

Rod Milling에 의해 제작된 비평형 Al(Fe-Cu) 합금 분말의 형성 및 Chemical Leaching

김현구 · 명화남*

조선대학교 물리교육과

*전남대학교 물리학과

Formation and Chemical Leaching of a Non-Equilibrium Al(Fe-Cu) Alloy Powder produced by Rod-Milling

Hyun-Goo Kim and Wha-Nam Myung*

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

*Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received 24 September 2002 ; Accepted form 16 October 2002)

Abstract We report the structure, thermal and magnetic properties of a non-equilibrium $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ alloy powder produced by rod milling and chemical leaching. An X-ray diffractometry(XRD), a transmission electron microscope(TEM), a differential scanning calorimeter(DSC), a vibrating sample magnetometer(VSM), and superconducting quantum interference device(SQUID) were utilized to characterize the as-milled and leaching specimens. The crystallite size reached a value of about 8.82 nm. In the DSC experiment, the peak temperatures and crystallization temperatures decreased with increasing milling time. The activation energy of crystallization is 200.5 kJ/mole for as-milled alloy powder. The intensities of the XRD peaks of as-milled powders associated with the bcc type $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ structure formative at 350°C sharply increase with increasing annealing temperature. Above 400°C, peaks allotted to $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ and Al_5Fe_2 are observed. After annealing at 600°C for 1 h, the leached L1 specimen transformed into bcc α -Fe and fcc Cu phases, accompanied by a change in the structural and magnetic properties. The saturation magnetization decreased with increasing milling time, and a value of about 8.42 emu/g was reached at 500 h of milling. The coercivity reached a maximum value of about 142.7 Oe after 500 h of milling. The magnetization of leached specimens as function of fields were higher at 5 K, and increased more sharply at 5 K than at 100 K.

Keywords : Rod milling, Chemical leaching, Activation energy, Magnetization

1. 서 론

순수한 결정 분말을 원하는 조성과 나노 크기의 결정 및 비정질 금속합금으로 합성하는 새로운 기술이 기계적인 합금(Mechanical Alloying, MA)¹⁻⁶⁾ 방법이다. MA는 급냉법 등의 방법으로 합성하기 어렵거나 불가능한 조성까지 금속 합금간 혹은 금속-비금속 복합물들의 합성이 가능하며, 우리가 필요로 하는 영역까지 제작이 가능할 뿐 만 아니라, 대량생산이 가능하기 때문에 특별한 관심을 갖고 있는 것이다.

MA에서 막대봉을 이용한 밀링(Rod Mill, RM)은 용기가 회전하면서 마찰력과 원심력이 작용하여 금속 분말들과 막대봉이 어느 정도까지 끌어 올려지며, 중력의 작용으로 용기바닥으로 떨어진다. 따라서 금속 분말들이 충돌하는 막대봉에 의해 총모양의 입자들로 형성되고, 계속 회전함에 따라 입자들은 세분화되는 것이다.

RM과 화학적 처리 방법(Chemical Leaching, CL)을 이용하여 제작하면 구조적, 자기적 특성 등에 흥미있는 비평형 nano 결정 물질을 제작할 수 있다.⁷⁾

1) 예를들어, bcc 형태의 Al-Ni 합금을 CL하여 Al 원자를 제거시키면 bcc 형태의 Ni 원자만을 얻을 수 있게 된다.^{8,10)} 또한 기계적으로 합성한 bcc $\text{Co}_{40}\text{Al}_{60}$ 합금을 CL하여 bcc Co상을 얻을 수도 있다.¹¹⁾

본 논문에서는 막대봉과 함께 회전하는 용기내에서 $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50})_{0.4}$ 의 조성으로 비평형 나노 결정상을 합성하고, CL하여, 구조적, 열적, 그리고 자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

제작한 RM 기기를 사용하여 Al, Fe, 그리고 Cu 결정분말을 $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50})_{0.4}$ 의 조성으로 Ar가스 분위기하에서 합성하였다. 막대봉 대 분말의 무게비는 28:1로 하였다. 실린더형 용기의 회전속도는 100 rpm 이 되도록 하였으며, 밀링시간(t_m)은 100, 200, 300, 400 그리고 500시간으로 하였다.

