

## B2형 금속간화합물 NiTi 중에 L2<sub>1</sub>형 Ni<sub>2</sub>AlTi상의 석출

한창석<sup>†</sup>

호서대학교 국방과학기술학과

### Precipitation of L2<sub>1</sub>-type Ni<sub>2</sub>AlTi Phase in B2-type Intermetallic Compounds NiTi

Chang-Suk. HAN<sup>†</sup>

Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University 165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

(2007년 7월 18일 받음, 2007년 8월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract** Precipitation behavior has been studied in NiTi-based ordered alloy using transmission electron microscopy. The hardness after solution treatment is high in NiTi alloy suggesting the large contribution of solid solution strengthening in this alloy system. However, the amount of age hardening is not large as compared to the large microstructural variations during aging. At the beginning of aging, the L2<sub>1</sub>-type Ni<sub>2</sub>AlTi precipitates keep a lattice coherency with the NiTi matrix. By longer periods of aging Ni<sub>2</sub>AlTi precipitates lose their coherency and change their morphology to the globular ones surrounded by misfit dislocations. Misfit dislocations, which are observed on {100} planes of H-precipitates have the Burgers vector of a <100> with a pure edge type. The lattice misfits of NiTi-Ni<sub>2</sub>AlTi system is estimated from the spacings of misfit dislocations to be 1.3% at 1273 K. The lattice misfits decrease with increasing aging temperature in this system.

**Key words** intermetallic compound, precipitation, age hardening.

## 1. 서 론

항공 산업 및 자동차 산업, 그 밖의 열기관 등의 효율성 증대에 따른 소재개발의 필요성이 점차 증대되고 있는 현실에서, 고온특성이 우수한 금속간화합물에 대하여 고온구조용 재료로서 활발한 연구개발이 진행되고 있다. 그러나, 금속간화합물은 높은 융점과 낮은 밀도, 고온특성이 우수한 장점을 가지고 있음에도 불구하고 상온에서의 연성이 부족하여 실용구조재료로서의 응용에는 한계를 가지고 있다. 따라서, 이러한 문제를 극복하고 상온연성을 증대시키기 위한 방법으로 준안정상을 생성하는 합금설계에 대한 연구가 진행되고 있다.

NiTi는 형상기억합금으로서 실용화되어 있는 합금의 기본계이며, 대단히 연성이 우수한 화합물이다. NiTi는 B2 구조이며, Ni<sub>2</sub>AlTi(H상)과의 사이에 2상 공존영역이 존재한다. Ni<sub>2</sub>AlTi(H-phase)는 bcc를 기본으로 하는 L2<sub>1</sub>형 구조이며, NiAl의 약 3배에 달하는 creep강도를 갖는 점으로부터 고온재료로서 기대되고 있다.<sup>1)</sup> 또한, 이 화합물은 실온에서 연성이 매우 작기 때문에 단상 상태에서

의 creep강도는 Ni-base 초내열합금보다는 낮지만,<sup>2)</sup> NiAl과 Ni<sub>2</sub>AlTi상이 공존하는 2상 합금의 강도는 Ni-base 초내열합금에 필적할 만큼 상승한다고 보고되어 있다.<sup>3)</sup> Bendersky et al.<sup>4)</sup>은 L2<sub>1</sub>상이 모상으로 되는 Ni37.5Ti-12.5Al합금을 액체급냉 하여 소둔처리를 한 경우의 상분리과정을 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰한 결과를 보고하였다. NiTi-Al 합금계는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 NiTi-Ni<sub>2</sub>AlTi의 pseudo 2원계를 형성하여, 상호 용해도를 가지기 때문에 NiTi-rich에서의 상분리에 의한 조직제어가 가능하다. 따라서, 본 연구는 NiTi 합금계중에 L2<sub>1</sub>형 구조를 갖는 Ni<sub>2</sub>AlTi의 석출에 의한 시효경화거동 및 미세조직변화에 대하여 조사하는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 실험 방법

