

Ni, Mn 첨가와 열처리에 따른 TiAl 미세 조직 변화

문종태, 이승현, 한복수* 신봉문*, 이용호

홍익 대학교 금속·재료 공학과

*대전 산업 대학교 금속 공학과

The Variation of TiAl microstructure with Ni, Mn alloying and Heat Treatment

J.T.Moon, S.H.Lee, B.S.Han* B.M.Shin*, Y.H.Lee

Department of Metallurgical. & Materials Science. Hong Ik University. Seoul 121-791

*Department of Metallurgical. & Materials Science. Dae Jon National Univ. of Technology,

Dae Jon 300-717

ABSTRACT

TiAl intermetallic compound was candidate for the application to the high temperature materials such as a gas turbine exhaust valve in the automobile. However, this material does not have ductility allowing to machinability to product. To improve the ductility, many researches conduct alloy design and heat treatment methods. We observed that the microstructure of TiAl varied with Ni, Mn elements as well as a heat treatment condition. In the case of Ni element addition, the TiAlNi intermetallic compound was precipitated at the grain boundary. When the heat treatment temperature increased from 1000°C to 1300°C, the TiAlNi intermetallic compound was uniformly dispersed on the matrix. In the case of Mn element addition, the mixed duplex structure of γ -TiAl and lamellar(TiAl/Ti₃Al) was obtained with 1250°C and 1300°C heat treatment for 1 hour. When the heat treatment temperature increased from 1250°C to 1300°C, the lamellar domain of the duplex structure was transformed near-lamellar structure.

1. 서 론

TiAl 금속간 화합물은 비강도가 높고 고온 특성이 우수하기 때문에 고온 구조용 재료인 초내열합금의 대체재료로 사용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다^{1, 2)}. 이들 TiAl 금속간 화합물을 용해 주조법으로 제조할 경우, 1000°C 이상의 고온에서 수십 시간의 균질화 공정이 필요하고 상온 연성이 거의 없음으로 원하는 형상으로 가공하기 위해서는 고온 가공 등에 따른 공정 비용의 상승을 막을 수가 없다³⁾. 이러한 용해 주조와 고온 가공 공정으로 인한 고비용을

해결하기 위하여 Ti, Al 원료 분말을 이용하여 자동차 배기밸브와 같이 부품의 형태가 간단하고 소량인 제품을 분말 야금 공정을 적용하기 위하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 용해 주조법에 비하여 Ti, Al 원료 분말을 이용하여 TiAl 금속간 화합물을 제조할 경우 합금 조성비를 용이하게 조절할 수 있으며 공정 온도가 낮고 적은 공정 회수로 원하는 형상의 부품 제조가 가능한 장점이 있다⁴⁾.

분말야금 방법의 일종인 고온 자전 합성법은 원료 분말들끼리 반응시 발생하는 반응열을 이용하는 공정으로 Ti과 Al 분말 반응시 발생하는 1400~1500

℃의 고온으로 반응 소결하여 TiAl 금속간 화합물을 제조하는 것이다⁵⁾. TiAl 금속간 화합물은 열처리 온도가 높을 경우에는 TiAl과 Ti₃Al이 펄라이트와 유사하게 층층이 존재하는 층상 구조가 나타나며, 열처리 온도가 낮은 경우에는 등축상의 TiAl과 층상 조직이 고르게 형성된다. TiAl 금속간 화합물은 다양한 열처리 방법에 따라 여러 조직을 얻을 수 있는데 현재까지 연구 결과로는 단상의 TiAl과 층상 조직이 같이 존재하는 duplex 조직이 기계적 성질이 가장 우수한 것으로 알려지고 있다⁶⁾.

