

기계적 합금화한 Al-Ti합금의 열적 안정성에 미치는 V첨가의 영향

오준영 · 박치승* · 김선진

한양대학교 재료공학과

*한국 원자력 연구소

Effect of V additions on the thermal stability of mechanically alloyed Al-Ti alloys

Jun-Young Oh, Chi-Seung Park* and Seon-Jin Kim

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul.

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon.

초 록 Al-Ti합금의 열적 안정성에 미치는 V첨가의 영향에 대하여 조사하였다. Al-8wt.%Ti 분말과 Ti와 V의 원자비를 3:1, 1:1로 달리한 Al-8wt.%(Ti+V) 분말을 기계적 합금화 방법으로 준비하였으며 16시간의 기계적 합금화 후 모든 조성에 대해 정상상태의 혼합 분말을 얻을 수 있었다. 기계적 합금화한 분말은 진공열간압축하여 성형하였다. 열적 안정성을 평가하기 위하여 400°C, 480°C, 550°C에서 최고 1000시간까지 등온열처리후 경도시험을 행하였다. Al-Ti합금에 V을 첨가함으로써 Al₃Ti의 조대화가 억제되어 열적 안정성이 증가하였음을 확인하였다.

Abstract The effect of vanadium additions on the thermal stability of Al-Ti alloy was investigated. Al-8wt.%Ti and Al-8wt.%(Ti+V) alloys with different Ti to V atomic ratios of 3:1 and 1:1 were prepared by mechanical alloying. The steady states were obtained after mechanical alloying for 16hours for all the alloy compositions. The mechanically alloyed powders were consolidated by vacuum hot pressing and thermal stability was investigated by hardness testing after aging the specimens at 400°C, 480°C, 550°C for up to 1000hrs. It was confirmed that addition of V increased the thermal stability of Al-Ti alloy by reducing coarsening rate of Al₃Ti intermetallic compound.

1. 서 론

기계적 합금화 방법은 미세하고 균일하게 분포한 분산상에 의한 분산강화효과와 미세한 입도크기에 의한 입도강화 등의 효과로 250-300°C의 상용온도에서 우수한 기계적 성질을 가지는 Al기 합금제조에 적합한 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 또한 Al₂C₃, Al₂O₃와 같은 분산상의 균일한 분포로 400°C이상의 온도에서 사용가능한 고온용 Al기합금제조에도 활용되고 있다^{3,4)}. 이러한 우수한 고온 기계적 성질은 Al기 합금내 분산상으로 초기분말의 산화피막에 의한 산화물과 인성이 큰 Al분말의 과잉압접을 방지하기 위해 첨가되는 가공조절제에 의한 탄화물 이외에 Al내 낮은 확산속도와 제한된 고용도를 가지는 전이 금속의 첨가

로 생성되는 금속간화합물상이 존재하기 때문으로 알려져 있다⁵⁾.

Al기 합금중에서 Al-Ti합금은 35at.%까지 Ti을 첨가할 경우 Al과 Al₃Ti상이 평형을 이루고 존재한다. 이러한 Al-Ti합금은 1350°C의 높은 녹는점을 가진 Al₃Ti금속간화합물의 강화효과로 우수한 고온강도를 가진다^{6,7)}. 그러나 고온에서 장시간 사용함에 따라 Al₃Ti의 조대화로 Al-Ti합금의 고온강도가 급격히 저하할 것으로 예상된다. 따라서 이들 합금의 우수한 고온강도를 유지하기 위해서는 Al₃Ti금속간화합물의 조대화가 억제되어야 한다. Al₃Ti금속간화합물상은 L1₂-type구조의 각(001)면에 1/2[110]의 변위 벡터를 가진 antiphase boundary를 가져옴으로써 생기는 DO₂₂-type의 구조를 가진다. 주기율표에서

