

기계적 합금화 시료에서 미소상 피이크의 소멸현상 해석(II) Detail analysis of the peak disappearance of minor phase in mechanically alloyed samples(II).

김혜성*
Hye-Sung Kim*

<Abstract>

Refining of powder particles and their dissolution into the Al matrix during mechanical alloying(MA) were investigated by using X-ray diffraction(XRD) transmission electron microscopy (TEM) functions of alloy composition, milling time and ball to powder ratio(BPR). It is found that Ti particles less than 20nm are observed in a dark field image of mechanically alloyed Al-10wt%Ti whose XRD pattern exhibits no Ti peak. The observed change of lattice constant of Al indicates that about 1wt%Ti can be solved in Al after MA for a long time, independent of alloy composition, milling time and BPR, suggesting that most of Ti particles are retained in the Al matrix. It is concluded that the disappearance of XRD peaks in mechanically alloyed Al-10wt%Ti is not simply attributable to the dissolution of Ti into Al, but associated mainly with extreme refining and/or heavy straining of Ti Particles

Key word : Mechanical alloying, Lattice constant, Refining of Ti powder, Dark-field image, Disappearance of XRD Peak

1. 서론

지금까지의 대부분의 연구보고에 의하면 기계적 합금화 시 미소상 피이크의 소멸현상을 고용의 직접적 증거로써 해석되어 왔다. 예를 들면, Sonawane 등은 Al+9wt.%Ti와 Al+25v/o Al₃Ti을 밀링한 후 피이크의 소멸현상을 Ti가 α -Al에 고용되는 현상으로 해석한 바 있으며¹⁾, Sugiyama 등도 Al+11.9v/o Al₃Ti (Al-2.5at.%

Ti에 해당)을 15시간 밀링하면, Al₃Ti 피이크의 세기가 크게 감소하는데 비하여, Al+12.7v/o Al₃Fe와 Al+12.9v/o Al₃Ni에서는 금속간 화합물 피이크가 완전히 소멸됨을 관찰하여 주 피이크의 소멸현상을 집적 고용효과로 해석하였다²⁾.

최근 전자현미경 분석기법의 다양화와 고기능화 에도 불구하고 입자의 미세화 거동 및 고용현상의 해석을 XRD 회절 피이크에 의존한

* 정회원, 밀양대학교 재료공학과 교수, 工博
충남대학교 재료공학과 대학원 졸업
hsk4385@arang.miryang.ac.kr

* The Dept. of Materials Engineering, Miryang National University
1025-1, Naei-dong, Miryang, Kyungnam, 627-702, Korea

다. 이러한 이유는 기지상 뿐만 아니라 미소상이 밀링에 의해 수십~수 nm 크기로 미세해지고 혼합상을 형성하기 때문으로서, 용해방법 등에 의하여 기지상을 제거하지 않으면, 미소상의 밀링시간에 따른 미세화 과정 및 고용현상 등의 해석을 할 수 없기 때문이다. 그러므로 본 연구에서는 화학적 용해방법을 이용하여 기지상을 제거하여 미소상 원자를 채취한 후 전자현미경(TEM)을 이용하여 미소상의 Al-10wt%Ti 합금 시료의 밀링시간에 따른 미소상의 미세화 과정을 관찰하여 입자 미세화 거동 및 고용현상을 해석하고자 하였다. 또한 합금시에 관계되는 여러 가지 합금화 인자의 영향 (볼과 분말의 비, 밀링시간) 등을 달리하여 유입되는 에너지 변화에 따른 결정격자 및 격자변형량을 측정함으로써 2 원계 Al-Ti 합금의 고용현상을 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 기계적 합금화

기계적 합금화의 초기 원료로 순도 99.9%, 입도 분포가 45~75 μ m인 창성사의 Al 분말과 순도 99.9%, 분말크기가 45 μ m이하인 세락사의 Ti 분말을 사용하였다. 기계적 합금화 장치로는 SPEX사의 믹서/밀(SPEX 8000)을 사용하였고, 2.25" \times 3" 크기의 스테인레스 304 재질로 만든 합금화 용기에 볼과 분말의 장입비를 5:1, 10:1, 20:1등으로 달리하여 시험하였다. 사용한 볼은 스테인레스 볼로 직경이 ϕ 10볼을 사용하였으며 분말의 최대 장입량은 3ml로 하였다.

합금화 하기전 용기내벽을 해당 조성의 물질로 1 시간동안 밀링을 행하여 코팅한 후, 메틸알코올로 세척하여 용기의 구성원소인 Fe 등이 합금화 분말에 혼입되는 것을 최대한 방지하였다. 원료간의 과잉압접을 방지하고, 효과적인 합금화를 위하여 공정제어제로 장입원료의 1wt%의 스테아릭 산을 첨가하였다.

2.2 합금화 분말의 분석방법과 미세구조 관찰

기계적 합금화 시료의 X-선 회절패턴은 40kV, 20mA의 조건으로 얻어졌으며, 흑연 monochromater를 사용하여 단계별 주사 (step scan) 방

식과 연속주사 (continuous scan) 방법으로 얻었다. 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.

볼과 분말의 장입비 변화에 따른 결정립 크기 및 격자 변형량의 측정은 연속주사 방식의 스펙트럼으로, Ti 고용에 따른 Al 격자상수 변화의 측정은 단계별 주사 방식의 스펙트럼을 사용하였는데 분석방법은 전보³⁾에 자세히 제시하였다. 기계적 합금화된 분말시료의 미세구조 및 과고용 현상을 관찰하기 위해 사용한 전자현미경은 에너지 분산 X-선 분광기가 부착된 Philips CM 30 TEM이며, 사용한 가속전압은 200 kV이었다. 분말의 합금화 시간에 따른 입자 미세화 과정 및 과고용도를 확인하기 위해 화학적 용해 방법을 사용하였다. HCl 50ml, HNO₃ 25ml, CuCl₂ 1gr, H₂O 150ml의 에칭용액 속에서 분말 내에 있는 Al을 모두 녹여낸 다음, 용액 내에 잔존해 있는 부유물을 탄소 지지막으로 추출하여 TEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자미세화 과정

입자의 크기가 XRD 측정한계에 미치는 영향을 보다 직접적으로 알아보기 위해 BPR(ball to powder ratio)= 5:1에서 Al-10wt% Ti 합금화 시료의 Al 기지상을 화학적 용해방법으로 용해한 후 밀링시간에 따라 Ti 입자가 미세화되는 과정을 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 1 (a)~(f)에 나타내었다.

