

기계적 합금화에 의한 Al-25at%Nb 혼합분말의 상형성 거동

이상호 · 김동관* · 이진형*

대전산업대학교 재료공학과
*국민대학교 금속재료공학과

Phase Formation Behavior of Mechanical Alloyed Al-25at%Nb Powder Mixtures

Sang Hou Lee, Dong Kwan Kim* and Jin Hyung Lee*

Department of Materials Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-172

*Department of Metallurgy and Materials Engineering Kookmin University, Seoul 136-702

초 록 기계적 합금화(mechanical alloying: MA) 방법에 의해 원소 Nb와 Al의 혼합분말로 부터 금속간 화합물 NbAl₃와 비정질상을 얻었다. 혼합분말의 조성은 Nb-45wt%Al(75at%Al)으로 하였으며, 기계적 합금화는 고에너지 SPEX 8000 mixer/mill을 사용하여 72시간까지 행하였다. 얻어진 분말은 XRD, DTA, SEM 및 TEM으로 분석했다. 기계적 합금화 초기 단계의 분말은 층상 구조를 나타냈고, 정상상태에 도달하였을 때는 분말 내에서 원소 Nb와 Al이 균일하게 분포되어 있었다. 4시간 기계적 합금화를 하였을 때 금속간 화합물 NbAl₃가 형성되었다. 기계적 합금화된 분말들은 안정한 NbAl₃형성 및 응력 완화에 해당되는 600°C 근처에서 큰 발열 peak을 나타냈다.

Abstract Intermetallic compound NbAl₃ and amorphous phases were synthesized by mechanical alloying of elemental powder mixtures of niobium and aluminum. The composition of the powder mixtures was Nb-45wt%Al(75at%Al). The mechanical alloying was performed with a high energy SPEX 8000 mixer/mill up to 72 hrs. The resulting powders were analyzed by XRD, DTA, SEM and TEM. The mechanically alloyed powders exhibited lamellar structures in the early stage. And the elements of Nb and Al were homogeneously distributed over the powder when a steady state was reached. An intermetallic compound, NbAl₃, was formed by mechanical alloying for 4 hrs. The mechanically alloyed powders exhibited a large exotherm around 600°C, corresponding to formation of stable NbAl₃ and stress relief.

1. 서 론

최근 항공우주 재료분야에서는 초고온에서도 성능이 변화하지 않는 구조용 재료의 요구가 증대되고 있다. 이와 같이 고온강도를 필요로 하는 분야에서는 금속간 화합물(intermetallic compound)이 이상적인 재료로 고려될 수 있으나, 일반적으로 상온에서 심한 취성을 가지며 고온가공도 어려워 이 재료의 이용에 제한을 받는다. Nb-Al계의 합금 및 금속간 화합물(Nb₃Al, Nb₂Al, NbAl₃)은 다음 세대의 내열구조재 뿐만 아니라 초전도 재료로도 기대되고 있다. 그 중에서도 Al-rich 화합물인 NbAl₃상은 경량성, 내산화성의 관점에서 급부 유망시되고 있으나, 가공 및 성형이 대

단히 곤란한 재료이다. 따라서 근래 새로운 목적의 재료 개발공정에 중요한 위치를 차지하게 된 기계적 합금화(mechanical alloying: MA)법을 이용하여 Nb-Al계 합금의 합성 연구가 많이 행해지고 있다. 기계적 합금화방법은 1970년 미국 INCO사의 J.S. Benjamin¹⁾에 의해 최초로 개발되었으며, 산화물 분산강화형 합금(oxide dispersion-strengthened alloys: ODS alloys)의 제조에 이상적인 방법으로 알려져 있을 뿐만 아니라 근래에는 비정질, 과포화고용합금분말 및 준안정상 분말을 얻을 수 있고 동시에 수 nm(10⁻⁹m) 정도의 미세한 결정립조직을 얻을 수 있다는 이점이 있다고 보고되고 있다²⁻⁴⁾.

본 연구에서는 Nb-45wt%Al(75at%Al) 혼

합분말을 진동밀(vibration mill: SPEX 8000 mixer/mill)로 MA하여 MA시간에 따른 Nb-Al혼합분말의 분말형상과 미세구조 변화를 주사전자현미경 및 X-선회절법으로 조사하여 Nb-Al혼합분말의 복합입자형성과정 및 합금입자 형성 과정을 해석하였고, 비정질화를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였으며, 열분석(DTA)등을 통하여 $NbAl_3$ 금속간화합물의 형성 및 상변화 거동에 관하여 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료 분말은 순수한 Nb분말(순도 99.9%, -200mesh)과 Al분말(순도 99.9%, -250 mesh)이었다. $NbAl_3$ 의 조성을 맞추기 위해 혼합 분말의 조성은 Nb-45wt%Al로 하였고, 1회 장입량은 5g으로 하였다. 사용된 용기는 내경 38mm, 높이 45mm의 경화강 용기(hardened steel vial)속에 총 6개의 강구(hardened steel ball, 지름 12.7mm 강구 2개, 지름 4mm 강구 4개)를 분말과 함께 장입하고 강구와 분말의 무게비를 4:1로 하였으며 PCA(process control agent)는 사용하지 않았다. MA중 분말의 산화방지를 위해 용기 내의 분위기는 Ar가스 분위기로 밀봉하였다. 이와 같이 준비된 용기(vial)는 1200rpm의 속도로 작동되는 미국 SPEX사의 고에너지 볼밀(SPEX 8000 mixer/mill)에 장착시키고 MA를 행하였다.

