

B2-NiAl 금속간 화합물의 기계적 성질 및 내산화성에 미치는 Ni함량의 영향

오창섭* · 한창석**†

*한국과학기술정보연구원, **호서대학교 국방과학기술학과

The Effects of Ni Content on Mechanical and Oxidation Resistance Properties of B2-NiAl Intermetallic Compounds

Chang-Sup Oh*, Chang-Suk Han**†

*Korea Institute of Science and Technology Information, Reseat Program, Daejeon 305-806, Korea

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

Abstract The B2-ordered NiAl has attracted much attention as one of the candidates as a next generation high temperature material, because it has a high melting temperature, a low specific gravity and an excellent high temperature oxidation resistance. However, the application of NiAl to structural materials needs the improvement of its brittleness at room temperature. The study was carried out on the relation between several properties of NiAl and some variation of Ni content within NiAl phase, which means deviations from the stoichiometric composition. The main results were as follows; (i) Good ductility was obtained at the testing temperature more than 1073 K irrespective of Ni content. (ii) Increasing Ni content offered preferable tensile properties. (iii) Every NiAl with varying Ni contents showed the superior oxidation resistance.

(Received November 27, 2012; Revised December 13, 2012; Accepted December 20, 2012)

Key words: Intermetallic Compound, B2-ordered NiAl, Ni Content, Oxidation Resistance

1. 서 론

금속간화합물은 실용금속재료에서는 나타나지 않는 특징적인 결합방식이나 결정구조를 갖기 때문에 차세대 기능성 재료 및 구조용 재료로서 기대되고 있다 [1-5]. 구조용 재료로서는 특히 우수한 고내열성이 주목되어 고비강도재료, 고융점 재료에 대한 연구가 진행되었다 [6-8].

장래 유망한 고융점 재료로서 연구된 금속간화합물 중에서 NiAl은 우수한 내산화성을 나타내지만, 구조용 재료로서 사용하기에는 상온 연성에 취약한 문제점을 가지고 있다. 그러나 조직제어나 결정립 미세화를 통하여 연성을 개선하는 것이 기대할 수 있게 되었다. NiAl은 동일한 결정구조에서 넓은 조성범위를 갖는 Berthollide형의 금속간화합물이며, 화학양

론조성으로부터 벗어난 정도에 따른 영향도 보고되어 있다 [9].

따라서 본 연구는 화학양론조성으로부터 벗어난 양을 Ni로 치환하여 기계적성질 및 내산화성에 대한 영향에 대하여 조사하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

NiAl은 Fig. 1과 같이 Ni-Al 2원계 상태도 [10]에 나타나는 4종류의 금속간화합물 중의 하나이며, 1911 K(1638°C)의 congruent melting point를 가지며, bcc격자를 기본으로 하는 B2형 구조인 금속간화합물이다. 본 연구에서는 NiAl상의 화학양론조성에 상당하는 68.5 wt%Ni와 NiAl상의 Al측과 Ni측의 한계에 가까운 65 wt%Ni 및 73 wt%Ni를 선정하여

†Corresponding author. E-mail : hancs@hoseo.edu
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

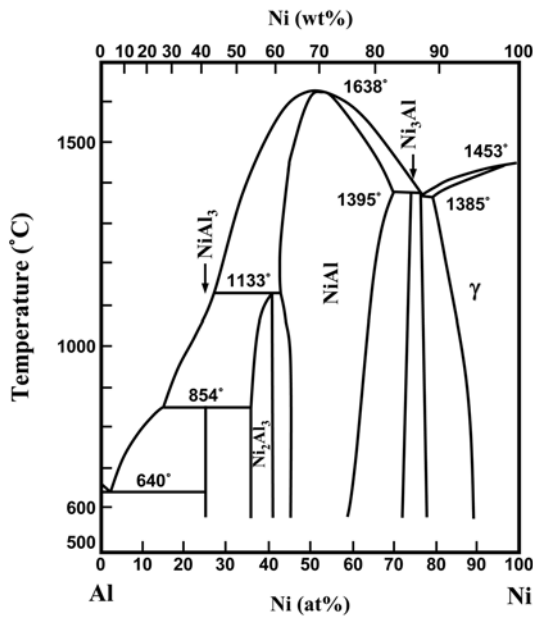


Fig. 1. The Nickel-Aluminium phase diagram.

