

기계적 합금화법에 의한 비평형 Cu-Ta-Mo계 합금분말의 제조

이충호 · 이상진
목포대학교 재료공학과

Formation of Non-equilibrium Cu-Ta-Mo Alloy Powders by Mechanical Alloying

Chung-Hyo Lee, San-Jin Lee

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

(Received November 16, 1999)

Abstract The solid state reaction by mechanical alloying(MA) generally proceeds by lowering the free energy as the result of a chemical reaction at the interface between the two adjacent layers. However, Lee *et al.*¹⁻⁵⁾ reported that a mixture of Cu and Ta, the combination of which is characterized by a positive heat of mixing of +2kJ/mol, could be amorphized by mechanical alloying. This implies that there exists an up-hill process to raise the free energy of a mixture of pure Cu and Ta to that of an amorphous phase. It is our aim to investigate to what extent the MA is capable of producing a non-equilibrium phase with increasing the heat of mixing. The system chosen was the ternary $Cu_{30}Ta_{70-x}Mo_x$ ($x=35, 10$). The mechanical alloying was carried out using a Fritsch P-5 planetary mill under Ar gas atmosphere. The MA powders were characterized by the X-ray diffraction with Cu-K α radiation, thermal analysis, electron diffraction and TEM micrographs. In the case of $x=35$, where pure Cu powders were mixed with equal amount of pure Ta and Mo powders, we revealed the formation of bcc solid solution after 150 h milling but its gradual decomposition by releasing fcc-Cu when milling time exceeded 200 h. However, an amorphous phase was clearly formed when the Mo content was lowered to $x=10$. It is believed that the amorphization of ternary $Cu_{30}Ta_{60}Mo_{10}$ powders is essentially identical to the solid state amorphization process in binary $Cu_{30}Ta_{70}$ powders.

1. 서 론

기계적 합금화(Mechanical Alloying:MA)방법은 비정질상을 비롯한 비평형상의 창제수단으로서 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 크게 주목받고 있다. 종래의 비평형상 제조방법인 액체급냉법이나 기상급냉법에서는 순간적으로 반응이 일어나는 반면 MA에서는 결정상으로부터 생성상까지 긴 시간에 걸쳐 고상반응이 진행되어 그 중간과정을 관찰할 수 있다. 또한 같은 합금계에서 다른 방법보다 MA법은 넓은 조성범위에서 비정질 분말재료를 대량으로 합성할 수 있다는 장점이 있다.

MA법에서 고상반응에 의한 비정질화 기구는 혼합

엔탈피(heat of mixing) $\Delta H_{mix} < 0$ 인 합금계에 대하여 Schwarz *et al.*⁶⁾에 의하여 보고되었다. 그들은 $\Delta H_{mix} < 0$ 인 고용합금계의 경우 비정질화는 원자간 화학적 결합력 즉 계의 자유에너지를 낮추기 위해 반응이 진행되는 과정 (Chemically Driven Solid State Amorphization:CD-SSA) 으로 근본적으로 다층막의 저온열처리에 의한 비정질상 생성과정⁷⁾과 동일하다고 하였다. 한편 $\Delta H_{mix} > 0$ 로 원자간 화학적 결합력이 존재하지 않는 비고용 합금계에 대해서도 강제고용체나 비정질상의 생성이 보고되고 있다.^{1-5, 8-11)} Lee *et al.*¹⁻⁵⁾은 $\Delta H_{mix} > 0$ 인 Cu-Ta계의 MA를 행하여 중성자회절,¹⁾ 발열량 평가,²⁾ 전자물성³⁾ 및 EXAFS⁴⁾ 등을 통하여 비정질화 과정을 보고하였다. 그들은

$OH_{mix} > 0$ 인 계에서 고상반응에 의한 비정질화는 불밀 시 기계적 에너지의 축적 즉 결정립의 미세화나 불균일 strain의 축적이 계의 자유에너지를 보다 높은 상태로 여기시켜 반응이 진행되는 과정(Mechanically Driven Solid State Amorphization :MD-SSA)이라 하였다.⁵⁾