제작한 시료분말에서 Al 원자를 제거하기 위해 20°C (Room Temperature, RT, L1)와 85°C(L2)인 25-wt% KOH로 CL하였다.¹²⁾ 시료분말에 대한 열적 성질을 측정하기 위해 DSC를 이용하였으며, 가열속도 (Heating Rate, HR)는 10, 20, 30, 그리고 40 °C/min으로 하였다. 미소량의 시료분말을 XRD, DSC, TEM, VSM, SQUID, 그리고 ICP 측정을 하기 위해 아르곤가스 상태의 glove상자 내에서 채취하였다. 밀링한 그대로의 분말시료는 350, 400, 450, 500, 그리고 600°C로 석영관 내에서 1시간 동안 열처리하였으며, CL한 시료는 600°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 원료 분말들을 100, 200, 300, 400, 그리고 500시간 회전시킨 $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50})_{0.4}$ 시료의 t_m 별 X-선 회절 모양의 변화를 보여준다. t_m 이 100시간부터 Cu와 Al 분말에 대한 회절 피크들의 강도가 눈에 띄게 줄어들었음을 볼 수 있었고, 퍼진 모양을 가진 bcc 형태의 봉우리와 함께 나노 크기의 결정상이 X-선의 회절 피크들에서 관측되었다. 특히, 100시간 밀링 후부터 퍼진 모양의 bcc 피크들은 t_m 이 증가함에 따라 2θ 가 더 낮은 쪽으로 미소한 이동을 보였는데, 이것은 Al과 Cu 입자들이 α -Fe 입자로의 고용에 의해 일어난 것으로 추측된다. 결정립의 크기는

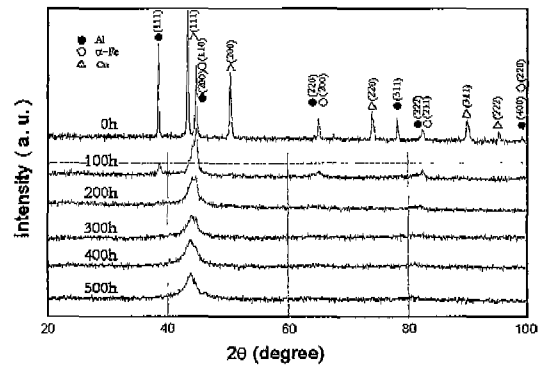


Fig. 1. XRD patterns of rod-milled $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50})_{0.4}$ powder for different milling times.

Al(200)과 α -Fe(110)가 공유된 피크로 Scherrer's 공식¹³⁾을 이용한 결과 밀링전에는 9.82 nm에서 100시간 밀링한 후에는 10.88 nm로 증가하였으며, 300시간 밀링 후에는 다시 8.82 nm로 감소하여 균일한 결정입자들이 형성되었음을 알 수 있었다. 이것은 100시간 밀링 후 원료 분말들이 복합물을 형성하기 위해 덩어리로 뭉쳐졌다가 그 후에는 더 작은 결정립으로 분쇄되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 피크들의 반치폭으로부터 변형의 평균제곱근(r.m.s.) 값을 Williamson과 Hall의 방정식^{14,15)}을 이용하여 계산한 결과, 변형은 결정립의 크기와는 다르게 100시간 밀링 후 약간 감소하였다가 300시간 밀링 후에는 443×10^{-6} 까지 증가함을 알 수 있었다.

그림 2는 $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50})_{0.4}$ 시료를 10 °C/min의 HR로 측정하였을 때 나타나는 t_m 별 DSC곡선이다.

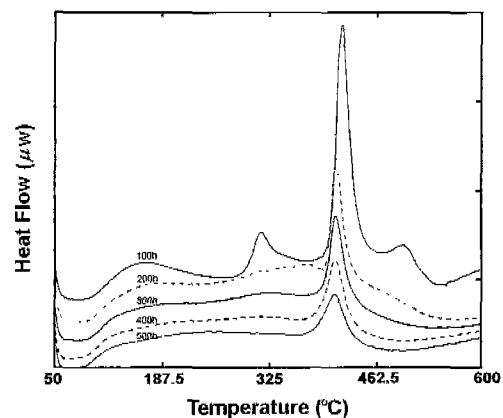


Fig. 2. DSC traces for $\text{Al}_{0.6}(\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50})_{0.4}$ powder after different milling times.

