

Al-4at.%Zr합금의 기계적합금화 공정과 열처리과정에서 발생하는 상변화거동

박재필 · 김일호* · 권속인
고려대학교 신소재공학과

Phase Transformation in Al-4at.%Zr Alloy during Mechanical Alloying and Heat-treatment Processes

Jae Pil Park, Il-Ho Kim and S. I. Kwun

Department of Advanced Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received 28 December 2004 ; Accepted 31 January 2005)

Abstract Four different mechanical alloying(MA) processes were employed to fabricate very fine intermetallic compound Al_3Zr particles dispersed Al composite materials(MMC) with Al-4at.%Zr composition. Phase transformations including phase stability during MA and heat treatment processes were investigated. Part of Zr atoms were dissolved into Al matrix and part of them reacted with hydrogen produced by decomposition of PCA(methanol) to form hydride ZrH_2 during first MA process. These ZrH_2 hydrides disappeared when alloy powders were heat treated at 500°C. Stable Al_3Zr dispersoids with DO_{23} structure were formed by heat treating the mechanically alloyed powders at 400°C. On the other hand, metastable Al_3Zr dispersoids with $L1_2$ structure were formed during first MA of powers with Al-25at.%Zr composition. These metastable Al_3Zr dispersoids transformed to stable Al_3Zr with DO_{23} structure when heat treated above 450°C.

Keywords : MA, Metastable Al_3Zr , Stable Al_3Zr , ZrH_2

1. 서 론

Al 합금계의 기계적 성질을 향상시키기 위해 Zr, Mn, Cr 등의 원소를 소량 첨가 한다¹⁻⁴⁾. 이 중 Zr은 Al과 금속간 화합물을 형성하며, 고온에서 결정립을 작게 유지하는데 효과적이기 때문에 일반 주조용 재료에서 첨가되는 주요 원소중 하나이다. 하지만 다량의 Zr을 첨가할 경우 비중차이에 따른 불균일한 혼합, 강화상의 분포나 미세화정도가 좋지 못한 점 등이 문제로 대두되고 있다. Al_3Zr 은 용점이 1580°C로 높고 밀도는 4.12 g/cm³로 매우 낮으며, DO_{23} 의 복잡한 정방정 구조를 가지고 있다. Al과 Zr는 용융점 차이가 매우 크고, 상온에서 Al내 에 Zr의 고용도도 거의 없기 때문에 다량의 Zr을 첨가하기 위한 방법으로 고상반응에서 과고용이 가능한 기계적합금화법이 적합한 제조 방법이라고 할 수 있다⁵⁻⁷⁾.

금속간화합물 Al_3Zr 은 안정상일때는 DO_{23} 의 구조를 갖지만 이는 구조가 복잡하여 취성을 일으키는 한편 입방구조의 $L1_2$ 구조를 갖는 준안정상의 Al_3Zr 은 슬림계가 많아 연성이 증가된다고 보고되고 있다^{8,9)}.

또한 1차 기계적합금화로 얻어진 분산상의 크기를 더욱 미세하게 만들기를 원하거나 분산상이 1차 기계적합금화 후 열처리에 의해 금속간화합물을 만드는 경우 다시 한번 더 기계적합금화를 행하여 금속간화합물 분산상이 매우 미세하게 분포되도록 하는 이중 기계적합금화법^{10,11)}이 주목을 끌고 있다.

따라서 본 연구는 Al-Zr합금의 제조를 위하여 이중 기계적합금화법을 이용하였다. Al기지에 다량의 Al_3Zr 금속간화합물 강화상을 매우 미세하고 균일하게 분산시킨 MMC(metal matrix composite, 금속기지 복합재료)분말을 제조하기 위한 효율적인 방법을 찾아내기 위해 4가지 서로 다른 이중 기계적합금화

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-924-6844; E-mail : gsystem@hanmail.net]

공정을 택하였다. 이때 서로 다른 합금화 과정과 열처리 공정중에서 생성되는 분산상의 종류, 구조 및 이들의 안정성을 밝혀내고 또한 공정제어제(PCA)가 합금화 도중에 합금분말에 형성한 제2상을 규명하고 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험방법

