

비고용 Cu₃₀Mo₇₀계 혼합분말의 기계적 합금화 효과

이충효 · 이성희 · 이상진 · 권영순*

목포대학교 신소재공학과

*울산대학교 지역협력연구센터

Mechanical Alloying Effect in Immiscible Cu₃₀Mo₇₀ Powders

Chung-Hyo Lee, Seong-Hee Lee, Sang-Jin Lee and Young-Soon Kwon*

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

*Regional Research Center, ReMM of University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 8 January 2003 ; Accepted from 12 February 2003)

Abstracts Lee *et al.*¹⁾ reported that a mixture of Cu and Ta, the combination of which is characterized by a positive heat of mixing, ΔH_{mix} of +2 kJ/mol, can be amorphized by mechanical alloying(MA). 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 is the binary Cu₃₀Mo₇₀ with $\Delta H_{\text{mix}}=+19$ kJ/mol. The mechanical alloying was carried out using a Fritsch P-5 planetary mill under Ar gas atmosphere. The vial and balls are made of Cu containing 1.8-2.0 wt.%Be to avoid contaminations arising mainly from Fe when steel balls and vial are used. The MA powders were characterized by the X-ray diffraction, EXAFS and thermal analysis. We conclude that two phase mixture of nanocrystalline fcc-Cu and bcc-Mo with grain size of 10 nm is formed by the ball-milling for a 3:7 mixture of pure Cu and Mo, the evidence for which has been deduced from the thermodynamic and structural analysis based on the DSC, X-ray diffraction and EXAFS spectra.

Keywords : Positive heat of mixing, Mechanical alloying, Extended X-ray absorption fine structure, Nanocrystalline

1. 서 론

기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)에서 고상반응에 의한 비정질화 기구는 혼합엔탈피(heat of mixing) $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 인 합금계에 대하여 Schwarz *et al.*에 의하여 보고되었다²⁾. 그들은 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 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 생성과정과 동일하다고 하였다³⁾.

한편 $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ 로 원자간 화학적 결합력이 존재하지 않는 비고용 합금계에 대해서도 강제고용체나 비정질상의 생성이 보고되고 있다⁴⁻⁸⁾. Lee *et al.*은 $\Delta H_{\text{mix}} = +2$ kJ/mol인 Cu-Ta계의 MA를 행하여 EXAFS, 중

성자회절, 전자물성 및 발열량평가 등을 통하여 비정질화 과정을 보고하였다^{1,9-12)}. 이것은 MA에 의하여 Cu-Ta계 혼합분말의 자유에너지가 비정질상의 그것보다 높은 상태로 여기되어 반응이 진행되는 것을 의미한다. 즉 볼밀시 결정립의 미세화나 입자내부 strain의 축적에 의한 기계적 에너지의 축적을 통하여 고상반응이 진행되는 과정(Mechanically Driven Solid State Amorphization: MD-SSA)이라 하였다¹³⁾.

본 연구에서는 ΔH_{mix} 가 Cu-Ta계보다 +19 kJ/mole¹⁴⁾로 훨씬 큰 Cu-Mo계에 MA법을 적용하여 강제고용체나 비정질상등 비평형상 생성가능성을 조사하여 Cu-Ta계의 결과와 비교 고찰하였다. 특히 얻어진 Cu-Mo 분말 시료에 대하여 볼밀처리에 따른 상변화, 결정구조 및 열적 성질을 X선 회절, EXAFS 및 열분석으로 조사하여 이 계에 있어서 MA 효과를 명확히 밝히고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 고순도 화학제 Cu(99.9%, 평균입경 150 μm) 및 Mo(99.9%, 평균입경 3 μm)분말을 Cu₃₀Mo₇₀ 조성이 되도록 하였다. 불밀중 분위기 가스로의 치환이 가능하도록 불밀용기를 설계, 제작하여 기계적 합금화를 행하였다. 불밀처리하는 고에너지 유전형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)를 이용하였고 내용적 80cc 용기 및 Φ10 mm 볼을 사용하였다. 불밀용기 및 볼로부터의 불순물 혼입을 최소화하기 위하여 용기 및 볼의 재질을 Cu-Be(1.8-2.0 wt.% Be)제로 하였다.

