

Mechanical alloying effect and structural observation of (V, Fe)-N amorphous alloy powders

Chung-Hyo Lee[†], Sung-Yong Chun and Ji-Soon Kim*

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 April 20, 2004)

(Accepted June 22, 2004)

Abstract In this study, we investigated the effect of a nitrogen atom on the amorphization of V-Fe alloy through solid-gas reaction during mechanical alloying (MA). MA by planetary ball mill of $V_{70}Fe_{30}$ elemental powders was carried out under the nitrogen gas atmosphere. Amorphization has been observed after 160 hours of ball milling in this case. The DSC spectrum for the mechanically alloyed $(V_{70}Fe_{30})_{0.89}N_{0.11}$ powders exhibits a sharp exothermic peak due to crystallization at about 600°C. Structural transformation from the bcc crystalline to amorphous states was also observed through X-ray and neutron diffractions. We take a full advantage of a negligibly small scattering length of the V atom in the neutron diffraction measurement. During amorphization process the octahedral unit, which is typical of a polyhedron formed in any crystal structures, was preferentially destroyed and transformed into the tetrahedral unit. Furthermore, neutron diffraction measurements revealed that a nitrogen atom is selectively situated at a center of the polyhedron formed by V atoms.

Key words Mechanical alloying, Amorphization, Structural factor S(Q), V-Fe-N system, Radial distribution function RDF(r), X-Ray diffraction, Neutron diffraction

기계적 합금화에 의한 (V, Fe)-N계 비정질 합금의 제조 및 구조변화

이충효[†], 전성용, 김지순*

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

*울산대학교 지역협력연구센터, 울산, 680-749

(2004년 4월 20일 접수)

(2004년 6월 22일 심사완료)

요약 본 연구에서는 기계적 합금화(MA)에 의한 고상-기상반응에 있어서 질소원자가 V-Fe계 합금의 비정질화에 미치는 영향을 조사하였다. 유성형 볼밀을 사용하여 $V_{70}Fe_{30}$ 혼합분말을 질소가스 분위기 중 MA 처리하였다. 그 결과 160시간 MA 처리에 의하여 비정질상이 생성됨을 알 수 있었다. 160시간 동안 MA 처리한 $(V_{70}Fe_{30})_{0.89}N_{0.11}$ 분말시료의 열분석 결과 약 600°C에 비정질상의 결정화에 의한 발열 peak가 관찰되었다. 또한 bcc 결정에서 비정질상으로의 구조변화 과정을 X선 및 중성자 회절법을 통하여 조사하였으며, 특히 중성자회절에서는 V원자의 중성자에 대한 간섭성 핵산란진폭이 매우 작은 특징을 이용하였다. 그 결과, 이 합금계에서의 비정질화는 모든 결정구조에서 전형적으로 존재하는 8면체 unit가 우선적으로 붕괴되어 4면체 unit로 변환되어 가는 과정임을 알 수 있었다. 또한 중성자 회절에 의한 구조해석 결과 질소원자는 V원자로 이루어진 다면체의 중심에 위치하고 있음을 알 수 있었다.

1. 서론

고상반응법 중의 하나인 기계적 합금화(Mechanical Alloying : MA)가 주목을 받기 시작한 이후 금속조직학, 열역학 그리고 결정구조학의 측면에서 많은 연구가 정력

적으로 행하여 지고 있다. 특히 MA법은 볼밀을 사용하는 새로운 합금화법으로서 공정이 간단하여 장치취급이 용이하고 출발원료에 제약이 거의 없으며 비정질상 및 나노결정 재료 등 각종 준안정상 및 안정상의 합성에 유리하여 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 크게 주목받고 있다. 이와같은 장점을 활용하여 복합재료, 자성 재료, 금속간화합물, 열전재료 등 구조재료에서 기능성 재료에 이르기까지 앞으로 많은 응용이 기대된다[1-5].

