

## 기계적 합금화에 의한 Fe-Cr-N 계 비정질 합금분말의 제조

이충효

목포대학교 재료공학과, 무안, 534-729  
(1998년 10월 7일 접수)

## Synthesis of amorphous Fe-Cr-N alloy powders by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee

Department of Materials Science and Engineering, Mokpo National University Muan 534-729, Korea  
(Received October 7, 1998)

**요 약** 볼밀을 사용하여  $Fe_{30}Cr_{70}$  혼합분말을 질소가스 분위기 중 기계적 합금화(MA) 처리하였다. 그 결과 비정질상이 생성되었으며 불활성 아르곤 가스 분위기중 MA 처리를 행한 경우에는 bcc 고용체가 얻어졌다. 기계적 합금화 처리한  $(Fe_{30}Cr_{70})_{0.85}N_{0.15}$  분말시료의 열분석 결과 약 550°C에 비정질상의 결정화에 의한 발열 peak가 관찰되었다. bcc 결정질에서 비정질상으로의 구조변화 과정을 X선 회절 및 중성자 회절법에 의해 관찰하였다. 그 결과, 이 합금계에서의 비정질화는 모든 결정구조에서 전형적으로 존재하는 8면체 unit가 우선적으로 붕괴되어 4면체 unit로 변환되어 가는 과정을 알 수 있었다. 또한, 중성자 회절에 의한 결정구조해석 결과 질소원자는 금속원자로 이루어진 4면체의 중심에 위치하고 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** Mechanical alloying (MA) by ball mill of  $Fe_{30}Cr_{70}$  elemental powders was carried out under the nitrogen gas atmosphere. Amorphization has been observed in this case, while MA under an inert argon gas atmosphere produces the bcc solid solution. The DSC spectrum for the mechanically alloyed  $(Fe_{30}Cr_{70})_{0.85}N_{0.15}$  powders exhibits a sharp exothermic peak due to crystallization at about 550°C. Structural transformation from the bcc crystalline to amorphous states was observed through X-ray and neutron diffractions. During amorphization process the octahedral unit, which is typical of a polyhedron formed in any crystal structures, was preferentially destroyed and transformed into the tetrahedral unit. Furthermore, neutron diffraction measurements revealed that a nitrogen atom is situated at a center of the tetrahedron formed by metal atoms.

### 1. 서 론

기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)이 주목을 받기 시작한 이후 금속조직학, 열역학 그리고 결정구조학의 측면에서 많은 연구가 정력적으로 행하여지고 있다. 특히 MA법은 볼밀을 사용하는 새로운 합금화법으로서 공정이 간단하여 장치취급이 용이하고 출발원료에 제약이 거의 없으며 초미세 결정립 재료 등 각종 준안정상 및 안정상의 합성에 유리하여 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 크게 주목받고 있다. 이와같은 장점을 활용하여 나노결정[1], 자성재료[2, 3], 금속간화합물[4], 열전재료[5] 등 구조재료에서 기능성 재료에 이르기까지 앞으로 많은 응용이 기대된다.

지금까지 MA에 관한 연구에서는 출발시료가 수백 또

는 수십  $\mu m$  크기의 미분말을 사용하기 때문에 MA 처리시 산화를 피하기 위하여 분위기 가스를 불활성 가스로 치환하여 행하는 것이 일반적이었다. 그러나 최근 분위기를 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[6-9]. 이것은 MA법이 고상간의 원자 level 혼합뿐만 아니라 고상과 기상간의 혼합이 가능함을 의미하며 MA법에 의한 신물질 창출에 큰 가능성을 시사하고 있다. 현재 이와같은 MA법에 의한 고상-기상반응 중 비평형상 생성 특히 비정질화에 관한 연구는 아직 초기단계로 그 생성기구 등 정확한 파악이 미흡하여 기초적인 연구가 절실히 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 불밀처리시 가장 일반적으로 적용되고 있는 수평형 불밀장치를 활용하여 전형적인 고용합금계 Fe-Cr 혼합분말을 질소 분위기중 기계적 합금화 처리하여 비정질 합금분말을 제조하고자 한다. 얻어진 Fe-Cr-N계 분말시료에 대하여 불밀처리에 따른 상변태, 결정구조 및 열적 성질을 조사하여 질소가 비정질 합금의 생성에 미치는 영향을 명확히 밝히고자 한다.