얻어진 분말시료에 대하여 불활성 가스로 치환된 glove box내에서 처리된 후 X선 회절장치, 열분석기를 통하여 결정구조변화, 발열반응 및 미세조직을 조사하여 Cu-Mo계의 기계적 합금화 효과를 고찰하였다. 또한 MA에 의하여 얻어진 분말시료의 local atomic structure를 분석하기 위하여 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure, Photon Factory at Tsukuba)실험에 의한 구조해석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 비고용 Cu-Mo계의 평형상태도를 나타내었다¹⁵⁾. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Cu-Mo계는 Mo의 용점이 Cu의 그것에 비하여 상대적으로 매우 크며 ΔH_{mix}>0로 고상에서 뿐만이 아니라 액상에서조차 상호 혼합되지 않아 2액상이 분리되는 전형적인 비고용계이다¹⁴⁾. Fig. 2에는 Cu₃₀Mo₇₀ 조성의 혼

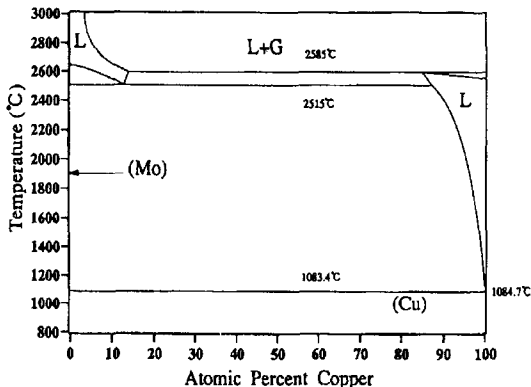


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of immiscible Cu-Mo system.

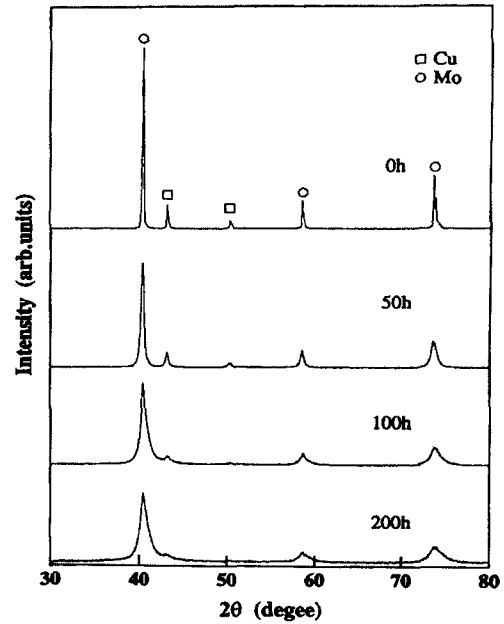


Fig. 2. XRD spectra of Cu₃₀Mo₇₀ powders as a function of total milling time.

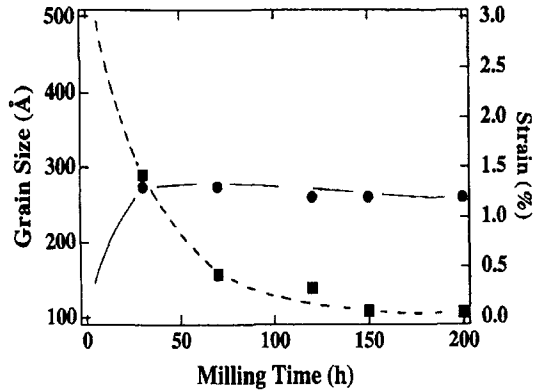


Fig. 3. Milling time dependence of bcc-Mo grain size(■) and internal strain(●) for ball-milled Cu₃₀Mo₇₀ powders.

