

Fabrication and structural observation of amorphous V-Co alloy by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee[†]

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

(Received October 8, 2011)

(Revised October 21, 2011)

(Accepted November 4, 2011)

Abstract In the present study, we investigated the effect of mechanical alloying (MA) on the formation of amorphous V-Co system through solid state reaction during ball milling. Two types of powder samples, σ -VCo intermetallic compound and $V_{50}Co_{50}$ powder mixture, were applied as a starting materials. With increasing milling time, a structural characteristics into the amorphous state is distinctly observed from the structural factor and radial distribution by X-ray diffraction. Amorphization has been observed in all two types of samples after the milling for 120 hrs. DSC spectrum of $V_{50}Co_{50}$ powder sample milled for 60 hrs indicates a sharp exothermic peak from the crystallization at 600°C. The structure factor, $S(Q)$ and radial distribution function, $RDF(r)$, observed by X-ray diffraction gradually change into a structure characteristic of an amorphous state with increasing MA time.

Key words Mechanical alloying, V-Co amorphous alloy, σ -VCo intermetallic compound, Structure factor, Radial distribution function

MA법에 의한 V-Co계 비정질합금의 제조 및 구조분석

이충효[†]

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2011년 10월 8일 접수)

(2011년 10월 21일 심사완료)

(2011년 11월 4일 게재확정)

요약 본 연구에서는 출발원료로 σ -VCo 금속간화합물과 $V_{50}Co_{50}$ 혼합분말을 각각 사용하여 기계적 합금화에 따른 비정질화 가능성을 조사하였다. X선 회절에 의해 얻어진 전구조인자 $S(Q)$ 및 동경분포함수 $RDF(r)$ 의 결과로부터 불밀링이 진행됨에 따라 비정질상의 구조적 특징이 분명히 관찰되었다. 120시간 MA 처리에 의하여 두 경우 모두에서 비정질상이 생성됨을 알 수 있었다. 60시간 동안 MA 처리한 $V_{50}Co_{50}$ 분말시료의 열분석에서는 약 600°C에 비정질상의 결정화에 의한 발열 peak가 관찰되었다. X선 회절법에 의해 얻어진 전구조인자 및 동경분포함수의 분석으로부터 MA 시간에 따라 출발 결정상은 비정질상의 특징적인 원자구조로 서서히 변화함을 알 수 있었다.

1. 서론

기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)는 실온에서 불밀처리로 이루어지며 제조공정 자체가 지극히 간단하고 대상원료의 제약이 거의 없다는 장점 때문에 최근 각종 평형상은 물론 비평형상의 합성공정으로서 주목받고 있다. 특히 MA에서는 초미세 결정립 등 결정조직 제어

가 가능하며 고용도의 증가, 균일분산 등 평형상태도의 한계를 넘어선 합금설계가 가능하며 준안정 화합물, 비정질재료, 나노재료, 자성재료, 복합재료 및 초소성재료 등으로 대표되는 많은 신소재 개발에 있어서 MA 공정을 적용하려는 연구가 활발하게 진행되어 왔다[1-5].

원자단위의 미세구조 제어가 가능한 여러 합성공정 중에서 기계적 합금화법은 그 활용방법에 따라서는 기초연구는 물론 응용연구에 있어서 무한한 가능성을 가지고 있으며 특히 통상의 용융법, 액체급냉법, 기상급냉법 등과 달리 긴 시간의 불밀 처리공정을 통하여 출발상에서 생성상까지 반응이 매우 천천히 진행되므로 그 중간과정

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-450-2491
Fax: +82-61-450-2490
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

