

## 기계적 합금화한 Fe계 분말 특성에 관한 뫼스바우어 분광학적 연구

박재윤\* · 최재주

인천대학교 신소재공학과, 인천광역시 남구 도화동 177, 402-749

(2007년 1월 16일 받음, 2007년 2월 10일 최종수정본 받음)

비 평형 시료제조법으로 잘 알려진 기계적 합금법을 이용하여 Fe(Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Zn)계 분말을 제조하였다. 일정한 당량비를 갖는 Fe와 전이금속원소 M(Cr, Mn, Cu, Zn)분말을 Ar 분위기에서 볼밀을 사용하여 수주에 걸친 기계적 합금을 시행하였다. 분쇄시간에 대한 Fe계 분말들의 결정 구조적 및 초미세 자기적 특성 변화를 X선 회절기와 Mössbauer 분광계를 이용하여 관찰하였다. X선 회절실험 결과 밀링시간의 진행에 따라 합금이 발생되고 격자 상수값은 전이금속원자 M의 Fe원자 치환에 따라 증가하였다. Fe원자 주위의 국소적 원자분포의 영향을 조사하기 위한 Mössbauer 분광실험에서 밀링시간의 경과와 더불어 강자성 상에 대한 공명 흡수선들의 평균선폭은 증가되었고 상자성 상 역시 관측 되었다. 치환에 의한 Fe 원자간 거리증가는 초미세 자기장값은 분산된 값을 가져왔으며, quadrupole shift와 isomer shift의 결과는 M 치환으로 Fe의 결정구조와 국부적 전하분포의 변화가 크게 일어나지 않음을 보여준다.

주제어 : 기계적 합금, Mössbauer, 초미세 자기장, 원자분포

### I. 서 론

나노 결정재료 개발에 관한 연구는 새로운 기능의 합금 및 세라믹재료, 촉매 등 다양한 분야의 응용 가능성으로 많은 주목을 받고 있다[1-4]. 이와 같은 나노 크기의 다결정 분말은 벌크형 결정에서 잘 알려진 물리적, 화학적 그리고 기계적인 일반적 특성과는 다른 성질을 나타낸다. 기계적 합금법은 나노결정 합금, 나노구조의 분말 합성을 가능하게 하는 것으로 알려지고 있다[5]. 기계적 합금 과정은 일종의 고상반응으로 이루어진 합금화 과정으로, 원소분말들은 볼 밀링동안에 격렬하게 소성 변형되어 cold welding, fracturing, rewelding의 과정을 반복하게 된다[6]. 밀링의 초기단계에서 마이크로 크기의 결정은 주로 전위에 의한 변형을 수반하게 되는데, 계속되는 밀링의 결과로 나노 크기의 초미세 결정립이 만들어 지게 된다. 이런 이유로 건식의 고에너지 밀링 과정인 기계적 합금법은 많은 관심의 대상이 되고 있고, 비정질상, 준결정상 및 나노결정상, 비혼합성 원소들간의 합금, 고용체, 화합물 그리고 복합재료에 이르기까지 비 평형 조건하에서의 준안정상과 불안정상에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

최근에는 일반적인 저에너지 수평형 볼밀을 이용한 Fe계 나노결정 분말의 특성 연구도 보고되고 있다[7]. 기계적 합금법을 이용한 Fe계 이원합금들의 결정구조 및 자기적 특성 연구는 광범위하게 이루어져오고 있는데[8-10], 분말의 계면들

사이에서 일어나는 원자간의 상호 확산과정에 의한 합금화 과정을 Mössbauer 분광법으로 연구한 결과도 발표되고 있다.

