

Fe-Ni 합금 나노 분말의 마르텐사이트 변태에 관한 연구

유연태[†]

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

A Study on Martensite Transformation of Fe-Ni Alloy Nanoparticles

Yeon-Tae Yu[†]

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of
Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350

(2003년 6월 18일 받음, 2003년 7월 25일 최종수정본 받음)

Abstract Fe-Ni alloy nanoparticles were prepared by ERC (Evaporation and Rapid Condensation) method, and the crystal structure and the behavior of martensite for the nanosized alloy particles were investigated by X-ray diffraction analysis. The relation between the rate of martensite transformation and the internal strain of austenite was discussed. The lattice spaces of austenite and martensite for the nanoparticles agreed with those of the bulk materials. The rate of martensite transformation from austenite and the internal strain of austenite was reduced with decreasing the average size of Fe-Ni nanoparticles. It was thought that the residual austenite in the Ni content range of 11~15at% was caused by the internal strain, and the residual martensite in the Ni content range of 32~36at% had its origin in the high surface energy of nanoparticles.

Key words nanosized Fe-Ni particles, martensite, austenite, evaporation.

1. 서 론

최근 재료의 신기능 창출 및 기능성 향상이라는 양 측면에서 나노 미립자에 대한 관심이 매우 높은 가운데, Fe-Ni 합금 나노 미립자는 정보저장재료, 자성재료, 소결 보조제, 촉매 등 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 전망되고 있다.¹⁻³⁾ 본 연구에서는 Fe-Ni 합금 나노 미립자가 증기급속응축법에 의해 제조되었다. 증기급속응축법은 분사냉매에 의해 용융금속으로부터 발생하는 금속 증기를 흡인/생각하여 나노 미립자를 제조하는 방법으로, 일종의 강제 증발현상에 기초를 두고 있다. 전 보고^{4,5)}에서는, 이러한 금속 증기의 급속 흡인/생각 방법에 의해 강제증발된 입자들의 충돌 빈도가 작아지고 결과적으로 생성 미립자의 입경을 줄일 수 있다는 사실을 밝힌 바 있으며, 또한 증기압이 서로 다른 Fe와 Ni의 합금 나노 미립자를 어떠한 조성에서도 제조가 가능하다고 하는 사실을 명백히 하였다.⁶⁾

증기급속응축법은 금속증기를 급속히 냉각하는 방식을 채택하고 있기 때문에 고온의 금속증기가 급랭하게 된다. Fe-Ni 합금은 급랭에 의하여 마르텐사이트 변태 현상이 명백한 재료로 널리 알려져 있으며 많은 연구가 되어 왔다. 이 합금은 모상이 f.c.c.이고 상자성을 나타내지만, 변태 생성물은 b.c.c.이고 강자성을 나타내기 때문

에 많은 관심을 불러 일으켰다. 미립 분체의 마르텐사이트 변태 거동은 마르텐사이트의 핵생성에 대한 새로운 정보를 제공하는 측면에서 연구되어 왔다.⁷⁻⁹⁾ 이와 같은 미립자의 마르텐사이트 변태에 관한 가장 오래된 연구는 Cech⁷⁾의 실험으로, 입경이 작아지면 변태하기 어렵다는 사실을 시사한 바 있다. 이 원인으로는 마르텐사이트 변태의 핵생성은 불균일하게 일어나는 것으로, 입경이 작아지면 우선 핵생성 장소의 수가 적어지며 변태할 확률이 감소한다고 결론짓고 있다. 그러나, Cech의 연구에서 사용된 미립자의 입경은 20~200 μm 이었으며, 최근 합성되는 20 nm 크기의 나노 미립자의 크기와 비교하면 약 1000배 이상의 큰 차이가 있다. 따라서, 이들 연구결과에 의하면 나노 미립자 정도의 입자에서는 마르텐사이트 변태가 일어날 수 없을 것이다. 그러나, 나노 미립자의 경우에도 마르텐사이트 변태의 존재가 밝혀진바 있으며,¹⁰⁾ 그 특징은 Ni의 조성이 32~35%에서도 잔류 마르텐사이트가 존재하고 역으로 Ni의 저농도 범위인 12~15%에서 잔류 오스테나이트가 존재한다는 것이다. 이러한 현상은 벌크 시료에서는 생각할 수 없는 결과로,¹¹⁻¹³⁾ 다음과 같이 설명하고 있다.^{14,15)} Ni 조성이 높은 범위에서의 잔류 마르텐사이트는 미립자의 합성 때에 일어날 수 있는 조성의 불균일성에 기인하는 것이고, Ni 조성이 낮은 범위에서의 잔류 오스테나이트는 미립자의 크기가 너무 작아 소성 변형을 일으키기 어렵기 때문이다. 그러나, 미소 영역에서 오스테나이트와 마르텐사이트의 안정

[†]E-Mail : yytae@kigam.re.kr

화 원인에 대해서는 아직 불분명한 점이 많다. 또한, 이러한 현상은 미립자의 크기가 작아져 일어나는 것이기 때문에, 나노 미립자의 마르텐사이트 변태를 정확히 조사하기 위해서는 미립자의 입경에 따른 마르텐사이트의 변화를 관찰할 필요가 있다.

