

//////////
論 文
 //////////

Fe-30Al-5Cr 합금의 미세조직 및 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도에 미치는 Ti, Hf 및 Zr의 첨가효과

김성수 · 주성민[†] · 오선훈 · 김관휴 · 최답천

Effects of Titanium, Hafnium and Zirconium Alloying Elements on Microstructures and $D0_3 \leftrightarrow B2$ Transition Temperature of Fe-30Al-5Cr Alloys

Sung-Su Kim, Sung-Min Joo[†], Seon-Hun Oh, Kwan-Hyu Kim and Dap-Chun Choi

Abstract

The changes in the microstructures and $D0_3 \leftrightarrow B2$ transition temperature were investigated for Fe-30at.%Al-5at.%Cr alloy with the ordered $D0_3$ structure when Ti, Hf and Zr were added respectively. The addition of Cr has no effect on the microstructure. However, as the amount of Ti addition increased, the grain size became smaller. Addition of Ti+Hf, Ti+Zr and Ti+Hf+Zr also showed the similar effect. When 20at.% of Ti was added, the second phase precipitates on the substrate. The addition of Cr, Hf and Zr alone has no effect on $D0_3 \leftrightarrow B2$ transition temperature. However, as the amount of Ti addition increased by 5, 10, 15 and 20at.%, the transition temperatures showed 929, 930, 960 and 930°C respectively.

(Received November 6, 2000)

1. 서 론

Aluminide계 금속간화합물은 내산화성 및 내황화성이 우수하고 재료비가 저렴하여 스테인리스강 및 기존의 내열구조용 재료[1-3]의 대체재료로서 가능성이 크나 대부분 상온연성의 결여로 가공성이 좋지 않은 단점 때문에 이의 개선을 위한 연구[4,5]가 계속 진행되어 왔다. 최근에 관심을 모으고 있는 aluminide계 금속간 화합물 중에서 Fe-Al계(Fe_3Al , FeAl), Ti-Al계(TiAl, Ti_3Al) 및 Ni-Al계(NiAl, Ni_3Al)는 경량 내열구조용 재료로서의 사용이 기대되고 있다. 상기 Fe-Al계 금속간 화합물 중 $D0_3$ 구조의 Fe_3Al 계는 550°C 부근까지의 고온강도가 높고 내산화성이 우수할 뿐만 아니라 비강도 및 비탄성비가 큰 것이 인정되어 자동차, 항공기 및 우주항공분야의 내열·내식 구조용 재료[6,7]로 다시 연구되고 있으며, 흑독한 산화 및 황화가스

분위기의 열회수 장치, 용융염 분위기용 재료, 열교환기용 재료, 식품용기, 석유화학 조업장비, 화학용기, 핵발전소의 배관등에 사용하는 스테인리스강 및 기존의 내열·내식 재료를 대체하여 고가의 Cr 및 Ni등을 절약할 수 있는 가능성에 대해서도 연구가 계속되고 있다. 최근에 Sikka[8] 및 Mckamey[9]는 Fe_3Al 합금의 조성과 미세조직을 제어함으로써 15~20%의 연성을 확보할 수 있다고 보고하고 있고, Fe_3Al 및 FeAl 합금에 B 및 Cr등을 첨가하여 미세조직을 제어함에 의해 상온연성을 확보할 수 있으며, Hf 및 Zr등을 첨가하면 결정립 미세화 및 기계적 성질이 향상되며 고온에서 우수한 내산화 특성을 나타낸다는 연구결과[10,11]도 일부 보고되고 있다.

본 연구에서는 $D0_3$ 구조인 Fe_3Al 계 합금으로서 Al 함량을 30at.%로 고정하고 상온연성 개선을 위해 Cr을 5at.% 첨가한 Fe-30at.%Al-5at.%Cr(이하 Fe30Al5Cr)

전남대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University)

[†]E-mail : jsm5485@hanmail.net

합금을 기본조성으로 여기에 결정립 미세화, 상온연성 등을 향상시키기 위해 Hf을 0.1 및 0.3at.%, Zr을 0.2at.%, 그리고 기지강화 및 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도(T_c)를 증가시키기 위해 Ti를 5, 10, 15 및 20at.%를 첨가하여 이들을 목표조성대로 아르곤 분위기하에서 아아크 용해하여 합금을 제조하고, 이를 균질화 및 안정화 열처리한 후 미세조직 관찰, XRD, SEM & EDS 등의 분석을 통한 상확인 및 시차열분석을 통하여 $D0_3 \rightarrow B2$ 천이온도에 미치는 Ti, Zr 및 Hf의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

$D0_3$ 형 Fe_3Al 계 합금제조를 위한 시료의 조성은 Table 1, 각 원료의 화학적 조성은 Table 2와 같다. 또한 Fe-Al 2원계 평형 상태도에서 $D0_3$ 부근의 상태도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 원재료로 Fe는

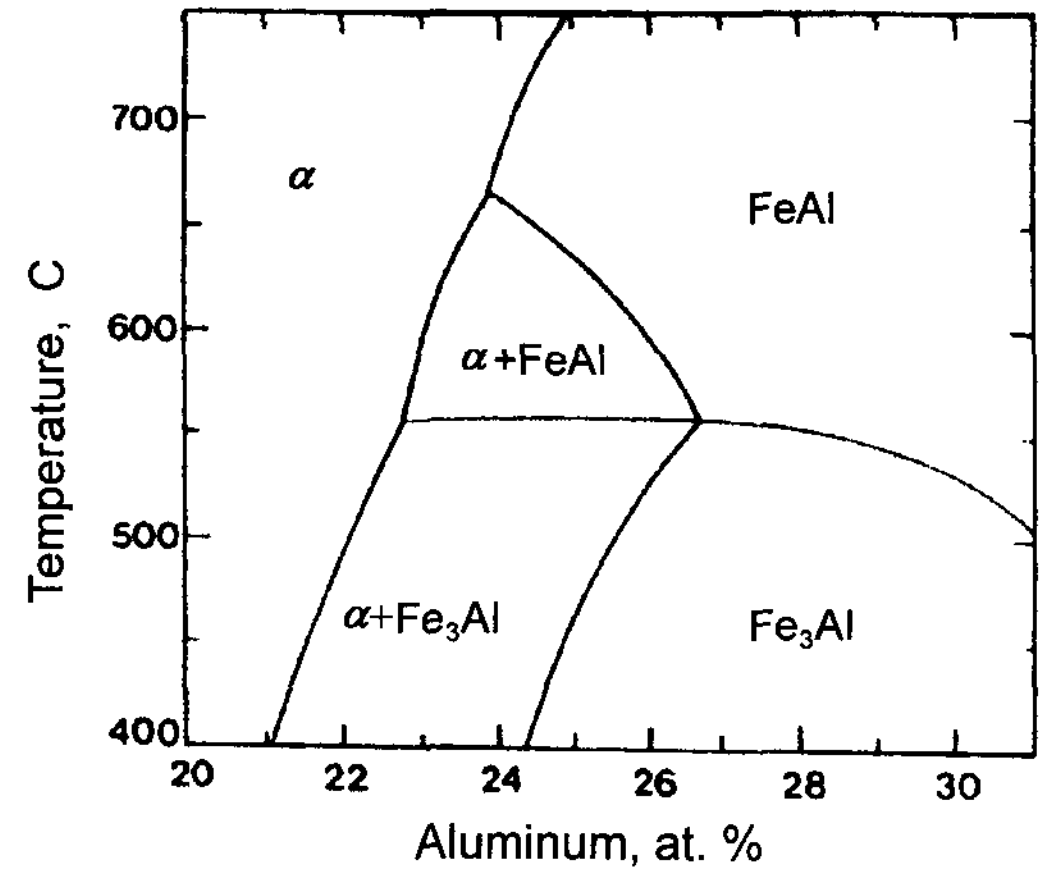


Fig. 1. The Fe rich portion of Fe-Al equilibrium phase diagram.

