

기계적 합금화에 의한 $Ti_{25}Cr_8Al_{67}$ 합금의 합성 및 기계적 성질

이강률 · 조현기*

삼도분말야금(주), *경북대학교 금속공학과

Synthesis and Mechanical Properties of $Ti_{25}Cr_8Al_{67}$ Alloy by Mechanical Alloying

Kang-Yull Lee and Hyun-Kee Cho*

Sam Do Powder Metallurgy Co., Ltd.

*Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,
Taegu 701-702, Korea

(Received August 3, 1995)

ABSTRACT The powder mixtures of Al, Ti and Cr were mechanically alloyed to obtain nanocrystalline powders of $Ti_{25}Cr_8Al_{67}$ composition. Both FCC phase and undissolved metal chromium formed by MA. During the annealing of the MA powders, the phase transition from FCC to ordered $L1_2$ started at $\sim 300^\circ C$ and was completed below $600^\circ C$. As a result of the high-temperature compressive test for the MA powder compacts, the stress-strain curves showed serrated yielding behavior at 400 and $600^\circ C$, and softening phenomenon below the strain rate of $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ at $800^\circ C$. The compressive yield strength as a function of test temperatures showed the nature of the positive-temperature dependence which has the peak temperature around $600^\circ C$.

1. 서 론

우주·항공기용 후보재료로서의 Ti-Al계 금속간 화합물에 대한 연구는 매우 활발히 진행되어 왔지만 대부분은 Ti_3Al 과 $TiAl$ 에 관한 것이며, 그 중에서도 $TiAl$ 이 주종을 이루고 있다. $TiAl_3$ 의 경우에는, Ti-Al계 금속간화합물 중 가장 가볍고 우수한 고온내산화성을 갖고 있어 유망한 경량내열재료로서 부상되고 있으나 저온연성이 거의 없기 때문에 구조재료로 적용하기에는 많은 제약이 뒤따르고 있다.

이와 같이 제한요건이 되고 있는 저온연성을 향상시키기 위한 수단으로, 미량의 용질원소를 첨가함으로써 쌍정 및 역위상경계에너지를 감소시키는 미시적 합금화방법^{1,2)}과 수 at%의 용질원소를 첨가함으로써 본래의 DO_{22} 구조를 보다 대칭성이 큰 $L1_2$ 구조로 변환시키는 거시적 합금화방법³⁾이 알려져 있다. 이들 중에서도 제 3원소를 첨가하여 결정구조를 변환시키는 것이 보다 용이하게 접근할 수 있는

방법으로 사료되며 특히, $TiAl_3$ 에서 Al대신에 8~13 at%의 철이금속으로 대체시킴으로써 $L1_2$ 구조를 갖는 3원계 금속간화합물이 형성된다는 것은 이미 많은 연구자들에 의해 보고된 바가 있다.⁴⁻¹⁰⁾

한편, 최근 고상반응공정의 하나로 각광을 받고 있는 기계적 합금화는 공정의 고유특성 상, 구조 및 조성이 매우 균일하고 결정립이 미세한 분말을 얻을 수 있으며 후속 열간공정에서도 분산입자들에 의해 결정립성장을 최대한 억제시킬 수 있다는 점에서 연성을 향상시킬 수 있는 또 다른 접근방법이 될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 결정구조변환을 위한 첨가원소로서, 균열에 대한 저항성과 내산화성이 우수할 뿐만 아니라 DO_{22} 상의 c/a비를 효과적으로 감소시키는 것으로 알려져 있으며 또한, 해당 철이금속종 d각의 전자수가 가장 적은, Cr을 선정하였다. 아울러, 3원합금의 제조방법으로 기계적 합금화공정을 도입하였으며, 이에 따른 3원합금의 합성과정과 분말성

형체에 대한 열간압축시험 위주의 기계적 성질을 분석 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 기계적 합금화 분말제조

목표조성이 25Ti-8Cr-67Al이 되도록 각 원소분말들을 칭량한 후 균일한 혼합을 위해 V-cone 혼합기에서 30분간 혼합하여 stainless steel 용기내에 동일재질의 ball(3"/8)과 함께 혼합된 분말을 장입하였으며, ball과 분말의 무게비는 60:1로 하였다. 이때, 연성이 큰 Al의 과잉압접을 방지하기 위한 PCA(Process Control Agent)는 탄화물의 형성을 막기 위해 첨가하지 않았다. Milling 중 분말의 산화를 방지하기 위해 용기내의 공기를 뽑아낸 후 Ar가스로 채웠으며, 기계적 합금화는 일반수평회전식 ball mill을 사용하여 80 rpm으로 650시간까지 실시하였다. 합금화 과정을 조사하기 위해 50 또는 100시간을 주기로 시료를 채취하였으며 채취 후에는 동일한 과정을 거쳐 milling을 진행하였다. 표 1에 기계적 합금화한 분말의 목표조성 및 실제 분석한 조성을 비교하여 나타내었다.

