

## 나노 결정립과 금속간화합물상에 의해 강화된 고온, 고강도 Al-Cr-Zr 합금개발 및 특성평가 (I)

양상선 · 김현승 · 이광민 · 이정근\*

전남대학교 공과대학 금속공학과

\*국립기술품질원 금속과

### Evaluation of Elevated Temperature Strength of Al-Cr-Zr Alloys Strengthened by Nanostructured Crystallines and Intermetallic Compounds (I)

Sang-Sun Yang, Hyun-Seung Kim, Kwang-Min Lee and Jeong-Keun Lee\*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University,  
Kwangju 500-757, Korea

\*Dept. of Machinery and Metallurgy, National Institute of Technology and  
Quality, Kwachon 427-010, Korea

(Received January 9, 1999)

**Abstract** Al-Cr-Zr nanocomposite metal powders were prepared by mechanical alloying (MA) in order to develop aircraft structure materials with lighter weight and lower cost than the conventional Ti and Ni alloys. The morphological changes and microstructural evolution of Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr nanocomposite metal powders during MA were investigated by SEM, XRD and TEM. The approximately 50  $\mu\text{m}$  sized Al-Cr-Zr nanocomposite metal powders has been formed after 20 h of MA. The individual X-ray diffraction peaks of Al, Cr and Zr were broadened and peak intensities were decreased as a function of MA time. The observed Al crystallite size by TEM was in the range of 20 nm, which is a similar value calculated by Scherrer equation. The microhardness of Al-Cr-Zr nanocomposite metal powders increases almost linearly with increase of the processing time, reaching a saturation hardness value of 127 kg/mm<sup>2</sup> after 20 h of processing. The intermetallic compound phase of Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub> in the matrix was identified by XRD and TEM.

## 1. 서 론

Al 합금의 고온 특성은 일반적으로 석출강화형 합금보다 분산강화형 합금에서 더 우수한 특성을 보이기 때문에 이 분산강화 합금의 분산상에 대한 연구가 고온재료 응용을 위해 주요 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1-4)</sup> 한편 고온 강도를 지닌 Al 합금 제조가 통상적인 분말 야금 공정이나 급냉 응고 기술(Rapid Solidification Process; RSP)<sup>5-9)</sup>로 개발되고 있으며, 제 3, 제 4 합금원소의 첨가를 통한 열적 안정성 및 고온강도, 파괴 인성 향상에 관한 연구는 활발히 진행되고 있다.<sup>10)</sup> 또한 Al 합금이 고온강도를 지니기 위해서는

합금 원소가 낮은 고용도와 작은 확산계수를 가지고 있어야 하며 Al과 반응하여 생긴 금속간화합물의 용점은 높고, 밀도는 낮아야 한다. 이러한 점에서 Cr, Zr, Ni, Fe, Ti 등은 천이금속으로써 Al 합금 제조시 우수한 특성을 나타낸다.<sup>11)</sup>

기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA)<sup>12-15)</sup> 방법은 원료분말 또는 합금분말에 기계적 에너지를 가해서 합금화가 되기 힘든 성분원소를 물리적으로 혼합하여 미세한 분산상 혹은 합금화를 이룰 수 있다. 또한 이 공정은 성분의 합금화에 의한 분산처리가 액상의 등장없이 상온부근에서 고상반응으로만 이루어지므로, 급냉 응고 기술이나 금속기지 복합상(Metal

