[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 10, No. 7 (2000)

기계적합금화법을 이용한 고온 고강도 Al-Nb-Zr 합금 제조 및 특성 평가

권대환 · 안인섭 · 김상식 · 이광민* · 박민우**

경상대학교 공과대학 재료공학부 및 항공기부품기술연구센터
*전남대학교 금속공학과
**경성대학교 재료공학과

Elevation of Properties of Al-Nb-Zr alloys Fabricated by Mechanical Alloying Method

Dae Hwan Kwon, In Shup Ahn, Sang Shik Kim, Kwang Min Lee* and Min Woo Park**

Dept. of Metallurgical and Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeonsang University, Chinju, Gyeong Nam 660-701, Korea
**Chonnam National University, Dept. of Metallurgical Eng., Kwangju, Korea*
***Kyungsung University, Dept. of Materials Engeering, Pusan, Korea*

(2000년 5월 22일 받음, 2000년 6월 29일 최종수정본 받음)

초 록 최근에 고온용 항공기 구조 재료로 Ti, Zr, V, Nb 및 Ta 등의 천이금속을 첨가한 Al합금계 제조와 특성에 관한 연구가 되어져 왔다. 본 연구에서는 Al-Nb합금에 Zr을 첨가하여 상형성거동을 연구하였다. Al-1.3at.% (Nb+Zr) 합금에서 Nb와 Zr의 원자비를 1:3, 1:1 및 3:1로 하여 기계적합금화하였다. 기계적합금화하는 동안 Al-Nb-Zr의 형태변화와 미세구조를 SEM, XRD 및 TEM으로 관찰하였다. X-선 회절 시험에 의하여 Nb_2Al과 Al_3Zr_4가 생성됨을 확인하였다. 500℃에서 1시간동안의 진공열처리에 의하여 Al_2Zr, Al_3Nb 및 Al_3Zr_4 등의 금속간화합물을 형성하였다. 30시간동안 기계적합금화한 분말을 열처리하여 TEM으로 관찰한 결과 100nm 이하의 금속간화합물 입자들을 관찰하였다.

Abstract Recently there have been many investigations on the synthesis and properties of transition metal trialuminides based on Ti, Zr, V, Nb and Ta for use aircraft structure materials in an elevated environment. The effect of Zr additions on the formation behaviour of Al-Nb alloy was investigated. Al-1.3at.%(Nb+Zr) alloys with different Nb to Zr atomic 1:3, 1:1 and 3:1 were prepared by mechanical alloying(MA). The morphological changes and microstructural evolution of Al-Nb-Zr powders during MA were investigated by SEM, XRD and TEM. The intermetallic compound phase of Nb_2Al and Al_3Zr_4 was identified by X-ray diffraction. The intermetallic compound of Al_2Zr, Al_3Nb and Al_3Zr_4 were formed by heat treatment for 1hour at 500℃. The size of intermetallic compounds observed by TEM were approximately below 100nm, when they were heat treated after mechanically alloying for 30 hours.

Key words : Mechanical alloying

1. 서 론

항공기 및 자동차의 일부 구조제로 사용되는 고가의 Ti 합금을 대체할 수 있는 고온강도, 인성 및 열적 안정성이 우수한 Al합금을 개발하려는 연구들이 활발히 진행되고 있다.[1~4] 이러한 고온 고강도 Al합금으로는 Al에 Ti, Nb, Zr, V 및 Ta 등의 천이금속을 첨가한 합금계가 주를 이루고 있으며, 이중에서 Al_3Nb상에 의한 강화를 보이는 Al-Nb계 합금 개발에 대한 관심이 집중되고[5~12], Al_3Nb상은 1605℃의 높은 융점, 우수한 내산화성 및 4.54g/cm^{3}의 낮은 밀도를 가지는 DO_{22}의 정방정구조의 금속간화합물로서[13,14], 이러한 상을 기지에 분산 강화시킴으로서 우수한 고온강도 대 밀도비를 가지는 합금 개발이 기대되고 있다. 그러나 Al-Nb계 합금은 Al에 Nb의 고용도가 상온에서 0.065wt.%로 거의 없기 때문에 고용강화효과를 기대할 수 없고, 이로 인해 발행하는 편석과 응고 과정에서 일어나는 석출물의 조대화, 금속간 화합물의 취성에 의한 응고 중에 균열발생 및 기지와의 정합성의 상실로 약 150℃정도부터 급격한 강도의 저하를 일으키기 때문에 그 사용한계가 극히 제한되어 왔다.[15] 이러한 분말야금법이나 급냉응고법을 이용하여 Al-Nb합금을 제조함으로서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 것으로 보고 되고 있다.[11,12] 기계적합금화(Mechanical Alloying : MA)[16]방법은 미세하고 균일하게 분포한 분산상에 의한 분산강화효과와 미세한 입도 크기에 의한 입도강화 등의 효과로 우수한 기계적 성질을 가지는 Al계 합금 제조에 적합한 것으로 알려져 있으며, 분말야금법이나 급냉응고법보다 더 우수한 특성을 기대할 수 있다.[17,18] 제 3, 제 4합금 원소의 첨가를 통한 열적안정성 및 고온강도, 파괴인성 향상될 것으로 기대된다.[26]