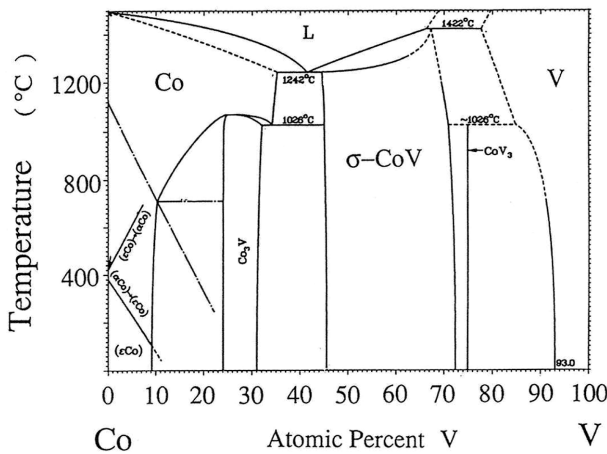


Fig. 1. Equilibrium phase diagram of V-Co alloy system.

을 구조나 물성변화로 관측할 수 있는 기회를 제공한다 [6-10].

Fig. 1은 V-Co계 평형상태도를 나타낸 것이다[11]. V-Co계는 혼합엔탈피가 -14 kJ/mol 이며 구성원자의 원자 반경비가 0.96로 그림에서 알 수 있는 바와 같이 평형상태에서 많은 금속간화합물이 존재한다. 또한 구성원소인 V 및 Co의 결정구조는 각각 bcc 및 hcp 이고 $\text{V}_{50}\text{Co}_{50}$ 조성영역을 중심으로 σ 상이 존재하며 이것은 unit cell에 30개의 원자를 포함하는 복잡한 tetragonal 결정구조를 가진 금속간화합물이다.

본 연구에서는 $\text{V}_{50}\text{Co}_{50}$ 조성의 혼합분말 및 $\sigma\text{-VCo}$ 화합물의 기계적 합금화에 있어서 결정의 상변화 과정을 MA 및 X선 회절법을 이용하여 단계별로 조사하고자 한다. 특히 MA의 출발원료를 $\text{V}_{50}\text{Co}_{50}$ 조성의 혼합분말과 $\sigma\text{-VCo}$ 화합물을 각각 적용하여 MA에 따른 결정구조 변화의 특징을 밝히고자 한다.

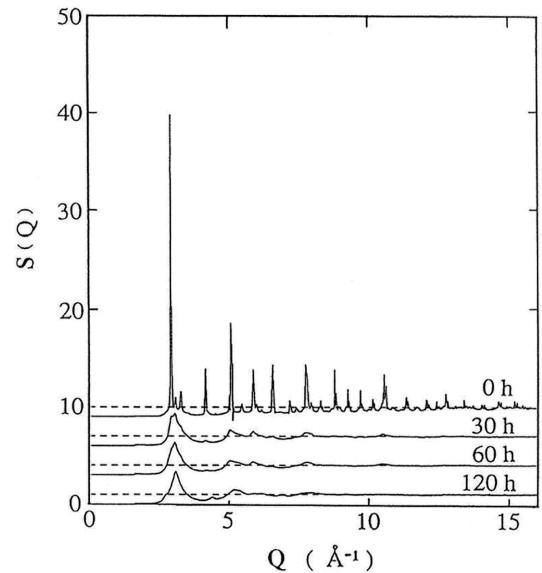
2. 실험방법

MA 공정은 $\sigma\text{-VCo}$ 화합물의 경우 ingot melting법으로 제조 후 분쇄하여 불밀처리를 행하며, V-Co계 혼합분말은 $\sigma\text{-VCo}$ 화합물과 같은 조성의 $\text{V}_{50}\text{Co}_{50}$ 혼합분말에 대한 기계적 합금화를 실시하였다. 이를 위해, 고순도 화학제 V(99.9%), Co(99.9%) chip 및 V(99.9%), 평균입경 $50 \mu\text{m}$, Co(99.9%), 평균입경 $150 \mu\text{m}$ 분말을 각각 사용하였다.