1980년대에 들어서 General Electric사에서 Ti-48Al-2Nb-(Cr, Mn, V) 합금을. 일본은 Ti-(47~49)Al-(0.5~2)Mn 합금 등을 개발하였다. 그러나 이들의 합금들은 서로 상반된 문제점들을 갖고 있다. 즉, 상온 연성과 크립 성질 및 산산화성에 있어서, 상호 균형적인 특성을 갖추지 못한다. 따라서 합금 설계 측면에서 합금원소들의 첨가량을 균형있게 하거나, 새로운 합금 원소의 개발이 필요하며, TiAl계 합금의 기계적 성질은 열간 변형 및 열처리에 따른 미세조직 변화에 매우 민감하기 때문에 균형있는 기계적 성질을 얻기 위한 적합한 제조 방법 및 열처리법이 연구되어야 할 것이다. 또한 TiAl의 연성과 파괴 인성이 낮은 문제점들을 해결하기 위한 방법으로 제 3원소의 첨가와 열처리 가공에 의한 미세조직을 제어하여 상온에서의 연성 향상을 얻고자 하는 연구가 이루어지고 있다^{7, 8)}. 따라서 본 연구에서는 자전 고온 반응 합성법을 이용하여 TiAl계 금속간 화합물을 제조하는 공정을 확립하였으며, 제 3원소로서 Ni를 첨가하여 반응 연소 온도를 측정하였고 열처리 온도에 따른 조직 변화를 관찰하였다. 특히 반응 연소 낮은 연성과 파괴 인성의 문제점을 해결하고자 Mn을 첨가하여 반응물은 열처리 온도를 변화시킴에 따라 단상의 TiAl과 TiAl/Ti₃Al상이 층층이 형성되어 있는 층상 조직을 얻을 수 있었으며 조직 제어 및 기계적 성질의 향상을 이루려고 하는 것을 연구 목표로 하였다.

2. 실험 방법

Ti, Al, Ni, Mn 분말을 Ti-48at%Al-1,3at%Ni, Ti-48at%Al-1,2at%Mn 조성으로 측량한 후 spex mill을 이용하여 2시간 동안 진식 혼합하였으며 반응전에 분말 표면에 부착되어 있는 불순물을 제거하기 위하여 500℃ 진공로에서 4시간 탈가스 처리를 하였다. 이들 혼합 분말은 열폭발법으로 반응을 시키기 위하여 10g을 펠렛형태로 냉간 성형하였고 성형시 연소 온도 측정용 열전대는 성형체의 중간에 삽입하였다. 펠렛 형태의 성형체를 반응시키기 위하여 관상로를 이용하였으며, 승온 속도는 30℃/min로 하였고 Ar 분위기에서 합성하였다. 또한 치밀한 반응물을 얻기 위하여 Ti-48at%Al-(1,3)at%Ni 조성의 경우에는 30MPa 압력으로 hot-press를 이용하였다. 특히 Mn을 첨가한 Ti-48at%Al-1,2at%Mn 경우에는 hot-press에서 제조하여 하나의 공정으로 열처리까지 수행하였다. 열처리 온도에 따른 조직 변화는 Ti-48at%Al-(1, 3)at%Ni의 경우에는 진공로에서 1000℃, 1300℃에서 각각 2시간, 4시간 유지하여 열처리 온도 및 시간에 따른 조직 변화를 관찰하였다. Mn을 첨가한 Ti-48at%Al-1,2at%Mn 경우에는 1250℃, 1300℃에서 각각 1시간씩 유지하여 조직변화를 관찰하였다. 위와 같은 방법으로 제조한 반응물은 XRD, SEM/EDS, 광학 현미경을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ni 첨가에 따른 점화 온도와 연소 온도의 측정

그림 1은 Ti-48at%Al 조성으로 고온 자전 반응시 Ni을 1at%, 3at% 첨가하여 열폭발법으로 반응시 측정한 연소 온도(combustion temperature)이다. (a)는 Ni을 첨가하지 않은 경우이며 (b)의 경우에는 1%, (c)는 3%을 첨가한 경우이다.

