

기계적 분쇄화법으로 제조된 $(\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48})_{100-x}\text{-xB}(x=0,0.5,2,5)$ 합금 분말의 제조 및 미세조직 특성

표성규* · 정현호** · 황승준*** · 김낙준

현대전자산업주식회사*, 한국가스공사 연구개발원**

대진대학교 재료공학과***, 포항공과대학교 항공재료연구센터

Synthesis and Microstructural Characterization of Mechanically Milled $(\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48})_{100-x}\text{-xB}(x=0,0.5,2,5)$ Alloys

Sung G. Pyo*, H. H. Chung**, S. J. Hwang*** and Nack J. Kim

Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.,

Semiconductor Research Division, Ichon, Kyungki-do 467-701*

Korea Gas Corporation, R&D Center, Ansan, Kyunggi-Do 425-150**

Dept. of Material Eng. Dae-Jin University, Pocheon-kun, Kyunggi-Do 487-711***

Center for Advanced Aerospace Materials

Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

(Received February 4, 1998)

ABSTRACT $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ and $(\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48})_{100-x}\text{B}_x(x=0.5, 2, 5)$ alloys have been produced by mechanical milling in an attritor mill using prealloyed powders. Microstructure of binary $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ powders consists of grains of hexagonal phase whose structure is very close to Ti_2Al . $(\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48})_{95}\text{B}_5$ powders contains TiB_2 in addition to matrix grains of hexagonal phase. The grain sizes in the as-milled powders of both alloys are nanocrystalline. The mechanically alloyed powders were consolidated by vacuum hot pressing (VHP) at 1000°C for 2 hours, resulting in a material which is fully dense. Microstructure of consolidated binary alloy consists of $\gamma\text{-TiAl}$ phase with dispersions of Ti_2AlN and Al_2O_3 phases located along the grain boundaries. Binary alloy shows a significant coarsening in grain and dispersoid sizes. On the other hand, microstructure of B containing alloy consists of $\gamma\text{-TiAl}$ grains with fine dispersions of TiB_2 within the grains and shows the minimal coarsening during annealing. The vacuum hot pressed billets were subjected to various heat treatments, and the mechanical properties were measured by compression testing at room temperature. Mechanically alloyed materials show much better combinations of strength and fracture strain compared with the ingot-cast TiAl , indicating the effectiveness of mechanical alloying in improving the mechanical properties.

1. 서 론

고유의 규칙구조에서 나오는 우수한 고온물성과 더불어 저밀도의 경량성을 겸비한 TiAl 금속간화합물은 차세대 항공산업의 유력한 고온 구조용재료로 간주되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 이러한 TiAl 금속간화합물은 상온에서의 열악한 연성과 파괴인성으로 본격적인 실용화에 어려움을 겪고 있다. 최근 이러한 TiAl 금속간화합물의 기계적 성질을 향상시키기 위해 결

정립 크기 또는 (α_2+) 이상 합금의 상분포 및 형상 등의 미세조직학적 인자들을 제어할 수 있는 제조공법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁻⁸⁾

따라서 이러한 TiAl 합금의 단점을 극복하고 보다 향상된 물성을 지닌 TiAl 합금을 개발하기 위하여 합금원소 첨가 및 공정제어를 통한 미세조직 제어에 관한 연구가 진행되고 있으며,^{5,9)} 최근에는 분말야금 공정을 이용한 미세조직 개선에 관한 연구가 시도되고 있다.¹⁰⁾ 분말야금공정 중에서 기계적 합금화/분쇄화

공정은 합금을 구성하는 성분원소의 분말 또는 모합금 분말들을 강력한 교반을 수반하는 고에너지 ball mill에서 처리함으로써 성분 분말 또는 모합금 분말들을 불과 불사이에서 연속적으로 냉간압접(cold welding)과 파괴(fracture)의 과정을 반복시켜 균일하고 미세한 합금상을 이룬 복합금속분말을 제조하는 방법이다.^{10,12)} 따라서 이러한 기계적 합금화/분쇄화 공정을 통해 재료를 제조하게 되면 nanocrystalline의 미세조직을 갖춘 준안정상, 비정질상 등을 포함하여 다양한 미세조직을 제조할 수 있어 보다 향상된 물성의 초세립 TiAl 합금을 제조할 수 있는 높은 잠재력을 지닐 수 있다. 한편 성분 원소 분말을 조성에 맞게 혼합하여 고에너지 ball mill에서 처리함으로써 미세한 합금분말을 제조하는 기계적 합금화 공정을 TiAl 합금에 적용하면 ductile한 Al분말이 우선적으로 ball에 coating되어 최종 기계적 합금화된 분말의 조성은 장입한 성분 분말의 조성비와 맞지않게 되고 합금조성의 제어가 매우 어려울 수 있다. 그런데 TiAl 합금의 물성은 조성에 매우 민감하게 반응하며 최적의 기계적 물성을 얻기 위해서는 합금조성의 정확한 제어가 필수적이다.

본 연구에서는 정확한 합금조성의 조절 및 제어를 기하기 위해 melt-extraction공정을 이용하여 prealloyed 합금분말을 제조한 후에 기계적 분쇄화 공정을 실시하여 초세립 합금 분말을 제조하고자 하였으며, 이러한 분말을 후속성형공정으로 vacuum hot press를 이용하여 성형체를 제조하였다.

또한, 기계적 분쇄화된 초세립 합금분말은 이후 분말야금 공정시 반드시 수반되는 고온 성형공정시에 결정립 조대화를 일으키게 된다. 한편, TiAl 합금은 열처리에 의해 매우 다양한 물성의 여러 가지 미세조직을 형성할 수 있으며, as-pressed 성형체가 원하는 물성의 미세조직을 갖기 위해서는 적절한 열처리를 통해 미세조직을 제어하여야 한다. 따라서 기계적 분쇄화된 분말이 고온 성형공정 및 후속 열처리에 수반되는 결정립 조대화를 최대한 억제하고 초세립 미세조직을 지닐 수 있는 기계적 분쇄화공정을 활용하기 위해서는 고온노출에도 미세조직을 안정하게 할 수 있는 분산상이 필요하다. 여러 도입 가능한 분산상들 중에서 TiB_2 상을 분산상으로 도입시 결정립 미세화가 일어나며 고온 안정성이 우수하다고 알려져 있다.^{13,14)} 본 연구에서는 TiB_2 상을 형성 시키기 위하

여 TiAl에 B를 첨가 하였으며 melt-extraction/기계적 분쇄화 공정을 도입하여 통상 주조법보다 분산상을 기지내에 미세하고 균일하게 분포시키고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 B를 첨가한 TiAl 합금에 기계적 분쇄화 공정을 실시하여 열적 안정성이 우수한 기계적 분쇄화된 TiAl 합금을 제조하고자 하였으며, 미세조직 및 기계적성질의 상관관계를 알아 보코자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 기계적 분쇄화된 분말의 제조 및 성형

본 실험에서 사용한 합금원소는 일본 고순도 화학연구소에서 제조한 Ti(99.99%), Al(99.99%), B(99.5%)을 사용하였으며, 조성은 $(Ti_{52}Al_{48})_{100-x}B_x(X=0, 0.5, 2, 5)$ 의 네가지 조성으로 하였다. 이러한 조성의 prealloyed 합금을 Ar 분위기 하의 melt extraction 공정을 이용하여 제조하였다. 제조된 prealloyed ribbon은 pulverizer를 이용해 1차 분쇄하여 그림 1에 나타난 미국 Union Process사의 1-SDG type attritor에 장입하여 100시간 동안 milling한 후 기계적 분쇄화된 분말을 제조하였다. 그림 1에서 보여주는 attritor의 tank는 1.5 gallon 용량이었으며, 사용된 milling media는

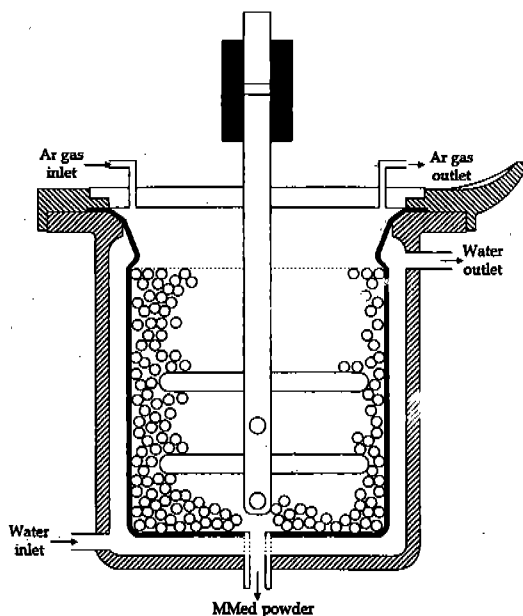


Fig. 1. Schematic diagram of 1-SDG type attritor.

