

기계적 합금화에 의한 Cr-N계 합금의 비정질화 과정

이충효 · 이성희 · 이상진 · 권영순*

목포대학교 신소재공학과

*울산대학교 지역협력연구센터

Amorphization Process of Cr-N Alloy System by Mechanical Alloying

Chung-Hyo Lee, Seong-Hee Lee, Sang-Jin Lee and Young-Soon Kwon*

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

*Regional Research Center, ReMM of University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 14 July 2003 ; Accepted form 12 August 2003)

Abstract Mechanical alloying (MA) by high energy ball mill of pure chromium powders was carried out under the nitrogen gas atmosphere. Cr-N amorphous alloy powders have been produced through the solid-gas reaction subjected to MA. The atomic structure during amorphization process was observed by X-ray and neutron diffractions. An advantage of the neutron diffraction technique allows us to observe the local atomic structure surrounding a nitrogen atom. The coordination number of metal atoms around a N atom turns out to be 5.5 atoms. This implies that a nitrogen atom is located at both of centers of the tetrahedron and octahedron formed by metal atoms to stabilize an amorphous Cr-N structure. Also, we have revealed that a Cr-N amorphous alloy may produced from a mixture of pure Cr and Cr nitrides powders by solid-solid reaction during mechanical alloying.

Keywords : Mechanical alloying, Amorphization process, Solid-gas reaction, Local atomic structure

1. 서 론

기계적 합금화법(Mechanical Alloying : MA)은 볼 밀을 사용하는 새로운 합금화법으로서 공정이 간단하여 장치취급이 용이하고 출발원료에 제약이 거의 없으며 초미세 결정립 재료등 각종 준안정상 및 안정상의 합성에 유리하여 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 크게 주목받고 있다. 이와같은 장점을 활용하여 나노결정, 자성재료, 금속간화합물, 열전재료 등 구조재료에서 기능성 재료에 이르기까지 MA법을 그 제조공정에 적용하려는 활발한 연구가 이루어져 왔다¹⁻⁴⁾.

MA에 관한 연구에서는 출발원료가 수백 또는 수십 μm 크기의 미분말을 사용하기 때문에 불밀처리 시 산화를 피하기 위하여 용기의 분위기 가스를 불활성 가스로 치환하여 행하는 것이 일반적이다. 한편 불밀분위기를 질소나 수소 등 활성가스로 대체하는

것에 의해 적극적으로 분위기 가스와 화학반응을 시켜 고상-기상 반응을 통한 천이금속계 질소화합물, 수소화물 및 비정질상을 비롯한 비평형상의 합성을 행하는 연구가 주목을 받고 있다. 1992년 Aoki등은 질화물 제조에 질소가스 분위기 중에서 행하는 기계적 합금화 공정을 적용하여 TiZrN, ZrN등의 화합물 생성이 가능함을 보였다⁵⁻⁷⁾. 또한 기계적 합금화시 고상간의 반응뿐만이 아니라 고온, 고압열처리에 의하여만 가능한 질화물의 형성이나 질소고용도의 증가가 MA중 분위기 가스와 반응으로 가능하다는 점에 주목하여 각종 준안정상 및 비정질상 분말의 생성에 관한 연구결과도 보고되고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 이것은 MA법이 고상간의 원자 level 혼합 뿐만이 아니라 고상과 기상간의 혼합이 가능함을 의미하며 MA법에 의한 신물질 창제에 큰 가능성을 시사하고 있다.