불규칙상의 전해철 분말(미국 SCM사, A-210)을 환원 처리한 후 사용하였고, Al은 99.98%의 고순도 Al괴

Table 1. Chemical compositions of Fe-Al-Cr alloys

No.	Chemical Compositions (at.%)						No.	Chemical Compositions (at.%)					
	Fe	Al	Cr	Ti	Hf	Zr		Fe	Al	Cr	Ti	Hf	Zr
1	bal.	30					14	bal.	30	5	20	0.1	
2	bal.	30	5				15	bal.	30	5	5	0.3	
3	bal.	30	5	5			16	bal.	30	5	10	0.3	
4	bal.	30	5	10			17	bal.	30	5	15	0.3	
5	bal.	30	5	15			18	bal.	30	5	20	0.3	
6	bal.	30	5	20			19	bal.	30	5	5		0.2
7	bal.	30	5		0.1		20	bal.	30	5	10		0.2
8	bal.	30	5		0.3		21	bal.	30	5	15		0.2
9	bal.	30	5			0.2	22	bal.	30	5	20		0.2
10	bal.	30	5		0.1	0.2	23	bal.	30	5	5	0.1	0.2
11	bal.	30	5	5	0.1		24	bal.	30	5	10	0.1	0.2
12	bal.	30	5	10	0.1		25	bal.	30	5	15	0.1	0.2
13	bal.	30	5	15	0.1		26	bal.	30	5	20	0.1	0.2

Table 2. Chemical composition of raw materials

Chemical Compositions (wt.%)							
Fe	C	Ni	S	H ₂ loss	Others	Fe	
	<0.02	<0.03	<0.01	<0.29	<0.04	99.61	
Al	Fe	Zn	Si	Cu	Others	Al	
	<0.04	<0.006	<0.003	<0.004	<0.011	99.98	
Cr	Fe	Si	Al	O	Cu	Others	Cr
	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.006	99.99
Hf	> 99.5%						
Zr	> 99.8%						
Ti	> 99.9%						

사용하였다. 그리고 Cr은 순도 99.99%의 박판상(일본, (주)중화학 공업)을, Ti은 순도 99.99%인 chip상을, Hf 및 Zr은 각각 순도 99.5% 및 99.6%의 결정상(일본, (주)중화학 공업)을 사용하였다.

합금용해에는 비소모 W 진공 아아크로를 사용하였으며, 이때 용해로 내의 잔존산소를 제거하기 위해 Ar 가스 분위기하에서 Ti sponge를 먼저 용해한 다음 원재료를 용해하였다. 얻어진 시료는 균질화 및 상안정화 열처리하였으며, 열처리한 시료는 고속정밀 절단기를 사용하여 미세조직 관찰용, 성분분석용, X선 회절 시험용, 시차열분석용, 주사전자현미경용 및 파면관찰 시험용등의 시험목적에 맞도록 절단가공하였다.

제작된 시편은 습식연마 및 정연마하여 초음파 세척한 후 Keller 부식액(50% H_2O -25% HNO_3 -15% HCl -10% HF)을 사용하여 부식하였다. 미세조직의 변화는 광학현미경(일본, Olympus Co., PMG-3)으로 관찰하였고, 각 시편에 대한 성분변화 및 생성상은 X선 회절분석(XRD ; 일본, Rigaku Co., DMAX/ 1200) 및 주사전자현미경(SEM ; 일본, Jeol, JSM5200) 및 EDS(미국, Philips Co., DX4)를 사용하여 확인하였으며, $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도(T_c)는 시료를 분석하기에 적합한 크기($1 \times 1 \times 2 \text{ mm}^3$)로 가공한후 Ar 가스 분위기하에서 승온 및 강온속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 시차열분석(DTA ; 美國, Perkin Elmer Co., DTA-7)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직에 미치는 첨가원소의 영향

$Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금을 아아크 용해후 균질화 및 상안정화 열처리 한 시료의 Ti, Hf 및 Zr 첨가에 따른 미세조직의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

Photo 1은 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금에 Ti를 5, 10, 15 및 20%을 단독 첨가한 때의 미세조직 사진이다. 합금원소를 첨가하지 않은 $Fe_{30}Al$ 합금과 5Cr를 첨가한 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금의 경우 평균 결정립 크기가 약 $750 \mu\text{m}$ 인 약간 연신된 조대한 등축정을 나타내나, $Fe_{30}Al_{15}Cr+5Ti$ 합금 및 $Fe_{30}Al_{15}Cr+10Ti$ 합금에서는 평균 결정립 크기가 약 $125 \mu\text{m}$ 의 등축정을, 그리고 $Fe_{30}Al_{15}Cr+15Ti$ 합금에서는 평균 결정립 크기가 $44 \mu\text{m}$ 인 매우 미세한 등축정을 나타냄이 확인된다. 그러나 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$ 합금의 경우에는 고용한 이상 첨가된 Ti에 기인한 제 2상이 기지내에 미세한 섬모양(island shape)

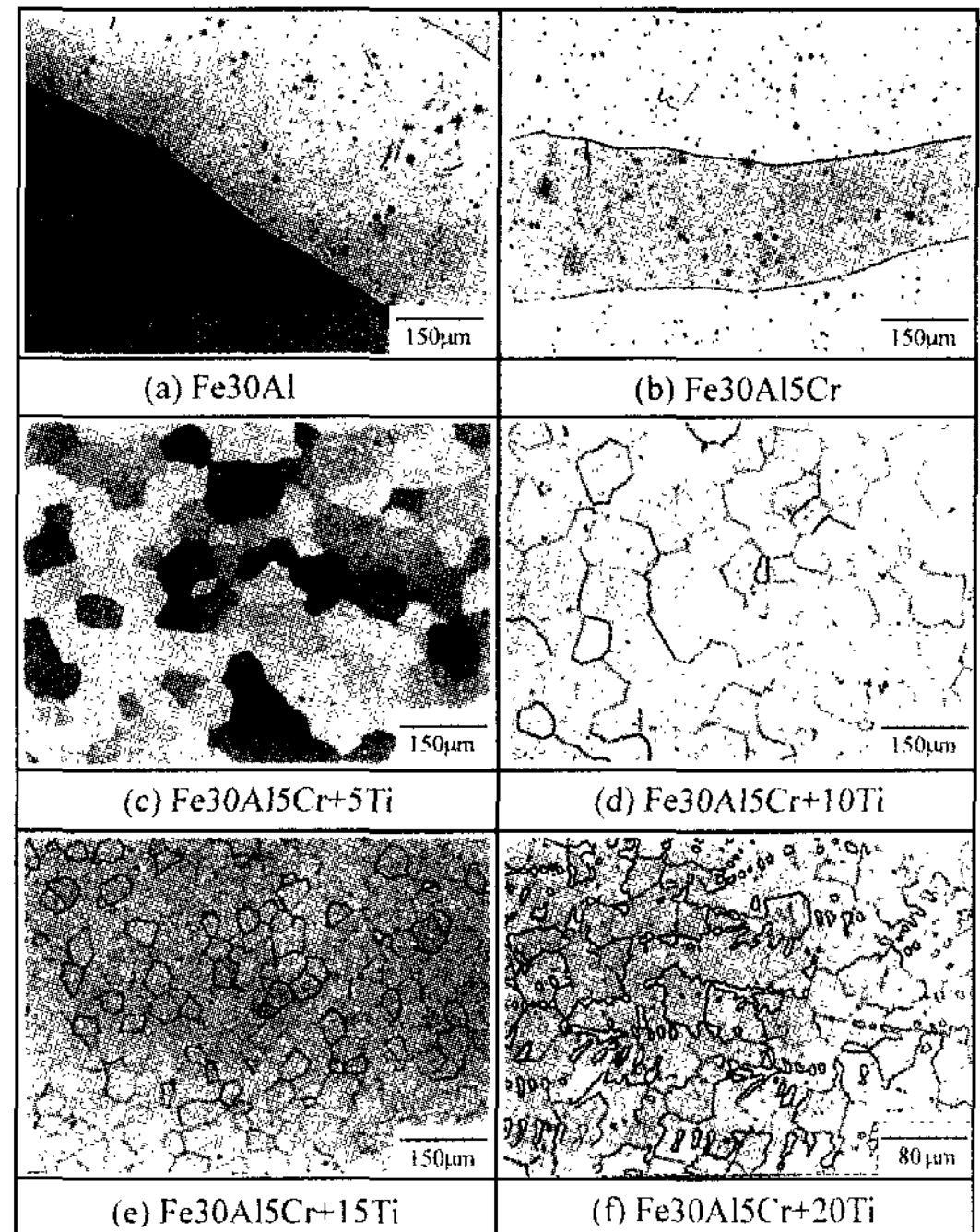


Photo 1. Optical micrographs of showing variation of micro-

으로 석출되어 있는 혼합조직을 나타낸다.

