

고온 구조용 Aluminide 계 금속간 화합물 개발

Development of Aluminide Intermetallics for High
Temperature Structural Purpose

연구기관 : 한국기계연구소

과 학 기 술 처

배 포 선

사 본 번 호	부 수	배 포 처
1/100~ 5/100	5	과 학 기 술 처
6/100~ 7/100	2	한국기계연구소 영구보존용
8/100~ 97/100	90	한국기계연구소 내열재료실
98/100~100/100	3	한국기계연구소 연구기획부

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “고온 구조용 Aluminide계 금속간 화합물 개발” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

1991년 7월 일

주 관 연 구 기 관 : 한국기계연구소
협동연구기관명 : 경상대학교
총괄연구책임자 : 김학민(한국기계연구소, 책임연구원)
연 구 책 임 자 : 김학민(내열재료실)
 " : 허보영(경상대학교)
책 임 연 구 원 : 이용태(한국기계연구소)
선 임 연 구 원 : 조종춘(")
 " : 이종훈(")
 " : 조창용(")
 " : 최병학(")
연 구 원 : 김승연(")
 " : 이도인(경 상 대 학 교)
연 구 조 원 : 김영욱(한국기계연구소)
 " : 유위도(")
 " : 안영근(")

여 백

요 약 문

I. 연구제목

고온 구조용 Aluminide계 금속간 화합물 개발

II. 연구의 목적 및 중요성

규칙 격자를 갖는 금속간 화합물은 차세대의 항공엔진 터빈 블레이드를 비롯한 기타 고온 구조용 대체 소재로서 매우 매력 있는 신소재이다. 특히 그중에서도 Aluminide계 금속간 화합물은 Al을 함유하고 있으므로 해서 비중이 낮아 비강도가 높으며, 표면에 치밀한 Al산화막 형성에 따른 내산화성, 내식성이 우수하며 단순한 입방형 결정 구조를 가짐으로써 연성 향상의 가능성이 다른 금속간 화합물 보다 높다. 그러므로 Aluminide계 금속간 화합물이 가장 실용화 가능성이 높다.

가. Ni-aluminide계 금속간 화합물

Ni₃Al 금속간 화합물은 실용화 가능성이 가장 큰 금속간 화합물로서, 상온에서의 연성 문제는 어느 정도 해결되었으나, 고온에서의 연성이 대기중에서 크게 문제가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 (Ni₃Al+NiAl) 2상 영역의 합금에서 합금원소의 첨가와 제조 방법의 응용(소성가공, 일방향 응고, 단결정)을 통하여 연성 및 고온 강도의 증가를 목적으로 하고 있다.

나. Fe-aluminide계 금속간 화합물

Fe-Al 금속간 화합물은 스테인레스강의 대체소재로서 가능성을 갖고 있다. 만일 Fe-Al 금속간 화합물이 실용화되면, 가격은 스테인레스강의 10%에 불과하며, 고온 강도는 2배로 증가되고, 내식성도 증대될

것이다. 따라서 본 연구는 합금원소의 첨가와 제조방법의 응용(소성가공, P/M)을 통하여 상온 연성 및 고온 강도의 증대를 목적으로 하고 있다.

다. Ti-aluminide계 금속간 화합물

Ti-aluminide계의 종류로는 $Ti_3Al(\alpha_2)$, $TiAl(\gamma)$ 그리고 $Al_3Ti(\pi)$ 을 들 수 있다. 그중에서도 Ti_3Al 에 가장 많은 연구가 수행되었고, 항공 터빈 엔진에 부분적으로 사용되고 있다. 모든 Ti-aluminide는 우수한 고온 내산화성과 낮은 비중, 높은 내 creep성 그리고 일반적인 Ti-alloy보다 높은 강성등을 갖고 있다. 다른 금속간 화합물과 같이 Ti-aluminide도 상온에서 매우 취약한 성질을 갖고 있다. 그러므로 본 연구에서는 β 안정화 원소 특히 niobium 이 첨가된 Super α_2 와 첨가되지 않은 Alpha2 합금의 열기계적 처리에 따른 미세조직 및 기계적 특성 변화를 중점적으로 연구하였다.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

본 연구는 부분적으로 일본의 금속재료연구소와 국제공동 연구과제로 수행되고 있다.

가. Ni-aluminide계 금속간 화합물

- $(Ni_3Al+NiAl)$ 2상 복합화 시도 : 상반된 특성을 보강시키기 위함
- Ni-14~19wt% Al로 Al의 양을 변화시켜 $(Ni_3Al+NiAl)$ 2상 조직중에서 입계 및 상간 계면을 강화시키기 위하여 B와 Zr등 고온 재료의 입계 강화 원소를 첨가시켜 미세조직 변화와 기계적 특성 그리고 파괴특성을 고찰하였음
- 고온 기계적 특성(고온강도, 취성제거)향상을 위하여 Ti, Cr 등의 입내 강화 원소 첨가효과를 연구하였음

- 시편제조는 진공 유도 용해로(VIM)를 이용하였고, 미세조직 관찰은 OM, SEM(EDS부착), TEM, Auger분석, Micro-XRD를 이용하였음

- 기계적 시험은 상온 및 고온(900°C~1300°C)진공 상태에서 압축시험을 하였고, 압축 파괴특성을 연구하였음

나. Fe-aluminide계 금속간 화합물

- 진공 정밀 주조에 의한 시편제조

- Fe-22.5~39.0 at%Al 합금
- Zr, Cr의 첨가

- 제조 공정변화를 통한 결정립 미세화 및 합금원소 첨가가 기계적 성질에 미치는 영향

- 상변태 및 전위조직 고찰

- 파괴특성 고찰

- 일방향 응고에 의한 결정립 형상 변화와 상온 연성 및 기계가공성에 미치는 영향 연구(위탁연구)

• Fe-23 at%Al과 Fe-29 at%Al합금의 다결정 및 일방향 응고 시편제조

• 주조 조직 및 온도와 조성에 따른 상변태 특성

• 상온 및 고온(상온~800°C)에서의 인장 특성 및 파단 특성

다. Ti-aluminide계 금속간 화합물

- Alpha2와 Super α_2 의 Swaging(950°C, 76%변형율)과 열처리(800°C~1160°C 용체화, 700°C 시효처리)후의 미세조직 변화 연구

- 열처리에 따른 경도변화 및 인장특성 변화 연구

- 열처리에 따른 상의 석출거동을 TEM과 XRD를 이용하여 직접적으로 규명

SUMMARY

1. Title of Project

Development of Aluminide Intermetallics for High Temperature Structural Purpose

2. Objectives and Importance of the Research

The specific properties of ordered intermetallic compounds attracted the attention of aerospace researchers searching for candidate materials for new-generation aircraft turbine engines and for structural applications.

Especially, among of many kinds of intermetallics, the aluminides show lower density, better oxidation and corrosion resistance due to formation of dense aluminium oxide layer at surface.

The aluminides have usually simple cubic crystal structure, so these aluminides have higher possibilities of increase in ductility than the other intermetallics.

a. Ni-aluminides

The Ni-Al intermetallic compound that has the greatest potential to be commercialized shows the high ductility at room temperature with the addition of boron, but has extremely low ductility at high temperature and oxidation environment. On this research work, we are supposed to improve the ductility and high temperature strength by applying a variety of alloying

additions and fabrication techniques (plastic forming, unidirectional casting, single crystal)

b. Fe-aluminides

The Fe-aluminides have the potential to threaten many stainless steels for structural applications. Once commercialized, it is expected that they will be twice as strong as stainless steels and better corrosion-resistant at high temperatures, while their average production cost will be about 10% of that of stainless steels. On this research, we are supposed to improve the room-temperature ductility and high-temperature strength with applying a variety of alloying additions and fabrication techniques (plastic forming, P/M)

c. Ti-aluminides

The Ti-aluminides are classified into $Ti_3Al(\alpha_2)$, $TiAl(\gamma)$ and $Al_3Ti(\pi)$. Of the three, Ti_3Al has been the focus of most of the effort and is already in limited use in aircraft turbine engines. All of the Ti-aluminides have better resistance to high-temperature oxidation, lower density, better creep resistance and higher modulus than conventional titanium alloys. Like other intermetallics, the compounds are extremely brittle at room temperature.

The objective of this research is to study the changes of microstructure and mechanical properties with thermomechanical treatment in niobium-doped $Ti_3Al(\text{Super } \alpha_2)$ and niobium-free $Ti_3Al(\text{Alpha2})$ respectively.

3. Scope and Contents of the Research

This research is carried out through the cooperative works with National Research Institute for Metals in Japan and, with Gyung Sang University.

a. Ni-aluminide

- ($\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl}$) two-phase alloys : for improving of mechanical properties
- Observation of microstructure and mechanical properties and fracture behavior in Ni-14~19 wt%Al with B, Zr addition for strengthening of grain boundaries and interphase.
- Effect of Ti and Cr addition (as solid solution hardening elements) on mechanical properties i.e., strength and ductility, at high temperature.)
- Specimens were prepared by vacuum induction melting process, and microstructural observation were conducted with optical microscope, SEM-EDS, TEM, Auger and micro-XRD
- As mechanical tests, compressive tests were done at room temperature and also at high temperature (900°C~1300°C) in vacuum state. And then compressive fracture behavior were investigated.

b. Fe-aluminide

- Specimen prepared with vacuum induction melting
 - Fe-22.5~39.0 at%Al alloys
 - Zr, Cr addition

- Refining of grain size through modification of processes and effect of alloy addition on mechanical properties.
- Observation of phase transformation and dislocation structure
- Fracture behavior investigation
- Grain morphology variations caused by unidirectional solidification and their effects on room temperature elongation and mechanical formability
(cooperative work with Gyung Sang University)
- Preparation of conventional and unidirectional solidified specimen in Fe-23 at%Al and Fe-29 at%Al
- Characterization of as-cast microstructure and phase transformation with variation of exposure temperature and composition.
- Tensile properties and fracture behavior from room temperature up to 800°C

다. Ti-aluminide

- Microstructural observation after heat treatment
(solution treatment at 800°C~1160°C and aging at 700°C)
and swaging process(950°C, deformation ratio 76%) in
Alpha2 and Super α_2
- Variation of hardness and tensile properties affected by heat treatment
- Microstructural evaluation of precipitates formed during heat treatment with TEM and XRD

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	13
sec.1. Objectives of research	13
sec.2. Scope of research	25
Chapter 2. Experimental procedure	28
sec.1. Preparation procedure for specimen	28
sec.2. Microstructural observation	32
sec.3. Mechanical tests	33
Chapter 3. Results and discussion	36
sec.1. Ni-aluminide intermetallics	36
sec.2. Fe-aluminide intermetallics	82
sec.3. Ti-aluminide intermetallics	101
Chapter 4. Cooperative work(Gyung Sang University).....	118
Chapter 5. Conclusion	165
Reference	167

목 차

제1장 서론	13
제1절 연구 목적	13
제2절 연구 내용	25
제2장 실험	28
제1절 시편 준비	28
제2절 미세조직 관찰	32
제3절 기계적 특성 시험	33
제3장 실험결과 및 고찰	36
제1절 Ni-aluminide계 금속간 화합물	36
제2절 Fe-aluminide계 금속간 화합물	82
제3절 Ti-aluminide계 금속간 화합물	101
제4장 위탁 연구과제	118
제5장 결론	165
참고문헌	167

여 백

제1장 서론

제1절 연구 목적

1.1.1 Ni-aluminide계 금속간 화합물

고온 구조용 대체소재 중 가장 유력시되는 금속 재료로서는 금속간 화합물¹⁾ (intermetallic compound)을 들 수 있다. 특히 항공, 우주 분야에²⁾ 있어서 극초음속 항공기(HST) 및 우주선의 기체 구조재와 엔진 구조재, 또한 에너지 분야에서의 고효율 가스 터빈 구조재 및 핵융합 원자력의 노벽재(爐壁材) 등에 있어서는 현재의 재료에 비하여 보다 높은 내열성, 내충격성, 비강도(比強度), 비강성(比強性) 및 내환경성등의 여러가지 엄격한 성능이 요구되고 있으며, 이러한 성능을 만족시킬 수 있는 새로운 구조용 재료의 연구개발이 절실하게 되어 최근 등장한 것이 바로 구조용 금속간 화합물이다.³⁾⁴⁾

금속간 화합물은 종류가 대단히 많고, 위와같은 우수한 제특성으로 인해 1960년대 이래 다방면에 걸쳐 연구가 수행되어 왔으나, 주로 기능재료의 대상으로 한 것이 대부분이었다. 구조용 금속간 화합물의 연구는 1970년대에 들어서도 활발한 편이 아니었는데 그 이유는 금속간 화합물이 갖는 최대의 난제인 취성극복이 불가능하였기 때문이다. 단지 이시기에는 고온 구조용 금속간 화합물에서 나타나고 있는 특이한 현상 즉, 온도가 800°C 부근까지 상승할수록 항복 강도가 증가하는 강도의 역온도 의존성 (abnormal temperature dependence)을 중심으로 그에 관한 변형기구에 관한 우수한 연구결과⁵⁾가 나오고 있었으나, 가장 긴요한 취성 개선책이 제시되지 못하여 위와같은 연구는 단지 학문상의 가치로서 머물러 있었다.

1979년, Ni₃Al 다결정에 B(boron)의 미량첨가로 인하여 상온의 입계취

성을 개선시킨 획기적인 연구결과⁶⁾가 발표되면서, 구조용 금속간 화합물을 연구하는 많은 연구자들에게 희망을 불어넣어 주게 되었다. 특히 이 분야의 연구는 미국과 일본에서 활기를 띠면서, 구조용 금속간 화합물의 실용화가 큰 진전을 보게되었다.⁷⁾

이와같은 구조용 금속간 화합물중에서도 가장 실용화 가능성이 높은 합금은 Ni_3Al 를 중심으로하는 Ni-aluminide계이다.⁸⁾ Ni-aluminide계 금속간 화합물 중에서 가장 연구가 활발한 종류는 Ni_3Al 과 NiAl를 들 수 있다. Ni_3Al 계는 이미 앞에서 기술한 바와 같이 B의 미량 첨가로 획기적인 상온연성이 개선되어 실용화 연구가 본격화 되면서, Ni_3Al 계의 단점인 고온취성(산소 분위기하)⁹⁾ 및 고온 내creep성¹⁰⁾등의 개선을 위한 합금원소의 첨가 효과¹¹⁾, 새로운 제조 공정 연구¹²⁾ 및 분위기 효과¹³⁾등에 관하여 활발한 연구가 진행되고 있으며, 일부분은 이미 실용화 단계에 진입한 경우도 있다. 또한 이와 함께 NiAl계 금속간 화합물의 경우도 독립 slip계 부족으로 인한 상온취성 문제에 봉착되어 있으므로¹⁴⁾, 이를 해결하기 위하여 합금원소 첨가에 의한 slip특성의 개선을 통해 근본적인 소성변형능을 향상시키는 많은 연구가 행해지고 있다.¹⁵⁾ NiAl은 이와 같은 단점에도 불구하고 Ni_3Al 에 비하여 고용점, 높은 Al 함량으로 인한 경량 특성, 내산화성 등의 우수한 장점을 갖고 있다. 이외에도 NiAl은 고온 소성변형능이 우수하므로 열간가공이 용이한 특성을 갖추고 있다.¹⁶⁾ 특히 B이 첨가된 Ni_3Al 계 금속간 화합물의 경우 실용화를 위하여 제조공정에 관한 연구도 활발히 진행되고 있는데, 대부분 용해주조나 분말성형 후 압출, 압연과 같은 소성 가공법에 의한 단련재 연구가 이의 대부분을 차지하고 있다.

일반적으로 ceramic와 같은 취성이 큰 재료의 경우는 2종류 이상의 각기 다른 특성을 갖춘 상(phase)들을 혼합시켜 미세조직의 복합화를 통한 특성 개선 연구가 보편화되고 있으나, Ni-aluminide계 금속간 화합물의

경우는 이에 관한 연구가 매우 미약한 실정이다. 따라서 이점에 착안하여 상온 및 고온에서 각기 특성이 다른 NiAl과 Ni₃Al의 조성 변화에 의한 미세조직의 복합화도 시도하였고, 이에 따른 열처리 특성과 미세조직변화, 그리고 상온 및 고온에서의 압축파괴 거동을 연구하였다.

다른 한편 금속간 화합물은 상온에서의 낮은 연성으로 인한 가공성 및 충격취성 때문에 상용 재료로서 개발이 어려운 실정이다. 이러한 문제를 해결하고자 여러 합금계가 연구되고 있는데 Ni기 Aluminide에 있어서 Fe, Mn, Co등이 상온 연성을 증가시킬 수 있는 원소로 주목 받고 있다. 특히 Fe의 10at% 이상의 양을 합금화시킬 경우 상온 연성이 증가될 수 있음이 여러 문헌에 보고되고 있다.

Inoue는¹⁸⁾ melt spun으로 제조한 Ni기 Aluminide에 Fe를 첨가하여 상온 연성의 증가 효과를 얻어 내었다. 상온 연성을 증가시키는 Fe 효과는 NiAl 단일상(Ni-30Al-30Fe or 30Fe at%)에서는 나타나지 않았으나, NiAl+Ni₃Al(Ni-20Al-30Fe, at%)의 2상 조직에서 16%의 연신률을 얻었다. 또한 Taksugi¹⁹⁾등도 Ni₃Al 단일상의 Ni-10Al-15Fe at%에서 10%의 상온 연신율을 얻어낸 바 있다.

이와 같이 Ni기 Aluminide에 있어서 Fe 첨가는 상온 연성을 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 여러 연구자가 이러한 원인 규명에 대한 연구를 수행하였다. Huang²⁰⁾은 melt spun으로 제조한 NiAl+Ni₃Al 2상 조직의 Ni-20Al-25~30Fe, at%에 있어서 Fe 첨가에 따른 상온 연성의 증가 원인을 일반적으로 melt spun 상태에서 보이는 입자 미세화에 따르는 연성 증가 효과와는 다른 요인으로 설명하였다. 즉 이 재료의 상온 변형은 Ni₃Al에서 부터 발생하는데 이곳에서의 전위 집적이 입계의 돌출부 부분과 관련하여 NiAl 지역으로의 전위 이동을 유발시키기 때문이라고 밝히고 있다. 이때 Ni₃Al 지역에서의 전위는 $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle (111)$ 이며 NiAl

지역에서의 전위는 $\langle 001 \rangle (100)$ 인데 $\text{Ni}_3\text{Al-NiAl}$ 입계로의 변형 전달 중 NiAl 에서 $\langle 111 \rangle (110)$ 전위가 유발될 수 있음을 보고 하였다. 이외에도 Fe 첨가에 따른 규칙도 감소가 상온 연성을 증가 시킬 수 있음이 고려될 수 있는데, 아직 원인에 대한 명확한 원인 규명이 이루어 지지 않고 있는 실정이다.

최근에는 Gibala²¹⁾ 등에 의하여 일반 주조 후 일방향응고 시킨 $\text{Ni-20Al-30 Fe, at\%}$ 재료가 연구되어 Fe 첨가에 따른 상온 연성증가 원인에 대한 많은 고찰이 되어 졌다. 이에 의하면 $\text{Ni-30Al-20Fe, at\%}$ 로 주조한 β 단일상의 경우 상온 연성이 나타나지 않으나, $\text{Ni-20Al-30Fe, at\%}$ 로 주조한 경우 상온 $\beta(\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{30})$ 와 $r+r'(\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{38}\text{Al}_{13})$ 으로 구성되어 있으며 10% 이상의 상온 연신율을 나타내는 것으로 보고 하였다. 이는 Soft phase($r+r'$)으로 부터 hard phase (β)로의 Slip 전달 현상으로 설명되고 있는데, 즉 ($r+r'$) 지역의 전위 집적이 β 의 mobile $\langle 001 \rangle (110)$ 전위의 핵생성 이동을 유발시키기 때문으로 고찰하였다. 이와 같은 현상은 상온 연성이 없는 β 상을 $\text{Ni}(r)$ 로 Coating 할 경우 2%의 상온 연신률을 얻을 수 있는 것과 일치하는 것으로 설명하였다.²²⁾²³⁾²⁴⁾ 즉 상온에서 soft phase인 r Coating이 먼저 변형되며 전위가 이 부분에 집적되고, 이 전위가 상온에서 hard phase인 β 에 전위 이동을 유발시켜 상온 연성을 갖게 하는 것으로 고찰하였다. 그러나 미국 AFWAL²⁵⁾에서 보고 한바와 같이 Fe 20~30, at%의 많은 양의 첨가는 고온에서의 강도를 매우 낮게 하여 고온 재료로서의 실용화가 어려운 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 Inoue가¹⁸⁾ 급랭응고법으로 제조한 시편에서 그 가능성을 보였으며, AFWAL²⁵⁾ 보고에서 상온연성의 가능성이 나타난 $\text{Ni-20Al-27.5Fe(at\%)}$ 를 가지고 상온 및 고온에서의 기계적 특성을 향상시키고자 하였다. 이 계의 인장값은 급랭응고법외에 일반 주조상태에서도 비교

적 높은 상온연성과 인장강도 (12%, 1000MPa)를 갖는 반면에 600°C 이상의 고온에서는 강도가 급격히 감소하므로 이에 대한 개선이 고온용 재료로서 초내열합금, Ni₃Al-B계 금속간화합물 및 Ti계 금속간화합물을 대체할 수 있는 재료로 사용될 수 있을 것이다.

고온강도의 증가를 위하여 우선적으로 조직과 인장시험에 따른 변형거동(전위)을 고찰하고자 하였으며 다른 원소의 첨가를 통한 고용 및 석출 강화효과를 얻고자 하였다. 또한 열처리와 가공처리를 통한 조직 변화로서 고온 강도를 증가시키고자 하였다.

1.1.2 Fe-aluminide계 금속간 화합물

금속간 화합물은 1914년 영국 C.H.Desch에 의해 발견되었으며 두 종류 이상의 금속원소가 일정한 정수비의 조성을 가지고 이들 원자들이 규칙적으로 배열되어 초격자구조를 형성하는 화합물이다. 금속간 화합물의 초격자구조는 기본구조가 구성원소 중 하나와 유사한 경우도 있지만 전혀 다른 복잡한 결정구조를 이루기도 하며, 결합특성이 금속결합부터 공유결합 및 이온결합 특성까지 다양한 형태를 갖기 때문에 일반 금속에서는 볼 수 없는 특이한 기계적, 물리적, 광학적, 자기적 및 화학적 성질을 나타낸다. 이들 화합물의 분류는 규칙합금이라 알려진 Kurnakow형, 화학양론적 조성 양측에 일정한 조성폭을 갖고 있는 Berthollide형과 화학양론적 조성 양측에 일정한 조성폭을 갖고 있지 않는 Daltonide형으로 나뉘어 진다.³¹⁾

Aluminide계 금속간 화합물은, Fig.1.1에서와 같이, 용점이 구성원소의 일부 또는 전부보다도 더 높아서 높은 강성이 고온까지 유지되는 점과 자기확산에 필요한 활성화에너지가 높은 점 등으로 인해 고온에서 creep, stress rupture등이 우수하고, 내산화성과 내식성이 뛰어나며, 비중이 낮기 때문에 경량화가 요구되는 항공우주재료로서 크게 기대되고 있다.³²⁾³³⁾

이들 화합물은 비교적 단순한 입방형 결정구조를 가지므로 연성개선 가능성이 높고, 넓은 조성범위에서 고용체를 형성하므로 합금원소 첨가에 의한 기계적 특성을 개선시킬 가능성이 높다.

Table 1.1은 대표적인 Alumide계 금속간 화합물의 물리적 특성을 나타내었다.

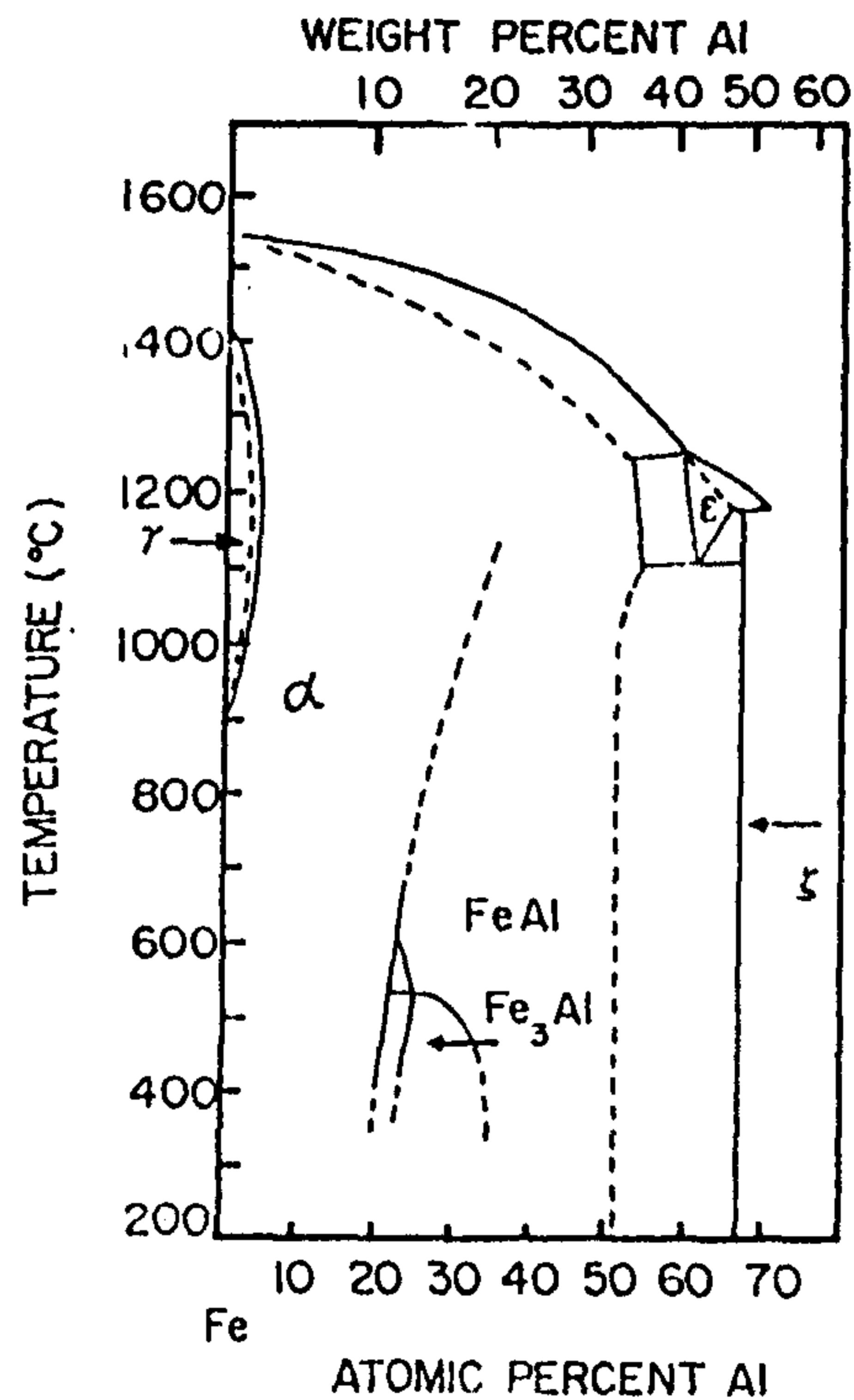


Fig. 1.1 Phase diagrams for Fe-Al system.
(Schurmann, Kaiser and Lee)

Table 1.1 Physical properties of aluminide compounds
(R. P. Santandrea and R. G. Behrens)

Phase	Crystal Structure	Melting point (°C)	Density (g/cm ³)	ΔH_{298} (KJ/g atom)
Fe ₃ Al	DO ₃	1540	6.7	7.69
FeAl	B2	1330	5.6	19.6
Ni ₃ Al	L1 ₂	1390	7.5	25.4
NiAl	L1 ₂	1640	5.9	44.4
Ti ₃ Al	DO ₁₉	1600	4.2	
TiAl	L1 ₀	1460	3.9	75.3

이들 중 Ti-Al계는 특히 비중이 낮고 강도비가 높아서 미래의 항공우주용 재료로 매우 유망시 되어 최근 가장 활발한 연구대상이 되고 있으나 산화력이 강한 성질로 제도상의 어려운 점을 극복하지 못하고 있다. Ni-Al계는 aluminide계 중에서 비중이 높은 편에 속하지만 NiAl은 결정립을 미세화시키면 고온연성이 상당히 개선되며 Ni₃Al은 boron을 첨가하여 결정입계를 강화하면 냉간가공이 가능할 정도로 상온연성이 향상될 뿐만 아니라, 결정립 미세화와 Cr, Zr첨가에 의해 고온연성도 크게 개선되었으며, 가공성 향상 등으로 응용범위가 점차 넓어지고 있다. 이러한 재료에 대하여 Fe-Al합금계에서는 용점이 다소 낮고 고온강도가 떨어지는 단점이 있지만 Ni-Al계에 비해서는 비중이 낮아서 경량화에 유리하고 특히 값싼 Fe원소를 사용함으로써 경제적인 효과가 크기 때문에 일반 내열재료로서 전망이 밝다.³⁴⁾

2원 합금에 비하여 Mo이나 Ti를 첨가한 3원 합금은 입계규칙온도를 증

가시키고 650°C에서 변형량이 1.0%일때 약 2-3배 정도 강도를 증가시킨다. 또한 Ti, Mo를 첨가할 경우, grain size가 감소하게 되고 임계규칙 온도를 증가시키고 항복강도도 증가시킨다고 R. S. Diehm and D. E. Mikkola³⁵⁾등이 보고된 바가 있다. 이 재료는 대기중에서 연성이 1-5%에 불과하지만 수분이 없거나 Cr, Zr 등이 첨가된 경우로는 10%이상의 연성을 나타내며 현재 700°C까지 높은 고온강도를 유지할 수 있는 합금설계가 이루어져 있다. A, B형태보다는 Al이 많이 포함된 AB형태가 비중이 낮기 때문에 경량화가 중요시 되는 곳에 유망하다. 다만 AB형 Aluminide의 한가지 결점은 상온연성이 나쁘다는 점이지만 근래 결정립 미세화, 합금원소 첨가 및 공정제어 등에 의해 많은 개선이 이루어지고 있으며³³⁾ 지금까지 미국에서 연구되고 있는 규칙적인 금속간 화합물의 종류는 Table 1.2와 같다.

Table.1.2 Compilation research efforts on ordered alloys in the United States

Laboratory	Source of Funding	System Studied	Principal Investigators
NASA-Lewis	NASA	FeAl	D. Whittenberger
AFWAL	AF	Fe ₃ Al, TiAl, Ti ₃ Al	H. Lipsitt
Systems Res. Lab.	AF	Fe ₃ Al, FeAl, Fe ₃ Si	M. G. Mendiratta
Gen. Elec. R & D Center	AF	Ni ₃ Al+boron	S. S. Huang
Pratt & Whitney			
E. Hartford	—	Ni ₃ Al	D. Dahi
W. Palm Beach	AF	Fe ₃ Al+B, TiAl	E. Slaughter
E. Hartford	AF	TiAl	M. Blackburn
Oak Ridge National Lab.	DOE	(FeNi) ₃ V, Ni ₃ Al+B	C. T. Liu
	ONR	Fe ₃ Al	C. T. Liu
Olin Corp.	Internal	Fe ₃ Al	—
Marko Materials	DARPA/AMMRC	FeAl+B	R. V. Ray
Univ. of Pennsylvania	NSF	Ni ₃ Al	D. P. Pope
	DOE-ORNL	(FeNi) ₃ V	D. P. POPE
Dartmouth Univ.	DOE-ORNL	Ni ₃ Al, Fe ₃ Al	E. Schulson
	NASA	NiAl	E. Schulson
Vanderbilt Univ.	DOE-ORNL	(FeNi) ₃ V, Ni ₃ Al	J. J. Wert
Gase Western Univ.	AF	Fe ₃ Al+B	K. Vedula
	NASA	NiAl, FeAl	K. Vedula
Stanford Univ.	NASA	CoAl, NiAl	W. Nix
Texas A & M Univ.	NASA	NiAl, CoAl, FeAl	A. Wolfenden
Rensselaer Polytechnic Institute	DOE-ORNL	(FeNi) ₃ V, Ni ₃ Al+B	N. S. Stoloff
	ONR	Fe ₃ Al, Ni ₃ Al	N. S. Stoloff
	NSF	FeCo-V, Ni ₃ Fe	N. S. Stoloff
Univ. of Michigan	NSF	NiAl	R. Gibala
Northwestern Univ.	NSF	Au-Ni	J. B. Cohen
North Carolina State	DOE-ORNL	Ni ₃ Al-oxides	C. Koch
North Carolina State	NASA	Ni ₃ Al+B, Fe-(Ni, Mn) -Al-C	C. Koch
Lehigh Univ.	DOE-ORNL	(FeNi) ₃ V	Y. T. Chou
Notre Dame		Ni ₂ Cr	L. P. Lehman
New Mexico State		Ni ₃ Ge	H. R. Pak

규칙상의 금속간 화합물은 1950년과 1960년대에 걸친 광범위하게 기초적인 측면에서 연구되어 왔으나, 심한 취성문제 때문에 침체상태에 있다가 고가의 초내열 합금(Superalloy), Ti합금등 내열재료의 대체소재로서의 가능성이 비추어 지면서, 이미 기존 내열재료의 내열온도를 올리는데 한계에 도달한 미국 등에서는 많은 연구개발비를 투입하여 실용화 단계에 들어가고 있다.^{26) 27) 28) 29) 30)}

이에 따라 ORNL(Oak Ridge National Lab.), NASA, 미공군재료연구소등의 내열재료 그룹은 기존 내열합금 대신에 거의 모두가 이 금속간 화합물의 연구개발에 주력하고 있다.

내열합금의 경우 선진국에서는 이미 실용화된지 몇 십년이 되었지만, 연구기반도 정착되지 않은 우리나라의 경우, 이 금속간 화합물의 연구개발은 물론, 개념적인 이해도 거의 되어 있지 않다. 따라서 선진국 내열재료 연구대열에 시급히 돌입해야 한다는 인식아래, 미국에서 가장 연구가 활발한 Ni, Ti, Fe base aluminide의 3가지 금속간 화합물 중에서 가장 재료의 값이 저렴한 Fe aluminide도 본 연구에서 대상으로 택하여 수행하였다.

본 연구에서는 자료수집과 1차 시편 용해, 열처리, 조직 및 파면관찰(OM, SEM, TEM), 기계적 특성 시험등을 통해 Fe-Al금속간 화합물의 상변태 거동등 기본적인 현상들을 이해하는데 주력하였다. 연구내용을 간략하게 요약해 보면 Fig. 1.2와 같다.

1.1.3 Ti-aluminide계 금속간 화합물

Ti-Aluminide계 금속간화합물에는 $Ti_3Al(\alpha_2)$, $TiAl(\gamma)$, $TiAl_3$ 가 있는데, 이들은 고온에서의 물성과 특히 비강도 면에서 그 성질이 우수하므로 차세대 엔진 부품과 같은 고온용 재료로서 많은 연구가 수행되었다.³⁶⁾ 이들 금속간화합물은 현재 광범위하게 사용되어지는 고온용 준 α 상 티타늄 합금

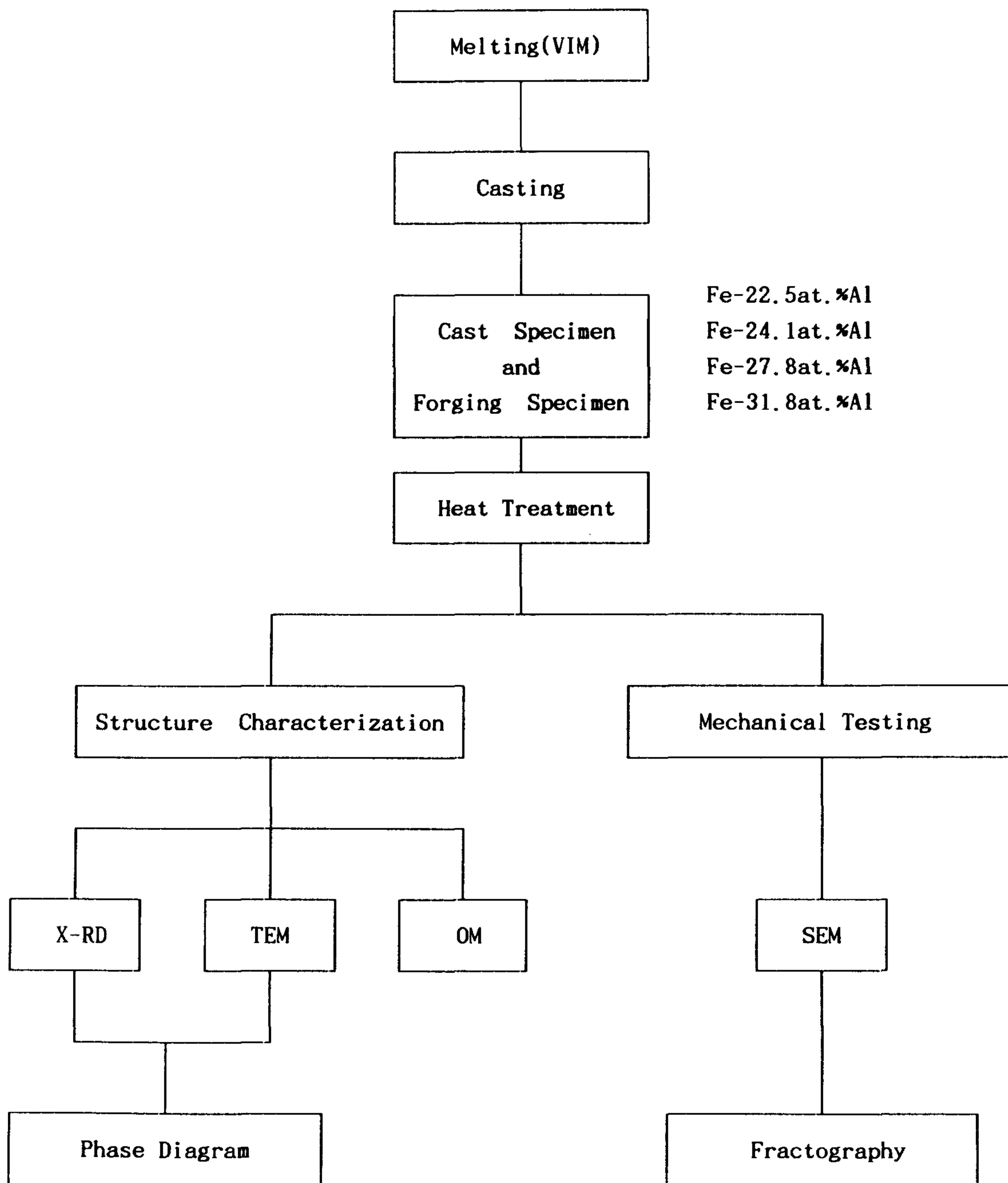


Fig.1.2 Flow Chart of experimental procedure.

들에 비하여 고온강도 및 크리프성질, 내산화성이 우수함에도 불구하고, 상온에서의 낮은 연성과 취성으로 인하여 재료의 사용이 억제되고 있는 실정이다.³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾ 따라서 금속간화합물을 개발하는데 중요하게 고려되어야 할 물성은 고온성질의 증대와 아울러 상온에서의 연성과 인성을 증진시키는 것에 있다.

α_2 라고 명명된 DO_{19} 구조를 가지는 Ti_3Al 계 금속간화합물의 낮은 상온 연성은 구조상 한정된 α -형 전위이동에 기인하며,⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾ 고온에서의 연성 증가는 Pyramidal 면 상의 $C+2\alpha$ 전위이동의 증가에 기인된다.⁴³⁾⁴⁴⁾ 따라서 이 재료의 상온연성 증가를 위하여 슬립계를 증가시키는 방안이 고려되었는데, 그 한 예로 제 3 원소의 합금화를 이용하여 슬립계가 증가된 입방정의 안정상을 만들어 연성증가와 가공성 향상 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 이 결과 Ti_3Al 계 금속간 화합물에서는 β 상 확장원소인 Nb의 첨가를 통하여 상온연성과 내산화성이 증가되었으며, 이러한 합금이 Alpha2(Ti-25Al-11Nb, at%)와 Super Alpha2(Ti-25Al-11Nb-31-1Mo, at%)로 명명되어 현재 부분적으로나마 상업화되어 사용되고 있다.

이와 같은 다른 원소의 합금 외에도 열처리 혹은 열기계적 처리를 통하여 Ti_3Al 계 금속간화합물의 상온연성과 고온강도의 최적 조건을 얻을 수 있음이 보고되고 있다.⁴⁵⁾⁴⁶⁾ 이러한 기계적 성질의 최적 조건은 조직을 미세하게 함으로써 얻을 수 있는데, 이는 변형되는 동안 슬립거리가 줄고 균일한 슬립 변형이 유발되기 때문으로 해석된다. 특히 α_2 상 (Ti_3Al , DO_{19})과 β 상 (Ti_3AlNb , B2)의 2상 구조로 되어 있는 Ti_3Al 계 금속간 화합물의 경우 두 상의 부피분율과 미세조직의 형태는 연성과 강도를 결정하는 중요한 요소가 된다.⁴⁷⁾⁴⁸⁾ 또한 이들 상간의 변태과정이나 이에 따르는 상관계는 열처리시 기계적 성질을 결정하는 매우 중요한 요소로서 알려지

고 있으나⁴⁹⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾ 아직 명확한 고찰이 이루어지지 않고 있는 실정이므로 이에 대한 더 많은 연구와 고찰이 필요하다 하겠다.

그러므로 본 연구에서는 열처리 및 열기계적 처리(Swaging)에 따른 상변태 특성 및 그에 따른 기계적 특성을 연구하였다.

제2절 연구 내용

1.2.1 Ni-aluminide계 금속간 화합물

* (Ni₃Al+NiAl) 2상 합금

○ Ni₃Al과 NiAl 단일상에 관하여서는 이미 많은 연구가 수행되어 왔음

○ Ni₃Al과 NiAl은 상온 및 고온에서 강도, 연성면에서 서로 상반된 특성을 갖고 있음

○ 합금설계를 통하여 미세조직(Ni₃Al과 NiAl)을 복합화시켜 상온 및 고온에서의 강도와 연성증가를 도모하였음

○ Ni-14~19wt%Al로 Al의 양을 변화시켜 (Ni₃Al+NiAl) 2상 조직 중에서 NiAl의 부피분율에 따른 기계적 특성과 파괴 특성을 연구하였음

○ (Ni₃Al+NiAl) 2상 조직중에서 입계 및 상간계면을 강화시키기 위하여 B와 Zr등 고온 재료의 입계 강화원소를 첨가시켜 미세조직 변화와 상온 및 고온에서의 압축 특성 그리고 파괴 특성을 고찰하였음

○ 고온 기계적 특성(고온 압축강도, 변형률등) 향상을 위하여 Ti, Cr등의 입내 강화원소 첨가효과를 연구하였음

○ 시편 제조는 진공 유도용해로(VIM)를 이용하여 12mmφ 형상의 시편을 정밀주조 하였음

○ 첨가 원소 및 열처리에 따른 미세조직 변화는 광학 현미경,

SEM(EDS 부착), TEM, Auger분석, Micro-XRD를 이용 하였음

○ 기계적 시험은 상온 및 고온(900°C~1300°C)진공 상태에서 압축시험을 행하였고, 파괴특성을 고찰하였다.

* Ni-Al-Fe계 금속간 화합물

○ Ni-Al계에 Fe를 첨가한 후, 제3의 첨가원가로서 B, Ti, Cr등을 첨가하여 연성증가와 함께 고온 강도증가를 도모 하였음

○ 시편은 진공유도 용해법으로 정밀 주조 하였음

○ 기계적 시험은 상온 및 고온(600°C~800°C)에서 인장 시험을 행하였으며, 변형 거동은 TEM을 이용하여 전위를 관찰하였음

1.2.2 Fe-aluminide계 금속간 화합물

○ 합금설계 및 제조공정 변화(다결정, 일방향응고, 열간 압연등)를 통하여 상온 및 고온에서의 강도, 연성 향상을 시도하였음

○ 진공정밀 주조에 의하여 12mmφ 시편 제조

• Fe-22.5 at%Al~39.0 at%Al 합금

• Zr, Cr 첨가

○ 제조공정 변화를 통한 결정립 미세화 및 합금원소 첨가가 기계적 성질에 미치는 영향

○ 상변태 및 전위조직 고찰

○ 상온 및 고온 인장 파괴 특성 고찰

○ 위탁 연구기관(경상대학교)에서는 주로 Fe-aluminide를 일방향 응고시켜 입계 형상을 변화시킴으로써 해서 기계적 특성의 변화를 연구

* Fe-23at%Al, Fe-29at%Al 합금의 다결정 및 일방향 응고 시편 제조

• 주조 조직 및 온도와 조성에 따른 상변태 특성

• 상온 및 고온(상온~800°C)에서의 인장특성 및 파단 특성

1.2.3 Ti-aluminide계 금속간 화합물

- β 확장 원소인 Nb를 첨가하여 상온 연성을 증가시킨 Ti_3Al 계 금속간 화합물인 α_2 (Ti-14Al-21Nb wt%)와 Super α_2 (Ti-14Al-20Nb-3V-2Mo wt%)의 기계적 특성향상 연구
- 열기계적 처리를 통한 미세조직의 제어(α_2 와 β 상)와 그에 따른 상온 및 고온에서의 인장특성 향상도모
- Alpha2와 Super α_2 의 swaging(950°C, 76% 변형률)과 열처리(800°C~1160°C 용체화, 700°C 시효처리)후의 미세조직 변화 연구
- 열처리에 따른 경도 변화 및 인장특성 변화 연구
- 열처리에 따른 상의 석출거동을 TEM과 XRD를 이용하여 집중적으로 규명

제2장 실험

제1절 시편 준비

2.1.1 Ni-aluminide계 금속간 화합물

○ (Ni₃Al+NiAl) 2상 합금

본 연구에 사용된 시편은 Table. 2.1과 같은 조성으로 진공 유도 용해로(VIM)에서 12mm ϕ 로 정밀 주조하였다. 주조후 시편의 균질화를 위하여 1300°C에서 14시간동안 가열 후 oil 냉각을 실시하였고, 이어서 NiAl matrix에 Ni₃Al을 석출시키기 위하여 800°C에서 14시간 시효처리를 행한 후 공기중에 냉각시켰다. 가열은 모두 tube-furnace에서 Ar분위기에서 실시하였다.

Table. 2.1 Composition of (Ni₃Al+NiAl) alloys

No.	Composition (wt%)
1	Ni-13.5Al-0.24B
2	Ni-14.7Al-0.20B
3	Ni-15.9Al-0.20B
4	Ni-17.6Al
5	Ni-18.0Al
6	Ni-18.4Al
7	Ni-18.4Al-0.26B
8	Ni-17.5Al-0.87Zr
9	Ni-15.7Al-0.47Zr-1.03Ti
10	Ni-16.4Al-1.03Zr-4.69Cr

○ Ni-Al-Fe계 금속간 화합물

Ni-20Al-27.5Fe (at%)계의 합금화에 따른 기계적 성질을 알아보기 위하여 소량의 분말을 혼합, 성형한 후 Ar 분위기 유도 가열로에서 가열시켜, 반응소결(Reactive Sintering)을 거쳐 재용해하는 방식으로 지름 12mm, 길이 50mm의 시편을 제조하였다. 첨가된 합금은 1.0at%B 및 1~5at% Ti와 1~5at% Cr이다. (Table. 2.2)

이를 1200°C에서 2시간 균질화처리한 후 경도값(HV10)을 측정하였으며, 12mmφ-18mmL 시편으로 상온에서 압축시험하였다.

압축시험 결과 상온연성이 크며 강도 및 경도가 큰 Ni-20Al-27.5Fe-1Ti (at%)를 택하여 Ni-20Al-27.5Fe (at%)와 함께 진공 유도로(용량 30lbs)에서 지름 12mm, 길이 150mm의 시편들을 주조방법으로 제조 하였다.

Table. 2.2 Composition of Ni-Al-Fe intermetallics

No.	Composition (at%)
1	Ni-20Al-27.5Fe
2	Ni-20Al-27.5Fe-1B
3	Ni-20Al-27.5Fe-1Cr
4	Ni-20Al-27.5Fe-5Cr
5	Ni-20Al-27.5Fe-1Ti
6	Ni-20Al-27.5Fe-2Ti
7	Ni-20Al-27.5Fe-5Ti

2.1.2 Fe-aluminide계 금속간 화합물

진공 유도 용해로(VIM)를 이용하여 99.8% wt%Fe 전해철과 99.9

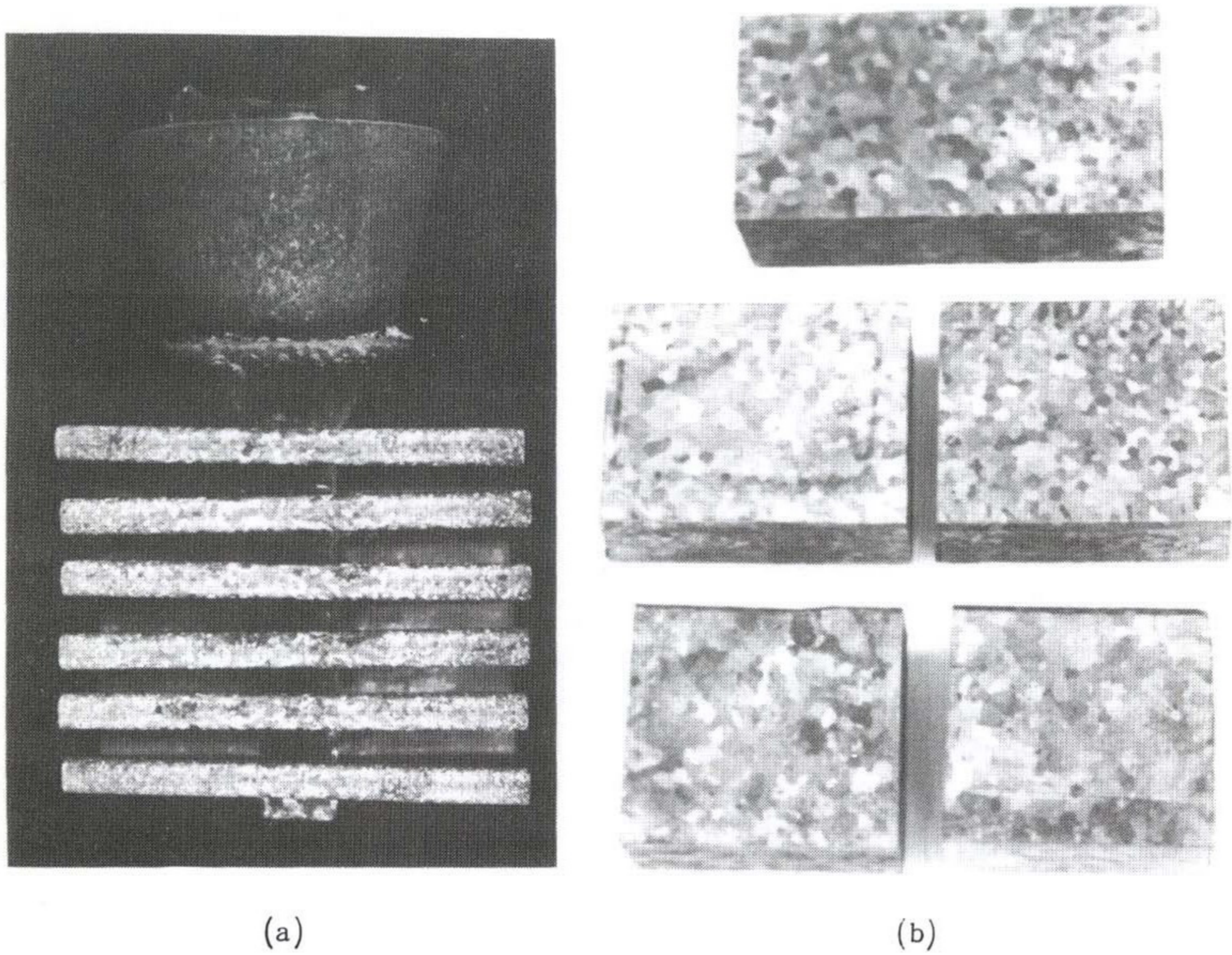


Fig. 2.1 Investment Casting for Fe-Al Alloy
(a) as-cast
(b) as-forging

wt%Al을 적당한 크기로 절단하여 장입 용해하였다. 노내 분위기는 400~450mmHg의 Ar 분위기 였으며, 용탕의 온도가 1600°C 일때 미리 1050°C로 예열된 mold에 주입하였다. 목표조성은 Fe-23at%Al, -25at%Al, -28at%Al, -32at%Al으로 하였다. 주조는 정밀주조 mold를 사용하여 주조하였으며, 주조후의 형상은 Fig. 2.1(a)와 같고 단조 작업을 위해서 Fig. 2.1(b)와 같은 시편을 제작하였다. (a)는 12mmφ×150mmL의 환봉이며, (b)는 58mm×35mm×150mm의 사각 형상으로 단조 시편 제작용이다.

주조상태의 전시편에 대하여 1100°C에서 2시간 동안 균질화 처리를 행한 후 400°C에서 1000분간 규칙화 처리를 하였다. 단조후에는 400°C에서 규칙화 처리만 행하였다.

2.1.3 Ti-aluminide계 금속간 화합물

본 연구에서 사용된 Alpha2와 Super α₂는 미국 TIMET사에서 주조 방법으로 제조되어 가공 열처리를 한 지름 25.4mm의 봉상 시편으로써 제조사가 보내온 두 합금의 화학 성분은 Table. 2.3과 같다. 또한 변태온도 근처에서 용체화 처리후 급랭시킨 두 재료의 미세조직들을 관찰하면서, 고온 열팽창 측정기(Dilatometry)에 의한 변태 온도를 측정된 결과 Alpha2와 Super α₂의 beta상 변태 온도는 각각 1120°C, 1070°C임을 알 수 있었다.

Table.2.3 Chemistry of the Ti₃Al-based Intermetallics (wt.%)

Alloy	Al	Nb	V	Mo	O	Ti
Alpha2	13.5	22.2	-	-	0.086	orthers
Super Alpha2	13.8	20.2	3.15	1.92	0.074	orthers

이들 재료의 열기계적 처리(thermomechanical treatment)에 따른 미세조직과 기계적 성질의 변화에 관한 영향을 알아 보기 위하여 950°C에서 6단계에 걸쳐 변형을 76%로 swaging 하였으며, 그 후 공냉시켰다. TMT 처리 후 각각의 재료들을 800°C~1160°C 사이에서 20분간 용체화 처리 한 후에 수냉하였으며, 600°C~700°C 사이에서 최대 30시간까지 시효 처리하면서 필요에 따라 중간 단계에서 미세조직의 관찰과 경도를 측정하였다.

제2절 미세조직 관찰

2.2.1 Ni-aluminide계 금속간 화합물

주조 및 열처리를 시행한 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 kalling용액(50ml HCl, 50ml CH₃OH, 25g CuCl₂)으로 부식시킨 후 광학 현미경과 SEM(EDS 부착)을 이용하였고, TEM시편은 10% perchloric acid와 90% methanol 용액을 이용하여 -10°C 조건에서 jet polishing을 하여 준비하였다. 그외에도 상 규명을 위하여 Rigaku사의 micro-XRD장치 (RU-200+PSPC/MDG)를 이용하여 Cr target, 40KV, 200mA, 2000sec 조건으로 diffraction pattern을 구하였다. 보론의 편석 유무를 확인하기 위하여 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 line profile를 실시하였다. 또한 파괴 특성을 관찰하기 위하여 기계적 시험(상온 및 고온에서의 인장 압축 시험)후에 시편을 절단하여 광학 현미경과 SEM을 이용하여 미세 crack의 생성, 전파 양상을 관찰하였다.

2.2.2 Fe-aluminide계 금속간 화합물

미세 조직 관찰은 독일 Leitz사의 광학 현미경(magnification,

max. x1000, MM6 type)을 이용하였으며, 부식액은 10ml HNO₃ + 40ml HCl + 50ml H₂O를 사용하여 부식후 조직을 관찰하였다. 또한 상온에서 부터 700°C 까지 인장 시험 후 파면을 관찰하기 위하여 JEOL사의 주사 전자현미경 (SEM, JSM35-CF)을 이용하였으며, 전위 및 상변태 거동을 고찰하기 위하여 TEM(JEM-200CX : 200KV) 장비를 이용하였다. 미세 조직 규명을 위하여 XRD(Rigaku사, D-MAX3A : 3KW)를 이용하였으며 target은 Mo을 사용하였다.

2.2.3 Ti-aluminide계 금속간 화합물

미세조직 관찰을 위하여 광학 현미경과 투과 전자현미경(JEOL-JEM 2000FX II)를 이용하였으며, 상규명을 위한 X-선 회절 조사는 Rigaku D-MAX System으로 Cu-K_α target을 이용하였다.

제3절 기계적 특성 시험

2.3.1 Ni-aluminide계 금속간 화합물

○ (Ni₃Al+NiAl) 2상 합금

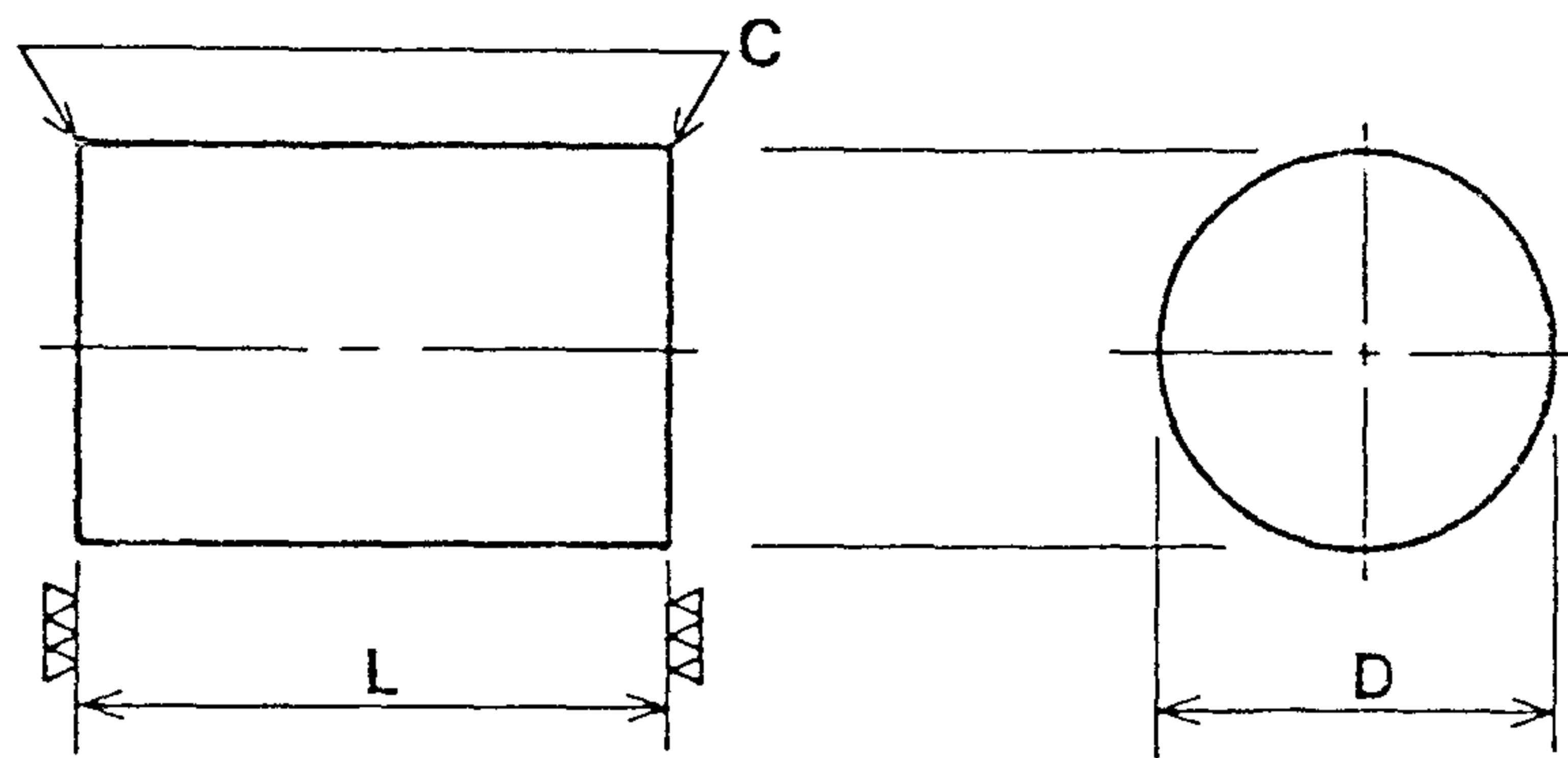
기계적 시험으로는 상온 및 고온 압축 시험(900°C~1300°C, 진공상태, 압축 변형을 30%)을 행하였고, 시험편의 형상 및 크기는 Fig. 2.2와 같다.

○ Ni-Al-Fe계 금속간 화합물

기계적 특성 시험으로는 상온 및 600°C, 700°C, 800°C에서 변형률 속도 10⁻³/sec로 인장시험을 행하였다.

2.3.2 Fe-aluminide계 금속간 화합물

본 시험에는 120KV Univesal Testing M/C(독일, SCHENK사, Type : UPM 120)을 사용하였으며, Gage Length 25mm의



(mm)

	L	D
Room Temp.	16.5	11
High Temp.	12	8

Fig. 2.2 Specimen geometry for Compressive test

Extensometer를 부착하여 0.2% offset로서 항복강도를 측정하였다. 여기에 사용한 시편의 형상은 ASTM A370의 Small size를 적용하였다.

고온인장 시험은 독일 Amsler사의 고온인장 시험기(Max. 100Ton, Max. Temp. 1000°C, Model No.100 THZ-727)를 사용하였고, Gage Length 25mm의 Extensometer를 부착하여 0.2% offset에 의해 항복강도 값을 구하였다. 시험온도는 300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C에서 각각 수행하였으며, 시편을 장착한 후 시편의 온도가 시험을 행하고자 하는 온도에 충분히 도달된 후(약40분 소요) 인장 시험을 수행하였다.

2.3.3 Ti-aluminide계 금속간 화합물

열처리된 시편들은 가공하여 인장과 경도시험을 하였다. 인장 시험은 표점부의 거리 30mm, 지름 6mm의 원통형 시편으로 상온에서 실시하였으며 변형률 속도는 $5.6 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 이었다.

