

Rod Milling과 Chemical Leaching에 의해 제작된 비평형 Al(Fe-Cu) 합금 분말의 결정화 및 자기적 특성

김 현 구

조선대학교 물리교육과

Crystallization and Magnetic Properties of Non-Equilibrium Al(Fe-Cu) Alloy Powders Produced by Rod Milling and Chemical Leaching

Hyun-Goo Kim

Department of Physics Education, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea

(Received 11 August 2004 ; Accepted form 3 December 2004)

Abstract We report the crystallization and magnetic properties of non-equilibrium $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})_{0.4}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) alloy powders produced by rod-milling as well as by new chemical leaching. X-ray diffractometry, transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry and vibrating sample magnetometry were used to characterize the as-milled and leached specimens. After 400 h or 500 h milling, only the broad peaks of nano bcc crystalline phases were detected in the XRD patterns. The crystallite size, the peak and the crystallization temperatures increased with increasing Fe. After being annealed at 600°C for 1 h for as-milled alloy powders, the peaks of bcc $AlCu_4$ and $Al_{13}Cu_4Fe_3$ for $x = 0.25$, bcc $AlCu_4$ and Al_5Fe_2 for $x = 0.50$, and Al_5Fe_2 and $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ for $x = 0.75$ are observed. After being annealed at 500°C and 600°C for 1 h for leached specimens, these non-equilibrium phases transformed into fcc Cu and $CuFe_2O_4$ phases for the $x = 0.25$ specimen, and into bcc α -Fe, fcc Cu, and $CuFe_2O_4$ phases for both the $x = 0.50$ and the $x = 0.75$ specimens. The saturation magnetization decreased with increasing milling time for $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})_{0.4}$ alloy powders. On cooling the leached specimens from 800~850°C, the magnetization first sharply increased at about 491.4°C, 745°C, and 750.0°C for $x = 0.25$, $x = 0.50$, and $x = 0.75$ specimens, respectively.

Key words : Al(Fe-Cu) system, Rod milling, Chemical leaching

1. 서 론

순수한 결정 분말을 원하는 조성과 나노 크기의 결정 및 비정질 금속합금으로 합성하는 새로운 기술이 기계적인 합금(Mechanical Alloying, MA)¹⁻³⁾ 방법이다.

MA는 급냉법 등의 방법으로 합성하기 어렵거나 불가능한 조성들의 금속간 합금 혹은 금속비금속 복합물들의 합성 등이 가능할 뿐 만 아니라, 대량생산이 가능하기 때문에 특별한 관심을 갖고 있는 것이다. 특히 막대봉을 이용한 밀링(Rod Mill, RM)은

용기가 회전하면서 마찰력과 원심력이 작용하여 금속분말들과 막대봉이 어느 정도까지 끌어 올려지며, 중력의 작용으로 용기바닥으로 떨어진다. 따라서 서로 충돌하는 막대봉에 의해 금속분말들이 층모양의 입자들로 형성되고, 계속 회전함에 따라 입자들은 세분화되어 우리가 원하는 조성과 물질들의 합성이 가능한 것이다. 그러나 Fe-Cu계 등은 혼합열이 양의 값을 가지기 때문에 평형상태에서는 완전하게 섞이지 않으므로⁴⁾, Al(Fe-Cu)계 등을 RM으로 합성하고 화학적 처리 방법(Chemical Leaching, CL)에 의해 nano 크기의 비평형 결정 물질을 제작하면 구조적,

열적 그리고 자기적 성질 등에 흥미있는 성질을 보여준다⁵⁻¹⁰). 또한 금속 및 금속 합금 표면의 구조적, 화학적 성질을 변화시키면 촉매에 의한 특성을 상당히 향상시킬 수 있는데, 많이 사용되고 있는 금속계 촉매로서는 Fe, Cu, Ni, Co 등과 Al, Si, Zn 등을 조합한 것들이다¹¹). 예를들어, bcc 형태의 Al-Ni 합금을 CL하여 Al 원자를 제거시키면 bcc 형태의 Ni 원자 및 촉매제를 얻을 수 있으며^{11,12}), 기계적으로 합성한 bcc $Co_{40}Al_{60}$ 합금을 CL하여 bcc Co상을 얻을 수도 있다⁹).

본 논문에서는 Ar 분위기의 용기내에서 $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})_{0.4}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)의 조성으로 막대봉과 함께 각각 회전시켜 비평형 나노 결정상을 합성하였으며, 화학적으로 leaching시켜 열적 성질, 자기적 특성 및 결정화 특성 등을 비교하였다.

