

L1₀-TiAl 및 L1₂-(Al,Cr)₃Ti 중에 Al₂Ti상의 석출거동에 관한 연구

韓 昌 錫[†]

호서대학교 국방과학기술학과

A Study on the Precipitation Behavior of Al₂Ti Phase in L1₀-TiAl and L1₂-(Al,Cr)₃Ti

Chang-Suk Han[†]

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

Abstract Structural studies have been performed on precipitation hardening and microstructural variations found in Ti-Al-Cr ternary L1₀- and L1₂-phase alloys using transmission electron microscopy. Both the L1₀ and L1₂ phase alloys harden by aging at 973 K after solution annealing at higher temperatures. The amount of age hardening of the L1₂ phase alloy is larger than that of the L1₀ phase alloy. The phase separation between L1₀ and L1₂ phase have not been observed by aging at 973 K. But Al₂Ti was formed in each matrix alloy during aging. The crystal structure of the Al₂Ti phase is a Ga₂Zr type in the L1₀ and a Ga₂Hf type in the L1₂ phase, respectively. At the beginning of aging the fine coherent cuboidal Al₂Ti-phase are formed in the L1₀ phase. By further aging, two variants of Al₂Ti precipitates grow along the two {110} habit planes. On the other hand, in the L1₂ phase, the Al₂Ti phase forms on the {100} planes of the L1₂ matrix lattice. After prolonged aging the precipitates are rearranged along a preferential direction of the matrix lattice and form a domain consisting of only one variant. It is suggested that the precipitation of Al₂Ti in each matrix alloy occurs to form a morphology which efficiently relaxes the elastic strain between precipitate and matrix lattices.

(Received December 3, 2007; accepted January 14, 2008)

Key words: intermetallic compound, precipitation, age hardening

1. 서 론

TiAl은 비중이 작고, 강도가 높으며, 내산화성이 우수하기 때문에 초경량 내열재료로서 기대되는 합금계이다[1]. 그러나, 단상으로는 실온에서의 연성이 거의 없으며, 고온에서의 비강도도 Ni-base 초내열합금에 비교하여 열악하다. 이러한 결점을 개선하기 위해서는 TiAl상과 인접한 Ti₃Al상과의 2상 공존상태에서의 조직제어가 유효하며, lamella 조직의 미세화 혹은 lamella조직의 방위제어가 진행되었다[1-3].

한편, Ti-Al계에 Cr, Mn, Fe, Ni 등을 제 3원소로서 첨가한 경우, L1₂형 3원계 화합물 : (Al,X)₃Ti(X = Cr, Mn, Fe, Ni 등)이 형성된다고 보고되었다[4]. Ni₃Al에 대표되는 L1₂화합물은 소성변형이 가

능하며 강도의 (+) 온도의존성을 갖는 화합물이 많은 점으로부터 내열구조재료로서 기대되는 화합물이다. Fig. 1은 Ti-Al-Cr 3원계 상태도[5]이며, L1₀-TiAl상과 L1₂상의 사이에는 2상 영역이 존재하고 있으며, 이들 상 사이에서 조직제어 가능성이 있는 것을 시사하고 있다. L1₂상을 중심으로 한 상평형에 관한 연구는 상당 수 진행되었지만[5-7], L1₀상과 L1₂상의 2상 영역 조성을 갖는 2상 공존합금에 대한 조직제어에 관한 연구보고는 없다. 따라서, 본 연구에서는 고강도, 고인성 그리고 내산화성을 기대할 수 있는 Ti-Al-Cr계에서의 L1₀상과 L1₂상의 2상 영역의 조성을 가지는 2상 공존합금에 대한 시효경화 거동 및 조직변화에 대하여 명백하게 하는 것을 목적으로 한다.