이때 MA시간은 30분에서 72시간까지 하였으며 시간별로 분말을 제조하여 X-선회절(XRD)분석, 주사전자현미경(SEM: Philips 535M), 투과전자현미경(TEM: Philips CM20S) 및 시차열분석(DTA) 등을 통하여 미세 조직, 분말 특성 및 상변화 과정 등을 조사하였다. XRD 분석은 Rigaku사의 D/MAX-RB(Cu target)를 사용하여 30kV-40mA, scan speed $4^\circ/\text{min}$ 로 분석했다. 시차열분석은 DuPont사의 910DTA로 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 행했다.

3. 결과 및 고찰

분말의 단면 조직 및 형상의 변화

Fig. 1은 본 실험에 사용한 순수한 원료분말의 형상(powder morphology)을 SEM으로 관찰한 것이다. Al분말 (Fig. 1(a))은 입상의 형태를 보이고 있으며 Nb분말 (Fig. 1(b))은 다각형 모양의 분말형태를 보이고 있다. 이들 원소 Al과 Nb 혼합분말의 MA초기단계에서 MA시간 변화에 따른 분말 형상의 광학현미경 관찰 결과 MA 초기단계에서의 분말의 형상은 milling장치가 고에너지 볼밀(SPEX 8000 mixer/mill)인 관계로 볼과 볼, 볼과 용기 내벽 사이에 높은 마찰력이 작용하므로 분말의 형상이 일반적으로 저에너지 볼밀과는 상이한 변화의 양상을 나타내었다. 즉 MA 1시간까지는 원료분말의 응집에 의해 매끈한 표면의 직경이 1-7mm정도로 입자의 조대화

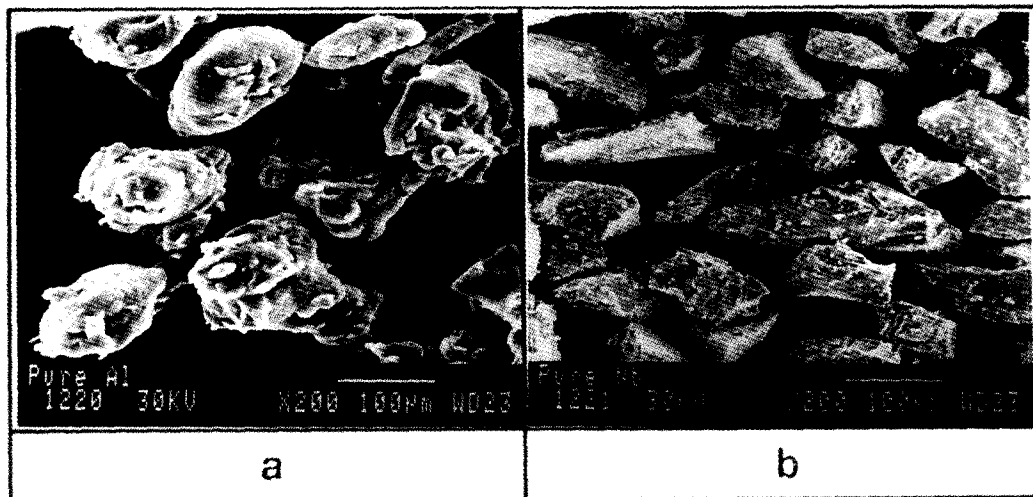


Fig. 1. SEM morphologies of the elemental powders used in the present study: (a) Al powder and (b) Nb powder.

