

## Nb-25 at%Al 혼합분말의 기계적 합금화 거동

이상호 · 김동관\* · 이진형\*  
대전산업대학교 재료공학과  
\*국민대학교 금속재료공학과

### Alloying Behavior of Nb-25 at%Al Powder Mixtures by Mechanical Alloying

Sang Hou Lee, Dong Kwan Kim\* and Jin Hyung Lee\*

*Department of Materials Engineering, Taejon National University of  
Technology, Taejon 300-172, Korea*

*\*Department of Metallurgy and Materials Engineering,  
Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

(Received December 11, 1995)

**ABSTRACT** To investigate the phase transformation behaviors of mechanically alloyed Nb-25 at%Al powders, the mixed Nb-25 at%Al powders were mechanically alloyed in SPEX 8000 Mixer/Mill. Mechanical alloying(MA) time was varied between 0.5 hour and 72 hours. The phase formation behaviors of these mechanically alloyed powders were examined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), and differential thermal analysis(DTA). Appreciable amorphization started from 6 hours of MA. The powders mechanically alloyed for 10 hours were in almost amorphous phase. DTA results showed that the powders mechanically alloyed for 12 hours had a strong exothermic peak about 600°C, whereas the powders mechanically alloyed for 6 hours had two exothermic peaks. The first peak was found to be due to the stress relief effect and the second one due to the formation of Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al and Nb<sub>2</sub>C phases by crystallization.

## 1. 서 론

항공 재료의 경량화 및 고온 특성 향상의 요구에 부응하기 위해 고온 구조용 재료로서 최근 금속간 화합물에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 예를 들어 Ti-Al계의 금속간 화합물은 극한적인 내열 재료로서 사용되는 것보다 중간 온도에서 사용되는 경량 내열 재료로서 중요성이 대두되고 있으며, 또한 Fe-Al계 금속간 화합물은 연성이 우수하고, 값이 저렴한 중간 온도용 재료로서 개발 가능한 금속간 화합물이다.

그리고 취약하지만 상당히 용점이 높은 Mo-Si계, Nb-Al계 금속간 화합물 등은 금속과 ceramic의 특

성을 겸비하기 위해 연구되고 있다. 이들 중 특히 금속간 화합물 Nb<sub>3</sub>Al은 용점이 높고, 크립저항이 크며, 고온 내산화성이 우수해 다음 세대의 고온 구조 재료로서 기대되고 있다. 그러나, 상온에서 연성이 낮고 성형이 대단히 곤란한 재료이다. 이들 재료를 전통적인 용융법으로 제조하는 경우 Al과 Nb의 용점이 크게 다르기 때문에 조성을 제어하기가 곤란하고, 결정립이 조대화되는 경향이 있다.

따라서, 분말야금(powder metallurgy) 기술의 하나인 기계적 합금화(mechanical alloying: MA) 방법을 이용하면 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것이라는 생각하에 많은 연구가 진행되고 있다. 기계적 합금화 방법은 원래 Benjamin<sup>1,2)</sup>이 Ni계 초내열합금

