

B, Hf, Zr 첨가에 따른 L₁₂ Ni-20Al-10Fe 금속간화합물의 소성거동

김민철 · 황승준* · 오명훈** · 위당문
한국과학기술원 재료공학과, 항공재료연구센터 겸직
*대전대학교 재료공학과
**금오공과대학교 재료공학과

Plastic Behavior of L₁₂ Ni-20Al-10Fe Intermetallic Compounds with Microalloying Additions of B, Hf and Zr

Min-Chul Kim, Seung-Joon Hwang*, Myung-Hoon Oh** and Dang-Moon Wee

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701
Jointly Appointed at the Center for Advanced Aerospace Materials, POSTECH
*Department of Material Engineering, Dae-Jin University, Pocheon 487-711
**Department of Materials Science and Engineering, KNUT, Kumi 730-701

(1997년 4월 12일 받음, 1997년 5월 26일 최종수정본 받음)

초 록 L₁₂형 결정구조를 갖는 Ni-20at.%Al-10at.%Fe 금속간화합물에 boron, zirconium과 hafnium을 최고 0.5at.%까지 첨가하여 항복강도, 연성, 파괴 등 기계적 성질의 변화를 인장시험과 X선분석 및 XPS분석 등을 통하여 관찰하였다. Ni-20at.%Al-10at.%Fe 금속간화합물에 boron을 첨가하였을 때는 연신율의 현저한 증가가 나타났으나 zirconium이나 hafnium 첨가의 경우에는 별다른 효과가 나타나지 않았다. Ni-20at.%Al-10at.%Fe 금속간화합물의 경우, boron의 양이 증가할수록 인장연신율이 증가하였으며 0.1at.%의 boron을 첨가한 경우 최고 48.5%의 상온인장연신율을 나타내었다. 첨가물을 넣지 않은 경우와 zirconium과 hafnium을 첨가한 경우, 파괴모드는 입계파괴의 형태를 나타내었으나 boron을 첨가한 경우에는 파괴모드가 입계파괴에서 입내파괴로 변화되었다. XPS분석을 통하여 boron이 입계에 편석된 것을 관찰할 수 있었으며 이는 이미 제시된 여러가지 해석들과 일치하는 결과이다. 이로부터 boron의 첨가에 따른 인장연신율의 증가는 boron의 입계편석거동과 관련이 있음을 알 수 있다.

Abstract Effects of boron, zirconium and hafnium addition (up to 0.5at.%) on mechanical properties such as the flow strength, tensile ductility and fracture behavior of L₁₂ Ni-20at.%Al-10at.%Fe intermetallic compound were extensively investigated by tension test and XPS analysis. The ductilization was found for the addition of boron but not for zirconium and hafnium. The tensile elongation at room temperature dramatically increased with increasing concentration of boron. Ni-20at.%Al-10at.%Fe intermetallic compound added with 0.1at.% boron showed maximum elongation of about 48.5% at room temperature. Fracture mode of the alloy with or without zirconium and hafnium addition was intergranular fracture, but the addition of boron changed the fracture mode from intergranular to transgranular fracture. It was found from XPS analysis that boron segregated to grain boundary. Therefore, it could be concluded that the beneficial effect of boron in this study is in agreement with existing models for segregation of boron. This result means that increase of tensile elongation at room temperature is related to the grain boundary segregation of boron.

1. 서 론

실용 Ni기 내열합금의 주요 석출강화상인 γ' (Ni₃Al)으로 대표되는 L₁₂형 금속간화합물은 온도가 상승함에 따라 가역적으로 강도가 현저하게 증가하는 특이한 온도의존성 때문에 이의 고온소성변형에 관한 연구는 학문적으로나 실용적으로나 큰 관심의 대상이 되어왔다¹⁾. 이러한 L₁₂형 규칙합금에서의 특이한 온도의존성의 원인을 규명하기 위하여 합금단결정을 이용한 많은 연구가 수행되었으며, 그 결과 규칙결정구조의 상안정성과 격자결함의 형태를 중심으로 특이한 고온소성변형기구의 해석이 가능하게 되었다^{1~3)}.

