

기계적 합금화한 Al-Ti 시료에서 미소상 피이크의 소멸현상과 Al₃Ti 형성에 관한 연구

김진곤 · 김혜성[†] · 김병희

밀양대학교 재료공학과

*충남대학교 재료공학과

The Study on Peak Disappearance of Minor Phase and Formation of Al₃Ti in Mechanically Alloyed Al-Ti Samples

Jin-Kon Kim, Hye-Sung Kim[†] and Byoung Hee Kim

The Dept. of Materials Engineering, Miryang National University, 1025-1, Naei-Dong, Miryang, Kyungnam, 627-702

*Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764

(2001년 11월 12일 받음, 2001년 11월 26일 최종수정본 받음)

Abstract The refining process and solubility of Ti in Al matrix during mechanical alloying (MA) were investigated by using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) as functions of alloy composition, milling time and ball to powder ratio (BPR). Mechanically alloyed samples were annealed for investigating their stability and the formation behavior of Al₃Ti in the temperature range from 200°C to 600°C. It is observed from present experimental that disappearance of Ti peaks in mechanically alloyed Al-10wt%Ti is not simply attributable to the dissolution of Ti into Al, but associated mainly with extreme refining and/or heavy straining of Ti particles. The annealing of the mechanically alloyed Al-Ti powders show differences in aluminide formation behavior when Ti content in Al is equal to or less than 10wt% and higher than 15wt%Ti. When Ti-content in Al is equal to or less than 10wt%, the MA powders transform directly to a global equilibrium state forming DO₂₂-type Al₃Ti above 400°C. In the Al-Ti samples with equal to or higher than 15wt%Ti, transitional phases of cubic Al₃Ti and tetragonal Al₄Ti₅ are formed above 400°C. They are stable only below 500°C, and, DO₂₂-type Al₃Ti becomes dominant aluminide at temperature higher than 600°C.

Key words : Mechanical alloying, Refining of Ti powder, Disappearance of XRD Peak, Thermal stability

1. 서 론

기계적 합금화에 대한 연구는 다음과 같은 두 가지 독특한 현상 때문에 주의를 끌고 있다. 첫 번째는 평형상태나 급냉응고법으로도 얻을 수 없는 수 배-수십 배의 높은 과 고용현상이 관찰되며, 두 번째는 합금화 단계에 따라 독특하고 원하는 물성을 나타 낼 수 있는 여러 가지 준안정상과 비정질상이 합금화 중에 형성될 수 있기 때문이다.^{1~3)} 따라서 기계적 합금화법을 이용하여 과포정 Al-Ti 합금을 제조하면 평형 고용도 이상의 Ti가 Al 내에 고용되고, 열처리 에 의해 미세하고 안정한 Al₃Ti가 재료 내부에 균일하게 형성되어 열간에서 타 합금보다 기계적 성질이 높은 in-situ 복합재료를 제조할 수 있는 가능성이 크다고 판단된다. 위와 같은 양호한 기계적 특성을 갖는 고온용 과포정 Al-Ti 신 합금 개발을 위해서는 합금 제조공정의 기본현상에 대한 이해와 적절한 응용이 필요하다. 지금까지의 기계적 합금화에 의한 과포정 Al-Ti 합금에 관한 대부분의 연구는 합금화기구, 합금화 공정제어제의 영향, 미세조직의 제어, 그리

고 첨가원소가 기계적 특성에 미치는 영향 등의 관찰에 주력해 왔으나 합금화 공정 중에 나타나는 Ti의 과고용에 대한 연구는 미비하여 현상학적 보고 외에 고용도의 정량화 및 미세화 과정 등에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 못하였다. 또한, 합금화 분말의 어닐링 시험 등을 통한 반응 생성물인 Al₃Ti의 형성기구 및 열안정성에 대한 연구도 체계적으로 이루어지지 않은 실정이다. 최근 전자현미경 분석 기법의 다양화와 고기능 화에도 불구하고 입자의 미세화 거동 및 고용현상 등의 해석은 일반적으로 XRD 회절 피이크에 거의 의존한다. 이러한 이유는 합금화에 따라 기지상 뿐만 아니라 미소상이 수십~수 nm 크기로 미세해지고 혼합상을 형성하기 때문으로서, 용해방법을 이용하여 기지상을 제거하지 않으면, 미소상의 밀링시간에 따른 미세화 과정 및 고용현상 등의 정확한 해석이 어렵기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 화학적 용해방법을 이용하여 기지상을 제거하고 미소상 원자를 채취한 후 전자현미경(TEM)을 이용하여 미소상의 Al-10wt%Ti 합금 시료의 밀링시간에 따른 미소상의 미세화 과정을 관찰하여 입자 미세화 거동 및

[†] E-mail: hsk4385@arang.miryang.ac.kr

고용현상을 해석하고자 하였다. 합금 시에 관계되는 여러 가지 합금화 인자의 영향 (볼과 분말의 비, 밀링시간) 등을 달리하여 유입되는 에너지 변화에 따른 결정격자 및 격자변형량을 측정함으로써 2 원계 Al-Ti 합금의 고용현상을 이해하고자 하였다. 아울러 합금화 분말의 어닐링시험 등을 통하여 반응생성물인 Al_3Ti 의 형성 과정에 대해 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 기계적 합금화

