

Mo-1.17 Ti-0.18 Zr-0.06 C 합금의 재결정거동에 관한 연구

尹國漢[†] · 李鍾武* · 崔 炷
한국과학기술연구원 특수강연구실
*인하대학교 공과대학 금속공학과
(1992. 9. 18 접수)

Recrystallization Behavior of Mo-1.17 Ti-0.18 Zr-0.06 C Alloy

Kook Han Yoon[†], Chong Mu Lee*, Ju Choi
Special Alloy Research Lab. Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea
*Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon, Korea
(Received Sept. 18, 1992)

요 약. 플라즈마 아크 용해법으로 이론밀도비 99% 이상인 Mo-1.17 Ti-0.18 Zr-0.06 C 잉고트를 제조하였다. 이때 산소함량은 초기 830ppm에서 40ppm으로 감소하였다. 열간단조 후, 50% 냉간 압연하여 두께 2mm의 판재를 만들어 시편으로 사용하였다. Mo 합금판재의 재결정거동을 조사하기 위하여 800~2100°C 구간에서 1시간 동안 등시열처리하였고, 1400°C, 1500°C, 1600°C에서 0~10800sec 동안 등온열처리하였다. 완전한 재결정은 Mo의 경우 1400°C에서 종료되었으나 Mo 합금의 경우 1700°C에서 완료되었다. 또한 Mo 합금의 50%-1시간 재결정온도는 약 1500°C로서 Mo에 비하여 300°C 이상 증가된 것을 알 수 있었다. Mo 합금의 재결정에 필요한 활성화에너지는 508kJ/mol이었다.

ABSTRACT. Plasma arc melting method was used in making Mo-1.17 Ti-0.18 Zr-0.06 C ingot having over 99% of the theoretical density. Oxygen content herewith, decreased from the origin of 830ppm to 40ppm. After cold rolling of Mo alloy by 50%, the recrystallization behaviors were studied in the temperature range from 800°C to 2100°C for 1 hr isochronical holding time and also at 1400°C, 1500°C, 1600°C for varying isothermal holding time 0 to 10800sec. The complete recrystallization temperature of Mo was 1400°C but that of Mo alloy was 1700°C. 50%-1hr recrystallization temperature of Mo alloy sheet was about 1500°C and when compared to Mo there was an increase of over 300°C. The activation energy of recrystallization of Mo alloy sheet was 508kJ/mol.

Key Words : Mo-Ti-Zr-C alloy, plasma arc melting, recrystallization behavior, activation energy

1. 서 론

Mo는 융점이 2610°C로서 고용점금속이며 전기전도도, 열연전도도가 높고, 또한 매우 높은 탄성률을 가져 고온에서도 변형이 없으며, 고온에서의 인장강도, 크리프강도가 우수한 금속이다.^{1,2}

일반적으로 순수한 Mo의 재결정온도는 900~1100°C로 다른 고용점금속에 비해 비교적 낮으며,³ 상온에서 취약하므로 가공온도를 200~1000°C까지 높여야 하는 결점이 있다.⁴ 따라서 Mo에 소량의 Ti, Zr, C 등을 첨가하여, 고용강화 및 기지내에 TiC, ZrC 혹은 복합탄화물을 석출시켜 재결정온도와 연성을 향상시키고 고온강도를 증가시키는 연구가 진행되었으며,^{5,6} 최근에는 TZM (0.5Ti-0.08Zr-0.04C), TZC (1.2Ti-0.2Zr-0.2C) 등과 같은 Mo 합금이 개발되었다.⁷