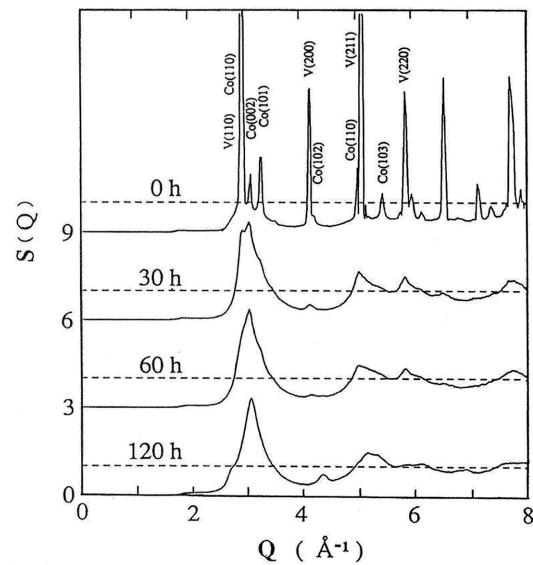
기계적 합금화는 불밀 중 분위기 가스로의 치환이 가능하도록 불밀용기를 설계, 제작하여 연구실 보유의 고에너지 유성형 불밀장치(독일제, Fritsch P-5)를 이용할 수 있도록 불밀용기의 형상을 디자인하고 내용적은 80 cc 로 하여 실험을 행하였다. 불과 분말의 무게비는 8:1로

혼합하여 불밀링을 실시하였다. 분말재료의 취급은 표면산화와 수분흡착을 피하도록 고순도 아르곤가스로 치환된 glove box내의 불활성 분위기에서 행하였다. 원료분말을 장입하여 2회 진공배기한 후 불활성 Ar 분위기에 서 불밀을 행하여 각 시간별로 시료를 준비하고 얻어진 MA 분말시료에 대하여 각종 특성평가를 행하였다.

불밀 처리한 분말시료에 대하여 X선 회절, 주사전자현미경(SEM) 및 열분석을 실시하여 MA에 따른 상변화, 분말형상 및 구조변화를 조사하였다. 특히 X선 회절실험 시 비정질상의 생성유무는 Cu-K α 선을 이용한 continuous scan법으로 그리고 상세한 구조관찰을 위해서는 Mo-K α 선을 이용한 step scan법에 의하여 실험을 행하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. X-ray structure factors $S(Q)$ for $\text{V}_{50}\text{Co}_{50}$ powders as a function of the MA time, (a) $Q_{\text{max}} = 16.0 \text{ \AA}^{-1}$ and (b) $Q_{\text{max}} = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$.

Mo-K α 선을 이용한 전구조인자, S(Q) 및 동경분포함수, RDF(r)의 결정구조 해석은 본 연구팀이 이미 보고한 분석방법에 따른다[12-14].

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2(a)에는 V₅₀Co₅₀ 조성의 혼합분말을 아르곤 분위기 중에서 120시간까지 불밀처리 하였을 때 X선 회절(Mo-K α 선)에 의한 전구조인자, S(Q)의 변화 및 Fig. 2(b)에 그 확대도를 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA를 30시간까지 행하면 이미 비정질상 특유의 halo 패턴이 관찰되기 시작하며 MA 60시간 시료의 경우 거의 완전한 halo 패턴이 관찰됨을 알 수 있다. 한편 MA 120시간의 경우 비정질상의 halo 패턴과 함께 Q = 4.4 Å⁻¹ 위치에 미지상의 생성이 관찰되었다.

Fig. 2의 MA 분말시료에 대하여 DSC에 의한 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA 30시간 및 MA 60시간의 시료에서 600°C 부근에 비정질상의 결정화로 생각되어지는 예리한 발열반응이 관찰되었다. 여기서 관찰된 발열반응이 비정질상의 결정화에 의한 발열 peak 인지를 조사하기 위하여 MA 60시간 시료에 대하여 Fig. 4(a)에 나타낸 각각의 온도까지 승온시킨 후 구조변화를 X선 회절법(Cu-K α 선)으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 4(b), (c)에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 실온에서부터 발열피크 직전의 (b) 570°C까지 승온시킨 경우 열처리 전의 MA 60시간 시료와 비교할 때 halo 패턴의 회절 폭이 다소 줄어들었으나 여전히 비정질상의 특징적인 회절패턴임을 알 수 있다. 한편 화살표 (c1) 630°C 및 (c2) 700°C까지 승온시킨 경우 이미 결정화가 일어나 그 조성의 평형상인

σ -VCo 금속간화합물의 Bragg peak가 관찰되었다. 이것은 열분석에서의 발열피크가 MA에 의해 생성된 비정질상의 결정화에 의한 것임을 나타내는 것이다.

