

〈 論 文 〉

기계적 합금화법에 의해 제조된 Al+Al₃Ti합금 및 Al+10wt.%Ti합금의 고용현상

金惠成·李貞一**·金肯鎭*·琴同和*·徐東瑋

충남대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 금속연구부

*충주산업대학교 재료공학과

Solid Solution Phenomena of Al+Al₃Ti Alloy and Al+10wt.%Ti Alloy
using Mechanical Alloying Process

Hye-Sung Kim, Jung-Il Lee and Gyeong-Ho Kim*,
Dong-Wha Kum*, Dong-soo Shur**

Dept. of Materials Science and Engineering, Chung-nam National University

*Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology

**Dept. of Materials Science and Engineering, Chung-ju National University

ABSTRACT

The solubility of Ti in Al matrix was determined by X-ray diffraction method on two different mechanical alloying systems, i.e Al+Al₃Ti and Al+Ti alloys. Starting powder compositions of two systems were chosen for final volume fraction of Al₃Ti phase being 25%.

The solubility of Ti in α -Al was estimated by the lattice parameter measurement of Al. For Al+Al₃Ti mixture, it appeared that some of Al₃Ti particles decomposed during milling and maximum solubility of Ti in Al was about 0.99%. The majority of Al₃Ti particles were dispersed uniformly in Al matrix, having approximate size of 100~200 nm. On the other hand, higher Ti solubility of 1.24 wt.% was found in Al+Ti system, with starting composition of Al+10 wt.%Ti. After 15 hours of milling, Ti phase was identified as 20 nm sized particles embedded in Al matrix.

The annealing of mechanically alloyed powders from Al+Al₃Ti and Al+10 wt.%Ti systems was followed in the temperature range of 200 to 600°C to study thermal stability of supersaturated solution of Al(Ti). After annealing, the lattice parameter of Al reverted back to that of pure Al, and the peak intensity ratio of Al₃Ti/Al was increased more than the original value before annealing. These results suggest that Ti dissolve into alpha-Al solutions during milling, and by annealing, Do₂₂-Al₃Ti phase forms from Al(Ti) solution.

1. 서 론

기계적 합금화 과정에서 용체의 고용한도가 크게 증가됨은 Al-Ni, Al-Fe, Ni-W, Ni-Cr, Ni-Ti 합금계 등에서 보고가 되어 있다^(1~4). 최근 들어 기계적 합금법에 의한 고온용 Al-Ti 합금에 대한 연구들이 많이 보고되고 있으나^(5~8), 기계적 합금화 분말의 고용현상 및 고용한도에 대한 연구는 거의 보고되어 있지 않다. 또한 이러한 고용현상과 고용도에 대한 해석은 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD)법을 이용하여, 밀링과정 중에 용질원소(solute element) 피이크의 소멸현상으로부터 관찰되어 왔다. 예를 들면, Sonawane 등은 Al+9 wt.%Ti와 Al+25 v/o Al₃Ti 합금을 밀링 후에 Ti이 α-Al에 고용되는 실험결과를 보고한 바 있으며⁽⁹⁾, Sugiyamma 등도 Al+11.9 v/o Al₃Ti 합금을 15시간 밀링하면 Al₃Ti 피이크의 강도가 감소하는 데 비하여, Al+12.7 v/o Al₃Fe와 Al+12.9 v/o Al₃Ni 합금에서는 급속간 화합물 피이크가 완전히 소멸됨을 보고하였다⁽⁹⁾. 이러한 연구들은 기계적 합금화 공정에 의해서 Ti의 고용한도가 급냉 용고법(rapid solidification process, RSP)에 의한 고용한도보다 훨씬 높거나 Al₃Ti 등과 같은 안정한 급속간 화합물에서 분해된 Ti이 Al내에 고용될 수 있음을 나타내나, 이에 대한 체계적인 연구는 많지 않다. 보다 체계적인 고용현상 및 고용한도의 해석은 과포정 영역에서의 격자상수의 변화를 통해 Al내에 Ti의 고용한도를 제시한 Cocco 등⁽¹⁰⁾과 Abbe 등⁽¹¹⁾의 연구이다. 그러나 Cocco 등은 Al₇₅Ti₂₅ 급속간 화합물 조성에서 밀링한 후 격자상수의 변화를 통해 Al내에 Ti의 고용한이 대략 5 wt.% 내외임을 보고하였고, Abbe 등은 Al+20 wt.%Ti 합금분말의 밀링을 통해 거의 모든 Ti(17 wt.%Ti)이 Al 내에 고용됨을 보고하는 등 연구 결과의 큰 차이를 보인다.

