

중성자 회절법에 의한 Ni-W 합금 소결체의 격자상수 측정

김찬중* · 김민우 · 박순동 · 전병혁 · 장석원 · 성백석
한국원자력연구원 중성자과학연구부

Estimation of a Lattice Parameter of Sintered Ni-W Alloy Rods by a Neutron Diffraction Method

Chan-Joong Kim*, Min-Woon Kim, Soon-Dong Park, Byung-Hyuk Jun,
Serk-Won Jang and Baek-Seok Seong

Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute

(Received May 13, 2008; Accepted June 20, 2008)

Abstract Ni-W(1-5 at.%) alloy rods were made by powder metallurgy process including powder mixing, compacting and subsequent sintering. Ni and W powder of appropriate compositions were mixed by a ball milling and isostatically pressed in a rubber mold into a rod. The compacted rods were sintered at 1000°C-1150°C at a reduced atmosphere for densification. The lattice parameters of Ni-W alloys were estimated by a high resolution neutron powder diffractometer. All sintered rods were found to have a face centered cubic structure without any impurity phase, but the diffraction peak locations were linearly shifted with increasing W content. The lattice parameter of a pure Ni rod was 3.5238 Å which is consistent with the value reported in JCPDS data. The lattice parameter of Ni-W alloy rods increased by 0.004 Å for 1 atomic % of W, which indicates the formation of a Ni-W solid solution due to the substitution of nickel atoms by tungsten atoms of larger size.

Keywords : Ni-W alloys, Solid solution, Lattice parameter, Neutron diffraction

1. 서 론

니켈은 내산화성과 내부식성이 우수하고 기계적 가공과 재결정 열처리에 의해 집합조직이 잘 발달하기 때문에 집합조직을 활용하는 응용에 적합하다[1]. 최근 친환경 전력기기 소재인 초전도체의 선재화에 니켈을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며 지속적인 노력을 통해 우수한 임계전류특성을 달성한 바 있다[2]. 고전류밀도 초전도 박막선재는 집합조직을 갖는 니켈 테이프 위에 물리적, 화학적인 증착기술로 세라믹 초전도체를 증착시킨 박막형 선재이다. 니켈이 초전도체의 모재로 사용되는 이유는 위에서 언급한 니켈의 장점 외에 초전도 물질인 세라믹 $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ 와 격자상수 차이가 적기 때문이다. 격자 불일치가 작아야만 금속기판 위에서 성장하는 초전

도체가 일정 결정방위로 잘 정렬되면서 증착이 될 수 있다.

박막선재의 기판이 되는 금속모재에 방향성을 부여하기 위해 기계적 가공으로 모합금 빌렛을 얇은 테이프 형상으로 만들고, 이후 재결정 열처리를 통해 집합조직을 만든다. 박막선재의 모재는 적당한 강도와 비자성이 요구되나 순수니켈은 강자성체이고 기계적인 강도가 낮다. 이를 보완할 목적으로 니켈과 고용체를 형성하는 합금원소를 첨가한다. 그 동안 크롬[3-6], 바나듐[3,6,7] 이나 텅스텐[6,8] 등을 합금원소로 사용하는 연구들이 진행되었다. 합금원소 중에서 텅스텐은 니켈에 대해 12 at.% 정도가 고용되며 [9], 텅스텐의 소량첨가로 기판의 자성특성을 감소시키며 강도를 증진시키는 것으로 알려져 있다[6,8]. 또한 텅스텐은 용점이 높은 고온 내화금속이기 때문에

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8908; E-mail : cjkim2@kaeri.re.kr]

니켈의 재결정 온도를 낮추고 입성장을 억제한다. 특히 분말소결법으로 모합금을 제조하면 초기 분말입자크기가 쉽게 제어되므로 재결정 열처리 시 비정상 입성장이 억제된다[1,10].

