

## 석출강화된 $Ni_3(Al, Cr)$ -C계에서의 전위-석출입자간의 상호작용

韓 昌 錫

동부제강 기술연구소

Dislocation-particle Interaction in  
 Precipitation Strengthened  $Ni_3(Al, Cr)$ -C

Chang-Suck Han

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

### ABSTRACT

The morphology of deformation induced dislocations in polycrystalline  $Ni_3(Al, Cr)$  containing  $M_{23}C_6$  precipitates has been investigated in terms of transmission electron microscopy(TEM). Fine Polyhedral precipitates of  $M_{23}C_6$  appeared in the matrix by aging at temperatures around 973 K after solution annealing at 1423 K. TEM examination revealed that the  $M_{23}C_6$  phase and the matrix lattices have a cube-cube orientation relationship and keep partial atomic matching at the {111} interface. After deformation at temperature below 973 K, typical Orowan loops were observed surrounding the  $M_{23}C_6$  particles. At higher deformation temperatures, the Orowan loops disappeared and the morphology of dislocations at the particle-matrix interfaces suggested the existence of attractive interaction between dislocations and particles. The change of the interaction modes between dislocation and particles with increasing deformation temperature can be considered as a result of strain relaxation at the interface between matrix and particles.

### 1. 서 론

$Ni_3Al$ 을 대표하는  $\gamma'$ - $Li_2$ 형 규칙상은 온도상승과 함께 강도가 증가하는 특이한 성질을 가진 것이 많기 때문에 그 재료특성이 주목되어 강도의 온도의존성 이외에 결정방위 의존성, 변형속도 의존성, 인장·압축 이방성 등 상세한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>(1)-(4)</sup> 또,  $\gamma'$  상은 초내열재료로서도 주목되어 B첨가에 의한 상온에서의 연성개선<sup>(5)</sup>을 비롯하여 합금원소 첨가에 의한 고온연성<sup>(6)</sup>이나 고온강도의 개선<sup>(6)-(10)</sup>등이

검토되었다.

그러나, 구조재료로서는 다상화에 의한 강도가 기본적인 수법의 하나임에도 불구하고, 금속간화합물의 다상화, 특히 석출강화에 관한 연구는 그리 많지 않다. Sastry와 Ramaswami<sup>(11)</sup> 및 Ardell과 Pattanaik<sup>(12)(13)</sup>는 각각  $Li_2$ 형 규칙구조와 불규칙구조의  $Cu_3Au$ 중에 내부산화에 의한  $Al_2O_3$  혹은  $SiO_2$ 를 분산시켜 항복강도 및 가공경화거동을 살펴보았다. 이들 연구의 목적은 회복 영향이 없는 상태에서 입자분산형 합금의 강도와 소성변형거동을 명백하게

하는 것으로, 금속간화합물의 강화에 대하여 조사한 것은 아니었지만, 실질적으로는 Cu<sub>3</sub>Au가 강화되고 항복응력은 내부산화합금에서는 일반적인 Orowan bypass 기구에 의해 지배되는 것임을 밝혀내었다.

제 2상 석출입자와 변형에 의해 도입된 전위간의 상호작용은 크게 2개의 범주로 나눌 수 있다. 첫째는 석출입자의 강성율이 모상의 강성율보다 커서 전위가 석출입자로부터 반발되는 경우, 둘째는 전위와 석출입자간에 인력형 상호작용이 일어나는 경우이다. 한편, Srolovitz 등<sup>(14)-(16)</sup>은 석출입자와 전위간의 상호작용이 입자-모상계면과 모상에서의 확산 결과, 고온에서는 척력형에서 인력형으로 변화하는 경우가 있는 것을 밝혀내었다. 또한, Tian<sup>(17)</sup> 등에 의하면 Li<sub>2</sub>-규칙  $\gamma'$  상 중에 미세한 불규칙  $\gamma$  상을 분산석출시키면 저온에서도 고온에서도 명백히 강도가 증가하며, 투과전자현미경(TEM)을 이용한 관찰에 의하면 초격자전위와  $\gamma$  석출입자간에는 항상 인력형 상호작용이 일어나고<sup>(18)</sup>, 전위는 어떠한 시효단계에서도 석출입자를 전단하며 과시효단계에서도 Orowan의 bypass 기구<sup>(19)</sup>는 작용하지 않는다고 보고하였다.