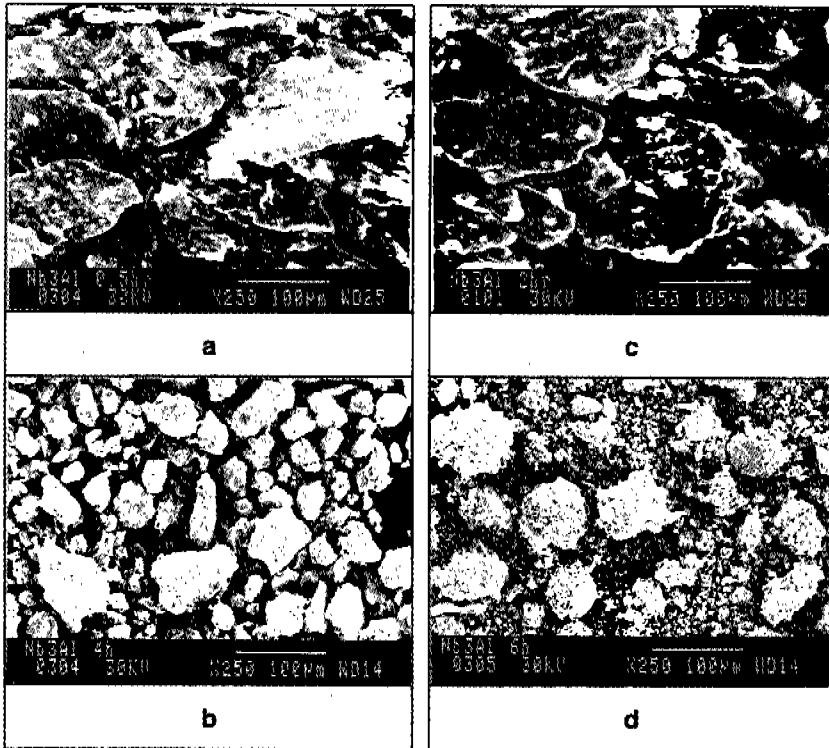


Fig. 1. Scanning electron micrographs of Nb-25 at%Al alloy, mechanically alloyed for various times. (a) 0.5 hr, (b) 2 hr, (c) 4 hr, and (d) 6 hr.

(superalloy)에서 산화물을 분산 강화(oxide dispersion strengthened alloys; ODS alloys)시킬 목적으로 개발된 이래 근래에는 비정질 상을 포함하는 비평형 상태의 준안정상을 제조할 수 있고,<sup>34)</sup> 특히 미세한 결정립 조직을 얻을 수 있다고 알려져 있어 이에 관한 고상합금제조에 많은 연구가 되고 있다.

본 연구에서는 Nb-Al계의 초고온용 재료를 제조하기 위한 기본 연구로서 Nb-25 at%Al계 혼합 분말을 기계적 합금화하여 XRD, SEM, TEM, DTA 등의 분석을 통해 분말의 상형성 거동에 대해 조사하였다.

## 2. 실험방법

원료분말의 효과적인 합금화를 수행하기 위하여 3축으로 운동하는 고에너지 vibratory mill을 사용하여 Nb-25 at%Al 합금분말을 합성하였다. 사용한 원료분말은 순수한 Nb분말(순도 99.9%, -200

mesh)과 Al분말(순도 99.9%, -250 mesh)이었다. 이들 분말들을 Nb<sub>3</sub>Al의 조성을 맞추기 위해 혼합분말의 조성은 Nb-25 at%Al으로 1회에 5g을 평량한 후 내경 38 mm, 높이 45 mm의 경화강 용기(hardened steel jar)속에 총 6개의 강구(hardened steel ball, 지름 12.7 mm 강구2개, 지름 6.4 mm 강구 4개)를 분말과 함께 장입하고 강구와 분말의 무게비를 4:1로 하였다.

기계적 합금화시 원료분말의 산화를 방지하기 위하여 glove box를 사용하여 용기내를 Ar 분위기로 유지하였으며, 기계적 합금화시 연성이 큰 Al의 과잉압접을 방지하기 위해 PCA(process control agent)로 스테아린산을 1 wt% 사용하였다. 이와 같이 준비된 용기(jar)는 SPEX 8000 mixer/mill(미국 SPEX사)를 사용하여 기계적 합금화를 행하였다.

이 때 기계적 합금화 시간은 0.5~72시간까지 행하여 얻어진 분말을 X-선 회절분석(XRD: Rigaku D/MAX-RB)으로 MA시간에 따른 기계적 합금화거

