

Fig. 1. The iron-rich portion of the Fe-Al equilibrium phase diagram.¹⁾

우 DO₃=B2 천이온도(T_c)의 상승과 상온연성의 향상을 위한 연구가 미국, 일본등을 중심으로 외국에서는 활발히 진행되고 있다. 지금까지의 연구 결과를 보면, T_c의 경우 Fe-Al계 금속간화합물에 Si, Ti, Mo, Cr, Mn 및 Ni 등 제 3원소의 단독 또는 복합첨가에 의해 고온에서 DO₃ 구조의 안정성을 증가시켜 T_c 향상을 도모하고 있고, 이들 원소중 Si과 Ti이 효과가 제일 크며³⁾, 상온연성의 경우 결정립계 강화 및 결정립 미세화 원소로 B, Ce, S, Si, Zr, 희토류 원소등이 열거되고 있으며, B이 제일 좋은 것⁴⁾으로 되어 있다. 따라서 천이온도 상승원소와 상온연성 향상원소를 복합첨가하여 DO₃=B2 천이온도와 상온연성을 동시에 개선하면 고장력 내열 내식 구조용재료로서 Fe-Al계 금속간화합물이 매우 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 약 25at%Al 조성의 DO₃형 Fe-Al 계합금에 입계 및 기지강화 원소로 B을, T_c 향상 원소로 Si을 단독 또는 복합첨가하고 진공 아아크용해한 다음 균질화 열처리한 시편의 미세조직 및 T_c의 변화, 부식거동 등을 조사하여 Fe-Al계 구조용 재료의 개발 및 실용화를 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료의 준비

Table 1. Chemical compositions of green compacts

Alloy	Composition, at%			
	Fe	Al	B	Si
1	75.00	25.00		
2	74.00	25.00	1.00	
3	71.00	25.00	1.00	3.00
4	69.00	25.00	1.00	5.00
5	67.00	25.00	1.00	7.00
6	65.00	25.00	1.00	9.00

Table 2. The chemical compositions of the raw materials.

Element	Chemical Composition, wt%							
	C	Ni	S	H ₂ loss	others	Fe		
Fe	0.02	0.03	0.01	0.29	0.04	99.61		
Al	Si	Cu	Mg	Fe	Zn	Mn	Ti	Al
	0.003	0.004	0.001	0.04	0.006	0.002	0.002	99.94
Si	99.9 up							
B	99.8							

본 연구에서는 Fe은 -100mesh의 불규칙상 전해철 분말(미국 SCM사, A-210)을, Al은 1mmφ×1mmL 크기의 shot를, Si은 -200mesh의 분말(일본, 고순도화학연구소)을, B은 결정상 B(일본, Rare Metallic사)을 분쇄한 것을 표 1과 같은 원자조성이 되도록 칭량하고 hand-mixing한 후 약 5톤의 압력으로 압축성형한 압분체를 용해용 재료로 하였으며, 표 2는 사용된 각 분말의 화학조성을 나타낸다. 이 압분체를 5×10⁻⁵torr의 진공하에서 아아크용해하여 무게 약 40g, 크기 30-35mmφ×8-10mmH의 button상 시료를 제작하였다. 이를 적당한 크기로 가공한 다음 관상로에 장입하여 Ar가스분위기하에서 1000°C에서 48시간 균질화 열처리하고 이어서 500°C에서 24시간 안정화 열처리한 후 노랭하였다.

2.2 조직관찰 및 열분석

상기 열처리한 시편은 mounting하여 SiC연마지로 습식연마하고, 알루미늄분말로 마무리 연마한 후 5%HF-10%H₂O-85%H₂O₂ 조성의 부식

액을 사용하여 10-15초간 부식시켰으며, 일부는 충격력을 가하여 파단시켰다. 이어서 광학현미경 및 주사전자현미경으로 성분변화에 따른 기지조직의 변화와 파단면을 관찰하였으며, 기지와 입계 석출물은 EPMA 분석을 하였고 경도도 측정하였다. 그리고 Tc 측정을 위해 시편을 분쇄한 다음 진공로(Centorr사, 10⁷torr)에서 500°C에서 6시간 annealing 처리한 -500μm 입도의 분말을 사용하여 DTA 분석(Stanton Redcroft사, SAT-1500)을 He 가스 분위기에서, 10°C/min의 승온 속도로 실시하였다.

2.3 부식실험

본 실험에서 이용한 부식 실험장치는 그림 2와 같이 potentiostat, X-Y recorder 및 multineck corrosion cell로 구성되어 있다. 작업전극으로는 plexyglass에 시편의 표면부로부터 전류가 흐르도록 epoxy로 밀봉한 10×10mm² 크기의 시편을, 기준전극으로는 saturated calomel electrode (SCE)를, 보조전극으로는 백금전극을 multineck corrosion cell에 장치하였으며, 이때 기준전극의 prove tip은 ASTM⁵⁾에 준하여 작업전극의 표면으로 부터 1.5-2.0mm 정도의 간격을 유지하였다. 각 시편의 분극곡선은 corrosion cell의 온도를 25°C로 유지되도록 한 다음 1N H₂SO₄ 실험용액내에 정제한 Ar 가스를 충분히 흘려 보내면서 자력교반시켜 용존산소를 제거한 후 potentiostat를 이용하여 75mV/min의 potential scan rate로 측정하였다.