그러나 이들 Mo 합금의 가공 후, 재결정에 관한 연구는 잘 정립이 되어 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 Mo-1.17wt% Ti-0.18wt% Zr-0.06wt% C 합금을 플라즈마 아크 용해(Plasma Arc Melting)법으로 제조한 후, 50% 냉간압연한 Mo 합금 판재의 재결정거동을 조직, 미소경도값, 석출상 분석을 통하여 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 Mo 분말의 화학조성은 Table 1과 같으며, 영국 Murex사에서 제조한 분말을 사용하였다. Mo 분말의 순도는 99.8% 이상이며, Ti, Zr, C 분말도 99% 이상인 것을 사용하였다. 플라즈마 아크 용해로는 본 연구실에서 제작하여 이용하였다. 처음, Mo 분말에 Ti, Zr, C 분말을 첨가하여 혼합한 후, 25×10×130mm 크기의 압분체를 만들어 사용하였다. 한번 용해시 약 250g의 압분체를 장입하고, 용기 내를 2.0×10⁻⁴ torr까지 퍼징한 후, Ar을 흘려주어, 압력이 660torr일 때 토치를 점화하여 용해하였으며 이때 출력은 20kW였다. 용해시 수평 몰드의 이동속도는 24mm/min이고, 토치와 모재간의 거리는 20mm, 플라즈마 가스인 Ar의 유량은 5.2l/min였다.

잉고트의 열간단조는 1400°C의 수소분위기로부터 10분간 유지한 후, 단조기로 3번 두들겨, 압하율이

Table 1. Chemical composition of Mo powder. (ppm)

Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Si
<5	10	15	70	<5	15	5
Sb	S	W	C	O	N	
<5	2	<200	100	830	50	

50%가 되게 하였다. 압연은 최초 1300°C에서 시작하여 최종 1000°C 까지 온도를 낮추어 실시하였으며, 패스당 압하율은 10%이고, 총 압하율은 약 50%였으며 이때 2mm 두께의 판재를 얻었다. 이것을 10×10mm의 크기로 절단하여 시편으로 사용하였다.

시편의 어닐링은 800°C, 1100~2100°C까지 100°C 간격으로 수소분위기로부터 1시간 등시열처리하였다. 또한 1400°C, 1500°C, 1600°C에서 열처리 시간을 0~108000sec로 변화시켜서 등온열처리를 하였다.

조직 관찰은 시편편을 연마한 후, Murakami(36gK₃(CN)₆+3.6g NaOH+100ml H₂O) 부식액을 사용하였다.

잉고트내 석출상은 Perkin-Elmer사의 Φ-670 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 써서 판별하였다.

경도는 미세경도기를 사용하여 하중 1000g, 배율 200배로 하여 10회 이상 측정한 후, 최대치와 최소값을 제외한 나머지를 평균하였다.

3. 실험결과 및 고찰

잉고트의 미세조직

Table 2에 화학분석결과와 조성과 잉고트의 밀도값을 나타내었다. 분석결과 첨가원소인 Ti, Zr, C의 회수율은 각각 87.3%, 94.7%, 44.8%였다. 이는 반응성이

Table 2. Chemical composition (wt%) and density (g/cm³) of Mo alloy ingot.

Elements	Ti	Zr	C	O	Density
Nominal	1.34	0.19	0.134	0.083	10.13
Analysis	1.17	0.18	0.060	0.004	
Yield (%)	87.3	94.7	44.8	-	

강한 Ti, Zr, C이 Mo 용해시 탈산제로 작용하는데,⁸ 플라즈마의 고온상태에서 압분체내의 O와 반응하여 기체상태로 제거되었고, 특히 C의 경우 휘발량이 큰 것은 C와 O가 반응성이 뛰어나 CO나 CO₂의 기체상태로 증발하였다고 생각된다. 따라서 시편의 산소함량의 변화를 살펴보면 Table 2에서와 같이 산소 함량이 830ppm에서 40ppm으로 크게 감소한 것을 알 수 있었다. 잉고트의 밀도값은 10.13g/cm³으로 이론밀도비가 99%를 상회하여 건전한 잉고트가 얻어졌음을 알 수 있었다.