제3장 연구 결과 및 고찰

제1절 Ni-aluminide계 금속간 화합물

3.1.1 (Ni₃Al+NiAl) 2상 합금

3.1.1.1 NiAl의 부피분율에 따른 미세조직과 기계적 특성 변화

(i) 미세조직 특성

○ 주조조직

Al의 함량 변화에 따른 NiAl과 Ni₃Al상의 형상변화를 살펴보았다. Al의 함량은 25.1 at% 부터 31.7 at%까지 변화시켰으며, 그에 따른 주조직 변화를 Fig. 3.1에 나타내었다. Ni-25.1Al-1.1B (at%) 합금은 Fig. 3.2의 상태도에서 알 수 있는 바와 같이 1300°C 평형상태에서는 Ni₃Al 단일상이 될 수 있는 합금이다. 그러나 주조상태에서 미세조직을 관찰하여 보면 Fig. 3.1(a)처럼 Ni₃Al외에 NiAl이 존재하고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 용고 과정중에 비평형 용고에 의하여 생성된 비평형 상임을 알 수 있다. Ni-27.1Al-0.9B(at%) 합금은 상온에서 부터 고온 1300°C까지 모든 온도영역에서 Ni₃Al과 NiAl이 공존하는 2상 영역의 합금이다. 즉 용고 과정중에 Ni₃Al과 NiAl이 형성된 후, 냉각 과정중에 NiAl영역에서 Ni₃Al이 석출된 양상을 보이고 있다. (Fig. 3.1(b)) 한편 Ni-28.3Al-0.9B(at%)의 경우는 Ni-27.1Al-0.9B(at%)와 비슷한 거동을 보이고 있으며, 단지 Al함량의 증가로 인하여 NiAl의 부피분율이 증가된 상태이다(Fig. 3.1(c)). Ni-31.7Al(at%) 합금은 Al의 함량이 증가하여 1300°C 온도에서는 NiAl단일상이 되고, 상온에서는 NiAl과 Ni₃Al의 2상 영역이되는 합금이다. 이와 같은 합금의 주조 조직은 Fig. 3.1(d)에서 보는 바와

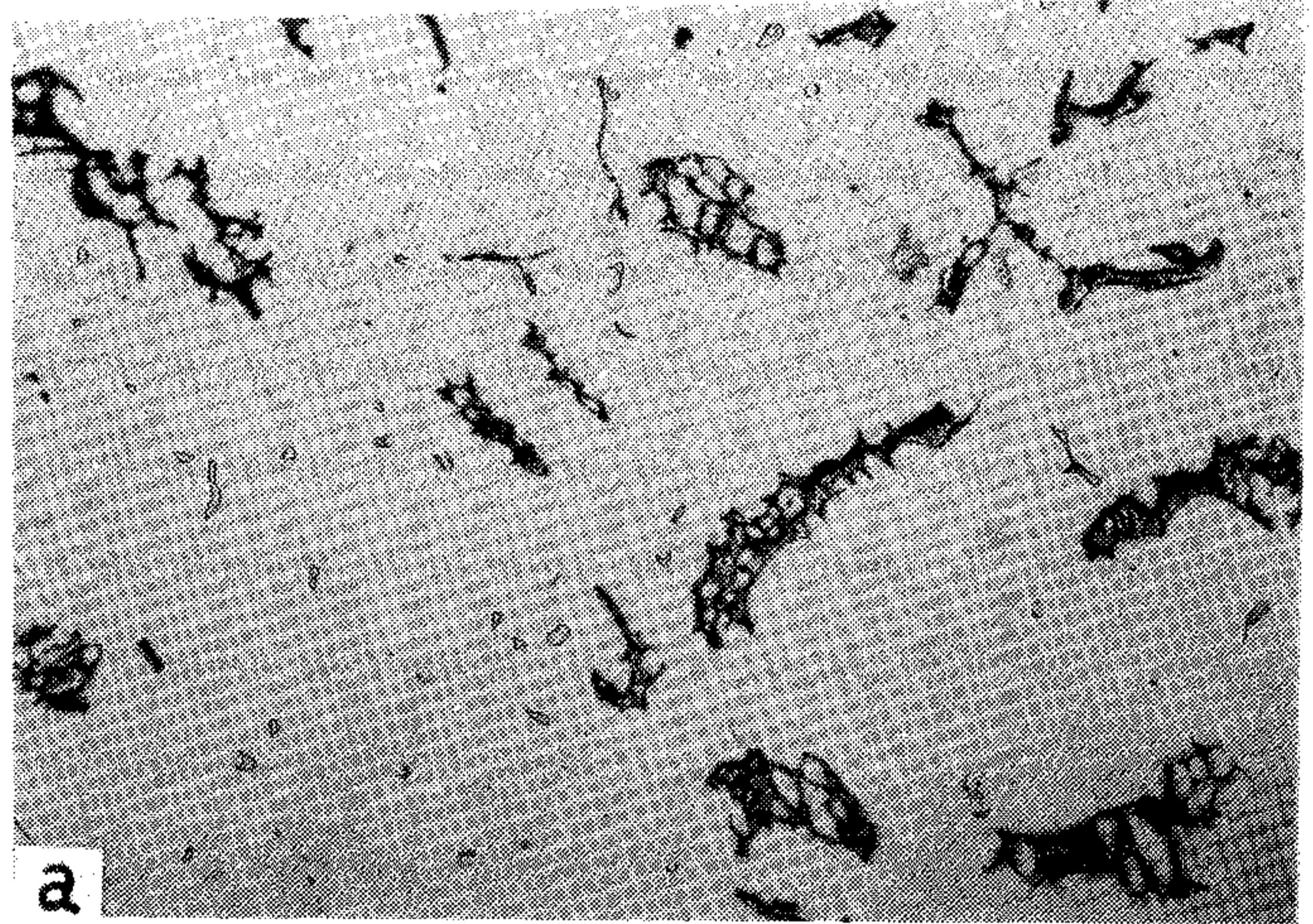
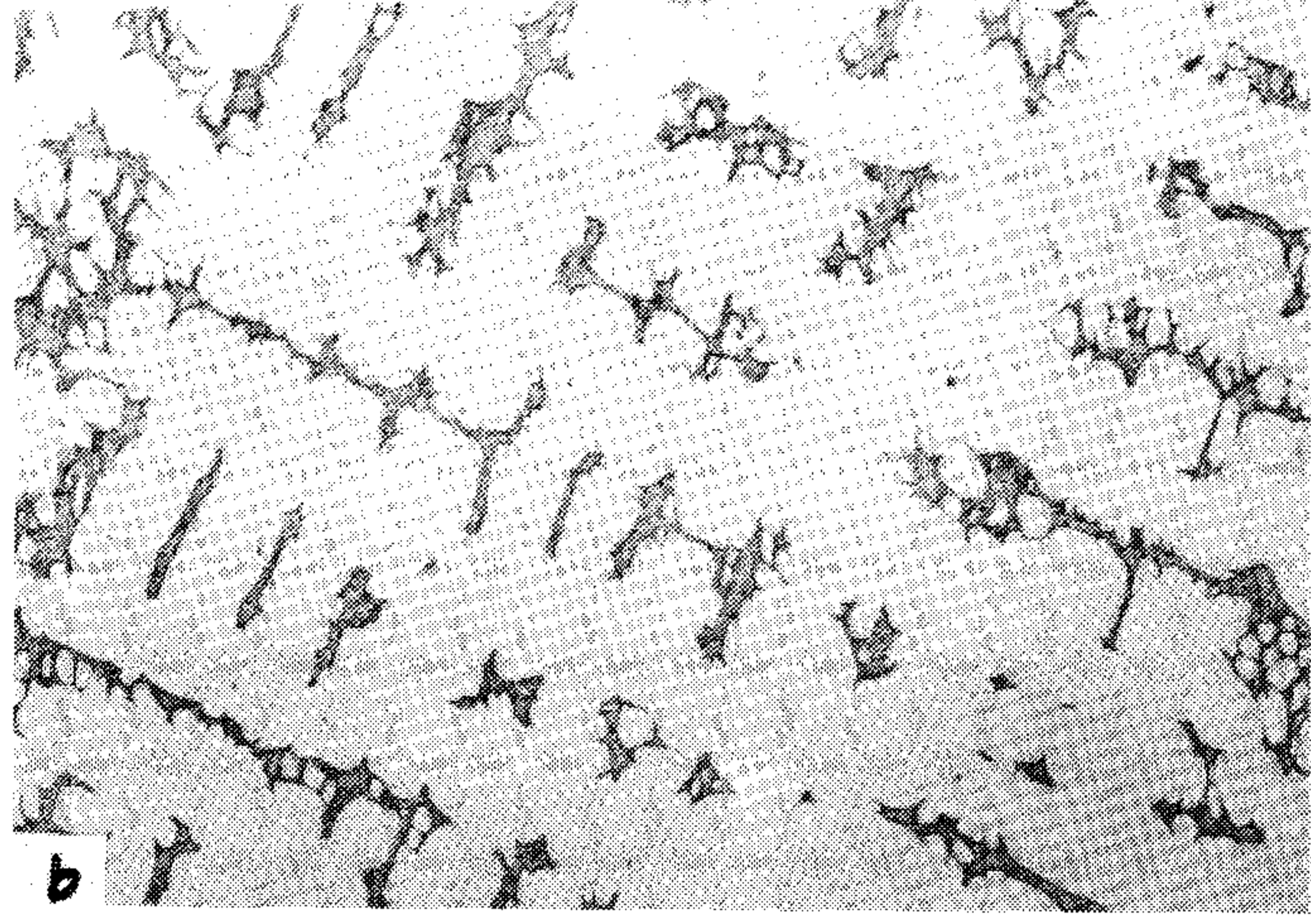
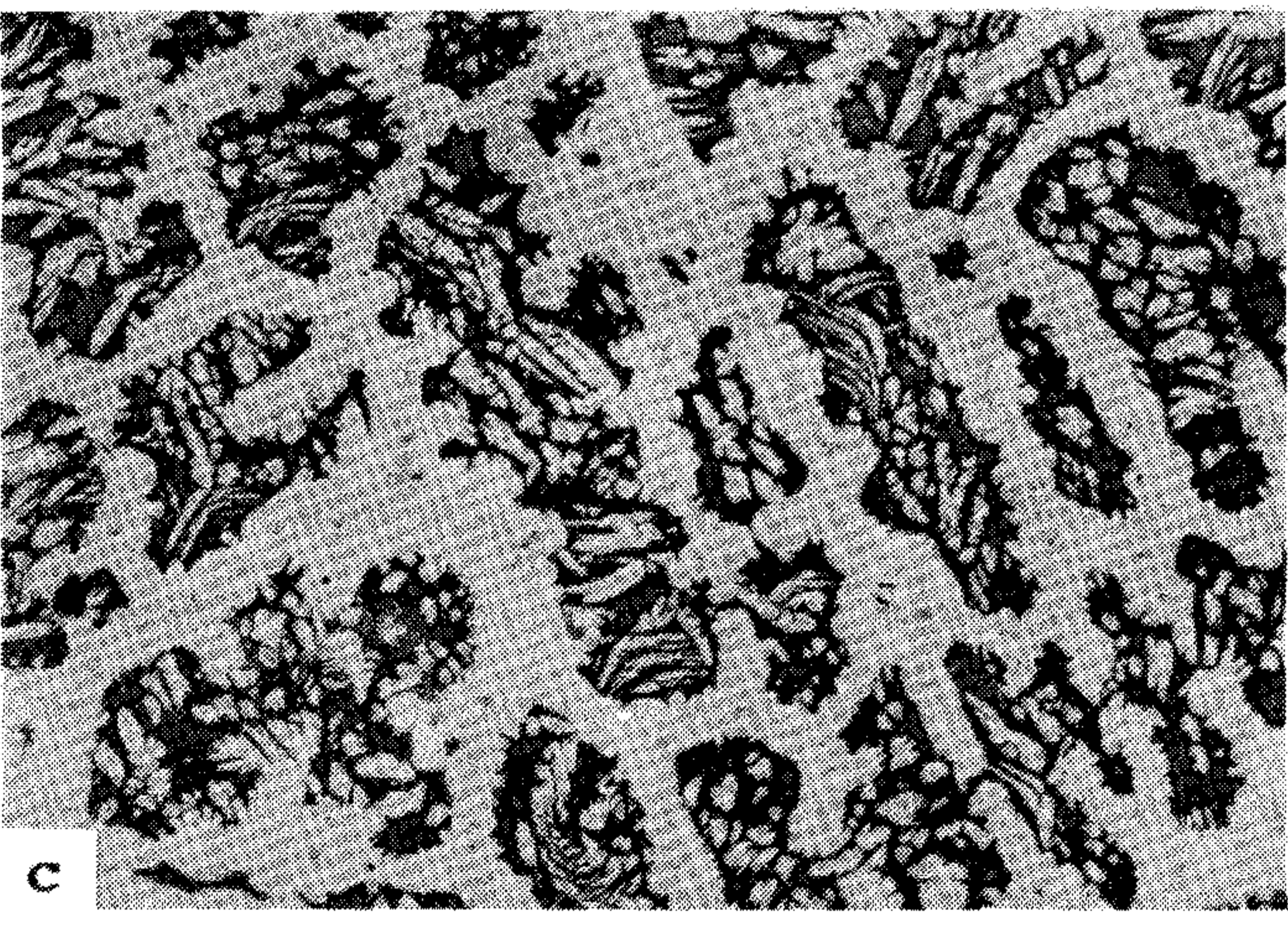
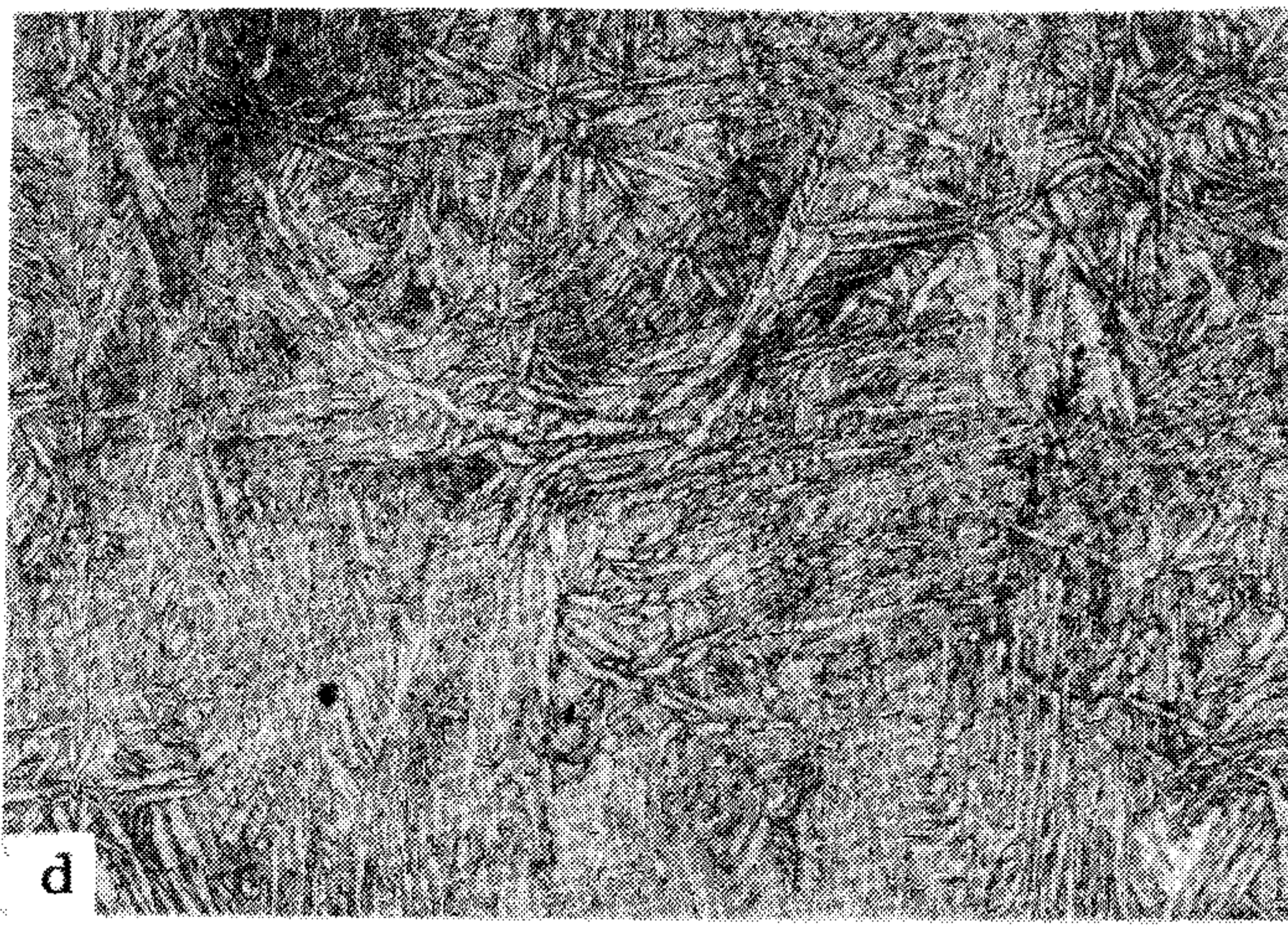
			
1	$\text{Ni}_3\text{Al} + (\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al})$ Ni - 25.1 Al - 1.1B	2	$\text{Ni}_3\text{Al} + (\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al})$ Ni - 27.1 Al - 0.9B
			
3	$\text{Ni}_3\text{Al} + (\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al})$ Ni - 28.3 Al - 0.9B	4	$\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$ Ni - 31.7 Al

Fig.3.1 OM micrographs of Ni-Aluminide microstructure (as cast)

여 백

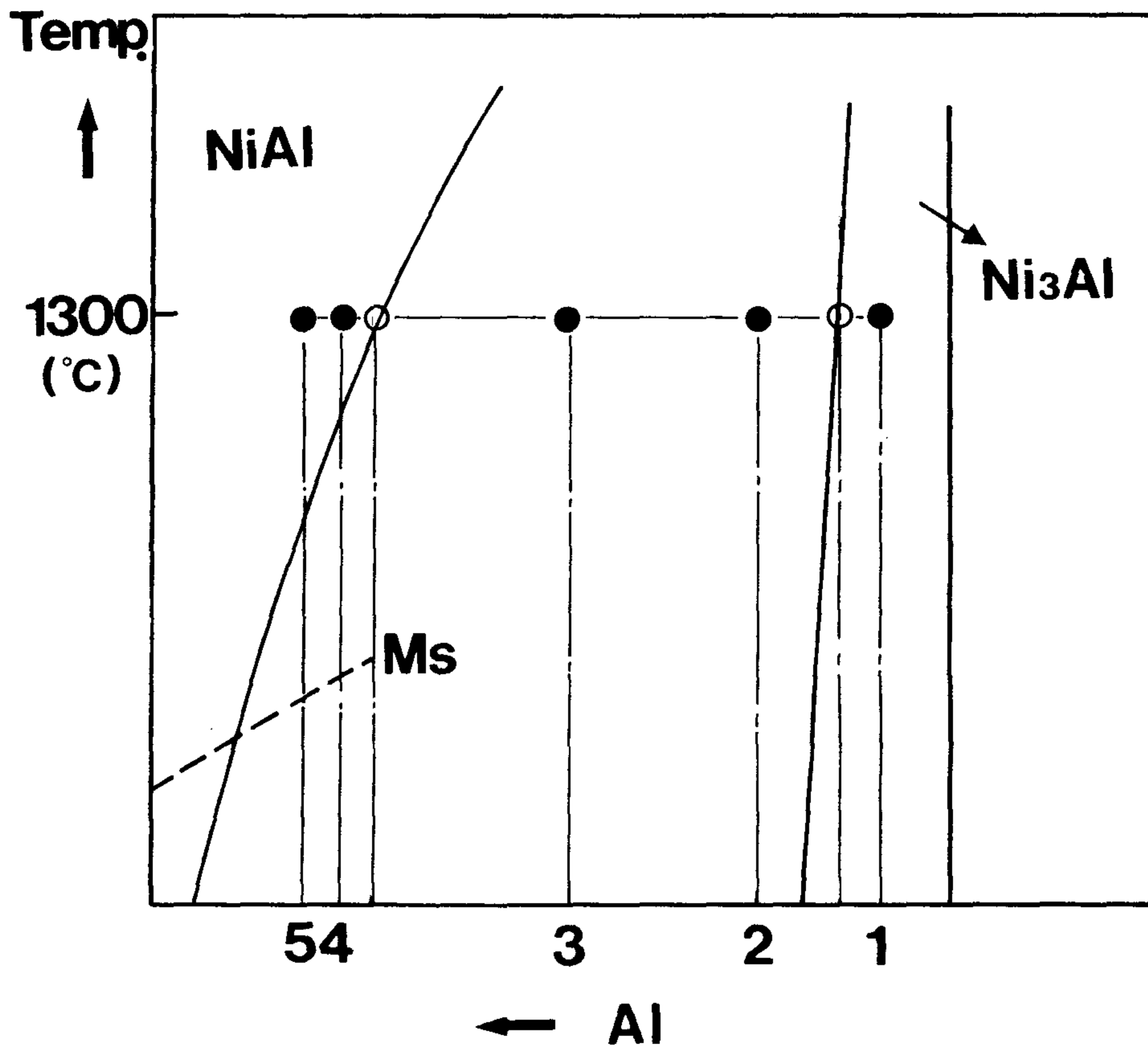


Fig.3.2 Ni-Al phase diagram indicating the locations of testing alloys relative to the B2 and L1₂ phase fields

1 : Ni-25.1 Al-1.1 B(at %)

2 : Ni-27.1 Al-0.9 B

3 : Ni-28.3 Al-0.8 B

4 : Ni-31.7 Al

같이 시편 전체에 걸쳐 NiAl matrix에 Ni₃Al이 조대하게 석출된 상태를 보여 주고있다.

○ 열처리에 의한 미세조직 변화

용체화 처리(1300°C/14hrs)와 시효처리(800°C/14hrs) 과정을 통하여 일어나는 미세조직 변화를 Table 3.1에 정리하였다. Ni-25.1Al-1.1B 조성은 이미 앞에서 언급한 바와 같이 주조상태에서 볼 수 있는 일부 NiAl상은 평형 상태도상에서 비평형 조직이므로 1300°C에서 용체화 처리를 시행할 경우, NiAl이 Ni₃Al에 고용되므로 전체조직은 Ni₃Al 단상으로 되고, 용체화 처리 후 800°C 시효 처리 과정중에서도 Ni₃Al 단일상을 보이고 있다. Ni-27.1Al-0.9B와 Ni-28.3Al-0.9B의 경우는 1300°C 용체화 처리 후, 미세조직의 특성은 Fig. 3.3(c)에서 보는 바와 같이 Ni₃Al 기지에 NiAl이 존재하고 있는 2상 복합조직을 나타내고 있으며, 용체화 처리후의 800°C 시효처리 조직은 Ni₃Al과 NiAl 기지에 Ni₃Al이 rod 형태로 석출되어 있는 Fig. 3.4(c)와 같은 양상을 보이고 있다. Al의 함량이 더욱 증가된 Ni-31.7Al, Ni-32.3Al의 경우를 살펴 보면 1300°C 용체화 처리후 미세조직은 Fig. 3.3(d)에서와 같이 Ni₃Al이 NiAl에 모두 고용되어 NiAl단일상을 보이고 있다. 800°C에서 시효 처리한 경우의 조직은 Fig. 3.4(d)와 같이 NiAl에 Ni₃Al이 lamella형태로 석출된 양상을 보이고 있다.

지금까지의 열처리에 따른 미세조직 변화를 고찰하여 보면, Fig. 3.2에서 알 수 있는 바와 같이 Ni-25.1Al-1.1B의 경우는 평형 상태도상에서 1300°C 및 그 이하의 온도 구역에서 모두 Ni₃Al단일상을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 3.1에서 볼 수 있는 NiAl상은 용고 과정중에 생성된 비평형 상임을 미루어 알 수 있다.

그리고 Ni-27.1Al-0.9B, Ni-28.3Al-0.9B의 경우는 1300°C온도에

서 Ni_3Al 단일 조성 구역을 벗어나 ($Ni_3Al+NiAl$) 2상 조직을 보이고 있고, 800°C 시효 처리의 경우는 이미 존재하고 있던 Ni_3Al 과 과포화

Table. 3.1 Microstructural variation after heat treatment

	Composition(at%)	As-cast	Solution Treatment (14hrs at 1300°C)	Aging Treatment (14hrs at 800°C)
1	Ni-25.1Al-1.1B	$Ni_3Al+(NiAl+Ni_3Al)$	Ni_3Al	Ni_3Al
2	Ni-27.1Al-0.9B	"	$Ni_3Al+NiAl(M)$ MVf=15%	$Ni_3Al+(NiAl+Ni_3Al)$ Rod Ni_3Al
3	Ni-28.3Al-0.9B	"	$Ni_3Al+NiAl(M)$ MVf=60%	"
4	Ni-31.7Al	$NiAl+Ni_3Al$	$NiAl(M)$	$NiAl+Ni_3Al$ Lamella Ni_3Al
5	Ni-32.3Al	"	$NiAl(M)$	"

된 $NiAl$ 이 석출 반응을 일으키면서 생성된 $NiAl$ 기지의 Ni_3Al 석출상으로 되어 있다. Al함량이 더욱 증가된 Ni-31.7Al, Ni-32.3Al의 경우는 Ni-27.1Al-0.9B, Ni-28.3Al-0.9B 조성의 경우와는 달리 1300°C 온도 범위내에서 $NiAl$ 단일상을 보이고 있고, 800°C 시효처리
의 경우는 과포화된 $NiAl$ 상에서 Ni_3Al 이 석출된($NiAl+Ni_3Al$) 2상 조직을 나타내고 있다.

그러나 여기서 주목하여야 할 사항은 용체화 처리와 시효처리를 하는 동안의 $NiAl$ martensite변태와 Ni_3Al 의 석출거동이 Ni-27.1Al-0.9B, Ni-28.3Al-0.9B 조성의 경우와 Ni-31.8Al, Ni-32.3Al 조

성의 경우에 차이점이 있다는 것이다. 먼저 1300°C 용체화 처리후 oil quenching에 의하여 생성된 martensite의 형상을 비교하여 보면 Ni-28.3Al-0.9B의 경우는 Fig. 3.4 (a)와 같이 needle 형태의 Ni₃Al이 불규칙적으로 형성되어 있고, 이것을 TEM을 이용하여 관찰하여 보면 Fig. 3.5 (a)와 같이 기지조직의 비교적 좁은 폭을 가진 martensite variants를 보이고 있다. 800°C 시효처리를 한 경우는 Fig. 3.4 (c)처럼 1300°C 용체화 처리시 생성되어 있던 Ni₃Al이 불규칙적으로 성장하면서 형성된 조대한 Ni₃Al과 Fig. 3.5 (a)의 martensite variants로 부터 생성된 Fig. 3.5 (b)와 같은 일부 lamella 형태의 Ni₃Al를 보이고 있다.

반면에 Ni-31.7Al의 경우는 1300°C 용체화 처리시 Fig. 3.4 (b)와 같은 큰 폭의 martensite variants만을 형성시키고 있으며, Fig. 3.4 (a)와 같은 불규칙한 needle 형태의 Ni₃Al은 찾아 볼 수 없다. 그리고 시효처리시의 미세조직을 관찰하여 보면 Fig. 3.4 (d)에서 볼 수 있는 바와 같이 전반적으로 시료 전체에 걸쳐 lamella 형태의 Ni₃Al이 석출된 것을 알 수 있다. 특히 이 경우 martensite variants 폭이 큰 경우는 Fig. 3.5 (d)와 같이 각각 variants 안에 각기 다른 방향의 lamella Ni₃Al이 석출되고 있음을 관찰할 수 있다.

이와 같은 현상을 분석하기 위하여 Fig. 3.6의 상태도를 이용하여 고찰하여 보았다. 즉 NiAl의 martensite 변태와 시효에 따른 Ni₃Al의 석출거동이 NiAl 단일상 조성(Ni-31.7Al)의 경우와 Ni-28.3Al-0.9B과 같은 NiAl, Ni₃Al 2상 구역에서의 NiAl 거동과 차이가 있다는 점에 초점을 맞추었다.

먼저 Ni-28.3Al-0.9B의 경우, 앞서 실험에서 알 수 있는 바와 같

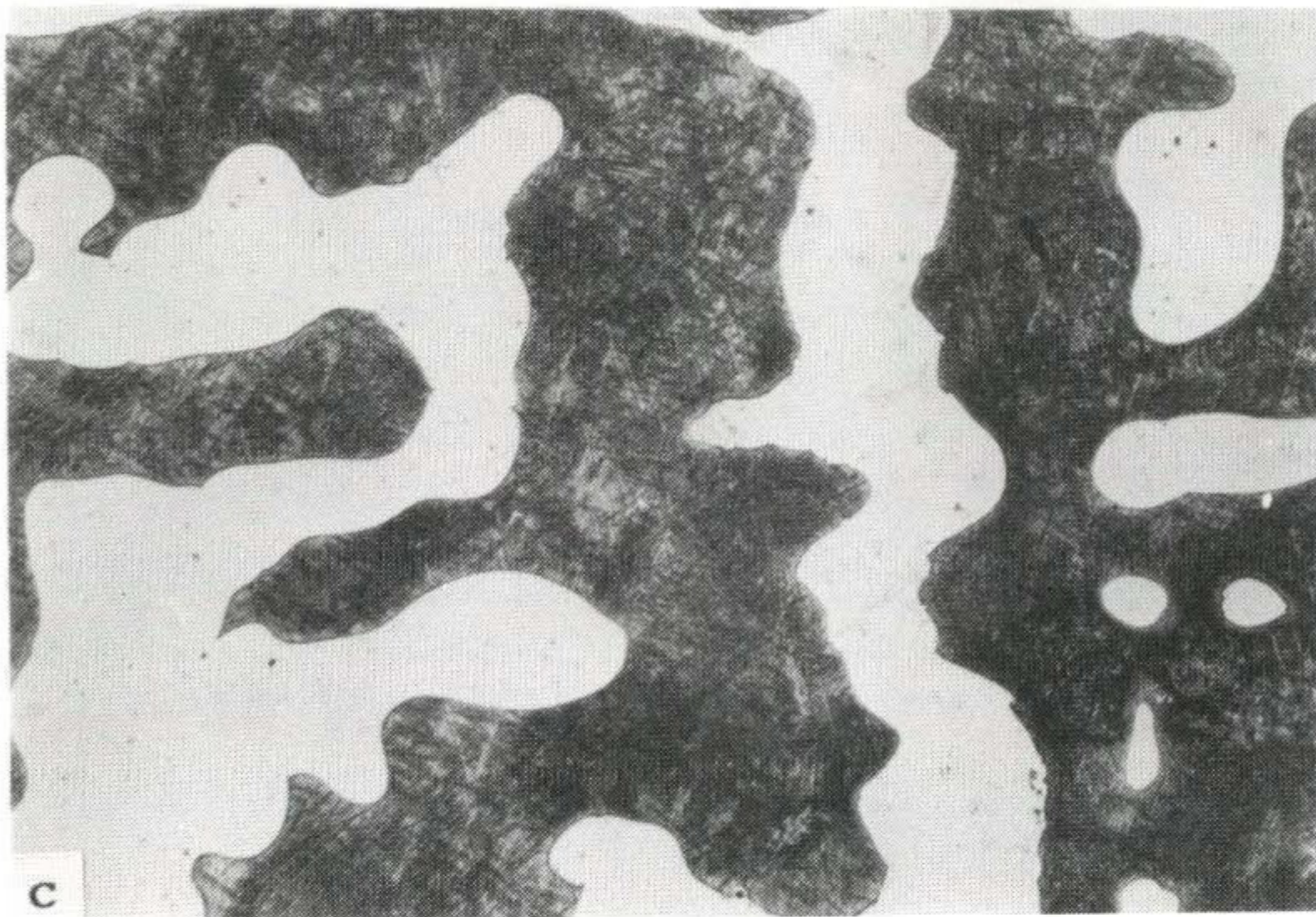
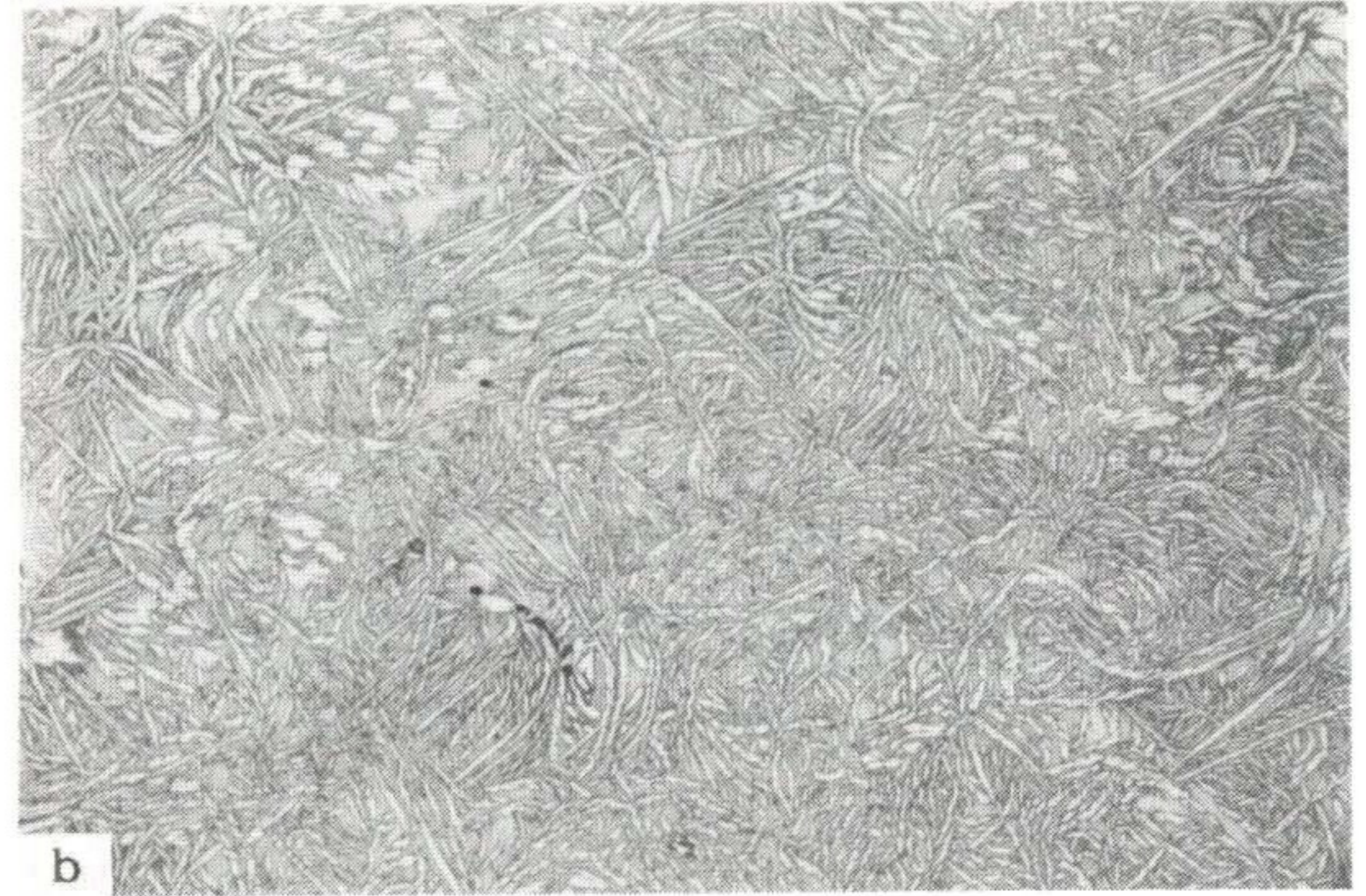
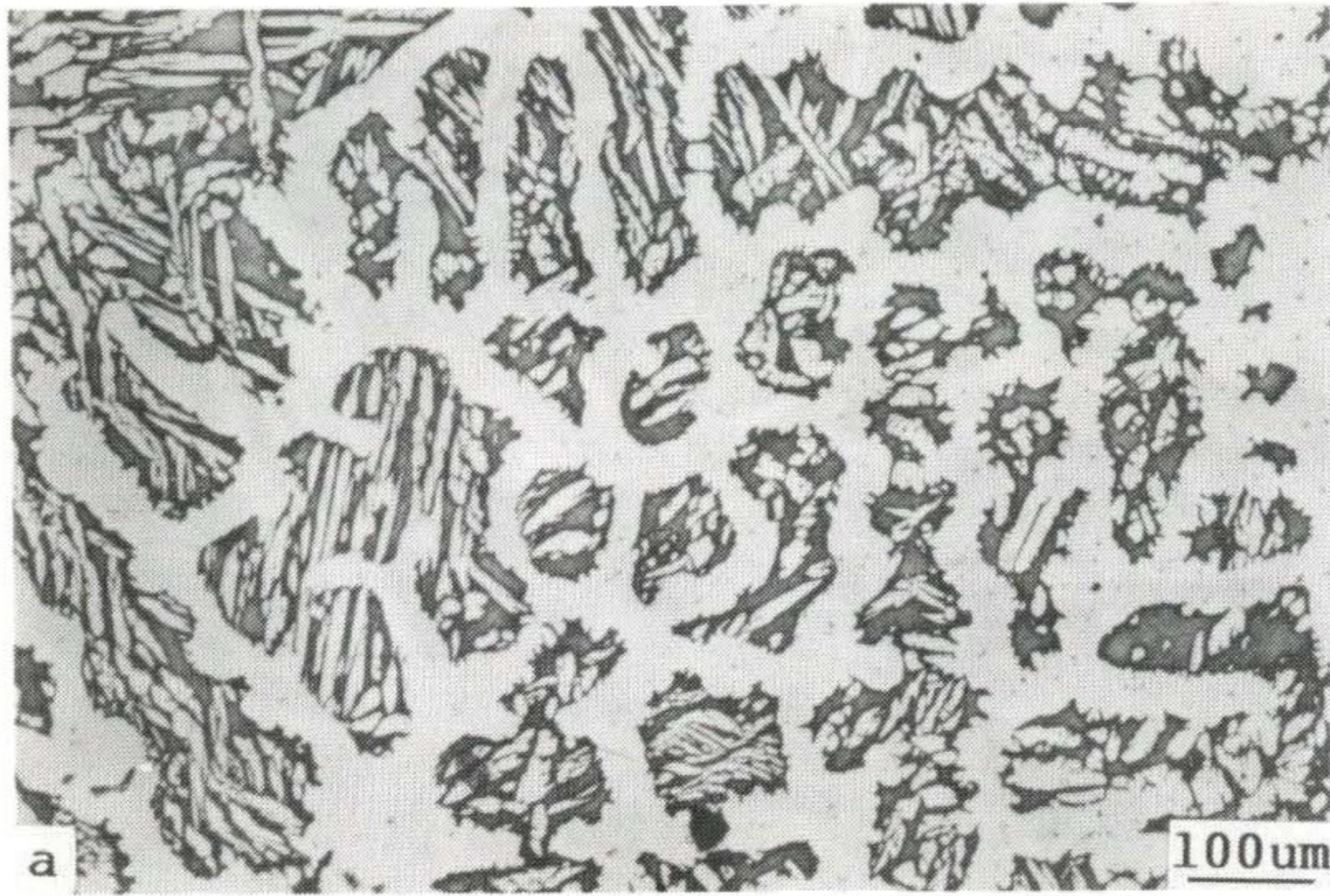


Fig.3.3 Optical micrographs showing microstructural changes after heat treatment

(a) Ni-28.3 Al-0.9 B (as-cast)

(b) Ni-31.7 Al (as-cast)

(c) Ni-28.3 Al-0.9 B (1300 °C / 14hrs/oil quenching)

(d) Ni-31.7 Al (" ")

여 백

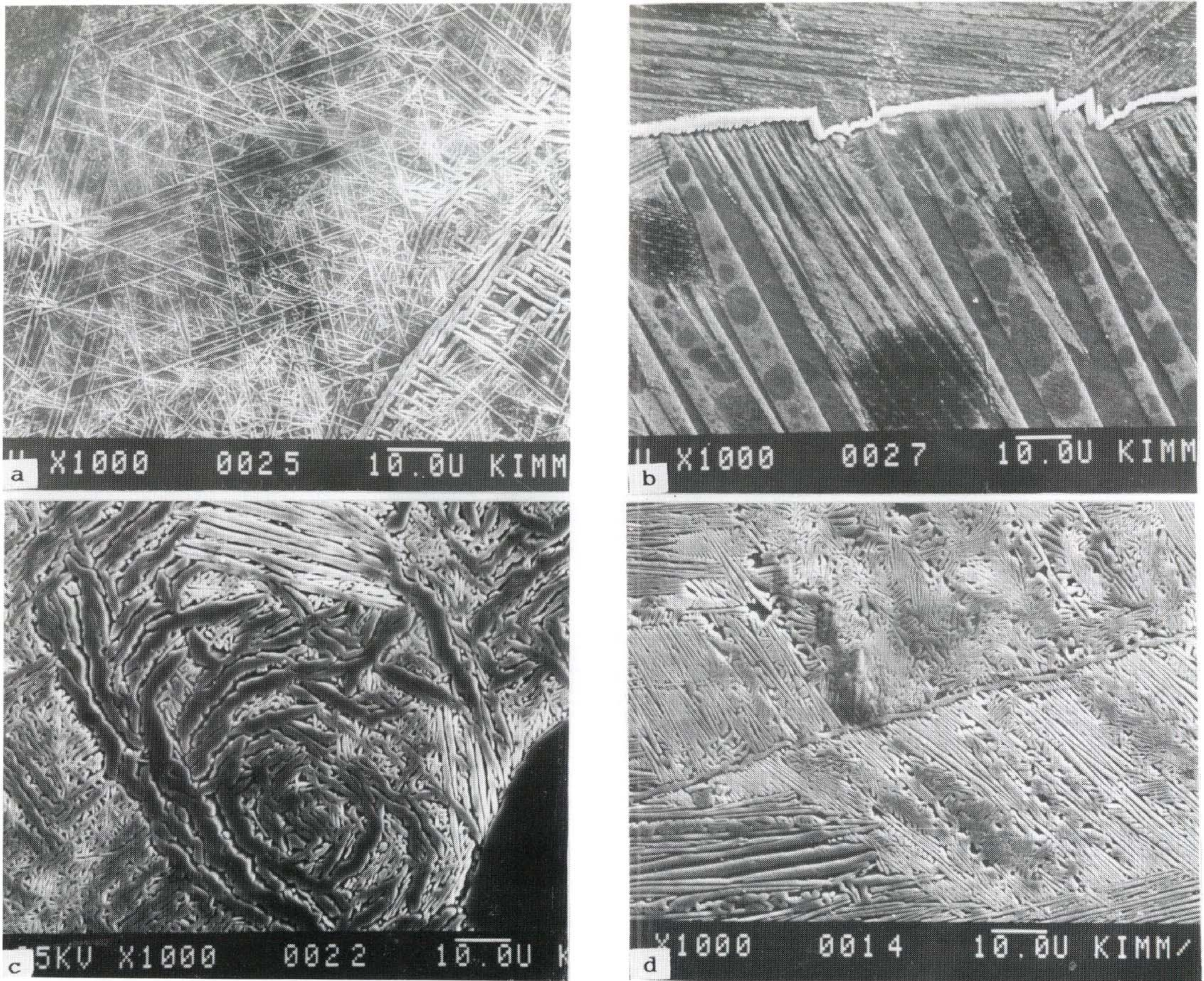


Fig. 3.4 SEM micrographs showing Ni_3Al precipitation behavior during heat treatment

(a) Ni-28.3 Al-0.9B(wt %) (1300°C/14hrs/oil quenching)

(b) Ni-31.7 Al (1300°C/14hrs/oil quenching)

(c) Ni-28.3 Al-0.9B(wt %) (1300°C/14hrs/oil quenching+800°C/14hrs/air cooling)

(d) Ni-31.7 Al (wt %) (1300°C/14hrs/oil quenching+800°C/14hrs/air cooling)

여 백

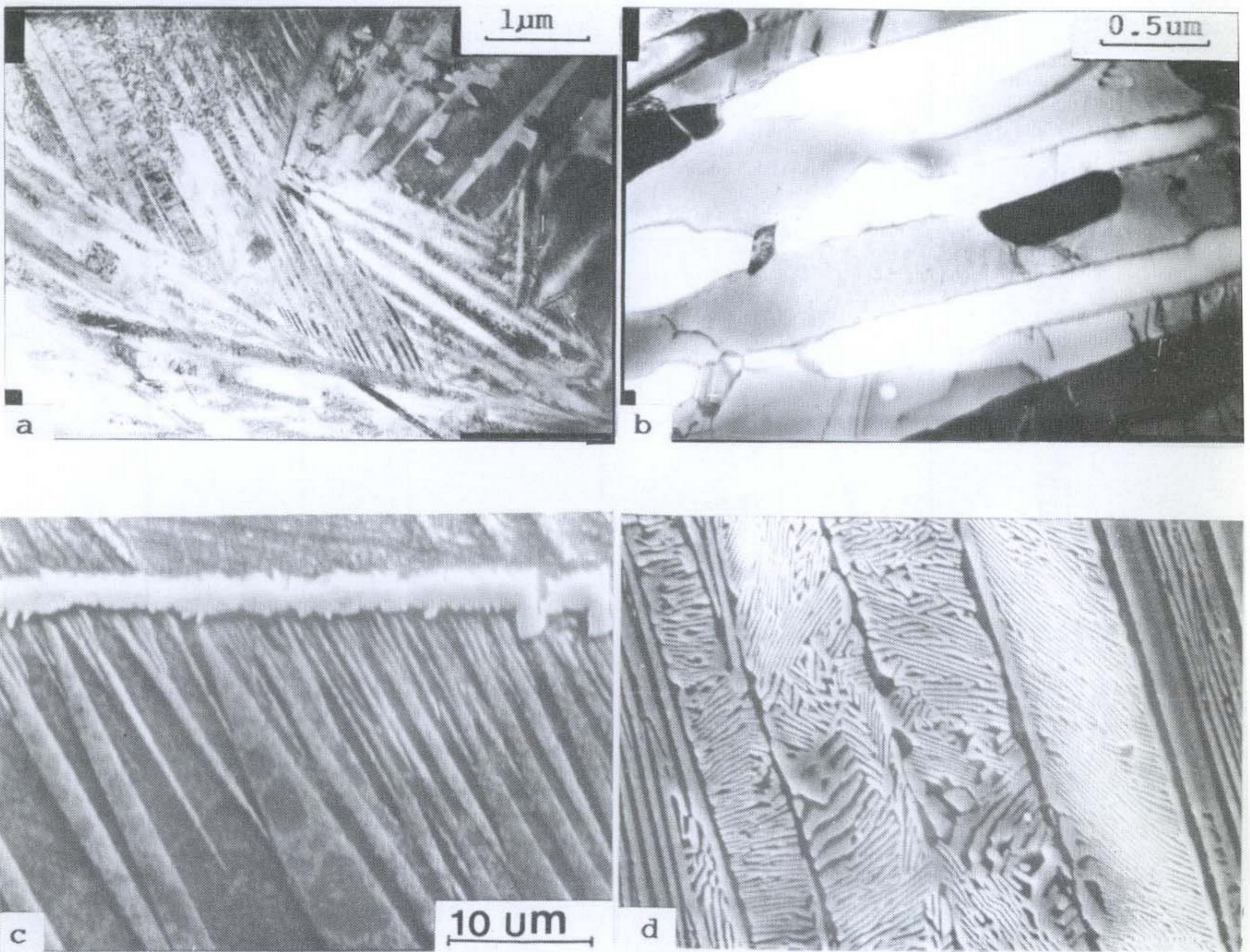


Fig.3.5 Precipitation behaviour of Ni_3Al in $NiAl$ during solution treatment and aging ($1300\text{ }^\circ\text{C} / 14\text{hrs/O.Q} + 800\text{ }^\circ\text{C} / 14\text{hrs/A.C}$)

- (a) TEM micrograph of solution treated NO.3
- (b) " " of solution and age treated NO.3
- (c) SEM " " of solution treated NO.4
- (d) " " of solution and age treated NO.4

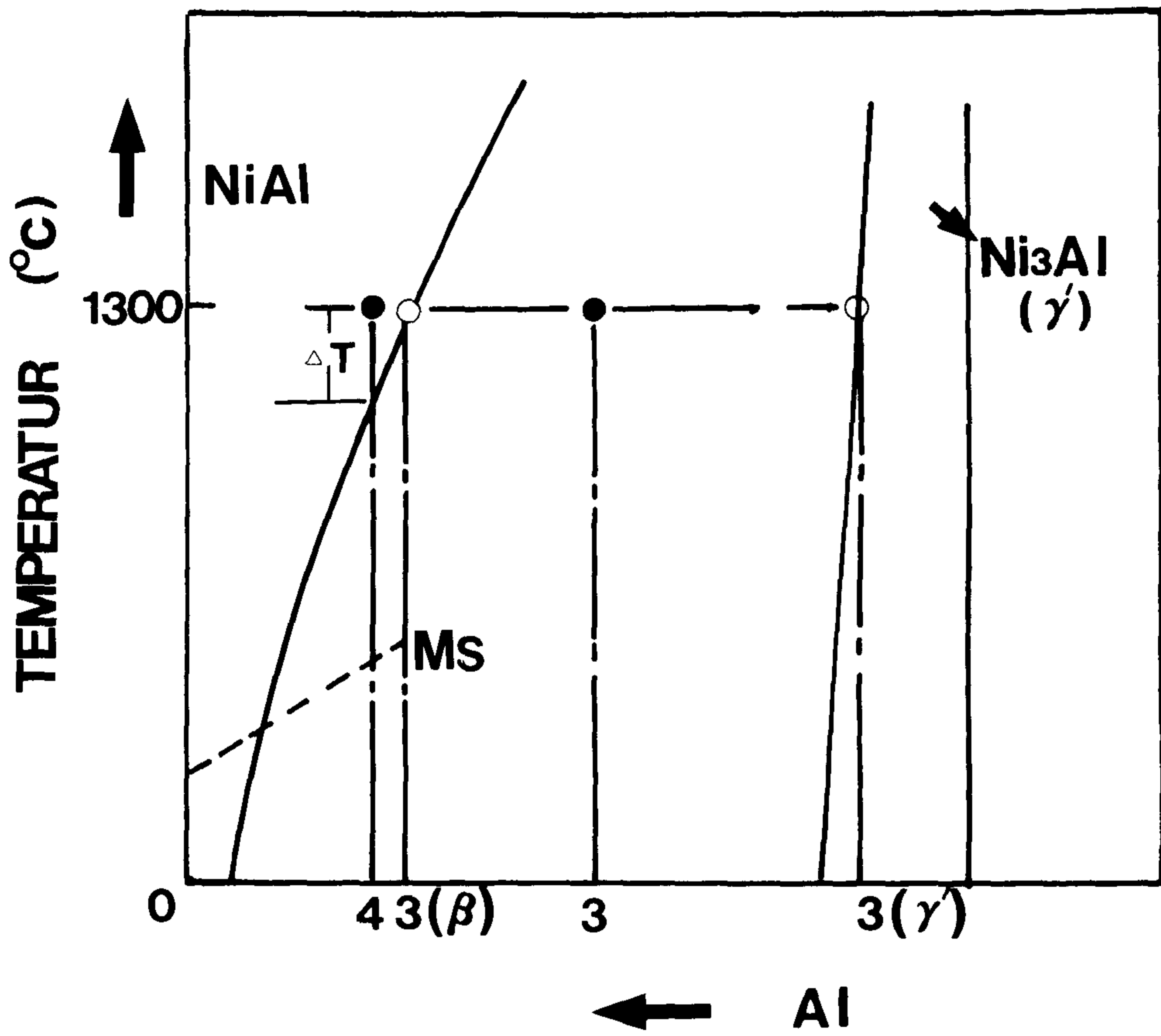


Fig.3.6 Ni-Al phase diagram indicating the composition of each phase in $(\text{Ni}_3\text{Al} + \text{NiAl})$ two-phase alloys at $1300\text{ }^\circ\text{C}$
 (3. Ni-28.3 Al-0.9 B 4. Ni-31.7 B)

이 1300°C에서 용체화 처리 경우 NiAl과 Ni₃Al 2상이 존재하는 것으로 보아 개략적으로 Ni-27.1Al-0.9B 위치로 가정할 수 있으며 1300°C에서의 NiAl조성은 또한 3(β)로 표시할 수 있다. 그리고 Ni-31.7Al의 경우, 1300°C 용체화 처리에 의하여 NiAl 단일상이 되는 것으로 미루어 전체 조성은 3(β)조성 보다 적어도 Al양이 같거나 많아야 할 것이므로, Fig. 3.6에서의 Ni-31.7Al위치로 표시할 수 있겠다.

2상 영역인 Ni-28.3Al-0.9B에서 1300°C 용체화처리 후 oil quenching에 의한 미세조직을 Fig. 3.4 (a)에서 관찰한 결과, 비교적 조대한 needle 형태의 Ni₃Al이 석출한 것을 발견할 수 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 3.6에서 보는 바와 같이 1300°C에서의 평형상인 3(β)조성을 갖는 NiAl상이 가열 후 냉각과정에서 온도가 1300°C 이하로 내려가는 순간 Ni₃Al이 석출될 수 있지만, 1300°C에서 NiAl 단일상이 되는 Ni-31.7Al과 같은 경우는 ΔT 만큼의 온도 강하 여유가 있으므로 냉각 과정에서 Ni₃Al의 석출이 배제되고 급랭에 의하여 충분히 martensite가 될 수 있다. 그외에도 Fig. 3.6 에서와 같이 NiAl자체의 martensite 생성 온도가 Al함량에 의하여 변하고 있으므로 이에 따른 martensite 형성 구동력 차이에 의하여 최종 생성되는 martensite의 형상 즉, martensite variant가 영향을 받는 것으로 생각될 수 있다.

(ii) 상온 압축특성

○ 상온 압축파괴 특성에 미치는 Ni₃Al석출 효과

열처리에 따른 Ni₃Al석출이 상온 압축파괴 거동에 미치는 영향에 초점을 맞추어 관찰하였다. 시효처리에 의하여 Ni₃Al를 석출시켰을 경우 전반적으로 압축특성이 현저하게 향상되고 있음을 보여 주고 있다. (Table. 3. 2)

한편 Ni-31.7Al, Ni-32.3Al 시편과 같은 NiAl단일상에서의 기계적 특성에 영향을 미치는 Ni₃Al 석출효과는 이미 Kathryn C. Russel과 J. W. Edington 등의 연구결과에서⁵²⁾ 입증되었으므로, 본 실험에서 Ni-31.7Al, Ni-32.2Al의 경우는 생략되었다.

먼저 Ni-27.1Al-0.9B 시편의 경우는 용체화 처리후 시효 처리한 시편의 압축 항복강도가 용체화 처리만 실시한 시편보다 오히려 낮고, 그밖의 압축 파괴강도나 압축 파괴 변형률은 시효 처리한 시편에서 증가된 양상을 보이고 있다.

이와 같은 현상이 일어나고 있는 이유를 설명하면 다음과 같다. Ni-27.1Al-0.9B 시편은 1300°C 용체화 처리시 NiAl martensite의 부피 분율이 15%정도이므로 변형의 주요상은 Ni₃Al이라고 볼 수 있고, 따라서 열처리 특성도 Ni₃Al단일상과 비슷하리라 예상할 수 있다. 즉 1300°C 용체화 처리를 시행하여 첨가된 B의 고용강화를 유발시켜 항복강도가 증가되었다고 볼 수 있고, 압축 파괴강도 및 압축 파괴 변형률에 있어서는 시효에 의한 Ni₃Al석출이 균열의 생성과 전파를 억제하므로 파괴 강도가 증가된 것으로 생각된다. Ni-28.3Al-0.9B시편의 경우는 압축 항복강도, 압축 파괴강도 및 압축 파괴 변형률등이 시효 처리에 의하여 모두 증가된 상태를 보이고 있는데, 이와 같은 이유는 NiAl부피 분율이 65%에 달하므로, NiAl에서의 Ni₃Al석출이 강도 증가에 크게 작용했으리라 예상할 수 있다.

이와 같은 파괴 강도의 증가 효과를 파괴 특성면에서 고찰하기 위하여 Fig. 3.7 에서와 같이 압축 시험 후 시편을 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 관찰한 결과 Fig. 3.7 에서 알 수 있는 바와 같이 NiAl영역이나 NiAl상과 Ni₃Al계면에서 주로 균열이 발생되고 있었으

Table.3.2 Effect of aging treatment on compressive properties at room temperature

No.	H. T.	Compressive Y. S. (kg. f/mm ²)	Compressive Fracture Strength (kg. f/mm ²)	Compressive Fracture Strain (%)
2-1	S	73	208	24
2-2	S+A	68	239	28
3-1	S	91.2	246	20
3-2	S+A	142	289	24

S : Solution Treatment(1300°C/14hrs)-O. Q.

A : Aging Treatment(800°C/14hrs)-A. C.



Fig.3.7 Compressive fracture and deformation mode of specimen NO.3 after heat treatment at room temperature

며 특히 NiAl영역에서도 Ni₃Al이 석출되지 않은 부위에서 미세 균열들이 대부분 발견되는 것으로 보아 NiAl에서의 Ni₃Al석출이 균열의 생성을 억제하고 있다는 사실을 직접적으로 관찰할 수 있다. 이미 Ni-31.7Al과 Ni-32.3Al시편과 같은 단일 NiAl에서의 Ni₃Al석출은 균열의 생성과 전파 억제에 효과적인 역할을 한다는 사실은 이미 문헌에서 소개되어 있으며, 이와 같은 Ni₃Al석출 효과가 (Ni₃Al+NiAl) 2상 영역 조성에서도 균열 생성 억제에 기여한다는 사실 또한 본 실험을 통하여 입증되었다.

지금까지의 열처리 특성을 관찰한 결과(Ni₃Al+NiAl) 2상 영역의 조성에서 고용화 처리 후 시효처리에 따른 NiAl부위에서의 Ni₃Al석출이 상온 압축 파괴강도에 큰 효과가 있다는 결론에 도달하였으므로 기계적 시험 시편의 표준 열처리는 고용화 처리와 시효처리로 결정 하였다.

○ 상온 압축 강도 특성

조성별로 상온에서 압축 시험한 결과를 Fig. 3. 8에 나타 내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Ni-27.1Al-0.9B, Ni-28.3Al-0.9B과 같은 (Ni₃Al+NiAl) 2상 영역의 조성 경우에 전반적으로 압축 항복 강도, 압축 파괴 강도 및 압축 파괴 변형률등이 Ni-25.1Al-0.9B과 같은 Ni₃Al 단일상 조성 그리고 Ni-31.7Al, Ni-32.3Al과 같은 NiAl 단일상 조성 시편에 비하여 우수한 성질을 보이고 있다. 그러므로 Ni₃Al과 NiAl의 복합 조직화는 상온 압축 파괴특성면에서 긍정적인 평가를 받을 수 있다. Ni-25.1Al-0.9B과 같이 B가 첨가된 Ni₃Al조성에서 특히 압축 파괴 변형률이 낮은 이유는 Ni₃Al조성에서 Al-rich조성의 시편이기 때문으로 생각된다.

이와 같은 상온 압축 파괴특성을 미세조직 측면에서 고찰하기 위하

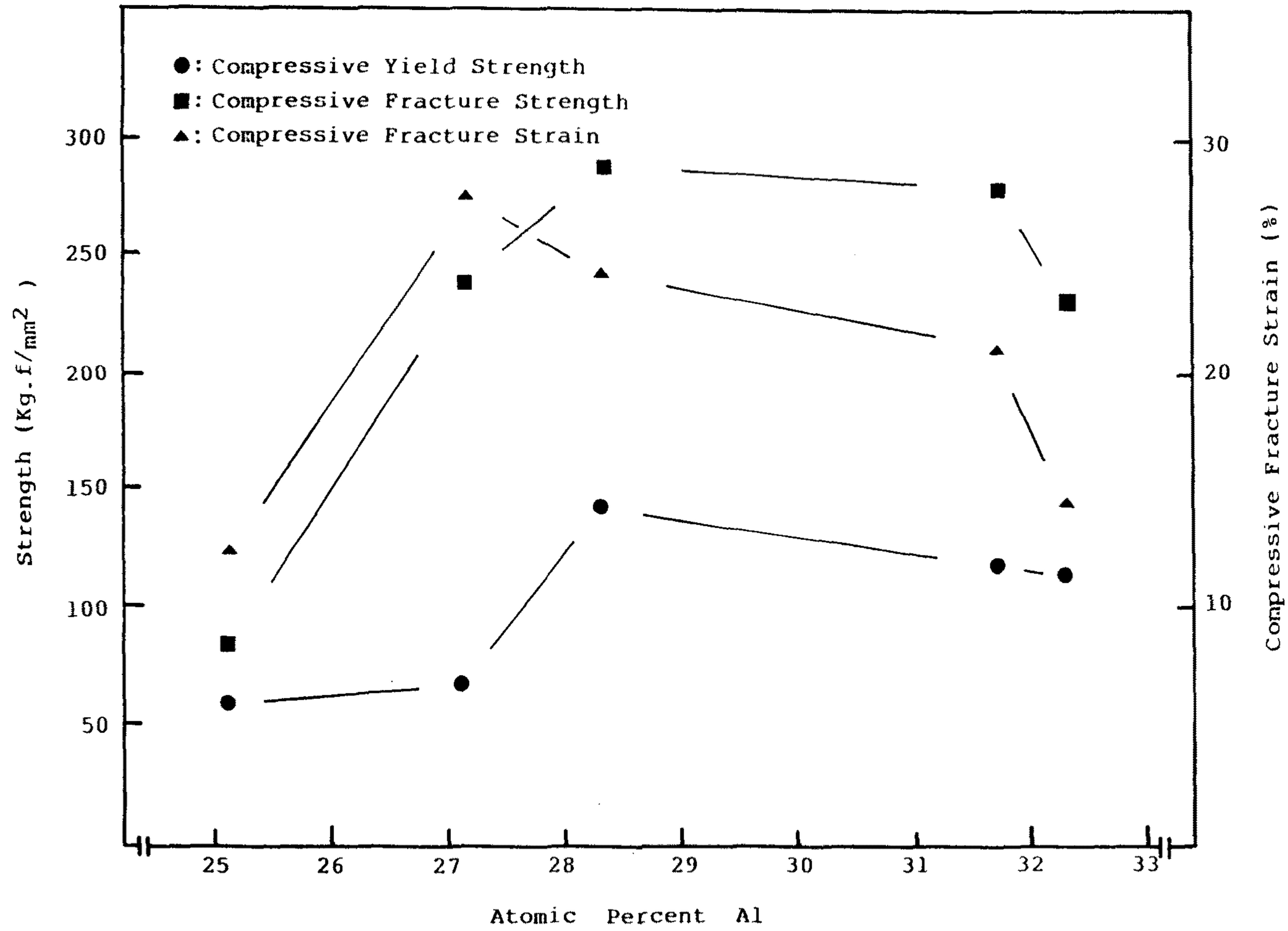


Fig.3.8 Compressive test result of Ni-Aluminide at room temperature

여 시험 후 광학 현미경을 이용하여 시편을 관찰하였다. 관찰한 결과 Fig. 3.9 (a)에서 보는 바와 같이 Ni-25.1Al-0.9B과 같은 Ni₃Al 단일상의 시편의 경우는 예상한 바와 같이 입계파괴를 일으키고 있었으며, Ni-31.7Al과 같은 NiAl단일상의 경우도 역시 문헌에 소개된 바와 같이 전형적인 입계파괴를 수반하는 입내의 cleavage 파괴를 일으키고 있다(Fig. 3.9(c)). 그러므로 양쪽 모두 파괴 특성면에서 취성 파괴를 일으킬 수 있는 조직학적인 요인을 충분히 갖추고 있다고 볼 수 있다. 반면에 Ni-27.1Al-0.9B과 같은 (Ni₃Al+NiAl) 2상을 갖는 시편의 경우는 Ni-25.1Al-0.9B의 시편에서 볼 수 있는 Ni₃Al입계 취성파괴가 Fig. 3.9(b)에서 보는 바와 같은 입계 및 Ni₃Al-NiAl 입계 파괴의 혼합파괴 양상으로 변하고 있음을 알 수 있는데 이와 같은 혼합 파괴 양상이 단순한 Ni₃Al의 입계 파괴를 억제시키므로 압축 파괴 강도 및 압축 파괴 변형률이 증가되었다고 예상할 수 있다. 이와 같은 혼합 파괴양상은 또한 Ni-31.7Al과 같은 NiAl 단일상의 cleavage 파괴 보다도 압축 파괴거동 측면에서 보다 바람직하다는 사실도 역시 쉽게 예측할 수 있다.

즉 결론적으로 (Ni₃Al+NiAl) 2상 조성의 경우, Ni₃Al 입내 및 입계에 걸쳐 있는 NiAl의 단순한 입계 형상을 지그재그 형태로 변화시켰으며 또한 Ni₃Al입계를 부분적으로 형성하고 있는 Ni₃Al-NiAl입계가 Ni₃Al단일 입계 보다 결합력이 강하므로 입계의 균열 생성 및 전파 억제에 크게 기여 했으리라 생각된다. 그러므로 (Ni₃Al+ NiAl) 2상 조성의 시편이 보다 우수한 상온 압축 파괴특성을 보이고 있다.

(iii) 고온 압축특성

Fig. 3.10은 1100°C에서 실시한 고온 압축시험의 결과를 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 Ni-25.1Al-0.9B과 같이 Ni₃Al 단

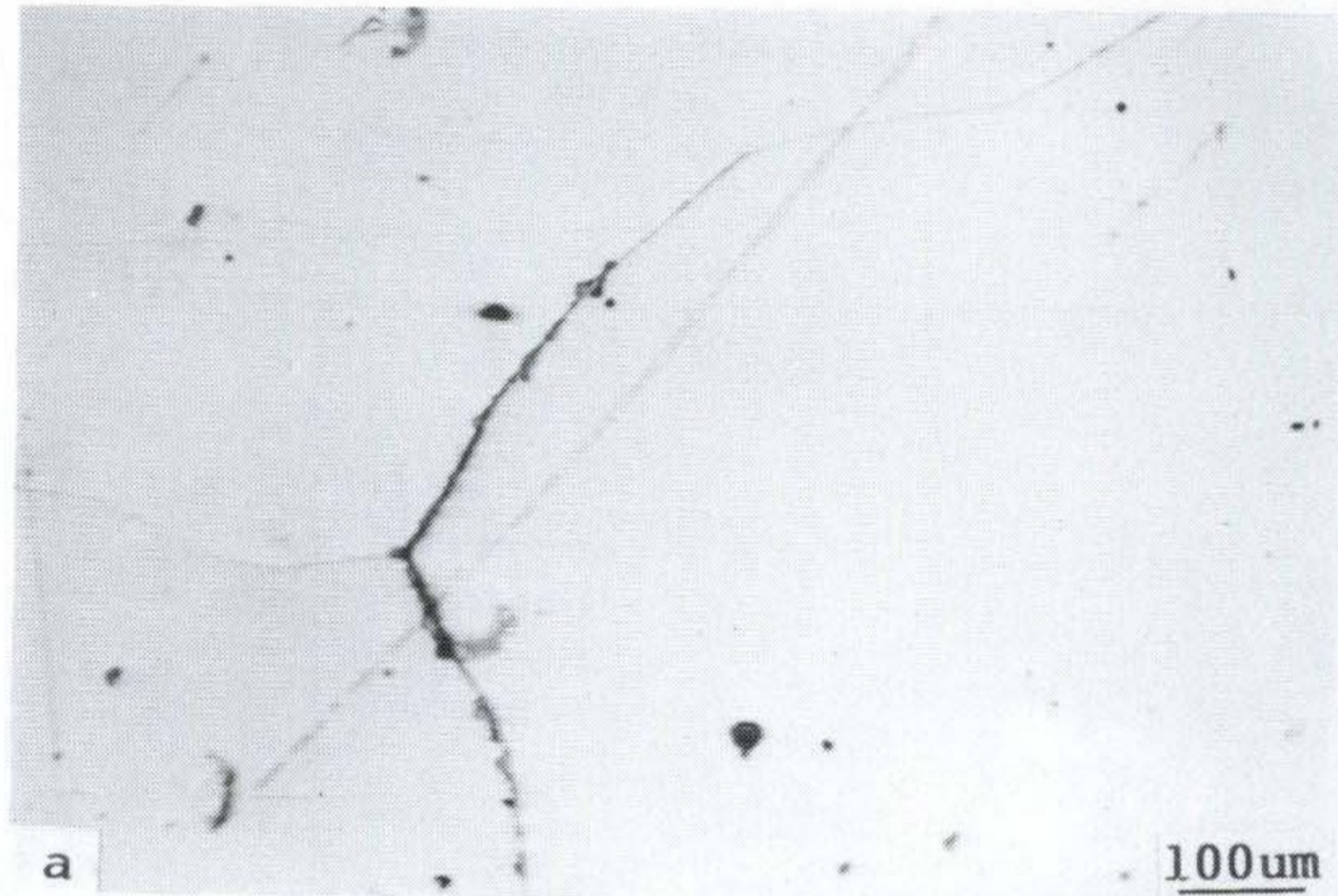


Fig. 3.9 OM micrographs showing fracture behaviour after compressive test at room temperature
(a) No.1 (grain boundary crack)
(b) No.2 (cracks initiated in NiAl region and propagated through interface of NiAl and Ni₃Al)
(c) No. (cleavage fracture)

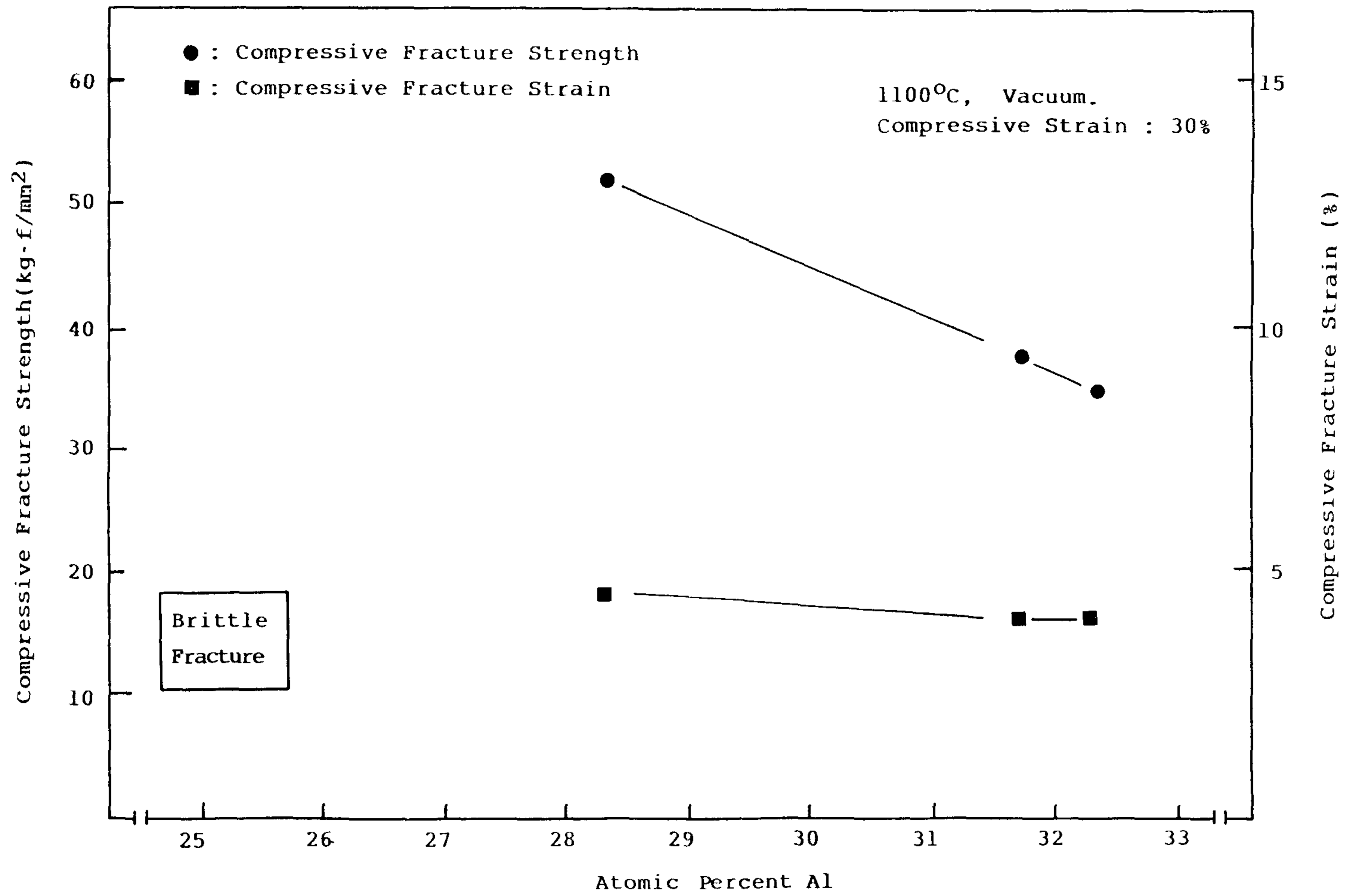


Fig.3.10 Compressive test result of Ni-Aluminide at 1100°C

일상 시편의 경우는 고온 압축 시험시편의 형태를 알아볼 수 없을 정도로 극심한 취성파괴를 일으키고 있으며 Ni-31.7Al, Ni-32.3Al과 같은 NiAl단일상 시편의 경우는 Ni-25.1Al-0.9B의 시편에 비하여 약4% 정도의 고온 연성이 존재하는 압축 파괴 변형률을 보이고 있다. 고온 압축시험에서도 역시 상온 압축시험에서와 같이 Ni-28.3Al-0.9B과 같은 (Ni₃Al+NiAl) 2상 영역 시편의 경우에 압축 파괴강도 및 압축 파괴 변형률면에서 가장 우수한 특성을 보이고 있다. 이와 같은 고온 압축 파괴거동을 시험후 미세조직 관찰을 통하여 고찰하였다. Fig. 3.11 (b)는 Ni-31.7Al의 경우 고온 압축시험후의 파괴 양상을 보여 주고 있으며, NiAl 단일상의 입계 파괴를 미세조직 측면에서 관찰한 광학 현미경 사진이다. (Ni₃Al+NiAl) 2상 조직으로된 시편의 고온 압축 파괴특성은 NiAl고온 입계파괴를 억제하고, 또한 Ni₃Al단일상 경우의 극심한 고온 취성파괴도 억제되면서, NiAl부위의 활발한 고온 변형과 Ni₃Al 부위의 고온 강도를 조합시키면서 전반적으로 입내의 Ni₃Al 국부 파괴가 일어나는 상온 압축 파괴특성과 같은 바람직한 파괴양상을 보이고 있다(Fig. 3.11(a)).

