

L1₂형 γ' -Ni₃(Al,Ti) 규칙상 중에 불규칙 γ 상의 석출거동에 관한 연구

韓 昌 錫[†]

호서대학교 국방과학기술학과

A Study on the Precipitation Behavior of Disordered γ Phase in an L1₂ Ordered γ' -Ni₃(Al,Ti) Phase

Chang-Suk HAN[†]

Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University
165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

Abstract Structural studies have been performed on precipitation hardening found in L1₂ ordered γ' -Ni₃(Al,Ti) alloys using transmission electron microscopy. A uniform solid solution of γ' -L1₂ ordered phase supersaturated with Ni can be obtained by solution annealing in a suitable temperature range. The γ' phase hardens appreciably by the fine precipitation of disordered γ . The shape of γ precipitates formed during aging is initially spherical or round-cubic and grow into platelets as aging proceeds. High resolution electron microscopy revealed that the γ precipitates are perfectly coherent with the matrix γ' as long as the γ -precipitates are plates. The loss of coherency initiates by the introduction of dislocations at the γ/γ' interface followed by the step formation at the dislocations. The γ precipitates become globular after the loss of coherency. The strength of γ' -Ni₃(Al,Ti) increases over the temperature range of experiment by the precipitation of fine γ particles. The peak temperature where a maximum strength was obtained shifted to higher temperature.

(Received August 21, 2006; accepted September 7, 2006)

Key words: L1₂ ordered phase, Intermetallic compound, Precipitation hardening

1. 서 론

Ni₃Al을 기본으로 하는 γ' -L1₂형 규칙상은 온도의 상승과 함께 강도가 증가하는 특이한 성질을 나타내는 것이 많기 때문에, 차세대 초내열재료로서 주목되어 강도의 온도 의존성 및 결정방위 의존성, 변형속도 의존성, 인장·압축이방성 등 상세한 연구가 진행되었다[1, 2].

그러나, γ' 단상의 creep강도는 Ni기 초내열합금보다 상당히 낮으며[3], 실온 및 중간온도에서의 강도도 고려하면 모상인 Ni 고용체(γ 상) 안에서의 γ' 상의 체적율은 50~60%가 최적이라는 것은 잘 알려져 있는 사실이다[4]. 즉, γ 상 단상 그 자체로서는 초내열재료의 기능성은 희박하여, 실용화시키기 위해서는 다상화 혹은 복합화에 의한 강화가 필요하다고 생각된다.

그러나, 구조용 재료로서는 다상화에 의한 강화가

기본적인 방법의 하나임에도 불구하고, 금속간화합물의 다상화, 특히, 석출강화에 관한 연구는 활발하지 않다. Sastry와 Ramaswami[5] 및 Ardell과 Pannaik[6]는 각각 L1₂형 규칙구조와 불규칙구조의 Cu₃Au에 내부산화에 의해 Al₂O₃ 혹은 SiO₂를 분산시켜 항복강도 및 가공경화거동에 대하여 조사하였으며, γ' 단상으로부터의 석출에 관해서는 Kear et al.[7]이 γ' -Ni₃(Al,Ta) 합금에, 그리고 Ham et al.[8]이 화학양론조성보다 Ni-rich인 γ' -Ni₃(Al,Ti) 합금에 γ 상이 석출한다고 보고하였다. 그러나, Ni₃(Al,Ta) 합금에 대해서는 조성의 언급이 없으며[7], 또한, Ni₃(Al,Ti) 합금에 대해서는 용체화온도를 높게 하여도 균일한 용체화처리가 불가능하다고 기술되어 있다[8]. Ni₃(Al,Ti)에 대해서는 석출상을 분산시키면 단상의 경우보다 creep 강도는 상승한다고 보고되어 있지만[9], 어떠한 계에 대해서도 석출경화거동에 대해서는 보고되어 있지 않다.

[†]E-mail : hancs@office.hoseo.ac.kr

Table 1. Nominal alloy compositions

Designation	Al		Ti		Ni bal.
	mol%	mass%	mol%	mass%	
Ni18Al-4Ti	18.0	9.24	4.0	3.65	bal.
Ni12Al-9Ti	11.9	5.95	9.1	8.08	bal.

본 연구는 $L1_2$ 형 γ -Ni₃(Al,Ti) 합금에 대해서 조성 과 열처리온도를 제어하여 균일용체화처리와 석출물의 미세분산에 의한 석출경화거동을 명백히 하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금은, 99.9% Ni, 99.99% Al 및 99.7% Ti(arc용해 한 스폰지 형태의 Ti)을 소재로 하였으며, 비소모전극형 Ar-arc 용해로를 사용하여 용해하여 40 g(약 12 mm×10 mm×40 mm)의 잉고트를 용해하였다. Arc 용해시의 중량감소는 0.15% 이하이었기 때문에 용해 시 조성의 변화는 없었다고 판단된다.