Matrix Composite; MMC)의 제조 방법보다 더 우수한 조직특성을 기대할 수 있다.<sup>16,17)</sup>

본 연구에서는 이러한 MA 방법을 사용하여 나노 결정립으로 구성되어지는 미세조직과 금속간화합물 상에 의해 강화되어 고온강도, 열적안정성 및 내산화성을 갖고 가격 및 무게면에서 Ti 계, Ni 계 합금보다 우수한 Al-Cr-Zr 합금을 개발하여 이들 합금을 대체하고자 한다. 이를 위해서 MA 공정변수, 합금분말의 조직특성 및 물리적 특성간의 관계를 일차적으로 조사함으로써 MA 진행기구를 규명하여 후속되는 Al-Cr-Zr 합금의 고온특성 연구에 필요한 최적의 MA 공정 조건들을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 Al-Cr-Zr 나노복합금속분말을 제조하기 위해 아구형의 Al 분말(99.8%, -200 mesh)과 판상의 Cr 분말(99.2%, -325 mesh) 및 스폰지상의 Zr 분말(99.7%, -325 mesh)을 사용하였으며, MA를 위해 Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr의 조성으로 원료분말을 준비하였다. MA 공정은 800 cc 용기의 attritor를 사용하여 300 rpm의 회전속도로 합금화하였다. grinding media는 4.8 mm stainless steel 볼을 사용하였으며, 볼과 혼합분말의 장입비는 중량비로 50:1을 기준으로 Al-Cr-Zr 원료분말을 36 g 장입하였다. MA 시간은 1시간에서 40시간까지 변화시키면서 Al-Cr-Zr 나노복합금속분말을 제조하였다. 또한 MA 과정중 분말들의 과잉압착과 응착을 방지하기 위해 공정제어제(Process Control Agent; PCA)로 스테아린산을 2 wt.%첨가하였으며, 밀링도중 합금분말의 산화를 방지하기 위해 용기내에 불활성 가스인 Ar을 일정량 계속 주입하였다.

기계적 합금화된 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 MA 시간에 따른 단면과 형상 변화는 광학 현미경(Olympus PMG3)과 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM, HITACHI S-4700)으로 관찰하였으며, 합금분말의 입도분포와 평균입도 변화는 laser light scattering 방법의 입도 분석기(Particle Size Analyzer; PSA, MALVERN)를 사용하여 조사하였다. MA 과정중 복합금속분말 내부에서의 상전이 및 상변화를 관찰하기 위해 X-ray 회절시험(RIGAKU, D/MAX-1200)을 하였고, 합금화

시간에 따른 각 X-ray 회절 피크의 반가폭으로부터 결정립 크기를 구하였다. 미세경도는 MA 시간대별로 분말을 채취하여 단면을 연마한 후 측정하였고, MA 시간에 따른 합금 분말내의 탄소와 산소량을 조사하였다. Al-Cr-Zr 나노복합금속분말의 복합화 및 미세구조 변화 분석은 레진에 MA된 복합 금속분말을 embedding시켜 Microtomy(RMC-MT7000)을 사용하여 70 nm 두께로 절단한 후 Cu 메쉬그리드로 샘플링하여 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM, JEM-2000FXII)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 MA 시간을 달리하여 MA한 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 형상을 전계방사형 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 사진 (a)는 MA 전의 원료분말로 아구형의 Al 기지금속과 판상의 Cr 입자 및 스폰지상의 Zr의 입자형태를 나타내고 있다. MA 초기단계에는 볼 사이의 큰 압축력으로 인하여 원료분말들은 판상(사진 (b), (c))으로 변형된다. 이러한 판상

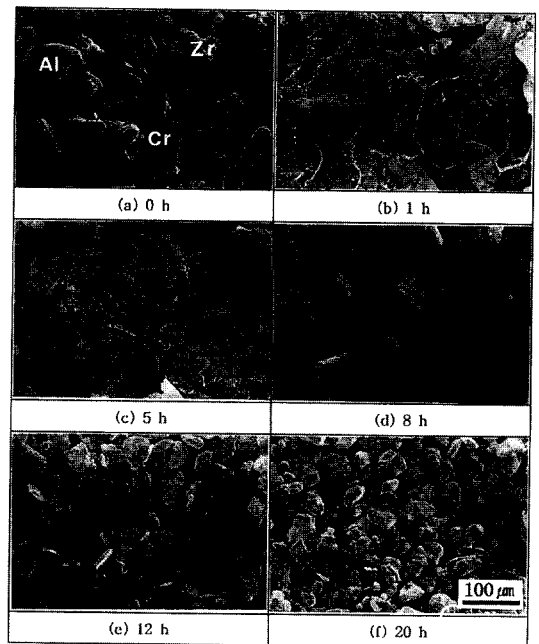


Fig. 1. FE-SEM morphologies of mechanically alloyed Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder processed for various times; (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 8 h, (e) 12 h and (f) 20 h.

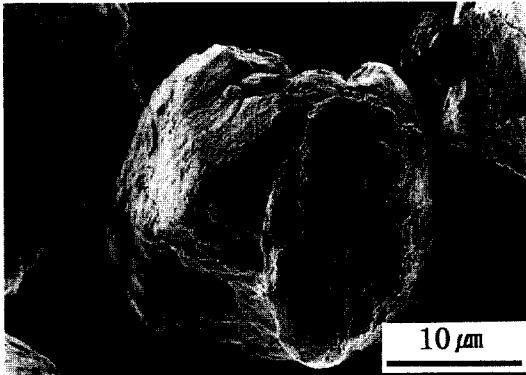


Fig. 2. FE-SEM morphology of mechanically alloyed Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder processed for 20 h.