Fig. 1 (f)는 Ti 입자들의 EDS 결과이다. 미소상 Ti 입자들은 밀링초기 (210분)부터 심하게 변형을 받아서 불규칙한 입자 형태를 가지고 있으며, 밀링 전의 평균입자 크기(25 μ m)에 비해 매우 작은 크기로 분쇄되었다. Ti 입자들의 미세화는 초기단계부터 빠르게 진행되고, 합금화 시간이 길어짐에 따라서 서서히 진행되는 경향을 나타낸다. 밀링시간이 450분이 되면 Ti 입자의 평균크기는 60nm까지 미세화 되고, 570분이 경과하면 20~30nm 크기까지 미세화 되지만, 그 이상의 밀링시간 에서는 입자크기가 거의

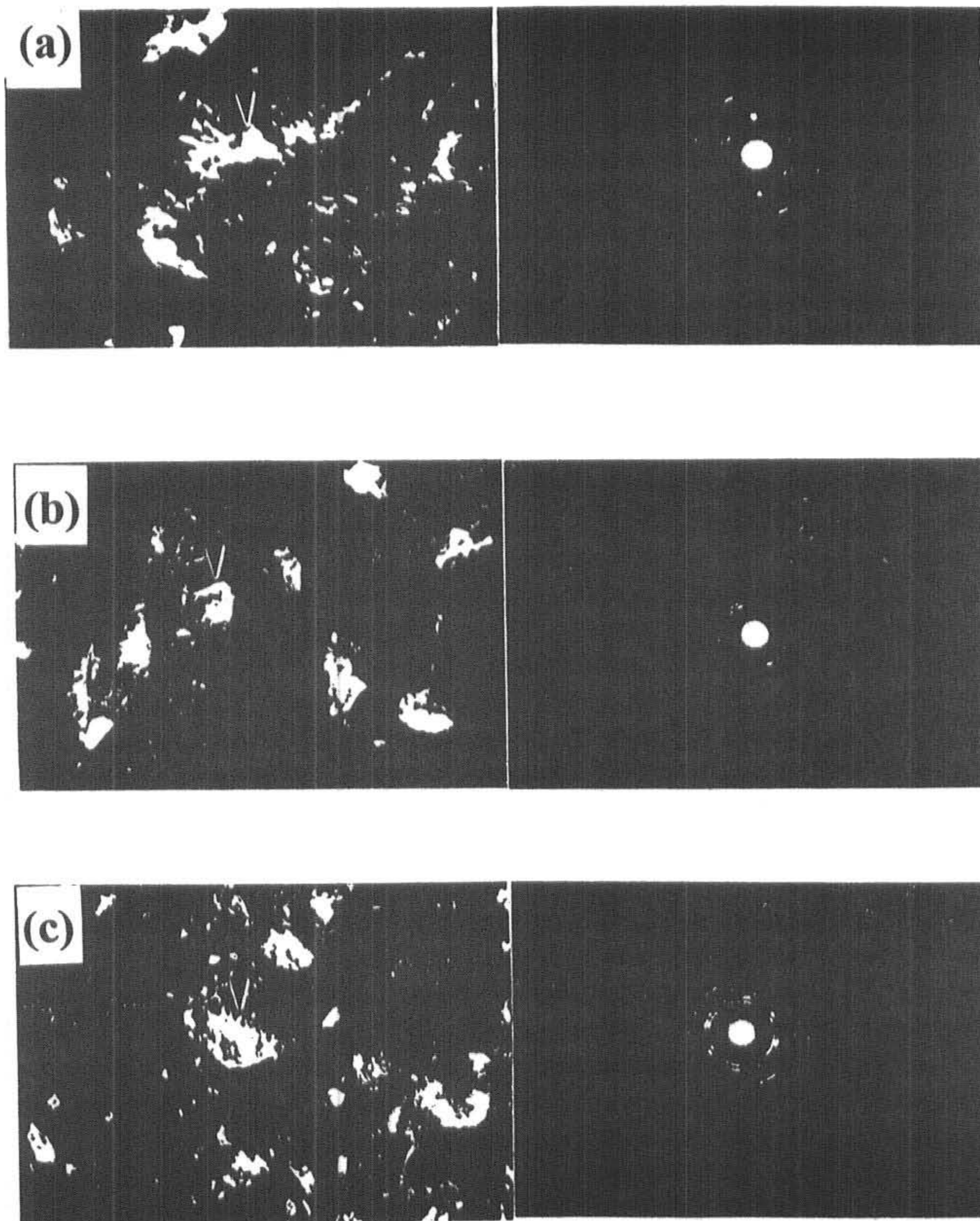


Fig.1 TEM dark field images with diffraction pattern showing Ti particles extracted from mechanically alloyed Al-10mass% Ti as a function of milling time : (a) 210 min., (b) 330min., (c) 450min. (f) EDS result from the sample corresponding to Fig.1(e).