2. 실험 방법

원료는 상용의 Fe(99.9%, 평균입경 150 μm, 고순도 화학제), Cr(99.9%, 평균입경 150 μm, 고순도 화학제) 분말을 Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> 조성으로 배합한 후 수평형 불밀장치(영지정공제)를 사용하여 고순도 아르곤 가스(99.999%) 및 질소가스 분위기에서 불밀처리를 행하였다. 이때 볼과 용기의 재질은 스테인레스강이었으며 볼의 직경은 11 mm, 진공치환형인 용기의 용적은 1500 cc이었다. MA를 시행하기 이전에 용기 및 볼로부터의 불순물 혼입을 최소화하기 위하여 목적조성의 분말로 예비 불밀처리를 실시하였다. 시료의 표면산화와 수분흡착을 피하도록 각종 분말의 처리는 고순도 아르곤가스로 치환된 진공 glove box 내의 불활성 분위기에서 행하였다. 특히 진공 glove box 내 불밀 전처리 과정을 통하여 분말표면에 흡착되어 있는 수분은 미리 제거하였다. 원료 분말을 장입하여 2회 정도 진공배기한 후 아르곤가스 및 질소가스로 각각 충전하여 불밀을 행하였다.

불 밀링한 시료는 진공 glove box 내에서 처리된 후, X선 회절시험(Rigaku, D/Max. 2200), 질소산소동시분석(Horiba, EMGA-650) 및 열분석(Shimazu, DSC-50)을 통하여 질화정도, 상변화 및 결정구조를 조사하여 Fe-Cr-N계의 기계적 합금화 효과를 고찰하였다. 밀도 측정에는 아르키메데스법을 적용하여 표면장력 효과가 작은 Toluene 용액 중에서 측정하였다. 또한 MA에 의하여 얻어진 질화물에서 질소원자 주위의 local atomic structure를 분석하기 위하여 중성자 회절(전산란중성자 분광기, HIT at Tsukuba)에 의한 결정구조 해석을 행하였다. X선 회절 및 중성자 회절에 의한 자세한 결정구조 해석은 본 연구팀이 이미 보고한 분석방법에 따른다[10-12].

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> 조성의 혼합분말을 불활성 Ar 분위기 중에서 600 hr까지 불밀처리 하였을 때의 X선 회

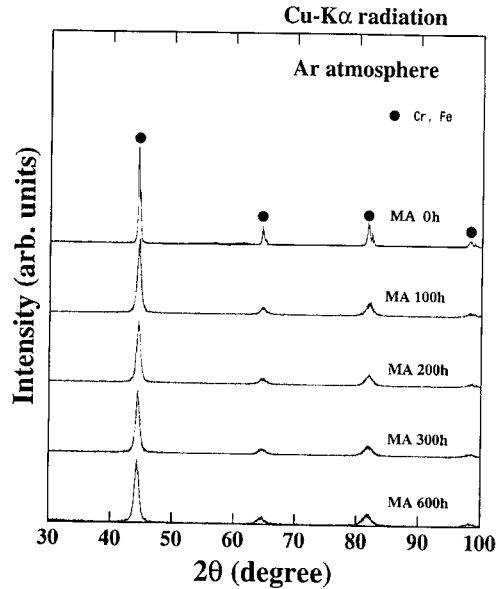


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns for the Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> powders subjected to mechanical alloying in Ar gas atmosphere for different time intervals.