본 연구에서는 분말소결법으로 제조된 니켈-텅스텐 합금의 고용화 정도를 중성자 회절법으로 측정하였다. 침투깊이가 시편의 표면에 제한되는 X선과 달리 중성자 회절법은 시편의 내부까지 투과되는 빔을 이용하기 때문에 얻어지는 정보의 신뢰성이 상대적으로 높다. 분말소결법으로 제조한 봉형의 각 합금 조성의 시편에 대해 회절패턴을 얻어 결정구조를 분석하였으며, 각 합금조성에 대한 격자상수를 결정하였고, 이를 통해 분말야금법을 통한 합금화 공정의 기초변수를 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

니켈(-100 mesh, 순도99.99%, Sigma-Aldrich)분말과 텅스텐(입도 0.6~1 micron, 순도99.9%, Sigma-Aldrich)분말을 사용하여 텅스텐-니켈 모합금을 만들었다. 사용한 분말의 형상이나 결정성은 이전의 논문[1,10]에 자세히 기술되어 있다. 합금제조를 위해 니켈과 텅스텐의 원료 분말들을 텅스텐 1 at.%~5 at.%까지 몰 비로 계산하여 칭량한 후, 고순도 에탄올과 ZrO₂ 볼(직경 10 mm)을 100 g 분말 니켈(또는 니켈-텅스텐)에 대해 무게비로 1:1:2의 비율로 섞어 용기에 넣고 볼 밀링 장치를 이용해 약 12 시간 동안 혼합하였다.

니켈에 대한 텅스텐의 고용한도는 원자량으로 약 12% 정도[9] (중량비로는 30%)이다. 합금원소 양이 많아지면 모재의 가격이 높아지고 내산화성도 떨어지기 때문에 합금함량을 최대 5 at.%로 하고 1 at.%씩 증가시켰다. 각 조성비로 혼합된 분말을 약 45 g을 칭량하여 내경이 10 mm인 고무 몰드에 넣고 텡핑 방법으로 충전하였다. 분말 충전 후에 고무몰드의 양 끝단을 금속봉 마개로 봉한 다음, 몰드 전체를 비닐로 밀봉하여 수조에 넣고 200 MPa의 정수압(CIP: cold isostatic press)을 가하여 봉 형태의 성형체로 제조하였다. CIP 후 성형체를 몰드에서 분리한 후 치밀화를 위하여 성형체를 관상로 중앙에 위치시킨 후(96%Ar+4%H₂)의 혼합가스를 흘리면서 소결하였다. 소결은 1150°C에서 6시간 동안 행하였으며(순수

Ni의 경우 1100°C에서 6시간 소결), 열처리 시 승온 및 냉각속도는 300°C/h이었다. 자세한 니켈-텅스텐 소결체의 제조공정은 이전의 다른 연구[10]에서 잘 기술되어 있다.

소결된 시편에서 합금원소간의 고용화 정도를 관찰하고자 한국원자력연구원의 하나로 원자로 시설의 중성자 회절장치인 고분해능 중성자 회절장치(High Resolution Neutron Power Diffractometer)를 사용하였다. 회절용 시편은 소결 봉을 직경 8 mm, 길이 40 mm로 절단 가공한 시편이었다. 소결시편의 합금원소의 함량 증가에 따른 격자상수의 변화를 회절각 2θ와 면간거리(d)를 기준으로 Bragg의 회절법칙[11]을 이용해 각 시편의 격자상수를 계산하였다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

여기에서 d 는 면간 거리, θ 는 중성자의 회절각, n 은 입사/회절 결정면의 갯수, λ 는 중성자 빔의 파장이다. 사용한 중성자의 파장은 1.8346Å이었으며, 분해능($\Delta d/d$)은 2.00×10^{-3} 이었다. 검출기는 32 He-3 Multi-detector/Linear-PSD이었고, 2θ는 0.00°-159.95°(스텝: 0.05°)이었다. 각 조성 소결체의 격자상수는 식(1)의 Bragg 관계식을 이용해서 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 분말 성형체를 정수압 가압한 시편과 이 성형체를 소결한 시편의 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 정수압 가압으로 만든 성형체는 분말이 기계

