

## MH 전지용 $ZrV_xMn_{1-x-y}Ni_{1+y}$ Laves 합금의 결정구조

김원백 · 서창열 · 최국선 · 김인곤\*

한국자원연구소 자원활용소재부

\*동의대학교 재료공학과

### Crystal Structure of $ZrV_xMn_{1-x-y}Ni_{1+y}$ Laves Phase Alloys for MH Battery Application

Wonbaek Kim, Changyul Suh, Good-sun Choi, and Ingon Kim

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Daejeon 305-350

\*Department of Materials Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714

(1996년 12월 20일 받음, 1997년 2월 18일 최종수정본 받음)

**초 록** 아크용해로와 진공유도로를 사용하여 니켈-수소 전지의 음극용으로 주목받고 있는 AB<sub>2</sub> 타입의  $ZrV_xMn_{1-x-y}Ni_{1+y}$ ,  $ZrV_xMn_{0.8-y}Ni_{1.2+y}$ ,  $ZrV_xMn_{0.6-y}Ni_{1.4+y}$  합금을 용해하였다. 이들 합금은 용해한 상태에서 C14과 C15의 혼합상을 갖는 것으로 나타났으며 합금조성 및 열처리에 따라 혼합상분율이 크게 변화하였다. 이들의 결정상 및 상분율은 합금원소들의 평균원자반경비( $r_A/r_B$ )에 따라 결정되는 것으로 밝혀졌으며 특히 열처리한 합금의 경우에는 평균원자반경비가 1.254 일때를 경계로 하여 두 상의 명확한 안정구역이 설정되었다. 가압한 분위기에서 아크용해한 경우 합금성분의 손실은 미미하였으나 진공유도로를 사용하여 용해한 경우 Mn이 다량 휘발감소하여 조성이 크게 변화하였다.

**Abstract** The crystal structure of arc melted  $ZrV_xMn_{1-x-y}Ni_{1+y}$ ,  $ZrV_xMn_{0.8-y}Ni_{1.2+y}$ ,  $ZrV_xMn_{0.6-y}Ni_{1.4+y}$  alloys which are known to have AB<sub>2</sub> type Laves structure was investigated. They had mixed phases of C14 and C15. The radius ratio ( $r_A/r_B$ ) of atoms in A site to that of B site was found to be an important parameter in explaining the composition dependence of the crystal structure. The C15 structure showed a linear increase with the ratio in as-cast conditions. However, the annealed alloys revealed a definite ratio at which the stability of both phases are divided distinctly. The composition of the alloys could be closely controlled by maintaining the argon pressure in the chamber over 1 atm during arc melting. In contrast, the alloy ingot melted in VIM showed a significant loss of Mn.

### 1. 서 론

최근 휴대용 전자기기의 전원으로서 사용되는 충전지는 점차 소형화, 고에너지밀도화가 요구되고 있다. 이와같은 요구에 부응하는 니켈-수소전지는 수소흡장합금을 음극재료로 사용하고 있으며 용량, 과충전, 과방전, 고율충방전특성등이 우수하다. 또한 기존의 니켈 카드뮴전지와와의 호환성 및 니켈-카드뮴전지의 문제점으로 지적되어온 카드뮴에 의한 공해문제 때문에 새로운 민수용 전지로 각광을 받고 있다. 지금까지 니켈-수소전지에 사용되어온 수소흡장합금은 주로  $LaNi_5$ 와  $MmNi_5$ 를 기본으로한 AB<sub>5</sub>형 합금<sup>[1-3]</sup>이었으나 최근에는 보다 고용량화를 목적으로  $ZrMn_2$ 나  $ZrV_2$ 와 같은 AB<sub>2</sub>형 Laves phase 합금<sup>[4-6]</sup>에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나  $ZrV_2$ 는 수소화물 생성열( $\Delta H$ )이 매우 높아서 흡장된 수소가 방출되기 어렵기 때문에 전극으로 사용할 수 없으며 따라서 B원자의 일부를 다른 원소로 치환하여 수소와의 결합력을 약하게 할 필요가 있다.

본 연구에서는 니켈-수소화물 전지개발연구의 일환으로 음극재료로서 최근 주목을 받고 있는 다원계 Zr기 Laves

합금을 아크용해로 및 진공유도로를 사용하여 용해하였다. 이들 합금의 결정구조와 합금조성과의 관계를 조사하여 현재 측정중인 방전용량등 전지특성의 해석을 위한 기초자료를 마련하고자 하였다. 대상합금은  $ZrNi_2$ 를 기본조성으로 하여 이중 Ni의 일부를 V과 Mn으로 치환한 AB<sub>2</sub> 조성의  $ZrV_xMn_{1-x-y}Ni_{1+y}$ 이었다.

### 2. 실험 방법

#### 합금용해

원료금속을 원하는 조성으로 혼합한 후 아르곤분위기에서 아크 용해하여 약 5~10g의 버튼형태로 제조하였다. 용해시 특정성분의 휘발손실을 줄이기 위해 원료는 주로 chip이나 granule등의 형태를 구입하였으며 순도 99% 이상의 시약급을 사용하였다. 합금원소중 평형증기압이 큰 Mn은 진공상태에서 용해할 때 상당량이 휘발하여 감소하였으며 특히 표면적이 큰 미세한 분말을 사용하는 경우 더욱 문제가 되었다. 따라서 용해시 노내의 아르곤 압력을 약 1.2kgf/cm<sup>2</sup> 정도로 올려 휘발에 의한 손실을 방지하고자 하였다. 시편의 균일한 용해를 위해 각 합금을 4번 뒤집어서 반복 용해

Table 1. Composition of arc melted ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni alloys.

| 목표조성                                    | ICP 분석 결과 |       |       |       | 분석조성   |
|---|-----------|-------|-------|-------|--|
|   | Zr        | V     | Mn    | Ni    |  |
| ZrV <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ni | 44.18     | 2.62  | 24.89 | 28.31 | ZrV <sub>0.106</sub> Mn <sub>0.936</sub> Ni <sub>0.956</sub> |
| ZrV <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.6</sub> Ni | 44.66     | 7.57  | 19.25 | 28.52 | ZrV <sub>0.304</sub> Mn <sub>0.709</sub> Ni <sub>0.993</sub> |
| ZrV <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> Ni | 44.89     | 12.56 | 13.71 | 28.85 | ZrV <sub>0.506</sub> Mn <sub>0.507</sub> Ni <sub>0.999</sub> |
| ZrV <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> Ni | 45.30     | 17.13 | 8.29  | 29.27 | ZrV <sub>0.677</sub> Mn <sub>0.334</sub> Ni <sub>0.004</sub> |
| ZrV <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ni | 45.23     | 22.81 | 2.75  | 29.22 | ZrV <sub>0.903</sub> Mn <sub>0.112</sub> Ni <sub>0.004</sub> |

단위 : wt%

하였으며 용해전후에 칭량하여 용해손실을 측정하였다. 제조한 합금은 진공소결로를 사용하여 1200℃에서 5시간동안 균질화 열처리를 하였다. 용해 및 열처리가 끝난 시편들은 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 합금원소들을 분석하였으며 Cu-K $\alpha$ 를 사용하여 분말 X-선회절시험을 하였다. 또 ZrV<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub> 합금은 진공유도로에서 용해하여 약 10kg의 잉고트를 만들었다. 이 잉고트는 절단한 후 부분별로 분석하여 특정원소의 편석여부등을 조사하였다.

