

기계적 합금화 방법에 의해 제조된 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 열적 안정성에 미치는 Mn의 첨가 영향에 관한 연구

최재웅 · 박종범 · 강성군
한양대학교 공과대학 재료공학부

A Study on the Thermal Stability of $L1_2$ Al_3Ti Intermetallic Compounds Fabricated by Mechanical Alloying with Mn additions

Jae-Woong Choi, Jong-Beom Park and Sung-Goon Kang

Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(2001년 3월 7일 받음, 2001년 3월 31일 최종수정본 받음)

초 록 고온구조용 재료로의 사용이 기대되는 Al_3Ti 금속간 화합물의 연성 향상을 위한 목적으로 기계적 합금화를 통한 cubic $L1_2$ 구조의 생성거동과 Mn의 첨가 영향을 조사하였다. Al-8Mn-25Ti 조성에서 20시간의 기계적 합금화를 통해 약 10nm 사이즈의 grain을 갖는 nanocrystalline cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물이 제조되었다. Mn이 첨가된 3원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물은 2원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물에서 보이는 $L1_2$ 구조에서 $D0_{23}$ 구조나 $D0_{22}$ 구조로의 상변태가 발생하지 않았으며 Mn의 첨가로 인해 $L1_2$ 구조는 1200°C까지 안정함을 보였다.

Abstract For the purpose of improving ductility of Al_3Ti intermetallic compound has potential to industrial application, we investigated formation behavior of cubic $L1_2$ structure and effect of Mn addition. Nanocrystalline cubic $L1_2$ Al_3Ti intermetallic compound, has 10nm size of grain, was fabricated by mechanical alloying for 20hr at the composition of Al-8Mn-25Ti. Ternary cubic $L1_2$ Al_3Ti , added Mn, did not showed phase transformation from $L1_2$ to $D0_{23}$ or $D0_{22}$ unlike binary cubic $L1_2$ Al_3Ti and maintained $L1_2$ structure.

Key words : $L1_2$ Al_3Ti , nanocrystalline, mechanical alloying

1. 서 론

Al_3Ti 금속간 화합물은 trialuminide 중에서도 상대적으로 낮은 밀도 (3.3gcm^{-3})를 가지면서도 높은 용점과, creep 저항성, 고온 강도^{1,2)}, 우수한 고온 내산화성을 보여 경량 고온 구조용 재료로서 이용이 기대되고 있으나, 적은 슬립계를 갖는 $D0_{22}$ 구조에 의해 상온 취성을 나타내므로 공업 제품으로의 응용이 제한 받고 있다.³⁾

이와 같은 Al_3Ti 금속간 화합물의 문제점을 개선하기 위해 Cr, Ni, Fe, Mn, Cu 등의 제 3원소를 첨가하여 tetragonal $D0_{22}$ 구조를 cubic $L1_2$ 구조로 변화시킴으로써 경도 감소와 향상된 압축 강도를 나타냈다고 보고되고 있다⁴⁻⁶⁾. Al-Ti 계의 경우 Al의 잉여 전자가 Ti으로 전이되면서 안정한 $D0_{22}$ 구조가 형성되는 것으로 보고되고 있는데, Al-25Ti 조성에서 기계적 합금화를 통하여 약 450°C까지 안정한 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물을 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 또한 천이 금속(Cr, Ni, Fe, Mn, Cu 등)을 약 4~12at.%까지 Al을 대체해서 첨가할 경우 용융법을 이용해서 안정한 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물을 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 이 때 첨가된 천이 금속은 격자내 Al site에 치환형 원자로 결정구조를 이루어 Al에서 Ti으로 전이되는 전자를 첨가된 천이 금속이 흡수함으로써 cubic $L1_2$ 구조

가 형성되는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 그러나 제 3원소를 첨가하여 주조 방법으로 제조한 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 경우 합금 원소의 편석, 조대한 dendrite 구조, Al 원소의 잔류 등의 문제가 있으며, 연성 향상 효과도 실용화에 이르는 부족하다고 보고되고 있다.

그리하여 본 연구에서는 Al-8at.%Mn-25at.%Ti 혼합 분말을 기계적 합금화 방법을 이용하여 안정한 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 제조에 관하여 조사하였으며, 합금 분말의 미세구조 및 cubic $L1_2$ 구조의 열적 안정성을 평가하였다.