의 분말들은 계속되는 MA로 인하여 강구 사이에서 압접되어 사진 (d)와 (e)에서 처럼 판상의 분말들이 겹겹이 쌓이게 되는 층상구조로 변화된다. 이러한 분말들은 MA가 계속 진행됨에 따라 압접과 파괴의 과정을 반복하여 20 시간 이상의 공정에서는 점점 미세화 되어 약 50 μm 크기의 분말입자(사진(f))를 형성하게 되는 정상상태(steady state)에 도달함을 알 수 있었다.

그림 2는 20 시간 MA한 정상상태의 Al-Cr-Zr 복합금속분말을 그림 1보다 비교적 고배율(×2,500)의 전계방사형 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로써 냉간압접과 파괴의 MA 과정이 반복되면서 구형화된 모습을 확인할 수 있다. 그림 1과 그림 2에서 볼 수 있었던 바와 같이 MA 과정에 따른 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 형태변화는 초기단계에서 원료분말들이 불

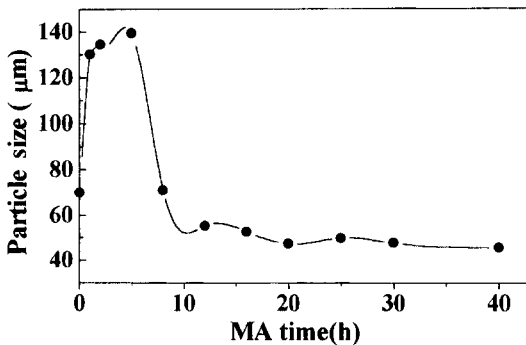


Fig. 3. The change of particle size with MA times for Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder.

사이에서의 압축응력으로 인해 판상의 형상으로 변형되며, 압접과 파괴의 MA 과정이 반복됨에 따라 구형의 형상을 이루는 정상상태로 변하게 된다.

그림 3은 MA 시간을 1 시간에서 40 시간까지 변화시키면서 MA한 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 평균입자 크기를 laser light scattering 방법으로 측정하여 나타낸 결과이다. MA 전의 약 70 μm의 혼합분말들이 5 시간 동안 MA 하였을 경우에는 분말들의 크기가 약 140 μm 정도까지 조대해 짐을 알 수 있는데, 이는 MA 과정 중 분말들이 파괴보다는 냉간압접이 지배적으로 진행되었기 때문이다. MA 시간이 증가함에 따라 MA된 분말들의 크기는 점차적으로 감소하였으며, 20 시간 이후의 공정에서부터 약 50 μm 정도의 비교적 일정한 평균입자 크기를 이루고 있음을 알 수

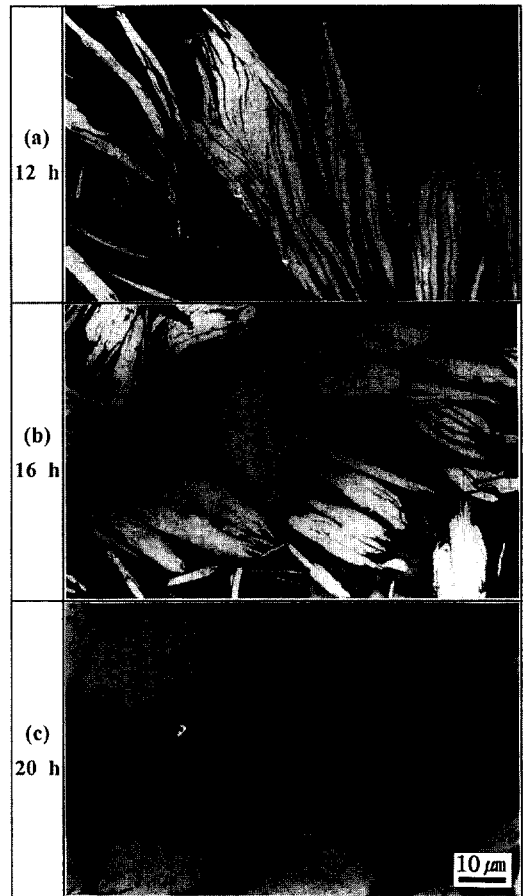


Fig. 4. Optical micrographs of mechanically alloyed Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powders processed for various times; (a) 12 h, (b) 16 h and (c) 20 h.

