

〈 論 文 〉

기계적 합금화법으로 제조된 과포정 Al-Ti 합금에서 Al₃Ti 형성에 관한 연구

金惠成 · 徐東瑒 · 金肯鎬* · 琴岡和*

충남대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 금속연구부

Formation of Al₃Ti From Mechanically Alloyed
Hyper-Peritectic Al-Ti Powder

Hye-Sung Kim, Dong-Soo Suhr, Gyeong-Ho Kim*, and Dong-Wha Kum*

Department of Materials Science and Engineering, Chung-nam National University,
Daeduk Science Town, Taejeon, 305-764, Korea

*Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131,
Chungrang-ri, Seoul.

ABSTRACT

Mechanical alloying is an effective process to finely distribute inert dispersoids in an Al-TM(TM is a transition metal) system. It has been considered that high melting point aluminides are formed by precipitation from supersaturated Al(Ti) powder. This analysis is based on the fact that much higher content of TM than the solubility can be dissolved in alpha aluminum during the high energy ball milling. Thus, decomposition behavior of Ti in the Al(Ti) was considered very important. But it is confirmed that the higher portion of Ti than Al(Ti) solid solution is existed as nano-sized Ti particles in the MA powders by high energy ball milling from the XRD spectrum and TEM analysis in this study. Therefore, the role of undissolved TM particles affect the formation of aluminides should be suitably considered. In this study, we present experimental observation on the formation of Al₃Ti from mechanical alloyed Al-Ti alloys in the hyperperitectic region. This study showed that, in the mechanically alloyed Al-20wt%Ti specimen, intermediate phase of cubic Al₃Ti and tetragonal Al₂₄Ti₅ formed at 300~400℃ and 400~500℃, respectively, before the MA state reaches to equilibrium at higher temperatures. The formation behavior of L1₂-Al₃Ti is interpreted by interdiffusion of Al and Ti in solid state based on the fact that large amount of nano-sized Ti particles exist in the milled powder. Present analysis indicated undissolved Ti particles of nanosize should have played an important role initiation the formation of Al₃Ti phase during annealing.

1. 서 론

최근 기계적 합금화에 대한 연구는 다음과 같은 두 가지 독특한 현상 때문에 주의를 끌고 있다. 첫번째는 평형 상태나 급냉용고법으로도 얻을 수 없는 수백~수십 배의 높은 과고용현상이 관찰되며, 두번째는 합금화 단계에 따라 독특하고 원하는 물성을 나타낼 수 있는 여러 가지 준안정상과 비정질상이 형성되기 때문이다¹⁻³⁾.

기계적 합금법을 이용하여 과포정 Al-Ti 합금을 제조하면 평형 고용도 이상의 Ti가 Al 내에 과고용되고, 열처리에 의해 미세하고 안정한 Al₃Ti가 재료 내부에 균일하게 형성되어 열간에서 타 합금보다 기계적 성질이 높은 in-situ 복합재료를 제조할 수 있는 가능성이 크다. 위와 같은 양호한 기계적 특성을 갖는 고온용 과포정 Al-Ti 신 합금을 개발하기 위해서는 합금 제조공정의 기본 현상에 대한 이해와 적절한 응용이 필요하다.

지금까지의 기계적 합금화에 의한 과포정 Al-Ti 합금에 관한 대부분의 연구는 합금화 기구, 합금화공정 제어제의 영향, 미세조직의 제어, 그리고 첨가 원소가 기계적 특성에 미치는 영향 등의 고찰에는 주력해왔으나⁴⁻⁷⁾, 합금화 공정 중에 나타나는 Ti의 과고용에 대한 연구는 매우 미비하여 현상학적인 보고 외에는 정량적인 연구가 체계적으로 이루어지지 않았다⁸⁾. 또한 합금화 분말의 어닐링 시험 등을 통한 반응 생성물인 Al₃Ti의 형성 기구 및 과정에 대한 연구는 전혀 이루어지지 않은 실정이다.

본 연구에서는 SPEX Mixer/Mill을 사용하여 Ti가 Al에 과고용되는 현상의 정량적 해석을 시도하였으며, 기계적 합금화 분말의 어닐링 실험에 근거하여 과포정 Al-Ti계의 고온 Al-재료화의 근간이 되는 제조공정의 기본 현상에 대하여 학술적인 바탕을 마련하고자 하였다. 본 연구를 통하여 기계적 합금화된 Al-Ti 2원계 합금의 고용도는 2.46wt%로 매우 적으며, 대부분은 나노-크기의 Ti상으로 존재함을 발견하였다. 또한 합금분말의 열처리를 통해서 준안정상인

입방정의 Al₃Ti가 형성됨을 관찰하였으며, 나노-크기의 Ti상이 Al₃Ti상의 형성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 기계적 합금화

기계적 합금화의 초기 원료로 Al분말은 (주)창성사의 순도가 99.9%인 45~75 μ m 크기의 좁은 입도 분포를 갖는 분말을 사용하였고, Ti는 세락(cerac)사의 분말로 순도가 99.9%이고, 평균입도 15 μ m 이하의 분말을 사용하였다. 기계적합금화 장치로는 SPEX사의 믹서/밀(SPEX 8000)을 사용하였다. 스테인레스 304로 만든 용기(2.25"×3")에 불과 분말은 무게비 5:1로 장입하여 시험하였다. 사용한 볼은 스테인레스 볼로 직경이 10p 볼 4개에 분말의 최대 장입량을 3ml로 하였다. 용기는 사용할 조성의 분말을 넣고 1시간 동안 밀링하여 벽면에 해당 조성의 물질이 코팅되도록 하고 메틸 알코올로 세척하여 용기의 구성요소인 Fe 등이 MA분말에 혼입되는 것을 최대한 방지되도록 하였다. 원료간의 과잉압접을 방지하고, 효과적인 합금화를 위하여 스테아릭 산을 사용하였는데, 장입 원료의 1wt%를 공정제어제로 첨가하였다.