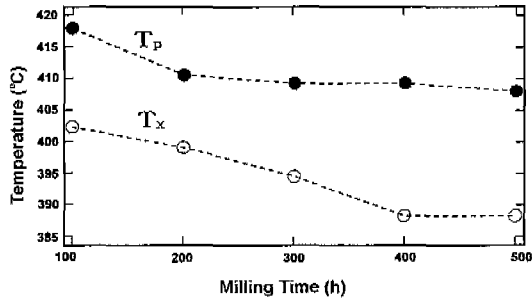


Fig. 3. The peak temperature T_p and crystallization temperature T_x of rod-milled $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ powder as a function of milling times.

t_m 이 증가함에 따라 주 peak가 점차 낮은 각도로 이동함을 볼 수 있었는데, 이는 퍼진 모양의 bcc 결정립이 형성되어가는 과정으로 해석된다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 t_m 이 100, 200, 300, 400, 그리고 500시간일 경우 피크 온도, T_p 는 각각 417.9, 410.5, 409.3, 그리고 408.1°C로 t_m 이 증가함에 따라 점차 감소함을 알 수 있었으며, 결정화 시작온도, T_x 역시 403.7, 399.3, 394.5, 388.3, 그리고 388.3°C로 t_m 이 증가함에 따라 점차 감소함을 알 수 있었다. 그러나 500시간 동안 밀링한 시료와는 다르게 Al 원자들을 CL한 경우에는 두 개의 발열 peak들이 나타남을 볼 수 있었으며, 어떠한 구조적인 변화에도 관계없는 낮은 온도에서의 T_{p1} (101.7°C)과, 주 발열 곡선의 T_{p2} (179.2°C, T_x :144.2°C)이었다.¹⁶⁾

그림 4는 500시간 동안 밀링한 시료 분말을 HR 별로 측정된 DSC곡선이다. HR을 10, 20, 30, 그리

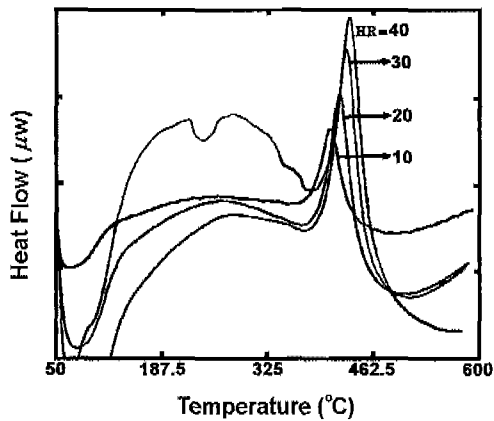


Fig. 4. DSC thermograms of $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ powder for the heating rate of 10, 20, 30, and 40°C/min.

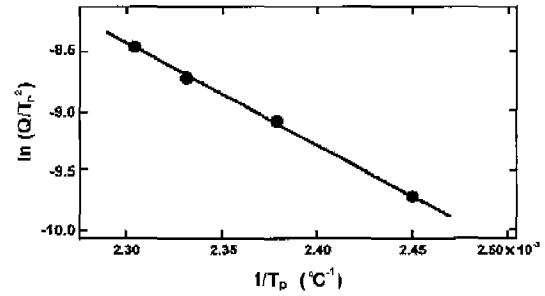


Fig. 5. Kissinger plots of $\ln(Q/T_p^2)$ vs $1/T_p$ for $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ powder.

고 40°C/min으로 증가시켜 측정된 DSC곡선의 T_p 는 각각 408.1, 420.4, 429.0, 그리고 434.0 °C/min으로 증가했고, HR에 따른 T_p 값들과 Kissinger 방법¹⁷⁾을 이용하여 결정화에 필요한 활성화에너지를 얻었다(그림 5).

$$\frac{d[\ln(Q/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

여기서 T_p 는 피크 온도, Q 는 가열속도(°C/min), R 은 기체상수, 그리고 E 는 활성화에너지이다. 위의 식으로부터 $\ln(Q/T_p^2)$ 대 $1/T_p$ 의 그림에서 직선의 기울기를 이용하여 활성화에너지를 계산하였다. 본 시료에서 결정화에 필요한 활성화에너지는 200.5 kJ/mole임을 알 수 있었다.

