

기계적 합금화한 Ni-36at.%Al 합금의 상변태에 미치는 결정립 크기 및 냉각속도의 영향

김성욱 · 김대건 · 김지순* · 안인섭** · 김영도

한양대학교 재료공학부

*울산대학교 재료공학과

**경상대학교 금속재료공학과

The Effect of Grain Size and Cooling Rate on Phase Transformation for Mechanically Alloyed Ni-36at.%Al Alloy

Sung Wook Kim, Dae-Gun Kim, Ji Soon Kim*, In Shup Ahn** and Young Do Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*School of Materials & Metallurgy Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749

**Dept. of Metallurgy & Materials Engineering, Gyeongsang University, Chinju 660-701

(2000년 7월 24일 받음, 2000년 8월 11일 최종수정본 받음)

초 록 36at.%Al을 함유하는 나노 결정립의 NiAl 합금이 기계적 합금화법에 의해 제조되었다. 제조된 분말은 방전 플라즈마 소결법에 의해 만들어졌다. 상변태에 영향을 주는 인자는 냉각속도와 열처리 시간의 조건으로 논의되었다. 소결체의 상변태 거동은 시차 열분석(DSC)과 X-선 회절(XRD) 분석법에 의해 조사되었다. 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰되었다. 마르텐사이트 격자상수와 체적 분율은 X-선 회절분석법 중 직접비교법에 의해 계산되었다.

Abstract Nanocrystalline NiAl alloy containing 36at.%Al was synthesized by mechanical alloying (MA). Synthesized powder was sintered by a pulse electric current sintering (PECS) facility. Effecting parameters on the phase transformation were discussed in terms of cooling rate and time spent on heat treatment. The behavior of phase transformation for sintered parts was examined by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) method. Microstructure was observed by scanning electron microscopy (SEM). Martensitic lattice parameter and volume fraction were calculated by direct comparison method in X-ray diffraction analysis.

Key words : nickel-aluminium alloys, phase transformations, martensite, XRD

1. 서 론

대표적인 B2, 즉 CsCl 구조인 β -NiAl 합금은 1397°C에서는 43~70at.%Ni의 넓은 범위에 걸쳐 존재하고 있다. β -NiAl 합금은 용점이 높고 밀도가 낮으며 산화 및 고온 변형에 대한 저항이 좋으므로 고온에서의 구조물로서 사용이 가능한 재료로 최근 관심을 갖는 재료이다.^{1,2)}

이러한 β -NiAl 합금은 Ni의 함량이 61~69at.%에서 승온 후 냉각시 정방형인 L1₀ 구조의 마르텐사이트 변태를 나타낸다. β -NiAl 합금의 화학양론적 조성에서는 마르텐사이트 변태가 일어나지 않는데 이는 화학양론적 조성에서 전자대 원자비가 1.5로써 β 상이 안정하기 때문이다. Ni의 조성이 증가함에 따라 전자대 원자 비는 안정한 1.5에서 감소되어 마르텐사이트에 대한 β 상의 안정성이 감소되어 보다 높은 온도에서 마르텐사이트로 변태가 일어난다. 즉, Ni의 함량이 증가함에 따라 M_s 온도가 증가하는 결과와 일치된다.^{3~11)}

또한 이 합금은 마르텐사이트 상과 모상 사이의 가역적인 열탄성 변태를 보여 주는데 다른 금속간 화합물보다 변태온

도가 높아 고온용 형상기억합금으로 사용될 수 있는 장점을 지니고 있다. 최근 재료의 연성을 향상시키는 방법으로 나노 크기의 결정립을 갖는 나노구조재료에 대한 연구가 국내 외적으로 매우 활발하게 진행되고 있다.^{12~14)} 나노구조재료란 일반적으로 결정립의 크기가 100nm 이하로 이루어진 재료를 말하며 이들의 특성은 결정립 크기 및 분포, 성분상들 사이에서 발생하는 계면의 상호 작용 등에 의해 결정되며 일반적인 다결정 재료와는 기계적, 물리적 및 화학적인 특성이 매우 상이하다. 나노 결정립의 합금 분말재료를 제조하는 방법중 하나인 기계적 합금화 공정은 고상 상태의 합금화 방법으로 평균 결정립의 크기가 2~20nm인 단성분 또는 다성분계 분말의 제조가 가능하며 서로 고온도가 없는 합금계에서도 상당량의 준 안정상 고용체를 형성시킬 수 있으며 상온에서 대량 생산이 가능한 장점이 있다.^{15,16)}

