

Ni₃Al과 TiAl 중에 석출한 탄화물의 미세구조와 형태

韓昌錫[†] · 丘庚完* · 金壯祐**

*호서대학교 국방과학기술학과

**호서대학교 디지털디스플레이공학과

Microstructure and Morphology of Carbide Precipitates in Ni₃Al and TiAl

Chang-Suk. Han[†], Kyung-Wan. Koo* and Jang-Woo. Kim**

[†]Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

**Dept. of Digital Display Engineering, Hoseo University, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

Abstract Microstructure and morphology of precipitates in Ni₃Al- and TiAl-based intermetallics containing carbon have been investigated in terms of transmission electron microscopy(TEM). In an L1₂-ordered Ni₃Al alloy with 4 mol.% of chromium and 0.2~3.0 mol.% of carbon, fine octahedral precipitates of M₂₃C₆ type carbide were formed in the matrix by aging at temperatures around 973 K after solution annealing at 1423 K. TEM examination revealed that the M₂₃C₆ phase and the matrix lattices have a cube-cube orientation relationship and keep partial atomic matching at the {111} interface. After prolonged aging or by aging at higher temperatures, the M₂₃C₆ precipitates then adopt a rod-like morphology elongated parallel to the <100> directions. In the L1₀-ordered TiAl containing 0.1~2.0 mol.% carbon, TEM observations revealed that needle-like precipitates, which lie only in one direction parallel to the [001] axis of the L1₀ matrix, appear in the matrix and preferentially at dislocations. Selected area electron diffraction(SAED) patterns analyses have shown that the needle-shaped precipitate is Ti₃AlC of perovskite type. The orientation relationship between the Ti₃AlC and the L1₀ matrix is found to be (001)_{Ti3AlC}//(001)_{L10 matrix} and [010]_{Ti3AlC}//[010]_{L10 matrix}. By aging at higher temperatures or for longer period at 1073 K, plate-like precipitates of Ti₂AlC with a hexagonal structure are formed on the {111} planes of the L1₀ matrix. The orientation relationship between the Ti₂AlC and the L1₀ matrix is (0001)_{Ti2AlC}//(111)_{L10 matrix} and $Ti_2AlC // L_{10} matrix$.
(Received December 20, 2005; accepted January 12, 2006)

Key words: M₂₃C₆, carbide, Precipitation, Perovskite, Ni₃Al, TiAl, Intermetallics

1. 서 론

Ni₃Al(γ'), NiAl(β) 및 TiAl(γ) 등과 같이 Al을 포함하고 있는 금속간화합물은 새로운 고온구조재료로서 주목되어 실용화를 위하여 활발한 연구가 진행되고 있다. Ni₃Al- 및 TiAl-을 base로 한 화합물의 연성과 강도의 개량을 위해서는, 고용경화, 고용연화 및 결정립 제어나 다른 상과의 공존에 의한 조직제어 등 많은 시험연구가 행하여지고 있다[1]. 그러나, 미세하게 분산된 석출물을 포함하는 금속간화합물에 대해서는 활발한 연구가 진행되지 않은 실정이다. Radavich등[2]은 Ni-base Super Alloy Udimet 700의 γ' 상중에 Perovskite-type의 탄화물이 석출한다고 보고하였으나, Guo 등[3]은 같은 합금에 대해서

SAED(Selected Area Electron Diffraction) pattern 해석을 한 결과, 미세한 석출물은 Perovskite-type의 탄화물이 아니라 β -NiAl (CsCl-type)상이라고 보고하였다. 또한, Ni₃Al을 대표하는 γ' -L1₂형 규칙상은 온도상승과 함께 강도가 증가하는 특이한 성질을 가진 것이 많기 때문에, 그 재료특성이 주목되어 강도의 온도 의존성 이외에 결정방위 의존성, 변형속도의 의존성, 인장·압축 이방성 등 상세한 연구가 활발히 진행되어 왔다[4]. γ' 상은 초내열재료로서도 주목되어 Boron 첨가에 의한 상온에서의 연성개선[10]을 비롯하여 제3 합금원소 첨가에 의한 고온연성이나 고온강도의 개선[5] 등이 검토되었다.

TiAl중의 탄소는 침입형 고용원소의 대표적인 원소이며, 원료인 Ti에 고용되거나 혹은 용해나 열처리

[†]E-mail : hancs@office.hoseo.ac.kr

동안에도 흡수되기가 쉽다. TiAl에 탄소를 첨가하면, 입경은 미세화 되며, 강도가 증가하는 사실은 이전부터 잘 알려져 있다[6]. Ti-Al-C 3원계 상태도에 대한 연구는 Schuster 등[7]에 의해 검토되어 3원계 상태도집에 수록되어 있다[8]. Ti-Al-C 3원계 상태도 [8]에 의하면, 육방정구조의 Ti₂AlC상(H-phase)은 TiC상, Ti₃Al상 및 TiAl상과 2상 공존영역을 구성하고, perovskite구조의 Ti₃AlC상(P-phase)은 TiC상, Ti₃Al상 및 α-Ti상과 공존한다. Kawabata et al.[9]는 TiAl에 탄소를 첨가하면, 탄화물이 석출하여 강도가 증가한다고 보고하였다. 그러나, 탄화석출물의 구조 및 형태에 대해서는 보고 되어 있지 않다. Cam et al.[10]은 Al의 조성을 15 mol%에서 55 mol%까지, 탄소의 조성을 0.1 mol%에서 1.0 mol%까지 변화시켜, Ti-Al-C계의 미세조직을 투과전자현미경을 이용하여 조사하였지만, 미세탄화물의 분산은 관찰하지 못하였다.

본 연구에서는 미세하게 분산된 M₂₃C₆-type 탄화물을 포함하는 L1₂-Ni₃Al 합금에 대한 미세조직상의 특성과 L1₀-TiAl 기지상 중에 미세하게 석출한 탄화물 석출상의 결정구조, 시효처리에 의한 조직과 강도변화, 석출상의 안정성 등에 대하여 규명하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금소재로서는 99.9% Ni, 99.7% Ti, 99.99% Al, 99.99% Cr 및 99.0% Cr₂C₃, 99.9% TiC(분말)을 사용하였다. 비소모전극형 argon-arc 용해로를 이용하여, macro편석을 피하기 위하여 시료를 5회 이상 반복하여 재용해하여 최종적으로 30 g의 잉고트를 제작하였다. Arc 용해시 중량감소는 0.05% 이하이었기 때문에 용해에 의한 조성변동이 없는 조성을 합금조성으로 하였다.

