

Cu 첨가에 따른 nanocrystalline $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 기계적 합금화 거동 및 진공열간 압축성형거동

김재일 · 오영민 · 김선진

한양대학교 공과대학 재료공학부

Mechanical Alloying and the Consolidation Behavior of Nanocrystalline $L1_2$ Al_3Hf Intermetallic Compounds

J. I. Kim, Y. M. Oh, and S. J. Kim

Division of materials science and engineering, Hanyan University, Seoul

(2001년 6월 12일 받음, 2001년 7월 4일 최종수정본 받음)

초 록 고온구조용 재료로 사용이 기대되는 Al_3Hf 금속간 화합물의 단점인 낮은 연성을 개선하기 위하여 SPEX mill을 이용한 기계적 합금화 과정에서의 $L1_2$ 상 생성거동과 이에 미치는 제3원소의 영향, 그리고 이들 금속간 화합물의 진공열간 압축성형 거동을 조사하였다. Al과 Hf 혼합분말을 기계적 합금화한 결과에 따르면 6시간 milling 후에 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물이 생성되었으며, 이때 결정립 크기가 7~8nm 정도인 nanocrystalline이 형성되었다. Cu를 첨가한 경우에는 10시간 milling 후에 2원계와 동일한 $L1_2$ 구조의 금속간 화합물이 생성되었으며, 격자상수는 Cu의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 2원계 Al_3Hf 금속간 화합물의 경우에 $L1_2$ 상에서 $D0_{23}$ 상으로의 변태 시작온도는 380°C 정도였으며, 변태 종료온도는 열처리시간에 따라 480°C에서 550°C 정도를 나타내었다. Cu 함량이 증가함에 따라 변태 시작온도는 상승하였으며 10at.%의 Cu 첨가는 변태 시작온도를 700°C까지 상승시켰다. 2원계 Al-25at.%Hf 혼합분말의 VHP 성형시 750MPa, 400°C, 3시간에서 약 89%의 비이론 밀도를 얻을 수 있었다. 같은 온도에서 Cu를 10at.% 첨가한 경우의 VHP 성형시 90%정도의 비이론 밀도를 보여 2원계 Al_3Hf 보다 성형성이 약간 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 성형온도를 500°C로 증가시킨 경우에는 $L1_2$ 상에서 $D0_{23}$ 상으로의 상변화나 결정립의 증가없이 약 92.5%의 비이론 밀도를 얻을 수 있었다.

Abstract To improve the ductility of Al_3Hf intermetallics, which are the potential high temperature structural materials, the mechanical alloying behavior, the effect of Cu addition on the $L1_2$ phase formation and the behavior of vacuum hot-pressed consolidation were investigated. During the mechanical alloying by SPEX mill, the $L1_2$ Al_3Hf intermetallics with the grain size of 7~8nm was formed after 6 hours of milling in Al-25at.%Hf system. The $L1_2$ phase of Al_3Hf intermetallics with the addition of 12.5at.%Cu, similar to that of the binary Al-25at.%Hf, was formed, but the milling time necessary for the formation of the $L1_2$ phase was delayed from 6 hours to 10 hours. The lattice parameter of ternary $L1_2$ (Al+Cu) $_3$ Hf intermetallics decreased with the increase of Cu content. The onset temperature of $L1_2$ to $D0_{23}$ phase in Al_3Hf intermetallics was around 380°C, the temperature upon completion varied from 480°C to 550°C as the annealing time. The onset temperature of $L1_2$ to $D0_{23}$ phase transformation in (Al+Cu) $_3$ Hf intermetallics increased with the amount of Cu and the highest onset temperature of 700°C was achieved by the Cu addition of 10at.%. The relative density increased from 89% to 90% with the Cu addition of 10at.% in Al_3Hf intermetallics hot-pressed in vacuum under 750MPa at 400°C for 3 hours. The relative density of 92.5% was achieved without the phase transformation and the grain growth as the consolidation temperature increased from 400°C to 500°C in (Al+Cu) $_3$ Hf intermetallics hot-pressed in vacuum under 750MPa for 3 hours.

Key words : intermetallics, nanocrystalline, $L1_2$ structure, vacuum hot pressing

1. 서 론

금속과 비금속 사이의 범주에 속하는 금속간 화합물은 고온점, 높은 고온강도 및 creep 저항성 등과 같이 금속과 세라믹의 우수한 성질을 포함하고 있기 때문에 유망한 고온구조용 재료로 주목받아 왔다. 이러한 금속간 화합물은 최대 난제인 낮은 연성의 해결이 어렵기 때문에 1960년대까지 주로 기능재료를 대상으로 연구되었다. Al을 기지로 하

는 trialuminide 금속간 화합물 (Al_3X)의 경우에도 높은 용점, 낮은 밀도, 우수한 고온 강도, creep 저항성, 내산화성 및 내부식성 등의 특성을 나타내어^{1~3)} 항공 구조재 및 엔진 재료를 대체할 수 있는 우수한 경량내열 재료로 꼽히고 있지만, 상온 안정상인 $D0_{22}$, $D0_{23}$ 구조의 저온에서의 연성 때문에 아직까지는 연구활동이 미미한 실정이다. 한편, Ni_3Al 다결정에 B를 미량 첨가하여 상온의 입계취성을 개선시킨 연구^{4,5)}가 보고된 이후에 구조용 금속간 화합물의 연성

