

〈 論 文 〉

L₁₂-규칙 Ni₃(Al,Cr) 중에 M₂₃C₆형 carbide의 석출

韓昌錫 · 金胤彩

동부제강 기술연구소

Precipitation of M₂₃C₆ type carbide in L₁₂-Ordered Ni₃(Al,Cr)

Chang-Suck Han, Youn-Che Kim

Technical Research Lab., DongBu Steel Co., Taejeon 103-2

ABSTRACT

Structural studies have been performed on precipitation hardening discovered in L₁₂-ordered Ni₃(Al,Cr) containing 0.2 and 0.5 mol% of carbon in terms of transmission electron microscopy(TEM). By aging at temperatures around 1073 K after solution treatment at 1423 K, fine polyhedral precipitates appear firstly on the dislocations and then in the matrix. The selected area electron diffraction (SAED) studies revealed that these particles are a M₂₃C₆ type carbide which has the cube-cube orientation relationship with the matrix lattice. Weak-beam electron microscopy observations of deformation induced dislocations suggested that the dislocations bypass the carbide particles during deformation.

1. 서론

구조용합금 중에서 금속간화합물의 석출에 대해서는 종래부터 많은 연구를 행하여 왔다. 그러나 반대로 분산물을 포함하는 금속간화합물에 대한 연구는 그다지 행하여지지 않은 실정이다. Radavich와 Coutts⁽¹⁾ 등은 Ni-base Super Alloy Udimet 700의 γ 상중에 Perovskite형의 탄화물이 석출한다고 보고하였다. 그러나 Guo⁽²⁾ 등은 같은 합금에 대해서 SAED (Selected Area Electron Diffraction) Pattern 해

석을 한 결과 미세한 석출물은 Perovskite형의 탄화물이 아니라 β -NiAl(CsCl-type)상이라고 보고하였다. Tian^{(3)~(5)} 등은 Ni₃(Al,Ti)을 base로 하는 γ 금속간화합물의 조성과 열처리(균일 용체화처리 및 시효처리)를 제어함에 따라 γ 상중에 불규칙 γ 상을 미세하게 분산석출시키는 것에 성공하여 시효처리에 의한 조직변화와 시효경화거동을 명백하게 하였다. Tian 등의 결과에 의하면 미세한 불규칙 γ 석출입자의 분산에 의해서 실온강도도, 고온강도도 명백하게 증가한다.

본 연구에서는 미세하게 분산된 M₂₃C₆형 탄화물을 포함하는 Ni₃(Al,Cr)합금에 대한 미세조직상의 특성과 변형에 의한 전위의 거동에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금은 99.9%Ni과 99.99%Al 및 99.99%Cr을 소재로 하였으며, 비소모전극형 Arc-arc 용해로를 사용하여 30g(약 12mm×10mm×40mm)의 잉고트를 용해하였다. Carbon의 첨가에는 99%의 Cr₃C₂를 사용하였다. 합금조성은 Fig. 1에 나타내는 것과 같이 Huang⁽⁶⁾ 등에 의한 NiAl-Cr 3원계 상태도를 기초로 하여 선정하였다. 선정된 γ' 단상합금

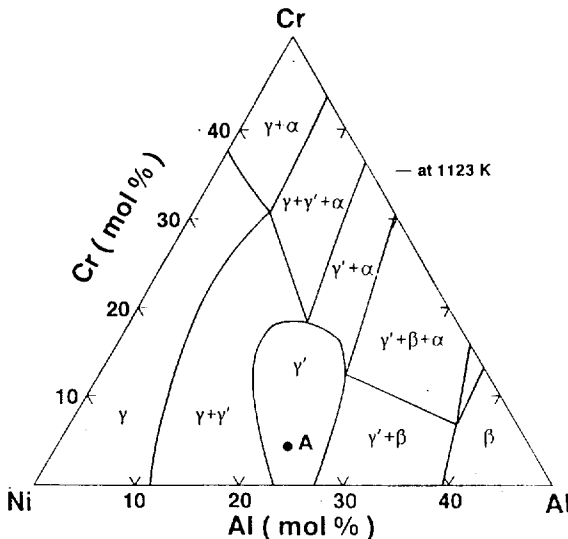


Fig. 1 Alloy composition(A) shown in the 1123 K isothermal section diagram of Ni-Al-Cr system after Huang⁽⁶⁾.

