

## 방전플라즈마 소결법으로 제작된 $Ti_3Al-Nb$ 합금 및 $TiB/$ ( $Ti-25Al-11Nb$ ) 금속기 복합재료의 미세조직과 기계적 성질

이 성 열†

(원고접수일 : 2002년 12월 4일, 심사완료일 : 2002년 12월 27일)

### Microstructure and Mechanical Properties of $Ti_3Al-Nb$ Alloys and $TiB$ ( $Ti-25Al-11Nb$ ) Metal Matrix Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering Process

Sung-Yul Lee†

**Key words** : Spark Plasma Sintering(방전플라즈마 소결),  $Ti_3Al-Nb$  Alloys( $Ti_3Al-Nb$  합금),  
Metal Matrix Composite(금속기 복합재료), Microstructure(미세조직),  
Hardness(경도), Young's Modulus(영율)

#### Abstract

$Ti-25Al-xNb$  ( $x=0, 3, 7, 11, 13$  at.%) alloys and 18 vol.%  $TiB/(Ti-25Al-11Nb)$  metal matrix composite were fabricated by spark plasma sintering process at 900-1200°C. Microstructural characteristics of the sintered bodies were identified by SEM, EDX analysis, X-ray diffraction, and differential scanning calorimetric method.  $Ti_3Al$  alloy was consisted of equiaxed  $\alpha_2$  phase.  $Ti_3Al-Nb$  alloys and the matrix of  $TiB/(Ti-25Al-11Nb)$  metal matrix composite had the morphology that O phase was precipitated at the grain boundary of  $\alpha_2$  phase. Volume fraction of O phase and hardness were depended on the concentration of Nb in  $Ti_3Al-Nb$  alloy. Rule of mixing could be applied to hardness and Young's modulus of 18 vol.%  $TiB/(Ti-25Al-11Nb)$  metal matrix composite.

#### 1. 서 론

$Ti_3Al$ 계 금속간화합물의 사용온도는 (600 ~ 700)°C로서 Ni기 초합금의 사용온도보다는 약간 낮지만, 비중은 약 50%에 불과한 경량화된 내열재료이다. 그러나  $Ti_3Al(\alpha_2상)$ 의 결정구조는 조밀육

방격자를 기본으로 하는 규칙격자이므로<sup>1)</sup>, 슬립계의 수가 한정되어 실온에서의 소성가공성이 바람직하지 못한 단점이 있다. 이것을 개선하기 위하여 Nb를 첨가하게 되었으며, 현재까지 개발된  $Ti_3Al-Nb$ 합금은 Nb 함유량이 증가함에 따라 ( $\alpha_2+\beta_0$ )상, ( $\alpha_2+\beta_0+O$ )상 및 ( $\beta_0+O$ )상과 같은 혼합상의 미세조

† 책임저자(한국해양대학교 기계소재공학부), E-mail : sylee@hanara.kmaritime.ac.kr, T:410-4353

직을 구성하고 있다<sup>124)</sup>. 그런데,  $Ti_3Al-Nb$ 합금중의  $\beta_0$  및 O상이 기계적성질에 미치는 효과는 다음과 같다.  $\beta_0$ 상은 항복강도가 크므로  $\alpha_2$ 상과 혼합상태로 존재하면,  $\alpha_2$ 상의 입계를 강화시켜 크랙발생을 억제시키는 역할을 하여  $Ti_3Al-Nb$ 합금의 연성을 증가시키는 효과가 있다<sup>51)6)</sup>. O상은 실온에서의 연성이 우수할 뿐 아니라, 온도증가에 따른 강도감소가 작으므로 고온에서의 내피로성도 우수하다<sup>7)</sup>. 하지만, 다량의 O상이 형성되기 위해서는 Nb의 함유량을 증가시켜야 하므로, 이에 따라  $Ti_3Al-Nb$ 합금의 비중이 증가되어 경량화의 이점이 상실되는 단점이 있다.

더우기,  $Ti_3Al-Nb$ 합금은 화학적조성을 변화시키거나 열처리하여 미세조직을 제어하여도 고온강도 향상에는 한계가 있다. 이것을 극복하기 위하여 SiC 섬유강화형  $Ti_3Al-Nb$ 기지 복합재료<sup>17)18)</sup> 및 TiB 입자강화형  $Ti_3Al-Nb$ 기지 복합재료<sup>19)</sup>와 같은 금속기 복합재료화가 시도되고 있다. 특히, TiB는 내열성 및 내마모성이 우수하며, 열전도율, 선팽창계수가 Ti과 비슷하므로, Ti합금 기지의 복합재료 제작에 있어서 발생될 수 있는 내부응력을 최소화시킬 수 있는 장점이 있다. 한편, TiB입자강화형  $Ti_3Al-Nb$ 기지 복합재료에 관한 Yang 등<sup>19)</sup>의 지금까지의 연구는 미세조직 및 결정구조해석에 관한 내용의 보고이다. 따라서, TiB/( $Ti_3Al-Nb$ ) 금속기 복합재료의 기계적성질 및 이에 미치는 기지조직 및 TiB입자의 영향을 조사할 필요가 있다.

금속기 복합재료를 제작하기 위하여 분말야금법이 주로 적용되고 있으며, 그 중에서도 방전플라즈마 소결법이 우수한 것으로 알려져 있다. 방전플라즈마 소결법이란, 압분체에 on-off 형태의 직류전류를 통전시키면, 압분체를 구성하고 있는 분말입자와 분말입자사이에 형성된 간극 때문에 스파크방전이 일어나고, 순식간에 플라즈마에너지가 발생하여 압분체가 가열된다. 따라서 급속가열이 가능하며, 소결시간이 단축되므로 소결중 발생하는 결정립의 성장을 억제할 수 있으며, 기공 발생이 적은 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다<sup>10)11)12)</sup>.

본 연구에서는 방전플라즈마 소결법(spark plasma sintering process)으로 제작된  $Ti_3Al-Nb$

합금의 미세조직 및 기계적성질에 미치는 Nb 농도의 영향을 조사하여, 복합재료제작을 위한 최적조건인  $Ti_3Al-Nb$ 합금을 선택하고자 한다. 그리고  $Ti_3Al-Nb$ 합금을 기지금속으로 하는 TiB 입자강화형 복합재료에 관한 미세조직의 특징 및 기계적성질을 조사함으로써, TiB 입자에 의한 강화효과를 정량적으로 규명하고자 한다.

