

기계적 합금화 공정 기술 및 응용

이광민 · 김진천* · 이재성** · 김영립***

전남대학교 신소재공학부

*한국기계연구원 재료연구부

**한양대학교 금속재료공학과

***KAMI

Technology and Applications of Mechanical Alloying Processing

Kwang-Min Lee, Jin-Chun Kim*, Jai-Sung Lee** and Young Lib Kim***

Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

*Materials Engineering Dept., Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-Dong, Changwon, Kyungnam

641-010, Korea

**Division of Metallurgy and Materials Engineering, Han Yang University, Ansan 425-791, Korea

***KAMI, Songnae Dong 402-9, SosaGu, Bucheon City, Gyeonggi Do, 422-040, Korea

1. 서 론

기계적 합금화 방법은 1966년 경에 INCO사의 Paul D. Merica 연구 그룹의 Benjamin에 의하여서 gas turbine-용 Ni기 초내열 합금의 석출강화와 미세 산화물에 의한 분산강화 효과를 동시에 얻기 위하여 개발되었다¹⁾.

기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA) 방법은 합금을 구성하는 성분 원소의 분말(또는 일부 모합금 분말)들을 강력한 교반을 수반하는 고 에너지 볼 밀에서 처리함으로써 성분 분말들을 분쇄 볼 사이에서 연속적으로 압접(cold welding)과 파괴(fracture)의 과정을 반복시켜 균일하고 미세한 합금상을 이룬 복합 금속분말을 제조하는 방법이다. 이러한 MA 방법은 합금화가 되기 힘든 성분 원소를 혼합하여 미세한 분산상으로 얻을 수 있다는 점은 물론 성분의 합금화와 분산처리가 액상의 등장이 없이 상온부근에서 또는 고상반응으로만 이루어 진다는 점에서 급냉응고 기술(rapid solidification processing: RSP)이나 금속 기지 복합상(metal matrix composite: MMC)의 제조 방법보다 더 우수한 조직 특성을 기대할 수 있다^{2,3)}.

70년대에 이르러서는 attritor라는 고 에너지 볼 밀을 이용하여 고온에서의 최대 사용온도 향상을 위한

IN-853 Ni기 초내열 합금의 개발 연구가 집중되었으며⁴⁾, 74년에는 이 합금이 INCONEL MA 753 합금으로 상용되기 시작하였다⁵⁾. 80년대에 들어와서는 분산강화형 합금들(INCONEL MA 754, INCONEL MA 6000, INCOLOY MA 956)이 항공기 제트엔진에 일부 실용화가 시작되어 그 우수성이 입증된 바 있으며⁶⁾, IncoMAP Al 9052계와 같은 고강도 알루미늄 합금도 개발되어 항공기 기체(airframe)에 이용되고 있다⁷⁾.

이밖에도 최근에는 MA 공정이 비평형 반응에 의한 비정질 합금(Ni-Ti, Fe-Zr, Ni-Zr계 또는 Nb₃Sn 합금)의 제조^{8,9)} 라듐가 결정립 크기가 수 nanometer에 불과한 nano결정립 분말의 제조^{10,11)} 등의 연구에도 응용되고 있다. 또한 MA 공정은 두 금속의 용점이나 비중의 차이가 크거나 혹은 고용도가 거의 없어 종래의 방법으로는 합금제조가 불가능한 Cu-Pb, Cu-Fe 등의 합금계(immiscible alloy system)¹²⁾에도 응용되고 있으며 organic-ceramic-metallic의 복합재료 제조¹³⁾ 등에도 이용되고 있어서 앞으로도 광범위한 실용화 연구가 예상되고 있다. 따라서 본 고에서는 MA 방법의 기본 공정 및 다양한 응용분야에 대해 기술하고자 한다.

2. MA 방법의 기본 공정 및 특성

MA 방법의 공정은 크게 MA 분말의 제조, 털가스 처리(degassing treatment) 및 고온성형(hot consolidation) 과정으로 구분할 수 있으며 각 공정의 제변수들에 따라 최종적인 합금특성은 크게 달라진다. 최종합금의 특성 및 제 성질들에 미치는 각 공정의 변수들을 열거해 보면 MA 분위기, MA 시간, attritor 회전속도, 장입 볼의 종류 및 크기, 볼과 시료분말과의 장입비, 공정 제어제(process control agent: PCA)의 종류, 털가스 처리 조건과 고온 성형 조건 등을 들 수 있다.

특히 무엇보다도 기계적 합금화가 압접과 파괴의 반복과정으로 진행된다는 관점에서 볼 때 공정 제어 제의 선택은 매우 중요하다. 그 이유로서는 MA 도중에 분말들이 과잉압접 내지 과잉분쇄만 될 경우 효과적인 기계적 합금화를 기대하기가 어렵기 때문이다. MA 공정의 PCA로서는 methanol¹⁴⁾, stearic acid¹⁵⁾, Nopcowax 22-DSP¹⁶⁾ 및 carbon¹⁷⁾ 등이 사용되고 있다.