2.2 MA분말의 분석 방법

기계적 합금화 시료의 상분석 및 격자상수의 측정에는 Si-표준분말을 섞어서 연속주사(continuous scan)와 단계별 주사(step scan)방식으로 XRD 스펙트럼을 얻었다. X-선 회절 패턴은 40kV, 20mA의 조건으로 얻어졌으며, 흑연 monochrometer를 사용하였다. 연속주사는 20-90° 주사범위에서 4°/min의 속도로 기록하였고, 단계별 주사의 주사범위는 27~48.5°로 매 0.04°마다 20초 동안의 X-선 회절 강도를 기록하였다. 단계별 주사방식으로는 Ti 고용에 따른 Al 격자상수 변화 측정으로 고용도를 분석하였고, 연속주사 방식에 의해 결정의 크기 및 격자 변형량을 분석하였다. 격자 상수의 결정은 Si(111)과

Si(220)으로 회절각의 편차를 보정한 후 Al(111) 피이크를 가우시안 함수화하여 피이크 위치를 계산하였다. 결정립 크기와 격자 변형량 역시 각 피이크를 가우시안 함수화한 다음 Al(111), Al(200), Al(220) 피이크들의 반가폭을 사용하여 Williamson-Hall (W.H)방법⁹⁾으로 결정하였다.

2.3 미세구조의 관찰

기계적 합금화된 분말시료의 미세구조 및 과고용현상을 관찰하기 위해 사용한 전자현미경은 에너지 분산 X-선 분광기가 부착된 Philips CM 30 TEM이며, 사용한 가속전압은 200kV이었다. 미세구조 관찰을 위해 먼저, 분말을 G1 에폭시(Gatan사)와 함께 섞어서 열경화시킨 후, 다이아몬드 휠로 1mm 두께로 자른 다음, 50 μ m 두께로 기계적 연마하여 최종적으로 ion milling하여 조직 관찰을 행하였다. 과고용도를 확인하기 위해 화학적 용해 방법을 사용하였다. HCl 50ml, HNO₃ 25ml, CuCl₂ 1gr, H₂O 150ml의 에칭 용액 속에서 분말 내에 있는 Al을 모두 녹여낸 다음 용액 내에 잔존해 있는 부유물을 탄소지지막 위에 건조시켜 TEM 관찰을 하였다.

2.4 어닐링에 의한 분석

과고용된 Ti의 석출 거동 및 미세하게 존재한 Ti상의 온도에 따른 반응 거동을 해당 온도에서 어닐링 시험으로 조사하여 분석하였다. 어닐링 시험은 시료를 진공 밀봉(10⁻² torr)하여 200~600 $^{\circ}$ C 온도에서 5시간 동안 어닐링한 후 수냉하여 상변화, 결정격자의 크기, 스트레인 변화 및 각 상의 열 안정성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합금화 공정시간의 결정

균일한 미세구조와 최적의 기계적 성질을 얻기 위해서는 적절한 합금화 공정시간을 결정하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 공정시간을 결정하기 위해 다음과 같은 2가지 방법으로 합금화 진행 과정을 관찰하였다. 첫번째는 밀링시간에 따른 결정격자 크기 및 격자 변형량을 측정하는 것이고, 두번째는 공정시간에 따른 미세구조의 변화를 관찰하는 것이다.

그림 1 (a)는 Al-10wt%Ti 시편의 밀링시간에 따른 결정격자 크기 및 격자변형량의 변화를 보여 주는 것

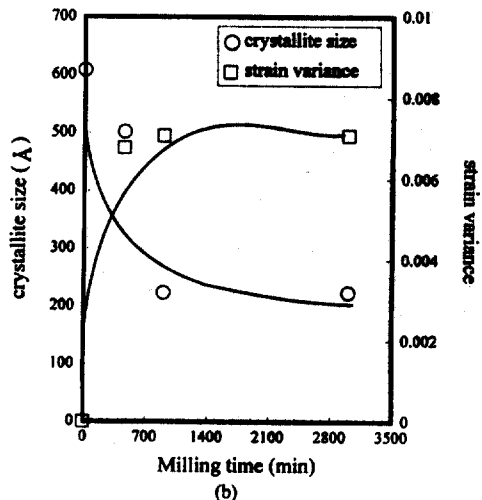
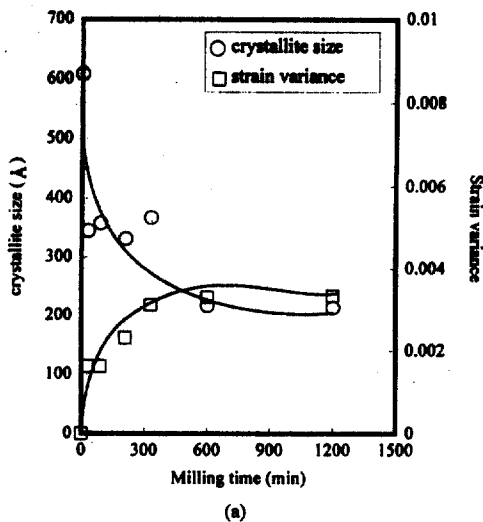


Fig. 1 Variation of crystallite size and strain variance of MA powder with milling time in (a) Al-10wt%Ti and (b) Al-20wt%Ti.