반응 연소 온도(Tc)는 Ni을 첨가하지 않은 경우에 1252℃이며 Ni을 1, 3at%로 첨가시킴에 따라

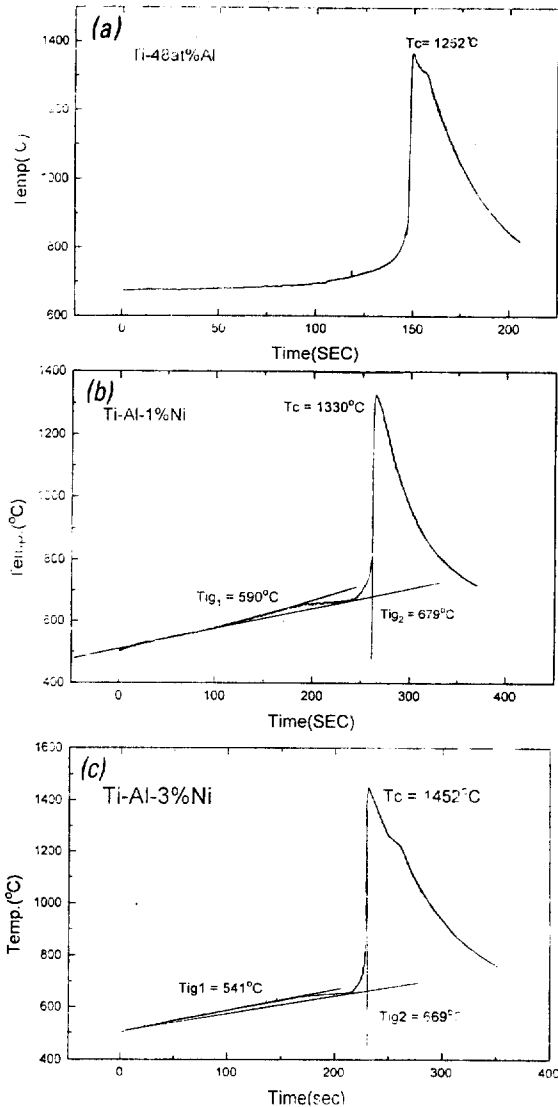


Fig 1. The combustion temperature profile of Ti-Al and Ti-Al-Ni reaction
 (a) Ti-48at%Al, (b) Ti-48at%Al-1at%Ni,
 (c) Ti-48at%Al-3at%Ni

1332°C, 1452°C로 증가하였으며 3at%의 경우에는 연소 온도에 의하여 반응물이 부분 용융된 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 Ni 첨가량이 증가함에 따라 연소 온도가 증가하는 이유는 Ti-Al 반응시 첨가된 Ni이 Ni-Ti, 또는 Ni-Al반응을 동시에 일으켜서 연소 온도가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 첨가한

반응중에서도 Ti-Ni의 연소 온도는 1200°C 정도로 낮은 반면, Ni-Al의 반응 온도는 1600°C이상으로 매우 높기 때문에 Ti-Al-Ni 3원계에서 반응 결과 증가하는 연소 온도는 첨가한 Ni이 낮은 온도에서 용융되는 액상의 Al과 우선적으로 반응하여 연소 온도를 증가시키는 것으로 생각된다.

3.2. XRD 분석

그림 2 (a)는 Ti-48at%Al-1at%Ni 조성의 시편을 hot-press를 이용하여 반응을 시킨 후 (a)는 1000°C에서 2시간 유지한 시편이며, (b)는 1300°C에서 4시간 유지한 반응물의 시편을 XRD 분석한 결과이다. 그림에서 알수 있듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 TiAl peak는 큰 성장을 보이지 않으나 Ti₃Al peak는 크게 성장하는 것을 볼 수가 있다. 이것은 반응시 불완전했던 조직이 열처리를 하게 됨에 따라 평형상으로 이동하는 것으로 보여지며 특히 1300°C에서 열처리 한 경우에는 상태도상의 TiAl/Ti₃Al lamellar 구역에서 상분리가 용이하게 일어날 수 있는 시간이 충분히 제공되었기 때문에 XRD 분석 결과 Ti₃Al상의 peak가 높게 나타나는 것으로 생각된다.