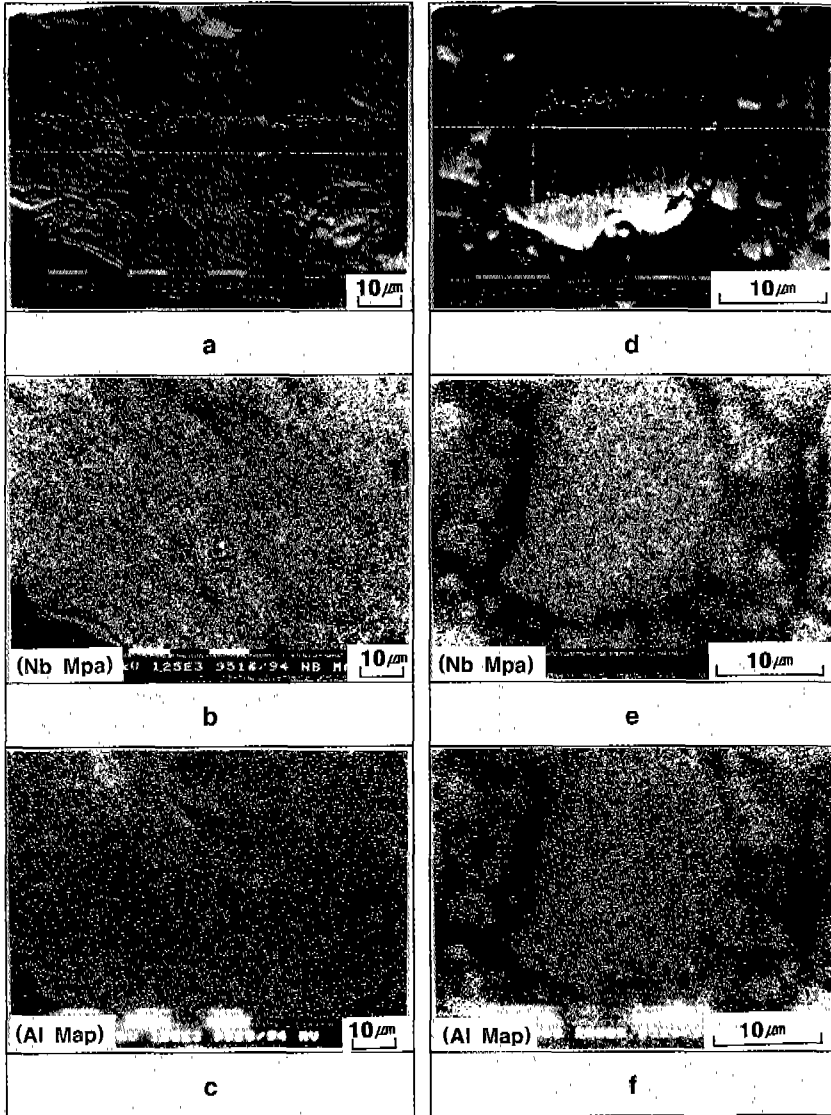


Fig. 2. Electron probe microanalyses (CuK $\alpha$ ) of the Nb-25 at%Al powders processed for 2 hrs (a, b, c) and 10 hrs (d, e, f).

등을 관찰하였으며, 주사전자현미경(SEM: Philips 535M)으로 분말의 표면 미세구조 및 형상을 관찰하였고 투과전자현미경(TEM: Philips CM20S)을 이용하여 비정질화를 관찰하였다. 기계적 합금화한 혼합분말의 열적거동을 조사하기 위하여 시차열분석장치(DTA: Dupont 910)를 사용하여 Ar 분위기 하에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Nb-25 at%Al 조성의 혼합 분말에 대한 MA시간에 따른 분말 형상 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 기계적 합금화 초기 단계(0.5~2 hr)에는 불과 불 사이 및 불과 용기 벽 사이에서 원료 분말 Al 및 Nb가 강하게 압축되면서 평판화

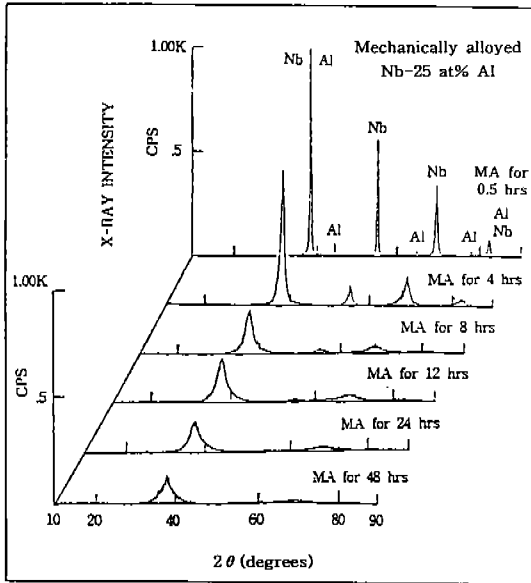


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the MA powders as a function of MA time for an Nb-25 at%Al powder mixture.

