

## 기계적합금화시킨 TiNi 분말의 열처리조건에 따른 상변화 및 Al/TiNi소결체 내에서의 미세조직 특성

차성수 · 남태현 · 안인섭 · 정형식\*

경상대학교 금속재료공학과, 항공기부품연구센터, \*한국기계연구원 재료공정연구부

### Phase Changes of Mechanically Alloyed TiNi Powders by Heat-treatment and Microstructural Properties in the Al/TiNi Sintered Materials

Sung-Soo Cha, Tae-Hyun Nam, In-Shup Ahn, Hyung-Sik Chung\*

Department of Metallurgical & Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeong Sang National University, Chinju, Gyeong-nam, 660-701

\*Korea Institute of Machinery and Materials Forming Lab. Changwon, Gyeong-nam, 641-010

(Received July. 1, 1996)

**ABSTRACT** Microstructure and phase transformation of mechanically alloyed TiNi powders added to aluminium matrix for enhancing the damping properties were studied. Four compositions between 48.5 and 51.5 at% Ti intermetallic compounds were selected to control the fraction of martensite phase. Mechanically alloyed TiNi powders were heat-treated at vacuum of  $10^{-6}$  torr for crystallization. Ball milled Al/TiNi composite powders were swaged at room temperature and rolled at 450 °C. After mechanical alloying for 10 hours, Ti and Ni elements were alloyed completely and amorphous phase was formed. Amorphous phase was crystallized to martensite (B19') and austenite(B2) after heat treating for 1 hour at the temperature of 850 °C, and TiNi<sub>3</sub> intermetallic compound was partially formed. Considerable amount of martensite phase was remained after swaging and rolling.

#### 1. 서 론

재료의 경량화 및 실용화 측면에서 가장 유용한 알루미늄 복합재료는 강도는 우수하지만 제진특성은 아직은 크게 미흡한 실정이다. 그런데 제진특성이 우수한 형상기억합금과 복합시키면 강도와 제진특성을 동시에 개선시킬 수 있다는 연구가 최근 Furuya 등에 의해 연구된 바 있는데, Ti-Ni선재를 이용하여 제조한 Al기 복합재료의 제진특성을 조사한 결과 형상기억합금을 이용하지 않은 경우에 비하여 제진특성이 약 3배 이상 향상되었음이 보고되었다.<sup>1)</sup> TiNi합금을 선재로 알루미늄기지에 복합시킬 경우 제진성능이 향상된 고강도의 알루미늄합금을 실용화할 수 있다는 장점이 있다. 이같은 TiNi선재를 이용한 Al기 복합재료의 제진성능은 주로 TiNi 합금선재에 의존하는데, TiNi합금선재의 분율이 증가할수록 제진성능

은 증가하지만 TiNi 선재는 고가이며 가공성이 나빠서 제조가 매우 까다로우며, Al용탕을 주입시킬 때 생길 수 있는 TiNi선재와 Al과의 반응층이 제진성능을 약화시킬 수 있고, TiNi선재 표면의 산화피막제거의 어려움 및 TiNi선재를 Al과 복합시키는 공정상의 많은 문제점을 지니고 있다.

TiNi 형상기억합금의 제진성능은 쌍정에 기인하는 것으로, TiNi합금의 쌍정은 마르텐사이트 내부에만 존재하는 것이 아니고 마르텐사이트 plate와 plate사이도 쌍정계면으로 이루어져 있어서 강재보다 더 큰 제진특성을 갖는다.<sup>2)</sup> 또한 제진특성은 기지금속과 제2상 또는 전위와 같은 결함의 크기, 형태 및 분포에도 크게 영향을 받는다.<sup>3,4)</sup> 특히 합금분말을 이용할 경우에는 Ti-Ni 합금이 갖는 고유의 우수한 쌍정형 제진특성을 이용하는 것과 동시에 복합형 제진합금에서 나타나는, 탄성율이 큰 기지(Al)와 탄성율이 작은

