

기계적합금화 NiAl 분말과 볼밀혼합된 (Ni+Al) 분말의 방전플라즈마소결

장영일 · 김지순 · 안인섭* · 김영도** · 권영순

울산대학교 기계부품 및 소재특성평가연구센터

*경상대학교 재료공학부

**한양대학교 재료공학부

Spark-Plasma Sintering of Mechanically-alloyed NiAl Powder and Ball-milled (Ni+Al) Powder Mixture

Young Il Jang, Ji Soon Kim, In Shup Ahn*, Young Do Kim**, Young Soon Kwon

Research Center for Machine Parts and Materials Processing, University of Ulsan

*Division of Materials & Sci. Engineering, Gyeongsang University

** Division of Materials & Sci. Engineering, Hanyang University

(Received August 31, 2000)

Abstract Mechanically-alloyed NiAl powder and ball-milled (Ni+Al) powder mixture were sintered by spark-plasma sintering (SPS) process. Mechanical alloying was performed in a horizontal attritor for 20 h with rotation speed of 600 rpm. (Ni+Al) powder mixtures were prepared by ball milling for 1 and 10 h with 120 rpm. Both powders were sintered at 1150°C for 5 min under 10^{-3} torr vacuum with 50 MPa die pressure in a SPS facility. Sintered densities of 97% and 99% were obtained from mechanically-alloyed NiAl powder and (Ni+Al) powder mixture, respectively. The sintered compact of (Ni+Al) powder mixture showed large grain size by a very rapid grain growth, while the grain size of mechanically-alloyed NiAl powder compact after sintering was extremely fine (80 nm). The difference in densification behavior of both powders were discussed.

1. 서 론

NiAl은 강도가 높고 내산화성과 고온변형 저항성이 높으며, 비강도도 매우 우수한 특성을 나타내기 때문에 디젤엔진, 제트엔진 및 turbocharger rotor 등 고온구조용 재료로서의 활용이 크게 기대되고 있다.¹⁻²⁾ 또한, 61~64% Ni 조성범위에서는 열탄성 마르텐사이트 특성에 의한 형상기억효과를 나타내며,³⁾ 조성에 따라 변태점이 상온에서 700°C까지 변화하여 고온용 형상기억합금으로의 활용도 가능하다. 그러나, NiAl은 상온에서의 연성이 매우 낮기 때문에 재료의 제조가공 및 응용 시 문제가 되며, 최근 연구의 주안점도 연성개선에 집중되고 있다.⁴⁾ NiAl의 연성을 개선시키기 위한 방법으로는 microalloying, macroalloying, 미세조직 제어, 복합화 등을 들 수 있으며, 특히, 결

정립을 임계크기 이하로 미세화 시킬 경우 연성이 크게 개선될 수 있다고 보고된 이후,⁵⁻⁶⁾ 급냉응고⁷⁾ 또는 분말야금⁸⁻⁹⁾ 등의 방법이 시도되었다.

분말야금법에 의해 제2상이 균일하게 분산된 미세 결정립 조직을 얻기 위한 효과적인 제조공정의 하나로 기계적합금화법을 들 수 있다. 기계적합금화법은 목적조성의 혼합분말에 기계적에너지를 가하여 분말들간의 반복적인 압접과 파괴의 과정을 통해 이루어지는 공정으로 산화물분산강화 Ni기 초내열합금의 제조에 처음 사용되기 시작하여 최근에는 나노재료의 개발 등 다양한 분야에서 응용되고 있다. 기계적합금화법은 고상에서 이루어지는 합금화공정으로, 분말의 결정립 크기를 나노 범위로 낮출 수 있을 뿐 아니라 매우 균일한 조성과 미세조직을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있으나, 통상적인 소결방법으로는 높은

소결온도와 장시간의 유지시간이 불가피하여 입자성장을 억제할 수 없으므로, 지금까지는 Hot Press나 Hot Isostatic Press, 또는 Canning 후 열간압출하는 방법들이 주로 사용되고 있다.