## 2. 실험 방법

Al(순도 99.9%, 입경  $20\mu m$  이하), Ti(순도 99.7%, 입경  $10\mu m$  이하) 및 Nb(순도 99%, 입경  $45\mu m$  이하)의 각각의 분말을 사용하여, Ti-25Al-xNb의 화학적조성이 되도록 평량하였다. 여기서, x는 0, 1, 3, 7, 11 및 13 at.% 이다. 그리고 TiB 입자강화형의 Ti-25Al-11Nb기지 복합재료를 제작하기 위하여, (10wt.% TiB<sub>2</sub>-7wt.% Ti-83wt.% Ti<sub>64</sub>Al<sub>25</sub>Nb<sub>11</sub>)의 화학적조성이 되도록 각각의 순금속 분말 및 TiB<sub>2</sub>(순도 97%, 평균입경  $60\mu m$  이하) 분말을 평량 및 혼합하였다.

각각의 혼합분말을 진동주파수 25Hz, 진폭 2.5-3.0mm로 진동하는 볼밀을 사용하여 아르곤 가스분위기중에서 48h 밀링하였으며, 밀링용의 조제는 첨가하지 않았다. 밀링 볼은 볼베어링용으로 사용되는 SUJ-2재질의 직경 25.4mm의 강구이다. 볼의 충전량은 밀링 용기에 최대로 충전시킬 수 있는 볼량의 60%로 하였으며, 혼합분말의 충전량은 볼충전량의 5%로 하였다. 밀링이 완료된 후 혼합분말이 대기분위기와 접촉되면 혼합분말은 산소 또는 질소와 접촉하여 순간적인 화학반응이 일어나므로, 이를 방지하기 위하여 아르곤 가스분위기의 밀폐된 박스중에서 혼합분말을 회수하였으며, 밀링 용기의 내벽 및 볼 표면에 부착된 분말은 채취하지 않았다. 밀링된 혼합분말을 방전플라즈마 소결장치에 부착된 내경 30mm의 원통형 흑연 몰드에 장입한 후 40~60MPa의 압력을 가하여 예비성형하였다.

소결하기 전에 노내 분위기를  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공상태로 한 후에, 통전 및 방전플라즈마 소결하였으며, 소결시에 시편의 상하방향으로 56MPa의 압력을 가하였다. 소결중의 온도는 다단식이 되도록

가열하였으며, 소결온도가 1200°C 일 경우는 승온에 소요된 시간은 62min 이고, 각각의 소결온도에서 항온 유지시간은 10min 이다. 한편, 가열시에 다단식의 온도변화형식을 선택한 이유는 다음과 같다. 성형체 내부의 분말입자간의 간극을 일정하게 유지시킴으로써 방전플라즈마에너지가 일정하게 발생될 수 있으므로, 성형체 내부에 발생될 수 있는 국부적인 급격한 온도변화를 방지할 수 있기 때문이다. 소결이 완료된 후에는 노냉하였으며, 소결온도가 1200°C 인 경우에는 1000°C, 그 외의 소결온도인 경우에는 800°C 에서 각각 5min 동안 유지한 후 아르곤 가스기류를 유입시켜 실온까지 냉각시켰다. 최종적으로 얻어진 시료의 형태는 직경 30mm, 두께 5mm의 원반형이다.

각각의 소결체에 대하여 광학현미경사진, JEOL사제 모델 5410의 SEM에 의한 미세조직 관찰, Rigaku사제 모델 D/MAX 2200H의 X-선 회절기 Cu-K $\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절시험, EDX에 의한 미세조직의 화학적 조성을 조사하였다. MAX사제 모델 DSC3300의 열분석기를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 주사식 시차열분석법(DSC)으로 각각의 시료에 대한 비열의 온도 변화를 측정하였고, 비열-온도 곡선으로부터 상변화 여부를 조사하였다. 기계적 성질을 평가하기 위해 Akashi사제 모델 HM123의 경도계를 사용하여 미소비커스 경도를 측정하였다. 경도 측정시 하중은 100g, 하중시간은 15 sec 이었다. 또한, 아르키메데스 부력법으로 각 시료에 대한 밀도를 측정하고, 음속 5MHz의 초음파를 이용하여 재료내부의 횡파 및 종파의 속도를 각각 측정하여, 이들 값으로 표시되는 관계식<sup>13)</sup>을 적용하여 각각의 시료에 대한 영율 및 포와송 비를 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직

Ti-25Al-11Nb 및 (10wt.% TiB<sub>2</sub>-7wt.% Ti-83wt.% Ti<sub>64</sub>Al<sub>25</sub>Nb<sub>11</sub>)의 조성이 되도록 평량 및 혼합된 각각의 분말성형체를 각각의 소결온도에서 방전플라즈마 소결하여 제작된 소결체에 대하여

X-선 회절 시험한 결과를 Fig. 1(a) 및 (b)에 각각 표시하고 있다. 소결온도는 900°C로부터 1200°C 까지 100°C의 온도간격으로 설정하였으며, 각각의 소결온도에서 10min 동안 항온 유지하였다.

Fig. 1(a)는 Ti-25Al-11Nb 소결체에 대한 X-선 시험 결과이다. 소결온도가 900°C 인 경우에, 회절 각도 39.0, 41.2 및 53.9 에서 X-선 회절의 강도 피크가 출현되고 있으며, 이것은 Ti<sub>3</sub>Al의  $\alpha_2$ 상이 형성되어 있음을 나타내는 것이다. 소결온도가 1100°C 및 1150°C 인 경우에는 Ti<sub>3</sub>Al의  $\alpha_2$ 상을 비롯하여 Nb<sub>2</sub>Al상과 Nb<sub>3</sub>Al상도 검출되고 있다. 그러나 1200°C 에서 소결한 경우에는  $\alpha_2$ 상 이외의 다른 상은 거의 출현되지 않고 있다. 따라서 이상과 같은 Fig. 1(a)의 X-선 회절분석으로부터 Ti-25Al-11Nb 조성의 혼합분말 성형체를 방전플라즈마 소결법으로 소결합금을 제작하는 과정 중 발생하는 상변화의 순서를 다음과 같이 생각할 수 있다. 소결온도가 Al의 용점이상의 고온이 되면 고상의 Al 분말은 액상이 되며, 액상 Al과 고상 Ti가 먼저 반응하여 Ti<sub>3</sub>Al이 형성된다. 한편, 액상 Al의 일부는 Nb와 반응하여 Nb<sub>2</sub>Al상을 형성하고, Nb<sub>2</sub>Al와 잔류된 Nb와의 반응으로 Nb<sub>3</sub>Al도 형성한다. 그리고, Ti<sub>3</sub>Al과 Nb<sub>2</sub>Al 및 Nb<sub>3</sub>Al과의 반응에 의해 (Ti,Nb)<sub>3</sub>Al의 합금으로 균질화된다.

