

## Fe-Ti합금계에서의 층상공정조직의 열적안정성

위 명 용 · 長谷部 光弘\*

충북대학교 공과대학 재료공학과

\*日本九州工業大學 物質工學科

Thermal Stability of Lamellar Eutectic Structure  
in Fe-Ti Alloy

Wey Myeong yong

\*Hasebe Mitsuhiro

Dept. of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Korea.

Dept. of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kyushu Japan

## ABSTRACT

In order to elucidate thermal stability of Fe-Fe<sub>2</sub>Ti eutectic structure, the initial several structures have been investigated in the changes of coarsening and spheroidization during prolonged annealing under the eutectic temperature.

The results are as follows:

1) The rate constant of coarsening and spheroidization was formulated as  $S^{-n} - S_0^{-n} = k \cdot t$ , where  $S$  is the total area of the interface between  $\alpha$  and C(Fe<sub>2</sub>Ti) per unit volume,  $S_0$  is initial value and  $k$  is the rate constant.

2) The coarsening and spheroidization mechanism was described by Ostwald ripening and controlled by diffusion of Ti-atom in  $\alpha$ -phase.

3) The spheroidization rate constant in eutectic lamellar structures was depended upon annealing temperature and showed the Arrhenius relation. The activation energy for spheroidization of lamellar structure was 365 kJ/mole.

## 1. 서 론

복수로 이루어진 상 또는 소재로서 구성된 복합재료는 복합된 재료의 각 특성을 잘 조화 겸비한 재료로서 오래 전부터 주목되어 왔다.

이러한 재료들 중, 두 상사이의 계면상태가 가장 이상적으로 이루어진 것으로 알려진 것은 공정반응이나 공석변태등에 의해 얻어진 재료이다. 이들 조직은

공존하는 두상의 결정학적 관계가 가장 안정하게끔 형성되어 있다고 알려져 있는데, 이들은 일반적으로 층상조직으로 이루어져 있다. 그러나 이와 같이 형성되어진 층상조직도 언제까지나 안정하다고만은 할 수 없다. 즉, 고온에서 사용되어지는 경우, 점차로 조대화 되기도 하고, 혹은 구상화되는 등 분산조직으로 변화하여 간다.

이러한 사실은 재료로서의 특성과 깊은 관계가 있

기 때문에 이와 같은 변화를 조사 연구하는 일은 대단히 중요하다 하겠다. 그런데, 공정조직이나 공석조직의 성장기구에 대해서는 이론적이나 실험적으로도 비교적 많이 연구되어 있다.

뿐만 아니라 층상조직이 열처리에 의해 분산조직으로 변화하는 현상은 이미 철강재료에서 층상플라이트의 어닐링에 널리 이용되고 있는데, 이는 분산화 이후의 상태도 재료의 성질에 큰 영향을 주기 때문에, 분산입자의 조대화과정인 Ostwald 성장에 대해서도 많은 연구가 되고 있다<sup>12)</sup>. 그러나 층상조직이 고온에서 점차로 분산조직으로 변화하는 도중의 과정에 대한 정량적인 연구는 거의 되어있지 않으며, 그 중에서도 공정조직에 대한 연구는 거의 없는 것이 현실이다.

본 연구에서는 이 현상이 계면에너지를 구동력으로 하여 일어나는 현상이므로 2상간의 단위체적당의 계면적( $S_v$ )에 주목하고, 이것을 파라미터로 하여 층상조직의 열적안정성을 정량적으로 표현함을 목적으로 하였다. 합금으로는 최근 신소재로서 크게 주목되고 있는 수소저장합금중의 하나인 Fe-Ti합금<sup>3)</sup>에서의 Fe-Fe<sub>2</sub>Ti계를 선택, 이 공정조직을 공정온도 이하의 일정온도에서 유지하는 경우의 조직변화과정에 대해 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 시료의 제작과 열처리

Fe-Fe<sub>2</sub>Ti계 합금은 전해철과 스폰지티탄을 소재로 하여, 알루미늄 도가니를 사용 고주파용해로를 이용 진공중에서 용해 제작되었다. 합금으로는 Fe-Fe<sub>2</sub>Ti공정조직의 것을 선택하였다. 이 합금의 화학조성은 분석결과 Fe-14mass%Ti이었다.