결정구조 분석

용해한 합금의 결정구조는 분말 X-선 회절곡선으로 부터 결정하였다. 이때 hcp구조를 갖는 C14형의 합금은 (110), (103), (112), (201), (213) 및 (106)면 그리고 fcc구조를 갖는 C15형의 경우는 (220), (311), (222), (422), (511), 및 (440)면의 회절피크들로부터 격자상수를 계산하였다. C14과 C15상의 분석에 있어서 가장 큰 문제점은 이들 두상의 피크들이 대부분이 중첩하여 분리되지 않는다는 것이었다. 다행히 C14상의 (103)피크는 C15상의 피크들과 겹치지 않았으며 따라서 이 피크의 크기 변화는 C14상의 증감양상을 반영하였다. 본 실험에서는 이 (103) 피크의 적분강도를 30° ~ 80° 사이에 있는 모든 피크들의 적분강도의 합으로 나눈 값 즉  $I_{(103)} / I_{(103)+}$  값이 C14상의 량과 비례한다는 가정하에 각 시편에 포함되어 있는 2상의 상분율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

아크용해실험

다원계 합금의 진공용해시 가장 문제가 되는 것이 특정성분의 휘발에 따른 조성의 변화일 것이다. 본 실험에서 사용한 금속중에는 평형증기압이 가장 큰 Mn의 손실이 특히 문제가 되었다. Fig. 1은 Mn의 용해시에 발생하는 휘발손실량을 노내의 아르곤 압력을 변화시키면서 측정한 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 노내 압력이 1기압 이상이면 Mn의 손실은 거의 발생하지 않고 있다. 따라서 이후의 모든 아크 용해실험에서는 아르곤 압력을 약 1.2기압 정도로 유지한 후 용해하였다. Table 1은 이러한 조건하에서 원하는 조성의 합금을 용해한후 ICP로 성분을 분석한 결과를 정리한 것이다. Table에서 볼 수 있는 것처럼 합금의 칭량시 또는 분석시의 오차에도 불구하고 측정치가 목표조성과 거의 일치하고 있다. 따라서 본 실험에서와 같이 가

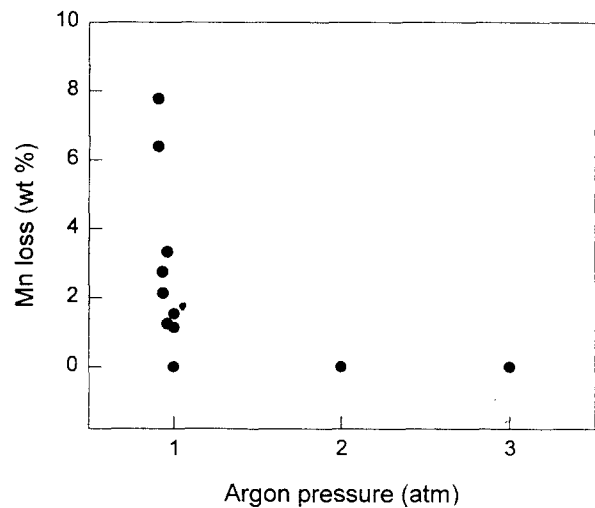


Fig. 1. Variation of Mn loss with argon pressure in melting chamber.

압한 상태에서 소량의 다원계 합금을 아크용해할때 합금의 조성변화는 큰 문제가 되지 않는 것으로 나타났다.

아크용해한 합금의 상분석

본 연구에 사용된 합금은 Ni의 함량에 따라 크게 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>, ZrV<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub> 및 ZrV<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>로 나눌 수 있다. 각 합금마다 차이점은 있으나 용해한 상태에서 살펴보면 Ni의 량이 비교적 작은 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> 합금 및 ZrV<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub> 합금의 경우는 C14상 및 C15상이 혼합된 구조를 하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 Ni량이 가장 많았던 ZrV<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub> 합금은 fcc의 결정구조를 갖는 거의 단상의 C15상이었다. Fig. 2는 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> 합금의 XRD 패턴들이며 여기서 (a)~(h)는 각각 V량(x)이 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 및 0.8인 경우를 표시하고 있다. C15상(fcc)의 면지수는 Fig. 2(a)의 하단부에 그리고 C14상(hcp)의 면지수는 Fig. 2(h)의 상단부에 표시하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 이들 두상의 피크들은 30° ~ 50° 구간에서 대부분이 중첩되고 있으나 C14의 주상인 (103) 피크를 관찰해보면 V량(x)이 증가함에 따라 합금중의 C14상이 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> 합금들의 X-선 회절곡선들이다. (a)~(h)는 각각 V(x)이 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 및 0.8인 합금을 표시한다. 앞서와 마찬가지로 fcc상의

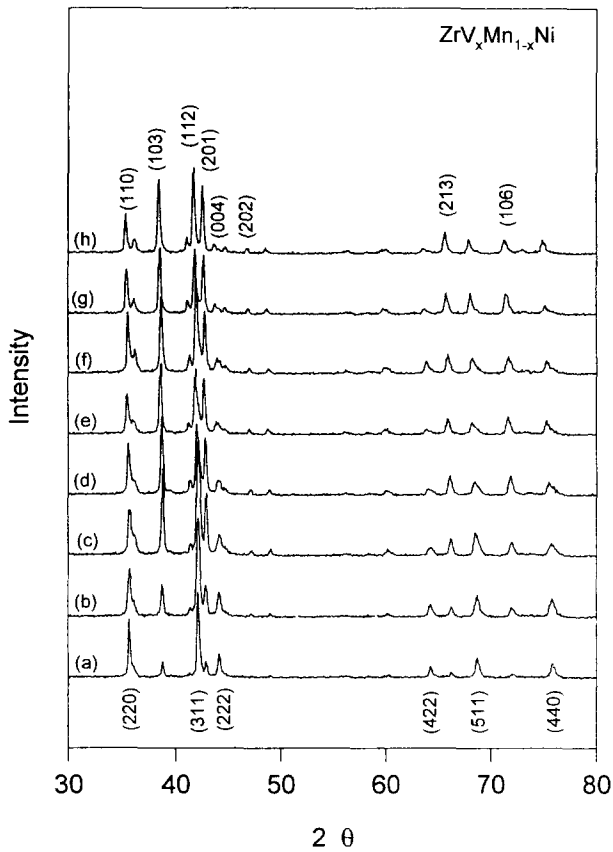


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-cast  $ZrV_xMn_{1-x}Ni$  alloys.

면지수는 Fig. 3(a)의 하단부에 그리고 hcp상의 면지수는 그림 3(h)의 상단부에 표시하였다. 이들 합금의 회절곡선들을 살펴보면 전체적인 경향은  $ZrV_xMn_{1-x}Ni$  합금의 경우와 거의 비슷한 것을 알 수 있으며 역시 V량이 증가할수록 C14상이 증가하고 있다. 그러나 이 합금들의 경우는 앞서의  $ZrV_xMn_{1-x}Ni$  합금들의 경우와는 달리 40° 부근에서 ●로 표시된 것과 같은 일부 제2상 피크들이 관찰되고 있다. 이 상은 분석결과  $Zr_2Ni_{11}$ 인 것으로 확인되었으며 JCPDS Card (33-963)와 일치하였다. 이  $Zr_2Ni_{11}$ 상은 합금의 V이 증가함에 따라 점차 감소하고 있는 것을 볼 수 있으며 V이 0.8인 경우 완전히 소멸되고 있다.