한편, Fig. 1(b)는 (10wt.% TiB<sub>2</sub>-7wt.% Ti-83wt.% Ti<sub>64</sub>Al<sub>25</sub>Nb<sub>11</sub>)의 화학적조성으로 평량된 혼합분말 성형체를 방전플라즈마 소결한 소결체에 대하여 X-선 회절시험한 결과를 표시하고 있다. Fig. 1(b)에 의하면, 소결온도 1200°C 에서는 기지조직은 Ti<sub>3</sub>Al의  $\alpha_2$ 상이 되며, 최초로 첨가된 TiB<sub>2</sub>는 TiB로 완전히 변화되었음을 표시하고 있다. 따라서, 소결온도 1200°C 로 제작된 소결체는 TiB 입자와 Ti-25Al-11Nb 기지로 구성된 금속기 복합재료가 된다. 여기서, TiB<sub>2</sub>가 TiB로 변화된 이유는 TiB<sub>2</sub>가 기지금속층의 Ti와 반응하여 TiB로 분해되기 때문이다<sup>14)</sup>.

Fig. 2(a)-(d)는 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al, Ti-25Al-3Nb, Ti-25Al-11Nb 합금 및 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 복합재료에 대한 광학현미경 미세조직사진이다. 여기서, Ti-25Al 합금의 소결온도는 1100°C 이고, 그 외의 소결체에

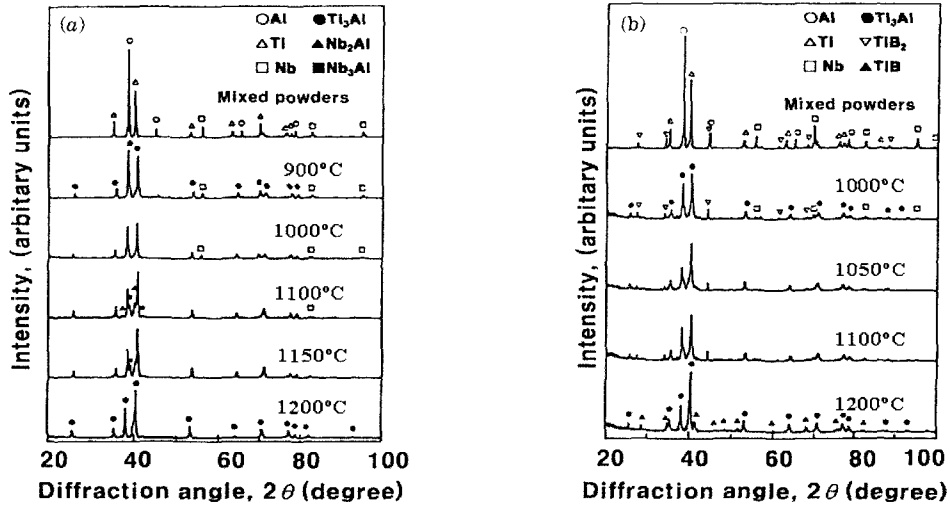


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of spark plasma sintered body with varying sintering temperature. (a) composition of green compact : Ti-25Al-11Nb, (b) composition of green compact : (10wt.% TiB<sub>2</sub>-7wt.% Ti-83wt.% Ti<sub>64</sub>Al<sub>25</sub>Nb<sub>11</sub>).

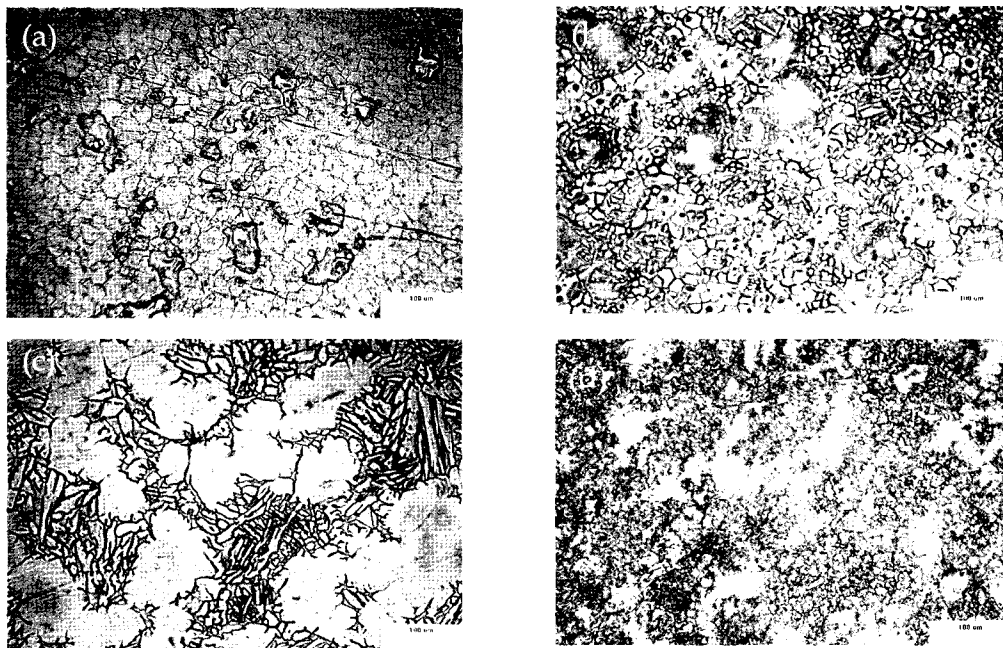


Fig. 2 Optical micrographs of alloys and composite sintered by spark plasma sintering process at 1200°C. (a) Ti-25Al, sintered at 1100°C, (b) Ti-25Al-7Nb, (c) Ti-25Al-11Nb, (d) 18 vol.% TiB<sub>2</sub>/(Ti-25Al-11Nb).

