

기계적 분쇄화 및 스파크 플라즈마 소결에 의한 TiAl 합금의 제조

김민수 · 김준식 · 황승준* · 홍영환** · 오명훈

금오공과대학교 재료공학과, 대전대학교 재료공학과*, 수원과학대학 신소재응용과**

Fabrication of TiAl Alloys by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering

M. S. Kim, J. S. Kim, S. J. Hwang*, Y. H. Hong** and M. H. Oh

Dept. of Materials Science & Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

*Department of Materials Science & Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

**Dept. of Application of Advanced Materials, Suwon Science College, Suwon 445-742, Korea

Abstract In the present study, newly developed spark plasma sintering (SPS) technique was introduced to refine the grain size of γ -based TiAl intermetallic compounds. Ti-46Al-1.5Mo and Ti-46Al-1.5Mo-0.2C(at%) prealloyed powders were produced by mechanical milling (MM) in high-energy attritor. The mechanically milled powders were characterized by XRD and SEM for the microstructural evolution as a function of milling time. And then, the MMed powders were sintered by both spark plasma sintering and hot pressing in vacuum (HP). After the sintering process, MM-SPSed specimens were heat-treated in a vacuum furnace (SPS-VHT) and in the SPS equipment (MM-SPS) for microstructural control. It was found from microstructural observation that the microstructure consisting of equiaxed γ -TiAl with a few hundred nanometer in average size and α_2 -Ti₃Al particles were formed after both sintering processes. It was also revealed from hardness test and three-point bending test that the effect of grain refinement on the hardness and bending strength is much higher than that of carbon addition. The fully lamellar microstructures, which is less than 80 μ m in average grain size was obtained by SPS-VHT process, and the fully lamellar microstructure which is less than 100 μ m in average grain size was obtained by MM-SPS for a relatively shorter heat-treatment time.

(Received October 29, 2003)

Key words: Intermetallic compound, γ -TiAl, Fully lamellar microstructure, Mechanical milling (MM), Spark plasma sintering (SPS)

1. 서 론

γ -TiAl기 금속간화합물은 차세대 고온구조용 경량재료로서 기존에 사용되고 있는 항공 구조재 및 자동차 엔진재료 등을 대체할 수 있는 가장 유망한 소재로 주목 받고 있다. 그러나 이 재료가 가지고 있는 높은 비강도, 고온 강도 및 우수한 내피로, 내크리프 특성 등 여러 가지 장점에도 불구하고 규칙화된 결정구조의 특성에 따른 상온에서의 낮은 연성 및 파괴인성과 더불어 상온에서의 가공이 어렵다는 단점은 이 재료를 실용화하는데 걸림돌이 되고 있다 [1-3]. 따라서 최근에는 분말야금 (Powder Metallurgy) 법을 적용하여 형상 부여를 용이하게 함과 동시에 그 결정립을 미세화하여 상온연성을 개선함으로써 우수한 고온물성을 나타내는 완전층상조직 (Fully Lamellar

Microstructure)의 γ -TiAl 합금을 실용화하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [4, 5].

본 연구에서는 1990년대에 들어서 새롭게 개발된 스파크 플라즈마 소결 (Spark Plasma Sintering) 방법을 γ -TiAl 합금에 적용하여 소결시간을 단축함으로써, 미세한 결정립 크기로 제어된 완전층상조직 γ -TiAl 소결체를 제조하는 것을 목적으로 하였다. SPS 공정은 기존에 사용되고 있는 상압 소결법에 비해서 상대적으로 낮은 온도에서 단시간 내에 아주 높은 소결 밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있는 방법으로 주목을 받고 있다 [6]. 이 공정은 흑연 몰드 내에 가압된 상태인 원료분말에 on-off로 제어되는 직류펄스전류를 직접 통전시켜서 분말과 분말 사이의 공간에서 발생하는 스파크 플라즈마를 주 열원으로 하고, 그 외에 흑연 몰드에 흐르는 전류에 의한 간접 가

