

기계적 합금화법으로 제조된 Al-(6~3wt.%)Cr-(3~6wt.%)Zr 합금의 열적 안정성

양 상 선 · 이 광 민

전남대학교 공과대학 금속공학과 및 신소재기술연구소

Thermal Stability of Mechanically Alloyed Al-(6~3wt.%)Cr-(3~6wt.%)Zr Alloys

Sang-Sun Yang and Kwang-Min Lee

Dept. of Metallurgical Engineering and Advanced Materials Research Institute, Chonnam National University, Kwangju 500-757

(2000년 3월 7일 받음, 2000년 5월 13일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 고온용 고강도 Al 합금을 제조하기 위해 Al-Cr-Zr 복합금속분말을 attritor에서 300rpm의 회전속도로 20시간 동안 기계적 합금화방법으로 제조한 후 진공 고온 압축성형하였다. Al-Cr-Zr 합금의 미세구조 및 조직관찰은 XRD, TEM 등을 사용하여 분석하였고, 열적 안정성은 열적 노출시간에 따른 미소경도측정을 통하여 조사하였다. 진공 열간 압축성형 되었을 때 MA Al-Cr-Zr 합금은 이론 밀도의 97%에 이르는 조밀화를 보였으며, 300°C에서 100시간 열처리 한 경우에는 경도변화가 거의 없었고, 500°C에서 100시간 열처리한 경우에도 그 경도 감소가 6% 이내로 우수한 열적 안정성을 나타내었다. 이와 같은 MA Al-Cr-Zr 합금의 우수한 열적 안정성은 기계적 합금화에 의해 Al기내에 미세하고 균일하게 분산된 Cr과 Zr이 고온 성형과 열처리 과정에 의해 Al_3Zr , Al_3Cr_2 의 금속간 화합물들이 형성되었기 때문이었으며, 열처리 후의 이 합금의 최종 결정립 크기는 150nm 크기 이하이었다.

Abstract The Al-Cr-Zr composite metal powders were prepared by mechanical alloying and consolidated by vacuum hot pressing. The microstructural characteristics and the thermal stability of the MA Al-Cr-Zr alloys were evaluated by means of microhardness measurement, XRD and TEM in order to develop high temperature, high strength aluminum alloys. The mechanical alloying was conducted in attritor with 300rpm for 20 hours. The density of the vacuum hot pressed Al-Cr-Zr alloy reached at 97% of theoretical one. After exposing at 300°C for 100 hours, there is almost no variation in hardness change of the MA alloys. Even after exposing at 500°C for 100 hours, the hardness of the alloy was decreased within 6% of the initial value. The fine stable Al_3Zr and Al_3Cr_2 intermetallics were formed at the stage of consolidation and heat treatment in aluminum matrix. The good thermal stability of the MA Al-Cr-Zr alloy can be attributed to the role of the dispersoids, inhibiting grain growth of nanocrystalline, and the final grain size after heat treatment was less than 150nm.

Key words : Aluminum Alloys, Mechanical Alloying, Hot Pressing, Thermal Stability

1. 서 론

우주, 항공산업이 발달함에 따라 보다 경량이면서 고온에서 안정한 Ti계 및 Ni계 합금이 개발되어 항공기 구조재료와 우주 산업분야에 상용되고 있으나, 이들 합금은 낮은 비강도 (specific strength), 고가 등의 이유로 그 활용에 제한이 있어 이의 단점을 보완하는 고강도, 고온용 Al 합금 제조공정 및 그 물성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 급속 응고 방법 (Rapid Solidification Process ; RSP)^{1~3)}을 이용한 Al-Cr-Zr 합금의 개발 연구는 90년대 이후 미세구조가 열적 안정성에 미치는 영향⁴⁾, 압출 온도와 입자 직경이 시효경화에 미치는 영향⁵⁾ 그리고 성형 및 압연변수가 기계적 특성에 미치는 영향⁶⁾ 등으로 진행되었다. 그러나 RSP 방법을 이용한 Al-Cr-Zr 합금 제조연구 결과들

은 미세한 분산상의 제조가 어렵고, 그 분포에 있어서도 석출상의 부분적인 clustering을 막기가 어렵다는 결론에 이르게 되었다. 따라서 고온용 Al-Cr-Zr 합금 개발은 상기 언급한 결점을 보완하기 위해서 고상 반응만의 합금제조 공정인 기계적 합금화 방법을 이용하는 것이 RSP 방법보다 더 우수한 조직 및 고온특성을 기대할 수 있다.^{7,8)}