대한 소결온도는 1200°C이다. 한편, Fig. 2(d)의 복합재료에 대한 조성을 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb)의 체적비로 표시되는 이유에 대해서는 Fig. 6의 검토에서 후술하기로 한다. Fig. 2(a)-(c)에 표시된 바와 같이, Ti<sub>3</sub>Al-Nb 소결체의 결정립 형태는 대체로 등축정이며, 이와 같은 미세조직의 형성은 소결이 완료된 후에 노냉되었기 때문이다. 한편, Fig. 2(c)의 Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 광학현미경 미세조직은 결정립 크기가 불규칙하게 나타나고 있다. Fig. 2(d)의 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 미세조직사진에 의하면, TiB 입자가 대체로 균일하게 분포되어 있다. 한편, TiB<sub>2</sub> 입자가 소결과정에서 TiB입자로 변화되었음은 Fig. 1(b)의 X-선 회절분석에서 입증되었다.

그리고 Fig. 2(a)-(d)에 각각 표시된 소결체에 대

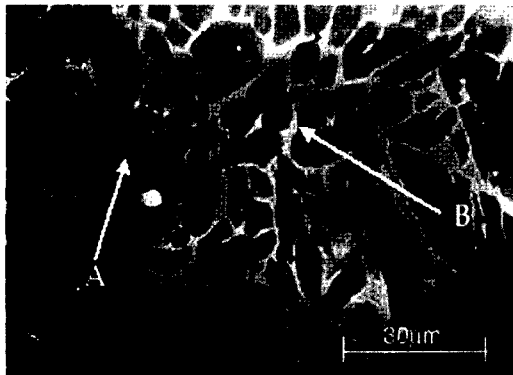


Fig. 3 SEM micrograph of Ti-25Al-11Nb alloy, showing  $\alpha_2$  phase in "A" and O phase in "B".

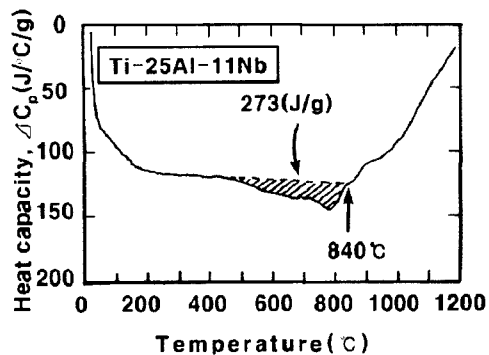


Fig. 4 Heat capacity of Ti-25Al-11Nb alloy with raising temperature. (heating rate : 10°C/min).

하여 측정된 밀도는 다음과 같다. Ti-25Al는 4.20 g/cm<sup>3</sup>, Ti-25Al-3Nb는 4.38 g/cm<sup>3</sup>, Ti-25Al-11Nb는 4.72 g/cm<sup>3</sup>, 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 복합재료는 4.60 g/cm<sup>3</sup>이다.

Fig. 3은 Fig. 2(c)에 표시된 Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 SEM 사진이다. Fig. 3에 "A"라고 표시된 결정립의 입내부분을 EDX에 의해 화학성분을 분석한 결과에 의하면, 화학적조성이 Ti-(22~24)at.%Al-(7~9)%Nb인 Ti<sub>3</sub>Al계 합금이며, Fig. 1(a)의 X-선 회절분석으로부터  $\alpha_2$ 상에 해당된다. Fig. 3에 "B"라고 표시된 입계부분의 화학적조성은 근사적으로 Ti<sub>2</sub>AlNb로 측정되었으며, O상의 화학적조성에 해당된다. 따라서, Fig. 3의 미세조직은 각각의 상에 대한 화학적조성으로부터 ( $\alpha_2$ +O)의 혼합상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그런데, Fig. 1(a)의 X-선 회절분석에서는 O상이 검출되지 않고 있다. 이에 대한 원인은 O상과  $\alpha_2$ 상에 대한 각각의 X-선 회절각도<sup>[16]</sup>가 유사하기 때문이며, 따라서 X선 회절에 의해서는 O상의 검출이 매우 어렵다.

한편, 소결온도 1200°C에서 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al-11Nb 합금에 대하여 온도 변화에 따른 상변화를 조사하기 위하여, 승온속도 10°C/min로 주사식 시차열분석(DSC)하였으며, 측정된 비열의 온도변화곡선을 Fig. 4에 표시하고 있다.

Fig. 4에 의하면 약 440°C에서 부터 약 840°C까지 흡열반응 피크가 출현되고 있다. 이 흡열반응이 일어나는 이유를 Ti<sub>3</sub>Al-Nb계의 상태도<sup>[7],[16]</sup>에 근거하여 해석하면, 석출상인 O상이 승온과정에서 모상  $\alpha_2$ 중에 용해되는 반응이 일어나기 때문이다. 그러므로 Fig. 1(a)의 X-선 회절, Fig. 3의 SEM조직 및 EDX분석, Fig. 4의 비열-온도 곡선으로부터, 1200°C에서 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al-11Nb 합금의 미세조직은 ( $\alpha_2$ +O)상으로 구성되어 있음이 판명되었다.

또한, Fig. 4로부터 승온과정에서 O상이  $\alpha_2$ 중에 용해 완료되는 온도는 약 840°C로 결정되었으며, Long 등<sup>[17]</sup>에 의하여 측정된 O→ $\alpha_2$ 의 용해반응 완료온도인 810°C와 대체로 비슷한 온도값이다. 한편, Long 등에 의하면, Ti-25Al-11Nb합금을 진공

용해 및 주조 후 균질화열처리한 다음 1260°C에서 열간 단조하였으며, 실온까지 공냉하여 ( $\alpha_2+\beta_0+O$ )의 얻어졌다. 이 시편을 승온속도 10°C/min로 시차식열분석(DTA)하여,  $O \rightarrow \alpha_2$ 의 용해반응 온도를 측정하였다.