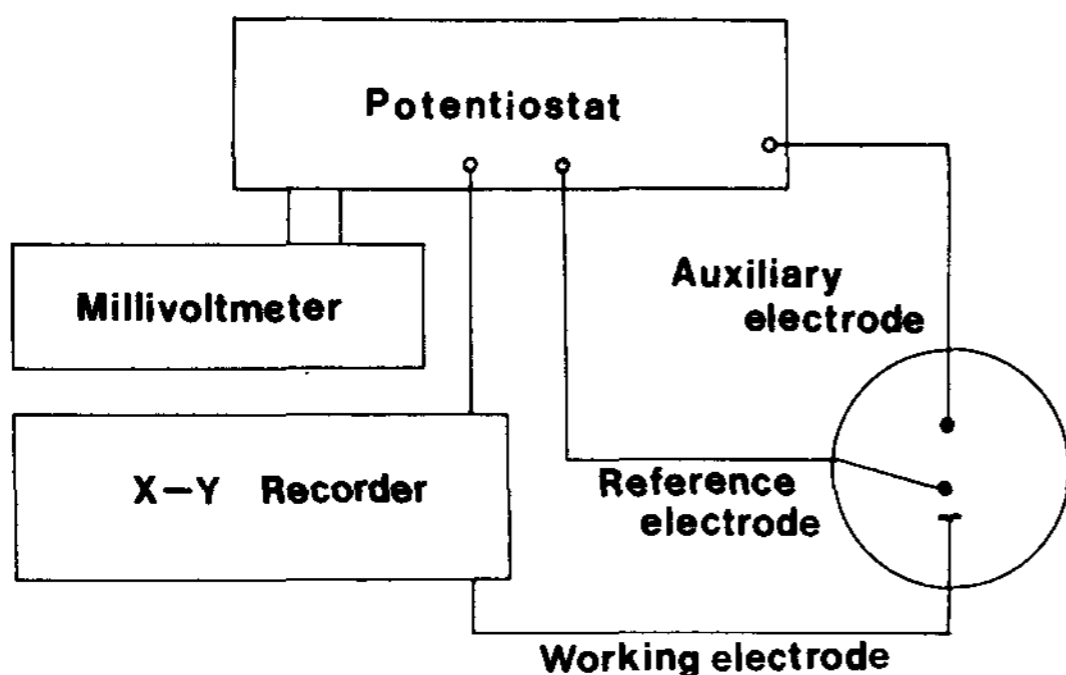
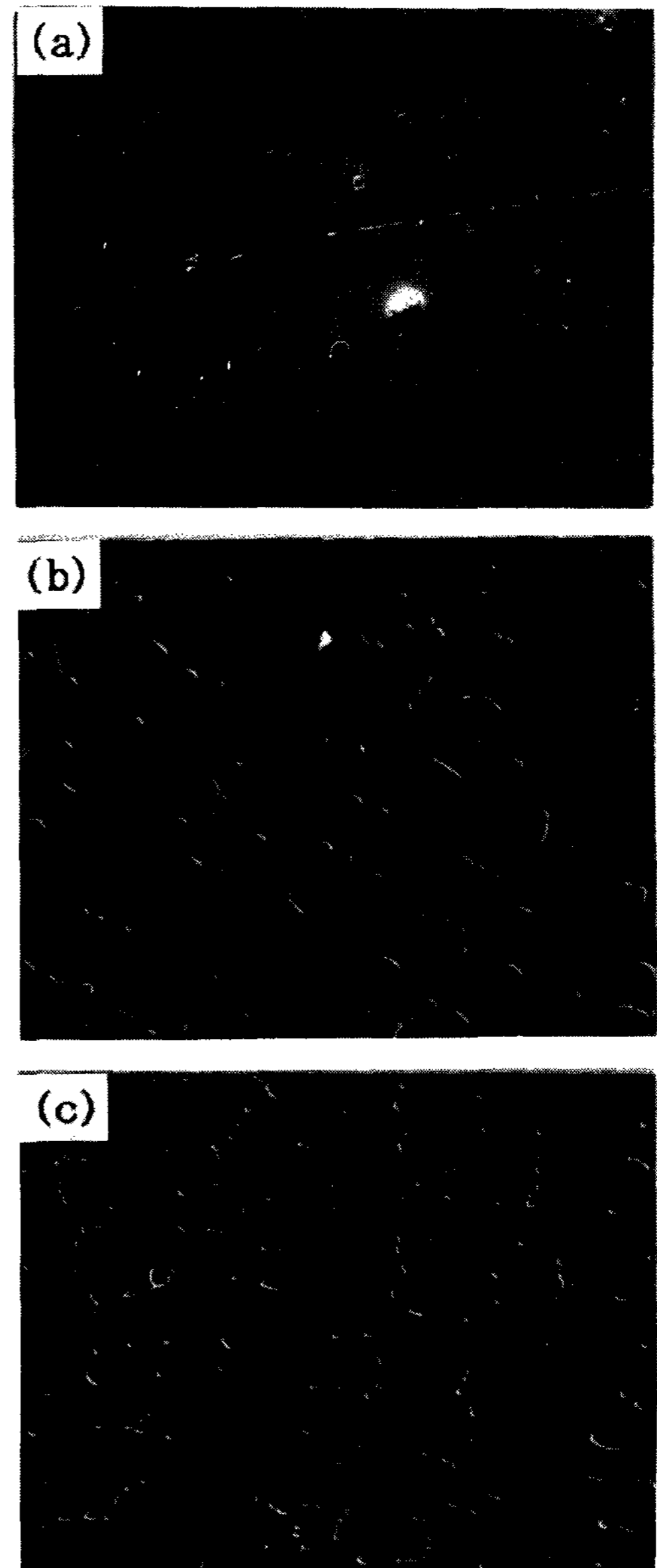


Fig. 2. Schematic representation showing the experimental apparatus for corrosion test.

3. 결과 및 검토

3.1 미세조직의 변화

사진 1은 합금원소 첨가에 따른 미세조직의 변화를 보여 주고 있다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 결정립의 경우 B과 Si을 첨가하지 않은 합금 1(사진 1-(a))은 매우 조대하나 1at%B이 첨가된 합금 2, 3, 4, 5 및 6은 미세하였고, 결정립계와 석출상의 경우 합금 1은 결정립계가 명확



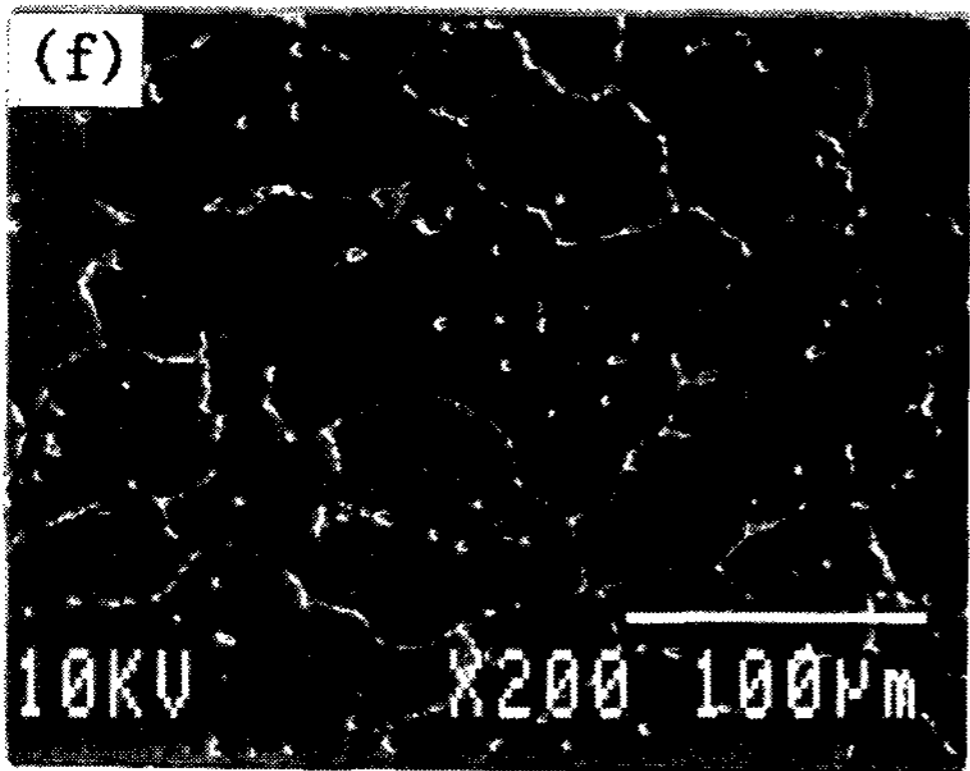
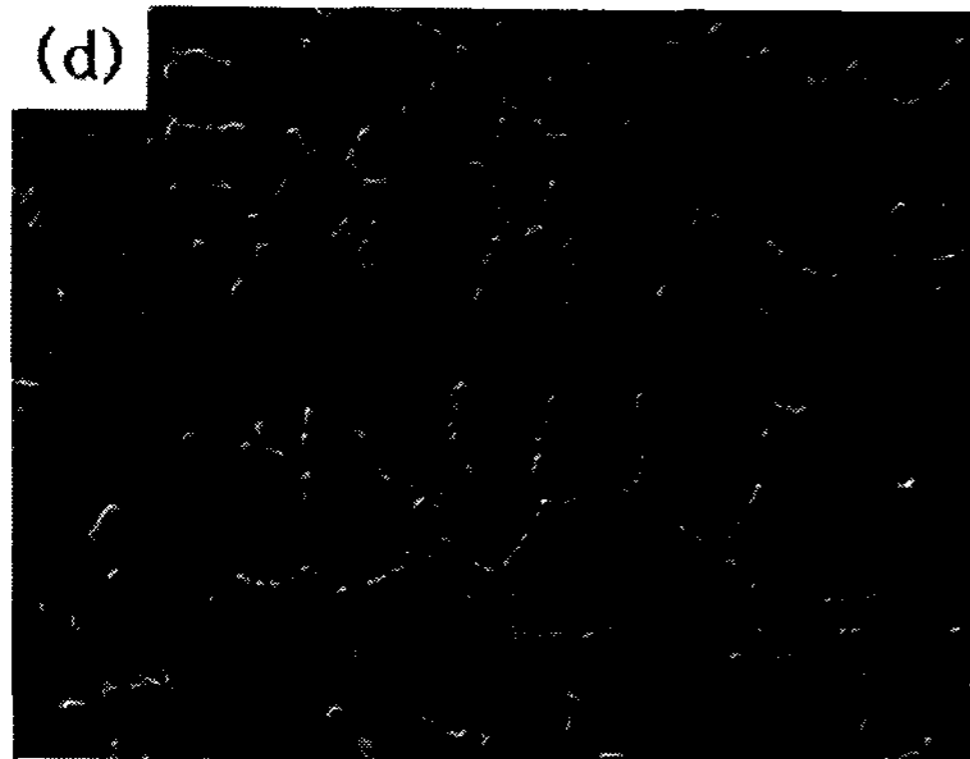