본 연구에서는 bcc 구조의 Fe에 같은 전이금속이며 bcc 구조 Cr, 입방정인(A12구조) Mn, fcc 구조 Cu, 그리고 hcp 구조의 Zn들 간의 이원계 합금(Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Zn)의 제조를 저에너지 수평형 볼밀을 써서 기계적 합금법으로 시도하였다. 다양한 결정구조의 전이금속 Cr, Mn, Cu, Zn 치환에 의한 Fe계 이원합금의 결정구조와 초미세 자기적 특성을 X선 회절 실험과 Mössbauer 분광법으로 조사하였다.

### II. 실험 방법

순도 99.9% 이상의 Fe와 M(M=Cr, Mn, Cu, Zn) 분말을 각각 Fe:M가 2:1이 되도록 저울에 달아서 알루미늄 jar에 장입하였다. 이때 볼과 전체시료의 무게비가 10:1이 되게 하였으며 산화방지를 위하여 Ar가스 분위기에서 밀링을 실시하였다. 볼밀의 회전수는 90 rpm으로 하고 648시간 동안 밀링을 하였고, 밀링 중간에 시료를 채취하여 분석을 하였다.

밀링된 시료들의 결정구조는 Rigaku사의 D/MAX 2200H X선 회절기를 이용하여  $\theta$ -2 $\theta$ 법으로 실온에서 조사하였다. Mössbauer 분광실험은 Z80이 CPU로 내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광계[11]를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였다.  $^{57}\text{Co}$ 의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50 mCi 크기의 것을 사용하였고, 시료는 동위원  $^{57}\text{Fe}$ 가  $0.2 \text{ mg/cm}^2$ 가 되도록 전체시료의 무게를 달아 측정하였다.

\*Tel: (032) 770-8271, E-mail: pjy@incheon.ac.kr

### III. 결과 및 고찰

볼 밀링된 2Fe-M(M=Cr, Mn, Cu, Zn) 시료들의 X-선 회절실험 결과의 일부를 Fig. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1의 2Fe-Cu에서 밀링 전 출발시료는 bcc구조인 Fe와 fcc구조인 Cu의 회절선이 뚜렷하게 보인다. 그러나 648시간 밀링후에 회절선은 전체적으로 선풍이 증가되고 Cu의 회절선은 (111) 회절선을 제외하고 나머지는 Fe 회절선만 나타났는데, 2Fe-Cu 합금화가 상당히 진행되었음을 의미한다. Fig. 2의 2Fe-Mn에 관한 X-선 회절도는 밀링 시간 변화에 따른 Mn 회절선들의 변화를 잘 보여준다. 단위세포 당 58개의 원자를 갖는 입방정 A12 구조의 Mn에 대한 복잡한 회절선을 출발시료의 결과에서 확인할 수 있다. 192시간 밀링된 시료에서 Mn의 회절선들은 (411), (332), (721) 회절선들이 아직 존재한다. 그러나 648시간 밀링 시료에서는 (411) 회절선을 제외

하고는 모두 소멸되었다. 이런 결과는 기계적 밀링 시간 경과에 따라서 상당 부분의 전이금속 M이 Fe와 기계적으로 2Fe-M 합금을 이루는 것으로 볼 수 있다.

bcc구조 Fe-M의 격자상수값은 면간 거리식을 이용한 Miller지수 불이기와 최소제곱법을 적용한 Nelson-Riley함수 ( $\cos^2\Theta/\sin\Theta + \cos^2\Theta/\Theta$ )로 fitting하여  $\Theta = 90^\circ$ 에 외삽하여 구하였다. 얻어진 격자상수값의 결과를 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3은 기계적 합금의 결과로 Fe에 M이 치환되어 격자상수값(삼각형 점)이 증가된 것으로 보이는데, 이것은 잘 알려진 전이금속 M들의 최인접 원자간 거리(원형 점)의 증가와 일치한다[12]. 따라서 X-선 회절 결과는 시료 전체가 완전하게 고용된 합금은 아니지만 상당부분 기계적 합금이 발생하였고, 격자상수값이 증가함을 보여준다. 이것은 Fe보다 원자 크기가 큰 전이금속 M원자들의 치환으로 발생된 것으로 볼 수 있으며, 일반적으로 실험되는 고에너지 볼 밀링이 아닌 저에너지 볼 밀링으로도 Fe-M계 합금을 합금화가 가능함을 말