또한, 단결정 제작은 진공용해 후, 직경 5.5 mm 길이 150 mm인 봉상의 잉고트를 내경 6 mm의 재용해 알루미늄 도가니(SSA-S)에 넣어 개량 Bridgman법에 의해 제작하였다. 용해는 고주파가열로에 의해 진공($\leq 10^{-3}$ Pa) 중에서 1723 ± 5 K로 가열용해 하여 2.8×10^{-6} m/s의 속도로 시료를 강하시켜 단결정으로 하였다.

Table 1에 본 실험에서 사용한 합금의 조성을 나타내었다. 잉고트로부터 5 mm×5 mm×20 mm의 크기로 자른 시편을 1423 K에서 605 ks(168 h) 용체화처리하여 얼음물에 급랭한 후, 각각의 합금을 973 K~1173 K 사이의 온도에서 등온시효처리를 하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 200 gf, 부하시간 20 sec)를 사용하였다.

항복응력(0.2% 내력) 측정에는 Instron-type 시험기를 사용하여 변형속도 $4.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로 실온에서 약 3% 정도 압축시험을 하였다.

투과전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 10% perchloric + 90% methanol의 전해액을 사용하여

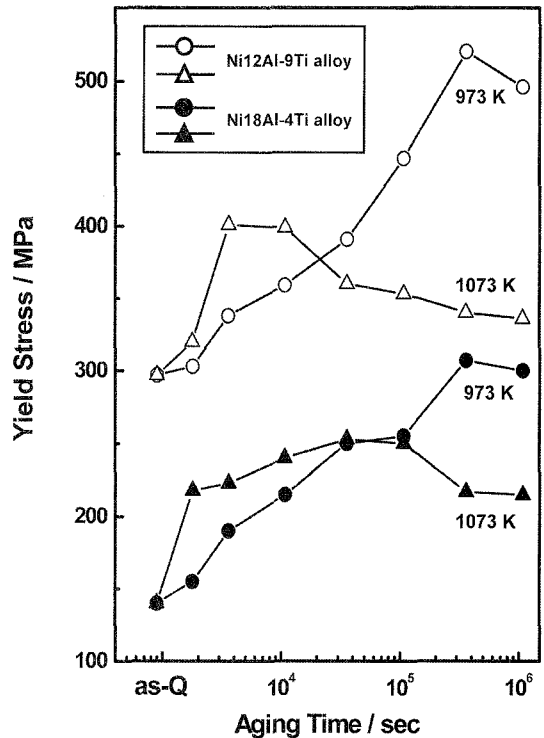


Fig. 1. Yield stress vs. aging time. Specimens were solution treated at 1423 K for 605 ks (168 h) followed by quenching into ice-water and aged at various temperatures indicated.

전압 약 12 V, 전류 약 0.5 A로서 약 300 sec 동안 전해연마 하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-3010이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시효처리에 의한 경도변화

Fig. 1에 Ni18Al-4Ti와 Ni12Al-9Ti합금을 973 K 및 1073 K에서 등온시효처리하여 압축시험에 의한 항복응력의 변화를 나타내었다. 어떠한 합금도 온도 별 시효경화거동은 비슷한 양상을 나타내었으며, 973 K 시효의 경우에는 항복응력이 시효시간과 함께 거의 직선적으로 증가하여 시효처리 시간 360 ks(100 h)에서 최고 강도값을 나타내는 것을 알 수 있다. 한편, 1073 K에서 시효처리를 하면 Ni12Al-9Ti 합금은 3.6 ks(1 h), Ni18Al-4Ti 합금의 경우에는 시효처리 시간 36 ks(10 h)에서 최고 강도값을 나타내며, 그 이후 시효시간과 함께 연화하여 과시효단계

