

원료분말과 금속간화합물 분말로 기계적 합금화한 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 합금의 미세구조특성

이광민 · 이지성 · 안인섭*

전남대학교 공과대학 금속공학과
경상대학교 공과대학 재료공학부*

Microstructural Characterization of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ Alloy Prepared by Elemental Powder and Intermetallic Powder

Kwang-Min Lee, Ji-Sung Lee and In-Shup Ahn*

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

*Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 600-701

(2001년 1월 10일 받음, 2001년 3월 4일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 MA 방법을 사용하여 Al_3Nb 금속간화합물의 조성에 Zr을 첨가하여 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 합금분말을 제조한 후 이에 따른 상변화 거동 및 미세구조특성을 분석하였다. MA는 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 의 조성으로 Al, Nb, Zr 원료분말과 arc melting된 Al_3Nb , Al_3Zr 금속간화합물 분말을 사용하여 300rpm의 회전속도로 20시간 동안 MA하였다. 이때의 정상상태의 원료분말은 약 $4\mu m$ 의 평균입도와 약 12~18nm의 결정립크기를 가졌으며, arc melting된 분말은 약 $2\mu m$ 의 평균입도와 약 14nm의 결정립크기를 가지는 분말을 얻을 수 있었다. 원료분말과 금속간화합물 분말의 MA 기구는 상이한 거동을 나타내었으며, 분말의 내부변형량은 원료분말이 금속간화합물 분말보다 내부변형량이 더 많이 축적되었다. 이는 원료분말의 MA 경우 냉간 압접과 파괴가 반복적으로 진행되었지만 금속간화합물 분말은 취약한 화합물상이어서 냉간압접 보다는 파괴가 지배적으로 진행되었기 때문이다. 원료분말을 MA 하였을 경우에는 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상이 형성되었으나 금속간화합물 분말로 MA 하였을 경우에는 3원계 화합물상이나 비정질상으로 상변태 되지 않고 단지 두 합금상이 분쇄되어 나노복합화 되었다. 후속 열처리에 의해 원료분말인 경우에는 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 의 화합물상이 쉽게 형성되었으나, 금속간화합물 분말의 경우에는 새로운 상 생성은 없었고 단지 열처리 전의 분말내부에 쌓여있던 내부변형에너지가 약 60% 정도 감소하였다.

Abstract The present study was carried out to investigate the effect of zirconium addition to Al_3Nb intermetallic on the crystal structural modification and microstructural characterization of Al_3Nb intermetallic. Elemental Al, Nb, Zr powders and arc melted Al_3Nb and Al_3Zr intermetallic mixed powders were used as starting materials. MA was carried out in an attritor rotated with 300 rpm for 20 hours. The behavior of MA between two starting materials was somewhat different in which the value of internal strain of the elemental powders was higher than that of the intermetallic powder. The intermetallic powder was much more disintegrated during the MA processing. In the case of the elemental powders, $AlNb_2$ phase were transformed to $Al(Nb \cdot Zr)_2$ as a result of ternary addition of Zr element. With the successive heat treatment at 873 K for 2 hours, the $Al(Nb \cdot Zr)_2$ phase was transformed to more stable $Al_3(Nb \cdot Zr)$ phase. This transformation was clearly confirmed by the identification of X-ray peak position shift. On the other hand, in the case of the intermetallic powder, there was no evidence of phase transformation to other ternary intermetallic compounds or amorphous phases, even in the case of additional heat treatment. However, nano-sized intermetallic with Al_3Nb and Al_3Zr were just well distributed instead of phase transformation.

Key words: Intermetallic Powder, Elemental Powder, Mechanical Alloying(MA)

1. 서 론

최근에 항공기 및 자동차의 일부 구조재료로 사용되는 고가의 Ti합금을 대체할 수 있는 고온강도, 인성 및 열적 안정성이 우수한 Al 합금을 개발하려는 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 고온 고강도 Al 합금으로는 Al에 Ti, Nb, Zr, V 및 Ta 등의 천이금속을 첨가한 합금계가 주를 이루고 있으며, 이중에서 Al_3Nb 상에 의한 강화를 보이

는 Al-Nb계 합금 개발에 대한 관심이 최근 집중되고 있다.^{4,5)} 특히 DO_{22} 의 정방정구조의 Al_3Nb 금속간 화합물은 고온용 구조재료로 적합한 재료로서 낮은 확산계수와 높은 탄성계수, 1873K의 높은 용점을 갖고 안정한 Al 보호피막을 형성함으로써 내산화성이 뛰어난 반면에 밀도는 $4.54g/cm^3$ 로 비교적 낮기 때문에 항공기와 가스터빈 등의 재료로 사용할 수 있다.^{6,7)} 그러나 이러한 우수한 고온성질에도 불구하고 DO_{22} 의 정방정구조의 Al_3Nb 화합물상은 기존의 주

조용고방법으로 제조시 매우 취약하여 후속가공이 매우 어렵다.

기계적 합금화 (Mechanical Alloying : MA)^{8~11)} 방법은 원료분말 또는 합금분말에 기계적 에너지를 가해서 물리적으로 혼합하여 나노결정크기의 합금을 제조할 수 있다. 또한 이 공정은 나노결정립 크기에 따른 입도강화, 고용강화, 가공경화 등의 효과로 우수한 기계적 성질을 부여할 수 있으며, 기존의 분말야금법이나 급냉용고법 보다 더 우수한 물성을 기대할 수 있다.^{12,13)}

따라서 본 연구에서는 이러한 기계적 합금화 방법을 사용하여 취약한 마이크론 단위의 다결정 재료인 Al_3Nb 금속간화합물상을 나노 결정립으로 구성되어 있는 미세조직으로 만들고, Zr을 첨가하여 3원계 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 화합물로의 결정구조개선을 통하여 연성이 향상된 고용용, 고강도 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 합금을 개발하고자 하였다. 즉, Al_3Nb 금속간화합물상은 $D0_{22}$ 정방형구조로 매우 취약한 성질을 가지므로, 낮은 고용도와 적은 확산계수를 가지는 Zr을 첨가함으로써 준안정상인 $L1_2$ 구조를 만들기 위함이다.⁷⁾ 이를 위하여 Al, Nb, Zr 원료분말과 Al_3Nb , Al_3Zr 금속간화합물의 분말을 각각 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 조성으로 기계적 합금화하였을 때와 후속 열처리시 나타나는 상변태 거동 및 미세구조특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 합금 분말을 제조하기 위해 두가지의 초기시료, 즉 순수 원료분말과 Al_3Nb , Al_3Zr 의 금속간화합물의 분말을 이용하였다. 첫 번째 사용된 원료분말로는 아구형의 Al 분말 (99.8%, -200mesh) 과 각형의 Nb 분말 (99.8%, -200mesh) 및 판상의 Zr 분말 (99.7%, -325mesh) 이었다. 두 번째 사용된 Al_3Nb , Al_3Zr 조성의 금속간화합물상의 분말제조는 arc melting한 후 막사발로 분쇄하여 -275 mesh 입도의 분말상태로 준비하였

