

Ni-36.5at.%Al 합금에서 V 첨가가 파괴거동 및 마르텐사이트 내부조직에 미치는 영향

김영도[†] · 최 주 · C. Marvin Wayman*

한국과학기술연구원 특수강연구실

*미국 일리노이 주립대학교 재료공학과

(1992. 4. 8 접수)

The Influence of Vanadium Addition on Fracture Behavior and Martensite Substructure in a Ni-36.5at.%Al Alloy

Young Do Kim[†], Ju Choi and C. Marvin Wayman*

Special Alloy Research Lab. Korea Institute of Science & Technology, Seoul, 136-791, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, IL 61801, U.S.A.

(Received Apr. 8, 1992)

요 약. Ni-36.5at.%Al 합금에서 결정립계에서의 scavenging 원소로 알려진 V를 첨가하여 이 합금의 파괴거동 및 마르텐사이트 미세조직에 미치는 V의 영향에 대해 조사하였다. 시편의 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였고 EDX spectrometer를 사용하여 파단면의 조성을 분석하였으며 투과전자현미경으로 마르텐사이트 내부조직의 변화에 대해 조사하였다. V의 첨가로 입계파괴에서 입내파괴로 파괴 모드의 변화를 나타내었으며 EDX spectrometer로 분석한 결과 입내에 비해 입계에 Al의 함량이 상대적으로 증가되는 양상을 보여 주었다. Ni-36.5at.%Al 합금의 경우 마르텐사이트 플레이트는 내부쌍정으로 이루어져 있으나 V의 첨가에 따라 twinned 마르텐사이트 조직은 사라지며 stacking fault와 고밀도의 전위를 가진 modulated 조직이 점차 지배적으로 형성되는 것이 관찰되었다. Stacking fault를 분석한 결과 Al과 V의 치환에 따른 extrinsic fault였으며 high-energy 상태인 이 stacking fault가 있는 부위에 유해 원소인 S가 편석됨으로써 결정립계에서의 파괴를 줄일 수 있었다.

ABSTRACT. Fracture behavior and martensite substructure of Ni-36.5at.%Al alloy were investigated with the addition of vanadium which is known as scavenging element of grain boundary. The fracture surfaces were examined by scanning electron microscopy and the EDX spectrometer was applied for composition analysis of fracture surfaces. The substructure of martensite was studied by transmission electron microscopy. By addition of vanadium, fracture surfaces show mixed modes of intergranular and transgranular fracture and more Al content is found on the grain boundaries. For Ni-36.5at.%Al alloy, the planar faults observed in the martensite plates are the internal twins. By increasing the vanadium content, the modulated structure with stacking faults and dislocations dominates while the twinned martensite disappears. The stacking fault is determined to be extrinsic due to the substitution of V for Al. It is concluded that the segregation of sulfur on the high-energy state stacking fault area suppresses the intergranular fracture.

Key Words : NiAl, Martensite substructure, Vanadium addition

1. 서 론

β -NiAl은 고온점 합금으로 산화 및 고온변형에 대한 저항성이 양호하므로 고온 구조재료 사용될 수 있으며, 또한 안정된 Al_2O_3 피막을 형성시키므로 Ni-base 초합금의 내산화피막재로 널리 사용된다.¹⁻³ β -NiAl 합금은 냉각시 열탄성 마르텐사이트 변태가 나타나며 Ni 함량에 따라 넓은 온도범위에서 일어난다.⁴⁻⁶ 또한 실제적인 형상기억효과가 나타나므로 고온에서의 형상 기억합금으로 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다.^{6,7} 그러나 β -NiAl 합금은 재료 고유의 취성에 의해⁸⁻¹⁰ 형상회복에 제한이 있었다. 이러한 취성은 입계파괴를 유발시키는 약한 결정립계의 결합에 기인하는데^{11, 12} 입계파괴를 경감시키는 방법으로 미량의 제 3 원소를 첨가하는 microalloying 방법이 많이 연구되어 왔다.¹³⁻¹⁶ Ni₃Al에 미량의 B를 첨가하였을 경우 연성이 현저히 증가하였으며¹³⁻¹⁵, 이때 첨가된 B는 결정립계에 편석되어 결정립 사이의 응집력(cohesive strength)을 증가시키는 역할을 하여 입계파괴가 일어나는 것을 감소시키는 효과를 나타낸다고 알려졌다.

