Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 7, No. 2, 2000

기계적 합금화에 의한 비정질 $Cu_{55}Ti_{45}$ 분말의 제조 및 성형

김도용 · 윤우영
고려대학교 금속공학과

Fabrication and consolidation of amorphous $Cu_{55}Ti_{45}$ powders by mechanical alloying

Do Young Kim and Woo Young Yoon
Division of Material Sci. and Eng., Korea University, Seoul, 136-701, Korea
(Received March 6, 2000)

Abstract The $Cu_{55}Ti_{45}$ system was effectively mechanically-alloyed using a pulverizer. Noncrystallinities of the powders were characterized by TEM, X-ray and DSC. The amorphous powders were consolidated without losing their noncrystallinities. The consolidating conditions keeping a non-crystalline were obtained by building a TTT diagram of the amorphous powders. The microhardness of the crystalline and bulk amorphous alloys are also compared.

1. 서 론

기계적 합금화는 두 가지 이상의 금속 혼합물들이 외부에서 가해주는 기계적 에너지에 의해 서로간의 지속적인 압접과 파괴로써 용융상태를 거치치 않고도 합금화가 되는 공정을 말한다. 초내열 합금에서 γ' 석출강화와 미세산화물 분산강화효과를 동시에 얻기 위해 Benjamine 등[1,2]에 의해 고안된 기계적 합금화는 Cu-Pb계 등과 같이 용융시 액상이 서로 분리되는 합금계나 융점차가 커서 기존의 용융 방법으로는 제조가 어려운 합금계의 합금화를 가능케 한다. 또한, 비평형 반응공정으로서 비정질분말, nano결정립 분말 등을 제조할 수 있으며 그 응용범위가 계속 확대되고 있다.[3,4] 기계적 합금화에 의한 비정질화는 Koch등[5]에 의해 Ni-Nb 계에서 비정질 합금분말의 제조가 가능하다는 연구결과가 발표된 이후 많은 연구가 진행되어 왔으나 아직 확실한 생성기구가 확립되지는 못한 상태이다. 일반적으로 지속적인 압접과 파괴에 의해 생성되는 매우 미세한 층상구조에서의 상호확산과 합금화시 도입되는 과잉의 격자결함 등의 복합작용에 의해 비정질화가 진행되는 것으로 설명되며 보통 2원계 합금의 경우 구성원소간에 큰 음의 혼합엔탈피를 갖고 한 원소의 확산이 상대 원소의 확산에 비해 상당히 클 때 비정질 형성이 용이하다. 또한 2원계의 경우 1 : 1의 원자비 조성을 중심으로 하여 비교적 넓은 조성에서 비정질의 형성이 가능하며 이는 기존의 급속냉각법에 의한 비정질상 생성영역보다 넓은 것으로 알려져 있다.[6,8] 비정질 금속은 결정질 금속과 근본적으로 다른 원자구조를 갖는 연유로 그 물성 또한 결정질 금속과는 다르다. 보통 결정질 금속에 비해 우수한 기계적, 전자기적, 화학적 성질을 가지고 있으나[9] 일반적인 비정질 제조방법인 급속냉각법이나 sputtering의 경우 생산품의 모양이 리본, 와이어, 분말, 박막 등 이어서 재료의 실제 적용에 있어서 형태상의 제약이 따라 왔다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 explosive compaction, warm extrusion, high hydrostatic pressure consolidation, powder rolling consolidation 등의 여러 방법으로 또한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이 경우 급속응고법에 의해 제조된 리본을 다시 파쇄하여 분말을 만드는 과정이 필요하고 이 과정 중 분말표면이 산화되는 등의 문제점이 있어 직접 비정질 분말을 만들고 이를 성형하여 완제품으로 만든 것이 실제 많이 사용되고 있다.[10-14] 이 때 성형체가 비정

질 분말에서의 기계적 특성을 잃어버리면 안되므로 성형중의 성형거동이나 적절한 성형조건(압력, 온도, 유지시간 등) 등을 선택하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 비교적 비정질 형성능이 우수하다고 알려진 Cu-Ti계[15,16]를 선택, pulverizer를 이용하여 기계적 합금화 함으로서 비정질 합금분말을 제조하였다. 비정질상과 결정상간의 기계적 성질의 차이를 알아보기 위해 vacuum hot pressing법으로 비정질분말의 bulk화를 시도하였다. 비정질분말의 성형에 있어서 가장 중요한 점은 성형중 결정화가 유발되지 않아야 한다는 점이다. 따라서 합리적인 성형공정조건을 선택하기 위해 비정질 상에서 결정상으로의 상변태시 온도 및 시간의존도인 TTT (Time-Temperature-Transformation) diagram을 작성하여 적절한 성형조건을 설정하였다. 또한 비정질 성형체의 기계적 특성을 알아보기 위하여 미소경도를 측정하였고 동일조건에서 제조된 성형체를 결정화시킨 후의 물성치와 비교하였다.

