

기계적합금화법의 진전과 응용현황

이 길 근

부경대학교 공과대학 재료공학부

1. 서 론

기계적합금화(mechanical alloying, MA)법은 볼밀 등을 사용하여 분말재료를 기계적으로 합금화시키는 공정을 일컫는다. 기계적합금화법에는 금속, 세라믹, 폴리머 등 모든 물질이 대상이 되고, 상(phase)으로는 고상, 액상, 기상 of 각종의 조합이 가능하다. 기계적합금화법은 좁은 의미에는 역학적 에너지에 의해 합금화를 수반하는 조작을 말하고 있으나, 넓은 의미에서는 아몰퍼스 혹은 나노결정화 등 합금화를 수반하지 않는 상이나 조직의 변화도 포함한다 (mechanical alloying과 의도적으로 구별하는 경우에는 mechanical grinding 혹은 mechanical milling 등으로 칭한다).

기계적합금화법에서는 종래의 수단으로는 불가능하였던 아몰퍼스(amorphous)상이나 나노결정조직이 실온에서 매우 간단한 장치로 제조가 가능한 것이 주목을 받아, 활발한 연구가 수행되어져 왔다. 최근에는 조직의 미세화(혹은 나노구조화)와 관련하여 그 이용이 더욱 주목받고 있다. 본 기고에서는 기계적합금화법을 볼밀링에 의해 일어나는 합금화와 재료특성의 변화로 취급하여, 최근에 연구범위가 확대되고 있는 나노구조재료 제조기술과 관련된 하나의 공정 기술의 관점에서 기계적합금화법의 역사, 볼밀링의 작용에 대하여 기술하고, 기계적합금화법의 응용분야를 소개한다.

2. 기계적합금화법의 역사

기계적합금화법은 산화물이나 할로겐화물 등의 무기물의 분야에서는 mechanochemistry로서 오래전부터 이용되어져 왔다.¹⁾ 기계적합금화법의 금속에의 응용은 1970년대 초에 산화물 입자분산강화 Ni기

super alloy(ODS합금)의 개발이 최초이다.²⁾ 그 후 1980년대 전반에 볼밀링에 의해 아몰퍼스화가 일어나는 것이 우연히 발견되어 큰 주목을 받게 되었다.^{3,4)} 이를 계기로 기계적합금화법에 의한 아몰퍼스화의 연구가 전세계로 급격히 퍼져나가, 1980년대에는 기계적합금화의 연구가 급격히 보급되어 정착되기 시작한 시기이다.

1990년대에 들어오면 19991년에 일본의 Kyoto에서 기계적합금화법의 국제회의가 열려, 전세계 연구자들의 교류가 시작되었다. 이 국제회의는 그 후 ISMANAM으로 발전하여 1994년 이후 매년 세계 각지에서 개최되고 있다. 연구내용으로는 아몰퍼스화와 ODS 합금의 연구이외에 결정립 미세화^{5,6)}가 많은 부분을 차지하고 있다. 결정립 미세화는 구조재료, 기능재료에 있어서 재료의 강도와 기능을 향상시키는 유효한 수단으로, 철강재료, 열전재료, 수소흡장합금 등 폭 넓은 분야에서 볼밀링법에 의한 결정립 미세화를 활용한 연구가 활발히 수행되고 있다.⁷⁾ 다른 하나의 움직임은 볼밀링에 의해 분자결합이 파괴되어 화학반응이 일어나는 mechanochemical 효과⁸⁾를 이용한 초미립자의 제조와 리사이클링, 폐기물처리 분야의 연구로서, 이와 같은 현상을 이용한 자원의 회수 및 다이옥신 등의 유해물질의 무해화 등 지구환경보전에 이바지할 기계적합금화법의 이용이 제안되기 시작하고 있다.

3. 볼밀링의 작용

기계적합금화법에서는 용기에 볼과 시료를 장입하여, 회전 혹은 진동을 주는 것에 의해 볼-볼과 볼-용기벽 사이에 충돌을 일으키고, 충돌되는 볼과 볼, 볼과 밀용기 사이에 분말이 끼이게 되어, 볼의 운동에너지를 일부가 시료에 전달되게 된다. 이러한 볼의

충돌작용에 의해 시료는 변형이 되고 파괴된다. 연성 분말을 시료로 사용하는 경우에는 분말들이 볼의 충돌작용에 의해 가공되고 집합(냉간압접)된다. 이와 같이 분말은 볼의 충돌작용에 의해 반복가공과 냉간압 접을 받아 층상구조로 되고, 조직의 무질서(random)화 단계를 거쳐 최종적으로는 원자레벨의 혼합 즉 합금화에 도달하게 된다.