기계적 합금화시 시료 분말의 산화를 방지하기 위하여 tank내의 분위기는 질소나 아르곤 가스같은 중성 분위기로 유지하며, 장입 볼은 볼의 밀도, 경도, 크기 등의 인자 등을 고려하여 선택되어야 한다. 일반적으로 장입 볼은 밀도가 크고, 경(hard)하며, 더 작은 크기의 볼 일수록 MA 효율성이 좋은 것으로 알려져 있다¹⁸⁾. 그리고 볼과 시료 분말과의 장입비는 그 장입 볼의 비율이 증가할수록 시료 분말들이 볼 사이에서 충돌되는 횟수가 증가되어 합금화 완료 시간을 단축시키는 이점이 있으나 반대로 합금화된 분말의 회수율이 감소되기 때문에 장입비의 선택 또한 신중히 고려되어야 한다. 일반적으로 이러한 볼과 시료 분말의 장입비는 무게비로 대략 6:1에서 50:1 범위 내에서 선택된다¹⁹⁾.

MA 처리된 AI 분말의 고온 성형공정들은 털가스 처리를 거쳐 진공 열간 압축성형이나 열간 압출의 방법으로 최종 합금시편을 제조할 수 있다. 특히 고온 성형에서의 털가스 처리 공정은 분말의 미세조직과 분산물들의 조밀화를 야기시킬 수 있기 때문에 털가스 처리 온도의 결정에는 세심한 주의가 필요하다.

3. 기계적 합금화 공정기술의 응용

3.1. 고온용 분산강화형 AI 합금

MA 방법에 의한 AI 합금 제조연구는 주로 Al-Li 계²⁰⁾ 및 Al-Mg계²¹⁾의 보다 경량화된 AI 합금과 고온용을 위한 Al-Fe에 제 3상을 첨가한 합금개발²²⁾의 연구가 대중률을 이루고 있다. 최근에 이르러서는 종래의 고온용 AI합금보다 더 높은 온도에서의 사용을 목적으로 한 고온용 Al-Ti 합금제조의 MA 가능성이 Mirchandani²³⁾와 Hawk²⁴⁾ 등에 의해서 일부 발표되었다.

고온용, 고강도 AI 합금제조를 위해 최근에는 보다 새로운 합금설계인 급냉용고/분말야금법과 기계적 합금화 방법 등을 이용하여 고온에서 안정한 분산상의 증가와 더불어 향상된 고온강도를 지닌 첨단 AI 합금 제조연구가 활발히 진행되었으며 고온강도를 지닌 AI 합금이 가스 터빈 엔진과 같은 항공기 부품재료에 응용되어지고 있다.

기계적 합금화 방법에 의해 고온강도를 지닌 AI 합금을 제조하는데 필요한 합금원소들의 성질은 낮은 고용도와 적은 확산계수를 가져야 한다²⁵⁾. 또한 첨가된 합금원소가 AI와 반응하여 평형상인 금속간화합물을 형성할 경우에도 이들 화합물상의 용점은 높고 밀도는 낮아야 하며, Ti 및 Zr의 물리적 성질이 MA AI 합금의 고온 용융에 적당한 합금원소임을 알 수 있다. 특히 이 두가지 원소중에서도 MA 공정에 더욱 유리한 합금원소로는 Ti이라 할 수 있는데 그 이유로는 합금원소가 AI와 반응하여 Al-rich 금속간화합물상을 형성할 때 Ti인 경우에 형성되는 화합물상의 용점이 더 높기 때문이다. 즉 밀도가 보정된 Al_3Ti 화합물상의 용점 (T_m/ρ)이 $393\text{ cm}^3\cdot^\circ\text{C/g}$ 으로 Al_3Zr 의 $\text{cm}^3\cdot^\circ\text{C/g}$ 보다 더 높다.

한편 MA 방법으로 제조된 AI 합금제에서는 미세 결정립에 의한 강화, 산화물(또는 탄화물)상에 의한 분산강화 뿐만 아니라 볼 밀 시의 발생된 높은 전위 밀도에 의한 가공경화와 끝으로 고용강화도 가능하여 모든 강화기구가 중첩 작용될 수 있다는 특징²⁶⁾이 있기 때문에 MA 방법이 고온용 AI 합금제조에 널리 이용되고 있다.

이^{27,28)} 등에 의하면 Al-Ti 복합금속분말의 균질화

는 공정 제어제로서 1.5 wt.% 스테아린산을 사용하고 400 rpm의 회전속도로 10시간 이상 기계적 합금화시켰을 때 나타났으며 진공 열간 압축 및 열간 압출에 의해서 고온 성형된 MA Al-Ti 시편의 밀도는 이론밀도의 98%이상까지 조밀화되었다고 보고하였다. 또한 TEM에 의한 조직 분석을 통하여 기지 조직 내에 결정립과 비슷한 크기인 약 150 nm 크기의 Al_3Ti 금속간 화합물상(그림 1)과 침상 형태의 폭 50 nm, 길이 150 nm 크기인 Al_4C_3 탄화물상(그림 2)의 분산체를 보여주고 있다.