본 연구에서는 이러한 기계적 합금화 방법을 사용하여 나

노 결정립으로 구성되어지는 미세조직과 금속간화합물상에 의해 강화되어 고온강도, 열적안정성 및 내산화성을 갖는 Al-Nb계를 개발하고자 하였고, Zr을 첨가하여 Nb와 Zr의 원자비를 달리하였을 경우 형성되는 상변화거동에 대해 조사하였다.

2. 실 험 방 법

본 연구에서는 Al-Nb-Zr 복합금속분말을 제조하기 위해서 Al분말(99.8%, -325mesh)와 Nb분말(99.7%, 325mesh) 및 Zr분말(99.7%, -325mesh)을 사용하였다. 기계적합금화를 위하여 Al-1.3at(Nb+Zr)조성으로 Nb와 Zr의 원자비를 1:3, 1:1, 3:1로 변화시켜 원료분말을 준비하였다. 수평식 attritor인 독일 ZoZ simolyor를 사용하여 주기적으로 1000rpm으로 4분, 600rpm으로 1분을 반복하는 주기적 회전수 변화공정(cycle operation)으로 기계적 합금화 하였다. 혼합분말과 볼의 장입비는 중량비로 50:1로 하였으며, 기계적합금화 과정 중 분말들의 과잉압접을 방지하기 위하여 공정제어제(process control agent: PCA)로 스테아릭산(Stearic Acid)을 2wt.% 첨가하였으며, 밀링 중 합금분말의 산화를 방지하기 위해서 용기 내에 불활성가스인 Ar가스를 주입하였다. 기계적합금화 시간은 5시간부터 70시간까지 변화시켰다. 기계적 합금화된 Al-Nb-Zr 복합금속분말의 기계적합금화 시간에 따른 단면과 입자의 형태변화는 광학현미경과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 관찰하였으며, 합금분말의 입도분포는 laser light scattering 방법의 입도분석기(Coulter Co. LS 130)를 사용하여 조사하였다. 상천이 온도를 관찰하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter; DSC, TA-4000)사용하였다. 기계적합금화 과정 및 열처리에 따른 복합분말의 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 시험(Rigagu, D/MAx-1200)을 하였고, Al-Nb-Zr 복합금속분말의 복합화 및 미세구조 변화 분석은 레진에 기계적합금화된 복합금속분말을 embedding 시켜 Microtomy(RMC-MT7000)을 사용하여 70nm 두께로 절단한 후 Cu 메쉬그리드로 샘플링하여 투과전자현미경으로(Transmission Electron Microscope; TEM, JEM-2000FX II)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

고에너지 볼밀링(high energy ball milling)에 의해 이루어지는 기계적합금화 공정은 일반적으로 볼 사이에서 가해지는 높은 압축응력에 의해 일어나는 분말입자들의 압접단계와 이러한 압접된 분말들의 과도한 가공으로 인한 파괴단계로 크게 구분되며, 두 단계들의 연속적인 반복과정을 거친 후 최종적으로 균일한 구조를 이루게 된다.[19] Al-1.3at.%(1Nb+3Zr)인 혼합분말을 기계적 합금화 시간에 따른 입자 크기와 형상 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 초기에는 볼과 볼 사이 및 볼과 용기벽 사이에서 원료분말 Al, Nb 및 Zr 입자들이 강하게 압축되면서 판상으로 된 후에 판상의 분말들이 겹겹이 쌓이게 되는 층상구조가 관찰되었다. 기계적합금화 시간이 증가함에 따라 압접과 파괴가 반복되면서 미세화되어 구형에 가까운 입자 형상들이 관찰되었다.[16] 기계적합금화 70시간에서는 더 미세화되었으며 부분적으로 미세 입자들이 집합된 응집체들도 다수 혼재되어 있었다.