Photo 1. Change in the SEM micrographs with different alloying compositions. (a) Alloy 1, (b) Alloy 2, (c) Alloy 3, (d) Alloy 4, (e) Alloy 5, and (f) Alloy 6.

하고 제2상의 석출이 거의 없음에 대하여 1at%B만이 첨가된 합금 2 (사진1-(b))는 결정립계가 불명확하고 소량의 제2상이 석출되어 있는 수지상형태의 조직을 보여 주고 있다. 그리고 B과 Si이 복합첨가된 합금 3, 4, 5 및 6에서는 사진 1-(c)의 3at%Si로부터 사진 1-(f)의 9at%Si로 Si함유량이 증가됨에 따라 결정립계는 더욱 명확해지고 다량의 제 2상이 석출되었다. 표 3은 이들 석출물과 기지에 대한 EPMA 분석결과를 보여준다. (단, B은 EPMA 분석으로 검출되지 않았다.)

표에서 알 수 있는 바와 같이 기지조직에서는 Fe가 시편의 평균조성(bulk)보다 전반적으로 약간씩 높게 나타나고, Al 및 Si은 낮게 나타났으나, 석출물에서는 반대의 경향을 보였고, EPMA에 의해 이들 석출물을 명확히 밝히지는 못했으나, 상태도⁶⁾로부터 Fe와 B, Al, Si의 2원계 또는 다원계 석출물인 것으로 생각된다.

사진 2는 각합금의 파면모양을 보여 주고 있다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 B과 Si을 첨가하

Table 3. The comparison of the chemical compositions in the bulk, precipitates(ppt) and matrix for the alloys.

Alloy		Composition, wt%			
		Fe	Al	B	Si
1	Bulk	88.66	13.34		
	Matrix	71.25	28.75		
	ppt	83.77	16.23		
2	Bulk	82.92	16.84	0.24	
	Matrix	71.82	28.18		
	ppt	88.01	11.99		
3	Bulk	82.65	15.38	0.15	1.82
	Matrix	63.74	27.32		8.94
	ppt	93.42	5.9		0.69
4	Bulk	80.37	16.41	0.16	3.06
	Matrix	60.12	26.39		13.49
	ppt	84.27	13.16		2.57
5	Bulk	80.49	15.16	0.13	4.22
	Matrix	54.77	25.74		19.49
	ppt	89.94	8.95		1.11
6	Bulk	78.73	15.58	0.22	5.47
	Matrix	51.94	24.11		23.92
	ppt	87.48	9.51		3.01

