

논문

Hf가 첨가된 Fe-30at.%Al-5at.%Cr 합금의 미세조직 및 열간압연가공 특성

윤계림 · 이도재 · 백대화\* · 이경구†\*\*

Effects of Hf Addition on Microstructure and Hot Workability of Fe-30at.%Al-5at.%Cr Alloy

Kye-Lim Yoon, Doh-Jae Lee, Dae-Hwa Baek\* and Kyung-Ku Lee\*\*

Abstract

This study was carried out to examine the effects of adding 0.3at.%Hf in Fe-30at.%Al-5at.%Cr alloy on the variation of microstructures and hot workability. The effect of hot rolling on mechanical properties was estimated by measuring the elongation and tensile strength after rolling at 800 and 1000 respectively. Microstructure of Fe-30at.%Al-5at.%Cr alloy was consisted of large equiaxed grains and it was changed to quasi-equiaxed or columnar structures by adding 0.3at.%Hf to Fe-30at.%Al-5at.%Cr alloy. Every specimens showed a decreased tensile strength after hot rolling compared to that of before rolling. The elongation was increased by hot rolling. Remarkable changes in elongation by hot rollong was observed such as from 1.4% to 4.5% elongation at the specimen of 0.3at.%Hf added to Fe-30at.%Al-5at.%Cr. Fe-30at.%Al-5at.%Cr alloy showed typical cleavage fracture on tensile failure and hot rolling has negligible effects on fracture mode in this alloy. However at the alloy containing Hf fracturemode was changed by hot rolling from intergranular to mixed intergranular and transgranular fracture mode.

(Received November 1, 2001)

Keywords : Intermetallic Compound, Rolling, Workability, Strength

1. 서 론

Aluminide계 금속간 화합물 중 Fe-Al계 금속간 화합물은 고온강도 및 고온에서의 내산화성이 다른 재료에 비해 우수하지만, 상온 가공성이 떨어지는 단점 때문에 내열구조용 재료로서 뒤늦게 연구가 시작되었다 [1]. Fe-Al계 금속간 화합물 중에서도 Fe3Al이나 FeAl은 비중이 작고, 스테인리스 강(stainless steel)에 비해 제조단가가 저렴하다는 장점이 있다. 또한 재료의 표면에 보호성 산화 피막을 형성하여 고온에서 우수한 내산화성과 내화학적성을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fe-Al계 합금이 고온 구조용 재료로 완전히 실용

화되기 위해서는 상온연성, 고온강도 및 내열성 개선에 관한 연구가 더욱 필요한 실정이다[2,3].

최근 금속간 화합물에 대한 연구는 미세조직 제어 및 합금원소 첨가방법에 의한 상온연성 개선에 관한 연구와 열처리를 통한 상온 및 고온강도의 개선에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-7]. 특히 열처리에 의해 스테인리스강(오스테나이트계 및 페라이트계)보다도 더 우수한 상온 및 고온 강도를 얻을 수 있다는 연구가 발표되면서 미국, 일본 등 선진국을 중심으로 합금원소의 첨가와 소성가공 그리고 열처리를 통한 결정립 미세화와 취성의 원인이되는 수소의 영향을 최대한 억제하여 연성을 확보하기 위한 연구가 활발히 수

전남대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University)
\*광주·전남지방 중소기업청(Gwangju Chonnam Regional Small and Medium Business Office)
\*\*한려대학교 신소재공학과(Dept. of Advanced Material Engineering, Hanlyo University)
†E-mail : kkleee@hlu.hanlyo.ac.kr

행되고 있다. 국내의 경우에는 급속 응고 기술, 분말 열간 압출 및 기계적 합금화 등을 통한 합금 제조와 첨가원소에 의한 결정립 미세화 및 기계적 성질에 대하여 연구가 보고되고 있다[5,6].

본 연구에서는 Fe-30at.%Al 합금을 기본 조성으로 하여 여기에 연성 개선 효과가 있는 것으로 알려진 Cr을 5at.%첨가하고[7], 또한 결정립의 미세화 및 내산화성에 효과가 있는 Hf를 0.3at.%를 첨가하여 새로운 합금을 제조하였으며, 이때 첨가원소가 미세조직 및 열간 가공특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

기지금속인 Fe는 전해철로 600°C, 수소 분위기하에서 1시간 동안 환원처리 하여 사용하였고, Cr은 1~2 mm의 조각 형태의 시료를 사용하였다. Al(괴상, 99.98%)과 Hf(칩상, 99.5%)은 화학적으로 산화피막을 제거한 후 알코올에서 세척을 하였으며, 이들 시료는 10<sup>4</sup>g까지 무게를 측정하여 아아크 진공 용해로에 장입하였다. 장입된 시료는 Ar 분위기에서 용해하였으며, 특정 성분의 증발에 따른 조성의 불균일성을 배제하기 위해 용해 전후 무게변화가 0.2% 이하인 것만 선택하여 시편으로 사용하였다. 제조된 합금은 1000°C, Ar 분위기하에서 7일 동안 균질화시켰으며, 천이온도(약 550°C) 이하인 500°C에서 50시간 동안 열처리를 하여 DO<sub>3</sub>상 구조를 안정화 시켰다.

제조된 합금은 미세조직 관찰, 인장시험 및 압연능 시험을 위하여 고속정밀 절단기를 사용하여 필요한 크기로 절단하였다. 미세조직 관찰은 시편을 SiC #2000 까지 습식 연마하고, 1 μm의 알루미나 분말로 마무리 연마를 한 후 Keller 부식액으로 부식시켰다. 부식된 시편은 광학현미경(일본, Olympus, PMG-3)과 SEM으로 미세조직을 관찰하고 각 조성별 성분은 SEM/EDS로 분석하였다.

