

B2형 NiAl에 석출한 L₂₁형 석출상의 석출거동에 관한 연구

한창석*[†] · 한승오** · 이주희***

*호서대학교 국방과학기술학과

**호서대학교 융합기술연구소

***호서대학교 혁신기술경영융합대학원 메카트로닉스공학과

A Study on the Precipitation Behavior of L₂₁-type Precipitates in B2-NiAl

Chang Suk Han*[†], Seung Oh Han**, Ju Hee Lee***

**Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University*

***Institute of Fusion Technology, Hoseo University*

****Dept. of Mechatronics Eng., Graduate School of M.T.&M., Hoseo University*

165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, KOREA

Abstract The precipitates of L₂₁-type Ni₂AlHf phase in B2-ordered NiAl system has been observed by using transmission electron microscope (TEM). The hardness of as-quenched NiAl-Hf alloys is high due to the larger strengthening. However, age hardening of this alloy is not main effect to increase hardness compared to the large microstructural variations during aging. At the beginning of aging, the L₂₁-type Ni₂AlHf precipitates keep a lattice coherency with the NiAl matrix. The orientation relationship between the Ni₂AlHf precipitate and the NiAl matrix is $\langle 100 \rangle_{\text{Ni}_2\text{AlHf}} // \langle 100 \rangle_{\text{NiAl}}$, $\{001\}_{\text{Ni}_2\text{AlHf}} // \{001\}_{\text{NiAl}}$. By aging treatment for long time Ni₂AlHf precipitates lost their coherency and change their morphology to the spherical ones surrounded by misfit dislocations. The orientation relationship between the NiAl matrix and the Ni₂AlHf precipitates, however, has been kept even after longer aging time. The lattice misfit between the Ni₂AlHf precipitate and the NiAl matrix has been calculated by the selected electron diffraction patterns, and the spacings of misfit dislocations is about 4.5% at 1173 K.

(Received October 6, 2009; Revised October 14, 2009; Accepted October 19, 2009)

Key words: Intermetallic compound, Precipitation hardening, Orientation relationship, Transmission electron microscope

1. 서 언

NiAl(β -phase)은 B2형 구조를 갖는 금속간화합물로서 고용점, 저밀도, 높은 열전도도, 내산화성 등 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 차세대 고온구조 재료로서 기대되고 있다[1, 2]. 그러나, 고온에서 급격히 강도가 저하하며 내크리프 특성이 열악한 점이 실용화에 대한 장애요소이다[3-5]. 이러한 장애요소를 개선하는 방법으로서 NiAl에 제3원소를 첨가하여 microalloying, macroalloying 또는 다상화 등에 대한 연구가 진행되었다[6, 7].

NiAl에 제3원소로서 Ti, Hf, Ta, Zr, V 등을 첨가하면, 제 3원소는 Al과 주기적으로 치환하여 L₂₁형의 금속간화합물상을 형성시킨다. NiAl과 L₂₁상이

공존한 합금은 대단히 높은 고온강도 특성을 나타내며, 고온 크리프 특성도 크게 향상되는데, 대표적인 예로서 NiAl과 Ni₂AlTi의 2상 합금에 대한 연구결과가 보고되어 있다[8-10]. NiAl-Ni₂AlTi 2상 합금의 고온 크리프 강도는 대폭적으로 개선되어 Ni-base 초내열합금에 필적하는 강도값을 나타낸다[8].

또한, NiAl에 Hf를 첨가하면 NiAl 모상에 Ni₂AlHf상이 석출하여 고온강도가 뚜렷하게 상승하는 연구결과가 있으며[6, 11-15], Hf는 NiAl의 고용강화에 유용한 첨가원소라고 알려져 있다[16]. NiAl-Hf계는 합금을 용해할 때에 도가니로부터 Si 원소가 혼입하여 G-phase(Ni₁₆Hf₆Si₇)라는 3원 화합물이 형성되는 경우가 있다[6,13,17]. Locci et al.[14]은 G-phase가 석출하는 것은 균질화처리 후의 냉각속도

[†]E-mail : hancs@hoseo.edu

에 의해 좌우되며, 저온에서는 안정하지만 1300 K 이상의 고온에서 열처리하면 분해된다고 보고하였다. G-phase의 석출도 NiAl의 고온강도를 높이는 하나의 원인이라고 생각할 수 있다[6, 13-15].

이와 같이 불순물의 영향까지 고려된 NiAl-Hf계 합금에 대한 연구결과는 보고되었지만, 단순한 NiAl 모상에 Ni₂AlHf상(H상)의 석출형태나 시효경화거동에 대한 체계적인 연구는 진행되지 않은 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 B2형 NiAl에 Hf를 첨가한 합금의 시효경화거동 및 시효조직에 대한 체계적인 조사를 목적으로 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금의 조성은 Fig. 1의 3원계 상태도[18]를 기본으로 하여 모상 β상과 석출상 H상(Ni₂AlHf상)을 연결하는 tie line을 따라서 Table 1과 같이 선정하였다. 즉, Ni를 일정하게 하고 Al과 Hf를 치환하였다. 합금소재로는 고순도 Ni(99.97%), Al(99.99%) 및 Hf(95% 이상)을 사용하였고, 도가니에 의한 오염을 피하기 위하여 비소모전극형 아르곤-아크용해로를 이용하여 20 g의 잉고트를 제작하였으며, 마이크로 편석을 없애기 위하여 5회 이상 반복하여 용해하였다. 잉고트로부터 5 × 5 × 10 (mm) 크

기로 절단한 시편을 1563 K에서 72시간 동안 용체화처리하여 급랭한 후, 각각의 시편을 973 K~1173 K의 온도에서 등온시효처리 하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 1.96 N, 부하시간 20초)를 사용하였다. TEM 관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법으로 제작하였으며, 전해연마는 10% HClO₄ + 90%CH₃OH의 전해액을 사용하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-3010 및 H-8100M이다.

