

비고용 V-Cu계 MA합금의 증성자 및 X선 회절에 의한 상분석

이충효[†] · 조재문 · 이상진 · 김지순*

목포대학교 신소재공학과

*울산대학교 지역협력연구센터

Phase Analysis of Immiscible V-Cu MA Powders by Neutron and X-ray Diffraction

Chung-Hyo Lee[†], Jae-Moon Cho, Sang-Jin Lee and Ji-Soon Kim*

Department 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

(2004년 4월 19일 받음, 2004년 5월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The mechanical alloying (MA) effect in immiscible V-Cu system with positive heat of mixing was studied by not only the neutron and X-ray diffraction but also the analysis of DSC spectra. The total energy, ΔH_t accumulated during MA for the mixture of $V_{50}Cu_{50}$ powders increased with milling time and approached the saturation value of 14 kJ/mol after 120 h of milling. It can be seen that the free energy difference between the amorphous phase and the pure V and Cu powders with an atomic ratio 5:5 is estimated to be 11 kJ/mol by Miedema *et al.* This is thermodynamically taken as one of the evidences for the amorphization. The structural changes of V-Cu MA powders were characterized by the X-ray diffraction and neutron diffraction. We take a full advantage of a negligibly small scattering length of the V atom in the neutron diffraction measurement. The neutron diffraction data definitely indicate that the amorphization proceeds gradually but incompletely even after 120 h of MA and bcc-Cu Bragg peaks appears after 60 h of MA.

Key words mechanical alloying, neutron diffraction, X-ray diffraction, amorphization, immiscible V-Cu system

1. 서 론

최근 고상반응법 중의 하나인 기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA)는 비평형 물질의 합성수단으로서 주목받고 있다¹⁻⁵⁾. 이것은 MA법이 실온 합금화 공정이며 고체 상태 그대로 기계적 에너지를 투여함으로써 원자 level 까지 혼합시키는 분말합성공정이기 때문이다. 지금까지 MA에 관한 연구는 주로 혼합엔탈피, $\Delta H_{mix} < 0$ 인 고용 합금계에 대하여 합금분말을 합성하여 그 물성이나 구조를 관찰하는 연구가 대부분을 차지하고 있다⁶⁻⁸⁾. 한편 $\Delta H_{mix} > 0$ 로 원자간 화학적 결합력이 존재하지 않는 비고용 합금계에 대해서도 MA법에 의하여 강제고용체나 나노결정의 생성이 보고되고 있다.⁹⁻¹³⁾ 이것은 매우 흥미 있는 결과이며 신소재 개발이라는 관점에서도 매우 중요하다고 할 수 있다.

또한 현재 원자단위의 미세구조 제어를 행할 수 있는 신재료 개발과 각종 합성공정 중에서 기계적 합금화법은 그 활용방법에 따라 기초연구는 물론 응용연구에 무한한 가능성을 가지고 있으며 특히 통상의 용융법, 액체금법

법, 기상금법 등과 달리 긴 시간의 불밀처리공정을 통하여 출발상에서 생성상까지 반응이 매우 천천히 진행되므로 그 중간과정의 구조변화를 관측할 수 있는 기회를 제공한다.

Fig. 1은 V-Cu계 평형상태도를 나타낸 것이다¹⁴⁾. V-Cu계는 혼합엔탈피, ΔH_{mix} 가 V 및 Cu 각각의 순금속 액상을 기준으로 하면 +5kJ/mole로 그림에서 알 수 있는

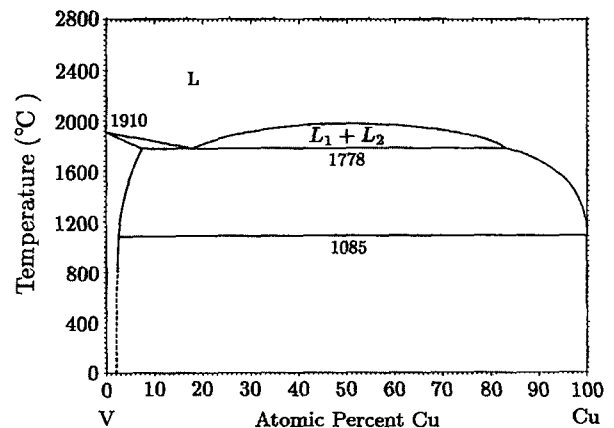


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of V-Cu alloy system.