최근 일본을 중심으로 활발하게 연구가 수행되고 있는 방전플라즈마소결법은 도전성 다이와 펀치를 사용하여 다이에 장입된 압분체에 직류펄스 상의 전기 에너지를 인가하여 분말입자간 방전에 의해 순간적으로 발생하는 고온의 플라즈마(방전플라즈마) 에너지와 자체 저항발열 에너지, 가압에 의한 기계적 에너지를 동시에 이용하는 새로운 소결 방법으로 난소결성의 금속간 화합물, 비정질재료, 금속기복합재료, 세라믹스의 합성 및 소결을 위한 차세대 조밀화 공정으로 큰 기대를 모으고 있다. 특히, Hot Press나 Hot Isostatic Press와 같은 통상적인 가압소결법에 비해 낮은 소결 온도와 짧은 소결 시간으로도 높은 소결체 밀도를 얻을 수 있는 것으로 보고되어,¹⁰⁾ 입자성장을 효과적으로 억제할 수 있는 치밀화 방법으로 평가되고 있다. 치밀화 촉진이 가능한 이유로는, 소결 과정 중에 형성되는 방전플라즈마에 의한 입자 표면 청정 효과와 압분 입자간의 방전압력에 의한 입자 내부 에너지 증가, 부가되는 DC 전류에 의한 압분체의 자체 발열 효과, 가해진 전계에 의한 확산촉진 효과 등이 제시되고 있다.

본 연구에서는 기계적합금화법으로 제조된 나노크기 NiAl 분말과 불밀링을 이용하여 단순 혼합한 (Ni+Al) 분말에 대해 방전플라즈마소결을 행하고, 소결 중의 수축거동과 미세조직, 상변화 등을 조사하여 조밀화 거동의 차이를 조사하고자 하였으며, 나노크기의 결정립을 갖는 소결체의 제조가 가능성도 확인

하고자 하였다.

2. 실험 방법

원료분말은 Fig. 1의 주사전자현미경(SEM) 관찰 결과에서 보는 바와 같이, 평균 입도 45 μm 의 매끄러운 형상을 가진 Al(99.9%, 창성) 분말과 끝이 뾰족한 형상을 가진 평균 입도 5 μm 의 Ni(99.9%, CERAC) 분말을 사용하였다. 최종 조성이 Ni-36 at% Al이 되도록 원료분말을 칭량하여 불과 분말의 비율 40:1, 회전속도 600 rpm으로 20시간 동안 기계적합금화를 행하였다. 불밀링에 의한 단순 혼합은 회전속도 120 rpm, 불과 분말의 비 40:1의 조건으로 1시간과 10시간 동안 행하였다.

준비된 기계적합금화분말과 단순혼합분말은 방전플라즈마소결장치(SPS-515S, 스미토모석탄광업)를 사용하여 승온속도 100°C/min., 50 MPa의 다이 압력으로 10^{-3} torr의 진공 분위기에서 1150°C, 5분간 소결하였다. 소결 장치에 내장된 DAS(Data Acquisition System)를 이용하여 소결 과정의 수축율을 자동으로 저장하여 소결 과정의 밀도 변화와 조밀화 속도 등을 구하였다. 주사전자현미경(JSM-820)과 X선 회절장치(RAD-3C)를 사용하여 원료 분말과 소결체의 미세구조 및 상 분석을 하였으며, 결정립 크기를 XRD 결과로부터 Scherrer 식을 사용하여 구하였다. DSC(Differential Scanning Calorimeter, STA409C/3/F)를 사용하여 소결체의 변태온도를 측정하였고, EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, SHIMADZU)를 사용하여 소결체 미세조직에 대한 정량 및 정성분석을 하였다.

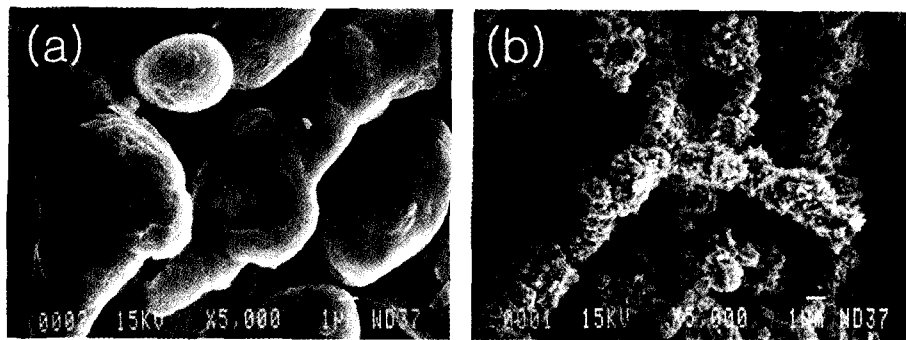


Fig. 1. SEM images of (a) Al and (b) Ni starting powders used in this study.