3/16 inch stainless steel ball 이었다. Tank 내의 분위기는 밀링도중 분말의 분위기오염을 방지하기 위하여 Ar 분위기로 하였으며, grinding media와 prealloyed 분말과의 장입비는 중량비로 20:1로 하였다. 밀링의 강도는 impellar speed를 300 rpm으로 고정하였다.

이렇게 제조된 분말의 후속성형공정은 미국 Vacuum Industries 사의 vacuum hot press(model:4236-100T)를 이용하였으며 실험에 사용된 몰드, 펀치 및 다이(die)는 모두 고강도 graphite를 사용하였다. 성형공정은 1000℃에서 graphite의 강도를 고려한 최대 하중인 87 MPa 하에서 실시하였다. 따라서 성형조건은 1000℃에서 2시간 동안 87MPa의 압력으로 실시하였다. 성형공정 도중의 vacuum 정도는 10^{-5} torr 정도였으며, 800℃에서 30분간 degassing 처리를 하였다.

2.2. 기계적 분쇄화된 분말 및 성형체의 특성분석

Melt extracted 분말 및 기계적 분쇄화된 분말의 형상을 관찰하기 위하여 SEM 분석을 하였으며, 기계적 분쇄화된 분말의 크기분포는 laser-light scattering의 방법으로 조사하였다. 기계적 분쇄화된 분말 내의 잔류 산소 및 질소는 후속 성형공정시에 질화물 또는 산화물의 분산상을 생성시킬 수 있을 뿐 아니라 기계적 분쇄화 공정중의 상 형성 과정에도 영향을 줄 수 있으므로 이들의 제어는 매우 중요하다. 이러한 산소 및 질소의 분석은 Leco사의 O/N determinater를 이용하였다. 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 as-consolidated 조직과 $\alpha_2 + \gamma$ 이상합금 영역에서 열처리하기 위하여 1300℃에서 5시간 열처리한 조직을 비교하였다. 성형체의 밀도는 electronic densimeter를 이용하여 측정하였다. 분말 및 성형체의 결정립 크기는 TEM 조직사진으로부터 image analyzer를 사용하여 측정하였다. 기계적 분쇄화된 분말과 성형체의 미세조직을 관찰하기 위하여 TEM을 이용하였다. 분말 TEM 시료는 G1-epoxy 와 분말을 혼합하여 고르게 잘 섞은 후에 3 mm brass tube에 조밀하게 충전한후, 이것을 130℃에서 10분간 curing한 후에 low speed cutting mashine으로 300 μ m 두께로 절단한다. 절단된 disc는 기계적 연마후 dimpling하여 최종적으로 ion-milling을 실시하여 분말 TEM 시료를 제조하였다. 성형체의 TEM 시료는 metanol 600 ml, n-butyl-alcohol 35 ml, perchloric acid 50 ml 용액을 사용해 20 V, -35℃의 조건에서 jet-polishing하여 제조하였다.

직경 3 mm, 길이 6 mm의 압축시편을 방전가공을 이용하여 제작하여 3.45×10^{-4} s의 변형속도로 기계적 성질을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분말합성 및 미세조직

Melt extracted 분말 및 기계적 분쇄화된 분말의 형상을 그림 2에 나타내었다. Melt extraction 후에 두께가 약 0.5 mm 정도의 판상의 prealloyed 합금이 100 시간 기계적 분쇄화 공정후에 불규칙한 구형의 형상으로 바뀌었다. 이러한 기계적 분쇄화된 분말의 입도 분포를 그림 3에 나타내었다. 평균입도가 19~22 μ m 정도인 미세한 분말이었다. 이러한 prealloyed 분말 및 기계적 분쇄화된 분말의 성분분석을 표 1에 나타

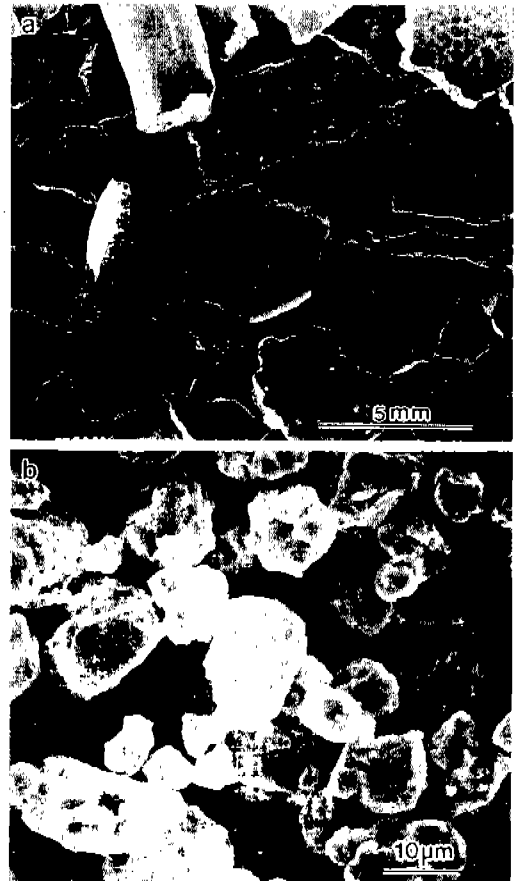


Fig. 2. Morphology of a) melt extracted ribbon and b) mechanically milled powders of 0%B alloy.

