

고온용 신소재 금속간화합물의 현황과 전망

정 석 주

Prospects and Status of Intermetallic Compounds for High Temperature Applications

Suk-Choo Chung



- 정석주 (서울산업대 기계공학과)
- 1936년생
- 고체역학에서 응력해석 및 재료거동 특성을 전공하였으며, 특히 범용용력해석 및 음향과 구조물의 동적거동 등에 많은 관심을 가지고 있다.

1. 머리말

최 근 로켓 및 제트엔진 등에 사용중인 구조용 고온재료의 대체재료에 관한 연구가 선진국에서 활발히 진행중이다.⁽¹⁻⁴⁾ 차세대 엔진부품들은 현재 사용중인 Ni계의 superalloy보다 고온에서 훨씬 강한 재료를 요구하며 미래의 항공기 "Space-Plane" 같은 극초음속기의 경우에는 현재 사용중인 Al이나 Ti합금으로는 고압마찰열피로 등의 극한 상황에서 견딜 수 없기 때문에 새로운 동체재료가 요구되어지고 있다. 이러한 맥락에서 여러 가능한 고온재료중 금속간화합물 (intermetallic compounds)이 대체재료로서 주로 고려되어 여러 분야에서 연구가 진행중이다.

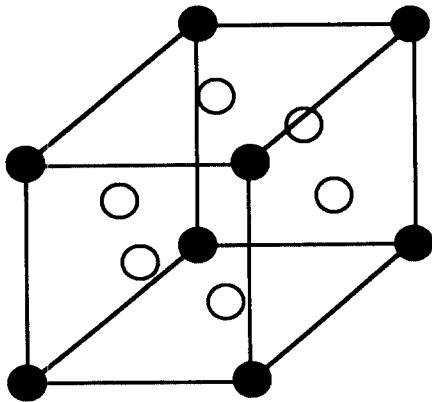
일반적으로 불규칙적으로 원소들이 혼합된 고용체 (solid solution)의 금속합금과는 달리 금속간 화합물에서는 세라믹의 경우처럼 서로 다른 원자들이 정해진 격자위치에 서로

강한 접착력을 가지고 규칙적으로 배열되어 있다. 이와 같은 강한 원자접합력 때문에 고강도 고온점온도 고탄성계수 등의 성질을 갖게 된다.

한편 Al, Ti과 같이 가벼운 원자들과 함께 이루어진 화합물의 경우는 비중이 작아서 — 특히 원심력에 의한 응력이 비중에 비례하여 외전하는 — 기계부품이나 우주항공기에 적절히 응용될 수 있다. 그러나 고강도의 재료들은 약점인 취성이 문제점이다. 세라믹은 결합방식이 공유나 이온결합인데 대해서 금속간화합물은 주로 금속결합이기 때문에 세라믹 재료만큼의 취성은 아니다. 다시 말해 연성에 관해서 금속간화합물은 세라믹과 금속과의 중간에 속하며 본 재료의 취약점인 취성을 줄이는 연구개발법에 따라 미래의 재료로서 무한한 가능성을 지니고 있다.

2. 금속간화합물의 기계적 성질의 특성

앞서 언급한 바와 같이 금속간 화합물은



● : Al원자, ○ : Ni원자
그림 1 Ni₃Al의 결정구조

서로 다른 금속원자들이 규칙적으로 배열되어 있다. 예로서 Nickel aluminide Ni₃Al의 경우 그림 1과 같이 항상 격자의 모서리에는 Al원자가 격자면 중앙에는 Ni원자가 규칙적으로 배열되어 있는 관계로 어느 정도의 공유결합의 경향과 복잡한 결정구조로 인하여 고강도 고탄성계수 등의 성질을 갖는다.

한편 상온에서의 취성은 금속간화합물의 실용화에 가장 큰 장애물이다. 비록 예외는 있지만 거의 모든 금속간화합물이 상온에서 쉽게 파괴된다. 예로서 주조시편은 냉각중에서 열응력에 의해 금방 부서지거나 약간의 충격으로 쉽게 파괴된다. 이러한 취성의 주요원인은 다음과 같다.

