

반응소결법에 의해 엔진밸브 형상으로 제조한 TiAl-Mn 금속간화합물의 특성

김영진 · 현승균 · 김목순
인하대학교 공과대학 금속공학과

Processing and Properties of Engine Valve-shaped TiAl-Mn Intermetallics by Reactive Sintering

Young-Jin Kim, Seung-Kyun Hyun and Mok-Soon Kim

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 31, 1997)

ABSTRACT Engine valve-shaped TiAl-Mn intermetallics containing 43.5 to 47.5at%Al (Mn/Al=0.036) are successively fabricated by reactive sintering the elemental powder mixtures near-net shaped by extrusion and die forging. A duplex structure consisted of lamellar grains and equiaxed γ grains is developed for all compositions, and the areal fraction of the lamellar grains(or equiaxed γ grains) decreases (or increases) with increasing Al content. As Al content increased, the elongation increases with accompanying decrease in yield strength and ultimate tensile strength at both room temperature and 800°C. This indicates that the suitable composition is Ti-45at%Al-1.6at%Mn in considering the balance of ambient and elevated tensile properties. The reactive-sintered Ti-45Al-1.6Mn alloy shows superior oxidation resistance not only to the plasma arc melted one but also to the heat resistance steel STR35(representative exhaust valve head material for automotive engine). The reactive-sintered Ti-45Al-1.6Mn alloy coated with an oxidizing scale exhibits a better wear resistance than induction hardened martensitic steel STR11(representative exhaust valve tip material for automotive engine).

1. 서 론

자동차의 고성능화와 연비개선의 요구에 대하여 엔진부품, 특히 배기밸브와 같은 운동부품의 경량화와 내열성의 향상이 유력한 대응책의 하나로 알려져 있다. 구체적으로는 배기밸브의 경량화에 의해 연비 개선(엔진효율향상, 마찰손실저감 등), 성능향상(엔진운전의 고속화 등) 그리고 소음진동의 저감화 등을 꾀할 수 있으며, 내열성의 향상에 의해 엔진의 고속화와 공연비(fuel:air ratio)의 개선 등을 도모할 수 있다고 보고되어 있다.^{1,2)} 통상의 엔진에서는 밸브의 최고 사용온도가 750~800°C의 범위로 내열강 STR35가 주로 사용되고 있으며, 연소온도가 더 높아 밸브의 최고 사용온도가 800~900°C에 달하는 고출력엔진에서는 IN-751 등의 Ni기 초합금도 일부 사용되고 있다.³⁾ 그러나, 기존의 내열강 또는 Ni기 초합금은 재

료의 본질적인 면에서 이미 내열한계에 이르렀으며, 중공(中空)화를 통하여 10~25%정도의 경량화가 가능하나³⁾ 기술적, 비용적 측면에서 어려움이 많아, 기존의 내열합금으로는 더 이상의 내열성개선 및 경량화를 기대하기가 곤란한 실정이다.

이러한 상황을 배경으로, 내열강 또는 Ni기 초합금에 비하여 비중(3.9)이 약 반 정도로 경량이며 고온기계적 성질이 우수한 TiAl기 금속간화합물이 자동차 엔진용 배기밸브 재료로 주목받고 있다. 배기밸브는 고온의 연소가스 분위기 중에서 고속왕복운동을 반복해야하는 가혹한 환경 하에서 사용되므로, 그림 1에 명시한 바와 같은 각 요구특성을 만족해야한다.³⁾ 최근에 이러한 요구특성에 초점을 맞추어 TiAl기 합금을 평가하는 연구와 더불어 본 합금을 실제 밸브로 가공하여 내구성을 조사하는 연구가 진행되고 있다. 미국의 FORD Motor Co.의 W. E. Dowling 등¹⁾은 Ti-

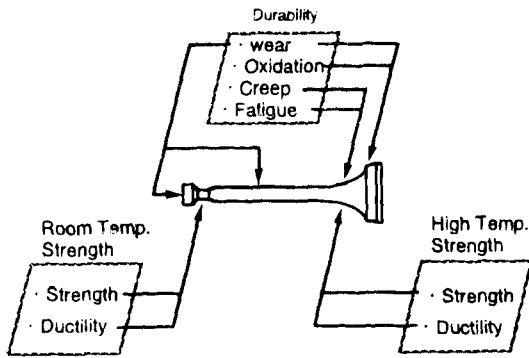


Fig. 1. Required properties for exhaust valves.²⁾

48Al-1V-0.2C(at%)합금의 기계적성질을 21-2N 또는 21-4N(KS STR35상당), IN-751 및 IMI-843(내열 Ti 합금)의 경우와 비교 평가하여, 815°C에 있어서 TiAl기 합금의 인장, 내피로 및 내크리프 특성은 21-2N 또는 21-4N 및 IMI-843보다 우수하고 IN-751과 동등함을 밝혔다. 또한, Mo coating을 행한 TiAl기 합금은 bench test와 dynamometer test에서도 만족스러운 결과를 보여, 유망한 밸브재료임을 제시하였다. 아울러, TiAl기 합금을 엔진밸브에 본격적으로 적용하기 위해서는 본 합금의 난가공성을 극복할 수 있는 경제적인 제조방법이 확립되어야함을 강조하였다. 일본의 TOYOTA Motor Co.의 Y. Shamoto 등²⁾은 Ti-47.5at%Al합금과 21-4N을 비교 평가하여, 800°C에서 TiAl기 합금의 내피로 및 내크리프 특성이 21-4N보다 우수함을 보고하였다. 또한 표면처리를 행하지 않은 TiAl기 합금의 내마모성은 불충분한 반면, 가스 확산법에 의해 진화처리를 행한 TiAl기 합금의 내마모성은 21-4N보다 월등히 우수하며, motoring 시험을 통하여 TiAl기 밸브의 적용에 의해 엔진회전수가 증가함을 입증하였다. 아울러, TiAl기 밸브를 자동차에 실용화하기 위해서는 성능과 동시에 가격이 중요함을 지적하였다.

