

금속간화합물의 소성과 가공성

韓 昌 錫

호서대학교 국방과학기술학과

Plasticity and Workability of Intermetallic Compounds

Chang-Suk Han.

Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

1. 서 론

잉고트에서 출발하여 소성을 이용하여 성형가공되어 있는 실용재료로서의 금속간화합물에는 NiTi, Ni₃Fe, MnAl, Fe₃(Al,Si) 등이 있다. 대부분의 금속간화합물은 상당히 단단하며 취약한 특징을 가지고 있으며, 소성가공 대상으로서는 취급하기가 아주 어려운 재료 중의 하나이다. 그러나, 지금까지 금속간화합물의 기계적 성질에 관한 연구가 활발히 진행되어 취성의 원인이 명백히 밝혀진 것과 함께 연성화 기구도 제안되어 새로운 가공법의 확립을 목표로 한 연구도 지속되고 있다. 취약한 금속간화합물의 가공법으로서는 분말야금법, 정밀주조법 등 소성가공법 이외의 가공 프로세스의 연구개발도 앞으로 활발히 진행될 것이라고 예상되지만, 소성가공법의 특징인 우수한 생산성, 재질의 균질화·개선을 유효하게 활용할 수 있는 소성가공법의 개발도 더욱 더 중요하게 될 것이라고 생각된다. 본 기술자료에서는, 주로 L1₂형, B2형 및 DO₃형 금속간화합물의 가공에 관련된 연구보고를 소개하고, 금속간화합물의 가공에 있어서 재료학적인 여러 인자들의 제어가 얼마나 중요한가에 대하여 설명하고자 한다.

2. L1₂형 구조를 갖는 금속간화합물

L1₂형 구조의 금속간화합물 중에서 Ni₃Fe는 대형 잉고트 상태에서도 단조 압연 등 각종 소성가공이 가능한 규칙합금 중의 하나이다. 일반적으로 소성가

공은 용이하지만, 가끔 단조 중에 균열이 발생한다. 특히, 자기특성을 개선하기 위하여 첨가원소를 첨가시킨 합금에서 이와 같이 단조 중에 균열이 발생하기 쉽다. Ni₃Fe의 이와 같은 파괴기구를 명백하게 하는 것은 L1₂형 합금의 파괴기동을 이해하는 것이 대단히 중요하다. Ni₃Fe는 516°C에서 규칙-불규칙 변태온도가 존재하기 때문에, 열처리에 의해서 규칙도를 크게 변화시키는 것이 가능하다. 또, 재결정 집합조직으로서 입방체 방위가 발달하기 때문에 가공열처리에 의해서 집합조직을 크게 변화시키는 것도 가능하다. 이러한 이유로부터 L1₂형 합금의 파괴에 미치는 규칙도 및 입계구조의 영향을 체계적으로 설명하는 것이 가능하다[1].

그림 1에 우선방위에 전혀 존재하지 않는, 즉, random한 다결정 Ni₃Fe(입경 30 μm)의 응력-변형 곡선[1]을 나타내었다. 규칙화된 시료는 항복응력이 높고, 연신율이 작으며, 국부수축 없이 파괴되는 것에 비하여, 불규칙화된 시료에서는 항복응력이 낮고, 높은 연신율을 나타낸 후, 국부수축에 의하여 파괴되는 것을 알 수 있다. 전자의 파단면은 전면 입계 파괴면의 형상을 나타내며, 후자의 경우는 전면이 입내 dimple 형상을 나타낸다.

그림 2는 재결정 전의 압연율을 85%로 하여 입방체 방위를 조금 발달시켰을 때의 응력-변형곡선[1]을 나타낸 그래프이다. 인장축은 압연방향(Rolling Direction:RD)과 RD로부터 22.5°, 45° 경사진 방향을 갖는다. 그림 1에 비하여 규칙화된 시료에서는 연신율의 증가가 큰 것을 알 수 있다. 또, 압연율을

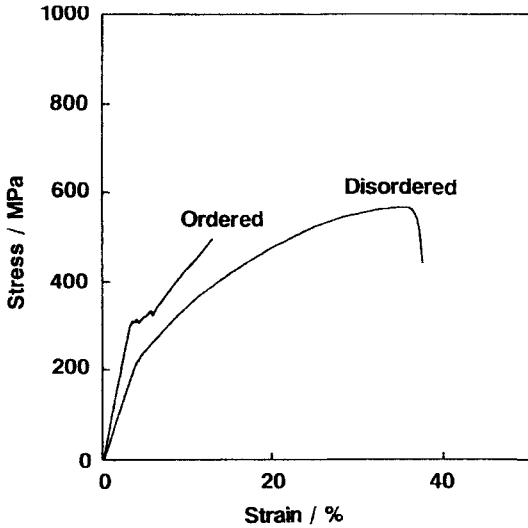


그림 1. Ni₃Fe 다결정의 응력-변형률 곡선.

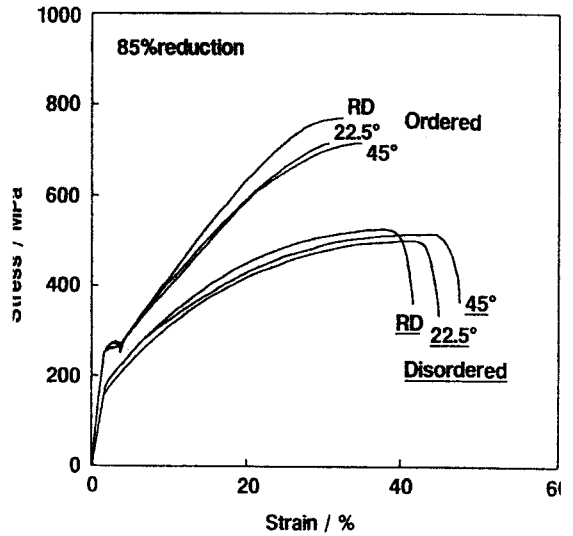


그림 2. Ni₃Fe 다결정 (재결정전의 압연율 85%)의 응력-변형률 곡선.

97%로 하면 입방체 방위가 재결정 집합조직으로서 발달하여 전체적으로 연신율이 증가하게 된다. 규칙화된 시료의 입방체 방위의 발달과 응력-변형곡선[1]의 관계를 나타낸 것이 그림 3이다. 그림 3으로부터 입방체 방위가 발달하면 연신율이 증가하며, 국부수축 현상이 나타나게 되는 것을 알 수 있다. 파단면을 관찰한 결과, 입계파괴의 면적율은 random한 시료에서 100%이며, 압연율이 85, 90, 93%로 증가하는 것에 따라 면적율은 85, 60, 5%로 감소하며,

97%에서는 1% 이하로 된다. 97% 압연하여 입방체 방위가 현저하게 발달된 시료에서 관찰한 입계파괴의 형상을 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)는 파단면에 나타난 입계 균열이며, 그림 4(b)는 시료표면에 나타난 입계 균열이다. 그림 4(b)에서 주목해야 할 것은 중앙에 위치한 결정립의 슬립선의 방향이 주위의 결정립과는 다르다는 것이다. 주위의 결정립이 모두 입방체 방위에 가까운 것은 슬립선의 방향으로부터 확인할 수 있기 때문에, 중앙에 위치한 결정립은 입방

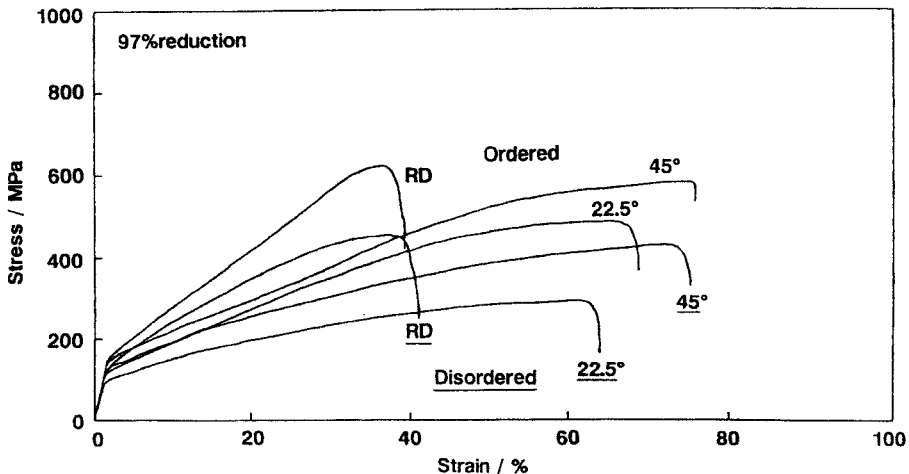


그림 3. Ni₃Fe 다결정 (재결정전의 압연율 97%)의 응력-변형률 곡선.

