

기계적 합금화법과 방전 플라즈마 소결법으로 제조된 Al-25Ti-8Mn 금속간 화합물의 산화 거동

최재웅[†] · 김기홍* · 황길호 · 홍석준 · 강성균
한양대학교 재료공학부
*삼성전기

Oxidation Behavior of Al-25Ti-8Mn Intermetallic Compound Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering

J. W. Choi[†], K. H. Kim*, G. H. Hwang, S. J. Hong and S. G. Kang

Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

*Samsung electro-mechanics

(2005년 5월 6일 받음, 2005년 6월 30일 최종수정본 받음)

Abstract The oxidation behavior and the thermal stability of nanocrystalline Al-25Ti-8Mn intermetallic compound were investigated. Al₃Ti intermetallic compound, which has a potential for high temperature structural material, was fabricated by mechanical alloying(MA) with 8at.% Mn to enhance the thermal stability and ductility. And Al-25Ti-8Mn intermetallic compound was sintered by spark plasma sintering(SPS) at 700°C. After sintering process, cubic L1₂ structure was maintained without phase transformation and the grain size was about 50 nm. To investigate the oxidation behavior of the specimens, thermal gravimetric analysis(TGA) was performed at 700, 800, 900, and 1000°C for 24 h in O₂. As the temperature increased from 700°C to 900°C, the weight gain of specimens increased. However at 1000°C, unlike the oxidation behavior of 700°C to 900°C, the weight gain of specimen decreased drastically and the transition from linear rate region to parabolic rate region occurred rapidly due to the dense α -Al₂O₃.

Key words nanocrystalline, L1₂, oxidation, Al₃Ti, thermal stability.

1. 서 론

Al₃Ti 금속간 화합물은 trialuminide 중에서도 상대적으로 낮은 밀도 (3.3g/cm³)를 가지면서도 높은 용점과 creep 저항성, 고온 강도,^{1,2)} 우수한 고온 내산화성을 보여 경량 고온 구조용 재료로서 이용이 기대되고 있으나, 적은 슬립계를 갖는 D0₂₂ 구조에 의해 상온 취성을 나타내므로 공업 제품으로의 응용이 제한 받고 있다.³⁾ 이와 같은 Al₃Ti 금속간 화합물의 문제점을 개선하기 위해 Cr, Ni, Fe, Mn, Cu 등의 제 3원소를 첨가하여 tetragonal D0₂₂ 구조를 cubic L1₂ 구조로 변화시킴으로서 경도 감소와 향상된 압축 강도를 나타냈다. Al-Ti계의 경우 Al의 잉여 전자가 Ti으로 전이되면서 안정한 D0₂₂ 구조가 형성되며, Al-25Ti 조성에서 기계적 합금화를 통하여 약 450°C까지 안정한 L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물을 얻을 수 있다고 보고되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 또한 천이 금속(Cr, Ni, Fe, Mn, Cu 등)을 약 4~12 at.%까지 Al을 대체 첨가하여 용

융법으로 안정한 L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 이 때 첨가된 천이 금속은 격자내 Al site에 치환형 원자로 결정구조를 이루어 Al에서 Ti으로 전이되는 전자를 첨가된 천이 금속이 흡수함으로써 cubic L1₂ 구조가 형성되는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 그러나 제 3원소를 첨가하여 주조 방법으로 제조한 L1₂ Al₃Ti 금속간 화합물의 경우 합금 원소의 편석, 조대한 dendrite 구조, Al 원소의 잔류 등의 문제가 있으며, 연성 향상 효과도 실용화에 이르는 부족하다.

