

fcc 결정구조를 갖는 Ti-Mg 분말 합성

Synthesis and thermal stability of Ti-Mg powder by mechanical alloying

러시아 모스크바대학 정승#,
한국과학기술연구원 정현성* · 안재평 · 박종구

서 론

Ti-Mg, Al, Nb, Li 2원계 또는 3원계 합금들은 높은 비강도와 낮은 부식성을 갖고 있어 우주 항공산업 분야에 응용되는 재료이며 최근에는 수소 저장용 재료로 연구되고 있다. 일반적으로 Ti-Mg 합금은 혼합열이 양의 값이어서 열역학적인 평형상태에서는 합금화되지 않는 것으로 보고되고 있다. 정상적인 방법으로 합금화되지 않는 합금계를 합금화시키는 방법 중 볼밀링법은 Ti-Mg 합금을 제조할 수 있는 가장 유망한 방법이다.

Suryanarayana는 Ti와 Mg를 spex와 attritor 밀링하여 fcc 구조의 결정구조가 형성된다는 결과를 보고한 바 있다. 그러나 다른 연구결과에서 spex 밀링에 의한 Ti-Mg 합금은 Ti에 Mg가 고용된 hcp 구조를 갖는 것으로 보고 되었다. 특히 Wilkes는 Ti-Mg 합금에서 fcc 결정구조는 밀링 동안 유입될 수 있는 오염에 의한 결과로 해석하였다. 따라서 이런 상반된 결과에 대한 분명한 해석이 필요하다. 또한 위와 같은 열적 평형상태에 도달해 있지 않은 합금계를 열처리하면 Ti에 고용되었던 Mg의 석출을 쉽게 예측할 수 있다. 이러한 Mg 석출물은 고온에서 조차 Ti 내에 고용도가 낮아 고온에서 높은 열적 안정성을 줄 것으로 예상된다. 본 연구에서는 특이한 합금화 거동을 보이는 Ti-Mg 합금계를 2종류(이소프로필렌 알콜과 아르곤)의 분위기에서 볼밀링하여 서로 다른 결정구조(fcc와 hcp)를 갖는 합금을 제조하여 합금화 거동을 관찰하였다. 또한 열처리 동안 분말의 미세조직과 상분석을 수행하여 합금분말의 열적안정성을 추적하였다.

실험 방법

Ti-12at%Mg 합금분말은 $\sim 45\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 Ti와 과립형태의 Mg를 볼밀링하여 제조되었다. 볼밀링은 프레러터리 방식을 사용하였고 20:1의 분말과 볼의 비로 250rpm 조건에서 수행되었다. 실험 변수로는 볼밀링 시간과 분위기였다. 먼저 볼밀링 시간은 0~60시간 동안 수행되었고 분위기는 이소프로필렌 알콜과 아르곤 가스 분위기에서 수행되었다. 볼밀링된 Ti-12at%Mg 합금분말은 아르곤 분위기에서 $\sim 700^\circ\text{C}$ 까지 열처리되어 합금화된 분말의 열적 안정성이 결정상과 미세조직 변화 측면에서 조사되었다.

Ti-12at%Mg 분말의 합금화 거동을 관찰하기 위해 투과전자현미경과 X-선 회절분석을 이용하여 미세구조와 상분석을 수행하였다. 특히 TEM을 이용하는 제한구역회절상(SEAD)과 수렴성빔전자 회절상(CBED)으로부터 나노결정립에서의 결정구조를 분석하였다. TEM에 부착된 EDX를 이용하

여 기계적 합금화에 따른 Ti-12at%Mg 분말의 국부적인 조성을 조사하였다. 또한 분말의 열적인 안정성을 평가하기 위해 아르곤 분위기에서 1200°C까지 10°C/min의 승온속도로 열시차분석기(DSC) 및 열중량(TG) 분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

이소프로필렌 분위기에서 볼밀링된 Ti-12at%Mg 합금은 밀링 초기에 hcp 결정구조로 합금화되다가 (2hr) 계속되는 볼밀링에 의해 fcc 결정구조로 상변태되었다(19hr)(Fig. 1). 형상 변화 측면에서 보면 볼밀링 초기에는 판형의 전형적인 MA 거동을 보이다가 8시간의 볼밀링 시에 대부분의 판형은 분말 형태로 분쇄가 일어났다. 이것은 XRD에서 fcc로 상변태가 진행되는 시점과 일치하였다. 48시간 볼밀링 이후에 모든 분말은 나노결정화가 되었고 순수한 Ti와 Mg로 존재하는 성분은 더 이상 존재하지 않았다 (Fig. 1 & Fig. 2). 그림 3의 TEM 사진에서 48시간 동안 볼밀링된 Ti-12at%Mg 분말은 ~100nm의 나노결정립으로 이뤄져 있으며 SAD와 CBED의 분석을 통해 fcc 결정구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 이 결과는 XRD 결과와 일치하였으며 나노결정립으로부터 얻어진 CBED의 정대축은 [002]이고 결정구조는 fcc였다. 그림 1의 XRD 결과와 그림 3의 회절상의 분석을 통해 기계적 합금화된 Ti- 12at%Mg 분말은 4.2Å의 격자상수를 갖는 fcc 결정구조였다.