그러나 온도증가에 따른 강도의 증가를 나타내는 L₁₂형 금속간화합물은 단결정에서는 비교적 높은 연성을 나타내

지만 다결정에서는 심한 입계취성을 나타내어³⁾ 이 재료를 공업용 재료로 사용하는데 있어서 큰 제약요인으로 생각되고 있다. 그러나 Aoki 등⁴⁾에 의해 상온에서 취성을 나타내는 다결정의 Ni₃Al은 소량의 B(boron)을 첨가함으로써 인장연신율이 급격히 증가하는 것으로 보고되었다. 또한 Inoue 등에 의한 연구⁵⁾에서는 급속응고(rapid solidification)와 제 3 원소와의 합금에 의한 연성증가가 관찰되기도 하였다. 이러한 일련의 실험을 통하여 규칙도를 낮추거나 화학정량에 변화를 주는 결정학적 수정과 합금화를 이용한 Ni₃Al계 금속간화합물의 연성개선에 관한 가능성이 검토되고 있다.

지금까지의 첨가원소중 상온연성의 개선에 가장 효과를 나타내는 것으로 보고된 B의 경우는 Auger electron mi-

crosscopy를 이용한 연구를 통하여 주로 입계에 편석되는 것으로 보고되었다⁶⁾. 이렇게 편석된 B이 연성을 증가시키는 이유로는 B이 입계에 편석되어 강한 원자간 결합을 형성함으로써 입계에서의 정합강도를 증가시킨다는 해석⁶⁾, B의 입계편석이 결정입계를 가로질러서 일어나는 전위의 이동을 쉽게 하기 때문이라는 해석⁷⁾ 그리고 B이 Ni₃Al에서 나타나는 환경취성의 영향을 억제하여 연성이 증가된다는 해석⁸⁻¹⁰⁾ 등으로 설명되고 있다.

본 연구에서는 Ni₃Al합금의 실용화에 있어서 가장 큰 장애요인으로 지적되고 있는 상온연성의 개선을 위한 제 3원소 첨가의 효과에 대하여 고찰하고자 하였다. 임성한 등¹¹⁾의 연구에서 $\gamma + \gamma'$ 2상의 Ni-12.5at.%Al-12.5at.%Fe합금의 경우에는 Zr과 Hf를 첨가함으로써 상온연신율의 증가를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 Bradley¹²⁾와 Ochiai 등¹³⁾의 Ni-Al-Fe 3성분계에 대한 연구결과를 바탕으로, Ni₃Al의 규칙도를 낮추는 것으로 알려진 Fe가 다량 첨가되고 γ' 단상을 이루는 Ni-20at.%Al-10at.%Fe합금을 이용하여 미량원소첨가를 통한 연성개선효과를 조사하기 위하여, B, Zr, Hf를 미량원소로 이용하여 온도에 따른 강도, 연성, 파괴형태 등을 조사하고 그 결과를 $\gamma + \gamma'$ 2상합금에서의 연구결과와 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

Ni-20at.%Al-10at.%Fe금속간화합물에 B, Zr, Hf를 각각 0.05~0.5at.%씩 첨가한 합금을 진공아크용해로를 이용하여 Ar gas분위기하에서 용해하였다. 시편제작에는 99.99wt.% Ni, 99.9wt.% Al, 99.9wt.% Fe, 그리고 99.7wt.% 이상의 B, Zr, Hf를 사용하였다. 진공용해에서 얻어진 합금은 균질화와 규칙도를 높이기 위하여 1×10^{-3} Torr 이하의 진공도를 유지하여 1273K에서 48시간 동안 열처리하였다. 열처리후에는 합금이 완전한 규칙격자를 이루었는지를 확인하기 위하여 X선회절분석을 수행하였다. 인장시험에는 4mm ϕ 직경과 20mm의 gauge length를 갖는 봉상 인장시편을 사용하였다. X선회절분석에는 Rigaku사의 diffractometer에서 Cu target을 사용하였으며, 가속전압 40KV, 전류 20mA, 4°/min의 scanning speed로 조사하였다. 인장시험은 Static Instron을 사용하여 상온, 250, 500, 750°C에 대해서 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 strain rate로 대기중에서 실시하였다. 인장시험후 재료의 파괴양상을 관찰하기 위해 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

재료내의 첨가원소의 분포를 알아보기 위하여 notch를 준 시험편을 액체 질소분위기에서 파괴시킨 후 파단면을 XPS에 의해 분석하였다. XPS는 ESCALAB 200-R을 사용하였고 X선 source로는 1253.6keV의 Mg K α radiation을 이용하였으며, wide scan의 경우에는 pass energy를 100eV, 또한 narrow scan의 경우에는 pass energy를 50eV로 하였다. Depth profile을 얻기위해 장비내에서 etching을 하였으며, 이때 beam current는 5mA, beam voltage는 4kV로 하였다. Etching area는 직경 5mm의 크기로 하여 그 중앙부의 직경 1mm 부위에서 분석을 실시