2.2. 기계적 합금화 분말의 열처리 및 특성분석

450시간 동안 기계적 합금화한 분말에 대해 가열온도에 따른 상변화를 조사하기 위해 소형진공로($\sim 10^{-4}$ torr)를 사용하여 200~1000°C까지의 온도에서 1시간씩 등시열처리를 실시하였다. 열처리한 분말에 대해서는 X-선 회절시험기로 각 온도별로 형성되는 상을 분석하였으며, 투과전자현미경으로 각 상을 확인하였다. 한편, 저온영역에서의 규칙화거동을 규명하기 위해 시차열분석기로 분석하였다.

2.3. 분말의 성형 및 열간압축시험

기계적 합금화한 분말은 진공 hot press에서 성형하였으며, 초기밀도 증가를 위해 상온에서 100 MPa의 압력으로 2분 동안 예비성형한 후 1000°C로 승온하여 동온도에서 100 MPa의 압력으로 1시간 동안 가압하였다. 이렇게 제조한 성형체에 대해, hot pressing시 가열 및 냉각과정에서 원소성분이나 milling 중 혼입되는 불순물로부터 형성될 수 있는 금속간화합물의 재고용을 위해 1200°C에서 10시간 동안 진공소둔을 실시한 후 분당 40°C로 냉각하였다. 진공소둔한 원형시편에 대해 상온경도를 측정하였으며(Vickers 경도기: 하중 1kg), 상온에서의 균열 저항성시험을 위해 Vickers 경도기를 사용하여 하중별로 압흔모서리의 균열발생여부를 조사하였다. 또한, 진공소둔한 원형시편을 직경 7.5 mm, 길이 10 mm로 방전가공하여 열간압축용 시편을 제조하였으며, 열간압축은 열간가공성 재현시험장치(THERMECMASTOR-Z)를 사용하여 온도 및 변형속도를 변수로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 합금화 및 열처리에 따른 $Ti_{25}Cr_8Al_{67}$ 합금의 합성 및 상전이

그림 1은 milling 시간에 따라 형성되는 입자 및 분말의 형상을 근접카메라로 촬영한 것으로, milling 초기에는 원소분말의 냉간압접에 의해 형성되는 거의 구형에 가까운 입자(0.3~0.5 mmφ)와 이들 구형입자가 ball간의 단조에 의해 형성된 pancake 형상의 입자로 구성되어 있다. Milling 시간이 경과함에 따라 구형입자는 agglomeration에 의해 더욱 커지며(0.7~1.2 mmφ) pancake 형상의 입자도 상호압접에 의해 커지고 두꺼워진다. 더욱 시간이 경과하게 되면, pancake 형상입자의 단조파괴와 구형입자에 대한 ball간의 충돌 및 ball과 구형입자의 구름전단력에 의한 표면파괴파괴형태의 구형입자 표면박리가 계속해서 일어나며, 250시간 이상에서는 비교적 구형에 가까운 미세한 분말(약 15 μm)이 얻어졌다. 이러한 milling 과정은, 고에너지 ball mill에서 milling할 경우의 합금화 3단계설¹¹⁾과는 매우 다른 것으로, 본 연구에서 사용한 원소분말이 모두 연성계이며 저에너지 ball mill을 사용하였을 뿐 만 아니라, 입자의 응착이나 응집을 방지하기 위한 표면활성제 또는

Table 1. Nominal and analyzed composition of MA powders

Alloy		Ti	Cr	Fe	Ni	O
$Ti_{25}Cr_8Al_{67}$	Nominal	25	8			
	(at%)					
	Analyzed	24.0	8.4	1.4	0.1	1763
	(at%)					ppm

