

.....
論 文

機械的合金化법에 의한 V-Al合金의 微細組織變化에 관한 研究

崔 雲*, 金夏榮**, 南勝義*

A Study on Microstructure of Vanadium-Aluminum Alloy by Mechanical Alloying

Woon Choi*, Ha-Young Kim**, Seoung-Eui Nam*

Abstract

The formation of brittle intermetallic compound such as VA_3 tends to lower the toughness of V-Al alloys. Also, due to the high melting point of vanadium, it is difficult to make that alloy by previous ingot metallurgy method. To depress the technique has been adopted. The effect of particle size and milling time on the phase has been thoroughly studied.

For mechanical alloying, SPEX mixed/mill has been used. The milling time and the composition of V and Al are varied to find the optimum condition of forming amorphous phase. The X-Ray Diffraction pattern, microstructure detection, microhardness test, experiments are carried out to analyze MA product.

When the final step is reached, no lamellar-structure is detected. The steady state condition is observed after 8 hours and 10 hours milling for 15wt.%Al and 30wt.%Al alloy, respectively. The microhardness continuously increases up to 10 hours after then it remains constant.

1. 서론

1950년대에 분말야금법(powder metallurgy method)이 국내에 처음 소개된 후 고온용 합금을 분말야금법으로 제조하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 분말야금법(P/M)이 종래의 주조법(I/M)에 비해 훨씬 빠른 냉각속도로 인한 준안정상의 생성¹⁾, 분말표면으로부터 산화물 분산, 결정립 및 아결정립의 미세화, 높은 전위 밀도, 고용량의 증가 등의 효과를 얻을 수 있다.²⁾

P/M기술중 한방법인 기계적합금화법(mechanical alloying)은 1970년 Benjamin^{3),4),5)}이 니켈계 초내열합금(superalloy)에서 산화물을 분산강화(oxides dispersion strengthened: ODS)시킬 목적으로 개발되었다. 또한 기계적합금화로 Koc-

h^{6),7)}등에 의해 처음 Ni-Nb으로 비정질합금(amorphous alloy)을 얻었다.

또한 기계적합금화는 일반적인 용해법으로는 제조하기 힘든 액상이나 고상에서 상분리가 일어나는 합금, 고용점, 비반응성 금속, 산화물 분산강화⁸⁾, 결정립 미세화, 강구와의 심한 충돌에 의한 소성변형으로 가공경화효과, 고용경화효과⁹⁾, 고상 상태에서 합금화를 얻을 수 있는 등과 같은 효과를 얻을 수 있다.

한편 가볍고, 고강도, 내부식성 등의 기계적성질을 갖는 V-Al합금은 우주항공구조용 재료 및 원자로 증식로반응기¹⁰⁾에 사용되는 새로운 재료로서 개발할 가치가 있는 합금이라 생각된다. 이러한 V-Al합금계는 Calson, Kenney, 그리고 Wilhelm의 연구에 의해 가장 잘 알려져 있다.¹¹⁾ 다만 V-Al합금은 VA_3 금속간화합물이 매우 큰

*홍익대학교 금속재료공학과(Dept. of Metallurgical Eng. & Materials Sci., Hong Ik Univ.)

**대전공업대학(Dept. of Metallurgical Eng., Taejion National Univ. of Technology)

취성을 띠고 있어, 인성이 적은 결점과 바나듐이 고용점 금속이므로 합금시 Arc melting시켜야 하는 어려운점을 갖고 있다. 따라서 본 연구는 이 합금의 인성을 향상시키는데 목적을 두고 기초단계로서 기계적합금화법을 이용하여 고상상태에서 합금화 시킴으로서 주조를 하지 않고 용이하게 합금화를 얻을 수 있다고 본다.

이러한 연구를 효과적으로 수행하기 위하여 본 연구에서는 기계적 합금화 시간 및 알루미늄 조성 에 따라 합금 분말을 제조한 후, 비정질상의 형성 과정, 미세조직 관찰, 분말의 형상, 입도 및 경도 등의 변화를 X-선 회절시험기, 금속 현미경, 투과전자현미경, 미소경기 등으로 측정 및 관찰하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 기계적합금화(Mechanical Alloying)

먼저 기계적합금화 제조장치인 SPEX 8000 mixer/mill(미국 SPEX)을 사용하였으며, 합금화를 위한 시료분말은 일본 고순도화학의 바나듐 분말(순도 99%, 입도 200mesh이하)과 일본 국산화학의 알루미늄 분말(순도 99%, 입도 325 mesh이하)을 사용하였다. 각 원소의 장입 목표 조성은 V-15wt.%Al과 V-30wt.%Al으로 1회 장입 총량은 5g이 되도록 장입한 후, 총 6개의 강구 즉, 큰강구($\phi 12.7\text{mm}$) 2개, 작은강구($\phi 6.4\text{mm}$) 4개를 함께 장입하고 강구와 분말의 무게비를 4:1로 하였으며, O-ring이 부착된 vial속에 장입하였다. 각 원소의 칭량 및 장입과정에서 분말의 산화를 방지하기 위하여 아르곤(Ar) 분위기중의 glove box내에서 수행하였다. 이와 같이 준비된 vial은 1200rpm으로 진동 회전하는 SPEX mill에 장착시켜 밀링을 하였다.

본 실험에서는 기계적합금화 시간을 10분, 30분, 1시간 그리고 2시간에서부터 12시간까지는 2시간 단위로 밀링하였으며, 그후로는 24시간 및 48시간을 선택하여 밀링하였다.

2.2 X선 회절 실험

기계적합금화 시간변화에 따른 비정질화과정을 확인하기 위해서 X선 회절장치(Rigaku-D/MAX III A)를 이용하여 $\text{CuK}\alpha$ X선(파장 1.5405Å)으로 가속전압 32.5KV와 전류는 15mA이었다.