한편, 본 연구에서는 Ti-25Al-xNb(x=3, 7, 13 at.%) 합금에 대한 주사식 시차열분석곡선에서도  $O \rightarrow \alpha_2$ 의 용해반응을 표시하는 흡열반응이 출현되고 있으며, 반응완료 온도는 Nb농도에 관계없이 약 840°C로 대부분 일정하게 나타났다.

한편, Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 비열의 온도변화곡선인 Fig. 4로부터, O상이  $\alpha_2$ 중으로 용해되는 반응에 필요한 엔탈피는 273 J/g으로 측정되었다. 각각의 소결체에 대하여 Fig. 4와 같은 방법으로  $O \rightarrow \alpha_2$ 의 용해반응열을 측정하였으며,  $O \rightarrow \alpha_2$ 의 용해반응열에 미치는 Nb 농도의 영향을 Fig. 5에 표시하고 있다. Fig. 5에 의하면, Nb 농도와  $O \rightarrow \alpha_2$ 의 용해반응열사이에는 거의 직선적인 비례관계가 성립되고 있으며, 이와 같이 표시되는 관계는 합금의 Nb 농도가 증가될수록 미세조직중 O상의 양이 직선적인 비례관계로 증가됨을 의미하는 것이다.

그런데,  $Ti_3Al$ -Nb계의 상태도에 의하면<sup>17)</sup>, Ti-25Al-3Nb합금에 대한 실온에서의 조직은  $\alpha_2$ 상이 된다. 그러나 본 연구의 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al-3Nb 합금의 미세조직이 ( $\alpha_2+O$ )상으로 구성되는 이유는 다음과 같이 생각된다. 소결 온도 1200°C에서 항온소결시간 10min 동안에 Nb

원자가 확산이동할 수 있는 거리는 크지 않으므로 Nb 농도가 균질화되지 못하고, Nb 농도가 상대적으로 부화된 영역으로부터 O상이 석출된 것으로 추정된다.

일반적으로, Ti-25Al-11Nb합금은 열처리방법 또는 합금제작방법에 따라 실온에서 얻어지는 미세조직은 달라진다. 예를 들면, ( $\alpha_2+\beta_0$ ) 혼합상이 형성되는 온도에서 노냉된 조직은 ( $\alpha_2+\beta_0$ )상이 되지만<sup>14)</sup>, 위에서 서술한 Long 등<sup>17)</sup>의 연구와 같이  $\beta$ (체심입방격자)상으로 존재하는 온도에서 공냉하면 ( $\alpha_2+\beta_0+O$ )상, 급속응고법으로 제작된 박판은 ( $\alpha_2+\beta_0+O$ )상<sup>15)</sup>, 혼합분말을 기계적 합금화한 후에 열간 정수압소결로 제작된 소결체는 ( $\beta_0+O$ )상<sup>18)</sup>, 연소가열법으로 제작된 TiB입자강화형 복합재료의 기지금속에 대한 미세조직은  $\alpha_2$ 상<sup>9)</sup>으로 구성되고 있다. 한편, Ti-25Al-12.5Nb합금을 1100°C로부터 급냉한 후 1000°C에서 시효처리하면 ( $\alpha_2+O$ )상의 조직이 형성된다<sup>16)</sup>. 그러나 본 연구의 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al-11Nb합금은 ( $\alpha_2+O$ )상의 조직이 얻어지며,  $Ti_3Al$ -Nb계의 상태도<sup>17)</sup>에서 제시된 상의 종류와 일치하고 있다.

Fig. 6은 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 급속기 복합재료에 대한 SEM사진이다. Fig. 6에 나타나 있는 바와 같이 TiB는 침상형이며, 대체로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

한편, 급속기 복합재료중 TiB가 차지하는 체적분율은 Fig. 6의 사진면적중 TiB입자가 차지하고

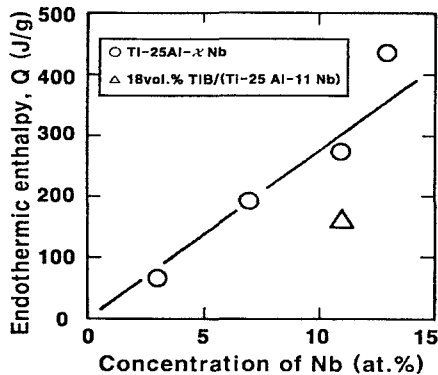


Fig. 5 Endothermic enthalpy for dissolution reaction of O phase into  $\alpha_2$  phase in Ti-25Al-xNb alloys.

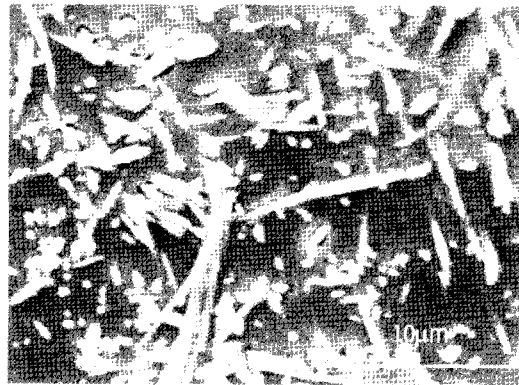


Fig. 6 SEM micrograph of 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) metal matrix composite, showing needle typed TiB.

있는 면적비에 해당되지만, Fig. 6으로부터 TiB 입자가 차지하고 있는 면적을 측정하는 것이 용이하지는 않다. 따라서, TiB 및 Ti-25Al-11Nb에 대한 중량비를 계산하고, 각 상에 대한 밀도로부터 TiB의 체적분율을 계산하면 다음과 같다. Ti, Al, Nb 및 TiB<sub>2</sub>의 각각의 분말을 (10wt.% TiB<sub>2</sub>-7wt.% Ti-83wt.% Ti64Al25Nb11)의 화학적조성이 되도록 평량 및 혼합된 분말성형체는 소결과정중에서 TiB<sub>2</sub>입자가 주변의 Ti입자와 반응하여, TiB<sub>2</sub> + Ti = 2TiB 로 표시되는 화학반응식에 의해 TiB가 생성된다<sup>10)</sup>.

