

## Ni<sub>3</sub>Al의 기계적합금화에 미치는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 영향

이상태 · 권오종

경북대학교 공과대학 금속공학과

### The Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Mechanical Alloying of Ni<sub>3</sub>Al

Sang-Tae Lee and Oh-Jong Kwon

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,  
Taegu 702-701 Korea

(Received August 18, 1997)

**ABSTRACT** Mechanical alloying of Ni<sub>3</sub>Al and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added ODS Ni<sub>3</sub>Al from elemental powders was investigated by the X-ray diffraction, differential scanning calorimeter, transmission electron microscopy and optical microscopy. The steady states of Ni<sub>3</sub>Al and ODS Ni<sub>3</sub>Al powders were reached after mechanical alloying with the condition of the ball-to-powder input ratio of 20:1 for 20 hours and 10 hours, respectively. The addition of nano-sized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles enhanced cold working and fracture, and subsequently accelerated MA of Ni<sub>3</sub>Al powders. DSC results of MAed Ni<sub>3</sub>Al powders showed four exothermic peaks at 140°C, 234°C, 337°C and 385°C. From the high temperature X-ray diffraction analysis, it was concluded that the peaks were resulted from the recovery, solution of unalloyed Al in Ni, the formation of intermediate phase NiAl, and L1<sub>2</sub> ordering of MAed Ni<sub>3</sub>Al powders.

## 1. 서 론

고온재료의 성능을 향상시키기 위한 지속적인 노력으로 지난 40년간 최고온도가 매년 평균 9°C 정도 증가하였다.<sup>1)</sup> 1970년대 Benjamin<sup>2)</sup>에 의하여 기계적 합금법을 적용하고 미세조직을 제어하여 사용온도를 대폭 향상시킨 Ni기 초내열합금 MA754가 개발된 후 초내열합금의 사용온도를 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되었으며, 그 결과 MA6000,<sup>3)</sup> TMO-2<sup>4)</sup>가 개발되었다. 한편 사용온도를 높이기 위하여 금속간 화합물<sup>5)</sup>과 복합재료<sup>6)</sup>에 관한 연구가 진행되고 있으며, 금속간화합물 Ni<sub>3</sub>Al은 지난 10년간 가장 주목받은 재료 중의 하나이다.

Ni<sub>3</sub>Al은 온도가 높아질수록 항복강도가 증가하는 강도의 온도 역의존성을 가지는 L1<sub>2</sub> 금속간화합물의 대표적인 합금으로서, Ni<sub>3</sub>Al+0.1at%B의 상온 항복강도는 300 MPa이지만 600°C에서 600 MPa의 최고항복강도를 나타낸다.<sup>7)</sup> L1<sub>2</sub> 금속간화합물의 강도 온도 역의존성<sup>8)</sup>이 처음으로 보고된 후 고온변형기구를 해

석하기 위한 연구가 활발히 진행되었고, 현재로는 Kear와 Wilsdorf<sup>9)</sup>가 제안한, 열적으로 여기된 [011](111) 슬립계의 초격자부분전위가 비활주 슬립계인 [011](100)으로 교차슬립함으로써 발생하는 부동전위 형성 모델(Kear-Wilsdorf Lock)이 일반적으로 받아들여지고 있다.

Ni<sub>3</sub>Al은 우수한 고온특성 때문에 상용내열재료로 개발하기 위한 연구도 매우 활발히 진행되었다. 그러나 다결정 Ni<sub>3</sub>Al은 취약한 입계로 인해 상온에서의 연성이 거의 없고, 취성과괴를 일으키기 때문에 한동안 연구가 진행되지 않았다. 1979년 Aoki 등<sup>10)</sup>이 미량의 보론을 첨가하여 40%이상의 상온연성을 확보한 후, 미량의 합금원소를 첨가하여 Ni<sub>3</sub>Al의 강도 및 연성을 향상시키기 위한 연구,<sup>11)</sup> 고온 환경에 의한 취화기구 및 예방에 관한 연구,<sup>12)</sup> 내크립성을 향상시키기 위한 연구<sup>13-15)</sup> 등이 진행되어 왔다. Mishima 등<sup>16)</sup>은 온도 역의존성에 관하여 합금원소 효과를 연구하였으며, Guard 등<sup>17)</sup>은 Ni-Al-X 3원계 상태를 작성하였다. Liu 등<sup>18)</sup>은 Ni<sub>3</sub>Al에 고용도가 큰 Hf을 1.5

at% 첨가하여 항복강도가 매우 향상된 Ni<sub>3</sub>Al을 개발하였으며, 밀도가 높고 고가인 Hf을 보다 실용적인 Zr으로 대체하기 위한 연구<sup>19)</sup>도 시도되고 있다.

Ni<sub>3</sub>Al의 상온연성이 개선된 후 크립특성을 규명하기 위한 연구 및 크립강도를 개선하기 위한 연구도 활발히 행해졌다. Ni<sub>3</sub>Al은 정상상태의 크립이 일어나지 않고, 크립속도가 시간이 증가함에 따라 증가하는 역크립(inverse creep) 현상을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>20,21)</sup> 또한, 합금원소를 첨가하여 크립강도를 개선하기 위한 연구로는 Shah,<sup>13)</sup> Fujita,<sup>14)</sup> Nathal<sup>15)</sup> 등의 연구를 들 수 있다. 이들의 연구결과에 따르면, 합금원소 첨가효과로 응력-파단 수명(stress-rupture life)은 10배 향상되며, 크립속도는 20배 감소시킬 수 있다. 이러한 노력에도 불구하고 Ni<sub>3</sub>Al의 내크립성은 Ni가 초내열합금에 비하여 매우 열악하다. 따라서 최근에는 산화물 분산강화<sup>22)</sup> 및 복합재료<sup>4)</sup>에 의한 내크립성의 개선이 시도되고 있다.