3.1.1.2 (NiAl+Ni₃Al) 2상 합금에서 B첨가의 효과

(i) 미세조직 특성

(NiAl+Ni₃Al) 2상 합금에서의 B첨가 효과를 알아 보기 위하여 Ni-18.4Al(wt%)과 B가 첨가된 Ni-18.4Al-0.26B(wt%) 합금의 미세조직을 비교하였다. 먼저 두 시편의 미세조직을 가능한 한 평형 상태에서 비교하기 위하여 1300°C/14hrs 가열 후 유냉, 800°C/14hrs 가열 후 공냉의 열처리 공정을 실시하였다. Fig. 3.12와 같이 광학 현미경을 이용하여 관찰한 결과, B가 첨가되지 않은 (a)경우는 NiAl matrix에 Ni₃Al이 석출된 (NiAl+Ni₃Al) 2상 조직을 보이고 있었으

나, B가 첨가된 (b)의 경우는 입계에 film형태의 Ni_3Al 가 입내는 (a)와 같이 $NiAl$ matrix에 Ni_3Al 석출된 2상 조직의 혼합된 양상을 보이고 있었다. 그외에도 입내에 둥근 섬모양의 다른 상이 혼재하고 있는 복잡한 조직 상태를 보이고 있다.

이와 같은 미세조직의 상태를 좀더 세밀하게 분석하기 위하여, Fig. 3.12 (a), (b) 조직의 입내 부위를 TEM으로 관찰한 결과 Fig. 3.13에서 보는 바와 같이 $NiAl$ matrix에 Ni_3Al 이 lamella형태로 석출되어 있음을 알 수 있었다. B가 첨가된 합금의 경우 입계의 film형태 상과 입내의 둥근 섬 모양의 상을 분석하기 위하여 Fig. 3.14와 같이 SEM-EDS를 이용하여 성분의 정량분석을 실시한 결과 입내 부위는 예상한 바와 같이 Ni 66.3at%, Al 33.7at%의 Ni_3Al , $NiAl$ 2상 조직에 상당하는 화학 성분을 보이고 있으며, thin layer와 같은 film 형태의 상은 Ni 75.7at%, Al 24.3at%의 Ni_3Al 상임을 알 수 있었다. 한편 입내의 섬 모양의 상(island type)은 Ni 87.5at%, Al 12.6at%로 Al함량이 상당히 낮은 양상을 보이고 있었다. SEM-EDS 분석 장치로는 합금에 함유되어 있는 B의 분석이 불가능하였으므로, AES장비를 이용하여 B의 편석 유무를 관찰하였다. 관찰 결과 Fig. 3.15와 같이 line profile에 의하여 입계 부위의 Ni_3Al film 부위와 입내의 Ni-rich 섬 모양의 상 부위에 B가 강하게 편석되어 있음을 알 수 있었다. 좀 더 정확한 상 분석을 위하여 TEM을 이용하여 입계의 Ni_3Al film상과 입내의 섬 모양 상의 결정 구조를 분석하였다. 분석 결과 입계의 film형상의 상은 예상한 바와 같이 $L1_2$ 규칙 격자 구조를 보이고 있었으며, 입내의 섬 모양의 상은 TEM 분석결과 fcc구조를 가지고 격자 상수는 10.75Å 정도를 나타내는 $Cr_{23}C_6$ 구조를 보이고 있다. 그러므로 입내의 섬 모양의 상은

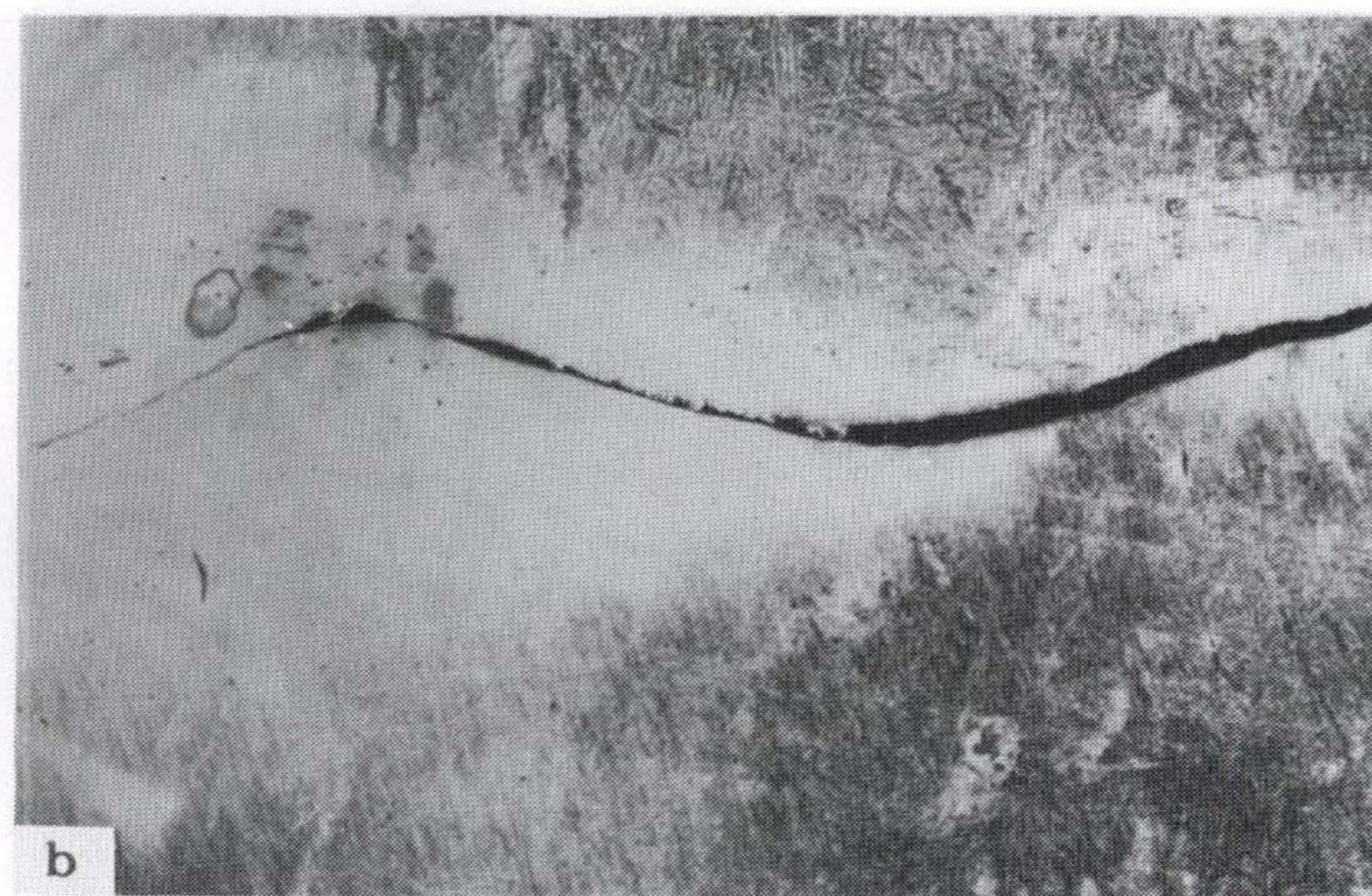
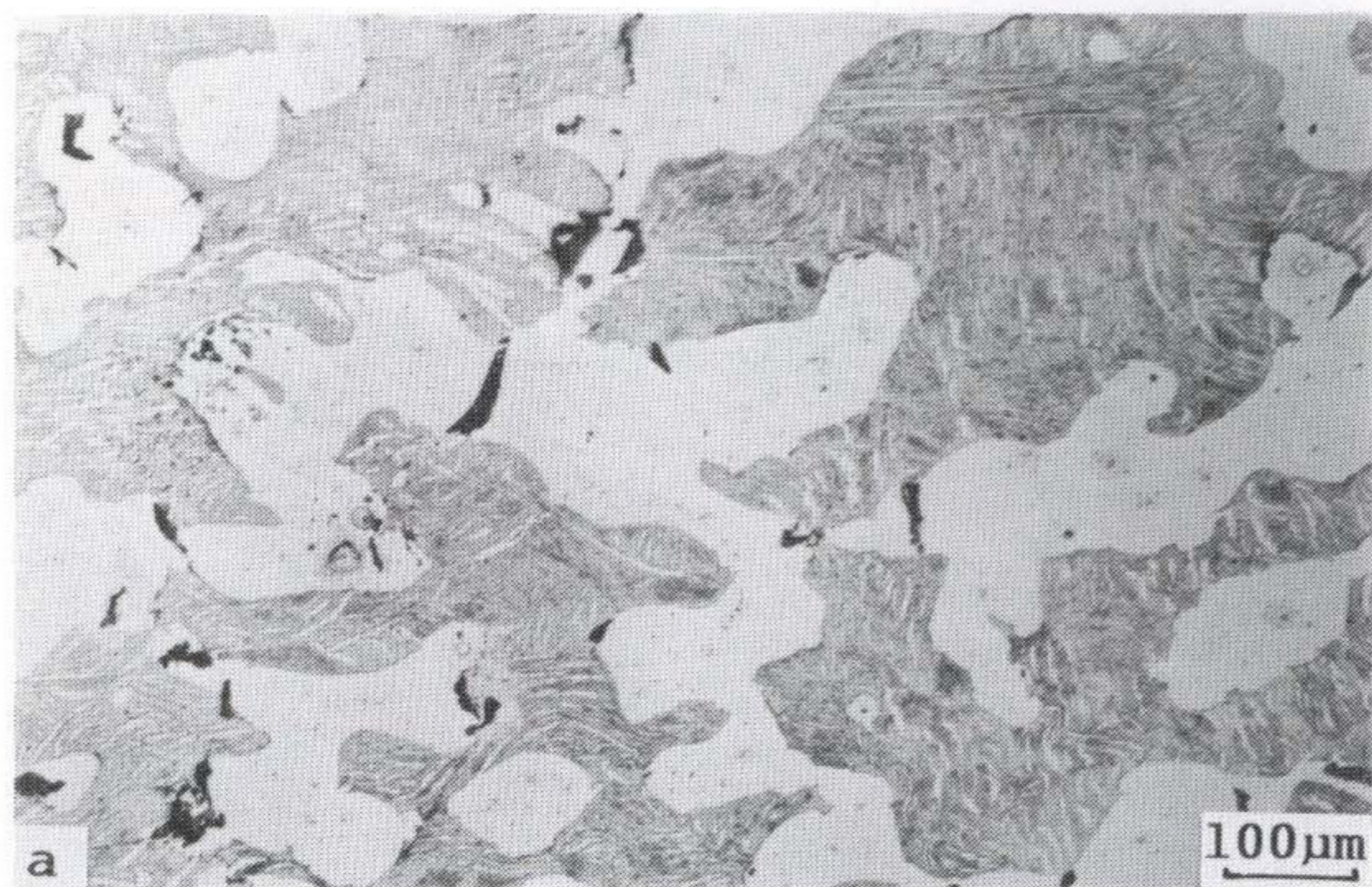
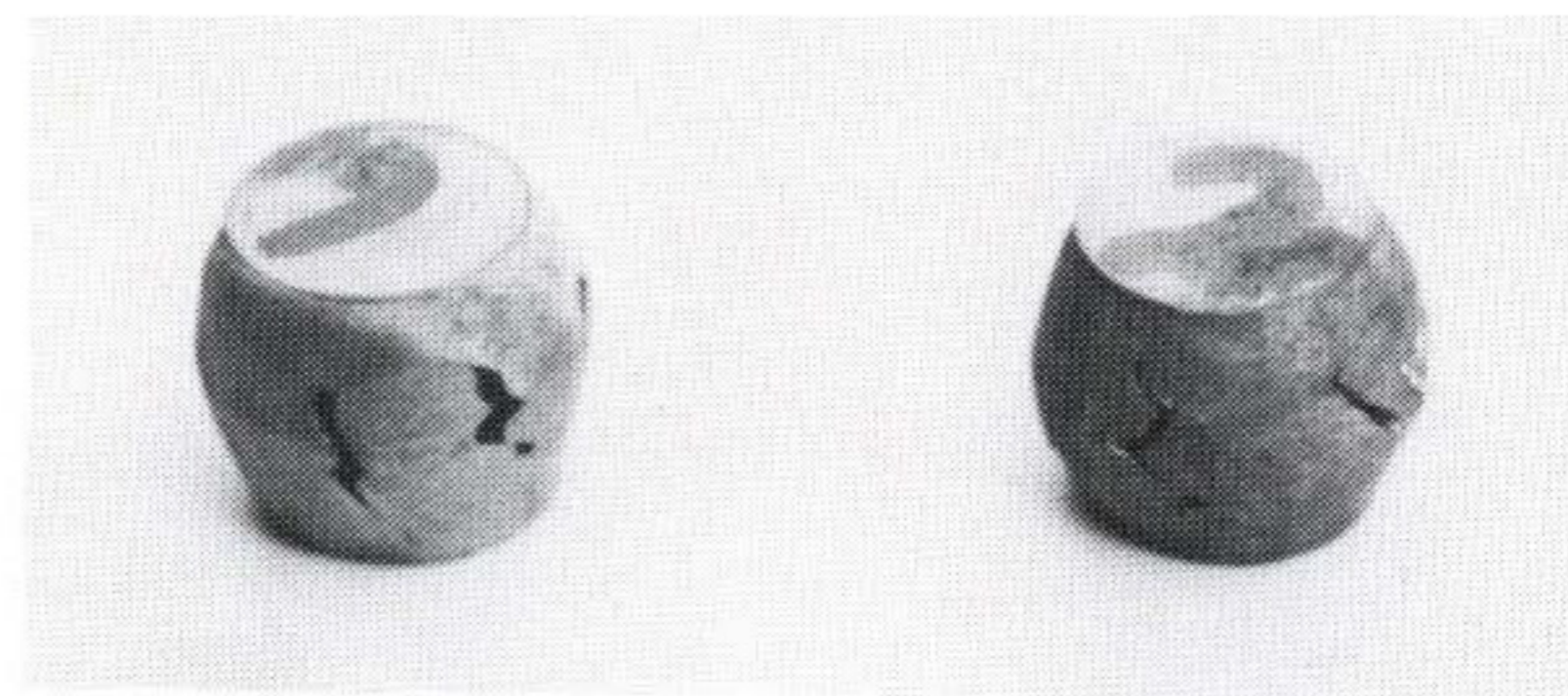
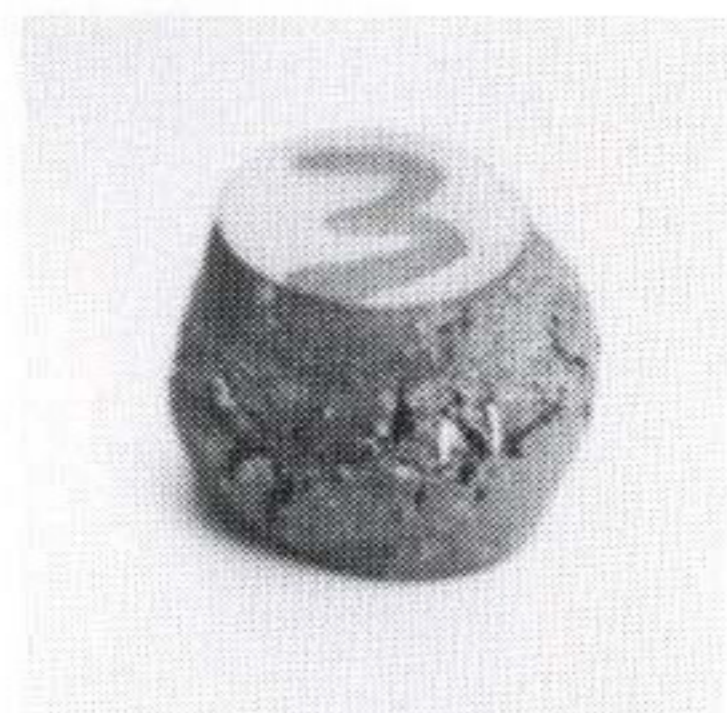


Fig.3.11 OM micrographs showing fracture behaviour after compressive test at 1100 °C

(a) NO.3 (cracks observed in Ni₃Al region)

(b) NO.4 (grain boundary crack)

여 백

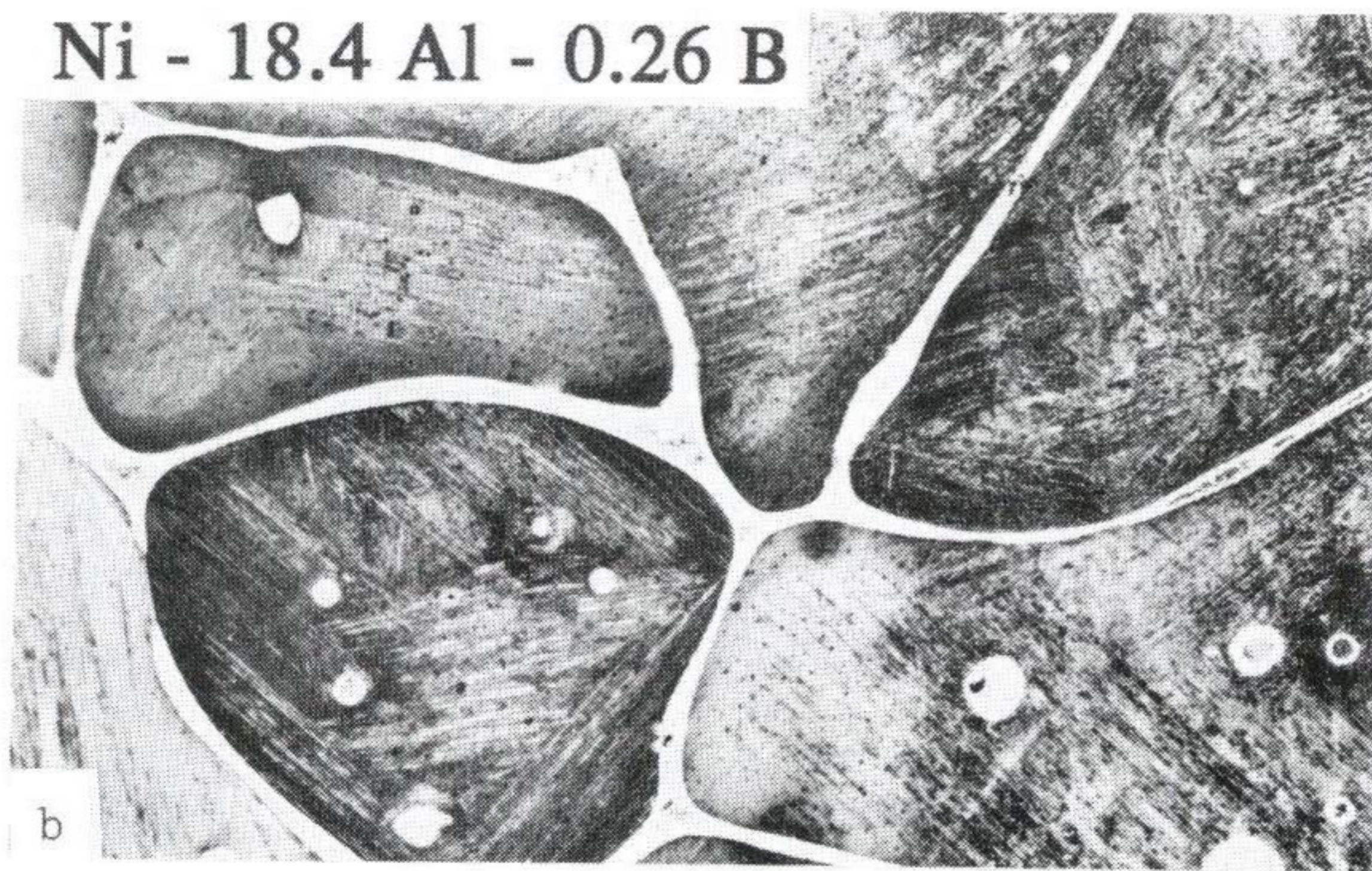
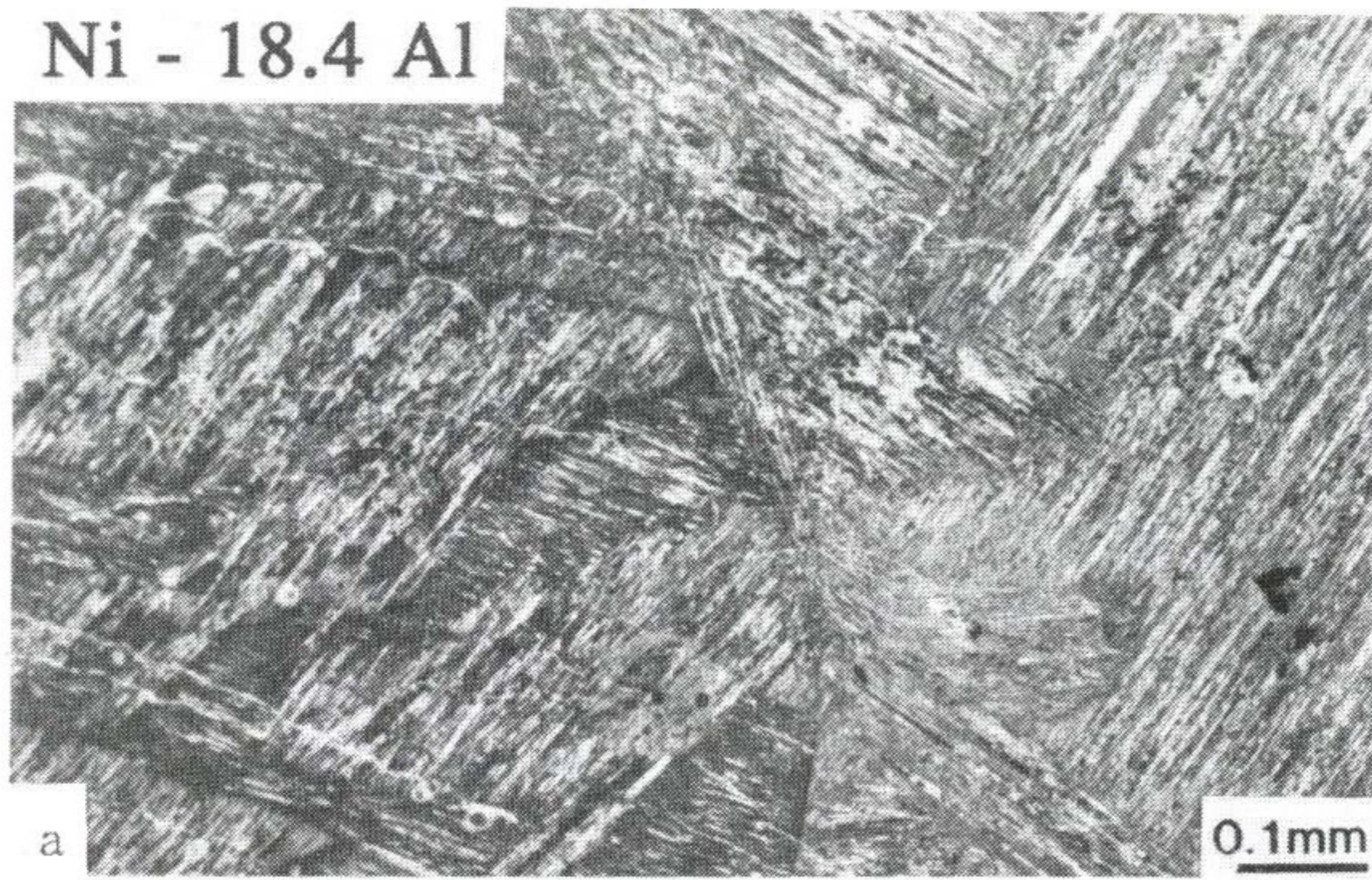


Fig.3.12 Optical micrographs of as-heat treated materials
(a) Ni-18.4 Al(wt %)
(b) Ni-18.4 Al-0.26 B (wt %)

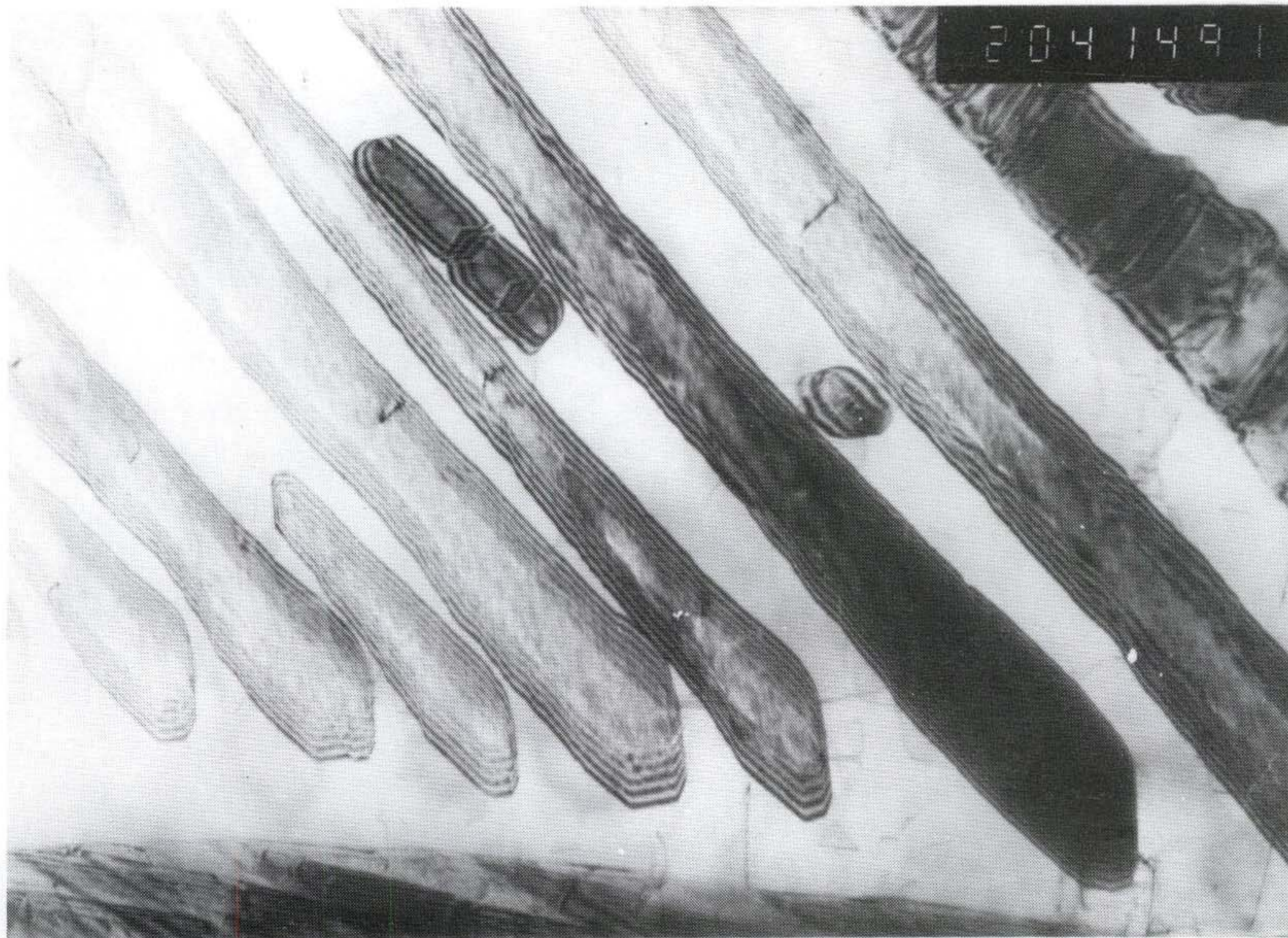


Fig.3.13 TEM micrograph showing Ni₃Al lamella precipitated in NiAl matrix



(at %)

Phases	Ni	Al
Thin Layer	76	24 ± 1
Island Type	86	14 ± 3

Fig. 3. 14 SEM-EDS analysis of Ni-18.4Al-0.26B(wt %)

(a) Optical micrograph showing thin layer along grain boundary and island type phase inside grain

(b) Chemical composition of thin layer and island type phase

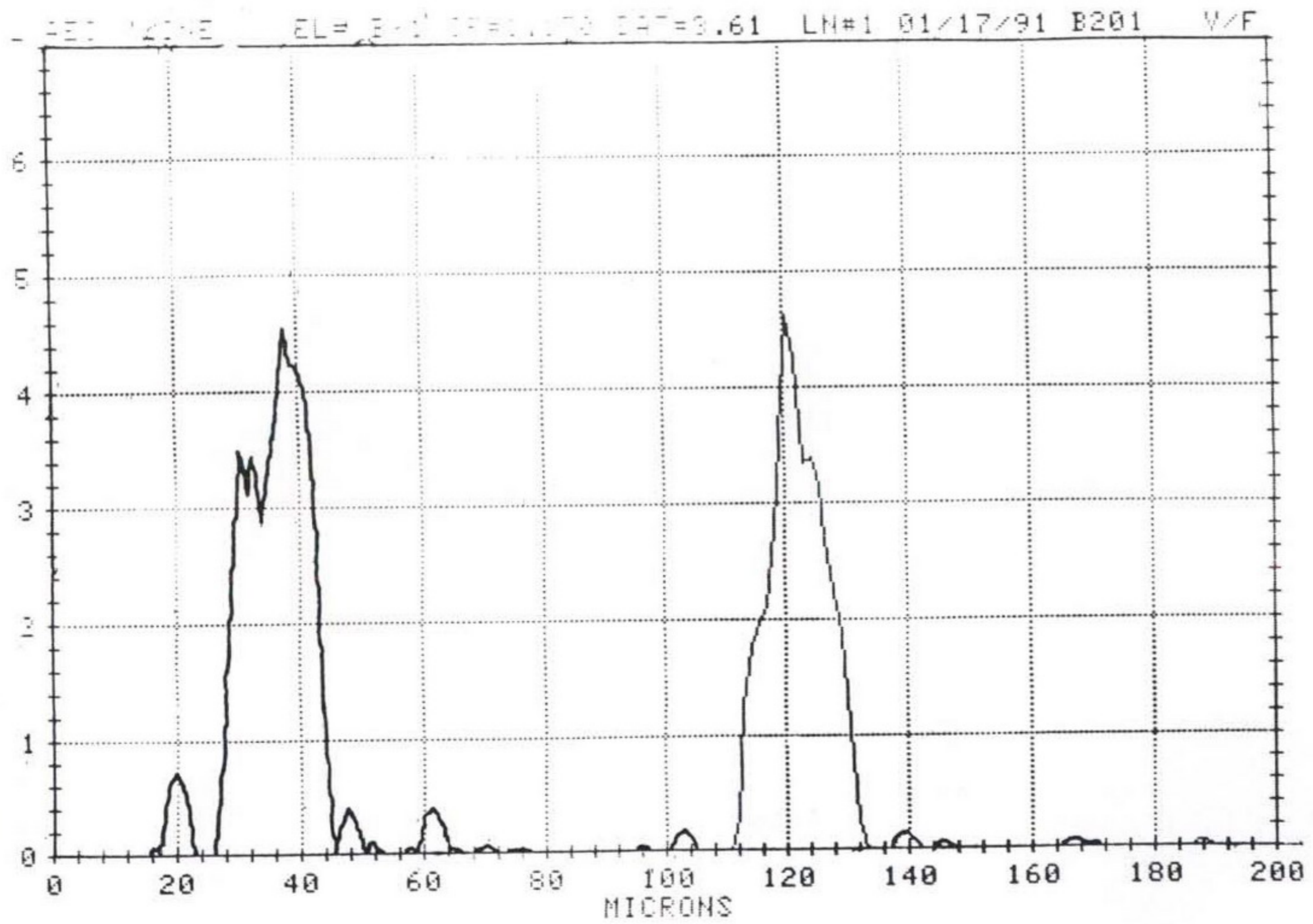
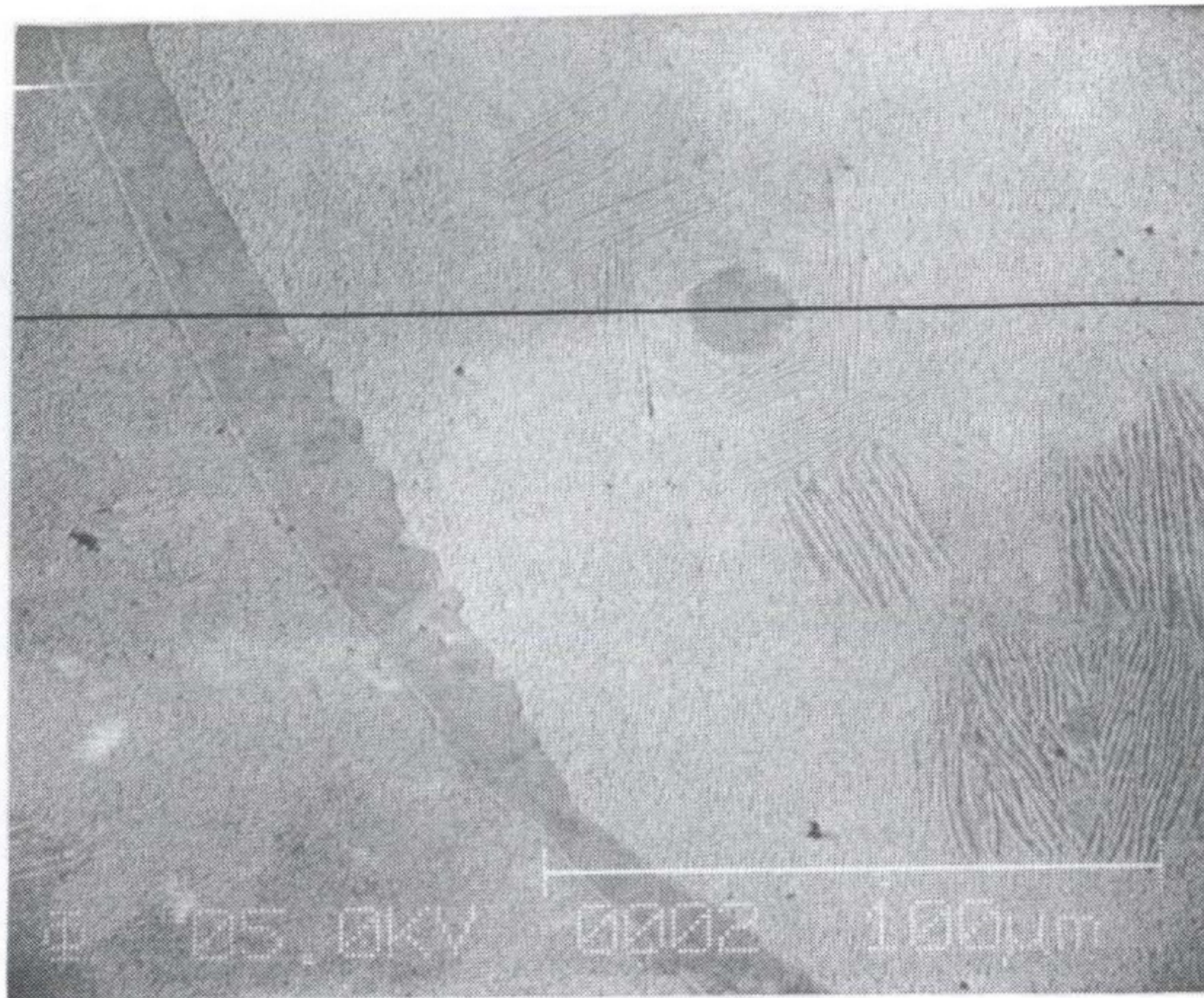


Fig.3.15 Boron-line profile of thin layer and island type phase in Ni-18.4 Al-0.26 B (wt %) with AES

화학 당론적 조성은 알 수 없으나 JCPDS 카드와 Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases를 참고하여 조사한 결과 $Al_5B_{12}Ni_{41}$ 보다는 B의 함량이 적은 새로운 상으로 예상된다.

(ii) 상온 압축파괴 특성

상온에서 압축시험을 행한 결과 Table. 3.3에서 보는 바와 같이 B가 첨가되므로 해서 압축 항복강도 및 압축 파괴 강도, 압축 파괴 연신율이 모두 증가되었다. 압축 파괴 특성을 고찰하기 위하여 압축 시

Table. 3.3 Results of compressive test at room temperature

Composition (wt%)	Y. S (kg/mm^2)	Compressive Fracture Strength (kg/mm^2)	Compressive Fracture Strain (%)
Ni-18.4Al	135	171	9.0
Ni-18.4Al-0.26B	155	272	19.5

험이 끝난 후 압축 응력과 평행한 방향으로 시편을 절단하여 균열 양상을 관찰하였다. 관찰한 결과 Fig.3.16 (a)와 같이 B가 첨가되지 않은 시편의 경우는 전반적으로 입계파괴를 일으키는데 반하여 B가 첨가된 Fig.3.16 (b)와 같은 경우는 입계와 입내 파괴가 혼합된 파괴 형태를 보이고 있다. 그러므로 이러한 파괴 형태의 차이로 인하여 압축 항복 강도값에 비하여 압축 파괴 강도 및 압축 파괴 연신율이 크게 증가하게 되었다.

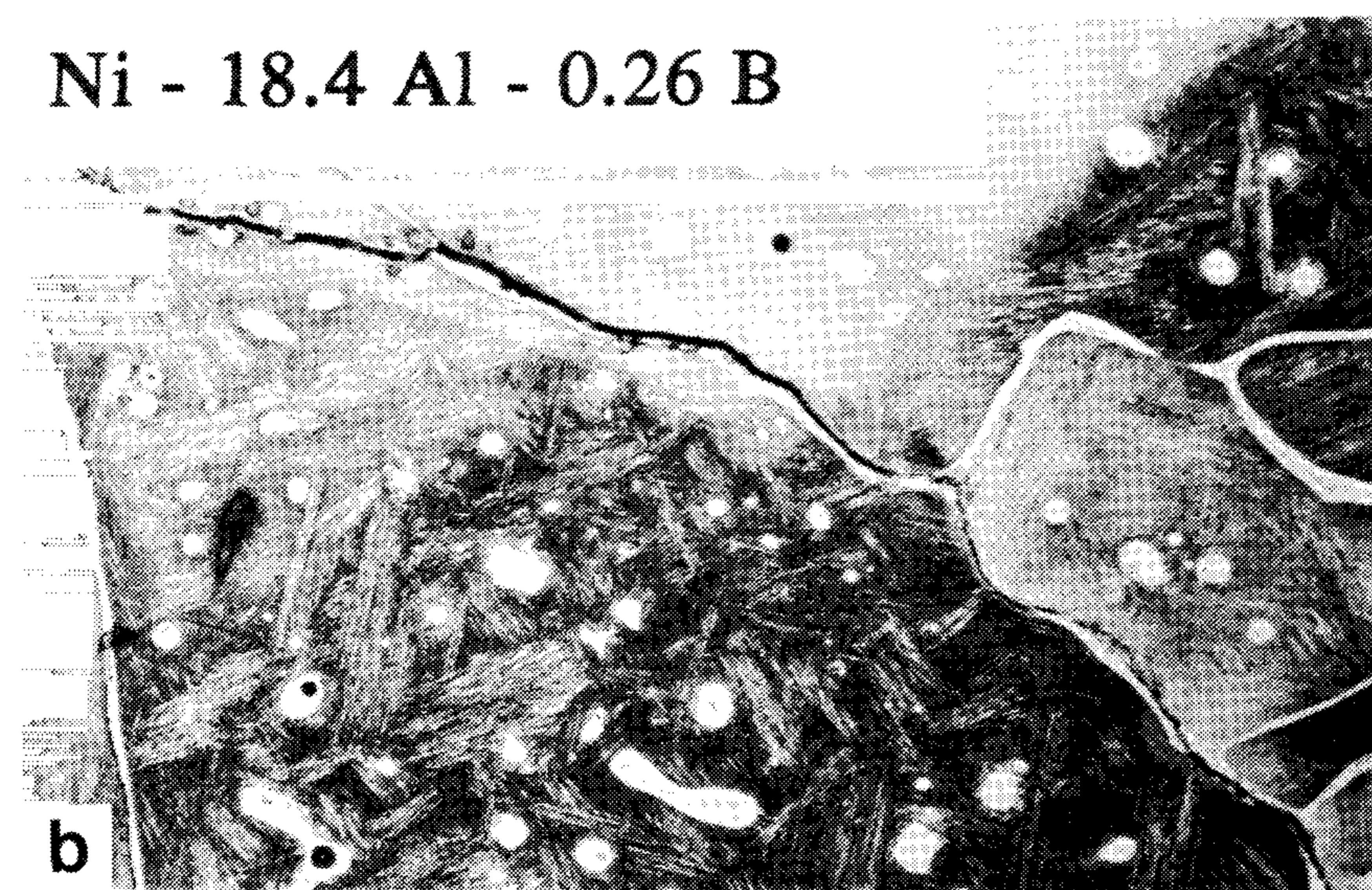
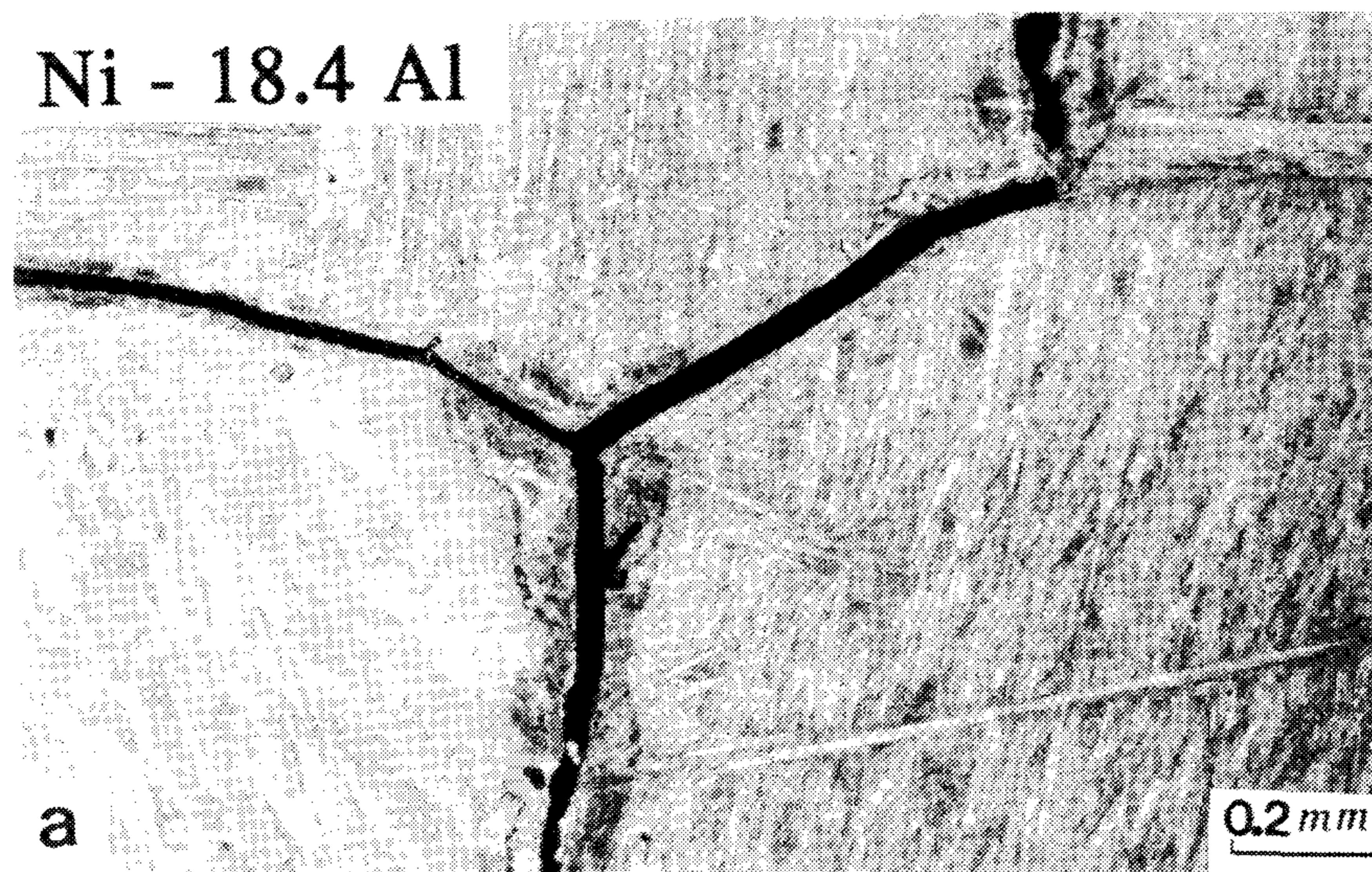


Fig.3.16 Optical micrographs showing fracture behavior in compression test at room temperature

(a) Ni-18.4 Al (wt %)

(b) Ni-18.4 Al-0.26 B (wt %)

(iii) 고온 압축파괴 특성

고온 압축시험은 1000°C에서 1300°C 온도 범위에서 압축률 30%까지 시행하였으며, 시험 결과는 Fig. 3.17과 같다. 시험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 압축 파괴강도는 B첨가에 관계없이 시험온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면에 압축 파괴 연신률은 1200°C 이하에서는 B가 첨가되지 않은 Ni-18.4Al(wt%)이 다소 높으나, 1200°C 이상 부터는 오히려 B가 첨가된 Ni-18.4Al-0.26B(wt%)의 연신률이 높은 반대 양상을 보이고 있다.

이와 같은 고온 압축특성을 고찰하기 위하여 시험후 시편을 절단하여 파괴 양상을 관찰하였다. 먼저 시험후의 시편의 외관을 살펴본 결과 30%까지 압축시험시 모든 시편에서 균열이 발생되고 있었다. 특히 1200°C와 1300°C시험 온도에서는 B가 첨가된 시편이 표면 부위의 극심한 표면 균열 생성 경향을 보이고 있다. 좀더 균열 생성 및 전파 양상을 세밀하게 분석하기 위하여 절단면을 광학 현미경으로 관찰한 결과 1000°C와 1100°C에서는 Fig. 3.18 (a)(b)에서와 같이 상온 압축 파괴의 경우와 비슷한 입계 및 입계-입내 혼합파괴 양상을 보이고 있다. 그러나 1200°C 이상에서는 Fig. 3.18 (c)에서 처럼 B가 첨가되지 않은 경우는 입계 부위의 파괴는 물론 입내에서도 미세한 균열들이 거의 전 시편부위에 걸쳐 발견되고 있었으나, B가 첨가되지 않은 Fig. 3.18 (d)의 경우는 외부의 극심한 균열 파괴 양상에도 불구하고, 내부는 미세한 재결정 조직을 보이면서 균열도 발견할 수 없었다. 그러므로 B가 첨가된 시편은 1200°C이상에서 매우 활발한 재결정을 일으키면서 내부의 미세 균열생성을 억제시키는 경향을 보이고 있다.

좀더 미세 균열 양상을 세밀하게 관찰하여 보면 B가 첨가되지 않은

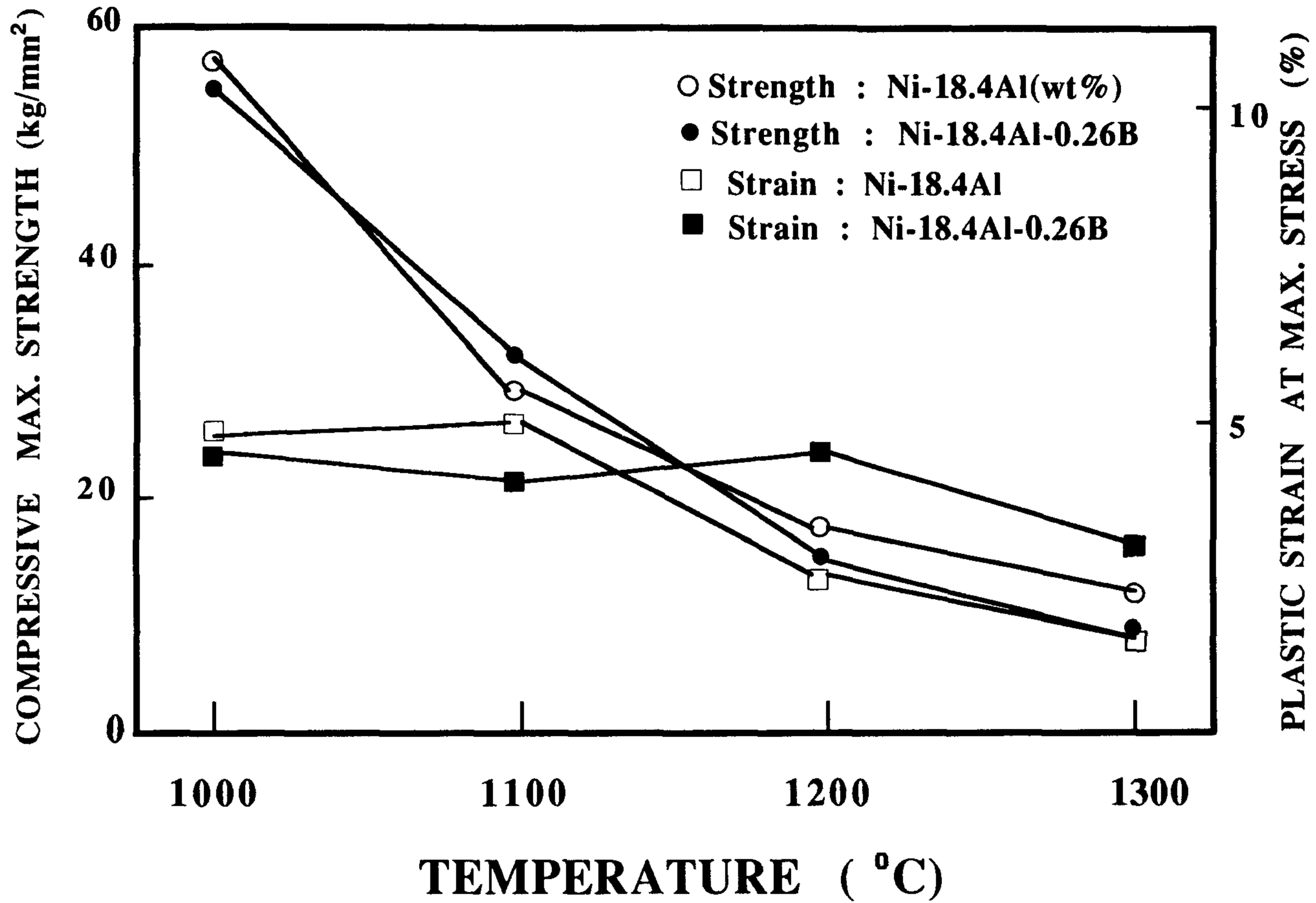


Fig.3.17 Plot of compression properties as function of test temperature for Ni-18.4 Al and Ni-18.4Al-0.26 B(wt %) specimens

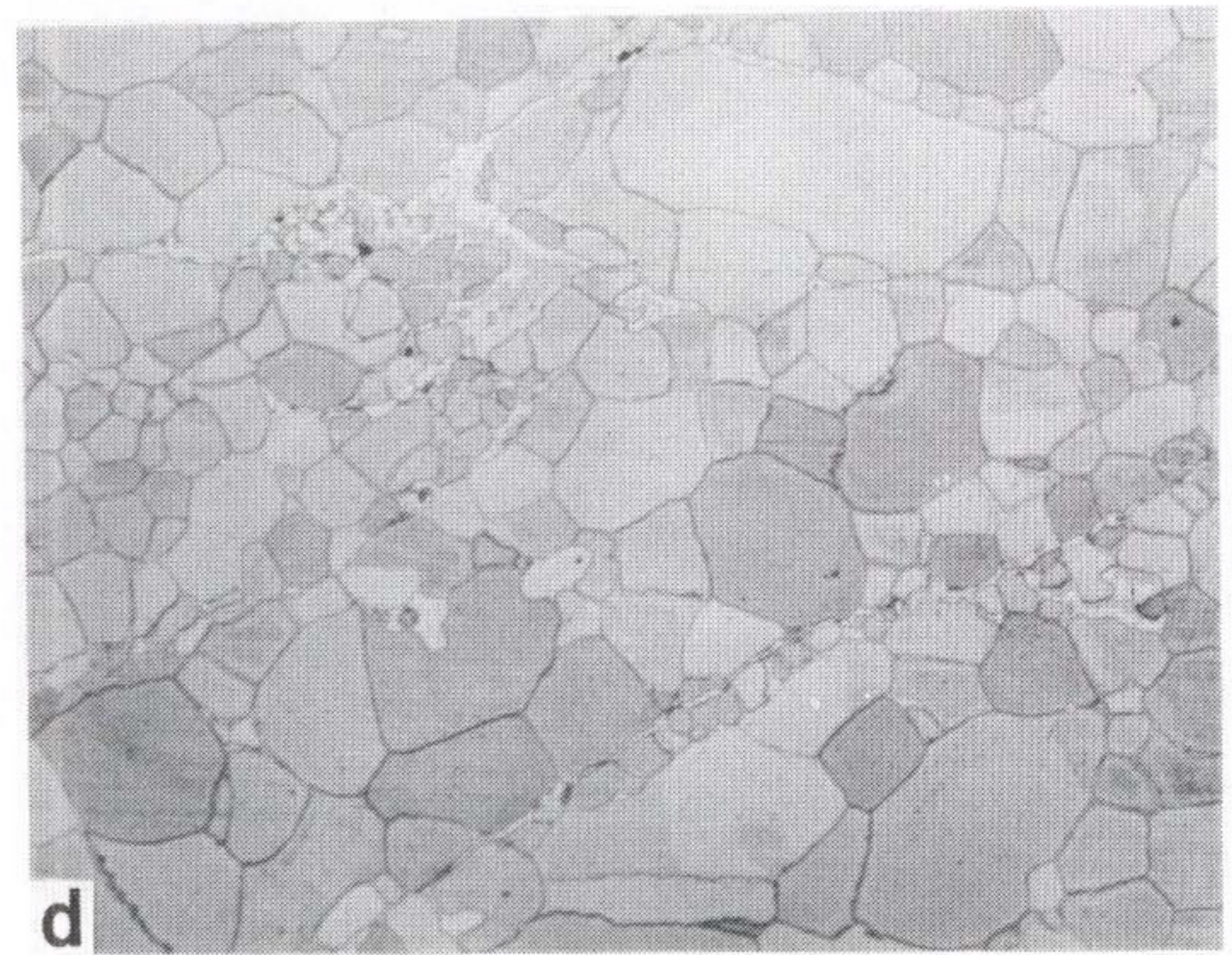
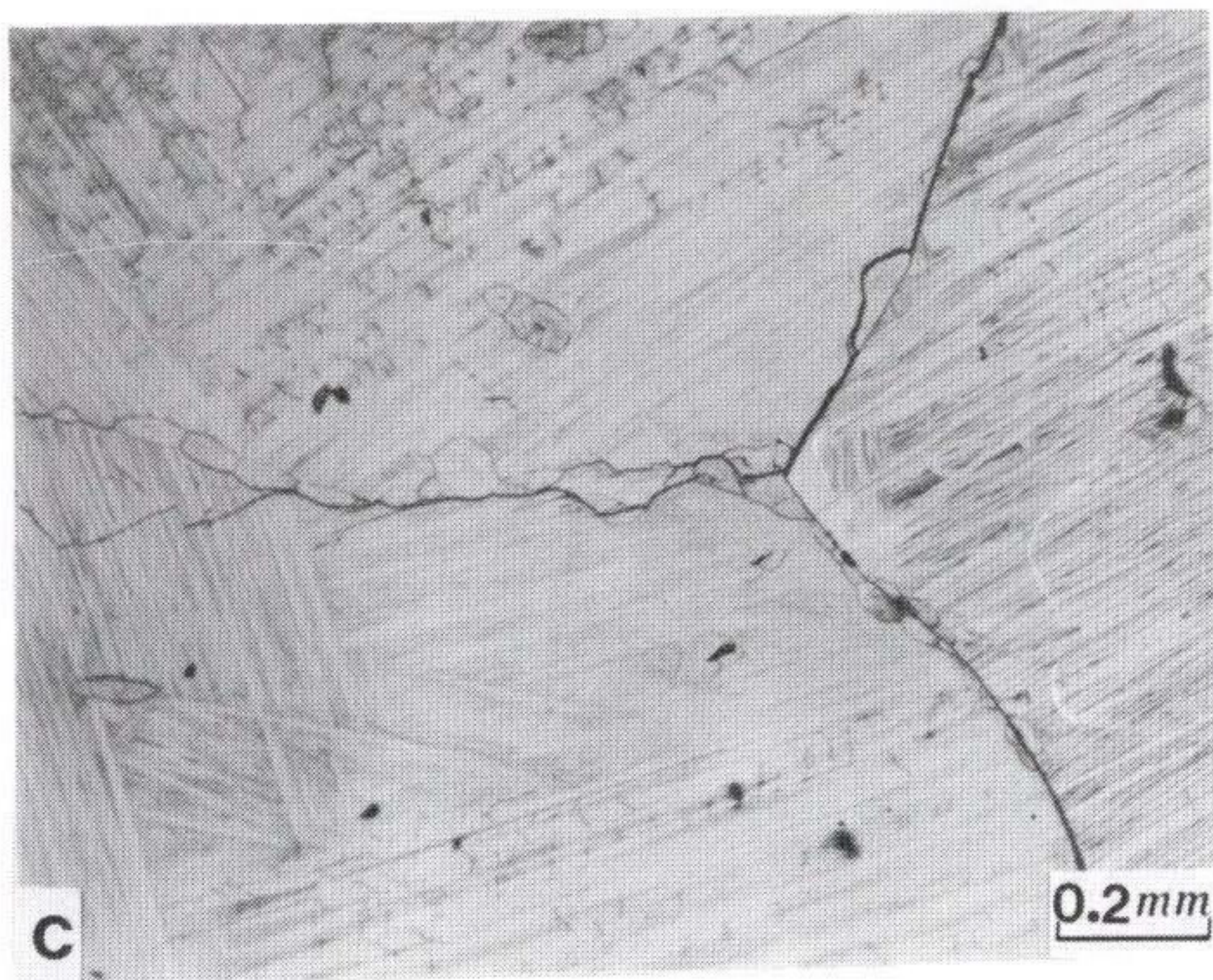
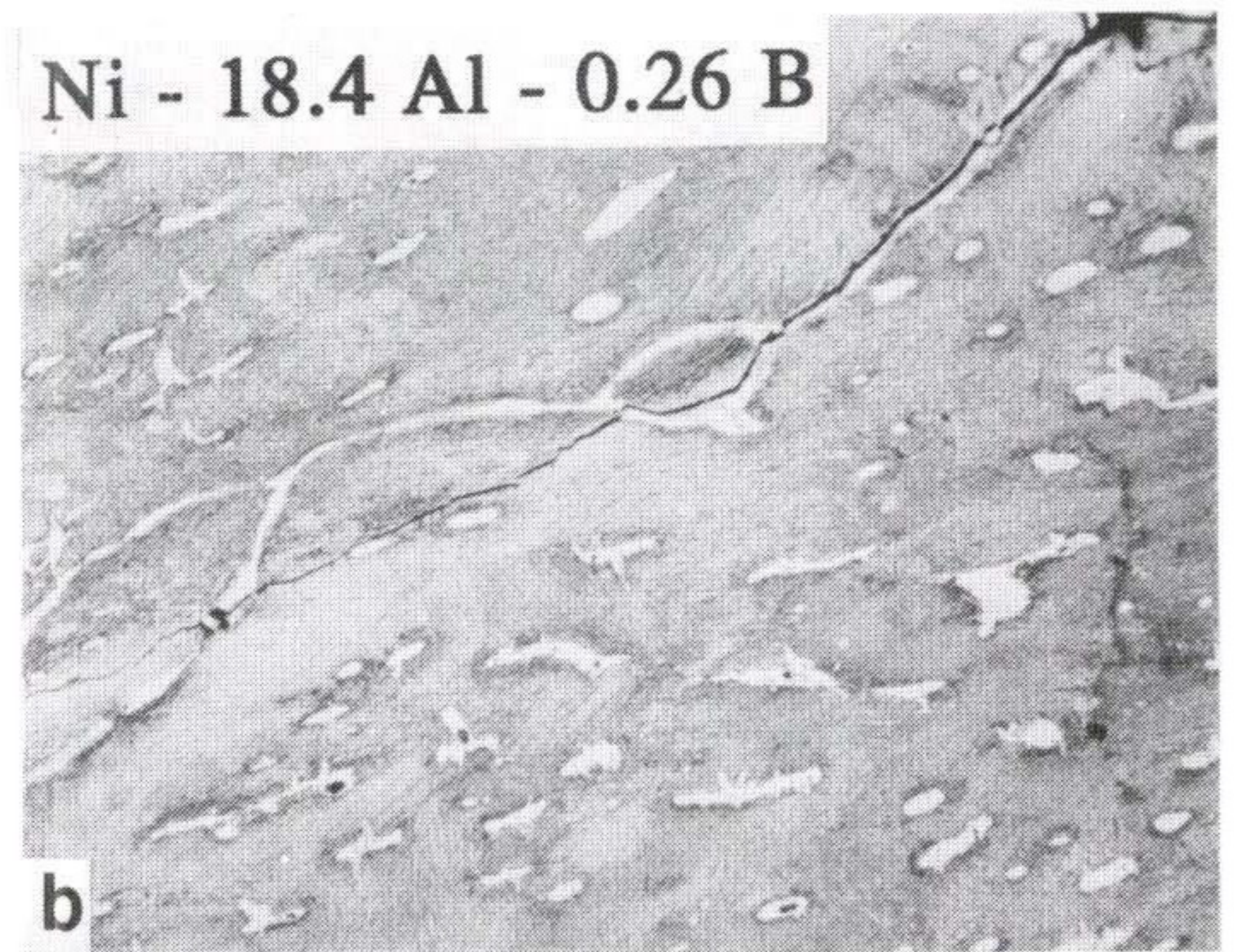
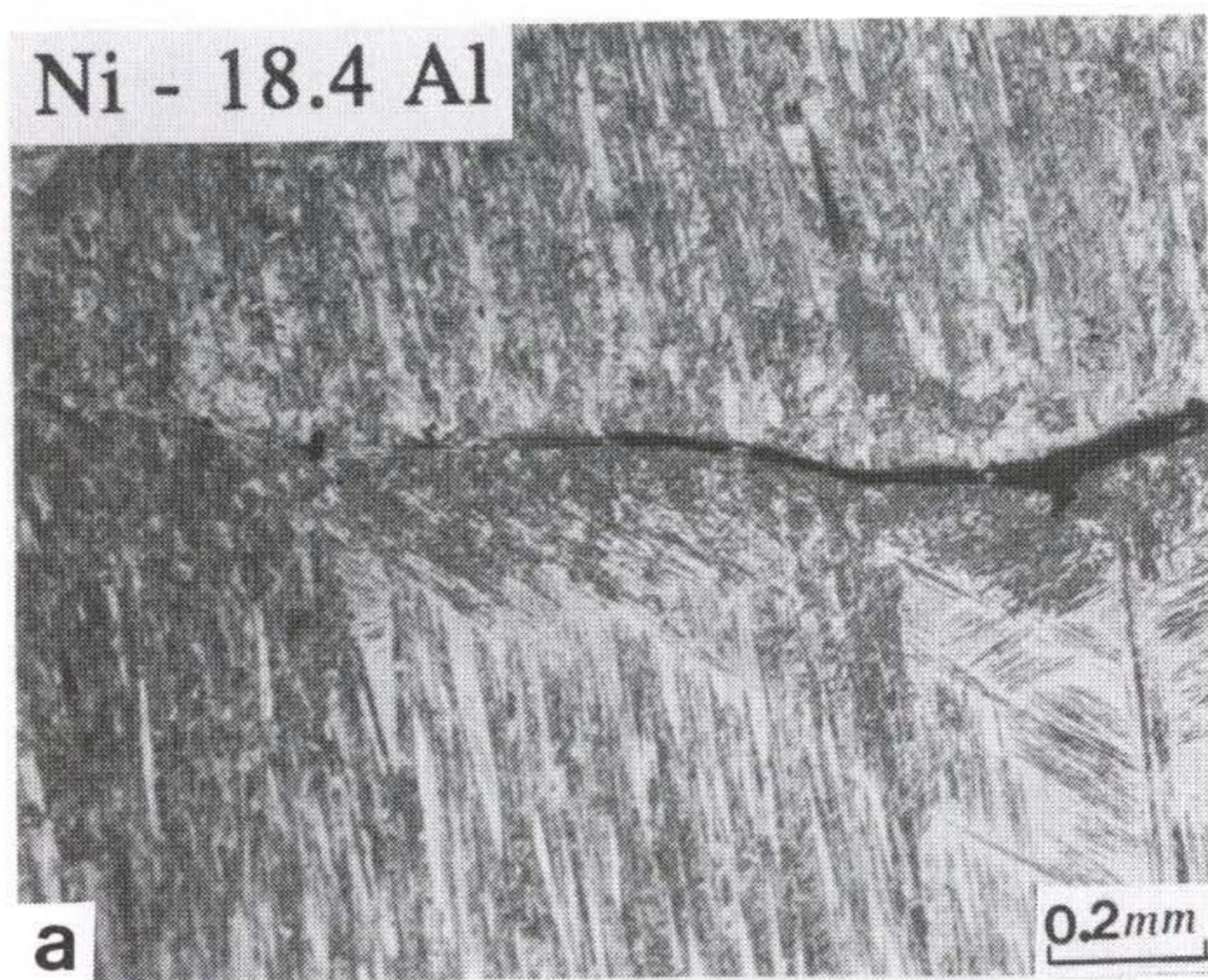


Fig.3.18 Optical micrographs showing fracture behavior in compression test at high temperature

(a) Ni-18.4Al(wt%) at 1100°C (b) Ni-18.4Al-0.26B(wt%)

(c) Ni-18.4Al(wt%) at 1200°C (d) Ni-18.4Al-0.26B(wt%) at 1200°C

여 백

시편의 경우는 1200℃ 압축 시험도중 생성된 균열들은 주로 입계 부위를 따라 크게 생성 진전되어 있었고, 입내의 martensite variant 내에 규칙적으로 존재하고 있는 미세 균열들은 압축 시험 도중에 축적된 응력이 시험 후 냉각과정중에 비교적 급랭에 의하여 martensite 변태와 함께 생성된 것으로 추정된다. 왜냐하면 martensite variant 내의 미세 균열들은 martensite morphology와 밀접한 관계를 유지하고 있고, 1200℃ 시험 온도에서는 시편의 조직이 martensite가 아니므로 이와 같은 미세 균열은 냉각중의 martensite 변태시에 생성된 것으로 사려된다. 반면에 B가 첨가된 시편의 경우는 입계에 Ni₃Al film의 생성으로 말미암아 입내의 NiAl조직은 Al-rich 상이 되므로 고온에서의 변형이 용이하고 이에 따른 재결정도 촉진되므로 변형 응력이 모두 동적 재결정에 소모되므로 해서 미세 균열 생성이 억제되었으리라 예상된다.