2. 실험방법

기계적 합금화

본 실험에서는 기계적 합금화장치로서 pulverizer를 사용하였다. 기존에 많이 사용되어온 기계적 합금화 방법인 ball milling의 경우 ball-powder-ball type이 형성되어 파괴와 압접에 의해 합금화가 진행되는 반면에 pulverizer에서는 pestle-powder-bowl type이 이루어지게 되어 강한 전단 응력과 semi-rolling의 효과로 분말간의 압접과 파괴가 일어나 합금화가 진행된다. 그러므로 pulverizer는 기존의 다른 합금화 방법과는 달리 기계적 합금화에 필요한 에너지를 정량화 할 수 있고, 합금화 또한 투입에너지에 비하여 매우 효과적으로 수행됨이 보고되었다.[17] 원료 분말은 Cu 분말(순도 99.9%, 입도 -325 mesh)과 Ti분말 (순도 99.9%, 입도 -100 mesh)을 사용하였다. 각 원료분말을 Cu55Ti45조성(at%)으로 총량이 2 g이 되도록 칭량화한 후, 99.999% 순도의 Ar gas 분위기로 유지되는 glove box 내의 pulverizer에 장입하였다. pulverizing 시간은 10분, 30분, 1시간, 3시간, 6시간, 9시간, 12시간, 15시간, 18시간으로 하였고 각각의 시간대 별로 분말을 채취하여 특성측정에 사용하였다.

특성분석

기계적 합금화에 의해 제조된 합금분말의 비정질상 형성여부와 성형된 시편의 비정질 유지여부를 알아보기 위해 X선 회절실험을 행하였다. CuKα X선 (λ=1.5418Å)을 사용하여 수행되었고 가속전압과 전류는 각각 35 kV와 15 mA였다. X선의 강도는 연속주사법으로 회절각 2θ = 30°에서 100°까지 분당 4°의 속도로 측정하였다. 제조된 합금분말의 생성된 상을 확인하기 위하여 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 분말을 증류수에 넣고 초음파를 이용하여 서스펜션을 만든 후 이것을 주사기로 Cu micro-grid위에 떨어뜨린 다음 filter paper에서 건조시켰다. 그 후 진공상태에서 carbon coating을 행한 후 120 kV의 주사전압으로 관찰하였다. 광학현미경을 이용하여 pulverizing시간에 따른 분말의 미세조직 변화를 관찰하였다. 호마이카를 이용하여 마운팅한 후 연마를 하였고 불산(HF)으로 약 10초간 부식을 행하였다. 분말의 morphology와 성형된 시편의 조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경을 이용하였다. 분말의 morphology는 알루미늄기판 위에 양면 테이프를 이용하여 분말을 부착시킨 후 gold coating을 하여 관찰하였으며 성형된 시편의 경우에는 표면을 연마한 후 바로 관찰하였다. 합금분말의 입도분포를 조사하기 위하여 침전법(sedimentation method)으로 입도분석을 실시하였다. 이 때 용매로는 ethanol을 사용하였다. 기계적 합금화에 의해 제조된 합금분말의 결정화 거동을 알아보기 위해 시차주사열분석기를 이용하였다. α-alumina를 표준시편으로 하였고 Ar가스 분위기 하에서 10, 20, 40°C/min의 승온속도로 상온에서 700°C까지의 온도범위에서 실시하였다. 또한 DSC curve상에서 나타나는 발열 peak의 전후온도에서 소둔실험을 한 후 X선 회절분석을 행하였다. 소둔실험시 분말의 산화방지를 위해 pyrex관내에 분말을 장입한 후 진공상태로 하여 밀봉하였다.

성형(consolidation)

분말의 성형은 VHP(Vacuum Hot Pressing)를 이용하였다. 진공도는 5×10^{-3}torr로 하였고 100 MPa의 압력으로 1차 cold compaction을 행하였다. 원하는 온도에 도달했을 때 일정한 압력을 가하여 compaction을 종료하였다. mold에서 시편을 용이하게 빼내기

위한 이형제로서 boron nitride(BN)를 사용하였다. 본 실험에서는 TTT diagram을 바탕으로 하여 압력, 온도 등을 변수로 해서 성형을 실시하였다. 성형된 시편의 기계적 특성을 알아보기 위해 미소경도를 측정하였다. 하중은 0.49 N이었고 유지시간은 15초로 하였다. 시편당 12회씩 측정하여 최대, 최소치를 제외한 나머지 값을 평균하여 최종값으로 하였다. 또한 성형된 시편을 600°C에서 진공상태로 열처리 하여 결정화시킨 후 미소경도를 측정하여 비정질 상태의 시편과 경도치를 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