Ni<sub>3</sub>Al은 조성역이 매우 좁기 때문에 제조하기 어려운 재료로 알려져 있다. Ni<sub>3</sub>Al 제조방법으로는 급냉 응고공정(RSP; rapid solidification processing),<sup>23)</sup> 기계적합금법(mechanical alloying),<sup>24)</sup> 반응소결법(reactive sintering)<sup>25)</sup> 등이 있다. 그 중 기계적합금법은 고상반응에 의한 합금화법으로서 용융시 발생하는 편석이 없고, 미세한 산화물을 균일하게 분산시킬 수 있는 장점이 있다. 기계적합금화하고 열간압출법으로 성형한 분산강화형 합금은 높은 압력하에서 소성변형과 동시에 소결되기 때문에 집합조직을 형성시킬 수 있고, 기계적합금화시 도입된 내부스트레인이 소결 후에도 상당량 잔존하며, 이론밀도에 가까운 밀도를 얻을 수 있다.<sup>26)</sup> 또한 미세 분산물과 매우 짧은 소결 시간으로 인해 1 μm 이하의 미세한 결정립을 얻을 수 있기 때문에 매우 효과적으로 내크립성을 향상시키는 것으로 알려진 이차 재결정 조직을 유도할 수 있는 조건을 쉽게 얻을 수 있다. 기계적합금화법은 분산강화형(ODS; Oxide-Dispersion-Strengthened) 초내열합금의 제조 뿐만 아니라 금속간화합물,<sup>23)</sup> 비정질합금,<sup>27)</sup> 초미립금속<sup>28)</sup>의 제조 등에 널리 응용되고 있다.

본 연구에서는 내크립성이 우수한 Ni<sub>3</sub>Al을 제조하기 위하여, 산화물 분산강화형 합금을 제조하는 가장 효과적인 방법으로 알려진 기계적합금화법을 이용하여 Ni<sub>3</sub>Al 및 이트리아(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 분산시킨 ODS Ni<sub>3</sub>Al을 제조하여 합금화과정을 조사하였다. 또한 Ni<sub>3</sub>Al과

ODS Ni<sub>3</sub>Al의 기계적합금화거동을 비교분석하여 분산물로 첨가한 이트리아가 기계적합금화과정에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 분말의 순도, 입도, 형상 및 제조 회사는 표 1과 같다. 기계적합금화전 통상의 분말에서 5시간 동안 예비혼합하였고, 용기 및 강구에 의한 오염을 방지하기 위해 목표조성의 분말로 용기와 강구를 코팅하였다. 기계적합금화는 임펠러의 회전속도가 380 rpm이고, 내용적이 4 l인 아트리터를 이용하였다. 기계적합금화시 충돌 및 마찰에 의한 과도한 온도상승을 방지하기 위해 용기를 수냉하였고, 분말의 산화를 최소화하기 위해 1.5기압의 고순도 아르곤(99.9%) 분위기하에서 기계적합금화를 실시하였다. 기계적합금화가 진행되는 동안 아트리터 내부온도를 측정하기 위하여 원료장입구 내부 100 mm 지점에 열전대를 설치하였다. 강구와 분말의 중량비는 20:1로 하였고, Cr이 1wt% 정도 함유된 9.6 mmΦ 강구를 사용하였다. 기계적합금화는 1시간에서 25시간까지 행하였다. 기계적합금화 각 단계별로 시료를 채취하여 입도를 분석하였으며, 광학현미경 및 TEM으로 기계적합금화시간에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. 합금화분말을 TEM으로 관찰하기 위하여 레진으로 마운팅한 다음 100 μm까지 연마하였고, 20시간 이온밀링(ion milling)하였다. 기계적합금화시 용기 및 강구에 의해 도입되는 불순물을 조사하기 위해 합금화시간별로 시료를 채취하여 Fe, Cr 등의 성분을 분석하였다. X-선 회절시험으로 기계적합금화 정도를 측정하였으며, 회절시험 결과로 부터 Hall-Williamson plot<sup>29)</sup>를 행하여 결정립크기를 측정하였다. 시차열분석으로 합금화 분말의 규칙변태온도를 측정하였다. 시차열분석은 10℃/min 승온속도로 600℃까지

Table 1. Raw materials prepared for mechanical alloying

Powder	Purity	Particle Size	Manufacturer	Particle Shape
Ni	99.9	4-7 μm	INCO, U.S.A.	spherical
Al	99.7	-100 mesh	KMPC, Korea	irregular
B	95	-325 mesh	Aldrich, U.S.A.	spherical
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	20 nm	Aldrich, U.S.A.	polygonal

실시하였다. 시차열분석시 나타난 발열피크에서 상변화를 조사하기 위해 고온 X-선회절시험을 실시하였다. X-선 회절시험시 Cu target를 사용하였고, 가속전압은 30 KV, step angle은 0.02°로 하였다. 고온 X-선 회절시험시 승온속도는 10°C/min로 시차열분석의 승온속도와 동일하게 하였으며, 발열피크가 나타난 온도에서 1시간 유지 후 행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 아트리터 내부온도

기계적합금화가 진행되는 동안 아트리터 분위기 온도는 그림 1에 보이는 바와 같이, 초기 1.3시간까지 0.7°C/min의 속도로 온도가 직선적으로 증가하였다. 1.3시간 후 부터는 정상상태에 도달하여 55°C로 일정하였고, 최고온도는 65°C이었다. 기계적합금화시 온도상승의 요인으로는 분말의 소성변형열, 마찰열, 반응열 등을 들 수 있다.<sup>30,31</sup> 그림 1에서 정상상태 도달 후 급격한 온도의 변화가 나타나지 않은 것으로 보아 온도상승은 분말의 소성변형열과 마찰열에 의한 것으로 판단된다. 본 실험에서는 용기를 수냉하였고, 열전대는 볼의 운동범위 밖에 설치하였으므로 용기의 중심부는 더 높은 온도로 유지될 것으로 보이며, 특히 충돌하는 볼사이에서 소성변형되는 분말의 온도는 분위기 온도에 비해 매우 높을 것으로 판단된다. Miller<sup>32</sup> 등은 MA시 충돌하는 볼사이에서 변형

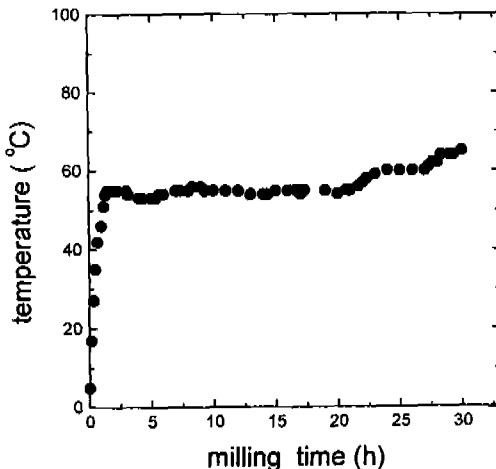


Fig. 1. The change of temperature in the attritor with milling time.