Photo 2 및 3은 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금에 Hf, Ti 및 Zr을 단독 또는 복합첨가 한 때의 미세조직 사진으로 photo 2는 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금에 0.1Hf 및 5~20Ti를 단독 또는 복합첨가 한 경우로 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.1Hf$ 합금에서는 평균 결정립 크기가 $500 \mu\text{m}$ 로 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금보다 약간 미세한 등축정으로 변화하며, $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.1Hf+5Ti$ 합금에서는 평균 결정립 크기가 $250 \mu\text{m}$ 인 등축정을 나타내나, $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.1Hf+10Ti$ 및 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.1Hf+15Ti$ 합금에서는 평균 결정립 크기가 각각 $125 \mu\text{m}$ 및 $62 \mu\text{m}$ 인 아주 미세한 등축정을 나타낸다. 그리고 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.1Hf+20Ti$ 합금의 경우 역시 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$ 합금과 유사한 제 2상이 혼재하는 조직을 나타낸다. 그리고 photo 3은 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금에 0.3Hf 및 5~20Ti를 단독 또는 복합첨가 한 경우로 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.3Hf$ 합금의 경우 평균 결정립 크기가 약 $350 \mu\text{m}$ 로 $Fe_{30}Al_{15}Cr$ 합금보다 약간 더 미세한 연신된 등축정을 나타내며, $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.3Hf+5Ti$ 합금의 경우 평균 결정립 크기가 약 $180 \mu\text{m}$ 로 미세한 등축정을 나타낸다. 그러나 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.3Hf+10Ti$ 합금의 경우 결정립이 더욱 미세해진 의사 등축

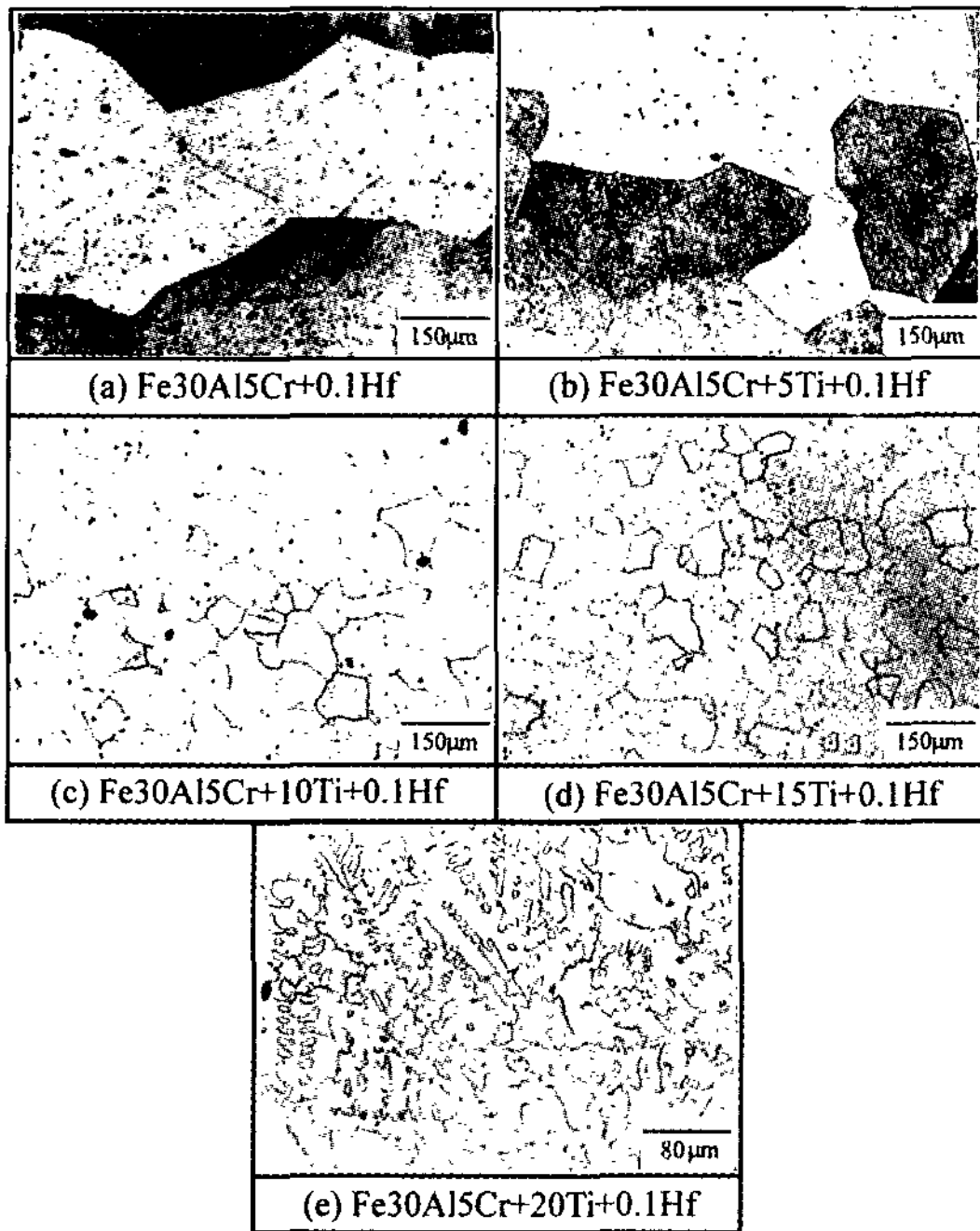


Photo 2. Optical micrographs of showing variation of microstructure in Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti and 0.1Hf concentration.

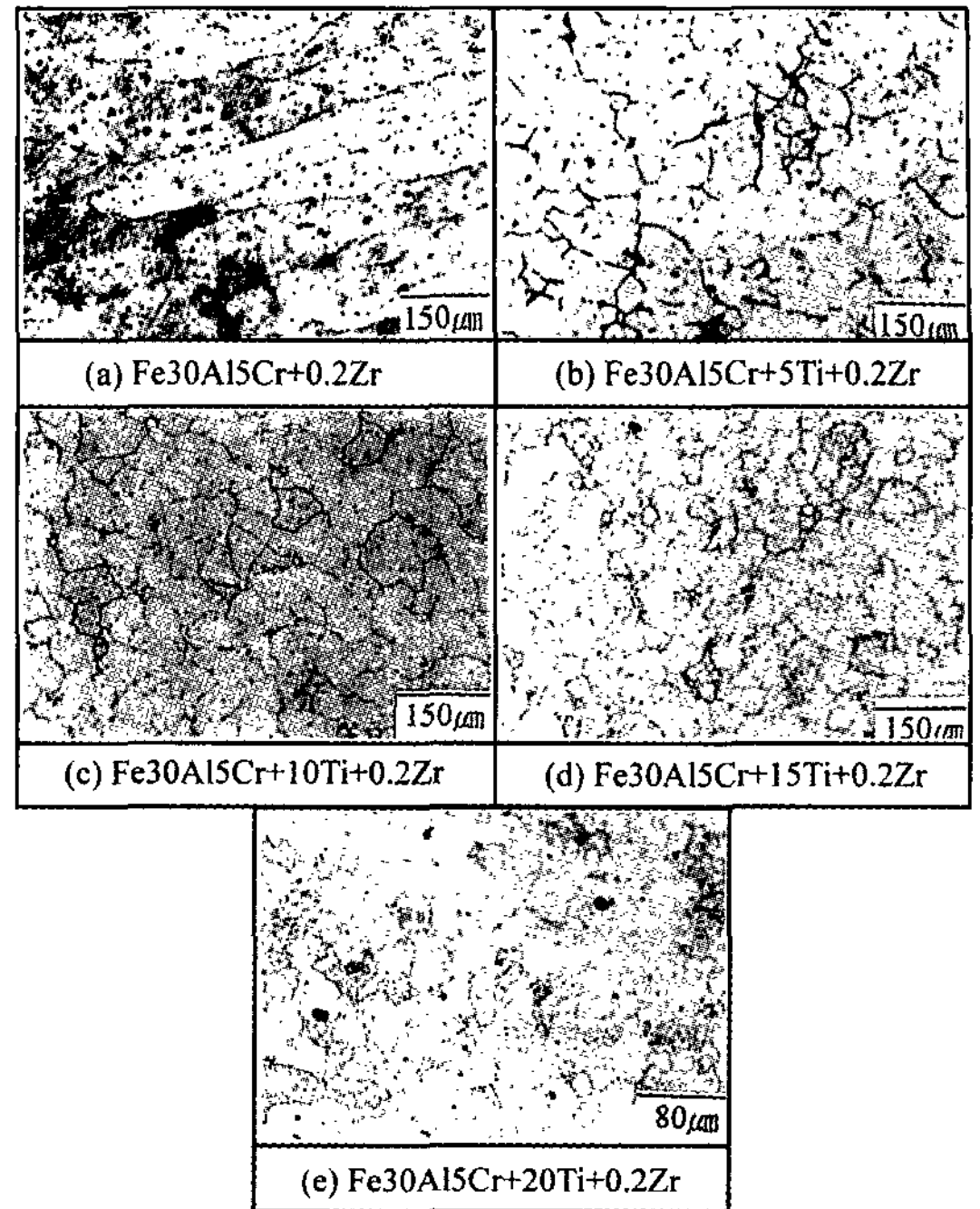


Photo 4. Optical micrographs of showing variation of microstructure in Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti and 0.2Zr concentration.