또는 박판화되는 것이 관찰되었으며 기계적 합금화 2시간에서는 층상 입자가 응착하여 층상 구조가 발달하는 냉간 압접 현상이 관찰되고 판상입자가 조대화됨을 알 수 있다. 또한 기계적 합금화 시간이 증가해감에 따라 이러한 응착과 파괴가 반복되면서 외관상 미세화되고 축비가 낮은 구형에 가까운 입자의 형상이 그림 1(c)에서 관찰되었다.<sup>5)</sup> 그림 1(d)의 MA 6시간에서는 개개의 분말 입자들은 보다 미세화되어 10  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 보여주며 일부 이들 미세 입자들이 집합된 응집체들도 다수 존재되어 있었다. MA 6시간 이상의 시료에서는 MA 6시간과 유사한 미세구조를 보여주었다.

그림 2는 Nb-25 at%Al 조성의 혼합 분말을 2시간, 10시간 기계적 합금화한 SEM의 line scanning과 dot mapping 사진이다. MA 2시간 시료에서는 Nb와 Al이 층상(lamellar)을 이루며 합금화가 진행중이어서 불균일하게 Nb-Al이 분포되어 있음을 알 수 있으나, MA 10시간 분말 입자에는 충분한 합금화가 이루어져 Nb와 Al이 균일하게 일내에 분포하고 있음을 알 수 있다.

Nb-25 at%Al 혼합 분말을 불과 분말의 무게비를 4:1로 하여 MA처리 시간에 따른 X-선 회절분석

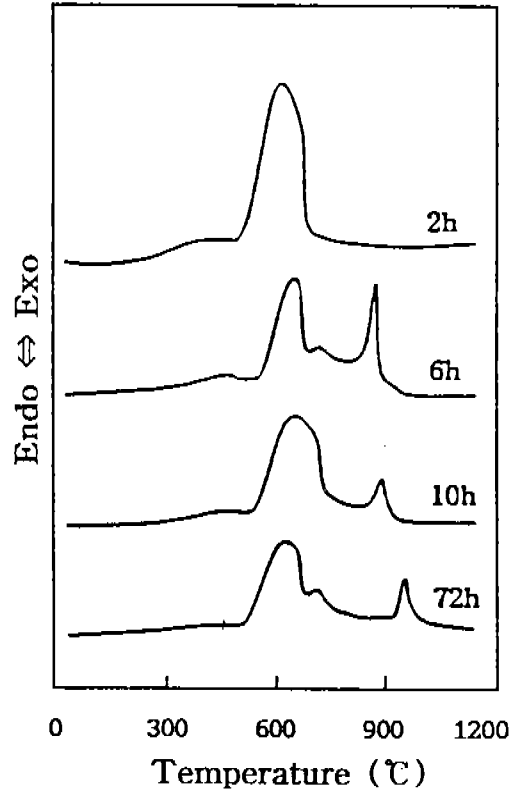


Fig. 4. DTA curves of the Nb-25 at%Al powder mixture mechanically alloyed for various milling times.