이 시료를 잘게 절단하여 내어 탄망관에 넣어 실리콘이트로에서 아르곤분위기중에서 1370℃로 가열하여 용융화시키고, 이어서 이것을 공정온도이하까지 냉각하여 응고시킨 후 수냉하였다. 이 때 응고조건으로는 냉각속도 7℃/min였고, 공정온도조직하의

1270℃까지 제어 냉각한 후 수냉하였다.

이렇게 처리하여 낸 시료를 초기시료라고 부르기로 한다. 다음은, 초기시료를 반경 7mm, 두께 5mm의 원주상으로 절단하여 열처리 시료로 사용하였다. 즉, 이 열처리용 시료를 석영관에 넣어 진공봉입한 다음, 실리콘이트로중에서 1000℃, 1100℃, 1200℃의 각 온도에서 1~100h 항온으로 유지한 후 수냉하였다. 이렇게 열처리시킨 시료를 수지중에 응고시키고 연마한 후 Murakami시약 (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>; 10g, NaOH; 10g, H<sub>2</sub>O; 100cc)으로 부식하여 현미경 관찰에 사용하였다.

### 2-2 조직해석

공정조직이나 공석조직을 가열하였을 때의 변화에는 본래의 조직형태를 그대로 유지하면서 점차적으로 조대화하여 가는 경우<sup>4)</sup>와 층상조직이 불연속으로 조대화하는 경우<sup>5)</sup>, 또는 플라이트의 구상화와 같이 본래의 조직이 분산하여가는 경우 등이 있다.

앞의 두 경우에는 예를 들어, 층상조직의 층간격  $\lambda$ 와 같이 변화전과 후에서 공통의 형상인자를 조직 파라미터로 할 수가 있다. Ostwald 성장에 대한 석출립자의 평균반경  $\bar{r}$ 도 같은 경우이다. 이것에 대해 마지막 경우에는 예를 들면, 층상조직으로부터 구상으로 조직의 본질적인 변환을 하는 경우에 형상인자를 파라미터로 하는 것은 곤란하다. 그러나, 위의 모든 경우에 공통되는 사실은 서로 틀리는 두상 사이, 즉 이상간(異相間)의 계면에너지를 구동력으로 하여 진행되어간다는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 조직 파라미터로서  $\alpha$ 상(Fe)과 C상(Fe<sub>2</sub>Ti)과의 계면적( $S_v$ )에 주목하여, 이것을 측정하여 해석에 임하였다. 구체적으로는 선분법을 이용하여 조직사진상에서 단위길이당의 test-line과  $\alpha$ /C계면과의 교점수  $P_L$ 를 사진 상에서 random하게 측정하여 이들의 평균값을 구하여, 통계학적 관계식 :  $S_v = 2P_L$ 로부터 단위체적당의 상계면적  $S_v$ 를 구하였다.

### 3. 실험결과

#### 3-1 조직관찰

1100℃에 가열했을 때의 조직변화를 Photo. 1에

나타내었다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 셀 중심 부근에 작은 C상의 구상입자가 존재하고 있고, 셀 경계에는 층상으로 조대한 C상이 있음을 관찰할 수 있다. 그리고 가열시간의 증가에 따라 점차적으로 처음