master alloy ingot(20 wt%Ni-80 wt%Al)와 99.9 wt%의 Ni를 이용하여 고주파진공유도용해로에서 $20 \times 60 \times 115$ mm의 크기인 금형을 용해제작 하였다. 잉곳으로부터 두께 5 mm × 폭 6 mm × 길이 15 mm의 인장시험 시편은 방전가공기를 이용하여 제작 하였으며, 293~1273 K의 온도범위에서 0.2 mm/s의 인장속도로 시험을 실시하였다. 압축시험은 5 mm의 입방체 시험시편을 제작하여 Instron-type 시험기 (Shimazu Auto-Graph/AG-50000)를 이용하여 변형 속도 $2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 으로 실시하였다. 내산화성에 대해서는 $5 \times 10 \times 10$ mm인 시험편을 제작하여 표면을 연마한 후, 전기로를 이용하여 1073~1479 K에서 28.8~86.4 ks 동안 가열하여 유지시킨 후의 중량변화로부터 구하였으며, 비교를 하기 위한 재료로서 S35C, SCM435 및 SUS304도 동일한 방법으로 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시험시편의 성질 및 형상

Table 1은 화학양론조성을 기본으로 Ni 함유량이 다른 3종류의 시편을 제작하여 형광X선 분석장치를 이용하여 얻은 결과로서 모든 시편의 조성은 목표조

Table 1. Chemical analysis of each specimens (wt%Ni)

Aim	65.0	68.5	73.0
Specimens	64.1	68.4	73.7

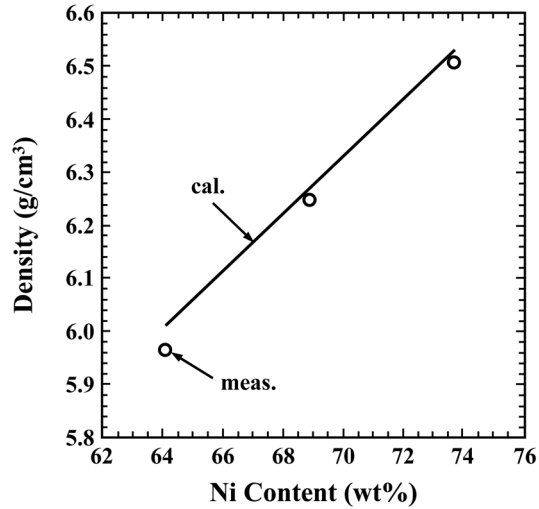


Fig. 2. Density of NiAl compounds with varying amount of Ni.

성에 근사한 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 각각의 시료를 아르키메데스법으로 밀도 (ρ)를 측정된 결과이다. NiAl은 조성폭을 갖는 Berthollide형의 금속간화합물이며, bcc구조의 B2형 이므로 화학양론조성으로부터 벗어난 정도를 일반적인 치환형 고용체와 동일하게 한 방향의 원자위치에 다른 원자가 치환고용 되었다고 가정하여 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\rho = \frac{2 \times (58.7 \times \chi + 27.0 \times (1 - \chi))}{(a)^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \quad (1)$$

여기서, a 는 격자정수, χ 는 Ni의 원자비율, Ni와 Al의 원자량은 각각 58.7과 27.0이며, 6.02×10^{23} 은 아보가드로수이다. 또한, Fig. 2에 계산으로 구한 밀도값을 함께 표기하였는데 실측값과 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 68 wt%Ni(a)와 74 wt%Ni(b)의 미세조직을 광학현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. 평균 결정입경은 약 650 μm 로 주조상태의 조직은 매우 조대하며, 주조조직의 결정립 크기가 dendrite arm spacing(l)에 관련이 있다고 하면, 냉각속도(V)에 의

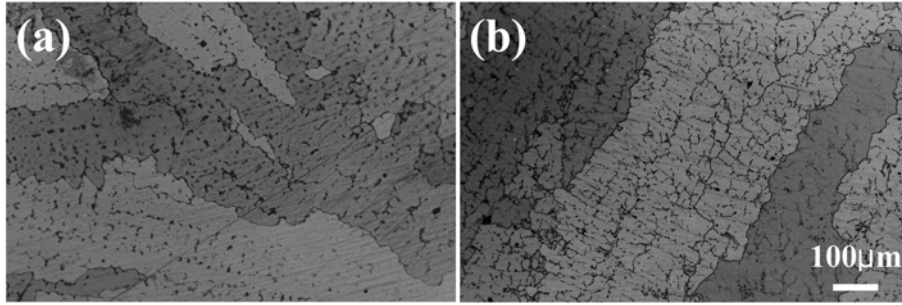


Fig. 3. Optical micrograph of NiAl compounds. (a) 68 wt%Ni, (b) 74 wt%Ni.