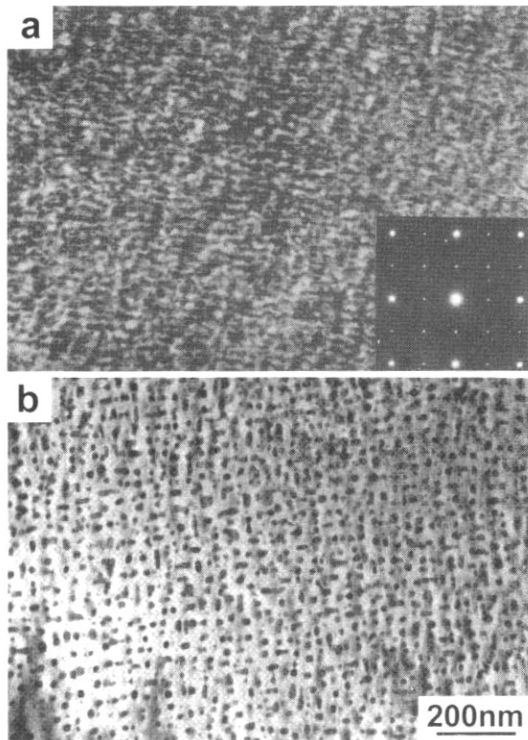


Fig. 2. Transmission electron micrographs of alloy Ni18Al-4Ti aged at 973 K for 108 ks (30 h). (a) bright field image and (b) [100] dark field image. The dark field image can reveal the morphology of the precipitates.

로 되는 것을 알 수 있다.

그래프에는 나타내지 않았지만 1173 K 시효에서의 강도변화는 거의 없었으며, 이 온도에서의 석출량은 다른 시효온도에 비하여 적다는 것을 알 수 있다. 또한, Ni12Al-9Ti 합금의 강도는 Ni18Al-4Ti 합금보다 전반적으로 높은 결과를 나타내었는데, 이것은 석출량의 차이에 의해서 비롯되었다고 생각된다.

3.2 시효조직

Fig. 2에 973 K에서 108 ks(30 h) 시효처리를 한 불완전 시효단계의 Ni18Al-4Ti 합금을 TEM을 이용하여 관찰한 bright field image와 (100) dark field image를 나타내었다. Bright field image에서는 응력장에 의한 콘트라스트가 관찰되었지만, 석출물의 응력장에 의한 콘트라스트는 관찰할 수 없었다. 또, 본 합금계에서는 균일한 고용체상태로부터 석출이 일어나도 전자선 회절패턴(SAED)에는 석출상에 의한 회절점은 나타나지 않는다. 즉, 석출상은 fcc

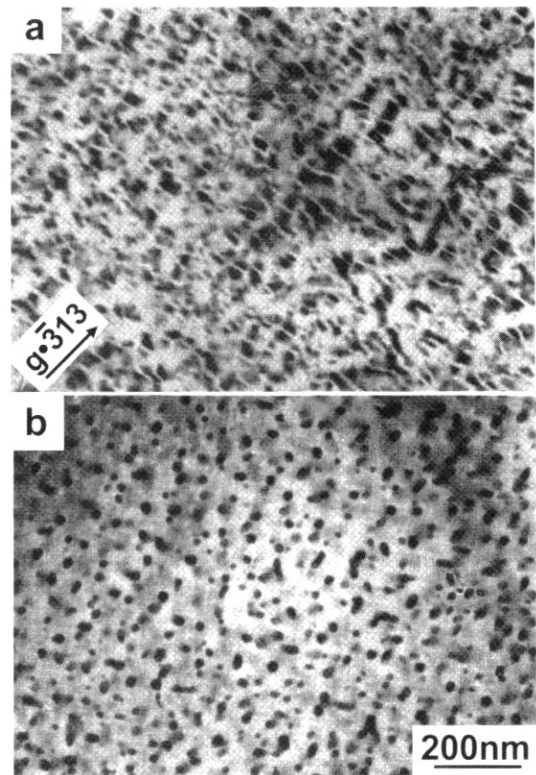


Fig. 3. Transmission electron micrographs of alloy Ni18Al-4Ti aged at 1073 K for 10.8 ks (3 h). (a) bright field image showing the coherency strain field at the particles and (b) [202] dark field image showing spherical or rounded cubic morphology of the particles at the peak aged state.

불규칙구조인 γ 상이고, 모상인 γ -L1₂ 규칙상도 기본적으로는 같은 fcc 구조이기 때문이다. 따라서, 석출상을 관찰할 때에 일반적으로 이용되고 있는 석출상에 의한 회절점을 이용한 dark field image 관찰은 불가능하였다. Fig. 2(b)는 모상의 (100) 회절점에 의한 dark field image이며, (100) 회절점은 석출상으로부터는 형성되지 않기 때문에 모상만이 밝게 관찰되고 석출상은 어둡게 나타난 것이다.