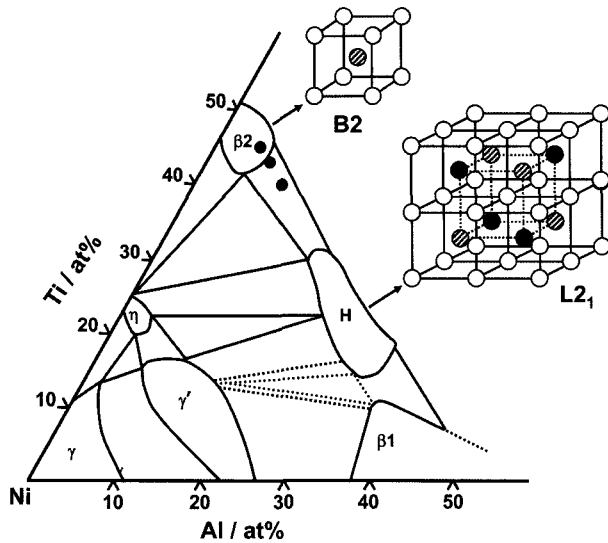
본 실험에서 사용한 합금의 조성은 Fig. 1의 3원계 상태도를 기본으로 하여 Table 1에 나타난 것과 같이 선택하였다. 합금소재로서는 고순도의 Ni(99.97%), Al(99.99%) 및 Ti(99.5%)을 사용하였으며, 도가니로부터의 오염을 피하기 위하여 비소모전극형 Ar-arc 용해로를 사용하여 용해하여 20 g의 잉고트를 제작하였으며, 마크로 편석을 없애기 위하여 5회 이상 반복하여 용해하였다. 잉고트로부터

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : hancs@hoseo.edu (C. - S. Han)

**Table 1.** Nominal alloy compositions.

Designation	Ni	Ti		Al	
		mol%	mass%	mol%	mass%
Ni45Ti-5Al		45.0	41.3	5.0	2.6
Ni43Ti-7Al	bal.	43.0	39.7	7.0	3.6
Ni40Ti-10Al		40.0	37.4	10.0	5.3

**Fig. 1.** Partial isothermal section of Ni-Al-Ti system at 1173 K along with the alloy compositions used in the present work. Unit cells of B2 and L<sub>21</sub> are also indicated.

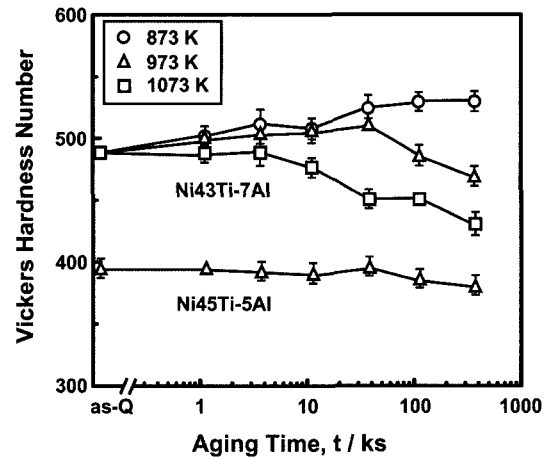
터 5 mm×5 mm×10 mm의 크기로 자른 시편을 1563 K에서 72 h 용체화처리 하여 얼음물에 급랭한 후, 각각의 시편을 873 K~1173 K 사이의 온도에서 등온시효처리를 하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 1.96 N, 부하시간 20 sec)를 사용하였으며, TEM관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 10% HClO<sub>4</sub> + 90% CH<sub>3</sub>OH의 전해액을 사용하여 전해연마 하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-3010 및 H-8100M이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시효경화 거동

Fig. 2는 873 K~1073 K에서 등온시효처리 한 Ni45Ti-5Al 합금과 Ni43Ti-7Al 합금의 시효경화곡선이다. 그래프로부터 알 수 있듯이 고용강화는 현저하게 나타나지만, 시효경화성은 크지 않은 것을 알 수 있으며, 오히려 시효처리에 의한 과시효 연화현상이 명백한 것을 알 수 있다.

시효경화의 크기는 모상을 움직이는 변형전위와 석출물과의 상호작용의 정도에 의하여 지배된다. 상호작용의 형태는 전위가 석출물을 전단하는 경우와 bypass하는 경

**Fig. 2.** The variations of hardness of NiTi-Al alloy by aging at 873 K, 973 K and 1073 K after quenching from 1473 K.

우로 나눌 수 있는데, 시효경화의 최대값은 일반적으로 전단에서 bypass로의 천이단계에 대응한다. 본 합금계의 경우에도 시효처리 초기단계에서 모상과 석출물이 정합관계를 유지하고 있는 점으로부터 전단기구가 작용한다고 생각할 수 있다. 이 경우, 석출물 주위의 응력장, Ni<sub>2</sub>AlTi (H상)의 전단강도 및 모상과 석출물과의 역위상경계(APB) 에너지의 차이 등이 경화에 기여한다고 생각된다.

