

## Cr 첨가 $L1_2$ $Al_3Ti$ 기 2상 금속간화합물의 시효처리 효과

李在敬 · 朴政容 · 吳明勳\* · 韋當文

한국과학기술원 재료공학과, 항공재료연구센터 겸직

\*금오공과대학교 신소재시스템공학부

### Aging Effects in the Two-phase Intermetallic compounds Based on Cr-doped $L1_2$ $Al_3Ti$

Jae-Kyeong Lee, Jeong-Yong Park, Myung-Hoon Oh\* and Dang-Moon Wee

Dept. of Matls. Sci. & Eng., KAIST, Taejon 305-701

Jointly Appointed at the Center for Advanced Aerospace Materials, POSTECH

\*Dept. of Matls. Sci. & Eng., Kumoh National Univ. of Tech., Kumi 730-701

(1999년 7월 5일 받음, 1999년 8월 18일 최종수정본 받음)

**초 록**  $L1_2$ 기지에 20 vol.%  $Cr_2Al$ 이 석출된 Al-21Ti-23Cr 2상합금은 1150°C에서는 2상영역에 위치하지만 1000°C에서는 3상영역에 위치한다. 이러한 점에 착안하여 본 연구에서는 Al-21Ti-23Cr 2상합금을 1000°C 이하에서 시효처리하여  $L1_2$ 기지에 제3상을 미세하게 석출시켜, 기계적성질을 개선하고자 하였다. Al-21Ti-23Cr 2상합금의 시효처리시 800°C 및 1000°C에서는  $L1_2$ 기지부분에 수  $\mu m$  크기의 제3상이 다량 석출되지만 600°C 이하에서는 제3상이 석출이 관찰되지 않았으며, 제3상의 석출형태는 1000°C 보다 800°C에서 시효처리할 경우 더욱 미세하게 분포하는 것으로 확인되었다. 시효온도 상승에 따른 Al-21Ti-23Cr 2상합금의 항복강도는 800°C에서 급격히 증가 후 다시 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, 이러한 항복강도의 급격한 증가는  $L1_2$ 기지부분에 수  $\mu m$  크기의 미세한 제3상이 다량 석출되기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. Al-21Ti-23Cr 2상합금의 시효처리시  $L1_2$ 기지에 석출되는 제3상은  $TiAlCr$ 으로 확인되었으며, 이러한  $TiAlCr$  석출상의 이용은  $L1_2$ 기지의 균열전파에 대한 저항성을 향상시켜 합금의 기계적성질의 개선에 매우 효과적일 것으로 판단된다.

**Abstract** Two-phase Al-21Ti-23Cr alloy containing 20 vol.%  $Cr_2Al$  as a second phase in the  $L1_2$  matrix is located in the two-phase region of the Al-Ti-Cr phase diagram at 1150°C, while in the three-phase region at 1000°C. Based on this result, the mechanical properties of the Al-21Ti-23Cr alloy were enhanced through the refined precipitation of the third phase in the  $L1_2$  matrix by aging the alloy below 1000°C. It was observed that a several  $\mu m$  of the third phase precipitated in the  $L1_2$  matrix through aging at 800°C and 1000°C, but the precipitation was not observed below 600°C. Furthermore, the third phase was more finely precipitated at 800°C than at 1000°C. Although the third phase precipitated at 800°C and at 1000°C, the compressive yield strength increased rapidly at 800°C only. This is probably attributable to the refined precipitation of the third phase in the  $L1_2$  matrix. It is expected that the precipitation of the third phase, which was confirmed to be the  $TiAlCr$  phase, improves the mechanical properties by preventing crack propagation in the  $L1_2$  matrix.

### 1. 서 론

$Al_3Ti$ 는 Ti-Al 합금계 중 가장 경량인 금속간화합물로서 비강도가 높고 고온내산화성이 우수하여 차세대 경량내열재료로서 개발이 기대되고 있으나,<sup>1)</sup> 대칭성이 낮은 정방계의  $D0_{22}$  결정구조로 인한 상온연성 부족이 고온구조용 재료로 개발하는데 가장 큰 문제점으로 생각된다.<sup>2)</sup> 이러한 단점을 보완하기 위하여  $Al_3Ti$ 에 제3원소를 첨가하여 정방계의  $D0_{22}$  구조를 대칭성이 높은 입방계의  $L1_2$  구조로 변환시켜 충분한 슬립계를 제공함으로써 상온연성을 개선시키는 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>3)</sup>  $Al_3Ti$ 의 결정구조를 변환시킬 수 있는 합금원소로는 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd, Ag, Pt 등이 확인되었으며,<sup>3)</sup> 이러한 합금원소 중 Cr을 첨가하여 형성되는  $L1_2$   $(Al,Cr)_3Ti$  금속간화합물이