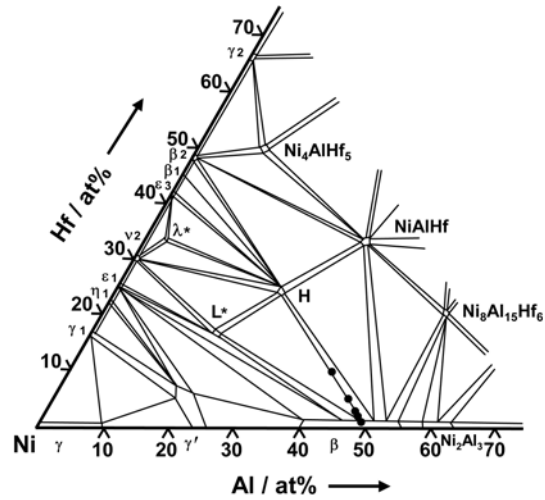


Fig. 1. Partial isothermal section of Ni-Al-Hf system at 1073 K along with the alloy compositions used in the present work.

Table 1. Nominal alloy compositions

Designation	Ni (at%)	Al (at%)	Hf (at%)
NiAl-1Hf	50.0	49.0	1.0
NiAl-2Hf	50.0	48.0	2.0
NiAl-3Hf	50.0	47.0	3.0
NiAl-5Hf	50.0	45.0	5.0
NiAl-10Hf	50.0	40.0	10.0
Designation	Ni (at%)	Al (at%)	Ti (at%)
NiAl-3Ti	50.0	47.0	3.0
NiAl-5Ti	50.0	45.0	5.0
NiAl-7Ti	50.0	43.0	7.0
NiAl-10Ti	50.0	40.0	10.0
Designation	Ni (at%)	Al (at%)	Cr (at%)
NiAl-1Cr	50.0	49.0	1.0
NiAl-2Cr	50.0	48.0	2.0
NiAl-4Cr	50.0	46.0	4.0
NiAl-8Cr	50.0	42.0	8.0

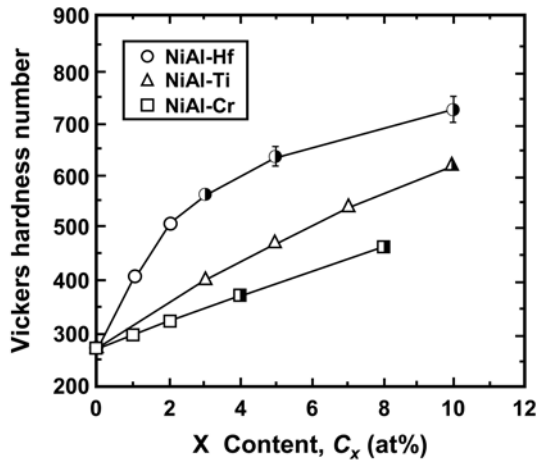


Fig. 2. Variation in hardness of NiAl with contents of the third elements (Hf, Ti, Cr). Half-filled symbols indicate the dual phase microstructure after solution heat treatment.

3. 실험결과

3.1 Hf, Ti 첨가원소에 의한 NiAl의 경도변화

Fig. 2에 제3원소로서 Hf, Ti, Cr[19]을 첨가한 NiAl의 경도에 대한 조성의존성을 나타내었다. 1563 K에서 급냉한 후 광학현미경을 이용하여 조직을 관찰한 결과, 1 Hf 합금은 단상이었지만, 3 Hf 합금은 소량의 미용해 석출물이 존재하였다. 보고된 3원계 상태도를 보면 1473 K에서의 고용한계는 3 at%Hf 정도이며[20], Takeyama와 Liu[11]의 상태도에 따르면 최대 고용한계는 5 at%Hf 이하이다. NiAl-Hf 합금의 경도에 대한 조성의존성은 크게 2개의 영역으로 나눌 수 있는데, Hf 첨가량 2 at%까지인 단상영역의 경도는 급격하게 증가하지만, β 상과 H상의 2상 상태에서는 경화 정도가 작다. 그러나, NiAl-Ti, NiAl-Cr합금과 비교하면 NiAl-Hf합금의 경도가 전체적으로 높은 경도값을 나타낸다. 특히, β 단상영역에서 NiAl-Hf합금의 고용경화율은 다른 합금보다 상당히 크며, Hf 첨가에 의해 NiAl의 고용경화 정도는 대단히 큰 것을 알 수 있다.

