

볼 밀링에 의한 Al-Ti 계 금속간화합물 생성 거동

안인섭 · 권대환 · 김지순* · 김영립**

경상대학교 금속재료공학과 및 항공기부품기술연구센터
*울산대학교 재료공학과, **한국응용재료연구소

Formation Behaviour of Al-Ti Intermetallic Compounds by Ball Milling Methods

In Shup Ahn, Dae Hwan Kwon, Ji Soon Kim* and Young Lip Kim**

Dept. of Metallurgical & Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts
Technology, Gyeongsang University, Chinju, Gyeong Nam 660-701, Korea

*Dept. of Materials Engineering, University of Ulsan, Moogong dong, Ulsan 680-749, Korea

**KAMI(Korea Advanced Materials Institute), Yeoksam dong, Gangnam Ku, Seoul 135-080, Korea

(Received January 8, 1999)

Abstract Three mixtures of elemental powders of Al-25at.%Ti, 48at.%Ti and 70at.%Ti were offered to ball milling process for the formation of intermetallic compounds of Al_3Ti , AlTi and Ti_3Al . Ball milling or attrition process were carried out at the condition of rotating speed of 110 or 350 rpm at 10^{-3} torr vacuum or argon atmospheres. Al_3Ti phases were fully obtained by heat treatment for 1 hour at $600^\circ C$ with Al-25at.%Ti composition mixtures milled by 100 hours. The amorphous phase was completely formed at the composition of Al-48at.%Ti mixed powders by milling 100 hours at the 50 to 1 weight ratio of ball to powder, and AlTi compounds were obtained by heat treatment. In the case of Al-70at.%Ti mixed powders milled for 100 hours, Ti_3Al and Al_3Ti intermetallic compounds were formed by heat treatment for 1 hour at $600^\circ C$. By attrition milling of 350 rpm for 10 hours, Ti_3Al phase was formed completely after heat treatment for 1 hour at $600^\circ C$.

1. 서 론

Al-Ti 계 금속간화합물은 Ni 계 초경합금과 비슷한 매우 우수한 고온강도를 지니면서 밀도는 1/2이하인 장점을 지니고 있으므로,¹⁾ 항공기엔진부품이나 자동차의 부품에 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다.^{2,3)} 그러나 $1000^\circ C$ 이상의 고온에서는 소성가공성이 나쁘고, 상온에서의 낮은 인성 등 실용화에 문제점이 지적되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 조성 변화 및 열처리 조건에 따른 미세조직 제어,⁴⁾ Nb, Y, Nd, C 및 B 등의 제 3원소 첨가에 의한 미세조직 제어,⁵⁾ 그 외에 주조성 향상에 의한 특성 향상 등⁶⁾이 있는데, Al-Ti 계 합금의 기계적 성질은 합금의 미세구조에 크게 의존하므로 duplex 구조를 갖는 조직 제어 및 lamellar 구조를 갖는 조직개선

등, 조직제어에 따른 상온 연성의 증가와 고온 기계적성질의 개선에 관심이 집중되고 있다.

Al-Ti 계 금속간화합물의 미세조직제어는 생산경비가 크게 절감되는 분말야금법을 이용하면 분산강화효과를 얻을 수 있기 때문에 연성 및 강도를 향상시키기 위한 목적으로 여러 연구자들에 의해서 합금 분말을 이용하여 제조된 합금의 특성 및 원소분말을 압출법으로 합금을 제조하는 등의 연구가 제기되고 있다.^{7,8)} 최근에 제기된 볼밀 링 또는 아트리티를 이용한 합금화방법은 분말들이 볼과 볼 사이에서 압접과 파괴를 반복함으로써 균일하고 미세하게 분산된 합금상을 형성하게 하는 공정으로 성분의 합금화나 미세분산 처리가 액상의 출현 없이 상온부근의 온도에서 고상반응만으로 이루어진다는 점에서 급냉응고나 금속기지복합상 강화법보다 더 우수한 조직특성

을 기대할 수 있다.^{9,10)}

본 연구에서는 볼 밀링법으로 Al-Ti 계 금속간화합물 중에서 실용화측면에서 주목을 받고 있는 AlTi, α -Ti₃Al 및 γ -Al₃Ti 세 가지의 금속간화합물 합금분말을 제조하고 열처리에 의한 생성상의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 (주)창성의 Al(99.9%, -325 mesh)과 Johnson Matthey 사의 Ti(99%, -325 mesh)분말을 사용하였다. 그림 1은 본 실험에 사용한 이들 원소 분말의 SEM 사진으로 (a)는 Al, (b)는 Ti 분말의 형상을 보여주고 있다.