압연을 위한 시료는 12×15×25(mm)의 크기이며, 고온 가열시 산화와 수소취성에 따른 문제점을 줄이기 위해 스테인리스 판을 이용하여 진공 봉입 하였으며, 이때의 진공도는 약 10<sup>-3</sup> torr였다. 이와같이 준비된 시료는 800~1020°C의 온도 범위에서 열간압연을 실시하였으며, 압연 후 첨가원소에 따른 미세조직 변화와 압연 상태를 관찰하였다. 압연시 시편의 가열 온도는 β상(B2 구조)영역을 갖는 약 800~850°C와 불규칙한

α-Fe 구조를 갖는 약 1000~1020°C의 온도 범위이며, 최종 압하율은 50%를 목적으로 하였다. 인장시험은 cross head speed를 3.3×10<sup>-2</sup> mm/s으로 일정하게 하여 실시하였으며, 강도, 연신율 및 파단면을 비교하여 첨가원소와 압연 특성을 검토하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 제조된 합금의 압연에 따른 미세조직변화를 나타낸 것으로 합금의 조성은 Fe-30Al-5Cr(a, b)과 여기에 0.3Hf를 첨가한 합금(c, d)이다. 압연온도는 800°C이며, 압하율은 30%이다. Fig. 1(a)에서 Fe-30Al에 5Cr을 첨가한 경우 조대한 결정립을 나타내며, 조대한 결정립내에 무수한 아결정립계를 볼 수 있는데 이러한 아결정립은 열처리시 상변태나 결정의 성장 중에 이루어진 전위 배열에 의한 것으로 판단된다[10]. Fig. 1(c)는 Fe-30Al-5Cr에 0.3Hf이 첨가된 경우로 Fig. 1(a)에 나타난 조대한 등축상이 사라지고, 의사 등축정 또는 주상정 형태로 결정립이 미세화되며, 이와 같은 미세화는 Hf이 미량 첨가됨으로서 응고과정에서 핵생성을 촉진하여 생긴 결과로 판단된다. Fig. 1(b)에서 Fe-30Al-5Cr합금의 경우 압연에 의하여 균열이 발생함을 알 수 있는데, 균열은 대부분 입계를 따라 나

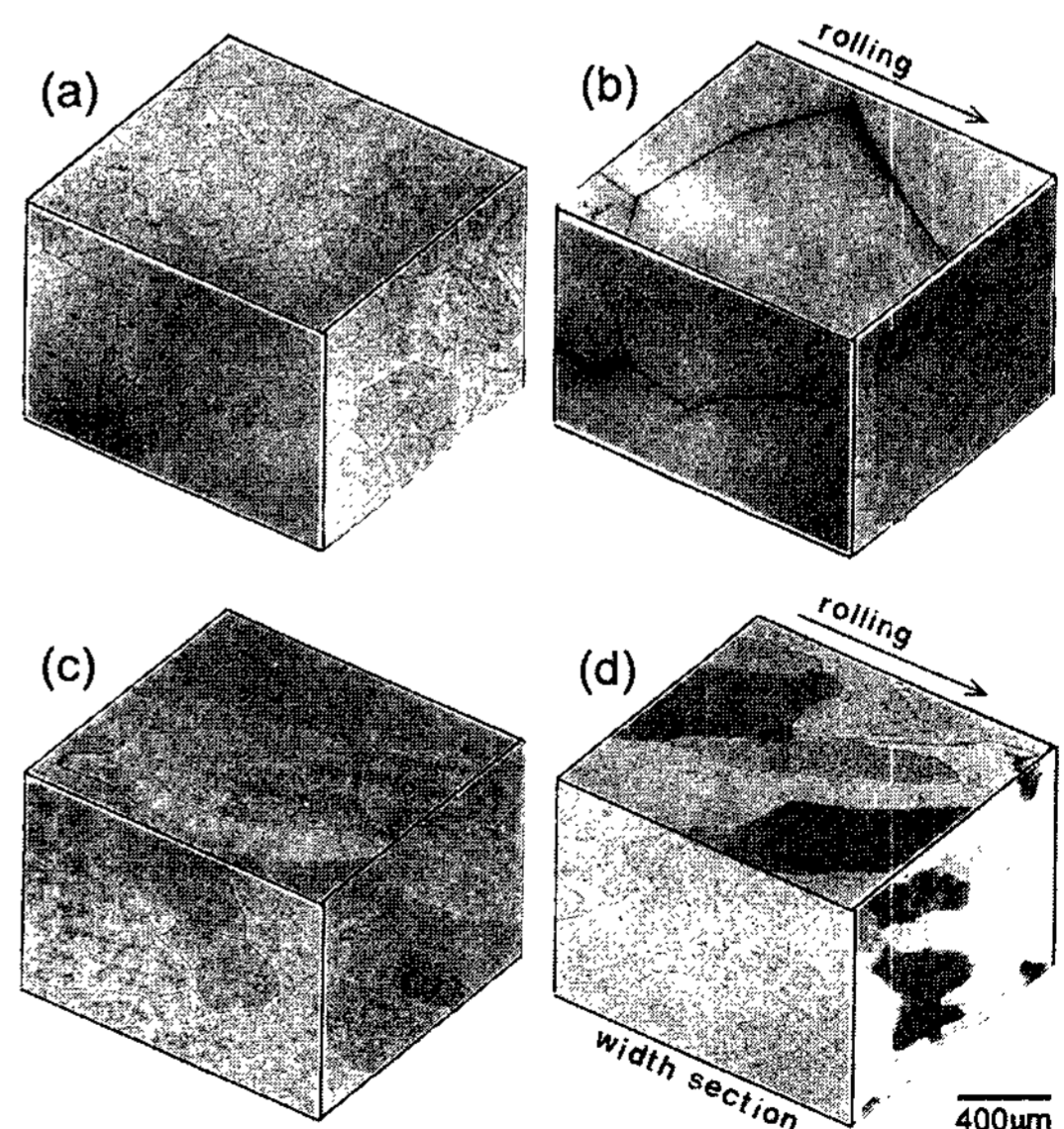


Fig. 1. Optical microstructures of Fe-30Al-5Cr(a, b) and Fe-30Al-5Cr-0.3Hf alloys (c, d) rolled at 800°C; (a, c) as-cast and (b, d) as rolled of 30%.