한편, NiAl에 Cr, Fe, Mn, Co, Si 등의 원소를 첨가시켜 급냉용고시켰을 때 연성이 증가되었는데, 이러한 원소들의 첨가효과는 결정립계에 불순물이 편석되는 것을 억제하는 것이었다.¹⁶

본 연구에서는 β -NiAl의 한 조성인 Ni-36.5at.%Al의 합금에서 S, O 등 미량의 불순물들의 입계편석을 억제하기 위해 결정립계에서의 scavenging 원소로 알려진 V를 첨가하여 이 합금의 파괴 모드(mode)에 미치는 V의 영향에 대해 조사하였다. 또한 마르텐사이트의 내부구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하여 V 첨가에 의한 미세조직의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 Ni-36.5at.%Al 합금은 순도 99.99% Al과 99.9% Ni를 사용하여 Ar 분위기의 아크로(arc furnace)에서 용해시켜 제조하였으며 또한 이 조성의 합금에 0.5 및 5 at.%의 V를 첨가하여 용해시켰다. 아크로 chamber 내의 잔류산소를 제거(gettering)하기 위해 Ti을 먼저 용해시켰으며 용탕의 균질화를 위해 6번 이상 재용해시켰다. 이와 같이 제조된 시편을 Ar 분위기 중에서 1250°C에서 3일간 균질화처리를 한

후 수냉시켜 마르텐사이트 변태를 유도하였다.

마르텐사이트의 격자상수와 V 첨가에 따른 격자상수의 변화를 X-선 회절실험을 통해 조사하였다.

인장시험은 2×2×60mm rod 형태의 시편을 준비하여 행하였으며 인장시험에 의해 파괴된 시편들의 파단면은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고 energy-dispersive X-ray(EDX) spectrometer를 사용하여 파단면의 조성을 분석하였다.

마르텐사이트의 내부구조를 조사하기 위해 200kV의 투과전자현미경을 사용하였으며 TEM 관찰을 위한 thin foil 시편은 -30°C의 온도에서 33% 질산과 67%의 메탄올 용액으로 double-jet 전해 연마를 하여 준비하였다.

3. 실험결과 및 고찰

X-선 회절실험 결과 Ni-36.5 at.%Al 합금의 마르텐사이트상은 정방형의 결정구조를 나타냈으며 격자상수는 $a=3.755\text{\AA}$, $c=3.275\text{\AA}$ 이었다. V를 0.5, 5 at.% 각각 첨가하였을 경우에도 결정구조는 정방형이었으며 다른 상의 peak는 나타나지 않았다. 또한 V의 함량이 증가함에 따라 c/a비는 크게 감소하였다. 각 조성에서의 격자상수값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Lattice parameters of martensite in NiAl alloys.

Composition(at. %)			Lattice Parameter(\AA)		
Ni	Al	V	a	c	c/a
63.5	36.5	0	3.755	3.275	0.872
63.2	36.3	0.5	4.055	2.860	0.705
60.3	34.7	5.0	4.080	2.524	0.619

인장시험을 통해 얻은 Fig. 1의 응력-변형 곡선으로부터, 본 Ni-36.5at.%Al 시편은 탄성범위내에서 파괴가 일어나는 전형적인 취성재료임을 알 수 있다. 인장시험으로는 거시적인 소성변형은 얻을 수 없었으며 최대 탄성 변형률은 0.3%였고 이때 78-90MPa 범위의 파괴 강도를 보여 주었다. V를 첨가한 시편들도 인장시험으로 소성변형이 관찰되지 않았다.

Fig. 2(a)는 Ni-36.5 at.%Al 합금의 상온 인장시험한

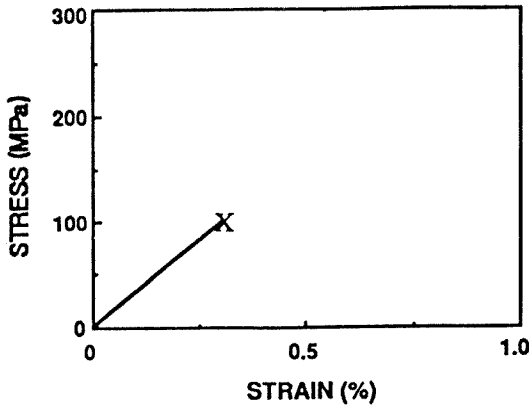


Fig. 1. Plot of stress-strain curve for Ni-36.5 at. % Al specimen at room temperature.