MA Al-Ti 합금의 기계적 성질 및 고온 산화거동을 측정한 결과에 의하면²⁹⁾ MA Al-Ti 합금의 고온 인장강도는 Al-7075계와 2024 합금계의 경우보다 150°C 이상의 온도에서 더 높은 고온강도를 나타내었으며(그림 3), 이는 MA 방법으로 제조된 Al-Ti 합금의 조직 특성, 즉 입내 및 입계에 균일하게 분포된 미세한 크기의 각 분산상들이 결정립 성장을 억제함으로써 우수한 고온강도가 유지되는 것으로 보고하였다. 2024-TB Al 합금과 MA Al-8wt.%Ti 합금의 산화속도를 비교하여 보면(그림 4), 2024 Al 합금의 산화속도(K_p)는 정상상태(7시간 이후)에서 MA Al-8wt.%Ti 합금의 값보다도 2승 order정도 빠른 산화속도를 보이고 있어 MA Al-Ti 합금의 우수한 내산화거동을 보이고 있다. 동 연구자의 또 다른 보고에 의하면³⁰⁾ 정상상태의 응력지수(n) (그림 5) 와 threshold 응력의 개념 하에서 계산된 진 활성화 에너지(Q_c)를 Al의 자기확산 활성화 에너지와 비교하여 MA Al-Ti 합금의 고온 변형거동을 전위 상승 운동과 최소한의 제 2 상 변형으로 그 변형기구를 제안하였다. 한편 Lee^{31,32)}등은 Zr 및 V을 제 3원소로 하여 Al_3Ti 상의 격자상수에 미치는 정합성을 조사하고자 $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{V})$ 과 $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{Zr})$ 화합물상과 Al 기지조직 사이의 overall lattice mismatch (δ) 값을 구하고 이들을 고온 압축시험한 결과 Al-Ti 합금계에서 lattice mismatch를 줄이기 위해서는 제 3 합금 원소로 V 보다 Zr을 첨가하는 것이 보다 유리하다고 보고하였다.

3.2. 나노결정립 분말

나노구조 재료는 결정립크기가 100nm 이하인 재료를 말하며³³⁾, 이들 재료는 제조공정에 따라 크게 화학적 방법과 물리적 방법으로 나눌 수 있으며, 물

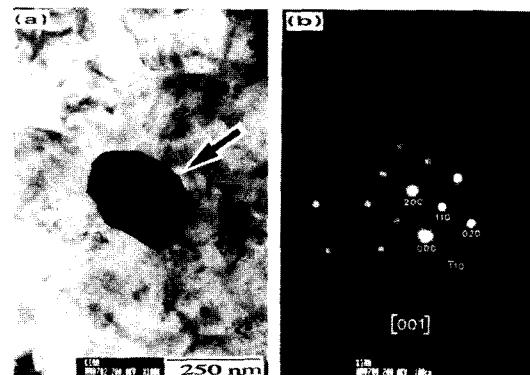


Fig. 1. Transmission electron micrographs and selected area diffraction pattern of MA Al-8wt.%Ti alloy after annealing at 600 for 3 hr. ; (a) bright field showing the image of Al_3Ti indicated by an arrow, (b) SAD pattern with $B=[001]$ identifying Al_3Ti phase with $D0_{22}$ structure.

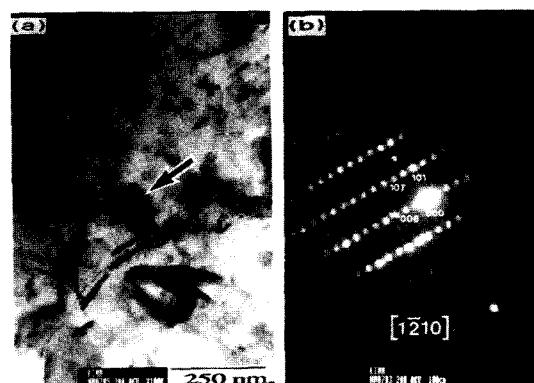


Fig. 2. Transmission electron micrographs and selected area diffraction pattern of MA Al-8wt.%Ti alloy after annealing at 600 for 3hr. ; (a) bright field showing the image of Al_4C_3 indicated by an arrow, (b) SAD pattern with $B=[1210]$ identifying Al_4C_3 phase with hexagonal structure.