본 연구에서는 순금속 Cr 분말과 질소가스 및 금속 Cr과 Cr 질화물의 혼합분말을 각각 기계적 합금

화 처리함으로써 Cr-N계 비정질 합금분말을 제조하고, 그 비정질화 과정을 자세히 조사하였다. 특히 얻어진 Cr-N계 분말시료에 대하여 불밀처리에 따른 상변화, 결정구조 및 열적 성질을 조사하여 MA 과정에서 질소원자가 비정질 합금의 생성에 미치는 영향을 명확히 밝히고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도 화학제 Cr (99.9%, 평균입경 100 μm) 분말이며, 고에너지 유성형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)를 이용하여 MA를 행하였다. 용기는 자체 제작한 진공치환형 SKD11 vial로 내용적은 80 cc이었으며 볼은 WC제 Φ10 mm로 하였다. 출발원료와 볼의 중량비는 1:7로 하였다. 원료분말을 장입하여 2회 정도 진공배기한 후 질소 가스를 충전하여 MA를 실시하였고, 일정시간 불밀 후 질소가스를 재충전하여 질화가 효과적으로 이루어질 수 있도록 하였다.

볼 밀링한 시료는 불활성 가스로 치환된 glove box내에서 처리된 후 X선 회절시험, 열분석기(DTA) 및 질소산소동시분석 등을 통하여 질화정도, 상변화 및 결정구조를 조사하여 Cr-N계의 기계적 합금화 효과를 고찰하였다. X선 회절시험시 비정질상의 생성 유무는 Cu-Kα선을 이용한 continuous scan법으로 그리고 상세한 구조관찰을 위해서는 Mo-Kα선을 이용한 step scan법에 의하여 실험을 행하였다. 또한 MA에 의하여 얻어진 질화물에서 질소원자 주위의 local atomic structure 를 분석하기 위하여 중성자 회절(전산란중성자 분광기, HIT at Tsukuba)에 의한 구조해석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에는 순금속 Cr 분말을 질소분위기에서 불밀 처리시 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA 시간이 증가함에 따라 고상 기상 반응이 진행하여 Cr의 bcc 구조를 나타내는 예리한 Bragg peak가 소실하여 비정질상의 특유한 halo pattern으로 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 640시간 MA를 행한 시료가 비정질 단상임을 나타내는 것이며 이 때 질소의 함유량은 19.1 at%이었다.

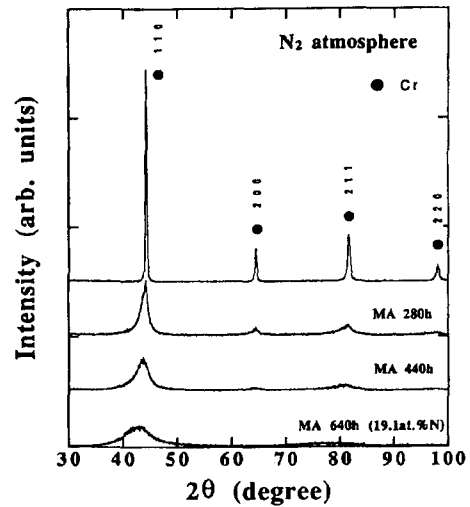


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of pure Cr powders subjected to mechanical alloying in N₂ gas atmosphere for different time intervals.

본 연구에서는 Cr 분말의 효과적인 질화처리를 위하여 기초실험을 통하여 얻어진 최적 불밀조건에서 MA 실험을 실시하였는데, 용기의 회전수는 120 rpm으로 비교적 낮은 불밀에너지를 적용하여 장시간 동안 불밀처리하였다. 또한 MA 처리에서는 용기와 볼로부터의 불순물 혼입을 최소화하는 것이 매우 중요한데, 본 실험에서 사용된 SKD11 (11%Cr-Fe) 불밀 용기로부터의 Fe 혼입량은 비정질상이 얻어진 MA 640시간 시료에서 1.98 at% 정도였다. 한편, 구성원소가 모두 bcc 구조의 Cr-Fe계에 대한 불활성분위기 중 MA에서 전조성 범위에 걸쳐 고용체가 얻어지는 점을 고려할 때¹¹⁾, 본 연구에서 불밀처리중 혼입되는 소량의 Fe가 Cr-N계의 비정질화에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단하였다.