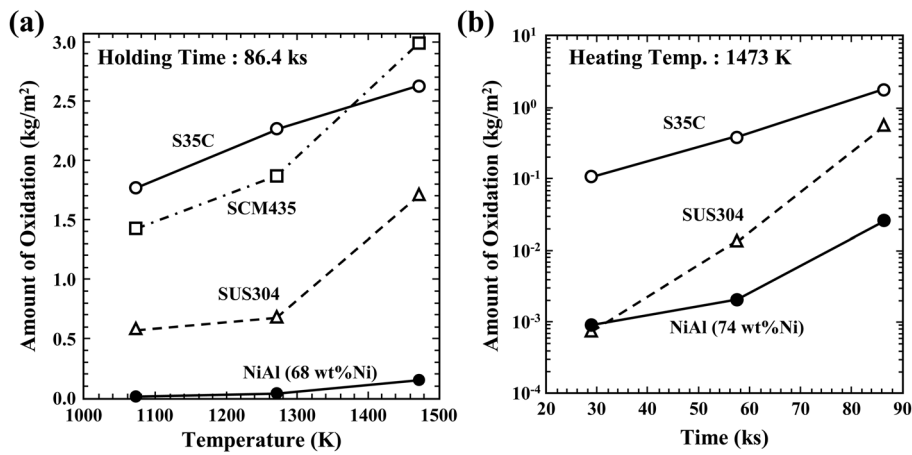


Fig. 4. Variation of oxidation of each material with heating temperature (68 wt%Ni) (a), and heating time (74 wt%Ni) (b).

존하는 것은 식 (2)[11]로부터도 확실히 알 수 있다.

$$l^2 = \frac{amC_0(k-1)D_L}{V} \quad (2)$$

여기서, m 은 액상선 농도구배, C_0 는 용질농도, k 는 평형분배계수, D_L 은 용질의 용융액상 내부에서의 확산계수, V 는 냉각속도, a 는 정수이다.

3.2 내산화성

Fig. 4(a)는 68 wt%Ni시편을 각 온도에서 86.4 ks 동안 가열하여 유지시킨 후의 중량변화의 결과이며, Fig. 4(b)는 74 wt%Ni시편에 대해 가열온도 1473 K에서의 중량변화와 유지시간과의 관계를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 모든 시편은 1273 K 이상에서 산화가 뚜렷하게 나타나며, 특히 NiAl은 SUS304와 비교하여도 우수한 내산화성을 나타내는 것을 알 수 있다.

금속의 고온산화는 온도가 높고 피막이 두꺼운 경

우에는 방물선을 따르며, 피막 두께(ΔX)는 시간(t)과의 관계로부터 식 (3)으로 나타낼 수 있고, 산화속도 정수 k 는 Arrhenius의 식 (4)를 따른다.

$$\Delta X^2 = kt \quad (3)$$

$$k = A \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

Fig. 4(b)와 같이 S35C 및 SUS304의 산화는 누승에 따르지만, NiAl은 피막이 얇고 산화는 지수를 따라 진행한다고 판단된다. 이와 같이, NiAl의 산화 정도는 1473 K과 같은 고온에서도 매우 미약하지만, Ni 함량의 영향을 고려하면 Fig. 5와 같이 화학양론 조성에서 산화 정도가 가장 큰 결과를 얻었다. 화학양론조성으로부터 벗어난 정도는 치환형 원자나 공공의 생성에 의해 형성되지만, 공공형 구조결합이 원자의 확산을 가속시킨다고 하면 NiAl은 치환형이라고 생각할 수 있다.

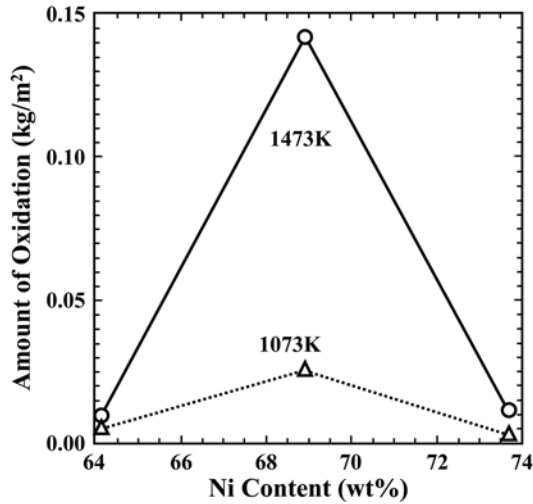


Fig. 5. Effect of Ni content on oxidation of NiAl.