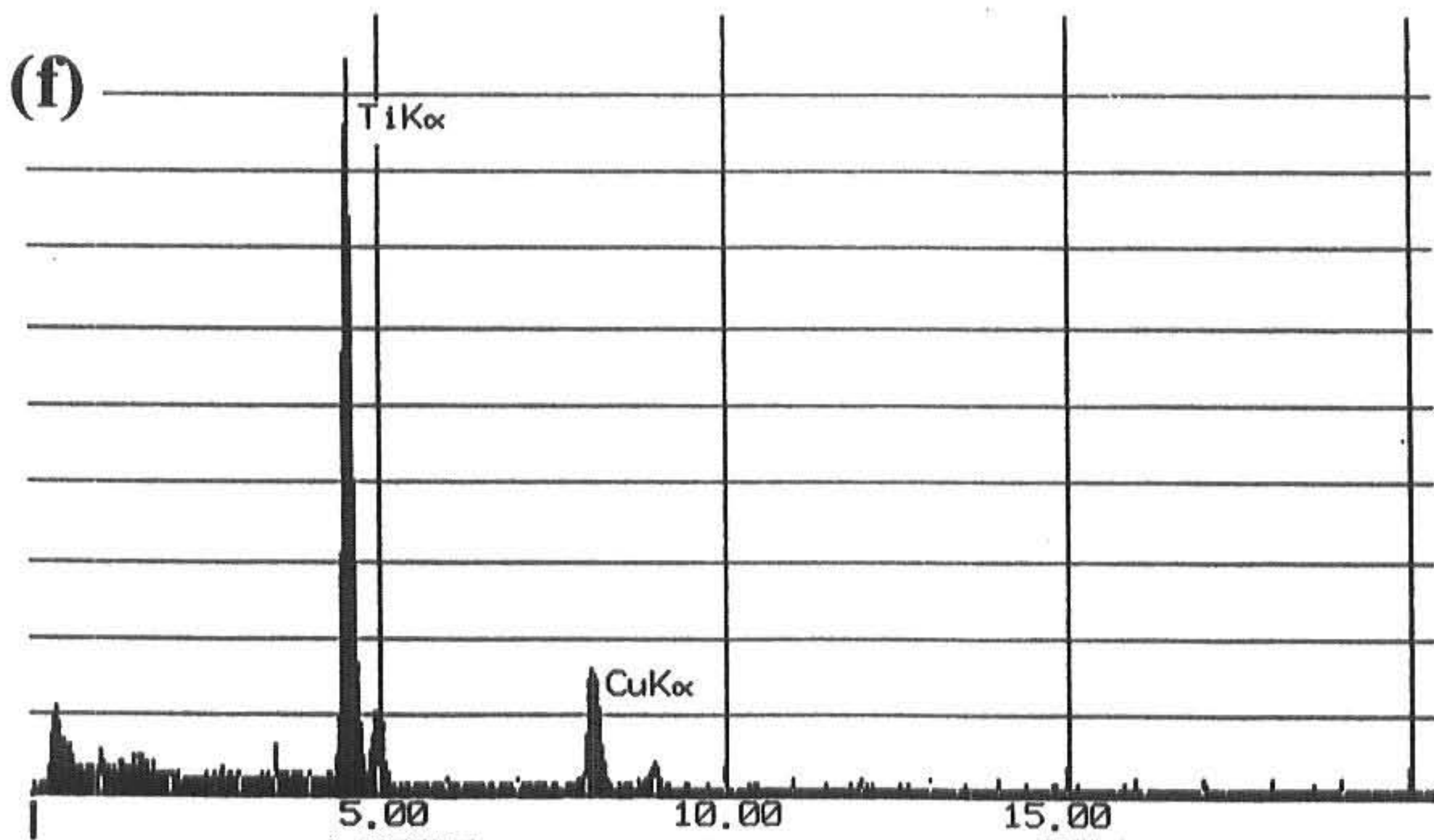
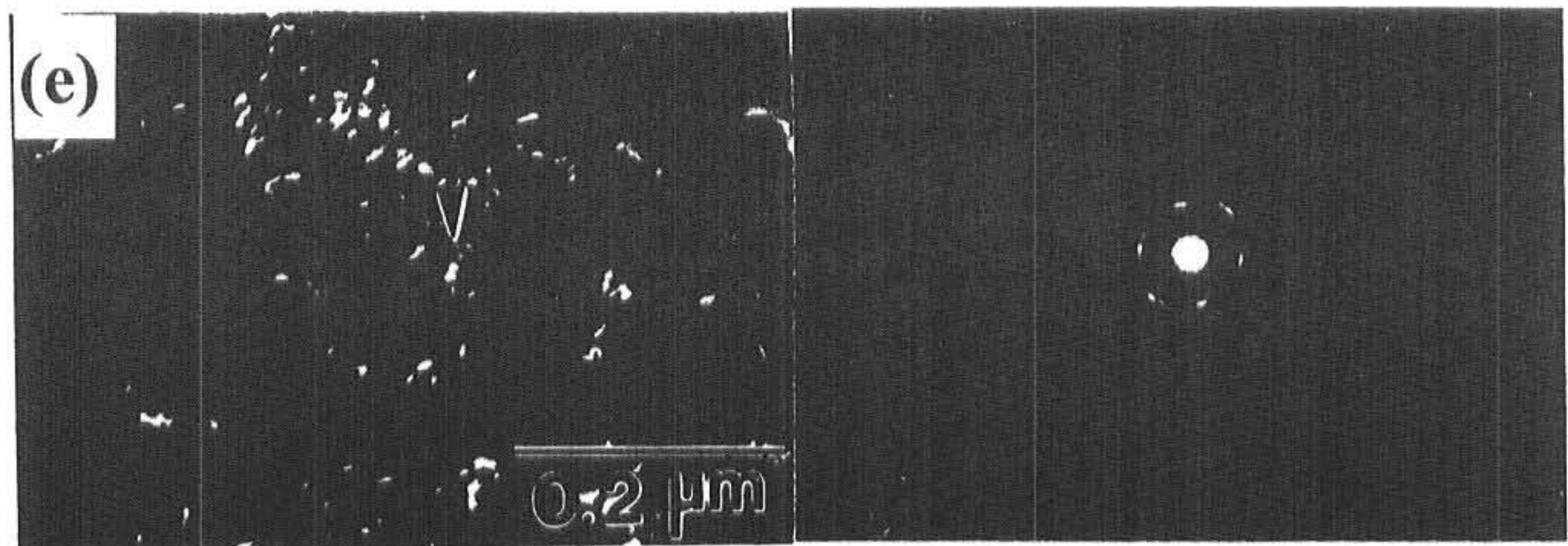
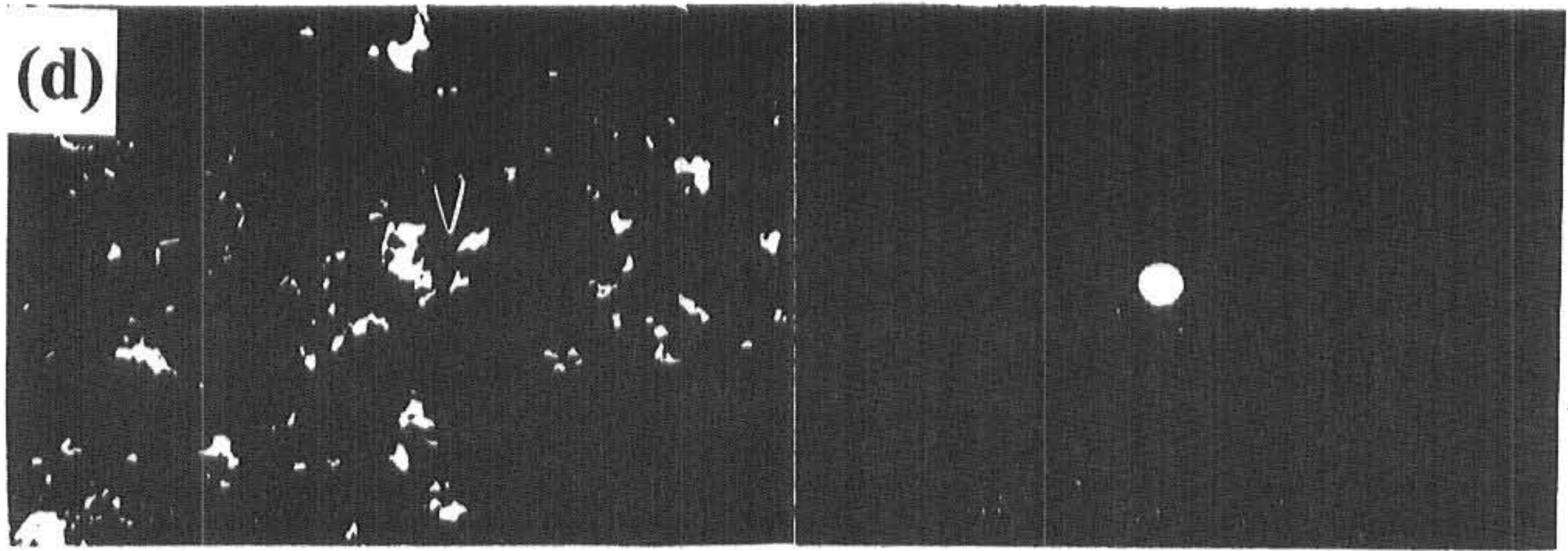


Fig.1 TEM dark field images with diffraction pattern showing Ti particles extracted from mechanically alloyed Al-10mass% Ti as a function of milling time : (d) 570 min., (e) 900min., (f) EDS result from the sample corresponding to Fig.1(e).