3.1.1.3 (NiAl+Ni₃Al) 2상 합금에서 제3원소 첨가 효과

(i) 기계적 특성

앞서 기술한 (NiAl+Ni₃Al) 2상 합금에 B첨가외에도 Zr, Cr, Ti 등을 첨가하여 고온 압축시험을 행하였다. Zr을 첨가한 경우 Fig. 3.19에서 볼 수 있는 바와 같이 고온 압축강도가 현저하게 증가되었으며, Cr을 첨가한 경우는 오히려 강도 저하 현상이 발견되었다. 현재까지는 고온 압축 특성 향상에 Zr과 Ti이 가능성이 있는 합금 원소로 판단이 되며, 이에 관한 체계적인 연구는 차기 연도 과제에서 계속 수행될 예정이다.

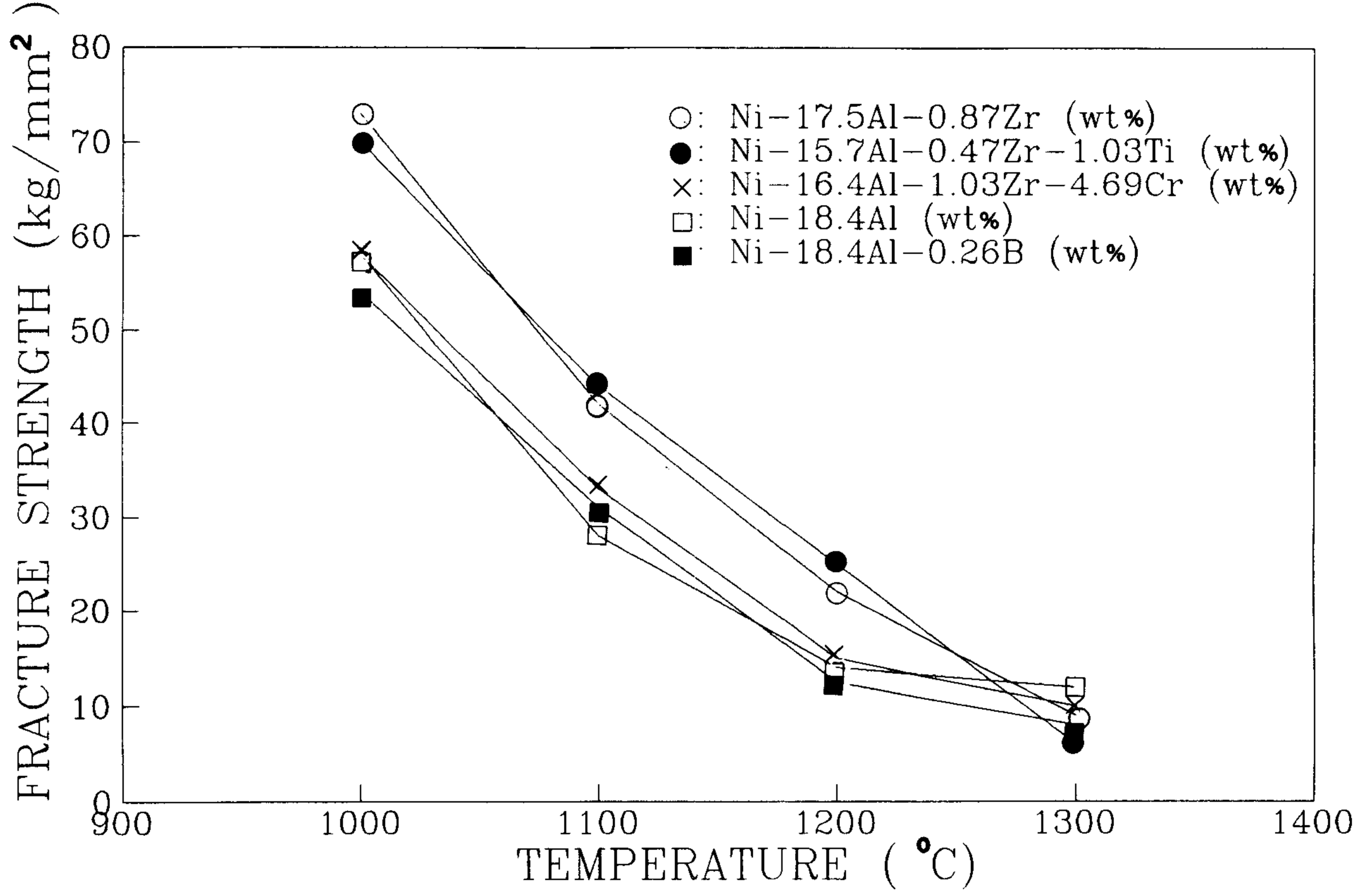


Fig. 3.19 Effect of 3rd element addition on compressive properties at high temperature

(ii) 파괴 특성

Fig. 3.20은 고온 압축 시험후의 시편 파괴 양상을 보여 주고 있다. 앞서 시험한 압축시편들은 거의 모든 시편이 Fig. 3.20 (A)와 같이 1000℃~1300℃ 사이에서 30%까지 압축변형시 표면에 crack들이 발견되고 있었으나, Ni-15.7Al-0.47Zr-1.03Ti(wt%) 시편만이 1000℃와 1100℃에서 30%까지 압축변형에도 불구하고 표면 crack이 발견되지 않았다. 그러므로 현재까지는 Zr과 Ti이 첨가된 (NiAl+Ni₃Al) 2상 합금이 고온 강도 및 고온 성형성면에서 가장 우수한 특성을 발휘하고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 Zr과 Ti이 첨가된 (NiAl+Ni₃Al) 2상 합금을 1000℃와 1100℃에서 열간 성형 후 미세 조직을 변화시켜 기계적 특성 향상에 관한 연구를 체계적으로 수행할 예정이다.

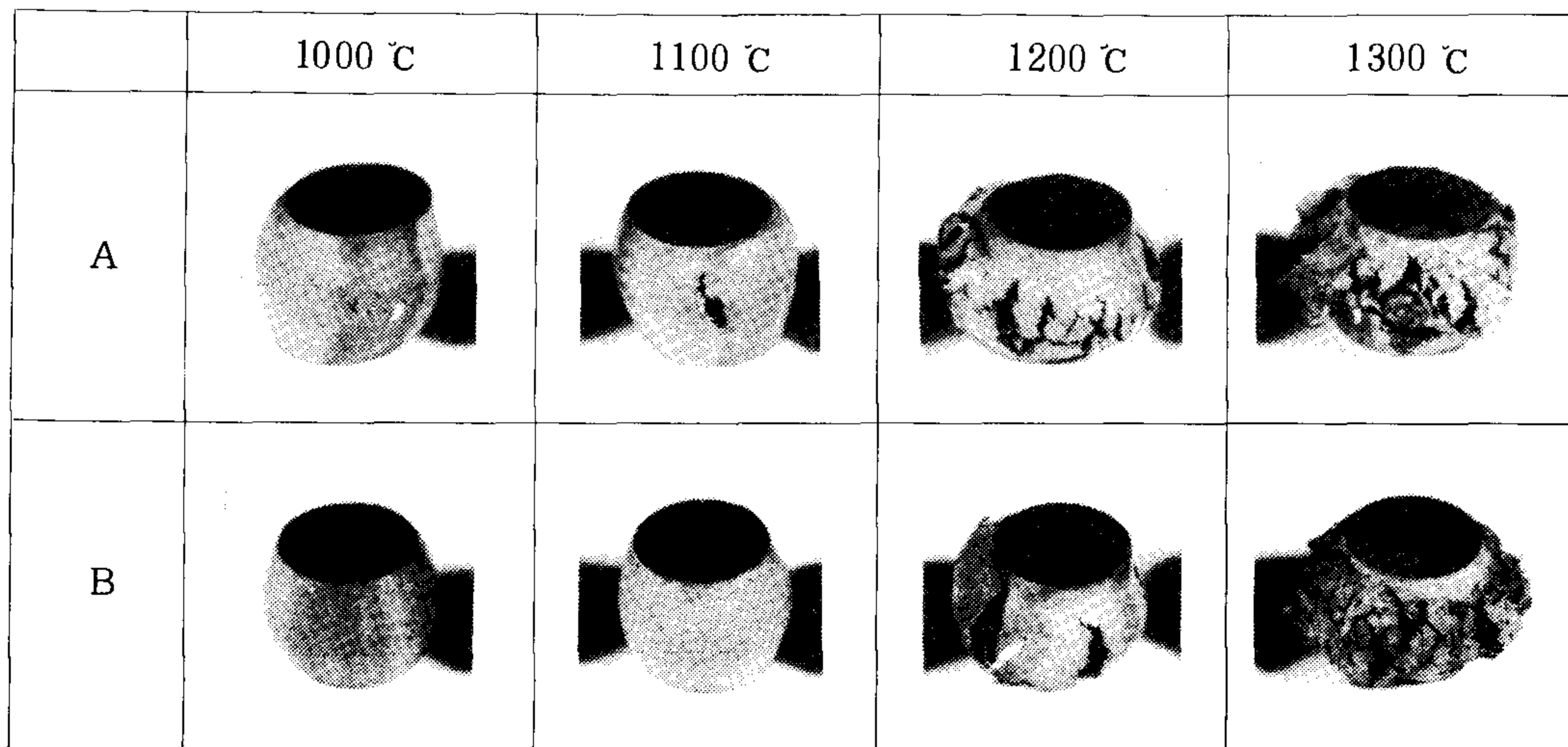


Fig. 3.20 Behavior of micro-cracks formed after compressive test at high temperature

A : Ni-16.4Al-1.93Zr-4.69Cr(wt%)

B : Ni-15.7Al-0.47Zr-1.03Ti(wt%)

3.1.2 Ni-Al-Fe계 금속간 화합물

3.1.2.1 기계적 성질

Ni기 Aluminide의 상온연성을 증가시키기 위하여 여러 합금계가 고려되어 왔는데, Fe 첨가의 경우 NiAl 단일 상에서 다양한 슬립계를 유도할 수 있어 연성을 증가시킬 수 있음이 보고되고 있으며 Ni₃Al 상에서도 입계강화를 유도하여 연성을 개선할 수 있음이 보고되었다.¹⁸⁾¹⁹⁾

그러나 NiAl 혹은 Ni₃Al 단일상에 있어서 Fe 첨가 효과는 그리 크지 못하다. NiAl의 경우 급랭응고법으로 제조하였을 때 Ni-30Al-20Fe, at% 에서 5% 미만의 상온연성을 얻었을 뿐이며, 일반 주조 혹은 압연, 압출 상태에서는 상온연성이 나타나지 않았다.¹⁸⁾ 또한 Ni₃Al의 경우 Ni-10Al-15Fe, at%에서 10%의 상온연성을 얻었으나 그 인장강도는 300MPa로 매우 낮았다.¹⁹⁾

따라서 본 연구에서는 강도를 낮추지 않고 상온연성을 증가시킬 가능성이 있는 NiAl+Ni₃Al 2상 조직인 Ni-20Al-27.5Fe, at%를 가지고 그 물성값을 개선하고자 하였다. 실제 미국 AFWAL에서 개발중인 Alloy88(Ni-20Al-27.5Fe, at%)의 경우 그 조직은 NiAl(β)과 Ni₃Al(γ')의 2상 조직인데 Table. 3.5에서와 같이 상온에서 높은 인장강도(1047MPa)를 유지하며 높은 연신률(11.6%)을 갖는 재료이다. 그러나 이 재료의 문제점은 700°C 이상의 고온에서 인장강도가 200MPa 이하로 매우 감소한다는 데 있다. 이를 개선하기 위하여 B, Cr, Ti 등의 합금화가 고려되었는데, 이들을 소량 용해한 후 경도측정과 압축 시험을 한 결과 Table. 3.4에서와 같이 1% B과 5%까지 Cr을 첨가한 경우 압축 항복강도가 경도값의 증가가 거의 나타나지 않았다. 단지 Ti를 5%까지 첨가한 경우 매우 높은 경도값과 압축 항복강도의

증가를 가져왔다. 그러나 2% 이상의 Ti 첨가의 경우 압축연성이 급격히 감소함으로 이 이하의 Ti 첨가가 연성의 감소없이 강도를 증가시킬 수 있는 양으로 판단되어 1% Ti 합금화를 고려하였다. Table. 3.5에 지름 12mm 길이 150mm로 진공 유도로서 용해 주조한 후 1200°C/1h/AC 열처리한 Ni-20Al-27.5Fe-1Ti, at% 재료의 상온 및 고온 인장 성질을 나타내었다. 1% Ti를 첨가하였을 때 Table. 3.5에서와 같이 상온연성의 감소없이 600°C 및 700°C 에서 150MPa 이상의 인장강도를 증가시키는 효과를 가져왔다. 그러나 800°C에서 인장강도는 174MPa로 Ti 첨가에 따른 인장강도의 효과가 크게 나타나지는 않았다. 즉 이 재료의 고온강도를 높이기 위한 Ti 첨가는 800°C 이상에서 한계가 있으며, 다른 합금계가 고려되어야 할 것으로 보인다.

Table. 3.4 Effect of alloy addition on mechanical properties of Ni-20Al-27.5Fe (at%)

Mech. Properties Materials(at%)	Compressive Yield Strength (MPa)	Compressive Elongation (%)	Hardness (HV10)
Ni-20Al-27.5Fe	710	above 40.0	285
Ni-20Al-27.5Fe-1B	754	34.0	285
Ni-20Al-27.5Fe-1Cr	783	26.8	243
Ni-20Al-27.5Fe-5Cr	743	21.7	306
Ni-20Al-27.5Fe-1Ti	973	27.4	347
Ni-20Al-27.5Fe-2Ti	1054	20.0	380
Ni-20Al-27.5Fe-5Ti	1239	12.4	464

3.1.2.2 미세조직

앞에서 언급한 바와 같이 Ni-20Al-27.5Fe계는 상온연성이 개선되었지만 고온에서의 강도가 낮아 실용화가 어려운 실정이다. 고온강도의 증가를 위하여 합금화가 고려되었으며 Ti이 700°C 이하의 온도에서 150MPa 이상의 강도를 증가시키는 상당히 효과적인 원소임을 파악할 수 있었다. 그러나 Ti 첨가에도 불구하고 800°C 이상에서는 고온강도의 효과적인 증가를 얻지 못하였다. 이러한 고온강도를 개선시키기 위하여 재료의 미세조직과 상온 및 고온에서의 변형거동이 우선적으로 고찰되어야 할 것으로 예상되어 이에 대한 연구를 수행하였다.

Ni-20Al-27.5Fe계의 1200°C/2h 용체화처리 후 조직은 Fig. 3.21과 같다.

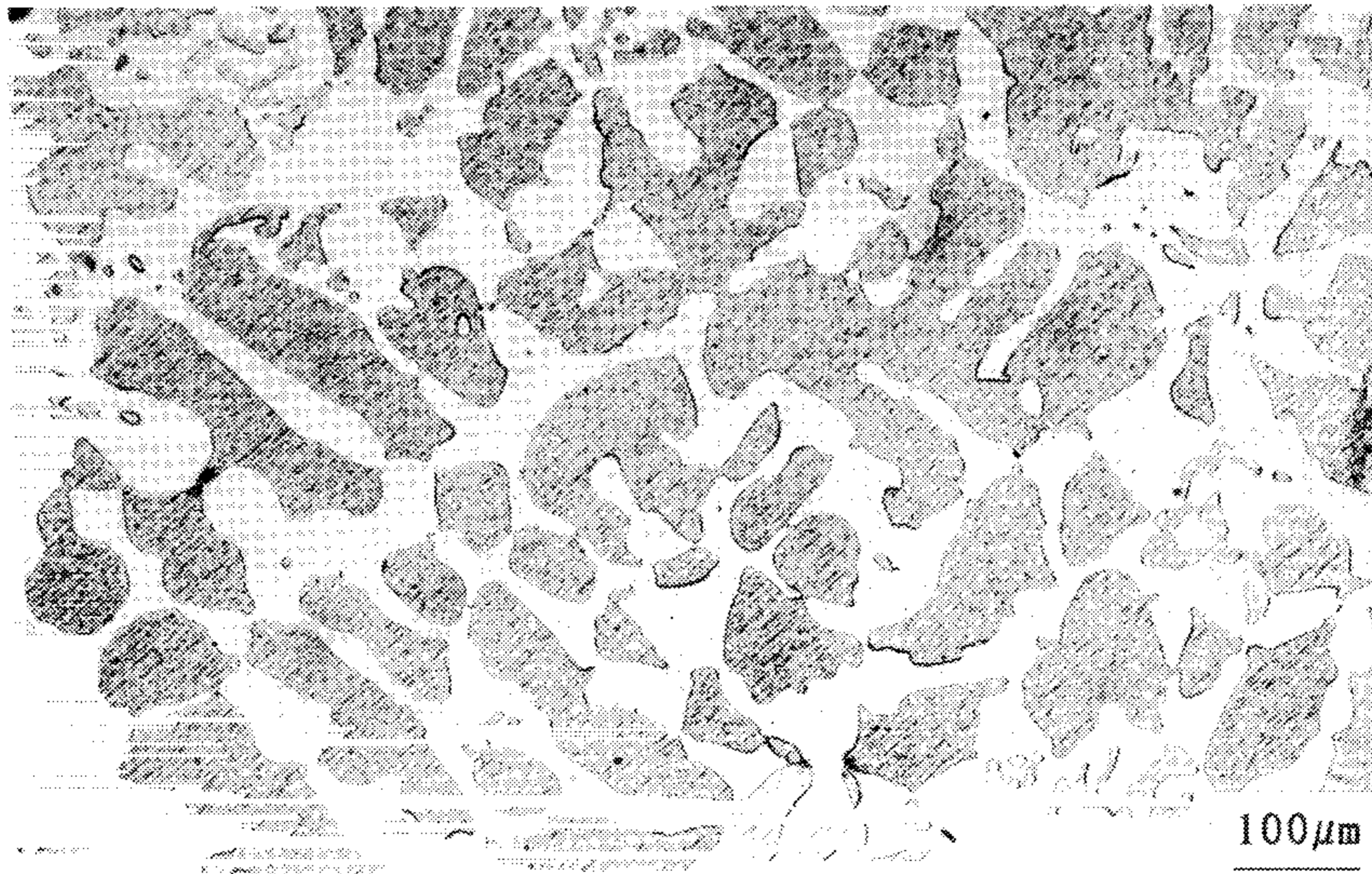


Fig. 3.21 Micrograph of Ni-20Al-27.5Fe-1Ti(at%) after 1200°C/2h Solution heat treatment

Table. 3.5 Ultimate tensile strength and elongation of Ni-Al-Fe and Ni-Al-Fe-1Ti(at%) at various temperatures

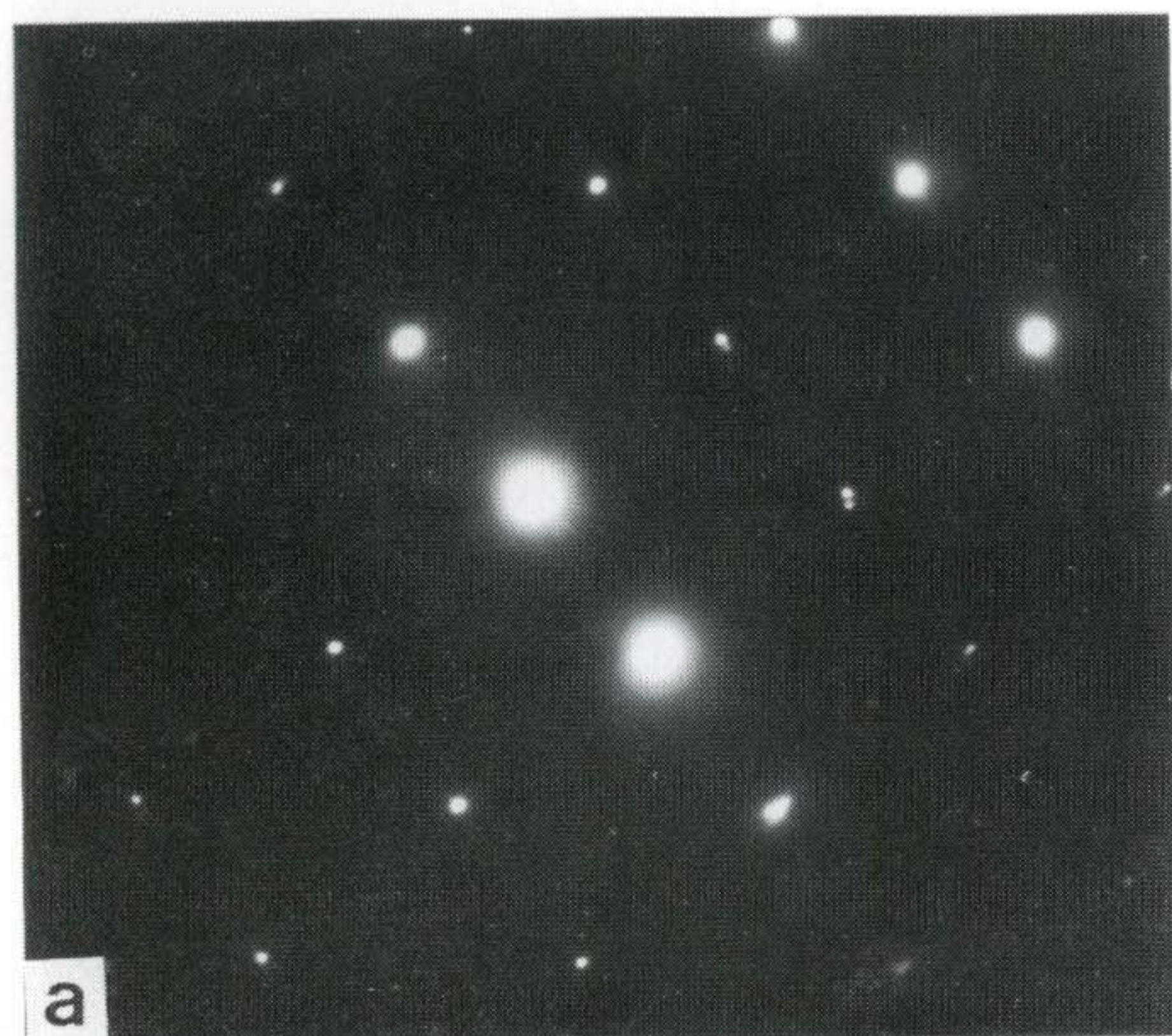
Materials Temperature	R. T.	600°C	700°C	8--°C
Alloy 88(Ni-Al-Fe) as cast	1047MPa (11.6%)	372MPa (2.2%)	200 MPa (25.0%)	100 MPa (35.0%)
Ni-Al-Fe-Ti (1200°C/2h)	1059 MPa (11.2%)	559MPa (5.4%)	358 MPa (8.5%)	174 MPa (14.4%)

이 조직의 성분을 EDS로 분석한 결과 흰색의 기지상은 $Ni_{52}Al_{14}Fe_{34}$ 이며, 흑색의 석출상은 $Ni_{54}Al_{25}Fe_{21}$ 으로 밝혀졌다. 또한 TEM 회절도형의 해석과 XRD 분석 결과를 통하여 기지상(β)은 bcc 구조의 규칙격자 $L2_0$ ($a=0.29nm$)이며, 석출상(r')은 fcc 구조의 규칙격자 $L1_2$ ($a=0.36nm$)임을 알 수 있었다. (Fig. 3.22)

이와같은 두상의 조합이 상온에서 강도의 감소없이 연성을 증가시키는 요인이 되는 것으로 판단되어 TEM을 통하여 그 변형거동을 조사하여 보았다. Fig. 3.23 에서와 같이 상온에서의 전위는 r/r' 지역에 집적된 형태로 관찰되며 이러한 집적된 전위가 β 상으로 이동하며 상온에서의 변형을 유도하는 것으로 판단된다. 고온에서 전위는 β 지역을 쉽게 이동하는 형태로 관찰되는데 (Fig. 3.24), 이러한 전위이동이 고온에서의 강도를 감소시키는 요인으로 판단된다. 따라서 고온강도를 증가시키기 위해서는 전위이동을 억제시킬 수 있는 β 상의 강화가 필수적인 것으로 판단되었다.

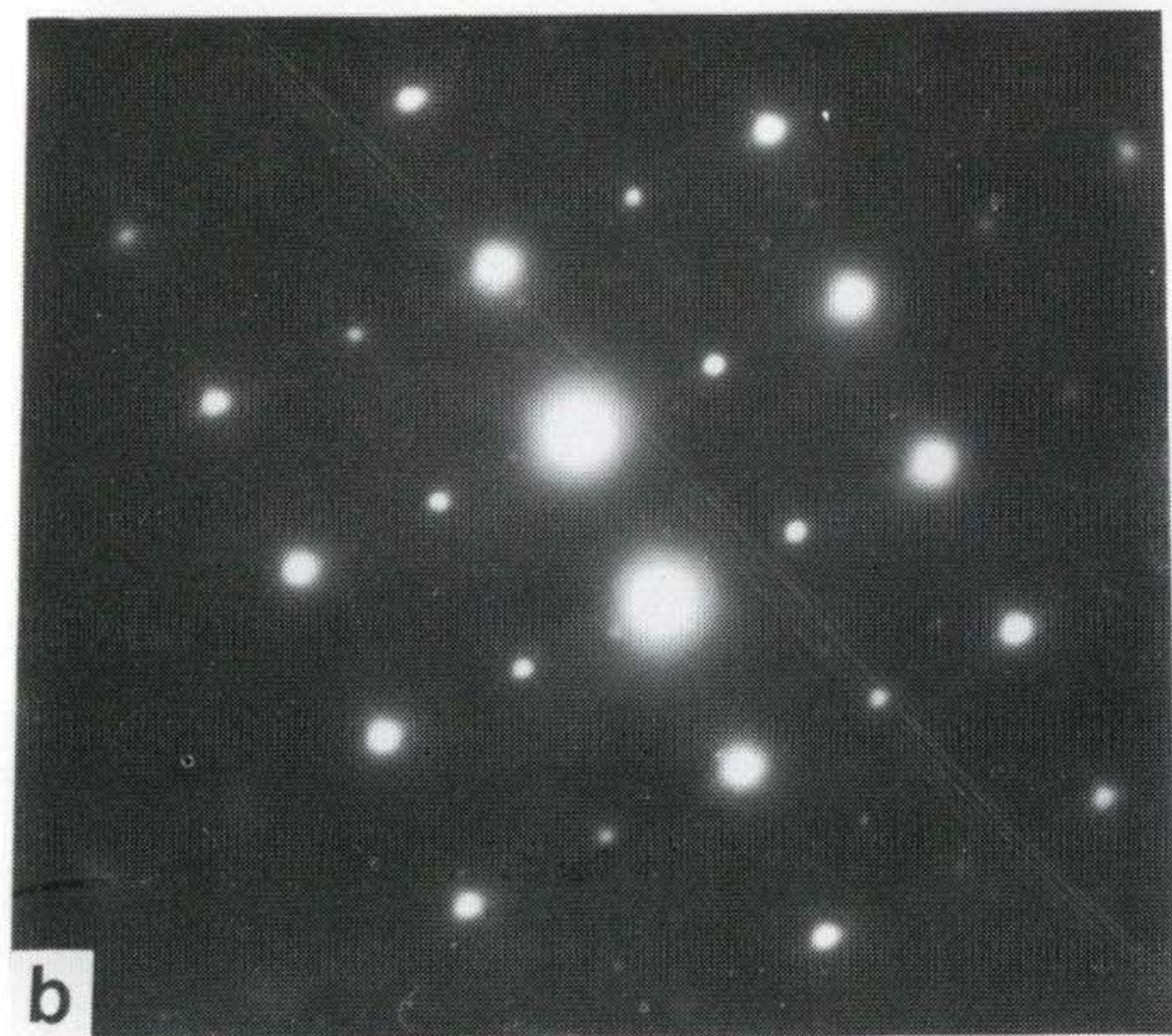
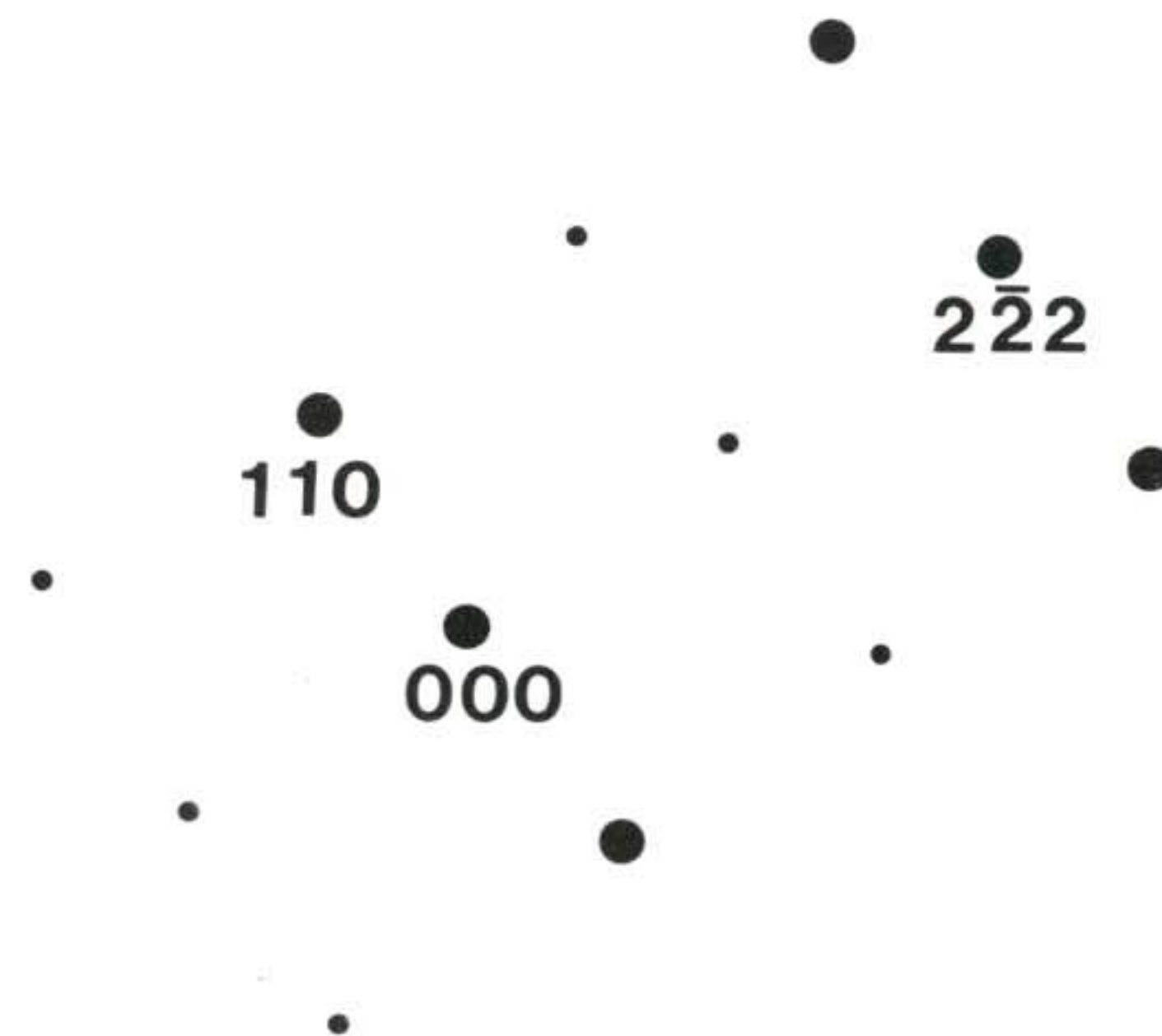
이외에도 열처리나 가공처리를 통한 조직변화를 이용하여 이 재료의 고온강도를 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다. AFWAL에서 개발중인 Alloy 88의 경우 extrusion 시켰을 때 200MPa 정도의 강도증가

여 백



a

(a)



b

(b)

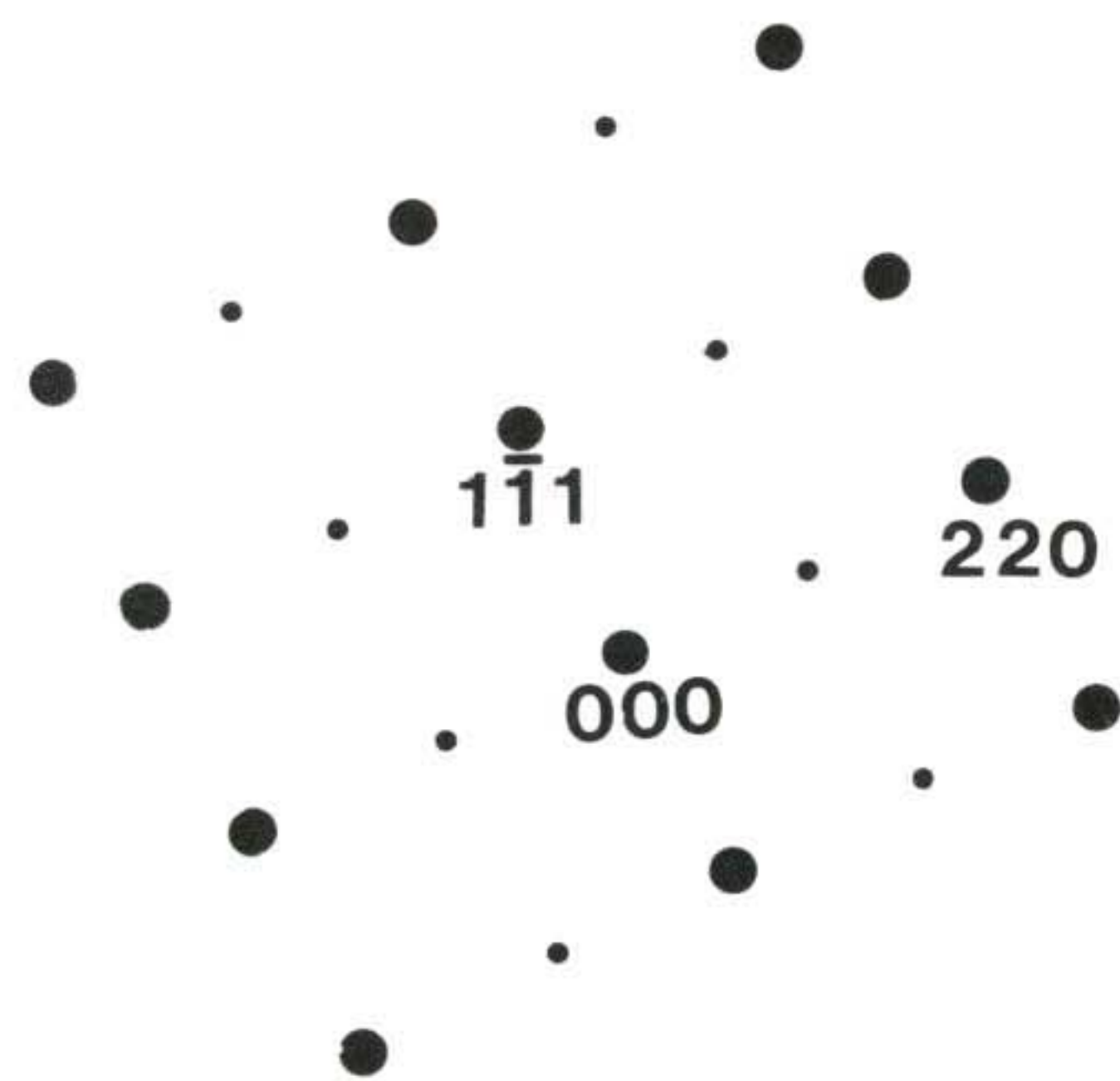


Fig.3.22 Diffraction pattern of (a) β phase (bcc, ordered, $a = 0.29$ nm) and (b) γ' phase (fcc, ordered, $a = 0.37$ nm)

여 백

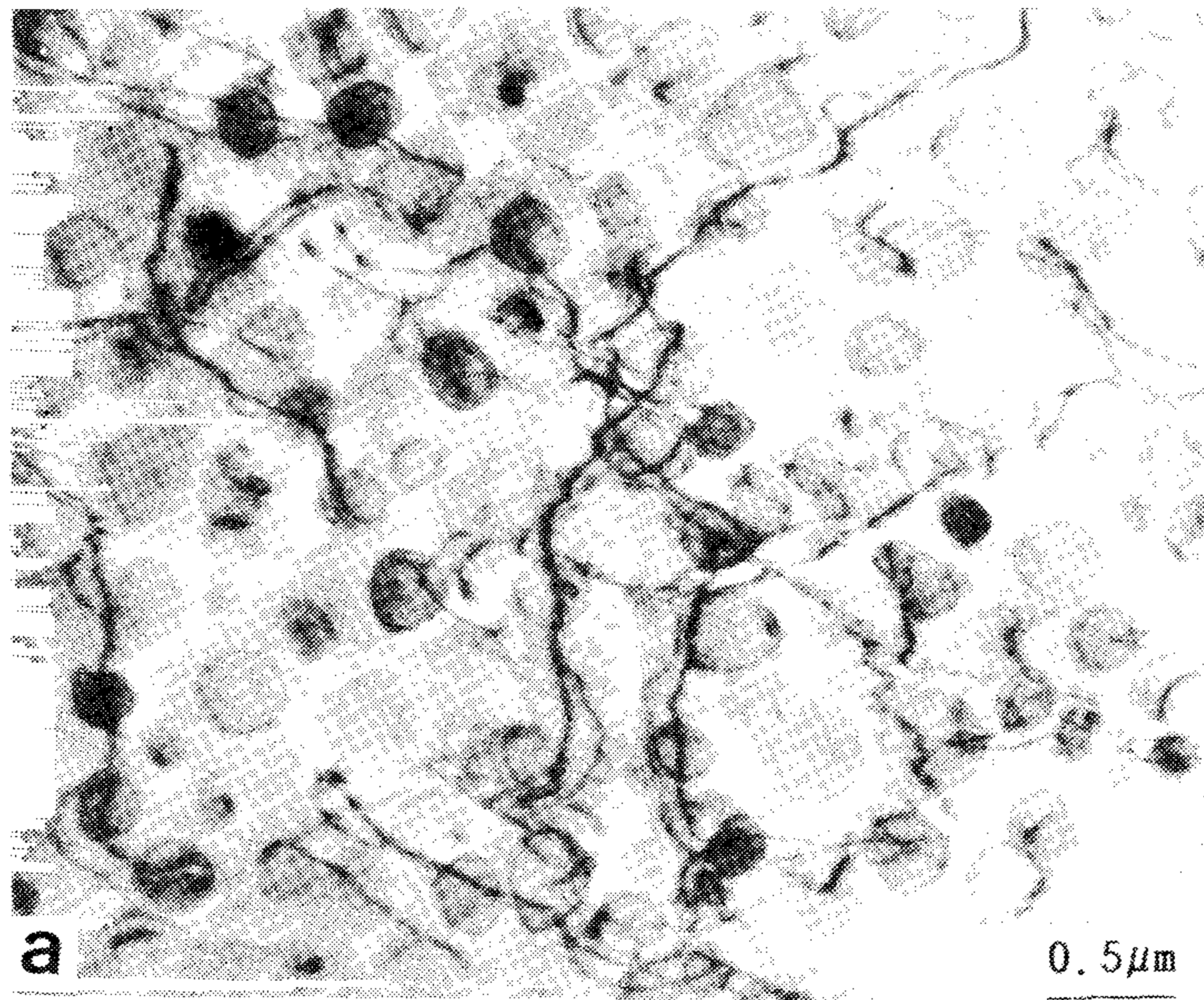


Fig.3.23 TEM microstructure showing dislocations at γ/γ' region
(Tensile test at Room Temperature)

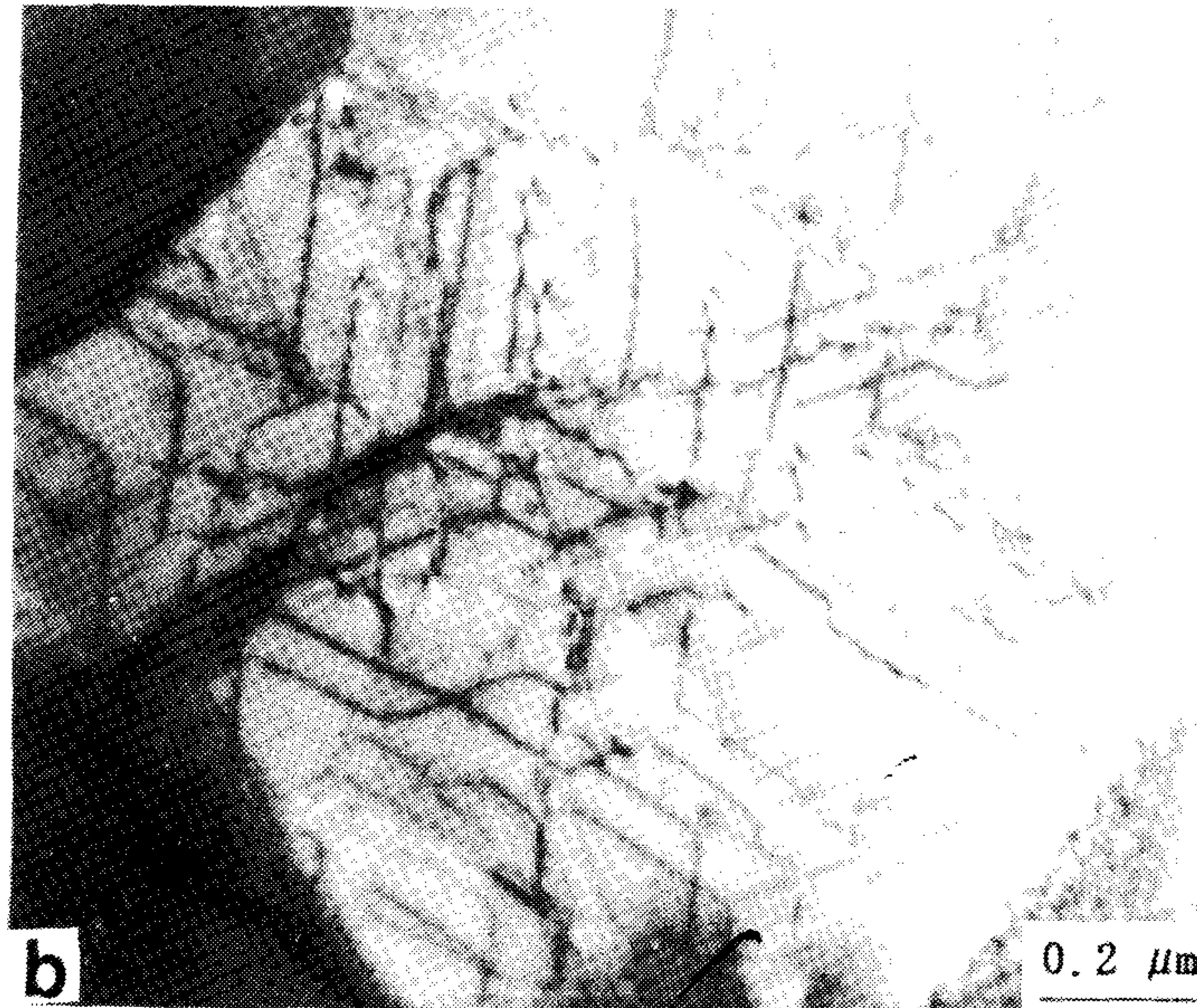


Fig.3.24 TEM microstructure showing dislocations at β phase
(Tensile test at 800 °C)

효과가 나타나며, 다른 Ni기 Aluminide에 있어서도 단조, 압연, 압출을 거쳤을 때 상당한 정도의 강도가 증가하는 현상이 보고되고 있다. 따라서 Ni-20Al-27.5Fe, at%에 있어서도 가공처리나 열처리를 통하여 재료의 미세조직의 변화를 꾀하였을 때 실용화가 가능한 고온 강도를 얻을 수 있을 것으로 보이며, 이에 대한 지속적인 연구를 수행할 예정이다.

제2절 Fe-aluminide계 금속간 화합물

3.2.1 화학 조성

용해시 목표성분의 함량은 Fe-Al 상태도에 준하여 DO_3 구조인 Fe_3Al 그리고 고용체를 형성하는 α 상 + Fe_3Al 2상 영역에서의 조성을 갖도록 용해하였으나, 실제 분석결과 다음과 같은 4가지 조성의 시편이 제조되었다.

- ① Fe-22.5at.%Al
- ② Fe-24.1at.%Al
- ③ Fe-27.8at.%Al
- ④ Fe-31.8at.%Al

상기 4가지 종류의 시편 외에도 39at%Al(B2 구조)의 조성을 갖는 시편도 제작하였으나, 심한 취성으로 인하여 정밀주조 후 시편에 4~5번의 충격(손에 들고 내려 칠 정도의 충격)을 가하면 파단되는 현상을 나타내어, 여러 가지의 시편제작이 불가능 하였다.

3.2.1 결정구조

각 시편을 400°C에서 1000분 동안 항온 유지 후 공냉하였을 때 22.5%~24.1%Al의 시편은 불규칙 α 상과 DO_3 구조인 Fe_3Al 의 2상에 공

존하게 되며, 24.6%~31.8%A1의 시편은 Fe₃A1의 단상, 39%A1은 B2 구조의 FeA1 단상을 나타낸다.

본 연구에서는 $\alpha + DO_3$, DO_3 , B2의 구조를 갖는 세가지 상 중에 39%A1 시편에서 B2구조만을 확인하였다. 투과전자현미경을 통해서도 확인하였지만, 이는 다음 항목에서 언급하기로 하고, 여기서는 X-RD(X-ray Diffraction) 측정 결과만 언급하고자 한다.

Fig. 3. 25에서 보는 바와 같이 2θ 의 값을 갖는 각각의 면에서 Intensity peak가 나타남을 알 수 있다. B2의 기본적인 구조는 체심입방격자(BCC)이며, Structure Factor가 $h+k+l=2n$ (n : 정수) 일때 BCC구조의 fundamental spot이 나타난다. $h+k+l \neq 2n$, 즉 홀수 일 때 superlattice spot, 다시말해 B2 구조를 나타내었다. Table. 3. 6에 이들의 측정 결과를 도시하였으며, 분석 결과 B2 구조인 FeA1 상으로 판명 확인되었다.

Table. 3. 6 Result of X-ray diffraction

2θ	$d(^{\circ}A)$	$\sin^2\theta$	$h^2+k^2+l^2$	(h k l)
14	2.909	0.0149	1	100
20	2.041	0.0302	2	110
2.6	1.664	0.0454	3	111
28.4	1.445	0.0602	4	200
32	1.286	0.0760	5	210
35	1.179	0.0904	6	211
40.4	1.027	0.1192	8	220
45.5	0.917	0.1495	10	310
54.5	0.774	0.2096	14	321

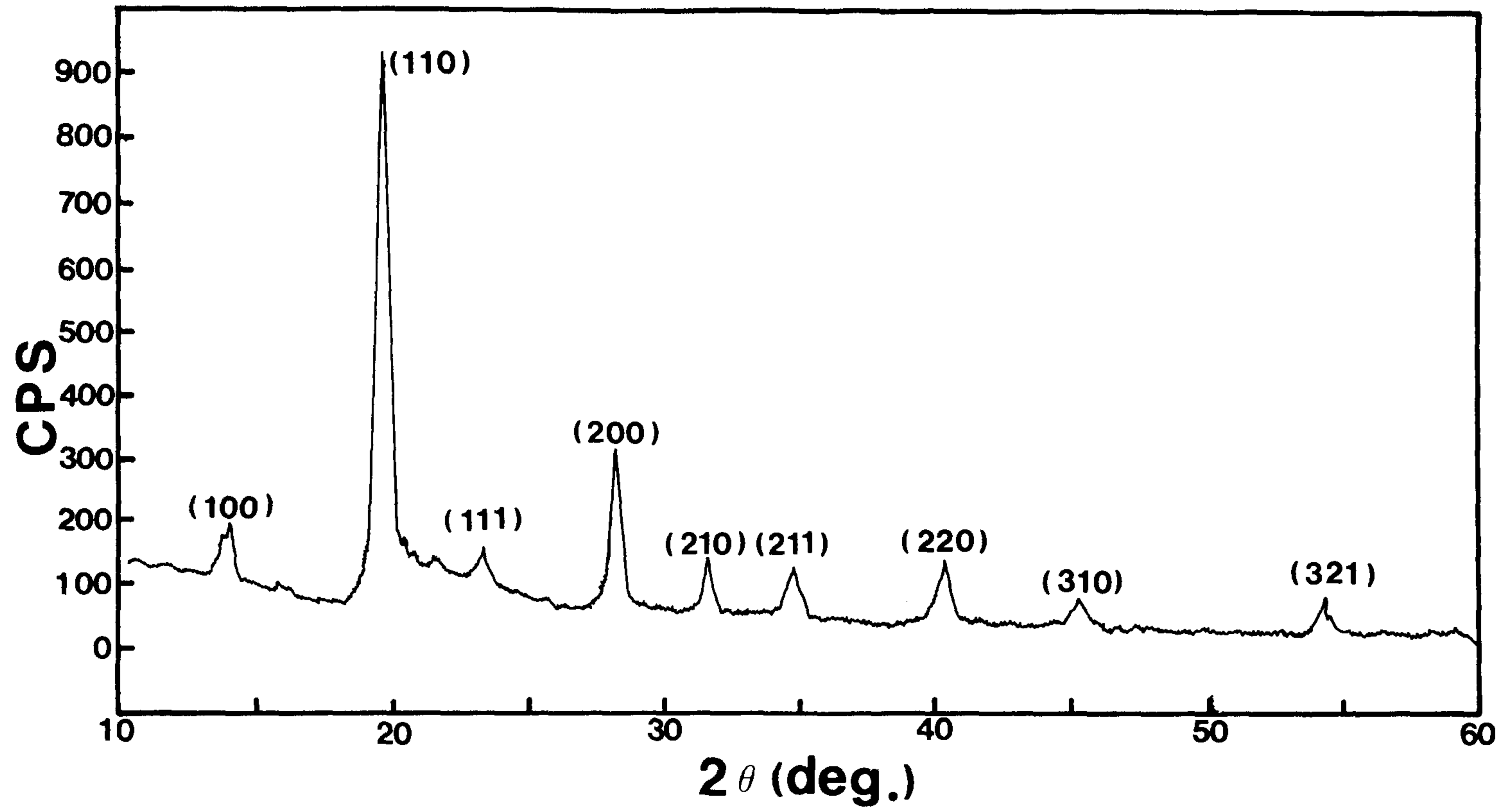


Fig.3.25 X-ray diffraction chart of Fe-39 at.% Al alloy

3.2.3 미세조직

3.2.3.1 광학현미경 조직

광학현미경에 의해서 조직을 관찰한 결과 어떠한 열처리 조건에서도 상변태 거동을 관찰 할 수 없었으며, 단지 결정입계만 뚜렷하게 보였다. Fig. 3.26 (a)은 주조상태의 현미경 조직을 나타낸 것으로서, 결정립 크기는 $1\sim 2\text{mm}$ 정도로 대단히 조대함을 보여주었다. 반면, Fig. 3.26 (b)는 단조 후의 결정립 크기를 보여주는 조직 사진으로서 (a)에 비해서는 미세화 되었음을 나타낸다. (b)의 결정립 크기는 0.07mm 이다.

3.2.3.2 투과전자 현미경 조직

Fig. 3.27은 Fe-22.5%Al 시편을 $400^{\circ}\text{C}/1000\text{분}$ 규칙화 처리 후 TEM 조직을 촬영한 사진으로서 APB와 APD(Anti-phase domain)을 나타내고 있다. 이들 조직에 대해 좀 더 세부적인 분석이 수행되지는 않았지만, 상태상으로 흰 부분은 DO_3 구조인 Fe_3Al 상으로 생각되며, 검은 부분은 불규칙 고용체인 α 상으로 추측된다.

Fig. 3.28은 24.1%Al 시편의 결정구조를 확인하기 위하여 SAD (Selected Area Diffraction) pattern을 촬영하였다 (c), d)). a)와 b)는 bright와 dark field를 나타낸 것이며, 여기서도 APB가 관찰되었다. 본 금속간 화합물은 앞서서도 언급한 바 있지만, 규칙적 자라는 특유의 결정구조 때문에 SAD pattern을 분석하는데 많은 시간이 소요되었다. Fig. 3.29에서 보는 바와 같이 동일한 부위에서 (013)Zone Axis와 (001)Zone Axis의 pattern이 서로 다른것을 볼 수 있는데, Fig. 3.29와 같이 $\text{BCC}\rightarrow\text{B2}\rightarrow\text{DO}_3$ 구조를 체계적으로

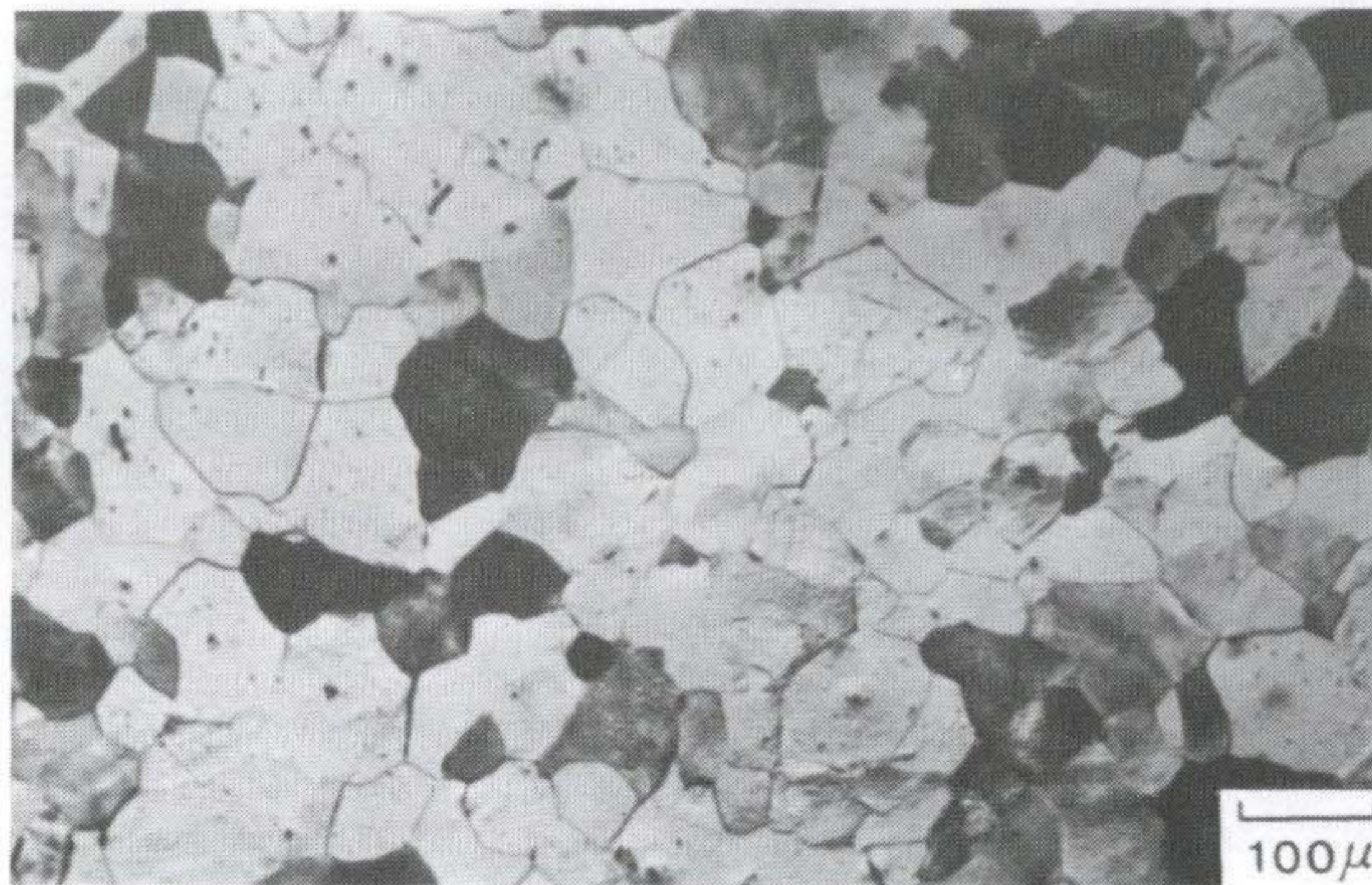
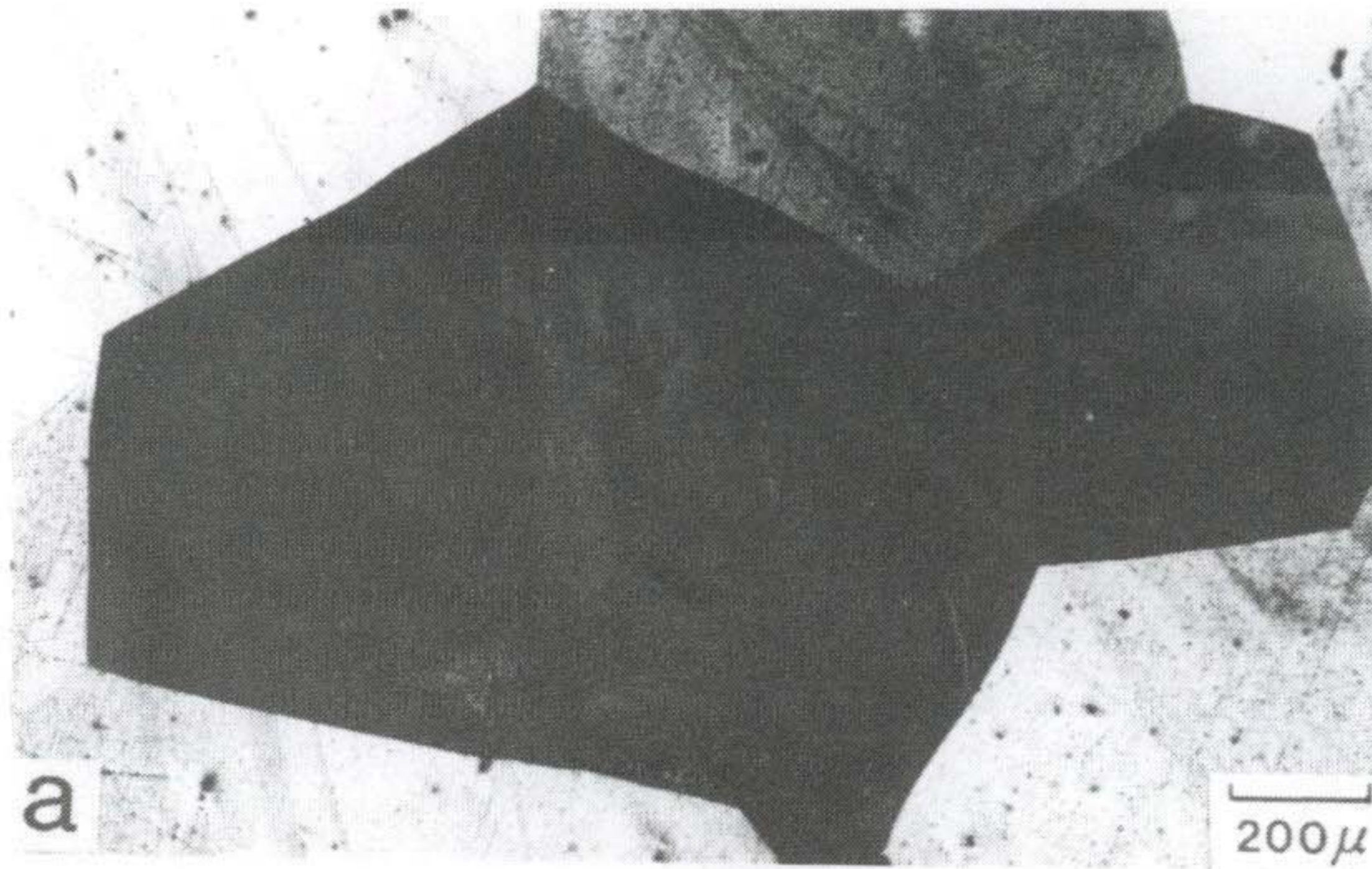


Fig. 3.26 Optical micrographs for variation of grain size
a) as cast
b) as forged

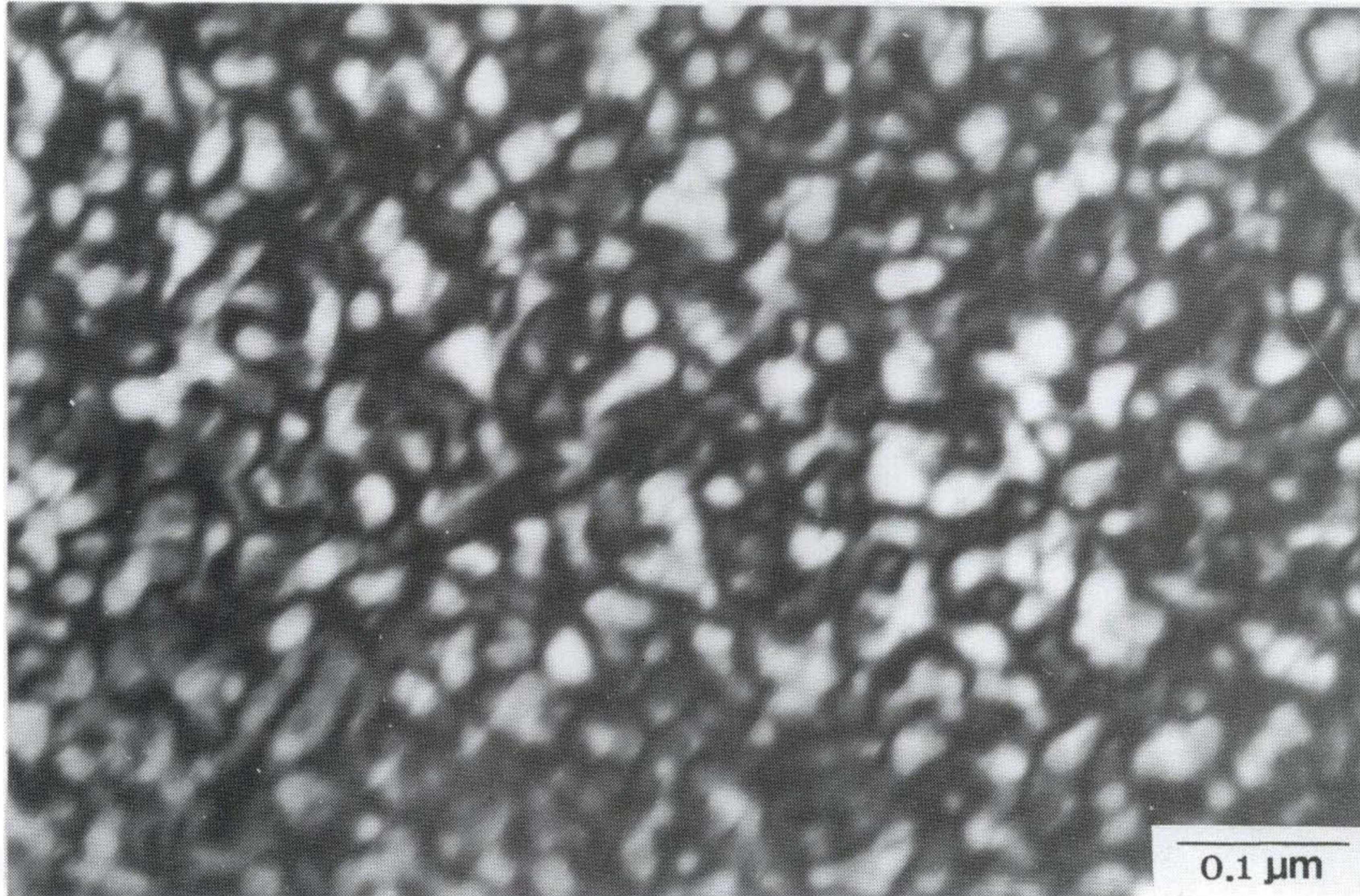


Fig.3.27 TEM micrograph showing antiphase boundaries and domains in Fe-22.5at.% Al alloy : heat treated at 400 °C for 1000 min.

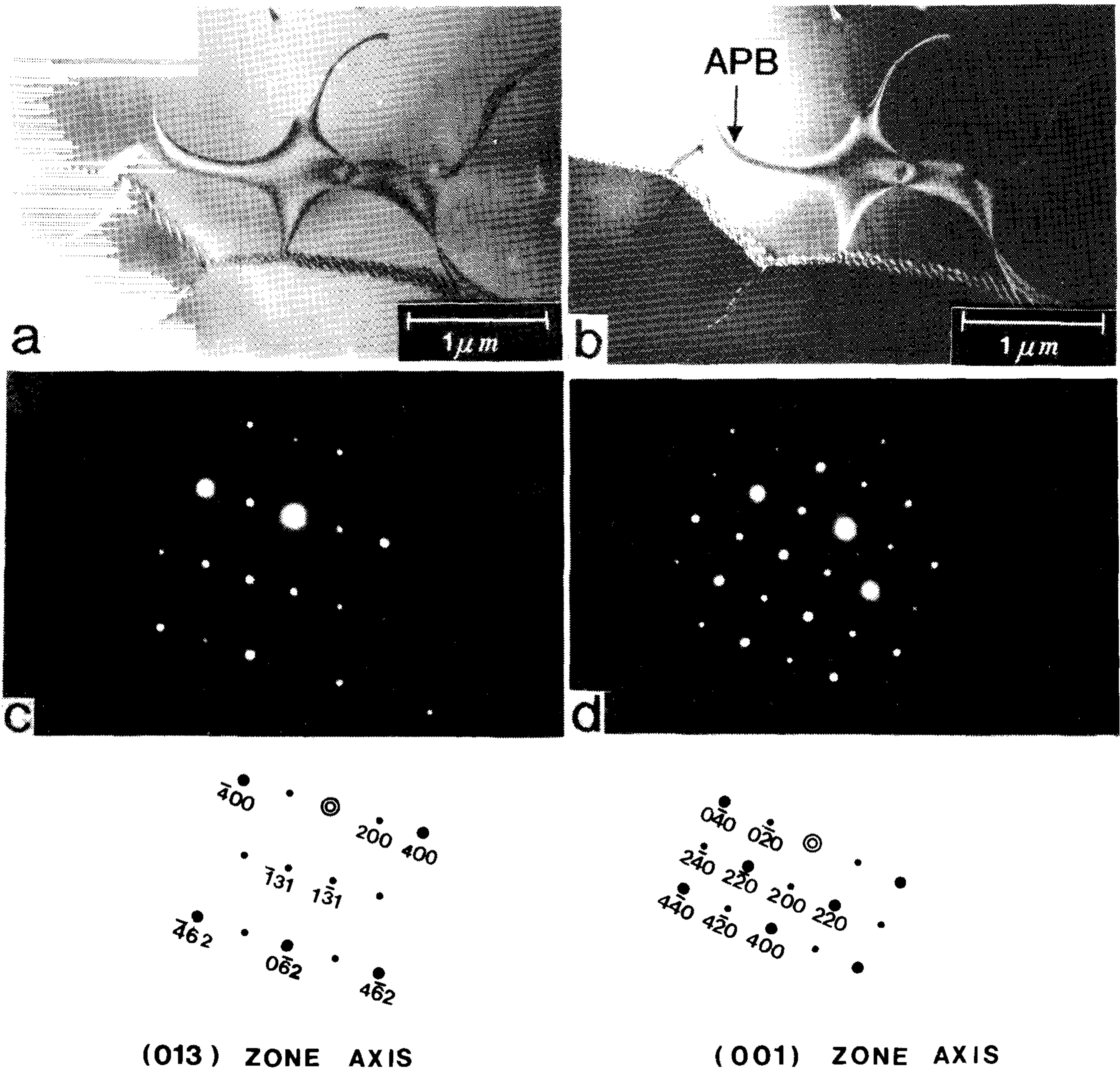


Fig.3.28 TEM micrograph showing DO_3 domain structure of 24.1 at.% Al alloy : homogenized at 1100 °C for 120 min and tensile tested at 700 °C

(a) bright field (b) dark field (c,d) SAD pattern.

