

Ni-20Cr계 분말의 기계적 합금화 과정에 대한 고찰

俞明基¹ · 崔 柱

한국과학기술연구원 특수강 연구실
(1993. 2. 3. 접수)

Discussion on the Mechanical Alloying Process of Ni-20Cr alloy

Myoung Ki Yoo¹, Ju Choi

Special Alloy Research Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received Feb. 3, 1993)

요약 : 니켈과 크롬 20% 혼합분말을 실험실용 아트리터에서 시간을 달리하여 밀링하였고 입도 분포, 미세조직 및 X-레이 회절 특성을 조사하였다. 합금화 상태를 확인하고자 포화자화값과 보자력 값을 측정하였고 플라즈마 용해 잉곳 경우와 비교하였다.

기계적 합금화는 분말의 미세화 단계 후 크롬이 니켈 속으로 확산이 일어나는 계면적의 증가에 의해서 진행하였다. 그러나 15시간 이상 밀링 후 서브 마이크론 크기의 결정립으로 정상상태가 이루어졌음에도 불구하고 용해 잉곳과 같이 조성적으로 균일한 고용합금의 자성특성이 관찰되지 않았다. 밀링 시간이 길어질수록 결정립의 크기는 미세화되었으며 합금층이 증가하였다.

따라서 조성의 균질화는 분말의 소성변형에 의해서 일어나는 성분분말 사이의 계면적 증가와 계면내에서 입계 또는 전위와 같은 격자결함을 통한 크롬의 니켈 속으로 확산에 의해서 가속되는 것으로 생각된다.

Abstract : Blends of elemental Ni and 20 weight % Cr powder were milled for different period in a laboratory attritor. Powder size distribution, microstructure and X-ray diffraction characteristics were investigated as a function of processing period. Saturated magnetization, M_s and coercive force, H_c were also measured and compared with plasma melted ingot to confirm the mechanically alloyed states.

Mechanical alloying occurred as a consequence of the partition of powders and the increase of interfacial area driving diffusion of Cr into Ni. However, magnetic properties of chemically homogeneous solid solution like melted ingot has not been observed even though steady state of submicron grain size has been achieved after milling over 15 hrs. Further mechanical alloying period gave refinement of grain size, which resulted in the increase of alloyed layer.

It is concluded that homogenization should be controlled by the increase of interfacial area between constitutive powders caused by plastic particle deformation and by the diffusion of Cr within the alloyed phase into Ni-rich phase through lattice defects.

Key words : Ni-20Cr, mechanical alloying, magnetic property

1. 서론

기계적 합금화(mechanical alloying, MA) 도중 높은 운동 에너지를 갖고 상호 충돌하는 볼 사이에서 분말들은 압접과 파괴를 반복하면서 전위밀도가 높아지고, 결정립이 미세화된다.¹⁻³ 이때 충돌하는 볼 사이에서 국부적으로 생기는 열에 의해 원자확산이 용이하게 일어나 합금화가 이루어진다.⁴ 일반적으로 이종 원자간의 MA는 두 원자간의 혼합시 열역학적으로 음의 혼합 엔탈피가 클수록 합금화가 잘 일어날 수 있으며, 더 나아가 비정질화까지 달성될 수 있는 것으로 알려져 있다.⁵⁻¹⁰ 이러한 MA 과정은 MA 동안 분말의 미세구조, 미소경도 및 X-선 회절 특성 등의 변화 결과를 토대로 하여 이해되어 왔다.¹¹⁻¹²

고용범위에서 Ni-Cr 합금은 분산강화형 Ni가 초내열합금의 기지 금속으로서 널리 이용되고 있다.¹³⁻¹⁵ Miedema 모델에 의해 계산된 Ni-Cr의 혼합 엔탈피의 크기는 비정질상이 얻어지는 Ni-Ti, Ni-Nb, Ni-Zr 등의 경우보다 작지만 합금원소의 원자 반경차(Ni:1.245, Cr:1.259Å)가 작기 때문에 MA에 의해 전용고용체를 형성하기는 매우 용이한 것으로 알려져 있다.⁵ 정상상태에 도달한 MA 분말을 투과전자현미경으로 관찰해 보면 Cr이 고용된 결정질의 Ni 회절띠만 나타났고, X-선 회절분석을 해보면 합금화의 진행에 따른 회절각의 변화가 더 이상 일어나지 않았다.^{16,17} 따라서 MA에 의해 조성적으로 균질한 합금분말을 제조할 수 있는 것으로 보고되었다. 그러나 MA 분말을 투과전자현미경으로 관찰하고 X-선 회절시험으로 분석하는 작업은 시편준비작업과 해석의 어려움이 뒤따른다.