이들 3 합금중 Ni을 가장 많이 함유한  $ZrV_xMn_{0.6-x}Ni_{1.4}$  합금은 거의 C15 단일상에 가까운 구조를 하고 있는 것으로 나타났다. Fig. 4는 이들의 X-선 회절곡선들이며 (a)~(f)는 각각 V(x)이 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 및 0.6인 경우에 해당한다. 또 C15상의 면지수들은 Fig. 4(f)상에 표시하였다. 한편 C14상의 주피크인 (103)피크를 살펴보면 V이 0.1~0.4 구간에서 작으나 거의 변하지 않고 있는 것을 볼 수 있으며 따라서 C14상도 합금중에 일부 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 이 C14상은 V이 0.4보다 많게 되면 거의 소멸되고 있으며 대신 ●로 표시한  $Zr_2Ni_{11}$  상들이 나타나고 있다. 이  $Zr_2Ni_{11}$ 은 Ni량이 비교적 큰 두 합금 ( $ZrV_xMn_{0.8-x}Ni_{1.2}$  및  $ZrV_xMn_{0.6-x}Ni_{1.4}$  합금)에서만 생성되고 있다는 사실은 이해하기 어렵지 않다. 그러나 이들이

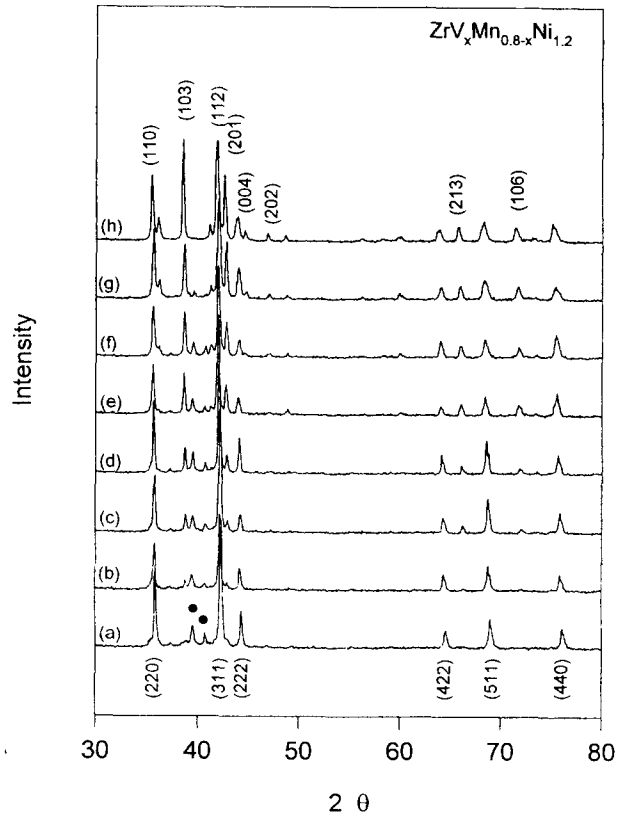


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-cast  $ZrV_xMn_{0.8-x}Ni_{1.2}$  alloys.

$ZrV_xMn_{0.8-x}Ni_{1.2}$ 의 경우에는 V량이 증가함에 따라 감소하여 V이 0.8일때는 완전히 소멸되고 있으며 또 이와반대로  $ZrV_xMn_{0.6-x}Ni_{1.4}$  합금의 경우에는 V=0.1~0.4구간에서는 보이지 않다가 V=0.5~0.6에서만 나타나는지에 대해서는 명확한 설명을 하지 못하고 있다. 다만  $ZrV_xMn_{0.8-x}Ni_{1.2}$  및  $ZrV_xMn_{0.6-x}Ni_{1.4}$  합금을 열처리하면  $Zr_2Ni_{11}$ 상이 소멸 또는 크게 감소하는 것으로 미루어 보아 이들이 아크용해시의 불균일용해등과 관련이 있지 않다가 추측하고 있다. 한편 주상외에 ○로 표시한 2개의 피크는 V이 0.1~0.4인 구간에서 거의 일정한 크기로 나타나고 있으나 아쉽게도 이들의 상은 확인할 수 없었다. 이 피크들은 첨가된 4가지 금속 또는 2원계 및 3원계를 조합한 여러가지 금속 및 합금들의 표준패턴들과 일치시킬 수 없었으며 또한 열처리후에도 소멸되지 않았다. 따라서 이 피크들은 C14 및 C15 외에 다른 구조를 갖는 제3의 상이 아닌가 생각되며 이에 관해서는 좀 더 체계적인 분석이 필요할 것이다.

균질화 열처리

Fig. 5는  $ZrV_xMn_{1-x}Ni$  합금을 1200°C에서 5시간동안 진공열처리한 후의 X-선 회절곡선들이다. 여기서 (a)~(h)는 각각 V(x)이 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 및 0.8인 합금이며 Fig. 5(a)에는 C15상의 그리고 Fig. 5(h)에는 C14상의 면지수들을 표시하였다. 합금들을 열처리 한 경우 회절곡선들은 열처리전보다 반각폭이 크게 감소되고 있으며 대체적으로 C14상 피크들이 C15상에 비해 상대적

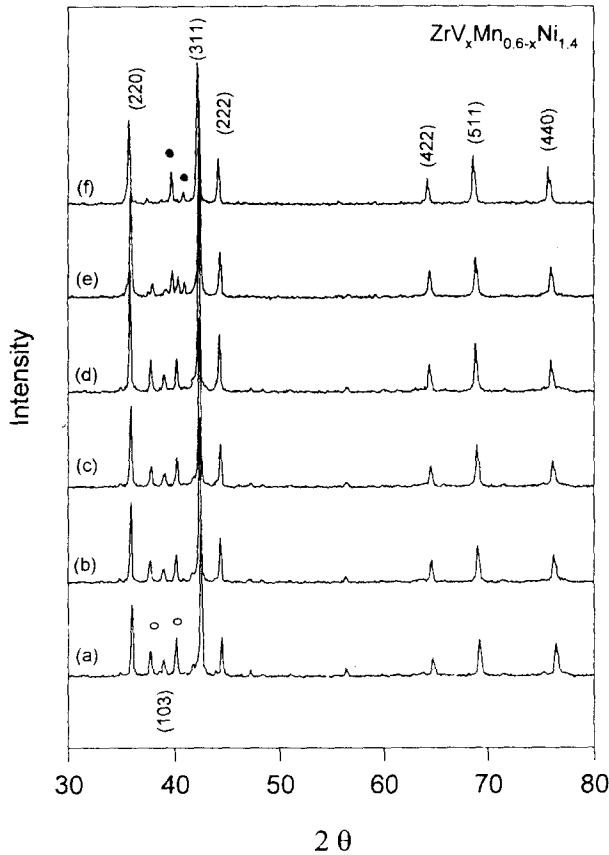


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of as-cast ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>0.6-x</sub>Ni<sub>1.4</sub> alloys.

으로 커지고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 V이 소량인 일부 합금(a, 및 b)의 경우를 보면 C14의 (103) 피크가 거의 소멸되고 C15상에 가깝게 변화되고 있어 열처리중에 상분율의 상당한 변화가 일어났다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>0.8-x</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금들의 열처리후의 X-선 회절곡선들이며 (a)~(e)는 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7인 합금을 표시하고 있다. 이들 합금은 전조성에서 거의 C15단상으로 되어 있으며 특히 주조후에 상당히 큰 (103) 피크들을 보여주었던 V이 0.5 이상인 합금들에서도 (103) 피크들이 매우 작다. 따라서 용해후 다량의 C14상을 함유하고 있던 이 합금들은 열처리에 의해 거의 단상의 C15상으로 변화하였다는 것을 알 수 있다. 한편 열처리전에 볼 수 있었던 Zr<sub>3</sub>Ni<sub>11</sub> (●)상의 피크들은 V이 0.1 및 0.2인 경우 열처리전보다 크기가 감소하고 있으며 또 V이 0.3이상인 경우에는 소멸되고 있다. 이렇게 열처리중에 제 2상인 Zr<sub>3</sub>Ni<sub>11</sub> 상이 감소하는 것은 성분의 균질화가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>0.6-x</sub>Ni<sub>1.4</sub> 합금들을 열처리한 후의 X-선 회절곡선들이며 (a)~(f)는 각각 V이 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6인 합금을 표시한다. 이들 합금의 경우는 앞서의 합금들과는 달리 열처리전후의 상분율에 큰 변화는 없으나 C14이 더욱 감소하여 거의 단상의 C15 구조임을 보여 주고 있다. 이때 앞서 열처리전의 합금에서 미확인된 상