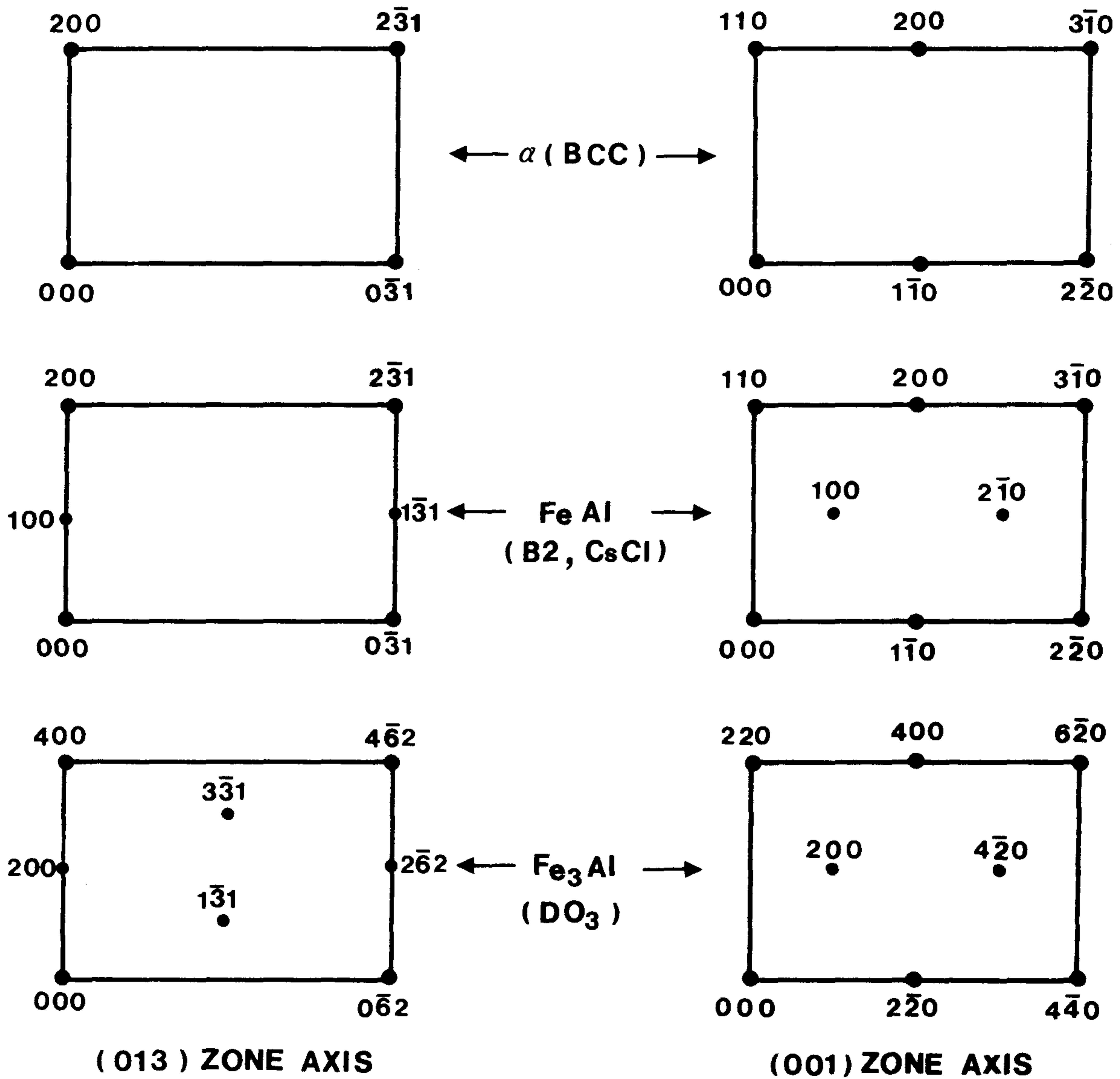


Fig.3.29 [013] and [001] Zone Axes diffraction pattern for disordered- α solid solution and ordered B2 and DO₃ lattices.

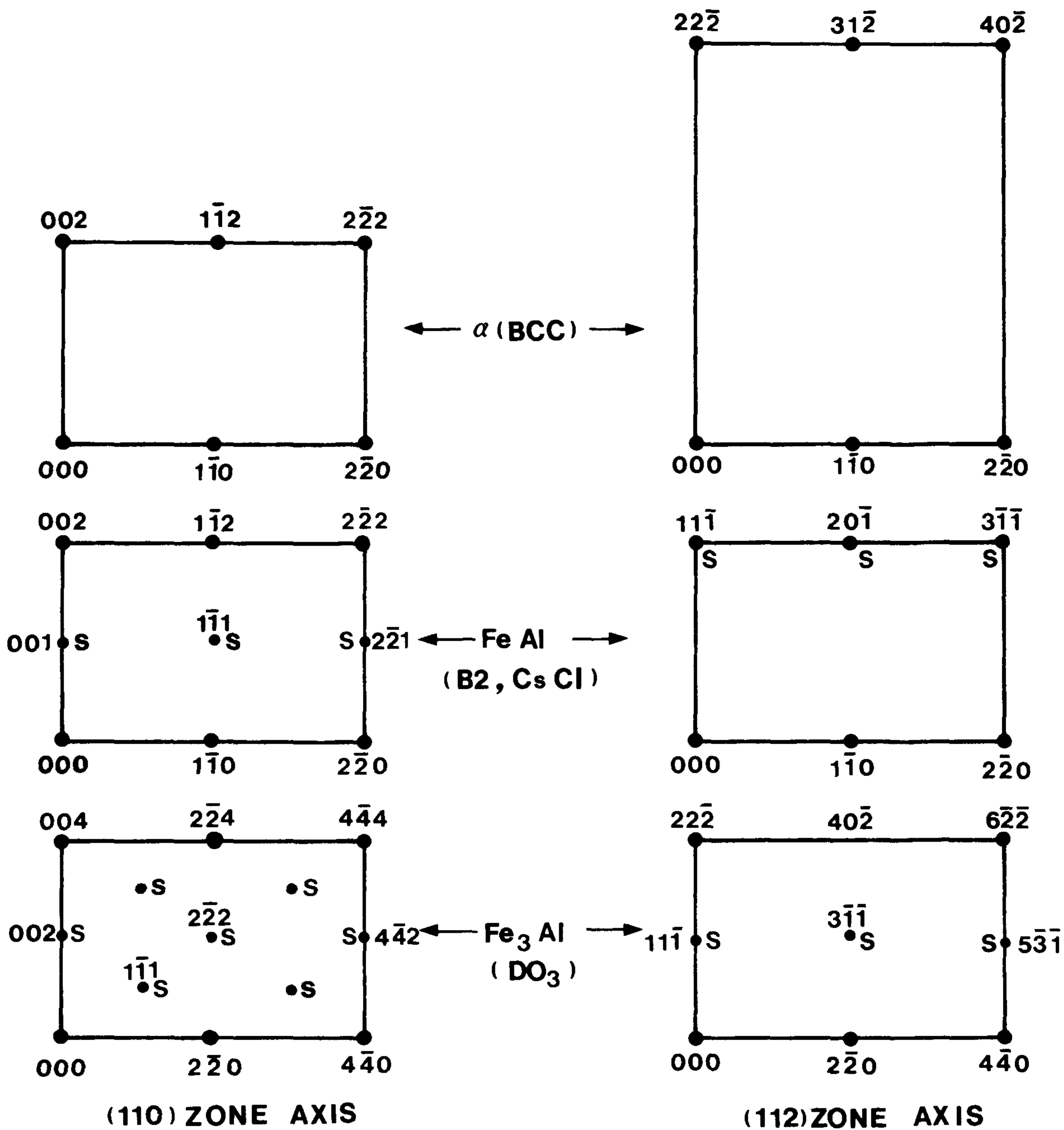


Fig.3.30 $[110]$ and $[112]$ - Zone axes diffraction pattern for disordered - α solid solution, and ordered-B2 and DO₃ lattices.

분석하여 보면, DO₃ 구조인 Fe₃Al 상임을 알 수 있다. 즉, (013) Zone Axis에 의한 SAD pattern은 B2와 DO₃ 초격자를 나타내는 extra-spot이 상호간에 뚜렷이 구별되어 나타나지만, (001) Zone Axis에서는 B2와 DO₃의 extra-spot이 동일하게 나타난다. 따라서 이것은 DO₃ 구조인 Fe₃Al 상으로 판단된다. SAD pattern의 이러한 혼돈을 막기 위하여 Fe-Al 금속간 화합물은 (110) Zone Axis과 (112) Zone Axis에서 SAD pattern을 촬영하면, 확실하게 B2와 DO₃ 구조를 확인 할 수 있음을 Fig. 3.30과 같은 문헌을 통해서 알 수 있었다. 따라서 차기 년도 부터는 (110)와 (112) Zone Axis에 의해서 SAD pattern을 고찰 할 예정이다.

3.2.4 기계적 특성

네가지 합금조성의 시편을 1100°C/120min. 고용화처리 후 400°C/1000min 규칙화 처리하고 상온~700°C에서 상온 및 고온 인장시험을 수행하였다. 또한 네가지 조성의 시편 가운데 두가지, 24.1%Al과 27.8%Al을 택하여 단조작업을 행하여 결정립 크기를 미세화 시켜 주조 상태와 비교하였다. Fig. 3.31~Fig. 3.34까지 온도에 따른 항복강도와 연신율의 변화를 알기 쉽게하기 위하여 그래프로 도시하였다.

Fig. 3.31의 Al 함량 변화에 따른 각 온도별 항복강도의 변화를 나타낸 그래프에서 상온에서의 항복강도는 Al 함량이 감소함에 따라 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 APB에너지와 관련되는 것으로서, Al함량이 감소 할수록 APB에너지는 낮아지며, APB에너지가 낮아지면, 초격자 전위의 이동보다는 보통전위의 이동이 더 지배적으로 작용한다. 보통전위가 이동하게 되면 배후에 APB를 형성하며 이동하게 되는데, 이 때 APB에너지를 회복하기 위해서는 그 만큼의 더 큰 응력($\Delta\tau = \frac{\gamma}{b}$)을 필요로 하기 때문에 항복강도가 증가하는 것으로

로 판단된다. 또한 보통전위의 이동시에는 교차 슬립이 쉽게 일어나 소성 변형이 쉬워 연신율은 온도 증가와 더불어 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 3.32에서 보면 Al함량이 적을 수록 고온에서 연신율이 높은 것을 볼 수 있다.

본 연구에서 중요시 다루고자 하는 부분은 금속간 화합물의 특징 중의 하나인 온도 증가와 더불어 항복강도가 증가한다는 것이며, 이것은 일반 합금과 판이하게 다른 양상을 보여 주는 것이다. 더욱이 금속간 화합물에서는 임계규칙 온도(critical ordering temperature : T_c)라는 것이 존재하기 때문에 이 온도를 기점으로 하여 항복강도는 급격히 저하한다. 따라서 현재 선진국에서는 금속간 화합물을 주제로 하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 이들 연구의 대부분이 상온 연성을 증가시키고, 임계규칙 온도, 즉 고온강도를 가급적 높이는 방향으로 진행되고 있다.

31.8%Al 시편은 높은 Al 함량에 의해서 온도 증가와 함께 낮은 연신율과 항복강도를 큰 증가 폭 없이 나타내고 있다. 다시 말해 항복강도와 연신율은 온도 변화에 관계없이 거의 일정함을 보여 주는데, 이는 앞으로 좀 더 고찰해 나갈 예정이다.

22.5%Al 시편은 다른시편(24.1, 27.8%Al)과는 달리 온도 상승에 따라 항복강도는 거의 직선적으로 감소하고 연신율은 현저하게 증가하고 있다. 이러한 현상은 상태도 상에서 관찰해 보면 알 수 있듯이 T_c 와 관계가 없는 조성으로서, 온도가 상승됨에 따라 초격자 전위 등이 없는 일반 불규칙 고용체(예를들면, 일반탄소강)로 되어 연화되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Al 함량이 24.1%와 27.8% 시편에서는 약 400°C부터 550°C 근처까지 항복강도가 갑자기 증가하다가 T_c 인 550°C 근처에서 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 증가 현상은

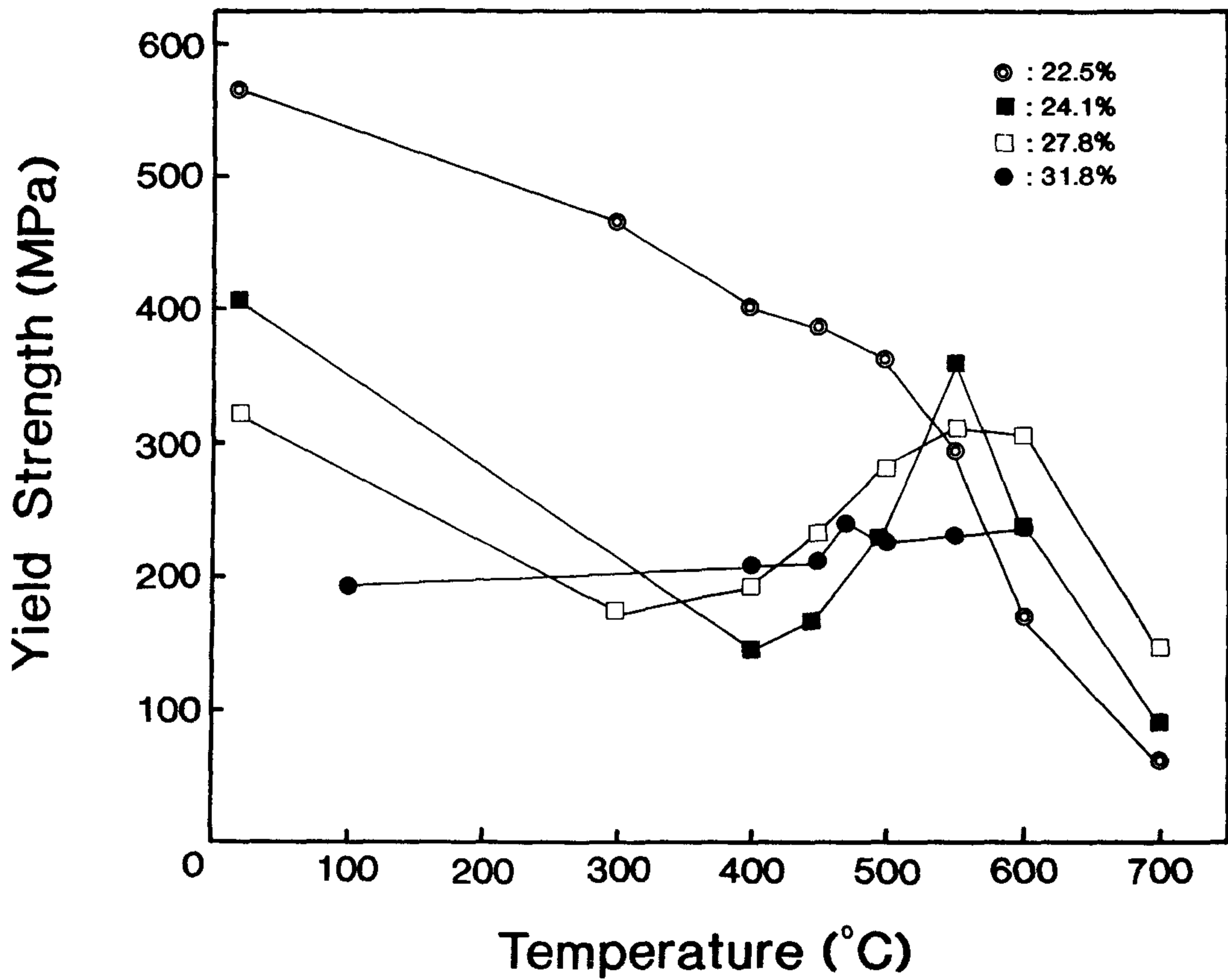


Fig.3.31 Variation of the yield strength with temperature and Al content in atomic %

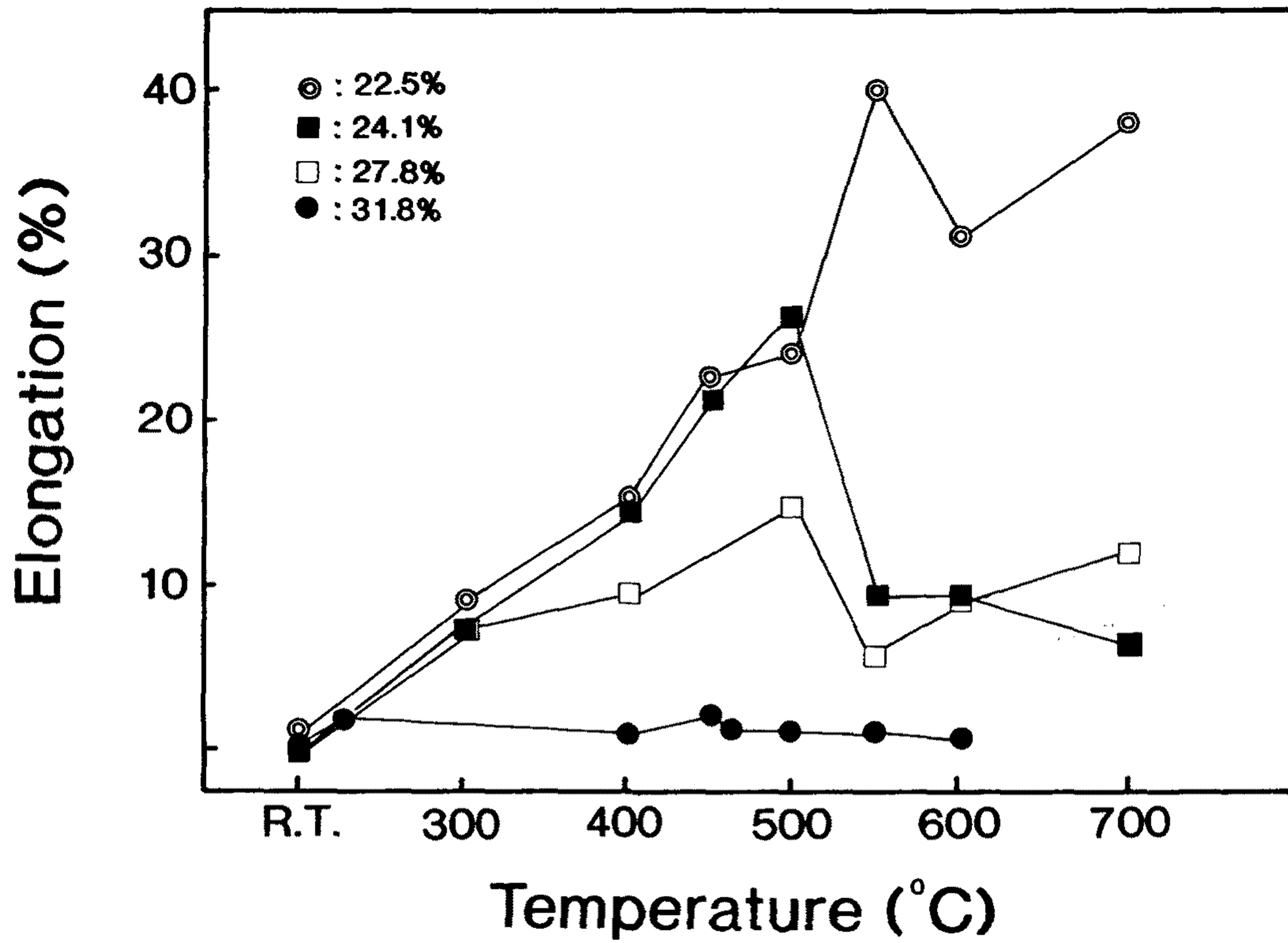


Fig.3.32 Variation of the fracture strain with Temperature and Al content in atomic %

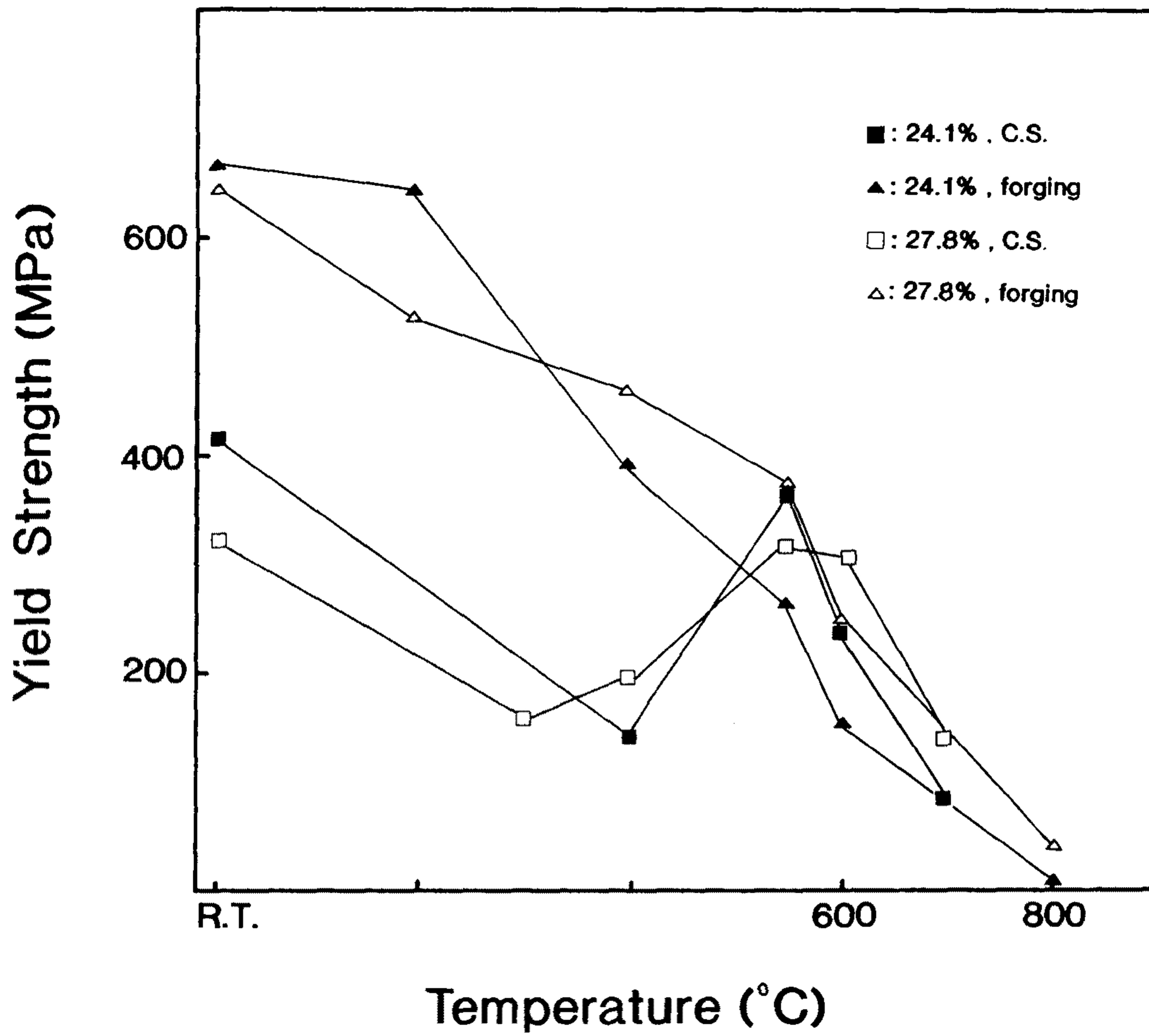


Fig.3.33 Variation of the yield strength with temperature

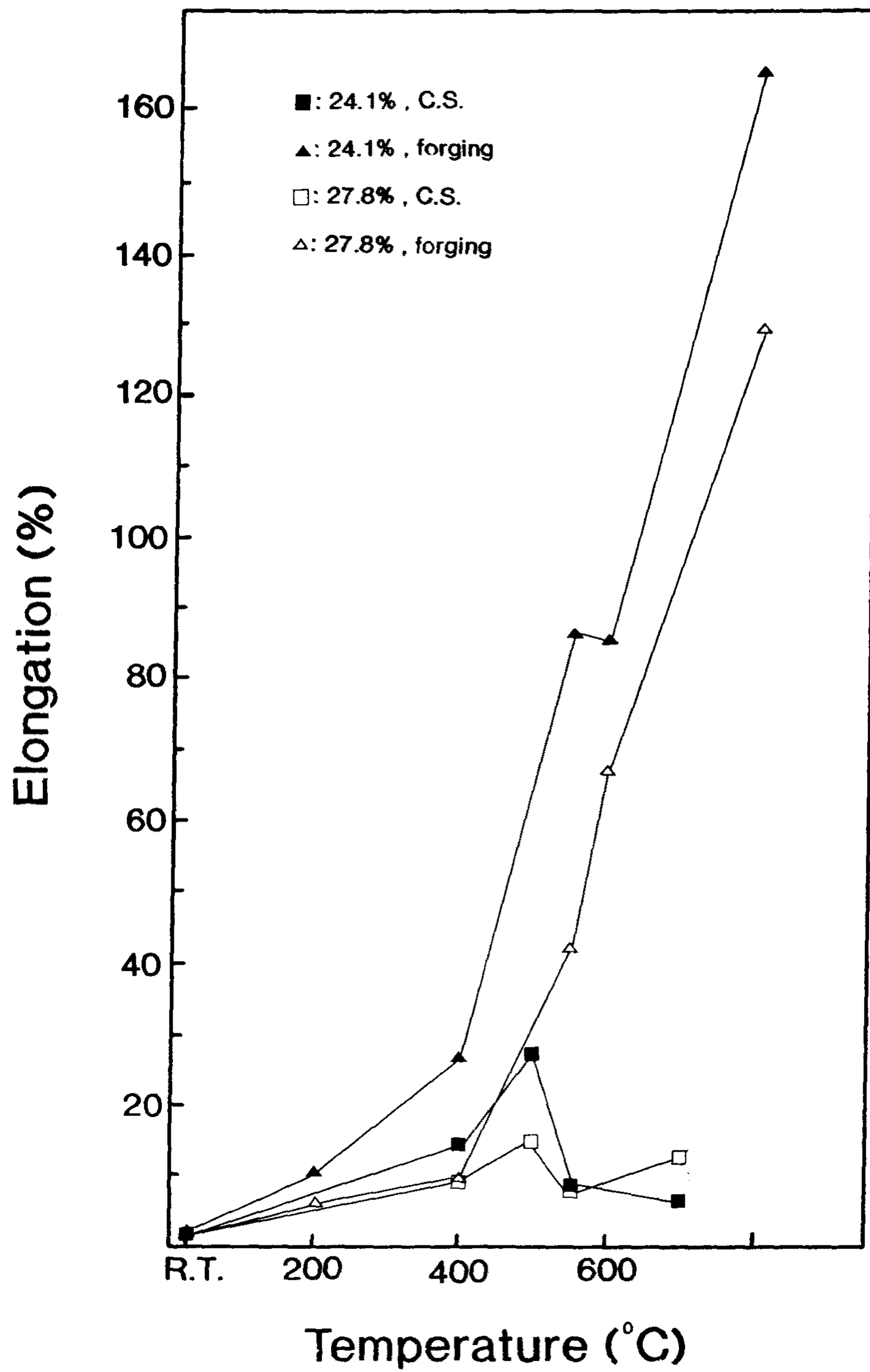


Fig.3.34 Variation of the fracture strain with temperature

DO₃ 격자와 초격자 전위의 상호작용 및 고용체 α 상이 일종의 석출물로 작용하기 때문인 것으로 추측되며, 강하 현상은 DO₃→α+B2, DO₃→B2로의 상전이(phase transformation) 되는데 기인되는 것으로서, 이와 같은 실험 결과는 Inouye등이 발표한 Fe-Al 합금의 DO₃ 전이와 항복거동과의 상호관계 연구 결과와 잘 일치하고 있음을 보여준다.⁵⁹⁾

Fig. 3.33과 Fig. 3.34는 24.1%Al 및 27.8%Al의 주조 및 단조 후 항복강도와 연신율을 비교하여 나타낸 것이다. 단조 시편에서의 항복강도는 온도 증가와 더불어 두 합금 모두 점차 감소하는 현상을 나타내었다. 즉 임계규칙 온도(Tc)의 특징적인 현상이 일어나지 않았다. 상온에서의 높은 항복강도는 결정립 미세화 및 높은 전위밀도에 기인되는 것으로 생각되며, 온도가 증가하면서 거의 직선적으로 떨어지는 항복거동 현상 및 Fig. 3.34의 400°C부터 거의 직선적으로 증가하는 연신율에 대해서는 전위구조와 DO₃, B2 격자구조에서 변하는 slip system과 밀접한 관련이 있을 것으로 추측되나, 현재 세부적인 고찰이 이루어지지 않았다. 이와 같은 연신 및 항복거동은 본 금속간 화합물에서는 흥미로운 현상으로 앞으로 이 부분에 대하여 집중적인 연구를 수행 할 예정이다.

3.2.5 파면고찰

일반적으로 금속간 화합물은 입계가 취약하기 때문에 상온에서 낮은 연성을 갖으며, 입계파괴의 양상을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{60), 61), 62)}

그러나 점차 이 분야에 대해 많은 연구가 수행되면서, 제조공정의 변화, 합금원소의 첨가 등을 통하여 결정입자를 미세화시키거나, 결정입계를 강화시켜 점차 입계의 파괴양상도 달라지고 있다.^{63), 64)} 한 보고에 의하면, Fe₃Al(DO₃)합금은 상온에서 취성적인 벽개파괴를 나

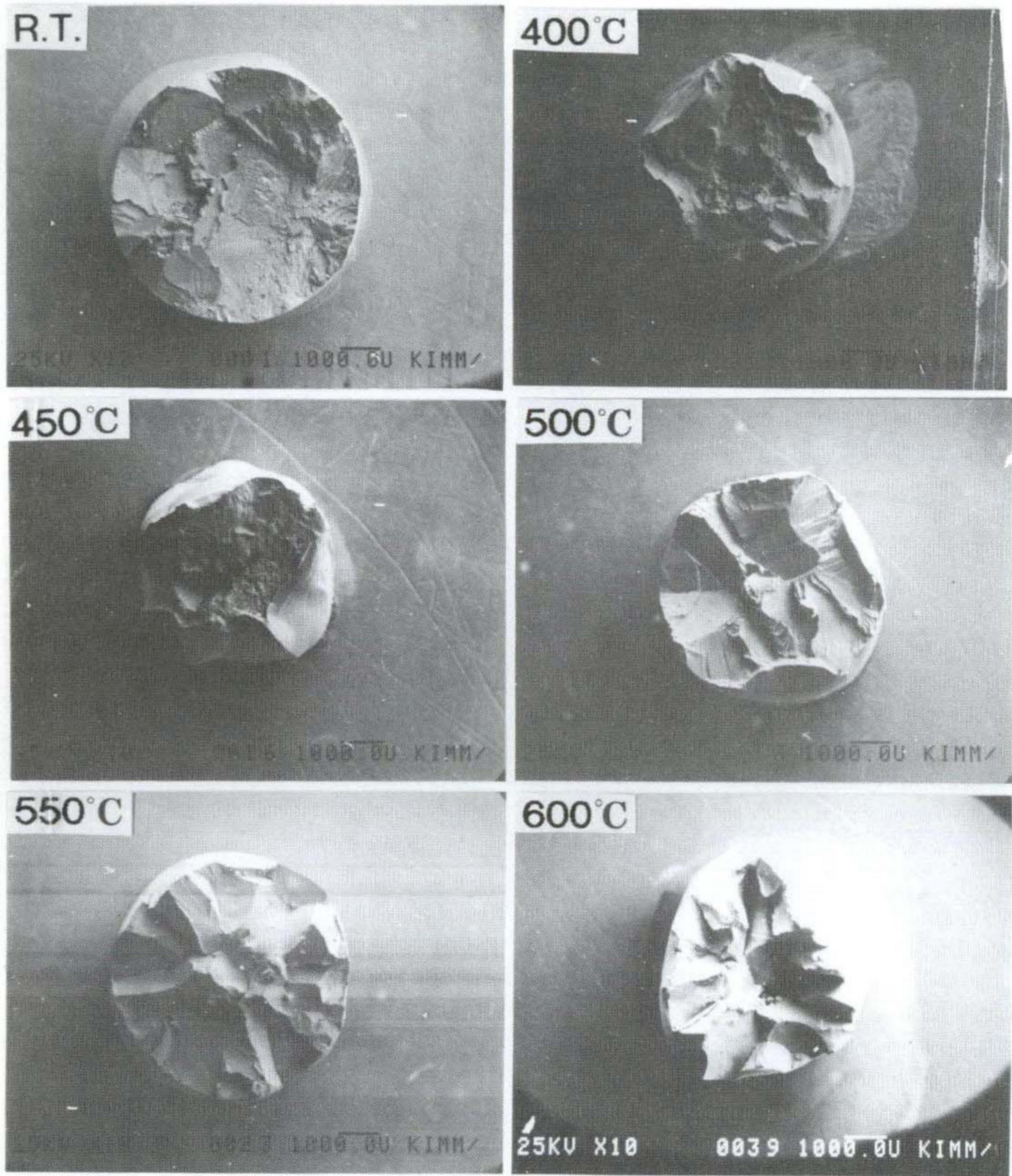


Fig.3.35 SEM fractography of Fe-22.5 at.% Al alloys:heat treated at 400 °C for 1000 min and tensile tested at various temperature.

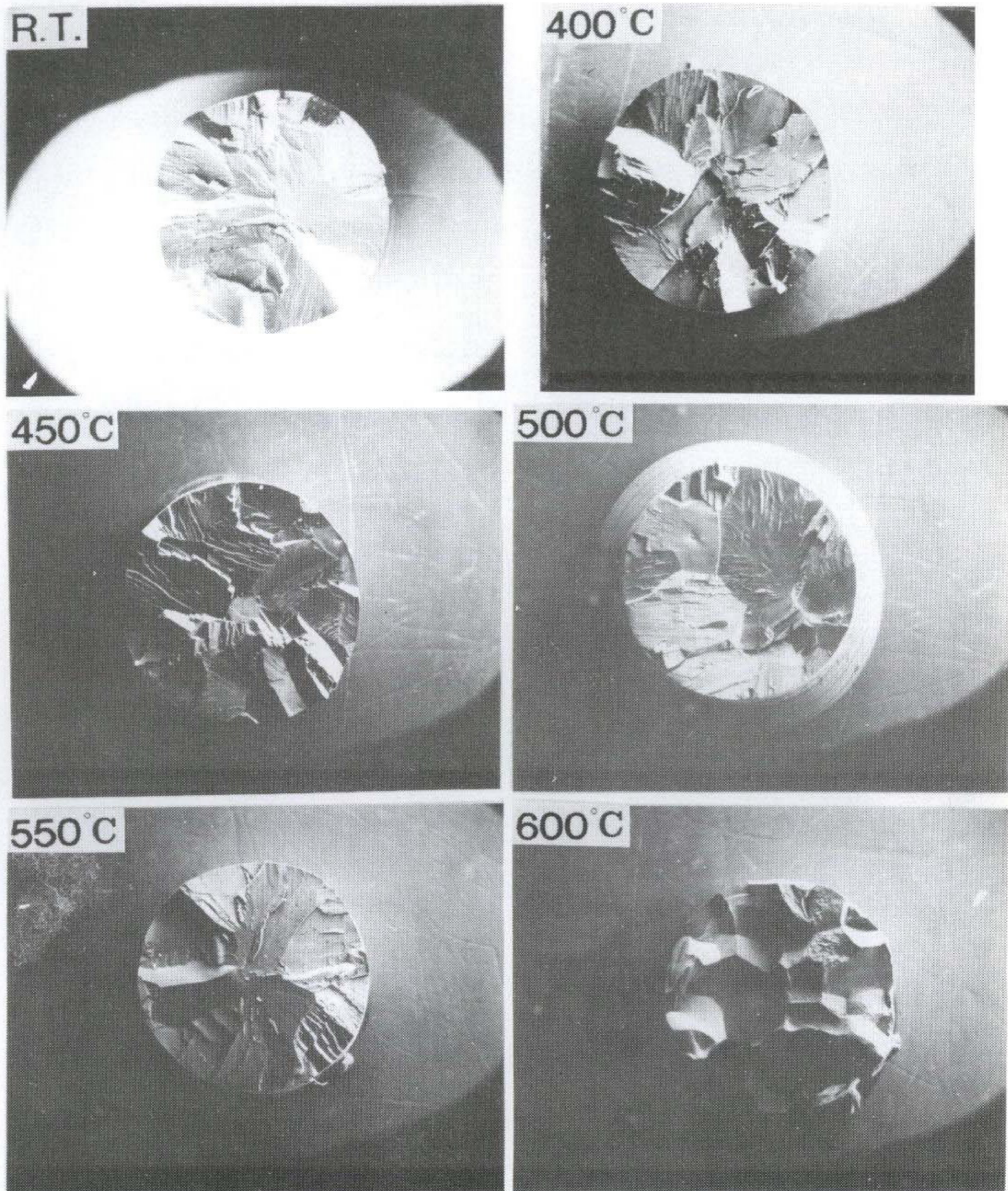


Fig.3.36 SEM fractography of Fe-33 at. % Al alloys:heat treated at 400 °C for 1000 min and tensile tested at various temperatures.

타내고, 반면에 FeAl(B2)합금은 입계파괴가 지배적으로 나타낸다고 언급하고 있다.⁵³⁾ 또한 Kerr⁵⁶⁾는 Fe₃Al에서 입계를 따라 철탄화물이 형성될 때 벽개에서 입내파괴로 변하는 것을 관찰하였다. Liu등은 24~28%Al합금에서 파괴양상은 벽개파괴인 것으로 보고하고 있으며, 여기에 2-6%Cr을 첨가하면 벽개파괴에서 벽개와 입계의 혼합된 파괴양상을 보인다고 언급하였다.⁶³⁾

FeAl합금에 boron을 첨가하면 입계에서 입내로 파괴양상이 변하는데, 이는 boron원소가 입계에 편석하는 불순물을 방지하는 역할을 하기 때문이다.⁶⁴⁾⁶⁵⁾ 1963년에 발간된 한 보고서에 의하면 40%Al에 0.1wt%Zr을 첨가하였을 때 연신율이 증가하였고, 입계파괴의 경향을 줄일 수 있었다고 보고하였는데, 이는 Zr원소가 입계에 탄화물의 석출을 억제하기 때문이라고 언급하고 있다.

Fig. 3.25, 3.36은 SEM파면조직으로서 상온 파단시 Al함량이 증가함에 따라 입내파괴에서 입계파괴로 변하는 것을 알 수 있고, Fig. 3.35를 온도별로 관찰해 보면, 상온에서는 입계보다는 입내파괴가 지배적으로 작용하다가 온도가 증가하면서 점차 입계파괴로 진행됨을 알 수 있다. Fig. 3.36은 상온에서 Tc근처인 550°C까지 입계와 입내의 혼합된 파괴양상을 보이다가 Tc를 넘어선 600°C에서는 입계파괴양상을 나타낸다. Fig. 3.37은 정밀주조 후 붕 상태의 시편에 몇 번의 충격을 가했을 때 파단된 면의 SEM파면조직을 나타내고 있으며 이들의 관한 세부적인 연구는 앞으로 진행되어야 할 과제이다.

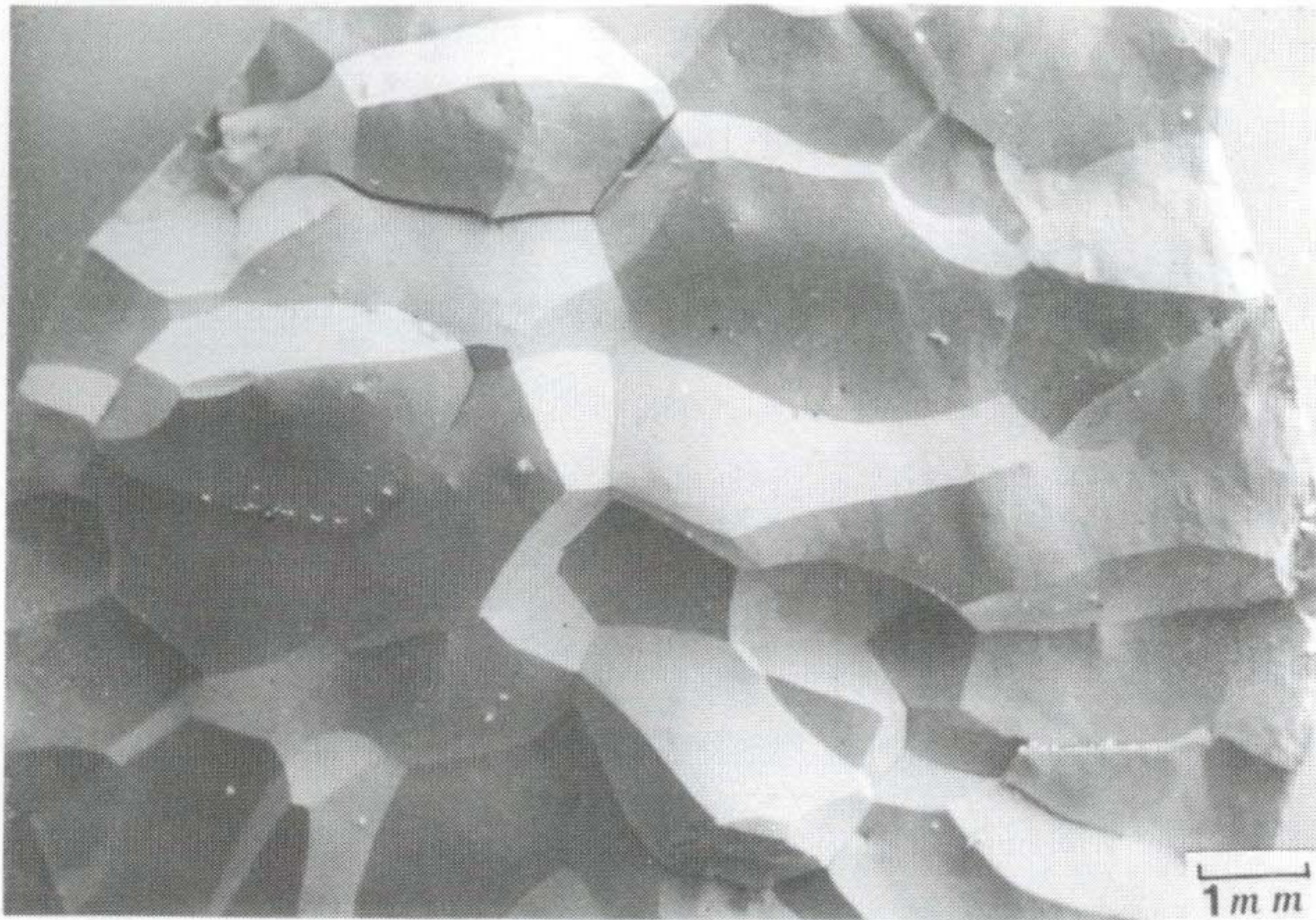


Fig.3.37 SEM fractography showing fracture surface of Fe-39 at.% Al

제3절 Ti-Aluminide계 금속간 화합물

Ti₃Al기 금속간화합물 Alpha2(Ti-25Al-11Nb, at%)와 Super Alpha2(Ti-25Al-11Nb-3V-1Mo, at%)의 주조후 950°C에서 Swaging(변형을 76%) 처리한 시료의 열처리(용체화처리, 시효처리)에 따른 기계적 성질 및 미세조직의 변화는 다음과 같다.

3.3.1 열처리에 따른 기계적 성질의 변화

Fig. 3.38 (a)와 Fig. 3.38 (b)는 Alpha2와 Super Alpha2를 각각 800°C에서 1100°C까지 용체화처리한 다음 모든 재료들을 700°C/4h의 동일한 시효처리를 하였을 때, 용체화처리 온도에 따른 상온인장 성질의 변화를 나타내는 것이다.

Super Alpha2의 항복 및 인장강도는 용체화처리 온도 증가에 따라 증가하다가 β상 변태온도 (1070°C) 직하에서 최대값을 가지며, 이

온도 이상에서 처리된 시편의 강도는 급격히 감소한다. 연신률은 950℃ 용체화처리 온도 이상에서 9~10%를 유지하며 β 상 변태온도 이상에서는 거의 0%로 감소된다. 그러나 Alpha2는 이와 다르게 β 상 변태온도 (1120℃) 이하에서 용체화 온도 변화에 따른 연성과 강도의 변화를 보이지 않는다. 이 온도 이상에서 강도와 연성의 급격한 감소는 Super Alpha2와 비슷하였다.

Fig. 3.39는 Alpha2와 Super Alpha2의 시효시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 950℃에서 Swaging된 시편을 Super Alpha2에서 최대 강도값이 나오는 1050℃ 용체화온도에서 20분 유지한 후 수냉하고, 600℃~700℃에서 시효처리 하였을 때 얻어지는 것으로 두 합금의 시효거동은 매우 다르게 나타났다. 즉 Super Alpha2의 경도값은 시효온도와 시간에 따라 증가 후 감소되며 최대값을 갖는 반면에, Alpha2는 계속적으로 감소하였다. 또한 Super Alpha2의 최대 경도값은 시효온도에 의존하며, 온도가 낮을수록 오랜 시간 경과 후에 최대값이 나타나며 그 값이 높은 것을 알 수 있다.

이와같은 열처리(용체화처리, 시효처리)에 따른 기계적 성질(인장, 경도)의 변화는 두 합금의 조직변화와 밀접한 관계를 갖을 것으로 예상되어, 이에 대한 고찰을 하여 보았다.

3.3.2 열처리에 따른 미세조직의 변화

Fig. 3.40와 Fig. 3.41은 Alpha2와 Super Alpha2의 용체화를 나타낸 것이다. 두 합금의 조직은 모두 변태된 β 상 기지에 1차 α_2 가 석출된 형태로 관찰된다.

열기계적 처리에 따른 미세조직의 변화를 보다 자세하게 파악하기 위하여 TEM관찰을 시도하였다. Fig. 3.42는 Alpha2의 1050℃ 용체화처리와 700℃ 시효처리에 따른 조직 변화를 보여주는 것이다. 그림

에서 1차 α_2 의 크기와 분포는 시효처리에 따라 변하지 않는 것을 알 수 있으며 시효처리되는 동안 기지 β 상이 변태되어 1차 α_2 주위에 조대하게 석출되는 것이 관찰된다. 회절도형으로 이들의 구조를 해석하면 열처리 시 기지 $\beta/B2$ (BCC, $a=0.33\text{nm}$)가 2차 α_2 로 석출되는 것을 알 수 있다.

Super Alpha2 합금에 있어서 용체화처리 후의 조직은 Fig. 3. 42 (a)와 같이 1차 α_2 석출상과 기지로 구성된다. 이 기지 조직은 700 °C/30min 시효처리함에 따라 미세한 lamella 형태로 완전히 분리석출하며(Fig. 3. 43(b)) 시효시간이 경과함에 따라 Fig. 3. 43 (c)와 같이 조대화하였다.

각 열처리 상태에서의 상들을 TEM의 Diffraction pattern을 이용하여 그 결정구조를 해석하여 보았다. 그 결과 용체화처리 상태에서의 조직은 고온상의 β 가 급냉되며 변태된 Orthorhombic 구조 ($a=0.465\text{nm}$, $b=0.59\text{nm}$, $c=0.985\text{nm}$)의 기지상과 HCP구조 ($a=0.58\text{nm}$, $c=0.48\text{nm}$)의 1차 α_2 로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3. 44 또한 이를 시효처리하면 기지조직이 미세한 lamella 조직으로 분리되는데, 이들의 상은 Fig. 3. 45의 Diffraction pattern을 통하여 α_2 , Orthorhombic phase, $\beta/B2$ 상으로 해석되었다.

3. 3. 3 미세조직 변화가 기계적 성질에 미치는 영향

앞에서 살펴본 바와같이 Ti_3Al 기 금속간 화합물 Alpha2와 Super Alpha2의 기계적 성질은 열처리에 따른 미세조직 변화와 관련이 있을 것으로 보여진다. 특히 강도값에 있어서 용체화처리에 따라 두 합금이 보여주는 큰 차이점(용체화처리 온도 증가에 따라 Super Alpha2의 강도는 급격히 증가하는 반면에 Alpha2의 강도 변화는 거의 없음, Fig. 3. 38)과 시효처리에 따른 두 합금의 경도값의 변화 차이점 (시

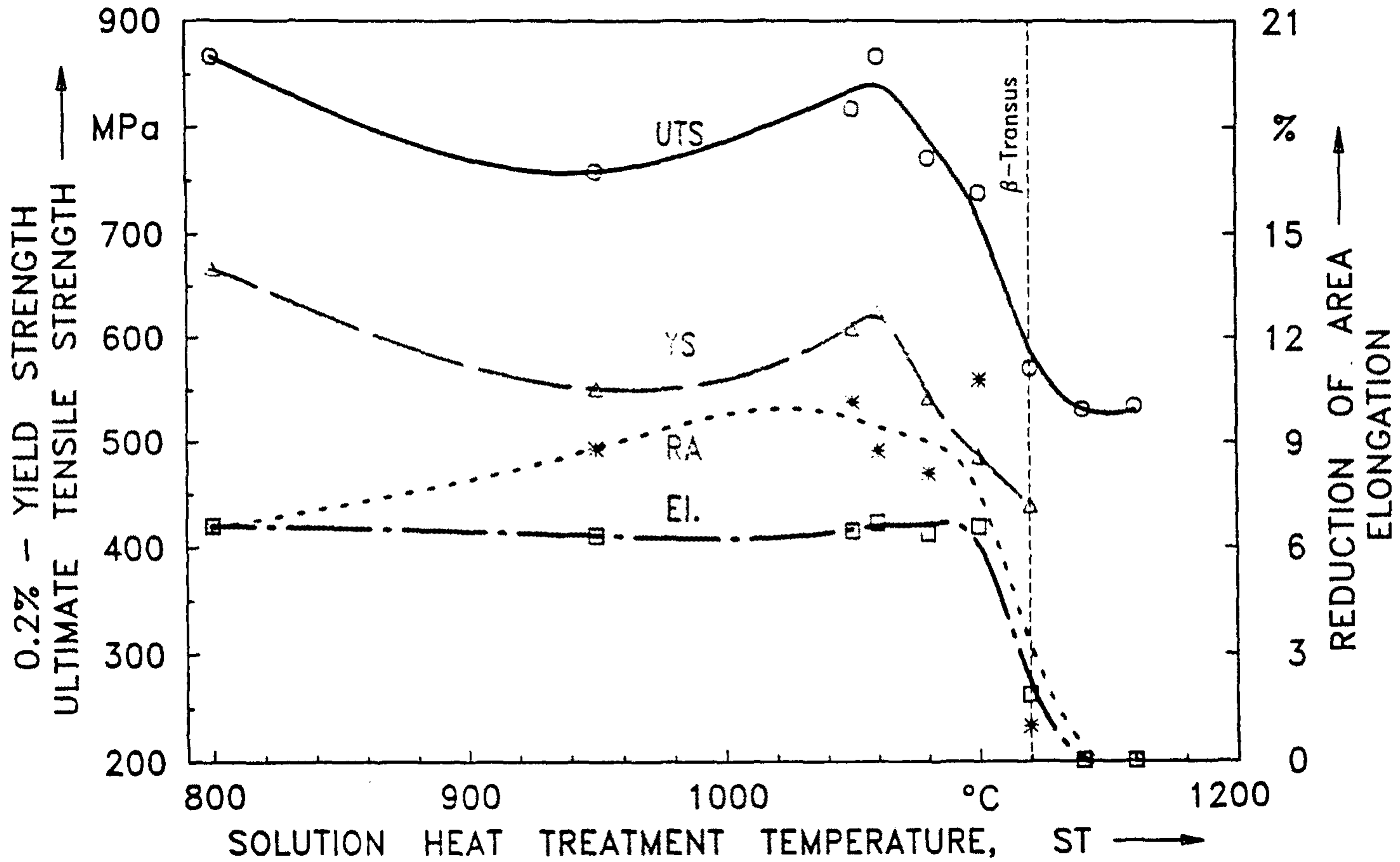
효시간 경과에 따라 Super Alpha2의 경도는 증가 후 감소하는 반면에 Alpha2의 경도는 Super Alpha2에 비하여 낮으며 계속적으로 감소함. Fig. 3.39)은 열처리에 따른 미세조직의 변화가 기계적 성질에 얼마나 큰 영향을 미치는 것인가를 보여주는 것이다. 두 합금의 용체화-시효처리에, 따른 미세조직의 가장 큰 차이점은 Fig. 3.46에서와 같이 용체화처리 후 시효처리되는 동안에 기지에서 석출되는 2차 α_2 의 형상과 밀접한 관련이 있다. 즉 Alpha2의 경우 기지조직은 시효처리되며 2차 α_2 와 $\beta/B2$ 로 분리되는데 특히 2차 α_2 의 경우 1차 α_2 주위를 둘러 싸며 조대하게 석출되었다. 이에 비하여 Super Alpha2의 경우 기지 조직은 시효처리되며 미세한 2차 α_2 와 Orthorhombic phase 및 $\beta/B2$ 로 분리 석출되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 조직상의 차이가 결국 열처리에 따른 강도와 경도값의 차이를 유발하는 것으로 판단되었다.

Alpha2와 Super Alpha2의 두 합금에 있어서 미세조직의 변화가 다르며, 기계적 성질의 차이가 나타나는 것은 그 성분원소가 다르기 때문인데 Super Alpha2의 경우 Alpha2에 비하여 3V, 1Mo과 같은 β 안정화 원소를 4at% 더 갖고 있으며, 이것이 용체화처리 후 급랭 시 고온 β 상을 martensitic orthorhombic phase로 변태시키는 것으로 판단되었다. Martensite 형태를 갖는 기지조직만이 시효처리 시 이곳을 핵 생성위치로 하며 미세한 석출상들을 분리 석출시키며 전체적인 조직이 미세화되어 강도와 경도값이 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

이와같은 강도의 증가현상은 모상과 석출상의 결정학적인 선택방위와 관계가 있다고 보여지며, 이러한 석출상의 방위와 크기 형태를 열기계적처리등에 의하여 적절히 제어할 때 보다 나은 기계적 성질을 얻을

수 있을 것으로 예상되며, Ti-Aluminide계 금속간화합물의 상온에서 뿐만아니라 고온 물성을 높이기 위한 지속적인 연구를 수행할 예정이다.

Swaged: 950°C / 76,6%
Annealed: ST / 20min / WQ + 700°C / 4h / AC



(a)

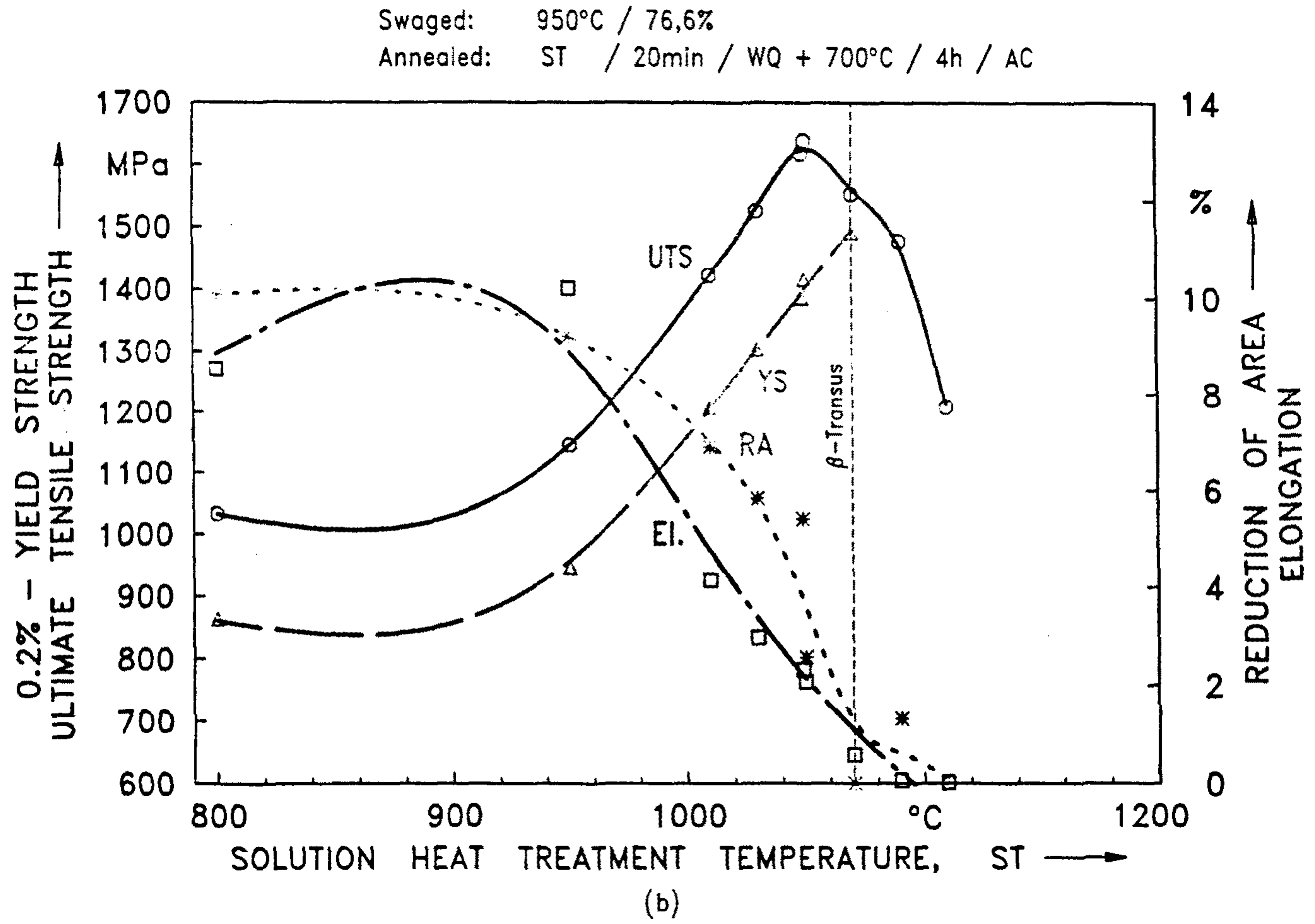


Fig.3.38 Mechanical properties of (a) Alpha2 and (b) Super Alpha 2 depending upon the STQ (Solution heat treatment and quenching)

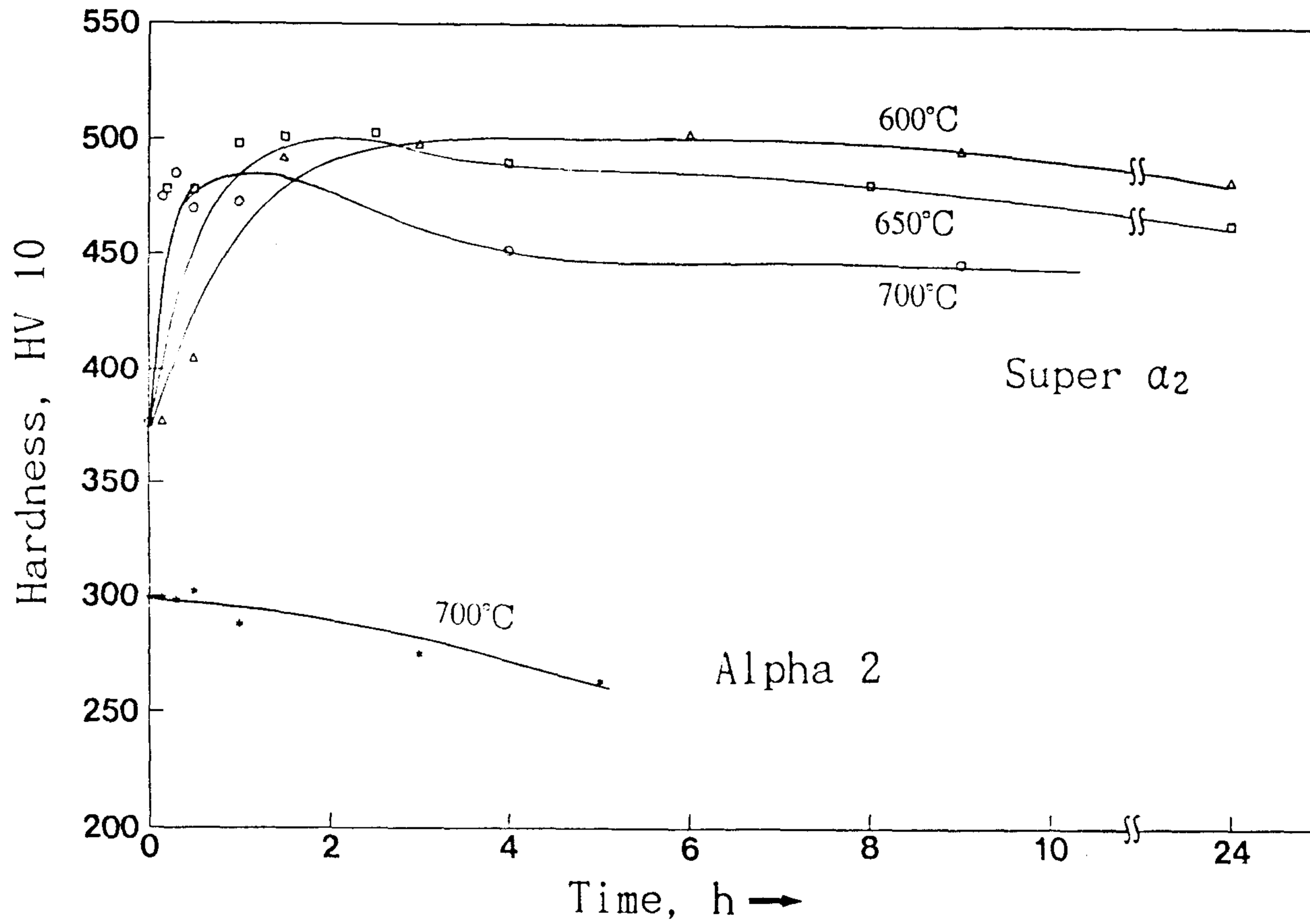
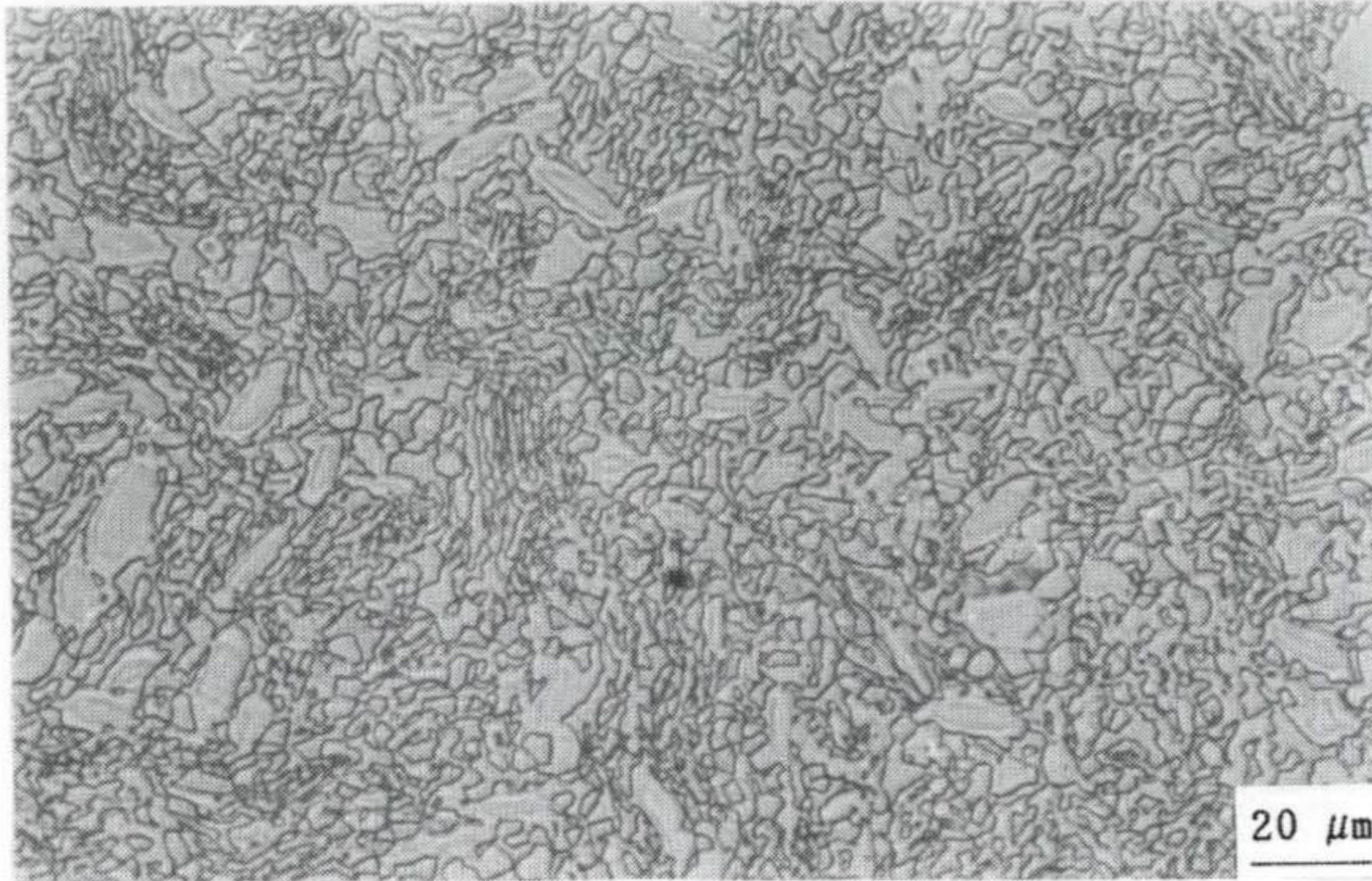
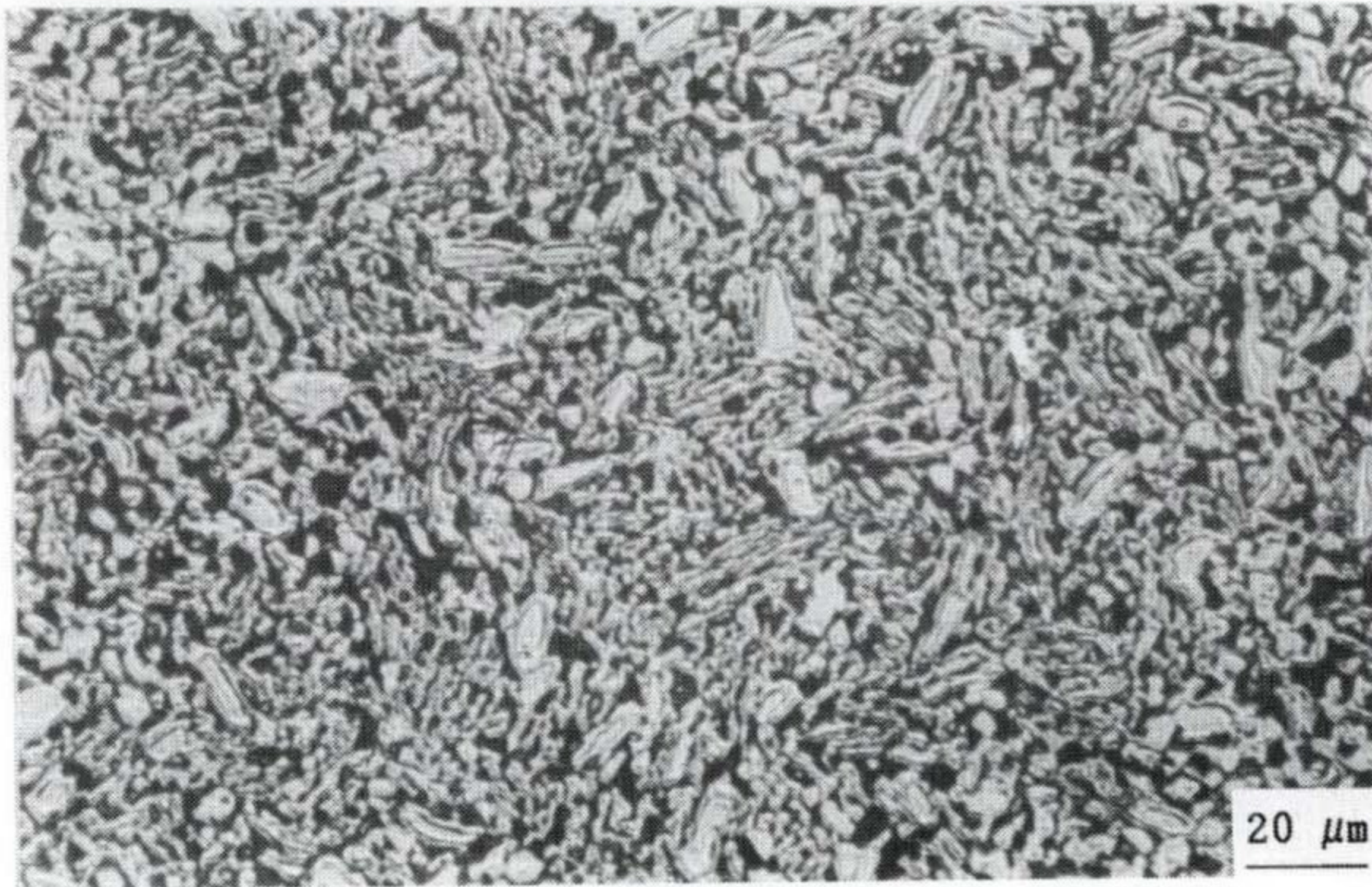