- (1) 복잡한 결정구조로 인하여 전위(dislocation)의 슬립(slip)에 필요한 응력이 파괴응력보다 크므로 소성변형에 필요한 슬립이 일어나는 순간 부서진다. 그러므로 균열생성 및 전파가 주요 변형양식이 된다.
- (2) 충분하지 않은 슬립시스템 : 비록 결정구조가 미끄럼이 용이할지라도 독립된 슬립시스템의 수가 충분하지 못하면 결정입계(grain boundary)에서 파괴가 일어난다.

- (3) 결정입계에서의 불순물의 편석(segregation) : 만일 충분한 수의 슬립시스템이 존재한다해도 불순물이 결정입계에 편재하면 취성경향이 나타난다. 이러한 현상은 금속간화합물의 경우에만 적용되는 것이 아니라 일반금속에도 적용된다. 즉 Ni의 경우 황이나 철에서의 안티몬 같은 경우이다. 그리고 금속간화합물의 경우에는 규칙적 면심격자구조(ordered face centered cubic)인 CO₃ Ti의 경우 수소라는 불순물이 없게 되면 상온에서 44%의 연신율을 보인다.
- (4) 본질적인 결정입계 구조의 취약성 : 만일 입자 자체가 연성이고 충분한 슬립시스템을 가지고 편석이 일어나지 않아도 취성은 여전히 일어날 수 있다. 일반적인 순수금속이나 불규칙적으로 원소들이 혼합된 고용체와는 달리 금속간화합물은 결정입계에서 규칙적인 원자 배열의 뒤엉킴으로 인한 결합결함(bond defect)으로 인하여 접합력이 경계에서 약해지므로 취성 결정입계 파괴가 일어난다.

3. 취성방지 공정법

금속간화합물 특유의 성질인 취성을 제거하는 방법은 용이하지 않다. 그러나 최근 여러 결정구조의 화합물에 대한 많은 연구 덕분에 부분적이거나 몇 가지의 연신율 향상 가능성을 확인했으며, 그것들을 토대로 다른 종류의 금속간화합물에도 적용중이다. 그 예를 들면 다음과 같다.

- (1) 미세원소 첨가법 : Ni₃Al에서 미량의 붕소(boron)의 첨가가 대표적이다.⁽⁵⁾ 상온에서 인장연신율이 거의 없는 순수 Ni₃Al에 미량 즉 100~1000 ppm의 붕소를 첨가하면 약 53%의 연신율을 보인다는 사실이다. 결과적으로 재료의 가공성은 스테인리스의 경우에 결

정입계에 편석되어 불규칙상(disordered phase)을 형성하여 결정입계에서의 소성 변형을 가능하게 하고 결정입계 결합력을 강하게 함으로써 상온에서의 연신율을 증가시킨다고 알려져 있다. 이와 같이 붕소를 첨가하는 단순한 원리는 다른 금속간 화합물에 직접 적용되지 않지만 Ni_3Al 과 같은 결정구조를 갖는 Ni_3Ga 에도 효과적으로 적용됨이 증명되었다.⁽⁶⁾

- (2) Grain 미세법 : $NiAl$ 싱글 크리스탈(single crystal)은 연성인 반면 $NiAl$ 폴리크리스탈(polycrystal)은 앞서 서술한 바와 같은 충분하지 못한 슬립시스템의 수로 말미암아 매우 취성적이다. 이러한 경우 입자를 임계 입자의 크기 이하로 줄임으로써 해결할 수 있다.⁽⁷⁾ 즉 입자의 크기가 하중하에서 발생한 균열의 크기를 조절한다는 근거에서 만일 입자가 크면 균열은 발생하자마자 항복응력 근처에서 즉시 전파하지만 임계크기보다 작은 입자일 경우 발생한 균열은 즉시 전파되지 않고 응력이 증가될 경우 부수적인 소성 변형을 동반하면서 균열전파가 일어난다는 것이다. 다시 말해 입자의 크기가 작으면 작을수록 소성변형 즉 연신율은 증가하게 된다. $NiAl$ 의 경우 입자의 크기를 $20\ \mu m$ 미만으로 줄임으로 인하여 $400^\circ C$ 에서 인장연신율이 종래의 2%에서 40%까지 향상되었다.⁽⁸⁾

이밖에도 초소성(superplastic) 거동을 이용하여 가공온도와 변형률을 조절하여 원하는 형태의 부품을 만들거나,⁽⁹⁾ 항공기 터빈날개의 구조에 주로 사용하여 방향성응고(directional solidification)를 이용하여 입자의 방향을 일직선으로 정렬함으로써 양호한 연신율을 갖게 하는 방법⁽¹⁰⁾ 등 다각적인 취성제거 공정법들이 시도되고 있다.

