

기계적 합금화한 σ -VFe합금의 중성자 및 X선 회절에 의한 상분석

이충효 · 조재문 · 이상진 · 심해섭* · 이창희*

목포대학교 신소재공학과
*한국원자력연구소 중성자물리실

Phase Analysis of Mechanically Alloyed σ -VFe Alloy Powders by Neutron and X-ray Diffraction

Chung-Hyo Lee, Jae-Moon Cho, Sang-Jin Lee, Hae-Seop Shim* and Chang-Hee Lee*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan, 534-729

*Neutron Physics Department, Korean Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-600

(2001년 5월 7일 받음, 2001년 7월 20일 최종수정본 받음)

초 록 σ -VFe 금속간화합물에 대한 기계적 합금화(MA) 효과를 중성자 및 X선 회절법으로 조사하였다. MA 분말의 구조분석은 X선 회절(Cu-K α) 및 중성자회절(HRPD, $\lambda=1.835\text{\AA}$)을 이용하여 행하였다. σ -VFe 화합물의 MA시 큰 구조변화가 관찰되었으며, MA 60시간의 경우 Fe-Fe 원자분포는 unit cell에 30개의 원자를 포함하고 있는 σ 상의 tetragonal 구조에서 1200°C 이상에서 안정하게 존재하는 α -(V,Fe) 고용체의 bcc 구조로 상변화함을 알 수 있었다. 또한 σ -VFe 화합물에 대한 중성자 및 X선 회절패턴의 비교분석을 행하였으며 그 결과 σ 상이 가지는 화학적 규칙성에 기인하는 (101)과 (111) 회절 피크가 중성자 회절에서 뚜렷하게 관찰됨을 알 수 있었다.

Abstract The mechanical alloying (MA) effect in σ -VFe intermetallic compound was studied by neutron and X-ray diffraction. The structure of MA σ -VFe powders were characterized by the X-ray diffraction with Cu-K α radiation and neutron diffraction with monochromatic neutrons of 1.835 \AA using a high resolution powder diffractometer (HRPD). Mechanical alloying of σ -VFe compound gives rise to a dramatic structural change. After 60 hours of MA, the Fe-Fe distribution of the σ -phase VFe tetragonal structure with 30 atoms in a unit cell is found to change into that of the α -(V,Fe) solid solution with bcc structure, which is a stable phase at elevated temperature above 1200°C. A comparison of X-ray diffraction data for the σ -phase has been also made with the corresponding neutron diffraction data. The (101) and (111) diffraction peaks of the σ -phase was clearly observed only in neutron diffraction pattern, which is believed to be a characteristic feature due to the chemical atomic ordering of σ -VFe phase.

Key words: mechanical alloying, neutron diffraction, HRPD, X-ray diffraction, σ -VFe phase

1. 서 론

기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)는 실온에서 볼밀처리로 이루어지며 제조공정 자체가 지극히 간단하고 대상원료의 제약이 거의 없다는 장점 때문에 최근 각종 평형상은 물론 비평형상의 합성공정으로서 주목받고 있다. 특히 MA에서는 초미세 결정립 등 결정조직제어가 가능하며 고용도의 증가, 균일분산 등 평형상태도의 한계를 넘어선 합금설계가 가능하여 준안정 화합물, 비정질재료, 나노결정 재료, 자성재료, 복합재료 및 초소성재료 등으로 대표되는 많은 신소재 개발에 있어서 MA법을 그 제조공정에 적용하려는 활발한 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁵⁾

또한 MA법에 의한 고상반응의 경우 통상의 용융법이나 액체급냉법, 기상급냉법 등과 달리 긴 시간의 처리공정을 통하여 출발상에서 생성상까지 반응이 매우 천천히 진행되므로 그 중간과정을 결정구조나 물성변화로 관측할 수 있는 기회를 제공한다.

Fig. 1은 V-Fe계 평형상태도를 나타낸 것이다.⁶⁾ 그림에서 알 수 있는 바와같이 V 및 Fe는 모두 bcc 구조이며 원자크기도 매우 유사하여 전 조성범위에 걸쳐 bcc 구조를 가진 α 고용체가 존재한다.^{6,7)} 또한 $V_{50}Fe_{50}$ 조성영역을 중심으로 tetragonal 구조의 σ -VFe 금속간화합물이 있으며 고용범위를 가진다.