Fig.3.39 Hardness Values of Alpha 2 and Super Alpha 2 depending upon aging time after STQ (1050 °C / 20 min / W. Q)

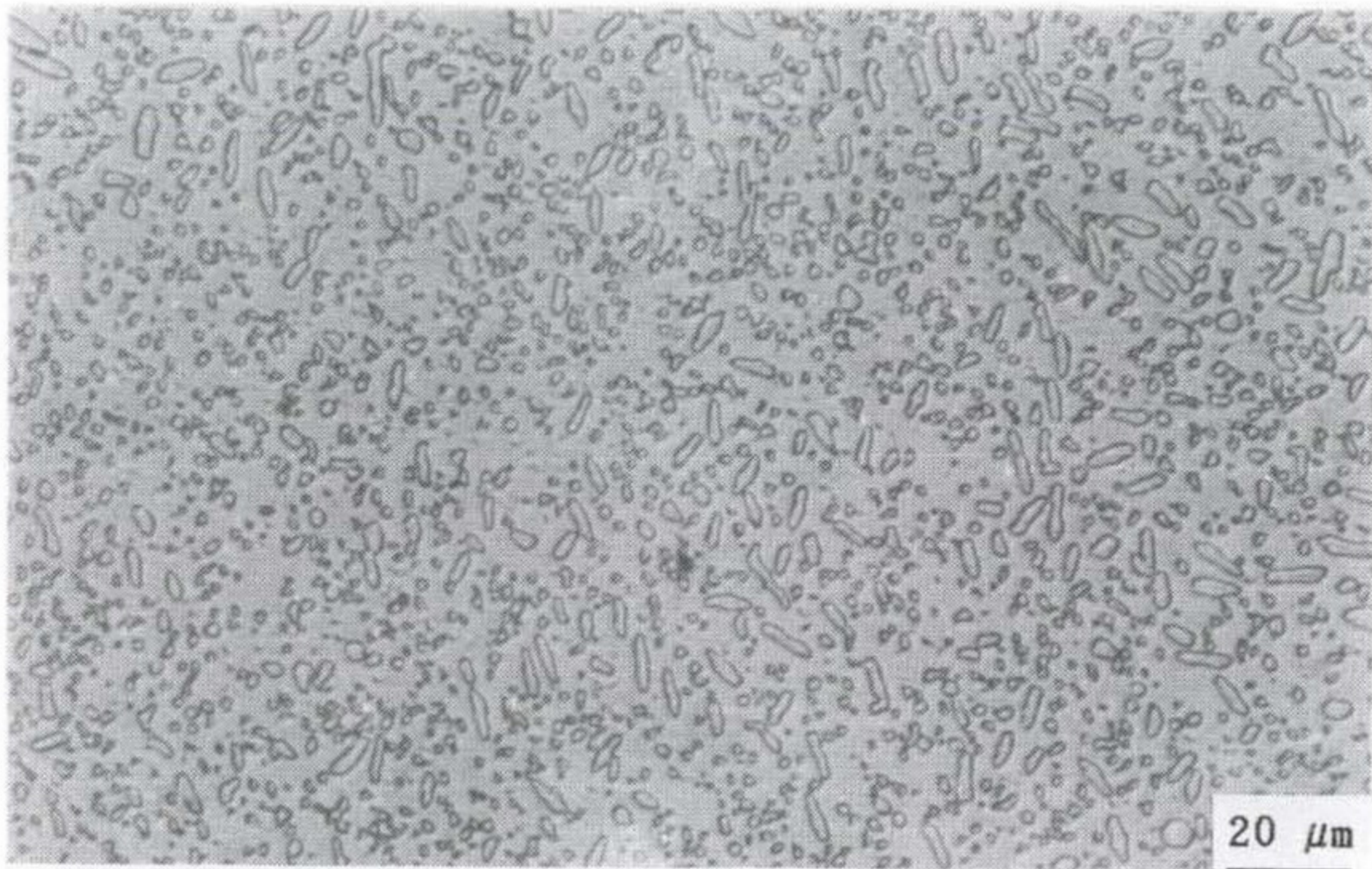


(a)

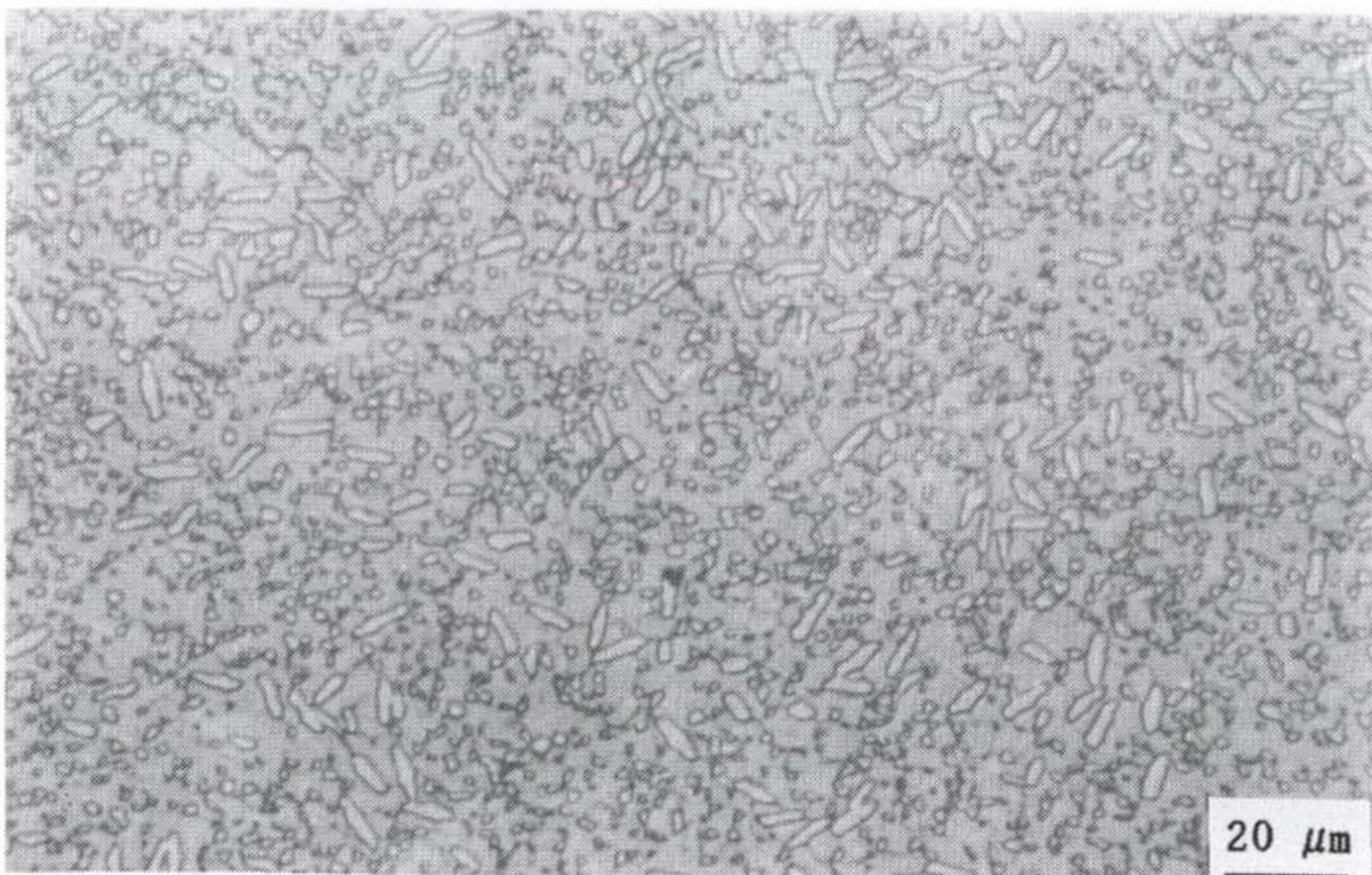


(b)

Fig.3.40 Micrographs of Alpha 2 at (a) STQ (1050 °C / 20 min) and (b) STA (STQ + aging, 700 °C / 5h)



(a)



(b)

Fig.3.41 Micrographs of Super Alpha 2 at (a) STQ (1050 °C / 20 min) and (b) STA (STQ + aging, 700 °C / 9h)

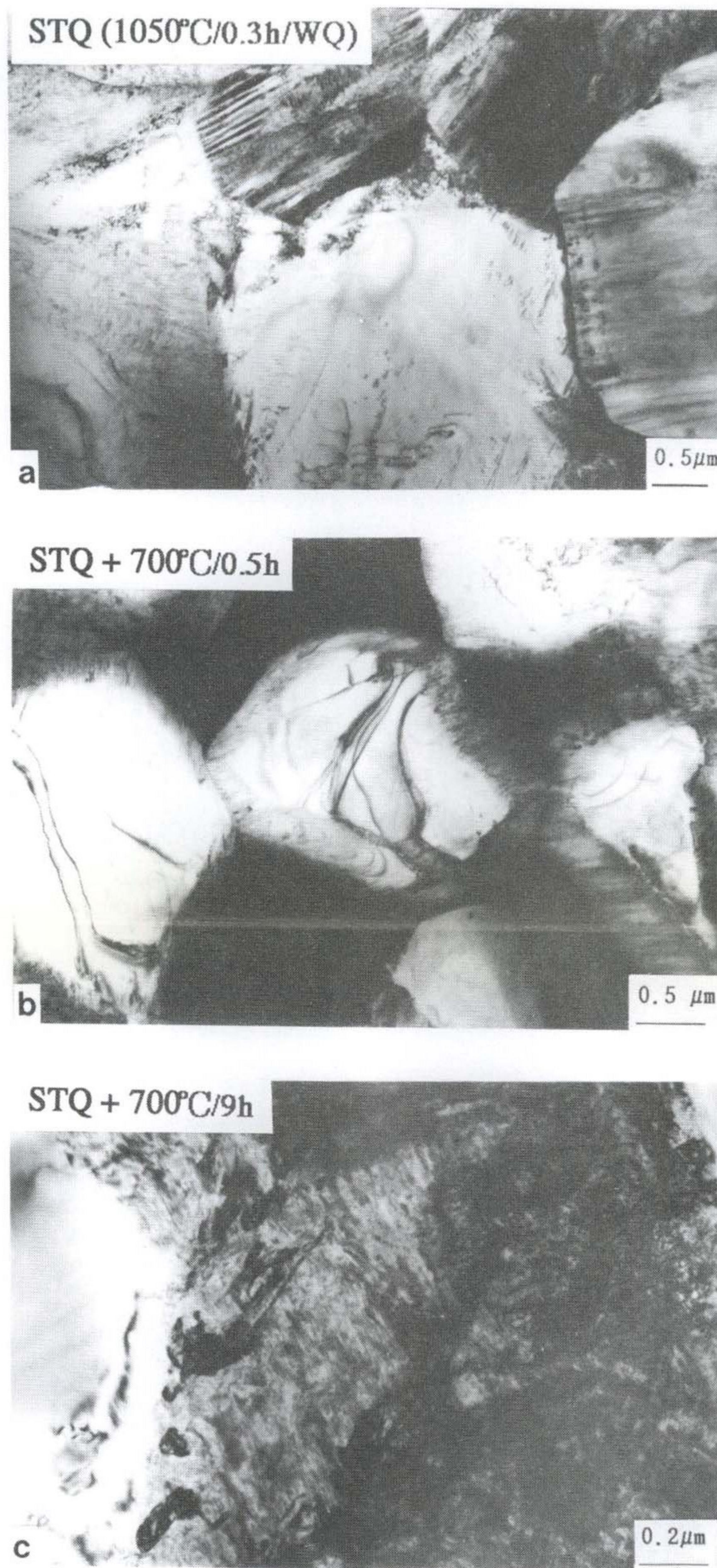


Fig.3.42 TEM micrographs of Alpha 2 : (a) STQ (1050 °C / 20 min)
(b) STA (STQ + 700 °C / 30 min) and (c) STA(STQ + 700 °C / 5h)

여 백

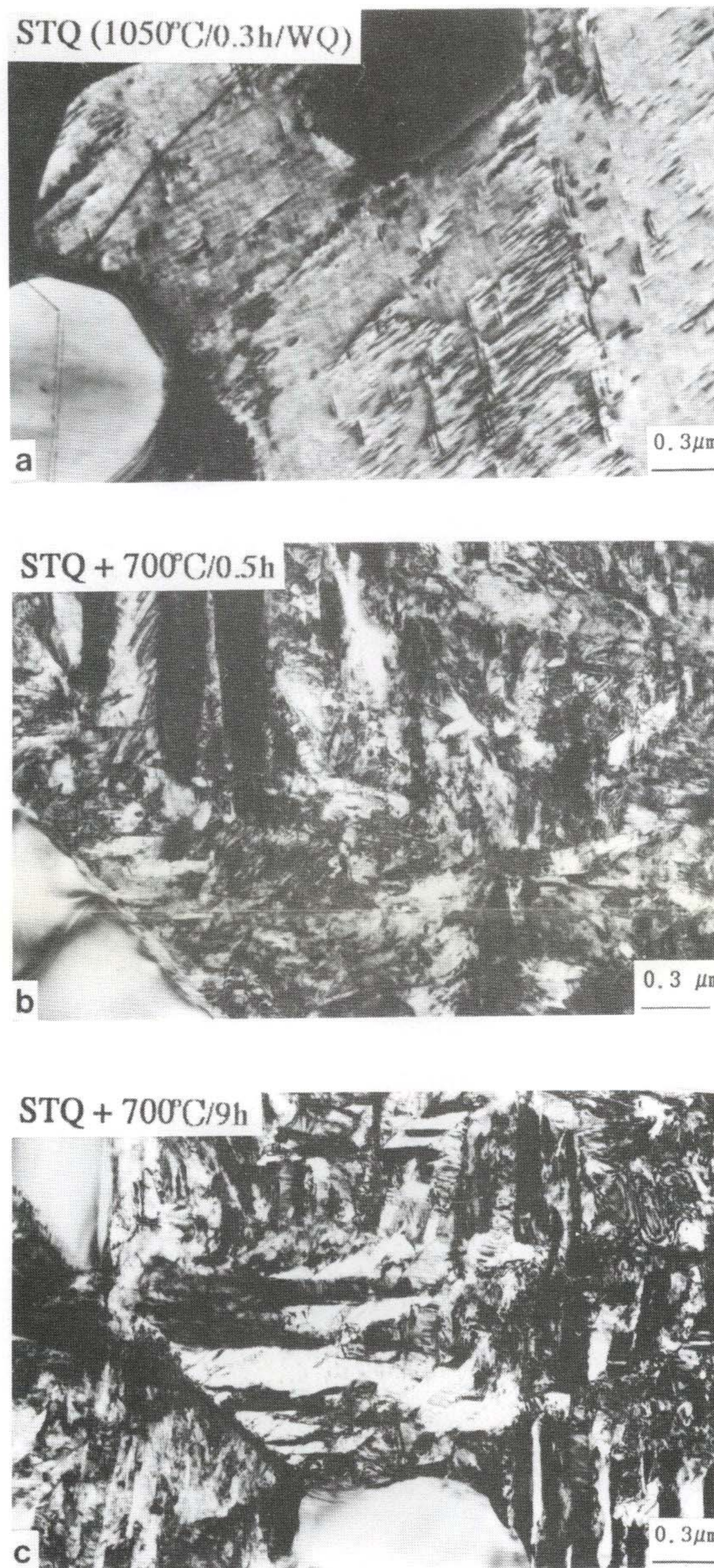


Fig.3.43 TEM micrographs of Super Alpha 2 (a) STQ(1050 °C / 20 min)
(b) STA (STQ+700 °C / 30 min) and (c) STA (STQ + 700 °C / 9h)

여 백

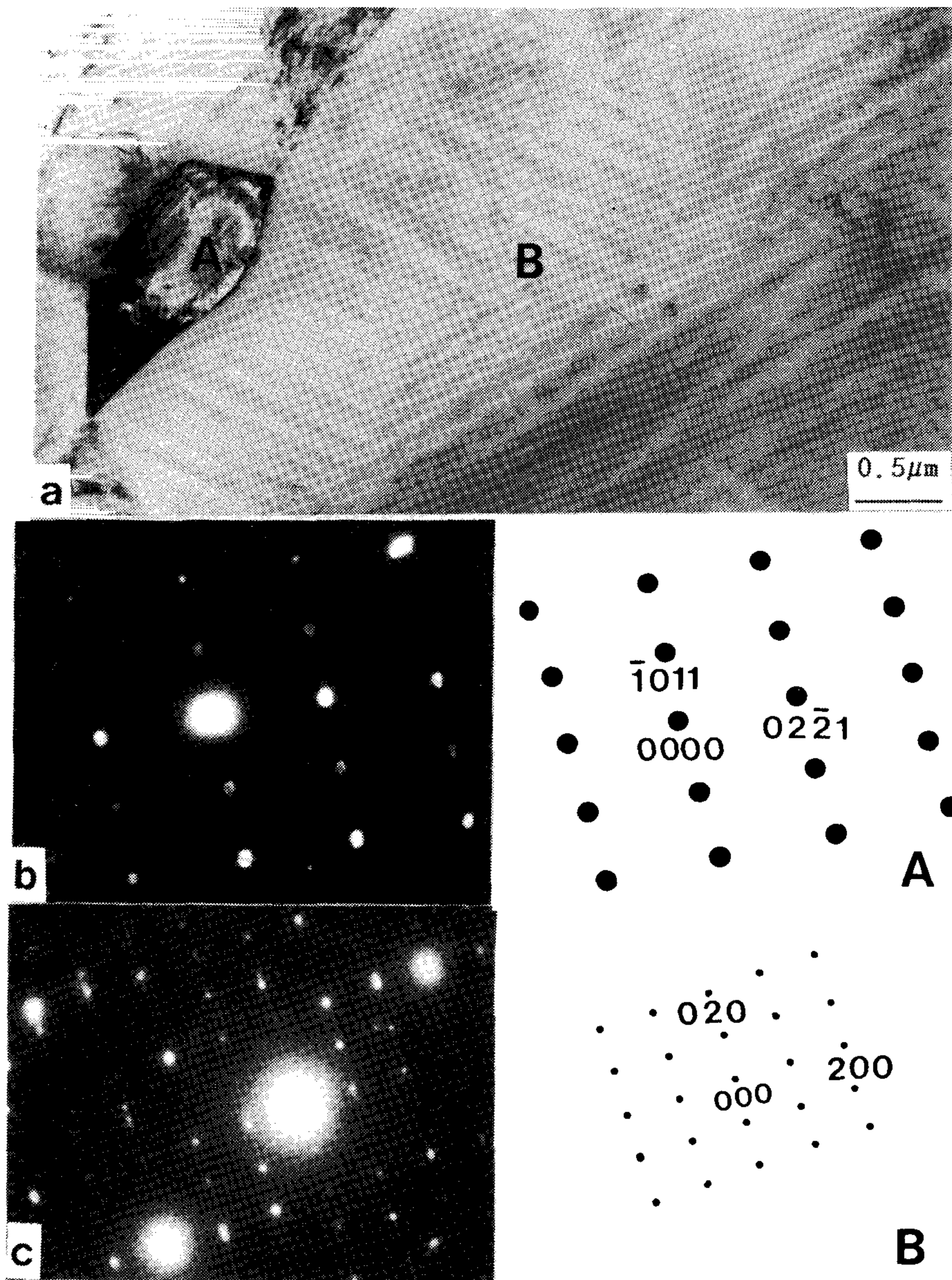


Fig.3.44 TEM micrographs of Super Alpha 2 at STQ (1050 °C / 20 min) :
 (a) morphology of precipitate (A) and matrix (B),
 (b) SAD (selected area diffraction) pattern from precipitate (A), HCP structure α_2 and (c) SAD pattern from matrix (B), Orthorhombic phase

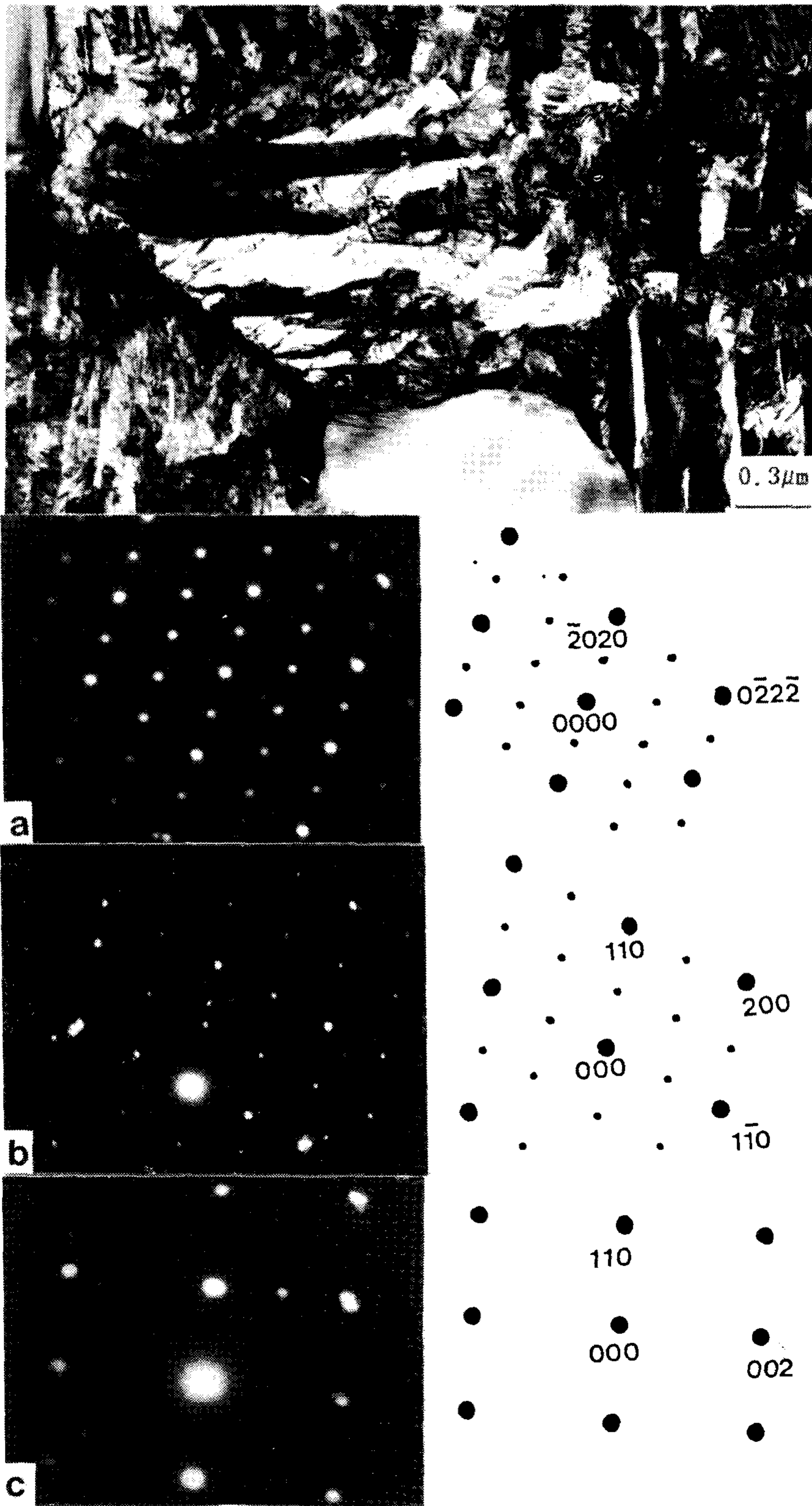


Fig.3.45 SAD patterns of Super Alpha 2 at STA (STQ + 700 °C/9h) from (a) α_2 , (b) Orthorhombic phase and (c) $\beta/B2$ phase

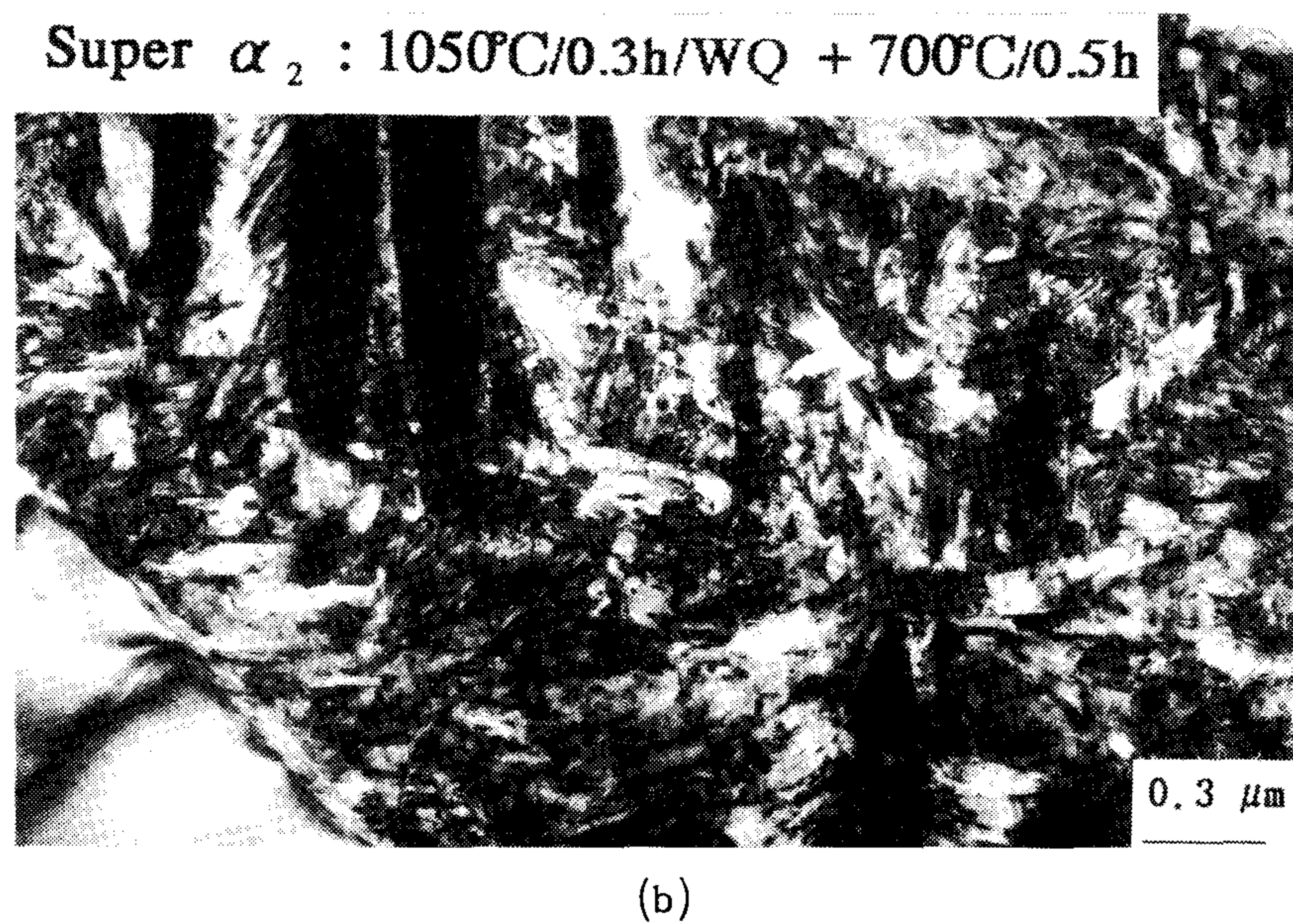
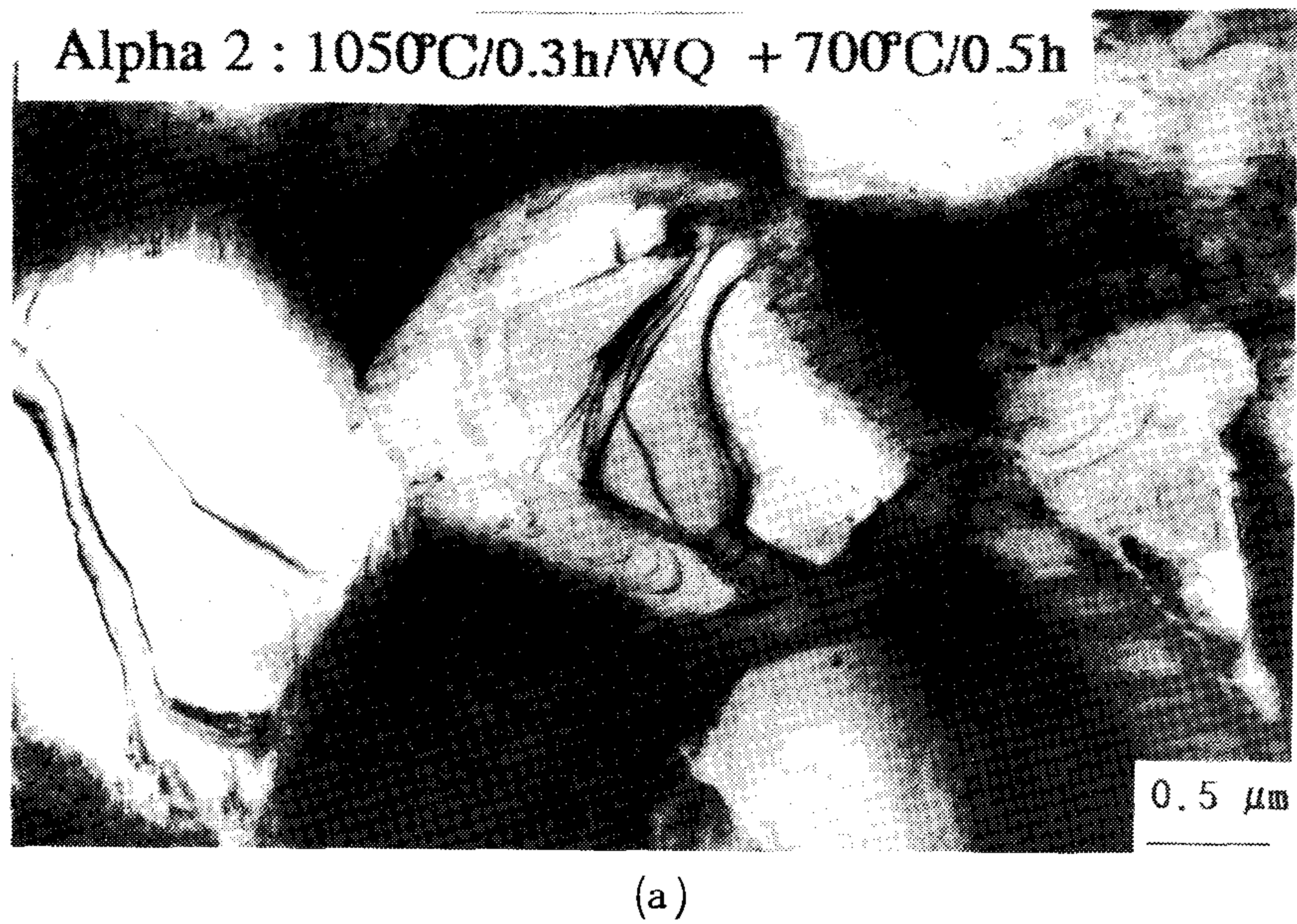


Fig.3.46 TEM micrographs of (a) Alpha 2 and
(b) Super Alpha 2 at STA (STQ + 700 °C / 30 min)

제 4 장 위탁 연구과제

제 1 절 서 론

Fe-Al 계 금속간 화합물은 1932년 A. J. Brodley, A. H. Joy¹⁾ 등에 의해 연구된 이래 1950년과 1960년대에 U. S. Navy에서 Fe₃Al과 3원합금계에 대하여 광범위하게 연구가 진행되어 졌으나 심한 취성 문제로 인하여 연구가 퇴조하였다. 그러나 1970년대에 Aoki와 Izumi²⁾가 Ni₃Al에 미량의 Boron을 첨가하여 0%에 가까운 상온연성을 35%까지 증가시켰으며, Liu와 Inouye³⁾가 취약한 Co₃V 금속간 화합물에서 일부 Co를 Fe로 대체하여 결정구조를 바꾸어 줌으로써 상온연성이 40%이상이었으며, 또한 1980년대에 C. G. Mckamey와 J. A. Horton⁴⁾ 등은 Fe₃Al 금속간 화합물에 6at. %의 Cr를 첨가하여 상온연성을 13%에 달하는 새로운 금속간 화합물을 개발한 것이 계기가 되었으며 또한 Mo, TiB₂등을 첨가하여 강도를 증가시키고 내식성을 향상시킴으로서⁵⁾ 최근에 다시 활발한 연구가 이루어지고 있다.

이러한 금속간 화합물은 니켈과 초내열 합금에 비하여 낮은 비중, 고용점온도, 산화 및 내식성을 가지며 우수한 고온강도가 요구되는 우주항공기의 기체나 엔진재료로서 큰 관심을 끌고 있다. 그러나 금속간 화합물을 개발하는데 있어서, 상온연성의 결여, 낮은 탄성계수와 가공성이 나쁜 결점들을 보완하는 것이 당면한 문제점들이다. 고온구조용 재료로서 대표적인 금속간 화합물들은 Ni, Ti, Fe-base aluminide 금속간 화합물 가운데서 값싼 Fe를 사용하므로 가장 경제성이 뛰어난 대체효과가 클 것으로 기대된다.⁶⁾

Fe-40at.%Al 금속간 화합물을 일방향응고하여 인장 및 충격특성에 관하여 K.M.Chang⁷⁾이 보고한 바에 의하면, 방향성응고는 항복강도가 재래식 주조시편과 같을지라도 모든 온도구간에 인장연신율을 향상시킨다고 하였다. 이것은 방향성응고(Directional Solidification)가 입자간 파괴저항이 있을 것으로 예상되는 연신된 입자구조를 생성시켜 응력축에 수직인 입계영역을 최소화시키기 때문에 상온연성을 개선되어진 것으로 생각된다.

본 연구에서는 제조공정을 달리하여 조직형상을 변화시켰을때의 상온연성 및 기계가공성에 미치는 영향을 조사하기 위한 연구의 기초 단계로서 Okamoto와 Beck⁸⁾에 의해 밝혀진 상태도에 근거하여 2상 영역인 Fe-23at.%Al과 단상 영역인 Fe-29at.%Al하여 두 조성의 고온특성과 상온특성을 조사, 비교하였으며, 온도와 조성에 따른 상변태특성을 조사하였고, 또한 상온에서 800°C까지의 파단특성과 항복거동을 관찰하여 비교, 검토하였다.

제 2 절 문헌조사

2-1. 종류와 특성

금속간화합물은 1914년 영국 C.H.Desch에 의해 발견되었으며 두 종류 이상의 금속원소가 일정한 정수비의 조성을 가지고 이들 원자들이 규칙적으로 배열되어 초격자구조를 형성하는 화합물이다. 금속간화합물의 초격자구조는 기본구조가 구성원소 중 하나와 유사한 경우도 있지만 전혀 다른 복잡한 결정구조를 이루기도 하며, 결합특성이 금속결합부터 공유결합 및 이온결합 특성까지 다양한 형태를 갖기 때문에 일반 금속에서는 볼 수 없는 특이한 기계적, 물리적, 광학적, 자기적

및 화학적 성질을 나타낸다. 이들 화합물의 분류는 규칙합금이라 알려진 Kurnakov형, 화학양론적 조성양측에 일정한 조성폭을 갖고 있는 Berthollide형과 화학양론적 조성양측에 일정한 조성폭을 갖고 있지 않는 Daltonide형으로 나뉘어 진다.¹⁰⁾

Aluminide계 금속간화합물은, Fig. 2.1에서와 같이, 용점이 구성요소의 일부 또는 전부보다도 더 높아서 높은 강성이 고온까지 유지되는 점과 자기확산에 필요한 활성화에너지가 높은 점 등으로 인해 고온에서 creep, stress rupture 등이 우수하고, 내산화성과 내식성이 뛰어나며, 비중이 낮기 때문에 경량화가 요구되는 항공우주재료로서 크게 기대되고 있다.^{6, 11)} 이들 화합물은 비교적 단순한 입방형 결정구조를 가지므로 연성개선의 가능성이 높고, 넓은 조성범위에서 고용체를 형성하므로 합금원소 첨가에 의한 기계적 특성을 개선시킬 가능성이 높다.

Table 2.1은 대표적인 Aluminide계 금속간화합물의 물리적 특성을 나타내었다. 이들 중 Ti-Al계는 특히 비중이 낮고 강도비가 높아서 미래의 항공우주용 재료로 매우 유망시 되어 최근 가장 활발한 연구대상이 되고 있으나 산화력이 강한 성질로 제도상의 어려움을 극복하지 못하고 있다. Ni-Al계는 aluminide계 중에서 비중이 높은 편에 속하지만 NiAl은 결정립을 미세화시키면 고온연성이 상당히 개선되며 Ni₃Al은 B를 첨가하여 결정립계를 강화하면 냉간가공이 가능할 정도로 크게 개선되었으며, 가공성 향상 등으로 응용범위가 점차 넓어지고 있다. 이러한 재료에 대하여 Fe-Al합금계에서는 용점이 다소 낮고 고온강도가 떨어지는 단점이 있지만 Ni-Al계에 비해서는 비중이 낮아서 경량화에 유리하고 특히 값싼 Fe원소를 사용함으로써 경제적인 효과가 크기 때문에 일반 내열재료로서 전망이 밝다.⁹⁾

R. S. Diehm and D. E. Mikkola 등은 2원 합금에 Ti, Mo를 첨가할 경우, grain size가 감소하고 임계규칙온도가 항복강도를 증가시킨다고 보고된 바가 있다. 이 재료는 대기중에서는 연성이 1~5%에 불과하지만 수분이 없거나 Cr, Zr등이 첨가된 경우에는 10%이상의 연성을 나타내며 현재 700°C까지 높은 고온강도를 유지할 수 있는 합금설계가 이루어져 있다. A₃B형태보다는 A1이 많이 포함된 AB형태가 비중이 낮기 때문에 경량화가 중요시되는 곳에 유망하다. 다만 AB형 Aluminide의 한가지 결점은 상온연성이 나쁘다는 점이지만 근래 결정립 미세화, 합금원소 첨가 및 공정제어 등에 의해 많은 개선이 이루어지고 있다.¹¹⁾

2-2. 규칙-불규칙 변태

금속간화합물이 규칙격자를 이루는 것은 규칙적으로 배열하는 것이 열역학적으로 안정하기 때문이며 규칙격자가 안정한 온도범위는 원자간의 결합력이 강할수록 높아져서, Fig. 2.1의 FeAl처럼, 용점에 도달할 때까지도 규칙화를 이루고 있는 경우도 있으나, 결합력이 약하면 온도가 증가할수록 불규칙화에 의한 엔트로피 증대로 자유에너지가 낮은 안정상태가 되므로, Fe₃Al에서와 같이, 용점에 도달하기 전에 규칙구조가 불규칙구조로 바뀌기도 한다. 규칙-불규칙 변태온도 부근에서는 원자들이 보통 국부적으로 약간의 규칙상태에 있지만 전체적으로는 규칙도가 매우 낮은 상태에 있으며, 온도가 변태점 이하로 낮아짐에 따라 원자들은 점차적으로 배열을 하게 된다.

평형론적인 측면에서 Ehrenfest는 규칙-불규칙 변태시에 변태온도에 따라 1차 변태와 2차 변태으로 나뉘어 진다.¹³⁾ Fig. 2.2에서와 같이, 1차변태는 변태온도에서 엔트로피, 부피 등이 불연속이고 잠열이 발생하여 정압비열이 무한값을 가지며, 온도에 따른 장범위규칙도

의 변화가 변태온도 직하에서 급격하게 감소하는 양상을 나타내고, 비양론(non-stoichiometry) 조성에서 두 상이 공존하는 2상영역이 존재하여 서로 조성이 다른 상의 분리가 일어나는 특징이 있다. 반면에 2차변태는 변태온도에서 엔트로피, 부피 등이 연속이고, 잠열이 없으며, 정압비열은 유한하면서 불연속이고, 변태온도보다 상당히 낮은 온도에서부터 장범위규칙도가 온도의 증가에 따라 완만하게 감소하여 변태온도에서 0이 되며, 비양론조성에서도 이상영역이 존재하지 않기 때문에 변태 후에도 조성이 동일하다.¹³⁾

규칙-불규칙 변태는 보통 새로운 상이 국부적으로 생겨나 점차 그 양이 증대하는 핵생성-성장 과정과 전체조직이 균일하게 점진적으로 바뀌는 연속(또는 균일)과정에 의해 진행된다. 또는 핵생성-성장 과정은 핵생성 기점이 고르게 분산된 균일 핵생성-성장 과정과 핵이 개재물이나 전위 등에서 국부적으로 생성되어 성장하는 불균일 핵생성-성장 과정으로 분류된다. 핵생성-성장에 의한 규칙상의 핵생성은 초기에 불규칙조직 중에서 antiphase domain(APD)이라 불리는, 규칙도가 높은 영역을 형성하며, 변태가 진행됨에 따라 이러한 규칙영역들이 성장하고 서로 결합하여 전체 규칙도가 점차 높아진다. 연속과정에서는 규칙도가 국부적인 차이는 있지만 전반적으로 상당히 균일하게 변하기 때문에 규칙화가 상당히 진행되어 antiphase boundary(APB)가 형성되기 전까지는 각 APD가 명확하게 구분되지 않는다.¹⁴⁾

현재 널리 인정되고 있는 Fe₃Al 부근의 Fe-Al계 상태도는 Fig. 2.3과 같다. 여기서 점선은 Swann¹⁶⁾ 등에 의한 준안정 상태도이고, 실선은 Okamoto⁹⁾ 등에 의한 평형 상태도이다. 25% Al 부근의 조성은 고온에서 bcc 구조의 불규칙상인 α 가 안정하지만 온도가 내려감에 따라 B2 규칙상인 Fe-Al을 거쳐 550°C 이하의 저온에서는 DO₃ 규칙

상인 Fe₃Al을 형성한다. 23% Al부근에서는 650°C 이하부터 $\alpha + B2$ 및 $\alpha + DO_3$ 와 같이 불규칙상과 규칙상이 공존하는 2상 영역이 존재하며, 특히 650°C 부근에서 두 단상영역과 하나의 2상영역이 만나는 삼중점은 일반 상법칙에는 위배되지만 규칙-불규칙변태와 자성변태 등의 2차변태에서 나타나는 특이점(critical point)의 일종으로서 삼중특이점(tricritical point)라 불린다.¹⁶⁾ 결정학적인 측면에서 α , B2, DO₃의 결정구조는 동일한 결정계에 속하기 때문에 'isostructural' 변태에 해당한다. 평형론적인 측면에서는, 앞서 설명한 것 처럼, 2상영역을 거치는 변태는 1차변태 특성을 나타내고, 단상영역들만을 통과하는 $\alpha - B2 - DO_3$ 변태는 2차변태특성을 나타낸다. 상변태 과정상의 특성을 보면, 1차변태조성의 경우 α 상의 석출은 주로 핵생성-성장 과정에 의해 진행되고 B2와 DO₃의 생성은 주로 연속과정에 의해 진행되며, 2차변태조성의 경우에는 주로 연속과정에 의해 진행된다.¹⁵⁾ 그러나 1차변태조성에서 $\alpha + B2$ 영역의 중심부에서는 spinodal 분해에 의한 상분리가 일어나기도 하며, 2차변태조성에서 B2를 급랭하여 DO₃영역에서 등온변태시킬 때 변태초기에 균일 핵생성-성장과 흡사한 양상으로 규칙화가 진행되기도 한다.

DO₃와 B2에서 온도에 따른 장범위규칙도의 변화는 Fig. 2.4와 Fig. 2.5와 같다. 즉, Fig. 2.4에서 111초격자회절로 측정된 DO₃ 장범위규칙도는 300°C 부근부터 감소하기 시작하여 DO₃-B2 변태온도(Tc)인 550°C에서 0이 되고, Fig. 2.5에서 B2 규칙도는 더 높은 온도인 B2 영역까지 완만한 감소가 계속되어 그 재료의 조성에 해당하는 B2- α 변태온도에서 이론치는 0이된다.^{17) 18)} 그러나 Fig. 2.6에서 급랭된 경우, DO₃ 규칙도는 확산속도가 느려서 평형규칙에 도달하는데 거의 무한대의 시간을 요하는 저온 영역에서 이론치보다 낮고, B2

규칙도는 높은 온도로 인해 확산속도가 매우 빨라서 급랭하더라도 규칙화를 억제하기 어려운 고온 영역에서 이론치보다 높다. Al 함량이 적어지면 B2- α 변태온도는 점차 낮아지므로, Fig. 2.6에서 보는 바와 같이, B2 규칙도가 급감하는 온도 구간도 낮은 온도 영역으로 이동한다.^{18, 19)} 그러나 DO₃-B2 변태온도는 거의 일정하므로 DO₃ 규칙도의 변화는 조성의 거의 무관하게 비슷한 양상을 나타낸다. 한편 규칙도는 온도 이외에도 조성의 함수로서, 일반적으로 조성이 화학양론 조성에서 벗어날수록 격자점을 벗어나는 원자의 비율이 증가하므로 규칙도는 감소한다.

2-3. 전위구조와 항복강도의 역온도의 존성

Fe₃Al과 같은 DO₃형 금속간 화합물은 저온에서 변형응력이 급속하게 증가하여 대단히 큰 변형속도 의존성을 나타내고 또한 slip면은 결정방위에 의존하여 (110) 또는 (112)에서 slip면을 나타낸다. 이렇게 저온에서 나타내는 변형의 특징, 특히 변형응력의 증가는 기본격자가 BCC로 되어 있어서 이로 부터 발생하는 전위구조에 의해서 기인한다고 생각된다. 또한 실온에서 변형이 일어나는 경우에 (110)면의 slip이 우선적으로 일어난다. 중간온도영역에서 2상 강화현상을 나타내는데 이러한 항복응력의 peak는 DO₃ 또는 L2형 구조에서 B2형 구조로 변화하는 변태점 직하에서 나타난다. 이상과 같이 금속간 화합물에서는 전위구조와 항복강도가 연관관계를 가지고 있으며 또한 변태온도가 이들간의 상호관계가 대단히 중요시 된다. 금속간 화합물에서 서로 다른 원자들이 규칙적으로 배열된 초격자구조는 에너지적으로 안정한 상태를 하고 있으나 이러한 격자속을 전위가 이동하게 되면, Fig. 2.7에서와 같이, 규칙상태가 파괴되어 slip면에 APB를 생성하기 위해서는 많은 에너지를 필요로 하게 되므로 전위운동을 계속하기 위

해서는 생성되는 APB 에너지를 γ , 전위의 Burgers vector를 b 라 할 때 APB를 생성하면서 전위가 이동하는 데 필요한 응력은 γ/b 로 표시된다. 즉, APB 에너지가 높을수록 전위이동에 필요한 응력은 증가한다.

한편, Marcinkowski²¹⁾ 등은 APB 에너지가 규칙-불규칙 변태온도, T_c 에 정비례하고 장범위규칙도, S제곱에 비례하는 관계를 유도한 바 있다. 그러므로 APB를 생성하는 전위운동에 필요한 응력은 규칙-불규칙 변태온도 직하에서는 온도가 올라갈수록 규칙도가 급격하게 감소하므로 이에 따라 APB에너지도 낮아지며, 그결과 APB를 생성하는 단일전위의 이동에 필요한 응력을 점차 감소한다.

전위가 단독으로 운동하지 않고 2개의 전위가 동일 격자면에서 동시에 이동하게 되면 앞의 전위에 의해 생성된 APB가 다음 전위에 의해 원래 규칙상태로 복원되어 소모되는 에너지는 현저히 줄어들므로 전위이동에 필요한 응력도 감소하게 된다. 이와 같이 초격자 부분전위 (superpartial dislocation)들로 구성된 전위를 초격자전위 (superlattice dislocation 또는 superdislocation)라 한다.

APB는 주위의 규칙격자보다 에너지가 높은 상태이므로 초격자전위를 구성하는 부분전위들은 가능한 한 서로 가까와져 그 사이의 APB면적을 최소화하려는 인력이 작용한다. 그러나 두 전위가 지나치게 가까와지면 전위들간의 반발력이 커지므로 두부분전위는 인력과 반발력이 평형을 이루는 위치에서 일정한 간격을 유지하게 된다.

Marcinkowski등^{21, 22)}이 B-W이론을 적용하여 얻어진 결과에 따르면, 이러한 초격자 전위의 폭은 규칙도의 제곱에 반비례(즉 APB 에너지에 반비례)하므로 규칙도와 APB 에너지가 높을수록 좁아진다. 따라

서 전위는 되도록 쌍을 이루어 함께 움직이며, 이때 APB가 생성되지 않기 때문에 적은 힘으로도 전위운동이 가능하다. 반면에 규칙도가 낮아질수록 부분전위들간의 거리는 점점 멀어지고, 또 이 경우에는 APB 에너지가 낮기 때문에 전위가 APB를 생성하더라도 낮은 에너지 상태에서 단독으로 운동할 수 있다.

B2와 같은 단순한 초격자구조가 아니라 DO_3 나 $L1_2$ 와 같은 좀더 복잡한 초격자구조에서는 초격자전위의 형태도 더 복잡한 양상을 띠게 된다. 즉, Fig. 2.8에 나타낸 것과 같이, B2에서는 $a/2\langle 111 \rangle$ Burgers 벡터를 갖는 한 쌍의 부분전위 사이에 최인접 원자간의 역위상에 의한 NN(nearest neighbor) APB만이 있으나 DO_3 에서는 초격자전위가 동일한 Burgers 벡터를 갖는 4개의 부분전위로 구성되며, 각 전위 사이에는 양쪽에 각각 NN APB가 자리하고 가운데는 제2인접 원자간의 역위상에 의한 NNN(next NN) APB가 존재한다.²²⁾ 이러한 APB의 에너지는 온도에 따른 규칙도의 변화뿐만 아니라 Fe_3Al 의 경우에는, Fig. 2.8에서 보는 바와 같이, A1 함량에도 크게 좌우된다. 특히, DO_3 에서는 NNN APB 에너지가, B2에서는 NN APB 에너지가 A1함량에 큰 영향을 받는다. B2와 DO_3 규칙구조인 Fe-Al계 금속간화합물의 주 slip계는 결정계가 동일한 bcc에서와 마찬가지로 $\langle 111 \rangle$ 이 slip 방향이고 $\{110\}$, $\{112\}$ 등이 slip면이 된다.^{22, 23)} 그러나 B2형과 $FeAl$ 의 경우 A1이 증가하여 1:1 조성비에 가까워지면 slip 방향이 저온에서의 $\langle 111 \rangle$ 로부터 400°C 이상의 고온에서는 $\langle 100 \rangle$ 으로 바뀌며²⁴⁾, Fe_3Al 에서는 Mo, Ti등의 합금원소를 첨가하면 DO_3 -B2 변태온도가 250°C 정도 높아져 DO_3 가 안정화하면서 slip 방향이 $\langle 111 \rangle$ 로부터 $\langle 110 \rangle$ 으로 변한다.^{25, 26)}

제 3 절 실험방법

3-1 시편제조

99.8wt%전해철과 99.9wt%Al Ingot를 적당한 크기로 절단하여 진공유도용해로(VIM, GCA, 301bs)에 장입한 후 Ar분위기하에서 용탕온도가 1550℃일때 950℃로 예열유지된 주형에 주입하였다.

목표조성은 2상영역 내에 있는 Fe-23at.%Al과 단상영역내에 있는 Fe-29at.%Al합금조성을 택하였다. 시편의 크기는 직경 13mmφ, 길이 145mm봉을 정밀주조하였으며 주조한 시편은 선반 가공에 의하여 산화표면 scale을 제거하였다.

Table 1은 주조시편의 화학조성에 대한 습식분석결과를 나타낸 것으로서 Fe-23at.%Al합금은 22.7%Al과 0.010%와 183ppm의 탄소, 황과 산소를 함유하고 Fe-20at.%Al합금은 28.3%과 0.019%, 0.001%와 201ppm의 탄소, 황과 산소를 함유하고 있었다.

Table.1. Chemical composition of Fe-Al intermetallic compounds(at%)

sample comp.	Fe	Al	C	S
Fe - 23at. % Al	77.3	22.689	0.010	0.001
Fe - 29at. % Al	71.66	28.32	0.019	0.001

일방향응고시편의 제조는 표면 scale을 제거한 봉을 alumina tube에 넣어 수냉 pedestal위에 안착시켜 alumina tube의 내부바닥이 유도 coil의 최하단 직하에 오도록 하였다. 유도 coil과 pedestal에 냉각수를 공급하고 Ar gas를 불어 넣어 불활성 분위기에서 용해주조

하였다. 일방향응고 장치의 모형도는 Fig. 3.1과 같다. 온도측정은 optical pyrometer를 사용하였으며, 용탕온도는 1680℃로 고정하고 용해주조한 후 인출mortor를 사용하여 인출속도를 250mm/hr로 고정시켰다. 두가지 합금조성의 다결정 시편과 일방향 응고한 시편을 부식시킨 후의 외형사진은 Fig3.2와 같다.

3-2. 열처리

균질화 처리 및 규칙화 열처리는 열처리 cycle을 입력시킬 수 있도록 제작한 siliconite관상로에서 행하였으며 표면의 산화층 생성을 억제시키기 위하여 Ar분위기에서 행하였다. 각각의 시편에 대하여 1100℃에서 720분동안 균질화 처리한 후 400℃에서 1000분동안 규칙화 처리하였다.

3-3. 기계적 시험

3.3.1 상온 인장 시험

상온인장시험은 120KN universal testing machine(독일, SCHENK사, Type UTM120)을 사용하였으며, gage length 25mm의 extensometer를 부착하여 응력-변형률곡선을 측정하여 항복강도를 얻었다. 본 실험에 사용된 상온인장 시편 및 고온인장시편의 모형과 치수는 Fig. 3.3에 나타내었다.

3.3.2 고온 인장 시험

고온인장시험은 독일 Amsler사의 100톤 유압식만능시험기(max. temp. 1000℃, model No.100 THZ-727)를 사용하였고, gage length 25mm의 extensometer를 부착하여 응력-변형률곡선을 측정하여 항복강도를 얻었다. 시험온도는 R. T., 200℃, 400℃, 550℃, 600℃, 800℃에서 행하였으며 변형속도는 2×10^{-4} mm/sec로 인장시험을 행하였다.

3-4 미세조직 및 표면관찰

3.4.1 광학현미경관찰

시편의 미세조직 관찰은 금속현미경(Leitz, 20-1600배율)을 사용하였으며 절단 연마한 후 부식액(10ml HNO₃+40ml HCl+50ml H₂O)으로 수초간 부식시킨 후 50, 100배율로 조직을 관찰하였다.

3.4.2 주사전자현미경관찰

상온에서 부터 800℃까지 고온인장시험한 후 파단된 시편을 주사전자현미경(Akashi, SX-40A)으로 파단면을 관찰하였다. 또한 주사전자현미경(JEOL, JSM-35CF)에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 정성분석을 행하였다.

3.4.3. 투과전자현미경

시편을 0.2mm 정도의 두께로 절단하여 50~100μm으로 연마한 후 15%과 염소산과 85% 에칠알콜용액으로 -20℃, 20V조건에서 전해 연마하였으며 이를 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM, JEOL : 200KV)을 사용하여 10,000~100,000배율로 관찰하였다.

제 4 절 결과 및 고찰

4.1 미세조직

Fig. 4.1는 23at.%Al, 29at.%Al의 주조조직을 광학 현미경으로 관찰한 것으로서 Fe-23Al합금은 평균입자직경이 2.13mm이고 Fe-29%Al합금인 경우에는 1.256mm이다. Al함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하는 현상은 주조상태로 응고하는 과정에서 조성적 과냉에 의하여 핵생성이 증가함으로써 입자크기가 감소한 것으로 생각된다. Fig. 4.2

는 1100°C에서 720분 동안 균질화 처리한 후 400°C에서 1000분간 규칙화 처리한 시편의 금속현미경사진이다. 주조재와 열처리재의 평균입자크기는 별로 차이가 없으나 재결정으로 인하여 전체적인 형상 및 크기에 균일성을 이루고 있는 것을 알 수가 있었다. 열처리에 의하여 입자크기의 변화를 관찰할 수 없는 이유는 현미경상으로 확인되지 않는 미세 불순물상의 존재로 인하여 입계에 pinning된 미량의 탄화물 입자가 생성되어 재결정조직의 생성 및 성장하는데 억제효과로 작용되었기 때문이라 생각된다.

Fig. 4. 3과 Fig. 4. 4는 각각의 결정입계부위의 주사전자 현미경조직과 EDS분석한 사진으로서 (a)는 입내 및 입계에 DO₃상들이 조대화 석출되어 있으며 (b)와 (c)는 이들 입내 및 입계를 EDS 정성분석한 것으로서 Fe와 Al성분이 주peak를 나타내고 있다. 입내 및 입계의 조성차이는 별로 없었으며 편석이나 기타 석출물들을 관찰할 수가 없었다.

4. 2 인장특성

Fig. 4. 5는 Fe-23at. %Al조성합금에서 온도에 따라 항복강도의 변화를 나타낸 것으로서 항복강도는 상온에서 높게 나타났으나 온도가 증가함에 따라 항복강도는 낮아지다가 200°C에서 서서히 증가하여 550°C부근에서 Peak를 형성하고 다시 감소하였다. 상분리가 있는 1차변태 조성에서 강도에 영향을 주는 조직상의 주인자는 규칙도의 변화와 α상의 석출이며 상분리 전에는 주로 규칙도의 변화와 관련 되어 있고 상분리 후에는 α상의 석출과 규칙도의 변화가 동시에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 200°C에서 500°C까지의 온도가 증가함에 따라 항복강도가 증가하는 특이한 현상은 DO₃규칙도가 400°C부터 온도의 상승에 따라 급격하게 감소하기 시작하고 이러한 불규칙화는 국부적인 원자의

재배열에 의한 단거리 확산으로도 가능하기 때문에 α 상이 석출되기 전에 매우 빠른 속도로 진행되는 규칙도의 감소에 기인한다. 또한 온도가 높아짐에 따라 α 석출량이 증가되기 때문에 항복강도의 증가를 일으키는 것으로 생각된다. 또한 550°C 이상의 온도에서 전반적으로 항복강도가 감소하는데 이는 $\alpha + DO_3 \rightleftharpoons \alpha + B2$ 로 상전이 일어나기 때문이며 또한 B2 규칙도의 급격한 감소를 일으켜 불규칙화되어 강도가 감소될 것으로 생각된다. Fig. 4.6은 Fe-23%Al 조성 합금에서 온도에 따른 연신율을 나타낸 것으로서 상온에서의 연신율은 극히 낮으나 온도가 증가함에 따라 약간씩 증가하다가 상전이 온도 이상에서는 급격히 증가하게 된다. 일방향응고 시편과 다결정시편을 비교하여 볼때 일방향응고 시편에 비하여 다결정시편의 연신율이 약간 높으면 400°C에서 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있으나 일방향응고 시편에서는 600°C에서 급격히 증가한다. 다결정시편이 400°C에서 증가하는 현상은 Oki 등이 제시한 준안정상태도에 따르면 400°C 이상에서 $DO_3 + \alpha$ 로 변화하고 550°C 부근에서 $\alpha + DO_3$ 는 $\alpha + B2$ 의 정합상 구역이므로 2상영역은 α 의 불규칙 격자를 형성하여 상전이의 불연속 점을 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 일방향응고 시편은 다결정 시편에 비하여 규칙도가 지배적이므로 규칙격자를 형성하는 DO_3 상 및 B2상에 의한 강도 증가로 인하여 연신율의 감소를 보였으며 600°C부터는 α 상의 불규칙격자상의 생성으로 연신율의 급격한 증가를 보이고 있다. Fig. 4.7은 Fe-29%Al 조성합금의 온도에 따른 항복강도의 변화를 나타낸 것으로서 29%Al 조성 합금에 비하여 Fe-23%Al 조성 합금의 항복강도가 증가된 이유는 α 가 석출강화를 일으켜 강도를 증가 시킨 것으로 생각된다. 또한 550°C에서 항복강도가 peak를 나타내는 현상은 DO_3 규칙도가 0이 되면서 최고치를 나타내고 상전이 온도 이상에서는 DO_3 상이 B2로

상변화를 일으키면서 강도는 급격히 감소하게 된다. 즉 이영역에서의 주 강화인자로 작용하는 것은 규칙도의 감소이며, 규칙도의 변화는 DO_3 와 B2의 결정계가 동일하고 상변태가 연속적으로 진행되므로 DO_3 규칙도의 감소와 관련되어 있고, 또한 B2영역에서의 B2규칙도의 감소와 관련되어 있다고 생각된다. Fig. 4.9는 Fe-23%Al합금계의 전자현미경 사진으로서 (a)는 는 규칙화 처리, (b)는 인장시험후의 전위형태를 나타내고 있다. 규칙화 처리한 시편에서는 독립된 초격자 전위들이 무질서하게 분포되어 있으나 인장시험후의 전위들은 인장응력을 받아 일정한 방향으로 배향성을 이루며 증식되고 있는 것을 알 수 있다. Stoloff-Davies²⁷⁾에 의해 제안된 APB생성기구 또는 천이변환기구는 상온실험이나 고온실험 모두 규칙-불규칙 변태 직전의 중간 규칙도에서 최대 강도를 예측하고 있으며, 그들의 실제 실험에서도 변태온도인 550°C보다 약간 낮은 온도에서 열처리 된 조직이 상온과 고온 실험에서 모두 최대강도를 나타내었는데 이는 본연구와 잘 일치하고 있으며 DO_3 초격자 전위는 4개의 부분전위로 구성되어 양쪽의 최인접 원자의 역위상에의한 NN(nearest neighbor) APB와 중간의 제2인접 원자의 역위상에의한 NNN(next NN) APB를 가지고 있고, B2 초격자구조의 초격자 전위는 두 개의 부분전위로 구성되어 그 사이에 NN APB만을 포함하고 있다.²⁸⁾ 따라서 DO_3 형 초격자 전위는 한 가운데의 NNN APB를 경계로 좌우에 각각 한개의 B2형 초격자 전위를 거느린 형태를 하고 있다. 전위의 평형 간격에 해당하는 NNN APB와 NN APB의 폭은 각 APB에너지로 인한 표면장력과 전위 상호간에 작용하는 힘의 평형에 의해 결정된다. 그러므로 DO_3 규칙상이 B2규칙도의 변화에 따른 NNN APB와 NN APB의 생성을 모두 고려해야 한다. 상온특성과 고온특성을 비교해보면 상온에서는

열에너지가 작으므로, Marcinkowski와 Leamy²⁹⁾의 분석과 같이, DO₃ 초격자구조에서 DO₃ 초격자 전위보다는 활성화 에너지가 낮은 B2형의 초격자전위가 더 활발하게 생성될 것이다. 이처럼 규칙도가 매우 높은 DO₃규칙구조에서 B2형 초격자 전위가 생성되어 이동하면 slip면에 NNN APB가 남게 되며, 이때 NNN APB에너지는 상당히 높기 때문에 항복 강도는 높은 수준을 나타낸다. 온도가 높아지면 DO₃규칙도가 급격하게 낮아지므로 이에 따른 NNN APB에너지의 감소로 인해 항복강도는 점차 감소한다. DO₃ - B2 변태온도 이상에서는 평형온도 상승에 따라 B2규칙도가 감소 하므로 B2초격자전위의 간격이 점차 넓어져서 NN APB를 수반하는 단일 전위가 변형을 지배하게 되고 이 때 생성되는 NN APB는 강도를 증가 시키는 원인이 된다. 평형 열처리 온도가 더욱 높아져 B2- α 변태온도로 접근하게 되면 NN APB에너지의 감소로 인해 항복강도는 감소하겠지만 연속 과정에 의해 진행되는 규칙화는 속도론적으로 매우 빠를 뿐만 아니라 고온으로 갈수록 확산이 빨라서 급랭하더라도 평형규칙도가 유지되기 어려우므로, B2규칙도가 상당히 높아서 항복강도는 높은 수준을 나타낸다. 열에너지가 높은 고온에서는 DO₃초격자구조에서 활성화 에너지가 낮은 B2초격자전위 보다는 활성화 에너지가 높은 DO₃ 초격자전위가 전체변형을 지배할 수 있다. 이것은 활성화 에너지가 높을수록 온도 의존성이 증가하기 때문이며, 입계확산보다 활성화에너지가 큰 체적확산이 고온에서 전체확산을 지배하는 것과 같은 원리이다. DO₃초격자전위는 slip면에 APB를 남기지 않으므로 항복은 낮은 응력에서 일어난다. 그러나 온도가 점차 DO₃-B2변태온도로 올라가면 DO₃규칙도가 감소하여 NNN APB를 수반하는 B2형 초격자전위가 변형을 지배하고, 변태온도를 넘어서게 되면 B2규칙도가 감소 하면서 NN APB를 수반하는

단일 전위가 생성되어 항복강도가 증가한다. 온도가 더욱 높아지면 평형 B2 규칙도가 0으로 떨어지면서 NN APB에너지가 크게 감소할 뿐만 아니라 회복 속도가 빨라지기 때문에 강도는 급격히 낮아진다. Fe₃Al의 변형을 지배하는 전위의 형태가 규칙도 뿐만아니라 열에너지(온도)에도 큰 영향을 받는데 전위의 종류는 규칙도가 변하는 경우는 물론이고 규칙도가 일정한 조건에서는 열에너지의 크기에 따라 달라지고, 그 결과 항복강도와 같은 변형응력이 크게 변하게 된다. 열에너지가 규칙구조의 전위생성의 중요한 역할을 하는 것은 이미 Marcinkowski와 Leamy가²⁹⁾ 주로 Fe₃Si 금속간화합물을 대상으로 불순물이나 균열로부터 전위가 완전한 고리모양으로 생성된다고 가정하고 각종 전위의 생성에 필요한 활성화 에너지를 구하여 서로 비교 분석 함으로서 어느정도 해명되었다. 일반적으로 완전격자에서 응력의 도움만 받아 새로운 전위가 만들어지는 균일 생성(homogeneous nucleation)과정이라고 하였다.