절분석 결과를 나타내었다. Fe와 Cr 원자의 원자반경은 각각 1.27 및 1.26 Å로 거의 같으며 더욱이 결정구조도 모두 bcc구조로 출발시료인 0 hr 불밀링의 경우 Fe와 Cr의 Bragg peak가 서로 중첩되어 마치 하나의 bcc

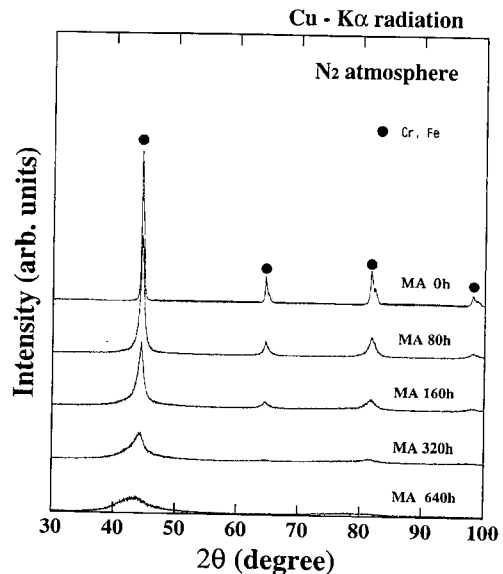


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns for the Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> powders subjected to mechanical alloying in N<sub>2</sub> gas atmosphere for different time intervals.

결정을 나타내는 것처럼 관찰된다. 여기서 볼밀링을 600 hr까지 장시간 행하면 결정립의 미세화, 불균일 strain의 축적 및 합금화에 의하여 회절선 peak는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다. 한편 출발시료인 bcc 결정의 X선 회절패턴에는 거의 변화가 없어 비정질상이나 다른 결정상으로 상변화는 관찰되지 않았다. Fig. 2에는 Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> 조성의 혼합 분말을 질소분위기 중에서 각종 시간동안 볼밀처리 하였을 때 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 볼밀링 160 hr까지는 MA 처리에 따라 bcc 구조의 예리한 Bragg peak의 강도는 감소하고 peak의 폭이 넓어져 결정립 크기의 감소 및 불균일 strain이 축적되고 있음을 알 수 있다. 한편 볼밀링 시간을 640 hr까지 증가시키면 bcc 결정의 peak는 전부 소실되고 비정질상 특유의 halo pattern이 관찰되었다. 이는 기계적 합금화시 분위기 가스의 선택에 의해 최종 생성상이 달라짐을 의미하는 것이다. 여기서 MA 시간에 대한 질소 함유량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 질소 함유량은 MA 시간에 따라 증가하여 비정질 단상이 생성되었다고 생각되어지는 640 hr MA시료에는 15 at.%의 질소원자가 포함되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 질소 분위기에서 MA 처리하여 제조한 시료의 열분석 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 약 550°C 부근에 비정질상의 결정화에 의한 발열 peak가 MA 시간의 증가에 따라 점점 커져 640 hr 후에는 비정질상 특유의 뚜렷한 발열반응이 관찰되었다. 이것은 X선 회절패턴의 결과와 함께 장시간 MA 처리한 시료에서 비정질상이 생성되었음을 분명히 하는 결과라 생각된다. MA 시간에 따른 밀도 측정결과를 Fig. 5에 나타

내었다. 그림에서 보면 MA 시간의 증가와 함께 밀도(g/cm<sup>3</sup>)가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 MA된 시료가 Fe나 Cr 금속 원자에 비하여 가벼운 질소 원자를 함유하고 있는 것과 MA에 의한 비정질화에 기인하는 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 질소분위기 중 Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> 혼합분말을 MA 처리함으로써 고상-기상반응이 일어나 Fe나 Cr 보다 작은 질소원자가 bcc 금속의 침입형 site로 침입하여 비정질상이 생성되는 것으로 판단하였다. 이를 좀 더 명확하게 규명하기 위하여 다음과 같이 X선 회절(Mo-K $\alpha$ ) 및 중성자 회절을 통한 구조해석 실험을

