

Nicoseal(Fe-29Ni-17Co) 합금의 Cyclic 크리프 특성

朴用勳 · 崔載夏[†]

충북대학교 재료공학과

Cyclic Creep Properties of Nicoseal(Fe-29Ni-17Co) Alloy

Yong-Gwon Park, Jae-Ha Choi[†]

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Abstract The steady state cyclic mechanism, and the behaviour of Nicoseal(Fe-29Ni-17Co) have been examined under the condition of square wave stress cyclic tension creep test at the temperature, stress and frequency range of 430~470°C (0.41~0.43T_m), 353~383 MPa, and 3 cpm, respectively. Also, the relationship between cyclic creep and static creep have been examined. The stress exponents(n) for the static creep deformation of this alloy were 11.6, 10.0, 8.4 and 7.9 at the temperature of 430, 445, 460 and 470°C, respectively. The apparent activation energies (Q) for the static creep deformation were 54.2, 51.8, 49.7 and 46.8 kcal/mole for the stress of 353, 363, 373 and 383 MPa. From the above results, it could be considered that the cyclic creep acceleration phenomena was obtained and that the cyclic deformation for Nicoseal seemed to be controlled by dislocation climb over the range of experimental conditions. Nicoseal alloy under the cyclic creep conditions was obtained as $P = (T + 460)(\log t_c + 17)$. The failure plane observed by SEM showed up transgranular fracture at all range.

(Received 26 April, 2005; accepted 28 May, 2005)

Key word : Nicoseal (Fe-29Ni-17Co), Cyclic creep, Activation energies, Stress exponents

1. 서 론

산업이 고도화함에 따라 금속재료의 사용온도는 점차적으로 높아지고 있으며, 현재 사용되는 고압용 기계부품, 항공부품 등의 사용온도가 매우 높는데 고온에서 이러한 부품의 특성을 오래 보존하고 또한 적은 열팽창성을 부여하는 것이 좋다. Fe-29Ni-17Co 합금은 용해된 저팽창 합금으로서 pyrex glass와 ceramic을 기밀 접합시키는데 이용되며, 폭넓게는 power tube, microwave tube, 직접회로의 transistor나 diode 등에 쓰인다. 대부분의 구조물 또는 부품들은 사용 조건에 따라 정도의 차이는 있으나 정적하중과 동적하중이 동시에 작용되는 조건하에서 사용되고 있다. Static 크리프변형에 대한 연구는 오래 전부터 이론적으로, 현상학적으로 많이 수행되어 왔으나 크리프의 피로의 상호 작용에 관한 연구는 1956년에 Kennedy[1]에 의해 처음 시작되었고 그 후 Meleka[2]에 의해서도 시도되었다. Cyclic 크리

프 변형은 static 크리프 변형과는 상이한 양상을 보이기 때문에 static 크리프변형에 대한 관점만이 고려될 경우에는 예기치 않은 위험한 사고가 유발될 수 있으므로 cyclic 크리프변형 기구를 고찰하는 것은 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 cyclic 크리프 실험을 행하여 cyclic 크리프 변형을 주도하는 기구와 사용 안정영역을 규명하고자 하였으며 또한 cyclic 크리프 변형을 안정하게 고찰하기 위하여 최대 응력과 최소 응력의 비가 일정하게 유지되도록 하였고, 반복 응력의 주기를 3 cpm(cycles per minute)으로 하였다. 한편 응력 범위 353~383 MPa, 온도 구간 430~470°C (0.41~0.43T_m)에서 cyclic 크리프 실험을 행하여 cyclic 크리프변형에 필요한 활성화 에너지, Qc 값, 응력지수, n 값을 구하였으며 최대 구간과 최소 구간에서의 부분적인 Static 크리프 실험을 행하여 활성화 에너지, Q값과 응력지수, n 값의 양상을 비교 설명하였다.

