

## 기계적 합금법으로 제조된 Al-Ni 합금계의 고온특성

김유영 · 안인섭 · 문인형

경상대학교 금속재료공학과, \*한양대학교 재료공학과

### High Temperature Properties of Mechanically Alloyed Al-Ni System

Yoo-Young Kim, In-Shup Ahn and In-Hyung Moon\*

Department of Metallurgical Materials Engineering, Gyeongsang National University,  
Chinju 660-701, Korea

\*Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received January 11, 1994)

**ABSTRACT** Mechanical alloying process of Al-8wt.% Ni powder was investigated for the various milling time in order to get the steady state powder. High temperature deformation behaviors of the sintered specimens were investigated by activation energy calculated after high temperature compression tests at the strain rates of  $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $2.5 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  at the temperature range between  $350^\circ\text{C}$  and  $450^\circ\text{C}$ . The steady state was obtained after 1000 minutes of milling with the PCA of 1.5 wt.% stearic acid under the condition of grinding media to powder weight ratio of 50 : 1 and impeller rotating speed of 300 rpm. True activation energy of Al-8wt.% Fe alloy was estimated to be 181 kJ/mole at the temperature range of  $350 \sim 400^\circ\text{C}$  and 265 kJ/mole at the range of  $400 \sim 450^\circ\text{C}$ .

## 1. 서 론

재래의 고온용 Al합금은 고온에서 일어나는 석출물의 급속한 조대화의 영향에 의한 고온강도의 감소로 그 사용온도가 극히 제한되어 왔으며 이러한 사용온도 향상을 위하여 기계적 합금법에 의한 열적으로 안정한 분산상을 지닌 Al합금 개발이 고온 재료 응용에 있어 주요 관심이 되고 있다. 이러한 분산상이 입계전위의 운동을 억제하고 합금조직을 장시간의 고온노출시에도 안정화시키기 위해서는 분산상이 고융점에서 안정한 상이어야하고 마이크로 이하의 많은 양의 분산체들이 Al기지 조직내에 균일하게 분포되어야 한다.

기계적 합금화에 의한 고온용 Al합금의 응용은 보다 경량화된 Al합금으로 Al-Mg 및 Al-Li계의 개발과 더불어 현재에는 보다 높은 사용온도에서의 구조재료로서 응용할 목적으로 Al-Fe계<sup>1)</sup> 및 Al-Ni계<sup>2)</sup>에 대한 관심이 증대되고 있다. Al-Ni계에 대한

기계적 합금화 방법의 응용은 Al-Ti 합금계에 비하여 다소 높은 밀도값을 가지고 있으나 계의 화합물인  $\text{Al}_3\text{Ni}$ 상이 우수한 고온 특성을 지니므로 이 화합물상을 기계적 합금화 과정을 통하여 미세하고 균일하게 분산시킬 수 있다. 본 연구에서는 기계적 합금화를 위해 Al에 고용도가 낮은 천이금속들 중에서 비교적 높은 분산상을 생성시킬 수 있는 Ni을 택하여 과포화고용시켜 석출시킬 수 있는 Al-8wt.% Ni의 조성으로 기계적 합금시 분말의 최적 합금화 공정 조건을 조사하였으며, 소결특성 및 고온 압축실험을 통한 변형중 장애물을 극복하는데 필요한 열적 에너지를 나타내는 활성화 에너지 값을 구함으로써 합금의 고온 기계적 성질을 조사하는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 실험방법