일반적으로 MA에 관한 연구에서는 출발시료가 수백

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2490

E-mail: chlee@molcpo.ac.kr

또는 수십 μm 크기의 미분말을 사용하기 때문에 MA처리 시 산화를 피하기 위하여 분위기 가스를 불활성 가스로 치환하여 행한다. 한편 최근 분위기를 질소나 수소 등 활성가스로 대체하는 것에 의해 적극적으로 분위기를 가스와 고상-기상 반응을 통한 천이금속계 질소화합물, 수소화물 및 비정질상을 비롯한 비평형상의 합성을 행하는 연구가 주목을 받고 있다[6-9]. 1992년 Aoki 등은 질화물 제조에 질소가스 분위기 중에서 행하는 MA 공정을 적용하여 TiZrN, ZrN 등의 화합물 생성이 가능함을 보였다[6].

또한 MA 처리 시 고상간의 반응뿐만이 아니라 고온, 고압열처리에 의하여만 가능한 질화물의 형성이나 질소 고용도의 증가가 MA 중 분위기 가스와 반응으로 가능하다는 점에 주목하여 각종 준안정상 및 비정질상 분말의 생성에 관한 연구결과도 보고되고 있다[8-10]. 이것은 MA법이 고상간의 원자 level 혼합뿐만이 아니라 고상과 기상간의 혼합이 가능함을 의미하며 MA법에 의한 신물질 창출에 큰 가능성을 시사하고 있다. 한편 이와같은 MA법에 의한 고상-기상반응 중 비정질화에 있어서 그 생성기구 등을 밝힐 수 있는 구조해석 연구는 현재 매우 미흡하며 기초적인 연구가 절실히 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 질소가스 중 MA법을 적용하여 (V, Fe)-N계 합금을 제조하였고, MA 과정 중 고상-기상 반응에 의한 비정질화 요인을 탐색하기 위하여 얻어진 MA 분말에 대하여 X선 및 중성자회절 실험을 통한 비정질 합금의 생성과정을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 V(99.5%, 평균입경 50 μm , 고순도화학제), Fe(99.9%, 평균입경 150 μm , 고순도화학제)분말을 $\text{V}_{70}\text{Fe}_{30}$ 조성으로 배합한 후 고에너지 유성형 볼밀장치(독일제, Fritsch P-5)를 이용하여 MA 처리를 행하였다. 용기는 자체 제작한 진공치환형 SKD11 vial로 내용적은 80 cc이었으며 볼은 SUS304제 $\phi 11\text{mm}$ 로 하였다. 또한 출발원료와 볼의 중량비는 1:7로 하였다. 원료분말을 장입하여 2회 정도 진공배기한 후 질소 가스를 충전하여 MA를 실시하였고, 일정시간 불밀 후 질소가스를 재충전하여 질화가 효과적으로 이루어질 수 있도록 하였다.

볼 밀링한 시료는 표면산화와 수분흡착을 피하도록 아르곤가스로 치환된 진공 glove box내의 불활성 분위기에서 처리된 후 X선 회절시험, 열분석기(DSC) 및 질소 산소동시분석(HORIBA EMGA650)을 통하여 질화정도, 상변화 및 결정구조를 조사하여 V-Fe-N계의 기계적 합금화 과를 고찰하였다. X선 회절시험 시 비정질상의 생

성유무는 Cu-K α 선을 이용한 continuous scan법으로 그리고 상세한 구조관찰을 위해서는 Mo-K α 선을 이용한 step scan법에 의하여 실험을 행하였다. 또한 MA에 의하여 얻어진 질화물에서 질소원자 주위의 local atomic structure를 분석하기 위하여 중성자 회절(전산란중성자 분광기, Tsukuba 소재 HIT)에 의한 결정구조 해석을 행하였다. X선 회절 및 중성자 회절에 의한 자세한 결정구조 해석은 본 연구팀이 이미 보고한 분석방법에 따른다[10-12].

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 $\text{V}_{70}\text{Fe}_{30}$ 조성의 혼합분말을 질소 분위기 중에서 240시간까지 불밀처리 하였을 때 X선 회절에 의한 구조변화를 나타내었다. V와 Fe 원자는 모두 bcc 구조로 출발시료의 경우 V와 Fe 원자 각각의 Bragg peak가 관찰된다. 여기서 MA를 80시간까지 행하면 결정립의 미세화, 불균일 strain의 축적 및 합금화에 의하여 회절 선 peak는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소되며 peak 위치가 이동됨을 알 수 있다. MA를 160시간까지 행하면 bcc 구조의 Bragg peak는 전부 소실되고 비정질상 특유의 halo pattern이 관찰되었으며, MA 시간의 증가와 함께 저각측에 새로운 peak가 성장하고 있음을 알 수 있다. 이것은 질화물 생성에 의한 회절 peak라고 생각된다.