변화되지 않는다. Fig.2 (a) (b)는 Al-10wt%Ti 합금을 각각 450, 900분 동안 기계적 합금화 한 후 TEM 관찰 한 결과이다. Fig. 2 (a)에는 연성이 있는 Al 기지상이 심하게 변형되어 가늘고 길게 퍼져 있는 반면, Fig. 2 (b)에는 미세하고 균일한 입자들의 콘트라스트가 관찰된다. 위의 결과에 의하면, 연성이 큰 Al 분말과 연성이 비교적 적은 Ti 분말을 합금화 할 때, 연성이 적은 Ti 분말이 먼저 미세하게 절단되어서 분산됨으로써 Al 기지의 미세화를 촉진시킨다는 것을 암시하고 있다.

위에서 관찰된 입자미세화 경향은 Fig. 3에서 Al-10 wt%Ti 합금시료의 밀링시간에 따른 회절강도 변화 경향과 일치하는 것으로 밀링 초기단계 (210분)에는 회절 피이크가 강하게 관찰되지만, 합금화 시간이 길어짐에 따라 Ti로부터의 회절 피이크가 감소하여 밀링이 진행되어 정상상태에 도달하면 회절 피이크가 관찰되지 않을 수 있음을 암시한다.

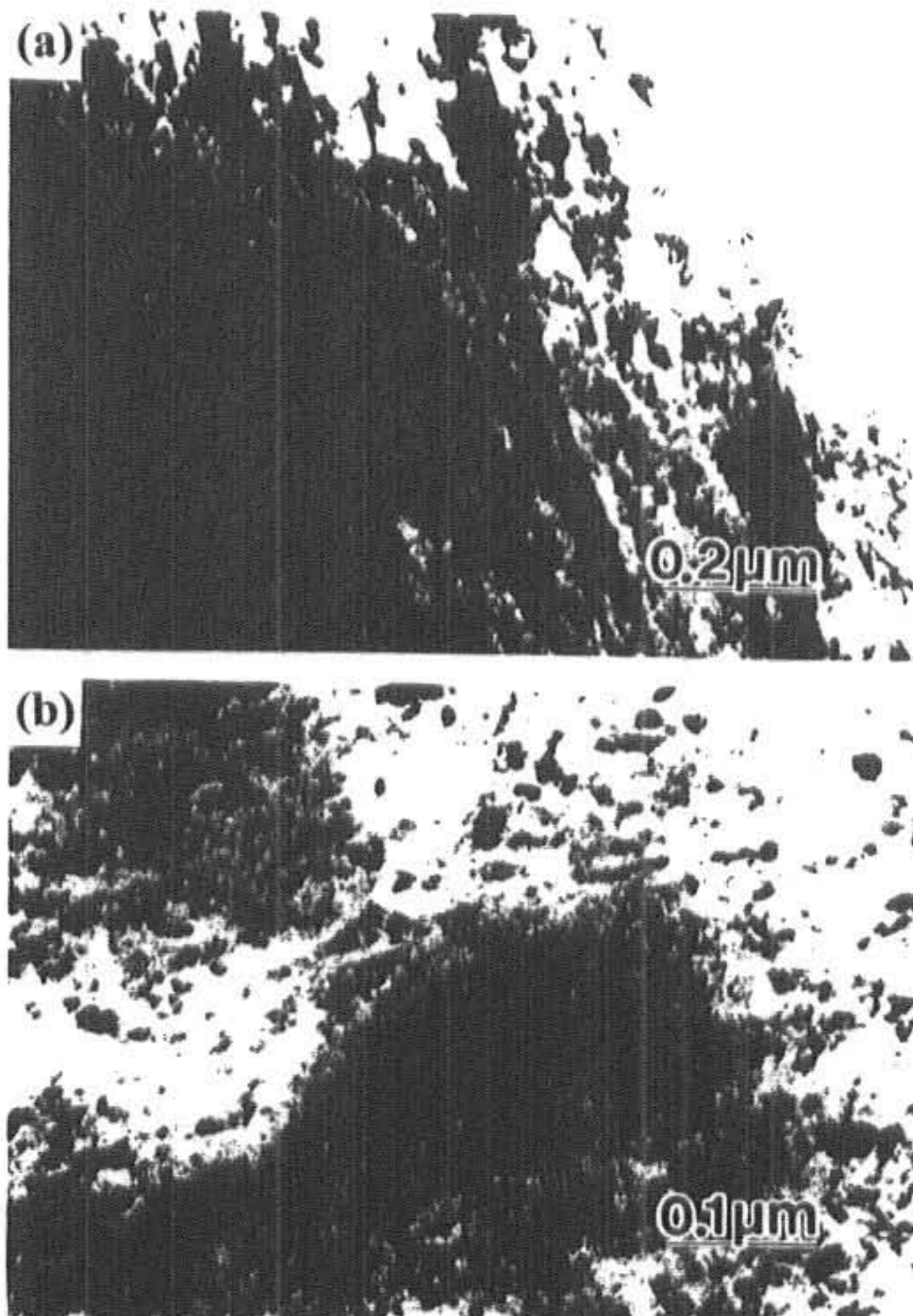


Fig.2 TEM images of mechanically alloyed Al-10mass% Ti for 450 min.(a) and 900min.(b)

3.2 기계적 합금화 시 회절 피이크의 소멸에 영향을 미치는 인자 고찰

지금까지의 연구보고에 의하면 기계적 합금화 시 Al에 Ti가 고용되는 현상은 다음과 같은 두가지 측면에서 고찰할 수 있다. 하나는 X-선 회절 패턴에서 미소상 Ti 피이크의 소멸현상이고, 다른 하나는 밀링에 따른 Al의 격자상수 감소 현상이다. 본 연구에서는 기계적 합금화 시의 여러 가지 실험조건 중에서, 합금조성, 합금화 시간 및 볼/분말의 비(BPR)을 변화시켜 유입되는 에너지 변화에 따른 결정격자 및 격자 변형량을 측정함으로써 2 원계 Al-Ti 합금의 고용현상을 이해하고자 하였다.