타나고 있다. Fig. 1(d)는 Fe-30Al-5Cr-0.3Hf 합금의 압연에 따른 미세조직으로 Hf가 첨가됨으로서 Fig. 1(b)에서 나타난 균열이 발생되지 않았으며, Hf첨가에 따라 열간가공성이 개선됨을 알 수 있다. 그림에서 Hf 첨가에 따른 미세조직은 압연 전과 비교하여 결정립의 크기가 변하였는데, 가로 단면부의 경우 결정립이 압연하기 전에 비해서 연신되어 있으며, 세로 단면부는 압연전에 나타난 의사 등축상의 결정립 크기가 압연에 의해 결정립이 더 미세해졌다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 연성에 영향을 주는 것은 내부적인 요인으로서 수소가 있고, 외부적 요인으로서 미세조직의 형태가 있는데[8,11,12], 본 연구에서는 수소의 영향은 압연시 시료를 스테인리스 강에 진공 봉입을 하였기 때문에 그 영향이 거의 없다고 판단되며, 압연능은 미세조직에 의해 큰 영향을 받은 것으로 판단된다. 즉 압연 전의 미세조직상에 조대한 등축정을 지닌 Fe-30Al-5Cr 합금의 경우에는 입계균열이 발생되며, 0.3Hf를 첨가한 경우에는 의사 등축정 또는 주상정으로 미세화되어 이러한 결정립의 미세화가 압연성을 개선시킨 것으로 판단된다.

Fig. 2는 Fig. 1에 나타난 미세조직을 SEM으로 관찰하고, 각 부위에 대해서 EDS분석을 한 결과이다. Fig. 2(a)는 Fe-30Al-5Cr 합금으로 표 1의 EDS분석결과, 입내나 입계에 관계없이 전반적으로 균일한 DO<sub>3</sub> 형태의 (Fe,Cr)<sub>3</sub>Al의 조성임을 알 수 있으며, 이는 Cr이 Fe와 치환하여 기지에 고용된다는 Li등[13]의 실험결과와 일치한다. Fig. 2(b)는 Fe-30Al-5Cr-0.3Hf 합금에 대한 미세조직으로, Fe-30Al-5Cr 합금에서 보이지 않았던 석출물이 Hf를 미량 첨가하였을 때 입계와 입내에서 관찰되었다. Fe-Al-Hf 삼원계 상태도를 고려하면, Fe와 Hf이 포함된 많은 종류의 화합물상이 형성되며, 그림의 EDS분석 결과 Hf의 농도가 높은 부위에서는 Al의 농도가 낮아지고 Fe의 농도가 높아짐에 따라

Table 1. EDS results of Fig. 2.

point	Chemical Composition(at.%)			
	Fe	Al	Cr	Hf
1	bal.	25.83	5.45	-
2	bal.	26.54	5.50	-
3	bal.	31.81	4.80	-
4	bal.	26.05	5.61	0.96
5	bal.	11.19	6.74	1.65
6	bal.	15.51	6.54	1.47

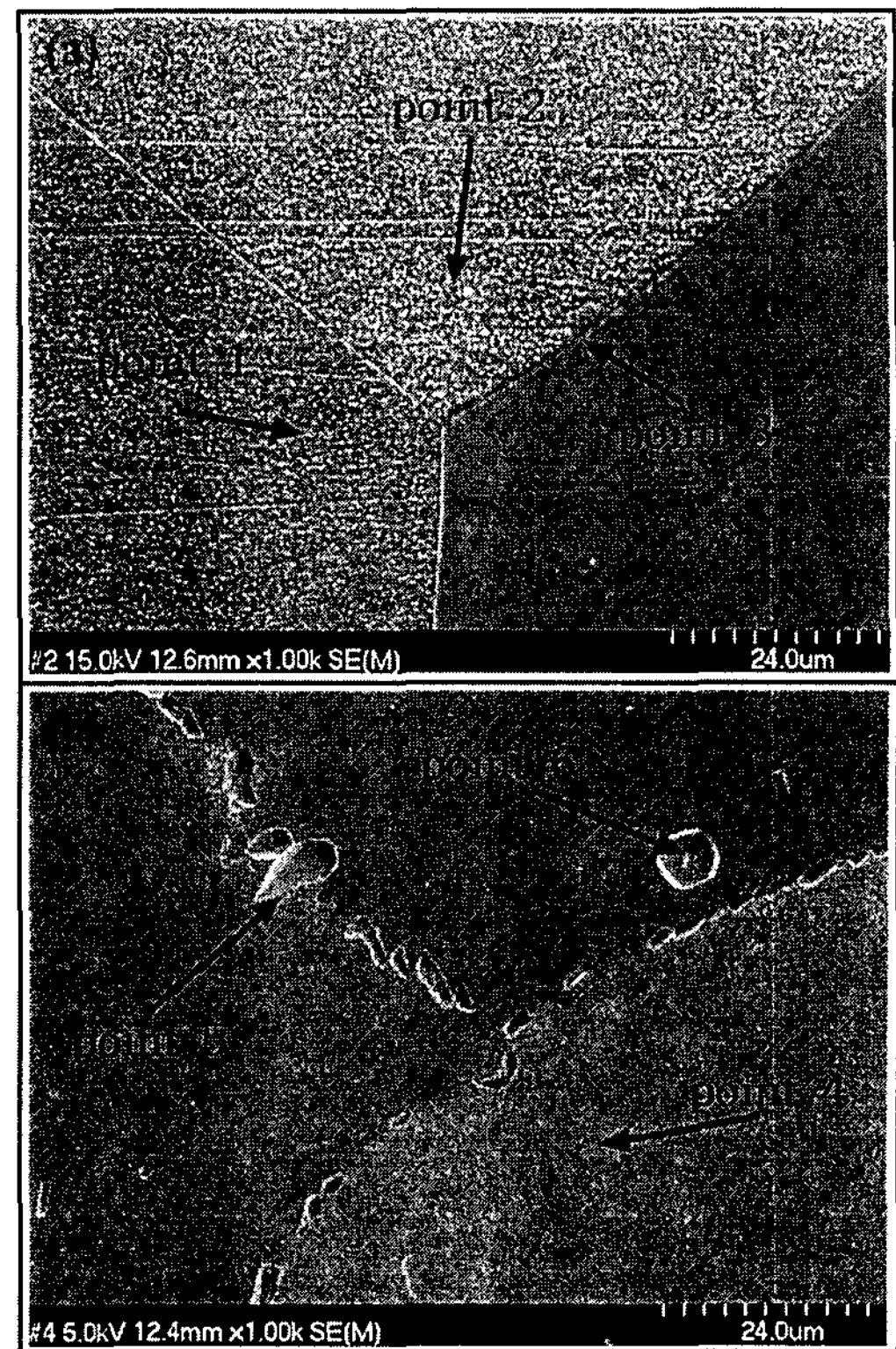


Fig. 2. SEM micrographs and EDS results of Fe-30Al-5Cr(a) and Fe-30Al-5Cr0.3Hf alloy(b).