4.3 과단면 관찰

Fig. 4.10은 Fe-23%Al합금 조성에서 고온 인장시험한 후의 과단면 사진으로서 다결정 시편의 경우, 저온에서는 입계에 따른 과단과 입내를 형성하여 과단이 병행하며 벽개의 과단을 형성하여 주고 있으나 550°C에서는 입계면 과단을 나타내고 있다. 일방향응고 시편의 경우, 저온에서는 transgranular과단을 관찰할 수 있고 약간의 벽개면 과단 양상을 나타내고 있으며 550°C에서는 연성 파괴의 dimple한 과단 양상을 내고 있다. 이러한 현상들은 $\alpha + DO_3 \rightleftharpoons \alpha + B2$ 로 상전이 발생에 따라 입계가 취약하여 입계면 과단 및 intergranular 파괴가 일어나게 된다. 이로 인하여 낮은 연성을 나타낼 것으로 생각된다. Fig. 4.11은 Fe-29%Al합금 조성에서 인장시험한 후의 사진으로

로서 다결정 시편의 경우 Fe-26%Al합금 조성의 경우에도 유사한 경향을 보이고 있으나 일방향응고 시편의 경우에는 저온에서도 비교적 취약한 transgranular파단면을 나타내고 550°C에서는 벽개면 파단양상을 나타내고 있다. 일반적으로 금속간 화합물은 입계가 취약하기 때문에 상온에서 낮은 연성을 가지며 입계파괴의 양상을 가지는 것으로 알려져있다. 그러나 이 분야에 대해 많은 연구가 수행되면서 제조 공정의 변화, 합금원소의 첨가 등을 통하여 결정립을 미세화 시키면서 결정입계를 강화시켜 줌으로서 점차 파괴 양상도 달라지고 있다. 그래서, Fe₃Al(DO₃)합금은 상온에서 취성적인 벽개파괴를 나타내는 반면에 FeAl(B2)합금은 입계파괴가 지배적으로 나타난다. 입계가 약한것은 입계에서의 원자들의 불규칙성, 불순물 편석 또는 철탄화물 석출에 기인되는 것으로 알려져 있고 벽개파괴는 입내의 결정방향과 깊은 관계를 가지며 APB면을 따라 전위에 의한 파괴가 진행되는 것으로 생각되며 Slip계의 변형과 파괴거동에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 많은 금속간화합물에서와 마찬가지로, Fe₃Al에서도 어떤 온도구역에서 온도의 증가에도 불구하고 항복강도가 증가하는 특이한 현상이 보고되어 많은 학자들이 이러한 역온도의 존성의 원인을 규명하고자 노력해왔다. Fe₃Al의 역온도의 존성과 관련된 주인자로서 지금까지 제시된 것들을 보면 규칙도, 열에너지, α상의 석출과 B2상의 생성 등이 있다.

제 5 절 결 론

공정 변화를 통한 Fe-Al금속간 화합물의 구조재료의 개발을 위한 기초 연구로서 다결정 및 일방향응고의 실험 결과는 다음과 같다.

1. 균질화 열처리에 의하여 결정입의 균질화와 결정입자 크기가 약간 감소하였으며 Fe-23%A1에 비하여 더 효과가 현저하였다.
2. 2상 분리 구역인 Fe-23%A1합금 조성에서는 다결정시편에 비하여 일방향응고시편이 항복강도는 낮으나 연신율은 증가 하였다. 특히 천이 온도에서의 연신율 향상은 현저하게 증가 하였다.
3. 단상 구역인 Fe-29%A1합금 조성에서는 다결정 시편인 경우 일방향응고시편에 비하여 항복강도는 약간 높았고 상온 연성은 일방향응고 시편이 약간 증가 하였다. 천이 구역 온도에서 연신율은 일방향응고 시편이 2배 증가 하였다.
4. 파단면 조직은 상온 인장 파단시 다결정 시편의 경우에는 입계 및 입내 벽개면 파단을 나타내고 천이온도 이상에서는 입계면 파단양상을 나타내었다. 일방향응고 시편은 transgranular과 intergranular 벽개면 파단을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. A. J. Bradley and A. H. Jay : Proc. Roy. Soc. London (a) 136, 210 (1932)
2. 青木清, 和泉修 : 日本金屬學會誌, 43 (1937) 1190
3. C. T. Liu and H. Inouye : Metall. Trans, 10A (1979) 1515
4. C. G. Mckamey, J. A. Horton and C. T. Liu : Scr. Metall. 22, (1988)
5. R. W. Cahn : MRSBULLETIN (1991)18
6. K. Vedula and J. R. Stephews : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, edited by N. S. Stoloff, C. C. Koth, C. T. Liu and O. Izumi, MRS, Pittaburgh, Pennsylvania, (1987) 381
7. K. M. Chang : Metall. Trans. A, (1991) 1990
8. H. Okamoto and P. A. Beck : Metall. Trans, 2 (1971) 569
9. J. W. Park : D. Ph. thesis. KAIST (1990)
10. 山口正治, 馬越佑吉 : 金屬文化化合物, (1986) 2
11. J. R. Stephens : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, edited by C. C. Koth C. T. Liu and N. S. Stoloff, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, (1985) 381
12. R. S. Diehm and D. E. Mikkola : High-Temperature Orderde Intermetallic Alloys II, edited by N. S.

- Stoloff, C.C.Koth, C.T Liu and O.Izumi, MRS,
Pittsburgh, Pennsylvania, (1987) 381
13. D.A.Poter and K.E.Eastering : Phase Transformations
in Metals and Alloy, Van Nostrand Reinhold Co, New
York (1981) 361
 14. L.E.Tanner and H.J.Leamy : Order-Disorder
Transformations in Alloys, edited by H.Warlimont,
Springer-Verlag, Berlin, (1974) 181
 15. P.R.Swann, W.R.Duff and R.M.Fisher : Trans.Met.
Soc.AIME, 245 (1969)
 16. S.M.Allen and J.Cahn : Alloy Phase Diagram, 19
(1983) 195
 17. A.Lawley and R.W.Cahn : J. Phys. Chem. Solids, 20
(1961) 204
 18. K.Oki, M.Hasaka and T.Eguchi : Japan. J.Appl.
Phys 12 (1973) 1522
 19. K.Oki, M.Hasaka and T.Eguchi : Trans. JIM, 14
(1973) 8
 20. J.C.Fisher : Acta Metall, 2 (1954) 9
 21. M.J.Marcinkowski, N.Brown and R..Fisher : ibid, 9
(1961) 129
 22. M.J.Marcinkowski and N.Brown : Acta Metall, 9
(1961) 764
 23. T.Yamagata and H.Yoshita : Mat. Sci. Eng, 12
(1973) 95

24. M. G. Mendiratta, H. M. Kim and H. A. Lipsitt : Metall. Trans, 15A (1984) 395
25. H. P. Longworth and D. E. Mikkola : Mat. Sci. Eng, 96 (1987) 213
26. R. T. Fortnum and D. E. Mikkola : ibid, 232
27. N. S. Stoloff and R. G. Davies : ibid., 12 (1964) 473
28. M. J. Marcinkowski and N. Brown : Acta Metall, 9 (1961) 764
29. M. J. Marcinkowski and H. J. Leamy : Phys. Stat. Sol., 24 (1967) 149

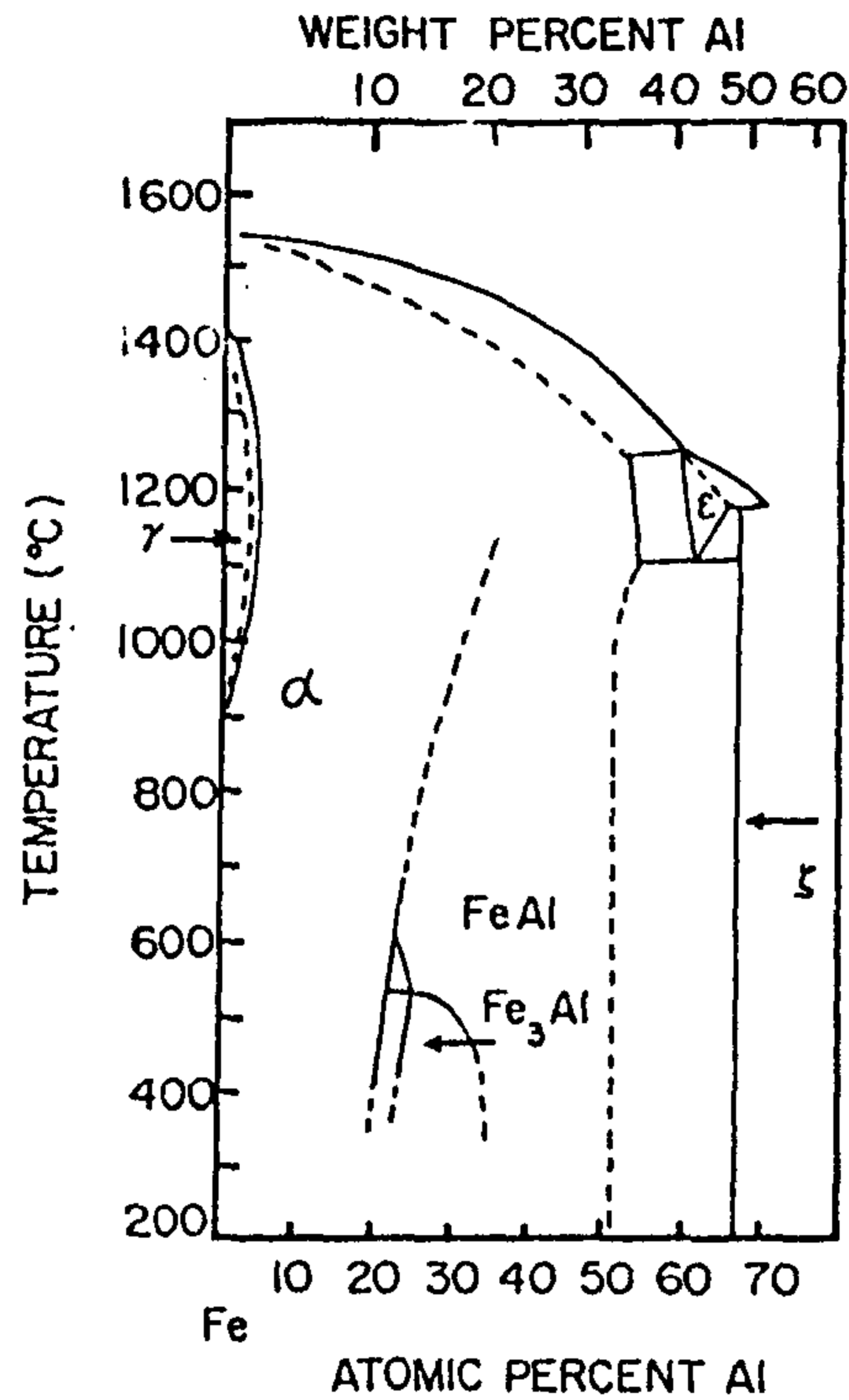


Fig.2.1 Phase diagrams for Fe-Al system
(Schurmann, Kaiser and Lee)

Table 2.1 Physical properties of aluminide compounds.
(R.P.Santandrea and R.G.Behrens)

Phase	Crystal Structure	Melting point (°C)	Density (g/cm ³)	ΔH_{298} (KJ/g atom)
Fe_3Al	DO_3	1540	6.7	7.69
FeAl	B2	1330	5.6	19.6
Ni_3Al	L1_2	1390	7.5	25.4
NiAl	L1_2	1640	5.9	44.4
Ti_3Al	DO_{19}	1600	4.2	
TiAl	L1_0	1460	3.9	75.3

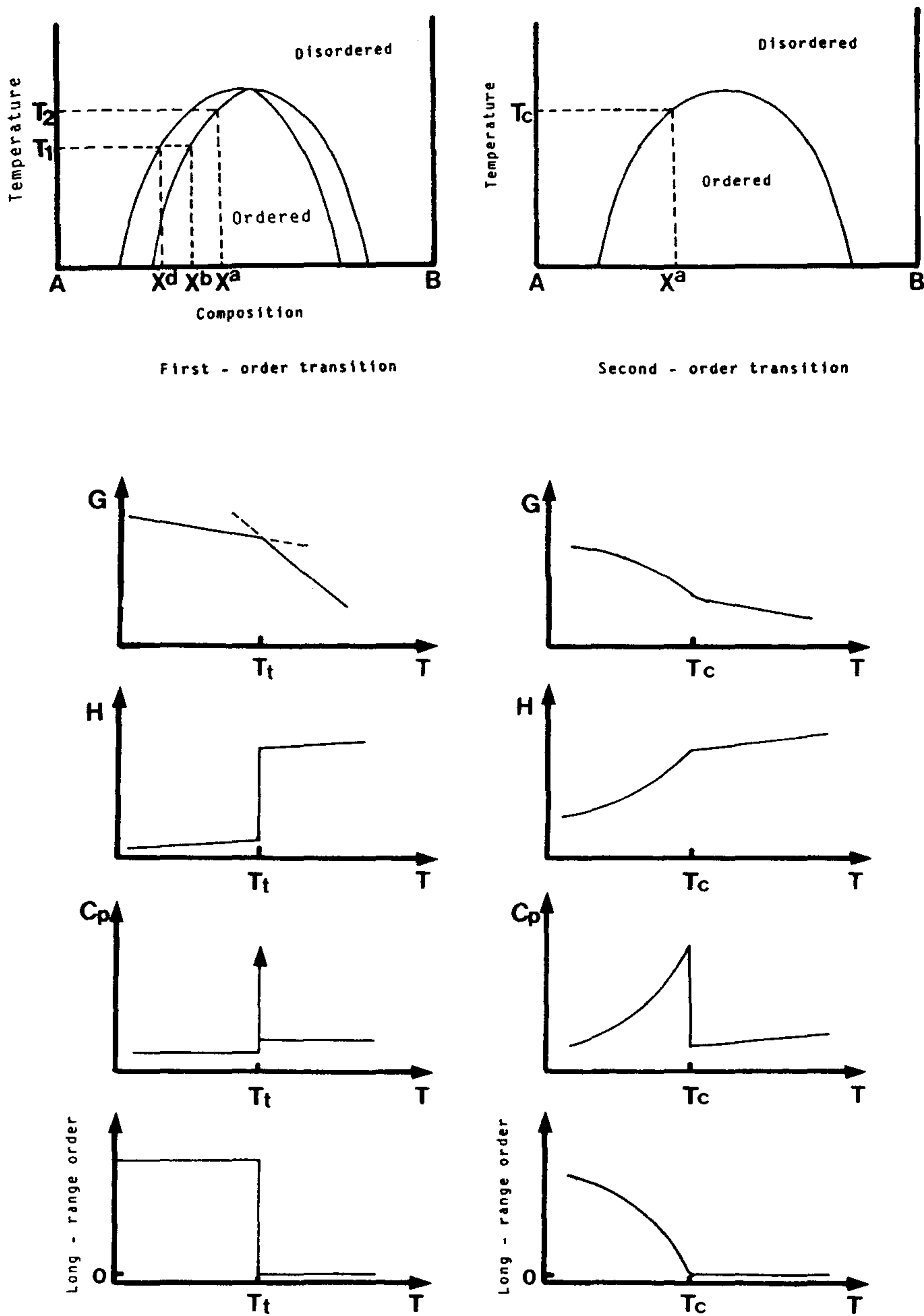


Fig.2.2 The thermodynamic characteristics of (a) first-order and (b) second-order phase transformation (D.A. Porter and K.E. Easterling)

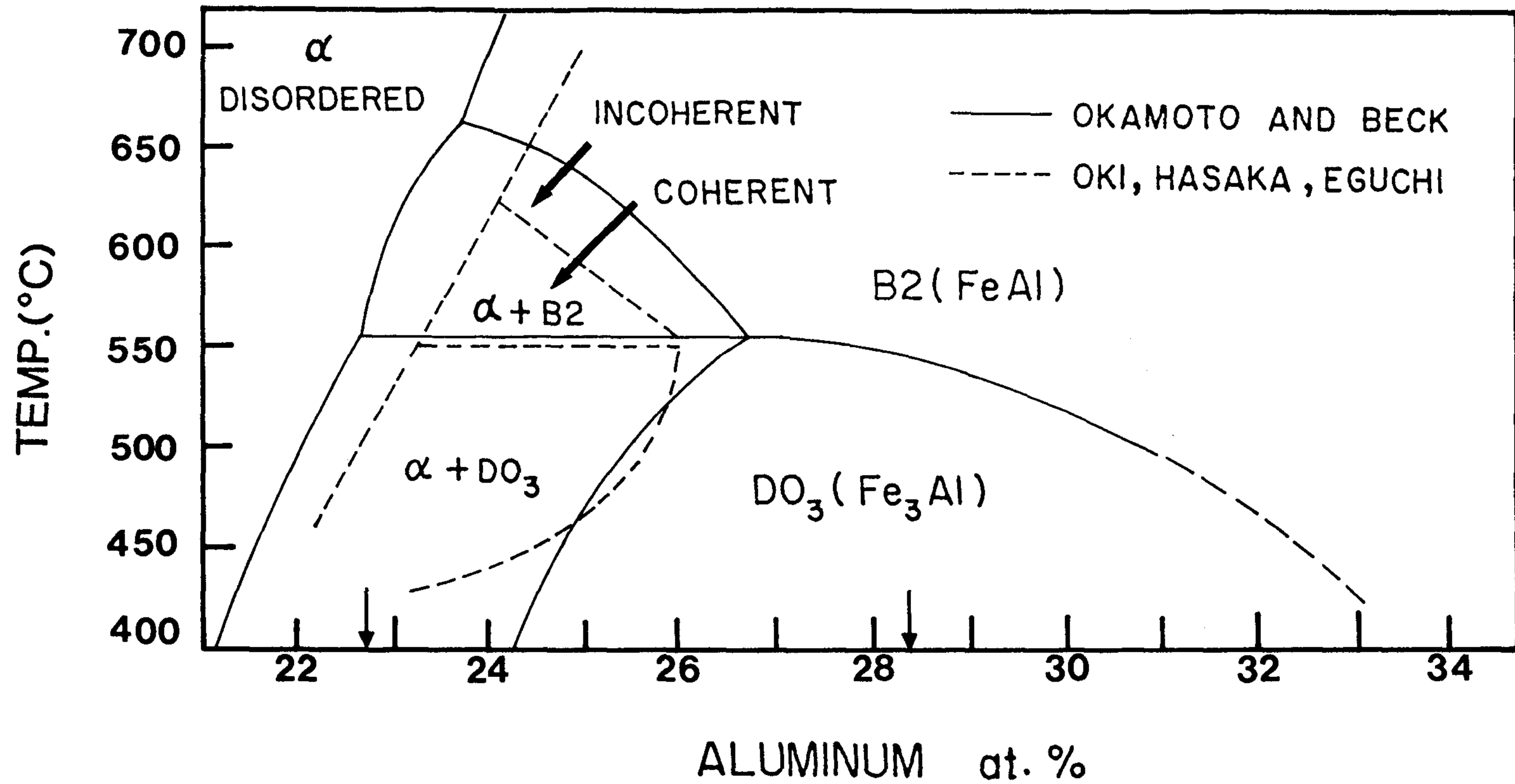


Fig.2.3 Equilibrium (solid line) and metastable (broken line)
Fe-Al phase diagram near Fe₃Al.

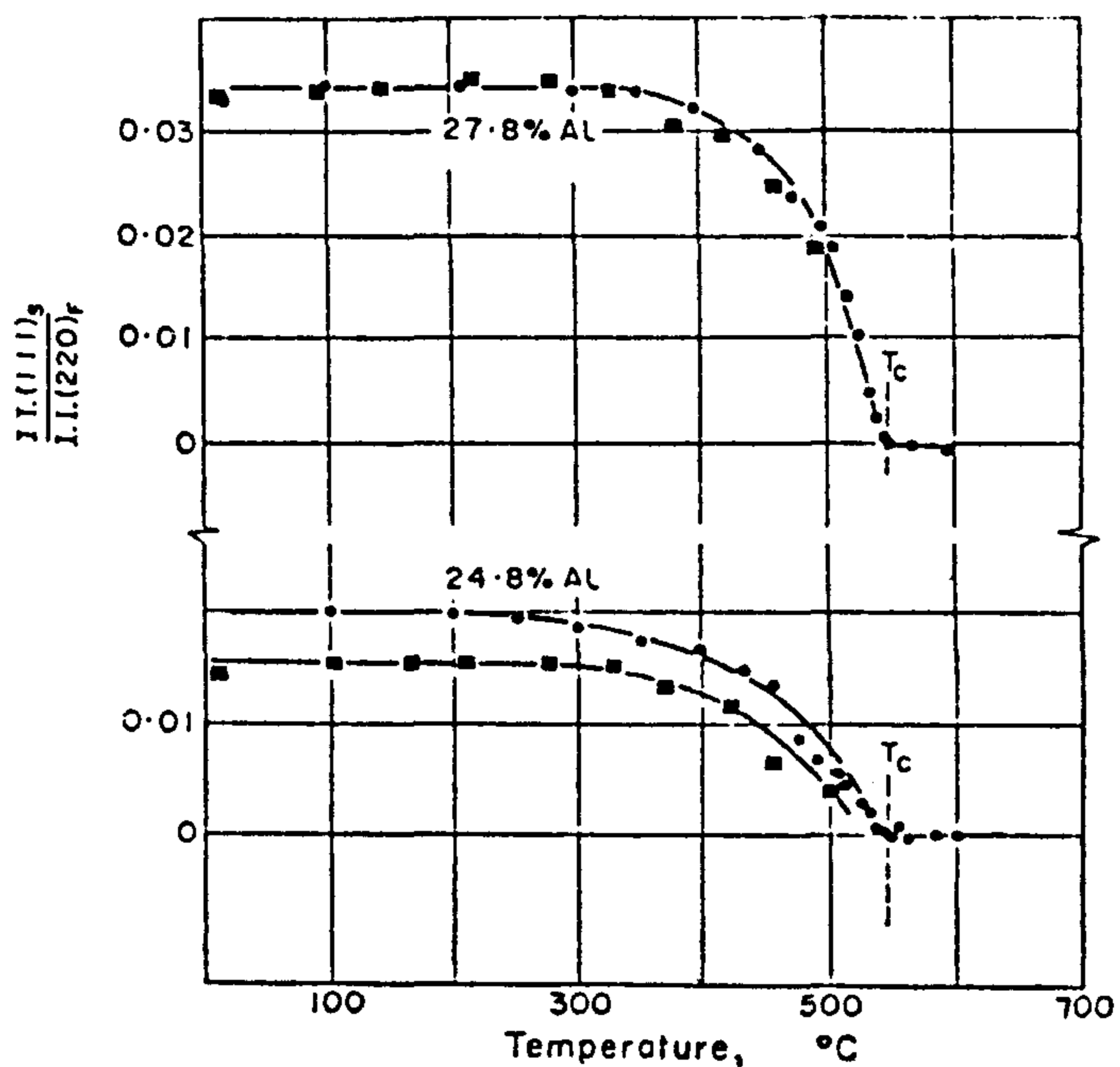


Fig.2.4 High temperature X-ray diffraction data for various Fe-Al alloys. equilibrium values after transcritical cool. (Lawley and Chan)

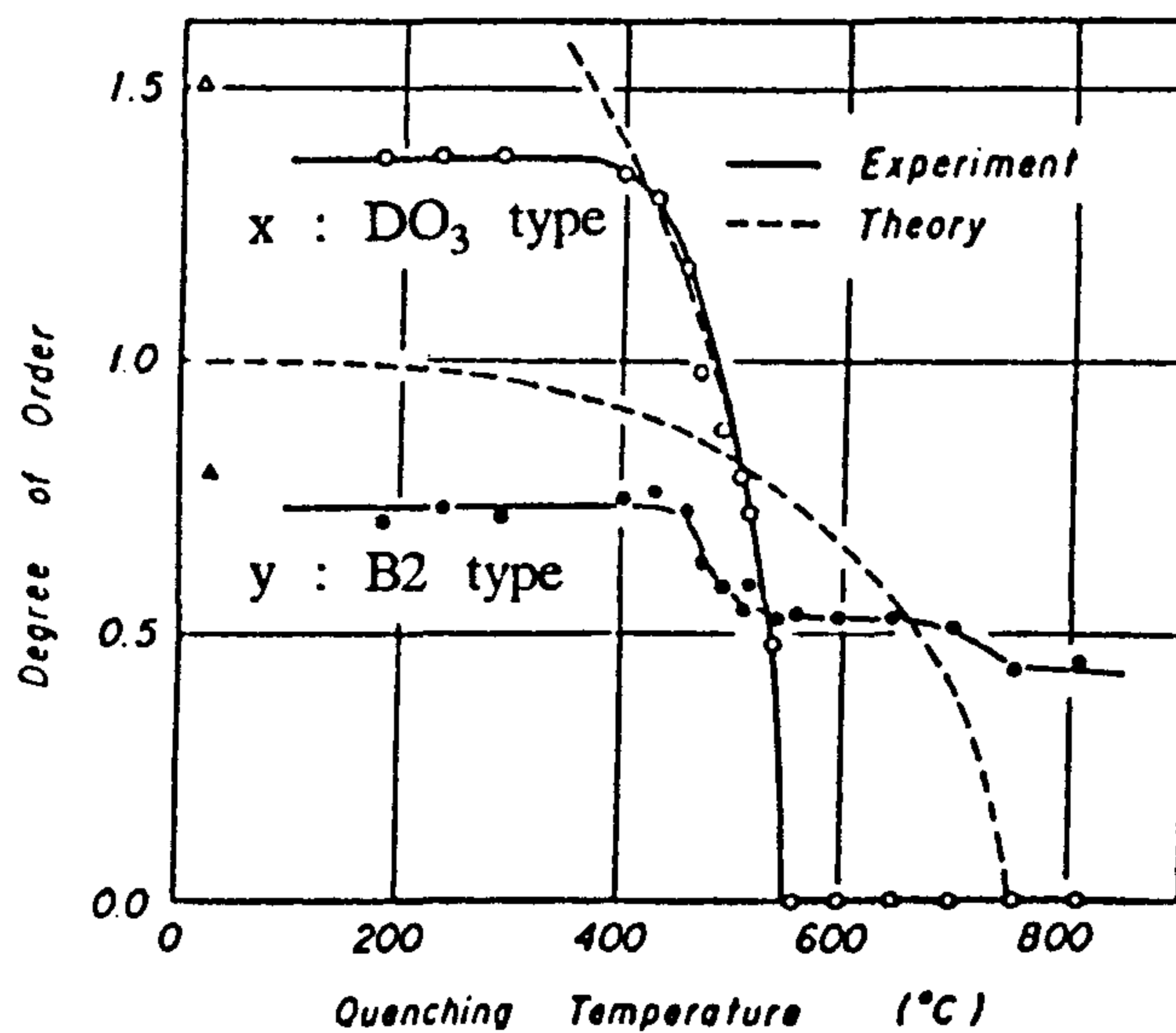


Fig.2.5 Temperature dependence of the degree of DO₃ and B2 type order in a Fe-24.9% Al alloy. (K.Oki et al.)

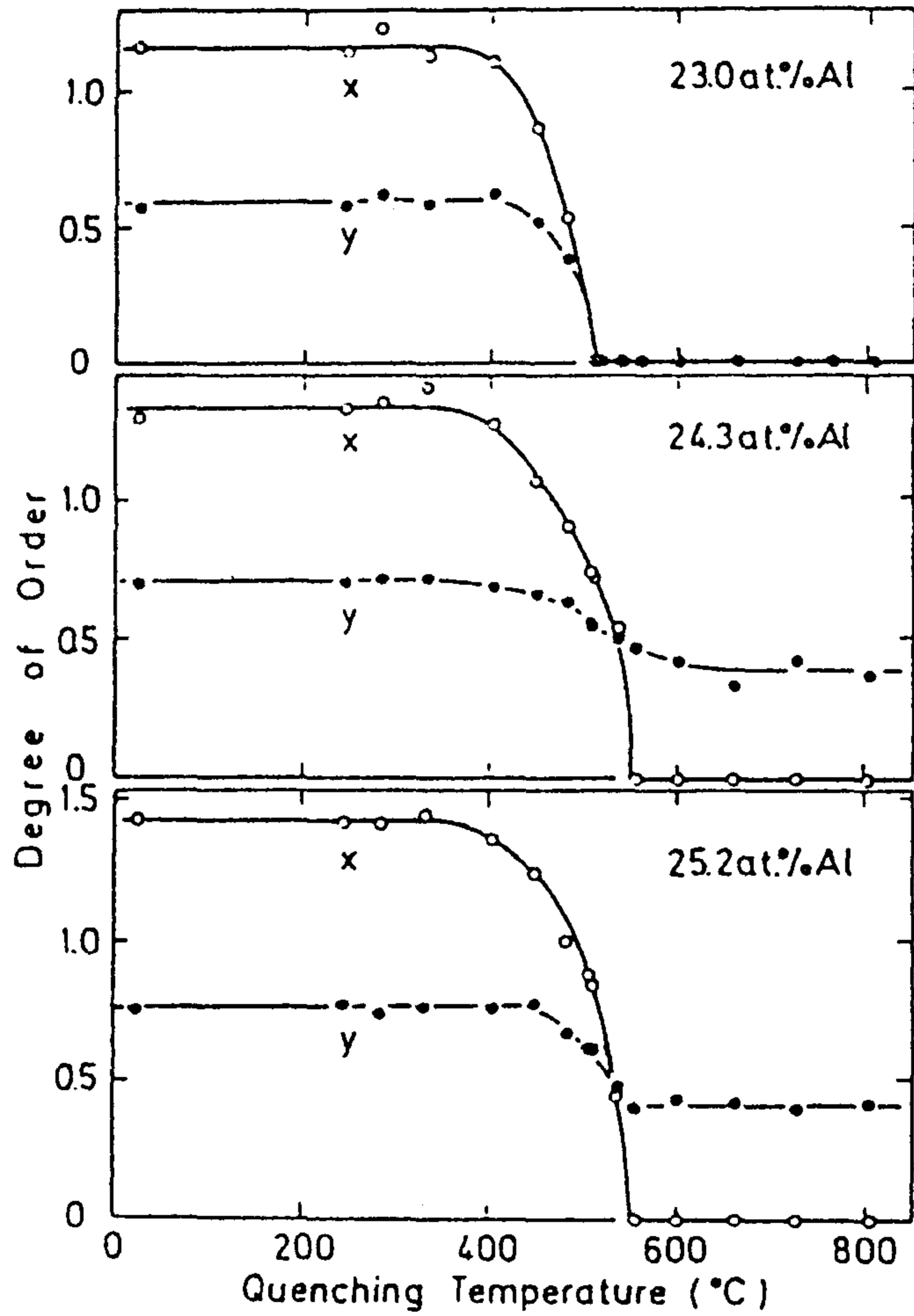


Fig.2.6 variation in degree of DO_3 type (X) and B2 type (Y) order with quenching temperature for various Fe-Al alloys. (K. oki et al.)

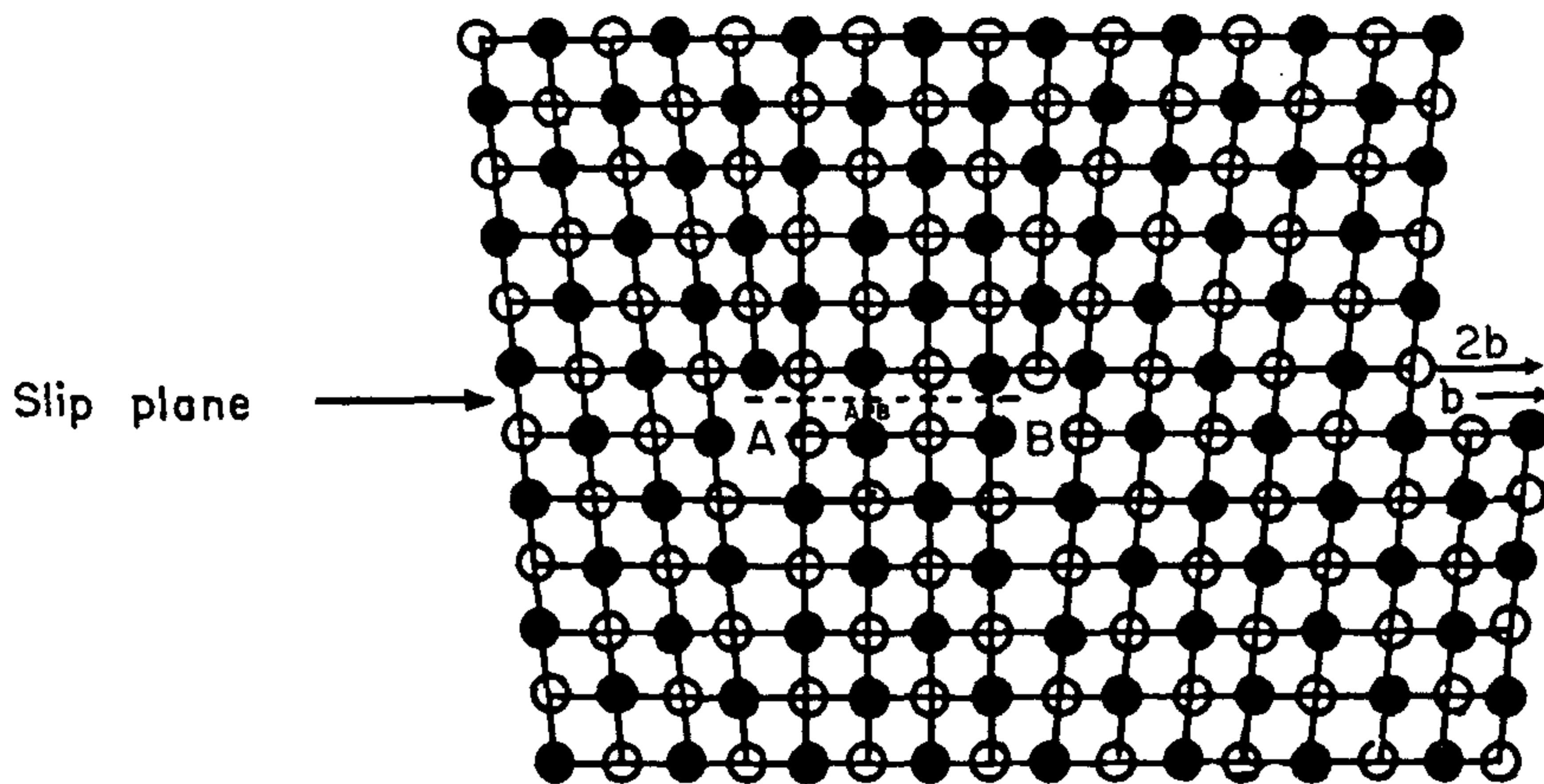


Fig.2.7 Dislocation pair and antiphase boundary in a superlattice.

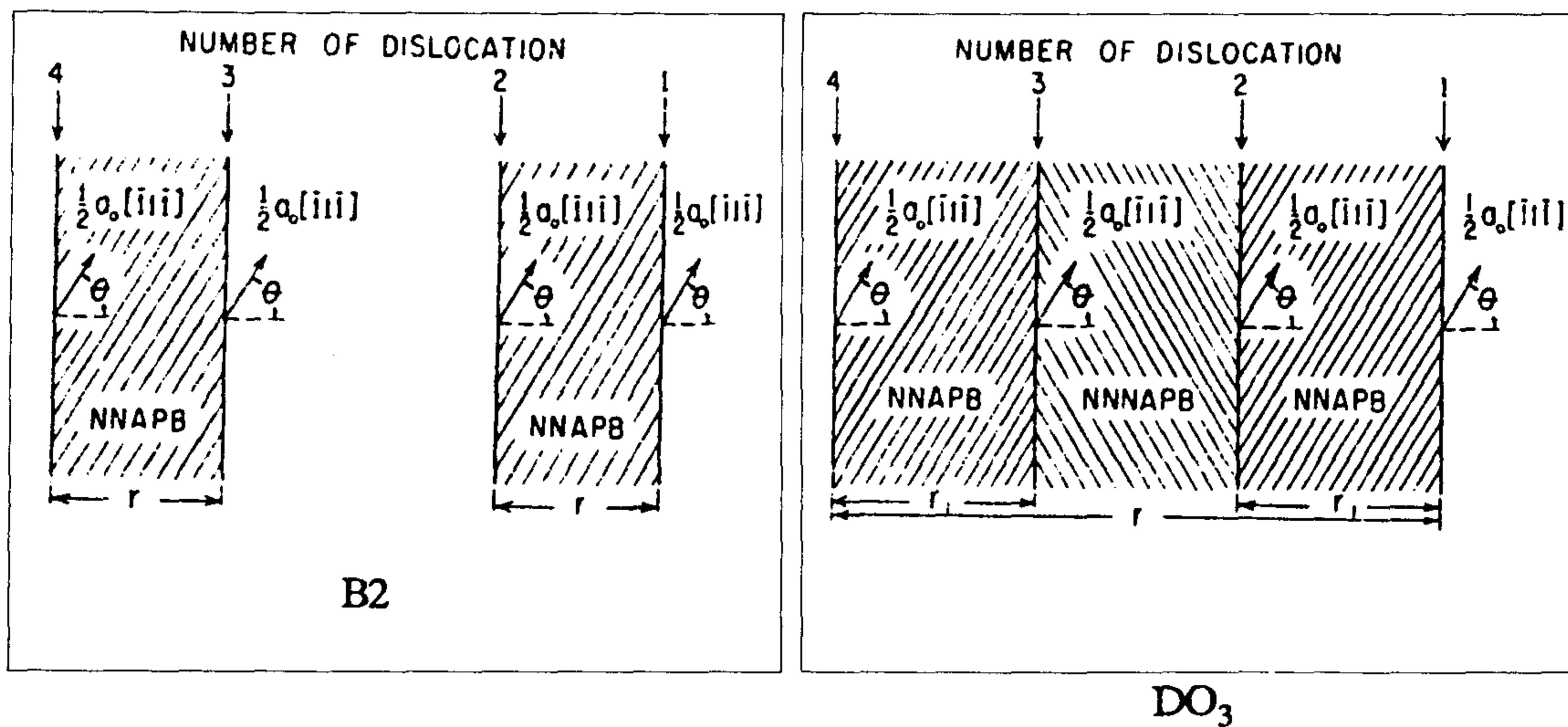


Fig.2.8 Superlattice dislocation in B2 and DO₃ superlattices.
(M. J. Marcinkowski and N. Brown)

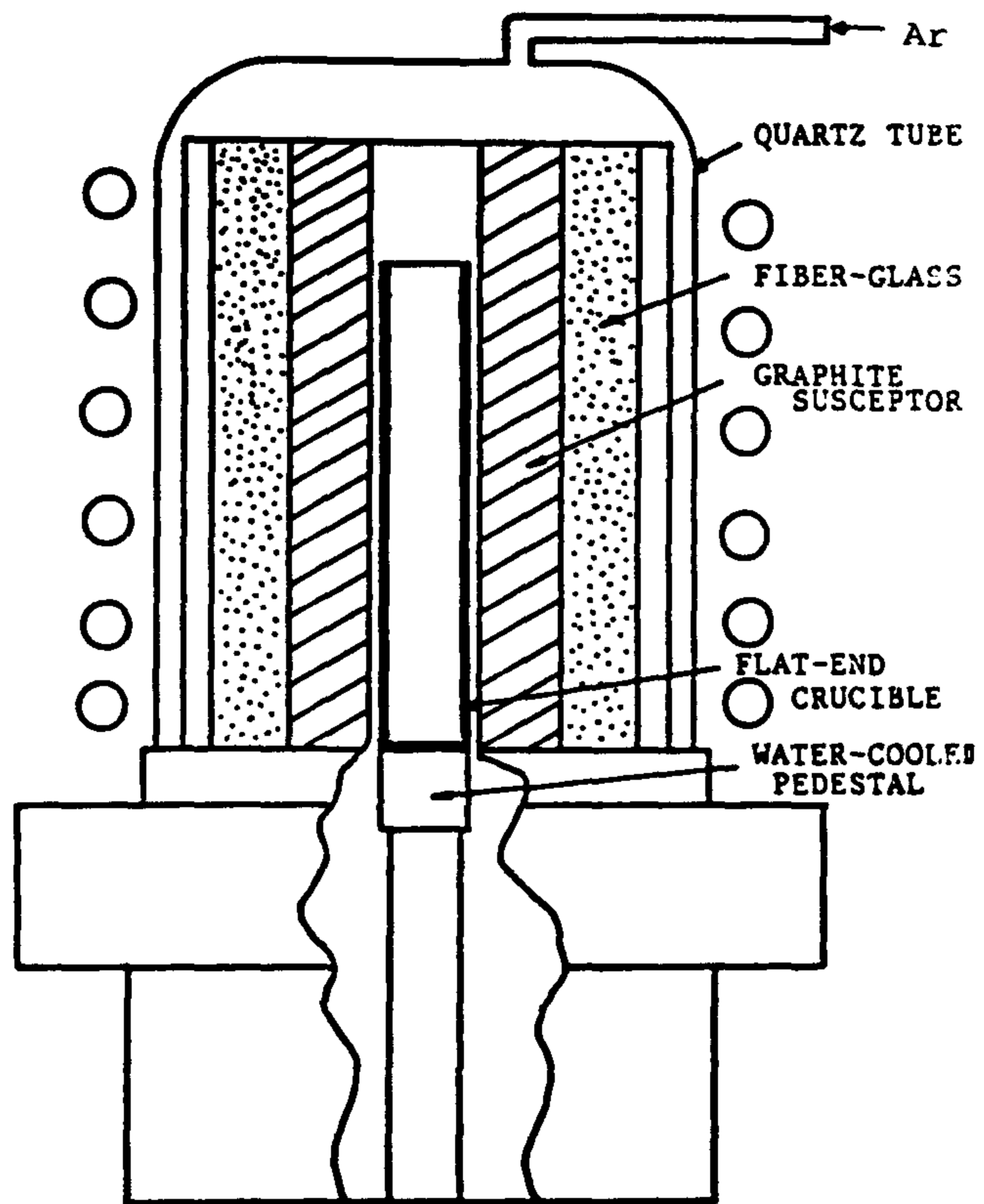


Fig.3.1 Schematic diagram of a directional solidification equipment.

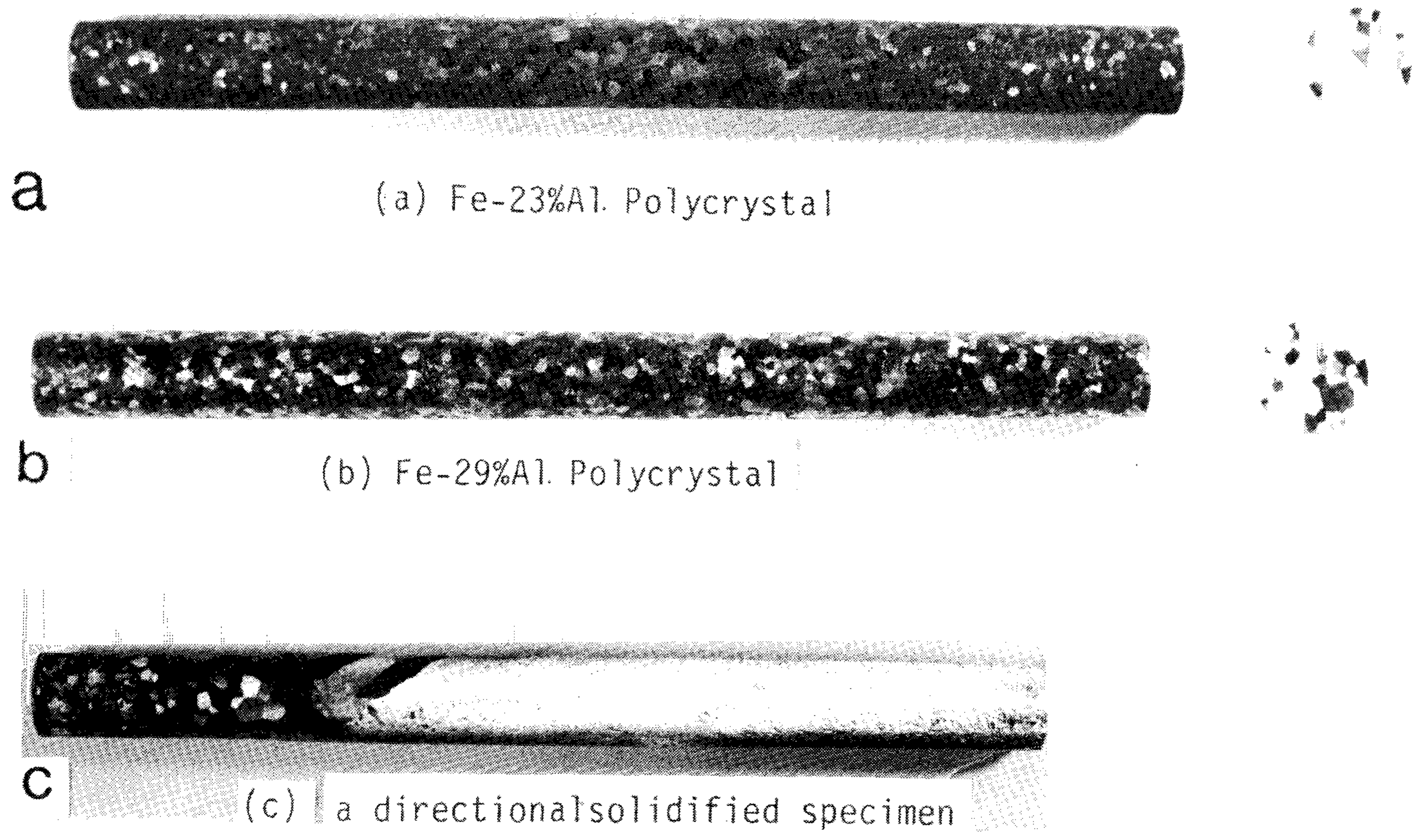
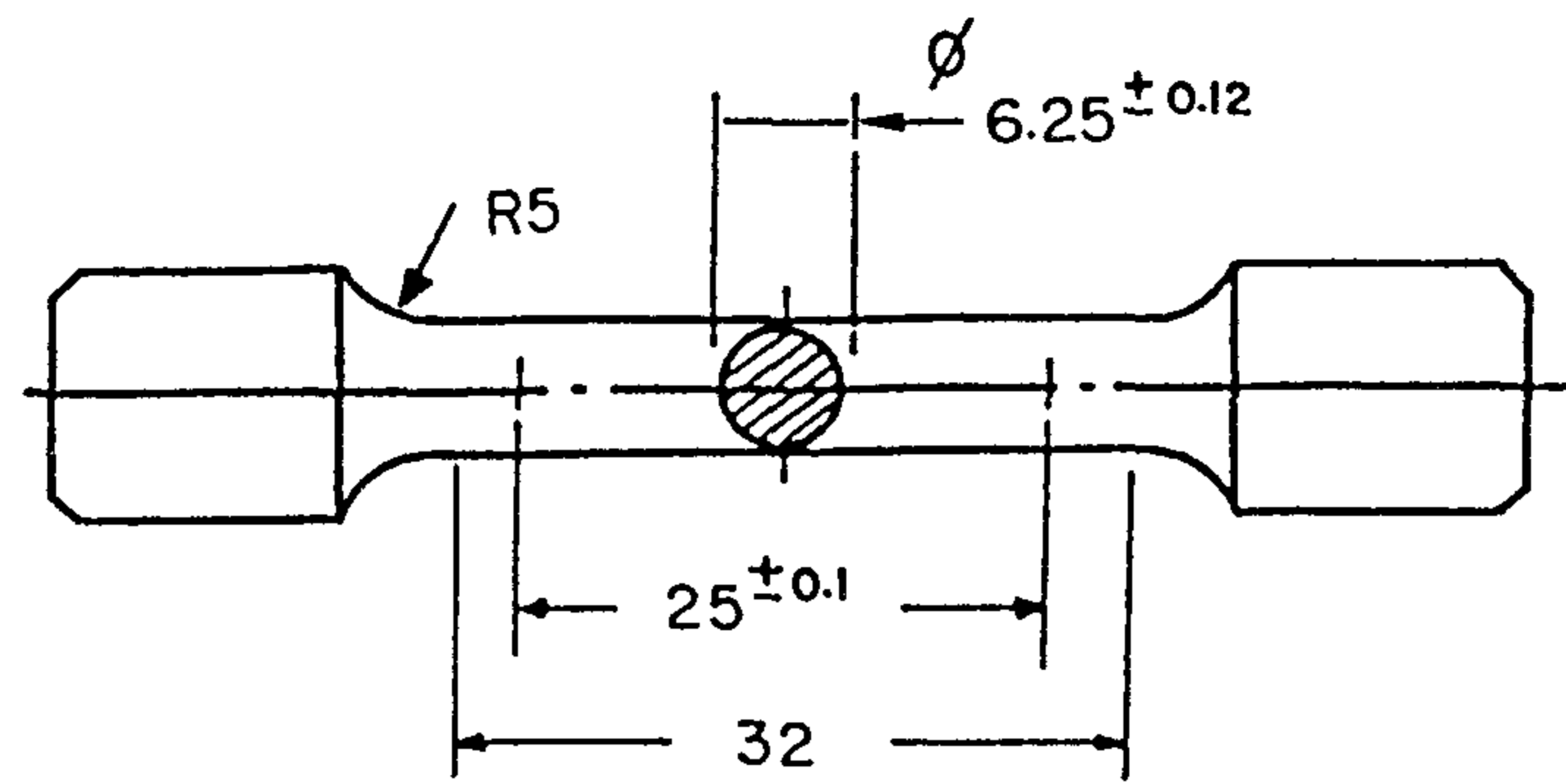
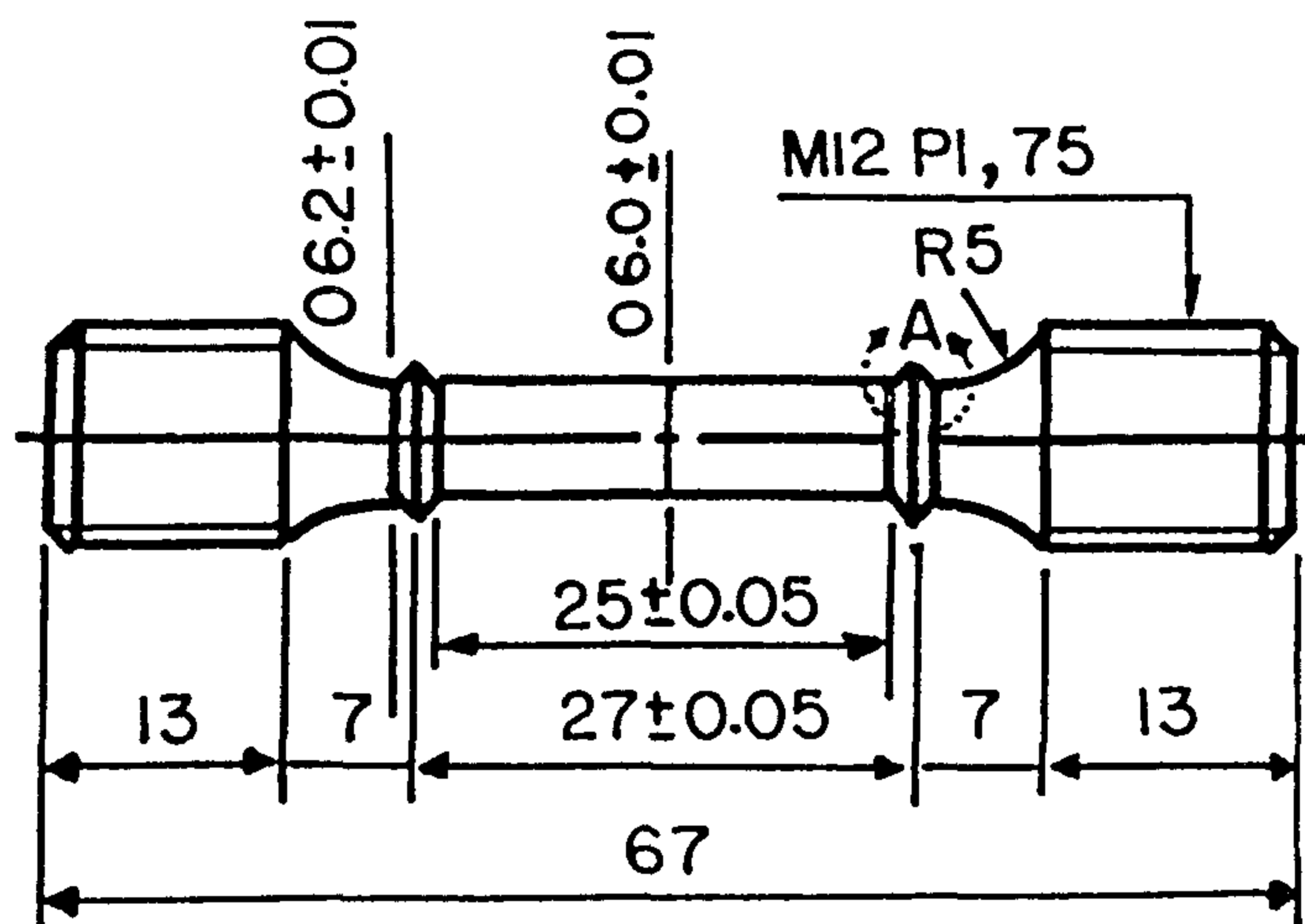


Fig.3.2 Macrostructures of round bar specimens manufactured by VIM (a,b) and directionally solidified specimen(c)



(a)



(b)

Fig.3.3 Geometry of room temperature tensile specimen(a) and high temperature tensile specimen (b).

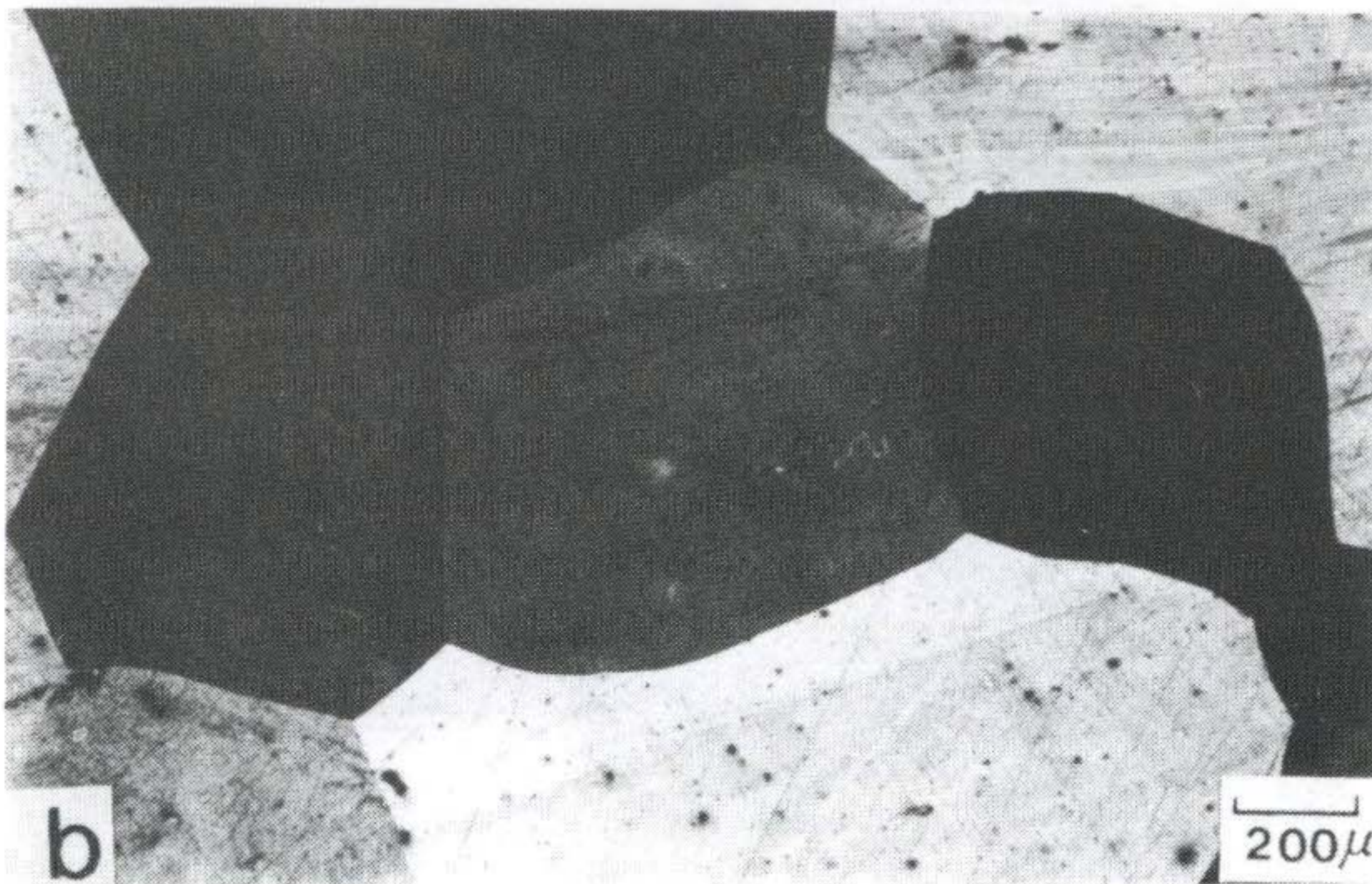
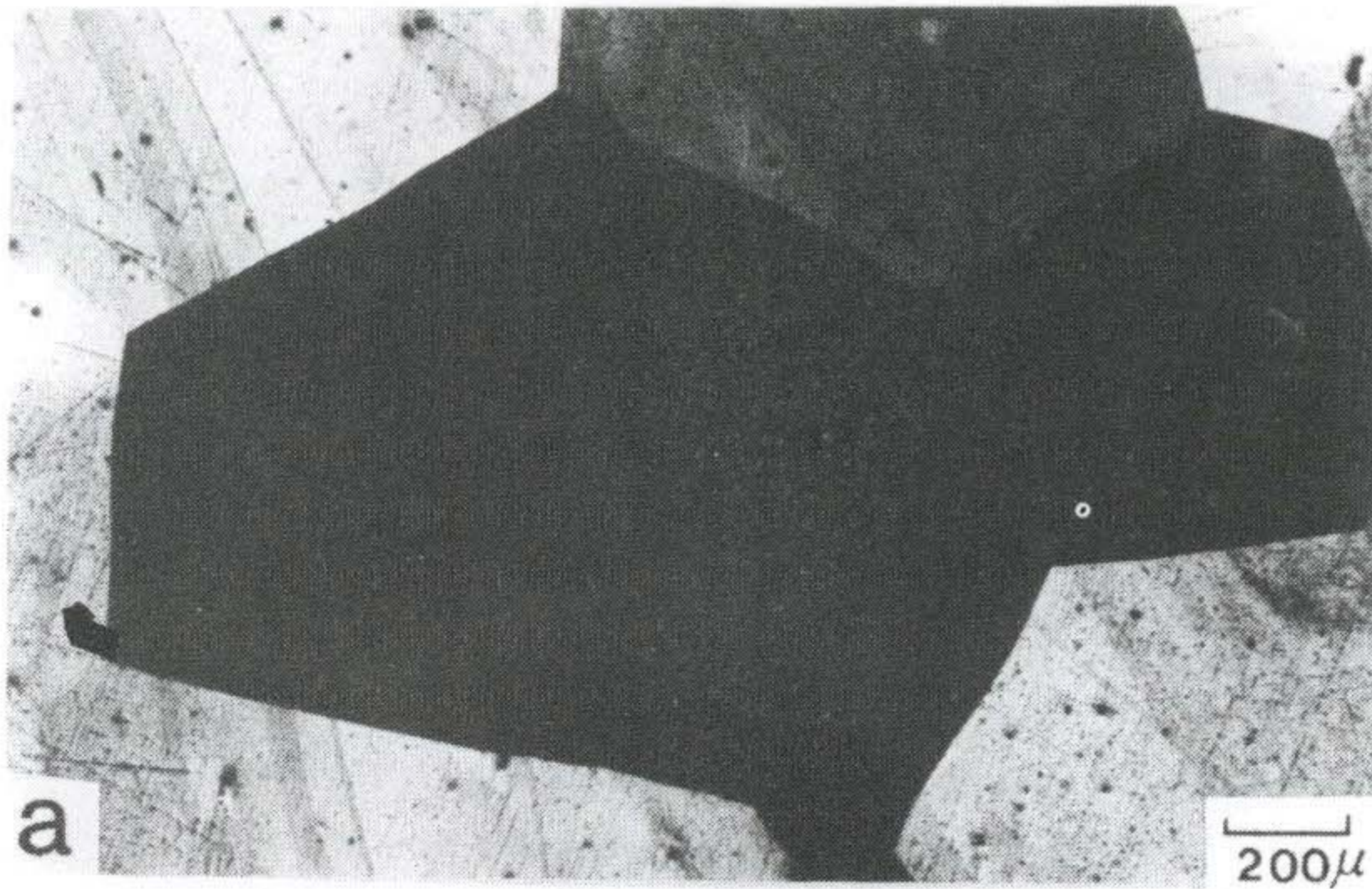


Fig.4.1 Optical micrographs of Fe-Al binary alloy at as-casting
(a) Fe-23 %Al
(b) Fe-29 %Al

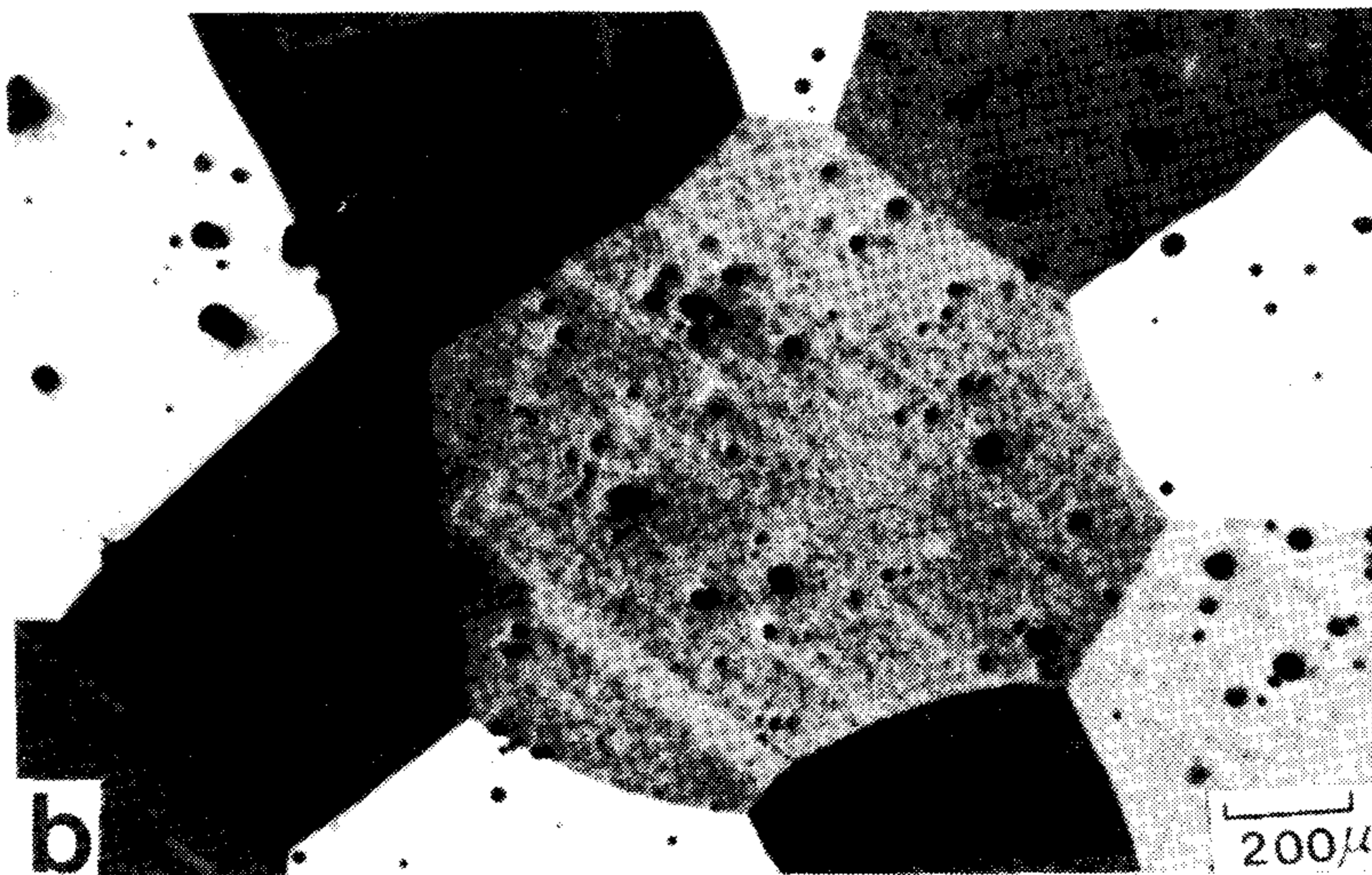
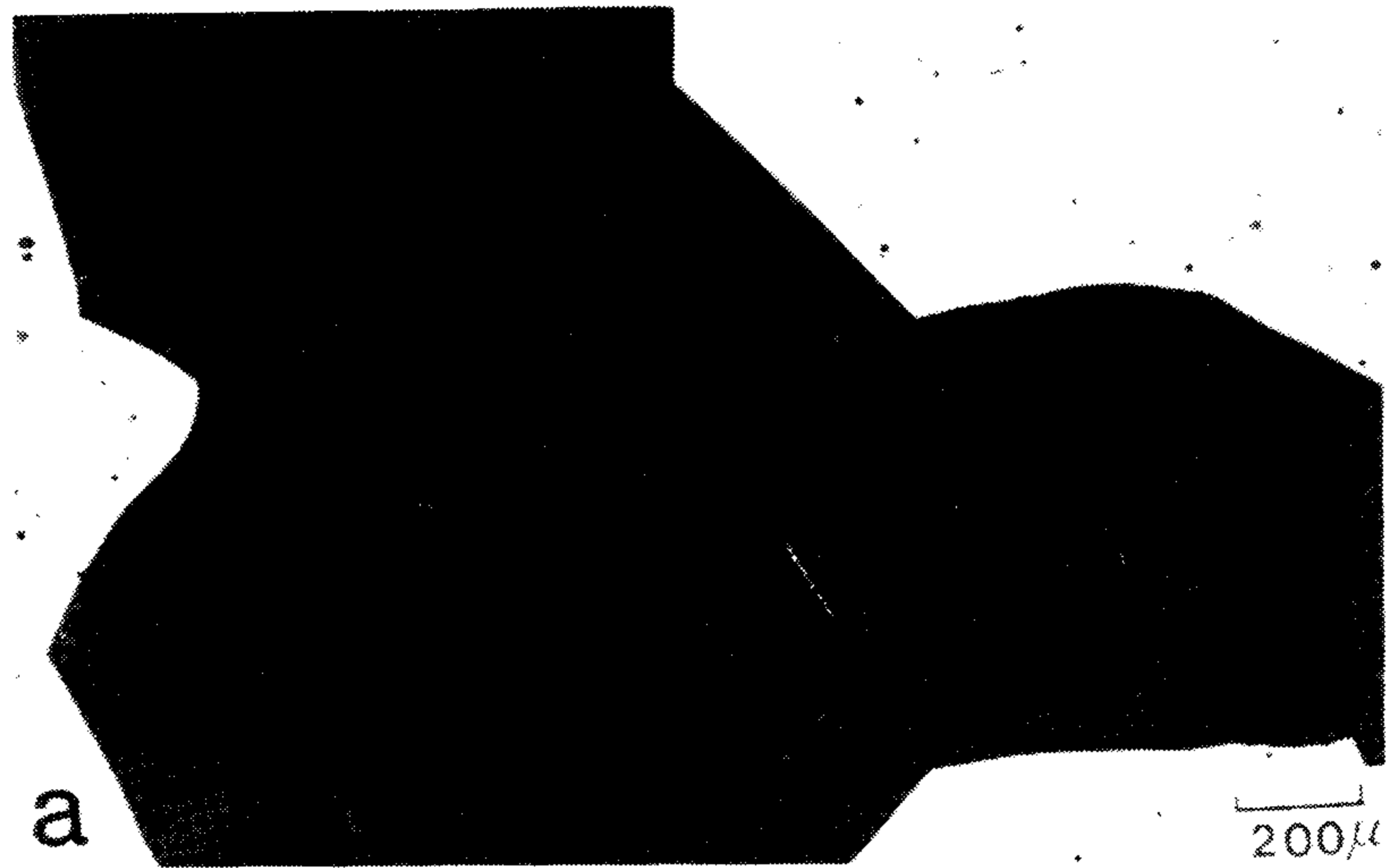