X선 회절실험

pulverizing시간에 따른 $Cu_{55}Ti_{45}$분말의 X선 회절 패턴을 그림1에 나타내었다. pulverizing 시간이 증가함에 따라 Cu와 Ti의 회절선의 강도가 감소하는 대신에 폭이 증가하는 line broadening현상이 일어나고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 X선 회절peak의 line broadening 현상은 시편내의 strain이 증가하거나 결정립의 크기가 작아질수록 증가하는 현상[16]으로 pulverizing시간이 증가함에 따라 분말내에 strain의 축적량이 증가하고 결정립 미세화가 일어나고 있는 것으로 사료된다. 이후 18시간에서는 잔류 결정상

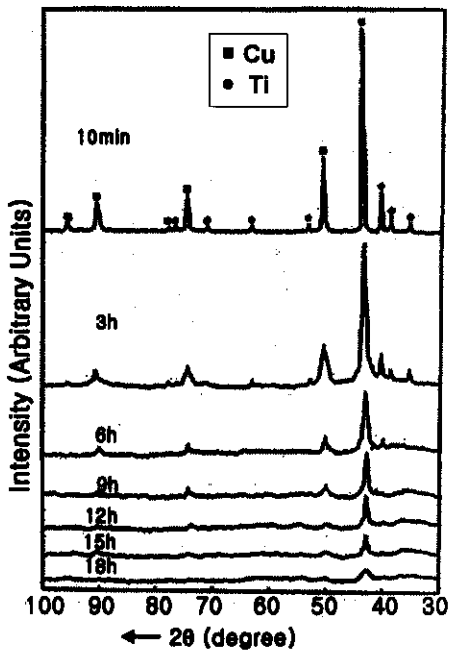

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed $Cu_{55}Ti_{45}$ powders priverixed for various times.

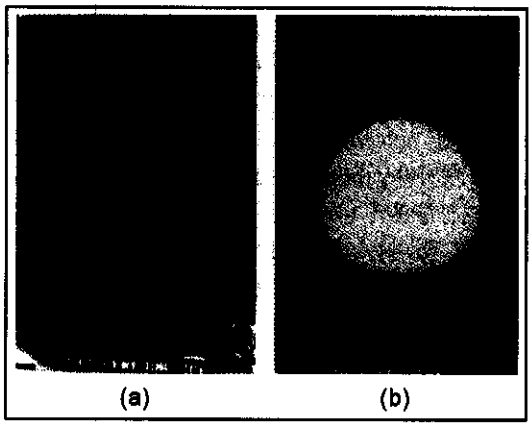

Fig. 2. Transmission elecctron micrographs of mechanically alloyed $Cu_{55}Ti_{45}$ powders milled for 18 hours. (a) Bright field image (b) Diffraction pattern

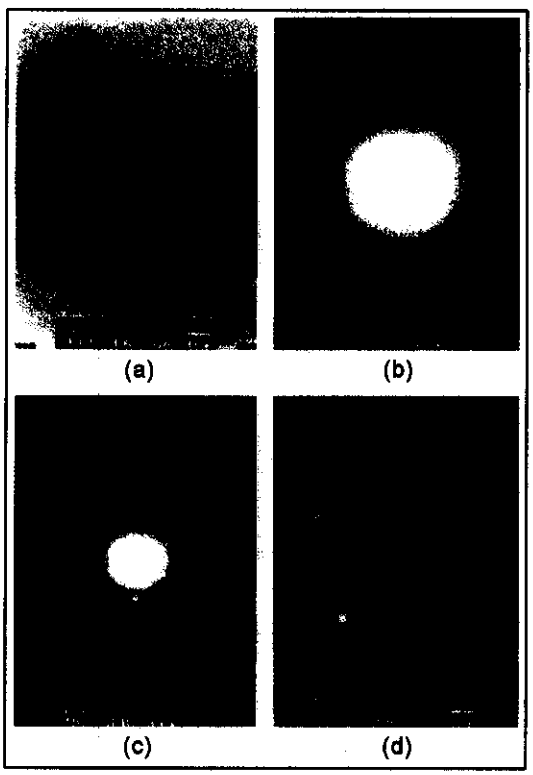

Fig. 3. Transmission electron micrographs of mechanically alloyed $Cu_{55}Ti_{45}$ powders milled for 18 hours (a) Bright field image (b) Diffraction pattern of typical powders (c) Diffraction pattern of the powder pointed at (a) (d) Dark field image.

peak가 소멸된 것으로 사료되었다.