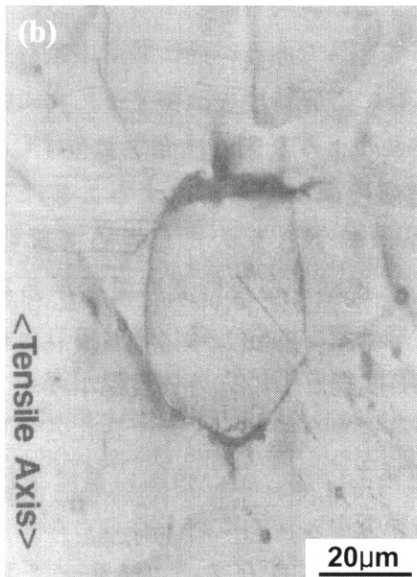
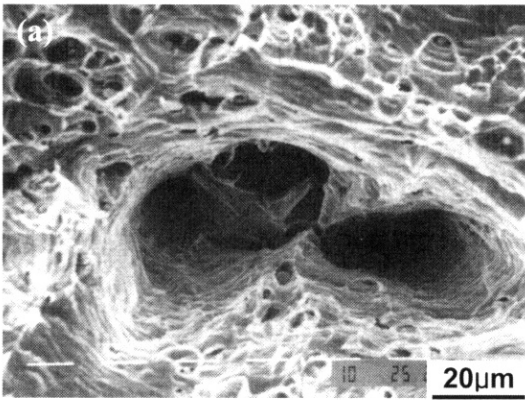


그림 4. (a) 연성파면에 나타난 입계 facet, (b) 시료표면에 나타난 입계 균열.

체 방위로부터 크게 벗어나 있는 것을 알 수 있다. 따라서 입계 균열은 고각도 입계에서 발생한 것이라고 생각할 수 있다.

그림 5는 항복응력과 재결정 전의 압연율과의 관계[1]를 나타낸 그래프이다. 항복응력은 전반적으로 규칙화 된 시료에서 높은 값을 나타내지만, 압연율이 증가하는 것과 함께, 즉, 입방체 방위가 발달하는 것과 함께 저하하는 것을 알 수 있다. 이것은 입방체 방위가 발달하는 것에 따라 저각도 입계의 수가 증가하며, 이와 같은 입계에서는 전위가 쉽게 관통할 수 있다는 것을 시사하고 있다. 한편, 고각도 입계에서는 전위의 축적이 일어나기 쉬우며, 그 결과, 입계

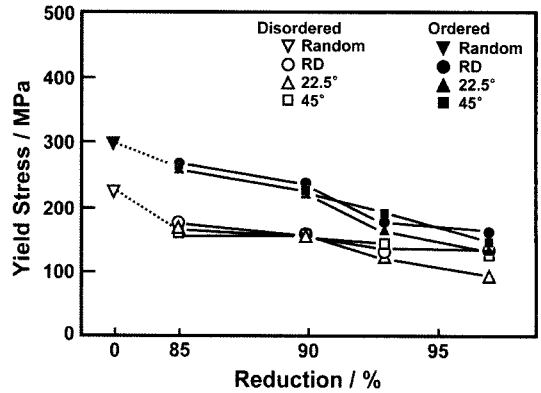


그림 5. 항복응력에 미치는 재결정 전의 압연율의 영향.

표 1. L1₂ 합금에서 가능한 입계전위 반응수

	Absorption		Transmission	
	$\Sigma = 3 N$	$\Sigma \neq 3 N$	$\Sigma = 3 N$	$\Sigma \neq 3 N$
Disordered (fcc)	12	6	288	216
Ordered (pc)	3	0	72	72
	[Possible 30]		[Possible 1800]	

파괴가 발생한다. 이러한 경향은 규칙도가 높으면 높을수록 현저하게 나타나게 되는데, King등에 의하여 제안된 입계파괴 모델[2]은 이와 같은 실험결과에 대하여 모순 없이 설명하고 있다. King등에 의하면 입내전위는 입계전위와 반응을 일으키는 것에 의하여 입계에 흡수되기도 하며, 입계를 관통하기도 하기 때문에 반응이 일어나기 어려운 만큼 입계부근에 축적하는 전위의 수는 증가하게 되며, 그 결과 발생하는 커다란 응력집중이 입계파괴를 초래하게 되는 것이라고 설명하고 있다.

표 1에 나타낸 것과 같이, 가능한 입계에서의 전위반응 수는 규칙화 되는 것에 의하여 현저하게 감소한다. 입계전위의 도입으로부터 입계 부근의 규칙구조를 흐트러트리는 전위반응은 일어나지 않는다는 것이 기본적인 생각이다. 표 1에서 특히 흥미로운 것은 $\Sigma = 3 N$ 의 대응입계에서는 $\Sigma \neq 3 N$ 의 입계보다 전위반응이 일어나기 쉽다는 것이다. Hanada et al.[3]은 Ni₃Al 다결정의 입계파괴거동을 대응입계에 착안하여 조사한 결과, 저각도 입계와 $\Sigma 3$ 대응입계는 다른 입계에 비하여 파괴하기 어렵다는 사실을

명백하게 하였으며, 이 결과는 앞서 서술한 King 등의 모델로 설명할 수 있다. 또, 이 모델이 Ni₃Al에도 적용 가능하다면, Ni₃Al의 입계를 $\Sigma = 3$ N이 될 수 있도록 제어하는 것에 의하여 연성화가 이루어질 수 있게 되지만, 이와 같은 입계 설계기술은 확립되어 있지 않다.

잘 알려져 있는 것과 같이, Ni₃Al은 온도의 상승과 함께 강도가 증가하는 즉, 강도의 역온도의존성을 나타낸다. 이러한 현상은 소성변형에서 열적으로 활성화된 slip 전위의 부동태화에 의한 가공경화의 결과로서 일어나는 현상이다[4]. Ni₃Al은 첨가원소와 함께 고용화 되어 Ni-base 초내열합금에도 50 vol% 이상을 포함하여 주요한 석출강화상(γ' 상)으로서 실용화되어 있다. L1₂형 구조에서 볼 수 있는 강도의 역온도의존성을 나타내는 금속간화합물에는, 이 외에도 Ni₃Si, Ni₃Ge, Ni₃Ga, Co₃Ti, Zr₃Al 등이 있다[5]. Ni₃Al의 연성화는 입계 결합력을 증가시키는 B의 첨가에 의해 실현 가능하지만, B를 첨가한 Ni₃Al을 일반적인 용해주조법으로 대형 잉고트를 만들면 소성가공은 상당히 어렵게 된다. 그 이유는, 조대한 덴드라이트가 성장하기 쉬워지며, 그 때문에 Al, B의 편석 발생이 원인이라고 생각할 수 있다. 따라서, 대형 잉고트에서도 쉽게 소성가공을 할 수 있는, 가공성을 열화시키는 편석이 일어나기 어려운 Ni₃Al계 합금의 개발이 이루어져야 한다고 생각한다.