본 연구에서는 기존에 제시된 연구 결과들^(8~11)과 전보^(12,13)에 제시된 과포정 Al+Ti 합금계의 고용현상에 대한 연구결과를 바탕으로, 파쇄된 Al₃Ti와 Al 분말을 Al+10 wt.%Ti의 조성이 되도록 혼합하여

기계적 합금화한 시료에서 Al 내에 Ti의 고용한도의 체계적인 정량화를 시도하였다. 이를 위하여 밀링시간에 따른 XRD 피이크의 관찰유무와 Al상의 격자상수 변화, 결정 크기 및 스트레인을 측정하였다. 최종적으로 밀링후 Ti의 존재여부 및 격자상수 변화에 따른 고용도 측정의 타당성을 확인코자 화학적 용해방법과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한 과고용된 Al(Ti) 합금의 열적거동을 확인코자 어닐링 처리한 후 격자상수의 변화를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 기계적 합금화 및 제조분말의 분석

기계적 합금화를 위하여 Al 분말은 순도가 99.9%, 평균입도 45~75 μ m 크기의 분말을 사용하였고, Al₃Ti 분말은 진공 유도로(Vacuum Induction Melting Furnace)에서 Al:Ti=75:25 조성비로 인코트를 제조하고 해머 밀로 1mm 이하인 분말로 만든 다음 아트트리터(atritor)에서 2시간 동안 밀링하여 최종크기가 45 μ m 이하의 분말을 사용하였다. Ti분말은 순도 99.9%, 분말 크기가 45 μ m 이하의 분말을 사용하여 Al+Al₃Ti 합금 및 Al+10 wt.%Ti 합금을 각각 제조하였다. 기계적 합금화 장치로는 SPEX사의 믹서/밀(SPEX 8000)을 사용하였다.

제조된 시료의 상분석 및 격자상수의 측정은 Si-표준분말을 섞어서 연속주사(continuous scan)와 단계별 주사(step scan) 방식으로 XRD 스펙트럼을 얻었다. 결정의 크기 및 격자 변형량을 분석코자 20~90° 주사범위에서 4°/min의 속도로 연속주사하였으며, Ti 고용에 따른 Al 격자상수 변화 측정으로 고용도를 분석코자 주사범위 27~48.5°로 매 0.04°마다 20초 동안 단계별 주사하여 X-선 회절강도를 기록하였다. 격자상수의 결정은 Si(111)과 Si(220)으로 회절각의 편차를 보정한 후 Al(111) 피이크를 가우시안(Gaussian) 함수화하여 피이크 위치를 계산하였다. 결정립 크기와 격자 변형량 역시 각 피이

크를 가우시안 함수화한 다음 Al(111), Al(200) Al(220) 피크들의 반가폭을 사용하여 Williamson-Hall (W.H) 방법⁽¹⁴⁾으로 결정하였다. 기계적 합금화 방법 및 제조된 시료의 상분석 및 격자상수 측정 등의 분석 방법은 전보^(12,13)에 보다 상세히 설명되어 있다.

2.2 열처리 및 미세조직 관찰

기계적 합금화에 의해 과고용 및 미세하게 존재하는 Ti의 석출거동을 관찰코자 Al+Al₃Ti 및 Al+10 wt.%Ti합금 시료들을 진공 밀봉하여 200℃, 400℃ 및 600℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 각 시료들은 어닐링 후 격자상수의 변화를 XRD를 이용하여 관찰하였다.

미세구조의 관찰은 에너지 분산 X-선 분광기가 부착된 Philips CM 30 TEM을 이용하였으며, 사용된 가속전압은 200kV였다. 시편 준비는 기계적 합금화된 분말을 GI 에폭시와 섞어 열경화시킨 후 50μm 두께로 기계적 연마한 후, 아르곤 이온 빔을 이용하여 6kV의 가속전압으로 15~12°의 각도로 양면 밀링하였다. 미소상의 관찰 및 과고용도를 확인키 위해 화학적 용해방법을 사용하였으며 HCl 50 ml, HNO₃ 25ml, CuCl₂ 1 gr, H₂O 150ml의 부식용액으로 Al을 녹인 후 용액 내에 잔존해 있는 부유물을 탄소 지지막 위에 건져서 TEM 관찰을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 XRD 분석 및 고용현상

Fig. 1은 Al+Al₃Ti 시편 및 Al+10 wt.%Ti 시편의 밀링시간에 따른 결정입도 및 격자 변형량의 변화를 보여 주는 것이다. 두 종류의 시편들의 결정립 크기는 밀링 초기부터 급격하게 감소하는 경향을 보여서, 밀링이 진행될수록 더욱 감소하여 15시간 이상이 되면 각각 26nm, 20nm 크기의 일정한 값에 수렴하였다. 반면에 스트레인 변화값은 밀링시간에 따라서 초기에 급격하게 증가하다가 15시간 이상 밀링후 각