2. 실험방법

RM에 의한 합금의 제조는 Al, Fe, 그리고 Cu 분말을 사용하였으며, 공정 조성은 $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})_{0.4}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)로 Ar 분위기의 스테인레스 용기에서 합성하였다. 막대봉 대 분말의 무게비는 28 : 1로 하였다. 실린더형 용기의 회전속도는 100 rpm이 되도록 하였으며, 밀링시간(t_m)은 100, 200, 300, 400 시간($x = 0.50$ 은 500 시간)으로 하였다. 미소량의 합성 분말을 XRD, DSC, TEM, VSM 등을 측정하기 위해 아르곤가스로 치환된 glove 상자 내에서 채취하였으며, 400시간과 500시간으로 각각 밀링한(밀링한 그대로의 시료들) 분말시료들은 350°C, 400°C, 500°C, 600°C로 석영관 내에서 1시간 동안 열처리하였다. 제조된 합성분말에서 Al 원자를 화학적으로 용해시키기 위해 25 wt% KOH(상온, L1)와 25 wt% KOH(60°C, L2), 그리고 30 wt% KOH(상온, L3)에서 각각 CL하였다¹³). CL한 모든 조성의 시료는 600°C에서 각각 1시간 동안 열처리하였다. 본 시료들의 열적 성질은 DSC, 자기적 특성은 VSM, 결정화 특성은 XRD와 TEM 그리고 조성은 ICP를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 원료 분말들을 100, 200, 300, 400, 그

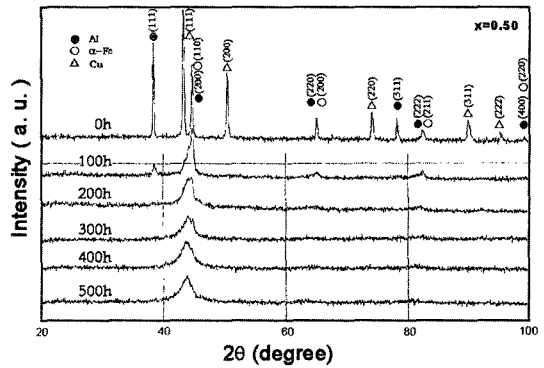


Fig. 1. XRD patterns of rod-milled $Al_{0.6}(Fe_{0.5}Cu_{0.5})_{0.4}$ for different milling times.

리고 500시간 동안 밀링한 $x = 0.50$ 시료의 밀링시간(t_m)별 X선 회절 모양의 변화를 보여준다. 100시간 밀링 후 Cu와 Al 분말에 대한 회절 피크들의 강도가 눈에 띄게 줄어들었음을 볼 수 있었으며, 100시간 밀링 후부터 t_m 이 증가함에 따라 퍼진 모양의 bcc 피크들은 2θ 가 더 낮은 쪽으로 미소한 이동 현상을 보임을 알 수 있었는데, 이것은 Al과 Cu 입자들이 α -Fe 입자로의 고용에 의해 일어난 것으로 생각되었다. 400시간과 500시간으로 각각 밀링한 $x = 0.25, x = 0.50, x = 0.75$ 의 시료들은 Fe가 서로 다른 조성에 대해서도 동일하게 약간 퍼진 모양을 가진 나노 크기의 bcc 결정상들이 나타남을 알 수 있었으며, 역시 퍼진 모양을 한 bcc 형태의 X-ray 회절선들은 약간 낮은 2θ 각 쪽으로 이동하는 현상을 볼 수 있었다. 400시간 동안 밀링한 시료들의 면간거리를 비교해보면 각각 2.04301, 2.06293, 2.06293Å으로 Fe가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였고, 반가폭은 Fe가 증가함에 따라 약간씩 감소함을 알 수 있었다.