Ham et al.[8]은 γ 상의 석출은 {100}면상에 판상으로 석출한다고 보고하였다. Fig. 2에서 석출상은 {100}면에 평행하게 성장하는 경향을 나타내고는 있지만, 시효 초기단계에서는 오히려 구상에 가까운 입방형 혹은 장방형인 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 1073 K에서 10.8 ks(3 h) 시효처리를 한 Ni18Al-4Ti 합금의 최대강도를 나타내는 시효단

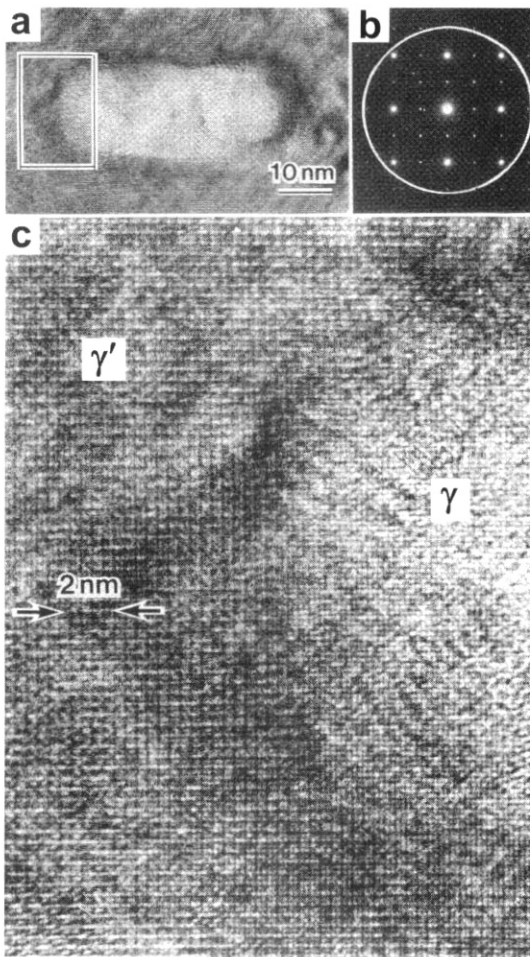


Fig. 4. High resolution image of a γ precipitates showing perfect coherency between the $L1_2$ ordered matrix and the disordered γ precipitate, (a) high resolution image, (b) diffraction pattern showing the diffraction spots contributed for image formation and (c) enlarged image of (a).

계의 조직사진이다. Fig. 3(a)의 bright field image로부터 알 수 있듯이 석출물의 주위에는 응력장이 형성되어 있으며, 회절 벡터에 수직한 방향으로 콘트라스트가 없는 선을 관찰할 수 있다. 석출상의 형상은 역시 구상 혹은 입방형에 가깝지만, 일부 판상에 가까운 성장을 시작한 석출물이 존재하는 것을 알 수 있다. As-quenching 상태와 비교하면, 항복응력은 약 120 MPa 증가하였지만, 석출물의 체적율은 약 4%로 기존의 γ 상을 모상으로 하는 Ni기 초내열 합금에 비하여 상당히 작다.

Fig. 4는 1073 K에서 36 ks(10 h) 동안 시효처

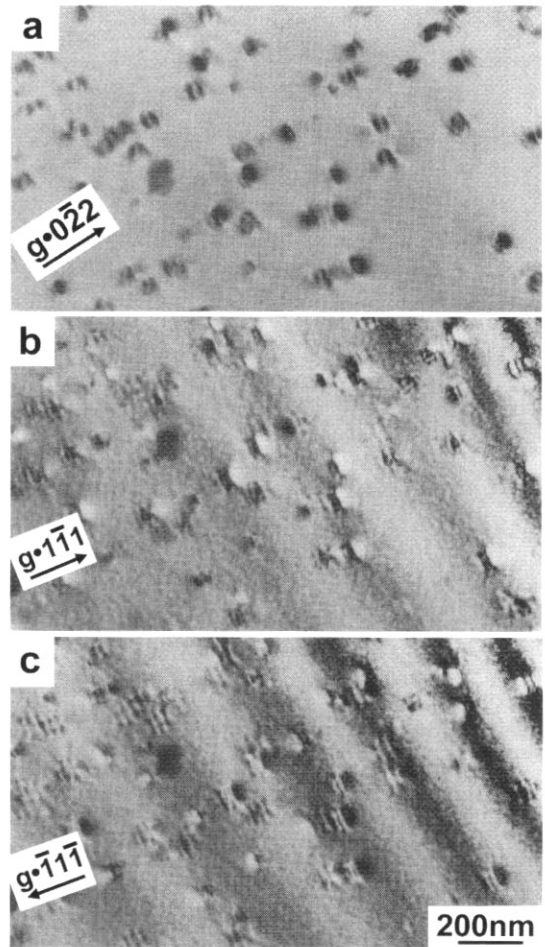


Fig. 5. Transmission electron micrographs of alloy Ni18Al-4Ti aged at 1173 K for 3.6 ks (1 h) showing the sign of the misfit between the precipitates and the matrix, (a) $g = 022$ bright field, (b) 111 dark field, and (c) 111 dark field images.

