

Titanium Aluminide 금속간 화합물의 연구 동향



한 유 동 (제조야금실 선임연구원)

- '79.2 서울대학교 공과대학 요업공학과 졸업
- '81.2 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (석사)
- '85.11 - '90.6 미국 Polytechnic Univ 졸업 (박사)
- '81.3 - 현재 한국기계연구소 선임연구원

1. 서 론

최근 항공 및 우주산업이 발전됨에 따라 현재 사용되고 있는 재료보다 고온 강도가 우수하고 동시에 무게가 가벼운 새로운 고온 재료 개발의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 새로운 재료의 경량화 및 고온 특성 개선은 항공기의 성능과 경제성을 향상시키기 위해서 필수적인 요소라 할 수 있다. 항공기의 무게를 감소시키기 위해서는 현재 사용되고 있는 2000계열 및 7000계열 알루미늄 합금보다 비중이 10% 정도 낮고, 다른 기계적 성질이 우수한 Al-Li합금이 가장 유력시 되고 있다. 항공기 엔진 부품용 고온 재료로서는 금속 기지 복합재료 및 요업재료를 기지로한 복합재료와 함께 금속간 화합물이 유력시 되고 있다.

고온 재료용 금속간 화합물에 대한 관심은 전 세계적으로 지난 5년 동안 급격히 증가하는 추세이다. 1984년 미국 Boston에서 "고온 재료용 금속간 화합물"에 대한 국제 학술대회가 개최된 이후, 1990년말까지 10회의 국제 학술대회가 개최되었다. 1991년에는 일본 및 미국에서 각각 학술대회가 개최될 예정이다.

현재까지 알려진 수많은 금속간 화합물 중에서 Ni, Fe, Ti, Nb등의 aluminide와 Nb, Ti, Mo등의 silicide등이 새로운 고온 재료로 각광을 받고있다. 이러한 금속간 화합물 중에서 Ti-aluminide는 적용 가능 온도가 900~1000°C 정도로 알려져 있다. Ti-aluminide는 1956년 McAndrew와 Kessler에 의해 처음으로 고온 구조재료로서의 가능성이 발견되었으며, 이후 미국의 Wright Patterson 공군연구

소에서 1970년대에 Ti-aluminide에 대한 체계적인 연구가 수행되었다. 현재 미국에서는 Ti-aluminide화합물에 의한 항공기 엔진 부품이 성공적으로 제작되었으며, 일부 부품은 시험중이라 알려져 있다.

2. Ti-aluminide 의 종류 및 조성

Ti-Al합금에서는 그림1의 Ti-Al상태도에서 나타난 바와 같이 3종류의 금속간 화합물이 존재하고 있다. 현재 α_2 합금으로 알려져 있는 Ti_3Al 화합물과 γ 합금으로 알려진 $TiAl$ 화합물이 차세대 항공기 엔진 부품재료로 유망하다. Ti-aluminide화합물은 Al함량이 46~52at% 범위인 Ti-Al 이원계 화합물과 V, Cr, Mn, Nb, W, Mo, Ta등이 1~10at%첨가된 삼원계 화합물이 개발되어 있다. Ti-aluminide의 미세조직에 의해서는 γ 합금으로만 구성된 단상화합물과 α_2 합금과 γ 합금이 섞여있는 이상화합물로

구분된다. Ti-Al 이원계 조성에서는 1000°C에서 Al함량이 49at%일때 단상화합물과 이상화합물이 구분되며, 삼원계 조성에서는 첨가된 합금의 종류와 양에 따라 변화한다.

