한국전자현미경학회지 제 27 권 제 4 호 1997
Korean J. Electron Microscopy 27(4), 473~481(1997)

기계적합금화한 FeAl 나노결정립의 회절특성

최 근 섭 · 김 도 향 · 홍 경 태*
연세대학교 공과대학 금속공학과 (항공재료연구센터 겸직)
*한국과학기술연구원 금속연구부

Diffraction Characteristics of Mechanically Alloyed Nanocrystalline FeAl

Keun Seob Choi, Do Hyang Kim and Kyung Tae Hong*
Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, Korea (120-749)
(Jointly Appointed at the Center for Advanced Aerospace Materials)
*Division of Metals, Korea Institude of Science and Technology, P.O. Box 131, Chungryang-ri, Seoul, Korea
(Received Sepember 26, 1997)

ABSTRACT

Disorder-order transformation of nanocrystalline FeAl have been investigated by a combination of electron and X-ray diffraction analysis including high resolution electron microscopy and differential scanning calorimetry. Fe-50at.%Al powders mechanically alloyed for 90 hours consist of 5~10 nm size grains having either disordered b.c.c. structure or amorphous structure. X-ray and electron diffraction of mechanically alloyed FeAl powders show that disorder-order transformation occurs at the temperature range of 300°C~320°C. Such a low-temperature ordering behavior exhibiting an exothermic reaction is attributable to the nm-scale grain structure with a large amount of defects accumulated during mechanical alloying process.

Key words : Mechanical alloying, Nanocrystalline, Nano-scale ordering

서 론

나노결정립 합금은 수~수십 정도의 나노 크기의 결정립을 가지므로 내산화성 및 내부식성이 뛰어나며 특히 강도가 우수하면서도 연성이 뛰어난 것이 특징이다 (Birringe, 1989). 이러한 나노결정립 합금 혹은 비정질 합금의 제조방법으로 기계적합금화법 (mechanical alloying method), 급냉응고법, 플라즈마법 등 여러 제조방법이 있다. 기계적합금화는 일반적으로 이종 원자간의 혼합시 열역학적으로 음의 혼합엔탈피가 클수록 합금화가 잘 일어날 수 있으며 (Schwarz *et al.*, 1984), 고온 물성이 뛰어난 금속간화합물의 개발에 많이 응용되고 있다. 현재까지 기계적합금화 방법

을 통한 금속간화합물의 나노결정화 및 비정질에 관한 기초연구와 제조방법에 대해서 많이 보고되고 있으나 (Morris *et al.*, 1991; Dong *et al.*, 1991; Mukhopadhyay *et al.*, 1995; Fadeeva *et al.*, 1996) 기계적합금화가 된 상태에서의 미세 결정구조와 열처리에 따른 규칙화 거동의 정량적인 접근은 아직 구체적으로 밝혀지지 않고 있다.

본 연구에서는 기계적합금화법에 의해 Fe-50at.% Al의 나노결정립을 제조하고 밀링된 상태에서의 회절특성과 낮은 열적활성화에너지로 발생하는 규칙화과정에서의 회절특성을 X-선 회절기와 투과전자현미경을 이용하여 조사해 보았다. 특히 X-선 회절시 나노결정립과 비정질상의 구분이 불분명하므로 밀링된 상태에서의 정확한 미세 결정구조를 파악하기 위하여 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다. 또한 기계적합금화한 분말은 나노결정립의 생성에 따라 전체 부피의 10~50% 정도의 결정립계와 결정립계를 포함한 결함 밀도의 증가로 인해서 다양한 열적거동을 보이므로 열분석기를 통해서 규칙화 과정에서의 열적거동을 살펴보았다.

재료 및 방법

본 연구에서는 나노결정립 FeAl 합금의 제조에 순수한 Al 분말(100 mesh)과 Fe 분말(200 mesh)을 사용하였다. 분말을 원자비 50 : 50으로 24시간 동안 교반시켜 충분히 섞어준 후, 내경 20 cm, 높이 23 cm의 스텐인레스 재질의 아트리터에 볼과 함께 장입하고 아르곤가스로 퍼징한 후 기계적합금화를 시행하였다. 2.0wt%의 stearic acid $\{CH_3(CH_2)_{16}COOH\}$를 공정 제어제(Process Control Agent, PCA)로 사용하였으며 기계적합금화는 90시간 동안 행하였다. 기계적합금화한 분말은 아르곤 분위기 하에서 320°C 온도에서 10시간 열처리 하였다.