리를 하여, 거의 과시효단계에 있는 Ni18Al-4Ti 합금의 γ 석출상을 고분해능 전자현미경을 이용하여 관찰한 조직사진이다. Fig. 4(c)는 판상으로 성장한 γ 상(Fig. 4(a))의 일부를 확대한 것으로, 모상의 $L1_2$ 형 규칙상과 석출상인 γ 불규칙상의 결정격자는 완전한 정합상태인 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 1173 K에서 3.6 ks(1 h) 시효처리된 Ni18Al-4Ti 합금의 bright field image와 dark field image이다. Fig. 5(a)의 bright field image를 보면 비대칭인 흑백 혹은 흑백 쌍의 콘트라스트를 관찰할 수 있으며, 이것은 각각 시편의 윗면 혹은 아랫면에 가까이 있는 석출물에 대응하고 있는 것을

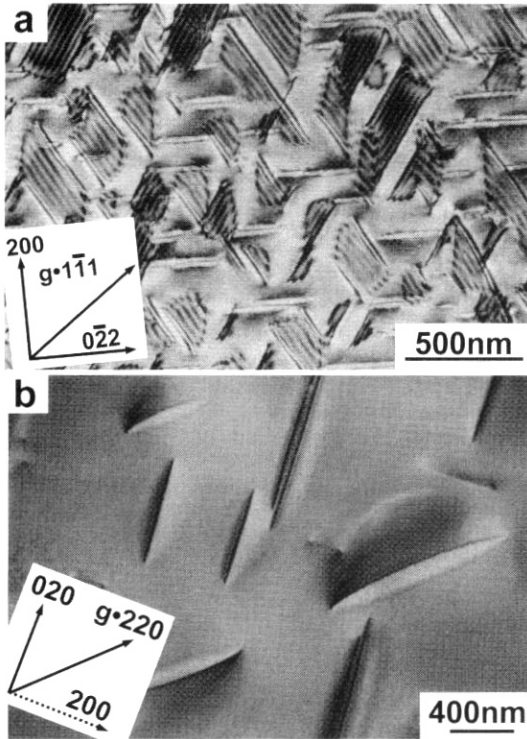


Fig. 6. Transmission electron micrographs of alloy Ni18Al-4Ti showing the growth of precipitates parallel to the {100} planes. (a) aged at 1073 K for 360 ks (100 h) and (b) aged at 1173 K for 1.08 Ms (300 h).

알 수 있다. Fig. 5(b) 및 (c)의 dark field image 에서는 후백 콘트라스트는 일정하며, 회절 벡터의 방향이 반대로 되면 후백 콘트라스트도 백후으로 되는 것을 알 수 있다. 후백 쌍의 방향과 g 의 방향이 같은 방향이라는 점으로부터 석출물의 응력장은 공공형 (vacancy type;(-))인 것을 알 수 있다[10].

Fig. 6(a)와 (b)는 각각 1073 K에서 360 ks(100 h) 및 1173 K에서 1.08 Ms(300 h) 시효처리한 Ni18Al-4Ti 합금의 조직사진이다. 시편의 박막면이 (100)면으로부터 약간 경사져 있기 때문에 (100)면에 평행한 석출물은 박막면에 의해서 잘려져 있으며, γ 석출상은 γ' 모상의 {100}면상에 바둑알 형태인 원 판으로 성장하여 있는 것을 알 수 있으며, 1173 K에서의 시효처리에 의한 석출량은 적다는 것이 명백하게 되었다.

시효가 진행되어 γ 상이 조대화 되면 모상과 석출상의 결정격자의 정합성은 일부 손실되며, 그것과 동시에 석출상의 형태도 변화한다. 본 합금계의 정합성

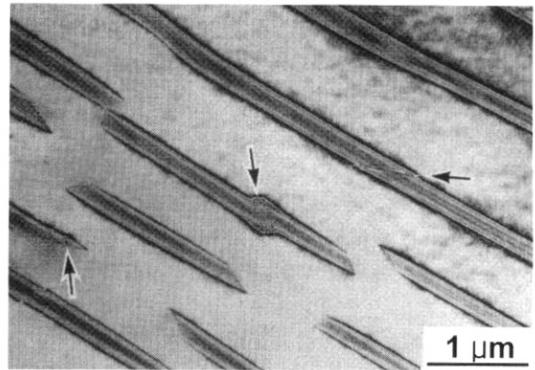


Fig. 7. Transmission electron micrograph of alloy Ni18Al-4Ti aged at 1123 K for 3.6 Ms (1000 h) showing the beginning of the loss of coherency.