나노 결정상들의 형성과정을 조금 더 자세하게 알아보기 위해 엔탈피의 변화를 그림 6에 나타내었다. t_m 이 100시간에서 200시간까지는 엔탈피의 절대값이 감소하다가 200시간부터는 약 25 mJ/mg 정도로 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었으며, 이것은 t_m 이 200시간부터는 순수한 결정분말이 나노 크기의 결정질 합금으로 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

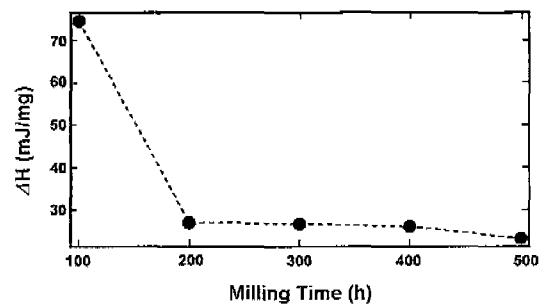


Fig. 6. The ΔH change of $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ powder as a function of milling times.

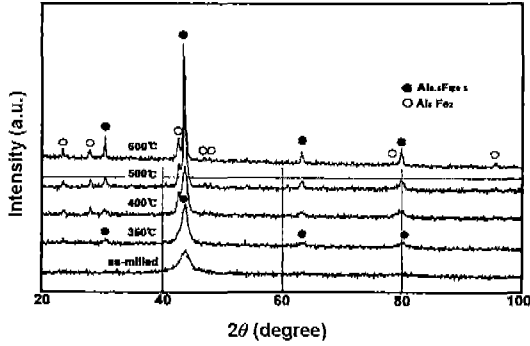


Fig. 7. XRD patterns of $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ powder preannealed at the indicated temperatures for 1 h.

그림 7은 밀링한 그대로의 분말시료를 350, 400, 500, 그리고 600°C로 석영관 내에서 1시간 동안 열처리한 XRD곡선들이다. 350°C로 열처리하였을 경우 결정 석출물인 bcc 형태의 $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 가 형성되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 구조에 대응된 XRD 봉우리의 강도는 아주 예리하게 증가되었으나, 반치폭이 감소함을 알 수 있어 결정성장이 일어나는 것으로 추측할 수 있었다. 반면에 400°C로 열처리하였을 때는 $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 와 Al_3Fe_2 석출물이 형성됨을 알 수 있었다. 그러나 500시간 밀링한 시료의 분말에서 Al 원자들을 CL한 경우에도 XRD 회절 모양에는 거의 변화가 없었으나, L1 시료를 600°C로 1시간 동안 열처리하면 나노 크기의 결정상들은 그림 8에서 볼 수 있는바와 같이 bcc Fe와 fcc Cu상으로만 전환됨을 알 수 있었다.

그림 9는 t_m 에 따른 포화자화와 보자력 곡선을 보여준다. 밀링함에 따라 Fe원자의 자기모멘트가 다른

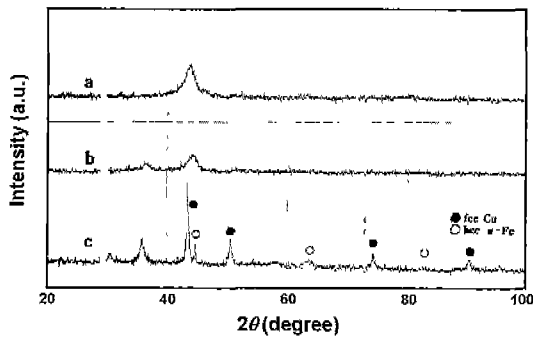


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of (a) as-milled powder, (b) the leached specimen, and (c) the leached specimen after annealing at 600°C for 1h.