하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 상온에서의 B, Zr, Hf 첨가량에 따른 Ni-20at.%Al-10at.%Fe합금의 응력-연신율 곡선을 나타낸 것이다. 상온인장연신율은 0.1at.%B첨가시의 48.5%의 가장 높은 값을 나타내며, 또한 0.5at.% B첨가시에 연신율은 감소하였으나 항복강도는 약 378MPa의 보다 높은 값을 나타내었다. B 첨가시에는 Ni₃Al의 연구에서도 보고된 것과 같이 전반적으로 매우 우수한 강도와 상온인장연신율, 그리고 높은 항복강도를 나타내었다. Zr과 Hf첨가시의 연신율은 첨가하기 전과 비슷한 수준으로, 뚜렷한 효과를 나타내지 않았다. Fig. 2는 0.2at.%B, Zr, Hf를 첨가한 합금과 첨가하지 않은 모합금의 인장 파면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 미량원소가 첨가되지 않은 모합금은 뚜렷한 입계파괴의 형태를 나타내고 있다. 그러나 미량의 B이 첨가된 합금에서는 Fig. 2(b)에서와 같이 전체적으로 입내파괴의 형태를 나타냈으며, Zr과 Hf이 첨가된 합금에서는 Fig. 2(c) 및 2(d)에서와 같이 미량원소가 첨가되지 않은 모합금과 동일하게 입계파괴의 형태가 관찰되었다.

Fig. 3은 미량첨가원소의 변화 및 시험온도에 따른 각 합금의 응력-연신율 곡선을 나타낸 것이다. 임성한 등의 연구결과¹¹⁾, $\gamma + \gamma'$ 2상합금에서는 온도에 따른 항복강도의 증가가 뚜렷하게 나타나지 않았으나 본 연구에서의 γ' 단상의 Ni-20at.%Al-10at.%Fe합금에서는 Ni₃Al합금에 관한 기존의 연구결과에서와 같이 온도가 상온에서 500°C로 증가함에 따라 항복강도가 크게 증가하였으며, 특히 0.2at.% B를 첨가한 합금의 경우에는 500°C에서의 항복강도가 523MPa까지 증가되었다. 그러나 미량원소가 첨가되지 않은 모합금과 0.2at.% Hf이 첨가된 합금에서는 500°C의 고온인장시험 중 탄성영역에서 파괴되었다. 더우기 750°C에서의 인장시험에서는 B, Zr을 첨가한 합금을 포함해서 모든 조성의 시편이 탄성영역에서 파괴되었다. 0.2at.% B를 첨가한 합금에서 상온에서보다 500°C에서 강도가 더욱 증가하는 현상은 면심입방의 규칙결정구조에서 {111}면상의 slip변형에 의해 antiphase boundary(APB)가 생성되는 것에 그 원인이 있는 것으로 이해되고 있다. 즉 L1₂형 규칙결정구조는 면심입방구조의 slip plane인 {111}면상에서

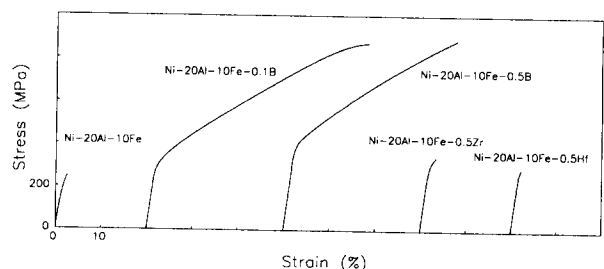


Fig. 1. Stress-strain curves of Ni-20at.%Al-10at.%Fe alloy with B, Zr, Hf addition at RT