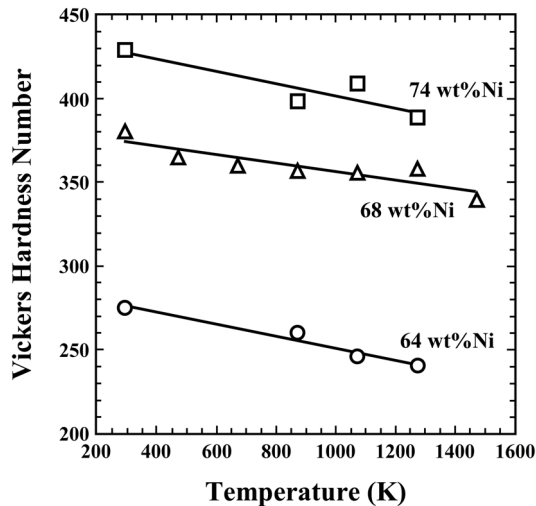


Fig. 6. Effect of Ni content on hardness of NiAl.

3.3 기계적 성질

Fig. 6은 1273 K까지의 각 온도에서 1.8 ks 동안 유지시킨 후 비커스 경도를 측정된 결과이다. 모든 시편이 가열온도의 상승에 따라 경도가 저하하는 것을 알 수 있으며, 또한 Ni 함량의 증가와 함께 정도(ΔH_V)는 식 (5)에 따라 증가한다.

$$\Delta H_V = 15.8\%Ni \quad (5)$$

NiAl은 용점에 도달하기까지 B2형 규칙구조를 취하며, Ni에 의한 정도의 증가는 치환형으로 자리를

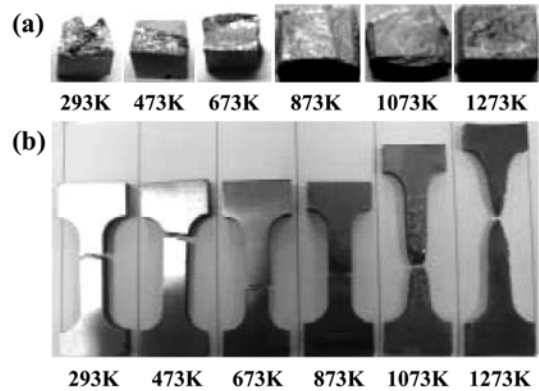


Fig. 7. Specimens appearance after compression test (a) and tensile test (b).

바꾼 원자에 의한 상호작용에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 즉 (i) 크기효과, (ii) 강성울효과, (iii) 전기적효과, (iv) 화학적효과 등을 들 수 있다.

가열에 의해 정도가 저하하는 요인으로서는 주조응력의 완화와 마이크로 편석의 균질화를 생각할 수 있으며, 균질화 지수(δ)는 확산계수(D)와 dendrite arm spacing(l)로부터 식 (6)[12]으로 계산할 수 있다.

$$\delta = \exp(-\pi^2 Dt/l^2) \quad (6)$$

Fig. 7(a) 및 (b)는 압축시험과 인장시험을 각 시험온도에서 실시한 후의 시험편 형상이다.

Fig. 8(a)는 화학양론조성 시편(68 wt%Ni)의 압축응력-변형곡선이며, Fig. 8(b)는 74 wt%Ni 시편의 인장응력-변형곡선이다. 압축시험 결과로부터 873 K 이상의 시험온도에서는 비교적 양호한 연성을 나타내는 것을 알 수 있으며, 인장시험에서는 1073 K 이상의 시험온도에서 충분한 연신을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 주조조직이 조대하기 때문에 Fig. 7(b)에서 뚜렷하게 나타난 것과 같이 1073 K에서의 인장시험에서는 결정방위가 다른 결정립의 변형에 의해 표면에 요철(凹凸)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

이와 같이, 873 K 이하의 온도에서는 취성적으로 결정입계 파괴가 일어나기 때문에 거의 연성을 나타내지 않는다. 기본적으로 입계취성에 관한 인자로서는 (i) 독립된 활동 슬립수의 부족, (ii) 불순물의 입계편석, (iii) 입계구조에 따른 본질적 입계취성 등과 같이 3가지로 압축할 수 있으며, 본 실험에서 사용