본 연구에서는 기계적 합금화법에 의하여 제조된 나노 크기의 결정립을 갖는 Ni-36at.%Al 합금에 대하여 열처리 시간 및 냉각속도에 따른 마르텐사이트의 격자 상수, 분율에 대한 변화를 조사하여^{17~20)} Ni-36at.%Al 합금의 상변태 특성에 미치는 영향 인자를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 원료분말은 순도가 99.9%인 Al과 Ni로써 평균 입도가 각각 45 μ m, (창성 Co.), 5 μ m (Inco Co.)인 분말을 사용하였다. 분말 제조는 먼저 Ni-36at.% Al 조성으로 칭량을 하였고 공정 제어제 (process control agent; PCA) 인 스테아릭산 (stearic acid; SA) 을 0.5wt.% 첨가한 후, Simoloyer grinding unit를 사용하여 밀링을 하였다. Simoloyer grinding unit의 용량은 700cc 용기이며 사용된 볼의 직경은 5mm의 stainless steel 볼이었다. 분말과 볼의 장입비를 40 : 1로 하였으며 600r.p.m.의 임펠러 회전속도로 20시간 동안 밀링을 하였다. 기계적 합금화과정 중 분말의 산화를 방지하기 위해 grinding unit내에 아르곤 가스를 유입시켜 비활성 분위기를 충분히 유지하였다.

이렇게 제조된 분말은 방전 플라즈마 소결법 (pulse electric current sintering; PECS) 으로 소결체를 제조하였는데 공정 조건은 승온 속도를 100 $^{\circ}$ C/min, 1100 $^{\circ}$ C에서 5분간 유지하였으며 이외의 공정 변수로는 50MPa의 가압력, 14 μ sec로 pulse frequency를 설정하였으며 12 μ sec동안 pulse on, 2 μ sec동안은 pulse off의 비율로 실행하였다. 상태를 기초로 한 열처리 방법은 1280 $^{\circ}$ C로 승온 후 설정된 시간동안 등은 유지한 다음 시편을 각각 수냉과 액화질소에서 냉각시켰다. 등은 유지시간은 24시간부터 150시간까지 변화를 주어가며 실시하였다. 등은유지 과정 중 발생할 수 있는 고온 산화 및 입자 성장을 최대한 억제하기 위해 진공 실링 장치를 사용하여 진공 분위기의 시료를 제작하였다.

소결체에 대한 상변태의 거동은 시차 열분석 (DSC) 과 X-선 회절 분석 (XRD) 을 통해, 미세구조는 주사전자현미경 (SEM) 으로 관찰하였다. 마르텐사이트 격자 상수와 분율은 X-선 회절 (XRD) 분석 중 직접 비교법에 의한 두 상의 피크 강도를 비교함으로써 계산하였다. 그리고 본 실험에서 사용된 시료를 나타낼 때 등은 유지 시간은 xxh, 냉각 속도에 따라 각각 수냉의 경우 W, 액화질소에서 냉각한 경우에는 L로 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 실험에서 고찰된 NiAl 계의 상태를 나타낸 것이다. 이 상태에서 NiAl계 합금은 조성에 따라 다양한 결정 구조를 갖는 것으로 볼 수가 있다. 본 실험에서 사용된 조성인 Ni-36.0at.%Al 합금의 경우 β 상을 가지기 위해서는 1200 $^{\circ}$ C 이상의 온도로 가열이 필요함을 알 수가 있다. 제조된 기계적 합금화 분말의 결정립 크기는 Sherrer equation으로 구한 결과 약 18~20nm정도임을 알 수가 있었다. 따라서 기계적 합금화법에 의해 균일한 크기의 나노 결정립을 가지는 분말을 제조할 수 있었다.