기계적 합금화의 초기 원료로 순도 99.9%, 입도 분포가 $45 \sim 75 \mu m$ 인 창성 사의 Al 분말과 순도 99.9%, 분말크기가 $45 \mu m$ 이하인 세락 사의 Ti 분말을 사용하였다. 기계적 합금화 장치로는 SPEX사의 믹서/밀 (SPEX 8000)을 사용하였고, $2.25'' \times 3''$ 크기의 스테인레스 304 재질로 만든 합금화 용기에 볼과 분말의 장입비를 5:1, 10:1, 20:1 등으로 달리하여 시험하였다. 사용한 볼은 스테인레스 볼로 직경이 10ϕ 볼을 사용하였으며 분말의 최대 장입량은 3 ml로 하였다. 합금화 하기전 용기내벽을 해당 조성의 물질로 1 시간동안 밀링을 행하여 코팅한 후, 메틸 알코올로 세척하여 용기의 구성원소인 Fe 등이 합금화 분말에 혼입되는 것을 최대한 방지하였다. 원료간의 과잉압접을 방지하고, 효과적인 합금화를 위하여 공정제어제로 장입원료의 1wt%의 스테아릭 산을 첨가하였다.

2.2. 합금화 분말의 분석방법과 미세구조 관찰

기계적 합금화 시료의 X-선 회절패턴은 40kV, 20mA의 조건으로 얻어졌으며, 흑연 mono-chrometer를 사용하여 단계별 주사 (step scan) 방식과 연속주사 (continuous scan) 방법으로 얻었다. 연속주사는 $20 \sim 90^\circ$ 주사범위에서 $4^\circ/\text{min}$ 의 속도로 기록하였고, 단계별 주사의 주사범위는 $27 \sim 48.5^\circ$ 로 매 0.04° 마다 20초 동안의 X-선 회절 강도를 기록하였다. 볼과 분말의 장입비 변화에 따른 결정립 크기 및 격자 변형량의 측정은 연속주사 방식의 스펙트럼으로, Ti 고용에 따른 Al 격자상수 변화의 측정은 단계별 주사 방식의 스펙트럼을 사용하였는데 분석방법은 전보⁴⁾에 자세히 제시하였다. 기계적 합금화된 분말시료의 미세구조 및 과고용 현상을 관찰하기 위해 사용한 전자현미경은 에너지 분산 X-선 분광기가 부착된 Philips CM 30 TEM이며, 사용한 가속전압은 200 kV이었다. 분말의 합금화 시간에 따른 입자미세화 과정 및 과고용도를 확인하기 위해 화학적 용해 방법을 사용하였다. HCl 50ml, HNO_3 25ml, $CuCl_2$ 1gr, H_2O 150ml의 에칭용액 속에서 분말 내에 있는 Al을 모두 녹여낸 다음, 용액 내에 잔존해 있는 부유물을 탄소 지지 막으로 추출하여 TEM으로 관찰하였다.

2.3. 어닐링에 의한 분석

과 고용된 Ti의 석출거동 및 미세하게 존재하는 Ti상의 온도에 따른 반응거동을 해당온도에서 어닐링 처리하여 조사하였다. 어닐링 시험은 시료를 10^{-2} torr로 진공 밀봉하여 $200 \sim 600^\circ C$ 온도에서 5시간동안 어닐링 한 후 수냉하여 상변화 및 각 상의 열 안정성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자미세화 과정

입자의 크기가 XRD 측정한계에 미치는 영향을 보다 직접적으로 알아보기 위해 볼/분말 비(BPR, ball to powder ratio) = 5:1에서 Al-10wt% Ti 합금화 시료의 Al 기지 상을 화학적 용해방법으로 용해한 후 밀링시간에 따라 Ti 입자가 미세화 되는 과정을 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 1(a) ~ (f)에 나타내었다. Fig. 1(f)는 Ti 입자들의 EDS 결과이다. 미소상 Ti 입자들은 밀링초기 (210분)부터 심하게 변형을 받아서 불규칙한 입자 형태를 가지고 있으며, 밀링 전의 평균입자 크기($25 \mu m$)에 비해 매우 작은 크기로 분쇄되었다. Ti 입자들의 미세화는 초기단계부터 빠르게 진행되고, 합금화 시간이 길어짐에 따라서 서서히 진행되는 경향을 나타낸다. 밀링시간이 450분이 되면 Ti 입자의 평균크기는 60nm까지 미세화 되고, 570분이 경과하면 20~30nm 크기까지 미세화 되지만, 그 이상의 밀링 시간에서는 입자크기가 거의 변화되지 않는다. Fig. 2(a), (b)는 Al-10wt%Ti 합금을 각각 450, 900분 동안 기계적 합금화 한 후 TEM 관찰 한 결과이다. Fig. 2(a)에는 연성이 있는 Al 기지 상이 심하게 변형되어 가늘고 길게 퍼져 있는 반면, Fig. 2(b)에는 미세하고 균일한 입자들의 콘트라스트가 관찰된다. 위의 결과들에 의하면, 연성이 큰 분말 (Al)과 연성이 비교적 적은 분말 (Ti)이 혼합되어 있는 계를 합금화 할 때, 연성이 적은 Ti 분말이 먼저 미세하게 절단되어서 분산됨으로써 Al 기지의 미세화를 촉진시킨다는 것을 암시하고 있다. 위에서 관찰된 입자미세화 경향은 Fig. 3에서 Al-10wt%Ti 합금시료의 밀링시간에 따른 회절강도 변화 경향과 일치하는 것으로, 밀링 초기단계 (210분)에는 회절 피이크가 강하게 관찰되지만, 합금화 시간이 길어짐에 따라 Ti로부터의 회절 피이크가 감소하여 밀링이 진행되어 정상상태에 도달하면 회절 피이크가 관찰되지 않을 수 있음을 암시한다.