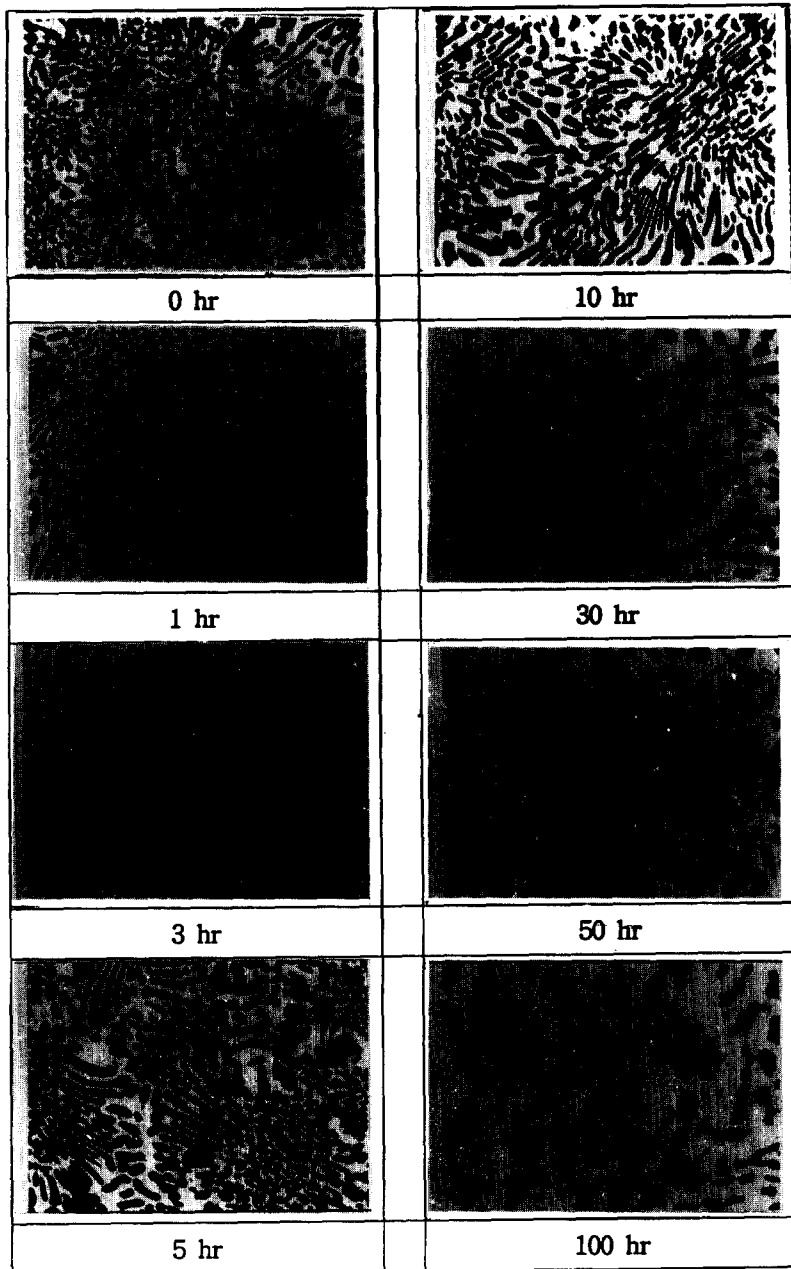


Photo. 1 Change in microstructure of eutectic alloy solidified under the heating time at 1100℃ (×200)

의 구상립자는 더욱 성장하고, 조대한 총상조직은 그 구성성분인 C상이 분단되어 구상화되어 갔다. 또 유지시간이 20h 정도까지는 아직 총상의 형태가 남아 있으며, 이 총상부분도 조대화되어감을 알 수 있다.

3-2 계면적 S<sub>v</sub>의 측정

각 온도에서 얻은 시료에 대해 앞에서 기술한 방법으로 구한 단위체적당의 α상과 C상 사이의 계면적 S<sub>v</sub>와 유지시간 t와의 관계를 플롯한 것이 Fig. 1이다. 이 Fig. 1에 의하면, 전 측정범위에 대해 가열시간이 증가하여감에 따라 계면적은 감소하여 가며, 특히 짧은 가열유지시간에서 급격히 감소하여 가기 때문에, S<sub>v</sub>와 t와의 관계는 지수 함수적인 곡선을 나타내고 있음을 알 수 있다.

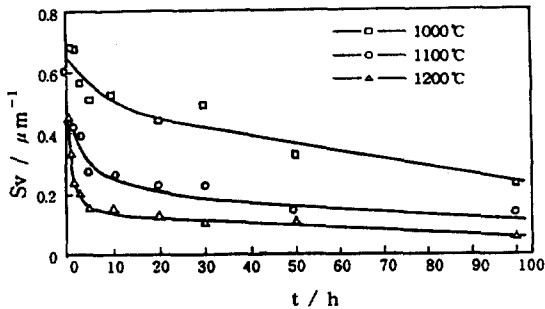


Fig. 1 Variation of S<sub>v</sub> with heating time at 1000°C, 1100°C and 1200°C.

