

기계적합금화법에 의해 제조된 NiAl 나노금속간화합물 소결체의 인성 및 제진특성

안인섭 · 김형범 · 김영도* · 김지순**
경상대학교 재료공학부 및 생산기술연구소
*한양대학교 재료공학부
**울산대학교 재료공학과

Toughness and Damping Properties of Nanostructured Ni-Al Alloys Produced by Mechanical Alloying Methods

Ahn In Shup, Kim Hyung Bum, Kim Young Do* and Kim Ji Soon**
Division of Materials science and Engineering & RIIT
Gyeongsang National University, Chinju, Kyeongnam 660-701, Korea
*Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea
**Department of Materials Engineering, Ulsan University, Ulsan, Korea
(Received July 10, 2000)

Abstract NiAl alloy powders were prepared by mechanical alloying method and bulk specimens were produced using hot isostatic pressing techniques. This study focused on the transformation behavior and properties of Ni-Al mechanically alloyed powders and bulk alloys. Transformation behavior was investigated by differential scanning calorimeter (DSC), XRD and TEM. Particle size distribution and microstructures of mechanically alloyed powders were studied by particle size analyzer and scanning electron microscope (SEM). After 10 hours milling, XRD peak broadening appeared at the alloyed powders with compositions of Ni-36at%Al to 40at%Al. The NiAl and Ni₃Al intermetallic compounds were formed after water quenching of solution treated powders and bulk samples at 1200°C, but the martensite phase was observed after liquid nitrogen quenching of solution treated powders. However, the formation of Ni₃Al intermetallic compounds were not restricted by fast quenching into liquid nitrogen. It is considered to be caused by fast diffusion of atoms for the formation of stable β (NiAl) phase and Ni₃Al due to nano sized grains during quenching. Amounts of martensite phase increased as the composition of aluminium component decreased in the Ni-Al alloy, which resulted in the increasing damping properties.

1. 서 론

Ni-Al 합금은 높은 열전도도와 양호한 고온 강도 및 우수한 내산화성과 내식성을 가지고 있다. 특히 Ni함량이 높은 NiAl계 합금으로 β (NiAl)+ γ (Ni₃Al) 조직을 갖는 고온 구조용 재료로 크게 각광을 받고 있다.¹⁾ Ni-Al합금은 형상기억효과가 B2(CsCl)구조를 갖는 Ni함량이 많은 조성에서 냉각시 정방형으로 바뀌는 마르텐사이트 변태에 의한 것으로,²⁾ 화학양론

적 조성에서는 이러한 변태가 발생하지 않으며, 니켈량이 63-68 at%인 이원계 합금에서 마르텐사이트 변태가 일어나는데 니켈량이 68%까지 증가함에 따라 변태온도가 700°C까지 증가한다고 보고되었다.^{3,4)} NiAl계는 값이 저렴하고 TiNi 합금계와 같이 쌍정형 제진특성을 보이며 형상기억변태온도가 높다는 점에서 고온용 제진합금으로 매우 유리하다.