본 연구는 Li<sub>2</sub>-규칙상의 강도와 소성변형 특성에 미치는 석출상의 분산 영향에 대한 연구의 하나로서 석출경화기구를 명백하게 하기 위하여 변형에 의해 도입된 전위와 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>형 carbide 석출상과의 상호작용을 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금은 99.9%Ni과 99.99% Al 및 99.99%Cr을 소재로 하여 비소모전극형 Ar-arc 용해로를 사용하여 30g의 잉고트를 용해하였다. Carbon 첨가는 99%의 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 사용하였다. 합금 조성은  $\gamma'$  단상합금 72Ni<sub>24</sub>Al<sub>4</sub>Cr(0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mol% carbon 첨가)과 77Ni<sub>19</sub>Al<sub>4</sub>Cr(0.5mol% carbon 첨가)이다. Table 1에 본 실험에서 사용한 합금의 조성을 나타내었다. 잉고트로부터 5×5×10(mm<sup>3</sup>)의 크기로 자른 시편을 1423K에서 72시간 용체화처리하여 얼음물에 급 하였다. 72Ni<sub>24</sub>Al<sub>4</sub>Cr-0.2C, 0.5C와 77Ni<sub>19</sub>Al<sub>4</sub>Cr, 0.5C 합금에 대해서는 973K과 1073K에서, 72Ni<sub>24</sub>Al<sub>4</sub>Cr-1.0C, 2.0C, 3.0C 합금에 대해서는 923K과 973K에서 0.5~300시간 동안 등온시효처리를 행하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도계(하중 200gf, 부하시간 20sec)를 사용하였으며, TEM관찰을 위한 시료는 Twin-Jet 전해연마법에 의해 제작하였다. 전해연마는 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+70% CH<sub>3</sub>OH의 전해액을 사용하여 전압 약 14V, 전류 약 0.6A로서 약 300초동안 전해연마하였다. 관찰에 사용한 TEM은 JEM-200BS 및 JEM-4000EX(HRTEM)였다. 72Ni<sub>24</sub>Al<sub>4</sub>Cr-0.2C, 0.5C와 77Ni<sub>19</sub>Al<sub>4</sub>Cr, 0.5C 합금에 대해서는 시효처리후 INSTRON-type 시험기(Shimadzu Auto-Graph 5000D)를 사용하여 변형속도 3×10<sup>-4</sup>S<sup>-1</sup>으로 300K~1173K의 온도범위에서 약 3% 압축변형시험을 하였다.

Table. 1 Nominal Alloy Compositions  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Cr)-C (wt%)

Designation	Al	Cr	Carbon	Ni
72Ni <sub>24</sub> Al <sub>4</sub> Cr-0.0C	12.7	4.1	0.0	bal.
72Ni <sub>24</sub> Al <sub>4</sub> Cr-0.2C	12.7	4.1	0.1	bal.
72Ni <sub>24</sub> Al <sub>4</sub> Cr-0.5C	12.7	4.1	0.1	bal.
72Ni <sub>24</sub> Al <sub>4</sub> Cr-1.0C	12.7	4.1	0.2	bal.
72Ni <sub>24</sub> Al <sub>4</sub> Cr-2.0C	12.7	4.1	0.5	bal.
72Ni <sub>24</sub> Al <sub>4</sub> Cr-3.0C	12.6	4.1	0.7	bal.
77Ni <sub>19</sub> Al <sub>4</sub> Cr-0.0C	9.8	3.9	0.0	bal.
77Ni <sub>19</sub> Al <sub>4</sub> Cr-0.5C	9.8	3.2	0.9	bal.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 시효조직과 경도변화