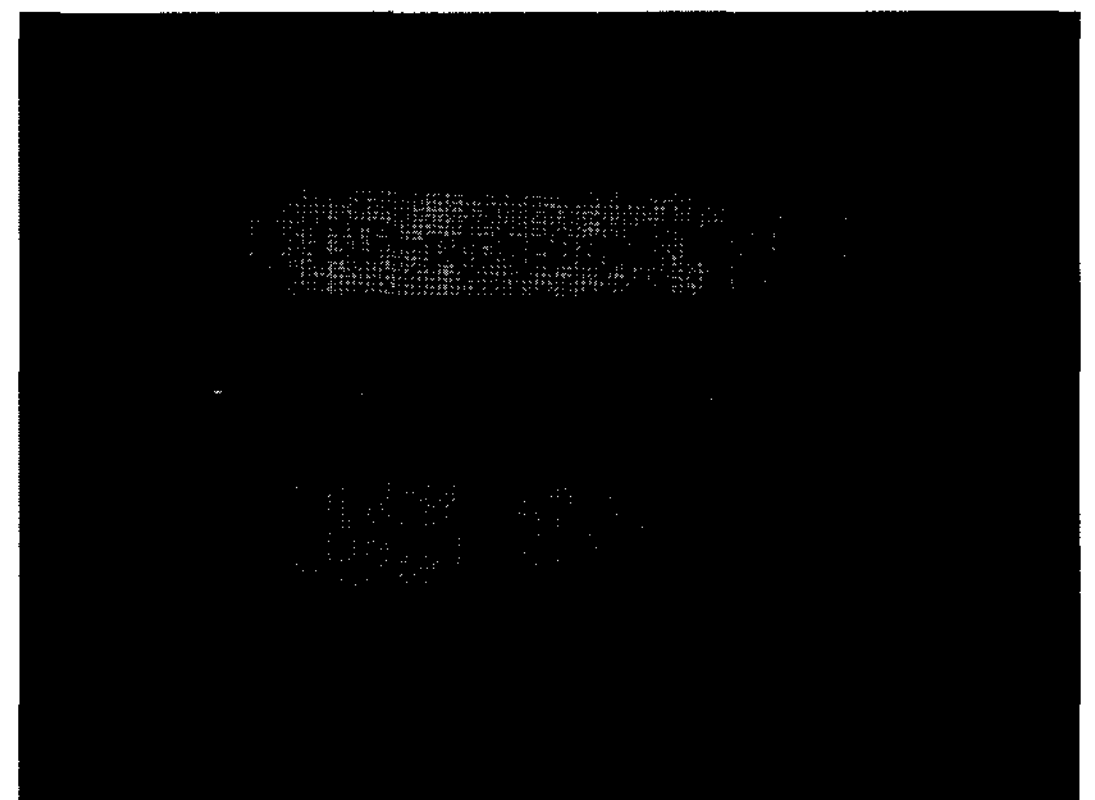


Fig. 1. Photo of a CIP-processed and sintered Ni rod used for neutron diffraction measurement.