제조된 분말의 ICP 분석 결과는 표 1에 나타내었다. 조성 분석 결과 설정 조성과의 차이가 나타나는데 이는 기계적 합금화과정 중 압접과 재압접의 단계에서 분말이 손실된 것으로 판단되며 기계적 합금화과정 중 사용된 stainless

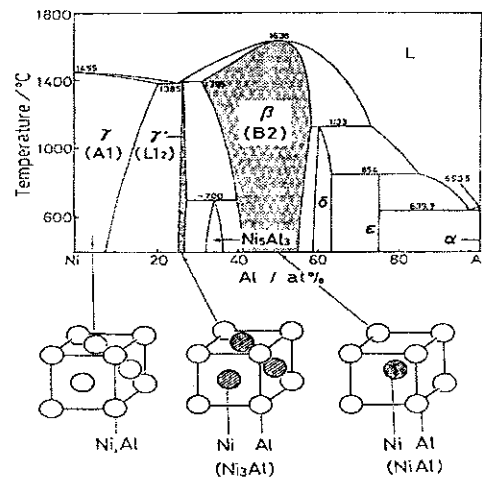


Fig. 1. Phase diagram and crystal structure of Ni-Al systems

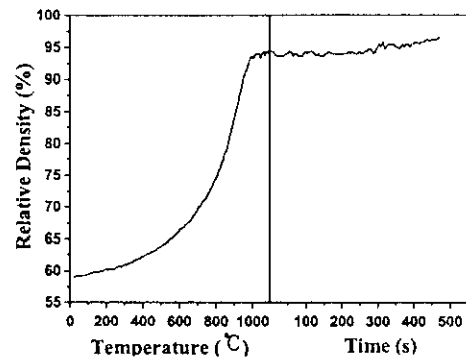


Fig. 2. Density of sintered parts before heat treatment of Ni-36.0at.%Al

Table 1. ICP analysis in Ni-36at.%Al powder

Target	Ni		Al		Fe	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
powder	77.31	63.70	20.74	35.70	1.95	1.60

steel ball의 영향으로 Fe가 첨가된 것으로 사려되어 진다. 실험에 사용된 소결체는 방전 플라즈마 소결법에 의해 50MPa의 가압력으로 100 $^{\circ}$ C/min으로 승온한 후 1100 $^{\circ}$ C의 소결 온도에서 5분간 유지하여 제조하였다. 이렇게 제조된 소결체의 상대밀도는 95% 이상으로 나타났다. 그림 2는 제조된 소결체의 소결 밀도를 승온에 따라 온도와 시간의 변수로 나타낸 것이다. 또한 소결체를 XRD 분석한 결과 NiAl+Ni₃Al의 혼합상이 존재하는 것으로 나타났다.

열처리는 진공분위기의 시료를 1280 $^{\circ}$ C에서 각각 24, 72와 150시간 동안 등은 유지한 후 수냉 및 액화질소에서 냉각시키는 방법으로 진행하였다.

그림 3은 1280 $^{\circ}$ C에서 24시간 등은유지 한 시료의 XRD 결과이다. 이렇게 가열 및 등은유지 후 수냉시킨 시료의 XRD결과를 그림 3(a)에 나타내었다. 이 결과에서 보듯이 NiAl+Ni₃Al 혼합상만이 나타나는 것을 관찰할 수가 있었으며 수냉 대신에 액화질소에서 냉각시킨 시료에서도 그림

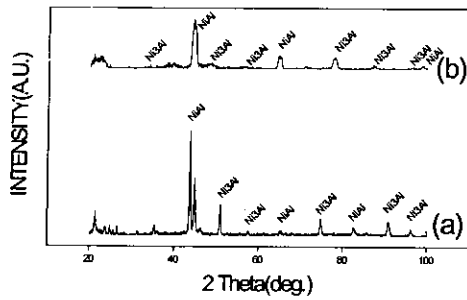


Fig. 3. XRD results of sintered parts after heat treatment for 24h; a) water quenching and b) LN₂ quenching

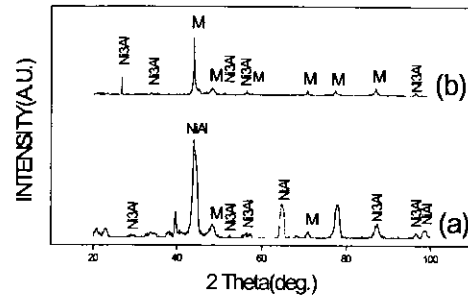


Fig. 5. XRD results with cooling rate after heat treatment for 150h; a) water quenching b) LN₂ quenching