[†]E-mail : jachoi@chungbuk.ac.kr

Table 1. Chemical composition of Fe-29Ni-17Co alloy (wt %)

C	Mn	Si	Ni	Co	Fe
0.02	0.30	0.20	29.00	17.00	balance

Table 2. Physical properties of Fe-29Ni-17Co alloy

Density	8.36
Thermal conductivity (kcal/m/h/ (25))	14.9
Electrical resistivity (microhm·cm)	49
Curie temperature (°C)	Approx. 435
Melting temperature (°C)	Approx. 1,450

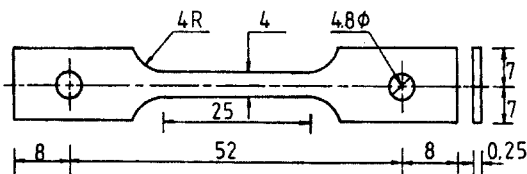
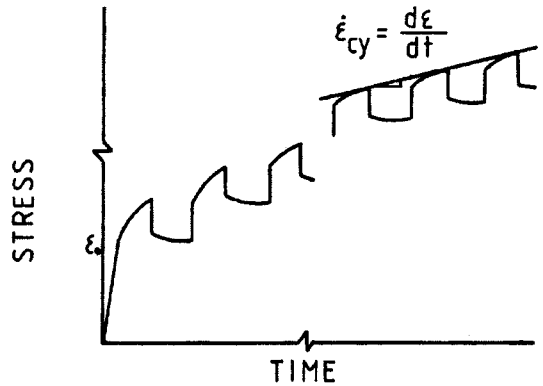


Fig. 1. Design of tensile creep specimen.

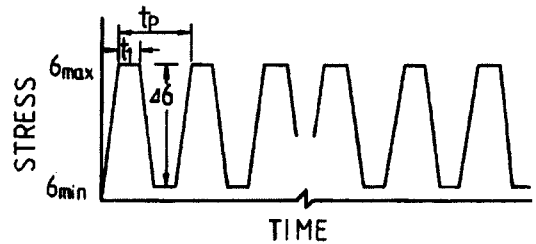
2. 실험방법

본 실험에서 사용한 재료는 Nicoseal(Fe-29Ni-17Co) 합금인 Vacumet KOVAR Steel로서 그 화학 조성은 Table 1과 같고 이에 대한 물리적 성질을 Table 2에 각각 나타냈다[3]. 시편은 990 °C에서 소둔 한 후 30분간 로냉 처리된 0.25 mm 두께의 판재를 사용하여 압연방향과 인장방향이 수직하도록 Fig. 1과 같이 ASTM 규격에 의해 표점거리(gauge length)가 25 mm인 인장 크리프 시편으로 가공하였다. 평균 grain size를 측정한 결과 17 μm이었다.

본 실험에서의 시험장치는 일정 응력 크리프(constant stress creep) 시험기를 제작 사용하였다. 비교적 간단하면서도 정확하기 때문에 널리 사용되는 Andrade와 Chalmer 등[4]이 개발한 lever-beam model을 채택하였으며, 또한 최대 응력과 최소 응력을 일정하게 유지시키면서 반복 응력을 가할 수 있는 cyclic 장치를 사용하였다. 이 일정 응력 반복장치는 D.C motor를 일정한 주기로 정회전 및 역회전시켜 일정량의 하중이 부하 되어 있는 loading pan을 기계적으로 상하 운동시켜 최대 하중과 최소 하중이 주기적으로 일정 응력 크리프시험기에 전달되



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the typical cyclic creep curve (b) Stress-time for the cyclic curve shown in (a).

도록 함으로써 시편에 일정한 최대, 최소 응력이 주기적으로 가해지도록 제작된 장치이다. 이 때 시편에 가해지는 응력 상태를 Fig. 2에 도식적으로 나타내었다.

본 실험은 온도 430~470 °C, 응력 353~383 MPa, 주파수 3 cpm에서 크리프 시험을 하였다. 파단된 시편은 0.5 cm 크기로 절단하여 아세톤 용액에서 1 시간 동안 초음파 세척 후 SEM으로 파단 양상을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Static 크리프와 cyclic 크리프를 비교하는 데는 일반적으로 static 크리프에서와 같은 최대 응력을 cyclic 크리프에서도 시편에 가해 주고 같은 온도에서 시간에 따른 변형률을 그대로 비교하는 방법[1,5,6]과 시편에 최대 응력이 가해지는 시간이 전체의 1/2 이므로 static 크리프 속도의 1/2로 비교하는 방법[7]이 있다. 본 실험에서는 전자의 방법을 택하였다.

