

Ni-Al계 마르텐사이트 합금에서 L1₀→Ni₅Al₃ 변태

지광구 · 송시연* · 장우양**
 한국과학기술연구원 재료연구부
 *모스크바 강 및 합금 연구소
 **조선대학교 공과대학 금속·재료공학부

L1₀ → Ni₅Al₃ Transformation in Martensitic Ni-Al Alloys

K. K. Jee, S. Y. Song* and W. Y. Jang**

Div. of Materials, Korea Inst. of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Moscow Steel and Alloy Institute, Pr. 4, 117936 Moscow, Russia

**Div. of Metall. and Mater. Engr., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

Abstract L1₀ → Ni₅Al₃ reordering and related properties in Ni-Al alloys consisting of 64-65at%Ni are characterized by X-ray diffraction, shape memory effect and damping capacity. Formation of Ni₅Al₃ takes place by simple ordering of atoms with a continuous increase in c/a ratio. As a result, degradation of shape memory effect and damping capacity is observed after short time annealing at 200-300°C.

(Received December 28, 2001)

Key words: Ni-Al alloy, Martensitic transformation, L1₀ → Ni₅Al₃ reordering, Shape memory effect, Damping capacity

1. 서 론

Ni-Al 상태도를 보면 Ni 과잉 측 조성에서 몇 개의 규칙상이 존재하는 것을 알 수 있다[1]. Fig. 1(a)에서 알 수 있는 바와 같이 규칙격자인 B2(CsCl형) 상은 높은 온도에서 Ni 농도가 비교적 낮은 40~68at% 조성 범위에 걸쳐 안정하다. 또한 Ni 과잉 합금에서는 잉여 Ni원자는 무질서하게 Al 원자의 위치를 점유하고

있다[2]. B2 상은 급냉에 의해서 열탄성 마르텐사이트 변태를 하며 Fig. 1(b)에 나타내는 바와 같은 규칙 정방구조인 L1₀으로 변태한다[3,4]. 이 때 B2→L1₀ 변태의 Ms 온도는 Ni조성에 따라 크게 변하며 60~68 at%Ni조성에서 Ms 온도는 -280°C에서 500°C범위에 있다[5, 6]. Ni-Al계 합금이 형상기억합금으로서 관심을 끄는 이유는 변태온도가 Ni-Ti계 합금보다 높아서 고온에서의 응용을 기대할 수 있기 때문이다[7,8]. 그러나

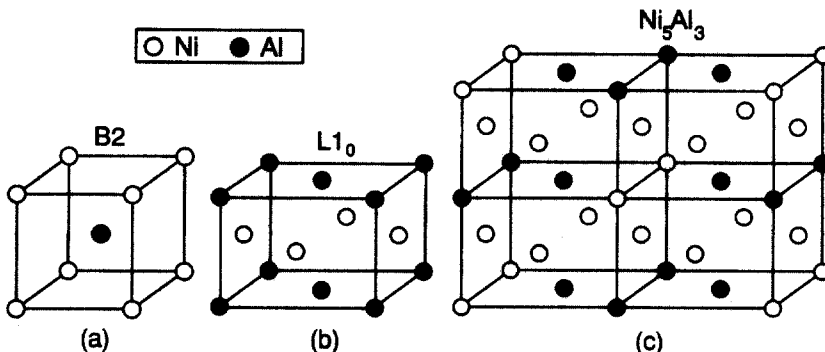


Fig. 1. Crystal structures of (a) B2, (b) L1₀ and (c) Ni₅Al₃ phases in Ni-Al alloys.

Ni-Al계 합금의 마르텐사이트 변태의 안정성 및 이에 수반되는 형상기억효과 등은 가열 중에 Ni_5Al_3 상의 출현 여부에 의존[9,10]하게 되며 그 결과 고온용 형상기억합금으로서 한계를 보이고 있다.

Ni_5Al_3 금속간화합물의 결정구조는 Enami 등[11]에 의해 $Ni_{63.8}Al_{35.2}Co_1$ 합금에서 처음으로 밝혀졌다. Enami 등은 Ni_5Al_3 금속간화합물이 Fig. 1(c)에 나타낸 바와 같이 Pt_5Ga_3 타입의 규칙 사방정인 것으로 밝혀냈다. 그 후 Khadkikar 등[12]에 의하면 Ni_5Al_3 금속간화합물의 격자상수는 $a=0.7475$ nm, $b=0.3732$ nm 및 $c=0.6727$ nm 인 것으로 확인되었다. 그러나 격자상수 a 가 격자상수 b 의 거의 2배여서 Ni_5Al_3 의 결정구조를 정방정으로 여기는 경우도 많다[13-15]. 한편 미세조직을 관찰해 보면 약 300°C 정도에서 Llo상이 규칙화되면서 Ni_5Al_3 가 형성되나 이 때 마르텐사이트나 내부쌍정 구조에는 변화가 없는 것으로 알려져 있다[16-18].