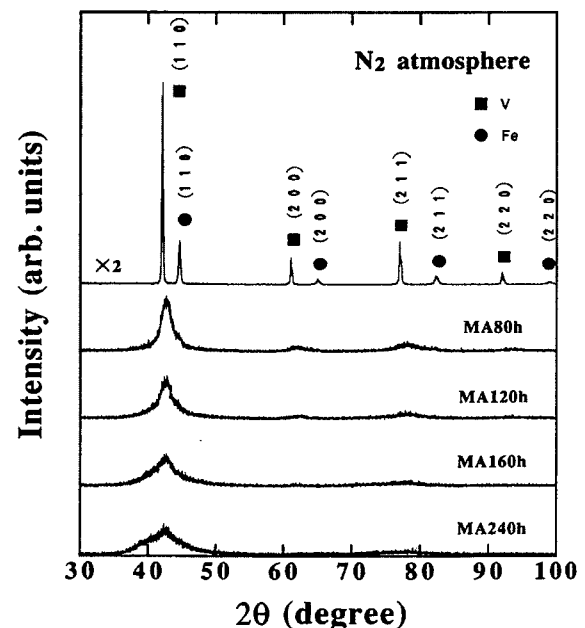


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns for the $\text{V}_{70}\text{Fe}_{30}$ powders subjected to mechanical alloying in N_2 gas atmosphere for different time intervals.

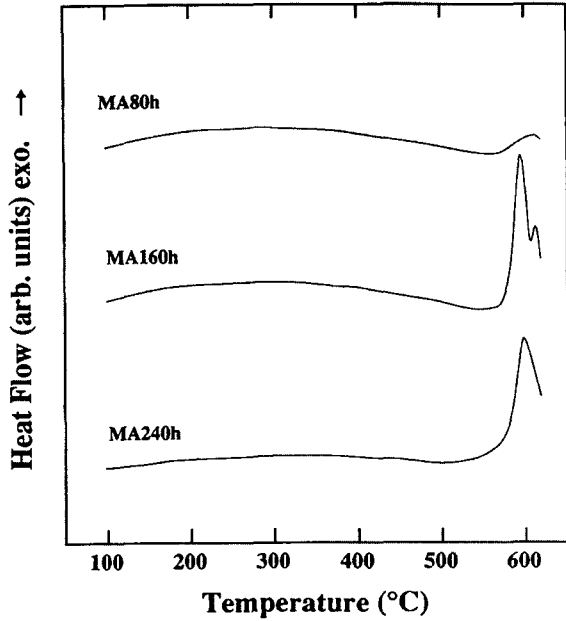


Fig. 2. DSC spectra for the $V_{70}Fe_{30}$ powders subjected to mechanical alloying in N_2 gas atmosphere for different time intervals.

Fig. 1의 MA 분말시료에 대하여 DSC에 의한 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 $600^{\circ}C$ 부근에 결정화에 의한 발열반응은 관찰되며 MA 160시간의 경우 가장 예리하고 큰 발열반응을 나타내고

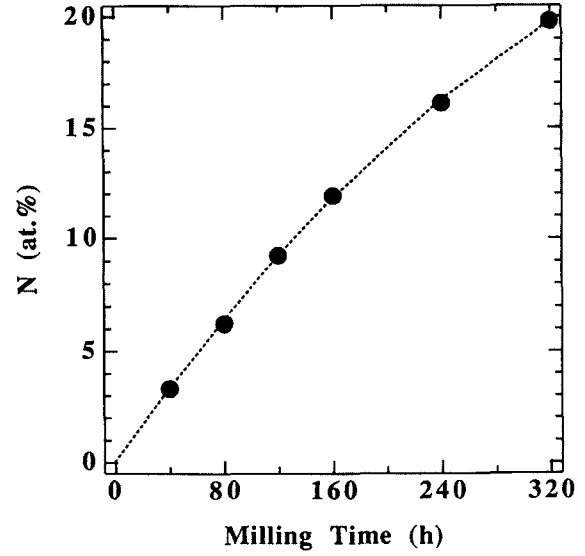


Fig. 3. The concentration of the absorbed nitrogen gas element for the mechanically alloyed V-Fe-N powders as a function of the ball milling time.