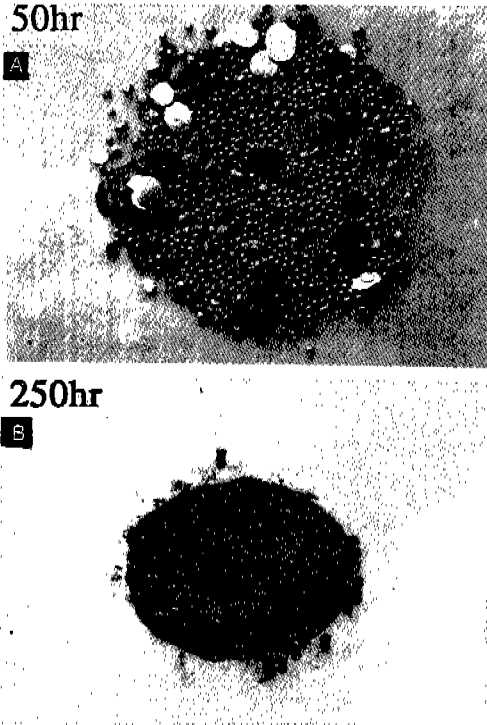


Fig. 1. Effect of milling time on particle shape change for Ti-Cr-67Al powders.

반응성용제를 첨가하지 않았기 때문으로 사료된다.

그림 2는 기계적 합금화상태 및 400°C까지 열처리한 분말의 X-선 회절시험결과를 나타낸 것으로, 기계적 합금화상태에서는 기본적으로 FCC 결정구조를 갖는 기지와 대부분 고용되지 않고 남아 있는 금속 Cr으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 기계적 합금화상태의 분말을 가열할 경우, 가열온도가 증가함에 따라 Cr은 기지 중으로 서서히 고용되며 400°C에서는 상당량의 Cr이 기지에 고용됨으로써 Cr (110) peak는 상대적으로 낮아지며 Cr의 고용에 따른 $L1_2$ 구조의 규칙상이 형성됨을 알 수 있다. 이것은 DO_{22} 구조를 갖는 $TiAl_3$ 상의 경우, Cr의 최대고용도는 1at% 이하에 불과하며 그 이상의 Cr 조성에서는 $L1_2$ 상이 형성되기 시작한다고 보고한 Nic 등의¹²⁾ 연구 결과로부터 유추될 수 있다. 그림 3은 기계적 합금화상태의 분말에 대해 전자현미경에 의한 미세조직과 회절시험결과를 나타낸 것으로, X-선 회절시험 결과에서와 같이, 기지는 FCC 결정구조를 나타내는 ring pattern을 보여주고 있으며(그림 3b) 미세하게 분산된 입자(그림 3a에서 CR로 표시된 부분)들은

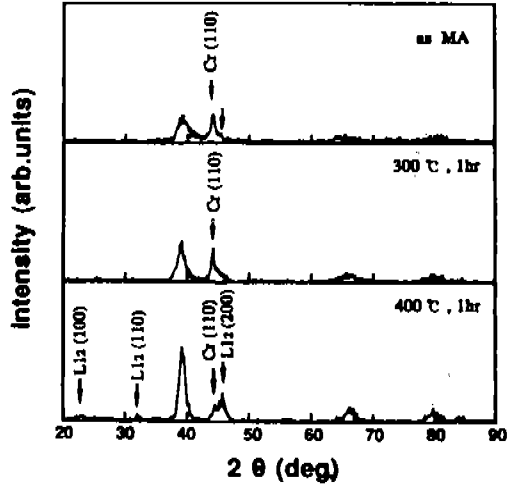


Fig. 2. XRD patterns of Ti-8Cr-67Al powders ball-milled for 450 hrs and annealed at different temperatures for 1 hr.

회절시험을 통해 금속 Cr입이 확인되었다. 그림 4는 400°C로 열처리한 분말에 대한 미세조직과 회절시험결과를 나타낸 것으로, 금속 Cr입자로 확인된 입자들은 점차 줄어들고 기계적 합금화상태의 미세조직(그림 3a)에서 관찰되지 않았던 새로운 미세결정립이 형성됨을 알 수 있다. 또한, ring pattern(그림 4b)도 기계적 합금화상태의 분말에 대한 것과는 달리, (110) ring 주변을 따라 형성된 금속 Cr spot들은 사라지고 보다 뚜렷한 FCC 구조 전형의 회절 ring들과 함께 $L1_2$ 구조에서 형성되는 (100), (110) 회절 ring들이 희미하게 나타남을 관찰할 수 있다.