다. arc melting은 흠이 있는 수랭동 hearth에 장입하여 고진공 처리한 후 고순도 Ar가스 분위기하에서 용해하였으며, chamber 내에 잔존산소를 제거하기 위해 Ti sponge를 먼저 용해한 후 원재료를 용해하였다.

이와같이 준비된 두종류의 분말은 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 의 화학양론비로 $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ 으로 변화시켜 기계적 합금화를 수행하였다. 표 1은 arc melting된 Al_3Nb , Al_3Zr 금속간화합물 분말의 장입량과 원료분말상태의 Al, Nb, Zr 분말의 장입량을 계산한 것이다.

기계적 합금화 공정은 1000cc 용기의 attritor를 사용하여 300rpm의 회전속도로 진행하였다. 사용된 grinding media는 3/16" (4.8mm) stainless steel ball을 사용하였다. 볼과 분말의 장입비는 중량비로 80 : 1, 즉 ball 1.6kg 과 합금분말 20g을 장입하였다. 기계적 합금화 시간은 20시간으로 고정하여 $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ 화합물상의 분말을 제조하였다. 이 공정변수는 이전 연구자의 결과를 참고로 하여 결정하였다.^{14~16)} 또한 기계적 합금화 과정중 분말들의 과잉압접과 응착을 방지하기 위해 공정제어제 (PCA) 로 스테아린 산 (stearic acid) 을 3wt.% (0.6g) 을 첨가하였으며, 밀링도중 용기내에 불활성 가스인 Ar을 일정량 계속 주입하여 합금분말의 산화를 방지하였다. 또 기계적 합금화 공정 중 chamber내의 온도상승을 방지하기 위해 chamber 외부에 냉각수로 공정시간 동안 냉각하였다.

MA 분말의 형상을 관찰하기 위해 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM, HITACHI, S-4700) 으로 그 분말의 형태와 크기를 관찰하였으며, 입도분석기 (JEOL Co., Master sizer) 를 이용하여 MA 공정을 통해서 얻어진 분말의 입도와 평균크기를 laser light scattering 방법으로 조사하였다. 기계적 합금화된 분말의 새로운 상 생성 등의 합금화 경향을 알아보기 위해 Cu-K α radiation을 사용하여 X-선 회절시험 (Rigaku, DMAX/1200) 을 하였다. 합금 분

Table 1. Composition of $Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$ as a function of x values; (a) elemental powder and (b) intermetallic powder.

$Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$	x	Composition(at.%)	Al(g)	Nb(g)	Zr(g)
Al_3Nb	0	Al-25Nb	9.31	10.69	0
$Al_3(Nb_{0.8}Zr_{0.2})$	0.2	Al-20Nb-5Zr	9.33	8.57	2.10
$Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$	0.4	Al-15Nb-10Zr	9.35	6.44	4.21
$Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$	0.6	Al-10Nb-15Zr	9.37	4.30	6.33
$Al_3(Nb_{0.2}Zr_{0.8})$	0.8	Al-5Nb-20Zr	9.38	2.15	8.46
Al_3Zr	1.0	Al-25Zr	9.40	0	10.60

(a)

$Al_3(Nb_{1-x})Zr_x$	x	Composition(at.%)	Al_3Nb (g)	Al_3Zr (g)
Al_3Nb	0	Al-25Nb	20	0
$Al_3(Nb_{0.8}Zr_{0.2})$	0.2	Al-20Nb-5Zr	16.04	3.96
$Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$	0.4	Al-15Nb-10Zr	12.05	7.95
$Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$	0.6	Al-10Nb-15Zr	8.05	11.95
$Al_3(Nb_{0.2}Zr_{0.8})$	0.8	Al-5Nb-20Zr	4.03	15.97
Al_3Zr	1.0	Al-25Zr	0	20

(b)

