

Hastelloy X의 고온열화에 따른 미세구조 및 고온압축특성

김길수 · 조태선 · 서영익 · 류우석* · 김영도†

한양대학교 신소재공학부

*한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

Microstructural Analysis and High Temperature Compression Behavior of High Temperature Degradation on Hastelloy X

Gil-Su Kim, Tae Sun Jo, Young Ik Seo, Woo-Seog Ryu* and Young Do Kim†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Division of Nuclear Materials Technology and Development, Korea Atomic Energy Research Institute

(2006년 3월 10일 접수, 2006년 4월 28일 최종수정본 접수)

Abstract Short-term high temperature degradation test was conducted on Hastelloy X, a candidate tube material for high temperature gas-cooled reactors (HTGR), to evaluate the variation of microstructure and mechanical property in air at 1050°C during 2000 h. The dominant oxide layer was Cr-oxide and a very shallow Cr-depleted region was observed below the oxide layer. At the beginning of degradation, the island shape M_6C precipitate (M=Mo-rich, Fe, Ni, Cr) was observed in matrix region. After 2000 h degradation, precipitate shape was changed to the chain shape and increased amount of precipitate. These results influenced mechanical property of the specimen which exposed in high temperature. Yield strength was decreased from 115 MPa to 89 MPa after 24 h and 2000 h exposure, respectively.

Key words Hastelloy X, High temperature degradation, High temperature compression, Oxidation.

1. 서 론

니켈기 초내열합금은 수소생산용 고온가스 냉각로를 비롯하여 발전용 가스터빈, 제트엔진, 화학공정용 튜브 및 파이프재료로 광범위하게 이용되고 있다. 고온, 고압의 가혹한 환경에서 장시간 사용되는 고온 구조재에서 나타나는 가장 전형적인 손상 기구는 고온에서 장시간 응력을 받음으로써 손상을 입게 되는 고온 크리프 손상과 고온의 부부하 상태에서 장시간 노출됨에 따라 재료의 열화가 일어나는 장년열화(Aging Degradation)현상을 들 수 있다. 따라서 구조물의 안전성을 평가하는데 있어서 크리프 손상 평가와 함께 장년열화손상의 평가가 무엇보다도 중요하다.^{1,2)}

본 연구에 사용된 Hastelloy X는 니켈기 초내열합금으로서, 수소생산용 초고온 가스 냉각로(HTGR)의 열 교환기(IHX)등의 고온배관용 재료에 사용이 가능한 후보재료로 알려져 있다.³⁾ 이는 니켈 기지상에 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 등의 첨가물에 의해 고온 강화된 단일 오스테나이트 결정구조를 가지며, 고온에서 높은 강도를 유지할 수 있고, 동시에 크리프항성과 내부식성 및 내산화성이

우수하다.⁴⁾ 열교환기 등의 고온 배관용 재료는 950°C 이상의 고온과 약 10 MPa의 압력 하에서 가동된다. 이는 고온에서 장시간 노출이나 빈번적인 열적 이력을 겪음으로 인해 미세조직에 영향을 주게 되며, 이러한 영향들은 합금의 고온특성에 영향을 미치게 되며 재료의 내구한도를 결정하는 중요한 인자로 작용하게 된다. 재료의 내구한도는 산화피막의 두께, 결합의 유무, 합금의 상변화 등에 따라 달라지므로 열화에 따른 재료의 미세조직 변화 그리고 그에 따른 재료의 기계적 특성을 평가하는 것은 필수적이다. Hastelloy X의 경우 크리프 특성 및 헬륨과 함께 함유된 불순물 (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4)의 분위기 하에서의 고온열화에 따른 산화막 형성에 대한 연구가 보고되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 본 연구에서는 Hastelloy X의 열화에 따른 재료의 미세조직 변화 및 그에 따른 기계적 특성변화를 관찰하기 위해서 대기분위에서, 재료의 실제 가동온도보다 높은 1050°C의 가혹한 조건하에서 열화시험을 실시하였다. 열화된 시편은 표면산화물 분석 및 석출상의 형상을 관찰하였으며, 재료의 미세조직 변화에 따른 고온기계적 특성을 평가하기 위하여, 열화온도와 동일한 온도인 1050°C에서 고온압축실험을 진행하였다.