본 연구에서는 우선 증기금속응축법에 의해 제조된 Fe-Ni 합금 나노 미립자의 결정학적 특성을 조사하였고, 또한 나노 미립자에 대한 마르텐사이트 변태 거동을 좀더 명백히 하기 위하여, 동일 조성에서 입경을 변화시키면서 Fe-Ni계 나노 미립자의 마르텐사이트 변태와 나노 미립자의 내부변형과의 상관 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

금속증기응축법에 의한 금속 나노 미립자의 제조 방법 및 장치에 대해서는 앞서 보고한 바 있으므로,^{4,6)} 자세한 설명은 생략한다. 본 실험에서 사용한 Fe-Ni계 2원 합금은 순도 99.9%이고 입경이 100 mesh 이하인 Fe 및 Ni 분말(Kojundo chemical Lab Co.)을 소정량 혼합하고, 아크용해로에서 단추상 잉곳으로 용해하였다. 합금 중 니켈의 함유량은 10~80at%의 범위에서 변화시켰다. 합금 시료는 5×5×5 mm 크기로 절단되었고, 이 시편의 용해에는 도가나가 필요 없는 2주파 부양 용해로(two-frequency levitation furnace)를 사용하였다. 2주파 부양 용해 장치는 주파수가 다른 2종류의 고주파 전류를 한 개의 가열코일에 흘리어 부양력과 가열력을 독립적으로 조절할 수 있도록 설계한 것으로 부양에는 100 kHz의 발전기가 사용되고, 가열에는 4 MHz의 발전기가 이용되었다. 금속 증기의 냉매로는 철 및 니켈의 고산화성을 고려하여 고순도의 질소가스를 사용하였고, 미립자의 포집에는 액체질소로 냉각된 포집기가 채용되었다. 포집된 합금 나노 미립자는 대단히 산화성이 높기 때문에 그대로 대기 중에 노출시키면 발화할 우려가 있으므로, 나노 미립자의 회수 전 반응기 내부에 미량의 산소를 포함하는 아르곤 가스(0.01% O₂)를 주입하여 미립자의 표면을 저속 산화 처리하여 안정화시켰다.

Fe-Ni 합금 나노 미립자의 입경에 따른 마르텐사이트 변태 거동을 관찰하기 위하여 입경이 서로 다른 합금 미립자가 제조되었다. 금속증기응축법은 강제 증발된 금속 증기를 신속히 흡인 냉각하는 방법으로, 생성되는 나노 미립자의 입경은 금속 증기의 흡인 속도에 의해서 결정된다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 Fe-Ni 합금 나노 미립자의 입경 제어를 위해, 나노 미립자 제조 시스템의 배기속도를 50, 100, 200, 400 l/min으로 조절하였다.

벌크시료와 결정구조를 비교하기 위하여, Fe-Ni 합금 잉곳을 5×10×13 mm 크기로 절단하고, 전기로에서 열처리 한 후 액체 질소에 낙하하여 마르텐사이트 조직을 갖는 벌크시료를 제조하였다.

회수된 Fe-Ni 합금 나노 미립자는, 에너지 분산형 X

선 분석장치(EDX)를 갖추고 있는 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2000CX)과 주사전자현미경(SEM, HITACHI X-650S)에 의해 조성의 정량과 형태관찰을 수행하였다. 또한, Fe-Ni 합금 나노 미립자의 결정구조, 격자상수 및 마르텐사이트 변태 거동 등을 조사하기 위하여 분말 X선 회절분석기(RIGAKU D-90)가 사용되었다. X선 회절 분석은 CuK α 선을 이용하여 수행하였고, X선관 전압과 전류는 각각 35kV와 20mA로 하였다. 시료에 의해 산란된 빔은 그라파이트 모노크로메타로 단색화하였다.

X선 회절선으로부터 결정입 크기 및 결정의 내부변형은 다음과 같이 구할 수 있다. 즉, 결정격자가 내부에 변형을 갖게 되는 경우 면간격이 일정하지 않기 때문에, Bragg 각 θ 의 폭이 넓어진다. 이러한 경우, 다음의 Hall 식^{16,17)}에 따라, $\sin\theta/\lambda$ 에 대하여 $\beta\cos\theta/\lambda$ 를 plot하면, 이 직선의 기울기로부터 결정 내부의 변형(η)을 구할 수 있다. 여기서, Hall 식의 이론에 따라 $\sin\theta/\lambda=0$ 일 때 절편은 평균 결정입경(ϵ)를 나타낸다.