Ni는 대표적인 강자성 물질로 알려진 반면, Cr은 비자성 특성을 갖는다. 그리고 이들이 서로 13~20% Cr의 범위에서 완전 고용상을 형성할 경우 비자성 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{18,19} 따라서 본 연구에서는 이러한 Ni-Cr계 합금의 자성특성을 바탕으로 Ni-20Cr 합금의 MA 과정을 보다 용이하게 이해하기 위하여 MA에 따른 자성 변화를 측정하였고, 이를 플라즈마로 용해한 같은 조성의 완전 고용합금의 자성값과 비교하였다. 아울러, 분말의 입도분포와 미세조직 및 X-선 회절분석 결과와 자성 변화로부터 얻은 결과를 연결시켜 MA 기구와 정상상태를 고찰하였다.

2. 실험방법

9리터의 내용적을 갖는 Union process사(미국)의 10-S attritor에서 순도 99.9%의 4~7 μ m의 Ni, -63 μ m의 Cr 분말을 Ni-20% Cr 조성으로 혼합한 후 MA 하였다. 본 실험에서 사용한 볼의 직경은 4.5mm, 볼 대 분말의 장입 무게비는 20:1, 회전속도는 300rpm이었다. MA 동안 발생하는 열을 제거하기 위하여 용기 외벽을 냉각수로 냉각시키고, 분말의 산화를 억제하기 위하여 용기 내를 알곤 분위기로 유지하였다. MA 시간은 3시간에서 50시간까지 변화시켰다. 가공조절제로는 CH₃OH를 사용하였으며 1wt% 첨가하였다.

각 단계에서 MA 분말을 추출하여 epoxide resin으로 마운팅하여 연마한 후, HNO₃+50% CH₃COOH 용액으로 부식하여 미세 조직을 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 분말 내부의 화학적 균질성은 EPMA(Electron Probe Micro Analyser)로 조사하였다. 분말의 전체적인 형상 변화는 SEM으로 관찰하였다. 합금화 과정을 조사하기 위하여 각 단계의 시료를 40~100°의 2 θ 범위에서 Cu K α X-선 회절분석을 하였다. 분말의 입도 변화는 분말을 글리세롤과 증류수의 1:1 혼합액에서 현탁시켜 Malvern instrument사(영국)의 Master sizer/E 레이저 입도 분석기를 사용하여 측정하였다.

MA 진행에 따른 합금화 상태를 확인하기 위해 5KOe의 자장하에서, 포화 자화값(Ms)과 보자력값(Hc)을 측정하였다. 또한 각각의 시간 동안 MA한 분말의 응력을 제거하여 결정립의 미세화에 의한 합금화 진행을 알아보고자 800°C에서 1시간 어닐링한 후 X-선 회절분석과 Ms를 측정하였다. 용해합금화한 경우와 MA한 경우를 비교하기 위해 정상상태에 도달한 MA 분말을 플라즈마로 용해하여 만든 시편의 Ms값과 Hc값도 같은 조건에서 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

분말의 입도, 조직 및 형상변화 관찰

원료혼합분말과 MA 시간에 따른 분말의 크기 분포 및 평균 입도의 변화를 Fig. 1(a), (b)에 나타내었다. MA 시간이 3시간일 경우 분말의 평균입도는 원료혼합분말의 평균입도보다 감소하였다. 4.5시간으로 길어짐에 따라 입도분포가 log-normal의 분포 양상을 유지하면서 분말의 평균입도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 10시간 이상의 MA시에는 분말의 평균입도는