각 0.0034, 0.0037으로 임계점에 이르고, 밀링이 더욱 진행되어도 변화를 보여 주지 않는 동일한 경향을 보이고 있다. 그러나 각각의 Al 결정격자 크기와 격자 변형량의 값 사이에는 약간의 차이가 있다. 즉, Al에 Al₃Ti 분말을 섞어서 밀링한 경우의 결정격자 크기는 Ti 원소분말을 넣어 밀링한 경우보다 결정격자가 크고 스트레인은 작게 관찰되었다. 반면에 격자 변형량은 Al₃Ti 분말을 넣어 밀링한 경우의 격자 변형량이 더 크게 관찰되었다. 이와 같은 실험결과는 밀링초기에는 Al+Al₃Ti 시편에서 파쇄된 Al₃Ti 내부에 많은 전위들과 미소 크랙 등의 결함들이 존재하여 이를 통해 쉽게 파괴가 가능하지만, 밀링이 진행될수록 미세화된 Al₃Ti 분말 내부에 존재하는 결함의 수와 크기가 크게 감소하여 오히려 쉽게 변형이 가능한 Ti 금속분말의 혼합시료에 비해 분쇄효과가 떨어진다. 즉, 미세화된 금속간 화합물인 Al₃Ti을 밀링하는 경우 더 큰 에너지가 요구될 것이므로 Al 결정격자 크기는 같은 크기의 Ti 원소 분말을 사용한 경우보다 크고, 격자 변형량은 적을 것으로 사료된다.

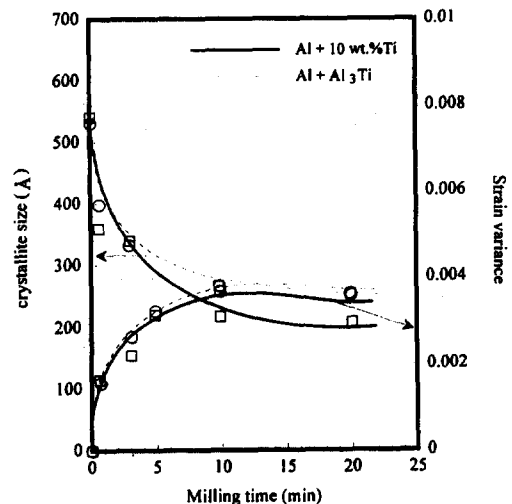


Fig. 1 Variation of crystallite size and strain variance on MA powder of Al+Al₃Ti and Al+10wt.%Ti alloy with various milling time.

Fig. 2 (a)는 파쇄된 Al₃Ti와 Al분말들을 섞어서 Al+10 wt.%Ti의 조성이 되도록 혼합하여 기계적 합금화한 후의 XRD 스펙트럼을 비교한 결과이다. 연속주사 스펙트럼으로는 분해능의 한계로 피이크의 존재 유무확인이 어렵기 때문에 단계별 주사 스펙트럼을 통하여 피이크 유무를 확인하였다. 15시간 밀링한 시료의 단계별 주사 스펙트럼을 원료분말과 비교해 보면, Al 상의 피이크가 넓어져 있음을 알 수 있고, Al₃Ti 상의 피이크는 완전히 소멸된 것처럼 보인다.(Fig. 2 (a) 참조). 주 피이크 영역을 피이크 분리해 본 결과 공정화 시간(15시간) 동안 밀링한

Al+Al₃Ti 시편에서도 여전히 Al₃Ti 상이 남아 있음이 확인되며, 이를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 이러한 경향은 기계적 합금화 공정에 의하여 결정립이 미세해지고 결정격자가 심하게 변형을 받으므로 피이크가 넓어지기 때문이다. Al와 Al₃Ti의 혼합분말을 기계적 합금화할 때 관찰된 Ti의 과고용 현상의 안정도를 비교하기 위하여 Al+10 wt.%Ti 합금의 공정화 시간 밀링후 얻어진 XRD 스펙트럼들을 Fig. 2 (c), (d)에 나타내었다. 순수한 Ti상은 2θ=40°에 Ti {110} 주 피이크가 존재하며, 2θ=35°에 Ti {010}의 2번째 회절강도가 강한 피이크가 존재한다. Si으로 2θ값을 보