[†]E-mail : hancs@office.hoseo.ac.kr

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금의 조성은 Fig. 1의 3원계 상태도[5]를 기본으로 하여, L1₀상과 L1₂상의 2상 영역 부근에서 Table 1에 나타낸 것과 같이 선택하였다. 어떠한 조성도 저온에서는 2상 영역에 포함되지만, 고온에서는 57Al-38Ti-5Cr은 L1₀ 단상, 62Al-28Ti-10Cr은 L1₂ 단상 영역에 있다고 생각할 수 있다. 한편, 60Al-32Ti-8Cr은 고온영역에 있어서도 L1₀-L1₂ 공존합금이다. 편의상, 본 논문에서는 각 조성의 합금을 L1₀합금, L1₂합금, L1₀+L1₂합금이라고 표기하겠다.

합금소재로서는 고순도의 Ti(99.5%), Al(99.99%) 및 Cr(99.9%)을 사용하였으며, 도가니로부터의 오염을 피하기 위하여 비소모전극형 Ar-arc 용해로를 사용하여 용해하여 20 g의 잉고트를 제작하였다. 마크로 편석을 없애기 위하여 5회 이상 반복하여 용해하였다. 잉고트로부터 5 mm × 5 mm × 10 mm의 크

기로 자른 시편을 1473 K에서 72 h 용체화처리 하여 얼음물에 급랭한 후, 각각의 시편을 973 K의 온도에서 등온시효처리를 하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 1.96 N, 부하시간 20 sec)를 사용하였다. TEM관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 10% HClO₄ + 90% CH₃OH의 전해액을 사용하여 전해연마 하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-3010이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시효처리에 의한 경도변화

Fig. 2에 L1₀ 및 L1₂합금의 973 K에서의 시효경화곡선을 나타내었다. 용체화처리 후의 경도는 L1₂합금보다 L1₀합금이 더 높은 경도값을 나타내는 것을 알 수 있다. 시효처리 시간과 함께 L1₀합금의 경도는 완만하게 상승하는 것에 비하여, L1₂합금의 경우는 시효처리 초기단계에서 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 어떠한 조성의 합금도 3.6 Ms

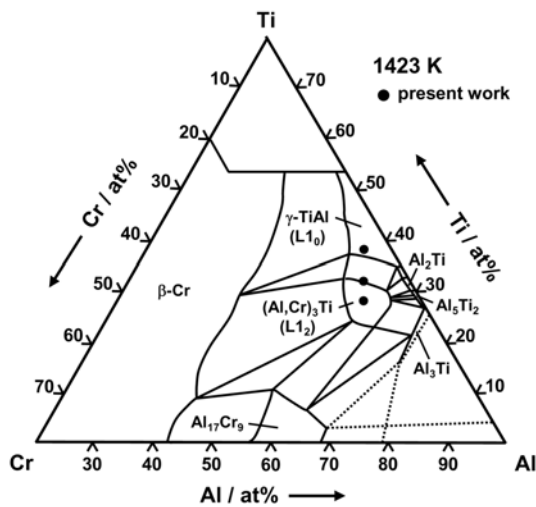


Fig. 1. Isothermal cross section of Ti-Al-Cr ternary system at 1423 K.

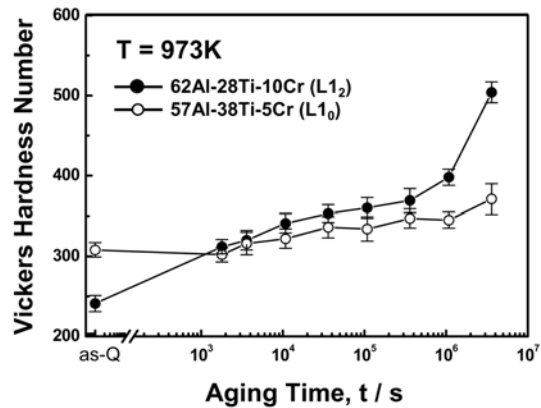


Fig. 2. The variations of hardness of (a) 57Al-38Ti-5Cr (L1₀) and (b) 62Al-28Ti-10Cr (L1₂) by aging at 973 K after quenching from 1473 K.