4. 주요 금속간화합물

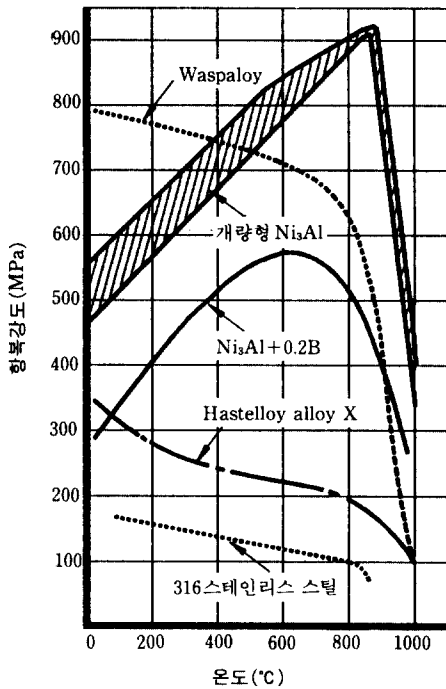
현재 Al 과 Ti 와 같이 가벼운 원자로 이루어진 금속간화합물과 Mo , Nb , Zr 과 같이 초고온에 견디는 원자로 이루어진 화합물에 관한 연구가 활발히 진행중이다. 주요 금속간화합물의 특성은 표 1과 같다.

4.1 Ni계

○ Ni_3Al : 1980년 초부터 시작된 금속간 화합물에 대한 많은 연구의 기폭제가 된 재료로서 Ni계 superalloy에서의 γ ; 강화상(strengthening phase)으로 널리 알려져 있다. 미량의 붕소(200 ppm) 첨가로 연성이 거의 영(0)인 순수 Ni_3Al 를 상온에서 거의 50%까지 증가되는 현상의 발견으로 본 재료에 대한 실용화를 위한 연구가 시작되었다.⁽⁵⁾ 한편 그림 2에서와 같이 Ni_3Al 은 Ni계 superalloy에 비하여 비중이 작고 우수한 고온강도와 산화저항력이 뛰어나며 항복강도는 온도와 함께 거의 $700, 800^\circ C$ 까지 증가한다.⁽¹¹⁾ 그 이유는 대략 다음과 같다. Ni_3Al 결정구조는 fcc이므로 {111}면의 원자들이 가장 촘촘히 들어찬 면으로 이면을 통해 dislocation slip이 일어나게 되지만

표 1 주요 금속간 화합물의 특성

화합물	결정구조	융점 ($^\circ C$)	비중 (g/m)	탄성 계수 (GPa)
Ni_3Al	ordered fcc	1390	7.50	178.5
$NiAl$	ordered bcc	1640	5.86	294.2
Ti_3Al	ordered hcp	1600	4.20	144.7
$TiAl$	ordered tetragonal	1460	3.91	175.6
Fe_3Al	DO_{19} , ordered bcc	1540	6.72	140.6
$FeAl$	ordered bcc	1250	5.56	260.4



!림 2 Ni₃Al과 고온재료의 온도에 따른 항복 응력

본 결정구조의 복잡성, 이방성과 열확산 때문에 온도가 증가하면서 {100}면으로 전위의 이동이 증가하게 되고 {100}면의 전위는 원래 미끄럼이 용이하지 않게 되므로 온도가 증가하면서 700~800°C 까지 항복강도가 증가하게 된다. 현재 Zr, Hf, Zr, B 등의 원소를 첨가한 여러 Ni₃Al 합금이 미국 Oak Ridge National Laboratory에서 개발되었으며 사용가능한 분야는 노부품, 자동차 turbocharger rotor, 피스톤 밸브, 영구 mold와 공구, 가스나 증기터빈 부품 등이 있다. NiAl : Ni₃Al보다 높은 용점, 열전도율, 탄성계수, 낮은 비중, 우수한 산화력 같은 장점 때문에 Ni₃Al보다 고온항공기 엔진재료로 쓰이고 있다. 그러나 순수한 Ni₃Al처럼 싱글 크리스탈 NiAl은 연성이나 폴리크리스탈 NiAl은 극히 취성이