†E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Hastelloy X의 조성을 Table 1에 나타내었다. 열화시편은 $12 \times 9 \times 5 \text{ mm}^3$ 의 크기로 준비하였으며, 각 시편은 대기중에서 1175°C 의 온도로 1시간 동안 열처리하였다. 열처리 한 시편은 1050°C 에서 2000시간까지 열화시험을 실시하였다. 열화한 시편의 단면을 광학 및 주사전자현미경 관찰을 위해 증류수 90 ml, 염산 10 ml의 용액에 전압 3 V로 30초 동안 전해 에칭을 실시하였다.

열화에 의한 경도값 변화를 확인하기 위해 Rockwell B 경도를 측정하였다. 경도는 국부 소성변형에 대한 재료의 저항성을 나타내는 중요한 기계적 성질이다. 경도 측정은 산화막 형성의 영향이 미치지 않는 시험편의 중간부분을 측정하였으며, 각각 5회씩 측정하여 평균값으로 경도값을 나타내었다.

열화한 시편의 고온 기계적 특성을 확인하기 위하여 고온압축 실험을 실시하였다. 고온 압축 실험은 열간가공 재현시험기 (THERMECMMASTER-Z)를 사용하였으며, $3 \times 10^{-2} \text{ torr}$ 의 진공분위기에서 실시하였다. 시편은 $4.2 \times 4.2 \times 11.9 \text{ mm}^3$ 의 사각기둥 형태로 제조 하였으며, 압축과정

중 마찰과 열 손실을 최소화하기 위하여 시편과 Si_3N_4 다이 사이에 윤모판을 부착하였다. 압축시의 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로 하였고, 시편이 균일하게 가열될 수 있도록 1050°C 에서 300초간 유지시킨 후 압축 변형하였다. 시편의 온도는 R-type 열전대에 의해 측정하였으며, 시편의 주위에 있는 유도가열 코일에 의해 $\pm 2^\circ\text{C}$ 범위 내로 시편온도를 유지시키면서 실험을 행하였다. 변형조건은 열화온도와 동일한 온도인 1050°C 에서 변형률 $1 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 로 초기 시편길이의 30%까지 압축변형을 하였으며, 고온변형 조직관찰을 위하여 압축이 끝난 후 질소가스로 상온까지 급냉하였다. 압축 실험결과는 컴퓨터로 자동 계산된 응력-변형곡선의 형태로 얻었다. 고온압축이 끝난 시편들에 대해서는 압축응력이 작용하는 방향과 평행한 면과 수직인 면의 시편을 채취하여 주사전자현미경 관찰을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 대기중에서 2000시간까지 열화한 시편의 단면사진이다. 열화시간이 증가함에 따라 산화막의 두께가 증가함을 확인할 수 있다. 120시간 이후 $13 \mu\text{m}$ 이상의

Table 1. Chemical composition of Hastelloy X.

Element	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	Si	Mn	W	C
wt.%	Bal.	22	18.5	9.0	1.5	1.0	1.0	0.6	0.1