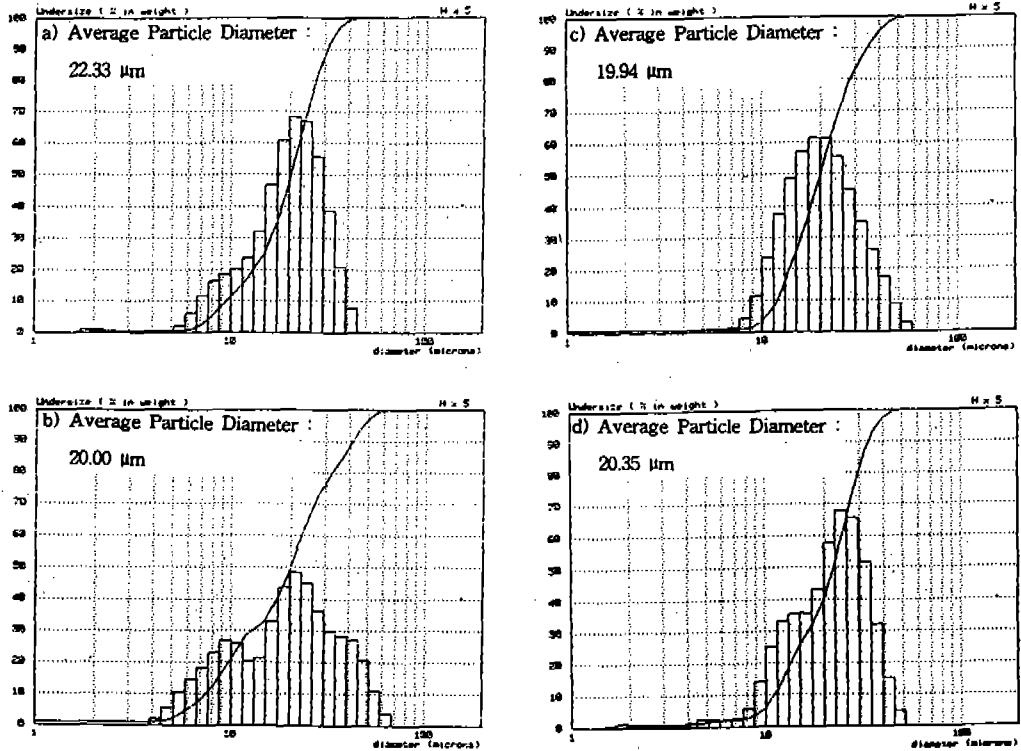


Fig. 3. Particle size distribution of as-milled powders: a) 0%B alloy, b) 0.5%B alloy, c) 2%B alloy and d) 5%B alloy.

Table 1. Chemical analyses of various alloy powders (at%)

		Ti	Al	Fe	Cr	B	C	S	O	N
0%B Alloy	MEed	bal.	50.186	0.036	0.009	0.001	0.065	0.005	0.196	0.011
	MMed	bal.	47.762	0.27	0.036	-	0.122	0.005	1.803	1.941
0.5%B Alloy	MEed	bal.	48.439	0.175	0.066	0.522	0.084	0.007	0.166	0.011
	MMed	bal.	47.032	0.150	0.029	0.313	0.142	0.016	1.874	2.804
2%B Alloy	MEed	bal.	48.350	0.001	0.002	1.622	0.022	0.001	0.136	0.008
	MMed	bal.	46.856	0.177	0.024	1.048	0.186	0.007	0.773	0.861
5%B Alloy	MEed	bal.	47.033	0.041	-	5.346	0.033	-	0.184	0.009
	MMed	bal.	45.524	0.130	0.009	4.294	0.184	0.007	1.020	0.414

*MEed: Melt Extracted, MMed : Mechanically Milled.

내었다. 앞으로는 합금의 표시를 표 1에서 표시한 것처럼 0%B, 0.5%B, 2%B, 5%B 합금등으로 표현하고자 한다. Melt extracted 분말, 기계적 분쇄된 분말 및 진공가압성형공정(VHP)후의 XRD 패턴을 그림 4에 0%B 합금에 대하여 나타내었다. 그림 4a)의 XRD 패턴에서 보는 바와 같이 melt extraction후의 0%B합금은 소량의 α_2 상을 함유한 γ 상으로 구성되어 있다. 그러나 100시간 기계적분쇄공정을 거친 후에는 그림 4b)에서 보는 바와 같이 상이 사라지고

새로운 피이크가 나타난다. 이러한 피이크들의 위치와 강도를 주의깊게 살펴보면 Ti_2Al 과 거의 일치한다. 기계적분쇄된 분말들의 XRD 패턴에서는 Al_2O_3 상을 확인 할수 없었다. 그림 5 a)와 b)는 각각 melt-extraction 후, 그리고 기계적 분쇄된후의 5%B합금의 XRD 패턴을 나타낸다. TiB_2 분산상의 피이크가 관찰되는 것을 제외하면 0%B합금의 XRD 패턴과 같다. Oehring, Guo, Kimura 등은 Al분말과 Ti분말의 기계적합금화 공정시 α -Ti hcp 고용체¹⁵⁾와 비정질상이 형

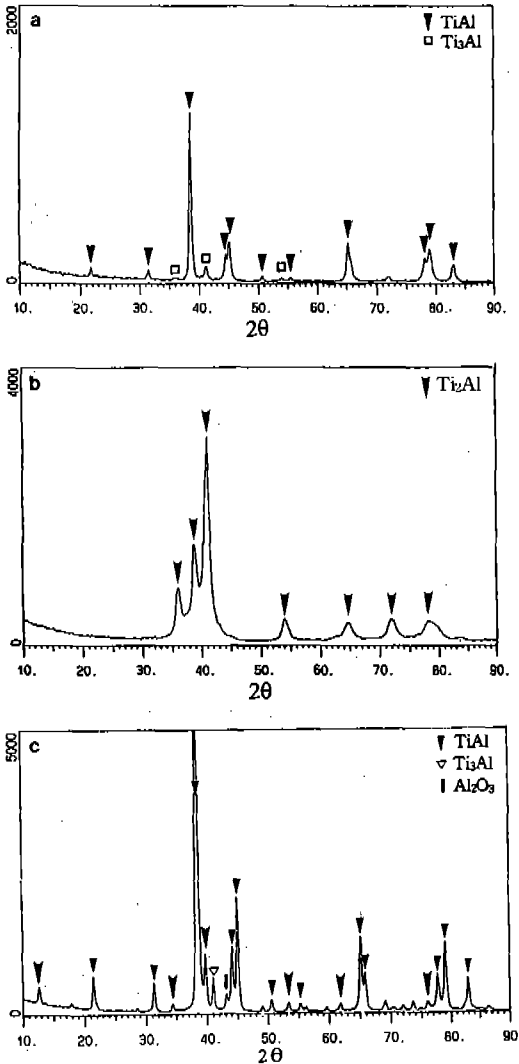


Fig. 4. XRD patterns of Ti_2Al_8 alloy: a) melt extracted, b) mechanically alloyed, and c) vacuum hot pressed.

성^{16,17)}된다고 보고 하였다. 또한 γ -TiAl이 불밀링될 때, α -Ti hcp 고용체가 형성된다고 보고하였다. 이러한 결과는 prealloyed γ -TiAl을 기계적합금화 공정후에 형성된 상은 Ti_2Al 에 밀접하다는 우리의 결과와는 다르다. 기계적합금화 공정 동안 미세조직의 형성과정을 보다 잘 이해하기 위하여 prealloyed γ -TiAl을 기계적합금화 공정동안 밀링시간의 함수로서 XRD 분석을 하였다. 그림 6은 2%B 합금의 경우를 나타낸 예이다. 밀링시간이 10시간에 이를 때까지 XRD패턴 상에서 피이크의 아무런 위치 변화가 일어나지 않음

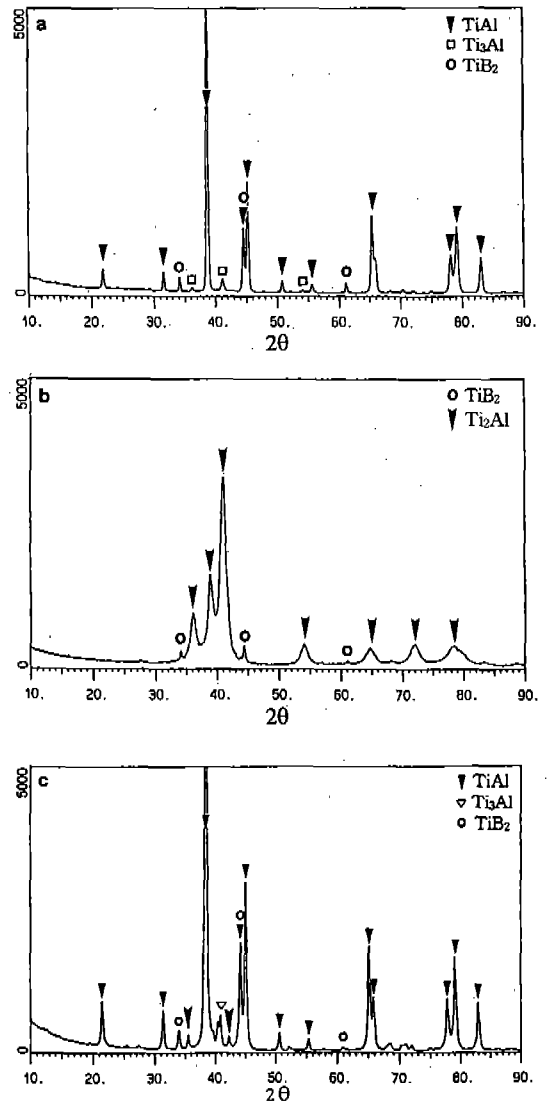


Fig. 5. XRD patterns of $(Ti_{52}Al_{48})_{95}B_5$ alloy: a) melt extracted, b) mechanically alloyed, and c) vacuum hot pressed.