기계적합금화한 분말의 시간에 따른 결정구조 변화와 열처리에 따른 분해과정을 X-선 회절기(Rigaku, CN-2301)를 이용하여 조사하였다. 또한 분말과 G1 epoxy resin을 잘 섞어 굳히고 적당한 크기로 절단한 후 기계적 연마와 ion milling (Gatan model No.600)을 거쳐 시편을 제작하여 투과전자현미경(Philips CM30)으로 상분석을 행하였다. 또한 밀링된 상태의 격자 이미지와 비정질 형성등 정확한 결정구조를 파악하고자 400 kV의 가속전압을 갖는 고분해능 투과전자현미경(JEOL 4000EX)을 이용하였다.

나노결정립합금 혹은 비정질상의 불규칙-규칙 변태과정을 확인하기 위해 X-선 회절기 및 투과전자현미경외에 열분석기(Perkin Elmer DSC7)를 이용하여 변태에 따른 발열량을 조사하였다.

결 과

기계적합금화한 분말의 X-선 회절특성

그림 1, 2에서는 X-선 회절기로 관찰한 밀링된 분말과 320°C에서 열처리 분말의 X-선 회절특성을 보여 주고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 90시간 기계적합금화한 분말은 고각도 회절 피이크는 모두 사라지고 회절각 $2\theta=40°\sim50°$에서 회절강도가 낮고 회절반가폭이 증가하는 피이크의 브로드닝 현상이 발생하였다. 이를 Gaussian 함수로 피이크를 보정하여 회절각을 측정한 결과 FeAl(110)에 해당하는 피이크임을 알 수 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이 밀링된 상태에서 브로드하게 나타났던 FeAl(110) 피이크는 열처리에 따라 회절반가폭이 상당히 감소하며 회절강도가 증가함을 보이고 있다. 또한 불규칙 FeAl 고용체에서 발생하는 FeAl(110), FeAl(200), FeAl(211), FeAl(220), FeAl(310) 피이크 외에 규칙 FeAl 고용체에서 발생하는 FeAl(100) 피이크가 발생함을 알 수 있다. 나머지 피이크는 정확한 회절각을 측정하기 위해 사용한 표준 Si 분말 피이크이다.

기계적합금화한 분말의 전자 회절특성

그림 3, 4는 90시간 기계적합금화 후 밀링된 분말과 열처리한 분말로부터 얻어진 투과전자현미경 암시야상 및 제한시야 회절도형을 보여 주고 있다. 그림 3에서 보는 바와 같이 제한시야 회절도형은 연속적인 링의 형태로 관찰되며 각각의 링은 표 1에서 분석되었듯이 체심입방구조에 의해 주어지는 (110), (200), (211), (220)임을 알 수 있다. 또한 암시야상에서 볼 수 있듯이 결정립의 크기는 약 5~10 nm로 나노결정립의 구조를 갖고 있음을 볼 수 있다. 그림 4에서는 320°C에

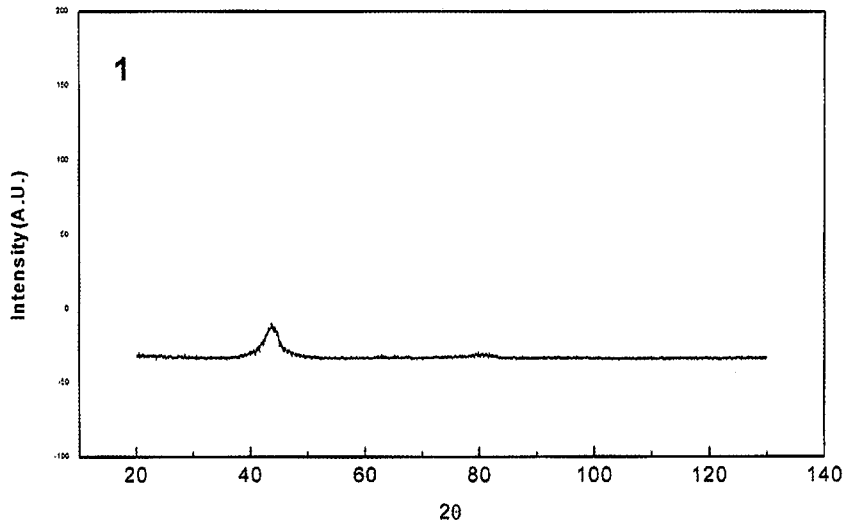


Fig. 1. X-ray diffraction spectra obtained from the Fe-50at.%Al powder after mechanical alloying for 90 hours.