Fe가 주성분인 화합물이 형성됨을 알 수 있으나 정확한 분석은 어려웠다.

Fig. 3은 Fe-30Al-5Cr-0.3Hf 합금을 1000~1020°C의 온도범위에서 압하율 50%로 압연한 후 각 부분에 대한 미세조직을 보여주고 있다. 약 800°C에서 압하율 30%로 압연한 가로 단면부(Fig. 1(d))의 미세조직의 경우에는 압연 방향으로 주상정 형태의 결정립을 보이는 것과 비교하여 약 1000°C에서 50%의 압하율로 압연한 가로 단면부의 결정립이 더 미세해졌다는 것을 관찰할 수 있다. 그림에서는 50% 압연 후 세로 단면부에 대한 미세조직을 제시하지는 않았지만, 약 800°C에서 30%의 압연으로 세로 단면부의 결정립이 미세화된 점을 고려할 때, 약 1000°C에서 50%로 압연한 경우에도 세로 단면부의 결정립이 더 미세화 되었을 것으로 예상된다.

Fig. 4는 Fe-30Al-5Cr합금에 Hf첨가에 따른 압연 전, 후의 인장강도를 나타낸 것으로 인장시험시 변형 속도, 분위기는 취성에 민감하게 작용을 하고 적절한

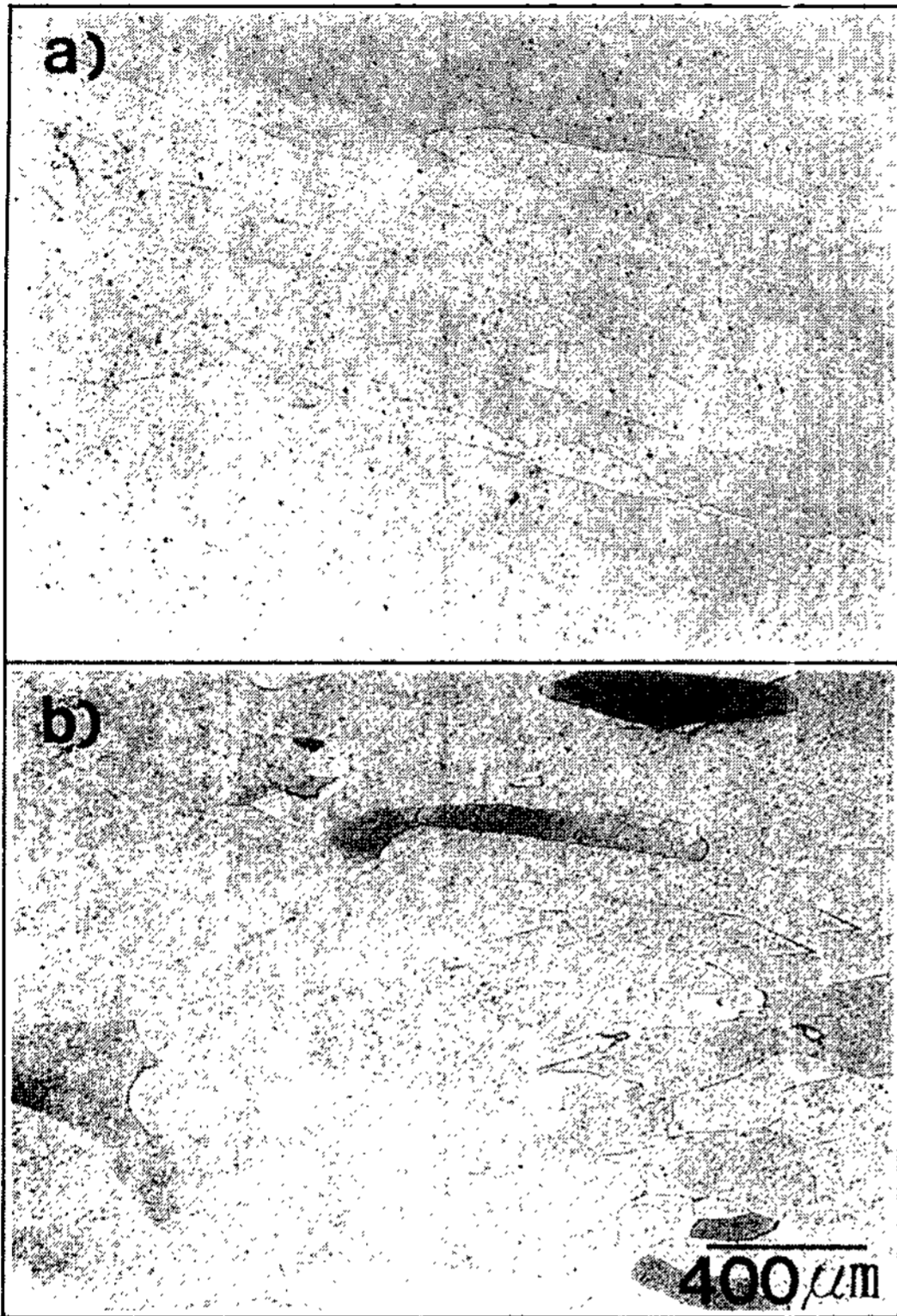


Fig. 3. Optical microstructures of Fe-30Al-5Cr-0.3Hf alloys as hot rolled to 50% reduction at 1000°C; (a) rolled surface and (b) rolled width section.