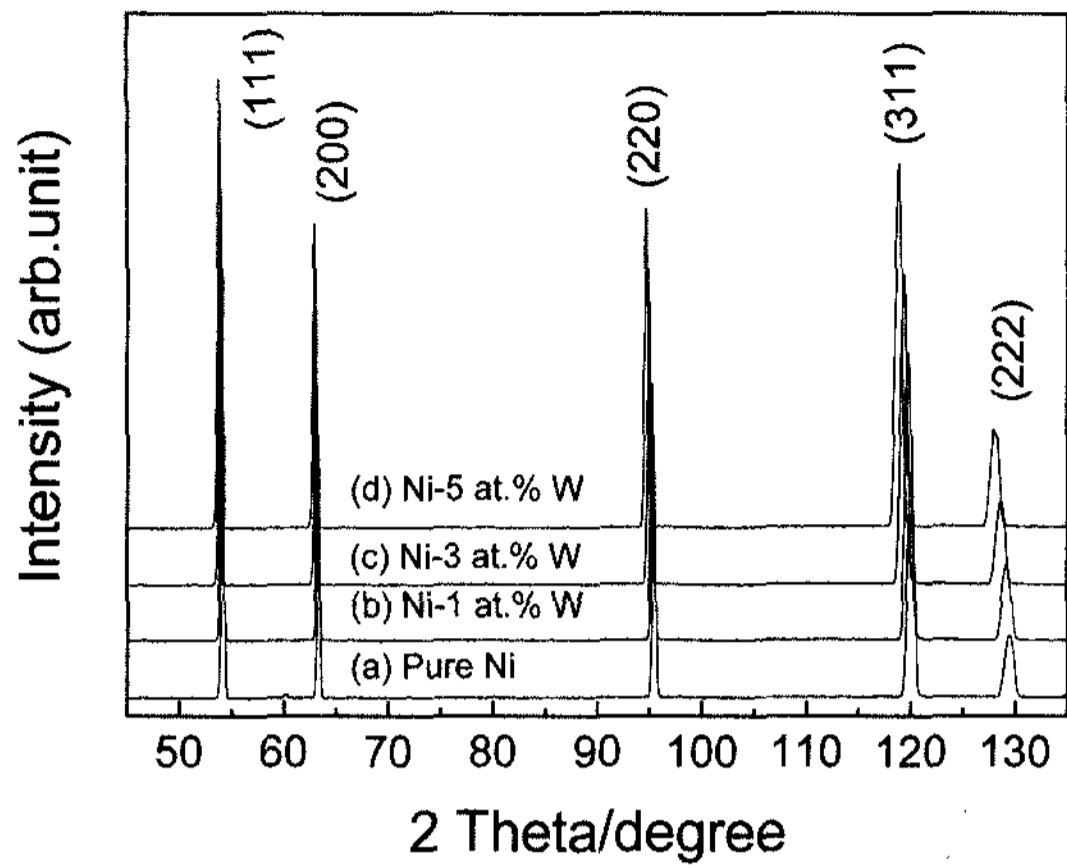


Fig. 2. Neutron diffraction patterns of Ni-W alloy rods: (a) pure Ni, (b) Ni-1 at.% W, (c) Ni-3 at.% W and Ni-5 at.% W.

적으로 성형이 된 상태로 어두운 색상을 띠나 소결한 시편의 경우는 치밀화에 의해 시편의 크기가 성형체에 비해 상대적으로 줄었고 환원분위기에서의 열처리로 인해 표면이 금속 색상을 띤다.

그림 2는 중성자 회절을 이용해 얻은 니켈-텅스텐 합금 소결체의 회절 패턴이다. 각 회절패턴은 전형적인 면심 입방정 금속의 회절패턴으로 $2\theta=40\sim 140^\circ$ 범위에서 단일상의 회절패턴이다. 측정범위 내에서 면심입방정 회절패턴 이외의 다른 이차상이나 석출물의 회절패턴은 관찰되지 않는다. 이 결과는 소결 열처리에 의해 니켈과 텅스텐이 단일 고용체(solid solution)을 형성했다는 것을 의미한다. 모든 시편의 회절패턴은 동일한 결정구조의 단상의 회절패턴이지만 각 결정면의 회절선을 자세히 관찰해 보면 회절선의 2θ 위치가 조금씩 다른 것을 알 수 있다. 회절선 중에 2θ 가 130° 부근인 (111)면의 회절선은 첨가된 텅스텐 함량이 증가함에 따라 저각쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

그림 3은 그림2의 회절패턴에서 (111), (200), (220)과 (222)면의 피크를 확대한 그림이다. 각 회절면에서 텅스텐 함량이 증가함에 따라 회절선의 위치가 왼쪽으로 이동한다. 예를 들어, 순수 니켈의 (111)면의 2θ 는 54.2° 이나 95%Ni-5%W 합금의 (111) 회