되는 분말의 국부적인 온도를 microsecond time-resolved radiometry를 이용하여 측정하였다. 그의 결과에 의하면 NaCl 결정의 MA시 400~500°C 정도의 매우 높은 국부적인 온도상승이 일어난다. 이러한 분말의 국부적인 온도상승은 분말의 압접, 원소의 확산, 결정의 회복 및 재결정 등에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

#### 3.2. X-선 회절시험

기계적합금화 시간에 따른 합금화 분말의 X-선회절피크는 그림 2와 같다. 두 조성 모두 MA시간이 증가함에 따라 결정의 변형, 결정립 미세화효과 등으로 인해 회절선의 피크폭이 점차 넓어지고 강도는 감소하였다. Al 피크는 Ni<sub>3</sub>Al 분말에서 5시간, ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말에서는 2시간 후 완전히 소멸되었다. 즉, X-선회절시험 결과에 의하면 Al의 고용은 각각 5시간, 2시간 MA 후 완료되었고, ODS 분말의 MA 속도가 더 빠른 것으로 나타났다.

#### 3.3. 미세조직관찰

분말의 미세조직은 MA시간이 증가함에 따라 전형적인 규칙적인 판상, 무방향성 층상, 층상을 확인할

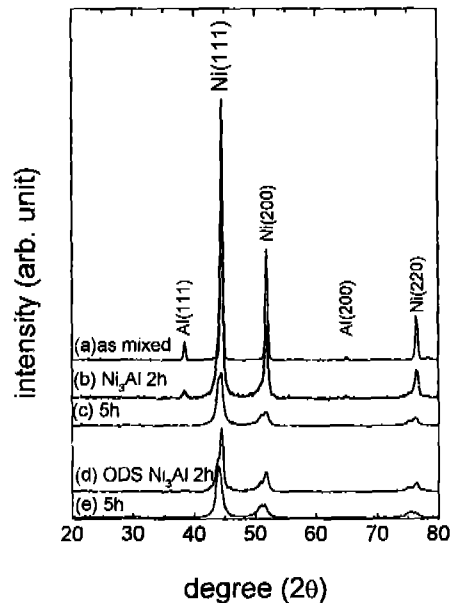


Fig. 2. Variations of diffraction patterns with milling time. (a) as-mixed, (b) Ni<sub>3</sub>Al 2 h, (c) Ni<sub>3</sub>Al 5 h, (d) ODS Ni<sub>3</sub>Al 2 h, (e) ODS Ni<sub>3</sub>Al 5 h.

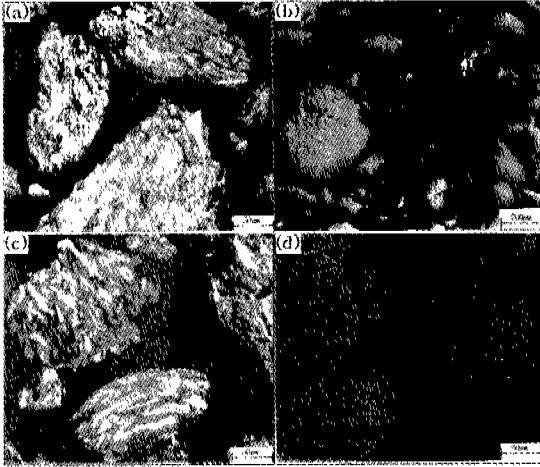


Fig. 3. Optical micrographs of MA powders milled without  $Y_2O_3$ , (a) 15 h, (b) 20 h and with  $Y_2O_3$ , (c) 5 h, (d) 10 h.

수 없는 균일조직 순으로 나타났다(그림 3 참조). 미세조직이 균일조직을 이루는데 소요된 시간은  $Ni_3Al$  20시간, ODS  $Ni_3Al$  10시간 이었다. 따라서 미세조직 관찰에서도 ODS 분말의 MA 속도가 빠른 것으로 나타났다. 그러나 X-선회절시험에서 Al 피크가 소멸된 후에도 미세조직상의 층상구조는 유지되는 것을 알 수 있다. 2시간 동안 MA한  $Ni_3Al$  분말의 Ni(111), Al(111) 피크의 강도는 as-mixed  $Ni_3Al$  분말에 비해 각각 48%, 62.5% 감소하였다. 이와 같이 MA시간에 따른 Al 피크의 강도 감소폭이 Ni 보다 큰 것은 Al이 Ni 보다 연성이 큰 금속이므로 판상으로 겹쳐진 상태에서 불에 의한 타격을 받을 때 Ni층 보다 Al층에서 더 큰 변형이 일어나기 때문으로 여겨진다. 따라서 미세조직상에 층상이 뚜렷이 발달되어 있음에도 X-선회절시험에서 Al의 피크가 나타나지 않은 것은 MA초기 연성이 큰 Al층에 변형(그림 4 참조)이 집중되어 Al층이 비정질화 되었기 때문으로 판단된다.