X선강도(intensity)는 연속주사(continuous scan)법을 사용하여였고, 회절각 2θ 는 20° 에서 100° 까지 분당 8° 의 속도로 측정하였다.

2.3 미세조직 관찰

금속현미경 시편준비

금속현미경(Union Mec-3 Bi)으로 미세조직 관찰을 위한 관찰용 시편은 epoxy에 mounting하여 준비하였으며, 이때 부식액은 15ml $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 10ml 40% HNO_3 , 10ml $\text{HF}^{12)}$ 를 사용하여 약 5초간 부식시킨 후, 미세조직 변화를 관찰하였다.

투과전자현미경 시편준비

기계적합금화한 분말의 미세조직 관찰을 위한 투과전자현미경 시편준비는 전기도금장치를 이용하였으며, 시편제작시 분말의 형태나 합금화 과정에서 형성되는 미세조직을 변화시키지 않도록 하기 위해서 니켈전기도금법(embedding process)¹³⁾을 이용하여 제조하였다. 전기도금은 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화니켈($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 붕산(H_3BO_3)의 수용액속에 분말시료를 넣어 잘 혼합시켜 현탁액을 만든 후 교반시키면서 니켈 전기도금을 수행하였다. 그리고 연마는 양면분사형 전해연마기(twin jet electro polisher)에서 전해연마하였다. Table 1에 니켈도금조건과 Table 2에서는 전해연마조건을 나타내었다.

다음과 같이 준비된 시편은 투과전자현미(JEOL-200CX)을 사용하여 가속전압 160KV에서 관찰하였다.

Table 1. Electro-deposition condition for TEM specimen preparation

Anode	Ni Plate	
Cathode	Austenite Stainless steel	
Voltage	5.5V	
Current density	9.5 A / dm ²	
Temperature	50~55°C	
pH	1.5~4.5	
Solution	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	330 g / l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 g / l
	H_3BO_3	30 g / l

Table 2. Electro-polishing condition for TEM specimen preparation

Solution	20% perchloric acid+80% methanol
Voltage	70V
Temperature	0°C

2.4 미소경도 측정

기계적합금화 시간에 따른 분말의 미소경도를 미소경도기(AKASHI MVK-E microhardness tester)를 사용하여 측정하였으며, 금속현미경 관찰시 사용한 시편을 사용하였다. 이때 하중은 25gf, 하중시간은 10초로 하였다.

각 시편에서 경도값을 14회 측정하여 그중 최

소값, 최대값인 2개의 데이터는 버리고 나머지 데이터를 가지고 산술 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X선 회절 시험

기계적합금화 시간에 따른 X선 회절 실험

Al 조성변화(15wt.%Al, 30wt.%Al) 및 기계적합금화의 밀링시간에 따라 X선 회절선의 변화를 Fig. 1, 2에 나타냈다. Fig. 1에서는 기계적합금화 시간이 10분에서 2시간 까지는 날카로운 X선 회절선을 나타내는 것으로 보아 순수한 결정질 V 과 Al의 혼합물로 존재하고 있다는 것을 알 수 있으며, 한층 더 밀링시간의 증가에 따라 회절선의