그러나 NiAl합금을 고온용 형상기억합금 또는 제진합금으로 이용하기가 어려운 단점은 가공이 어렵

고 상의 불안정성 때문이다. 따라서 NiAl합금의 연성과 가공성을 향상시킬 목적으로 Mo, Fe, Ga, Co 등의 제3원소 첨가하는 방법과⁵⁻⁷⁾ 입자미세화시키는 연구가 진행되어왔다. 그러나 Al-Ni합금에 제3원소를 첨가하면 인성은 향상시킬 수 있으나 마르텐사이트의 변태온도를 저하시켜서 고온에서의 제진특성을 저하시킬 수 있으므로 제3원소를 첨가하는 것보다는 입자미세화에 의해 인성향상을 시키는 것이 더 바람직한 방법이라고 생각된다. 보고된 바에 의하면 통상적인 주조법으로 제조한 NiAl합금은 결정립이 조대하고 기계적 성질은 취약하지만⁸⁾ Al-Ni 주조체를 고온 압출하여 얻은 50 μm 의 결정립을 가진 합금의 인장 연성이 주조체의 연성보다 4-5%증가하여 결정립 미세화에 따른 가공성 향상이 나타났다.⁹⁾ 결정립 미세화를 위해서는 주조체를 2차로 가공하지 않아도 되는 급냉응고법이나 분말야금법이 많이 이용되는데,¹⁰⁾ 최근에는 기계적합금화방법으로 여러 가지 합금계에서 나노크기의 결정립분말을 제조하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 특히, Al-Ni합금의 경우 45시간 밀링을 통해서 6 nm의 평균입도를 갖는 B2상의 NiAl 급속간화합물을 제조한 보고도 있다.¹¹⁾

따라서, 본 연구에서는 기계적합금화(mechanical alloying)법을 이용하여 Al-Ni 합금분말을 제조하고 진공중에서 압출 또는 열간가압소결하여 상변태 특성과 기계적 특성을 조사하고, 마르텐사이트 변태에 의한 제진특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

순도 99.9%의 Ni과 Al분말을 혼합하여 Al의 조성(x)을 36-40% 까지 변화시키면서(100-x)Ni+xAl at % 합금분말을 제조하였다. 그림 1은 본 실험에 사용한 원료분말의 주사전자현미경(SEM) 사진으로서 분말의 형상이 구형이고 Al은 평균입도가 45 μm 이고 Ni은 5 μm 이다.

기계적합금분말 제조시에 산화를 방지하기 위하여 attritor의 내부에는 아르곤가스를 흘려주면서 불활성 분위기로 만들었다. 또한 attritor외부에는 냉각수를 흘려주어서 milling하는 동안 분말의 온도상승을 방지하였다. 가공조질제로 stearic acid를 0.5% 첨가하였다. 볼과 분말비는 40:1로 고정하였고, 밀링 미디어는 1/4"SUS볼을 이용하여 600 rpm으로 최장 40시간까지

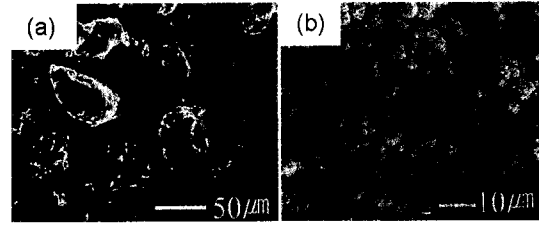


Fig. 1. SEM morphologies of raw powders (a) Al (b) Ni.

기계적합금화를 행하였다.

볼밀링은 볼과 분말의 비를 20:1로 160 rpm으로 고정하고 최대 80시간 동안 행한 다음 기계적합금화한 경우와 비교실험을 행하였다.

Al-Ni계 합금의 분말의 입도는 Coulter LS 130 입도분석기를 이용하였으며 합금분말의 상분석은 XRD로 행하였다. 합금분말의 형상 및 미세조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, EDS 및 ICP를 이용하여 기계적합금화한 분말의 성분분석을 행하였다.

기계적합금화법에 의하여 제조된 Al-Ni분말은 내부 잔류응력이 많고 또한 마르텐사이트상을 얻기 위해서는 고온으로 가열한 후 급냉에 의한 열처리가 필요하다. 열처리는 산화를 방지하기 위하여 10^{-4} torr의 진공중에서 석영관에 합금분말을 진공공입처리 하였으며 900-1280°C 사이의 온도에서 최장 150시간까지 행하였으며 냉각은 수냉 또는 액화질소에 냉각하였다. 형상기억효과의 출현온도에 해당하는 마르텐사이트 변태온도를 측정하기 위하여 시차주사열분석(DSC)을 10 k/min의 속도로 질소분위기에서 승온 및 냉각하면서 행하였다. 열간가압소결은 1250°C에서 1시간 행하여 벌크시편을 제조하였고 본 시편으로부터 인장시험편 및 제진시험편을 가공하였다. 제진시험은 열간가압소결된 봉재로부터 가공을 통하여 절단 후 시편을 제작하고 cantilever beam method를 이용하여 제진성능을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 각각의 조성에서 기계적합금화시간에 따른 Fe 성분의 혼입 정도를 보여주는 그림이다. Fe 성분의 혼입량은 Ni-Al 기계적합금분말 중에 Al 량이 많아질수록 증가하였고, 기계적합금화시간이 증가