그림 2는 기계적합금화 시간에 따른 평균입도 변화를 나타낸 것이다. 초기에는 주사 전자 현미경에 의해 관찰된 것처럼 입자들의 압접단계에 의하여 평균입자크기가 65㎛정

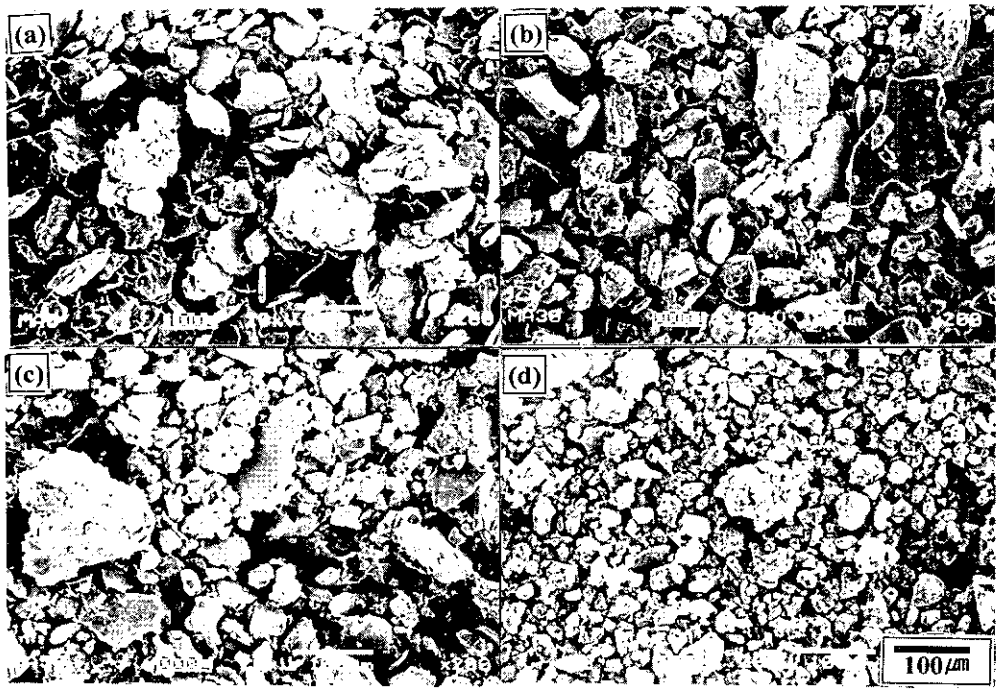

Fig. 1. SEM morphologies of Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) powders mechanically alloyed for various times. (a) 5 hours, (b) 30 hours, (c) 50 hours, (d) 70 hours.

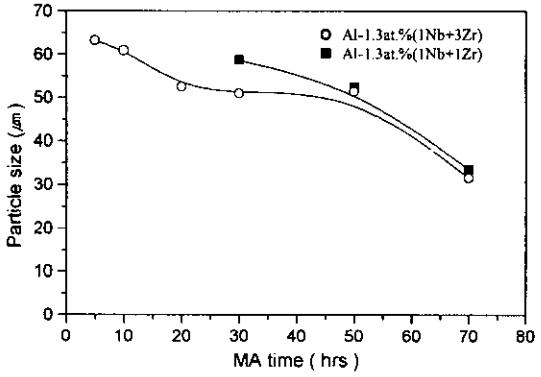

Fig. 2. The changes of particle size with mechanically alloying times for Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) and Al-1.3at.%(1Nb+1Zr)

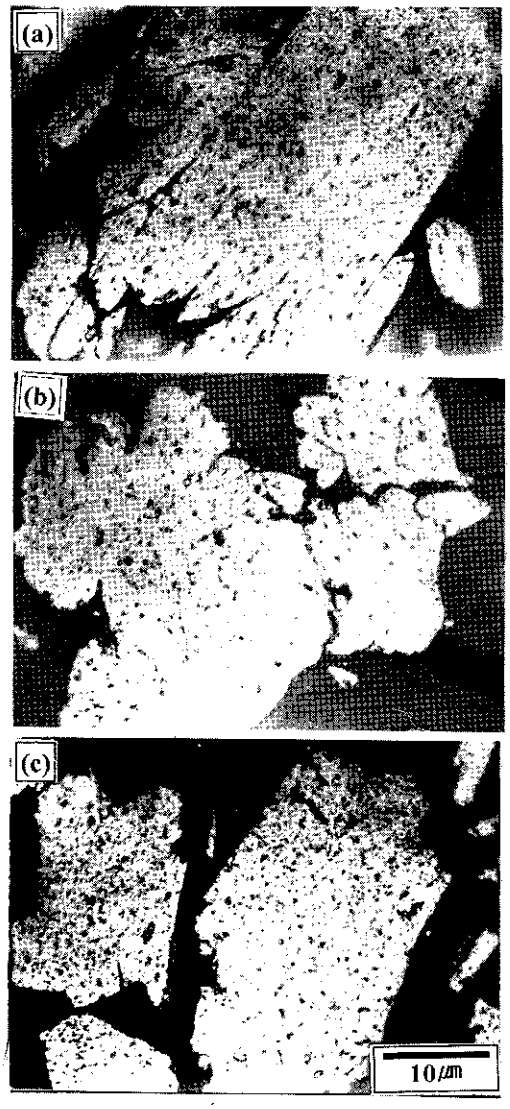

Fig. 3. Optical micrographs of Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) powders mechanical alloyed for various times. (a) 5 hours (b) 30 hours (c) 70 hours.