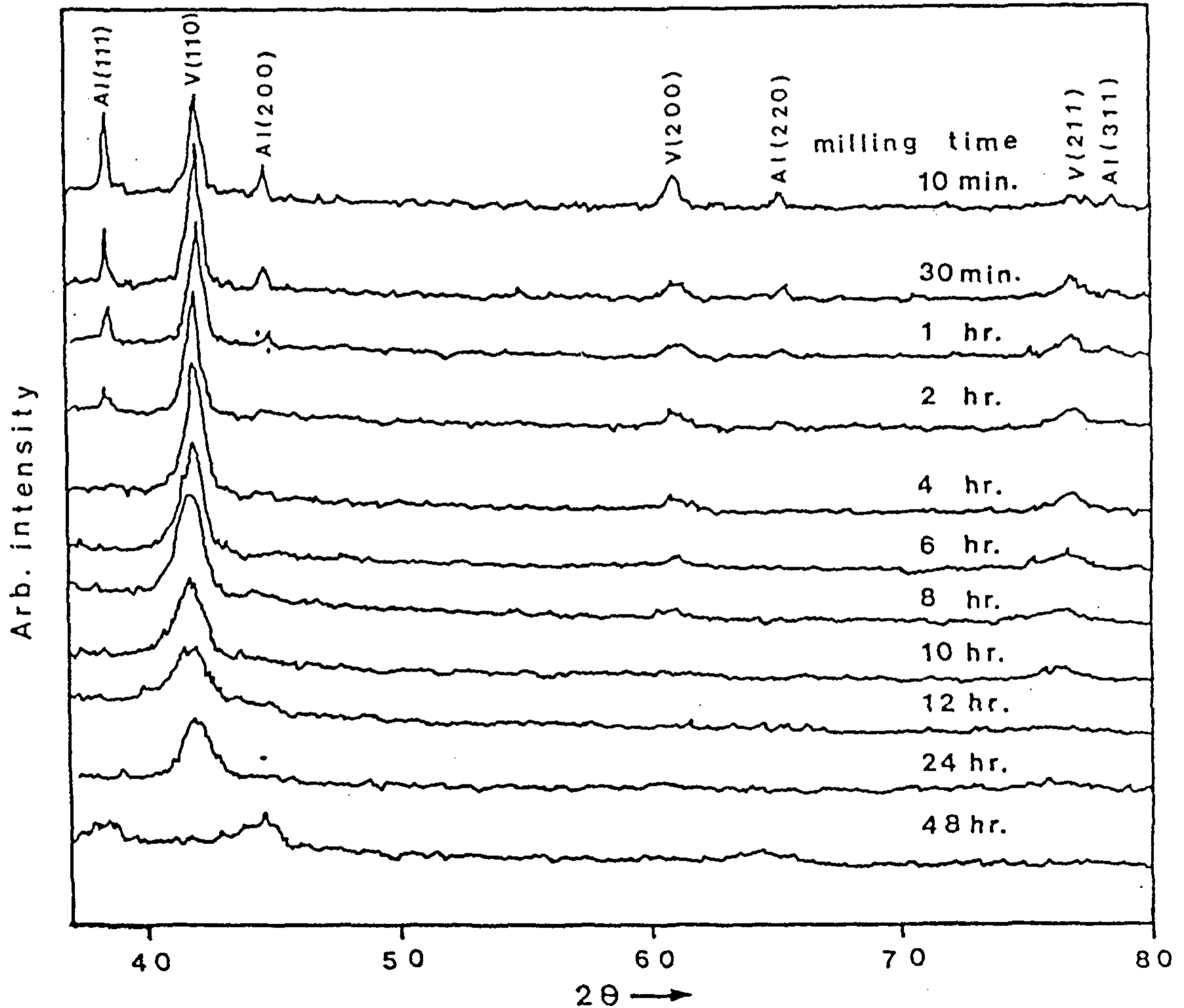


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanical alloyed at V-15wt.%Al.

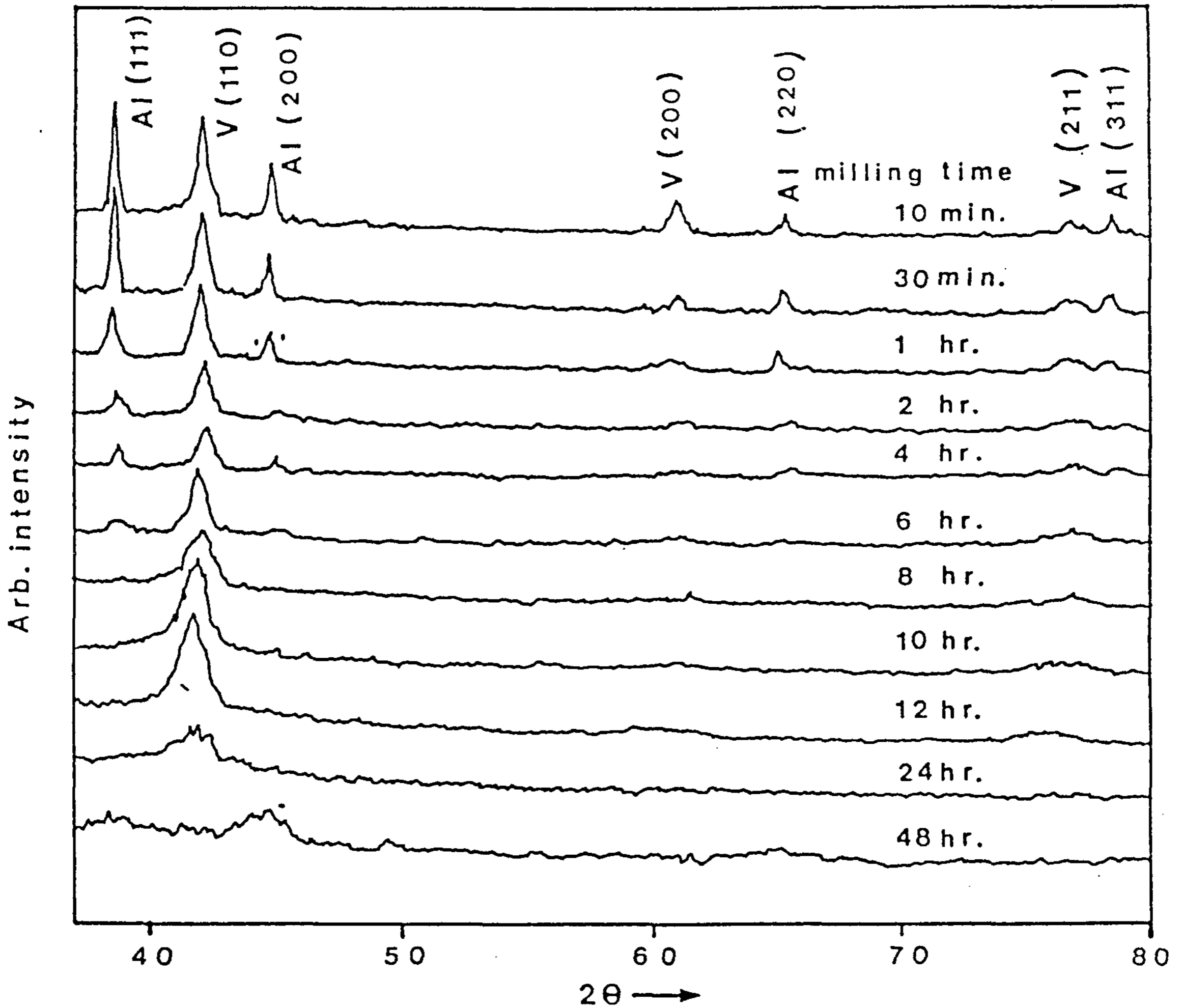


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mechanical alloyed at V-30wt.%Al.

강도는 감소하는 반면 회절선의 폭들이 점차 broadening 일어나는 것을 볼 수 있다. 특히 기계적 합금화시간이 4시간에서 부터 결정질 peak들이 사라지는 것을 보아 4시간에서 합금화가 시작되는 것을 알 수 있으며, 8시간에서 부터는 완만하게 broadening 현상이 일어나는 것으로 보아 충분한 합금화가 이루어지고 있으며, 또한 비정질상들이 형성되기 시작하는 것으로 사료된다.