그림 5는 $L1_2$ 구조로의 규칙화거동을 확인하기 위해 실시한 시차열분석결과를 나타낸 것으로, X-선 회절 및 전자현미경 회절시험에서도 확인된 바와 같이, 규칙화에 의한 발열 peak가 나타나는데, peak 온도는 250 및 450시간 milling에 대해 각각 344 및 366°C로 milling 시간이 길어짐에 따라 peak 온도는 상승하며 보다 좁고 깊은 peak가 형성되는 것을 알 수 있다. 이것은 milling 시간이 길어짐에 따라 규칙화가 어느 특정한 온도를 경계로 보다 급속히 진행되기 때문으로 사료된다.

그림 6은 그림 2 결과에 이어, 600°C 이상에서 열처리한 분말의 X-선 회절시험 결과를 나타낸 것으로, 400°C의 경우와는 달리 600°C에서는 완전히 $L1_2$ 구조로 천이됨을 알 수 있다. 한편, 800°C에서의

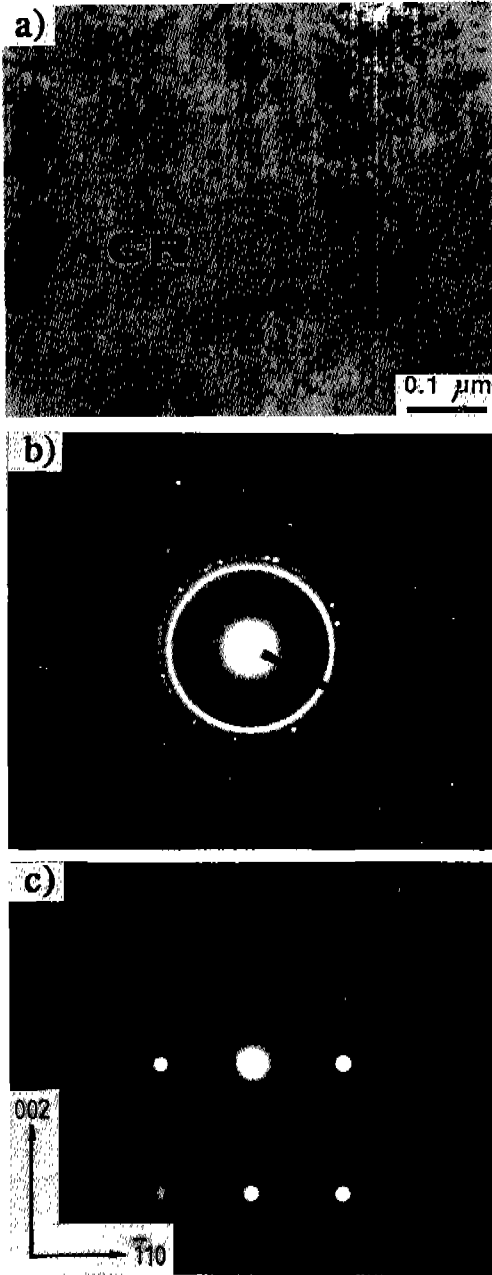


Fig. 3. TEM micrograph and corresponding diffraction patterns of Ti-8Cr-67Al powders ball-milled for 450 hrs. (a) Bright field image, (b) Ring pattern, (c) SADP.

회절 peak 중에서 2θ가 60° 이상인 peak들에 대해 Cohen법을 적용하여 $L1_2$ 구조의 격자상수를 구하였으며 그 값은 0.3959 nm로 Mabuchi 등⁹⁾의 결과인 0.3960 nm와 잘 일치한다. 그림 7은 1000°C에서 열처리한 분말의 전자현미경 미세조직과 회절시험결