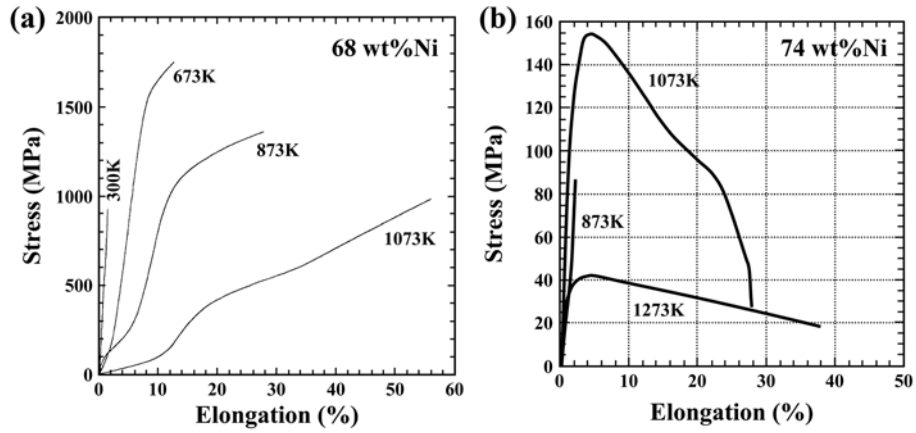


Fig. 8. Compression (a) and tension (b) stress-strain curves of NiAl at each temperature.

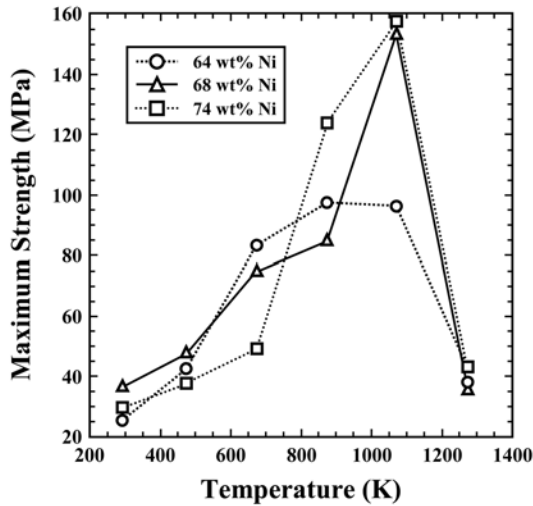


Fig. 9. Maximum strength of each NiAl with varying Ni contents at each temperature.

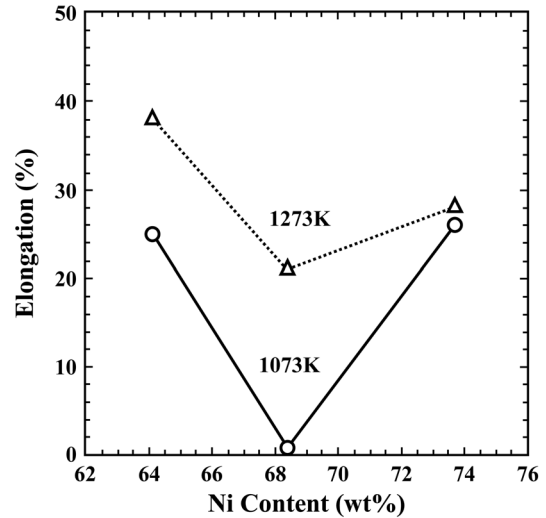


Fig. 10. Effect of Ni content on elongation of NiAl at each temperature.

한 시편은 상기한 (i) 독립된 활동 슬립수의 부족 및 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 결정립계가 조대하므로 입계에 불순물이 편석되어 취성을 나타낸 것이라고 판단된다.