[†]E-Mail : chlee@mokpo.ac.kr

바와 같이 액체상태에서도 서로 혼합되지 않는 영역이 존재하는 비고용계이다¹⁵⁾. 따라서 합금화를 위해서는 MA에 의하여 V-Cu계 혼합분말의 자유에너지가 합금상의 그것보다 높은 상태로 여기되어 반응이 진행되어야 한다. 이것은 MA에 의하여 평형상으로는 합금화가 불가능한 원소간의 혼합을 의미하며, 그 과정에서의 구조 및 상변화를 조사하는 것은 신소재의 개발을 위한 중요한 기초 데이터로서 활용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 V-Cu계 혼합분말에 대한 불밀처리를 실시하여 불밀시간에 따른 기계적 합금화 효과를 조사하였다. 제조된 분말시료에 대하여 중성자 및 X선 회절실험을 행하여 bcc-fcc 결정의 상변화 과정을 단계별로 관찰하고 그 결과를 비교분석함으로써 비고용 합금계의 MA 특징을 밝히고자 하였다. 한편 V-Cu합금계의 중성자회절에 의한 상분석의 경우 X선 회절과 달리 V원자의 중성자에 대한 간섭성 핵산란인자가 Cu의 그것에 비하여 매우 작기 때문에 V원자의 분포는 거의 관찰되지 않으며 fcc-Cu 결정만의 구조변화를 선택적으로 관찰할 수 있다는 특징이 있다¹⁶⁾.

2. 실험 방법

본 실험에서는 V(99.5%, 평균입경 50 μm)과 Cu(99.9%, 평균입경 150 μm)분말을 출발원료로 V₅₀Cu₅₀ 조성의 혼합분말에 대한 MA를 실시하였다. 기계적 합금화처리는 고에너지 유성형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)로 Ar 분위기에서 행하였다. 불밀용기는 내부의 가스치환, 가압 등이 가능하도록 설계 제작하였으며 내부용적은 80cc이었다. 본 연구에서는 Cu-Bc(1.4-2.0wt%Be)계 불 및 불밀용기를 사용하여 불순물 혼입을 최소화하였다. 또한 유성형 불밀을 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 공정으로 온도상승을 최대한 억제하였다.

제조된 분말시료에 대하여 불활성 가스로 치환된 용기 내에서 처리된 후 X선 회절기(Cu-K α), 열분석기(DSC, 승온속도 20°C/min.), 주사전자현미경(SEM) 및 중성자 회절기 등을 통하여 기계적 합금화에 따른 구조변화 및 분말의 형상을 조사하여 V-Cu계 MA분말의 고상반응과정을 고찰하였다. 분말시료의 밀도측정은 톨루엔을 이용하여 아르키메데스법으로 행하였다. 또한 중성자회절실험은 한국원자력연구소의 하나로 (HANARO)에 설치된 중성자 분말회절장치로 행하였으며, 원통형 V제($\Phi 8\text{ mm} \times 40\text{ mm}$) 시료홀더를 사용하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 V₅₀Cu₅₀ 혼합분말의 MA 시간 변화에 따른 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0시간은 출발시료인 bcc-V와 fcc-Cu 원자 각각의 회절피크가 관찰된다. 여기서 MA를 30시간까지 행하면