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = 2\eta\frac{s\theta}{\lambda} + \frac{1}{\epsilon} \quad (1)$$

β 는 시료에 의한 X선 회절선의 반값폭이고, 결정내부 변형에 의한 피크폭 $\beta^2 = \beta_0^2 - \beta_1^2$ 에 의해 구할 수 있다. β_0 는 시료와 장치에 의한 발생한 피크폭을 나타내고, β_1 은 장치에 의해 발생한 피크폭을 나타내는 것으로 결정입경이 충분히 큰 분말시료의 측정으로 얻어질 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성에 따른 결정구조 변화

Fig. 1은 Fe-Ni계 2원 합금 나노 미립자의 Ni 조성이 증가함에 따라 결정구조의 변화를 알아보기 위하여, 각 조성에서의 X선 회절선으로부터 오스테나이트와 마르텐사이트의 격자간 거리를 구하여 Ni 농도의 함수로 도시한 것이다. 그림에서 ○ 표시가 Fe-Ni 나노 미립자의 격자상수를 나타내고 있다. Ni의 조성이 약 40at% 이상에서는 면심입방정(오스테나이트) 단상을 나타내고 있으며, 그 이하의 조성에서는 면심입방정과 체심입방정(마르텐사이트)의 2상이 공존하다가 10at% 이하에서는 체심입방정 단상만이 존재한다. 이와 같이 합금의 조성 변화에 따라 격자간 거리가 변화하는 합금은 격자간 거리를 측정하면 어떤 금속이 몇 % 고용된 합금인가를 알 수 있다. 그러므로, Fe-Ni 합금의 벌크 시료에 대한 격자 상수를 측정하여 Fe-Ni 합금 나노 미립자의 격자상수와 비교하였다. Fig. 1에서 × 표시가 벌크시료에 대한 격자간 거리를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 벌크시료의 격자간 거리와 나노 미립자의 격자간 거리는 잘 일치하였다. 이 결과로부터 증기금속응축법에 의해 제조된 Fe-Ni 나노 미립자의 결정구조는 거의 벌크시료와 일치한다고 할 수 있겠다.

오스테나이트의 격자간 거리는 나노 미립자 중의 Ni

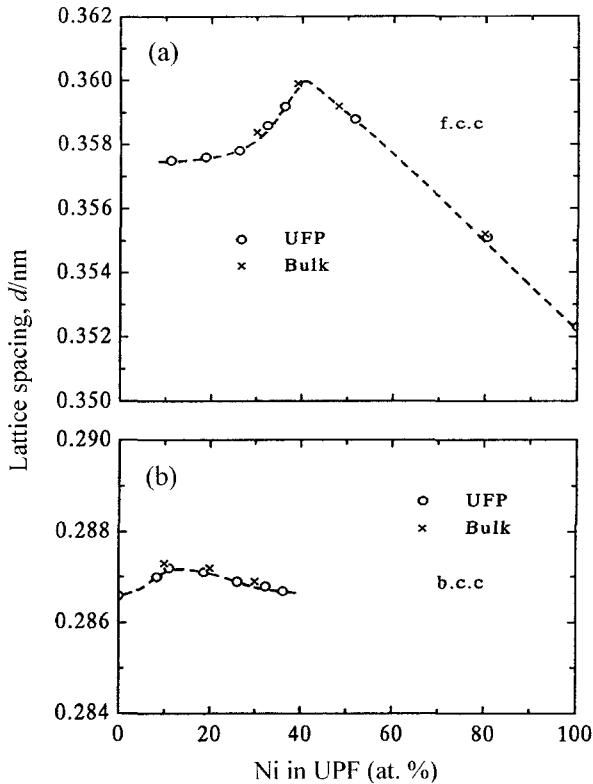


Fig. 1. Lattice spacings of (a) austenite and (b) martensite in Fe-Ni nanoparticles as a function of composition.

함유량의 증가와 함께 커지고 있지만, Ni 조성이 약 40at% 부근에서 최대치를 보인 후, 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 한편, 마르텐사이트의 격자간 거리는 100at% Fe의 격자간 거리보다 약간 크고, Ni의 조성이 증가와 함께 조금 감소하고 있다. 이처럼 두상이 공존하는 조성에서 격자간 거리의 최대치를 갖는 것은, 오스테나이트에서 마르텐사이트로 상변화하기 때문이라고 생각되며, 단상(Fig. 1에서는 40at% Ni 이상)이 되면 Vegard 법칙¹⁸⁾에 따라 격자간 거리는 Ni 량의 증가에 따라 직선적으로 감소하여 Ni의 격자간 거리에 접근한다.