한편 이들 합금에 대한 내산화성에 관한 연구는 상대적으로 제한되어졌는데, Al₃X계 금속간 화합물은 TiAl에 비해 합금내에 Al이 많기 때문에 내산화성이 훨씬 우수하다는 보고가 있다. 기존의 주조된 Al₃X계 금속간 화합물의 경우 금속간 화합물 표면에 형성된 Al₂O₃에서는 열응력에 의한 crack이 흔히 관찰되는데, 밀착성이 우수한 Al₂O₃층이 표면위에 연속적으로 선택적 산화가 이루어짐으로서 향상될 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾ Y, Hf, Zr 등의 reactive element를 첨가함으로써 산화물과 모재와의 밀착성과 연속성을 향상시킬 수 있으나 결정립의 nano화를 통해서

[†]E-Mail : jwchoi1023@ihanyang.ac.kr

도 향상되는 것으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 Al-25Ti-8Mn 혼합 분말을 기계적 합금화 방법을 이용하여 안정한 cubic L_{12} Al_3Ti 금속간 화합물의 제조에 관하여 조사되었으며, 합금 분말의 미세 구조 및 cubic L_{12} 구조의 열적 안정성이 평가되었다. 또한 합금 분말의 연구 결과를 바탕으로 하여 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering: SPS)법으로 최적 조건에서 성형체가 제조되었으며 열중량 분석(Thermal Gravimetric Analysis: TGA)을 통해 성형체의 산화 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

45 μm 이하의 입자 크기를 갖는 Al(순도 99.3%), Ti(순도 99%)와 Mn(순도 99%)을 원자비로 Al-25Ti-8Mn 조성으로 혼합한 후 hardened steel ball과 vial을 grinding media로 사용하여 SPEX 8000D Mixer Mill에서 기계적 합금화를 실시하였다. 이 때 볼 대 분말의 중량 비율은 4:1이었고, 혼합 분말과 볼의 장입은 대기중의 산소에 의한 오염을 방지하기 위해 Ar으로 충전된 glove box 내에서 이루어졌다. 기계적 합금화 과정에서 발생하는 분말의 과잉 압접 방지를 위한 공정제어제로는 stearic acid를 초기 혼합 분말에 대해 0.5 wt.% 첨가하였다. 기계적 합금화에 의해 얻어진 합금 분말은 X-ray 회절분석(XRD), 투과 전자 현미경 분석(TEM)을 통하여 상변화 거동 및 미세 조직이 관찰되었고, 합금 분말의 열적 안정성 평가를 위해 시차 열중량 분석(DTA)을 실시하였다. 이 때 승온 속도는 20°C/min이었으며, Ar 분위기였다. 그 후 DTA와 동일한 분위기에서의 등온 열처리를 통해 상변화 거동이 조사되었다. SPS를 통해 소결된 성형체의 산화 거동 분석은 TGA를 통해 이루어졌다. 성형체는 균일한 표면 상태를 유지하기 위해 경면화 되었으며 TGA내에 장입하기 전에 에탄올, 아세톤, 증류수를 이용해 초음파 세척되었다. 준비된 성형체는 Pt wire로 연결되어 반응로내에 위치되었다. 반응로 내부는 Ar gas를 흘려주어 불활성 분위기를 유지시켰으며, 반응 온도 도달 후에 산소를 1기압 하에서 100 cc/min의 일정량을 흘려주었다. 무게 변화의 측정은 산소를 흘려주는 시점을 시작으로 24시간 동안 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 삼원계 금속간 화합물의 제조 및 열적 안정성

Fig. 1의 XRD 측정 결과를 관찰해 보면, Al-25Ti-8Mn 조성의 원료 분말의 기계적 합금화시 밀링시간이 10시간일 때 Al과 Ti의 원소 peak는 사라졌으며, cubic L_{12} Al_3Ti 금속간 화합물과 Mn의 원소 peak만이 관찰