시편의 파단면 사진이다. 이 결정립계의 파단면을 살펴보면 어떠한 변형도 일어난 흔적이 없이 매끈하여 결정입계의 취성에 의한 전형적인 입계파괴가 일어났음을 알 수 있다. Fig. 2(b), (c)는 V를 각각 0.5, 5 at.% 첨가한 시편의 파단면을 관찰한 것으로서 파단면에서의 입내균열(transgranular cracks) 및 cleavage step의 존재를 보여 주어 입계파괴와 입내파괴가 혼합된 상태를 알려 주고 있다. 그러나 V의 첨가로 파괴 모드에 변화가 있었음에도 불구하고 가공성은 향상되지 않았다.

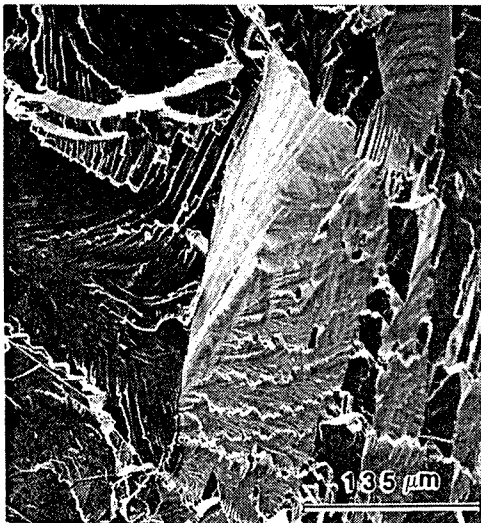
V를 첨가한 시편의 파단면을 미세분석하기 위해 파괴가 일어난 입계 및 입내를 EDX spectrometer를 사용



(a)



(b)



(c)

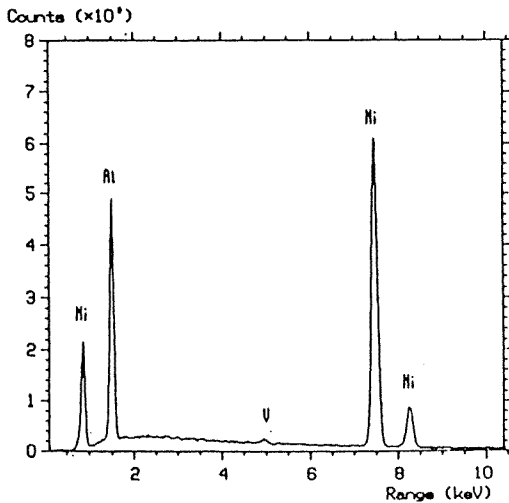
Fig. 2. Scanning electron micrographs showing fracture surfaces of (a) undoped, (b) 0.5at.%V doped and (c) 5at.%V doped Ni-36.5at.%Al specimen.

하여 점 분석(spot analysis)하였다. Fig. 3 및 4는 V를 각각 0.5, 5 at.% 첨가한 시편의 파단면과 입계 및 입내를 점 분석한 스펙트럼을 보여 주고 있다. 두 부위의

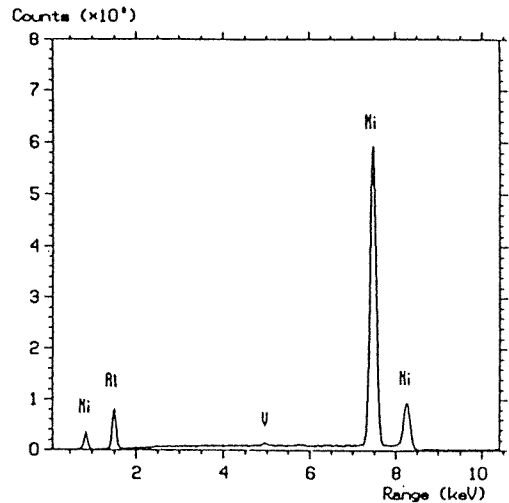
스펙트럼에서 V의 피크(peak)를 서로 비교해 보면 미량인 0.5 at.% V를 첨가하였을 경우 V는 결정립계와 결정립내에 고루 분포되어 있는 반면, 5 at.% V를 첨



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM fractograph of (a) 0.5 at.% V doped specimen showing mixed modes of intergranular and transgranular fracture. EDX spectra from (b) grain boundary (marked as "a" in fractograph) and (c) transgranular fracture surface (marked as "b").