가장 우수한 상온압축연신율<sup>4)</sup>과 내산화성<sup>5)</sup>을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 그러나  $L1_2$   $(Al,Cr)_3Ti$  금속간화합물은 미세조직상에 다량의 pore를 포함하고 있으며,<sup>6)</sup> 취성적인 벽개파괴를 일으키기 때문에<sup>7)</sup> 인장변형시 여전히 취성적인 특성을 나타내고 있다.

$L1_2$   $(Al,Cr)_3Ti$  금속간화합물의 상온연성을 개선시키기 위한 방법으로 고강도, 고인성의 석출상을 도입하는 것이 상온연성의 개선에 가장 효과적일 것으로 판단된다.<sup>8)</sup> 저자 등의 연구결과에 의하면,<sup>9)</sup> 그림 1에 나타낸 바와 같이 Al-Ti-Cr 합금계의 2상합금들 중  $L1_2$ 기지에  $Cr_2Al$ 이 제2상으로 석출된 Al-21Ti-23Cr 합금이 가장 우수한 기계적성질을 나타내었으며, 이는  $Cr_2Al$ 의 도입으로 인해 미세조직상에 pore가 완전히 소멸되고 동시에 이러한 제2상이 파괴시 균열전파의 장애물로 작용하기 때문인 것으로 확인되었다.

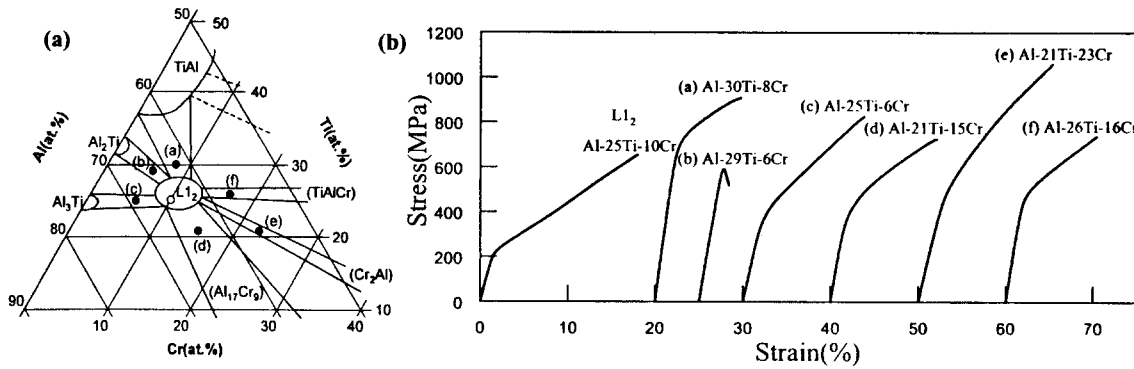


Fig. 1. (a) Aluminum-rich corner of the isothermal section in the Al-Ti-Cr system at 1150°C. Solid circles represent the alloy compositions consisting of 20% second phases and open circle the alloy composition of Al-25Ti-10Cr. (b) Compressive stress-strain curves of L<sub>12</sub> single phase alloy and two-phase alloy consisting of 20% second phases.<sup>9)</sup>