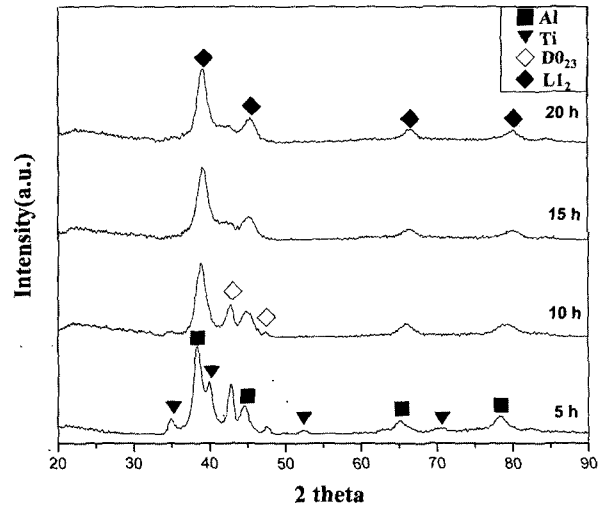


Fig. 1. XRD curves of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn for various milling time.

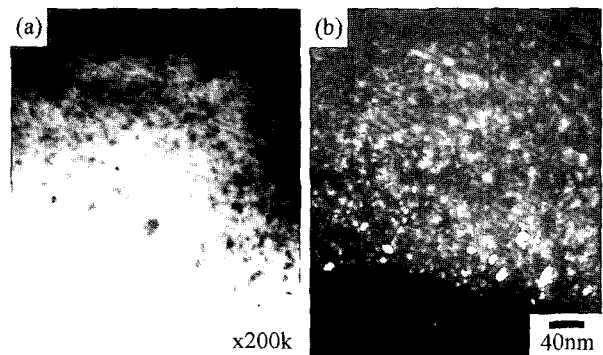


Fig. 2. TEM images of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn for 20 h : (a) bright field image (b) dark field image.

되었고 15시간 이상 밀링시 cubic L_{12} Al_3Ti 금속간 화합물만이 관찰되었으며 이는 기존의 연구에서 이미 보고 하였다.¹⁶⁾ 이 때 형성된 cubic L_{12} Al_3Ti 금속간 화합물의 TEM 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었으며 약 10 nm의 결정립을 갖는 nanocrystal이 제조되었음을 알 수 있었다. 8at.%의 Mn 첨가에 의한 cubic L_{12} 구조의 열적 안정성 비교를 위해 측정된 Al-25Ti와 Al-25Ti-8Mn의 DTA 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)를 보면 약 450°C 부근과 약 950°C 부근에서 발열 반응이 관찰되고 있다. 발열 반응에 해당하는 상변태 거동을 살펴 보기 위해 500°C와 1000°C에서 30분간 등온 열처리후 XRD 분석을 실시하였으며 이를 통해 첫 번째 발열 반응은 L_{12} $Al_3Ti \rightarrow D_{023}$ Al_3Ti 의 상변태에 해당하며 두 번째 발열 반응은 D_{023} $Al_3Ti \rightarrow D_{022}$ Al_3Ti 의 상변태임을 알 수 있었다.¹⁶⁾ 그러나 8 at.%의 Mn이 첨가되어 형성된 cubic L_{12} Al_3Ti 금속간 화합물의 DTA curve를 보면 400~600°C와 700~950°C의 완만한 발열 반응이 관