가하였을 경우 결정립내 부위에서 다소 높은 피이크를 나타내 V가 입내에 주로 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 두 부위의 Al-K α /Ni-K α 피이크 비를 서로 비교해 보았을 때 결정립계 부위에서 더 큰 값을 보여 주어 결

정립내에 비해 Al의 함량이 상대적으로 증가되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ni-36.5 at.%Al 합금 마르텐사이트의 미세 조직을 보여 주고 있다. 투과전자현미경으로 관찰한

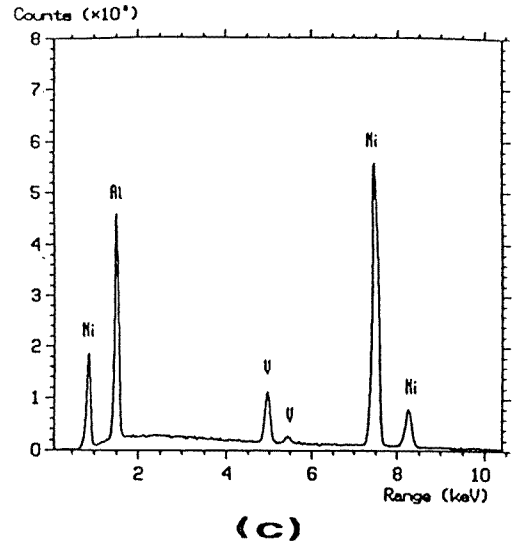
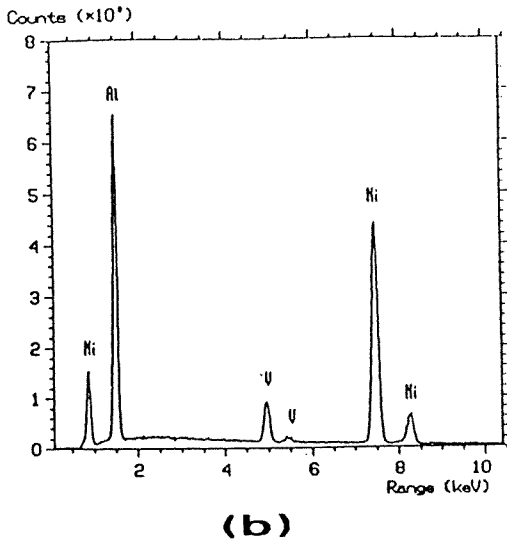
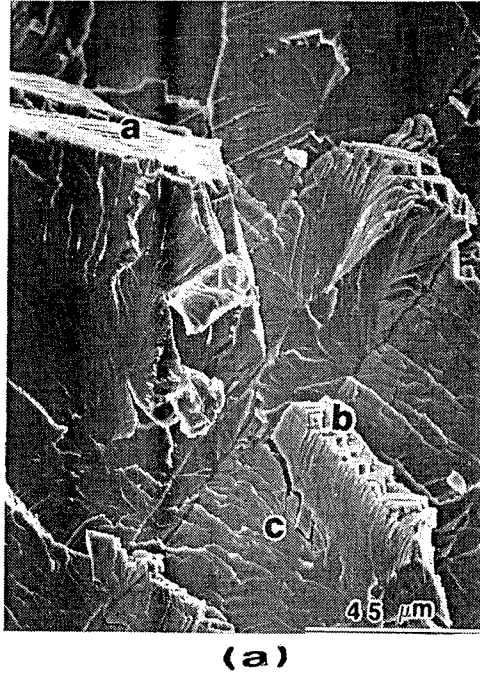


Fig. 4. SEM fractograph of (a) 5at.%V doped specimen showing mixed modes of intergranular and transgranular fracture. EDX spectra from (b) grain boundary (marked as "a" in fractograph) and (c) transgranular fracture surface (marked as "b")

showing mixed modes of intergranular and transgranular fracture. EDX spectra from (b) grain boundary (marked as "a" in fractograph) and (c) transgranular fracture surface (marked as "b")

