

기계적 합금화 투입에너지 계산에 의한 이원합금계의 상변태 시간 예측

박동규^a · 안인섭^{b,*}

^a경상대학교 링크사업단, ^b경상대학교 나노·신소재공학부

Prediction the Phase Transformation Time of Binary Alloy System by calculating the Input Energy of Mechanical Alloying

Dong-Kyu Park^a and In-Shup Ahn^{b,*}

^aLINC, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongsangnam-do 52828, Republic of Korea

^bSchool of Nano and Advanced Materials Science & Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongsangnam-do 52828, Republic of Korea

(Received April 2, 2019; Revised April 22, 2019; Accepted April 23, 2019)

Abstract The activation energy to create a phase transformation or for the reaction to move to the next stage in the milling process can be calculated from the slope of the DSC plot, obtained at the various heating rates for mechanically activated Al-Ni alloy systems by using Kissinger's equation. The mechanically activated material has been called "the driven material" as it creates new phases or intermetallic compounds of AlNi in Al-Ni alloy systems. The reaction time for phase transformation by milling can be calculated using the activation energy obtained from the above mentioned method and from the real required energy. The real required energy (activation energy) could be calculated by subtracting the loss energy from the total input energy (calculated input energy from electric motor). The loss energy and real required energy divided by the reaction time are considered the "metabolic energy" and "the effective input energy", respectively. The milling time for phase transformation at other Al-Co alloy systems from the calculated data of Al-Ni systems can be predicted accordingly.

Keywords: High energy milling, Mechanical Alloying, Al-Ni alloy, Phase transformation, Energy Analysis

1. 서 론

비평형상태로 원료를 합성하는 방법은 Turnbull[1]에 의해 제안된 것과 같이 용융금속으로 부터 급속응고, 증기로 부터의 응축과 같은 공정이 있으나, 급냉용고를 수반하지 않는 몇 가지 비평형 공정 방법으로는 액적(liquid droplet)의 과냉(undercooling), 합금의 전착(electrodeposition), 기계적 합금화 방법이 있다. 활성화 공정은 평형상태의 결정 재료가 갖는 안정한 자유에너지가 비평형(준평형)상태의 자유에너지를 갖는 상태로 되는 것을 말한다. 이것은 외부

로부터 동적인 에너지 즉 온도, 방사, 압력 및 소성변형에 의한 기계적 에너지(E_{mech})의 축적을 통해서 이루어지는데, 이렇게 활성화된 재료는 Martin과 Bellon[2]에 의해 유도물질(driven material)로 불리었고, 활성화된 재료는 또 다른 급냉용고 공정이나 기계적인 합금화에 의해 비평형상태[3]가 되기도 한다.

이러한 비평형 상태에 필요한 에너지를 구하는 연구가 몇몇 그룹에 의해서 이루어져 왔는데[4-7], 이들은 기계적 합금화 공정을 이용하여 평형상태로부터 비평형상태로의 편이(偏倚, departure)를 측정하여 평가하였다. 반면에

- 박동규: 교수, 안인섭: 교수

*Corresponding Author: In-Shup Ahn, TEL: +82-55-772-1662, FAX: +82-55-772-1670, E-mail: ais@gnu.ac.kr