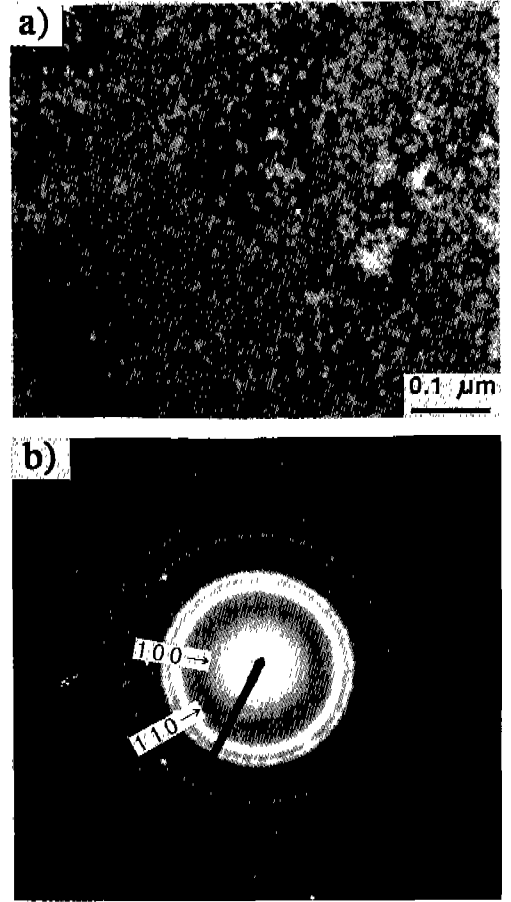


Fig. 4. TEM micrograph and corresponding diffraction pattern of Ti-8Cr-67Al powders ball-milled for 450 hrs and annealed at 400°C for 1 hr. (a) Bright field image, (b) Ring pattern.

과를 나타낸 것으로, 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정립의 크기는 증가하여 1000°C에서는 0.2~0.5 μm 정도의 크기를 갖고 있으며, 회절반점의 분석을 통해 $L1_2$ 구조를 재차 확인하였다.

3.2. 기계적 합금화한 분말 성형체의 기계적 성질

Hot pressing과 진공소둔한 분말성형체의 상온경도는 Hv 360(하중 1 kg)이었으며, 상온 균열저항성을 간접적으로 검증하기 위해 Vickers 경도기를 사용하여 하중을 증가시키면서 압흔모서리의 균열발생 여부를 관찰하였다. 이 결과 최대하중인 50 kg에서도 균열이 관찰되지 않았다. 반면에, hot pressing 상태의 경도는 Hv 550으로 소둔열처리 후의 경도에 비해 매우 높으며 균열이 발생하지 않는 최대하중도

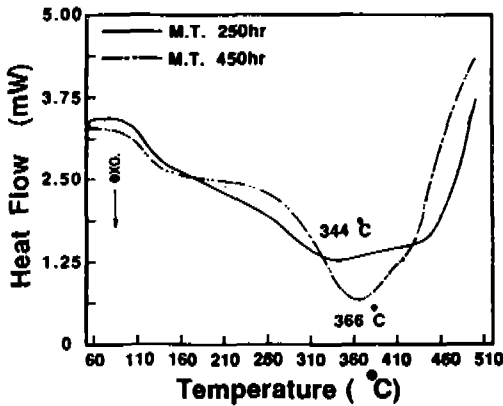


Fig. 5. DSC curves of Ti-8Cr-67Al powders ball milled for 250 and 450 hrs.

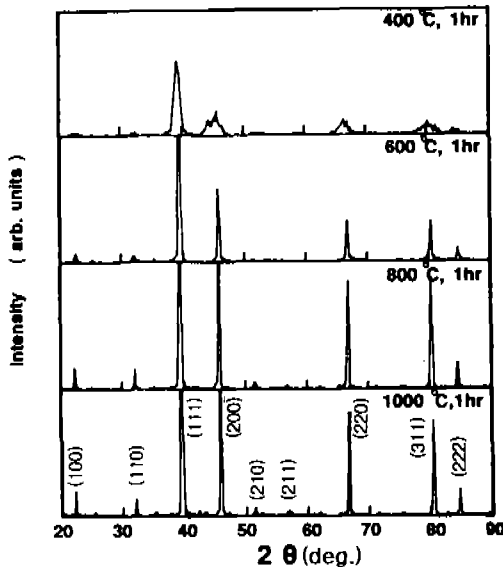


Fig. 6. XRD patterns of Ti-8Cr-67Al powders ball-milled for 450 hrs and annealed at different temperatures for 1 hr.