이상에서 보듯이, TiAl기 합금은 고온에서 인장, 내피로, 내크리프 특성이 기존의 배기 밸브용 내열강을 능가하며, 적당한 표면처리에 의해 내마모성의 부여가 가능함을 알 수 있다. 다만, TiAl기 합금은 내산화성이 800°C이상에서 급격히 저하되므로⁴⁾ 내열한계를 800°C정도로 간주하는 경향이 있다. 따라서, 본 합금의 내산화성이 더욱 고온영역까지 확보된다면

경량화 뿐만 아니라 내열성향상을 위한 대체재료로도 사용될 수 있을 것이다. 앞서서도 언급하였듯이, 본 합금의 상용화를 위해서는 성능뿐 아니라 가격을 만족시킬 수 있는 제조법의 확립이 필수적이다. 기존의 밸브는 주로 통상의 열간단조법으로 제조되고 있는데, TiAl기 합금의 경우에는 이러한 방법을 적용시키기가 곤란하다. 왜냐하면, 본 합금의 성형가공에는 800°C이상의 높은 온도와 동시에 낮은 변형속도가 요구되기 때문이며,⁵⁾ 항온단조기와 같은 고가의 특수장비가 필요하다. 또한 가공열처리법의 적용 또는 TiAl기 합금분말의 사용으로 인한 조직미세화를 통하여 성형가공성을 향상시킨다고 하더라도, 이로 인한 재료비의 상승을 가격에 민감한 자동차업계에서 수용하는 데에는 한계가 있을 것이다.

이러한 이유 때문에 형상부여능이 우수한 정밀주조법 또는 원소분말을 이용한 반응소결법이 TiAl기 합금의 공업적 제조법으로 기대되고 있다. 정밀주조법은 공정이 비교적 간단한 반면, 활성이고 용점차가 큰 금속을 건전하고 저렴하게 용해시킬 수 있는 방법의 확립, 주조결함 및 편석의 제거, 응고조직의 미세화 등이 주요한 과제이다.⁶⁾ 한편, 반응소결법은 소성가공성이 풍부한 Ti과 Al의 원소분말을 혼합한 상태에서 Near-net shape로 성형한 후 Ti+Al → TiAl의 화합물반응을 이용하여 TiAl을 합성하는 것으로, 형상부여능이 뛰어난 것은 물론, 소결조건의 조정에 의해 조직제어가 가능하며, 조성제어 및 미량원소 등의 첨가가 용이하다.⁶⁾

본 연구에서는 원소분말 혼합체를 통상의 열간압출과 냉간단조에 의하여 자동차 엔진밸브 형상으로 성형한 다음 반응소결을 행하여 TiAl-Mn기 합금을 제조하였다. 이와 같이 엔진밸브 형상으로 제조한 Ti-Al-Mn기 반응소결재의 조직, 인장특성, 내산화성 및 내마모성을 조사하였으며, 필요에 따라 플라즈마 아크 용해법으로 제조한 TiAl-Mn기 용체재 및 시판의 강재 배기밸브(STR35/STR11)도 함께 평가하였다.

2. 실험방법

먼저 반응소결재를 다음과 같은 공정으로 제조하였다. Kroll법(Mg환원법)으로 제조된 시판의 Ti분말(입도<149 μm)과 He gas atomization법으로 제조된 Al-3.6at%Mn분말(입도<149 μm)을 Ti-43.5at%Al-1.6

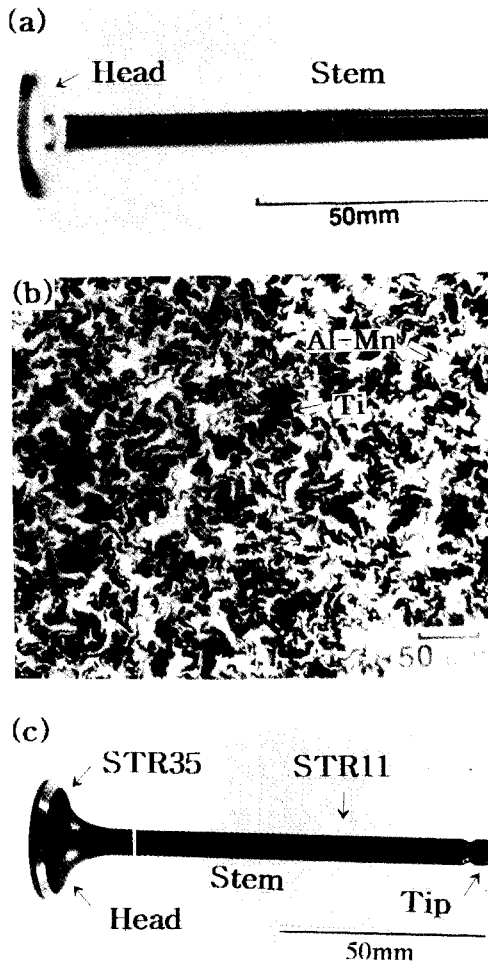


Fig. 2. (a) Photograph showing an engine valve-shaped mixtures of Ti and Al-Mn powders. (b) Microstructure of the cross section for a stem part in Fig 2(a). (c) The shape of a commercial steel valve (STR35 with STR11).