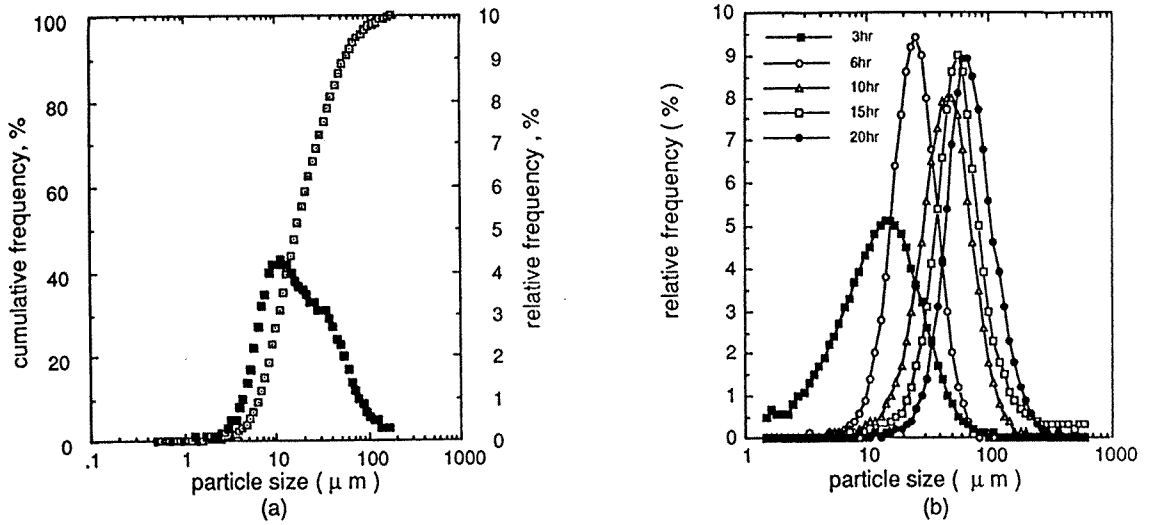
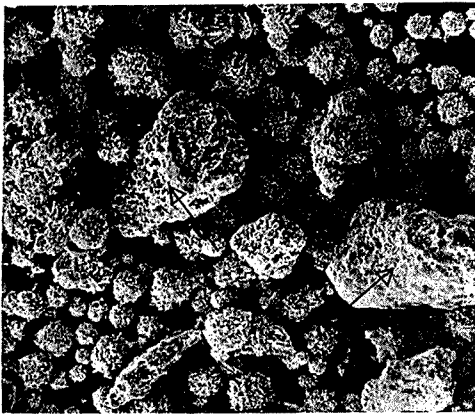
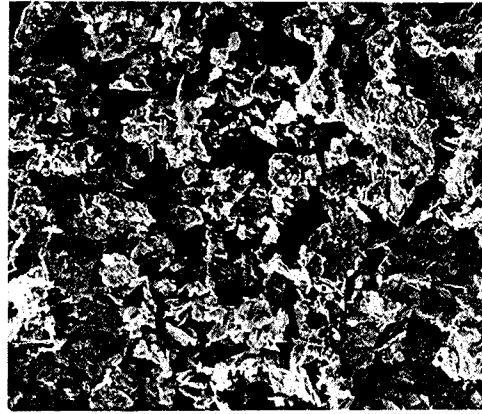


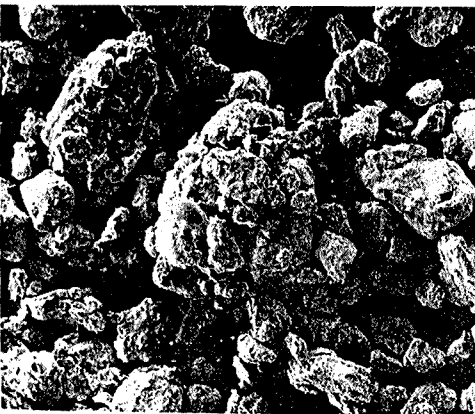
Fig. 1. Variations of particle size distribution with mechanical alloying time, (a) as mixed powder and (b) mechanically alloyed powder.



(a)



(b)



(c)



(d)

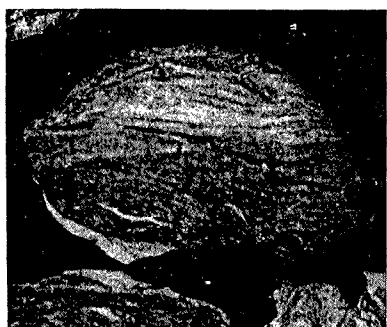
Photo 1. Powder morphologies with the period of mechanical alloying : (a) as mixed, (b) 3, (c) 6 and (d) 15hrs.

더 이상 증가하지 않았으며 $100\mu\text{m}$ 정도의 평균입도로 log-normal의 입도분포를 유지하였다.

Photo. 1은 MA가 진행되면서 일어나는 분말의 형상 변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. MA 전, 미세하게 분포되어 있는 것은 Ni이며 조대한 입자들은 Cr(화살표)이다(Photo 1(a)). 3시간 MA하였을 때 분말의 형상은 미세한 판상형태로 변형되었으며(Photo 1(b)), 6시간 MA하였을 때는 조대한 입자의 불규칙한 형상의 분말이 관찰되었다(Photo 1(c)). 15시간 MA하였을

때 분말의 형상은 구형화되었으며(Photo 1(d)), 그 이상의 MA 시간에서도 분말의 형상은 변하지 않았다.