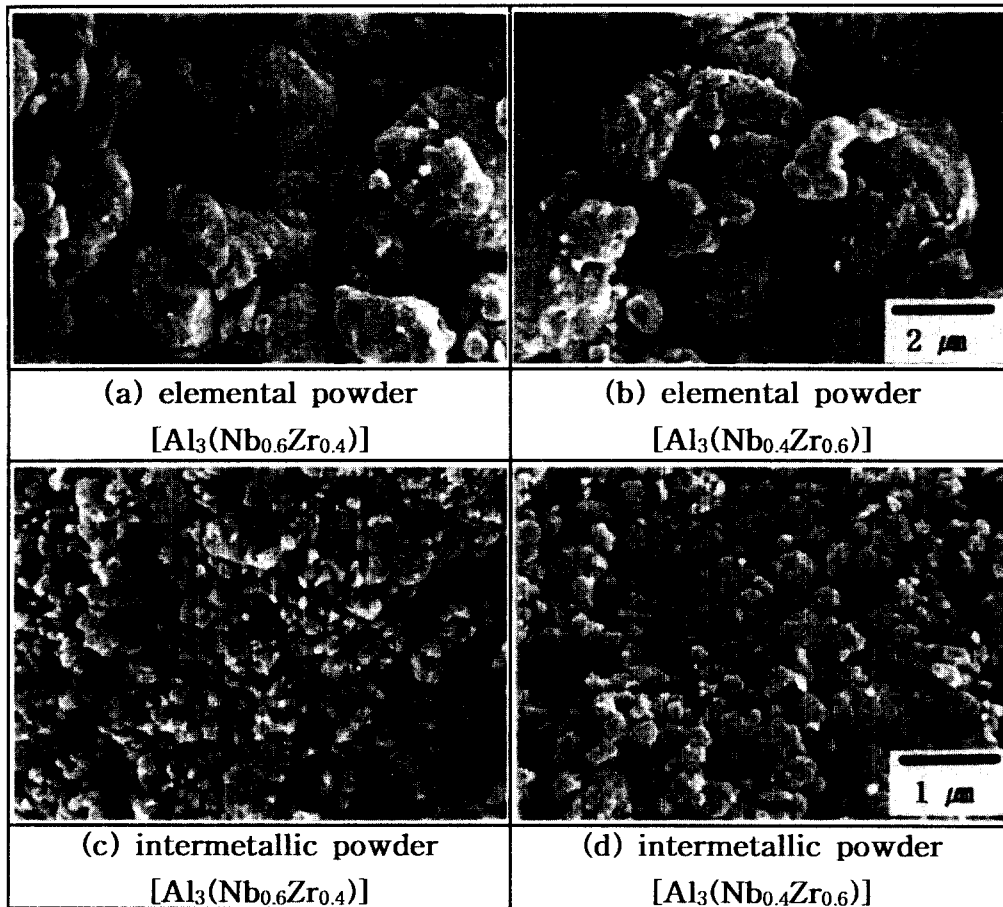


Fig. 1. FE-SEM morphologies of mechanically alloyed $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ elemental powder and intermetallic powder processed for 20 h : (a) $Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$ of elemental powder, (b) $Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$ of elemental powder, (c) $Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$ of intermetallic powder and (d) $Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$ of intermetallic powder.

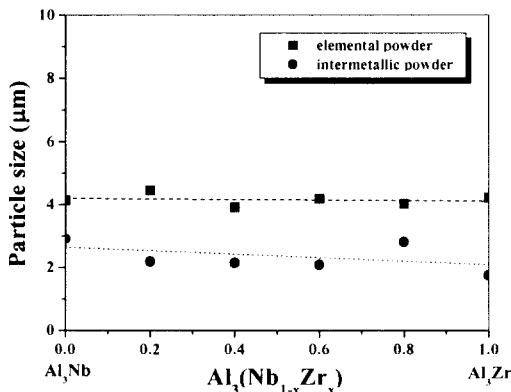


Fig. 2. Average particle size for $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ elemental powder and intermetallic powder as a function of composition.

말내의 초미세 조직은 합금분말을 레진과 혼합시켜 오븐에서 20시간동안 건조한 뒤, Ultramicrotomy (RMC-MT7000)을 사용하여 70nm 두께로 절삭하여 Cu grid로 샘플링하여 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscopy : TEM, JEOL, JEM-2000FX II)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 조성의 원료분말과 금속간화합물 Al_3Nb , Al_3Zr 분말을 각각 기계적 합금화한 뒤 $Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$ 와 $Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$ 형태의 금속간화합물 분말을 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM)으로 관찰한 사진과 각각의 분말의 평균입자크기를 laser light scattering 방법으로 측정하여 조성별로 나타낸 결과이다. 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 분말의 종류와 조성에 관계없이 MA 된 분말들의 형상이 구형화 된 것을 관찰할 수 있는데, 이는 Benjamin⁶⁾의 이론처럼 압접지배와 파괴지배의 균형에 의해 분말의 크기가 시작분말 보다 더 작아지고, 파괴되어져 구형화 된 것으로 생각된다. 원료분말의 경우 기계적 합금화전에는 약 70 μm 크기이던 혼합분말들이 20시간 동안 MA 하였을 경우에는 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 약 4 μm 정도로 감소되어 일정한 분포를 보이고 있지만, Al_3Nb , Al_3Zr 분말로써 기계적 합금화 한 분말의 크기는 약 1~2 μm 정도의 분포를 보이고 있다. 결국 arc melting된 분말들은 취약한 Al_3Nb , Al_3Zr 금속간 화합물들이 시작분말이기 때문에 MA 공정 중 파괴가 냉간압접보다 더 지배적으로 진행되어 작은 입자크기를 나타내는 것

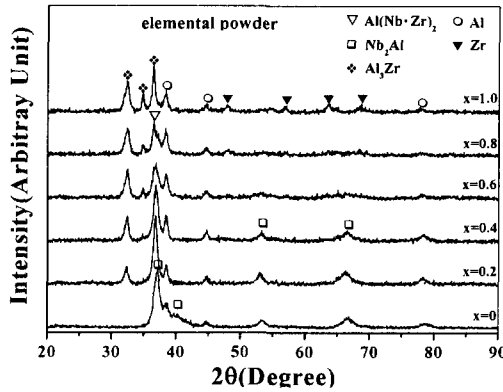


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ elemental powder after mechanical alloying for 20 h as a function of composition.

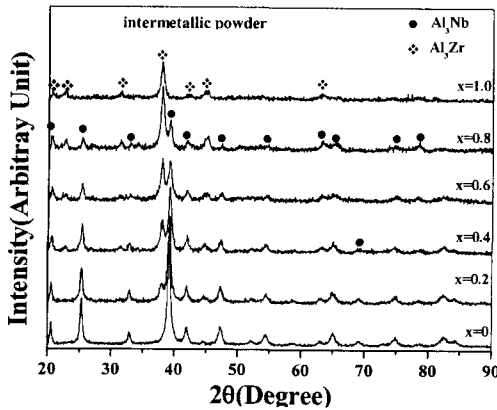


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ intermetallic powder after mechanical alloying for 20 h as a function of composition.

으로 사료된다.

그림 3은 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 조성의 원료분말을 300rpm의 회전속도로 20시간 동안 기계적 합금화한 후 X-선 회절시험 한 분석 결과이다. $x=0$ 인 Al_3Nb 조성일때는 Nb_2Al , Al 상의 피크가 관찰되었고, Nb 상의 피크는 관찰할 수 없는데 이는 Nb 가 Al 에 강제 고용되어 준 고용상(pseudo solid solution)을 형성하였기 때문이며 이는 고상 상태에서 Al 과 Nb 의 상호확산에 의하여 이루어진 것으로 판단된다. x 가 0.2~0.8 범위에서는 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상을 관찰할 수 있는데, 이는 Zr 를 첨가함으로써 Nb_2Al 상에 Zr 이 고용되어 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 합금으로 상변태된 것으로 생각된다. 이것은 Zr 첨가량이 증가할수록 즉, x 값이 증가할수록 Nb_2Al 상의 피크위치가 조금씩 이동하고 있는 것으로부터도 확

인할 수 있다(표 2 참조). x 값이 1인 경우의 Al_3Zr 조성에서는 Al_3Zr 상과 합금화되지 않은 Al 과 Zr 상이 존재하고 있다.