2. 실험 방법

45 μm 이하의 입자 크기를 갖는 Al(순도 99.3%), Ti(순도 99%)와 Mn(순도 99%)을 원자비로 Al-8Mn-25Ti 조성으로 혼합한 후 hardened steel ball과 vial을 grinding media로 사용하여 SPEX 8000D Mixer Mill에서 기계적 합금화를 실시하였다. 이 때 볼 대 분말의 중량 비율은 4:1이었고, 혼합 분말과 볼의 장입은 대기중의 산소에 의한 오염을 방지하기 위해 Ar 가스로 충전된 glove box내에서 이루어졌다. 기계적 합금화 과정에서 발생하는 분말의 과잉 압접 방지를 위한 공정 제어제(Process Control Agent, PCA)로는 stearic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)

를 초기 혼합 분말에 대해 0.5wt.% 첨가하였다.

기계적 합금화에 의해 얻어진 합금 분말은 X-ray 회절 분석(X-ray Diffractometry, 이하 XRD), 주사 전자 현미경 분석(Scanning Electron Microscopy, 이하 SEM), 투과 전자 현미경 분석(Transmission Electron Microscopy, 이하 TEM)을 통하여 상변화 거동 및 미세 조직을 관찰하였으며, 합금 분말의 열적 안정성 평가를 위해 열중량 시차 분석(Differential Thermal Analysis, 이하 DTA)을 실시하였다. 이 때 승온 속도는 20°C/min이었으며 Ar 분위기였다. 그 후 열중량 시차 분석과 동일한 분위기에서의 등온 열처리를 통해 상변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 삼원계 L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물의 제조

그림 1은 Mn 첨가에 따른 기계적 합금화 거동의 변화를 비교하기 위해 실시한 Al-25Ti 이원계의 XRD 관찰 결과이며 그림 2는 Al-8Mn-25Ti 혼합 분말의 기계적 합금화 시간에 따른 XRD 관찰 결과이다. 그리고 2원계와 3원계의 기계적 합금화는 동일한 조건하에서 수행되었다. 그림 1을 관찰해 보면 기계적 합금화 시간이 증가함에 따라 원료 분말인 Al과 Ti의 원소 peak의 intensity는 점차 감소되다가 공정 7시간에 도달했을 때 cubic L1₂ Al₃Ti 금속간 화

합물에 해당하는 peak이 관찰되었다. 그림 2의 삼원계 합금화 과정을 관찰해 보면 5시간 기계적 합금화한 경우 아직 합금화가 완료되지 않아 Al, Mn, Ti 원료분말이 원소 형태로 잔류하는 것을 관찰할 수 있었다. 기계적 합금화를 10시간으로 증가시킨 경우 Al과 Ti의 원소 peak는 사라졌으며 cubic L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물과 Mn 원소의 peak만이 검출되었으며, 15시간까지 밀링 시간을 증가시켰을 때는 cubic L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물만이 검출되었다. Mabuchi et al.⁸⁾의 연구에 의하면 Al-8Mn-25Ti 조성의 혼합 분말을 1273K의 고온에서 소결시켰을 때 소결 초기에는 DO₂₂ Al₃Ti 금속간 화합물의 형성이 이루어진 후 소결 시간이 6시간에 이르러 완전히 cubic L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물의 단일상이 형성된 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 합금화 거동은 Mn의 Al₃Ti에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 나타나는 것으로 소결 초기에는 Al만이 확산자로 작용하기 때문에 DO₂₂ 구조의 Al₃Ti 금속간 화합물을 형성하였고, 소결 시간이 증가함에 따라 Mn이 Al₃Ti 금속간 화합물 격자로 확산하여 L1₂ 구조의 Al₃Ti 금속간 화합물을 형성하는 것이다.