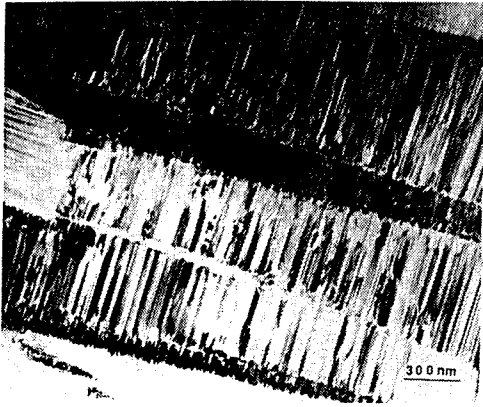


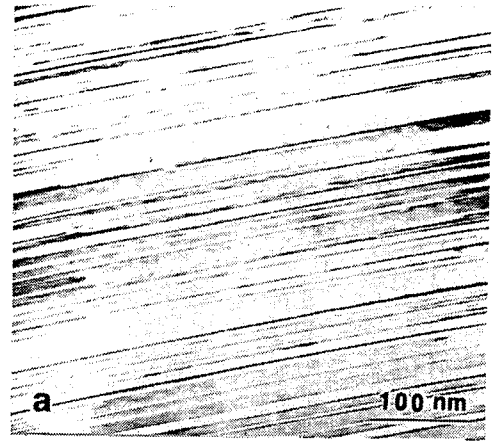
Fig. 5. Transmission electron micrograph showing typical diffraction contrast from martensite in Ni-36.5at.%Al alloy.

마르텐사이트 플레이트내에 존재하는 면결함(planar fault)들은 내부 쌍정이며 이러한 내부 쌍정은 마르텐사이트 플레이트의 한쪽 끝에서부터 다른 쪽 끝까지에 걸쳐 널리 형성되어 있었다.

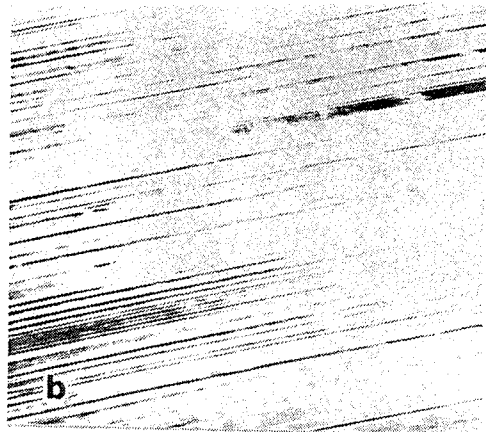
내부 쌍정이 쌍정면을 파악하기 위해서는 전자빔 (beam)과 쌍정면이 평행이 되는 위치의 마르텐사이트 플레이트를 찾아야 한다.¹⁷ 가장 적당한 마르텐사이트 플레이트의 방위는 $[110]$, $[011]$ zone axis이다.

Fig. 6(a),(b)는 내부 쌍정을 보여 주는 각각 bright와 dark field로 찍은 사진이며 (c)는 $L1_0$ 구조의 쌍정 대칭성(twin symmetry)을 가진 $[110]$ zone 패턴을 보여 주는 선택면회절(selected area diffraction) 사진이다. 회절패턴을 색인(index)하면 (111) 에 대해 대칭을 보여 주어 쌍정면은 $\{111\}$ 임을 알 수 있다.

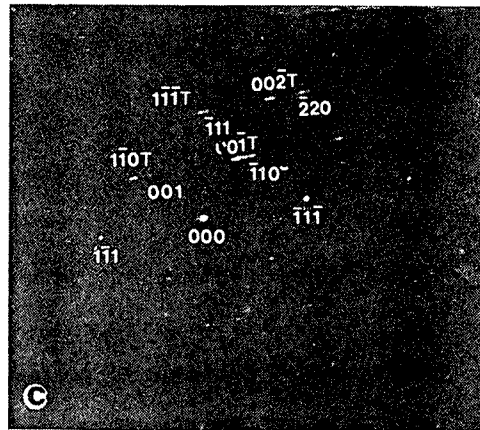
Fig. 7(a), (b)는 V를 각각 0.5, 5 at.% 첨가한 시편의 bright field 사진이다. 0.5 at.%의 V를 첨가하였을 경우 쌍정 마르텐사이트 조직과 함께 modulated 조직^{18, 19}이 형성되었으며 이 modulated 조직내에서 적층결함(stacking fault)이 관찰되었다. 5 at.%의 V를 첨가하였을 경우는 쌍정 마르텐사이트 조직은 관찰되지 않았으며 고밀도의 전위를 가진 modulated 조직만이 나타났다. 이는 V의 첨가에 의한 증가된 변형 에너지를 수용하기 위해 적층결함 및 전위들이 생성되었다고 해석된다. V의 첨가량이 증가함에 따라 쌍정 마르텐사이트 조직은 사라지며 modulated 조직이 점차 지배적으로 형성됨을 보여 주었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Transmission electron micrograph of internal twins in martensite. (a) Bright field image; (b) Dark field image from $[111]$ twin reflection; (c) $[110]$ diffraction pattern.