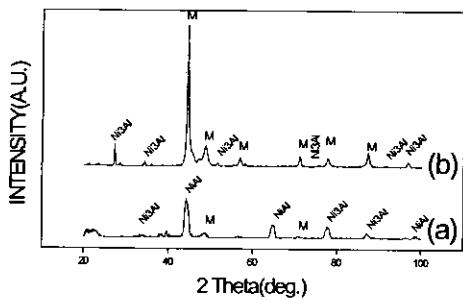


Fig. 4. XRD results with cooling rate after heat treatment for 72h; a) water quenching b) LN₂ quenching

3 (b)와 같이 NiAl+Ni₃Al 혼합상만 존재하였다. 따라서 24시간의 등온유지 후 냉각속도의 변화로는 마르텐사이트 상을 관찰할 수가 없었다.

이에 등온유지시간을 증가시켜 1280℃에서 72시간 이상 등온유지 후 수냉 및 액화 질소에서 냉각을 하였다. 즉, 충분한 등온유지시간에서 냉각 속도의 변화에 따른 상변화 및 마르텐사이트 분율을 관찰하고자 하였다. 먼저 1280℃에서 72시간 유지한 후 시료를 수냉 및 액화 질소에서 냉각을 하였다. 72시간 등온유지 후 수냉시킨 시료에서는 그림 4의 (a)와 같이 마르텐사이트+Ni₃Al+NiAl의 혼합상이 나타났으며, 액화질소에서 냉각된 시료는 그림 4의 (b)와 같이 마르텐사이트+Ni₃Al의 혼합상이 관찰되었다.

Ni의 조성이 64at.% 이상일 경우 그림 1의 Ni-Al계 상태를 살펴보면 NiAl상과 같이 존재하는 Ni₃Al상을 완전히 분해하기 위해서는 1600K (1397℃) 이상의 온도로 가열할 필요가 있는 것을 알 수가 있다. 그러나 1280℃에서 72시간의 등온유지를 통해서도 어느 정도 균질화된 모양이 수냉이나 액화질소에 의한 냉각시 마르텐사이트로 변태하는 것을 관찰할 수가 있었다.

따라서 등온유지시간이 증가됨에 따라 마르텐사이트의 양이 증가할 것으로 생각되어 등온유지 시간을 2배 이상 증가시켜 150시간 등온유지 후 수냉 및 액화 질소에서 냉각을 하였다. 150시간 등온유지 후 수냉시킨 시료에서는 72시간 등온유지 후 수냉시킨 시료와 같은 마르텐사이트+Ni₃Al+NiAl의 혼합상이 나타났는데 이에 대한 결과가 그림 5의 (a)에서 보여진다. 그림 5(b)는 1280℃에서 150시간

등온유지 후 액화 질소에서 냉각시킨 시료의 XRD 결과로써 마르텐사이트+Ni₃Al의 혼합상이 관찰되어졌다. 그림 4와 5에서, 즉, 1280℃에서 72시간 이상 등온유지 후 냉각속도의 변화에 따라 나타나는 상들이 상이한 것은 열처리과정 동안 균질화된 모양이 액화질소에 의한 냉각시에 β상은 잔류하지 않고 모두 마르텐사이트 상으로 변태를 하였으나 수냉 시에는 이러한 β상이 모두 마르텐사이트 상으로 변태하지 못하고 일부 잔류한 것으로 보인다. 따라서 냉각속도의 변화가 마르텐사이트로의 변태에 미치는 영향 인자임을 알 수가 있었다.

그림 4와 5의 결과를 바탕으로 X선 회절에 의한 화학분석 중 직접 비교법에 의해 강도피크를 비교함으로써 두상의 분율을 구할 수 있었는데 마르텐사이트 분율을 계산해 본 결과, 등온유지시간이 증가함에 따라 마르텐사이트 분율이 증가됨을 알 수가 있었다. 1280℃에서 등온 유지시간 및 냉각속도의 변화에 따른 마르텐사이트 분율을 정량적으로 계산한 결과를 표 2에 정리하였다.

마르텐사이트 격자 상수와 분율은 다음과 같은 식을 근거²¹⁾로 구하였다.

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2] \frac{a^2}{c^2} \quad (1)$$

여기서, d : 면간 거리, a, c : 마르텐사이트 결정구조의 격자상수, hkl : 면 지수, λ : Cu K₂선의 파장을 나타낸다.

$$\frac{I_\lambda}{I_\alpha} = \frac{R_\lambda C_\lambda}{R_\alpha C_\alpha} \quad (2)$$

여기서 I는 X-ray 회절선의 강도, R은 각상의 특정 상수, C는 상의 농도이다. 오스테나이트를 γ, 마르텐사이트는 α로 표기하였다.