향상에 관한 연구가 현재 활발하게 진행되고 있다. Al_3X 금속간 화합물의 연성을 개선시키기 위한 방법으로는 (1) $D0_{22}$, $D0_{23}$ 구조를 $L1_2$ 구조로 만드는 것과 (2) 결정립 미세화를 통해 100nm 이하의 결정립 크기를 갖는 nanocrystalline 재료를 만드는 방법 두 가지를 꼽을 수 있다. 전자는 $D0_{22}$, $D0_{23}$ 구조에 비해 높은 대칭성과 다양한 slip 계를 갖는 $L1_2$ 구조를 만들어 재료의 변형을 쉽게 하는 방법이며, 후자는 결정립 크기를 줄여 고확산 경로인 결정립 경계의 분율을 증가시킴으로써 diffusional creep을 활성화시키는 방법이다. 한편, Al_3X 계 금속간 화합물은 line composition compound의 특성으로 인해 기존의 제조방법으로 제조가 곤란하기 때문에 기계적 합금화 방법에 의한 제조방법에 관심이 집중되고 있다. 기계적 합금화 방법을 통한 Al_3X 계 금속간 화합물은 제조방법의 특성상 미세한 결정립의 금속간 화합물을 얻을 수 있으며, 비록 성형과정에서 안정상인 $D0_{22}$, $D0_{23}$ 로의 상변화가 발생하긴 하지만, 일부에서 준안정한 $L1_2$ 상의 형성도 보고되었다.^{6,7)} 따라서 기계적 합금화한 Al_3X 계 금속간 화합물은 $L1_2$ 구조와 더불어 초미립 구조를 유지하기 때문에, 분말야금법으로 제조한 산화물 분산강화 합금에서 최대 200% 이상의 연성을 보였다는 보고에서처럼^{8,9)} diffusional creep과 grain boundary sliding의 촉진이 예상되어 금속간 화합물의 연성향상이 기대된다.

Hahn 등은¹⁰⁾ 1GPa의 isostatic pressure을 가함으로써 현저한 결정립 성장없이 거의 완전히 압축된 nanocrystalline TiO_2 를 비교적 낮은 온도에서 제조하였다는 연구결과를 보고하였다. 또한, Terwilliger와 Chiang은¹¹⁾ 고온 압축을 하는 동안 nanocrystalline TiO_2 의 소결을 연구하여 400~700MPa 정도의 압력과 2~3시간의 압축 시간으로 30~40nm의 결정립 크기를 유지하면서 95% 이상의 상대 밀도를 얻을 수 있다고 보고하였다. 따라서, 소결과정에서 압축응력을 가하여 확산거리를 감소시킬 뿐만 아니라 소결의 구동력을 증진시킴으로써 densification kinetics를 향상시키는 기술인 진공열간 압축과 열간동압 압축 방법은 소결과정에서 부과된 압력이 기공을 파괴함으로써 현저한 결정립 성장없이 소결을 촉진시킬 수 있는 효과적인 방법이 될 것이다.

본 연구에서는, 기계적 합금화 방법을 이용한 연구가 비교적 활발하게 진행된 Al_3Ti 금속간 화합물의 용점(1350°C)에 비하여 1590°C로 용점이 매우 높아 구조용 재료로의 활용이 기대되지만 이에 대한 연구는 보고된 바가 거의 없는 Al_3Hf 금속간 화합물을 선택하여, 기계적 합금화 방법을 이용한 $L1_2$ 구조의 Al_3Hf 금속간 화합물의 제조 및 열적 안정성을 조사하였으며, 제3원소의 첨가에 따른 $L1_2$ 구조의 금속간 화합물 제조 및 열적 안정성 그리고 연성 향상을 위하여 성형과정에서의 결정립 조대화 현상을 조사함으로써 상변화와 결정립 조대화를 억제할 수 있는 진공열간 압축성형 거동을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. Al_3Hf 및 $(Al+Cu)_3Hf$ 성형분말제조 및 미세구조 분석

본 연구에 사용된 Al은 순도 99.5%, -325mesh 입도의 분말, Hf은 순도 98%, -325mesh 입도의 분말을 사용하였으며, 제3원소의 첨가가 $L1_2$ 상 형성 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 선택된 Cu는 순도 99%, -325mesh의 입도를 가진 분말을 사용하였다. 원료분말의 혼합비는 2원계의 경우 Al:Hf 원자비를 3:1로 하였으며, 3원계의 경우에는 Cu의 함량을 달리하였다.

기계적 합금화는 SPEX 8000D mill을 이용하여 수행하였으며, 1/8 inch 볼 4개와 1/4 inch 볼 2개를 함께 사용하였다. 볼과 용기의 재질은 오염을 방지하기 위해 열처리강(SKD11)을 사용하였다. 볼 대 분말의 장입무게비는 5:1로 하였으며, 분말의 과잉 압축을 방지하기 위해 분말 총량의 1wt.%만큼 스테아린산을 공정제어제로 첨가하였다. 원료분말의 장입 및 밀봉 과정은 기계적 합금화 과정에서의 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기의 glove box 내에서 수행하였다. 2원계 Al-25at.%Hf 원료분말의 기계적 합금화 거동은 1시간에서 30시간까지 여러 시간에 대해 기계적 합금화를 수행하여 조사하였다. 기계적 합금화한 분말의 상분석과 결정립 크기는 monochromated Cu K_α 선($\lambda=0.1542$ nm)을 사용한 Rigaku사의 RAD-C X선 회절기를 사용하여 조사하였다.