Al분말은 순도 99%인 한국 비철분말사의 -140+

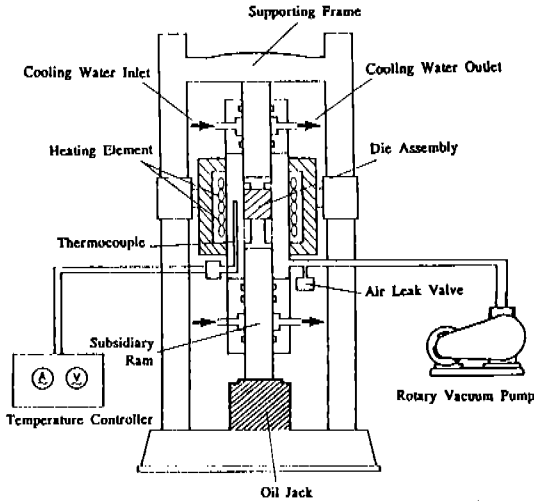
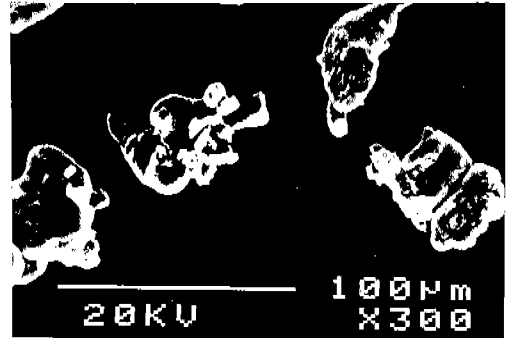
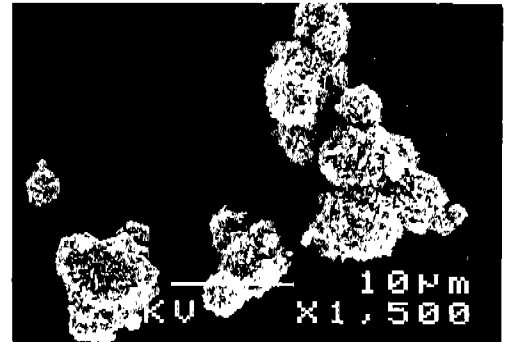


Fig. 1. Schematic illustration of the apparatus for vacuum hot press.

270 mesh 입도 분말을 사용하였고 Ni은 INCO사의 3~7  $\mu$ 의 spiky형상 분말을 사용하였다. 기계적 합금화를 위해 Ni분말 8 wt.%를 Al에 첨가하였으며 공정제어제로 1.5 wt.% 스테아린산을 첨가하여 2700 cc attritor에 Ar 분위기로 볼과 분말의 중량비를 50 : 1로하여 300 rpm의 회전속도로 합금화 시간을 15분에서 1500분까지 변화하였다. 최적공정조건을 조사하기 위해 각 시간에 따른 합금분말의 형태 및 입도분석을 행하였으며, 합금분말을 시차주사열량계(DSC)로 분석하여 상의 석출이 있음을 관찰하였고 소결된 합금분말의 X-ray회절시험을 통하여 금속간 화합물상인  $Al_3Ni$ 상의 출현을 확인하였다. 합금분말의 성형은 그림 1의 진공열간 압축성형기를 사용하여 470°C의 온도에서 200 MPa의 압력으로 1시간 동안 가압성형을 행하였다. 제조된 시편은 소둔온도에 따른 미세경도의 변화를 측정하여 Al-Fe계와 비교하였고, 고온 압축시험은 지름 5 mm, 길이 5~10 mm의 압축시편을 MTS만능시험기(652.01 high temperature furnace)를 이용하였다. 시편의 가열속도는 25°C/min이었으며, 시험온도는 350, 400 및 450°C이고, 가해진 변형속도는 각 온도에서  $2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$ ,  $2.5 \times 10^{-2} s^{-1}$  및  $2.5 \times 10^{-1} s^{-1}$ 이었다. 한편, 열간 변형중 유동응력과 변형률속도, 온도 및 최대응력을 이용하여 활성화 에너지 값을 구하여 합금의 고온변형거동을 해석하였다.



(a) Al powder



(b) Ni powder

Fig. 2. SEM morphologies of initial Al and Ni powders.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 본 실험에서 사용한 Al 및 Ni분말의 초기형태를 주사현미경으로 나타낸 사진으로 Al분말은 평균입자크기가 58  $\mu m$ 인 입상형태를 보이며, Ni분말은 평균입자크기가 5  $\mu m$ 인 spiky 형태를 보이고 있다. 그림 3은 기계적 합금화시 합금의 최적공정조건을 조사하기 위하여 합금화 시간에 따른 분말 입자 하나하나의 형태를 나타내는 SEM사진으로 (a)는 압접에 의한 입자가 판상으로 변형되는 압접 지배단계를 보여주고 있으며 (b)는 등축입자 형성단계, (c)와 (d)는 구상화 후의 임의방향 압접 지배단계의 형태를 나타내고 있다. 이와같이 형성된 구형입자는 시간이 계속되더라도 (e)와 (f)처럼 입자의 형태나 크기가 변하지 않고 거의 일정하게 됨을 보여주는 것으로 보아 1000분 이상에서 정상상태에 도달하였다고 생각되어진다. 또한 그림 4는 합금화 시간에 따른 분말의 입도분포를 누적분율로 나타낸 것으로

