

Ni 합금의 열처리

정병호 · 김한군

부경대학교 재료공학부

Heat Treating of Nickel Alloys

B. H. Jung and H. G. Kim

Division of Materials Science & Engineering, Pukyong National University, Busan 608-031, Korea

1. 머리말

Ni 및 Ni합금은 내식성과 내열성을 보유한 우수한 재료로서 스테인리스강 등의 사용한계를 넘는 극심한 환경하의 각종 반응탑, 열교환기, 압력용기, 가스터어빈, 제트엔진 등에 없어서는 안될 재료이다. Ni은 면심입방구조(FCC)로 Fe, Cu, Cr, Mo 등에 대해 큰 고용한을 갖기 때문에 이러한 원소를 함유하는 Ni고용체는 내식 및 내열 합금으로 많이 실용화되고 있으며, 또 내열초합금인 Ni기 합금은 고온강도 향상의 목적으로 사용되고 있는 가장 유망한 합금이다. 원하는 성질을 얻기 위해 탄소(C)와 관련시켜 미세조직 변화를 꾀하는 철기지 합금들 보다 Ni 및 Ni 합금들의 열처리는 여러 가지 면에서 더 용이하다. 이러한 이유는 Ni이 오스테나이트 형성 원소이고, 또 Ni이나 고Ni 합금은 동소변태가 없어 용점에서 절대온도 0°K까지 오스테나이트 조직이며, 또 탄화물이나 γ 의 경화상과 같은 석출물이 생성 될 수 있지만 이것이 기지의 기본적인 오스테나이트 형태의 조직을 변화시키지 않기 때문이다. Ni은 보통 Ni황화물이나 Ni산화물 광석의 자연상태로 존재하므로 황(S)과 산소(O)와 쉽게 결합하는 경향을 가지고 있다. 따라서 Ni이나 Ni 합금들의 열처리시 고려해야 할 가장 중요한 인자들 중의 하나는 윤활제나 그리스 등의 고상형태나, 또는 SO₂나 H₂S 등의 가스형태이거나 간에 S에 노출되는 것을 최소화하지 않으면 안된다. S에 의하여 취화가 발생할 때 이의 영향을 받은 재료는 재회수 하여 사용할 수 있는 기술이 없어 오염된 부위는 연삭에 의해 제거시키거나 파쇄하여 고철로 할 수 밖에 없다. Ni은 고상상태에서 탄소에 대하여 매우 낮은 용해도

를 가지므로 쉽게 침탄되지 않아 Ni-Cr 합금으로 유명한 Inconel 600 등은 침탄로내의 바구니로도 사용된다. Ni 및 Ni 합금에 사용되는 거의 모든 열처리 방법은 연화(Softening)를 위한 어닐링(Annealing) 및 강도증가를 위한 시효경화(Age Hardening)이다. 본 자료는 최근 발간된 “ASM Specialty Handbook”의 내용 중, Ni합금에 대한 물리아금 분야와 열처리에 대한 내용만을 요약·정리하였다.

2. Ni 및 Ni 합금의 물리아금

Ni은 다목적 원소이며, 여러 가지 금속에 대한 용해도를 가지고 있어 많은 상용합금(Table 1과 2 참고)들이 사용되고 있다. 예를 들어 Ni과 Cu는 완전한 고용도를 가지고 있고, Fe와 Co는 상당한 정도까지 Ni에 고용 가능하다. 또 Ni에 대한 Cr의 고용한은 35~40%이고, Mo은 약 20%이다. Ni 기지(γ)의 FCC구조는 고용강화, 탄화물 석출, 그리고 석출(시효)경화에 의하여 강화될 수 있다. 이러한 강화기구에 대한 개요를 물리아금학적으로 간단히 설명하면 다음과 같다.

2.1 고용강화(Solid-Solution Strengthening)

Cu, Fe, Cr, Mo, W, V, Ti 및 Al은 모두 Ni에 고용강화 된다. 이러한 원소들은 Ni과 원자직경의 차이가 1~13% 범위이며, 원자직경에 관계된 격자팽창은 경화로 이어질 수 있다. 0.6Tm(용점) 이상의 온도는 고온 크리프(Creep)의 범위이며 강화는 확산에 의존된다. 따라서 확산속도가 매우 느린 Mo 및 W은 가장 효과적인 경화 원소들이다.

Table 1. 대표적인 내식용 Ni 합금의 성분

명칭	화학 성분 (wt.%)							
	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Fe	기타
순 Ni	0.15 이하	99.0 이상	-	-	-	-	0.40 이하	-
* 듀라 Ni	0.30 이하	93.0 이상	-	-	4.0~4.75	0.25~1.0	-	-
Monel	-	63~70	-	-	-	-	2.5 이하	나머지 Cu
*K-Monel	-	63~70	-	-	2.0~4.0	0.25~1.0	-	나머지 Cu
Hastelloy A	0.04~0.15	55.5~59.5	-	18~22	-	-	18~22	-
Hastelloy B	0.12 이하	나머지	-	26~30	-	-	4~7	-
*Hastelloy C	0.15 이하	나머지	15.5~17.5	16~18	-	-	4.5~7	3.75~5.25W
*Inconel W	0.05 이하	70 이상	14~17	-	0.4~1.0	2.00~2.75	5~9	-0.70
*Inconel X	0.03 이하	70 이상	14~16	-	0.4~1.0	2.25~2.75	5~9	~1.20Nb-
Inconel	0.04 이하	72 이상	14~16	-	-	-	6~10	-

