

화학조성 및 열처리경로 변화에 따른 Nimonic 80A 합금의 특성

최병강 · 정해용*[†] · 배차현*

춘천기능대학 신소재응용과
*부경대학교 재료공학과

Properties of Nimonic 80A Alloy with Change in the Chemical Compositions and Heat Treatment Paths

Byong-Kang Choi, Hae-Yong Jeong*[†] and Cha-Hurn Bae*

Dept. of Applied-Advanced Materials Chunchon Polytechnic College, Chunchon 200-712, Korea

*Dept. of Materials Sci. & Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(2005년 9월 2일 받음, 2005년 11월 7일 최종수정본 받음)

Abstract Properties of Ni-base superalloys of Nimonic 80A alloy system were investigated by the observation of microstructures, precipitates and hardness as a function of the chemical compositions and the paths of heat treatment. The higher hardness values showed, the higher Ti/Al ratio among high compositions of Cr and Co element. The lower (Ti+Al) and Fe contents decreased in the same Ti/Al ratio, the higher hardness values showed. This results are considered that coherent deformation was increased with increasing Ti/Al ratio. Hardness showed higher value when Cr contents was 18 wt% less than 21 wt%Cr. In 3.15 wt%Co alloy, γ' phase was very fine as around 50nm and, its volume fraction and hardness showed the highest value by 2 step-aging treatment.

Key words Nimonic 80A alloy, 2 step-aging treatment, hardness.

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 물류가 급증함에 따라 운송수단의 대형화 및 고속화가 가속화되고 있다. 이에 따라 항공기나 선박의 엔진은 보다 고온의 산화성분위기에서 견딜 수 있는 재료의 사용이 절실히 필요했고, 이 필요성이 추진력이 되어 고온강도 및 내산화성이 비교적 우수한 Ni 기 초합금에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁾ Ni 기 초합금중 단조용 Ni 기 초합금인 Nimonic 80A²⁾는 주로 내고온·고압 및 내산화 특성이 요구되는 가스터빈의 디스크나 대형선박의 배기밸브재 등에 널리 사용³⁾되고 있다. Ni-20Cr계 합금에 γ 기지의 고용강화를 위한 Cr, Co, Fe 원소 등의 첨가와 γ' 상의 석출조장 및 내산화성을 위한 Al, Ti 원소 등의 첨가 그리고 입계강화 및 탄화물 형성을 위하여 C, B, Zr 원소 등이 첨가⁴⁻¹¹⁾된 Nimonic 80A는 낮은 열팽창계수와 단조온도 범위가 매우 좁기 때문에 주방(as-cast)상태에서 실형상(Near Net Shape)과 목표특성에 접근할 수 있는 가능성에 관심이 집중되고 있다. 이 같은 문제를 해결하기 위해 최근 ESC(Electro Slag Casting)법^{12,13)}을 적용하여 대형선박용 배기밸브의

실형상에 가깝게 주조한 후 열처리 및 절삭가공을 통하여 목표 물성치 및 최종 형상을 얻으므로 단조공정을 생략할 수 있는 연구가 검토되고 있다. 다른 한편으로는 합금설계, 응고제어 및 열처리 등에 의한 기계적, 화학적으로 균질한 조직과 구조결함이나 편석을 억제하여 국부적 특성변화가 적게 하여 고온, 고압용기 제품의 제조에 적절하며, 또한 복잡한 형상의 대형용량의 제품을 단조공정 없이 제조할 수 있는 합금개발에 대한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 주방상태의 Nimonic 80A 합금에 대한 화학조성 및 열처리 경로의 변화에 따른 특성 조사를 통하여 대형선박의 배기밸브재로 사용되는 단조된 Nimonic 80A에 필적하는 특성을 갖는 소재의 제조 가능성에 대한 기초자료를 얻고자 연구하였다.

2. 실험 방법

Nimonic 80A 조성의 합금제조는 텅스텐 전극이 장치된 진공아크 용해로에서 약 1×10^{-5} Torr로 진공과 Ar 가스 치환의 수차례 반복과 더불어 합금원소의 순도를 99% 이상으로 하여 잉곳트의 청정성과 건전성 유지에 주의하여 수냉되는 Cu-hearth 상에서 행하였다. 또한 1차 용해

[†]E-Mail : jeonghy@pknu.ac.kr

된 시료의 균질성을 위하여 여러차례 재용해하였다. 용해된 시료의 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석을 행한 결과, 화학조성은 Table 1에 나타난 바와 같다. 열처리는 Table 2와 같이 Nimonic 80A 합금에 일반적으로 적용되는 Table 2(b)와 같은 단계시효와 Table 2(c)와 같은 직접시효로 구분하였다. 미세조직의 관찰은 10% HClO₄/CH₃COOH에서 DC 30V를 인가하여 15초간 전해연마한 후 50% HCl에서 DC 3V를 인가하여 15초간 또는 CH₃COOH:HNO₃:H₂O = 1:2:17 비율의 혼합액에서 DC 1.5V를 인가하여 10~20초간 전해에칭한 후 광학 및 주사전자 현미경을 이용하여 행하였다. 상분석은 XRD분석 및 SEM/EDX를 이용하였고, 정량분석은 점산법 및 선분석법을 이용하였다. 경도측정은 하중을 9.8N, 하중시간을 25초로 하여 비커스 미소경도기를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합금원소에 따른 미소경도