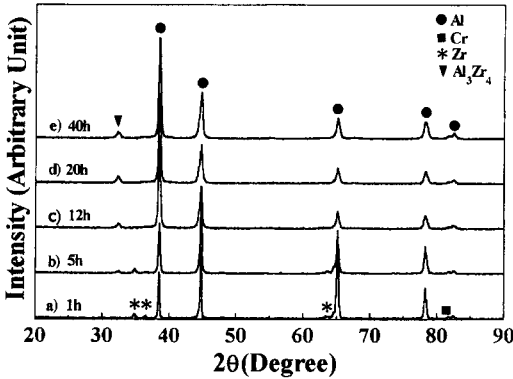


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Al-6 wt.%Cr-3 wt.% Zr powders after mechanical alloying for (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 12 h, (d) 20 h and (e) 40 h.

있었다.

그림 4는 밀링 시간에 따른 MA된 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 단면(cross section)사진으로 MA 특유의 층상구조를 나타내고 있다(사진 (a)). 이러한 층상구조는 기계적 합금화가 계속 진행됨에 따라 반복되는 압접과 파괴현상에 의해서 약 30~60 μm 크기의 nodular 형상(사진 (b))을 나타내고 있으며, 20 시간 이상의 MA 공정에서부터는 분말의 단면형태가 점점 구형화 되어가고 있다(사진 (c)).

그림 5는 MA 시간을 달리하여 제조한 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 X-ray 회절시험 분석 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 기계적 합금화시간이 증가함에 따라 성분원소의 X-ray 회절 피크의 폭이 넓어지고, 회절강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 MA 시간이 증가함에 따라 결정립 미세화와 볼 사이에서 큰 변형 응력으로 인해 합금분말 내부에 축적되어진 불균일 변형량의 증가에 기인한 것이다.<sup>18,19)</sup> MA가 계속 진행됨에 따라 원료분말들은 볼 사이에서 압접과 파괴를 반복하게되며, 그 결과 결정립은 점점 미세화되고, 볼에 의한 충격으로 국부적 격자면간 거리가 작아지는 압축변형을 받는 영역과 격자면간 거리가 커지는 인장변형을 받는 영역에 의해서 분말 내부에는 불균일 변형이 생기게된다.<sup>20)</sup> 또한 5 시간 이후의 MA 공정에서부터 Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub> 상이 나타나는데 이는 투과전자현미경 분석에서도 확인되었으며, 이러한 금속간화합물의 생성은 밀링효과에 의한 Al과 Zr의 상호 확산에 의한 것으로 판단된다. 상호 확산은 MA 시 분말의 국부적인 가열과 층상구조의 미

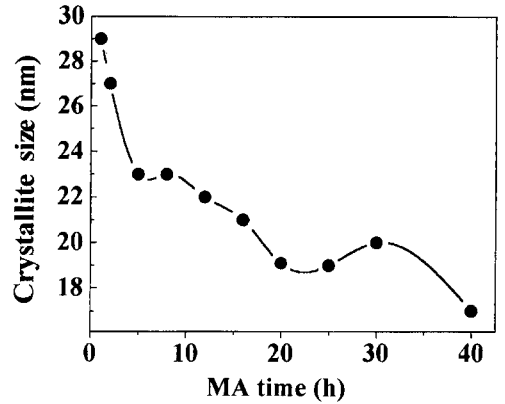


Fig. 6. Crystallite size of Al for Al-6 wt.%Cr-3 wt.% Zr powder as a function of milling time.

세화로 인한 확산거리의 감소, 심한 가공으로 생긴 많은 결함 등에 의해 촉진되는 것으로 생각된다.<sup>1)</sup> MA는 단주기 확산과 활성화 에너지감소, 온도 상승 및 합금성분간의 확산거리가 대단히 짧기 때문에 일어난다고 추정하고 있지만, 다른 금속간화합물 즉, Al<sub>3</sub>Zr,<sup>21)</sup> Zr<sub>3</sub>Al,<sup>22)</sup> 비정질상<sup>23,24)</sup> 등과 같은 화합물이 생기지 않고 Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>만 생성되었는지에 관한 연구는 보다 심도있게 진행되어야 된다고 사료된다.