그림 2에는 순금속 Cr 분말의 MA 시간에 따른 형상변화를 SEM 사진에 의해 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA를 행하기전 그림 2(a)의 경우 순금속 Cr을 나타내며 평균 입경이 100 μm 정도의 둥근 형상을 하고 있다. 또한 그림 2(b), (c)는 MA 반응의 중간단계로 불균일한 분말형상을 보이며 입자가 점차 미세해 지는 것을 볼 수 있다. 한편 그림 2(d)는 최종적으로 640시간 MA에 의한 비정질상이 얻어진 분말시료로 평균입자 크기가 1.5 μm 정도의 초미세 분말이며 작은 입자끼리 응집되어 있는 것을 알 수 있었다.

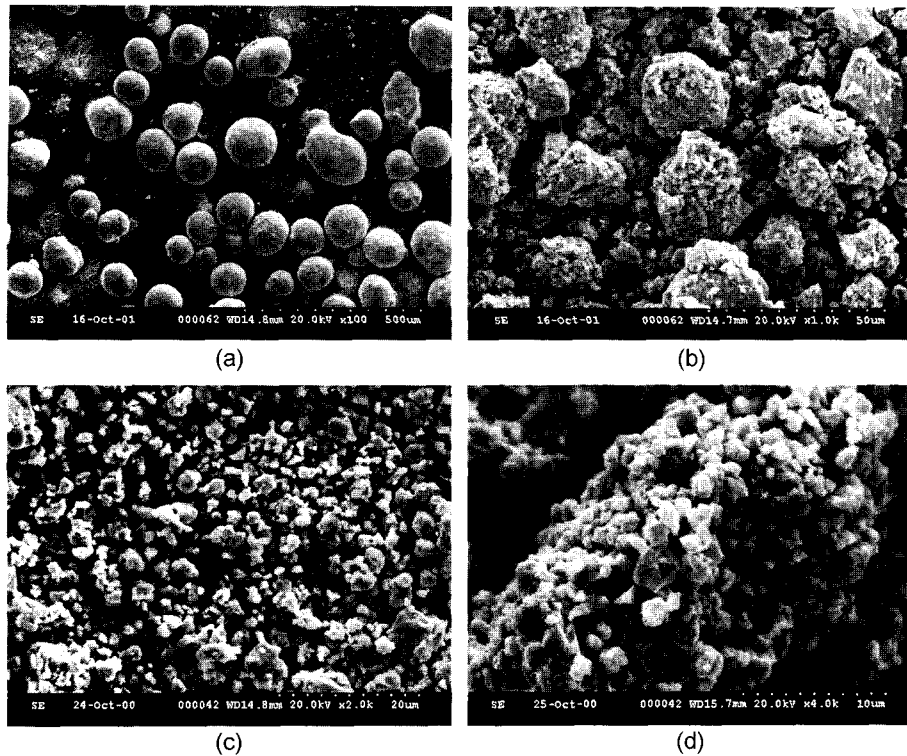


Fig. 2. Scanning electron micrographs of pure Cr powders subjected to mechanical alloying in N_2 gas atmosphere for (a) 0 h, (b) 20 h, (c) 280 h and (d) 640 h.

MA에 의하여 얻어진 Cr-N계 비정질 합금분말에 있어서 질소원자는 비정질화에 중요한 역할을 할 것으로 여겨지며, 이것은 $(Cr_{70}Fe_{30})$ -N계의 MA에 의한 비정질화에서도 관찰되었다¹²⁾. 따라서 비정질상 중 질소원자 위치를 명확히 하기 위하여 X선 및 중성자선을 이용한 구조해석 실험을 행하였다. 그림 3은 Cr-N계 비정질 분말에 대하여 Mo-K α 선을 이용한 X선 회절과 중성자회절로 관찰한 $S(Q)$ 를 나타낸 것이다. 또한 아래식은 MA에 의하여 얻어진 비정질 Cr-N 시료에 대하여 X선 및 중성자회절로부터 각각 얻어지는 $S(Q)$ 의 각 부분상관 관계를 나타낸다.