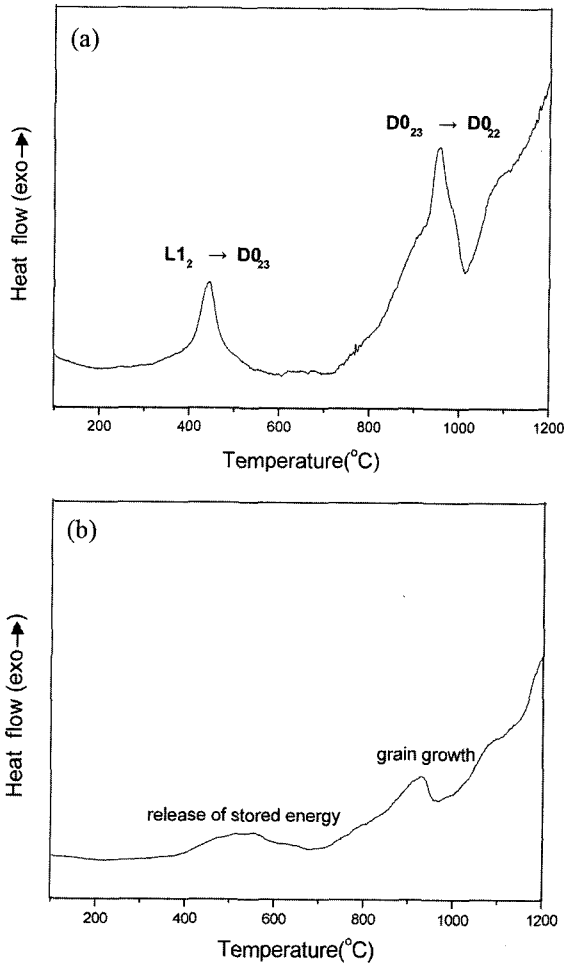


Fig. 3. DTA curves of mechanically alloyed Al-25Ti (a) and Al-25Ti-8Mn (b).

찰되었다. 위와 동일하게 발열 반응 전후의 등온 열처리 후 측정된 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 600°C에서 열처리한 분말의 결정립 크기는 Scherrer 식을 이용해서 구한 결과, 약 10 nm로 열처리 전 합금 분말의 결정립 크기와 큰 차이가 없는 것으로 보아 DTA curve에서 관찰된 400~600°C의 완만한 발열 반응은 기계적 합금화 도중의 과도한 소성 변형에 의해 격자내에 축적된 에너지의 방출에 의한 것으로 판단되었다. 또한 1000°C에서 열처리한 분말의 결정립 크기의 계산치는 약 20 nm로서 700~950°C의 발열 반응은 결정립 성장에 의해 발생된 것으로 판단되었다. 이러한 실험 결과로 볼 때, Mn이 첨가된 삼원계 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물은 이원계의 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물과는 달리 $D0_{23}$ 구조나 $D0_{22}$ 구조로의 상변태가 발생하지 않았으며 고온까지 유지하는 것으로 판단되었다.

3.2 삼원계 금속간 화합물의 소결 거동

Fig. 5는 기계적 합금화를 통해 제조된 삼원계 $L1_2$

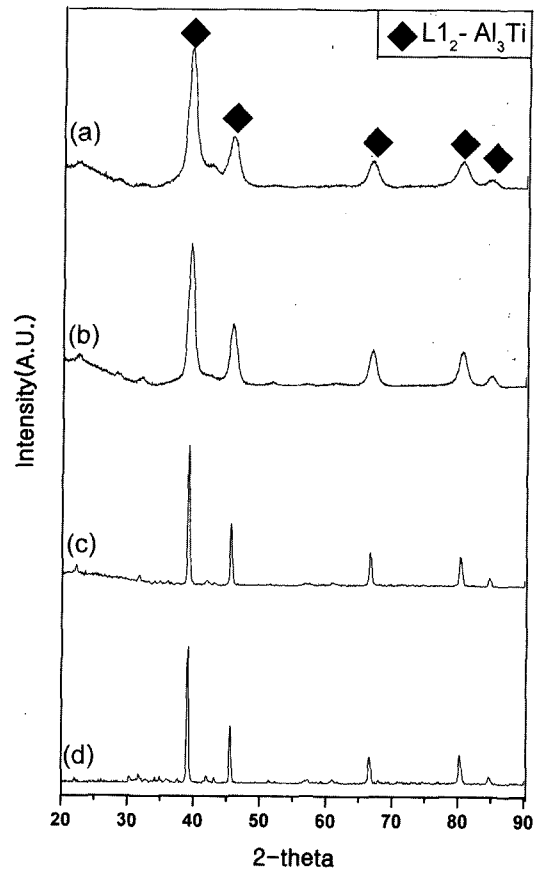


Fig. 4. XRD curves of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn with heat treatment for 0.5h at various temperature : (a) 400°C (b) 600°C (c) 1000°C (d) 1200°C.