Fig. 1은 Table 1의 합금P를 Co가 0 wt% 및 2 wt% 일 때로 구분하여 Nimonic 합금의 일반적인 열처리인 1080°C에서 8시간 용체화처리에 후속하여 700°C에서 16시간 시효처리(Table 2(1), PHT1) 한 후의 경도값을 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 알 수 있는 바와 같이 전합금 원소를 최대조성으로 하여 시효처리한 경우에 3 wt%Fe 보다 1 wt%Fe 경우가 경도값이 평균 약 Hv360~370으로 가장 높게 나타나고 있으며, Fig. 1(b)는 Al조성 변화에 의한 경도변화로서 1.8 wt%Al 일때 보다 1 wt%Al 일때 즉, Ti/Al비가 1.5일때 보다 2.7일때 시효에 의한 경도변화가 더 크게 나타나고 있다. 이것은 Ti/Al 비가 커지면서 정합변형이 증대하여 강도에 강하게 영향을 미친 결과라고 여겨진다. Fig. 1(c)는 Cr조성 변화에 의한 경도변화를 나타내고 있는 것으로서 18 wt%Cr 일때가 오히려 21 wt%Cr 일때 보다 경도가 높게 나타나고 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 결과를 토대로 하여 조성된 합금(A~D)를 Table 2(b,c)와 같은 단계시효와 직접시효로 구분하여 열처리를 한 경우의 미소경도 변화를 나타낸 것이다. 합금B와 합금C를 보면 (Al+Ti) 원소 변화량의 영향을 나타내는 것으로서 용체화처리한 경우는 (Al+Ti)양

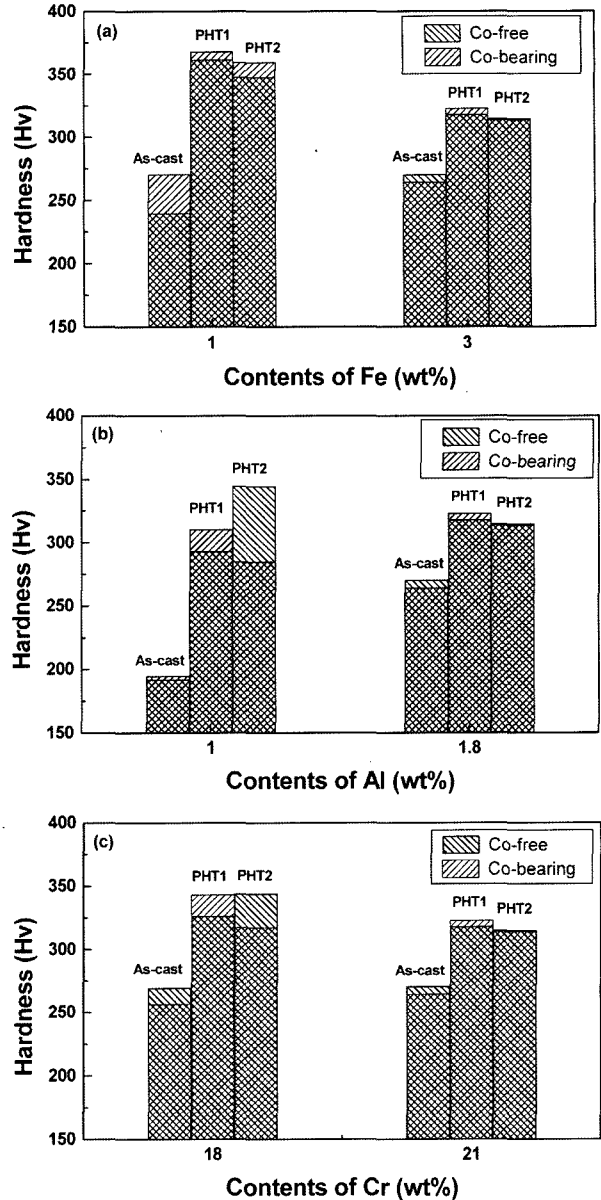


Fig. 1. Effect of contents of (a) Fe, (b) Al, (c) Cr on the hardness in Co-free (0wt%) and Co-bearing (2wt%) alloys, respectively.

이 많게 첨가된 합금B가 합금C보다 많은 경도차를 보여주고 있으며, 전체적으로도 합금B가 경도값이 높게 나

Table 1. Chemical compositions of specimens.