그림 2는 2θ 가 약 44.0°의 주피크에 대한 결정립의 크기를 보여준 그림이다. 결정립의 크기는 $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$ 로 주어지는 Scherrer's 형식¹⁴)을 이용하여 계산하였으며, 여기서 D_{hkl} 은 (hkl)선으로부터 계산된 결정크기이고, k 는 Scherrer 상수이며, β 는 반가폭, λ 는 X-ray 파장, 그리고 θ 는 회절각이다. 결정 크기는 밀링시간의 증가에 따라 주어진 조성의 범위에서는 대체적으로 모두 감소함을 알 수 있었으나, 특히 $x = 0.25$ 시료와 $x = 0.50$ 시료에서는 200시간 밀

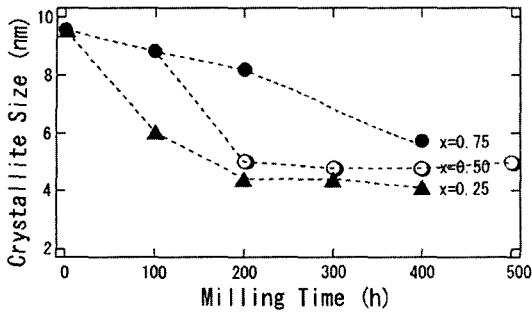


Fig. 2. Crystallite size of rod-milled $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})(x = 0.25, 0.50, 0.75)$ alloy powders for different milling times.

링 후부터는 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 또한 400시간 밀링한 후 결정립의 크기는 Fe가 증가함에 따라서 4.09, 4.76, 5.71 nm로 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

그림 3은 밀링한 그대로의 시료들을 10°C/min의 가열속도로 측정하였을 때 나타나는 DSC곡선이다. 400시간까지 밀링했을 경우 $x = 0.25, x = 0.50, x = 0.75$ 분말시료의 피크 온도는 각각 $T_{p1} = 448.7^\circ C$ ($T_{p2} = 532.4^\circ C$), $409.3^\circ C$, $406.9^\circ C$ 임을 알 수 있었고, 결정화온도는 각각 $T_{x1} = 428.0^\circ C$ ($T_{x2} = 505.0^\circ C$), $388.3^\circ C$, $385.2^\circ C$ 로서 Fe의 증가에 따라 피크 온도와 결정화온도 모두 감소함을 알 수 있었다.

그림 4는 500시간 동안 밀링한 $x = 0.50$ 분말시료를 350, 400, 500, 600°C로 열처리한 XRD 회절선을 보여준 그림이다. 350°C, 1시간 동안 열처리한

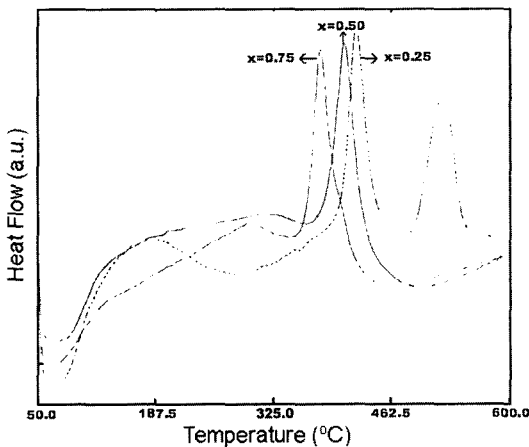


Fig. 3. DSC curves of as-milled $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})(x = 0.25, 0.50, 0.75)$ alloy powders.

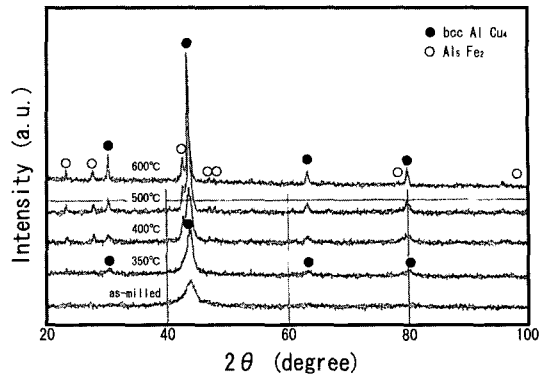


Fig. 4. XRD patterns of rod-milled $Al_{0.6}(Fe_{0.5}Cu_{0.5})_{0.4}$ alloy powders after annealing at indicated temperatures.

시료에서는 bcc $AlCu_4$ 만이 석출되었으나, 400°C 이상에서 열처리한 시료에서는 bcc $AlCu_4$ 와 Al_5Fe_2 가 석출됨을 알 수 있었다. 열처리온도가 증가함에 따라 bcc $AlCu_4$ 구조를 가진 X-ray 회절강도의 피크들은 더욱 날카롭게 형성되었고, 반가폭이 감소되는 것으로 보아 결정성장이 일어나는 것으로 생각된다. 밀링한 그대로의 합금분말에 대한 bcc(221) 회절 피크를 350, 400, 450, 500, 600°C로 1시간 동안 열처리에 따라 입자 크기는 각각 4.966, 6.347, 6.347, 7.615, 8.785, 9.516 nm로 열처리 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다.