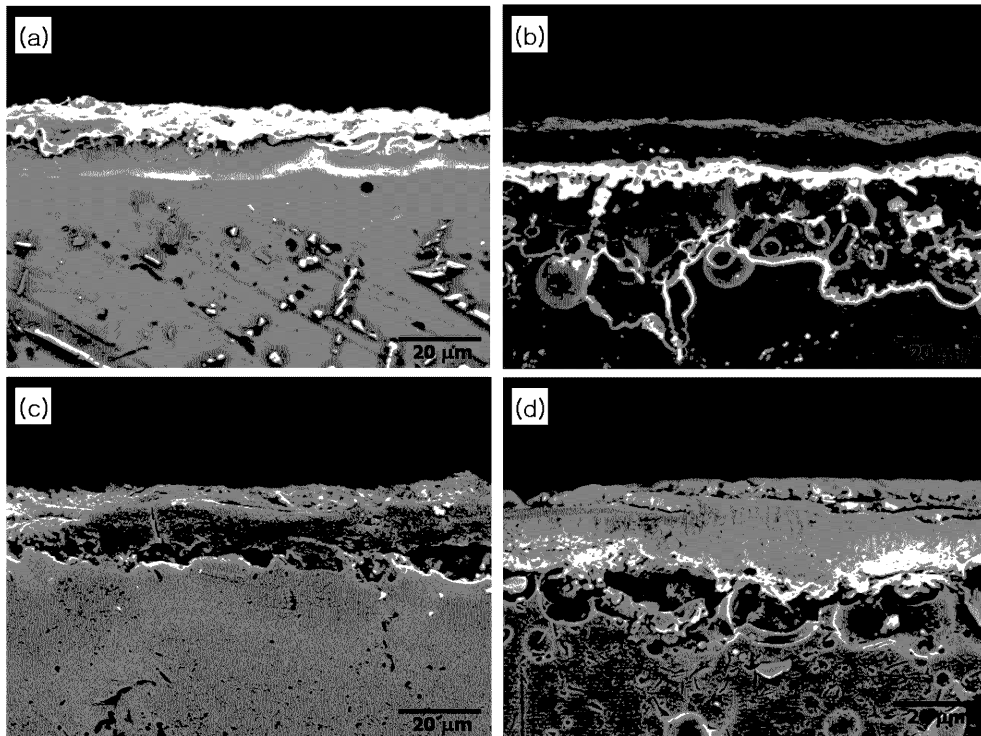
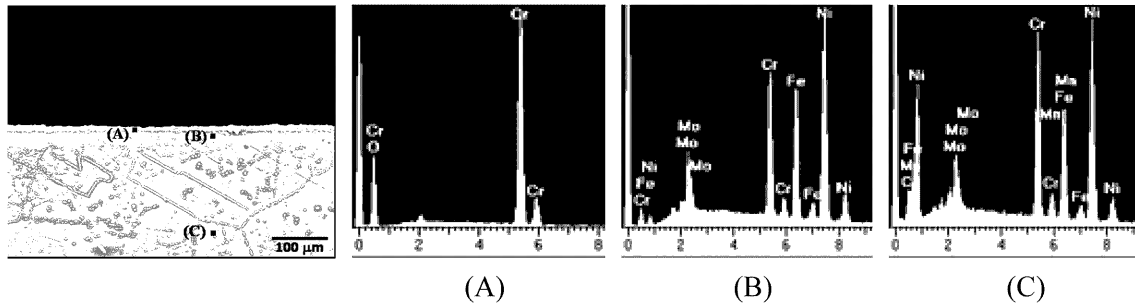


Fig. 1. Cross section views of specimen exposed during (a) 24 h, (b) 120 h, (c) 480 h and (d) 2000 h in air.

두꺼운 산화막이 형성되었으며, 이처럼 두꺼운 산화막 형성으로 인해 산화막의 형성 속도가 다소 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 산화막과 기지조직간의 박리현상이 관찰되었으며 이는 열화 후 상온으로 냉각시 조직간의 열 팽창계수 차이에 기인한 응력 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2는 24시간 동안 열화한 시편의 단면을 EDS 분석 결과이다. 시편 표면의 산화막은 Cr-oxide로 확인되었으며, 산화막 바로 아래영역에 Cr이 고갈된 영역이 형성된 것으로 확인되었다. 다른 시편에서도 24시간 열화한

시편과 마찬가지로 산화막에는 Cr-oxide의 양이 절대적으로 많았으며, 그 이외에 소량의 Ni, Fe, Mn 그리고 Si-oxide 가 발견되었다. 이는 모재가 주로 Cr-oxide에 의해 보호되고 있음을 나타낸다. 또한 120시간 열화시편의 산화막 바로 아래의 Cr 고갈 영역에 Si-oxide 산화물이 관찰되었는데, 이는 재료의 고온산화에 대한 저항을 증가시키는 것으로 알려져 있다.^{4,5} 열화시간의 증가에 따른 산화막의 부피증가는 재료의 고용강화 원소인 Cr의 함량을 저하시키고, Cr의 고갈로 인해 적층 결합에너지



wt.% \ Elements	Elements					
	Ni	Cr	Fe	Mo	Mn	O
(A)	-	73.04	-	-	-	26.96
(B)	50.76	17.83	21.50	9.12	0.79	-
(C)	47.98	22.85	19.41	8.42	1.34	-

Fig. 2. Cross section view of specimen exposed after 24 h in air and its EDS results; (A) oxide layer (B) Cr-depleted region (C) matrix region.