3.2. 기계적 합금화 시 회절 피이크의 소멸에 영향을 미치는 인자 고찰

지금까지의 연구보고에 의하면 기계적 합금화 시 Al에 Ti가 고용되는 현상은 다음과 같은 두 가지 측면에서 고찰할 수 있다. 하나는 X-선 회절 패턴에서 미소상 Ti 피이크의 소멸현상이고, 다른 하나는 밀링에 따른 Al의 격자상수 감소 현상이다. 본 연구에서는 기계적 합금화 시의 여러 가지 실험조건 중에서, 합금조성, 합금화 시간 및 볼/분말의 비(BPR)를 변화시켜 유입되는 에너지 변화에 따른 결정격자 및 격자변형량을 측정함으로써 2 원계 Al-Ti 합금의 고용현상을 이해하고자 하였다.

3.2.1. MA 시간의 영향

Fig. 3(a)는 Al-10wt%Ti 합금의 기계적 합금화 시간에 의한 X-선 회절 피이크의 변화를 보여주는 것이다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 $2\theta = 40^\circ$ 의 부근에 Al{111}의 피이크가 존재한다. 합금화 초기 (210분)에 Ti{011}, $2\theta = 35^\circ$ 부근에 Ti{010}, $2\theta = 38^\circ$ 부근에는 Al{111}의 피