열 및 분체에 직접 흐르는 전류에 의한 저항열 등이 열원으로 작용함으로써 승온시간을 포함하여 20~30분 내의 짧은 시간 및 상대적으로 낮은 온도에서 소결이 가능한 것으로 알려져 있다[7-10]. 따라서 상대적으로 소결작업이 어려운 것으로 알려져 있는 고용점 금속, 금속간화합물, 비금속성 세라믹 등의 재료를 단시간 내에 소결함으로써, 입자성장을 최대한 억제하면서 원료 분말의 크기 및 미세 형상을 그대로 갖는 치밀한 소결체의 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다[11-14].

본 연구에서는 두 가지 조성의 prealloyed 분말을 기계적으로 분쇄한 후 스파크 플라즈마 소결을 실시하여 기존의 주조 방법에 비해서 미세한 결정립을 갖는 γ -TiAl기 합금을 제조하였으며, 소결 후의 미세 구조 및 기계적 성질을 평가하였다. 또한 기존에 γ -TiAl기 합금의 제조에 사용되고 있는 고온 가압소결법(Hot Pressing, HP)으로 만들어진 소결체도 제조하여 SPS에 의한 소결체와 비교, 분석하였다. 그리고 기계적 분쇄 후의 분말을 사용하여 SPS장치 내에서 소결 후 열처리를 연속적으로 실시함으로써 단시간에 완전충상조직으로 제어한 γ -TiAl기 합금의 제조 가능성도 시험하고, 이를 스파크 플라즈마 소결 후 진공열처리로 미세조직을 제어한 시편과 비교, 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 prealloyed Ti-46Al-1.5Mo(at%, 이하 1.5Mo로 표기)와 Ti-46Al-1.5Mo-0.2C(at%, 이하 0.2C로 표기) 분말을 고에너지의 어트리션 밀(모델명 : Simoloyer CM01)을 사용하여 기계적 분쇄(Mechanical Milling, MM)를 실시하여 약 15-20 μm 이하로 분쇄된 분말을 제조하였다. 기계적 분쇄는 아르곤 분위기 하에서 24시간까지 밀링하였으며, 밀링 시 분말과 볼의 무게비율(ball to powder weight ratio, BPR)은 1/10, 임펠러 속도는 1100 rpm으로 하였다. 밀링 중 4시간마다 분말을 채취하여 DTA, SEM 및 XRD를 사용하여 상 변화 및 분말형상의 변화를 관찰하였다. 또한 밀링 시간에 따른 기계적 분쇄화 정도를 평가하기 위하여 미소경도시험을 실시하였다.

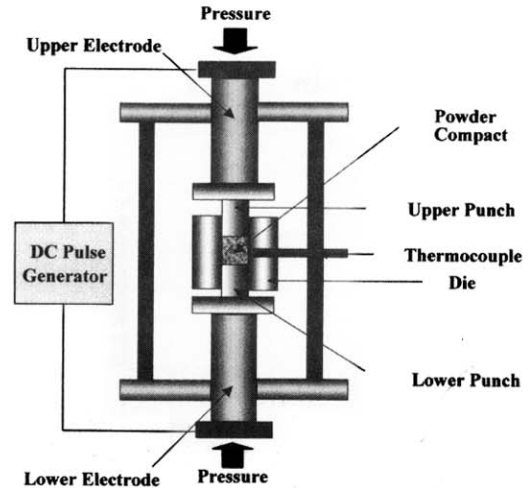


Fig. 1. Schematic view of SPS apparatus.