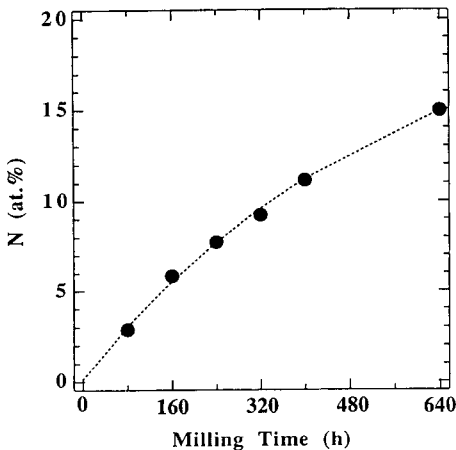


Fig. 3. The concentration of the absorbed nitrogen gas element for the mechanically alloyed Fe-Cr-N powders as a function of the ball milling time.

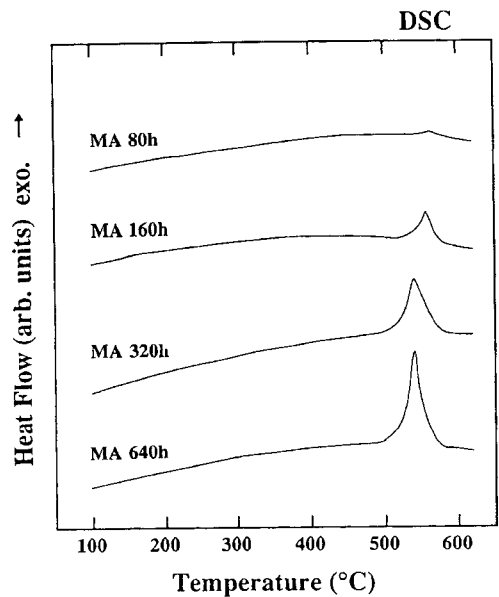


Fig. 4. DSC spectra for the Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub> powders subjected to mechanical alloying in N<sub>2</sub> gas atmosphere for different time intervals.

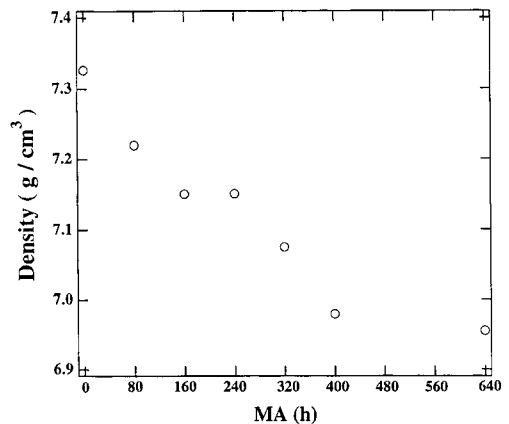


Fig. 5. Density for the mechanically alloyed Fe-Cr-N powders as a function of the ball milling time.

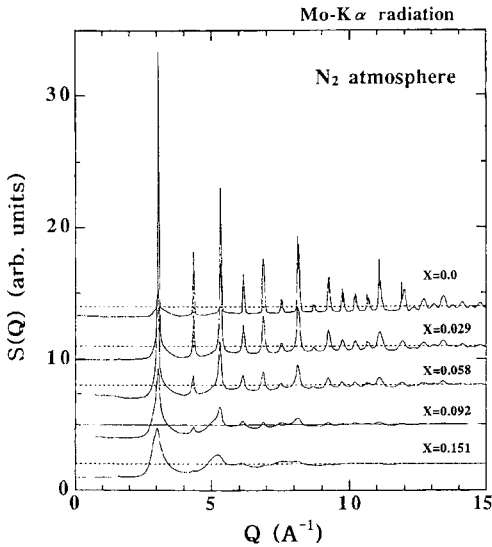


Fig. 6. X-ray structure factors  $S(Q)$  of  $(\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70})_{1-x}\text{N}_x$  powders as a function of the absorbed nitrogen concentration.