투과전자현미경 관찰

그림 1의 X선 회절패턴이 실제로 비정질상의 생성에서 기인된 것인가를 확인하고 또 그 미세구조를 관찰하기 위하여 투과전자현미경을 관찰하였다. 그림2는 18시간 pulverizing한 분말의 투과전자현미경 사진으로 명시야상(bright-field image)에서 보이는 바와 같이 결정상에서 나타나는 독특한 contrast가 나타나지 않고 있다는 것과 diffused된 제한시야회절상(selected area diffraction pattern)을 보인다는 점으로 미루어 볼 때 pulverizing에 의해 생성된 분말이 비정질상임을 알 수 있다. 한편 간혹 다른 분말에서는 그림 3과 같은 양상을 보였다. 분말을 전체적으로 볼 때에는 (b)와 같은 제한시야회절상이 얻어져 비정질임을 확인할 수 있었으나 국부적으로 (a)의 화살표 부분에서의 제한시야회절상이 (c)와 같이 나타났으며 이 회절점으로부터 얻은 암시야상(dark-field image)이 (d)로 20~30 nm정도의 결정립이 존재함을 관찰하였다. 따라서 18시간 동안 기계적 합금화를 실시하였을 때 대부분은 비정질분말이었으나 비정질 기지내에 반응하지 않은 미세한 결정립이 존재하는 분말들도 매우 적은 양 공존함을 알 수 있었다.

분말의 미세조직 및 형상의 변화

그림 4는 pulverizing시간에 따른 분말의 미세조직 변화를 나타낸 것으로 10분 후의 광학 현미경 사진에서 볼 수 있듯이 전단응력에 의해 대부분의 분말들이 길게 늘어지는 경향을 보이며 30분이 지난 후에는 분말들이 접합과 파괴에 의해 층상구조를 형성하고 있음을 보이고 있다. 더욱 시간이 진행됨에 따라 층간간격의 크기가 지속적으로 감소되며(1시간),

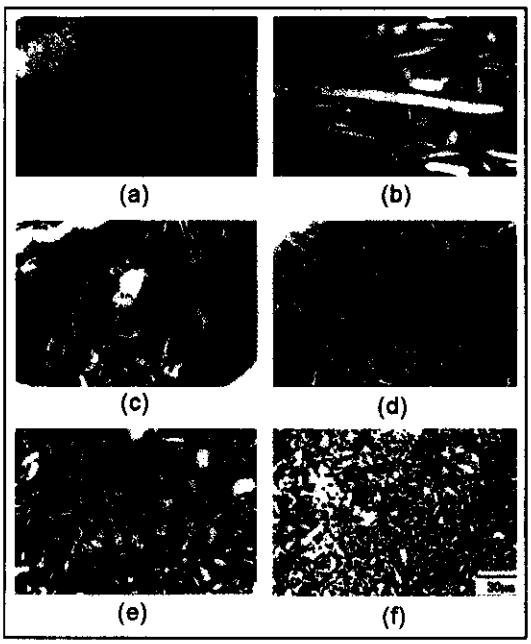

Fig. 4. Optical micrographs of mechanically alloyed Cu_{55}-Ti_{45} powders milled for various (a) mixed powder (b) 10 min (c) 30 min (d) 6 h (e) 3 h (f) 6 h.

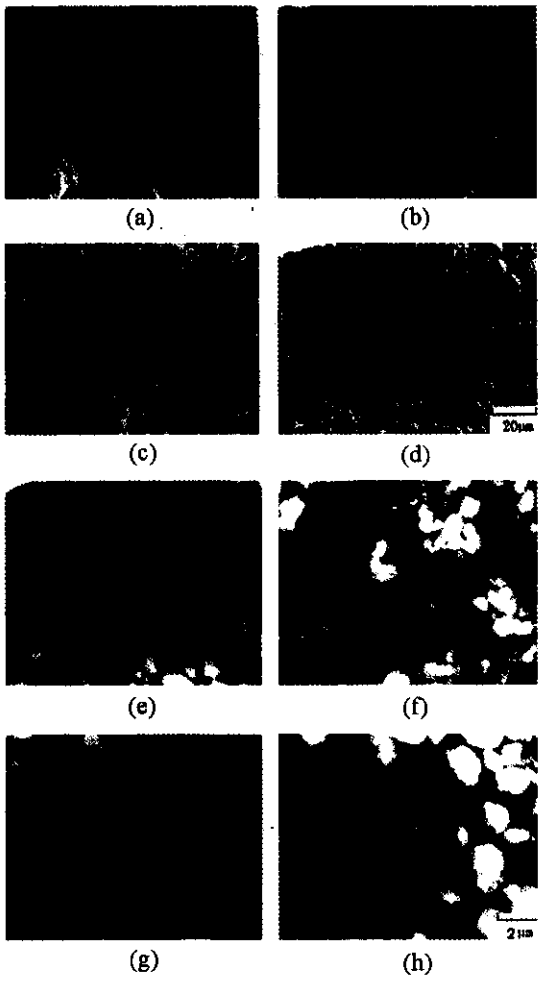

Fig. 5. Scanning electron micrographs of mechanically alloyed Cu55Ti45 powders milled for various times. (a) mixed powder (b) 30 min (c) 1 h (d) 3 h (e) 6 h (f) 9 h (g) 12 h (h) 18 h.

