

■■■■■■■■■■
論 文
■■■■■■■■■■

급속응고된 TiAl 금속간화합물의 Al함량 변화에 따른 미세조직변화에 관한 연구

김재훈 · 정태호 · 남태운

A Study on the Microstructures of Rapidly Solidified Ti-(45~58at%)Al Intermetallic Compound

Jae-Hoon Kim, Tae-Ho Jeoung and Tae-Woon Nam

Abstract

The microstructures of rapidly solidified binary Ti-Al alloys containing 45~58 at%Al have been studied using C/S (carbon/sulfur), N/O (nitrogen/oxygen) analyser, X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray diffractometer (XRD), optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The phases present in the alloys and their distribution were found to be a sensitive function of Al content. Essentially single-phase (γ) microstructures were observed to alloys with 45 at%Al, 55 at%Al and 58 at%Al. In other content alloys, two phase (α_2, γ) microstructures were observed. The 48 at%Al, 52 at%Al alloys contain ($\gamma+\alpha_2$) phase and α_2 phase. These results indicate that rapid solidification affect the solidification path, then metastable phase forming during solidification. (Received July 24, 1998)

1. 서 론

TiAl 금속간화합물은 비강도가 크고 고온에서의 크립 및 산화저항성이 우수하기 때문에 항공기 엔진 및 고온 구조용 재료로서의 주목을 받고 있다. 그러나 상온에서의 낮은 인성으로 인해 실용화에 어려운 문제점을 갖고 있다[1]. 이에 최근 상온에서의 연성개선을 위해 많은 연구가 진행되고 있으며 이러한 상온취성의 원인은 Ti과 Al의 (002)면이 번갈아 존재하며, 이방성을 갖고 있는 $L1_0$ face centered tetragonal 구조로 일반적인 cubic 구조에서와 같이 slip이 최조밀면에서 최조밀방향으로 일어나지않고 TiAl의 경우는 $\langle 100 \rangle \{110\}$ 와 같이 slip system이 조밀하지 않으며 높은 활성화에너지를 갖고 있으므로 단지 고온에서만 활동적인 것으로 보고되고 있다. 그러므로 상온 연성은 TiAl의 결정학적 특성과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되고 있다 [2]. Fig. 1의 Ti-Al 2원계 상태도를 보면 γ 상(TiAl)은 45 at%Al 조성이하에서는 α_2 상(Ti₃Al)의 고상변태에 의해서 형성되고, 46 at%~55 at%Al에 이르는 조성범위에서는 $\alpha(Ti) + L$ (Liquid) $\rightarrow \gamma$ 의 포정반응에 의해 형

성된다. 따라서, 포정반응에 의한 편석을 최대한 줄이고 최대의 균질성을 획득하는 것이 중요하다. 이러한 문제점을 극복하는데 있어서 “고용한계 극복, 열역학적으로 안정한 2차상 및 disordered 상의 획득, 조성적 결함 감소, 합금설계의 향상 및 조직 미세화” 등의 특성을 갖고 있는 급속응고법이 매우 유용하다[3].

본 연구는 급속응고법에 의해 직접 형성된 미세조직의 변화를 고찰하고자 Ti-Al 2원계 합금의 조성을 45at%Al부터 58at%Al까지 변화시켜가며 Vacuum Arc Furnace를 이용하여 모합금을 제조하고 Cold Hearth Melt Spinning System을 이용하여 급속응고된 리본을 제조하여 응고속도변화 및 Al 함량변화에 따른 미세조직의 변화를 비교 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 모합금제조

순도 99%의 Al과 Ti을 사용하여 45, 48, 52, 55 및 58 at%Al의 5가지 2원계 γ -TiAl합금을 Vacuum Plasma Arc Furnace를 사용하여 제조하였다. 이때 불순물에