리적 방법에는 진공기상응축법과 같은 기상법과 기계적 합금화와 같은 고상법으로 구분한다. 기계적 합금화에 의한 나노구조 합성 연구의 시작은 일본 교토 대학의 Shingu 등이 처음 해석을 시도하였다³⁴⁾. 이 방법은 나노구조를 가지는 분말을 가장 쉽게 제조할 수 있으며, 또한 대량생산이 가능하며, 나노 구조화하고자 하는 원료에 대한 제한이 없다는 장점이 있다. 즉 성분 분말 입자들의 반복적인 압축과 파괴 그리고 재압축 과정을 거친 원료분말의 미분쇄와 구조적 분해로 이루어지기 때문에 새로운 합금상과 분산

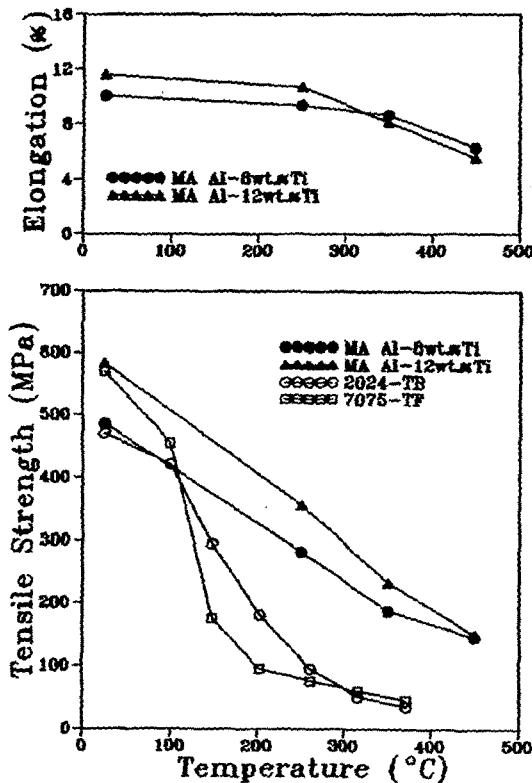


Fig. 3. Dependence of the tensile strength and elongation on temperature for the MA Al-8wt.%Ti and Al-12wt.%Ti alloys. The strengths of 2024-TB and 7075-TF aluminum alloys are also given for comparison.

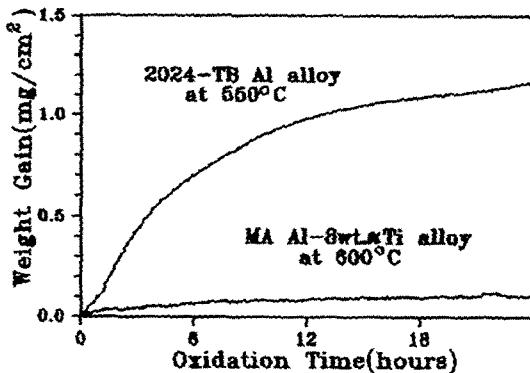


Fig. 4. Comparison of oxide behaviour in conventional 2024 Al alloy and MA Al-8wt.%Ti alloy.

상을 가지는 합금, 비정질 구조 및 과포화 고용합금과 특히 고용도가 없는 양의 혼합열(positive heat of mixing: $H_{mix} > 0$)을 불고용계에서도 고상상태에서 비

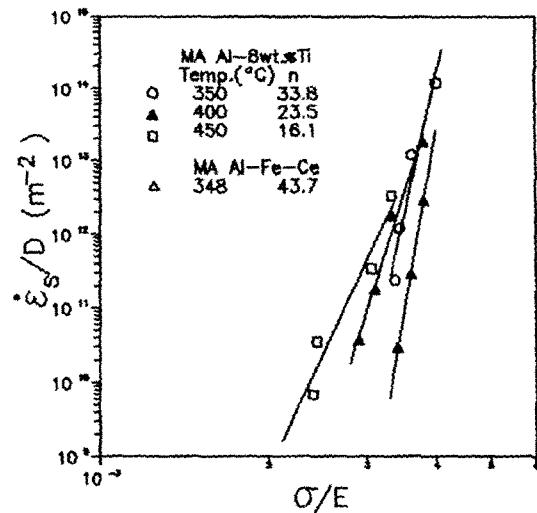


Fig. 5. Relation between the diffusion-compensated steady-state strain rate ($\dot{\epsilon}_s/D_L$) and the modulus-compensated stress (σ/E) for MA Al-8wt.%Ti alloys in double logarithmic scales. Data of MA Al-Fe-Ce alloys are included for comparison.

평형의 준 안정상 분말을 얻을 수 있으며, 3상 이상의 다상성분을 손쉽게 나노 구조화 할 수 있다는 장점이 있다.