결과를 그림 3에 나타내었다. 기계적 합금화의 초기 단계인 MA 0.5시간 정도에서는 Nb와 Al의 X-선 회절 peak만 관찰되었다. MA시간 증가에 따른 원소 Nb와 Al에 의한 회절 peak의 변화 과정을 관찰해보면 순수한 Al의 회절 peak들이 순수한 Nb의 회절 peak보다 훨씬 빠른 속도로 강도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 MA시간이 증가함에 따라 Al의 peak 강도가 현저히 감소하는 것으로 보아 MA 4시간 이내에 Al은 거의 Nb에 고용된다고 생각되나, MA 48시간까지도 Nb의 주 peak가 남아 있고 70° 2 $\theta$  부근의 Nb peak가 broad 해지면서 peak의 강도가 감소하는 현상은 Nb 결정립 미세화와 분말내부의 불균일 변형에 의한 효과로 사료되며, MA 48시간 이후 MA 72시간의 XRD pattern을 관찰하여 본 결과 큰 변화없이 비슷한 peak 강도를 나타내었다. 따라서 MA 48시간 이후 분말입자내의 Al-Nb 이중원소물질이 초미세 혼합이 일어나고 있으며 상

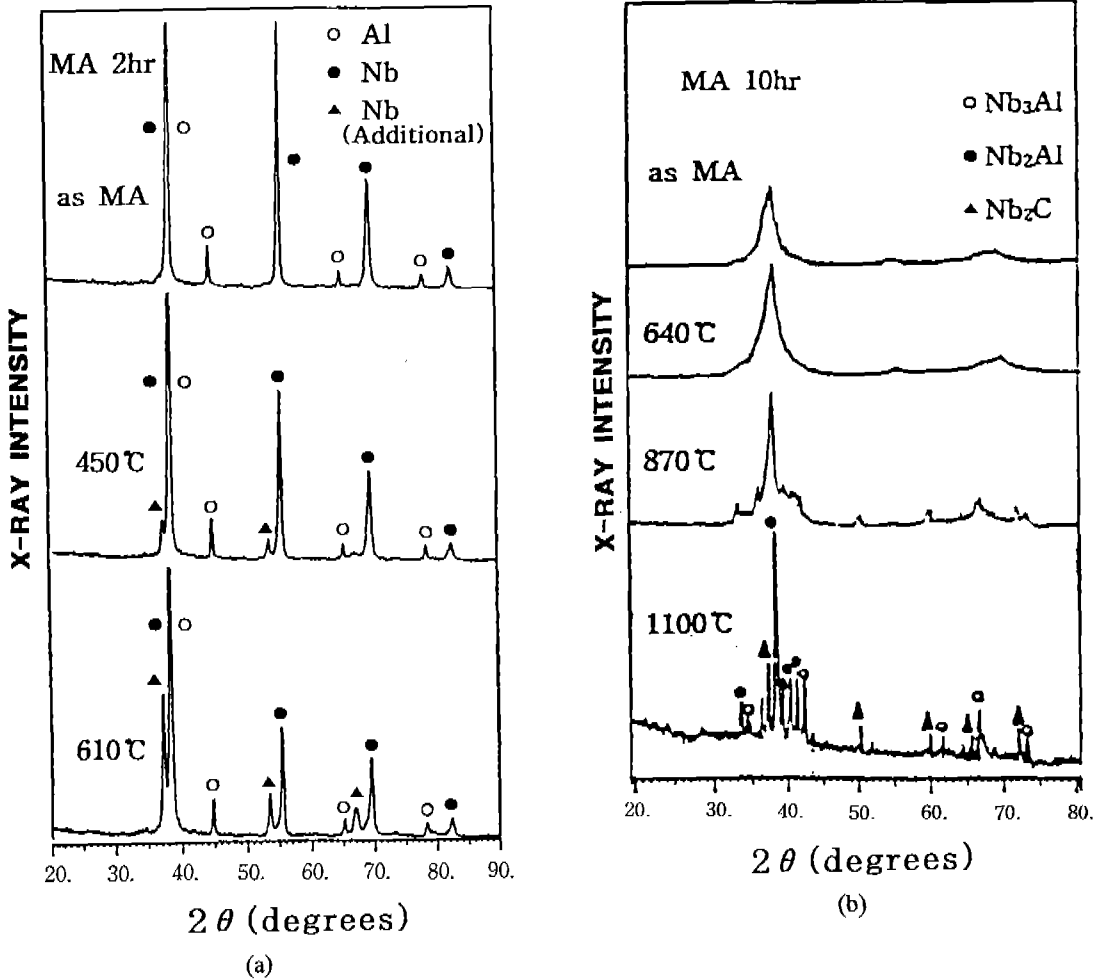


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the mechanically alloyed powders annealed at various temperatures for 2 hrs.