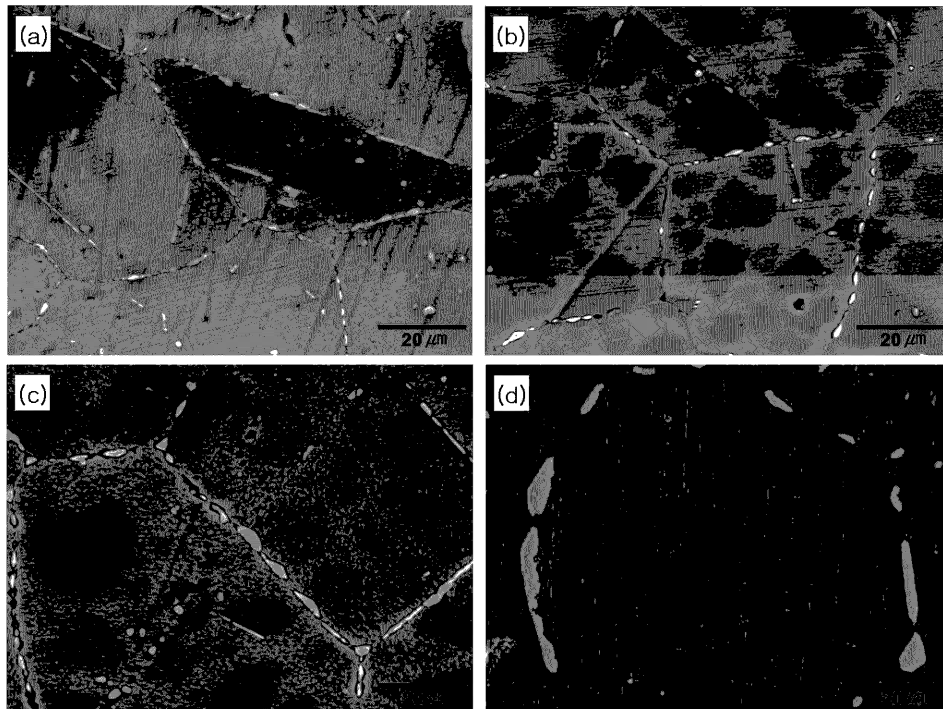


Fig. 3. Cross section views of specimen matrix region exposed after (a) 24 h, (b) 120 h, (c) 480 h and (d) 2000 h in air.

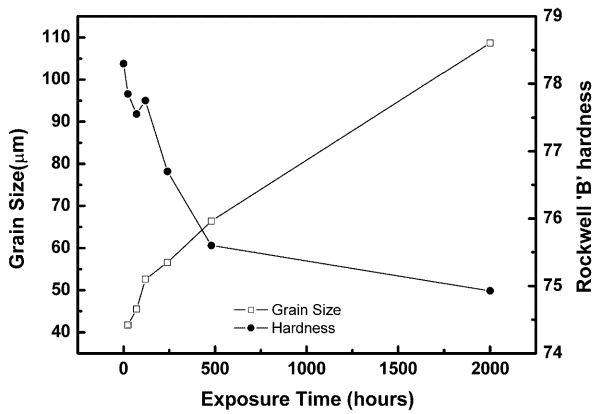


Fig. 4. Changes of the grain size and hardness with exposure time.

가 증가하고 cross slip이 일어나기 쉬워 짐으로써 재료의 기계적 특성에 영향을 미친다.⁴⁾

Fig. 3은 열화시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 다양한 형태와 크기로 Mo-rich(Cr, Ni, Fe 함유) M_6C 가 입계와 입내에서 석출되어 있는 것을 확인하였다. 열화초기 독립적으로 유지되던 석출물들이 열화가 진행됨에 따라 조대화되면서 각 석출물들이 연속적으로 연결된 형태를 나타내게 된다. 열화시간에 따른 석출상의 이러한 형상변화는 기계적 특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Fig. 4는 열화시간에 따른 결정립 크기변화와 경도를 나타내는 그래프이다. 열화초기 약 $40 \mu m$ 크기를 가지는 결정립이 2000시간 열화 후에는 $109 \mu m$ 정도로 두 배 이상 성장한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결정립 성장은 재료의 경도에도 영향을 미쳐 그에 따라 경도가 감소하는 결과를 나타내었다.

