

.....
 論 文

Fe-28at.%Al 합금의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 Cr, Mo 및 B의 영향

최담천, 이연오, 김관휴, 박은식, 이호종*

Effects of Cr, Mo and B additions on the microstructure and mechanical properties of Fe-28at.%Al alloys

Dap-Chun Choi, Yeon-O Lee, Kwan-Hyu Kim, Eun-Sik Park and Ho-Jong Lee*

Abstract

The effects of Cr, Mo or B additions were investigated on B2 \leftrightarrow DO₃ structural transition temperature (T_c) and mechanical properties of Fe-28at.%Al. The raw materials were arc-melted in vacuum and then subjected to the following heat-treatments to maximize the DO₃ ordered structure : 1000°C/7days, slowly cooled to 500°C and then held for 5 days. In the effect on the grain refinement, the addition of alloying element B was the most effective. The addition of Cr or Mo had little effect. When 1at.%Mo was added, T_c increase about 30°C, but Cr had a very little effect on T_c . On the contrary, when B was added, T_c was apt to come down minutely.

In the additional effect of alloying element on the mechanical properties, Cr was apt to decrease the microvickers hardness and yield strength, Mo and B didn't have much effect. In the case of compressure strength test, the effect of the environment on the yield strength was contrary to the result of the tensile strength test.

(Received June 6, 1995)

1. 서 론

Fe-Al계 금속간화합물은 저밀도, 고강도, 낮은 재료비, 우수한 내산화성 및 내황화성을 가지고 있어[1-3] 새로운 구조용 재료로서 잠재력을 가지고 있으나 실온에서 연성과 파괴인성이 낮고, 특히 18.5~35at.%Al을 함유한 DO₃규칙구조의 Fe₃Al금속간화합물은 540°C 근처에서 DO₃형 결정구조로부터 B2형 결정구조로 천이하면서 항복응력과 고온 creep강도가 현저히 저하하는 결점을 가지고 있다.[4] 따라서 DO₃규칙구조의 Fe₃Al금속간화합물의 경우 DO₃ \leftrightarrow B2천이온도

(T_c)를 상승시키기 위한 연구[5]와 미세조직의 제어 및 합금첨가에 의해 연성을 향상시키기 위한 연구[6]가 활발히 진행되고 있다. Fe-Al 2원계 금속간화합물에 제3원소의 단독 또는 복합첨가에 의해 T_c 상승을 도모하고 있으나 Si, Ti, Mo, Cr, Mn 및 Ni등이 좋은 효과를 나타내고[5,7], 상온연성의 향상을 위한 결정입계 강화 및 결정립 미세화원소로는 B, Ce, S, Si, Zr 및 희토류 원소등이 좋은 효과를 나타내는 것으로 보고[6,8]되고 있다. 또한 Fe-Al계 금속간화합물은 본질적으로는 연성이 아주 좋고 통상 대기중에서 시험할 때 나타나는 나쁜 연성은 환경취화에 기인

전남대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ.)

*순천대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Suncheon National Univ.)

[9]하며, Fe₃Al금속간화합물의 경우, Al함유량을 25~30at.%까지 증가시키고 Cr, Mo, Nb등의 제3원소를 첨가함으로써 환경취화가 억제되고, 연성이 향상되는 것으로 보고[9]되고 있다.

따라서 본 연구에서는 DO₃형 Fe-28at.%Al조성의 금속간화합물에 결정입계 및 기지강화원소로 B를 T_c향상원소로 Mo을, 연성개선과 환경취화를 억제하기 위해 Cr, Mo을 단독 또는 복합첨가하여 용해한 다음 균질화 열처리와 안정화 열처리를 하여 미세조직 및 천이온도(T_c)의 변화를 조사하고, 미세경도 시험 및 압축강도 시험을 통하여 내열 구조용 Fe-Al계 금속간화합물의 개발 및 실용화를 위한 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원재료인 Fe분말(99.9%)은 체가름하여 100~120mesh의 것을 600°C, 수소분위기에서 1시간동안 환원처리한 후 사용하였으며, Al은 99.98%의 것을 사용하였다. 합금원소로 사용한 Cr(99.99%)은 결정상을, Mo(99.9%)은 chip상을 B(99.8%)은 결정상을 사용하였다. 상기 재료는 Table 1과 같이 목표하는 원자중량조성이 되도록 칭량한 후 아르곤 아아크 용해로를 사용하여 용해하였다. 제조된 시편은 무게 50g, 크기 40×12×14mm의 bar상이며, 1000°C에서 7일간 균질화 열처리를 실시한 다음 DO₃구조를 안정화시키기 위하여 500°C에서 5일간 유지한 후 노랭하였다. 합금원소 첨가에 따르는 기지조직의 변화를 알아보기 위하여 5%HF-85%H₂O₂-10%H₂O조성의 부식액을 사용하여 부식한 후 광학현미경으로 관찰하였으며, 생성상의

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy	Chemical Composition(at%)				
	Fe	Al	Cr	Mo	B
1	bal.	28			
2	bal.	28	2		
3	bal.	28	6		
4	bal.	28	2	1	
5	bal.	28	6	1	
6	bal.	28			0.02
7	bal.	28	2		0.02
8	bal.	28	6		0.02