Ni₃Al(γ)계 합금제작에는, Huang 등[11]에 의한 NiAl-Cr 3원계 상태도를 기초로 하여 선정하였다. 선정된 γ 단상합금 Ni₂₄Al₄Cr mol%을 기본조성으로 하여 각각 0.2~3.0 mol%C를 첨가하였다. 제작한 잉고트로부터 5 mm×5 mm×10 mm의 크기로 자른 시편을 1423 K에서 260 ks 동안 용체화처리하여 얼음물에 급랭하였으며, Ni₂₄Al₄Cr-

0.2C(mol%)와 0.5C(mol%; 이하 mol% 생략) 합금에 대해서는 973 K과 1073 K에서 등온시효처리를 하였으며, 1.0C~3.0C 합금에 대해서는 923 K과 973 K에서 1.8 ks~1.08 Ms 동안 등온시효처리를 하였다.

TiAl(γ)계 합금제작의 경우에는, TiAl의 화학양론조성과 탄소 첨가량을 표현하기 위하여, 합금조성을 (Ti_xAl_{1-x})_{100-y}C_y로 표현하겠다. 화학양론조성을 x = 0.47, 0.48, 0.49, 0.50, 0.51, 0.52, 0.53의 범위에서 변화시켰으며, 탄소의 첨가량을 y(mol %) = 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0으로 하였다. 잉고트로부터 Ni₃Al(γ)계 시료와 같은 크기로 자른 시편을 1523 K에서 260 ks 용체화처리하여 얼음물에 급랭하였으며, 시효처리는 973 K, 1073 K, 1173 K 및 1323 K의 온도에서 행하였다.

경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 200 gf, 부하시간 20 sec)를 사용하였으며, 항복응력(0.2% 내력)의 측정은 Instron-type 시험기(Shimadzu Auto-Graph/AG-50000)를 이용하여 변형속도 2.8×10⁻⁴s⁻¹으로 실온에서 약 3% 압축변형시험을 하였다. 또, TEM관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 Ni₃Al(γ)계 합금에 대해서는 10% H₂SO₄ + 20% C₂H₅OH + 70% CH₃OH의 전해액, TiAl(γ)계 합금에 대해서는 35% butanol + 59% methanol + 6% 과염소산의 전해액을 사용하여 전압 약 12~14 V, 전류 약 0.5~0.6 A로서 약 300 sec 동안 전해연마 하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-200CS 및 JEM-4000EX(HRTEM)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시효 경화 거동

3.1.1 Ni₃Al(γ)계 합금

Fig. 1에 1423 K에서 260 ks 동안 용체화처리 후, 973 K (a) 및 923 K, 1073 K (b)에서 등온시효처리 한 Ni₂₄Al₄Cr-0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C 및 3.0C 합금의 Vickers hardness의 시효처리 시간에 의한 변화를 나타내었다. 용체화처리 후의 시편의 미세경도는 carbon 농도에 강하게 의존하는 것을 알 수 있다. Fig. 1(a)에 나타난 것과 같이, 973 K 시효에서는 Ni₂₄Al₄Cr-0.2C와 0.5C 합금 모두 시

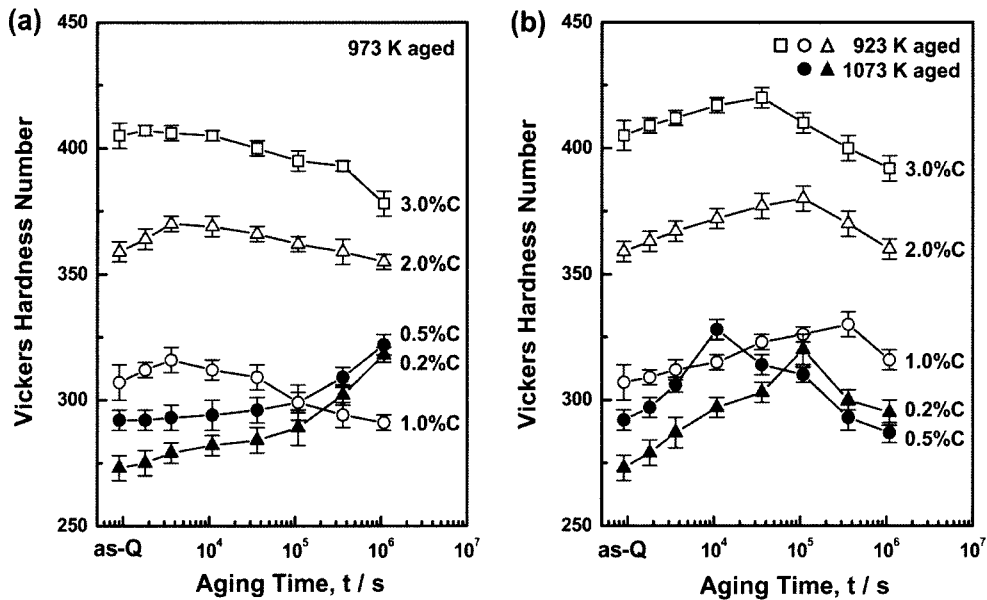


Fig. 1. The variation of microhardness of Ni₂₄Al₄Cr containing 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 mol% of carbon by aging at 973 K (a), 923 K, and 1073 K (b) after quenching from 1423 K.