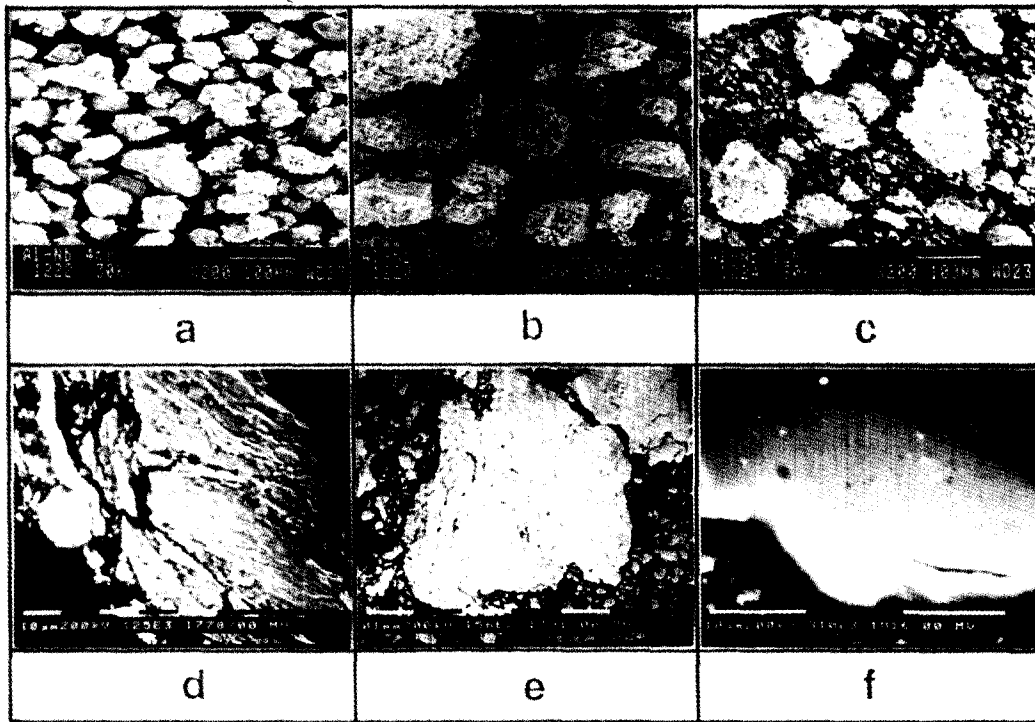


Fig. 2. SEM micrographs of the Nb-Al powders mechanically alloyed for various times: (a) and (d), 4 hrs; (b) and (e), 6 hrs; (c) and (f), 12 hrs.
 (a)(b)(c): Shapes of the powder particles. (d)(e)(f): Microstructures of the cross-sectioned particles.

가 일어나고, MA시간이 2시간 이상 증가함에 따라 구형 입자의 크기가 약간 커지는 한편 분쇄에 의해 보다 미세한 입자들이 생기기 시작했다. 4시간 정도 MA하였을 경우에는 다소의 큰 입자를 제외하고 대부분의 입자가 가공경화에 의하여 파단되면서 거의 대부분이 미세한 분말로 변했다.

Fig. 2는 MA처리를 4시간, 6시간, 12시간 행한 분말의 외관 및 단면 조직 사진들로서 각각의 분말들은 불과 불 사이 및 불과 용기 벽 사이의 큰 압축응력으로 인하여 판상으로 변형되면서 지속적인 기계적 합금화가 진행됨에 따라 판상의 분말들이 압접되어 Fig. 2(d)와 (e)에 보여주는 바와 같이 압접지배단계라 할 수 있는 층상 구조를 이루었다⁵⁾. 이와 같은 MA초기 단계에서는 원료분말에 비해 입자조대화가 상당히 진행된 것으로 미루어 냉간압접이 주요 기구임을 알 수 있다. MA시간이 경과함에 따라 계속되는 소성변형으로 인해 재료의 강도가 급격히 증가되어 재료의 연

성이 감소되므로 압접보다는 파괴가 우선적으로 일어난다. MA 4시간 시료의 사진으로 부터 알 수 있듯이 조대한 판상 또는 층상 구조 내에 아직 합금화가 되지 않은 원소Nb이 남아 있었으며, 6시간 MA분말에서는 Nb가 대단히 미세한 층상 조직을 형성하고 있는 것으로 보아 한층 합금화가 이루어진 것으로 판단되며 이렇게 압접과 파괴가 계속적으로 일어나 구조적 미세화가 진행되다가 압접과 파괴가 균형을 이루는 상태에 도달되면 거의 층상 조직을 관찰할 수 없는 정상 상태에 도달한다고 알려져 있다⁵⁾.