3.4. 입도 및 결정립크기

MA 시간이 증가함에 따른 분말의 입도변화는 그림 5에 나타난 바와 같다. 기계적합금화시 분말은 압접지배단계, 파쇄지배단계를 거쳐 입도가 일정한 정상상태로 이행한다.  $Ni_3Al$  분말은 20시간 까지 입도가 증가하고 있는 것으로 보아 압접지배단계를 벗어 나지 못한 것으로 보인다. 그러나 ODS  $Ni_3Al$  분말은

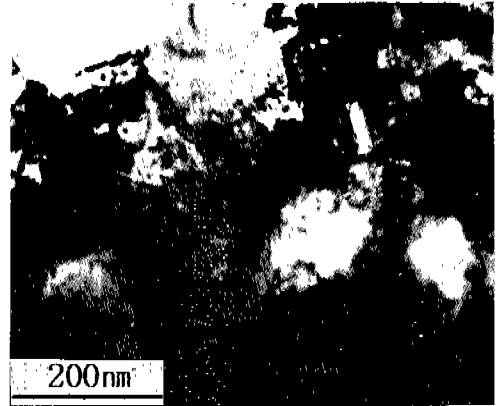


Fig. 4. TEM micrographs of  $Ni_3Al$  powders milled for 2 h.

5시간까지 압접지배단계였고, 그 후 20시간까지 파쇄 지배단계로 분말의 입도가 지속적으로 감소하였다. ODS  $Ni_3Al$  분말의 입도가  $Ni_3Al$  분말에 비해 작고, 파쇄지배단계로 먼저 진행한 것은 이트리아 입자가 분말의 압접을 방해 하였기 때문으로 생각된다. 연성 금속과 취성이 큰 금속을 기계적합금화할 때 취성금속은 합금화되지 않고 기지금속에 분산된다.<sup>33)</sup> 특히 이트리아는 매우 효과적인 분산물이므로, 기지금속에 미세하게 분산된 이트리아 입자는 기지금속과 계면결합력이 매우 약하여, 계면에서 균열발생이 용이 하였을 것으로 판단된다.

기계적합금화시 분말은 강구의 충격에 의해 매우 큰 소성변형을 받게 되고, 변형된 조직은 전위셀 및

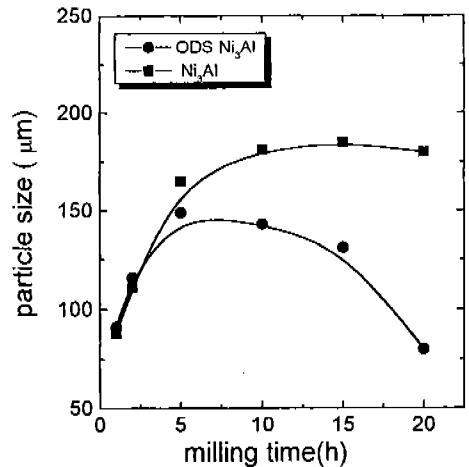


Fig. 5. Particle size variation of  $Ni_3Al$  and ODS  $Ni_3Al$  powders with milling time.

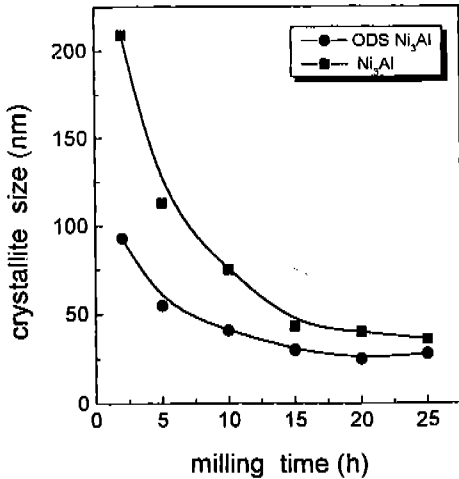


Fig. 6. Variation of crystallite size with milling time.

부결정립을 형성하여 결정립 미세화가 일어난다.<sup>34)</sup> 기계적가공 혹은 기계적합금화에 의해 결정립미세화가 일어나 X-선회절폭이 증가하는 경우 결정의 면간 거리는 스트레인에 비례하며, Bragg각이 증가할수록 결정의 변형이 증가하는 경향을 가지므로 Hall 및 Williamson<sup>29)</sup>이 제안한 아래 식 (1)을 이용하여 결정립미세화에 의한 영향과 스트레인에 의한 영향을 분리할 수 있다. 여기서,  $\beta$ 는 회절피크의 반가폭(FWHM) 혹은 적분폭,  $\theta$ 는 Bragg각,  $\lambda$ 는 X-선파장,  $\delta$ 는 결정립 혹은 crystallite 크기,  $\varepsilon$ 은 스트레인이다.

$$\beta \cos \theta = K \lambda / \delta + 2 \varepsilon \cos \theta \quad (1)$$

(1) 식을 이용하여 구한 MA시간에 따른 분말의 결정립 크기는 그림 6에 나타난 바와 같다. (1) 식으로 구한 결정립 크기는 TEM 조직사진(그림 7)으로 측정 한 2시간 MA한 Ni<sub>3</sub>Al 분말의 평균단선립크기(mean intercept length)와 비교하였다. TEM 조직사진으로 측정한 결정립 크기는 200 nm로 (1) 식으로 구한 209 nm와 일치하였다. 결정립은 MA 초기 매우 빠른 속도로 작아지고 있으나, MA 시간이 증가함에 따라 감소정도는 줄어들었다. 같은 시간 MA하였을 때 ODS 분말의 결정립도가 더욱 미세하였다. ODS 분말의 경우 20시간 이후 결정립미세화가 진행되지 않는 것으로 보아 정상상태에 도달한 것으로 보이며, 최소 결정립크기는 25 nm이었다. 이러한 결과는 Ni, Al 분말을 각각 MA한 Ekert 등<sup>35)</sup>의 결과(Ni; 12 nm, Al; 22 nm)보다 다소 큰 것이다.

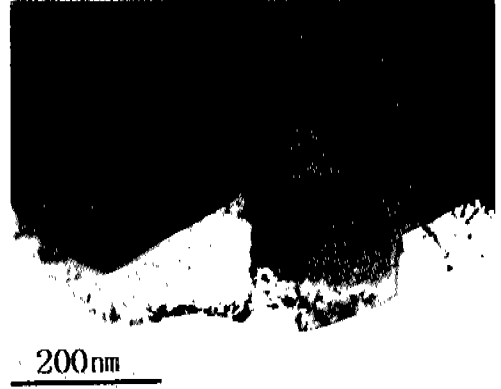


Fig. 7. TEM micrographs of Ni<sub>3</sub>Al powders milled with 2 h.