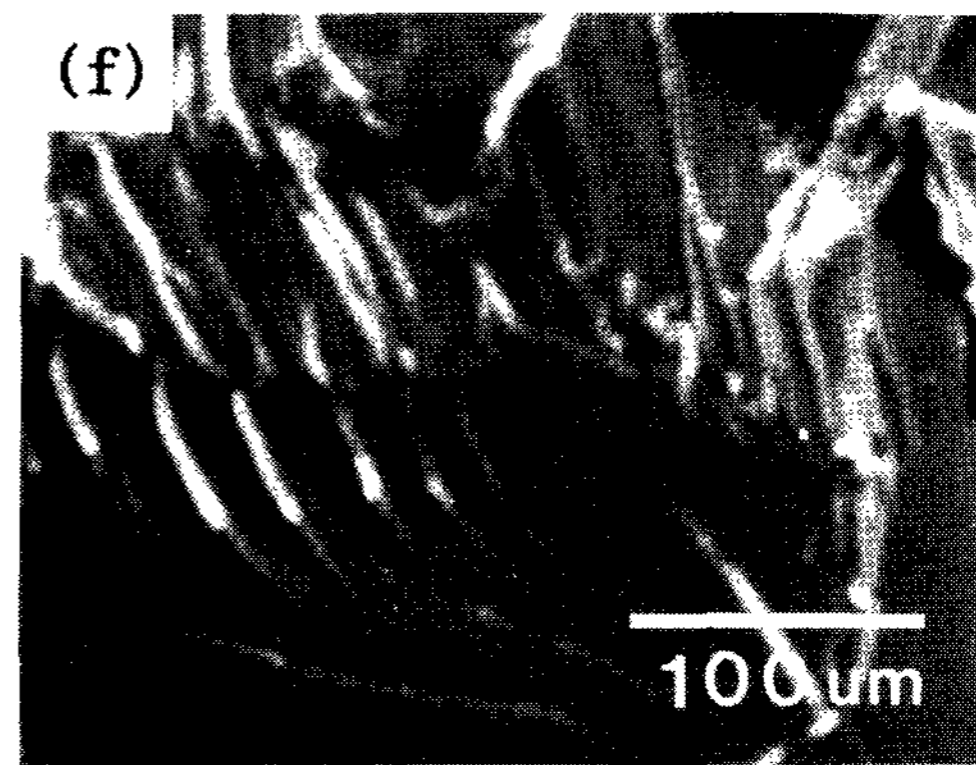
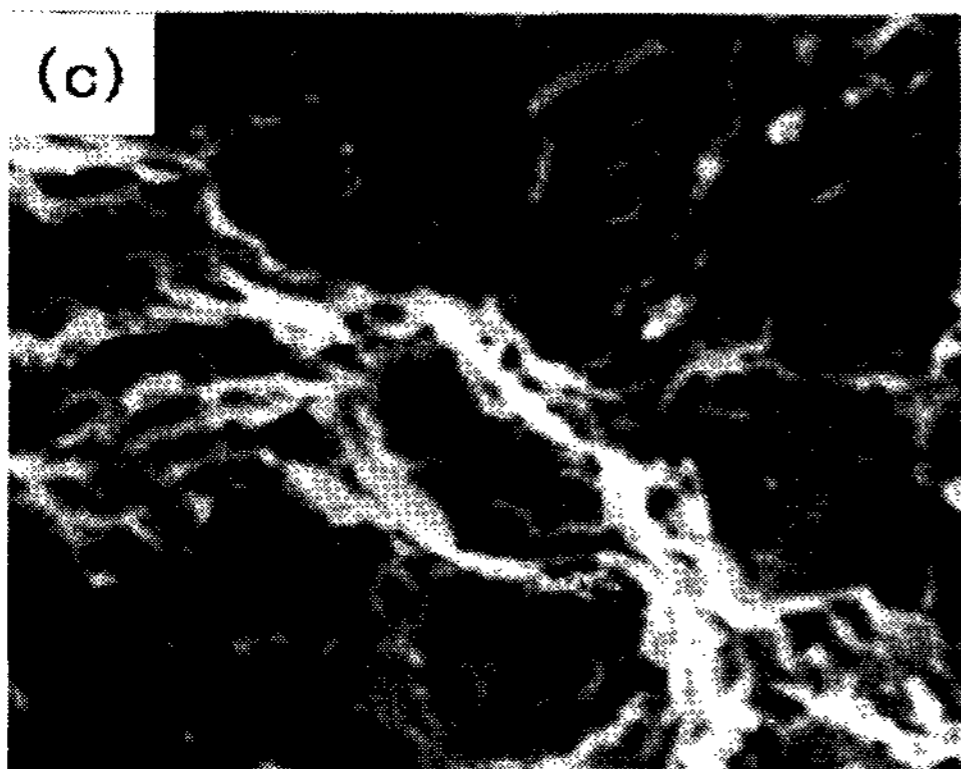
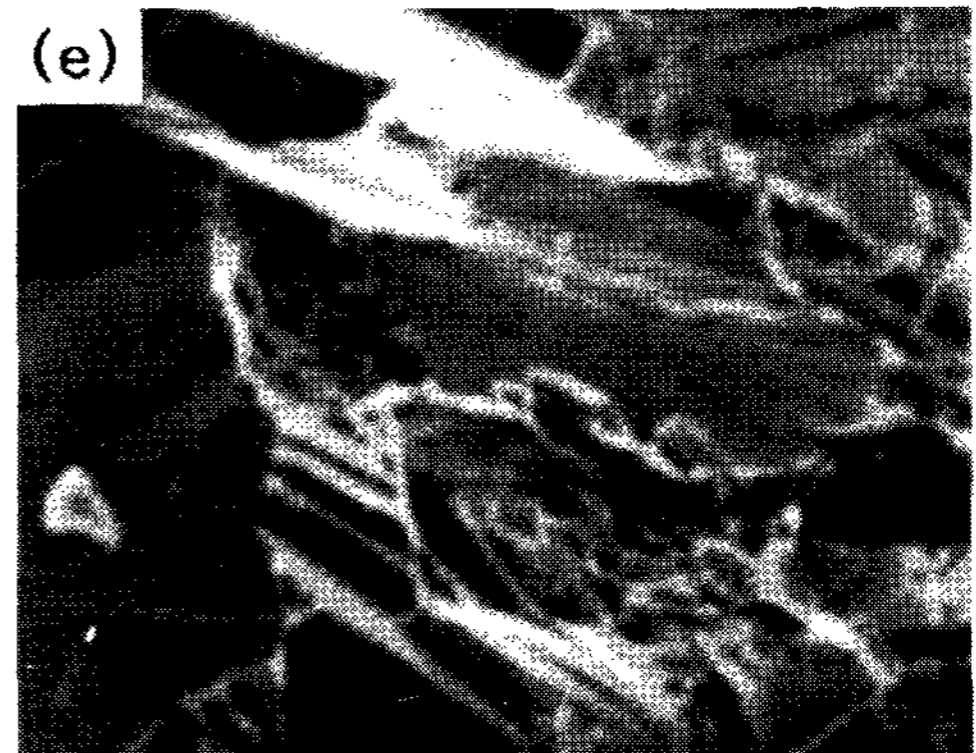
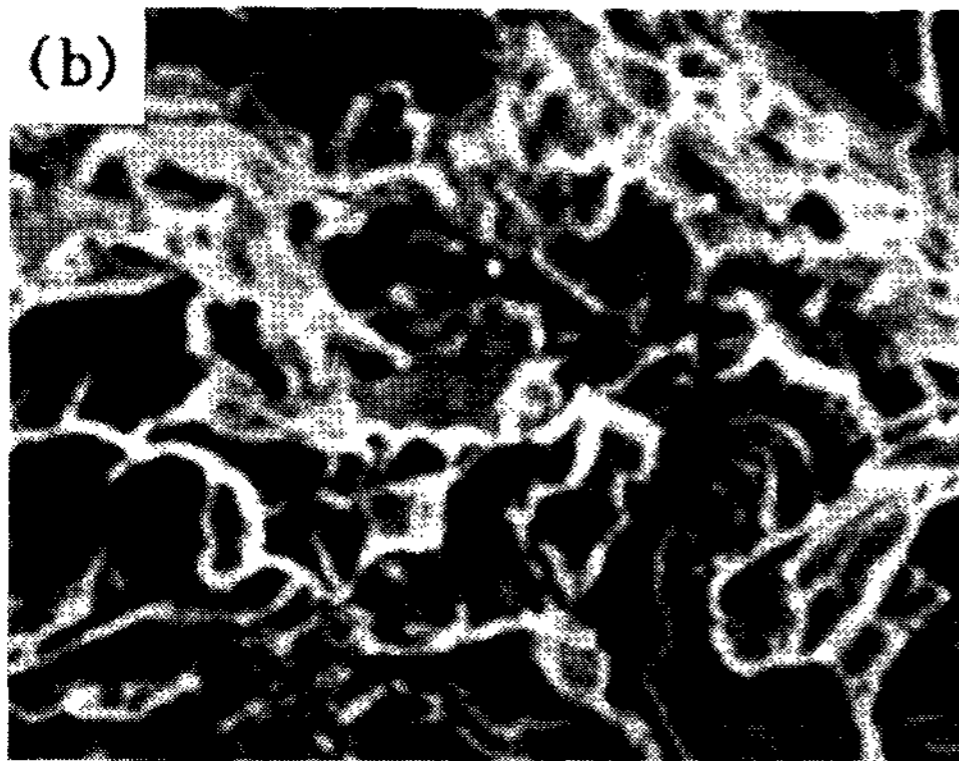
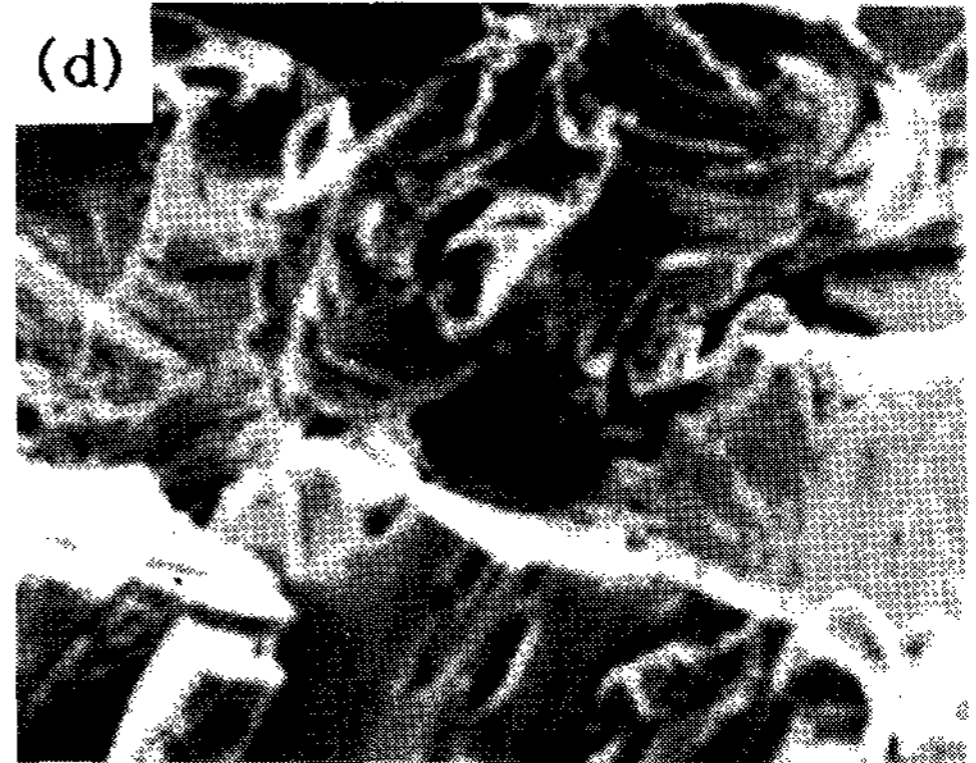