3.2 NiAl-Hf 합금의 시효경화 거동

용체화온도인 1563 K에서 단상인 2 Hf 합금 및 과포화 고용도를 최대한으로 얻기 위하여 5 Hf 합금을 선택하여 시효처리에 따른 경도와 조직변화를 조

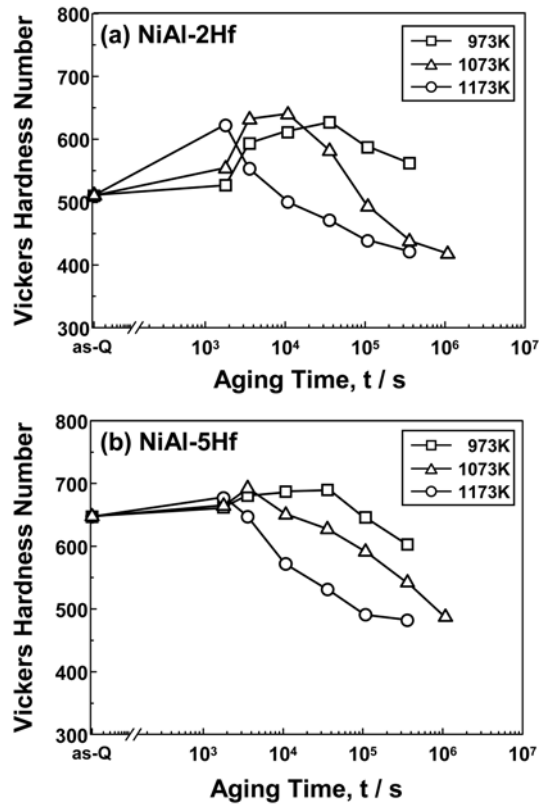


Fig. 3. Variations in hardness of (a) NiAl-2Hf and (b) NiAl-5Hf by aging at 973~1173 K after quenching from 1563 K.

사하였다.

Fig. 3은 973 K, 1073 K 및 1173 K에서 등온시효처리 한 2 Hf, 5 Hf 합금의 시효경화곡선이다. 5 Hf 합금은 1563 K에서 열처리를 한 후에도 H상을 포함하는 2상 조직이었지만, 고용량을 최대한으로 하기 위하여 그대로 시효처리를 하였다. 973 K~1173 K의 온도에서 시효처리하면 2 Hf 합금은 명백한 시효경화거동을 나타내었으며, 973 K에서는 36 ks(10 h) 전후에서 최대 경도값을 나타내며, 이후 과시효되어 연화한다. 1073 K 및 1173 K과 같이 시효처리 온도가 높아지면 최대 경도값을 나타내는 시효처리시간은 짧아지며, 시효경화나 과시효연화의 경향도 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 그러나, 5 Hf 합금은 1563 K에서 as-quench 상태인 과포화 고용체 경도가 매우 높고, 2 Hf 합금에 비하여 시효경화량이 작다. 오히려, 연화되는 경향이 뚜렷한 것을 알 수 있다. 석출량은 모든 합금에서 시효곡선의 최대값 부근

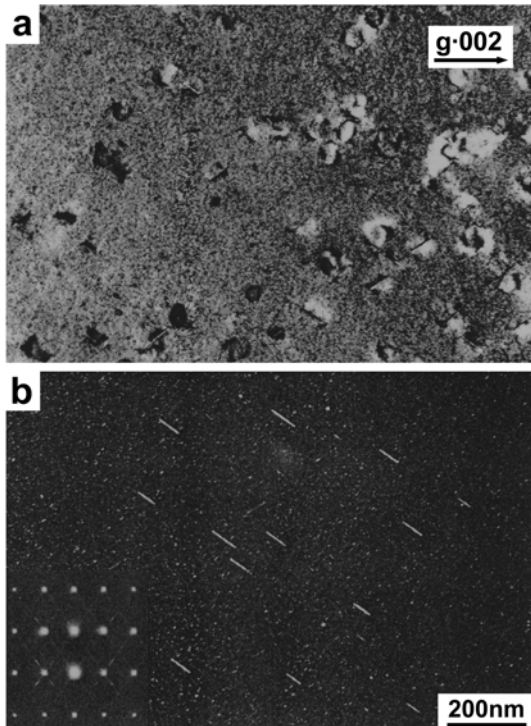


Fig. 4. Transmission electron micrographs of NiAl-2Hf aged at 973 K for 360 ks (100 h). (a) Bright field image taken using $g = 002$ reflection, beam direction (BD) = $[110]$. (b) Dark field image taken by $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ superlattice spot of L_{21} -type precipitates and $[110]$ selected area electron diffraction (SAED) pattern.

에서 포화한다고 생각할 수 있지만, 5 Hf 합금은 석출에 따른 모상의 Hf 농도 저하의 영향이 강하게 나타나 시효경화량이 작다고 판단된다. 또한, 최대 경도값 이후의 연화현상은 입자가 조대화 되었기 때문이다.

3.3 미세조직

1563 K에서 용체화처리를 실시한 2 Hf 합금의 조직을 TEM으로 관찰한 결과, β 모상에 H상의 석출은 확인할 수 없었으며, 균일한 고용체만이 확인되었다. Fig. 4는 973 K에서 360 ks(100 h) 동안 시효처리를 실시한 2Hf 합금의 미세조직과 회절패턴이다. 명시야 이미지(Fig. 4(a))에서는 $\langle 111 \rangle$ 방향에 대하여 수직한 방향, 즉 $\langle 112 \rangle$ 방향으로 뺀 침상형 석출물과 전위 loop 형상의 콘트라스트가 관찰되어 해석한 결과, 석출물은 모상의 $\{111\}$ 면 위에 석출한