며 또한 500°C 이상에서 강도가 매우 떨어진다. NiAl의 기계적 성질을 향상시키기 위해 여러 방법이 시도중이나 아직 Ni₃Al처럼 잘 알려진 방법은 없다. Rapid solidification을 이용하여 입자를 미세화함으로써 취성을 방지한다든지,⁽⁸⁾ Cr, Mn, Ti, Nb, Ta 등의 제3의 원소를 첨가하여 크리프 강도를 높이는 방법이 연구 중이다.⁽¹²⁾ 한편 고온강도를 높이기 위해 TiB₂와 같은 비연속적 세라믹강화물을 이용한 NiAl 복합재를 개발중이다.⁽¹³⁾

4.2 Ti계

○Ti₃Al : 고유의 취성 때문에 Ti₃Al은 상업용으로 부적합하다고 여겨졌으나 Nb, Mo, V 같은 원소를 첨가함으로써 연성효과를 얻는다는 사실을 발견함으로써 Ti₃Al과 β상(Ti상)이 공존하는 합금의 기계적 성질(즉 연성과 강도)을 향상시키기 위한 여러 연구가 진행중이며 열처리에 따른 미세조직(특히 미세화 정도, β와 Ti₃Al상의 양분포 형상)은 기계적 성질에 커다란 영향을 끼친다.⁽¹⁴⁾

한편, 급속냉각법을 이용하여 martensite plate의 크기를 작게 함으로써 dislocation slip의 길이를 줄이게 되어 연성을 높일 수 있는 방법이 발표되었다.⁽¹⁵⁾ 만일 항공기 구조물에 좀더 광범위하게 사용하려면 Ti₃Al의 고온 산화저항을 고려하여야 한다. Nb이 첨가된 Ti₃Al은 일반적인 Ti 합금의 최대온도보다 100°C 증가한 800°C 까지 산화저항력을 지니고 있다. 한편 Ti₃Al은 복합재의 matrix로서 가능성을 가지고 있다. Ti₃Al/SiC 복합재의 비중과 강도를 고려하면 Ni superalloy와 비교해서 1200°C까지의 인장강도에 있어서 월등히 앞선다.⁽¹⁶⁾ 그러나 Ti₃Al matrix와 강화재(reinforcement)간의 열팽창 차이와 계면

(interface)의 화학반응작용이 풀어야 할 문제점이다.

- TiAl : 최근 TiAl 특유의 높은 강도, 탄성계수 우수한 산화저항력 때문에 계속적으로 많은 관심을 받고 있다. 그림 3의 온도에 따른 기계적 성질의 관계에서 알 수 있듯이 본 재료의 실용화에 가장 큰 장애요인은 상온 중간 온도에서의 낮은 연신율 즉 그것으로 말미암아 낮은 파괴인성과 빠른 피로균열 속도에 있다. 최근 수년간 이러한 문제점을 개선하기 위해 여러 연구가 진행중이다. 한 예로 단상의 TiAl로 된 합금은 매우 적은 소성변형을 보인 반면 TiAl과 Ti₃Al의 두

가지 상으로 이루어진 합금의 경우 어느 정도의 소성변형(약 2%)을 보였다.⁽¹⁷⁾ 이러한 연신율의 근원에 대하여 정확히 밝혀지지 않았지만 여러 측면에서 이해되고 있다. 그림 4의 비중에 의한 고온 강도 비교에서 볼 수 있는 바와 같이 연신율과 가공성을 좀더 향상시키면 무게에 비하여 우수한 강도 때문에 미래의 항공기 재료로서 가장 큰 각광을 받게 될 것이다.