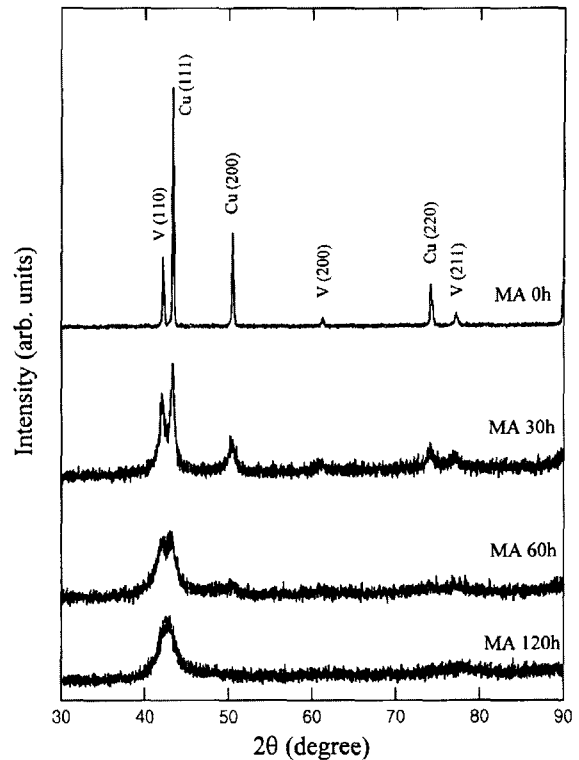


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of V₅₀Cu₅₀ powders as a function of MA time.

결정립의 미세화, 불균일 변형의 축적 및 합금화에 의하여 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 강도가 감소됨을 알 수 있다. 한편 MA를 120 시간까지 행하면 $2\theta=43^\circ$ 위치에 매우 넓은 선폭을 가진 회절선만이 얻어짐을 알 수 있다. 이것은 MA에 의하여 과포화 고용체나 비정질상과 같은 비평형상의 생성 가능성을 나타내는 것이며 본 연구에서는 아래에서 기술한 바와 같이 열분석 및 중성자회절 결과를 통하여 생성상을 자세히 고찰하였다.

Fig. 3은 V₅₀Cu₅₀ 혼합분말의 MA에 따른 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0시간에는 순 V 및 순 Cu의 물리적인 혼합상태로, Cu는 평균입경 150 μm 으로 V보다 크며 비교적 둥근 형태의 분말임을 알 수 있다. 또한 V는 Cu보다 미세하며 입자크기에 분포가 있음을 볼 수 있다 (Fig. 3a). 여기서 MA를 30시간까지 실시하면 냉간압접에 의하여 입자가 200 μm 정도까지 커지고 불규칙한 각형 입자형상을 하고 있다(Fig. 3b). 한편 MA를 120시간까지 계속 실시하면 Fig. 3(c), (d)에 보여주듯이 입자가 점차 미세해지며 최종적으로 평균입경 50 μm 의 매우 균일한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있다.

MA에 의하여 얻어진 합금분말의 상분석을 위하여 열분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 또한 120시간 MA처리한 시료의 DSC 측정을 2회 실시하여 1st run과 2nd run 후 X선 회절패턴을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 1st run 후