Fig. 2에서는 15wt.%Al에서와 같이 전반적인 경향은 유사하며, 30wt.%Al은 기계적합금화시간이 6시간부터 급격한 폭의 증가를 나타내지만 10시간에서 부터 완만함을 알 수 있다. 이러한 현상은 기계적합금화에 의한 결정립 미세화와 분말 내

부에 축적된 불균일 스트레인에 의한 것으로 생각할 수 있다.

기계적합금화 시간에 따른 결정립 미세화 관찰 Fig. 1, 2의 X선 회절실험의 결과로부터 식(1)과 같은 Scherrer¹⁴⁾ 식을 사용하여 기계적합금화 시간에 따른 결정립 미세화효과를 관찰하였다.

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \dots (1)$$

t: 결정립 크기

λ : X-ray 파장

B: 회절 피크의 반가폭

θ_B : 회절각

여기서는 결정구조가 BCC인 V의 (110)면에서 기계적합금화 시간에 따른 결정립 크기의 변화를

관찰해 보면 Fig. 3과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

두가지 합금계 모두 전반적으로 기계적합금화 시간이 길어짐에 따라 결정립들이 미세해지며, 15wt.%Al에서는 결정립 크기가 급격히 감소하다가 8시간부터 결정립의 크기가 0.0026 μm ~0.0023 μm 의 크기로 감소하는 경향이 완만해진다. 반면 30wt.%Al은 기계적합금화 시간이 10시간부터 0.0014 μm 의 결정립 크기에서 24시간의 0.0011 μm 의 크기로 완만하게 감소한다.

이와같이 결정립 크기들이 감소하는 것은 연속적인 강구와 분말들의 충돌로 인한 냉간압접과 파괴의 반복에 의해서 미세한 결정립으로 존재하게 되는 것으로 사료된다.

3.2 미세조직 관찰

금속 현미경 관찰

photo 1은 30wt.%Al합금의 기계적합금화 진행시간에 따른 조직변화이다. photo 1(a)는 10분 동안 기계적합금화한 조직사진으로서, 판상이나 불규칙한 박편형태로 깨어진 원소분말이다. 이들은 강구 사이에서 압축과 파괴에 의해서 형성된 것으