Al기지에 금속간화합물 Al_3Zr 강화상이 부피분율로 16%정도 분포 할 수 있도록 조성을 Al-4at.%Zr로 선택하였다. Al분말의 크기는 74~104 μm , 순도 99.9%이고, Zr분말의 크기는 43 μm 이하고 순도는 99.8%의 것을 사용하였다. 수평식 ball mill을 사용하여 회전 속도는 100rpm으로, 볼과 분말은 무게비로 40:1로 하여 Ar 분위기에서 기계적합금화를 수행하였다. 기계적합금화과정에서 발생하는 분말의 과도한 압접을 막아주기 위한 공정제어제(processing control agent, PCA)로 메탄올(CH_3OH)을 사용하였고, 50시간 마다 0.5wt.%씩 첨가하는 방법으로 200시간까지 총 2wt.%의 메탄올을 첨가하였다. 합금화 과정은 서로 다른 공정중의 상변화를 알아보기 위해 4가지 방법을 택하였다. 한 가지는 전형적인 기계적합금화법으로 Al에 Al-4at.%Zr의 조성이 되도록 Zr 분말을 혼합하여 기계적합금화를 수행하는 법(MA1 route), 두 번째는 앞 방법에 의해 제조한 분말을 열처리 한 후 다시 기계적합금화를 행하는 법(double mechanical alloying, DMA route), 세 번째는 금속간화합물 Al_3Zr 의 조성이 되도록 Al-25at.%Zr 조성의 분말을 첨가한 뒤 200시간동안 1차 기계적합금화

를 행한 후 이 합금분말을 Al분말에 혼합하여 Al-4at.%Zr 조성이 되도록 한 후 이중 기계적합금화를 행하는 법($L1_2$ route), 네 번째는 세 번째 방법의 1차 기계적합금화 후 열처리를 행하고 Al분말에 혼합하여 Al-4at.%Zr 조성이 되도록 한 후 다시 이중 기계적합금화를 행하는 법(DO_{23} route)으로 하였으며 이들의 공정을 그림 1에 나타내었다. 모든 분말들의 열처리는 진공중에서 행하였으며 분말의 분석을 위해서는 X선 회절, FE-SEM, TEM, DSC 열분석을 행하였다. 또한 각 분말의 밀링과정과 열처리과정에서 발생하는 경도의 변화를 측정하기 위하여 합금분말을 에폭시 수지로 마운팅 후, 분말내에 압입자가 충분히 들어갈 수 있도록 낮은 하중인 15 g, 하중시간 15초의 조건에서 7회씩 비커스 미소경도계로 측정하여 그 평균값을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 4가지 기계적합금화 공정중의 상 분석

3.1.1. MA1 route

Al-4at.%Zr의 조성이 되도록 Al분말과 Zr분말을 혼합한 뒤 기계적합금화 시간에 따른 X선 회절패턴을 그림 2에 나타내었다. 합금화가 진행되면서 합금화 초기부터 피크가 전체적으로 낮아지고 넓어진 경향을 보이는데, 이것은 결정립 크기가 미세화 되고 (약 55 nm까지) 결함이 도입되고 있다는 것을 의미한다. 또한 합금화 시간이 150시간 이상이 되면서 Zr 피크는 사라졌으며 Al의 격자상수가 4.09Å에서 4.05Å으로 약간 감소한 것을 최소사승법으로 확인할

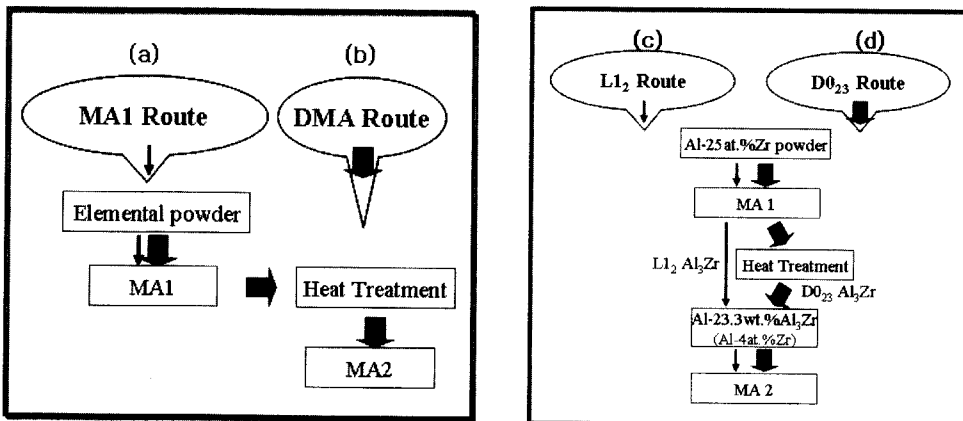


Fig. 1. Flow chart of four different MA processes : (a) MA1 route, (b) DMA route, (c) $L1_2$ route, (d) DO_{23} route.