Fig.4.2 Optical micrographs of heat treated specimens
(a) Fe-23%Al
(b) Fe-29%Al

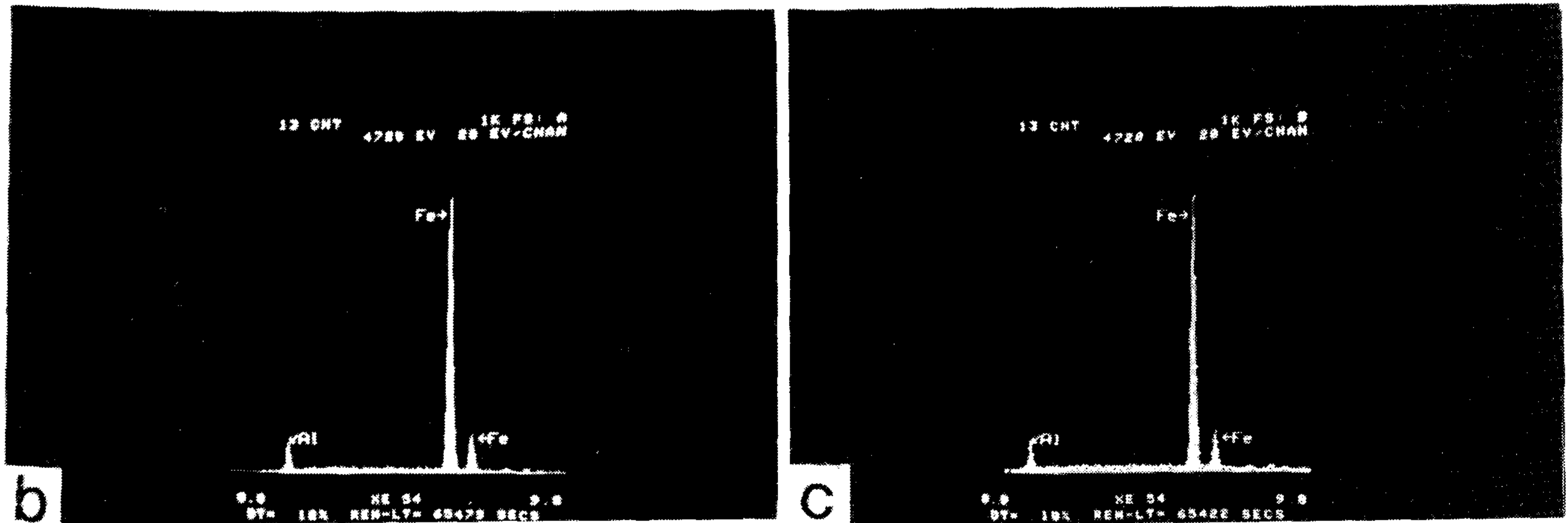
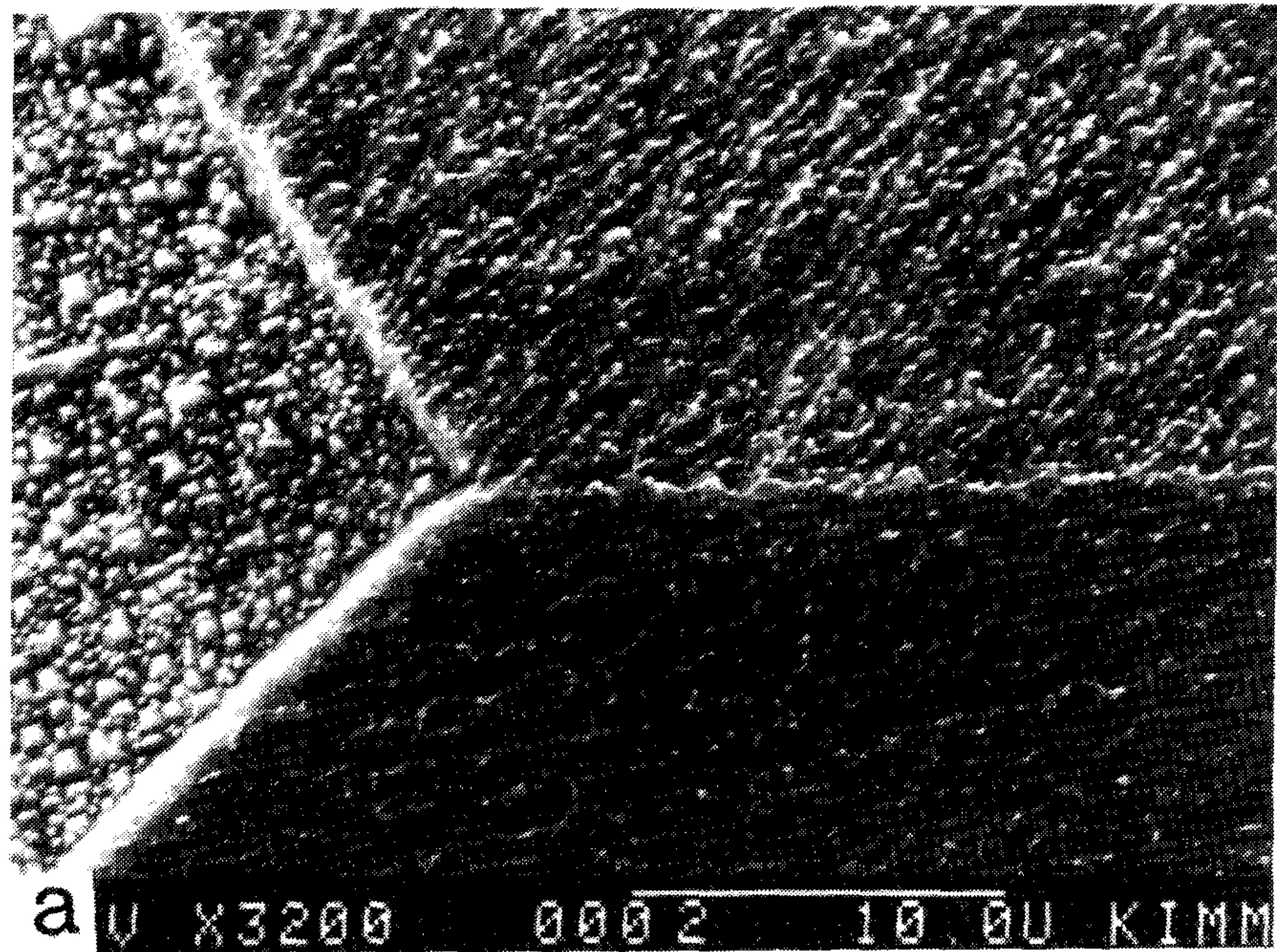


Fig.4.3 The results of EDS Analysis with Fe-23%Al alloys.
 (a) SEM micrographs (b) EDS Analysis of matrix
 (c) EDS Analysis of grain boundary

여 백

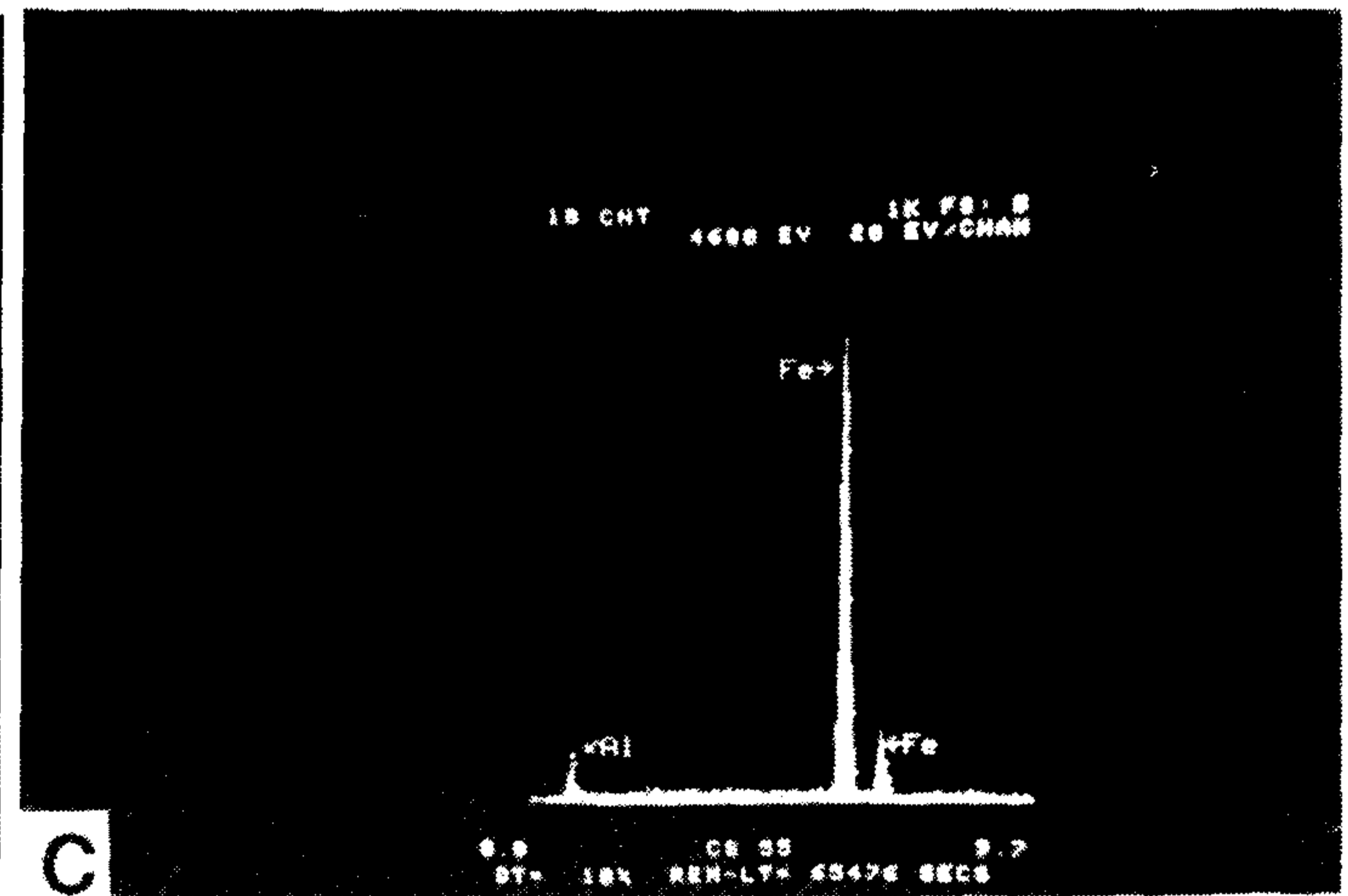
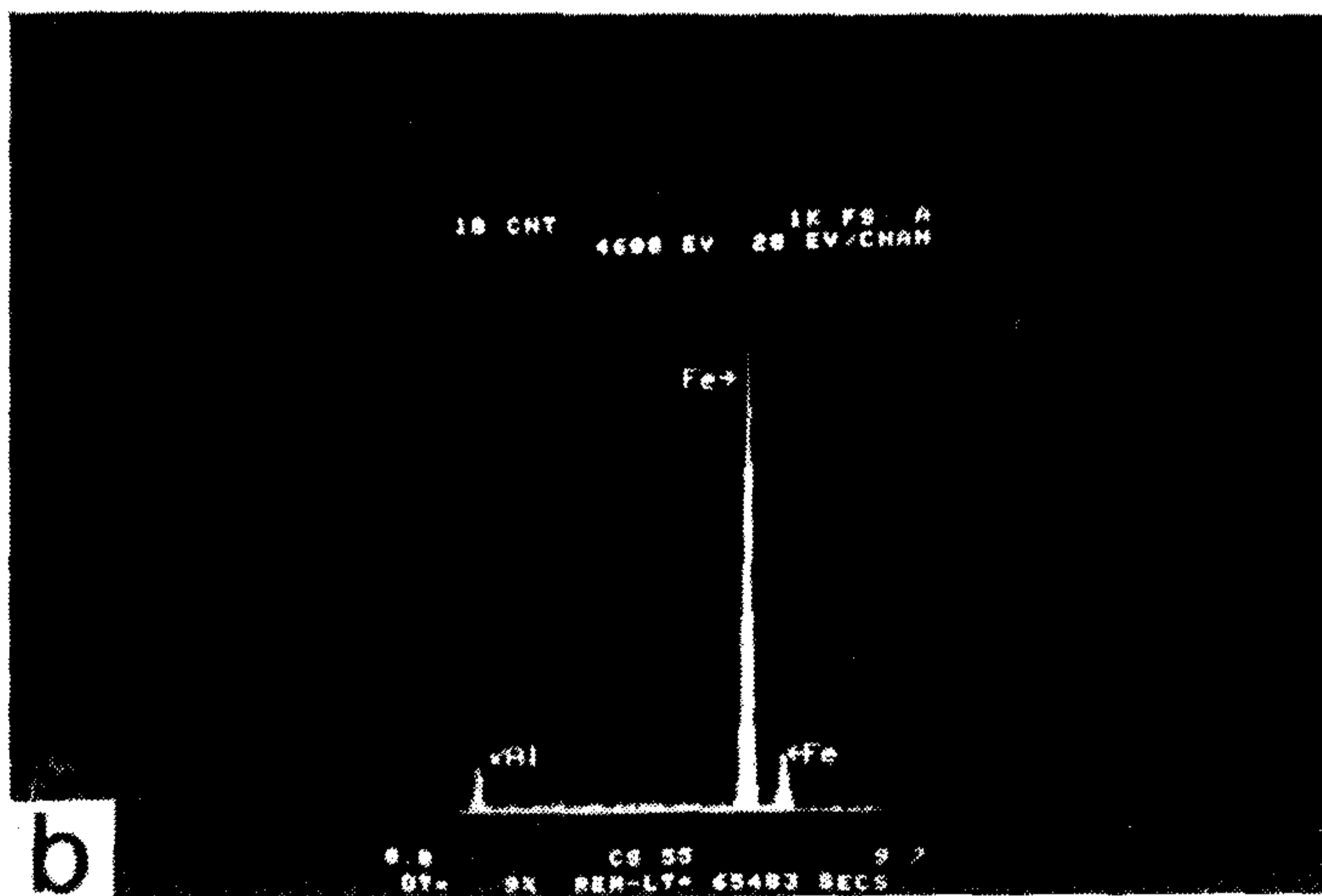
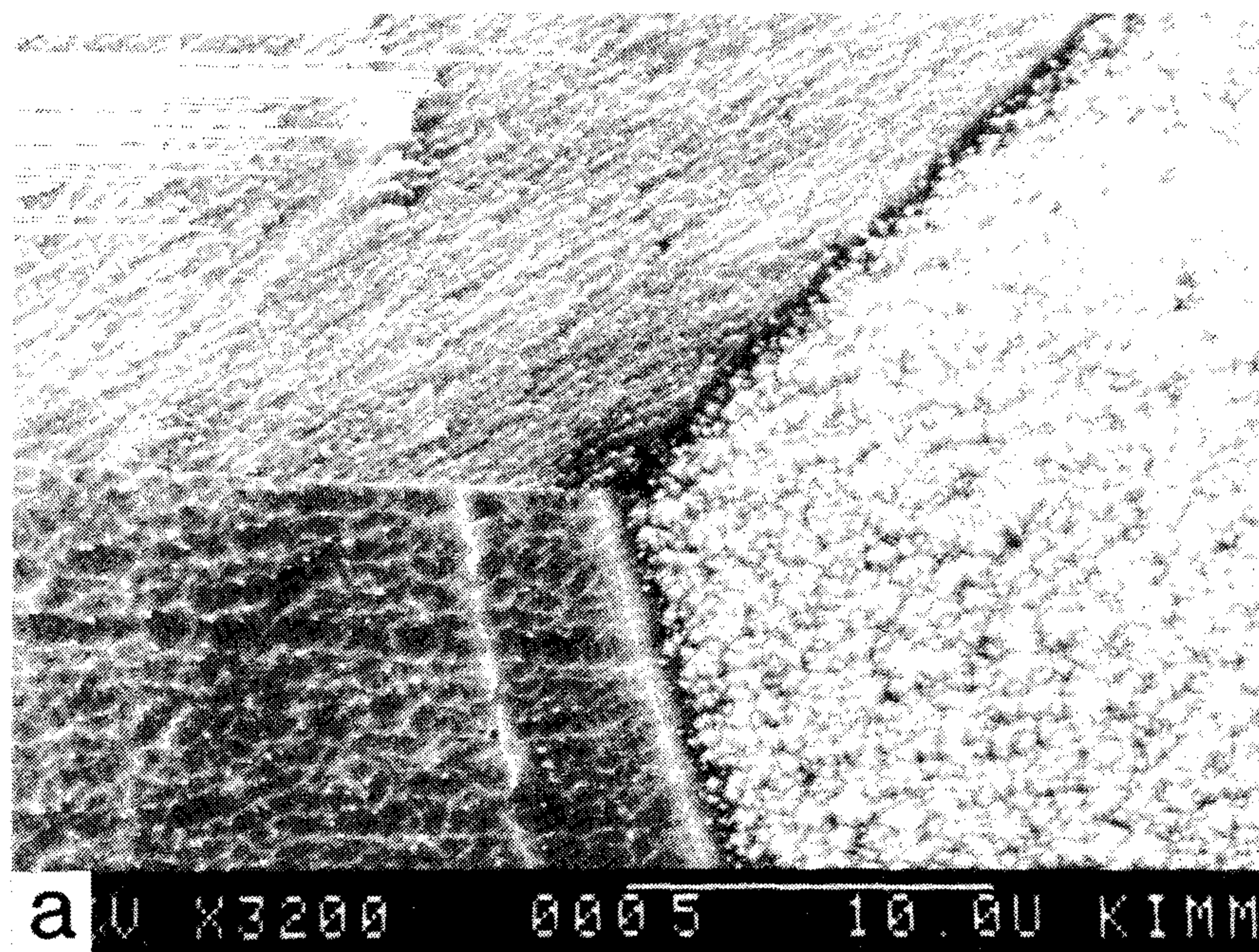


Fig.4.4 The Results of EDS Analysis with Fe-29 %Al alloys.

(a) SEM micrographs (b) EDS Analysis of matrix

(c) EDS Analysis of grain boundary

여 백

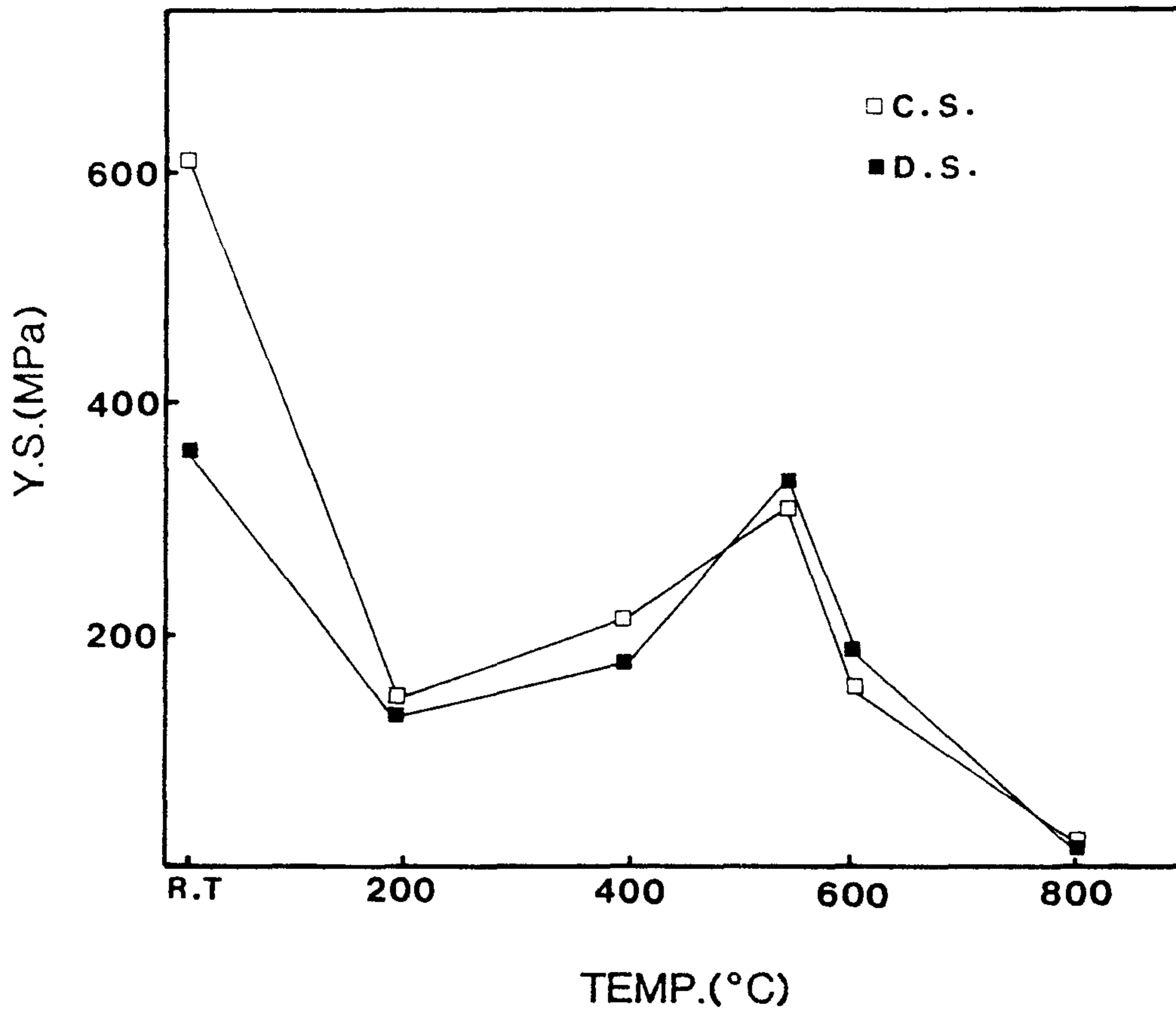


Fig.4.5 Variation of the yield strength with temperature
(Fe-23at%Al)

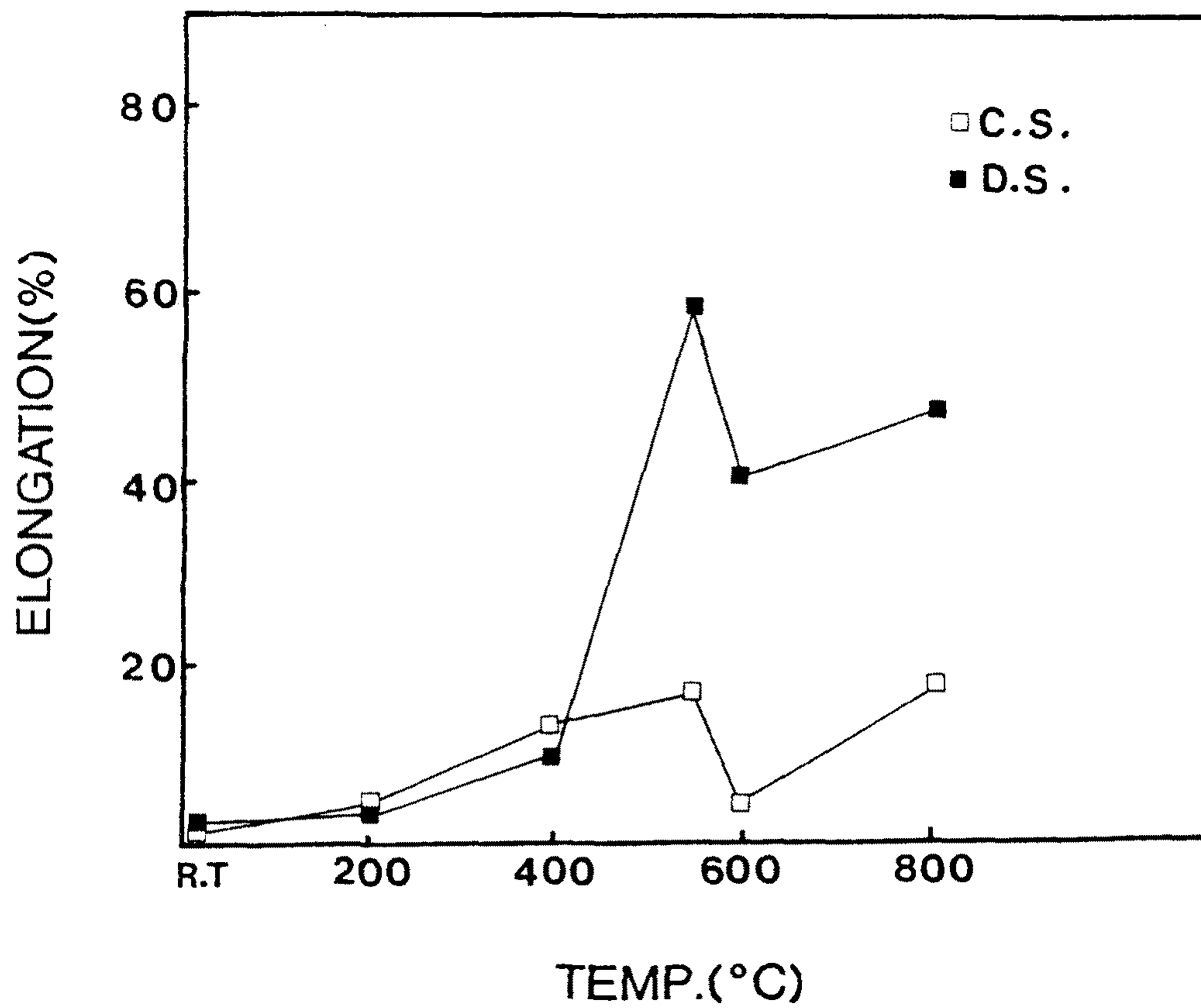


Fig.4.6 Variation of elongation with temperature
(Fe-23at % Al)

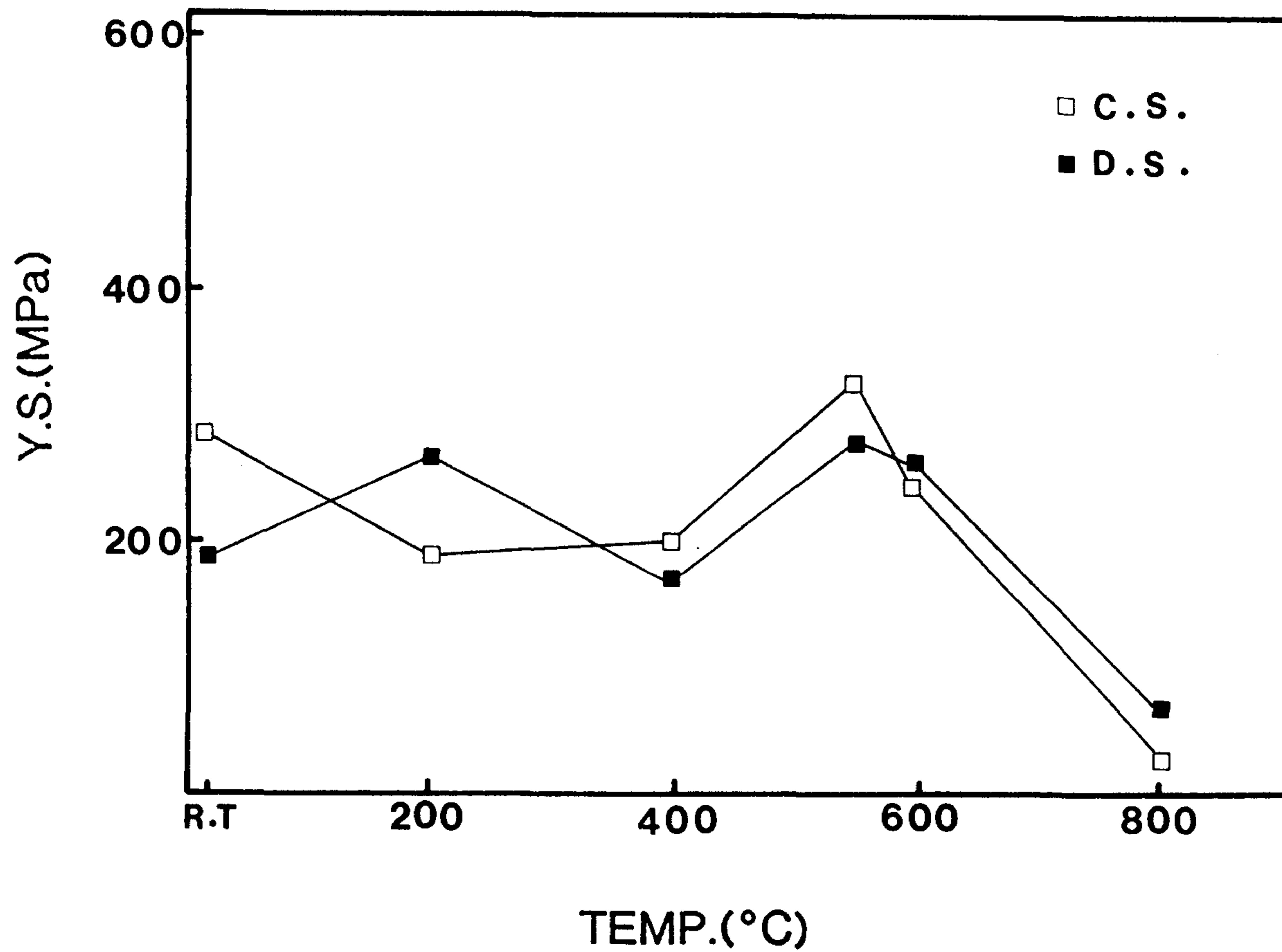


Fig.4.7 Variation of the yield strength with temperature.
(Fe-29%Al)

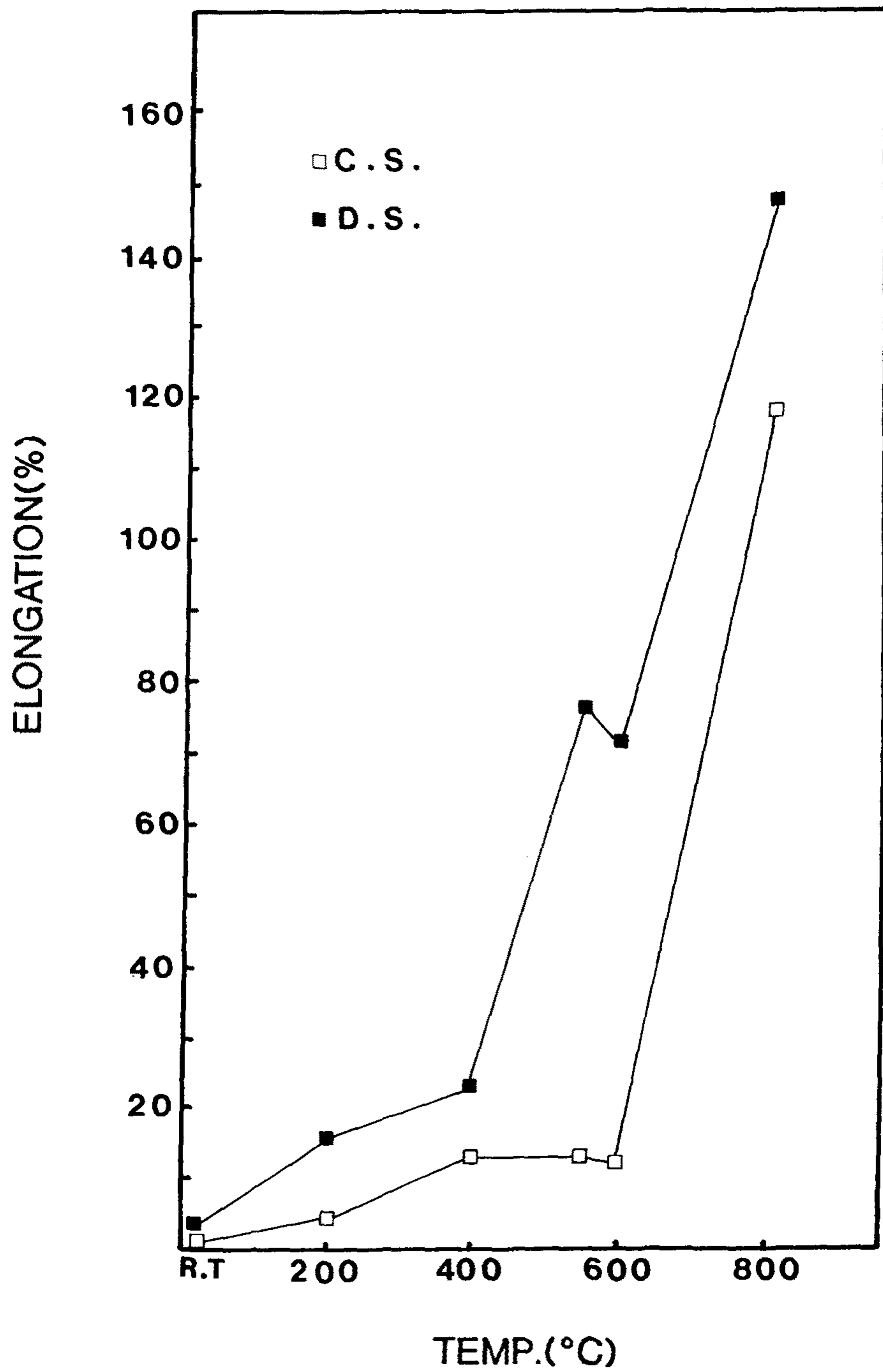


Fig.4.8 Variation of elongation with temperature.
(Fe-29% Al)

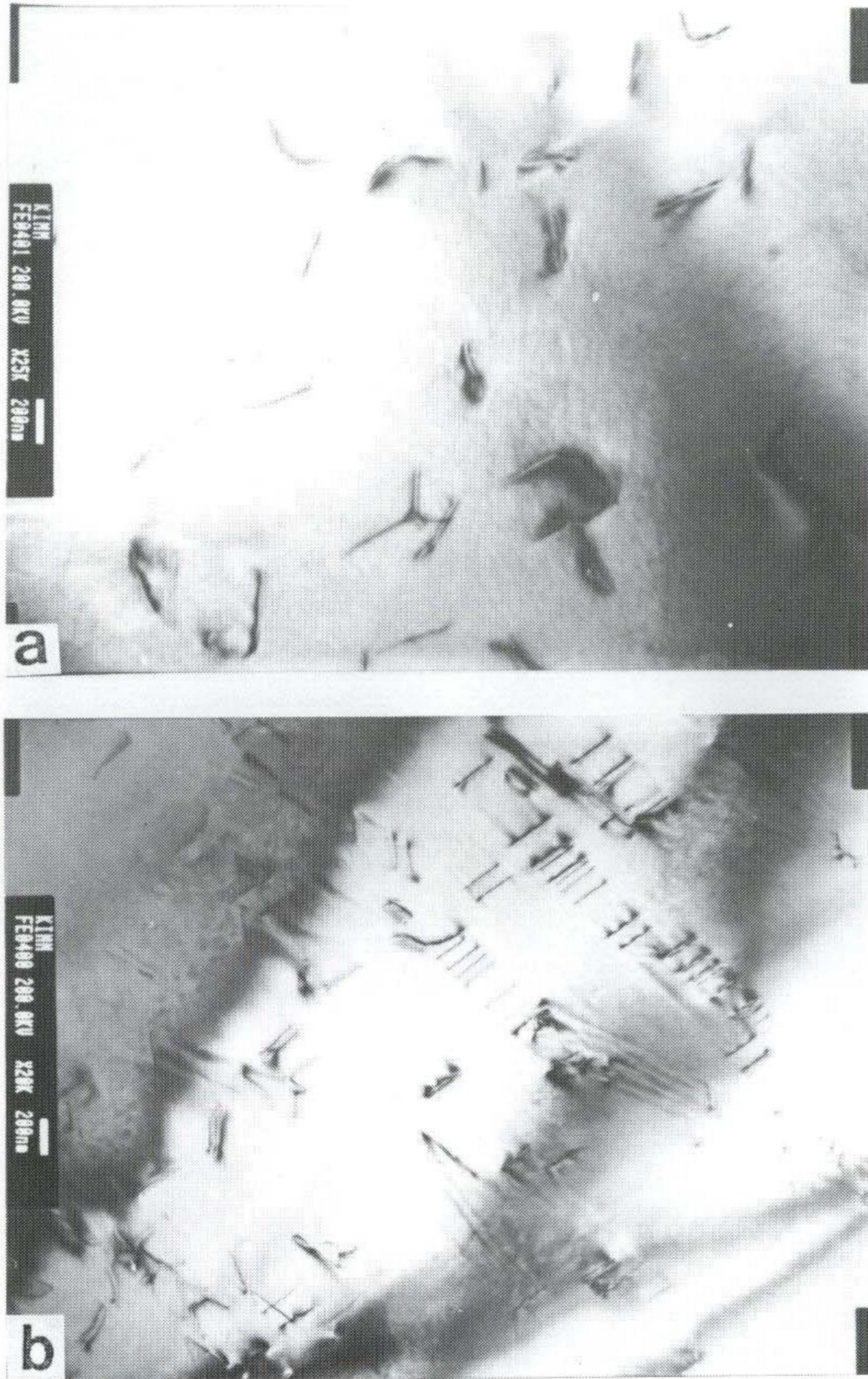


Fig.4.9 TEM microstructure of dislocation in Fe-23 %Al alloy. (D. S)
(a) ordering treated specimens
(b) tensile tested specimens

여 백

EQUIAXED STRUCTURE

COLUMNAR STRUCTURE

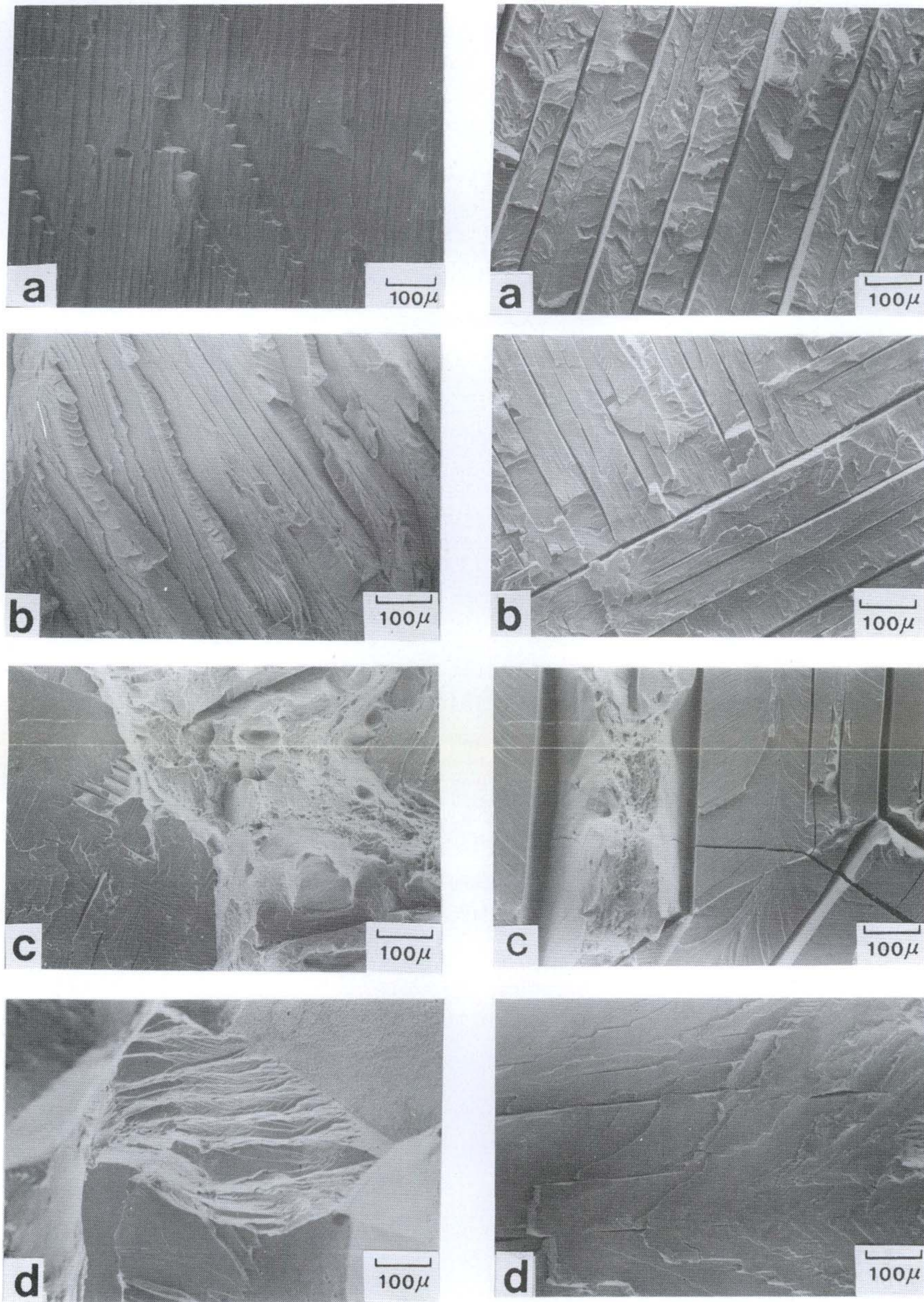


Fig.4.10 SEM fractographs of Fe-23%Al alloys tensile tested at various temperature.

- | | |
|------------|------------|
| (a) R.T | (b) 200 °C |
| (c) 400 °C | (d) 550 °C |

여 백

EQUIAXED STRUCTURE

COLUMNAR STRUCTURE

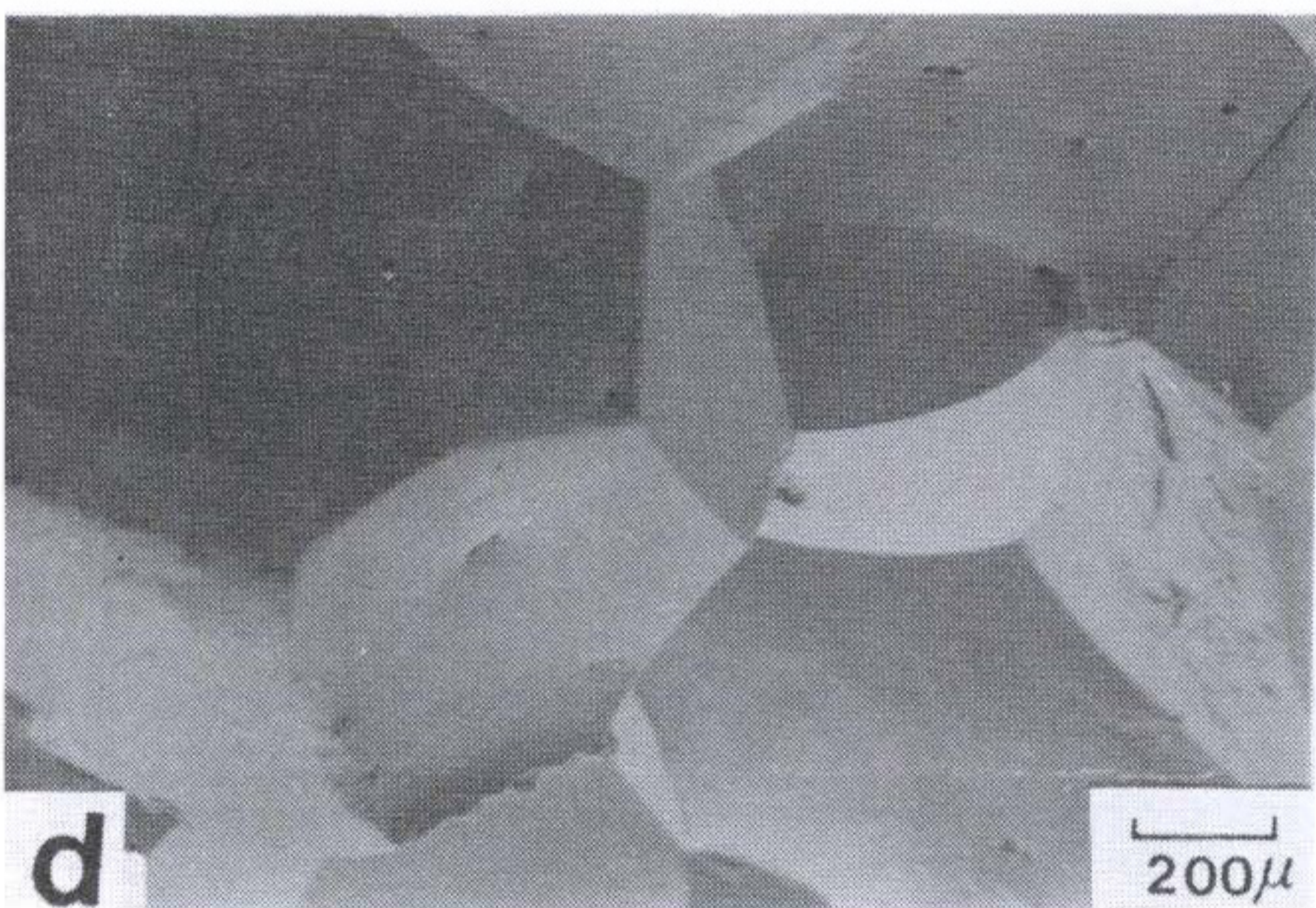
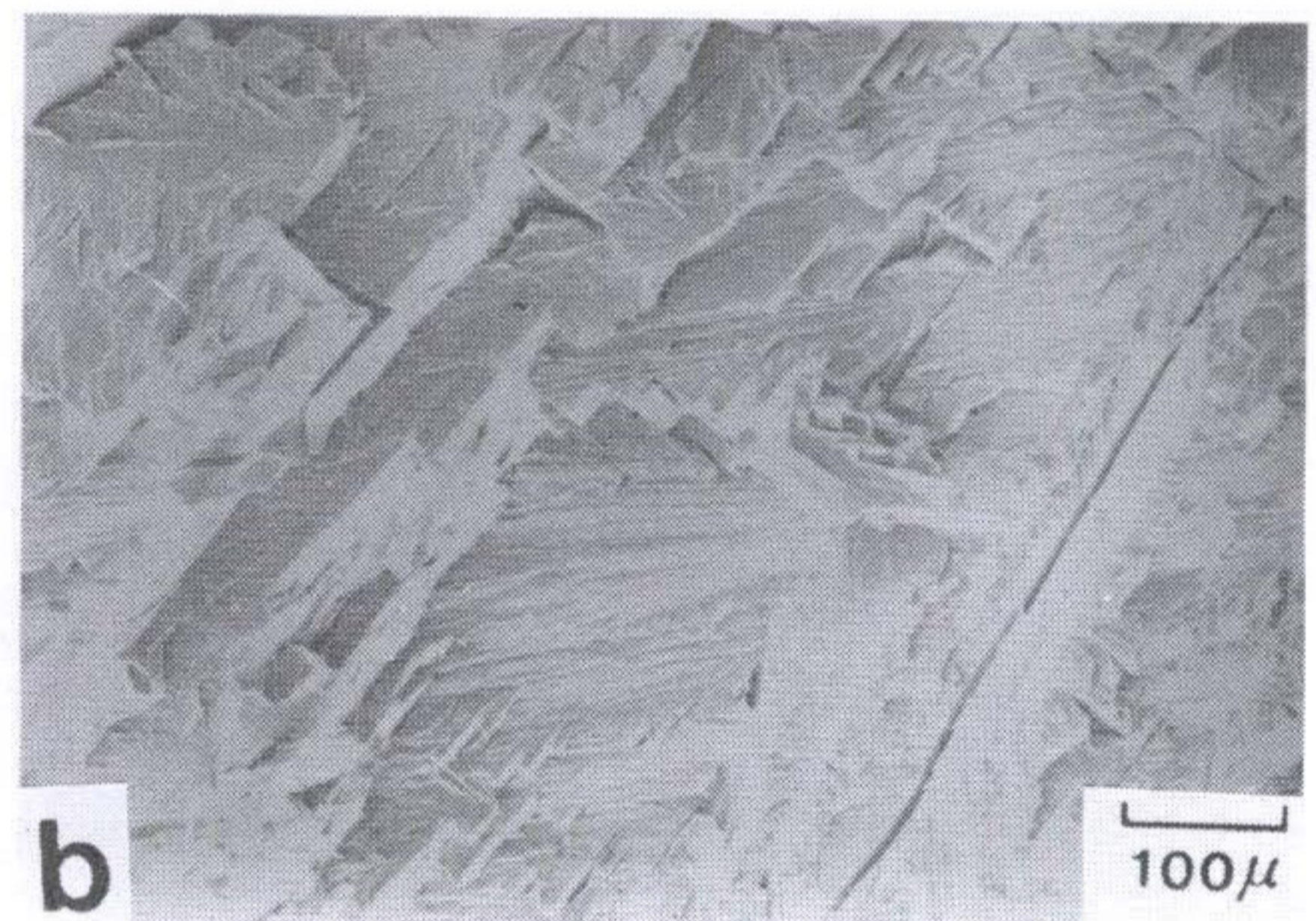
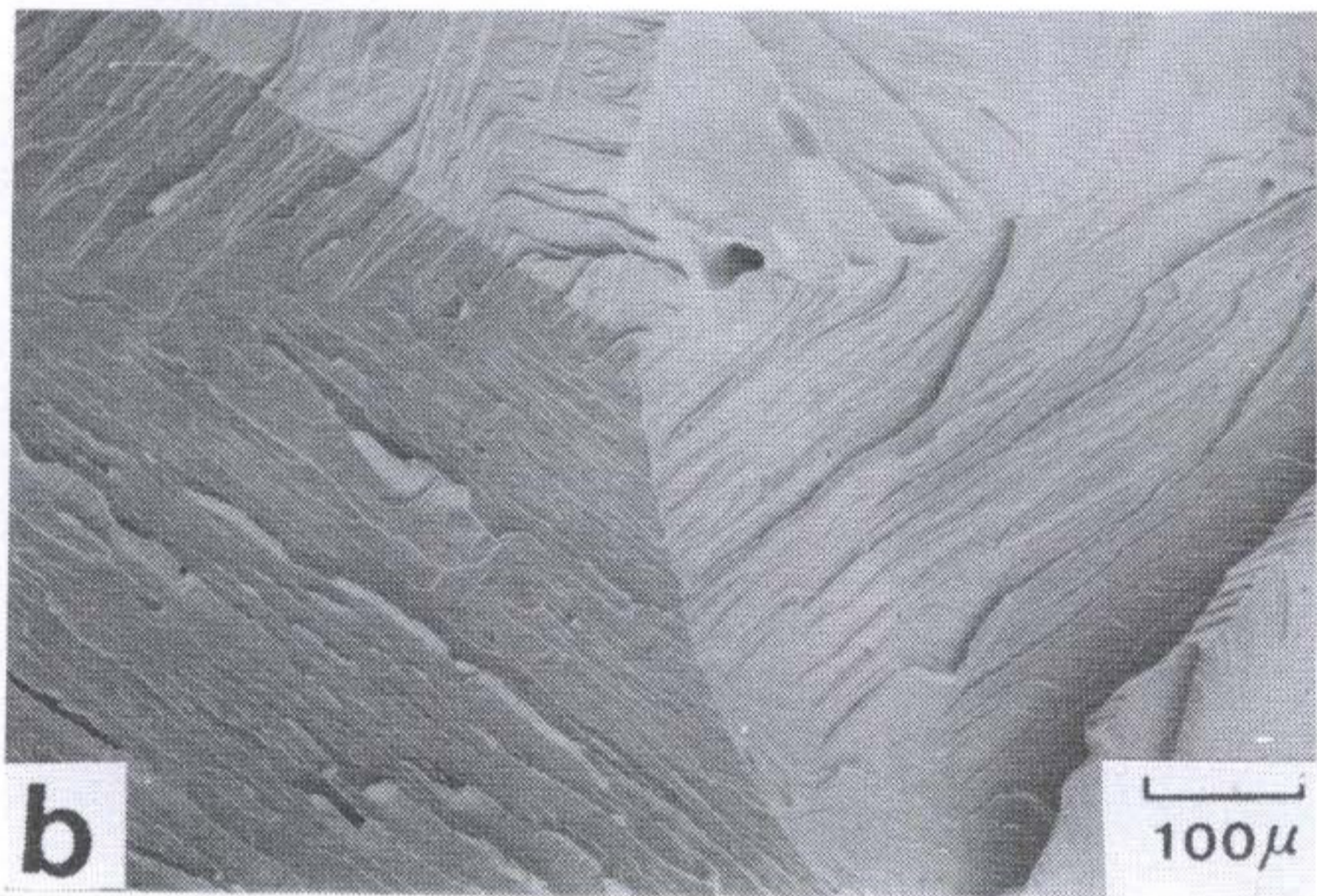


Fig.4.11 SEM fractographs of Fe-29%Al alloys tensile tested at various temperature.

(a) R.T

(b) 200

(c) 400

(d) 550

여 백

제 5 장 결 론

제 1 절 Ni-aluminide계 금속간 화합물

- (NiAl+Ni₃Al)2상 복합화에 의하여 상온 및 고온의 압축파괴 강도, 변형률 증가
⇒ (NiAl+Ni₃Al)2상 복합조직 가능성 확인
- (NiAl+Ni₃Al)2상 합금에서 입계 강화원소 첨가로 상온 압축특성 향상 및 고온 동적재결정 촉진
- (NiAl+Ni₃Al)2상 합금에서 Zr과 Ti첨가 결과 상온 및 고온 압축특성 향상 및 1000℃, 1100℃에서의 열간 성형가능
- Ni-20Al-27.5Fe(at%)는 Ni-25Al-21Fe(at%) (bcc, a=0.285nm)와 Ni-13Al-34Fe(at%) (fcc, a=0.37nm)의 2상 조직으로 구성되어 있고, 상온 인장시험 결과 12%의 연신율을 얻었음.
- Ni-20Al-27.5Fe(at%)계에 B, Cr, Ti을 첨가한 결과 1at% Ti 첨가로 연성 감소 없이 인장강도 증가, 600℃이상에서 역시 연성 감소 없이 130MPa의 인장강도 증가 효과

제 2 절 Fe-aluminide계 금속간 화합물

- TEM, X-RD 실험을 통하여 B2와 DO₃ 구조를 확인하였고, 금속간 화합물의 특징인 초격자 전위, APB등을 관찰하였다.
- 주조 상태에서의 결정립 크기는 약2 μ m의 크기를 나타냈으며, 단조 후에는 약 0.07 μ m로 미세화 되었다.

- 주조 및 단조 시편에서 상온 연신율은 대부분 1% 이하의 값을 보여 주었으며, 단조 시편은 400°C를 넘으면서 연신율의 급격한 상승률을 나타내었다. (600°C : 60~80%, 800°C : 120~160%)
- 주조 상태에서의 Tc는 약550°C로 나타났으나, 단조 시편에서는 Tc가 나타나지 않고 온도 증가와 함께 항복 강도가 800°C까지 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다.
- SEM 파면 조직은 상온 파단시 22.5% Al 합금에서는 입내 파괴가 지배적으로 작용하였으며, Al함량이 증가 할 수록 입계 파괴로 천이되었음. 39% Al 합금 시편에서는 명확히 입계파괴를 보여주었다.

제 3 절 Ti-aluminide계 금속간 화합물

- 열처리(용체화, 시효처리)에 따른 미세조직 변화를 관찰한 결과, 1050°C/20min 용체화 처리시 형성된 1차 α_2 와 기지상이 시효처리 과정중에 미세한 lamellar 상으로 변태
 1차 α_2 : hcp ($a=0.58\text{ nm}$, $c=0.48\text{ nm}$)
 기지상 : Orthorhombic 마르텐사이트상
 ($a=0.465\text{ nm}$, $b=0.59\text{ nm}$, $c=0.985\text{ nm}$, α'' 상)
 lamellar상 : 2차 α_2 와 Orthorhombic상
- super α_2 의 β 상 변태온도 직하인 1050°C 용체화 조건일때 연성의 감소 없이 높은 강도
- super α_2 는 시효처리시 600°C/8hrs, 650°C/4hrs, 700°C/30min 조건에서 최대 경도값을 얻음.
- super α_2 의 기계적 특성향상은 기지상의 시효처리시 lamellar 석출에 기인함.

참 고 문 헌

- 1) 山口政治, 馬越佑吉 : 金屬間化合物, 日刊工業新聞社. (1984)
- 2) 態谷典文 : 未來を拓く構造用 金屬間化合物, 素形材ヤン研究調査報告. 359-5. (1989)
- 3) James D. Destefani : Advances in Intermetallics, ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, Vol.2 (1989). 83.
- 4) 山口政治 : 金屬間化合物 研究の 現況と 今後, 日本金屬學會會報 第27卷 第3號. (1988). 49
- 5) N. S. Stoloff : Ordered alloys-physical metallurgy and structural applications, International Metals Reviews, vol. 29, No. 3. (1984). 123
- 6) 青木 清, 和泉 修 : 日本 金屬學會會誌, 第43卷, 第12號. (1979).
- 7) Techincal Insight, Inc. : futuretech, No. 48, Dec. (1978). 28
- 8) C. T. Liu, and V. K. Sikka : Nickel Aluminides for structural use, Journal of Metals, May. (1986). 19
- 9) C. T. Liu, C. L. White and E. H. Lee : Scripta Met. vol. 19. (1985)
- 10) Richard S. Bellows, Erik A. Schwarzkopf, and John K. Tiem : Met. Trans. vol. 19A, Mar. (1988). 479.
- 11) T. Takasugi, O. Izumi and N. Masahashi : acta. Met. vol. 33. No. 7. (1985). 1259

- 12) Vinod K. Sikka : Advances in Processing Techniques for Nickel Aluminides, Proceedings of the First ASM Europe Technical Conference. (1987). 295.
- 13) David A. Woodfore & Rodger H. Bricknell : Met. Trans. A, vol. 12A, Aug. (1981). 1467
- 14) k. H. Hahn and K. Vedula : Scripta Met. vol. 23. (1989). 7
- 15) D. . Miracle, S. Russell and C. C. Law : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, MRS. (1989). 225
- 16) J. Daniel Whittenberger : Journal of Materials Science,
- 17) P. S. Khadkikar, K. Vedula, and B. S. Shabel : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, MRS. (1987). 157
- 18) A. Impue and T. Masumoto : J. Mat. Sci 19(1984) 3097
- 19) T. Taksug : O. Izuni and N. Masahasi : Actametall. 33 (1983) 1259
- 20) S. C. Huang, R. D. Field and D. D. Krueger : Metall. Trans. 21A (1990) P 59
- 21) A. Misra, S. Hartfield-Wunch and R. Gibala : Proceedings of Internation Symposium on Intermetallics compounds- Structure and Mechanical Properties (JIMIS-6), O. Izumi Ed., June 17~20, 1991, P 597
- 22) V. K. Sethi and R. Gibala : Acta Metall. 25(1977) 321
- 23) R. D. Noeba and R. Gibala : Script. Metall. 20(1986) 1635
- 24) M. Enomoto and H. Harada : Metall. Trans. 20A(1989) 649

- 25) C. C. Law and M. J. Blackburn : AFWAL-TR-87-4102, P 34
- 26) C. T. Liu and J. O. Stiegler, Science, vol. 226, (1984) 637.
- 27) NASA Technical report, Nov. (1984)
- 28) SRL Technical report, Apr. (1981)
- 29) SRL Technical report, Mar. (1982)
- 30) Futuretech, Special Report, Ordered Aluminides, Dec. (1987)
- 31) 山口政治, 馬越佑吉 : 金屬間化合物, (1986) 2
- 32) K. Vedula and J. R. Stephews : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, edited by N. S. Stoloff, C. C. Koth, C. T. Liu and O. Izumi, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, (1987) 381
- 33) J. B. Stephens : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, edited by C. C. Koth C. T. Liy and N. S. Stoloff, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, (1985) 381.
- 34) J. W. Park : D. Ph. thesis. KAIST (1990).
- 35) R. S. Diehm and D. E. Mikkola : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, edited by N. S. Stoloff, C. C. Koth, C. T. liu and O. Izumi, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, (1987) 381.
- 36) R. L. Freischer, D. M. Dimiduk and H. A. Lipsitt : Intermetallic Compounds for Strong High Temperature Materials, MRL Report 88CRD326, G. E. R&D,

Schenectady, NY, Dec. 1988

- 37) C.H. Ward, J.C. Williams, A.W. Thompson, D.G. Rosenthal and F.H. Froes : Sixth World Conference on Titanium, Vol 2, P.Lacombe et al. (Eds.), Les Ulis Cedex, France, Lee Edition de Physique (1989) 1103
- 38) G. Welsch and A. Kavechi : Oxidation of High Temperature Intermetallics, Grobstein and J. Doychek (Eds.), TMS, Warrendale, PA (1989) 207
- 39) Y. Nishiyama, T. Miyashita, S. Isobe and T. Noda : High Temperature Aluminides and Intermetallics, S.H. Whang et al (Eds), The Minerals, and Materials Society (1990) 557
- 40) M. Strangwood and A. Vassel : Titanium Aluminides- Processing, Properties and Potential, AEA-Harwell AERE-R 13198, April (1989)
- 41) S.M.L. Sastry and H.A. Lipsitt : Acta Metall., 25 (1977) 1279
- 42) H. A. Lipsitt, D. Schechtman and R.E. Schafrik : Metall. Trans. 11A(1980) 1369
- 43) R. J. Keran : Metall. Trans. 15A(1984) 1721
- 44) S.M. Sastry and H.A. Lipsitt : Metall. Trans. 8A(1977) 299
- 45) H. A. Lipsitt : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, C.C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff, MRS Vol 39, Pittsburgh (1985) 351
- 46) P. L. Martin, H. A. Lipsitt, N. T. Nuhfer and J. C. Williams

- : Titanium '80 Science and Technology, Vol 2, H. Kimura and O. Izumi Eds., Warrendale, PA, TMS-AIME, (1981) 1245
- 47) A. K. Gogia, D. Banerjee and T. K. Nandy : Metall. Trans. 21A(1990) 605
- 48) A. K. Gogia, T. K. Nandy, D. Banerjee and Y. Mahajan : Sixth World Conference on Titanium, Vol 2, P. Lacombe et al (Eds.), Les Ulis Cedex, France, Les Edition de Physique (1989) 1097
- 49) D. Banerjee, A. K. Gogia, T. K. Nandy and V. A. Joshi : Acta Metall. 36, 1988, 871
- 50) H. T. Kestener-Weykamp, C. H. Ward, T. F. Broderick and K. J. Kaufmann : Script. Metall. 23(1989) 1697
- 51) H. T. Weykamp, D. R. Baker, D. M. Paxton and M. J. Kaufmann : Script. Metall. 24(1990) 445
- 52) Kathryn, C. Russell and J. W. Edington : Metal Science Journal. 6. (1972). 20
- 53) M. G. Mendiratta, S. K. Ehlers and D. K. Chatterjee, 420 in Proc. NBS
- 54) I. Baker and D. J. Gaydos, Mater. Sci. Engr. 96, 147 (1987)
- 55) J. A. Horton, C. T. Liu and C. C. Koch, 309-321 in High-Temperature Alloys : Theory and design, ed. J. O. Stiegler, AIME, Warrendale, PA, 1984
- 56) W. R. Kerr, Metall. Trans. 17A, 2298(1986)
- 57) C. G. Mckamey, J. A. Horton and C. T. Liu, 321-327 in

High-Temperature Ordered Intermetallic alloys II,
Proc. of MRS Symp. held at Boston, MA, ed. N.S.
Stoloff, C.C.Koch, C.T.Liu, O.Ixumi, ARS
publication, 1987

- 58) C.G.Mckamey, J.A.Horton and C.T.Liu, Scr.
Metall. 22, 1967(1988)
- 59) H.Inouye, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 39, 1985
- 60) H.J.Leamy and F.X.Kayser, Phys. Stat. Sol., 34,
765, 1969
- 61) M.J.Marcinkowski and J.Larson, Met. Trans., 1,
1034, 1970
- 62) M.J.Marcinkowski, M.E.Taylor and F.X.Kayser, J.
Met, Sci., 10 406, 1975
- 63) C.T.Liu, Science of Advanced Materials, 1989
- 64) I.Baker and P.R. Munroe, J. Met. Feb. 1988, 28
- 65) M.A.Crimp and K.Vedula, J.Mat.Sci., 78, 193, 1986

[연구보고서]

1991년	7월	일	인쇄
1991년	7월	일	발행

발행처 : **한국기계연구소**
창원시 상남동 66번지

인쇄처 : **새경남종합인쇄사**
창원시 중앙동 69-1번지
Tel. (0551) 62-0001~2
Fax. (0551) 62-0004