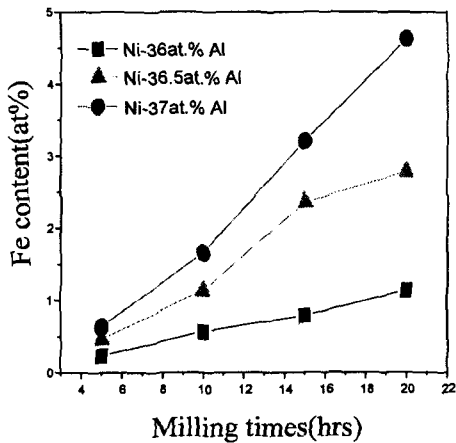


Fig. 2. Iron impurity contamination according to mechanical alloying time at various composition of Ni-xAl.

함에 따라 크게 증가하고 있음을 보여주었다. 형상기억합금의 상변태온도는 Fe의 혼입량이 증가하면 저하되므로 Ni-Al 조성이 Al성분이 낮은 Ni-36at% 조성을 택하는 것이 바람직하다고 생각된다.

그림 3은 기계적합금화를 10시간 행한 Ni-36%Al 합금조성분말의 EDS mapping 사진이다. 사진에서 보여주는 바와 같이 한 개의 분말입자 내에 Ni과 Al이 균일하게 잘 혼합되어 있는 것을 볼 수 있으며 Fe 성분도 상당량 혼입되어 있음을 볼 수 있다.

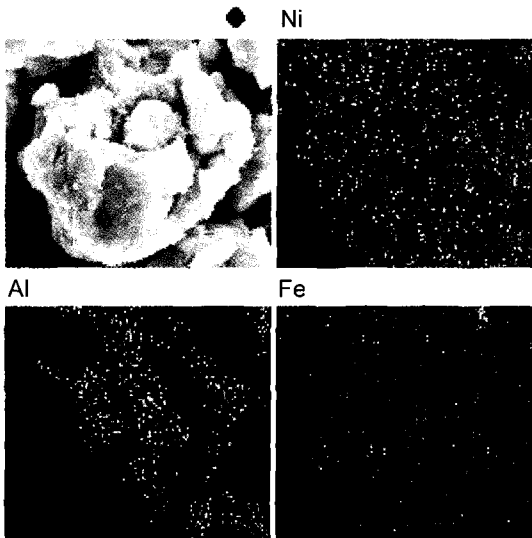


Fig. 3. EDS mapping of mechanically alloyed powders for 10 hours.

그림 4(a)는 40at%Al이하의 조성에서 20시간 기계적합금화시킨 분말의 XRD 패턴을 보여주는 그림이다. 36-40at%Al 범위의 모든 조성에서 XRD 피크가 비슷한 현상을 보였는데, Ni과 Al 원소 피크는 모두 사라지고 비정질 형태의 peak broadening이 일어났다.