준안정상인 cubic $L1_2$ 상의 존재는 측정된 X선 회절 패턴을 Hong 등이¹²⁾ ion induced reaction으로 제조한 $L1_2$ Al_3Hf 의 회절각과 Schwarz 등¹³⁾이 기계적 합금화로 제조한 $L1_2$ Al_3Hf 의 격자상수를 적용하여 계산한 회절각, 그리고 atomic scattering factor, multiplicity factor, Lorentz-polarization factor를 적용시켜 계산한 각 회절

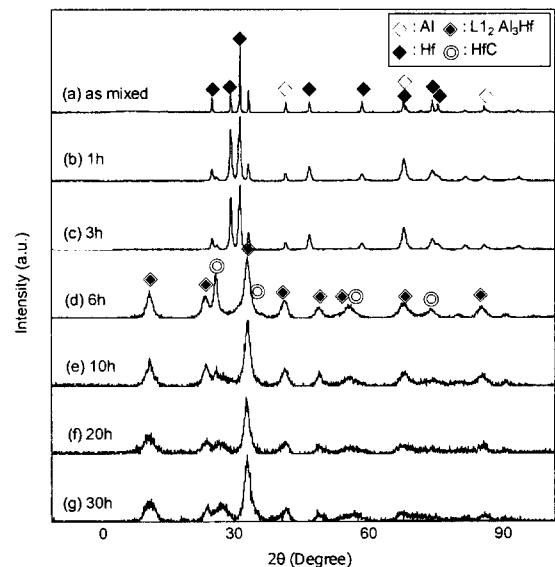


Fig. 1. XRD patterns of Al-25at.%Hf powders milled for various milling time.

peak의 intensity와 비교하여 확인하였다. 기계적 합금화 한 분말의 결정립 크기는 측정된 회절 peak의 반가폭으로부터 Hall-Williamson 식¹⁴⁾을 적용하여 계산하였다. 기계적 합금화 시간에 따른 분말의 형상은 JEOL사의 JSM-5410LV 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

2.2. VHP 성형

기계적 합금화 방법으로 정상상태에 도달한 후에 얻은 Al_3Hf 금속간 화합물 분말을 시편의 L/D비가 1이 되도록 직경 12mm의 Die에 충전하고 270MPa의 압력으로 약 70%의 비이론밀도까지 냉간압축 하였다. 연속공정으로 390℃에서 90분 동안 10^{-4} torr의 진공으로 탈가스 처리를 한 후, 350℃~500℃의 온도, 500MPa~1GPa의 압력, 10분에서 15시간의 시간범위에서 성형하였으며, 이때 Boron nitride를 윤활제로 이용하였다. 진공열간 압축한 시편의

성형시간, 압력, 온도에 따른 비이론밀도를 densimeter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. (Al,Cu) + 25at.%Hf 혼합분말의 기계적 합금화 거동

2원계 Al-25at.%Hf 분말의 milling 시간에 따른 XRD pattern의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 3시간 milling한 분말의 XRD pattern에서는 원료 분말인 Al과 Hf의 peak이 관찰되고 있으나 6시간 milling후에는 Al과 Hf의 peak이 사라지고 새로운 상이 생성된 것을 볼 수 있다. Schwarz 등¹⁵⁾에 의하면 SPEX mill을 이용한 기계적 합금화를 통해 준안정상인 $L1_2$ 구조의 Al_3Hf , Al_3Ti , Al_3Zr 금속간 화합물이 제조된 것이 보고되어 있으며 이 때 $L1_2$ Al_3