도로 증가한 후에 기계적합금화 시간이 증가함에 서서히 감소하여 70시간에서 35㎛정도의 크기를 나타내었다. Nb와 Zr의 원자비에 관계없이 거의 비슷한 경향을 나타내고 있

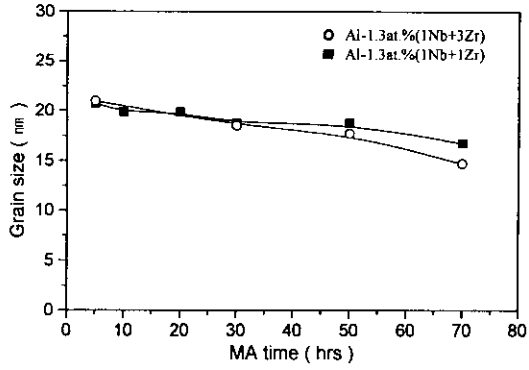

Fig. 4. The changes of grain size of Al in Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) and Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) alloys as a function of milling time.

었다. 그림 3은 기계적합금화 시간에 따른 합금분말의 단면을 관찰한 광학현미경 조직사진이다. 대체적으로 작은 입자들이 Al 기지에 박혀 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 연성-취성 합금계의 일반적인 거동과 일치하고 있다.[20,21] 작은 입자들은 Nb나 Zr 단독으로 존재하는 것이 아님을 그림 5에서처럼 X-선 회절시험으로 확인할 수 있었다.

기계적합금화 시간에 따른 합금화 상태를 조사하기 위하여 X-선 분석하여 그림 5에 나타내었다. Al-1.3at.%(1Nb+3Zr)의 혼합분말을 5시간 동안 기계적합금화를 행하였을 때에 Nb와 Zr의 peak는 관찰되지 않았고, Nb_2Al 상과 Al_3Zr_4상이 나타나는 것을 형성되었다. 준안정상인 Nb_2Al과 Al_3Zr_4의 생성은 기계적합금화에 의해 Al과 Nb 및 Al과 Zr의 상호 확산에 의한 것으로 것이며, 상호 확산은 기계적합금화를 행할 시에 분말의 국부적인 가열과 층상구조의 미세화로 인한 확산거리의 감소, 심한 가공으로 생긴 많은 결함 등에 의해 촉진에 의한 것으로 생각된다.[22] 37° 부근에서 나타나는 peak는 Peng 등, 김 등, Yang 등, Ahn 등에 의해 Al-Nb계를 기계적합금화 하는 동안 유사한 peak가 관찰되었다는 보고가 있다.[7~10] 그러나 peng 등과 Ahn 등은 명확한 분석을 하지 못하였고, 김 등은 밀링 중에 생성된 새로운 BCC구조의 준안정상이라고 하였다. 그러나 Yang 등이 고분해능 투과 전자 현미경(High Resolution Election Microscope, HREM)으로 관찰한 결과에 의하면 Nb_2Al상임을 확인하였다. 기계적 합금화 시간이 10시간 이후에서는 Nb_2Al상을 관찰할 수 없을 정도로 피크가 소멸하였으며, 70시간에서 Al_3Zr_4의 피크는 강도가 감소되고 있음을 알 수 있었다. 이것은 기계적 합금화에 의해서 결정립의 크기가 점점 작아짐과 동시에 큰 변형 응력으로 인해 합금분말 내부에 불균일 변형이 크게 증가되어 그런 것으로 생각된다.[24] 또한, 기계적합금화 과정 중에 Al에 Nb가 과고용되어 Nb와 Nb_2Al이 사라진 것으로 보이고, Al_3Zr_4는 에너지가 충분하지 못하여 완전 고용되지 못하고 그대로 존재하는 것으로 생각되어진다. Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) 경우에도 5시간에서 Nb_2Al상과 Al_3Zr_4가 생성되었으며, 30시간 이후에도 Nb_2Al상이 소멸하지 않고 계속 존재하고 있다가 기계적합금화 70시간에서 거의 소멸