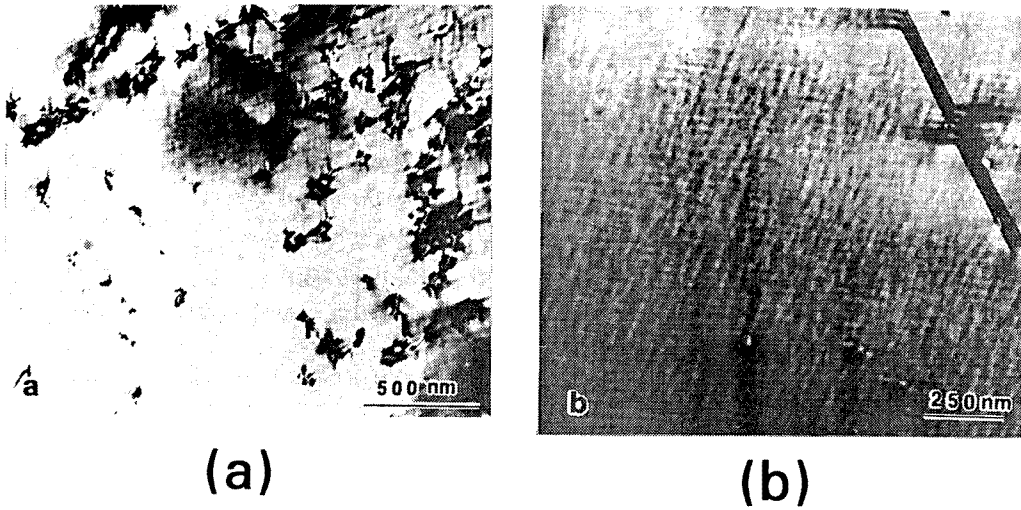


Fig. 7. Bright field micrographs for (a) 0.5at.%V doped and (b) 5at.%V doped Ni-36.5at.%Al specimen.