σ 상은 unit cell에 30개의 원자를 포함하는 정방정 금속간화합물이다. σ 상 결정구조의 공간군은 $P4_2/mnm$ 에 속하며 V 및 Fe 원자는 결정학적으로 분류된 5개의 atomic site에 존재한다.⁸⁾ 각각 site에 있어서 배위수와 각 site를 점하는 원자종을 Table 1에 나타내었다. Table 1로부터 알 수 있는 바와같이 순 V 및 Fe의 배위수는 bcc로 8인데 비하여 σ 상에서의 배위수는 매우 큰 값을 가지는 규칙합금임을 알 수 있다. σ 상은 평형상태로 존재하는 상으로 자유에너지가 가장 낮은 상태이므로 비정질상이나 다른 비평형 상으로의 상변화를 위해서는 계의 자유에너지를 상승시킬 필요가 있다.⁹⁾ 또한 금속간화합물에 있어서 V 및 Fe 원자

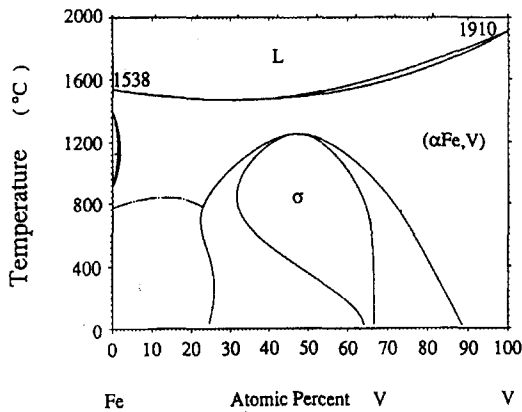


Fig. 1. Equilibrium phase diagram for V-Fe alloy system.

는 이미 원자 level에서 혼합되어 있으므로 합금화를 위하여 장거리 확산이 필요하지 않다. 따라서 기계적 합금화에 의하여 σ 상에 결정결함이나 strain을 도입시켜 계의 자유 에너지를 상승시키면 비정질상을 포함한 비평형상이 얻어질 가능성이 있다.^{10~12)}

한편 sputtering법을 적용하여 $V_{50}Fe_{50}$ 조성의 합금에 대한 구조분석에서 고온 bcc상 형성에 관한 연구보고가 있다.¹³⁾ 또한 이때 생성되는 비평형상의 단범위 원자배열이 σ 상의 그것과 매우 유사하다고 지적하고 있다. 이와같은 복잡한 결정구조를 가지는 금속간화합물 σ 상의 기계적 합금화에 있어서 비평형 고온 bcc상의 생성 유무를 조사하며 불밀처리시간에 따른 원자구조의 변화과정을 slow motion과 같이 단계별로 조사할 수 있다는 점에서 매우 흥미롭다. 한편 V-Fe합금계의 중성자회절에 의한 구조해석의 경우 X선 회절과 달리 V원자의 중성자에 대한 간섭성 핵산란인자가 Fe의 그것에 비하여 매우 작기 때문에 V원자의 분포는 거의 관찰되지 않으며 Fe원자만의 원자구조변화를 선택적으로 관찰할 수 있다는 특징이 있다.

따라서 본 연구에서는 σ -VFe 금속간화합물에 대한 불밀처리를 실시하여 불밀시간에 따른 기계적 합금화 효과를 조사하고자 한다. 이를 위하여 얻어진 분말시료에 대하여 중성자 및 X선 회절실험을 행하여 생성상을 평가한다. 특히 중성자회절법의 특징을 이용하여 X선 회절법에서 얻을 수 없는 σ -VFe 상의 구조적 특징을 조사한다.

2. 실험 방법

σ -VFe의 기계적 합금화를 위한 모합금 제조는 V (99.9%) 및 Fe (99.9%) chip을 사용하여 $V_{50}Fe_{50}$ 조성이 되도록 준비한 후 Arc Melting에 의해 금속간화합물을 제조하였다. Arc Melting시 잔류불순물 가스를 제거하기 위해서 용해전에 Ti getter를 사용하였고, 65cmHg의 순 Ar가스 (순도 99.9995% 이상) 분위기중에서 용해시켰다. 시료는 상하를 수회 반전시켜 반복 용해시켜 균일한 ingot이 제조 되도록 하였다. 여기서 V-Fe ingot의 상부와 하부는 냉각 속도의 차에 의해 상부에는 σ -VFe 금속간화합물이 하부에는 α -(V,Fe) 고용체 상태였다. 여기서 단상의 σ -VFe를 얻기 위하여 균일화 열처리를 실시하였다. 열처리는 순 Ar

가스 분위기의 석영관에 ingot을 봉입하여 σ 상이 안정상으로 존재하는 950°C에서 2시간 열처리후 수냉시켰다.⁶⁾ 이렇게 얻어진 모합금을 막자사발에서 평균입경 200 μ m정도로 분쇄 시킨후 X선 회절에 의해 σ -VFe의 단상합금임을 확인하여 출발시료 분말로 하였다.