볼 밀링은 1/4" steel ball을 이용하여 내경 70 mm, 길이 80 mm의 SUS304 용기 내에 볼과 분말의 비율 10:1 및 50:1로 하여 Al-xTi(x=25, 48, 70at.%) 조성의 혼합분말을 10⁻³ torr의 진공 분위기 하에서 110 rpm

으로 최대 150시간까지 행하였으며 아트리션 밀링은 볼과 분말비를 50:1로 Ar 가스 분위기에서 350 rpm으로 10시간까지 밀링하였다.

Al과 Ti을 합금화시키는 동안 밀링 시간별로 분말을 채취하여 광학현미경 및 주사전자현미경으로 입자의 형상을 관찰하였으며 입도분석기로 입도분포 및 평균입도를 측정하였다. 또한 밀링으로 합금화된 분말의 상형성과정을 조사하기 위해 600°C의 Ar 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 X-ray(Rigaku, Cu-K α) 회절분석 실험을 하였으며 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열분석 실험을 하였다.

3. 결 과

그림 2는 합금의 조성을 Ti₃Al, AlTi 및 Al₃Ti의 3가지 조성에 맞추어서 Al에 70at.%, 48at.% 및 25at.%Ti 합금조성으로 분말을 혼합하여 볼과 분말의 장입비를 무게비로 10:1로 하여 100시간까지 합금화시키면서 시간대 별로 분말의 평균입도의 변화를 나타낸 그림이다. 세 가지 조성의 경우 모두 밀링 시간이 10시간까지는 입자가 크게 변하지 않았다. 밀링 시간이 더 증가하면 혼합분말의 Ti 함량이 70at.%로 많은 경우는 분말의 평균 입도가 밀링시간에 따라 크게 증가하지 않았으며 30 μ m 정도로 미세하였다. 그러나 Ti 함량이 적어지고 Al 함량이 많아지면 동일 시간 밀링된 분말의 평균 입도는 Al 함량에 비례하여 증가하였다. 일반적으로 정상상태의 합금화는 분말의 평균입도가 밀링시간이 증가하여도 변하지 않을

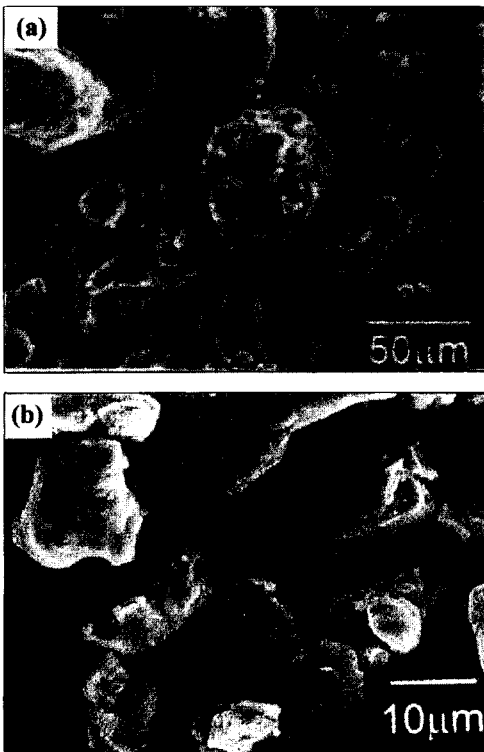


Fig. 1. SEM morphologies of initial powder used in the present study; (a) Al powder, (b) Ti powder.

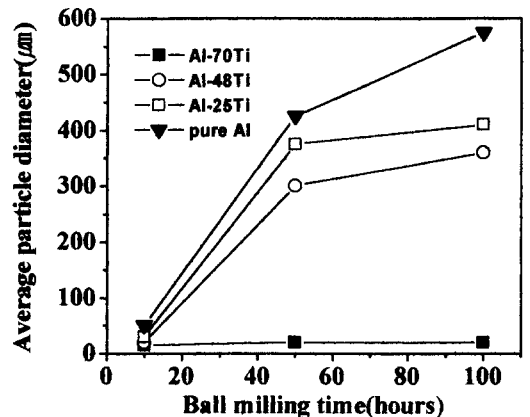


Fig. 2. Average particle diameter of ball milled powders with milling time.