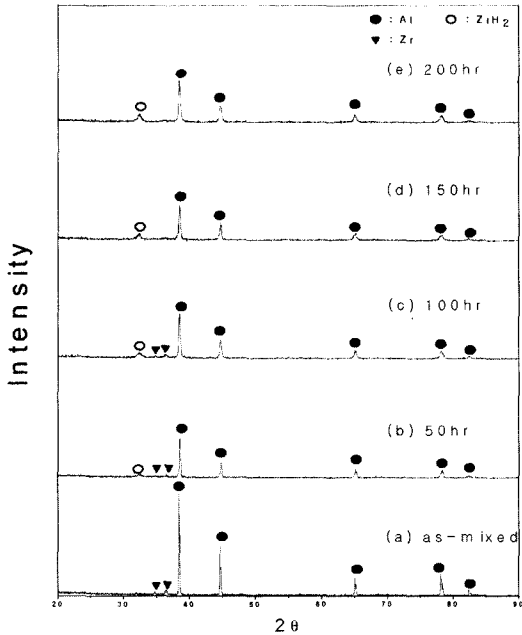


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al-4at.%Zr powders with various milling time.

수 있었다. 이것은 Al에 Zr이 고용되면 격자상수가 감소한다는 보고¹²⁾에 따라 Zr이 일부 고용되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 150시간부터 수화물인 ZrH_2 의 피이크가 검출되어 고용되지 않은 일부 Zr은 ZrH_2 를 형성한다고 생각되었다. 이 ZrH_2 는 기계적합금화시 공정제어제로 첨가한 메탄올 (CH_3OH)이 기계적합금화 공정 중 분해^{13,14)}되어 생성된 H가 Zr과 결합하여 형성된 것으로 추정된다.

한편 공정제어제로 헥산(C_6H_{14})을 쓰거나 스테아린산($CH_3(CH_2)_{16}COOH$)을 사용한 경우 ZrC가 형성되었다는 보고^{10,15)}도 있다. ZrH_2 피이크 위치가 ZrC의 위치와 동일하기 때문에 이를 구별하기 위한 확인 작업이 필요하였다. 그림 3은 200시간동안 기계적합금화를 행한 Al-4at.%Zr 합금분말을 10^{-6} torr의 진공에서 2시간동안 여러 온도에서 열처리한 후의 X-선 회절결과를 보여주고 있다. $500^\circ C$ 에서 열처리한 후에는 ZrH_2 라 생각되는 피이크가 사라졌다. ZrC의 융점이 $3540^\circ C$ 라는 점을 고려하면¹⁶⁾ $500^\circ C$ 에서 열처리를 행하여도 ZrC상은 여전히 존재하리라 기대된다.

또한 TiH_2 수화물을 열처리하면 수소의 분해반응으로 흡열이 일어난다는 보고¹⁷⁾에 따라 합금화된 분

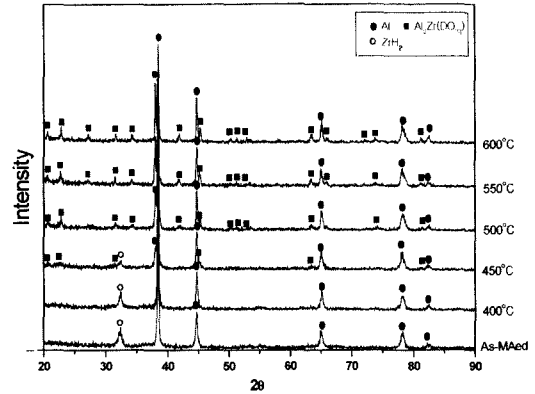


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Al-4at.%Zr MA1 powders heat treated for 2hrs at various temperatures.

말의 열분석을 행하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 $500^\circ C$ 부근에서 뚜렷한 흡열을 나타내어 기계적합금화 도중 생성되는 상은 ZrC가 아니라 ZrH_2 라는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 그림 3에서 나타나는 또 하나의 확연한 상 변화는 $400^\circ C$ 이상의 온도에서 합금분말을 2시간동안 열처리하면 DO_{23} 구조의 안정상인 Al_3Zr 분산상이 형성된다는 사실이다.