4. 고 찰

4-1 S<sub>v</sub>에 의한 속도식

본 실험에서 사용한 Fe-Fe<sub>2</sub>Ti 공정합금은 항온으로 가열하였을 때, 초기조직이 조대화되거나 구상화하여 감으로서 계면적이 감소하여감을 알았다. 이와 같은 사실은 조직변화의 구동력이 계면에너지임을 의미하는 것이다. 더욱이 Fig. 1의 결과를 보면, S<sub>v</sub>가

유지시간 t와 함께 지수 함수적으로 감소하여감을 감안하여 다음과 같은 식을 도입하여 총상조직의 열적 안정성에 대한 속도를 나타낼 수가 있는지의 여부를 검토하였다.

$$Sv^{-n} = k \cdot t \tag{1}$$

이 관계식의 성립여부를 검토하기 위해 (1)식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같은 (2)식이 얻어진다.

$$-n \log Sv = \log k + \log t \tag{2}$$

이 식에 따라 log S<sub>v</sub>와 log t의 관계를 각 시료에 대해 프롯한 것이 Fig. 2이다.

이 그림에 의하면, 양자사이에는 거의 직선관계가 성립하고 있음을 알 수 있다. 그런데, (1)식에 의하면 t=0에 대해서는 S<sub>v</sub>가 무한대로 되어져야 하는데, 이것은 본 실험과 분명히 모순이 된다. 그래서 여기서는 t=0인 때의 초기값으로 Sv<sub>0</sub>를 도입하여 (1)을 다음과 같이 수정하였다.

$$Sv^{-n} - Sv_0^{-n} = k \cdot t \tag{3}$$

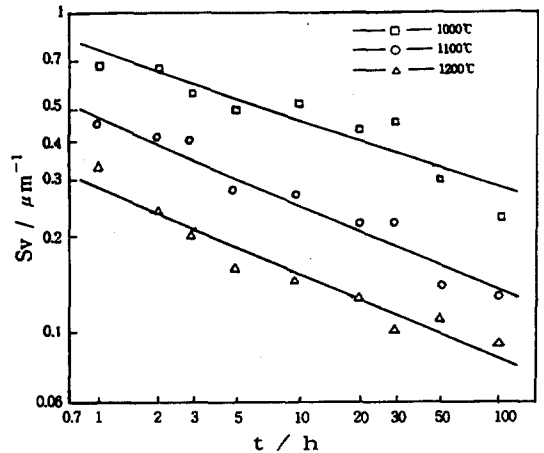


Fig. 2 Relation between log S<sub>v</sub> and log t at 1000°C, 1100°C and 1200°C.

이 경우, 실측값에서 알 수 있는 바와 같이  $Sv_0^{-n}$  는  $t > 0$ 에서의  $Sv^{-n}$ 값에 비해 극단으로 작기 때문에 실제로는, (3)식은 (1)식의 근사식으로 볼 수가 있다. 따라서  $Sv$ 와  $t$ 와의 관계를 나타내는  $n$ 값에는 거의 변화가 없다고 말할 수 있다. 또 조직의 조대화과정에는 계면에너지를 구동력으로 하는 구상립자의 Ostwald성장이 있다. Ostwald성장의 속도식은 일반적으로 다음과 같이 표현되고 있다.

$$r^{-n} - r_0^{-n} = k_1 \cdot t \quad (4)$$

여기서  $t$ 는 시간,  $r_0$ 는  $t=0$ 에 대한 입자의 평균반경,  $k_1$ 은 정수이다. 이 구상립자에 대한 입자에 평균반경  $r$ 과 단위체적당의 계면적  $Sv$ 와의 관계는 다음의 (5)식으로 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} Sv &= [\text{단위체적중의 갯수}] \times 4\pi r^2 \\ &= [fv / (4\pi r^3 / 3)] \times 4\pi r^2 \\ &= 3 \cdot fv / r \end{aligned} \quad (5)$$

여기서  $fv$ 는 합금중의 C상의 체적분율이다. (4)식과 (5)식으로부터 다음의 (6)식을 얻을 수 있다.

$$Sv^{-n} - Sv_0^{-n} = k_2 \cdot t \quad (6)$$

여기서  $k_2$ 는 속도정수이고,  $k_1$ 과  $k_2$ 와는  $k_2 = k_1(3 \cdot fv)^n$ 의 관계에 있다.