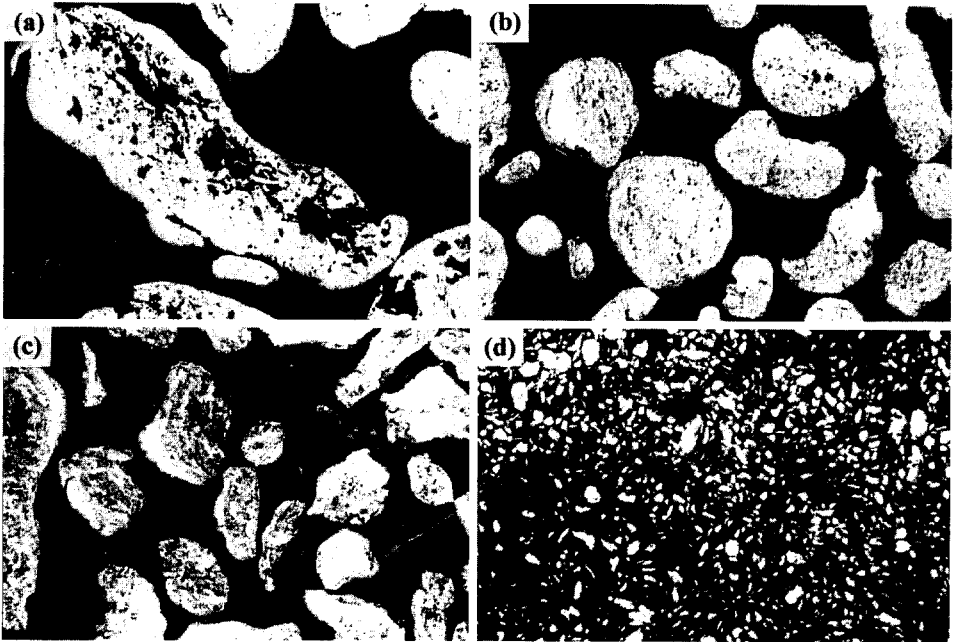


Fig. 3. Microstructure of 100 hours ball milled powders. (a) pure Al, (b) Al-25at.%Ti, (c) Al-48at.%Ti, (d) Al-70at.%Ti.

때를 일컫는다. 그림 3의 경향으로 볼 때 50시간 이후부터는 입도의 변화가 크게 증가하지 않는 것으로 보아서 100시간 밀링하면 정상상태에 도달할 것으로 예상된다.

그림 3은 100시간 볼 밀링 하였을 경우의 합금분말의 광학현미경 조직사진으로 조성에 따라 합금분말의 크기가 달라졌음을 알 수 있다. 순수한 Al은 평균입도가 570 μm 크기의 분말이 형성되며 Al-25at.%Ti 합금분말은 420 μm , Al-48at.%Ti 합금분말은 350 μm , Al-70at.%Ti 합금분말은 30 μm 크기로 Ti 함량이 많을수록 분말사이에 응집이 덜 일어나서 입자가 미세하게 되었으며 Al 함량이 많을수록 입의 방향으로 압적이 계속 진행되어 구형화가 이루어지면서 입자크기가 증가하였다. 이는 Ti이 첨가됨에 따라 Al의 과잉압적을 방지해주며 분말의 압적속도 보다 분말의 파괴에 의한 미세화속도가 점차 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 위의 세 가지 조성의 경우 모두 층간 간격을 측정할 수 없을 정도로 미세하게 압적이 이루어져서 정상상태의 분말이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

분말의 합금화상태를 정확히 조사하기 위하여 XRD 분석을 하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4는 위에서

언급한 세 가지 조성의 혼합분말의 볼 밀링 시간에 따른 X-ray 분석결과이다. 위의 세 가지 조성에서 밀링시간이 길어지면 결정립이 미세하여짐으로 인해 peak의 폭이 넓어지면서 피이크의 강도가 약해지지만, 비정질에 의한 broadening 현상은 나타나지 않았다. 또한 혼합분말의 조성이 달라지더라도 새로 형성되는 상의 peak나 소멸되는 peak는 관찰할 수 없었다. 100시간 볼 밀링한 Al이 75at.%의 경우 XRD peak가 거의 관찰되지 않았다. 이는 Itsukaichi 등¹¹⁾은 nonsealed한 상태에서 밀링할 경우 XRD 피이크가 거의 관찰되지 않은 것과 일치하는 결과이며, 이 분말을 열처리할 경우 TiN 상이 형성된다고 보고하였다.