한편 결정화의 발열반응은 MA 30시간 시료보다 60시간 시료의 경우 보다 그 온도가 높으며 모양도 더 예리하여 비정질화가 더 진행된 것으로 해석할 수 있다. 이러한 결과와 대조적으로 MA 120시간 시료에서는 피크 온도가 크게 상승하고 그 모양도 broad 한 것을 알 수 있다. 이것은 열적으로 보다 안정한 비정질상이 생성되었을 가능성을 시사하며, S(Q) 패턴에서 관찰된 미지의 결정상의 출현과도 관련이 있는 것으로 생각된다.

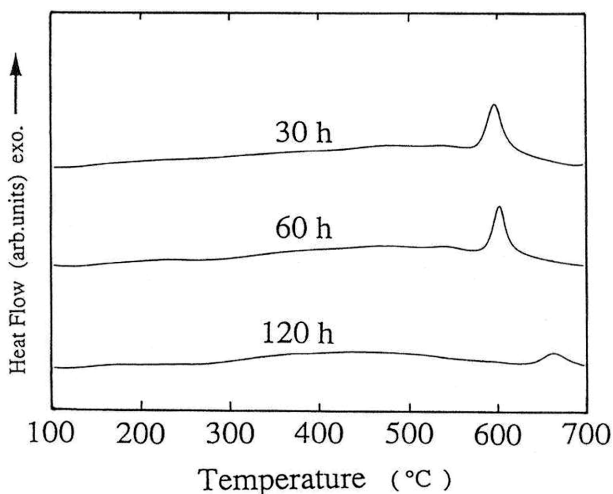
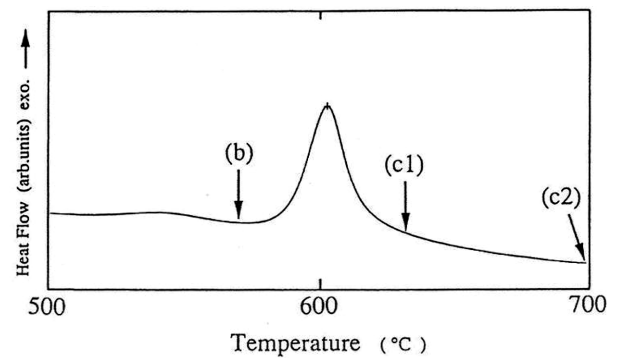
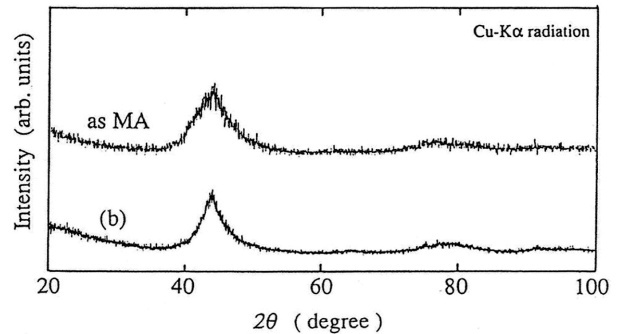