제2상(Ti-Ni 합금분말)의 계면적 증대로 인해 계면이동에 의한 제진기구를 동시에 이용할 수 있어서 제진특성이 크게 향상될 것으로 예상된다. 이러한 제2상 입자의 형상 및 분포를 균일하게 제조하는 것은 분말 야금법이 가장 유리하며, 그 중에서도 reaction milling법이나 기계적합금법을 이용하여 제조된 Al합금에서 제진 특성이 크게 향상되는 것으로 알려져있다.<sup>5,6)</sup> 미국 INCO사의 J.S.Benjamin<sup>9,10)</sup>에 의해 처음으로 개발된 기계적합금법은 기지조직내에 미세하고 안정된 제2상을 균일하게 분산시킬 수 있어서 고온특성을 크게 향상시킬 수 있으며, 인장강도와 제진특성을 동시에 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 제2상의 분포와 크기를 효과적으로 조절할 수 있는 방법인 기계적합금화 방법으로 Ti-Ni합금분말을 제조하고 Al/TiNi 복합소재체를 제조한 후 Ti-Ni상의 조성변화와 열처리조건에 따른 마르텐사이트상변화를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. TiNi 합금분말제조

분말은 평균입도가 50  $\mu\text{m}$ , 순도가 99.9%인 Ti, Ni 및 Al 분말을 구입하여 먼저 Ti-Ni합금을 기계적합금법으로 합금분말을 제조하였다. 기계적합금화시 볼/분말 비를 50:1로 고정하였으며 impeller의 회전속도를 350 rpm으로 고정하였고, 1/4" SUS볼을 사용하여 합금화시간을 20시간까지 행하였다. Ti-Ni 합금분말은 48.5, 49.5, 50, 50.5 및 51.5 at% Ti의 5가지 조성의 분말을 제조하였다. 합금분말 제조시에 분말의 산화를 방지하기 위하여 Attritor의 내부는 아르곤가스 분위기로 하였고, 또한 Attritor외부에는 냉각수를 흘려주어서 milling하는 동안 분말의 온도상승을 방지하였다. 합금화된 분말의 형상, 크기 및 합금화정도를 평가하여 합금화 최적조건을 찾았다.

### 2.2. 열처리 및 시편의 가공

기계적 합금화로 제조된 TiNi 비정질 분말을 열처리하여 결정질로 만들기 위하여 석영관내에 분말을 채워 넣고 10<sup>-4</sup> torr의 진공분위기로 한 다음 열처리 온도를 450 °C, 600 °C, 850 °C로 변화시키면서 1시간 동안 열처리하였다.

열처리된 Ti-Ni합금분말을 Al-5vol.% TiNi 및 Al-

20vol.% TiNi의 조성이 되도록 Al분말을 함께 milling용기에 장입하여 용기내의 진공도를 10<sup>-4</sup> torr로 하고 1/4" SUS ball을 함께 장입하여 90 rpm으로 회전시키면서 1시간동안 균일하게 혼련하였다. 이렇게 혼합된 분말을 알루미늄으로 canning하고 가공도 50%까지 cold swaging하였다. 그런 다음 판상형 시편을 제조하기 위하여 450 °C에서 2차로 50% hot rolling시켰다.

### 2.3. 조직특성 및 상변태특성 조사

TiNi기계적합금분말의 결정화온도를 조사하기 위하여 시차열분석을 행하였고, X-ray를 이용하여, 조성을 달리하여 기계적합금화된 TiNi분말의 합금화정도 및 열처리에 의한 상변화와 기계적합금 분말의 합금화상태를 규명하였고, 가공에 의한 Al기지내 TiNi상의 상변화를 조사하였다. 또한 기계적합금화시간에 따른 분말의 형상변화 및 입자크기변화를 SEM으로 관찰하였고, 주사전자현미경으로 Al/TiNi시편 가공후