이다. 결정격자 크기는 밀링 초기부터 급격하게 감소하는 경향을 보여서 30분이 지나면 30nm 정도로 미세해지며, 밀링이 진행될수록 더욱 감소하여 15시간 이상이 되면 20nm의 크기의 일정한 값에 수렴하였다. 반면에 스트레인 변화 값은 밀링시간에 따라서 초기에 급격하게 증가하다가 역시 15시간 이상 밀링 후 임계점에 이르고, 밀링이 더욱 진행되어도 변화를 보여 주지 않았다. 그림 1 (b)는 Al-20wt%Ti 시료의 결정격자 크기 변화 및 격자 변형량을 보여 주는 것으로 Al-10wt%Ti과 동일한 경향을 보여 주었다. 따라서 15시간의 밀링이 균일한 미세조직에 필요한 공정시간으로 결정되었다.

그림 2는 위에서 결정된 공정시간 동안 밀링한 Al-20wt%Ti 시편과 7.5시간 동안 밀링한 시편의 미세구조를 비교한 것이다. 7.5시간 밀링한 시편은 조직 내에 각진 형태의 비교적 큰 Ti 결정립과 Al 결정립이 존재하였고, Al이 변형되어 조직이 불균일하였다. Al 결정립의 크기는 3 μ m 이상으로 비교적 크고, 결정립 내부에 전위가 많이 관찰되었다. 이에 비해, XRD에서 추정되는 MA 공정시간(15시간) 동안 밀링한

시편은 결정립의 내부에 전위가 전혀 관찰되지 않았고, Al의 결정립 및 Ti의 크기가 매우 작아졌고, 균일한 내부조직을 가지고 있음이 확인되었다.

결정격자의 크기는 위의 XRD 방법에 의해 결정된 크기와 동일한 20nm이었다. 위의 결과를 요약하면, 본 Al-20wt%Ti 과포정 합금은 15시간 밀링 후 20nm의 결정크기를 갖는 균일한 미세조직을 가지고 있었으며, 공정시간의 결정은 적절하다고 판단된다.

3.2 과포정 Al-Ti 합금의 스펙트럼

기계적 합금화법으로 과포정 Al-Ti 합금 분말을 제조하면, 결정립 크기가 미세해지고, 결정격자가 심하게 변형받기 때문에 피이크가 매우 브로드해지므로 밀링공정 중 다른 화합물의 형성을 관찰하기 어려울 뿐만 아니라 고용도를 해석하는 데 주의를 요한다.

그림 3은 Al-2~20wt%Ti의 공정시간 밀링후 얻어진 XRD 스펙트럼을 보여 주는 것이다. 위의 스펙트럼을 분석해 보면 합금화 공정중에 Al-Ti 금속간 화합물이 형성되지 않았으며, 15시간 밀링한 모든 스펙트럼에서 Ti(110) 주 피이크가 사라짐을 보여 준



Fig. 2 TEM micrographs of Al-20wt%Ti sample milled for (a) 7.5 hours and (b) 15 hours.

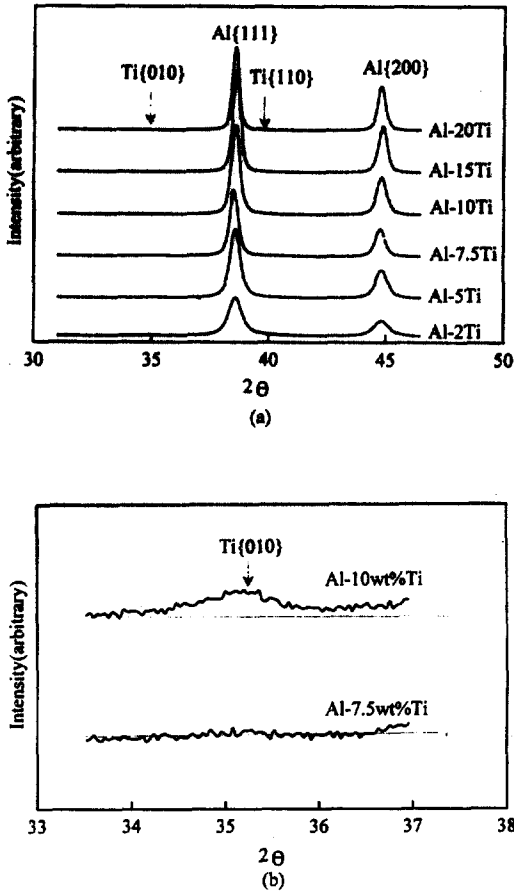


Fig. 3 XRD spectra from MA powder containing 2~20wt%Ti milled for 15 hours and (b) enlarged portions of Ti(010) at $2\theta=35^\circ$ from Al-7.5wt% and Al-10wt%Ti.

다. 위와 같은 피이크의 소멸 현상은 일반적으로 고용화 현상의 증거로, 즉 Ti가 Al 기지 내에 고용된 것으로 해석되어 왔다⁸⁾. 그러나 본 스펙트럼을 자세히 관찰해 보면, 그림 3 (b)와 같이 Ti 함량이 7.5wt% 이상의 합금화 시편에서 Ti(010) 피이크 위치에 매우 넓은 피이크가 존재함이 확인되었다. 이와 같은 사실은 피이크의 소멸 현상으로부터 고용도를 해석하는 데 한계가 있음을 보여 주는 간접적인 예이다.

3.3 피이크의 소멸 현상에 의한 고용도의 측정

기계적 합금화 공정에 의하여 Al-Ti 과포정 합금에서 Ti이 Al에 고용되는 현상은 다음과 같은 두 가지 측면에서 고찰할 수 있다. 하나는 XRD 스펙트럼에서 Ti 피이크의 소멸 현상이며, 다른 하나는 밀링에 따른 Al의 격자상수 감소 현상이다.