본 실험에서와 같이 높은 기계적 에너지가 수반되고 공정제어제(PCA)를 첨가하지 않은 경우에는 균일한 분말을 얻기가 어렵다고 사료되나, 12시간 MA처리한 분말을 선택적으로 관찰한 결과 Fig. 2(f)에서와 같이 고배율의 주사전자현미경으로도 층상 조직은 관찰되지 않았고, 입자내에서 두 원소가 거의 고르게 혼합되어 있음을 알 수 있었다. 이와 같은

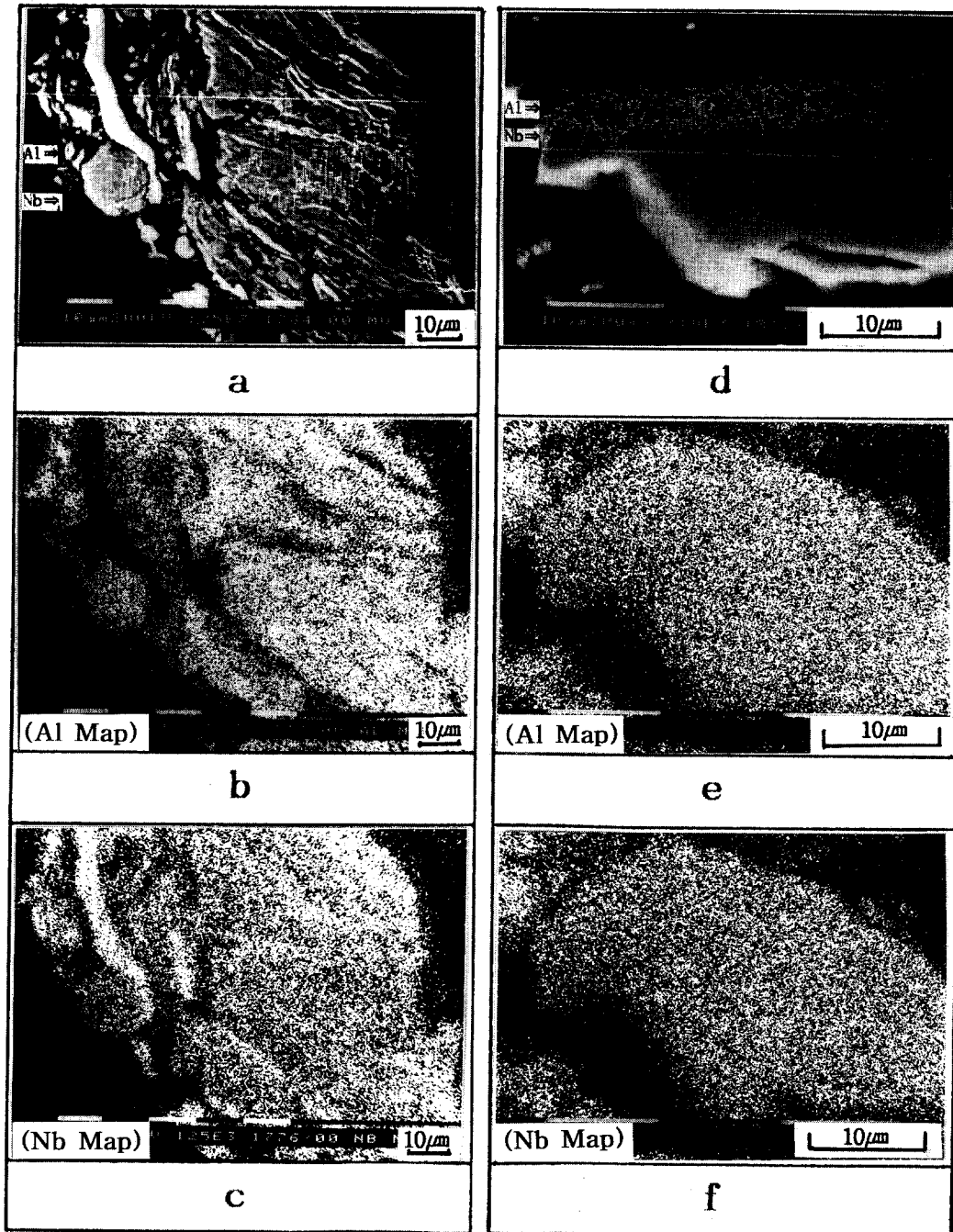


Fig. 3. Electron probe microanalyses (CuK α) of the Nb-45wt%Al powders processed for 6 hrs (a, b, c) and 12 hrs (d, e, f): (b) and (e), Al mapping; (c) and (f), Nb dot mapping.

기계적 합금화 과정은 분말의 압접과 파괴의 관점으로 논의한 Benjamin과 Volin결과⁵⁾와 유사한 경향을 보인다.

Fig. 3은 Nb-45wt%Al조성의 혼합 분말을

6시간, 12시간 기계적 합금화한 SEM의 line scanning과 dot mapping사진이다. MA 6시간의 시료에서는 다소 불균일한 부분을 관찰할 수 있으나, 정상 상태 단계인 12시간 시료의

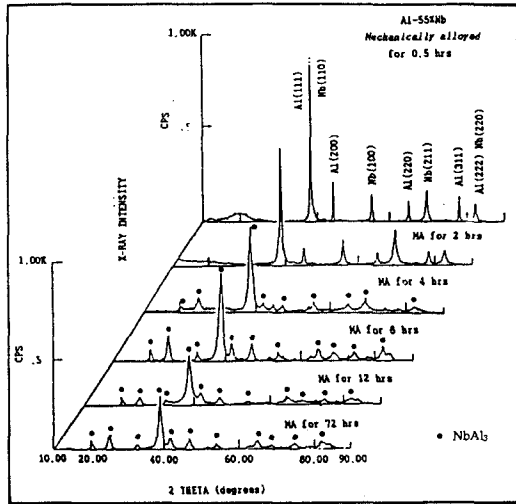


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the MA powders as a function of MA time for an Nb-45wt%Al powder mixture.

