금강석합성에 리용되는 $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 합금촉매를 제조하고 그것의 열처리조건에 따르는 금속학적특성을 고찰하였다.

실험 방법

$\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 합금촉매는 고주파진공유도로(《Z 0.1》)에서 용해하였다.

합금촉매는 시료평량, 1 600~1 700℃에서 용해 및 주조, 분석시편따내기, 800~900℃에서 단조, 열간압연, 냉간압연, 소재표면처리, 제품공정을 거쳐 판형태로 만들었다. 판촉매는 열간 및 냉간압연공정을 거쳤으므로 금속조직상태가 매우 심하게 변형되어있다.

열간 및 냉간압연공정을 거친 합금촉매의 온도에 따르는 금속조직변화특성을 고찰하기 위하여 여러가지 온도조건에서 열처리를 진행하고 X선상분석과 금속현미경(《NEOPHOT-32》) 관찰을 진행하였다. 열처리는 500℃에서 0.5h 간격으로 3h씩, 550~900℃에서는 50℃ 간격으로 2h씩 유지하는 방법으로 수소분위기속에서 진행하였다. 시편은 12 급으로 연마하였다. 질은 질산: 질은 염산을 1:3 되게 혼합하고 여기에 염화동을 넣은 과포화용액에서 시편을 부식시켰다.

실험결과 및 해석

1) $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 합금의 제조

합금촉매만들기에 리용된 금속원소들의 화학조성은 표 1과 같다.

합금의 조성을 정확히 맞추고 산화물과 비금속개재물이 생기는것을 막기 위해 진공 용해를 진행하였다. 냉간취성을 일으키는 린과 열간취성을 일으키는 류황성분이 작은 비교적 순도가 높은 물질을 출발물질로 리용하였다.

표 1. 합금촉매만들기에 리용된 금속원소들의 화학조성

원소	화학조성/원자%							
	Fe	Ni	Co	Mn	C	Si	P	S
Ni	—	99.96	—	0.000 4	0.010	0.001	0.000 1	0.000 1
Co	—	—	99.61	—	0.070	0.320	—	—
Mn	—	—	—	99.85	0.008	0.008	0.001 0	0.003 0
Fe	99.749	—	—	0.06	0.020	0.030	0.004 8	0.003 0

합금촉매는 진공속에서 용해하므로 합금의 증기압을 고려하여 증기압이 높은 망간은 그에 해당하는량을 더 첨가하였다. 진공도는 13.3Pa, 용해온도는 1 600~1 700℃이고 도가니재료로는 MgO를 리용하였다. Ni, Mn, Fe와 Ni, Mn, Co를 각각 원자%로 40 : 30 : 30, 70 : 25 : 5 되게 평량한 다음 Fe, Ni, Co순서로 장입하였다. 주조하기 5min전에 Mn을 넣고 용해하고 주조하였다. 다음 단조, 열간압연, 냉간압연의 공정을 거쳐 관합금촉매를 만들었다. 조성을 분석해보면 출발상태와 약간 차이하는데 이것은 Mn의량을 세밀히 조절하지 못한데 있다고 본다. 합금에 포함된 탄소의 포함량은 대단히 적었다. 또한 대기압에서 Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금의 녹음점은 1 250℃, Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금의 녹음점은 1 240℃로서 비교적 녹음점이 낮았다.

2) Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀, Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금촉매의 금속학적특성

촉매의 금속조직은 금강석합성에 영향을 준다. 결정립자의 크기와 결정경계의 수, 금속조직의 응력상태, 결합농도 등은 합금의 녹음점에 영향을 주며 금강석의 핵발생과 성장에도 영향을 미친다.

먼저 압연전과 압연후 열처리조건에 따르는 특성을 X선상분석으로 고찰하였다.

X선상분석결과 압연후에 (111)선의 세기가 약해지고 (220)선의 세기가 제일 세졌으며 그다음 (200)에돌이선이 세졌다. 이것은 이면에 평행인 결정립자의 수가 늘어났다는것을 보여준다.

또한 500℃에서 시간을 변화시키면서 진행한 열처리에서는 큰 변화는 없었으나 온도를 변화시킬 때에는 열처리조건에 따라 에돌이선에서 뚜렷한 변화를 보여주었다.

Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금촉매에서는 700℃에서부터 (111)선이 증가하고 (220)선은 상대적으로 약해지며 800℃에서는 (111), (200), (311)선의 순서로 에돌이선의 세기가 세졌고 에돌이선의 반폭너비는 온도가 증가함에 따라 현저히 감소하는데 800℃에서는 거의 1/2로 줄어들었다. Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금촉매도 이와 비슷한 성질을 가진다. 그런데 800℃에서 α-Co는 조밀 룡방구조를 가지므로 금강석합성에서 좋은 영향을 주지 못한다. 그러므로 Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금인 경우 열처리는 800℃이하의 온도에서 진행하는것이 합리적이다.

