

## Al-Ti-(Si)계 합금의 기계적 합금화 및 성형체의 미세조직

최철진 · 박원욱 · 박종근\*  
한국기계연구원 재료공정연구부  
\*한국과학기술원 재료공학과

### Mechanical Alloying Behavior and Microstructures of Extrudate in Al-Ti-(Si) Base Alloys

Chul-Jin Choi, Won-Wook Park and Joong-Keun Park\*

Department of Materials Processing,

Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon 641-010, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

(Received July 26, 1995)

**ABSTRACT** Alloying behavior of nanocrystalline Al-Ti-(Si) composite powders via mechanical alloying (MA) has been investigated, and the effect of Si on the microstructural changes during MA was discussed. The microstructures of both MA powders and extruded compacts were examined. In Al-Ti system, the solid solutionized nanocrystalline powders could be obtained by MA. On the contrary, fine Si particles were embedded as an elemental state in the matrix of Al-Ti-Si system because of the brittleness and the negligible solid solubility of Si in Al. After hot extrusion,  $Al_3Ti$  phase was finely precipitated in Al-10%Ti alloy, and Si particles were dissolved to form (Al, Si)<sub>3</sub>Ti phase in Al-10%Ti-2%Si alloy.

## 1. 서 론

신제조공정을 활용하여 고온경량 Al합금을 개발함으로써 기존의 항공기용 Ti합금을 대체하려는 연구는 전세계적으로 활발하게 추진되어 왔는데, 그 주된 연구방향은 급냉응고법(rapid solidification processing)이나 기계적 합금화법(mechanical alloying)을 이용하여 Al기지에 열적으로 안정한 분산물을 미세하고 균일하게 분포시킴으로써 고온특성을 향상시키는 것이다.<sup>1-3)</sup> 현재까지 연구되고 있는 고온용 Al합금계는 Al-Fe, Al-Cr, Al-Mn계 등이 주된 관심의 대상이었으나, 최근 Al-Ti계 합금이 주목을 받고 있다.<sup>4)</sup> Al-Ti계는 대부분의 다른 Al-rich 금속간화합물보다 용융점이 상대적으로 높고(~1350°C) 밀도도 상대적으로 낮은 (~3.3 g/cm<sup>3</sup>)  $Al_3Ti$ 의 분산상이 존재하며, Ti의 Al내에서의 확산속도가 낮은 점 등 고온재료로의 유망한 특징을 갖고 있다.<sup>5)</sup> 하

지만 넓은 응고구간을 가지고 있기 때문에 통상적인 용해응고법이나 급냉응고법으로는 미세한  $Al_3Ti$  분산상을 갖는 합금을 제조하기 어렵다. 따라서 고상반응법인 기계적합금화법(mechanical alloying, MA)을 Al-Ti계에 적용하여 고온용 Al합금개발에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 결과 성형체가 우수한 기계적 성질을 갖는 것으로 보고되고 있다.<sup>6,7)</sup>

또한 MA Al-Ti계의 상온 및 고온 기계적 강도 향상을 위해 제3의 원소 첨가(Co, Cr, Mn, Nb, Ni, Si, V, Zr)에 관한 연구가 이루어져 이들 중 Si가 가장 효과적인 원소로 알려지고 있으며, 2 wt%의 Si를 첨가한 경우가 연성감소가 최소이면서 가장 우수한 기계적 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다.<sup>8)</sup> 하지만 Al-Ti계에서는 일부 MA거동이 발표되고 있으나, Al-Ti-Si계의 MA거동 및 미세구조에 대해서는 아직 보고되어 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 Al-10 wt%Ti(이후 Al-10Ti로 표기함) 합금의 MA거

동을 체계적으로 분석하고, Al-10 wt%Ti-2 wt%Si (이후 Al-10Ti-2Si로 표기함) 합금의 MA거동 및 MA분말 성형체의 미세조직에 관해 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. MA분말의 제조 및 분석