본 연구에서는 Ni의 농도가 다른 Ni-Al 합금계에서 역변태 온도에 따른 Llo \rightarrow Ni_5Al_3 변태 및 형상기억효과를 조사하였다. 또한 열처리 조건에 따른 진동감쇠능을 비교하여 Ni-Al계 합금에서의 형상기억효과의 발현기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

$Ni_{63.8}Al_{36.2}$ 합금 및 $Ni_{64.8}Al_{35.2}$ 합금(이하 64Ni 합금 및 65Ni 합금으로 약함)을 분말법으로 제작하였다. 1150°C 에서 CaH_2 를 이용하여 혼합된 Al_2O_3 (99.98%)와 NiO(99.99%) 분말을 환원하여 Al과 Ni 분말을 제조하였다. CaH_2 는 약산으로 분리하여 제거하였다. 1100 - 1200°C 에서 분말을 20:1의 가공비로 고온압출하여 지름 8 mm의 봉재를 제조하였다. 그 후 1200°C 에서 30분간 균질화처리한 후 수냉하였다. X선과 형상기억효과 시험용 시편은 방전가공으로 제작하였으며 진동감쇠능 시험용 시편은 다이아몬드 톱으로 절단하여 제작하였다.

X선 회절시험은 가열장치를 갖춘 X선 회절시험기에서 Fe 타겟을 이용하였으며 K_β 선을 흡수하기 위하여 Mn-Cu 필터를 이용하였다. 형상기억효과를 시험하기 위해서 2%정도 압축변형시킨 후 TMA(thermomechanical analyser)를 이용하여 가열하면서 길이변화를 측정하였다. 진동감쇠능은 시편에 strain gage sensor를 부착하고 자유진동시 진폭의 변화를 대수감소율로 나타내었다[19].

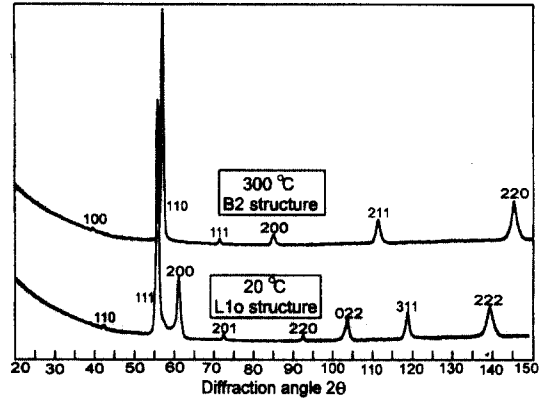


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for the as-quenched 64Ni at 20°C and 300°C showing reversible Llo \rightarrow B2 transformation.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 64Ni 합금을 균질화처리한 후 수냉하여 측정된 X선 회절결과로서 상온에서 Llo 구조를 갖는다. X선 회절도형에서 $(111)_{Llo}$, $(200)_{Llo}$, $(220)_{Llo}$, $(022)_{Llo}$, $(311)_{Llo}$, 및 $(222)_{Llo}$ 는 기본 피크(fundamental peak)이고 $(110)_{Llo}$ 및 $(201)_{Llo}$ 는 초격자 피크(superlattice peak)이다. Fig. 2의 X선 회절도형에서 기본 피크인 $(002)_{Llo}$ 이 나타나지 않는 이유는 압출에 의한 우선방위에 기인하는 것으로 판단된다. 수냉한 64Ni 합금을 300°C 로 다시 가열하면 B2상으로 역변태하며 $(110)_{B2}$,

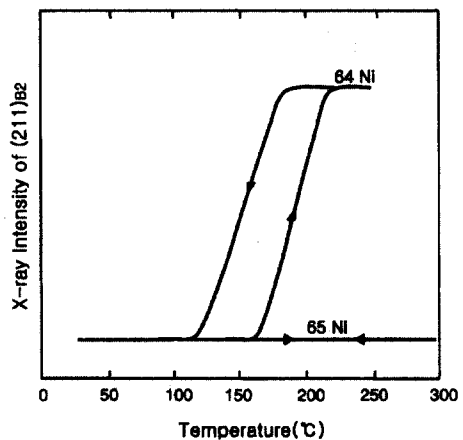


Fig. 3. Relative intensity of $(211)_{B2}$ peak for the 64Ni and 65Ni alloys during heating and cooling after water quenching.

