

## 논문

## Sn 첨가에 따른 극미세 Ti-Fe-Sn 합금의 미세조직 및 기계적 성질 변화

한준희 · 송기안 · 피동혁 · 방창욱 · 김기범<sup>†</sup>

세종대학교 신소재공학과

## Sn Effects on Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine Ti-Fe-Sn Alloys

Jun-Hee Han, Gi-An Song, Dong-Hyok Pi, Chang-Wook Bang, and Ki-Buem Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul, 143-150 Korea

## Abstract

In the present study, microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Fe-Sn ultrafine eutectic alloys have been investigated. Ultrafine eutectic microstructure consisting of a mixture of  $\beta$ -Ti solid solution and TiFe intermetallic compound homogeneously formed in  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{100-x}\text{Sn}_x$  alloys with  $x = 0, 1$  and  $3$ . Addition of Sn is effective to modify the eutectic colony into the spherical shape with decreasing the lamellar spacing and colony size. This results in enhancing the macroscopic plasticity up to 3.1% of the Ti-Fe-Sn ultrafine eutectic alloys.

**Key words** : Ti-Fe alloy, Eutectic alloy, Microstructure, Strength, Phase transformation, Metestable phase.

(Received January 7, 2008 ; Accepted March 15, 2008)

## 1. 서 론

티타늄 및 그 합금은 중량비에 대한 강도가 높고 자연상태에서의 내식성이 탁월하여 주목을 끄는 합금이다. 일반금속에 비해 추출 및 제조의 어려움으로 다소 값이 비싸지만 중량비에 대한 높은 강도와 고온성질은 우주항공분야에서 가장 중요시 되고, 우수한 내식성은 화학 및 식품 공업에 유용하다[1]. 또한 최근 티타늄 합금의 뛰어난 생체적합성을 이용한 생체재료로 개발도 각광받고 있다[2]. 티타늄 합금의 기계적 성질 향상을 위해 합금원소의 첨가, 열처리, 입자의 미세화 등이 연구되어 왔다. 최근에는 한계에 다다른 기존의 강화법의 대안으로 비평형(급속) 응고를 이용하여 기계적 성질을 향상시키는 노력이 계속 되고 있다[3]. 급속응고는 고용한도 증가, 결정립의 극미세화, 편석 감소, 그리고 비평형상(비정질, 준결정상, 준안정상)의 형성과 같은 특성을 나타낸다[4]. 다원계 공정합금의 급속응고가 극단적으로 이루어진 경우 벌크형태의 비정질이 형성되며, 격자결함과 같은 내부결함이 존재하지 않는 비정질 합금은 기존의 결정질 재료와는 다른 이상적인 특성을 나타낸다. 또한 공정합금을 일방향 응고법 등을 이용하여 기지 내에 섬유상을 분산시킨 복합재료를 만들어 기계적 성질을 향상시키는 연구도 진행되고 있다[5]. 그러나 시료의 전체적인 결정 성장 속도를

일정하게 조절하기가 힘들고 제조 공정에서의 높은 비용 때문에 실용화가 어려운 것이 문제이다.

한편 공정조성 및 공정점 부근의 조성으로 합금설계를 행하여 빠른 속도로 응고 시 준안정상, 준결정상등이 형성되거나 극미세 공정조직을 얻을 수 있고 이 또한 기계적 성질의 향상을 보여 주조용 합금에서 고강도 재료의 개발 가능성을 제시하였다[6]. 이러한 구조용 합금 재료의 기계적 성질 향상을 위한 연구들은 Mg-, Al-, Fe-, Zr-계 나노구조 복합재료의 연구 결과가 보고되고 있으며[7-13], 나노구조 복합재료에서 소성변형능의 향상을 가져오는 전단파에 의한 변형기구도 연구되어지고 있다[14]. 본 연구에서는 티타늄과 철의 이원계 공정조성인  $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$  합금을 선택하여 Sn을 첨가함에 따라 변화하는 미세조직 및 기계적 성질을 분석하여 고강도 고연성을 갖는 Ti 합금을 개발하고자 하였다. 비교적 빠른 응고를 통하여 극미세 공정조직을 갖는 Ti-Fe 이원계 합금에 제 삼원소 첨가에 의하여 eutectic colony의 형상 및 크기의 변화, 층상구조의 층상간격(lamellar spacing)의 증가 또는 감소가 발생함으로써 기계적 성질에 영향을 줄 수 있을 것으로 예상하여 본 연구에서는 첨가 원소인 Sn의 첨가량을 달리하여 삼원계  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{100-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0, 1, 3 \text{ at.}\%$ ) 티타늄 공정합금의 미세조직변화와 기계적 성질에 대하여 고찰하였다.