지금까지의 X-선회절시험, 미세조직관찰, 분말의 입도분석, 결정립도 측정으로부터 Ni<sub>3</sub>Al 보다 ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말의 MA 속도가 더 빠른 것을 확인하였다. 식 (1)로 구한 평균결정립도  $\delta$ 는 소성변형의 결과로 형성된 부결정립을 포함한다.<sup>36)</sup> 따라서, 같은 시간 MA하였을 때 평균결정립크기가 작다는 것은 결정의 변형량이 크다는 것을 의미한다. 이러한 효과는 20 nm 정도의 미세한 이트리아 입자의 분산효과로 인해 Ni<sub>3</sub>Al 기지금속의 회복 및 재결정이 억제되었기 때문으로 여겨진다. 기지금속의 회복 및 재결정억제는 결정의 소성변형량을 증가시키므로 결정결합의 농도를 증가시켜 Al의 확산을 용이하게한다. 그 결과 그림 5에 나타난 바와 같이 ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말에서 먼저 층상조직이 소멸되고, 균일고용체를 이룬 것으로 판단된다.

### 3.5. 불순물 혼입

기계적합금화는 분말에 기계적에너지를 전달하는 매체로서 강구를 사용하므로 강구 및 용기의 마모에 의해 불순물이 혼입될 가능성이 있다. Ni<sub>3</sub>Al 및 ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말의 기계적합금화시 혼입되는 불순물의 양을 알아보기 위해 MA시간 별로 분말을 채취하여 분석한 결과를 그림 8, 그림 9에 나타내었다. 본 연구에서는 스테인레스강 용기와 Cr이 약 1wt% 함유된 강구를 사용하였으므로 주된 불순물은 Fe 및 Cr이었다. MA 초기(Ni<sub>3</sub>Al; 10시간, ODS Ni<sub>3</sub>Al; 5시간)에는 Fe 및 Cr 농도의 증가폭이 매우 작았지만, MA시간이 증가함에 따라 증가폭이 매우 커지고 있으며, ODS Ni<sub>3</sub>

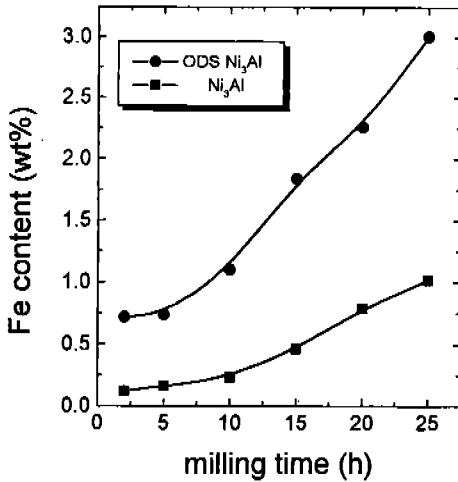


Fig. 8. Variation of Fe content in Ni<sub>3</sub>Al powders with milling time.

Al 분말의 불순물 농도가 Ni<sub>3</sub>Al에 비해 높은 것을 알 수 있다. 불순물의 농도가 갑자기 증가하는 현상은 압접지배 단계에서 강구의 표면에 코팅된 분말이 가공경화가 심화됨에 따라 박리되어 강구의 표면이 노출되기 시작하였기 때문으로 판단된다. 따라서, ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말의 Fe, Cr 농도가 Ni<sub>3</sub>Al 분말에 비해 높게 나타난 것은 미세한 이트리아 입자에 의한 파쇄효과 및 가공경화 촉진효과에 의한 것이다.

3.6. 시차열분석 및 고온 X-선회절시험

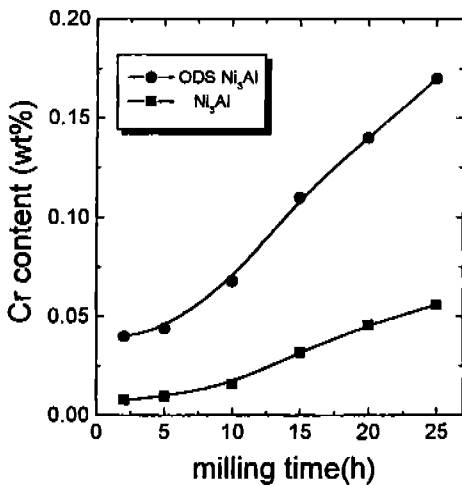


Fig. 9. Variation of Cr content in Ni<sub>3</sub>Al powders with milling time.

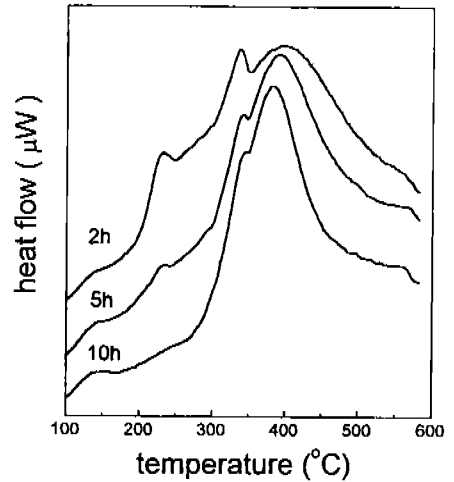


Fig. 10. DSC curves of Ni<sub>3</sub>Al powders milled for 2 h, 5 h, 10 h.

2, 5, 10시간 동안 MA한 Ni<sub>3</sub>Al 분말의 L<sub>12</sub>규칙변태온도를 알아보기 위하여 시차열분석시험을 행하였고, 그 결과는 그림 10에 나타난 바와 같다. 열분석곡선에서는 140°C, 234°C, 337°C, 385°C 부근에서 4개의 발열피크가 나타났다. 발열피크가 나타난 각각의 온도에서 상변화를 알아보기 위하여 2시간동안 MA한 Ni<sub>3</sub>Al 분말을 140°C, 235°C, 340°C, 400°C에서 고온 X-선회절시험을 실시하였고, 그 결과를 그림 11에 나타내었다.