기계적 합금화방법 (Mechanical Alloying ; MA)^{9~12)}은 고에너지 불밀 공정으로 기계적 에너지를 가해서 불사에서 분말들을 압점과 파괴를 반복시켜 균일하고 미세한 분산상 및 합금화를 이루는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 액상의 등장 없이 고상 상태하에서 합금화를 시키는 기계적 합금화 방법을 사용하여 나노 결정립으로 구성되어지는 미세조직과 금속간 화합물상에 의해 강화되어 우수한 고온 특성을 갖는 Al-Cr-Zr 합금을 제조

하고자 하였다. 즉 Al-(6~3wt%)Cr-(3~6wt%)Zr 조성의 원료분말을 기계적 합금화한 후, 고온 압축 성형하여 합금내의 분산상 형성에 따른 조직특성과 열적 안정성을 조사하였다.

2. 실험 방법

기계적 합금화

본 연구에서는 기계적 합금화를 위해 Al-Cr-Zr 원료분말을 무게비로 91 : 6 : 3으로 하였으며 상기 조성은 분산 강화형 합금에서 분산상 형성시 그 부피비가 30% 정도일 때 가장 우수한 특성을 나타내는 것에 기인하여 결정하였다. 또한 Cr과 Zr의 양을 91 : 4.5 : 4.5, 91 : 3 : 6의 조성으로 변화시켜 실험하였다. 기계적 합금화 공정은 1000cc 용기의 attritor를 사용하여 300rpm의 회전속도로 진행하였다. 불과 혼합분말의 장입비는 중량비로 50 : 1로 하였으며 공정제어제로 스테아린 산을 2wt.% 첨가하였다.

고온 성형

진공 열간 압축성형은 고온용 BN (boron nitride) 윤활제를 내경 10 mm인 원주형 다이 벽에 바른 후 20시간 기계적 합금화된 Al-Cr-Zr 복합합금속분말을 다이에 충전하고 100MPa의 압력으로 이론밀도의 60% 정도로 냉간 압축을 하였다. 이 성형 다이를 진공 열간 압축기의 진공 chamber에 넣고 8°C/min의 승온 속도로 450°C까지 승온한 뒤, 흡착가스 제거를 위해 1시간 동안 5×10^{-3} torr에서 탈가스처리를 행하였고, 이어서 다시 1시간 동안 400MPa로 가압 성형하였다. 그림 1은 진공 열간 압축성형 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.

미세조직 관찰과 열적 안정성 조사

기계적 합금화된 분말 형상을 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM, HITACHI S-4700)으로 관찰하였으며, 진공 열간 압축된 시편의 미세조직은 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2000)으로 관찰하였다. 진공 열간 압축 성형한 각 조성의 합금들은 각각 300°C, 500°C에서 각각 1시간부터 100시간까지 열처리한 후 미소경도기로 10회씩 미소경도를 측정하여 평균값을 취해 이 합금들의 열적 안정성을 조

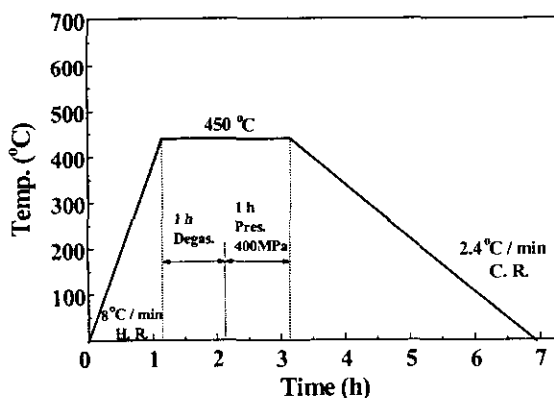


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum hot pressing procedure.