at%Mn, Ti-45at%Al-1.6at%Mn 및 Ti-47.5at%Al-1.7 at%Mn의 조성이 되게끔 혼합한 후(Mn at%/Al at%= 0.036으로 일정), 알루미늄 캔에 장입하여 450℃에서 3시간 동안 진공분위기(10^{-3} Pa이하)중에서 탈가스처리를 행하였다. 그후, 400℃에서 압출비 9의 조건으로 압출하여 직경 30 mm의 단조소재를 제작한 다음, 실온에서 형단조를 행하여 그림 2(a)와 같은 자동차 엔진용 배기밸브의 형상으로 성형하였다. 압출과 단조를 통한 밸브 스템부의 총 단면감소율은 98%이다. 스템의 길이 방향에 대하여 수직한 단면에 있어서의 미세조직의 예를 그림 2(b)에 나타내었다. 흑색부분

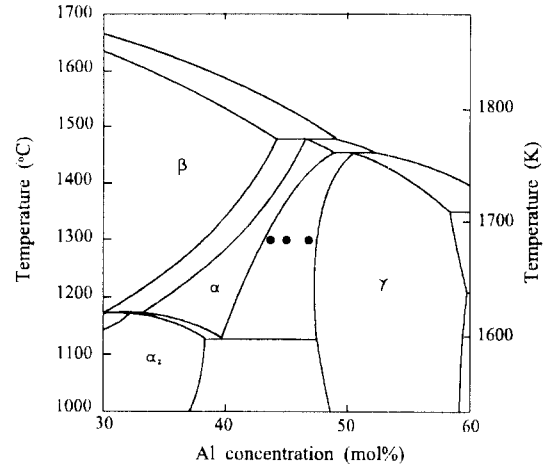


Fig. 3. Ti-Al binary phase diagram showing HIP'ed temperature.

은 Ti분말, 백색부분은 Al-Mn분말의 영역으로, 이들 분말이 균일하게 혼합되어 분포하고 있음을 볼 수 있다. 밸브형상의 성형체를 HIP중에서 반응소결하였으며, HIP는 1300℃/2 h/150 MPa의 유지조건으로 실시하였다. 이러한 유지온도를 이원계 상태도상에 도식하면 그림 3과 같다. 1300℃의 유지온도는 본 실험 조성의 경우 모두 α 와 γ 의 2상영역으로, HIP후 총상조직($\alpha_2+\gamma$)과 γ 조직으로 구성되는 복합조직(duplex structure)이 기대되며, 복합조직내의 각 구성조직의 상대비는 Al조성에 따라 달라질 것이 예상된다. HIP 처리를 행한 밸브의 스템부분에서 인장, 산화 및 마모시험편을 채취하였으며, Ti-45at%Al-1.6at%Mn 조성을 갖는 반응소결재의 일부는 플라즈마 아크 용해의 소재로 사용하였다. 플라즈마 아크 용해는 편석방지를 위하여 3회에 걸쳐 실시하였으며, 이렇게 얻은 보탄 형상의 잉고트를 $1000^\circ\text{C}/10^{-3}$ Pa이하의 진공분위기 중에서 24시간 동안 균질화처리하여 용체재의 시편으로 사용하였다. 인장 및 산화시험편은 구조결합이 없는 건전한 부위를 절단하여 채취하였다.

시편의 자동차 엔진용 배기밸브의 외관사진을 그림 2(c)에 나타내었다. 내열성과 내산화성이 요구되는 헤드부분은 STR35가 사용되었고, 내마모성이 요구되는 스템부분은 STR11이 사용되었다. 또한, 스템부와 헤드부는 단점을 통하여 접합되어 있으며, 팁부위는 내마모성의 향상을 위해 고주파소입이 행하여져 있다. 이러한 밸브를 절단하여 STR11의 팁부분은

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

Specimens	Chemical composition (wt%)								
	Fe	Cr	Mn	Si	Ni	C	P	S	N
STR11	bal.	7.5-9.5	<0.6	1.0-2.0	<0.6	0.45-0.55	<0.03	<0.03	-
STR35	bal.	20.0-22.0	8.0-10.0	<0.35	3.25-4.50	0.48-0.58	<0.04	<0.03	0.03-0.5

마모시험에, STR35는 산화시험에 적용하였다. 본 실험에 사용된 시편의 화학조성은 표 1과 같다.

인장시험은 실온 및 800℃의 대기중에서 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 실시하였다. 산화시험은 대기로 중에서도 800~1000℃의 온도범위에서 24시간 동안 행하였으며, 필요한 경우 600시간까지의 장시간산화시험도 실시하였다. 산화시험중 박리된 산화막이 이탈되는 것을 방지하기 위하여 산화시험편을 고순도 알루미늄이나 도가니에 장입하여 실험을 행하였다. 또한, 목적온도 이하의 온도에서 산화되는 것을 최대한 방지하기 위하여 먼저 로내의 온도를 목적온도로 승온시킨 후에 시료를 장입하였으며, 목적온도 도달후 소정 시간 유지한 다음 로냉하였다. 산화시험후 박리된 산화피막은 모두 수거하여 시료와 함께 중량을 측정하였다. 산화시험 전·후의 중량차이를 산화시험편의 표면적으로 나누어 산화증량을 구하였다. 산화피막의 조사를 위해 산화된 시편을 가공할 때, 산화피막의 박리를 방지하기 위해 시편의 표면을 납(Pb)으로 코팅처리 하였다.