확인을 위하여 XRD 및 EDS분석을 행하였다. 천이온도(T_c) 측정을 위해 시차 열분석시험(DTA : Differential Thermal Analysis)을 행하였다. 기계적 성질을 조사하기 위하여 압축강도 시험을 행하였으며, 환경인자의 영향을 알아보기 위하여 300°C에서 48시간동안 진공 열처리를 한 시편과 H₂O(증류수)중에 24시간 침지시킨 후 압축강도 시험을 하여 비교 검토하였다. 시험온도는 30°C, 시험하중(cross head)속도는 0.5mm/min(strain rate(ϵ)=1.39×10⁻³S⁻¹)였으며, 최대 하중은 2ton이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직의 변화

Photo 1은 합금원소 첨가에 따른 미세조직의 변화를 알아보기 위한 광학현미경 조직관찰 결과이다. Cr을 단독첨가한 경우, 조직은 약간 미세화되나 그 영향은 그다지 크지 않으며, Cr과 Mo을 복합첨가한 경우에도 큰 영향은 없었다. 그리고 B만을 단독첨가한 경우에는 시료의 조직이 주조조직을 보이고 있어 미세조직의 변화에 대한 정량적인 분석에는 어려움이 있었으나, 전반적으로 합금원소를 첨가하지 않은 Table 1의 합금 1에 비해 미세화된 것을 알수 있고, Cr과 B를 복합첨가한 경우에는 합금 6과 유사한 조직을 보여주고 있는 것으로 보아 B는 조직의 미세화에 기여하지만 Cr 및 Mo는 조직의 미세화에 미치는 영향은 B에 비해 적음을 알 수 있다. 그러나 B를 1~6%까지 첨가하면 B의 조직의 미세화에 큰 영향을 미친다는 다른 연구자들의 보고[10~12]에 비해 본 연구결과에서 B의 영향이 적은 것은 B의 첨가량이 0.02%임을 고려할 때 첨가량이 미소한 것에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 1은 Fe-28Al조성의 시료인 합금 1에 대한 XRD분석 결과로 F는 기본 peak, S는 초격자 peak를 의미한다. Fe₃Al합금의 DO₃구조의 X선 회절모양은 기본peak(fundamental peak)의에 두가지 형태의 초격자peak(super-lattice peak)를 가지고 있는데, 첫번째 형태의 초격자 peak(S)는 Miller지수가 (111)_s, (311)_s에서의 회절이며, DO₃구조에서만 존재하고 두번째 형태의 초격자peak는 Miller지수가 (200)_s, (222)_s로