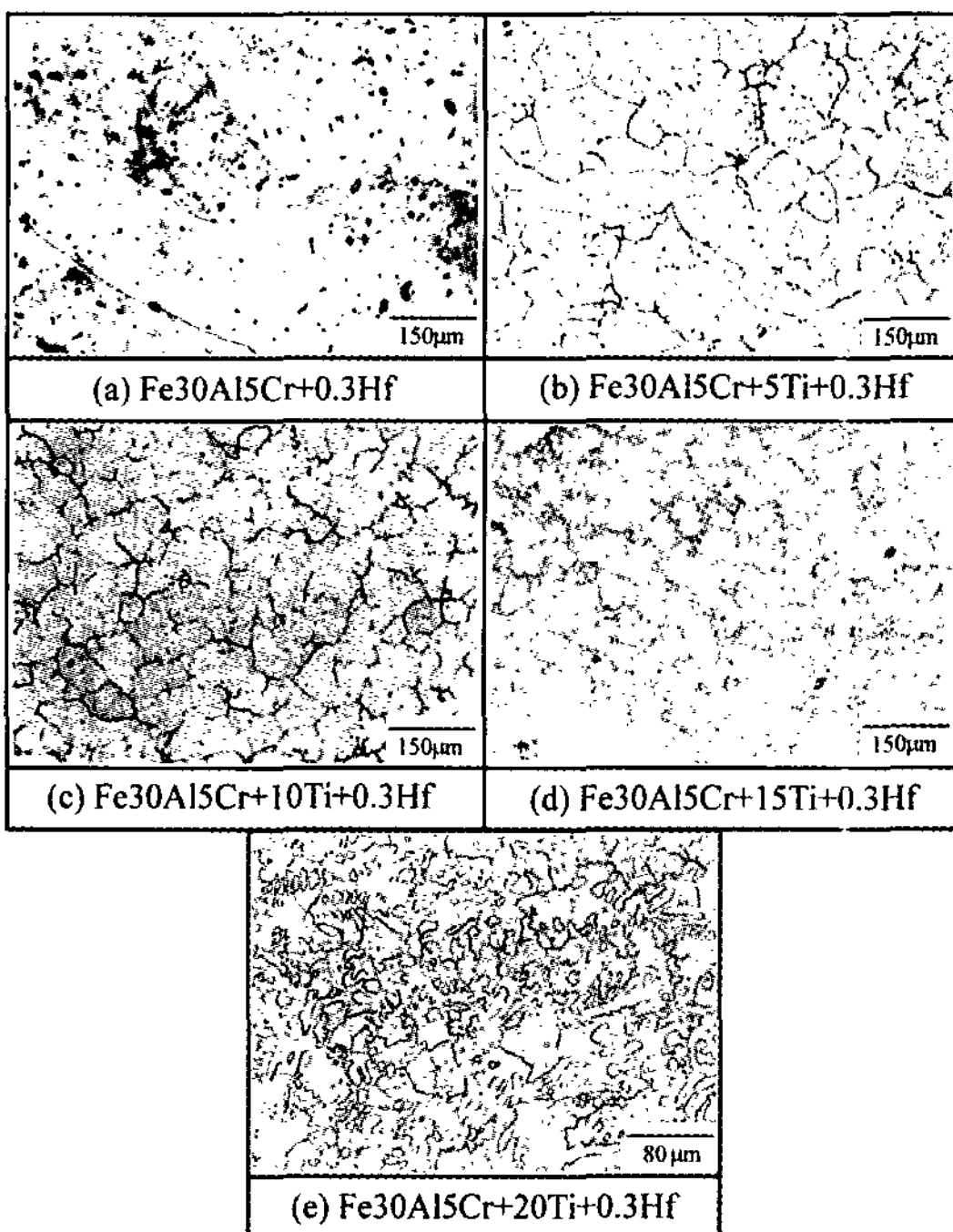


Photo 3. Optical micrographs of showing variation of microstructure in Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti and 0.3Hf concentration.

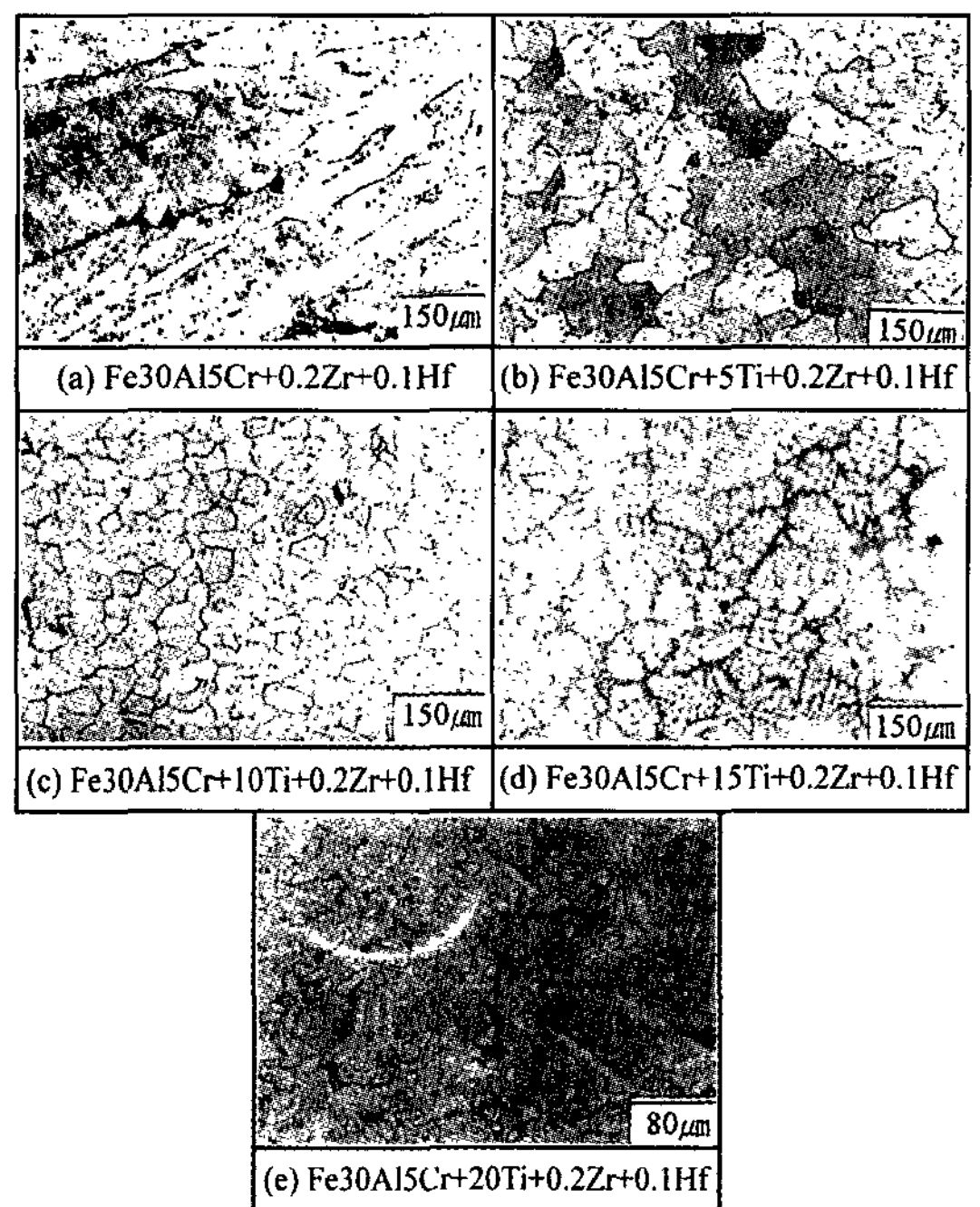


Photo 5. Optical micrographs of showing variation of microstructure in Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti, 0.1Hf and 0.2Zr concentration.

정을 나타내나, Fe₃₀Al₅Cr+0.3Hf+15Ti 합금의 경우 결정립계에 아주 미세한 제 2상이 존재하며, 그리고 Fe₃₀Al₅Cr+0.3Hf+20Ti 합금의 경우 결정립계와 기지 내에 제 2상이 혼재하는 조직을 나타낸다.