현재 항공기 엔진 부품에 사용 중인 Ti합금 및 초내열 합금과 함께 Ti_3Al , $TiAl$ 화합물의 제반 성질을 표1에 비교하여 보았다. 상온에서 Ti-aluminide의 탄성율은 초내열합금 보다 낮은 값을 보이고 있으나 규칙 격자내의 강한 A-B결합으로 인해 고온에서도 높은 탄성율을 유지하고 있다. 또한 고온 재료의 중요한 특성인 creep 및 내산화성이 Ti합금 보다 훨씬 우수하다. 고온 재료로 사용되기 위해서는 고온에서의 내산화성과 수소 및 황에 대한 내식성이 다른 기계적성질과 함께 중요하며, 고온 재료의 최고 사용 온도를 결정하는 요인이 되고 있다. $TiAl$ 화합물이 Ti_3Al 화합물보다 고온 내산화성이 우수하다고 알려져 있으며, Ti-aluminide의 표면코팅 및 제삼원소의 첨가에 의해 내

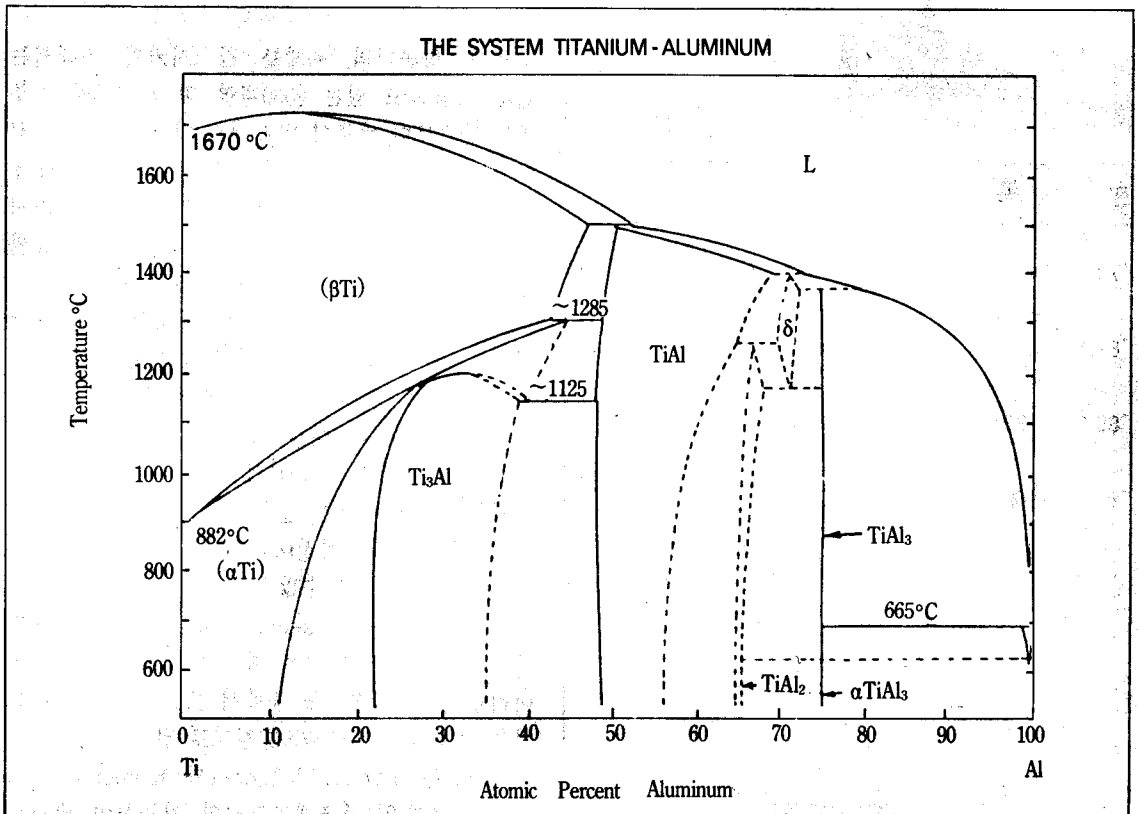


그림1) Ti-Al 상태도

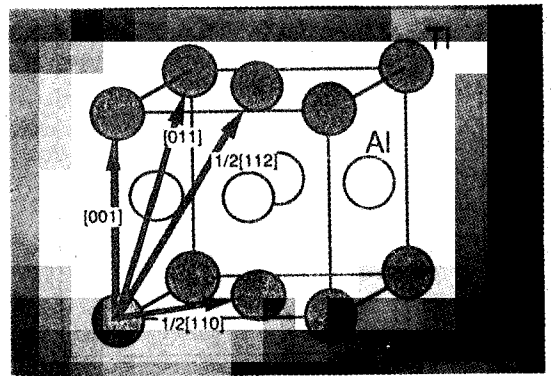
표1) Titanium Aluminide, Ti합금 및 초내열합금의 제반 물성

Property	Ti-Base Alloys	Ti ₃ Al-Base Alpha-2 Alloys	TiAl-Base Gamma Alloys	Superalloys
Density (g/cm ³)	4.5	4.1-4.7	3.7-3.9	8.3
RT Modulus (GPa)	96-115	120-145	160-176	206
Yield Strength (MPa)	380-1,150	700-990	400-630	—
Tensile Strength (MPa)	480-1,200	800-1,140	450-700	—
Creep Limit (°C)	600	750	1,000	1,090
Oxidation (°C)	600	650	900-1,000	1,090
Ductility (%) at RT	10-20	2-7	1-3	3-5
Ductility (%) at HT	High	10-20	10-90	10-20