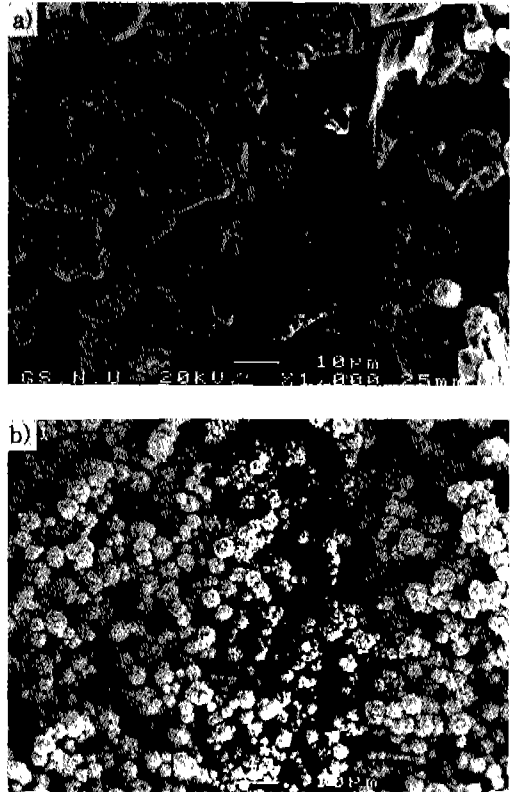


Fig. 1. SEM morphologies of raw powders. (a) Ti-and Ni-powder.

조직 및 입자의 변화를 조사하고 EDS를 이용하여 상을 확인하였고 DSC로부터 상분율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 본실험에 사용된 Ti 및 Ni원료분말의 미세조직 사진으로서 a)는 Johnson Matthey사의 99.9% Ti 분말의 미세조직 사진으로 분말의 평균입도가 30  $\mu\text{m}$ 였으며, b)는 Ni 분말의 미세조직사진으로 분말의 입도가 평균 5  $\mu\text{m}$ 인 비교적 균일한 분말이었다.

그림 2는 Ti과 Ni분말을 원자비 50:50의 조성으로 혼합하여 기계적합금화를 1, 3, 6, 10시간 및 20시간 행한 후 X선 회절분석한 결과이다. 1시간 및 3시간 기계적합금화시킨 경우는 Ti과 Ni결정상 피크가 아직 그대로 존재하였으나 6시간 기계적합금화하였을 때 부터 피크의 강도는 현저히 감소하기 시작하여 10시간 및 20시간 기계적합금화시킨 경우는 각 성분 피크는 모두 사라지고 피크의 강도도 저하되면서 폭이 넓어졌다. 이는 Ti과 Ni이 상호 고용에 의한 합

금분말이 되면서 미세한 입자 또는 비정질상이 형성된 것으로 생각할 수 있다. 그림 3은 그림 2로부터 불과 분말의 비율을 50:1로하여 Ti 및 Ni가 충분히 합금화가 이루어 졌다고 생각되는 10시간 및 20시간 기계적합금화시킨 후 Ti-Ni합금분말의 형상을 보여주는 주사전자현미경 조직사진이다. 그림에서 a)는 10시간 b)는 20시간 기계적합금화한 것으로 10시간 및 20시간 기계적합금화하였을 경우 모두 임의방향으로 압접된 구형의 분말이 형성되었고 입자크기의 변화도 거의 없음을 알 수 있었다. 그림 4는 그림 3에서 보여준 기계적합금화한 분말의 합금화정도를 조사하기위하여 분말의 단면조직을 광학현미경으로 관찰한 조직사진이다. 사진에서 보여주는바와 같이 10시간 및 20시간 기계적합금화시킨 경우 모두 층간 간격을 측정할 수 없을 정도의 기계적합금화가 진행된 분말임을 알 수 있다. 또한 Ti와 Ni분말을 원자비 50:50으로 하여 10시간 기계적합금화한 후 ICP로 성분분석한 결과로 Ti과 Ni비는 49.8:50.2로 목적조성

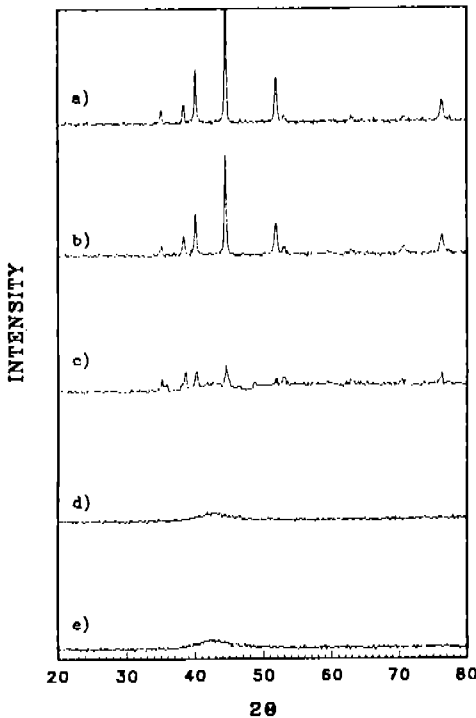


Fig. 2. XRD patterns of mechanically alloyed Ni-50at.% Ti powders as a function of milling time. (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, (d) 10 hours and (e) 20 hours.