4A, 5A족의 원소들은 Al_3Ti 과 같은 DO_{22} 구조나 또는 유사한 DO_{23} 구조의 Al_3X ($X = \text{천이금속}$) 화합물을 형성한다고 알려져 있다⁸⁾. 따라서 이러한 원소들을 첨가할 경우 Al_3Ti 에 고용되어 $Al_3(Ti_xX_{1-x})$ 형태의 삼원계 금속간화합물을 형성할 것으로 기대된다. 또한 본래에 V, Zr, Hf 그리고 Ce과 같은 합금원소의 첨가로 이와 같은 $Al_3(Ti_xX_{1-x})$ 삼원계 금속간화합물상을 형성하여 Al과의 격자간 불일치를 줄임으로써 Al_3Ti 상의 조대화를 억제할 수 있음이 XRD실험을 통하여 보고되고 있다⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 V을 제3원소로 첨가하여 Ti과 V의 비를 달리한 Al 8wt.%(Ti+V) 합금분말을 기계적 합금화 방법으로 준비하고 400°C-550°C 온도 범위에서 장시간 등온 열처리에 따른 경도변화와 석출물의 조대화 거동을 관찰하여 합금의 열적 안정성에 미치는 V의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

기계적 합금화

V 첨가에 따른 Al_3Ti 금속간화합물의 조대화 억제영향을 조사하기 위하여, 첨가되는 Ti과 V의 총 양을 8wt.%로 고정시키고 Ti과 V의 원자비를 3:1, 1:1로 변화시켜 기계적 합금화 하였다. 이 합금들의 화학조성은 다음 표 1과 같다.

Table 1. Compositions of the Alloys

Alloy	Compositions, wt. %		
	Al	Ti	V
M 1, 8wt. % Ti	bal.	8	0
M 2, 8wt. % (3Ti+1V)	bal.	5.9	2.1
M 3, 8wt. % (1Ti+1V)	bal.	3.9	4.1

기계적 합금화 과정 중 분말입자들의 파괴와 압접이 균형을 이루도록 하기 위하여 원료분말에 2wt.%의 stearic acid를 가공조절제로 첨가하였다. 원료분말과 가공조절제를 기계적 합금화전에 30분동안 건식혼합하여 균질한 혼합분말을 만든 후 1.6 liter의 자체 제작한 attritor에 3/16inch stainless steel볼을 넣고 100rpm의 속도로 천천히 회전시키면서 분말을 장입하였다. 분말장입후 과도한 산화방지를

를 위해 attritor 용기내 Ar gas를 흘려주면서 임펠러 회전속도 300rpm, 분대 분말비 65:1의 조건에서 기계적 합금화 하였다. 기계적 합금화 동안의 분말특성변화는 광학현미경, SEM 그리고 Vickers hardness tester를 이용하여 조사하였다.

열적 안정성 조사 및 미세조직 관찰

기계적 합금화한 분말들을 직경 12mm의 다이에 충전하고 98Mpa의 압력으로 냉간압축하여 비이론밀도가 약 70%가 되도록 하였다. 냉간압축시편은 진공열간압축로에 넣고 430°C, 60분동안 탈가스과정을 거친 후, 연속적으로 200Mpa의 압력으로 90분동안 진공열간압축하고 아르키메데스법으로 비이론 밀도를 측정하였다. 진공열간압축된 시편의 열적 안정성을 조사하기 위하여 400°C, 480°C, 550°C에서 1000hrs까지 대기중에서 등온열처리 하였다. 진공열간시편과 등온열처리시편내 분산상의 확인을 위해 XRD실험을 행하였다. 등온열처리후 시편의 열간압축방향에 수직인 면을 기계적 연마한 후 Rockwell 경도기를 이용하여 5회 측정 후 평균값으로 등온열처리 시간에 따른 경도변화 결과를 얻었다. 진공열간압축된 시편과 등온열처리한 시편의 미세구조변화를 Philips사의 CM 20의 STEM을 이용하여 관찰하였고 EDS로 석출물의 성분분석을 하였다. STEM시편은 기계적으로 80 μ m이하까지 연마한 후 -25°C의 perchloric(20% HClO₄+80% CH₃OH) 전해액속에서 35V(DC)로 전해연마하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