한편 신소재 제조공정으로서 MA법을 적용하여 실용합금을 개발하기 위해서는 3원 이상 합금계의 MA 효과 특히 비정질상을 포함하는 비평형상의 형성에 관한 연구가 매우 중요하다고 할 수 있다. 비정질 합금분말은 원자구조에서 기인하는 독특한 물성뿐만이

아니라 균일한 합금상 및 나노구조를 가진 분말합금의 제조 등을 위한 전구물질(precursor)로서 응용될 수 있기 때문이다. 지금까지 MA에 관한 연구를 종합하여 보면 주로 $\Delta H_{mix} < 0$ 인 고용 2원 합금계에 대하여 비정질상, 금속간화합물 및 나노결정립 재료의 합성 등에 관한 연구가 대부분을 차지하고 있고 3원 합금계의 MA 효과에 관한 연구는 아직까지 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 3원 합금계의 기계적 합금화 효과에 관한 연구를 위하여 Cu-Ta-Mo계를 선택하였으며 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 대상합금계 중에는 혼합엔탈피 ΔH_{mix} 가 각각 $+2\text{kJ/mol}$, $+19\text{kJ/mol}$ ¹²⁾로 전형적인 비고용 Cu-Ta 및 Cu-Mo계와 전용고용 Ta-Mo계를 포함하고 있다.¹³⁾ 특히 본 연구에서는 기존의 비고용 Cu-Ta, Cu-Mo계의 연구 결과를 바탕으로 Cu-Ta-Mo계의 기계적 합금화 거동을 조사하여 비정질상을 비롯한 비평형 합금분말의 형성유무에 대한 연구를 하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도 화학제 Cu (99.9%, 평균입경 $\cdot 150\ \mu\text{m}$), Ta (99.9%, 평균입경 $45\ \mu\text{m}$) 및 Mo (99.9%, 평균입경 $3\ \mu\text{m}$)분말을 사용하였다. 불밀중 분위기 가스로의 치환이 가능하도록 불밀용기를 설계, 제작하여 기계적 합금화를 행하였다. 불밀처리에는 고에너지 유성형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)를 이용하였고 불밀용기의 내용적은 80cc 이었으며 불의 직경은 10 mm로 하였다. 원료분말을 장입하여 2회정도 진공배기한 후 고순도 Ar 가스를 충전하여 불밀을 행하였으며 불밀용기 및 불로부터의 불순물 혼입을 최소화하기 위하여 용기 및 불의 재질을 Cu-Be(1.8-2.0wt.% Be)계로 하였다. 불 밀링한 시료는 불활성 가스로 치환된 glove box내에서 처리된 후 X선 회절시험(Cu-K α , Rigaku, D/Max. 2200), 열분석(Shimazu, DSC-50), 전자현미경(Hitachi, H-2010)을 통하여 상변화, 결정구조, 발열반응 및 전자회절상 등을 조사하여 Cu-Ta-Mo계의 기계적 합금화 효과를 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Ta₅₀Mo₅₀ 혼합분말의 기계적 합금화 효과