Photo 4 및 5는 Fe₃₀Al₅Cr 합금에 Zr, Hf+Zr 및 Ti를 단독 또는 복합첨가 한 때의 미세조직 사진이다. photo 4는 Fe₃₀Al₅Cr 합금에 0.2Zr 및 5~20Ti를 단독 또는 복합첨가한 것으로 Fe₃₀Al₅Cr+0.2Zr 합금에서는 주상정을 나타내나, Fe₃₀Al₅Cr+0.2Zr+5Ti, Fe₃₀Al₅Cr+0.2Zr+10Ti 및 Fe₃₀Al₅Cr+0.2Zr+15Ti 합금에서는 Ti 함량이 증가함에 따라 결정립이 미세해지면서 의사 등축정으로 변화하고, 특히 Fe₃₀Al₅Cr+0.2Zr+10Ti 합금에서는 평균 결정립 크기가 약 91 μm로 미세화 되며, Fe₃₀Al₅Cr+0.2Zr+20Ti 합금에서는 전술한 20Ti 첨가의 경우와 마찬가지로 2상 혼합조직을 나타낸다. 그리고 0.1Hf+0.2Zr 및 5~20Ti를 복합첨가한 합금의 경우 0.1Hf+0.2Zr 복합첨가에서는 주상정을 나타내나, 0.1Hf+0.2Zr+5Ti 및 0.1Hf+0.2Zr+10Ti 복합첨가에서는 각각 평균 결정립이 125 μm 및 32 μm로 미세한 등축정을, 0.1Hf+0.2Zr+15Ti 복합첨가에서는 수지상정(dendrite grain)을 나타내며, 0.1Hf+0.2Zr+20Ti 복합첨가 시에는 전술한 20Ti 첨가의 경우와 마찬가지로 2상 혼합조직이 확인된다. Table 3은 상기 미세조직의 형태와 결정립 크기를 종합하여 나타낸 것이다.

Table 3. Grain shape and size of each composition in Fe₃₀Al₅Cr alloys

No.	Grain Size (μm)	Grain Shape	No.	Grain Size (μm)	Grain Shape
1	750	EEG	14	-	-
2	750	EEG	15	180	EG
3	125	EG	16	-	QEG
4	125	EG	17	-	QEG
5	44	EG	18	-	-
6	-	-	19	-	QEG
7	500	EG	20	91	QEG
8	350	EEG	21	-	QEG
9	-	CG	22	-	-
10	-	CG	23	125	EG
11	250	EG	24	32	EG
12	125	EG	25	-	DG
13	62	EG	26	-	-

(EEG ; Elongated Equiaxed Grain, EG ; Equiaxed Grain, CG ; Columnar Grain, QEG ; Quasi-equiaxed Grain, DG ; Dendrite Grain)

이상의 결과로부터 Cr은 Fe₃Al 단상에 고용되어 존재하고 결정립 크기에는 영향을 미치지 않는다는 기 보고된 연구결과[12,13]와 잘 일치하였다. 그러나 Ti, Hf 및 Zr을 첨가하면 결정립이 미세화 되었는데, 이는 Fe₃Al 및 FeAl 합금에 Hf 및 Zr등을 첨가하면 결정립 미세화 및 기계적 성질이 향상되며, 고온에서 우수한 내산화 특성을 나타낸다는 연구결과[14]로 부터 Hf 및 Zr의 미세화효과를 확인할 수 있으나, 미세화기구에 대해서는 제 2상의 입자가 결정립내는 물론 결정립계에 미세하게 분산되어 전위를 고착하고 입계 이동성이 제약을 받아 입계이동과 결합을 지연시키므로 결정립 성장이 억제된다는 보고[15]와 D₀₃ Fe₃Al 규칙구조에 합금원소를 첨가하면 특정 격자점에 대한 제 3 및 4원소의 선택적 치환이 원자들간의 상호작용 에너지를 바꿈으로써 미세조직을 변화시키기 때문에 결정립이 미세화 된다는 보고[16]등이 있으며, Ti의 경우 기지에 대한 고용한이 크나, Hf 및 Zr의 경우 고용한이 적기 때문에 어느 기구가 정확한지는 판단할 수 없어 추후 더 연구해야할 것으로 생각된다. 그러나 20Ti 첨가의 경우는 2상 혼합조직을 나타내었는데 기지(Fe₃Al)에 대한 고용한 이상으로 첨가된 Ti이 다른 원소(특히, Fe)와 합금상을 형성하여 기지에 석출되어 섬모양의 제 2상으로 존재한 것으로 판단되며, Hf 및 Zr은 단독첨가의 경우 모두 기지에 고용되어 미세조직 형태는 크게 변화되지 않았으나 결정립 크기는 약간 미세화 되었으며, 15Ti 및 20Ti를 Hf 또는 Zr과 복합첨가 한 경우에는 액상중에 농축된 Hf 및 Zr이 조성적 과냉(constitutional supercooling)을 촉진하여 수지상정 형태로 성장한 것으로 생각된다.

3.2 XRD 및 EDS에 의한 상분석 결과

Fig. 2~5는 Fe₃₀Al₅Cr 합금에 Ti, Hf 및 Zr을 단독 및 복합첨가시 X-선회절 분석시험의 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 2는 Fe₃₀Al₅Cr 합금에 Ti를 5, 10, 15 및 20%를 단독 첨가한 때의 XRD 분석결과이다. Fe₃₀Al₅Cr+5Ti, Fe₃₀Al₅Cr+10Ti 및 Fe₃₀Al₅Cr+15Ti 합금의 경우에는 D₀₃ 구조의 Fe₃Al 단상을 나타내어 미세조직 관찰결과와 일치하고, Fe₃₀Al₅Cr+20Ti 합금의 경우에는 Fe₃Al 단상 외에 제 2 피크가 나타났는데 이는 상술한 바와 같이 고용한 이상 첨가된 Ti에 의해 생성된 제 2상에 기인된 것으로 이때의 제 2 피크는

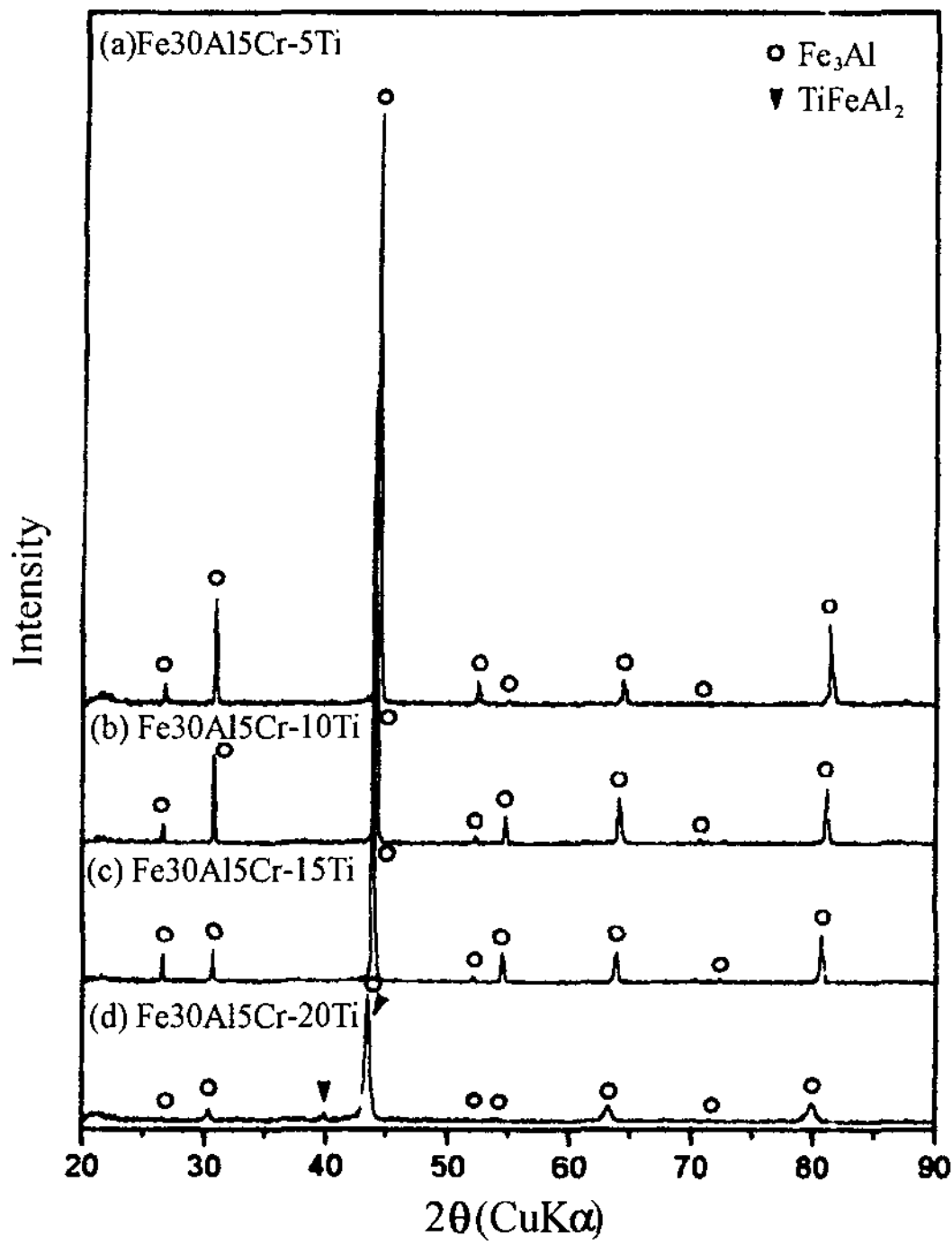


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti concentration.