Photo 2. The SEM fractographs illustrating the change in the fracture mode for the alloys with alloying compositions.

(a) Alloy 1 (b) Alloy 2 (c) Alloy 3 (d) Alloy 4 (e) Alloy 5 (f) Alloy 6

지 않은 합금 1(사진 2-(a))은 완전취성 입계파괴모양을 보여 주고 있으나 1at%B만이 첨가된 합금 2(사진 2-(b))와 1at%B와 3at%Si이 복합 첨가된 합금 3(사진 2-(c))은 입계파괴로부터 입내파괴로 변화하고, dimple 파괴모양을 보여 주고 있어 B 첨가에 의해 연성이 크게 향상된 것을 보여 주고 있다. 그러나 합금 4(사진 2-(d)), 합금 5(사진 2-(e)) 및 합금 6(사진 2-(f))과 같이 Si함유량이 5at%이상인 경우 다시 취성파괴모양을 나타내고 있다. T. Ogura등⁷⁾은 입계에 편석한 B이 B 화합물을 형성, 입계 원자결합의 본질적 특성을 바꿈으로써 입계를 강화하여 입계에서 입내로 파괴모양을 변화시킨다고 보고하고 있고, Mendiratta등⁸⁾은 Fe₃Al에 Si을 첨가하면 T_c는 증가하지만 상온연성을 크게 저하시킨다고 보고하고 있어, 상기 결과는 B의 연성개선 효과와 Si의 연성저하 효과의 상호관계에 의해서 B 단독 및 B과 3at%Si 복합첨가의 경우는 연성이 개선되었으나 5at%이상 Si이 첨가된 경우는 취성파괴를 일으킨 것으로 생각된다.

3.2 T_c의 변화

표 4는 시차열분석(DTA) 결과를 나타낸다. 여기서 ΔT_c는 B 및 Si을 첨가하지 않은 합금 1의 T_c와 B 단독 또는 B와 Si를 복합 첨가한 합금(합금2-합금6)의 T_c의 차를, HRC는 Rockwell 경도 C scale을 나타낸다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 B과 Si을 첨가하지 않은 합금 1의 T_c는 537°C로서 여러 연구자들의 결과와 거의 일치하였으나 1at%B을 첨가한 합금 2는 T_c가 약 120°C, 1at%B과 3at%Si을 복합첨가한 합금 3은 약 150°C 증가하였으며 본 연구에서는 합금 3이 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 5at%이상의 Si을 복합첨가한 합금 4, 5 및 6은 합금 1보다도 낮은 값을 나타내었다. Si은 Al을 치환하여 r 격자

Table 4. The observed values of T_c(°C) and HRC.

Alloy	T _c	ΔT _c	HRC
1	537	0	25.3
2	655	118	26.4
3	691	154	28.4
4	474	-63	32.9
5	479	-58	36.6
6	507	-30	38.5

점을 점유⁹⁾하고, Al(1.43Å)보다 작은 원자 반지름(1.17Å)을 가지므로 약 1250°C의 용점까지 Fe₃Si의 DO₃구조를 안정화시킴으로써 T_c를 향상⁸⁾시키며, Si함유량에 따라 거의 직선적으로 증가¹⁰⁾한다고 보고하고 있다. 본 연구결과와 비교적 잘 일치하고 있으나 5at%Si이상에서는 상반된 결과를 보여 주고 있는데 이러한 결과가 나오게 된 이유는 명확하지 않으나 Si을 단독첨가한 상기 기 발표된 연구와 달리 5at%Si이상 복합첨가에서는 복합첨가된 B과 Si의 상호 역학관계에 의해 DO₃구조가 불안정하게 되기 때문으로 보이며 추후 더 연구할 과제로 생각된다.

3.3 Potentiodynamic method(PDM)에 의한 부식거동

그림 3은 합금원소 첨가에 따른 부식거동을 조사하기 위하여 1N H₂SO₄용액에서 Potentiodynamic method(PDM)에 의해 얻은 각 합금의 분극곡선을 보여 주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 임계전류밀도의 경우 B과 Si을 첨가하