본 연구에서, Al-8Mn-25Ti 조성의 cubic L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물의 형성 과정에서 나타나는 Mn 원소 peak의 점차적인 감소의 원인은 기계적 합금화 과정이 고상 확

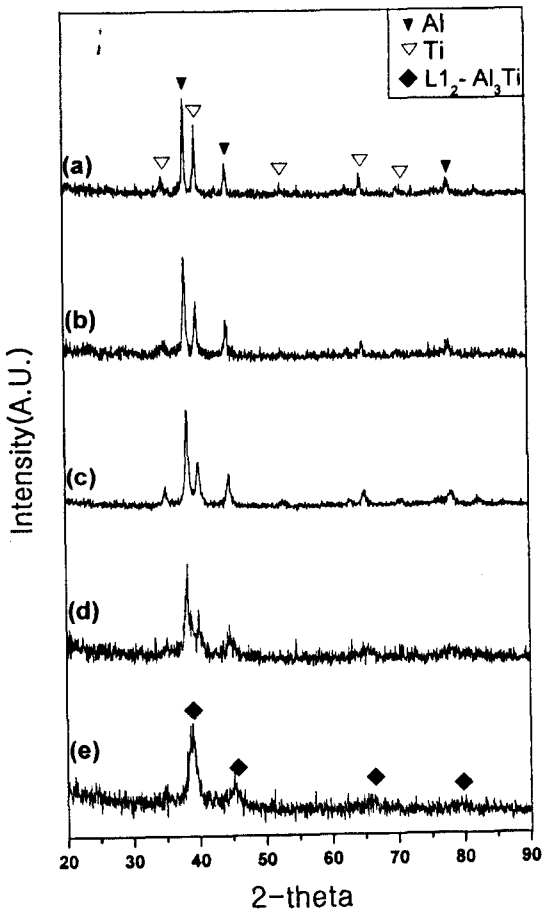


Fig. 1. XRD patterns of mechanically alloyed Al-25Ti at various milling time (a) 2hr (b) 3hr (c) 4hr (d) 5hr (e) 7hr.

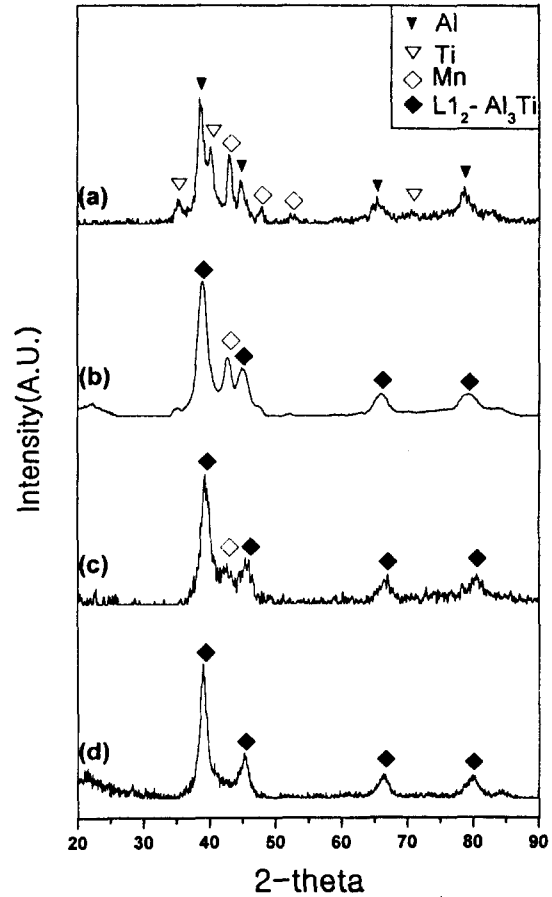


Fig. 2. XRD patterns of mechanically alloyed Al-8Mn-25Ti at various milling time (a) 5hr (b) 10hr (c) 15hr (d) 20hr.