Table 1. Nominal alloy compositions

Designation	Al	Ti		Cr	
		mol %	mass %	mol %	mass %
57Al-38Ti-5Cr (L1 ₀)	bal.	38.0	50.3	5.0	7.2
62Al-28Ti-10Cr (L1 ₂)	bal.	28.0	38.0	10.0	14.7
60Al-32Ti-8Cr (L1 ₀ + L1 ₂)	bal.	32.0	43.0	8.0	11.7

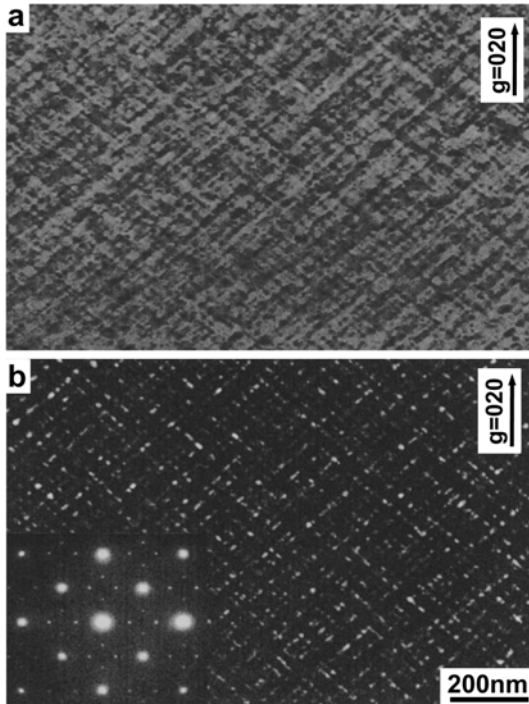


Fig. 3. Transmission electron micrographs of 57Al-38Ti-5Cr (L_{10}) aged at 973 K for 1.08 ks (0.3 h). (a) Bright field image taken using $g = 020$ reflection, beam direction (BD) = [001]. (b) Dark field image taken by $0\ 4/3\ 0$ superlattice spot of precipitates and [001] selected area electron diffraction (SAED) pattern.

(1000 h)의 시효처리에서도 과시효 연화현상은 나타나지 않았으며, L_{12} 합금은 더욱더 경도가 상승하는 것을 알 수 있다.

3.2 시효처리에 의한 조직변화

3.2.1 L_{10} 합금(57Al-38Ti-5Cr)

Fig. 3에 973 K에서 1.08 ks (0.3 h) 동안 시효처리 한 L_{10} 합금의 TEM 조직 및 SAED를 나타내었다. Fig. 3(a)는 $g = 020$ 회절조건으로 촬영한 명시야상, (b)는 석출물의 $0\ 4/3\ 0$ 회절점을 이용한 암시야상이다. Fig. 3(a)의 명시야상에서의 석출물은 명료하지 않으며 정합 응력장에 의한 콘트라스트만이 관찰되었지만, (b)의 암시야상에서는 TiAl 모상에 미세한 석출물이 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 석출물의 형상은 둥근 형상을 연결한 띠와 같은 입방형으로, 모상의 $\langle 110 \rangle$ 방향으로 배열되어 있는 것을

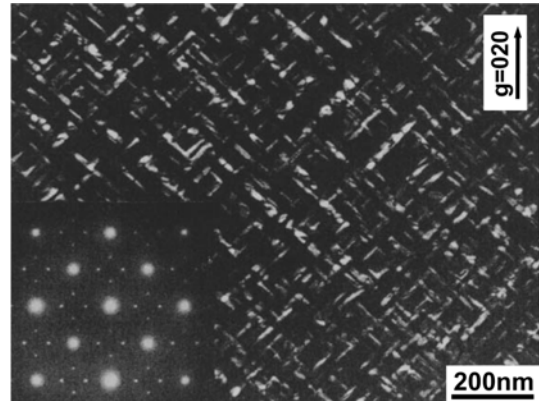


Fig. 4. Dark field image of 57Al-38Ti-5Cr (L_{10}) aged at 973 K for 36 ks (10 h) taken by $0\ 4/3\ 0$ superlattice spot of precipitates and [001] SAED pattern.