Photo 1은 잉고트의 SEM 사진인데 입내에 많고 작은 편상의 석출물과 고립된 massive 형의 석출물이 존재하며 입계의 석출물은 서로 단락된 모습을 볼 수 있

다. 이들 상들을 규명하기 위하여 AES 분석(분석시 전자의 interaction volume은 99nm임)을 한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 입내의 massive 형의 석출물과 입계의 석출물은 Mo-rich한 (Mo, Ti)C의 복합탄화물이며(그림의 1, 2), 입내의 미세한 편상의 석출물은 Ti-rich한 탄화물임을 알 수 있었으며, 이때 O도 검출되었다(그림의 3). 이는 기지조직내에 약간의 C와 O가 검출되는 것으로 보아 표면의 오염에 기인한 것으로 생각된다. 기지는 Mo를 주성분으로 하고 미세한 Mo 탄화물이 산재해 있었다(그림의 4).

재결정거동

Photo 2는 압연한 시편을 1시간 재결정하여 얻은 조

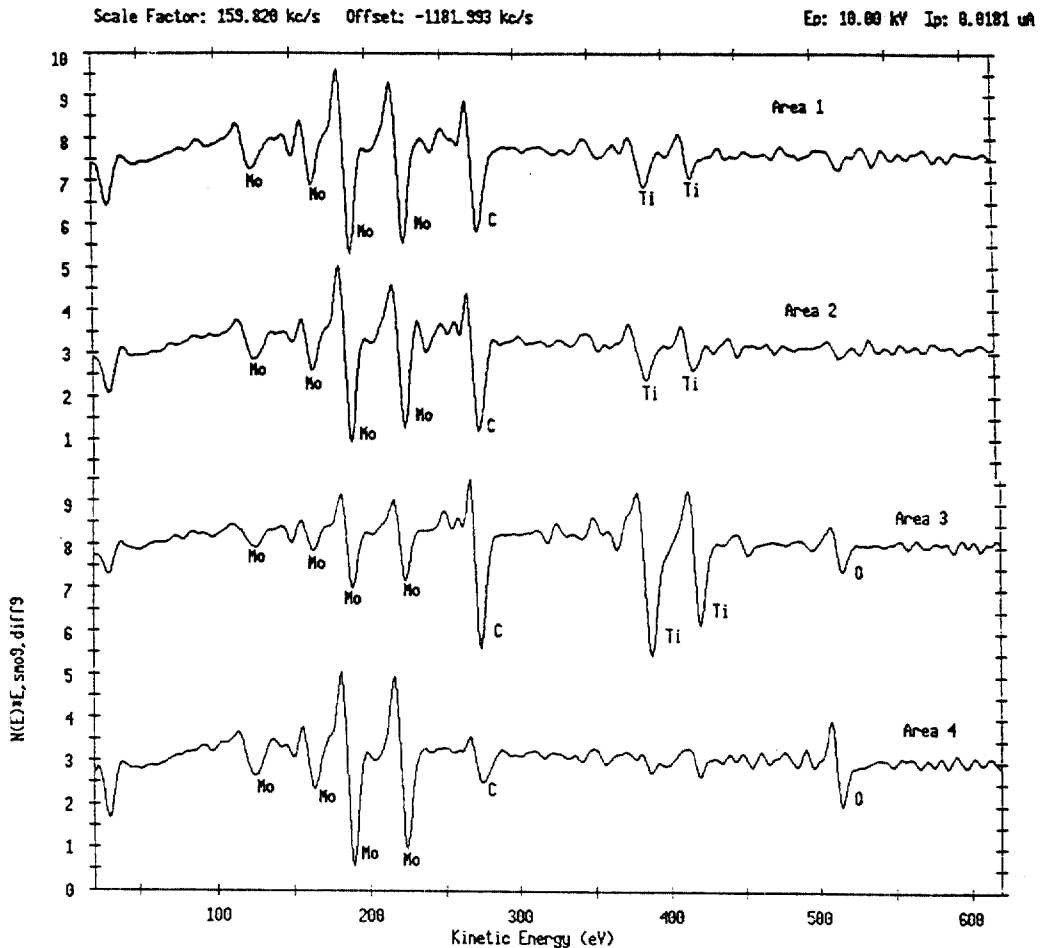


Figure 1. Auger spectra of area 1, 2, 3 and 4 as marked in Photo 1.