Al이 48at.%인 밀링분말의 경우는 100시간 밀링하여도 결정질상이 그대로 존재하였다. Schults¹²⁾나 Cocco 등¹³⁾은 Al이 45-65at.%범위의 조성에서 비정질이 잘된다고 보고하였으나, 결정질상태로 존재하는 본 실험결과로 미루어 볼 때 비정질화에 충분한 에너지가 주어지지 않았음을 알 수 있다. Al이 30%인 조성의 혼합분말을 밀링할 경우 Guo¹⁴⁾나 Cocco 등¹³⁾은 밀링 후 비정질이 형성되었다가 더욱 장시간 밀링을 하면 다시 결정화가 된다고 보고하였으며 Itsukaichi 등¹¹⁾은 장시간 밀링하여도 비정질이 안되

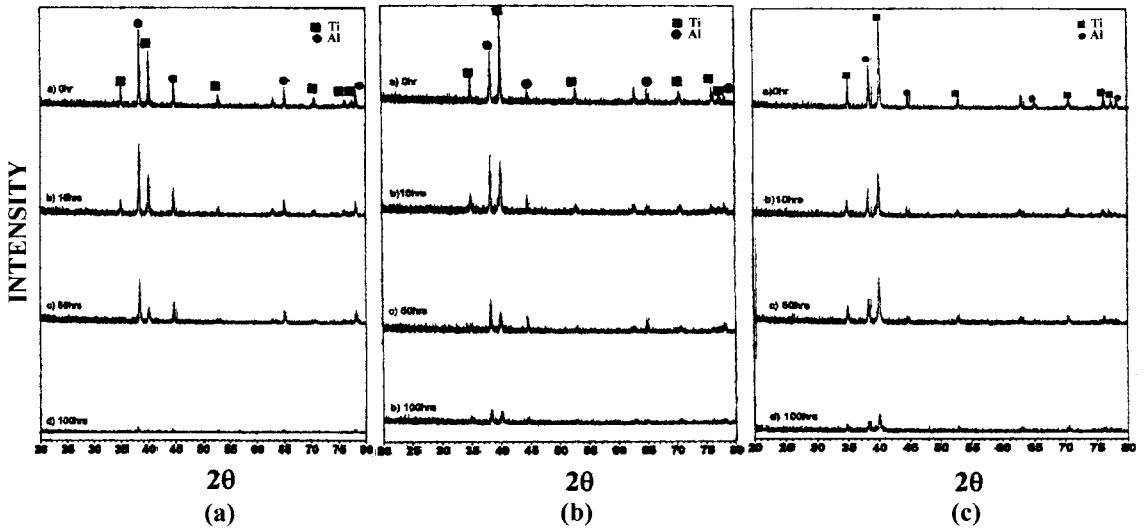


Fig. 4. XRD patterns of (a) Al-25at.%Ti, (b) Al-48at.%Ti and (c) Al-70at.%Ti powders with various milling times.

는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 100시간까지 밀링하여도 밀링중에 비정질상은 형성되지 않았다.

볼 밀링한 분말의 합금상을 얻기 위하여 600°C에서 1시간 동안 열처리 한 후 XRD 분석을 하여 그림 5에 도시하였다. 목적조성이 Al₃Ti인 25at.%Ti 혼합 분말의 경우 10시간 밀링한 분말에서는 열처리를 해도 생성되는 상에 큰 변화가 없었지만 100시간 밀링을 한 분말의 경우는 Ti은 모두 소멸되어서 대부분의