Fig. 1(a)와 (b)에 1423K에서 72시간 동안 용체화처리후 973K(a)과 1073K(b)에서 등온시효처리한 72Ni24Al4Cr-0.5C 합금의 시효조직의 암시야상을 나타내었다. (a)는 시효처리를 하여 실온강도가 최대로 된 상태의 조직으로서 미세한 석출물이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. (b)는 과시효상태의 조직으로 과시효단계의 석출물은 모상의 <100>방향으로 성장하여 각주상으로 된다.

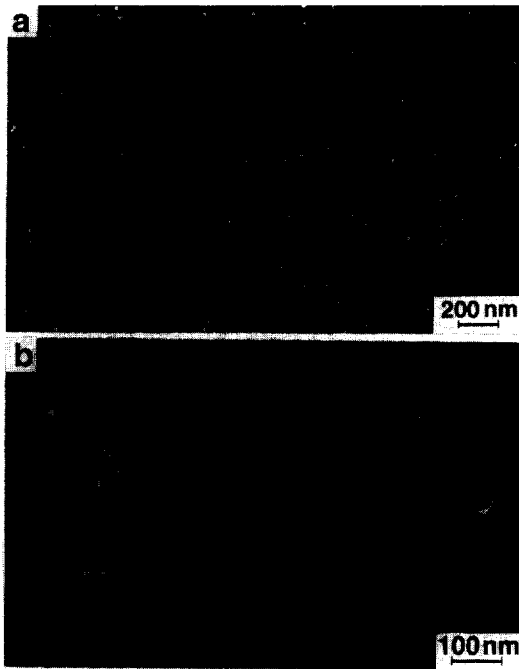


Fig. 1 Transmission electron micrograph of 72Ni24Al4Cr-0.5C aged at (a) 973K for 1.08 Ms(300h) and (b) 1073K for 108ks(30h) showing the precipitation of  $M_{23}C_6$  carbide

각각 다른 결정방향으로부터의 SAED(Selected Area Electron Diffraction) Pattern의 해석 결과 석출상은  $M_{23}C_6$ 형 carbide이며, 모상  $\gamma'$ 과  $M_{23}C_6$ 형 carbide석출상과의 방위관계는 (100)- $\gamma'$ //

(100)- $M_{23}C_6$ , [001]- $\gamma'$ //[001]- $M_{23}C_6$ , 즉, cube-cube의 방위관계가 있는 것을 알 수 있다. 이 방위관계는 오스테나이트 스테인리스강에서도 관찰되고 있다.  $M_{23}C_6$ 형 carbide는 단위포중에 92개의 원자를 가지며 격자정수는 약 1.06nm이며  $Ni_3Al$ 보다 3배의 주기를 갖는 복잡한 구조의 Cr-rich 탄화물이다<sup>(20)-(23)</sup>. 관찰된  $M_{23}C_6$ 형 carbide 입자의 형태는 {111}면으로 둘러싸인 4면체 혹은 8면체이다.

$M_{23}C_6$  석출입자와 모상격자간의 정합성과 facet 계면의 형태를 고분해능 전자현미경(HRTEM)을 사용하여 관찰하였다. Fig. 2에 모상의 [110]방향에서 관찰한  $M_{23}C_6$ 입자의 고분해능상을 나타내었다. 석출입자의 (1 $\bar{1}$ 1)과 (1 $\bar{1}\bar{1}$ )계면은 이 조직사진면에 대해서 수직으로 서 있다. 또  $M_{23}C_6$ 입자중에서 (1 $\bar{1}$ 1)과 (1 $\bar{1}\bar{1}$ )면에 평행한 면결합이 관찰되었으며, 이 면결합은 입자의 성장에 따라 형성되었다고 추정된다. 스테인리스강에서의  $M_{23}C_6$ 에 대해서 Beckitt와 Clark<sup>(24)</sup>가 제안한 것과 같이 모상의 {111}면과  $M_{23}C_6$ 형 탄화물의 {111}면과의 정합성이 거의 완전한 것을 이 고분해능상으로부터 알 수 있다.

