

MgAl과 Mg_3N_2 혼합촉매에 의한 립방질화붕소합성

리학문, 김수건

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기초과학은 과학기술강국을 떠받드는 주춧돌입니다. 기초과학이 든든해야 나라의 과학 기술이 공고한 토대우에서 끊임없이 발전할수 있습니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙 위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

cBN결정분말의 합성방법[5]이 1957년에 처음으로 발견된 때로부터 cBN합성에 대한 많은 연구들[1, 2, 9]이 진행되였다. cBN공구의 질을 높이는데서 무엇보다 선차적으로 제기 되는 문제는 cBN결정분말의 질을 높이는것이다.

선행연구[3]에서는 《끼보르》라는 상표의 질 좋은 cBN결정분말은 hBN에 촉매와 함께 어떤 특수한 광물을 섞으면 합성된다고만 지적하고 특수한 광물의 종류에 대하여서는 밝히지 않았다. 선행연구[6]에서는 cBN결정의 화학량론에 미치는 결정화매질의 화학조성이 주는 영향을 실험적으로 연구하여 결정화매질에 NH_4Cl 이 존재하면 결정구조의 완성도가 높고 완전한 결정성과 눈에 보이는 개재물이 없는 반사면을 가지는 질이 좋은 결정이 얻어진다는것을 밝혔다. 최근에는 고압고온에서 hBN으로부터 cBN을 합성할 때 알칼리금속 또는 흄알칼리금속의 질화물과 MgAl의 혼합촉매를 리용하면 립도가 80/100에서 압축세기가 20~28N인 질이 좋은 반투명의 호박색의 cBN이 얻어진다는것이 실험[10]적으로 밝혀졌다. 그러나 이 경우에 합성된 cBN결정의 질이 현저하게 개선되는 근거를 리론적으로 밝히지 못하였다.

우리는 고압고온에서 cBN결정분말을 합성할 때 마그네시움금속의 질화물과 MgAl의 혼합촉매를 리용하는 경우 결정의 질이 개선되는 물림새를 밝히고 마그네시움금속의 질화물과 MgAl의 혼합촉매의 합리적인 혼합비를 리론적으로 결정하였다.

1. hBN-MgAl- Mg_3N_2 계의 고압고온반응생성물에 대한 리론적연구

어떤 N 개의 물질로 이루어진 반응계의 전열력학적포텐셜 G_T 는 다음과 같이 표시된다.

$$G_T = \sum_{i=1}^N n_i \cdot G_i \quad (1)$$

여기서 n_i , G_i 는 개별적인 물질들의 물질량수와 열력학적포텐셜이다.

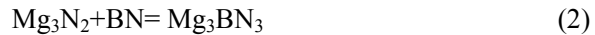
이로부터 계의 전열력학적포텐셜을 구하기 위하여서는 개별적물질들의 열력학적포텐셜을 알아야 한다.

hBN-MgAl- Mg_3N_2 계의 고압고온반응계에서 반응에 참가하는 물질들은 hBN, MgAl, Mg_3N_2 이며 반응생성물로서 예측되는 물질들로는 AlN, AlB₂, AlB₁₂, MgB₄, N₂, Mg_3BN_3 , Mg, B 등을 들수 있다. 그런데 hBN, Mg_3N_2 , AlN, AlB₂, AlB₁₂, MgB₄, N₂, Mg, B들에 대한 열력학적포텐셜자료들은 열화학적편람자료[7]를 리용하였다. 그러나 MgAl, Mg_3BN_3 의 열력학적포텐

살에 대한 자료들은 편람에 없으므로 따로 고찰하였다.

MgAl의 열력학적포텐샬은 개별원소들의 열력학적자료들에 기초하여 금속간화합물의 열력학적포텐샬을 구하는 표준방법[4]을 리용하여 계산하였다.

Mg₃BN₃은 1 473K과 대기압하에서 방정식



으로부터 제조된다는 실험적자료[2]를 리용하여 Mg₃BN₃의 열력학적포텐샬을 리론적으로 평가하였다.

hBN-MgAl-Mg₃N₂계의 열력학적포텐샬의 압력관련성을 고찰하자.

열력학적포텐샬의 압력관련성은 다음과 같이 표시된다.[2]

$$G(P, T) = G(0, T) + \int_0^P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = G(0, T) + \int_0^P V dP \quad (3)$$

물질의 상태방정식 $V = V(P, T)$ 만 알려지면 식 (3)에 의하여 열력학적포텐샬의 정확한 값을 구할수 있다. 그러나 임의의 물질에 대하여 높은 압력에 따르는 체적변화를 얻는다는것이 어려우므로 식 (3)의 오른변적분항을 근사적으로 구하여야 한다.

