

## 기계적 합금화한 비평형 합금분말의 중성자회절

이충효

목포대학교 신소재공학과

### 1. 서론

최근 기상, 액상으로부터의 초급냉법 및 고상반응법을 이용하여 비정질 고체, 준결정 및 비평형 결정의 합성이 이루어지고 있다. 이러한 비평형 물질은 재료공학적으로 흥미있는 물성을 나타내며 이것은 구조와 밀접한 관련이 있다. 따라서 이러한 구조를 해석하는 것은 비평형 물질을 이해하는데 불가결하다고 할 수 있다. 여기서는 고상반응법 즉 기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)으로 제조된 각종 비평형 분말재료에 대하여 중성자회절의 특징을 이용한 구조관찰을 알아보고자 한다.

기계적 합금화법에 대해서는 한국분말야금학회지의 최근호<sup>1)</sup>나 다른 학술지<sup>2-4)</sup>에 상세히 기술되어 있으므로 참고하기 바람에, 간단히 말하자면 "기계적으로 합금화시키는 것" 즉 고체상태 그대로 기계적인 에너지를 투여하여 원자 level까지 혼합시키는 것이다. 여기서는 주로 혼합분말의 볼밀링을 통하여 실온에서 합금화시키며 그 과정에서 strain이나 결정결함을 도입시킴으로써 비정질상과 같은 비평형상이 생성된다.

일반적으로 기계적 합금화는 혼합엔탈피가 음인 합금계에 대하여 많은 연구보고가 있다. 한편 MA는 기계적 에너지의 투여를 통하여 강제적으로 혼합시키는 방법이므로 혼합엔탈피가 양인 계에서도 합금화의 가능성이 있다고 할 수 있다. 이것은 평형상으로는 합금화가 불가능한 원소간의 혼합을 의미하며 신소재의 창제수단으로서 기대된다.

이와 같은 비평형재료와 중성자회절과의 관계는 그 재료의 원자구조를 조사하여 특이한 물성의 발생 기구를 분명히 하는데 있다고 할 수 있다. 구조를 조사하는 방법으로서 널리 쓰여지고 있는 전자현미경이나 X선 회절법 등이 있으며 각각 특징을 활용하면 재료학적으로 서로 상보적인 정보를 얻을 수

있다.

여기서는 MA법의 특징인 2종류의 혼합원소가 원자 level까지 혼합되어 가는 과정을 고용계인 Ni-Ti계 그리고 비고용계 Cu-Ta계를 이용하여 설명하고, 또한 중성자의 특징을 이용한 비평형상의 구조관찰 내용을 Fe-Cr-N계를 중심으로 기술하고자 한다.

### 2. MA에 의한 분말합성 및 중성자회절

합금화라고 하는 것은 구성원소간 원자 level의 혼합을 의미한다. 2종류이상의 혼합분말을 기계적 합금화하는 것에 의해 "정말로 원자 level까지 합금화가 가능한가?" 라는 의문은 항상 존재한다. 이러한 관점에서 고상-고상반응에 의한 원자 level의 혼합과, 고상-기상반응에 의한 합금화에 대하여 중성자회절에 의한 원자 level의 구조변화를 알아보자. 또한 혼합엔탈피가 양인 비고용계에서도 MA에 의한 합금화의 가능성을 알아보고자 한다.

#### 2.1 고상-고상반응

고상반응에 의한 원자 level의 혼합 즉 합금화는 혼합엔탈피가 음인 Ni-Ti계 혼합분말의 기계적 합금화 과정을 중성자 회절로 관찰하는 것에 의하여 분명히 할 수 있다<sup>5)</sup>. 이것은 Ti원자의 중성자에 대한 간섭성핵산란진폭이 음인 점을 이용하여 Ni-Ti계 혼합분말의 조성을 중성자 齣산란 합금조성으로 하는 것이다. 즉 간섭성핵산란진폭이 음인 Ti원자와 양인 Ni원자의 평균산란진폭을  $\langle b \rangle = C_{Ti}b_{Ti} + C_{Ni}b_{Ni} = 0$  이 되는 조성으로 혼합하면  $S(Q)$ 는  $S_{cc}(Q)$  즉 농도 변화(concentration fluctuation)만을 나타내게 된다. 여기서 평균산란진폭이 영이되는 조성은  $Ni_{24}Ti_{76}$  이며 Bhatia-Thornton정의<sup>6-7)</sup>에 의하면 농도변화만을 직접 관찰할 수 있다. 이 조성의 혼합분말에 대하여