3.1.2. DMA route

MA1 route를 끝낸 후 $550^\circ C$ 에서 열처리한 Al-4at.%Zr 합금분말은 Al 기지에 Al_3Zr 금속간화합물이 강화상으로 석출된 금속기 복합재료가 되었다. 그러나 이때의 석출물 Al_3Zr 은 $5-20\mu m$ 정도로 매우 조

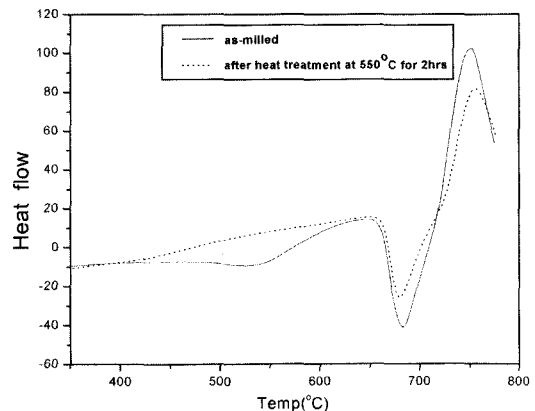


Fig. 4. DSC curves of Al-4at.%Zr powders of as-milled and heat treated at $550^\circ C$ for 2hrs with a heating rate of $40^\circ C/min$.

대하면서도 불균일하게 분포하였다. 재료의 강도와 연성을 고려할 때 석출물이 가능한 한 미세하게 분포하는 것이 바람직하므로 이 합금분말을 기계적합금화를 한번 더 행하는 DMA를 행하였다. 그림 5는 DMA를 50시간 및 200시간을 행한 합금분말의 FE-SEM사진이다. 200시간의 DMA를 행하면 Al_3Zr 이 $1\mu m$ 이하로 매우 미세하면서도 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

또한 DMA 도중에 어떠한 상변화가 일어나는지를 확인하기 위해 X선 회절을 행한 결과를 그림 6에 나타내었다. 기계적합금화 초기부터 피이크는 MAI 때와 마찬가지로 결정립의 미세화와 결합도입으로 인해 폭이 약간 넓어지고 높이가 약간 낮아진 것 이외에는 아무런 변화는 없었다. 그런데 특이한 점은 DMA때도 MAI때와 마찬가지로 50시간마다 공정 제어 메탄올을 첨가하였지만 ZrH_2 가 생성되지 않았다는 것이다. 이는 MAI때는 존재하던 원소 Zr이 MAI후 열처리시 Al_3Zr 을 형성하여 기지내에 ZrH_2 를 형성하기 위한 여분의 원소 Zr이 없기 때문이라 생각된다. 또한 DMA 후 결정립 크기는 TEM에서 확인한 결과 약 30 nm 정도였다.

3.1.3. $L1_2$ route

처음부터 Al-4at.%Zr의 조성으로 시작하는 것이 아니라 Al-25at.%Zr의 조성으로 1차 기계적합금화를 하여 분산상인 Al_3Zr 을 우선 만들고 이들을 다시 순수 Al과 혼합하여 이중기계적합금화를 행함으로써 Al_3Zr 이 분산된 Al-4at.%Zr의 조성의 Al기지 복합재료를 만들고자 하였다.

그림 7은 Al-25at.%Zr 조성의 혼합분말의 밀링시간에 따른 X선 회절분석 결과이다. Al-4at.%Zr에서

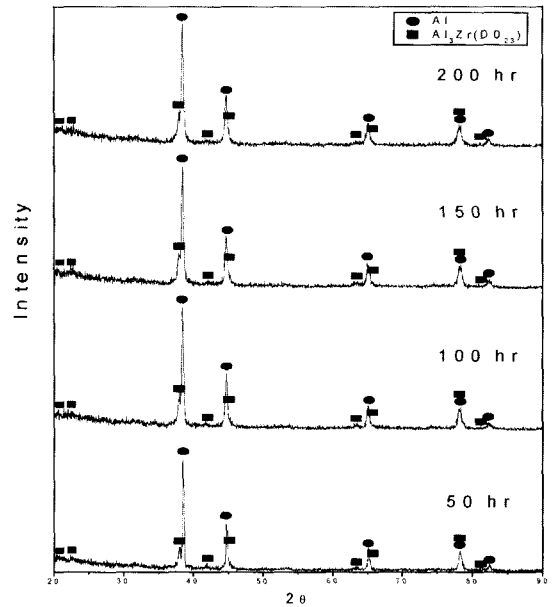


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Al-4at.%Zr DMA powders after various milling time.