마모시험은 Pin-on-disk 형식의 마모시험기를 이용하였으며, 시험조건은 대기중에서 비윤활 환경, 하중은 1 Kg, 활주속도는 0.29 m/sec, 그리고 활주거리는 9800 m로 하였다. 디스크는 침탄처리한 SCM415 강(Fe-0.15C-0.25Si-0.72Mn-1.05Cr-0.23Mo)을 사용하였다.

미세조직, 산화피막 및 마모면 등의 조사를 위하여, 광학현미경, SEM(Scanning Electron Microscope) 및 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 등의 장비를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직

본 실험에 사용된 합금의 미세조직을 그림 4에 나타내었다. (a)~(c)는 HIP후의 반응소결재의 조직으로

모든 조성에 있어 미세한 층상조직(lamellar structure)과 등축 γ 로 이루어진 복상조직(duplex structure)을 보이고 있고, (d)는 균질화처리후의 용제재조직으로 매우 조대한 결정립을 갖는 완전층상조직(fully lamellar structure)을 보이고 있다. 반응소결재의 경우에는 미세조직관찰을 위하여 부식을 행하기전에 화상분석기를 이용하여 기공율을 측정하였으며, 그 결과 모든 조성에 있어서 0.5%이하의 기공율을 나타내어, 본 반응소결법의 적용으로 치밀한 TiAl-Mn기 금속간화합물을 얻을 수 있음이 입증되었다. 반응소결재는 소결과정중 α 와 γ 의 2상영역인 1,300℃에서 소결이 이루어졌으므로 등축 γ 는 초석 γ 상의 냉각조직이고, 층상조직은 냉각시에 α 상으로부터 γ 상이 석출하여 형성된 것으로 α 상과 γ 상이 층상으로 배열되어 있다. 그림 4(a)~(c)와 그림 5에서 보듯이 Al량이 증가함에 따라 층상립의 면적율은 감소하고 γ 립의 면적율은 증가함을 볼 수 있다. 이것은 층상조직이 소결 온도(1300℃)에서는 α 상이었으므로 이 온도에서는 lever rule에 의하여 α 상/ γ 상의 비가 Al량이 증가함에 따라 감소한다는 사실(그림 3)로부터 이해할 수 있다. 또한, 그림 4(a)~(c)에서 보듯이 층상립 및 등축 γ 립의 평균 결정입경은 Al의 량에 그다지 민감하지 않고 각각 75~110 μm 및 20~40 μm 범위내의 값을 갖는다. 용제재의 경우는 액상선이 약 1550℃로 매우 높으며, 응고시에 1430℃부근의 높은 온도에서 단상의 α 조직이 생성되므로, α 상의 결정립이 조대해지는 결과, 조대한 층상립이 형성되는 것이다. 균질화처리에 의해 결정립경의 크기는 거의 변하지 않았다. (c)는 STR11의 미세조직으로 내열성보다는 내마모성의 확보를 목적으로 미세한 마르텐사이트 조직을 가지며, (f)의 STR35는 내열·내산화성의 확보를 목적으로 오스테나이트조직을 갖고 있다.

3.2. 인장특성

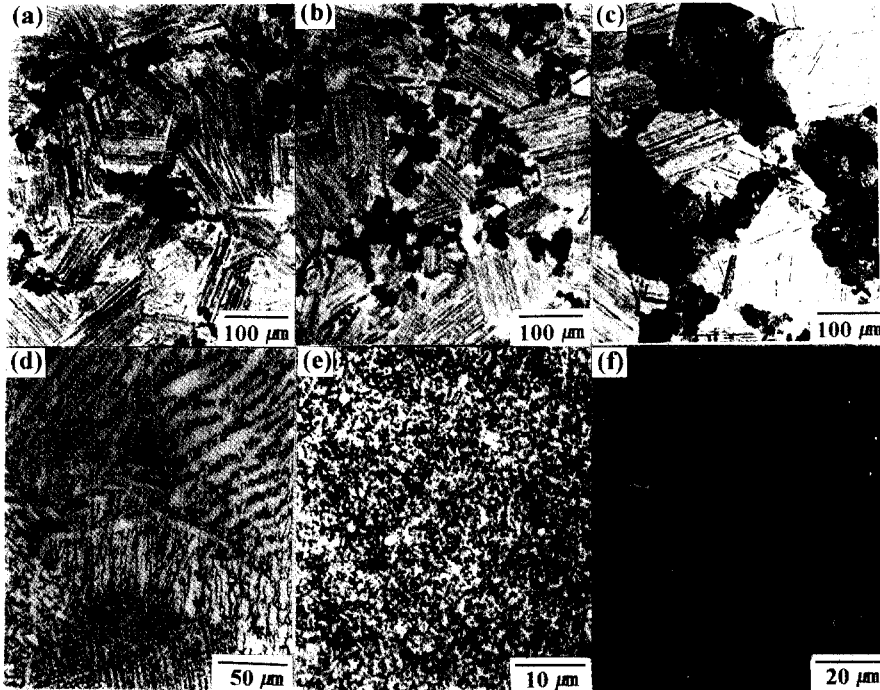


Fig. 4. Microstructures of (a) reactive-sintered Ti-43.5Al-1.6Mn, (b) reactive-sintered Ti-45Al-1.6Mn, (c) reactive-sintered Ti-47.5Al-1.7Mn, (d) remelted Ti-45Al-1.6Mn, (e) STR11, and (f) STR35.