효시간과 함께 경도는 점차 증가하여 1.08 Ms 시효에서도 최고 경도값에 도달하여 있지 않다. 그러나, Ni₂₄Al₄Cr-0.2C 합금의 1073 K(Fig. 1(b))의 시효에서는 시효처리 시간의 증가와 함께 경도는 상승하여 108 ks에서 최고 경도값 H_v 320의 peak 시효로 되며, 이후 경도가 감소하여 과시효단계로 된다. Ni₂₄Al₄Cr-0.5C 합금의 1073 K(Fig. 1(b))에서의 시효경화 곡선은 Ni₂₄Al₄Cr-0.2C 합금과 거의 같은 양상을 보이지만, Ni₂₄Al₄Cr-0.2C 합금보다 빠른 시효시간(10.8 ks)에서 최고 경도값 H_v 320에 도달하며, 이후 과시효단계로 되는 것을 알 수 있다. Fig. 1(b)에 나타난 것과 같이, Ni₂₄Al₄Cr-1.0C, 2.0C와 3.0C 합금의 973 K 시효에서는 어떠한 합금에 대해서도 시효처리 시간과 함께 경도는 완만히 상승하고, 1.8 ks~3.6 ks의 시효에서 최고 경도값에 도달하며, 이후 과시효연화 하는 것을 알 수 있다. 또한, 경도가 최고값에 도달하기까지 필요한 시간은 carbon 첨가량의 증가와 함께 빨라지는 것을 알 수 있다. 시효처리에 의한 경화의 정도를 최고 경도와 용체화 경도와의 차와 용체화 경도와의 비율로 나타내면, Ni₂₄Al₄Cr-0.2C와 0.5C 합금의 973 K과 1073 K 시효에서는 40~45%, Ni₂₄Al₄Cr-1.0C,

2.0C 및 3.0C 합금의 923 K 시효에서는 15~20%로 작고, 또, 973 K에서도 5~10%로 작다. 이것은 carbon에 의한 고용경화, 시효처리에 의한 탄화물의 석출경화와 기지상의 carbon농도의 저하에 의한 연화, 미용해 탄화물에 의한 분산강화 등에 기인한다고 생각할 수 있다.

3.1.2 TiAl(γ)계 합금

Fig. 2(a)는 (Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5} 합금의 973 K, 1073 K 및 1173 K의 온도에서 등온시효처리를 한 경우의 항복응력의 변화를 나타낸 그래프이다. 973 K에서 시효처리 한 경우의 항복응력은 108 ks에서 거의 최고 강도에 도달하며, 그 후 과시효연화 하는 것을 알 수 있다. 한편, 1173 K에서 시효처리 한 경우는 시효초기에 약간 강도가 상승한 후, 곧바로 과시효연화가 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 Al 함유량이 많은 (Ti_{0.49}Al_{0.51})_{99.7}C_{0.3}과 (Ti_{0.47}Al_{0.53})_{99.7}C_{0.3} 합금의 1073 K에서의 시효곡선이다. (Ti_{0.49}Al_{0.51})_{99.7}C_{0.3} 합금에 비하여, Al-rich조성인 (Ti_{0.47}Al_{0.53})_{99.7}C_{0.3} 합금의 시효경화량이 작고, 시효경화거동이 TiAl의 화학양론조성에 강하게 의존하고 있는 것을 알 수 있다.

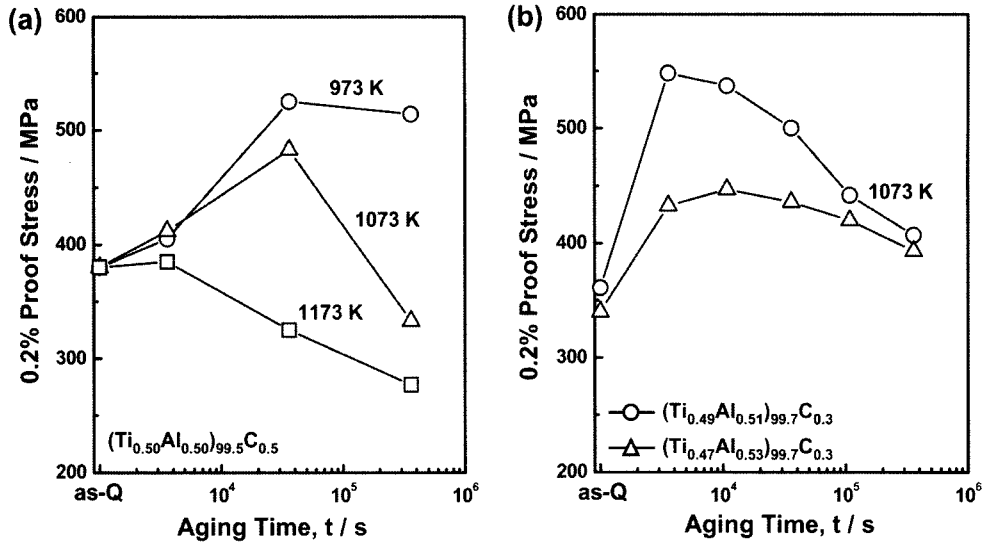


Fig. 2. Variation of compressive yield strength of a) (Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5} and b) (Ti_{0.49}Al_{0.51})_{99.7}C_{0.3} and (Ti_{0.47}Al_{0.53})_{99.7}C_{0.3} alloys.

3.2 시효 조직

3.2.1 Ni₃Al(γ)계 합금

Fig. 3는 1423 K에서 260 ks 동안 용체화처리 후, 1073 K에서 10.8 ks(under aged) 동안 시효 처리를 한 Ni₂₄Al₄Cr-0.2C 합금의 명시야상으로 시효초기의 석출물은 전위선 위에 우선 석출하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4(a)에 973 K에서 1.08 Ms(peak aged) 동안 시효처리 한 Ni₂₄Al₄Cr-0.5C 합금의 조직사진과 SAED pattern을 나타내었다. Fig. 4(a)로부터 L1₂-type의 입방체상인 다수의 석출물이 기지상에 미세하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 석출입자의 핵생성은 오스테나이트계 스테인레스강에서 잘 관찰되는 것과 같이 기지상에서도 일어나며, 전위선상에서도 일어난다[12]. 기지상 γ과 석출물 (M₂₃C₆-type carbide)과의 방위관계는 (100)-γ// (100)-M₂₃C₆, [001]-γ//[001]-M₂₃C₆, 즉, cube-cube의 관계가 있는 것을 알 수 있다. 이 방위관계는 오스테나이트 스테인레스강에서도 관찰되고 있다. M₂₃C₆-type carbide는 단위포 중에 92개의 원자를 가지며, 격자정수는 약 1.06 nm이며, Ni₃Al보다 3배의 주기를 갖는 복잡한 구조의 Cr-rich 탄화물이다[13]. Huetter와 Stadelmaier[14]에 의하면 Ni₃Al 중에 C의 고용량은 상당히 크다. Carbon원자가

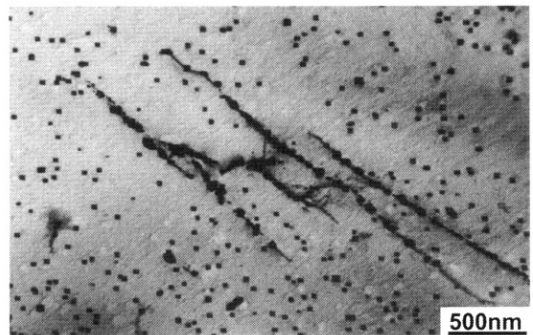


Fig. 3. Transmission electron micrograph of the Ni₂₄Al₄Cr-0.2C alloy aged at 1073 K for 10.8 ks (3 h) showing the precipitation of M₂₃C₆ carbide along dislocations and in the matrix.