기계적 분쇄화가 완료된 분말은 그림 1에 제시한 SPS장치를 사용하여 소결하였다. 장치는 크게 구동부와 제어부로 구성되어 있으며, 구동부는 압력 및 전류전달매체인 고밀도의 흑연편치와 몰드로 구성되어 있다. 작업조건은 55 Mpa의 압력을 가한 상태에서 400°C에서 10분간 탈가스 처리한 후 1050°C에서 10분간 유지하여 소결하였다. 그리고 상대적 비교를 위하여 기존의 소결법으로 가장 많이 사용되는 열간 가압소결(Hot Pressing, HP) 장치에 동일한 분말을 장입하여 400°C에서 탈가스 처리 후 1050°C에서 2시간동안 가압소결을 실시하였다. 제조된 소결체는 OM 및 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였고, 미소경도시험 및 3점 굽힘시험을 실시하여 그 기계적 성질을 평가하였다. 3점 굽힘시험은 소결체로부터 3×4×20 mm³의 판상시편을 방전가공으로 제조하여 실시하였다.

기계적 분쇄 후 스파크 플라즈마 소결(MM-SPSed) 및 열간 가압소결(MM-HPed)된 소결체는 완전충상조직으로의 미세조직 제어를 위하여 1×10⁻⁵Torr 이하의 진공로에서 1400°C, 5분 동안의 열처리를 수행하였다. 또한 열처리공정의 단순화를 목적으로 SPS장치 내에서 1050°C에서 10분간 소결한 후 1350°C에서 5분간의 미세조직제어 열처리를 이어서 수행하는 in-situ 열처리 방법도 도입하여 그 미세조직 및 기계적 성질을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 분쇄화 분말의 특성분석

Fig. 2는 0.2C 조성의 분쇄화 분말의 밀링시간에 따른 분말의 형상변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 본 논문에서는 제시하지 않았지만, 1.5Mo 조성의 분쇄화 분말도 동일한 경향을 나타내었다. 4시간 밀링 후 분말은 조대한 입자로 응집되는 현상을 관찰할 수 있었는데 이는 냉간압접이 지배적인 기구인 초기단계로 생각된다[15]. 8시간 밀링 후 분말형상은 초기 분말형상과는 다소 다르게 압접된 분말과 파단된 분말을 동시에 관찰할 수 있었다. 밀링 시간이 8시간부터 16시간 경과된 후에는 파괴기구가 그 형상을 지배하며, 밀링시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 더욱 더 감소하는 경향을 나타내었다[15]. 16시간 이후로는 냉간압접과 파단이 반복되면서 정상상태 분말이 얻어졌으며[15], 이후 24시간까지는 거의 일정한 크기 분포를 갖는 분쇄화된 분말을 얻을 수 있었는데 이때 입자의 크기는 약 15~20 μm 정도로 측정되었다.

기계적 분쇄화 과정 중의 XRD 패턴의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 8시간 밀링한 후 TiAl(γ)상과 $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 상의 peak강도가 상당히 감소하는 것을 알

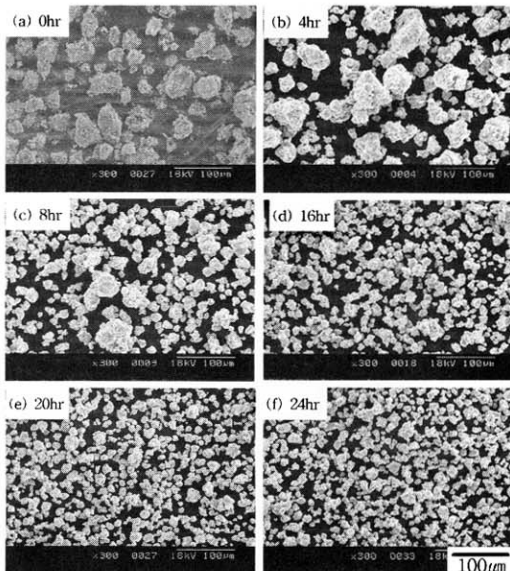


Fig. 2. SEM micrographs of the MMed Ti-46Al-1.5Mo-0.2C(at%) powders for various milling time.