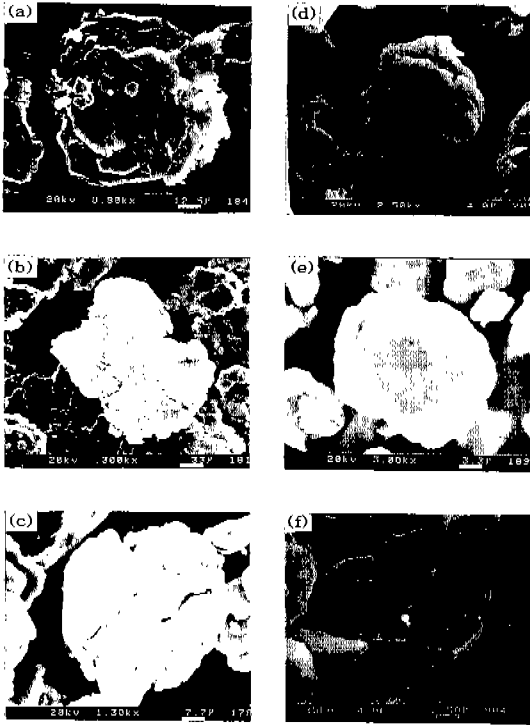


Fig. 3. SEM morphologies of mechanically alloyed powders by various times. (a) 35 min, (b) 210 min, (c) 600 min, (d) 800 min, (e) 1000 min, (f) 1300 min.

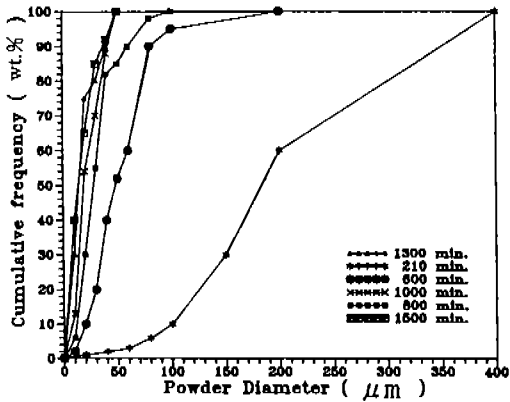


Fig. 4. Cumulative powder size distribution as a function of powder size.

합금화 시간이 길어짐에 따라 분말입도는 미세해짐을 알 수 있으며, 1000분 이상에서 분말의 크기에 따른 변화는 거의 없는 것으로 보아 정상상태에 도달하고 있음을 알 수가 있다. 그림 5는 정상상태에

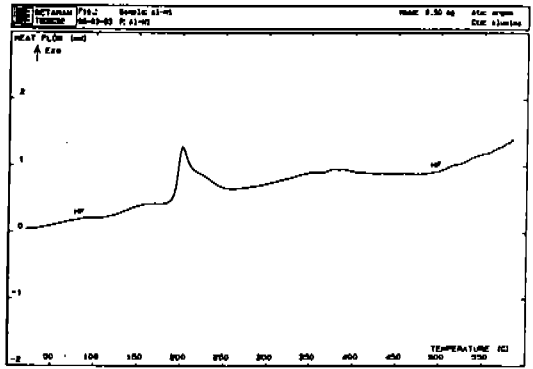


Fig. 5. The differential scanning calorimeter analysis of Al-Ni powder.