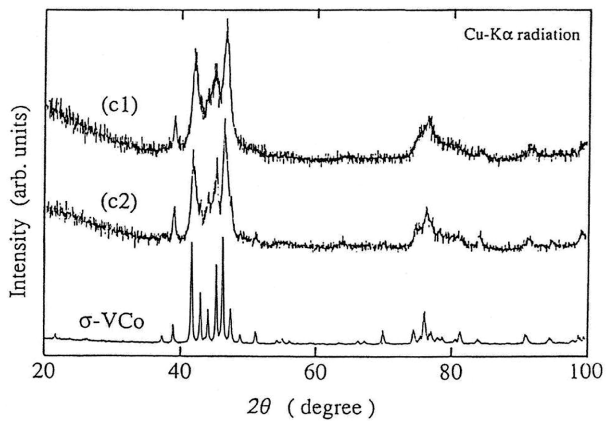
Fig. 3. DSC spectra of V₅₀Co₅₀ powders as a function of MA time.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. (a)DSC spectrum of V₅₀Co₅₀ powders after MA for 60 h and their X-ray diffraction patterns heated up to (b) 570°C, (c) 630°C and 700°C, respectively.

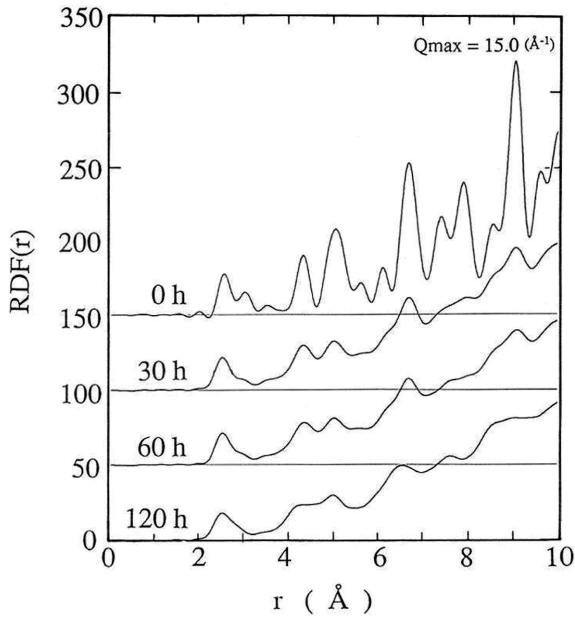
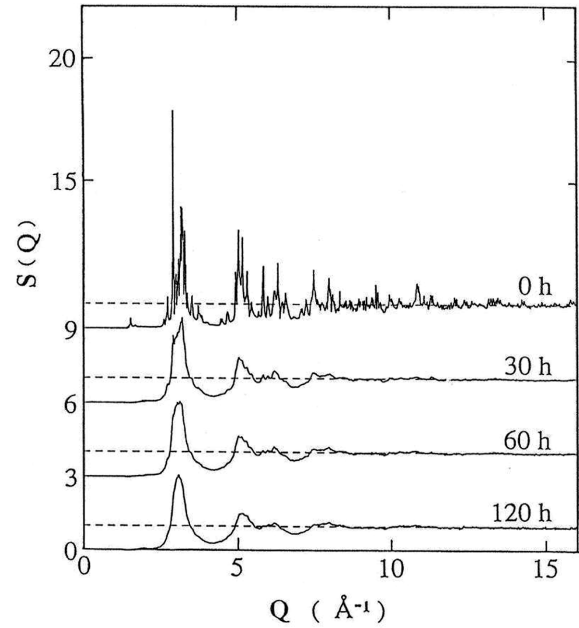


Fig. 5. X-ray radial distribution functions $RDF(r)$ for $V_{50}Co_{50}$ powders as a function of the MA time.