이소프로필렌 알콜 분위기에서 나타났던 현상과는 달리 아르곤 분위기에서 볼밀링된 Ti-12at%Mg 합금은 Ti 내에 Mg 원소가 고용되는 형태로 합금화가 진행되다가 55 시간 동안의 볼밀링에 의해 거의 hcp 결정구조로 변화하였다. 그러나 완전히 고용되지 않은 소량의 Mg가 잔류하였다. 본 연구에서는 Ti-12at%Mg 합금의 볼밀링시 분위기에 따라 합금분말의 결정구조와 미세조직의 거동의 차이를 관찰하였으며 이 분말의 열처리를 통해 열적안정성을 고찰하였다.

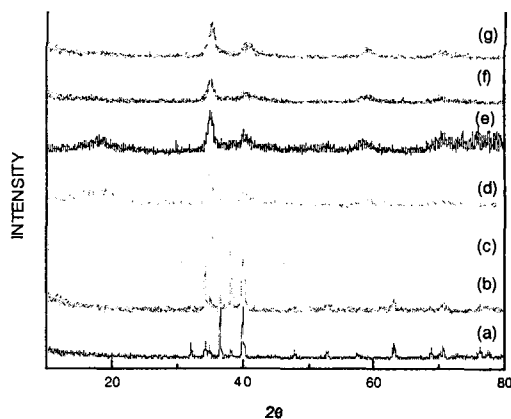


Fig 1. MA behavior of Ti-12at%Mg powder with milling time: (a) mixed Ti -12at%Mg powder, (b) 2h, (c) 8h, (d) 19h, (f) 21h and (g) 48h.

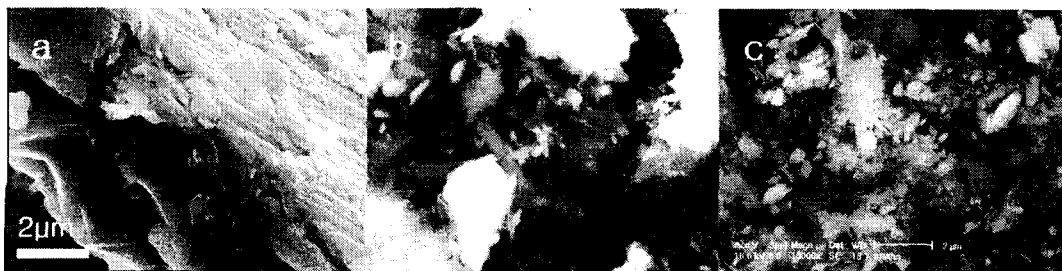


Fig 2. SEM images of Ti-12at%Mg powder milled for (a) 2h, (b) 8h and (c) 19h.

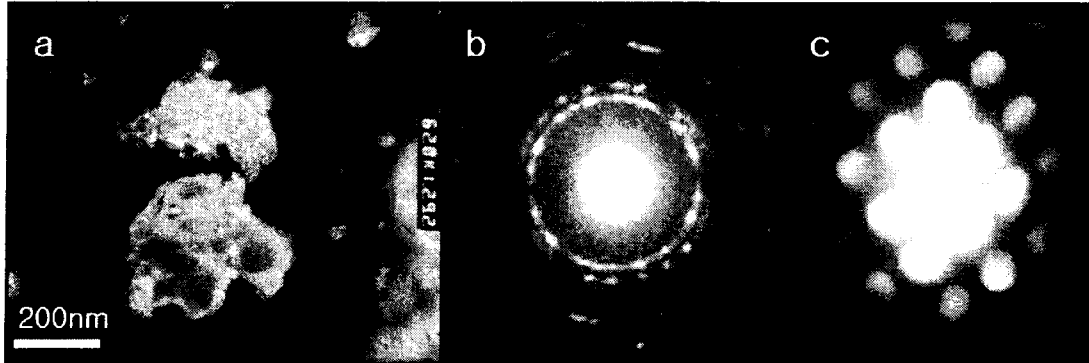


Fig 3. TEM images of Ti-12at%Mg powder milled for 48hr: (a) dark field image, (b) SAD and (c) CBED.

결론

일반적으로 합금이 만들어지지 않는 Ti-Mg 합금계에서 Ti-12at%Mg 혼합 분말을 플래너터리 볼 밀링하여 밀링 동안의 분위기에 따라 fcc(이소프로필렌 알콜 분위기)와 hcp(아르곤 분위기) 결정 구조를 갖는 합금을 각각 제조하였다. 합금은 매우 균일한 ~100 nm의 결정립을 갖고 있었다. 본 연구발표에서는 볼밀링 분위기에 따른 Ti와 Mg의 합금화거동과 비평형상의 열분해 거동을 비교하였다.