Tumbull을 포함한 몇몇 다른 연구자들은 이들과는 다른 “효과적인 쿨링속도”[1] 또는 잉여에너지의 개념을 도입하여 설명하였고, 편이가 계산되는 방법에도 연구자에 따라 접근하는 방식에 차이[8]가 있어서 모든 비평형상 형성에 대해서 정확하게 적용시키기는 어려운 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 고 에너지 밀링공정에서의 이러한 일련의 현상들에 대해서 열역학적, 또는 에너지의 관점에서 기계적 합금화 과정을 분석하여 합성에 필요한 에너지를 계산하여 밀링하는 동안 합금상으로의 상변화 시간을 예측하고자 하였다. 이와 같은 연구를 위해서는 기계적 합금화시에 MA 기기에 투입되는 총 에너지 즉 대사에너지(metabolic energy)와 실제 분말의 합금화에 사용된 유효투입에너지(effective input energy)의 개념을 바탕으로 MA 기기로 부터 활성화 에너지를 측정하기 위한 표준물질을 선정할 필요가 있다. 표준 물질은 밀링에 의해 비정질(혹은 비정질에 가까운 상태)이 쉽게 형성되어야 하고 비정질이 형성된 후에는 추가 밀링에 의해 쉽게 결정질이 형성되어야 한다. 또한 밀링에 의해 형성된 결정질이 복잡하지 않고 단일 결정상이 형성되어 XRD에 의해 쉽게 확인이 될 수 있고, 승온 속도 조절을 통한 DSC나 TGA 결과를 통해서 활성화 에너지를 간단하고 정확하게 구할 수 있는 합금계이어야 한다. 이러한 이유로 속도론적 측면에서 질화물[9], 탄화물[10], 금속간 화합물[11]과 같은 화합물체가 많이 이용되었고, 이들 반응계의 활성화 에너지를 구하는데 Kissinger 식[12]이 활용이 되어 왔다. 그러나 기계적 합금화시 구해진 활성화 에너지를 이용해서 반응에 필요한 실제 에너지를 계산하고, 이 계산 값과 실제 반응 소요시간까지 MA 기기의 에너지 효율과 손실을 비교 계산함으로써 반응시간을 예측하려는 시도는 없었다. 이러한 측면에서 본 연구에서는 최적의 표준 합금계로 Al-50at%Ni계를 선택하여 밀링과정 중에 투입된 에너지를 계산하고 활성화 에너지를 계산하여 상변화가 일어나는 시간을 예측하였으며 검증을 위해 Al-50at%Co에 대해서 검토실험을 실시하였다.

2. 실험방법

본 실험은 수평식 아트리터(Symoloyer 2.0 liters, Zoz)를 이용하여 실시하였으며 용기(jar) 온도와 전압, 전류 및 전력량, 회전수, 작동시간을 측정(Maltoz software 1.1)하였다. 분말과 볼 비는 20:1(분말 200 g)로 하였으며, impellar의 평균 회전속도는 350 rpm이었으며 밀링은 모두 상압의 아르곤 분위기 중에서 실시하였다.

사용된 Ni 분말은 평균입도 9.94 μm , 순도 99.9%(CNI-04, Changsung, Korea), Al 분말은 27.56 μm 평균입도의

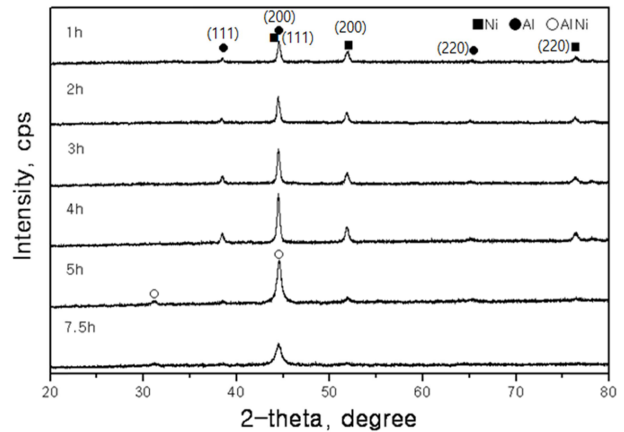


Fig. 1. XRD patterns of Al-50at%Ni powder milled for various times.

고순도 시약용 분말(동양제철화학)을 사용하였고, Co 분말은 평균입도 9.17 μm 을 갖는 99.9%(NCO-600, Changsung, Korea) 분말을 사용하였다.

구조 해석에 사용된 X-ray diffraction(XRD)은 Rigaku사의 기기로 Cu target을 사용하였으며, 4°C/min의 속도로 2 θ =20~80°까지 측정하였다. 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter : DSC)는 TA Instrument, DSC 2910을 사용하여 상온~600°C 범위에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Al-Ni계에 대하여 7.5시간까지 기계적 합금화시킨 분말의 XRD 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 보여주는 바와 같이 니켈과 알루미늄은 기계적 합금화가 진행되면서 초기에 XRD의 회절 피크의 강도가 줄어들었으며 3~4시간 사이에 다시 증가되었고, 5시간 이후에는 거의 완전한 AlNi 화합물상으로 변화하였다. 기계적합금화 시간이 7.5시간이 되면 입자가 미세해진 현상을 볼 수 있으며 이 변화된 상은 15시간까지도 유지되었다. 그러나 Al-Ni계는 15시간까지도 비정질 상은 완전하게 형성되지 않았으나 밀링된 Al-Ni상으로부터 AlNi상으로의 변태를 확인할 수가 있었다.