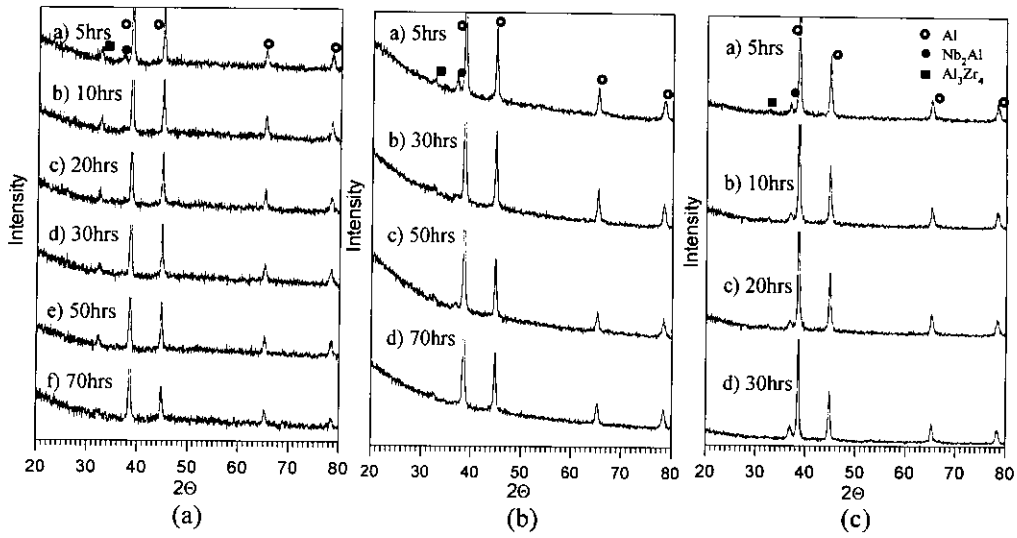

Fig. 5. XRD patterns of (a) Al-1.3at.%(1Nb+3Zr), (b) Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) and (c) Al-1.3at.%(3Nb+1Zr) powders with various mechanical alloying times.

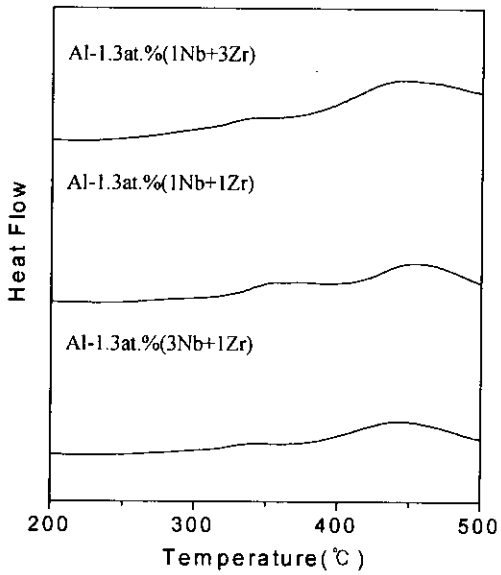

Fig. 6. DSC curves of mechanically alloyed (a) Al-1.3at.%(1Nb+3Zr), (b) Al-1.3at.%(1Nb+3Zr), and (c) Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) powders.

하고 있음을 알 수 있다. Al_3Zr_4는 70시간에서도 소멸하지 않고 존재하고 있었다. Al-1.3at.%(3Nb+1Zr)에서도 5시간 동안의 기계적 합금화에 의하여 Nb_2Al과 Al_3Zr_4상이 형성되었다. 기계적합금화 시간이 증가하여도 Nb_2Al 상은 완전히 소멸하지 않고 피크의 강도만 다소 감소하였고, Al_3Zr_4의 peak는 폭이 매우 넓어졌다. Nb_2Al상이 앞의 두 경우와 달리 기계적합금화 30시간에도 존재하는 것은 Nb량이 상대적으로 많이 들어가 있기 때문으로 생각된다.

그림 6은 각 조성에 따른 DSC 측정결과를 나타내었다. 각 조성 모두에 대하여 비교적 넓은 온도범위에 걸친 발열반응이 관찰되었다. 첫 번째 발열피크는 350℃ 부근에서 나타나며 두 번째의 발열 peak는 450℃ 부근에서 나타나고 있다.