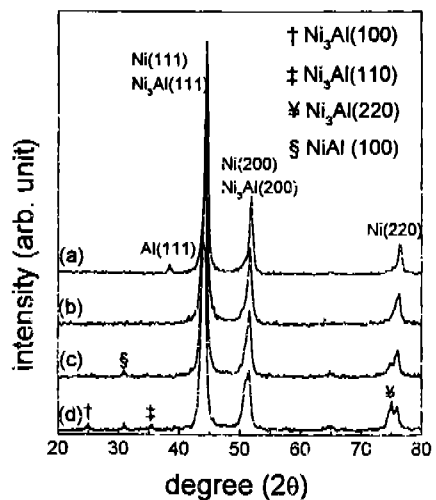


Fig. 11. High temperature X-ray diffraction pattern of Ni<sub>3</sub>Al powders milled for 2 h. (a) room temp. (b) 235 °C (c) 340 °C (d) 400 °C

DSC의 140°C 피크는 비교적 완전한 발열피크로 MA 시간이 증가함에 따라 점차 강도가 증가하였다. 140°C X-선회절시험 결과 새로운 피크가 나타나지 않았고, as-milled 분말의 X-선회절피크와 다른 점을 발견할 수 없었다. 새로운 상이 발견되지 않았고, MA 시간이 증가함에 따라 피크 강도가 증가하는 경향으로 보아 소성변형된 결정의 회복에 의한 것으로 보인다.

DSC의 234°C 피크의 강도는 MA 시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, Ni<sub>3</sub>Al 분말은 10시간, ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말은 5시간 MA 후 소멸되었다. 235°C 고온 X-선회절결과(그림 11(b)) as-milled 분말에 존재하던 Al의 주피크인 (111) 피크가 소멸된 것을 볼 수 있다. 따라서, 234°C 피크는 미고용 Al이 Ni기지에 고용되면서 발생하는 고용발열피크인 것으로 판단된다. MA 시간이 증가함에 따라 피크강도가 감소하는 것은 MA가 진행될수록 Al의 강제적 고용이 증가하였기 때문으로 생각되며, ODS Ni<sub>3</sub>Al 분말에서 고용발열피크가 먼저 소멸된 것은 이트리아 입자가 기계적합금화과정을 가속시키는 효과가 있기 때문이다.

DSC의 337°C 피크는 MA 시간이 증가함에 따라 강도가 감소하였다. 340°C에서의 고온 X-선회절결과(그림 11(c)) NiAl (100), (200) 피크가 나타났다. NiAl (110) 피크는 Ni (111), Ni<sub>3</sub>Al (111)와 중첩되므로 구별할 수 없었다. 이때, Ni (220) 피크폭이 증가한 것은 Ni<sub>3</sub>Al (220) 피크가 중첩되어 나타났기 때문인 것으로 보인다. 따라서, 열분석곡선에서 나타난 피크는 NiAl 생성에 의한 발열피크로 판단되며, 미량의 Ni<sub>3</sub>Al도 형성된 것으로 보인다.

DSC 시험결과 385°C 부근에 나타난 피크는 MA 시간이 증가함에 따라 그림 12와 같이 저온측으로 이동하고 있으며, 20시간 경과 이후에는 385°C로 일정한 온도를 유지하였다. 400°C 고온 X-선회절(그림 11(d))에서는 Ni<sub>3</sub>Al의 주피크인 (111) 피크가 Ni (111) 피크와 중첩되어 나타났으며, Ni<sub>3</sub>Al (220) 피크가 Ni (220) 피크와 분리되었다. 또한 Ni<sub>3</sub>Al의 초격자선 (100), (110) 회절피크가 나타났으므로 385°C 발열피크는 Ni<sub>3</sub>Al 규칙변태온도인 것으로 판단된다.

MA가 완료되지 않은 Ni<sub>3</sub>Al 분말의 시차열분석에서 중간상이 형성되는 것은 Ni/Al 확산쌍의 계면반응으로부터 예측할 수 있다. Ni/Al 확산쌍은 계면반응에

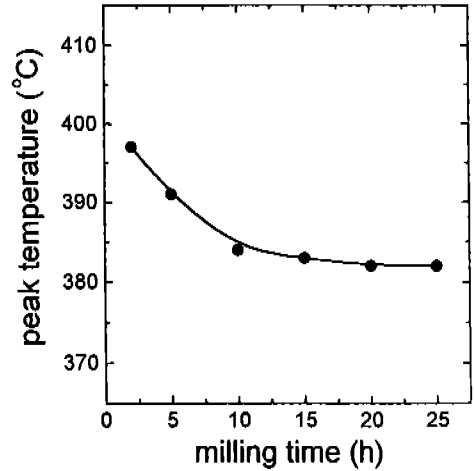


Fig. 12. The change of LI, ordering temperature with milling time.

의해 알루미늄이이드를 형성하여 확산장벽(diffusion barrier)을 만든다.<sup>37)</sup> Ni-rich Ni/Al 확산쌍의 계면반응으로 형성될 수 있는 알루미늄이이드는 NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al 등으로, 알루미늄이이드의 조성은 계면에서의 Al 농도에 의해 결정된다. 본 연구에서 2시간 MA한 분말은 매우 발달된 층상조직을 유지하고 있으므로, Ni-rich Ni/Al 확산쌍과 같다고 할 수 있으며, 계면에서의 Al 농도는 MA 진행정도에 따라 다를 것으로 예측된다. 본 연구에서 2시간에서 25시간 동안 MA한 Ni<sub>3</sub>Al 분말의 X-선회절분석에서는 Ni, Al 피크만 관찰되었고, MA도중 중간상은 형성되지 않는 것으로 나타났다. 따라서 Ni<sub>3</sub>Al 분말을 2시간 동안 MA 후 시차열분석 하였을 때 중간상 NiAl이 형성되는 것은 MA에 의해 층상계면에서의 Al 및 Ni의 농도가 NiAl 조성에 근접하였기 때문이며, MA 시간이 증가함에 따라 DSC의 NiAl 피크가 점차 소멸되는 것은 MA가 진행됨에 따라 Ni기지에 Al 고용량이 증가하여 Ni<sub>3</sub>Al 조성에 근접하기 때문인 것으로 판단된다.