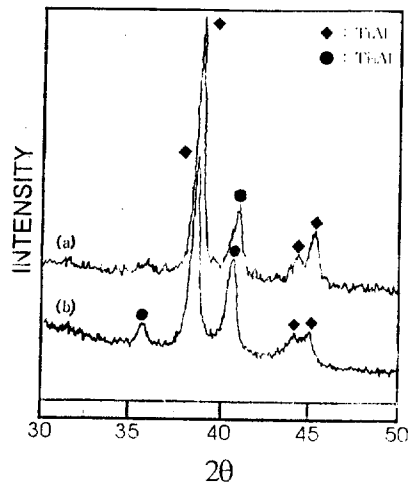


Fig 2. The XRD peak of the Ti-Al-Ni reactant with heat treatment temperature.
 (a) 1000°C, 2hr (b) 1300°C 4hr

3.3. Ni 첨가에 따른 SEM 관찰

그림 3 (a)는 Ti-48at%Al-1at%Ni 조성을 열폭 발법으로 반응을 한 뒤 관찰한 조직사진이다. 반응 결과 Ti, Al 조성이 균일하지 않은 경우에 생성되는 코아 구조(A로 표시)를 볼 수 있으며 이 코아 조직의 중앙 부분을 SEM/EDS 분석하여 본 결과 순수 Ti로 나타났다. 이와 같은 코아 구조는 반응열이 적어서 외부의 Al이 Ti 분말의 내부까지 확산하지 못하였기 때문에 형성된 것으로 사료된다. 또한 다각형으로 형성된 상들이 존재하는 것을 확인할 수가 있었

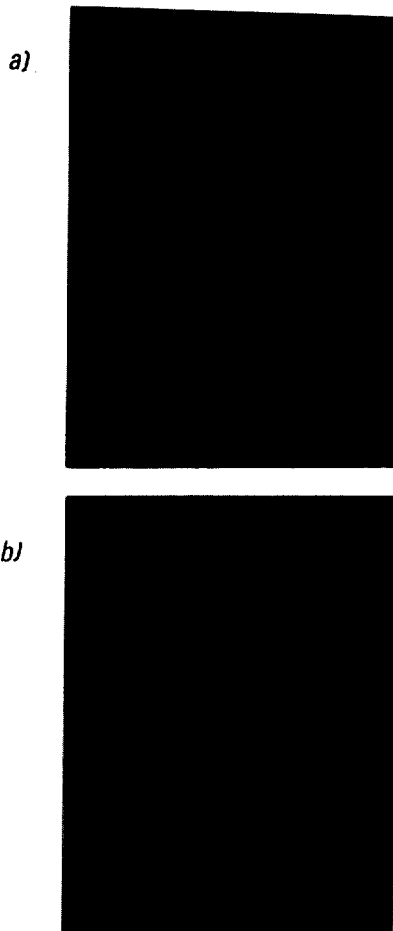


Fig 3. The SEM/EDS analysis of Ti-Al-Ni with thermal explosion mode reaction.
 (a) Ti-48at%Al-1at%Ni
 (b) Ti-48at%Al-3at%Ni

는데 이것은 Ni을 첨가하지 않은 경우에는 나타나지 않는 상으로서 이들 상의 조성을 확인하기 위하여 B, C지점을 SEM/EDS 분석하여 본 결과 Ti, Al, Ni가 각각 37.31at%, 47.25at%, 15.44at%, C 지점은 각각 38.69at%, 46.76at%, 14.55at%로 Ni 함량이 전체 조성에 비하여 높게 나타났다.