각 발열 peak가 어떤 반응을 나타내는가를 검토하기 위하여 Al-1.3at.%(1Nb+3Zr)과Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) 조성은 기계적합금화 70시간 복합분말과 Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) 조성은 30시간 복합분말을 첫번째 발열 peak가 나타난 400℃와 두 번째 발열 peak가 나타난 500℃에서 1시간 동안 진공 열처리를 하였으며, 더 정확한 상변화를 관찰하기 위하여 550℃에서 열처리하여 X-선 회절 시험한 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 5의 (a)는 Al-1.3at.%(1Nb+3Zr)인 혼합분말을 기계적합금화를 70시간동안 한 것으로 DSC의 첫 번째 발열 peak가 나타나는 온도인 400℃에서 진공 열처리한 후의 X-선 회절 패턴에서는 새로운 상의 형성은 관찰되지 않았으며, 기계적합금화에 의해 broadening해졌던 Al_3Zr_4상의 peak가 재결정화되면서 뚜렷하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 500℃이상의 열처리에서 Al_3Zr상과 Al_3Nb상이 형성되었다. 이것으로 DSC에서 첫 번째 발열 peak는 시료내의 응력완화(stress relief)와 재결정에 의한 발열 peak이며, 두 번째 발열피크는 준안정상들이 안정상인 Al_3Nb와 Al_3Zr 금속간화합물상이 형성되는 결정화반응에 의한 발열 peak로 사료된다.

그림 7의 (b)는 Al-1.3at.%(1Nb+1Zr)인 혼합 분말을 70시간 동안 기계적합금화한 분말에 대하여 진공 열처리한 것이다. 400℃에서 재결정에 의해 Nb_2Al과 Al_3Zr_4상의 peak가 다시 나타났으며, 안정상인 Al_3Nb상의 peak도 형성되었다. 500℃ 이상의 온도에서는 Nb_2Al상은 소멸하고, Al_3Nb상의 peak의 강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 각 온도에서 Al_3Zr상은 형성되지 않고 Al_3Zr_4상이 존재하고 있었다. Al-1.3at.%(3Nb+1Zr)인 혼합분말을 30시간동안 기계적합금화한 것이 그림 7의 (c)이다. 400℃에서 Nb_2Al, Al_3Zr_4, Al_3Nb상들을 관찰할 수 있었다. 500℃이상의 온도에서 Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) 조성의 혼합분말을 열처리했을 경우와 같이 Nb_2Al상의 peak

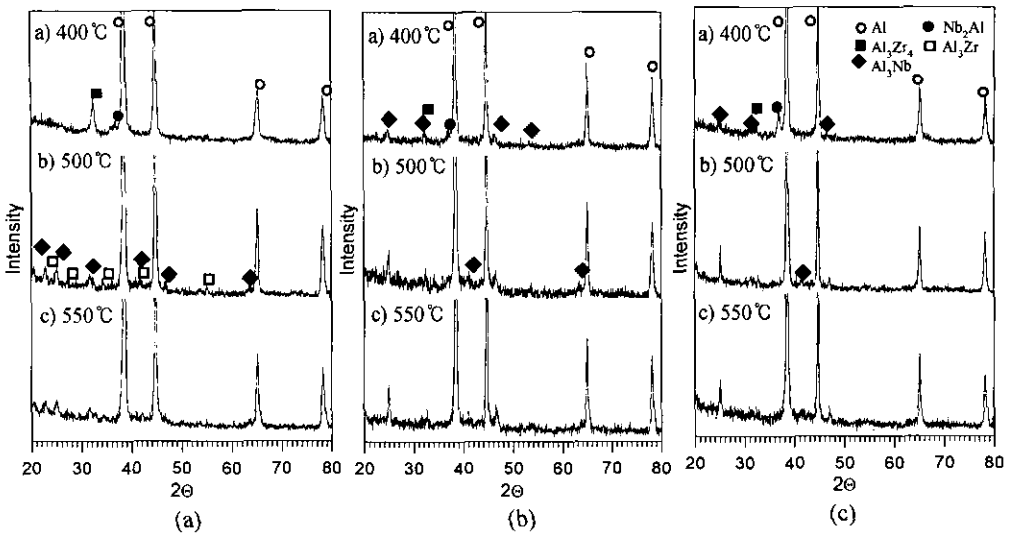

Fig. 7. XRD patterns of mechanically alloyed (a) Al-1.3at.%(1Nb+3Zr), (b) Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) and (c) Al-1.3at.%(3Nb+1Zr) powders after heat treatment for 1 hour at various temperatures.