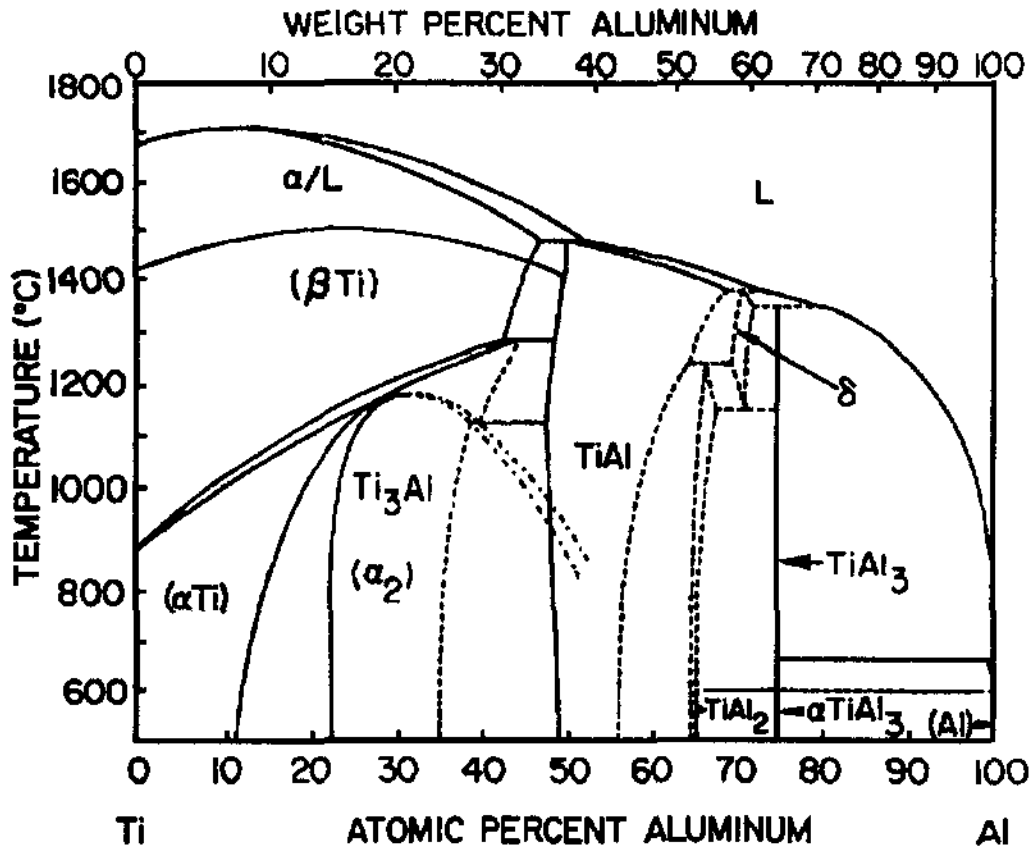


Fig. 1. Ti-Al equilibrium phase diagram.

대한 오염 및 산화를 최대한 줄이기 위해 furnace chamber를 10^{-6} torr까지 진공상태로 유지한 후 합금원소의 증발을 억제하기 위해 불활성 Ar가스를 주입하여 chamber 분위기를 260 torr로 유지하였다. 합금의 용해는 텅스텐 전극봉을 이용하였으며 사용 전류 및 전압은 220V, 800~1000A였다. 균일한 조성의 합금 제조를 위하여 3회 반복 재용해 하여 수냉식 Cu도가니에서 서냉하여 모합금을 제조하였다.

2.2 리본제조

급속응고된 리본은 위에서 언급된 방법으로 제조된 각 조성의 모합금을 Plasma Arc방식을 이용한 Cold Hearth Melt Spinning System을 사용하여 제조하였으며 냉각속도의 변화는 Mo 휠(직경 200 mm x 두께 1 mm)의 속도를 500, 1000, 2000, 3000 rpm으로 변화시켜 리본을 제조하였다.

2.3 성분분석

모합금 제조 및 Melt Spinning에 의한 리본 제조시 합금에 혼입되어 재료의 성질에 영향을 미칠 수 있는 탄소와 산소의 함량을 C/S(Leco사의 CS300)와 N/O(Leco사의 RO-416DR)분석기를 사용하여 측정하였다. 또한, 제조된 모합금 및 리본의 조성을 Fisons사의 ARL-9400 XRF(X-ray Fluorescence spectrometer)를 사용하여 정량 분석하였다.

2.4 X선 회절시험

제조된 모합금과 리본에 대하여 Al함량 및 냉각속

도에 따른 상의 변화와 격자상수의 변화를 관찰하기 위하여 Fe target이 부착된 Philips사의 PW1710 X-ray 회절기를 이용하여 X선 회절시험을 하였다. 격자상수의 측정은 $Fek\alpha$ 선을 사용 Debye-Scherrer 방법으로 측정하였다.

2.5 미세조직 및 표면형상 분석

광학현미경을 이용하여 모합금 및 리본의 단면조직을 관찰하였다. 에칭용액은 모합금의 경우는 옥살릭산 10 g, 80 ml 에탄올, 100 ml 글리세린, 20 ml 불산의 혼합용액을 사용하였고 리본의 경우는 10 ml 불산, 5 ml 질산, 35 ml 과산화수소수 100 ml 물의 혼합용액을 사용하였다. 리본의 표면형상은 AKASHI사의 WB-6 주사 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 서냉 주조조직

Fig. 2는 수냉식 Cu도가니에서 주조한 주괴의 X선 회절시험의 분석 결과로서 45~55 at%Al의 조성범위에서 주된 상은 γ -TiAl이고 제2상은 α_2 -Ti₃Al로 되어 있고 58 at%Al은 γ 단상으로 이루어져 있다. X선 회절 시험 분석결과를 기초로 미세조직을 살펴보면 Photo 1은 주괴의 미세구조로서 45 at%Al의 a)는 grain내부가 $\alpha_2 + \gamma$ 의 완전한 층상구조를 이루고 있음을 볼 수 있다. 48 at%Al의 경우는 b)에서와 같이 $\alpha_2 + \gamma$ 의 층상구조와 검은 부분의 γ 상으로 이루어져 있는데 이 부분을 편광렌즈와 필터를 이용하여 관찰한 결과 c)와 같이 수직상 가지가 서로 수직을 이루는 구조를 볼 수