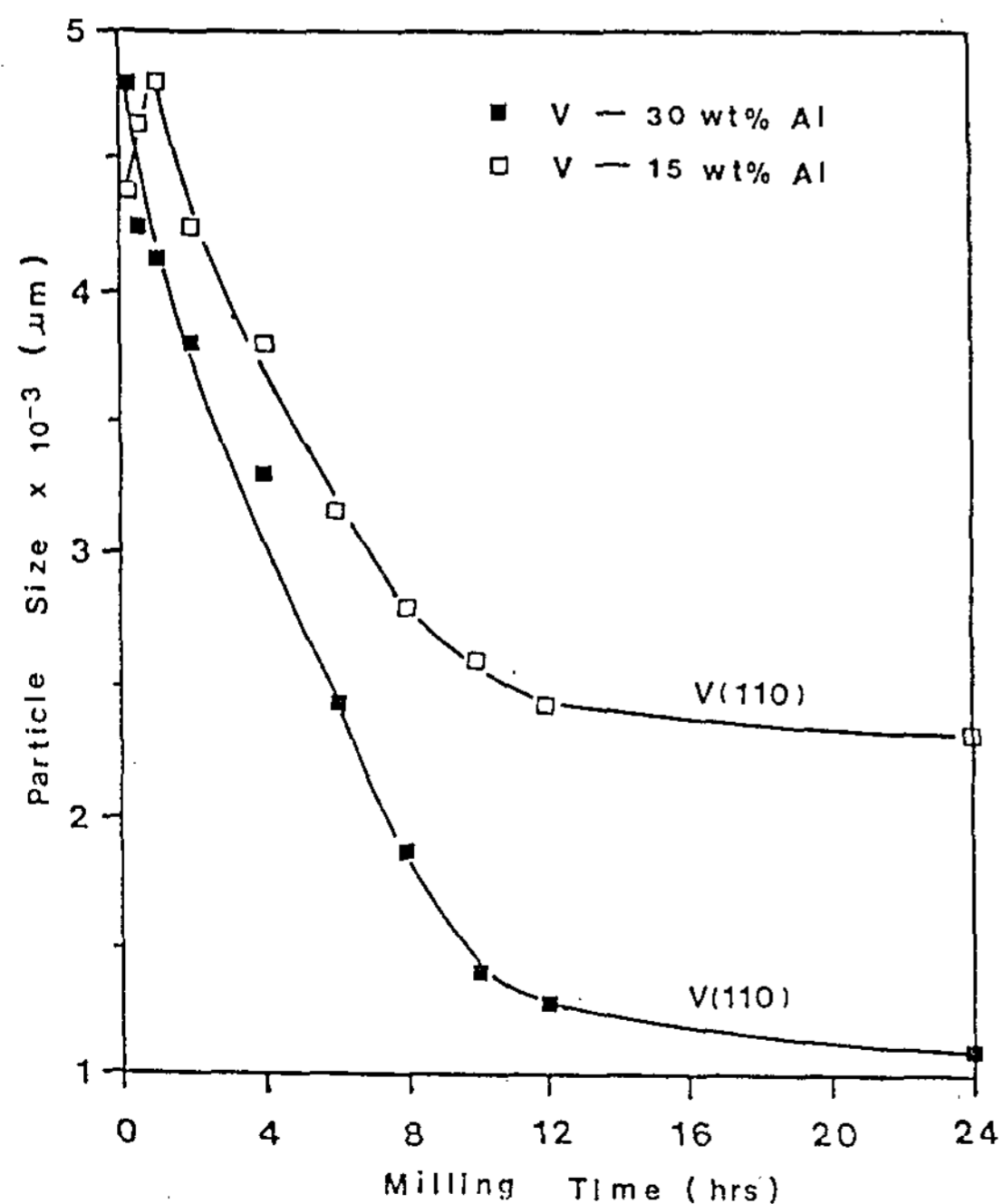


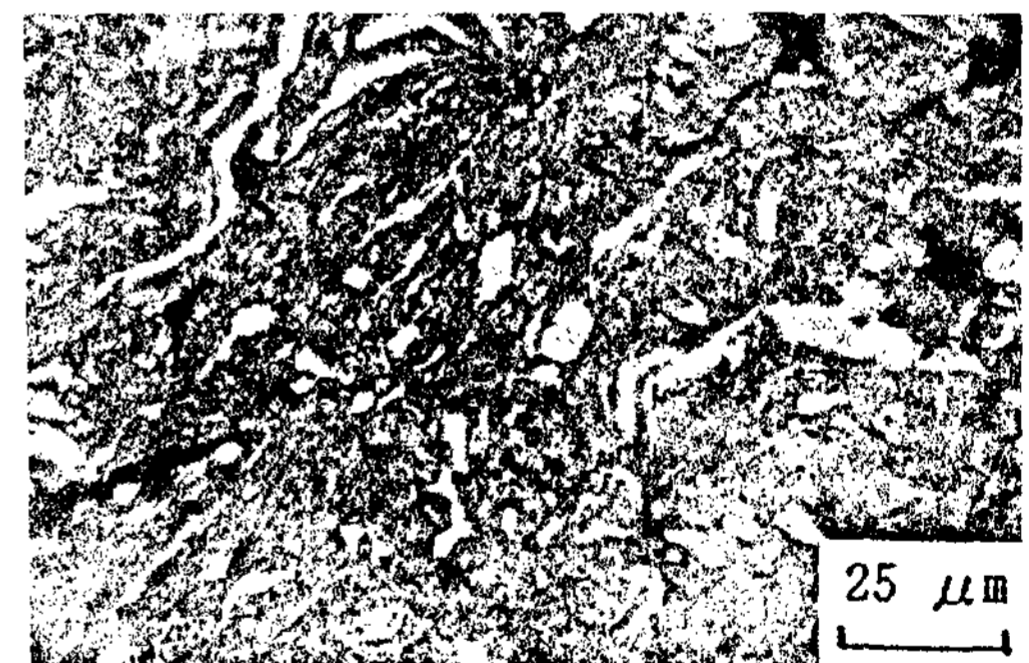
Fig. 3. Effect of milling time on particle size during mechanical alloying.



(a)



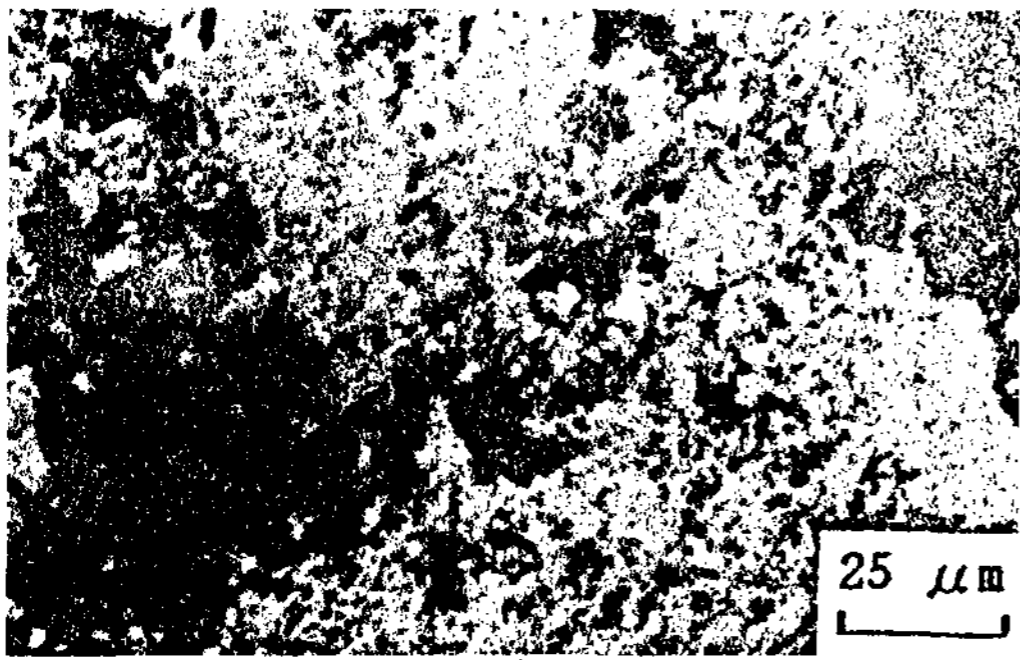
(b)



(c)



(d)



(e)

Photo 1. Optical micrographs of V-30wt.%Al alloy processed for various times.

- (a) 10min (b) 2hr (c) 6hr (d) 8hr
- (e) 12hr

로 사료되며, 이와같은 형태를 초기간계라 할 수 있다.

photo 1(b)는 2시간 기계적합금화한 분말의 미세조직으로서, 판상의 분말들이 연속적인 파괴와 냉간압접으로 인한 불규칙한 형태의 서로 평행한 층상조직을 형성하기 시작하며 한층 더 정렬된 박편과 같은 입자들이 보인다. 이단계를 압접지배단계라 할 수 있다.

photo 1(c)는 6시간 기계적합금화한 분말의 미세조직으로서, 층상조직들이 무질서하고 복잡하여 특정한 방향을 찾기 어려운 아주 미세한 층상의 흔적이 나타나고 있다. 이것을 압접단계라 한다.