그림 6에 결정입도를 제어한 Ni-24mol%Al-0.05 mass%B 합금의 변형응력과 온도와의 관계[6]를 나타내었다. 어떠한 경우에도 온도의 상승과 함께 강도가 상승하는 것을 알 수 있다. 변형응력은 최고응력에 도달하는 온도(약 900 K)에서는 결정입경에 의존하지 않는다. 결정입도의 미세화에 따른 강도의 상승은 저온에서는 현저하게 나타나지만, 최고응력에서는 입경의 영향이 작아진다. 0.2% 변형응력과 결정입경의 관계는 Hall-Petch의 관계를 만족시킨다. 그림 6중에 ●로 나타낸 것은 Hall-Petch의 관계식에서 $d = 0$ 즉, σ_0 에 상당한다. 각종 L1₂구조의 금속간화합물에서 조사된 k_y 의 값은 상온에서는 0.5~1.3 이고, Ni₃Al은 0.73으로 이 범위 내에 있다[6].

금속간화합물의 변형응력은 화학양론조성으로부터 벗어나는 정도에 영향을 받는다. 화학양론조성으로부터

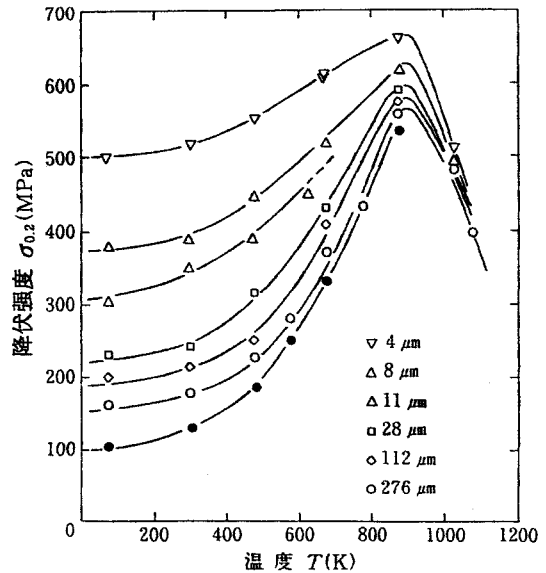


그림 6. Ni-24mol%Al-0.05mass%B 다결정의 변형응력과 시험온도와의 관계.

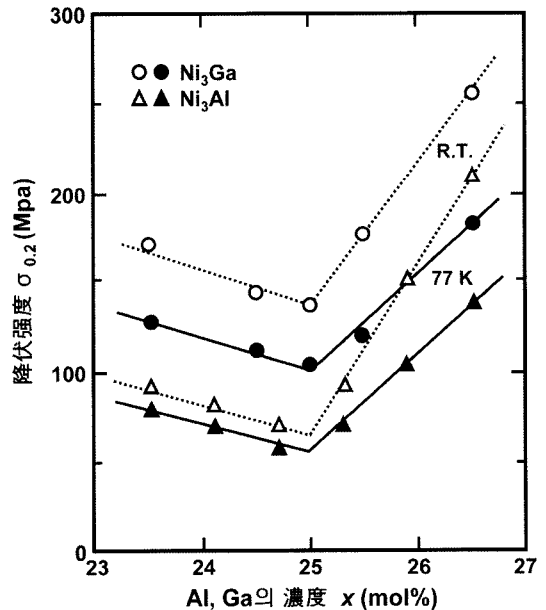


그림 7. Ni₃Al, Ni₃Ga 다결정의 변형응력에 미치는 Al, Ga 조성변화의 영향.

터 벗어난 경우, 화학적인 결합력에 의해서 과승원자가 치환되거나, 혹은 공공을 형성하는 것에 따라 결정의 변형이 크게 다르게 된다. 일반적으로, 과승원자가 공공을 형성하든지 치환된 경우에는, 완전한 규

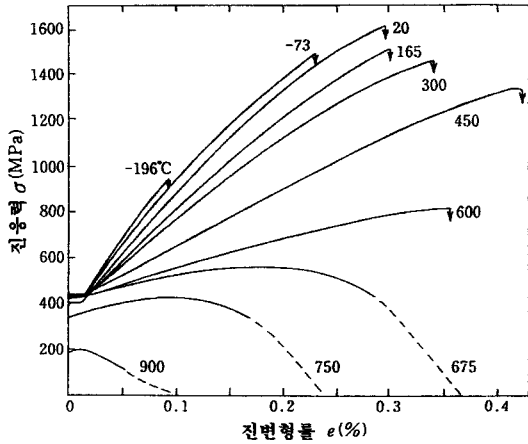


그림 8. Zr_3Al 다결정의 인장시험에 의한 진응력-변형곡선.

최구조의 결정보다도 큰 변형장을 갖기 때문에 높은 항복응력을 나타낸다.

그림 7에 Ni_3Al 및 Ni_3Ga 다결정의 변형응력에 미치는 Al 및 Ga의 조성의존성을 나타내었다[7]. 변형응력은 화학양론조성에서 최소치를 나타내었으며, 그 조성에서 벗어나게 되면 증가하는 것을 알 수 있다. 또, 용질원자(Al,Ga)가 과승인 경우, 변형응력의 증가가 현저한 것을 알 수 있다. 즉, 결정중의 Ni-site에 공공을 형성하였다고 생각할 수 있다. 화학양론조성으로부터 벗어나는 정도에 따라 변형응력이 증가하는 경향은, $L1_2$ 형 구조 이외에 $B2$ 형이나 $L1_0$ 형 구조 등 다수의 금속간화합물에서 나타나고 있다.

그림 8은 Zr_3Al 에 8.6vol% α -Zr을 포함하고, 결정입경이 약 $5 \mu m$ 인 다결정재를 변형속도 $2.7 \times 10^{-4} s^{-1}$ 의 조건으로 인장시험에 의한 진응력-진변형률의 관계를 나타낸 그래프[8]이다. 870 K 이하에서의 항복응력은 약 420 MPa로 온도에 의존하지 않는 것을 알 수 있다. 77 K에서도 10% 이상의 연신율을 나타내며, 실온에서의 항복응력은 Hall-Petch의 관계를 만족시킨다. 또, Ni_3Al 은 복합재료의 matrix로서도 주목되고 있지만, 해결 과제는 matrix와 강화된 상과의 계면반응을 제어할 수 있는 강화상의 표면처리와 첨가원소에 의한 matrix의 개선이다. 이와 같은 경우의 첨가원소로서도 당연히 Ni_3Al 을 연성화시킬 수 있는 물질이 바람직하다. 이와 같은 관점으로부터 첨가원소에 의한 Ni_3Al 의 연성화가 체계적으로 조사되어 보고 되어 있다[4].

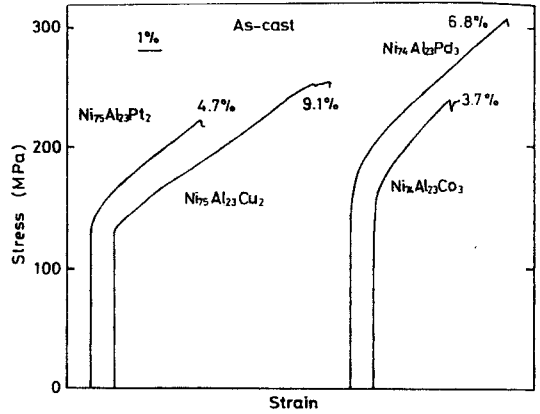


그림 9. 제3원소를 첨가한 Ni-rich Ni_3Al 계 주조시료의 응력-변형곡선.