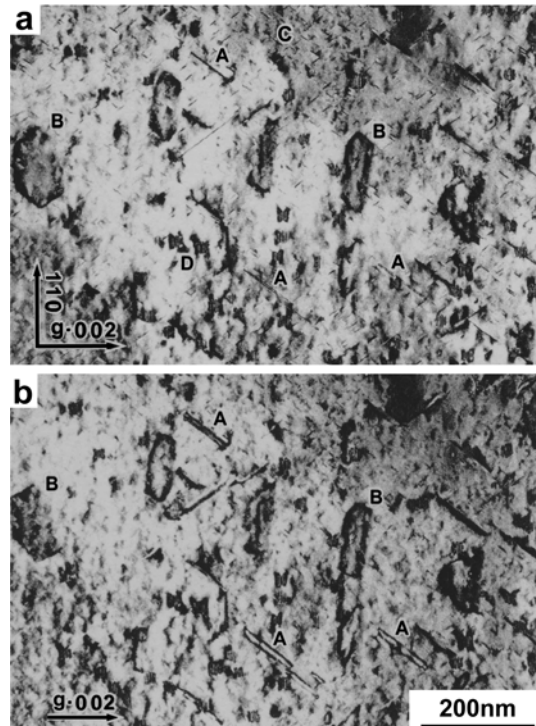


Fig. 5. Morphology variation of H-precipitates viewed from (a) $[110]$ and (b) $[120]$ directions. The specimen was rotated around the $[001]$ axis.

판상형태의 석출상이다. 회절패턴(Fig. 4(b))에 나타난 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 반사로부터 석출물은 L_{21} 구조를 갖는 Ni_2AlHf 인 것을 알 수 있다. 이 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 반사를 이용한 암시야 이미지(Fig. 4(b))에는 Fig. 4(a)에서는 확실하게 나타나지 않았던 매우 미세한 석출물이 명확하게 관찰되었다. 또, 회절패턴에 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 강한 streak가 나타나 있으며, 이것은 판상형태인 H상 석출물로서 모상의 $\{111\}$ 면 위에 형성되며, 결정방위관계는 $\langle 100 \rangle_H // \langle 100 \rangle_{NiAl}$, $\{001\}_H // \{001\}_{NiAl}$ 인 단순한 관계이며, 상호 정합관계이다.

Fig. 5는 시효처리 초기단계에서 나타난 정합인 H 석출물의 형상을 정확하게 결정하기 위하여 동일 장소에서 경사실험을 실시한 결과이다. $[001]$ 방향을 회전축으로 하여 (a)의 $(1\bar{1}0)$ 면으로부터 (b)의 $(1\bar{2}0)$ 면까지 경사시켰다. $(1\bar{1}0)$ 면에서 관찰하면, 얇은 침상형태인 석출물 A와 전위 loop 형상의 석출물 B, 아주 미세한 석출물 C 및 모이레 모양을 나타내는 석

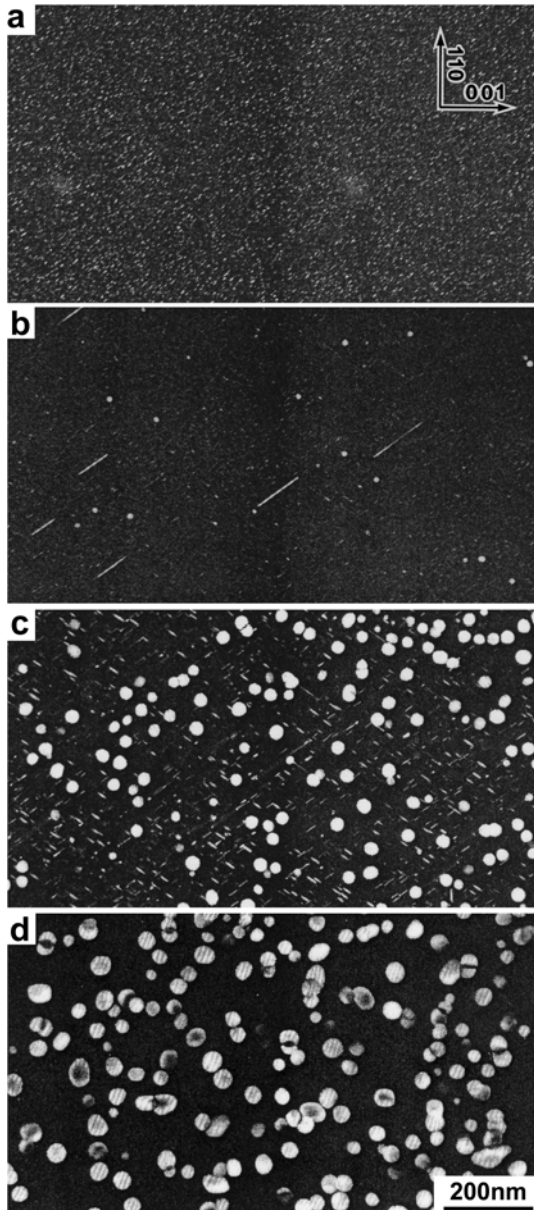


Fig. 6. Transmission electron micrographs of NiAl-2Hf aged at 1073 K for (a) 3.6 ks (1 h), (b) 25 ks (7 h), (c) 36 ks (10 h) and (d) 1.08 Ms (300 h) showing the precipitation of the H-phase.