기계적 합금화 거동

M1, M2, M3 분말의 기계적 합금화 시간에 따른 분말형태의 변화를 광학현미경으로 관찰하여 그림 1에 나타내었다. 2시간 기계적 합금화 후 분말은 분들 사이의 큰 압축응력으로 관찰상으로 변형되어 압집어 되는 압집지배단계에 이르렀고 시간이 증가하면서 점차 구형화되어 16시간 후 정상상태에 도달한 것으로 생각된다.

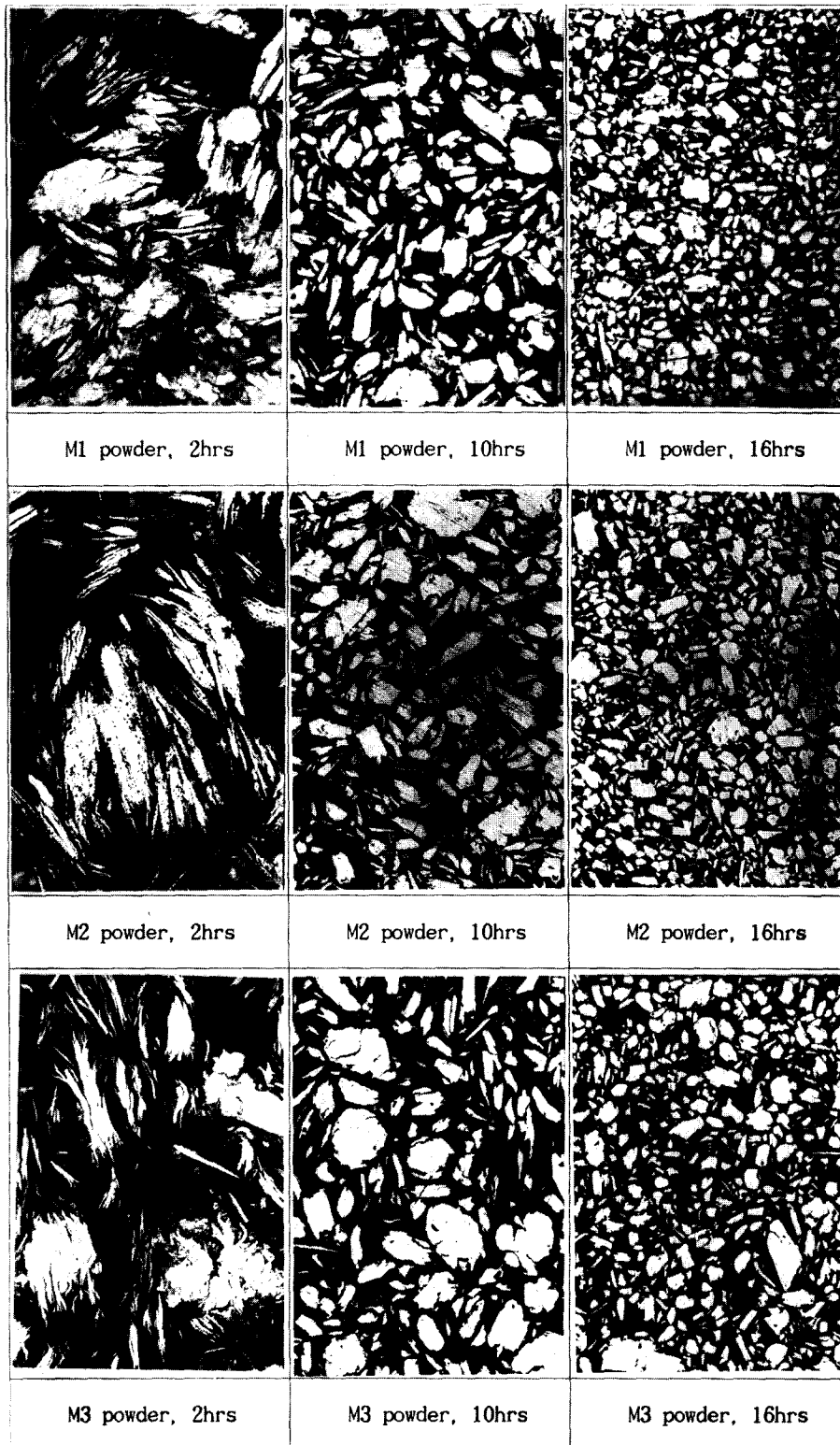


Fig. 1. Optical micrographs of mechanically alloyed powders processed for various times.

통상적인 합금화 완료시간은 분말의 구형화, 첨가원소들의 균일한 분포와 함께 정도값이 포화되는 시간으로 정의된다¹³⁾. 그림 2에 기계적 합금화 시간에 따른 분말들의 미소 정도 변화를 나타내었다. 강구의 충돌로 인한 내부변형에너지의 증가로 시간에 따라 정도값이 점차 증가하였으며, 16시간 후 모든 합금 조건에서 포화정도값에 도달하였다. 