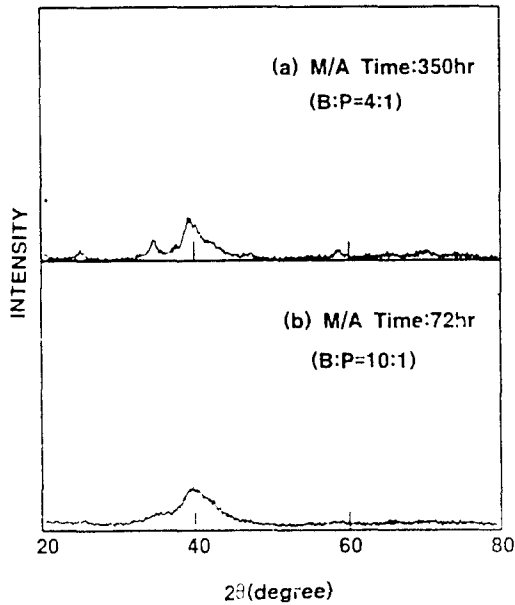


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the MA powders : (a) 350 hrs(ball:powder=4:1) and (b) 72 hrs(ball: powder=10:1)

line scanning과 dot mapping사진에서는 충분한 합금화가 이루어져 각 성분 원소가 보다 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

상형성 거동

Fig. 4에 Nb-45wt%Al 조성 혼합 분말의 MA 시간에 따른 X-선 회절 peak의 변화를 나

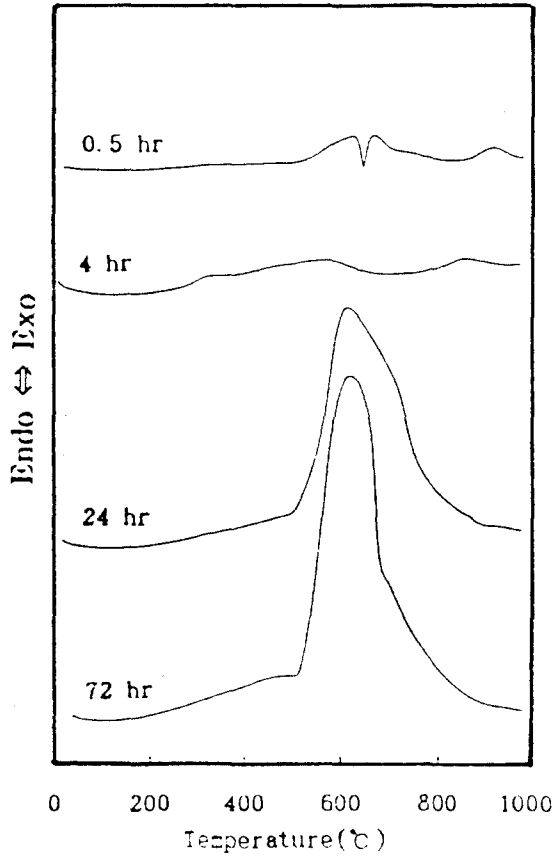


Fig. 6. DTA curves of the Nb-45wt%Al powder mixtures mechanically alloyed for various milling times.

타내었다. Al 및 Nb의 회절 peak의 강도는 MA처리 시간의 증가에 따라 감소하고 회절 peak 폭은 증가하였다. 이러한 현상은 불 충격에 의한 결정립 미세화와 분말 내부의 불균일 변형에 의한 것으로 생각된다.⁶⁾ 즉 금속이 가공을 받게 되면 국부적으로 인장변형을 받는 영역과 압축응력을 받는 영역이 존재하게 된다. 인장변형을 받는 부분은 격자면간 거리가 커지며 압축변형을 받는 부분은 격자면간 거리가 작아지므로 분말내부에는 불균일 변형이 생긴다. MA 2시간까지는 회절강도는 다소 줄었지만, 원소 Al과 Nb의 모든 회절 peak가 그대로 존재했다. MA 4시간 이후에는 금속간 화합물인 NbAl₃의 새로운 상의 회절 peak가 나타나기 시작하여 MA 8시간에서는 NbAl₃의 회절 peak의 강도가 증가하고 회절 peak폭도 넓어지는 경향을 보이고 있으며, 이 경향이