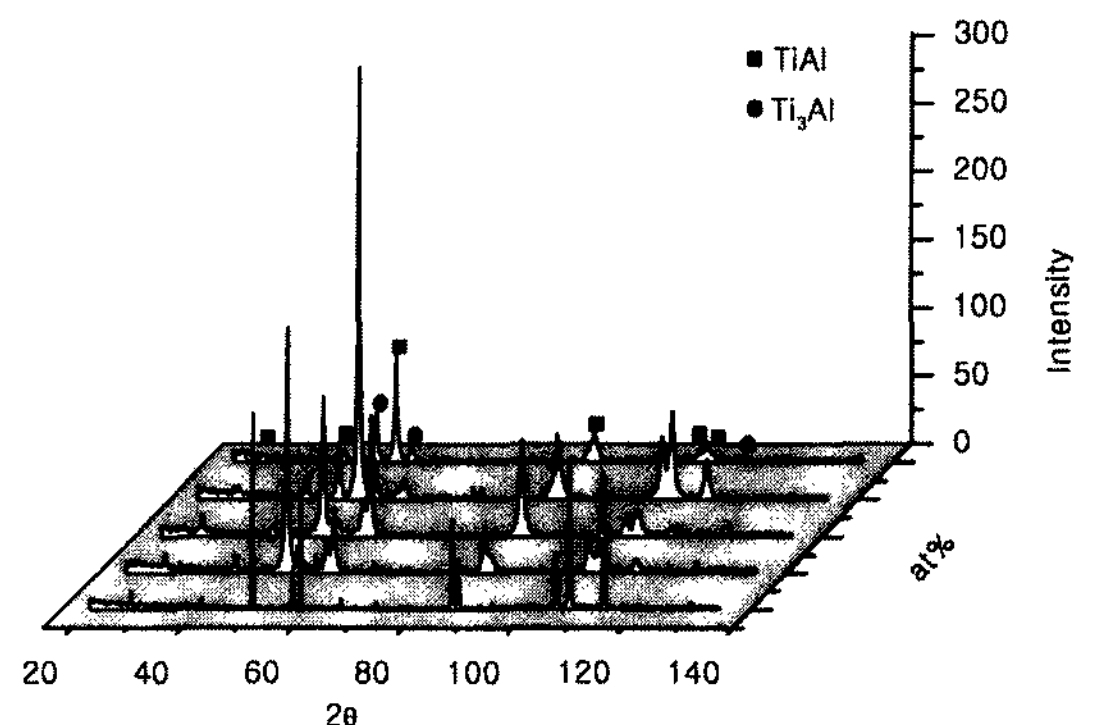


Fig. 2. XRD patterns ($Fek\alpha$) of TiAl alloy by conventional casting.

있다. 이는 BCC결정의 성장형태를 나타내는 것으로 평형 상태도 상의 이 조성에서의 초정인 β 상이 정출되었음을 알 수 있고 c)의 상대적으로 검은 부분은 수지상간 지역으로 포정반응에 의한 γ 상임을 알 수 있다[3, 4]. d)~g)는 52~58 at%Al 주괴의 미세조직으로 52 at%Al과 55 at%Al의 d)와 e)에서는 수지상 가지가 약 60° 의 각을 갖는 것을 볼 수 있는데 이는 HCP 구조인 초정 α 상이 정출되었음을 나타내는 것이다. 또한, e)의 수지상의 한 부분을 확대 관찰한 결과 f)에서와 같이 두께가 약 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도인 $\alpha_2+\gamma$ 의 층상구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다. g)의 58 at%Al에서는 상 분석 결과와 같이 γ 단상의 미세조직을 볼 수 있다.