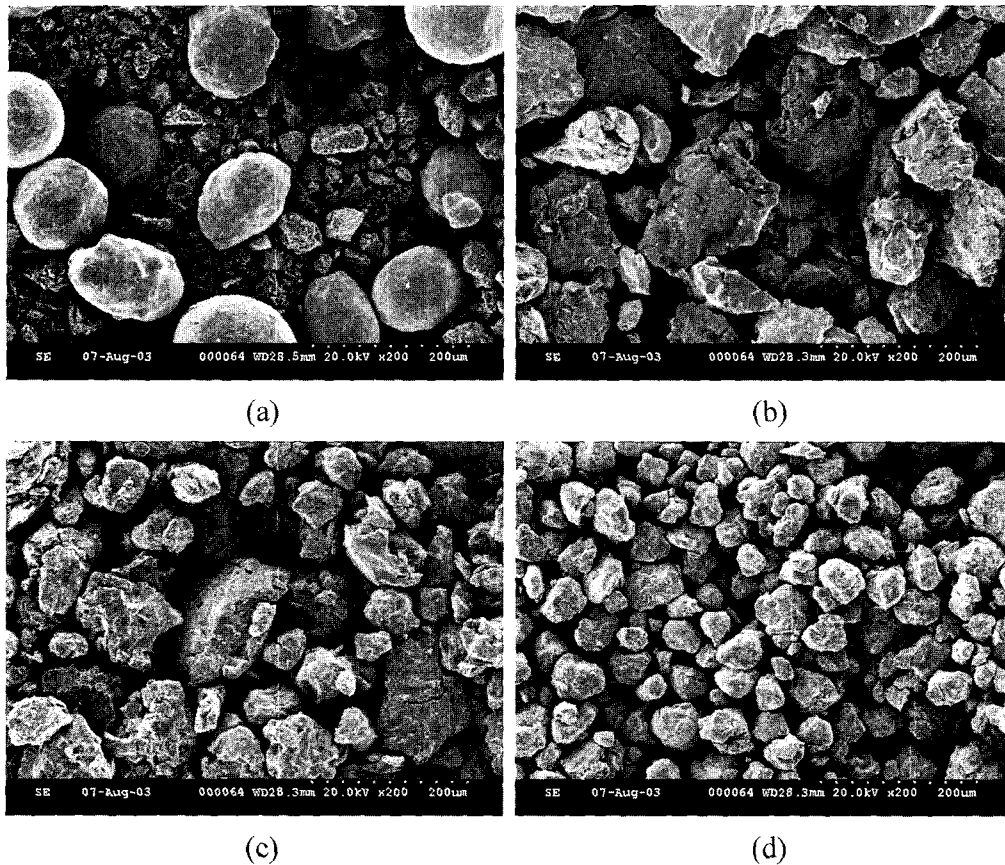


Fig. 3. Scanning electron micrographs of $V_{50}Cu_{50}$ powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 30 h, (c) 60 h, (d) 120 h

시료는 MA 0시간 상태와 거의 동일하며, 이 상태는 2nd run 후에도 거의 변화가 없다. 따라서 Fig. 4의 1st run과 2nd run에 의해 둘러싸인 면적은 MA에 의해 계에 축적된 총에너지, ΔH_t 에 해당하는 것으로 간주할 수 있다^{6,13}. 이 값은 MA 30 및 60시간에 각각 11 및 13.6 kJ/mol로 증가하여, MA 120시간 시료에서 14 kJ/mol에 포화됨을 알 수 있었다.

Miedema et al.의 계산¹⁵에 의하면 $V_{50}Cu_{50}$ 혼합분말의 결정상과 비정질상의 자유에너지 차가 11 kJ/mol이며, 본 연구에서 MA에 의하여 계에 축적된 에너지 ΔH_t 는 그 값보다 더 크다. 즉 MA에 의하여 V-Cu계 혼합분말의 자유에너지가 비정질상의 그것보다 높은 상태로 여기되어 반응이 진행되는 “기계적 에너지에 의한 고상 비정질화 (Mechanically Driven Solid State Amorphization, MD-SSA)”에 의하여 비정질상이 충분히 생성될 수 있다고 할 수 있다². 한편 Fig. 4의 DSC 곡선에서 알 수 있듯이 비정질상이 결정화할 때 관찰되는 예리한 발열 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 $\Delta H_{mix} > 0$ 인 Cu-Ta계에서 MA에 의한 비정질상 생성시 결정화 피크를 나타내는 점¹³과 비교할 때 $V_{50}Cu_{50}$ 혼합분말의 MA 120시간 시료에서는 비정질화가 진행 중이거나 비정질상과 결정의 혼합상이 얻어진 것으로 판단된다.

Fig. 6은 $V_{50}Cu_{50}$ 혼합분말에 대하여 MA 시간에 따른 수밀도 (Number density: atoms/ \AA^3)의 변화를 나타낸