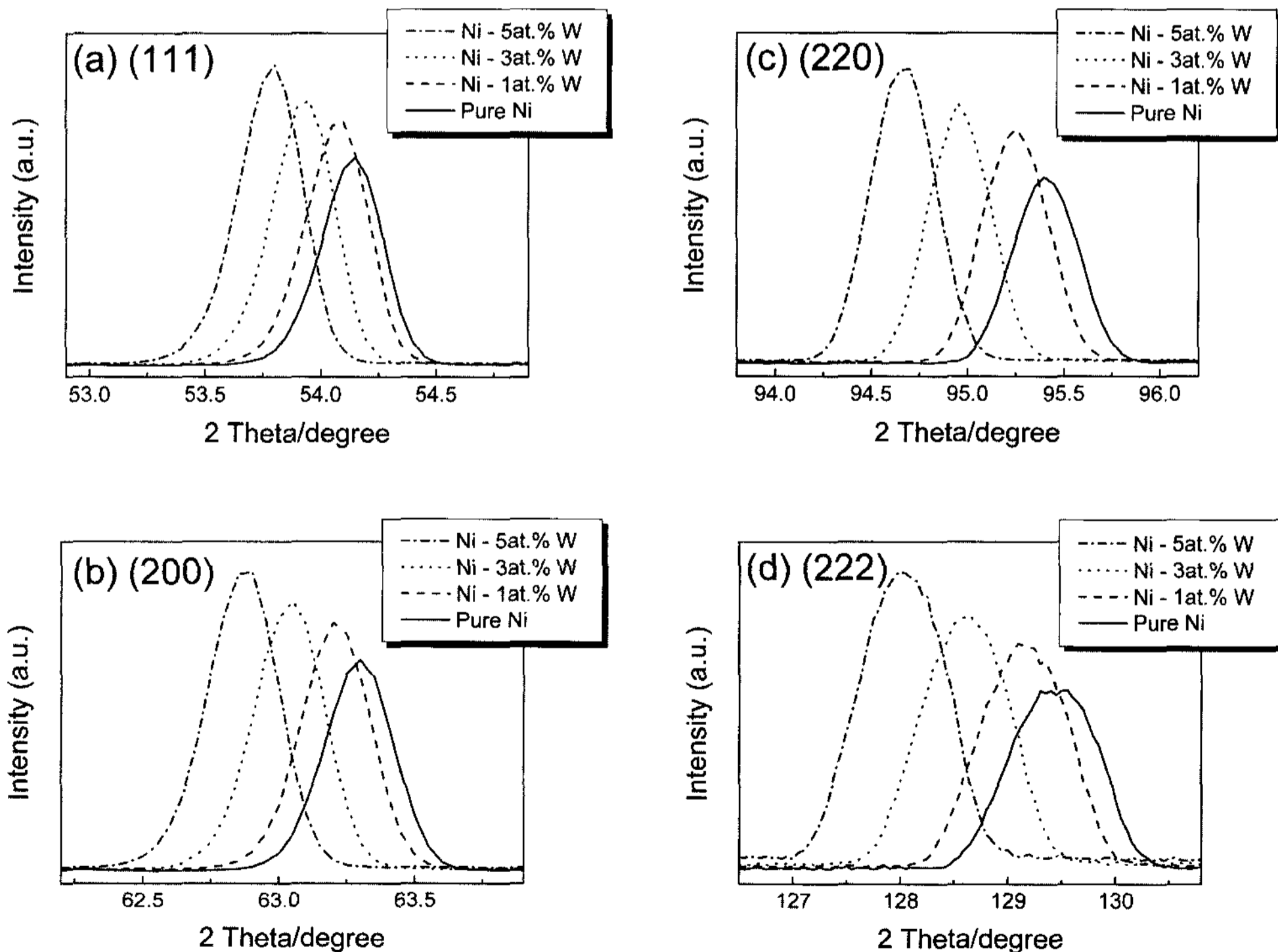


Fig. 3. Variation of diffraction lines as a function of tungsten content of Ni-W alloys; (a) (111), (b) (200), (c) (220), and (d) (222) peak.