한편 용해후 MA 처리와 달리 순금속 혼합분말의 MA에 의한 상변화와 비교분석을 위하여 σ -VFe와 동일조성의 $V_{50}Fe_{50}$ 혼합분말에 대한 기계적 합금화를 실시하였다.

기계적 합금화는 고에너지 유성형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)로 Ar분위기에서 불밀처리로 행하였다. 불밀용기는 내부의 가스치환, 가압 등이 가능하도록 설계 제작하였으며 내용적은 80cc이었다. 본 연구에서는 불밀용기 및 볼의 재질을 SKD11 및 steel제로 사용하여 불순물 혼입을 최소화하였다. 또한 유성형 불밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 본 연구에서는 기초실험을 통하여 얻어진 30분 운전후 6분 정지를 반복하는 mode로 불밀처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다.

얻어진 분말시료에 대하여 X선 회절(Cu-K α), 중성자 회절 및 주사전자현미경(SEM) 등을 통하여 기계적 합금화에 따른 구조변화 및 분말의 형상을 조사하여 σ -VFe화합물의 고상반응과정을 고찰하였다. 중성자회절실험은 한국원자력연구소의 하나로(HANARO)에 설치된 고분해능 중성자분말회절장치(High Resolution Neutron Powder Diffractometer : HRPD, $\lambda=1.835$ Å)를 이용하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 σ -VFe 합금의 MA 시간 변화에 따른 X선 상 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 비교적 짧은 MA 5시간에서 bcc (110) 회절피크가 관찰된다. 여

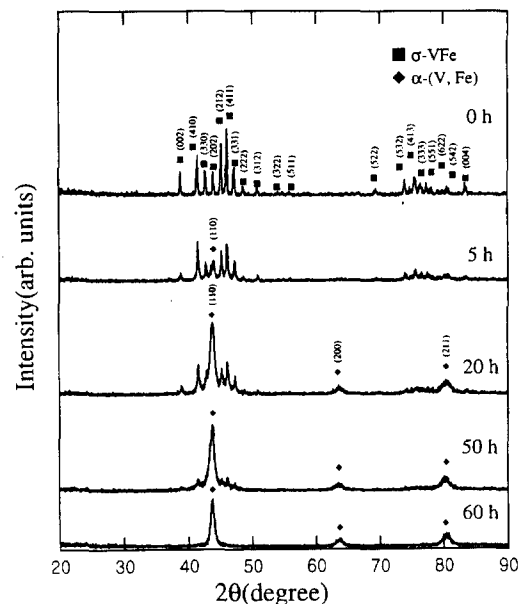


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of σ -VFe powders after 0, 5, 20, 50, and 60 hours of MA.

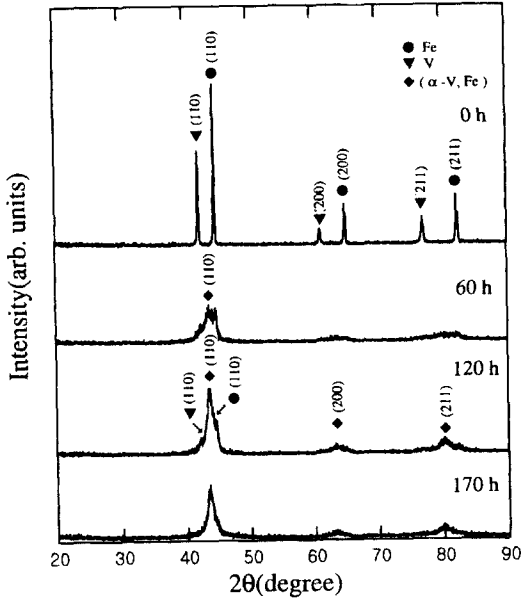


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $V_{50}Fe_{50}$ powders after 0, 50, 120, and 170 hours of MA.