Element Spec.	Ni	Cr	Ti	Al	C	Cu	Fe	B	Zr	Co
Alloy P	bal.	21.0	2.7	1.8	0.1	-	3.0	-	-	0~3
Alloy A	bal.	18.98	2.7	1.64	0.1	0.013	0.5	0.003	0.05	-
Alloy B	bal.	19.9	2.59	1.65	0.06	0.0091	0.45	0.0064	0.04	-
Alloy C	bal.	20.19	2.40	1.23	0.06	0.016	1.11	0.0011	0.065	-
Alloy D	bal.	20.09	2.64	1.73	0.01	0.014	0.52	0.0025	0.073	3.15

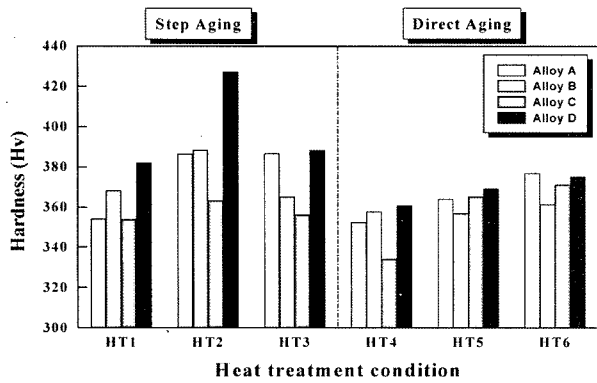


Fig. 2. Influence of heat treatment condition on the hardness in specimens(Alloy A~D).

타나고 있다. 이것은 고온합금개발 과정에서 최적의 응력-파단 특성과 합금의 안정성을 유지하기 위해서는 Cr 원소의 양을 점차 낮추는 것에 따른 내고온산화 저항성이 감소하는 것에 대한 보상으로 첨가한 Al원소는 또한 Ni기 초내열합금의 주요 강화상인 γ' 상(Ni₃Al)의 형성에 기여하고, 그리고 Ti은 탄화물 형성과 γ' 상의 체적분율을 증가에 기여하는 강화효과가 주요 원인이라고 사료된다.

시료 합금A와 합금D의 Co원소 변화량의 영향을 나타내는 경우를 비교해 보면 주방상태와 용체화처리 및 시효처리 어느 경우에도 Co원소가 많게 첨가된 합금D가 전체적으로 미소 경도값이 크게 높게 나타나고 있다. 이것은 Co원자가 Ni기지에 치환해서 고용되므로서 발생하

Table 2. Paths of the heat treatment.

Classification	Paths	Symbol
(a)	① 1080°C/8hr/AC → 700°C/16hr/AC	PHT1
	② 1020°C/8hr/AC → 775°C/16hr/AC → 700°C/16hr/AC	PHT2
(b)	③ 1110°C/2hr/AC → 875°C/ 4hr/AC → 700°C/16hr/AC	HT1
	④ 1110°C/2hr/AC → 720°C/16hr/AC → 650°C/12hr/AC	HT2
	⑤ 1110°C/2hr/AC → 700°C/16hr/AC → 700°C/16hr/AC	HT3
	⑥ 1110°C/2hr → 875°C/4hr → 700°C/16hr/AC	HT4
	⑦ 1110°C/2hr → 720°C/16hr → 650°C/12hr/AC	HT5
	⑧ 1110°C/2hr → 700°C/16hr → 700°C/16hr/AC	HT6

는 고용효과가 원인이라고 여겨진다. 또한 Co는 Ni-Cr 계 합금의 기지에서 Al과 Ti의 고용도를 감소시키기 때문에 γ' 상의 체적분율을 증가시킨 결과라고 판단된다.