이런 현상은 내부변형에너지의 증가에 따른 경화현상과 동적회복현상이 균형을 이루기 때문이라는 것은 이미 잘 알려져 있다¹⁴⁾. 이와 같이 포화 정도값에 이른 분말 중 대표적인 예로 M3 합금분말의 경우에 대해 첨가원소들에 대한 X-Ray image 분석결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 성분원소들이 Al분말내 균일하게 분포하였다. 따라서 본 실험조건에서 M1, M2, M3 조건의 분말 모두 16시간 이후에 합금화가 이루어지는 것으로 생각

되며 소량의 V의 첨가는 Al-8wt.%Ti 분말의 기계적 합금화 거동에 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

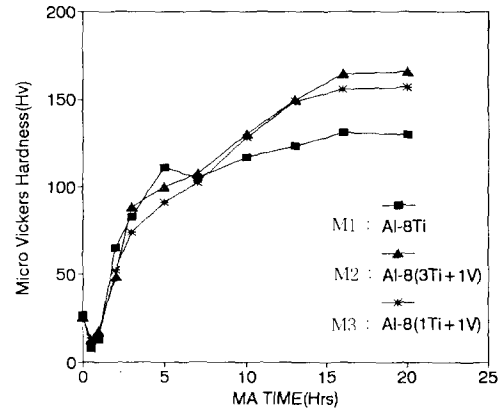


Fig. 2. Variation of microhardness as a function of milling times in mechanically alloyed powders.