그림 4(a)는 피이크의 소멸 현상으로 과포정 Al-Ti 합금의 Ti 함량에 따른 고용도를 추정해 본 것이다. 순수한 Ti상 (α)은 $2\theta=40^\circ$ 에 Ti(110) 주 피이크가 존재하며, $2\theta=35^\circ$ 에 Ti(010)의 2번째 회절 강도가 강한 피이크가 존재한다. 제조된 Al-Ti 합금 분말의 스펙트럼에서 커브 피이팅하여 피이크 분리(convolution)하면, $2\theta=40^\circ$ 의 Ti 주 피이크가 $2\theta=35^\circ$ 의 피이크보다 먼저 사라진다. 이런 이유 때문에 본 연구에서는 $2\theta=35^\circ$ 의 Ti(010) 피이크가 합금화 시료의 피이크 소멸 현상에 의한 고용도 관찰에 이용되었다. 그림에서 알 수 있듯이 7.5wt%Ti 이하의 시료에서는 Ti(110) 피이크 뿐만 아니라 Ti(010) 피이크도 모두 소멸되었으며, 7.5wt% 이상의 시료에서는 Ti(010) 피이크가 아직 남아 있음이 확인되었다. 그러므로 피이크이 소멸 현상으로부터 추정된 고용한은 7.5wt%Ti로 결정되었다.

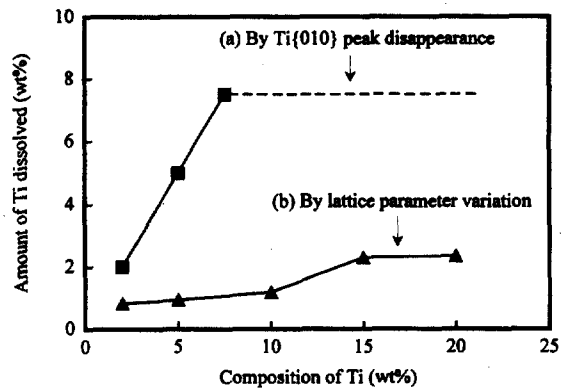


Fig. 4 Estimated solubility of Ti in Al as a function of starting composition subjected to 15 hours of milling.

3.4 격자상수 측정에 의한 고용량 결정

Ti가 Al에 고용됨에 따라 Al의 격자상수가 감소하고 알려져 있는데¹⁰⁾, 측정된 격자상수로부터 Ti의 고용한도를 추정해 볼 수 있다. 그림 4의 (b)는 저 Ti 조성의 Al-Ti 합금을 급냉응고하여 격자상수 변화에 따른 고용도를 제시한 Falkenhagen¹¹⁾의 실험 결과를 과포정 영역으로 외삽하여 고용량으로 환산한 결과이다. 과포정 영역에서 Ti 함량과 고용도 사이의 관계는 Falkenhagen에 의해 보고되어 있으며, Ti 함량에 따른 변화 폭은 아래와 같다.

$$\Delta a_0 = -0.0054 \text{ \AA} / 1 \text{ wt\%Ti}$$

본 연구에서 기계적 합금화된 Al- 2~20wt%Ti 시료를 15시간 밀링후 Falkenhagen 식에 의해 Al 격자상수 변화로부터 고용도를 추정해 본 결과 최대 고용도는 2.46wt%Ti에 불과하였다. 위의 Al의 격자상수로부터 측정된 고용량은 앞의 피이크의 소멸 현상으로부터 측정된 고용량과 큰 차이를 보였다.

3.5 화학적 용해 방법에 의한 고용량 확인

그림 4에서 알 수 있듯이 고용상인 Ti 피이크의 소멸 현상으로부터 추정되는 고용량은 격자상수로부터 유추된 값과 큰 차이를 보이고 있다. 즉 피이크의 소멸 현상으로부터 결정된 최대 고용량은 7.5wt%Ti이었으며, 격자상수의 변화로부터 결정된 고용량은 2wt% 내외였다.

그림 5는 두 가지 방법에 의해 결정된 고용량의 차이를 이해하기 위해, 피이크의 소멸 현상으로부터 고용상인 Ti 피이크가 모두 사라진 Al-7.5wt%Ti 시료를 화학적 용해법으로 Al을 모두 녹여낸 후 남은 부유물을 TEM 관찰한 결과이다. TEM 관찰 결과 Ti 상 피이크가 모두 사라져서 고용되었을 것으로 여겨진 시료 내에 20nm 크기의 미세한 Ti 상이 존재하고 있음이 확인되었다. 위의 결과는 결정격자의 크기가 미세해지고 내부에 스트레인이 심한 합금분말에서 피이크의 소멸현상에 의해 고용도를 결정하는 것은 신뢰성 있는 방법이 아니며, 격자상수의 변화를 통해

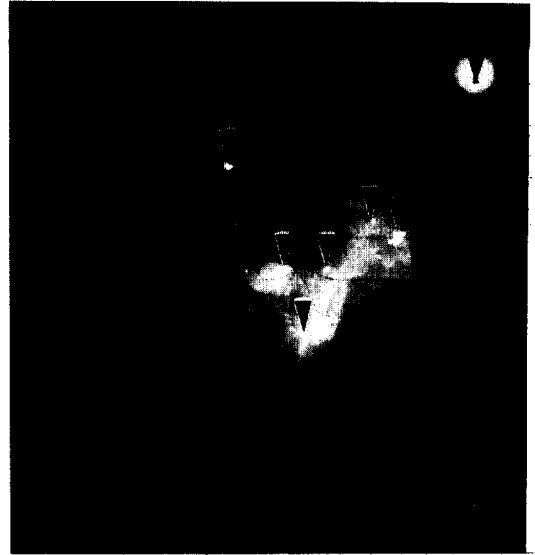


Fig. 5 TEM dark field image from Ti reflection showing nanosize Ti particles extracted from Al-7.5wt%Ti sample after 15 hours of MA.

고용량을 측정하는 것이 더욱 정확한 방법임을 확인시켜 주는 좋은 결과이다.