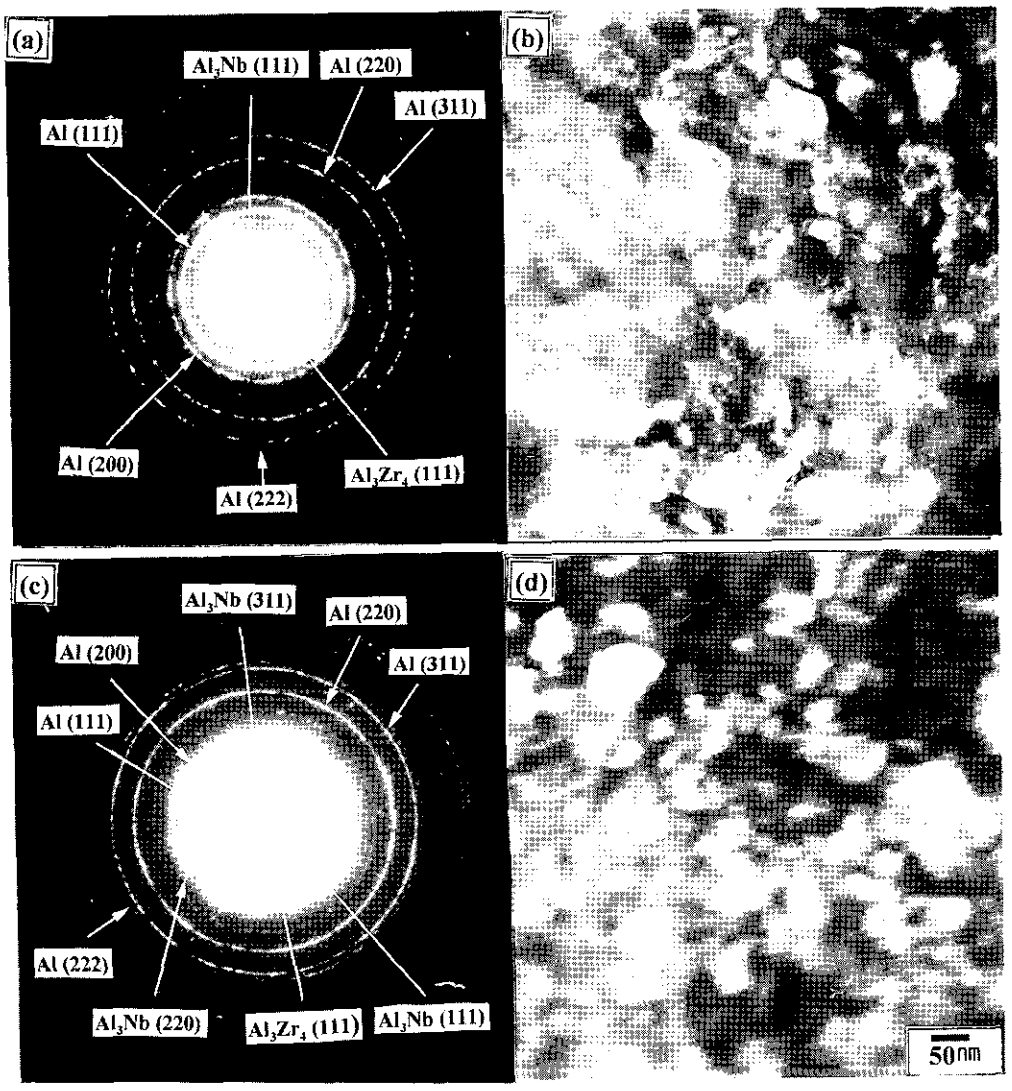

Fig. 8. TEM micrographs and SAD patterns of mechanically alloyed powdrs after heat treatment for 1 hour at 550℃. (a) and (b) Al-1.3at.%(1Nb+1Zr), (c) and (d) Al-1.3at.%(3Nb+1Zr).

는 완전히 소멸하였지만 Al_3Zr_4상이 존재하고 있었다. 석출물의 형성에는 첨가원소의 모상내에서의 확산계수, 고용한도뿐만 아니라 석출물과 모상간의 계면에너지에 영향을 받을 것이다. 482℃에서 Al내 Nb의 확산 계수와 고용한도는 각각 30×10^{-14}㎠/s, 9.72×10^{18}atoms/cm^3이고 Zr의 경우는 1.3×10^{-14}㎠/s, 1.43×10^{19}atoms/cm^3이다.[25] 400℃에서 열처리하였을 경우에 형성되는 상변화를 관찰해보면 Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) 및 Al-1.3at.%(3Nb+1Zr)인 조성에서는 Al_3Nb가 형성되었지만 Al-1.3at.%(1Nb+3Zr)인 조성일 경우에는 아직 형성되지 않은 것을 볼 수 있다. 이것은 Nb의 확산계수가 Zr보다는 빠르고, Zr이 Al_3Nb의 형성속도를 저하시키는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 열처리 온도가 500℃ 이상에서 Al-1.3at.%(1Nb+3Zr) 조성일 경우에만 Al_3Zr상이 나타남을 확인하였다. Nb와 Zr의 첨가비가 비가 달라짐에 따라 상의 형성이 달라지는 것은 고용한도에 의해 영향을 받기 때문으로 생각되어진다. Zr의 고용한도가 Nb보다 크므로 Zr의 첨가량이 많을수록 과고용되었던 Zr이 Al_3Zr상으로 석출되지만, Zr의 양이 적을 경우에는 Zr의 양이 Al_3Zr상을 형성하기엔 부족하기 때문이며, 또한 Nb의 양이 증가함으로 인하여 Al_3Zr의 형성을 방해하는 것으로 생각된다. 그림 8은 Al-1.3at.%(1Nb+1Zr) 조성과 Al-1.3at.%(3Nb+1Zr)조성에 대하여 기계적 합금화한 후에 550℃에서 1시간 동안 진공 열처리한 분말들을 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 암시야상(dark filed image)에서 550℃에서의 1시간 동안 열처리 후에도 100nm 이하의 결정립들이 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며, 제한시야회절(selected area diffraction)패턴의 Al외에 Al_3Nb(111)과 Al_3Zr_4(111)상이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 X-선 회절 시험의 결과에서 확인하였던 바와 일치하였다.