Table 3. Experimental creep data

Temp (°C)	Stress (°C)	Creep rate (static) (hr ⁻¹)	Creep rate (cyclic) (hr ⁻¹)	Rupture time (hr) (static)	Rupture time (hr) (cyclic)
430	353	2.00×10 ⁻⁴	3.33×10 ⁻⁴	-	-
	363	-	4.53×10 ⁻⁴	-	-
	373	-	6.25×10 ⁻⁴	-	-
	383	3.92×10 ⁻⁴	8.40×10 ⁻⁴	-	102.8
445	353	-	7.55×10 ⁻⁴	-	-
	363	-	9.95×10 ⁻⁴	-	117.8
	373	-	1.30×10 ⁻³	-	71.2
	383	-	1.68×10 ⁻³	-	44.2
460	353	-	1.69×10 ⁻³	-	81.0
	363	-	2.08×10 ⁻³	-	50.1
	373	-	2.66×10 ⁻³	-	36.2
	383	-	3.31×10 ⁻³	-	19.1
470	353	2.37×10 ⁻³	2.72×10 ⁻³	104.6	47.0
	363	-	3.34×10 ⁻³	-	29.6
	373	-	4.24×10 ⁻³	-	17.3
	383	4.16×10 ⁻³	5.11×10 ⁻³	29.1	11.2

3.1 Cyclic 크리프 곡선

본 연구에서 크리프 실험을 수행한 결과 전형적인 크리프 곡선을 나타내었다. 이때 얻어진 곡선으로부터 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Primary 크리프 변형 후, steady state에 도달하였고, steady state의 cyclic 크리프율이 steady state의 cyclic 크리프율 보다 큰 cyclic stress acceleration이 일어났음을 알 수 있다. 이 cyclic 크리프 acceleration 현상은 주로 0.5T_m 이하의 저온에서 응력이 크고 응력 진폭이 클수록 cyclic acceleration 현상이 잘 나타난다[5,8,9]는 사실과 잘 부합된다. Cyclic 크리프 acceleration이 일어나는 현상에 대해 Kennedy[10]는 전위가 장애물을 보다 용이하게 벗어나므로 변형 속도가 빠른 cyclic 크리프 acceleration이 일어난다고 하였다. Seeger[11]는 소성 변형시에는 나사전위의 비보존적 운동인 jog의 이동에 의하여 vacancy 또는 interstitial이 생성되기 때문에 unloading시 jog의 이동에 의해 기계적으로 생성된 excess vacancy의 도움에 의하여 cyclic acceleration이 일어난다고 하였다.

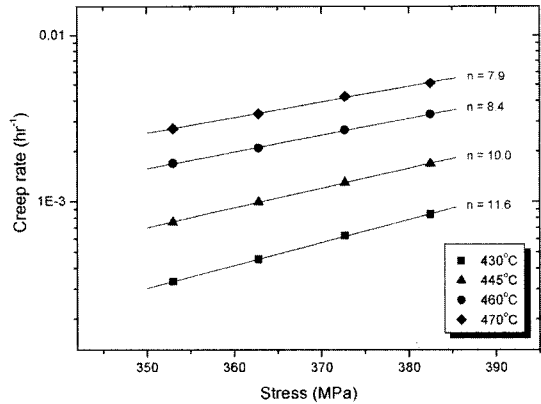


Fig. 3. Dependence of steady-state creep rate on applied stress.

3.2 Cyclic 크리프 변형속도의 응력 의존성

일반적으로 낮은 응력 구간에서의 크리프 변형에서 steady state 크리프 속도($\dot{\epsilon}$)의 응력 의존성은 power law relation으로 나타낼 수 있다[12].

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \tag{1}$$

여기서 σ 는 응력이고 A는 구조상수, n은 응력지수 (stress exponent)이다. (1)식의 양변에 ln을 취하여 $\dot{\epsilon}$ 와 σ 의 관계를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 3이다.