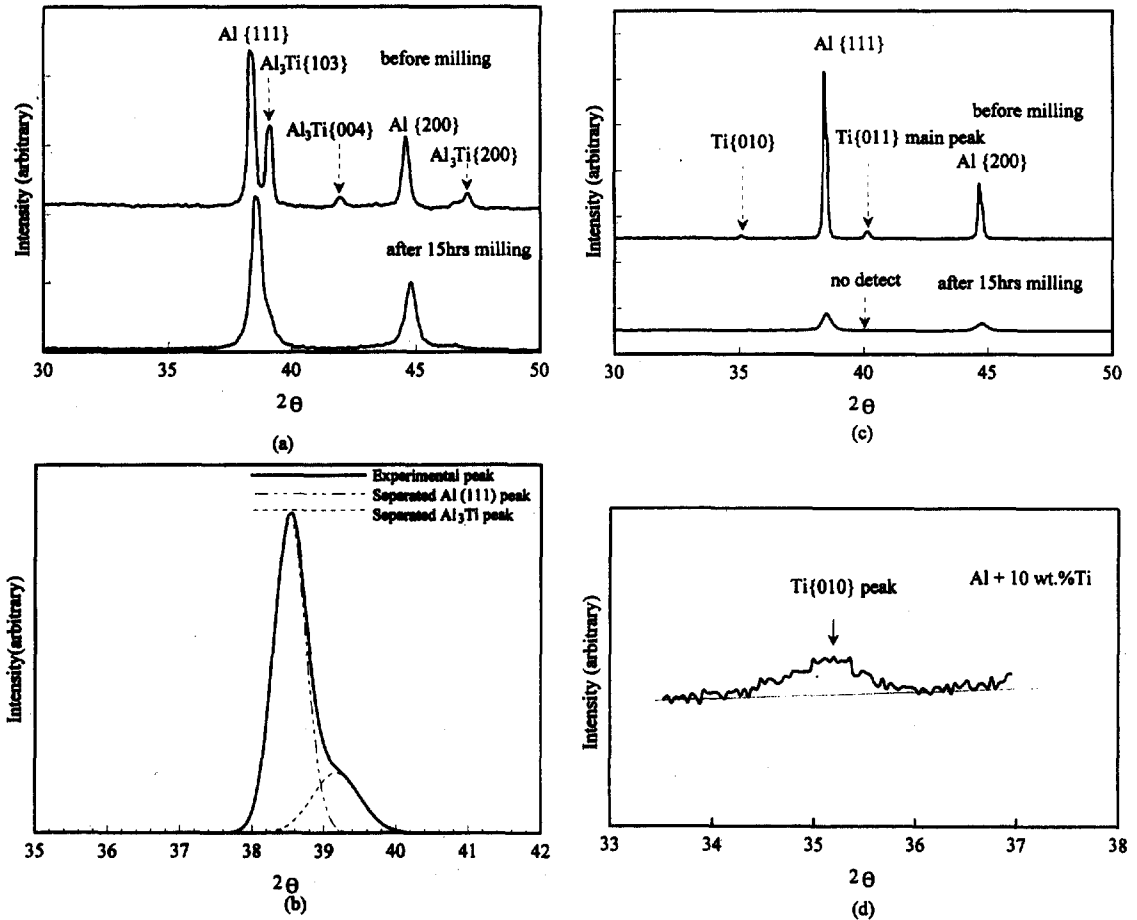


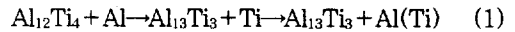
Fig. 2 (a) Step scanned XRD peaks from specimens containing Al+Al₃Ti after 15hrs of milling. (b) enlarged portions of Al₃Ti {103} at 2θ=39.08° from Al+Al₃Ti. (c) Step scanned XRD peaks from specimens containing Al+10wt.%Ti after 15 hrs of milling. (d) enlarged portions of Ti {010} at 2θ=35° from Al+10wt.%Ti.

정후 Al과 Ti 피이크를 분리하여 분석한 결과 합금화 공정 중에는 Al-Ti 금속간 화합물이 형성되지 않았으며, 15시간 밀링후 Ti {110} 주 피이크는 소멸되었으나, Ti {010} 피이크는 남아 있었다(Fig. 2 (d) 참조). 이와 같은 경향은 밀링시간이 증가하여도 변화하지 않았다. Fig. 2의 실험 결과는 XRD 스펙트럼에서 Ti 혹은 Al₃Ti 피이크의 소멸 현상으로 고용도를 해석하는데 한계가 있다는 것을 의미한다. 따라서 Ti이 Al에 고용됨에 따라 Al의 격자상수가 감소한다고 알려져 있으므로⁽¹⁵⁾ 격자상수 변화를 측정하여 이에 따른 고용도를 산출코자 하였다.

과포정 영역에서 Ti 함량과 고용도 사이의 관계는 Bletry와 Falkenhagen^(15,16) 등에 의해 보고된 바 있으며, Bletry 식은 이미 재료 내에 Al₃Ti 상이 형성된 RSP 시료에서 고용량을 산출한 것으로, Al₃Ti 상 형성에 의한 스트레인 효과가 복합적으로 작용하므로 배제하였으며, 재료 내에 Al₃Ti 상이 생성되지 않은 영역에서 Al 내의 Ti 함량이 다른 Al의 격자상수 변화 폭을 보고한 다음의 Falkenhagen 식이 고용도 추정에 이용되었다. $\Delta a_0 = -0.0054 \text{ \AA} / 1 \text{ wt. \% Ti}$

Table 1 (a)는 기계적 합금화된 Al+Al₃Ti 시료의 Al의 격자상수, Al₃Ti의 피이크 위치 및 Al₃Ti/Al의 피이크 비를 원소상태와 비교한 것이다. 결과를 요약하면, 고에너지 밀링에 의해 Al의 격자상수 값은 0.0053Å 감소하고, Al₃Ti의 면간거리 (d₁₀₃) 값도 변화함을 확인하였다. 또한 밀링 전·후의 Al+Al₃Ti 시료의 표준화(normalization)시킨 Al₃Ti/Al의 XRD 피이크 비도 밀링후 커짐을 알 수 있다. 위와 같이 밀