이와 같이 Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금촉매에서 재결정화는 한 단계로 진행되나 Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금촉매에서는 재결정화가 두 단계 즉 1차재결정화와 2차재결정화로 진행된다.

다음 각이한 조건에서 열처리한 합금촉매의 금속조직을 고찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 500℃에서 3h까지 열처리하였을 때 금속조직은 2h까지 압연조직이 그대로 남아있으며 2h후부터 압연조직이 없어지기 시작하여 3h에서는 알갱이경계가 나타난다. 이때 립자크기의 변화는 거의 없으며 재결정화과정은 일어나지 않는다.

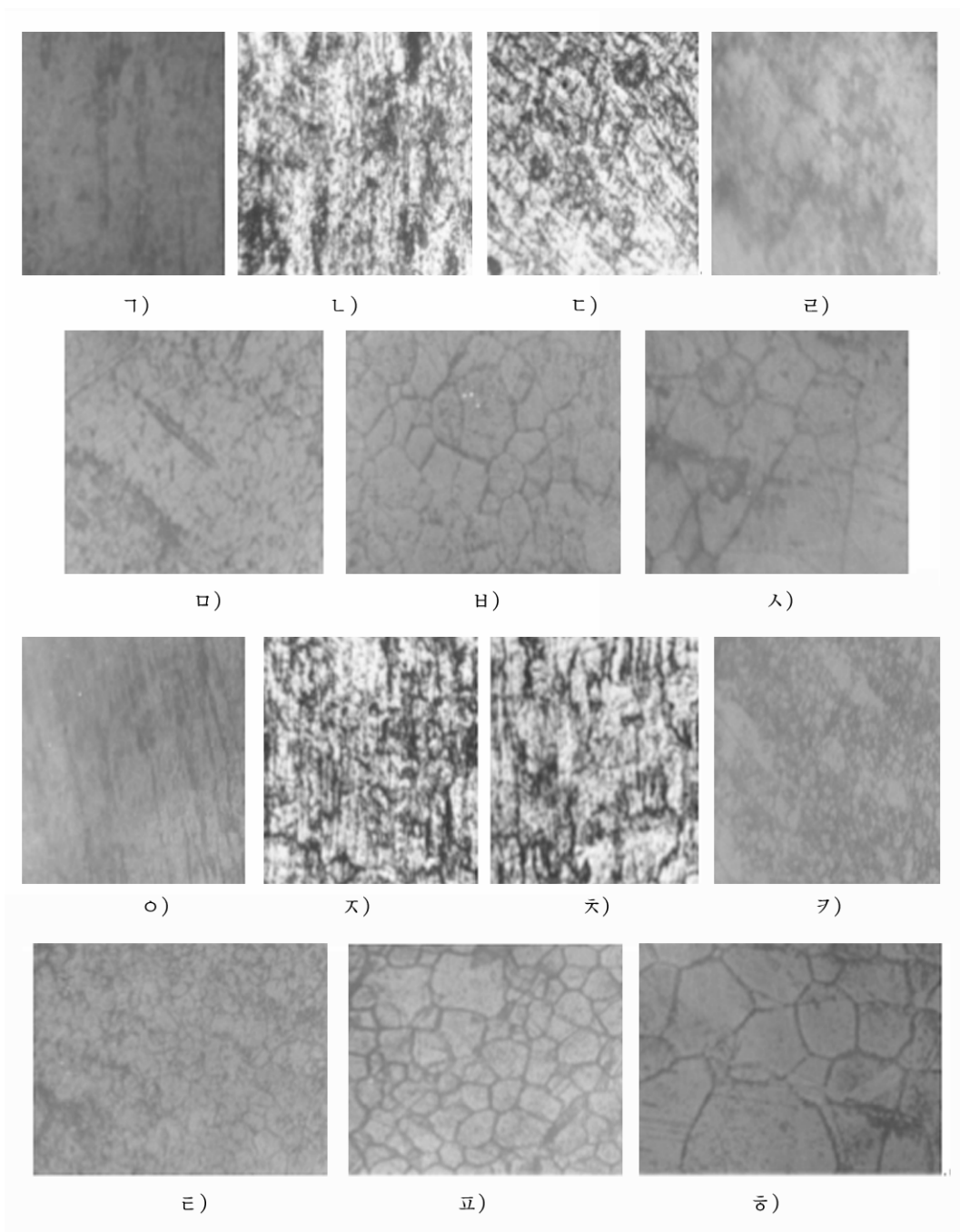


그림 1. 각이한 조건에서 열처리한 $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$ 과 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 의 금속조직

가), 오)는 열처리전, 나), 자)는 500°C , 2h, 다), 차)는 500°C , 3h, 르), 카)는 550°C , 2h, 모), 비)는 650°C , 2h, 히), 표)는 700°C , 2h, 사), 흥)는 750°C , 2h 열처리한 $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$ 과 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$

열처리시간을 2h으로 고정하고 온도를 50°C 간격으로 높이면서 열처리를 진행한 합금촉매의 금속조직은 550°C 부터 압연조직이 없어지고 미세한 재결정화알갱이들이 발생

하여 온도가 증가할 때 결정립자모양이 원형으로부터 다각형모양으로 되면서 결정이 성장하였다. 합금촉매의 재결정화온도는 550℃이며 재결정화물립새는 다각형화이다. 500℃ 아래온도에서는 재결정화과정이 일어나지 않는다.