출물 D가 공존하고 있다. 또, $(1\bar{2}0)$ 면까지 회전시키면 얇은 침상 석출물 A의 폭이 넓어져 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 시효 초기단계에서 시효곡선의 최대 경도값에 이르기까지 관찰되는 석출물 A, B는 $\{111\}$ 면에 따른 판상으로 주변에

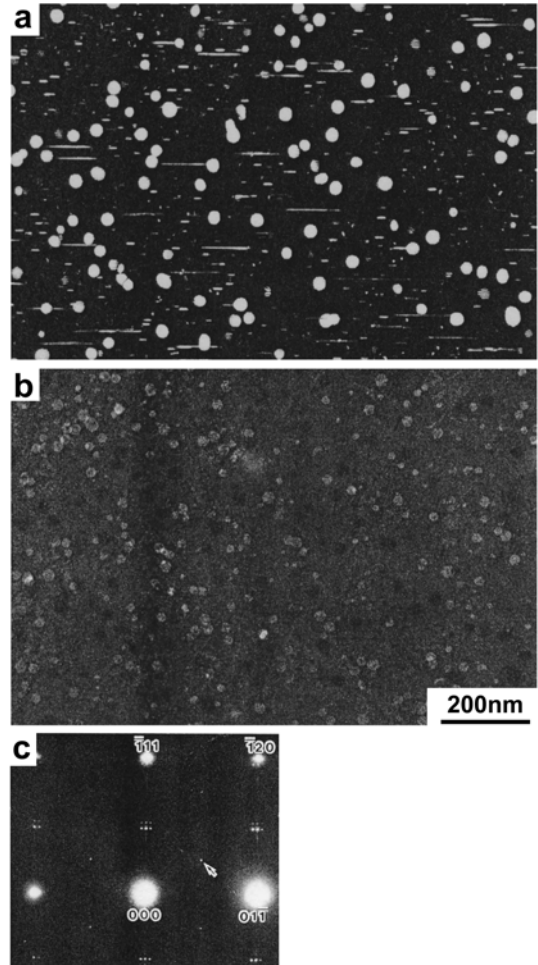


Fig. 7. Dark field images from the same area of NiAl-2Hf aged at 1073 K for 36 ks (10 h) taken by (a) $1/2\ 1/2$ superlattice spot, (b) $1/4\ 1/4\ 3/4$ superlattice spot and (c) corresponding $[211]$ SAED pattern.

응력장이 존재하며, 석출물 B로부터 $\{111\}$ 면 위의 판상 석출물이 성장하면 하나의 변이 $\langle 110 \rangle$ 방향에 평행한 육각형으로 되는 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)에서 명확하게 관찰된 미세한 석출물 C는 그 이후의 성장과정으로부터 A처럼 $\{111\}$ 면 위의 판상 석출물이라고 생각할 수 있다.

Fig. 6은 1073 K에서 시효처리를 실시한 2 Hf 합금의 조직변화이다. (a)~(d)는 모두 H상의 $1/2\ 1/2$ 반사를 이용한 암시야 이미지이다. 시효처리 초기단계에서는 Fig. 6(a)와 같이 H상은 매우 미세한 판상이며, 정합으로 석출한다. 시효가 진행함에 따라

미세한 판상 석출물은 성장하며, 전자선의 입사방향에 평행한 경우는 $\langle 112 \rangle$ 방향을 따라 침상으로 관찰되고, 일부는 크게 성장하며(Fig. 6(b)), 장시간 시효처리를 하면 판상 및 구상 석출물이 공존한다(Fig. 6(b), (c)). 과시효단계에서는 판상 석출물은 사라지고, 구상 석출물만이 존재한다(Fig. 6(d)).

Fig. 7은 1073 K에서 36 ks(10 h) 동안 시효처리를 실시한 2 Hf 합금의 조직사진 및 [211] 회절패턴이다. (a)는 H상의 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 반사를 이용한 암시야 이미지로 구상 석출물과 $\langle 111 \rangle$ 방향에 수직인 방향으로 성장한 침상 석출물, 즉, 전자선에 수직인 판상 석출물이 동시에 관찰되었다. 또한, [211] 회절패턴에는 β 상이나 H상의 반사 이외에 화살표로 표시한 $1/4 \ 1/4 \ 3/4$ 반사가 확인되었다. (b)는 (a)와 동일한 장소에서 $1/4 \ 1/4 \ 3/4$ 회절점을 이용하여 관찰한 암시야 이미지이다. (b)에서 아주 미약한 콘트라스트로 밝게 관찰된 석출물은 (a)에서 관찰된 석출물과 다르다는 것을 알 수 있다. 여기에서, 판상인 H상 석출물과 관계된 $\langle 111 \rangle$ 방향의 streak를 포함하여 $L2_1$ 상의 역격자를 생각해 보면, H상의 역격자에서 $\{211\}$ 면은 $\langle 111 \rangle$ 방향의 streak와 $1/4 \ 1/4 \ 3/4$ 점에서 교차한다. 결국, $1/4 \ 1/4 \ 3/4$ 회절점은 $\{211\}$ 면과 $\langle 111 \rangle$ streak과의 교점을 나타내는 것이다. 따라서, Fig. 7(b)에서 관찰된 석출물은 또 다른 석출물이 아니라 $\{111\}$ 면 위로 성장한 판상 석출물이라고 판단된다.