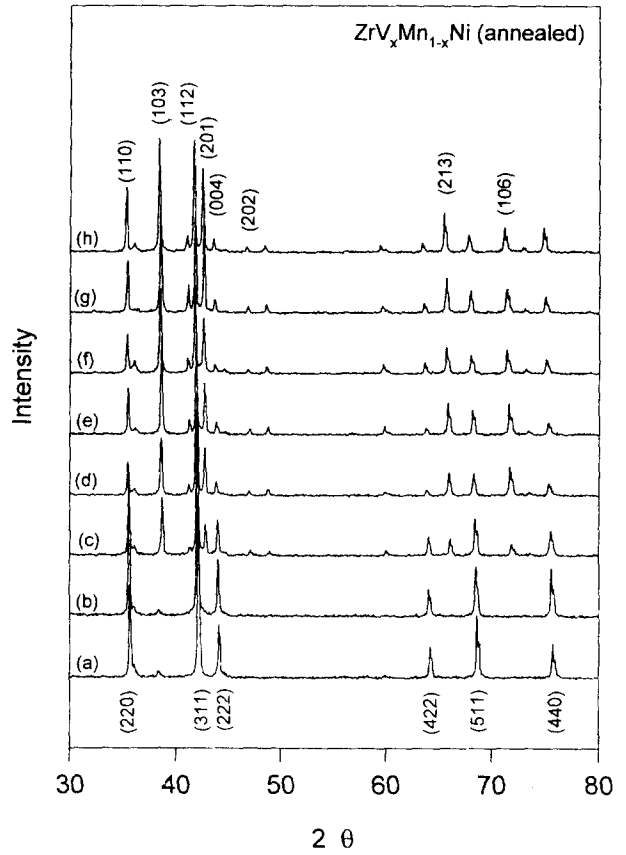


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of annealed ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni alloys.

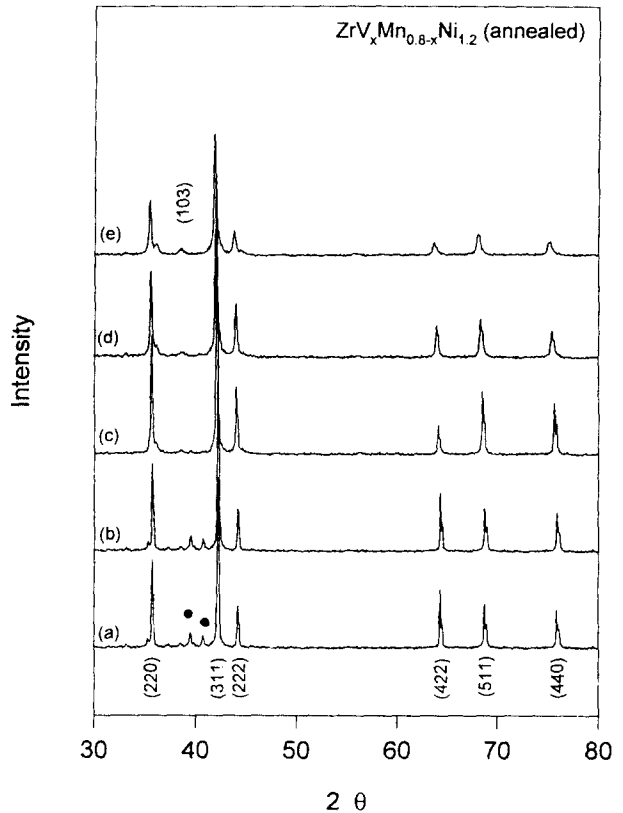


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of annealed ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>0.8-x</sub>Ni<sub>1.2</sub> alloys.

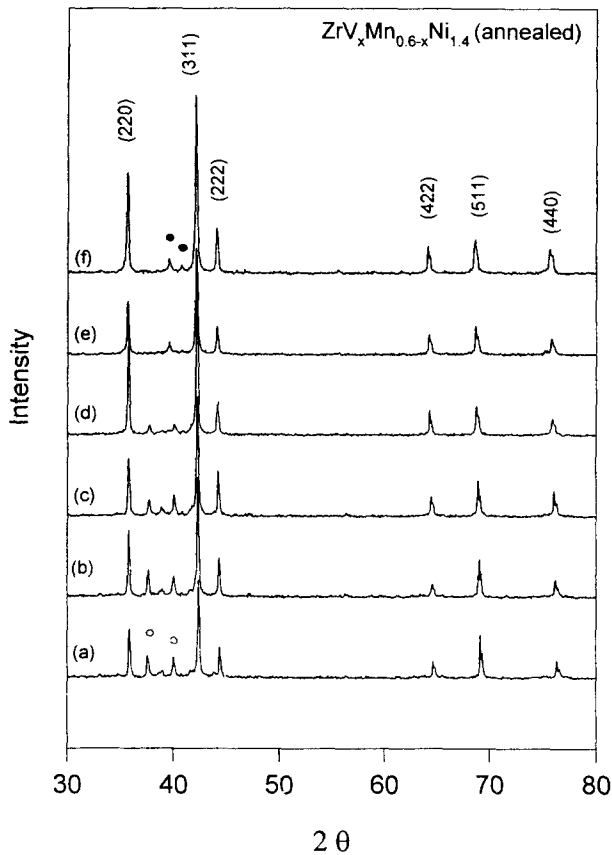


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of annealed  $ZrV_xMn_{0.6-x}Ni_{1.4}$  alloys.

(○)은 변화하지 않고 있으며  $Zr_0Ni_{11}$  피크(●)들도 일부 확인되고 있다.

격자상수

다원계합금의 격자상수와 합금조성과의 관계를 알아보기 위해 앞서의 XRD 피크들로부터 각 합금의 격자상수를 계산하였다. 이 중에서  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.4}$  합금의 경우는 거의 단상의 C15상이므로 C14상에 대한 격자상수(hcp)를 측정할 수 없기 때문에 3합금을 함께 비교하기 위해 C15상의 격자상수를 계산하였다. Fig. 8은  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.2}$  및  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.4}$  합금의 격자상수를 각 합금에 대한 평균원자반경( $r_B$ )에 대해 플롯한 것이다. 여기서 평균원자반경은 B site를 차지하는 V, Mn, Ni의 원자반경을 각 합금조성의 당량비로 계산한 산술평균값을 의미한다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 이들 합금의 격자상수는 B원자의 평균반경( $r_B$ )가 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 있다. 따라서 이들 AB<sub>2</sub>타입의 Laves상 합금에 있어서 격자의 크기는 치환되는 원소들의 원자반경들에 의해 결정된다는 것을 알 수 있다.

한편 이들 합금을 1200°C에서 5시간동안 진공열처리한 후 측정된 격자상수를 보면 주조한 합금과 마찬가지로 평균원자반경이 증가함에 따라 증가하고 있다. 특히 열처리한 경우 열처리전에 비해 모든 합금에서 평균 약 0.2% 정도 격자상수가 증가하는 것으로 나타나고 있다. 통상 균질화열

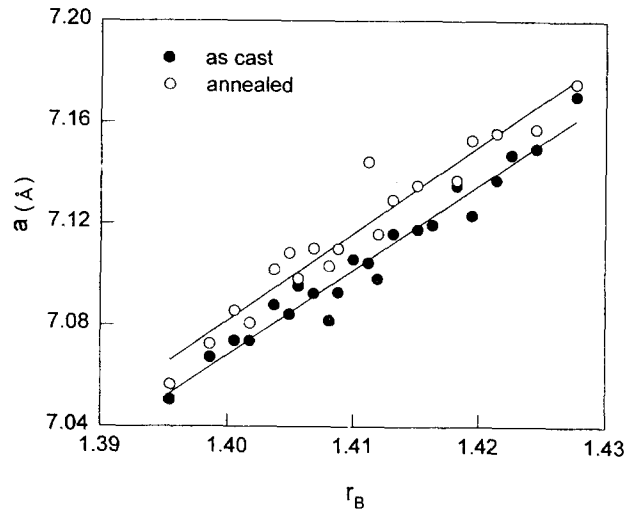


Fig. 8. Variation of lattice parameter with average atomic radius of B atoms for as-cast and annealed  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.4}$  alloys.