4.3 Fe계

- Fe₃Al : Fe₃Al 합금은 우수한 황화 및 마모 저항력 양호한 산화저항력 저렴한 철로 인한 장점을 가지고 있으므로 화력 발전소의 부품에 사용할 수 있는 잠재력을 가지고 있으나 상온에서의 취성으로 실용화에 어려움이 있다. 그러나 최근 합금술과 열처리기술의 개발로 상온에서의 기계적 성질에 많은 향상을 가져왔다.⁽¹⁸⁾ 한편 Nb과 Mo를 첨가함으로써 고온강도를 증가시키나 상온에서의 연성이 저하하는 등의 문제점을 보완할 수 있는 강도와 연성의 균형된 재료를 개발중이다.

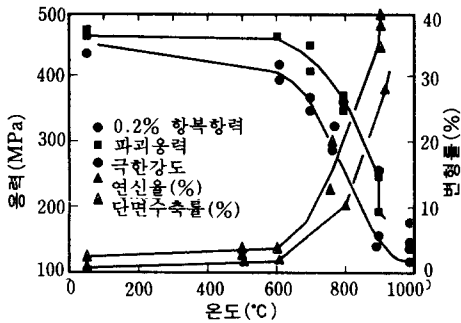


그림 3 TiAl(54at%Al)의 온도에 따른 기계적 성질

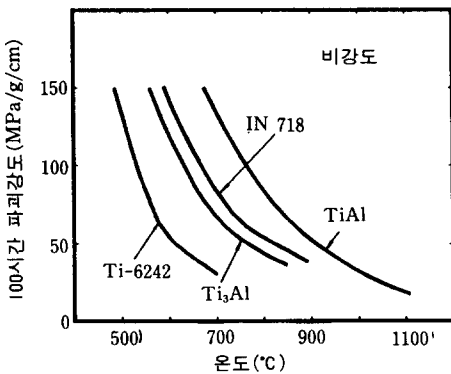


그림 4 TiAl, superalloy (in718), Ti₃Al, Ti합금 (Ti-6242)의 비중에 의한 고온강도비교

5. 맺음말

구조용 고온재료로서 표 2에 나타내듯이 지금까지 니켈과 티타늄 알루미늄이드(Ni₃Al, NiAl, Ti₃Al, TiAl)에 관하여 집중적인 연구가 진행되어 왔으며 다른 금속간 화합물에 대해서도 광범위한 연구가 진행중이다. 그 예로서 Co₃Ti는 800°C에서 최대강도를 보이며 저온에서는 온도가 감소하면서 강도가 다시 증가하면 연성이라는 장점을 지닌 관계로 MoSi₂는 높은 용점과 우수한 산화저항력⁽¹⁹⁾ 때문에 Nb₂Al은 높은 용점과 경량성⁽²⁰⁾ 때문에 복합재료의 matrix로서 최근 주목을 받고 있다.

표 2 항공기 터빈 엔진에 사용중인 합금과 사용 가능한 금속강화물의 특성비교

	비 중 (g/cm ³)	탄성계수 (GPa)	파괴인정치 (MNm ^{-3/2})	인장 크리프 (한도 °C)	산화한도 (°C)
Ti	4.5	110	35~60	600	600
Ni 계 superalloy	8.3	125	30~35	1100	>1100
Ti ₃ Al	4.3	145	25	800	560
TiAl	3.8	176	25	950	900
NiAl eutectic	5.9	193	12~15	1100	
MoSi ₂	6.5	379	4~5		>1700
NB-10 at % Si	7.5	145	25		-400

끝으로 비록 금속간화합물이 취성이라는 단점 때문에 실용화에 많은 문제점이 있으며 본 재료에 관한 연구가 준비 제조공정과정에서 수소취성화, 고용점온도 취성 등으로 인하여 사용해온 기존의 재료를 보다 좀더 극한 상황에서 가볍고 저렴하게 사용할 수 있는 우주항공 및 지상대체재료로서 개발할 수 있음을 고려할 때 본 재료에 대한 본격적인 연구가 국제 경쟁력강화를 위해 신소재 개발에 부심하는 우리나라에서도 이루어질 필요가 있다.