호확산에 의해 부분적으로 비정질화가 일어난다고 생각된다. 이러한 확산은 층상구조의 미세화로 인한 확산거리의 감소 그리고 심한 가공으로 생긴 많은 결함 등에 의해 촉진된다고 사료된다.<sup>6)</sup>

Park<sup>7)</sup> 등은 Al과 Nb의 조성을 변화시키면서 비정질화에 관한 실험을 행하여 비정질상의 형성범위가 60~90 wt% Nb라고 보고되고 있으나, 본 실험 과정과 실험조건들이 상이하여 다소 확장된 범위에서 비정질상이 형성되고 있음을 알 수 있다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 MA시간이 경과함에 따라 Nb 및 Al결정의 회절 peak들은 강도가 감소하는 반면에 폭이 증가하는 line broadening 현상이 나타나고

있음을 볼 수 있는데, 이것은 일반적으로 X-선 회절 peak의 broadening 현상은 시료내에 strain이 증가하거나 결정립의 크기가 작아질 때 나타나는 현상으로 MA시간이 경과할수록 분말내에 strain이 축적되고 있거나 결정립의 크기가 점점 작아지고 있으며 또는 이 두 현상이 동시에 일어나고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 기계적 합금화에 따른 상변화거동을 조사하기 위해 Nb-25at%Al 조성 혼합 분말의 MA 시간 변화에 따른 열분석(DTA) 실험을 행하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 기계적 합금화를 2시간 실시한 혼합 분말의 경우 600°C 부근에서 커다란

발열 peak가 관찰되고 그후 MA 6시간 이후부터의 열분석곡선은 2개의 발열 peak가 나타나고 있다. 아울러 600°C 부근에서 나타나는 1차 peak는 큰 발열 반응을 나타내며 850~930°C 사이에서는 보다 sharp한 발열 peak를 보여주고 있다.

각 발열 peak가 어떤 반응을 나타내는가를 검토하기 위해 MA 2시간 시료를 반응 개시전 450°C와 반응이 충분히 진행되었으리라고 생각되는 610°C에서 2시간 열처리를 행하였으며, 2개의 발열 peak가 나타난 MA 10시간 시료를 1차 반응이 일어났다고 생각되는 640°C에서 2시간 동안 열처리를 하였으며, 아울러 sharp한 두번째 발열 peak를 조사코자 2차 반응이 완료되었다고 생각되는 870°C에서 2시간 동안 열처리를 행한 시료들의 XRD 결과를 그림 5에 나타내었다.

MA 2시간 시료는 기계적 합금화만 행한 X-선 회절 peak와 발열 peak 전(450°C)과 후(610°C)에서 열처리한 X-선 회절 peak를 비교한 결과 큰 차이는 발견할 수 없었으나, 610°C에서 2시간 열처리한 시료는 Nb 주 peak 부근의 저각도쪽에 새로운 peak들이 관찰되었다. 이 새로운 peak들은 Nb에 대응되는 peak들이라고 추측되어지나 이러한 현상들은 추후 자세한 연구 검토가 필요하리라 생각된다.

또한, MA시간이 증가하여 MA 10시간 시료의 X-선 회절 pattern을 관찰하여 보면 첫번째 발열 peak인 640°C에서 2시간, 870°C에서 2시간 열처리한 X-선 회절 peak는 열처리를 행하지 않고 MA만 한 시료의 X-선 회절 분석 결과와 차이가 없었으며, 열분석자료에서 sharp하게 나타난 두번째 발열 peak의 온도에서 열처리한 후 X-선 회절 peak를 분석하여 보면 준안정 혹은 불완전한 Al-Nb 반응 계면 내지는 복합분말내에서 후속 열적 효과에 의해 보다 안정한 많은 양의 Nb<sub>3</sub>Al 금속간 화합물상이 형성됨에 따른 발열 peak로 사료된다.