볼밀링에서는 시료를 고온으로 가열하지 않기 때문에 용점의 차이가 큰 원소로 구성되어 액상법으로 합금화가 곤란한 계도 쉽게 합금화가 가능하다. 또한 원자의 확산속도가 낮은 저온공정이기 때문에 과포화고용체, 규칙합금의 불규칙화가 실현 가능하다. 더욱이 금속간화합물 등과 같은 안정상의 생성속도를 늦춤으로서 아몰퍼스상의 형성이 가능하다. 또한 회복과 재결정속도를 늦춤으로서, 큰 기계적 에너지를 재료에 축적시켜 안정상을 준안정상으로 천이시키거나, 결정립을 미세화시켜 나노결정화시키는 것도 가능하다.

이러한 모든 현상은 밀링중의 볼의 충돌작용에 의한 것으로 종래에는 볼의 충돌작용의 해석이 불가능하여 볼밀링을 이용한 실제조업에 있어서 작업조건의 선정에 많은 제약이 있어 왔다. 그러나 최근에는 밀링기내의 볼의 운동과 볼의 충돌작용의 이론적 해석이 가능하여, 기계적합금화법의 실용화에의 응용, 적용범위를 넓히고 있다. 그림 1과 같은 회전볼밀의 밀링기내의 볼 운동의 해석 결과 볼의 충돌빈도는 약

100 Hz, 충돌속도는 1 m/s 이하, 볼과의 1회 충돌로 시료에 공급되는 에너지는 1 mJ 이하, 변형율은 1 정도, 승온은 최대 300 K, 변형속도는 10^4 정도로 추산되고 있다.⁹⁾ 따라서 기계적합금화법에 있어서의 볼밀링 과정은 볼의 1회 충돌에너지는 매우 작으나, 시료가 분말로서 그 크기가 매우 작기 때문에(보통 직경 0.1 mm 이하) 분말의 변형과 변형속도가 매우 큰 특징을 가지고 있다.

4. 기계적합금화법의 응용

기계적합금화법의 응용은 구조재료에서 기능재료까지 매우 폭넓은 분야에서 검토되고 있다. 여기에서는 그 전부를 소개할 수 없으므로, 실용화에 가깝다고 생각되는 분야를 몇가지 소개한다.

4.1 밀링에 의한 나노결정립재료의 제조^{10,11)}

이중원소를 기계적합금화하는 경우에는 최종적으로 원자레벨까지 혼합되지만, 그 도중의 중간단계에서는 나노크기의 혼합상이 되고, 비고용의 합금계에서는 기계적혼합과 화학적분리가 서로 평형을 이루어 각각의 상이 나노크기까지 미세화 된다. 또한 단상재료에 있어서도 볼밀링에 의해 극한에 가까운 가공이 재료에 부여되므로 결정립의 미세화가 일어난다. 이와 같은 볼밀링에 있어서의 결정립 미세화는 지금까지 주로 실험실 규모에서 미세구조변화의 메커니즘을 연

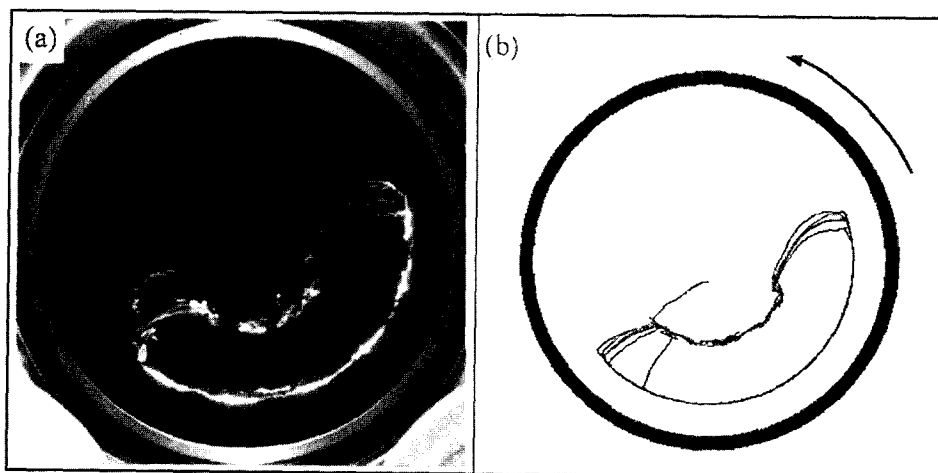


그림 1. 회전볼밀의 실제 볼의 운동계적(a)과 볼 운동의 2차원 시뮬레이션(b).