기서 MA 시간이 증가함에 따라 (110) 회절선은 점점 뚜렷해져 MA 60시간 후에는 거의 단상인 α -(V,Fe) 고용체가 생성됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 3은 비교를 위하여 VFe 화합물과 같은 조성인 순금속 $V_{50}Fe_{50}$ 혼합분말을 MA했을 때 X선 상분석 결과를 나타낸 것이다. 여기서 V 및 Fe는 모두 bcc 구조로 MA 0시간에는 (110) (200)

(211) 면의 bcc회절 피크가 관찰된다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 MA의 진행과 함께 회절패턴이 변화하여 120시간 이후에는 bcc 고용체가 얻어짐을 알 수 있다. 이러한 두가지 결과로부터 출발원료가 $V_{50}Fe_{50}$ 혼합분말 또는 VFe 화합물에 관계없이 동일하게 MA에 의하여 고온상인 α -(V,Fe) 고용체가 생성되는 것을 알 수 있다. 그러나 α 상의 상변화 시간에 있어서 용해 제조된 α 상의 기계적 합금화의 경우가 순금속 혼합분말의 조건보다 3배정도 빠르게 완료됨을 알 수 있다. 이것은 ingot melting에 의하여 이미 V 및 Fe 원자가 화합물상태로 합금화를 이루었기 때문에 장거리 확산이 필요하지 않은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 금속간화합물 σ -VFe 합금분말의 MA에 따른 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0 시간에는 σ -VFe ingot의 분쇄시 취성과괴된 매우 예리한 각형의 입자들로 구성되어 있음을 볼 수 있다 (Fig. 4a). 여기서 MA 시간의 경과에 따라 분말의 입자가 점차 미세해져 MA 20 시간후에는 분말의 입자는 둥글어지며 비교적 큰 $10\mu m$ 정도의 입자와 $3\mu m$ 정도의 미세한 입자로 구성되고 60시간동안 행하면 분쇄된 입자들의 응집으로 평균입경이 $70\mu m$ 정도의 비교적 조대하고 균일한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 σ -VFe 합금의 MA 시간 변화에 따른 중성자 회절 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 중성자회절의 경우에도 X선 회절패턴의 변화와 동일하