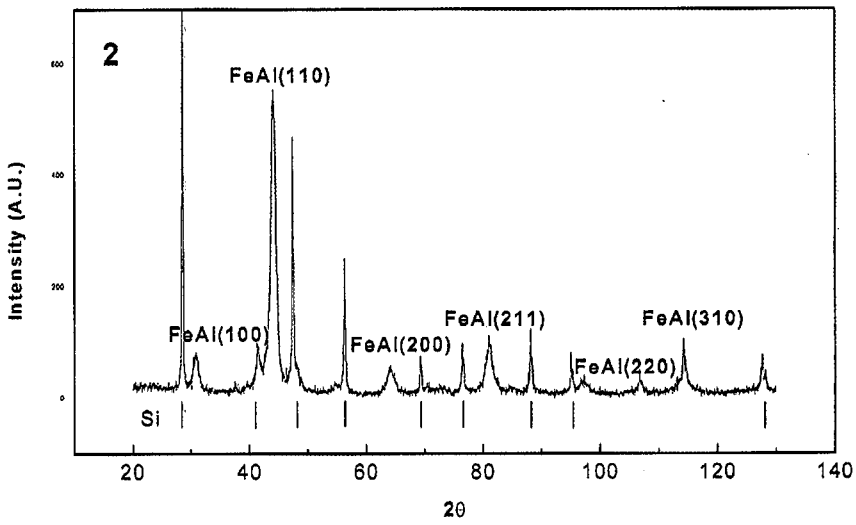


Fig. 2. X-ray diffraction spectra obtained from the Fe-50at.%Al powder after Heat-treatment at 320°C for 10 hours.

서 열처리한 경우로 밀링된 분말과 비교하여 제한시야 회절도형상에서 초격자 FeAl(100)을 포함하여 규칙 FeAl 고용체에서 발생하는 연속된 링이 관찰되었다. 결정립의 크기는 다소 증가하였으나 여전히 나노결정립을 유지하고 있었으며 결정립 크기는 15~20 nm 정도를 나타냈다. 즉, 300°C 부근의 낮은 온도의 열적 활성화 에너지로도 나노결정립 크기를 유지하면서 불규칙 고용체에서 규칙 고용체로 규칙화가 일어났음을 알 수 있다. 표 1에 90시간 기계적합금화 한 분말과 320°C에서 열처리한 분말에서 측정한 d-spacing의 값을 나타내었다.