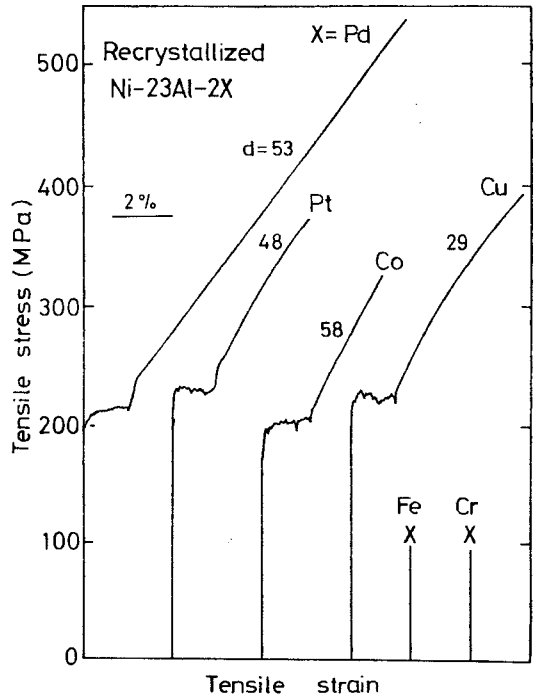


그림 10. Ni-23Al-2X (X = Pd,Pt,Co,Cu,Fe,Cr) 재결정시료의 응력-변형곡선.

그림 9는 Ni-rich Ni_3Al 에 Pd, Pt, Co, Cu를 2~3 at% 첨가한, 응고상태 그대로인 시료의 응력-변형곡선이다. 시료는 $L1_2$ 형 구조를 갖는 단상임에도 불구하고 3~9%의 소성변형을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 지금까지 Ni_3Al 의 제3원소 첨가에 의한 연성화에 관한 연구는 제3원소가 우선적으로 Ni 또

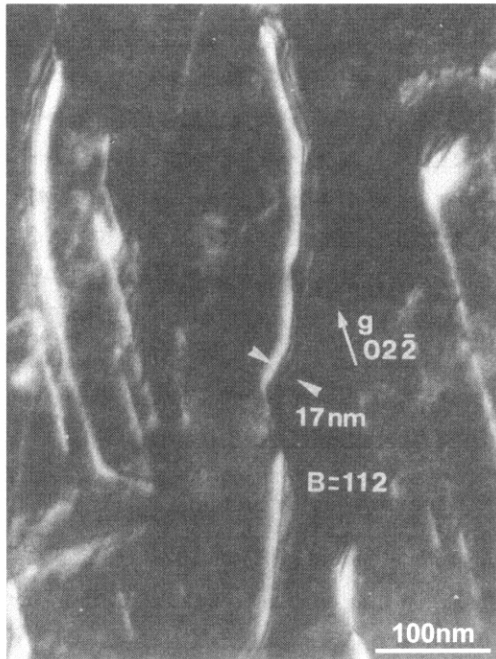


그림 11. Ni-23Al-2Pd의 규칙격자 전위.

는 Al의 어느 쪽 site로 치환할까에 집중되어 연구되었다. 예를 들어, Co, Cu는 Ni로 치환하기 때문에 $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}$, $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$ 의 형태로 되며, 연성화에 기여하지 않는 첨가원소로 분류되었다. 그러나, Co, Cu 중 어느 원소를 첨가하여도 γ' 상의 고용영역은 넓은 조성 폭을 가지고 있기 때문에, 첨가원소의 효과를 Ni-23Al-2X의 조성과 비교할 수 있다.

그림 10은 Ni-23Al-2X 합금을 압연 후, 재결정시킨 시료의 응력-변형곡선이다. Fe, Cr에 대해서는 재결정을 시켜도 전혀 소성변형 현상이 나타나지 않지만, 그 이외의 시료는 5~10%의 연신율을 나타낸다. 이와 같은 Ni-23Al-2X 합금의 연성화는 규칙격자전위가 부분전위로 분해하는 것과 관련이 있다고 생각된다.

그림 11은 Ni-23Al-2Pd 합금에 압연에 의해 전위를 도입시켜 그 조직을 weak-beam법으로 관찰한 조직사진이다. 규칙격자전위는 규칙격자 부분전위로 분해되어 있으며, 그 간격은 약 18 nm이며, 보고되어 있는 Ni-25Al의 수 nm[9]에 비하여 상당히 크다. 이것은 Pd 첨가에 의해 규칙화 에너지가 저하한 것을 의미한다.

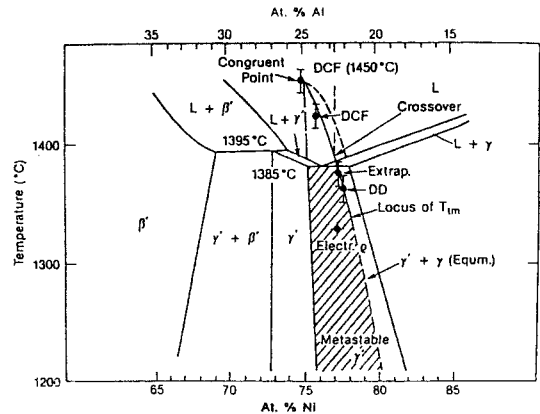


그림 12. Ni₃Al의 규칙-불규칙 변태온도에 미치는 조성의 영향.

Ni₃Al의 규칙-불규칙 변태온도는 Ni-25Al로부터 Al-poor측으로 조성이 이동하게 되면 저하한다(그림 12)[10].

이 규칙화 에너지의 저하에 대하여, 액체급냉한 Ni-23Al에서는 APD(Anti-Phase Domain)조직을 관찰할 수 있다(그림 13(a)). Pd를 첨가하면 이러한 경향은 더욱 더 현저하게 나타난다(그림 13(b)). Cu, Co에 대해서도 APD size는 Pd와 같이 작다. 이것에 반하여, Ni-23Al을 연성화 시킬 수 없었던 Fe, Mn, Cr에서 관찰된 APD size는 Pd, Cu, Co에 비하여 상당히 크다. 한편, X = Ti, V, Si의 Ni-23Al-2X 합금은 상당히 취약하여 압연가공을 전혀 할 수 없다. 이것에 대하여 액체급냉한 리본에서 APD는 전혀 관찰되지 않는다. 이와 같은 합금원소에 의한 APD 조직의 변화는 Jia 등[11]에 의해 제안된 Ni-Al-X 3원계의 γ 상과 γ' 상과의 열역학적 안정성으로부터 설명할 수 있다.

그림 14는 γ/γ' 상간의 분배계수와 Ni-X, Al-X 상호작용 parameter의 관계를 나타낸 그래프[11]이다. γ' 형성 원소의 첨가는 APD의 미세화와 연성화를 가능하게 하는 것에 반하여, γ 형성 원소의 첨가는 APD의 조대화 및 취성화를 초래하는 것을 알 수 있다. 규칙화 에너지의 저하에 따르는 연성화 기구에 대해서 직접적인 증거는 확보되어 있지 않지만, 입계구조의 변화[12], 입계에서 응력집중의 저감[2]이 밀접하게 관여하고 있다고 추측된다.

본 기술자료에서 소개한 Ni₃Al계 합금의 대형 잉곳에서 소성가공성의 평가나 복합재료의 matrix로서

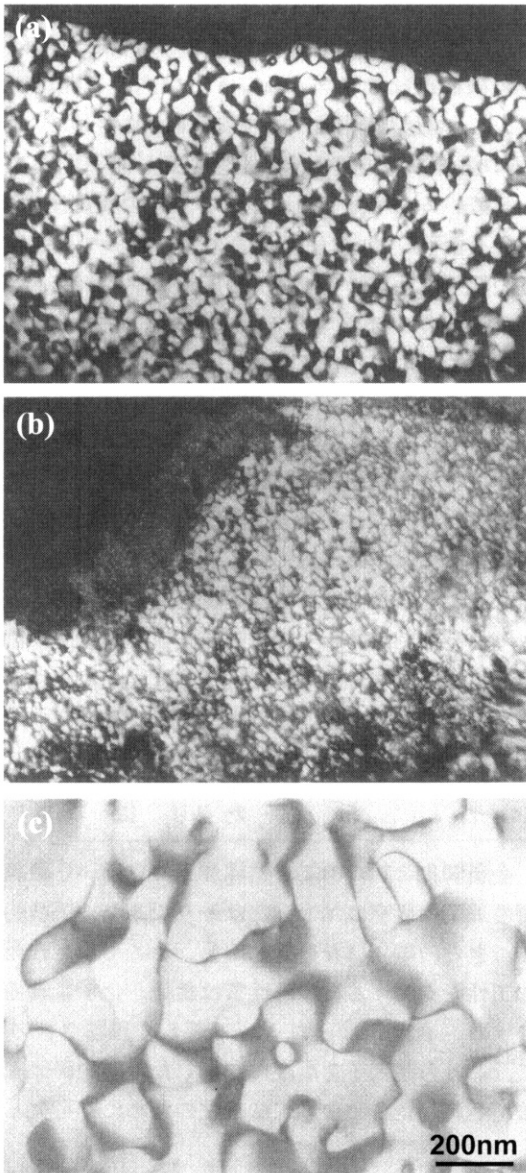


그림 13. L1₂ 합금의 APD조직. (a) Ni-23Al, (b) Ni-23Al-2Pd, (c) Ni-23Al-2Mn.