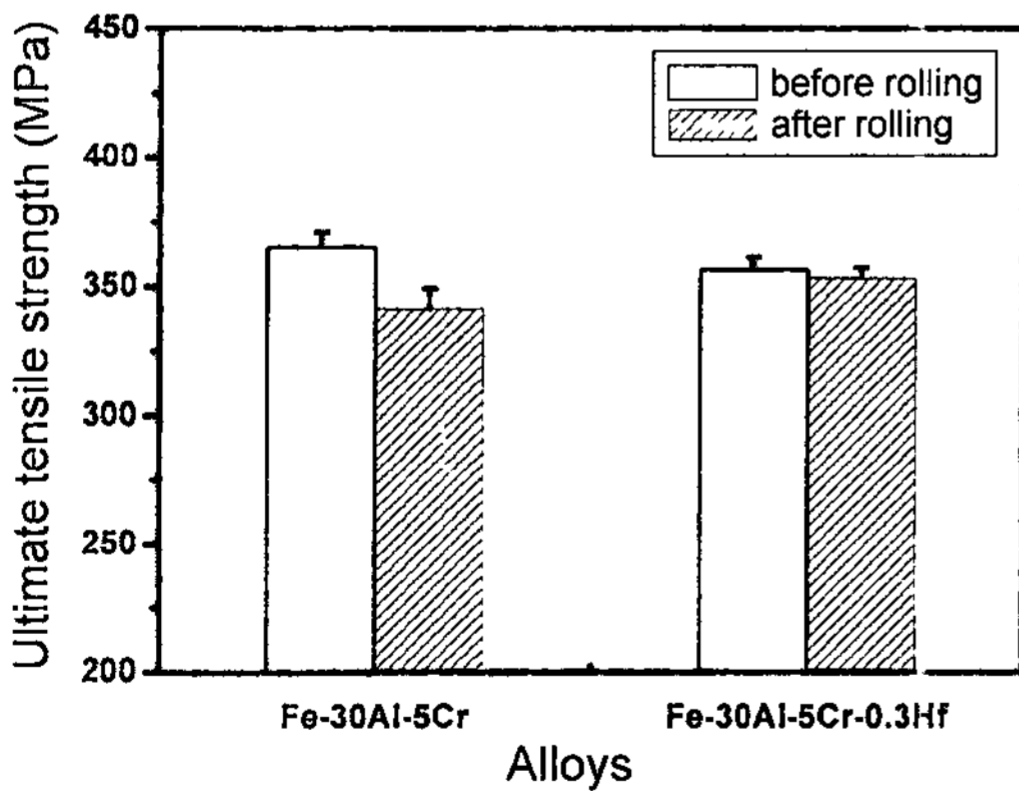


Fig. 4. Ultimate tensile strength of before and after rolling to 50% reduction at 1000°C.

변형속도에서 가장 큰 연성을 가지므로[14,16], cross head speed를  $3.3 \times 10^{-2}$  mm/s로 하였다. 그림에서 압연 전 Fe-30Al-5Cr 합금의 강도는 365 MPa로 가장 높게 나타났으며, Hf이 첨가됨에 따라 356 MPa로 감소되었

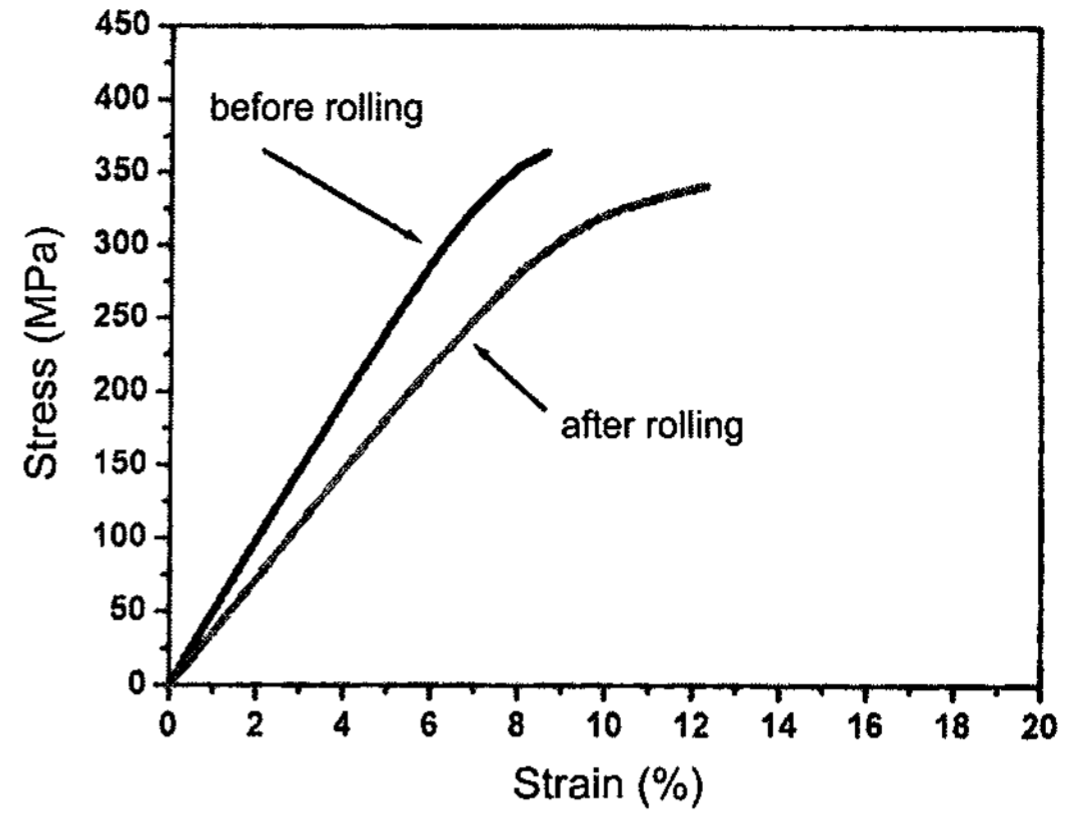


Fig. 5. Stress-strain curves for Fe-30Al-5Cr of before and after rolling to 50% reduction at 1000°C.

다. 압연한 후의 강도를 보면 Fe-30Al-5Cr 합금이 341 MPa, Fe-30Al-5Cr-0.3Hf 합금은 353 MPa로 강도가 압연 전보다 낮아졌음을 알 수 있다. 압연에 따른 인장강도의 저하는 열간압연에 따른 열처리 온도와 관계가 있으며, 본 연구의 조성과는 다르지만 Morris등 [15]에 따르면 Fe-27.9Al-5Cr-0.1Zr을 본 연구와 유사한 950°C에서 열간압연시킨 경우 열처리 시간이 길수록 재결정화 분율도 커지면서 경도값은 감소한다고 보고하여 열간 압연시 유지한 온도에 의해 미세조직에 재결정화가 발생하여 인장강도의 감소가 나타난 것으로 판단된다. 그러나 Hf가 첨가되면, Fig. 3에서와 같이 미세조직이 미세화되어 압연에 따른 인장강도의 감소가 크게 나타나지 않았다.