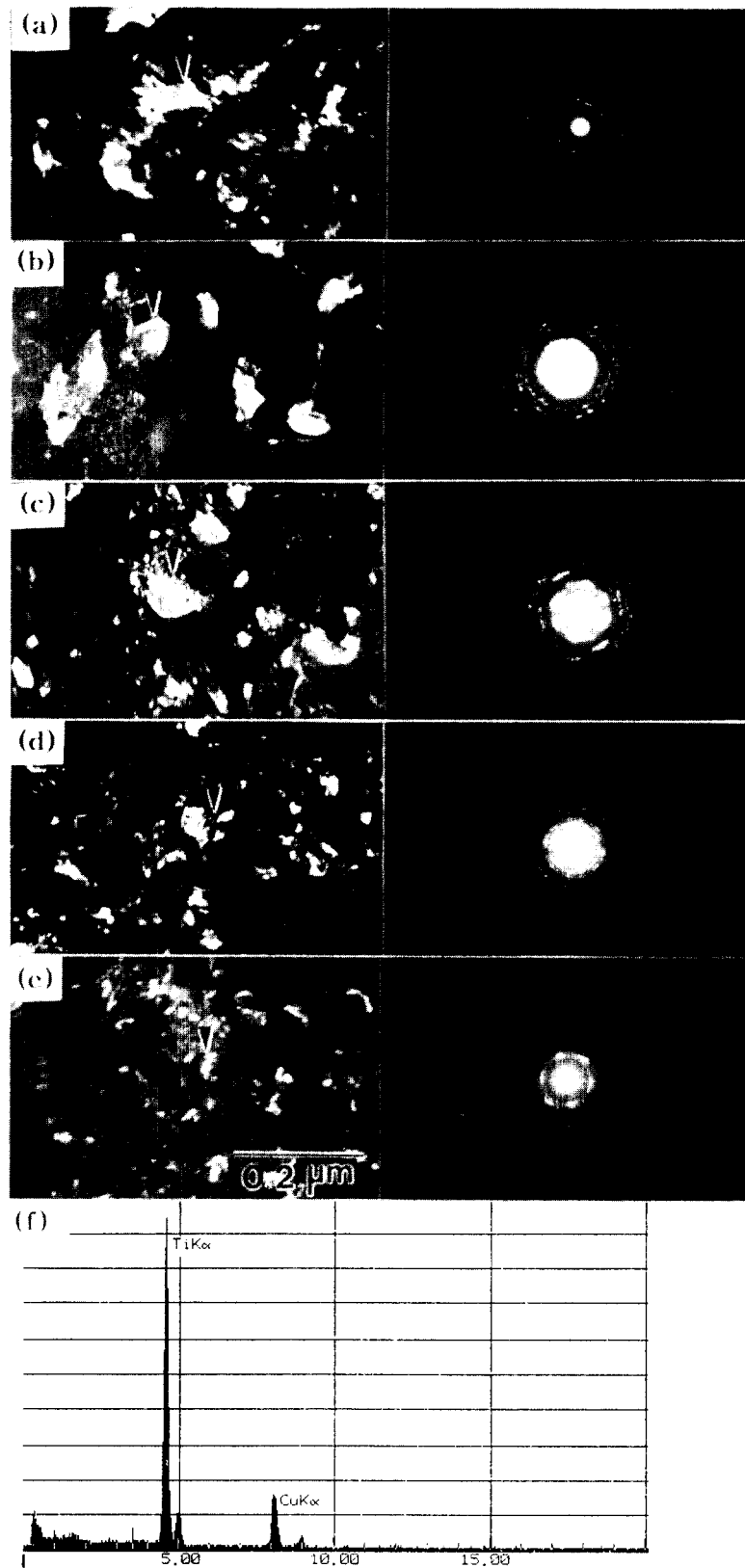


Fig. 1. TEM dark field images with diffraction pattern showing Ti particles extracted from mechanically alloyed Al-10wt%Ti as a function of milling time (a) 210min, (b) 330min, (c) 450 min, (d) 570min (e) 900min, (f) EDS result from the sample corresponding to Fig. 1(e).

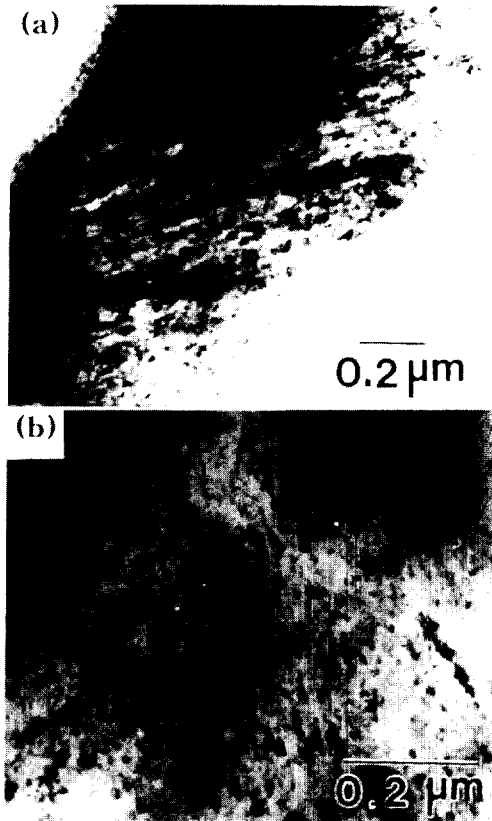


Fig. 2. TEM Images of mechanically alloyed Al-10wt%Ti for (a) 450min and (b) 900min.

이크가 존재한다. 합금화 초기단계 (210분) 부터 Ti(011)의 회절강도가 감소하기 시작하여 900분 후에는 완전히 소멸하는 것을 관찰할 수 있다. 더 오랜 시간동안 합금화가 진행되어도 Al(111)과 Al(200) 피이크 이외의 Al₃Ti와 같은 금속간화합물의 피이크는 관찰되지 않았다. 또한, Al의 회절 피이크는 합금화 시간이 증가함에 따라 피이크의 브로드닝이 크게 증가하였다. 합금화 시간에 따른 Al(111)과 Ti(011) 회절 피이크의 강도비 ($I_{Ti(011)}/I_{Al(111)}$)의 변화를 Fig. 3(b)에 표시하였다. 600분까지는 $I_{Ti(011)}/I_{Al(111)}$ 의 변화는 관찰되지 않지만, 900분이 경과되면 회절강도비가 0이 됨이 관찰된다. 합금화에 의한 미소상 피이크의 소멸현상을 고용에 의한 것으로 가정하면, Al-10wt%Ti에서 600분 이상부터 합금화에 의한 고용이 시작되고, 900분이 경과하면 Ti이 Al 기지 내에 모두 고용된 것으로 해석할 수 있다. 그러나 X-선 회절결과 (Fig. 3)와 Ti 입자의 미세화과정 (Fig. 1)을 비교하면 합금화에 의한 X-선 회절 피이크의 소멸현상은 미소상 Ti가 Al 내로의 고용된 결과로서 해석하기 어렵다. 특히, BPR=5:1의 경우 밀링시간이 450분 경과되어 Ti 입자의 크기가 60nm 크기로 미세화되어도 $I_{Ti(011)}/I_{Al(111)}$ 는 변화하지 않다가 밀링시간이 900분 이상 경과되어 Ti 입자 크기가 20~30nm로 미세해지면 미소상 Ti의 회절 피이크가 완전히 소멸한다. 위의 결과들로부터 미소상 Ti 피이크의 소멸현상은 Ti가 Al 기지 내에 완전히 고용된 결과로 해석하기보다는 Ti 입자의 미세화에