따라서 두상의 상분율인 C_γ/C_α의 값은 I_γ/I_α값의 측정과 R_γ/R_α값의 계산에 의하여 구할 수가 있다. 이를 바탕으로 위의 식 (1)과 (2)를 사용하여 마르텐사이트가 관찰된 시료에서의 격자 상수와 마르텐사이트 분율을 구하였다.

또한 1280℃에서 등온유지시간의 변화에 따른 소결체의 결정립 크기를 표 3에 정리하였다. 이때 방전 플라즈마 소결법에 의해 제조된 소결체의 열처리 전 결정립 크기를 Sherrer equation에 의해 구해본 결과 28~30nm 정도의

Table 2. Martensitic lattice parameter(c/a) and martensitic fraction with heat treatment time and cooling rate

Heat treatment	a(nm)	c(nm)	c/a(nm)	Martensitic fraction(%)
72h-W	3.739	3.266	0.874	11.84
72h-L	3.682	3.257	0.885	94.75
150h-W	3.769	3.264	0.866	94.71
150h-L	3.757	3.248	0.864	96.03

Table 3. The grain size of sintered parts with heat treatment time(H/T time)

H/T time(hour)	Grain size (μm)
24	2-4
72	13-15
150	18

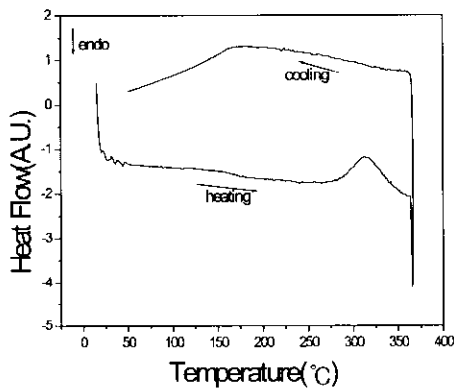


Fig. 6. DSC data of LN₂ quenched specimen after heat treatment for 150h

크기로 계산되었으며 열처리 시간을 증가시킴에 따라 결정립 크기가 증가하였다. 본 실험에서 사용된 열처리 후 시료의 결정립 크기의 측정은 SEM을 통한 미세 구조의 관찰로써 image analysis 방법에 의해 구하였다.

Leslie 등²²⁾은 Fe-31.5at.%Ni-0.02at.%C계의 합금에서 결정립 크기가 작아짐에 따라 오스테나이트 상의 양이 증가하여 모상의 안정화를 나타낸다는 연구 결과를 보고하였다. 그리고 Zhu 등²³⁾은 상변태 시 결정립 크기가 미치는 영향으로 같은 유지 온도에서조차도 변태 활성화 에너지와 구동력에 의해 결정되어지는 성장속도는 결정립 크기에 따라 달라진다고 설명하였다. 즉, 결정립 크기가 클 때보다 큰 성장 속도를 이루어 낸다고 하였다. 이를 통해 결정립 크기가 임계크기 이하에서는 결정립 크기가 작을수록 마르텐사이트 형성이 어렵다는 것을 알 수가 있었다.

표 2와 표 3에 나타난 결과를 통해 1280°C에서 72시간 등온유지 후 수냉 및 액화 질소에서 냉각시킨 시료의 경우 마르텐사이트 분율이 수냉된 시료는 11.84vol.%이었지만 액화 질소에서 냉각된 시료에서는 94.75vol.%로 상당히

증가하였다. 또한 같은 조건에서 150시간 등온유지 후 수냉된 시료의 마르텐사이트 분율이 94.75vol.%인데 비해 액화 질소에서 냉각된 시료는 96.03vol.%로 약간 증가하여 냉각속도에 따라 생성된 마르텐사이트 분율이 크게 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 150시간 등온유지시킨 시료의 결정립 크기가 18μm인 경우는 냉각속도의 변화에 의해서는 마르텐사이트 분율이 크게 증가하지 않았으나 그 이하에서는 마르텐사이트 분율이 냉각 속도에 매우 민감함을 알 수가 있었다. 이상의 결과로 결정립 크기가 18μm 이상인 경우는 냉각시 마르텐사이트의 생성이 용이하여 냉각속도에 영향을 받지 않으나 그 이하에서는 생성된 마르텐사이트 분율이 냉각속도에 크게 좌우되었다. 또한 결정립 크기가 2~4μm인 경우 즉, 24시간이하로 등온유지 한 시료에서는 냉각속도의 변화에도 불구하고 전혀 마르텐사이트가 형성되지 않음을 X-선 회절 분석(XRD)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

