

**이중 기계적합금화법에 의해 제조된 Al-Zr 합금의 미세조직**  
**Microstructure of Al-Zr alloys fabricated by**  
**double mechanical alloying method.**

고려대학교 \*박재필, 김일호, 변재원, 권숙인

### 1. 서론

Al 합금계의 기계적 성질을 향상시키기 위해 Zr, Mn, Cr 등의 원소를 자주 첨가 한다. 이중 Zr은 Al과 화합물을 형성하며, 고온에서 결정립을 작게 유지하는데 효과적이다. 그래서 일반 주조용 재료에서 첨가 되는 주요 원소중 하나이다. 하지만 강화상과 기지의 계면반응 문제, 비중차이에 따른 불균일한 혼합, 강화상의 분포나 미세화정도가 좋지 못한 점 등이 문제로 대두되고 있다. 다량의 Zr을 효과적으로 분산시키기 위해 이중 기계적 합금화법(DMA)을 이용하였다. DMA는 MA1과 MA2사이에 열처리를 수행한다. MA1에서 고용 또는 준안정상( $Al_3Zr(L1_2)$ )을 제조하고 열처리에서 안정상( $Al_3Zr(D0_{23})$ )을 석출시켰으며, 다시 MA2를 행함으로써 매우 많은 양의 석출물을 미세하고 균일하게 분포 시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한 Low energy ball mill을 사용해서 많은 양의 분말 제조와 milling 시간에 따른 합금화 거동을 관찰하는데 매우 유용하다.

### 2. 실험방법

기지에 강화상이 16%정도 분포하도록 조성을 Al - 4at.%Zr이 되도록 선택하였다. 제조상의 합금화 거동을 살펴보기 위해 처음부터 Al에 4at.%Zr을 첨가하여 DMA를 수행한 것과 MA1에서 Al에 25at.%Zr을 첨가하여  $Al_3Zr(L1_2)$ 을 제조한 후 MA2에서 강화상이 16%가 되도록 Al를 첨가하는 두 가지 방법으로 DMA를 수행하였다. Al분말의 크기는 74~104 $\mu m$ , 순도 99.9%이고, Zr분말의 크기는 43 $\mu m$  이하이고 순도는 99.8%의 것을 사용하였다.

실험 장비는 수평식 ball mill에서 회전 속도 100rpm으로 기계적합금화를 행하였다. 불과 분말의 비는 40:1이 되도록 Ar 분위기에서 장입하였다. MA1과 MA2를 각각 200시간씩 수행했고, 이때 MA중에 분말들의 과도한 압접을 막아주기 위해 공정제어제(PCA)로 2wt.% 메탄올을 각각 첨가하여 총 4wt.%의 메탄올을 사용하였다. MA1을 수행한 4at.%Zr과 25at.%Zr 분말을 진공열처리를 통해 안정상인  $Al_3Zr(D0_{23})$ 을 생성 시켰다. 이를 다시 미세하게 분산시키기 위해 MA2를 수행하였다. MA1을 수행한 분말의 온도에 따른 특성을 살펴보기 위해 350 $^{\circ}C$ 에서 부터 600 $^{\circ}C$ 까지 50 $^{\circ}C$ 씩 상승시키면서 2시간 열처리를 하였다.

각 단계별 미세조직 관찰을 위해 광학현미경, 투과전자현미경, 주사전자현미경을 이용하였고, 고용도와 생성된 상의 분석을 위해 X - 선 회절분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 기계적합금화(MA1)에 따른 분말의 미세조직

그림 1은 4at.%Zr과 25at.%Zr의 기계적 합금화 시간에 따른 분말의 SEM 사진이다. 초기 50시간에는 Al 기지에 Zr이 라멜라 구조로 있다가 200시간에는 Zr이 균질하게 분포되어 있다. X-선 회절분석에서 기계적합금화가 진행될수록 전체적인 피크가 낮아지고 넓어지는 경향을 보이는데 이것은 결정의 크기가 미세화 되고 결함이 도입되고 있다는 것을 의미한다. 또한 4at.%Zr에서 Zr 피크가 MA를 150 시간 이상 행하면 Zr 피크는 거의 나타나지 않았다. 이것은 Zr의 결정이 회절을 일으킬 수 없을 정도

의 미세한 크기가 되었거나 Al내에 고용이 되었다는 것을 의미한다. 25at.%Zr의 경우에는 150시간이후  $Al_3Zr(L1_2)$ 상이 형성된다.

### MA1 분말의 열처리 및 MA2

200시간동안 MA1 처리한 분말에서  $Al_3Zr(D0_{23})$ 을 최대한 석출시키기 위해 550°C에서 2시간 동안 진공열처리를 행하였다. 즉 4at.%Zr에 과고용되어 있던 Zr가 열적확산을 통해 금속간 화합물  $Al_3Zr(D0_{23})$ 로 석출되어 Al을 기지로 하고  $Al_3Zr(D0_{23})$ 을 강화상으로 하는 일종의 in-situ 금속기 복합 재료 분말이 되었다. 하지만  $Al_3Zr(D0_{23})$ 는 큰 것이 10 $\mu m$ 정도로 조대해졌으나 MA2를 수행면서 Al기지에 1 $\mu m$ 이하로 미세하게 분산 되었다. 25at.%Zr에서도  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 이 안정상인  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 로 상변태 했다. 이후 전체 조성이 4at.%Zr이 되도록 분말을 혼합하여 MA2를 행하였고, 역시  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 을 1 $\mu m$ 이하로 미세하게 분산 시켰다.

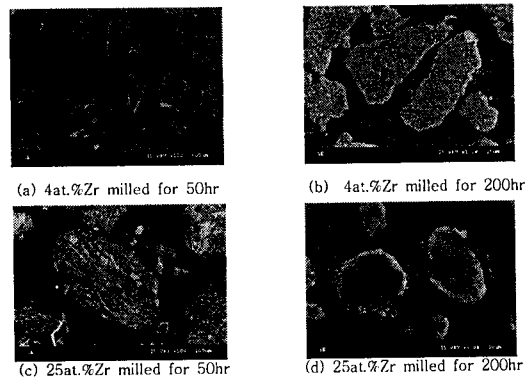


Figure 1. FESEM microstructure of Al - Zr powders with milling time

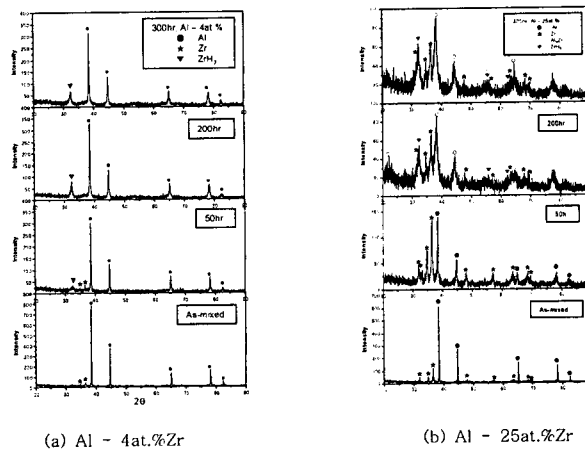


Figure 2. X - ray diffraction patterns of Al - Zr powders after various milling times