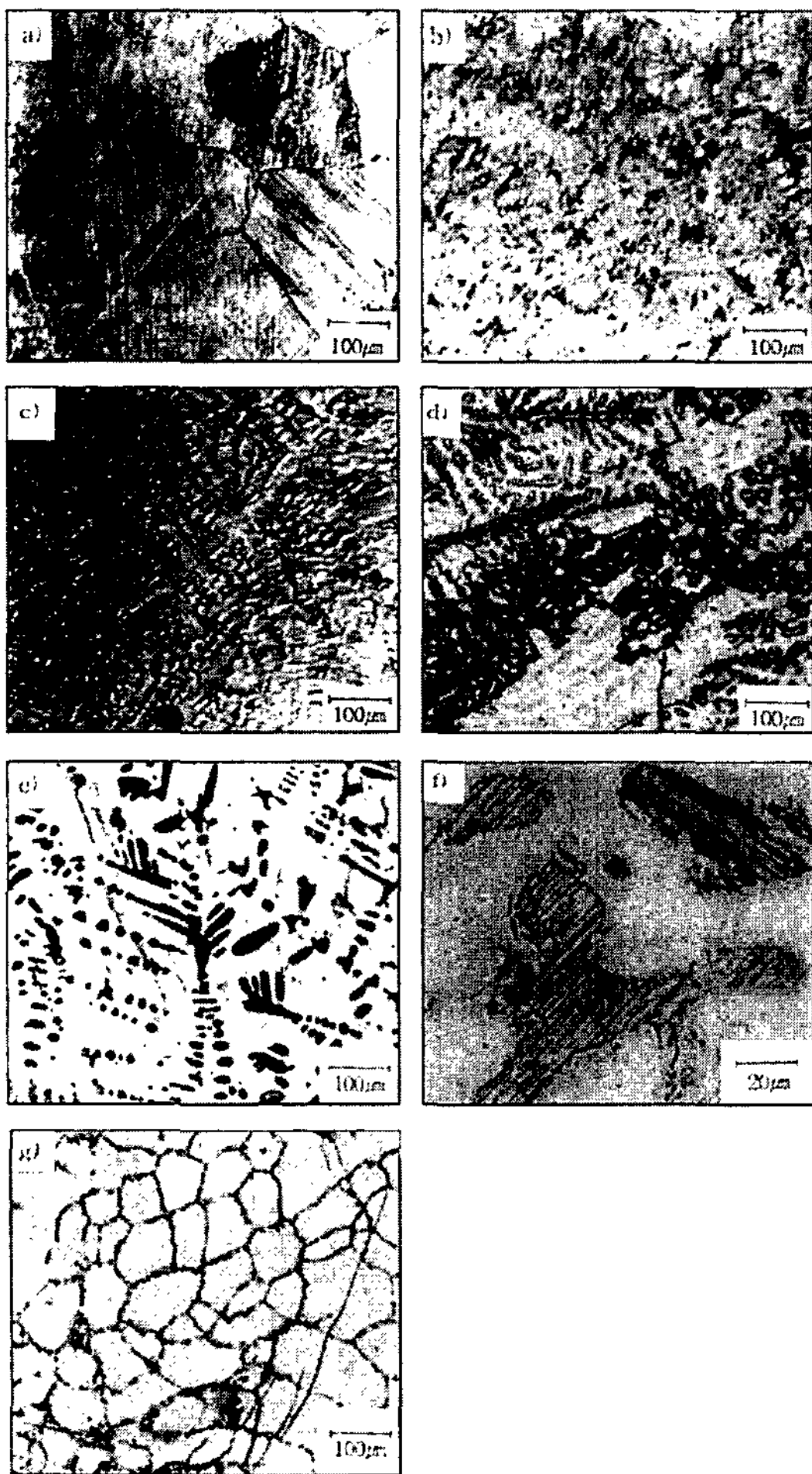


Photo 1. Microstructures of conventional casting TiAl alloys with Al content. (a) 45 at%Al, (b), (c) 48 at% Al, (d) 52at%Al, (e), (f) 55 at%Al, (g) 58 at%Al.

3.2 급속응고 리본의 미세조직

Single roll melt spinning법을 이용하여 제조된 리본에 대한 성분 분석 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 제조 공정중에 불순물에 의한 오염, 탄소, 질소 및 산소농도는 극미량으로 잘 제어되었으나, 상대적으로 융점이 낮은 Al이 evaporation되어 약 1at% 정도 목표 조성과 차이가 있음을 볼 수 있다. 따라서, 제조시 도가니 위 부분을 Ti로 채우고 최초 형성된 Ti 용탕에 의해 Al이 둘러싸이도록 하여 손실을 줄이고 Al함량을 약 2 g 초과하여 첨가 제조하였다.

(a) Ti-45at%Al

Fig. 3의 급속응고 리본의 상 분석결과 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al의 혼합상으로 구성되어있으며 리본의 종단면을 광학현미경으로 관찰한 결과 Photo 2의 a)에서 보는바와 같이 전체적으로 단상의 미세조직을 볼 수 있다[5]. 또한 주사전자현미경을 이용하여 리본의 표면형상을 관찰한 결과 Photo 3의 a)에서와 같이 수지상의 형상이 약 60° 의 각을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 일반적으로 이 조성에서 초정으로 β -Ti가 정출되거나 빠른 응고속도로 인해 정출이 억제되고 α -Ti가 정