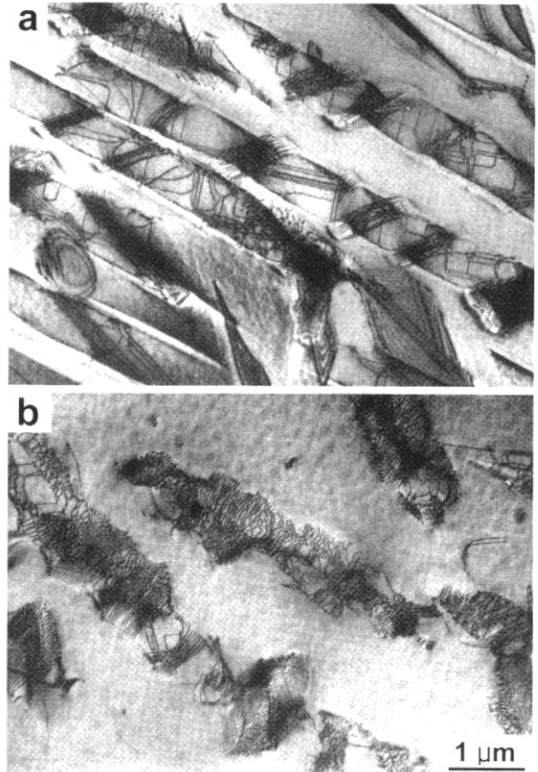


Fig. 8. Transmission electron micrographs of alloy Ni18Al-4Ti aged at 1123 K for 10.8 Ms (3000 h) showing the formation of interface dislocations. Note the change of the morphology of the precipitates observed in the different area of the same foil.

상실과정은 특이한 형태변화를 동반하여 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 1123 K에서 3.6 Ms(1000 h) 시효처리

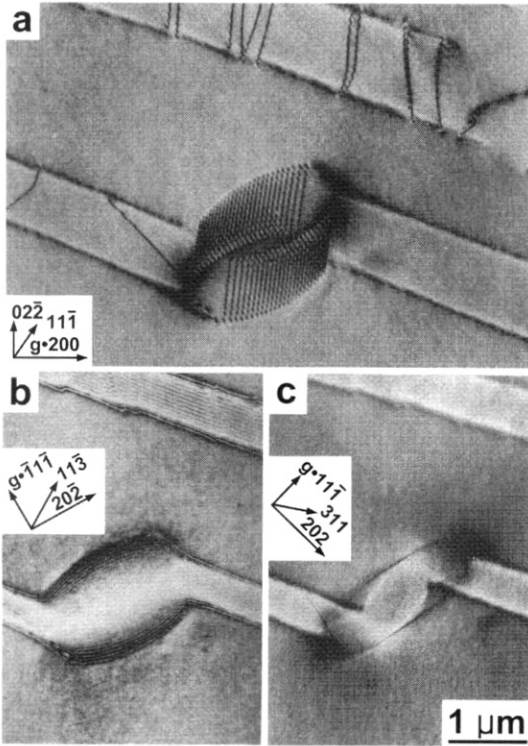


Fig. 9. Interface dislocations at the step of γ plate taken under the different operating diffractions. (a) $g = 200$, (b) $g = \bar{1}11$, dislocations are out of contrast and (c) $g = 111$, interface of the step is nearly parallel to the (202) plane.

를 한 Ni18Al-4Ti 합금의 시효조직으로, 크게 성장한 γ 상에는 계단이 형성되어 계단 형상을 나타내는 부분이 비대화 되어있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 1123 K에서 10.8 Ms(3000 h) 시효처리를 한 Ni18Al-4Ti 합금의 시효조직으로, (a)에서는 γ 상 위에는 다수의 단이 형성되어 있으며, 계단 부분에 수많은 전위가 있는 것을 알 수 있다. 또한, (b)는 부분적으로 불규칙 형상화가 일어나 있는 것을 나타내고 있으며, γ 상의 주위에는 계면전위망이 형성되어 부분정합 석출상으로 되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 9(a)는 γ 석출상의 정합성이 일부 손실된 계단부분의 조직사진이다. 전자선의 방향은 시료의 [011]방향에 평행하며, 평균 간격 68 nm로 배열한 전위가 관찰되었다. Fig. 9(b)는 (a)의 $[\bar{1}11]$ 축을 약 30° 회전시켜 시료의 $[\bar{1}21]$ 방향을 전자선과 거의 평행한 $g = \bar{1}11$ 일 때의 조직사진으로, 전위는 $g \cdot b$