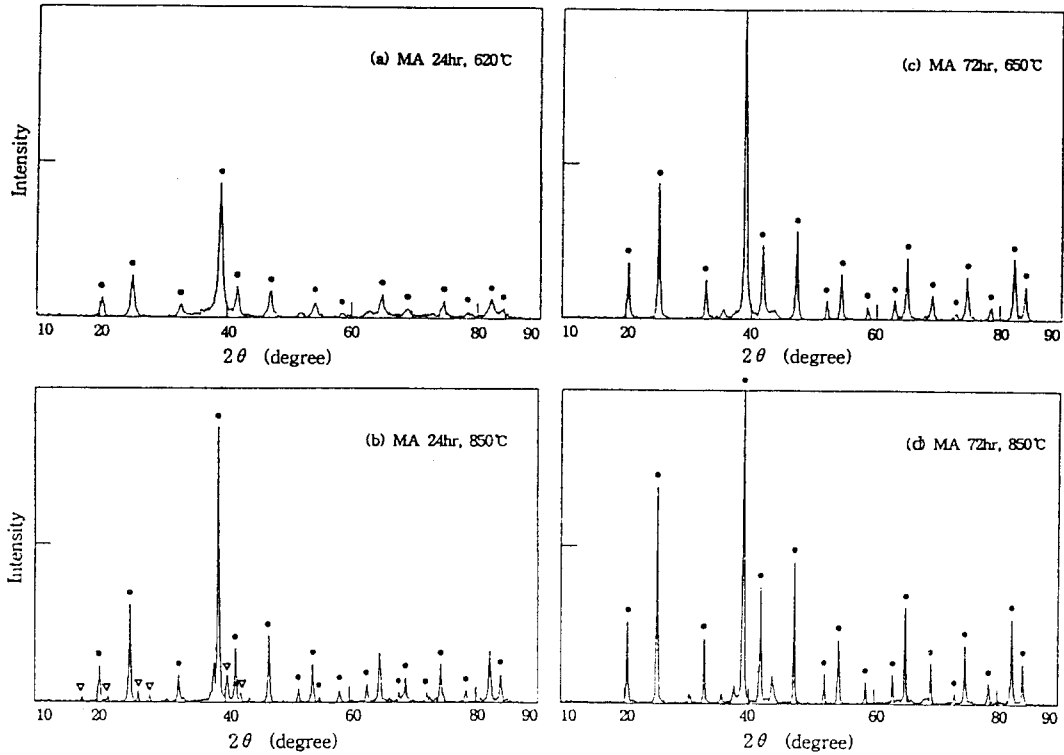


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the mechanically alloyed powders annealed at various temperatures for 2 hrs: • NbAl_3 ; ▽ $\text{Al}_3\text{Nb}_3\text{C}$.

MA 10시간까지 계속되었다. 한편 Al과 Nb의 회절 peak강도가 감소하는 것으로 보아 Al과 Nb가 NbAl_3 로 상변화가 일어나고 있는 것으로 해석되어진다. MA 12시간 이후 NbAl_3 회절 peak의 강도가 감소하고 회절 peak폭이 넓어지는 경향을 보이고 있는 것은 입자미세화 및 입자변형량 증가로 인해 NbAl_3 의 기계적 분쇄화(mechanical grinding: MG)과정의 단계가 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 본실험 조성으로 MA350시간(ball: powder=4:1) 및 MA72시간(ball: powder=10:1) 동안 기계적합금화에 의해 얻어진 분말의 X-선회절 pattern이다. 350시간 MA를 행하여 얻어진 분말을 X-선회절분석한 결과, 기계적 분쇄화에 의해 NbAl_3 상에 기인한 peak들의 강도가 상당히 감소하였고, 비정질 상에 의한 39° 2θ 에서의 broad peak가 상대적으로 커졌다. 같은 조성비의 혼합분말을 볼:분말의 무게비를 10:1로 하여 MA를 하였을 때는 72시간에서는 전형적인 비정질의 회절 pattern

이 얻어졌다.

본 실험에서와 같은 SPEX 8000 mixer/mill을 사용하여 같은 시료 혼합비에서 볼:분말의 무게비를 10:1의 조건하에서 기계적 합금화를 행한 Peng 등⁹⁾의 결과에서는 40시간만에 비정질상을 얻었다. 또한 Park 등¹⁰⁾은 Al과 Nb의 혼합비를 변화시키면서 비정질화에 관한 실험을 행하여 비정질의 형성범위가 60~90wt%Nb라고 보고하고 있다. 따라서 본 실험의 Al-45wt%Nb는 이 비정질상 형성범위를 벗어나고, Peng 등의 결과와 거의 일치하고 있다.