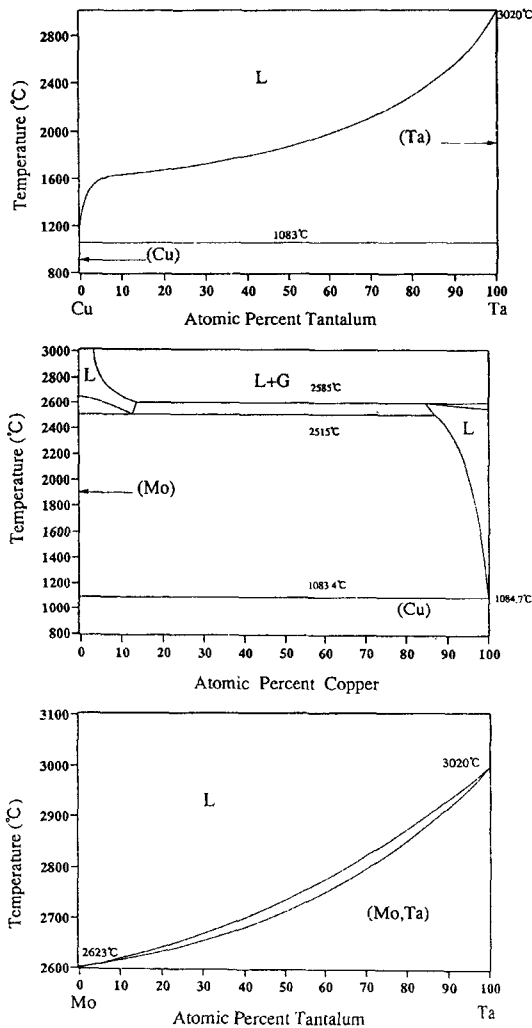


Fig. 1. Equilibrium phase diagrams for Cu-Ta, Cu-Mo and Ta-Mo system

본 연구의 3원 Cu-Ta-Mo계 중에서 비고용 Cu-Ta 및 Cu-Mo계의 기계적 합금화 효과에 관한 연구는 본 연구그룹에 의하여 이미 수행한 바 있으며 그 결과, 비교적 작은 양의 ΔH_{mix} 를 가진 Cu-Ta계에서는 비정질상을 얻을 수 있었다.¹⁻⁵⁾ 한편 큰 양의 ΔH_{mix} 로 액상에서 조차 상호 혼합이 되지않는 Cu-Mo계 혼합분말에 대하여 MA를 행한 결과 비정질상이나 강제고용체의 형성이 인정되지 않았으며, 약 10 nm이하의 나노 결정립을 가지는 fcc-Cu 및 bcc-Mo의 혼합분말이 생성한다는 결과를 얻었다.¹⁴⁾ 한편 전형적인 전율고용 Ta-Mo계에 대한 기계적 합금화 효과를 조사하기 위하여 Fig. 2에는 Ta₅₀Mo₅₀ 조성의 혼합분말을 각종 시간동안 볼밀처리 하였을 때 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 30 hr MA를 행하면 Ta과 Mo의 고용체가 생성되기 시작하여 100 hr 까지의 MA처리로 단상의 Ta-Mo고용체가 생성된 것을 관찰할 수 있다. 100 hr MA시료에 대하여 측정된 bcc 회절선 (110), (200), (211)으로부터 외삽법에 의해 격자상수를 계산한 결과 3.22 Å으로 MA법에 의해 제조된 합금의 격자상수값은 문헌치와 잘 일치함을 알 수 있었다.¹⁵⁾ Ta과 Mo은 모두 고용점 급속으로 통상의 용융법에 의한 합금제조가 용이하지 않다. 실은 MA공정에 의하여 비교적 간단하게

Ta-Mo계 합금제조가 가능한 점은 매우 주목할 만하다.

3.2 Cu₃₀Ta₃₅Mo₃₅ 및 Cu₃₀Ta₆₀Mo₁₀ 혼합분말의 기계적 합금화

Fig. 3에는 Cu₃₀Ta₃₅Mo₃₅ 혼합분말을 각종시간 동안 볼밀처리 하였을 때 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA를 150 hr까지 행한 분말의 경우 Cu(111)와 Ta(110)의 회절선이 거의 소멸하고 Mo(110) 회절선의 피크 위치가 저각쪽으로 shift된 것을 알 수 있다. 이것은 MA에 의해 Cu와 Ta이 Mo에 고용되어 3원계 bcc 고용체가 생성되기 때문이라고 해석할 수 있다. 한편 MA를 200 hr 이상 계속하면 Cu(111) 회절선 피크가 다시 나타나며 이에 따라 Ta(110) 회절피크는 완전히 소실함을 알 수 있다. 본 연구그룹에서는 MA에 의해 제조된 Cu-Ta계의 경우 비고용계임에도 불구하고 비정질상이 생성되며, Cu-Mo계에서는 강제고용체를 포함한 어떠한 합금화도 관찰되지 않는다고 보고하였다. 따라서 Cu₃₀Ta₃₅Mo₃₅ 혼합분말의 MA에서는 milling초기에 Cu가 우선 Ta과 고상반응하여 Cu-Ta합금을 생성하고 이것이 Mo과 반응하여 3원