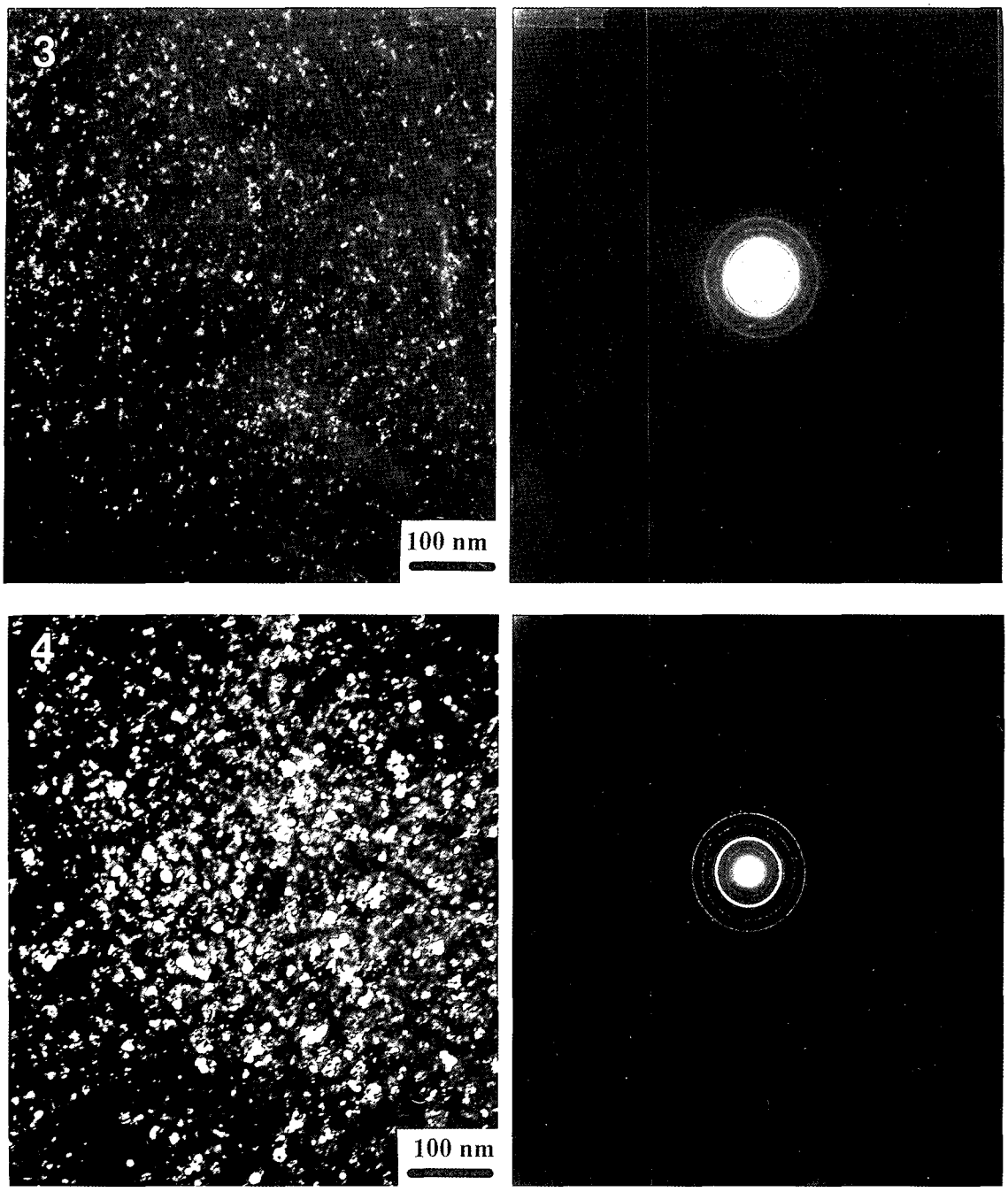


Fig. 3. Dark field TEM images and corresponding selected area diffraction pattern obtained from the Fe-50at.%Al powder after mechanical alloying for 90 hours.

Fig. 4. Dark field TEM images and corresponding selected area diffraction pattern obtained from the Fe-50at.%Al powder after Heat-treatment at 320°C for 10 hours.

Table 1. Comparision of measured and calculated d-spacings.

d-spacing calculated from bcc structure (Å)	d-spacing measured from SADP (Å) <as milled>	d-spacing measured from SADP(Å) <H.T. at 320°C>	hkl
2.899		**2.8955**	**(100)***
2.048	2.0492	2.0387	(110)
1.6722		**1.6649**	**(111)***
1.4472	1.4477	1.4477	(200)
1.2949		**1.2973**	**(210)***
1.1820	1.1752	1.1752	(211)
1.0238	1.0297	1.0298	(220)
0.9157		**0.9164**	**(310)***
0.8358		**0.8324**	**(222)***

*planes for superlattice diffraction.