Fig. 6은 Nb-45wt%Al 조성 혼합분말의 MA시간 변화에 따른 DTA결과이다. MA 초기단계(0.5hr)에서는 원료분말인 Al 및 Nb의 혼합분말중 순수한 Al분말의 용융에 기인한 660°C 부근에서의 흡열반응을 관찰할 수 있었고, MA 4시간의 경우 Al의 용융에 해당하는 흡열 peak는 거의 사라졌다. MA시간이 증가할 수록 600°C 전후해서 넓은 온도 구간

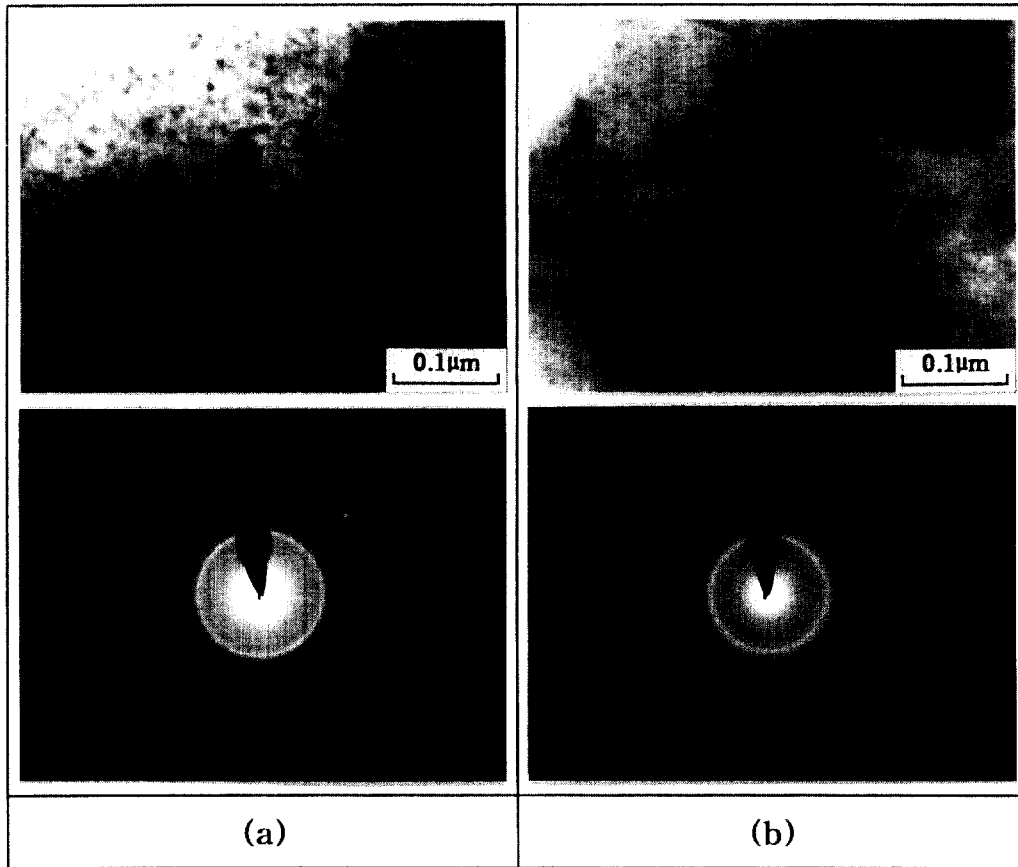


Fig. 8. TEM micrographs and electron diffraction patterns of the mechanically alloyed powders; (a) 350 hrs (ball:powder=4:1) and (b) 72 hrs (ball:powder=10:1).

에 걸친 커다란 발열 peak를 관찰할 수 있었다. MA 24hr에 비해 MA 72hr의 경우가 온도 범위가 줄어들고 보다 뚜렷해지는 것으로 보아 MA시간이 증가함에 따라 분말이 보다 균질해진다고 생각되어진다.

열분석 결과(Fig. 6)로부터 600℃ 부근의 발열 peak를 확인하기 위해 발열 peak 전후에서 어닐링 열처리를 한 시료들의 XRD 결과를 Fig. 7에 나타냈다. MA 24시간, MA 72시간의 MA만 한 시료에 비해 발열 peak전 온도인 450℃ 및 peak 온도인 620℃, 650℃의 XRD의 회절강도는 다소 증가하지만, 금속간화합물 NbAl₃ 이외의 다른 제2상은 확인할 수 없었다. 따라서 DTA상의 600℃ 근처의 발열 peak는 준안정 혹은 불완전한 Al-Nb 반응계면 내지는 복합금속분말내에서 후속 열적 효과에 의해 보다 안정한 많은 NbAl₃의 금속