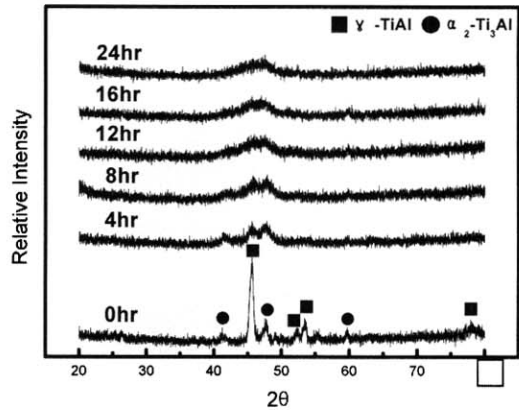


Fig. 3. XRD patterns of the MMed Ti-46Al-1.5Mo-0.2C(at%) powders for various milling time.

수 있었고, 12시간 이후로는 peak broadening만이 관찰되었다. 이는 밀링 중에 분말이 심한 변형을 받아서 결정립 미세화 또는 비정질화 됨에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 밀링시간에 따른 분말의 미소경도 측정결과를 나타낸 것이다. 12시간까지는 그 경도값이 밀링시간이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 밀링시간이 경과됨에 따라서 결정립이 미세화되고 가공경화가 진행됨에 따른 결과로 판단된다. 그러나 12시간 이후에는 거의 일정한 경도값을 나타내는 것으로 측정되었는데, 밀링 과정에서 분말들이 강구와의 충돌로 인하여 내부변형 에너지가 축적되고, 이 값이 어느 정도 커지게 되면 더 이상의 변형을 견디지 못하고 동적회복현상이 일

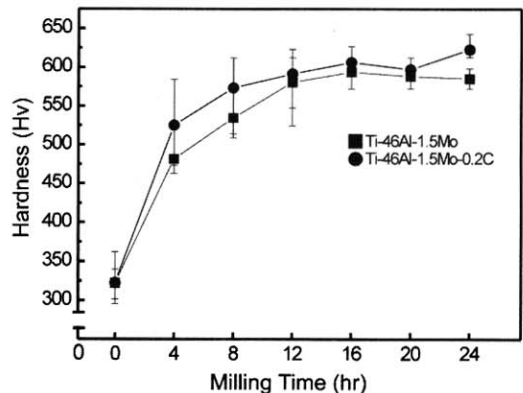


Fig. 4. Variation of the microvickers hardness values of MMed powders for various milling time.

어나서 가공경화와 동적회복이 균형을 이루게 됨으로써 분쇄된 분말들이 일정한 포화 정도값을 나타낸 것으로 판단된다[16].

3.2. 기계적 분쇄화 분말의 소결

기계적 분쇄화된 분말을 325mesh로 체질한 후 HP와 SPS 장치를 이용하여 소결시킨 소결체의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 조성 변화 및 소결 방법에 상관없이 모든 XRD 회절상은 γ 와 α_2 상에 대응하는 것을 알 수 있었다. 그러나 MM-SPSed 시편들의 α_2 상 주회절상(main peak)의 상대 강도가 MM-HPed 시편보다 더 높게 나타나는 것으로 관찰되었는데, 이는 MM-SPSed 시편들이 MM-HPed 시편보다 α_2/γ volume fraction이 높다는 것을 의미한다. 이러한 현상이 발생하는 이유는 아직까지 정확하게 규명되지 않았지만, SPS의 경우 소결시간이 상대적으로 짧아서 평형상에 도달하지 못한 것이 그 원인인 것으로 생각되어진다.

Fig. 6은 MM-SPSed 시편과 MM-HPed 시편들의 미세조직을 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 소결된 시편들은 재결정되었으며, 결정립 크기가 500~600 nm 정도인 등축정 γ 결정립과 소량의 미세한 α_2 입자들로 구성되는 전형적인 준감마조직(Nearly Gamma Microstructure)을 나타내고 있었다. 이때 α_2 상은 γ 결정립계에 우선적으로 분포된 미립자 형태로 존재함을 확인할 수 있었다[5]. 또한