Photo 2는 MA시간에 따른 분말의 미세조직을 광학 현미경 및 SEM으로 관찰한 결과이다. 6시간 MA시 층상조직이 발달하였고(Photo 2(a)), 동시에 일부 나선형상의 층상조직도 아울러 관찰되었다. 그 후 10시간 이상의 MA시 임의의 방향으로 나선 조직이 발달하였고(Photo 2(b, d)), 15시간 MA하였을 때는 미세조직 상 각 성분의 위치 구분이 불가능한 상태로 혼합되었



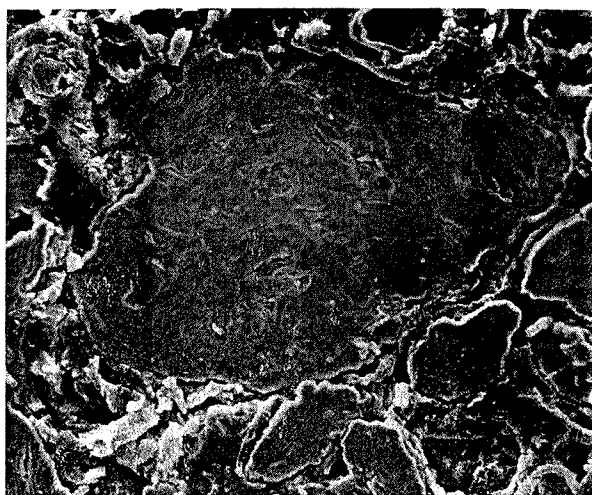
(a)



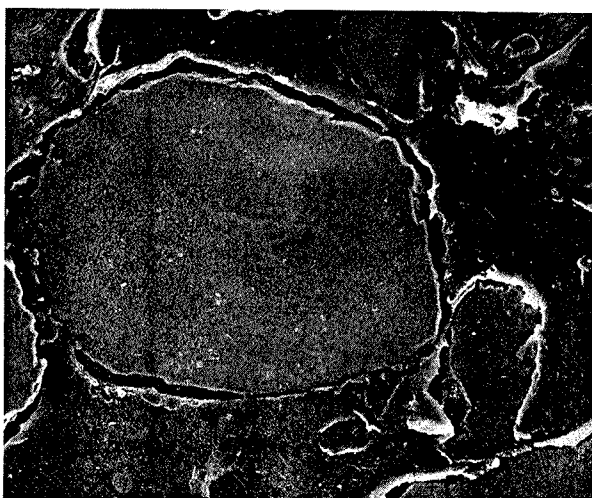
(b)



(c)



(d)



(e)

Photo 2. Optical (a, b, c) and scanning electron (d, e) micrographs at the stages of cold welding and homogenization.

다(Photo 2(c, e)). Photo 3은 분말 내에서의 성분 분포를 EPMA로 분석한 결과이다. 6시간 MA시 관찰되었던 조성의 불균질성(Photo 3(a))이 15시간 MA한 후에는 균질해져 있다(Photo 3(b)).

따라서 입도분포 변화, 미세조직 변화 및 분말의 형상 변화로부터 판단할 수 있는 본 실험조건에서의 정

상상태는²⁰ 15시간 정도 MA하였을 때 도달됨을 알 수 있다.

X-선 회절 특성의 변화

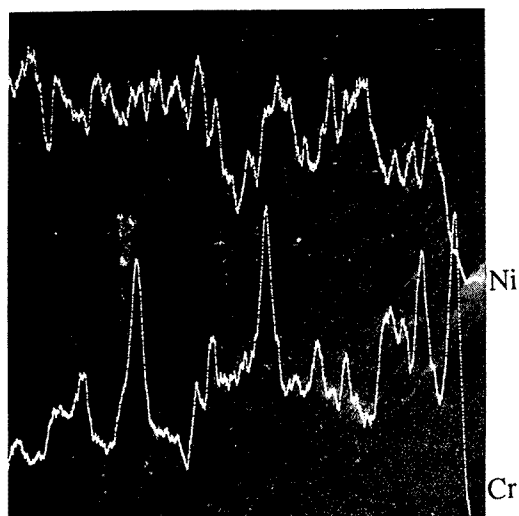
MA 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. MA 전 단순히 혼합만 하였을 때는 Ni, Cr 상이 서로 상이하게 존재하여 각 상의 회절선이 나타나 있다. 3시간 동안 MA했을 때 관찰되던 Cr의 (211) 회절선이 4.5시간 동안 MA한 시료에서는 관찰되지 않았다. 한편, MA가 진행됨에 따라 생기는 결정립의 미세화 및 불균일 변형에 의해 적분 강도가 점차 감소하고 회절선의 폭이 넓어지고 있다.

Fig. 3은 Ni의 (200)면의 회절각의 이동변화를 wavenumber, $Q_p = 4\pi \sin\theta/\lambda$ 의 함수로 나타낸 것이다. Q_p 값이 작을수록 격자상수의 값이 커짐을 의미한다.