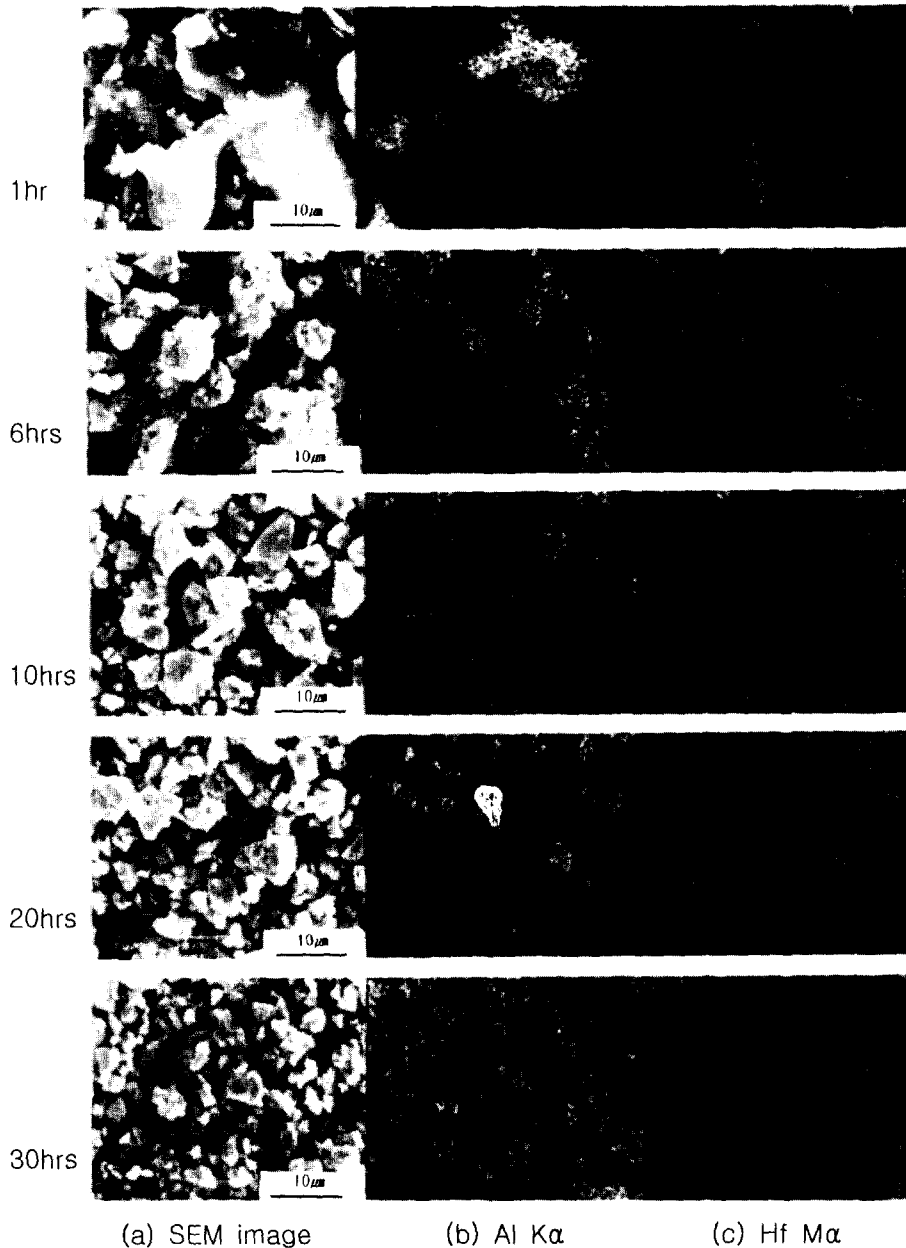


Fig. 2. SEM micrographs and elemental analyses of Al-25at.%Hf powders milled for various milling time.

Hf의 격자상수는 4.048 Å으로 보고되었다. 또한 Hong 등¹²⁾은 ion-induced thin film 방법을 이용하여 Al₃Hf 금속간 화합물을 제조하였으며 이 때의 격자상수는 4.08 ± 0.01 Å으로 보고되었다. 이들에 의해 보고된 격자상수를 이용해서 6시간 milling 후 나타난 상을 분석한 결과 Hong 등의 실험결과와 비슷한 4.079 Å의 격자상수를 갖는 L₁₂ Al₃Hf 상임을 확인할 수 있었다. Fig. 1에서 6시간의 기계적 합금화 과정에서 생성된 L₁₂ Al₃Hf은 30시간까지의 기계적 합금화에서도 상변화 없이 유지되는 것을 볼 수 있다.

기계적 합금화 시간에 따른 Al-25at.%Hf 분말의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. XRD 분석에서 원료분말이 남아있는 것으로 나타난 1시간 milling 후에는 조대한 판상의 분말형태를 보이고, 원료분말의 XRD peak이 거의 사라진 6시간 이후에는 분말이 점점 구형화되고 미세해지는 것을 볼 수 있다.

Pettifor에 의하면¹⁵⁾, Al₃X계 금속간 화합물에서 Al을 치환하면서 Al보다 작은 Mendeleev number를 갖는 일부 전이금속인 제3원소를 첨가하면 L₁₂ 구조의 금속간 화합물의 생성을 촉진할 수 있을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 이러한 제3원소 중에서 Cu가 Al₃Hf 금속간 화합물의 L₁₂ 상 생성거동에 미치는 영향을 조사하였다. Al-25at.%Hf 분말에 Cu를 12.5at.% 첨가하여 20시간 동안 기계적 합금화한 분말의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Al-25 at.%Hf에 Cu를 첨가한 경우에는 10시간에서 2원계와 동일한 L₁₂ 구조의 금속간 화합물이 생성된 것을 볼 수 있다.

3.2. Al₃Hf 및 (Al+12.5at%Cu)₃Hf 금속간 화합물의 결정립 크기와 격자상수

기계적 합금화한 Al-25at.%Hf 분말의 XRD peak의 반가폭으로부터 Hall-Williamson 식¹⁴⁾을 이용하여 계산한 원료분말 및 L₁₂ Al₃Hf 금속간 화합물의 결정립 크기 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 기계적 합금화 시간이 증가됨에 따라 원료분말의 결정립 크기는 3시간 이전에서 급격히 감소되지만, L₁₂구조가 형성되는 6시간부터는 10nm로 일정한 결정립 크기가 유지되는 것을 볼 수 있다. Pabi 등은¹⁶⁾ 기계적 합금화에 의한 2원계 금속간 화합물 제조시 합금화 거동과 결정립 크기의 관계를 고찰하였는데, 원료 분말의 결정립 크기가 수십 nm 정도의 크기에 도달하였을 때 금속간 화합물이 생성되기 시작하며 일단 생성된 금속간 화합물의 결정립에서는 결정립 크기가 완만한 미세화를 이루다가 일정한 크기를 유지하는 것으로 보고하였다. 또한 Atzmon은¹⁷⁾ 기계적 합금화시 결정립이 임계크기에 도달했을 때 급격한 합금화가 진행되는 것을 불연속적인 기계적 합금화 과정을 통해 관찰한 바 있다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 Al-25at.%Hf 분말의 기계적 합금화시 금속간 화합물이 생성되기 전에는 결정립 크기가 급격히 감소하다가 금속간 화합물 생성이 이루어지면 거의 일정한 결정립 크기를 유지한다는 것은 Pabi 등과 Atzmon의 연구 결과와 일치하는 결과이다. (Al+ 12.5at%Cu)₃Hf 3원계의 경우, 결정립 크기의 미세화가 2원계보다 다소 긴 시간에서 얻어지나, 미세화 후 일정한 결정립 크기가 유지되는 동일한 경향을 나타냄을

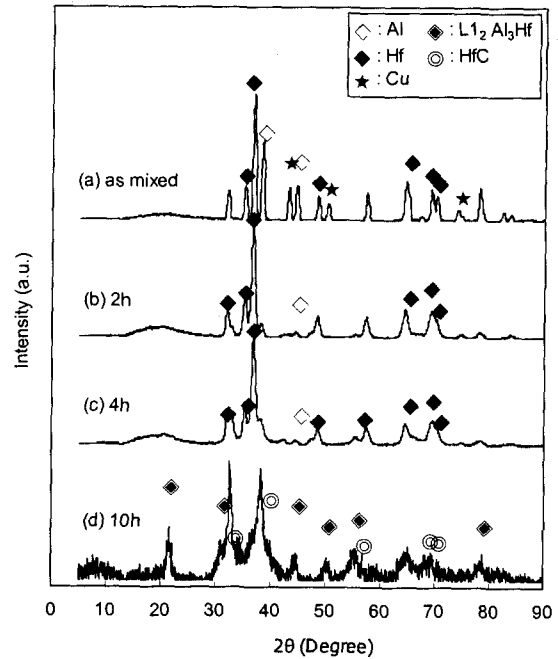


Fig. 3. XRD patterns of Al-12.5at.%Cu+25at.%Hf powders milled for various milling time.