본 실험에서 MA를 위해 사용한 ball mill은 미국 Union Process사의 1S type 애트리터이며 이때 사용한 강구는 직경 6 mm의 stainless steel 강구였다. 사용한 원료분말은 45  $\mu\text{m}$  이하의 Al (99.8%, -325 mesh), Ti(99.5%, -100 mesh), Si(99.0%, 평균입자 크기 5  $\mu\text{m}$ ) 분말이었으며, 용기내에 분말의 산화를 방지하기 위해 Ar분위기를 사용하였다. 또한 연성이 큰 Al분말의 과잉압접을 방지하기 위해 스테아린산을 1 wt% 첨가하였다. 강구와 혼합분말의 비는 60:1로 하였으며 290 rpm의 속도로 MA하였다. MA거동을 고찰하기 위해 시간별로 소량의 분말을 채취하여, 미소경도시험, X-선 회절시험(일본 Rigaku사), 주사 및 투과전자현미경 실험(JEOL 200CX)을 하였다. X-선 회절실험에서 결정립크기 및 불균일 strain을 계산하기 위해, Al의 (111), (200), (220), (311) 피크의 위치와 적분강도를 step scanning mode 방법으로 X-ray 기기에 내장되어 있는 program에 의해 구하였다. 표 1은 습식방법으로 분석한 MA분말의 화학조성을 나타낸 것으로, C, O는 MA중에 과잉압접을 방지하기 위해 첨가한 스테아린산에 기인한 것이다.

### 2.2. MA분말의 성형 및 미세조직 관찰

MA분말을 성형하기 위해 원통형의 Al 캔에 분말들을 탭핑하면서 충전한 후 400°C에서  $10^{-3}$  torr 이하로 degassing 후 밀봉하였다. Degassing한 캔을 450°C에서 1시간 가열한 후 약 500 MPa의 압력으로 hot pressing하였으며, Al 캔을 decanning 가공하여 450°C에서 30분간 가열 후 12:1의 비로 열간압출하였다. 압출체의 미세조직을 분석하기 위해 X-선 회절시험 및 투과전자현미경 실험을 하였다.

투과전자현미경용 시편은 기계적으로 연마한 후 15% perchloric acid로 -30°C에서 20 V, 15 mA의 조건으로 전해연마하여 미세조직을 관찰하였다.

Table 1. Chemical compositions of mechanically alloyed powders (wt%)

Alloy	Al	Ti	Si	C	O
Al-10Ti	Bal.	9.52	-	1.53	0.052
Al-10Ti-2Si	Bal.	9.64	1.56	1.50	0.056

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Al-10Ti 및 Al-10Ti-2Si 합금의 MA 거동

그림 1은 Al-10Ti 합금의 밀링시간에 따른 경도 변화를 나타낸 것이다. 미소경도는 분말의 크기에 따라 달라질 수 있으므로 크기가 약 30  $\mu\text{m}$  정도의 분말을 선택하여 측정하였다. 그림에서와 같이 밀링 시간이 15시간까지는 경도값이 직선적으로 증가한다. 이는 강구의 충격력으로 무수히 반복된 압접과 파괴에 의한 재료의 가공경화, 결정립미세화 및 고용강화에 의한 영향으로 풀이할 수 있다. 15시간 밀링 이후에는 경도가 거의 일정한 포화값을 나타내는데 이는 15시간 이후에는 가공경화와 동적회복이 균형을 이루는 정상상태임을 알 수 있다.