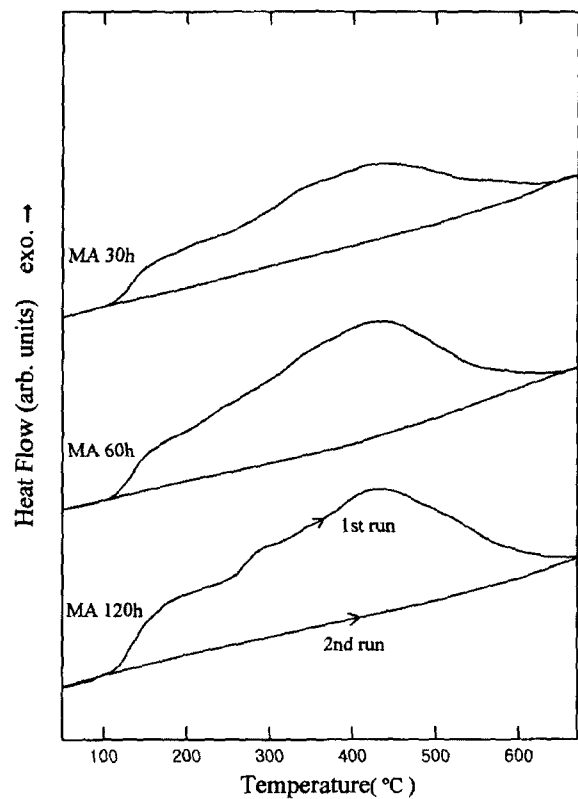


Fig. 4. DSC spectra of $V_{50}Cu_{50}$ powders as a function of MA time.

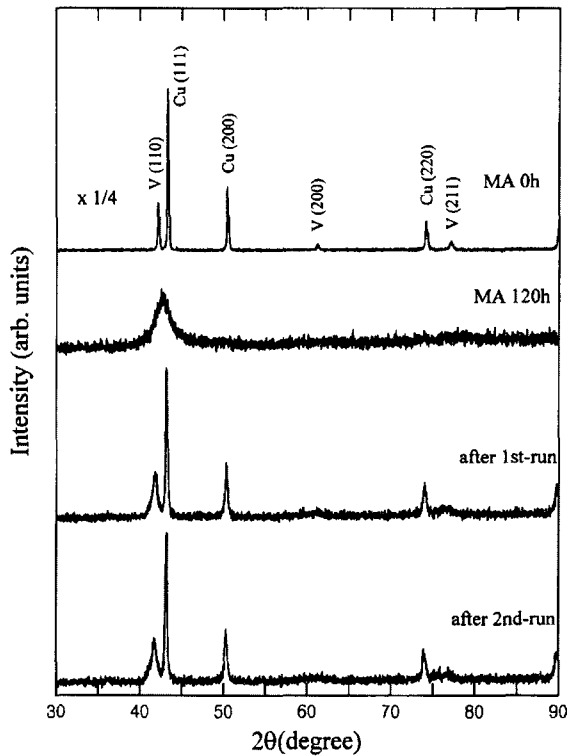


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $V_{50}Cu_{50}$ MA powders after 1st run and 2nd run in the DSC measurement, respectively.

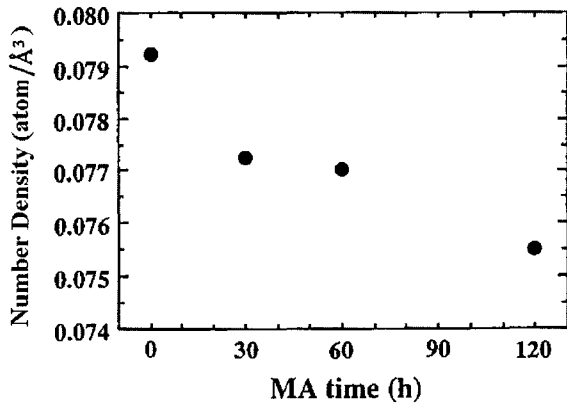


Fig. 6. Number density of $V_{50}Cu_{50}$ powders as a function of MA time.

것이다. 그림에서 보여주듯이 MA의 진행과 함께 수밀도가 감소됨을 알 수 있다. 이것은 MA 처리에 의하여 분말시료의 원자충진율이 점점 작은 원자구조로의 변화를 나타내는 것으로 비정질화의 진행에 의한 것이라 할 수 있다¹⁷⁾.

