

MA법으로 제조된 Ni-20Cr-20Fe-5Nb-1Y₂O₃합금의 내산화 특성
Characterization of oxidation resistance of Ni-20Cr-20Fe-5Nb-1Y₂O₃
alloy fabricated by MA method

고려대학교 김일호*, 권숙인, 박재필 한국생산기술연구원 이원식

1. 서론

본 연구에서 제조된 합금은 기계적 합금화법으로 제조된 합금분말을 EPS(Electric Pressure Sintering) 법으로 성형하였다. 미세조직의 관찰결과 50~100nm정도의 미세한 결정립 크기를 갖으며 20wt.%의 Cr을 포함하고 있고 분산물의 고른 분포를 나타내 우수한 산화특성을 갖을 것으로 사료된다. 미세한 결정립크기를 갖으며 분산물이 첨가된 합금의 경우는 Cr의 선택적인 산화가 촉진되어 우수한 내산화 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 제조된 합금의 경우 결정립의 미세화에 따라 많은 량의 결정립계가 형성되며 이에 따라 결정립계를 통한 산소와 Cr의 확산속도를 빠르게 하여 견고하고 안정한 산화물인 Cr₂O₃의 생성이 우선적으로 촉진되어 추가적인 산화물의 성장을 느리게 할 것으로 생각된다. 또한 분산물의 첨가 역시 기지와 분산물의 계면을 통한 산소의 확산이 수월하여 선택적 산화를 촉진하여 견고한 산화물이 합금의 표면에 내부산화물 통해 형성되며 이때 형성된 견고한 산화물은 후속적인 산화를 억제하여 우수한 내산화특성을 나타낼 것으로 생각된다. 또한 IN718합금의 산화실험을 동시에 진행하였으며 이에 따라 본 연구를 통하여 제조된 합금과의 산화특성 및 산화기구를 비교 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

순도 99.9%의 Ni, Cr, Nb, 순도 99%이상의 Fe 그리고 99.99%이상의 Y₂O₃를 첨가하여 고에너지 불활인 Attritor를 사용하여 30시간 동안 기계적 합금화를 실시하였다. 합금화된 분말은 결정립의 성장을 억제하려는 목적으로 SPS(Spark Plasma Sintering)법으로 100°C/min의 승온속도로 1100°C까지 온도를 올려 소결을 진행하였으며 300sec동안 유지시켰다. 벌크재의 미세조직의 분석을 위하여 XRD측정을 하였고 결정립의 관찰 및 형성된 상의 관찰을 위하여 TEM분석을 실시하였다. 특히 결정립의 크기는 IT2.0 상분석용 프로그램을 이용하여 측정되었다. 제조된 시료는 임의의 산소분위기에서 1000°C의 온도조건으로 100시간까지 산화를 시키면서 매 20시간마다 그 무게 증가를 정밀저울을 통하여 측정하였다. 산화층의 분석을 위하여 FE-SEM을 사용하여 산화층의 두께를 평가하였으며 EDS분석을 통하여 성분분석을 실시하였으며 형성 산화물의 확인을 위해 XRD분석을 실시하였으며 산화막을 조금씩 갈아내는 방법으로 제거해 가면서 XRD분석을 실시하였으며 비교적 얇은 산화물 층이 형성되었던 Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃합금은 표면부에서 부터 산화층을 제거해 Auger분석을 실시하였다. 또한 산화물의 생성과 성장에 대한 보다 정확한 평가를 위하여 초기산화실험을 1시간에서 20시간까지 진행하였고 그에 대한 표면부의 EDS분석과 XRD분석을 병행하여 형성되는 산화물의 종류를 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 1000°C에서 100시간 까지 산화실험 결과이다. 산화시간에 따른 무게를 측정한 결과 Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃합금이 가장 우수한 내산화특성을 나타내었다.

산화시간에 따라 형성되는 산화물의 형태는 Ni-20Cr-20Fe-5Nb가 그림 2에서와 같이 나타났다. 산화물은 산화시간이 증가하면서 성장하는 양상을 명확히 보이고 있었으나 Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃합금(그림 3)과는 명확히 다른 형태를 나타내고 있다. Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃합금에서 형성되고 성장된 산화물은

합금의 전반에 걸쳐서 성장하는 것이 아니라 소결 전 분말의 형태로 생각되는 분말의 경계부를 중심으로 형성되고 성장하고 있었다.

4. 결론

기계적합금화법으로 제조된 Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃, Ni-20Cr-20Fe-5Nb 합금과 상용Inconel718합금의 1000°C에서의 산화실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃합금의 산화에 따른 무게증가는 Ni-20Cr-20Fe-5Nb합금과 상용Inconel718합금의 20%에 이르렀다.

Ni-20Cr-20Fe-5Nb와 상용Inconel718 그리고 Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃ 합금 모두에서 산화시간에 따른 기지부에서 형성되는 산화물의 조성변화는 일정하게 나타났다. Ni-20Cr-20Fe-5Nb-Y₂O₃의 경우 형성된 산화물은 내부산화물 하고 있으며 소결시 합금분말이 접합되는 확산부에서 외부산화물을 통해 성장하고 있는 산화물을 확인하였다. Ni-20Cr-20Fe-5Nb와 상용Inconel718에서는 산화초기부터 합금의 표면에서 외부산화물이 촉진되며 후속적 산화물의 생성과 성장을 통해 지속적인 산화가 진행되었다.

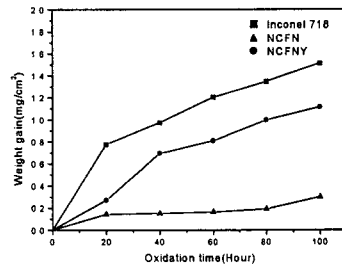


Fig. 1 Measurements of weight gain for exposure time until 100hour in 1000°C

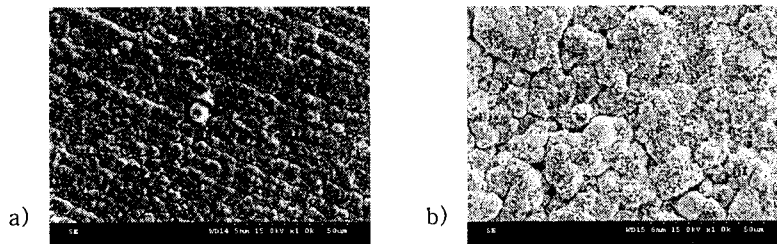


Fig 2. SEM graphs of Ni-20Cr-20Fe-5Nb alloy which oxidized a) 5 hours, b) 100 hours at 1000°C

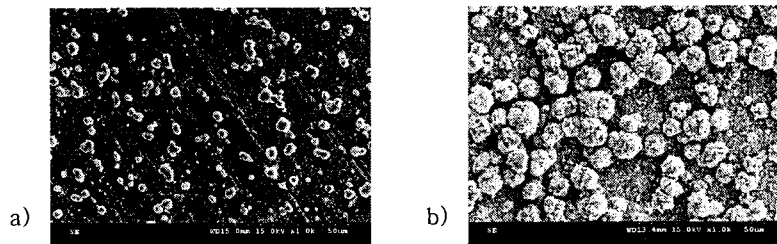


Fig 3. SEM graphs of Ni-20Cr-20Fe-5Nb-1Y₂O₃ alloy which oxidized a) 20 hours, b) 300 hours at 1000°C