MA과정에 있어서 중성자회절에 의한 구조인자  $S(Q)$ 를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 MA 0시간의  $S(Q)$ 는 fcc-Ni 및 hcp-Ti 결정에 대한  $S(Q)$ 의 단순한 합을 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 400시간 시료의 경우 결정의 Bragg 피크가 모두 소실되어 비정질화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 여기서  $S_{cc}(Q)$ 를 Fourier변환하면 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 농도변화를 나타내는 부분상관함수  $G_{cc}(r) = 4\pi\rho_{cc}r$ 가 얻어진다. 그림에서 보여주듯이 MA 200시간의 분포함수  $G_{cc}(r)$ 는  $r = 2.5\text{\AA}$ 에正的 피크를 보이며 MA 400시간 이후에 負의 피크로 변

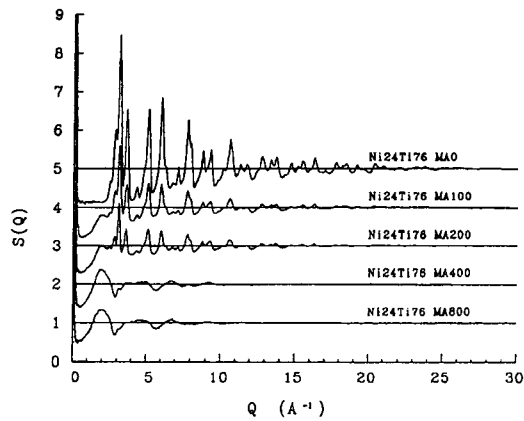


Fig. 1. Bhatia-Thornton type structure factors  $S(Q)$  of  $Ni_{24}Ti_{76}$  neutron zero scattering powders after 0, 100, 200, 400 and 800 hours of MA.

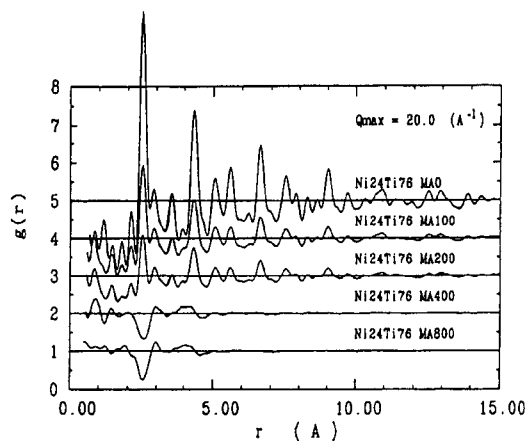


Fig. 2. Bhatia-Thornton type pair distribution functions  $g(r)$  of  $Ni_{24}Ti_{76}$  neutron zero scattering powders after 0, 100, 200, 400 and 800 hours of MA.

화한다. 이것은 Ni원자와 Ti원자의 이중원자 상관위치이며 Ni원자의 주위에 Ti원자가 위치하고 있음을 나타내는 것이다. 이 사실은 기계적 합금화에 의해 분명히 원자 level의 혼합이 이루어졌을 보여주는 것이다.

## 2.2 고상-기상반응

MA는 출발원료로서 수백 또는 수십  $\mu\text{m}$ 의 미세분말을 사용하기 때문에 불활성 분말을 산화로부터 보호하기 위하여 불활성 가스분위기에서 행하는 것이 일반적이다. 한편 분위기를 활성 가스로 치환하여 적극적으로 가스와의 반응을 일으켜 가스원소와의 합금화가 가능하다. 이것을 고상-기상반응 또는 reaction milling이라고 한다.