알 수 있다. Fig. 4에 L_{10} 합금을 973 K에서 36 ks (10 h) 동안 시효처리 한 경우의 조직사진을 나타내었다. 석출상의 $0\ 4/3\ 0$ 회절점을 이용하여, [001] 입시방향으로부터 촬영한 암시야상이다. 시효 초기단계에 미세하게 석출한 구상의 석출물은 시효처리와 함께 $\{110\}$ 면을 따라 성장하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 같은 합금을 973 K에서 1.08 Ms(300 h) 동안 시효처리를 한 조직사진을 나타내었다. Fig. 5(a), (b) 및 (c) 모두 동일 장소에서 관찰하였으며, (a)는 명시야상, (b)와 (c)는 회절조건을 바꾸어 관찰한, 즉, 2개의 방향으로 성장한 각 석출상의 $0\ 4/3\ 0$ 및 $4/3\ 0\ 0$ 의 회절점을 이용한 암시야상이다. Fig. 5로부터 석출물은 조대화하여 모상의 $\langle 110 \rangle$ 방향에 평행하게 성장한 석출상이 집합체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 특히, Fig. 5(b)와 (c)의 암시야상을 보면, 흑과 백의 콘트라스트의 변화로부터 variant가 다른 Al_2Ti 석출상이 교대로 배열하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 배열은 360 ks (100 h) 동안 시효처리 한 시료에서도 관찰되었다.

3.2.2 L_{12} 합금 (62Al-28Ti-10Cr)

Fig. 6에 973 K에서 30 h 동안 시효처리 한 L_{12} 합금의 TEM 조직 및 SAED를 나타내었다. [001] 입시방위, $g = 220$ 의 회절조건으로 관찰한 명시야상이다. [100]방향과 $[010]$ 방향을 따라 성장한 2종류의 석출상이 형성되어 있으며, 석출물 주위에는 응력장 콘트라스트가 관찰되는 것을 알 수 있다. 회절패턴에

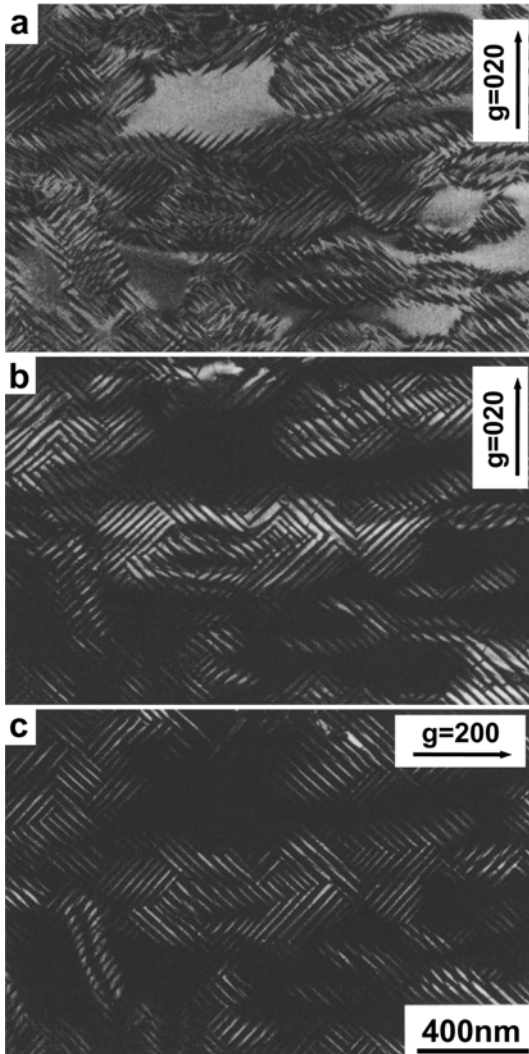


Fig. 5. Transmission electron micrographs of 57Al-38Ti-5Cr ($L1_0$) aged at 973 K for 1.08 Ms (300 h). (a) Bright field image taken using $g = 020$ reflection, $BD = [001]$. (b) Dark field image taken by $0\ 4/3\ 0$ superlattice spot of precipitates and (c) Dark field image taken by $4/3\ 0\ 0$ superlattice spot of precipitates.