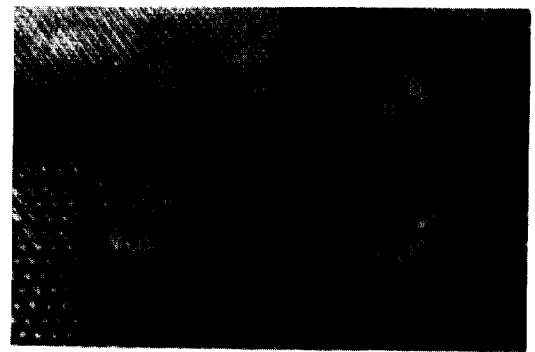


Fig. 2 High resolution electron micrograph of  $M_{23}C_6$  carbide formed by aging at 973K for 360ks (100h). BD=[100].

Fig. 3(a)~(e)에 1423K에서 72시간 동안 용체화처리후 973K과 1073K에서 등온시효처리한 72Ni24Al4Cr-0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C, 3.0C 합금의 Vickers Hardness의 시효처리 시간에 의한 변화

를 나타내었다. 0.2C와 0.5C 합금의 973K 시효에서는 시효시간과 함께 경도는 점차 증가하여 300시간 시효에서도 최고 경도에 도달하여 있지 않다. 0.2C 합금의 1073K의 시효에서는 시효처리 시간의 증가와 함께 경도는 상승하여 30시간에서 최고경도 320

의 peak시효로 되며, 이후 경도가 감소하여 과시효 단계로 된다. 1073K에서의 0.5C 합금의 시효경화 곡선은 0.2C 합금과 거의 같은 양상을 나타내지만 0.2C 합금보다 빠른 시효(3시간)에서 최고경도치 320에 도달하며, 이후 과시효단계로 된다.