링 전·후의 피이크 비와 Al 및 Al₃Ti의 격자상수 변화는 다음 두 가지 요인을 고려해 볼 수 있다. 1) Ti의 일부가 Al 내로 고용되었거나, 2) 밀링 과정에서 대기 중의 O, N, C 등의 혼입 가능성이다. 첫번째 가능성은 Ti의 고용에 의해 Al의 격자상수가 감소하므로 타당하다. 그러나 위의 고용현상은 Al+Al₃Ti 합금시료에서 Al₃Ti 상이 분해되고, 분해되어 나온 Ti이 Al 내로 고용되는 과정으로는 해석이 가능하지 않다. 즉, Al₃Ti 상은 매우 안정한 금속간화합물로 36.7~37.5 조성 범위를 갖고 있으며, 밀링에 의해 비정질상 형성과 Al₃Ti 피이크가 소멸되는 현상을 보고한 예^(8,9)는 있었으나 Al₃Ti상이 분해된다는 직접적인 증거를 보여 준 보고는 없다. 그러므로 위의 결과는 Al₃Ti 상의 격자내 Ti 격자위치로 Al이 치환되어 들어가고 Al이 과고용된 Al₃Ti 상을 형성하고, 여기서 밀려나온 Ti이 Al 기지 내로 고용되어 들어가는 과정으로 해석이 가능한 것으로 고려된다. 이 과정을 도식화 하면 다음 식 (1)과 같다.



두번째 가능성은 밀링과정에서 혼입되는 O, N, C이 Al 격자위치로 치환되어 격자상수의 변화에 영향을 미칠 수 있다. 그러나 위의 3가지 원소는 Al의 격자상수를 증가시킬 뿐 아니라 C는 1500℃에서도 0.32%의 작은 고용도를 가지며, O의 최대 고용도는 약 50ppm에 불과하므로 이에 대한 영향은 배제할 수 있을 것이다⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. 결과적으로 Ti는 Al에 고용됨에 따라 격자상수를 감소시키므로 실험결과에서 보여 주는 격자상수의 감소경향은 Ti가 고용됨으로써 가능하다.

Table 1 Variation of lattice parameter and ratio of normalized XRD peak intensity of Al+Al₃Ti and Al+10wt.%Ti alloys. (↑: increase, ↓: decrease)

		Δa of Al (Å)	d ₁₀₃ of Al ₃ Ti (Å)	ratio of normalized peak intensity of Al ₃ Ti/Al
(a)	Al+Al ₃ Ti (before milling)	0 (no change)	2.3002	0.10
	Al+Al ₃ Ti (after milling)	0.00530 (↓)	2.2997	0.34
(b)	Al+10wt.%Ti (before milling)	0 (no change)	-	-
	Al+10wt.%Ti (after milling)	0.00669 (↓)	-	-

기계적 합금화된 Al+10wt.%Ti 시료의 15시간 밀링후 Al 격자상수 변화를 Table 1 (b)에 나타내었다. 위의 격자상수 변화를 Falkenhagen 식에 의해 고용량으로 환산해 보면, Al+10wt.%Ti 시료의 최대 고용도는 1.24wt.%Ti에 불과하였다. Al+Ti 합금계에서 격자상수의 변화에 따른 고용량을 처음 보고한 것은 Cocco로서, Al₇₅Ti₂₅ 조성 영역에서 기계적 합금화함으로써 5.4wt.%Ti(3.0at.%Ti에 해당)이 Al 내에 고용됨을 보고하였다⁽¹⁰⁾. 그러나 Cocco의 고용도 데이터는 재료 내에 이미 Al₃Ti 상이 형성된 RSP 시료에서 고용량을 산출한 Bletry 식을 이용하였다. 이를 Falkenhagen 식에 의해 고용도를 계산해 보면, 1wt.%Ti만이 Al 내에 고용됨을 알 수 있다.

위의 결과를 요약하면, 15시간 밀링후 기계적 합금화에 의해 제조된 과포정 Al+10wt.%Ti 시료는 1.24Wt.%의 적은 양만이 Al(Ti) 고용체로 존재하고, 대부분은 나노 크기의 Ti상으로 이루어져 있다. Al 기지의 결정립 크기는 20nm(Williamson-Hall 식⁽¹⁵⁾에 의해 측정)로 작았으며, 미소 크기의 Ti상과 더불어 균일하게 분포하고 있다. 또한 고 에너지 밀링에 의해 Al+Al₃Ti 혼합분말 시료도 Al+Ti 원소분말을 기계적 합금화한 것과 같이 Al의 격자상수 값이 0.0053Å 감소하였으며, Falkenhagen 식에 의해서 고용도를 계산해 보면, 0.99 wt%의 Ti이 Al에 고용된 것으로 확인되었다. 이러한 결과들은 Al+Al₃Ti 혼합분말 시료 역시 고 에너지 밀링에 의해 Ti이 Al에 고용된다는 것을 보여 주며, 식(1)과 같은 도식적 표현의 가능성을 더욱 높여 주는 결과이다. 열역학적으로는 허용되지 않은 식(1)의 반응은 고 에너지 밀링에 의한 전위들의 도입으로 가능할 것으로 고려된다. 이에 대한 연구는 고 분해능 TEM 분석을 통해 더욱 연구되어야 할 것으로 사료된다.