그림 6에 실온에서의 인장시험결과를 나타내었다. Al량이 증가함에 따라 항복강도와 인장강도는 감소하고 연신율은 증가하여, 45at%Al의 조성에서 500

MPa이상의 인장강도와 1.3%이상의 연신율이 일어짐을 볼 수 있다. 그림 7에 나타낸 800°C에서의 인장 시험결과에서도 항복강도와 인장강도는 Al량이 증가함에 따라 감소한다. 이 온도에서는 Al량이 45at% 이상이면 연신율이 실온에 비해 10배 이상의 큰 폭으로

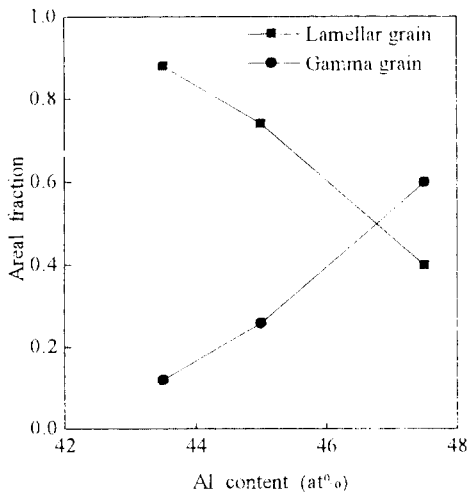


Fig. 5. Effect of Al content on areal fraction of lamellar and gamma grain.

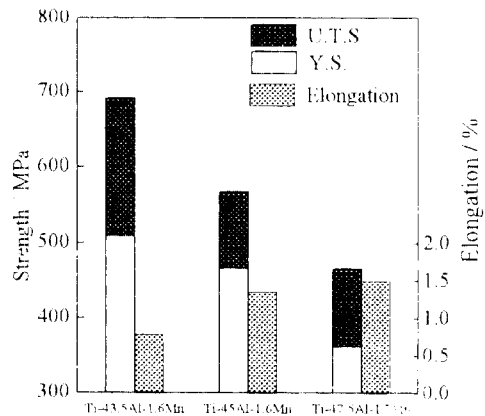


Fig. 6. Effect of composition on tensile properties at room temperature.

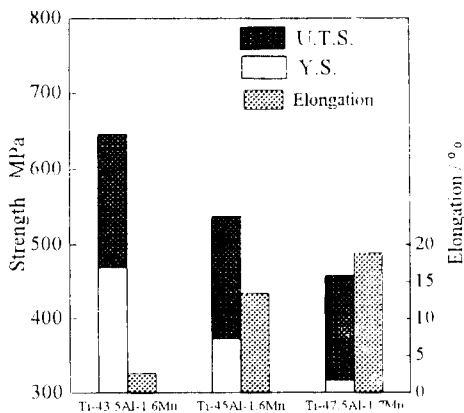


Fig. 7. Effect of composition on tensile properties at 800°C.

향상된다는 것이 두드러진 특징이다. 그림 6과 7로부터 Al조성이 45at%인 경우에 실온과 800°C에 있어서 500 MPa이상의 우수한 인장강도와 만족할 만한 연성이 확보됨을 알 수 있다. 참고로 45at%Al의 조성을 갖는 반응소결재를 플라즈마 아크 용해한 후 균질화 처리한 용체재를 인장시험한 결과, 실온 및 800°C의 모든 경우에 탄성한도내에서 파괴하였으며, 파괴강도는 300 MPa이하였다. 그림 6에 나타낸 실온 인장 시험결과를 총상립과 등축 γ 립의 상대면적용의 비로 도시한 것이 그림 8이다. 이 그림에는 전형적인 복합 조직에 대한 Vickers경도(하중: 10 Kg)와 각 구성조직에 대한 Micro-Vickers경도(하중: 200 g)의 측정결과도 함께 도시하였다. 그림에서 보듯이 면적용비가 증가함에 따라 모재(Bulk)경도, 항복강도 및 인장강도는 거의 직선적으로 증가하며 연신율은 거의 직선적으로 감소한다. 한편, 총상립과 등축 γ 립의 미소경도값이 면적용비(즉, 합금조성)에 그다지 의존하지 않으므로, 각 구성조직은 모재의 합금조성에 관계없이 유사한 내부구조를 갖는다고 간주할 수 있다. 따라서, 인장특성치 및 경도값의 합금조성 의존성은 일차적으로 구성조직간의 상대면적용비로 설명될 수 있다고 결론지을 수 있다.