그림 2는 밀링시간에 따른 Al-10Ti 분말의 X선 회절변화를 나타낸 것이다. 밀링시간이 증가함에 따라 Al 피크의 폭이 넓어지고 회절강도는 작아짐을 알 수 있다. 또한 밀링시간이 증가함에 따라 Ti 피크는 점점 작아져 15시간 이후에는 거의 보이지 않는다. 즉 15시간 밀링 후에는 Ti이 Al에 거의 고용되었음을 의미한다. 또한 X선 회절폭의 증가는 결정립미세화와 분말 내부의 불균일 strain에 기인한다.<sup>9)</sup> MA가 진행됨에 따라 분말은 압접과 파괴를 반복하게 되며 그 결과 결정립은 계속해서 미세화된다. 이러한 결정립 미세화는 X선 회절선 폭의 증가를 가져온다. 또한 분말이 강구에 의한 충격력으로 국부적으로 인장변형을 받는 영역과 압축변형을 받는 영역이 존재하게 된다. 인장변형을 받는 부분은 격자면간 거리가 커지고 압축변형을 받는 부분은 격자면간 거리가 작아지므로 분말 내부에는 불균일 strain이 생기며, 이러한 현상도 역시 X선 회절선 폭의 증가를 가져오게 한다.

한편, X선 회절피크의 폭 증가에 의한 결정립미세화 및 내부 스트레인은 다음과 같은 식으로 표시된다.<sup>10)</sup>

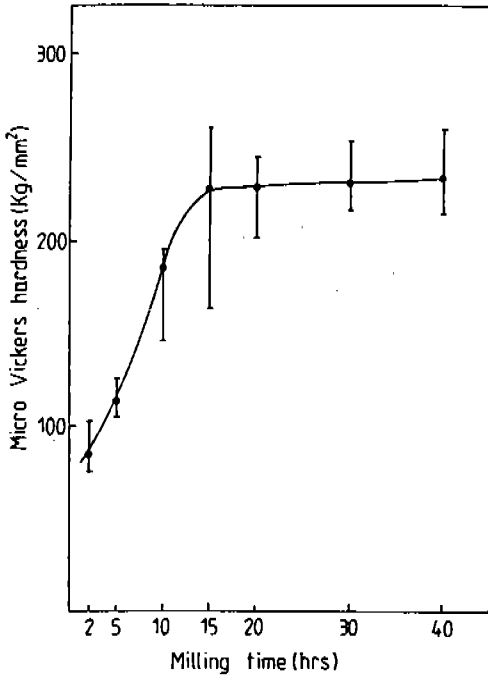


Fig. 1. Hardness variation of Al-10 Ti composite powders with milling time.

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2\theta_0} = \frac{K\lambda}{L} \left( \frac{\delta 2\theta}{\tan\theta_0 \sin\theta_0} \right) + 16e^2 \quad (1)$$

여기서  $\delta 2\theta$ 는 적분강도폭,  $\theta_0$ 는 최대 peak의 위치,  $\lambda$ 는 X선의 파장,  $L$ 은 결정립의 평균크기,  $e$ 는 격자 변형에 기인한 스트레인,  $K$ 는 상수로서 통상 1로 한다. 본 실험에서는  $(\delta 2\theta)^2/\tan^2\theta_0$ 와  $(\delta 2\theta)/\tan\theta_0 \cdot \sin\theta_0$ 를 linear plot하여, 기울기  $K\lambda/L$  및 절편  $16e^2$ 에서 결정립크기와 내부 스트레인을 계산하였다.

그림 3은 식 (1)에서 계산한 결정립크기와 내부 스트레인을 밀링시간에 따라 나타낸 것이다. 밀링초기에 결정립은 매우 빨리 감소하며 내부 스트레인은 급격히 증가한다. 결정립 크기는 10시간 밀링해도 결정립미세화는 거의 진행되지 않는다. 이는 미세한 결정립 자체가 결정립미세화에 필요한 전위이동을 억제하고, 결정립이 미세해질수록 전위이동을 통한 소성변형에 필요한 에너지는 매우 커야하기 때문으로 풀이된다.<sup>11)</sup>