Structure	hcp/bcc	DO ₁₉	L1 ₀	fcc/L1 ₂

산화성은 더욱 개선될 전망이다. 한편 Ti-aluminide는 상온에서의 연성이 낮아 파괴인성이 낮고 피로균열이 쉽게 전파하는 단점을 갖고 있다. 이러한 단점은 Ti-aluminide의 상온 가공성을 저하시키고 있으며 TiAl화합물이 Ti₃Al화합물 보다 더욱 심각하다.

3. Ti-aluminide의 구조 및 소성변형

γ -TiAl화합물은 Z축을 따라 Ti원자와 Al원자가 한층씩 교대로 놓여있다. γ -TiAl화합물은 이러한 적층구조로 형성되어 있어 Z축의 길이가 X축이나 Y축 길이 보다 긴 면심 정방(face centered tetragonal)구조를 하고 있다. Ti과 Al의 구성 비율이 50:50인 경우 Z축과 X축 길이의 비는 1.02로 알려져 있다. γ -TiAl의 비대칭성과 적층구조는 소성변형시 수반되는 전위의 움직임에 큰 영향을 미치고 있다. γ -TiAl화합물에서 가능한 전위의 방향이 그림2에 표시 되어 있다. 그림2에 표시된 모든 전위는 전위의 움직임 후에 γ -TiAl화합물의 적층구조를 유지할 수 있는 완전 전위이다. 이러한 완전 전위는 전위의 움직임에 필요한 에너지를 줄이기 위해서 $1/6[112]$ 방향을 갖는 부분 전위로 분리되어 이동이 가능하다. 일반적으로 규칙 격자내에서는 완전 전위가 부분 전위로 분리시에는, 두개의 부분 전위사이에 비규칙 격자가 형성된다. 규칙 격자와 비규칙 격자의 경계부분은 antiphase계면이라 알

그림2) γ -TiAl 화합물 구조

려져 있으며, antiphase계면 형성에 의한 추가 에너지가 필요하게 된다. 규칙 격자에서 완전 전위가 부분 전위로 분리 가능성은 antiphase계면 에너지 크기에 좌우되며, γ -TiAl화합물은 antiphase계면 에너지가 약 500mj/m²로 다른 규칙 격자에 비해 크다고 알려져 있어 부분 전위의 발생이 어렵게 된다.