이 실험을 바탕으로 상변태 직전인 4시간 밀링시킨 Al-Ni 분말에 대해서 DSC 분석을 실시하여 그림 2와 같은 곡선을 얻었다. 그림 2는 승온속도를 달리하여 600°C까지 DSC 분석을 행한 그래프이다. 이 DSC 데이터에서 그래프의 극대점의 온도를 이용해 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 대 $1/T$ 의 그래프를 그리면 그림 3과 같이 된다. 이 그래프의 기울기를 측정하여 밀링된 분말로 부터 결정상이 형성될 때까지의 활성화 에너지 값을 구하였더니 174.79 kJ/mol의 값을 얻었다. 즉, Al-Ni 혼합분말을 밀링하여 결정상을 얻기 위해서

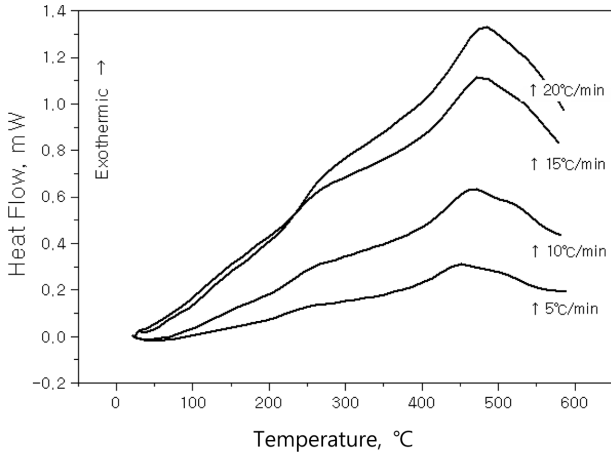


Fig. 2. DSC curves obtained with various heating speeds at Al-50at%Ni powder milled for 4 hrs.

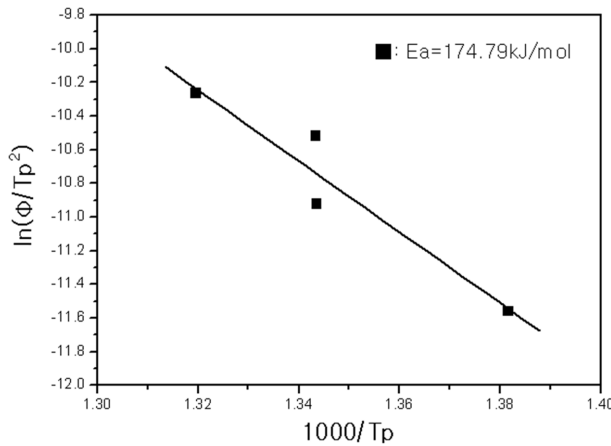


Fig. 3. The activation energy calculated by plotting $\ln(\Phi/Tp^2)$ vs $1/T$ gained from DSC data of Al-50at%Ni powder milled for 4 hrs.

는 174.79 kJ/mol의 에너지가 투입되어야 하며, 반대로 말하면 그와 동등한 에너지가 투입된다면 결정상이 형성된다는 것을 의미한다.

따라서 계산된 활성화 에너지만큼의 에너지가 MA 기기로 부터 Al-Ni 혼합분말에 투입되어 AlNi 화합물상으로 상변태가 일어나는 시점을 찾기 위하여 밀링하는 도중에 용기(jar)의 온도변화를 측정하였다. 그림 4는 4시간 동안 밀링된 Al-Ni 분말을 이용하여 추가적으로 2차 밀링을 계속하여 밀링 시간에 따른 용기 내부의 온도변화를 보여주는 그림이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 밀링 시간이 14,400초(4시간)를 지나 추가적으로 668 초가 지난 시점에서 곧 발열 피크가 나타났다. 이 발열 피크가 나타난 시간 동안 기계적으로 MA기기에 투입된 에너지를 MA기기에 부착된 전력계로 전력량을 구하여 투입에너지(E_{input})를 구하였다.