그림 3 (b)는 Ti-48at%Al-3at%Ni 조성을 thermal explosion mode로 반응을 시킨 조직을 관찰한 것이다. 앞의 3 (a)에서 나타났던 코아조직은 반응 결과 연소열이 높아서 나타나지 않고 Ni이 함유된 상이 입계 부근을 둘러싸고 존재하는 것을 볼 수가 있다. Ni을 1at% 첨가한 경우보다 TiAlNi상의 양이 증가한 것도 알 수가 있으며 이들 상을 EDS를 이용하여 입내와 입계에 존재하는 상들을 조성 분석한 결과 입계 지점(A지점)에서는 Ti, Al, Ni가 각각 35.29at%, 47.36at%, 17.36at%로 나타났으며, 입내 지역(B지점)에서는 Ti, Al, Ni이 각각 53.95at%, 45.17at%, 0.88at%로 나타났다. 입내 지역에서는 Ni의 양이 1at% 미만으로 나타난 것으로 보아 거의 존재하지 않는 것으로 알 수가 있다.

3.4. 열처리 조직 관찰

그림 4는 Ti-48at%Al-1at%Ni 조성을 hot-press하여 반응을 시킨 뒤 진공로에서 1000℃, 1300℃에서 각각 2시간, 4시간 열처리한 조직으로 열폭발법에 비하여 매우 치밀한 조직을 얻을 수 있다. 4 (a)는 1000℃에서 2시간 열처리한 조직으로 온도가 낮아 균일한 조직을 얻을 수는 없지만 확산에 의하여 TiAlNi상이 고르게 분산된 것을 알 수 있다. 4 (a)의 미세 조직중 TiAlNi상을 EDS로 조성 분석하여 보면 Ti, Al, Ni이 각각 37.23at%, 46.99at%, 15.78at%로 나타났으며 이러한 조성값은 열처리 하기 전의 조성과 유사한 것으로 보아 1000℃에서는 이들 상의 조성이 크게 변하지 않고 크기만 감소하는 것을 알 수가 있다.

그림 4 (b)는 1300℃에서 4시간 열처리한 조직으로 Ti₃Al과 TiAl이 교대로 형성되어 있는 층상 조

직을 얻을 수 있다. 특히 열폭발법으로 제조시(그림 3 (a)) 입계 부근에 존재하던 TiAlNi상은 열처리 온도 증가에 의하여 TiAl과 Ti₃Al 조직이 상변화할 때 TiAl과 Ti₃Al의 계면에 불연속적으로 형성된 것으로 나타났다. 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 TiAl/Ti₃Al 층상 조직 사이에 TiAlNi상이 존재하는 것을 알 수가 있다. 층상 사이에 존재하는 TiAlNi상의 크기가 매우 작기 때문에 이들 상을 EDS 분석을 할 수가 없어서 전체 조직을 EDS 분석을 하여 본 결

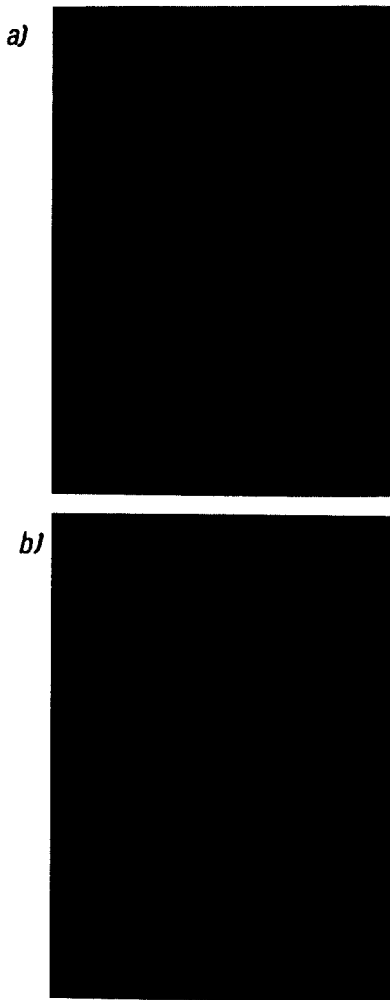


Fig 4. The SEM/EDS analysis of Ti-Al-Ni hot-pressed reactant heat treated for 4hr.
 (a) Ti-48at%Al-1at%Ni 1000°C for 2hr
 (b) Ti-48at%Al-3at%Ni 1300°C for 4hr

과 Ti, Al, Ni이 각각 52.78at%, 45.65at%, 1.57at%로 나타났다. 이전에 존재하던 TiAlNi상은 열처리 온도가 1300°C로 높아짐에 따라 고온에서 확산에 의하여 층상 조직 사이에 고르게 분산된 것을 알 수 있다.