Table 2. Variation of (100) plane d-spacing, lattice parameter, intensity ratio ($I_{(100)}/I_{(110)}$) and saturated magnetization

	as milled	Heat-Treatment at 320°C for 10hours.	range of variation (+) increase (−) decrease
d-spacing (Å)	50 hrs : 2.0682 90 hrs : 2.0804	2.0548 2.0548	− 0.0134 − 0.0256
Lattice parameter (Å)	50 hrs : 2.9249 90 hrs : 2.942	2.9105 2.9068	− 0.0144 − 0.0352
Intensity ratio (I_s/I_f)	50 hrs : 0 90 hrs : 0	0.1795 0.1512	+ 0.1795 + 0.1512
Saturated magnetization (emu/g)	50 hrs : 39.25 90 hrs : 29.69	6.475 4.13	− 32.78 − 25.56

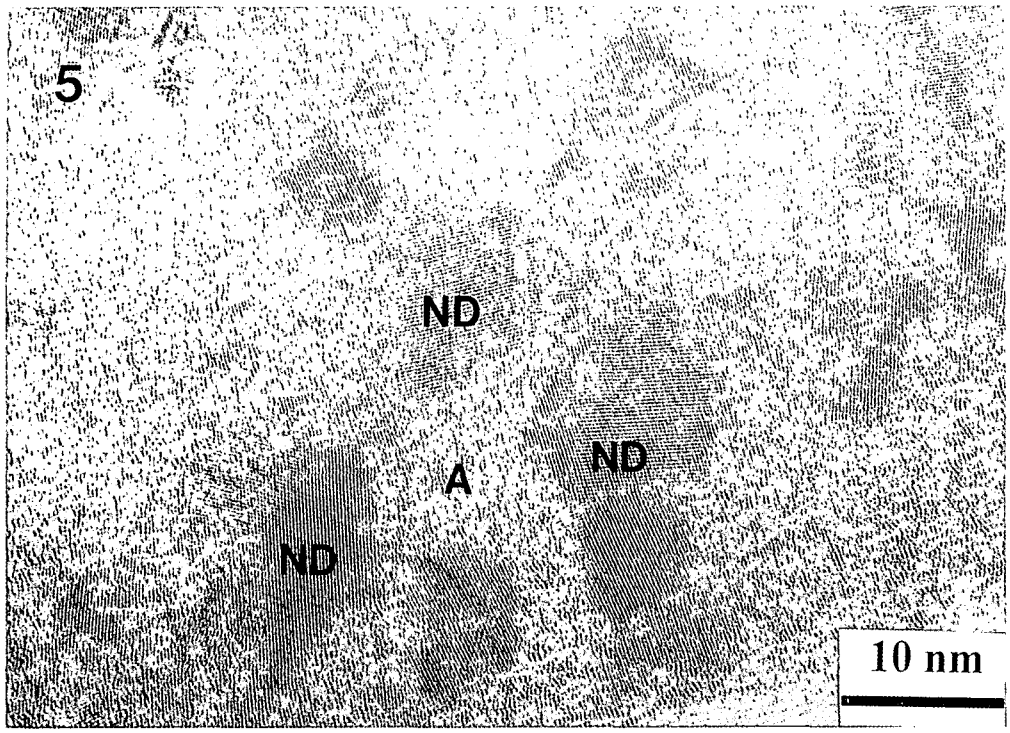
Table 3. Formation of amorphous and nano-crystalline phases in FeAl

Theoretical composition (at%Fe) Miedema Model[10]	Alloy composition (at%Fe)	Type of Ball Mill	Characteristics	Ref.
25~60	20	planetary		Morris MA(1991)
	20~50	SPEX	Amorphous phase formation in 80at.%Al	Dong YD(1991)
	25	SPEX	Confirmation of amorphous phase by TEM	Mukhopadhyay DK (1995)
	22.8	vibratory	Confirmation of amorphous phase by XRD	Fadeeva VI(1996)
	60	horizontal phase	Formation of disordered FeAl from amorphous	Kim MH(1995)

고분해능 투과전자현미경을 이용한 회절 특성

그림 5, 6은 고분해능 투과전자현미경을 이용한 격자 이미지를 보여주고 있다.