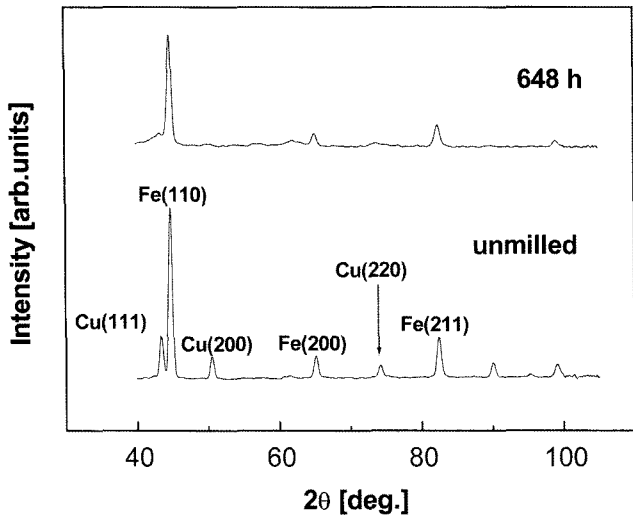


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of 2Fe-Cu powder.

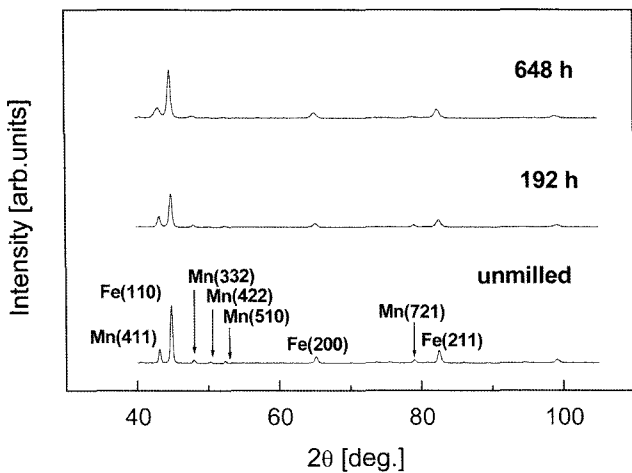


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of 2Fe-Mn powder.

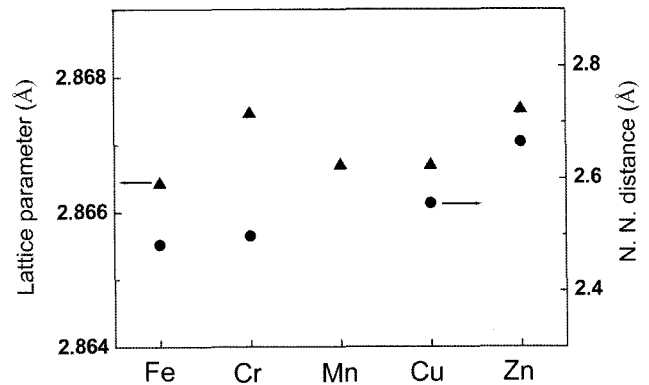


Fig. 3. The lattice parameter of 2Fe-M powder and nearest neighbor distance of M (M = Fe, Cr, Mn, Cu, Zn).