X-ray diffraction

$$S(Q) = 0.876S_{CrCr}(Q) + 0.120S_{CrN}(Q) + 0.004S_{NN}(Q)$$

Neutron diffraction

$$S(Q) = 0.388S_{CrCr}(Q) + 0.470S_{CrN}(Q) + 0.142S_{NN}(Q)$$

이 시료의 경우 위 식에서 볼 수 있듯이 중성자회절에서는 X선 회절과 다르게 질소원자의 중성자에

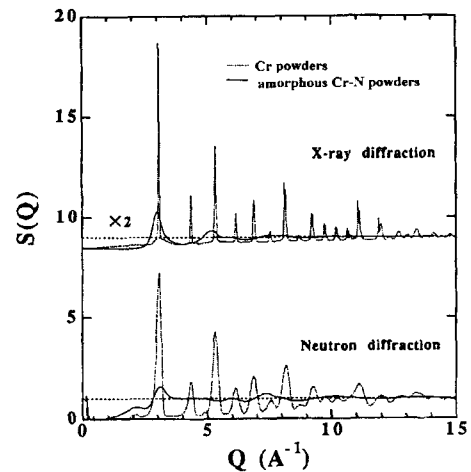


Fig. 3. X-ray and neutron structure factors $S(Q)$ of pure Cr and Cr-N amorphous alloy powders prepared by mechanical alloying.

대한 간섭성 핵산란진폭이 크기 때문에 Cr-N 상관 뿐만 아니라 N-N 상관에 대한 정보를 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 X-

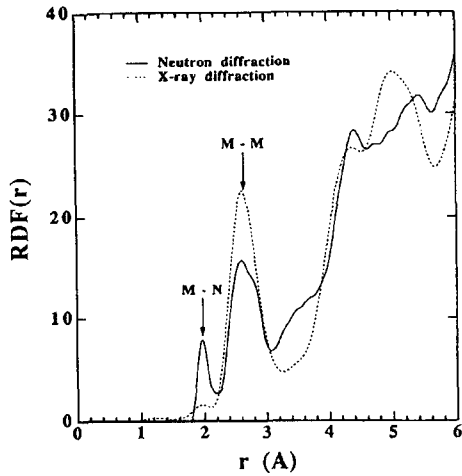


Fig. 4. X-ray and neutron radial distribution functions $RDF(r)$ of Cr-N amorphous alloy powders prepared by mechanical alloying. N-M and M-M represent nitrogen-metal(Cr) and metal-metal correlations, respectively.

신 및 중성자회절에서 얻어진 Cr-N계 MA시료의 $S(Q)$ 는 모두 비정질상의 고유한 halo pattern을 하고 있으나 그 형상은 매우 다르다.

그림 4에는 640 hr MA 처리한 Cr-N 분말시료에 대하여 X선 회절 및 중성자 회절의 $S(Q)$ 를 Fourier 변환하여 얻어진 동경분포함수 $RDF(r)$ 를 비교하여 나타내었다. X선 회절의 경우 질소원자의 산란인자가 매우 작기 때문에 질소원자의 구조에 관한 정보를 얻기 곤란하다. 한편 중성자 회절의 경우 N 및 Cr 원자의 산란능이 거의 같은 값을 가지므로 각각의 원자구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림에서 보여주는 바와 같이 $S(Q)$ 와 마찬가지로 bcc 구조의 원자배열이 소실되고 비정질상 특유의 random한 원자 분포가 관찰되었다. X선 및 중성자회절로부터 얻어진 $RDF(r)$ 을 비교하여 보면 중심원자로부터 가장 가까운 위치 $r=1.95 \text{ \AA}$ 에는 M-N 상관이고 $r=2.65 \text{ \AA}$ 에는 M-M 상관이 각각 나타남을 알 수 있다. 이 결과는 질소원자가 반드시 원자상태로 비정질상 분말시료에 함유되어 있는 것을 보여주는 것이다.