그림 4는 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 조성의 Al_3Nb , Al_3Zr 금속간화합물 분말을 300rpm의 회전속도로 20시간 동안 기계적 합금화한 뒤 X-선 회절시험 한 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 Al_3Nb , Al_3Zr 상 이외에는 어떠한 다른 화합물은 확인할 수 없었다. 즉 prealloyed된 금속간 화합물상으로 기계적 합금화를 행한 경우에는 두 화합물상이 열역학적으로 매우 안정하여 20시간까지의 MA input energy로써는 새로운 화합물이나 비정질상을 유발하지 못하고 단지 두 합금상이 미세한 입자크기로 분쇄되어 나노복합화되는 현상을 나타내었다. 또한 (112) 면의 주 피크를 가지는 Al_3Nb 상은 화학양론적 조성이 감소함에 따라 Al_3Nb 의 피크 회절강도는 감소하고, Al_3Zr 상의 피크 회절강도는 반대로 증가하고 있다.

표 2는 그림 3과 그림 4의 X-선 회절시험 분석 결과 중 조성변화에 따른 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상과 Al_3Nb 상의 2θ 값의 변위정도, 그리고 각 상들 피크의 상대강도를 도표화하여 나타낸 것이다. 원료분말로 기계적 합금화하여 생성된 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상은 조성변화에 따라 2θ 값이 37.1에서 36.45로 점차적으로 변위되었으며 그 상의 피크강도 또한 Zr 함량이 증가할수록 감소하고 있다. 원료분말 상태로 기계적 합금화 한 경우에는 $AlNb_2$ 의 화합물상에 Zr 이 고용되어 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 의 화합물상 형태로 상변태 되었음을 알 수 있다. 반면에 arc melting된 금속간 화합물상으로 기계적 합금화 한 경우에는 Al_3Nb 에 해당하는 2θ 값의 피크 변위는 관찰할 수 없으며 조성변화에 따른 그 피크강도만 감소하고 있다.

그림 5와 그림 6은 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 조성의 원료분말과 Al_3Nb , Al_3Zr 분말을 20시간 동안 기계적 합금화하여, X-선 회절시험 후 그 결과로부터 다음의 Hall-Williamson 방정식¹⁷⁾을 이용하여 계산한 Al 과 Al_3Nb , Al_3Zr 의 결정립 크기와 내부변형량을 나타낸 결과이다.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{\delta} + 2\epsilon \sin \theta$$

K = Scherrer constant (value ≈ 0.94)

β = X-선 회절피크의 반가폭

θ = Bragg angle

λ = X-선 파장 (CuK α)

ϵ = 내부변형량

Table 2. Variation of X-ray peak position(2θ) and intensities(I) for elemental powder and intermetallic powder with Zr content.

x value of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$		0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
elemental powder	2θ	37.10	36.85	36.80	36.75	36.45	-
	$I_{Al(Nb \cdot Zr)_2} / I_{Al_3Nb}$	1	-	0.96	0.61	0.61	-
intermetallic powder	2θ	39.15	39.20	39.25	39.20	39.25	-
	I_{Al_3Zr} / I_{Al_3Nb}	1	0.85	0.64	0.39	0.30	-

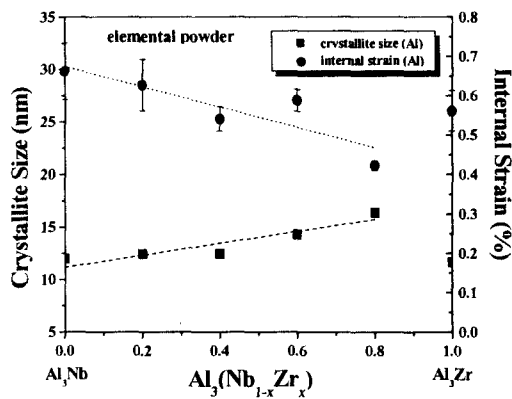


Fig. 5. Change of crystallite size and internal strain of Al in $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ elemental powder with Zr content.

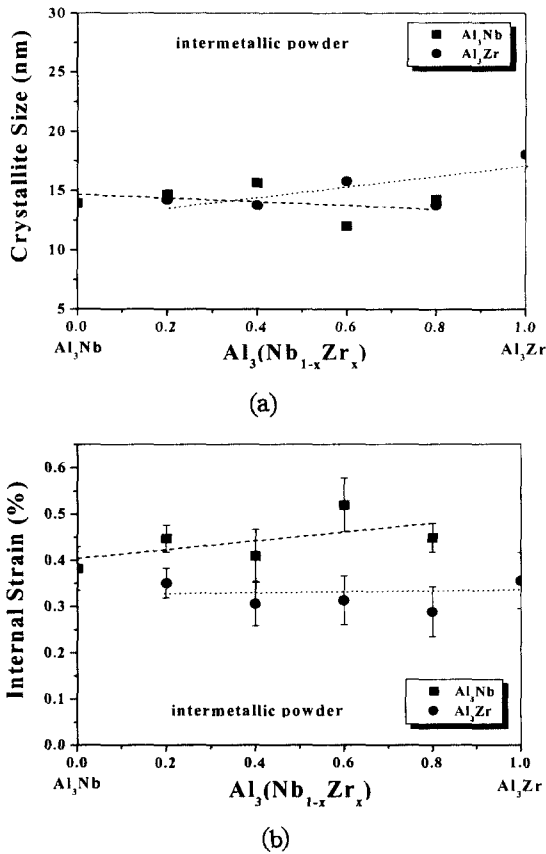


Fig. 6. Change of (a) crystallite size and (b) internal strain of Al_3Nb and Al_3Zr in $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ intermetallic powder with Zr content.