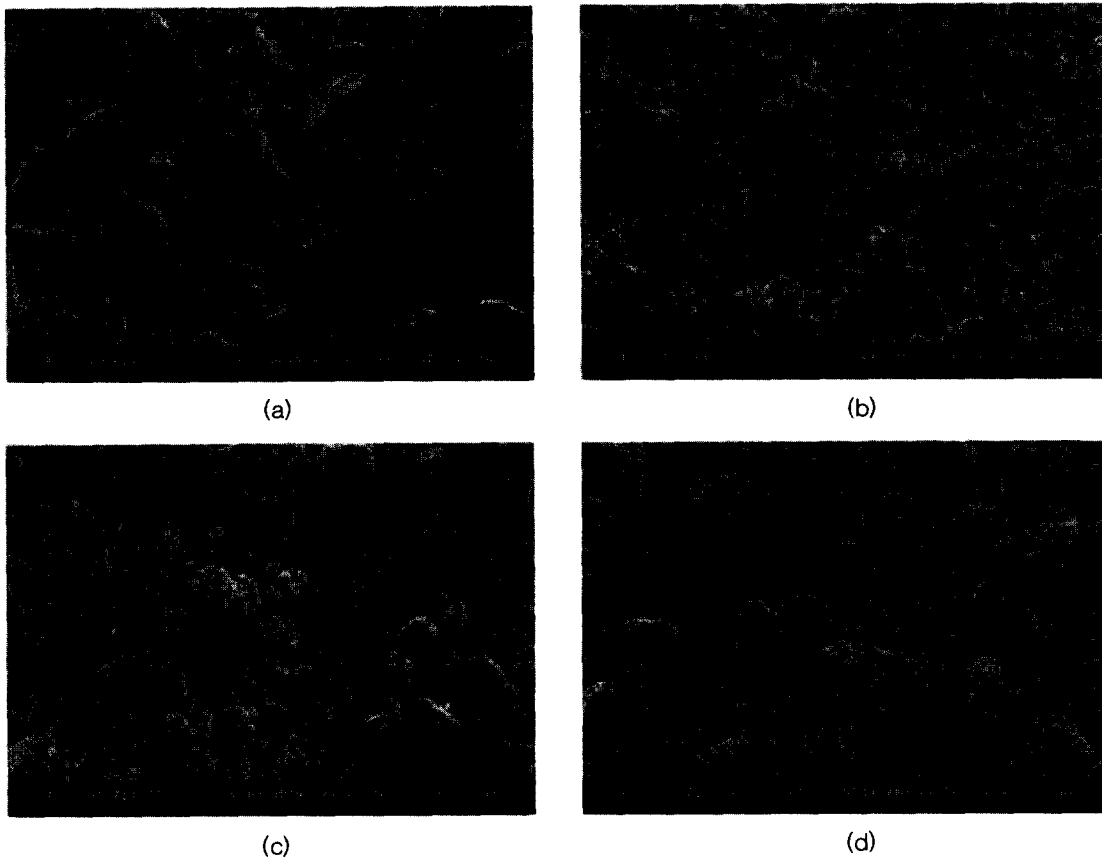


Fig. 4. Scanning electron micrographs of σ -VFe powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 5 h, (c) 20 h, (d) 60 h

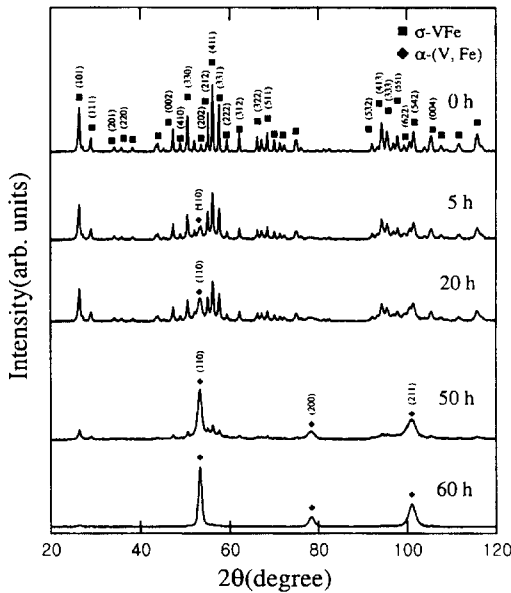


Fig. 5. Neutron diffraction patterns of σ -VFe powders after 0, 5, 20, 50 and 60 hours of MA.

Table 1. Coordination number and occupancy for the respective atomic sites in σ -phase VFe tetragonal structure.⁸⁾

site	coordination number	occupancy
I	12	Fe
II	15	V
III	14	Mixed
IV	12	Fe
V	14	Mixed

Table 2. Coherent scattering length of V and Fe atoms for X-ray and neutron, respectively.¹³⁾

atom	f(Q) (Q = 0 m ⁻¹), X-ray	b _{coh.} (10 ⁻¹⁴ m), Neutron
V	23	-0.0382
Fe	26	0.954

게 MA 60시간 후에는 bcc 구조로 상변화함을 알 수 있다. 여기서 주목하여야 할 점은 MA 0시간시료의 중성자회절 패턴에 있어서 2θ = 26° 및 28°에 X선 회절패턴에서 관찰되지 않는 뚜렷한 회절피크가 관찰되는 것이다. 이 회절피크는 MA 시간에 따라 점점 작아져 MA 60시간 후에는 거의 소멸됨을 알 수 있다.

Table 2는 V 및 Fe 원자의 중성자 및 X선에 대한 간섭성 산란인자를 나타낸 것이다. Table 2에서 볼 수 있듯이 V-Fe계의 중성자회절에서는 X선 회절과 다르게 V 원자의 중성자에 대한 간섭성 핵산란진폭이 Fe의 그것의 비하여 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 Fe 원자의 분포에 관한 정보를 선택적으로 얻을 수 있다.¹³⁾