Table 1. Nominal Alloy Compositions of γ' -Ni₃(Al,Cr)-C

Designation	Al		Cr		C		Ni bal.
	mol%	mass%	mol%	mass%	mol%	mass%	
(A) 72Ni24Al4Cr-0.0C	24.0	12.7	4.0	4.1	0.0	0.0	bal.
72Ni24Al4Cr-0.2C	24.0	12.7	4.0	4.1	0.2	0.1	bal.
72Ni24Al4Cr-0.5C	23.9	12.7	4.0	4.1	0.5	0.1	bal.
72Ni24Al4Cr-1.0C	23.8	12.7	4.0	4.1	1.0	0.2	bal.
72Ni24Al4Cr-2.0C	23.5	12.7	3.9	4.1	2.0	0.5	bal.
72Ni24Al4Cr-3.0C	23.3	12.6	3.9	4.1	3.0	0.7	bal.

72Ni-24Al-4Cr을 기본조성으로 하여 각각 0.2~3.0mol% carbon을 첨가하였다. Carbon 첨가합금의 조성의 합계는 100%를 초과하고 있지만, carbon은 Ni, Al 및 Cr과 치환하였기 때문에 실제로는 100%이다. Table 1에 본 실험에서 사용한 합금의 조성을 나타내었다. 잉고트로부터 5mm×5mm×10mm의 크기로 자른 시편을 1423K에서 72시간 용체화처리하여 얼음물에 급냉하였다. 0.2C와 0.5C 합금에 대해서는 973K과 1073K에서, 1.0C~3.0C 합금에 대해서는 923K과 973K에서 0.5~300시간 동안 등온시효처리를 행하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 200gf, 부하시간 20sec)를 사용하였으며, TEM 관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 10% H₂SO₄+20% C₂H₅OH+70% CH₃OH의 전해액을 사용하여 전압 약 14V, 전류 약 0.6A로서 약 300sec 동안 전해연마하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-200BS 및 JEM-4000EX(HRTEM)였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시효처리에 의한 경도변화

Fig. 2에 1423K에서 72시간 동안 용체화처리후 973K과 1073K에서 등온시효처리한 72Ni24Al4Cr-0.2C와 0.5C 합금의 Vickers Hardness의 시효처리 시간에 의한 변화를 나타내었다. 973K 시효에서는 0.2C와 0.5C 합금 모두 시효시간과 함께 경도는 점차 증가하여 300시간 시효에서도 최고 경도에 도달하여 있지 않다. 72Ni24Al4Cr-0.2C 합금의

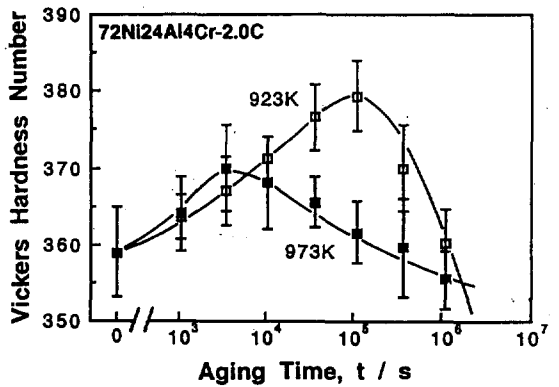
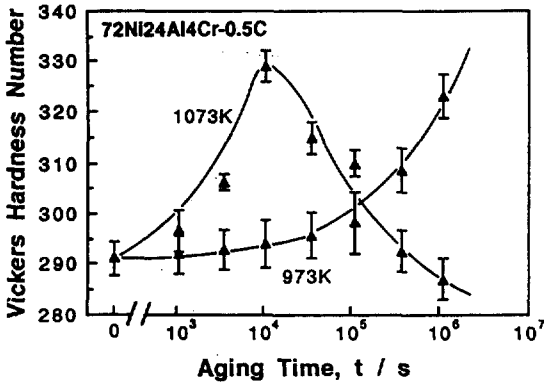
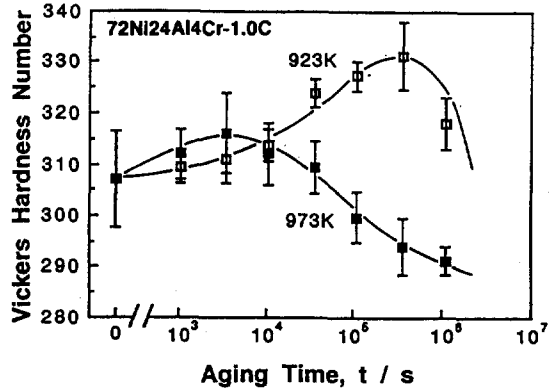
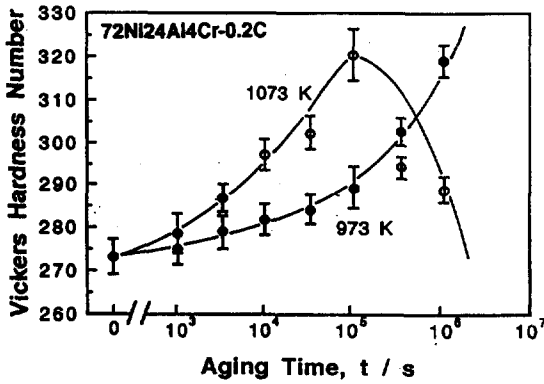