합분말을 불활성 Ar 분위기 중에서 200 hr까지 불밀 처리 하였을 때의 X선 회절분석에 의한 구조변화를 나타내었다. 불밀링을 50 hr까지 행하면 Cu 및 Mo 결정립의 미세화, 입자내부 strain의 축적에 의하여 회절선 peak는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다. 한편 200 hr까지 불밀링을 계속하면 fcc-Cu의 회절선은 거의 소멸하나 bcc-Mo결정의 회절선 peak는 뚜렷이 존재하여 고용체 형성에 의한 회절선의 shift나 새로운 생성상이 관찰되

지 않는 것으로부터 이 합금계에서 MA에 의한 비정 질상이나 강재고용체로의 상변화가 일어나지 않음을 알 수 있었다.

한편 회절선의 broadening은 볼밀처리에 따른 밀링 분말의 결정립사이즈의 미세화와 결정결함의 도입에 의한 것으로 Hall-plot⁶⁾에 의하여 결정립 미세화 효과 및 격자 strain의 기여를 각각 평가 할 수 있다. Fig. 3에는 볼밀링 시간에 따른 Mo 결정립 크기 및 strain 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 결정립 크기는 MA초기에 급격하게 감소한 후 200 시간 MA를 행한 분말시료는 결정립이 10 nm로 매우 미세한 나노결정임이 확인되었다. 또한 고분해능 투과전자현미경을 통한 국소영역의 미세구조를 관찰한 결과 면간격이 2.09Å 및 2.23Å으로 다른 2개의 결정립이 뚜렷이 관찰되었는데 이것은 각각 순금속 Cu(111) 및 Mo(110)에 해당하며 그 크기가 모두 10 nm 정도임을 확인 할 수 있었다. 한편 입자내부 strain은 MA초기인 50 hr 볼밀처리로 포화값인 1.2%에 도달한 후 변화하지 않았다.

Cu₃₀Mo₇₀ 조성의 혼합분말에 대한 MA효과를 원자 level의 구조변화로부터 알아보기 위하여 EXAFS 측

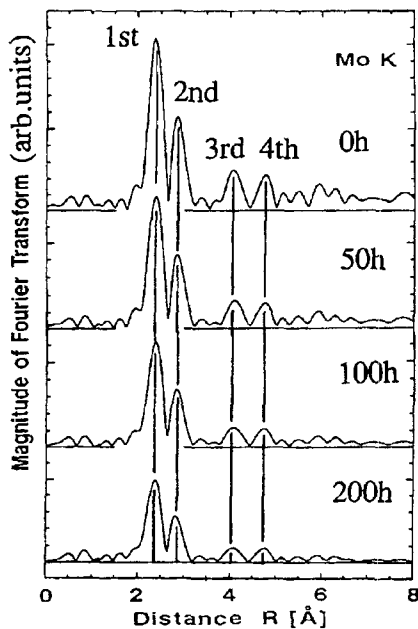


Fig. 4. Magnitude of fourier transform of EXAFS function above the Mo-K edge for Cu₃₀Mo₇₀ powders as a function of total milling time.

정을 실시하였다. Fig. 4에는 각 시간동안 MA를 행한 Cu₃₀Mo₇₀ 혼합분말의 Mo-K 흡수단의 EXAFS를 Fourier변환하여 얻어진 2체분포함수를 나타내었다. 이것은 원점에 Mo원자가 위치한다고 가정할 때 그 주위의 원자배열에 관한 정보를 제공해준다¹¹⁾. 그림에서 보여주듯이 MA를 실시하지 않은 시료(0 h)에서는 bcc-Mo 결정의 전형적인 장거리질서에 대응하는 제4 인접위치(nearest neighbor)까지 peak가 존재함을 알 수 있다. 여기서 MA를 200 h까지 계속 실시하면 Mo원자에 특유한 제4 인접위치까지 peak shift나 새로운 peak가 나타나지 않으며 이것은 Mo원자 주위의 local atomic structure에 변화가 전혀 없음을 보여주는 것이다. 한편 MA 200 h의 경우 MA 0 h에 비하여 제1, 2 인접위치 peak의 강도가 감소하여 결정립미세화 및 격자결함이 크게 도입되었음을 알 수 있다. 이와같이 X선 회절 및 EXAFS 관찰로부터 Cu₃₀Mo₇₀ 조성의 혼합분말을 200시간까지 MA처리하면 합금화는 진행되지 않으며 순금속 Cu 및 Mo이 10 nm정도로 미세화된 나노결정의 혼합상이 얻어지는 것으로 판단된다.