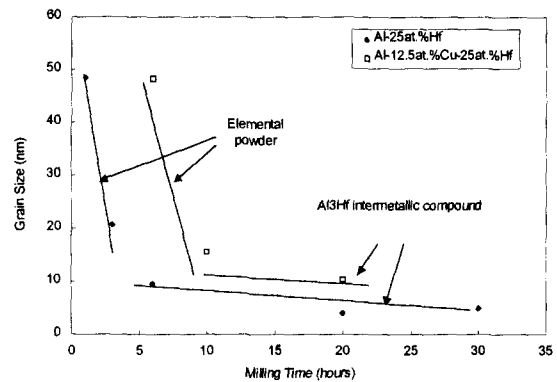


Fig. 4. Grain size variations of the Al-25at.%Hf and Al+12.5at.%Cu-25at.%Hf powders milled for various milling time.

알 수 있다.

앞에서와 동일한 방법을 이용하여 측정된 Cu 함량에 따른 기계적 합금화한 L₁₂ (Al+Cu)₃Hf 금속간 화합물의 격자상수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 앞서 나타낸 바와 같이 Cu를 첨가하지 않은 L₁₂ Al₃Hf 상은 4.079 Å의 격자상수를 가지며, Cu의 첨가량이 5at.% 10at.%, 17at.%, 25at.%로 증가함에 따라 격자상수는 각각 4.059 Å, 4.048 Å, 4.042 Å, 4.026 Å 등으로 감소하였다. 이러한 현상은 100, 010, 001에 위치한 원자반경 1.82 Å의 Al이 원자반경 1.57 Å의 Cu로 치환됨에 따라 일어난 것으로 생각한다.

3.3. Al₃Hf와 (Al+Cu)₃Hf 금속간 화합물의 열적안정성

D0₂₂, D0₂₃ 구조에 비해 높은 대칭성과 다양한 slip계를 갖는 L₁₂ 구조는 Al₃Hf계 금속간 화합물의 연성향상을 위해서 필수적이지만, L₁₂ 구조는 불안정한 구조이기 때문에 열 에너지 등에 의해 안정상인 D0₂₂, D0₂₃ 구조로 상변화가

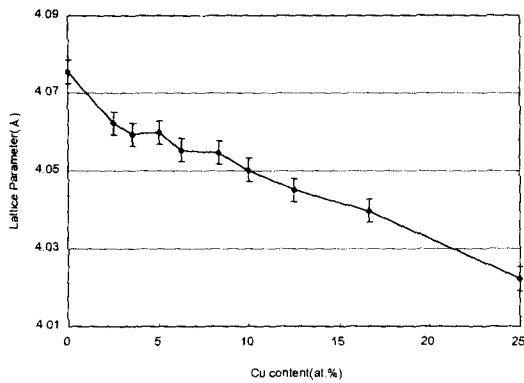


Fig. 5. Lattice parameter variations of $L1_2$ $(Al+Cu)_3Hf$ intermetallics milled for 20 hours as a function of Cu content.

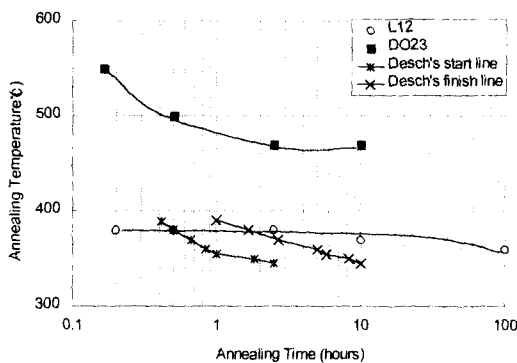


Fig. 6. TTT diagram of the binary $L1_2$ Al_3Hf intermetallics.

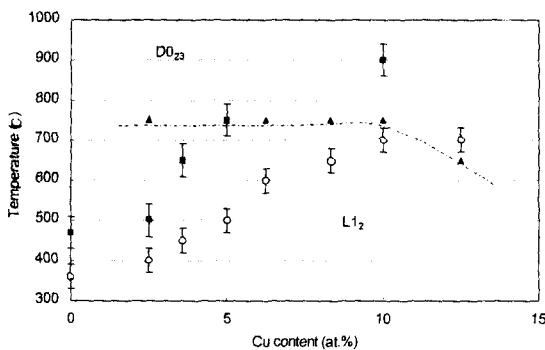


Fig. 7. Phase transformation temperatures of ternary $(Al+Cu)_3Hf$ intermetallics as a function of Cu content measured after 10 hours of annealing ; ○ onset temperature ■ finish temperature of $L1_2$ to DO_{23} phase transformation ▲ onset temperature of $Al_{1.65}Cu_{0.35}Hf$ transformation

발생한다. 따라서, $L1_2$ Al_3Hf 계 금속간 화합물이 안정한 온도범위는 성형조건의 선택에 매우 중요하다. 본 연구에서는 기계적 합금화 방법으로 제조한 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물이 DO_{22} 혹은 DO_{23} 상으로 상변화가 발생하는 온도를 확인하기 위하여 Al_3Hf 금속간 화합물의 열적안정성을 조사하였으며, 이를 토대로 Fig. 6에 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 TTT diagram을 나타내었다. Al_3Hf 금속간 화합물이 $L1_2$ 상에서 DO_{23} 상으로 상변화가 시작하는 온도는 열처리 시간에 관계없이 약 $380^\circ C$ 이며, 이러한 상변화가 종료하는