3. 결 과

Fig. 2는 기계적합금화법으로 제조된 NiAl 분말과 불밀링에 의해 단순혼합된 (Ni+Al) 분말과 XRD 분석결과를 나타낸 것으로써, 전자의 경우 기계적합금화 과정에서 형성된 NiAl과 Ni₃Al이 혼재하고 있으나, 후자의 경우 Ni과 Al의 원료분말 상이 혼합 후에도 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3은 기계적합금화법으로 제조된 분말의 방전플라즈마소결 과정 중의 상대밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 소결체의 최종 밀도는 97%이었으며, 그래프에 나타난 곡선의 기울기를 구한 소결과정에서의 치밀화 속도곡선 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이

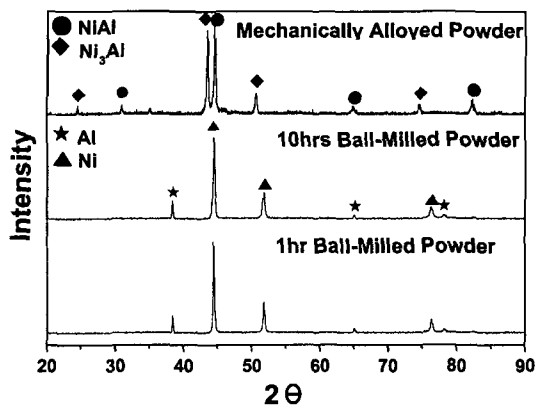


Fig. 2. Result of XRD analysis for (Ni+Al) powder mixtures prepared by ball milling for 1 and 10 hr, and NiAl powder prepared by mechanical alloying.

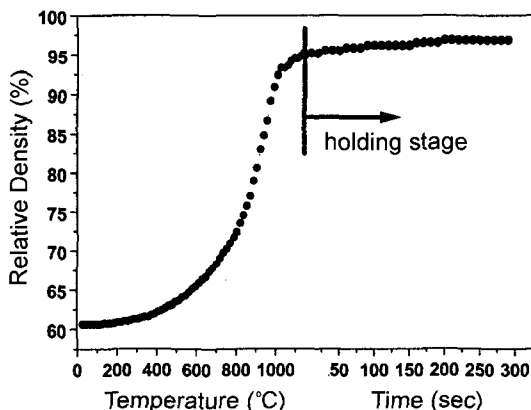


Fig. 3. Change in relative density of mechanically alloyed Ni-36 at% Al powder compact during spark-plasma sintering.

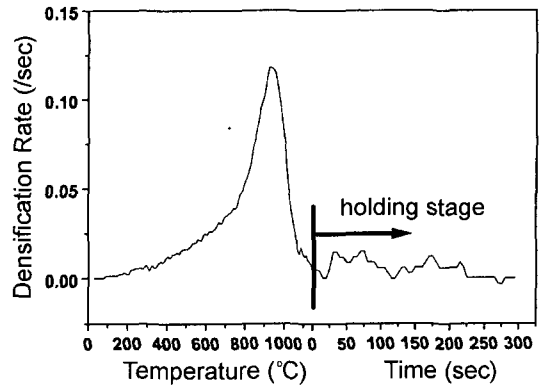


Fig. 4. Change in densification rate of mechanically alloyed Ni-36 at% Al powder compact during spark-plasma sintering.