3.2. Fe-Ni 나노 미립자의 마르텐사이트 변태 거동

Fe-Ni 합금 나노 미립자의 마르텐사이트 변태 거동을 조사하기 위하여, 증기금속응축법을 사용하여 Ni 조성이 8~51at% 범위인 합금 나노 미립자를 제조하였고, 분말 X선 회절 실험을 통하여 마르텐사이트 변태량을 조사하였다. Fe-Ni 합금 미립자의 제조를 위해, 모합금은 2주 파 부양가열로에 의해 1800°C로 가열되었고, 이때 제조 장치의 내부압력은 1.2 Pa로 조절되었다. 합금 나노 미립자의 Ni 조성에 따른 마르텐사이트 변태량은 Table 1에 나타내었고, Fig. 2에는 대표적인 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 마르텐사이트 변태량은 오스테나이트 (200)면과 마르텐사이트 (200)면의 적분강도로부터 구하였다. 이들 결과로부터, 합금 나노 미립자 중의 Ni 농도가 증가할수록 마르텐사이트 양은 감소하고 오스테나이트의 양

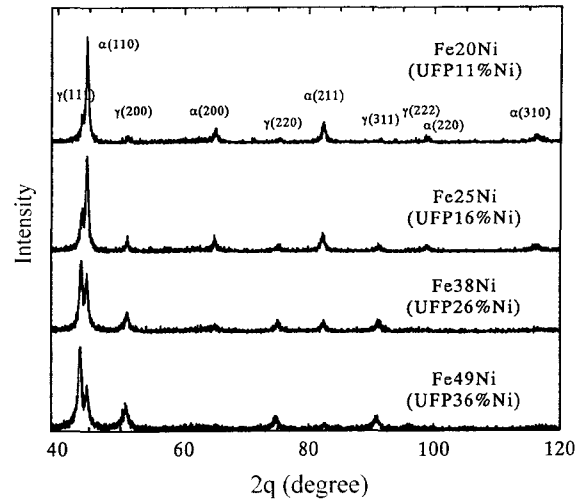


Fig. 2. X-ray diffraction profiles for Fe-Ni nanoparticles with various compositions. (1800°C, 1.2Pa)

은 증가하는 현상이 뚜렷이 나타나고 있음을 알 수 있으며, Ni의 고농도 범위인 32~36at%에서는 마르텐사이트의 피크가 관찰되었고, 반면 Ni의 저농도 범위인 11~15at%에서는 오스테나이트의 피크가 관찰되어 벌크 시료와는 다른 거동을 나타내었다. 이 결과는 Kajiwara 등¹⁰⁾의 연구결과 보다도 더 넓은 영역에서 잔류 마르텐사이트와 잔류 오스테나이트를 나타내고 있는데, 이것은 Kajiwara 등이 사용한 나노 미립자의 크기는 약 50 nm로 본 연구에서 사용된 것보다도 더 크기 때문으로 판단되며, 입경변화에 따른 마르텐사이트의 거동 변화와 이에 대한 원인은 다음 항에서 조사되었다.

3.3. 입경변화에 따른 마르텐사이트 변태 거동

Fe-Ni 합금 나노 미립자의 크기에 따른 마르텐사이트 변태 거동의 변화를 조사하기 위하여, 증기금속응축법을 이용하여 입경이 서로 다른 나노 미립자가 제조되었다. 대상 시료로는 나노 미립자 중의 Ni 조성이 32at%와 16at%인 것으로 하였고, 합금 나노 미립자의 크기는 증기금속응축 장치의 배기속도를 50 l/min에서 400 l/min까지 변화시켜 금속 증기의 흡입속도로 조절하였다. Fig. 3

Table 1. The volume fraction of martensite in Fe-Ni nanoparticles according to Ni content in master alloys.

Ni content of master alloys (at%)	Fe-Ni alloy nanoparticles	
	Ni (at%)	Martensite (vol%)
14.6	8.4	100
19.5	11.1	67
24.7	15.5	50
29.5	18.7	25
38.0	26.1	13
45.0	32.3	8
49.0	36.2	5
59.0	51.5	0