(200)_{B2}, (211)_{B2} 및 (220)_{B2}의 기본 피크와 (100)_{B2} 및 (111)_{B2}의 초격자 피크가 관찰된다.

Fig. 3은 64Ni 합금과 65Ni 합금을 각각 상온으로부터 고온으로 가열한 후 다시 상온으로 냉각하면서 측정된 (211)_{B2} 피크의 회절강도 변화를 나타낸 것이다.

64Ni 합금의 경우 가열시 약 160°C에서 (211)_{B2} 피크가 나타나기 시작하여 약 220°C까지 직선적으로 증가한 후 그 이상의 온도에서는 큰 변화가 없었다. 즉 64Ni 합금의 역변태에 따른 A₃ 및 A₄ 온도는 각각 160 및 220°C임을 알 수 있다. 또한 냉각시 (211)_{B2} 피크의 회절강도의 변화로부터 M_s 및 M_f 온도는 180°C 및 120°C임을 알 수 있다. 이러한 61Ni 합금의 A₃ 온도는 Au 등[5]이 예측한 150°C와 거의 일치하였다.

한편 65Ni 합금에서 L10→B₂ 변태의 이론적 A₃온도

는 대략 230~250°C 범위에 있는 것으로 알려져 있다 [5]. 그러나 본 실험에서는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 X선 회절시험기 내에서 300°C까지 가열하여도 B₂ 상은 나타나지 않는 것으로 관찰되었다. 또한 300°C까지 가열한 65Ni 합금을 20°C/min의 속도로 상온까지 다시 냉각하면 (200)_{L10}, (220)_{L10}, (022)_{L10} 및 (311)_{L10} 회절 피크의 위치가 온도에 따라 변하게 된다. 이는 격자상수 a는 작아지고 격자상수 c가 커지기 때문이다. Ni₅Al₃ 상을 정방정으로 간주하면 c/a의 비율은 0.902로 L10의 c/a의 비율 0.864 보다 크다. 이 결과로부터 65Ni 합금은 가열시 L10구조에서 Ni₅Al₃로 재규칙이 일어나며 결과적으로는 B₂로의 역변태가 저지된다는 것을 알 수 있다.

따라서 수냉 상태에서 시편을 가열하면 L10→Ni₅Al₃

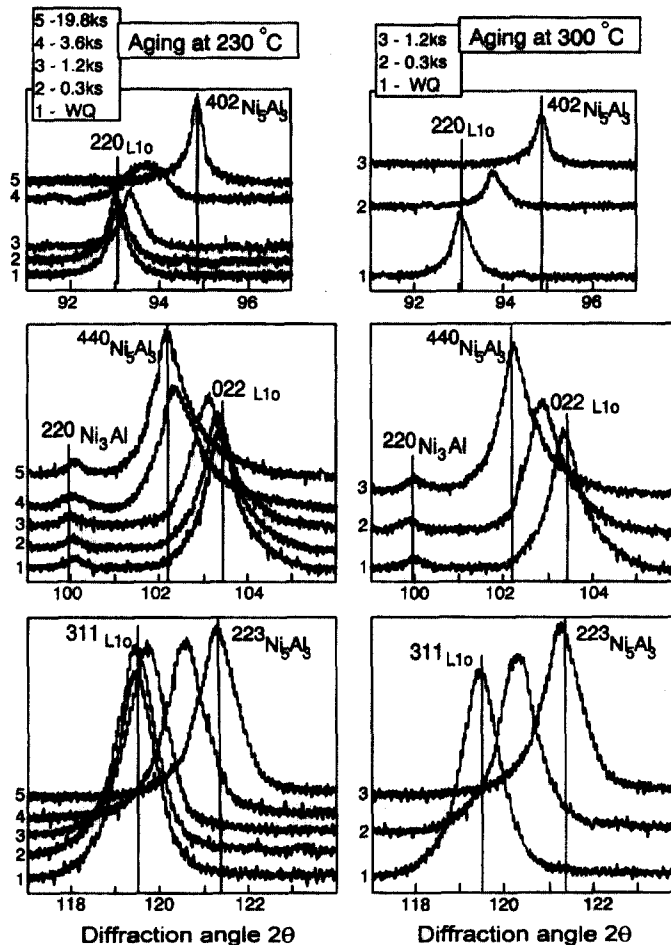


Fig. 4. Changes in X-ray diffraction pattern in the 65Ni with aging 230°C and 300°C.