Fig. 8은 1173 K에서 시효처리를 실시한 2 Hf 합금의 조직변화이다. (a)는 명시야 이미지, (b)와 (c)는 H상의 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 규칙격자 반사를 이용한 암시야 이미지이다. 시효처리온도 1173 K에서는 시효처리 시간에 관계없이 판상인 H상은 관찰할 수 없었으며, 시효 초기단계부터 구상 석출물이 안정하게 존재한다. 시효처리가 진행됨에 따라 (c)와 같이 석출물은 괴상의 형태로 성장하지만, 결정방위 관계는 변하지 않고 cube-cube관계이다. 시효처리온도 1173 K에서는 시효 초기단계부터 석출물의 계면에 미세한 선이 나타나 있으며, 또 (a)의 명시야 이미지로부터 석출물 주위에 응력장이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6, 7 및 8에서 관찰된 구상 석출물에는 g vector에 수직인 모아레 모양이 나타나 있다. Fig. 9

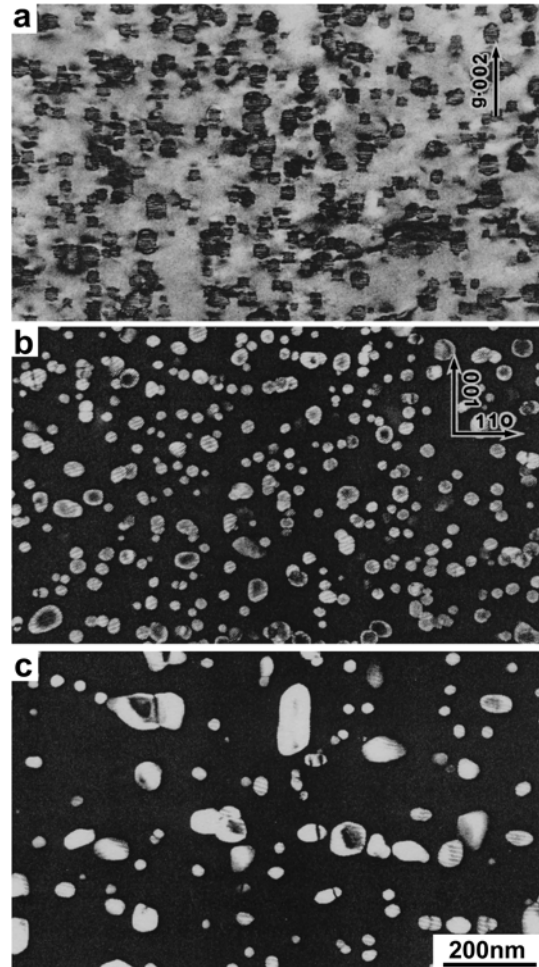


Fig. 8. Transmission electron micrographs of NiAl-2Hf aged at 1173 K for 36 ks (10 h) (a) taken using $g = 002$ reflection and (b) taken by $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ superlattice spot of $L2_1$ -type precipitates. (c) dark field image of NiAl-2Hf aged at 1173 K for 360 ks (100 h) taken by $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ spot of the H-phase.

는 1073 K에서 1.08 Ms(300 h) 동안 시효처리를 실시한 2 Hf 합금을 weak-beam으로 관찰한 암시야 이미지이다. 구상 석출물 주위에는 $g = 002$ 회절 vector에 수직인 방향으로 계면전위가 관찰되었다. 이 계면전위는 모상 β 와 H 석출상의 격자면 간격의 차이가 크며, 석출물은 모상격자와 완전한 정합성이 아닌 반정합으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 계면전위의 평균 간격은 약 6.8 nm이며 계면전위의 burger's vector를 $a[100]$ 인 인상전위라고 가정하면 misfit의 크기는 약 4.2% 정도이다. Takeyama et

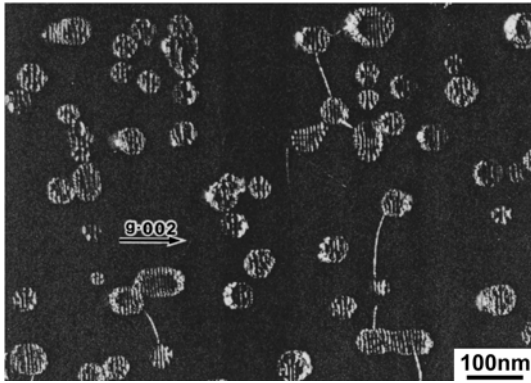


Fig. 9. Weak beam image of interface dislocations of NiAl-2Hf aged at 1073 K for 1.08 Ms (300 h) taken using $g = 002$ reflection.

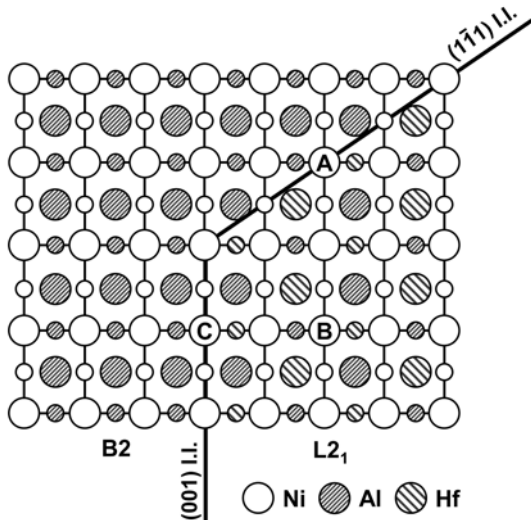


Fig. 10. Atom arrangements of NiAl and Ni₂AlHf projected on (110). Difference in the size of circles indicates the atoms at different levels. Two types of interphase interfaces (I.I.) lying parallel to (111) and (001) planes are shown.

al.은 1423 K에서 24시간, 연속하여 1173 K에서 120시간 동안 열처리한 NiAl-Hf계 합금을 XRD로 격자정수를 측정하여 NiAl과 Ni₂AlHf의 격자 misfit는 5% 이상이라고 보고하였다[11]. 1173 K에서의 격자 misfit를 Fig. 8(c)와 같은 시효조직을 갖는 회절패턴에서 구하면 약 4.5%로, Takeyama et al.의 결과보다는 조금 작지만 거의 일치한다. 또한, Takeyama et al.의 NiAl-Ni₂AlHf 2원계 상태도와

본 연구결과로부터 NiAl상에 대한 Hf의 용해도변화 또는 Ni₂AlHf상에 대한 Al의 용해도변화가 작기 때문에 격자 misfit의 온도의존성도 작다고 생각할 수 있다.