처리를 하면 격자결함이 감소하여 오히려 다소간의 격자수축이 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 이와 반대로 나타난 격자의 팽창을 가져올 수 있는 이유로는 산소등 침입형 원소의 침투 또는 진공열처리에 의해 합금성분중의 일부가 휘발, 감소하여 조성이 변화할 가능성등을 생각할 수 있다. 그러나 합금의 열처리는 button 상태로 하였고 또 시편의 표면이 깨끗하였던 사실로 미루어 보아 산화에 의한 가능성은 작다고 판단된다. 또 표면에 일부 산화가 일어났다고 하더라도 X-선 회절분석은 button 시편 전체를 파쇄한 후 분석하였기 때문에 산화가 button 내부까지 전반적으로 일어나지 않는 한 크게 영향을 미칠 것으로는 생각되지 않는다. 따라서 현재로서는 열처리에 따라 격자상수가 증가한 것은 열처리중에 일부 조성상의 변화가 일어났기 때문이 아닌가 생각된다. 통상 니켈-수소전지용 합금은 용해후 균질화 열처리를 하는 것이 일반적이라고 알려져 있기 때문에 이점은 매우 중요한 문제이며 이에 관해서는 보다 체계적인 실험과 분석이 필요할 것으로 생각된다.

상분율의 정량

주조한  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.2}$ ,  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.4}$ , 및  $ZrV_xMn_{1-x}Ni_{1.4}$  합금들은 그 조성에 따라 C14 및 C15의 결정구조를 가지며 이들은 열처리에 의해 결정구조가 변화한다는 것은 X-선 회절곡선들로부터 이미 확인하였다. 특정조성의 합금에서 어떤 상이 안정상이며 또 무엇이 이러한 결정상을 결정하는가 하는데 대한 기본적인 이해를 위해서는 무엇보다도 이들 합금중에 있는 C14 및 C15 상의 정량이 필요하며 이러한 데이터는 향후 이들 합금의 니켈-수소 전지특성을 분석하는데 있어 매우 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. 이러한 이유 때문에 Wakao등<sup>15)</sup>도 이들의 상분율의 정량화를 시도한바 있으나 이들의 경우 단순히 100% C14 구조를 보인 합금의 (103) 피크의 크기를 기준으로 삼고 각 시편들의 (103) 피크의 크기를 단순 비교하여 계산하였다. 본 연구에서도 같은 방법으로 계산해 본 결과 상당히 큰 오차를 갖는 것으로 나타났으며 이는 동일한 량의 시료를 사

용하고 또 분말 X-선 회절시험을 할 때 시편을 holder에 마운팅하는 과정에서 일부 결정립의 방향성이 생길수 있다는 문제점등을 고려할 때 보편적인 타당성을 갖는 방법은 아니라고 생각되었다. 이들의 데이터<sup>15)</sup>중 혼재율이 100%가 넘는 경우도 일부있는 것도 이러한 이유 때문인 것으로 보인다.

이러한 문제점들을 보완하기 위해 본 실험에서는 C14과 C15의 표준조성 합금을 제조하고 이들의 X-선 회절곡선을 기초로 하여 두 상의 량을 계산하고자 하였다. 또 (103)피크의 면적을 측정할 범위내에서 나타난 모든 피크들의 총적분강도로 나누어 일부 방향성등의 문제점을 줄이고자 하였다. 일반적으로 열처리한 합금들의 경우 X-선 회절피크들이 용해한 경우보다 뚜렷하며 아울러 회절피크에 대한 background가 작아서 전체피크의 적분강도(I<sub>total</sub>)를 계산하는데 유리할 것으로 생각되어 열처리한 합금중에서 기준합금을 선정하였다. 이중 100% C14합금은 열처리한 합금중에서 I(103)/I(total)이 가장 크게 나타난 합금 즉 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>를 선정하였으며 100% C15합금은 (103)피크가 나타나지 않은 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.4</sub>를 선정하였다. 다음에 이 두 합금을 분쇄한 후 미리 정한 무게비로 혼합하여 C14(ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>합금)이 각각 20%, 40%, 60%, 및 80%가 되도록 혼합하여 표준조성 시편을 만들었다. 이들 표준조성 시편의 분말 X-선 회절곡선을 측정후 이로부터 유일한 미중첩 피크인 C14상 (103)피크의 적분강도와 총적분강도의 비를 계산하였다. Fig. 9는 위와 같은 방법으로 계산한 각 표준시편들의 I(103)/I(total) 비와 C14상의 량(표준조성)의 관계를 플롯한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 전체 피크의 총적분강도에 대한 (103)피크의 적분강도 분율과 혼합율(wt%)사이에는 다음식과 같은 직선 비례관계가 성립하며 이로부터 각 합금중의 C14의 량을 계산하였다.

$$C14(wt\%) = 511.6x(I_{(103)}/I_{(total)})$$

Fig. 10은 위와 같은 방법으로 계산한 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1.5</sub>, ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.8-x</sub>Ni<sub>1.2</sub> 및 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.6-x</sub>Ni<sub>1.4</sub>합금내의 상분율을 보여주고 있다. C14상은 3합금중 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1.5</sub>합금의 경우가 가장 많아 조성에 따라 약 20~80%를 함유하고 있으며 V이 증가함에 따라 증가하고 있다. 이렇게 V이 증가함에 따라 C14상이 증가하는 경향은 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.8-x</sub>Ni<sub>1.2</sub>합금의 경우도 대동소이 하였다. 그러나 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.6-x</sub>Ni<sub>1.4</sub>합금의 경우는 다른 2 합금들과 달리 전조성에서 20% 미만의 C14상을 함유하고 있으며 V량이 증가함에 따라 오히려 다소 감소하고 있다.

앞서의 X-선 회절곡선들로부터 열처리후에 합금에 따라서는 결정구조가 상당히 크게 변화한다는 것을 살펴본 바 있다. Fig. 11은 열처리한 합금들의 상분율을 측정후 결과이다. 우선 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1.5</sub>합금의 경우를 보면 C14상은 V이 0.1~0.5구간에서 V량에 따라 급격하게 증가하여 V이 0.5이상인 합금에서는 거의 단상의 C14상으로 되고 있다.

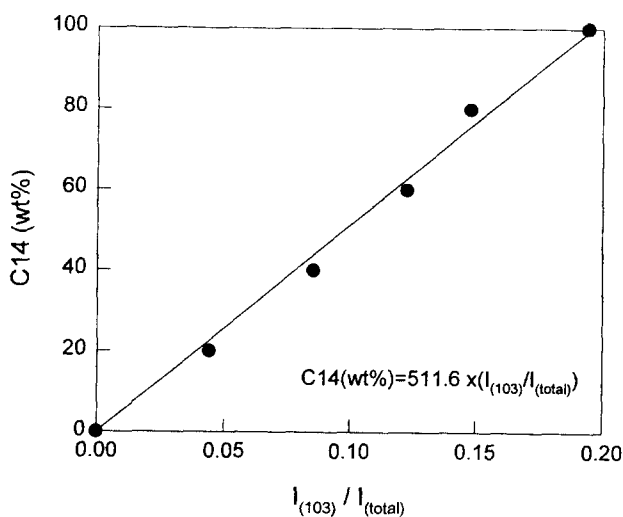


Fig. 9. Relation between the amount of C14(wt%) phase with measured intensity of (103) in alloys of predetermined composition.

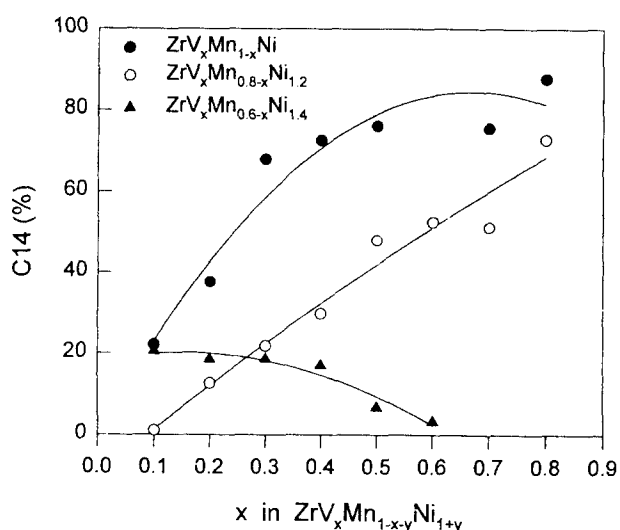


Fig. 10. Variation of C14(wt%) with x in as-cast ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1.5</sub>, ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.8-x</sub>Ni<sub>1.2</sub>, alloys.