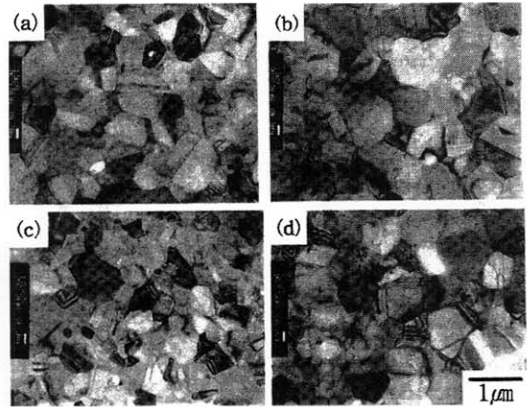


Fig. 6. TEM micrographs of (a) 1.5Mo, MM-SPSed, (b) 1.5Mo, MM-HPed, (c) 0.2C, MM-SPSed and (d) 0.2C, MM-HPed samples.

0.2at% C가 첨가된 조성의 결정립 크기가 미첨가 조성에 비해서 더 미세한 결정립을 갖는 것으로 관찰되었는데, 이때 MM-SPSed 및 MM-HPed 두 시료 모두 TEM 관찰 결과 탄화물의 존재는 확인되지 않았다. 따라서 첨가된 탄소는 대부분 α_2 및 γ 상에 고용된 것으로 판단된다. 일반적인 주조방법으로 제조된 동일한 조성(0.2C)의 γ -TiAl 일방향응고 잉고트의 미세조직 관찰에서도 탄화물의 존재가 관찰되지 않았던 연구결과를 감안하면[17, 18], 0.2at% 정도의 C 첨가는 분말야금에서도 모상에 고용시킬 수 있는 정도의 양인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 7의 미소경도 측정 및 Fig. 8의 3점 굽힘시험 결과, 결정립

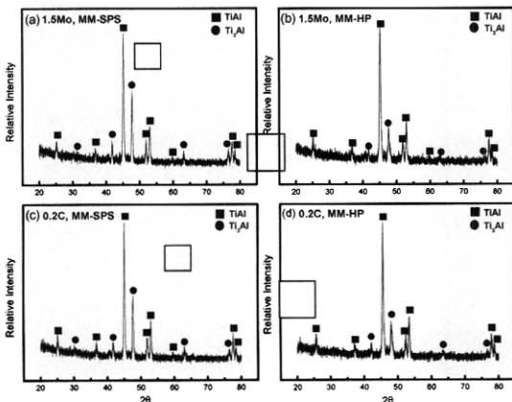


Fig. 5. XRD patterns of as-sintered (a) 1.5Mo, MM-SPSed, (b) 1.5Mo, MM-HPed, (c) 0.2C, MM-SPSed and (d) 0.2C, MM-HPed samples.

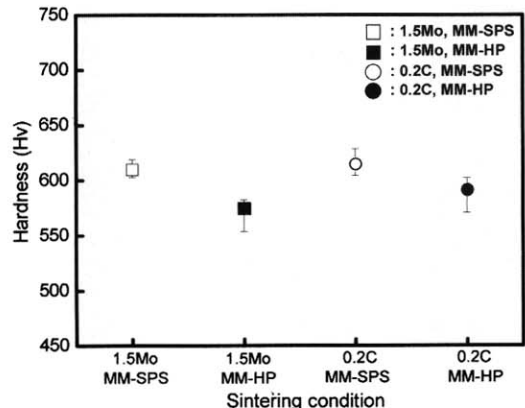


Fig. 7. Summary of the microvickers hardness measurements for MM-SPSed and MM-HPed samples.

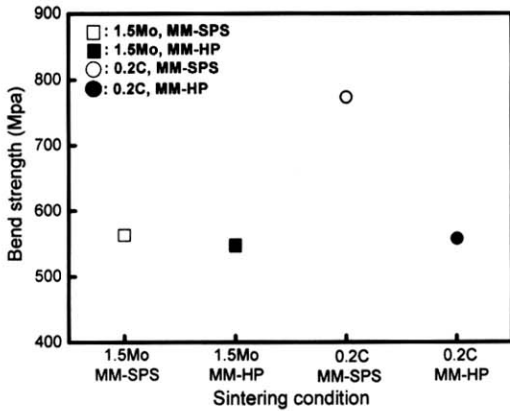


Fig. 8. Summary of the three-point bending test for MM-SPSed and MM-HPed samples.

