

## Fabrication of nonequilibrium alloy powders in immiscible Cu-Nb system by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee<sup>†</sup>

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

(Received September 20, 2006)

(Accepted October 2, 2006)

**Abstract** Mechanical alloying (MA) by high energy ball mill of pure copper and niobium powders was carried out under the Ar gas atmosphere. The supersaturated solid solution can be produced in the range up to  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-30$ ) by MA for 120 hrs, as demonstrated by X-ray diffraction, DSC analysis and the electronic studies through a change in the superconducting transition in the low-temperature specific heat. The  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  samples ball-milled for 120 hrs exhibit only a broad exothermic heat release. The total energy,  $\Delta H_t$  accumulated during MA for the mixture of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  powders increased with milling time and approached the saturation value of 7.5 kJ/mol after 120 h of milling. It can be seen that the free energy difference between the supersaturated solid solution and the mixture of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  powders is estimated to be 7 kJ/mol by Miedema *et al.* Hence it is thermodynamically possible to assume the formation of a supersaturated solid solution phase in this system.

**Key words** Mechanical alloying, Immiscible Cu-Nb system, Supersaturated solid solution, Total enthalpy, Superconducting transition

## 기계적 합금화에 의한 비고용 Cu-Nb계 비평형 합금의 제조

이충효<sup>\*</sup>

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2006년 9월 20일 접수)

(2006년 10월 2일 심사완료)

**요약** 본 연구에서는 순 Cu 및 Nb 혼합분말에 대하여 Ar 분위기 중 고에너지 볼밀처리를 실시하여 기계적 합금화(MA) 효과를 조사하였다.  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-50$ ) 조성의 혼합분말을 각각 120시간까지 MA 처리한 결과, Cu의 bcc-Nb 과포화 고용체가 30 at% Cu까지 넓어짐을 X선 회절분석, DSC 열분석 및 저온비열 측정을 통한 초전도 전이온도 변화로부터 알 수 있었다. 120시간 MA 처리한  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  조성합금의 열분석 결과 broad한 발열반응만이 관찰되었으며, 볼밀 처리에 의하여 계에 축적되는 에너지는 볼밀시간에 따라 증가하여 7.5 kJ/mol 에 포화됨을 알 수 있었다. Miedema *et al.*의 계산에 의하면  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  혼합분말과 과포화 고용체의 자유에너지 차가 7 kJ/mol이며, 본 연구에서 MA에 의하여 계에 축적된 에너지 값과 거의 같은 사실로부터 이 계에서 열역학적으로 과포화 고용체가 충분히 얻어질 수 있음을 나타내는 것으로 판단된다.

### 1. 서론

지금까지 기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)는 혼합엔탈피(heat of mixing,  $\Delta H_{\text{mix}}$ )가  $\geq 0$ 인 합금계에 대하여 많은 연구보고가 있다[1-5]. 특히 MA에 의한 비정질화 기구는 혼합엔탈피,  $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 인 합금계에 대하여 Schwarz *et al.*에 의하여 보고되었다[6]. 그들은  $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 인 고용합금계의 경우 비정질화는 원자간 화학적 결합

력 즉 계의 자유에너지를 낮추기 위해 반응이 진행되는 과정(Chemically Driven Solid State Amorphization : CD-SSA)으로 근본적으로 다층막의 저온열처리에 의한 비정질상 생성과정과 동일하다고 하였다[6].

한편  $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ 로 원자간 화학적 결합력이 존재하지 않는 비고용 합금계에 대해서도 강제고용체나 비정질상의 생성이 보고되고 있다[7-10]. 이것은 MA에 의하여 비고용계 혼합분말의 자유에너지가 비정질상의 그것보다 높은 상태로 여기되어 반응이 진행되는 것을 의미한다. 즉 볼밀 시 결정립의 미세화나 불균일 strain에 의한 기계적 에너지의 축적을 통하여 고상반응이 진행되는 과정 (Mechanically Driven Solid State Amorphization :

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2490

E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

MD-SSA)이라고 할 수 있다[11]. 여기서 비고용계의 기계적 합금화는 평형상으로서의 합금화가 불가능한 원소 간의 혼합을 의미하며 신소재의 창제수단으로서 MA법의 응용이 기대된다.