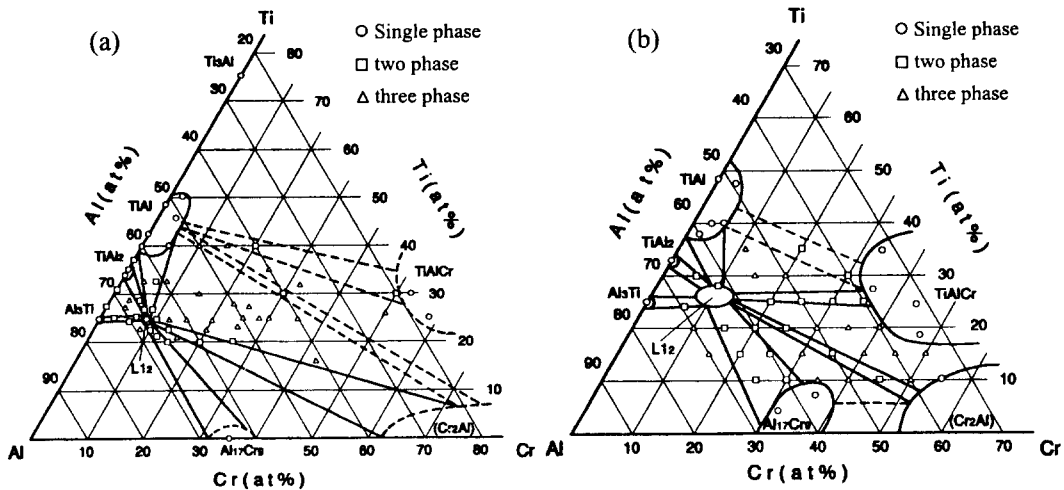


Fig. 2. Aluminum-rich corner of the isothermal section in the Al-Ti-Cr system at (a) 1000°C and (b) 1150°C.<sup>11)</sup>

또한 저자 등은 일방향응고<sup>8)</sup> 및 V와 Zr 등의 원소첨가<sup>10)</sup>를 통하여 제2상인 Cr<sub>2</sub>Al의 석출형태를 제어함으로써 보다 우수한 기계적성질을 얻을 수 있었다.

현재까지 Al-Ti-Cr 합금계의 상평형에 대한 연구는 주로 1000~1200°C의 온도범위에서 진행되어 왔으며,<sup>3)</sup> L<sub>12</sub> 상의 응고과정이나 1000°C 이하의 시효열처리에 따른 안정한 석출상에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다. 또한, Al-Ti-Cr 합금계에서는 온도가 상승함에 따라 L<sub>12</sub>상 영역의 크기가 넓어지는 경향을 보이며,<sup>11)</sup> 따라서 고온에서 L<sub>12</sub> 단상 영역에 위치하는 합금조성일지라도 저온에서는 2상 또는 3상 영역에 위치하게 된다.<sup>12)</sup> Al-21Ti-23Cr 합금조성은, 그림 2에 나타난 것과 같이,<sup>11)</sup> 1150°C에서는 L<sub>12</sub>와 Cr<sub>2</sub>Al의 2상 영역에 위치하지만, 1000°C에서는 L<sub>12</sub>, Cr<sub>2</sub>Al 및 TiAl로 이루어진 3상 영역에 위치하게 된다. 이러한 점에 착안하여 본 연구에서는 Al-21Ti-23Cr 합금을 1000°C 이하에서 시효처리하여 보다 안정한 제3상을 L<sub>12</sub> 기지에 석출시킴으로써 기계적성질을 개선하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 고순도의 Al(99.99wt.%), Ti(99.99wt.%) 및 Cr(99.99wt.%)을 정량한 후 진공아크 용해로를 이용하여 Ar 가스분위기에서 용해되었으며, 균질

도를 높이기 위해 5회의 재용해를 실시하여 20g 정도의 button 형태로 제조되었다. 합금의 균질화처리는 아크용해한 각각의 button을 진공열처리로써 장입하여 10<sup>-3</sup> torr 이하의 진공을 유지하며 1150°C에서 48시간동안 수행되었다. 시효처리에 따른 Al-21Ti-23Cr 합금의 미세조직과 기계적성질의 변화를 조사하기 위해서 균질화처리된 Al-21Ti-23Cr 합금을 600, 800, 1000°C의 온도에서 12, 24, 48시간동안 시효처리하였다.

균질화처리 및 시효처리 후 각 시편의 상분석을 위하여 Cu-Kα 특성 X선을 이용하여 회절분석을 실시하였다. 실험조건에 따른 합금의 미세조직은 각각의 시편을 0.3μm 알루미늄 분말까지 표면연마하고 85ml distilled water + 10ml HF + 5ml HNO<sub>3</sub>의 용액에서 etching한 후 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 기지상 및 제2상과 시효처리 후 기지부분에 석출되는 제3상의 조성분석을 위해 TEM-EDS를 이용하였다.

합금의 기계적성질을 조사하기 위하여 압축시험을 실시하였다. 압축시편은 균질화처리와 시효처리 된 button으로부터 방전가공기를 이용하여 3×3×7mm<sup>3</sup>의 크기로 가공한 후 1μm 알루미늄 분말까지 표면연마하였고, 압축시험은 Instron-type testing machine(Model 4206)을 이용하여 10<sup>-4</sup>/s의 변형속도로 상온에서 수행하였다.