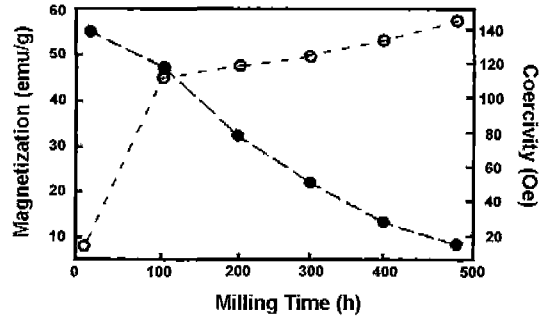


Fig. 9. Saturation magnetization and coercivity of $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ powder as a function of milling times.

원자와의 합금화 때문에 감소하므로 포화자화값 M_s 는 t_m 이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었으며, t_m 이 500시간일 경우에 약 8.42 emu/g을 나타내었다. 또한 상온에서 L1 시료의 자기화 값은 약 22.2 emu/g으로 상당히 높아졌음을 알 수 있었다.¹⁶⁾ 보자력 H_c 는 t_m 이 100시간까지는 120 Oe까지 갑자기 증가하였고, 이 후부터는 t_m 이 증가함에 따라 점차적으로 증가함을 알 수 있었다. 500시간 밀링한 후에는 최대 약 142.7 Oe를 나타내었으며, 이러한 보자력의 증가는 주로 내부응력 때문인 것으로 생각된다.

그림 10은 5 K와 100 K의 온도에서 L1 시료의 자기화에 대한 자기장의 의존성을 나타낸 그림이다. 전체적인 자기화의 변화 모양은 거의 비슷했으나, 약 7,500 G에서 중복되어 조금씩 변화의 차이가 생기기 시작하였고, 5 K 온도에 대한 자기화 값이 100 K보다 조금 더 높았으며, 조금 더 가파른 증가 형태를 보였다. 또한 22,500 G까지는 비선형적인 증가 형태

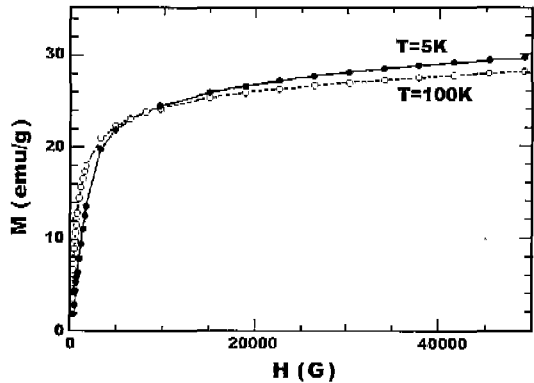


Fig. 10. Field dependence of the magnetization of a leached L1 specimen at different temperatures.

로 보였으나, 22,500 G 이상에서는 거의 선형적인 증가를 보임을 볼 수 있었다.

그림 11은 as-milled 시료와 L1 그리고 L2 시료의 자기화에 대한 자기장 의존성을 5 K의 온도에서 나타낸 그림이다. as-milled 시료의 자기화 값보다 L1 시료와 L2 시료의 자기화가 상당히 큰 값으로 나타나는 것으로 보아, leaching과 leaching의 온도효과가 상당히 존재하는 것으로 생각된다. 자기화의 최대값은 주어진 자기장의 범위에서 as-milled, L1, 그리고 L2 시료에서 각각 약 10, 29, 그리고 42 emu/g을 나타내었다.

그림 12는 TEM을 이용하여 미세 결정구조를 알아보았다. 그림 12(a)와 그림 12(b)는 밀링한 그대로의 분말시료에 대한 밝은 영역과 어두운 영역의 TEM 사진으로서, XRD에서 계산한 나노 크기의 결

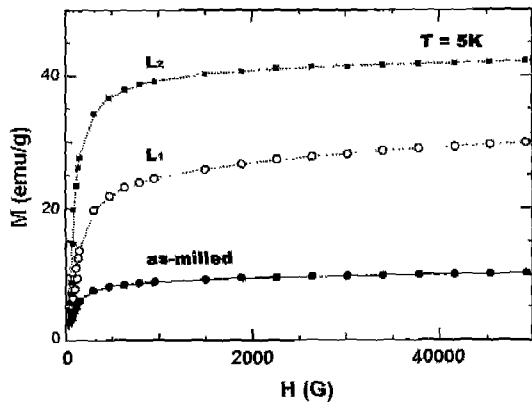


Fig. 11. Field dependence of the magnetization of as-milled, L1, and L2 specimens at 5K.