MA한 Ni<sub>3</sub>Al 분말의 규칙-불규칙 변태온도는 MA 정도, 분말의 조성에 따라 다른 값을 나타내기 때문에 일치된 연구결과를 얻지 못하고 있다.<sup>38-40)</sup> 따라서, 본 연구의 결과와 지금까지 보고된 MA 분말의 규칙 변태온도를 비교하여 표 2에 나타내었다. 표 2로부터 MA 분말의 규칙변태온도는 화학양론적 조성 Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>에서 벗어날수록 증가하는 경향을 가짐을 알 수 있다. 즉 화학양론적 조성인 Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>의 규칙변태온도는

**Table 2. The comparison of the ordering temperatures of MAed Ni<sub>3</sub>Al powders**

Composition	Ordering Temp. (°C)	Experiment (Heating Rate)	Ref.
Ni <sub>77</sub> Al <sub>23</sub> B <sub>1</sub>	385	DSC(10°C/min)	
Ni <sub>75</sub> Al <sub>25</sub>	350	DSC(10°C/min)	38)
Ni <sub>76.6</sub> Al <sub>23.3</sub> B <sub>0.1</sub>	380	DSC(40°C/min)	39)
Ni <sub>70.7</sub> Al <sub>18.8</sub> Fe <sub>10.4</sub> B <sub>0.1</sub>	425	DSC(40°C/min)	39)
Ni <sub>73.2</sub> Al <sub>18.8</sub> Cr <sub>1</sub> B <sub>0.1</sub>	425	DSC(40°C/min)	39)
Ni <sub>76.2</sub> Al <sub>23.8</sub> +0.05wt%B	400	Annealing & XRD	40)
Ni <sub>3</sub> (Al+Mn)+0.05wt%B	600	Anncaling & XRD	40)

350°C로 가장 낮고, 비화학양론적조성을 갖는 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>B<sub>1</sub> 및 Ni<sub>76.6</sub>Al<sub>23.3</sub>B<sub>0.1</sub>의 규칙변태온도는 380°C, 385°C로 Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>에 비해 30~35°C 더 높은 것을 알 수 있다. 비화학양론적조성에서 단상의 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 규칙상을 유지하기 위해서는 점결합을 형성하거나, 역위상경계(APB; Antiphase Domain Boundary)를 형성하여 Ni-Ni결합이 증가하여야만 한다. Ni-Ni 결합의 증가는 규칙상의 자유에너지를 증가시키므로<sup>41)</sup> 규칙변태를 억제하는 역할을 할 것으로 판단된다. 이러한 경향은 Fe, Cr을 첨가한 Ni<sub>70.7</sub>Al<sub>18.8</sub>Fe<sub>10.4</sub>B<sub>0.1</sub>, Ni<sub>73.2</sub>Al<sub>18.8</sub>Cr<sub>1</sub>B<sub>0.1</sub> 등에도 나타나는 것으로 판단된다. Fe, Cr은 γ안정화 원소인 것으로 알려져 있으며,<sup>42,43)</sup> Ni<sub>3</sub>Al에 첨가되어 역위상경계를 형성하기 때문이다.<sup>42)</sup> 또한, Mn은 β안정화원소이지만 γ보다 γ상을 형성시키는 경향이 강하기 때문에<sup>42)</sup> Mn 첨가 Ni<sub>3</sub>Al의 규칙변태온도가 증가한 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 규칙변태온도가 Cardellini 등<sup>38)</sup>의 결과보다 35°C 높게 나타난 주된 원인은 Ni<sub>3</sub>Al의 상온연성을 향상시키기 위해 비화학양론적조성으로 합금설계를 하였기 때문이며, MA시 도입된 약 1at%의 Fe 및 미량의 Cr (0.02at%)도 규칙변태온도에 영향을 미친 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Ni<sub>3</sub>Al 및 ODS Ni<sub>3</sub>Al의 기계적합금화 과정을 비교 분석하여 Ni<sub>3</sub>Al의 기계적합금저동 및 강화상으로 첨가한 이트리아(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 입자가 기계적합금화에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-선회절시험결과 Ni<sub>3</sub>Al은 2시간, ODS Ni<sub>3</sub>Al은 5시간 밀링 후 Al의 (111) 피크가 완전히 소멸되었

다. 미세조직관찰에서 Ni<sub>3</sub>Al은 20시간, ODS Ni<sub>3</sub>Al은 10시간 경과 후 층상조직이 완전히 소멸된 균일 고용체를 이루었다. 입도분석결과, Ni<sub>3</sub>Al은 20시간까지 압접지배단계였고, ODS Ni<sub>3</sub>Al은 5시간 이 후 파쇄지배단계로 이행하였다.

2. ODS Ni<sub>3</sub>Al의 밀링속도가 Ni<sub>3</sub>Al에 비해 빠른 것은 Ni기지에 미세하게 분산된 약 20 nm의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분말의 압접을 방해하였고, 파쇄를 용이하게 하였으며, MA 분말의 회복 및 재결정을 억제하였기 때문으로 판단하였다.

3. 기계적합금화시간에 따른 Fe, Cr 등의 불순물원자의 혼입을 조사한 결과, 합금화시간의 함수로 증가하였으며, ODS Ni<sub>3</sub>Al의 불순물 혼입량이 Ni<sub>3</sub>Al에 비해 매우 크게 나타났다. 분말의 압접지배단계에서는 서서히 증가하였으나, 파쇄지배단계부터 Fe 및 Cr의 혼입속도가 현저히 증가하였는데 이는 강구의 코팅층이 박리되기 때문이다.