그리고 소결온도 1200°C에서 제작된 복합재료의 기지금속은 Ti-25Al-11Nb이다. 따라서 복합재료중 TiB가 차지하는 중량비는 16.9 wt.%로 계산되고, 기지금속 Ti-25Al-11Nb의 중량비는 83.1 wt.%가 된다. 한편, Fig. 2(c)의 Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 밀도는 4.72 g/cm<sup>3</sup>이고, TiB의 밀도<sup>10)</sup>는 4.26 g/cm<sup>3</sup>로 제시되어 있다. 이들 값으로부터 TiB가 차지하는 체적비는 약 18 vol.%로 계산되며, 복합재료의 밀도는 4.64 g/cm<sup>3</sup>로 계산된다. 한편, Fig. 6의 복합재료의 측정된 밀도는 4.60 g/cm<sup>3</sup>으로서 계산된 밀도와 대체로 일치하고 있다. 그러므로 Fig. 6의 TiB입자 분산강화형 Ti-25Al-11Nb 기지의 복합재료중에 TiB가 차지하는 체적비율의 계산값인 18 vol.%는 매우 타당한 값인 것으로 평가할 수 있다. 따라서 Fig. 6의 복합재료에 대한 체적비 표시의 조성을 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb)로 표시하기로 한다.

한편, 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb)의 금속기 복합재료에 대한 주사식 시차열분석 곡선에서도 O→α<sub>2</sub>의 용해반응에 해당하는 흡열 반응열이 검출되고 있으므로, 복합재료의 기지금속인 Ti-25Al-11Nb의 미세조직도 (α<sub>2</sub>+O)상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 O→α<sub>2</sub>의 용해반응에 필요한 열량은 160 J/g으로 측정되었다. 이 값을 금속기 복합재료중 Ti-25Al-11Nb의 기지금속만에 대한 반응열로 환산하면 193 J/g이 되지만, Fig. 4의 Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 O→α<sub>2</sub>의 용해반응열 273 J/g에 비하면 약 30% 작은 값이다. 이의 원인은 금속기 복합재료중에 함유된 TiB가 반응열을 일부 흡수하기 때문인 것으로 추정된다.

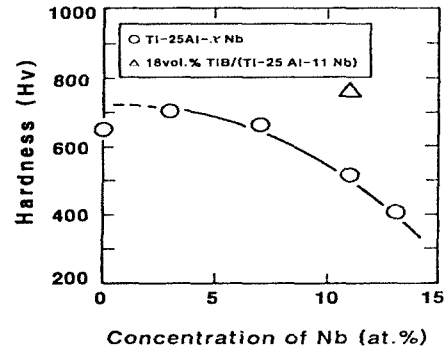


Fig. 7 Variation of Vickers micro-hardness with concentration of Nb in (Ti-25Al-xNb) alloys and 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) metal matrix composite.

### 3.2 기계적 성질

방전플라즈마 소결법에 의하여 제작된 Ti-25Al-xNb (x=0, 3, 7, 11, 13 at.%) 합금 및 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 미소비커스경도는 각각 다음과 같이 측정되었다. Ti-25Al은 (649±12)Hv, Ti-25Al-3Nb는 (702±15)Hv, Ti-25Al-7Nb는 (664±10)Hv, Ti-25Al-11Nb는 (513±14)Hv 및 Ti-25Al-17Nb는 (402±12)Hv이며, Nb 함유량에 따른 경도변화를 Fig. 7에 표시하고 있다. 한편, Ti-25Al의 소결온도는 1100°C이고, 그 외의 합금에 대한 소결온도는 1200°C이다.

Fig. 7에 의하면, Ti-25Al-xNb 합금의 경도는 Nb의 농도가 증가함에 따라 점차적으로 감소되고 있다. 이에 대한 원인은 Nb농도가 증가하면, Fig. 3과 같은 (α<sub>2</sub>+O)의 미세조직중 연성이 우수한 O상<sup>11)</sup>의 체적분율이 증가되기 때문이다. 한편, Ti-25Al 합금의 미세조직은 연성의 O상이 포함되어 있지 않은 α<sub>2</sub>의 단상입에도 불구하고, 경도는 (664±10)Hv로서 Ti-25Al-7Nb 합금의 경도보다 오히려 감소되고 있다. 이의 원인은 Fig. 2(a) 및 (b)의 광학현미경조직사진에서 표시되어 있는 바와 같이, Ti-25Al 합금의 결정립크기가 Ti-25Al-7Nb 합금의 결정립보다 조대하기 때문이다.

한편, Suryanarayana 등<sup>11)</sup>에 의하면, 순금속 분

말을 기계적인 합금화한 후에 HIP법으로 소결하여 제작된 Ti-25Al-11Nb 합금의 미소비커스경도는, 결정립크기의 제곱근에 반비례하는 Hall-Petch 관계식으로 표시되고 있다. 본 연구의 Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 SEM사진인 Fig. 5으로부터 측정된 평균입자크기  $20\mu\text{m}$ 을 Suryanarayana 등이 제시한 관계식에 적용하면, 경도는 약 550Hv로 산출된다. 한편, 본 연구에서 측정된 경도는  $(513 \pm 14)\text{Hv}$ 이며, 산출된 경도와 대체로 일치하는 것으로 나타났다. 이것으로부터 본 연구의 방전 플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al-11Nb 합금의 경도는 결정립의 크기에 의존됨을 알 수 있다.

18 vol.%TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 경도는  $(756 \pm 5)\text{Hv}$ 으로 측정되었으며, Ti-25Al-11Nb 합금의 경도보다 243Hv 증가되고 있다. 이에 대한 원인은 TiB입자에 의한 분산강화효과 때문이다. 여기서, 본 연구의 방전플라즈마 소결법으로 제작된 금속기 복합재료의 경도에도 체적분율로 표시되는 복합재료에 관한 일반적인 혼합법칙이 성립되는가를 다음과 같이 검토해 보았다.