Fig. 3과 전혀 다른 회절점이 나타나 있는 것으로부터 $L1_0$ 합금의 석출상과는 다른 결정구조를 갖는 석출상인 것을 알 수 있다. 이 합금을 973 K에서 1.08 Ms (300 h) 동안 시효처리를 한 조직사진을 Fig. 7에 나타내었다. (a)는 명시야상, (b)는 석출상의 $0\ 7/6\ 0$ 회절점을 이용한 암시야상이다. Fig. 6과 같이 2방향으로 성장한 석출물은 관찰되지 않고, 모상격자의 [100]방향을 따라 성장한 석출물만 관찰

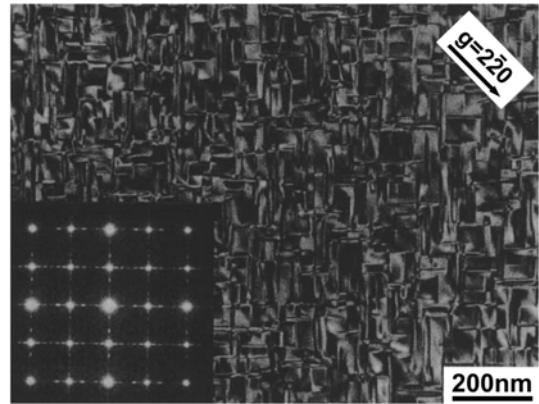


Fig. 6. Bright field image of 62Al-28Ti-10Cr ($L1_2$) aged at 973 K for 108 ks (30 h) taken using $g = 220$ reflection and $[001]$ SAED pattern.

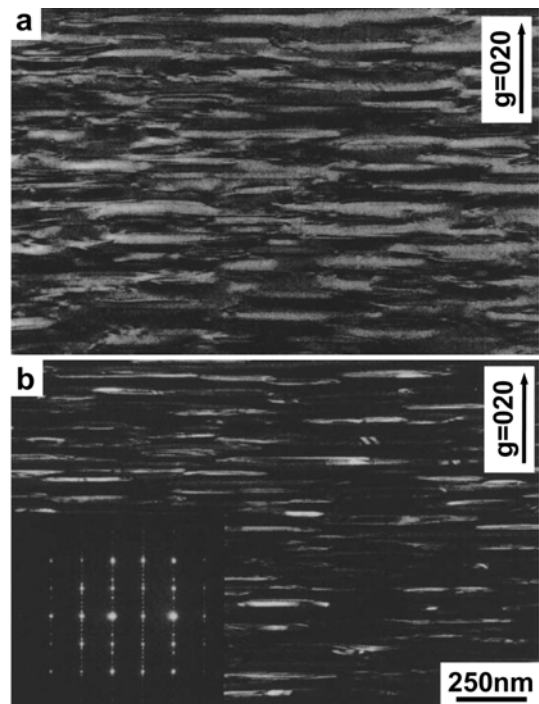


Fig. 7. Transmission electron micrographs of 62Al-28Ti-10Cr ($L1_2$) aged at 973 K for 1.08 Ms (300 h). (a) Bright field image taken using $g = 020$ reflection, $BD = [001]$. (b) Dark field image taken by $0\ 7/6\ 0$ superlattice spot of precipitates and $[001]$ SAED pattern.

되었다. 이것은 회절패턴에서도 명백하며, 한 방향을 따른 석출물에 기인한 회절패턴과 streak이 나타나 있지만, 다른 한쪽의 회절패턴은 완전히 소멸되어 있