사하였으며, 이때의 상전이 및 새로운 상생성은 X-선 회절 시험(RIGAKU, D/MAX-1200)을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전계방사형 주사전자현미경으로 관찰된 (a) Al-Cr-Zr의 원료분말과 (b) 300rpm의 회전속도로 20시간 동안 기계적 합금화하였을 때의 분말형태 및 크기를 나타낸 것이다. 그림 2 (b)와 같이 원료분말(Al 분말; 74 μ m 크기 이하, Cr 및 Zr 분말; 44 μ m 크기 이하)이 20시간 동안 기계적 합금화됨으로써 50 μ m 크기의 복합합금속분말로 일정하게 되었으며, Al 기지 내에 Cr과 Zr이 미세하고 균일하게 분포된 정상상태^{13~16)}에 도달하는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 20시간 기계적 합금화된 Al-Cr-Zr 복합합금속분말을 진공 압축성형에 사용하였다.

표 1은 Al-Cr-Zr 합금의 미소경도에 미치는 진공 압축성형의 공정변수인 온도의 영향을 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 성형온도를 450°C, 500°C, 550°C로 달리하여 압축성형하였을 때의 Al-Cr-Zr합금의 경도는 199~204kg/mm²의 범위를 가졌으며, 시편의 밀도는 이론 밀도의 약 96~97%에 이르렀다. 본 연구에서는 진공 압축성형을 450°C, 400MPa의 조건으로 행하였다.

Table 1. Effect of VHP Processing Variables on Microhardness of Al-Cr-Zr alloys.

VHP Pressure	400 MPa		
Temp. (°C)	450	500	550
Microhardness (kg/mm ²)	204	202	199

그림 3은 Al-6Cr-3Zr, Al-4.5Cr-4.5Zr, Al-3Cr-6Zr 합금을 300°C의 온도에서 노출시간을 달리하여 열처리 한 후, 각 시편의 미소경도를 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 100시간 동안 열처리 한 경우에도 그 경도가 초기값과 비교하여 큰 차이를 보이지 않고 약 200kg/mm²의 경도를 유지하고 있다. 또한 각 합금조성에 따른 열적 안정성 차이는 나타나지 않았다.

그림 4는 앞선 그림 3의 열처리 온도보다 200°C 그 온도를 증가시켜 각 합금에 대한 열적 안정성을 조사한 결과로서 500°C의 열적 안정성 시험온도는 Al의 용점과 비교해 볼 때 약 0.83T_m에 해당되는 매우 높은 온도이다. 전반적으로 보아 노출시간이 증가함에 따라 각 시편의 경도는 완만하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 100시간 동안 열처리된 시편의 경도는 초기 열간 압축성형된 시편의 경도보다 약 6% (10~14kg/mm²) 정도 감소되었다. 이는 비록 약간의 경도감소가 있었으나 Al의 용점과 가까운 고온에서 장시간 동안의 열적 안정성 시험을 하였다는 점에서 이 결과는 MA Al-Cr-Zr 합금의 매우 우수한 고온 열적 안정성을 보인다. 실제로 MA Al-6Cr-3Zr 합금의 고온 인장강도는¹⁷⁾ 300°C에서 316MPa의 값을 나타낸 반면 RSP Al-4.8Cr-2.1Zr⁹⁾과 Al-5.2Cr-1.6Zr-0.9Mn-0.4Fe⁹⁾합