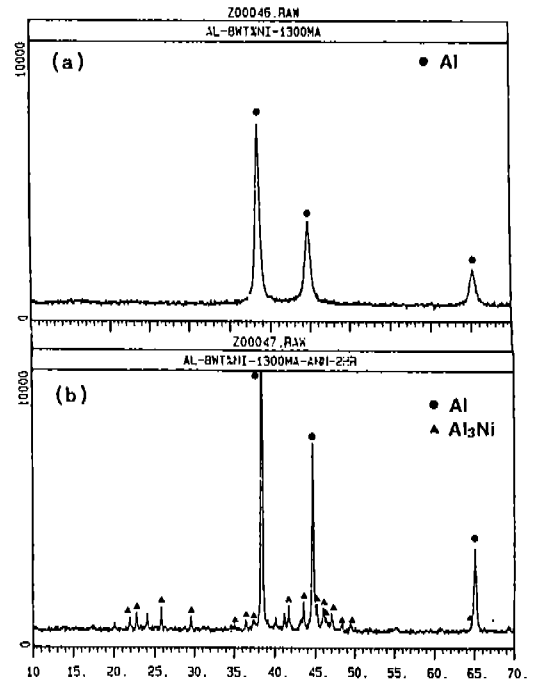


Fig. 6. X-ray diffraction patterns obtained from mechanically alloyed powders. (a) Al-8wt.% Ni 1300 min. MA. (b) Al-8wt.% Ni 1300 min. MA. Annealing for 2 HR (520°C).

도달한 합금분말을 시차주사열량계(DSC)로 분석한 그림으로 190~250°C의 온도구간에서 발열반응이 나타나는 것으로 보아 상의 석출이 있는 것으로 알 수가 있다. 이러한 석출상의 종류를 확인하기 위해 X-ray 회절실험을 행하여 그림 6에 나타내었다. (a)의 경우에는 Al peak만 관찰되는 것으로 보아 기계적

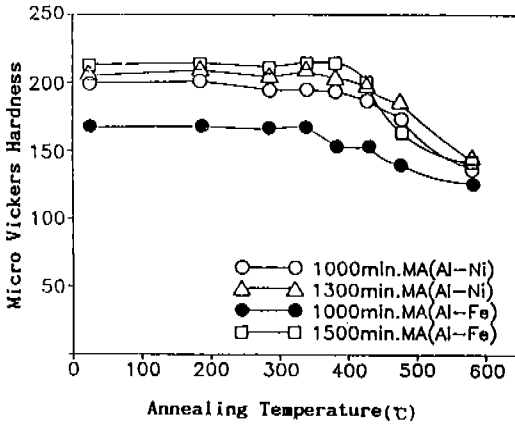


Fig. 7. Microvickers hardness after 2 hours annealing at various temperature.

합금화가 완전히 이루어져 Ni이 Al에 전부 고용된 것을 알 수 있으며, 520°C 에서 소둔한 (b)의 경우에 있어서는 Al peak 및 금속간 화합물상인 Al<sub>3</sub>Ni peak의 관찰을 확인할 수 있었다. 그림 7은 진공열간 압축성형을 행하여 제조된 시편을 2시간 annealing 한 후 annealing 온도에 따른 미세경도를 Al-Fe계와 비교하여 나타낸 그래프로서 1000분 기계적 합금화한 Al-Ni계는 동일한 조건에서의 Al-Fe계와 비교했을 때 소둔경도가 급격히 떨어지는 온도구간은 Al-Ni계가 높은 것을 알 수 있으며, 1500분 기계적 합금화한 Al-Fe계와 비교하였을 때의 소둔경도는 거의 비슷한 소둔경도를 보이고 있는 것으로 보아 Al-Ni합금이 더욱더 높은 온도에서의 사용에 용이하고 합금화 시간도 단축시킬 수 있을 것으로 생각된다. 그림 8은 각 온도에 따른 고온압축실험을 행하여 얻어진 유동곡선을 나타내었다. 유동응력은 변형률이 증가함에 따라 최대응력을 나타낸 후 항복점을 지나 변형률이 30%까지 일정한 압축응력을 나타내고 있다. 변형률이 작을 때에는 변형량이 증가함에 따라 가공경화 현상으로 인하여 압축응력이 증가하다가 항복응력값 이상에서부터 동적 재결정이 발생하고 이것이 가공경화 현상과 평형을 이루어 일정한 압축응력값을 보이는 것으로 생각된다.<sup>34)</sup> 또한 온도가 높을수록 정상상태의 압축응력이 감소하는데, 이는 온도가 높을수록 변형에 필요한 에너지는 작지만 재결정 핵생성에 대한 열적 활성화효과가 커지기 때문에 국부적인 전위밀도의 차이로 발생하는 동적