Al과 합금화가 이루어져서 Al₃Ti를 형성한 것을 볼 수 있었으며 TiN 상은 생성되지 않았다. 목적조성이 AlTi인 48at.%Ti조성의 혼합분말을 볼 밀링하여 열처리한 경우는 그림 5의 (b)에서 보여주는 바와 같이 10시간 밀링한 분말을 열처리하기 전에는 생성이 되지 않았던 Al₃Ti 상이 열처리 후에 새롭게 생성되는 것을 볼 수 있다. 100시간 밀링한 분말을 열처리 한 경우에도 큰 차이 없이 Al₃Ti 상이 형성되었을 뿐 목

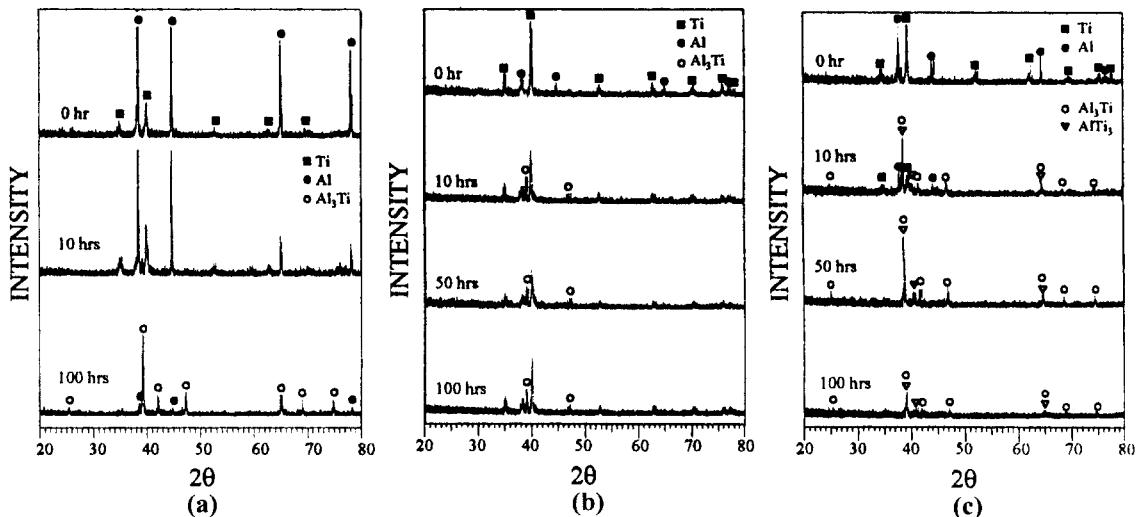


Fig. 5. XRD patterns of ball milled (a) Al-25at.%Ti, (b) Al-48at.%Ti and (c) Al-70at.%Ti powders after heat treatment for 1 hour at 600°C.

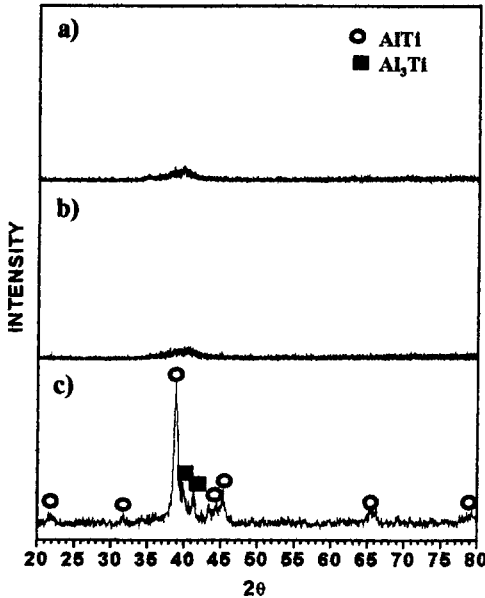


Fig. 6. XRD patterns of (a) ball milled Al-48at.%Ti powders for 100 hours, (b) 150 hours at the ball to powder weight ratio 50:1 and (c) after heat treatment for 1 hour at 600°C.