<sup>†</sup>E-mail : kbkim@sejong.ac.kr

## 2. 실험방법

고순도(99.9~99.99%)의 티타늄(Ti), 철(Fe) 그리고 주석(Sn)을 사용하여 아르곤(순도99.999%) 분위기의 고진공 챔버내에서 아크용해를 이용, 반구형(Hemisphere) 구리 금형에 주조하여 모합금 시료를 제조하였다. 합금내의 편석을 줄이기 위해 모합금 시료를 5회씩 반전시키며 용해하였다. 제조된 모합금 시료는 같은 고진공 챔버내에서 지름 3 mm, 높이 50 mm의 구리 몰

드를 이용하는 흡입주조법으로 봉상 시편을 제조하였다. 이 때 반구형 및 봉상의 구리몰드는 빠른 냉각속도를 위해 물로 냉각되어지도록 하였다. 제조된 시료의 상분석을 위하여 X-선 회절 분석기(Rigaku-D/MAX-2500/PC)를 이용하였고, X-선 회절 분석은 파장  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$   $\text{CuK}\alpha_1$ 의 단색광을  $2\theta = 30^\circ\text{-}90^\circ$ 의 범위에  $4^\circ/\text{분}$ 의 속도로 연속 주사하는 조건으로 회절도형을 얻었다. 또한 미세조직관찰을 위하여 Kroll 시약(중류수 100ml + HF(40%) 1~3 ml + HNO<sub>3</sub> 2~6 ml)으로 식각후 주사전자

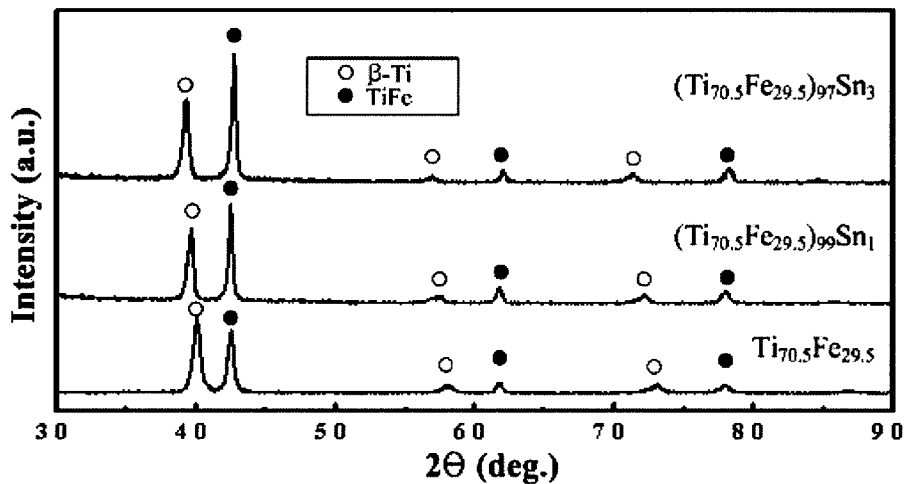


Fig. 1. XRD results of  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{100-x}\text{Sn}_x$  alloys with various Sn contents ( $x = 0, 1, 3 \text{ at.}\%$ )