Weetman[13]과 Friedel[14]은 응력지수 값에 따른 크리프변형 기구의 설명에서 확산에 의한 전위의 상승으로 tangled 전위들이 회복됨으로서 크리프 변형이 되는 경우의 응력 지수 값은 4~5, 고용체의 경우 용질원자가 전위에 고착되어 전위의 활주를 어렵게 하거나 short range order 조작내에서의 전위의 이동 및 Suzuki 효과에 의한 부분 전위의 이동이 어려워져 전체적으로 크리프 변형이 전위의 활주에 의하여 지배되는 경우는 3의 값을 갖는다고 하였다.

Fig. 3은 응력과 크리프 속도를 plot하여 그 기울기 즉, 응력지수, n 값을 나타내었는데 이 그림에서 보듯이 온도가 430, 445, 460, 470 °C로 증가함에 따라 응력지수 값은 11.6, 10.0, 8.4, 7.9로 감소함을 보였고, 또한 static의 경우 430, 470 °C에서 각각 8.4, 7.0으로 감소함을 보였다. 이렇게 온도가 높은 경우의 응력지수 값이 온도가 낮은 경우보다 적게 나타난 것은 높은 온도에서 전위밀도가 감소하고, 응력 감소효과가 높아지기 때문인 것으로 알려져 있다[15].

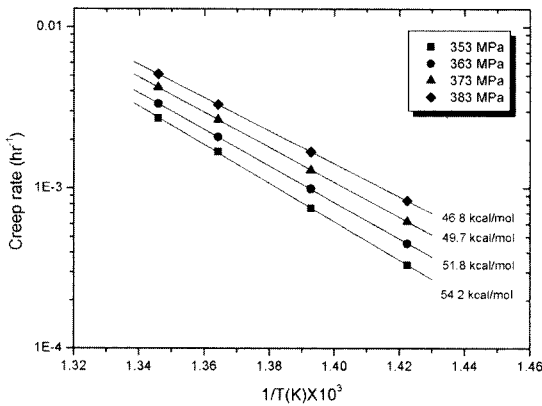


Fig. 4. Steady state creep rate vs. temperature plot for Fe-29Ni-17Co alloy.

본 실험 구간에서의 응력지수 값을 Canon과 Sherby[16]의 방법에 의하여 구한 결과 그 값이 7.9~11.6으로서 power law에 의한 분류방법으로는 구별할 수 없다고 사려된다.

3.3 Cyclic 크리프 변형의 활성화 에너지

크리프변형은 활성화 과정이 시간에 따라 변형되는 과정이므로 Arrhenius형 관계의 속도식으로 다음과 같이 표현될 수가 있다.

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서 Q는 활성화에너지이고 R은 기체상수, T는 절대온도이다. 이 식을 이용하여 정상상태 크리프변형속도($\dot{\epsilon}$)와 각 처리온도의 역수(1/T) 관계를 정리하여 Fig. 4에 나타냈다.

이 Fig. 4의 직선관계로부터 각 직선의 기울에서 활성화 에너지를 구할 수 있는데, Fig에서와 같이 cyclic 크리프에 필요한 활성화 에너지는 54.2~46.8 kcal/mole로 응력이 353~383 MPa로 증가함에 따라 감소되었다. 즉, cyclic 크리프에서는 excess vacancy가 climb에 의한 회복을 촉진시켜 내부응력을 static 크리프시보다 감소시켜 유효응력이 static 크리프시 보다 증가함으로 cyclic 크리프의 활성화 에너지는 static 크리프의 활성화 에너지보다 적은 것이라 사료된다. 또한 cyclic 크리프에 필요한 활성화 에너지 값은 static 크리프에 필요한 활성화 에너지 값보다 약 12 kcal/mole 정도로 적게 나타났다.

일반적으로 Fe-Ni계에서 Fe의 자기 확산에 필요한

활성화 에너지 값은 58.7 kcal/mole로 보고되어 있는데[17], 이 값은 본 실험에서의 활성화 에너지 값과 대략적으로 유사한 값을 보인다. 또한 cyclic 크리프 곡선에서의 instantaneous strain이 크고 normal primary curve인 점으로 미루어 보아 본 실험 구간에서의 cyclic 크리프 변형은 전위의 상승에 의해 주도된다고 사려된다.