그림 5는 밀링된 상태의 국부 지역을 50만배로 관찰한 고분해능 투과전자현미경 사진이며 뚜렷하게 격자 배열이 보이는 불규칙 FeAl 나노결정립(ND)영역과 격자 이미지가 나타나지 않은 비정질상(A)의 영역



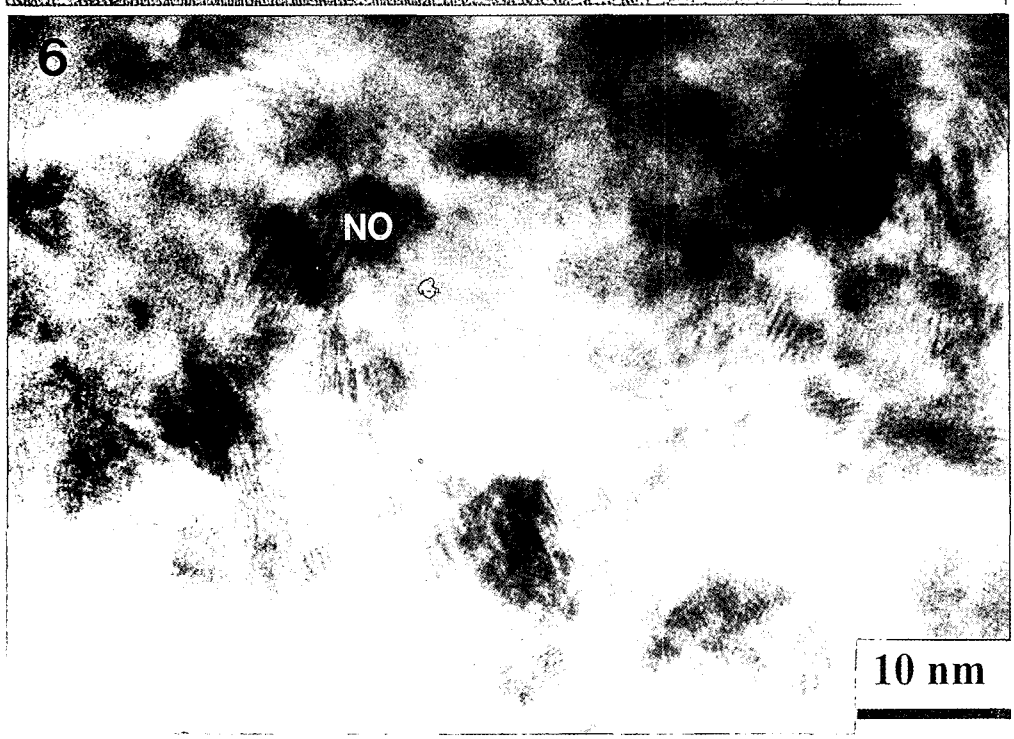


Fig. 5. HREM images obtained from the Fe-50at.%Al powder after mechanical alloying for 90 hours.
Fig. 6. HREM images obtained from the Fe-50at.%Al powder after Heat-treatment at 320°C for 10 hours

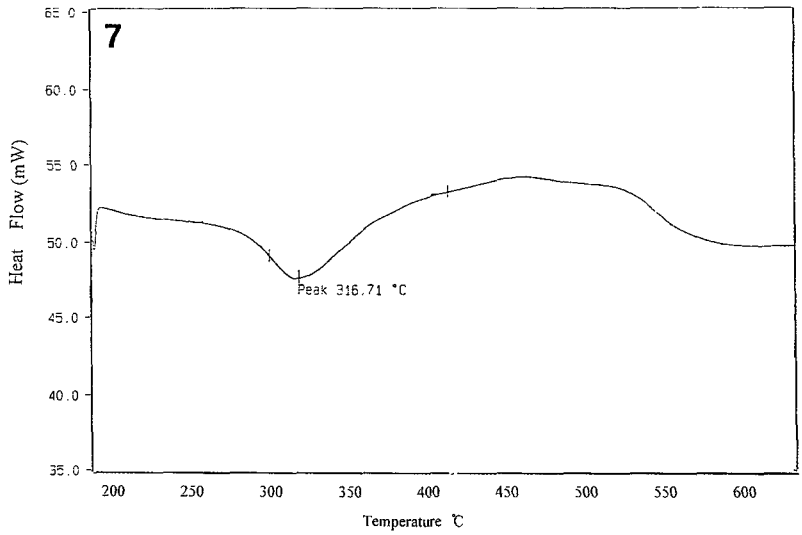


Fig. 7. DSC spectra in Fe-50at.%Al powder after mechanical alloying for 90 hours.