Fig. 2 Variations of hardness of alloys 72Ni24Al4Cr-0.2C and 72Ni24Al4Cr-0.5C by aging at 1073 K and 973 K after solution treatment at 1423 K for 259.2 ks(72h).

1073K의 시효에서는 시효처리 시간의 증가와 함께 경도는 상승하여 30시간에서 최고경도 320의 peak 시효로 되며, 이후 경도가 감소하여 과시효단계로 된다. 72Ni24Al4Cr-0.5C 합금의 1073K에서의 시효 경화 곡선은 0.2C 합금과 거의 같은 양상이지만, 0.2C 합금보다 빠른 시효(3시간)에서 최고경도치 320에 도달하며, 이후 과시효단계로 된다.

Fig. 3에 1423K에서 72시간 동안 용체화처리한 후 923K과 973K에서 등온시효처리한 72Ni24Al4Cr-1.0C, 2.0C와 3.0C 합금의 Vickers Hardness의 시효처리 시간에 의한 변화를 나타내었다. 973K 시효에서는 어떠한 합금에 대해서도 시효처리 시간과 함께 경도는 완만히 상승하고 0.5~1시간의 시효에서 최

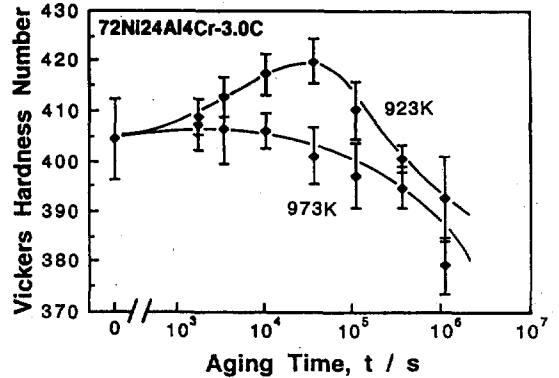


Fig. 3 Variations of hardness of alloys 72Ni24Al4Cr-1.0C, 72Ni24Al4Cr-2.0C and 72Ni24Al4Cr-3.0C by aging at 973 K and 923 K after solution treatment at 1423 K for 259.2 ks(72h).

고경도에 도달하며, 이후 과시효연화 한다. 경도가 최고치에 도달하는 데에 필요한 시간은 Carbon 첨가의 증가와 함께 빨라지는 것을 알 수 있다. 시효처

리에 의한 경화의 정도를 최고경도와 용체화경도와와의 차와 용체화경도와와의 비율로 나타내면, 72Ni24A14Cr-0.2C와 0.5C 합금의 973K와 1073K 시효에서는 40~45%, 72Ni24A14Cr-10.C, 2.0C와 3.0C 합금의 923K 시효에서는 15~20%로 작고, 또 973K에서도 5~10%로 작다. 이것은 Carbon에 의한 고용경화, 시효처리에 의한 탄화물의 석출경화와 기지상의 Carbon 농도의 저하에 의한 연화, 미용해탄화물에 의한 분산강화 등에 기인한다고 생각할 수 있다.

3.2. 시효처리에 의한 조직변화

γ -Ni₃Al 중에 M₂₃C₆형 carbide의 석출에 대한 지금까지의 보고에는 없다.