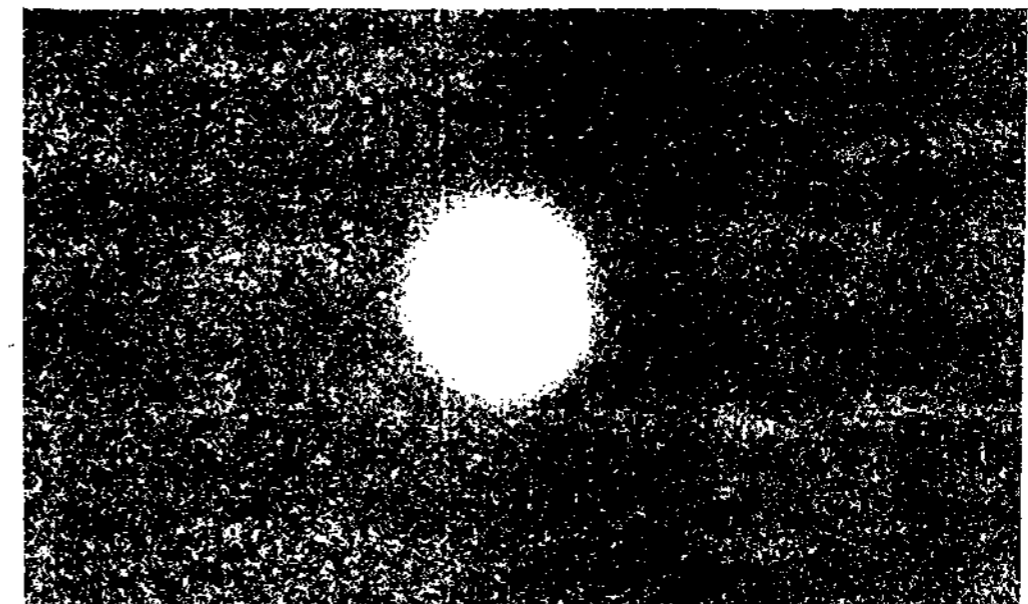
photo 1(e)는 12시간 기계적합금화한 미세조직 사진으로서, 여기에서는 더 이상의 층상의 미세조직들은 관찰 할 수 없으며, 비정질상으로 생각되는 깨끗한 조직을 나타낸다. 이러한 단계를 정상단계라 할 수 있다.

투과전자현미경의 미세 결정립 관찰

photo 2는 V-30wt.%Al의 48시간 기계적합금화한 명시야화상(bright field image)과 암시야화상(dark field image) 그리고 전자회절상(SADP)을 나타낸 투과전자현미경 관찰사진이다. image사진에서 A부분과 같이 어떤 조직도 나타나지 않는것으로 보아 비정질상임을 알 수있으며, 또한 전자회절상사진에서도 위성링을 갖지 않는 broad halo ring 형태를 갖는 것을 보아 비정질상임을 알 수 있다. 그러나 B부분에서는 미



(A)



(B)

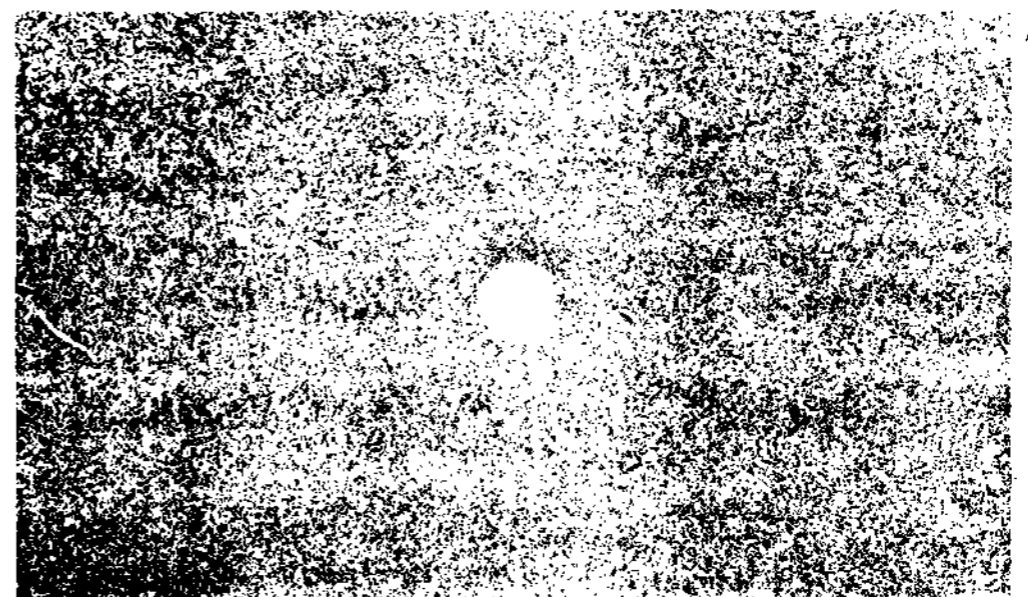
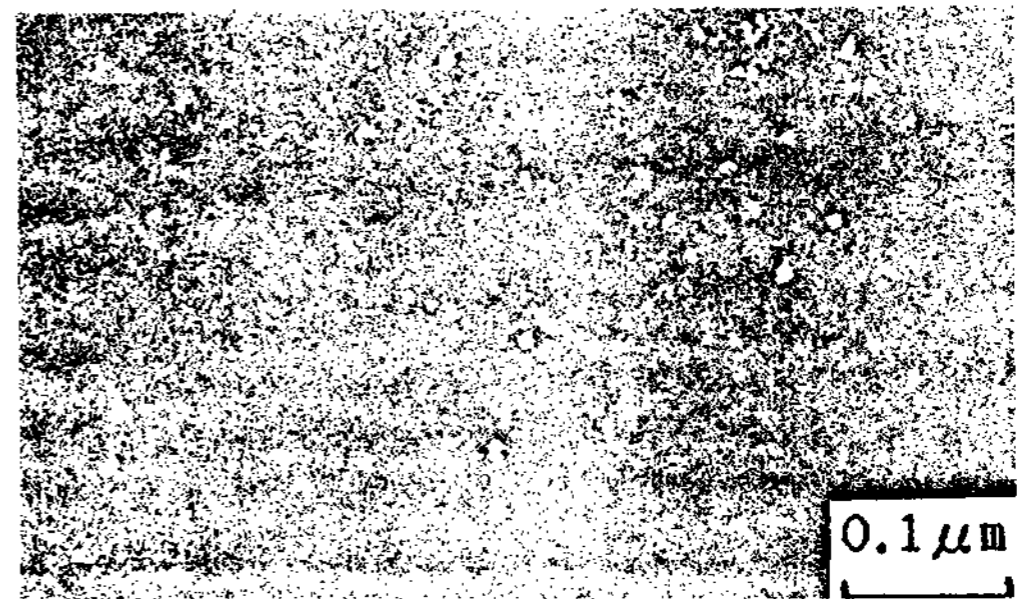