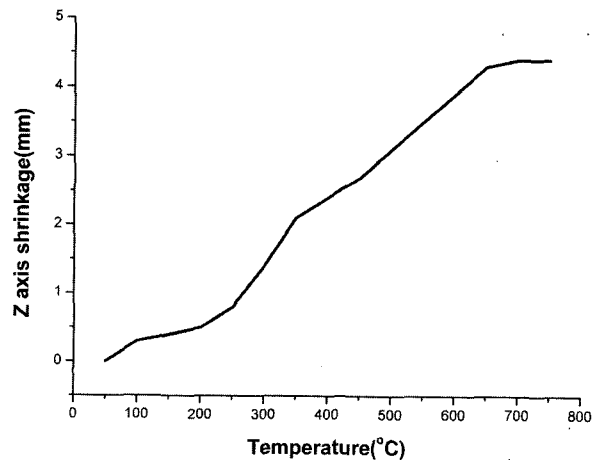


Fig. 5. Z axis shrinkage of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn during spark plasma sintering.

Al_3Ti 금속간 화합물의 SPS에 의한 성형체 제조시 수직 방향 축의 길이 변화를 측정하여 소결 과정에서 수축량을 기록한 곡선이다. 본 삼원계 $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물은 300°C부터 급격한 수축이 일어났으며 700°C에 이르러 더

이상의 수축이 없는 것으로 보아 700°C 부근에서 소결이 완료되는 것으로 판단되었다. Fig. 6은 700°C에서 소결 후 측정된 XRD 관찰 결과로서 분말의 열적 안정성 평가와 동일하게 D0₂₃ 구조나 D0₂₂ 구조로의 상변태는 관찰되지 않았으며 L1₂ 구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 7은 TEM 분석을 통해 관찰된 성형체의 미세구조로써 700°C에서의 소결을 통해 결정립 크기는 약 50 nm로 성장이 일어난 것으로 관찰되었다. Scherrer 식을 통해 측정된 분말의 결정립 크기는 약 20 nm로써 실제 TEM 관찰을 통한 결정립 크기가 약 50 nm인 것은 XRD peak의 broadening에 기여하는 요소가 결정립 크기 뿐 아니라 시편내 전위, stress, 결함 등이 있기 때문으로 생각된다.

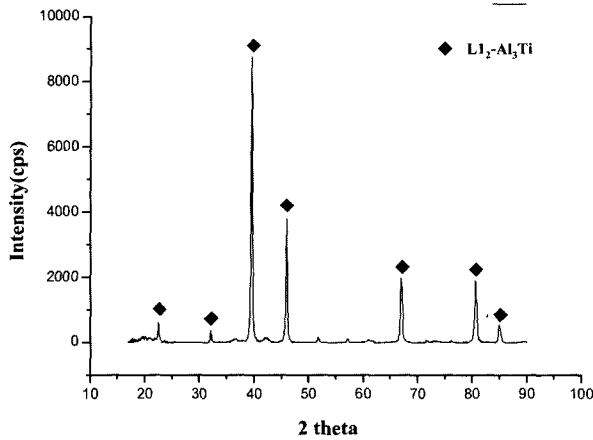


Fig. 6. XRD pattern of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn after spark plasma sintering at 700°C.