또는 Llo→B2 두 가지의 변태가 가능하다. Llo→Ni₅Al₃ 변태에는 원자의 확산이 필요하고 Llo→B2 변태는 무확산 변태이므로 변태의 경로는 가열속도나 Llo→B2 변태의 A₃온도에 의존한다. 20°C/min 정도의 속도로 가열하면 64Ni 합금은 B2구조로 역변태하나 A₃온도가 높은 65Ni 합금은 A₃온도에 도달하기 전에 Ni₅Al₃로 역변태한다. 즉 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Llo→Ni₅Al₃ 변태에는 단범위 확산(short-range diffusion)에 의해서 무질서하게 배열된 Ni원자의 규칙화만 일어나게 된다. Ni₅Al₃ 상은 62.5~67.5 at.%Ni의 넓은 조성범위에서 안정하고 Llo→Ni₅Al₃ 변태는 장거리 확산이 필요하지 않으므로 비교적 낮은 온도에서 일어난다.

Fig. 4는 수냉한 65Ni 합금을 230°C와 300°C에서 항은 가열할 때 (220)_{Llo}, (022)_{Llo} 및 (311)_{Llo} 피크의 변화를 나타내고 있다. 가열시간이 증가함에 따라 피크의 위치가 변하는데 이는 c/a의 비율이 0.864(Llo)에서 0.902(Ni₅Al₃)로 변하기 때문이다. 상기의 (220)_{Llo}, (022)_{Llo} 및 (311)_{Llo} 면들은 변태 후 각각 (402)_{Ni5Al3}, (440)_{Ni5Al3} 및 (223)_{Ni5Al3} 면들에 상응한다. Llo→Ni₅Al₃ 변태가 합금 전체에 걸쳐서 균일하게 일어나고 있으며 시효의 중간단계에서는 과잉 Ni원자가 부분적으로 Al원자의 자리를 차지하며 규칙화되어 가고 있다. 65Ni 합금은 수냉 상태에서 Ni₃Al의 작은 (220) 피크를 나타내는데 이러한 이유는 이 합금이 1200°C에서(B2+Ni₃Al) 구간에 속하기 때문이다. Ni₃Al의 양은 무시할 정도로 작으며 300°C 이하에서 가열온도나 시간 등에 상관없이 일정하다. 따라서 Ni₃Al상은 상기의 시효온도에서 B2, Llo 및 Ni₅Al₃ 상간의 반응에는 관여하지 않는다.

Fig. 5는 64Ni 합금과 65Ni 합금을 2% 정도 압축 변형시킨 후 가열하면서 측정된 길이 변화를 나타낸다. 64Ni 합금은 Llo→B2변태가 일어나는 180~230°C 구간에서 팽창이 일어나는데 이는 역변태시 형상기억효과에 의한 것이다. 65Ni 합금은 Llo→Ni₅Al₃변태에 의해서 Llo→B2의 역변태가 일어나지 못하므로 형상기억효과에 의한 길이변화는 거의 나타나지 않는다. Ni-Al계 합금을 고온용 형상기억합금으로 적용하는데 있어서 변태온도의 한계는 Ni₅Al₃상의 형성과 관련이 있다. 즉 변태온도가 높거나 가열속도가 느리면 Llo→Ni₅Al₃변태가 일어나 형상기억효과를 나타내지 못한다.

Ni₅Al₃ 상으로의 천이 과정에서 내부 쌍정 유동성을 조사하기 위해서 진동감쇠능 시험을 하였다. Fig. 6은

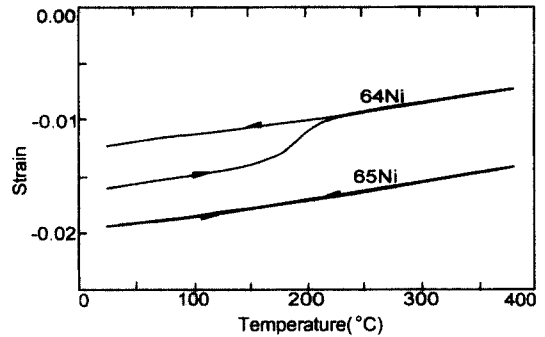


Fig. 5. Length changes on heating of the 64Ni and 65Ni subjected to compression.

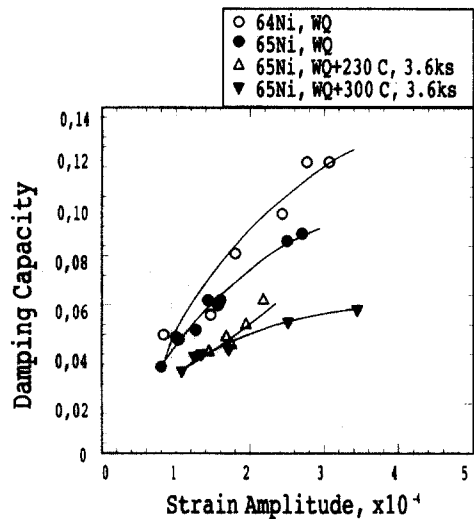


Fig. 6. Damping capacity of the Llo and Ni₅Al₃ structure.