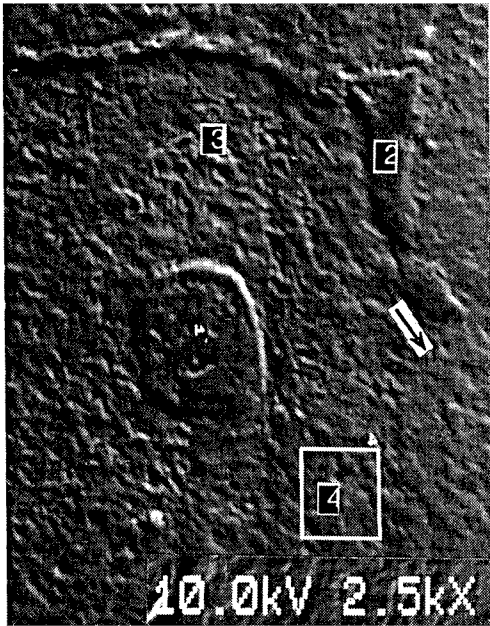


Photo 1. SEM micrograph of Mo alloy ingot.

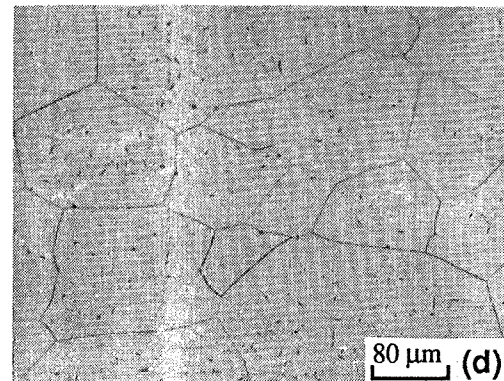
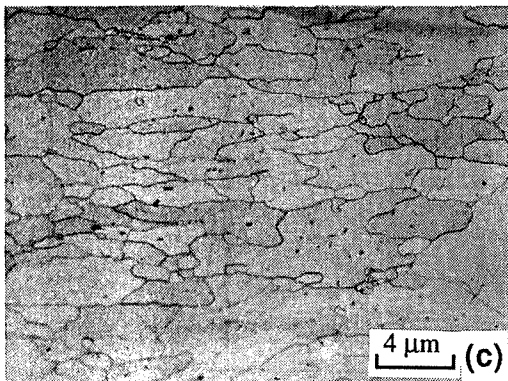
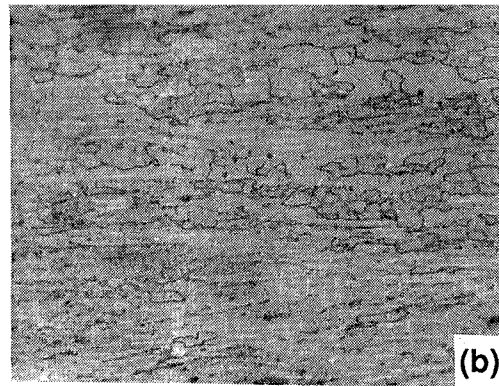
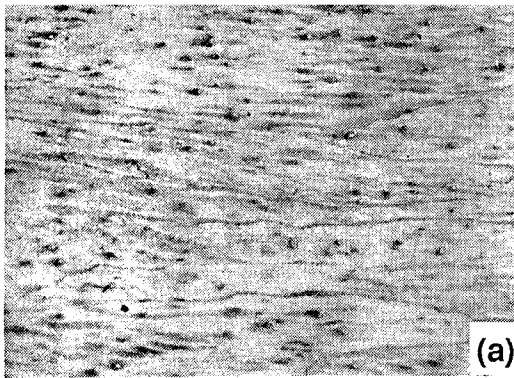


Photo 2. Optical micrographs of Mo alloy sheet annealed at a) 1200°C, b) 1500°C, c) 1700°C and d) 1880°C for 1 hr, respectively.

