

Al-25Nb계와 (Al,X)-25Nb계 (X=Cr, Cu, Fe, Mn)의 기계적 합금화에 의한 금속간 화합물의 형성 거동에 관한 연구

최재웅[†]·강성군
한양대학교 공과대학 재료공학부

Behavior of Intermetallic Compound Formation in Al-25Nb system and
(Al,X)-25Nb (X=Cr, Cu, Fe, Mn) systems by Mechanical Alloying Method

Jae-Woong Choi [†] and Sung-Goon Kang

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, 133-791

(2001년 4월 4일 받음, 2001년 8월 10일 최종수정본 받음)

Abstract In Al-25Nb binary system, it was observed only formation of $D0_{22}$ Al_3Nb intermetallic compound after 5hr milling but it was not observed formation of meta stable phase like $L1_2$ phase. In this state, $D0_{22}$ Al_3Nb fabricated had nano sized grain of approximately 20nm. Ternary systems, transition metals such as Cr, Cu, Fe, Mn were added 6~12at.% as substitution of Al, showed formation of $D0_{22}$ Al_3Nb like Al-25Nb binary system. In Al-12Cu-25Nb system, it was observed that broad XRD pattern like amorphization of Al and not observed formation of $D0_{22}$ Al_3Nb after 5hr milling. But there was mixed phase of a lot of amorphous Al and little $D0_{22}$ Al_3Nb through TEM. In the states of unalloyed, 5~7hr milling time, those showed exothermic reaction at 350°C, which was formation of $D0_{22}$ Al_3Nb like Al-25Nb binary system. With increasing milling time to 10hr, $D0_{22}$ Al_3Nb was transformed to mixed phase of amorphous and nanocrystalline, having approximately 10nm grain but the meta stable Al_3Nb was not fabricated by adding transition metals.

Key words : mechanical alloying, $D0_{22}$ Al_3Nb , transition metal

1. 서 론

Al_3Nb 와 같은 매우 강한 규칙구조를 갖는 금속간 화합물은 고온에서의 구조용 재료로 매우 유용하게 사용될 잠재력을 가지고 있다. 그러나 이러한 금속간 화합물의 개발의 제한에 가장 주된 요인은 상온에서 보이는 극히 낮은 연성이다.^{1,2)} 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 많은 연구가 수행되어 왔으며 연성을 향상시키는 방법으로는 공정방법의 개선을 통한 미세구조 제어와 합금 원소 첨가 등으로 알려져 있다. Al-Ti 계의 경우 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 목적으로 진행중인 연구 중 하나로 비대칭성으로 인한 낮은 연성을 갖는 $D0_{22}$ 구조를 cubic $L1_2$ 구조로 변화시켜 상온 연성을 향상시키는 방법이 있다. 낮은 상온 연성을 나타내는 $D0_{22}$ 구조에 비해 cubic $L1_2$ 구조는 FCC 구조와 유사한 slip system (Fig. 1)을 가져 상온 연성이 증가되는 것으로 보고되고 있다.³⁾ $L1_2$ 금속간 화합물의 형성에 대한 연구가 많이 이루어져있는 Al-Ti계의 경우 Al의 잉여 전자가 Ti으로 전이되면서 안정한 $D0_{22}$ 구조가 만들어지는 것으로 보고되고 있는데, Al-25Ti 조성에서 기계적 합금화를 통하여 약 450°C까지 안정한 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합

물을 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 또한 천이 금속(Cu, Cr, Mn, Ni, Co, Fe 등)을 약 4~12at.%까지 Al을 대체해서 첨가할 경우 용융법을 이용해서 안정한 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물을 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 이 때 첨가된 천이 금속은 Al site에 치환형 원자로 결정구조를 이루어 Al에서 Ti으로 전이되는 전자를 이 천이 금속이 흡수함으로써 cubic $L1_2$ 구조가 형성되는 것으로 보고되고 있다.⁴⁾ 그러나 현재까지 Al-Nb 계에서 cubic $L1_2$ 구조의 형성에 관한 연구결과에 대한 보고는 없었으며 대칭성이 뛰어난 Pt, Ag, W 등의 귀금속을 제3원소로 첨가하여 $D0_{22}$ Al_3Nb 금속간 화합물과 제2상의 혼합상을 제조하여 상온 연성을 증가시킬 수 있다는 연구 보고가 있다.⁵⁾ 본 연구에서는 Cr, Cu, Fe, Mn을 제3원소로 첨가하여 준안정상 형성에 알맞은 제조방법으로 알려진 기계적 합금화 방법을 이용한 Al_3Nb 금속간 화합물의 거동에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 (Al,X)-25Nb(X=Cr, Cu, Fe, Mn) 계에서 제3원소인 Cr, Cu, Fe, Mn(이하 X)의 첨가량을 6~12at.%까지 변화시키면서 SPEX 8000D Mixer Mill을