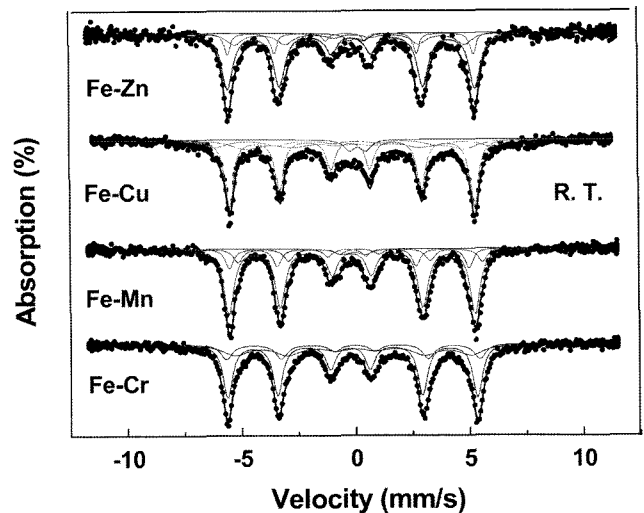


Fig. 4. Mössbauer spectra of 2Fe-M powders at room temperature.

**Table I.** Hyperfine interaction parameters from numerical fitting of the Mössbauer spectra for Fe-M (648 h) samples:  $H_{hf_i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ), hyperfine magnetic field for the  $i$ -th set of Mössbauer spectra;  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ), relative contribution of the component.

M	$H_{hf1}$ (kOe)	$H_{hf2}$ (kOe)	$H_{hf3}$ (kOe)	$A_2$ (%)	$A_3$ (%)	$A_4$ (%)
Cr	341	346	323	18	28	0
Mn	336	333	327	10	13	24
Cu	334	377	297	13	20	23
Zn	338	335	314	11	14	24

해준다.

Fig. 4는 648시간 밀링을 실시한 2Fe-M 시료들의 Mössbauer spectra를 보여준다. spectrum 분석은 치환이 이루어지지 않은 Fe와 Fe-M 합금화가 이루어져 M으로 치환이 이루어진 경우를 각각 가정하여 강자성상과 상자성상을 고려하여 실시하였다. 강자성상에 대한 한 것으로 6개 공명흡수선이 1 set로 이루어진 3개 set의 공명흡수선에 대한 식

$$y = \sum_{i=1}^3 \left[ \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^6 \frac{A_{ij}\Gamma_{ij}}{(x-v_{ij})^2 + (\Gamma_{ij}/2)^2} \right] \quad (1)$$

으로 fitting 하였고, 상자성상에 대해서는 이중선의 합을 최소제곱법으로 맞추었다. 여기서  $v_{ij}$ ,  $\Gamma_{ij}$ ,  $A_{ij}$ 는 각각의 흡수선에 대한 위치와 선폭 그리고 면적을 의미한다. Table I은 그 결과의 일부를 보여준다.

같은 bcc구조를 갖는 Cr의 경우를 제외한 2Fe-Mn, 2Fe-Cu, 2Fe-Zn 시료에서는 전체 시료 중에 약 24%가 상자성 (Table I의  $A_4$ )을 갖는 것으로 나타났다. 한편 강자성은 초미세 자기장 크기가 증가 및 감소된 분산된 결과를 보여준다. 이것은 앞서의 X선 회절실험 결과와 연관하여 설명될 수 있다. Fe에 대한 M치환으로 격자상수값이 약간 증가된다는 사실은 Fe 원자 주위의 최인접원자로 M이 소수만 분포되는 경우 Fe 원자들 사이의 거리가 약간 증가됨을 의미한다. 그러므로 Fig. 4에서 초미세 자기장  $H_{hf}$  값의 증가는 Bethe-Slater 곡선[13]에서의 예측과 같이  $r_{ab}/r_d$  값의 약간 증가는 exchange integral  $J_{ex}$  값을 커지게 하여 교환상호 작용의 증가를 가져온다는 사실로부터 설명이 가능하다. 여기서  $r_{ab}$ 는 원자간 거리,  $r_d$ 는 Fe원자의 3d shell의 반경을 각각 의미한다. 반면에 M이 Fe 주위에 다수로 분포되는 경우는  $r_{ab}/r_d$  값의 증가가 크고 또한 자성원자인 Fe의 수가 감소하여 전체적으로 초미세 자기장값이 줄게되어 분말 Fe의  $H_{hf}$  값 330 kOe 보다 작은 결과로 나타난다고 해석할 수 있다. 이런 결과는 X선 실험의 결과와 일치되게 기계적 합금화에 의한 Fe의 전이금속 M 치환을 확인시켜주는 것이다.