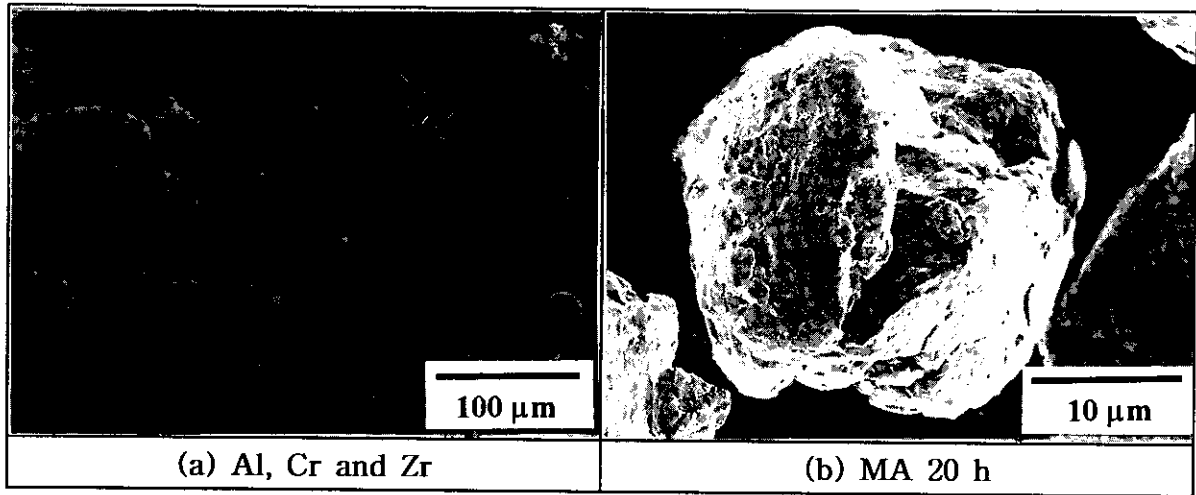


Fig. 2. FE-SEM morphologies of (a) elemental powders and (b) steady state powder processed for MA 20 h.

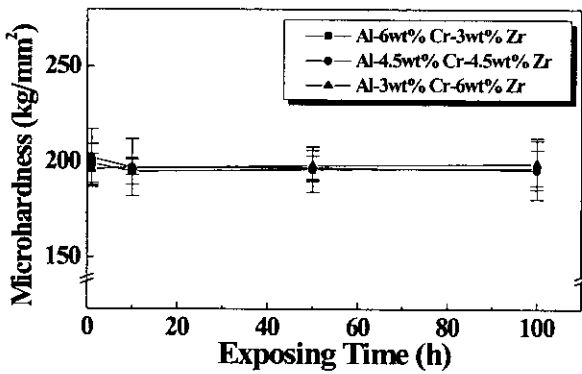


Fig. 3. Microvickers hardness of VHPed specimen after exposing at 300°C.

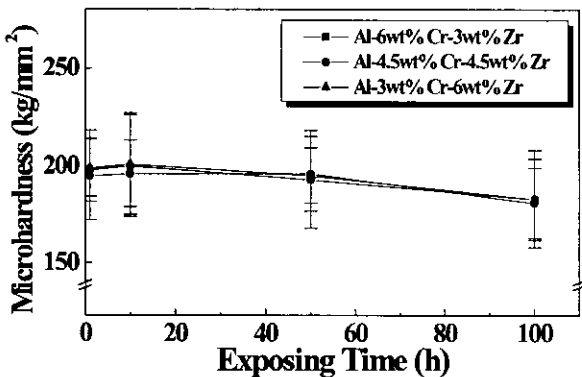


Fig. 4. Microvickers hardness of VHPed specimen after exposing at 500°C.

금의 인장강도는 시효처리후 압연처리된 가공재였음에도 불구하고 각각 300MPa과 280MPa의 값을 나타내었다. 이와 같은 MA Al-Cr-Zr 합금의 고온특성의 우수성은 기계적 합금화 방법으로 형성된 나노크기의 분산상이 결정립 성장을 억제하는 분산강화효과 때문으로 생각되며, 그림 5와 6의 결과에서 분산상 형성에 대해 다시 논의하였다.

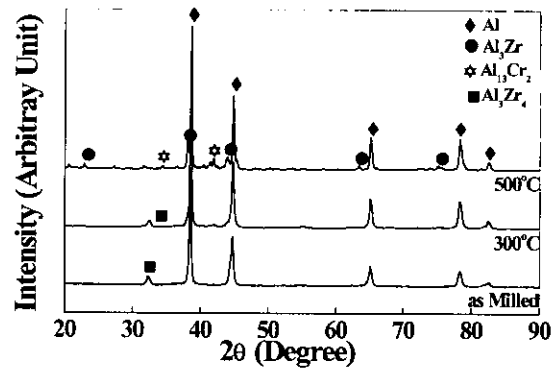


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr alloys; (a) as milled state, VHPed at 450°C and heat treatment for 100 h at (b) 300°C and (c) 500°C.