[†] E-mail: altosjw74@hanmail.net

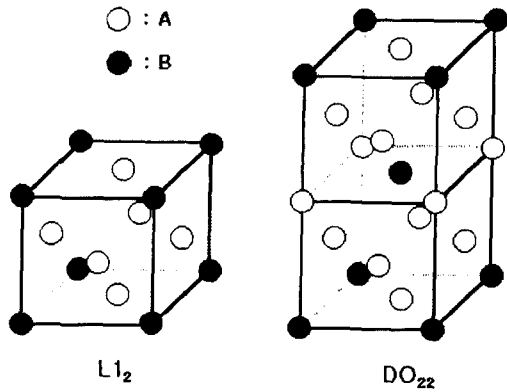


Fig. 1. L1₂ and DO₂₂ structures.

이용하여 기계적 합금화를 실시하였다. 기계적 합금화에 사용된 실린더 형태의 용기와 볼은 hardened steel 이었으며 공정중 발생하는 과잉압접 방지를 위해 PCA (Process Control Agent)로 stearic acid 0.5wt.%를 첨가하였으며 볼 대 분말의 장입비는 4:1이었다. 기계적 합금화시의 모든 공정은 대기중의 산소에 의한 산화를 방지하기 위해서 Ar gas로 충전된 glove box내에서 이루어졌다. 합금화 과정 및 미세구조의 관찰에는 XRD (Cu-K α radiation), DTA (Rheometric STA 1500), TEM (200kV, JEM-2000EX II) 의 분석 방법이 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al-25Nb 2원계의 합금화 거동

Fig. 2는 Al-25Nb 조성의 이원계에서 기계적 합금화를 실시하여 공정 시간별로 수거된 분말의 XRD 관찰 결과이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 공정 초기에는 Al 원소 peak 과 Nb 원소 peak이 모두 관찰되었지만 공정 시간이 증가함에 따라 Al peak과 Nb peak은 점차 감소하는 경향을 보였으며 공정 5시간에서는 DO₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 peak과 중간상인 Nb₂Al peak가 관찰되었다. 그 후 Al-25Nb에서 공정 시간이 7시간으로 증가된 경우에는 보고된 바⁶⁾와 같이 Nb₂Al peak은 관찰되지 않았으며 DO₂₂ 구조의 Al₃Nb 금속간 화합물에 해당하는 peak만이 관찰되었다.

Fig. 3은 Al-25Nb 조성에서 기계적 합금화를 실시한 후 수거된 합금 분말의 공정 시간별로 측정된 DTA 분석 결과이다. 본 DTA 분석의 승온속도는 5°C/min이었으며 Ar 가스 분위기에서 실시되었다. Fig. 3-(a)는 XRD 관찰 결과를 통해 아직 DO₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물이 형성되지 않은 것이 관찰된 공정 3시간의 분말 DTA curve로써 약 350°C에서 발열 반응이 관찰되고 있으며 이 발열 반응은 잔존하던 원소 분말이 중간상인 Nb₂Al의 형성없이 DO₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물로 합금화되면서 발생하는 발열 반응으로 생각되며 이는 Fig. 4의 XRD 분석 결과, 확인할 수 있었다. Fig. 4는 Al-25Nb 조성에서 3시간 기계적 합금화한 합금 분말을 400°C에서 1시간 환원 열처리 후 실시된 XRD 관찰 결과로써 열처리 후 DO₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물

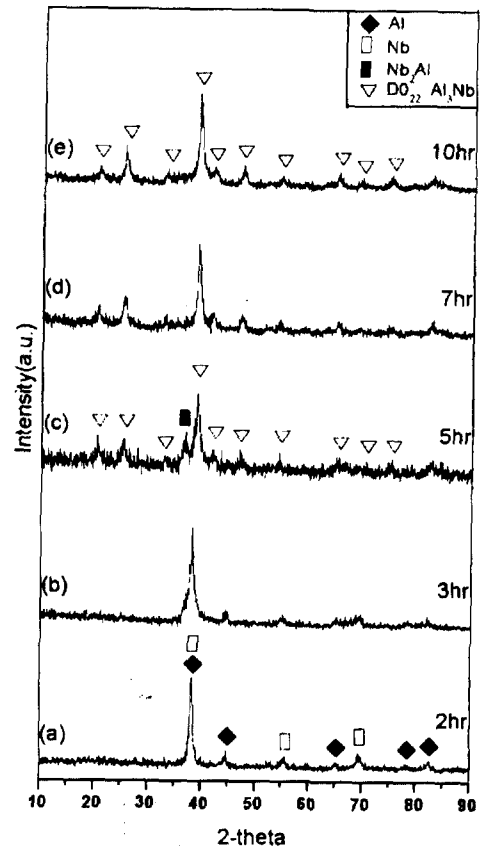


Fig. 2. XRD patterns of mechanically alloyed Al-25Nb at various milling time (a) 2hr (b) 3hr (c) 5hr (d) 7hr (e) 10hr