Ni₃Al의 8면체 간극, 즉, (1/2, 1/2, 1/2)인 체심의 위치에 들어가면 Perovskite-type의 Ni₃AlC로 된다. 그러나, 화학양론조성을 Ni₃AlC_x[13-14]로 하면 X = 1이 아니라 X = 0.29라고 보고 되어있다. 따라서, Ni₃Al중의 carbon의 고용량은 5.8 mol%로 된다. 이 값은 공정온도에서 Al을 포함하지 않는 Ni중의 보고된 carbon 고용량의 값[15]인 0.25 mol% 보다는 크다. Fig. 4(b)에는 1073 K에서 108 ks (over aged) 동안 시효처리 한 동일 시료의 조직사진을 나타내었다. Fig. 4(b)로부터 과시효단계의 석출물은 <100>방향으로 성장하여 각주상으로 되는 것

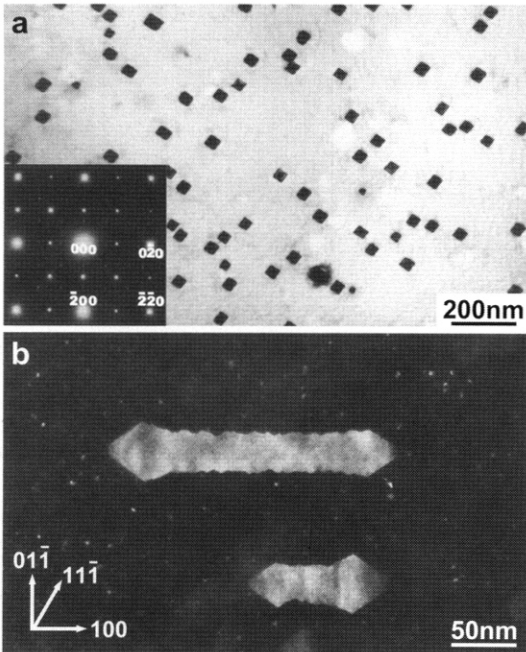


Fig. 4. Transmission electron micrographs of the Ni₂₄Al₄Cr-0.5C alloy aged at (a) 973 K for 1.08 Ms (300 h) and (b) 1073 K for 108 ks (30 h) showing the precipitation of M₂₃C₆ carbide.

을 알 수 있다.

페라이트계 및 오스테나이트계 스테인레스강 중에서 M₂₃C₆의 형태에 대해서는 많은 연구보고가 있다. 즉, 입방체(cubic)[16], 4면체(tetrahedral)[17], 8면체(octahedral)[17], lath상[18] 등의 M₂₃C₆에 대하여 보고 되어 있다.

Fig. 5에 기지상 중에 석출한 M₂₃C₆-type carbide의 형태를 다른 방향에서 관찰한 형상을 나타내었다. (a)는 [001]방향에서 관찰한 형상으로 석출물은 거의 정방형 혹은 장방형이며, 석출물의 각 변은 기지상의 [1 $\bar{1}$ 0]과 [$\bar{1}$ 10]방향에 평행한 것을 알 수 있다. (d)는 [110] 방향에서 관찰한 형상으로 석출물의 각 변이 기지상의 [1 $\bar{1}$ 2]와 [$\bar{1}$ 12] 방향에 평행한 diamond형상인 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)~(d)는 기지상의 [1 $\bar{1}$ 0]을 축으로 하여 회전시키면서 4방향에서 관찰한 석출물의 형상이다. 이 4방향에서 관찰된 형상으로부터 M₂₃C₆ 석출입자의 형태는 8면체인 것을 예상할 수 있다.

M₂₃C₆ 석출입자와 모상격자간의 정합성과 facet계

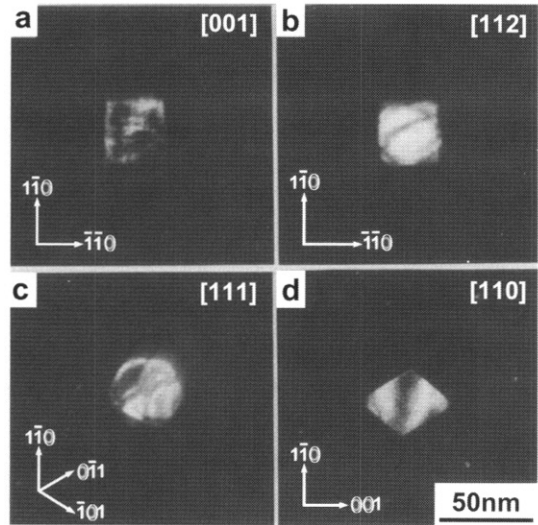


Fig. 5. Morphology of particles viewed from different directions, (a) the beam direction(BD) is [001], (b) BD = [112], (c) BD = [111], (d) BD = [110].

면의 형태를 고분해능 전자현미경(HRTEM)을 사용하여 관찰하였다. Fig. 6에 모상의 [110] 방향에서 관찰한 M₂₃C₆ 석출입자의 고분해능상을 나타내었다. 석출입자의 (1 $\bar{1}$ 1)과 (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) 계면은 이 조직사진면에 대해서 수직으로 서 있다. 또, M₂₃C₆ 석출입자에는 (1 $\bar{1}$ 1)과 (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) 면에 평행한 면결합이 있는 것을 알 수 있으며, 이 면결합은 입자의 성장에 따라 형성되었다고 생각할 수 있다. 스테인레스강의 M₂₃C₆에 대해서는 Beckett와 Clark[16]가 제안한 것과 같이 모상의 {111}면과 M₂₃C₆-type carbide의 {111}면과의 정합성이 거의 완전한 것을 이 조직사진으로부터 알 수 있다.