나, α_2 상의 강도는 증가하는 반면 상의 강도는 감소한다. 밀링시간이 더욱 증가하면 α_2 상의 상대강도는 상에 비하여 더욱 증가하며, 피이크의 위치가 조금 변화한다. 100시간 밀링후에는 XRD패턴상에서 더 이상의 변화가 관찰되지 않는 균일한 구조가 얻어진다. 실제로 그림 6의 XRD패턴은 Oehring이 얻은 패턴과 유사하다. Oehring 등은 이러한 새로운 상을 격자상수가 $a=0.2878$ nm, $c=0.4626$ nm인 α -Ti hcp 고

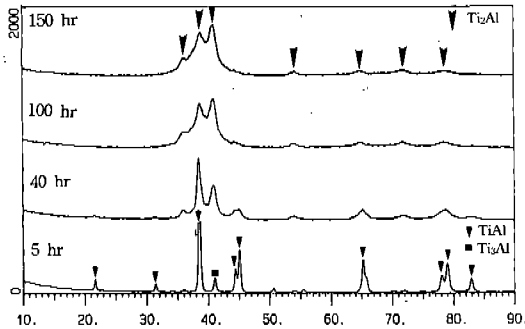


Fig. 6. Variation in XRD patterns of $(Ti_{52}Al_{48})_{98}B_2$ alloy with milling time.

용체라고 하였다. 이러한 격자상수값은 $a=0.5775$ nm, $c=0.4638$ 인 Ti_2Al 과 a 축은 2배, c 축은 거의 같아서 잘못 해석할 수 있다. 그러나 상태 피크 강도를 자세히 분석하여 보면 이 새로운 상은 Ti_2Al 에 더 밀접하다. 그러므로 prealloyed $\gamma-TiAl$ 을 기계적합금화 공정동안 형성된 새로운 상은 Ti_2Al 이며 이러한 상은 성분들간의 상호확산에 의한 고상반응^{18,19)}이나 급냉 응고시에 형성²⁰⁾되는 준안정상이다. 현재의 결과 형성된 hcp상은 prealloyed 분말들의 기계적합금화 공정동안 고상확산에 의하여 형성된 것임을 나타낸다. 기계적합금화 공정동안 $\gamma-TiAl$ 이 hcp- Ti_2Al 로의 전이하는 현상을 설명하기 위해서는 다양한 상들의 열역학적인 안정성에 대한 계산과 열역학적 데이터가 필요하며 이에대한 이해가 필요하다.²¹⁾

그림 7에는 TEM으로 관찰한 분말의 미세조직과 SAD패턴을 B 함량별로 나타내었다. B 함량에 관계없이 평균 결정립 크기가 약 15 nm 정도의 매우 미세하고 균일한 미세조직을 나타내고 있다.

3.2. 성형체의 미세조직 분석

진공가압성형공정후의 밀도는 $3.94-3.87$ g/cm³을 갖는다. 기계적합금화된 분말의 진공가압성형공정후의 미세조직은 그림 4c와 5c에서 보는 바와 같이 이성분계합금이나 B이 첨가된 합금 모두 주로 상이 형성되어 있으며 소량의 α_2 상이 분포하고 있었다. 기계적합금화된 0%B 합금의 경우 XRD상으로는 Ti_2AlN 상이나 Al_2O_3 상의 피크가 나타나지 않으나 진공가압성형공정후의 XRD상에서는 피크가 식별된다. 이것은 진공가압성형공정후 Ti_2AlN 상이나 Al_2O_3 상이 형성 및 조대화된다는 것을 의미한다. B이 첨가

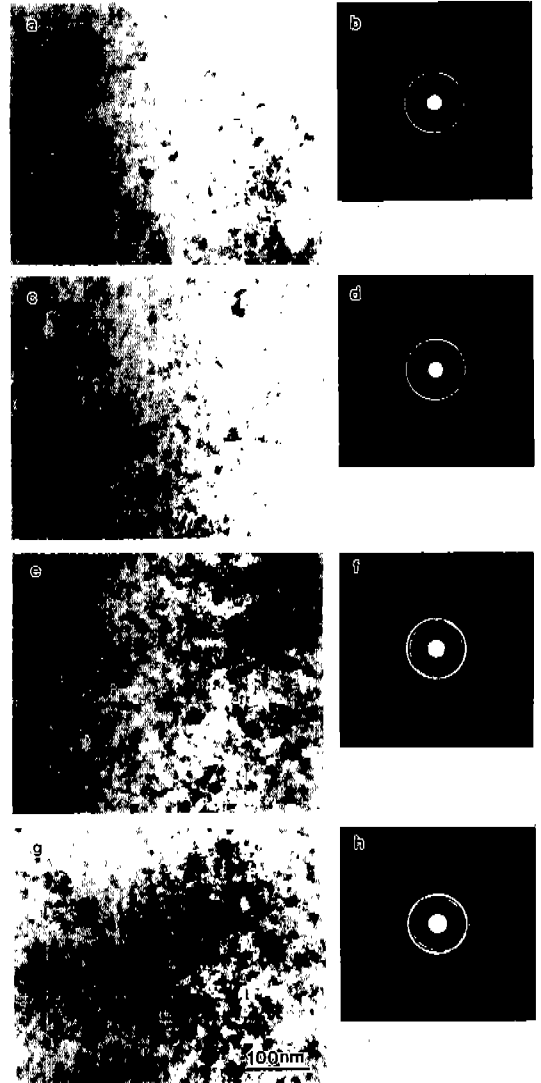


Fig. 7. TEM micrograph of as-milled powders showing nanocrystalline nature: a) BF image of 0%B alloy and b) corresponding SAD pattern, c) BF image of 0.5%B alloy and d) corresponding SAD pattern, e) BF image of 2%B alloy and f) corresponding SAD pattern, g) BF image of 5%B alloy powder and h) corresponding SAD pattern.

된 합금의 XRD결과를 보면 0%B 합금과 유사하게 주요 구성상의 변화가 있음을 알 수 있다. 즉, as-melt extracted분말에서는 주요 구성상이 γ 상이며, 기계적합금화된 분말에서 주요구성상은 Ti_2Al 상으로 변한다. 다시 진공가압성형공정후의 주요 구성상은 $\gamma-TiAl$ 상으로 변화된다. 그러나 XRD분석결과, 이성분계합금과 B첨가된 합금과의 중요한 차이가 존재한다.