그러나 이와 반대로 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.8-x</sub>Ni<sub>1.2</sub> 및 ZrV<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.6-x</sub>Ni<sub>1.4</sub>합금의 경우에는 열처리에 의해 C15상이 뚜렷하게 안정화되는 경향을 보이고 있으며 V량에 관계없이 모두 20%이하의 C14를 함유하고 있다. 이와같이 열처리에 의해 C15상이 증가하는 현상은 이들 합금이 열처리중에 조성의 균질화등을 통해 보다 안정된 결정구조를 갖게 되기 때문인 것으로 생각된다.

평균원자반경비와 상분율

평균원자반경비와 상분율사이의 일정한 관계가 있다는 것이 보고되어 있다. Fig. 12는 본 실험에서 계산한 평균원자반경비와 상분율과의 관계이며 Wakao<sup>15)</sup>등이 Zr-Ti-V-Mn-Ni 합금에 대해 계산한 결과도 함께 수록하였다. 여기서 평균원자반경비는 A site를 차지하는 원소(Zr)의 원자반경(r<sub>A</sub>)과 B site를 차지하는 원소들(V, Mn, Ni)의 평균원자반경(r<sub>B</sub>)과의 비 즉 r<sub>A</sub>/r<sub>B</sub>값을 의미한다. 한편 B원자의 평균원자반경은 각 합금에서 V, Mn, Ni이 차지하는

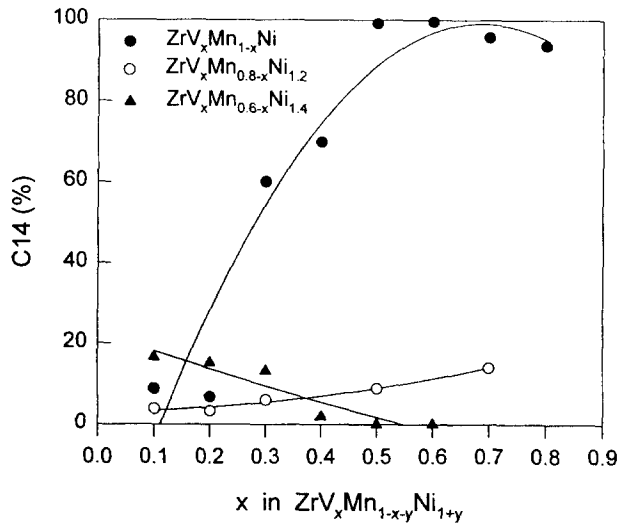


Fig. 11. Variation of C14(wt%) with x in annealed ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+y</sub> alloys.

분율로 계산한 값이다. 이때 계산에 사용한 각 원소의 원자 반경은 Zr(1.771 Å), V(1.491 Å), Mn(1.428 Å) 및 Ni(1.377 Å) 이었으며 Wakao등이 사용한 값과 동일하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 두 실험결과는 모두  $r_A/r_B$ 가 감소할수록 C14상이 직선적으로 증가하고 있다는 점에서 일치하고 있다. 그러나 Wakao등의 경우 본 실험에서 계산한 영역보다 훨씬 넓은  $r_A/r_B$ 범위에 걸쳐 있으며 또 평균원자반경비의 감소에 대한 C14상의 증가율이 훨씬 낮은 것을 볼 수 있다. 동일한 원자반경값을 계산에 사용하였기 때문에 이러한 차이점이 평균원자반경비를 계산하기 위해 사용한 각 금속의 수치가 다르기 때문이 아니라는 것은 분명하다. 현재로서는 이러한 차이점이 Wakao등의 경우 A site와 B site를 동시에 치환하였으나 본 실험에서는 B site의 원소들만을 치환하였기 때문이 아닌가 생각된다.

한편 이러한 원자반경비와 상분율과의 관계를 열처리한 합금에 대해 적용하면 앞서와는 다소 다른 양상으로 나타났다. Fig. 13은 원자반경비와 상분율과의 관계를 열처리한 합금들에 대해 계산한 결과이다. 이 경우 점선으로 표시된 바와 같이 원자반경비가 약 1.254를 경계로 하여 C14과 C15상의 안정구역이 뚜렷하게 설정되고 있는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 열처리를 하게 되면 보다 안정된 결정구조를 하게 될 것으로 생각되며 따라서 상분율은 Fig. 12에서와 볼 수 있는 바와 같이 원자반경비가 변함에 따라 점진적으로 변화하지 않고 특정 조성(원자반경비)을 경계로 하여 두 상의 안정구역이 명확하게 분리되는 것이 아닌가 보여진다. 현재로서는 비슷한 조성의 합금에 대해 상분율의 정량화나 상분율과 원자반경비와의 관계등을 집중적으로 조사한 결과가 별로 없기 때문에 두 실험결과사이의 차이점인 열처리 효과에 대한 이유가 명확하지 않다. 이들 다원계 합금의 상분율이 단순히 평균원자반경비만으로 설명될 수 있을지에 대해서는 앞으로 좀 더 다양한 합금계에 대한 체계적인 연구결과가 기대된다.

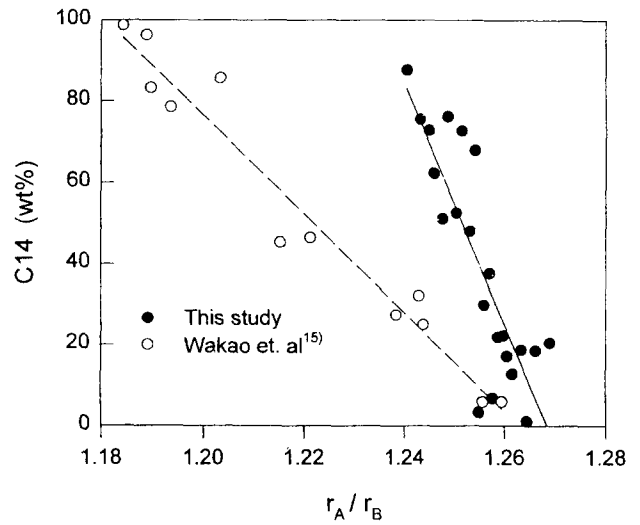


Fig. 12. Variation of C14(wt%) with average atomic size ratio ( $r_A/r_B$ ) of as cast ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+y</sub> alloys.

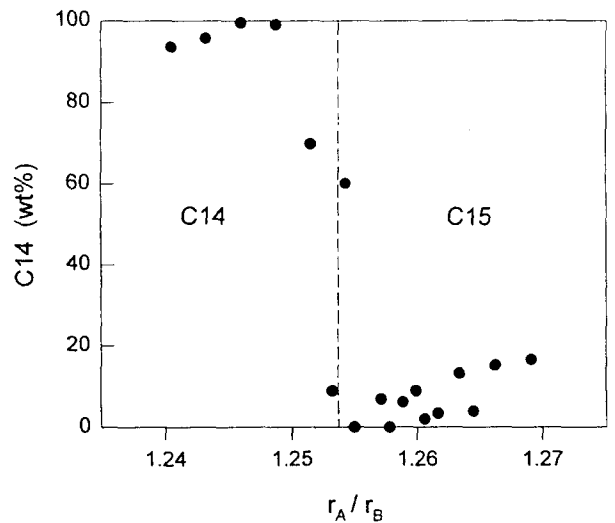


Fig. 13. Variation of C14(wt%) with average atomic size ratio ( $r_A/r_B$ ) of annealed ZrV<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+y</sub> alloys.