NiTi-Al 합금계에서 <111> 초격자전위의 형성에는 매우 큰 APB 에너지가 필요하며, NiAl과 같이 <111>전위의 운동은 방해를 받는다고 생각할 수 있다. 이러한 점으로부터 본 합금계에는 우선 slip계인 <100>전위가 운동하고 있다고 예측된다. {100}<001>, {110}<001> slip계에서는 이와 같은 APB를 형성하지 않는다. 따라서, 불규칙 fcc중에 L<sub>21</sub> 규칙상이 석출하는 Ni-base 초내열합금의 경우와 매우 흡사하다. 그러나, <100>전위가 모상을 이동하여 Ni<sub>2</sub>AlTi상을 절단하면, Ni<sub>2</sub>AlTi상 중에 APB를 형성하여야만 한다. Ni<sub>2</sub>AlTi상의 APB 에너지가 크면, Ni-base 초내열합금의 시효 초기단계에서 관찰되는 것과 같이, 본 합금계에서도 <100>전위가 APB를 사이에 두고 둘러싼 초격자 전위쌍을 형성할 가능성이 있다. Polvani et al.의 <100>전위쌍에 대한 간격 측정에 의하면 Ni<sub>2</sub>AlTi상의 {100}APB에너지는 40 mJ/m<sup>2.3</sup>라고 보고되어 있으며, NiTi의 {110}<111>APB와 비교하여 보면 상당히 작다. 또, Ni-base 초내열합금의 L<sub>21</sub>-Ni<sub>3</sub>Al상의

APB 에너지인  $\sim 200 \text{ mJ/m}^2$ <sup>5)</sup> 보다도 작다. 따라서,  $\text{Ni}_2\text{AlTi}$ 상의  $\langle 100 \rangle$  단독전위에 의한 전단에 필요한 저항도 크지 않기 때문에, 본 합금계에서는 시효경화성이 현저하게 나타나지는 않는다고 생각된다.

### 3.2. 조직 해석

Fig. 3은  $\text{Ni}_{43}\text{Ti-7Al}$  합금의 1073 K의 온도에서 시효처리에 의한 조직변화 사진이다. 시효 초기단계의 석출물의 형상은 구상에 가까운 입방체 형상(Fig. 3(a))이지만, 시효가 진행되는 것에 따라 Fig. 3(b)에 나타난 것과 같이, 입방체 형상의 석출물이  $\langle 100 \rangle$  방향으로 배열하여 성장하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 이  $\text{Ni}_{43}\text{Ti-7Al}$  합금을 1073 K에서 1.08 Ms (300 h) 동안 시효처리 한 조직사진이다. A영역에서의 석출물은 모상과의 정합성을 유지하고 있으며,  $\langle 100 \rangle$  방향으로 평면적으로 배열하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나, B영역에서는 misfit 전위에 둘러싸인 괴상의 석출물이 존재하는 것을 알 수 있다. 이 조직사진으로부터, 일단 어떠한 입자의 정합성이 소실되면 주위와 탄성 상호작용의 평형관계가 무너져, 연쇄적으로 정합성 소실이 전파하는 것을 알 수 있다. 또한, 정합성을 잃게 되면 입자의 성장속도가 가속되는 점, 즉, 반대로 설명하면, 정합성은 입자의 성장을 제어하고 있다는 것이<sup>6)</sup> 명백한 것을 알 수 있다.