4. 고 찰

4.1 시효조직

시효초기단계의 Ni₂AlHf상은 {111}면을 따라서 판상으로 석출한다. 시효가 진행됨에 따라 판상형태의 석출물이 성장하기 시작하여 과시효단계로 되면 구상형태의 석출물이 공존하게 되고, 최종적으로 판상형태의 석출물은 사라지고, 구상형태의 석출물만이 존재한다. NiAl-Hf계 합금에 관한 이전의 연구결과에서도 Fig. 8과 같은 형태인 β상에 H상의 석출물은 관찰되었지만, 본 연구에서는 준안정적인 판상형태인 H상의 석출이나 완전 구상에 가까운 H 석출상이 시효초기단계에서 관찰되었다. 본 연구결과에서는 판상형태의 H 석출물은 모상과 정합관계이나, 구상형태의 석출물에는 모아레 모양이나 계면전위가 관찰되어 모상과 석출물과의 격자 정합관계는 완전한 정합관계는 아니라고 판단된다. 따라서, 석출상이 모상과의 정합성을 유지하는 동안에는 판상의 형태로 석출하지만, 시효가 진행되어 정합성을 유지할 수 없게 되면, 단위면적당 계면에너지를 작게 하기 위해서 석출물의 형태가 판상에서 구상으로 변화한다고 생각된다.

시효초기단계의 H상 석출물은 모상격자와 정합상태로 모상의 {111}면을 따라 판상으로 형성된다. β모상은 B2구조, H 석출상은 L2₁구조이며, 모두 입방정계이기 때문에 결정방위관계는 일반적인 cube-cube 관계가 성립한다.

NiAl-Hf계와 유사한 NiAl-NiTi계는 β₁-NiAl, β₂-NiTi의 양측에서 H-Ni₂AlTi 석출상이 모상인 β와 cube-cube의 방위관계를 가지며 석출한다. NiTi의 H상은 입방체이지만, 탄성적 상호작용에 의하여 <100> 방향으로 배열한다. 또한, NiAl에서는 β₁모상격자의 {100}면을 따라 판상형태로 석출물이 성장한다[21, 22]. 그러나, 본 연구의 NiAl-Hf 합금계에서는 {100}면이 아닌 {111}면을 따라 석출물이 형성되었다. 일반적으로 석출물의 성장·배열방향에

는 격자 misfit, 계면에 대한 원자의 대응관계, 계면 에너지 및 모상의 탄성 이방성 등과 같은 인자가 크게 영향을 미치지 않지만, NiAl-Hf 합금계는 NiAl-Ti계와는 다른 인자에 의해 지배된다고 생각된다. NiAl-Hf 합금과 NiAl-Ti 합금과의 차이점은 모상과 석출물간의 격자 misfit이다. β 상과 H상의 격자 misfit은 시효온도에 따라 다르지만, 1173 K 시효에서 NiAl-Ti계는 1.3%[21], NiAl-Hf계는 4.5%로서 Hf 합금이 Ti 합금보다 매우 큰 것을 알 수 있다. 따라서, misfit과 모상의 탄성 이방성에 대한 단순한 고찰로는 {100}면에 석출하는 것을 예측할 수 있지만, 관찰결과와는 일치하지 않는다. β 상과 H상의 결정방위관계는 cube-cube관계이기 때문에, 계면에 대한 원자의 대응관계는 석출물의 형태에 지배되지 않는다고 생각할 수 있다. 석출상의 형태를 지배하는 또 다른 인자는 계면 에너지, 즉 이종원자 간의 결합밀도이다.

Fig. 10은 (001) 및 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)을 NiAl/Ni₂AlHf 이상계면으로 하여 양쪽 상의 원자배열을 (110)면에 투영한 것으로, 이 방향에서 보면 동종의 원자가 지면에 수직하게 배열되어 있다. 이 투영도를 기본으로 최근접 원자의 관계를 Ni₂AlHf의 Ni 원자와 계면상의 Ni 원자를 비교하면, ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)계면상의 Ni 원자 A는 8개의 최근접 원자 중 1개만이 Ni₂AlHf의 경우 B와 다르지만, (001)계면상의 Ni 원자 C에서는 2개의 최근접 원자가 다르다. 따라서, NiAl-Ti계의 Ni, Al, Ti간의 상호작용보다 NiAl-Hf계의 Ni, Al, Hf간의 상호작용이 강한 경우에는 최근접 원자 사이의 배열 흐트러짐이 많은 {100}계면보다 최근접 원자 사이의 배열 흐트러짐이 적은 {111}계면으로 될 가능성을 생각할 수 있다. NiAl/Ni₂AlTi와 NiAl/Ni₂AlHf의 계면 에너지에 대하여 보고된 것은 없지만, Ni₂AlTi상보다 Ni₂AlHf상의 APB에너지가 높다면, NiAl-Ni₂AlHf 합금계에서는 탄성 이방성보다 APB에너지의 이방성에 의해 지배되어, 석출상의 석출면이 {100}이 아닌 {111}로 된다고 판단된다.