온도는 $480^\circ C \sim 550^\circ C$ 로 열처리 시간에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

Desch 등은¹⁸⁾ 기계적 합금화한 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 경우에 $L1_2$ 상에서 DO_{23} 상으로의 변태시작 온도는 열처리 시간을 30분에서 2시간 30분으로 증가함에 따라 $347^\circ C$ 에서 $387^\circ C$ 로 증가하며, 종료온도는 10분 정도의 열처리에서도 $397^\circ C$ 이하라고 보고하였다. 시작온도와는 달리 종료온도는 본 연구결과와 큰 차이를 보였는데, 이는 상변화가 열적활성화 과정이고, Desch의 연구와 본 연구에서의 승온속도, milling 에너지, 오염 등의 실험조건이 다르기 때문으로 생각된다.

한편, Cu를 첨가한 3원계 $(Al+Cu)_3Al$ 금속간 화합물의 열적안정성 결과는 Fig.7에 나타낸 바와 같다. Cu의 함량이 증가할수록 $(Al+Cu)_3Al$ 금속간 화합물의 $L1_2$ 상에서 DO_{23} 상으로의 상변화 시작온도와 종료온도가 증가하는 경향을 나타내었으며, Cu의 함량이 10at.%에 도달할 때까지 $L1_2$ 상은 약 $700^\circ C$ 까지 안정하였다. Cu의 함량을 12.5at.%로 증가시키면 $(Al+Cu)_3Al$ 금속간 화합물의 $L1_2$ 상에서 DO_{23} 상으로의 상변태 시작온도가 더욱 증가할 것으로 예상되지만, 이러한 상변태가 발생하기 전에 다른 금속간 화합물인 fcc 구조의 $Al_{1.65}Cu_{0.35}Hf$ 금속간 화합물이 보다 낮은 온도에서 형성되므로 $(Al+Cu)_3Al$ 금속간 화합물은 생성되지 않는다.

3.4. 2원계 Al_3Hf 금속간 화합물의 진공열간 압축성형 거동

기계적 합금화한 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물 분말의 실용화에는 기계적 가공이 가능하도록 연성을 향상시키는 것이 매우 중요하며, 이를 위해서 앞서 설명한 $L1_2$ 중간정상과 초미립 구조를 유지할 수 있는 성형방법의 확보가 필요하다. 본 연구에서는 진공열간 압축성형 방법을 이용하여 여러 성형조건이 $L1_2$ Al_3Hf 와 $L1_2$ $(Al+Cu)_3Hf$ 금속간 화합물의 성형거동에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 8은 $400^\circ C$ 에서 1시간 동안의 진공압축 성형과정에서 성형압력에 따른 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 비이론밀도 변화를 나타낸 것으로, 500MPa에서 750MPa로 성형압력을 증가시키면 비이론밀도가 약 76%에서 약 88%로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나, 성형압력을 다시 1000MPa로 증가시킨 경우에는 비이론밀도의 증가는 거의 없었다. 따라서, $400^\circ C$ 의 성형온도에서는 750MPa 이상의 압력으로도 비이론밀도가 너무 낮아서 성형조건으로는 부적합한 것으로 판단되어, 비이론밀도의 향상을 위해서 성형온도를 $400^\circ C$ 이상으로 증가시키는 방법에 관해서 조사하였다.

성형압력이 750MPa인 경우에 성형온도에 따른 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 비이론밀도 변화를 Fig. 9(a)에 나타내었다. 성형온도가 증가함에 따라 금속간 화합물의 비이론밀도는 지속적으로 증가하였으나, 성형온도에 따른 성형체의 회절패턴을 나타낸 Fig. 9(b)에서 볼 수 있듯이 $400^\circ C$ 의 성형온도에서는 $L1_2$ 상으로 이루어진 성형체가 $450^\circ C$ 의 성형온도에서는 DO_{23} 상으로 상변화가 발생하였기 때문에 성형온도를 증가시키는 것은 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물

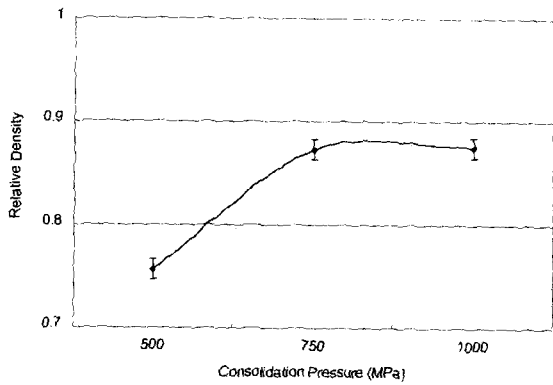


Fig. 8. Relative density of Al_3Hf intermetallics VHPed under various consolidation pressures at $400^\circ C$ for 1 hour.