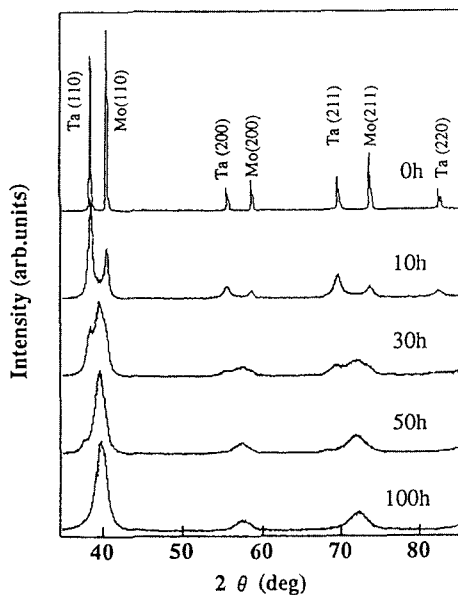


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for Ta₅₀Mo₅₀ powders ball-milled for various milling times.

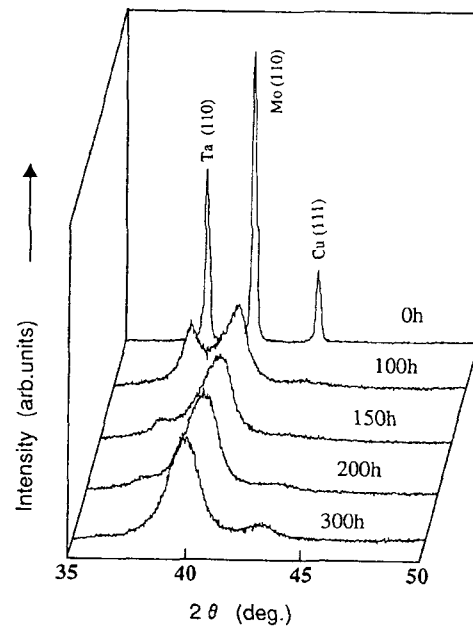


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for Cu₃₀Ta₃₅Mo₃₅ powders ball-milled for various milling times.

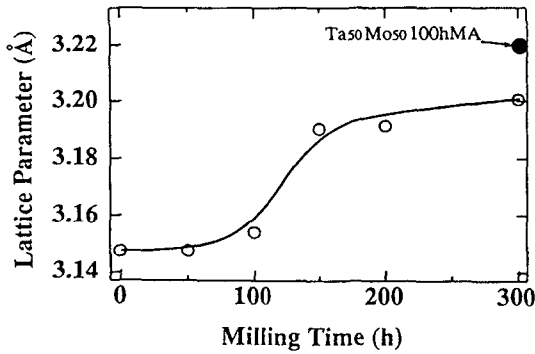


Fig. 4. MA time dependence of lattice parameter deduced from Mo diffraction lines in the $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{35}\text{Mo}_{35}$ MA powders.

bcc 고용체가 형성되는 것으로 사료된다. Fig. 4는 X선 회절에서 측정된 Mo (110), (200), (211) 회절선으로부터 구한 격자상수의 MA시간 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 MA초기에는 격자상수의 변화가 거의 관찰되지 않으나 MA 100 hr 이후 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이것은 Mo이 MA 초기에는 고상반응에 관여하지 않으며 MA 100 hr 이후 고상반응을 일으켜 합금화가 진행되는 것을 나타내는 것이다. 한편 MA 200 hr 이후에 Cu는 matrix로부터 석출하기 시작하는데 만약 모든 Cu가 3원 bcc 고용체로부터 배출된다면 Mo의 격자상수는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 $\text{Ta}_{50}\text{Mo}_{50}$ bcc 고용체와 같은 값이 되어야만 한다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{35}\text{Mo}_{35}$ 혼합분말을 300 hr MA한 경우 격자상수는 3.20\AA 으로 $\text{Ta}_{50}\text{Mo}_{50}$ 의 3.22\AA 보다 작은