그림2에 표시된 $1/2[110]$ 전위는 금속 재료에서 많이 나타나는 면심 입방 구조의 전위와 동일하다. [011]전위는 γ -TiAl화합물 내의 규칙구조를 유지하기 위해서 두개의 $1/2[011]$ 전위가 함께 이동하여야 하며, $1/2[110]$ 전위와 비교하여 길이가 두배 이상으로 [011]전위의 이동에는 많은 에너지를 필요로 한다. $1/2[112]$ 전위는 γ -TiAl화합물에서만 관찰되는 특수한 전위이다. $1/2[112]$ 전

위의 길이는 [011]전위의 길이보다 짧아, γ -TiAl 화합물의 소성변형 후 쉽게 관찰되고 있다. [001] 전위는 γ -TiAl 화합물의 1000°C 이상 고온에서 소성변형시 관찰되며 NiAl, FeAl, V₃Si 등 규칙 격자로 형성되어 있는 금속간 화합물에서도 발견되고 있다.

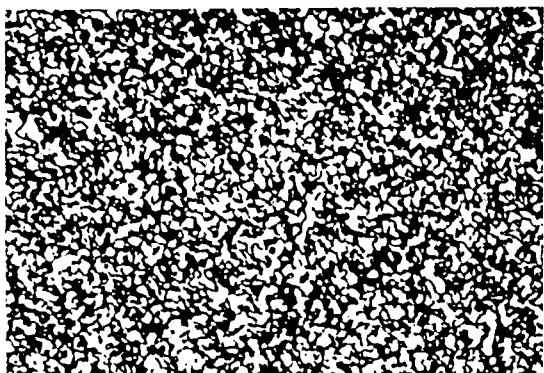
4. Ti-aluminide의 조직 및 합금원소 첨가 영향

Ti-aluminide의 조직은 화합물의 조성 및 열처리 조건에 따라 큰 차이를 나타내고 있다. α_2 -Ti₃Al 화합물은 그림1의 Ti-Al 상태도에서 알 수 있듯이 약 1100°C에서 α -Ti고용체로부터 규칙 격자인 α_2 -Ti₃Al 화합물로 변태된다. 그림3(a)는 α_2 -Ti₃Al 화

합물을 1150°C에서 급냉하였을 때 관찰되는 anti-phase계면을 보여주고 있다. Antiphase계면은 규칙 격자인 Ti₃Al 화합물과 α -Ti고용체 사이에서 형성되며, 급냉에 의해 α -Ti고용체가 Ti₃Al 화합물로 완전히 변태되지 않았음을 알 수 있다. α -Ti고용체로부터 Ti₃Al 화합물로의 변태는 급냉 후의 열처리에 의해 추가적으로 발생되며, 그림3(b)에서 보는 바와 같이 1000°C에서 10분간 열처리 후 anti-phase계면이 성장한 모습을 알 수 있다.

γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물이 공존하는 범위인 35~50at% Al 조성에서는 그림4(a)에 나타난 바와 같이 주조 후의 조직은 lamellar형상을 하고 있다. 주조 후에 나타난 lamellar조직은 1000°C에서 24시간 열처리 후에는 그림4(b)에 나타난 바와 같이 γ -TiAl과 lamellar조직이 공존하는 형태로 변화하게 된다. 그림4(b)에 "A"로 표시된 lamellar조직은 그림4(c)에서 볼 수 있듯이 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물이 교대로 형성되어 있다. γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물의 계면은 각 화합물의 규칙 격자 내에서 특정한 방위 관계를 갖고 있으며, lamellar형태인 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물은 $(111)\gamma // (001)\alpha_2$, $[1\bar{1}0]\gamma // [1\bar{2}10]\alpha_2$ 방위 관계를 하고 있는 것으로 알려져 있다. Lamellar형태인 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물의 두께는 합금조성 및 열처리 조건과 밀접한 관계를 갖고 있으며, 합금 내의 Al함량이 증가할수록 더욱 얇은 lamellar가 형성된다. 이상과 같은 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물로 구성된 이상조직은 단상의 γ -TiAl 혹은 α_2 -Ti₃Al 화합물보다 연성이 크다고 보고되어 있다. 현재까지 알려진 자료로는 lamellar상의 양이 전체의 약 30%일 때 가장 높은 연성을 나타내고 있다.