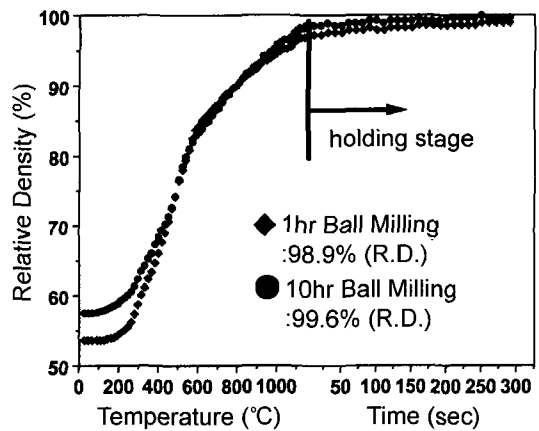


Fig. 5. Change in relative density of (Ni+Al) powder compact mixed by ball milling for 1 and 10 hr.

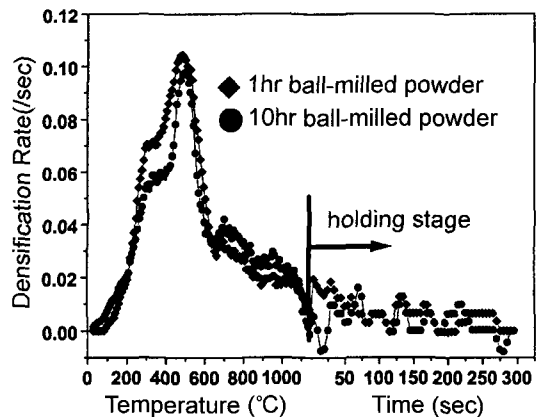


Fig. 6. Change in densification rate of (Ni+Al) powder compact mixed by ball milling for 1 and 10 hr.

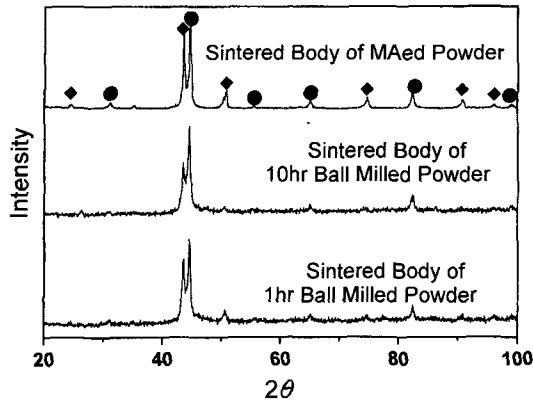


Fig. 7. Result of XRD analysis for the sintered powder compacts prepared by mechanical alloying and ball milling for 1 and 10 hr.

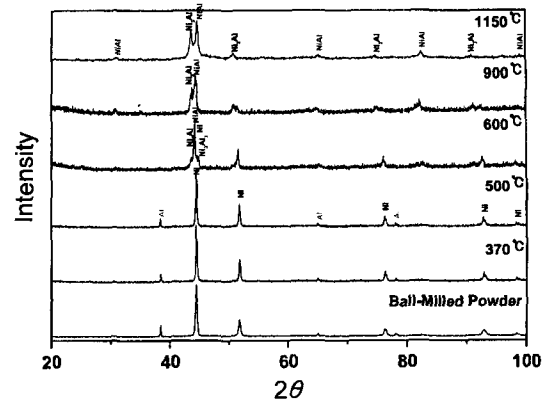
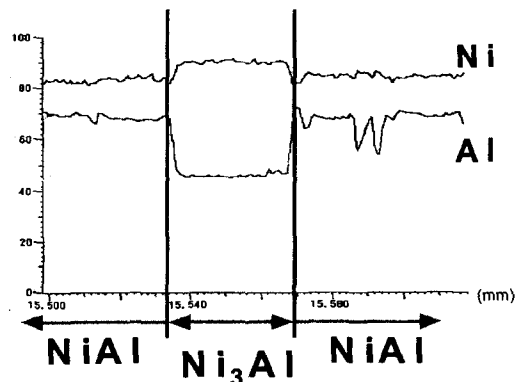
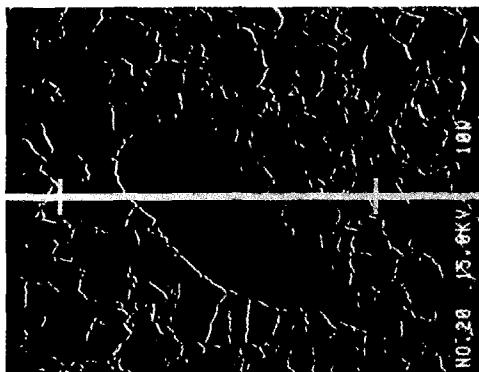


Fig. 8. Result of XRD analysis for (Ni+Al) powder mixture prepared by ball milling for 10h and its compacts sintered at various temperature.