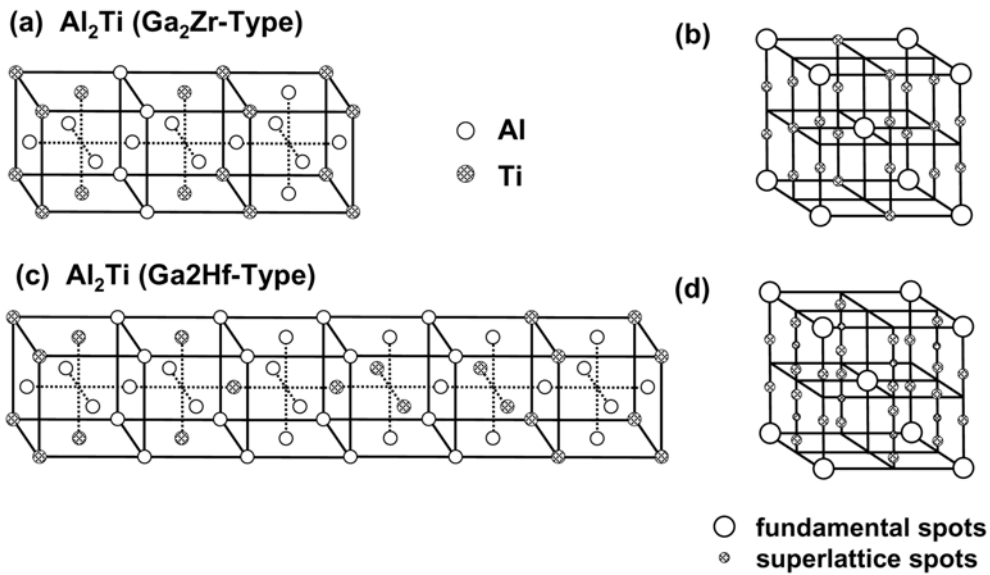


Fig. 8. (a), (b) Real and reciprocal lattices of Ga₂Zr-type Al₂Ti. (c), (d) Real and reciprocal lattices of Ga₂Hf-type Al₂Ti.

다. 결국, L₁₂합금에서는 시효처리와 함께 어떠한 특정 방향을 따른 석출물만 우선적으로 성장하며, 다른 방향의 석출물은 소실되어 가는 것을 알 수 있다.

3.3 석출상의 결정구조

상기한 회절패턴으로부터 어떠한 조성의 합금도 석출상은 모상격자를 기본으로 한 장주기구조를 가지고 있다는 것을 예측할 수 있다. Fig. 8은 3배 주기 구조를 갖는 Ga₂Zr형 Al₂Ti와 6배 주기 구조를 갖는 Ga₂Hf형 Al₂Ti의 실격자와 역격자이다. Fig. 9에 L₁₀격자의 a축과 3배 주기 구조를 갖는 Al₂Ti (Ga₂Zr형)상의 c축을 평행하게 한 경우의 [001]회절 패턴의 모식도를 나타내었다. 이 때, Al₂Ti상에는 c축이 TiAl의 [100], 혹은 [010]에 평행한 2종류의 variant를 고려하였다. Fig. 9의 모식도와 실제의 회절패턴 (Fig. 3)과는 잘 일치하며, L₁₀합금에서 형성된 석출상은 Ga₂Zr형 Al₂Ti상이라고 판단할 수 있다. Nakano et al.[8]은 급냉응고 시킨 2원계 Ti-Al합금의 미세조직 관찰을 하여, Ti-62.5%Al합금에 대하여 시효처리에 의해 L₁₀ 모상에 3배 주기를 갖는 Al₂Ti상이 석출한다고 보고하였다. 본 연구에서 얻어진 L₁₀ 모상과 Al₂Ti 석출상과의 결정방위관계는 (100)_{L10}//(001)_{Al2Ti}, [100]_{L10}//[001]_{Al2Ti} 또는 [010]_{L10}//