그림 6은 150시간 등온유지 한 시료의 가역적 변태를 알아보기 위해 실시한 시차 열분석 결과이다. 일반적인 NiAl 합금은 균질화된 β상이 냉각시에 마르텐사이트 상으로 변태를 하는데 이 합금에 대해 시차 열분석과 비저항 분석을 실시하면 승온 시에는 흡열 피크가 냉각 시에는 발열 피크가 나타나는 상변화를 보여준다. 그러나 이 시료에서는 320°C 부근에서 발열 피크가 나타나고 있으며 냉각 시에는 완만한 피크가 형성되어 150°C부근에서 점차 감소하는 것을 관찰할 수가 있었다.

그림 7은 1280°C에서 150시간 등온유지 후 액화질소에서 냉각시킨 시료의 열처리 시간에 따른 미세조직을 주사현미경으로 관찰한 것이다. 이 결과 열처리 시간이 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하는 것을 볼 수가 있으며 24시간 이하에서 등온유지 한 시료에서는 그림 7의 (a)와 같이 마르텐사이트 조직을 관찰할 수가 없었다. 또한 그림 7의 (b)와 (c)에서 관찰되어지듯이 72시간 이상 열처리한 시료에서 나타나는 마르텐사이트 조직은 판상의 형태를 보여 주고 있다.

4. 결 론

1) 1280°C에서 72시간이상 등온유지 한 후 수냉이나 액화질소에서 냉각된 시료로부터 마르텐사이트 상이 관찰되었다.

2) 마르텐사이트 상을 야기하는 영향인자 중 결정립 크기가 중요한 영향 인자임을 알 수가 있었다. 결정립 크기가 2~4μm 이내로 24시간 이하에서 등온유지시킨 시료에서는 마르텐사이트가 형성되지 않았음을 알 수가 있었으며 결정립이 어느 정도의 임계 크기에 도달해야만 마르텐사이트로 변태를 일으키는 것으로 보인다

3) X-선 회절에 의한 화학 분석법 중 직접비교법에 의해 계산된 마르텐사이트 분율은 결정립이 임계크기 이하에서는 냉각을 수냉으로부터 액화질소에 의해 냉각속도를 증가함에 따라 모상에서 마르텐사이트로의 변태가 증가하였다.