직의 광학현미경 사진을 보여 주고 있다. 1200°C까지는 압연한 가공조직을 그대로 가지고 있으며 1500°C에서 재결정된 조직과 가공조직이 혼합된 모습을 볼 수 있다. 1700°C에서는 재결정이 완료되어, 재결정립이 압연방향으로 늘어진 조직을 볼 수 있었고, 1880°C에서는 결정립이 성장된 것을 알 수 있었다. 이 과정은 1시간 어닐링에 따른 미세경도 변화를 순수 Mo와 비교하여 나타낸 Figure 2의 경도곡선 결과와도 잘 일치하고 있다. Figure 2에서 순수 Mo의 경우와 같이 Mo 합금도 온도가 증가함에 따라 회복과 재결정에 의해 1400°C 이상 온도에서 경도가 급속히 감소하였다. 완전한 재결정은 Mo의 경우 약 1400°C였으나 합금의 경우 1700°C였다. 또한 Mo 합금의 50%-1시간 재결정 온도는 약 1500°C로서 Mo에 비하여 300°C 이상 증가된 것을 알 수 있었다. W. H. Chang에 의하면⁹ Ti, Zr, C을 첨가한 Mo 합금에서 TiC, ZrC와 Mo₂C의 탄화물이 석출, 분산되어 순수 Mo보다 재결정온도와 강도를 향상시킨다고 보고하였다. 따라서 본 합금의 조성은 TZC의 합금조성과 유사하나 C의 양이 TZC보다 적어 석출된 탄화물의 양은 적은 것으로 생각되나, 생성된 석출물이 회복과 재결정시 전위나 아결정립계의 움직임 방해하여 재결정온도가 상승하였다고 생각된다.

Mo 합금을 1400°C, 1500°C, 1600°C에서 유지시간을 0~108000sec로 변화시키면서 등온열처리한 시편들의 경도값을 Figure 3에 나타내었다. 50%-1시간 재결정 온도가 앞서의 결과에서 1500°C이므로 이 온도를 중심

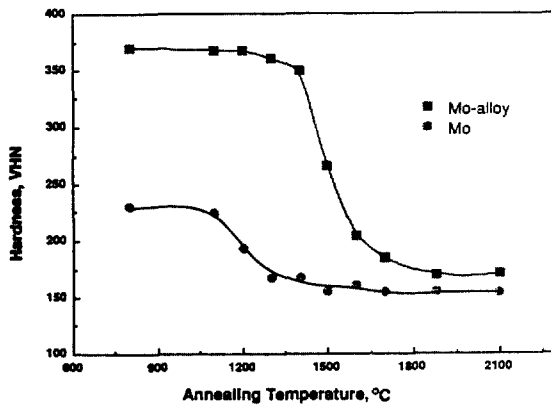


Figure 2. Effect of annealing on room temperature hardness of Mo and Mo alloy.

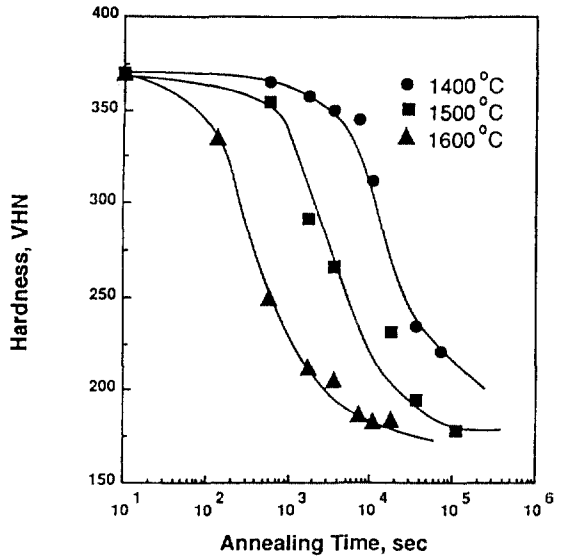


Figure 3. Changes in hardness of Mo alloy sheet annealed isothermally at indicated temperatures.