3.2 열처리에 의한 표면 미세조직

Fig. 3은 대기중에서 열처리한 합금A의 표면부근의 상태를 EDX 분석한 결과로 각 원소별 선분석을 나타낸 것

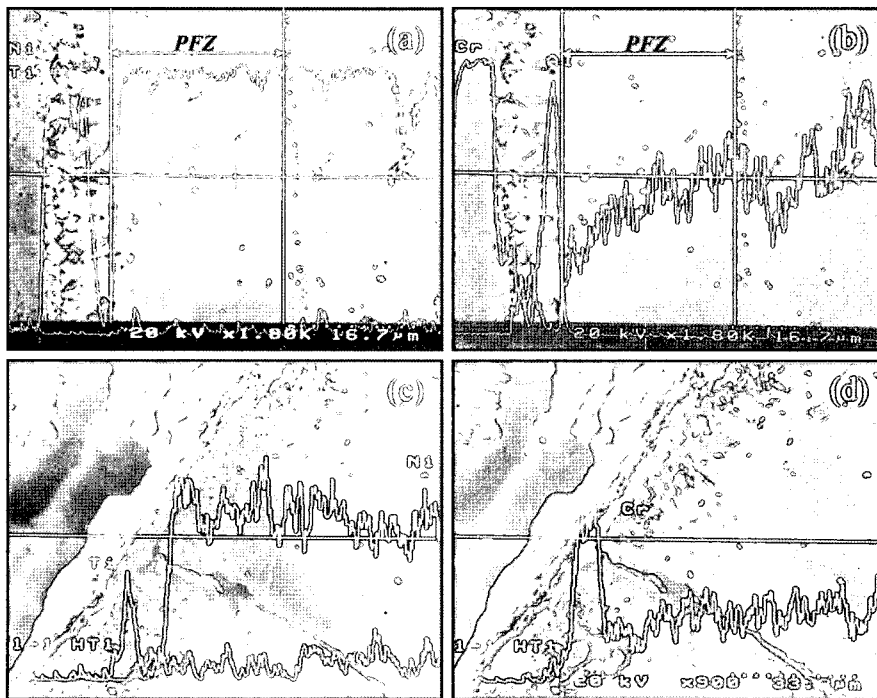


Fig. 3. SEM micrographs and EDX analysis near free surface of Alloy A after treating HT1 : (a),(b); formation of γ' phase denuded zone, (c),(d): formation of the oxide layer.

이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 자유표면에서 약 17~25 μm 정도의 폭으로 Al, Cr, Ti 원소가 강한 산화물을 형성하고 있다. 또한 이 같은 표면층 근방에서의 Al, Cr, Ti 원소가 산화물을 형성하므로 인해서 공공의 확산 및 μ 상의 형성에 조성적 고갈현상(용질원자의 고갈)을 유발하므로써 약 10~20 μm 정도의 무석출영역(Precipitate Free Zone, PFZ)이 형성되고 있음을 나타내고 있다. Fig. 3(c,d)를 보면 오른쪽 아래쪽은 결정립계를 나타내는 데, 용체화처리시 결정립계를 따라 대량의 Cr이 확산하여 표면에 Al 및 Ti에 비하여 두터운 산화스케일을 형성하고 산화스케일이 표면 전체적으로 균일하고 스폐링(spalling) 현상이 없는 것으로 보아 부착성이 강한 Cr_2O_3 가 생성된 것으로 사료된다. 한편 Al 산화물의 경우는 자유표면에 수직방향으로 나타나고 있다.

Fig. 4는 합금(A~D)를 각 열처리 하였을 때 자유표면에서의 각 산화물과 무석출 영역의 두께를 측정한 것으로서, Cr산화물층의 경우는 전 합금계에서 비슷한 두께를 나타내고 있으며 이것은 용체화 온도 및 시간과 관계가 있는 것으로 사료된다. 그리고 Co첨가시는 Al산화물층이 두텁게 나타나고 있는 것으로 보아 Co가 Ni기지에서 Al의 고용도를 감소시키는 경향이 있다고 사료된다.

3.3 산화물 형성

Fig. 5는 조직내의 석출물들을 나타낸 사진으로써, Fig. 5(a,c)에 나타난 석출물을 EDX 분석한 그림이다. Ti원소

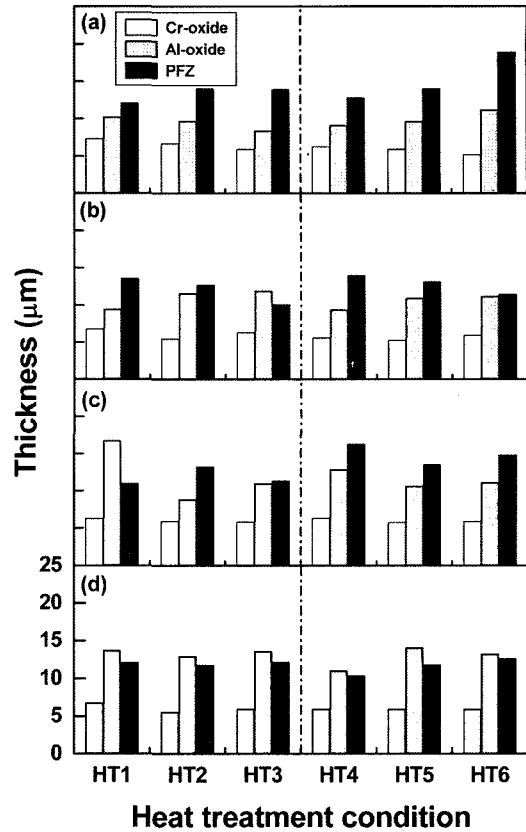


Fig. 4. Influence of heat treatment condition on the thickness of oxide scale and PFZ of (a) Alloy A, (b) Alloy B, (c) Alloy C and (d) Alloy D, respectively.