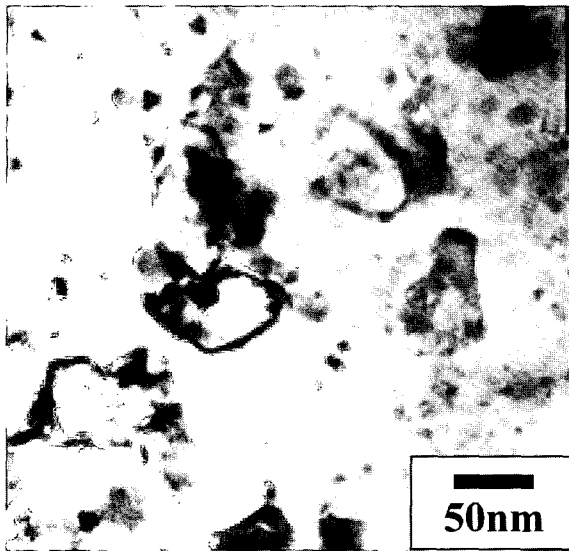


Fig. 7. TEM image of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn after spark plasma sintering at 700°C.

3.3 삼원계 L1₂ Al₃Ti 성형체의 산화거동

Fig. 8은 SPS를 통해 제조된 Al-25Ti-8Mn 성형체의 온도별 TGA 결과이다. 각 온도에서 삼원계 Al-25Ti-8Mn의 산화거동은 식 (1)과 같이 시간에 따라 일정한 무게 증가를 보이는 linear rate 구간과 식 (2)와 같이 무게 증가가 시간의 제곱근에 비례하는 parabolic rate 구간으로 구분되며 산화 시간이 증가함에 따라 천이하는 거동을 보이고 있다.

$$\Delta W = k_l \cdot t \tag{1}$$

$$\Delta W = (k_p \cdot t)^{1/2} \tag{2}$$

초기 linear rate 구간이 매우 짧은 거동을 보이는데 이는 표면반응이 일어날 때 결정립 미세화에 따른 수많은 결정립계가 산화물 핵성장 site로 작용하여 빠르게 산화물 보호 피막을 형성하였기 때문이었다.¹⁷⁾ 형성된 피막의 성장에 의해서 시편의 산화거동은 산화물층 내부를 통한 반응 물질의 확산에 의해서 지배되는 parabolic rate에 따름을 알 수 있었다. 산화물의 무게 증가량은 700~900°C에서보다 1000°C에서 현저하게 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 각 온도에서 형성되는 Al₂O₃의 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ 상으로의 변태에 의한 것으로 Al₂O₃ 내부로의 산소 확산이 용이하기 때문이다. 1000°C에서 형성되는 α -Al₂O₃는 매우 치밀한 구조를 가져 Al 및 산소의 확산이 용이하지 않아 Al-25Ti-8Mn에서 보는 바와 같이 산화저항성이 우수한 것을 관찰할 수 있다.

산화저항성에 미치는 결정립 크기의 영향을 조사하기 위하여 소결 후 700°C에서 1시간 동안 유지하여 결정립 크기를 약 150 nm로 성장시켜 동일한 분위기에서 TGA 실험을 실시하였다. 50 nm 크기의 작은 결정립을 가지는 시편이 산화물의 핵생성 site로 작용하는 높은 결정립계의 비율로 인해 linear rate 영역에서 parabolic rate

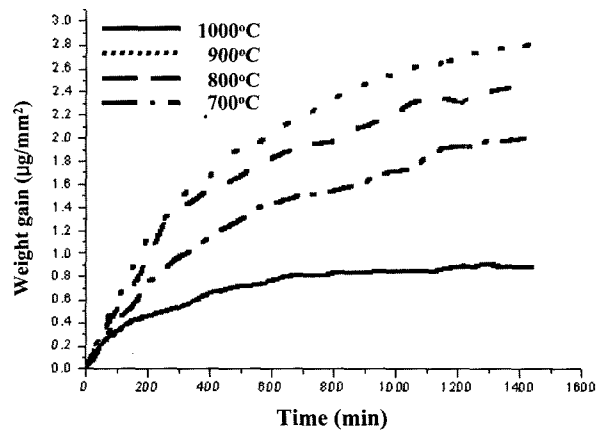


Fig. 8. Weight gain of mechanically alloyed Al-25Ti-8Mn after spark plasma sintering as a function of oxidation temperature.