$RDF(r)$ 의 각 상관 peak의 면적으로부터 각각의 배위수를 계산할 수 있으며 X선 회절에 의한 $RDF(r)$ 에서 금속 Cr 원자 주위의 금속원자 배위수는 12배 위로 최밀충진구조의 그 값과 일치함을 알 수 있었다. 또한 중성자회절의 $RDF(r)$ 로부터 얻어진 질소원자 주위의 Cr 원자 배위수는 5.5배위이었다. 이 결과

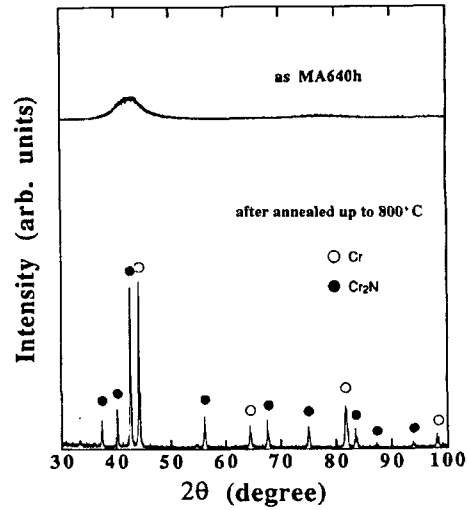


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Cr-N amorphous alloy powders and those after annealed up to 800°C in DTA measurement.

는 질소원자 주위에 4개 또는 6개의 Cr 원자가 존재하는 형태를 시사하는 것이다. 따라서 질소원자가 침입형원자로서 비정질상에 포함되어 있다고 가정하면, Cr 원자가 구성하는 4면체 그리고 8면체의 다면체 중심에 위치하여 비정질 구조를 형성하고 있으며, 이것은 질소원자가 MA 과정에서 Cr-N계 비정질화에 중요한 역할을 하고 있음을 시사하는 것이다.

MA에 의하여 얻어진 Cr-N계 비정질 분말의 승온에 따른 상변화 즉 결정화 거동을 알아보기 위하여 열처리 실험을 실시하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에는 MA에 의하여 얻어진 Cr-N계 비정질 합금과 800°C 까지 DTA에서 열분석 한 시료의 X선 회절 패턴을 함께 나타내고 있다. 열분석에서는 430°C 에서 비정질상의 결정화에 따른 예리한 발열피크가 관찰되었으며, 그림에서 보여 주듯이 평형상인 Cr_2N 화합물과 Cr의 2상으로 상분리됨을 알 수 있었다.

지금까지 MA중 순금속 Cr과 질소와의 고상-기상 반응에 의하여 비정질상이 생성됨을 명확히 하였다. 한편 MA중 질화 Cr과 순금속 Cr과의 고상-고상반응에 의하여 비정질상이 생성될 수 있을지는 매우 흥미있다. 따라서 본 연구에서는 MA에 의하여 생성된 Cr-N계 비정질 합금분말과 같은 조성이 되도록 질화 Cr인 Cr_2N , CrN과 순금속 Cr을 혼합시켜 불활성 Ar 분위기 중 기계적 합금화 효과를 조사하였다. 그림 6에는 MA 시간에 따른 X선 회절패턴의 변화를 나

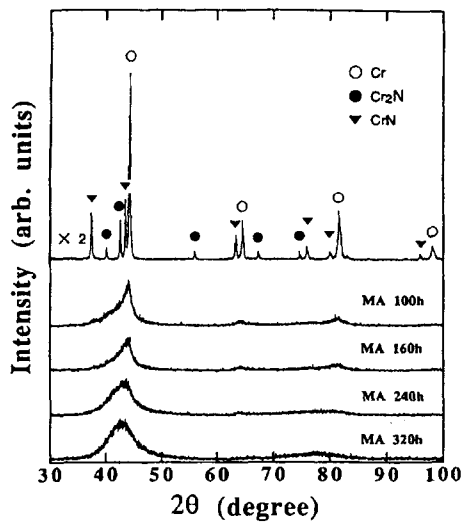


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of pure Cr+Cr nitrides powders ball-milled in Ar gas atmosphere for different time intervals.