* 석출경화합금

Table 2. 대표적인 Ni 기 내열합금의 화학조성, 고온강도 및 용도

합금	주요 화학조성(wt.%)						기타 미량 원소	크리프 파단강도(kg/mm ²)				주요용도
	Fe	Cr	Co	Mo	Ti	Al		816°C (649°C)		982°C		
								100hr	1000hr	100hr	1000hr	
Inconel 713*	-	12.5	-	4.2	0.8	6.0	Nb,B,Zr	42.2	30.2	14.8	9.1	제트엔진의 Blade부품
Inconel 718	18.5	18.6	-	3.1	0.9	0.4	Nb	(73.8)	(59.8)	-	-	터빈 Disk
○Inconel 600	7.2	15.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	박관관
○Inconel 617	-	22	12.5	9	-	1	-	-	-	-	-	제트엔진부품
Inconel 700	0.7	15.0	28.5	3.7	2.2	3.0	-	30.2	22.2	4.2	2.5	가스터빈의 Blade와 Bolt
*Inconel X-750	6.8	15.0	-	-	2.5	0.8	Nb	18.3	11.2	2.5	-	가스터빈의 부품과 Bolt
○Nimonic 75	-	19.3	-	-	0.35	0.12	-	-	-	-	-	라이너(Liner), 관
Nimonic 100	<2.0	11.0	20.0	5.0	1.50	5.0	-	19.6	12.1	6.6	2.1	가스터빈의 Blade
Rene' 41	-	19	11	10	3.1	1.5	B	31.6	20.4	-	-	제트엔진 부품
R 62	22	15	-	9.0	2.5	1.25	Nb, B	17.6	-	-	-	제트엔진의 Blade
Udimet 500	≤4	19	18.0	4	2.9	2.9	B	30.9	22.5	-	-	가스터빈 부품, 박관, Bolt
Waspaloy	≤2.0	19.5	13.5	4.3	3.0	1.4	B,Zr,Cu	28.1	17.9	4.8	-	제트엔진의 Blade
B-1900*	≤0.35	8.0	10	6.0	1.0	6.0	B, Zr, Ta, W	51.3	38.7	18.3	10.8	제트엔진의 Blade
○Hastelloy X	18.5	22	1.5	9	-	-	W	10.9	7.0	3.7	2.1	제트엔진의 박관부품
IN-100*	-	10.0	15.0	3.0	4.7	5.5	V	51.3	38.7	17.6	10.5	제트엔진의 Blade
△TD Nickel	-	-	-	-	-	-	TrO ₃	-	-	-	-	연소기 라이너(Liner)

*: 주조합금, ○ 표시: 고온강화형(상대적), △표시: 분산강화형, 표시없는 것: 석출강화형

2.2. 탄화물 강화(Carbide Strengthening)

Ni는 탄화물 생성원소가 아니다. 즉 탄소는 Ni에

합금된 다른 원소들과 반응하여 여러 가지 탄화물을 생성시키므로 합금 설계자에게는 득이 될 수도 있고

해가 될 수도 있어 탄화물에 대한 조직과 이해는 중요하다. Ni기지 합금에서 빈번히 나타나는 탄화물들은 MC, M_6C , M_7C_3 와 $M_{23}C_6$ (여기서 M은 금속 탄화물 생성원소)이다. MC는 보통 크고 뭉툭한 탄화물이며, 이의 분포도 무질서하여 일반적으로 요구되지 않는다. M_6C 탄화물도 역시 뭉툭한 모양이나 결정입계에 생성되므로 결정립 크기를 제어하는데 사용될 수 있다. 즉 결정립을 통하여 비트만스테텐(Witmanstätten)형태로 석출되므로 이 탄화물은 연성과 파단수명을 해칠 수 있다. M_7C_3 탄화물(주로 Cr_7C_3)은 입계에 생성되는데, 불연속 입자들로 석출되면 유익하지만, 덩어리 형태로 집적되어 연속적으로 결정입계 막에 생성된다면 취성을 유발시킬 수 있으며 이러한 상태는 고온에서 시간이 과도하면 생긴다. $M_{23}C_6$ 탄화물은 결정입계에 석출되는 경향이 있어 Ni기지 합금의 기계적 성질을 결정하는데 영향을 미치며 결정입계의 불연속 입자들은 파단특성을 향상시킨다. 그리고 760~980°C에서 장시간 노출시키면 각이 진 입계탄화물들이 석출될 뿐 아니라 쌍정 band나 쌍정의 끝부분을 따라 입자들의 석출도 유발시킨다. 이와 같이 사용 전에 재료에 가해지는 열처리는 필요한 탄화물의 구조나 조직을 제어할 수 있는 방법을 제공할 뿐 아니라, 화학조성과 관련하여 탄화물의 석출과 용도, 성능 등에 영향을 미치게 되므로 새로운 합금들은 열처리나 고온에 대한 적응성을 결정기 위해 충분한 검토가 있어야 한다.