Cu계 합금의 경우 Cu-Mo, Cu-Nb, Cu-Ta, Cu-V 및 Cu-Fe 등 모두  $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ 으로 비고용계가 다수 존재한다. 예를 들면 Cu-Ta계는 상도에서 알 수 있듯이 완전히 Cu와 Ta로 상분리하는 계이며 평형상태에서는 합금화가 불가능하다[12]. 과연 이와 같은 계에서도 MA에 의하여 원자 level의 혼합을 통한 평형 또는 비평형 합금이 얻어질 수 있을까 하는 것은 매우 흥미있는 문제이며 신소재 개발이라는 관점에서도 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 혼합엔탈피가 정인 비고용 Cu-Nb계에 대하여 MA에 의한 합금화 또는 비평형상의 생성 거동을 조사하였다. Cu-Nb계는  $\Delta H_{\text{mix}}$ 가 +4 kJ/mol인 전형적인 비고용 합금계이다[13]. 본 연구에서는 각각의 혼합분말에 대한 볼밀처리를 실시하여 비평형상을 제조하고, 얻어진 분말시료에 대하여 회절실험, 열분석, 미세구조 평가를 실시하여 생성상을 고찰하였다. 본 연구에서 실시한 MA에 의한 Cu계 비평형 합금의 제조는 실용 나노구조재료의 개발이라는 관점에서 매우 중요하다고 할 수 있겠다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 Cu(99.9 %, 평균입경 150  $\mu\text{m}$ ) 및 Nb(99.5 %, 평균입경 45  $\mu\text{m}$ ) 분말을  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x=5-50$ ) 조성이 되도록 혼합하여 출발원료로 각각 적용하였다. 기계적 합금화는 불활성 Ar 가스 분위기에서 유성형 볼밀장치(Fritsch P-5)로 실시하였다. 볼밀용기 및 볼의 재질을 Cu-Be(1.8~2 % Be)제로 사용하여 불순물 혼입을

최소화하였다. 출발원료는 20 g이었으며 볼과 분말시료의 중량비는 7 : 1로 하였다. 유성형 볼밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 mode로 볼밀처리하여 온도 상승을 최대한 억제하였다.

MA 처리시 생성된 분말시료는 표면적이 크기 때문에 산화에 특히 주의를 하지 않으면 안된다. 본 실험에서는 고순도 Ar 가스로 치환된 진공형 Glove box 내에서 시료처리를 행하여 산소 및 불순물의 혼입이 최소가 되도록 하였다.

기계적 합금화시킨 분말시료의 볼밀시간에 따른 상변화, 고상반응정도, 미세구조를 조사하기 위하여 X선 회절실험, 열분석 및 주사전자현미경(SEM) 관찰을 각각 실시하였다. X선 회절장치는 Rigaku제 D/max.2200로 graphite 만곡결정 모노크로메타를 장착하여 Cu-K $\alpha$  특성 X선( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ )을 이용하였다. 정성분석의 경우에는 continuous scan mode로 2 deg/min의 scan speed,  $2\theta = 20\sim 100^\circ$  범위에서 회절실험을 행하였으며, 정밀한 측정을 위해서는 step scan mode로 측정을 행하였다. 열분석은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 승온속도  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 실시하였다. 분말시료의 조성분석은 SEM에 설치된 EPMA 및 질소산소 동시분석계를 사용하였다. 또한 직류단열법에 의한 Cu-Nb계 MA 분말의 저온비열을 측정하여 합금화에 따른 초전도 천이온도,  $T_c$  변화를 조사