Photo 2. Transmission electron electron micrograph of V-30wt.%Al alloy processed for 48hr.

- (A) Diffraction pattern of amorphous phase
- (B) Diffraction pattern of crystalline phase

세한 결정립들로 일부 존재하고 있는것을 볼 수 있다.

3.3 분말의 미소경도 변화

기계적합금화 진행과정 평가에 대한 하나의 방법으로 조직변화와 물리적 변화를 측정하는 것이다. 앞장의 실험방법에서 언급한 바와 같이 미소경도기를 사용하여 분말의 미소경도를 측정한 결과 Fig. 4, 5와 같다.

Fig. 4, 5과 같이 기계적합금화 시간이 증가함에 따라 초기시간 10분에서부터 8시간(15wt.%Al), 10시간(30wt.%Al)까지는 경도값이 직선

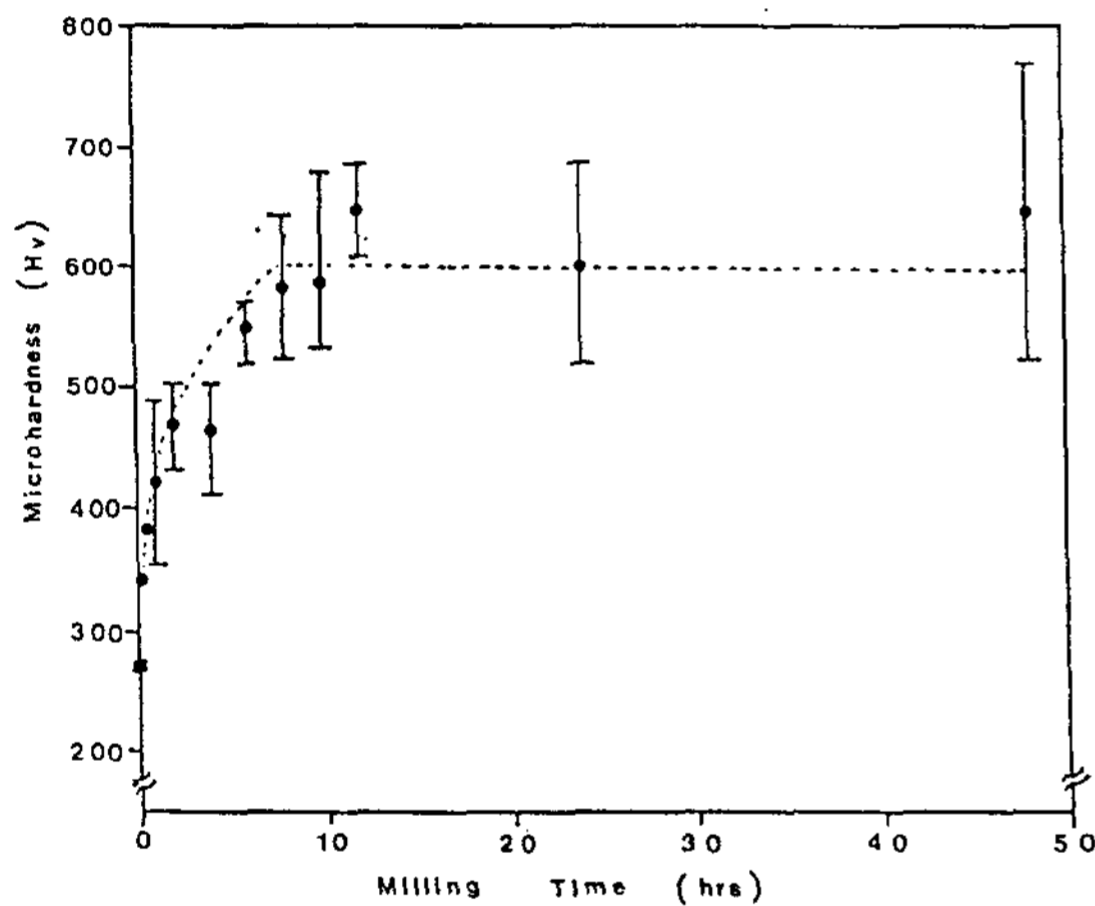


Fig. 4. Microhardness of V-15wt.%Al powders as a function of milling time.