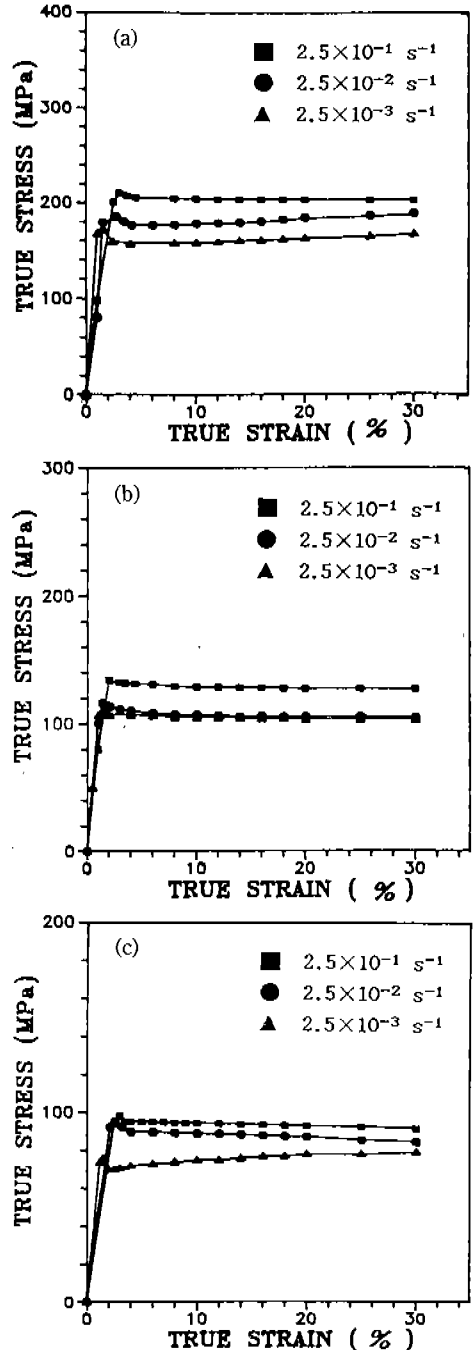


Fig. 8. Flow curves of Al-8wt.% Ni Alloy at (a) 350°C, (b) 400°C and (c) 450°C in compression testing.

재결정이 쉽게 일어나 가공경화와 평형을 이루는 정상상태가 낮은 압축응력하에서 이루어지기 때문

**Table 1. Dependence of yield strength of MA Al-8wt.% Ni alloys on the testing temperature and the strain rate (MPa)**

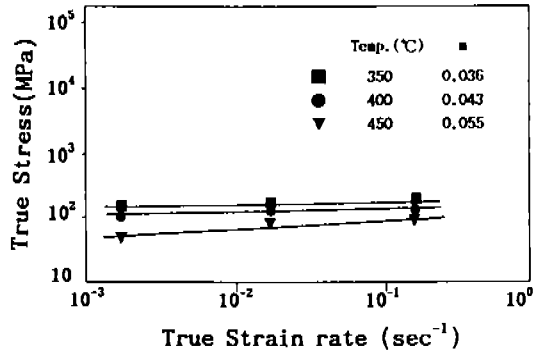
Strain rate (s <sup>-1</sup> )	350°C	400°C	450°C
2.5×10 <sup>-3</sup>	178	110	76
2.5×10 <sup>-2</sup>	207	116	80
2.5×10 <sup>-1</sup>	223	134	98

이라고 생각한다. 변형속도가 증가함에 따라 항복응력과 정상상태의 응력이 모두 증가하였는데 이는 변형 에너지가 증가하다가 연속적인 변형으로 재결정 핵의 형성이 억제되어 동적 재결정이 서서히 진행되기 때문이다. 또한 변형속도에 따른 항복응력의 차이는 온도가 낮을 때는 크게 나타났으나 온도가 증가하면서 그 차이가 점차 감소하였다. 표 1은 본 실험에서 얻은 온도와 변형속도에 따른 항복강도의 값을 나타내고 있는데 온도가 증가함에 따라 항복강도는 작아지고 있으며, 변형속도가 증가함에 따라 항복강도는 커짐을 알 수 있다. 기계적 합금화한 Al-Ni합금내의 분산상들이 고온변형 거동에 어떻게 영향을 미칠까 하는 것은 앞선 고온압축 성질의 결과를 토대로 하여 이 합금의 고온변형 활성화 에너지를 구하고 기저조직인 알루미늄의 자기확산 활성화 에너지값과 비교하여 이 합금의 고온변형 거동을 해석하였다. 그림 9는 고온 압축시험에서 얻어진 변형속도 민감도(strain rate sensitivity)를 나타내었다. 일반적인 금속에서 변형속도 민감도는 0.1 이하로 낮으나 고온에서 온도가 증가함에 따라 민감도는 증가하는 것으로 알려져 있는데<sup>5)</sup> 본 실험에서의 민감도는 0.036, 0.043 및 0.055로 온도에 따라 증가함을 알 수 있다. 여기서 변형속도 민감도(*m*)는 다음의 식 (1)의 관계로부터 구하였다.