그림 5는 450°C에서 400MPa로 진공 열간 압축한 후, 각각 300°C와 500°C에서 100시간 동안 열처리한 시편의 X-선 회절시험 결과이다. 300°C에서 100시간 동안 열처리된 그림 5 (b)의 X-선 회절분석 결과는 (a)의 20시간 동안 기계적 합금화한 분말상태의 회절패턴 결과와 비교해 볼 때 X-선 피크의 sharpness가 증가한 것을 제외하고는 거의 유사하다. 그러나 500°C에서 100시간 동안 열처리된 시편의 X-선 회절분석 결과인 그림 5 (c)는 (a), (b)와는 다르게 Al₃Zr, Al₁₃Cr₂의 새롭게 형성된 금속간 화합물상을 보인다. 이는 기계적 합금화에 의해 Al 기지 내에 미세하고 균일하게 분산된 Cr과 Zr이 고온 성형과 열처리 과정에서 Al₃Zr, Al₁₃Cr₂ 등의 금속간 화합물을 형성하였기 때문이다. 한편 MA 분말내의 약 1.2wt.%탄소(기계적 합금화 공정중 과잉압접 방지를 위해 첨가한 CH₃(CH₂)₆COOH의 공정제어제로부터의 혼입)와 0.25wt.%의 산소는 후속 열처리에 의해 Al₄C₃상과 Al₂O₃상으로 상전이 될 것으로 예상하였으나 실험적으로는 관찰하지 못하였다.

그림 6은 진공 열간 압축성형된 Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr 합금 시편의 (a) TEM 명시야상 조직과 (b) 제한시야