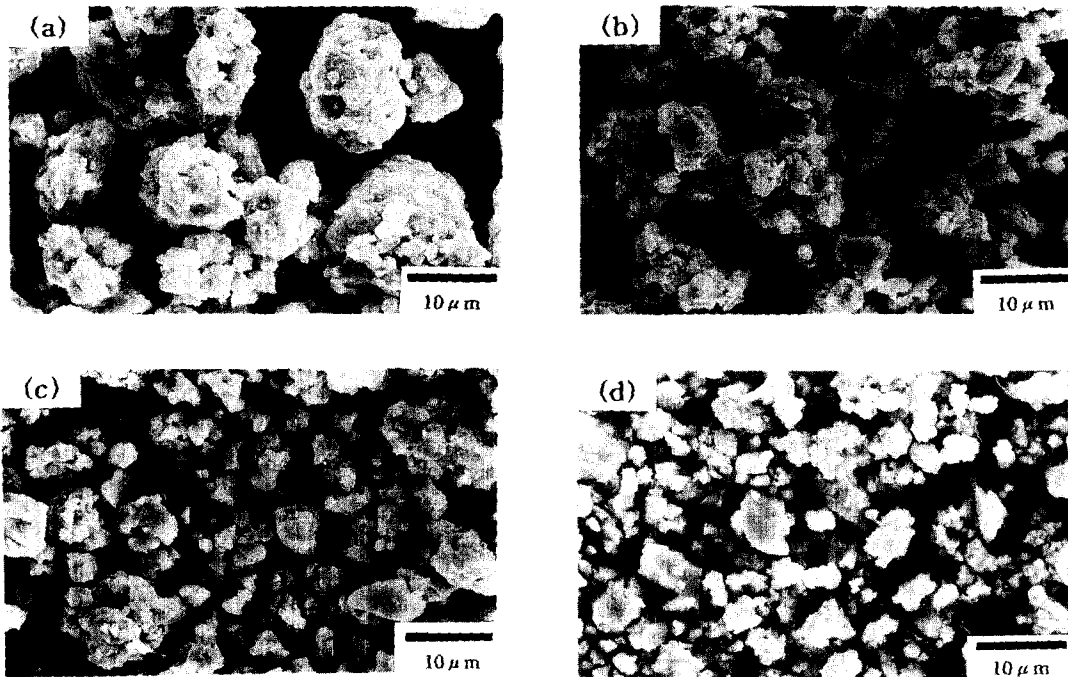


Fig. 3. SEM morphologies of mechanically alloyed Al-8Mn-25Ti at various milling time (a) 5hr (b) 10hr (c) 15hr (d) 20hr.

산 기구이므로 Mn이 기계적 합금화 초기에 Al_3Ti 금속간 화합물 격자내로 충분히 확산하지 못하고 기계적 합금화 시간의 증가에 의해 Mn의 Al_3Ti 금속간 화합물 격자내로의 충분한 확산이 발생되었기 때문인 것으로 판단되었다. 위 실험을 통해 얻어진 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 격자 상수는 X-ray (Cu-K α)를 통해 확인한 결과 3.9962 Å이었다. 본 연구의 결과는 Kogachi et al.¹⁰⁾에 의해 보고된 값인 3.96 Å와 거의 일치하는 값이었다.

그림 3은 기계적 합금화 시간을 증가시키면서 밀링한 Al-8Mn-25Ti 분말을 SEM으로 관찰한 조직 사진이며 배율은 2000배로 동일하다. 그림 3에서 관찰할 수 있듯이 Al-8Mn-25Ti 합금 분말의 경우 공정 초기에서도 구형태인 것을 알 수 있었으며 공정 20시간에 이를 때까지 대체로 구형을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 공정 시간의 증가에 따라 합금 분말의 크기는 초기의 약 10 μ m에서 점차 감소하였으며 공정 15시간에 이르러서는 약 5 μ m의 입자 크기를 가졌으며 공정 20시간에서도 비슷한 크기를 가짐을 알 수 있었다. 그리하여 XRD 분석과 SEM 관찰을 통해서 공정 15시간과 공정 20시간 사이에서 합금화 과정이 정상 상태에 도달한 것으로 판단할 수 있었다. 그림 4는 20시간 동안의 기계적 합금화를 통해 얻어진 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 TEM 관찰 결과이다. 그림 4 (b)의 dark field image를 통해 약 10nm의 결정립을 갖는 nanocrystalline $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물이 형성된 것을 알 수 있었다.