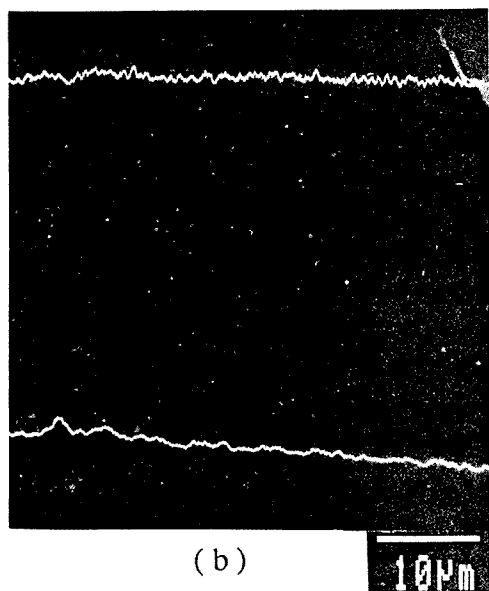
회절선의 폭과 기지금속의 격자상수는 MA시간이 증가함에 따라 증가하다가 10시간 이후부터는 일정한 값을 나타내었다. 회절선의 폭 증가분으로부터 계산²¹된 정상상태의 평균 결정립의 크기는 $0.015\mu\text{m}$ 였으며, 적분 강도가 가장 높은 (111)면의 면간 거리는 순수 Ni의 2.034\AA 보다 다소 큰 2.044\AA 이었다.

이로부터 전체적인 MA 과정은 초기의 분말입도 미세화 단계(partition), 압접에 의한 고용화 단계(alloying), 그리고 분말입도 및 형상의 변화가 없이 고용화가 마무리되는 조성상의 균질화 단계(homogenization)로 나누어질 수 있음을 알 수 있다. Benjamin¹이 구분한 MA 단계 중 압접지배 단계, 등축입자형성 단계 및 임의방향 압접단계는 본 실험에서의 고용화 단계로 이해할 수 있다. 이와 같은 고용화 단계는 MA시간에 따라 Cr과 Ni의 X-선 회절강도비 $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ni}}$ 가 작아지고, Ni의 회절각이 이동하는 것으로 보아 Cr이 Ni에 고용되고 있음을 알 수 있다. 그러나, MA 과정 중 분말이 받는 열적 에너지는 볼의 충돌시 단열 반응에 의한 온도 증가분을 고려한다고 해도 150°C 를 넘지는 않는 양으로 보고되어 있다.²² 따라서 Ni-Cr과 같은 초내열 합금계는 MA시 열적 활성화 과정에 의한 원자의 상호 확산은 어렵다고 가정할 때 그 합금화 기구는 분말의 냉간압접 계면에서 입계 또는 전위를 통한 확산에 의해 합금화가 일어날 것으로 생각된다.

MA한 분말을 800°C 에서 1시간 어닐링하였을 때의



(a)



(b)

Photo 3. Electron probe X-ray microanalysis of powder mechanically alloyed during (a) 6 and (b) 15hrs.