中佐 등<sup>[10]</sup>에 의하면,  $\text{TiB}_2$ 와 Ti의 혼합분말 성형체를  $1500^\circ\text{C}$ 에서 방전 플라즈마 소결하여 얻어진 TiB소결체의 미소비커스경도는 약  $(2000 \pm 300)\text{Hv}$ 이다. 한편, 본 연구의 Ti-25Al-11Nb 합금의 경도는  $(513 \pm 14)\text{Hv}$ 이므로, 18 vol.%TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료를 구성하는 TiB입자 및 기지금속에 대한 각각의 체적분율과 경도를 혼합법칙에 적용하여 산출된 경도는 약 780Hv이다. 따라서 본 연구에서 18 vol.%TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료에 대하여 측정된 경도는 혼합법칙의 계산식에 의해 산출된 경도와 거의 일치하는 것으로 나타났다. 이와 같이 TiB입자 분산강화형 Ti-25Al-11Nb 금속기 복합재료는 TiB입자분산에 의해 경도를 보강함과 동시에 O상 석출에 의해 기지금속의 인성확보 및 고온강도 증가를 기대할 수 있을 것이다.

한편, 합금의 영률 및 포와송 비는 소결체에 초음파를 전파시킬 때 발생하는 횡파 및 종파에 대한 각각의 속도, 소결체의 밀도로부터 산출된다<sup>[11]</sup>. Ti-25Al-11Nb 합금에 있어서, 소결온도가  $1200^\circ\text{C}$ 인 경우는 포와송 비가 0.342로 측정되었으며, 각

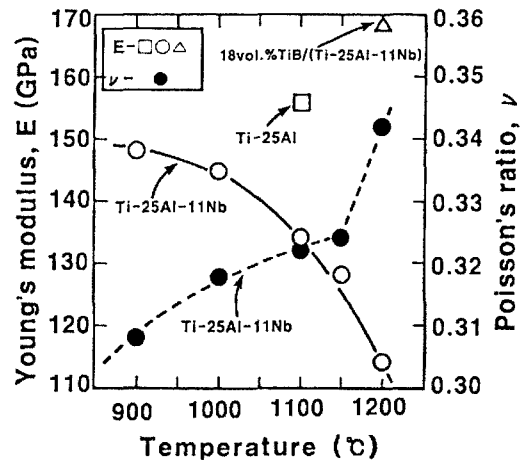


Fig. 8 Variations of Young's moduli with sintering temperature of Ti-25Al-11Nb, Ti-25Al, and 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb), and Poisson's ratio of Ti-25Al-11Nb alloy.

각의 소결온도에 대한 포와송 비를 Fig. 8에 표시하고 있다.

Fig. 8에 의하면, 소결온도가 증가할 수록 포와송 비가 증가되며 있으며, 이와 같은 포와송 비의 변화는 다음과 같은 현상이 발생됨을 표시하는 것이다. 즉, 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al-11Nb 소결체는 소결온도가 증가할수록 취약한 금속간화합물의 성질로부터 탄성적 등방체인 금속성의 성질로 변화되어진다. 한편, 탄성적 등방체에 대한 포와송 비는 0.333이다.

본 연구에서는 각각의 소결온도에서 제작된 Ti-25Al-11Nb 소결체의 영률을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 함께 표시하고 있다. Fig. 8에 의하면, 영률은 소결온도가 증가될수록 감소되는 경향을 보이고 있다. 소결온도가  $1200^\circ\text{C}$ 인 경우, Ti-25Al-11Nb 소결체의 측정된 영률은 약 114 GPa이다. 그런데, Ti-25Al-11Nb 합금의 인장시험에 관한 Albert와 Gray III<sup>[14]</sup>의 연구에서, Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 강성을 대신에  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 의 강성을<sup>[16]</sup>을 대체사용하고 있다. 따라서 Ti-25Al-11Nb 합금에 대한 강성을 및 영률은 본 연구 외에는 아직 제시되어 있지 않은 상태이다. 참고로,  $(\alpha_2 + \beta_0 + \text{O})$ 상의 미세조직을 갖는 Ti-25Al-17Nb 합금에 대하여 측정된 영률은 97 GPa이다<sup>[7]</sup>. 한편, Fig. 8에 표



시되어 있는 바와 같이, 소결온도 1100°C에서 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti-25Al에 대하여 측정된 영율은 156 GPa이다. 그러나 Schafrik<sup>19)</sup>가 측정된 Ti-26.7Al 합금에 대한 실온에서의 영율은 147 GPa이므로, 본 연구의 Ti-25Al 합금의 영율이 약간 더 크다. 이에 대한 원인은 Ti<sub>3</sub>Al의 미세조직을 형성하는 결정립의 크기가 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

또한, 1200°C에서 방전플라즈마 소결법으로 제작된 18 vol.%TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 영율은 169 GPa로 측정되었으며, 복합재료의 영율도 Fig. 8에 함께 표시하였다.

18 vol.%TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 영율에도 TiB 및 Ti-25Al-11Nb의 체적분율과 이들 상에 대한 영율로써 표시되는 혼합법칙이 성립된다고 가정하면, TiB의 영율은 420 GPa로 산출된다. 그런데, TiB에 대한 영율이 현재까지 제시되어 있지 않은 상태이다. 한편, TiB<sub>2</sub>의 영율은 441 GPa이므로<sup>20)</sup>, 본 연구에서 산출된 TiB의 영율은 TiB<sub>2</sub>의 영율에 근사되는 값으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 방전플라즈마 소결법으로 제작된 Ti<sub>3</sub>Al-Nb 합금 및 18vol% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료에 대하여 미세조직을 조사하였으며, 경도 및 영율을 측정하였다. 또한, 기계적성질과 미세조직과의 연관성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ti<sub>3</sub>Al 및 Ti<sub>3</sub>Al-Nb 합금의 미세조직을 구성하는 상은 각각  $\alpha_2$ 상, ( $\alpha_2$ +O)상이며, Nb 농도가 증가할수록 혼합상중 O상이 차지하는 비율이 증가된다. 또한, 18 vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 기지금속에 대한 미세조직도 ( $\alpha_2$ +O)상으로 구성된다.

(2) Ti<sub>3</sub>Al-Nb 합금 및 18vol% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료를 주사식 시차열분석한 결과에 의하면, 온도상승에 따라 O상이  $\alpha_2$ 상중에 용해되며, 용해완료 온도는 약 840°C로 측정되었다. 그리고 O $\rightarrow$  $\alpha_2$ 의 용해반응열은 Nb 농도 증가

에 따라 거의 직선적인 비례관계로 증가한다.