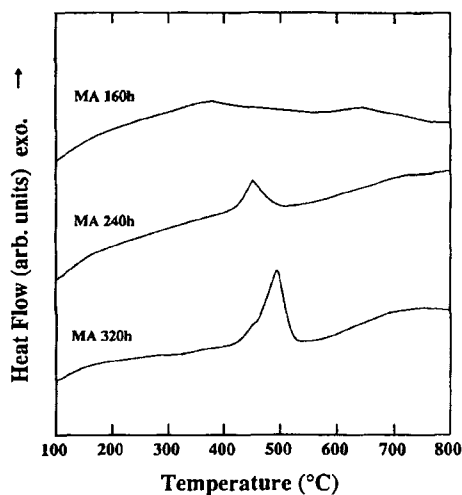


Fig. 7. DTA spectra of pure Cr+Cr nitrides powders ball-milled in Ar gas atmosphere for different time intervals.

타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 MA 초기 단계에서는 질화 Cr의 Bragg peak가 우선적으로 소실되며, 계속해서 볼밀처리를 실시하면 Cr peak 강도가 감소하며 합금화와의 진행과 더불어 비정질화가 관찰된다. 또한 그림 7에는 MA 분말시료에 대하여 DTA에 의한 열분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보여 주듯이 발열반응은 MA 시간에 따라 증가하고 320시간 후에는 490°C에 sharp한 발열피크가 관찰되어 비정질상이 생성되었음을 알 수 있다. 따라서 MA

320시간 시료의 X-선 회절패턴 및 열분석에서 비정질상 특유의 halo pattern과 발열피크가 나타나는 것으로부터, 그림 1에서 관찰된 고상-기상반응과 함께 고상-고상반응에 의해서도 동일하게 Cr-N계 비정질상이 얻어질 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) 순금속 Cr을 질소가스 분위기 중에서 640시간 동안 볼밀처리함으로써 Cr-N계 비정질 단상을 얻을 수 있었으며, 열분석 결과 430°C에서 결정화에 기인하는 뚜렷한 발열반응이 관찰되었다.

2) 질소분위기중 MA법으로 제조된 Cr-N계 비정질 합금분말의 SEM 관찰결과, 평균입경이 1.5 μm 으로 매우 미세하고 균일한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있었다.

3) MA에 의하여 얻어진 Cr-N계 비정질 합금분말의 중성자회절 결과로부터 질소원자는 금속원자가 구성하는 4면체 그리고 8면체의 중심에 위치하여 비정질화에 중요한 역할을 하는 것으로 판단되었다.

4) 질화 Cr과 순금속 Cr의 혼합분말에 대한 MA에 있어서도 고상-고상반응에 의하여 MA 320시간 후 동일조성의 Cr-N계 비정질 합금분말을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역대학우수과학자 지원 연구(R05-2003-000-12157-0)에 의해 수행되었으며, 중성자회절 해석에 많은 도움을 주신 교토대학 T. Fukunaga 교수께 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. S. Benjamin: Metal. Trans., **1** (1970) 2943.
2. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
3. R. B. Schwarz and C. C. Koch: Appl. Phys. Lett., **49** (1983) 146.
4. H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson: Metal. Trans., **21** (1990) 2333.
5. K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto: Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 1037.
6. P. Millet and A. Calka: Mat. Sci. Eng., **A181/A182**

- (1994) 1222.
7. Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki: *J. Less-Common Metals*, **168** (1991) 221.
8. Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzmi and K. Yoshioka: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993) 1212.
9. A. Kalka: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1568.
10. K. Sakurai, C. H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani: *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 7752.
11. T. Koyano, T. Takizawa, T. Fukunaga and U. Mizutani: *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 429.
12. T. Fukunaga, E. Ishikawa, N. Kuroda, C. H. Lee and U. Mizutani: *Proc. 4th Japan-Russia Symp. on Mechanochemistry, Nagoya* (1992) 69.