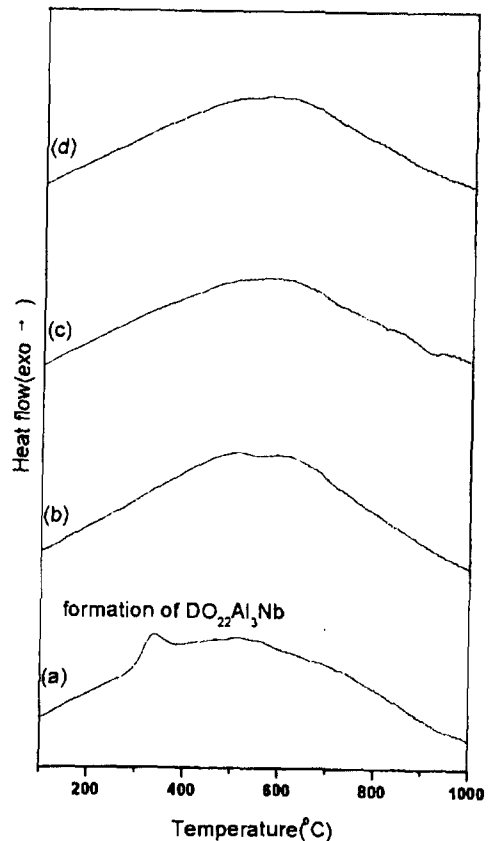


Fig. 3. DTA curves of mechanically alloyed Al-25Nb at various milling time (a) 3hr (b) 5hr (c) 7hr (d) 10hr

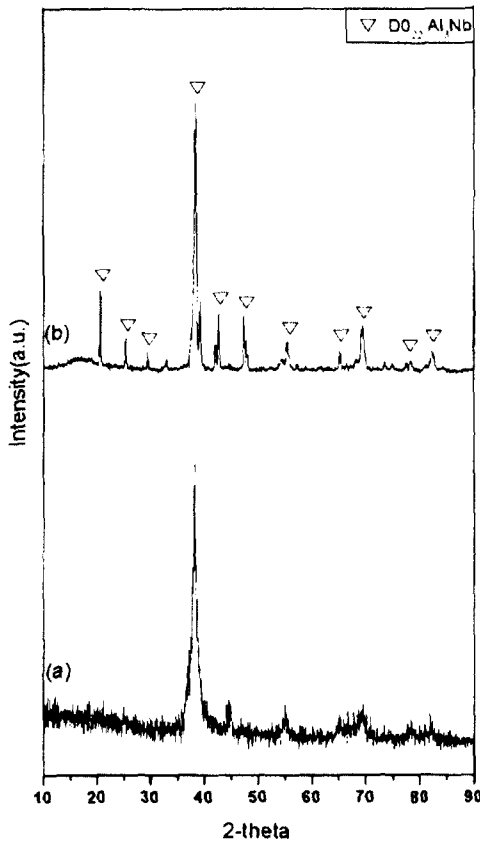


Fig. 4. XRD patterns of mechanically alloyed Al-25Nb for 3hr (a) and heat treated at 400°C (b)

이 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 XRD 분석을 통해 대부분이 $D0_{22}$ Al_3Nb 금속간 화합물로 형성된 것이 확인된 공정 5시간에서 제조된 합금분말의 TEM 관찰 결과이다. Fig. 5-(b)의 회절 패턴을 보면 $D0_{22}$ Al_3Nb 의 주 peak인 (112)면의 ring 패턴이 매우 강하게 관찰되며 Nb_2Al 의 주 peak인 (410)면의 ring 패턴이 Al_3Nb (112)면의 ring 바로 안쪽으로 매우 약하게 관찰되고 있으며 Fig. 5-(c)의 암시야상 관찰을 통해 결정립이 약 20nm 이하인 nanocrystalline인 것으로 확인되었다. 본 계에서 밀링시간을 증가시키는 경우에 $D0_{22}$ Al_3Nb

금속간 화합물을 제외한 다른 준안정상의 형성에 관한 보고는 없었으며 amorphous화하는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾ 보고된 바⁷⁾와 같이 V족 천이금속이 포함된 AlX 금속간 화합물에서 $L1_2$ 구조와 $D0_{22}$ 구조 간의 에너지차가 매우 커서 기계적 합금화에 의해 $L1_2$ 구조의 Al_3Nb 금속간 화합물이 생성되지 않은 것으로 생각된다.