2.3. 석출 경화(Precipitation Hardening)

고Ni기지에서 $\gamma(Ni_3(Al, Ti))$ 상의 석출은 재료의 강화에 중대한 영향을 주는데, γ 상과 같은 단순한 금속간화합물상은 기지의 구조와 같은 FCC구조이고, 또 γ 지의 격자상수와 1% 또는 이보다 더 낮은 불일치도를 가지기 때문에 낮은 표면에너지와 장시간의 안정성을 부여한다. 과포화기지에서 γ 상의 석출은 조대화 온도나 과시효 온도까지 석출 온도가 증가함에 따라 강도를 증가시킨다. γ 상의 석출에 의한 합금의 강화는 γ 입자의 크기 함수이며, 합금의 경도는 온도와 시간의 함수인 입자크기의 성장에 따라 증가한다. 그리고 석출된 γ 상의 체적율도 역시 중요한데, 이것은 존재하는 상의 양에 따라 고온강도가 증가하기 때문이다. 생성된 γ 의 양은 합금 내에 존

재하는 경화원소량의 함수이며, Al, Ti, Ni, Ta는 강한 γ 상 생성원소이다. γ 상에 의한 유효강화는 입자들이 조대화하는 약 0.6Tm 이상에서 감소한다. 조대화를 지연시키기 위해 Nb나 Ta와 같은 높은 분배도를 가지며 확산속도가 느린 원소들을 첨가하거나, 또 γ 상의 체적율을 증가시키는 원소들을 첨가시켜 원하는 석출상을 만들 수 있다. 한편, γ 상은 Ti, Nb 및 Ta로 과포화되면 이와 다른 석출물인 Ni_3X 로 변태할 수 있는데, Ti가 많은 준안정 γ 상은 조밀육방정(HCP)의 Ni_3Ti 또는 에타(η)상으로 바뀔 수 있다. η 상의 생성은 기계적 성질을 변화시키므로 이러한 석출상의 효과는 각각의 합금을 기초로 하여 결정 하여야 한다. 그리고 과잉의 Nb은 준안정 η 상을 γ' (체심정방정)상으로 변화시키며, 궁극적으로 평형상인 Ni_3Nb (사방정)로 변태 시킨다. γ 상과 γ' 상은 전부 최고 경도를 나타낼수 있는 반면, 조대하고 연신된 Ni_3Nb 상은 경도의 감소를 가져온다. 이와 같이 합금의 석출상들은 화학조성에 따라 다르게 될뿐 아니라, 사용시의 온도/시간 노출, 또는 사용전 재료에 가해진 열처리에 따라서도 변화될 수 있다.

3. 열처리 종류 및 개요

Ni와 Ni합금은 다음 6개의 기본 열처리 중, 1개 또는 그 이상의 방법을 사용할 수 있으며, 이것은 화학 조성 및 제조시의 필요성과 사용목적에 따라 다르다.

3.1. 어닐링(Annealing)처리

어닐링은 가공경화된 합금들을 연화(Softening) 또는 재결정된 결정립 조직을 만드는 것이 목적이며, 통상 705~1205°C 사이의 온도가 필요하다. 어닐링에 적합한 온도는 합금조성과 가공경화된 정도에 따라 다르다.

3.2. 고용화 어닐링(Solution Annealing)처리

일부 Ni합금들은 1150~1315°C의 고온에서 어닐링하여 탄화물을 고용시키고, 또 조대 결정립으로 만들어 응력-파단특성을 향상 시키는 것을 목적으로 한다.

3.3. 응력제거(Stress Relieving)처리

가공경화된 비시효성 경화합금을 재결정된 결정립

조직 없이 응력을 감소시키거나 제거하기 위한 열처리이다. Ni과 그 합금에서 응력제거온도는 425°C에서 870°C까지의 범위이며, 이것은 합금조성이나 가공경화된 정도에 따른다.

3.4. 응력균등(Stress Equalizing)처리

냉간가공재에서 냉간가공에 의한 기계적 강도를 크게 감소시키지 않고 응력의 균형을 맞추기 위해 저온에서 실시하는 열처리이다.

3.5. 고용화처리(Solution Treating)

시효경화 성분을 고용화 시킬 목적으로 고온에서 열처리 하는 것이며, 통상 시효처리 전에 시효경화성 재료에 적용시킨다.

3.6. 시효경화 또는 석출경화(Age Hardening or Precipitation Hardening)