$$m = \left[ \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right]_T \quad (1)$$

- m* : 변형속도 민감도(strain rate sensitivity)
- $\dot{\epsilon}$  : 진변형률(true strain rate)
- $\sigma$  : 항복강도(yield strength)

기계적 합금화한 Al-Ni합금의 정상상태에 있어서의 변형거동은 순수 알루미늄의 격자 자기확산계수(*D<sub>L</sub>*)로 보정된 진변형률과 순수한 알루미늄의 탄



**Fig. 9. Strain rate sensitivity of MA Al-8wt.% Ni alloy at various temperature.**

성계수로 보정된 진응력의 값들로부터 검토되었다. 알루미늄 자기확산계수는 Luthy<sup>6)</sup> 등에 의해 제시된 식 (2)에서 각 온도에 대한 값들을 구하였으며, 이때 계산된 자기확산계수의 값은 350°C에서는 3.54×10<sup>-16</sup>, 400°C에서는 2.37×10<sup>-15</sup>, 450°C에서는 1.25×10<sup>-14</sup>이었다.

$$D_L = 1.7 \times 10^{-4} \exp \frac{-142}{RT} + 6 \times 10^{-7} \exp \frac{-115}{RT} \quad (2)$$

(m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)

합금의 규격화된 정상상태 응력지수(*n*)은 식 (3)에 의하여 구할 수 있으며<sup>7,8)</sup> 측정된 값들은 350°C의 시험온도에서는 28, 400°C에서는 23, 450°C에서는 18의 값을 나타내었다. 여기서 탄성계수는 Fine<sup>9)</sup>에 의해 측정된 값을 보정계수로 사용하였으며 이들의 값은 350°C에서는 55 GPa, 400°C에서는 53 GPa, 그리고 450°C에서는 51 GPa이었다.

$$n = \left[ \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_s/D_L)}{\partial \ln(\sigma_s/E)} \right] \quad (3)$$

- $\dot{\epsilon}_s$  : 정상 상태의 크리이프율
- $\sigma_s$  : 정상 상태의 응력
- E* : 탄성계수(Fine에 의해 측정된 값)

각 온도에서 측정된 유동응력과 변형률과의 관계에서 일정한 응력하에서의 변형률과 겉보기 활성화 에너지의 상관관계를 도출하여 350~400°C, 400~450°C의 온도범위에서 조건을 구한 다음, 식 (3)에서 구한 응력지수의 값의 대입하여 고온변형에 대하여

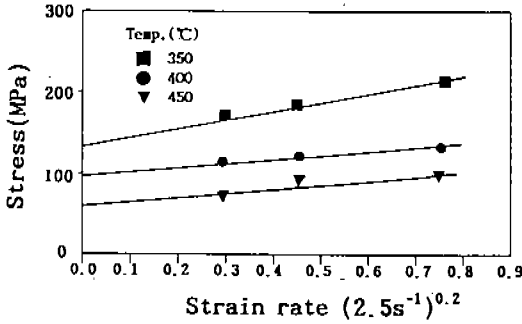


Fig. 10. Determination of threshold stress through extrapolation for various testing temperature.