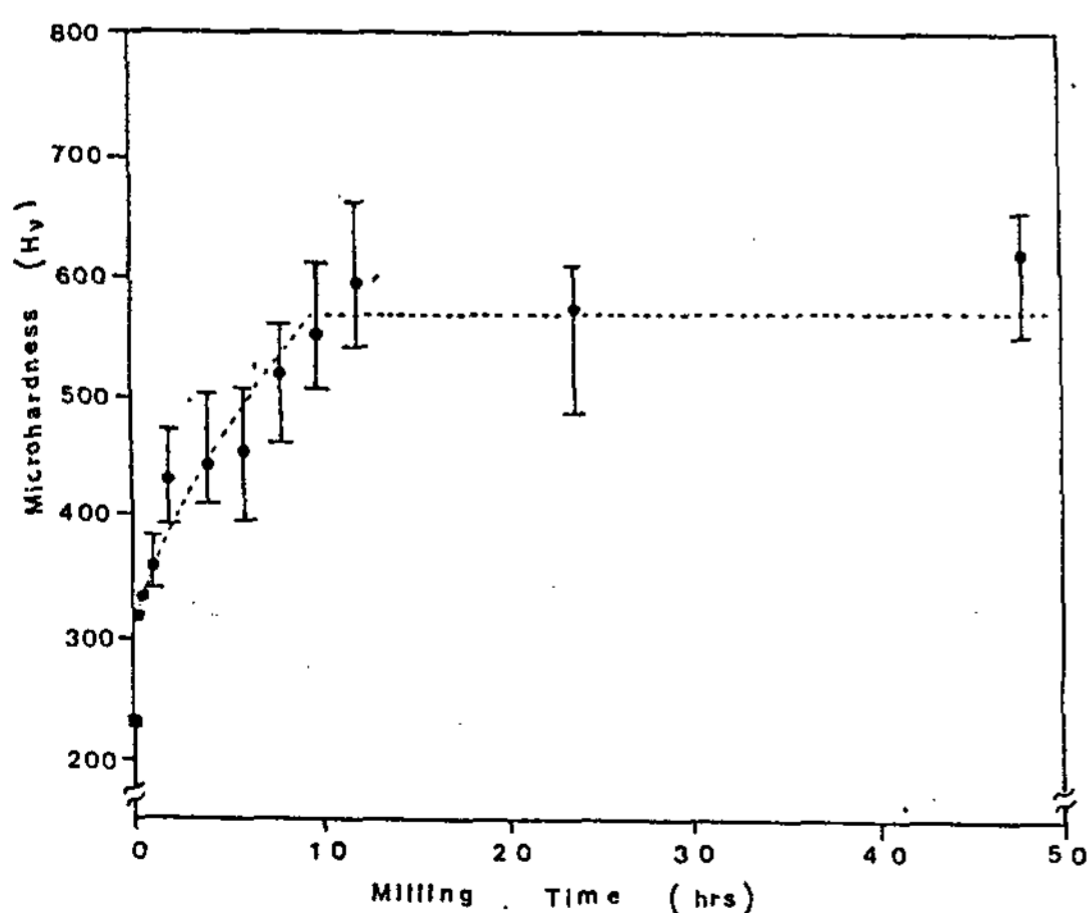


Fig. 5. Microhardness of V-30wt.%Al powders as a function of milling time.

적으로 증가하다가 그 이후에서는 거의 일정한 포화값을 나타내며 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 이것은 가공경화에 의해 계속해서 결정립이 미세화되고, 동시에 일어나는 동적회복현상에 의해 일어나는 현상이라고 할 수 있다.

4. 결 론

기계적합금화법에 의한 밀링시간 및 Al의 조성 변화(V-15wt.%Al, 30wt.%Al)에 따른 합금화 진행과정과 상변화에 관하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X선 회절의 변화에서 15wt.%Al의 경우 4시간에서 합금화가 시작되고, 8시간에서 부터 비정질상이 형성되기 시작하며, 48시간에서 충분한 비정질상을 형성하였다. 30wt.%Al의 경우 6시간부터 합금화가 시작되고, 10시간부터 비정질상이 형성되기 시작하여 역시 48시간에 충분한 비정질상이 형성되었다.

15wt.%Al 합금이 30wt.%Al 합금보다 합금화가 시작한 시간 및 비정질 형성 시작시간이 2시간 빠르게 진행되었다.

2. 초기단계, 압접지배단계, 등축입자형성단계 및 압접단계를 거쳐 정상단계에 이르는 일반적인 기계적합금화 단계를 V-Al 합금에서도 잘 일치한다.

3. 기계적합금화 시간이 6시간일 때 나타나는 등축입자형성단계에서 층간 간격은 1 μ m이었다. 그리고 비정질상이 형성되기 시작하는 8시간(15wt.%Al), 10시간(30wt.%Al)에서부터 정상단계가 시작된다.

4. 투과전자현미경관찰에서 48시간에서 비정질상을 확인 하였으나 완전한 비정질상만이 존재하지 않고 부분적으로 미세한 결정립이 함께 존재하고 있는 것을 확인하였다.

후기

본 연구의 일부는 1991년도 한국과학재단 기초연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) W. T. Kim and T. H. Kim : J. of Korean

- Int. Metals., 23(1985)273.
- 2) J. R. Hack : Met. and Mat., (1987)457.
 - 3) J. S. Benjamin, Metall. Trans., 1(1970) 2943.
 - 4) J. S. Benjamin, Sci. Amer., 234(1976)40.
 - 5) E. Gaffet, N. Merk, G. Martin & J. Bigot : J. of Less Com. Mat., 145(1988)251.
 - 6) C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey & J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., 431 (1983)1017.
 - 7) R. B. Schwars, R. R. Petrich & C. K. Saw, J. Non-Cryst. Soilds, 76(1985)281.
 - 8) 송용설, 박사학위논문(1990), 서울대.
 - 9) J. S. Bengamin & M. J. Bomford : Metall. Trans., 5(1974)615.
 - 10) P. A. Chalca, Master of Sci. in Eng. (1971).
 - 11) W. Rostoker : John Wiley & Sons. Inc., New York, (1958)615.
 - 12) Gunter Petzow : American Society for Metals Pub., Ohio, (1978)56.
 - 13) T. Sheppard, M. A. Zaidui & G. H. Tan : Met. Sci., 17(1983)583.
 - 14) R. D. Cullity : Addison-Wesley Pub. Com. Inc., (1978)102.