3.2.1. MA 시간의 영향

Fig. 3 (a)는 Al-10wt%Ti 합금의 기계적 합금화 시간에 의한 X-선 회절 피이크의 변화를 보여주는 것이다.

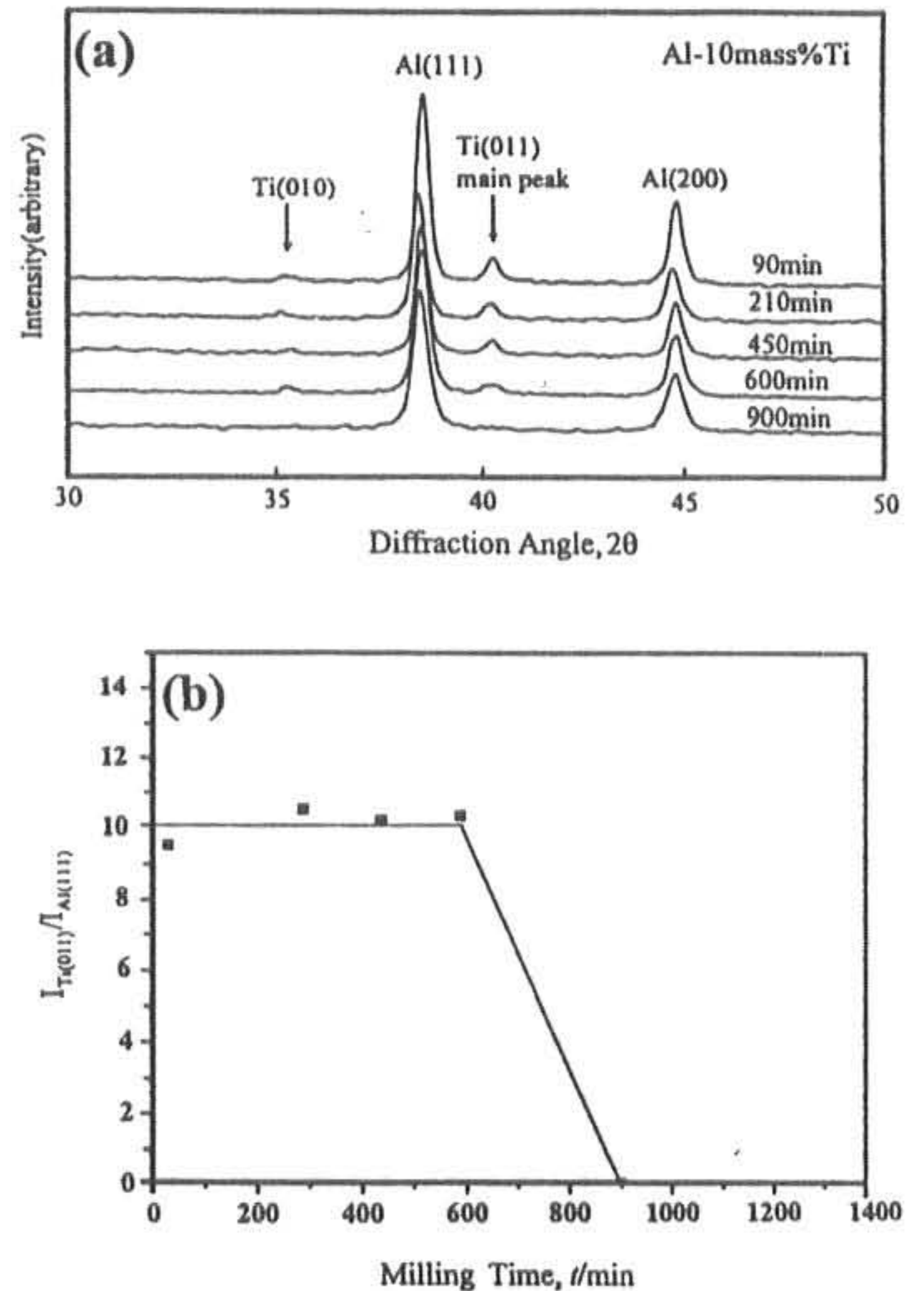


Fig. 3 (a) XRD patterns from mechanically alloyed Al-10wt%Ti as a function of milling time. (b) Variation of relative peak intensity of Ti(011) to Al(111) with milling time for Al-10wt%Ti

Fig.3 (a)에서 볼 수 있듯이 $2\theta=40^\circ$ 의 부근에 Al(111)의 피이크가 존재한다. 합금화 초기(210분)에 Ti(011), $2\theta=35^\circ$ 부근에 Ti(010), $2\theta=38^\circ$ 부근에는 Al(111)의 피이크가 존재한다. 합금화의 초기단계(210분)에서 Ti(011)의 회절강도가 감소하기 시작하여 합금화 시간이 길어짐에 따라 더욱 감소하여, 900분 후에는 완전히 소멸하는 것을 관찰할 수 있다. 더욱 합금화가 진행되어도 Al(111)과 Al(200) 피이크 이외의 Al_3Ti 와 같은 금속간화합물의 피이크는 관찰되지 않았다.

또한 Al의 회절 피이크는 합금화 시간이 증가함에 따라 피이크의 브로드닝이 크게 증가하였다. 합금화 시간에 따른 Al(111)과 Ti(011) 회절 피이크의 강도비 ($I_{Ti(011)}/I_{Al(111)}$)의 변화를 Fig.3(b)에 표시하였다. 600분까지는 $I_{Ti(011)}/I_{Al(111)}$ 의 변화는 관찰되지 않지만 900분이 경과되면 회절강도비가 0이 된다. 합금화에 의한 회절 피이크의 소멸현상이 고용에 의한 것으로 가정하면 Al-10wt%Ti에서 600분 이상부터 합금화에 의한 고용이 시작되고, 900분이 경과하면 Ti이 Al 회절 기지 내에 모두 고용된 것으로 해석된다. 그러나 X-선 회절결과 (Fig.3)과 Ti 입자의 미세화과정 (Fig.1)을 비교하면 합금화에 의한 X-선 피이크의 소멸현상은 미소상 Ti가 Al 내로의 고용된 결과로서 해석하기 어렵다. 특히, BPR=5:1의 경우 밀링시간이 450분 경과되어 Ti 입자의 크기가 60nm 크기로 미세화 되어도 $I_{Ti(011)}/I_{Al(111)}$ 는 변화하지 않다가 밀링시간이 900분 이상 경과되어 Ti 입자 크기가 20~30nm로 미세해지면 미소상 Ti의 회절 피이크가 완전히 소멸한다.