의 적합성 등은 전혀 조사되어 있지 않지만, Ni₃Al계 합금의 합금설계의 자유도가 증가한 것으로 가공에 대한 연구가 지속적으로 연구되고 있다고 생각된다.

3. B2형 구조를 갖는 금속간화합물

NiAl은 화학양론조성을 중심으로 조성 폭을 가지며,

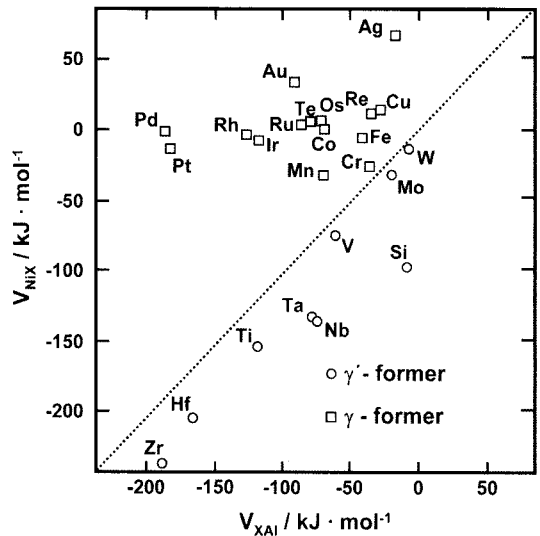


그림 14. γ/γ' 상간의 분배계수와 Ni-X, Al-X 상호작용 parameter의 관계.

화학양론조성에서 최고용점(1638°C)을 갖는 B2형 금속간화합물로서 최고용점까지 B2형 결정구조를 가지며, 고온구조재료용 단결정합금 또는 복합재료의 matrix로써 주목되고 있지만, 실온 부근에서는 상당히 취약한 단점이 있는 금속간화합물이다. 단결정은 압축에 의한 소성변형이 가능하며 <001> 방위에 비하여 <001> 이외의 방위가 높은 연성을 나타내며, 방위에 따라서 50% 이상의 소성변형 거동을 나타낸다[13]. 그러나, 인장변형에 있어서는 거의 소성변형 거동을 나타내지 않는다[14]. 활동슬립계는, 실온에서는 {100}<001>, {110}<001>이며, von Mises의 조건을 만족하지 않는다. 즉, <001> 방위로 압축한 경우만이 <111> 슬립이 활동하지만, 이 때의 임계분해전단응력은 다른 계에 비하여 현저하게 높다. 이와 같은 결과는 Ni₃Al의 변형특성, 즉, 단결정인 Ni₃Al은 커다란 인장파단 연신율을 나타내며, 활동슬립계는 {111}<110>으로 von Mises의 조건을 만족하는 것과 같이 대조적이며, NiAl 다결정의 실온에서의 연성개선은 기대할 수 없지만, Rozner 과 Wasillewski et al.[15] 및 Hahn 과 Vedula et al.[16]은 화학양론조성의 미세 결정립을 형성시켜 약 2%의 소성변형이 가능하다는 것을 보고하였다. 특히, George 등[17]에 의하여 이 결과는 재확인 되었다. 미세 결정립을 갖는 NiAl의 연성은 온

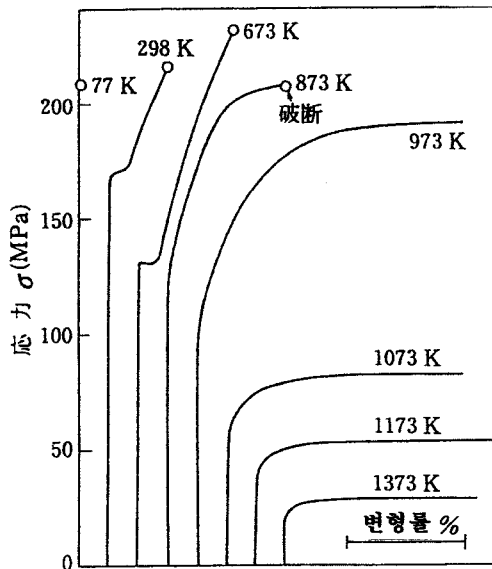


그림 15. NiAl 다결정의 인장시험에 의한 공칭응력-변형곡선.

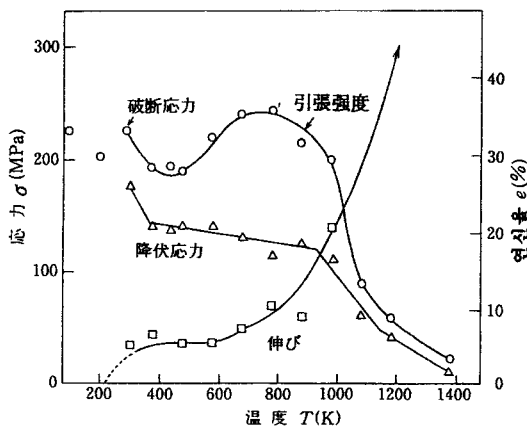


그림 16. NiAl 다결정의 응력 및 파단연신과 시험온도와의 관계.

도상승과 함께 증가하며, 10 μm 이하로 되면 400°C에서 40% 이상의 연신율을 나타낸다는 사실이 Schulson과 Barker 등[18]에 의하여 보고 되었다. 미세 결정립을 갖는 NiAl의 연성화 원인에 대해서는, 변형조직 및 우선적 집합조직의 형성, <111> 슬립의 활동, 전위발생원으로서 입계면적의 증가를 생각할 수 있지만, 확실한 증거는 아직 얻지 못하고 있는 실정이다. 또, NiAl의 표면에 산화막을 coating처리하는 것으로 변형응력이 저하하여 연성화를 실현할 수 있다는 보고도 있다[19]. 이 연성화는 산화막과

matrix와의 계면의 전위 발생원로부터 탄성 및 소성적 구속을 받는 것에 의하여 전위가 발생하기 쉽게 되는 것이 원인이라고 생각되며, NiAl의 연성화를 실현하기 위한 중요한 사항이라고 생각된다.

NiAl의 입계파괴는 B 첨가에 의하여 제어되며, 입내 벽개파괴 거동이 나타나지만, 소성변형은 일어나지 않는다. 이것은 고용경화에 의하여 항복응력이 상승하기 때문이며, 비화학양론조성의 NiAl에 소성변형 거동이 나타나지 않는 것도 조성이 shift되는 것에 따라 도입된 구조결합에 의해 항복응력이 증가하는 것으로 설명될 수 있다.