3.2 제3원소 첨가 영향

Fig. 6은 $L1_2$ 안정화 원소로 알려진 천이 금속 중에서 Cr, Cu, Fe, Mn을 각각 6at.% 첨가하여 공정 5시간동안 2원계의 실험 조건과 동일하게 기계적 합금화하여 수거된 합금 분말의 XRD 분석 결과이다. Fig. 6의 XRD 결과를 관찰해 보면 제3원소를 첨가한 3원계의 합금화 거동은 Al-25Nb 2원계의 결과와 비슷한 양상을 보이며 안정한 $D0_{22}$ Al_3Nb 금속간 화합물의 형성이 관찰되었다. Al-6Cr-25Nb와 Al-6Fe-25Nb인 Fig. 6-(b), (d)의 경우 약 45° 부근에서 아직 합금화되지 않은 Cr의 (110)면의 peak과 Fe의 (110)면의 peak이 검출되었으며 Cr을 첨가한 경우에는 2원계와 마찬가지로 약 37° 부근에서 Nb_2Al 의 (410)면의 peak이 검출되었다. 천이 금속을 6at.% 첨가한 경우에도 cubic $L1_2$ Al_3Nb 금속간 화합물의 형성은 관찰할 수 없었으며 안정한 $D0_{22}$ Al_3Nb 금속간 화합물의 형성만 관찰되었다.

Fig. 7은 Cr, Cu, Fe, Mn을 각각 9at.%로 첨가량을 증가시켜 5시간동안 기계적 합금화한 후 수거된 합금 분말의 XRD 관찰 결과이다. 9at.%의 천이 금속을 첨가한 경우에도 2원계 및 6at.%를 첨가한 3원계와 동일하게 $D0_{22}$ Al_3Nb 금속간 화합물의 형성만을 관찰할 수 있었으며 $L1_2$ 구조와 같은 다른 형태의 준안정상 형성에는 기여하지 못하였다. 따라서 천이 금속의 첨가량을 12at.%까지 증가시켜 기계적 합금화를 실시하며, 5시간 기계적 합금화한 후 수거된 합금 분말의 XRD 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Cr, Fe, Mn이 12at.% 첨가된 경우(Fig. 8-b, d, e)에는 2원계 및 6, 9at.%가 첨가된 경우의 합금화와 유사한 거동을 보이며 안정한 $D0_{22}$ Al_3Nb 금속간 화합물의 형성이 관찰되었으며 cubic $L1_2$ Al_3Nb 금속간 화합물의 형성은 관찰되지 않았다. 그러나 12at.% Cu가 첨가된 경우(Fig. 8

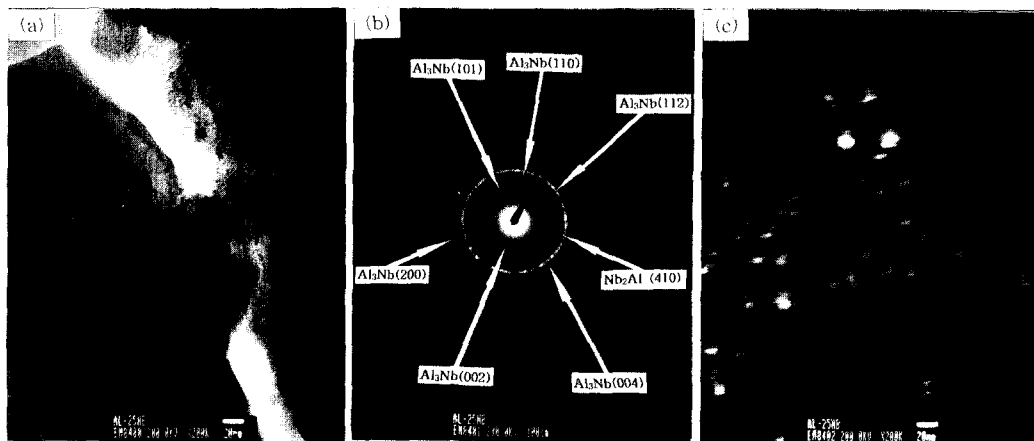


Fig. 5. TEM images of mechanically alloyed Al-25Nb for 5hr (a) bright field image (b) diffraction pattern (c) dark field image