위의 결과들로부터 미소상 Ti 회절 피이크의 소멸현상은 Ti가 Al 기지 내에 완전히 고용된 결과로 해석하기보다는 Ti 입자의 미세화에 기인한 것을 암시한다. 미소상의 X-선에 의한 검출한계를 알아보기 위해서 Al과 Ti의 미소분말 3종류를 서로 혼합하여 X-선 회절 피이크를 조사하여 보았다. 그 결과 Ti 분말의 평균 크기가 $25\mu m$ 정도일 경우 2wt% 이상의 Ti을 첨가하면 X-선 회절 패턴에서 Ti의 피이크가 관찰하는데 비해 분말의 크기가 (0.5~ $2\mu m$)으로 작아지면 Ti의 측정한계가 12wt%로 증가함을 관찰하였다 (Table 1 참조).

Table 1. Effect of particle size on the detection limit of Ti in Al

Ti 분말크기(μm)	밀링시간(min)	측정한계 (wt%)
26~38	0	2
0.5~2	450	12

따라서 Fig.3의 Al-10wt%Ti 합금으로부터 미소상 Ti 피이크의 소멸현상은 Ti이 Al 기지 내에 고용되고 남은 미 고용된 Ti이 검출 한계치 이하로 감소하던지 또는 합금화 과정 중에 대부분의 Ti 입자가 미세화 되고 심한 스트레인을 받아 브로드닝이 일어나기 때문으로 판단된다.

3.2.2 합금조성의 영향

Fig.4는 900분 동안 기계적 합금화 한 Al-2~20wt%Ti의 X-선 회절 스펙트럼을 보여주는 것이다. 위의 스펙트럼을 분석 해 보면 합금화 공정 중에 Al-Ti 금속간 화합물이 형성되지 않았으며, 모든 스펙트럼에서 Ti(110) 주 피이크가 사라짐을 보여준다. 위와 같은 피이크의 소멸현상은 일반적으로 고용화의 증거로, 즉, Ti가 Al 기지 내에 고용된 것으로 해석되어 왔다.

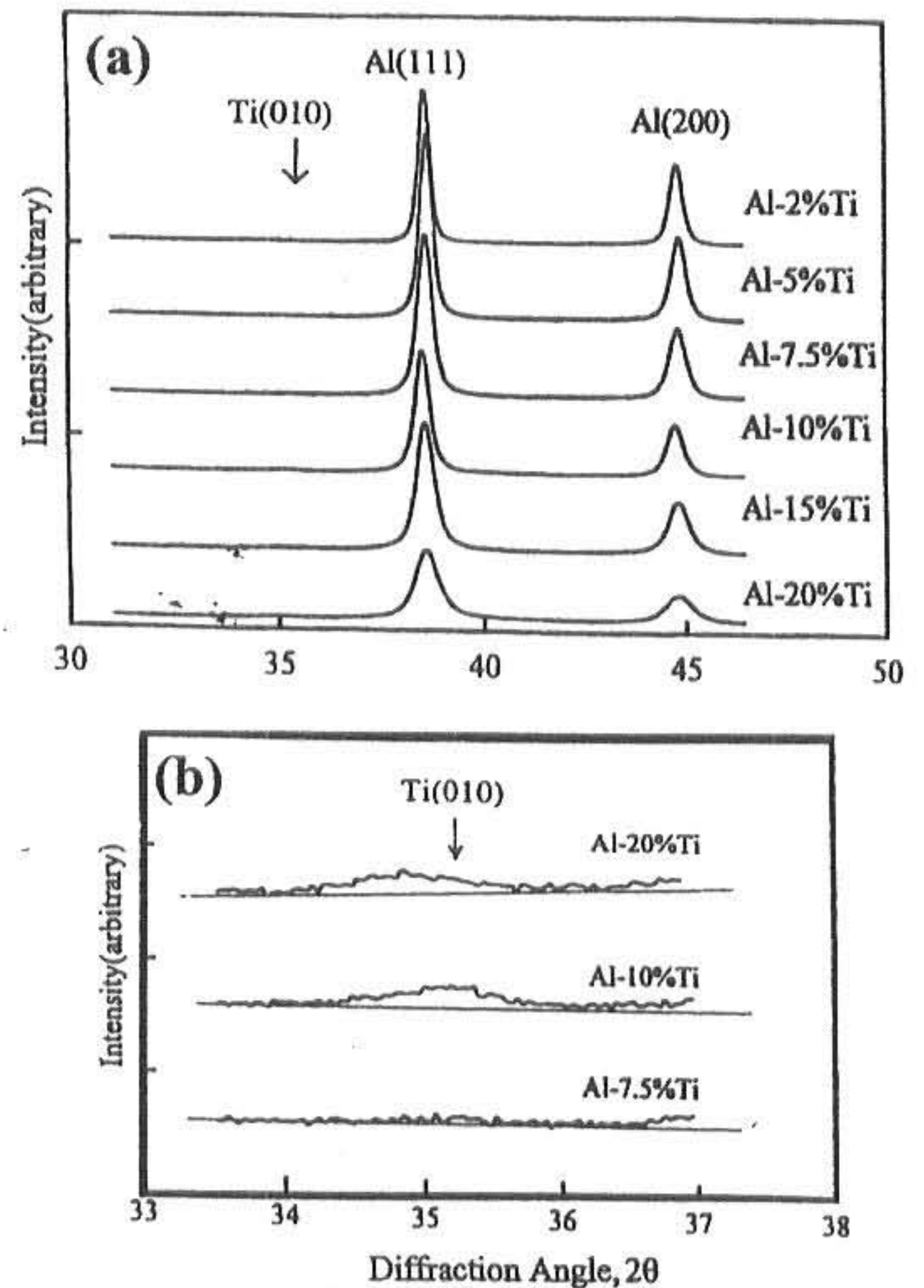


Fig. 4 (a) XRD patterns from mechanically alloyed Al-(2~20wt%Ti for 900min, and (b) enlarged intensity around $2\theta=35^\circ$ for Al-7.5 wt% Ti, Al-10 wt% Ti, and Al-20wt%Ti

그러나 본 스펙트럼을 자세히 관찰 해 보면 공정시간(900분) 동안 밀링된 모든 Al-Ti 시료의 경우 Ti{011} 주 피이크는 완전히 소멸된 반면 Ti 함량이 7.5wt% 이상의 합금화 시편에서 $2\theta = 34.0 \sim 36.5^\circ$ 의 위치에 매우 넓은 피이크가 존재함이 확인된다. 위의 피이크는 알려진 Ti{010} 상의 회절 피이크와 정확하게 일치하지 않는다. 이 회절 피이크의 원인은 현재로서는 명백하게 설명하기 어렵지만 합금화시 미세화 된 Ti가 심하게 변형을 받아서 비정질화 되었던가 밀링하는 과정중에 Ti에 O, N, Al 등의 원소에 의해 격자구조가 변한 새로운 비평형 상으로 추정된다. 이와 같은 사실들은 피이크의 소멸현상으로부터 고용도를 해석하는데 한계가 있음을 보여주는 예이다.