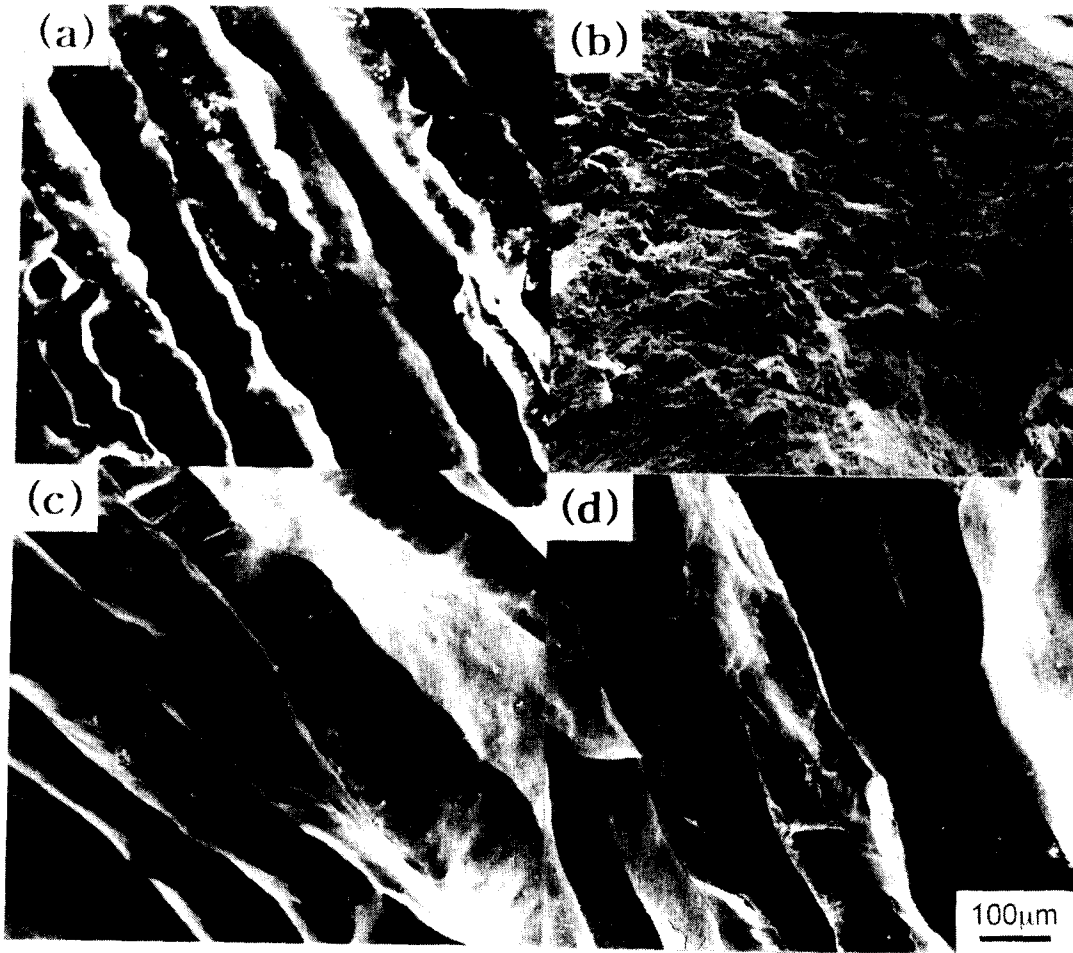


Fig. 2. SEM fractographs of tensile fractured (a) Ni-20at.%Al-10at.%Fe (b) 0.2at.% B addition, (c) 0.2at.% Zr addition and (d) 0.2 at.% Hf addition alloys at RT.

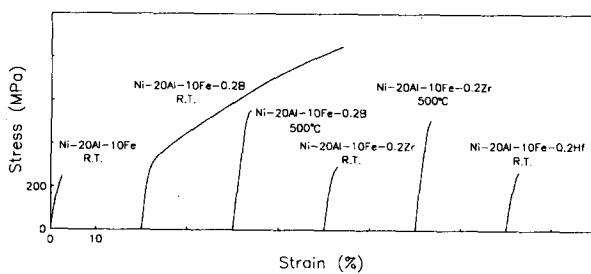


Fig. 3 Stress-strain curves of Ni-20at.%Al-10at.%Fe alloy with B, Zr, Hf addition at RT and 500°C.