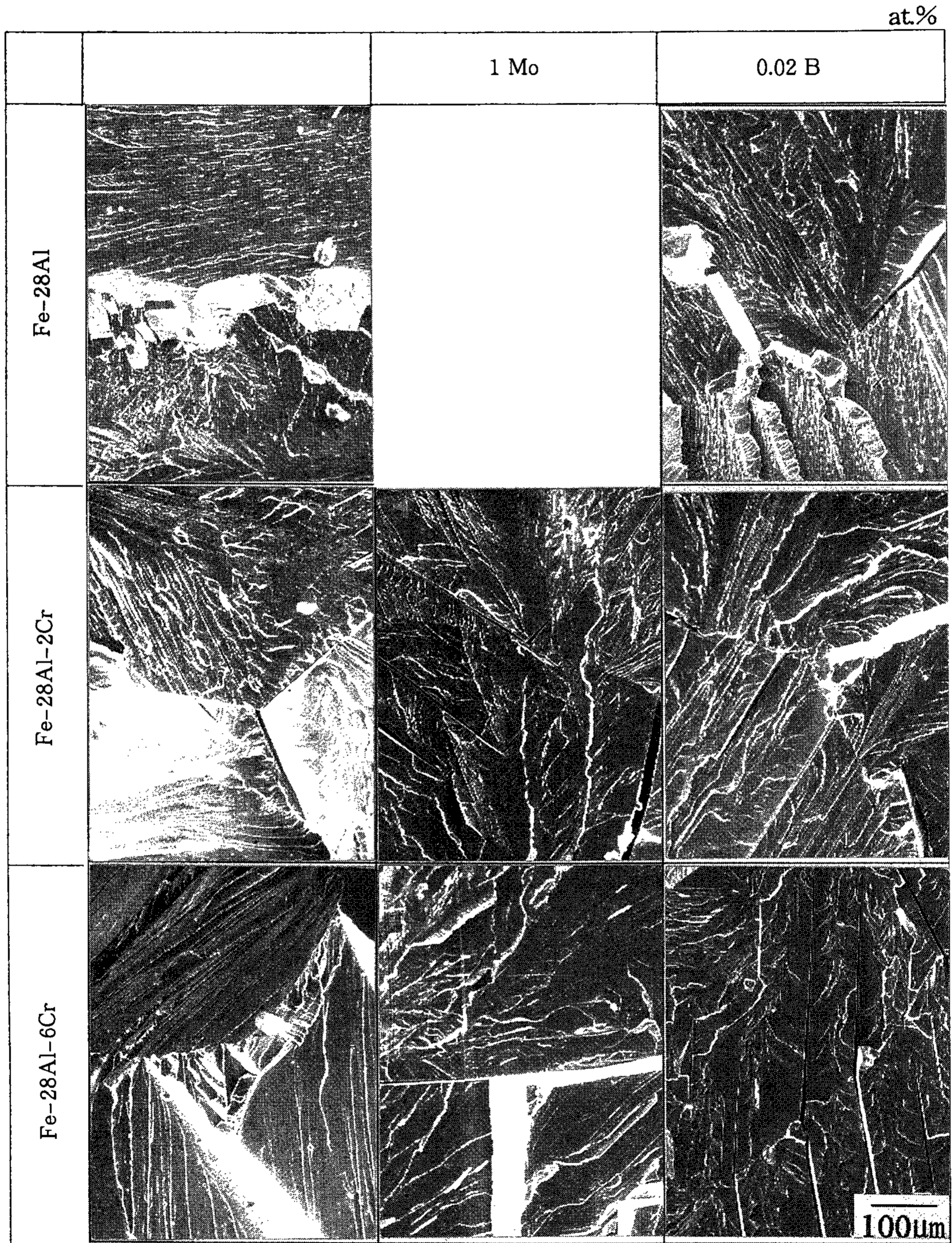


Photo 1. Microstructural changes in the optical micrographs with alloying element composition.

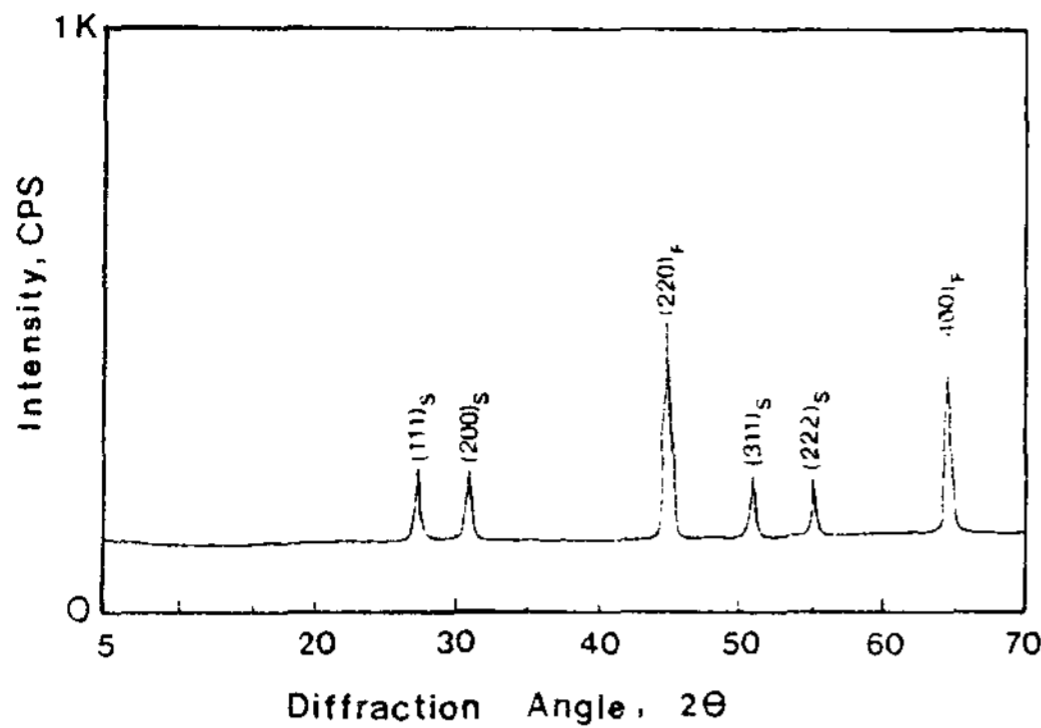
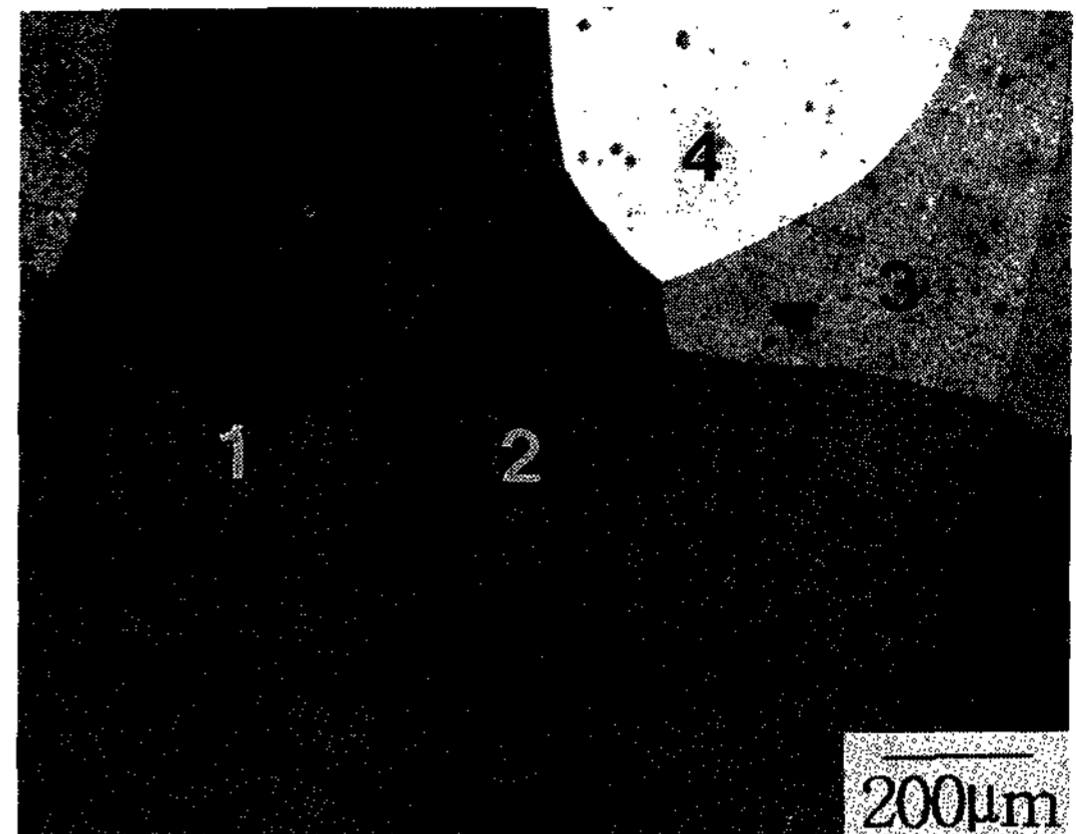