3.4 Rupture life 예측

주어진 어느 온도에서 파단 시간을 알고 있을 때 다른 온도에서의 rupture life를 예측하는 방법[18]으로서 Dorn-Sherby parameter법, Larson-Miller parameter법, Manson-Harferd parameter법이 있는데, 본 실험에서는 이중 비교적 간편하면서도 폭넓게 이용되고 있는 Larson-Miller parameter 법을 이용하였다. Larson-Miller parameter form은 다음과 같이 표시되어질 수 있다.

$$P = (T + 460) (\log t + c) \quad (3)$$

P : Parameter value
 T : 온도 (°F)
 t : 파단시간 (단위 : hour)
 c : 상수

위 식에서 상수값 c를 구하므로 크리프 수명을 예측할 수 있기 때문에 c값을 구하기 위해 Table 3의 데이터를 이용해 cyclic 크리프의 경우 파단시간을 사용하여 외삽법[19]으로 c 값을 구한 결과, 상수값 c는 17이었다. Fig. 5는 (3)식에 의하여 구해진

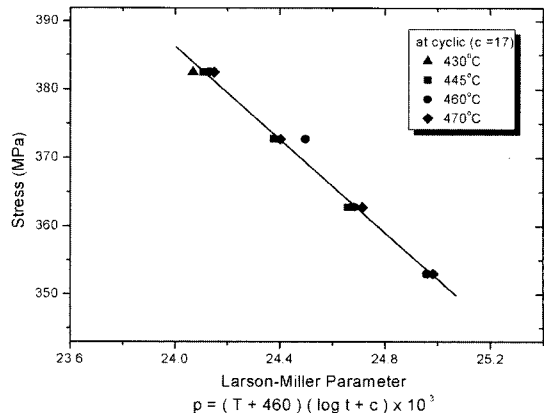
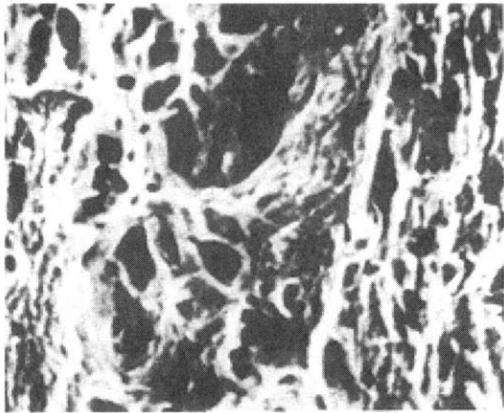
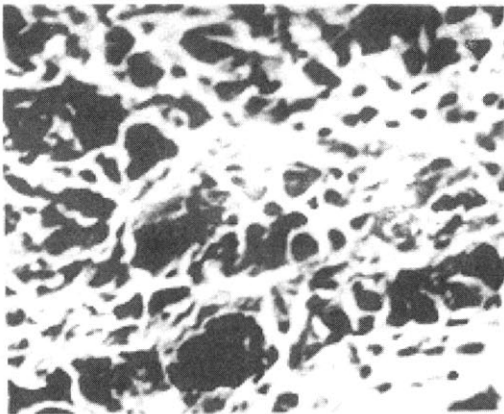


Fig. 5. Correlation of rupture data from Nicoseal alloy using Larson-Miller parameter.



(a) 445 °C, 353 MPa(×1000)



(b) 475 °C, 353 MPa(×1000)

Fig. 6. SEM photographs of cyclic creep specimens.

Larson-Miller parameter와 응력과의 관계를 보여주었다. 매개 변수값은 그림에서와 같이 본 실험구간에서 대체로 잘 적용되었다.

3.5 파단부의 균열 형태조사

Fig. 6은 파단시편을 SEM으로 관찰한 결과이다. 일정 응력하에서 온도가 높아질수록 입내파단 양상이 나타남을 알 수 있는데, 이는 온도가 증가할수록 공공의 수가 증가하고 확산이 활발하게 되어 입계에 더욱 많은 공공 및 불순물들이 확산하여 주어진 조건에서 온도가 높아질수록 입계는 손상을 많이 받기 때문인 것으로 사려된다. 또한 같은 조건하에서 static 크리프시와 cyclic 크리프시 파단양상도, static

에 비해 cyclic에서 입계를 따라 형성된 입계형태의 2차 균열을 뚜렷이 볼 수가 있었다. 이에 대해 Kennedy[10]는 cyclic 크리프의 경우는 static 크리프에 비하여 전위의 이동거리가 크고 전위의 비 보존적 운동으로 인해 기계적으로 생성된 공공이 생성될 수 있기 때문이라고 하였다. 따라서 주어진 조건에서 static에 비해 cyclic의 경우, 더욱 많은 공공이 존재할 것이므로, 열적 평형 농도이상의 과잉 공공들이 입계에 void형성을 조장할 수 있다. 그러므로 cyclic 크리프 조건에서 static 크리프 조건에서보다 입계손상이 커진 것으로 생각된다.