Ti-aluminide 화합물의 연성을 개선하기 위해서는 γ -TiAl 화합물의 Z축과 X축 길이 비를 작게 하고, 단위격자 부피를 줄여 전위의 이동을 쉽게 하는 방법이 있다. 또한 산소, 질소 등 불순물 함량을 줄이고, 입도를 작게 하고, 적당량의 lamellar조직 형성등이 알려져 있다. 이와같이 Ti-aluminide의 연성을 증가시키기 위해서 합금원소의 첨가 및 미세조직 조절등에 대한 연구가 수행되어 왔다. 합금원소의 첨가영향으로는 γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물이 공존하는 Ti-aluminide에서 V, Cr, Mn 등이



(a)



(b)

그림3) 투과 전자 현미경 관찰에 의한 Ti₃Al 화합물의 anti phase boundary

(a) as-quenched

(b) after heat treatment at 1000° C for 10 min

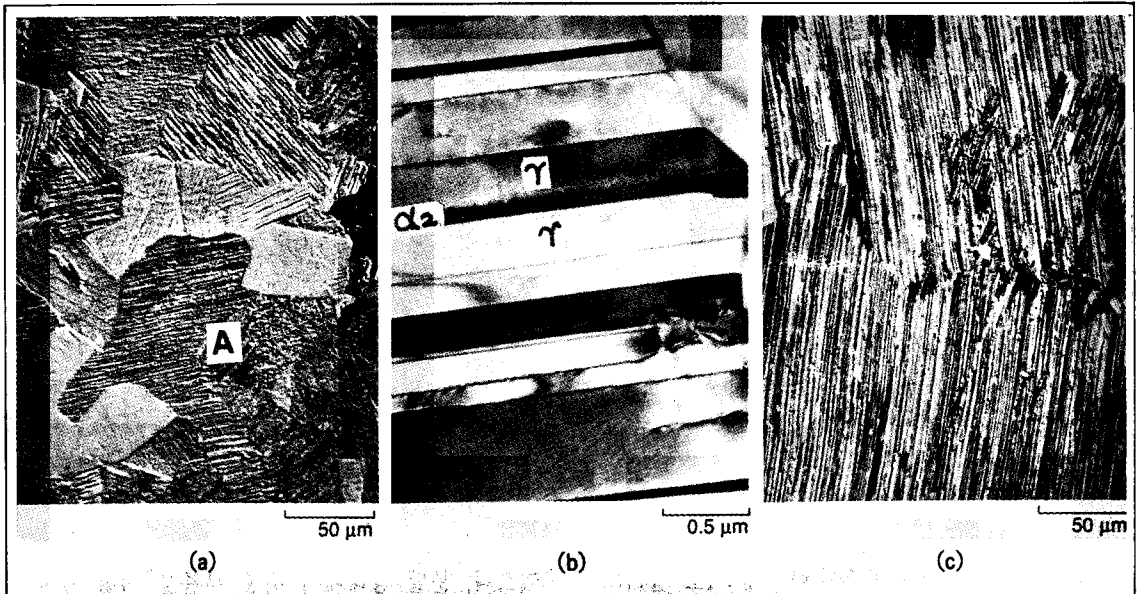


그림4) Ti-48Al-V 화합물의 미세조직

(a) 주조 후의 미세조직 (b) 1000°C에서 24시간 열처리 후의 미세조직 (c) 그림4(b) A부분의 투과전자 현미경 조직

소량 첨가되었을 때 연성이 개선되었다. Nb의 첨가는 γ -TiAl 화합물 단상구조일 때 연성이 증가되었으며, γ -TiAl과 α_2 -Ti₃Al 화합물의 이상구조에서는 거의 영향이 없었다. 이러한 합금원소들이 첨가된 Ti-aluminide는 공통적으로 소성변형 후 많은 twin이 관찰되고 있으며, 전위에 의한 소성변형 외에 twin에 의한 변형이 큰 역할을 하는 것으로 생각되고 있다. 그러나 현재까지는 Ti-aluminide 화합물의 소성변형시 수반되는 twin 변형과 합금원소 첨가에 대한 정량적인 연구는 미흡한 편이다. 산소, 질소, C 등 불순물의 함량은 Ti-aluminide 화합물의 제반 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 실제로 Ti-48at%Al 화합물에서 산소의 함량이 0.08%에서 0.03%로 감소되었을 때 인장시험에 의한 연신율이 2%에서 2.7%로 증가되었다. 그외 W 및 Ta의 첨가는 오히려 Ti-aluminide의 연성을 저하시키는 결과를 보여주고 있다.

5. Ti-aluminide 제조방법

Ti-aluminide는 용해 및 주조 등 일반적 금속 재료 제조방법에 의해 제조가 가능하다. 용해 방법으로는