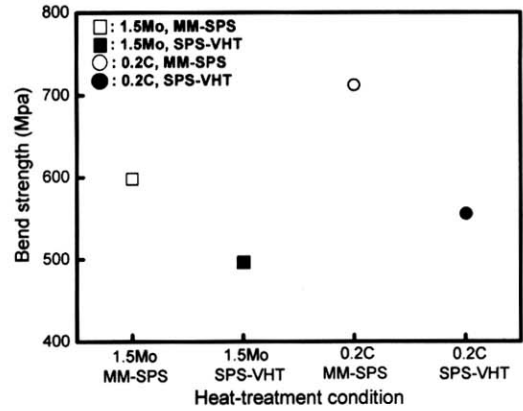


Fig. 10. Summary of the three-point bending test for MM-SPSed and SPS-VHTed samples.

미세화에 따른 강도증가 효과가 탄소첨가에 의한 고용강화 효과보다 경도 및 곡강도 값의 향상에 더욱 효과적인 것으로 나타났으며, 이 두 가지 강화기구가 복합적으로 작용한 0.2C MM-SPSed 시편에서 가장 높은 경도 및 곡강도 값을 얻을 수 있었다.

3.3. 미세조직제어 열처리

Fig. 9는 MM-SPSed 시편을 1400°C에서 5분간 진공로에서 완전층상조직제어 열처리한 시편(SPS-VHTed) 및 SPS장치를 이용하여 소결(1050°C, 10min) 후 1350°C에서 5분간 완전층상조직제어 열처리한 시편(MM-SPSed)의 광학현미경 관찰결과를 나타낸 것이다. SPS-VHTed 시편의 경우 약 80

μm이하의 완전층상조직 결정립으로 제어된 미세조직이 관찰되었으며, MM-SPSed 시편에서도 약 100 μm이하의 완전층상조직 결정립으로 이루어진 미세조직이 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 그러나 두 열처리 시험의 공정상 차이점은 SPS장치를 이용하여 완전층상조직으로 제어할 경우 진공열처리보다 미세조직제어 열처리에 소요되는 총 시간이 약 1/4 정도로 단축될 수 있다는 장점이 있다. 또한 열처리 후 시편의 3점 굽힘시험 결과, Fig. 10에 제시한 것과 같이 조성과 무관하게 MM-SPSed 시편이 SPS-VHTed 시편보다 결정립 크기가 더 조대함에도 불구하고 상대적으로 높은 곡강도 값을 나타내었다. 이러한 상반된 결과가 얻어진 이유에 대해서는 현재 그 원인을 분석하기 위한 연구를 수행 중에 있으며, 원인 규명이 이루어진 후 별도의 논문에서 상세히 보고할 예정이다.

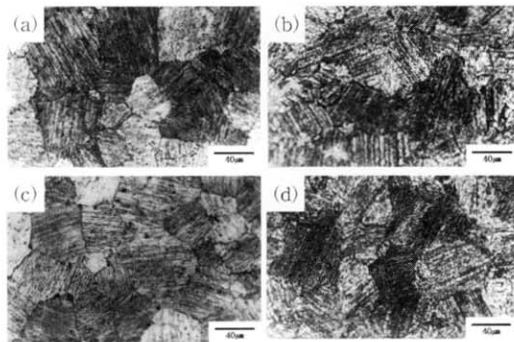


Fig. 9. OM micrographs of (a) 1.5Mo, MM-SPSed, (b) 1.5Mo, SPS-VHTed, (c) 0.2C, MM-SPSed and (d) 0.2C, SPS-VHTed samples.