2) 삼원계 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 열적 안정성

Mn의 첨가에 따른 cubic $L1_2$ 구조의 열적 안정성 비교를 위해 7시간의 기계적 합금화를 통해 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물이 형성된 이원계의 DTA 분석 결과를 그림 5에 나타내었으며 20시간 동안의 기계적 합금화를 통해 제

조된 삼원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 열적 안정성 조사를 위한 DTA 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. DTA 분석은 Ar gas 분위기에서 승온 속도 20°C/min으로 실시되었다. 그림 5의 DTA curve를 보면 약 450°C 부근과 약 950°C에서 발열 반응 peak이 관찰되고 있다. 각각의 발열 반응에 의한 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 상변태 거동을 살펴보기 위해서 500°C와 1000°C에서 30분간 등은 열처리 후 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 XRD 분석 결과를 보면 약 450°C에서 관찰된 발열 반응 peak은 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물이 DO_{23} Al_3Ti 금속간 화합물로의 상변태임을 알 수 있었고 약 950°C에서 관찰된 발열 반응 peak은 DO_{23} Al_3Ti 금속간 화합물이 DO_{22} Al_3Ti 금속간 화합물로 상변태함에 따라 발생한 것을 알 수 있었으며 보고된 바와 일치하였다.¹²⁾

그러나 이원계의 DTA curve와는 달리 삼원계의 DTA curve에서는 약 500°C 부근과 약 980°C 부근에서 매우 완만한 발열 반응 peak가 관찰되었다. 이들 반응들에 의한 삼원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 상변태 거동을 살펴보기 위해서 이원계와 동일한 조건으로 400°C, 600°C, 1000°C와 1200°C에서 30분간 등은 열처리 후 XRD 분석을 실시하였다. 그림 8의 XRD 분석 결과를 보면, 400°C와 600°C에서 열처리 한 경우 어떠한 상변태도 발생하지 않은 것을 알 수 있었다. 600°C에서 열처리한 분말의 결정립 크기는 Scherrer 식¹¹⁾을 이용해서 구한 결과, 약 10nm로 열처리 전 합금 분말의 결정립 크기와 큰 차이가 없는 것으로 보아 DTA curve에서 관찰된 약 500°C의 완만한 발열 반응은 기계적 합금화 도중의 과도한 소성 변형에 의해 격자내에 축적된 변형 에너지의 방출에 의한 것으로 판

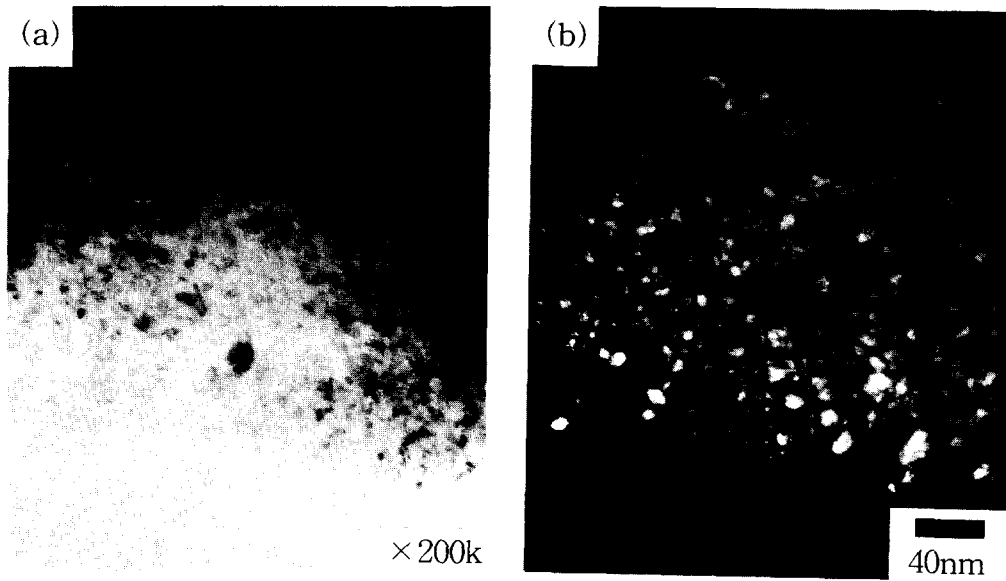


Fig. 4. TEM images of mechanically alloyed Al-8Mn-25Ti for 20hr (a) bright field image (b) dark field image.