3.2 미세조직 관찰 및 어닐링 거동

Photo 1은 Al 분말과 Al₃Ti 분말의 혼합체 및 Al+10wt.%Ti 합금의 15시간 기계적합금화를 행한 후의 미세구조 변화이다. Photo 1(a)에서는 밀링 도

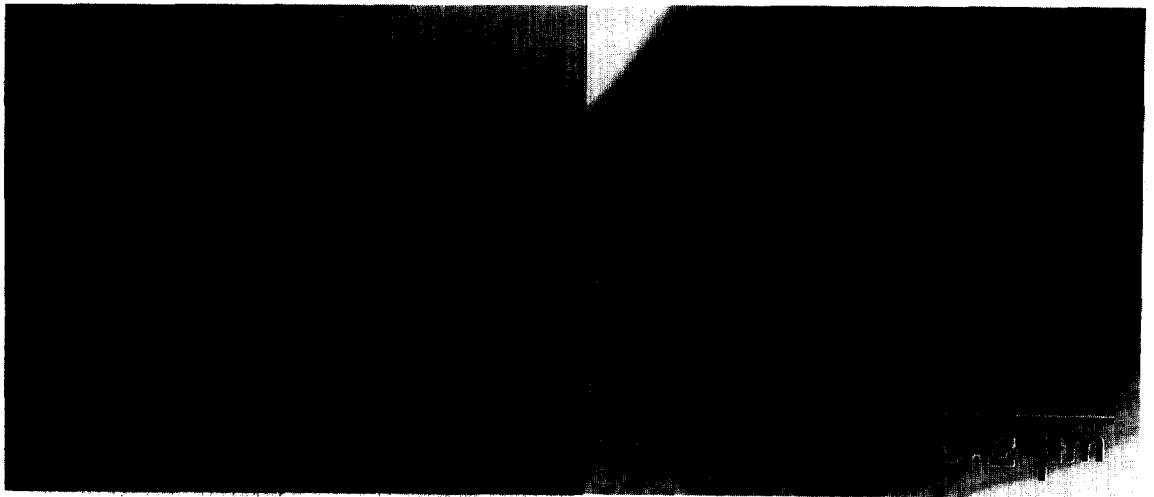
중 발생하는 응력에 의해 크기가 100~200nm 이하로 감소한 Al₃Ti 상이 균일하게 분포하고 있으며, Al₃Ti 입자 내에 역상위경계(antiphase boundary)와 같은 결함(화살표 참조)도 관찰되었다. 이러한 결과는 Al₃Ti 상이 기계적 합금화 과정중 분해되는 것이 아니라 밀링에 의한 응력으로 입자 내부에 결함들이 형성되고, 이와 같은 결함들에 의해 입자들이 파괴되어 그 크기가 점차적으로 감소되어 가는 과정이 반복되는 것으로 판단된다. 또한 역상위 경계의 형성은 Al₃Ti상 내의 Ti(또는 Al) 함량이 국부적으로 변화하는 것으로 고려된다. Photo 1(b)는 기계적 합금화한 Al+10wt.%Ti 시편의 미세구조를 보여 주며, 결정립의 내부에 전위가 관찰되지 않았으며, Al의 결정립의 크기가 20nm로 작아졌고, 균일한 내부조직을 가지고 있음이 확인되었다.

Al+10wt.%Ti 시료의 전반적인 미세구조만으로는 밀링후의 Ti 존재여부 및 앞절에 제시된 고용도의 신뢰도를 확인할 수 없으므로, 화학적 용해법으로 Al을 모두 녹여낸 후 남은 부유물의 미세구조를 관찰한 결과를 Photo 2에 나타내었다. Photo 2(a)는 용해 후 남은 부유물의 명시야상이고, (b)는 암시야상과 제한시야 회절도형이다. TEM 관찰 결과 시료 내에 20nm 크기의 판상형태의 미세한 Ti 상이 존재하고 있음이 확인되었다.^(13,14)

위의 결과는 전술한 XRD 피이크에서 Ti {010} 주 피이크가 없어지기는 했으나 Ti {011} 피이크가 관찰된 앞절의 실험결과와 일치한다. 즉, 장범위 규칙도가 깨어지기는 했으나 단범위 규칙도를 갖는 Ti 상이 존재하며, 관찰된 격자상수의 변화로부터 고용도를 결정하는 방법이 타당하다는 것을 확인해 주는 결과이다.