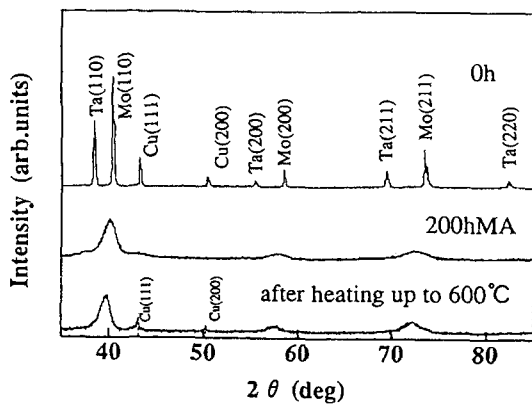


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{35}\text{Mo}_{35}$ powders ball-milled for 200 h and those after heating up to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DSC.

값을 보여주는 바 이것은 Cu의 일부가 여전히 Ta-Mo bcc 고용체에 고용되어 있음을 나타내는 것이다. Fig. 5은 200 hr MA한 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{35}\text{Mo}_{35}$ 분말을 DSC에서 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 승온속도 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 열처리 한 후 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 열처리에 의하여 Cu가 석출되고 Ta-Mo bcc 고용체 회절패턴이 더욱 뚜렷해짐을 알 수 있다. 이때에도 bcc 고용체의 격자상수는 3.20\AA 으로 여전히 Ta-Mo 고용체내에 Cu가 일부 고용되어 있는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 Ta의 양을 증가시킨 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$ 조성의 혼합분말을 각종 시간동안 MA처리했을 때 X선 회절에 의한 구조변화를 보였다. MA 50 hr에서 Cu의 회절선 peak는 거의 소실되고 Ta 및 Mo에 의한 회절선의 강도가 현저하게 감소되고 있음을 볼 수 있다. 또한 Ta의 회절선 peak는 현저하게 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소하여 불밀링에 의해서 결정립의 크기가 점점 작아짐과 동시에 불균일 변형(strain)이 크게 증가되고 있음을 알 수 있다.²⁾ 여기서 불밀처리를 계속하면 Ta 및 Mo의 회절선의 강도가 더욱 감소하여 200 hr 후에는 모든 회절선이 소실되어 비정질상에 특유한 halo pattern이 관찰되고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 200 hr MA한 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$

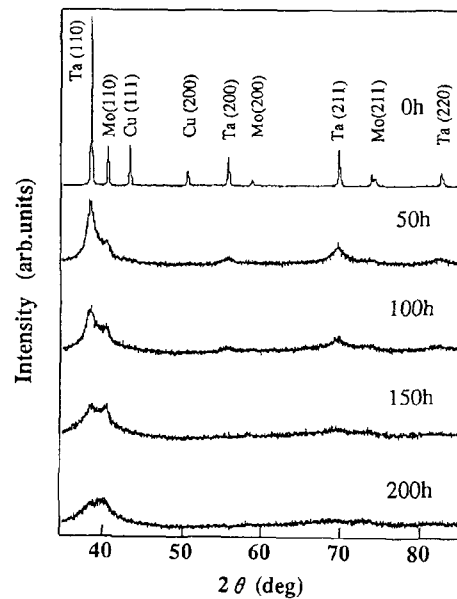


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$ powders ball-milled for various milling times.