그림 6은 MA된 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 MA 시간에 따른 X-ray 회절피크의 반가폭의 변화로부터 식 (1)의 Scherrer 방정식을 이용하여 MA 시간의 증가에 따른 Al 분말의 결정립 크기를 조사한 결과이다.

$$T = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

λ=X-ray 파장

β=X-ray 회절 피크 반가폭

θ=회절각

T=결정립 크기

MA 초기단계의 30 nm정도의 결정립 크기가 MA 시간이 증가함에 따라 급격히 감소한 후 20 시간 이후의 공정에서부터는 약 20 nm의 일정한 결정립 크기를 유지하는데, 이는 후술되는 그림 10의 투과전자현미경 분석 결과와도 잘 일치하였다.

그림 7은 MA한 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 MA 시간에 따른 미소경도값 변화를 나타낸 것이다. MA 초기단계에는 낮은 미소경도값을 보이고 있는데, 이는 MA 초기에 성분 분말간에 충분한 압접과 분산처리가 발생되지 않아 측정된 경도값으로 실제 경도값을

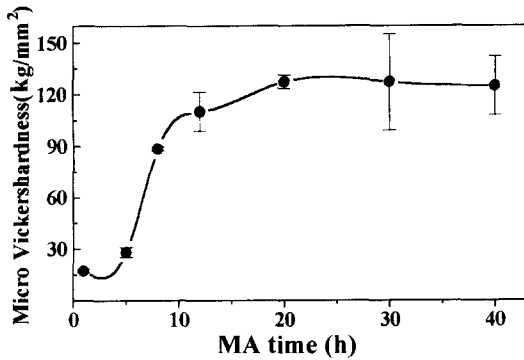


Fig. 7. Variation of microhardness as a function of milling time for the mechanically alloyed Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder.

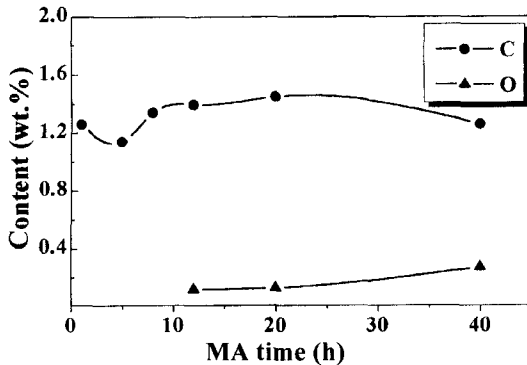


Fig. 8. Variation of oxygen and carbon contents for the mechanically alloyed Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder as a function of milling time.

나타내지 못하기 때문이다.<sup>18)</sup> 그러나 MA시간이 증가함에 따라 전위의 조밀화 및 Cr과 Zr이 Al 기지에 미세하고 균일하게 분포되고, Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>와 같은 금속간 화합물이 생성됨으로 인하여 그 경도값이 증가되어 가는 것을 알 수 있었다. 또한 정상상태인 20 시간 이후의 공정에서부터는 평균경도값이 약 127 kg/mm<sup>2</sup> 정도로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 이러한 포화 경도값을 보이는 이유는 볼의 충돌에 의해 반복되는 압접 및 파괴에 따르는 내부변형 에너지의 증가에 따른 경화 현상과 동적 회복현상이 균형을 이루기 때문이다.<sup>25)</sup> 이와 같은 결과로 볼 때 Al-Cr-Zr 복합금속 분말로 합금을 만들 경우 미세한 분산상과 금속간 화합물에 의해 우수한 강도를 나타낼 것으로 판단된다.