적조성인 AlTi의 금속간화합물상은 생성되지 않았으며 일부 미 반응물로 남은 Al 및 Ti 원소 금속들도 아직 그대로 존재하고 있음을 알 수 있다. Itsukaichi 등에 의하면 합금화가 진행될수록 비정질화가 된다고 보고된 바 있으므로 본 연구에서도 볼:분말비를 50:1로 증가시켜서 볼 밀링을 100시간 수행하였다. 그 결과는 그림 6에서 보여주는 바와 같이 100시간 밀링한 (a)의 경우 완전히 비정질상이 형성되었으며 150시간 밀링한 (b)의 경우도 비정질상의 형성거동은 동일하였다. 이는 그림 7의 DSC 분석결과에서 600°C 부근에서의 날카로운 발열 피크는 Itsukaichi 등이나 Kobayashi 등¹⁵⁾이 보고한 바와 같이 비정질 AlTi 상이 이 온도 부근에서 결정화하면서 생성되는 것이므로 DSC 분석으로 100시간 볼 밀링한 분말은 완전한 비정질상태임을 확인할 수 있었고, 이 분말을 600°C에서 1시간 열처리함으로써 그림 6의 (c)에서 보여주는 바와 같이 거의 완전한 AlTi 상을 얻을 수 있었다.

목적 조성이 Ti₃Al인 70at.%Ti의 경우는 10시간 밀링한 분말을 열처리하였을 때 Al₃Ti 외에 Ti₃Al 금속간화합물상이 생성되었다. 그러나 일부 원소 금속

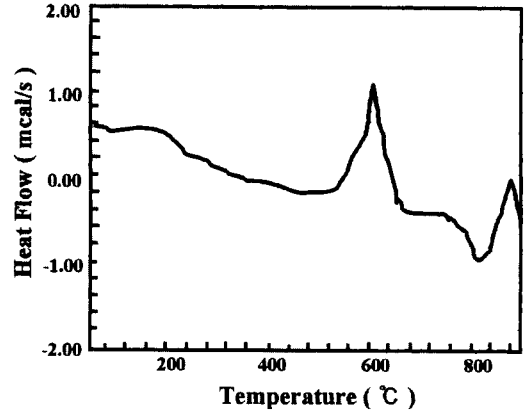


Fig. 7. DSC curves of Al-48at.%Ti powders milled at the ball to powder weight ratio 50:1.

peak가 남아 있는 것으로 보아서 합금화가 완전히 이루어지지 못하였음을 알 수 있다. 밀링시간이 50시간 이후 부터는 열처리에 의하여 미반응 원소 금속의 peak가 모두 소멸되고 Al₃Ti 및 Ti₃Al 금속간화합물 상만이 존재하였다. 이 결과로부터 Ti 함량이 적을 때는 Al₃Ti 상이 먼저 생성되다가 Ti 함량이 많아지면 Al₃Ti 뿐 아니라 Ti₃Al 상도 단시간 밀링에 의해서도 생성되는 것을 알 수 있다. Miyazaki 등¹⁶⁾은 기계적 합금화를 500시간 하였을 때 거의 완전한 Ti₃Al 상을 얻을 수 있었던 것으로 보아서 본 실험에서의 100시간 볼 밀링은 완전한 Ti₃Al 상을 얻기에 다소 입력된 에너지가 적은 것으로 생각된다. 따라서 밀링시 유입되는 에너지를 높이기 위해 본 연구에서도 기계적합금화를 행하였다. 그림 8은 기계적 합금화를 10 시간까지 행하였을 때 합금분말의 형태 및 조직변화를 보여주는 사진으로 10시간 기계적 합금화를 행하면 수 마이크론 크기의 구형의 합금분말이 형성되었다. 이 조성의 경우 Itsukaichi 등에 의하면 장시간 볼밀링을 해도 비정질이 되지않는 것으로 보고되었는데 본 연구에서도 10시간의 기계적 합금화로도 완전한 비정질상이 형성되지 않음을 볼 수 있었다. 그림 9는 350 rpm으로 (a)에서 (c)까지는 기계적합금화한 분말의 합금화시간에 따른 XRD 패턴을 보여주는 그림이고, (d)는 이 분말을 열처리하였을 경우의 XRD 패턴이다. 그림 9의 (d)에서 보는 바와 같이 열처리하였을 경우 거의 모든 피크가 AlTi₃ 상이고 일부가 Al₃Ti로 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다.