그림 15와 그림 16은 NiAl의 용해·주조 후, 열간 압출기공에 의해 제작한 다결정재료에 대한 인장시험 결과를 공칭응력-변형곡선 및 변형응력, 파단연신과 시험온도의 관계를 나타낸 그래프[20]이다. 실온보다 저온에서는 항복 이전에 취성파단이 일어나며, 실온 ~770K의 범위에서 약 1%의 Ruders변형이 일어나는 것을 알 수 있다. 실온 ~0.45 T_m (T_m : 1911 K)에서는 항복응력에 대해서 온도의 영향이 작고, 온도의 상승과 함께 약간 저하하며, 가공경화는 시험온도의 상승과 함께 현저하게 저하한다. 파단연신율은 10% 이하이며, 시료표면상에 흠이 있으면 notch효과가 크게 작용하여 연신율은 저하한다. 0.45 T_m 보다 고온에서는 시험온도의 상승과 함께 항복응력은 현저히 저하하며, 변형응력에 대한 변형속도의 영향이 크게 된다. 한편, 파단연신은 현저히 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 17과 그림 18에 인장시험을 통하여 얻은 파단연신 및 변형응력과 결정입경의 관계를 나타내었다[18]. 시험온도는 673 K이며, 파단연신은 결정입자 크기가 약 20 μm 이상에서는 작고, 입자 크기에 거의 의존하지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 이것보다도 입자 크기가 작은 경우에는 결정립의 미세화와 함께 연성은 현저히 상승하는 것을 알 수 있다.

그림 19와 그림 20에 NiTi 다결정재료의 인장시험결과를 나타내었다[20]. NiTi는 변태온도 약 350 K 이하에서 변형유기마르텐사이트변태를 일으키며, 실온이하에서 파단연신은 액체질소의 온도(77 K)에서도 약 15%를 나타내며, 온도 상승과 함께 증가하여 실온에서는 약 40% 이상에 달하는 반면, 항복응력은 실온의 상승과 함께 저하하는 것을 알 수 있

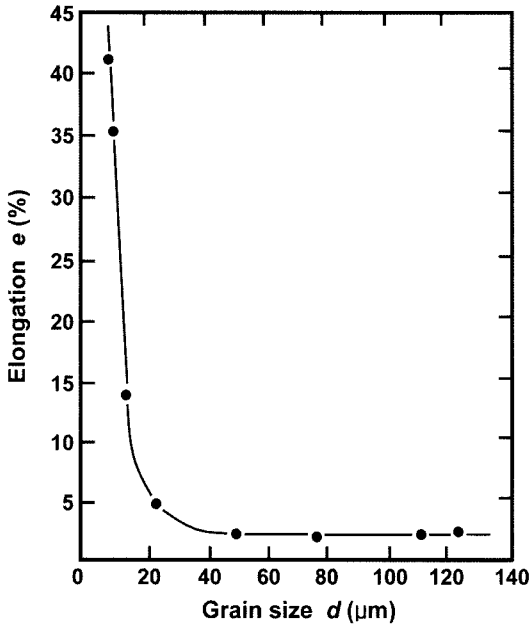


그림 17. NiAl의 673 K에서의 인장파단연신과 결정입경과의 관계.

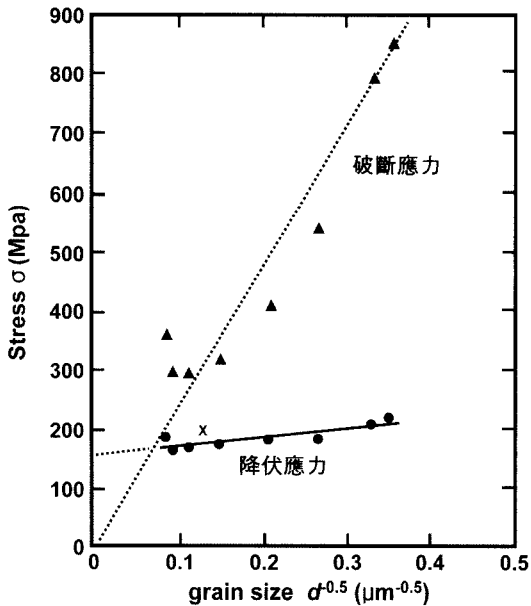


그림 18. NiAl의 673 K에서의 응력과 결정입경과의 관계.

다. 실온~ $0.45T_m$ (T_m : 1513 K)에서 항복응력은 온도의 영향을 거의 받지 않으며, 가공경화는 온도의 상승과 함께 현저하게 저하하는 것을 알 수 있다.

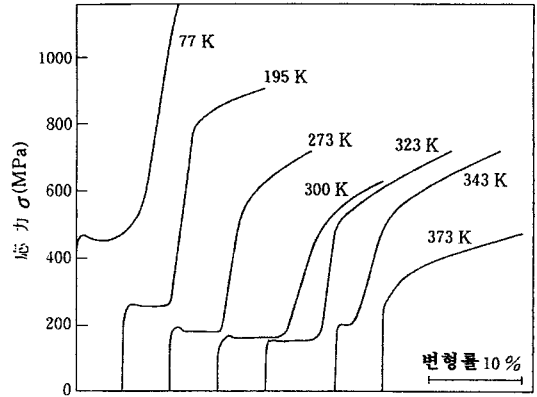


그림 19. NiTi 다결정의 인장에 의한 공칭응력-변형곡선.

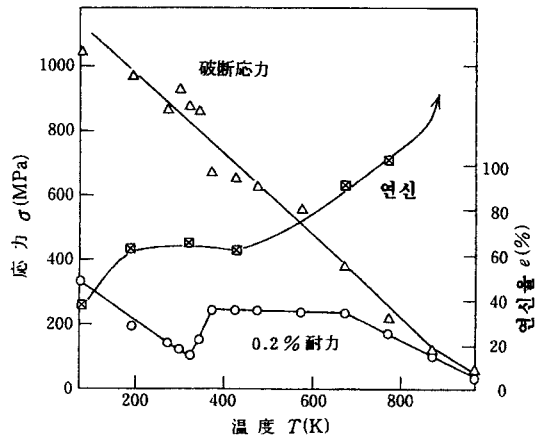


그림 20. NiTi 다결정의 응력 및 파단연신과 시험온도와의 관계.

$0.45T_m$ 보다 고온에서의 항복응력은 온도 상승과 함께 저하하며, 파단연신은 크게 증가한다. 또, 변형응력에 대한 변형속도의 영향이 현저하게 나타나 변형속도의 증가와 함께 변형응력이 증가하게 된다.

NiAl을 고온구조용 재료로서 개발하는 것에 따른 문제점은 실온연성의 개선 이외에 고온강도의 향상을 생각할 수 있다. 잉코트의 압출 등 고온변형이 비교적 쉽게 일어나는 것은 성형가공 측면에서는 유리하지만, 고온구조용 재료로서의 특성적인 측면에서는 바람직하지 못하다. 이것에 대한 대책으로서 고온강도를 향상시켜 실온에서 고용경화가 적은 첨가원소에 의한 합금화와 NiAl을 matrix로 하는 복합재료의 제작이 필요하다고 생각한다.

표 2. 여러 분위기에서 시험한 Fe-36.5at%Al의 실온에서의 인장성질

Test environment (Gas pressure)	Elongation (%)	Yield strength (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)
Air	2.2	360	412
Vacuum ($<1 \times 10^{-4}$ Pa)	5.4	352	501
Ar + 4% H ₂ (110 Pa)	6.1	378	558
Ar + 4% H ₂ (1670 Pa)	5.5	375	533
H ₂ O (67 Pa)	2.4	368	430
Oxygen (67 Pa)	11.3	373	677
Oil*	5.6	356	524

* Specimens were coated with silicone oil and tested in air.