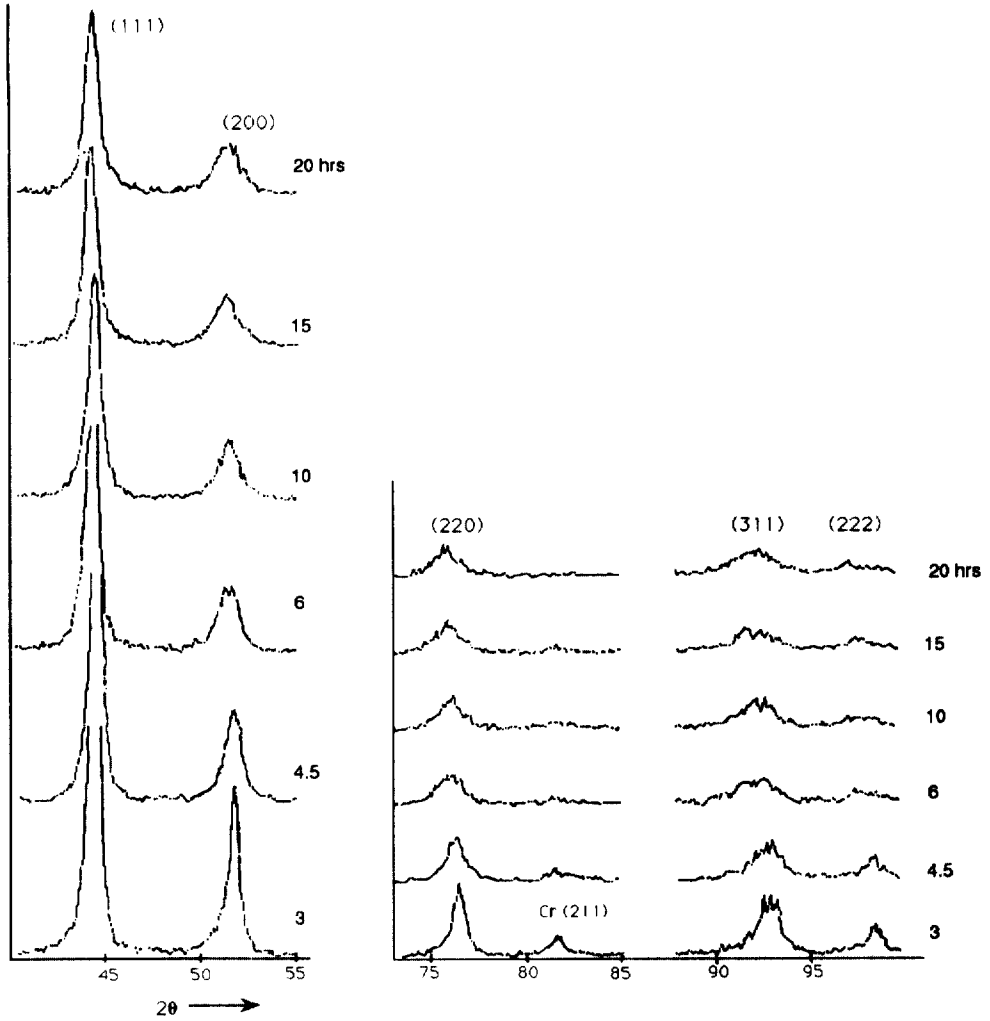


Fig. 2. X-ray diffraction intensity curves at the indicated mechanical alloying time.

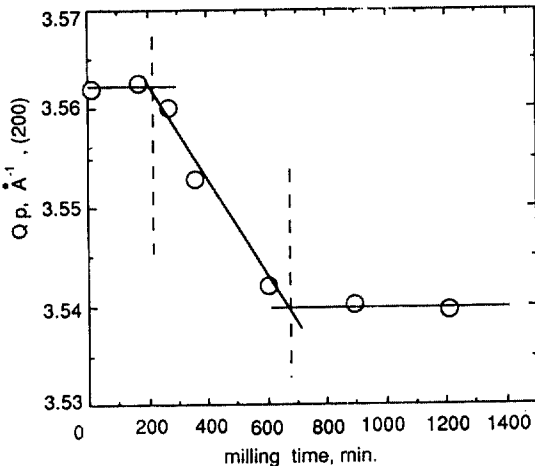


Fig. 3. Variation of wave number, $Q_p = 4\pi \sin\theta / \lambda$ as a function of mechanical alloying period.

X선 회절 결과를 Fig. 4에 나타내었다. MA 과정에서 도입되었던 변형에너지에 의한 회절선의 폭 증가분이 어닐링 후 제거되어 있다. 그러나 MA 시간이 길어질수록 넓어졌던 회절선의 폭은 어닐링 후에도 MA시 넓어졌던 경향을 그대로 유지하고 있었다. 이는 MA가 계속되면서 생긴 결정립의 미세화 효과에 의한 회절선의 폭 증가분을 반영하고 있음을 의미한다.

MA 시간에 따른 자기적 특성 변화

MA 시간에 따른 Ms와 Hc의 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Ms값은 MA 시간이 길어짐에 따라 지수함수적으로 감소하였지만, Hc값은 초기에 증가하다가 다시 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 앞 절의 분말 입도와 X-선 회절 특성 결