$$\delta = \text{결정립 크기}$$

그림 5는 원료분말로 기계적 합금화 한 분말중에서 Al의 결정립크기와 내부변형량을 나타낸 결과이다. Al_3Zr 에 해당하는 경우를 제외한 결정립 크기의 변화는 Al_3Nb 조성에 Zr함량이 증가할수록 그 결정립 크기가 12nm에서 18nm로 점차적으로 증가하는 경향을 보이고 있으나, 내부변형량은 Zr함량이 증가할수록 약 0.65%에서 0.4%로 감소하는 경향을 보이고 있다. 그림 6은 arc melting된 Al_3Nb , Al_3Zr 금속간화합물 분말을 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 의 조성에 맞게 혼

합하여 기계적 합금화 한 후, Al_3Nb 와 Al_3Zr 의 결정립크기와 내부변형량을 각각 구한 결과이다. Al_3Nb 의 결정립은 14nm정도의 크기를, Al_3Zr 의 결정립은 13~17nm의 크기를 나타낸다. 내부변형량은 Al_3Nb 의 내부변형량이 Al_3Zr 의 내부변형량 보다 약 30% 더 분말내부에 축적되어 있다. 그림 5와 6의 결과를 함께 고려해보면, 금속간화합물 분말의 경우보다 원료분말의 경우가 내부변형량이 더 많이 축적되어 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 앞선 공정시간에 따른 분말크기 변화에서도 설명하였던 바와 같이 원료분말은 기계적 합금화 중 냉간압점과 파괴를 반복적으로 진행되어 소성변형의 반복에 따라 내부변형량도 증가되지만, arc melting된 금속간화합물 분말은 MA 중 냉간압점 보다는 파괴가 더욱 지배적으로 진행되었기 때문이다. 분말내부의 내부변형량의 축적은 MA가 진행됨에 따라 분말들은 볼 사이에서 압점과 파괴를 반복하게 되므로, 볼에 의한 충격으로 격자 면간 거리가 국부적으로 작아지는 압축변형을 받는 영역과 격자 면간 거리가 커지는 인장변형을 받는 영역에 의해서 분말내부에 불균형 변형이 생기기 때문으로 설명되어진다.

그림 7은 $Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$ 조성의 원료분말을 20시간 동안 기계적 합금화한 복합금속분말의 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로 명시야상 (bright-field image), 암시야상 (dark-field image) 및 제한시야회절 (selected area diffraction : SAD) 패턴을 나타낸 결과들이다. 기지 분말에 약 20nm 미만의 미세한 결정립들로 구성되어 있는 것을 암시야상 사진 (b)을 통해 알 수 있었다. 이는 그림 5에서 XRD의 반가폭을 이용한 Hall-Williamson 방정식으로 구한 결정립크기와 동일한 결과를 나타내고 있다. 또한 제한시야회절 패턴에서 X-선 회절시험의 결과인 그림 3에서도 확인하였던 바와 같이 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상과 Al 상이 함께 공존하고 있음을 확인할 수 있다.

그림 8은 $Al_3(Nb_{0.6}Zr_{0.4})$ 조성의 arc melting된 Al_3Zr , Al_3Nb 의 혼합분말을 20시간 동안 기계적 합금화한 복합금속분말의 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 결과로서 14nm 정도 크기의 결정립이 기지내에 균일하게 분포되어 있으며, 제한시야회절패턴을 분석한 결과, Al_3Zr , Al_3Nb 상만을 확인할 수 있었다.

그림 9은 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 조성의 원료분말을 20시간 동안 기계적 합금화한 후, 873K로 2시간 동안 진공분위기 (10^{-4} torr) 하에서 열처리한 분말의 X-선 회절시험 결과이다. 열처리전의 그림 3과 비교하여 보면 Nb_2Al 상이 소멸되었고, Al_3Nb , $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상이 새롭게 형성되었다. $x=0$ 인 Al_3Nb 조성에서는 준안정상인 Nb_2Al 과 여분의 Al이 열처리를 통하여 안정상인 Al_3Nb 상으로 상변태 되었으며, $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 조성에서는 준안정상인 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 합금이 열처리를 통하여 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상으로 상변태된다. 이는 표 3의 2θ 값의 변위에 관한 논의에서도 설명되는 바와 같이, $D0_{22}$ 정방형구조의 Al_3Nb 금속간화합물 조성에 Zr을 첨가하면 이 $D0_{22}$ 의 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 화합물이 $L1_2$ 구조의 Al_3Zr 상의 피크위치로 이동해 가기 때문에 이를 $L1_2$ 구조로