FeAl도 NiAl과 마찬가지로 B2형 결정구조를 가지며, 실온에서 35~50at%Al의 조성범위에서 안정하다. 구성원소의 가격이 저렴하며, 500~600°C까지 고강도가 유지되며, 특히, 내산화성에 우수한 특성을 나타내기 때문에 중고온용 구조재료로서 연구개발이 진행되고 있다. Crimp 등[21]에 의하면, 실온에서 변형시키면 Fe-50at%Al에서는 소성변형 거동을 전혀 나타내지 않지만, Fe-40at%Al에서는 약 2%의 소성변형 거동을 나타낸다고 보고하였다. 어떠한 합금에 있어서도 입계파괴가 지배적이지만, 활동슬립계는 bcc와 같으며, von Mises의 조건을 만족한다. Fe-40at%Al 합금에 연성이 나타나는 것은 항복응력이 Fe-50at%Al 보다 낮은 점, 입계에서의 결합강도가 높은 점, 입계에서의 응력집중이 적은 점 등과 관계가 있다고 생각한다. 입계 결합력은 B 첨가에 의해 상승하는 것이 Ni₃Al, NiAl이라고 알려져 있지만, FeAl도 같은 효과가 있다는 것이 확인되었다[21, 22]. B 첨가에 의한 연성개선은 Fe-40at%Al 합금에서만 관찰되었지만, 이 시료에서는 입내파괴 거동이 나타나는 점으로부터, B은 입계에 편석하여 입계강도를 상승시킨다고 생각할 수 있다. Liu 등[23]는 FeAl의 기계적 성질에는 현저한 환경효과가 나타난다는 점을 제안하였다.

표 2는 여러 가지 환경 하에서 인장시험을 한 결과를 정리한 표로서, 항복응력은 거의 변화하지 않지만, 연신율은 환경에 의해 현저하게 변화하는 것을 알 수 있다. 수증기에 의한 취약화가 현저하며, 산소 중에서 연성이 있는 것은 H₂O의 분압이 아주 낮은 점 및 균열 선단에 보호산화물이 형성되는 것이 원인이라고 생각할 수 있다.

그림 21에 FeAl의 Fe-rich 조성인 Fe-48mol%Al

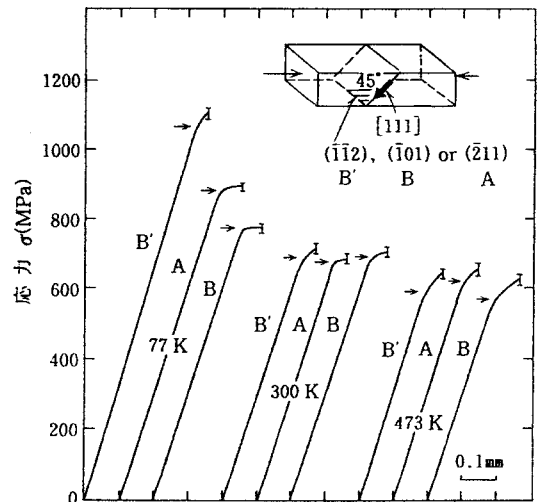


그림 21. FeAl 단결정의 압축에 의한 공칭응력과 변위와의 관계.

단결정의 압축시험 결과를 나타내었다. 77 K에서도 Fe와 마찬가지로 슬립계가 작용하여 1% 이상의 소성변형을 일으킨다[24]. 그러나, FeAl 다결정에서는 상온압축으로도 항복변형이 일어나지 않고, 입계파괴가 일어난다. Fe-rich의 FeAl gas-atomize 분말의 열간 압출재를 사용한 압축시험결과에 의하면, 그림 22에 나타낸 것과 같이 $0.4T_m$ ($T_m: 1583$ K) 이상에서 소성변형을 일으키는 것을 알 수 있다[25].

4. DO₃형 구조를 갖는 금속간화합물

Fe₃Al은 실온에서는 DO₃형 결정구조를 가지며, 약 550°C에 DO₃-B2 변태온도가 존재하며, 고온강도에 우수한 성질을 갖는다. 인장시험에 의하면 파단면은 전면 취약적인 입내벽개파괴 거동을 나타내지만, Fe-

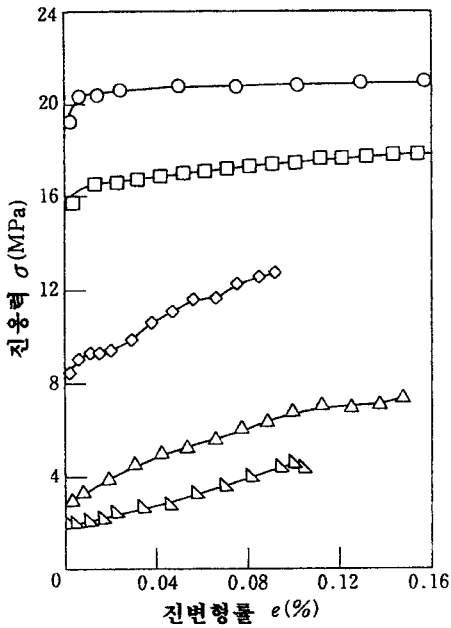


그림 22. FeAl 다결정의 압축에 의한 진응력-변형곡선.

25at%Al(입경 50 μm) 합금에서는 8%, Fe-31at% Al(입경 150 μm) 합금에서는 5.6%의 연신율을 얻을 수 있다[26]. Mckamey 등[27]에 의하면 Cr 첨가에 의해 연신율은 13%까지 개선되었다는 보고가 있다. 이 때의 파단면에서 입계 facet과 입내벽개가 동시에 관찰되었다. DO_3 형 구조를 갖는 금속간화합물에 대한 연성화 기구는 아직 명백히 밝혀지지 않았지만, Cr 첨가에 의해 DO_3 -B2 변태온도가 저하한다는 사실이 알려져 있기 때문에, 실온에서 DO_3 의 규칙도는 Cr 첨가에 의해 저하하였다고 생각할 수 있다. 따라서, 연성화는 규칙도의 저하에 따르는 입계에서의 응력집중도 저하와 벽개강도의 상승에 기인한다고 생각된다. 한편, Fe_3Al 에 Si를 첨가하면 DO_3 -B2 변태온도가 상승하며, 그것과 함께 실온 및 고온에서의 항복응력이 상승한다는 보고가 있다[28]. 이와 같은 $\text{Fe}_3(\text{Al},\text{Si})$ 합금은 실온에서 연성은 나타나지 않지만, 내산화성이 우수하기 때문에 중고온용 구조재료로서의 가능성을 가지고 있는 재료이다. $\text{Fe}_3(\text{Al},\text{Si})$ 는 Sendust라고 불리며, 고투자율·내마모성이 우수하며, 고급 자기헤드재료로서 실용화되어 있다. 이 합금은 명칭의 유래와 같이, 다결정 합금은 상온에서 매우 취약하며, 가공하기 어려운 재료이다.

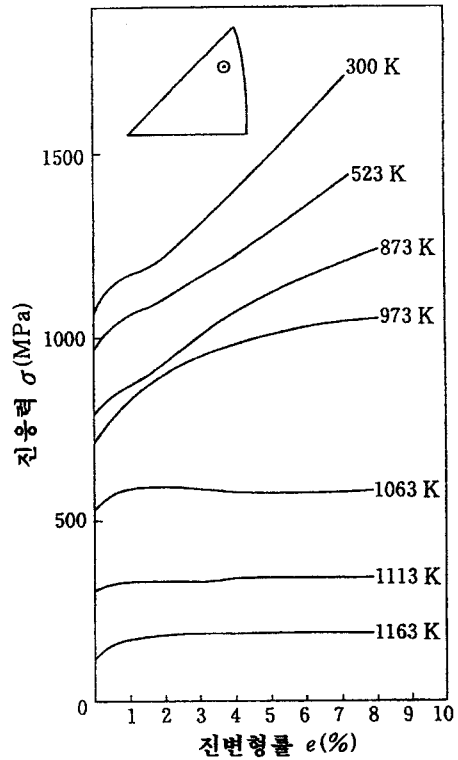


그림 23. Sendust 단결정의 압축에 의한 진응력-변형곡선.