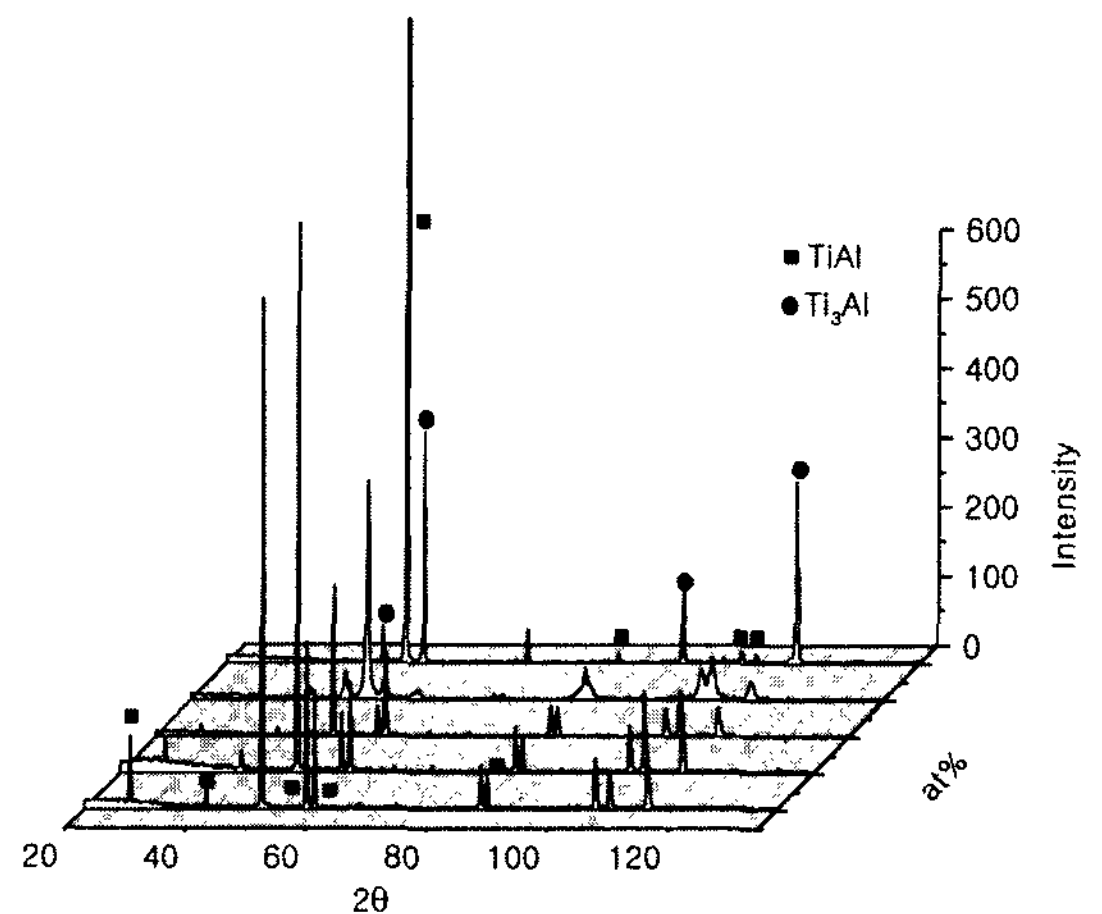


Fig. 3. XRD patterns (Fekα) of TiAl alloy ribbon by rapid solidification processing (1000 rpm).

Table 1. Chemical compositions of Ti-Al binary alloys

	Ti(at%)	Al(at%)	etc(at%)	C(%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)
-45Al	55.3	44	0.7	0.01708	0.00087	0.00368
-48Al	53.1	46.2	0.7	0.01682	0.00091	0.00375
-52Al	49.0	50.2	0.8	0.01697	0.00095	0.00380
-55Al	45.8	53.3	0.9	0.01793	0.00085	0.00362
-58Al	43.1	56.1	0.8	0.01712	0.00089	0.00376