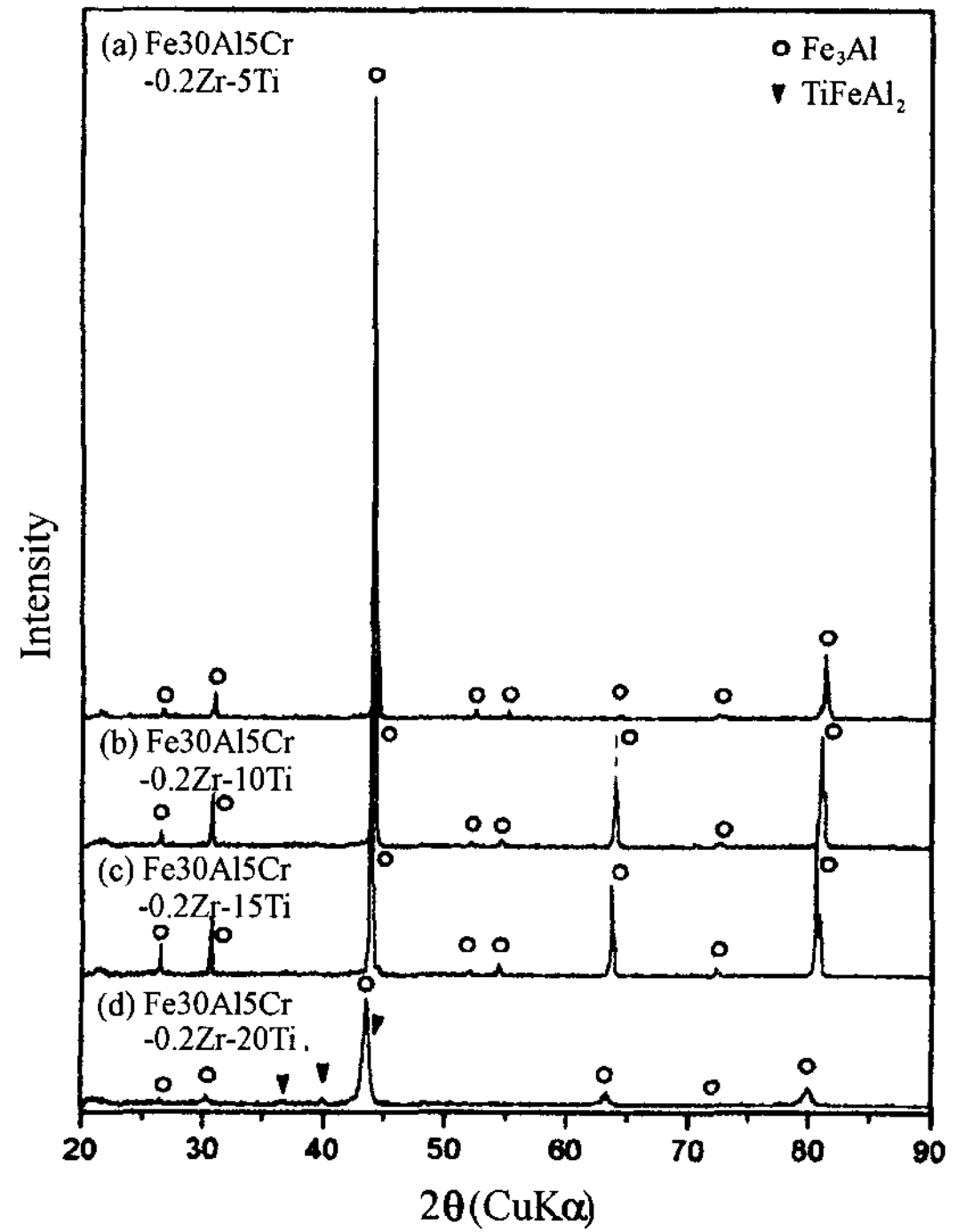


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti and Zr concentration

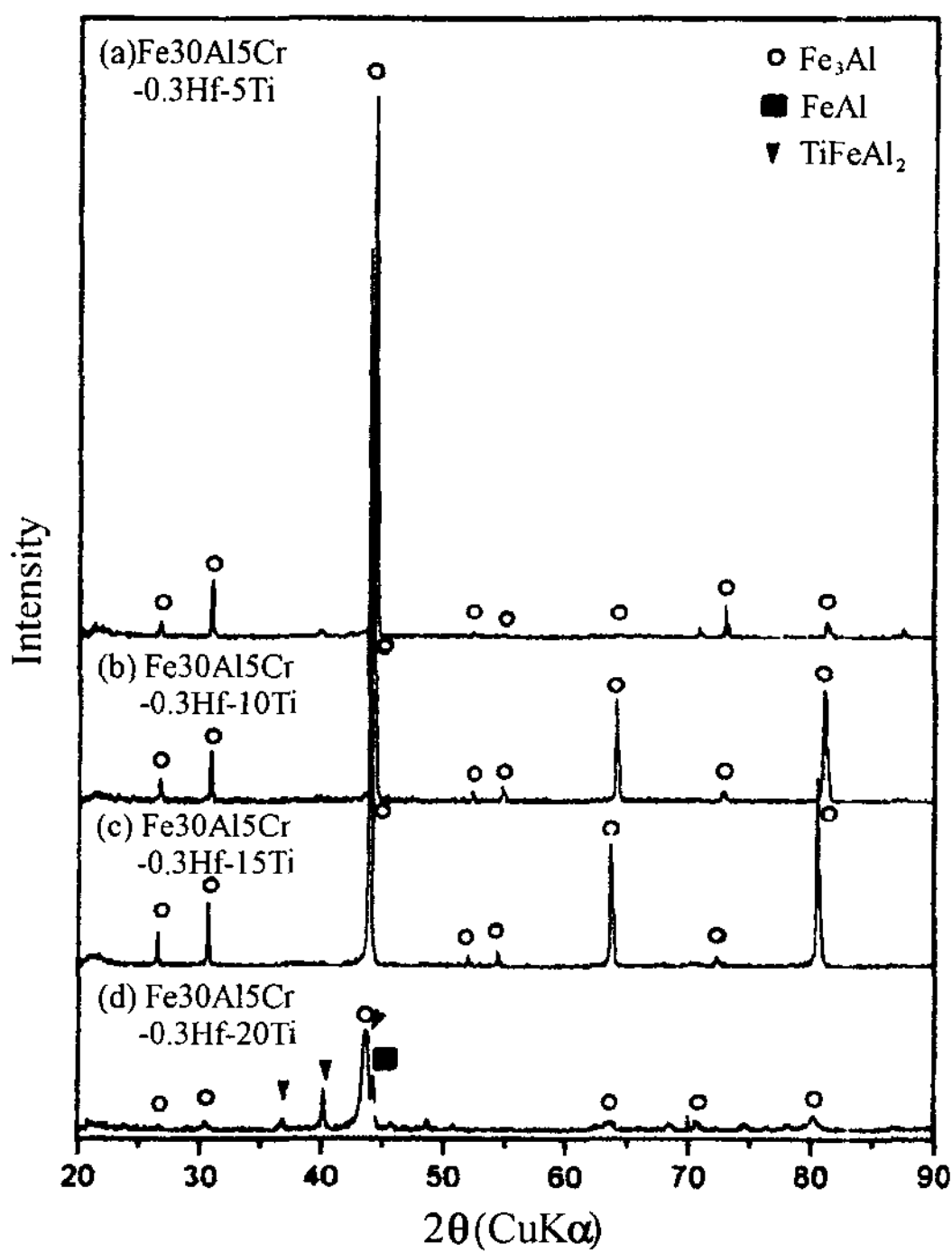


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti and Hf concentration.