3.2.3 볼과 분말의 장입비(ball to powder ratio, BPR)의 영향

볼과 분말의 장입비의 변화는 용기 내에 유입 되는 에너지와 관계되므로 밀링시간과 더불어 중요한 합금화 공정변수이다. Fig. 5는 합금화 시간에 따른 X-선 회절 패턴의 변화를 볼/분말의 장입비를 변화하면서 측정한 결과이다.

Fig. 5 (a)는 BPR=5:1, b)는 BPR=10:1, c)는 BPR=20:1의 경우이다. 위의 결과를 살펴보면, Ti{011}과 Ti{010}의 위치에 존재하는 미소상 피이크의 회절강도 크기가 볼과 분말의 장입비가 증가할수록 더욱 빠른 시간 내에 소멸됨이 관찰되었다.

위에서 관찰된 피이크의 소멸현상을 Ti의 Al 내에 고용현상으로 해석하면 볼/분 말의 장입비가 커짐에 따라서 고용량도 크게 증가할 것으로 판단된다. 따라서 볼/분말의 장입비가 각각 5:1, 10:1, 20:1에서 900분동안 밀링한 Al-10wt%Ti의 격자상수를 측정함으로써 피이크의 소멸현상과 고용량 사이의 관계를 조사하였다. 평형상태도에 의하면 Al 내 Ti의 고용도는 매우 작아서 Ti 첨가에 따른 Al의 격자상수 변화는 급냉응고에 의한 Al-Ti 과포정체로부터 조사되고 있다. 여러 가지 보고들 중에서 Falkenhagen과 Hofmann⁴⁾ 및 Tonejec과 Bondfacic⁵⁾의 결과는 서로 잘 일치하고, 특히 격자상수 측정시 제 2 상인 Al₃Ti의 정출이 일어나지 않는 조성범위

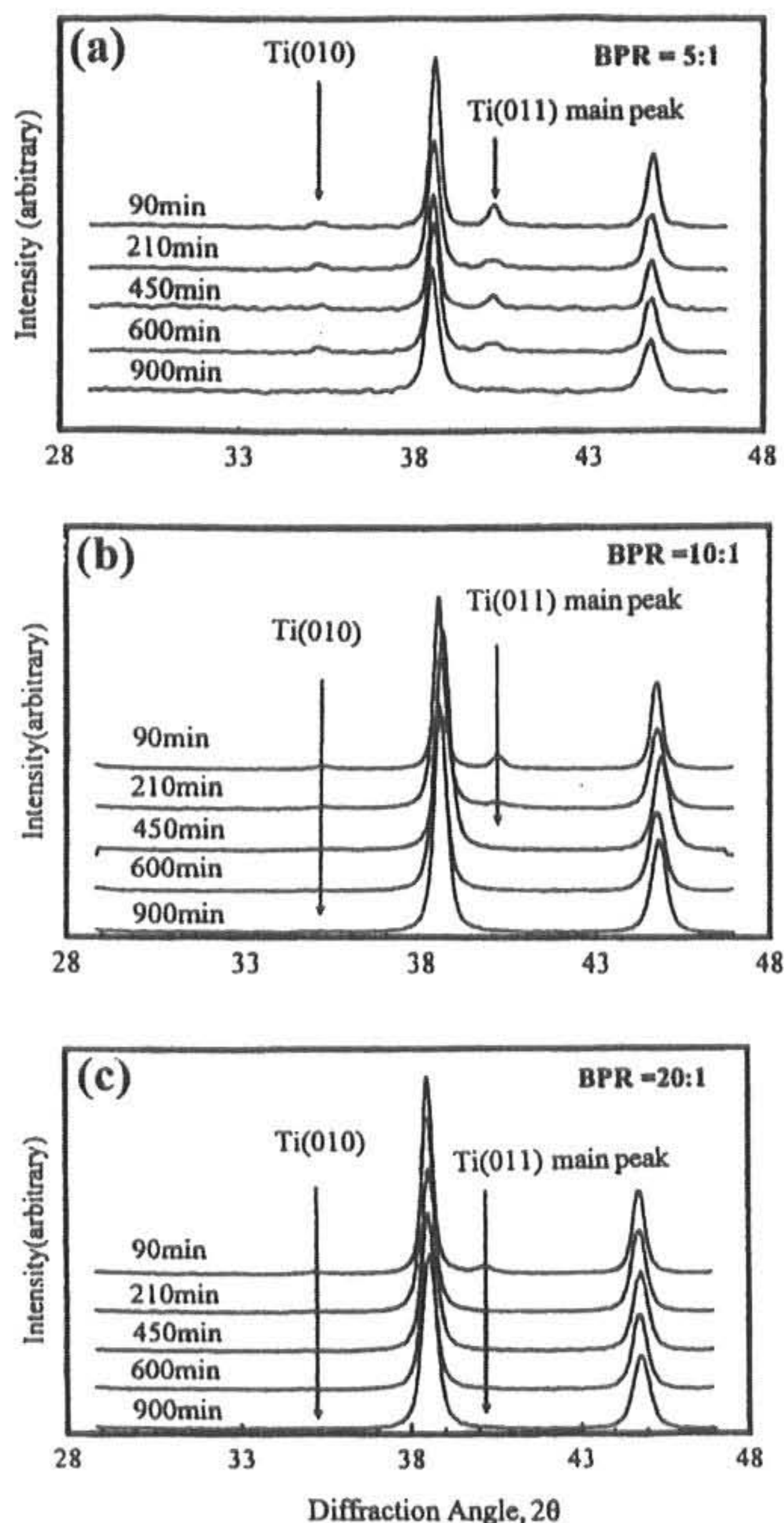


Fig. 5 Effect of ball to powder ratio on XRD pattern for mechanically alloyed Al-10wt%Ti; (a) BPR=5:1, (b) BPR=10:1, (c) BPR=20:1

에서 격자상수 변화를 보고하고 있다.