잉고트 용해 실험

앞서 살펴본 바와 같이 소량 아크용해의 경우 합금의 성분조절이라는 측면에서는 거의 문제가 없었다. 그러나 이들 합금의 실용화를 위해서는 대용량 용해가 필수적이며 본 연구에서는 이중 일부 합금을 VIM(Vacuum Induction Melting)용해하여 약 10kg의 잉고트를 제조하였다. 이때 용해한 조성은 ZrV<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.4</sub>이었으며 용해가 끝난후 이 잉고트를 상부, 중간부, 하부의 세 부분으로 절단하였다. 이 합금은 brittle하여 몰드에서 완전한 상태로 분리할 수가 없었기 때문에 몰드와 함께 절단하였다. 다음에 이들 3 부분에서 중앙을 포함하는 5개 지점에서 시료를 채취하여 총 15개 시편을 준비한 후 이들을 X-선 회절 및 ICP로 분석하여 특정성분의 손실, 편석 및 부분별 결정상등에 관한 자료를 얻었다.

Fig. 14는 VIM으로 용해한 잉고트에서 채취한 15부위에 대한 30° ~ 50° 구간의 X-선 회절곡선들을 보여주고

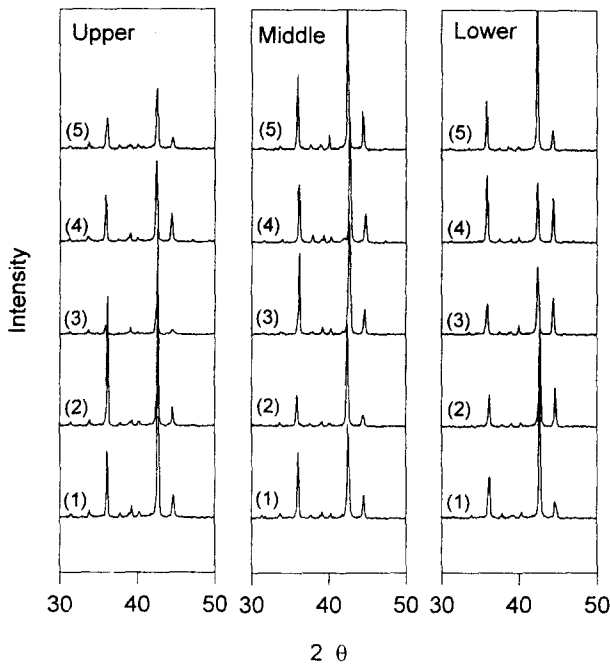


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of the  $ZrV_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{1.4}$  VIM ingot.

있다. 여기서 (1)~(5)는 절단한 각 부분에서 바깥쪽으로부터 시작하여 반대쪽까지를 5등분한 지점을 의미하며 따라서 (3)은 잉고트의 중앙부에 해당한다. 이 합금은 아크 용해한 Fig. 4(d)와 같은 조성의 합금이며 X-선회절 곡선들은 기본적으로 결정구조가 C15상임을 보여주고 있다. VIM으로 용해한 경우에도 아크용해한 경우 보였던  $Zr_3Ni_{11}$ 이나 미확인상(Fig. 4(d) 참조)도 일부 있기는 하나 아크 용해의 경우보다 훨씬 감소한 것을 볼 수 있다. 이 잉고트의 X-선 회절피크들의 경우 한 가지 특이한 점은 파쇄한 분말을 사용했음에도 불구하고 C15의 3피크 즉 (220), (311), (222) 피크들의 상대적인 크기비율이 잉고트의 지점마다 상당히 큰 차이를 보이고 있다는 점이다. 앞서 살펴본 바와 같이 아크용해한 경우에는 이들 피크들간에 거의 일정한 비율이 유지되었다. 따라서 이러한 특정면의 방향성은 잉고트 용해시 부위에 따라 매우 조대한 columnar 결정들이 성장하였고 이들이 파쇄한 후에도 X-선 분말회절 시편을 준비할 때 일정한 방향으로 배치된 것이 아닌가 보여진다.

Table 2는 각 부위에 대해 측정된 ICP분석결과이다. 여기서 1~5는 바깥쪽으로부터 시작하여 반대쪽까지를 5등분한 지점을 의미하며 따라서 3은 잉고트의 중앙에 해당한다. Table에서 볼 수 있는 것처럼 이들의 조성은 위치에 따라 상당히 큰 차이를 보여주고 있으며 특히 Mn의 용해손실이 가장 두드러지고 있다. 각 부분에서의 조성을 살펴보면 상부는  $ZrV_{0.37}Mn_{0.162}Ni_{1.418}$ , 중간부는  $ZrV_{0.426}Mn_{0.174}Ni_{1.439}$  그리고 하부는  $ZrV_{0.409}Mn_{0.174}Ni_{1.477}$ 로 3부분 모두 Mn의 손실이 크다. 이들 15개 시편의 평균조성은  $ZrV_{0.400}Mn_{0.170}Ni_{1.444}$ 로 원조성과 큰 차이를 나타내고 있으나 Zr과 V이 1:0.4로 원조성의 비율과 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

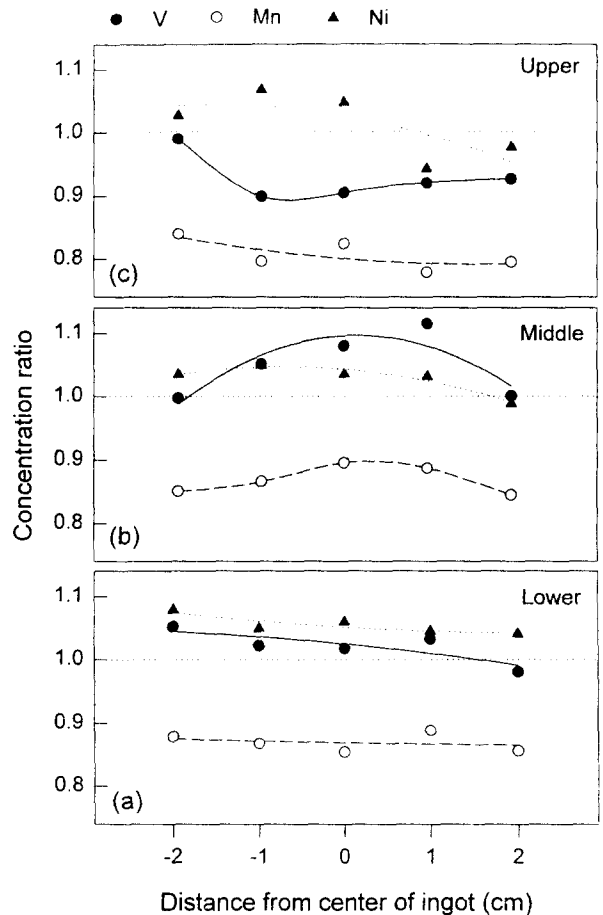


Fig. 15. Concentration ratio at upper, middle, and lower parts of  $ZrV_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{1.4}$  ingot.

따라서 잉고트의 전체조성 변화는 주원인이 Mn의 휘발손실에 의한 것이며 결과적으로 Ni이 잉여인 상태로 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 15는  $ZrV_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{1.4}$  잉고트의 상부, 중간부, 하부에서 측정위치에 따른 V, Mn 및 Ni의 분석치를 플롯한 것이다. 여기서 concentration ratio는  $ZrV_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{1.4}$ 의 원조성에 대한 각 원소의 실제 조성과의 비율을 표시한 것이다. 즉 분석한 각 원소들의 당량비를 기본조성치의 경우 ( $Zr=1, V=0.4, Mn=0.2, Ni=1.4$ )로 나누어 원조성에 맞는 원소는 1.0, 잉여인 경우는 1.0이상 그리고 부족한 경우는 1.0 이하가 되도록 하여 같은 스케일로 비교하고자 하였다. 이중 Mn의 경우를 보면 3부분에서 모두 크게 부족한 것을 볼 수 있으며 이중 잉고트의 상부가 비교적 심하다. 또 각 부위에서의 조성분포(1~5)를 살펴보면 내외부등에 따른 특별한 경향은 없는 것으로 보인다. 한편 V의 경우를 살펴보면 상부에서는 부족하며 중간부에서는 잉여인 상태로 되어 있다. Ni의 경우는 3부분에서 모두 약간 잉여인 상태를 나타내고 있으며 이는 주로 Mn의 부족때문이다. 전체적으로 볼 때 하부의 경우가 각 원소의 균질성이 비교적 높으며 상, 중부에서는 이들 원소의 편석이 비교적 심하다. 이러한 사실은 주조시 냉각이 하부로부터 진행되기 때