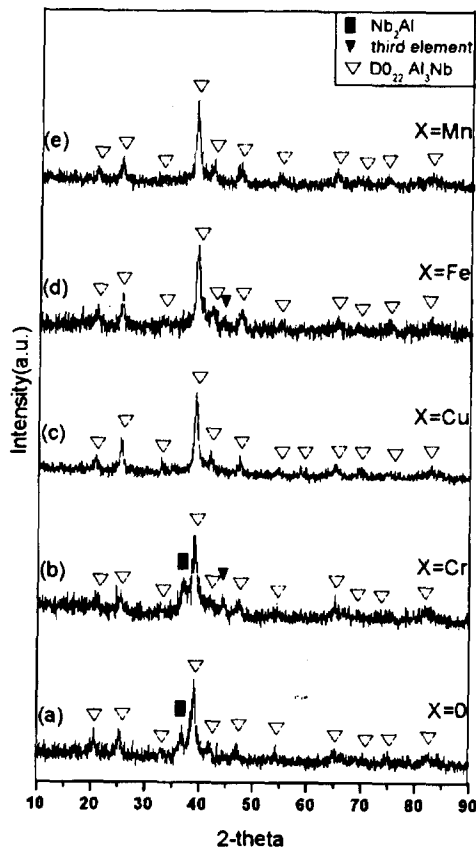


Fig. 6. XRD patterns of mechanically alloyed at Al-6X-25Nb (X=Cr, Cu, Fe, Mn) for 5hr (a) X=0 (b) X=Cr (c) X=Cu (d) X=Fe (e) X=Mn

-c) 에는 다른 3원계와는 다른 합금화 거동을 보이고 있으며 amorphous화하는 것처럼 XRD peak이 broad해짐을 관찰할 수 있었다. 이에 대한 좀 더 자세한 분석을 위하여, Cu를 12at.% 첨가 조건에서 공정 시간을 달리했을 경우의 상변화를 조사하였으며 이의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 경우, 3원계의 기계적 합금화 거동도 2원계에서와 비슷하게 공정 초기에는 Al peak과 Nb peak, Cu peak이 모두 검출되나 공정 시간이 증가할수록 이들 peak은 점차 감소되었다. 2원계에서는 공정 5시간에서 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 형성이 검출되었으나 3원계에서는 Al이 amorphous화되는 경향처럼 broad화된 peak이 검출되었다. Al의 (111) 면의 위치의 broad한 peak은 공정 시간이 6시간으로 증가한 경우 저각으로 shifting된 Al (111) 면의 peak과 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 (112) 면의 peak으로 분리되었으며 공정 7시간에서는 Al peak은 사라지고 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물 peak만이 검출되었다. 이러한 Al-12Cu-25Nb 3원계 합금화 과정에서 발생하는 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 공정 시간별로 관찰된 TEM 분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 5시간 동안 기계적 합금화를 실시한 Fig. 10-(b)의 회절 패턴을 보면 diffuse한 Al (111) 면의 halo 패턴이 관찰되며 강도가 약한 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 ring 패턴이 Al의 (111) 면 패턴 안쪽으로 약하게 관찰되었다. Al의 amorphous화 경향은 공정

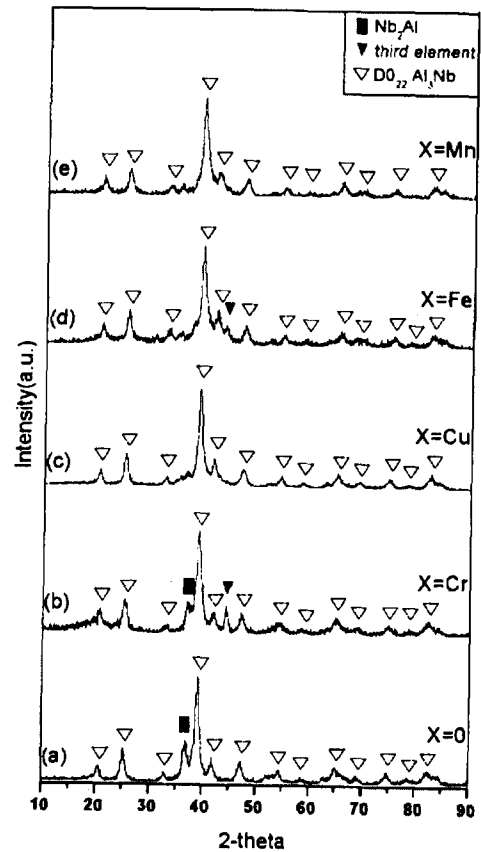


Fig. 7. XRD patterns of mechanically alloyed at Al-9X-25Nb (X=Cr, Cu, Fe, Mn) for 5hr (a) X=0 (b) X=Cr (c) X=Cu (d) X=Fe (e) X=Mn