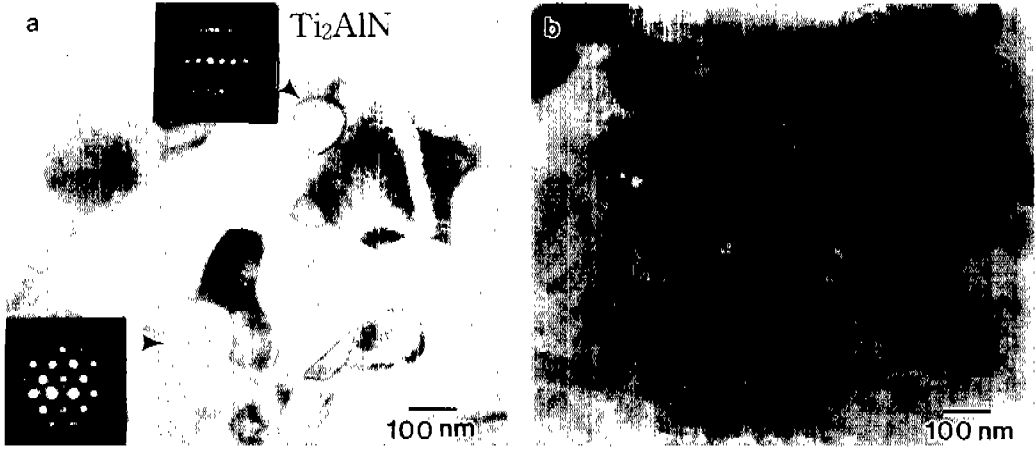


Fig. 8. TEM micrographs of consolidated materials: a) Ti_2AlN and b) $(Ti_2Al)_{0.8}B_5$ alloys.

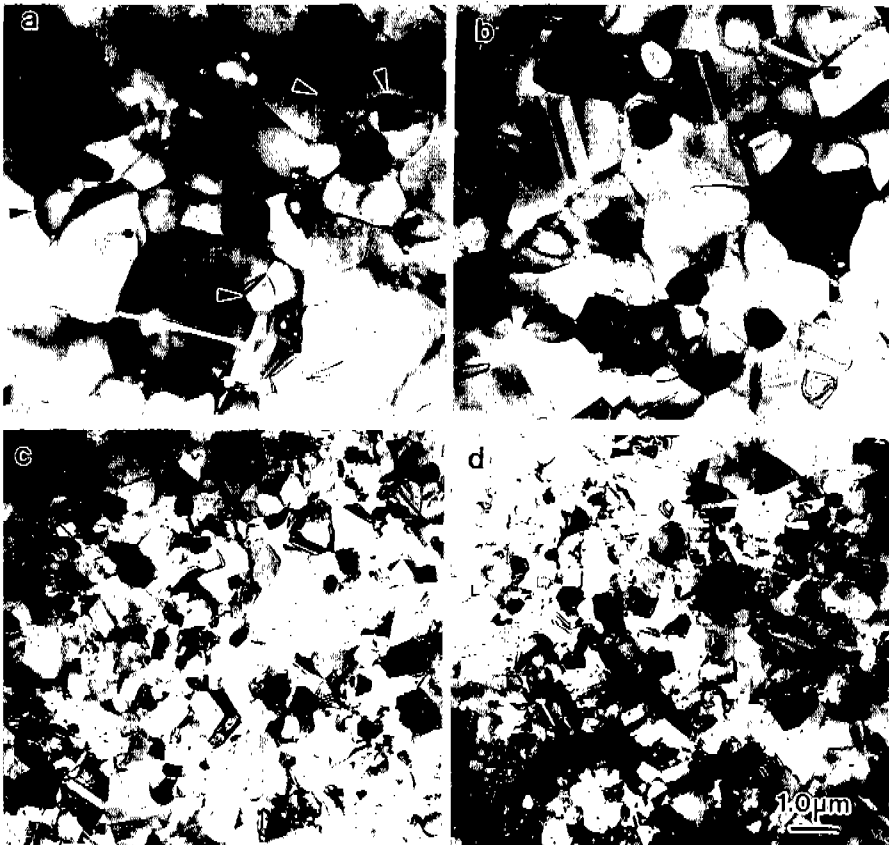


Fig. 9. Bright field TEM micrographs of mechanically milled TiAl alloys annealed at $1300^{\circ}C$ for 5 h followed by furnace cooling: a) 0%B alloy, b) 0.5%B alloy, c) 2%B alloy and d) 5%B alloy.

진공가압성형공정후 B첨가합금의 경우, 0%B 합금에서 존재하는 Ti_2AlN 상이나 Al_2O_3 상이 XRD상에서 검출되지 않으며 대신, TiB_2 상이 B첨가합금에서 존

재한다.

그림 8의 TEM미세조직사진에서 볼 수 있는 것처럼 0%B합금이나 5%B합금 모두 약 200 nm의 평균

결정립크기를 가지며, 분말상태의 결정립크기와 비교하여 보면, 성형 공정도중 조대화가 10배정도 일어나며, 0%B 합금의 경우, 결정립내부에는 어떠한 분산상도 관찰되지 않으며 결정립계에 분산상이 존재하는 것을 알 수 있다.

그림 9은 1300°C에서 5시간 열처리한 후 노냉한 미세조직 사진이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 0%B합금은 열처리 후에 결정립 및 분산상의 크기가 매우 크게 조대화 되었으며 Al_2O_3 상의 경우에 열처리동안 10배정도 조대화 되었다. 결정립크기도 약 10배정도 조대화 되었는데 분산상의 조대화와 낮은 부피분율을 고려하면 흔히 관찰되는 일이다. 반면 B첨가 합금의 경우에는 TiB_2 상이 결정립 성장을 억제함으로써 열처리 동안 결정립의 크기가 약 5배 정도 증가 하여 5%B합금이 0%B합금 보다 매우 미세한 조직을 얻는다.

0%B 합금의 미세조직을 분석해 보면 (그림 9a) γ 상 결정립계에 α_2 상 및 미확인 상(화살표 표시)이 분포하고 있었다. 따라서 이러한 미확인 상의 정확한 구조분석(점군 및 공간군) 및 상규명을 위하여 분석

전자현미경을 사용하여 수렴빔 전자회절(CBED) 및 화학분석(EDS)을 통해 정확히 분석하고자 하였다. 그림 10에 이러한 미확인 상의 저지수 정대축의 제한 시야 회절패턴을 나타내었다. 이러한 저지수 정대축 회절도형이 그림과 같은 각도를 가지는 것은 hexagonal 상의 전형적인 특징이며 보다 자세한 구조적 정보를 얻기 위해 각 정대축에 대해 CBED 분석을 실시하였다. 그림 11에 각 정대축의 수렴빔 회절도형을 나타내었다. 그림 11 (a),(b)는 [0001] CBED 패턴 으로서 whole 패턴 및 projection 회절 대칭성이 모두 6 mm를 나타내고 있다. Buxton²²⁾등의 table에 따르면 이러한 [0001] 정대축의 가능한 회절군은 6 mm 또는 6 mm_R임을 알 수 있다. 그림 11 (c),(d)는 [10 10] CBED 패턴을 나타내며 whole 패턴 및 projection 회절대칭성이 모두 2 mm를 나타내고 있으며 가능한 회절군은 2 mm 또는 2 mm_R임을 알 수 있다. 그림 11 (e),(f)는 [1 2 10] CBED 패턴을 나타내며 whole

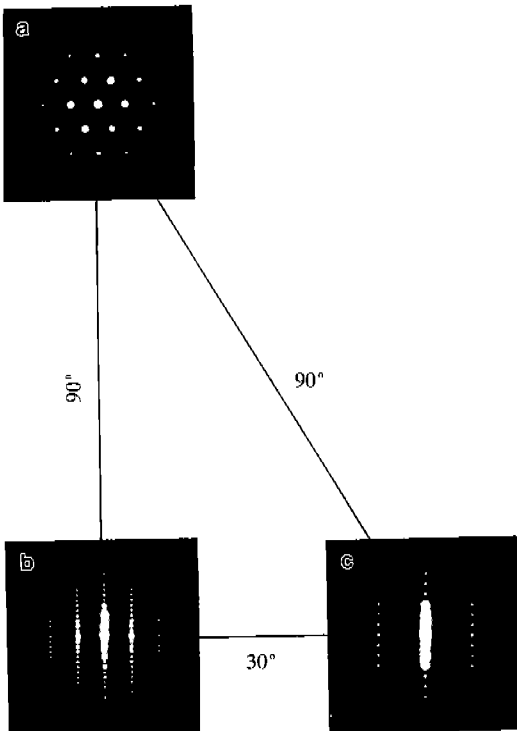


Fig. 10. SAD patterns of unidentified particle: a) [0001] zone axis, b) [1 100] zone axis and c) [1 210] zone axis.