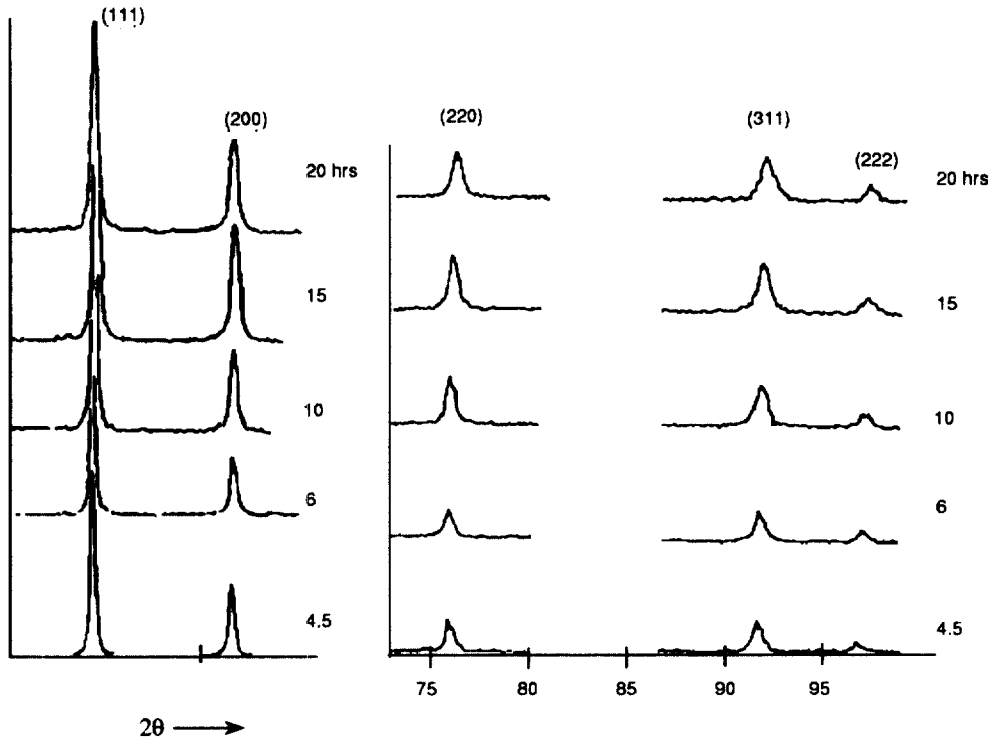


Fig. 4. X-ray diffraction intensity curves of mechanically alloyed powders annealed at 800°C for 1 hr.

과에서처럼, MA 초기에는 합금화 진행보다는 분말입도 미세화가 지배적으로 일어나며 그 후부터 합금화가 주도적으로 일어나고 있기 때문으로 보인다. 그러나 앞 절의 EPMA 분석 결과로부터, 정상상태의 MA 분말들이 균일한 화학조성의 고용합금 상태일 것이라는 예측과 달리, 50시간 동안 MA한 후에도 완전고용을 암시하는 비자성 특성은 관찰되지 않고 여전히 자기이력 특성을 보였다.

플라즈마 용해에 의해 완전고용된 상태에서는 자기이력이 없는 비자성 특성을 나타내었다. MA에 의해 강자성 물질과 비자성 물질을 합금화시키는 Ni-Cr계의 경우, Fig. 5와 같은 자기적 특성 변화는 MA 시간에 따른 MA의 진행 정도를 보여 주는 물성값으로서 중요한 의미를 가질 수 있다고 생각된다.

Fig. 6은 Fig. 4에서와 같이 800°C에서 1시간 어닐링한 MA 분말들의 Ms값을 플라즈마 용해한 고용합금에서의 Ms 값과 함께 나타낸 것이다.

MA 시간이 길어질수록 작은 Ms값을 보였지만, 여

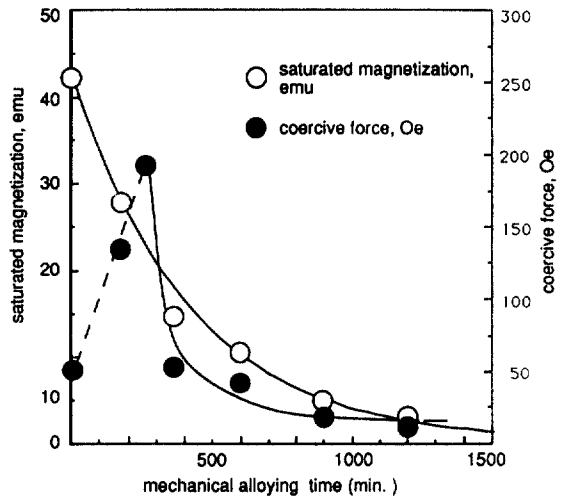


Fig. 5. Variations of saturated magnetization, Ms and coercive force, Hc with mechanical alloying time.

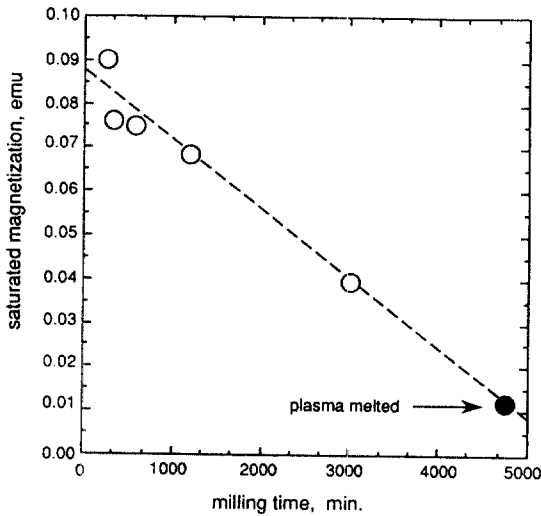


Fig. 6. Variation of saturated magnetization, Ms with mechanical alloying period after annealing at 800°C for 1hr.