그림 5는 밀링한 그대로의 분말 시료를 600°C에서 1시간 동안 열처리 했을 경우 Fe의 조성에 따른 석출물을 비교한 그림이다. $x = 0.25$ 시료에서는 bcc $AlCu_4$ 와 $Al_{13}Cu_4Fe_3$ 가 석출되었으나, $x = 0.50$ 시료에서는 bcc $AlCu_4$ 와 Al_5Fe_2 가 석출되었고, $x = 0.75$

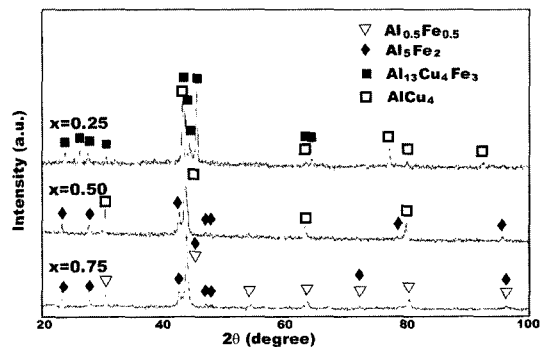


Fig. 5. XRD patterns of the as-milled $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})(x = 0.25, 0.50, 0.75)$ alloy powders after annealing at 600°C for 1 h.

시료에서는 Al_5Fe_2 와 $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 가 각각 석출됨을 확인할 수 있었다.

그림 6A는 500시간 동안 밀링한 $x=0.50$ 합금 분말(a)와 L1 조건으로 leaching한 시료(b), 그리고 L1 조건으로 leaching하고 600°C로 1시간 동안 열처리한 시료(c)의 X-ray 회절 곡선이다. Leaching에 의해 밀링한 그대로의 합금분말에서 Al 원자를 제거했음에도 X-ray 회절 곡선에는 거의 변함이 없는 것으로 나타났으나, leaching 시료를 열처리 했을 경우에는 밀링한 그대로의 분말 시료를 600°C에서 1시간

동안 열처리한 그림 5의 석출물들과는 다르게 α -Fe와 Cu로 변환됨을 알 수 있었다. 그림 6B는 밀링한 그대로의 분말 시료를 위로부터 L2, L2, L3의 조건으로 각각 leaching한 시료의 XRD 회절곡선을 Fe의 조성별로 비교한 그림으로서 Fe가 서로 다른 조성에도 XRD 회절곡선에는 큰 차이를 보이지 않음을 볼 수 있었다. 그러나 그림 6C에서 볼 수 있듯이 밀링한 그대로의 분말 시료를 L2, L1, L3의 조건으로 각각 leaching 시료를 600°C로 1시간 동안 열처리한 XRD 회절 곡선에서는 Fe의 조성에 따라 각각 다른 형태의 상들로 변환됨을 알 수 있었는데, $x=0.25$ 시료는 bcc 형태의 나노 결정상이 fcc Cu만으로 변환되었으나, $x=0.50$ 시료와 $x=0.75$ 시료에서는 α -Fe와 fcc Cu로 각각 변환되었음을 알 수 있었다. 그러나 $CuFe_2O_4$ 는 서로 다른 Fe 조성의 시료들에서도 동일하게 석출되었다.

그림 7은 L2의 조건으로 leaching한 후 밀링한 그대로의 $x=0.25, 0.50, 0.75$ 시료들을 10°C/min의 가열속도로 측정하였을 때 나타나는 DSC곡선들이다. 약하지만 모두 두개의 피크들이 형성되었으며, $x=0.25, x=0.50, x=0.75$ 분말시료의 T_p 는 각각 234.6°C, 171.8°C, 245.6°C로 $x=0.75$ 분말시료의 피크 온도가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다.