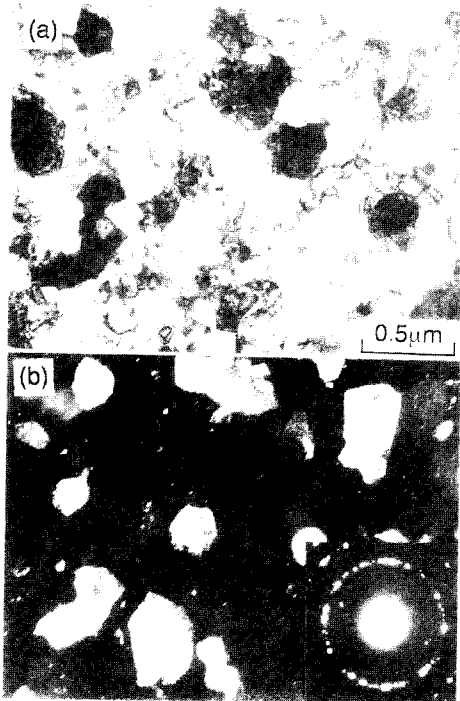


그림 2. 볼밀링에 의해 제조된 순철분말 소결체의 TEM 사진 (a) bright field 상 (b) dark field 상.

구하기 위한 수단으로서 많이 연구되어져 왔으나, 최근에는 실용화를 위한 응용연구가 스테인레스강과 순철을 대상으로 활발히 추진되고 있다. 특히 볼밀링법에 의해 저온소결특성이 우수(923 K에서 소결완료)하고 소결 후 결정립크기가 200 nm 이하인 순철분말이 개발되어, 밀링에 의해 제조된 나노결정립 고강도 기계부품이 곧 실용화되리라 예상된다.

4.2 나노입자분산 분산강화형 합금제조^{12,13)}

분산강화형 구조재료로서는 산화물입자를 원료로 하여 기계적합금화법에 의해 제조된 Ni기 ODS 합금의 실용화 이래, Al기 합금, Fe기 등에 산화물 입자를 출발원료로 하여 기계적합금화법의 적용이 시도되고 있다. 특히 최근에는 출발원료로서 산화물 입자가 아닌 metal-alkoxide를 원료로 하여 기계적합금화 공정으로 나노크기의 산화물입자가 분산된 ODS-Ni 합금분말을 제조할 수 있게 되었다. 이들 합금분말은 종래의 ODS 합금과 달리 열간가공공정을 거치지 않고 고도 보통의 소결에서도 용이하게 소결되는 특징을 가지고 있어, 우수한 내열성을 가진 다양한 종류의

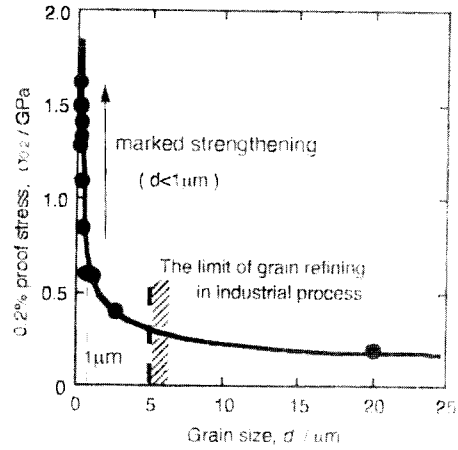


그림 3. 볼밀링에 의해 제조된 순철분말 소결체의 기계적특성.