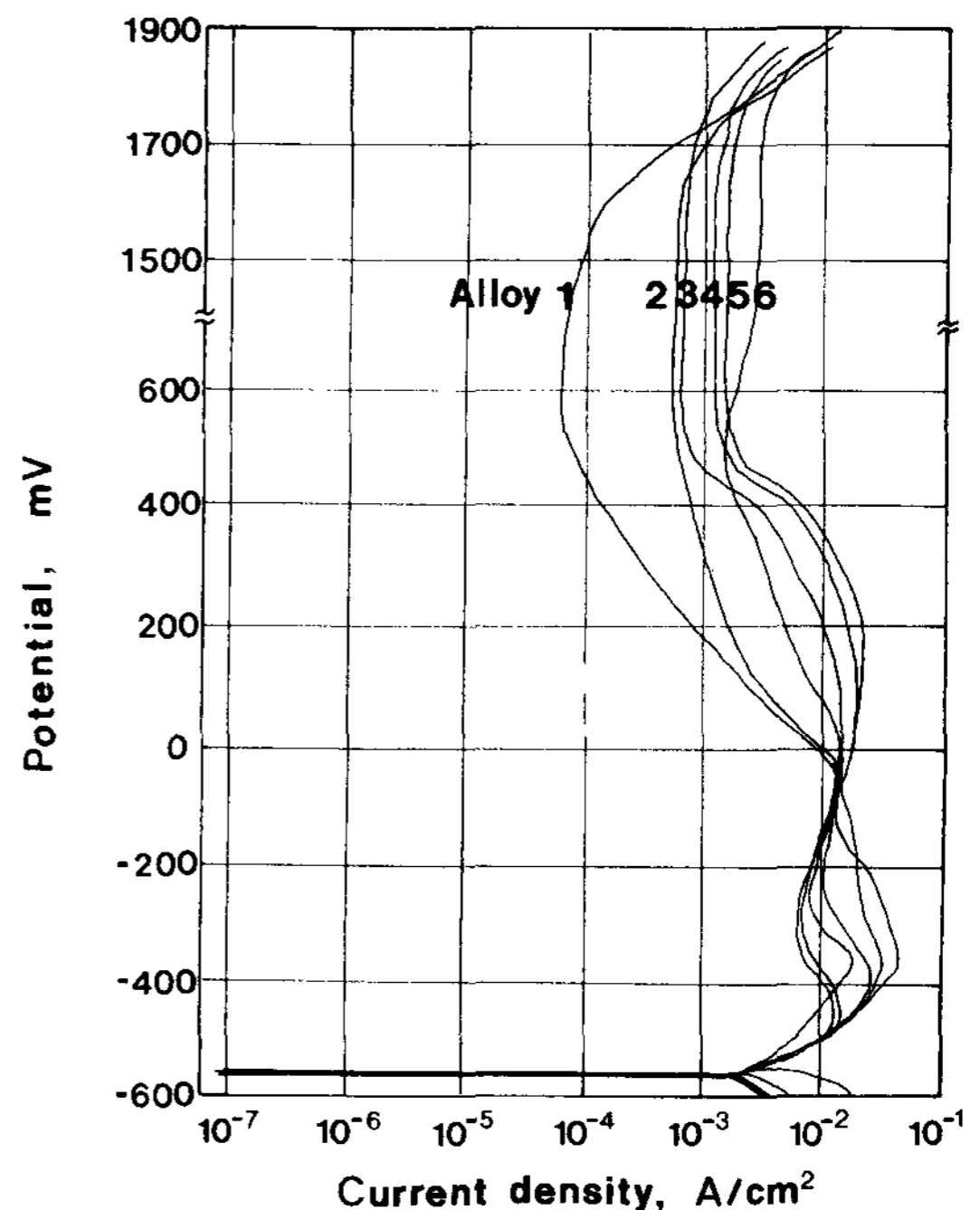


Fig. 3. The Potentiodynamic polarization curve of the alloys in 1N H₂SO₄ solution. (Scan rate : 75 mV/min)

지 않은 합금 1은 약 $7.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 로 아주 낮은 값을 나타내나 B 및 Si의 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 1at%B과 9at%Si이 복합첨가된

합금 6에서는 약 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로 높은 값을 나타내며 부동태 구간도 감소하는데 이는 상대적으로 합금 1의 경우가 형성된 피막이 가장 안정하고