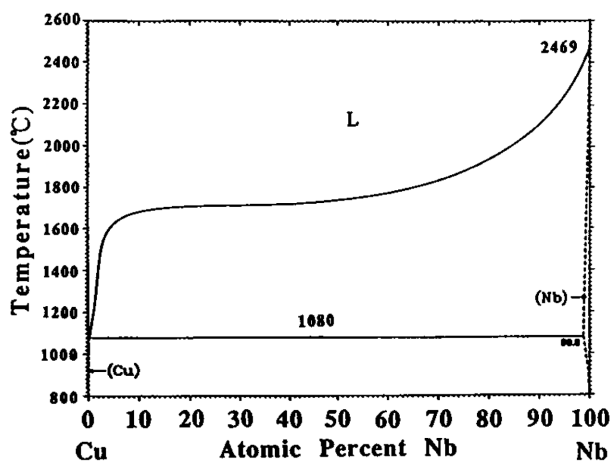


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of immiscible Cu-Nb system.

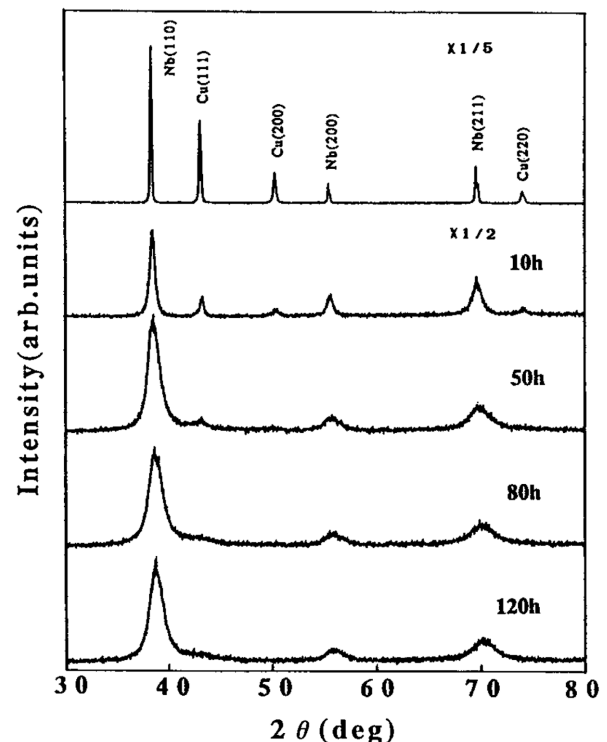


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  powders as a function of total milling time.

하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Cu-Nb계 평형상태도를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 성분원소의 융점차가 매우 크며, 1080°C에서 Cu에 대한 Nb의 고용도는 0.1 at%, Nb에 대한 Cu의 고용도는 1.2 at%에 지나지 않는다[12]. 이 합금계는 실온에서 서로 고용영역이 거의 존재하지 않으며 전형적인 비고용계이다. 또한 순 Nb는 초전도 천이 온도,  $T_c$ 가 9.50 K[14]이며 만약 MA에 의해서 Cu와 Nb의 합금화가 진행된다면 이에 따라  $T_c$ 가 감소되어 비열의 측정으로부터 그 변화를 관찰할 수 있다.

Fig. 2에는  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  조성의 혼합분말을 불활성 Ar 분위기 중에서 120시간까지 불밀처리 하였을 때의 X선 회절분석에 의한 구조변화를 나타내었다. 불밀링을 80시간까지 행하면 Cu의 회절선은 거의 소실되고 120시간 후에는 bcc 회절패턴만이 관찰된다.

Fig. 3에는 Fig. 2의 회절패턴 중 bcc (110) 회절피크를 확대하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Cu의 Nb 고용체 생성에 따른 bcc (110) 피크의 고각으로 shift가 MA 120시간까지 관찰되어, 적어도 이 합금계의 합금화를 위해서 120시간 이상의 불밀처리가 필요함을 알 수 있다.