4. 결 론

Prealloyed Ti-46Al-1.5Mo 및 Ti-46Al-1.5Mo-0.2C(at%) 분말을 기계적으로 분쇄한 후 HP와 SPS 방법으로 소결 및 미세조직제어 열처리를 수행하여 완전층상조직 γ-TiAl 소결체를 제조하여 미세조직과 기계적 성질을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Prealloyed 분말을 사용하여 어트리션 밀에서 기계적 분쇄화를 실시한 결과, 12시간 경과 후에는

비정질상을 얻을 수 있었고, 16시간 이후에 완전한 정상상태 분말을 얻을 수 있었다.

(2) MM-SPSed 및 MM-HPed 시편 모두 결정립 크기가 500~600 nm 정도의 γ 결정립+미세한 α_2 입자들로 이루어진 준감마조직을 얻을 수 있었으며, 이때 첨가한 탄소는 대부분 α_2 와 γ 상에 고용되었다.

(3) 경도 및 곡강도 값의 증가는 탄소첨가에 의한 고용강화보다 결정립 미세화에 의한 효과가 더 큰 것으로 나타났다.

(4) SPS에 의한 소결 후 진공열처리를 실시함으로써 약 80 μm 이하의 완전충상조직으로 제어할 수 있었으며, 또한 분쇄화된 분말을 SPS 장치 내에서 소결 후 조직제어 열처리함으로써 빠른 시간 내에 약 100 μm 이하의 완전충상조직으로 제어된 γ -TiAl 합금을 제조할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2002년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의해 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Lipsitt, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, ed. by C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff, MRS, Pittsburg, PA, 39 (1985) 7.
2. Y. W. Kim and F. H. Froes, High Temperature Aluminides and Intermetallics, ed. by S. H. Huang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stieger, TMS,

- Warrendale, PA, (1990) 465.
3. M. Yamaguchi and Y. Umakoshi, Prog. Mater. Sci., 34 (1990) 1.
4. M. Yamaguchi and H. Inui, Structural Intermetallics, ed. by R. Darolia et. al, TMS, Champion, PA, (1993) 127.
5. Y. W. Kim, JOM, 46 (1994) 30.
6. M. Tokida, J. of the Soc. Powder Tech. Japan, 30 (1993) 790.
7. T. Tacheuchi, E. Betourne and M. Tabuchi, J. Mat. Sci., 34 (1999) 34.
8. N. Zavodov, A. V. Kozlov, S. N. Luzganov, V. P. Polishchuk and A. V. Shurupov, High Temp., 37 (1999) 135.
9. J. F. Li, S. Satomi, R. Watanabe, M. Omori and T. Hirai, J. Euro. Cer. Soc., 20 (2000) 1795.
10. M. Omori, Mat. Sci. & Eng. A, 287 (2000) 183.
11. S. J. Kim, K. S. Cho and N. J. Park, J. Kor. Assoc. Cry. Growth, 11 (2001) 115.
12. K. S. Cho, S. J. Kim, S. H. Baek, H. J. Choi and J. G. Lee, J. Kor. Cer. Soc., 38 (2001) 687.
13. Z. H. Shan, H. Hashimoto, S. Sumi, Y. H. Park and T. Abe, Acta metal. Sinica, 11 (1998) 417.
14. Z. H. Shan, Z. M. Sun, H. Hashimoto, Y. H. Park and T. Abe, Mater. Trans. JIM, 40 (1999) 417.
15. J. S. Benjamin and T. E. Volin, Metall. Trans., 5 (1974) 1929.
16. Y. S. Song and T. H. Kim, J. Kor. Inst. of Metals, 28 (1990), 111.
17. H. N. Lee, I. S. Jung, M. H. Oh, M. Yamaguchi and D. M. Wee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 40 (2002) 39.
18. H. N. Lee, D. R. Johnson, H. Inui, M. H. Oh, D. M. Wee and M. Yamaguchi, Intermetallics, 10 (2002) 841.