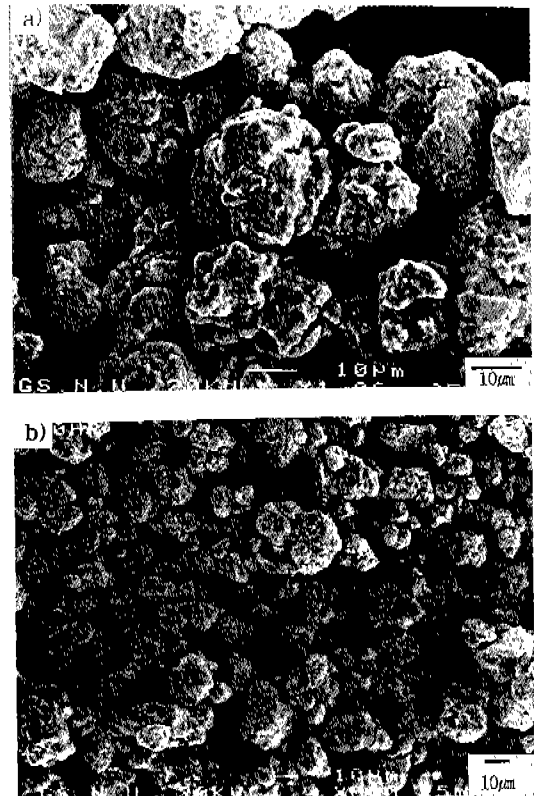


Fig. 3. SEM morphologies of mechanically alloyed Ni-50at.% Ti powders. (a) 10 hours and (b) 20 hours.

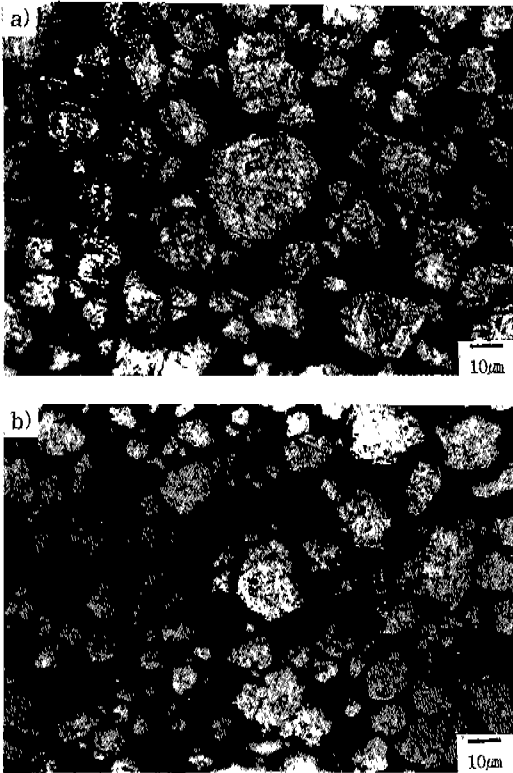


Fig. 4. Microstructures of mechanically alloyed Ni-50at.%Ti powders. (a) 10 hours and (b) 20 hours.

과 거의 같은 값을 얻었다.