본 실험 조건에서는 static 크리프보다는 cyclic 크리프시, 또한 응력이 감소되고 온도가 올라갈수록 입계양상이 증가되는 경향을 보이나 전반적으로 입내 파괴가 지배적이다.

4. 결 론

본 실험 구간인 온도 범위 430~470°C (0.41~0.43 T_m), 응력구간 353~383 MPa에서 Fe-29Ni-17Co alloy 합금의 static 및 cyclic 크리프 시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Steady state에서의 크리프 속도는 cyclic 크리프의 경우가 static 크리프의 경우보다 큰 cyclic 크리프 acceleration이 일어났다.
2. 온도가 430, 445, 460, 470 °C로 증가함에 따라 응력지수 n 값은 11.6, 10.0, 8.4, 7.9로 감소하였다.
3. Cyclic 크리프 변형에 따른 활성화 에너지 값은 응력 353, 363, 373, 383 MPa에서 각각 54.2, 51.8, 49.7, 46.8 kcal/mole로 감소하였고, Fe-Ni계에서 Fe의 자기확산에 필요한 활성화 에너지와 유사하였다.

4. Larson-Miller parameter, P값은 아래와 같다.

$$P = (T + 460) (\log t + 17)$$

감사의 글

본 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. A. J. Kennedy: Proc. int. Conf. on Fatigue of Metals, (1956) 401-407.
2. A. H. Melreka, A.V. Evershed: J. of Inst. of Metals, **88** (1959) 411-414.
3. R. H. Dalton, How to Design Glass to Metal Joints., (Mc Graw Hill Book co, New York, 1965).
4. E. N. da C. Andrade and B. Chalmers: Proc. Roy. Soc., **138A** (1932) 348-374.
5. D. K. Shetty, M. Meshii: Met Trans., **6A** (1975) 349-358.
6. S. W. Nam: Phenomenological Theory of Fatigue-Perturbed and Normal Creep of an Aluminum +4.6wt % Magnesium Alloy at High Temperature, Golden Co lorado, Colorado School of Mines, ph. D. Thesis (1974).
7. A. T. Price: J. Inst. Metals., **95** (1967) 87-89.
8. W. L. Bradley, S. W. Nam, D. K. Matlock: Met. Trans., **7A** (1976) 425-430.
9. J. T. Evans, R. N. Parkins: Acta Met, **24** (1976) 511-515.
10. A. J. Kennedy: *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **213** (1952) 492.
11. A. Seeger: *Phil. Mag.*, **46** (1955) 1194-1217.
12. F. Garofalo: *Trans AIME*, **277** (1963) 351-355.
13. J. Weertman, *J. appl. phys.*, **28** (1957) 1185.
14. J. Friedel, *Dislocations*, (Pergamon Press. 1964) 410.
15. S. L. Manner, P. Rodriguez: *Metal Science*, **17(2)** (1983) 63.
16. W R Canon, O. D. Sherby: *Met Trans.*, **1** (1970) 1030.
17. K. Hirano, M. Cohen, B. L. Averbach: *Acta Met.*, **9 (5)** (1961) 440.
18. J. J. Hefer, G. V. Smith: Elevated Temperature Properties As Influenced By Nitrogen Additions to types 304 and 316 Austenitic Stainless Steels, (ASTM special Technical Publication **522** (1969) 60-78.
19. J. D. Lubahn, R. P. Felgar: *Plasticity and Creep of Metals*, (1961) pp. 210-29. Robert E. Read-Hill, *Physical Metalurgy Principles*, 2nd ed.(D.Von Nonstrnad co, New York, 1973) 867.