200°C 근처에서 개시된 조밀화가 약 800°C까지는 완만히 진행되다가 800°C에서 900°C 까지 매우 빠른 속도로 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 단순 혼합된 (Ni+Al) 분말의 소결 과정에서의 밀도 변화를 나타낸 것으로서 혼합시간에 관계없이 모두 유사한 거동을 보이고 있다. 소결체의 최종 밀도는 1시간과 10시간 혼합분말의 경우 각각 98.9%와 99.6%로서 큰 차이를 보이지 않았으나, 기계적합금화분말의 경우에 비해 다소 높음을 확인하

였다. Fig. 6은 Fig. 5의 결과로부터 얻어진 소결과정에서의 치밀화 속도 변화 곡선을 나타낸 것으로, 앞서 기계적합금화법으로 얻어진 분말에서와는 다른 치밀화 거동이 나타나고 있음을 알 수 있다. 전체 소결 과정 중에서 300°C까지 치밀화 속도가 1차적으로 급격히 증가하고 400~450°C 영역까지 완만히 지속되다가 다시 한 번 급격히 증가하여 500°C 부근에서 최대값에 도달하여 감소하며, 600°C 이상에서는 치밀화 속도가 완만히 감소됨을 알 수 있다.



Large Grain		Small Grain		Grain Boundary	
Ni	Al	Ni	Al	Ni	Al
74.9at.%	25.1at.%	60.5at.%	39.5at.%	64.5at.%	35.5at.%

Fig. 9. SEM image of the sintered compact of (Ni+Al) powder mixture prepared by ball milling for 10 h and the result of EPMA line analysis for Ni and Al element.

Fig. 7은 이들 소결체에 대한 XRD 분석 결과로써 기계적합금화 분말과 단순혼합분말 소결체 모두 NiAl 상이 주상으로 Ni₃Al상이 2차상으로 존재함을 알 수 있다. Fig. 8은 단순혼합된 (Ni+Al) 분말의 승온과정 및 소결 후의 XRD 결과를 나타낸 것으로, 500°C까지는 원재료인 Al과 Ni상이 유지되고 있으며, 600°C에서는 Ni₂Al₃, Ni₃Al 등의 제2상과 NiAl상이, 900°C에서는 소결체와 동일하게 Ni₃Al상과 NiAl상이 혼재함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 불밀링에 의해 준비된 단순 혼합분말의 소결체 연마면에 대한 EPMA 선분석 결과(Fig. 9)에서도 확인할 수 있는데, 크기가 작은 결정립과 입계 영역에서는 NiAl 상에 해당하는 조성이 확인된 반면, 입도가 큰 결정립에서

는 Ni₃Al 조성의 분석결과를 얻었다.

Fig. 10은 기계적합금화한 NiAl 분말의 방전플라즈마소결 과정 중 Fig. 4에서 설명하였던 치밀화 속도 곡선 상의 최대값을 나타내었던 온도(900°C)에 도달한 후 바로 냉각시킨 시편과 최종 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이, 기계적합금화 분말의 경우, 소결 전 조대하게 응집되었던 분말들이 소결과정에서 미세화되어 최대 치밀화 속도를 나타낸 900°C에서 미세입자들 간의 접촉이 일어나고 치밀화되어 최종 소결체의 결정립이 매우 미세하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. XRD 결과로부터 Sherrer식을 이용하여 구한 소결체의 결정립 크기는 80 nm로