4.2 시효경화성

NiAl-Hf합금은 뚜렷한 시효경화, 과시효연화를 나타낸다. NiAl-Hf합금의 시효경화성에 대하여 NiAl에 유사한 L₂1 화합물이 석출하는 NiAl-Ti계와 비교하면,

NiAl-Ti계 합금의 시효경화성은 작다. 그 원인은 석출물인 Ni₂AlTi상의 APB 에너지가 작기 때문이라고 생각할 수 있다. Ni₂AlTi상의 {100}APB에너지는 40 mJ/m²[8]이며, 또 같은 L₂1구조를 갖는 Ni₂AlTa상의 {100}APB에너지도 85 mJ/m²[20]이다. 그러나, Ni₂AlHf의 APB에너지에 대해서 정량적으로 평가하기는 어렵지만, Ni₂AlHf의 APB에너지가 Ni₂AlTi의 APB에너지보다 크다고 생각하면 경화량이 큰 것과 정합관계인 Ni₂AlHf가 {111}상에 판상으로 석출하는 것을 설명할 수 있다. 또한, 다른 경화인자로서 격자 misfit를 생각하면, NiAl-Hf합금의 격자 misfit은 NiAl-Ti합금의 약 4배 정도이며, 모상과 석출상의 계면격자응력도 경화에 큰 영향을 미친다고 판단된다.

5. 결 론

1. Hf 첨가에 의하여 NiAl은 현저한 고용경화거동을 나타내며, NiAl(B2)은 Ni₂AlHf(L₂1)상의 석출에 의하여 뚜렷한 시효경화거동과 과시효연화 현상을 나타낸다.
2. 시효 초기단계에서 Ni₂AlHf상은 모상의 {111}면을 따라 모상격자와 정합인 판상으로 석출한다. 시효처리에 의해 모상과 석출상의 격자 정합성이 소실되어 석출물의 형상이 판상에서 구상으로 변화한다.
3. 모상 NiAl(B2)과 석출물 Ni₂AlHf(L₂1)상과의 결정방위 관계는 석출물의 형상에 관계없이 $\langle 100 \rangle_{\text{NiAl}} // \langle 100 \rangle_{\text{Hf}}$, $\{001\}_{\text{NiAl}} // \{001\}_{\text{Hf}}$ 의 cube-cube 관계를 갖는다.

후 기

“이 논문은 2008년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임”(과제번호: 20090028)

참고문헌

1. D. B. Miracle : Acta Metall., 41 (1993) 649.
2. D. B. Miracle and R. Darolia : Intermetallic Compounds, 2 (1994) 53.
3. M. V. Nathal : Ordered Intermetallics-Physical

- Metallurgy and Mechanical Behaviour, NATO ASI Series E, **213**, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, (1992) 541.
4. R. Darolia, A. Garg, M. V. Nathal, R. D. Noebe and S. V. Raj : Metall. Trans. A, **29** (1998) 179.
 5. A. Garg, S. V. Raj and R. D. Noebe : Fundamentals of titanium aluminides, TMS, (1998) 179.
 6. R. Darolia : J. Metals, **43** (1991) 44.
 7. C. Y. Cui, J. T. Guo and H. Q. Ye : J. Mater. Sci., **41** (2006) 2981.
 8. R. S. Polvani, W. S. Tzeng and P. R. Strutt : Metall. Trans., **7A** (1976) 33.
 9. C. Y. Cui, J. T. Guo and H. Q. Ye : Mater. Sci. & Eng. A, **385** (2004) 359.
 10. H. T. Li, J. T. Guo and H. Q. Ye : Mater. Sci. & Eng., A, **452/453** (2007) 763.
 11. M. Takeyama and C. T. Liu : I. Mater. Res., **5** (1990) 1189.
 12. J. D. Whittenberger, M. V. Nathal, S. V. Raj and V. M. Pathare : Mater. Letters, **11** (1991) 267.
 13. I. E. Locci, R. D. Noebe, R. R. Bowman, R. V. Miner, M. V. Nathal and R. Darolia : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **213** (1991) 1013.
 14. I. E. Locci, R. Dickerson, R. R. Bowman, J. D. Whittenberger, M. V. Nathal and R. Darolia : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **288** (1993) 685.
 15. A. Garg, S. V. Raj and R. Darolia : Micromechanics of Advanced Materials, The Minerals Metals & Mater. Soc., (1995) 255.
 16. J. D. Cotton, R. D. Noebe and M. J. Kaufman : Structural Intermetallics, The Minerals Metals & Mater. Soc., (1993) 513.
 17. C. Yuxi, C. Chuanyong and L. Zhiquan : Acta Metall. Sinica **35** (1999) 1151.
 18. V. Ya. Markiv and V. V. Burnashova : Izv. Akad. Nauk SSSR Met., **6** (1969) 181.
 19. C. S. Han : Met. Mater. - Int. **12** (2006) 467.
 20. M. Igarashi and H. Senba : Structural Intermetallics, The Minerals Metals & Mater. Soc., (1993) 533.
 21. C. S. Han : J. Kor. Soc. Heat Treat., **20** (2007) 187.
 22. R. D. Field, R. Darolia and D. F. Lahrman : Scripta Metall., **23** (1989) 1469.