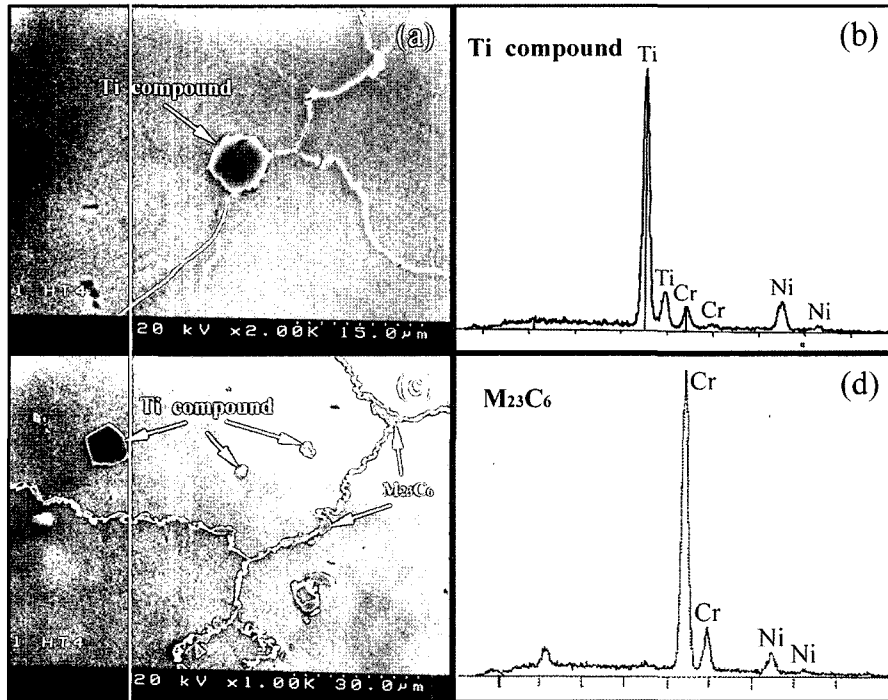


Fig. 5. SEM micrographs and EDX analysis for precipitates in Alloy A : (a) precipitate in grainboundary, (b) Ti-rich precipitate in (a), (c) precipitate in grain and (d) Cr-rich precipitate in (c).

가 많이 함유된 것으로 보아 이 석출물은 Ti계 화합물로 조직학적으로 입내와 입계에 분포하는 것으로 보아 MC(M=Ti) 탄화물이라고 추정된다. 이 같은 MC 탄화물은 매우 안정하고 용해시 형성되는 것으로 고상에서 고용하기가 힘들고, 용체화처리시 결정립성장을 제한하는 역할을 하기 때문에 이에 대한 보다 정확한 결정은 투과전자현미경(TEM)을 이용한 결정구조 해석을 통하여 분석할 필요가 있다고 판단된다. 따라서 여기서는 Ti 화합물로 말할 수 있다. 그리고 Fig. 5(c)는 결정입계에서 석출한 석출상을 나타내고 있으며, Fig. 5(d)는 Fig. 5(c)에서 결정입계의 석출상을 EDX 분석한 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Cr계 화합물로 조직학적으로 결정입계상에 분포하고 있고, X-선회절 결과 $M_{23}C_6$ 탄화물로 추정된다. 이 같은 $M_{23}C_6$ 탄화물은 열처리에 의하여 MC, M_7C_3 탄화물이 기지인 γ 상과 반응하여 생성된 것으로 생각된다.

3.4 열처리에 의한 γ' 상의 크기 및 체적분율

Fig. 6은 합금A와 합금D를 열처리조건별 γ' 상의 크기와 경도변화를 나타낸 그림이다. 단계시효이든 직접시효이든 시효온도가 낮아질수록 γ' 상의 크기가 작게 나타나고 있다. 그리고 Co를 첨가하여 직접시효시 γ' 상의 크기가 크게 나타나고 있다. 합금D를 HT1, HT2, HT4 열처리 하였을 때의 γ' 상의 크기는 단계시효를 하였을 경우에 0 wt%Co 일때 γ' 상의 크기는 145~200 nm범위이고, 3 wt%Co 일때는 50~145 nm범위를 나타내고 있다. 이 같은 Co 조성변화에 의한 γ' 상의 크기는 합금A의 경우 단계시효 및 직접시효처리시 γ' 상의 크기변화는 별차이 없이 시효온도가 낮아질수록 감소하고 있으며, 경도변화는 직접시효시 높게 나타나고 있다. 그리고 합금D의 경우 단계시효시 γ' 상의 크기가 미세하며 HT2 열처리에 의해 그 크기가 50 nm정도이며, 경도도 단계시효시 높게 나타나고 있다. 따라서 동일한 열처리에서 Co원소가 함유된 합금계의 γ' 상의 크기가 미세하게 나타나고 있으나