= 0의 조건을 만족하며, 콘트라스트는 관찰되지 않았다. Fig. 9(c)는 (a)를 $[\bar{1}11]$ 축을 약 30° 회전시켜 시료의 $[\bar{1}21]$ 방향을 전자선에 대하여 평행으로 한 경우의 조직사진으로, 계단부분의 계면은 (101) 면에 평행한 것을 알 수 있다. 또 이 상태에서 $g = 202$ 로 하면 전위의 콘트라스트는 없어지기 때문에, 이들 2개의 $g \cdot b = 0$ 의 조건으로부터 Burger's vector는 $(\alpha/2) [10\bar{1}]$ 인 것을 알 수 있다. 전위선의 방향은 [010] 방향에 평행하며, 따라서 전위는 계면상에 Burger's vector를 갖는 인상전위인 것을 알 수 있다. 한편, Ni-Al-Ti 공정합금에서의 판상 γ 상의 정합성의 소실은 γ 상중에서 전위의 운동에 의하여 일어나며, 계면전위는 인상전위이지만 Burger's vector는 판상면의 {100}면 위에는 존재하지 않는다고 보고 되어 있다[11]. 이와 같은 전위에 의한 변형의 해방을은 Burger's vector가 계면상에 있는 경우보다 작기 때문에, 합금계의 에너지를 저감시키기 위해서는 misfit 변형을 가장 유효하게 해소할 수 있게 석출상의 계면이 Burger's vector를 포함할 수 있게 회전할 가능성이 있다. Fig. 9에 나타난 γ 석출상의 계단형상의 형태는, 이와 같이 석출상 자체가 그 계면을 계면전위인 Burger's vector를 포함하는 방향으로 변한 결과라고 설명할 수 있다. 이와 같은 정합성의 소실에 따르는 계면의 회전은 Cu-Ni-Fe 합금에서 관찰되고 있다[12]. Fig. 9(a)에서 관찰된 전위의 평균간격은 68 nm이며, misfit 전위는 γ 상의 전위의 운동에 의해 형성되었다고 생각할 수 있는 점으로부터, Burger's vector의 크기를 0.256 nm로 하여 misfit를 구하면 0.41%가 된다.

3.3. 임계전단응력의 온도의존성

Staton-Bevan et al.[13]-[16]은 $Ni_3(Al,Ti)$ 단결정 합금의 강도를 77 K~1200 K의 온도 범위에서의 온도의존성과 변형조직에 대해서 보고하였다. Staton-Bevan et al.이 사용한 단결정합금의 조성 (Ni-18mol%Al-6.16mol%Ti)은 본 실험에서 사용한 합금조성(Ni-18mol%Al-4mol%Ti)과 비슷하다. 비교하기 위하여, 본 실험에서의 압축방위도 Staton-Bevan et al.의 경우와 같이 $[\bar{1}23]$ 의 방위를 선택하였다. Miura et al.[17]과 Ochiai et al.[18]도 $Ni_3(Al,5Ti)$ 단결정의 소성변형거동에 대해서 보고하

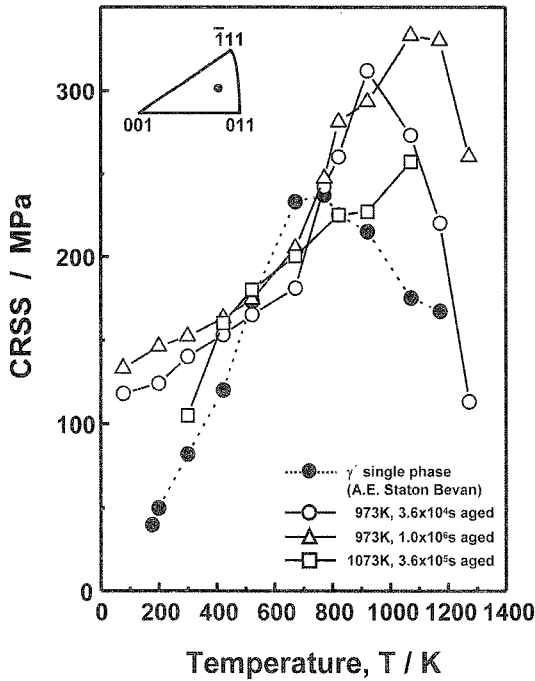


Fig. 10. The temperature dependence of the CRSS for (111){101} slip of Ni18Al-4Ti alloy single crystals aged at various temperatures.

였는데, 이들 결과도 결정방위의 임계전단응력(CRSS)의 온도의존성이나 slip면 등은 Staton-Bevan et al.의 결과와 일치하였다.