반응이 안 된 밀링 분말을 얻기 위한 초기 밀링 시간은

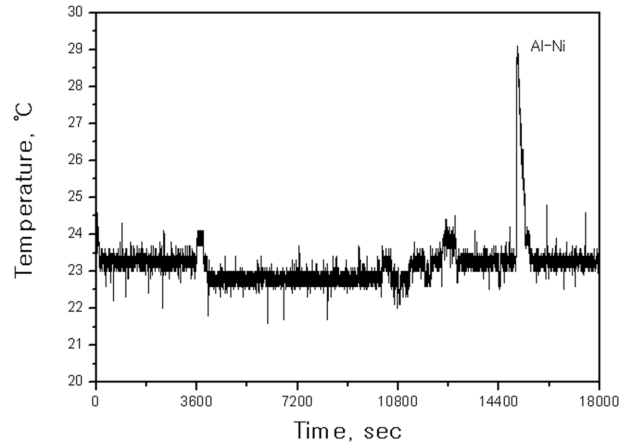


Fig. 4. Temperature changes of milling jar related with milling time at Al-50at%Ni system.

14,400초(4시간)이었으며, 4시간 이후부터 반응이 일어날 때(발열반응 피크)까지의 추가 밀링 시간은 668초, MA기 기에서 측정된 전력량은 163.5 Wh, 밀링시 투입된 200 g 분말의 몰량은 2.33 mol($AlNi=85.69$ g/mol)였다.

$$\begin{aligned} \text{투입에너지}(E_{input}) &= 163.5 \text{ Wh [MA 기계에서 측정된 전력량]} \\ &= 588.6 \text{ kJ [1 Wh}=3.6 \text{ kJ]} \end{aligned}$$

위에서 측정된 총 투입 에너지(E_{input}) 중에서 밀링 과정 중에 기계적 마찰열과 소음 등으로 손실되는 에너지를 제외한 에너지, 즉 분말에 실제로 투입된 에너지(E_{real})는 활성화 에너지(E_a)와 동일할 것이다. 따라서 앞서 구한 활성화 에너지 174.79 kJ/mol은 밀링 시에 투입된 분말 200 g의 몰량이 AlNi기준으로 2.33몰에 해당되므로 몰수를 곱하면 활성화 에너지(E_a) = 407.3 kJ이 된다.

따라서 에너지 손실량(E_{loss})은 $E_{loss} = E_{input} - E_{real} = 588.6 - 407.3 = 181.3$ kJ이 되며, 손실률은 30.8%가 된다. 여기에서 에너지 손실량 E_{loss} 는 전체 투입에너지 총량에서 E_{real} 를 뺀 값이며, 이것을 반응이 일어날 때까지의 시간으로 나누면 해당 MA 기기가 매 시간 당 소비하는 대사에너지가 된다. 이것을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$E_{loss} / t_{total} = E_{met} \tag{1}$$

$$E_{real} / t_{total} = E_{eff} \tag{2}$$

따라서 이 MA기기의 단위시간당 대사에너지(E_{met})는 식 (1)에 의해

$$E_{met} = E_{loss} / t = 181.3 \text{ kJ} / 668 \text{ sec} = 0.27 \text{ kJ/sec}$$

또한 단위시간당 유효투입에너지(E_{eff})는 식 (2)에 의해

$$E_{eff} = E_{real} / t = 407.3 \text{ kJ} / 668 \text{ sec} = 0.61 \text{ kJ/sec이 된다.}$$

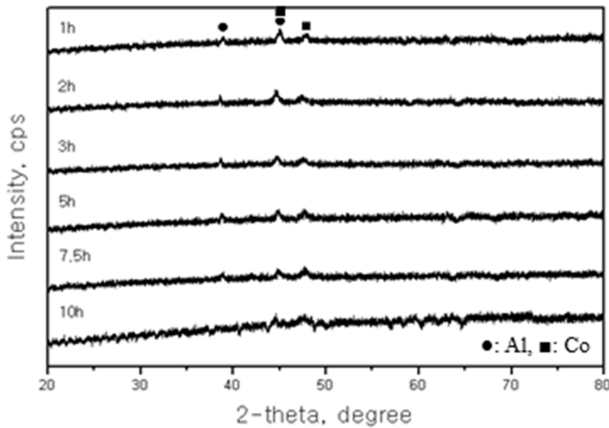


Fig. 5. XRD patterns of Al-50at%Co powder milled for various times.