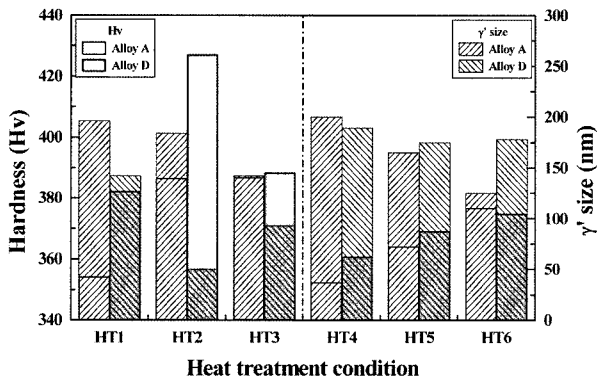


Fig. 6. Effect of heat treatment condition on the hardness and γ' phase size of Alloy A and D.

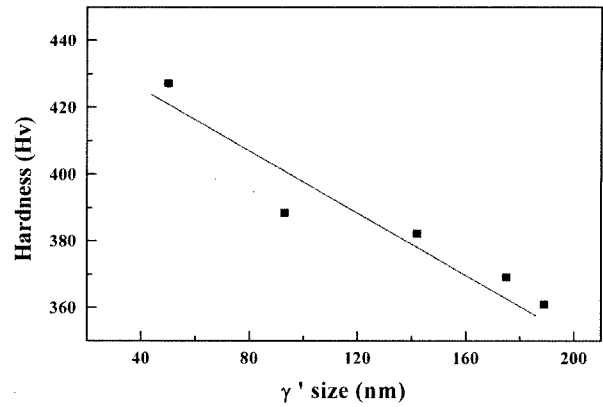


Fig. 7. The relationship between γ' phase size and hardness.

직접시효 열처리에서는 γ' 상의 크기가 Co의 함량과 관계없이 조대하게 나타나고 있다.

Fig. 7은 γ' 상의 크기와 경도와의 관계를 나타낸 그림으로써 크기가 증가할수록 경도는 거의 직선적으로 감소하고 있다. 이 것은 γ' 상의 크기가 입계크기보다 작으면 절단기구가 작용하며 이 때 강도는 $r_0^{1/2}$ 에 비례하고, 전위 looping이 일어나기에 충분한 크기가 되면 강도는 r_0 에 역비례하기 때문이라는 사실과 잘 일치하고 있다.

3.5 결정입계 형상

Fig. 8은 합금D의 직접시효 및 단계시효 열처리에 따른 결정입계의 형상을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 단계시효처리 시 보다 직접열처리시 결정입계 형상이 더 파형적이다. 그리고 시효온도가 낮을수록 파형이던 결정입계가 직선화하는 것을 알 수 있다. 이러한 결정입계의 파형화 원인은 γ' 상이나 $M_{23}C_6$ 와 같은 탄화물들이 결정입내 확산보다 결정입계를 통한 용질원자의 확산이 더 빠르기 때문에 결정입계에서의 우선적 성장에 기인하기 때문이라고 여겨진다. 결정입계에서의 석출물이 불연속적으로 관찰되는 것은 2차원적으로 관찰할 수밖에 없는 한계점일 수 있을 것이다. 한편 직접시효처리에 의해서 파형입계를 유도하여 경도상승을 목적하였으나, 직접시효에 의해 파형입계를 유도하는 과정에서 Ni기 초내열합금에서의 중요한 석출경화상인 γ' 상이 조대해짐으로써 시효경화 효과는 그다지 큰 영향을 나타내지 못하였다.

3.6 열처리에 의한 미소경도

Fig. 9는 합금(A~D)를 1040~1120°C까지 20°C 간격으로 용체화 처리온도를 변화시켰을 경우에 대한 미소경도의 변화를 나타낸 것이다. 이때 처리시간은 2시간으로 동일하게 등시간 용체화처리를 행하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 합금성분에 따른 변화를 살펴보면, Al+Ti 조성이 적은 경우인 합금C가 전 용체화처리 온도범위에 걸쳐 경도값이 제일 낮게 나타나고 있다. C과 Fe원소의