기계적합금화에 의해서 비정질상의 Ti-Ni합금분말이 형성되었다면 이러한 비정질 TiNi상은 쌍정변형에 기인한 형상기억효과가 없는 것으로 알려져있다. 따라서 결정화를 위한 적정 열처리온도를 조사하고자 온도를 변화시키면서 X-선회절 실험을 행한 결과를 그림 5 및 6에 나타내었다. 그림 5는 20시간 기계적합금화한 후의 TiNi분말을 450 °C, 600 °C 및 850 °C에서 각각 1시간씩 열처리한 것이다. 450 °C에서는 결정상이 나타나지 않았지만 600 °C에서 합금상의 피크가 나오기 시작하여 850 °C에서 충분히 확인할 수 있는 합금상이 생성되었다. 그림 6은 기계적합금화를 10시간 시킨 분말을 그림 5와 같은온도에서 각각 1시간씩 열처리하였을 때 나타나는 X-선 회절 피크로, 이경우도 20시간 기계적합금화시킨 분말을 열처리했을 때의 결과와 일치하였다. 이미 발표된 보고<sup>11)</sup>에 의하면 기계적합금화시킨 TiNi상의 결정화가 300 °C이하의 온도에서 시작하지만, 본 실험에서는

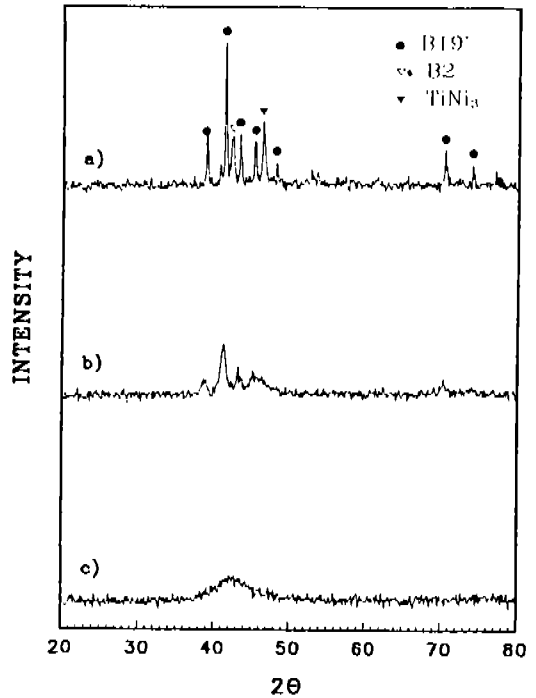


Fig. 5. XRD patterns of 20 hours mechanically alloyed Ni-50at.%Ti powders after heat-treatment for 1 hour at various temperatures. (a) 850 °C, (b) 600 °C and (c) 450

600 °C이상의 온도에서 1시간 열처리함으로써 합금분말의 충분한 결정상을 얻을 수 있었다. 이는 기계적합금화시 제조공정에 따른 분말내부에 축적된 에너지 및 형성되는 합금상 달라지기 때문인 것으로 생각된다. 그런데 Ti-Ni상태도 상에서 630 °C이상이 되면 B2상의 영역으로 충분히 균질화처리를 할 수 있는 영역에 속하지만 조성범위의 폭이 좁은 영역이므로 본 실험에서는 이보다 충분한 결정화가 이루어질 수 있는 온도인 850 °C를 열처리온도로 정하였다. 그리고 10시간 기계적합금화시킨 분말의 특성이 20시간 기계적합금화시킨 분말의 특성과 거의 같기 때문에 기계적합금화장치의 용기벽이나 블로부터의 Fe의 혼입을 감안할 때, 10시간 기계적합금화시킨 분말을 이용하여 850 °C에서 열처리하였다.

TiNi합금분말이 갖는 형상기억특성은 마르텐사이트상인 B19'상이 모상인 B2상으로 변할 때 나타난다. 그런데 오스테나이트에서 마르텐사이트상으로의 변태온도는 합금의 조성에 민감하게 변하므로 이들 상의 비율은 조성을 변화시켜서 조절할 수가 있다. 따라서 조성을 조금씩 변화시켜서 10시간의 동일한