Fig. 12. (a) Bright-field and (b) dark-field TEM images and (c) together with the corresponding diffraction patterns for as-milled powder after 500 h of milling time.

정을 확인할 수 있었으며, 대응되는 선택된 영역의 회절부너(그림 12(c)) 역시 퍼진 모양을 가진 bcc 형태의 나노 결정상임을 확인할 수 있었다. L1과 L2 시료들 역시 Al 원자가 거의 제거됐으나 bcc 형태의 나노 결정상이 그대로 유지됨을 알 수 있었다.¹⁶⁾

4. 결 론

본 연구에서는 기계적인 합금화 기술에 의해 $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ 의 조성으로 비평형 나노 결정분말을 합성하였으며, $Al_{0.6}(Fe_{50}Cu_{50})_{0.4}$ 합금 분말을 chemical leaching하여 이들의 구조적, 열적, 그리고 자기적 특성을 조사하였다. 100시간 밀링 후 퍼진 모양을 가진 bcc 형태의 XRD 봉우리들은 밀링시간이 증가함에 따라 2θ가 더 낮은 쪽으로 미소한 이동을 보였으며, 500시간 밀링 후에는 약 8.82 nm의 균일한 결정입자들이 형성되었음을 알 수 있었다. 피크 온도와 결정화 시작온도는 밀링시간이 증가함에 따라 점차 감소함을 알 수 있었고, 결정화에 필요한 활성화에너지는 200.5 kJ/mole임을 알 수 있었다. 350°C로 열처리함에 따라 bcc 형태의 $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 석출물이 형성되었으며, $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 구조에 대응된 XRD 봉우리의 강도는 열처리 온도가 증가함에 따라 아주 예리하게 증가되었다. 400°C 이상으로 열처리하였을 때에는 $Al_{0.5}Fe_{0.5}$ 와 Al_3Fe_2 석출물이 형성됨을 알 수 있었다. 그러나 500시간 밀링한 분말시료에서 Al 원자들을 화학적으로 leaching하고, 600°C에서 1시간 동안 열처리하면 α-Fe와 Cu상으로부터 전환됨을 알 수 있었다. 포화자화값은 500시간까지 밀링함에 따라 약 8.42 emu/g까지 감소했으며, 보자력은 내부응력 때문에 약 142.7 Oe까지 증가했다. 자기장의 함수로서 leaching 한 시료들의 자기화는 높은 온도 보다 낮은 온도에서 약간 더 높음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
2. C. C. Koch, P. Kasiraj, T. Vreeland, Jr., and T. J. Ahrens: Acta Metall., **32** (1984) 1243.
3. R. B. Schwarz and C. C. Koc: Appl. Lett., **49** (1986) 146.
4. J. Eckert, L. Schultz and K. Urban: Appl. Phys. Lett., **55**

- (1988) 117.
5. H.-G. Kim, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Alloys Compounds*, **239** (1996) 88.
 6. J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill and W. L. Johnson: *J. Mater. Res.*, **7** (1996) 1751.
 7. H. G. Kim, W. N. Myung, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Korean Phys. Soc.*, **31-1** (1997) 189.
 8. H. G. Kim, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Alloys Comp.*, **260** (1997) 23.
 9. H. G. Kim and W. N. Myung: *Int. J. Non-Equilibrium Processing*, **11** (2000) 271-282.
 10. S. A. Makhlof, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Alloys Comp.*, **199** (1993) 119.
 11. S. A. Makhlof, E. Ivanov, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Alloys Comp.*, **189** (1992) 117.
 12. P. Fouilloux: *Appl. Catal.*, **8** (1983) 1.
 13. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, M. Cohen (Ed.), Addison-Wesley (1978) 99.
 14. G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Met.*, **1** (1953) 22.
 15. W. H. Hall: *Proc. Phys.*, **A62** (1949) 741.
 16. H.-G. Kim, Wha-Nam Myung, K. Sumiyama and K. Suzuki: *J. Alloys Compounds*, **322** (2001) 214.
 17. H. E. Kissinger: *Anal. Chem.*, **29** (1957) 1702.