진공 유도 용해, 아르곤 유도 용해, 플라즈마 용해 등이 사용되고 있으며, 주조 후의 결함을 제거하기 위해서 HIP에 의한 후처리도 행하여지고 있다. 그러나 용해 후 제작된 주조품은 결정입도가 크고, 미세조직이 불균일하여 등압단조, 압출 등 열간가공을 필요로 한다. 일반적으로 Ti-aluminide의 열간가공은 1100°C 이상의 높은 온도가 필요하다. 이밖에 Ti-aluminide는 상온에서 취성이 높아 소성가공 및 기계가공이 곤란하여 최종 부품 제작에 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 최근에는 분말야금법에 의한 Ti-aluminide 화합물 제조 방법이 많이 연구되고 있다. 분말야금법의 일반적인 장점인 결정입도의 미세화와 균일한 조직을 Ti-aluminide에서도 얻을 수 있다. 또한 HIP 성형에 의해 분말재료로부터 최종 부품을 제작할 수 있는 장점이 있다. Ti-aluminide 화합물 분말 제조 방법으로는 플라즈마 용해 회전 전극법이 오래 전부터 개발되어 있고 Rotating disk atomization 법, 가스분무법 등이 최근 개발되었다. Rotating disk atomization 법은 다른 분말 제조 방법에 비해 냉각속도가 높아 미세한 분말을 제조할 수 있다. Rotating disk atomization 법에

의해 제조된 Ti-aluminide분말의 평균 입도는 54 μm 이고 플라즈마 용해 회전 전극법에 의해 제조된 분말의 평균 입도는 165 μm 이라 보고되어 있다.

Crucible Materials사에서 개발된 가스분무법은 Ti-aluminide화합물의 진공용해시 내화물 도가니 대신 물에 의해 냉각되는 구리 도가니를 사용하여 산화물이 게재되지 않은 깨끗한 분말제조가 가능하다. 이러한 가스분무법에 의해 제조된 Ti-aluminide의 산소, 질소 함량은 각각 800ppm, 50 ppm으로 보고되어 있다.

Ti-aluminide 분말의 접합방법으로는 열간압출과 HIP방법이 개발되어있다. 열간압출법은 Ti-aluminide분말을 Ti합금 can에 장입 후, 진공으로 밀봉하여 die의 형상에 따라 원형 혹은 사각형 bar를 제작한다. Ti-aluminide분말의 열간압출 조건은 압출온도 980°C이상에서 압출비가 5:1로 알려져 있다. HIP에 의한 성형은 열간압출법에 의해 제작된 재료보다 결정입도가 조대해 지는 단점이