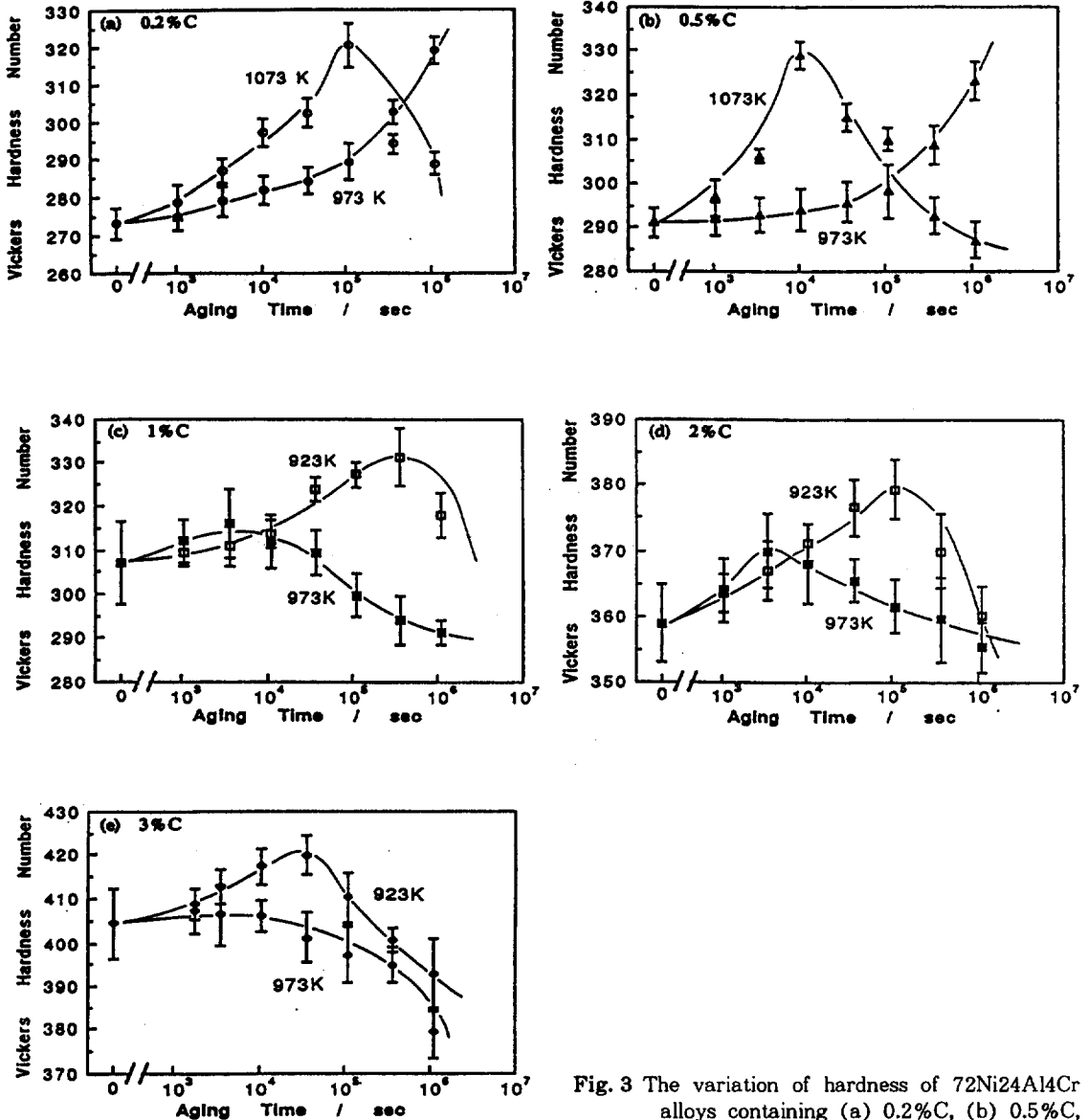


Fig. 3 The variation of hardness of  $72\text{Ni}_{24}\text{Al}_4\text{Cr}$  alloys containing (a) 0.2%C, (b) 0.5%C, (c) 1%C, (d) 2%C and (e) 3%C, respectively, by aging at 973K and 1073K after quenching from 1423K.

1.0C, 2.0C와 3.0C 합금의 973K 시효에서는 어떠한 합금에 대해서도 시효처리시간과 함께 경도는 완만히 상승하고 0.5~1시간의 시효에서 최고경도에 도달하며, 이후 과시효연화한다. 경도가 최고치에 도달하는데에 필요한 시간은 탄소첨가량의 증가와 함께 빨라지는 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 탄소에 의한 고용경화, 시효처리에 의한 탄화물의 석출경화와 기지상의 탄소 농도의 저하에 의한 연화, 미용해 탄화물에 의한 분산강화 등에 기인한다고 생각할 수 있다.

3-2.  $M_{23}C_6$ 형 carbide를 포함하는  $Ni_3(Al, Cr)$ 의 고온강도

Fig. 4(a)에 1423K에서 72시간 동안 용체화처리 한 상태 및 973K에서 300시간(peak aged) 동안 시효처리를 한 72Ni24Al4Cr-0.5C 합금의 항복용력의 온도의존성을 나타내었다. 비교를 위하여 1423K에