3시간 이후에는 광학현미경으로는 미세조직을 구별할 수 없는 양상을 보인다. 일반적으로 ball milling에 의한 기계적 합금화가 볼들간 또는 볼과 용기벽 간의 충돌에 의한 normal stress에 의해서 진행되는 것과는 달리 shear stress가 주된 힘으로 작용하는 pulverizer에서도 ball mill과 유사한 방식으로 합금화가 진행됨이 알려져있다. 이와 더불어 pulverizer에 의한 기계적 합금화시 나타나는 특징은 합금화 시간이 진행됨에 따라 ball milling에 의한 것보다 분말의 크기가 크게 감소한다는 점이다.[17] 그림 5는 각 시간대 별 분말의 형상을 나타내는 주사전자현미경 사진으로 전단응력에 의한 강한 shear fracture와 semi-rolling효과에 의해 불규칙한 모양의 원료분말들이 판상형태로 바뀌고 pulverizing이 계속 진행됨에 따라 지속적인 압접과 파괴에 의해 분말들이 계속 작아지며 구형에 가까운 형상을 가짐을 볼 수 있다. pulverizer를 이용한 자세한 MA기구의 특성은 다른 곳에 이미 발표하였다.[17]

입도분석

pulverizer에 의한 기계적 합금화에 있어서 지속적인 분말의 크기 감소를 좀 더 자세히 알아보기 위해 입도분석을 실시하였으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보듯이 6시간의 경우에는 10 μm 이하의 크기를 갖는 분말이 전체의 50%정도를 차지하고 있으며 18시간 pulverizing한 경우에는 80%이상을 차지함을 알 수 있다. 또한 12, 18시간의 경우 1 μm이하의 분말이 각각 20, 30%정도 차지하고 있는 것을 볼 때 pulverizer에 의한 기계적 합금화는 기존의 합금화 방법에 비해 상당한 입도감소 효과를 가지고 있음을 확인하였다.

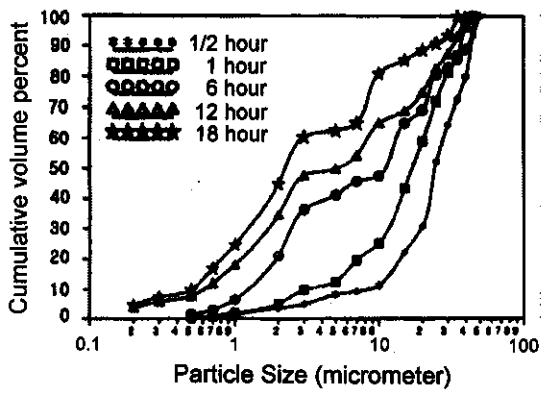

Fig. 6. Sixe distribution of mechanically alloyed $Cu_{55}Ti_{45}$ powders milled for various times.

열분석 및 소둔실험

비정질상은 열역학적으로 준안정상태이므로 임의의 어떤 온도이상에서는 에너지장벽을 극복할 수 있는 열에너지를 얻어 결정상으로 상변태를 일으키게 된다. 그림 7은 합금화된 분말을 20 K/min의 승온속도로 열분석을 실시한 결과로 DSC curve상에서 날카로운 발열 peak을 보이는데 이 peak가 어떤 반응을 나타내는가 알아보기 위하여 420°C와 600°C에서 각각 1시간 동안 진공 열처리를 하였다. 열처리 후 변화한 상을 확인하기 위하여 X선 회절실험을 행하였고 그 결과를 그림8에 나타내었다. 그림 8에서 알 수 있듯이 420°C에서 열처리한 분말은 그림 1의 18시간 pulverizing한 분말의 pattern과 유사한 반면 600°C에서 열처리한 분말의 경우에는 여러 금속간 화합물들이 혼합된 결정질상들의 회절선이 발견되었다. 따라서 DSC curve상의 발열 peak는 비정질상의 결정화 반응을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 그림 7에서 thermogram을 조사하여 결정화 peak의 발열량을 비교하여 보면 18시간 pulverizing한 분말의 경우 12시간 pulverizing한 분말에 비해 발열량의 증가를 보였으나 15시간 pulverizing한 분말에 비해 발열량

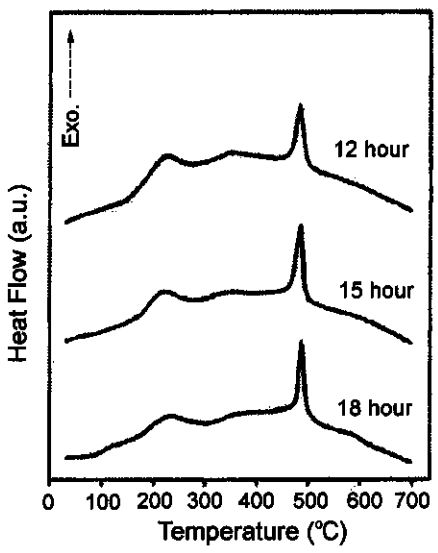

Fig. 7. DSC curves of mechanically alloyed $Cu_{55}Ti_{45}$ powders milled for various times.