4) 등온 열처리 후 수냉에 의한 냉각보다는 액화질소에

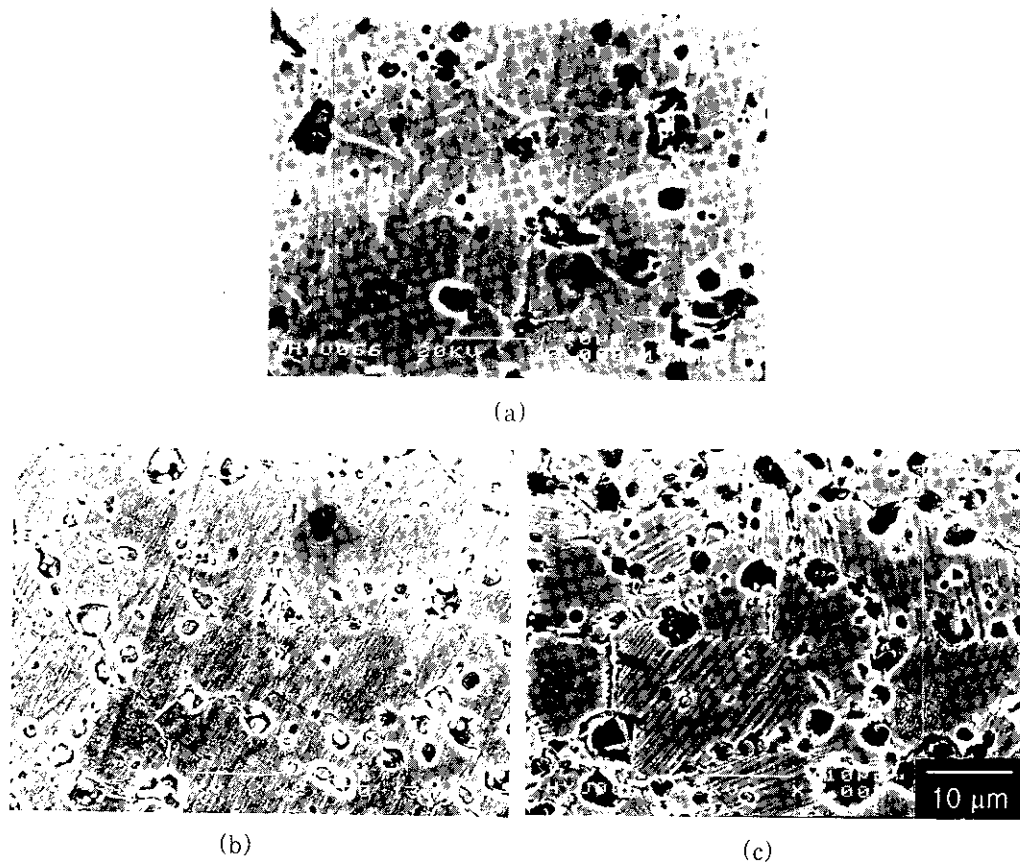


Fig. 7. SEM morphology of as-heat treated of specimen quenched in LN₂ after heat treatment for; a) 24h, b) 72h and c) 150h

서 냉각시키는 방법이 균질화된 모상으로 부터 마르텐사이트 상으로의 변태를 촉진시킨다는 것을 파악할 수가 있었다. 이는 72시간 이상 등온유지 후 액화 질소에서 냉각시킨 시료에서 Ni₃Al+마르텐사이트의 혼합상이 나타났으나 수냉시킨 시료에서는 Ni₃Al+마르텐사이트+NiAl의 혼합상이 관찰됨으로써 알 수가 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 학술진흥재단의 학술연구비(1998-017-E00090)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. Aoki, J. Mater. Sci., **14**, 1800 (1979).
2. J.L. Smialek, Met. Trans., **2**, 913 (1971).
3. S. Rosen and J.A. Geobel, Trans. TMS-AIME., **242**, 722 (1968).
4. K Enami, S. Nenno and K. Shimizu, Trans. Jap. Inst. Metals., **14**, 357 (1973).
5. K. Enami, V.V. Martynov, T. Tomie, L.G. Khanros and S. Nenno, Ibid., **22**, 357 (1981).
6. Y.D. Kim and C.M. Wayman, Script. Met., **24**, 245 (1990).
7. Y.D. Kim and C.M. Wayman, Metall. Trans., **23A**, 2981 (1991).
8. Y.D. Kim and C.M. Wayman, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **29**, 960 (1991).
9. K. Enami and S. Nenno, Metall. Trans., **2**, 441 (1970).
10. K. Enami and S. Nenno, Metall. Trans., **2**, 1487 (1971).
11. R. Kainuma, K. Ishida and T. Nishizawa, Metall. Trans., **23A**, 1147 (1992).
12. C.C. Koch, Nanostruct. Mater., **2**, 109 (1993).
13. R.W. Siegel and G.E. Fougere, Nanostruct. Mater., **6**, 205 (1995).
14. R.J. Brook and R.A.D. Maackenzie, Mater. World., **1**, 27 (1993).
15. J.S. Benjamin, Metall. Trans., **1**, 2943 (1970).
16. M. hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., 119 McGraw-Hill, New-York, USA, (1958).
17. U.D. hangen and G. Sauthoff M, Intermetallic., **7**, 501 (1999).
18. M.S. Choudry, M. Dollar and J.A. Eastman, Mater. Sci. Eng., **256A**, 25 (1998).
19. Y.K. Au and C.M. Wayman, Script. Met., **6**, 1209 (1972).

20. J.L. Smialk and R.F. hehemann, Metall. Trans., 4, 1571 (1973).
21. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction. 2nd ed., Addison Wesley, (1978).
22. W.C. Leslie and R.L. Miller, Trans. ASM., 57, 572 (1964).
23. W.Z. Zhu and M. Yan, J. of Euro. Cer. Soc., 17, 1729 (1997).