서 72시간 동안 용체화처리를 한 77Ni19Al4Cr과 77Ni19Al4Cr-0.5C 합금의 같은 시험조건에서의 항복용력의 온도의존성을 나타내었다. 또 Noguchi<sup>(25)</sup> 등의 2원계 다결정합금 Ni-24.1%Al의 데이터도 함께 도시하였다. 그리고, Tian<sup>(17)</sup> 등이 제시한 불규칙  $\gamma$ 상이 석출한  $\gamma'-Ni_3(Al, Ti)$ 상의 강도의 온도의존성을 (b)에 나타내었다.  $M_{23}C_6$ 형 carbide를 포함하는 합금의 강도는  $M_{23}C_6$ 형 carbide의 석출입자를 포함하지 않는 합금의 강도보다 시험온도 전영역에 걸쳐서 명백하게 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나, 최대강도를 나타내는 peak온도는  $M_{23}C_6$ 형 carbide의 입자에 의해서도 고온측으로는 이동하지 않는다. 한편, (b)에 나타내는 것과 같이 불규칙  $\gamma$  입자를 포함하는  $Ni_3(Al, Ti)$  합금의 peak온도는 약 200K 정도 고온측으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이와같은 차이의 원인은 석출입자와 전위간의 상호작용에 의한 차이에 있다고 생각할 수 있다.

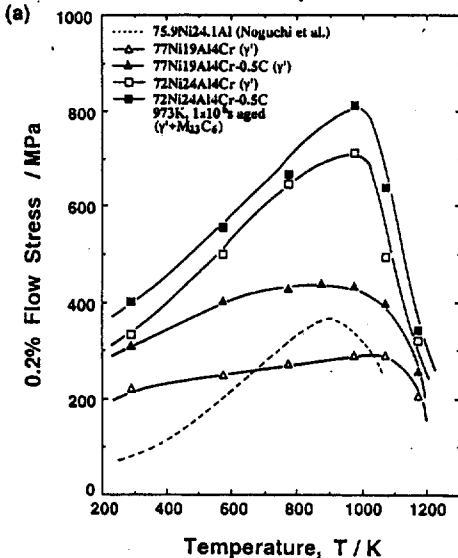


Fig. 4 (a) The temperature dependence of the yield stress of 72Ni24Al4Cr, 72Ni24Al4Cr-0.5C, 77Ni19Al4Cr and 77Ni19Al4Cr-0.5C alloys aged at 973K for 1.08Ms(300h) after solution annealed at 1423K for 260ks, and (b) the temperature dependence of the CRSS for (111){101} slip of 78Ni18Al4Ti alloy single crystals aged at various temperatures.

3-3. 전위의 석출입자간의 상호작용

Fig. 5(a)에 973K에서 100시간(under aged) 동안 시효처리를 한 후, 실온에서 약 3% 압축변형을 하여 모상격자의 [111]방향에서  $M_{23}C_6$ 형 carbide 입자의 반사를 이용하여 관찰한 72Ni24Al4Cr-0.2C 합금의 암시야상을 나타내었다. Fig. 5(b)는 (a)와 같은시료의  $g=\sqrt{2}20$  weak-beam에 의한 암시야상이다. (b)로부터 전위는 under age 단계에서도 carbide 입자를 bypass하여 loop를 형성하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 관찰된 전위의 형태는 미세한 불규칙  $\gamma$ 상을 포함한  $Ni_3(Al, Ti)$ 합금<sup>(17)(18)</sup>중에서 관찰된 전위의 형태와는 전혀 다르다.  $Ni_3(Al, Ti)$  합금의 경우는 모든 시효단계에 있어서 변형전위는 입자에 끌여당겨져 입자를 전단하며 운동한다. 앞에서 설명한 것과 같이  $M_{23}C_6$ 형 carbide는 단위포층에 92개의 원자를 가지며, 격자정수는  $Ni_3Al$ 보다 약 3배가 큰 복잡한 구조의 Cr-rich 탄화물이기 때문에 전위가 탄화물입자를 전단하는 것은 어렵다고 생각할 수 있다.