6시간에서 더 자세히 관찰할 수 있었고 (Fig. 10-e) 공정 7시간의 경우에는 sharp한 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물에 해당하는 ring 패턴만이 관찰되었으며 (Fig. 10-h) 이러한 결과는 앞서의 XRD 분석 결과 (Fig. 9)와 잘 일치하고 있다. 공정시간이 10시간으로 증가된 Fig. 10-(k)의 경우의 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물은 amorphous상과 약 10nm의 nanocrystalline의 혼합상인 것으로 판단되었다. 이러한 결과를 Fig. 11의 DTA curve와 비교해 보면, XRD 분석에서 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 형성이 관찰되지 않은 공정시간 (3, 5, 6hr)에서의 DTA curve에서는 2원계의 결과와 같은 약 350°C 부근에서 발열 반응이 관찰되었으며 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물이 완전하게 형성된 공정시간 (10hr)의 curve에서는 발열 반응이 나타나지 않았다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 공정 5, 6시간의 XRD 패턴에서 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 형성이 관찰되지 않았고 DTA 분석에서는 금속간 화합물 형성 발열 반응이 관찰되었으나 TEM 분석 결과에서는 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 형성이 관찰된 것은 아직 합금화에 참여하지 않은 다량의 amorphous Al과 소량의 $D0_{22} Al_3Nb$ 금속간 화합물의 혼재상인 것으로 판단되었다. 일반적으로 cubic $L1_2$ 구조 안정화 원소인 Cr, Cu, Fe, Mn 등이 제3원소로 첨가되었을 경우 제3원소가 치환형으로 Al site를 차지함으로써 cubic $L1_2$ 구조를 형성시키는 것으로 보고⁴⁾되고 있으나

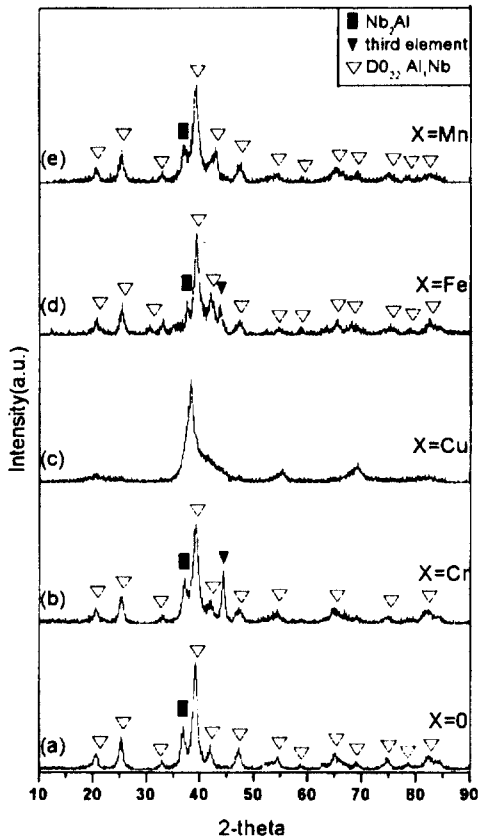


Fig. 8. XRD patterns of mechanically alloyed at Al-12X-25Nb (X=Cr, Cu, Fe, Mn) for 5hr (a) X=0 (b) X=Cr (c) X=Cu (d) X=Fe (e) X=Mn

Al-Nb계의 경우 Cr, Cu, Fe, Mn의 첨가와 기계적 합금화를 통한 cubic L1₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성은 관찰할 수 없었으며 D0₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성만이 관찰되었다. 기계적 합금화를 통한 cubic L1₂ Al₃Nb 금속간 화합물은 얻을 수 없었으나 결정립의 nano화로 인한 상온에서의 연성 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Al-25Nb 및 제3원소로 Cr, Cu, Fe, Mn의 첨가량을 변화시키면서 실시한 (Al, X)-25Nb(X=Cr, Cu, Fe, Mn)에서의 기계적 합금화 거동에 대한 결론은 다음과 같다.

- 1) Al-25Nb 조성에서 기계적 합금화를 통하여 아직 금속간 화합물이 형성되지 않은 공정시간의 합금 분말은 약 350°C에서 금속간 화합물이 형성되는 발열반응이 관찰되었으며 5시간의 기계적 합금화를 통해 약 20nm 이하의 결정립을 갖는 nanocrystalline D0₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성이 관찰되었다.
- 2) Cr, Cu, Fe, Mn을 6, 9, 12at.% 첨가하여 5시간 기계적 합금화한 결과 cubic L1₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성은 관찰되지 않았으며 2원계의 결과와 동일하게 안정한 D0₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성만이 관찰되었다.
- 3) 12at.%의 Cu를 첨가한 결과에서는 Cr, Fe, Mn을 12at.% 첨가한 결과와는 달리 5시간 기계적 합금화에 의