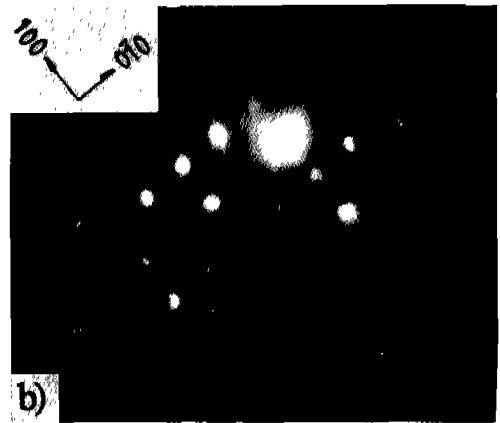


Fig. 7. TEM micrograph and corresponding diffraction pattern of Ti-8Cr-67Al powders ball-milled for 450 hrs and annealed at 1000°C for 1 hr. (a) Bright field image, (b) SADP.

10 kg으로 취약함을 알 수 있었다.

그림 8은 분말성형체로부터 제조한 시편의 압축 시험결과를 온도 및 변형속도를 변수로 각각 나타낸 것이다. 압축온도별로 나타낸 응력-변형곡선(그림 8 a)들에서 흥미로운 것은 400 및 600°C에서 동적 strain ageing 현상인 serration이 나타나는 것과 600°C에서의 항복응력이 400°C에서의 항복응력보다 높다는 점(그림 9 참조)이다. 현재까지 serration이 나타나는 원인에 대해서는 명확히 밝혀진 것이 없으나,

열적으로 활성화된 cross slip의 작용에 의해 가동 전위가 소멸됨으로써 응력이 증가하는 현상과 새로운 가동전위생성에 의한 응력의 감소가 반복적으로 일어나기 때문으로 사료된다. 또한, 온도별 응력-변형곡선들에서 알 수 있는 바와 같이, 본 합금의 압축연성이 우수하여 200°C의 경우에도 약 20%의 연성을 갖고 있으며 그 이상의 온도에서는 30% 이상의 연성을 나타내고 있다. 한편, 본 연구결과와의 비교를 위해 원소분말압분체의 반응화산에 의해 화합물을 제조한 Mabuchi 등¹³⁾의 결과를 같이 나타내었다. 800°C에서 변형속도를 변수로 나타낸 응력-변형곡선(그림 8b)들로부터 변형속도가 증가함으로써 항복응력은 증가하며, 변형 속도가 $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 에서는 연속적인 가공경화거동을 나타내지만 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 이하의 변형속도에서는 동적회복에 의한 연화현상이

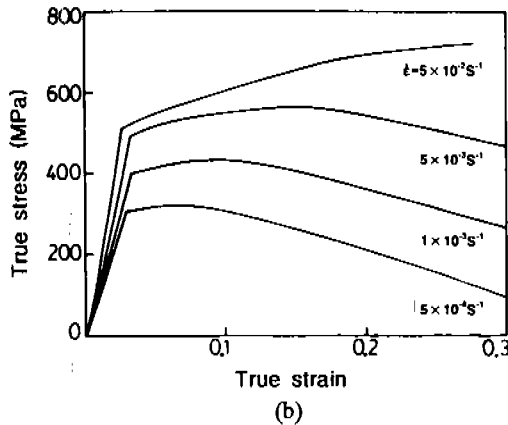
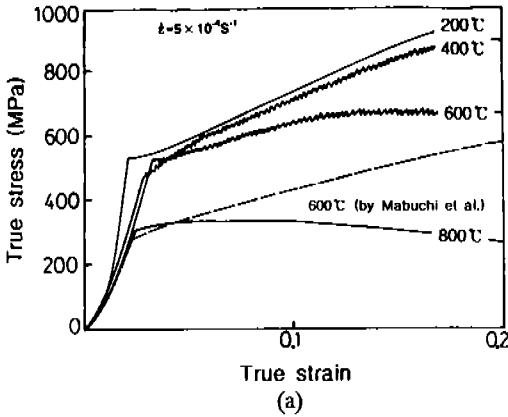


Fig. 8. True compressive stress-strain behavior for $Ti_{25}Cr_8Al_{67}$ alloy as a function of test temperature (a) and strain rate at 800°C (b).

나타났다.