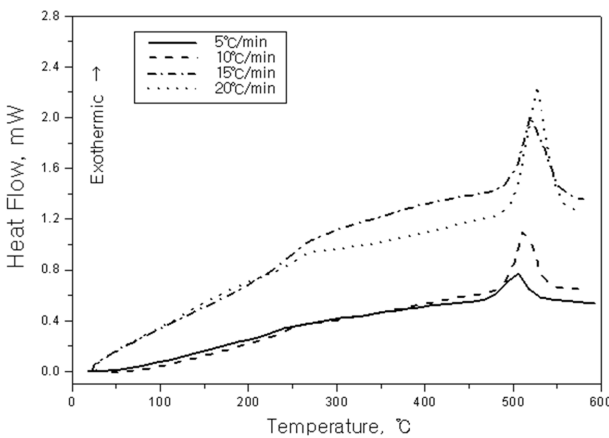


Fig. 6. DSC curves obtained with various heating speeds at Al-50at%Co powder milled for 4 hrs.

이와 같이 Al-Ni 합금계에서 얻은 활성화 에너지를 이용하여 계산한 대사에너지와 유효투입에너지 값이 다른 합금계에서도 동일하게 적용이 되는지를 알아보기 위하여 합금계의 평형상태도가 Al-50at%Ni계와 유사하며 화합물의 조성범위가 AlCo상은 67~88.9at%이고 AlNi상의 조성범위도 61~83.0at%으로 비슷하고 Space group도 $Pm\bar{3}m$ 로 같으므로 Al-50at%Co계를 선택하여 재검증을 실시하였다. Al-Co계의 밀링시간에 따른 XRD 특성을 그림 5에 나타내었다. Al-Co계의 XRD 피크는 밀링 도중의 XRD 피크 강도가 Al-Ni의 경우 보다 낮았으나 Al-Co계 역시 5~7.5시간 부근에서 상변화가 예측되었다. 따라서 Al-Co계도 Al-Ni계와 마찬가지로 상변화 이전인 4시간 동안 밀링한 분말시료에 대해서 시료를 채취하고 분당 5~20°C 사이의 범위에서 4가지 승온 속도별로 시차주사열량계(DSC)로 열분석을 실시하고 그 결과를 그림 6에 나타냈다. 이 DSC 분석 데이터에서 측정된 그래프의 극대점의 온도를 이용해 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 대 $1/T$ 의 그래프를 그리면 그림 7과 같이 되고 그림 7에서 기울기를 구하여 Al-Co계의 활성화 에너지

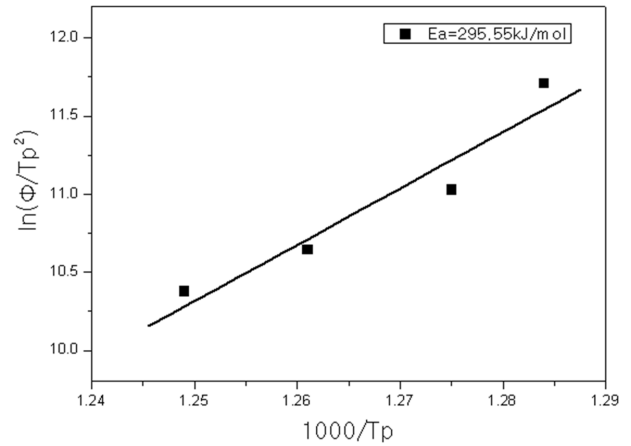


Fig. 7. The activation energy calculated by plotting $\ln(\Phi/T_p^2)$ vs $1/T$ gained from DSC data of Al-50at%Co powder milled for 4 hrs.

를 계산하였다. 이렇게 하여 밀링된 Al-50at%Co계 분말의 AlCo 화합물상 형성에 대한 활성화 에너지 값은 290.55 kJ/mol이었다. 그리고 밀링 시 투입된 원료 분말 200 g으로 AlCo로 형성될 때는 역시 2.33 몰에 해당되므로 활성화 에너지 값에 몰수를 곱하면 실 투입에너지, 즉 반응에 필요한 에너지는 677.0 kJ이 된다. 한편 앞서 Al-Ni계에서 계산된 유효투입에너지(E_{eff})가 0.61 kJ/sec이었으므로 이 반응은 $677.0/0.61=1,110$ 약 1,110초 후에 일어날 것으로 예측된다. 이러한 예측을 바탕으로 실제 반응이 일어나는 지를 살펴면서 추가적으로 밀링을 진행하였다.