3.3. 산화특성

우선 각 조성의 반응소결재에 대해 950°C에서 24 h의 조건으로 대기산화실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 산화증량은 Al량의 증가에

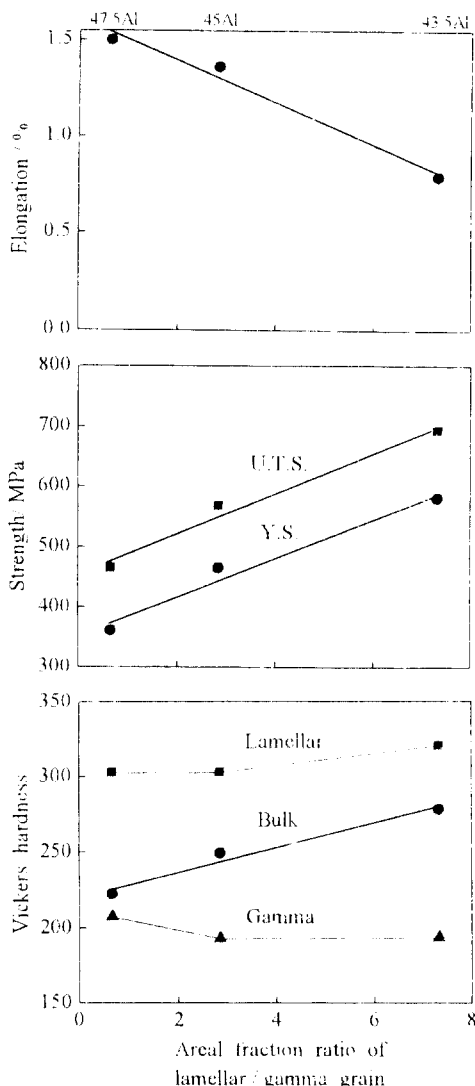


Fig. 8. Effect of areal fraction ratio of lamellar/gamma grain on elongation, strength and hardness at room temperature.

따라 감소하는 경향을 보이나, 이러한 산화증량값은 Ti-45at%Al-1.6at%Mn조성을 갖는 용체재의 경우(후에 언급)와 비교하면 1/15~1/30정도의 매우 낮은 값으로, 모든 조성에서 우수한 내산화성을 보이고 있다. 이후의 산화실험은 실온과 고온에서 양호한 기계적 성질과 우수한 고온내산화성을 보인 Ti-45at%Al-1.6at%Mn조성의 반응소결재와 같은 조성을 갖는 용체재, 그리고 STR35에 대하여 실시하였다. 이러한

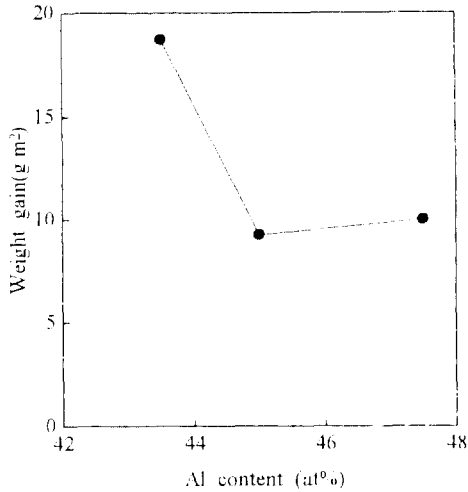


Fig. 9. Effect of Al content on weight gain at 950 °C for 24 h.

각 시편에 대하여 800~1,000°C의 온도범위에서 24시간 또는 600시간 동안 산화실험을 행한 결과를 그림 10에 나타내었다. 800°C에서는 반응소결재, 용제재 및 STR35 모두 시간이 길어짐에 따라 산화증량은 다소 증가하나 600시간까지 비교적 낮은 산화증량값을 유지하고 있어, 장시간까지 내산화성이 우수함을 알 수 있다. 900°C에서는 용제재의 경우 산화증량이 24시간에서도 비교적 크게 증가하며 600시간에서는 급격한 증가를 보이고 있다. 이에 비하여, 반응소결재와 STR35의 경우에는 산화증량이 시간이 길어짐에 따라 증가하는 하나, 같은 시간조건에서의 용제재에 비하면 월등히 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 같은 산화시간에서 비교해 보면 반응소결재의 내산화성이 STR35의 경우보다 우수함을 알 수 있다. 산화온도가 950°C, 1000°C로 높아짐에 따라 용제재는 높은 산화증량을 보이는 것에 비해, 반응소결재는 비교적 낮은 산화증량값을 유지하고 있다. STR35는 이러한 온도에서 산화증량이 다소 증가하고 있으며, 같은 온도에서 비교해보면 반응소결재의 내산화성이 STR35의 경우보다 우수함을 볼 수 있다. 각 재료에 따른 이러한 산화기동의 차이에 따라 산화피막의 형태와 구조도 변화하였다. 900°C에서 24시간 동안 산화된 용제재의 경우 산화피막은 평균두께가 100 μm 정도로 두껍고 다공질이며(그림 11(a)), 피막의 일부가 박리하였다. 산화시간이 600시간까지 길어지면 산화피막의 대부분이

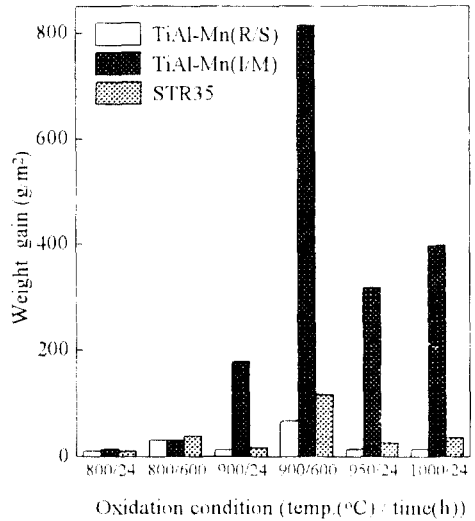


Fig. 10. Weight gain of reactive-sintered(R/S) TiAl-Mn, remelted(I/M) TiAl-Mn and STR35 at various oxidation condition.