표 1은 MA에 방법에 의해 제조되는 나노결정립 크기를 갖는 단상의 금속분말들의 평균 결정립 크기 을 보여주는데³⁵⁾ 성분원소의 결정구조와 융점에 따라 크기가 다소 차이는 있지만 평균 10-20nm를 가진다. MA에 의한 상호고용도가 없는 합금계에서도 쉽게 나노 구조가 이루어지고, 고용도가 증가하고 융점이 감소된다. 따라서 통상 P/M 과정 중 소결과정을 거치는 경우 기존 마이크로 분말과 상이한 미세 구조 발달을 거치게 된다. 그림 1과 2는 W-Cu 계에서 기계적합금화한 후 통상 고상 소결과정과 액상소결과정을 거칠 때 미세구조 발달과정을 나타내다³⁶⁻³⁸⁾. 비록 Cu 액상이 1083°C 이지만 고상소결과정에서 MA분말 내부에서 이미 Cu의 준액상 거동으로 W 입자의 성장과 재배열이 일어나며(그림 6), 이후 액상소결과정에서는 이중재배열 과정을 거쳐 완전 균일화 된 조직을 보이게 된다(그림 7, 8). 이중재배열 과정은 기계적합금화한 나노구조 W-Cu 분말이 고상소결과정과 액상출현 초기에는 MA 분말 자체의 재배열에 의해 조밀화가 일어나고, 이후 액상의 완전 출현 후에는 MA분말의 형태가 사라지면서 각

Table 1. Average grain size of various pure elements obtained by MA.

Elements	structure	Melting Temp.	Grain size(nm)
Cr	bcc	2148	9
Fe	bcc	1809	8
Nb	bcc	2741	9
W	bcc	3683	9
Hf	hcp	2495	13
Zr	hcp	2125	13
Co	hcp	1768	14
Ru	hcp	2773	13
Al	fcc	933	22
Cu	fcc	1356	20
Ni	fcc	1726	12
Pd	fcc	1825	7
Rh	fcc	2239	7
Ir	fcc	2727	6

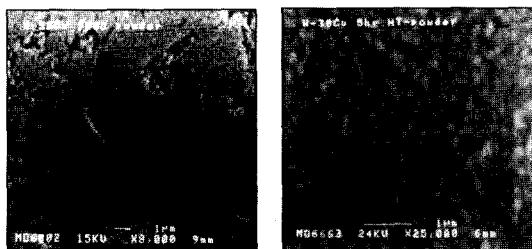


Fig. 6 FE-SEM micrographs of the MA W-30wt% Cu specimen sintered at 900°C for 1hr; (a) the matrix area and (b) the interior area of the powder.

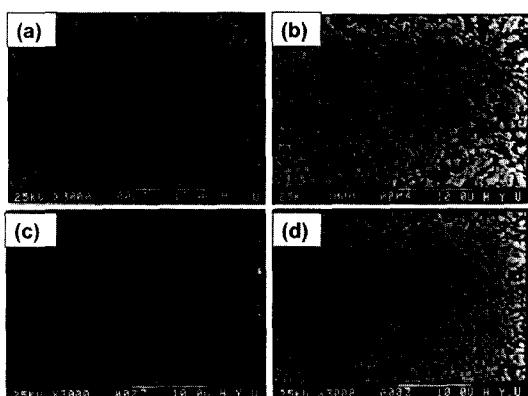


Fig. 7. (a) SEM micrographs of MA W-30Cu powder specimens sintered at various temperature for one hour; 1100°C (a), 1150°C (b), 1200°C (c) and 1300°C (d).

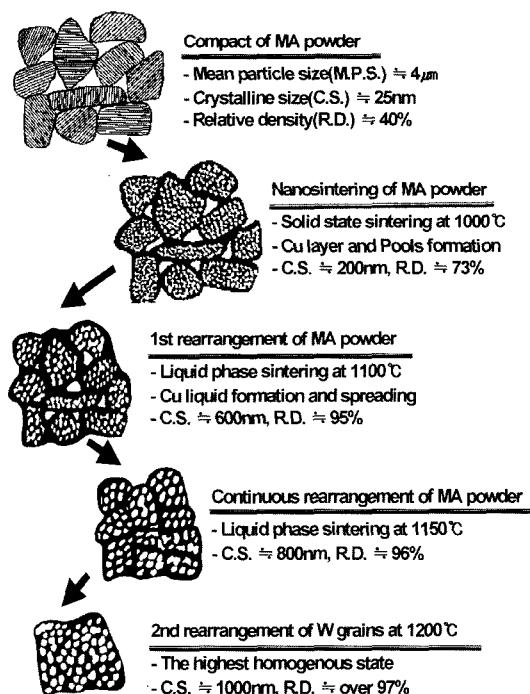


Fig. 8. Schematic diagram of the double rearrangement of the mechanically alloyed W-Cu powders.

각의 W 입자들이 자유롭게 재배열되어 균일한 조직과 완전 치밀화 되는 과정이다. 즉 기계적합금화로 나노구조를 이루는 W-Cu 복합분말은 고상온도 범위에서 분말내부에서의 W 입자의 성장이 일어나고 Cu rich상이 MA 분말 주위에 형성된다. 이 MA 분말들은 액상 형성 온도에서 각각의 형태를 유지하면서 Cu 액상에서 재배열되어 급격한 밀도 향상을 가져온다. 이때 조밀화는 이론밀도의 95% 이상이 된다. 이후 액상 소결 온도범위에서 MA 분말 형상을 유지하던 W 결정립의 군집체가 Cu 액상에서 다시 재배열이 일어나면서 그 형상을 잃어버리고 균일한 조직을 갖는 상태로 재배열되어 즉 조직 균질화를 이루는 2차 재배열이 일어나게 된다.