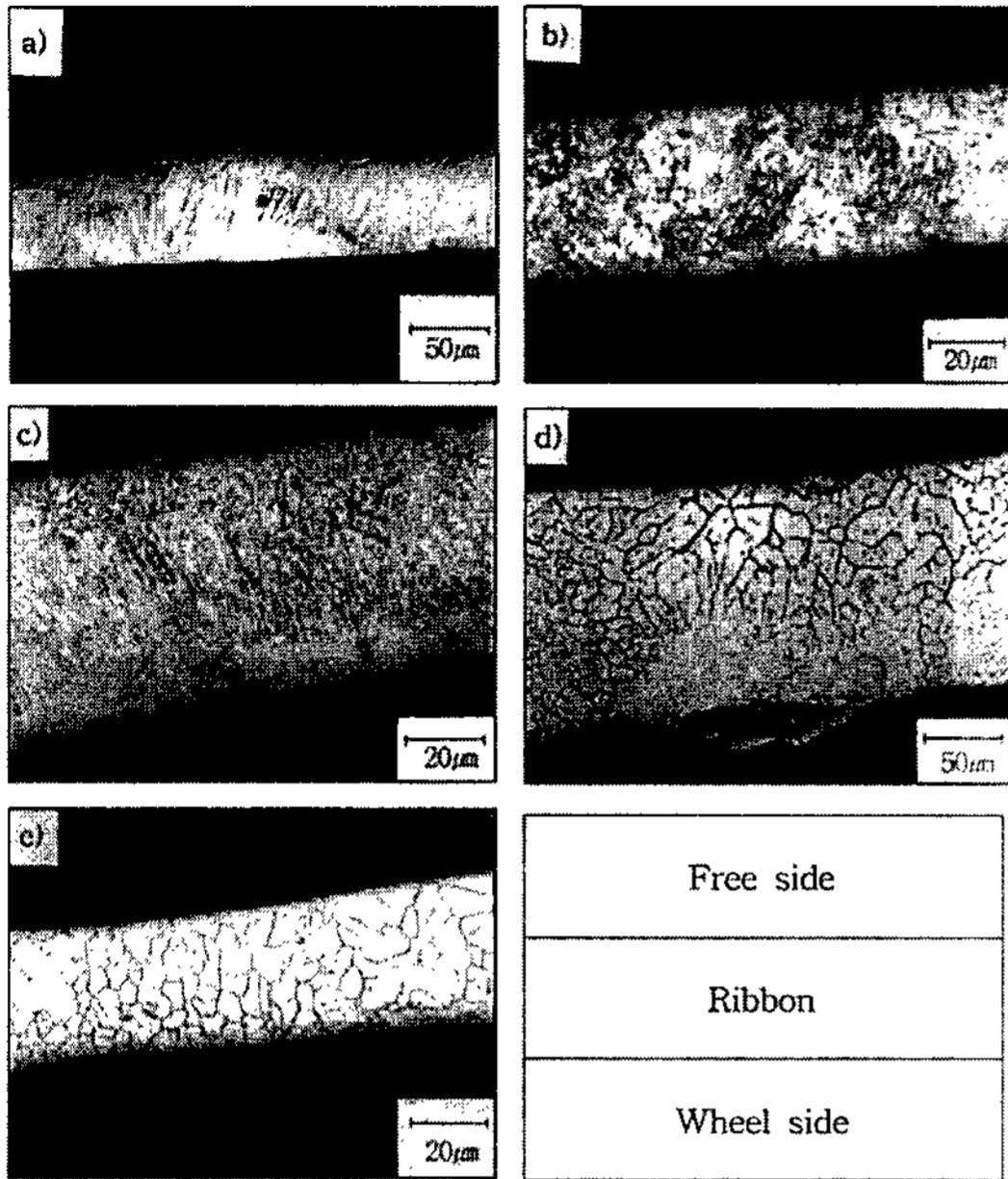


Photo 2. Microstructures of rapid solidified TiAl alloy ribbons with Al content (2000 rpm). (a) 45 at%Al, (b) 48 at%Al, (c) 52 at%Al, (d) 55 at%Al, (e) 58 at%Al.

출되었음을 말해준다[6].

(b) Ti-48at%Al

Fig. 3의 상 분석결과 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al의 혼합상으

로 구성되어있으며 Photo 2의 b)의 미세구조는 γ 상과 상대적으로 검은 부분의 $\gamma+\alpha_2$ 의 이중구조로 구성되어 있음을 확인할 수 있으며 리본의 표면형상을 관찰한 결과 Photo 3의 b)에서와 같이 수지상의 형상이 같은 조성의 주괴와는 달리 수지상이 약 60°의 각을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 초정 α -Ti가 정출되었음을 알 수 있다[3].

(c) Ti-52at%Al

상 분석결과 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al의 혼합상으로 구성되어있으며 Photo 2의 c)의 조직사진을 보면 약 1 μ m 정도의 공간을 갖는 주상정형태를 볼 수 있다. 리본의 표면형상을 관찰한 결과 Photo 3의 c)와 같이 육각 형태의 수지상을 볼 수 있다.

(d) Ti-55at%Al, 58at%Al

55Al의 경우는 상 분석결과 주괴에서와는 달리 γ -TiAl 단상으로 이루어져 있으며 Photo 2의 d)의 단면 조직 역시 단상의 미세조직을 볼 수 있으며 이것은 빠른 응고속도로 인하여 초정 α -Ti의 정출이 억제되었음을 나타낸다. 리본의 표면형상 또한 Photo 3의 d)에서와 같이 등축정 형태의 형상을 볼 수 있다. 58 at% Al의 경우는 주괴에서와 같이 γ -TiAl 단상으로 구성되어 있다. Photo 2와 3의 e)의 단면조직 및 리본의 표면 형상은 모두 γ -TiAl 단상의 미세조직 및 55 at%Al에서