그림 8은 TEM을 이용하여 밀링한 그대로의 $x=0.50$ 분말시료와 L2 조건으로 leaching한 시료의 미세 결정구조를 알아 보았다. 그림 8(a)는 밀링한 그대로의 분말 시료에 대한 TEM 사진으로서 XRD

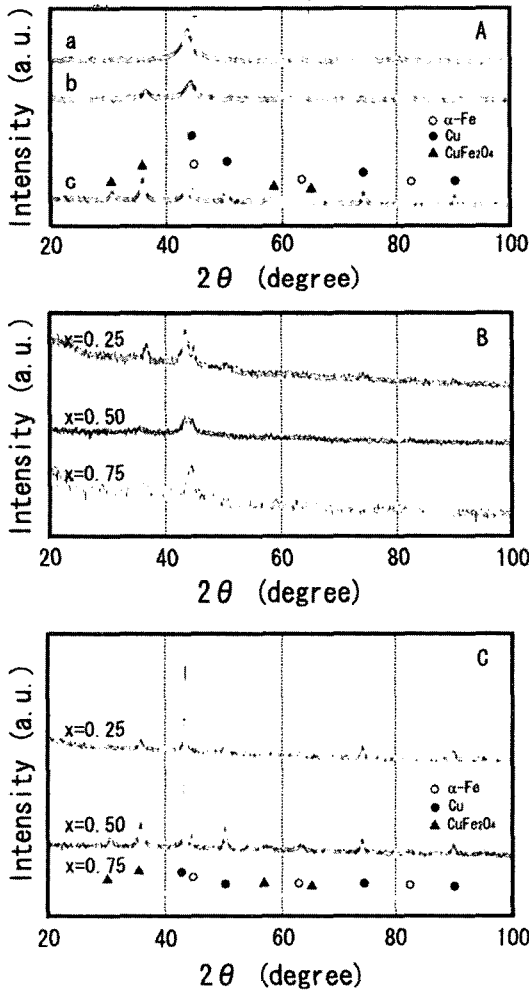


Fig. 6. XRD patterns of A : (a) as-milled $Al_{0.6}(Fe_xCu_{1-x})_{0.4}$, (b) leached L1 specimen, (c) leached specimen after annealing at 600°C for 1h, B : leached $x=0.25, x=0.50,$ and $x=0.75$ specimens, and C : leached $x=0.25, x=0.50,$ and $x=0.75$ specimens after annealing at 600°C for 1h.

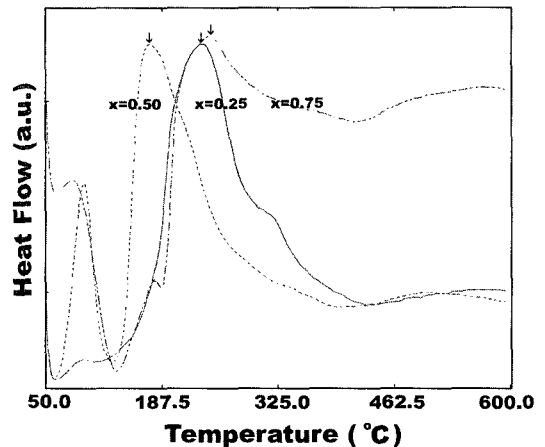


Fig. 7. DSC curves of leached $x=0.25, x=0.50,$ and $x=0.75$ specimens.

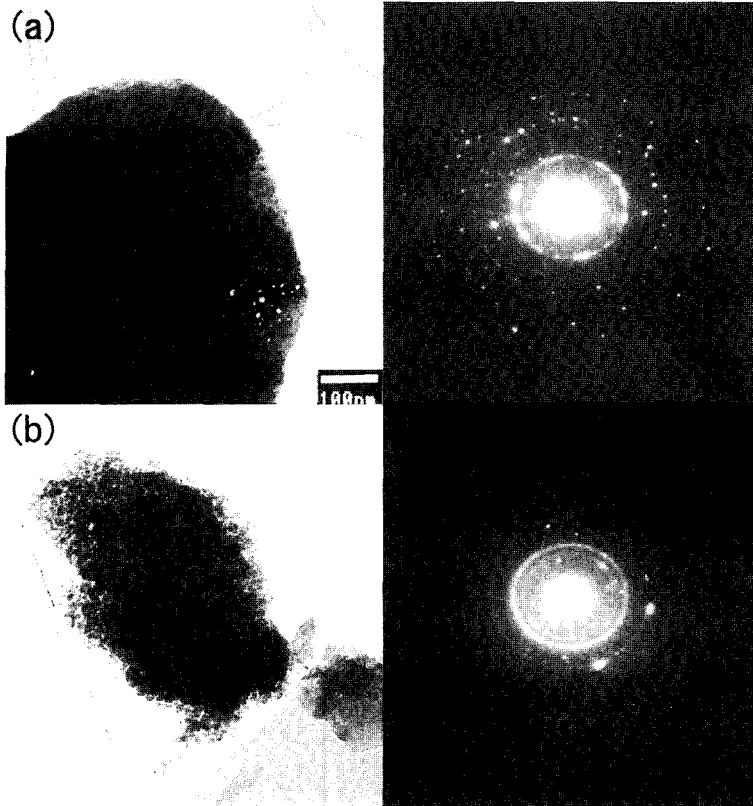


Fig. 8. TEM images and SAD patterns of (a) as-milled $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{0.4}$ and (b) leached L2 specimen.