위의 결과를 요약하면, 15시간 밀링후 기계적 합금화에 의해 제조된 과포정 Al-Ti 시료는 2.46wt%Ti의 작은 양만이 Al(Ti) 고용체로 존재하고 대부분은 나노크기의 Ti상으로 이루어져 있음이 확인되었다. Al 기지 상의 결정립의 크기는 20nm(williamson-Hall 식⁹⁾에 의해 측정)로 매우 작았으며, 미소 크기의 Ti 상과 더불어 매우 균일하게 분포하고 있다.

3.6 과포정 MA Al-Ti 시편의 어닐링 거동

과포정 Al-Ti 합금 분말을 열처리하면, Ti 함량이 적은 영역(<10wt%Ti)과 Ti 함량이 비교적 큰 영역(>10wt%Ti)에서 알루미늄나이드 형성 거동에 차이가 발견된다.

그림 6은 Ti 함량이 적은 Al-5wt%Ti과 Ti 함량이 비교적 큰 Al-20wt%Ti 시편의 열처리 온도에 따른

Al₃Ti 형성 거동을 비교해 본 것이다. (a)의 MA Al-5wt%Ti 시편에서는 300℃의 어닐링 온도까지는 어떤 새로운 상이 형성되지 않고, Al 피이크의 위치만 약간 저각으로 변하였다. Al 피이크가 저각으로 변한 것은 Al(Ti) 고용체로부터 열처리에 의해 Ti이 분해되고 있음을 보여 주는 것이다. 즉, Ti이 알루미늄에 고용되면 Al의 격자상수가 감소하기 때문에 Al의 피이크가 저각으로 이동하는 것은 Ti 함량이 감소함을 의미하는 것이다. 어닐링 온도가 400℃ 이상이 되면, 평형상 DO₂₂-형태의 Al₃Ti가 석출된다. 평형상 Al₃Ti의 재석출 거동은 과고용된 RSP 합금 분말의 어닐링 처리에서도 관찰되며, 평형상태도로부터 쉽게 해석이 가능하다.

반면에 그림 6의 (b)는 MA Al-20wt%Ti 시편은 (a)의 MA Al-5wt%Ti 시편과 차이를 보여 준다. 열처리 결과는 더 높은 온도에서 평형 상태로 변태되기 전에 2가지 형태의 전이상(transient phase)이 형성됨을 보여 준다. 발견된 전이상에서 입방정 L1₂-Al₃Ti은 300℃에서 형성되어 400℃까지 안정하게 유지되었으며, 열처리 온도가 더욱 높아져 500℃ 이상이 되면 안정상 형태로 변태되었다. 400℃에서 형성된 전이상의 피이크의 위치는 Al₂₄Ti₈이었다. 새로운 상의 결정구조는 사방정이고, DO₂₂-type Al₃Ti와 c/a 비가 다른 규칙 초격자로 알려진 저온상이다¹²⁾. Al₂₄Ti₈ 피이크는 400~500℃에서 관찰되며, 600℃ 이상이 되면 고온 안정상인 DO₂₂-형태의 Al₃Ti 상으로 변태하였다.

어닐링처리를 통해 관찰되는 또 한 가지 흥미로운 사실은 MA Al-20wt%Ti 합금화 분말로부터 입방정 L1₂-Al₃Ti가 형성될 때, Al 피이크가 오히려 고각으로 이동한다는 것이다. 피이크가 고각으로 이동하는 것은 Al에 Ti이 고용되면 피이크가 고각으로 이동하고, 이를 열처리하면, Ti이 분해되어 저각으로 이동되는 것을 감안할 때, Ti의 함량이 적은 5wt%의 시료와 다른 거동을 보여 주는 것이다. 위의 원인은 Al 기지와 40% 이상의 높은 부피분율을 갖는 2차상 Al₃Ti의 열팽창 계수 차이에 의한 압축응력과 격자상수에 영

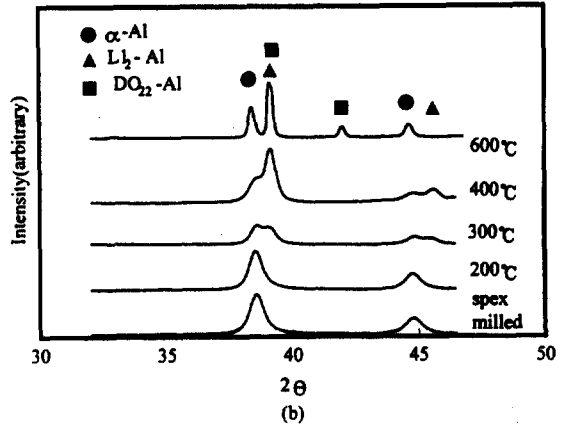
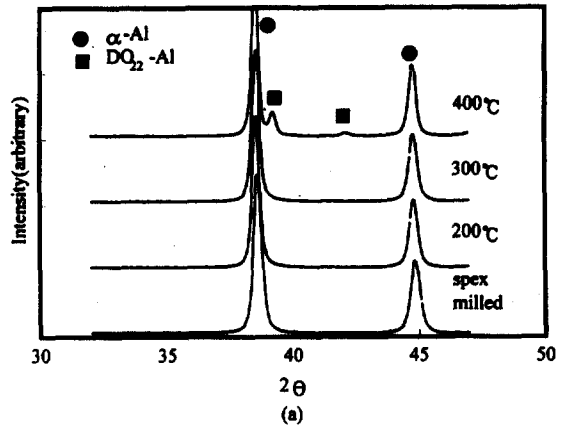


Fig. 6 XRD spectra showing the formation of intermetallic Al₃Ti phase upon annealing in (a) Al-5wt%Ti, and (b) Al-20wt%Ti milled for 15 hours

향을 미치는 O, N 등의 혼입을 들 수 있다. 현재의 연구에서는 두 가지 영향이 복합적인 것으로 사료된다. 이에 대해서는 좀더 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