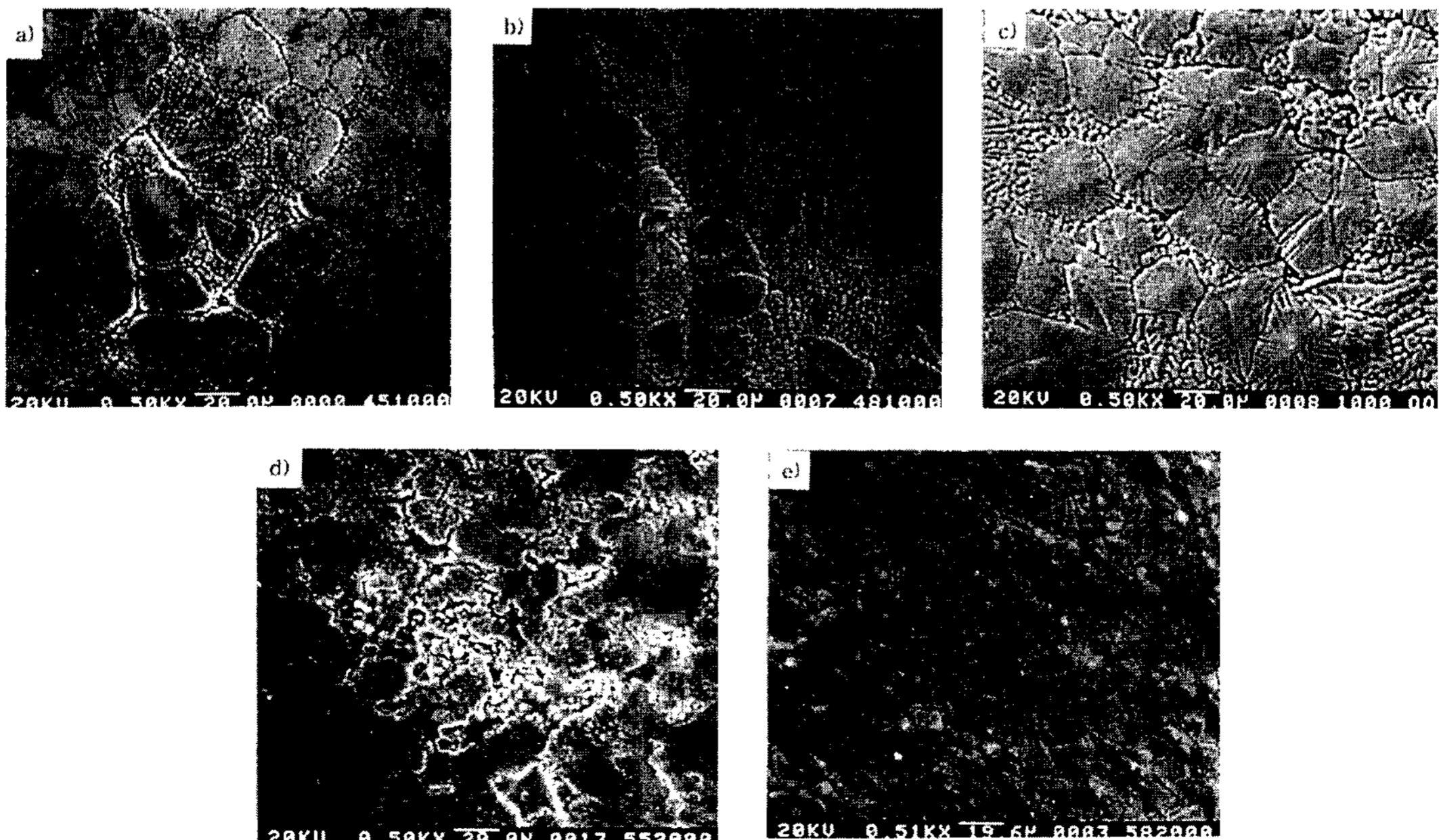


Photo 3. SEM microstructures of free side surface morphology of rapid solidified TiAl alloy ribbons. (a) 45at%Al-1000 rpm, (b) 48 at%Al-1000 rpm, (c) 52at%Al-1000 rpm, (d) 55 at%Al-2000 rpm, (e) 58 at%Al-2000 rpm.

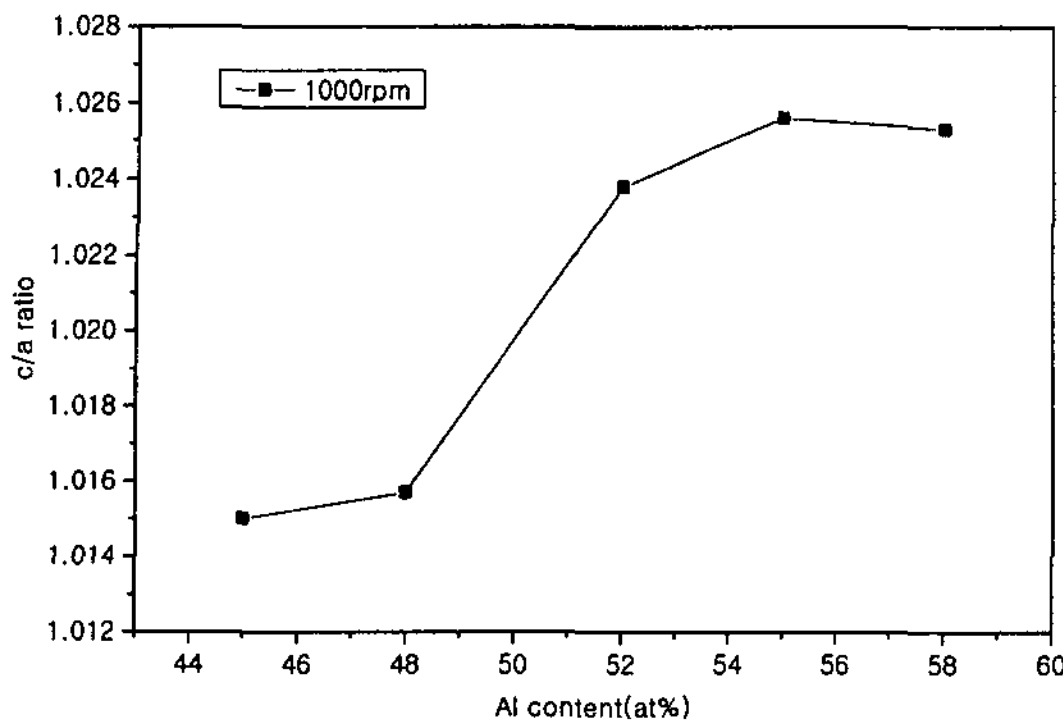


Fig. 4. Variation of γ phase (TiAl) tetragonality with Al content.

와 같이 등축정 형태의 표면형상을 볼 수 있다.

3.3 격자상수의 변화

1000 rpm으로 melt-spun 한 γ 기 합금의 격자상수를 γ 상에서 가장 높은 θ 값을 나타내는 (131)면과 (113)면에 대해서 계산해 본 결과 Fig. 4와 같이 전체적으로 Al함량이 증가함에 따라서 c/a비가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 48 at%Al의 격자상수를 응고속도에 따라 계산하여 도식화한 결과로서 응고속도가 빠를수록 c/a의 비가 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 이방성이 완화됨을 알 수 있다[7, 8]. 이러한 결과는 빠른 응고속도로 인하여 미처 확산이 일어나지 못하여 과잉의 Al 또는 Ti에 의해 Al자리에 Ti이 치환되느냐 아니면 Ti 자리에 Al이 치환되느냐에 따른 결합력의 차이에 의한 것으로 판단된다. 즉, Ti과 Ti의 결합력이 Ti과 Al의 결합력 또는 Al과 Al의 결합력보다 강하므로 이런 결합력의 차이에 따라 격자상수가 달라지기 때문으로 판단된다[9, 10].