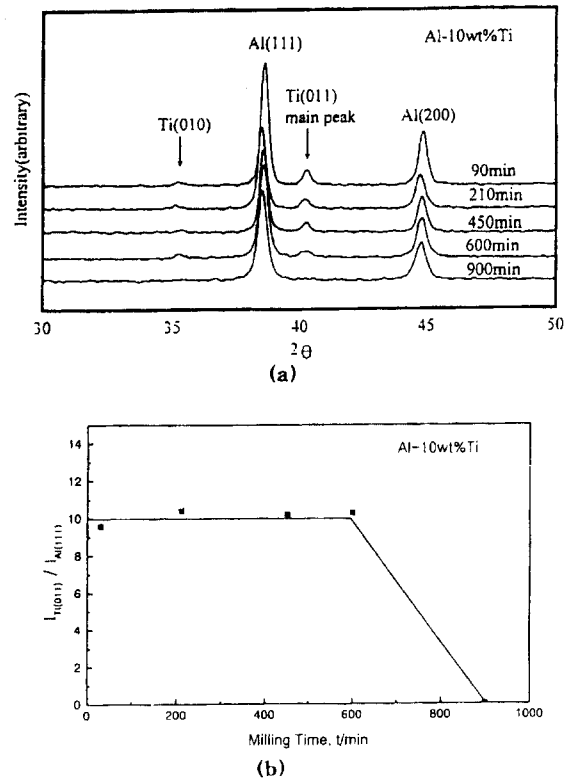


Fig. 3. (a) XRD patterns from mechanically alloyed Al-10wt%Ti as a function of milling time. (b) Variation of relative peak intensity of Ti(011) to Al(111) with milling time for Al-10wt%Ti

Table 1. Effect of particle size on the detection limit of Ti in Al

Ti 분말크기(μm)	밀링시간(min)	측정한계 (wt%)
26~38	0	2
0.5~2	450	12

기인한 것을 암시한다. 미소상의 X-선에 의한 검출한계를 알아보기 위해서 Al과 Ti의 미소분말 3 종류를 서로 혼합하여 X-선 회절 피이크를 조사하여 보았다. 그 결과, Ti 분말의 평균 크기가 25μm 정도일 경우 2wt% 이상의 Ti를 첨가하면 X-선 회절 패턴에서 Ti의 피이크가 관찰되는데 비하여 분말의 크기가 0.5~2μm로 작아지면 Ti의 측정한계가 12wt%로 증가하였다 (Table 1 참조). 따라서 Fig. 3의 Al-10wt%Ti 합금으로부터 미소상 Ti 피이크의 소멸 현상은 Ti이 Al 기지 내에 고용되고 남은 미 고용된 Ti이 검출 한 계치 이하로 감소하던지 또는 합금화 과정 중에 대부분의 Ti 입자가 미세화 되고 심한 스트레인을 받아 브로드닝이 일어나기 때문으로 판단된다.

3.2.2. 합금조성의 영향

Fig. 4는 900분 동안 기계적 합금화 한 Al-2~20wt%Ti의 X-선 회절 스펙트럼을 보여주는 것이다. 위의 스펙트럼을 분석 해 보면 합금화 공정 중에 Al-Ti 금속간 화합물이 형성되지 않았으며, 모든 스펙트럼에서 Ti{110} 주 피

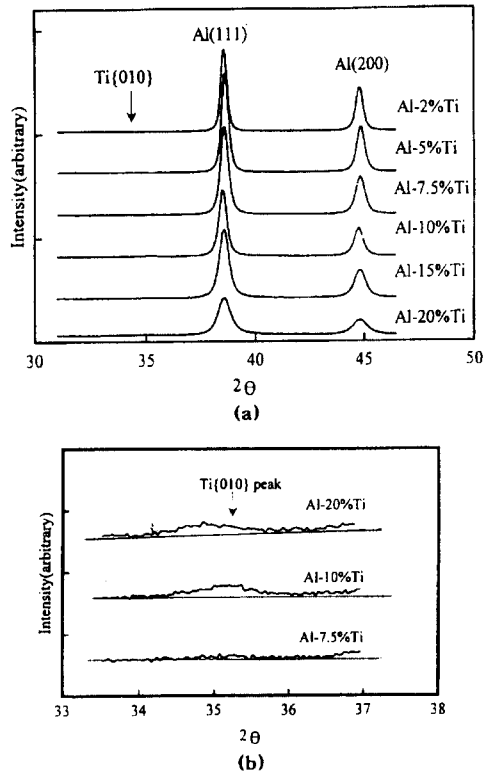


Fig. 4. (a) XRD patterns from mechanically alloyed Al-(2~20wt%Ti) for 900min, and (b) enlarged intensity around $2\theta=35^\circ$ for Al-7.5wt%Ti, Al-10wt%Ti, and Al-20wt% Ti

이크가 사라짐을 보여준다. 위와 같은 피이크의 소멸현상은 일반적으로 고용화의 증거로, 즉, Ti가 Al 기지 내에 고용된 것으로 해석되어 왔다. 그러나 본 스펙트럼을 자세히 관찰 해 보면 공정시간(900분) 동안 밀링 된 모든 Al-Ti 시료의 경우 Ti{011} 주 피이크는 완전히 소멸된 반면 Ti 함량이 7.5wt% 이상의 합금화 시편에서 $2\theta=34.0\sim 36.5^\circ$ 의 위치에 매우 넓은 피이크가 존재함이 확인된다. 위의 피이크는 알려진 Ti{010}상의 회절 피이크와 정확하게 일치하지 않는다. 이 회절 피이크의 원인은 현재로서는 명백하게 설명하기 어렵지만 합금화 시 미세화 된 Ti가 심하게 변형을 받아서 비정질화 되었던가 밀링하는 과정 중에 Ti에 O, N, Al 등의 원소에 의해 격자구조가 변한 새로운 비평형 상으로 추정된다. 이와 같은 사실들은 피이크의 소멸현상으로부터 고용도를 해석하는데 한계가 있음을 보여주는 예이다.