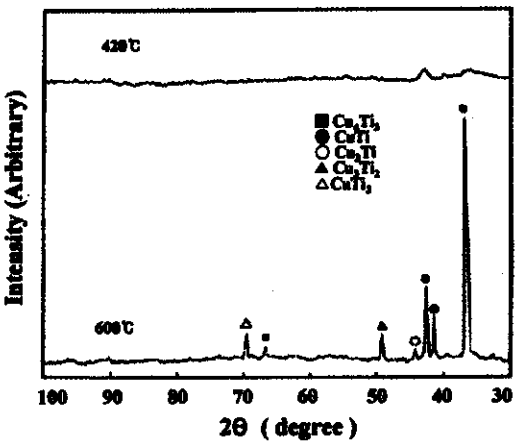

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of pulverized $Cu_{55}Ti_{45}$ powders annealed for 1 hour at 420°C and 600°C respectively.

의 증가가 거의 없는 것으로 보아 비정질화는 15시간에서 18시간 사이에서 완료되는 것으로 사료되었다. Pulverizing에서 비정질분말의 생성에 필요한 투입에너지양 및 에너지 전달기구는 다른 곳에 발표하였다.[17]

성형조건 결정

비정질 합금분말의 성형에 있어서 가장 중요한 것은 일단 성형시 결정상이 형성되지 않아야 한다는 점이다. 따라서 성형시 성형체의 치밀화 정도를 결정하는데 중요한 변수중 일부인 온도와 압력유지시간의 적절한 선택을 위하여 비정질 합금의 결정화 거동을 온도와 시간을 변수로 하여 고찰하였다. 비정질 합금을 어떤 일정온도로 가열할 때 결정화하는데 까지 걸리는 시간(t)이 다음의 아레니우스식을 따른다고 가정하면 온도와 그 온도에서 결정화에 필요한 시간과의 관계를 얻을 수 있다.[12]

$t = t_0 \exp(-E/RT)$

t_0 : time constant (min)

E : activation energy (J/mol)

R : gas constant

T : temperature (K)

이 때 결정화에 필요한 활성화에너지와 시간상수값은 승온속도를 각각 10, 20, 40 K/min으로 하여 얻은 결정화온도값들을 가지고(그림 9) 다음의 kissingner

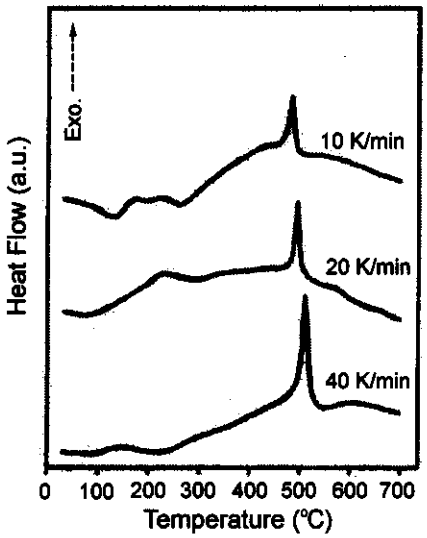

Fig. 9. DSC curves of pulverized $Cu_{55}Ti_{45}$ powders with different heating rates.

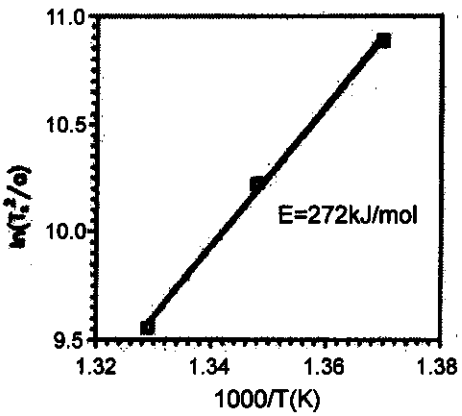

Fig. 10. Kissinger's plot of the crystallization temperature measured at different heating rates.