참고문헌

- (1) Stoloff, N. S., 1989, "Physical and Mechanical Metallurgy of Ni₃Al and Its Alloy," *Int. Mater. Rev.*, Vol. 34, pp. 152~183.
- (2) Masahashi, N., et al., 1990, "Mechanical Properties of Ni₃Al Containing C, B and Be.," *Acta Metal.*, Vol. 136, pp. 1823~1836.
- (3) Yamaguchi, M., et al., 1990, "The Deformation of Intermetallic Superlattice Compounds," *Prog. in Mater. Sci.*, Vol. 34, pp. 1~148.
- (4) Schechtman, D., et al., 1974, "The Plastic Deformation of TiAl," *Metall Trans. A.*, Vol. 15, pp. 1373~1381.
- (5) Liu, C. T., et al., 1985, "Effect of Boron on Grain Boundaries in Ni₃Al," *Acta Metal.*, Vol. 33, pp. 213~229.
- (6) Izumi, O., et al., 1988, "Mechanisms of Ductility Improvement in Li₂ Compounds," *J. Mater. Rev.*, Vol. 3, pp. 426~440.
- (7) Schulson, E. M., 1987, "Comments on the Brittle to Ductile Transition of Long-Range Ordered Alloys," *Mechanica Letters*, Vol. 1, pp. 111~114.
- (8) Schulson, E. M., 1987, "Structure, Properties and Potential Applications of Intermetallic Compounds Produced from Powders," *Int. J. of Powder Metal.*, Vol. 23, p. 25.
- (9) Takasugi, T., et al., 1992, "Superplastic Deformation in Ni₃(Si, Ti) Alloys," *Acta Metal.*, Vol. 40, pp. 1895~1906.
- (10) Bellows, R. C., et al., 1988, "Creep Fatigue Behavior of Directionally Solidified and Single Crystal Intermetallic Ni₃Al(B, Hf) at an Intermediate Temperature," *Metal. Trans.*, Vol. 19A, pp. 479~486.
- (11) Lall, C., et al., 1979, "The Orientation and Temperature Dependence of the Yield Stress of Ni₃Al (Al, Nb) Single Crystals," *Metal. Trans.*, Vol. 10A, p. 132.

- (12) Vedula, K. et al., 1985, "Alloy Based on NiAl for Hight Temperature Applications," *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Ed. Koch C. C., et al. (Pittsburgh, P. A. MRS) pp. 411~421.
- (13) Jha, S. C., et al., 1989, "Dispersoids in Radiquilly Solidified B₂ Nicked Aluminides," *Scripta Metal.*, Vol. 23, pp. 805~810.
- (14) Lipsitt, H. A., et al., 1980, "The Deformatin and Fracture of Ti₃Al at Elevated Temperatures," *Metal. Trams. A.*, Vol. 11A, pp. 1369~1375.
- (15) Sastry, S. M. L., et al., 1977, "Ordering Tramsformation and Mechanical Properties of Ti₃Al and Ti₃Al-Nb Alloys," *Metal. Trans. A.*, Vol. 8, pp. 1543~1977.
- (16) Stephens, J. R., et al., 19988, "Status and Prognosis for Alternation Engine Materials," *Superalloys ed Duhl D. N.*, et al, (Warrendale, PA, TMS) pp. 183~192.
- (17) Soboyejo, W. O., et al., 1992, "An Investigation of Fracture Behavior of γ -Based Titanium Aluminides," *Metal. Trans. A.*, Vol. 23A, pp. 2039~2059.
- (18) Knibloe, J. R., et al., 1992, "Elevated Temperature Behavior of Fe₃Al with Cr Addition," *Mat. Sci. & Eng., A.* 153, pp. 382~386.
- (19) Basu, A., et al., 1991, "High Temperature Mechanical Behavior of MoSi₂-Based Composites," *Advanced Metal Matrix Composites for Elevated Temperature Conference Proceedings*, Cincinati. Use. pp. 41~47.
- (20) Yamaguchi, M., 1991, "High Temperature Intermetallics with Particular Emphasis on TiAl," *Mat. Sci. & Tech.*, Vol. 8, pp. 121~129. ■