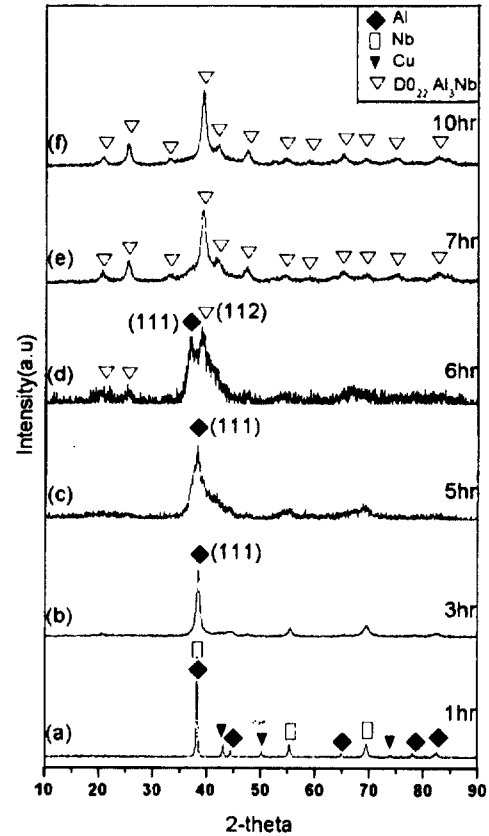


Fig. 9. XRD patterns of mechanically alloyed Al-12Cu-25Nb at various milling time (a) 1hr (b) 3hr (c) 5hr (d) 6hr (e) 7hr (f) 10hr

해 D0₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성은 관찰되지 않았으며 amorphous화하는 broad해진 XRD 패턴이 관찰되었으며 2원계의 결과와 동일한 350°C에서 발열 반응이 관찰되었다.

- 4) Al-12Cu-25Nb에서 5시간의 기계적 합금화한 분말의 경우 아직 합금화에 참여하지 않은 다량의 amorphous 화 Al과 소량의 D0₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 혼재상임을 TEM 분석 결과 확인할 수 있었다.
- 5) 공정 시간을 더욱 증가시키는 경우 기계적 합금화에 의해 제조된 D0₂₂ Al₃Nb 금속간 화합물이 amorphous화되는 것으로 판단되었으며, 기계적 합금화를 통한 3원계에서의 cubic L1₂ Al₃Nb 금속간 화합물의 형성은 관찰되지 않았으나 결정립의 nano화로 인한 상온에서의 연성 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원 하(KOSEF 98-0300-03-01-5)에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. I. Baker and P.R. Munroe, J. of Metals, 40 (2), 28, (1988).
2. D. Shechtman and L.A. Jacobson, Metall. Trans., 6A,