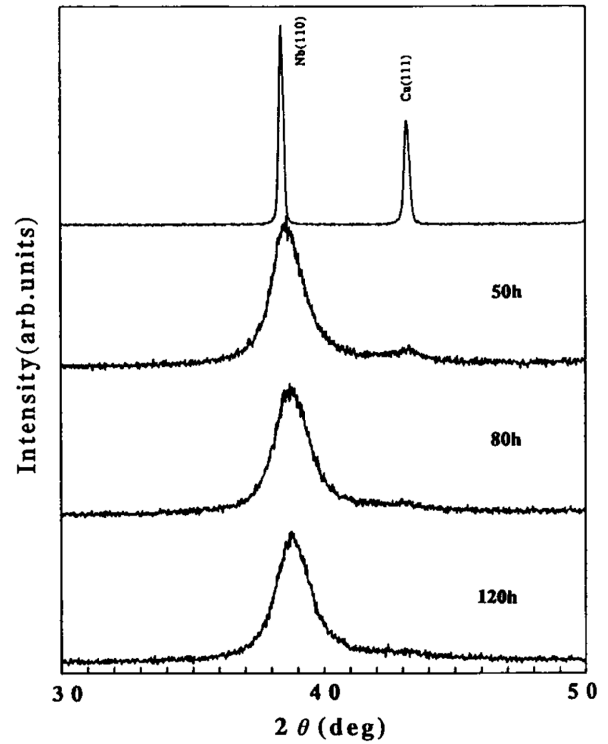


Fig. 3. The change in bcc (110) peaks of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  MA powders as a function of total milling time.

Fig. 4는  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  혼합분말의 MA에 따른 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그

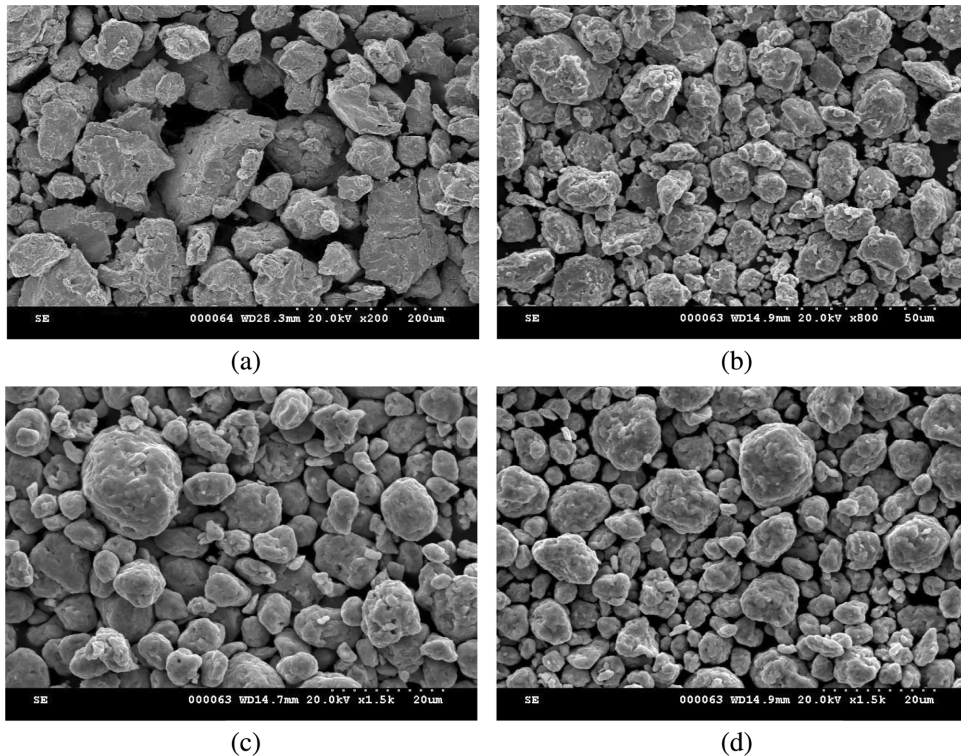


Fig. 4. Scanning electron micrographs of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  powders mechanically alloyed for (a) 10 h, (b) 50 h, (c) 80 h, and (d) 120 h.