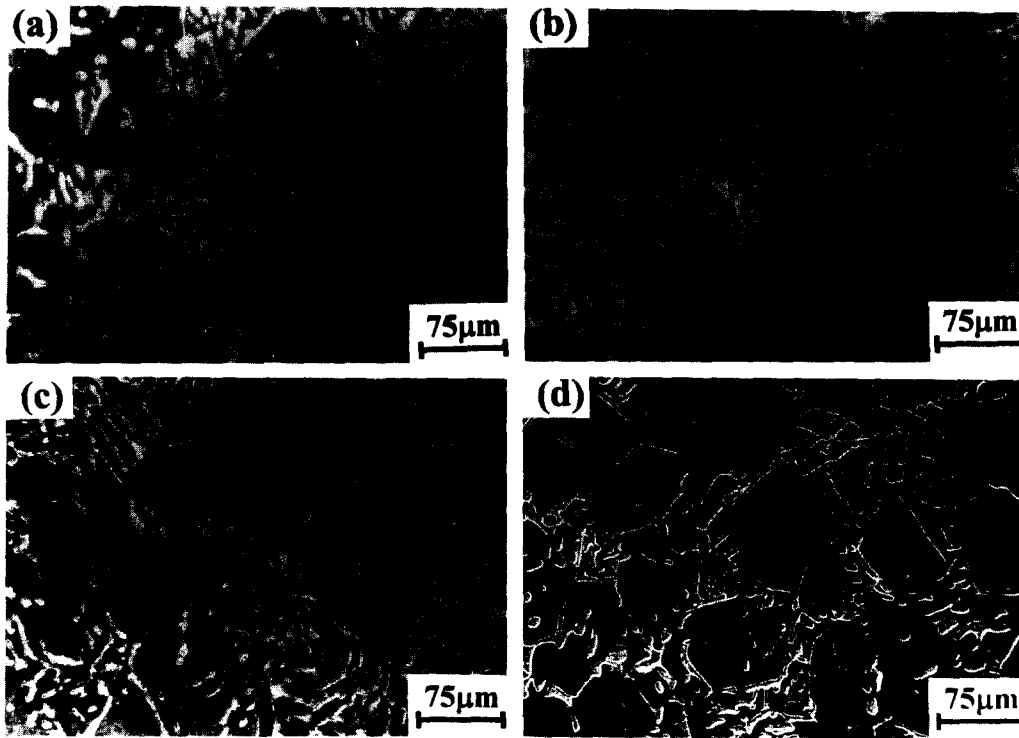


Fig. 3. SEM images of Al-21Ti-23Cr alloy (a) homogenized at 1150°C for 48h and aged at (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C for 24h after homogenization.