따라서 MA 10시간 시료의 열분석자료에 나타난 첫번째 발열 peak는 준안정상 생성시에 도입된 과잉 strain이 온도가 높아지면서 제거되는 구조적 이완 (structural relaxation) 반응이며, 두번째 peak는 준안정상의 결정화 반응을 나타냄을 알 수 있었다. 그림 5(b)에 나타낸 MA 10시간 열처리한 X-선 회절 pattern을 관찰하여 보면 Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al상과 Nb<sub>2</sub>C이 혼합하여 있는 것으로 생각되며 즉, 두번째 발열

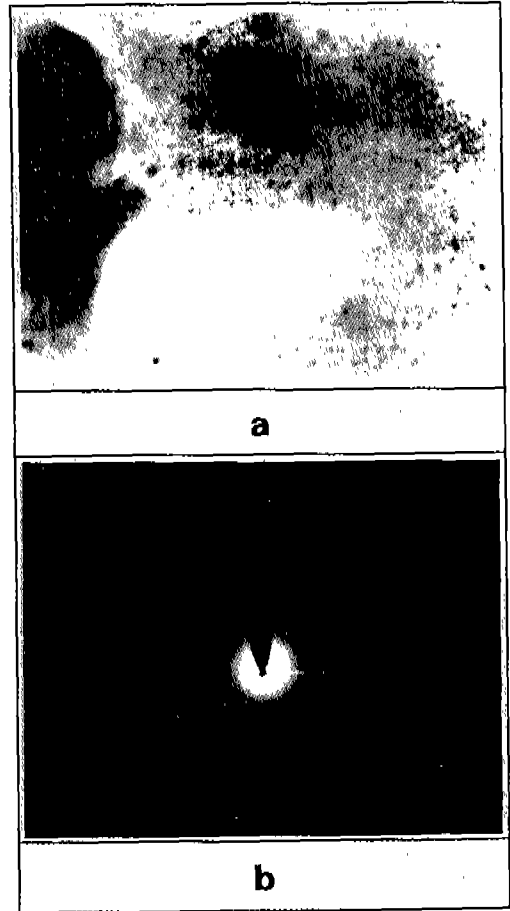


Fig. 6. Transmission electron micrograph of Nb-25 at%Al alloy, mechanically alloyed for 72 hr. (a) Bright field image and (b) SAD pattern.

peak는 이들 세 가지 결정상이 동시에 생성되는 결정화 반응에 의한 것으로 사료된다.

처음 원료분말의 조성비를 Nb-25 at%Al로 하여 기계적 합금화를 수행하였으므로 화학양론적으로는 Nb<sub>3</sub>Al 단상이 존재해야하나, 주조법에 의해 제조한 이 합금조성이 실온에서 Nb<sub>3</sub>Al과 Nb<sub>2</sub>Al이 존재한다고 알려져 있으며 본 결과도 이것과 일치함을 알 수 있다.

아울러 그림 4의 열분석자료를 검토하여 보면, MA 6시간부터 나타나고 있는 2개의 발열 peak 중 첫번째 peak는 기계적 합금화 시간이 증가하여도 발열반응이 일어나는 온도에는 큰 변화가 없으나 두번째의 sharp한 발열 반응의 peak는 MA시간의 증가에 따라

고온측으로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 이는 기계적 합금화 시간이 길어지면 분말내의 축적 energy가 증가함으로 인하여 결정화하는데 적은 열에너지를 필요로 하므로 낮은 온도에서 결정화가 일어날 것으로 예상되나, 오히려 결정화 온도가 증가하는 것은 결정화에 많은 열 energy를 필요로 하기 때문이다. 즉 기계적 합금화시 축적된 energy 량은 많다고 할지라도 MA시간이 증가할수록 결정립의 미세화에 따른 분말 상호간의 균질화는 증가하나, 비정질상의 양이 증가함에 따라 이것이 결정화하기 위하여는 보다 많은 energy를 필요로 하기 때문에 결정화 온도가 MA시간이 길어짐에 따라 고온측으로 shift한 것으로 사료된다.<sup>8,9)</sup>

한편, 기계적 합금화에 따른 혼합분말의 비정질화를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용하였으며, MA 72시간 복합분말의 투과전자현미경의 bright-field와 selected-area diffraction(SAD) pattern 사진을 그림 6에 나타내었다.