전히 자기이력 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 광학 조직 및 SEM 조직 관찰상 정상상태로 판단되는 조건 일지라도, MA가 더욱 진행될수록 결정립은 계속해서 미세화되고, 확산 거리가 짧아짐에 따라 확산이 보다 용이하게 일어나서 Cr의 고용도가 더욱 증가하기 때문에 생기는 결과로 이해할 수 있다. 따라서 광학조직 및 SEM 조직상에 나타나는 특징으로부터 정상상태로서 MA가 종료된 것으로 간주하는 분말도 조성적으로 MA 분말 내에 자기 모멘트를 갖는 다른 상이 존재하고 있음을 의미하는 것으로 이해할 수 있다. 따라서, Ni-20Cr의 MA는 분말의 압접과 파괴 기구(cold welding and fracturing mechanism)에 의해서 submicron의 크기로 결정립이 계속 미세화되면서 Ni와 Cr의 압접 계면적, 즉 합금층(alloy phase)이 증가하는 과정으로 생각할 수 있다.

4. 결론

Ni-20Cr 합금계의 MA 진행과정을 분말입도 변화, X-선 회절 특성 변화, 조직 및 자성 특성의 변화로부터 살펴본 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1) MA 시간에 따른 분말입도 및 X선 회절 특성 분

석 결과, 격자상수 및 회절선의 폭의 변화는 초기 입도 미세화 단계(partition) 후 압접이 진행되면서 급격히 증가(alloying)하다가 압접과 파괴속도가 평형상태를 이루면서 거의 일정한 값(homogenization)을 유지하는 3단계로 구분되었다.

2) MA의 진행과정을 자성측정으로부터 쉽게 이해할 수 있었다. MA 시간이 증가함에 따라서 포화자화값(Ms)이 지수함수적으로 감소하였지만 플라즈마로 용해한 경우처럼 완전 고용합금과 같은 비자성특성은 관찰되지 않았다.

3) 본 연구의 합금계는 13%Cr 이상으로 완전 고용상을 이루었을 때 비자성 특성을 나타내는데, 결론 2)의 사실로 미루어 보아 정상상태에 도달한 MA 분말은 조성적으로 균질한 완전 고용화 상태가 아니라 13%미만으로 Cr을 고용한 Ni상과 13~20% Cr을 고용한 Ni상이 미세하게 혼재된 복합분말로 생각되었다.

4) MA 진행기구는 결정립 크기가 submicron인 정상상태에 도달한 후에도 용해 합금화한 경우와 달리 자기 이력특성을 나타낸 결과로부터 상호충돌하는 불사이에서 국부적으로 발생하는 열에 의한 원자 확산보다는 분말의 소성 변형에 의한 분말 입자간의 압접면적 증가속도가 속도론적으로 율속 단계임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1**, 2943(1970).
2. 조준식, 권숙인, *대한금속학회지*, **30**, 648(1992).
3. G. B. Schaffer and P. G. McCormick : *Metall. Trans. A*, **23**, 1285(1992).
4. J. Zbiral, G. Jangg and G. Korb : *Mater. Sci. Forum, Trans Tech. Publications, Zurich*, **88~90**, 19(1992).
5. J. Eckert and L. Schultz : DGM Conf, 'New Materials by Mechanical Alloying Techniques', E. Arzt and L. Schultz, (Eds.), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 85(1988).
6. A. W. Weeber and H. Bakker : *Physica B*, **153**, 93(1988).
7. L. Schultz : *Philosop. Maga. B*, **61**, 453(1990).
8. R. B. Schwarz and W. L. Johnson : *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 415(1983).
9. E. Hellstern and L. Schultz : *Appl. Phys Lett.*, **48**, 124(1986).
10. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O.

- Scarborough : *App. phys Lett.*, **43**, 1017(1983).
11. 송용설, 김동훈 : 대한금속학회지, **29** 111(1991).
 12. 이도인, 안인섭, 허보녕, 문인형 : 대한금속학회지, **29**, 943(1991).
 13. G. H. Gessinger : *Metall. Trans. A*, **7**, 1203(1976).
 14. R. K. Hotzler and T. K. Glasgow : *Metall. Trans. A*, **13**, 1665(1982).
 15. R. C. Benn : MiCon 86, ASTM STP 979, B. L. Bramfitt, R. C. Benn, C. R. Brinkman, and G. F. Vander Voort, (Eds.), ASTM, Philadelphia, 238 (1988).
 16. J. S. Benjamin and R. D. Schelleng : *Metall. Trans. A*, **12**, 1827(1981).
 17. 송용설 : 박사학위논문, 서울대학교, 서울, 37(1990).
 18. P. S. Gilman and J. S. Benjamin : Metal Handbook (9th edition), ASM, *Metal Park*, vol. 7, 724(1984).
 19. R. M. Bozorth : Ferromagnetism, D. Van Nostrand, NJ, 307(1951).
 20. J. S. Benjamin and J. E. Volin : *Metall. Trans.*, **5**, 1929(1974).
 21. H. P. Klug and L. E. Alexander : X-ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons, 299(1974).