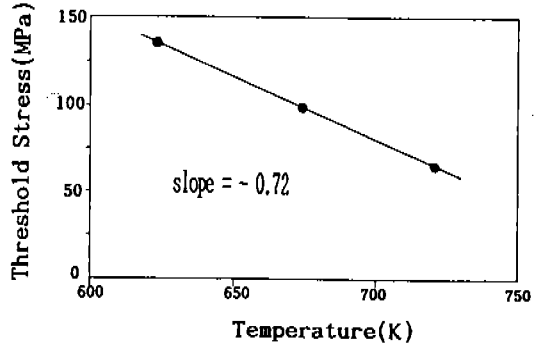


Fig. 11. Temperature dependence of the threshold stress for MA Al-8wt.% Ni alloy.

구할 수 있는 고온변형 결보기 활성화 에너지들 식 (4)로부터 구할 수 있다.

$$Q_{app} = nR \left[ \frac{\partial \ln(\sigma_s)}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}_s} \quad (4)$$

시험온도가 350°C와 400°C의 온도 범위인 375°C의 온도일 때 구해진 활성화 에너지는 473 kJ/mole 이었으며, 400°C와 450°C의 온도 범위인 425°C에서 구해진 활성화 에너지는 653 kJ/mole 이었다. 이러한 값들은 Al의 자기확산 활성화 에너지 142 kJ/mole 보다도 비정상적으로 너무 크다. 이러한 결과들은 입자 분산강화 합금의 크리이프에서 자주 관찰되며, 따라서 이와 같이 측정된 활성화 에너지로 분산강화 합금의 고온 변형 거동을 해석한다는 것은 무의미하다. 그러므로 결보기 활성화 에너지보다는 진 활성화 에너지를 구해야 한다. 진 활성화 에너지를 구하기 위해 본 연구의 경우에서는 threshold 응력의 보정개념을 도입하여 고찰하였으며 threshold 응력이 포함되는 현상학적 크리이프식은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>10,11)</sup>

$$\dot{\epsilon}_s = A \left( \frac{\sigma - \sigma_{th}}{E(T)} \right)^{n_0} \exp \left( - \frac{Q_C}{RT} \right) \quad (5)$$

- $\dot{\epsilon}_s$  : 정상 상태의 크리이프율
- A : 물질상수(structure sensitive constant)
- $\sigma$  : 평균응력(Average Applied)
- $\sigma_{th}$  : threshold 응력
- $E(T)$  : 온도에 의존하는 탄성계수

기계적 합금화한 Al-Ni합금의 350°C, 400°C, 450

°C의 threshold응력은 실제 이 응력의 측정방법인 응력강화방법 등에 의해서가 아니라 간접적인 방법, 즉 그림 10에 나타난 바와 같이  $\sigma$ 와  $\dot{\epsilon}^{1/n_0}$ 의 관계로부터  $\dot{\epsilon}$ 가 0인 점까지 외삽(extrapolation)하여 근사값으로 구하였다. 여기서 유효응력지수  $n_0$ 는 순수 알루미늄의 값인 4.8로 취하였다.<sup>6)</sup> 외삽하여 얻어진 threshold응력은 350°C일 때 134 MPa, 400°C일 때 98 MPa, 450°C일 때 62 MPa이었으며 threshold 응력의 온도 의존성은 그림 11에 나타난 바와 같이 -0.72의 기울기를 가짐을 알 수 있었다.

따라서 Al-Ni합금의 고온 변형에 대한 진 활성화 에너지는 식 (5)로부터 유도되는 threshold응력의 보정항이 포함되어 있는 식 (6)에 의하여서 구하였다.

$$Q_C = Q_{app} + RT^2(n_0 - 1) \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} + \frac{n_0}{\sigma - \sigma_{th}} \left( \frac{\sigma_{th}}{dT} \right) \quad (6)$$

- $Q_C$  : 진 활성화 에너지(true activation energy)
- $Q_{app}$  : 결보기 활성화 에너지(apparent activation energy)
- $n_0$  : 유효응력지수(effective stress exponent)

이와 같이 보정에 의해서 얻어진 기계적 합금화한 Al-Ni합금의 활성화 에너지 값을 표 2에 요약하여 나타내었다. 350°C와 400°C의 온도 범위에서 최종적으로 계산된 진 활성화 에너지는 약 181 kJ/mole의 값으로 알루미늄의 자기확산 활성화 에너지보다 약 1.3배 정도 높았다. 이것은 이 온도 범위에서의 기