3.2.2 TiAl(γ)계 합금

(1) P-phase의 일방향 침상석출

화학양론 조성 근방 혹은 Ti-rich조성의 TiAl은 TiAl상과 Ti₃Al상이 서로 최조밀면과 최조밀방향이 평행한, 즉, $\{111\}_{TiAl} // \{0001\}_{Ti3Al} <101>_{TiAl} // <1120>_{Ti3Al}$ 의 방위관계를 가지며 적층된 층상조직으로 되어 있는 것은 잘 알려져 있다. Fig. 7은 (Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5} 합금을 1073 K에서 108 ks 동안 시효 처리 한 경우의 조직으로, TiAl상과 Ti₃Al상으로부터 형성된 층상조직의 TiAl상에 Ti₃AlC(P-phase)가 미

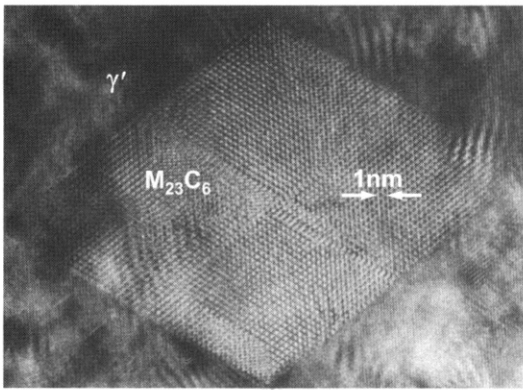


Fig. 6. High resolution electron micrograph of $M_{23}C_6$ carbide formed by aging at 973 K for 360 ks (100 h). BD = [110].

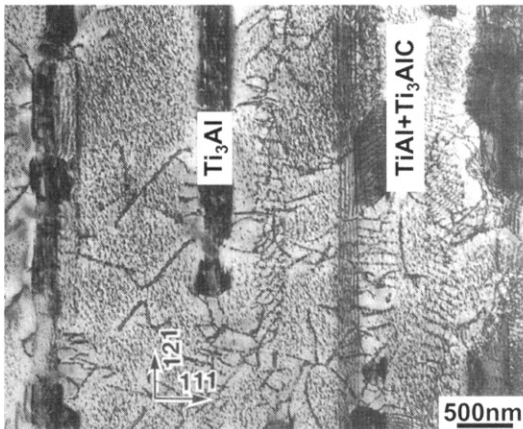


Fig. 7. Transmission electron micrograph showing the precipitates in lamellar TiAl in $(Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5}$ alloy aged at 1073 K for 108 ks (30 h).

세하게 석출되어 있는 것을 알 수 있다. TiAl상에 비하여 Ti_3Al 상측으로의 탄소고용량이 크기 때문에 [10], Ti_3Al 상에는 석출상은 형성되지 않고, 오히려 Ti_3Al 상 주위에 무석출영역(PFZ)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 기지상에 균일하게 석출된 석출물과 전위상에 석출물이 우선석출 되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 같은 시료를 1173 K에서 108 ks 동안 시효처리 한 과시효단계의 [001] 명시아상과 [100] 암시아상 이다. 각각의 조직사진으로부터 석출물의 형상은 침상의 형태이며, TiAl 모상의 [001]축에 평

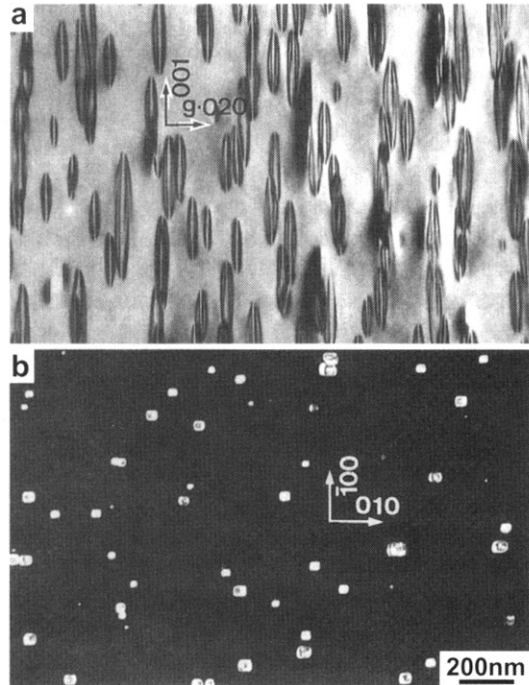


Fig. 8. Transmission electron micrographs of $(Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5}$ alloy aged at 1173 K for 108 ks (30 h) showing the precipitates viewed from [100] and [001] directions, respectively.

행하게 석출되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 8(a)에 나타난 것과 같이 침상 석출물의 주위에 변형 contrast를 관찰할 수 있으며, Fig. 8(b)로부터 석출물의 횡단면은 거의 정방형이며, 그 주변은 TiAl 기지상의 [100]과 [010]에 평행한 것을 알 수 있다.

Fig. 9(a)와 (b)는 1173 K에서 108 ks 동안 시효처리 한 $(Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5}$ 합금의 [001], [100]과 [101]의 회절패턴을 기본으로 한 역격자와 실격자이며, 이것으로부터 석출물의 결정구조는 평형상태에서는 TiAl상과는 공존할 수 없는 perovskite형의 Ti_3AlC (P-phase)라는 것을 알 수 있다. 기지상과의 방위관계는 $[100]_P // [100]_{TiAl}$, $[010]_P // [010]_{TiAl}$, $[001]_P // [001]_{TiAl}$ 이며, 침상의 P-phase는 장축이 TiAl의 c축에만 평행하다.