로의 천이가 훨씬 빠를 것으로 기대되어 150 nm 크기의 결정립을 가지는 시편보다 더 우수한 산화저항성을 가질 것으로 예상되었다. 그러나 Al-25Ti-8Mn에서는 결정립 크기 차이에 따른 산화 거동의 변화는 관찰되지 않았다. 그리하여 Al-25Ti-8Mn에서 결정립 크기가 산화 저항성에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구를 통해 좀 더 명확한 산화 메커니즘의 규명이 요구되어 질 것으로 생각되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Al-25Ti-8Mn 조성에서 얻어진 기체적 합금화 거동이 조사되었으며, 얻어진 cubic $L1_2$ Al_3Ti 금속간 화합물이 안정한 온도 영역에서 SPS법을 통해 소결되었다. 소결된 Al-25Ti-8Mn 성형체의 산화 저항성 평가를 위해 700~1000°C에서 TGA 실험을 실시한 결과, 700~900°C에서는 온도가 증가함에 따라 linear rate 구간에서 parabolic rate 구간으로의 천이가 지연됨을 알 수 있었으며 1000°C에서는 매우 빠른 천이 거동을 관찰할 수 있었다. 이는 각각의 온도에 따른 산화물의 치밀한 정도에 따른 영향으로 판단되며 1000°C에서 형성되는 α - Al_2O_3 가 매우 치밀한 구조를 가지기 때문이었다. 결정립 크기가 산화 저항성에 미치는 영향을 평가하기 위해 700°C에서 소결후 1시간 동안 유지하여 결정립을 150nm로 성장시켜 산화 거동을 조사하였으나 산화저항성의 차이는 관찰되지 않았다.

참 고 문 헌

1. K. S. Kumer and J. R. Pickens, in Dispersion Strengthened

- Aluminum Alloys. ed. Y. M. Kim and Y. H. Griffith (TMS, 1988) p. 763.
2. J. Tarnacki and Y. W. Kim, in Dispersion Strengthened Aluminum Alloys. ed. Y. M. Kim and Y. H. Griffith (TMS, 1988) p. 741.
 3. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, Prog. Mater. Sci., **34**, 1 (1990).
 4. A. Raman and K. Schbert, Z. Metallkde, **56**, 99 (1965).
 5. A. Seibold, Z. Metallkd, **72**, 712 (1981).
 6. K. S. Kumar and J. R. Pickens, Scr. Metall., **22**, 1015 (1988).
 7. S. Zhang, J. P. Nic and D. E. Mikkola, Scr. Metall., **24**, 57 (1990).
 8. H. Mabuchi, K. Hirukawa and Y. Nakayama, Scr. Metall., **23**, 1761 (1981).
 9. M. Yamaguchi and H. Inui, Intermetallic Compounds, John Wiley & Sons Ltd, **2**, 147 (1994).
 10. J. L. Smialek and D. L. Humphrey, Scr. Metall., **26**, 1763 (1992).
 11. H. E. Zschanu, V. Gauthier, G. Schumacher and F. Kettenwanger, Oxid. Met., **59**, 183 (2003).
 12. Z. Li, W. Gao, J. Liang and D. L. Zhang, Mater. Lett., **57**, 1970 (2003).
 13. L. J. Parfitt, J. L. Smial, J. P. Nic and D. E. Millola, Scr. Metall., **25**, 727 (1991).
 14. G. Chen and H. Lou, Surf. Coat. Tech., **123**, 92 (2000).
 15. G. A. Miklasson and R. Karmhag, Sur. Sci., **532**, 324 (2003).
 16. J. W. Choi, J. B. Park and S. G. Kang, Korean J. Mat. Res. **11**(5), 393 (2001).
 17. J. S. Myung, H. J. Lim and S. G. Kang, Oxid. Met., **51**(1/2), 79 (1999).