위의 세 가지 조성의 밀링 분말의 XRD 및 DSC 결

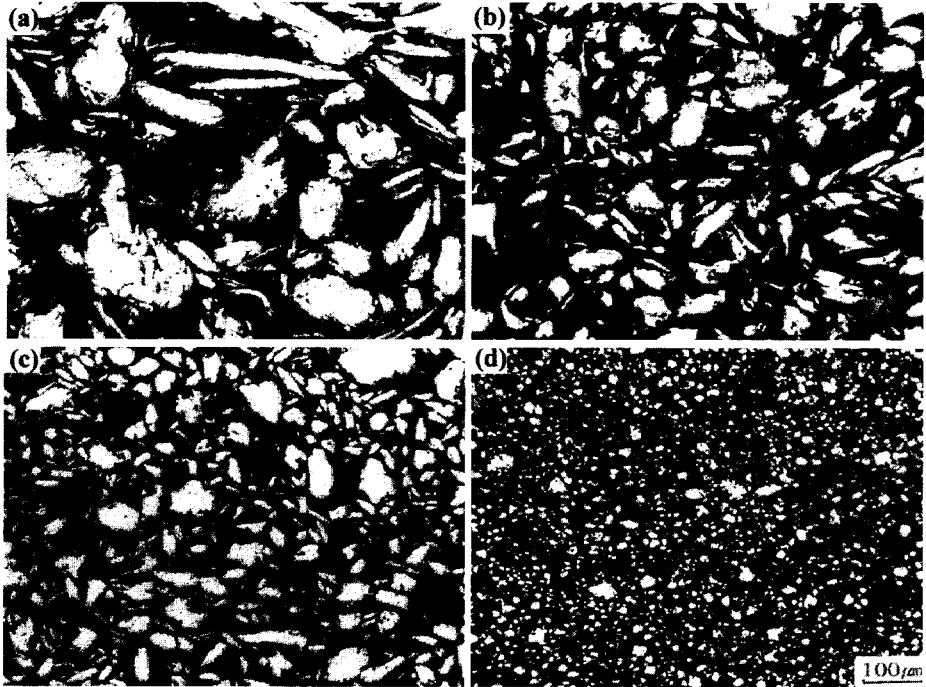


Fig. 8. SEM morphologies of mechanically alloyed Al-70at.%Ti powders at the various milling times. (a) 1 hour, (b) 2 hours, (c) 5 hours, (d) 10 hours.

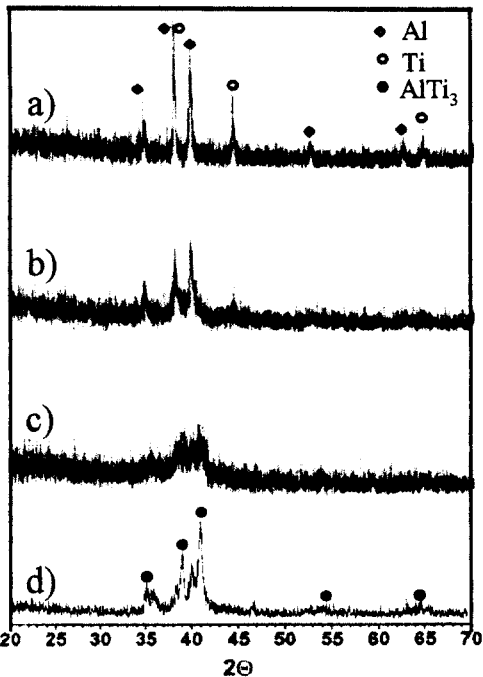


Fig. 9. XRD patterns of (a) mechanically alloyed Al-70 at.%Ti powders for (a) 1 hour, (b) 5 hours, (c) 10 hours, and (d) after heat treatment for 1 hour at 600 °C.

과로부터 Ti 함량이 적을 경우에는 Al_3Ti 상은 생성되는데 Ti_3Al 상은 전혀 생성이 안 되는 것과 AlTi 조성으로 10:1의 볼과 분말비로 동일하게 볼 밀링한 분말에서도 Al_3Ti 만 생성되고 Ti_3Al 상은 생성이 되지 않는 것으로 보아서 Ti_3Al 상 보다는 Al_3Ti 상이 더 잘 형성됨을 알 수 있다. 이와 같이 모든 조성에서 Al_3Ti 상이 우선적으로 생성되는 것은 Loo 등^{17,18)}이 제시한 바와 같이 600°C 부근에서는 Ti내에 Al의 용해도가 10at.%인데 비하여 Al내에 Ti의 용해도는 거의 없으며 Ti_3Al 내에서 Al의 확산속도가 Ti내에서 Al의 확산속도 보다 빠르기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 Al_3Ti 상을 제조하는데는 적은 에너지가 필요하며 Ti_3Al 상의 형성을 위해서는 고에너지의 기계적 합금화법을 도입하여야 한다고 생각된다. 또한 열처리 이후에 목적한 조성의 화합물상을 완전히 얻기 위해서는 밀링에 의해서 충분히 비정질이 형성된 분말이거나 XRD의 형태가 없는 패턴을 얻어야 할 것으로 생각된다.