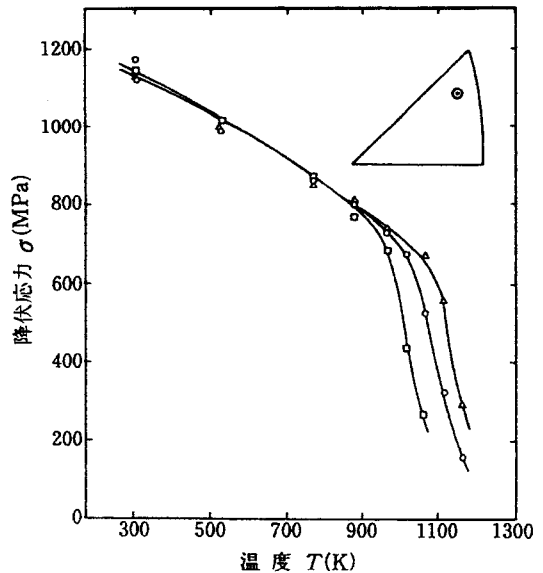


그림 24. Sendust 단결정의 항복응력의 시험온도에 의한 변화.

그림 23과 그림 24에 $\text{Fe}_3(\text{Al},\text{Si})$ 단결정 합금의 압축시험결과를 나타내었다[29]. 상온부근의 응력-변

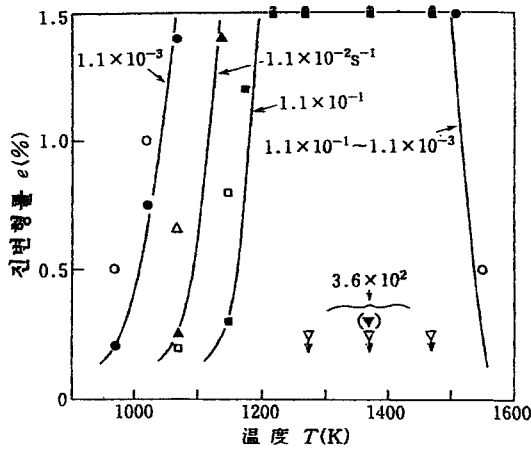


그림 25. Sendust 다결정의 변태능에 미치는 시험온도와 변형속도의 영향.

형곡선에는 소성변형 개시 후 (1) 직선적인 가공경화, (2) 방물선 경화, 계속해서 (3) 직선적인 가공경화가 일어나는 것을 알 수 있다. (1), (3)의 변형은 열적 활성화 기구에 의한 규칙적자 전위를 생성하고 전위의 운동에 관련하며, (2)의 변형은 단일전위를 생성 및 운동에 의한 것이며, 상온에서는 약 10%의 소성 변형이 가능하다. 항복응력이 급격히 저하하여 가공 경화가 소실되는 온도는 변형속도가 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 에서는 1063 K이며, 변형속도를 증가시키면 고온 측으로 이동하는 것을 알 수 있다.

그림 25에 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})$ 의 용해·주조제에 대하여 압축시험에 의한 변형능과 온도와의 관계를 나타내었다. 그래프로부터 알 수 있듯이 변형속도가 $1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이고, 진변형률이 1.0 이상으로 소성변형이 가능한 온도는 약 1050 K이다[30]. 이것은 단결정의 예와 거의 일치하고 있으며, 또, 다결정에서도 비슷한 변태능을 나타내는 온도는 변형속도의 증가와 함께 고온 측으로 이동하는 것을 알 수 있다. 약 1500 K 이상에서는 국부적인 용융이 발생하여 변태능은 저하하며, 변형속도가 약 360 s^{-1} 로는 어떠한 온도에서도 변형능은 좋지 않아 저온에서는 취성파괴하며, 고온에서는 입계분리에 의해 파손된다.

$\text{Fe}_3(\text{Al}_{0.35}\text{Si}_{0.65})$ 부근의 조성을 갖는 DO_3 형 합금은 연자성 재료로서 널리 사용되고 있지만, 실온에서는 상당히 취약한 성질을 가지고 있다. 그러나, 고온에서 변형속도를 적절하게 제어하는 것에 의하여 초기

결정입계로부터 동적 재결정립이 발생하여, 입계에서의 응력집중이 완화되기 때문에 연성적으로 커다란 소성변형 거동을 나타낼 가능성이 있으며[31], 단조, 압연 등이 행하여지고 있다.

5. 결 론

금속간화합물의 가공을 소성가공의 입장에서 설명하였다. 소성가공의 연구는 그 역사가 길지 않아 체계적으로 논의할 단계는 아니라고 생각되지만, 본 기술자료에서 설명한 것과 같이 가공성을 지배하는 기계적 성질은 조직, 화학양론조성으로부터의 벗어남, 합금화 등에 의하여 현저하게 영향을 받는다고 생각한다. 따라서, 이러한 모든 인자들을 고도의 기술로 제어한 기초적 연구 성과의 축적이 금속간화합물의 가공법 확립을 위해서 절대적으로 필요하다고 생각한다.

참고문헌

1. H. Sakurai, H. Makita, S. Hanada and O. Izumi : Recrystallization '90, (1990) 387.
2. A. H. King and M. H. Yoo : Scripta Metall., **21** (1987) 1115.
3. S. Hanada, T. Ogura, S. Watanabe, O. Izumi and T. Masumoto : Acta Metall., **34** (1986) 13.
4. 千葉 晶彦, 花田 修治, 渡邊 貞夫 : 日本金屬學會 講演概要集 (1990, 4月) 403.
5. N. S. Stoloff : Inter. Metals. Revi., **29** (1984) 123.
6. 大矢義博, 三島直直, 山田圭介, 鈴木朝夫 : 鐵と鋼, **70**, (1984) 1870.
7. O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki : Metall. Trans., **12A** (1981) 1647.
8. E. M. Schulson and J. A. Roy, Acta Metall., **26** (1978) 15.
9. P. Veysiere : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS, **133** (1989) 175.
10. R. W. Cahn, P. A. Siemers, J. E. Geiger and P. Bardhan : Acta Metall., **35** (1987) 2737.
11. C. C. Jia : 東北大學校 博士學位 論文 (1990).
12. G. T. Ackland and V. Vitek : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS, **133** (1989) 105.
13. A. Ball and R. E. Smallman : Acta Metall., **14** (1966) 1349.
14. R. Darolia, D. F. Lahrman, R. D. Field and A. J. Freeman : High Temperature Ordered Intermetallic

- Alloys III, MRS, **133** (1989) 133.
15. A. G. Rozner and R. Wasilewski : J. Inst. Metals, **94** (1966) 169.
 16. K. H. Hahn and K. Vedula : Scripta Metall., **23** (1989) 7.
 17. E. P. George and C. T. Liu : J. Mater Res. **45** (1991) 1121.
 18. E. M. Schulson and D. R. Barker : Scripta Metall., **17** (1983) 519.
 19. R. D. Noebe, R. R. Bowman, J. T. Kim, M. Larsen and R. Gibala : Scripta Metall., **32** (1991) 483.
 20. A. G. Rozner and R. J. Wasilewski : J. Inst. Metals, **94** (1966) 169.
 21. M. A. Crimp, K. M. Vedula and D. J. Gaydosh : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, MRS, **81** (1987) 499.
 22. M. A. Crimp, K. M. Vedula : Mater. Sci. Eng., **78** (1986) 193.
 23. C. T. Liu, E. H. Lee and C. G. Mckamey : Scripta Metall., **23** (1987) 875.
 24. T. Yamagata and H. Yoshida : Mater. Sci. Eng., **12** (1973) 95.
 25. J. D. Whittenberger : Mater. Sci. Eng., **77** (1986) 103.
 26. M. G. Mendiratta, S. K. Ehlers, D. K. Chatterjee and H. A. Lipsitt : Metall. Trans., **18A** (1987) 283.
 27. C. G. Mckamey, J. A. Horton and C. T. Liu : Scripta Metall., **22** (1988) 1679.
 28. S. Hanada, S. Watanabe, T. Sano and O. Izumi : Trans Japan Inst. Metals, **12** (1981) 873.
 29. 花田修治, 渡邊貞夫, 佐藤 敬, 和泉 修 : 「日本金屬學會誌」, **45** (1981) 1279.
 30. 信木 稔, 小口 醇, 「日本金屬學會誌」, **45** (1981) 711.
 31. 花田 修治, 佐藤 敬, 渡邊 貞夫 : 日本金屬學會誌 **45** (1981) 1293.