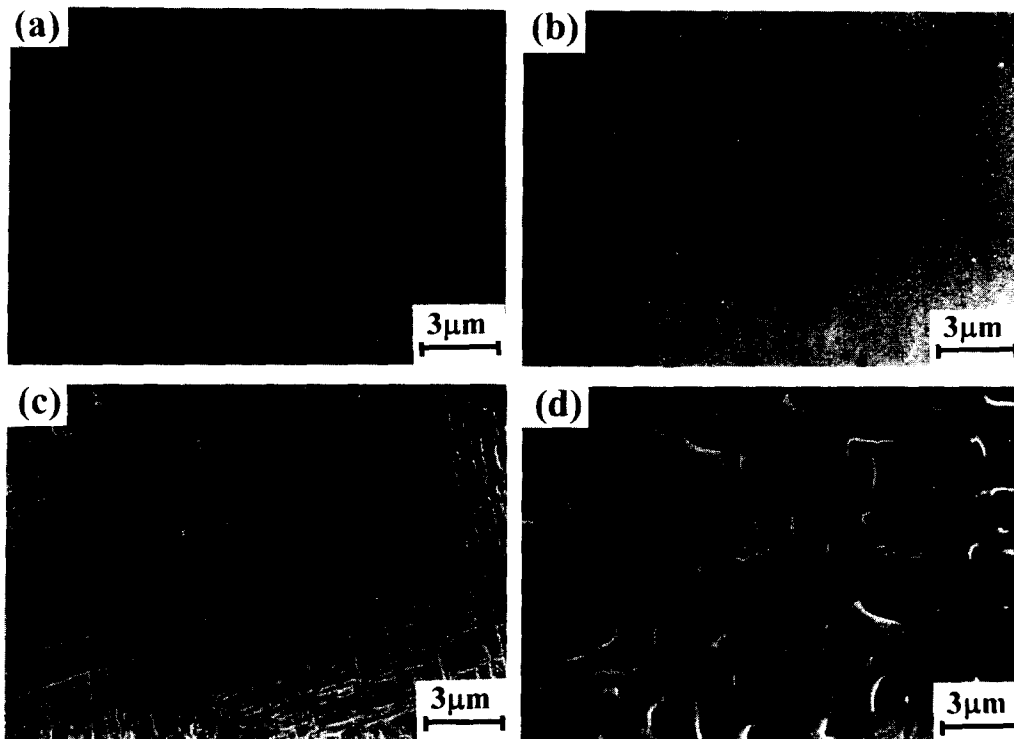


Fig. 4. SEM images of matrix in Al-21Ti-23Cr alloy (a) homogenized at 1150°C for 48h and aged at (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C for 24h after homogenization.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 시효처리에 따른 미세조직 변화

시효처리에 따른 Al-21Ti-23Cr 합금의 미세조직 변화

를 조사하기 위하여 각각 600, 800 및 1000°C의 온도에서 12, 24 및 48시간동안 시효처리하였다. 그림 3은 시효처리를 하지 않은 합금 및 각각의 온도에서 24시간동안 시효처리한 합금들의 전체적인 미세조직을 나타낸 것이며, 그림 4

는 그림 3에 나타난 합금들의 기지부분을 고배율로 나타낸 것이다. 저배율의 2상조직(L<sub>12</sub>기지+Cr<sub>2</sub>Al)은 그림 3에서와 같이 시효처리에 의한 큰 변화가 관찰되지 않았으나, L<sub>12</sub>기지조직을 고배율로 관찰하면 그림 4에 도시한 바와 같이 800℃와 1000℃에서 기지조직에 수 μm 크기의 새로운 제3상이 다량 석출되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 800℃에서 시효처리할 경우 다량의 제3상이 매우 미세하게 분포되어 기계적성질의 개선에 더욱 효과적일 것으로 기대된다.

3-2. 성분분석

표 1은 800℃ 및 1000℃에서 시효처리된 합금의 기지, 제2상 및 제3상을 TEM-EDS를 이용하여 분석한 결과이며, 이로부터 제2상은 Cr<sub>2</sub>Al, 새로운 제3상은 TiAlCr인 것으로 판단된다. Nakayama 등의 연구에 의하면,<sup>11)</sup> 그림 2에 나타난 바와 같이 1150℃에서는(그림 2(a)) Al-Ti-Cr 합금계에 L<sub>12</sub>, Cr<sub>2</sub>Al 및 TiAlCr의 3상 공존영역이 존재하지만, 1000℃에서는(그림 2(a)) 이러한 3상 영역 및 L<sub>12</sub>와 TiAlCr이 공존하는 2상 영역도 확인되지 않은 것으로 보고되었다. 따라서 본 연구의 대상재료인 Al-21Ti-23Cr 합금조성은 Nakayama 등이 제안한 상태도에 의하면 1000℃에서는 L<sub>12</sub>, Cr<sub>2</sub>Al 및 TiAl의 3상 공존영역에 위치하게 된다. 그러나 이와는 달리 Nakayama 등의 연구 결과에 기초한 Brady 등의 연구결과에 의하면, 1000℃에서 L<sub>12</sub>와 TiAlCr의 2상 영역이 존재하며, 또한 L<sub>12</sub>, Cr<sub>2</sub>Al 및 TiAlCr의 3상 영역도 존재하는 것으로 보고되었으며 이러한 영역에 위치하는 합금조성을 제안하기도 하였다.<sup>12)</sup> 본 연구의 표 1의 제3상에 대한 조성분석결과, Al-21Ti-23Cr 합금의 시효처리시 석출되는 제3상은 TiAlCr인 것으로 확인되었으며, 따라서 Al-21Ti-23Cr 합금조성은 800℃ 및 1000℃에서 Brady 등이 제안한 L<sub>12</sub>, Cr<sub>2</sub>Al 및 TiAlCr의 3상 영역에 위치하는 것으로 판단된다.