3.3. 에너지전환/저장 기능성재료 응용

기계적합금화법은 구조재료로부터 기능성재료에 이르기 까지 모든 응용분야에서 가능하다. 최근의 기능 재료 연구에서 주목 받은 것은 에너지 전환/저장재료로 열전재료와 수소저장합금재의 응용이다. 열전재료는 열에너지와 전기에너지를 직접 상호변화시키는 재

료로 열전냉각 및 열전발전에 광범위하게 응용가능하다^{39,40)}. 기계적합금화법에 의해 제조된 나노 크기의 2상 열전재료는 열전반도체의 열효율을 크게 향상시킬 수 있음이 보고 되고 있다.

기계적합금법의 수소저장 재료로의 응용은 재료의 미세구조가 기계적 충격에 의해 나노 미터크기로 작아질 때 수소 고용량이 증가하고, 또한 나노 입계 내에 수소저장 확산 속도가 증가하기 때문에 활발하게 연구되고 있으며, 특히 가장 널리 연구되고 있는 재료는 Mg-Ni계 재료이다^{41,42)}. Song⁴³⁾등은 기계적합금법에 의한 Mg-Ni의 미세결정구조를 연구하였으며, Aoki⁴⁴⁾등은 초기 수소저장 능력의 향상이 기계적합금화중에 분말들이 새로운 표면과 crack을 형성하기 때문이라 보고하였다. Lei⁴⁵⁾등은 기계적합금법으로 비정질의 a-MgNi상을 제조하였으며, Zaluski⁴⁶⁾등은 기계적합금법에 의한 Pd 분산에 의한 나노구조 Mg₂Ni의 형성으로 수소저장능력을 향상시키는데 성공하였다. 또한 Yang⁴⁷⁾등은 기계적합금법에 의해 제조된 Mg-Ni의 이차전지 전극재료로의 응용을 연구하였으며, 기계적 합금화한 나노구조 TiFe계 및 LaNi₅계 합금은 수소의 충방전 특성이 우수한 Ni-MH 배터리재료의 전극으로 매우 유망한 재료이다.

3.4. 자성재료 응용

기계적합금법에 의한 자성재료는 결정립 크기가 단자구 크기로 될 때까지 미세화시켜 보자력을 향상시키고자하는 연구로 시작되었다. 연자성재료와 강자성재료를 기계적합금화하여 나노미터 크기로 제어한 미세구조의 연구는 α -Fe/Sm₂(FeM)₁₇N_x, α -Fe/Nd(Fe,

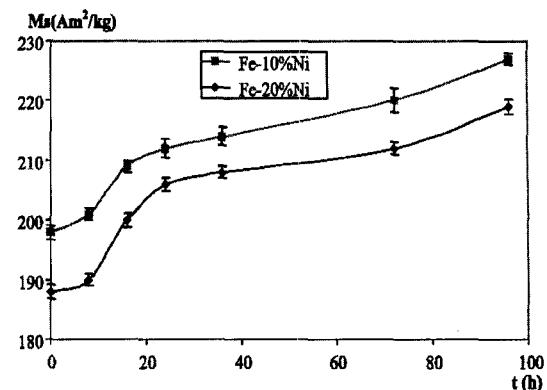


Fig. 9. Evolution of saturation magnetization versus milling time.

TM)₁₂Ny계을 중심으로 연구되었다. 기계적합금법에 의한 Fe-Co 합금의 Kuhrt⁴⁸⁾등에 연구결과에 따르면, 기계적합금화 중에 Fe_xCo_{1-x}의 solid solution의 형성 중에 입자가 극미세화될 때 자성특성이 밀링시간과 조성, 열처리조건에 따라 10-50 Oe 값을 가진다고 보고하였다. Fe-Ni는 이미 자성재료로 전통적으로 사용된 재료이지만, Kuhrt⁴⁹⁾등은 기계적합금화에 의한 수 nm 크기 결정립을 가지는 미세구조재료로 자구벽에 의한 영향을 최소화하는 연구를 진행한 바 있다. 그림 9와 표 2는 Fe-Ni계에서 기계적합금화 공정 변수에 따른 포화자화값과 보자력의 변화를 나타내고 있다. 포화자화값은 밀링시간이 증가할수록 지속적으로 증가함을 보여준다. 그림 10은 다결정체에서 각 결정입내에 다(多)자구가 형성된 경우와 불밀링으로 10nm 크기로 될 때 각각의 결정립이 단자구를 가져

Table 2. Magnetization Ms and Coercivity Hc for different bcc-Fe alloys.