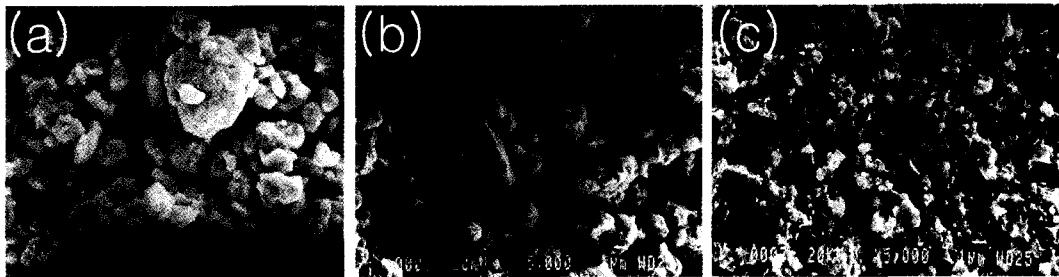


Fig. 10. SEM images of (a) mechanically-alloyed NiAl powder, (b) fracture surface of its compact sintered at 900°C for 0min and (c) sintered at 1150°C for 5 min.

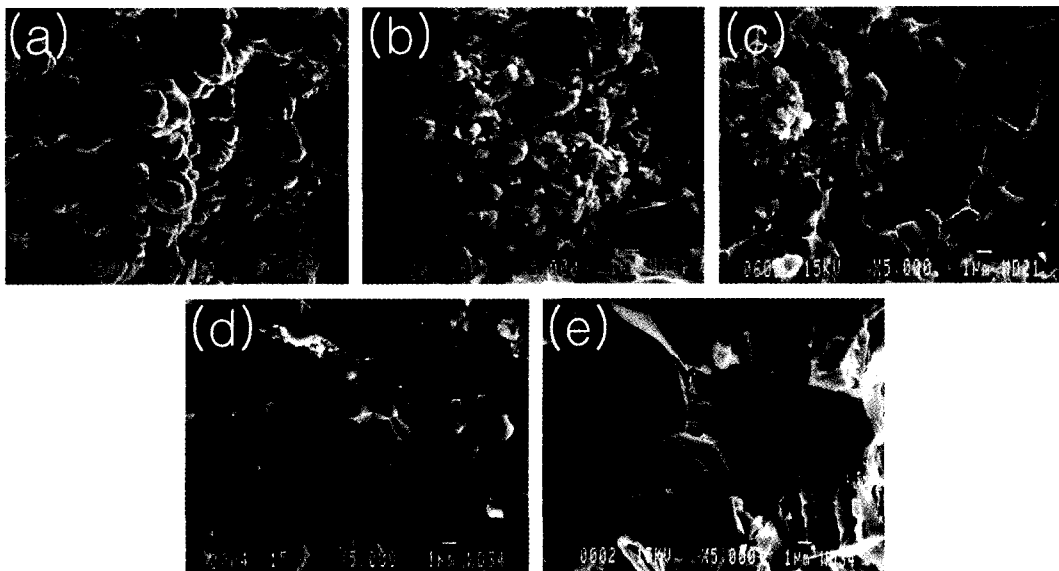


Fig. 11. SEM images of (a) (Ni+Al) powder mixture prepared by ball milling for 10 h, and (b) fracture surfaces of its compact sintered at 500°C for 0 min, (c) sintered at 600°C for 0 min, (d) sintered at 900°C for 0 min, and (e) sintered at 1150°C for 5 min.

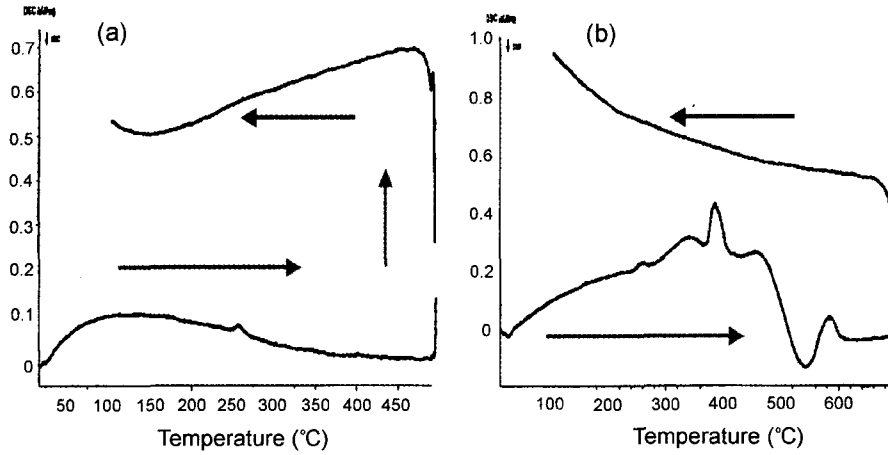


Fig. 12. DSC result for the sintered body produced from (a) mechanically alloyed NiAl powder and (b) powder mixture of (Ni+Al) prepared by ball milling.