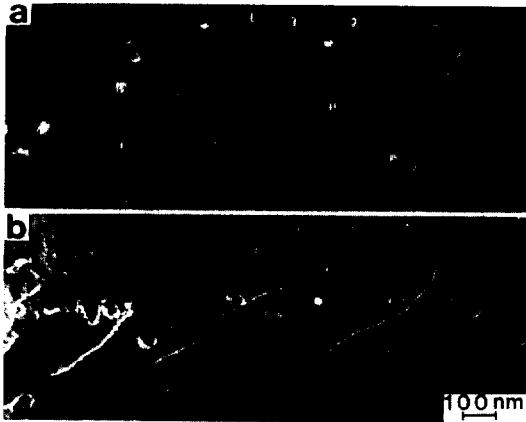


Fig. 5 (a) Dark field image of the  $M_{23}C_6$  precipitates viewed from  $[111]$  direction and (b) deformation induced dislocations in alloy 72Ni24Al4Cr-0.2C aged at 973K for 360ks (100h/under aged). The Orowan loops are observed.

Fig. 6은 973K에서 300시간(peak age) 동안 시효처리를 한 후, 573K에서 약 3% 압축변형을 한 72Ni24Al4Cr-0.5C 합금의  $g = \bar{2}20$  weak-beam 에 의한 암시야상이다. 모상격자의  $[\bar{2}20]$ 방향에 평행한 직선상의 전위는 나선전위이다. 모상으로부터의 회절점을 이용하여 촬영한 이 암시야상에서는  $M_{23}C_6$  형 carbide 입자는 보이지 않지만 전위는 이 변형온도(573K)에서도 Orowan기구에 의해서  $M_{23}C_6$ 형 carbide 입자를 bypass하는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 973K에서 300시간(peak age)동안 시효처리를 한 후 973K에서 약 3% 압축변형시킨 72Ni24Al4Cr-0.5C 합금의 암시야상이다. 이 온도에서도 Orowan 기구가 작용하며,  $M_{23}C_6$ 형 carbide 입자는 전위 loop에 둘러싸여져 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8에 973K에서 300시간(peak age)동안 시효처리를 한 후, 1173K에서 약 3% 압축변형시킨

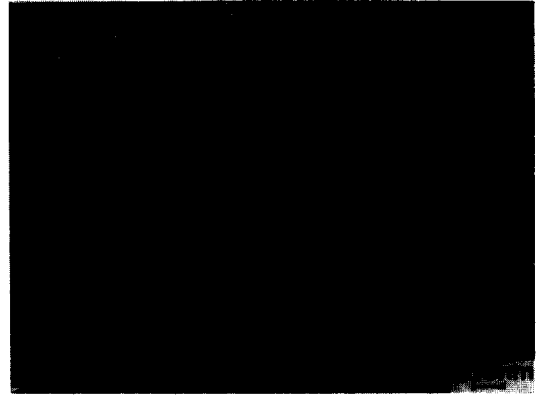


Fig. 6 Dark field micrograph showing the Orowan bypassing process in 72Ni24Al4Cr-0.5C aged at 973K for 0.08 Ms (300h/peak-aged) and deformed 3% at 573K.

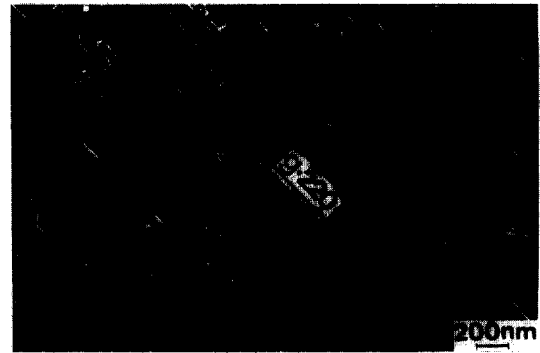


Fig. 7 Dark field micrograph showing dislocation loops in 72Ni24Al4Cr-0.5C aged at 973K for 1.08Ms(300h/peak-aged) and 3% at 973K.



Fig. 8 TEM weak-beam image showing the dislocation attracted to the interface. The specimen was aged at 973K for 1.08Ms(300h/peak-aged) and deformed about 3% at 1173K.