**Table 2. True activation energy for deformation in mechanically alloyed Al-8wt.% Ni alloys**

Testing temperature range (K)	623~673	673~723
Average applied stress (MPa)	156	116
Elastic modulus ( $T_{avg}$ ) (GPa)	54	52
$dE/dT$ (MPa/K)	-40	-40
Average threshold stress (MPa)	116	80
$d\sigma_{th}/dT$ (MPa/K)	-0.72	-0.72
$Q_{apparent}$ (kJ/mol)	473	654
$Q_c$ (kJ/mol)	181	265
$Q_c/Q$ (Al)	1.27	1.87

기계적 합금화한 Al-Ni합금의 정상상태에서의 변형물은 확산에 의존하는 회복과정에 의해서 지배된다고 생각된다. 또 400°C 에서 450°C 사이의 온도영역에서 계산된 진 활성화 에너지는 265 kJ/mole의 값으로 순수 자기확산 활성화 에너지보다 약 1.9배 정도 더 높은 값을 가지는 것을 알 수 있는데 이러한 활성화 에너지의 차이로부터 설명될 수 있는 것은 350~400°C 의 온도 범위에서와는 달리 이 온도에서의 변형은 전위 상승운동 뿐만 아니라 기지조직의 변형과 함께 최소한의 제 2상 변형, 특히  $Al_3Ni$ 화합물상의 변형이 초래되었기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이러한 해석은 Yaney<sup>12)</sup> 등이 Al-Fe-Ce 합금계에서 450°C 와 500°C 의 온도 범위에서 측정된 크리이프 활성화 에너지가 Al의 자기확산 활성화 에너지보다 약 3.6배 더 높은 값을 나타내었을 때, 이러한 활성화 에너지의 차이로부터  $Al_{13}Fe_4$ 나  $Al_{10}Fe_2Ce$ 과 같은 제 2상들이 변형된다고 보고한 바 있다.

#### 4. 결 론

본 실험을 통하여 얻은 기계적 합금법에 의해 제조된 Al-8wt.% Ni분말의 최적공정조건 및 고온 기계적 특성에 관한 결론은 다음과 같다.

1) 1.5 wt.%의 stearic acid 및 Al-8wt.% Ni분말을 볼/분말의 중량비 50 : 1, 임펠러의 교반속도 300 rpm에서 기계적 합금화하였을 때 정상상태는 1000 분 이상에서 얻어졌다.

2) 1000분 기계적 합금화시킨 Al-8wt.% Ni분말과 Al-Fe계 분말로 제조된 시편을 각 온도에서 2시간 소둔한 후 소둔경도가 급격히 떨어지는 온도구간은 Al-Ni계가 보다 높게 나타났으며, 1000분 기계적 합금화한 Al-Ni분말은 Al-Fe계를 1500분 기계적 합금화시켰을 때와 거의 같은 정도값을 보였다.

3) Threshold 응력 보정으로 기계적 합금화한 Al-wt.% Ni합금의 고온 변형에 대해 계산된 진 활성화 에너지는 350°C 와 400°C 의 온도 범위에서는 181 kJ/mole이며, 400°C 와 450°C 사이의 온도에서는  $Al_3Ni$  화합물상의 변형이 초래되는 것으로 해석되는 265 kJ/mole이었다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Weaver: Metal Powder Report., **44** (1989) 175
2. F. H. Froes: Metal Powder Report., **44** (1989) 94
3. H. J. MeQueen and J. J. Jonas: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 6, Academic Press, London (1975) 393
4. T. Sakai and J. J. Jonas: Acta Metall., **32** (1984) 189
5. G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy* (3rd Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York (1986) 297
6. H. Luthy, A. K. Miller and O. D. Sherby: Acta Metall., **28** (1980) 169
7. S. H. Goods and W. D. Nix: Acta Metall., **26** (1978) 753
8. M. E. Kassner and J. J. Oldani: Scripta Metall., **22** (1988) 41
9. M. E. Fine: Rev. Sci. Instrum., **28** (1957) 643
10. J. D. Whittenberger: Metall. Trans. A, **15A** (1984) 1753
11. S. Purushothaman and J. K. Tien: Acta Metall., **26** (1978) 519
12. D. L. Yaney and W. D. Nix: Metall. Trans. A, **18A** (1987) 893