비록 위와 같은 전이상이 XRD 스펙트럼에서 나타나기는 했으나, 어닐링된 시료의 TEM 관찰에서 전이상을 확인할 수 없었다. 이는 존재하는 상의 크기가 20nm로 매우 적을 뿐만 아니라 회절상의 분석이 매우 어렵고, 수렴성 빔 전자회절(convergent beam

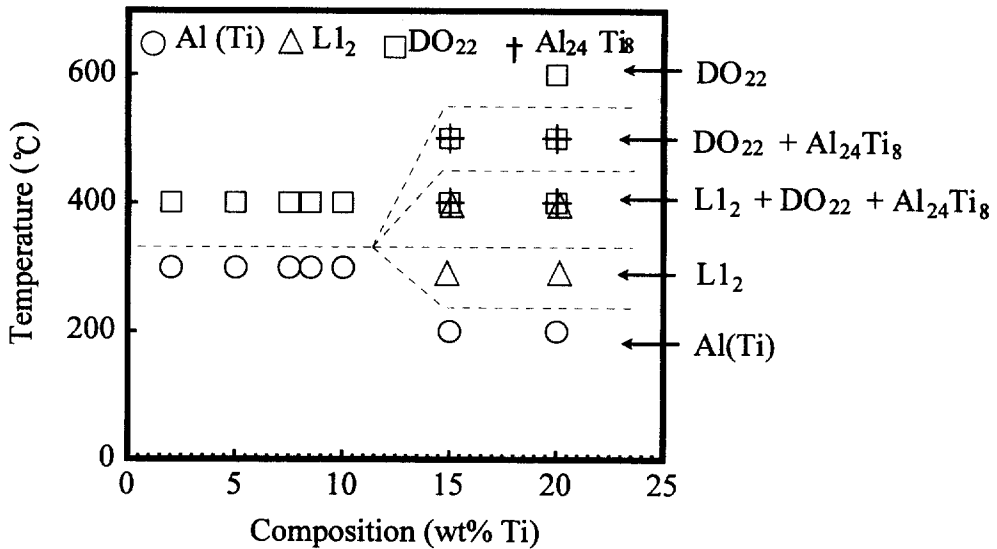


Fig. 7 Thermal stability of MA Al(Ti) specimen as a function of Ti content.

electron diffraction) 기법이 존 틸팅을 요구하므로 기계적 합금화된 Al-Ti 시료에 적용하기가 어렵기 때문이다.

기계적 합금화된 Al-Ti 합금분말의 합금조성에 따른 어닐링거동을 요약한 결과를 그림 7에 나타내었다. Al 내에 Ti 함량이 10wt%Ti 이하일 때 400°C 이상의 온도가 되면, MA Al-Ti 합금은 평형상태로 직접 변태하며, Ti 함량이 15wt% 이상일 때, 입방정 Al₃Ti이 300°C에서 형성되고, 400°C 이상이 되면 사방정 Al₂₄Ti₈ 전이상도 관찰되었다. 전이상은 각각 400~500°C까지 열 안정성을 유지하였으며, 600°C 이상의 고온이 되면, 평형상 DO₂₂-형태의 Al₃Ti 상으로 변태하였다.

3.7 입방정 Al₃Ti 상의 형성 경로

기계적 합금화에 의해 제조된 Al-Ti 합금분말에 새로 관찰된 입방정 형태의 Al₃Ti는 전에 보고된 적이 없으며, 2원계 Al-Ti 합금 계에서 고상 반응에 의해서 형성되고 높은 온도까지 열 안정성을 보여 주었다. 물론 최근 Fan 등이 Al/Ti 계면에서 ordered

Ll₂-Al₃Ti의 형성을 보고하였으나, 이는 밀링과정에서 생성되며, partial Ll₂ ordering 상태이어서, 밀링 말기에 disorder 상태로 변한다¹³⁾.

Ll₂-Al₃Ti의 형성은 크게 두 가지 경로로 가능하다. 한 가지는 2원계 합금의 급냉응고에 의해 가능하며, 다른 한 가지 방법은 Al-Ti계에 천이원소를 첨가함으로써 가능하다. 전자의 경우는 13wt%Ti 조성 영역에서 액상으로부터 급냉될 때 안정상 Al₃Ti의 형성이 억제되고, 준안정상 형태로 급냉응고될 수 있음이 Hori 등에 의해 발견되었다. 급냉응고에서 생성된 준안정 Al₃Ti 상은 각 Al 결정립의 내부에 꽃잎모양으로 존재하며, 형성된 Ll₂-Al₃Ti 상은 500°C 이상의 온도에서 안정상 DO₂₂-Al₃Ti로 변태한다¹⁴⁾.

준안정상 Ll₂-Al₃Ti를 형성하고 안정화시키는 또 한 가지 방법은 2원계 Al-Ti 합금에 천이원소를 첨가하는 것이다. 많은 연구자들에 의해 Cu, Fe, Ni, Mn, Co 등의 천이원소가 Al-Ti 합금에 첨가되었고, Ll₂-형태의 Al₃Ti의 안정성이 향상되었다. 생성된 Ll₂-(Al, TM)₃Ti 상은 급냉응고가 아닌 주조와 같은 비교적 느린 응고법에 의해서도 안정화될 수 있음이

밝혀졌다¹⁵⁻¹⁸⁾. 첨가된 천이원소의 대부분은 Al의 자리를 치환하여 (Al,TM)₃Ti 화합물을 형성하고, 전자 배열을 변화하여, 입방정 결정구조를 안정화시키는 것으로 알려져 있다.

기계적 합금화된 과포정 Al-Ti 합금 계에서 Ti-알루미나이드는 열처리 동안 Al과 미소 크기의 작은 Ti 상의 고상반응 혹은 과고용된 Ti의 재석출에 의해 형성될 수 있다. Al(Ti) 과고용체의 어닐링 처리는 평형 상태의 열역학적 개념에 의해 예상된 것과 마찬가지로 안정상의 재석출을 초래했다. 그러므로 고온에서 안정상 DO₂₂-형태의 Al₃Ti의 형성은 유사하게 해석될 수 있다.