에서 계산된 나노 크기의 결정을 확인할 수 있었으며, 대응되는 선택된 영역의 회절무늬는 약간 퍼진 모양을 가진 bcc 형태의 결정임을 알 수 있었다. 그림 8(b)에서 볼 수 있듯이 leaching함에 따라 밀링한 그대로의 합금 분말에 대한 결정상^{10,15,16}보다 더 미세하고, 균일한 나노 크기의 결정상이 형성됨을 볼 수 있었으며, 대응되는 회절무늬 역시 Al 원자가 거의 제거되었으나 약간 퍼진 모양을 가진 bcc 형태의 부드러운 회절무늬를 볼 수 있었다.

그림 9는 t_m 에 따른 포화자화값 M_s 을 Fe의 조성에 따라 보여준 그림이다. 밀링하기 전의 M_s 는 Fe의 양이 많음에 따라 큰 값을 가졌으나, 밀링함에 따라 모든 Fe의 조성에서 Fe원자의 자기모멘트가 다른 원자와의 합금화 때문에 감소하므로 M_s 는 t_m 이 증가함에 따라 감소하는 것으로 생각된다.

그림 10은 상의 변화를 분석하는데 사용하는 자기적 성질 중의 하나인 임계온도 (T_c)를 밀링한 그대로

의 시료들에 대해 Fe의 조성별로 본 그림이다. 조성에 따른 T_c 값들은 $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$ 시료들에서 각각 약 437.7, 439.6, 그리고 452.5°C로서 Fe의 증가에 따라 증가함을 알 수 있었다.

그림 11은 약 5K의 자기장하에서 밀링한 그대로의 $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$ 시료들에 대해 L3, L1, L3의 조건으로 각각 leaching한 시료들의 자화에 대한 온도의존성을 나타낸 그림이다. Leaching한 시료들의 자화값들은 밀링한 그대로의 시료보다는 컸으나, $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 계¹⁷의 자화값(약 78emu/g)보다는 적었는데, 그 이유는 Al이 미소량 잔존할 뿐 만 아니라, CuFe_2O_4 와 같은 산화물 등이 석출되었기 때문인 것으로 생각되었다. 또한 가열하는 동안 자기모멘트의 순간적인 변화를 암시하는 불연속적인 갑작스런 변화는 모든 시료에서 비슷하게 일어남을 볼 수 있었다. 시료들을 가열한 후 상온까지 냉각하면서 자화의 변화를 보면 $x = 0.25$, $x = 0.50$, $x = 0.75$ 시료들에서

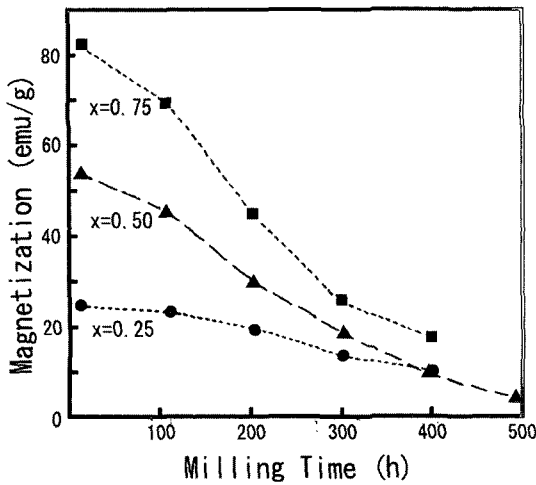


Fig. 9. Saturation magnetization of rod-milled $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) alloy powders.