는 APB에너지가 최대가 되는 결정구조적 특징을 갖기 때문에 {111} 면상에서 움직이고 있는 초격자의 screw 전위는 열활성화에 의해 에너지를 최소화시킬 수 있는 {100} 면으로 cross slip을 일으켜 움직일수 없는 부분전위가 되는 경향을 갖기 때문이다. 또한 $(a/2) < 110 >$ 의 단위전위는 적층결함(stacking fault)을 사이에 둔 2쌍의 부분전위로 분해될 가능성이 크기 때문에 초격자전위가 {111} 면에서 {100} 면으로 cross slip을 일으키기 위해서는 부분전위가 수축운동을 용이하게 일으킬 수 있도록 열활성화가 필요하다. 따라서 고온일수록 이와 같은 cross slip에 의한 전위의 고착이 보다 빈번하게 일어나 고온강도가 증가할 것이다.

그러나 강도의 최고온도 이상에서는 오히려 {100} 면에서 전위의 이동이 보다 용이하여 강도의 감소가 나타난다. 이와같은 L1₂ 합금의 고온변형기구는 Kear와 Wilsdorf¹⁴⁾에 의해 제안되었으며 많은 실험결과를 통해 잘 입증되고 있다.

Inoue 등의 연구결과³⁾에 의하면 급속응고한 γ' 단상인 Ni-20at.%Al-10at.%Fe 합금의 연신율은 4% 정도로 보고되고 있으며, 또한 임성환 등의 $\gamma + \gamma'$ 2상합금에 대한 연구결과¹¹⁾에서는 0.1at.% Hf이 첨가된 경우에 30% 정도의 상온인장연신율을 나타내었으며, 0.1at.% Zr이 첨가된 경우에는 500°C에서도 15% 정도의 인장연신율을 나타내었다. 이와같이 Zr과 Hf의 첨가가 $\gamma + \gamma'$ 의 2상합금에서는 뚜렷한 연신율 증가 효과를 나타내고 있음에도 불구하고, γ' 단상인 경우에는 별다른 효과가 없는 것으로 생각된다. 본 연구의 γ' 단상합금에서는 시험온도에 따라 다소 증감은 있으나 전반적으로 Zr과 Hf의 첨가효과는 뚜렷한 차이가 없었다. B을 첨가한 시편은 $\gamma + \gamma'$ 2상을 갖는 합금의 경우에는 연신율의 증가가 나타나지 않으나, γ' 단상의 합금의 경우에는 기존의 다른 연구결과에서와 같이 상온인장뿐 아니라 250°C에서도 0.2at.% 첨가한 경우 34.1%의 인장연신율을 나타내고, 500°C에서도 다른 시편에 비해 연

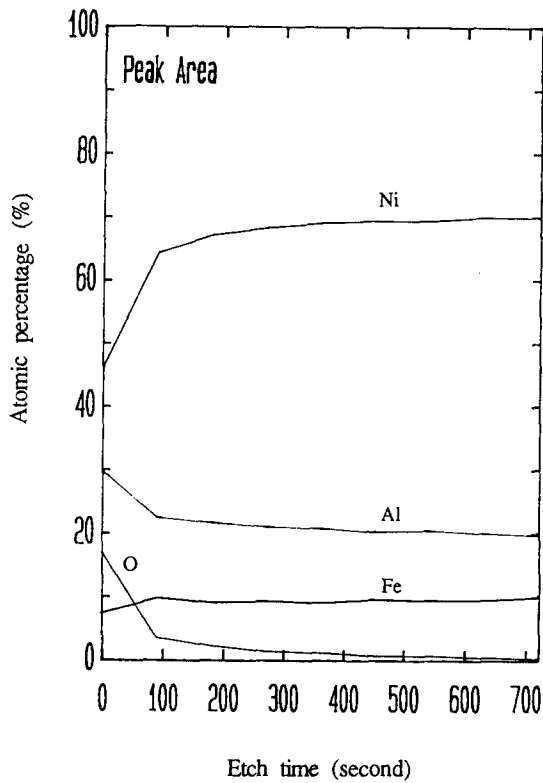


Fig. 4 XPS depth profile obtained from fracture surface of Ni-20at.%Al-10at.%Fe alloy.