본 연구에서 형성된 입방정 Al₃Ti의 형성 경로는 아래와 같이 유추해 볼 수 있다. Ti 함량이 매우 높은 과포정 Al-Ti 합금에서 미소 크기의 Ti 상의 양은 매우 크므로, Al 기지와 Ti 사이의 상호 확산에 의한 고상반응이 일어날 가능성이 크며, 상호 확산은 준안정상 형성을 설명하는 데 고려될 수 있다. Al-Ti의 상호 확산에 의한 Al₃Ti 형성에 대한 개념은 새로운 것이 아니다. Loo와 Rieck은 확산 커플이 516~642℃에서 열처리될 때, 증착된 순수 Al층과 여러 가지 Ti-Al 합금에서 2가지 형태의 Al₃Ti 층이 계면에서 빠르게 형성되고, 이들의 형성은 어닐링온도에 의존함을 보고하였다¹²⁾. 저온에서는 저온상이 형성되고, 일단 형성된 저온상은 즉시 평형상(고온상)으로 변태하지 않았다. 이 결과는 Al-Ti 계면에서 상호 확산에 의해 준안정 Al₃Ti가 형성될 가능성이 크다는 것을 나타낸다. Ti 상은 매우 작기 때문에 새로 형성된 Al₃Ti 상은 매우 작으며, 따라서 준안정상의 TEM 관찰이 어려운 직접적인 결과이다. 이런 가능성을 지지하는 하나의 증거는 그림 6 (b)의 Al-20wt%Ti 시편의 XRD 스펙트럼에서 관찰할 수 있다. 준안정상 Al₃Ti는 300~400℃에서 형성되고, Al 피크의 자세한 분석은 저각으로의 피크의 이동을 보여 주지 못한다. 만약, 준안정상이 용해된 Ti의 석출 경로로부터 형성되었다면, Al의 격자상수는 저각으로 이동해야 한다.

준안정 Al₃Ti 상의 형성은 위의 계면 반응과 더불어

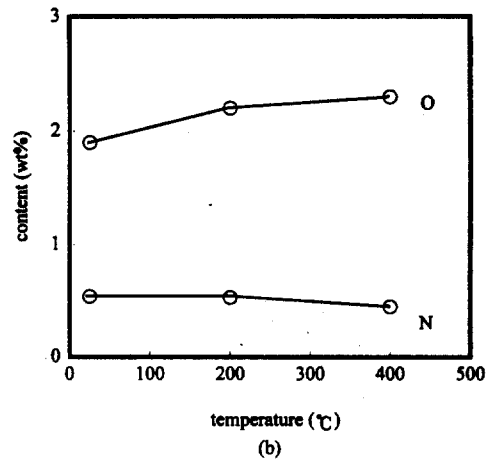
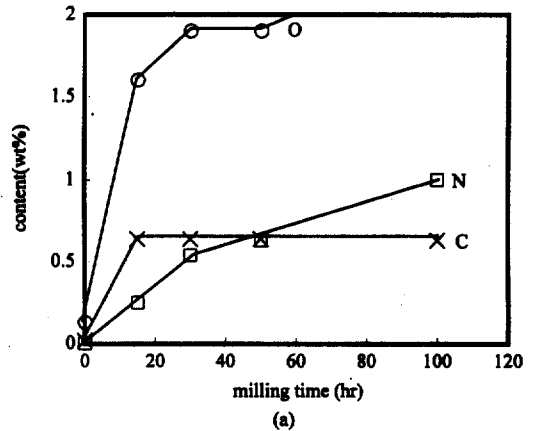


Fig. 8 The variation of oxygen, carbon and nitrogen content in MA Al-Ti powder with (a) milling time and (b) annealing temperature milled for 30 hours.

미소 크기의 Ti 상의 화학적 변화에 관계된 것으로 해석된다. 미소 크기의 Ti 상은 밀링 동안 심하게 스트레인 받았으며, 주위 분위기로부터 O, N이 혼입될 가능성이 크다. 그림 8 (a)는 밀링시간에 따른 O, N, C의 함량 분석 결과를 보여 주는 것이다. 기계적 합금화된 과포정 Al-Ti 합금분말의 가스분석 결과에서도 상당량의 O, N이 혼입되었음이 확인되었다. Ti의 위의 두 가지 화학적 상태는 어닐링 초기에 준안정상을 형성하는 데 기여했을 가능성이 크다. 또한 Al₃Ti

와 같은 A_3B 화합물의 결정구조는 전자의 배열에 영향을 미치는 불순물과 스트레인에 민감하다.

최근 Guo 등은 Ti과 Al+Ti의 혼합물을 기계적 합금화 하여 밀링과정 동안 미소 크기의 Ti상이 O, N의 혼입에 의해 modified되어서 준안정 Ti상, 즉 (Ti,O)N을 형성하는 과정을 설명하였다¹⁹⁾. 이와 같은 연구는 Saji 등의 Al-6at%Ti와 Al-12.4at%Ti 합금의 연구 결과에서도 확인되었으며, 밀링과정 동안 많은 양의 O, N의 혼입결과로 설명하였다²⁰⁾. Guo 등은 낮은 Ti 함량에서 Al-Ti 계의 오랜 시간 밀링후 형성된 FCC 상은 오히려 격자상수의 변화 없이 안정함을 관찰했으며, Suryanarayana 등은 형성된 상은 (Ti,Al)N 형태라고 제안했다²¹⁾. 위와 같은 사실은 미소 크기의 Ti이 입방정 혹은 그와 유사한 원자적 배열을 가질 가능성이 크다는 것을 의미한다.