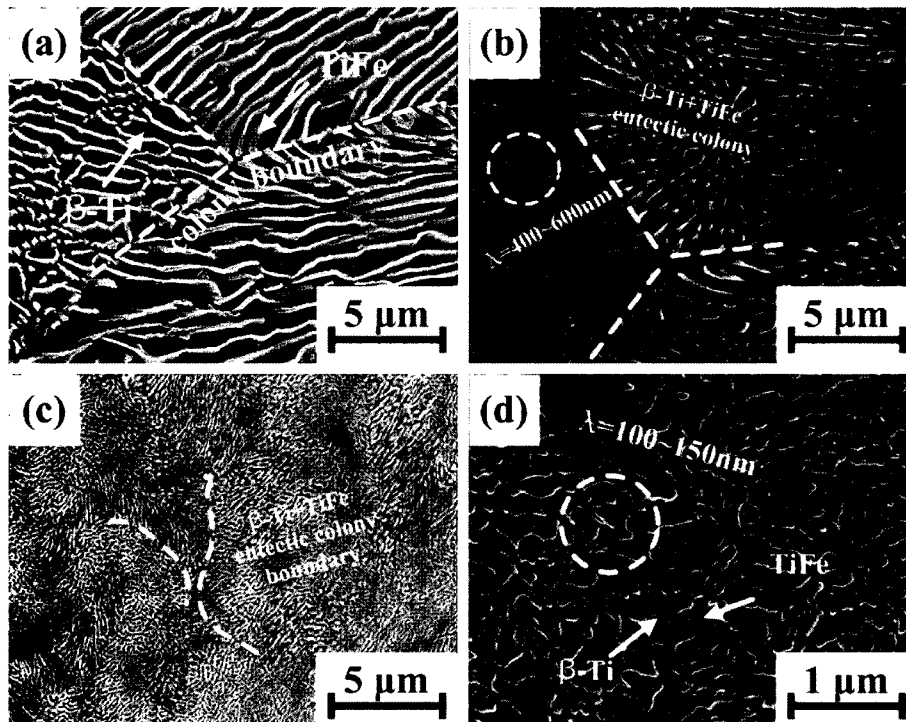


Fig. 2. SEM images of  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{100-x}\text{Sn}_x$  alloys; (a) SE (secondary electron) image of  $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$  binary eutectic alloy, (b) SE image of  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{99}\text{Sn}_1$  ternary alloy (c) SE image of  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{97}\text{Sn}_3$  ternary alloy, (d) Higher magnified SE image of  $(\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5})_{97}\text{Sn}_3$  alloy

현미경(SEM: Jeol JSM-6390, FE-SEM: Hitachi S-4700)을 이용하였으며 아울러 SEM의 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 및 후방산란전자 이미지를 이용하여 추가적인 상분석을 행하였다. 또한 제조한 합금 시료의 기계적 성질을 알아보기로자, 변형 속도  $8 \times 10^{-4}$  m/s로 압축시험을 행하였으며 압축시험을 위한 시료는 높이 6 mm 직경 3 mm로 준비하여 직경과 높이의 비를 1:2로 유지하도록 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 미세조직의 변화

Fig. 1 은 Sn의 함량을 달리하여 흡입주조법으로 제조된  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) 합금 봉상시료의 X-선 회절 분석결과이다. 분석한 모든 합금에서 bcc  $\beta$ -Ti상과 금속간화합물 TiFe 상이 형성되었으며, 상대적으로 큰 Sn 고용도를 가지는  $\beta$ -Ti상의 회절 피크가 Sn의 첨가량이 증가함에 따라 격자상수가 증가하여 회절 피크가 낮은 회절각도(2 $\theta$ ) 쪽으로 이동하였으며 미세조직내에서  $\beta$ -Ti상이 차지하는 부피분율은 상대적으로 감소하여 회절 피크의 강도가 감소하였다. 또한 Sn의 증가에 따라 TiFe 상의 부피분율은 증가하여 X-선 회절 분석 결과의 피크 강도가 증가 하였다.

Fig. 2 (a), (b), (c), (d) 는 각각 다른 Sn의 첨가량을 가진 봉상 시료의 절단면에서 관찰 가능한 대표적인 미세조직을 보여주고 있다. 각각의 미세조직은 앞서 관찰한 X-선 회절 분석 결과에서 확인한 바와 같이 Sn의 첨가에 따른 미세조직내  $\beta$ -Ti와 TiFe 형성상에 대한 변화를 확인할 수 있다. Fig. 2 (a) 에는 2원계 공정합금인  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  합금의 미세조직을 나타내었다. 전형적인 층상 공정 조직이 형성되었으며,  $\beta$ -Ti상과 금속간화합물 TiFe 상으로 이루어진 층상조직의 층상 간격은 약 500-700 nm 이며 eutectic colony의 크기는 매우 조대하고 전체적인 형상은 다각형임을 확인할 수 있었다. Fig. 2 (b)는  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금의 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 2(a)에서 확인한  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  합금의 미세조직과 상당히 유사한 층상구조의 공정조직을 확인하는 것이 가능하다. 하지만,  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금에서의 미세조직은 층상간격이 불균일한 부분(대표조직내의 평균 층상간격 400~600 nm)이 확인되었으며, TiFe상의 부피분율의 증가로 층상조직내의  $\beta$ -Ti 상과 TiFe 상의 비율의 변화가 있음을 알 수 있다. 또한 Eutectic colony의 크기는 약 10-20  $\mu$ m로 미세화 되었음을 확인할 수 있다. 따라서, 소량의 Sn (1 at.%) 첨가는 상변화를 일으키지 않으면서 미세조직만을 미세화시키는 것으로 이해할 수 있다. Fig. 2(c)는  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금의 미세조직을 보여주고 있다. 전반적으로  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  와  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금의 미세조직과는 큰 차이를 나타내는 것