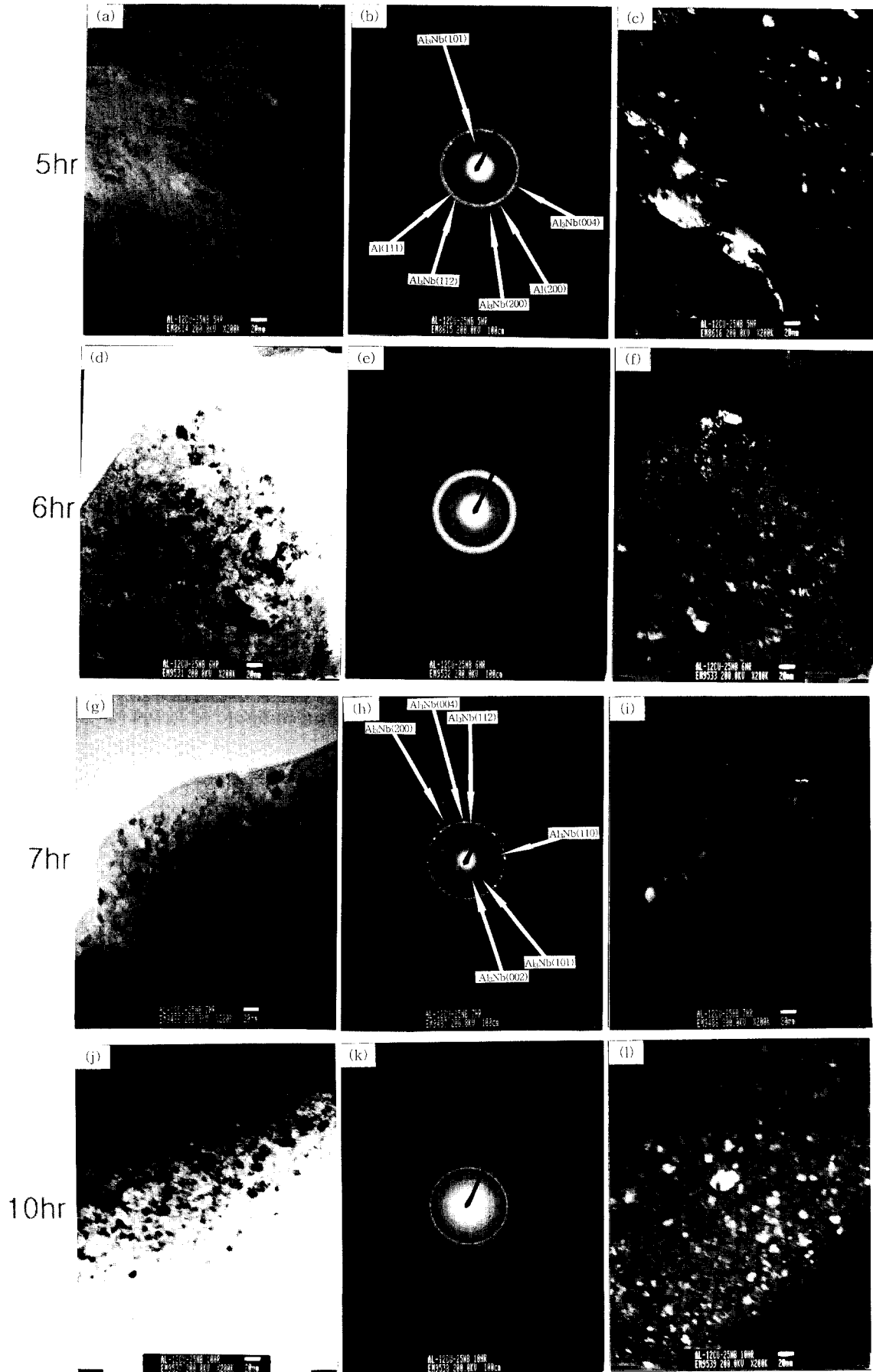


Fig. 10. TEM images of mechanically alloyed Al-12Cu-25Nb at various milling time (a) 5hr BFI (b) 5hr DP (c) 5hr DFI (d) 6hr BFI (e) 6hr DP (f) 6hr DFI (g) 7hr BFI (h) 7hr DP (i) 7hr DFI (j) 10hr BFI (k) 10hr DP (l) 10hr DFI

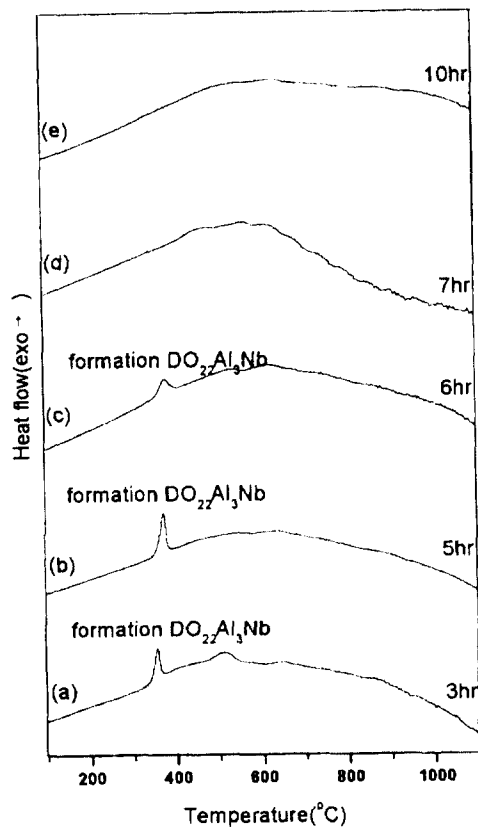


Fig. 11. DTA curves of mechanically alloyed Al-12Cu-25Nb at various milling time (a) 3hr (b) 5hr (c) 6hr (d) 7hr (e) 10hr

1325 (1975).

3. S. Zhang, J.P. Nic and D.E. Mikkola, *Scrip. Metall. et Mat.*, **24**, 57 (1990).
4. M. Yamaguchi, H. Inui, *Intermetallic Compounds*, John Wiley & Sons Ltd, **2**, 147 (1994).
5. P.R. Subramanian and J.P. Simmons, *Scrip. Metall. et Mat.*, **25**, 231 (1991).
6. S. Suryanarayana, E. Zhou, Z. Peng and F.H. Froes, *Scrip. Metall. et Mat.* **30**(6), 781 (1994).
7. A.E. Carlsson, P.J. Meschter, *J. Mater. Res.*, **4**(5) 1060 (1989).