Sample	Ms(Am ² kg ⁻¹)	Hc(Am ⁻¹)	Techniques
Fe-10% Ni	227	200	Mechanical alloying after 96 h of milling
Fe-20% Ni	219	110	
Fe-10% Ni	~203-210	~571-1143	Mechanical alloying after 60 h of milling and at different milling intensities
Fe-20% Ni	~167-201	~571-1143	
Fe-10% Ni	209	2590	Mechanical alloying after 36 h of milling
Fe-10% Si	199	2390	
Fe-10% Al	205	1750	
Fe-10% Ni	-	320	Electrodeposition

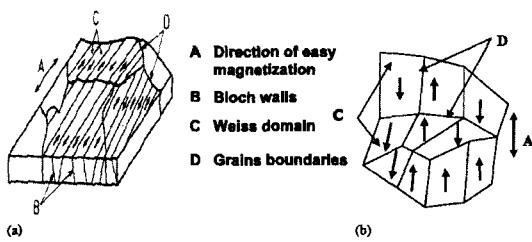


Fig. 10. Representative diagram of (a) ideal magnetic structure of polycrystalline materials, (b) ideal magnetic structure of polycrystalline materials after milling (as single magnetic domain).

자구벽의 영향이 없는 경우를 도식적으로 보여주고 있다.

3.5. 준결정(quasicrystalline)상 제어 응용

기계적합금법의 앞서 언급한바와 같이 Ni계 초합금에서 ODS분산강화 합금을 만들 때 최초로 응용되었다. 이후로 미세조직이나 상제어의 연구에서는 성분원소들의 금속간화합물상 복합재 연구와 비정질상 제어 연구로 확대되었다. 한편 최근에서는 준결정(quasicrystalline)을 제어하는데 기계적합금법이 응용되고 있다. 준결정상은 원자군이 준주기적으로 배열

돼 강도·경도·열 및 전자기적 특성이 기존 합금과 다른 특성을 갖는 것으로, 이를 재료의 응용이 활발하다. Kim⁵⁰⁾등은 기계적합금법에 의한 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ 준결정재료에서 Fe대시 Si을 5at.% 대치할 때 준결정상의 안정성을 크게 증가시킬 수 있으며, 그림 11과 표 3에서는 Murty⁵¹⁾등은 AlCuFeSi계에서 준결정상의 형성 미세구조와 밀링시간과 열처리에 따른 준결정상의 부피 변화 결과를 보여주고 있다.

4. 요 약

1980년대 후반부터 집중적으로 연구되어온 기계적 합금화 공정 기술은 이제 단순화합물 조성의 합금화 공정 뿐 만아니라 기계화학적(Mechanochemical) 방법으로까지 진보되어 다양한 시스템으로의 응용기술로까지 발전하게 되었다. 더욱이 최근 나노기술의 한 고장 제조기술로서도 역할을 하게 되는 기계적 합금화 공정 기술은 21세기에 있어서도 본문에서 언급한 바와 같은 고온용 고강도 Al 합금제조 외에도 나노 결정립 분말, 자성재료, 에너지전환/저장기능재료, 준결정상제어 분야로서의 무한한 응용 가능성을 기대해 볼 수 있다.

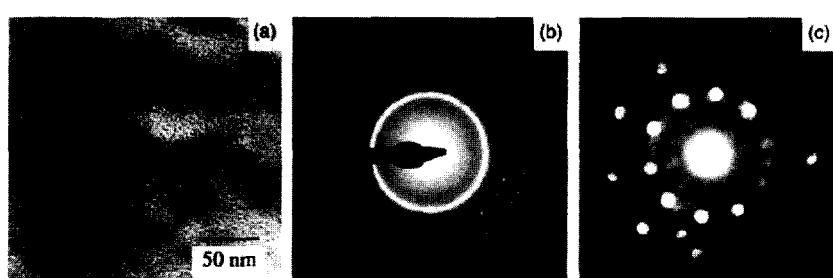


Fig. 11. (a) TEM bright field image, (b) SAD pattern and (c) micro-diffraction pattern from the (Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅)₉₀Si₁₀ alloy after 40 hrs of MA.

Table 3. Volume fraction of the icosahedral phase from the as-milled and subsequently heat-treated compositions.

Compositions	As-milled	Heat-treated for 4 h		
		723 K	873 K	1073 K
(Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Si _x (X=0)	~0.11	~0.14	-	-
(Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Si _x (X=5)	~0.12	~0.19	-	-
(Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Si _x (X=10)	~0.45	~0.30	~0.37	~0.40
(Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅) _{100-x} Si _x (X=15)	~0.12	~0.15	~0.52	~0.31