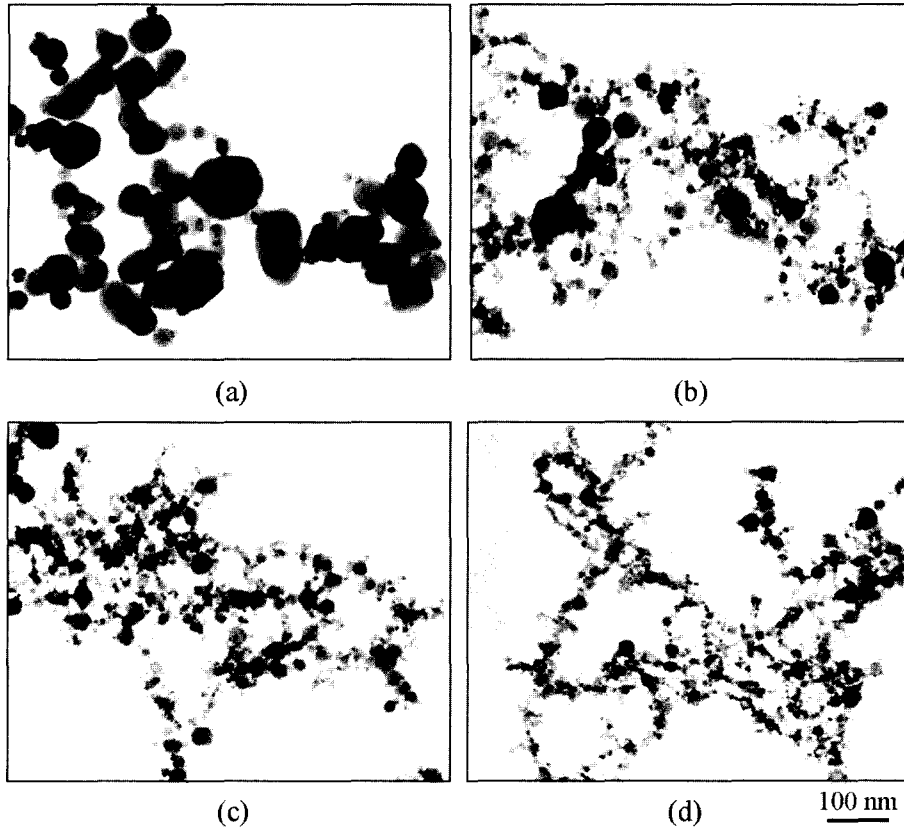


Fig. 3. TEM photographs of Fe-32at%Ni nanoparticles obtained at various pumping speeds. (1800°C, 1.2Pa) (a) 0 //min (b) 100 //min (c) 200 //min (d) 400 //min

에는 Ni 조성이 32at%인 합금 나노 미립자의 TEM 사진을 나타내었다. 제조된 Fe-Ni 합금 미립자는 주로 구형을 나타내고 있으며, 미립자 간에 서로 체인 상으로 길게 연결이 되어 있는데, 이것은 상자성체인 본 합금이 나노 미립자화 됨에 따라서 단자구(單磁區) 구조 또는 이에 가까운 구조가 되어 입자들이 자성적으로 결합하고 있기 때문이다. 금속 증기를 흡입하지 않은 (a)의 경우에는 평균입경이 약 100 nm를 보였고, 금속 증기의 흡입 속도를 증가함에 따라 평균입경은 감소하여, 흡입 속도가 400 //min의 경우에는 평균입경이 약 13 nm까지 감소하였다. 평균입경은 X선 회절선으로부터 Hall 식^{16,17)}에 의해 얻어진 평균 결정입 크기이다. TEM 사진에서는 합금 나노 미립자의 크기가 작은 것과 큰 것이 혼재하고 있어, X선 회절선으로부터 얻은 평균입경보다도 더 크게 보이는 하지만, 10 nm 이하의 작은 미립자들도 다수 혼합되어 있어, X선 회절선으로부터 얻은 평균입경과 TEM 사진이 비교적 잘 일치하고 있다고 할 수 있다. 전 보고에서 기술한 바와 같이 입경 변화에 따른 조성변화는 없었다. 이들 Fe-Ni 합금 나노 미립자는 입경이 작아질수록 입도분포는 좁아지는 경향을 보였다.

합금 나노 미립자의 Ni 조성이 16at%인 Fe-Ni 나노 미립자를 대상으로, 입경 감소에 따른 마르텐사이트 변태 거동을 조사하기 위해 X선 회절 분석을 행하였고, Fig. 4는 오스테나이트(f.c.c.)의 대표적인 회절피크인 200

면의 X선 회절선과 마르텐사이트(b.c.c.)의 대표적인 회절피크인 200 면의 X선 회절선을 나타내고 있다. X선 회절분석에 사용된 합금 나노 미립자의 평균입경은 금속 증기의 흡입속도에 따라 18.6 nm(배기속도 50 //min), 16.5 nm(배기속도 100 //min), 14.7 nm(배기속도 200 //min), 13.5 nm(배기속도 400 //min)를 나타내었다. Fig. 4에서 Fe-Ni 나노 미립자의 입경이 작아짐에 따라 오스테나이트 (a)와 마르텐사이트 (b)의 X선 회절 강도는 모두 감소하는 경향을 보이고 있지만, 마르텐사이트의 회절 강도의 감소 폭이 더 큰 것을 알 수 있으며, 이 결과로부터 마르텐사이트 변태량은 입경이 작아질수록 감소한다고 할 수 있다. Fe-Ni 나노 미립자의 평균입경과 마르텐사이트의 변태량의 관계를 Fig. 5에 보였다. 그림에서 직선은 각 점들을 최소자승법에 의해 도시한 것인데, 평균입경의 감소에 따라 마르텐사이트의 변태량은 거의 일차원적으로 감소하였다. 그런데, Fig. 4에서 마르텐사이트의 X선 회절 피크와는 달리 오스테나이트의 X선 회절 피크는 강도가 저하하면서 회절 피크의 퍼짐(broadening) 현상이 나타나고 있다. 이러한 현상은 Ni 조성이 32at%인 Fe-Ni 합금 나노 미립자의 경우에도 마찬가지로 발생하였다(Fig. 6). 이들 결과는 입경의 감소에 따라 마르텐사이트의 변태량도 감소하는데, 그 원인은 변태 전 상태인 오스테나이트의 특성 변화에 있을 가능성을 시사하고 있다. 그래서, 본 연구에서는 오스테나이트의 특성 변