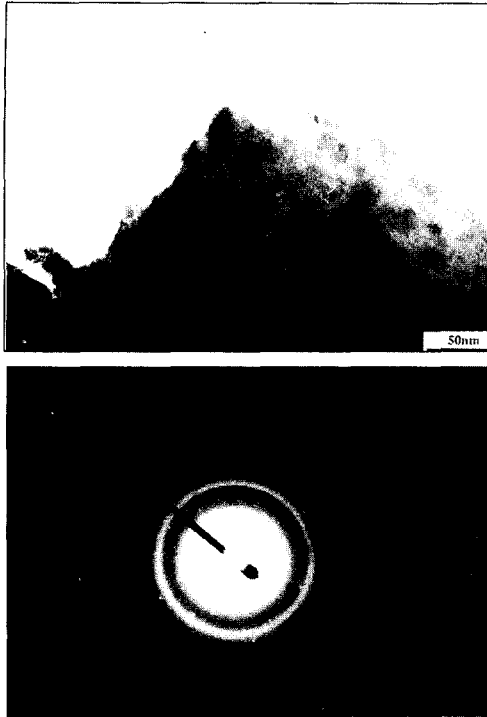


Fig. 7. Typical TEM image and SAD pattern for $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$ powders ball-milled for 200 h in which halo pattern clearly shows the formation of amorphous phase.

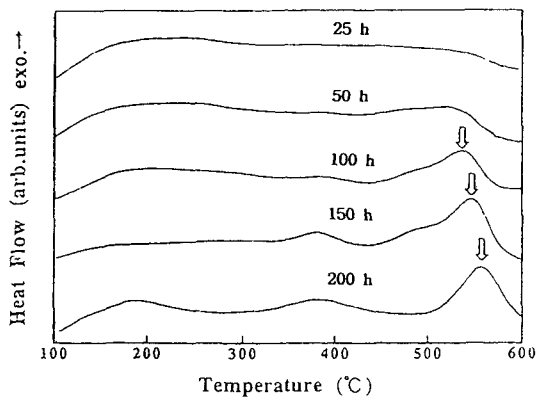


Fig. 8. DSC spectra for $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$ powders ball-milled for different time intervals.

분말시료의 투과전자현미경에 의한 관찰 결과이다. 그림에서 보여주듯이 제한시야회절패턴에서 halo pattern이 관찰되는 것으로 보아 비정질화가 이루어짐을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 8은 열분석을 통하여 비정질상의 생성을 조사하기 위하여 각종 시간동안

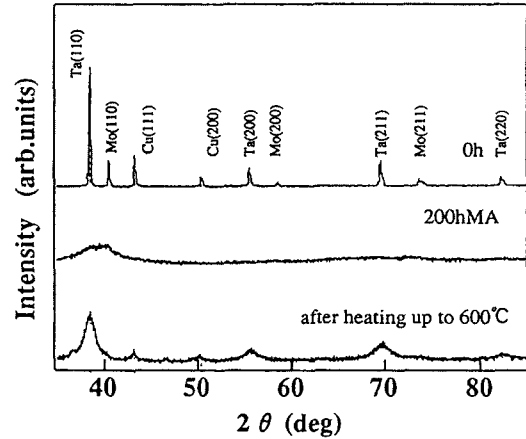


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$ powders ball-milled for 200 h and those after heating up to 600 °C in DSC.

MA한 시료에 대한 DSC 측정결과를 나타내었다. 볼 밀링의 초기단계인 MA 50 hr까지는 비교적 넓은 온도범위에 걸친 발열반응이 관찰되며 100 hr 이상 MA를 행하면 고온측에 발열 peak가 관찰된다. 이 발열 peak는 Lee *et al.*에 의한 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ 계의 MA 결과에서 생성된 비정질상이 결정화시 관찰되는 발열반응과 매우 유사함을 알 수 있다.¹⁻²⁾ 또한 모든 시료에서 저온측에 broad한 발열반응이 나타내는데 이것은 MA에 의하여 계에 도입된 결합의 완화, 결정립 성장 및 불균일 변형(strain)의 소멸에 의한 것이라고 사료된다. 한편 Fig. 9에서 보여주는 바와 같이 MA 200 hr 시료에 대하여 600 °C까지 열분석을 행한 경우 bcc 고용체와 pure Cu로 결정화됨을 알 수 있다. 따라서 고온측의 발열 peak는 비정질상의 결정화에 의한 것이며 이때 발열 peak의 위치는 MA 100 hr 이후 530 °C에서 560 °C까지 볼밀링 시간과 함께 증가하고 있다. 이것은 MA 100 hr 이후에는 비정질상과 결정상이 공존하며 MA시간이 증가할수록 결정상이 점점 감소하는 것과 관련된 것으로 생각되어진다. 이상의 결과로부터 비고용계를 포함하고 있는 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{60}\text{Mo}_{10}$ 분말시료의 MA의 경우 볼 밀링에 의하여 비정질화가 분명히 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 비정질상의 생성은 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ 혼합분말의 볼밀링에 의한 비정질화와 동일하게 볼밀시 결정립 미세화나 결정결합 등을 통한 기계적 에너지의 축적에 의해 계의 자유에너지를 보다 높은 상태로 여