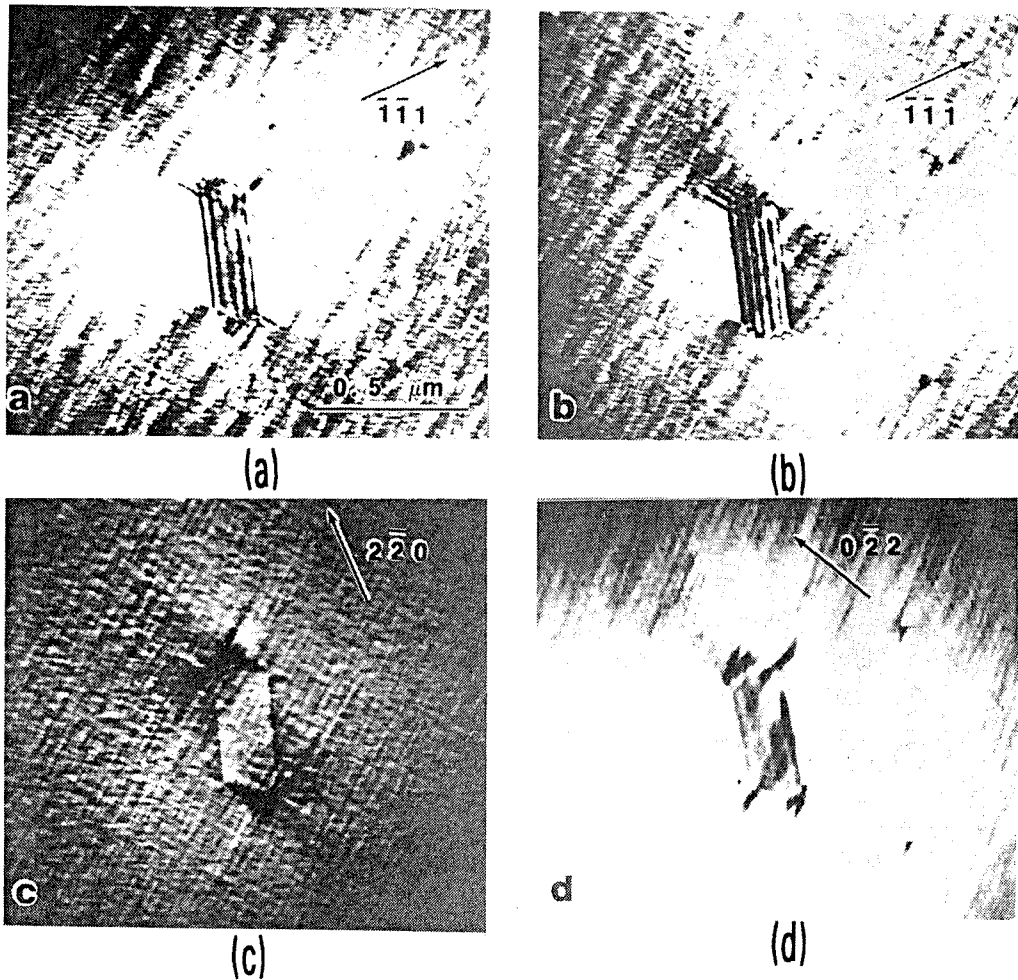


Fig. 8. Images of a stacking fault in 0.5at.%V doped Ni-36.5at.%Al specimen with different reflections: (a) $g=\bar{1}\bar{1}1$, BF, (b) $g=\bar{1}\bar{1}1$, DF, (c) $g=2\bar{2}0$, BF, and (d) $g=0\bar{2}2$, BF.

0.5 at.% V를 첨가한 시편에서 관찰되는 적층결함의 형태를 조사하기 위하여 Fig. 8(a)-(d)에 보여지는 바와 같이, 다른 여러 조건하에서 이들을 관찰하였다.

$g=2\bar{2}0$, $g=0\bar{2}2$ 의 조건에서는 적층결함이 보이지 않았으며, 이 조건으로부터 $Rf=1/3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 을 얻었다. 8(b)의 dark field 사진으로부터 박판(foil)과 결합파의 경사각을 결정하여 결함의 형태가 extrinsic임을 알 수 있었다. 결국 0.5 at.% V의 첨가에 의해, {111} 지수의 쌍정 이외에 {111} 지수의 적층결함이 생성되었다.

0.5 at.% V를 첨가한 시편에서 이러한 적층결함이 있는 부위와 이 결함이 없는 modulated 조직의 성분분석을 STEM에서 EDX 스펙트로미터로 조사한 결과를 Fig. 9(a),(b)에 나타내었다. Al-K α /Ni-K α 피크비를 서로 비교해 보면 이 적층결함 부위에 Al이 다소 고갈되어 있음을 알 수 있으며 또한 이 적층결함부위에서는 S의 피크가 나타나 이 결함 부위에 S가 편석되었다는 것을 알 수 있었다

고에너지 상태인 이 결함 부위에 유해 원소인 S가 편석됨에 따라 상대적으로 결정립계에는 S의 편석이 줄어들게 되어 결국 입계파괴를 줄일 수 있었다.

그러나 5at.% V를 첨가한 경우는 위와 같은 S에 대한 성분분석을 하지는 않았으나 적층결함보다 더 고에너지 상태인 전위가 관찰된 결과로부터, 또한 Fig. 2(c)에서 관찰할 수 있는 파단면 모습과 Fig. 4의 스펙트럼 결과가 0.5at.% V를 첨가한 경우와 유사하므로 미루어 볼 때 동일한 양상이 나타날 것으로 예상할 수 있다.

4. 결 론

Ni-36.5at.%Al 합금에서 V의 첨가에 따른 파괴거동 및 마르텐사이트 내부조직의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. V의 첨가로 입계파괴에서 입내파괴로 파괴 모드의 변화를 나타내었으며 EDX spectrometer로 분석한 결과 Al의 함량이 입내에 비해 입계에 상대적으로 증가하는 양상을 보여 주었다.