64Ni 합금의 수냉상태(Llo상), 65Ni 합금의 수냉상태(Llo상), 65Ni합금의 수냉후 230°C에서 시효(Llo→Ni₅Al₃ 천이중), 65Ni합금의 수냉후 300°C 시효(Ni₅Al₃상)의 네 가지 조건에 대한 진동감쇠능의 변화를 나타낸다.

진동감쇠능은 Ni₅Al₃로 천이되면서 낮아지기 시작하여 완전히 Ni₅Al₃로 변태되면 Llo상에 비해서 진동감쇠능이 절반으로 감소되는 것을 알 수 있다. 진동감쇠능은 내부 쌍정계면의 유동성과 그들의 배열에 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 진동감쇠능의 변화는 Llo→Ni₅Al₃로 변태에 의해서 쌍정 계면의 유동성이 크게 떨어지고 있음을 보여주고 있다. 만일 400~500°C로 가열해서 내부 쌍정의 합체 등이 일어나는 등 조직

이 바뀌면[16] 진동감쇠능은 거의 나타나지 않을 것으로 예상된다.

4. 결 론

B2→Llo 마르텐사이트 변태를 하는 Ni-Al합금을 가열하면 B2로 역변태 또는 Ni₅Al₃로 변태한다. 전자는 무확산 변태이고 후자는 단범위 확산변태에 의한 것이다. 역변태온도가 낮으면 무확산 변태인 Llo→B2 변태가 일어나며 형상기억효과가 관찰된다. 그러나 역변태 온도가 단범위 확산이 일어날 만큼 높으면 구조나 *c/a*가 비슷한 Ni₅Al₃로 변태하며 형상기억효과는 수반되지 않는다. Ni 농도가 64%에서는 Llo→B2 변태가 일어나며 형상기억효과가 나타나나 65%에서는 Llo→Ni₅Al₃ 변태가 일어나며 형상기억효과가 나타나지 않는다. 따라서 고온용 Ni-Al계 형상기억합금 개발을 위해서는 합금원소 첨가 등의 방법을 통하여 단범위 확산을 저지할 수 있는 방법을 개발해야 할 것이다.

참고문헌

1. T. B. Massalsky, Binary Phase Diagrams ASM International, Metals Park, Ohio, (1986) 140-143.
2. T. Huphes, E. S. Lautenschlager, J. B. Cohen and J. O. Brittain, J. Appl. Phys., 42 (1971) 3750.
3. A. Ball, Metall. Sci. J., 1 (1967) 47.
4. S. Chakravorty and C. M. Wayman, Metall. Trans. A, 7 (1976) 555.
5. Y. K. Au and C. M. Wayman, Scripta Metall., 6 (1209) 1972.
6. J. L. Smialek and R. F. Hehmann, Metall. Trans. A, 4 (1973) 1571.
7. K. Enami and S. Nenno, Metall. Trans. A, 2 (1971) 1487.
8. R. Kainuma, K. Ishida and T. Nishizawa, Metall. Trans. A., 23 (1992) 1447.
9. J. H. Yang and C. M. Wayman, Mater. Sci. and Engineer. A, 160 (1993) 241.
10. J. H. Yang and C. M. Wayman, "Shape Memory and Superplastic Technology", Pacific Groove March 3, 1994, A. R. Pelton et al. Eds. (MIAS, Monterey, 1995) pp. 97.
11. K. Enami and S. Nenno, Trans. JIM, 19, (1978) 571.
12. P. S. Khadkikar and K. Vedula, J. Mater. Res., 2 (1987) 163.
13. P. S. Khadkikar, I. E. Locci, K. Vedula and G. M. Michal, Metall. Trans A, 24 (1993) 83.
14. D. Schryver, Y. Ma, L. Toth and L. Tanner, Acta Metall et Mater., 43 (1995) 4057.
15. I. M. Robertson and C. M. Wayman, Metallography, 17 (1984) 43.
16. J. H. Yang and C. M. Wayman, Intermetallics, 2 (1994) 111.
17. D. Schryver, and Y. Ma, J. Alloys and Compounds, 221 (1995) 227.
18. D. Schryver, Y. Ma, L. Toth and L. Tanner, J. de Phys., (1995) C2-299.
19. K. K. Jee, K. Ito and M. C. Shin, ISIJ International, 34 (1994) 912.