그림 8은 밀링 시간에 따른 MA기기의 내부온도의 변화를 보여주는 그래프로 그림에서 보여주는 것처럼 4시간 밀링(14,400초) 후 약 1169초가 지나면서 반응에 의한 발열 피크가 관찰되었다.

또한 앞서 Al-Ni 합금계에서와 마찬가지로 MA 기기에 부착된 전력계를 통해 측정된 투입에너지(E_{input})는 227.6 Wh (=819.4 kJ)이었으며 이것으로 앞서 Al-Ni계에서와 동일하게 계산하면, 에너지 손실량(E_{loss})이 142.4 kJ(손실률 17.4%), 유효투입에너지(E_{eff})는 0.58 kJ/sec로 Al-Ni의 경우와 5%의 오차를 나타내었다. 이러한 오차는 분말의 내부 충격흡수율의 차이와 분말의 형상과 입도특성이 상이한 것에 기인하는 것으로 생각되며, 결과적으로 두 시스템 간에 계산된 유효투입에너지는 5%의 근소한 차이를 나타내었고, 반응 시간 예측도 94%의 정확도를 나타내었다. 이러한 반응 시간 예측은 동일한 기기에서 불과 분말의 비나 밀링속도가 변화하더라도 전기적 input 에너지의 변화로 인해 투입 에너지 계산으로 가능할 것으로 생각되나 이것에 대해서는 실험을 통해서 추가적인 검증이 필요하다.

따라서 본 연구를 통해서 기계적 에너지 부가 공정(MEAP)에 의해서 변화되는 다른 형태의 상전이나 상변태

를 하는 합금에 대해서도 이러한 에너지 변화량은 시차열 분석계(Differential thermal analysis:DTA) 또는 DSC의 측정 결과와 Kissinger 식을 적용하여 MA기기에서 투입되는 에너지를 계산하고 비교함으로써 상변화가 일어나는 시간을 예측하는 것이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Al-Ni 합금계를 4시간동안 기계적 밀링한 후 AlNi상으로 변화시키는데 필요한 활성화 에너지는 407.3 kJ이었으며 MA기기의 에너지 손실량(E_{loss})은 181.3 kJ이며 손실률은 30.8%였으며 단위시간당 유효투입에너지(E_{eff})는 0.61 kJ/sec였다.

Al-Co합금에서는 에너지 손실량(E_{loss})이 142.4 kJ(손실률 17.4%), 유효투입에너지(E_{eff})는 0.58 kJ/sec로 Al-Ni의 경우와 5%의 오차를 나타내었다.

기계적 밀링시킨 Al-Ni 합금계의 유효투입에너지를 이용하여 Al-Co 합금계의 상변태에 요하는 반응시간 예측도는 94%의 정확도를 나타내었다.

References

- [1] D. Tunbull: Metall. Trans., **12A** (1981) 695.
- [2] G. Martin and P. Bellon: Solid State Phys., **50** (1996) 189.
- [3] R. L. Ashbrook: Rapid Solidification Technology Source Book, ASTM Int. (1983) 2.
- [4] P. H. Singu: Processing Materials for Properties, H. Henein and T. Oki: (Eds.), Warrendale, PA, TMS (1995) 1275.
- [5] F. H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell and C. M. Ward-Close: Novel Techn. in Synth. & Proc. of Adv. Mater., J. Singh and S. M. Copley (Eds.), Warrendale, PA, TMS, (1995) 1.
- [6] F. H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell and C. G. Li: Mater. Sci. Eng., A, **192-193** (1995) 612.
- [7] T. Klassen, M. Oehring and R. Bormann: Acta. Mater., **45** (1997) 3935.
- [8] C. Suryanarayana: Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York (2004) 14.
- [9] Y. K. Lee, Y. U. Sohn, Y. S. Cho, Y. S. Kim and S. Y. Kim: J. of the Korean Society for Heat Treatment, **8** (1995) 137 .
- [10] D. V. Bavbande, R. Mishra and J. M. Juneja: J. Therm. Anal. Calorim., **78** (2004) 775.
- [11] S. N. Patankar and F. H. Froes: Solid State Sci., **6** (2004) 887.
- [12] H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29** (1957) 1702.