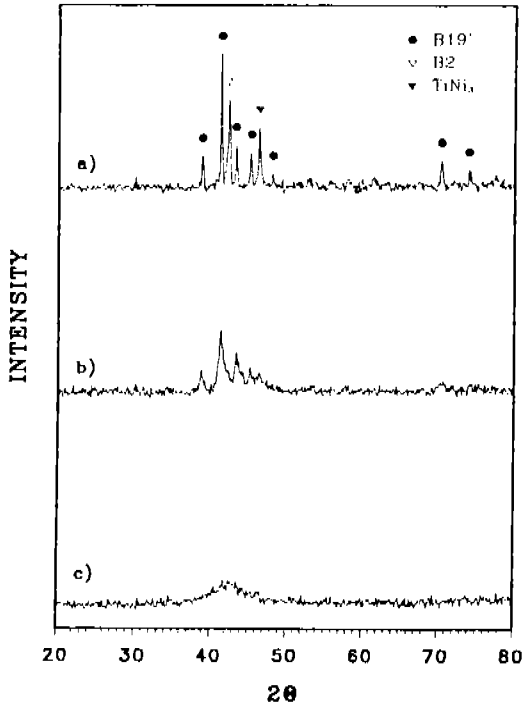


Fig. 6. XRD patterns of 10 hours mechanically alloyed Ni-50at.%Ti powders after heat-treatment for 1 hour at various temperatures. (a) 850 °C, (b) and 600 °C (c) 450

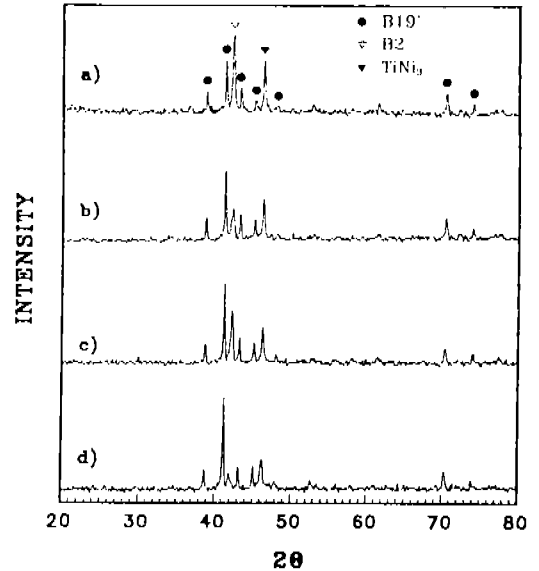


Fig. 7. XRD spectra of heat treated powders for 1 hour at 850°C after quenching as a function of composition. (a) 48.5at.% Ti, (b) 49.5at.% Ti, (c) 50.0at.% Ti and (d) 51.5at.% Ti.

조건에서 기계적합금분말을 제조하고 850 °C에서 열처리한 다음, 이상들의 분율변화를 X-선회절을 이용하여 조사하였다. 그림 7은 TiNi합금분말의 조성을 48.5at.% Ti, 49.5at.% Ti, 50.0at.% Ti 및 51.5at.% Ti로 변화시켜서 기계적합금화를 10시간 행하고, 850 °C에서 1시간 열처리한 후 상온에서의 X-선회절 피크를 보여주는 그림이다. Ti조성이 달라져도 모든 경우에 B19'상과 B2상이 공존하였고 TiNi<sub>3</sub>상이 일부 존재하였다. 그러나 48.5at.% Ti의 경우는 B2상의 피크가 높게 얻어졌으며 Ti량이 증가할수록 B2상의 강도는 상대적으로 감소하였다. Ti량이 많아지면 마르텐사이트 변태온도가 상온보다 높아지므로 상온에서 측정된 B19'(마르텐사이트)상의 분율이 상대적으로 증가해야하는데<sup>12)</sup>, 이 XRD 강도 피크로부터 B19'상과 B2상의 상대적인 비를 비교해 볼 때 Ti성분이 많아질수록 마르텐사이트 분율이 커짐을 예측할 수 있다. 기계적합금법으로 합금분말을 제조할 경우 여러가지 형태의 Ti-Ni의 금속간화합물상이 생성될 수도 있는데 이러한 금속간화합물상은 제진특성을