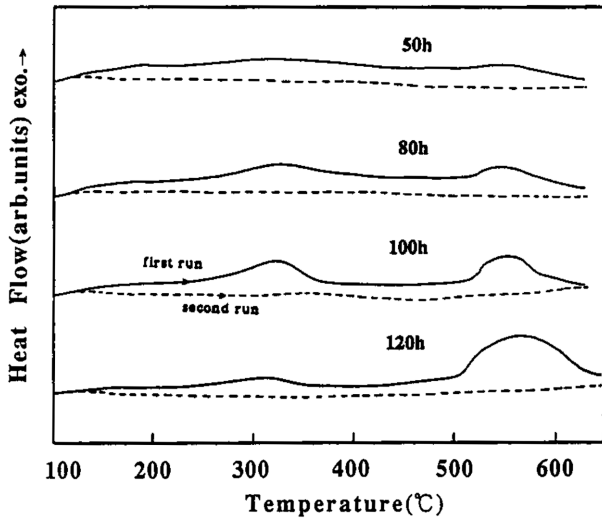


Fig. 5. DSC spectra of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  powders as a function of total milling time.

림에서 볼 수 있듯이 MA 10시간에는 순 Cu 및 순 Nb 냉간압접에 의하여 입자가 100~150  $\mu\text{m}$  정도까지 커지고 불규칙한 각형 입자형상을 하고 있다(Fig. 4a). 한편 MA를 120시간까지 계속 실시하면 Fig. 4(b-d)에서 보여 주듯이 입자가 점차 미세해지며 최종적으로 평균입경 5~10  $\mu\text{m}$ 의 매우 균일한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있었다.

MA에 의하여 얻어진 합금분말의 상변화를 알아보기 위하여 열분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 MA 시료에서 뚜렷한 발열피크는 관찰되지 않았으며 넓은 온도범위에 걸쳐 broad한 발열반응을 나타내었다. Fig. 6에는 120 시간 MA 처리한 시료에 대하여 430°C 및 630°C까지 각각 승온 시킨 후 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. 그림에서 보여 주듯이 생성된 bcc 과포화 고용

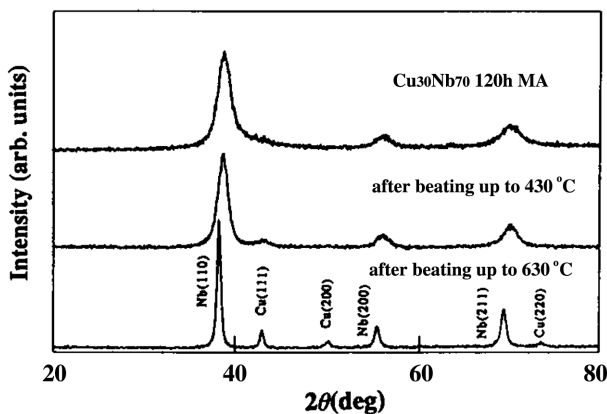


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  MA powders for 120 hrs and subsequently heated up to 430°C and 630°C in the DSC measurement, respectively.

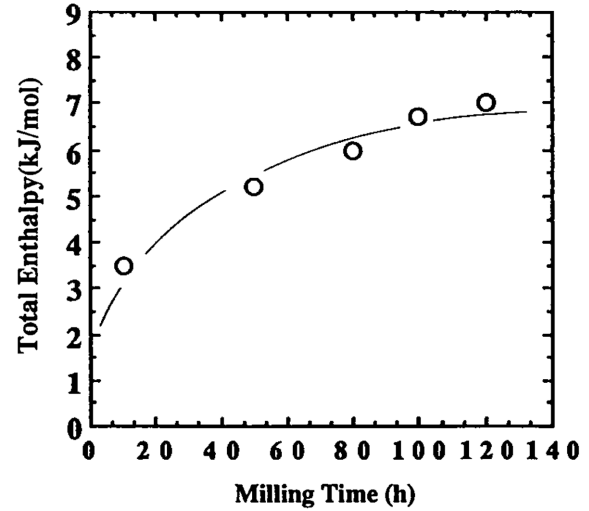


Fig. 7. Total enthalpy calculated from DSC spectra for  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  powders ball-milled for various milling time.