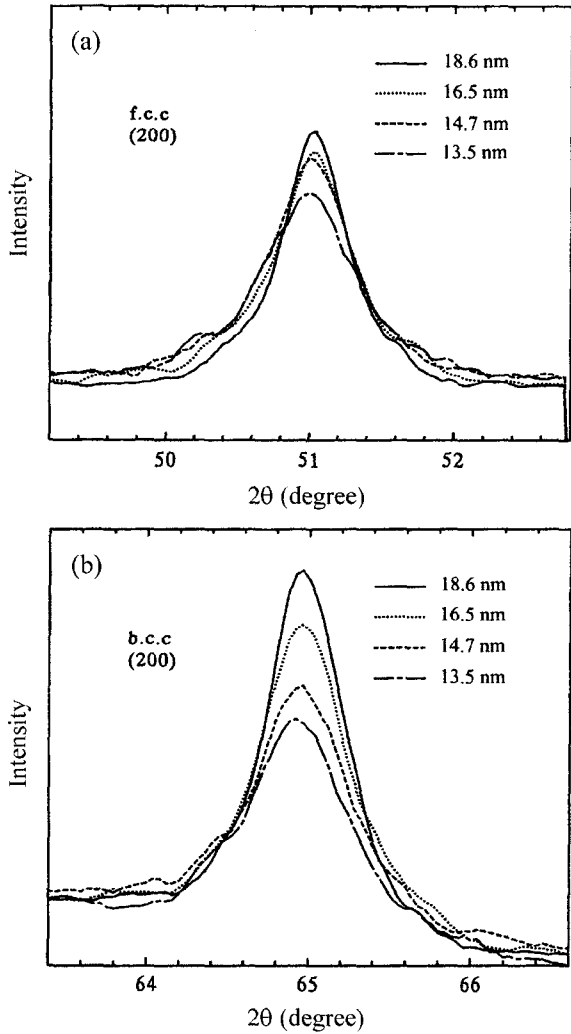


Fig. 4. X-ray diffraction profiles of f.c.c. (200) and b.c.c. (200) for Fe-16at%Ni nanoparticles with different size. (1800°C, 1.2Pa)

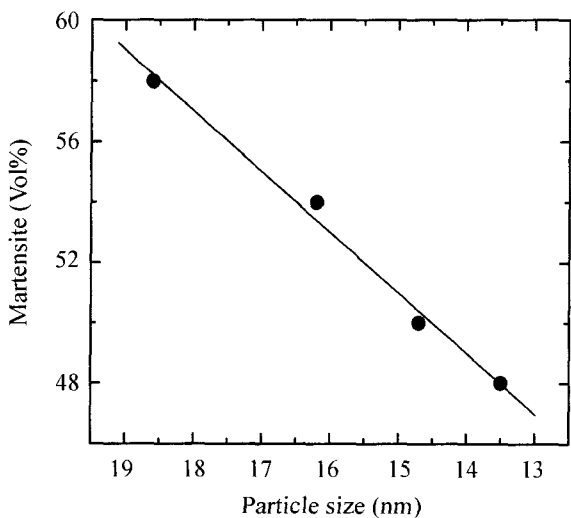


Fig. 5. Relation between average size and volume fraction of martensite for Fe-16at%Ni nanoparticles.