통상 X선 회절에 의한 구조해석의 경우 가스원자의 산란인자가 금속원자의 그것보다 매우 작기 때문에 가스원자의 구조에 관한 정보를 얻기 곤란하다. 한편 중성자 회절의 경우 가스원소나 금속의 산란능이 대부분 큰 차이가 없기 때문에 각각의 원자에 관한 정보를 얻을 수 있다.

Fig. 3에는  $Fe_{30}Cr_{70}$  조성의 혼합분말을 질소가스 분위기에서 MA했을 때 중성자회절에 의해 관찰한 구조변화 즉  $(Fe_{30}Cr_{70})_{1-x}N_x$  분말의 구조인자  $S(Q)$ 를 나타내었다.<sup>8,9)</sup> MA시간의 증가에 따라 질소함유량이 증가하며 동시에 Fe 및 Cr의 bcc 결정구조가 흡수된

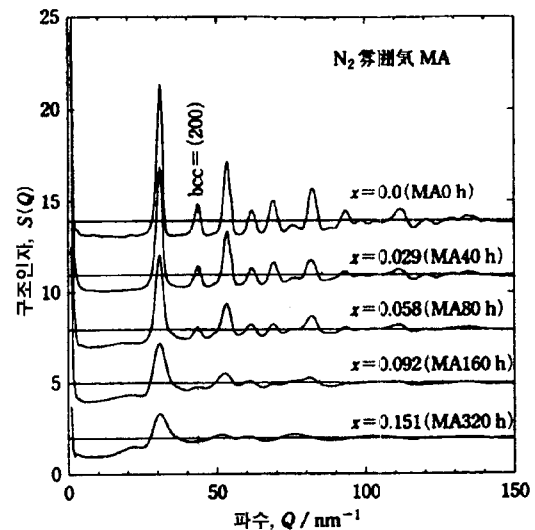


Fig. 3. Total structure factors  $S(Q)$  of  $(Fe_{30}Cr_{70})_{1-x}N_x$  powders after 0, 40, 80, 160 and 320 hours of MA.

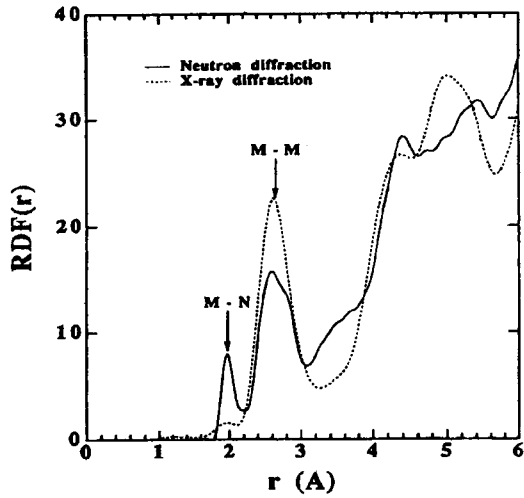


Fig. 4. Radial distribution functions RDF(r) of  $(Fe_{30}Cr_{70})_{1-x}N_x$  powders after 0, 40, 80, 160 and 320 hours of MA.

질소원자에 의하여 붕괴되어 비정질화가 진행되며 320 hr MA 처리 후에는 질소함유량이 15.1 at.% 임을 알 수 있다. 흡수된 질소원자의 존재위치를 명확히 하기 위하여 320 hr MA 처리한  $(Fe_{30}Cr_{70})_{0.849}N_{0.151}$  분말시료에 대하여 X선 회절 및 중성자 회절에 의하여 얻어진 동경분포함수 RDF(r)를 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 중성자 회절의 경우 N 및 Fe, Cr 원자의 산란능이 거의 같은 값을 가지므로 각각의 원자구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림에서 보여주는 바와같이 중심으로부터 가장 가까운 위치  $r=2.0\text{\AA}$ 에는 금속-질소의 제 1 최인접 상관(M-N)이 나타나고 그 peak의 면적으로부터 질소원자 주위의 금속원자 배위수가 4 임이 확인되었다. 이 결과는 질소분위기 중 MA 과정에서 질소원자가 금속원자의 4 배위 즉 4면체 중심에 위치하여 비정질 구조를 형성하는 것을 시사하는 것이다.