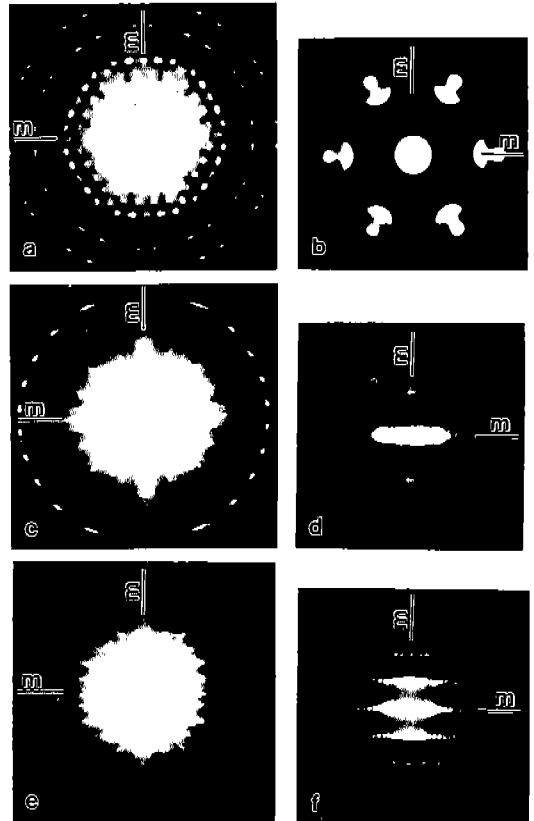


Fig. 11. CBED patterns of hexagonal particle.

Table 2. Possible point groups corresponding to deduced diffraction groups of hexagonal particle

Zone axis	Diffraction group	Possible point group
0001	6 mm 6 mm _{1k}	6 mm 6/mmm
1 210	2 mm	mm2, 6m2
1 100	2 mm _{1k}	mmm, 4/mmm, m3, m3m, 6/mmm

패턴 및 projection 회절대칭성이 모두 2 mm을 나타내어 가능한 회절군은 2 mm 또는 2 mm_{1k}임을 알 수 있다. 이러한 각 정대축으로부터 구한 가능한 회절군으로부터 Buxton의 table을 이용하면 각 회절군의 가능한 점군을 알 수 있으며, 표 2에서 알 수 있듯이 각 정대축의 공통적인 가능한 점군은 6/mmm이므로 미확인 상의 점군은 유일하게 6/mmm임을 알 수 있다.

점군이 6/mmm일 때 가능한 회절군은 P6/mmm, P6/mcc, P6₃/mcm 및 P6₃/mmc의 4종류이다. 일반적으로 공간군의 결정은 추가적 대칭요소인 나선축과 미끄럼면의 존재 유무로부터 결정되며, 이러한 나선축 및 미끄럼면의 존재는 CBED 패턴에서 전자회절의 dynamic 한 특성으로 인해 kinematic한 조건하에서는 금지된 반사가 이중회절에 의해 나타나는 금지된 반사원반에 나타나는 Gjnnes-Moodie 선(G-M 선)의 관찰로 이들의 존재를 판단할 수 있다. 이러한 G-M선(동력학적 소멸선)은 미끄럼면이나 나선축의 존재에 의해 생기며 검은 막대형상 또는 금지된 반사점이 bragg 조건을 만족할 때는 검은 교차선으로 나타난다.^{23,24} 그림 12에 이러한 G-M선을 나타내었다. 그림 12(a), (b)는 [1 2 12] 정대축 CBED 패턴 및 운동학적으로 금지된 (1 21 3) ($l \neq 2n$) 반사점이 bragg 조건을 만족한 CBED 패턴이다. (1 21 3) 반사점내에 뚜렷하게 G-M선인 검은 교차선이 나타남을 알 수 있다. 이러한 G-M선 들은 {10 10} 미끄럼면 또는 2₁ 나선축의 존재를 의미한다.²⁵ 그러나 가능한 네가지 공간군 중에서 2₁ 나선축의 대칭성을 가진 공간군은 하나도 없다. 따라서 이러한 G-M선 들의 형성은 {10 10} 미끄럼면의 존재를 의미하며, 이러한 조건에 맞는 공간군은 유일하게 hexagonal P6₃/mmc로 정해질 수 있다.²⁶ 한편 HOLZ 링 분석에 의해 측정된 격자상수는 $a=0.2990\text{nm}$, $c=1.362\text{nm}$ 임을 알 수 있었다. 그림 13에 이러한 hexagonal 상에 대한 EDS spectrum과 이웃한 $\gamma\text{-TiAl}$ 기지의 spectrum을 함께 나타내었다.

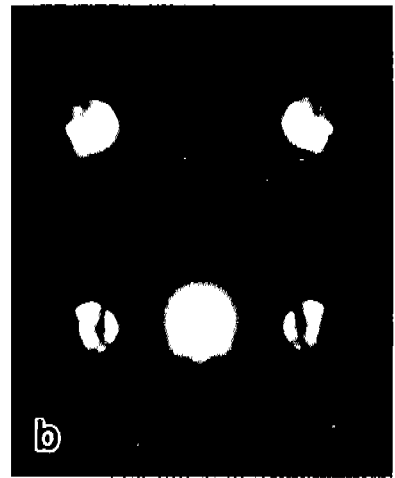
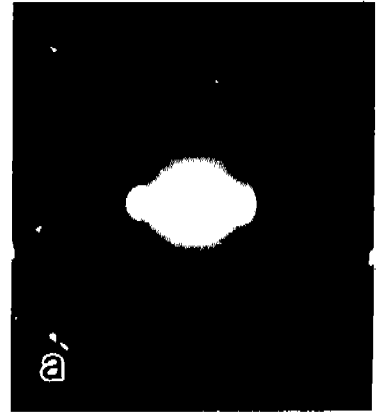


Fig. 12. CBED patterns obtained from the hexagonal particle: a) pattern with the electron beam parallel to [1 212] and b) CBED pattern obtained when the particle is oriented such that the reflection 1 21 3 is at the bragg condition.