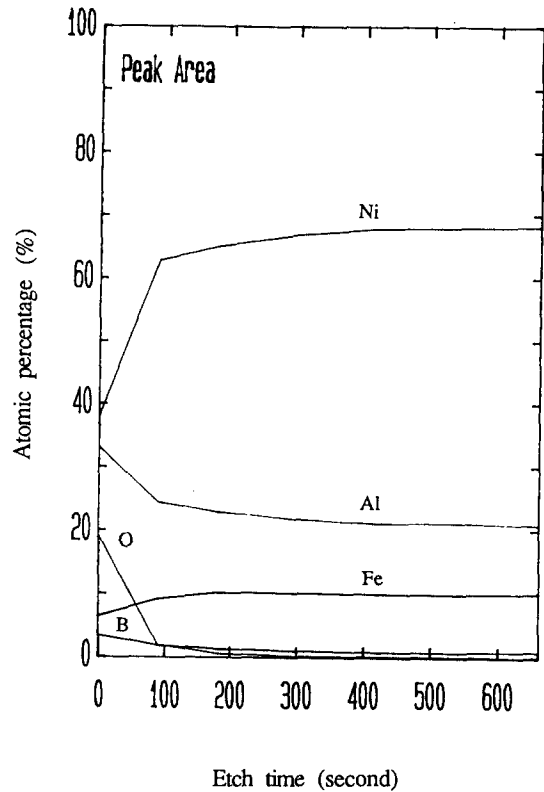


Fig. 5 XPS depth profile obtained from fracture surface of Ni-20at.%Al-10at.%Fe alloy with 0.5at.% B addition.

신율이 좋았다.

Fig. 4와 Fig. 5는 XPS분석을 통하여 미세조직내에서 첨가된 B의 분포를 알아본 결과이다. 우선 아무것도 첨가하지 않은 Ni-20at.%Al-10at.%Fe모합금의 파면을 먼저 분석하여 각 원소의 sensitivity factor를 구하고 이것과 비교하여 B를 첨가한 시편의 파면을 분석하고 조성을 결정하였다. Fig. 4는 합금원소를 첨가하지 않은 모합금 파면의 depth profile분석결과이고, Fig. 5는 0.5at.% B를 첨가한 합금의 depth profile이다. B를 첨가한 시편의 경우, B의 농도가 처음에는 높다가 안으로 들어갈수록 감소하는 것으로 나타났는데 이러한 결과는 Ni₃Al에서와 같이 B이 입계에 편석되었음을 의미한다. 따라서 XPS분석결과와 앞서 수행한 인장시험의 결과를 연관하여 생각해 보면, Ni₃Al합금에서의 B 첨가효과와 같이 B의 입계편석이 인장연신율의 향상과 관련이 있음을 알 수 있다.

B의 입계편석의 효과는 다음과 같은 몇가지 가설들로 설명되고 있다. 그 하나는 Liu와 White 등에 의해 제안된 가설⁶⁾로 B이 입계에 편석되어 강한 원자결합을 형성함으로써 결정입계의 정합강도를 증가시킨다는 것이다. 또 다른 가설은 B의 입계편석이 결정입계를 가로질러서 일어나는 전위의 이동을 쉽게 한다는 것이다⁷⁾. 그러나 이러한 가설들은 Ni₃Al합금에서의 환경취성의 영향에 대한 연구들이 이루어지기 전에 만들어진 가설이다. 따라서 환경취성의 영향에 대한 연구결과를 바탕으로하여 George와 Liu에 의해 제안된 B의 편석을 통하여 환경취성이 억제되어 연성이 증가된다는 가설⁸⁻¹⁰⁾도 매우 타당성이 있는 것으로 생각된다.

실제로 Kuruvilla와 Stoloff에 의해 수행된 연구¹⁵⁾에 의하면 B이 첨가된 Ni₃Al합금에 수소를 주입하여 인장하였을 경우 B를 첨가하였음에도 불구하고 상온연신율이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. George 등에 의해서 수행된 내부결함을 제거한 다결정 Ni₃Al합금을 이용한 연구^{9,10)}에서는 대기중에서 인장하였을 경우 3% 정도의 낮은 상온연신율을 나타냈으나, 고진공(10⁻⁸Pa)에서 인장하였을 경우에는 23%까지의 높은 상온연신율을 나타내었다. 또한 이들은 인장챔버내의 수소와 H₂O의 분압을 조절한 인장시험을 통하여 Ni₃Al의 환경취성이 단순히 수소에 의한 취성(hydrogen embrittlement)만이 아닌 수분에 의한 취성(moisture induced embrittlement)의 영향도 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 B를 첨가한 합금의 경우에 나타나는 상온연신율의 증가는 B첨가를 통하여 환경취성이 억제되기 때문인것으로도 설명이 가능할 것이다. Taub 등¹⁶⁾과 Liu와 White¹⁷⁾의 연구결과에서는 고온에서 인장시험을 수행한 경우에 파괴된 결정입계에서 다량의 산소가 검출되는 것으로 나타났으며, George와 Liu에 의한 Ni₃Al의 인장분위기와 온도에 따른 인장실험¹⁵⁾에 의하면 진공중에서 인장하였을 때에는 고온까지 상당한 인장연신율을 나타내나, 산소분위기나 대기중에서 인장하였을 때에는 고온에서 급격한 연신율의 감소를 나타내었다. 이러한 결과로부터 상온에서의 수소에 의한 환경취성과는 다르게 고온에서는 산소에 의한 취성(oxygen embrittlement)이 나타나는 것으로 이해되고 있다.