기계적합금화 초기부터 전체적인 피이크가 감소한 것처럼 피이크의 세기가 전체적으로 감소하였으며, 공정제어제의 오염에 의해 생성된 ZrH_2 의 피이크는 밀링시간의 증가와 함께 세기가 상승하고 있어 생성량이 점점 증가한다는 것을 보여주고 있다. 전체적인 피이크의 감소와 ZrH_2 의 생성 원인 등은 앞의 실험에서 언급 했으므로 여기에서는 거론하지 않겠다. 그림 7에서 기계적합금화 150시간이후에는 X선 회절 분석에서 준안정상인 $L1_2$ 구조의 Al_3Zr 피이크가 관찰되고 있다. 이렇게 조성이 Al-25at.%Zr일때는 기계적합금화에 의해 $L1_2$ 구조의 Al_3Zr 이 생성된다고 보

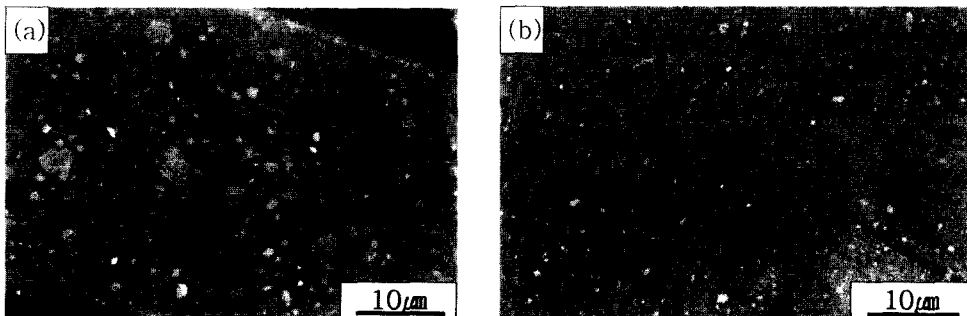


Fig. 5. SEM microstructures of Al-4at.%Zr powders double mechanically alloyed for (a) 50hrs and (b) 200hrs.

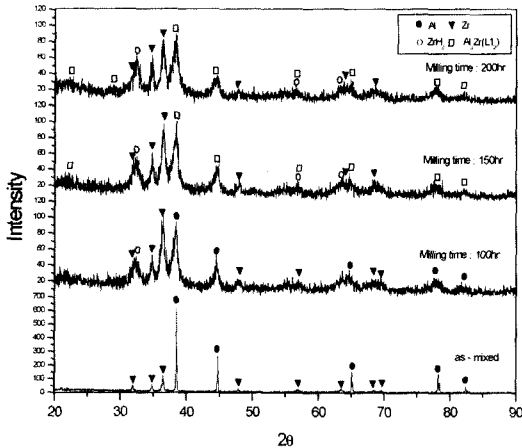


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Al-25at.%Zr powders after various milling time.

고된 바 있다¹⁰⁾. 그러나 공정제어제의 오염에 의해 생성된 ZrH_2 와 소량의 Zr이 합금분말에 여전히 존재하고 있는 것으로 보아 합금분말 전부가 $L1_2$ 구조의 Al_3Zr 로 이루어져 있지는 않음을 알 수 있다. 이렇게 형성된 준안정상 Al_3Zr 을 순수 Al분말에 섞어 Al-4at.%Zr의 조성이 되도록 한 후 다시 한번 기계적합금화를 행하였으나 아무런 상변화는 없었다.