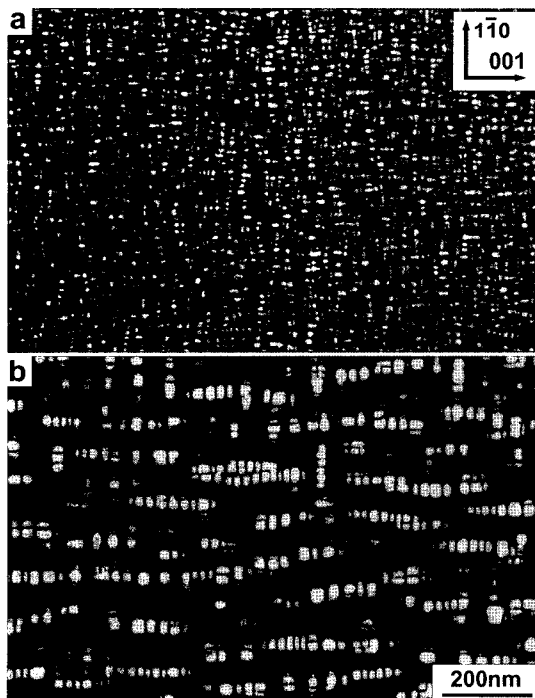


Fig. 3. Transmission electron micrographs of  $\text{Ni}_{43}\text{Ti-7Al}$  aged at 1073 K for (a) 3.6 ks (1 h) and (b) 36 ks (10 h) showing the recipitation of H-phase.

Fig. 5는  $\text{Ni}_{40}\text{Ti-10Al}$  합금을 1073 K에서 시효처리 한 조직사진이다.  $\text{Ni}_{40}\text{Ti-10Al}$  합금은 용체화상태에서는 조대한 2상 공존상태인 것을 알 수 있으며, 시효처리에 의하여  $\beta$ 상과 H상으로 상분리가 일어나는 것을 알 수 있다. 또한,  $\beta$ 상에는 개개의 입자가 명백하게 분리되어 있는 것에 반하여, H상에는 spinodal상의 조직이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서,  $\text{NiTi-Ni}_2\text{AlTi}$ 계에서는 용해도 차이 혹은 spinodal선이 비대칭이라는 것을 알 수 있다.

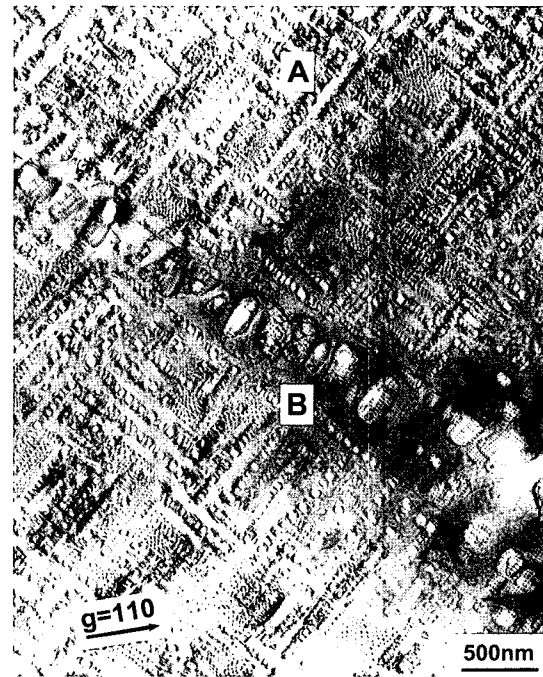


Fig. 4. Transmission electron micrograph of  $\text{Ni}_{43}\text{Ti-7Al}$  aged at 1073 K for 1.08 Ms (300 h) taken using reflection,  $\text{BD} = [001]$ . In area A H-phase precipitates keep their lattice coherency with the NiTi matrix, but cooperative coherency loss and corresponding particle growth occur in area B.

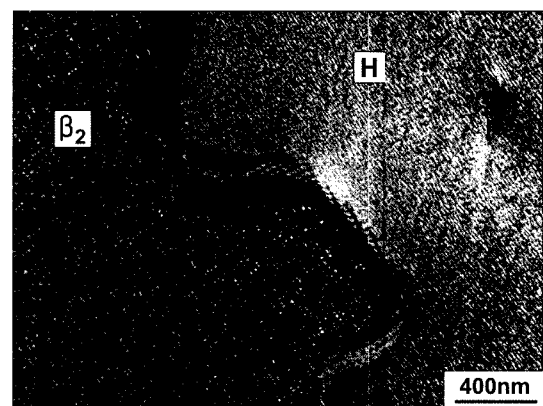


Fig. 5. Transmission electron micrograph of  $\text{Ni}_{40}\text{Ti-10Al}$  aged at 1073 K for 3.6 ks (1 h), taken by  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  reflection of H-phase.