체는 570°C에서 큰 발열반응 후 평형상으로 결정화됨을 알 수 있다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 DSC 측정은 2회씩 실시하였으며 1st run과 2nd run 후 X선 회절패턴으로부터 열분석 후 시료는 MA 0시간 상태와 거의 동일하며, 이 상태는 2nd run 후에도 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 5의 1st run과 2nd run에 의해 둘러싸인 면적은 MA에 의해 계에 축적된 총에너지,  $\Delta H_t$ 에 해

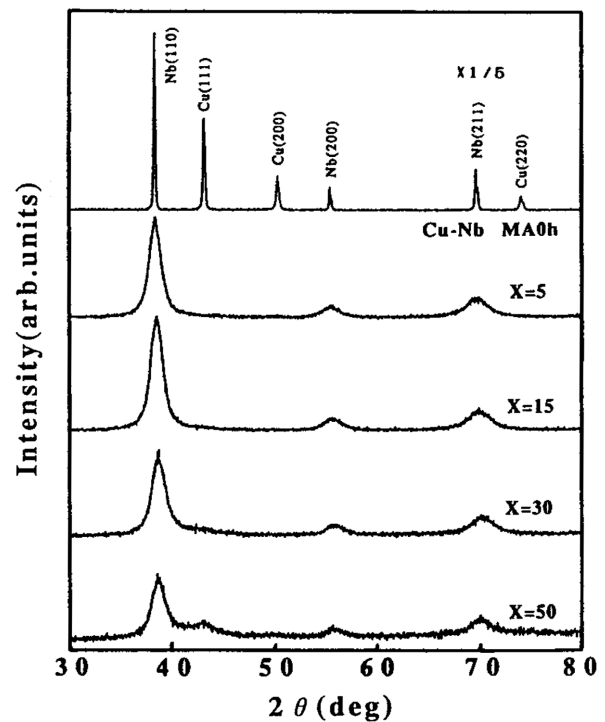


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x=5-50$ ) powders ball-milled for 120 hrs.

당하는 것으로 간주할 수 있다[15]. Fig. 7에 나타난 바와 같이 이 값은 MA 시간에 따라 증가하여 MA 120 시간 후에는 7.5 kJ/mol에 포화됨을 알 수 있었다.

Miedema *et al.*의 계산에 의하면  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  혼합분말과 과포화 고용체의 자유에너지 차가 7 kJ/mol이며[13], 본 연구에서 MA에 의하여 계에 축적된 총에너지  $\Delta H_t$ 는 그 값과 거의 같다. 이것은 MA에 의하여  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  혼합분말의 자유에너지가 과포화 고용체의 그것과 거의 같은 상태로 여기 되어 고용상이 얻어질 수 있음을 열역학적으로 나타내는 것이다.

Fig. 8에는  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-50$ ) 조성의 혼합분말을 각각 120시간 MA했을 때 X선 회절패턴의 변화를 보여주었다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0시간의 경우 출발 시료인 bcc-Nb과 fcc-Cu 결정의 회절피크가 각각 관찰된다. 여기서 MA 처리를 실시하면 결정립의 미세화, 불균일 변형의 축적 및 합금화에 의하여 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소됨을 알 수 있다. 또한  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-30$ ) 조성의 경우 MA에 의하여 fcc-Cu의 회절피크가 소실되었으며 Cu양이 증가함에 따라 Nb 회절피크가 고각 측으로 shift 되는 것이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 평형상태에서는 Cu의 Nb에 대한 고용도가 불과 1.2 at% [12]이나 MA를 행하는 것에 의하여 고용도가 비평형적으로 적어도 30 at% Cu까지 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 9은 Fig. 8 시료에 대한 열분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 모든 조성에서 450°C 부근을 중심으로 고온과 저온 측에 broad한 발열반응이 관찰되었다. 한편  $\text{Cu}_{50}\text{Nb}_{50}$  조성의 경우 400°C 이하 저온 측의 발열반응이 다른 조성에 비하여 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 이것은 Fig. 6에 나타내었듯이 비평형 Cu-Nb