그림 4(b)는 기계적합금한 분말 1200°C에서 10시간 동안 열처리하고 수냉시킨 후 XRD patterns을 보여주는 그림이다. 기계적합금화시킨 분말을 열처리에 의해 완전한 마르텐사이트 변태조직을 얻기 위하여 열처리하였으나 퀴칭에 의해서 균일상 β phase로부터 부분적으로만 β 가 마르텐사이트로 변태하였고, 일부는 Ni_3Al 상으로 변태하였다. XRD 결과에서 보면 37과 37.5at%Al의 높은 Al 조성의 합금분말은 주로 β and $\gamma(Ni_3Al)$ 상이 생성되었고 마르텐사이트상은 생성되지 않았다. 36%Al 조성에서는 NiAl 피크의 강도는 크게 감소하면서 마르텐사이트상의 피크가 관찰되었다. 그러나 Ni_3Al 의 피크강도는 거의 변화가 없었다. 이는 36at%Al 조성일 경우 β 상으로부터 마르텐사이트로의 변태가 더욱 용이함을 알 수 있으며 $\gamma(Ni_3Al)$ 상으로의 변태를 억제하는 것이 매우 어렵다는 것을 보여주는 것이다. 마르텐사이트 변태의 안전성과 형상기억효과는 작은 구형입자로 NiAl 입계에 석출하는 금속간화합물상의 존재 여부에 관계된다는 보고에서와 같이,¹²⁾ 36at%Al 조성에서 Fe 분말의 혼입량이 제일 적은 것도 하나의 원인이 될 수 있을 것으로 생각된다.

그림 5는 기계적합금화한 분말과 볼밀링 후 NiAl과 Ni_3Al 의 생성정도를 조사하기 위해서 열간등압 성형 후 Ni-Al의 XRD 패턴을 분석하였다. 기계적합금화의 경우에는 열처리 시간이 경과하여도 약간의 마르텐사이트 피크만이 관찰되어지지만 볼밀링의 경우에는 열처리 시간이 증가함에 따라서 모상인 NiAl 상에서 마르텐사이트로의 상변화가 일어나 10시간이 경과한 후에는 완전한 마르텐사이트 상으로 변화한다. 또한 시간이 증가함에 따라서 NiAl상의 피크의 크기는 점차적으로 감소하지만 Ni_3Al 피크의 감소가 없는 것으로 보아 마르텐사이트 상의 변화는 NiAl상의 상변화에 기인한 것을 알 수 있다.

그림 6(a)는 Ni-36at%Al을 기계적합금화 한 후 시차주사열 분석 결과를 나타낸 것이다. XRD 실험 결과에서는 약간의 마르텐사이트상이 관찰되어지지만

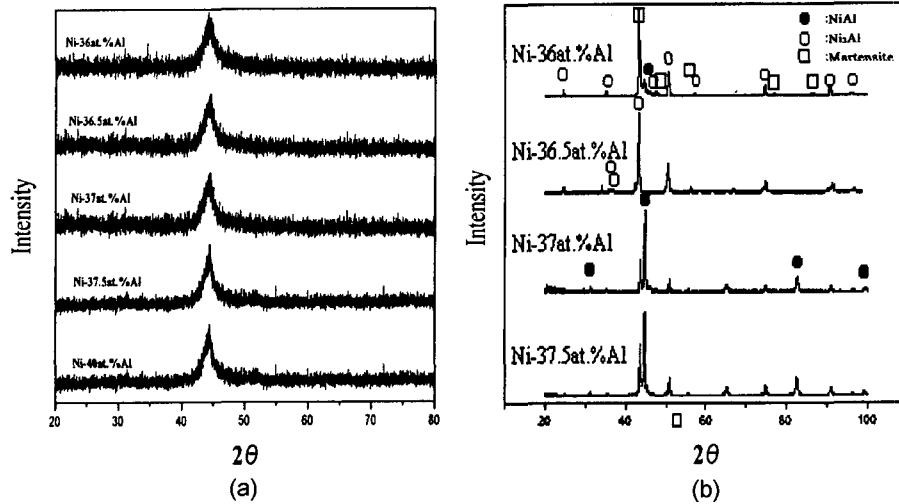


Fig. 4. XRD patterns of mechanically alloyed powders milled for 20 hours at various compositions of Ni-xAl and heat treated powders at 1200°C for 10 hours; (a) as received, (b) 1200°C heat treatment for 10 hours