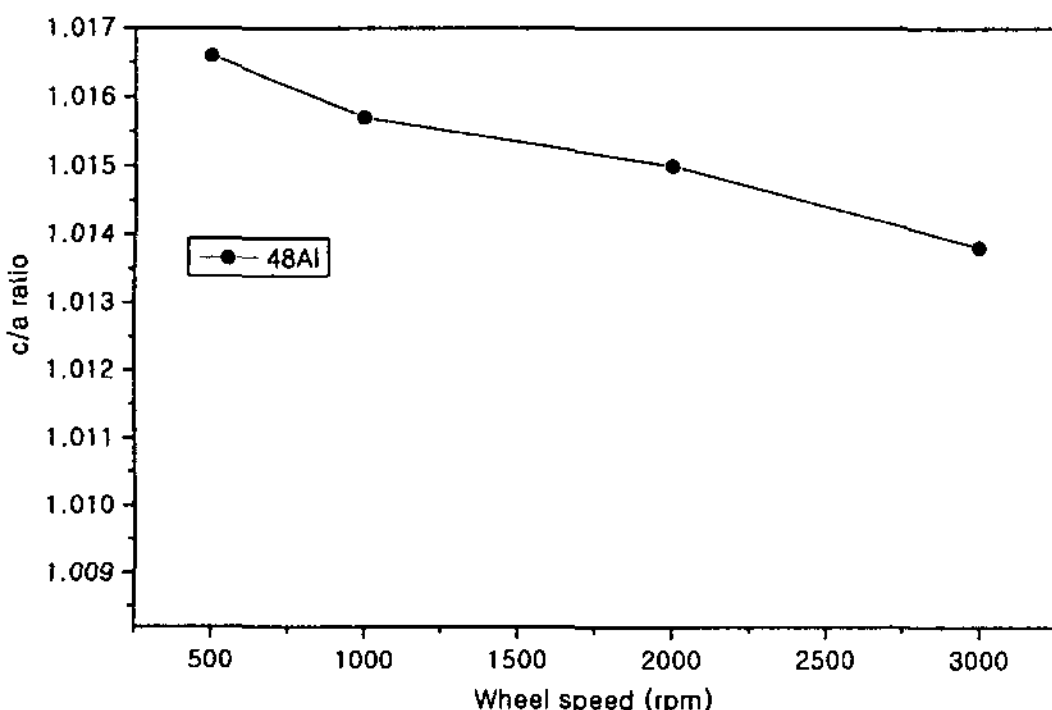


Fig. 5. Variation of γ phase (TiAl) tetragonality with wheel speed.

4. 결 론

Cold Hearth Melt Spinning법 의해 Ti-Al 2원계 급속간 화합물을 급속응고하여 제조하고 미세구조를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 급속응고한 TiAl합금은 주조시와는 달리 45~52 at%Al의 범위에서 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 2상으로 구성되어 있으며 55~58 at%Al에서는 γ 단상을 볼 수 있다. 또한 45 at%Al까지 초정 β -Ti대신 α -Ti가 정출한다. 즉, 급속응고로 인해 평형상태도에서의 α 의 고상선과 액상선이 45at%Al까지 확장되었다.

2. 급속응고한 TiAl합금은 Al함량이 증가할수록 c/a비가 증가하고, 응고속도가 빠를수록 c/a비가 낮아졌다. 즉, 이방성이 완화되었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제의 연구비 지원으로 수행된 연구로 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] F. H. Froes, C. Suryanarayana and D. Eliezer : ISIJ International, Vol. 31 (1991), No. 10.
- [2] T. Kawabata, T. Tamura and O. Izumi : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch (Eds.), MRS Symp., Pittsburgh, PA, 133(1989) 329.
- [3] C. Mccullough, J. J Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian : Materials Science and Engineering, A124 (1990) 83-101.
- [4] C. G. Levi, J. J. Valencia and R. Mehrabian : Processing of structural metals by Rapid Solidification, F. H. Froes and S. J. Savage (Eds.), ASM.
- [5] E. L. Hall and Shyh-Chin Huang : Acta metall. mater. Vol. 38(1990), No. 4, 539-549.
- [6] C. Mccullough, J. J Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian : Acta metall. mater. Vol. 37 (1989), No. 5, 1321-1336.
- [7] D. Vujic, Z. Li and S. H. Whang : Metall. Trans. A, 19(1988) 2445.
- [8] Th. Pfullmann and P. A. Beaven : Scripta Metall. mater., 28(1993) 275.
- [9] M. Morinaga, J. Saito, N. Yukawa and H. Adachi : Acta Metall. mater., 38(1990) 25.
- [10] Y. Shirai and M. Yamaguchi : Materials Science and Engineering, A152 (1992) 173.