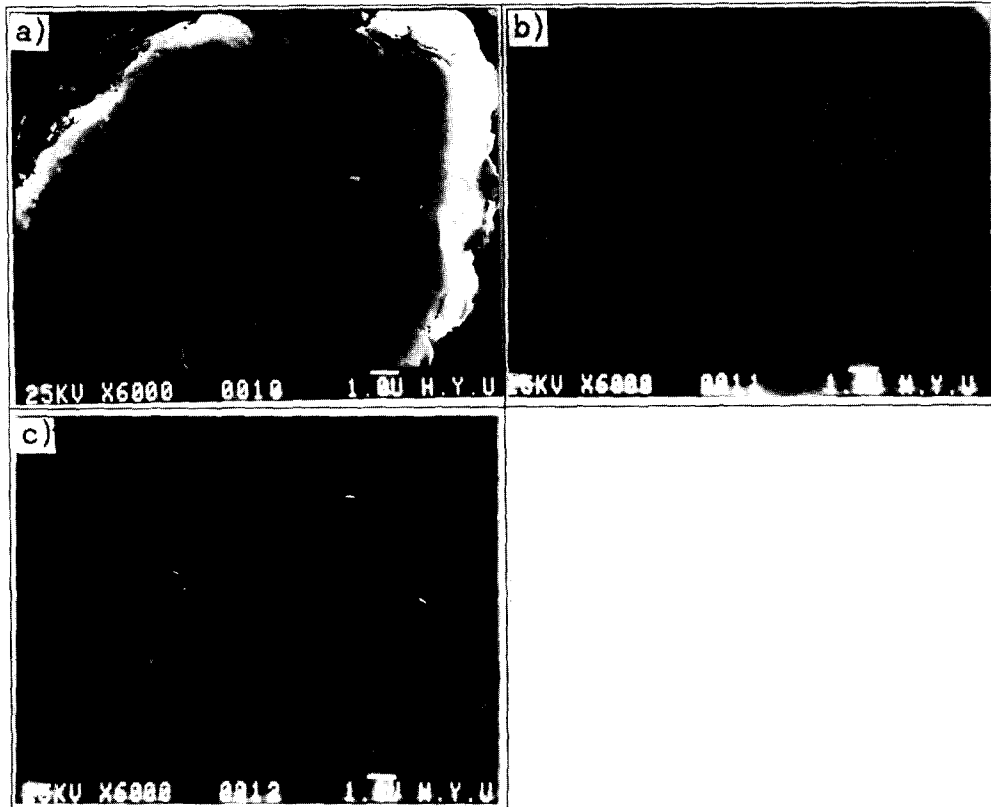


Fig. 3. SEM micrograph and X-ray mapping of mechanically alloyed M3 powder processed for 16hrs. (a) M3, Mechanical Alloying for 16hrs. (b) Ti mapping, (c) V mapping.

경도 및 미세구조 관찰

기계적 합금화된 M1, M2, M3 분말을 430 °C에서 200MPa의 압력으로 진공열간압축한 결과 탈가스 시간을 포함하여 2시간 이내에 모든 시편이 99%의 비이론밀도에 도달하였다. 그림 4에 진공열간압축 후 석출상의 확인을 위한 XRD 실험결과를 나타내었다. M1의 경우 기계적 합금화에 의한 결합과 Al분말내 Ti의 미세분포로 인한 확산거리의 감소로 이마 Al₃Ti상이 형성되었음을 알 수 있다. V를 첨가한 M2, M3의 경우 736°C이하의 온도에서 Al₃Ti상보다 열역학적으로 안정한 상으로 알려진 Al₁₀V, Al₇V, Al₆V상의 peak는 관찰할 수 없었다. 이는 이들 상의 느린 반응속도의 영향으로 생각된다¹⁴⁾. 따라서 진공 열간 압축 후 M2, M3합금내에도 V이 고용된 것으로 생각되는 Al₃(Ti_xV_{1-x})(bct)상만이 형성됨을 알 수 있었다.

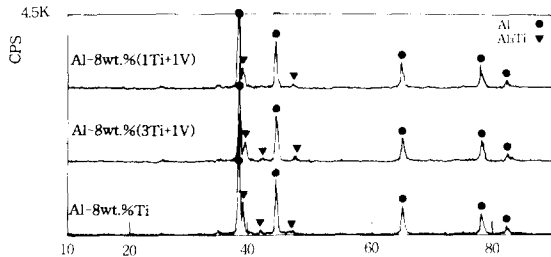


Fig. 4. XRD patterns of as hot-pressed Al-8wt.% Ti specimens.