반응생성물이 고체인 경우에 5~6GPa정도의 압력에서는 체적변화가 10%미만이므로 이 변화를 무시하고 근사적으로 다음과 같이 계산할수 있다.

$$\int_0^P V dP \approx VP \quad (4)$$

고압고온반응에서 발생하는 기체는 반응시료와 압력전달매질에 있는 기공들로 확산되어나가므로 초고압실에 가한 압력보다 훨씬 작은 압력을 받게 된다. 그러므로 반응생성물이 기체인 경우에는 근사적으로 이상기체의 상태방정식을 리용할수 있다.

열력학적포텐샬계산에서 받아들이는 이러한 근사들은 고압고온반응계의 최종생성물에측결과에는 본질적인 영향을 주지 않는다. 사실 고압고온반응계의 최종생성물 예측에서는 주어진 물질의 열력학적포텐샬을 정확히 계산하거나 상변환온도와 압력을 계산하는데 초점을 두는 것이 아니라 주어진 온도와 압력에서 나타날수 있는 새로운 생성물의 종류와 그것들의 대략적인 조성비에측에 초점을 두게 된다. 그러므로 해당한 물질의 열력학적포텐샬계산에서 좀더 거친 근사를 리용하여도 정성적으로는 계산결과에서 큰 차이를 가져오지 않는다.

고압고온반응계에서 최종반응생성물을 예측하기 위한 VCS알고리즘[8]은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 이 알고리즘으로부터 화학반응에서 반응생성물들을 예측할수 있다.

이 알고리즘에 기초하여 MATLAB를 리용하여 프로그램을 구성하고 반응생성물들을 계산하였다.

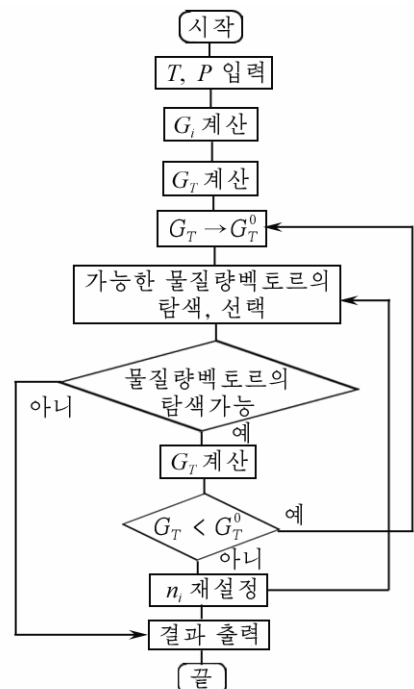


그림 1. 고온고압반응계에서 최종 반응생성물에측을 위한 VCS알고리즘

2. 계산결과와 고찰

먼저 반응에 참가하는 출발물질들인 hBN , Mg_3N_2 , $\text{MgAl}(\text{Mg}_{50}\text{Al}_{50})$ 의 물질량비를 7 : 1 : 2로 놓고 5GPa, 1 700K에서 고압고온반응시켜 생성되는 반응생성물들을 VCS알고리즘을 리용하여 고찰하였다. 출발촉매물질인 MgAl 이 다 반응에 참가하여 없어지면 계산을 중지하고 결과들을 출력하였다.

계산결과 출발촉매물질들인 Mg_3N_2 과 MgAl 은 반응에 참가하여 다 없어지고 hBN 외에 새로운 반응생성물들인 AlN , AlB_2 , MgB_4 , N_2 , Mg_3BN_3 들이 생성되었다.

실지 5GPa, 1 700K의 고압고온조건에서는 이러한 열역학적과정들과 함께 복잡한 운동론적과정이 동반된다. 새롭게 형성된 Mg_3BN_3 은 남아있는 hBN 의 용매로서 작용한다. 이것은 hBN 결정립자들을 용해석출하면서 cBN 결정핵을 형성하고 성장시킨다.[1, 2] 이때 고압고온반응에서 형성되는 N_2 은 cBN 결정핵형성과 성장에 질소분위기를 조성하여준다. 즉 cBN 은 질소분위기속에서 결정핵을 형성하며 성장하게 된다. 이때 cBN 의 화학량론적완성도와 결정구조의 완성도가 높아져 cBN 의 역학적성질들과 열적성질이 좋아질수 있다.

다음으로 반응에 참가하는 출발물질들인 hBN , Mg_3N_2 , $\text{MgAl}(\text{Mg}_{50}\text{Al}_{50})$ 의 물질량비를 7 : 1 : 2로 놓고 일정한 압력하에서 온도에 따르는 반응생성물들을 고찰하였다.

5GPa에서 온도를 1 300K으로부터 100K씩 변화시키면서 계산한 결과 1 300~1 800K의 온도구간에서 촉매물질인 MgAl 은 모두 반응에 참가하여 없어지고 Mg_3N_2 의 양은 온도가 증가함에 따라 감소하였으며 Mg_3BN_3 과 N_2 의 양은 온도의 증가에 따라 증가하였다.