을 확인 할 수 있다. Sn의 3 at.% 첨가에 의해 금속간화합물 TiFe상의 부피분율이 상대적으로 크게 증가하였고 eutectic colony의 크기는 5~10  $\mu$ m 크기로 미세화 됨과 동시에 colony의 형상은 구형화되었으며, 층상구조의 간격은 100~150 nm로 크게 감소 되었음을 볼 수 있다. 극미세화한  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금의 고배율 SEM 이미지를 Fig. 2 (d)에 나타내었으며 층상 간격을 확인 할 수 있다.

#### 3.2. 기계적 특성의 변화

Fig. 3 은 Sn의 첨가량을 달리하여 제조된  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) 합금 시료의 압축시험 결과를 나타내었다. 공정조직을 갖는  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  이원계 합금 시료의 압축시험결과 Table. 1에 나타내었듯이 약 2270 MPa 와 2280 MPa 의 항복강도와 파괴강도를 나타내었지만 약 0.3%의 소성변형영역을 보이며 매우 제한적인 소성변형을 갖는다. 1 at.% Sn이 첨가된  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금의 압축시험 결과는  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$ 보다 감소된 항복강도(2122 MPa)를 보였으며 이는 미세조직 내에 층상간격의 불균일성이 존재하여 강도 저하요인으로 작용한 것으로 사료된다. 또한 0.5%의 소성변형을 보임으로서 공정조직내의  $\beta$ -Ti상과 TiFe상간의 층상간격의 미세화는 강도의 향상이나 연성향상에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 한편 미세구조의 극미세화와 eutectic colony 크기의 변화가 비교적 많이 이루어진  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금의 압축시험결과는 2273 MPa 와 2398 MPa 의 항복강도와 파괴강도를 보였으며, 소성변형구간은 3.1%로 Table. 1에서 확인할 수 있듯이  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  합금과  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금보다 2배 이상의 연성을 보인 것으로 확인되었다. 이는 eutectic colony 사이즈의 미세화와 형상의 구형화가 기계적 성질의 향상에 기여하였으며, 이는 미세한 구형의 eutectic colony가 변형시 전단면의 전파경로를 선회(rotation)시

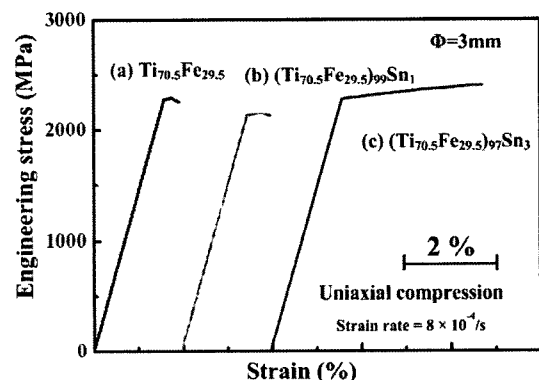


Fig. 3. Engineering stress-strain curves of suction-casted  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) alloys

Table 1. Compressive mechanical properties of  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) alloys

Alloy composition (at.%)	Scale	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_f$
$Ti_{70.5}Fe_{29.5}$		2270	1.58	2280	0.33
$(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$	d 3 mm × h 6 mm	2122	1.48	2136	0.52
$(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$		2273	1.61	2398	3.1