반면, 내부 스트레인은 변형초기에 증가하고 20시간 밀링에서 최대치에 도달한 후 천천히 감소한다. 밀링의 초기단계에서는 가공경화의 영향으로 내부

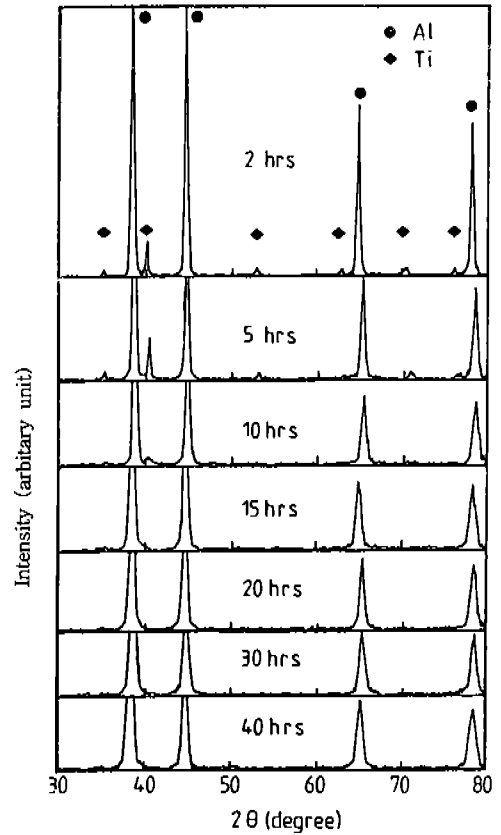


Fig. 2. Variations of X-ray diffraction profiles of Al-10Ti composite powders with milling time.

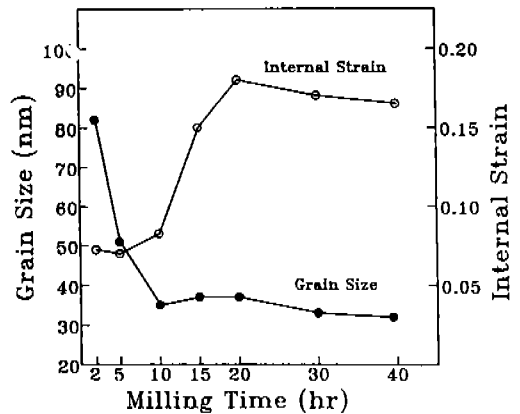


Fig. 3. Grain size and internal strain of Al-10Ti composite powders as a function of milling time.