4. 결 론

γ' 단상의 Ni-20at.% Al-10at.% Fe 금속간화합물에 B, Zr, Hf를 각각 첨가한 결과, 0.1at.% B를 첨가한 합금의 상온인장연신율이 48.5%로 가장 좋았으며, Zr과 Hf를 첨가한 합금은 연신율의 개선효과가 거의 없었다. 고온 인장 시 γ' 단상의 합금은 Ni₃Al계 금속간화합물과 동일하게 온도가 증가함에 따라 강도가 증가하는 강도의 역온도의존성을 나타냈으며, 0.2at.% B를 첨가한 합금은 상온에서 267MPa, 500°C에서 최대 523MPa의 강도를 나타내었다. 그러나 $\gamma + \gamma'$ 2상합금에서 연신율의 증가를 나타내었던 Zr과 Hf의 첨가는 γ' 단상의 합금에서는 별다른 연신율의 개선효과가 나타나지 않았으며 B첨가의 경우에만 Ni₃Al에 서와 같이 뚜렷한 연신율의 증가를 나타내었다. 이러한 결과로부터 미량원소첨가의 효과는 합금계에 따라 상이한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 XPS분석 결과, B를 첨가한 합금의 경우 첨가된 B은 주로 입계에 편석되어 있는 것으로 확인되었으며 이러한 결과는 기존의 Ni₃Al합금에서의 결과와도 잘 일치하고 있다.

감사의 글

본 연구는 항공재료연구센터를 통한 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D.M. Wee, *Advanced Metals*, **24**, 2 (1987)
2. D.P. Pope and S.S. Ezz, *Int. Met. Rev.*, **29**, 136 (1984)
3. C.T. Liu, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II* (ed. N.S. Stoloff, C.C. Koch, C.T. Liu and O. Izumi), p. 355, MRS, Pittsburgh, Pa., (1987)
4. K. Aoki and O. Izumi, *Nippon kinzoku gakkaiishi*, **43**, 1190 (1979)
5. A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto, *Metall. Trans. A*, **14**, 1367 (1983)
6. C.T. Liu, C.L. White and J.A. Horton, *Acta Metall.*, **33**, 213 (1985)
7. E.M. Schulson, T.P. Wiehs, D.V. Viens and I. Baker, *Acta Metall.*, **33**, 1587 (1985)
8. E.P. George, C.T. Liu and D.P. Pope, *Scripta Metall. Mater.*, **27**, 365 (1992)
9. E.P. George, C.T. Liu and D.P. Pope, *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 857 (1993)
10. E.P. George, C.T. Liu and D. P. Pope, *Scripta Metall. Mater.*, **30**, 37 (1994)
11. S.H. Lim, J.Y. No, K.S. No and D.M. Wee, *한국재료학회지*, **2**, 306 (1992)
12. A.J. Bradley, *J. Iron Steel Inst.*, **163**, 19 (1949) ; **168**, 233 (1951) ; **171**, 41 (1952)
13. S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki, *Bull. PME*, **52**, 1 (1983)
14. B.H. Kear and H.G.F. Wilsdorf, *Trans. TMS-AIME*, **224**, 328 (1962)
15. A.K. Kuruvilla and N. S. Stoloff, *Scripta Metall.*, **19**, 83 (1985)
16. A.I. Taub, K.M. Chang and C.T. Liu, *Scripta Metall.*, **20**, 1613 (1986)
17. C.T. Liu and C.L. White, *Acta Metall.*, **35**, 643 (1987)
18. E.P. George and C.T. Liu, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI* (ed. J. Horton, I. Baker, S. Hanada, R.D. Noebe and D.S. SchwartzZZ), p.1131, MRS, Pittsburgh, Pa., (1995)