기시켜 반응이 진행되는 과정인 MD-SSA에 의한 것으로 해석된다.^{5, 16-17)}

4. 결 론

본 연구에서 실시한 Ta-Mo계 및 3원 Cu-Ta-Mo계의 기계적 합금화 거동을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Ta-Mo계의 경우 Ta₅₀Mo₅₀조성의 혼합분말을 100 hr 까지 MA를 행한 결과 단상의 Ta-Mo 고용체가 생성되었으며 측정된 bcc 회절선으로부터 계산된 격자상수는 3.22 Å이었다.
2. Cu₃₀Ta₃₅Mo₃₅ 혼합분말의 MA를 수행한 결과 3원계 bcc 고용체가 생성되며 밀링시간을 증가시키면 fcc-Cu가 석출되어 최종적으로 3원계 bcc 고용체와 fcc-Cu의 혼합상이 얻어졌다.
3. Cu₃₀Ta₆₀Mo₁₀ 혼합분말의 경우에는 200 hr MA로 비정질상이 생성되며 이것은 X선 회절, 전자 현미경 관찰 및 DSC 측정의 분석결과에 의해 확인되었다.
4. 비고용계를 포함하고 있는 Cu₃₀Ta₆₀Mo₁₀ 혼합분말에서 비정질화가 관찰된 것은 Cu₃₀Ta₇₀ 혼합분말의 MA 경우와 동일하게 MD-SSA에 의한 것으로 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 핵심전문연구과제(과제번호 981-0804-024-2) 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C.H.Lee, M.Mori, T.Fukunaga and U.Mizutani, Mat.Sci.Forum, **88-90** (1992) 399.
2. C.H.Lee, T.Fukunaga, Y.Yamada, H.Okamoto and U.Mizutani, J.Phase Equilibria **14** (1993) 167.
3. U.Mizutani, C.H.Lee, T.Fukunaga, M.Takaki and K.Tanaka, Mat.Sci.Forum, **88-90** (1992) 407.
4. K.Sakurai, Y.Yamada, C.H.Lee, T.Fukunaga and U.Mizutani, Mat.Sci.Eng. **A134** (1991) 1414.
5. U.Mizutani and C.H.Lee, Mater.Trans., JIM **36** (1995) 210.
6. R.B.Schwarz, R.RPetich and C.K.Saw, J.Non-Cryst. Solid **76** (1985) 281.
7. R. B. Schwarz and W. L. Johnson, Phys. Rev. Letters **51** (1983) 415.
8. K. Uenishi, K. F. Kobayashi, K. N. Ishihara and P.H.Shingu, Mater.Sci. & Eng. **A134** (1991) 1342.
9. J. Kuyma, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1991) L854.
10. 김 진천, 고 병휴, 오 승탁, 문 인형, 한국분말야금학회지, **3** (1996) 33.
11. 류 성수, 문 인형, 한국분말야금학회지, **5** (1998) 220.
12. F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen, "Cohesion in Metals", North-Holland, Amsterdam, (1988).
13. T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed. ASM (1990) 1729.
14. 이 충효, 大韓金屬學會 秋季學術大會概要集, (1998. 10) 396.
15. W.B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys", Pergamon Press, New York, (1958).
16. R.B. Schwarz and C.C.Koch, Appl.Phys. Lettets **49** (1986) 146.
17. C.H.Lee, M.Mori and U.Mizutani, J.Non-Cryst. Solids **117/118** (1990) 733.