진공열간압축된 시편의 열적 안정성을 평가하기 위하여 400°C, 480°C 그리고 550°C의 온도에서 1000시간까지 등온열처리한 후 등온열처리온도와 시간에 따른 경도변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 알 수 있듯이 M1, M2, M3의 경도값은 400°C에서는 1000시간까지 등온열처리시간에 따라 거의 변하지 않았으며 M3의 경우 오히려 약간 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Hawk 등은¹⁵⁾ 열처리 과정 중 Al고용체내 추가적인 Al₃Ti상의 석출에 의한 경도값의 증가 가능성을 제시하였으나 본 실험에서는 Al결정립 내 Al₃(Ti_xV_{1-x})상의 추가적인 석출과 경도값의 증가를 직접 관련지어 확인하지는 못하였다. 480°C에서 M1과 M2의 경도값은 450시간 등온열처리 후 16HRB정도 감소하였고 그 이후 경도값의 큰

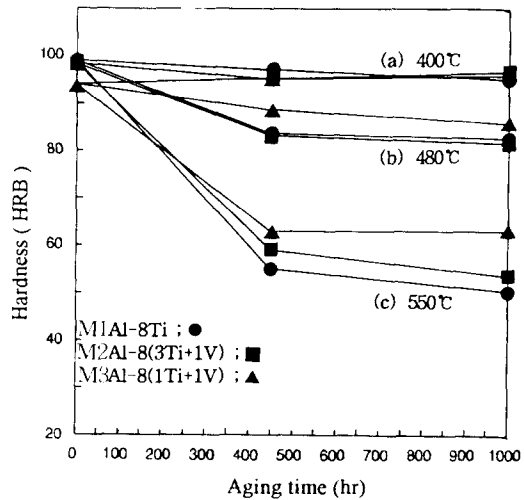


Fig. 5. Effect of aging time on the hardness of Al-Ti-V alloys at various temperatures.

변화는 없었다. 반면 Ti : V의 비가 1 : 1인 M3은 M1과 M2에 비하여 열적 안정성이 보다 우수하여 경도감소치가 450시간 등온열처리 후 단지 5HRB였다. 550°C 등온열처리의 경우 V의 첨가량이 많을수록 경도값의 감소 정도가 감소하여 M3의 경우 가장 작았으며 M1의 경우 가장 컸다.

그림 6은 진공열간압축시편과 550°C에서 450시간 등온열처리한 시편의 미세조직을 TEM으로 관찰한 사진이다. 그림 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 진공열간압축한 시편의 경우 미세한 Al₃Ti 금속간화합물들이 균일하게 분포함을 관찰할 수 있다. 기계적 합금화에 의한 Al₃Ti상의 형성은 통상적인 석출과정을 통해서 일어나지 않는 순수한 고상반응이므로 이러한 금속간화합물의 크기와 Al내 분포는 정상상태 분말내의 Ti의 분산 정도에 좌우된다고 알려져 있다¹⁵⁾. 550°C에서 450시간 등온열처리 후 그림 6(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 M1시편내 Al₃Ti금속간화합물이 상당히 조대화 되었음을 알 수 있다. 한편 같은 등온열처리과정을 거친 M3시편의 경우 그림 6(c)에서와 같이 금속간화합물내 V이 고용되어 있음을 EDAX분석을 통하여 확인할 수 있었으며, 또한 금속간화합물의 조대화가 V첨가량의 증가에 따라 억제되어 M1에 비해 상대적으로 크게 억제되었음을 확인할 수 있었다.

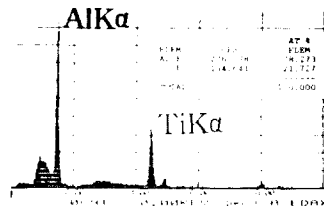
Wagner에 의하면⁴⁾ 석출물의 성장속도는



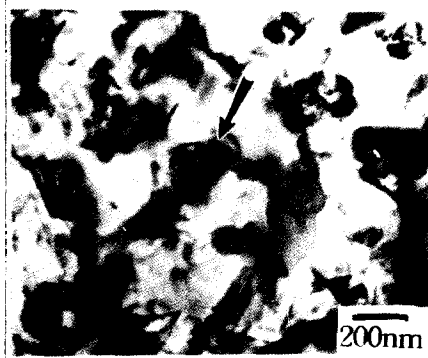
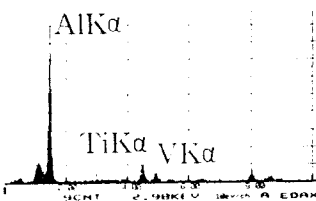
(a) M1, as hot-pressed