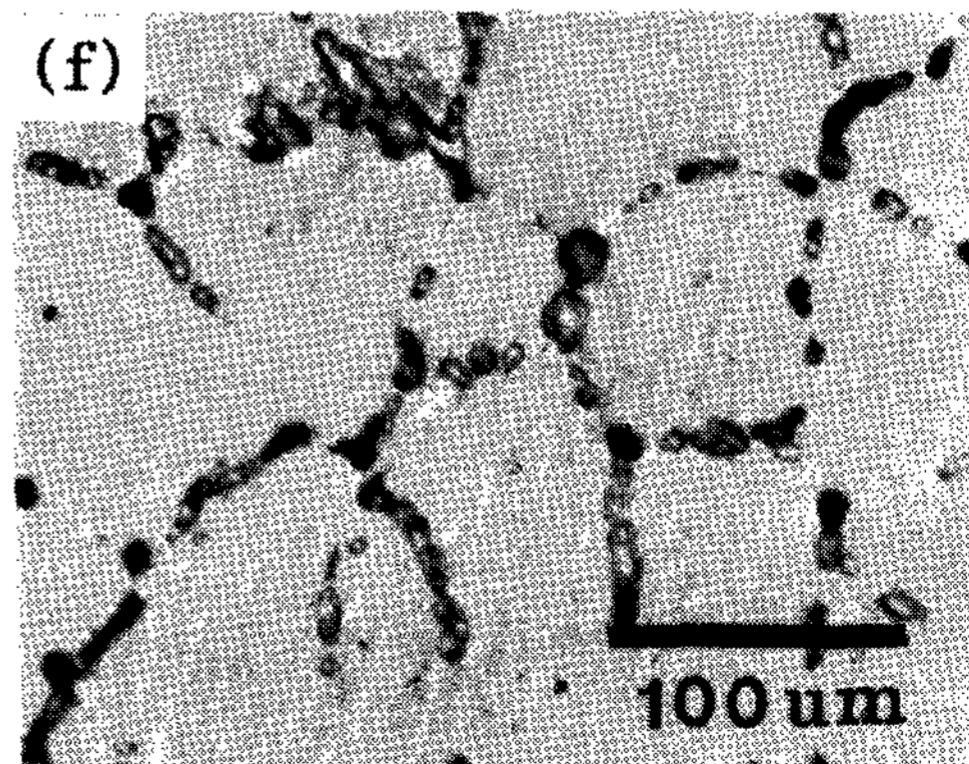
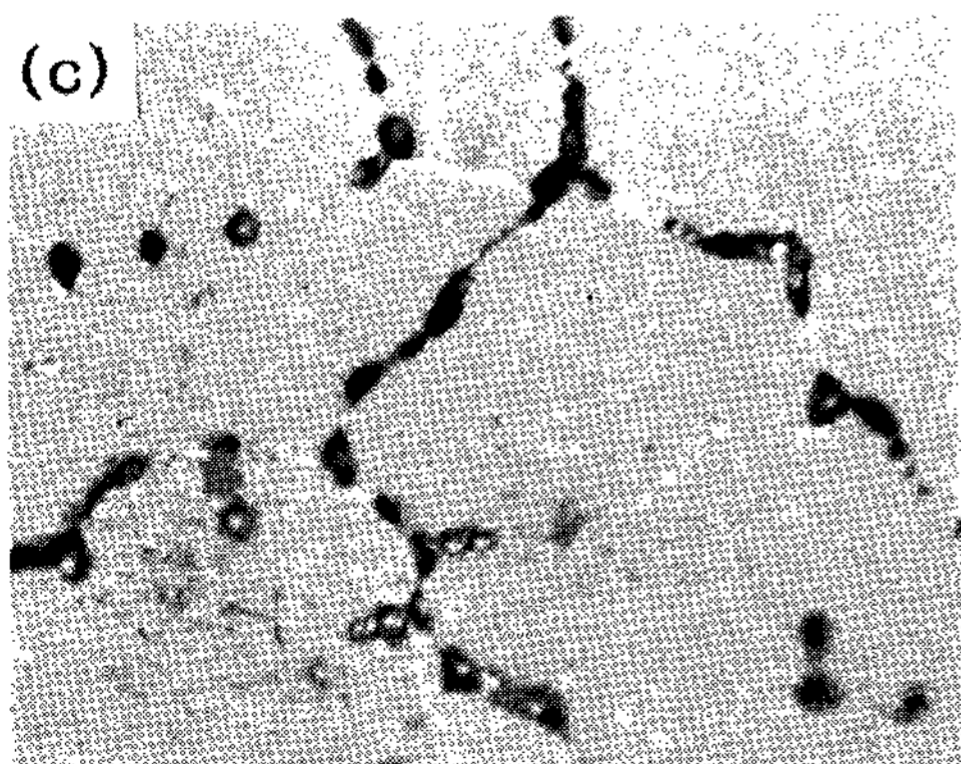
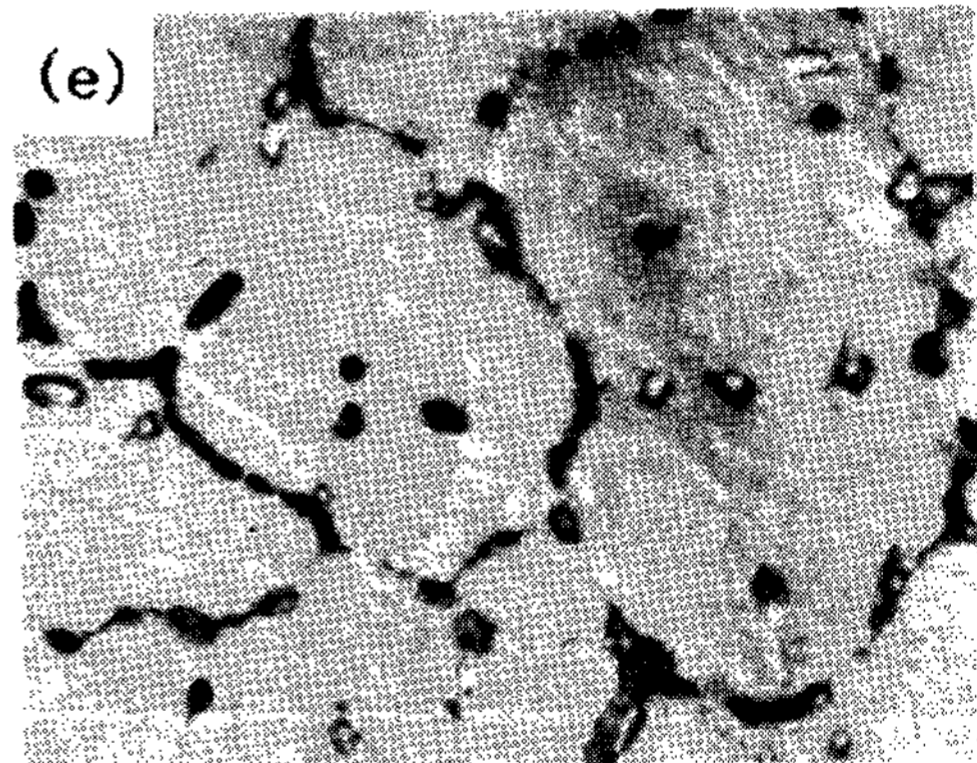
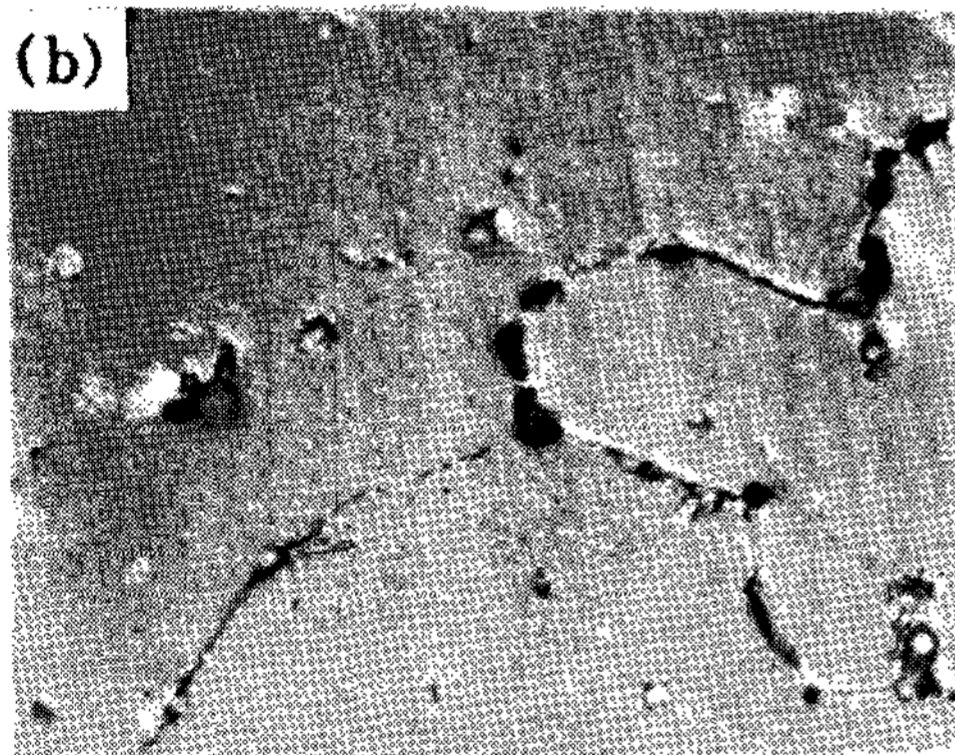
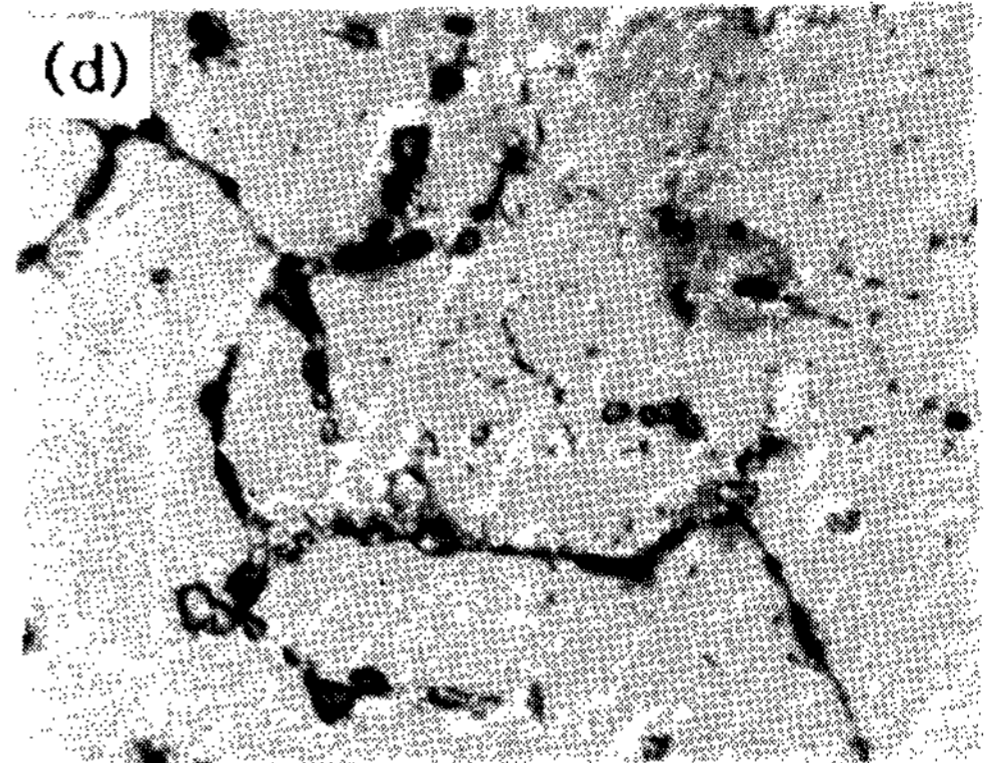
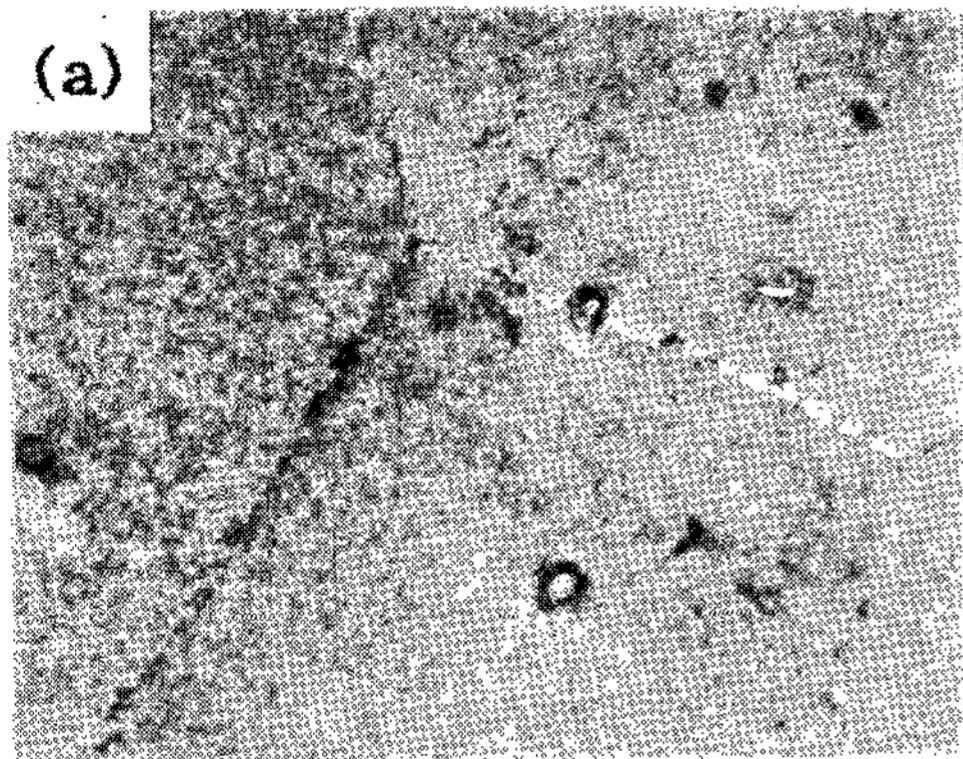