Table 2, 3은 과고용된 Al+Al₃Ti와 Al+10wt.%Ti 합금들의 열적거동과 격자상수 변화로부터 결정된 Al 내에 Ti의 고용도의 신뢰도를 확인코자 어닐링 처리후 격자상수의 변화를 XRD로 측정된 결과이다.

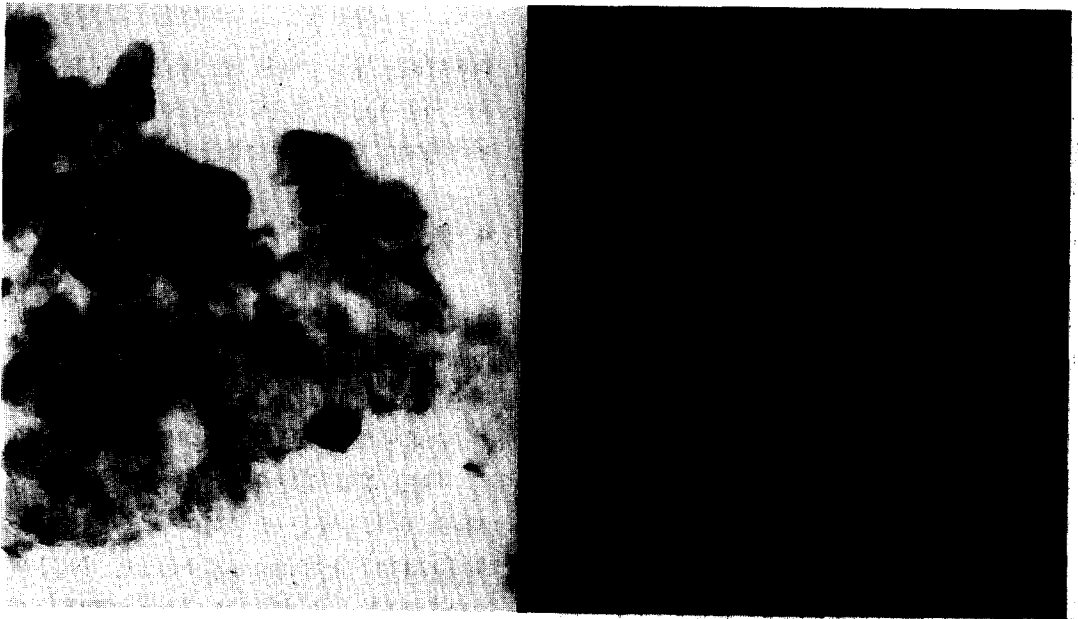
Table 2, 3에서 보는 바와 같이 Al+Al₃Ti 및 Al+10wt.%Ti 밀링 시료들의 격자상수는 초기 순수



(a)

(b)

Photo 1 TEM micrographs of (a) Al+Al₃Ti sample showing nano-sized Al₃Ti particles embedded in Al matrix (b) Al+10wt.%Ti sample showing nano-sized Al grains with uniform distribution. All specimens were milled for 15hrs.



(a)

(b)

Photo 2 TEM micrographs from Ti reflection showing nano-size Ti particles extracted from Al+10wt.%Ti sample after 15hrs of MA
(a) bright field image (b) dark field image

Table 2 Variation of lattice parameter of Al+Al₃Ti alloy after annealing

(↑: increase, ↓: decrease)

	Δa of Al (111) (Å)	DO ₂₂ - Al ₃ Ti		ratio of normalized peak intensity of Al ₃ Ti/Al
		2θ	d ₁₀₃ (Å)	
mixed	0 (no change)	39.112	2.3030	0.10
spex milled	0.00530 (↓)	39.171	2.2997	0.34
annealed at 200℃	0.00479 (↓)	39.152	2.3008	0.40
annealed at 400℃	0.00192 (↓)	39.200	2.2981	0.51
annealed at 600℃	0.00070 (↓)	39.170	2.3000	0.58

Table 3 Variation of lattice parameter of Al+10wt.%Ti alloy after annealing

(↑: increase, ↓: decrease)

	Δa of Al (111) (Å)	DO ₂₂ - Al ₃ Ti		ratio of normalized peak intensity of Al ₃ Ti/Al
		2θ	d ₁₀₃ (Å)	
mixed	0 (no change)	no peak		-
spex milled	0.00669 (↓)	no peak		-
annealed at 200℃	0.00570 (↓)	39.152	2.3000	-
annealed at 400℃	0.00200 (↓)	39.187	2.2999	0.45
annealed at 600℃	0.00060 (↓)	30.10	2.3032	0.58