Mabuchi 등의 연구에 의하면, L<sub>12</sub>(Al,Cr)<sub>3</sub>Ti 합금은 Cr함량이 많을수록 우수한 기계적성질을 나타내며,<sup>11)</sup> 특히 Cr함량이 많은 2상합금들 중, Al<sub>7</sub>Cr<sub>9</sub>이 제2상으로 형성되면 미세조직상에 pore가 생성되지만 Cr<sub>2</sub>Al과 TiAlCr이 제2상으로 형성되면 pore가 완전히 소멸되어 기계적성질이 개선되는 것으로 보고되었다.<sup>10)</sup> 또한, Cr<sub>2</sub>Al과 TiAlCr은 L<sub>12</sub>기지의 파괴시 균열전파의 장애물로 작용하여 합금의 기계적성질 향상에 기여하는 것으로 생각되고 있다.<sup>14)</sup> 그림 1에 나타난 L<sub>12</sub>기 2상합금에 대한 압축시험 결과,<sup>9)</sup> Cr<sub>2</sub>Al을 제2상으로 하는 Al-21Ti-23Cr 합금과 TiAlCr을 제2

상으로 하는 Al-26Ti-16Cr 합금이 여러 2상합금들 중 가장 우수한 기계적성질을 나타내며, 이 두 합금은 유사한 항복강도와 연신율을 보이고 있다. 따라서 시효처리를 통하여 기존의 Al-21Ti-23Cr 2상합금(L<sub>12</sub>기지+Cr<sub>2</sub>Al)의 기지에 새로운 제3상을 석출시킨다면 TiAlCr이 가장 적합한 것으로 판단된다. 전술한 바와 같이 Al-21Ti-23Cr 2상합금(L<sub>12</sub>기지+Cr<sub>2</sub>Al)의 시효처리시 L<sub>12</sub>기지에 석출되는 제3상은 TiAlCr인 것으로 확인되었으며, 따라서 이러한 TiAlCr의 석출은 L<sub>12</sub>기지의 균열전파에 대한 저항성을 향상시켜 합금의 기계적성질 개선에 효과가 있을 것으로 판단된다.

3-3. 시효처리에 따른 기계적성질의 변화

시효온도에 따른 Al-21Ti-23Cr 합금의 기계적성질의 변화를 조사하기 위하여 시효처리 후 상온에서 압축시험을 수행하였다. 그림 5는 24시간 시효처리한 합금들의 시효온도에 따른 항복강도와 파괴연신율을 나타낸 것이다. 항복강도는 시효온도 800℃에서 급격히 증가한 후 다시 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, 파괴연신율은 시효온도에 따라 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 시효온도 800℃에서 나타나는 항복강도의 급격한 증가는 기지부분에 수 μm의 TiAlCr이 미세하게 석출되기 때문에 나타나는 현상으로 판단되며, 시효온도 1000℃에서 항복강도가 다시 감소하는 원인은 800℃에서와 마찬가지로 L<sub>12</sub>기지에 TiAlCr상이 석출되지만 시효온도가 증가함에 따라 TiAlCr이 조대화되었기 때문인 것으로 판단된다.

현재까지 Al-21Ti-23Cr 2상합금의 기계적성질개선에 대한 연구는 주로 가공열처리 및 합금원소 첨가를 통하여 제2상인 Cr<sub>2</sub>Al의 석출형태를 제어하는 방향으로 진행되어 왔다. 특히 일방향응고<sup>8)</sup> 및 V과 Zr 등의 원소첨가<sup>10)</sup>를 통하여 Cr<sub>2</sub>Al의 석출형태를 제어함으로써 기계적성질의 개선 효과를 얻을 수 있었다. 그러나 이러한 미세조직 제어방법은 L<sub>12</sub>기지의 낮은 벽개강도로 인한 연성부족의 문제점을 효과적으로 개선하지는 못하는 것으로 판단된다. 시효처리를 통하여 다량의 TiAlCr을 L<sub>12</sub>기지에 미세하게 석출시킴

Table 1. Quantitative EDS results on Al-21Ti-23Cr alloy aged at 800℃ and 1000℃ for 24h.