스트레인은 증가하고, 밀링을 계속 진행하면, 결정립은 미세해지고 전위간의 간격이 수 nm 크기로

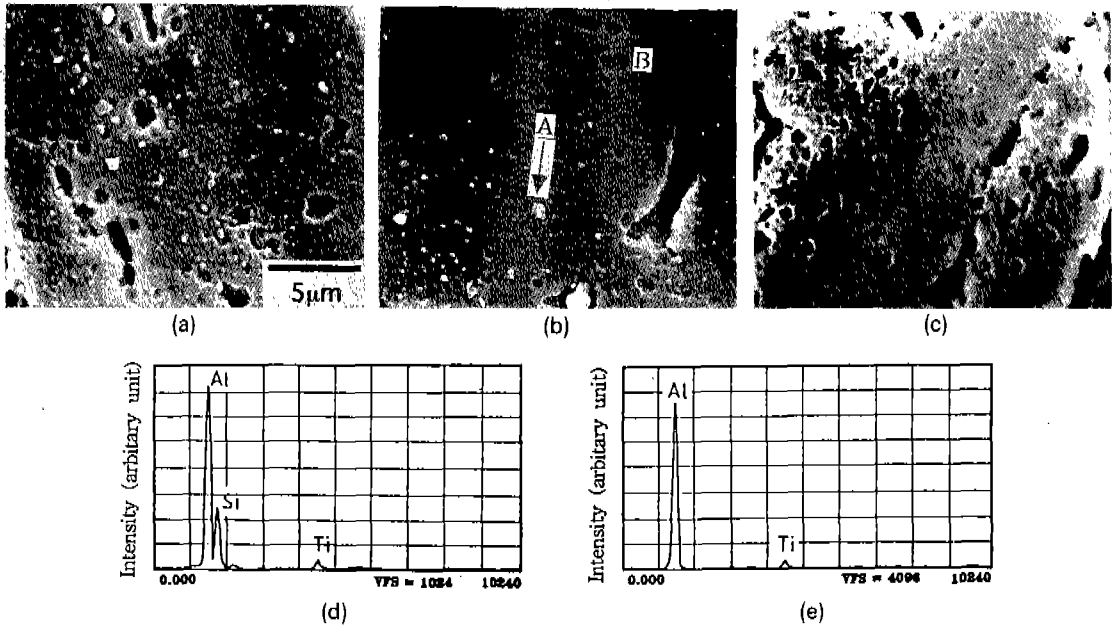


Fig. 4. SEM micrographs and EDS analyses of mechanically alloyed Al-10Ti and Al-10Ti-2Si powders. (a) Al-10Ti-2Si powder milled for 20 hrs, (b) Al-10Ti-2Si powder milled for 85 hrs, (c) Al-10Ti powder milled for 20 hrs, (d) EDS result taken from "A" position of (b) and (e) EDS result taken from "B" position of (b).

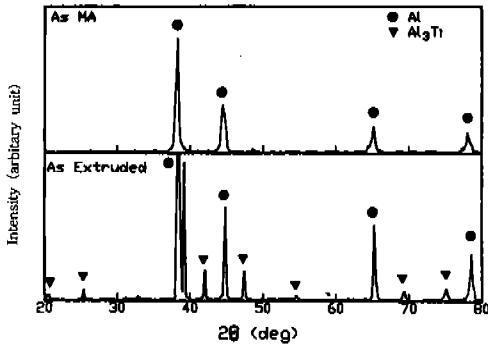
되어 전위는 불안정해지고 상쇄되기 때문에 전위밀도가 감소하고 따라서 내부 스트레인은 일정한 값 또는 감소하는 경향을 나타낸다.<sup>12)</sup> 또한 강구의 충돌에 의해 발생한 열에 의한 회복현상도 내부 스트레인 감소에 기여하는 것으로 생각된다.

그림 4는 Al-10Ti-2Si 합금에 대해 밀링시간을 20시간, 85시간 변화시켰을 때의 미세조직과 Al-10Ti 합금의 20시간 밀링한 분말 미세조직의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림 4의 (c)에서 나타난 Al-10Ti 합금의 미세조직과는 달리 Al-10Ti-2Si 합금의 미세조직에는 0.1~1 µm 크기의 흰 입자가 관찰된다. 이것은 85시간 밀링해도 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다. 이러한 입자를 분석하기 위해 그림 4(b)의 미세조직에서 흰입자가 존재하는 부분 (A)와 존재하지 않는 부분 (B)에 대해 EDS분석을 하였다. EDS분석결과에서와 같이 흰 입자가 존재하는 부분에서는 그렇지 않은 부분에 비해 Si 피크가 관찰됨을 알 수 있었다. 즉 흰 입자는 Si 입자임을 알 수 있다. 이는 Si 분말이 매우 brittle하고, 상온에서 Al에 고용도가 거의 없기 때문에 Al에 고용되지 않고 단지 잘게 부서져 분말내에 균일하게 분포하고

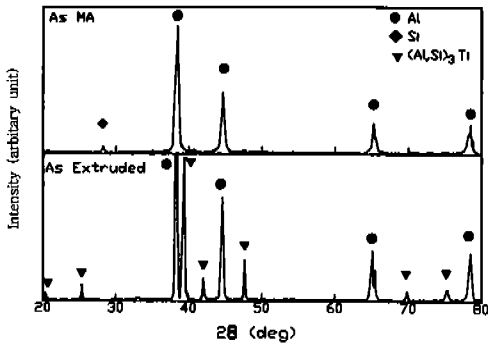
있음을 알 수 있다. 이같은 결과는 연성을 띠는 Fe분말에 취성을 띠는 B분말을 MA할 때 합금화는 되지 않고 B입자는 금속기기에 분산된다는 Schultz 등의 연구결과와 유사하다.<sup>12)</sup>