Al의 격자상수는 0.39wt% 이하의 조성범위에서는 1 wt%Ti 당 0.0054Å씩 직선적으로 감소한다. 따라서 본 연구의 고용도 계산에는 Falkenhagen의 실험결과를 과포정 영역으로 외삽하여 합금조성의 변화에 따른 격자상수 변화에 의한 고용량을 계산하였다. 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

미소상 Ti의 회절 피이크의 소멸현상이 Al 내에 Ti의 고용의 결과로 해석한다면 가장 짧은 시간의 합금화로부터 Ti의 회절 피이크가

소멸한 볼/분말 장입비가 20:1이 시료에서는 고용량이 최대가 될 것으로 예상되나 실제 고용량은 BPR에 거의 의존하지 않았다. BPR의 변화에도 불구하고 측정된 격자상수로부터 계산된 고용량은 약 1% 내외이었다. 즉, 대부분의 Ti은 미세 입자로서 Al 기지 내에 분포하고 있음을 의미한다.

이상의 결과를 종합해 보면, 합금화에 의한 미소상 Ti의 회절 피이크의 소멸현상은 Al 기지 내에 Ti 고용효과에 의한 것이 아니라 입자의 미세화와 밀링과정 중에 도입된 스트레인에 기인한 것으로 해석된다.

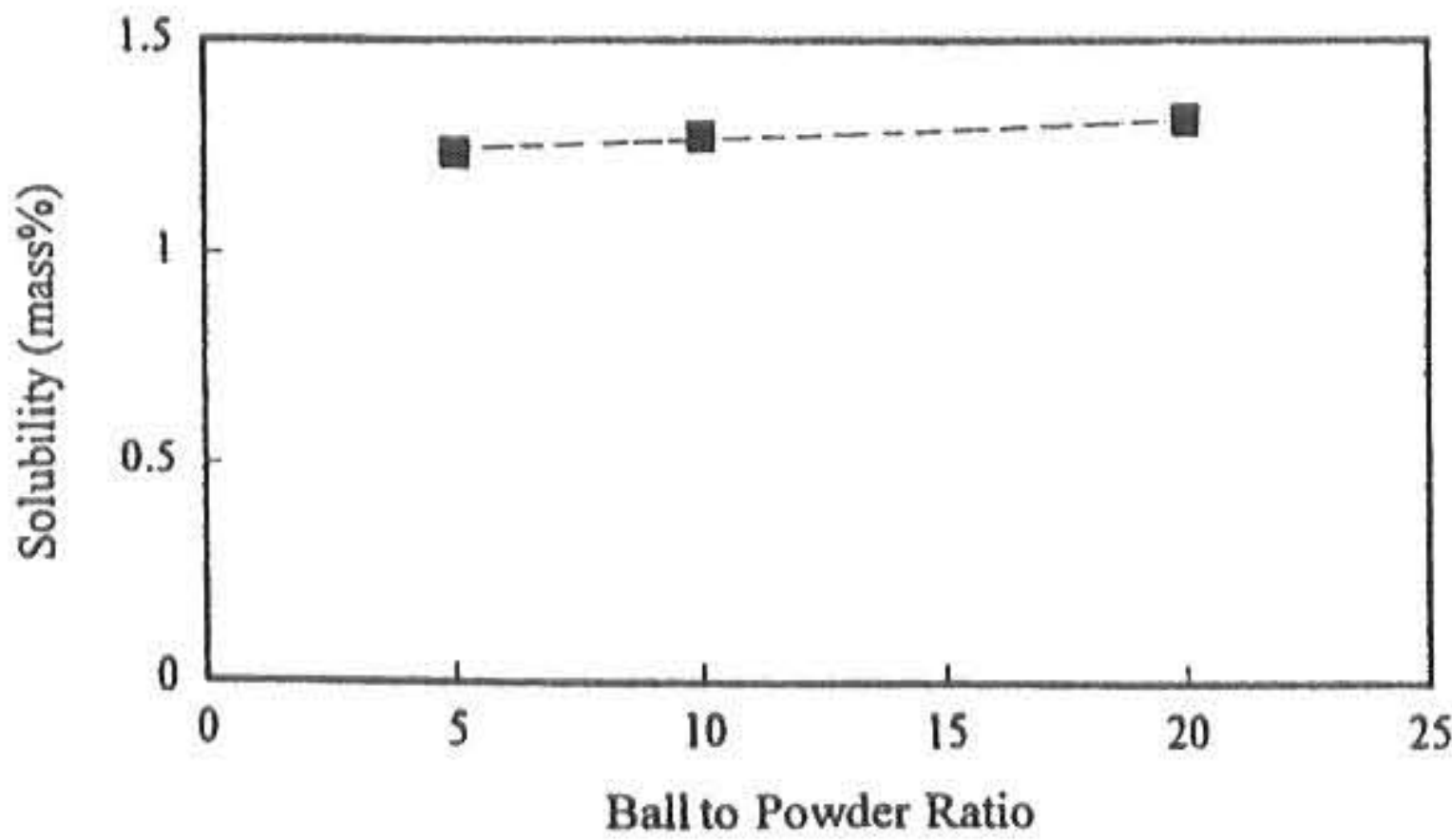


Fig. 6 Solubility of Ti in Al solid solution of mechanically alloyed Al-10wt%Ti as a function of BPR

4. 결 론

- (1) 기계적 합금화 중에 금속간 화합물의 생성은 관찰되지 않았다.
- (2) 미소상 Ti 피이크의 소멸현상은 밀링시간, 합금조성, 볼/분말의 비에 영향을 받으며, 볼/분말의 비가 커짐에 따라 빠른 시간 내에 소멸한다.
- (3) 합금조성, 합금화시간 및 볼/분말의 비를 변화시켜도 Al 중에 Ti의 고용량은 변화하지 않았으며, Al-10wt%Ti의 경우에는 약 1wt% 내외 이었다.
- (4) MA에 의해 미소상 Ti의 회절피이크가 소멸한 합금의 Al 기지를 화학적 용해법으로 용해하고 제거한 후, TEM 암시야상을 관찰한 결과 20nm

이하의 미세한 Ti 입자가 관찰되었다.

- (5) 미소상 Ti 회절 피이크의 소멸현상은 Al 내에 미소상 Ti의 고용효과보다는 입자미세화와 높은 스트레인에 기인한 것으로 해석된다.

참고문헌

- 1) P. W. Sonawane, W. Krishnaswamy, A. Dutta and R. Sundaresan : *Mat. Sci. Forum*, 88-90, p.647, (1992)
- 2) H. Sugiyama, J. Kaneko and M. Sugamate : *ibid*, p.361.
- 3) G .H. Kim, H. S. Kim and D. W. Kum : *Scripta Met.*, 34(3) (1996) 421.
- 4) G. Falkenhagen and W. Hofmann: *Z. Metallkunde*, 43, p.66, (1952)
- 5) A.Tonejec and Bondfacic: *Scripata Met.*, 3, p.145, (1969)

(2000년 9월25일 접수, 2001년 2월21일 채택)