Fig. 5는 Fe-30Al-5Cr 합금을 인장시험을 한 후에 응력-변형률 곡선을 보여주고 있다. 압연 전후로 인장 특성을 비교한 결과, 압연에 의해서 최대인장강도는 감소하면서 연신율이 증가하였다. 인장파괴시 변형된 연신율을 비교한 결과 가공성에 영향을 주는 연신율이 50%의 압연을 함으로서 약 3.63%가 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fe-30Al-5Cr-0.3Hf 합금에 대한 응력-변형률 곡선을 보여주고 있다. 완전 파괴 후 변형된 연신율이 압연 전에 약 12.7%이고, 압연 후에는 약 16.2%로 나타났으며, 압연에 의해서 약 3.5%의 연신율이 증가하였음을 알 수 있다. 가공성과 관련된 연신율의 증가를 Fe-30Al-5Cr 합금의 경우와 비교하면, 압연하기 전에 Fe-30Al-5Cr 합금의 연신율이 약 8.67%이었던 반면에 Fe-30Al-5Cr에 Hf이 첨가된 경우에는 연신율이

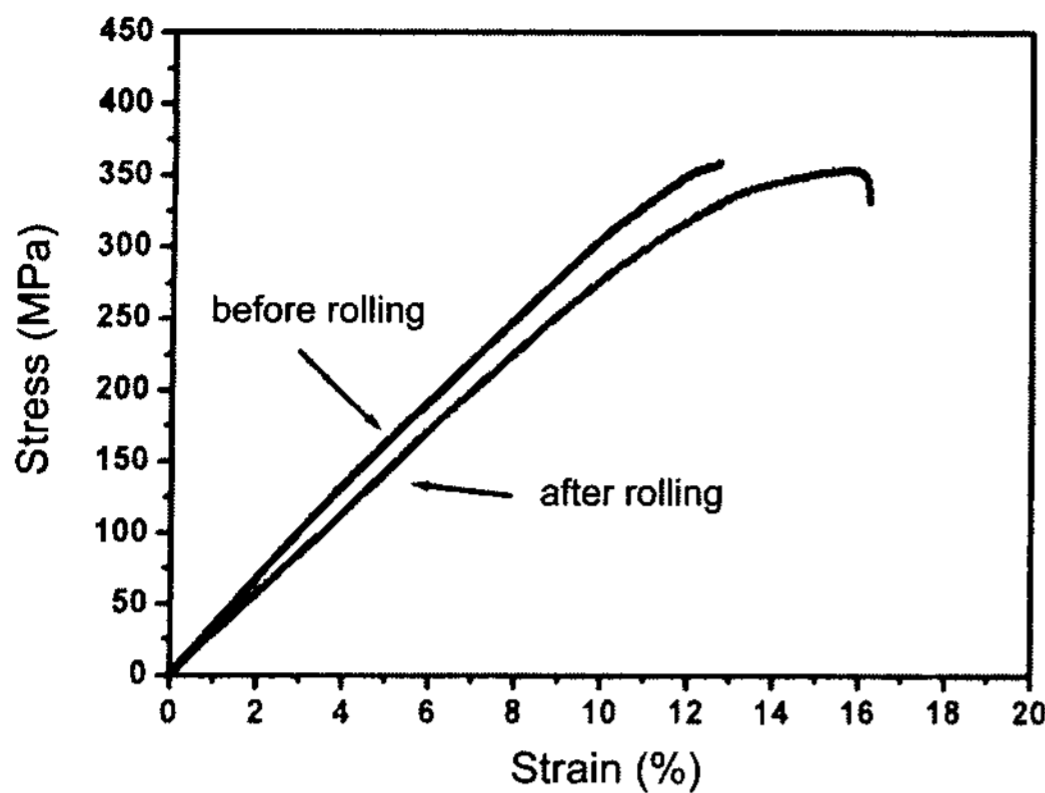


Fig. 6. Stress-strain curves for Fe-30Al-5Cr-0.3Hf of before and after rolling to 50% reduction at 1000°C.