**Table 2.** Elastic constants and anisotropic parameter of NiTi.

C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	A
162	129	35	2.1

여기에서, 모상인 NiTi의 탄성이방성 측면에서 생각하여 보자. Table. 2에 NiTi의 탄성정수 및 탄성이방성 parameter, A를 나타내었다. 여기에서 탄성이방성 parameter는  $2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ 로 나타내어진다. NiTi-base 합금은 탄성이방성이 크지 않으며, 격자 misfit가 같은 상태도에 존재하는 NiAl-base 합금의 경우와 비교하면 크다. 모상과 석출상간의 격자 misfit가 큰 경우, 인접하는 석출물 사이에 탄성상호작용이 작용하며, 계의 에너지를 낮게 하기 위하여 석출물은 어떠한 특정방향과 간격으로 배열하게 된다고 보고되어 있다.<sup>7)</sup> Murata et al.<sup>8)</sup>은 탄성상호작용 에너지를 고려한 탄성이론의 계산으로부터 정합상태인 석출입자는 집단을 형성한다고 보고하였다. 따라서, NiTi-base 합금은 모상과 석출입자간의 격자 misfit가 크기 때문에, 석출물 형태는 탄성상호작용 에너지의 영향을 더욱더 강하게 받고 있다고 생각할 수 있다.

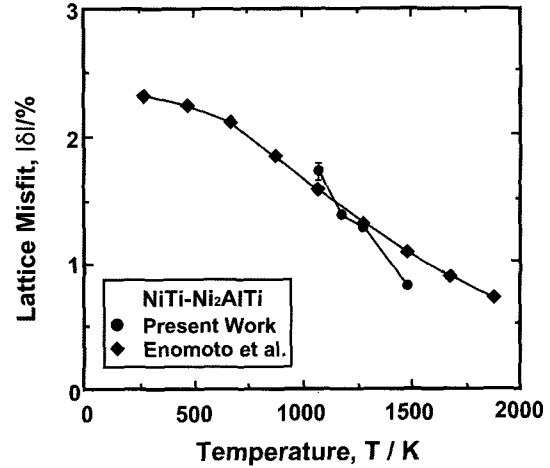
### 3.3. 격자 misfit

NiTi-Al 합금의 시효처리 초기단계에서는 모상과 Ni<sub>2</sub>AlTi 석출상은 정합관계에 있지만, 장시간 시효처리하면 정합성을 잃게 되어 석출물 주위에 계면전위, 즉, misfit 전위가 관찰된다. 2상의 격자간 misfit의 크기는 석출물의 형태나 조직의 열적 안정성, 강화기구 등의 중요한 인자에 의하여 결정된다. 콘트라스트를 이용한 경사실험에 의하면, 본 합금계의 계면전위는  $a < 100 >_{\beta_2}$ 의 Burgers vector를 갖는 인상전위이기 때문에, 계면전위 간격을 측정하기 위하여 다음 식으로부터 격자 misfit를 구할 수 있다.

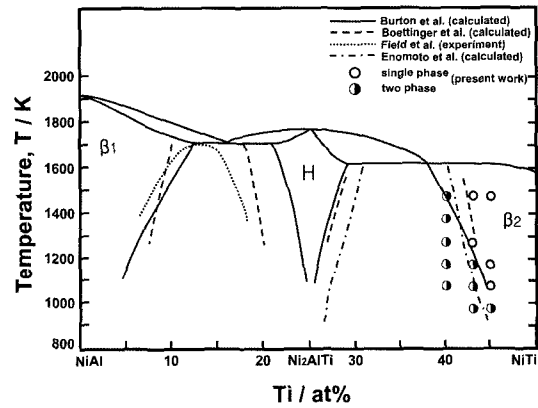
$$\delta = |b|/d \quad (1)$$

여기에서, **b**는 계면전위의 Burgers vector의 크기, *d*는 계면전위의 간격이다. 격자정수로서 0.3015 nm를 이용하였다.<sup>9)</sup>

Fig. 6에 시효처리 온도와 격자 misfit 절대값과의 관계를 나타내었다. 비교하기 위하여 Enomoto et al.<sup>10)</sup>의 이론계산결과를 함께 나타내었다. 본 실험결과는 실온에서의 TEM 관찰에 의한 해석결과이다. Fig. 6으로부터 misfit는 (-)인 것을 알 수 있다. 즉,  $a(\text{Ni}_2\text{AlTi}) > a(\text{NiTi})$ 이다. 이 그래프로부터 알 수 있듯이, NiTi-Ni<sub>2</sub>AlTi 합금계의 격자 misfit에는 온도의존성이 크며, 저온에서의 misfit는 상당히 크고, 온도가 상승함에 따라 급격하게 감소하는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 본 합금계에서 형성된 2상 분리영역이 고온으로 되는 것에 따라 좁아지는 것과 직접적으로 관계하고 있다는 것을 나타낸다.