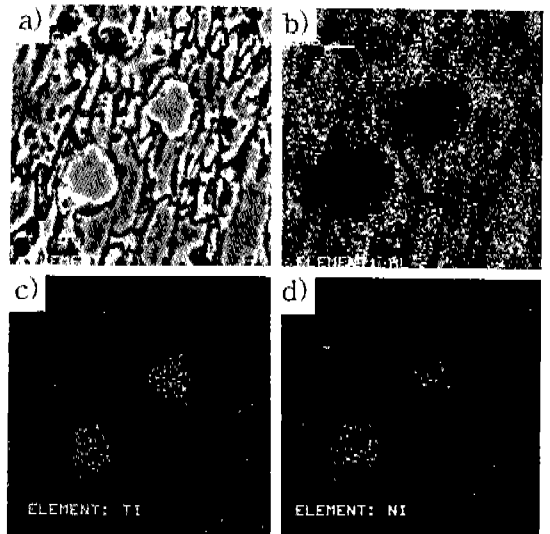


Fig. 8. SEM morphology and EDS mapping of Al-5vol.%TiNi composite material after cold swaging and rolling at 450 °C.

감소시킬 수 있다. 그러나 본 실험에서는 금속간화합물상으로서 제진특성을 갖고있는 것으로 알려져있는 TiNi<sub>3</sub>상외에 다른 상은 생성되지 않았다.

그림 8은 Ti와 Ni 분말을 10시간동안 기계적합금

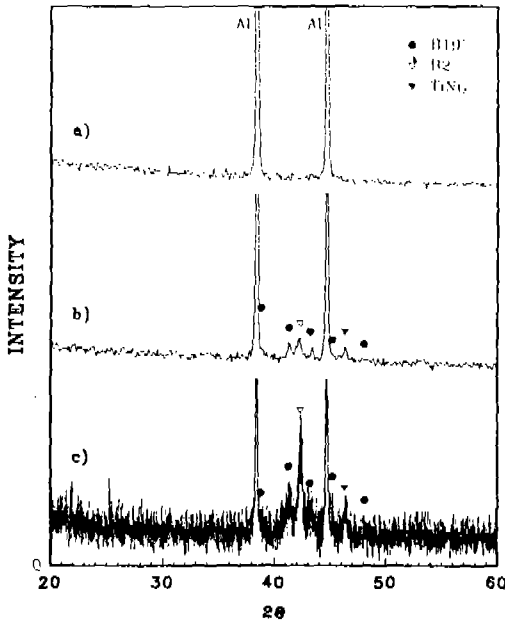


Fig. 9. XRD patterns of (a) pure Al, (b) Al/5vol.% TiNi and (c) Al/20vol.% TiNi composite materials after cold swaging and rolling at 450 °C.

화시키고 850 °C에서 1시간 열처리후 수냉하여 결정 화시킨 분말을 Al-5vol.% TiNi 조성으로 swaging 및 450 °C에서 열간압연한 후 EDS-mapping한 것이다. a)그림은 Al/TiNi복합 소결체의 주사전자현미경조직 이고 b), c) 및 d)는 이들 성분의 mapping사진이다. a) 그림에서 가공방향으로 심하게 변형된상이 Al이고, 크게 변형이 되지않은 구형상이 TiNi입을 확인하였다. 그림 9는 가공된 Al과 Al/TiNi합금재를 X-선회절 분석하여 마르텐사이트상과 오스테나이트상의 피-크 강도 변화를 비교한 그림으로, a)는 순 Al분말을 같은 조건하에서 가공한 Al재의 XRD피-크이고 b) 및 c)는 각각 51.5%Ti조성을 갖는 TiNi량을 Al에 대해 5vol.% 및 20vol.% 첨가하여 Al/TiNi복합소결체를 만들어서 측정된 XRD피-크이다. 그림에서 보여주는 바와같이 가공에 의해서 B2상의 피-크가 그림 7의 가공전 피-크와 비교할 때 B19'상의 피-크보다 다소 증가함을 알 수 있다. TiNi상은 가공시 가공응력에 의해 상이 변형되면 마르텐사이트 변태온도가 저하 되어서 마르텐사이트의 분율이 감소할 수 있다.<sup>19)</sup> 따라서 이 같은 B2상과 B19'상의 피-크의 변화는 가공 응력에 기인한 일부 TiNi입자들의 변형에 의한 것으로 생각된다. Al/TiNi복합체의 제진성능에 영향을 미