그림 8은 MA 시간에 따른 MA 분말내의 탄소와 산소의 함량 변화를 보여주고 있다. 복합금속분말내

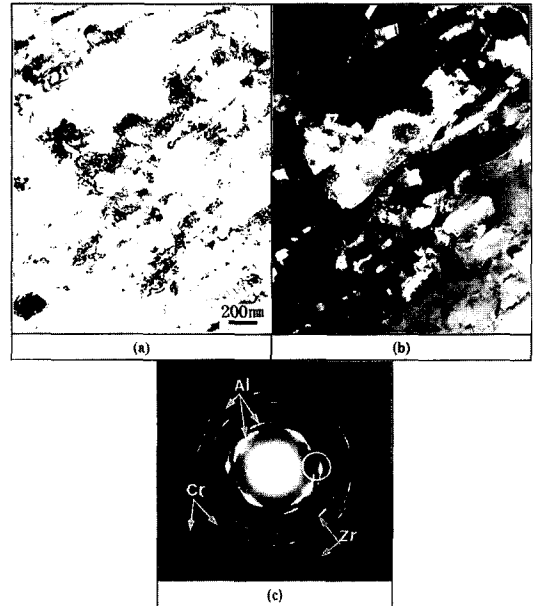
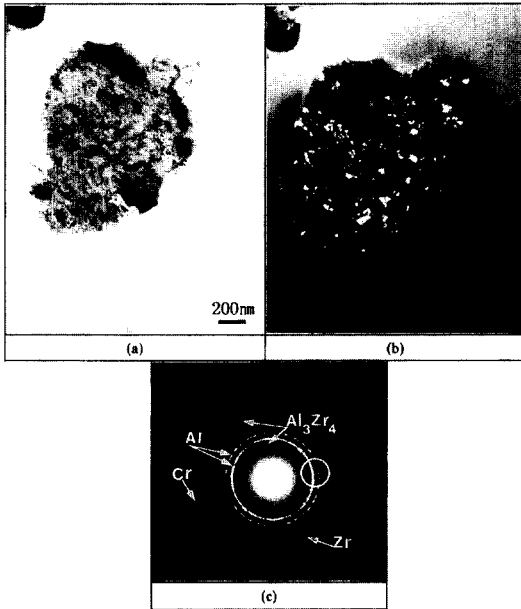


Fig. 9. Transmission electron micrographs of Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder after milling for 1 h showing (a) bright field, (b) dark field images and (c) SAD pattern of matrix.

의 탄소와 산소는 고온 성형으로 합금 제조시 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 분산체를 형성하여<sup>26)</sup> 내산화성에 기여하리라 사료된다. 그림에서 보는 바와 같이 탄소의 양은 MA 시간과 무관하게 1.1~1.4 wt.%.를 나타내고 있는데, 이러한 탄소의 근원은 기계적 합금화 도중 과잉 압접 방지를 위해 첨가한 PCA(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COOH)의 영향으로 사료된다. MA 전 혼합 분말의 2 wt.% PCA에서 계산되어지는 탄소의 양은 1.49 wt.%이며, 산소의 양은 0.25 wt.%이다. 한편 산소의 경우를 보면 MA 시간이 증가함에 따라 미량 증가하는데, 이는 PCA 및 MA 과정 동안 주입시킨 고순도 Ar 가스 중의 O<sub>2</sub>와 분석과정에서 혼입된 O<sub>2</sub> 때문으로 생각된다. 하지만 O<sub>2</sub> 함량의 경우 고온 성형시 탈가스 공정처리를 거치기 때문에 성형후의 합금내에 존재하는 잔류 O<sub>2</sub>량이 산화물같은 분산상 형성에 더욱 중요한 영향을 미칠 것이다.

그림 9는 1 시간 동안 MA한 Al-Cr-Zr 복합금속분말의 미세분산 거동을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로 명시야상(bright field image)과 제한시야회절(selected area diffraction)패턴의 원 내부 Al(111), (200)면에 해당하는 회절환을 기준으로한 암시야상(dark



**Fig. 10.** Transmission electron micrographs of Al-6 wt.%Cr-3 wt.%Zr powder after mechanical alloying for 20 h showing (a) bright field, (b) dark field images and (c) SAD pattern of matrix.

field image)을 나타낸 것이다. MA 초기단계 분말의 미세조직은 수백 nm 크기의 불균일하고 조대한 결정립 분포를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 또한 제한시야회절패턴에서 보듯이 금속간화합물이나 중간상의 생성없이 원료 분말의 회절패턴만 나타나고 있는 것을 알 수 있다.

그림 10은 20 시간 동안 MA한 Al-Cr-Zr 복합금속 분말의 미세 분산 거동을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로서 그림 9에서 보이던 조대한 결정립은 MA가 계속 진행됨에 따라 냉간압접과 파괴를 반복하게 되어 결정립 크기가 점점 감소하여 정상상태인 20 시간 이후의 공정에서부터는 약 20 nm 크기로 일정하게 유지되는 것을 암시야상 그림 (b)를 통해 알 수 있다. 이는 XRD의 반가폭을 이용한 Scherrer 방정식으로 구한 결정립크기와 초기 단계에는 상이했지만 정상상태에서는 동일한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 앞선 그림 5의 X-ray 회절시험의 결과에서도 확인하였던 바와 같이 5 시간 이후의 MA 공정에서부터 생성된 금속간 화합물인  $Al_3Zr_4$ 가 제한시야회절패턴(그림 (c))에서도 확인되었다.