### 2.3 비고용계의 합금화

Cu-Ta계는 비고용계이며 상태도에서 알 수 있듯이 완전히 Cu와 Ta로 상분리하는 계로 평형상태에서는 합금화가 불가능하다. 과연 이와같은 계에서도 MA에 의하여 원자 level의 혼합이 이루어질 수 있을까 하는 것은 매우 흥미있는 문제이며 신소재 개발이라는 관점에서 매우 중요하다고 할 수 있다. Fig. 5에는  $Cu_{30}Ta_{70}$  조성 혼합분말의 MA과정을 중성자회

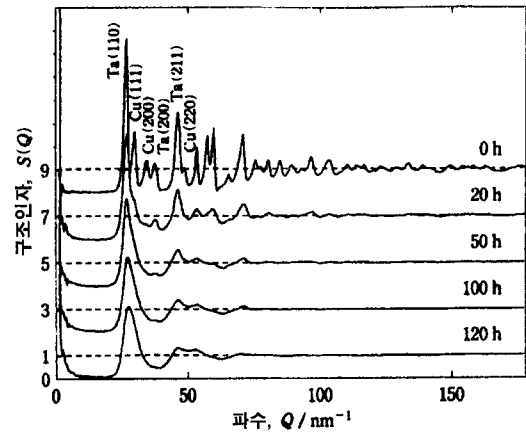


Fig. 5. Total structure factors  $S(Q)$  of  $Cu_{30}Ta_{70}$  powders subjected to various milling times.

절로 관찰한 결과를 나타내었다.<sup>10,11)</sup> 볼밀을 행하기 전 MA 0시간 시료의  $S(Q)$ 는 Cu 및 Ta결정의 Bragg 피크가 관찰되나 MA시간의 증가와 함께 결정의 Bragg 피크는 소멸하여 MA 120시간에서는 비정질상 특유의 halo 패턴만이 관찰된다. 원자 level의 혼합이 실제로 이루어지고 있는지를 명확히 하기 위하여 120시간 MA처리한  $Cu_{30}Ta_{70}$ 시료의  $S(Q)$ 를 Fourier 변환하여 2체분포함수  $g(r)$ 을 구하여 그 제 1 인접원자분포를 MA 0시간의 그것과 비교한 것이 Fig. 6이다. 그림의 원자분포로부터 알 수 있는 바와 같이 볼밀전에는 Cu-Cu 및 Ta-Ta 상관(correlation)이 각각 독립하여 존재하며 다른 원자상관은 나타나지 않는다. 한편 MA 120시간의 경우 Cu-Cu과 Ta-Ta 상관 이외에 이종원자 Cu-Ta상관의 존재가 분명하게 관찰된다. 이러한 이종원자 상관의 형성은 비고용계인  $Cu_{30}Ta_{70}$ 의 MA와 비교를 위하여 동시에 행하여진 고용계  $Ni_{30}Ta_{70}$ 의 MA에서도 동일한 원자분포가 확인되었으며<sup>12)</sup> 더욱이 그 분포형태 즉 원자상관의 위치와 배위수가 매우 일치한다고 보고되었다.

이와 같이 고용계, 비고용계에 관계없이 비정질 상태에서 원자구조가 유사한 것은 매우 흥미있는 것이며, 이것은 다른 비고용계에 있어서도 MA에 의하여 원자 level의 혼합 및 비정질화가 일어날 수 있음을 시사하는 것이다. Cu-Ta계에 있어서 동일한 원자구조 및 원자분포의 불규칙성은 EXAFS에 의한 Cu원자 및 Ta원자 주위의 원자분포 관찰로부터도 알 수 있었다.<sup>13)</sup>