Bright-field image에서 볼 수 있듯이 결정질 형태를 볼 수 없는 거의 비정질 조직을 관찰할 수 있으며, SAD pattern에서도 어떤 위성링을 갖지 않는 broad halo ring pattern인 것으로 보아 비정질 상태임을 확인할 수 있었다.

이상의 실험결과를 통해 MA시 분말이 겪게 되는 과정은 다음과 같을 것으로 생각된다.

기계적 합금화 과정중 미세한 혼합상이 형성됨에 따라 상호계면적의 증가에 의한 계면 에너지의 증가와 심한 변형에 의한 탄성에너지의 축적으로 인해 혼합분말의 에너지 상태가 증가하게 된다. 따라서 이때 혼합분말의 자유에너지와 열역학적 준평형상인 비정질상의 자유에너지 차에 의하여 주어지는 반응 구동력 증가로 인하여 비정질상이 형성된다고 사료되며, 비정질상의 분말을 열처리하면 후속 열적효과에 의해 첫번째 발열 peak에서는 불안정한 분말의 안정화와 고에너지 불필에 의해 시료내에 축적된 응력완화(stress relief)가 일어나고 두번째 발열 peak에서는 보다 낮은 자유에너지 상태의 결정상으로 변태하기 위하여 에너지 장벽을 넘을 수 있는 충분한 열에너지가 공급되어 안정한 결정상인 Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>C 등이 형성되는 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

순수한 결정질 Nb와 Al분말을 원료 분말로 하여 기계적 합금화법에 의한 Nb-25 at%Al 조성분말을 MA시간에 따른 합금화 진행 과정과 상변화 거동에 관하여 조사 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분말의 형상 및 미세조직 관찰 결과 분말의 기계적 합금화는 일반적인 합금화 과정과 마찬가지로 MA시간에 따라 초기단계, 압접주도단계, 등축입자 형성 단계, 불규칙한 방향의 압접단계 및 정상상태의 5단계로 진행됨을 확인하였다.

2) 열분석(DTA) 결과, MA 2시간에서는 600°C를 중심으로 존재하는 커다란 발열 peak는 응력완화(stress relief)로 생각되어지고, 아울러 MA 6시간 이후에는 2개의 발열 peak가 나타나고 있으며 이 분말의 열처리에 따른 XRD 분석결과 첫번째 발열 peak는 구조적 이완(structural relaxation) 반응이며 두번째 발열 peak는 결정화 반응에 의해 Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>2</sub>C 등이 생성되는 것으로 사료된다.

3) 기계적 합금화 시간이 증가할수록 분말상호간의 균질화가 증가하나, 비정질상의 양이 증가함에 따라 결정화 온도가 증가함을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. J. S. Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970) 2943
2. J. S. Benjamin: Sci. Amer., **40** (1976) 234
3. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **431** (1983) 1017
4. R. B. Schwars, R. R. Petrich and C. K. Saw: J. Non-Cryst. Solids, **76** (1985) 281
5. J. S. Benjamin and J. E. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929
6. J. S. Benjamin and R. D. Schelleng: Metall Trans., **A12** (1981) 1827
7. Y. H. Park, H. Hashimoto and R. Watanabe: Jpn Soc. Adv. Sci., **3**(4), (1991)
8. M. S. El-Eskandarany, K. Aoki and K. Suzuki: Appl. Phys., **71**(6) (1992) 2924
9. M. S. El-Eskandarany, K. Aoki and K. Suzuki: Scripta Metall. Mater., **25** (1991) 1695