Fig. 4는 1423K에서 72시간 동안 용체화처리를 한 후 1073K에서 3시간(under aged) 시효처리를 한 72Ni24A14Cr-0.2C 합금의 명시야상으로 시효초기

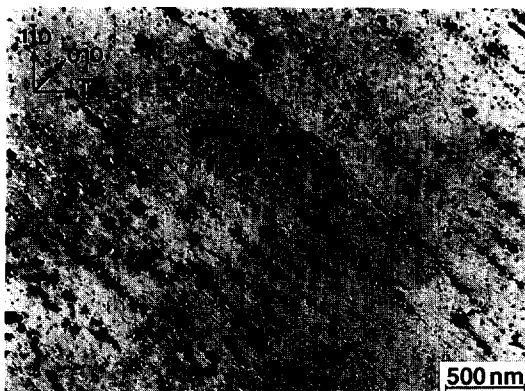


Fig. 4 Transmission electron micrograph of 72Ni24A14Cr-0.2C aged at 1073 k for 10.8 ks(3h/under aged) dislocations and in the matrix.

의 석출물은 전위선 위에 우선석출하는 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)와 (b)에 973K에서 300시간(peak aged) 시효처리한 72Ni24A14Cr-0.5C 합금의 조직사진을 나타내었다. (a)는 명시야상 (b)는 암시야상이다. 미세하게 분산된 입방체상의 다수의 석출물이 관찰되었다. 이와 같은 석출입자의 핵생성은 오스테

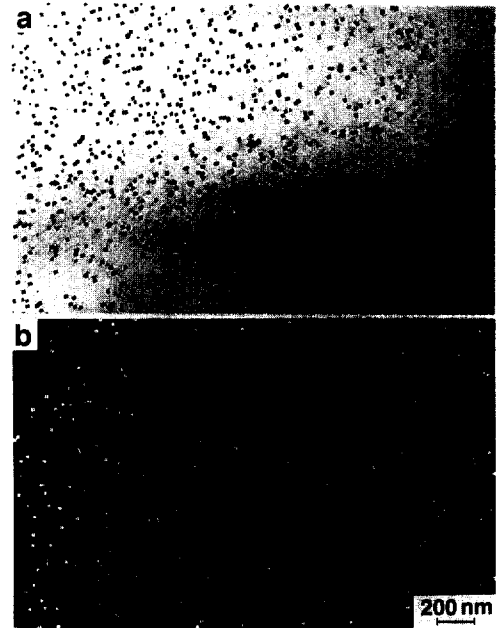


Fig. 5 Bright field image of alloy 72Ni24A14Cr-0.5C aged at 973 k for 1.08 Ms(300h/peak aged) (a) and dark field image (b).

나이트계 스테인레스강에서 잘 관찰되는 것과 같이 기지상에서도 일어나며 전위선에서도 일어난다⁽⁷⁾. Fig. 6에 973K에서 300시간(peak aged) 동안 시효처리한 72Ni24A14Cr-0.5C 합금의 조직사진, SAED pattern 및 그 모식도를 나타내었다. 기지상 γ 과 석출물(M₂₃C₆형 carbide)과의 방위관계는 (100)- γ // (100)-M₂₃C₆, [001]- γ // [001]-M₂₃C₆, 즉 cube-cube의 관계가 있는 것을 알 수 있다. 이 방위관계는 오스테나이트 스테인레스강에서도 관찰되고 있다.

Fig. 7에 나타내는 것과 같이 M₂₃C₆형 carbide는 단위포중에 92개의 원자를 가지며 격자정수는 약 1.06nm이며 Ni₃Al보다 3배의 주기를 갖는 복잡한 구조의 Cr-rich 탄화물이다⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾. Huetter와 Stadelmaier⁽¹²⁾에 의하면 Ni₃Al 중에 C의 고용량은 꽤 크다. Fig. 8에 나타내는 것과 같이 carbon원자가 Ni₃Al의 8면체 간극, 즉 (1/2, 1/2, 1/2)의 체심의

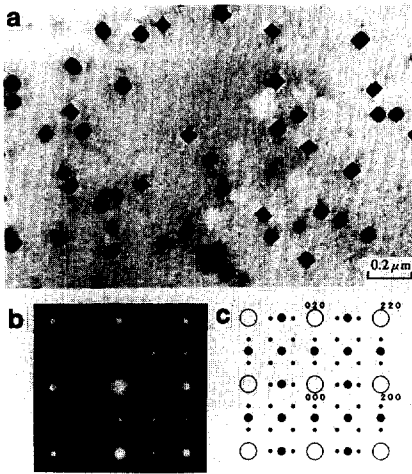


Fig. 6 Transmission electron micrograph of alloy 72Ni24A14Cr-0.5C aged at 973 K for 1.08 Ms (300h/peak aged) (a), selected area diffraction pattern (b) and key diagram (c).