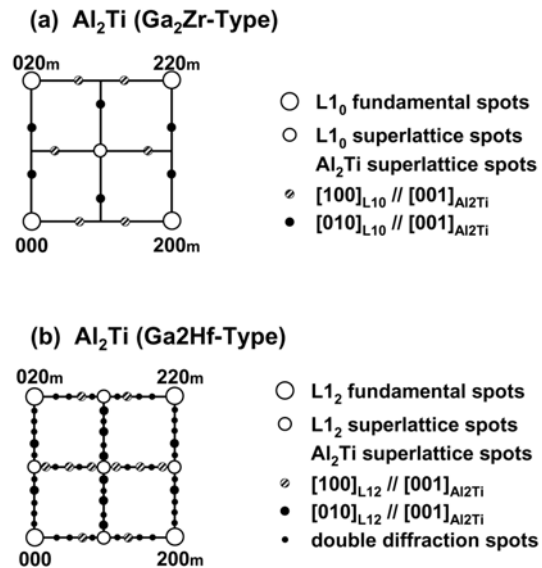


Fig. 9. (a) Key-diagram of [001] SAED pattern from L₁₀ and Ga₂Zr-type Al₂Ti and (b) key-diagram of [001] SAED pattern from L₁₂ and Ga₂Hf-type Al₂Ti.

[001]_{Al2Ti}이며, Nakano et al.의 결과와 일치한다.

Fig. 9(b)는 L₁₂합금의 a축과 6배의 주기를 갖는 Al₂Ti상의 c축을 평행하게 한 경우의 [001] 회절패턴의 모식도이다. L₁₂상은 입방정이기 때문에, Al₂Ti에는 3개의 variant를 고려하여 다중회절에 의한 회절

점도 표시하였다. 이 모식도와 Fig. 6의 회절패턴이 거의 일치하는 점으로부터 L1₂ 모상에 석출하는 Al₂Ti상은 Ga₂Hf형 구조라는 것을 알 수 있다. 이 결과는 보고된 Al-Ti-Cu, Al-Ti-Fe계에서의 Al₃Ti계 L1₂상의 Al₂Ti 석출상의 결정구조나 방위관계와 일치한다[9-11].

4. 결 론

1. 고온에서는 L1₀ 단상인 57Al-38Ti-5Cr 합금 및 L1₂ 단상인 62Al-28Ti-10Cr 합금 모두 고온에서 급냉 후 시효처리에 의하여 시효경화 거동을 나타낸다.

2. 973 K에서의 시효처리에 의하여 L1₀ 합금에는 Ga₂Zr형의 Al₂Ti상, L1₂ 합금에는 Ga₂Hf형의 Al₂Ti상이 석출하며, 모상과 석출상의 방위관계는

L1₀ 모상 합금의 경우;

$(100)_{L10} // (001)_{Al2Ti}$, $[100]_{L10} // [001]_{Al2Ti}$

$(010)_{L10} // (001)_{Al2Ti}$, $[010]_{L10} // [001]_{Al2Ti}$

L1₂ 모상 합금의 경우;

$(100)_{L12} // (001)_{Al2Ti}$, $[100]_{L12} // [001]_{Al2Ti}$ 이다.

참고문헌

1. M. Yamaguchi and H. Inui : Structural Intermetallics, Metals & Materials Society, (1993) 127.
2. D. M. Dimiduk, P. M. Hazzledine, T. A. Parthasarathy, S. Seshagiri and M. G. Mendiratta : Metall. Mater. Trans. A, **29A** (1998) 37.
3. P. J. Maziasz and C. T. Liu : Metall. Mater. Trans. A, **29A** (1998) 105.
4. K. S. Kumar : Structural Intermetallics, Metals & Materials Society, (1993) 87.
5. M. Palm and G. Inden : Structural Intermetallics 1997, Metals & Materials Society, (1997) 859.
6. T. J. Jewett, B. Ahrens and M. Dahms : Intermetallics, **4** (1996) 543.
7. F. Stein, L. C. Zhang, G. Sauthoff and M. Palm : Acta Materialia, **49** (2001) 2919.
8. T. Nakano, A. Negishi, K. Hayashi and Y. Umakoshi : Acta Materialia, **47** (1999) 1091.
9. L. Potez, A. Loiseau, S. Naka and G. Lapasset : J. Mater. Res., **7** (1992) 876.
10. K. Rzyman, Z. Moser and J. C. Gachon : Archives of Metallurgy, **49** (2004) 545.
11. Z. L. Wu and D. P. Pope : Acta Metall. Mater., **42** (1994) 509.