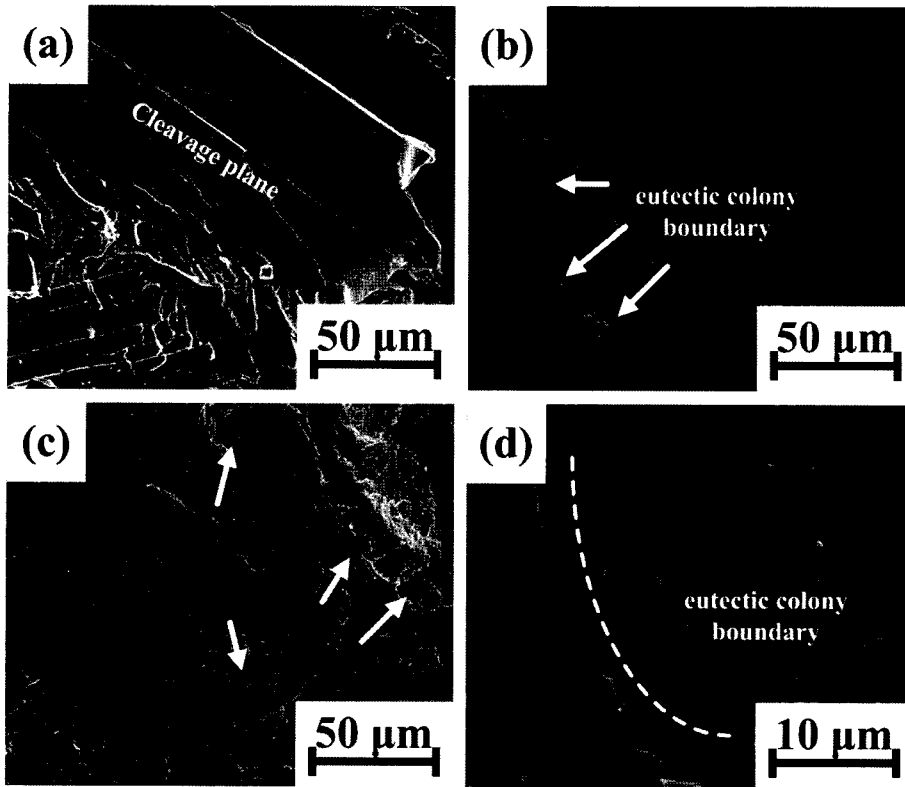


Fig. 4. Fracture surface of  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) alloys after uniaxial compression test; (a)  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  (b)  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  (c), (d)  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$

김으로써 발생한 것으로 생각된다[14-15]. 또한 층상간격의 극미세화(100~150 nm)로 인해 강도의 유지도 가능한 것으로 고려된다.

### 3.3. 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 첨가원소 Sn의 영향

흡입주조법에 의해 급속응고된  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) 3원계 합금은 Fig. 1의 X-선 회절분석 결과에서 알 수 있듯이 Sn의 첨가량에 따라  $\beta$ -Ti와 TiFe로 형성되어있는 층상구조의 공정조직에 각 상의 부피분율 및 격자 상수가 변화함을 알 수 있었다. 비교적 큰 eutectic colony 크기와 불규칙하고 각진 colony boundary를 형성한  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  합금과  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금의 경우 직선적인 colony boundary를 따라 전단파 또는 파괴의 전파가 급속히 이루어져 Fig. 4 (a), (b)와 같은 전형적인 취성 파괴면을 보여준다. Fig. 4 (a)에서는 eutectic colony에 의한 전형적인 취성 파괴의 벽개면을 관찰할 수 있다. Fig. 4(c), (d)에는  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금의 상온압축시험에 의한 파괴단면을 나타내었다.  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금은 eutectic colony의 구형화 및 미세화에 따라 전단파의 이동이 colony boundary를 따라 선회(rotation)하게 되어 소성변형량의 향상에 큰 기여를 한 것으로 사료된다[14]. Fig. 4 (c)에서 구형화와 미세화된 eutectic colony에 의한 덩플이 관찰되었으며, Fig. 4 (d)에서는 eutectic colony의 크기가 미세화 되었음을 고배율의 주사전자현미경 사진으로 알 수 있다.

### 4. 결 론

흡입주조법으로 급속응고 시킨  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{100-x}Sn_x$  ( $x = 0, 1, 3$  at.%) 합금의 Sn첨가에 따른 미세구조 및 기계적 특성을 확인하였으며, 급속응고와 첨가원소에 따른 상변태를 이용한 기계적 특성 향상에 대하여 조사하였다. 이에 따른 결론은 다음과 같다.