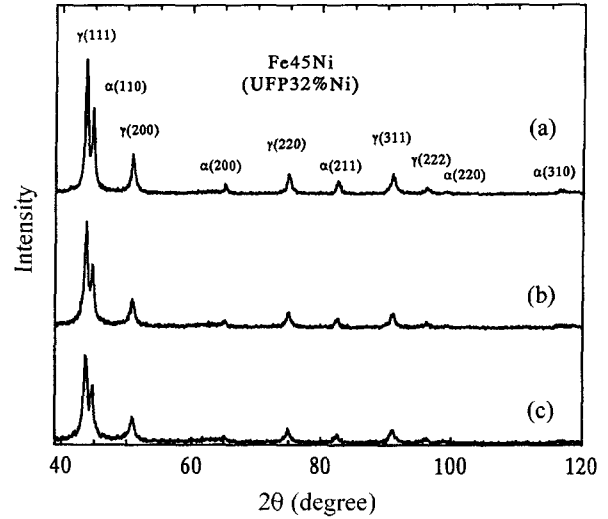


Fig. 6. X-ray diffraction profiles for Fe-32at%Ni nanoparticles with different sizes. (1800°C, 1.2Pa) (a) 17 nm (b) 14.5 nm (c) 12.5 nm

화를 조사하기 위한 하나의 수단으로 Fe-Ni 합금 나노 미립자의 입경 변화에 따른 오스테나이트의 내부변형 (internal strain)을 평가하여, Fe-Ni 나노 미립자의 마르텐사이트 변태 거동과 내부변형의 관계를 조사하기로 하였다.

3.4. 나노 미립자의 내부변형 및 표면에너지 효과

Fe-Ni 나노 미립자의 입경 감소에 따른 내부변형을 Hall 방법으로 조사하였다. 내부변형의 평가는 오스테나이트의 광이 비교적 많은 32at% Ni 인 Fe-Ni 합금 나노 미립자에 대하여 실시하였다. 합금 나노 미립자의 평균입경이 서로 다른 3종류의 시료가 준비되었고, 미립자의 평균입경은 각각 17 nm(배기속도 100 l/min), 14.5 nm(배기속도 200 l/min), 12.5 nm(배기속도 400 l/min)이었다. Fig. 7은 각 시료에서 얻어진 나노 미립자의 X선 회절 피크로부터 오스테나이트의 200, 220, 311 면에 대한 반값폭(β)과 회절각(2θ)을 구하여 $\sin\theta/\lambda$ 과 $\beta\cos\theta/\lambda$ 의 함수로 도시한 것이다. 그림 중의 각 점을 잇는 직선은 최소자승법에 의하여 도시되었다. 이 직선은 결정내부의 변형 정도를 나타내고 있는데, 직선의 기울기가 클수록 결정 내부의 변형이 증가함을 의미한다. 합금 나노 미립자의 입경이 작아질수록 직선의 기울기는 증가하고 있어 내부변형은 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로, 벌크시료의 경우에는 격자 변형은 오스테나이트의 안정화(마르텐사이트의 변태 억제)에도 불안정화(마르텐사이트 핵의 자리 역할)에도 기여할 수 있다고 알려져 있다.^{19,20} 그러나, 본 연구에서는 내부변형의 증가에 따라 마르텐사이트의 변태량이 감소하는 경향을 보이고 있기 때문에, 나노 미립자와 같은 미소 영역에서 내부변형은 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하는 것을 억제하고 있다고 생각할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 제조된 합금 나노 미립자의 경우, Ni 농도가 11~15at%인 범위에서

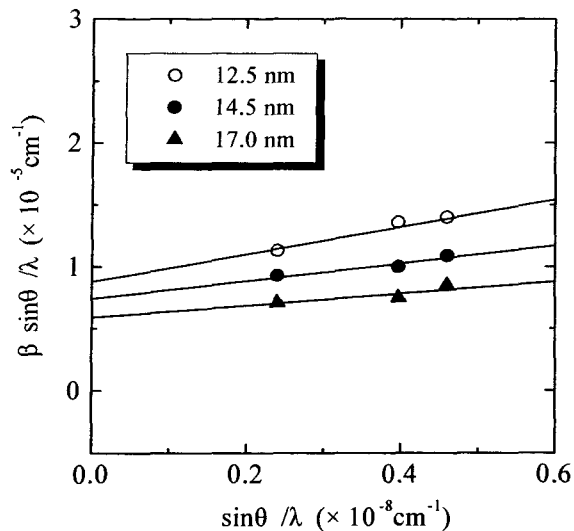


Fig. 7. Hall's plots for X-ray diffraction profiles for Fe-32at%Ni nanoparticles with different size.

벌크시료와는 달리 잔류 오스테나이트가 존재하는 것은, 나노 미립자의 내부변형에 기인되는 것으로 판단된다.