써 나노 결정립을 갖는 치밀한 소결체가 얻어졌음을 확인하였다.

Fig. 11은 단순 혼합분말에 대해 앞의 Fig. 10과 같은 경우의 파단면 미세조직을 나타낸 것으로, 2차 최대값을 나타낸 500°C에서는 혼합상태에서 관찰할 수 있었던 끝이 날카로운 Ni 입자를 찾아보기 어려우며, 600°C에서 이미 치밀화 단계를 넘어 입자성장이 일어나고 있음을 알 수 있다. 계속적인 소결온도의 증가는 입자 성장을 더욱 가속시켜 소결체의 결정립이 900°C에서는 조대하게 성장되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 12는 기계적합금화 분말과 10시간 단순혼합분말 소결체에 대한 DSC 결과로써 전자의 경우 형상기억효과가 나타나지 않고 있으나, 후자의 경우는 승온 중에는 변화를 보이는 데 반해 냉각 중에는 변화가 없음을 알 수 있다.

4. 고 찰

기계적합금화 분말의 경우 치밀화 속도가 최대가 되는 영역이 900°C에서 하나로 나타나는 데에 반해 단순 혼합분말의 경우 이미 낮은 온도에서부터 300°C까지 치밀화 속도가 급격히 증가하며, 500°C에서도 다시 한 번 최대값이 나타나 서로 다른 양상을 보였다. 이는 양자의 치밀화 거동이 서로 다름을 나타내고 있다. 즉, 기계적합금화 분말의 경우, 이미 NiAl과 Ni₃Al의 금속간화합물이 형성된 상태에서 소

결이 진행되므로 인접한 입자간의 접촉점에서 발생되는 목(neck)성장, 기공채널의 폐쇄, 고립된 기공의 수축 등 통상적인 고상소결 과정에 의한 치밀화가 이루어졌을 것으로 판단된다. Coble의 분석에 따르면, 고상소결의 치밀화 속도가 가장 빠른 기공채널 폐쇄 단계에서 70~80%의 치밀화가 발생한다고 보고되고 있으며, 800~900°C에서 매우 빠른 속도로 치밀화 되는 것은 이와 같은 이유 때문이라고 사료된다. 또한, 소결이 진행됨에 따라 기계적합금화 후 응집되었던 입자들이 미세해 진 것은 소결과정에서 가해진 다이압력의 효과와 전기에너지 펄스 인가 시 입자사이에 발생하는 방전충격 효과에 기인하였을 것으로 추측된다.

단순혼합분말의 조밀화 거동은 소결과정에서의 Ni와 Al간 고온자전합성반응과 연계하여 다음과 같이 설명할 수 있다. 고상-고상 반응계에 있어서 용융점이 낮거나 반응열이 높은 원소가 존재할 때 반응시에 용융점이 낮은 원소가 용융되어 융점이 높은 원소를 둘러싸게 되어 고상-액상의 반응계로 변화하는 현상이 발생하며, 용융이 완료된 후 반응이 가속화되어 고온자전합성 반응이 액상과 고상의 계면에서 발생하게 된다. Fig. 8과 11에서 알 수 있듯이 단순 혼합분말의 경우, 승온 과정에서의 Al의 용융과 액상 Al과 Ni간의 반응, 반응에 의한 발달, 치밀화와 입자 성장 등의 과정으로 이루어졌을 것으로 판단된다. 소결 과정에서 가해진 다이압력에 의한 융점강화 효과와 입자간 방전에 의한 국부적 고온가열 효과에 의