- 1) 냉각속도가 비교적 빨라짐에 따라 평형 공정구조인 ( $\alpha$ -Ti + TiFe)와 다른 비평형 공정구조( $\beta$ -Ti + TiFe)가 형성되었으며 Sn의 첨가량이 많아짐에 따라 미세구조의 형상이 변화하였다.
- 2)  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{99}Sn_1$  합금에서는  $\beta$ -Ti상과 급속간화합물 TiFe상의 층상간격이 미세화 되었으며  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금의 미세조직은 층상간격의 극미세화와 함께 eutectic colony의 구형화, 미세화가 이루어졌다.
- 3)  $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$  이원계 공정합금은 급속응고에 의해 미세한 조직을 형성하여 2.0 GPa 이상의 높은 강도를 가지지만 연성이 매우 떨어지는 특성을 나타내었다.
- 4)  $(Ti_{70.5}Fe_{29.5})_{97}Sn_3$  합금에서의 Sn의 첨가는 eutectic colony의 구형화와 미세화를 이루었으며, 이는 전단파와 파괴의 전파를 선회시켜 연성의 증가를 발생시켰다.

### 감사의 말

이 연구는 2006년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 연구이며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] William F. Smith : McGrawHill, "Structure and properties of engineering alloys" 2<sup>nd</sup> Edition, 1993.
- [2] O. S. Kwon : J Kor inst met & mater, "Effect of anodizing process conditions on surface activation of Ti-6Al-7Nb alloy" 43 (2005) 117.
- [3] A. L. Greer : Science, "Metallic glasses", 267 (1995) 1947-1953.
- [4] H. Jones, Aluminium alloys, "Developments in aluminum alloys by solidification at higher cooling rates", 54 (1978) 274-281.
- [5] K. B. Kim, J. Das, X. D. Wang, X. Zhang, J. Eckert and S. Yi : Philos. Mag. Lett., "Effect of Sn on microstructure and mechanical properties of (Ti-Cu)-based bulk metallic glasses", 86 (2006) 479.
- [6] G. He, J. Eckert, W. Loser, and L. Schultz : Nature Mat, "Novel Ti-based nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity" 2 (2003) 33-37.
- [7] D. V. Louzguine, H. Kato, A. Inoue : Phil. Mag. Lett. "High-strength hypereutectic Ti-Fe-Co bulk alloy with good ductility" 84 (2004) 359-364.
- [8] J. Das, W. Löser, U. Kühn, J. Eckert, S. K. Roy, L. Schultz : Appl. Phys. Lett. "High-strength Ti-base ultrafine eutectic with enhanced ductility", 87 (2003) 161907.
- [9] J. Das, W. Löser, U. Kühn, J. Eckert, S. K. Roy, L. Schultz : Appl. Phys. Lett. "High-strength Zr-Nb-(Cu,Ni,Al) composites with enhanced plasticity" 82 (2003) 4690.
- [10] B. L. Shen, H. Men, A. Inoue : Appl. Phys. Lett, "Fe-based bulk glassy alloy composite containing in situ formed -(Fe, Co) and (Fe, Co)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> microcrystalline grains" 89 (2006) 101915.
- [11] J. M. Park, K. B. Kim, W. T. Kim and D. H. Kim : Appl. Phys. Lett. "Deformation-induced rotational eutectic colonies containing length-scale heterogeneity in an ultrafine eutectic Fe<sub>83</sub>Ti<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>B<sub>4</sub> alloy", 91 (2007) 131907.
- [12] H. Ma, J. Xu, E. Ma : Appl. Phys. Lett. "Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength" 83 (2003) 2793.
- [13] K. B. Kim, J. Das, W. Xu, Z. F. Zhang, and J. Eckert : Acta. Mat. "Microscopic deformation mechanism of a Ti<sub>66.1</sub>Nb<sub>13.9</sub>Ni<sub>4.8</sub>Cu<sub>8</sub>Sn<sub>7.2</sub> nanostructure-dendrite composite", 54 (2006) 3701.
- [14] K. B. Kim, J. Das, F. Baier, and J. Eckert : Appl. Phys. Lett, "Propagation of shear bands in Ti<sub>66.1</sub>Cu<sub>8</sub>Ni<sub>4.8</sub>Sn<sub>7.2</sub>Nb<sub>13.9</sub> nanostructure-dendrite composite during deformation", 86 (2005) 171909.
- [15] J. M. Park, S. W. Sohn, D. H. Kim, K. B. Kim, W. T. Kim and J. Eckert : Appl. Phys. Lett. "Propagation of shear bands and accommodation of shear strain in the Fe<sub>56</sub>Nb<sub>4</sub>Al<sub>40</sub> ultrafine eutectic-dendrite composite" 92 (2008) 091910