3.2.3. 볼과 분말의 장입비(ball to powder ratio, BPR)의 영향

볼과 분말의 장입비의 변화는 용기 내에 유입되는 에너지와 관계되므로 밀링시간과 더불어 중요한 합금화 공정변수이다. Fig. 5는 합금화 시간에 따른 X-선 회절 패턴의 변화를 볼/분말의 장입비를 변화하면서 측정된 결과이다. Fig. 5(a)는 BPR=5:1, (b)는 BPR=10:1, (c)는 BPR=20:1의 경우이다. 위의 결과를 살펴보면, Ti{011}과 Ti{010}의 위치에 존재하는 미소상 피이크의 회절강도 크기

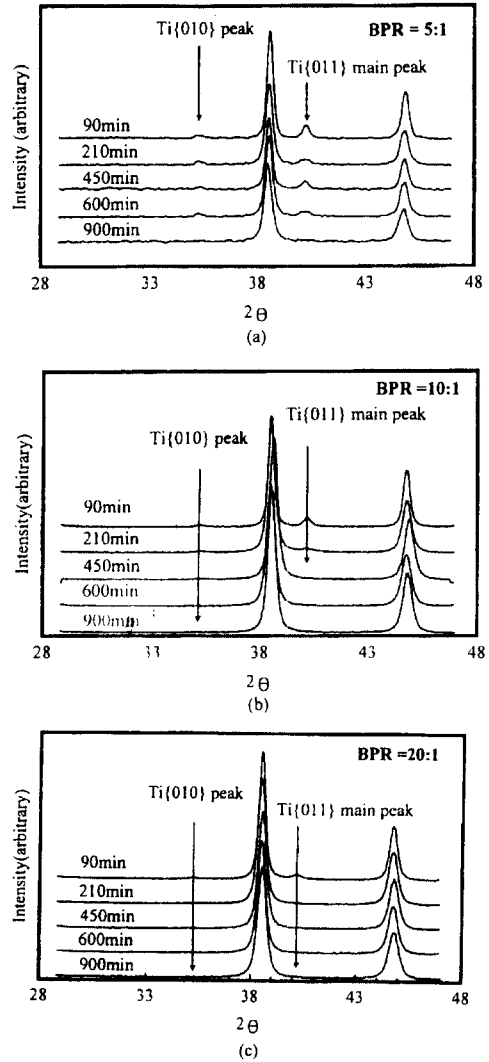


Fig. 5. Effect of ball to powder ratio on XRD pattern for mechanically alloyed Al-10wt% Ti; (a) BPR=5:1, (b) BPR=10:1, (c) BPR=20:1

가 볼과 분말의 장입비가 증가할수록 더욱 빠른 시간 내에 소멸됨이 관찰되었다. 위에서 관찰된 피이크의 소멸현상을 Ti의 Al 내에 고용현상으로 해석하면 볼/분말의 장입비가 커짐에 따라서 고용량도 크게 증가할 것으로 판단된다. 따라서 볼/분말의 장입비가 각각 5:1, 10:1, 20:1에서 900분 동안 밀링한 Al-10wt%Ti의 격자상수를 측정함으로써 피이크의 소멸현상과 고용량 사이의 관계를 조사하였다. 평형상태에 의하면 Al 내 Ti의 고용도는 매우 작아서 Ti 첨가에 따른 Al의 격자상수 변화는 급냉용고에 의한 Al-Ti 과포정체로부터 조사되고 있다. 여러 가지 보고들 중에서 Falkenhagen과 Hofmann⁵⁾ 및 Tonejec과 Bondfacic⁶⁾의 결과는 서로 잘 일치하고, 특히 격자상수 측정 시 제 2상인 Al₃Ti의 정출이 일어나지 않는 조성범위에서 격자상수 변화를 보고하고 있다. Al의 격자상수는 0.39wt% 이하의 조성 범위에서는 1 wt%Ti 당 0.0054Å 씩 직선적으로 감소한다. 따라서 본 연구의 고용도 계산에는 Falkenhagen의 실