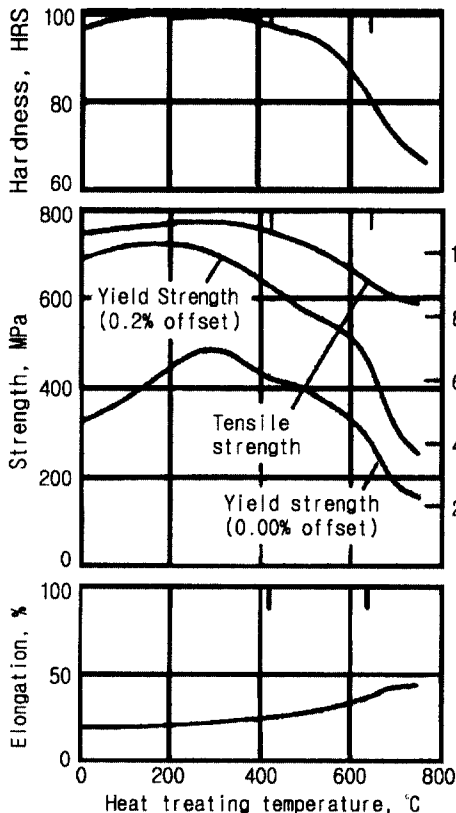


그림 1. 냉간인발한 Monel 400 봉재를 여러 가지 온도에서 3 시간 유지시 실온 성질에 미치는 영향

특정 합금의 기지에 분산상의 석출을 이용하여 최대강도를 얻기 위한 열처리이며, 중간온도(425~870°C)에서 실시한다. 그림 1은 냉간인발한 Monel 400 봉재를 여러가지 온도에서 3시간 유지 후, 실온에서의 기계적 성질에 대한 영향을 나타낸 것이다. 700°C나 그 이상의 온도에서 가열된 것은 연화어닐링의 조건이며, 400~595°C 범위의 가열은 응력제거에 대한 결과이다. 그리고 210~480°C 범위의 가열은 응력균등 열처리의 결과인데, 그림에서와 같이 비례한계의 증가 및 약간의 인장강도 증가가 나타나나 연신율의 변화는 미미하다. 그림 2는 냉간 가공된 Ni 및 그 합금의 결정립 조직과 성질에 미치는 어닐링 온도의 영향을 모식적으로 나타낸 것이다.

4. 열처리의 특성

4.1. 어닐링

Ni과 Ni합금의 기계적 성질을 변화시키기 위하여 정해진 온도에서 일정시간 금속을 가열 후, 서냉 또는 급냉하는 열처리이며 보통 재결정에 의하여 연화시키는 방법이다. 압연, 디이프 드로잉, 스피닝, 또는

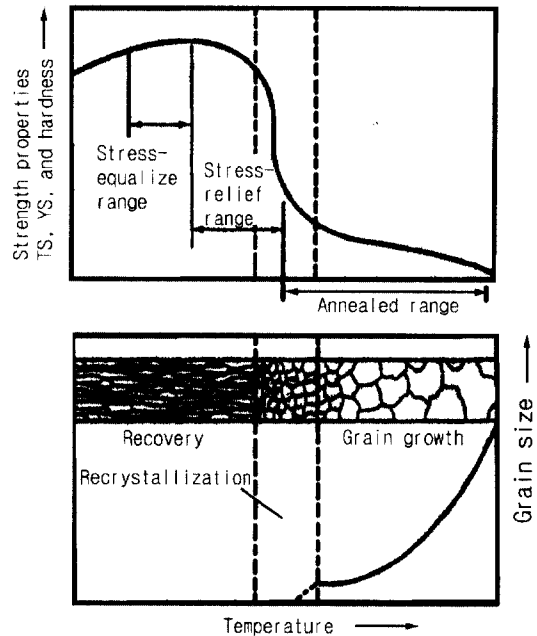


그림 2. Ni 합금의 결정립조직 / 크기 성질에 미치는 어닐링 온도의 영향을 나타내는 모식도 (TS; 인장강도, YS; 항복강도).

심한 굽힘과 같은 냉간가공에 의하여 경화되는 Ni과 그 합금들은 냉간가공이 계속되기 전에 연화를 시켜야 한다. 즉, 연화를 위해 사용하는 열적인 처리를 어닐링 또는 연화 어닐링이라 하며 Ni 및 Ni합금의 화학조성에 따라 어닐링 온도(Table 3 참고)와 로의 분위기 변경이 요구될 뿐 아니라, 석출경화 합금에서 최대의 연화가 필요하면 어닐링 후 급냉이 필요하다. 어닐링 방법은 크게 3가지로 분류된다. 가장 간단하며 많이 쓰이는 방법으로 배치 어닐링(Batch Annealing)이 있으며, 큰 부품에 사용되거나 유지와 관리가 다소 복잡한 연속 어닐링(Continuous Anneal-

ing), 그리고 소형 부품에 진공로와 염욕로를 사용하거나 유동상로(Fluidized-bed Furnace)를 사용하는 특수 어닐링(Specialty Annealing)의 3가지가 있다. 그 외 사용 용도는 적지만 결정립 크기가 중요치 않은 경우로, 고온에서 장시간 어닐링하기 때문에 일반적인 연화 어닐링보다 10~20% 정도값이 낮게되는 완전-연화어닐링(Dead-soft Annealing) 및 가공에 의해 국부적인 경화가 발생된 큰 부품에 어닐링 로가 작아 사용하기 어려울 때 경화된 부분만 오일의 화염이나 아세틸렌 토치로 가열하여 어닐링하는 토치 어닐링(Torch Annealing) 등이 있다. 한편, Ni