Fig. 1. Chemical compositions of alloys.

서 DO₃, B₂형 구조에서 공통적으로 나타나며, 기본peak(F)는 (220)_F, (400)_F에서 나타나는데, 전형적인 DO₃구조의 회절pattern이 나타나 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 합금 3의 EDS결과를 나타내는 것으로 조직사진중 각 결정립에 대한 분석 결과는 모두 bulk상태의 조성과 유사한 결과를 보이며, 미소경도 시험결과에서도 경도값이 296~298Hv로 유사한 것을 알 수 있었다. 따라서 상기 XRD, EDS 및 미소경도 시험결과로부터 균질화 열처리 및 DO₃안정화 열처리 한 시편의 모든 결정립이 DO₃결정구조로 안정화되어 있고 조성도 균일화되어 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 천이온도(T_c)의 변화

Fig. 3은 합금원소첨가에 따른 DO₃↔B2 천이온도(T_c)의 영향을 조사하기 위해 시차열분석시험을 통하여 얻은 변태점들을 구하여 그래프로 나타낸 것이다. Fe-28Al조성인 합금 1의 T_c는 553.7°C였으며, Cr만을 단독첨가하였을 경우 2% 첨가한 합금 2는 555.8°C, 6% 첨가한 합금 3은 557.4°C로서 T_c가 약 2, 4°C정도 각각 상승하였으나, Mo를 1%복합첨가한 합금 4 및 5의 경우는 583.7°C 및 585.5°C로 합금 1에 비해 T_c가 약 30°C정도 향상되었음을 알 수 있다. 그리고 0.02%B을 단독첨가한 합금 6은 548.2°C Cr과 복합첨가한 합금 7 및 8의 경우에는 552.5°C 및 554.1°C로서 B을 첨가한 경우 다른 연구자의 결과[13]와 마찬가지로 오히려 T_c가 약간 감소되는 경향을 보이고 있다. 따라서 T_c에 미치는 합금원소의 첨가영향은 Mo이 Cr이나 B에 비해 현저하였다.



Point	Chemical composition(at%)		
	Fe	Al	Cr
1	65.8	28.31	5.89
2	65.81	28.41	5.78
3	65.82	28.32	5.89
4	65.82	28.34	5.84

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Fe-28Al.