72Ni24Al4Cr-0.5C 합금의 변형조직을 나타내었다. 이 시험온도에서의 전위의 형태는 저온에서 관찰되었던 전위의 형태와는 다르게 석출입자쪽으로 끌어당겨져 있는 것을 알 수 있다. 이와같은 척력형에서 인력형으로의 변화는 계면에서의 확산에 의한 strain완화에 기인한다고 생각할 수 있다<sup>(14)-(16)</sup>. 따라서, 보다 낮은 온도에서 압축변형한 경우에 관찰된 Orowan loop전위는 이 변형온도에서는 관찰할 수 없었다. 또 계면의 contrast로부터 전위는 탄화물 입자와 모상의 계면에서 분해하고 있다고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

- (1)  $L1_2$ -규칙  $Ni_3(Al, Cr)$  금속간화합물은 미세하게 분산된  $M_{23}C_6$ 형 carbide의 석출물에 의해 경화된다.
- (2) 고온강도는 시험온도 전영역에 걸쳐 증가한다.
- (3) 저온변형에서의 전위는 탄화물 입자를 bypass하여 Orowan loop를 형성한다. 그러나, 변형온도가 충분히 높으면 변형에 의해 도입된 전위와 입자와의 상호작용은 척력형에서 인력형으로 변화한다.
- (4) 척력형 상호작용에서 인력형 상호작용으로의 변화는 계면에서의 확산에 의한 strain완화에 기인한다.

#### 참고문헌

1. S. Takeuchi and E. Kuramoto : J. Phys. Soc. Japan, 31(1971), 1282.
2. E. Kuramoto and D. P. Pope : Acta Met., 26(1978), 207.
3. C. Lall, S. Chin and D. P. Pope : Met. Trans., 10A(1979), 1323.
4. S. S. Ezz, D. P. Pope and V. Paidar : Acta Met., 30(1982), 921.
5. 青木 清, 和泉 修 : 日本金屬學會誌, 41(1977), 170
6. 藤田明次, 松本 喜 : 日本金屬學會, 日本鐵鋼協會九州支部 第65回 合同學術講演概要, (1988), 13.
7. R. W. Guard and . H. Westbrook : Trans. AIME, 215(1959), 807.
8. 青木辰清, 和泉 修 : 日本金屬學會誌, 39 (1975), 1282.
9. R. D. Rawlings and A. E. Staton-Bevan : J. Met. Sci., 10(1975), 505.
10. 三浦誠司, 三島良直, 鈴木朝夫 : 日本金屬學會講演概要, (1988, 11月), 551.
11. S. M. L. Sastry and B. Ramaswami : Acta Met., 23(1975), 1517.
12. A. J. Ardell and S. Pattanaik : Phil. Mag. A, 50(1984), 339.
13. A. J. Ardell and S. Pattanaik : Phil. Mag. A, 50(1984), 361.
14. D. Srolovitz, R. Petkovic-Luton and M. J. Luton : Phil. Mag., A48(1983), 795.
15. D. Srolovitz, R. Petkovic-Luton and M. J. Luton : Acta Metall., 31(1983), 2151.
16. D. Srolovitz, M. J. Luton, R. Petkovic-Luton, D. M. Barnett and W. D. Nix : Acta Metall., 32(1984), 1079.
17. W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto : J. Japan Inst. Metals, 53(1989), 1013, 1022, 1029.
18. W. H. Tian, T. Sano and M. Nemoto : J. Japan Inst. Metals, 54(1990), 276, 285.
19. E. Orowan : Symposium on Internal Stresses in Metals, Institute of Metals, London, (1948), 451.
20. 谷野 滿 : 日本金屬學會會報, 6(1967), 23.
21. H. J. Goldschmidt : Interstitial Alloys, Butterworth, London, (1967), p.187.
22. 谷野 滿, 青木 宏一 : 製鐵研究, 262(1968),

8172.

Metall., 15(1967) 113.

23. 谷野 満 : 日本金屬學會會報, 11(1972), 203.

25. O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki : Metall.

24. F. R. Beckitt and B. R. Clark : Acta

Trans., 12A(1981), 1647.