3.1.4. DO_{23} route

$L1_2$ route에서 만들어진 준안정상 $L1_2$ 구조의 Al_3Zr 합금분말을 400°C에서 600°C까지 50°C씩 온도를 상승시키며 2시간 동안 진공열처리를 행한 후의 X선 회절분석 결과를 그림 8에 나타내었다. 기계적합금화 과정 중 충격에너지에 의해 합금분말 내부에 존재하던 전위나 공공같은 결함들이 열처리에 의해 감소함으로써 피이크의 반가폭이 줄면서 세기는 상승함을 볼 수 있다. 또한 준안정상인 $L1_2$ 구조의 Al_3Zr 은 400°C까지는 안정하지만 450°C에서는 그 양이 줄기 시작하며 한편 안정상인 DO_{23} 구조의 Al_3Zr 이 나타나기 시작하여 500°C에서는 이러한 양상이 더욱 진행되다가 550°C에서는 상변태가 완전히 이루어졌다. 공정제어제의 오염에 의해 생성된 ZrH_2 의 피이크도 열처리 온도가 상승하면서 감소하다가 결국 550°C에서는 완전히 사라졌다. 이러한 결과는 Niu등¹⁸⁾의 결과와 일치하는 것이며 Al-4at.%Zr 조성의 경우에서 보다 약 50°C 더 높은 온도에서 사라졌는데 이는 Al-

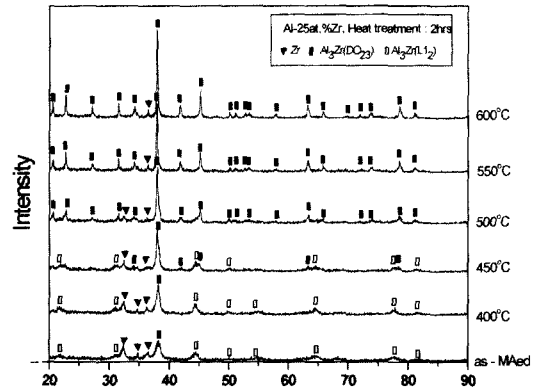


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Al-25at.%Zr alloy powder heat treated for 2hrs at various temperatures.

25at.%Zr 조성의 경우 Zr량이 보다 많았기 때문이라 생각된다. 이렇게 얻은 안정상 Al_3Zr 을 역시 순수 Al 분말에 섞어 Al-4at.%Zr의 조성이 되도록 한 후 다시 한번 기계적합금화를 행하였으나 아무런 상변화는 나타나지 않았다.

3.2. 기계적 합금화 및 열처리 후의 경도 변화

그림 9는 앞에서 언급한 Al-4at.%Zr 조성의 분말과 Al-25at.%Zr 조성의 분말을 제조할 때 기계적합금화 시간에 따른 경도 값의 변화와 200시간 동안 기계적합금화를 행한 합금분말들을 여러 온도에서 열처리 한 후의 합금분말들의 경도변화를 보여주고 있다. Al-4at.%Zr 조성의 합금분말에서 밀링초기에 급격히 상승하다가 150시간 이후 Hv 210 정도의 포화값에 도달 하였다. 순수 Al의 경도값이 Hv 27 정도였던 것을 보면 경도값이 매우 높게 상승함을 알 수 있다. 경도값의 상승요인으로는 변형에 의한 결합도입과 가공경화, 결정립 미세화 및 Zr의 고용에 의한 것으로 보인다. Al-25at.%Zr 조성의 경우 역시 초기에 급격히 경도가 상승하다가 100시간이후 Hv 300 정도로 일정해 지는 것을 볼 수 있다. 이때 경도값이 Al-4at.%Zr 조성때 보다 높은 것은 Zr의 양이 많은 한편 금속간화합물 Al_3Zr 이 형성되었기 때문이라 생각된다. 열처리를 2시간씩 행한 후에는, Al-4at.%Zr 조성의 경우 충격에너지에 의한 경도상승효과는 열처리에 의해 사라지고 DO_{23} 구조 Al_3Zr 강화상에 의한 분산강화 효과가 경도상승의 요인으로 작용하지만 그 양이 미미하여 경도값 Hv 125정도로 일정