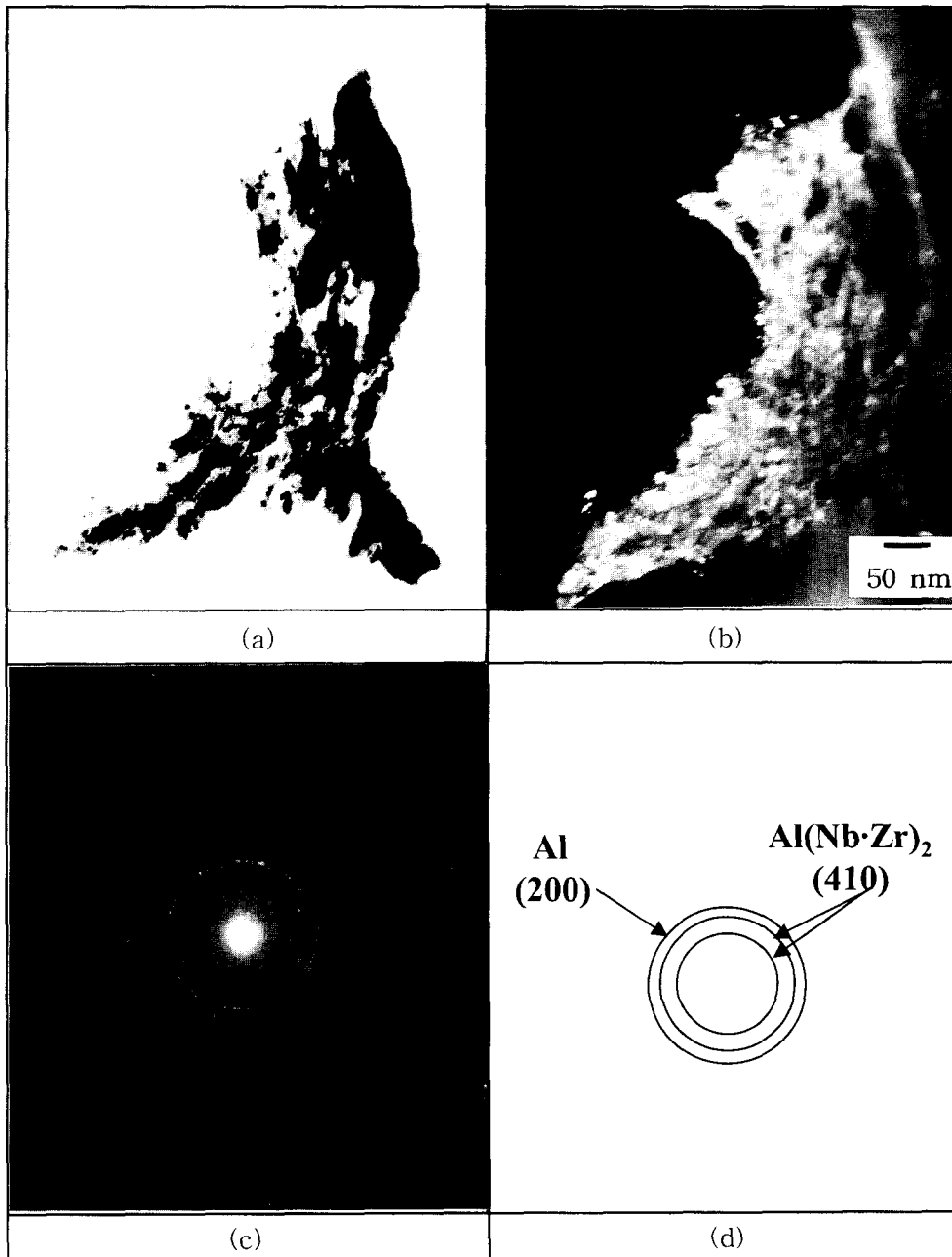


Fig. 7. Transmission electron micrographs of $Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$ elemental powder after mechanical alloying for 20 h showing (a) bright field image, (b) dark field image, (c) SAD pattern of matrix and (d) schematic ring pattern of (c).

의 상천이로 간주할 수 있다. 하지만 이와 같은 해석에 대해서는 보다 심도있는 결정학적인 후속 연구가 필요하리라 생각된다.

그림 10은 $Al_3(Nb_{0.4}Zr_{0.6})$ 조성의 arc melting된 Al_3Nb 와 Al_3Zr 의 금속간화합물 분말을 기계적 합금화한 뒤, 그림 9와 동일조건에서 열처리한 분말의 X-선 회절시험 결과이다. 열처리 전의 그림 4와 비교하여 보면, 새로운 상변태는 없었으나, 열처리에 비하여 반가폭은 감소하고 회절강도 및 피크의 sharpness는 더욱 증가하였다.

표 3은 그림 9와 10의 X-선 회절시험 분석 결과 중 조성변화에 따른 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상과 Al_3Nb , Al_3Zr 상의 2θ 값

의 변위정도, 그리고 각 상들 피크의 상대강도를 도표화하여 나타낸 것이다. 원료분말로 기계적 합금화 한 분말의 열처리 전후의 상변태 특성을 살펴보면 열처리 전의 기계적 합금화만으로 생성된 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상은 열처리 후에는 모두 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 의 3원계 금속간 화합물상이 되었으며, 이때 (112)면에 형성되는 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상은 Zr함량 증가에 따라 이 상의 2θ 값의 위치가 39.25에서 37.95로 확실히 변위 되어가고 있다. 즉 후속 열처리에 의해 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상의 준안정상들이 매우 안정한 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상으로 상변태 되었음을 알 수 있다. 그러나 arc melting된 Al_3Nb 와 Al_3Zr 금속간화합물의 혼합분말로 기계적 합금화 한 분말의