각 시험온도에서 인장시험을 통해 측정된 파괴강도에 상응하는 최대응력을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 10은 연신율에 미치는 Ni 함량의 영향이다. 최대응력은 시험온도가 상승하는 것에 따라 증가하여 1073 K에서 최대값을 나타낸 후 감소하는 것을 알 수 있다. 응력-변형곡선에서도 확실하게 알 수 있듯이 상온부터 1073 K까지 강도가 증가하는 것은 파단연성

의 향상에 의한 것이며, 이후 강도가 감소하는 것은 고온강도의 저하에 의한 것으로, Ni₃Al에서 나타나는 강도의 역온도의존성과는 본질적으로 다른 현상이다. 강도는 결정입경(d)과 관계가 있으며, 편차는 있지만 650 K의 파단강도(σ_f)는 식 (7)[13]로 나타낼 수 있으며, 본 시험결과와도 거의 일치한다.

$$\sigma_f (MPa) = 2357d^{-1/2} + 10.4 \quad (7)$$

따라서 결정립의 미세화는 NiAl의 연성개선에 중요한 인자라는 것을 알 수 있다. 고온연성에 미치는 Ni 함량의 영향은 Fig. 10과 같이 화학양론조성에서

가장 낮은 연신율을 나타내었으며, 화학양론조성의 이상 또는 이하에서는 높은 값을 나타내었다. B2형 결정에서는 원자공공의 확산이 용이하기 때문에 비화학양론조성이 과승인 공공에 의해서 형성되었다고 하면, 연신율이 향상되는 원인을 공공에 의한 것이라고 추정할 수 있지만, 밀도나 경도의 시험결과로부터 이 종원자와의 치환형이라는 것을 알 수 있다. 따라서 비화학양론조성 시편의 연신율이 상승한 요인은 격자 변형에 기인하는 응력장의 존재 때문이라고 판단된다 [14].

4. 결 론

우수한 내산화성을 나타내어 코팅재료로서 이용되고 있는 NiAl을 구조재료로서 사용하기 위해서는 상온에서의 취성을 극복하는 것이다. 본 연구에서는 일정한 조성 폭을 갖는 Berthollide형의 금속간화합물인 NiAl의 화학양론적 조성으로부터 벗어난 정도를 Ni로 치환하여 여러 가지 특성에 대한 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 1073~1479 K에서 86.4 ks 동안 가열하여 유지시킨 후의 중량변화 및 1473 K에서의 중량변화와 유지시간과의 관계로부터 모든 조성의 시편은 1273 K 이상에서 산화가 뚜렷하게 나타났으며, 특히 NiAl은 SUS304와 비교해도 우수한 내산화성을 나타내었으며, Ni 함량의 영향을 고려하면 화학양론조성에서 산화 정도가 가장 큰 결과를 얻었다.
2. 압축시험의 경우 873 K 이상의 시험온도에서 양호한 연성을 나타내었으며, 인장시험의 경우는 1073 K 이상의 시험온도에서 충분한 연신을 나타내었으며, 1073 K의 인장시험에서는 결정방위가 다른 결정립의 변형에 의해 표면에 요철이 형성되었다.
3. 파괴강도에 상응하는 최대응력은 시험온도가 상

승하는 것에 따라 증가하여 1073 K에서 최대값을 나타낸 후 감소하였으며, 고온연성에 미치는 Ni 함량의 영향은 화학양론조성에서 가장 낮은 연신율을 나타내었고, 화학양론조성의 이상 또는 이하에서는 높은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 교과부 과학기술진흥기금에 의한 KISTI Reseat 프로그램으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. H. Fujii and T. Oka : Soc. Auto. Eng., SAE 2008 World Congress 2008, (2008) 1047.
2. G. Frommeyer and R. Rablbauer : Steel Res. Int., **79** (2008) 507.
3. R. Ismail and I. I. Yaacob : Mat. Res. Innov., **13** (2009) 111.
4. J. Cermak, L. Kral and B. David : Intermetallics, **16** (2008) 508.
5. T. Kimata, K. Uenishi and A. Ikenaga : Intermetallics, **11** (2003) 947.
6. C. S. Han : Met. Mater. Int., **12** (2006) 467.
7. C. S. Han : J. Kor. Soc. Heat Treat., **20** (2007) 187.
8. C. S. Han, C. H. Chun, and S. O. Han : Met. Mater. Int., **15** (2009) 231.
9. S. V. Raj : Mat. Sci. & Eng., **356** (2003) 283.
10. A. J. Bradley and A. Taylor : Proc. Roy. Soc., **A159** (1937) 56.
11. T. Z. Kattamis, J. C. Coughlin and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967) 1504.
12. P. J. Ahearn and F. C. Quigley : JISI, (1966) 16.
13. I. Barker and E. M. Schulson : Scripta Met., **23** (1989) 345.
14. R. Hutchings, M. H. Loretto, and R. E. Smallman : Metal Sci., **15** (1981) 7.