한편, Ni 농도가 32~36at%인 범위에서 잔류 마르텐사이트가 존재하는 것은 역시 벌크시료에서는 발생하지 않는 현상인데, 이것은 나노 미립자의 표면에너지에 기인하는 것으로서 설명될 수 있다. Table 2에 Cu 입자에 대한 예를 나타내었듯이, 10 nm인 미립자 중 표면에 존재하는 원자의 비율은 2.75%로 1 μm 크기를 갖는 입자와 비교하여 100배나 많다. 즉, 미립자의 크기가 작아지면 작아질수록 표면에너지가 증가한다고 볼 수 있는데, 이러한 표면에너지에 의해 Fe-Ni 나노 미립자의 표면 주위에 있는 원자들이 우선적으로 국부적인 마르텐사이트 변태를 일으키는 것이라고 생각된다. Zhou 등¹⁴⁾이, Ni 조성이 높은 범위에서 나타나는 잔류 마르텐사이트는 미립자의 합성 때에 일어날 수 있는 조성의 불균일성에 기인한다고 지적하였듯이, 나노 미립자의 경우에도 표면에서만 마르텐사이트 변태가 일어나 일종의 조성 불균질성과 같은 효과가 나타나는 것이다. 그러나, 표면에너지가 마르텐사이트 변태에 구체적으로 어떻게 작용되는지에 대한 메카니즘은 좀더 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Table 2. Relation between surface energy for Cu particles.

Particle Size	Particle Number in 1g	Atom number in 1 particle	Rate of surface and Volume energy (%)
5 nm	5.69×10^{19}	1.06×10^4	5.51
10 nm	7.12×10^{18}	8.46×10^4	2.75
100 nm	7.12×10^{15}	8.46×10^7	0.275
1 μm	7.12×10^{12}	8.46×10^{10}	0.0275
10 μm	7.12×10^9	8.46×10^{13}	0.00275
0.1 mm	7.12×10^6	8.46×10^{16}	0.000275

4. 결 론

금속증기의 금속흡인/급랭에 기초를 두고 있는 증기급속응축법에서 제조된 Fe-Ni 합금 나노 미립자의 격자간 거리는 벌크시료와 거의 동일하기 때문에, 벌크시료와 거의 같은 결정구조를 갖고 있다고 할 수 있다. 그러나, Fe-Ni 합금 나노 미립자 중의 Ni의 고농도 범위인 32~36at%에서는 마르텐사이트의 피크가 관찰되었고, 반면 Ni의 저농도 범위인 11~15at%에서는 오스테나이트의 피크가 관찰되어 벌크시료와 비교하여 더 넓은 농도 범위에서 잔류 오스테나이트와 잔류 마르텐사이트가 존재하였다.

Fe-Ni 나노 미립자의 평균입경이 감소함에 따라 마르텐사이트의 변태량은 일차원적으로 감소하였고, 오스테나이트의 X선 회절 피크는 강도 저하와 함께 회절 피크의 퍼짐(broadening)현상을 나타내었다. 또한, Fe-Ni 나노 미립자의 입경이 작아짐에 따라 오스테나이트의 내부변형이 증가되었다. Ni 농도가 11~15at%인 범위에서 잔류 오스테나이트가 존재하는 것은, 입경 감소에 따른 오스테나이트의 내부변형 증가에 기인되고, Ni 농도가 32~36at%인 범위에서 잔류 마르텐사이트가 존재하는 것은 나노 미립자의 표면에너지에 기인하는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. C. Hayashi, J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, 1376 (1987).
2. N. Wada, J. Surf. Sci. Soc. Japan, **8**, 9 (1987).
3. A. Kato and Suyama, J. Surf. Sci. Soc. Japan, **8**, 20 (1987).
4. Y. T. Yu and Y. Tsu, Materials Transaction, JIM, **33**, 1178 (1992).
5. Y. T. Yu and Y. Tsu, Materials Transaction, JIM, **34**, 809 (1993).
6. Y. T. Yu, J. M. Yoon, J. H. Lee and K. W. Seol, J. of the Korean Inst. of Met. & Meater., **33**, 463 (1995).
7. R. E. Cech and D. Turnbull, J. Met., **8**, 124 (1956).
8. Y. Bando, Tran. Jpn. Inst. Met., **5**, 134 (1964).
9. W. Krauss, S. K. Pabi and H. Glieter, Acta Metall., **37**, 25 (1989).
10. S. Kajiwara, S. Ohno, K. Honma and M. Uda, Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, Japan Institute of Metals, Tokyo, 359 (1986).
11. F. W. Jones and W. I. Pumphrey, J. Iron Steel Inst., London, 121 (1949).
12. L. Kaufman and M. Cohen, J. Met., **8**, 1393 (1956).
13. G. Chappuis, M. Harmelin, A. Quivy and P. Lehr, Mem. Sci. Rev. Metall., Sep. 534 (1978).
14. Y. Zhou, M. Harmelin and J. Bigot, Material Sci. Eng., **A124**, 241 (1990).
15. 梶原節夫, 熱處理, **30**, 229 (1991).
16. W. H. Hall, J. Inst. Met., **75**, 1127 (1950).
17. W. H. Hall, Proc. Phys. Soc., **A62**, 741 (1949).
18. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., 350 (1977).
19. M. Suezawa and H. E. Cook, Acta Metall., **28**, 423 (1980).
20. G. B. Olson and M. Cohen, Metall. Trans. A, **7**, 1897 (1976).