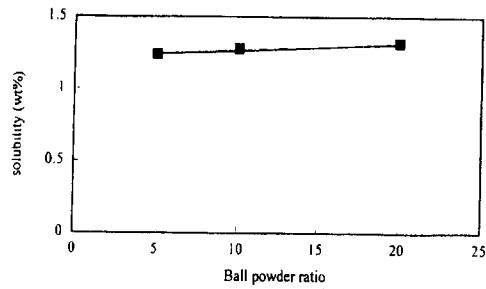
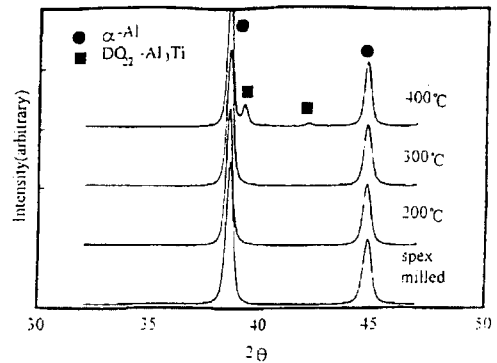


Fig. 6. Solubility of Ti in Al solid solution of mechanically alloyed Al-10wt%Ti as a function of BPR

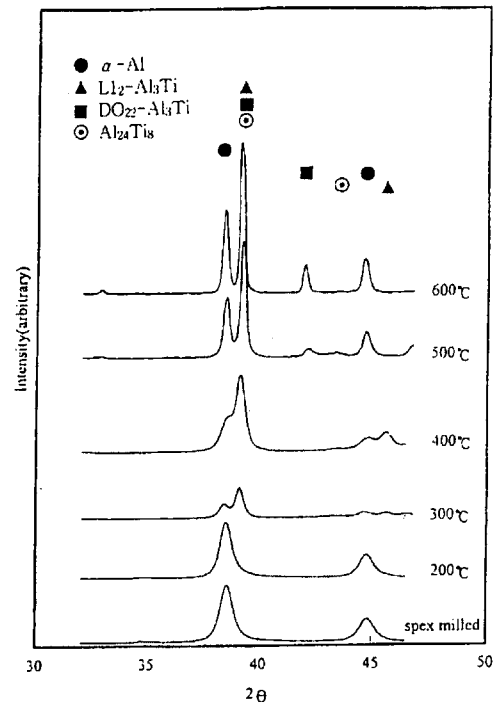
험결과를 과포정 영역으로 외삽 하여 합금조성의 변화에 따른 격자상수 변화에 의한 고용량을 계산하였다. 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 미소상 Ti의 회절 피이크의 소멸현상이 Al 내에 Ti의 고용의 결과로 해석한다면 가장 짧은 시간의 합금화로부터 Ti의 회절 피이크가 소멸한 볼/분말 장입비가 20:1인 시료에서는 고용량이 최대가 될 것으로 예상되나 실제 고용량은 BPR에 거의 의존하지 않았다. BPR의 변화에도 불구하고 측정된 격자상수로부터 계산된 고용량은 약 1% 내외이었다. 즉, 대부분의 Ti은 미세 입자로서 Al 기지 내에 분포하고 있음을 의미한다. 이상의 결과를 종합해 보면, 합금화에 의한 미소상 Ti의 회절 피이크의 소멸현상은 Al 기지 내에 Ti 고용효과에 의한 것이 아니라 입자의 미세화와 밀링과정 중에 도입된 스트레인에 기인한 것으로 해석된다.

3.3. 과포정 MA Al-Ti 시편의 어닐링 거동

과포정 Al-Ti 합금분말을 열처리하면, Ti 함량이 적은 영역 (<10wt%Ti)과 Ti 함량이 적은 영역 (>10wt%Ti)에서 알루미늄이드 형성거동에 차이가 발견된다. 그림 7은 Ti 함량이 적은 Al-5wt%과 Ti 함량이 비교적 큰 Al-20wt%Ti 시편의 열처리온도에 따른 Al_3Ti 형성거동을 비교해 본 것이다. (a)의 MA 5wt%Ti 시편에서는 300°C의 어닐링 온도까지는 어떤 새로운 상이 형성되지 않고, Al 피이크의 위치만 약간 저각으로 변화였다. Al 피이크가 저각으로 변한 것은 Al(Ti) 고용체로부터 열처리에 의해 Ti이 분해되고 있음을 보여주는 것이다. 즉, Ti이 알루미늄에 고용되면 Al의 격자상수가 감소하기 때문에 Al의 피이크가 저각으로 이동하는 것은 Ti 함량이 감소함을 의미한다. 어닐링 온도가 400°C 이상이 되면 평형상 DO_{22} -형태의 Al_3Ti 가 석출된다. 평형상 Al_3Ti 의 재석출 거동은 과고용된 RSP 합금 분말의 어닐링처리에서도 관찰되며, 평형상태도로부터 쉽게 해석이 가능하다. 반면에 그림 7 (b)의 MA Al-20wt% Ti 시편은 (a)의 MA Al-5wt%Ti 시편과 차이를 보여준다. 열처리결과를 더 높은 온도에서 평형상태로 변태되기 전에 2가지 형태의 전이상(transient phase)이 형성됨을 보여준다. 발견된 전이상에서 입방정 $L1_2-Al_3Ti$ 은 300°C에서 형성되어 400°C까지 안정하게 유지되었으며, 열처리온도가 더욱 높아져 500°C 이상이 되면 안정상 형태로 변태 되었다. 400°C에서 형성된 전이상의 피이크



(a)



(b)

Fig. 7. XRD spectra showing the formation of intermetallic Al_3Ti phase upon annealing in (a) Al-5wt%Ti, and (b) Al-20wt%Ti milled for 900min.