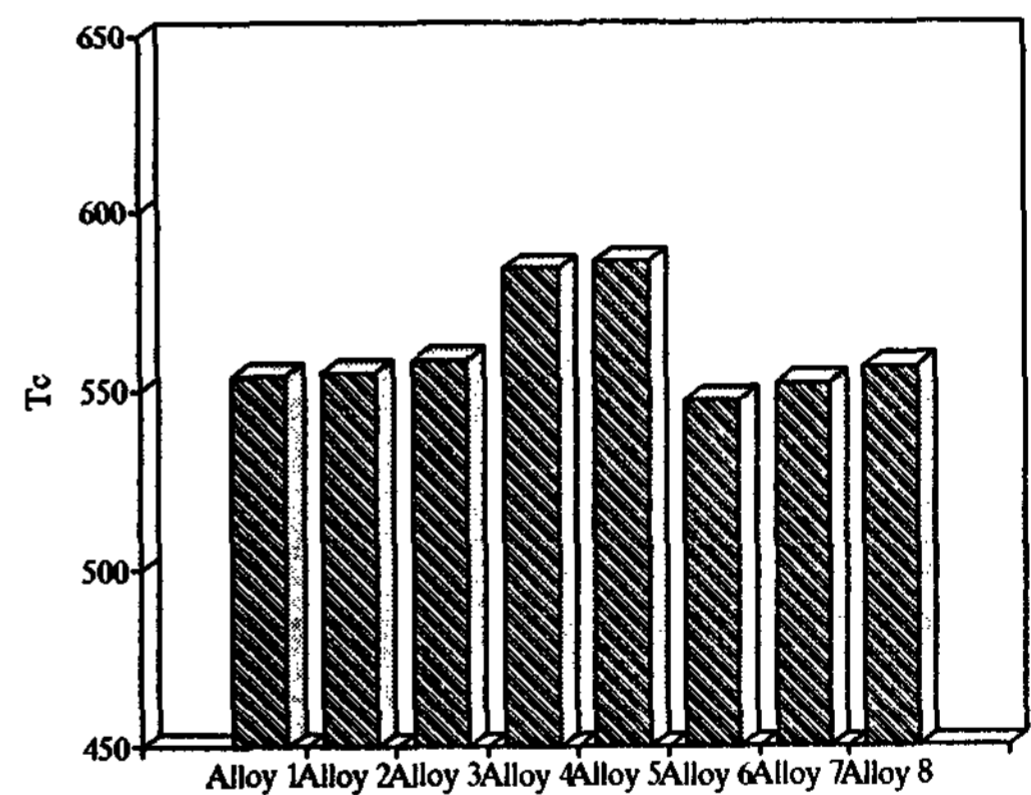


Fig. 3. The result of EDS of Fe-28Al-6Cr.

3.3 기계적 성질 및 파단면의 관찰

Fig. 4는 합금원소 첨가에 따른 미소경도시험 결과로서 시험하중 300g, 유지시간 30초의 조건하에서 시험하였다. 합금 1은 354Hv로 높은 경도를 보이나, Cr을 2% 단독첨가한 합금 2는 313Hv, 6% 첨가한 합금 3은 298Hv로 합금 1에 비해 경도값이 상당히 감소되는 것을 알 수 있고, Cr첨가량이 증가함에 따라 더욱 감소되는 것을 알 수 있다. 그러나 Cr과 Mo을 복합첨가한 합금 4와 5의 경우는 Cr을 단독첨가한 경우와

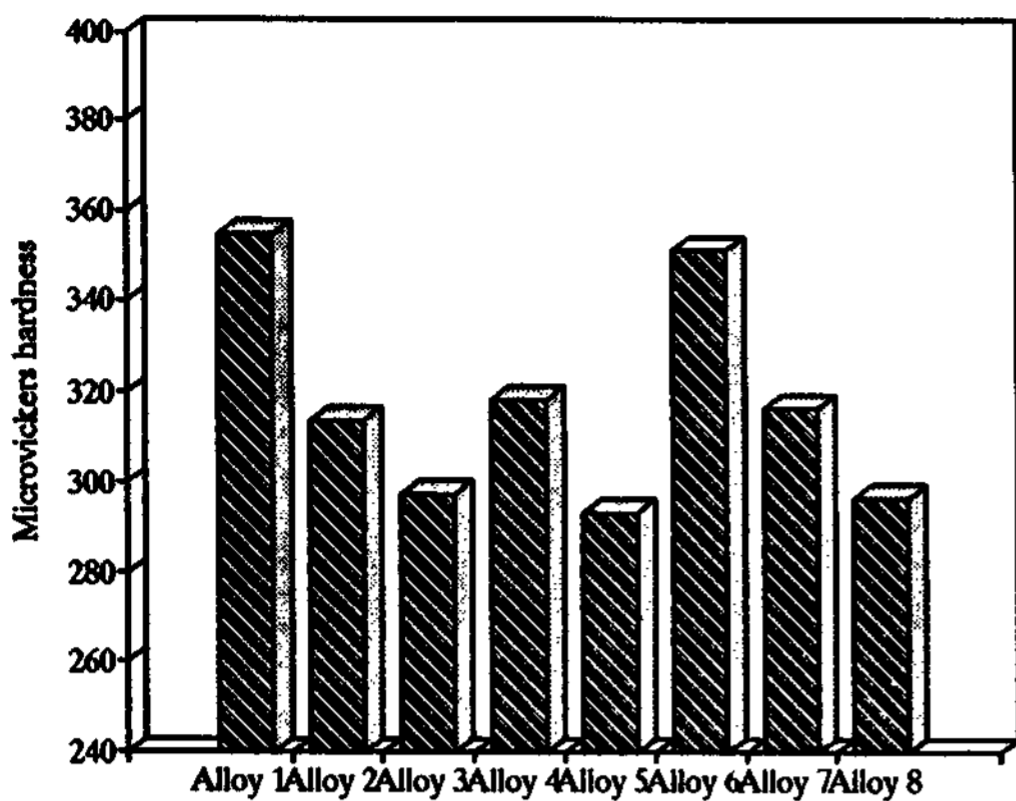


Fig. 4. Variation of microvickers hardness with alloying element composition.