3.5. Mn 첨가의 영향

그림 5는 Ti-48at%Al-1, 2at%Mn 조성으로 지름이 32mm인 크기로 하여 30MPa의 압력을 가하여 시편을 제조하였다. 특히 TiAl 합금은 다른 금속간 화합물에 비해 넓은 고용 영역을 갖고 있어서 합금원소 첨가에 의한 물성개선의 잠재력을 갖고 있는데 첨가할 수 있는 여러 제 3의 합금 원소들 중 Mn은 TiAl 합금의 상온 연성을 개선하는데 효과적인 원소로 알려져 있다⁹⁾. Mn 첨가는 여러 가지 측면에서 설명되어 진다. Mn 첨가시 Mn이 주로 Al원자 위치를 차지함으로써 Ti-Al의 공유결합 성질을 약화시키고 Ti-Al합금의 조직을 미세화시키는 것이 실험으로 밝혀졌다. 그림 5 (a), (b)는 Ti-48at%Al-1at%Mn을 1250°C, 1300°C에서 각각 1시간씩 열처리한 조직으로 1250°C에서 열처리한 5 (a)의 경우에는 단상의 TiAl과 층상(TiAl/Ti₃Al)이 동시에 존재하는 duplex 구조를 보여주고 있으며 1300°C에서 열처리 한 경우에는 층상의 domain이 크게 성장한 것을 알 수 있다. 그림 5 (c), (d)는 Ti-48at%Al-2at%Mn의 경우로 5 (a), (b)와 조직은 유사하며 1at%Mn과 비교하면 동일한 열처리 온도에서 Mn 함량이 증가함에 따라 조직이 조대화되는 것을 알 수 있다.

그림 6은 그림 5의 (a)와 (c)에 나타난 γ -TiAl의 Grain Size를 2상 합금과 비교한 것으로서 TiAl 2상 합금에 비해 치밀하고 미세한 것으로 나타나며 TiAl2상 합금이 약 90 μ m정도의 크기를 나타내나 1%의 Mn을 첨가한 경우 약 50 μ m정도로 줄어들었으며 2%의 Mn 첨가시 약 56 μ m정도로 조대화 되는 경향을 나타내고 있다.