있다. 이 결과는 X선 회절패턴에서도 알 수 있는 바와 같이 MA 160시간 시료가 가장 비정질화 되었음을 나타내는 것이라 사료된다. 또한 MA 240시간 시료의 경우 불밀처리에 의하여 안정한 비정질상보다 과량의 질소를 함유하여 비정질상과 소량 질화물의 혼합상이 생성된 것

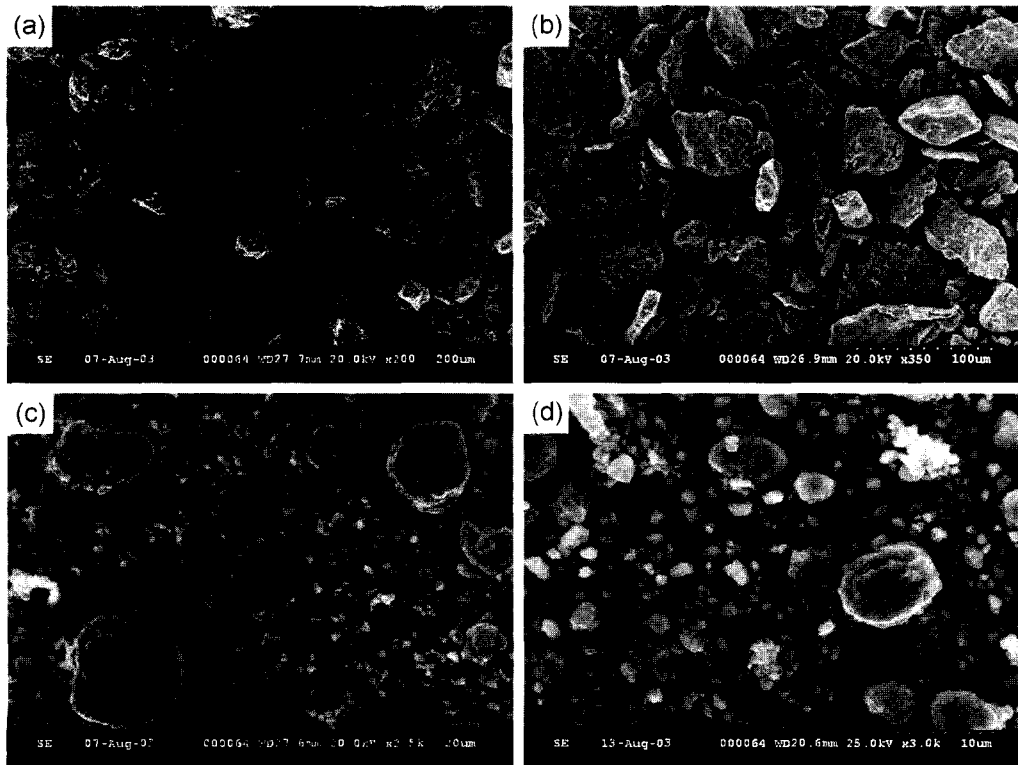


Fig. 4. Scanning electron micrographs of pure $V_{70}Fe_{30}$ powders subjected to mechanical alloying in N_2 gas atmosphere for (a) 0 h, (b) 20 h, (c) 80 h, (d) 160 h.