4. MA 분말의 시차열분석시험시 발생한 4개의 발열피크는 고온 X-선회절시험으로 확인한 결과, 가공경화된 분말의 회복(140°C), 미고용 Al의 고용(234°C), 중간상 NiAl형성(337°C), Ni<sub>3</sub>Al 규칙변태(385°C)로 인한 것이었다. Ni<sub>3</sub>Al 규칙변태온도는 MA 시간이 증가함에 따라 저온으로 이동하였으며 일정시간 MA후 385°C로 정상상태에 도달하였다. 규칙변태온도는 비화학양론적조성 및 MA시 도입된 Fe, Cr 등의 영향으로 화학양론적조성 보다 35°C 정도 높은 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 재료계면공학센터 지원 사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G. H. Gessinger: *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworth & Co., (1884) 8.
2. J. S. Benjamin: *Metall. Trans.*, **1** (1970) 2943.
3. Y. G. Kim and H. F. Merrick: NASA CR-159493, (1979).
4. J. Tsuji and K. Mino: *Structural Applications of Mechanical Alloying*, F. H. Froes (Ed.), ASM Conf. Proc., Ohio, (1990) 57.
5. G. Sauthoff: *High Temperature Aluminides & Interme-*



- tallics*, S. H. Wang(Ed.), TMS Symp. Proc., Warrendale, Pennsylvania, (1989) 329.
6. S. Nourbakhsh, W. H. Rhee and O. Sahin: *High Temperature Aluminides & Intermetallics*, C. T. Liu (Ed.), ASM Conf. Proc., London, (1992) 619.
  7. 和千修: 金屬間化合物-期待される未來材料-, 産業書, (平成2年) 138.
  8. J. S. Westbrook: Trans. TMS-AIME, **209** (1957) 898.
  9. B. H. Kear and H. G. F. Wilsdorf: Trans. TMS-AIME, **224** (1962) 382.
  10. K. Aoki and O. Izumi: J. Japan Metall., **24A** (1979), 1665.
  11. A. Chiba, S. Hanada and S. Watanabe: Acta Metall., **39** (1991) 1779.
  12. T. K. Chaki: Mater. Sci. Eng., A190 (1995) 109.
  13. D. M. Shah and D. N. Duhl: MRS Symp. Proc., *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, MRS Symp. Proc., Vol 81, Pittsburgh, (1987) 411.
  14. A. T. Fujita, T. Matsumoto, M. Nakamura and Y. Takeda: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, N. S. Stoloff (Ed.), MRS Symp. Proc., Vol. 133, Pittsburgh, (1989) 573.
  15. M. V. Nathal and L. J. Evert: Metall. Trans., **16A** (1985) 1863.
  16. Y. Mishima, S. Ochiai, M. Yodogawa and T. Suzuki: Metall. Trans. JIM, **27** (1986) 41.
  17. R. W. Guard and J. H. Westbrook: Trans. AIME., **215** (1959) 807.
  18. C. T. Liu, C. T. White and J. A. Horton: Acta Metall., **33** (1985) 213.
  19. C. T. Liu and B. F. Oliver: J. Mater. Res., **4** (1989) 294.
  20. J. H. Schneibel and J. A. Hoton: J. Mater. Res., **3** (1988) 506.
  21. K. J. Hemker and W. D. Nix: Metall. Trans., **24A** (1993) 335.
  22. S. Taniguchi, T. Shibata, and H. Tsuroka: Oxid. Met., **26** (1986) 213.
  23. S. C. Huang, K. M. Chang, E. L. Hall and R. P. Laforcc: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, C. C. Koch (Ed.), MRS Symp. Proc., Vol. 39, Pittsburgh, (1985) 125.
  24. Tuomo J. Tiainen, Jyrki E. Vuorinen and Veikko Polvi: *Advances in Powder Metallurgy & Particulated Materials-1992*, R. M. German (Ed.), PMWC Proc., Vol. 7, Princeton, (1992) 247.
  25. K. H. Wu and C. T. Liu: *High Temperature Ordered Intermetallics Alloys V*, Ian Baker (Ed.), MRS Symp. Proc., Vol. 288, Pittsburgh, **288** (1993) 841.
  26. G. H. Gessinger: *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworth & Co., (1884) 77.
  27. K. Suzuki and K. Sumiyama: Metal Trans. JIM, **36** (1995) 210.
  28. A. Reza Yabari: Metall. Trans. JIM, **36** (1995) 228.
  29. G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1** (1953) 22.
  30. G. K. Schaffer and P. G. McCormick: Metall. Trans., **22A** (1991) 3019.
  31. D. R. Maurice and T. H. Courtney: Metall. Trans., **21A** (1990) 289.
  32. P. J. Miller, C. S. Coffey and V. F. DeVost: J. Appl. Phys., **59**(3) (1986) 913.
  33. L. Schultz and J. Wecker: J. Appl. Phys., **61** (1987) 3583.
  34. 이동녕: 금속강도학, 문운당, (1994) 211.
  35. R. D. Reus: *Intermetallic Compounds Principles and Practice*, J. H. Westbrook (Ed.), John Wiley & Sons., Vol. 2, New York, (1995) 603.
  36. J. Ekert, J. C. Holtzler, C. E. Krill and W. L. Thomson: J. Mater. Res., **7** (1992) 1751.
  37. P. Klug and L. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, (1974) 661.
  38. F. Cardellini, F. Cleri, G. Mazzone, A. Montone and V. Rosato: J. Mater. Res., **8** (1993) 2504.
  39. S. Surinach, J. Malagelada, and M. D. Baro: Mater. Trans. JIM., **36** (1995) 341.
  40. T. J. Tiainen, J. E. Vuorinen and V. Polvi: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1992*, R. M. German (Ed.), PMWC Proc., Vol. 7, Princeton, (1992) 247.
  41. A. K. Jena and M. C. Chaturvedi: *Phase Transformations in Materials*, Printice Hall, New Jersey, (1992) 262.
  42. M. Enomoto and H. Hanada: Metall. Trans., **A20** (1989) 649.
  43. A. Chiba, S. Hanada and S. Wtanabe: Mater. Sci. Eng., **A152** (1992) 108.