각각 약 491.4, 745.0, 그리고 750.0°C에서 1차 급격한 자화의 증가 현상이 나타남 볼 수 있었으며, $x = 0.50$ 과 $x = 0.75$ 시료들에서는 2차의 상승 곡선도 확인할 수 있었는데, 이는 나노 크기의 결정상이 bcc α -Fe와 fcc Cu 등으로 각각 변환되는 것으로 생각할 수 있겠다. 또한 냉각한 후 최종 자화값은 leaching 조건들이 시료마다 $x = 0.25$ [L3], $x = 0.50$ [L1], $x = 0.75$ [L3]으로 조금씩 다르기는 하지만 Fe의 증가에 따라 크게 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적인 합금화 기술에 의해 $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})_{0.4}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)의 조성으로 비평형 나노 결정분말을 합성하였으며, 화학적으로 leaching하여 여러가지 특성들을 비교하였다. 밀링한 그대로의 합금 분말들은 모두 약간 퍼진 모양을 가진 나노 크기의 bcc 결정상들이 모든 조성에 대해 나타남을 알 수 있었고, 400시간 동안 밀링한 시료들의 면간 간격은 Fe가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였으며, 결정 크기도 4.09, 4.76, 5.71 nm로 Fe가 증가함에 따라 각각 증가하였다. DSC로 측정된 피크 온도와 결정화온도는 모두 Fe의 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 밀링한 그대로의 분말 시료를 600°C에서 1시간 동안 열처리 했을

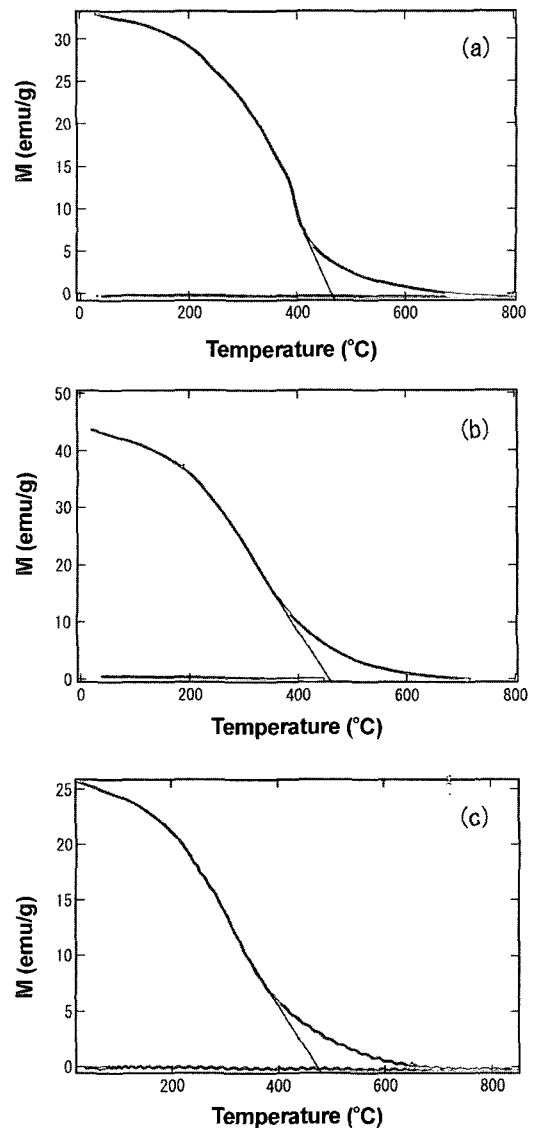


Fig. 10. Curie temperatures of as-milled (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, and (c) $x = 0.75$ alloy powders.

경우 $x = 0.25$ 시료에서는 bcc AlCu_4 와 $\text{Al}_{13}\text{Cu}_4\text{Fe}_3$ 가 석출되었으나, $x = 0.50$ 시료에서는 bcc AlCu_4 와 Al_5Fe_2 가 석출되었고, $x = 0.75$ 시료에서는 Al_3Fe_2 와 $\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}$ 가 각각 석출됨을 확인할 수 있었다. leaching에 의해 400시간과 500시간으로 각각 밀링한 합금 분말에서 Al 원자를 제거했음에도 조성에 따른 시료의 X-ray 회절 곡선에는 많은 변화가 없는 것으로 나타났다. leaching한 시료를 열처리 했을 경우에