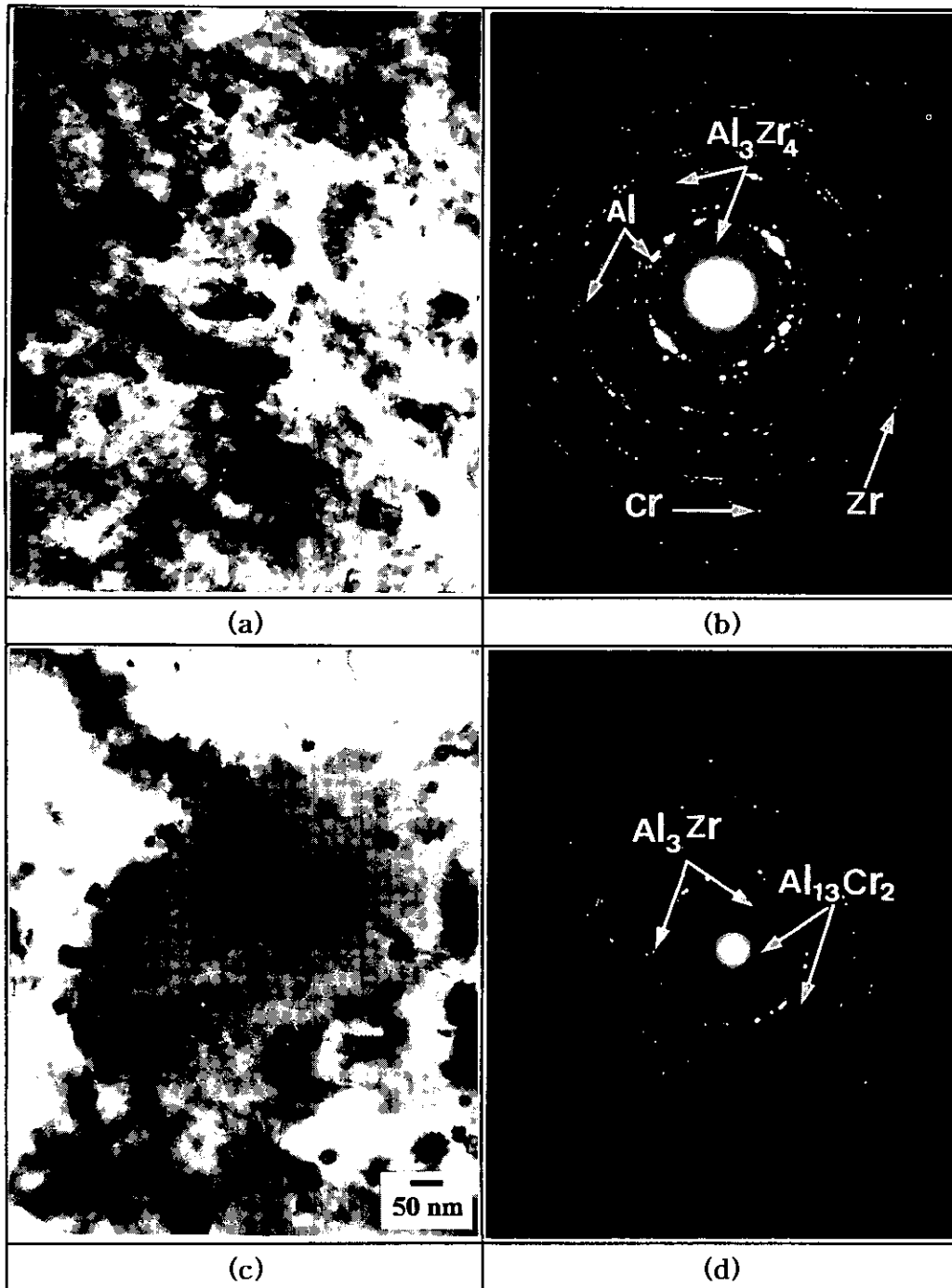


Fig. 6. Transmission electron micrographs of VHPed Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr alloys ; (a) bright field image of VHPed specimen, (b) SAD pattern of (a), (c) bright field image of specimen heat treated for 100 h at 500°C and (d) SAD pattern of (c).

회절패턴, 그리고 이 합금을 500°C에서 100시간 동안 열처리 하였을 때의 (c) TEM 명시야상조직과 (d) 제한시야 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림 6 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이, 이 합금의 결정립 크기와 분산상은 50~100nm의 크기를 갖으며 진공 열간 압축 성형된 경우에는 (110) 면의 Al_3Zr_4 의 분산상만이 형성되었다. 그러나 그림 6 (c)의 TEM 미세조직은 약 50nm크기 이하인 구형 분산상의 형성을 볼 수 있다. 이들 분산상은 (101) (200) 면의 Al_3Zr 상과 $(\bar{1}01)$ $(\bar{8}20)$ 면의 $Al_{13}Cr_2$ 상임을 알 수 있다. 즉 500

°C에서 100시간 동안 장시간의 열처리는 준안정 평형상인 Al_3Zr_4 화합물상을 안정상인 $D0_{23}$ 구조의 Al_3Zr 상으로 천이시켰으며 장시간의 상변태 과정중 분산상의 형상이 보다 안정한 구형으로 변화하였다. 이와 같은 TEM에 의한 상분석은 앞선 그림 5의 X-선 회절시험 결과와도 잘 일치하고 있다.

표 2는 급속 응고 방법과 본 연구에서 기계적 합금화법으로 제조된 Al-Cr-Zr 합금의 미소경도, 분산상 형성, 결정립 크기 등을 비교한 것이다. 표에서 볼 수 있듯이 성형직

Table 2. Microhardness and Grain Sizes of Al-Cr-Zr Alloys Produced by Rapid Solidification Process and Mechanical Alloying Process.

Process Type	Composition (wt.%)	Microhardness(kg/mm ²) (Exposing time)				Grain Size	Inter-metallics	Dispersoid Size	Ref.
		as-consolidated	300°C	400°C	500°C				
MA	Al-6Cr-3Zr	204	200(100h)	-	190(100h)	150nm ¹⁾	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Zr	~50nm	present study
	Al-4.5Cr-4.5Zr	202	199(100h)	-	188(100h)				
	Al-3Cr-6Zr	199	196(100h)	-	185(100h)				
RSP	Al-5Cr-2Zr	95	147 ²⁾	137(100h)	-	-	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Zr	-	(1)
	Al-3.3Cr-0.7Zr-0.7Mn	140	-	120(10h)	-	0.3 μ m*	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Zr	-	(4)
	Al-3.5Cr-1.5Zr	-	-	-	-	1~5 μ m*	Al ₃ Zr Al ₇ Cr	50nm ³⁾	(18)
	Al-1.13Cr-1.82V	-	-	-	-	1~2 μ m*	Al ₃ Zr Al ₁₀ V	30~40nm ⁴⁾	(19)