기지와 달리 상당한 N peak을 관찰할 수 있었다. 결론적으로 공간군이 P6₃/mmc이고 격자상수가 $a=0.2990\text{nm}$, $c=1.362\text{nm}$ 라는 CBED로부터 얻은 정보와 Ti-Al-N 화합물로 이루어져 있는 EDS에 의한 결과를 종합해 볼 때 기계적 분쇄화법에 의해 제조된 0%B 합금내의 분산상인 미확인 상은 Ti₂AlN 상임을 알 수 있다. 또한 이러한 Ti₂AlN 상은 그림 14에서와 같이 기지와 다음과 같은 방위관계를 가지고 있었다. 즉,

$$[101]_p // [11 20]_{\text{Ti}_2\text{AlN}}, (111)_p // (0001)_{\text{Ti}_2\text{AlN}}$$

위와 같은 방향관계를 가지면서 약 0.5 μm 의 크기로 as-pressed 합금에서 보다 약 10배로 조대해져 결

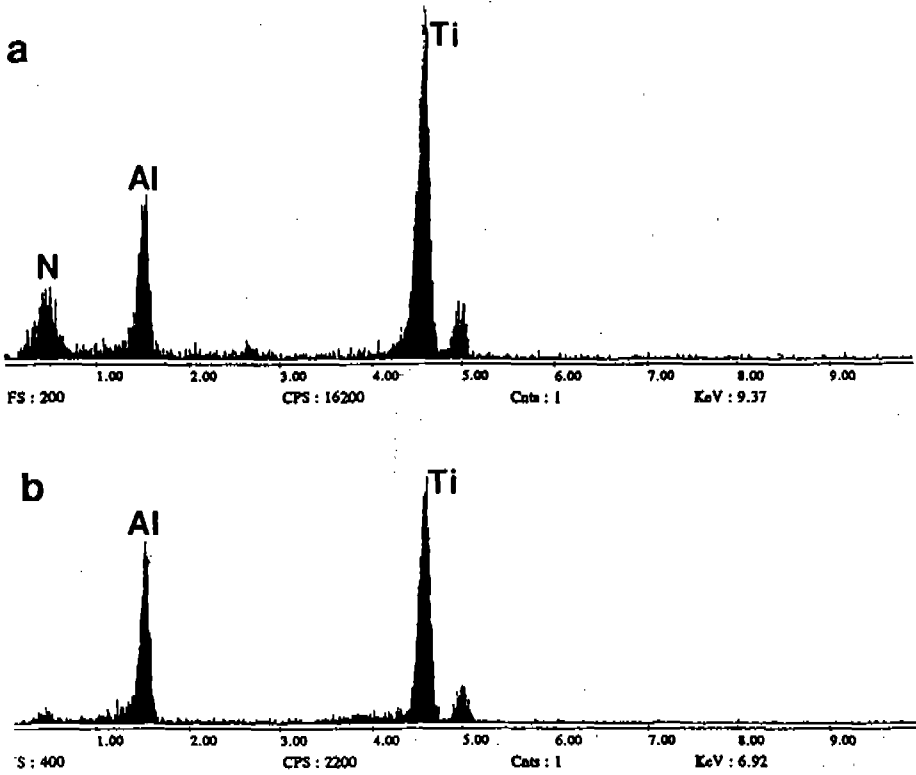


Fig. 13. EDS spectrum of a) hexagonal particle and b) γ -TiAl.

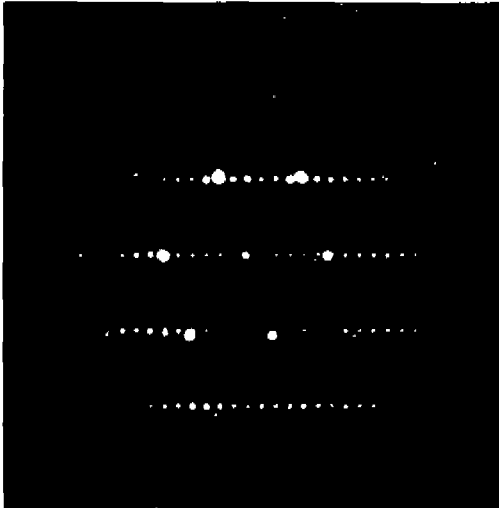


Fig. 14. SAD patterns obtained from the Ti_2AlN particle and γ -TiAl matrix, with the electron beam parallel to $[101]$ and $[1\ 210]_{Ti_2AlN}$.

정립계에 존재하고 있었다.

Melt extracted 분말과 기계적 분쇄화된 분말 및 as-

Table 3. Analyzed O and N contents of 0%B TiAl alloys

	O(wt%)	N(wt%)
as-melt extracted powder	0.084	0.004
mechanically milled powder	0.904	0.740
as-pressed alloy	0.820	0.450

pressed 분말의 O/N 농도를 표 3에 나타내었다. Melt extracted 분말의 N 농도는 0.004wt%였으나 기계적 분쇄화된 분말의 N 농도는 0.74 wt%로서 기계적 분쇄화과정으로 인해 N 농도가 매우 높아졌음을 알 수 있다. 이후 degassing 처리 후의 as-pressed 성형체는 기계적 분쇄화된 분말보다는 낮은 N 농도를 나타내나 melt extracted 분말보다는 매우 높은 N 농도를 나타낸다. Melt-extracted ribbon과 기계적 분쇄된 분말의 XRD 패턴에는 Ti_2AlN 상이 검출되지 않으나 $1000^\circ C$ 에서 성형공정 후 Ti_2AlN 상이 나타나고 있다. 이는 기계적분쇄화 공정중에 과포화 고용되어 있는 N이 고온 성형공정시 기지 상과 특정 방위관계를 가지면서 생성되는 것을 의미한다. 한편 0%B 합금의

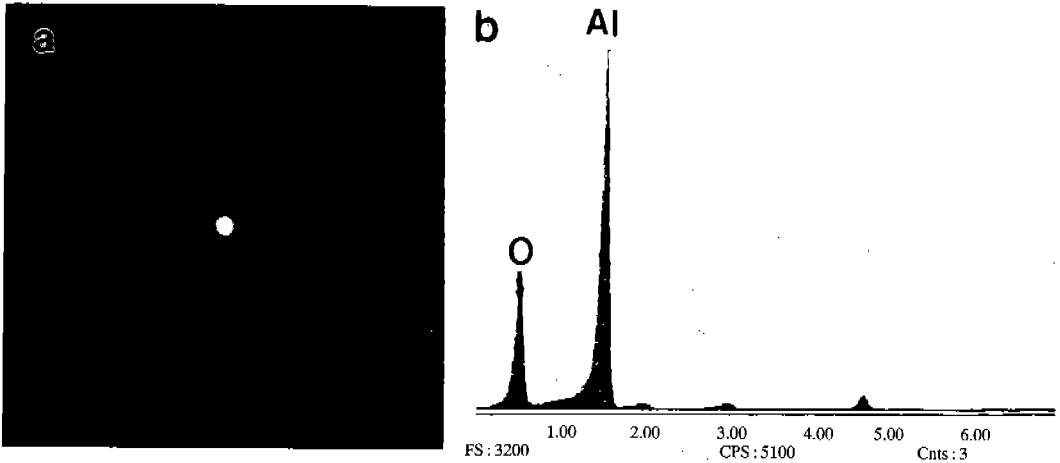


Fig. 15. a) microdiffraction pattern of Al₂O₃ particle shown in Fig 9. with the electron beam pararell to [001] and b) corresponding EDS spectrum.

또다른 분산상인 Al₂O₃ 상 또한 표 3에서 보듯이 기계적 분쇄화공정 도중의 O 오염에 의해 1000℃에서의 성형공정 도중에 형성된다. 그림 15는 이러한 Al₂O₃ 상의 미세회절패턴과 EDS결과를 나타낸 것이다.

이상의 TEM분석을 통하여 0%B합금에서 관찰되는 분산상은 Al₂O₃상과 Ti₂AlN상이 결정립계를 따라서 관찰되며 B이 함유된 합금에서는 약 10 nm크기의 매우 미세한 TiB₂상이 결정립내부에 관찰되며, 또한 기지 TiAl은 동축립의 결정립으로 존재하며 층상 결정립은 관찰되지 않았다.