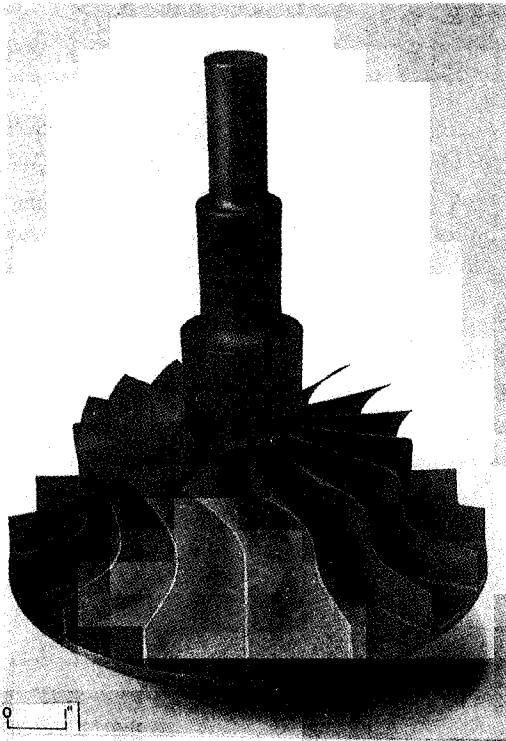


그림5) α_2 -Ti₃Al분말을 사용하여 HIP에 의해 성형된 turbine엔진용 rotor부품



그림6) 플라즈마 용해 증착법에 의해 제작된 α_2 -Ti₃Al 화합물과 Sic fiber복합재료

있으나, 분말 상태에서 최종 부품을 직접 제작할 수 있는 장점이 있다. HIP성형법에 의해 Ti-aluminide분말을 금속 혹은 세라믹 몰드에 장입 후, 1000°C이상에서 103MPa(15000psi)로 가압하였을때 기공이 없는 완전한 부품 제작이 가능하다. 그림5는 Ti-aluminide분말을 사용하여 HIP성형법에 의해 제작된 turbine엔진용 rotor부품을 보여주고 있다.

Ti-aluminide화합물이 항공기 엔진 부품등과 같은 고온 재료로 사용되기 위해서는 이상과 같은 bulk형태의 소재외에도 판재형태의 소재도 필요로 하고있다. 그러나 현재 개발된 Ti-aluminide화합물은 상온에서 취성이 높아 냉간가공에 의해서는 판재형태로 제작이 불가능하다. 최근에는 Ti-aluminide화합물을 금속냉각법에 의해 foil형태로 제작할 수 있는 방법이 개발되었다. Ti-aluminide분말을 플라즈마에 의해 용해하여 용융된 Ti-aluminide droplet가 큰 드럼에 분사되면서 급속냉각되어 얇은 foil형태의 Ti-aluminide가 제작된다. Ti-aluminide foil의 두께는 일회의 분사에 의해 약 200 μm 정도이며, 여러 장의 foil을 쌓아서 HIP성형법이나 hot press에 의해 Ti-aluminide판재를 제작할 수 있다. 이러한 플라즈마 용해에 의한 증착방법은 드럼에 Sic fiber등의 강화재료를 감은 후, Ti-aluminide를 증착하여 Ti-aluminide화합물을 기지료한 복합재료의 제작에 응용될 수도 있다. 그림6은 α_2 -Ti₃Al화합물 기지재료에 Sic fiber가 강화된 복합재료

판재를 보여주고 있다.

6. Ti-aluminide 화합물의 응용 및 전망

Ti-aluminide 화합물은 전술한 바와 같이 현재 항공기 엔진부품으로 사용 중인 Ti합금 및 Ni기 초내열합금을 대체하기 위해서 많은 연구가 진행 중이다. Ti-aluminide 화합물에 의한 항공기 엔진 부품이 이미 제작되어 일부는 시험 중이라고 알려져 있다. 항공기 엔진부품은 항공기의 성능을 향상시키고 경제성을 높이기 위해서 엔진의 사용온도가 계속 상승될 전망이다. 그림7은 항공기 엔진부품에 사용되는 소재의 향후 추이를 나타내고 있다. 현재 사용 중인 항공기 엔진에는 Ni합금과 Fe합금의 사용량이 전체 소재의 60% 정도이다. Ni합금은 2020년경에는 전체 사용량의 20% 정도로 축소될 전망이고 각종 금속간 화합물과 refractory 합금의 사용량이 증가할 전망이다. Ti, Ni, Fe, Nb 등을 재료로 한 금속간 화합물은 2000년경부터 항공기 엔진부품으로 사용될 전망이다. 여러가지 금속간 화합물 중에서 Ti-aluminide 화합물은 사용량이 크게 증가될 전망으로 2020년경에는 전체 항공기 엔진부품의 20% 정도 사용될 것으로 추정된다.