촉매물질인 MgAl 과 Mg_3N_2 의 혼합비에 따르는 Mg_3BN_3 과 N_2 의 물질량수의 변화는 그림 2와 같다.

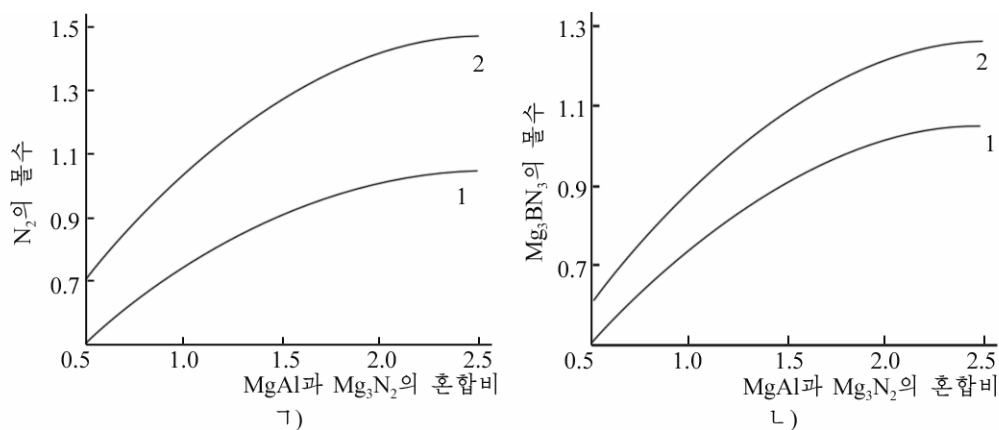


그림 2. MgAl 과 Mg_3N_2 의 혼합비에 따르는 N_2 (a)과 Mg_3BN_3 (b)의 물질량수의 변화
1, 2는 온도가 각각 1 300, 1 500K인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 MgAl 과 Mg_3N_2 의 혼합비가 증가할 때 N_2 과 Mg_3BN_3 의 물질량수 즉 생성량이 증가하며 온도가 높을 때에도 역시 N_2 과 Mg_3BN_3 의 생성량이 증가한다.

이와 같이 MgAl 과 Mg_3N_2 의 혼합비와 합성온도를 잘 조절하면 cBN 의 합성거둬물과 결정의 질을 높일수 있다.

맺는 말

hBN에 Mg_3N_2 과 MgAl의 혼합촉매를 첨가하여 고압고온에서 작용시킬 때 hBN- Mg_3N_2 -MgAl계의 반응생성물들로서 hBN외에 새로운 반응생성물들인 AlN, AlB₂, MgB₄, N₂, Mg_3BN_3 들이 생성된다. 새롭게 형성된 Mg_3BN_3 은 cBN합성의 용매로 작용하며 N₂은 cBN결정핵형성과 성장에 질소분위기를 조성하여준다. hBN- Mg_3N_2 -MgAl계의 반응생성물들에서 Mg_3N_2 과 MgAl의 혼합비가 증가할 때 N₂과 Mg_3BN_3 의 물질량수는 증가하며 따라서 cBN합성거듭률과 결정의 질이 좋아진다.

참고 문헌

- [1] 김수건 등; 첨단재료, 공업출판사, 353~356, 주체94(2005).
- [2] 김수건; 초고압물리학, 김일성종합대학출판사, 38~39, 269~322, 주체104(2015).
- [3] В. Г. Алешин и др.; Синтез сверхтвёрдых материалов 1, Наукова думка, 103~104, 171, 1986.
- [4] О. Кубашевский и др.; Металлургическая термехимия, Москва, 29~32, 207~284, 1982.
- [5] R. H. Wentorf; The Journal of Chemical Physics, 26, 956, 1957.
- [6] A. A. Sulzhenko et al.; Journal of Superhard Materials, 21, 4, 36, 1999.
- [7] Ihsan Barin; Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Publishers, 17~1032, 1995.
- [8] W. P. Smith et al.; Chemical Reaction Equilibrium Analysis Theory and Algorithms, Wiley, 11~96, 1982.
- [9] Xiao-Fei Guo et al.; Entropy, 17, 755, 2015.
- [10] 張相法; CN101323438P, 2008.

주체107(2018)년 9월 5일 원고접수

On the Synthesis of cBN by Mixing Catalyst of MgAl and Mg_3N_2

Ri Hak Mun, Kim Su Gon

It was verified theoretically that cBN quality is improved in the case of synthesizing cubic boron nitride powder using mixing catalyst of MgAl and Mg_3N_2 under high pressure and high temperature. Also we examined theoretically the reasonable mixing ratio of mixing catalyst of MgAl and Mg_3N_2 .

Key words: MgAl, Mg_3N_2 , mixing catalyst