(3) Ti<sub>3</sub>Al-Nb 합금의 경도는 Nb 농도가 증가됨에 따라 감소되며, 18vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 경도에는 TiB입자의 기여가 매우 큰 것으로 나타났으며, 18vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료의 경도에는 복합재료에 관한 일반적인 혼합법칙이 적용된다.

(4) Ti-25Al-11Nb 합금의 측정된 영율은 약 114 GPa이다. 18vol.% TiB/(Ti-25Al-11Nb) 금속기 복합재료에 대하여 측정된 영율은 169 GPa이며, 복합재료의 영율에 혼합법칙을 적용하여 산출된 TiB의 영율은 420 GPa로서 TiB<sub>2</sub>의 영율 441 GPa에 근접된다.

본 연구는 1996학년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, and H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, OH, pp.175, 1986
- [2] S.M.L. Sastry and H.A. Lipsitt, "Ordering Transformations and Mechanical Properties of Ti<sub>3</sub>Al and Ti<sub>3</sub>Al-Nb Alloys", Metall. Trans. A, vol. 8A, No. 10, pp. 1543-1552, 1977
- [3] M.J. Blackburn and M.P. Smith, "Titanium Alloys of Ti<sub>3</sub>Al Type", U.S. Patent #4,292,077, Sep. 29, 1981
- [4] D. Banerjee, "Ti<sub>3</sub>Al and its Alloys", J.H Westbrook and R.L. Fleischer, Intermetallic Compounds, vol.2, John Wiley and Sons, pp.91-131, 1994
- [5] C.H. Ward, J.C. Williams, A.W. Thompson, D.G. Rosenthal, and F.H. Froes, "Fracture Mechanisms in Titanium Aluminide Intermetallics", Proc. of 6th World Conference On Titanium, 1988, Cannes, France, P. Lacombe, R. Tricot, and G. B ranger, J. Phys., Les Ulis, France, pp.1103-1108, 1989
- [6] A.K. Gogia, D. Banerjee, and T.K. Nandy, "Structure, Tensile Deformation, and Fracture of a Ti<sub>3</sub>Al-Nb Alloy", Metall. Trans.A, vol. 21A, No.

- 3, pp.609-625, 1990
- [7] C.J. Boehlert, B.S. Majumdar, S. Krishnamurthy, and D.B. Miracle, "Role of Matrix Microstructure on Room-Temperature Tensile Properties and Fiber-Strength Utilization of an Orthorhombic Ti-Alloy-Based Composite", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 28A, No. 2, pp. 309-323, 1997
- [8] S.M. Russ, "Thermal Fatigue of Ti-24Al-11Nb/SCS-6", *Metall. Trans. A*, vol. 21A, No. 6, pp. 1595-1602, 1990
- [9] W.Y. Yang, H.C. Yi, and A. Petric, "Microstructure of the  $Ti_3Al(Nb)/TiB$  Composite Produced by Combustion Synthesis", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26A, No. 11, pp. 3037-3043, 1995
- [10] 中佐 啓治郎, 加藤 昌彦, 松吉 弘喜, "放電・通電焼結による  $TiB-Ti$  傾斜機能材料の作製および強度評價", *日本金屬學會誌*, 第 61 卷, 第 4 號, pp. 311-318, 1997
- [11] 박용호, 정해용, 이성열, 주영한, 배차현, "MA-Plasma법에 의한  $MoSi_2$  화합물 및  $MoSi_2/Nb$  복합체의 조직과 성질", *대한금속학회지*, 제 35 권, 제 8 호, pp. 987-995, 1997
- [12] Wei Fang, Sung-Yul Lee, Il-Dong Choi, Se-Hyun Ko, and Yong-Ho Park, "Microstructure of  $Ti_3Al-Nb$  Compacts Prepared by MA-Pulsed Discharge Sintering Process", *粉體および粉末冶金*, 第 48 卷, 第 7 號, pp.589-593, 2001
- [13] B. Chalmers and A.G. Quarrell, "Physical Examination of Metals", Arnold, London, pp.565, 1960
- [14] D.E. Albert and G.T. Gray III, "Mechanical and Microstructural Response of Ti-24Al-11Nb As a Function of Temperature and Strain Rate", *Acta mater.*, vol. 41, No. 1, pp. 343-356, 1997
- [15] L.M. Hsiung, W. Cai, and H.N.G. Wadley, "Microstructure and Phase Evolution in Rapidly-Solidified Ti-24Al-11Nb", *Materials Science and Engineering*, vol. A152, pp.295-303, 1992
- [16] D. Banerjee, T.K. Nandy, A.K. Gogia, and K. Muraleedharan, "Microstructure and Phase Relations in the  $Ti_3Al-Nb$  Section", *Proc. of the 6th World Conference on Titanium*, 1988, Cannes, France, P. Lacombe, R. Tricot, and G. Beranger, *J. Phys., Les Ulis, France*, pp. 1091-1096, 1989
- [17] Marc Long, Prabir K. Chaudhury, and H.J. Rack, "Elevated Temperature Phase Stability of Ti-25Al-11Nb", *Proc. of the 7th World Titanium Conference*, 1992, San Diego, California, F.H. Froes and I. Caplan, *Titanium '92*, Science and Technology, The Minerals, Metals & Materials Society, pp.595-602, 1993
- [18] C. Suryanarayana, G.E. Korth, and F.H. Froes, "Compaction and Characterization of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Titanium Aluminides", *Metall. Trans. A*, vol. 28A, No.2, pp.293-302, 1997
- [19] R.E. Schafrik, "Dynamic Elastic Moduli of the Titanium Aluminides", *Metall. Trans. A*, vol. 8A, No. 6, pp.1003-1006, 1977
- [20] 日本金屬學會 編, *金屬データブック(改訂3版)*, 丸善(株), pp.84, 1993.

## 저 자 소 개



### 이성열(李成烈)

1952년 11월생. 1979년 부산대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1985년 일본동북대학 대학원 공학연구과 졸업(석사). 1989년 동대학원 졸업(박사). 1991~현재 한국해양대학교 기계소재공학부 교수, 당학회 회원.