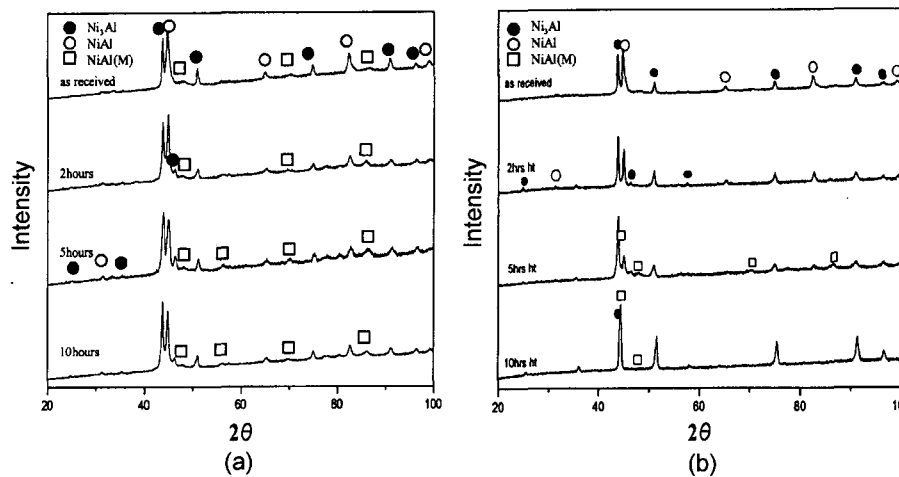


Fig. 5. XRD patterns of mechanically alloyed powders milled for 20 hours at various composition of Ni-xAl and heat treated powders at 1200°C for 10 hours; (a) mechanical alloying, (b) ball milling

사차주사열분석의 변태이력곡선에서는 아무런 변화가 관찰되지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 기계적합금화의 경우 너무 많은 과잉의 에너지가 분말 내부에 축적되어 이 축적된 strain 에너지가 모상에서 마르텐사이트로의 변태를 억제하기 때문이라고 사려된다.¹³⁾ (b)는 Ni-36at%Al의 합금을 볼밀링하여 제조한 후 열간등압성형시킨 시편의 DSC 분석 데이터이다. 그림에서 보는 바와 같이 마르텐사이트 변태온도가 185°C 부근에서 선명하게 나타났음을 볼 수 있다. 이것은 냉각시 마르텐사이트 변태온도는 Ni-Al 합금

의 열처리 시간에 따라 변화했는데 표 1에서 보여 주듯이 열처리 시간이 증가함에 따라 변태온도가 증가 하였다. 이것은 열처리 한 XRD 시편에서는 잘 나타나지 않았던 마르텐사이트가 열처리 시간이 증가함에 따라서 β상으로부터 상변태된 것에 기인한다.

그림 7은 기계적합금법과 볼밀링에 의해 제조된 Ni-36at.%Al 분말을 열간압출성형 후 시편의 인장시험결과이다. 인장시험결과 기계적합금한 경우 강도는 193 MPa, 변형율은 1.7%이고 볼밀링을 한 경우 인장강는 350 MPa, 변형율은 3%정도 이다. 또한 인장