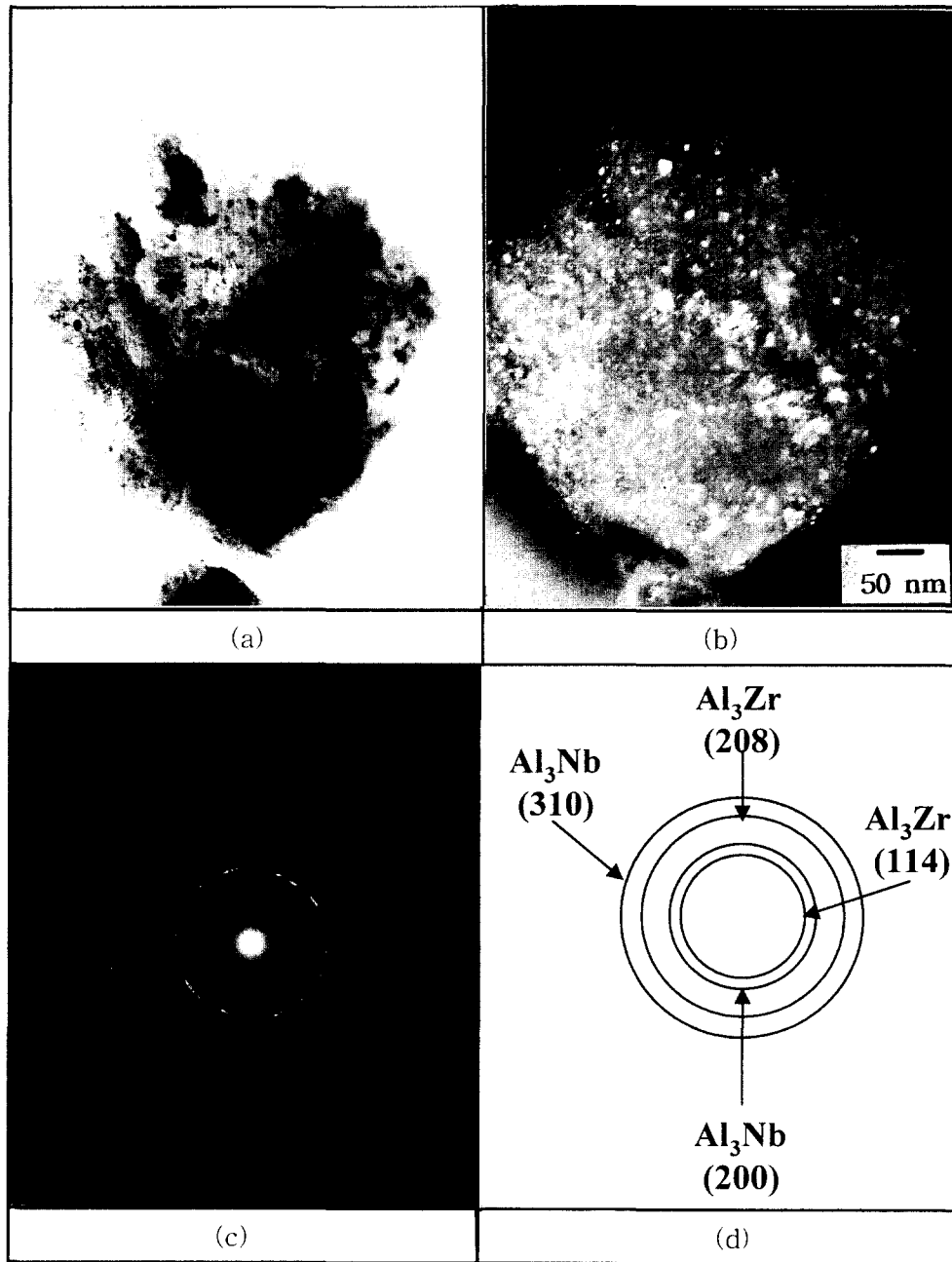


Fig. 8. Transmission electron micrographs of $Al_3(Nb_{0.5}Zr_{0.5})$ intermetallic powder after mechanical alloying for 20h showing (a) bright field image, (b) dark field image, (c) SAD pattern of matrix and (d) schematic ring pattern of (c).

열처리 전후의 상변태 특성은 원료분말의 경우와는 매우 다르게 873K에서 2시간 동안의 열처리 후에는 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 의 3상의 화합물상의 형성을 보이지 않고 Al_3Nb 상과 Al_3Zr 상의 두상의 단순 혼합조직만을 나타내고 있다.

그림 11은 $Al_3(Nb_{0.5}Zr_{0.5})$ 조성의 원료분말을 MA 하여 열처리 한 후, Williamson-Hall 방정식으로 구한 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 의 결정립 크기와 내부변형량이다. $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상의 결정립 크기는 열처리를 함으로써 17~24nm 정도로 열처리 전보다 약 25% 증가하였다. 분말의 내부변형량은 열처리 전의 분말내부에 쌓여있던 내부변형에너지가 열처리에 의해 방출되어 열처리 하기전의 내부변형량보다 약 60

% 정도의 감소를 보이고 있다.

그림 12는 arc melting된 Al_3Nb 와 Al_3Zr 금속간화합물 분말을 MA 하여 열처리한 후 Williamson-Hall 방정식으로 구한 Al_3Nb , Al_3Zr 의 결정립 크기와 내부변형량을 나타낸 결과이다. Al_3Nb , Al_3Zr 2상의 결정립 크기가 모두 약 23nm 정도로 일정하였으며, Al_3Nb , Al_3Zr 의 내부변형량 또한 두 조성 모두 비슷한 결과를 보이고 있다. 내부변형량은 앞선 열처리전의 그림 6과 비교하여 보면 Al_3Nb , Al_3Zr 조성 모두 열처리 후 MA 분말내에 존재하던 내부변형량이 약 60% 정도 감소하였다.

Table 3. Variation of X-ray peak position(2θ) and intensities(I) for elemental powder and intermetallic powder with Zr content after heat treatment at 873 K for 2 h.

x value of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$		0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	
elemental powder	2θ	39.25	38.80	38.60	38.50	37.95	-	
	$I_{Al_3(Nb \cdot Zr)} / I_{Al_3Nb}$	1	0.75	0.76	0.45	0.69	-	
intermetallic powder	Al_3Nb (112)	2θ	39.25	39.25	39.25	39.25	39.15	-
		$I_{Al_3Nb(x)}^* / I_{Al_3Nb}$	1	0.84	0.66	0.49	0.31	-
	Al_3Zr (114)	2θ	-	38	37.90	38.05	38	38
		$I_{Al_3Zr(x)}^* / I_{Al_3Zr}$	-	0.20	0.39	0.51	0.93	1

$Al_3Nb(x)^*$, $Al_3Zr(x)^*$; Al_3Nb , Al_3Zr phase present in $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ intermetallic powder

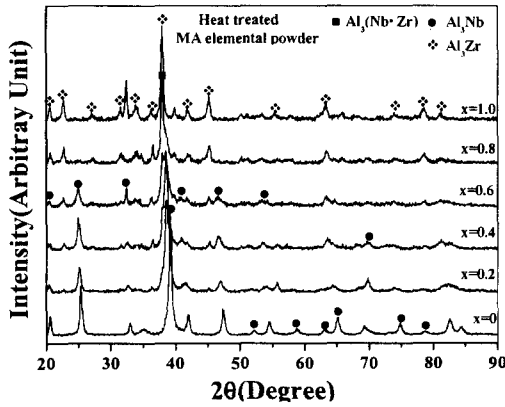


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ elemental powder mechanically alloyed for 20 h as a function of composition after heat treatment at 873 K for 2 h.

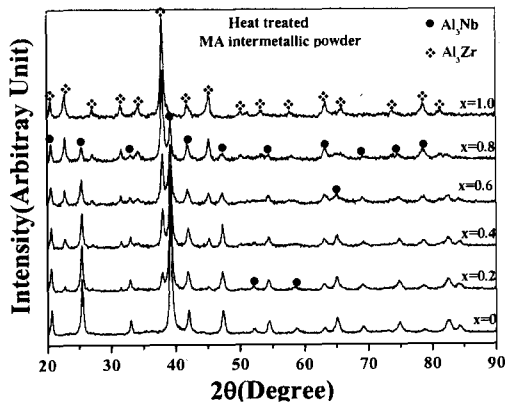


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ intermetallic powder mechanically alloyed for 20 h as a function of composition after heat treatment at 873 K for 2 h.

4. 결 론

1) $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 화합물상을 목표 조성으로 300rpm의 회전속도로 20시간 기계적 합금화하였을 때, 원료분말로 MA한 경우에는 평균 입자크기가 4 μ m, 결정립 크기는 12~18nm이었으며, 금속간화합물의 혼합분말로 MA한 경우에는 평균입자 크기가 2 μ m, 결정립 크기가 약 14nm에 이르렀다.