위치는 $Al_{24}Ti_{13}$ 로 확인되었다. 새로운 상의 결정구조는 정방정이고, DO_{22} -형태의 Al_3Ti 와 c/a 비가 다른 규칙 초격자로 알려진 저온상이다.⁷⁾ $Al_{24}Ti_{13}$ 피이크는 400-500°C에서 관찰되며, 600°C 이상이 되면 고온 안정상인 DO_{22} -형태의 상으로 변태 하였다. 어닐링처리를 통해 관찰되는 흥미로운 사실은 MA Al-20wt%Ti 합금화 분말로부터 입방정 $L1_2-Al_3Ti$ 가 형성될 때, Al 피이크가 오히려 고각으로 이동한다는 것이다. 피이크가 고각으로 이동한다는 것은 Al에 Ti이 고용되면 피이크가 고각으로 이동하고, 이를 열처리하면, Ti이 분해되어 저각으로 이동되는 것을 감안할 때, Ti의 함량이 적은 5wt%의 시료와 다른 거동을 보여준다. 위의 원인은 Al 기지와 40% 이상의 높은 부피분율을 갖는

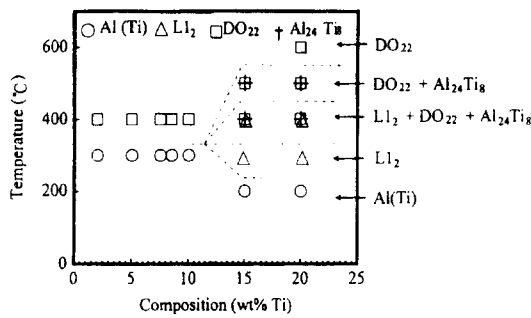


Fig. 8. Thermal stability of MA Al(Ti) specimen as a function of Ti content.

2차상 Al₃Ti의 열팽창 계수 차이에 의한 압축응력과 격자 상수에 영향을 미치는 O, N 등의 혼입을 들 수 있다. 현재의 연구에서는 두 가지 영향이 복합적인 것으로 여겨진다. 이에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 기계적 합금화 된 Al-Ti 합금분말의 합금조성에 따른 어닐링 거동을 요약한 결과를 그림 8에 나타내었다. Al 내에 Ti 함량이 10wt% 이하일 때는 400°C 이상의 온도가 되면, MA Al-Ti 합금은 평형상태로 직접변태하며, Ti 함량이 15wt% 이상일 때, 입방정 Al₃Ti가 300°C에서 형성되고, 400°C 이상이 되면 정방정 Al₂₄Ti₈ 전이상도 관찰되었다. 전이상은 각각 400~500°C까지 열안정성을 유지하였으며, 600°C 이상의 고온이 되면 평형상 DO₂₂-형태의 Al₃Ti 상으로 변태하였다.

4. 결 론

- 1) 기계적 합금화 중에 금속간 화합물의 생성은 관찰되지 않았다.
- 2) 미소상 Ti 피이크의 소멸현상은 밀링시간, 합금조성, 볼/분말의 비에 영향을 받으며, 볼/분말의 비가 커짐에 따라 빠른 시간 내에 소멸한다.

3) 합금조성, 합금화시간 및 볼/분말의 비를 변화시켜도 Al 중에 Ti의 고용량은 변화하지 않았으며, Al-10wt%Ti의 경우에는 약 1wt% 내외이었다.

4) MA에 의해 미소상 Ti의 회절피이크가 소멸한 합금의 Al 기지를 화학적 용해법으로 제거한 후, TEM 암시야상을 관찰한 결과 20nm 이하의 미세한 Ti 입자가 관찰되었다.

5) 미소상 Ti 회절 피이크의 소멸현상은 Al 내에 미소상 Ti의 고용효과보다는 입자미세화와 높은 스트레인에 기인한 것으로 해석된다.

6) Al 내에 Ti 함량이 10wt% 이하일 때는 400°C 이상의 온도가 되면, MA Al-Ti 합금은 평형상태로 직접변태하며, Ti 함량이 15wt% 이상일 때, 입방정 Al₃Ti가 300°C에서 형성되고, 400°C 이상이 되면 정방정 Al₂₄Ti₈ 전이상도 관찰되었다. 전이상은 각각 400~500°C까지 열안정성을 유지하였다.

참 고 문 헌

1. R.B. Schwarz and W.L. Jonson, Appl. Phys. Lett., **49**, 146 (1973).
2. R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw, J. Non-Crystalline Solids, **76**, 281 (1985).
3. P.Y. Lee, C.C. Koch, J. Non-Cryst. Solids, **94**, 88 (1987).
4. G.H. Kim, H.S. Kim and D.W. Kum, Scripta Met., **34** (3), 421 (1996).
5. G. Falkenhagen and W. Hofmann, Z. Metallkunde, **43**, 66 (1952).
6. A. Tonejec and Bondfacic, Scripata Met., **3**, 145 (1969).
7. F.J.J. Van Loo and G.D. Rieck, Acta Met., **21**, 61 (1973).