박리하였다. 이에 비해 반응소결재는 900~1000°C에서 24시간 동안 산화되어도 산화피막은 평균두께가 4~7 μm 정도로 얇고 치밀하며(그림 11(b)) 피막의 박리는 거의 관찰되지 않았다. 또한 900°C에서 600시간까지 산화된 경우에도 피막박리는 그다지 심하지 않았다. STR35에 있어서는 900~1000°C에서 24시간까지 산화된 경우에 산화피막은 평균두께가 10~18 μm 정도로 얇고 비교적 치밀하며(그림 11(c)) 피막박리도 비교적 적었다. 또한, 900°C에서 600시간까지 산화된 경우에는 피막의 박리가 심하였다. 용제재의 경우에도 내산화성이 우수하였던 800°C에 있어서는 그림 11(b)와 유사한 산화피막이 관찰되었다. 그림 11에는 산화피막의 단면 사진과 더불어 EPMA에 의한 분석결과도 명기되어 있다. 이에 의하면 산화피막은 피막의 외측으로부터 용제재의 경우(그림 11(a))에는 TiO₂/Al₂O₃ 혼합층, TiO₂층, Al₂O₃/TiO₂ 혼합층의 3층구조로, 반응소결재(그림 11(b))는 TiO₂/Al₂O₃ 혼합층과 Al₂O₃층의 2층구조로, STR35는 Fe-O층과 Cr-O층의 2층구조로 구성되어 있다. 반응소결재에서는 산화피막/기체면 부분에 형성된 Al₂O₃층이, STR35에서는 Cr-O층이 내산화성 확보에 주요한 역할을 한 것으로 사려된다.

3.4. 마모특성

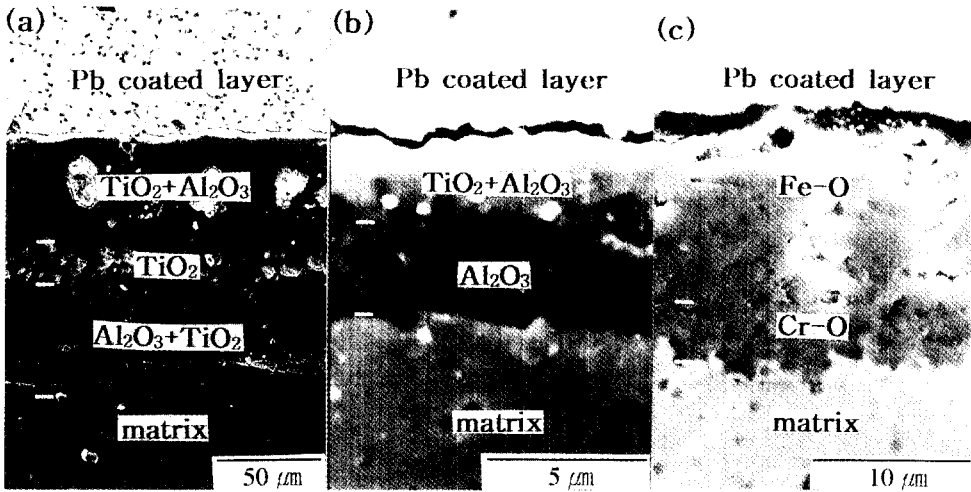


Fig. 11. SEM image for the cross-sections of oxide scale. (a) remelted TiAl-Mn specimen oxidized at 900 °C for 24 h, (b) reactive-sintered TiAl-Mn specimen oxidized at 1000 °C for 24 h, and (c) STR35 specimen oxidized at 900 °C for 24 h.

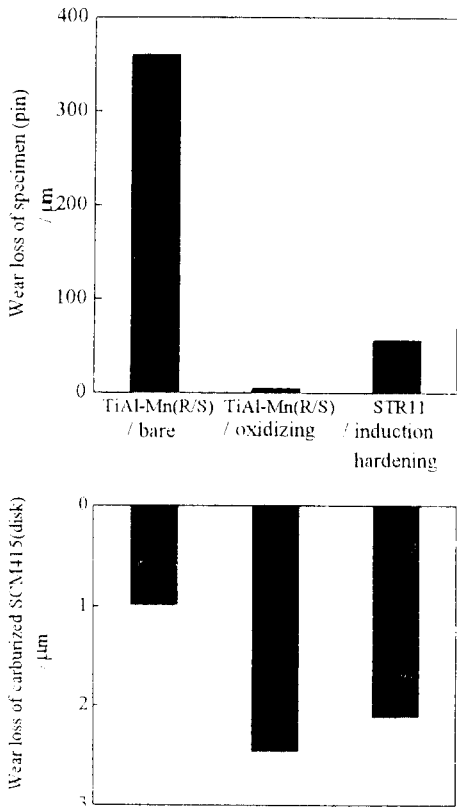


Fig. 12. Wear loss of (a) pin(specimen) and (b) disk (carburized SCM415).