2) X-선 회절시험 결과, 원료분말을 기계적 합금화한 경우에는 $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ 의 조성에서 x=0인 경우에는 Al

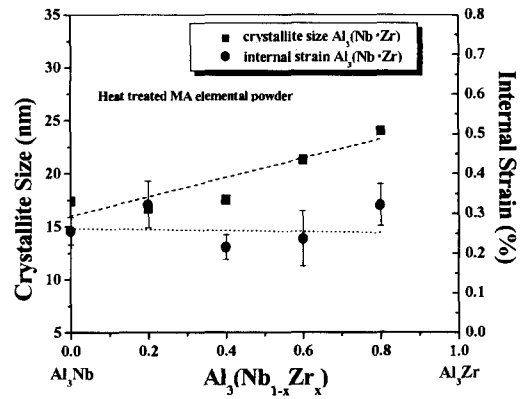
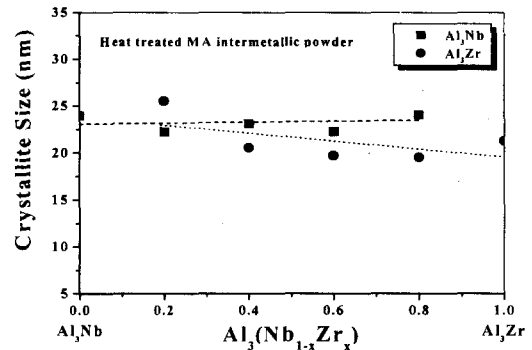
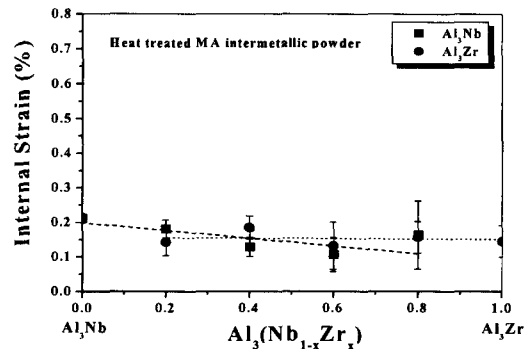


Fig. 11. Change of crystallite size and internal strain of $Al_3(Nb \cdot Zr)$ in $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ elemental powder as a function of composition after heat treatment at 873 K for 2 h.



(a)



(b)

Fig. 12. Change of (a) crystallite size and (b) internal strain of Al_3Nb and Al_3Zr in $Al_3(Nb_{1-x}Zr_x)$ intermetallic powder as a function of composition after heat treatment at 873 K for 2 h.

상과 $AlNb_2$ 상이 형성되었으나 Zr함량이 증가될수록 $AlNb_2$ 상이 $Al(Nb \cdot Zr)_2$ 상으로 상변태 되어 Zr원소가 고용되어 감을 X-선 피크 위치이동으로부터 확인하였다. 한편, arc melting된 금속간화합물 분말로 MA한 경우에는 3원계 화합물상이나 비정질상으로 상변태하지 않고 Al_3Nb , Al_3Zr 상만이 나노미터 크기로 단순히 나노복합화 되었다.

3) 원료분말과 금속간화합물 분말의 기계적 합금화 기구는 상이한 거동을 나타내었으며, Hall-Williamson 식으로 구한 분말의 내부변형량은 원료분말이 금속간화합물 분말보다 내부변형량이 더 많이 측정되었다. 이는 원료분말의 MA 경우 냉간 압접과 파괴가 반복적으로 진행되었지만 금속간화합물 분말은 취약한 화합물상이어서 냉간압접 보다는 파괴가 지배적으로 진행되었기 때문이다.

4) 원료분말로 기계적 합금화하여 후속 열처리를 동반하게 되면, $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 의 화합물상은 쉽게 형성되었으며, 이를 $Al_3(Nb \cdot Zr)$ 상의 X-선 피크 위치이동으로부터 확인하였다. 금속간화합물 분말은 후속 열처리시 새로운 상생성은 없었으나 열처리 전의 분말내부에 쌓여있던 내부변형에너지가 열처리에 의해 약 60% 정도 감소하고, 결정립 크기도 증가되어 X-선의 피크 회절강도는 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 목적기초연구(과제번호:97-0300-0901-3)로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. D. C. Erich and S. J. Ponachie, *Met. prog.*, **121**, 228 (1982).
2. D. J. Skinner, R. L. Bye, D. Raybould and A. M. Brown, *Scripta Metall.*, **20**, 867 (1986).

3. F. H. Froes and J. R. Pickens, *J. Met.*, **36**, 14 (1984).
4. G. Sauthoff, *Z. Metallkde*, **81**, 855 (1990).
5. K. S. Kumar, *Internat. Mater. Rev.*, **35**, 293 (1990).
6. R. L. Fleischer, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2281 (1987).
7. D. L. Anton, D. M. Shah, D. N. Duhal and A. F. Giamei, *J. Met.*, **41**, 12 (1989).
8. J. S. Benjamin and J. E. Volin, *Metall. Trans.*, **5**, 1929 (1974).
9. P. H. Shingu and K. N. Ishihara, *J. of Alloys and Compounds*, **194**, 319 (1993).
10. Feng Li, K. N. Ishihara and P. H. Shingu, *Metall. Trans. A*, **22A**, 2849 (1991).
11. H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu and S. Nasu, *J. of Mat. Sci.*, **27**, 153 (1992).
12. F. H. Froes, *J. Met.*, **41**, 25 (1989).
13. J. S. Benjamin, *Metal Powder Report*, **45**, 122 (1990).
14. 양희운, 석사학위논문, 전남대학교, 10 (1999).
15. H. U. Yang and K. M. Lee, *Metals and Materials*, **5**, 171 (1999).
16. K. M. Lee, J. S. Lee, D. J. Lee, S. S. Kim, I. S. Ahn and M. W. Park, *J. of Alloys and Compounds*, **313**, 214 (2001).
17. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta metall.*, **1**, 22 (1953).
18. S. Kawanishi, K. Isonishi and Okazaki : *Mater. Trans., JIM*, **49** (1993)
19. 한승전 : 박사학위논문, 한국과학기술원, (1997)
20. C. Rock and K. Okazaki : *Nanostructured Materials*, **5** (1995) 643.