Table 3. Ni 과 Ni 합금의 어닐링, 응력제거, 응력균등처리

연화어닐링						
연속어닐링				배치어닐링		
재료	온도 (°C)	시간 (a), min	냉각방법 (b)	온도 (°C)	시간, hr	냉각방법
Nickel 200	815-925	½ -5	AC or WQ	705-760	2-6	AC
Nickel 201	760-870	½ -5	AC or WQ	705-760	2-6	AC
Monel 400	870-980	½ -15	AC or WQ	760-815	1-3	AC
Monel R-405	870-980	½ -15	AC or WQ	760-815	1-3	AC
Monel K-500	870-1040	½ -20	WQ	870-1040	1-3	WQ
Inconel 600	925-1040	½ -60	AC or WQ	925-980	1-3	AC
Inconel 601	1095-1175	½ -60	AC or WQ	1095-1175	1-3	AC
Inconel 617	1120-1175	½ -60	AC or WQ	1120-1175	1-3	AC
Inconel 625	980-1150	½ -60	AC or WQ	980-1150	1-3	AC
Inconel 718	955-1065	½ -60	AC	955-1065	1-3	AC
Inconel X-750	955-1150	½ -60	AC	955-1150	1-3	AC
Hastelloy B-2	1095-1185	5-10	AC or WQ	1095-1175	1	AC or WQ
Hastelloy C-276	1215	5-10	WQ	1215	1	WQ
Hastelloy X	1175	½ -15	AC or WQ	1175	1	AC or WQ
응력제거				응력균등		
재료	온도 (°C)	시간, min	냉각방법	온도 (°C)	시간, hr	냉각방법
Nickel 200	480-705	½ -120	AC	260-480	1-2	AC
Nickel 201	480-705	½ -120	AC	260-480	1-2	AC
Monel 400	540-650	½ -120	AC	230-315	1-3	AC
Inconel 600	760-870	5-60	AC	760-870	1-2	AC

*(a)의 시간은 연속로 이용시, 박판에서 두꺼운 단면재까지 적용, (b)의 AC는 공냉, WQ는 수냉

과 그 합금의 어닐링시 중요한 공정제어 인자들은 가열시 S가 없는 연료의 선택, 로의 온도제어, 어닐링 전에 가해진 냉간가공의 영향, 냉각속도 및 결정립 크기 조정, 분위기 제어, 그리고 이물질에 의한 오염방지 등으로 이를 구분하여 간단히 설명하면 다음과 같다.

① 가열용 연료

Ni 및 그 합금들은 S의 화합물이나 S의 존재하에서 가열될 때 입계부식을 일으키기 쉽다. 가열용 연료는 S함량이 낮아야하며, 가능하면 가스연료를 사용하는 것이 가장 좋다. 이것은 가스가 공기와 혼합될 수 있고, 공급 및 조절이 용이하며 가열이 쉽기 때문일 뿐 아니라, 가스연료는 연소공간도 적게 들고 온도의 자동제어 및 로분위기를 쉽게 만들 수 있기 때문이다. 여러 가지 분야에 다용되는 천연가스는 메탄(CH_4)이 주이며, 그 외 소량의 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10}) 등인데, 기본적으로 S화합물이 없어야 한다.

② 광열 어닐링(Bright Annealing)

Ni 및 Ni합금의 연화 어닐링 온도는 상당히 높기 때문에 환원성 분위기의 로나 진공에서 가열하지 않으면 다소간의 표면산화가 생긴다. 상용의 Ni 200이나 Ni-Cu합금인 Monel 400, 그리고 이와 유사한 합금들은 환원성 분위기에서 가열하고 냉각할 때 변색이 없고 광택이 있어야 한다. 그러나 Cr, Ti, Al을 함유한 Ni합금들은 얇은 산화피막을 형성하므로 비록 산화가 중요치 않더라도 로의 분위기는 S가 거의 없어야 하며, 또 산화성이 강하면 좋지 않다. Ni이나 그 합금들의 가열시 가장 보편적으로 사용하는 보호분위를 위해서는 연료와 버너의 점화를 위해 로내로 직접 공급되는 공기와외의 비를 조절하는 것이다. 즉 바람직한 환원조건은 약간 과잉의 연료를 사용하여 연소생성물이 적어도 4%의 CO와 0.05% 정도의 미결합 산소를 포함하는 4%의 H_2 를 함유한 소위 8%의 환원성 분위기이며, 이것은 공기 대 가스(천연가스)비를 9.25~1로 하여 점화시키면 얻어질 수 있다. 그 외 필요한 로내 분위기의 조건을 유지시킬 수 있는 다른 방법은 미리 준비된 분위기를 가열 및 냉각실내에 도입시키는 것이다. 이 분위기는 건조수소, 건조질소 및 분해 암모니아를 포함하며 부분적으로 반응시킨 천연가스나 변성 천연가스도 포함

된다.

③ 로의 온도제어

정확한 어닐링 온도의 제어는 매우 중요하다. 온도의 지시와 조정, 기록, 그리고 고온계가 사용되어야 하는데, 고온계는 일반적으로 철-콘스탄탄(Iron-Constantan)과 크로멜-알루멜(Chromel-Alumel)열전대를 사용하며, 매 3개월마다 교체(필요시 더 자주 교체)해야 한다. 백금(Pt)과 같은 귀금속 열전대는 고온에서 변질에 대한 고유의 저항능력이 커서 온도의 모니터링이나 측정에 선호될 뿐 아니라, 민감도나 정확성이 다른 열전대보다 동일하거나 더 우수하다. 그러므로 모든 열처리하는 온도의 정확성을 기하기 위하여 매일 점검하지 않으면 안된다.