그리고 Loo와 Rieck는 640°C이하의 온도로 열처리 할 경우는 열처리에 의해서 Al_3Ti 상만 형성된다고 보고하였고, AlTi과 Ti_3Al 은 800°C이상의 온도에

서 열처리해서 얻을 수 있다고 보고하였으나, 본 연구결과에서는 100시간 동안 불 밀링한 분말을 600℃에서 1시간 열처리함으로써 목적인 금속간화합물상이 모두 생성될 수 있었다. 이는 불 밀링에 의해서 두 금속 원소 분말의 입자간 확산거리가 짧아져서 낮은 온도에서도 쉽게 이들 화합물상이 생성된 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. Al-25at.%Ti 혼합분말을 불과 분말비 10:1로 100시간 불 밀링하여 600℃에서 1시간 열처리함으로써 목적인 Al₃Ti상이 대부분 형성되었다.

2. Ti₃Al을 목적조성으로 한 70at.%Ti 조성의 경우 50시간 이상 불 밀링함으로써 열처리 후의 미반응 원소 금속분말은 완전히 소멸되고 Ti₃Al과 Al₃Ti 상이 공존하였으나, 기계적 합금화의 고에너지 밀링을 하고 열처리함으로써 거의 완전한 Ti₃Al을 얻었다.

3. Al-48at.%Ti 조성의 혼합분말은 100시간 불 밀링하여 열처리하여도 목적인 AlTi 상을 얻을 수 없었으나, 밀링조건을 불과 분말비 50:1로 하고 100시간 불 밀링하여 열처리한 경우에는 완전한 AlTi 상을 얻을 수 있었다.

본 논문을 문인형 교수님의 회갑을 기념하여
봉정합니다.

참 고 문 헌

1. J. B. McAndrew and H. D. Kessler: Trans. AIME, **206**

- (1956) 1348.
2. P. Bartolotta, J. Barrett, T. Kelly and R. Smashey: JOM, **49** (1997) 48.
 3. Y. W. Kim: JOM., **41** (1989) 24.
 4. S. C. Huang and E. L. Hall: Metall. Trans., **22A** (1991) 427.
 5. E. L. Hall and S. C. Huang: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, MRS., **133** (1989) 693.
 6. Y. Nakamura, S. Yokoshima and K. Masutuda: Mater. Sci. Eng., **A153** (1992) 722.
 7. G.-X. Wang and M. Dahms: Scripta Metall., **26** (1992) 717.
 8. 조한서, 남수우, 황선근, 김낙준: 대한금속학회지, **34** (1996) 1299.
 9. J. S. Benjamin: Scientific American, **234** (1976) 40.
 10. M. Tokizane, K. Ameyama and H. Sugimoto: *Solid State Powder Processing*, A. H. Ckauer and J. J. Debarbadillo (Eds.), TMS (1990) 67.
 11. T. Itsukaichi, K. Masuyama, M. Umemoto, I. Okane and J. G. Cabanas-Moreno: J. Mater. Res., **8** (1993) 1817.
 12. L. Schulz: J. Less Common Metals, **145** (1988) 233.
 13. G. Cocco, I. Soletta, L. Battezzati, M. Baricco and S. Enzo: Philosophical Magazine B, **61** (1990) 473.
 14. W. Guo etc: J. Mater. Sci., **26** (1990) 6190.
 15. H. Kimura and S. Kobayashi: *Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compounds*, June (1991) 985.
 16. M. Tokizane and A. Miyazaki: *Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compounds*, June (1991) 1015.
 17. F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Acta Metall., **21** (1973) 73.
 18. F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Acta Metall., **21** (1973) 61.