으로 판단된다. MA 시간에 대한 시료의 질소함유량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 질소량은 분말시료를 Ni cell에 넣어 진공배기 후 3000°C까지 급속 가열시켜 발생하는 가스를 분석함으로써 얻을 수 있었다. 그림에서 알 수 있듯이 질소함유량은 MA 시간에 따라 증가하여 240시간 MA 시료에는 16 at%의 질소원자가 포함되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 $V_{70}Fe_{30}$ 조성 혼합분말의 MA 시간에 따른 형상변화를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA를 행하기 전 Fig. 4(a)의 경우 순 V 및 순 Fe의 물리적인 혼합상태로, Fe는 비교적 크고 각진 형태의 분말이며 미세한 입자가 V이다. 한편 Fig. 4(b), (c)는 MA 반응의 중간단계로 불균일한 분말형상을 보이며 입자가 점차 미세해 지는 것을 볼 수 있다. 한편 Fig. 4(d)는 최종적으로 160시간 MA에 의하여 비정질상이 얻어진 분말시료로 평균입자 크기가 1 μm 정도의 초미세 분말이며 크게 보이는 분말은 작은 입자끼리 응집되어 있는 것임을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 질소분위기 중 $V_{70}Fe_{30}$ 조성의 혼합분말을 MA 처리함으로써 순금속 V, Fe 및 질소간에 고상-기상반응이 일어나 비정질상이 생성되는 것으로 판단된다. 이를 좀 더 명확하게 규명하기 위하여 다음과 같이 X선 회절(Mo-K α) 및 중성자 회절을 통한 구조해석 실험을 행하여 V-Fe-N계 비정질상 생성에 있어서 질소원자의 역할을 조사하였다.

Fig. 5는 $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ 계 MA 분말에 대하여 Mo-K α 선을 이용하여 X선 회절법으로 관찰한 전구조인자 $S(Q)$ 를 질소함유량에 따라 나타낸 것이다. X선 회절의 경우 질소원자의 원자 산란능은 금속원자의 그 값에 비

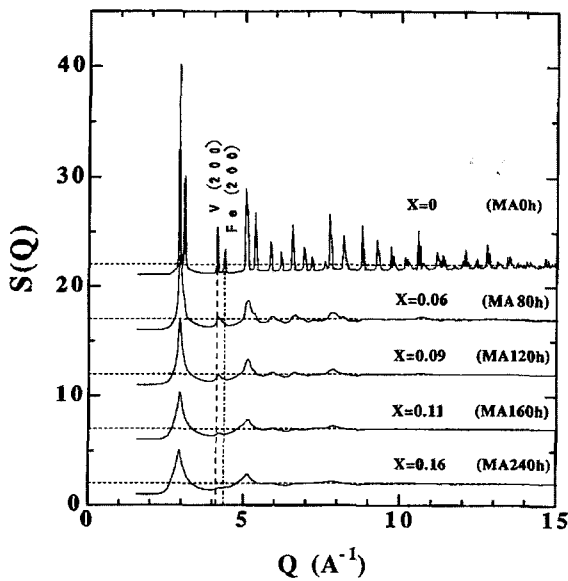


Fig. 5. X-ray structure factors $S(Q)$ of $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ powders as a function of the absorbed nitrogen concentration.

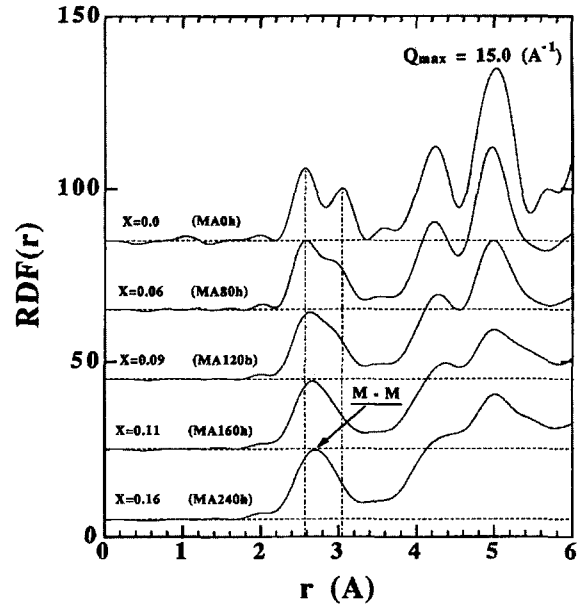


Fig. 6. X-ray radial distribution functions $RDF(r)$ for $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ powders as a function of the absorbed nitrogen concentration.

하여 매우 작으므로 그림의 $S(Q)$ 패턴의 변화는 주로 금속원자로 구성된 bcc 결정의 비정질화에 따른 구조변화를 관측한 결과에 해당한다[12, 13]. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 처리에 따라 V 및 Fe의 합금화와 함께 결정이 붕괴되어 비정질상이 생성된다. MA 160시간시료의 경우 소량의 bcc 결정이 잔존하나 전체적으로 비정질상 특유의 halo 패턴임을 알 수 있다. 또한 그림에 나타내었듯이 비정질화 과정에서 V 및 Fe 결정의 bcc(200) peak는 다른 peak에 비하여 현저하게 감소되는 것이 관찰되었다.