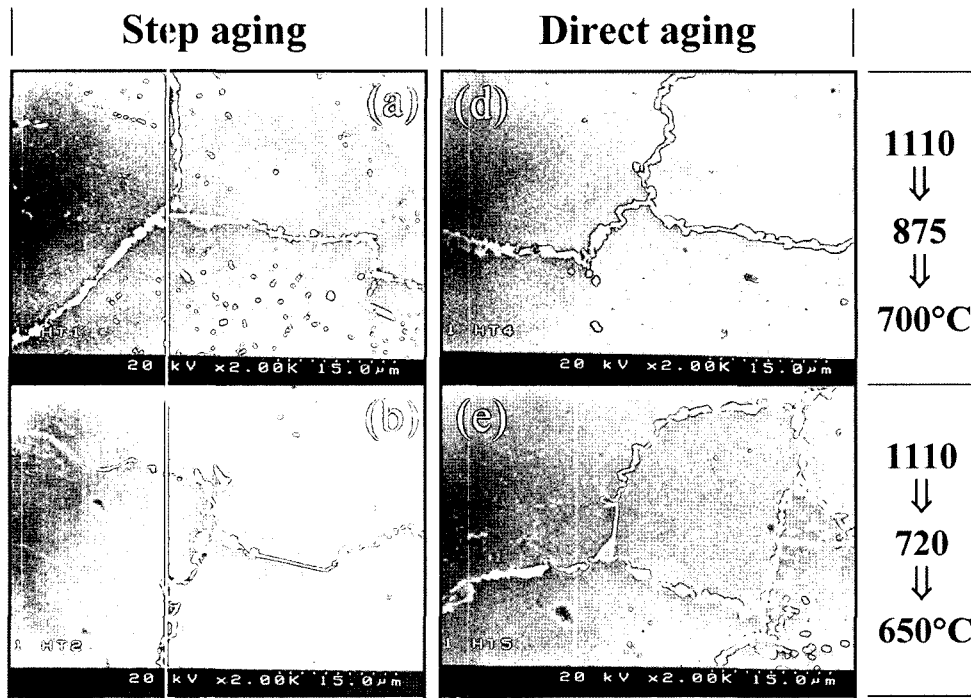


Fig. 8. SEM micrographs for a serrated grain boundary in accordance with heat treatment conditions in Alloy D.

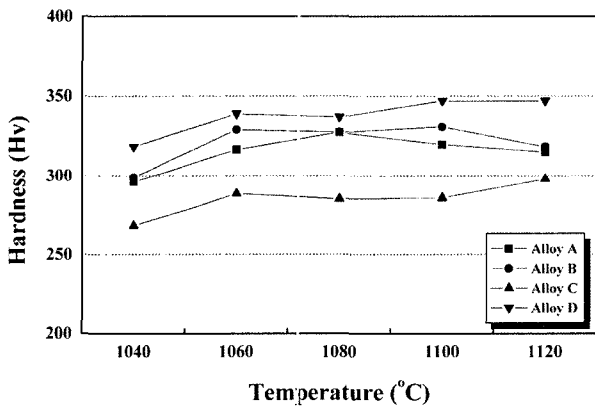


Fig. 9. Variation of hardness of specimens(Alloy A~D) after solution treatment for 2 hrs.

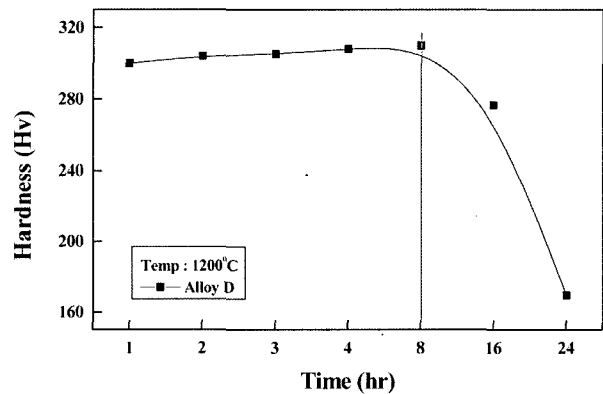


Fig. 10. Variation of micro-Vickers hardness as a function of treatment time for isothermal solution treatment of Alloy D.

변화에 의한 차이는 크게 나타나지 않고 있으나, Co 조성의 변화에 의한 경도의 변화가 가장 두드러지게 나타나고 있다. 또한 그림에서 토는 바와 같이 용체화처리 온도가 높을수록 경도가 다소 높게 나타나고 있고, 특히 Co가 첨가된 경우 일반적인 용체화 처리온도인 1080°C 보다 다소 고온인 1120°C에서 경도가 높게 나타나고 있다. 상기 결과를 근거로 하여 용체화처리 하였을 때 제일 높은 경도값을 나타내었던 1120°C에서 용체화처리 시간에 따른 등온열처리를 하여 경도변화를 알아 본 결과, Fig. 10에 나타낸 바와 같이 용체화시간이 8시간까지는 경도가 약간씩 증가하다가 8시간 후부터는 급격히 감소

하는 것을 알 수 있다. 이것은 용체화 시간이 증가함에 따라 석출물 및 결정입 크기가 증가하여 경도를 감소시키는 것으로 사료된다.