열처리온도에 따르는 합금촉매들의 결정립자크기변화를 그림 2에 보여주었다.

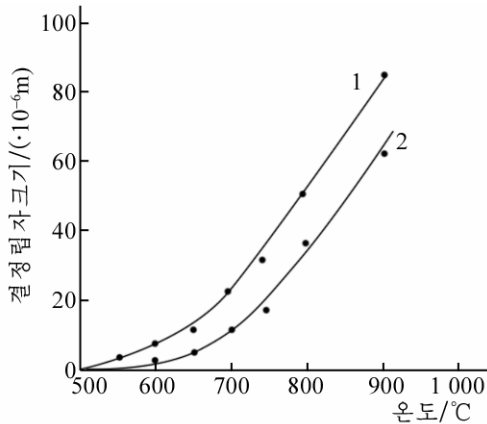


그림 2. 열처리온도에 따르는 합금촉매들의 결정립자크기변화

1—Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀, 2—Ni₇₀Mn₂₅Co₅

그림 2에서 보는바와 같이 Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀, Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금촉매의 재결정화시작온도는 600, 550℃이며 온도에 따르는 결정립자의 성장속도는 Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금촉매보다 Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금촉매에서 더 빠르다.

압력처리를 하여 합금촉매의 금속학적특성을 고찰하였다. 다결정금속조직을 정적변형시키면 알갱이의 형태와 크기변화가 일어나고 알갱이의 방위변화 및 방향성조직이 형성될 때 결합포텐셜에너지의 축적, 결정의 파괴 등의 변화가 일어난다. 5GPa에서 압력처리한 합금촉매의 특성을 표 2에 보여주었다. 이때 실험에 리용한 촉매알갱이는 750℃에서 소둔한것으로서 그 크기는 60μm이상이다.

표 2. 합금촉매의 압력처리특성

합금	압력/GPa	내부응력/MPa	알갱이크기/nm	전위밀도/cm ⁻³
Ni ₄₀ Mn ₃₀ Fe ₃₀	5	610.532	45.92	4.022 4×10 ¹¹
Ni ₇₀ Mn ₂₅ Co ₅	5	680.909	32.22	8.161 6×10 ¹¹

표 2에서 보는바와 같이 두 합금은 같은 압력처리조건에서 소성변형특성이 차이난다.

촉매금속으로는 재결정화에 의해 알갱이의 크기를 조절할수 있는 재료여야 하며 흑연에 대한 적심각이 될수록 작은 금속재료여야 한다. 그리고 흑연의 재결정화를 촉진할수 있는 금속이어야 한다.

Ni₇₀Mn₂₅Co₅, Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금촉매는 이러한 요구조건을 비교적 잘 만족시킨다.

맺는 말

1) Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금촉매에서 재결정화는 한 단계로 진행되나 Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금촉매에서는 두 단계 즉 1차재결정화와 2차재결정화로 진행된다.

2) 두 합금은 다같이 500~750℃ 구간에서 결정학적구조는 변하지 않고 원자들의 이동에 의한 재결합이 일어난다. 재결정화온도는 550℃이며 재결정화물립새는 다각형화이다.

3) 750℃에서 소둔하여 알갱이크기가 60μm이상인 두 합금은 같은 압력처리조건에서 소성변형특성이 차이난다. 즉 내부응력은 Ni₇₀Mn₂₅Co₅합금이 Ni₄₀Mn₃₀Fe₃₀합금보다 약 70MPa 정도 높으며 알갱이크기는 약 13nm 작고 전위밀도는 거의 2배 더 높다.

참 고 문 헌

- [1] K. Bharuth-Ram et al.; Diamond and Related Materials, 12, 1984, 2003.
- [2] A. L. D. Skury; Carbon, 42, 2369, 2004.
- [3] V. L. Savulyak et al.; Metal Science and Treatment, 43, 3, 124, 2001.
- [4] H. Meihua et al.; International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 48, 61, 2014.

주체108(2019)년 3월 5일 원고접수

On the Metallic Properties of $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ Alloy Catalysts Used in Diamond Synthesis

Cha Sang Jun, Kim Kwang Yong

For both of $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$ and $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ alloy catalysts, their crystallographic structures don't change in the range of $500\sim 750^\circ\text{C}$ and recombination due to movement of atoms is involved. The temperature for recrystallization is 550°C and the mechanism of recrystallization is polygonization.

Key word: diamond synthesis