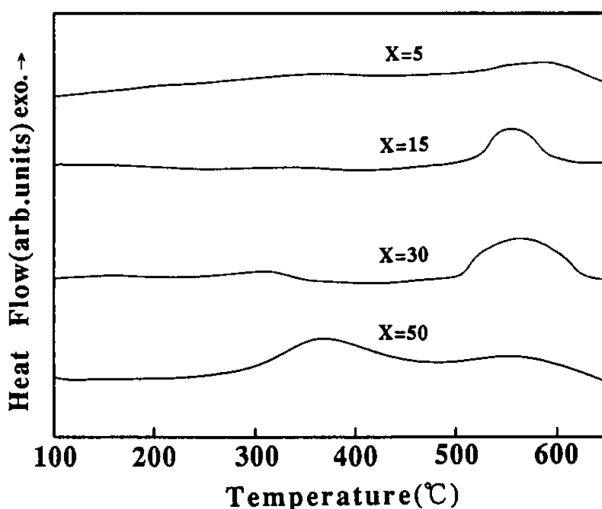


Fig. 9. DSC spectra of  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-50$ ) powders ball-milled for 120 hrs.

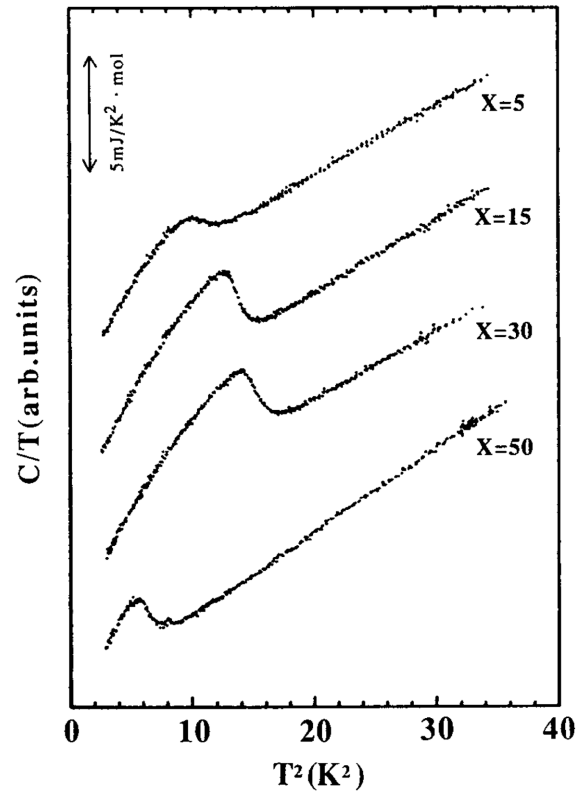


Fig. 10. Low-temperature specific heats in the form of  $C/T$  versus  $T^2$  for  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-50$ ) powders ball-milled for 120 hrs. A specific heat jump is due to superconducting transition of the Cu-Nb alloy phase.

계 MA 분말의 열분석에서 발열반응은 2단계에 걸쳐 일어나며 저온 측의 발열반응은 주로 결정립의 성장 및 불균일 변형의 완화에 의한 것과 고온 측의 발열반응은 과포화고용체의 상변태에 의한 것임을 알 수 있다.  $\text{Cu}_{50}\text{Nb}_{50}$  MA 시료의 경우 Cu-Nb계 과포화고용체와 함께 초미세 fcc-Cu 결정이 혼합상으로 존재하며, 따라서 MA 분말의 결정립 성장 및 불균형 변형의 완화에 의한 저온 측 발열반응이 뚜렷이 관찰되는 것으로 판단된다.