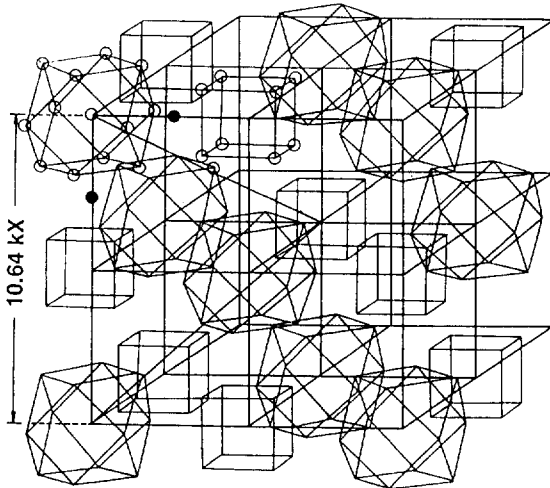


Fig. 7 Unit cell of carbides of $M_{23}C_6$ -type structure.

위치에 들어가면 Perovskite형의 Ni_3AlC 로 된다. 그러나 화학양론조성을 Ni_3AlC_x ^{(9),(12)}로 하면 $X=1$ 이 아니라 $X=0.29$ 라고 보고되고 있다. 따라서 Ni_3Al 중의 carbon의 고용량은 5.8mol%로 된다. 이 값은 공정온도에서 Al을 포함하지 않는 Ni중의 보고된 Carbon 고용량의 값⁽¹³⁾, 0.25mol%보다는 크다.

Fig. 9(a)와 (b)에 1123K에서 30시간(over aged)

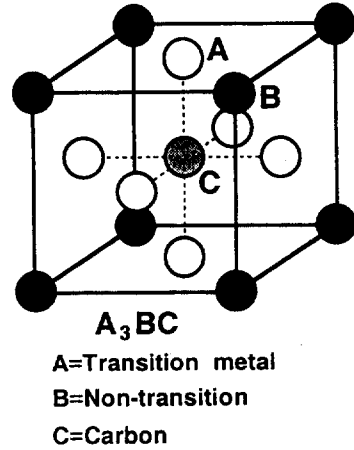


Fig. 8 Unit cell of carbides of perovskite-type structure.

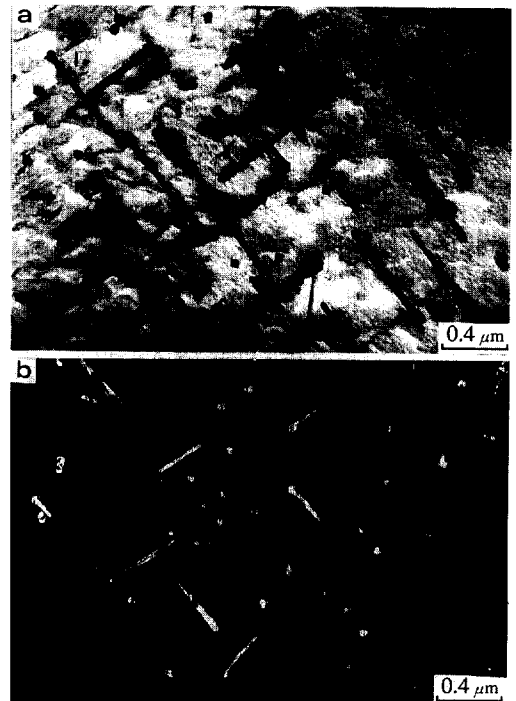


Fig. 9 Bright field image of alloy 72Ni24A14Cr-0.5C aged at 1423K for 108ks(30h/over aged) (a) and dark field image (b).