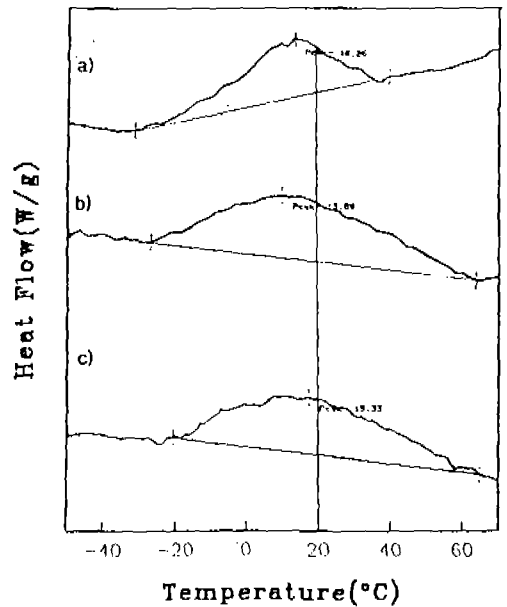


Fig. 10. DSC analysis of Al/20vol.% TiNi cold swaged and hot rolled composites at the various compositions. (a) 48.5at.%Ti, (b) 49.5at.%Ti and (c) 51.5at.%Ti.

Table 1. Measured volume percentages of B19' and B2 phase from the DSC curve.

composition	B19' (%)	B2 (%)
Ni-48.5at.%Ti	33.33	66.67
Ni-49.5at.%Ti	49.57	50.43
Ni-51.5at.%Ti	52.06	47.94

치는 TiNi상 내의 B19'상의 분율을 DSC를 이용하여 측정하여 그림 10에 도시하였다. 그림 10은 Ti조성을 48.5, 49.5 및 51.5at.%로 달리하여 제조된 TiNi합금 분말을 열처리하여 Al과 복합소결체를 제조한 후 가공하여 마르텐사이트변태온도 부근의 온도에서 DSC분석을 행한 그림이다. 실험온도를 실온 20 °C로 가정하고 마르텐사이트의 분율을 DSC curve로부터 면적비로 계산할 수 있다. 표 1은 그림 10으로부터 20 °C이상의 영역분율을 계산한 결과로서 Ti조성이 높아질수록 생성된 마르텐사이트량이 많아짐을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

1) 기계적합금화를 10시간 하였을 때 TiNi는 충분한 합금상이 되었다.

2) 10시간 기계적합금시킨 TiNi분말을 850 °C에서 1시간 열처리하여 결정화하였을 경우, B2 상과 B19'상이 공존하였으며 일부 TiNi<sub>3</sub>금속간화합물상이 생성되었다.

3) Al/TiNi복합분말을 canning하여 swaging 및 hot rolling가공 후에도 제진효과를 가져올 수 있는 B19'상이 존재하였으며 Ti 조성이 많아질수록 B19'상의 분율은 증가하였다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 학술연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Y. Furuya, A. Sasaki and M. Taya: Mater. Trans., JIM, **34** (1993) 224
2. 古屋泰文: 機械の研究, **44**, No.9 (1992) 87
3. A. S. Nowick and B. S. Berry: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, NY (1972)
4. Ch. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, R. Oldenbug Verlag, München-Wien (1969) 557
5. I. G. Ritchie, Z.-L. Pan and F. E. Goodwin: Metall. Trans., **A 22A**, (1991) 617
6. C. Zener: *Elasticity and Anelasticity of Metals* (4th ed), The University of Chicago Press, Chicago, IL, (1960) 89
7. O. Yoshinari and M. Koiwa: Mater. Trans., JIM, **30** (1989) 46
8. B. Ya Pines and A. A. Karmazin: Fiz. Met. Metalloved., **22** (1966) 632
9. J. S. Benjamin and T. S. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929
10. J. S. Benjamin and M. J. Bomford: Metall. Trans. **A**, **8** (1974) 1301
11. M. Zhu, M. Qi, A. Q/He, H. X. Sui and W. G. Liu: Acta Metall. Mater. **42** No.6 (1994) 1893
12. J. E. Hanlon, S. R. Butler and R. J. Wasilewski: Trans. of Met. Soc. AIME, **239** (1967) 1323
13. V. N. Khachin, V. E. Gjunter, V. P. Sivokha and A. S. Savvinov: Proc. ICOMAT-79, Boston (1979) 474