Phase	Chemical composition(at.%)		
	Al	Ti	Cr
Matrix	63	24	13
Second phase	39	7	54
Third phase	36	30	34

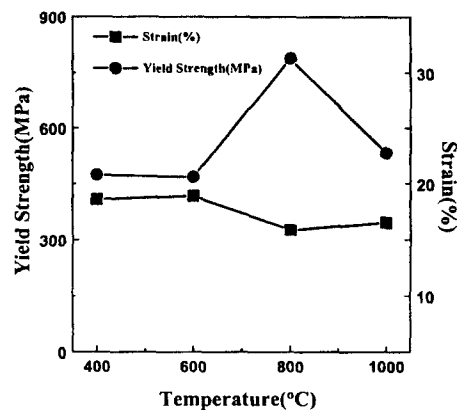


Fig. 5. Variations in compressive yield strength and strain to failure of Al-21Ti-23Cr alloy after aging at various temperatures for 24h.

으로써 유사한 상온압축연신율을 유지하며 2배 정도의 높은 강도의 개선효과를 얻을 수 있었으며, 따라서 이러한 미세조직제어는  $L_{12}$ 기지의 파괴시 균열전파를 보다 효과적으로 억제함으로써 기계적성질을 보완할 수 있는 새로운 미세조직제어 방안으로 기대된다.

#### 4. 결 론

$L_{12}$  (Al,Cr)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>기 2상 금속간화합물의 미세조직과 기계적성질에 미치는 시효처리의 효과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al-21Ti-23Cr 2상합금의 시효처리시 800°C 및 1000°C에서는  $L_{12}$ 기지부분에 수  $\mu\text{m}$  크기의 제3상이 석출되지만 600°C 이하에서는 제3상이 석출되지 않았으며, 특히 800°C에서 시효처리할 경우 제3상의 석출형태가 가장 미세하게 분포하는 것으로 확인되었다.

2) 시효온도에 따른 Al-21Ti-23Cr 2상합금의 항복강도는 800°C에서 급격히 증가한 후 1000°C에서는 다시 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, 이러한 항복강도의 급격한 증가는  $L_{12}$ 기지부분에 수  $\mu\text{m}$  크기의 제3상이 다량 석출되기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

3) Al-21Ti-23Cr 2상합금의 시효처리시  $L_{12}$ 기지에 석출되는 제3상은 TiAlCr인 것으로 확인되었으며, 이러한 TiAlCr 석출상의 이용은  $L_{12}$ 기지의 균열전파에 대한 저항성을 향상시켜 합금의 기계적성질을 개선할 수 있는 효과적인 조직제어 방안으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원에 의해 1998년도 핵심전문연구과제 (과제번호 981-0804-022-2)로서 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami and T.

Yamane, J. Mater. Sci., **24**, 1599 (1989).

2. M. Yamaguchi and H. Inui, Intermetallic Compounds Vol. 2, (ed. by J.H. Westbrook and R. L. Fleischer), pp. 147, John Wiley & Sons Ltd., New York (1994).
3. K.S. Kumar, Int. Mater. Rev., **35**, 293 (1990).
4. J.Y. Park, M.H. Oh, D.M. Wee, S. Miura and Y. Mishima, Kor. J. Mater. Res., **4**, 906 (1994).
5. K. Hirukawa, H. Mabuchi and Y. Nakayama, Scripta Metall. Mater., **25**, 1211 (1991).
6. E.P. George, W.D. Porter, H.M. Henson, W.C. Oliver and B.F. Oliver, J. Mater. Res., **4**, 78 (1989).
7. E.P. George, D.P. Pope, C.L. Fu and J.H. Schneibel, ISIJ Int., **31**, 1063 (1991).
8. J.Y. Park, M.H. Oh, D.M. Wee, S. Miura and Y. Mishima, Scripta Metall. Mater., **36**, 795 (1997).
9. J.Y. Park, M.H. Oh, D.M. Wee, S. Miura and Y. Mishima, Gamma Titanium Aluminides, (ed. by Y-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi), pp. 377, TMS, Warrendale, Pa. (1995).
10. J.Y. Park, M.H. Oh and D.M. Wee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 1062 (1998).
11. Y. Nakayama and H. Mabuchi, Intermetallics, **1**, 41 (1993).
12. K.S. Kumar, Structural Intermetallics, (ed. by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle and M.V. Nathal), pp. 87, TMS, Champion, Pa. (1993).
13. M.P. Brady, J.L. Smialek and F. Terepka, Scripta Metall. Mater., **32**, 1659 (1995).
14. J.N. Klansky, J.P. Nic and D.E. Mikkola, J. Mater. Res., **9**, 255 (1994).