(b) M1, aging at 550°C 450hrs



(c) M2, aging at 550°C 450hrs



(d) M3, aging at 550°C 450hrs

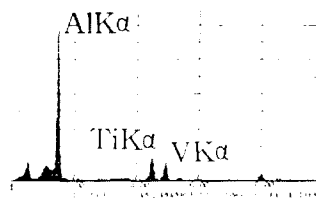


Fig. 6. Transmission electron micrographs and EDAX analyses.

첨가원소의 모상내에서의 확산계수, 고용한도 뿐만 아니라 석출물과 모상간의 계면에너지에 비례한다. 482°C에서 Al내 Ti의 확산계수와 고용도는 각각 $1.69 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{sec}$, $6.79 \times 10^{19} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 이고 V의 경우 각각 $1.27 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{sec}$, $6.38 \times 10^{19} \text{atoms}/\text{cm}^3$ 으로¹⁵⁾ Ti를 V으로 대체하는 경우 첨가원소의 확산계수와 고용한도 두가지 방향을 고려할 때 석출물의 성장속도에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다.

Frazier와 Cook에 따르면¹¹⁾ Al-Al₃Ti합금에 첨가된 V은 Al₃Ti내 Ti를 치환하여 Al₃(Ti_xV_{1-x}) 삼원계 금속간화합물을 만들어 Al₃Ti의 격자상수를 감소시킨다. 이때 V의 첨가에 따른 Al₃(Ti_xV_{1-x})의 격자상수 변화는 대략적으로 Vegard's law를 따라 조성변화에 따라 직선적으로 변하는 것으로 보고되고 있다. 식(1)에 첨가된 V이 모두 균일하게 Al₃Ti에 고용되며 Vegard's law를 따른다고 가정하고, Frazier와

Cook의 X-ray회절시험결과로부터 구한 Al₃(Ti_xV_{1-x}) 금속간화합물의 격자상수 변화를 나타내었다.

$$\begin{aligned} a &= 0.3849 - (0.3849 - 0.3779)X \\ c &= 0.8610 - (0.8610 - 0.8322)X \end{aligned} \quad (1)$$

V의 원자분율(X)이 증가할수록 a, c격자상수 값이 모두 감소함을 알 수 있다. 이러한 금속간 화합물의 a, c격자상수 값이 각각 Al의 격자상수 a₀, 2a₀와 비교적 일치하며 이때 a는 DO₂₂구조의 (001)면에서 대각선길이의 반이다. Al기지와 금속간화합물 사이의 격자상수 불일치도에 관한 식(2)로부터¹⁶⁾ 각 조성에 대하여 계산한 격자상수 불일치도값을 표2에 나타내었다.

$$\delta = 100/3 \{ 2(1 - a/a_0) + (c/2a_0 - 1) \} \quad (2)$$

Table 2. Calculated Lattice Constants and Overall Lattice Mismatch of Al₃Ti, Al₃(Ti_{0.75}V_{0.25}) and Al₃(Ti_{0.5}V_{0.5}) Intermetallic Compounds.