2. Ni-36.5at.%Al 합금의 경우 마르텐사이트 플레이트는 내부 쌍정으로 이루어져 있으며 diffraction pattern을 index하여 쌍정면이 {111}임을 알 수 있었다. V의 첨가에 따라 twinned 마르텐사이트 조직은 사라지며 stacking fault와 고밀도의 전위를 가진 modulated 조직이 점차 지배적으로 형성되는 것이 관찰되었다. 이는 V의 첨가로 인해 증가된 변형 에너지를 수용하기 위해 stacking fault 및 전위들이 생성되었다고 해석된다.

3. Stacking fault를 분석한 결과 extrinsic였음을 알 수 있었다. 유해 원소인 S가 high-energy 상태인 이 fault부위에 편석됨으로써 입계편석이 억제 되었으며, 따라서 결정립계에서의 파괴를 줄일 수 있었다.

5. 참고문헌

1. M. J. Cooper, *Philos. Mag.*, **8**, 811(1963).
2. F. S. Pettit, *Trans. TMS-AIME*, **239**, 1296(1967).
3. E. A. Aitken, *Intermetallic Compounds*, (Ed. J. H. Westbrook), Wiley, New York, 419(1967).
4. Y. K. Au and C. M. Wayman, *Scripta Metall.*, **6**, 1209 (1972).
5. J. L. Smialek and R. F. Hehemana, *Metall. Trans. A*, **4**, 1571(1973).

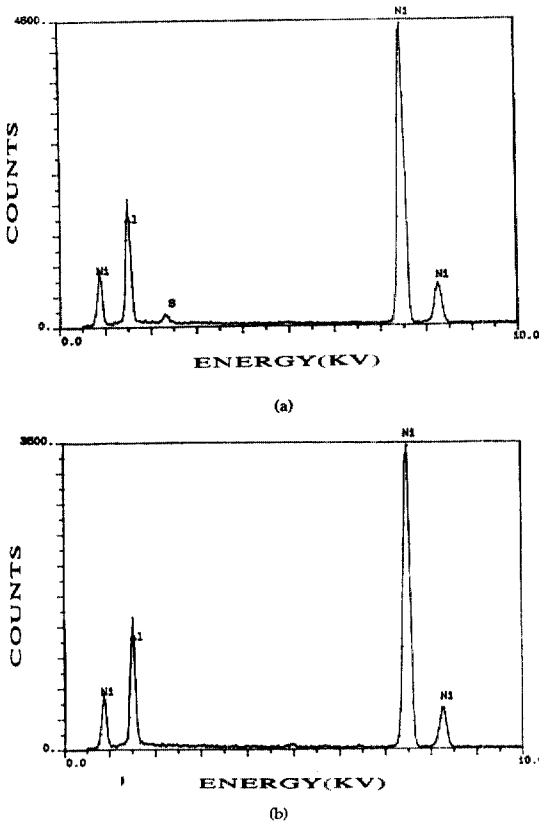


Fig. 9. EDX spectra of (a) stacking fault area and (b) matrix for 0.5at.% V doped Ni-36.5at.% Al specimen.

6. Y. D. Kim and C. M. Wayman, *Scripta Metall.*, **24**, 245(1990).
7. K. Enami and S. Nenno, *Metall. Trans. A*, **2**, 1487 (1971).
8. A. U. Seybolt and J. H. Westbrook, *Acta Metall.*, **12**, 449(1964).
9. T. Ogura, S. Hanada, T. Masumoto and O. Izumi, *Metall. Trans. A*, **16**, 441(1985).
10. C. T. Liu, C. L. White and J. A. Horton, *Acta Metall.*, **33**, 213(1985).
11. K. Aoki and O. Izumi, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1800(1979).
12. R. P. Messner and C. L. Briant, *Acta Metall.*, **30**, 457 (1982).
13. A. I. Taub, S. C. Huang and K. M. Chang, *Metall. Trans. A*, **15**, 399(1984).
14. K. Aoki and O. Izumi, *J. Japan Inst. Metals*, **43**, 1190 (1979).
15. C. L. White, C. T. Liu and R. A. Padgett, *Acta Metall.*, **36**, 2229(1988).
16. A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto, *Metall. Trans. A*, **14**, 1367(1983).
17. D. W. Pashley and M. J. Stowell, *Philos. Mag.*, **8**, 1605(1963).
18. F. Reynaud, *Scripta Metall.*, **11**, 765(1977).
19. K. Enami, A. Nagasawa and S. Nenno, *Scripta Metall.*, **12**, 223(1978).