Photo 3. Microstructure of the alloys after PDM experiment.

(a) Alloy 1 (b) Alloy 2 (c) Alloy 3 (d) Alloy 4 (e) Alloy 5
(f) Alloy 6

합금 6이 가장 불안정한 것을 의미한다.

사진 3은 상기 PDM에 의한 입계부식 결과를 보여 주는 사진으로 합금 1은 기지 전면이 균일하게 부식됨을 보여 주고 있으나 B과 Si이 단독 또는 복합첨가된 합금 2, 3, 4, 5 및 6에서는 석출상이 우선적으로 침식됨을 보여 주고 있다. 따라서 그림 3에서 B과 Si의 첨가량이 증가함에 따라 부동태 영역이 좁아지고 입계전류밀도가 증가한 이유는 B과 Si 첨가에 의해 부동태 피막이 불안정화된 것이 아니라, 입계에 편석된 B, Si 및 Al이 Fe와 2원계 또는 다원계 화합물을 형성, 기지와 화합물 사이의 수 nm정도의 구간에서 화학적 농도구배¹¹⁾를 일으켜 사진에 나타난 바와 같이 이 부분이 기지보다 우선적으로 침식을 받기 때문으로 생각된다. 따라서, 1N H₂SO₄ 용액에서 예민화된 304스테인리스강의 부식실험결과¹¹⁾와 본 실험 결과를 비교하였을 때 석출물의 양, 종류, 안정성 및 scan rate 등에 차이가 있어 상대적인 비교에는 어려움이 있으나 본 합금이 스테인리스강보다 부동태 천이전위가 훨씬 높은 값을 나타내고 있어 상온연성의 개선과 T_c를 향상시킬 수 있는 최적의 B 및 Si함유량을 찾아 제 2상 석출을 최소화시킨다면 스테인리스강보다 더 좋은 내식 내열재료가 될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

25at% Al 조성의 DO_3 Fe₃Al에 입계 및 기지 강화 원소로서 B을, T_c향상 원소로서 Si을 단독 또는 복합첨가하여 진공 아아크 용해한 다음 균질화 열처리한 시편의 미세조직 및 T_c 변화, 부식거동 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B을 첨가함으로써 결정립이 미세화되었으며, 3at%에서 9at%로 Si 함량이 증가될수록 입계가 명확해지고 제 2상 석출량이 증가했다.
2. B과 Si을 첨가치 않은 합금은 입계 취성과 파괴모양을 나타내었으나 1at%B을 단독 또는 1at%B과 3at% Si을 복합첨가한 경우에는 입내연성과 파괴모양을 보였고, Si이 5at% 이상 복합첨가된 경우에는 다시 취성과 파괴모양으로 변화하였다.
3. T_c는 1at%B과 3at% Si을 복합첨가한 경우에 가장 높은 값을 나타내었고 B 및 Si를 첨

가치 않은 합금보다 약 150°C 향상되었다. 그리고 Si이 5at% 이상 복합 첨가된 경우에는 오히려 B 및 Si를 첨가치 않은 합금보다 저하하였다.

4. 본 합금이 304 스테인리스강보다 부동태 천이전위가 훨씬 높았으며, B 및 Si 첨가에 의해 입계전류밀도가 증가하였고, 석출상이 우선적으로 침식을 받았다.

후 기

본 연구의 일부는 1991년도 급속응고 신소재연구센터의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Allen and J. W. Cahn; Acta Metall., 23(1975), 1017
2. N. S. Stoloff and R. G. Davies: Acta Metall., 12(1964), 473
3. R. Fortnum and D. E. Mikkola: Mater. Sci. Eng., 91(1987), 223
4. H. Cornelius and W. Bungardt: Arch. Eisenhüttenwes., 13(1940), 539
5. Annual Book of ASTM Standards, Part 10(1982), 908
6. O. Kubaschewski: Iron-binary phase diagrams, Springer-Berlag Berlin, (1982), 15, 136
7. T. Ogura, S. Hanada, T. Masumoto and O. Izumi: Metall. Trans. A, 16(1985), 441
8. M. G. Mendiratta and S. K. Ehlers: J. Mater. Sci., 19(1984), 2203
9. J. Suwalski, O. Schneeweiss, T. Zencik and Z. Tucholski: Phys. Status Solidi A, 53(1979), K195
10. A. A. Katsnel'son and V. Ye. Polishchuk: Phys. Met. Metallogr., 36(1973), 86
11. 최 한철, 김 관휴: 대한금속학회지, 24(10), (1986), 1190