Cu-Mo계와 같이 $\Delta H_{mix} > 0$ 로 원자간 화학적 결합력이 존재하지 않는 비고용 합금계에서 MA에 의하여 비평형상이 생성된다면 이것은 볼밀시 결정립의 미세화나 입자내부 strain에 의한 기계적 에너지의 축적을 통하여 계의 자유에너지를 여기시켜 고상반응이 진행된다고 하였다¹³⁾. MA에 있어서 계에 축적되는 에너지는 DSC spectrum의 1st와 2nd run으로 둘러싸인 면적, ΔH_f 로부터 계산할 수 있다⁹⁾. Fig. 5에는 200 시간 MA를 실시한 Cu₃₀Mo₇₀ 조성의 혼합분말을 승온속도 20°C/min.로 600°C까지 승온시킨 후 실온까지 냉각시킨 시료의 X선 회절 결과를 나타내었다. 승온에 의해 Cu(111) 및 Cu(200)의 회절선과 Mo에 의한 회절선이 명확하게 나타나고 다른 생성상이 관찰되지 않았다. 여기서 Mo 및 Cu 회절선 강도의 증가는 결정립 성장과 밀링분말의 입자내부 strain완화에 의한 것이다. 즉 DSC spectrum의 1st과 2nd run으로 둘러싸인 면적은 볼밀시 계에 축적된 에너지로서 간주할 수 있다.

Fig. 6은 MA에 의해 계에 축적된 에너지, ΔH_f 의 볼밀 시간의존성을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 ΔH_f 값은 100시간 MA까지 급격히 증가하다가 200시간에 5 kJ/mol로 포화됨을 알 수 있

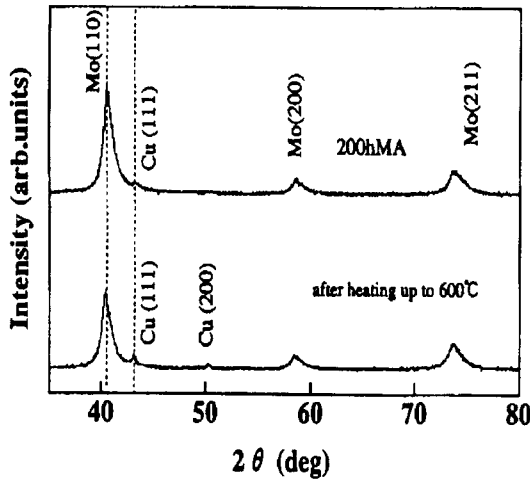


Fig. 5. XRD pattern of Cu₃₀Mo₇₀ powders ball-milled for 200 h and that after heating up to 600°C in the DSC measurement.

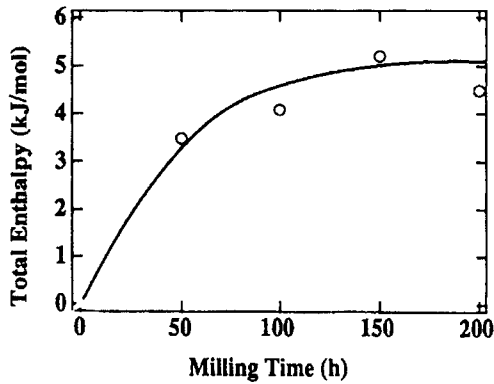


Fig. 6. Total enthalpy calculated from DSC spectra for Cu₃₀Mo₇₀ powders ball-milled for various milling time.