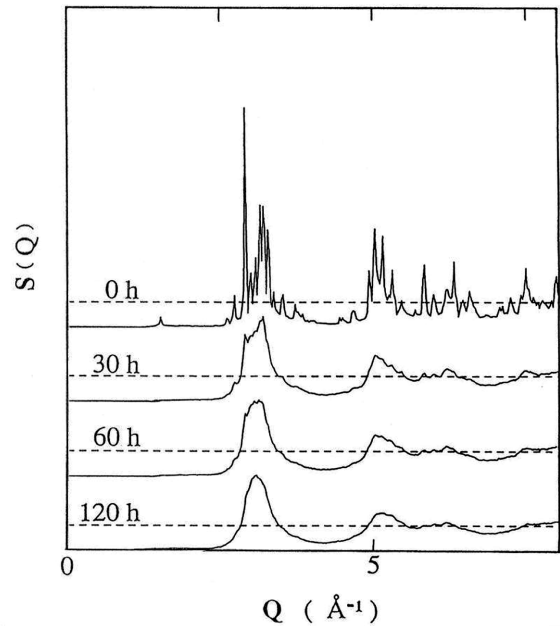
Fig. 5에는 $V_{50}Co_{50}$ 조성의 MA 시료에 대하여 전구조인자, $S(Q)$ 를 Fourier 변환하여 얻어진 동경분포함수, $RDF(r)$ 를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA의 진행과 함께 결정의 특징적인 discrete한 원자분포가 비정질상 특유의 smooth 하고 연속적인 원자분포로 구조가 변화되는 것이 관찰되었다.

Fig. 6(a)에는 σ -VCo 금속간화합물 분말을 120시간까지 MA 처리 하였을 때 X선 회절(Mo-K α 선)에 의한 전구조인자, $S(Q)$ 의 변화 및 Fig. 6(b)에 $Q_{max} = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ 범위까지 확대한 $S(Q)$ 를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 MA 30시간에서는 결정의 Bragg peak 강도 감소와 함께 결정립의 미세화 및 불균일 변형의 축적에 따른 회절선의 broadening도 동시에 일어나, 회절패턴은 많은 peak가 중첩되어 생긴 halo like한 X선 회절패턴이 관찰되었다. 한편 MA 120시간 시료의 경우 MA 30시간과 다르게 제 1 halo의 위치나 모양의 대칭성이 비정질상에서 특징적인 회절패턴으로 변화하는 것으로부터 비정질상이 생성되었음을 알 수 있다.

Fig. 7은 σ -VCo 금속간화합물의 MA에 따른 분말재료의 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MA 0시간에는 ingot melting 법으로 제조된 σ -VCo 화합물을 분쇄한 분말시료를 나타내며 평균입자 크기가 $400 \mu\text{m}$ 의 균일하고 취성을 가진 금속간화합물의 특징을 보여주고 있다(Fig. 7a). 여기서 MA 처리를 30시간까지 실시하면 분말크기가 점점 미세해지며 입경분포가 매우 넓고 불규칙한 형상의 혼합분말이 생성되었음을 알 수 있다(Fig.



(a)



(b)

Fig. 6. X-ray structure factors $S(Q)$ for σ -VCo compound as a function of the MA time, (a) $Q_{max} = 16.0 \text{ \AA}^{-1}$ and (b) $Q_{max} = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$.

7b). 한편 MA를 60시간 및 120시간까지 실시하면 평균입자 크기가 $60 \mu\text{m}$ 의 매우 균일하고 미세한 합금분말이 얻어짐을 알 수 있다(Fig. 7c, 7d).

Fig. 8에는 σ -VCo 금속간화합물의 MA 시료에 대하여 전구조인자, $S(Q)$ 를 Fourier 변환하여 얻어진 동경분포함수, $RDF(r)$ 를 나타내었다. MA 0시간 시료에서 σ -VCo 화합물의 결정구조를 반영한 원자분포가 관찰되나 MA 처리가 진행됨에 따라 비정질상의 특징인 smooth한 원자분포로 변화됨을 알 수 있다.