Table 2. Composition of  $ZrV_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{1.4}$  ingots melted by VIM.

| 위치  | 성분 | ICP 분석 결과 (wt%) |       |      |       | 조성                                |
|-----|----|-----------------|-------|------|-------|-----------------------------------|
|     |    | Zr              | V     | Mn   | Ni    |                                   |
| 상부  | 1  | 44.49           | 9.85  | 4.50 | 41.16 | $ZrV_{0.396}Mn_{0.168}Ni_{1.435}$ |
|     | 2  | 44.28           | 8.90  | 4.25 | 42.58 | $ZrV_{0.360}Mn_{0.159}Ni_{1.495}$ |
|     | 3  | 44.54           | 9.01  | 4.42 | 42.03 | $ZrV_{0.362}Mn_{0.163}Ni_{1.467}$ |
|     | 4  | 46.54           | 9.57  | 4.37 | 39.52 | $ZrV_{0.368}Mn_{0.156}Ni_{1.520}$ |
|     | 5  | 45.80           | 9.49  | 4.39 | 40.32 | $ZrV_{0.371}Mn_{0.159}Ni_{1.368}$ |
| 중간부 | 1  | 44.30           | 9.87  | 4.54 | 41.29 | $ZrV_{0.399}Mn_{0.170}Ni_{1.449}$ |
|     | 2  | 43.77           | 10.28 | 4.57 | 41.38 | $ZrV_{0.421}Mn_{0.173}Ni_{1.469}$ |
|     | 3  | 43.82           | 10.58 | 4.73 | 40.87 | $ZrV_{0.432}Mn_{0.179}Ni_{1.449}$ |
|     | 4  | 43.76           | 10.90 | 4.67 | 40.67 | $ZrV_{0.446}Mn_{0.177}Ni_{1.445}$ |
|     | 5  | 45.14           | 10.09 | 4.60 | 40.17 | $ZrV_{0.406}Mn_{0.169}Ni_{1.383}$ |
| 하부  | 1  | 43.24           | 10.17 | 4.58 | 42.02 | $ZrV_{0.421}Mn_{0.176}Ni_{1.511}$ |
|     | 2  | 43.90           | 10.03 | 4.59 | 41.49 | $ZrV_{0.409}Mn_{0.174}Ni_{1.469}$ |
|     | 3  | 43.76           | 9.95  | 4.51 | 41.78 | $ZrV_{0.407}Mn_{0.171}Ni_{1.484}$ |
|     | 4  | 43.88           | 10.12 | 4.70 | 41.31 | $ZrV_{0.413}Mn_{0.178}Ni_{1.498}$ |
|     | 5  | 44.26           | 9.70  | 4.56 | 41.48 | $ZrV_{0.392}Mn_{0.171}Ni_{1.457}$ |

문에 중상부 및 중앙부에 일부 원소의 편석이 생기기 때문이 아닌가 생각되고 있다. 향후 이들 합금의 대용량 용해시 이와 같은 부위에 따른 각 원소의 불균일성, 특정원소의 휘발에 따른 조성의 변화, 용융시 도가니 및 주형등과의 반응에 의한 불순물 유입등의 문제를 중점적으로 고려해야 할 것이다.

#### 4. 결 론

1) 아르용해에 의해  $ZrV_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{1.4}$ ,  $ZrV_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{1.2}$ , 및  $ZrV_{0.3}Mn_{0.6}Ni_{1.4}$  합금을 제조하였다. 합금용해시 1.2기압 정도로 가압한 아르곤 분위기를 사용하여 휘발성이 강한 Mn 등의 용해손실을 효과적으로 방지하였다.

2) 격자상수는 V량이 증가함에 따라 그리고 V이 일정한 경우에는 Ni량이 감소함에 따라 증가하였으며 이는 각 원소의 원자반경차이에 기인한다.

3) 아르용해한  $ZrV_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{1.4}$ ,  $ZrV_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{1.2}$ , 및  $ZrV_{0.3}Mn_{0.6}Ni_{1.4}$  합금은 조성에 따라 hcp구조를 갖는 C14과 fcc구조를 갖는 C15의 혼합상으로 나타났다. Ni이 비교적 많이 첨가된  $ZrV_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{1.2}$ , 및  $ZrV_{0.3}Mn_{0.6}Ni_{1.4}$  합금의 경우에는 일부 제2상( $Zr_2Ni_{11}$ )이 확인되었으며 이들은 열처리를 통해 소멸 또는 감소하지 않았다. 이들 합금은 진공열처리후에 상분율이 대폭 변화하였다.

4) C14상 (103)피크의 적분강도와  $30^{\circ}$ - $80^{\circ}$  구간의 모든 피크들의 적분강도로부터 상분율을 정량화하였다. 이들 AB<sub>2</sub> 타입 합금에 있어 결정구조는 A금속과 B금속의 평균원자 반경비( $r_A/r_B$ )에 따라 결정되었다. 용해한 상태에서  $ZrV_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{1.4}$ ,  $ZrV_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{1.2}$  및  $ZrV_{0.3}Mn_{0.6}Ni_{1.4}$  합금중의 C14상은 평균원자반경비가 감소함에 따라 직선

적으로 증가하였다.

이러한 결정구조의 평균원자반경비 의존성은 열처리한 합금의 경우 다소 다르게 나타났으며 평균원자반경비가 1.254를 경계로 하여 C14과 C15상의 명확한 안정구역이 설정되었다.

5) VIM에 의해 용해한  $ZrV_{0.4}Mn_{0.3}Ni_{1.4}$  합금 잉고트를 분석한 결과 Mn이 다량 손실되며 국부적으로 상당한 조성의 차이가 나는 것으로 밝혀졌다. 잉고트의 평균조성은  $ZrV_{0.400}Mn_{0.170}Ni_{1.444}$ 로 원조성과 큰 차이를 나타내고 있으며 이는 주로 Mn의 휘발손실에 기인한 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. H.H.Van Mal, K.H. J.Buschow, A.R.Miedema, J. Less-Common Metals, 35, 65 (1974).
2. Y.Ousmi, H.Suzuki, A.Kato, K.Oguro, M.Nakane, Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., 2, 865 (1980).
3. J.J.Williams and J.H.Buschow, J.Less-Common Metals, 129, 12 (1987).
4. H.Ogawa, M.Ikoma, H.Kawano, and I.Matsumoto, Power Sources, 12, 393 (1989).
5. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriama, A.Kato, K.Oguro, and H.Ishikawa, J.Electrochem.Soc., 137, 795 (1990).
6. F.A.Kuijpers, H.H.Van Mal, J.Less-Common Metals, 23, 395 (1971).
7. H.Sawa, S.Wakao, J.Furukawa, Denki Kagaku, 58, 862 (1990).

8. S.Wakao, H.Sawa, *Denki Kagaku*, vol 59, 950 (1991).
9. H.Miyamura, T.Sakai, M.Kuriyama, K.Oguro, A. Kato, H.Ishikawa, *Extended abstracts at 42th ISE Meeting*, 169 (1991).
10. H.Miramura, T.Sakai, K.Oguro, H.Ishikaw, *MRS Int'l Mtg. on Adv.Mats.*, 2, 15 (1989).
11. Y.Moriwaki, T.Gamo, H.Seri, T.Iwaki, *J. Less-common Metals*, 172-174, 1211 (1991).
12. S.Wakao, H.Sawa, J.Furukawa, *J.Less-Common Metals*, 172-174, 1219 (1991).
13. M.Uchida, H.Bjurstrom and S.Suda, *J.Less-Common Metals*, 119, 63 (1986).
14. H.Sawa, S.Wakao, and J.Furukawa, *Denki Kagaku*, 58, 862 (1990).
15. H.Nakano, I.Wada, and S.Wakao, *Journal of Advanced Science*, 4, 634 (1992).