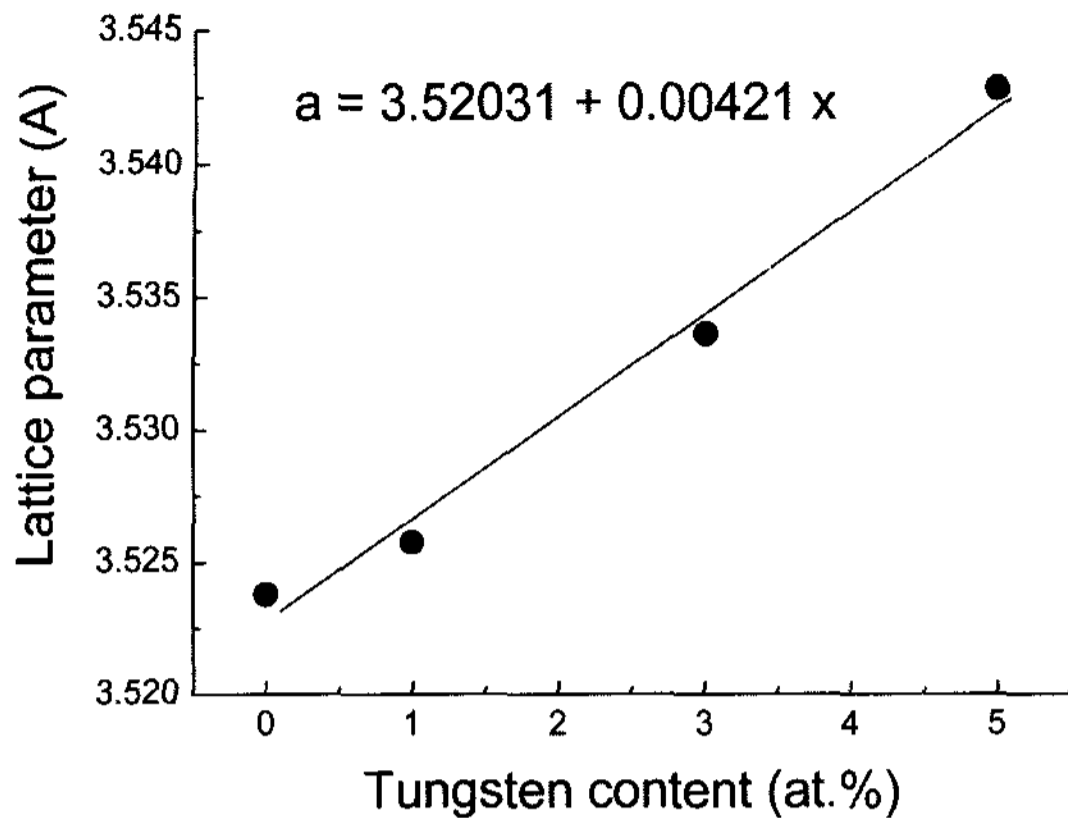


Fig. 4. Variation of a lattice constant of Ni-W alloys as a function of a tungsten content.

결선의 2θ 는 53.75° 로 두 회절선간 회절각의 차이 (2θ)는 0.45° 로 확인한 차이가 난다. 이러한 텅스텐 첨가에 따른 각 회절면의 2θ 의 차이는 모든 회절선에 대해 동일하게 관찰되며 2θ 는 텅스텐 함량에 따라 직선적으로 변화한다. 식 (1)의 Bragg law $n\lambda = 2d\sin\theta$ 에서 2θ 의 변화는 면간 거리 d 의 변화를 의미하므로 2θ 의 변화는 결론적으로 격자상수 a 의 변화를 의미한다[11].

그림 4는 면간 거리 d 의 변화에 대해 계산한 텅스텐 함량에 따른 격자상수변화이다. 중성자 회절법으로 구한 순수 Ni 소결체의 격자상수는 3.5238\AA 로 이는 JCPDS에 기록된 값[12]과 일치하였다. 텅스텐 함량이 증가할수록 격자상수는 텅스텐 함량이 1 at.% 씩 증가할 때마다 0.004\AA 씩 비례적으로 증가하였다.