4. 결 론

1) 기계적합금화 70시간동안 행하였을 경우에는 평균입자 크기가 35㎛에 가까운 구형의 Al-Nb-Zr 복합 금속분말을 제조하였다.

2) 기계적합금화에 의하여 20nm 미만의 결정립크기를 가지는 Al 기지상과 100nm 이하의 결정립을 갖는 Al-Nb-Zr 복합 금속 분말을 제조할 수 있었다.

3) Al-1.3at.%(1Nb+3Zr)조성은 500℃에서부터 Al_3Zr과 Al_3Nb에서 형성되었고, Al-1.3at.%(1Nb+1Zr)과 Al-1.3at.%(3Nb+1Zr) 조성은 400℃에서부터 Al_3Nb만 형성되었다. 그리고 각 조성에 관계없이 Al_3Zr_4은 기계적합금화와 열처리에서 존재하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 목적기초연구(과제번호:97-0300-09-01-3)로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A Weaver, Metal Powder Report, **44**, 175 (1989).
2. F. H .Froes, Metal Powder Report, **44**, 94 (1989).
3. L. Angers, M, E. Fine and J. R. Weertman, Metall. Trans. **A**, **18**, 555 (1987).
4. K. Kumar, Inter. Mater. Rev., **35**, 293 (1990).
5. S. Kawanish, K. Isonish and K. Okazani, Materials Transaction, JIM, **34**, 43 (1993).
6. B. Huang, N. Tokijane, K. N. Ishuhara, P.H. Shingu and S. Nasu, J. Non-Cryst. Solids, **117/118**, 688 (1990).
7. Z. Peng, C. Suryanarayana and F. Froes, Scripta Met., **72**, 475 (1992).
8. 김현재, 최성배, 권숙인, 대한금속학회지, **36**(9), 1423 (1998).
9. H.U.Yang and K. M. Lee, Metals and Meterials, **5**, 171 (1999).
10. In Shup Ahn, Kwang-Chul Jung. Sang Shik Kim and Yoo Young Kim., Metals and Materials, **5**, 621 (1999).
11. G. Beghi, R .Matera and G. F. Pratti, J. Nuclear Mat., **26**, 219, (1968).
12. G. Beghi, R. Matera and G. F. Pratti, J. Nuclear Mat., **31**, 259 (1969).
13. T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, pp147, ASM, Metals Park, OH, (1986).
14. D. L. Anton, D. M. Shah, D. N. Duhl and A. F. Gianmei, J. Met., **41**, 12 (1989).
15. R. Ray, Metal Powder Rep., **46**, 24 (1991).
16. J. S. Benjamin and J. E. Volin, Metall. Trans., **5**, 1929 (1974).
17. F. H. Froes, J. Met., **41**, 25 (1989).
18. J. S. Benjamin, Metal Powder Report, **45**, 122, (1990).
19. M. Yokota, M. Ohata and H. Mitani, J. Jpn. Inst. Metals, **44**, 19, 1 (1980).
20. J. H. Ahn, H. S. Chung, R. Watanabe and Y. H. Park, Mat. Sci. Forum, **88**, 347 (1992).
21. J. S. Lee and S. I. Kwun, J. Kor. Inst. Met & Mater., **34**, 433 (1996).
22. B. Sall et al, Light-Weight Alloys for Aerospace Applications, ed. pp3, E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim, TMS, Warrendale, PA, (1989)
23. C. H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada. H. Okamoto and U. Mizutani, J. Phase Equilibria **14**, 167 (1993).
24. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., pp281, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York, (1978).
25. J. A. Hawk, L. M. Angers and H. G. F. Wilsdorf, Dispersion strengthened Aluminium Alloys, pp 337, TMS (1988).
26. N. S. Stoloff, Metall. Trans. **A**, **24**, 561 (1993).