3.3 기계적 성질

B이 첨가된 합금과 첨가되지 않은 합금의 미세경도는 각각 642, 647 VHN으로서 두 합금모두 비슷한

결정립 크기를 가지므로 미세경도의 별다른 차이를 나타내지 않는다. 그러나 1300℃에서 5시간 열처리 한 후 노냉한 시편에서의 미세경도는 5% B합금이 485 VHN으로 0%B합금의 421VHN과 큰 차이를 나타낸다. 이러한 5%B합금의 높은 미세경도는 0%B합금보다 미세한 결정립크기와 분산상으로 인한 것이다. 표 4는 B첨가가 미세조직에 미치는 영향을 나타낸 것으로 3.45×10⁻⁴/s의 변형속도로 상온에서 압축 시험한 결과이다. B첨가합금은 일반적으로 모든 열처리 조건에서 0%B합금에 비해 높은 강도를 나타내는데 이는 미세한 결정립 크기와 분산상으로 인한 것이다. 그러나 표 5의 두 합금모두 ingot-cast합금보다 매우 높은 항복강도를 나타낸다. 또한 ingot-cast합금보다 매우 높은 항복강도를 나타냄에도 불구하고 파괴연신율은 ingot-cast합금과 거의 유사한 값을 가진다.²⁷⁾ 이것은 기계적 합금화 방법이 기계적성질의 강도향상에 크게 기여했음을 나타낸다. 또한 두 합금모두 공냉한 시편이 노냉한 시편보다 높은 항복강도를 나타내는데 공냉한 시편과 노냉한 시편의 TEM미세조직은 큰 차이를 나타내지 않는다. XRD분석을

Table 4. Compressive properties of as-pressed mechanically milled TiAl alloys at R.T

	0%B	0.5%B	2%B	5%B
Yield strength (MPa)	2313.1	2159.8	2407.4*	2129.2
Strain to fracture (%)	7.3	3.0	-	6.6

*Fracture before yielding.

Table 5. Compressive properties of Ti₅₂Al₄₈ and (Ti₅₂Al₄₈)₉₅B₅ alloys

Alloy	Compressive Yield Strength (MPa)			Fracture Strain (%)		
	VHP	FC	AC	VHP	FC	AC
Ti ₅₂ Al ₄₈	-	736	891	-	18.1	14.2
(Ti ₅₂ Al ₄₈) ₉₅ B ₅	2502	1080	1401	6.6	11.9	8.0

*VHP: as-vacuum hot pressed, FC and AC: furnace cooled and air cooled after annealing at 1300℃ for 5 h.

자세히 해보면 공냉한 시편의 α_2 상의 부피분율이 노냉한 시편보다 높게 나타난다. α_2 상은 일반적으로 상보다 높은 강도²⁸⁾를 나타내기 때문에 공냉한 시편이 노냉한 시편에 비해 높은 강도를 나타내는 것이다.

4. 결 론

Melt extraction으로 제조한 $(Ti_{52}Al_{48})_{100-x}B_x(X=0, 0.5, 2, 5)$ 의 조성의 prealloyed 분말에 대해 기계적 분쇄화 공정을 실시하여 기계적 분쇄화된 분말을 제조하고 후속 성형공정으로 vacuum hot press를 이용해서 성형체를 제조하여 분말 및 성형체의 미세조직 특성을 알아보았으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. Melt extraction에 의해 제조된 prealloyed 분말은 두께가 약 0.5 mm 정도의 판상의 형상이었으며, 이러한 prealloyed 합금을 Ar 분위기의 attritor mill에서 기계적 분쇄화 공정을 거친 분말은 합금에 따라 평균입도가 약 19~22 μm 인 불규칙한 구형을 나타내었다. 이러한 기계적 분쇄화된 분말은 평균 결정립 크기가 약 15 nm의 매우 미세하고 균일한 미세조직을 나타내었다. 이후 vacuum hot press로 성형한 성형체는 상대밀도가 98.7~99.4% 정도로 나타났다.

2. 기계적 분쇄화된 분말을 1000°C에서 성형한 성형체는 평균 결정립 크기가 약 200 nm 정도의 미세한 이상 등축립 조직이었으며, 0%B 합금의 경우, 결정립내부에 분산상이 관찰되지 않으며 결정립경계를 따라서 다소 조대한 Ti_2AlN 상 및 Al_2O_3 상이 존재하였으며, 고온 열처리시 상당한 조대화가 일어났다. 반면, 5%B 합금에서는 분산상으로서 B 첨가에 의한 γ 결정립 내부에 미세한 boride 입자가 존재하여 고온 열처리시 조대화가 최소화 되었다.

3. 기계적분쇄화공정을 거친 합금은 같은 정도의 파괴연신율을 갖는 ingot-cast 합금보다 매우 높은 강도를 나타내며 이는 기계적합금화 공정을 통하여 결정립과 분산상의 미세화가 일어나서 미세조직이 개선되었기 때문이다.

참고문헌

1. Y. W. Kim: JOM, July (1989) 24.
2. S. C. Huang and J. C. Chesnutt: Intermetallic Compounds, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, 2 (1994) 73.
3. Y. W. Kim: JOM, July(1994) 30.
4. F. H. Froes, C. Suryanarayana and D. Eliezer: J. Mater. Sci., 27 (1992) 5113.
5. "Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys", eds., Y. W. Kim and R. R. Boyer, TMS, Warrendale, USA (1991).
6. "Intermetallic Compounds-Structure and Mechanical Properties", eds., O. Izumi, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan (1991).
7. "Intermetallic Compounds for High-Temperature Structural Applications", eds., M. Yamaguchi and H. Fukutomi, The Japan Chapter of SAMPE, Tokyo, Japan (1993).
8. "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys V", eds., I. Baker, R. Darolia, J. D. Whittenberger and M. H. Yoo, MRS, Pittsburgh, USA, (1993).
9. "Gamma Titanium Aluminides", eds., Y-W Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Lasvegas, USA (1995) 779.
10. F. H. Froes, C-G. Li, P. R. Taylor, D. Chellman, F. Hehmann and C. M. Ward-Close: Mater. Trans., JIM, 37 (1996) 389.
11. C. Suryanarayana and F. H. Froes: Heat-Resistant Materials, K. Natesan and D. J. Tillack, eds., (1991) 25.
12. C. C. Koch and J. D. Whittenberger: Intermetallics, 4 (1996) 339.
13. S. C. Huang and E. L. Hall: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, eds., Mater. Res. Soc. Proc. 213 (1991) 827.
14. M. Saqib, I. Weiss, G. M. Mehrotra, E. Clevenger, A. G. Jackson and H. A. Lipsitt: Metall. Trans. A, 22 (1991) 1721.
15. M. Oehring, T. Klassen and R. Bormann: J. Mater. Res., 8(11) (1993) 2819.
16. W. Guo, S. Martelli, N. Burgio, M. Magini, F. Padella, E. Paradiso, and I. Soletta: J. Mater. Sci., 26 (1990) 6190.
17. H. Kimura and S. Kobayashi: "Intermetallic Compounds-Structure and Mechanical Properties(JIMIS 6)", eds., O. Izumi, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan (1991).
18. R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw: J. Non-Cryst. Solids, 76 (1985) 281.
19. E. Hellstern and L. Shultz: Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 124.
20. A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikow and V. A. Barinow: Phys. Met. Metallogr., 53 (1981) 50.
21. 정현호, 표성규, 황승준, 김낙준: 대한금속학회지 투고.
22. B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham: Phil. Trans. Roy. Soc. London, A281 (1976) 171.

23. J. W. Steeds: *Introd. to Analytical Electron Microscopy*, edited by J. J. Haren, J. I. Goldstein and D. C. Joy, Plenum Press, New York 1979, p. 387.
24. M. J. Kaufman and L. A. Fraser: *Acta Met.* **33** (1985) 191.
25. J. Gionnes and A. F. Moodie: *Acta Cryst.* **19** (1965) 65.
26. *International Table for Crystallography*, vol. A, eds., T. Hahn, Dordrecht, Holland.
27. Sung G. Pyo and N. J. Kim: "Gamma Titanium Aluminides", eds., Y-W Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Lasvegas, USA (1995) 779.
28. M. Yamaguchi and H. Inui: "Structural Intermetallics" eds., R. Darolia et al., TMS, Warrendale, USA (1993) 127.