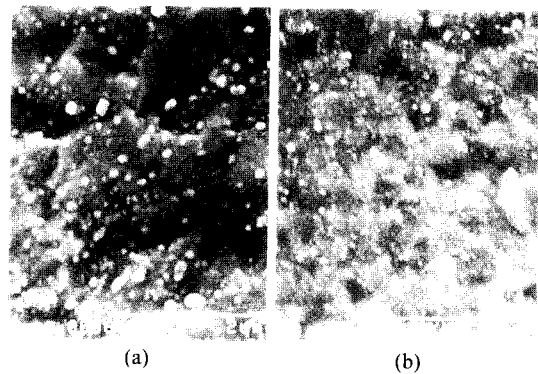


그림 4. 1473 K에서 소결된 산화물분산 Ni합금 소결체의 SEM사진 (a) Ni-Al₂O₃ (b) Ni-Y₂O₃.

합금에의 응용개발이 기대되고 있다. 그중에서 소결성이 우수한 Cu-Al₂O₃계는 열간압출을 필요로 하지 않기 때문에 종래에는 불가능한 대형 빌렛의 제조가 가능할 뿐만 아니라, 높은 전기전도율과 기계적 강도를 필요로 하는 각종 중전기(重電氣)기기에의 응용이 기대된다. 또한 기계적합금화법에 의해 나노크기의 Al₂O₃가 미세분산된 Ni-Al₂O₃계 용융탄산염 연료전지용 다공질 가스확산 전극(운전온도: 873 K 이상)은 종래의 Ni기 합금에 비하여 크리프 저항성과 소결 저항성이 현저하게 개선되는 것이 실증되고 있다.

4.3 밀링에 의한 교환스프링 자성재료 제조¹⁴⁾

기계적합금화공정은 미세한 결정립을 가진 재료의

개발에 적합하여, 자성재료의 결정립크기를 단자구(單磁區)구조가 될 때까지 미세화시켜 보자력을 향상시키고자하는 연구가 많은 희토류 질화물을 대상으로 하여 진행되어져 왔다. 그러나 제조된 분말은 등방성이기 때문에 자성재료에 있어서는 잔류자속밀도가 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다. 그러나 결정립이 미세화되어 나노크기가 되면 결정립을 횡단하여 자기모멘트에 교환효과가 작용하여 잔류자속밀도가 포화자속밀도에 근접하는 현상이 일어나는 것이 발견되어, 제조된 분말이 결정학적으로 등방적이라 하더라도 결정립이 충분히 작으면 잔류자속밀도를 비교적 크게 하는 것이 가능할 것이 기대되어, 자성재료에의 기계적합금화법의 응용이 새롭게 주목받고 있다. 잔류자속밀도를 더욱 크게 하기 위해서는 포화자속밀도를 크게 하여야 한다. 포화자속밀도는 연자성재료가 강자성재료보다 크다. 따라서 포화자속밀도가 큰 연자성재료를 강자성재료와 함께 기계적합금화공정을 이용하여 나노크기 범위로 혼합하여 잔류자속밀도가 큰 강자성재료(교환스프링자석)를 개발하고자하는 연구가 $\alpha\text{-Fe/Sm}_2(\text{Fe.M})_{17}\text{N}_x$, $\alpha\text{-Fe/Nd}(\text{Fe, TM})_{12}\text{N}_y$ 계 등을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 새로운 자성재료는 기계적합금화법의 장점인 결정립 미세화를 극한까지 요구하고 기계적 합금화법의 약점인 등방성을 보완할 수 있는 것으로 기계적합금화법과 자성재료의 매우 흥미 있는 조합으로 향후 발전이 기대된다.

4.4 나노입자분산 열전반도체 제조^{15,16)}

열에너지와 전기에너지를 고체상태에서 직접 상호 변환시키는 열전재료는 열전냉각(광통신, 휴대용 쿨러, 냉장고 등)과 열전발전(우주선 전원, 자동차 배기열 발전, 연료전지 배열 발전 등)에 광범위하게 응용되고 있다. 열전재료의 에너지변환 효율은 재료의 전기비저항과 열전도도에 의존한다. 높은 에너지변환 효율을 얻기 위해서는 낮은 전기비저항과 낮은 열전도도가 동시에 요구된다. 이러한 재료특성은 일반적으로 동시에 달성하기 어려운 재료특성으로, 이러한 요구특성 때문에 열전재료의 에너지변환효율 향상에는 그 한계가 있어 왔다. 그러나 최근 기계적합금화법에 의해 나노크기의 제 2상을 열전재료에 균일 분산시킴으로서 전하(carrier)의 전도에는 크게 영향을 미치지 않고 격자(phonon)산란을 극대화시켜 열전반

도체의 에너지변환효율을 비약적으로 향상시킬 수 있음이 실증되고 있다. 이러한 열전반도체의 에너지변환 효율향상은 재료에 있어서 일반적으로 서로 종속적인 전기적 특성과 열적 특성의 독립적 제어라는 측면에서 주목할 결과로서, 열전재료뿐만 아니라 다른 기능재료의 열적 특성과 전기적 특성의 독립적 제어에 기계적합금화법의 응용이 향후 기대된다.