으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 불규칙 FeAl 나노결정립영역의 경우 측정된 면간거리값이 2.00Å으로 불규칙 FeAl(110) 면간 거리에 해당하였다. 그림 6 은열처리한 분말의 국부 지역을 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 사진이며 이 경우 비정질에 해당하는 A영역은 보이지 않으며 모아레 프린지(Moire fringe)를 포함하여 수십 nm크기의 규칙 FeAl 나노결정립(NO)영역이 골고루 분포되어 있음을 알 수 있다.

시차열분석

그림 7은 90시간 기계적합금화한 분말을 승온속도 10°C/min으로 열분석한 결과이다.

그림 7에서 보는 바와 같이 300°C 부근에서 발열피이크가 발생하였으며 반응엔탈피 $\Delta H = -129.16$ J/g 값을 나타내고 있다.

고 찰

나노결정립 및 비정질의 회절 특성

기계적합금화 과정은 상온에서의 공정이기 때문에 높은 융점을 가지는 원소나 상호 고용도가 적은 물질 사이의 합금화와 극미세화를 동시에 이룰 수 있다는 장점이 있다. 그럼에도 불구하고 기계적합금화 과정에서 수많은 결함의 도입과 결정립 미세화 상태 및 비정질의 형성 유무에 관하여 밀링된 상태를 정확하게 고찰하는데 많은 어려움이 있다. 따라서 지금까지도 많은 연구자들이 밀링된 상태에 대하여 여러 가지 다른 보고를 하고 있다. 표 3에서 보여주는 바와 같이 기계적합금화과정 중 비정질제조에 대한 관심이 높아지고 있으며 Miedema Model(1983)에 의하면 이론적으로 Fe-Al계에서 25~60at.%Fe인 경우에 비정질이 형성될 수 있다고 보고되고 있다(Wright *et al.*, 1991). 실제로 표 3에서 처럼 실험적으로는 17~60at.%Fe에서 많은 연구자들이 비정질을 제조하였으며 V.I. Fadeeva 등(1996)은 X-선 회절상에 나타나는 브로드한 피이크를 비정질에 의한 피이크의 브로드닝 현상이라고 보고하고 있다. 본 연구에서도 Fe-50at.%Al 분말을 90시간 기계적합금화한 후 X-선 회절분석을 시행한 결과 브로드한 피이크가 발생했으나 90시간 기계적합금화한 분말을 투과전자현미경을 통해 미세조직을 살펴본 결과 그림 3, 4에서와 같이 5~10 nm크기의 나노결정립을 갖는 체심입방구조 FeAl상과 비정질상이 함께 공존함을 확인하였다. 이렇듯 X-선 회절결과에서의 브로드한 피이크는 나노크기의 입자가 재료내부에 미세하게 분산되었을 때 생기는 흡수효과와 입자미세화, 격자 변형 때문에 X-선 회절을 이용한 비정질 연구에 한계가 있음을 알 수 있다.

나노결정화 및 비정질 형성과정

본 연구에서 Fe-50at.%Al의 기계적합금화 과정은 먼저 냉간압접과 파괴가 반복되면서 상온에서 상대적으로 확산속도가 빠른 Al이 Fe쪽으로 빠르게 확산해 들어감에 따라 Fe내에 Al의 과고용 현상이 일어나면서 그림 3에서 알 수 있듯이 최종적으로 불규칙 FeAl 고용체가 생성됨을 알 수 있다. 또한 분말의 크기가 미세화되면서 볼과 충돌시 국부적인 온도상승으로 압접순간에 원자 확산이 더욱 빠르게 진행되면서 고분해능 전자현미경에서 관찰하였듯이 나노결정립 외에 비정질상도 생기는 것으로 사료된다. 나노결정립은 결정립의 크기가 매우 미세하므로 결정 입계가 차지하는 부피가 전체 물질 부피의 10~50% 정도로 높으며 원자의 절반 가량이 입계에 위치하며 이때 입계에 위치한 원자들은 기존의 다결정체의 입계 원자들과는 달리 가스처럼 규칙도가 전혀 없는 구조를 갖는 것이 특징이다(Lu, 1996). 그러나 본 연구에서는 결정립계 보다는 다소 고른 분포로 비정질 상이 형성되어 있음을 확인하였다.