Fig. 11은 1110°C에서 용체화처리한 후, 시효온도를 650~875°C 온도범위로 변화시켜 24시간 시효처리한 경우 경도를 측정된 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 시효온도가 650°C에서는 전합금계(합금 A~D)가 약 Hv310~370 범위의 값을 나타내다가 시효온도가 높아짐에 따라 700~720°C 온도범위에서 전합금계가 약 Hv350~400 정도의 경도값을 나타내고 있으며, 그 중 Co가 첨가된 합금계가 가장 높은 경도를 나타내고 있

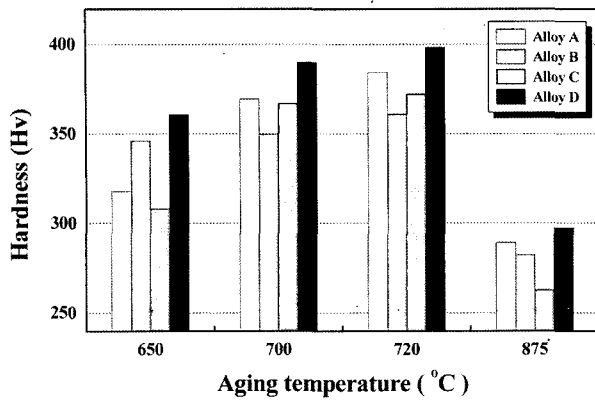


Fig. 11. Variation on micro-Vickers hardness with change in aging temperature after solution treatment of specimens for 24 hrs at 1110°C(Alloy A~D).

음을 알 수 있다. 그러나 720°C에서 피크를 나타낸 정도값은 875°C 시효에 의하여 전합금계가 급감하고 있는데 이것은 γ 상이 기지에 재고용되었기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

주방상태의 Nimonic 80A 초내열합금의 화학조성 및 열처리경로의 변화에 따른 석출거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni기 합금에서 Cr, Co 원소의 조성이 높은 가운데 Ti/Al 비가 클수록 그리고 동일 Ti/Al 비에서 Ti와 Al 함량이 적을수록 시효경화능이 크게 나타났다. 동일 Ti/Al 비일 때 3 wt%Fe 때 보다 1 wt%Fe 일때가 정도값이 높게 나타나고 있다.

2. Cr이 21 wt%첨가 되었을 때보다 18 wt%일 때 정도가 높게 나타났으며 이때 Co의 조성변화 (0 wt% 및 3.15 wt%Co)에 따른 정도변화는 거의 나타나지 않았다.

3. 직접시효처리시 결정입계의 파형이 관찰되었으며 시효온도가 낮아질수록 직선화하는 경향이 있었다. 이러한 파형입계 부근에서의 정도상승 효과는 있었으나 직접시효처리에 의해 γ 상의 크기가 증가하여 전체적으로 정도

값을 감소시키는 것으로 나타났다.

4. Ni-20.9Cr-2.64Ti-1.73Al-0.1C-0.014Cu-0.52Fe-0.0025B-0.073Zr-3.15Co 화학조성을 갖는 합금계에서 1110°C/2hr/AC → 720°C/16hr/AC → 650°C/12hr/AC (HT2)와 같은 단계시효열처리를 하였을 때 γ 상의 크기가 50 nm로 아주 작게 나타났으며, 정도값은 Nimonic 80A 합금의 통상적 열처리 조건(1080°C/8hr/AC → 700°C/16hr/AC)에서 얻은 Hv 380 보다 높은 Hv 427을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, eds., "Superalloys II", John Wiley & Sons Inc., New York, (1987).
2. W. Betteridge and J. Heslop, "The Nimonic Alloys-and Other Ni-base High-Temperature Alloys-" 2nd Ed., New York. Edward Arnold Ltd., (1974).
3. C. H. White, "The Development of Gas Turbine Materials", Ed. by G.W.Meetham, Appl. Sci. Pub., London, 89 (1981).
4. R. D. Kissinger, D. J. Deye, D. L. Anton, A. D. Cetel, M. V. Nathal, T. M. Pollock and DA. Woodford, "Superalloys 1996" Proc. of the 8th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Pennsylvania, (1996).
5. G. Jiangting, D. Ranucci and F. Gherardi, Metall. Trans., **15A**, 1331 (1984).
6. S. Ahmed and E. C. McKannan, Mat. Sci. and Technology, **10**(11), 941 (1994).
7. R. W. Guard and J. H. Westbrook, Trans. Metall. Soc. AIME, **215**, 807 (1959).
8. S. Ochiai, YOya and T. Suzuki, Acta Metall., **32**, 289 (1984).
9. C. T. Sims, J. Met. **18**, 1119 (1966).
10. V. Seetharaman, K. Bhanu Sankara Rao, S. L. Mannan and P. Rodriguez, J. Nucl. Mat., **102**, 7 (1981).
11. P. G. Bailey and W. H. Schweikert, Superalloys Sourcebook, ASM, 342 (1984).
12. R. S. Cremisio, Proc. of the 4th Int. Symp. on ESR Processes, ISIJ, 137 (1973).
13. J. Luchok, Proc. of the 4th Int. Symp. on ESR Processes, ISIJ, 149 (1973).