$Sv_0$ 는  $t=0$ 인 때의 단위체적당의 계면적이다. Ostwald성장의 이론적 연구결과에 의하면, 성장과정이 용질원자의 모상중에서의 확산이 율속인 경우는  $n$ 값은 3이 되고, 계면반응이 율속인 경우는  $n=2$ 가 된다.

본 연구에서 최소자승법에 의해 산출해본 결과, 1000℃에서는  $n=4.83$ 으로 조금 큰 값을 나타내었으나, 1100℃에서는  $n=3.22$ 였고, 1200℃에서는  $n=3.13$ 의 값을 얻어 대체적으로 3에 가까웠다. 따라서 모든 시료에 대해  $n=3$ 으로 하여 다시 실측값을 (3)식으로 하여 플롯트한 것이 Fig. 3, 4, 5이다. 따라서, 이들 직선의 기울기로부터 속도정수를 구하였다.

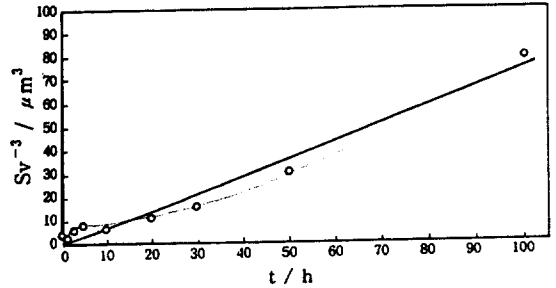


Fig. 3 Variation of  $Sv^{-3}$  with heating time at 1000℃.

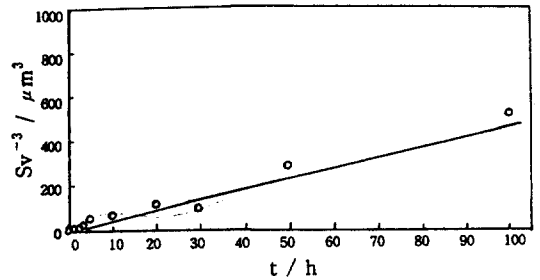


Fig. 4 Variation of  $Sv^{-3}$  with heating time at 1100℃.

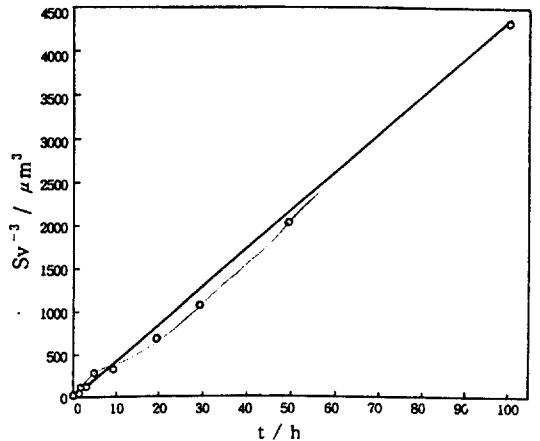


Fig. 5 Variation of  $Sv^{-3}$  with heating time at 1200℃.

4-2 조대화 기구와 구상화 기구

가열유지온도가 다른 공정조성의 시료는 같은 초기 조직에서 조대화나 구상화기구가 같음에도 불구하고 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 계면적의 변화는 크게 다르며, 또 속도정수는 고온에서 가열 유지한 경우가 훨씬 크다. 즉, 이와 같은 속도정수는 온도의 함수로서 일반적으로 Arrhenius식으로 다음과 같이 표현된다.

$$k = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

여기서 A는 빈도인자이고, Q는 활성화에너지, R은 기체정수 그리고 T는 절대온도이다. 지금 이 (7)식의 양변에 대수를 취하여 바꿔 쓰면 다음과 같은 (8)식이 된다.

$$\ln k = \ln A - Q/RT \quad (8)$$

이 식을 이용하여  $\ln k$ 와  $1/T$ 와의 관계를 정리한 것이 Fig. 6이다. 이 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구하여 본 결과,  $Q = 365 \text{KJ/mol}$ 의 값을 얻었다. 여기서, 속도정수 K의 내용을 Ostwald 성장과 대비시켜 검토하면 (7)식의 관계로부터 다음과 같은 관계임을 알 수 있다.

$$K = (8/9)D \cdot \sigma \cdot V_m \cdot X / (RT)^3 (fv)^3 \quad (9)$$

이 식중 각 기호는 다음과 같은 의미를 가지고 있다.