나노결정립의 규칙화 거동

그림 2에서 알 수 있듯이 320°C에서 열처리한 후, X-선 회절분석에서 FeAl 초격자선이 검출되면서 규칙화 거동을 보여주고 있으며 그림 3, 4에서 알 수 있듯이 320°C에서 10시간 열처리 했을 경우 결정립의 크기는 밀링된 상태와 비교하여 큰 변화가 없었으나 불규칙 FeAl상이 규칙 FeAl상으로 규칙화 거동을 나타내었다. 일반적으로 규칙-불규칙 변태는 규칙 고용체를 임계온도 T_c 이상 가열했을때 원자배열의 무질서로 불규칙한 상태가 되는 것을 말한다. 그러나 본 연구에서는 기계적합금화법이라는 인위적인 방법으로 많은 결함을 포함한 불규칙 고용체를 형성시켰으며, 300°C 부근의 낮은 온도에서 발생한 불규칙-규칙 변태는 일반적인 경우와 비교해 볼 때 보다 낮은 열적 활성화 에너지에서 불규칙-규칙 변태를 일으킨 경우로 속도론적으로 흥미로운 결과이다. 즉, 기계적합금화 과정에서 많은 결함이 발생하였고 규칙도가 전혀없는 입계와 비정질의 영향으로 Al 원자 및 Fe 원자 주위의 최인접원자들이 단거리 확산에 필요한 적은 열적 활성화 에너지로도 충분히 불규칙 FeAl에서 규칙 FeAl상으로의 변태가 가능하며, 열분석에서 나타난 300°C 부근의 발열 피이크로는 이러한 불규칙-규칙화 과정에서 발생한 발열 피이크임을 확인할 수 있다.

그림 5에서 보듯이 밀링된 상태에서 불규칙 나노결정립상과 비정질상이 규칙 나노결정립으로 결정화되는 과정에서 비정질상의 역할에 대해서는 좀더 연구가 필요할 것으로 보인다.

결 론

1. Fe-50at.%Al 분말을 90시간 기계적합금화한 경우 전자회절법에 의해 5~10 nm 크기의 나노결정립을 갖는 체심입방구조 불규칙 FeAl상과 비정질상이 형성되었음을 확인하였다.
2. 기계적합금화한 분말을 320°C에서 열처리 했을 때 체심입방구조 규칙 FeAl 상이 형성되었으며 이때 FeAl상은 나노크기를 유지한 15~20 nm 나노결정립으로 나노결정립 크기를 유지하면서 불규칙-규칙 변태가 발생하였다.
3. 불규칙-규칙 변태가 발생하는 과정에서 300°C부근에서 $\Delta H = -129.16$ J/g 값을 갖는 발열반응이 발생하였다.

참 고 문 헌

김문호, 1995. Fe-Al계의 기계적합금화 거동과 기계적 성질. 고려대학교 박사학위 논문

Birringer R, 1989. Nanocrystalline Materials. Mater. Sci. Eng. A117, 33

Dong YD, Wang WH, Liu L, Xiao KQ, Tong SH, He YZ, 1991. Structural investigation of a mechanically alloyed Al-Fe system. Mater. Sci. Eng. A134, 867

Fadeeva VI, Leonov AV, 1996. Amorphization and crystallization of Al-Fe alloys by mechanical alloying. Mater. Sci. Eng. A206, 90

Lu K, 1996. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. Mater. Sci. Eng. R16, 161

Morris MA, Morris DG, 1991. Nanorystalline Twinned Structures of the intermetallic Al_3Fe Produced by Ball Milling and Hot Deformation. Mater. Sci. Eng. A136, 59

Mukhopadhyay DK, Suryanarayana C, Froes FH, 1995. Structural Evolution in Mechanically Alloyed Al-Fe Powders. Met. Trans. A. 24A, 1939

Niessen AK, De Boer FR, Boom R, De Chatel PF, Mattens WCM, Miedema AR, 1983. CALPHAD. 7, 51

Schwarz RB, Wong KL, Johnson WL, 1984. J. Non-Crystalline Solids. 61/62, 129

Wright RN, Rabin BH, 1991. Synthesis of Iron Aluminides from Elemental Powders; Reaction-Mechanisms and Densification Behavior. Met. Trans. A22, 277