Fig. 10에 각 시효처리조건을 가지는 시료의 (111)[101] 임계전단응력(τ_c)의 온도의존성을 나타내었다. 불완전 시효처리를 한 시료와 완전 시효처리를 한 시료의 CRSS는 온도의 상승과 함께 거의 같은 경향을 나타내며 증가하는 것을 알 수 있으며, 3개의 단계로 분류할 수 있다. 즉, 77 K~673 K의 온도 영역에서는 CRSS가 완만하게 증가하는 것에 비하여, 673 K~1000 K(강도가 peak값에 도달하기 전의 온도영역)의 온도영역에서는 급격하게 증가하여 온도의존성이 큰 것을 알 수 있다. 최대강도에 도달한 후 연화하기 시작하지만, 최대강도 및 peak 온도(T_p)는 Staton-Bevan et al.에 의한 단상합금의 경우보다 상당히 높은 것을 알 수 있다. Peak 온도는 시효처리 온도보다 높기 때문에 γ 석출상의 조대화와 용체화도 일어나고 있다고 생각할 수 있다. 과시효단계의 합금은, 저온측(298 K~673 K)에서 강도가 급격히 상승하며, 특히 시험온도가 높아지면 온도

의존성은 작아진다. 그러나, 1073 K에서도 연화현상은 일어나지 않는다. 이러한 결과로부터, γ -L1₂형 규칙상 중에 불규칙 γ 상을 미세하게 분산시키면, 고온강도가 현저하게 상승하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) Ni18Al-4Ti 합금과 Ni12Al-9Ti 합금의 1073 K 시효에서는, 10.8 ks(3 h)에서 강도가 최대값을 나타내며, 이후 과시효 연화한다. 973 K 시효에서의 강도는 시효처리 시간과 함께 증가하며, 최대 경화량은 1073 K 시효보다 크다. 1173 K 시효에서는 석출량이 적으며 경화량도 작다.

(2) 석출상은 Al과 Ti를 포함하는 불규칙 Ni 고용체이며, 1073 K에서 시효처리를 하면, 시효처리 시간과 함께 구형에서 구형에 가까운 입방형, 특히, γ' 모상의 {100}면상에 판상으로 성장하며, γ 석출상과 γ' 모상의 결정격자는 완전한 정합관계에 있다.

(3) (L1₂형 Ni₃(Al,Ti) 규칙상)에 불규칙 γ 상을 미세하게 분산시키면, 단일상의 경우에 비하여 시험온도 전역영역에 걸쳐 강도가 상승하며, 또 강도가 최대값에 도달하는 온도도 고온측으로 이동한다.

참고문헌

1. J. H. Westbrook and R. L. Fleischer : Intermetallic Compounds, J Wiley & Sons, Chichester, UK, 2 (1995).
2. J. Cermak, A. Gazda and V. Rothova : Intermetallics, 11 (2003) 939.
3. R. G. Davies and T. L. Johnston : Ordered alloys, Ed. by B. H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook, Baton Rouge, La, Claitor's Publishing Division, (1970) 447.
4. P. Beardmore, R. G. Davies and T. L. Johnston : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969) 1537.
5. S. M. L. Sastry and B. Ramaswami : Acta Met., 23 (1975) 1517.
6. A. J. Ardell and S. Pattanaik : Phil. Mag. A, 50 (1984) 361.
7. B. H. Kear, J. E. Doherty, A. F. Giamei and L. P. Lemaire : Proc. 30th Ann. Meeting Electron Microscopy Society of America, Ed. by C. J. Arceneaux, Claitor's Publishing Division, (1972) 588.
8. R. K. Ham, R. H. Cook and G. R. Purdy : Metal Sci.

- J., **6** (1972) 73.
9. R. K. Ham, R. H. Cook, G. R. Purdy and G. Willoughby : *Metal Sci. J.*, **6** (1972) 205.
 10. M. F. Ashby and L. M. Brown : *Phil. Mag.*, **8** (1963) 1083.
 11. 屋久四男, 佐野 毅, 美浦康宏, 根本 實 : *日本金屬學會誌*, **48** (1984) 1.
 12. R. J. Livak and G. Thomas : *Acta Met.*, **22** (1974) 589.
 13. A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings : *Phys. Stat. Sol. (a)*, **29** (1975) 613.
 14. A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings : *J. Mater. Sci.*, **10** (1975) 505.
 15. A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings : *Philos. Mag. A*, **32** (1975) 787.
 16. D. Tsipas, H. Lefakis, R. Rawlings, A. E. Staton-Bevan and S. Tsipas : *Materials and manufacturing processes*, **16** (2001) 127.
 17. 三浦誠司, 落合鐘一, 大矢義博, 三島良直, 鈴木朝夫 : *日本金屬學會誌*, **51** (1987) 400.
 18. 落合鐘一, 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫 : *日本金屬學會誌*, **51** (1987) 608.