행하였다.

Fig. 6에는  $(\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70})_{1-x}\text{N}_x$  분말시료에 대하여 X선 회절에 의한 구조인자  $S(Q)$ 를 질소함유량에 따라 나타내었다. X선 회절의 경우 질소원자의 원자 산란능은 금속원자의 그 값에 비하여 매우 작으므로 그림의  $S(Q)$  패턴의 변화는 주로 금속원자로 구성된 bcc 결정의 비정

질화에 따른 구조변화를 관측한 결과에 해당한다[13, 14]. MA처리에 따라 bcc Fe 및 Cr 결정의 회절선 폭이 넓어져 640 hr 후에는 전체적으로 비정질상 특유의 halo pattern으로 변화됨을 알 수 있다. 이 결과를 Fourier 변환하여 얻어진 동경분포함수 RDF( $r$ )를 Fig. 7에 나타내었다. MA 0 hr의 경우 출발시료인 Fe, Cr 원자의 bcc 결정 원자분포를 보여준다. 여기서  $r=2.44 \text{ \AA}$ 의 제 1 peak는 bcc 금속 결정의 제 1 인접 상관위치를 나타낸다. 또한  $r=2.95, 3.43 \text{ \AA}$ 의 제 2, 3 peak는 bcc 금속결정의 제 2, 3 인접 상관위치를 각각 보여준다. 그림에서 보면 질소함유량의 증가에 따라 bcc 결정의 원자배열은 붕괴되어 비정질상 특유의 연속적인 원자분포로 변해감을 알 수 있다[15]. Fig. 7에 화살표로 나타낸 금속-금속 상관(M-M)의 원자분포를 보면 비정질화가 진행됨에 따라 출발시료인 bcc 금속결정의 제 1, 2 인접원자 중 제 2원자가 선택적으로 소실되어 가는 것으로 나타났다. 또한 MA 시간에 따라 금속원자의 제 1 인접 상관거리가 커져가고, 약  $r=3.3 \text{ \AA}$  이내의 금속원자 배위수는 14에서 11.9로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 질소함유량 증가에 따른 비정질화 과정에서 bcc 결정의 8면체 unit가 우선적으로 붕괴되어 4면체 unit로 변환되어 가는 것에 기인하는 것으로 설명될 수 있다[14, 15]. 또한 MA 시간에 따른 M-M 상관거리의 증가는 Fe 및 Cr의 금속원자로 구성된 다면체 중심에 질소원자가 침입고용하여 나타나는 현상인 것으로 사료된다.

Fig. 8에는 640 hr MA 처리한  $(\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70})_{0.85}\text{N}_{0.15}$  분말시료에 대하여 X선 회절 및 중성자 회절에 의하여 얻어

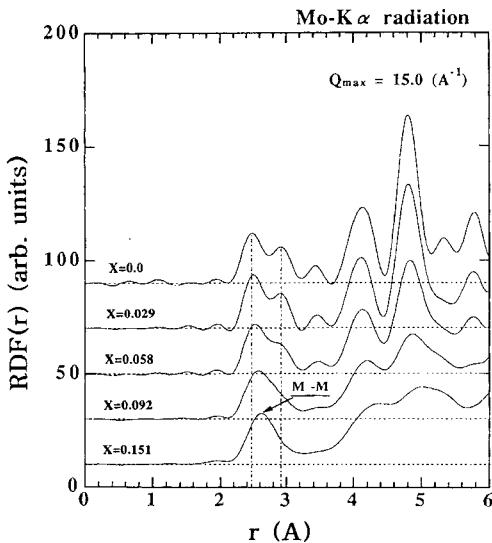


Fig. 7. X-ray radial distribution functions  $\text{RDF}(r)$  for  $(\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70})_{1-x}\text{N}_x$  powders as a function of the absorbed nitrogen concentration.