여기서 120시간 MA를 행한 $V_{50}Cu_{50}$ 합금분말에 대한 생성상의 상분석을 보다 명확히 하기 위하여 중성자 회절법을 적용하였다. Fig. 7은 $V_{50}Cu_{50}$ 혼합분말에 대하여 MA 시간 변화에 따른 중성자회절 결과를 나타낸 것이다. Table 1의 V 및 Cu 원자의 중성자 및 X선에 대한 간섭성 산란인자에서 보여주듯이 V-Cu계의 중성자 회절에서는 X선 회절과 다르게 V원자의 중성자에 대한

Table 1. Coherent scattering length of V and Cu atoms for X-ray and neutron, respectively.

atom	$f(Q)$ ($Q = 0 \text{ m}^{-1}$), X-ray	$b_{\text{coh.}}$ (10^{-14} m), Neutron
V	23	-0.0382
Cu	29	0.7718

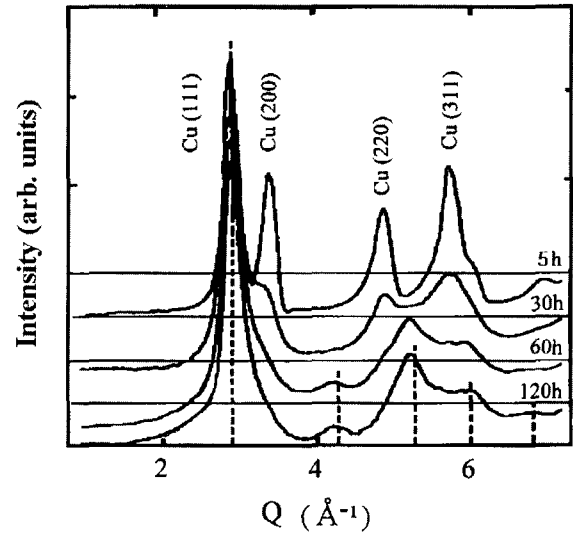


Fig. 7. Neutron diffraction patterns of $V_{50}Cu_{50}$ powders as a function of MA time. The dotted lines represent Bragg peaks of calculated bcc-Cu crystal.

간섭성 핵산란진폭이 Cu의 그것의 비하여 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 fcc-Cu원자의 분포에 관한 정보를 선택적으로 얻을 수 있다^{16,17)}. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 MA 초기인 5시간 MA 시료에서는 실제로 Cu의 fcc 회절패턴만이 관찰된다. 한편 이 회절패턴은 MA의 진행과 함께 폭이 넓어지고 연속적인 패턴으로 변화하여 비정질화가 진행됨을 알 수 있다. 또한 MA 120시간 시료에서는 $Q = 4.25$ 및 5.30 \AA^{-1} 에 각각 새로운 회절 피크가 관찰된다. 여기서 새로운 회절 피크는 Cu 원자를 강체구로 가정하여 구한 원자반경을 써서 계산한 bcc-Cu의 회절패턴(Fig. 7에 점선으로 나타낸 것) 중 각각 (200) 및 (211) 회절선과 잘 일치됨을 알 수 있었다¹⁸⁾. 이것은 MA에 의하여 Cu원자가 V에 고용됨으로써 일부 bcc 고용체가 생성되었음을 시사하는 것이다.

$V_{50}Cu_{50}$ 조성의 혼합분말을 MA처리하는 것에 의하여 bcc고용체가 생성한다는 사실은 평형상태도에 존재하는 V의 1차고용체 영역이 비평형적으로 넓어질 가능성을 시사하는 것이다. 실제로 본 연구와 함께 실시한 $V_{70}Cu_{30}$ 및 $V_{90}Cu_{10}$ 조성의 혼합분말에 대한 MA 처리에서 단상의 bcc 고용체가 얻어져, 적어도 V에 Cu의 고용도가 30 at% 까지 비평형적으로 넓어짐을 확인할 수 있었다.