참고문헌

1. J. S. Benjamin: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, E. Arzt and L. Schultz (Ed.), Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde, Oberursel, (1989) 3.
2. F. H. Froes: *J. Met.*, **41** (1989) 25.
3. J. S. Benjamin: *Metal Powder Report*, **45** (1990) 122.
4. J. S. Benjamin: *Metall. Trans.*, **1** (1970) 2943.
5. R. L. Cairns: *Metall. Trans.*, **5** (1974) 1677.
6. R. Sundaresan and F. H. Froes: *J. Met.*, **39** (1987) 22.
7. J. H. Fischer and J. H. Weber: *Advanced Mater. & Processes*, **138** (1990) 43.
8. R. B. Schwarz and R. R. Petrich: *J. Less Common Met.*, **140** (1988) 171.
9. L. Schultz: *Mater. Sci. Eng.*, **97** (1988) 15.
10. N. N.: *Metal Powder Report*, **44** (1989) 94.
11. W. Schlump and H. Grawe: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, E. Arzt and L. Schultz (Ed.), Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde, Oberursel, (1989) 307.
12. C. C. Koch: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19** (1989) 121.
13. J. S. Benjamin: *Modern Developments in P/M*, **21** (1988) 397.
14. 김완철, 김동훈: *대한금속학회지*, **24** (1986) 32.
15. J. S. Benjamin and M. J. Bomford: *Metall. Trans. A*, **8A** (1977) 1301.
16. P. S. Gilman and W. D. Nix: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981) 813.
17. R. D. Schelleng and S. J. Donachie: *Metal Powder Report*, **38** (1983) 575.
18. A. Szegvari and M. Yang: *Proceedings of Seminar on Dispersion of Pigments and Resins in Fluid Media*, Kent State University, May 9, 1984
19. P. S. Gilman and J. S. Benjamin: *Metals Handbook* (9th Ed.), ASM, Metals Park, Ohio, Vol. 7 (1984) 722.
20. A. Layous, S. Nadiv and I. J. Lin: *Powder Metall. Intern.*, **19** (1987) 1.
21. J. S. Benjamin and R. D. Schelleng: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981) 27.
22. M. L. Ovecoglu and W. D. Nix: *Intern. J. Powder Metall.*, **22** (1986) 17.
23. P. K. Mirchandani, R. C. Benn and K. A. Heck: *Light-Weight Alloys for Aerospace Applications*, E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim (Ed.), TMS, Warrendale, PA (1989) 33.
24. J. A. Hawk, K. R. Lawless and H. G. F. Wilsdorf: *Scripta Metall.*, **23** (1989) 119.
25. M. E. Fine: *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, Y. W. Kim and W. M. Griffith (Ed.), TMS, Warrendale, PA (1988) 103.
26. J. R. Pickens: *J. Mater. Sci.*, **16** (1981) 41.
27. 이광민, 김진천, 문인형: *대한금속학회지*, **29** (1991) 158.
28. 이광민, 문인형: *대한금속학회지*, **29** (1991) 983.
29. K. M. Lee and I. H. Moon: *Mater. Sci. & Eng. A*, **185A** (1994) 165.
30. K. M. Lee and I. H. Moon: *Scripta Metall. et Mater.*, **26** (1992) 123.
31. K. M. Lee, J. H. Lee and I. H. Moon: *Scripta Metall. et Mater.*, **29** (1993) 737.
32. I. H. Moon, J. H. Lee, K. M. Lee and Y. D. Kim: *Scripta Metall. et Mater.*, **32** (1995) 63.
33. H. Gleiter: *Mater. Sci. and Eng.*, **52** (1982) 91.
34. P.H. Shingu et. al.: *Transaction JIM*, **29** (1988) 3.
35. H.J. Fecht: *NanoStructured Mater.*, **1** (1992) 125.
36. J. C. Kim and I. H. Moon: *Nanostructured Mater.*, **10** (1998) 283.
37. J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim and I. H. Moon: *Scripta Mater.*, **39** (1998) 669.
38. S. S. Ryu, J. T. Lim, J. C. Kim, Y. D. Kim and I. H. Moon: *Met. and Mater.*, **5** (1999) 175.
39. J. H. Fecht et. al.: *Advanced Powder Metall.*, **1** (1989) 111.
40. J. Eckert et. al.: *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 1980.
41. S. Orimo and H. Fujii: *Intermetallics*, **6** (1998) 185.
42. S. Orimo and H. Fujii: *Intern. J. Hydrogen Energy*, **24** (1999) 933.
43. M. Y. Song et. al.: *Intern. J. Hydrogen Energy*, **10** (1985) 169.
44. K. Aoki et. al.: *J. Alloys and Compound*, **203** (1994) L7
45. Y. Lei et. al.: *Phy. Chem.*, **183** (1994) 379.
46. L. Zaluski et. al.: *J. Alloys and Compound*, **217** (1995) 245.
47. Q. M. Yang et al.: *Phy. Chem.*, **183** (1994) 141.
48. C. Kuhrt and L. Schultz: *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 1896.
49. C. Kuhrt and L. Schultz: *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 6588.
50. K. B. Kim et. al.: *Mater. Sci. Eng. A*, **A304-306** (2001) 822.
51. B. S. Murty et. al.: *J. Non-crystalline Solids*, **334 & 335** (2004) 44.