④ 냉간가공의 영향

결정립 크기의 증가없이 동일한 연화정도를 부여하기 위해서는 어닐링 전에 가해진 냉간가공량이 클수록 어닐링 온도는 더 낮아야 하고 또 일정온도에서 시간도 더 짧아야 한다. 어떤 형태의 냉간가공량은 어닐링 후 Ni과 그 합금의 연성에 중대한 영향을 준다. 만일 디이프 드로잉이나 스피닝가공에 의하여 소량의 냉간가공(예를들어 ~10%)이 가해졌다면 어닐링에 의해 연한 재료만큼 정도가 감소되어도 입계 스트레인에 의한 과도한 결정립의 성장으로 인하여 완전히 연성이 회복되지 않는다. 어닐링에 의해 최대의 연성과 연화를 얻기 위해 필요한 최소 냉간가공의 양은 대략 20%이다.

⑤ 냉각속도의 영향

로내나 외에서 서냉 또는 퀘칭에 의한 급냉은 어닐링된 Ni고용체 합금의 연화에 어떤 특정한 영향은 주지 않는다. 따라서 시간의 절약이나 산화량을 최소화 시키기 위해서 급냉하는 것이 더 바람직하다(단 과도한 열응력을 나타내는 단면이 큰 경우는 예외임). 또 Monel K-500같은 여러 가지 시효경화성 합금들은 시효경화처리 과정에서 최대의 반응효과를 얻기 위해 어닐링 온도에서 퀘칭에 의해 급냉시켜야 한다.

⑥ 결정립크기 제어

조대한 결정립을 가진 재료는 대부분의 냉간가공 공정에 부적합하다. 조대 결정립을 가진 고Ni 재료들은 열적인 처리로 미세화되지 않는다. 따라서 다음 단계의 어닐링처리시 재결정에 의하여 결정립 크기가 작아지도록 충분히 냉간가공을 하여야 한다. 최대의

가공성은 상당량의 결정립 성장이 나타나지 않고 어닐링되는 재료에서 얻어질 수 있다. 평균 결정립의 직경은 0.064 mm(ASTM N0.5)를 초과해서는 안 되는데, 이것은 큰 변형을 줄 수 있는 연성과 공구의 작동에 건디는 강도, 그리고 쉽게 연마할 수 있는 표면품질등에 있어 가장 좋은 상태라 할 수 있다.

⑦ 분위기 변화의 영향

Ni과 그 합금을 어닐링할 때, 산화성(공기과잉)과 환원성(CO나 H₂ 과잉)분위기 사이에서 변화가 있으면 S가 없는 분위기라 할지라도 심각한 결정입계 부식이 일어나 취화되는 결과를 가져온다. 이러한 형태의 취화는 가열이나 냉각시 일정하고 충분한 과잉의 환원성 분위기를 유지시킴으로써 방지될 수 있다. Cr이나 Mo를 함유하는 합금들은 Ni이나 Ni-Cu 합금보다 이러한 영향이 적다.

⑧ 이물질의 오염에 의한 보호

다이프 드로잉이나 스피닝 가공시 사용되는 많은 새로운 윤활제들은 S와 Pb를 함유하는데, 이들은 80°C에서 알칼리성 세정용액을 이용하면 제거시킬 수 있다. 이러한 성분들은 어닐링전에 제거하지 않으면 취화를 유발시킨다. 예전에 사용되었던 염화탄화수소는 생태 및 안전상의 이유로 더 이상 허용되지 않고 있으며, 또 엄격한 법이 제정됨에 따라 수용성 윤활제로의 대체가 필요하게 되었다. 따라서 어떠한 종류의 윤활제라도 어닐링전에 재료로부터 완전 제거시켜야 한다. 그리고 Pb 또는 이와 유사한 해로운 성분은 물론, S성분을 함유하는 페인트나 다른 접착 물질들도 어닐링전에 적절한 방법으로 제거시켜야 한다.

4.2. 응력제거

응력제거 열처리는 시간과 온도의 조정에 주의를 필요로 한다. 이러한 변수들은 보통 실험적으로 결정되며 몇몇의 전형적인 범위를 Table 3에 나타내었다. 그림 1은 Monel 400의 실온성질에 미치는 약 400~600°C 사이의 온도에 대한 응력제거 효과를 나타내며, 그림 2는 결정립 조직과 성질에 미치는 응력제거의 영향을 나타내었다.