동안 시효처리한 합금 72Ni24A14Cr-0.5C 합금의 명시야상(a)과 암시야상(b)을 각각 나타내었다. 과시효단계의 석출물은 <100>방향으로 성장하여 각주상

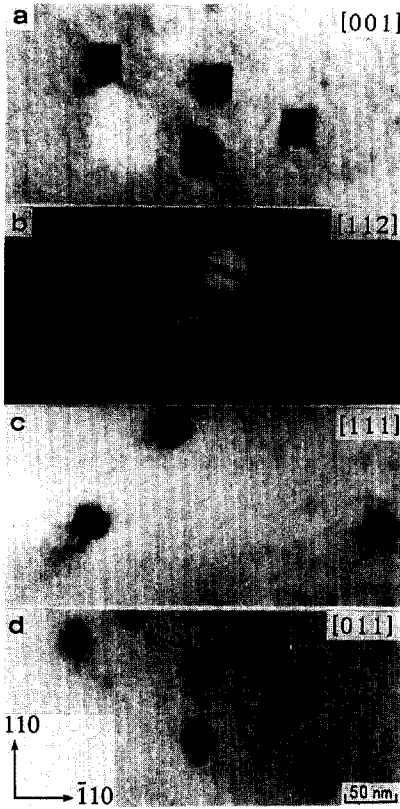


Fig. 10 Morphology of particles viewed along different directions, (a) the beam direction(BD) is [001], (b) BD=[112], (c) BD=[111], (d) BD=[011].

으로 되는 것을 알 수 있다.

Fig. 10에 Ni₃(Al, 4Cr)중에 석출한 M₂₃C₆형 탄화물의 형태를 각각 다른 4방향에서 관찰한 예를 나타내었다. 이 사진으로부터 M₂₃C₆ 석출입자의 형태는 8면체인 것을 예상할 수 있다.

M₂₃C₆ 석출입자와 모상격자간의 정합성과 facet 계면의 형태를 고분해능 전자현미경(HRTEM)을 사용하여 관찰하였다. Fig. 11에 모상의 [110]방향에서 관찰한 M₂₃C₆ 입자의 고분해능상을 나타내었다. 석출입자의 (1 $\bar{1}1$)과 (1 $\bar{1}\bar{1}$)계면은 이 조직사진면에 대해서 수직으로 서 있다. 또 M₂₃C₆ 입자중에는 (1 $\bar{1}1$)과 (1 $\bar{1}\bar{1}$)면에 평행한 면결합이 있는 것을 알 수 있으

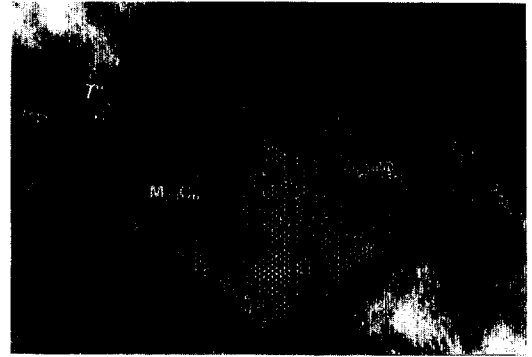


Fig. 11 High resolution electron micrograph of M₂₃C₆ formed by aging at 973k for 360ks(100hr). BD=[110].

며, 이 면결합은 입자의 성장에 따라 형성되었다고 추정된다. 스테인레스강에서의 M₂₃C₆에 대해서 Beckitt와 Clark⁽¹⁴⁾가 제안한 것과 같이 모상의 {111}면과 M₂₃C₆형 탄화물의 {111}면과의 정합성이 거의 완전한 것을 이 사진으로부터 알 수 있다.

3.3. 전위와 석출입자간의 상호작용

Fig. 12(a)에 973K에서 100시간(under aged) 동안 시효처리를 한 후, 실온에서 약 3% 압축변형을 하여 모상격자의 [111]방향에서 M₂₃C₆형 carbide 입자의 반사를 이용하여 관찰한 72Ni24Al4Cr-0.2C 합금의 암시야상을 나타내었다. Fig. 12(b)는 Fig. 12(a)와 같은 시료의 g= $\bar{2}20$ weak-beam에 의한 암시야상이다. (b)로부터 전위는 under age 단계에서도 carbide 입자를 by-pass하여 loop를 형성하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 관찰된 전위의 형태는 미세한 불규칙 γ 상을 포함하는 Ni₃(Al,Ti) 합금⁽⁴⁾중에서 관찰된 전위의 형태와는 전혀 다르다. Tian 등에 의한 Ni₃(Al,Ti) 합금의 경우는 모든 시효단계에 있어서 변형에 의해 도입된 전위는 입자에 끌여당겨져 입자를 전단하며 운동하지만, 본 연구에서 관찰된 전위는 M₂₃C₆형 탄화물을 by-pass하는 것을 알 수 있다. 앞서서도 언급한 바와 같이 M₂₃C₆형 탄화물은 단