(2) P-phase에서의 탄소(질소)-공공규칙구조 형성
1073 K에서 108 ks 동안 시효처리 한 $(Ti_{0.50}Al_{0.50})_{99.5}C_{0.5}$ 합금의 [001], [100] 및 [121]방향의 회절패턴을 해석한 결과, [001] 패턴에서는 TiAl 모상의

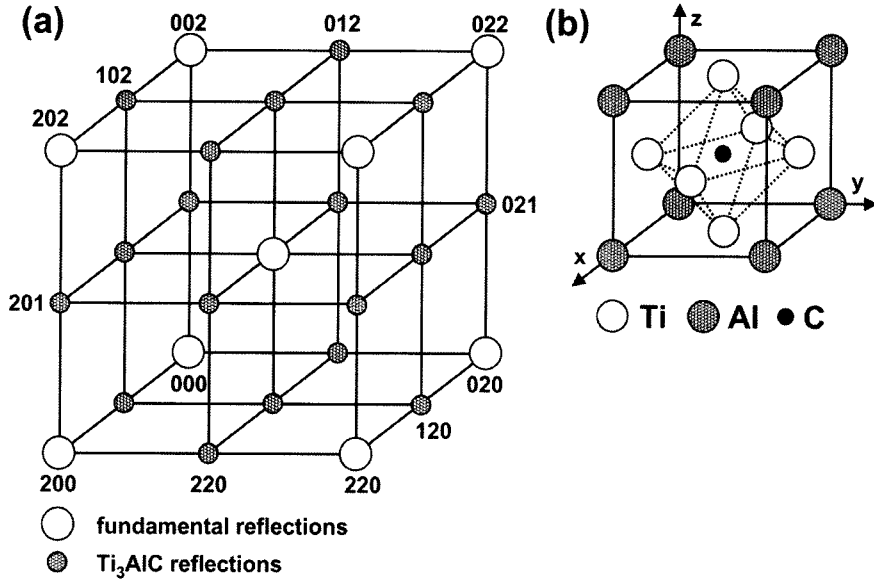


Fig. 9. (a) Reciprocal lattice and (b) direct space lattice of the perovskite Ni_3AlC .

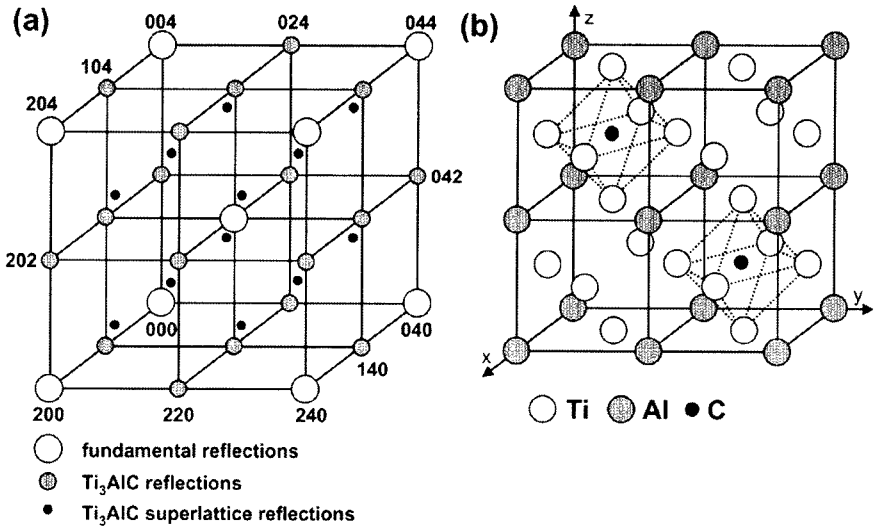


Fig. 10. (a) Reciprocal lattice and (b) direct space lattice of the long range ordered perovskite Ni_3AlC . Note the atomic composition ratio of $Ti:Al:C$ is 6 : 2 : 1 in this structure.

회절점 이외에 P-phase에 의한 100과 010 회절점이 관찰되지만, [100] 및 [121] 패턴에서는 특히 0 1/2 1/2이나 1/2 0 1/2 등의 회절점이 관찰되었다. 이 회절패턴을 기본으로 한 역격자와 실격자를 Fig. 10(a)와 (b)에 나타내었다. 관찰된 회절패턴은 탄소원자와 공공과 규칙배열이며, 2개의 variant가 조합되

었다는 것에 의해 설명할 수 있다. 즉, Fig. 10(b)에 나타난 것과 같이 석출물의 단위포는 기본적으로 4개의 $L1_0$ 격자에 의해 구성되며, 1개의 variant는 모상의 [100] 축 방향으로 평행하게 탄소원자열과 공극자열이 형성되고, 다른 variant에서는 TiAl의 [010] 방향으로 배열되어 있다고 생각할 수 있다. TiAl은

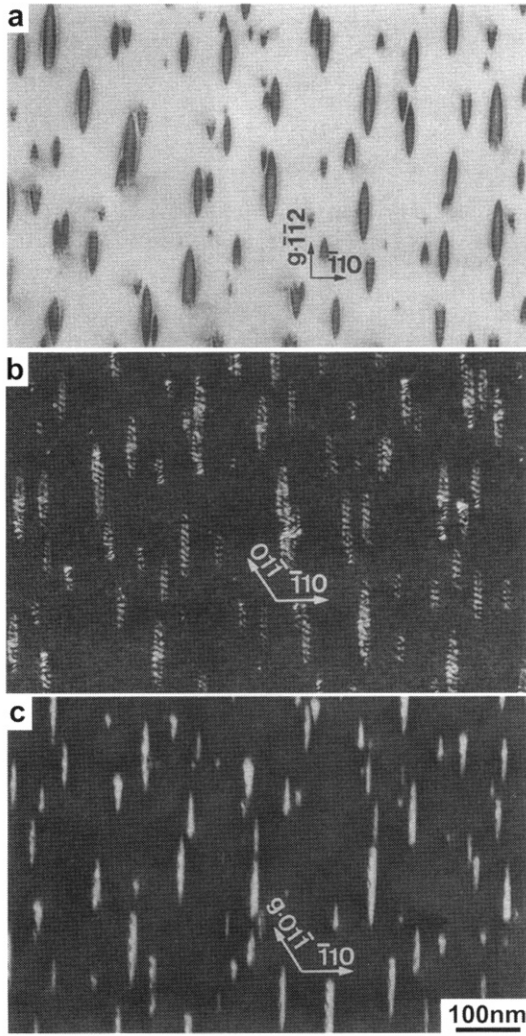


Fig. 11. (a) Bright field image taken using $g = \bar{1} \bar{1} 2$ reflection, (b) dark field image taken by $0 \ 1/2 \ 1/2$ reflection and (c) dark field image taken by $01\bar{1}$ reflection for $(\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ alloy aged at 1073 K for 250 ks (70 h).