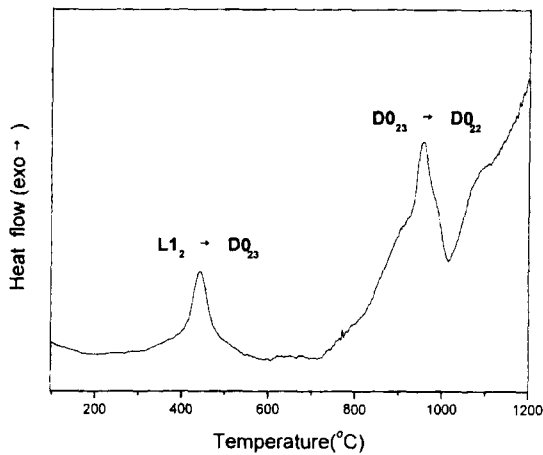


Fig. 5. DTA curve of mechanically alloyed Al-25Ti for 7hr.

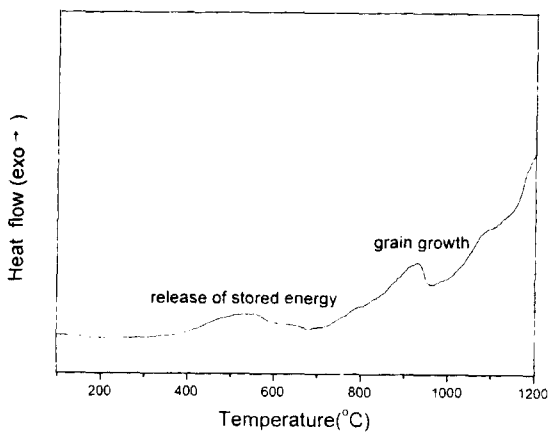


Fig. 6. DTA curve of mechanically alloyed Al-8Mn-25Ti for 20hr.

단되었다.

1000°C에서 열처리한 분말의 결정립 크기는 Scherrer식을 이용해서 구한 결과, 약 20nm로 성장한 것을 알 수 있

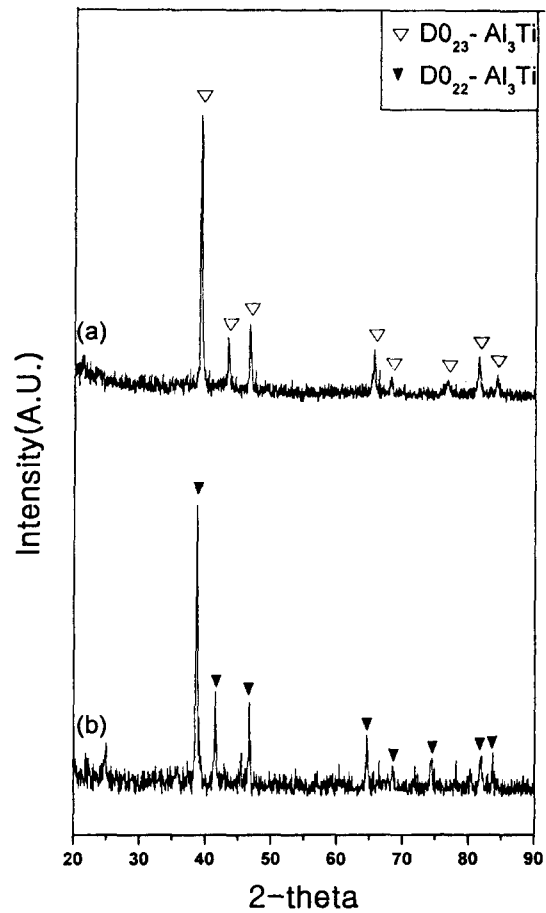


Fig. 7. XRD patterns of heat treated mechanically alloyed Al-25Ti for 7hr at (a) 500°C and (b) 1000°C in Ar gas atmosphere.

었으며 따라서 약 980°C에서 관찰된 발열 반응은 결정립 성장에 의해 발생된 것으로 판단되었다.