기계적 합금화 과정에 대한 평균적 효과를 확인하기 위하여 648시간 밀링한 시료 Fe-M의 Mössbauer spectra를 한개

**Table II.** Mössbauer parameters of Fe-M (648 h) samples:  $H_{hf}$ , hyperfine magnetic field;  $Q.S.$ , quadrupole shift;  $\delta$ , isomer shift relative to Fe metal;  $\langle\Gamma_{16}\rangle$ , the average linewidths between the first and sixth lines for Mössbauer spectra of Fe-M (648 h).

	$H_{hf}$ (kOe)	$Q.S.$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\langle\Gamma_{16}\rangle$
Fe	329.7	0.01	0.01	0.37
Cr	340.6	0.03	-0.07	0.63
Mn	335.2	0.02	-0.03	0.58
Cu	334.0	0.02	-0.03	0.55
Zn	335.2	0.02	-0.04	0.59

set의 6개 공명흡수선으로 fitting을 하여 그 결과를 Table II에 나타내었다. 평균적으로 초미세 자기장  $H_{hf}$  값은 Fe의 M치환에 의하여 약간 증가되는 결과가 나왔는데, 이것은 합금에 의한 초미세자기장의 분포에 원인이 있다. Quadrupole shift와 isomer shift값은 Fe 분말값과 큰 차이 없이 오차 범위에서 일치되는 값이 얻어졌다. 이것은 Fe에 대한 M의 치환에 의하여 결정구조와 국부적 전하분포에 큰 변화가 발생되지 않는다는 사실을 뜻한다. 그러나 1번 공명흡수선과 6번 공명흡수선의 평균 선폭값  $\langle\Gamma_{16}\rangle$ 은 Fe 분말값과 크게 차이가 나타났는데, 이와 같은 불균일한 선폭 증가는 Fe-M 합금에서 Fe 원자 주위의 인접원자 종류가 변화되기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 즉 Fe 인접원자가 다르면 초미세 자기장도 약간씩 차이가 생기게 되어 초미세 자기장값이 분산된 값으로 나타나게 된다. 특히 2Fe-Cr에서 상대적으로 평균 선폭값  $\langle\Gamma_{16}\rangle$ 이 크게 얻어진 결과는 X선 회절실험에서 구한 2Fe-Cr의 격자 상수값의 크기 변화와 비교된다.

Table III에 보여주는 바와 같이 공명흡수선의 위치변화는 비례상수 차이로 분산되어 나타나며[14], 그로 인하여 평균적인 선폭의 증가( $\Delta\Gamma$ )가 발생된다. 즉 초미세 자기장값의 분산

**Table III.** The line position and linewidth increment  $\Delta\Gamma$  of Mössbauer spectra:  $g_0 = 0.1805$  and  $g_1 = 0.1031$ , nuclear Landé splitting factor;  $\mu_N$ , nuclear magneton;  $H$ , hyperfine magnetic field.

Line number	Line position	$\Delta\Gamma$ (mm/s)
1	$\frac{1}{2}(3g_1 + g_0)\mu_N H$	$0.4898\mu_N H$
2	$\frac{1}{2}(g_1 + g_0)\mu_N H$	$0.2836\mu_N H$
3	$\frac{1}{2}(-g_1 + g_0)\mu_N H$	$0.0774\mu_N H$
4	$\frac{1}{2}(g_1 - g_0)\mu_N H$	$0.0774\mu_N H$
5	$-\frac{1}{2}(g_1 + g_0)\mu_N H$	$0.2836\mu_N H$
6	$-\frac{1}{2}(3g_1 + g_0)\mu_N H$	$0.4898\mu_N H$

된 분포로 인하여 이상 선폭 증가가 발생되며, 이런 Mössbauer parameter의 결과들은 Fe-M에서 기계적 합금화 과정으로 발생된 것을 잘 보여주고 있다.