으로 100°C 간격으로 등온열처리 시간을 선정하였다. Figure 3을 보면 온도와 유지시간에 따른 경도값은 온도가 증가할수록, 그리고 유지시간이 길어질수록 경도는 감소하는 것을 알 수 있는데, 특히 1600°C 경우 경도값이 급속하게 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 고온에서 급속한 회복 및 재결정과 시간에 따른 석출상의 조대화에 기인한 것으로 생각된다. 또한 1400°C에서는 108000sec 까지도 재결정이 완료되지 않은 것을 알 수 있었다. T. Yamane와 K. Hirao^{10,11}는 미세조직으로부터 측정된 재결정분율과 가공경화의 연화비와의 관계가 직선적임을 밝혔으며 이 결과로부터 경도값의 변화는 재결정에 의한다고 가정하였다. 또한 측정되는 경도값은 잔류하는 가공량에 기인하며, 따라서 $f = (H_m - H) / (H_m - H_0)$ 식으로 재결정분율을 측정하여 재결정 진행도를 평가하였다. 여기서 f 는 재결정분율, H_m , H_0 는 각각 냉간가공상태의 경도, 최종경도를 나타내며 H 는 임의의 시간 동안 등온열처리하였을 때의 경도값이다. 따라서 본 연구에서도 위 결과에 의해 Mo 합금에서 재결정분율 f 를 구하여 유지시간 t 와의 관계를 Figure 4에 도시하였는데, 이것은 전형적인 "S" 곡선을 나타내는 정적 재결정곡선을 보여주고 있다.

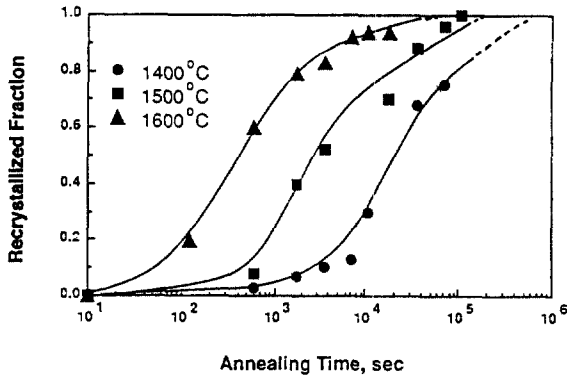


Figure 4. Changes in recrystallized fraction of Mo alloy sheet during isothermal annealing.

유지시간 72000sec에서 재결정분율은 1400°C, 1500°C, 1600°C에서 각각 75%, 96%, 100%로 나타났다. 이처럼 온도가 상승하면 재결정분율이 급격하게 증가하기 시작하며 1500°C, 1600°C에서는 거의 100%에 도달하였다. Figure 4에서 1400°C, 1500°C에서 108000sec 이내에 재결정이 완결되지 않았는데, 이는 등온열처리 시간을 길게 해주면 완전한 재결정을 이룰 것으로 생각되어 점선으로 외삽하여 재결정이 완료한 것으로 나타내었다.

일반적으로 재결정과정은 많은 메카니즘을 포함하기 때문에 하나의 메카니즘으로 설명될 수 없다고 알려져 있으나^{12,13} J. E. Burke¹⁴에 의하면 열적활성화된 과정이라 가정할 수 있다. 따라서 그 이론에 의거하면 재결정과정을 $1/t_x = K \exp(-Q/RT)$ 의 식으로 나타낼 수 있다. 여기서 t_x 는 일정한 재결정분율(f_x)에 도달하는 시간을 나타내며 K 는 상수, Q 는 재결정을 위한 활성화 에너지를, R 은 기체상수, T 는 어닐링시간을 나타낸다. 위 식의 양변을 대수화시키면 그 기울기로부터 재결정에 필요한 활성화에너지를 구할 수 있다. 이에 따라 Figure 5는 Figure 4로부터 얻어진 재결정분율 0.4, 0.5, 0.6에서의 시간과 어닐링온도의 역수의 관계로부터 재결정을 위한 활성화에너지를 구하였으며, 이때 Mo 합금의 재결정에 필요한 활성화에너지는 508kJ/mol임을 알 수 있었다.