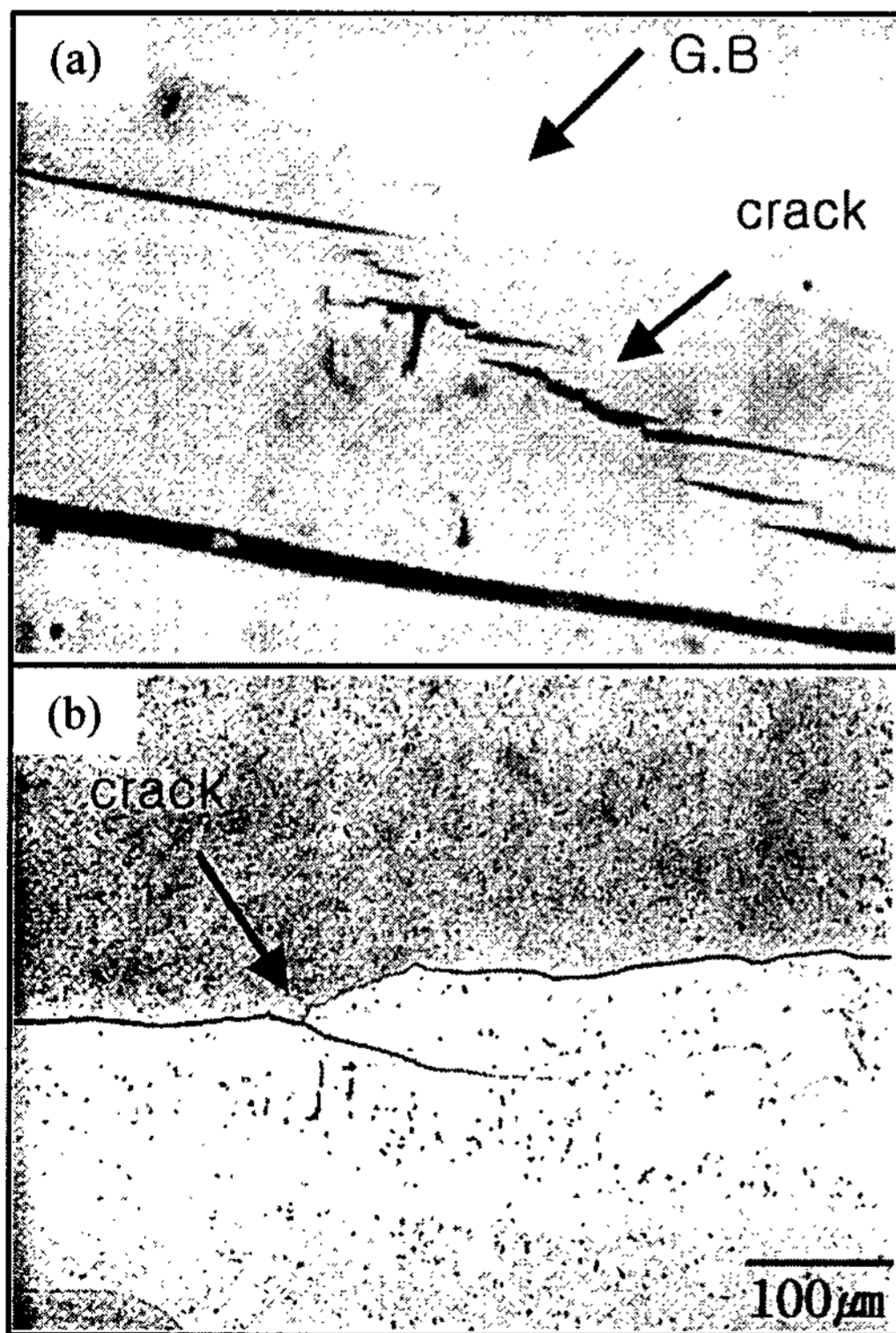


Fig. 7. Optical microstructures of crack propagation on Fe-30Al-5Cr(a) and Fe-30Al-5Cr-0.3Hf(b)

약 12.7%로 나타났으며, Hf의 첨가로 연신율이 약 4.03% 증가하였음을 알 수 있다. 압연한 후에 Fe-30Al-5Cr 합금의 연신율이 약 12.3%이고, Hf이 첨가된 경우에는 약 16.2%를 보였으며, 압연에 의해서 약

3.9%가 증가되었다. 상기의 결과로 볼 때, Hf를 미량 첨가하여 결정립을 미세화 시키고, 이를 압하율 50% 이상으로 가공하게 되면 연신율을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 7은 Fe-30Al-5Cr계 합금의 파괴시 나타나는 균열의 경로를 나타낸 것으로 이러한 균열은 인장시험시 파괴가 완료되기 전에 균열의 생성위치 및 전파과정을 관찰한 것이다. Fig. 7(a)에서 Fe-30Al-5Cr 합금은 균열의 생성 및 전파가 입계와 입내를 따라 이루어졌음을 알 수 있고, 균열의 성장방향이 한쪽으로 치우쳐져 진행되고 있는 것으로 보아 입내의 벽개면을 따라 균열이 성장하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 Fe-30Al-5Cr에 0.3Hf이 첨가된 경우의 균열을 보여주고 있고, Fig. 7(a)에서 보여주고 있는 것과는 달리 입계를 따라 파괴가 전파되고 있음을 알 수 있다. 이러한 입계균열은 Hf이 첨가됨으로서 입계에 화합물을 형성하여 입내보다 입계를 통한 파괴를 유도한 결과라고 생각된다.

Fig. 8은 압연 전후의 파단된 면을 관찰한 결과이다. Fig. 8(a)는 Fe-30Al-5Cr 합금의 파단면이며, Fig. 7(a)에서 나타난 균열전파 양상과 같이 결정학적인 면을 따라 일어나는 벽개파괴(cleavage fracture)가 나타났다. Fig. 8(b)는 0.3Hf이 첨가된 합금으로서 입계를 통해 파괴가 진행되었음을 알 수 있으며, 그림에서 입계에 형성하였던 화합물이 파단면에서 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 1의 미세조직을 보면 Fe-30Al-5Cr 합금과 비교하여 0.3Hf이 첨가된 경우에 결정립이 의사 등축정 또는 주상정으로 미세화 되었고, 입계에 화합물을 형성하였다는 차이가 있다. 이러한 차이가 파괴되는 과정을 벽개파괴에서 입계파괴로 바꾸는데 기인한 것으로 판단된다. Fig. 8(c)는 Fe-30Al-5Cr 합금을 1000°C에서 50% 압연하고 인장시험한 후 그 파단면을 관찰한 결과로, 파괴형태가 입계와 입내를 가로지르는 벽개파괴를 보였으며, 벽개면에서는 river pattern의 형상을 보였다. 압연 후에 형성된 벽개파단면을 압연 전과 비교하면, 두 경우 모두에서 벽개파괴를 보이고 river pattern 형상이 많아졌음을 관찰할 수 있다. Fig. 8(d)는 Fe-30Al-5Cr에 0.3Hf이 첨가된 합금의 파단면을 보여주고 있다. 이 합금은 주로 벽개파괴를 보이면서 입계파괴가 형성하였으며, 압연 전에는 입계파괴만을 보였지만 압연을 함으로서 입계파괴와 입내파괴가 혼합된 양상으로 변화되었음을 관찰할 수 있다. 파단