이 결과를 Fourier 변환하여 얻어진 동경분포함수 $RDF(r)$ 를 Fig. 6에 나타내었다. 출발시료인 MA 처리 0시간의 경우 V 및 Fe 결정의 원자분포가 중첩되어 하나의 bcc 결정과 같이 관찰됨을 알 수 있다. 그림에서 보면 질소함유량의 증가에 따라 bcc 구조의 원자배열은 붕괴되어 비정질상 특유의 불규칙한 원자분포로 변화되고 제2 인접위치의 원자분포가 소실되어 감을 알 수 있다. Fig. 6에 화살표로 나타낸 금속-금속 상관(M-M)의 원자분포를 보면 비정질화가 진행됨에 따라 출발시료인 bcc 금속결정의 제1, 2 인접원자중 제2 인접원자가 선택적으로 소실되어 가는 것으로 나타났다. 또한 MA 처리 시간에 따라 금속원자의 제1 인접 상관거리가 커져가고, 2.2 $\text{\AA} < r < 3.3 \text{\AA}$ 이내의 금속원자 배위수는 14에서 12로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 질소함유량 증가에 따른 비정질화 과정에서 bcc 결정의 8면체 unit가 우선적으로 붕괴되어 4면체 unit로 변환되어 가는 것에 기인하는 것으로 설명될 수 있다[12-14]. 또한 MA 시간에 따른 금속원자의 제1 인접 상관거리 증가는 V 및 Fe의

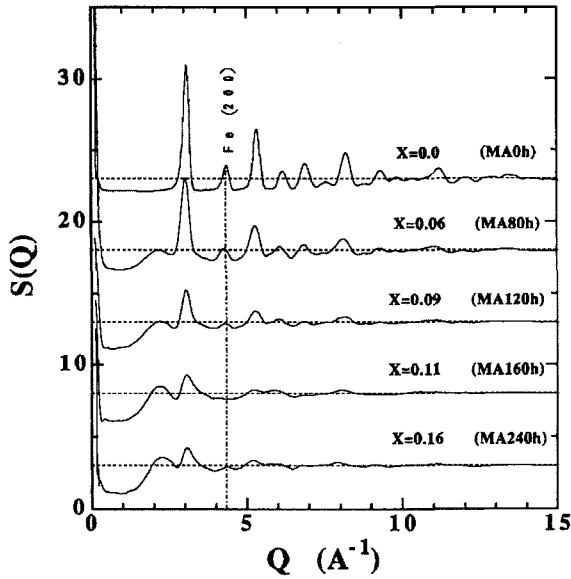


Fig. 7. Neutron structure factors $S(Q)$ of $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ powders as a function of the absorbed nitrogen concentration.

금속원자로 구성된 다면체 중심에 질소원자가 침입 고용하여 나타나는 현상인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 중성자회절법으로 관찰한 전구조인자 $S(Q)$ 를 나타낸 것이다. 중성자회절에서는 X선 회절과 다르게 질소원자의 중성자에 대한 간섭성 핵산란진폭이 크며 V의 경우는 매우 작기 때문에 Fe-Fe 상관 및 N-N 상관에 대한 정보를 선택적으로 얻을 수 있다[12]. 그림에서 보여주듯이 질소함유량이 증가함에 따라 bcc 결정의 Bragg peak가 소실되고 $Q = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ 부근에 질소-질소 상관을 나타내는 broad한 peak가 성장하며 비정질상 특유의 halo 패턴으로 변화되고 있다. 또한 질소함유량의 증가와 함께 Fe-bcc 결정의 (200) peak는 소실되어 가지만 MA 처리 160시간을 지나 240시간에 이르면 (200) peak가 다시 나타남을 알 수 있다. 이것은 (V, Fe)-N계 비정질상의 경우 질소원자의 고용도는 최대 11 at%로, MA 처리를 통하여 질소량이 더 증가하면 V 및 질소와 합금화하고 있던 Fe 일부가 석출하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 7의 $S(Q)$ 를 Fourier 변환하여 얻어진 동경분포함수 $RDF(r)$ 를 Fig. 8에 나타내었다. 중성자회절법으로부터 얻어진 $RDF(r)$ 에서는 Fe의 bcc 결정구조가 질소원자의 침입에 의하여 붕괴되어가는 과정이 관찰되나, 그 구조변화는 X선 회절법에서 관찰된 금속원자 평균 구조변화와 매우 다르게 나타남을 알 수 있다. 즉 질소함유량의 증가와 함께 bcc 결정의 제2 인접원자 분포가 소실되어 가지만, 제1 인접원자간 거리는 MA 처리 80시간 이후 거의 증가하지 않는다. 또한 $r < 2.2 \text{ \AA}$ 이내에 Fe-N 상관을 나타내는 뚜렷한 peak가 존재하지 않는 것으