### 3.2. MA분말성형체의 미세조직

그림 5는 MA분말 및 압출성형체의 X-선 회절시험결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Al-10Ti 합금의 경우 15시간 MA한 분말상태에서는 Ti이 Al에 강제고용되어 Al 피크만 존재하고 있으나, 압출성형체에서는 Al 피크외에  $DO_{22}$  구조의  $Al_3Ti$  피크가 나타남을 알 수 있다. 즉 열간성형공정에 의해 강제고용되었던 Ti이 Al과 반응하여  $Al_3Ti$  분산상을 형성시켰음을 알 수 있다. 한편 Al-10Ti-2Si합금의 경우, 15시간 MA한 분말상태에서는 Al 피크의 Si 피크도 관찰된다. 하지만 압출성형체에는 Si 피크가 사라지고 Al 피크와  $Al_3Ti$  피크만 관찰되며 후자는 앞서 Al-10Ti합금의 경우의  $Al_3Ti$  피크의 위치에서 약간 오른쪽으로 약간 이동된 것으로 보아 Si의  $Al_3Ti$ 에의 고용에 의한 격자 상수변화가 일어났음을 암시한다.<sup>13)</sup> 이같은 결과는 그림 6의 투과전자현미



(a)



(b)

Fig. 5. X-ray diffraction profiles of mechanically alloyed powders and extruded compacts. (a) Al-10Ti alloy and (b) Al-10Ti-2Si alloy.

경실험에서 확인할 수 있다.

그림 6의 (a)와 (b)는 각각 Al-10Ti 합금 압출재, Al-10Ti-2Si 압출재의 TEM 조사를 나타낸 것으로 두 합금 모두 50~100 nm의 매우 미세한 결정립 및

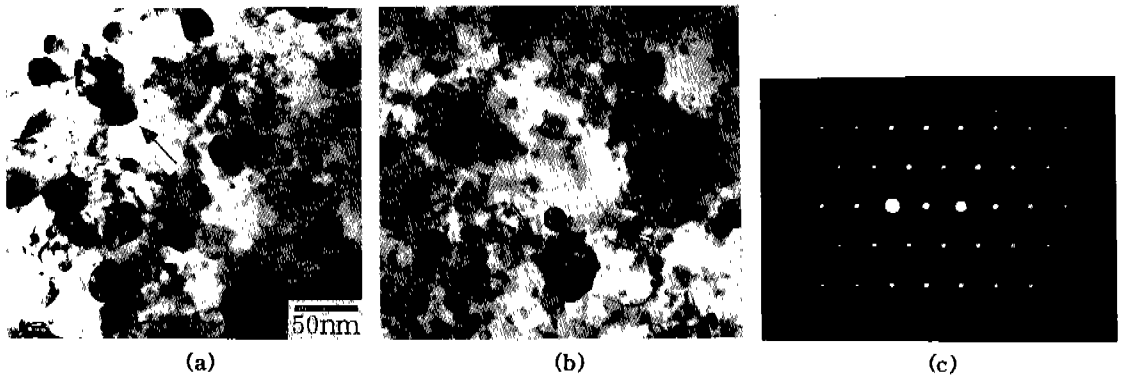
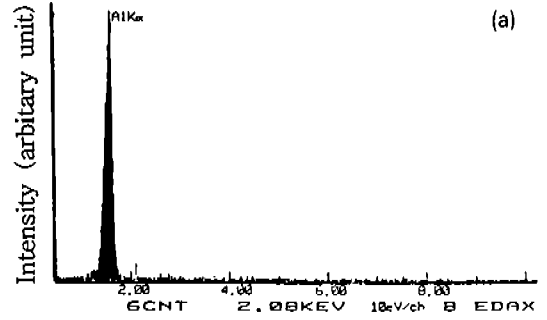
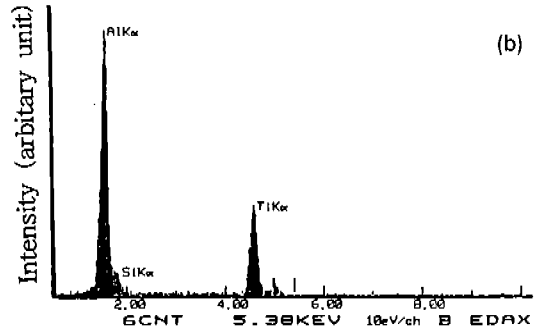