해 Al의 용점보다 낮은 온도에서 액상이 형성되었을 가능성을 배제할 수 없으며, 이렇게 형성된 액상의 Al과 Ni의 반응은 일단 반응이 개시될 경우 자발적으로 전파되는 고온자전합성의 양상을 띠게 되므로 시편 내부가 급속히 가열됨으로써 소결 초기에 치밀화 속도가 급격히 증가하였을 것으로 판단된다. 600°C 이상에서 치밀화 속도가 완만한 감소를 보이는 것은 Fig. 8의 XRD 분석결과에서 살펴보았던 바와 같이, Al과 Ni간의 화합물 형성 반응이 이미 완료되어 고상소결에 의한 치밀화 단계에 이르렀기 때문으로 판단된다. 여기서, Al이 용점이 높은 Ni로 확산하는 과정은 이미 소결 초기에 계면에 형성된 NiAl 때문에 지연되었을 것도 예상할 수 있다. 이는 Fig. 9에서 살펴보았던 단순 혼합분말 소결체 연마면에 대한 EPMA 분석결과에 대한 설명에 적용될 수 있다. 즉, 결정립 크기가 상대적으로 큰 경우에는 Ni₃Al이, 입계 부근 및 작은 크기의 결정립에서는 NiAl 조성이 확인된 것은 Al에 비해 비교적 입도가 미세한 Ni 분말이 부분적으로 응집된 형태로 존재하고 있으며, 소결의 초기에 Ni 분말의 계면에 형성된 NiAl상 때문에 응집이 되지 않은 부분에서는 확산거리가 짧아 NiAl상이, 확산거리가 긴 응집된 부분에서는 Ni₃Al이 형성된 것으로 사료된다.

소결체에 대한 DSC 결과에서 기계적합금화 분말 소결체의 경우 형상기억효과를 확인할 수 없었는데, 이는 소결체 내부 β상에서 Ni함량의 부족, 기계적합금화 과정에서 도입된 높은 전위밀도와 축적된 변형 에너지에 기인하는 것으로 판단된다.

5. 결 론

기계적합금화법으로 제조된 NiAl 분말과 단순 혼합된 (Ni+Al) 분말을 방전플라즈마소결하여 조밀화 거동과 소결특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기계적합금화분말과 단순 혼합분말의 경우 각

각 97%와 99%의 소결밀도를 얻어 후자의 경우 전자에 비해 다소 조밀한 소결체를 얻었으나, 전자의 경우 80 nm의 매우 미세한 결정립을 갖는 반면 후자의 경우 수십 μm의 결정립 크기를 나타내었다.

(2) 기계적합금화분말의 경우 전형적인 고상소결 거동을 보인 반면, 후자의 경우에는 500°C 부근 온도까지는 Ni과 Al간의 고온자전합성 반응에 따른 조밀화가 일어나고 Ni-Al간 화합물 형성이 완료되는 600°C 이상에서는 고상소결에 의한 조밀화가 일어나는 복합적인 소결거동을 확인하였다.

(3) DSC 조사 결과 단순 혼합분말 소결체에서는 불완전하나마 형상기억특성이 관찰되었으나, 기계적합금화분말 소결체의 경우 형상기억효과를 확인하지 못하였다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단에서 지원한 신소재연구비(과제번호: 1998-017-E00090)로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. M. J. Cooper : Philos. Mag., **89** (1963) 811
2. F. S. Pettic : Trans. Met. Soc. AIME., **239** (1967) 1296
3. K. Enami and S. Nennl : Met. Trans., **2** (1971) 1487
4. I. Backer and P. R. Munroe : J. Metals, **40** (1988) 28
5. E. M. Schulson, Res. Mech. Letters **1** (1981) 111
6. E. M. Schulson and D. R. Barker : Scripta Met., **17** (1983) 519
7. S. Furukawa, A. Inoue, and T. Masumoto : Mater. Sci. Eng., **98** (1988) 515
8. Y.D. Kim and C.M. Wayman : Scripta Met., **24** (1990) 245
9. S. Ochiai, O. Noguchi, and M. Ueno : J. Jpn. Met., **51** (1987) 686
10. 稿田俊之 : 放電플라즈마燒結 (SPS) 研究會調査報告書