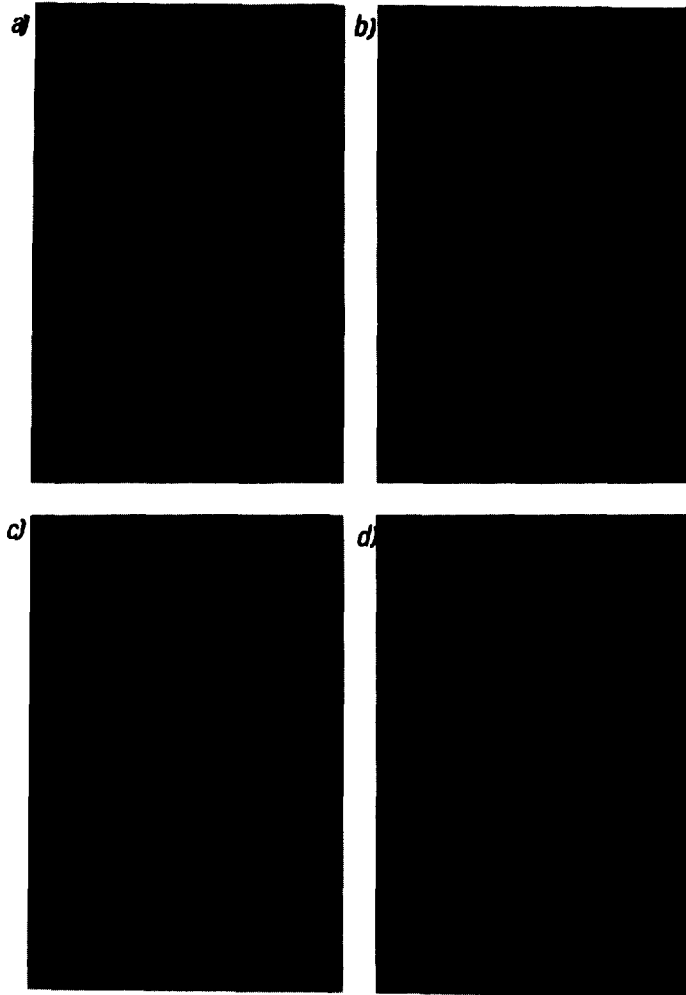


Fig 5. The optical microstructures of Ti-Al-Mn reactant heat treated for 1 hour
 (a) Ti-48at%Al-1at%Mn, 1250°C, (b) Ti-48at%Al-1at%Mn, 1300°C
 (c) Ti-48at%Al-3at%Mn, 1250°C, (d) Ti-48at%Al-3at%Mn, 1300°C

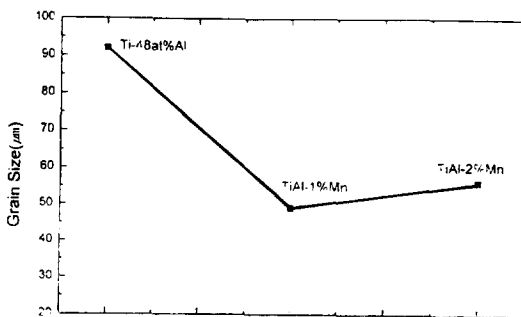


Fig 6. γ -TiAl Grain Size Analysis(1250°C/1h)

4. 결 론

- 1) 열폭발법으로 Ti-48at%Al에서 Ni의 양을 1, 3at% 증가시킴에 따라 연소 온도는 1332°C에서 1452°C로 상승하였다.
- 2) Ni를 첨가한 뒤 hot press를 이용하여 제조한 반응물의 조직을 관찰한 결과 TiAlNi상이 입계부근에 형성된 것을 알 수 있다.
- 3) Ti-48at%Al-1at%Ni 반응물을 1000°C에서 2시간 열처리한 결과 TiAlNi상은 확산에 의하여

미세화 되었고, 1300℃에서 4시간 열처리한 결과 층상 조직으로 상변화되었으며 TiAlNi상은 층상 조직에 미세하게 분산되었다.

- 4) Mn을 1, 2at% 첨가하여 hot press 한 Ti-Al-Mn의 경우 이론 밀도는 99%이며 1250℃에서 1시간 유지한 경우 duplex조직을 얻을 수 있었으며 TiAl 2상 합금에 비해 치밀하고 균일한 조직을 얻을 수 있었다.

5. 후 기

본 연구는 1995년도 대전 산업 대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행된 것입니다.

6. 참고 문헌

- 1) J.Doychak : JOM, June (1992) pp. 46~51
- 2) D.L Anton and D.M. Shan : High Temperature Ordered Intermetallics Alloys 3 ed C.C Koched al (1988) pp. 349~360
- 3) 時實 政治 : 日本 金屬學會誌 10, (1992) pp. 75~79
- 4) Y. W. Kim : 日本 金屬學會誌. vol. 3, No 2 (1993) pp. 73~77
- 5) P.R Smith and F.H. Gogia and T.K. Nandy : Metall Trans 21(A) (1990) pp. 627
- 6) Y.W. Kim : JOM (1989) pp. 24~30
- 7) Q.Xu, Y.G. and C.G.Chen; Aluminides and Intermetallics, San Diego (1990) pp. 483
- 8) 松尾宗次, 花材年裕 : Present Aspects of Titanium Materials Rechars in Japan, 日本金屬學會 (1989) pp. 206
- 9) Robert L, Fleischer and Alan I. Taub : J. Metals (1989) 8