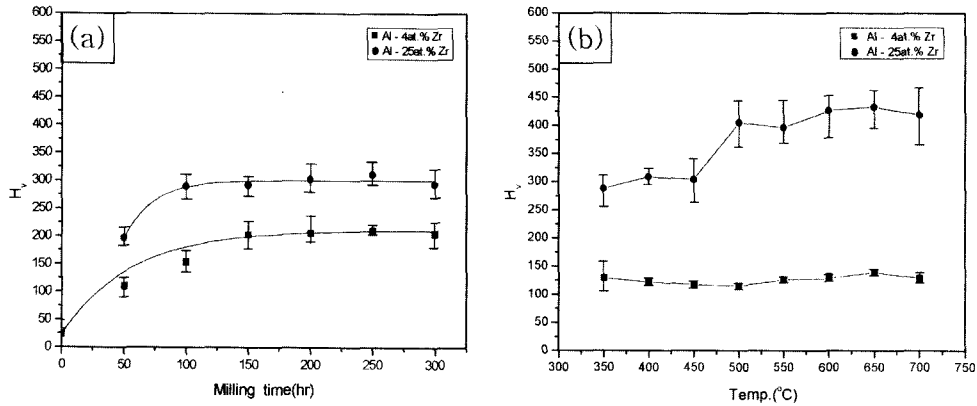


Fig. 9. Variation of vickers microhardness of Al-4at.%Zr and Al-25at.%Zr powders with (a) milling time and (b) heat treatment temperatures.

하다. 반면, Al-25at.%Zr의 경우에는 450°C까지 L₁₂ 구조의 준안정상을 유지함으로써 경도값이 MA 100 시간 이후의 값과 비슷하지만 500°C 이후에는 DO₂₃ 구조의 안정상 Al₃Zr로 상변화가 상당량 일어나 경도값이 Hv 420 정도로 상승했다. 이러한 결과는 DO₂₃ 구조의 안정상이 L₁₂ 구조의 준안정상보다 경도가 높다는 것을 암시한다.

4. 결 론

서로 다른 4가지 공정의 기계적합금화법을 이용하여 Al-4at.%Zr 조성의 합금분말을 제조하고 열처리 하는 과정에서 일어나는 상변화 거동을 관찰함에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-4at.%Zr 조성의 분말들을 기계적합금화시 일부 Zr은 Al기지에 고용되며 다른 일부는 ZrH₂를 형성하였다. 이 합금분말을 400°C 이상의 온도에서 가열하면 일부는 DO₂₃ 구조를 갖는 안정상 Al₃Zr을 형성하며, ZrH₂는 500°C에서 2시간 가열하면 사라졌다.
2. 이중 기계적합금화를 행하여 1 μm 이하 크기의 매우 미세한 Al₃Zr이 분포된 Al기지 복합재료를 만들 수 있었다.
3. Al-25at.%Zr 조성의 분말들을 기계적합금화하면 L₁₂ 구조를 갖는 준안정상 Al₃Zr이 형성된다. 이 준안정상은 450°C 이상의 온도로 가열하면 DO₂₃ 구조를 갖는 안정상 Al₃Zr로 변태하였다.
4. 안정상 Al₃Zr의 경도는 준안정상 Al₃Zr보다 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 고려대학교 특별연구비에 의하여 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Q. Guo and K. Ohtera: Mater. Lett., **27** (1996) 343.
2. G. J. Hildeman and M. J. Koczak: High Strength Powder Metallurgy Aluminium Alloy II, TMS, Warrendale (1986).
3. S. H. Han and D. H. Kim: J. Korean Inst. Met. Mater., **23** (1985) 611 (Korean).
4. E. Nes: Acta Met., **20** (1972) 499
5. K. M. Lee and I. H. Moon: Mater. Sci. Eng., **A185** (1994) 165
6. Y. C. Cheng, S. H. Wang, P. W. Kao and C. P. Chang: Mater. Sci. Forum, **217** (1996) 1891
7. L. Guoxian, L. Zhichao and W. Erde: J. Mater. Sci., **31** (1996) 901
8. P. B. Desch, R. B. Schwarz and P. Nash: Scripta Mater., **34** (1996) 37
9. C. Suryanarayana, W. Li, F. H. Froes: Scripta Metall., **31** (1994) 14658.
10. X. P. Niu, L. Froyen and L. Delaey: J. Mater. Sci., **29** (1994) 3724
11. J. K. Yang, J. W. Byun and S. I. Kwon: J. Korean Inst. Met. Mater., **37** (1999) 760 (Korean).
12. W. B. Pearson: A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press (1939) 1.
13. C. Suryanarayana: Prog. Mater., **46** (2001) 1.
14. Wonsik Lee and S.I. Kwun: J. Alloy. Comp., **240** (1996)

- 193.
15. K. I. Moon, K. Y. Chang and K. S. Lee: J. Alloy. Comp., **312** (2000) 273.
16. T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, (1990).
17. A. R. Kennedy: Scripta Mater., **47** (2002) 763.
18. X. P. Niu, L. Froyen, L. Dealey and C. Peytour : Scripta Metall., **30** (1994) 13.