즉, 본 연구에서 생성된 준안정 Al_3Ti 은 입방정 형태의 Al과 입방정 형태의 전자배열로 바뀌어진 미소 크기의 Ti 사이의 상호 반응에 의해 쉽게 형성될 수 있는 가능성이 크다는 것이다. 본 연구에서는 또 하나의 재미있는 현상이 관찰되었다. 그림 8(b)는 어닐링 온도에 따른 O, N의 함량 변화를 보여 주는 것이다. 어닐링 온도가 높아지면 N의 함량이 감소하는 경향을 보인다. 이는 나노크기의 Ti이 Guo나 Suryanarayana 등이 보고한 (Ti,O)N나 Ti(Al,O)N의 형태로 존재하는 것이 아니라 Ti(Al, O, N)의 형태로 존재할 가능성이 큼을 보여 주는 결과이다. 그 이유는 나노크기의 Ti이 TiN의 형태로 존재하면, 분해 온도가 3000℃ 이상임을 감안할 때 400℃ 온도에서 분해되기 어렵다. 그러나 O, N 혼입에 의해 변태된 준안정 Ti 상이 준안정 형태의 Al_3Ti 상을 형성한다는 가정은 더 조사되어야 할 필요가 있다.

위와 같은 연구를 기초로 할 때, 사방정 $Al_{24}Ti_8$ 상의 존재는 400~500℃에서 평형상태로 변태하는 중간 과정으로 이해할 수 있다. 즉, 온도가 증가함에 따라 준안정 Al_3Ti 상은 평형상의 구조로 재배열되고, 높은 온도에서는 전이상의 c/a 비가 미소 원자의 원자 배열을 통해 안정한 값으로 변할 구동력이 충분하다.

4. 요약 및 결론

1. 기계적 합금화된 과포정 Al-Ti 합금 분말의 Al내에 Ti의 고용도는 2.46wt%이고, 크기가 수십 나노메타인 과고용된 Al(Ti)와 Ti분말이 혼합되어 있는 균일한 미세조직을 가지며, 합금화 과정 중에 Al_xTi_y 화합물은 형성되지 않았다.
2. 과포정 영역에서 Ti의 함량이 큰 합금분말을 어닐링하면 준안정상인 입방정의 Al_3Ti 가 형성된다. 준안정상 Al_3Ti 는 200℃의 온도에서 어닐링할 때 형성되고, 온도가 더욱 높아져 500℃가 되면 안정상인 사방정의 Al_3Ti 로 변태된다. 어닐링에 의해 형성된 준안정상은 400℃까지 안정한 것으로 관찰되었다.
3. MA 분말을 어닐링할 때 준안정상인 Al_3Ti 가 생성되는 과정은 MA 과정 중에 혼입된 O, N이 나노 크기의 Ti 입자와 반응하여 FCC-형태로 천이 과정 중인 Ti(O,N)이 형성되고 입방정 Al과의 반응에 의해 생성되는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. R.B. Schwarz and W.L. Jonson: Appl. Phys. Lett., 1973, Vol.49, p.146.
2. R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw: J. Non-Crystalline Solids, 1985, Vol.76, p.281.
3. P.Y. Lee, C.C. Koch: J. Non-Cryst. Solids, 1987, Vol.94, p.88.
4. I.H. Moon, J.H. Lee, K.M. Lee and Y.D. Kim: Scripta. Met., 1995, Vol.32, p.63.
5. J.A. Hawk, K.R. Lawless and H.G.F. Wilsdorf: Scripta. Met., 1989, Vol.23, p.119.
6. W.E. Frazier, M.J. Koczak: Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, ed., Y.W. Kim, W.M. Griffith, TMS, Warrendale, PA, 1988, pp.573~601.

7. D.H. St John, L.M. Hogan: *J. Mater. Sci.*, 1980, Vol.15, p.2369.
8. P.W. Sonawane, W. Krishnaswamy, A. Dutta and R. Sundaresan: *Mat. Sci. Forum*, 1992, Vol.88~99, p.649.
9. G.K. Williamson and W.H. Hall: *Acta Metall.*, 1953, Vol.1, p.22.
10. L.F. Mondolfo: *Aluminum Alloys, Structure and Properties*, 2nd ed., Butterworths, London 1976, p.385.
11. A. Tonejec and A. Bondfacic: *Scripta Met.*, 1969, Vol.3, p.145.
12. F.J.J. van Loo and G.D. Rieck: *Acta Met.*, 1973, Vol.21, p.61.
13. G.J. Fan, M.X. Quan and Z.Q. Hu: *Scripta Met.*, 1995, Vol.33, p.377.
14. S. Hori, H. Tai and Y. Narita: *Rapidly Quenched Metals*, ed., S. Steeb and H. Warlimont London, Elsevier Science Publishers B. V., 1985, p.911~914.
15. H. Mabuchi, K. Hirukawa, K. Katayama, H. Tsuda and Y. Nakayama: *Scripta Met.*, 1990, Vol.24, p.1553.
16. J.P. Nic, S. Zhang, and K.E. Mikkola: *Scripta Met.*, 1990, Vol.24, p.1099.
17. H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tsuda, and Y. Nakayama: *Scripta Met.*, 1990, Vol.24, p.505.
18. S. Mazdizyasni, D.B. Miracle, and D.M. Dimiduk: *Scripta Met.*, 1989, Vol.23, p.327.
19. W. Guo, S. Martelli, F. Padella, M. Magini, N. Burgio, E. Paradiso and U. Franzoni: *Mater. Sci. Forum*, 1992, Vol.88~90, p.139.
20. S. Saji, S. Abe and K. Matsumoto: *Mater. Sci. Forum*, 1992, Vol.88~90, p.367.
21. C. Suryanarayana, G. Chen, A. Frefer and F.H. Froes: *Mater. Sci. Engr.*, 1992, Vol.A158, p.93.