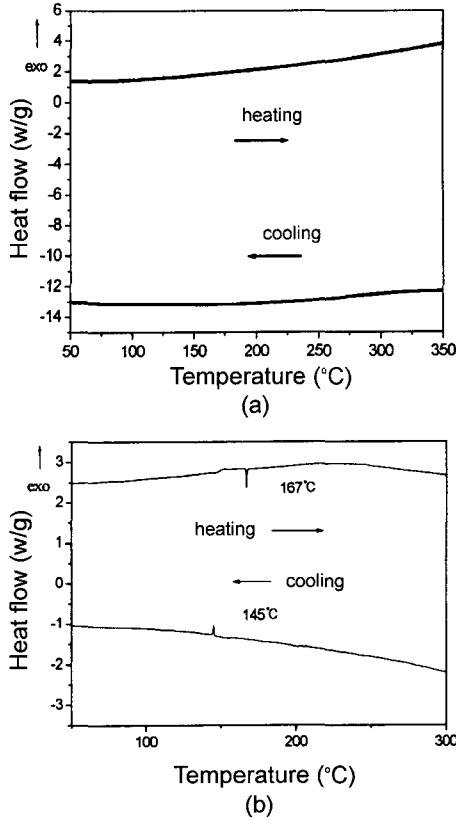


Fig. 6. DSC curves of liquid nitrogen quenched sample after heat treatment for 5 hours at 1200°C; (a) mechanical alloying, (b) ball milling

Table 1. Martensite transformation temperature of HIPed samples at various composition

Time(hour)	Temperature(°C)	
	Ms	As
2		
5	128	
10	145	167
24	168	191
72	171	209
150	204	289

실험 결과 초기에 평탄한 부분이 관찰되어지는데 이것은 마르텐사이트상들 사이의 계면의 이동에 의한 것으로 잘 알려져 있다. 또한 인장실험 결과 기계적합금화 한 경우보다 볼밀링한 경우가 더 높은 인장강도 값을 나타내는데 이것은 기계적합금화한 경우가 생성된 마르텐사이트량이 적고 취약한 모상의 양이 상대적으로 많이 남아있기 때문일 것으로 사려된다.

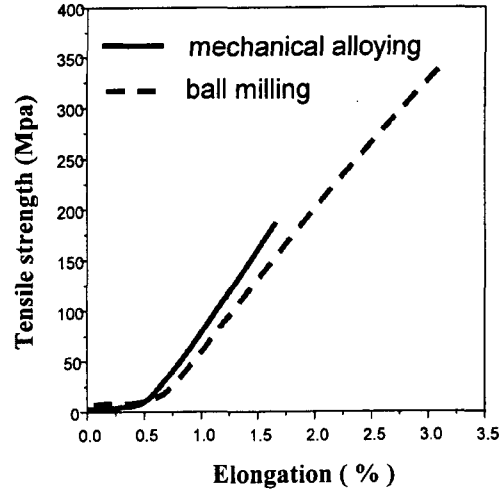


Fig. 7. Tensile properties of HIPed Ni-36at.%Al after ball milling and mechanical alloying.

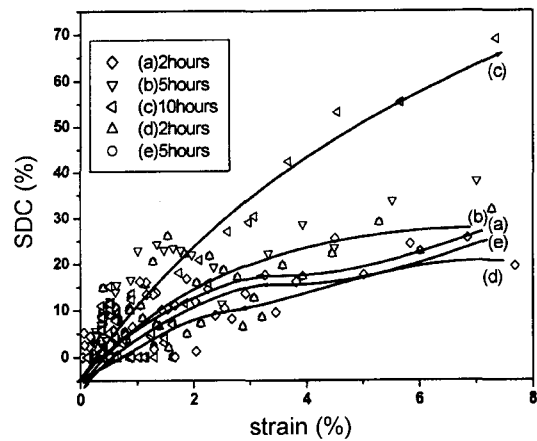


Fig. 8. Specific damping capacity of Ni-Al alloys heat treated at 1200°C for various times; (a), (b), (c) ball milled, and (d), (e) mechanically alloyed samples.

그림 8은 열간압축성형된 Ni-36at.%Al 합금의 열처리 시간에 따른 제진특성을 조사한 시험 결과이다. 제진특성은 기계적합금한 합금보다 볼밀링한 합금이 SDC값의 변화에서 40%정도 높은 값을 나타낸다. 볼밀링한 시편의 제진특성은 열처리 시간이 증가하면 크게 증가 하였으나 기계적합금화 시킨 경우는 열처리 시간에 무관하였다. 이러한 제진특성은 마르텐사이트상 내 또는 상과 상사이의 계면에 존재하는 쌍정의 이동에 기인한다.¹⁴⁾ 또한 제진특성은 전위나 제2상과 같은 결함의 형태와 분포 그리고 크기에 의해