7. 맺음말

항공, 우주산업은 기계, 전자, 재료등 모든 분야의

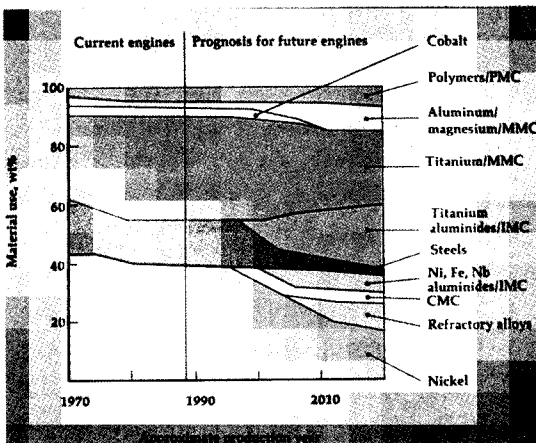


그림7) 항공기용 엔진부품에 사용될 소재의 향후 추이

기술이 종합적으로 요구되는 첨단기술 분야이다. 이러한 첨단기술 분야는 미국, 일본과 같은 선진 외국으로 부터 기술이전이 어렵고, 또한 일부 기술의 이전이 가능한 경우에도 많은 비용이 소요되는 실정이다. 국내에서도 현재 항공기 엔진부품에 사용되고 있는 Ti합금, Ni기 초내열합금에 대한 연구가 수행되고 있어 국내의 항공, 우주산업의 전망은 매우 고무적이라 할 수 있다. 필자는 이러한 기존항공기 엔진 부품의 국내 개발에 대한 연구이외에도 미래형 엔진재료인 금속간 화합물에 대한 기초 및 응용 연구도 병행하여 항공, 우주산업의 국내 자립도를 높여야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] M.J.Blackburn and M.P.Smith : "Titanium Alloys of The TiAl Type", U.S.Patent No. 4294615
- [2] J.D.Destefani : "Advances in Intermetallics", Adv. Matl. and Processes, 1989, vol. 135, pp.37-41
- [3] W.J.Molly : "Investment - Cast Superalloys", Adv. Matl. and Processes, 1990, vol. 138, pp.23-30
- [4] Y.W.Kim : "Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminides", J.Metals, 1989, vol. 41, pp.24-30
- [5] S.M.L.Sastry and H.A.Lipsitt : "Ordering Transformations and Mechanical Properties of Ti₃Al and Ti₃Al-Nb Alloys", Met.Trans.A, 1977, vol.8A, pp. 1543-1552
- [6] T.M.F.Ronald : "Advanced Materials to Fly High in NASP", Adv Matl. and Processes, 1989, vol. 135, pp.29-37
- [7] H.A.Lipsitt : "Titanium Aluminides - An Overview", MRS Proceeding, 1985, vol. 39, pp.351-364
- [8] J.H.Moll et al : "P/M Processing of Titanium Aluminides", Intl.J.Powder Metallurgy, 1990, vol. 26, pp.149-155
- [9] B.W.Choi et al : "Densification of Rapidly Solidified Titanium Aluminide Powders", Acta Met, 1990, vol. 38, pp.2225-2243
- [10] T.Tsujimoto and K.Hashimoto : "Structures and Properties of TiAl - Base Alloys Containing Mn", MRS Proceeding, 1989, vol. 133, pp.391-396