4.5 mechanochemical 효과를 이용한 나노입자 제조^{8,17)}

볼밀링을 이용한 분말제조 공정은 분말입자 제조 방법 중에서도 break down 공정으로 인식되어, 일반적으로 입자의 미세화에 그 한계가 있어 1 μm 이하의 입자크기를 가지는 분말은 제조가 곤란한 것으로 인식되어져 왔다. 그러나 볼밀링을 이용한 기계적합금화법은 원료의 변형, 파괴 등과 같은 원료의 물리적변화 뿐만 아니라 원료를 구성하는 원자/분자구조에 영향을 미쳐 원료의 화학적특성의 변화를 유발한다. 이러한 화학적특성의 변화는 이종 원료간의 화학반응성을 향상시켜 밀링중에 새로운 화학종의 생성을 유발하게 되고, 이러한 현상을 mechanochemical 효과라 한다. 이러한 mechanochemical 효과를 분말입자제조에 적극적으로 활용하여 나노크기의 입자를 제조하고 있다. 일례로서 금속염화물을 금속 Na 또는 CaO 와 함께 볼밀링하면 mechanochemical 반응에 의해 밀링중에 금속초미립자+산화물초미립자+NaCl(또는 CaCl₂)이 생성되고, NaCl 또는 CaCl₂를 물에 녹여내면 순금속의 나노입자를 얻을 수 있다.

이러한 mechanochemical 효과는 나노분말입자의 제조뿐만 아니라, 분자설계, 재료합성, 자원처리, 자원 리사이클링 등에도 그 적용이 시도되고 있다.

5. 결 언

기계적합금화법은 1970년대부터 금속에의 응용이 시작되어 30년이 경과하였다. 볼밀링의 수단이 간단하고 대상으로 하는 재료에 거의 한계가 없는 이유로 많은 연구가 수행되어져 왔다. 그 결과 이몰퍼스상과 같은 준안정상과 나노결정구조재료의 제조가 가능함이 명확해졌다. 현재 많은 분야에서 기계적합금화법의 응용이 시도되고 있으며, 그 중에서도 ODS 합금과 나노입자 분야는 산업으로서 어느 정도 생산

이 이루어지고 있다. 최근에는 재료의 나노구조화의 한 수단으로서 새롭게 인식되기 시작하고 있으며, mechanochemical 현상을 이용한 각종 무기·유기물 예의 응용이 산업의 발전주기와 맞물려 향후 그 발전이 기대된다.

참고문헌

1. 久保輝一郎: 無機物のメカノケミストリー, 綜合技術出版, 동경, (1987).
2. J. S. Benjamin: *Met. Trans.*, **1** (1970) 2943.
3. A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikov and V. A. Barinov: *Phys. Met. Metall.*, **52** (1981) 50.
4. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough: *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983) 1017.
5. H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson: *Adv. Powder Metall.*, **1** (1989) 111.
6. J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill and W. L. Johnson: *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 1980.
7. Special Issue on Mechanical Alloying, *Materials Transactions JIM*, **36** (1995) 83.
8. P. G. McCormick: *Materials Transactions JIM*, **36** (1995) 161.
9. 이길근, 김성규, 김우열: 한국분말야금학회지, **7** (2000) 189.
10. S. Takaki and Y. Kimura: *J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **46** (1999) 1235.
11. 石橋良, 阿部輝宣, 青野泰久: *Proc. of Supermaterials*, (2001) 193.
12. Y. Arami and O. Iwatsu: *J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **45** (1998) 981.
13. 高橋輝男: *金屬*, **65** (1995) 1029.
14. 梅本實: *金屬*, **65** (1995) 1111.
15. 이길근, 하국현, 김병기, 이동원: 대한금속학회지, **37** (1999) 64.
16. 永井宏, 眞島一彦, 勝山茂: *金屬*, **65** (1995) 1037.
17. 仙名一保: *金屬*, **69** (1999) 1047.