Alloy	Expected intermetallic compound	a = a ₀ /2 ^{1/3} (nm)	c(nm)	Expected overall lattice mismatch (%)
M 1	Al ₃ Ti	0.3849	0.8610	5.473
M 2	Al ₃ (Ti _{0.75} V _{0.25})	0.3832	0.8538	5.465
M 3	Al ₃ (Ti _{0.5} V _{0.5})	0.3814	0.8466	5.457

표 2에서 알 수 있는 바와 같이 V의 첨가량이 증가함에 따라 Al과 Al₃(Ti_xV_{1-x}) 금속간화합물 사이의 격자상수 불일치도가 감소함을 알 수 있다. 따라서 M1에 비하여 M2와 M3에서 우수한 열적 안정성을 보이는 것은 V을 첨가함에 따라 모상인 Al과 Al₃Ti석출물 상간의 격자간불일치도가 감소하고 따라서 이들 사이의 계면에너지가 감소하여 석출물의 조대화가 억제된 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. Al-8wt.%Ti, Al-8wt.%(3Ti+1V), Al-8wt.%(1Ti+1V) 분말들의 정상상태는 가공 조절제로 2wt.%의 stearic acid를 첨가하고, attritor 회전속도 300rpm, 그리고 볼 대 분말 장비비 65 : 1의 조건에서 16시간 기계적 합금화 후 얻을 수 있었다. 소량의 V첨가는 기

계적 합금화 거동에 영향을 미치지 않았다.

2. 합금화된 분말의 진공열간압축으로 Al-8wt.%Ti, Al-8wt.%(3Ti+1V), Al-8wt.%(1Ti+1V) 모두 탈가스 과정을 포함하여 2시간내에 비이온밀도의 99%에 도달한 시편을 얻을 수 있었다.

3. Al-8wt.%Ti, Al-8wt.%(3Ti+1V), Al-8wt.%(1Ti+1V) 시편의 경우 모두 400°C에서 1000시간의 등온열처리후에도 경도값은 변하지 않았으며 480°C와 550°C에서 경도값은 열처리 시간에 따라 급격히 감소하였고 이들 경도값의 감소는 V첨가량의 증가에 따라 감소하였다.

4. 550°C에서 450시간 등온열처리한 시편의 미세구조관찰결과 V첨가량이 증가할수록 금속간화합물의 조대화가 억제되었다. 이는 V첨가량의 증가에 따라 Al기지와 금속간화합물

사이의 격자상수불일치도 감소에 따른 계면에
너지 감소효과로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 특정기
초연구지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사
드립니다.

참 고 문 헌

1. W. E. Frazier and J. J. Thompson, Morden development in P/M, **21**(1989) 485
2. P. W. Sonawane, W. Krishnaswamy, A. Dutta and R. Sundaresan, Mat. Sci. Forum, 88-90(1992) 647
3. Volker Arnhold and Klaus Hummert, Dipersion Strengthened Aluminium Alloys, ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, TMS (1988) 483
4. C. Wagner, Z. Elektrochem., **65**(1961) 581
5. W. E. Frazier and M. J. Koczak, Scripta Met., **21**(1986) 129
6. G.S. Murty, M.J. KoCzak and W.E. Frazier, Scripta Met., **16**(1986) 141
7. R. Lerf and D. G. Morris, Mat. Sci. Eng., A128(1990) 119
8. M. Yamaguchi and Y. Shirai, Dipersion Strengthened Aluminium Alloys, ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, TMS(1988) 721
9. S. Tsunekawa and M. E. Fine, Scripta Met., **16**(1982) 391
10. M. Zedalis and M. E. Fine, Scripta Met., **17**(1983) 1247
11. W. E. Frazier and J. Cook, Scripta Met., **23**(1989) 39
12. W. E. Frazier and J. J. Thompson, Light-Weight alloys for Aerospace Applications ed. by E. W. Lee et al., TMS(1989) 15
13. J. S. Benjamin and T. E. Volin, Metall. Trans., **5**(1974) 1929
14. R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, 2nd ed., (1973) 282
15. J. A. Hawk, P. K. Mirchandani, R. C. Benn and H. G. F. Wilsdorf, Dipersion Strengthened Aluminium Alloys, ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, TMS (1988) 551
16. J. A. Hawk, L. M. Angers and H. G. F. Wilsdorf, Dipersion Strengthened Aluminium Alloys, ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, TMS(1988) 337