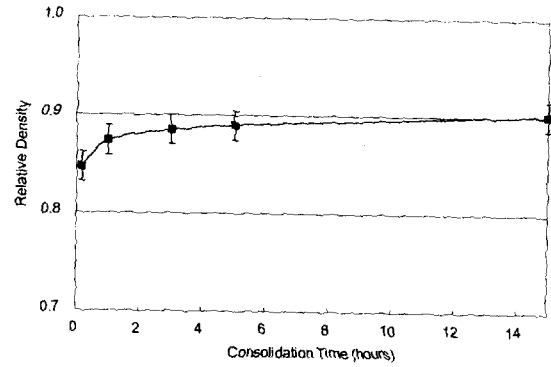
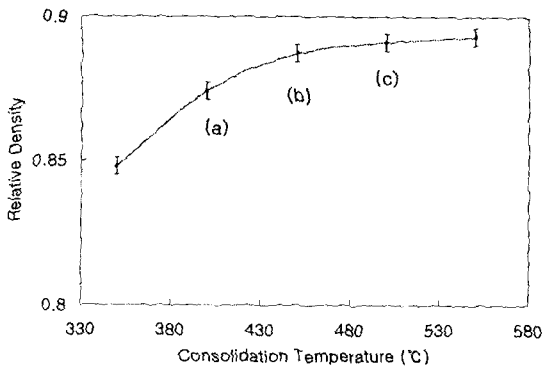
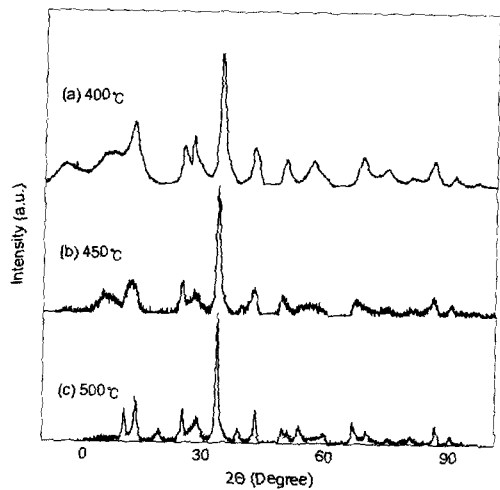


Fig. 10. Relative density of Al_3Hf intermetallics VHPed for various consolidation time under $750MPa$ at $400^\circ C$.



(a)



(b)

Fig. 9. (a) Relative density and (b) XRD patterns of Al_3Hf intermetallics VHPed at various consolidation temperatures under $750MPa$ for 1 hour.

의 연성향상에 도움을 주지 못할 것으로 생각된다.

상변화 없이 최적 성형압력에서 성형시간을 변수로 선택하여 비이론밀도의 향상을 알아보기 위하여 $400^\circ C$ 의 성형 온도에서 성형시간에 따른 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 비이론밀도를 조사하여 이를 Fig. 10에 나타내었다. 성형압력이 $750MPa$ 인 경우에 성형시간을 1시간에서 5시간까지 증가시키면 비이론밀도는 87%에서 89.5%로 증가하였으

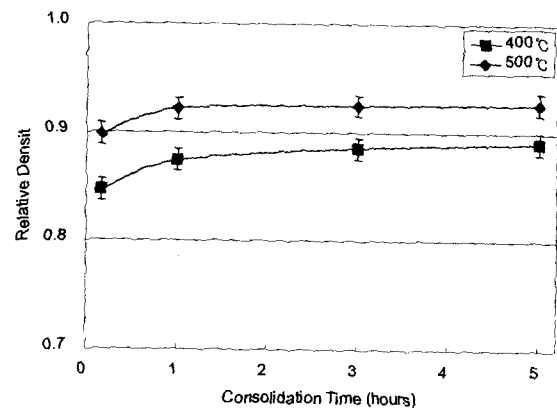


Fig. 11. Relative density of $(Al+Cu)_3Hf$ intermetallics VHPed for consolidation time under $750MPa$ at $400^\circ C$ and $500^\circ C$.

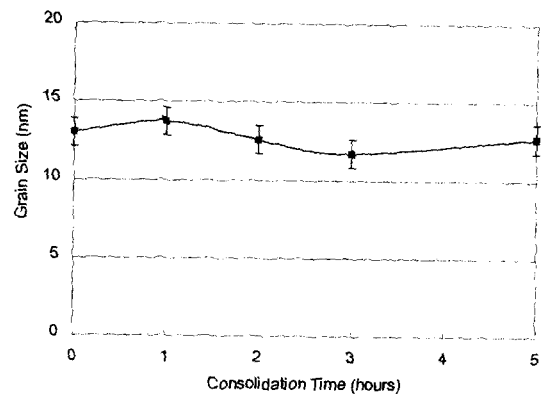


Fig. 12. Grain size variations of $(Al+Cu)_3Hf$ intermetallics VHPed for various consolidation time under $750MPa$ at $500^\circ C$ for 1 hour.

나, 15시간까지 성형시간을 증가시켜도 비이론밀도는 90%에서 거의 포화되어 비이론밀도의 향상은 거의 없었다. 이상의 결과에서 진공열간 성형압축 방법을 이용한 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 성형은 어려운 것으로 생각된다.

3.5. 3원계 $(Al+10at.\%Cu)_3Hf$ 금속간 화합물의 진공 열간 압축성형거동

앞서의 $L1_2$ 상의 안정화온도 연구결과에 의하면, 10at.%의 Cu를 첨가하면 $L1_2$ 상이 $700^\circ C$ 까지 안정하였기 때문에 $(Al+10at.\%Cu)_3Hf$ 금속간 화합물을 선택하여 성형

온도의 증가에 따른 진공열간 압축 성형거동을 조사하였다. Fig. 11은 400°C와 500°C의 성형온도와 750MPa의 성형 압력으로 진공열간 압축성형한 경우에 성형시간에 따른 $(Al+10at.\%Cu)_3Hf$ 금속간 화합물의 비이론밀도 변화를 나타낸 그림으로 400°C와 500°C의 성형온도에서 1시간의 성형시간 이후에는 각각 비이론밀도가 약 88%와 90%를 나타내었다. 400°C의 성형온도에서는, 앞서의 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 경우와 마찬가지로, 성형시간을 5시간 이상으로 증가시키면 비이론밀도가 약 90%로 포화되었고 500°C의 성형온도에서는 2시간의 성형시간 이후에서 비이론밀도가 약 92.5%로 거의 포화됨을 볼 수 있다. 따라서, Cu의 첨가는 열적안정성을 향상시킴으로써 진공열간 압축 성형 과정에서 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물의 상변화 없이 성형온도를 증가시킬 수 있기 때문에 비이론밀도의 향상에 크게 기여하는 것으로 생각된다. 500°C의 성형온도와 750MPa의 성형압력으로 진공열간 압축성형한 경우에 성형시간에 따른 $(Al+10at.\%Cu)_3Al$ 금속간 화합물의 결정립 크기의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 성형시간에 관계 없이 약 13nm의 결정립 크기를 나타내어 본 연구에서 사용한 성형시간에 의한 결정립 크기의 증가는 거의 없는 것으로 생각된다.