MA 처리에 의하여 비평형 Cu-Nb계 합금생성을 물성 변화로부터 알아보기 위하여 저온비열 측정을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 조성에서 초전도 천이에 따른 비열의 상승이 측정온도 범위 내에서 관찰되었다. 또한  $T_c$ 는 순 Nb 보다 감소하여 매우 낮은 값을 알 수 있다. 이 결과는 Cu와 Nb가 물리적 혼합상태가 아닌 Cu가 Nb에 고용되었음을 나타내는 것이다. 한편 여기서 조성변화와  $T_c$ 간 뚜렷한 연관성은 관찰되지 않았다. 여기서 MA 분말에 대한 질소·산소 분석 결과, 모든 시료에서 1.2~2.0 at%의  $\text{O}_2$  불순물 혼입이 각각 검출되었으며, 따라서 조성변화와  $T_c$ 의 상관성이 없는 것은 이것이 원인 중 하나라고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비고용 Cu-Nb계의 MA 처리에 의한 비평형상 생성거동을 구조 및 물성변화를 통하여 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\text{Cu}_x\text{Nb}_{100-x}$  ( $x = 5-50$ ) 혼합분말을 각각 120시간까지 MA 처리한 결과 Cu의 bcc-Nb 고용체가 비평형적으로 30 at% Cu까지 넓어짐을 알 수 있었다.

2)  $\text{Cu}_{30}\text{Nb}_{70}$  조성 MA 합금의 경우 볼밀처리에 의하여 계에 축적되는 에너지는 7.5 kJ/mol 이었으며, 이 합금계의 열역학적 고찰을 통하여 충분히 과포화고용체가 생성될 수 있음을 알 수 있었다.

3) Cu-Nb계 MA 합금의 열분석 결과 모든 조성에서 450°C 부근을 중심으로 고온과 저온 측에 broad한 발열 반응이 관찰되었다.

4) Cu-Nb계 MA 분말의 저온비열 측정으로부터 모든 조성에서 초전도 천이에 따른 비열의 상승이 순 Nb 보다 매우 낮은 온도에서 관찰되어, 전자물성으로부터도 Cu-Nb계 비평형 합금이 생성됨을 분명히 할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년 목포대학교 장기해외연수 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [ 2 ] U. Mizutani and C.H. Lee, "Effect of mechanical alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders", *J. Mat. Sci.* 25 (1990) 399.
- [ 3 ] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [ 4 ] J. Eckert and L. Schultz, "Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys", *J. Less-Common Metals* 166 (1990) 293.
- [ 5 ] K. Suzuki, Y. Homma, K. Suzuki and M. Misawa, "Structural characterization of Ni-V amorphous alloys prepared by mechanical alloying", *Mat. Sci. Eng. A134* (1991) 987.
- [ 6 ] R.B. Schwarz and W.L. Johnson, "Formation of an amorphous alloy by solid state reaction of the pure polycrystalline metals", *Phys. Rev. Letters* 51 (1983) 415.
- [ 7 ] Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki, "Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by ball milling", *J. Less-Common Metals* 168 (1991) 221.
- [ 8 ] C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani, "Structural evidence for the amorphization of mechanically alloyed Cu-Ta powders studied by neutron diffraction and EXAFS", *Mat. Sci. Forum* 88-90 (1992) 399.
- [ 9 ] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, "Nitrogen induced amorphization observed by X-ray and neutron diffractions in the immiscible V-Cu system", *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 98.
- [ 10 ] U. Mizutani and C.H. Lee, "Mechanical alloying in Cu-V and Cu-Ta systems characterized by a positive heat of mixing", *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 210.
- [ 11 ] R. Schwarz and C.C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 146.
- [ 12 ] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (ASM, 1990) p.150.
- [ 13 ] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Matten, A.R. Miedema and A.K. Niessen, *Cohesion in Metals* (North-Holland, Amsterdam, 1988) p. 248.
- [ 14 ] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (John Wiley & Sons Inc. 1986) p. 136.
- [ 15 ] C.H. Lee, M. Mori and U. Mizutani, "Differential scanning calorimetry study of various intermetallic compounds subjected to mechanical grinding", *J. Non-Cryst. Solids* 117-118 (1990) 733.