거의 유사한 결과를 나타내고 있으며, 합금 6은 B만을 단독 첨가한 경우로서 합금원소를 첨가하지 않은 경우에 비해 약간 낮은 값을 보여 주고 있으나, 큰 차이는 없고 Cr과 복합첨가한 경우는 Cr을 단독첨가한 경우와 유사한 결과를 나타내고 있다. 따라서 Cr은 미소경도를 감소시키나 Mo과 B은 그다지 영향이 없는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 합금조성의 변화에 따른 압축 항복강도(이하 항복강도)의 변화와 환경취화에 대한 환경인자의 영향을 알아보기 위하여 300°C에서 48시간동안 진공 열처리한 시료를 대기중에서 시험(strain rate(ϵ)= $1.39 \times 10^{-3} S^{-1}$)한 결과 얻은 항복강도와 H₂O(증류수) 중에서 24시간동 침지시킨 후 H₂O중에서 시험한 결과 얻은 항복강도의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 합금원소를 첨가하지 않은 합금 1에 비해 합금원소를 첨가한 합금은 모두 항복강도가 매우 낮게 나타나고 있으며, 약간의 차이는 있으나 대기중에서 시험한 시료에 비해 H₂O중에서 시험한 시료의 항복강도가 낮게 나타나고 있으나 그 경향은 비슷함을 알 수 있다. 압축시험의 경우 항복강도에 대한 환경인자의 영향은 적은 것으로 보이며, 대기중 및 수소분위기에서는 취성을 보이지만, 진공중 및 산소분위기하에서는 높은 인장강도를 보인다는 Mendiratta의 결과[14]와는 상반된 결과를 보여준다. 합금 원소 첨가에 대한 영향은 합금 1의 경우 매우 높은 항복강도를 나타내고 있으나, 합금원소를 첨가한 경우에는 항복강도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. Cr만을 첨가

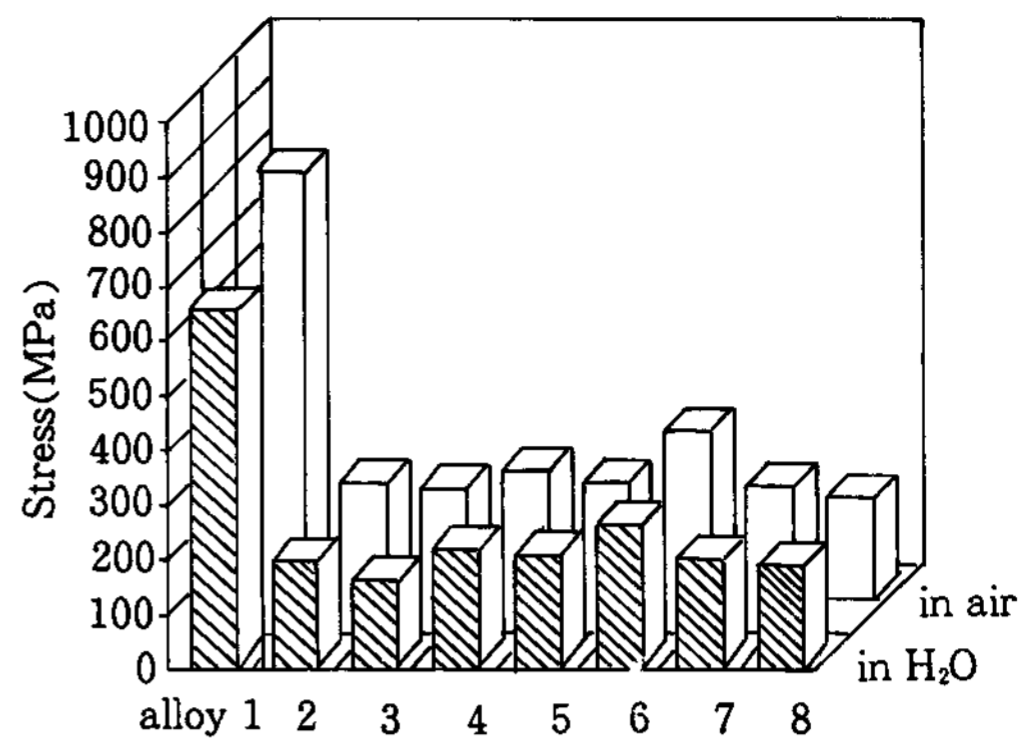


Fig. 5. Yield strength of alloys with different composition and test condition—under air or H₂O.

한 경우에는 합금 2와 3에서 알 수 있는 바와 같이 미소경도의 변화와 유사하게 Cr함유량이 증가함에 따라 항복강도가 더욱 저하함을 알 수 있다. Cr과 Mo을 복합첨가한 합금 4와 5의 경우는 Cr만을 첨가한 합금과 유사한 경향을 보여주고 있는데, Fe₃Al에 Si, Ti 및 Mo등의 합금원소를 첨가하면 T_c는 상승하지만 상온연성은 크게 저하된다는 Mendiratta등의 연구결과[14]와 본 연구결과를 비교할 때, Cr이나 B에 비해 Mo첨가에 의해 T_c는 크게 향상되었으나 항복강도는 상술한 바와 같이 Cr만을 첨가한 경우와 유사한 경향을 보이고 있는 것으로 보아 항복강도에 대한 Mo의 첨가효과는 Cr을 복합첨가함으로써 Mendiratta등의 결과와는 다른 양상을 나타낸 것으로 생각된다. B을 단독 첨가한 합금 6의 경우 항복강도가 Cr이나 Mo에 비해 다소 높게 나타나고 있으나 합금원소를 첨가하지 않은 합금 1에 비해서는 낮으며, 미소경도의 변화와 유사한 경향을 보여주고 있다. 그리고 Cr과 B를 복합첨가한 합금 7과 8의 경우도 Cr을 단독첨가한 경우와 유사한 결과를 나타내고 있다. 따라서 합금원소 첨가에 대한 항복강도의 영향은 미소경도 시험결과와 마찬가지로 Mo과 B은 항복강도에 그다지 영향이 없으며, Cr만이 영향을 주는 것으로 판단된다. 이는 일반적으로 강도, 경도와 연신률은 상호 반비례하는 경향이 있으므로 상기 Cr함유량의 증가에 따른 항복강도와 미소경도의 감소는 상온연성의 향상으로 생각할 수 있으며, DO₃단위정에서 Cr이 α 격자점을 점유함으로써 Cr₃Al을 형성하여 연성을 향상시킨다는 결과[16]로 부터