니켈의 원자반경은 1.25\AA 이고 텅스텐의 원자반경은 1.37\AA 으로 텅스텐이 니켈에 비해 상대적으로 크다 [13,14]. 니켈원자의 자리에 니켈보다 큰 텅스텐이 치환되면 면심입방 격자구조에 비틀림이 발생한다. 격자에서 니켈보다 원자 반경이 큰 텅스텐 원자의 함량이 늘어나면 격자 내에서 면 사이의 거리는 길어진다. 면간 거리가 늘어남에 따라 회절패턴에서 각 면의 회절선은 순수 니켈이 갖는 본래의 자리에서 왼쪽으로 조금씩 이동하게 된다. 이렇게 회절선이 왼쪽으로 이동하는 현상은 합금 원소의 고용한도까지 진행될 것이며, 고용한도를 넘어서면 더 이상 회절선이 이동하는 현상은 나타나지 않고 석출물이 생성이 될 것이다. 니켈에 대한 텅스텐의 고용한도는 12 at.% [9]이므로 본 연구에서 사용된 최대 합금 범위 5

at.%에 대해서 모든 합금이 충분한 고용을 이루고 있음을 예상할 수 있고 본 연구의 중성자 회절 결과들은 이를 잘 뒷받침한다.

4. 결 론

분말소결법으로 제조한 니켈-텅스텐 합금에서 텅스텐의 고용(원자비로 5%까지)에 따른 격자상수의 변화를 중성자 회절법으로 조사하였다. 직경이 4 mm, 길이 8 mm인 소결시편에 대한 중성자 조사시험을 한 결과, 모든 시편에서 면심입방구조인 단상의 중성자 회절패턴을 얻을 수 있었다. 텅스텐 첨가로 회절패턴에서 각 회절선이 나타나는 2θ 값이 저각으로 이동하였으며 이동 정도는 첨가된 텅스텐의 함량과 비례하였다. 니켈-텅스텐 합금의 격자상수를 계산한 결과, 텅스텐이 1% 증가하였을 때 격자상수는 0.004\AA 증가하였다. 격자상수 측정으로 본 연구에서 적용한 최대 텅스텐 첨가량 5%까지 니켈과 텅스텐이 완전 고용을 이루고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 전력산업연구개발사업과 교육과학기술부 원자력 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D.-W. Lee, B.-K. Ji, J. Joo and C.-J. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 241 (Korean).
- [2] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hatfield and V. K. Silka: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1975.
- [3] B. De Boer, J. Eickemeyer, N. Reger, L. Fernandez G.-R., J. Richter, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit and P. Berberich: Acta mater., **49** (2001) 1421.
- [4] R. Nast, B. Obst and W. Goldacker: Physica C, **372-376** (2002) 733.
- [5] J. R. Thompson, A. Goyal, D. K. Christen and D. M. Kroeger: Physica C, **370** (2002) 169.
- [6] E. Varesi, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, T. Petrisor, A. Rufoloni and A. Vannozzi: Physica C, **372-**

- 376 (2002) 763.
- [7] T. Petrisor, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fab-bri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, A. Rufoloni and E. Varesi: *Physica C*, **377** (2002) 135.
- [8] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, H. Wendrock, E. Maher, U. Miller and W. Prusseit: *Physica C*, **372-376** (2002) 814.
- [9] “*Smithells Metal Reference Book*”: Eric A. Branders(Ed.), Butterworths & Co Ltd, (1983) 11.
- [10] M.-W. Kim, B.-H. Jun, B.-K. Ji, K.-D. Jung and C.-J. Kim: *J. Korean Powder. Metall. Inst.*, **14** (2007) 13 (*Korean*).
- [11] B. D. Cullity: ‘*Elements of X-ray Diffraction*’ (2nd Ed.), Addison Wesley Pub. Co. Ltd., London (1978) 87.
- [12] JCPDS No. 04-0850 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- [13] G. González, A. Sagarzazu, R. Villalba and J. Ochoa: *J. Alloys and Compounds*, **434-435** (2007) 525.
- [14] A. O. Aning, Z. Wanh and T. H. Courtney: *Acta met-all. mater.*, **41** (1993) 165.