- D : Ti의  $\alpha$ 상중의 확산계수
- $\sigma$  :  $\alpha/C$ 상 계면에너지
- $V_m$  : 석출상(C)의 몰용적
- X :  $\alpha$ 상의 평형농도
- fv : 석출상의 체적분율

이 식(9)의 관계에서 알 수 있는 바와 같이 K의 활성화에너지에 크게 기여하는 항은 D, X 및 fv이다. 여기서 D의 활성화에너지값은  $Q_d = 261 \text{KJ/mol}$ 로 알려져 있다<sup>7)</sup>.

몰용적이  $\alpha$ , C 두상에서 같다고 생각하여 fv와 X

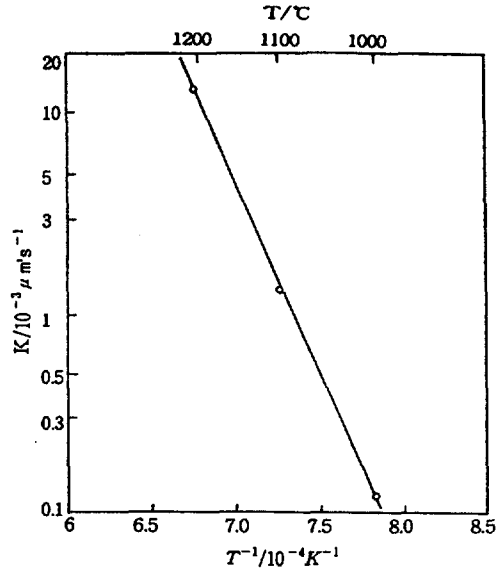


Fig. 6. Rate constant K as a function of inverse temperature.

의 항을  $X \cdot fv^{-3}$ 으로 하여 상대도의 값으로 계산하여 보면, 그 활성화에너지값은 대략  $Q_e = 66 \text{KJ/mol}$  값을 얻을 수 있다. 그런데, 이론적인 활성화에너지 값 Q는  $Q = Q_d + Q_e$ 임을 감안하면, 구상화의 이론적인 값은  $Q_d + Q_e = 261 + 66 = 327 \text{KJ/mol}$ 이 되는데, 이 값은 앞의 실측값과 거의 같음을 알 수 있다.

이와 같은 사실로부터도 총상조직의 구상화과정도 기본적으로는 Ostwald 성장과 같은 율속기구로서 일어난다고 말할 수 있다.

5. 결 론

Fe-FeTi계 합금의 열적안정성을 조사하기 위해 여러가지 초기조직을 공정온도이하에서 가열 유지시켰을 때의 조대화나 구상화하는 조직변화의 실험으로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

- (1) 초기조직의 구상화나 조대화에 대해 그 성장속도는 단위체적당의  $\alpha/C$ 계면적을 이용하면 다음과 같다.

$$Sv^{-n} - Sv_0^{-n} = k \cdot t$$

- (2) 초기조직의 조대화는 Ostwald 성장과 같은 기구로 생각되며, Ti 원자의  $\alpha$  상중의 확산에 의해 율속된다.
- (3) 공정조직의 구상화의 속도정수  $k$ 는 온도에 의존하며, Arrhenius 형의 관계를 나타낸다. 또 그 활성화에너지는 365KJ/mol이었다.

### 후 기

본 연구는 충북대학교 국책 자유공모과제(과제번호 : 96F-1)의 지원으로 수행된 것임

### 참고문헌

- (1) 佐久間健人 : 日本金屬學會報, 20(1981), 274
- (2) 荒井廣 : 日本金屬學會報, 49(1985), 97
- (3) J.I.Murry : Binary Alloy Phase diagrams.
- (4) J.D.Graham and R.W.Kraff : Trans.Met. Soc, AIME, 236(1966), 94
- (5) J.D.Livingston and J.W.Cahn : Acta Met, 22(1974), 495
- (6) E.E.Underwood : Quantitative Microscopy, Ed. by R.T.DeHoff and F.N.Rhines, McGraw-Hill, New York, (1968), 77
- (7) H.Oikawa : Techn.Rep.Tohoku Univ., 47, (1982), 215