달라진다.^{15,16)} 따라서 불밀링 후 10시간 동안 열처리한 경우가 가장 제진특성이 좋았던 것도 앞선 X-선 회절시험 결과에서 보여준 바와 같이 불밀링한 합금이 기계적합금화한 합금보다 열처리 시간의 변화에 따라서 빠르게 마르텐사이트상으로 변태함으로 인해 마르텐사이트상이 보다 많이 형성되었기 때문이다. 또한 strain값이 커질수록 비감쇄능(Specific Damping Capacity)이 증가하였는데, 10시간 불밀링한 (c)의 curve와 같이 형성된 마르텐사이트가 많아질수록 그 특성은 크게 증가하였다.

4. 결 론

1. 1200°C에서 10시간 열처리에 의해 Al의 조성이 적어질수록 마르텐사이트상이 많이 얻어졌고 Fe의 혼입량도 적어졌으며, Ni₃Al 과 마르텐사이트로 변태하지 않은 NiAl도 공존하였다.

2. 불밀링후 열간등압성형한 Ni-Al 합금에서는 마르텐사이트 변태온도가 열처리 시간이 증가할수록 증가하고 변태이력도 증가한다.

3. 150 시간동안 열처리하고 액체질소에 급냉시킨 경우, NiAl상이 완전히 마르텐사이트상으로 변태하였으나 Ni₃Al 상은 여전히 존재하였다.

4. 인장시험 결과 기계적합금화와 불밀링의 경우 각각 1.7%와 3%의 변형율로 불밀링한 경우가 다소 높은 값을 나타내었다.

5. 마르텐사이트상이 많이 관찰되어지는 불밀링의 경우가 기계적합금화 보다 우수한 제진특성을 나타내고, 열처리 시간이 증가함에 따라서 진동감쇄능이 크게 증가 하였다.

감사의 글

이 연구는 학술진흥재단에서 지원한 신소재 연구

비(과제번호: 1998-017-E00090)로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. K. Enami and S. Nenno, *Met. Trans.*, Vol. 2, 1971, pp. 1487.
2. 김영도, C. M. Wayman: *대한금속학회지* Vol. 29 No. 9 (1991) 960.
3. J. L. Smialek and R. F. Heheman: *Met. Trans.*, 4 (1973) 1571.
4. S. M. Russell, C. C. Law, M. J. Blackburn, P. C. Clapp and D. M. Pease: "Lighrweight Disk Alloy Development, Air Force Report" WRDC-TR-90-4125 (1991).
5. S. M. Russell, F. Sczerzene: *MRS symp. Proc.* Vol. 360 p. 455.
6. 김영도, 최 주, C. M. Wayman: *분석화학회지*, Vol. 5 No. 2 (1992) 203.
7. V. C. Nardone and J. R. Strife: *Metallurgical Transactions A*, Vol. 22A, January (1991), 183.
8. Scott M. Russell and Frank Sczerzenie: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 360 (1995) p. 455.
9. E. M. Schulson, D. R. Barker: *Scripta Metallurgica*, Vol. 17 (1983) 519.
10. Y. D. Kim and C. M. Wayman: *Scripta Metallurgica*, Vol. 24 (1990) 245.
11. B. L. Huang, J. Vallone, M. J. Luton: *Nanostructured Materials*, Vol. 5 No. 4 (1995) pp. 411.
12. J. H. Yang and C. M. Wayman, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 160 (1993) pp. 241-49.
13. J. Wolska *et al.*, *Scripta Metallurgica*, 17 (1983) pp. 512.
14. Y. Furuya, *Study of Mechanics*, Vol. 44, No. 9 (1992) pp. 87.
15. A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, NY, 1972.
16. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, R. Oldenbug Verlag, Munchen-Wien, 1969, pp. 557.