도 확인할 수 있다.

Photo 2는 Charpy충격기에 의한 충격 파괴단면을 SEM으로 조사한 결과이다. 합금원소를 첨가하지 않은 시료의 파괴양상은 입계파괴(intergranular)를, 파면은 완전 벽개파면(cleavage)을 나타내고 있다. Cr을 2%첨가한 시료의 파괴양상은 입계파괴를 보이고 있으나 Cr첨가량이 6%로 증가된 시료의 파괴양상은 입내파괴(transgranular)를, 파면은 계단상(step like) 벽개파면으로 변화되는 경향을 보이고 있는데, 이러한 파괴 및 파면양상의 변화는 경도시험의 결과와도 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. Mo이 1%씩 첨가된 경우는 Cr만이 첨가된 합금 2와 3의 파괴 및 파면양상과 큰 차이가 없는 것으로 보아 Mo은 T_c향상에 효과는 있지만 상온에서의 연성향상에는 크게 기여하지 않는 것으로 생각된다. 입계강화원소로 B를 단독첨가한 경우는 B이 첨가되지 않은 합금 1에 비해 입내파괴가 일어나는 경향이 더 크고, Cr과 복합첨가한 경우는 파괴양상이 완전히 입내파괴로, 파면은 계단상 벽개파면으로 변화하였다. 이는 첨가된 B량이 적어 그 첨가효과가 명확하게 나타나지는 않았으나, B를 1at.%, 3at.%씩 첨가한 경우 입계에 편석한 B이 보론화합물을 형성하여 입계 원자결합의 본질적 특성을 바꿈으로서 입계를 강화하여 파괴양상이 입내파괴로 변화하고 dimple파괴양상을 보인다는 연구보고[13]와 유사한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 Cr첨가량이 증가하면 파괴양상은 입계파괴에서 입내파괴로, 파면은 완전벽개파면에서 계단상 벽개파면으로 변화되고, Mo의 첨가는 T_c향상에는 기여하나 파괴거동에는 영향을 미치지 않으며, B은 기 발표된 연구결과와 유사하게 파괴거동에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 결 론

28at.%Al조성의 DO₃형 Fe-Al계 합금에 Cr, Mo 및 B을 단독 또는 복합첨가하여 아아크 용해 후, 균질화 열처리 및 DO₃구조 안정화 열처리를 행하여 미세조직, 천이온도(T_c)의 변화 및 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정립 미세화에 대한 합금원소의 첨가효과는 B의 영향이 가장 크고, Cr 및 Mo의 첨가한 약간의 결정립 미세화 효과를 가져오나 그 영향은 크지 않았다.

2) T_c에 대한 합금원소의 첨가효과는 Mo을 첨가하였을 경우 약 30°C가 향상되며, Cr의 영향은 적고, B을 첨가하였을 경우에는 오히려 미소하나마 T_c가 저하되는 경향을 보였다.

3) 기계적성질에 미치는 합금원소의 영향은 Cr의 첨가량이 증가할수록 미소경도 및 항복강도를 저하시키는 경향을 나타내며, Mo과 B는 큰 영향을 미치지 못하였다. 그리고 압축시험시 항복강도에 대한 환경인자의 영향은 없었다.

4) 파괴단면에 대한 합금원소의 첨가효과는 Cr의 첨가량이 2%인 경우는 입계파괴 양상을 보이나 6%로 증가하면 파괴양상은 입내파괴로, 파면은 계단상 벽개파면으로 변화되었다. Cr과 Mo을 복합첨가한 경우는 Cr만을 첨가한 경우와 큰 차이가 없었으며, B은 기 발표된 연구결과와 유사한 경향을 나타냈다.