L1₀형 규칙상의 정방정이며, c축과 a축의 비는 1.022이지만[19], [001]면내에 이방성은 없다. Fig. 10(b)에 나타난 석출물의 규칙구조 형성은, (001) TiAl면상에 원자배열의 이방성과 [100]방향과 [010] 방향의 misfit 이방성을 발생시킨 것으로 된다.

Fig. 11(a)는 $(\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ 합금을 1073 K에서 250 ks 동안 시효처리를 한 경우의 g 회절 vector를 침상석출물의 장축에 평행한 조건으로 촬영한 명시야상이다. 침상석출물의 장축의 수직방향으

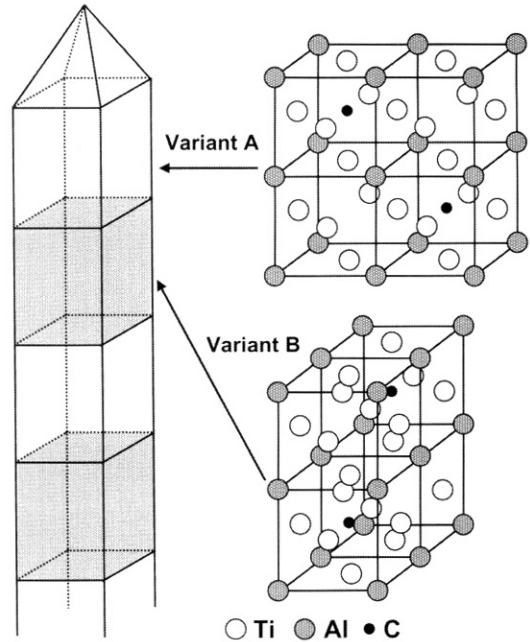


Fig. 12. A schematic illustration of the repeated formation of two variants of interstitial-vacancy ordered domains in a single needle.

로 주기적인 fringe contrast가 관찰되는 것을 알 수 있다. Fig. 11(b)는 $g = 0 \ 1/2 \ 1/2$ 암시야상으로, 침상석출물의 장축방향에 수직인 주기적인 monochrome contrast가 관찰된다. 한편, $g = 00\bar{1}$ 의 조건으로 관찰하면, Fig. 11(c)에 나타난 것과 같이 침상석출물은 전체가 하나의 contrast로 관찰된다. 이러한 점으로부터 하나의 침상석출물에 2개의 variant가 주기적으로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 12에 모식적으로 하나의 침상석출물의 구조를 나타내었으며, 석출물에는 2개의 variant가 서로 90°씩 회전하여 침상방향으로 주기적으로 배열되어 있다.

(3) H-phase의 석출

Fig. 13은 $(\text{Ti}_{0.49}\text{Al}_{0.51})_{99.7}\text{C}_{0.3}$ 합금을 1323 K에서 360 ks 동안 시효처리 한 후의 [101] 명시야상과 석출물 A의 회절패턴이다. 석출물은 hcp 규칙구조의 H-phase, Ti_2AlC 이며, TiAl 모상의 {111}면내에 판상으로 석출하여 있는 것을 알 수 있다. H상과 TiAl 모상의 방위관계는 $(0001)_H // (111)_{\text{TiAl}}$, $[11\bar{2}0]_H // [\bar{1} \ 01]_{\text{TiAl}}$ 이다.

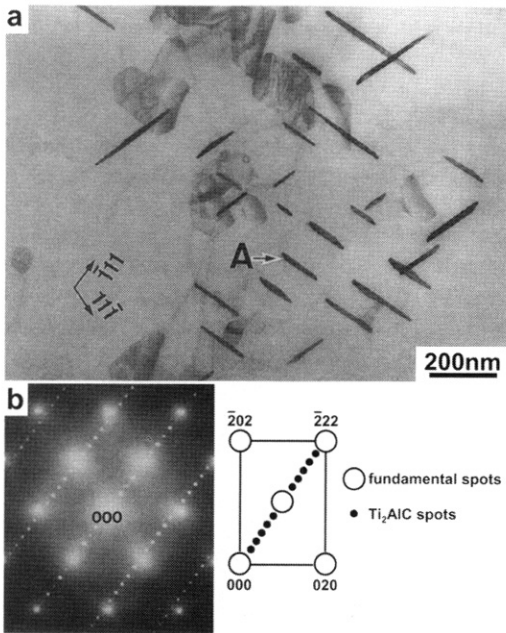


Fig. 13. (a) Transmission electron micrograph of $(\text{Ti}_{0.49}\text{Al}_{0.51})_{99.7}\text{C}_{0.3}$ alloy aged at 1323 K for 260 ks (72 h) showing H-phase on $\{111\}_{\text{TiAl}}$ planes, $\text{BD} = [101]$ and (b) corresponding SAED pattern taken from edge-on Ti_2AlC plates marked A in (a).

(4) 화학양론조성의 영향

Al-rich 조성인 TiAl의 경우, Ti_3Al 상은 존재하지 않으며, 전체 탄소의 고용량도 작게 된다. Fig. 14 (a)와 (b)는 각각 $(\text{Ti}_{0.49}\text{Al}_{0.51})_{99.7}\text{C}_{0.3}$ 합금을 1173 K에서 10.8 ks 동안 시효처리 한 경우와 360 ks 동안 시효처리 한 경우의 명시야상이다. Fig. 14(a)에 나타난 것과 같이 전위선상에 육방정구조를 갖는 Ti_2AlC 상(H-phase)이 우선 석출하며, 모상에는 Ti_3Al 상(P-phase)이 미세하게 석출하여 있다. 1173 K에서도 시효시간이 장시간이 되면, Fig. 14(b)에 나타난 것과 같이 P-phase은 소실되어 H-phase만이 남게 된다. 특히, Al 농도가 높은 $(\text{Ti}_{0.47}\text{Al}_{0.53})_{99.7}\text{C}_{0.3}$ 합금에서는 P-phase의 석출은 확인할 수 없으며, 시효 초기부터 H-phase이 형성된다. H-phase의 석출량은 적으며, Fig. 2에 나타난 시효경화량의 저하와 일치한다.