## 4. 결 론

1. 본 연구의 MA 조건에서 Al-Cr-Zr 나노복합금속 분말은 20 시간 이상의 MA 공정에서부터 평균입자가 약 50  $\mu m$  크기로 일정한 정상상태에 도달함을 알 수 있었다.

2. X-ray 회절시험과 투과전자현미경 분석결과, 5 시간 이상 MA한 Al-Cr-Zr 나노복합금속분말에서부터 Al과 Zr의 상호확산으로 금속간화합물인  $Al_3Zr_4$ 가 생성됨을 알 수 있었다.

3. Al-Cr-Zr 나노복합금속분말의 미소경도는 MA 시간이 증가함에 따라 증가되어 20 시간 이후의 공정에서부터 약 127  $kg/mm^2$ 으로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

4. 투과전자현미경으로 관찰한 20 시간 이상 MA된 Al-Cr-Zr 나노복합금속분말의 Al 결정립은 약 20 nm 크기였으며, X-ray 회절 반가폭과 Scherrer 방정식을 이용해 계산된 결정립 크기와도 거의 일치하였다.

## 감사의 글

이 논문은 "1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비"에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

본 논문을 문인형 교수님의 회갑을 기념하여  
봉정합니다.

## 참 고 문 헌

1. B. Saal et al: *Light-Weight Alloys for Aerospace Applications*, ed. E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim, TMS, Warrendale, PA (1989) 3.
2. F. H. Froes and J. R. Pickens: *J. Met.*, **36** (1984) 14.
3. D. C. Erich and S. J. Ponachie: *Met. Prog.*, **121** (1982) 228.
4. D. J. Skinner, R. L. Bye, D. Raybould and A. M. Brown: *Scripta Metall.*, **20** (1986) 867.
5. G. J. Marshall and E. K. Ioannidis: *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3552.
6. N. J. E. Adkins and P. Tsakirooulos: *Mater. Sci. Eng. A*, **134** (1991) 1158.
7. M. P. Silva, H. Jones and C. M. Sellars: *Mater. Sci. Eng. A*, **134** (1991) 1107.
8. M. Lieblich, G. Caruana, M. Torralba and H. Jones: *Powder Metall.*, **39** (1996) 143.

9. M. Lieblch, G. Caruana, M. Torralba and H. Jones: *Mat. Sci. Technol.*, **12** (1996) 25.
10. J. R. Pickens: *Metals Handbooks* (10th ed.), ASM, Metals Parks, Ohio, **2** (1990) 200.
11. M. E. Fine: *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, Y. W. Kim and W. M. Griffith (Eds.), TMS, Warrendale, PA (1988) 103.
12. J. S. Benjamin and J. E. Volin: *Metall. Trans.*, **5** (1974) 1929.
13. P. H. Shingu and K. N. Ishihara: *J. Alloy. Compd.*, **194** (1993) 319.
14. Feng Li, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991) 2849.
15. H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu and S. Nasu: *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 153.
16. F. H. Froes: *J. Met.*, **41** (1989) 25.
17. J. S. Benjamin: *Metal Powder Report*, **45** (1990) 122.
18. 이광민, 김진천, 문인형: *대한금속학회지*, **29** (1991) 158.
19. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction* (2nd ed.), Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York (1978) 281.
20. 김현승, 이광민: *한국재료학회지*, **8** (1998) 328.
21. M. N. Rittner, J. R. Weertman and J. A. Eastman: *Acta Mater.*, **44** (1996) 1271.
22. A. Biswas, G. K. Dey, A. J. Haq, D. K. Bose and S. Banerjee: *J. Mater. Res.*, **11** (1996) 599.
23. K. F. Kobayashi, N. Tachibana and P. H. Shingu: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 3149.
24. K. Uenishi and K. F. Kobayashi: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) 810.
25. R. E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles* (2nd ed.), D. Van Nostrand Co., New York (1973) 282.
26. D. L. Erich and S. J. Donachie: *Met. Prog.*, **121** (1982) 22.