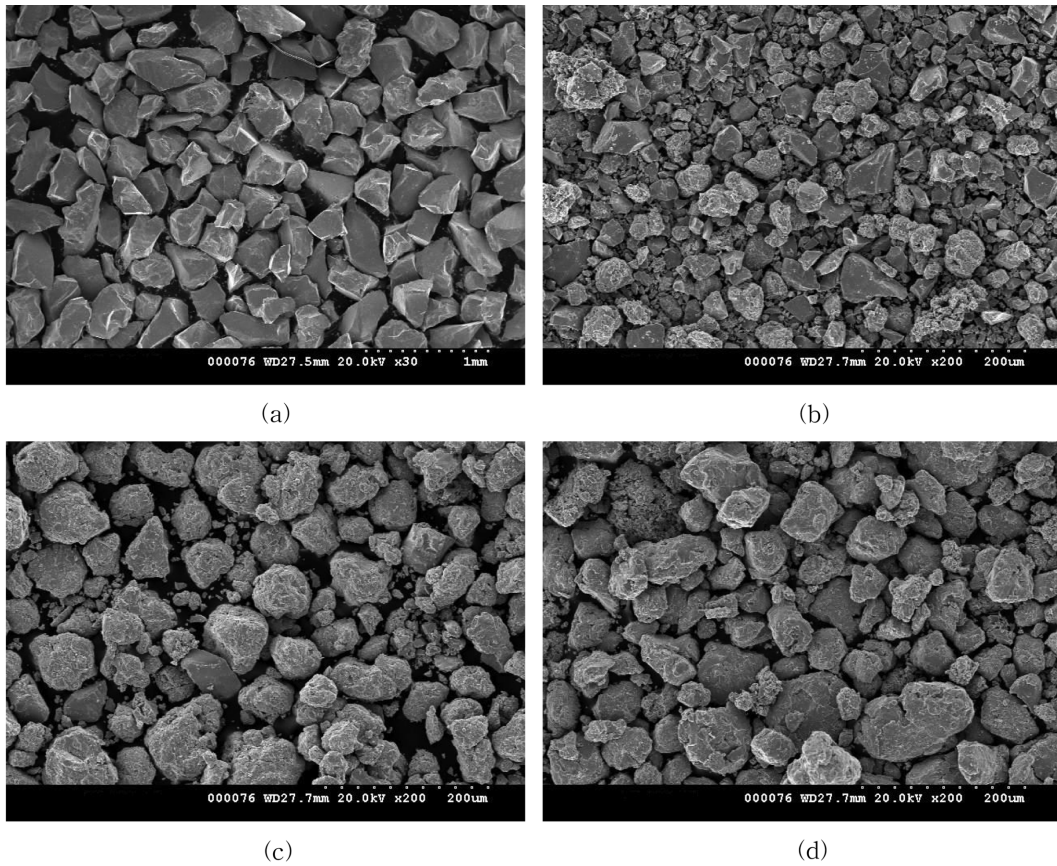


Fig. 7. Scanning electron micrographs of σ -VCo compound mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 30 h, (c) 60 h, (d) 120 h.

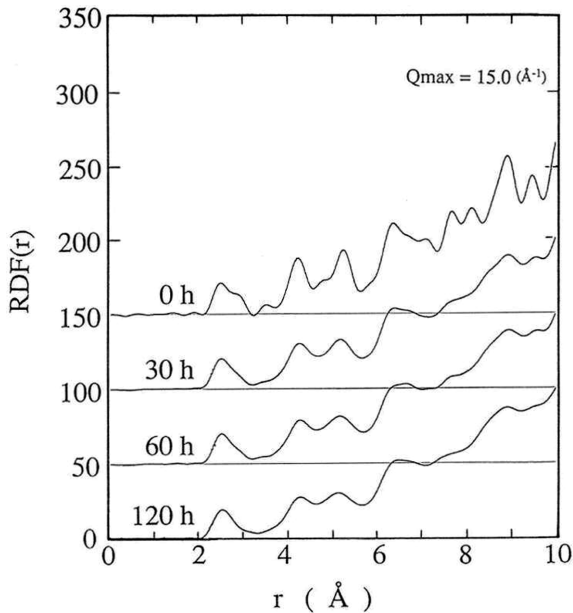


Fig. 8. X-ray radial distribution functions $RDF(r)$ for σ -VCo compound as a function of the MA time.