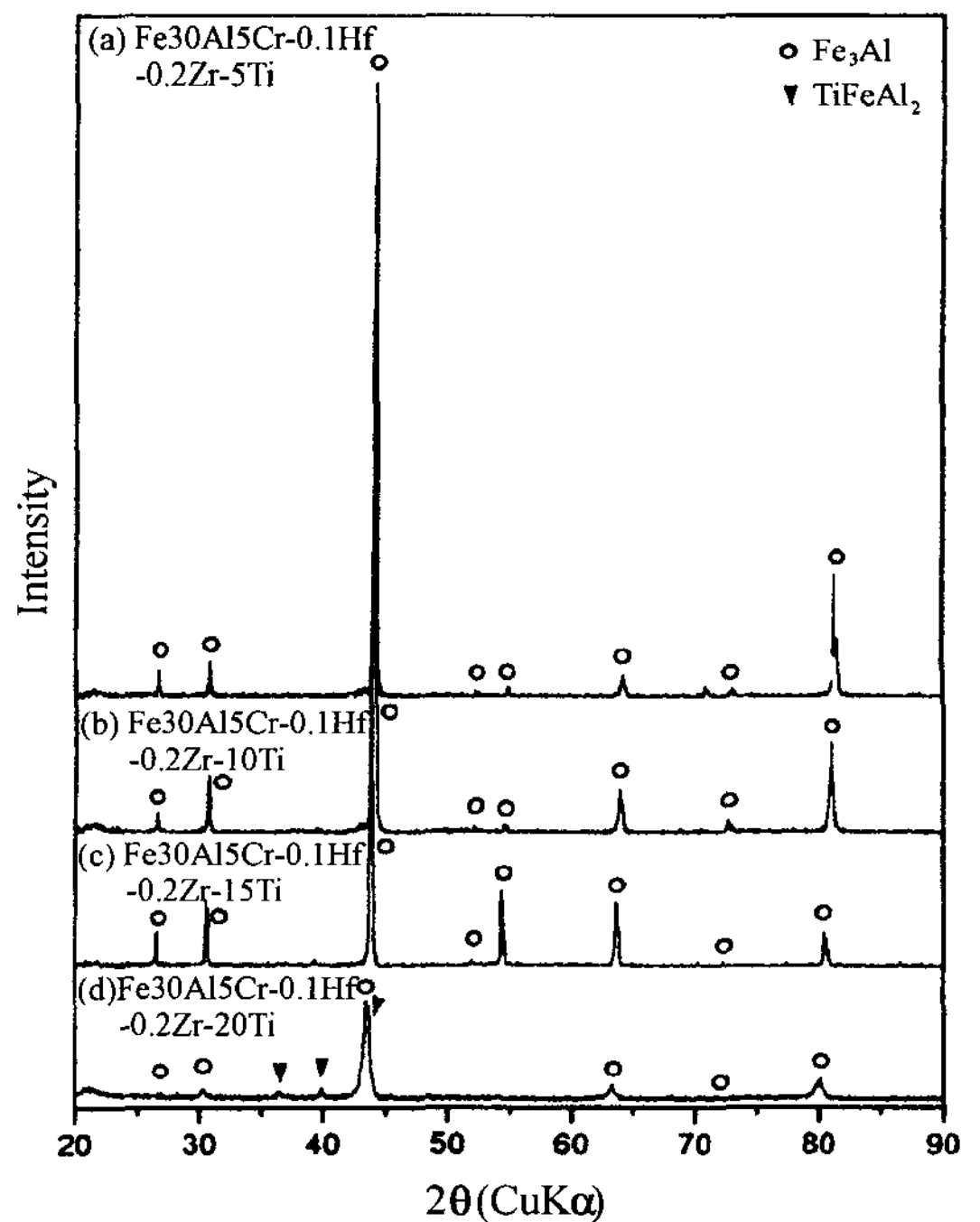


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Fe₃₀Al₅Cr alloys with Ti and Zr concentration. alloys with Ti, Hf and Zr concentration.

JCPDS에는 존재하지 않으나 3원계 상태도상[17]에서 보면 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 상으로 판단되며, 또한 Dew[17]는 Fe-Al계의 Ti의 고용한이 약 18%로 보고하고 있는바, 사진 6(a)의 EDS 결과에서 알 수 있듯이 기지(사진중 1, 2)는 Fe_3Al 이나 제 2상(사진중 3, 4)의 성분 분석 결과가 상기 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 상의 화학양론적 조성과 일치하지 않는 것으로 보아 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 과 다른 합금상의 혼합상으로 생각된다.

Fig. 3은 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.3Hf+(0\sim 20)Ti$ 복합첨가 한 때의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.3Hf$, $Fe_{30}Al_{15}Cr+5Ti+0.3Hf$, $Fe_{30}Al_{15}Cr+10Ti+0.3Hf$ 및 $Fe_{30}Al_{15}Cr+15Ti+0.3Hf$ 합금의 경우 역시 Fe_3Al 단상만이 존재하나, $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.3Hf$ 합금의 경우 Fe_3Al 상 이외의 제 2 및 3피크가 존재하는데 Ti 단독 첨가되는 다른 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 외에 $FeAl(B2)$ 상도 존재하는 것으로 생각된다. 그리고 사진 6(b)의 EDS 분석결과를 보면 기지(사진중 1, 2)는 역시 Fe_3Al 상이지만 제 2상(사진중 3, 4)은 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$ 합금보다 Al 함량이 약 4% 증가하고, Fe 함량은 4%정도 감소되었으나 역시 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 상의 화학양론적 조성과 일치하지 않는 것으로 보아 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 과 다른 합금상과의 혼합상으로 생각된다.

Fig. 4는 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.2Zr+(0\sim 20)Ti$ 복합첨가 한 것으로서 Ti 함량이 15%까지는 Fe_3Al 상이 존재하나,

$Fe_{30}Al_{15}Cr+0.2Zr+20Ti$ 합금의 경우 Fe_3Al 및 미세한 $TiFeAl_2$ 상이 존재함을 알 수 있는데, 이는 사진 7(a)의 EDS 결과를 보면 사진중 1, 2는 Fe_3Al 상이나 2상(사진중 3, 4)은 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 상의 화학양론적 조성과 일치하지 않는 것으로 보아 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 과 다른 합금상과의 혼합상으로 생각된다.

Fig. 5는 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.1Hf+0.2Zr+(0\sim 20)Ti$ 복합첨가 한 때의 분석결과로서 역시 Ti 함량이 15%까지는 역시 단상의 Fe_3Al 상만이 존재하나, $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.2Zr+0.1Hf+20Ti$ 합금의 경우에는 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$ 및 $Fe_{30}Al_{15}Cr+0.2Zr+20Ti$ 합금의 경우와 같이 제 2상으로 $TiFeAl_2(\tau_2)$ 상이 존재하였으며, 사진 7(b)의 EDS 분석결과도 상술한 바와 같은 결과를 나타낸다.

이상의 결과를 살펴보면 Hf 및 Zr의 첨가에 관계없이 Ti 함량이 15%까지는 단상의 Fe_3Al 상을 나타내었다. 그리고 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$, $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.2Zr$ 및 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.1Hf+0.2Zr$ 합금의 경우는 Fe_3Al 상과 새로운 제 2상인 $TiFeAl_2$ 상이 공존하였으며, $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.3Hf$ 합금의 경우는 기지합금인 Fe_3Al 상과 제 2상 및 3상으로 생각되는 $TiFeAl_2$ 및 $FeAl$ 의 3상이 공존하여 다른 합금과는 약간 다른 양상을 나타내었는데 상기 합금의 경우 모두 미세한 $FeAl$ 상이 존재하리라 생각되지만 XRD 분석결과 그 양이 $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.3Hf$ 합금의 경우보다 적어 $FeAl$

(a) $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$	EDS results(at.%)				
	Point	Fe	Al	Cr	Ti
	1	45.84	31.06	4.96	18.15
	2	42.90	32.20	5.01	19.88
	3	36.84	31.24	5.37	26.55
	4	37.16	31.25	5.34	26.25

(b) $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.3Hf$	EDS results(at.%)					
	Point	Fe	Al	Cr	Ti	Hf
	1	43.90	32.18	5.01	18.75	0.15
	2	43.68	32.54	4.94	18.65	0.20
	3	33.98	34.01	5.24	26.60	0.27
	4	32.46	35.08	5.10	27.07	0.29

Photo 6. EDS results of $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti$ and $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.3Hf$ alloys.

(a) $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.2Zr$	EDS results(at.%)					
	Point	Fe	Al	Cr	Ti	Zr
	1	45.76	30.12	4.90	19.01	0.20
	2	44.38	30.76	4.85	19.76	0.25
	3	34.95	32.51	5.78	26.40	0.36
	4	40.74	26.65	5.39	26.65	0.34

(b) $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.2Zr+0.1Hf$	EDS results(at.%)						
	Point	Fe	Al	Cr	Ti	Zr	Hf
	1	44.72	31.05	5.50	18.60	0.13	-
	2	43.18	33.05	4.83	18.77	0.17	-
	3	35.12	33.0	5.43	25.62	0.47	0.37
	4	34.56	32.96	5.81	26.09	0.39	0.20

Photo 7. EDS results of $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.2Zr$ and $Fe_{30}Al_{15}Cr+20Ti+0.2Zr+0.1Hf$ alloys.