후 기

본 연구는 '94년도 포항종합제철(주)의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] B. Schmidt, P. N. Nagpal : MRS Symposia Proceedings, MRS, vol.133 (1989) 755
 [2] J. H. Devan : In Oxidation of high temperature intermetallics, TMS, (1989)
 [3] P. F. Tortorelli & J. H. Devan : Mater. Sci. & Eng., vol. A153 (1992) 573
 [4] N. S. Stoloff & R. G. Davis : Acta Metal., 12 (1964) 473
 [5] H. P. Longworth & D. E. Mikkola : Mater. Sci. Eng., vol. 96 (1987) 213
 [6] R. T. Fortnum & D. E. Mikkola : Mater. Sci. Eng., vol. 91 (1987) 223
 [7] S. M. Allen & J. W. Cahn : Acta Metal., 24 (1976) 425

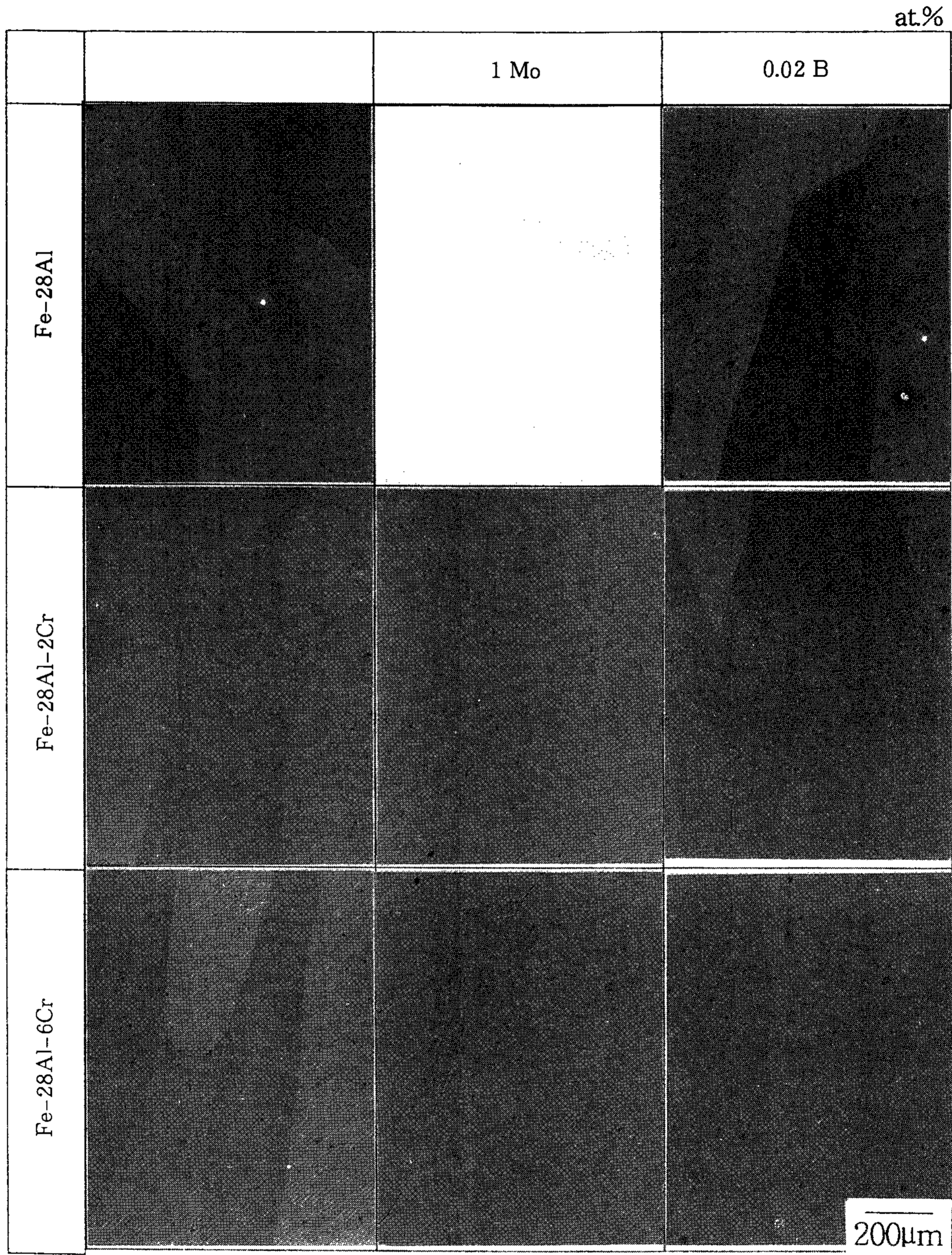


Photo 2. The SEM fractographs illustrating the changes in the fracture mode for the alloys with alloying element composition.

- [8] H. Cornelius & W. Bungardt : Arch. Eisenhuttenwes., 13 (1940) 539
- [9] C. T. Liu & E. H. Lee : Scr. Metall., vol. 23 (1989) 875
- [10] W. J. Buehler and C. G. Dalrymple : NAVORD, (1957) rep. 5744
- [11] H. cornelius and W. Bungardt : Arch. Eisenhuttenwes, 13 (1940) 539
- [12] G. Athanassiadis, G. Le Caer & L. Rimringer : Phys. Status Solid. A, 40 (1977), 425
- [13] 최담천, 황금연 : 주조, 한국주조공학회, 제 12권 제2호 (1992), 131
- [14] M. G. Mendiratta and S. K. Ehlers : J. Meter. Sci., 19 (1984) 2203
- [15] 花田修治 : 金屬間化合物の 塑性加工, 金屬, 10 (1992) 66