알루미늄의 격자상수 값 ($a_0=4.0494\text{Å}$)보다 각각 0.00526, 0.00669 만큼 작아져서 밀링에 의하여 고용되었음을 보여 준다. 그러나 열처리 온도 200℃에서 두 경우 모두 밀링한 경우보다 격자상수가 증가함을 알 수 있다. 이러한 경향은 온도가 증가할수록 더욱 커졌다. 400℃에서 열처리후의 격자상수 변화값 (Δa)은 각각 0.00192, 0.00200으로 순수 알루미늄의 격자상수 값에 가까워지고 있다. 그러나 400℃에서도 Al 내에서 Ti의 확산계수 (D)가 매우 느려서 ($D_{482}=1.7\times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$)⁽¹⁹⁾, 고용되었던 Ti 원자가 모두 분해되어 나오지 못하므로, 원래 알루미늄의 격자상수와는 차이가 있다. 열처리온도가 600℃ 상승하면 고용되었던 Ti이 빠져나와 원료 분말의 격자상수 값과 거의 일치하였다. 이러한 결과들은 기계적 합금화 과정이 동력학 과정(kinetic process)이므로 이에 의한 고용현상은 합금화 분말의 초기원료, 밀링 방법과 장치, 밀링 시간에 따라 측정오차가 존재함을 고

려하더라도 원료분말을 Al+Al₃Ti을 사용한 경우나 Al+Ti을 사용한 경우도 마찬가지로 Ti 과고용 현상에 정량적인 해석이 가능함을 보여 준다.

4. 결 론

본 연구에서는 15시간 동안 스펙스 밀링(spex milling)하여 최종적으로 25v/o Al₃Ti을 갖도록 제조된 Al+Al₃Ti 및 Al+10wt.%Ti 합금화 시료들에 대한 Al 내에 Ti의 고용현상을 비교 분석코자 X-선 회절 시험을 통해 정량적인 분석을 시도하였다. Al과 Al₃Ti 혼합분말을 밀링하여 얻은 시료의 경우 Al₃Ti/Al의 표준화(normalization)된 피크의 비가 밀링후 57% 감소하였으며, 0.99wt.%에 해당하는 Ti이 Al에 고용되고, 나머지는 100~200nm 크기의 미세한 Al₃Ti 상으로 존재함이 확인되었다. Al+10wt.%Ti 합금의 시간에 따른 고용량을 조사한 결과 고용량은 1.24wt.%이었으며, 대부분은 나노

크기의 Ti 상으로 이루어져 있었다. 또한 열처리 결과 고용되었던 Ti이 열처리 온도가 상승함에 따라 빠져나와 600℃에서는 원료분말의 격자상수값에 도달하였다. 위의 열처리 결과는 원료분말을 Al+Al₃Ti을 사용한 경우나, Al+Ti을 사용한 경우 모두 격자상수 변화값을 측정함으로써 고용현상의 정량적인 해석이 가능함을 보여 준다.

참고문헌

1. P.H. Shingu, B. Huang, S.R. Nishihara and S. Nasu: Suppl. to Trans. JIM., 1983, vol.29, p.3.
2. B. Huang, N. Tokizane, K.N. Ishihara, P.H. Shingu and S. Nasu: J. Non-Cryst. Solids, 1990, vol.117~118, p.688.
3. R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw: J. Non-Cryst. Solids, 1985, vol.76, p.281.
4. P.Y. Lee and C.C. Koch: J. Non-Cryst. Solids, 1987, vol.95, p.88
5. I.H. Moon, J.H. Lee, K.M. Lee and Y.D. Kim: Scripta. Met., 1995, vol.32, p.63.
6. J.A. Hawk, K.R. Lawless and H.G.F. Wilsorf: Scripta. Met., 1989, vol.23, p.119.
7. W.E. Frazier, M.J. Koczak: Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, ed., Y.W. Kim, W.M. Griffith, TMS, Warrendale, PA, 1988, pp.573~601.
8. P.W. Sonawane, W. Krishnaswamy, A. Dutta and R. Sundaresan: Mat. Sci. Forum. 1992, vol.88~99, p.649.
9. H. Sugiyama, J. Kaneko and M. Sugamata: Mater. Sci. Forum, 1992, vol.88~90, p.361.
10. G. Cocco, I. Soletta, Phil. Mag., 1990, vol.B61, p.473.
11. S. Abbe, S. Saji and S. Hori: J. Japan. Inst. Metals, 1990, vol.8, p.895.
12. H.S. Kim, D.S. Suhr, G.H. Kim, D.W. Kum: J. Kor. Soc. for Heat treatment, 1996, vol.9, No.1, p.1.
13. G.H. Kim, H.S. Kim and D.W. Kum: Scripta. Met., 1996, vol.34, No.3, p.421.
14. G.K. Williamson and W.H. Hall: Acta Met., 1973, vol.21, p.61.
15. A. Tonejec and A. Bondfacic: Scripta Met., 1969, vol.3, p.145.
16. L.F. Mondolfo: "Aluminum Alloys, Structure and Properties", p.332, Butterworths, London (1976)
17. L.F. Mondolfo: ibid, p.343 (1976)
18. R.C. Dorward: Metall. Trans. A, 1990, vol.21A, Jan, p.255.
19. P.K. Amirchandni, R.C. Becc and K.A. Heck: "Light-Alloys for Aerospace Applications", ed. E.W. Lee, E.H. Chia and N.J. Kim, TMS, Pensylvania, 1989, pp.33~58.