한편 X선 회절에서는 V 및 Fe 원자를 평균적으로 관찰

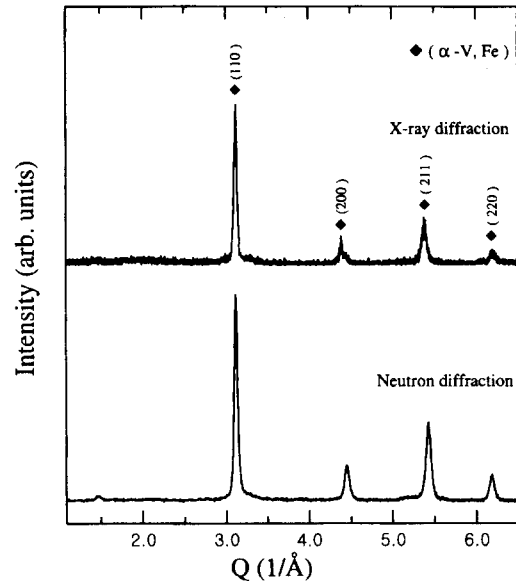


Fig. 6. A comparison of X-ray and neutron diffraction patterns of σ -VFe powders after 60 hours of MA.

하게 된다. 만약 σ 상에서 V 원자와 Fe 원자가 격자점을 불규칙적으로 점유하고 있다면 중성자회절에 의해서도 X선 회절과 완전히 동일한 회절패턴이 관찰될 것이다. 그러나 Table 1에서 알 수 있는 바와같이 σ 상은 원자 site 중 3종류의 site에 화학적인 규칙성을 가지고 V 및 Fe 원자가 배열된다. 즉 중성자 및 X선 회절패턴의 차이는 V 및 Fe 원자의 중성자 및 X선에 대한 산란능이 다른 것과 σ 상이 가지는 화학적 규칙성에 기인하는 것으로 판단된다.⁸⁾

중성자 회절에서 현저하게 관찰되고 있는 2θ = 26° 및 28° 부근의 회절선은 (101) 및 (111)면의 회절피크로 이것은 σ 상에 있어서 (101) 및 (111)면에 Fe 원자가 V 원자에 비하여 더 많이 존재하고 있음을 나타내는 것으로 화학적 규칙성을 보여주는 증거라고 할 수 있다.

60시간 MA를 행한 σ -VFe 시료의 X선 및 중성자 회절 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 중성자회절의 경우 약간의 (101)면 회절피크가 잔존하지만 X선 및 중성자회절 패턴이 모두 동일하게 bcc 결정구조의 회절패턴을 보이며 회절선의 위치가 일치하고 있다. 이 결과는 σ -VFe 화합물의 MA에 의해서 생성된 고온 bcc상은 그 결정구조를 구성하는 V 원자 및 Fe 원자가 규칙적인 분포를 하지 않고 random 하게 분포하고 있는 불규칙 합금임을 보여주는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서 실시한 기계적 합금화한 σ -VFe 분말재료의 구조해석에서 X선 및 중성자 회절을 통한 MA 과정을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) σ -VFe 화합물을 60시간 MA 또는 V₅₀Fe₅₀ 혼합분말을 170시간 MA를 행하면 모두 고온에서 안정한 α -(V, Fe) 고용체가 생성됨을 알 수 있었다.
- 2) σ -VFe 화합물의 중성자 회절의 경우 V 및 Fe 원자

의 중성자에 대한 산란능 차이로 Fe 원자만의 원자구조변화를 선택적으로 관찰할 수 있었다.

3) σ -VFe 화합물의 중성자 회절에서는 X선 회절에서 관찰되지 않는 (101) 및 (111) 면의 회절피크가 뚜렷이 관찰되었는데 이것은 σ 상이 가지는 화학적 규칙성에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 "2000년 하나로 공동이용 활성화사업"의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. J.S. Benjamin, *Met. Trans.*, **1**, 2943 (1970).
2. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1017 (1983).
3. R.B. Schwarz, R.R. Petich and C.K. Saw, *J. Non-Cryst. Solid* **76**, 281 (1985).
4. L. Schultz, *J. Less-Common Metals*, **145**, 233 (1988).
5. U. Mizutani and C.H. Lee, *J. Mat. Sci.* **25**, 399 (1990).
6. T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed. ASM (1990).
7. T. Egami and Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids* **64**, 113 (1984).
8. J.S. Kasper and R.M. Watastraat, *Acta. Cryst.*, **9**, 286 (1956).
9. R.B. Schwarz and C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986).
10. C.H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga and U. Mizutani, *Mat. Sci. Forum*, **88-90**, 399 (1992).
11. C.H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani, *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **40**, 295 (1993).
12. N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, *Transaction of the Japan Institute of Metals* **127**, 823 (1986).
13. T.E. Faber and J.M. Ziman, *Phil. Magn.*, **11**, 153 (1965).