이러한 실험 결과를 볼 때 Mn이 첨가된 삼원계 cubic L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물은 이원계의 cubic L1₂ Al₃Ti 금

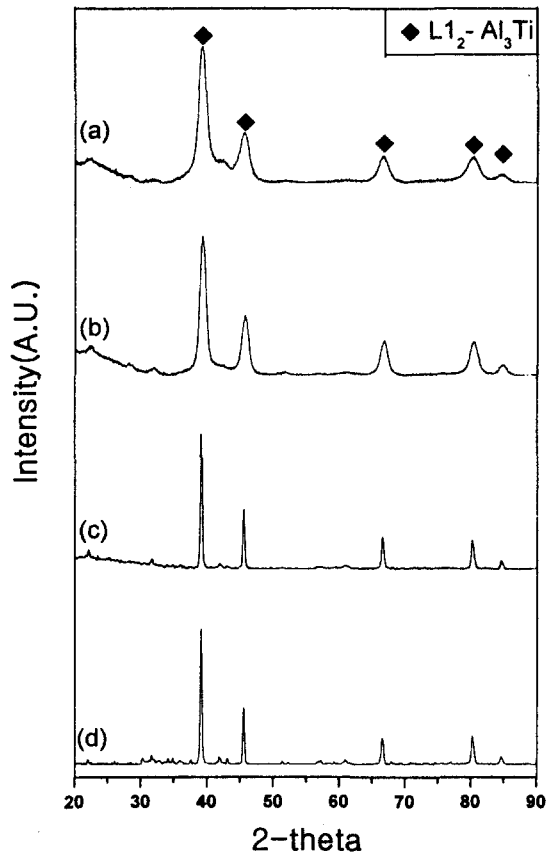


Fig. 8. XRD patterns of heat treated mechanically alloyed Al-8Mn-25Ti for 20hr at different temperature (a) 400°C (b) 600°C (c) 1000°C (d) 1200°C.

속간 화합물과는 달리 $D0_{23}$ 구조나 $D0_{22}$ 구조로의 상변태가 발생하지 않았으며 기계적 합금화를 통해 형성된 $L1_2$ 구조를 고온까지 유지하는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 SPEX 8000D Mixer Mill을 사용하여 Al-8at.%Mn-25at.%Ti 조성에서의 기계적 합금화 거동을 조사하였다. 밀링 10시간에 도달했을 때 첨가된 원료 분말의 peak과 함께 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물의 형성이 관찰되었으며 밀링 20시간에 이르러 정상 상태에 도달

되었음을 XRD, SEM 분석을 통해 알 수 있었다. 20시간의 기계적 합금화를 통해 얻어진 삼원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물은 약 10nm 크기의 결정립을 갖는 nanocrystalline임을 TEM 분석을 통해 알 수 있었다. 위의 실험을 통해 제조된 삼원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물은 이원계 Al_3Ti 금속간 화합물의 안정상인 $D0_{22}$ 구조로의 상변태는 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 지원(98-0300-03-01-5) 하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. S. Kumar and J. R. Pickens, "Dispersion Strengthened Aluminum Alloys," edited by Y. M. Kim and Y. H. Griffith, 763 (1988).
2. J. Tarnacki and Young-Won Kim, "Dispersion Strengthened Aluminum Alloys," edited by Y. M. Kim and Y. H. Griffith, 741 (1988).
3. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, *Prog. Mater. Sci.*, **34**, 1 (1990).
4. A. Raman and K. Schbert, *Z. Metallkde.*, **56**, 99 (1965).
5. A. Seibold, *Z. Metallkd.*, **72**, 712 (1981).
6. K. S. Kumar and J. R. Pickens, *Scr. Metall.*, **22**, 1015 (1988).
7. S. Zhang, J. P. Nic, D. E. Mikkola, *Scr. Metall.*, **24**, 57 (1990).
8. H. Mabuchi, K. Hirukawa and Y. Nakayama, *Scr. Metall.*, **23**, 1761 (1981).
9. M. Yamaguchi, H. Inui, *Intermetallic Compounds*, John Wiley & Sons Ltd, 2, 147 (1994).
10. M. Kogachi and A. Kameyama, *Scr. Metall.*, **29**, 1329 (1993).
11. B.D.Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," Addison-Wesley Publishing Company, 2nd edition, 101 (1978).
12. F. Zhang, L. Lu, M.O. Lai, *J. Alloys Compd.*, 297 (2000).