**Fig. 6.** Temperature dependence of lattice misfit in NiTi-Al alloys. The data of Enomoto et al. is plotted for comparison.



**Fig. 7.** NiTi-Ni<sub>2</sub>AlTi pseudobinary phase diagram. The circles obtained by the present OM and TEM observations are plotted on the previously reported phase diagrams.

또한, NiTi 합금계에 대한 Enomoto et al.의 CVM에 의한 계산결과와 비교하여 보면 1173 K 및 1273 K에서는 매우 잘 일치하고 있지만, 고온측으로 갈수록 편차가 커지는 것을 알 수 있다. Enomoto et al.은 계산으로 구한 pseudo-2원계 상태도로부터 격자 misfit를 예측하였으며, 본 실험결과로부터 보면 그 상태도가 저온부에서는 실제의 상태도를 재현하고 있지만, 고온부에서는 편차가 발생할 가능성을 시사하고 있다. 즉, NiTi측의 2상 공존 영역은 고온에서의 상호 용해도변화가 크며, 공존영역의 폭이 작아지는 것을 나타내고 있다. 또한, 조성의 평형화에는 장시간의 소둔처리가 필요한 저온영역의 격자 misfit 혹은 상 경계선의 예측에는 상태도 계산이 대단히 유력하다는 것을 시사하고 있다.

### 3.4. NiTi-Ni<sub>2</sub>AlTi 상태도

Kaufman et al.과 Nesor et al.<sup>11)</sup>은 Ni-Al-Ti 3원계 상태

도에 대하여 H상을 line compound로서 계산하여, NiTi와 Ni<sub>2</sub>AlTi가 pseudo-2원계의 평형관계에 있다는 것을 보고하였다. Fig. 7은 보고된 NiAl-NiTi pseudo-2원계 절단상태도에 본 연구에 의한 관찰결과를 나타낸 것이다. NiTi-Ni<sub>2</sub>AlTi pseudo-2원계에 대한 본 연구의 관찰결과는, Enomoto et al., Boettinger et al. 및 Burton et al.의 상태도의 어느 것과도 거의 일치하고 있지만, Fig. 6에 나타낸 격자 misfit의 측정결과는, 고온에서 용해도변화가 Enomoto et al. 및 Boettinger et al.의 계산결과보다 크며, 오히려 Burton et al.의 결과에 가깝다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

(1) Ni<sub>2</sub>AlTi상의 석출에 의하여 NiTi는 시효경화거동을 나타내며, 과시효연화하지만 시효경화량은 크지 않다.

(2) 시효처리 초기단계에서 Ni<sub>2</sub>AlTi상은 NiTi상에 미세하고 정합상태로 석출하며, 석출상의 형태는 조성, 시효처리 온도, 시효처리 시간과 더불어 상호 격자 misfit와 탄성이방성에 의존한다.

(3) β상과 H상간의 격자 misfit는 상호 용해도의 증가에 의하여 온도의 상승과 함께 감소한다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Yamane, *Phil. Mag. A*, **50**, 205 (1984).
2. M. V. Nathal, *Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, **213**, 541 (1992).
3. R. S. Polvani, W. S. Tzeng and P. R. Strutt, *Metall. Trans. A*, **7A**, 33 (1976).
4. L. A. Bendersky, P. W. Voorhees, W. J. Boettinger and W. C. Johnson, *Scripta Metall.*, **22**, 1029 (1988).
5. P. Veysiere, *Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, **213**, 165 (1992).
6. T. M. Miyazaki and M. Doi, *Mat. Sci. Eng.*, **A110**, 175 (1989).
7. W. C. Johnson and P. W. Voorhees, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1610 (1987).
8. Y. Murata, T. Koyama, M. Morinaga, R. Hashizume, T. Miyazaki, and M. Doi, *Materials for advanced power engineering*, 1201 (2002).
9. P. Villars and L. P. Calvert, *Peason's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, (1985).
10. M. Enomoto and T. Kumeta, *Scripta mat.*, **44**, 481 (2001).
11. L. Kaufman and H. Nesor, *Metal. Trans.*, **5**, 1623 (1974).