간 화합물상이 형성됨에 따른 발열과 stress relief에 의한 발열이라고 사료된다. 또한 MA 시간이 증가함에 따라 열처리한 시료의 회절 peak가 sharp해지는 것은 MA시간 증가에 따른 균질화의 영향이라 생각되어진다. MA 24시간 시료를 850℃에서 2시간 어닐링한 경우는 NbAl₃ peak 이외에 Al₂Nb₃C에 기인한 peak가 존재했다. 그러나 MA 72시간의 시료를 850℃에서 2시간 어닐링을 행한 경우 NbAl₃ 이외의 peak들은 Al₂Nb₃C에 귀속되지 않았고 강도가 약해 동정할 수가 없었다. 이는 고에너지에 의한 steel ball 및 steel vial로부터의 contamination에 기인되었다고 사료된다.^{7,8)} 이들 시료의 형광X선분석 결과 철, 크롬, 망간 등이 검출되었고, 정량분석은 하지 않아 양은 알 수 없으나, MA시간이 증가함에 따라 이들의 특성 peak의 강도가 증가되었다.

이로 미루어 보아 MA시간이 경과됨에 따라 contamination의 양이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 MA 72시간 시료를 850°C에서 어닐링한 경우의 미지 peak들은 이들 contamination 성분 화합물들의 결정화에 의한 peak라고 사료된다.

Fig. 8에 불:분말의 무게비를 4:1 및 10:1로 하여 각각 350시간, 72시간 MA한 시료의 투과전자현미경의 미세조직과 전자회절분석 pattern을 나타냈다. Fig. 8(a)는 완전한 비정질화를 이루지 못하여 broad halo ring형태를 나타내고 있지 못한 반면에 Fig. 8(b)를 관찰하여 보면 broad halo ring형태의 전형적인 비정질 pattern을 나타내는 것으로 보아 비정질 상임을 알 수 있으며 이는 Fig. 5의 XRD pattern과도 일치함을 알 수 있다.

이와 같이 공정변수인 MA시간과 불:분말의 비를 고려하여 보면 본 실험조건에서는 MA시간보다는 불:분말의 무게의 비가 기계적합금화에 더 커다란 영향을 미치고 있음을 알 수 있다

4. 결 론

진동식 ball mill을 사용하여 Nb-45wt% Al 분말을 기계적 합금화하여 분말특성 및 상변화 거동에 대해 조사·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 초기단계에 냉간압접에 의해 조대화되었던 분말입자들이 MA 4시간 이후부터 미세화되기 시작하여 Benjamin의 기계적 합금화 단계를 거치면서 합금화가 진행되었고, MA 12시간에서는 정상상태에 도달하였다.

2) X-선회절 분석 결과 MA 4시간부터 금속간화합물 NbAl₃가 생성되기 시작하여 MA 12시간 이후에는 대부분 NbAl₃를 형성하였으며, MA 24시간 및 72시간의 분말을 어닐링함으로써 안정화된 NbAl₃상이 얻어짐을 알 수 있었다.

3) 본 실험의 조성 및 조건에서는 MA 시간이 경과함에 따라 기계적 합금화에 의해 금속간화합물 NbAl₃가 생성되었고, 다음 단계로

MA 12시간부터 기계적 분쇄화가 시작되어 MA 350시간에서는 상당히 비정질화가 이루어졌다.

4) 열분석(DTA) 결과 600°C 근처에서 커다란 발열 peak가 존재하며, MA 24시간 및 72시간의 분말을 어닐링 열처리에 따른 XRD 분석 결과 이 발열반응은 준안정상 분말의 안정한 NbAl₃ 형성 및 고에너지의 불밀에 의해 시료내에 축적된 응력의 완화(stress relief)로 생각되어진다.

5) X-선 회절분석 및 투과전자현미경(TEM) 관찰 결과 MA시간 보다는 불:분말의 무게비가 기계적합금화에 더 커다란 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. J.S. Benjamin, Metall. Trans., 1, 2943 (1970)
2. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.D. Scabrough, Appl. Phys. Lett., 1017 (1983)
3. R.B. Schwartz, K.R. Petrich and C.K. Saw, J. Non-Cryst. Solids, 76, 281 (1985)
4. R. Sundaresen and F.H. Froes, J. Met., 39, 22 (1987)
5. J.S. Benjamin and J.E. Volin, Metall. Trans., 5, 1929 (1974)
6. D.K. Kim and K. Okazaki, Mater. Sci. Forum, 88-90, 553 (1992) (Proc. Int. Symp. Mech. Alloying, 1991, Kyoto)
7. M.S. El-Eskandarany, K. Aoki and K. Suzuki, Scripta Metall. Mater. 25, 1695 (1991)
8. M.S. El-Eskandarany, K. Aoki and K. Suzukim Mater. Sci. Forum, 88-90, 81 (1992)
9. Z. Peng, C. Suryanayana and F.H. Froes, Scripta Metall. Mater., 27, 475 (1992)
10. Y.H. Park, H. Hashimoto and R. Watanabe, J. Adv. Sci., 3(4), 223 (1991).