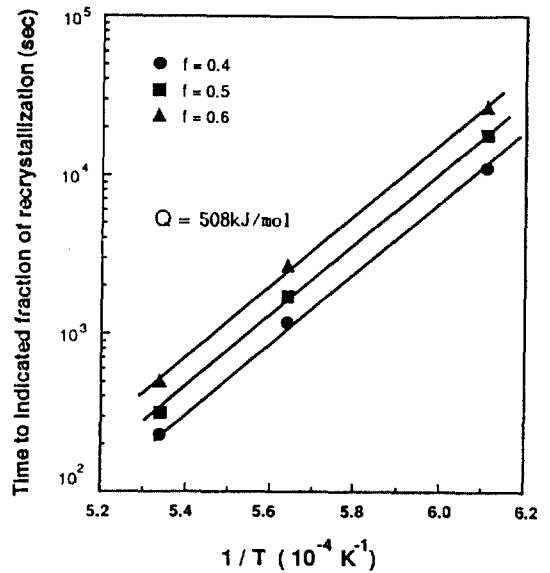


Figure 5. Temperature dependence of time to indicated fractions of recrystallization.

4. 결 론

50% 압연한 Mo 합금 판재의 재결정연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 아크 용해법으로 이론밀도비 99% 이상인 Mo-1.17 Ti-0.18 Zr-0.06C 잉고트를 제조하였다. 이때 잉고트의 산소함량은 초기 830ppm에서 40ppm으로 감소하였다.
2. 완전한 재결정온도는 Mo의 경우 약 1400°C였으나 Mo 합금의 경우 1700°C였다. 또한 Mo 합금의 50%-1시간 재결정온도는 약 1500°C로서 Mo에 비하여 300°C 이상 증가된 것을 알 수 있었다.
3. 온도가 증가하면 재결정분율이 급속히 증가하였으며, Mo 합금의 재결정에 필요한 활성화에너지는 508kJ/mol임을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. R. R. Freeman, "The Metal Molybdenum", 10-16, J. J. Harwood, Ed., ASM Cleveland, Ohio 1958.
2. R. W. Burman, *J. Met.*, Dec., 27(1971).
3. K. S. Lee and S. Morozumi, *J. Jpn. Inst. Met.*, **48**, 262(1984).
4. K. Okazaki, Y. Eguchi, K. Senba and K. Tanoue, *J. Jpn. Inst. Met.*, **38**, 676(1974).
5. W. H. Chang, *ASM Trans.*, **56**, 107(1963).
6. W. H. Chang, *ASM Trans.*, **57**, 527(1964).
7. J. A. Shields, Proceedings of a Symposium held at AMAX Materials Research Center, 119, K. H. Miska, M. Semchyshen, E. P. Whelan, Ed., AMAX Ann Arbor Michigan 1985.
8. G. A. Timmons and R. G. Yingling, "The Metal Molybdenum", 98, J. J. Harwood, Ed., ASM Cleveland, Ohio 1958.
9. W. H. Chang, *Trans. AIME*, **218**, April, 254 (1960).
10. T. Yamane and K. Hirao, *Z. Metallkde*, **75**, 146(1984).
11. T. Yamane, F. Miyamoto, K. Hirao, and T. Inaba, *Z. Metallkde*, **76**, 550(1985).
12. H. Hu, *Trans. AIME*, **224**, 75(1962).
13. J. C. M. Li, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2958(1962).
14. J. E. Burke and D. Trunbull: Recrystallization and Grain Growth. *Prog. Metal. Phys.*, **3**, 220 (1952).