앞에서 기술한 바와 같이 MA 처리한 $V_{50}Cu_{50}$ 시료는 열역학적으로 충분히 비정질상이 생성될 수 있으며, X선 및 중성자 회절패턴이 매우 넓어지고 MA를 실시함

에 따라 fcc-Cu 결정의 소멸과 함께 밀도가 점점 감소하는 결과로부터 비정질화가 진행되는 것으로 판단된다. 한편 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 120 시간 MA시료의 DSC곡선에서 비정질상의 결정화에 따른 예리한 발열 피크가 관찰되지 않으며 중성자회절에서는 bcc-Cu 결정의 존재를 명확히 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하여 보면 $\Delta H_{mix} > 0$ 인 $V_{50}Cu_{50}$ 조성에 있어서 MA 처리에 의하여 원자 단위의 혼합은 이루어지나 그 혼합 상태는 화학적으로 균일하지 않은 것으로 화학적 조성 fluctuation (chemical composition fluctuation)이 존재하는 것으로 생각된다. 즉 V-rich 한 조성 영역에서는 Cu의 bcc-V 고용체가 생성됨과 동시에 Cu-rich 한 조성영역에서는 비정질화가 진행되고 있는 것으로 판단된다. 따라서 비고용 $V_{50}Cu_{50}$ 조성의 혼합분말은 MA에 의하여 비정질상과 bcc 고용체의 혼합상이 생성된 것으로 결론을 내릴 수 있다. 이것은 일반적으로 고용 합금계에 있어서 MA에 의하여 매우 균일한 합금상이 생성되는 것과는 매우 대조적인 결과라고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 실시한 비고용 V-Cu계의 MA 효과를 중성자와 X선 회절 및 열분석을 통하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 비고용 $V_{50}Cu_{50}$ 조성의 혼합분말을 120시간까지 MA처리를 행하면 비정질상과 bcc-(Cu,V) 고용체의 혼합상이 생성됨을 알 수 있었다.
2. MA처리한 $V_{50}Cu_{50}$ 시료의 열분석에 의한 열역학적 고찰 및 수밀도 측정으로부터 이 합금계에서 비정질화가 진행되는 것으로 판단하였다.
3. $V_{50}Cu_{50}$ 혼합분말에 대한 중성자 회절에서는 V 및 Cu원자의 중성자에 대한 산란능 차이를 이용하여 fcc-Cu 원자만의 구조변화를 선택적으로 관찰할 수 있었으며, MA 60 및 120시간 시료에서 bcc-Cu 결정이 뚜렷하게

생성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 “2003년 하나로 공동이용 활성화사업”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Benjamin, *Met. Trans.*, **1**, 2943 (1970).
2. R. B. Schwarz and C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 146 (1986).
3. L. Schultz, *J. Less-Common Metals*, **145**, 233 (1988).
4. J. M. D. Coey and H. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**, L251 (1990).
5. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1017 (1983).
6. R. B. Schwarz, R. R. Petich and C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Solid*, **76**, 281 (1985).
7. L. Schultz, *J. Less-Common Metals*, **145**, 233 (1988).
8. U. Mizutani and C. H. Lee, *J. Mat. Sci.*, **25**, 399 (1990).
9. K. Uenishi, K. F. Kobayashi, K. N. Ishihara and P. H. Shingu, *Mater. Sci. & Eng., A*, **134**, 1342 (1991).
10. J. Kuyama, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L854 (1991).
11. Y. Ogino and R. Sakai, *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118**, 737 (1990).
12. J. C. Kim, B. H. Koh, S. T. Oh and I. H. Moon, *J. of Korea Powder Metallurgy Institute*, **3**, 33 (1996).
13. C. H. Lee, M. Mori and U. Mizutani, *J. Non-Cryst. Solids*, **117-118**, 733 (1990).
14. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM, (1990).
15. F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals*, p.265, North-Holland, Amsterdam, (1988).
16. T. E. Faber and J. M. Ziman, *Phil. Magn.*, **11**, 153 (1965).
17. T. Fukunaga, Y. Homma and K. Suzuki, *Mat. Sci. and Eng., A*, **134**, 987 (1991).
18. J. L. Finney and J. Wallace, *J. Non-Cryst. Solids*, **3**, 165 (1981).