4.3. 응력균등

응력균등은 저온 열처리(Table 3 참고)이며, 부분

회복으로 알려져 있는 결과가 나타난다. 이러한 회복은 약간의 현미경적 조직 변화와 상당한 정도의 비례한계 증가, 그리고 약간의 인장강도와 경도의 증가(그림 2 참고)가 나타나나, 연신률이나 단면감소는 큰 변화없이 응력이 균등하게 된다. 또 전기전도도는 어닐링 조건에서 합금의 특성치로 회복된다. 응력균등처리의 온도는 합금조성에 따라 다르며, 그림 1은 냉간인발된 Monel 400 봉재에서 이의 최적 온도범위가 대략 230~315°C임을 보이고 있다. 상용적으로 대략 275°C가 추천되며, 이 온도에서는 처리시간이 길어도 나쁜 영향은 없다. 응력균등처리는 보통 코일 스프링, 선의 형태, 그리고 타출용 평판스프링 등에 적용된다. 만약 코일 스프링을 권취 후, 냉간에서 프레스하거나 냉간에 설치한다면, 탄성한계를 초과하는 응력이 재료에 주어지게 되므로 설치작업 전에 응력균등 처리가 실시되어야 한다.

4.4. 시효경화

Ni이나 Ni합금에 Nb, Al, Si, Ti 및 그 외의 다른 합금원소를 각각 단독 또는 조합하여 첨가하면 시효경화에 큰 영향을 주게 되는데, 이러한 영향은 시효온도와 화학 조성 모두에 관련된다. 즉 결정입내에 매우 미세한 입자의 석출물들을 생성시켜 경도나 강도의 현저한 증가가 나타난다. 고합금화된 Ni기지 합금에서 기본적인 시효상은 1개 또는 그 이상이 나타날 수 있는데, 이들은 $\gamma(Ni_3Al$ 또는 $Ni_3Al,Ti)$, $\eta(Ni_3Ti)$ 및 γ' (체심입방정의 Ni_3Nb)상 들이다. 이외에 2차상도 존재할 수 있는데, 이들은 라베스상(M_2Ti)과 δ 상(사방정의 Ni_3Nb)은 물론, 탄화물($M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C , MC), 질화물(MN), 탄질화물(MCN) 및 붕화물(M_3B_2)상 들이다. 다음은 시효경화를 위한 고용화처리와 경화기술 등을 설명한다.

① 고용화처리(Prior Solution Treating)

석출경화 스테인레스강이나 Al기지 합금과 달리 Ni합금들은 일반적으로 시효경화를 실시하기 전에 어닐링온도 범위보다 높은 온도에서 실시하는 고용화 처리는 필요치 않다. 그러나 고용화처리는 Table 4와 같이 특수한 성질을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, Inconel X-750은 약 600°C 이상의 온도에서 최대 크리프 및 파단강도를 부여하기 위하여 높은 온도와 낮은 온도에서 이중 시효처리를

실시하기 전에 1150°C에서 2~4시간 고용화 처리하고 공냉한다. 이러한 열처리의 조합은 Inconel X-750으로 만드는 터빈블레이드나 고온용 스프링에는 꼭 필요하다. 즉 우주항공용에 사용하는 Ni합금들은 우수한 응력과단특성뿐 아니라 높은 인장강도와 피로강도가 필요하므로 이러한 특성들을 발휘하기 위해 Inconel 718 합금에서는 단일 시효처리를 실시하기 전에 925~1010°C에서 1~2시간 고용화 처리하고 공냉시킨다.

② 시효경화의 실제

Table 4에 몇몇의 Ni 합금들에 대한 시효경화처리에 대하여 나타내었다. 일반적으로 Ni합금들은 790°C에서 1220°C 범위의 온도에서 퀴칭될 때는 연하지만, 그 후 480~870°C의 온도에 유지 후 로냉이나 공냉시키면 경화될 수 있다. 퀴칭은 시효에 필수적인 것은 아니며, 연화조건 또는 열간이나 냉간 가공 조건으로부터도 경화될 수 있다.

③ 경화기술

Ni합금의 부품들은 밀봉상자가 없는 소형의 수평 또는 수직로도 사용되지만, 종종 로내의 밀봉상자에 넣고 경화시킨다. 상자나 로는 느슨하게 쌓인 부품들을 고정시켜 주어야 하며, 또 최소한의 여분의 공간도 있어야 한다. 열풍 환풍기가 있는 전기로는 최적온도의 균일도가 $\pm 6^\circ\text{C}$ 이며, 작업시 오염이 없다. 특히 열복사식 튜브 형태로 제작된 가스가열식은 만족할만한 결과를 나타내지만, 머플로 일지라도 오일로 가열되는 방식은 좋은 결과를 얻기가 어

렵다. 그리고 경화처리 전에 작업물에 부착된 윤활제는 모두 제거시켜야 한다. 광휘경화(Bright Hardening)는 장시간의 시효시간과 더불어 열처리 상자나 로에서의 공기 배제가 어렵기 때문에 상업적인 열처리는 곤란하다. 단, 중간정도의 광휘경화를 달성하기 위해서는 건조수소나 변성 또는 건조 암모니아 분위기가 사용되어야 한다. 이때 수소의 최소 점화온도가 575°C이므로 이러한 가스분위기를 시효경화온도 범위에서 사용하거나 취급시에는 주의가 필요하다. 광휘경화나 중간정도의 광휘경화가 필요치 않을 때는 질소, S가 없는 변성 천연가스, 변성 도시가스, 변성 탄화수소 및 발생기 가스 등이 사용될 수 있다. 그리고 취화를 피하기 위해 S가 없는 가스의 사용이 필요하며, 작은 부품들은 간혹 염욕을 사용한다. 경화된 재료는 광택이 없으므로 자연 색상을 회복하기 위해서는 광택 산세처리를 실시하여야 한다. 이를 위해 나트륨 및 칼륨의 탄산염과 염화물 등의 무기염들이 사용되는데, 이들 염들은 용점 이상의 온도에서도 비교적 안정하여 많이 사용되고 있다. 그러나 작업물에 취성이 생기지 않도록 S가 없는 것이 매우 중요하며, 그 외 경화에 사용되는 유동상로는 용융염의 위험성이 없어 염욕대신 대체 사용할 수 있는 방법이 될 수 있다.