식19)을 이용하여 구하였다.(그림 10)

$\ln(T_x^2/\alpha) = \ln(t_0E/R) + E/RTx$

Tx : crystallization temperature (K)

α : heating rate (K/min)

활성화에너지와 시간상수 값은 각각 272 kJ/mol, 2.3×10^{-19} min이었고 이 값을 이용하여 아레니우스식을 plot한 결과를 그림 11에 나타내었다. 직선의 좌측은 비정질 영역을 우측은 결정질영역을 나타내며 직선은 비정질의 결정화 시작선을 의미한다. 본 실험에서는 결정화가 유발되지 않는 적절한 성형조건으로써 온도와 온도유지 시간을 각각 420°C, 1시간으로 하

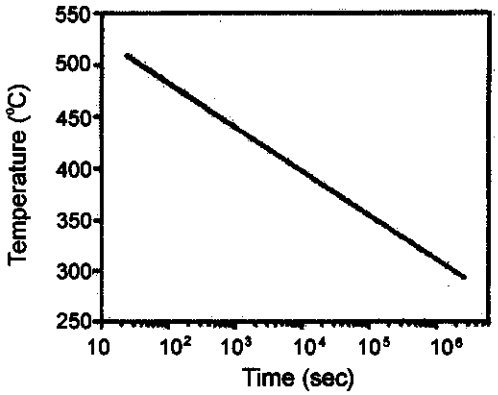

Fig. 11. TTT diagram for crystallization of amorphous $Cu_{55}Ti_{45}$ alloy.

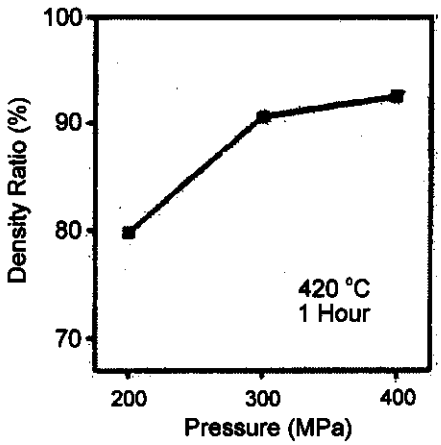

Fig. 12. Effect of the applied pressure on the density ratio of the $Cu_{55}Ti_{45}$ disk.

였다.

Vacuum Hot Pressing

그림 11의 TTT diagram을 근거로 하고 VHP장치를 이용하여 420°C에서 1시간 동안 성형한 시편의 상대밀도를 압력을 변수로하여 그림 12에 나타내었다. 그림 12에서 알 수 있듯이 압력이 증가함에 따라 성형체의 상대밀도값이 증가하였으며 400 MPa에서 92.5%였다. 그림 13은 420°C에서 1시간 동안 성형한 시편의 X선 회절패턴으로 비정질상을 유지하고 있음을 확인하였다.

또한 성형체의 치밀화에 대한 온도효과를 알아보기 위하여 성형 압력을 일정하게 하고 온도를 변화시켜가며 성형을 실시하였는데 그림 14에서 알 수

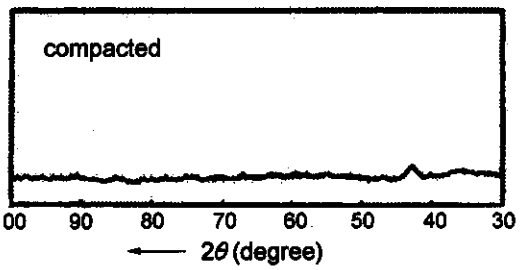

Fig. 13. X-ray diffraction pattern of compacted $Cu_{55}Ti_{45}$ disk at 420°C and 400 MPa for 1 hr.

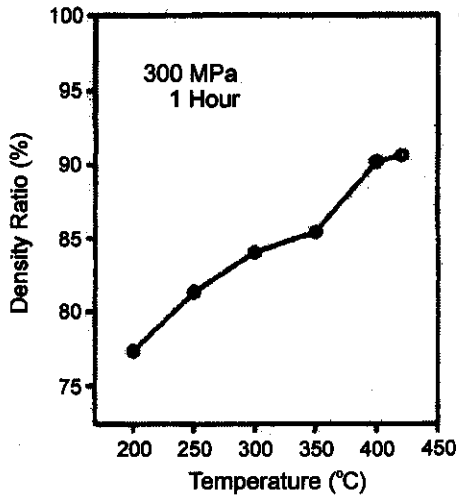

Fig. 14. Effect of the applied temperature on the density ratio of the $Cu_{55}Ti_{45}$ disk.

있듯이 온도가 올라감에 따라 상대밀도가 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 특히 400°C 이상에서 상대밀도의 증가가 큼을 볼 수 있는데 이는 결정화온도에 가까워짐에 따라 점성이 저하되는 비정질 합금의 특성에 기인된 것이라 사료된다.