결과적으로 사용장비의 한계로 진공열간 압축성형의 성형온도를 더 이상 증가시키지는 못했지만, 앞의 결과에서 확인하였듯이 $L1_2$ $(Al+10at.\%Cu)_3Hf$ 금속간 화합물은 700°C까지 안정하였기 때문에, 진공열간 압축성형 방법을 이용하여 성형온도의 증가와 성형시간의 제어를 통해서 nanocrystalline 구조를 갖는 $L1_2$ $(Al+10at.\%Cu)_3Hf$ 금속간 화합물의 비이론밀도 향상을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

1) Al과 Hf의 혼합분말을 Spex mill을 이용하여 기계적 합금화 결과 6시간 milling후에 $L1_2$ Al_3Hf 금속간 화합물이 생성, 이때 결정립 크기가 7~8nm 정도인 nanocrystalline이 형성되었다. Cu를 첨가한 경우에는 10시간 milling 후에 2원계와 동일한 $L1_2$ 구조의 금속간 화합물이 생성되었으며, 격자상수는 Cu의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 제3원소 첨가에 따른 격자상수의 변화는 기계적 합금화시, 격자 불일치를 일으켜 기계적 합금화 지연에 영향을 미친 것으로 생각된다.

2) 2원계 Al_3Hf 금속간 화합물의 경우에는 $L1_2$ 상에서 $D0_{23}$ 상으로의 변태 시작온도는 380°C 정도였으며, 변태 종료온도는 열처리시간에 따라 480°C에서 550°C 정도의 변이를 보였다. Cu 함량이 증가함에 따라 변태 온도가 상승하여 10at.%의 Cu 첨가에 의해서 700°C까지의 변태 시작 온도 상승효과를 얻었다. Cu의 첨가는 Al_3Hf 금속간 화합물에 있어서 $L1_2$ 상의 안정성을 향상시키는 것으로 생각된다.

3) 2원계 $Al-25at.\%Hf$ 혼합분말을 VHP성형시 750Mpa, 400°C, 3시간에서 약 89%의 비이론 밀도를 얻을 수 있었다. 같은 온도에서 Cu를 10at.% 첨가한 경우의 VHP 성형시 2원계 Al_3Hf 보다 성형성이 약간 증가하는 것

을 볼 수 있었다. 이때의 비이론 밀도는 90% 정도였다.

4) 3원계 $(Al+10at.\%Cu)_3Hf$ 금속간 화합물의 경우 VHP 성형시 750MPa, 500°C, 2시간에서 약 92.5%의 비이론 밀도를 얻을 수 있었으며, $L1_2$ 상에서 $D0_{23}$ 상으로의 상변화와 결정립의 증가는 없었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한양대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.S.Kumer and J.R.Pickens : Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, ed. by Y.M.Kim and Y.H.Griffith 763 (1988).
2. J.Tarnacki and Y.W.Kim : Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, ed. by Y.M.Kim and Y.H.Griffith 741 (1988).
3. Y.Umakoshi, M.Yamaguchi and T.Sakagami : J. Mater. Sci., **24**, 1599 (1989).
4. C.T.Liu : High Temperature Alloys, ed J. Stiyler, TMS-AIME 289 (1984).
5. N.S.Stoloff : Ordered Alloys for High Temperature Applications, ed N.S. Stoloff etc., **39**, 3 (1985).
6. P.B.Desch and R.B.Schwarz : J. Less Common Metals, **168**, 69 (1991).
7. R.B.Schwarz and P.Nash : Nanostructured Mater., Vol. 1, 37 (1992).
8. D.C.Jia, Y.Zhou and T.C.Lui : Mat. Sci. Eng., **232A**, 183 (1997).
9. R.W.Siegel : Nanostructured Mater., **2**, 1 (1993).
10. Hahn, H., Logas, J. and Averback, R.S., J. Mater. Res., **15**, 609 (1990).
11. Terwilliger, C. D. and Chiang, Y.M., Nanostr. Mater., **2**, 37 (1993).
12. Q. Z. Hong, D. A. Lilienfeld, J. W. Mayer : J. Appl. Phys., **64**(9), 4478 (1988).
13. R. B. Schwarz, P. B. Desch and S. Srinivasan : Scripta Metallurgica et Materialia **25**, 2513 (1991).
14. G. K. Williamson and W. H. Hall : Acta Metall., **1**, 22 (1953).
15. D. G. Pettifor : Alloy Phase Stability, eds. G. M. Stocks, A. Gonis, NATO ASI Series E, **163**, 329 (1987).
16. S. K. Pabi, B. S. Murty : Mater. Sci. Eng., **A214**, 146 (1996).
17. M. Atzmon : Physical review letters, **64**(9), 487 (1990).
18. P.B.Desch : Processing and Properties of Mechanical Alloyed Metastable Aluminum Alloys, Thesis (Ph.D.)-Illinois Institute of Technology, (1996).