5. 결 론

탄소를 첨가한 $\text{LL}_2\text{-Ni}_3\text{Al(g)}$ 및 $\text{L1}_0\text{-TiAl(g)}$ 합금

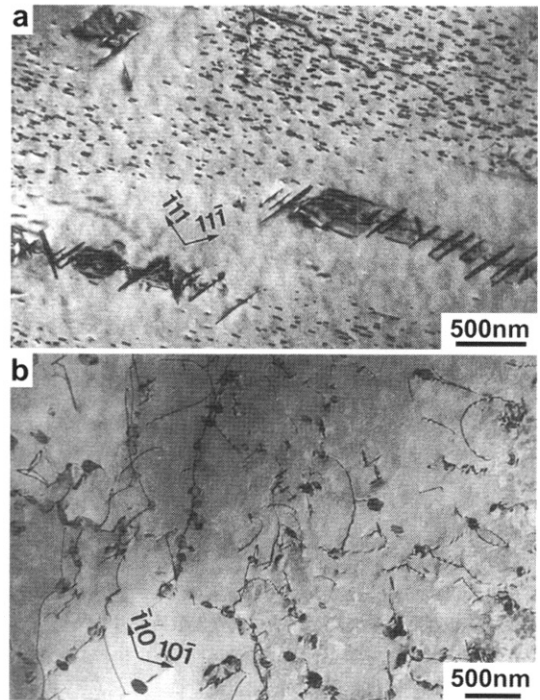


Fig. 14. Transmission electron micrographs of $(\text{Ti}_{0.49}\text{Al}_{0.51})_{99.7}\text{C}_{0.3}$ alloy aged at 1173 K for (a) 10.8 ks (3 h) and (b) 360 ks (100 h) showing the precipitation of Ti_2AlC (H-phase).

의 석출거동을 TEM을 이용하여 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) LL_2 -규칙 $\text{Ni}_3(\text{Al,Cr})$ 금속간화합물은 미세하게 분산된 M_{23}C_6 -type carbide의 석출물에 의해 경화되며, 경화량과 경화속도는 탄소의 첨가량에 의존한다.

(2) M_{23}C_6 -type carbide 입자의 형태는 $\{111\}$ 면으로 둘러싸인 8면체이고, 기지상 γ 과의 방위관계는 cube-cube, 즉, $(100)\text{-}\gamma//[(100)\text{-}\text{M}_{23}\text{C}_6]$, $[001]\text{-}\gamma//[001]\text{-}\text{M}_{23}\text{C}_6$ 이다.

(3) 탄소를 포함한 TiAl에는 탄화물이 석출하여, 시효경화와 과시효연화를 일으키며, 1173 K 부근의 시효에서는 준안정한 perovskite형의 Ti_3AlC (P-phase)가 기지상의 $[001]$ 방향으로만 평행한 침상의 석출물이 석출하며, P-phase과 TiAl 모상의 방위관계는 $[100]_{\text{P}}//[100]_{\text{TiAl}}$, $[010]_{\text{P}}//[010]_{\text{TiAl}}$, $[001]_{\text{P}}//[001]_{\text{TiAl}}$ 이다. 침상인 P-phase의 단면은 $[100]$ 과 $[010]$ 에 평행한 정방형이다.

(4) 1073 K 이하의 시효에서는, perovskite형의

Ti₃AlC에서 탄소원자와 공공이 주기적인 규칙구조를 형성한다. 하나의 석출물에는 주기구조인 2개의 variant가 침상방향으로 서로 반복되어 배열한다.

(5) 1273 K 이상의 시효에서는, 안정상인 Ti₂AlC (H-phase)가 TiAl 기지상의 {111}면내에 판상으로 석출한다. H-phase과 TiAl 기지상과의 방위관계는 (0001)_H//(111)_{TiAl}, [1120]_H//[101]_{TiAl}이다.

참고문헌

1. V. K. Vasudevan, S. A. Court, P. Kurath and H. L. Fraser : *Scr. Metall.*, **23** (1989) 467.
2. J. F. Radavick and W. H. Coats : *Rev. High Temp. Mater.*, **1** (1984) 55.
3. Guo Jianting, D. Ranucci and F. Gherarde : *Met. Trans.*, **15A** (1984) 1331.
4. W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto : *J. Japan Inst. Metals*, **54** (1990) 276, 285.
5. R. D. Rawlings and A. E. Staton-Bevan : *J. Met. Sci.*, **10** (1975) 505.
6. R. J. Van Thyne and H. D. Kessler : *Trans. AIME*, **196** (1954) 213.
7. J. C. Schuster and J. Bauer : *J. Solid State Chem.*, **53** (1984) 260.
8. F. H. Hayes : *Ternary Alloys*, **Vol.7** Ed. G. Petzow and G. Effenberg, VCH, Weinheim, (1992) 557.
9. T. Kawabata, M. Tadano and O. Izumi : *ISIJ International*, **31** (1991) 1161.
10. G. Cam, H. M. Flower and R. F. West : *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, Ed. C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Kock : *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **Vol. 133**, Materials Research Society, Pittsburg, (1989) 663.
11. S. C. Huang : *Metall. Trans.*, **17A** (1986) 933.
12. G. R. Kegg and J. M. Silcock : *Metal Sci. J.*, **6** (1972) 47.
13. H. J. Goldschmidt : *Interstitial Alloys*, Butterworth, London, (1967) 187.
14. L. J. Huetter and H. H. Stadelmaier : *Acta Metall.*, **6** (1958) 367.
15. A. Gabriel, C. Chatillon and I. Ansara : *High Temp. Sci.*, **25** (1988) 17.
16. F. R. Beckitt and B. R. Clark : *Acta Metall.*, **15** (1967) 113.
17. M. H. Lewis and B. Hattersley : *Acta Metall.*, **13** (1965) 1159.
18. L. K. Singhal and J. W. Martin : *Acta Metall.*, **16** (1968) 1159.
19. D. Vujic, Z. Li and S. H. Whang : *Met. Trans.*, **19A** (1988) 2445.