그림 9는 압축온도에 따른 압축항복강도의 변화를 나타낸 것으로, 600°C 부근에서 최대강도 peak가 형성되는 항복강도의 역온도의존성이 관찰되는데, 이러한 현상은 Mabuchi 등⁹⁾의 결과와 잘 일치한다. 항복강도의 역온도 의존성에 대해서는 Korner¹⁴⁾가 $L1_2$ 구조를 갖는 화합물에서의 유동응력이상현상의 원인으로서 제시한 몇 가지 모델로부터 고찰해 볼 수 있다. 이들 모델 중에서도, 1차 octahedral slip ($\pm a[10\bar{1}]$ (111) slip계)이 열적으로 활성화된 cross slip에 의해 소멸됨으로써 가동전위밀도의 감소를 초래하고 따라서 강도가 증가하게 되며, 최대강도점 이상의 온도에서는 온도상승에 의해 가동되기 시작하는 1차 cubic slip($\pm a[1\bar{1}0]$ (001) slip계)에 의해 제어됨으로써 강도가 감소하게 된다는 설명이 가장

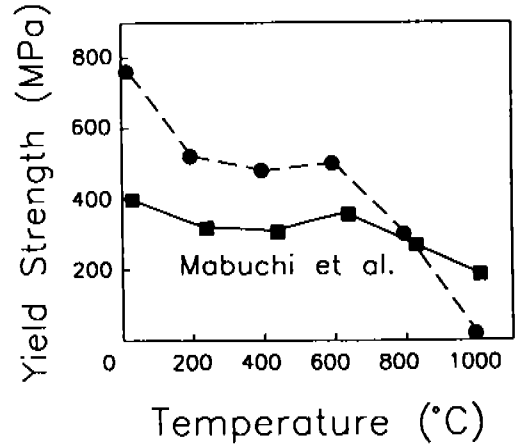


Fig. 9. Compressive yield strength as a function of test temperature for $Ti_{25}Cr_8Al_{67}$ alloy ($\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} s^{-1}$).

타당한 것으로 사료된다.

4. 결 론

- 1) 기계적 합금화한 분말은 FCC구조를 갖는 기지와 미고용된 금속 Cr으로 구성되어 있었다.
- 2) 기계적 합금화한 분말의 열처리시, 온도가 증가함에 따라 미고용된 금속 Cr이 기지내에 고용됨으로써 $L1_2$ 구조를 갖는 안정상이 형성되며 600°C 이상에서는 이러한 안정상으로의 상전이가 완료되었다. 가열시 FCC구조로부터 $L1_2$ 구조로의 규칙화 peak 온도는 milling 시간 250 및 450시간에 대해 각각 344 및 366°C로 나타났다. 또한 800°C로 가열한 분말의 격자상수는 0.3959 nm로 지금까지 보고된 결과와 잘 일치하였다.
- 3) 온도별 열간압축시험시, 400 및 600°C에서 응력-변형곡선상의 serration 현상이 관찰되었으며, 압축온도를 800°C로 고정하고 변형속도를 변화시켜 시험한 결과, 변형속도가 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 이하에서는 연화현상이 관찰되었다. 또한, 온도에 따른 압축항복강도변화를 조사한 결과, 항복강도의 역온도의존성이 관찰되었으며 이때 peak 강도를 나타내는 온도는 600°C 부근이었다.

참 고 문 헌

1. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Yamane: Phil.

- Mag. **A55** (1987) 301
2. D. M. Nicholson, G. M. Stocks, W. M. Temmerman, P. Sterne and D. G. Pettifor: Proceedings of the MRS Symposia, **133** (1989) 17
 3. K. S. Kumar: Intl. Mater. Rev., **35** (1990) 293
 4. A. Raman and K. Schubert: Z. Metallk., **56** (1965) 40
 5. A. Raman and K. Schubert: Z. Metallk., **56** (1965) 99
 6. P. Viridis and U. Zwicker: Z. Metallk., **62** (1971) 46
 7. A. Seibold: Z. Metallk., **72** (1981) 712
 8. H. Mabuchi, K. Hirukawa and Y. Nakayama: Scr. Metall., **23** (1989) 1761
 9. H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tsuda and Y. Nakayama: Scr. Metall., **24** (1990) 505
 10. H. Mabuchi, K. Hirukawa, K. Katayama, H. Tsuda and Y. Nakayama: Scr. Metall., **24** (1990) 722
 11. J. S. Benjamin: Met. Trans., **1** (1970) 722
 12. J. P. Nic, S. Zhang and D. E. Mikkola: Scr. Metall., **24** (1990) 1099.
 13. 間溪博, 中山豊, 日本金屬學會會報, **30** (1991) 24
 14. A. Korner: Proceedings of the JIMIS-6 (1991) 319