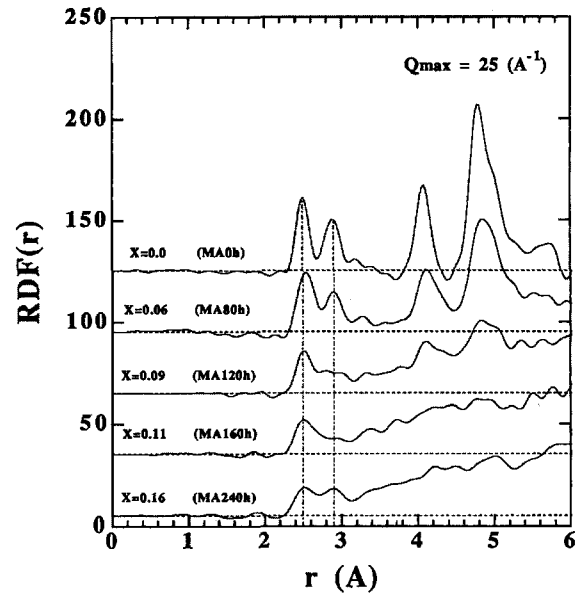


Fig. 8. Neutron radial distribution functions $RDF(r)$ for $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ powders as a function of the absorbed nitrogen concentration.

로부터 질소원자 주위에는 Fe 원자가 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ 계의 비정질화에 있어서 질소원자는 V 원자로 구성된 다면체에 선택적으로 침입하며, Fe 원자는 질화물의 생성을 억제함으로써 V-Fe-N계 비정질상을 안정화시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) $V_{70}Fe_{30}$ 조성의 혼합분말을 질소가스 분위기 중에서 160시간 MA 처리하면 비정질상이 얻어짐을 알 수 있었다.
- 2) MA법으로 제조된 비정질 $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ 계 분말 시료의 열분석 결과 600°C 에서 결정화에 기인하는 뚜렷한 발열반응이 관찰되었다.
- 3) X선 회절법으로 조사한 비정질화 과정에서 bcc 금속결정의 8면체 unit가 우선적으로 붕괴되어 4면체 unit로 변환되어 가는 것이 관찰되었다.
- 4) 비정질 $(V_{70}Fe_{30})_{1-x}N_x$ 계 시료의 중성자회절에 의한 구조해석 결과 질소원자는 V원자로 구성된 다면체에 선택적으로 침입하여 비정질상이 생성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역대학우수과학자 지원연구

(R05-2003-000-12157-0)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [2] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [3] H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani and D.P.F. Hurley, "Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitride: $R_2Fe_{17}N_y$ ", *J. Phys.: Condens. Matter.* 2 (1990) 64.
- [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] S. Shiga, K. Fujimoto, M. Umemoto and I. Okane, "Thermoelectric properties of β - $FeSi_2$ prepared by mechanical alloying", *J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy* 41 (1994) 1308.
- [6] K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto, "Nitrogen-induced amorphization of Ti-Zr powders during mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1037.
- [7] P. Millet and A. Calka, "Amorphization of silicon and germanium by mechanical grinding", *Mat. Sci. Eng.* A181/A182 (1994) 1222.
- [8] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, "Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible Cu-V: extended X-ray absorption fine structure study", *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7752.
- [9] 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.
- [10] 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 (1992) 399.
- [11] 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.
- [12] T. Fukunaga, "Structural change during the amorphization process by mechanical alloying", *Physica B*213/214 (1995) 518.
- [13] 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.
- [14] 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.