피크가 나타나지 않은 것으로 판단되며, 역시 EDS 분석결과에서 보듯이 화학양론적으로 약간 차이가 존재하지만 결론적으로 Ti를 20% 첨가함으로써 Dew의 보고[17]와 같은 결과를 얻었다.

3.3 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도에 미치는 첨가원소의 영향

Table 4는 Fe30Al5Cr 합금의 Hf, Zr 및 Ti 첨가에 따른 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도(T_c)의 변화를 나타낸 것이다. Fe30Al 합금의 경우 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도는 Fig. 1의 Fe-Al 2원계 평형 상태도에 나타난 바와 같이 약 520 °C이나 Fe30Al5Cr 합금의 경우에는 535°C로 약 15 °C 증가되었으나 기 보고된 연구결과[12,13]에 의하면 Cr은 Fe_3Al 단상에 고용되어 존재하고 천이온도를 약간 상승시키는 효과가 있다는 결과와 일치하였으며, Fe30Al5Cr+0.2Zr 합금 및 Fe30Al5Cr+0.3Hf 합금의 경우에는 각각 20°C 및 25°C 증가한 것으로 보아 Hf 및 Zr은 천이온도에는 큰 영향이 없이 약간 상승시키는 것으로 판단된다. 그러나 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 Fe30Al5Cr 합금에 5Ti 및 10Ti를 첨가하면 천이온도는 약 929°C 및 930°C로 크게 증가하였고, 15Ti를 첨가하면 960°C로 최고치를 나타냈으며, 20Ti를 첨가하였을 때는 930°C로 약간 감소하였다. 여기에서 5Ti, 10Ti 및 15Ti 첨가한 때 천이온도가 400 °C이상 증가한 원인으로는 Al에 대한 Ti의 치환은 B-B 원자쌍의 반발력을 증가시키며, 이 상호작용에너지가 T_c 규칙화 에너지를 결정하기 때문에 Ti 함량이 증가할수록 증가한다는 연구보고[18]와 Fe_3Al 합금의 상변태는 규칙상과 불규칙상으로의 연속적인 변태 및 규칙상에서 역위상 경계를 따르는 불규칙상 필름의 생성 과정에 의해 일어나고, 규칙구조의 특정 격자점에 대한 제 3원소의 선택적 치환이 원자들간의 상호작용 에너지를 바꿈으로써 미세조직을 변화시켜 규칙구조를 안정화시킬 수도 있고 불규칙화를 조장할 수도 있다는 Swann등[12,13]의 보고로부터 첨가된 Ti 용질원자가 Fe site에 치환형으로 고용되어 Fe_3Al 의 $D0_3$ 구조를

안정화시킴으로써 T_c 를 향상시킨 것으로 생각되며, 이는 Fe_3Al 합금에 Ti, Mo 및 Si를 첨가하면 T_c 가 크게 향상되며, 특히 Fe_3Al 합금에 Si를 첨가하게 되면 $D0_3$ 구조를 갖는 Fe_3Si 가 생성되고, 이 Fe_3Si 는 융점인 약 1,250°C까지 안정하기 때문에 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도가 상승한다는 Mendiratta와 Lipsitt[19] 그리고 Fortnum과 Mikkola[20]의 연구보고에서도 이를 확인 할 수 있다. 그리고 Fe30Al5Cr+20Ti 합금의 경우는 Fe30Al5Cr+15Ti 합금의 경우보다 천이온도가 약 30 °C 감소하였는데, 이는 고용한 이상으로 고용된 Ti에 의해 생성된 제 2상의 영향으로 불규칙 구조가 조장되어 $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도가 약간 감소된 것으로 생각된다.

4. 결 론

$D0_3$ 구조를 갖는 Fe30Al5Cr 조성의 Fe-Al계 금속간 화합물에 Ti, Hf 및 Zr을 각각 그 양을 달리하여 단독 또는 복합첨가한 때의 미세조직, $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도(T_c)의 변화에 관하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 결정립미세화 효과는 Cr만을 단독첨가한 때는 나타나지 않았으며, Ti의 경우에는 첨가량이 증가할수록 미세화되었고, Ti+Hf, Ti+Zr 및 Ti+Hf+Zr을 복합첨가한 때는 Ti를 단독첨가한 때와 거의 유사한 양상을 나타냈으나, 20Ti 첨가의 경우에는 기지내에 제 2상이 공존하였다.

2. 미세조직의 변화는 Hf 및 Zr 함량에 관계없이 Ti 함량이 15%까지는 단상의 Fe_3Al 상을 나타냈으나, Fe30Al5Cr 합금에 20Ti, 0.2Zr+20Ti 및 0.1Hf+20Ti 합금의 경우에는 기지인 Fe_3Al 상과 제 2상인 $TiFeAl_2$ (τ_2)이 공존하였다. 그러나 Fe30Al5Cr+0.3Hf+20Ti 합금의 경우에는 기지인 Fe_3Al 외에 FeAl과 $TiFeAl_2$ (τ_2)상이 공존하였다.

3. $D0_3 \leftrightarrow B2$ 천이온도의 변화는 Cr, Hf 및 Zr을 단독첨가한 경우 천이온도를 약간 상승시켰으며, Ti의 경우 첨가량이 5, 10 및 15%로 증가함에 따라 각각 929, 930 및 960°C로 크게 상승하였으나, 20Ti 첨가 합금의 경우에는 천이온도가 930°C로 낮아졌다.

Table 4. Estimated T_c values for Fe-30at.%Al alloy by DTA

Alloy	T_c (°C)	Alloy	T_c (°C)
Fe-30Al	520(by Phase Diagram)	Fe-30Al-5Cr-5Ti	929
Fe-30Al-5Cr	535	Fe-30Al-5Cr-10Ti	930
Fe-30Al-5Cr-0.3Hf	540	Fe-30Al-5Cr-15Ti	960
Fe-30Al-5Cr-0.2Hf	545	Fe-30Al-5Cr-20Ti	930

후 기

이 논문은 포항제철 석좌기금 조성 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. H. Yoo, J. A. Horton and C. T. Liu : *Acta Metall.*, 36 (1988) 2,935
- [2] P. H. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston : *Metall. Trans.*, 1 (1970) 207
- [3] V. Paidar, D. P. Pope and V. Vitek : *Acta Metall.*, 32 (1984) 435
- [4] Martin A. Crimp : *NASA Cont. Rep.*, Aug (1987)
- [5] C. G. Mckamey, J. A. Horton and C. T. Liu : *Scr. Metall.*, 22 (1988) 1,679
- [6] J. R. Stephens : *NASA Tech. Memo.*, Nov. (1984)
- [7] R. L. Fleischer : *J. Mat. Sci.*, 22 (1987) 2,281
- [8] V. K. Sikka : *Heat Resistant Materials*, (eds K. Natesan and D. J. Tillack), (1991) 141
- [9] C. G. Mckamey : *In Proc. 4th Annual Conference on Fossil Energy Materials*, Oak Ridge National Laboratory, (1990) 197
- [10] I. M. Allam, D. P. Whittle and J. Stinger : *Oxidation of Metals*, 12 (1978) 35
- [11] C. A. Barrett : *Oxidation of Metals*, 30 (1988) 581
- [12] P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher : *Metall. Trans.*, 3 (1972) 409
- [13] P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher : *Trans. TMS-AIME*, 45 (1969) 851
- [14] K. Vedula and J. R. Stephens : *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 41 (1987) 381
- [15] K. I. Park, S. M. Joo, H. C. Choe and D. C. Choi : *J. Kor. Inst. Met.&Mater.*, 36(1998) 380
- [16] O. P. Elyutin and M. K. Khachatryan : *Steel U.S.S.R.*, 2 (7) (1972) 583
- [17] D. Dew-Hughes : *The Addition Mn and Al to the Hydriding Compound FeTi*, *Metall. Trans.*, A (1980) 1219
- [18] H. P. Longworth and D. E. Mikkola : *Mat. Sci. & Eng.*, 96 (1987) 213
- [19] M. G. Mendriatta and H. A. Lipsitt, in C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff(eds.) : *High Temperature Ordered Intermetallic Alloy*, *Materials Res. Soc.*, Pittsburgh, PA, (1985) 155
- [20] R. Fortnum and D. E. Mikkola : *Mater. Sci. Eng.*, 91 (1987) 223