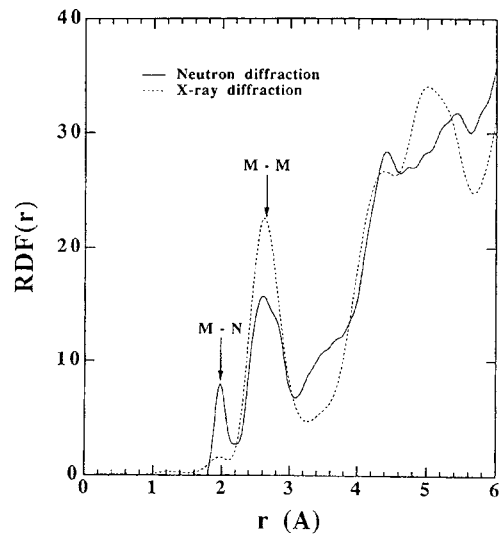


Fig. 8. Radial distribution functions  $\text{RDF}(r)$  of  $(\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70})_{0.85}\text{N}_{0.15}$  powders observed by X-ray and neutron diffractions.

진 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 Fe, Cr 원자의 산란능이 거의 같은 값을 가지므로 각각의 원자구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 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 MA에 의한 비정질상 생성시 질소원자가 금속원자의 4배위 즉 4면체 중심에 위치하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1) 순금속 Fe와 Cr의 혼합분말을 아르곤 및 질소가스 분위기 중에서 기계적 합금화시킨 결과, Ar 분위기에서는 bcc 고용체가, N<sub>2</sub> 분위기에서는 비정질상을 각각 얻을 수 있었다.

2) 질소분위기 중 MA법으로 제조된 비정질 (Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub>)<sub>0.85</sub>N<sub>0.15</sub> 분말의 열분석 결과 550°C에서 결정화에 기인하는 뚜렷한 발열반응이 관찰되었다.

3) 질소함유량의 증가에 따른 비정질화 과정에서 bcc Fe 및 Cr 결정의 8면체 unit가 우선적으로 붕괴되어 4면체 unit로 변환되어 가는 것으로 고찰되었다.

4) 비정질 (Fe<sub>30</sub>Cr<sub>70</sub>)<sub>0.85</sub>N<sub>0.15</sub> 시료의 결정구조해석 결과 질소원자 주위의 금속원자 배위수가 4로 질소원자는 금속원자의 4면체 중심에 위치하고 있는 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 국산연구기기 활용연구(97-

08-01-02-043)연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 교육부 신진교수 연구기자재 신청에 의하여 X선 회절장치를 지원받았습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu and W.L. Johnson, Mater. Res. Soc. Symp. Pro. 132 (1989) 137.
- [ 2 ] L. Schultz and J. Wecker, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5711.
- [ 3 ] J.M.D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater. 87 (1990) L251.
- [ 4 ] L. Schultz, J. Less-Common Metals 145 (1988) 233.
- [ 5 ] S. Shiga, K. Fujimoto, M. Umemoto and I. Okane, J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy 41 (1994) 1308.
- [ 6 ] K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1037.
- [ 7 ] A. Kalka, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1568.
- [ 8 ] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, J. Appl. Phys 75 (1994) 7752.
- [ 9 ] Y. Ogino, T. Yamasaki, N. Atzmi and K. Yoshioka, Mater. Trans., JIM 34 (1993) 1212.
- [ 10 ] C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani, Mat. Sci. Forum 88-90 (1992) 399.
- [ 11 ] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, J. Non-Cryst. Solids 176 (1994) 98.
- [ 12 ] T. Fukunaga, Bull. Jpn. Inst. of Metals 26 (1987) 481.
- [ 13 ] K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe, Nucl. Instr. and Meth. 147 (1977) 519.
- [ 14 ] T. Fukunaga, Y. Homma, M. Misawa and K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids 117/118 (1990) 721.
- [ 15 ] T. Fukunaga, Y. Homma, K. Suzuki and M. Misawa, Mater. Sci. Eng. A134 (1991) 987.