Fig. 6. TEM micrographs of extruded compacts. (a) Al-10Ti alloy, (b) Al-10Ti-2Si alloy and (c) SADP of  $Al_3Ti$  (Z.A. =  $[100]$ ) (indicated by the arrow).



(a)



(b)

Fig. 7. EDAX analyses of as-extruded Al-10Ti-2Si alloy. (a) matrix and (b)  $Al_3Ti$  dispersoid.

20~100 nm 크기의 분산상으로 이루어져 있었다. 분산상은 그림 6(c)의 SADP 결과(그림 6(a)의 화살표 부분)  $DO_{22}$  구조의  $Al_3Ti$  상임을 확인하였다. 한편 Al-10Ti-2Si 합금에서 Ti 및 Si의 고용여부를 확인하기 위해 투과전자현미경에 부착된 EDAX로 분석한 결과(그림 7) 기지에서는 Al 피크만 관찰되는 것으로 보아 Ti 및 Si은 기지에 거의 고용되지 않음을 알

수 있으며,  $Al_3Ti$  입자를 분석한 결과에서는 Si 피크가 관찰되는 것으로 보아 Si이  $Al_3Ti$ 에 고용되어  $(Al,Si)_3Ti$  상을 형성한다는 사실을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Al-Ti-(Si)계 합금의 MA거동 및 MA분말의 압출성형체의 미세조직을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al-10Ti합금에서는 MA공정에 의해 Ti은 Al기지에 고용되어 결정립이 30 nm 정도인 초미세결정상을 갖는 분말이 형성되었다.

2) Al-10Ti-2Si합금에서는 Si분말이 취성이 크고 또한 Si이 상온에서 Al에 고용도가 거의 없기 때문에 MA공정에 의해 미세한 Si입자가 Al-Ti 고용체 분말에 균일하게 분포하고 있는 분말이 형성되었다.

3) Al-10Ti합금의 압출성형체의 미세조직은 50~100 nm 크기의 Al결정립과 20~100 nm의  $Al_3Ti$ 으로 이루어져 있었으며, Al-10Ti-2Si의 경우 MA분말상태의 Si은 열간성형공정에 의해  $Al_3Ti$ 에 고용되어  $(Al,Si)_3Ti$ 를 형성하였다.

#### 참 고 문 헌

1. T. F. Broderick and A. K. Jackson : Metall. Trans.

- A, **16** (1985) 1951
2. W. L. Fink and L. A. Willy : Trans. AIME, **133** (1939) 69
3. K. Asboll and N. Ryum : J. Int. Met., **101** (1973) 212
4. W. E. Frazier : Ph.D. Dissertation, Drexel Univ. (1987)
5. J. A. Hawk, P. K. Mirchandani, R. C. Benn and H. G. F. Wilsdorf : *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, Ed. by Y. W. Kim and W. M. Griffith, (1988) 551
6. W. E. Frazier and M. J. Koczak : Scr. Metall., **21** (1987) 129
7. J. K. Hawk, K. P. Lawless and H. G. F. Wilsdorf : *ibid.*, **23** (1989) 119
8. A. S. Watwa, P. K. Mirchandani and W. E. Mattson : U.S. Patent, 5,169,461
9. H. P. Klug and L. E. Alexander : *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, (1979) 665
10. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson : J. Appl. Phys., **65** (1989) 305
11. D. A. Rigney : Ann. Rev. Mater. Sci., **18** (1988) 141
12. L. Schultz, E. Hellstern and G. Zorn : Z. Phys. Chem., **157** (1988) 203
13. L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys-Structure and Properties*, Butterworths, London-Boston, (1979) 36