다. 한편 Miedema *et al.*¹⁴⁾은 천이금속을 포함한 대부분의 2원 합금계에 대하여 각종 생성상의 형성엔탈피 계산을 행하였다. 그들에 의하면 fcc-Cu와 bcc-Mo를 자유에너지의 원점으로 취하고 비정질상이 액상과 같은 구조라고 가정하였을 때 Cu₃₀Mo₇₀ 조성 혼합분말과 비정질상의 에너지차 즉 이 계에서 비정질화에 필요한 에너지는 30 kJ/mole로 평가하였다. Fig. 6에서 보여주듯이 MA에 의하여 이 계에 축적된 에너지는 5 kJ/mole로 비정질화에 필요한 30 kJ/mole의 1/6에 해당함을 알 수 있다. 이와같이 열역학적인 평가로부터도 Cu₃₀Mo₇₀ 혼합분말의 MA에서는 합금화는 물론 비정질화가 매우 어려우며 이것은 계의 혼

합엔탈피가 Cu-Ta계에 비하여 $\Delta H_{mix} = +19$ kJ/mol로 큰 정의 값을 가지기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) Cu₃₀Mo₇₀ 혼합분말을 Ar가스 분위기 중에서 200시간까지 기계적 합금화시킨 결과 고용체의 생성 등 합금화가 관찰되지 않았으며 fcc-Cu 및 bcc-Mo의 결정립 크기가 모두 10 nm인 Nanocrystalline 혼합상을 얻을 수 있었다.

2) MA시 EXAFS에 의한 local atomic structure를 조사한 결과 200시간까지 불필을 실시하여도 Mo의 전형적인 bcc 결정구조가 그대로 유지됨을 알 수 있었다.

3) MA에 의하여 계에 축적된 에너지는 5 kJ/mol로 비정질화에 필요한 30 kJ/mol보다 매우 작아 비정질상이 생성되기에는 열역학적으로 곤란함을 알 수 있었다.

4) 200시간 MA를 실시한 Cu₃₀Mo₇₀ 조성의 혼합분말을 600°C까지 승온시켜도 가열에 의한 새로운 생성상은 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 지역협력연구센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani: *Mat. Sci. Forum*, **88-90** (1992) 399.
2. R. B. Schwarz, R. RPetch and C. K. Saw: *J. Non-Cryst. Solid*, **76** (1985) 281.
3. R. B. Schwarz and W. L. Johnson: *Phys. Rev. Letters*, **51** (1983) 415.
4. K. Uenishi, K. F. Kobayashi, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Mater. Sci. & Eng.*, **A134** (1991) 1342.
5. J. Kuyama, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1991) L854.
6. Y. Ogino and R. Sakai: *J. Non-Cryst. Solid*, **117/118** (1990) 737.
7. 김진천, 고병휴, 오승탁, 문인형: *한국분말야금학회지*, **3** (1996) 33.
8. 류성수, 문인형: *한국분말야금학회지*, **5** (1998) 220.

9. C. H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani: *J. Phase Equilibria*, **14** (1993) 167.
10. U. Mizutani, C. H. Lee, T. Fukunaga, M. Takaki and K. Tanaka: *Mat. Sci. Forum*, **88-90** (1992) 407.
11. K. Sakurai, Y. Yamada, C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani: *Mat. Sci. Eng.*, **A134** (1991) 1414.
12. U. Mizutani and C. H. Lee, *Mater. Trans., JIM* **36** (1995) 210.
13. R. B. Schwarz and C. C. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1983) 146.
14. F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen: *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, (1988).
15. T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM (1990).
16. W. H. Hall: *J. Inst. Met.*, **75** (1950) 1127.