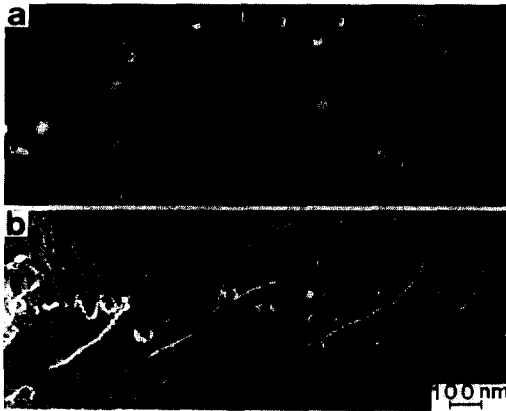


Fig. 12 (a) Dark field image of the $M_{23}C_6$ precipitates viewed from [111] direction and (b) deformation induced dislocations in alloy 72Ni24Al4Cr-0.2C aged at 973K for 360ks(100h/under aged). The Orowan loops are observed.

위포중에 92개의 원자를 가지며, 격자정수는 Ni_3Al 보다 약 3배가 큰 복잡한 구조의 Cr-rich 탄화물이다⁹⁾. 따라서 전위가 탄화물 입자를 전단하는 것은 어렵다고 생각할 수 있다.

4. 결론

- (1) 0.2와 0.5mol%의 carbon을 첨가한 γ' -72Ni24Al4Cr 합금의 모상중에는 용체화-시효 처리에 의해 미세하게 분산된 $M_{23}C_6$ 형 carbide의 석출물이 관찰되었다.
- (2) 0.2와 0.5mol%의 carbon 첨가합금의 1073K 등온시효에서는 시효의 진행과 함께 명백한 시효 경화 및 과시효연화가 일어난다. 973K 등온시효에서는 300시간시효에 의해서도 경도는 peak에 도달하지 않으며, 경화량과 경화속도는 Carbon의 첨가량에 의존한다.

- (3) $M_{23}C_6$ 형 탄화물 입자의 형태는 {111}면으로 둘러싸인 8면체이고, 모상 γ 과의 방위관계는 cube-cube, 즉 $(100)\text{-}\gamma // (100)\text{-}M_{23}C_6$, $[001]\text{-}\gamma // [001]\text{-}M_{23}C_6$ 이다.
- (4) 변형에 의해 도입된 전위는 탄화물 입자를 bypass하여 Orowan loop를 형성한다.

참고문헌

1. J. F. Radavick and W. H. Coats: Rev.High Temp. Mater. 1(1984) 55.
2. Guo Jianting, D. Ranucci and F. Gherarde: Met. Trans., 15A(1984) 1331.
3. W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto: Scripta Metall., 20(1986) 933.
4. W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto: J. Japan Inst. Metals, 53(1989) 1013, 1022, 1029.
5. W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto: J. Japan Inst. Metals, 54(1990) 276, 285
6. S. C. Huang: Metall. Trans., 17A(1986) 933.
7. G. R. Kegg and J. M. Silcock: Metal Sci. J., 6(1972) 47.
8. 谷野 満: 日本金屬學會會報, 6(1967), 23
9. H. J. Goldschmidt: Interstitial Alloys, Butterworth, London, (1967), p.187.
10. 谷野 満, 青木 宏一: 製鐵研究, 262(1968), 8172
11. 谷野 満: 日本金屬學會會報, 11(1972), 203
12. L. J. Huetter and H. H. Stadelmaier: Acta Metall., 6(1958) 367.
13. A. Gabriel, C. Chatillon and I. Ansara: High Temp.Sci., 25(1988) 17.
14. F. R. Beckitt and B. R. Clark: Acta Metall., 15(1967) 113.