1) after heat treatment at 500°C for 100 h

2) after heat treatment at 350°C for 100 h

3) after heat treatment at 430°C for 1 h

4) after heat treatment at 500°C for 206 h

★ as-consolidated

후의 미소 경도가 MA 합금이 가장 우수함을 알 수 있다. 고온에서의 노출시간에 따른 미소경도 변화를 보면 RSP 합금들에서 모두 나타나는 시효 경화를 MA 합금에서는 관찰 할 수 없다. 그러나 그 경도의 등락 폭을 보면 RSP 합금은 시효경화로 인해서 60% 정도까지 경도가 증가하지만, 노출시간의 증가에 따른 경도 감소도 14% 정도까지 크게 나타났다. 반면에 MA 합금의 경도 감소는 RSP 합금들의 노출온도보다 100°C 더 높은 500°C 입에도 불구하고 2~6%에 불과해 더 우수한 열적 안정성을 나타내고 있다. MA 합금과 RSP 합금은 약 50nm 크기의 Al₁₃Cr₂와 Al₃Zr 분산상이 형성되며, 결정립 크기는 MA Al-Cr-Zr 합금은 50~150nm 크기로 나노 결정립 크기를 갖는 반면에 RSP 합금은 수 μ m 크기로 매우 조대한 결정립 크기를 갖는다. 따라서 결론적으로 MA Al-Cr-Zr 합금의 우수한 열적 안정성은 RSP 합금과 비교하여 볼 때 나노 결정립 크기를 갖는 MA 합금과 후속 열처리 과정에 의해 형성된 Al₁₃Cr₂, Al₃Zr의 금속간 화합물들이 나노 결정립의 성장을 억제시킴으로 인해 나타난 것으로 판단된다.

4. 결 론

기계적 합금화방법에 의해 제조된 Al-Cr-Zr 합금의 열적 안정성을 평가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

진공 열간 압축성형 되었을 때 MA Al-Cr-Zr 합금은 이론 밀도의 97%에 이르는 조밀화를 보였으며, 300°C에서 100시간 열처리 한 경우에는 경도변화가 거의 없었고, 500°C에서 100시간 열처리한 경우에도 그 경도 감소가 6% 이내로 우수한 열적 안정성을 나타내었다. 이와 같은 MA Al-Cr-Zr 합금의 우수한 열적 안정성은 기계적 합금화에 의해 Al 기지 내에 미세하고 균일하게 분산된 Cr과

Zr이 고온 성형과 열처리 과정에 의해 Al₃Zr, Al₁₃Cr₂의 금속간 화합물들이 형성되었기 때문이었으며, 열처리 후의 이 합금의 최종 결정립 크기는 150nm 크기 이하이었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. N. J. E. Adkins and P. Tsakiroopoulos : *Mat. Sci. Engin. A*, **134**, 1158 (1991).
2. M. Lieblich, G. Caruana, M. Torralba and H. Jones : *Powder Metall.*, **39**, 143 (1996).
3. M. Lieblich, G. Caruana, M. Torralba and H. Jones : *Mat. Sci. Techno.*, **12**, 25 (1996).
4. G. J. Marshall and E. K. Ioannidis : *J. Mat. Sci.*, **27**, 3552 (1992).
5. G. Caruana, M. Lieblich, M. Torralba and H. Jones : *J. Mat. Sci. Letter*, **15**, 568 (1996).
6. M. P. Silva, H. Jones and C. M. Sellars : *Mat. Sci. Engin. A*, **134**, 1107 (1991).
7. F. H. Froes : *J. Met.*, **41**, 25 (1989).
8. J. S. Benjamin : *Metal Powder Report*, **45**, 122 (1990).
9. J. S. Benjamin and J. E. Volin : *Metall. Trans.*, **5**, 1929 (1974).
10. P. H. Shingu and K. N. Ishihara : *J. Alloys and Compounds*, **194**, 319 (1993).
11. Feng Li, K. N. Ishihara and P. H. Shingu : *Metall.*

- Trans. A, **22A**, 2849 (1991).
12. H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu and S. Nasu : J. Mat. Sci., **27**, 153 (1992).
 13. S. S. Yang, H. S. Kim and K. M. Lee : J. Kor. Powder Met. Inst., **6**, 49 (1999).
 14. R. Sundaresan and F. H. Froes : J. Metals, **39**, 22 (1987).
 15. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Tamane : Mat. Res. Sysmp. Proc., **81**, 275 (1987).
 16. H. S. Kim and K. M. Lee : Kor. J. Mat. Res., **8**, 328 (1998).
 17. K. M. Lee and S. S. Yang : to be submitted J. Kor. Inst. Met. & Mater.
 18. P. K. Kim and T. H. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **22**, 521 (1984).
 19. Y. C. Chen, M. E. Fine and J. R. Weertman : Acta metall. Mater. **38**, 771 (1990).