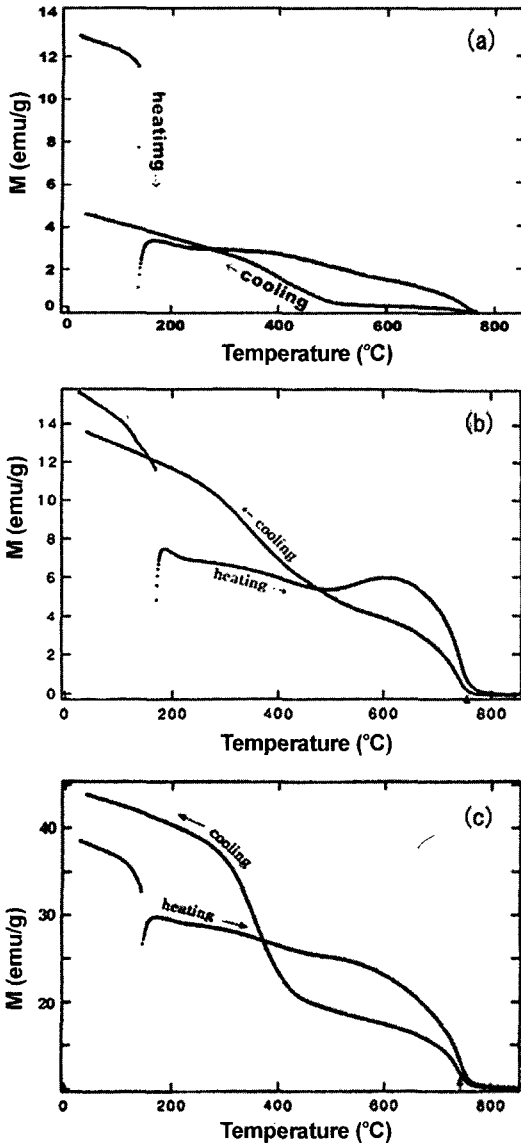


Fig. 11. Temperature dependence of the magnetization of leached specimens for the temperature cycle RT → 800~850°C → RT.

는 $x = 0.25$ 시료는 bcc 형태의 나노 결정상이 fcc Cu만으로 변환되었으나, $x = 0.50$ 과 $x = 0.75$ 시료에서는 α -Fe와 fcc Cu로 각각 변환되었음을 알 수 있었다. 그러나 CuFe_2O_4 는 서로 다른 Fe 조성의 시료들에서도 동일하게 석출되었다. 포화자화값은 밀링 시간이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었으며,

leaching한 시료들을 상온에서 800°C와 850°C까지 각각 가열한 후 다시 상온으로 냉각하면서 자화의 변화를 보면 약 491.4($x = 0.25$), 745.0($x = 0.50$), 그리고 750.0°C($x = 0.75$)에서 나노 결정상이 α -Fe와 fcc Cu 등으로 각각 변환되는 것으로 생각되는 갑작스런 자화의 증가 현상을 볼 수 있었다.

후 기

이 논문은 2003년도 조선대학교 연구보조비 지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. P. H. Shingu, B. Hung, S. R. Nishitani and S. Nasu : Trans. Jpn. Inst. Mater. Suppl., **29** (1988) 3.
2. H. G. Kim, J. Y. Park, S. Yamamuro, K. Sumiyama and K. Suzuki : Mater. Sci. Eng., **A217/218** (1996) 269.
3. H. G. Kim and W. N. Myung : Int. J. Non-Equilibrium Processing, **10** (1998) 305-314.
4. J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., **73** (1993) 2794.
5. R. W. Siegel : Processing of Metals and Alloys, Weinheim, VCH, 1991 p. 583.
6. Hyun-Goo Kim and W. N. Myung : Journal Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 359.
7. H. G. Kim, W. N. Myung, K. Sumiyama and K. Suzuki : J. Korean Phys. Soc., **31** (1997) 189.
8. H. G. Kim : Journal Korean Powder Metallurgy Institute, **10** (2003) 305.
9. S. A. Makhlof, E. Ivanov, K. Sumiyama and K. Suzuki : J. Alloys Comp., **189** (1992) 117.
10. H. G. Kim, W. N. Myung, K. Sumiyama and K. Suzuki : J. Alloys Compounds, **322** (2001) 214.
11. 久保松照夫 と 小松信一郎 : ラネ-觸媒, 1971, p. 8.
12. E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A. B. Fasman, S. D. Mikhailenko and O. T. Kalinina : Materials Letters, **7** (1988) 55.
13. P. Fouilloux : Appl. Catal., **8** (1983) 1.
14. B. D. Cullity : Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, 1978, p. 99.
15. H. G. Kim and W. N. Myung : Int. J. Non-Equilibrium Processing, **11** (2000) 271.
16. H. G. Kim, W. N. Myung, K. Sumiyama and K. Suzuki : J. Alloys Compounds, **360** (2003) 168.
17. O. Drbohlav and A. Yavari : Acta Metall. Mater., **43** (1995) 1799.