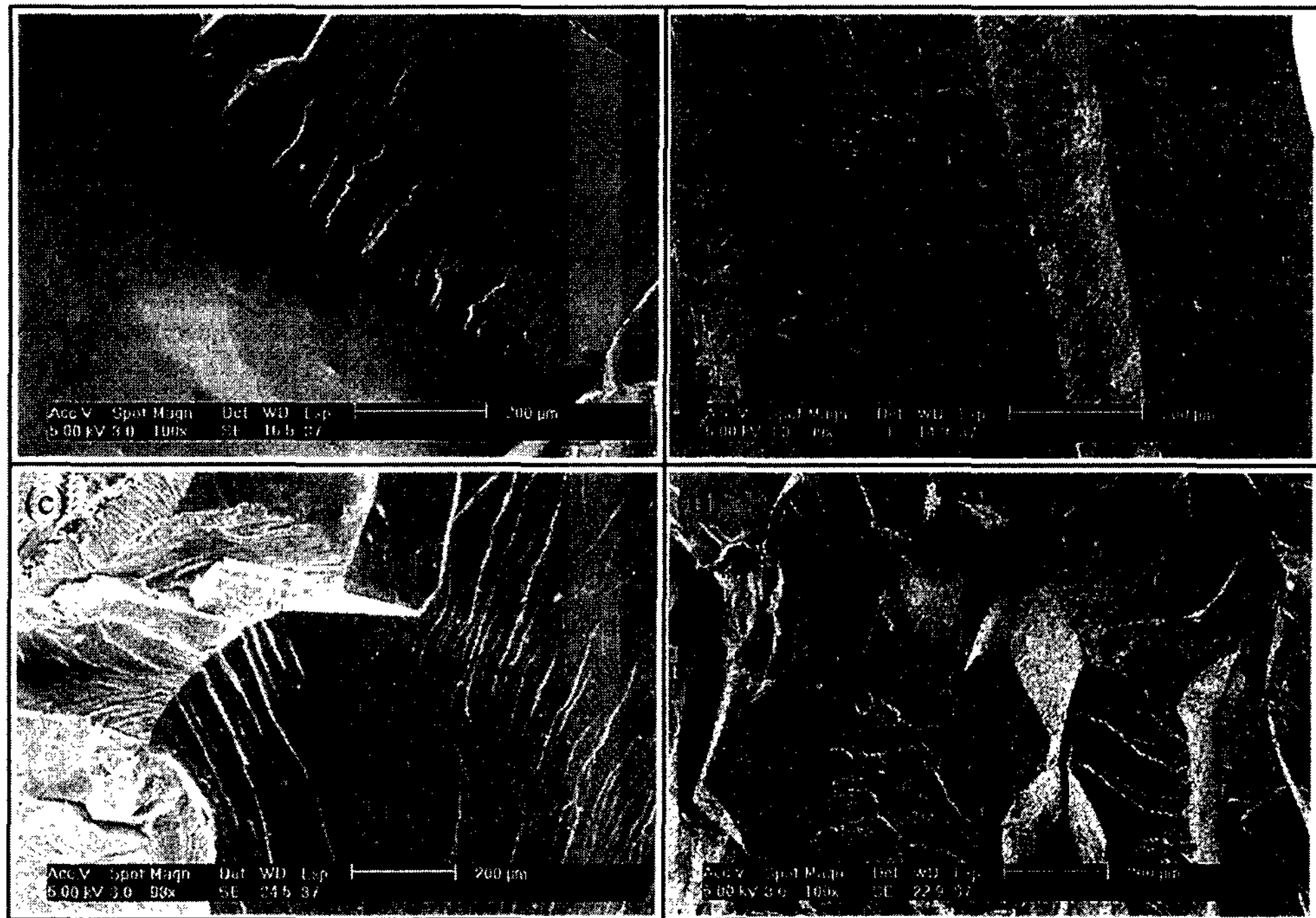


Fig. 8. Tensile fracture of before(a, b) and after(c, d) rolling to 50% reduction at 1000 °C. (a, c) is Fe-30Al-5Cr and (b, d) is Fe-30Al-5Cr-0.3Hf.

은 인장시험편의 평행부에서 발생하였으며, 파단면에 형성된 결정립의 크기를 볼 때 압연한 경우의 결정립의 크기가 압연 전보다 작아졌다는 것을 관찰할 수 있다. 첨가원소와 압연에 의해서 파괴거동과 인장특성이 변화하였으며, 이러한 영향은 파단면과 응력변형률의 관계로 볼 수 있다. 파단형태가 벽개파괴 입계파괴 입계파괴+입내파괴로 변화됨에 따라 연신율이 증가하였다. 이와같이 첨가원소와 압연에 의한 결정립의 제어가 인장특성 및 파괴거동에 영향을 준 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

- 1) Fe-30Al-5Cr 합금의 경우 조대한 등축정의 미세조직이 나타났으며, Fe-30Al-5Cr에 0.3Hf을 미량 첨가하면 의사 등축정 또는 주상정으로 변화되었다.
- 2) Fe-30Al-5Cr 합금을 800°C에서 압하율 30%로 압연한 결과 입계에 균열이 발생하였으나 0.3Hf이 첨가된 경우에는 가공성이 향상되어 균열발생이 나타나지 않았다.
- 3) 모든 조성의 합금에서 인장강도는 열처리에 따른

재결정화로 가공 전보다 가공후에 인장강도가 낮아졌으며, 연신율은 증가하였다.

4) 가공에 따른 인장파단면은 Fe-30Al-5Cr 합금은 벽개파괴에서 river pattern이 다수 존재하는 벽개파괴로, Fe-30Al-5Cr-0.3Hf의 경우에는 입계파괴에서 입내파괴와 입계파괴가 혼합된 양상을 보였다.

#### 후 기

본 연구는 2000년도 두뇌한국21사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] K.Vedula : "Intermetallic compounds" 2, (1995) 199.
- [2] C.G.Mckamey, P.J.Maziasa, G.M.Goodwin and T.Zacharia : Mater. Sci. & Eng., A174 (1994) 59.
- [3] D.Raabe and J.Keichel : Mater. Sci. & Eng., A203 (1995) 208.
- [4] J.R.Blackford, R.A.Buckley, H.Jones and C.M.Sellars : Mater. Sci. & Techn., 14 (1998) 1139.

- [5] 朴光一, 朱成珉, 崔番川 : J. of the Korea Inst. of Met. & Mater. 35, 3 (1997) 305.
- [6] 尹奇石, 鄭中采, 元昌煥 : J. of the Korea Inst. of Met. & Mater. 37, 2 (1997) 195.
- [7] A.Agarwal, R.Balasubramaniam and S.Bhargava : Metal. & Mater. Trans. A., 27A (1996) 2985.
- [8] Y.D.Huang, W.Y.Yang and Z.Q.Sun : Mater. Sci. & Eng., A263 (1999) 75.
- [9] D.G.Morris, M.A.Morris-Muoz : "Intermetallics 7" , (1999) 1121.
- [10] S.M.Zhu, K.Sakamoto, M.Tamura and K. Iwaski : Scripta mater. 42 (2000) 905.
- [11] R.Balasubramaniam : Journal of Alloys and Compounds 256-254 (1997) 148.
- [12] N.S.Stoloff and C.T.Liu : "Intermetallic 2" (1994) 75.
- [13] D.Li, D.Lin and Y. Liu : Mater. Sci. & Eng., A249 (1998) 206.
- [14] H.Chiu and X. Mao : Metal. & Mater. Trans. A., 27A (1996) 3817.
- [15] D.G.Morris and S.Gunther : "Intermetallic 3" (1995) 483.
- [16] C.T.Liu, J.L.Wright and N.S.Stoloff : Scripta Mater, 38, 10 (1998) 1601.