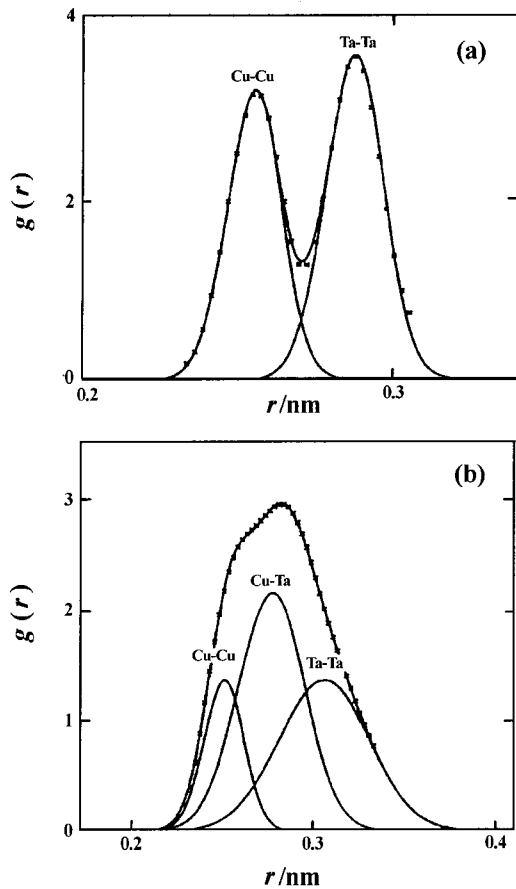


Fig. 6. First peak of the total pair distribution function  $g(r)$  for the  $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$  powders (a) before milling and (b) after milling of 120 h.

### 3. 결 론

기계적 합금화법에 의한 비평형상의 형성을 중성자회절의 특징을 이용하여 행한 구조학적인 연구를 중심으로 알아보았다. 현재 원자 level 구조의 제어를 행할 수 있는 물질창제의 각종 합성공정중에서 기계적 합금화법은 그 활용방법에 따라서는 무한한 가능

성을 가지고 있다고 사료된다. 즉 비평형상이라는 개념에 있어서 또한 그 구조학적인 영역에 관하여 아직 확실하게 정립되지 못한 면도 있으나, 이것을 교묘하게 제어함으로써 신소재가 탄생할 수 있는 계기가 될 것으로 생각되어 진다. 앞으로 기계적 합금화에 관하여 기초적인 연구나 응용연구가 더욱더 활발하게 행하여지리라 기대한다.

본 해설의 기계적 합금화한 비평형 합금분말의 중성자회절 연구내용은 교토대학 중성자실험소 T. Fukunaga 교수 및 나고야대학 U. Mizutani 교수와 공동으로 수행한 연구결과를 요약하여 소개한 것이며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 이길근: 한국분말야금학회지, **9** (2002) 61.
2. 日本金屬學會會報, **27** (1988) 799.
3. 金屬, **65** (1995) 上, 下
4. U. Mizutani and C. H. Lee: J. Mat. Sci. **25** (1990) 399.
5. T. Fukunaga, M. Misawa, K. Suzuki and U. Mizutani: Mater. Sci. Forum, **89-90** (1992) 325.
6. T. Fukunaga, N. Hayashi, K. Kai and K. Suzuki: Physica **B120** (1983) 352.
7. A. B. Bhatia and D. E. Thornton: Phys. Rev. **B2** (1970) 3004.
8. T. Fukunaga: Physica B, **313 & 314** (1995) 518.
9. T. Fukunaga, E. Ishikawa, N. Kuroda, C. H. Lee and U. Mizutani: Proc. 4th Japan-Russia Symp.on Mechanochemistry, (Nagoya, 1992) 69.
10. C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani: Mater. Sci. Forum, **89-90** (1992) 399.
11. T. Fukunaga and U. Mizutani: Tantalum, ed. by E. S. Chen *et al.*, TMS (1997) 107.
12. C. H. Lee and S. J. Lee: Metals and Materials, **7** (2001) 547.
13. K. Sakurai, Y. Yamada, M. Ito, C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani: Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 2660.