그림 12는 건식마모시험후 시편(핀) 및 상대재(디스크, 침탄처리한 SCM415)의 마모손실을 나타낸 것이다. 산화처리를 행하지 않은 반응소결재의 경우에는 약 360 μm 정도로 극심한 마모손실을 보였으며, STR11(팁부위, 약 830 Hv)의 경우에는 약 50 μm 정도의 마모손실을 보였다. 한편, 대기중 1,000°C에서 24시간동안 산화처리된 반응소결재의 경우에는 약 5 μm 정도의 매우 낮은 마모손실을 나타내어 고주파소입처리된 STR11 및 산화처리를 행하지 않은 반응소결재보다 우수한 내마모성을 나타내었다. 한편, 상대재(디스크)의 경우에는 시험조건에 따라 약간의 차이는 있으나, 모든 조건에서 3 μm 이하의 낮은 마모손실을 나타내어 각 시편의 상대재에 대한 공격성이 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 산화처리된 TiAl-Mn 반응소결재가 우수한 마모특성을 보이는 이유는 앞 절의 산화특성에서 언급했던 바와 같이 시료표면에 형성된 치밀한 산화층이 보호피막으로 작용했기 때문으로 판단된다. 즉, TiAl-Mn(250 Hv) 기지 위에 형성된 산화층(1080 Hv)이 상대재인 SCM415(침탄처리 실시, ≥730 Hv)에 의한 마모를 차단시켰기 때문으로 사려된다. 그림 13은 건식마모시험후 시편의 표면 SEM사진 및 EDS분석결과를 나타낸 것이다. 시편(핀:산화처리된 반응소결재)의 표면에 구형의 입자들이 다수 분포하고 있으며(그림 13(a)), EDS분석결과(그림 13(b)):그림 13(a)의 화살표 부근을 분석) 이

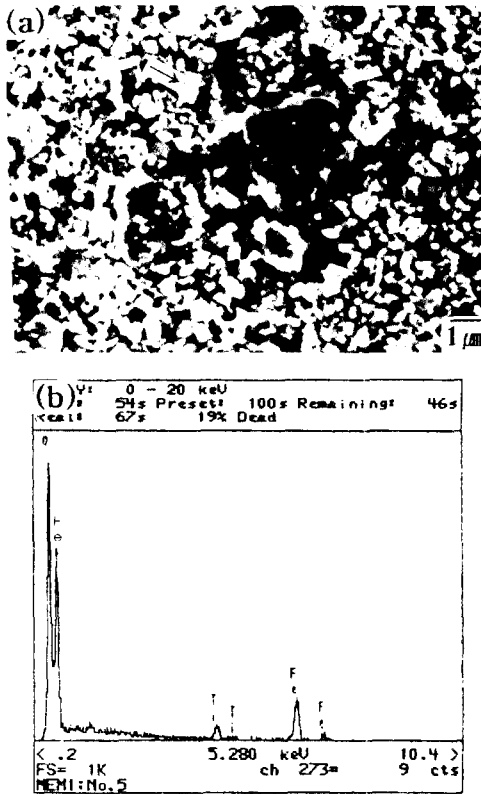


Fig. 13. (a) SEM image and (b) EDS analysis of worn surface of reactive-sintered TiAl-Mn alloy coated with an oxidizing scale.

러한 입자들은 대부분 Fe-O계 산화물임이 판명되었다. Fe-O계 산화물은 건식마모시험중 시편과 상대재 사이에서 발생한 마찰열에 의해 상대재의 표면이 산화되어 생성된 것으로 사려되며, 이러한 Fe-O계 산화물 입자들은 윤활작용을 통하여 내마모성의 향상에 기여했을 가능성이 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 열간압출과 냉간단조에 의해 자동차 엔진용 배기밸브 형상으로 Near-net shape 성형한 원소 분말 혼합체를 HIP중에서 반응소결함으로써 치밀한 TiAl-Mn 금속간화합물을 얻을 수 있었다.

2. Al량을 43.5~47.5at%(Mn/Al=0.036)범위에서 변화시켜 조직관찰을 행한 결과, 모든 조성에서 층상립과 등축 γ 립으로 구성된 복합조직이 생성되었으며, Al량이 증가함에 따라 층상립의 면적율은 감소하고 등축 γ 립의 면적율은 증가하였다.

3. 실온 및 800℃에서 Al량의 증가에 따라 인장강도와 항복강도는 감소하고 연신율은 증가하였다. 그 결과, Ti-45at%Al-1.6at%Mn이 실온 및 고온에서의 강도와 연성을 동시에 만족시키는 적합한 조성으로 판명되었다.

4. Ti-45at%Al-1.6at%Mn 조성을 갖는 반응소결재는 같은 조성의 용제재 뿐만 아니라 STR35(배기밸브의 헤드부위에 쓰이는 오스테나이트 내열강)에 비해 900℃이상에서 내산화성이 우수한 것으로 판명되었다.

5. 대기산화처리로 표면에 산화피막을 입힌 Ti-45at%Al-1.6at%Mn 조성의 반응소결재는 고주파소입처리한 STR11(배기밸브의 팁부위에 쓰이는 마르텐사이트강)보다 더욱 우수한 마모특성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 1996년도 인하대학교 교내연구비에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. F. Dowling, Jr., J. E. Allison, L. R. Swank and A. M. Sherman: SAE paper 930620, 1993.
2. Y. Shamoto and T. Morikawa: *Proc. Symposium on Intermetallic Compounds, Research Group on Intermetallics, Japan*, (1996) 424.
3. J. Noda: *Proc. Symposium on Intermetallic Compounds, Research Group on Intermetallics, Japan*, (1996) 23.
4. K. Kasahara, T. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto: *J. Japan Inst. Metals*, **54** (1990) 77.
5. M. Nobuki, E. Furubayashi and T. Tsujimoto: *Proc. First Japan International SAMPE Symposium*, (1989) 163.
6. M. S. Kim, K. Shibue and M. Kumagai: *Proc. International Symposium on Intermetallic Compounds, JIM* (1991) 959.