Fig. 9는 σ -VCo MA 시료의 DSC에 의한 열분석 결과를 나타낸 것이다. DSC 측정은 700°C까지 측정 후 실온까지 냉각하여 다시 한번 측정을 실시하였다. 그 결

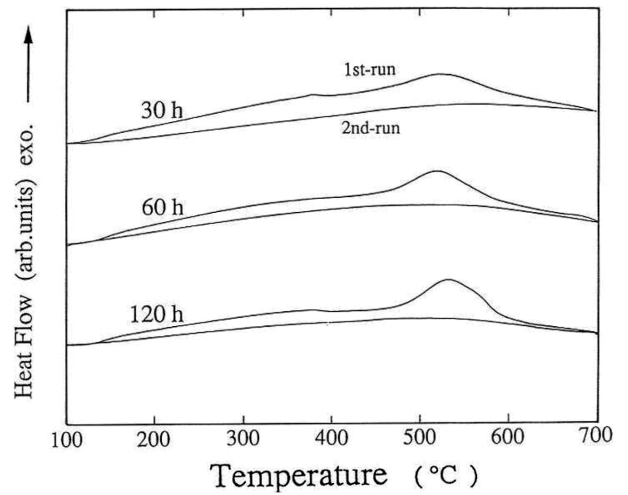


Fig. 9. DSC spectra of σ -VCo compound after 30, 60 and 120 hours of MA.

과 그림에 보여주듯이 1st run과 2nd run에 대응하는 DSC spectrum이 각각 얻어진다. 금속간화합물의 MA에서는 출발상이 평형안정상이기 때문에 두 DSC spectrum으로 둘러싸인 면적은 MA 처리에 의하여 계에 축적된 총엔탈피에 해당한다. 이것은 계에 축적된 결정결함의 완화에 의한 발열, 비정질상이 생성되었다면 그 구조완

화 및 결정화, 더욱이 그 후 결정립 성장에 따른 발열을 포함한다. MA 30시간 시료의 경우 다른 시료에 비하여 400°C까지 많은 발열반응이 관찰되었다. 이 발열반응은 주로 계에 축적된 불균일 변형(歪)의 완화에 의한 것으로 생각된다. 여기서 MA 60 및 120시간 시료의 경우 450°C 이상의 온도에서 불균일 변형(歪)의 완화에 의한 확실히 다른 비정질상의 결정화에 따른 발열피크가 관찰되어 비정질화가 진행되고 있는 것으로 판단된다.

여기서 결정화 피크온도는 MA 120시간 시료에서 533°C이며, V₅₀Co₅₀ 조성의 MA 60시간 시료의 그것과 비교할 때 낮은 값이다. 이것은 σ-VCo MA에서 불밀처리 중 결정결함이나 불균일 변형이 축적되어 비정질화가 진행되고 있으나 120시간의 MA 처리가 단상의 비정질상 생성에는 불충분한 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) V₅₀Co₅₀ 조성 혼합분말 및 σ-VCo 금속간화합물에 대하여 각각 120시간 동안 MA 처리를 실시한 결과 모두 비정질상이 얻어짐을 알 수 있었다.

2) V₅₀Co₅₀ 조성 혼합분말의 MA 60시간 시료의 경우 600°C에서 비정질상의 결정화에 기인하는 뚜렷한 발열반응이 관찰되었다.

3) V₅₀Co₅₀ 조성 혼합분말 및 σ-VCo 금속간화합물에 대하여 동경분포함수, RDF(r) 분석 결과, 불밀처리가 진행됨에 따라 결정상에서 비정질상의 특징적인 smooth 하고 연속적인 원자분포로 구조가 변화됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2010학년도 목포대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] 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.

- [2] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ 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: R₂Fe₁₇N_y", J. Phys.: Condens. Matter. 2 (1990) 64.
- [4] 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.
- [5] J. Eckert and L. Schultz, "Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys", J. Less-Common Metals 166 (1990) 293.
- [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 88-90 (1992) 399.
- [11] T.B. Massalski, "Binary alloy phase diagrams", 2nd ed. ASM (1990)
- [12] 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.
- [13] T. Fukunaga, "Structural change during the amorphization process by mechanical alloying", Physica B213/214 (1995) 518.
- [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.