미소경도 측정

VHP방법으로 제조된 비정질 $Cu_{55}Ti_{45}$ 성형체의 기계적 물성을 알아보기 위하여 미소경도를 측정하였다. 그림15에 420°C에서 1시간 동안 400 MPa로 성형된 시편을 나타내었다. 비정질 성형체가 동일 조성의 결정질상과 기계적 물성이 어떻게 차이가 나는가 알아보기 위하여 비정질 성형체를 결정화시켜 미소경도를 측정하였고 그 결과를 그림 16에 비교하였다. 그림에서 보듯이 압력이 증가할수록 비정질 성형체의 경도치는 증가하였고 결정질 성형체의 경도치

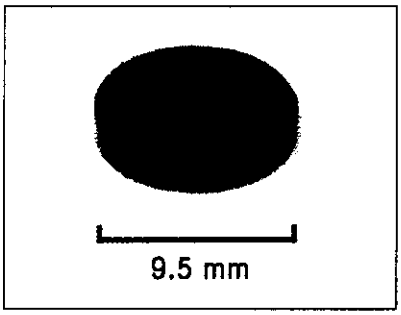

Fig. 15. The shape of the $Cu_{55}Ti_{45}$ alloy sintered at 420°C and 400 MPa for 1 hr. It was used for microhardness tests.

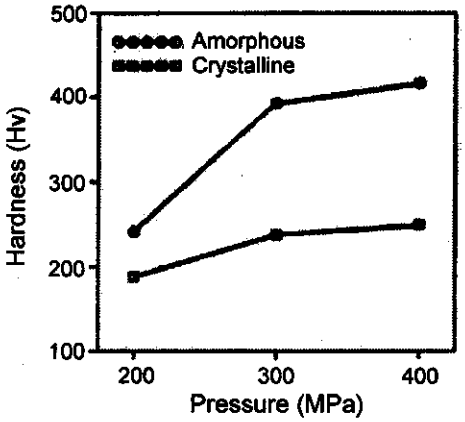

Fig. 16. The microhardness differences between the amorphous and crystalline $Cu_{55}Ti_{45}$ disks sintered at various pressure conditions.

도 증가하였는데 결정질 성형체의 경우에 비해 약 1.5배 정도 높은 미소경도값을 나타냄을 알 수 있었다. 즉 비정질을 유지하고 성형체를 제조하였을 때 결정질에서 보다 훨씬 우수한 기계적 성질을 기대할 수 있으며, 그 정도는 성형조건에 따라 달라짐을 알 수 있다.

5. 결 론

1. $Cu_{55}Ti_{45}$분말의 pulverizer를 이용한 기계적 합금화는 ball mill을 이용한 기계적 합금화와 유사하게 진행되었으며 비정질상 생성에는 X선 회절실험과 열분석실험 결과 약 18시간 정도 소요되었다.

2. 비정질 분말의 DSC thermogram을 이용하여 TTT diagram을 작성하고 이로부터 최적 성형조건을 도출하였다. 성형조건은 결정화가 일어나기 전 까지는 압력과 온도가 높을수록 성형체의 밀도가 증가하였다.

3. 성형된 시편의 미소경도 측정시 압력이 증가할수록 경도치도 증가하였고 동일 조성의 결정화된 시편에 비해 약 1.5배 높은 경도값을 나타내었다.

후 기

본 연구는 고려대학교의 '98 교내 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. S. Benjamin and T. E. Volin : Metall. Trans., **5** (1974) 1929
2. J. S. Benjamin and : Sci. Am., **40** (1976) 234
3. R. Sundaresan and F. H. Froes : J. Metals, Aug. (1987) 22
4. F. H. Froes : J. Metals, Jan. (1989) 25
5. C. C. Koch, O. B. cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough : Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017
6. R. B Schwarz and W. L. Johnson : Phys. Rev. Lett., **51** (1983) 415
7. E. Hellstern and L. schultz : Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 124
8. R. B. Schwarz and P. Nash : J. Metals, Jan (1989) 27
9. F. E. Luborsky : amorphous Metallic Alloys, Butterworths (1983)
10. C. F. Cline and and R. W. Hopper : Scr. Metall., **11** (1977) 1137
11. L. E. Murr, S. Shankar, A. W. Hare and K. P. Staudhammer : Scr. Metall., **17** (1983) 1353
12. P. H. Shingu : Mat. Sci. Eng., **97** (1988) 137
13. Y. Kawamura, M. Tagagi, M. Senoo and T. Imura : Mat. Sci. Eng., **98** (1988) 415
14. Y. Kawamura, M. Tagagi, M. Akai and T. Imura : Mat. Sci. Eng., **98** (1988) 449
15. C. Politis and W. L. Johnson, J. Appl. Phys., **60** (1986) 1147
16. E. Hellstern and L. Schultz, Mat. Sci. Eng. **93** (1987) 213
17. W. S. Lee, S. C. Kim, W. Y. Yoon and S. I. Kwon : J. Korean. Inst. Met & Mater. **34**(7). (1996). 886
18. B. D. Culity : Elements of X-ray diffraction, 2nd (1978)
19. H. E. Kissinger : Anal. Chemi., **29** (1957) 1702