#### IV. 결 론

2Fe-M 시료의 기계적 합금화 결과는 저 에너지 불 밀링으로도 합금화가 가능함을 보여주었다. 그러나 X-선 회절실험 결과 밀링시간의 진행에 따라 합금이 발생되나 고 에너지 불 밀링의 경우와 비교하여 장시간의 소요됨을 보여준다. 격자 상수값은 전이금속원자 M의 Fe원자 치환에 따라 증가하였고, 이것은 치환에 의한 Fe 원자간 거리증가를 가져와 초미세 차 가장값은 분산된 값으로 나타났다. quadrupole shift와 isomer shift크기는 Fe의 결정구조와 국부적 전하분포가 M 치환에 의하여 변화되지 않음을 보여준다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 인천대학교 학술연구조성비(공모과제)에 의하여 수행되었음. 이에 감사를 드린다.

#### 참고문헌

- [1] V. Sebastian, N. Lakshmi, and K. Vengopalan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **309**, 153 (2007).
- [2] M. A. Morris and D.G. Morris, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4687 (1991).
- [3] J. Eckert, C. E. Krill III, and W. L. Johnson, *J. Mater. Res.*, **7**, 1751 (1992).
- [4] E. Nunes, E. C. Passamani, C. Larica, J. C. C. Freitas, and A. Y. Takeuchi, *J. Alloys Comp.*, **345**, 116 (2002).
- [5] H. Gleiter, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 79 (1991).
- [6] M. Krasnowski, A. Grabias, and T. Kulik, *J. Alloys Comp.*, **424**, 119 (2006).
- [7] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, and M. Pekala, *Nanostruct. Mater.*, **12**, 927 (1999).
- [8] L. B. Hong and B. Fultz, *Acta Mater.*, **46**(8), 2937 (1998).
- [9] J. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teillet, and M. Nogues, *Physica B*, **363**, 271 (2005).
- [10] S. Sarkar and C. Bansal, *J. Alloys Comp.*, **366**, 107 (2004).
- [11] 옥항남, 피스바우어 분광학, 민음사 (1983), p. 103.
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction 3rd ed.*, Prentice Hall, NJ (2001), p. 624.
- [13] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials 2nd ed.*, Madras (1998) p. 300.
- [14] H. N. Ok, *New Physics*, **11**(2), 49 (1971).

## Mössbauer Study on Crystallographic and Magnetic Properties of Mechanical Alloying Fe-M (M = Cr, Mn, Cu, Zn) Powders

Jae Yoon Park\* and Jae Joo Choi

*Department of Materials Science and Engineering, Incheon University, Incheon 402-749, Korea*

(Received 16 January 2007, in final form 10 February 2007)

Fe-based powders, Fe-M (M = Cr, Mn, Cu, Zn), were prepared in Ar gas by mechanical alloying and their crystallographic and magnetic properties were investigated. X-ray diffraction indicates that the cubic lattice parameter increases for the M substitution. The distance of closest approach around M can explained the increase of lattice constant in Fe-M powders. Mössbauer spectroscopy measurements on Fe-M samples indicates the coexistence of ferromagnetic phases and paramagnetic phase that are created by the distribution of local environment M on Fe atom. On the other hand, The spread of line-width on Mössbauer spectra can be explained by the distribution of hyperfine magnetic fields. The results of quadrupole shift and isomer shift revealed that M substitutions in Fe-M powders didn't change both structure and the local charge distribution around Fe atom severely.

**Keywords :** mechanical alloying, Mössbauer, hyperfine magnetic field, atomic distribution