4.5. 가공열처리 공정(Thermomechanical Processing)

최근 열간가공과 열처리 작업의 상호 의존성을 이

Table 4. 대표적인 Ni 합금의 고용화처리 및 시효경화처리

합금	고용화 처리			시효경화처리
	온도 (°C)	시간, hr	냉각방법	
Monel K-500	980	½ -1	WQ	595°C에 16시간 유지→540°C까지 로냉 및 6시간 유지→480°C까지 로냉 및 8시간 유지→공냉
Inconel 718 (AMS 5662)	980	1	AC	720°C에 8시간 유지→620°C까지 로냉, 전체 시효경화 사이클이 18시간이 될 때까지 유지→공냉
Inconel 718 (AMS 5664)	1065	1	AC	760°C에 10시간 유지→650°C까지 로냉, 전체 시효경화 사이클이 20시간이 될 때까지 유지→공냉
Inconel X-750 (AMS 5668)	1150	2-4	AC	845°C에서 24시간 유지→공냉→705°C까지 재가열후 20시간 유지→공냉
Inconel X-750 (AMS 5671)	980	1	AC	730°C에서 8시간 유지→620°C까지 로냉, 전체 시효경화 사이클이 18시간이 될 때까지 유지→공냉

용하는 방법이 많은 흥미를 끌고 있다. 제어된 온도와 변형범위에서 열간가공작업이 실시되지 않으면 열처리만 실시하여 특수한 목적에 필요한 최종성질을 얻을 수 없다. 가공열처리 공정으로 알려져 있는 이 방법은 열처리와 열간가공에 대한 연구를 필요로 한다. 가공열처리 공정의 적용에 대한 한가지 예는 터빈디스크용 Inconel 718을 직접 시효하는 방법의 개발인데, 적절한 가열온도와 단조작업은 718과 같은 합금의 상분포와 미세 조직에 영향을 주게 된다. 가공열처리 공정의 중요한 목표중의 하나는 결정립 크기의 제어이다. 예를들어 1차 석출물(Inconel 718에서 γ' Ni₃Nb와 Inconel 901에서 γ' Ni₃Ti)과 2차 석출물(Inconel 718에서 δ , Inconel 901에서 η Ni₃Ti)과 같은 2개의 석출물이 존재하는 여러 가지 Fe-Ni기지 합금들은 가공 열처리에 의해 결정립 조직이 제어될 수 있다. 2차 석출물은 적절한 열처리(Inconel 901에서 900°C, 8시간)에 의해 먼저 생성되며 그 후 η 의 용해도선 아래의 약 950°C에서 가공을 한다. 마지막 가공은 재결정온도 이하에서 실시되며, 이에 따라 합금은 η 용해도선 아래에서 자동적으로 재결정 된다. 최종적으로 합금은 표준공정에 따라 시효시키며 그 결과, 인장강도가 높고 피로저항이 개선된 미세 결정립의 합금이 된다.

5. 맺음말

Ni과 Ni합금들은 대부분의 분위기에서 내식성과 내

산화성이 우수할뿐더러 내열성도 우수하여 여러 가지 공업적 용도로 사용되고 있는 훌륭한 구조용 재료이다. 특히 고온강도가 우수한 Ni기 초합금(Super Alloy)들은 우주·항공용의 용도로 가장 많이 사용되고 있어 시효경화시 나타나는 여러 가지 미세조직 및 물성에 대한 연구가 많이 이루어져 있으나 일반적으로 열처리 기술이나 공정에 대한 계통적인 내용이 적고, 또 기본적인 어닐링 열처리시 기계적 성질에 미치는 여러 가지 공정제어 인자들에 대한 영향도 상세하게 설명되지 않고 있다. 따라서 본 기술자료에서는 Ni 및 Ni합금의 물리야금학적인 강화기구를 필두로 가공열처리를 비롯하여 여러 가지 열처리의 종류 및 특성을 전체적으로 요약하여 그 개요를 기술하였으며 열처리 관계자나 합금 설계자들에게 조금이나마 도움이 되었으면 한다.

참고문헌

1. C.R.Brooks : Nickel-Base Alloys, Heat Treatment, Structure and Properties of Non ferrous Alloys, ASM, (1982) 139~227.
2. D.A.Davis : Heat Treating of Superalloys, Heat Treating, Vol.4, ASM Handbook, (1991) 793~814.
3. J.R.Davis : ASM Specialty Handbook, ASM International, Heat Treating of Nickel Alloys, (2000) 230~234.
- 4.鈴木春義, 田村博 : 現代溶接技術大系, 産報出版, 溶接金屬學, 第1卷, (昭和 55年) 253~255.