Fig. 5는 열화한 시편을 $1050^\circ C$ 에서 변형률 $1 \times 10^{-3}/sec$ 로 압축 시험한 결과이다. 24시간 열화한 시편의 항복강도는 115 MPa로 나타났으며 열화시간 증가에 따라 항복강도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 2000시간 열화한 시편의 경우 89 MPa를 나타내었다. 일반적으로, M_6C 는 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ 의 크기로 독립적으로 떨어져서 결정립계에 존재할 때 최적의 크리프 특성을 나타내며, M_6C 들이 조대화되고 서로 연속된 사슬형태로 나타나면 크리프 특성을 저하시킨다고 보고되고 있다.^{4,7,11)} 따라서 이러한 결과는 Fig. 3의 결과에서처럼 결정립계에 석출된 M_6C 가 열화초기 서로 독립적인 형태로 존재하다가 열화시간이 증가됨에 따라 서로 연속적인 사슬형상을 나타내면서 고온압축특성에 영향을 주었기 때문이라 판단된다.

Fig. 6은 열화한 시편을 고온 압축한 후 압축방향과 평행한 방향으로 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 열화초기인 24시간 후 압축시편의 미세조직을 보면 압축 전 M_6C 들이 결정립계에 일정한 모양과 크기로 배열해 있던

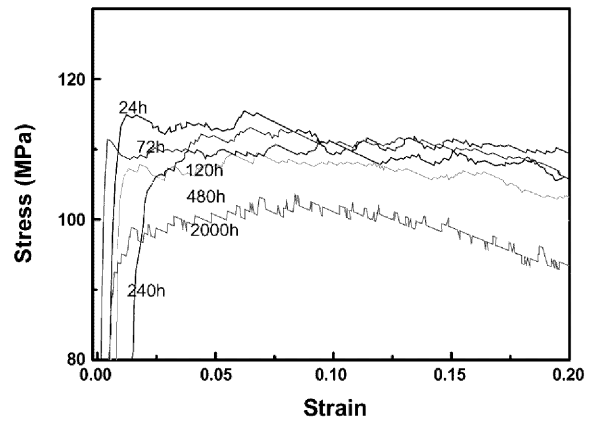


Fig. 5. Stress-strain curves at $1050^\circ C$ in air.

것과는 달리 모양과 크기가 매우 불규칙적으로 결정립계와 결정립 내에 존재하며, 압축 전 시편에 비해 M_6C 의 부피 분율이 증가한 것을 알 수 있다. 이는 각각의 작은 M_6C 들이 압축이 이루어지는 과정에서 서로 응집해 이루어진 결과라고 판단된다. 그리고 결정립내의 M_6C 분포 역시 압축 전에 비해 상당히 많아지고 그 모양도 다양함을 확인할 수 있는데, 이러한 결과도 마찬가지로 고온압축과정에서 결정립계와 결정립내에 존재하던 M_6C 들이 압축응력에 의해 서로 뭉치거나 부서지고 일정 정도 이동이 일어난 결과로 판단된다. 이러한 현상은 모든 시편에서 나타나며, 열화시간이 증가할수록 서로 응집되어 있는 M_6C 의 크기가 커짐을 확인할 수 있다. 따라서, 본 연구를 통해 열화에 따른 재료의 미세조직 변화와 재료의 강도사이의 상관관계를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Hastelloy X의 고온열화에 따른 미세구조와 기계적 특성과의 상관관계를 고찰하고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. Hastelloy X의 주 산화막은 Cr-oxide 이며 그 이외에 소량의 Ni과 Fe, Mn 그리고 Si-oxide가 발견되었다. 주 산화막 아래에서 Cr 고갈영역이 확인되었다. 열화시간이 증가함에 따라 산화막의 두께가 증가하였으며, 120시간 이후 안정한 산화막 형성과 함께 산화막 성장율이 감소하였다.

2. M_6C 석출상은 열화초기 입계와 입내에 다양한 크기와 모양으로 석출되었다. 열화시간이 증가함에 따라 석출물 분율이 증가하였으며, 석출상의 형태가 독립적으로 떨어져있던 상태에서 연속적인 사슬형태로 변화되어 나타났다. 이는 기계적 특성저하의 결정적인 요인으로 판단된다.

3. 고온압축실험 결과 24시간 열화시킨 시편의 항복응

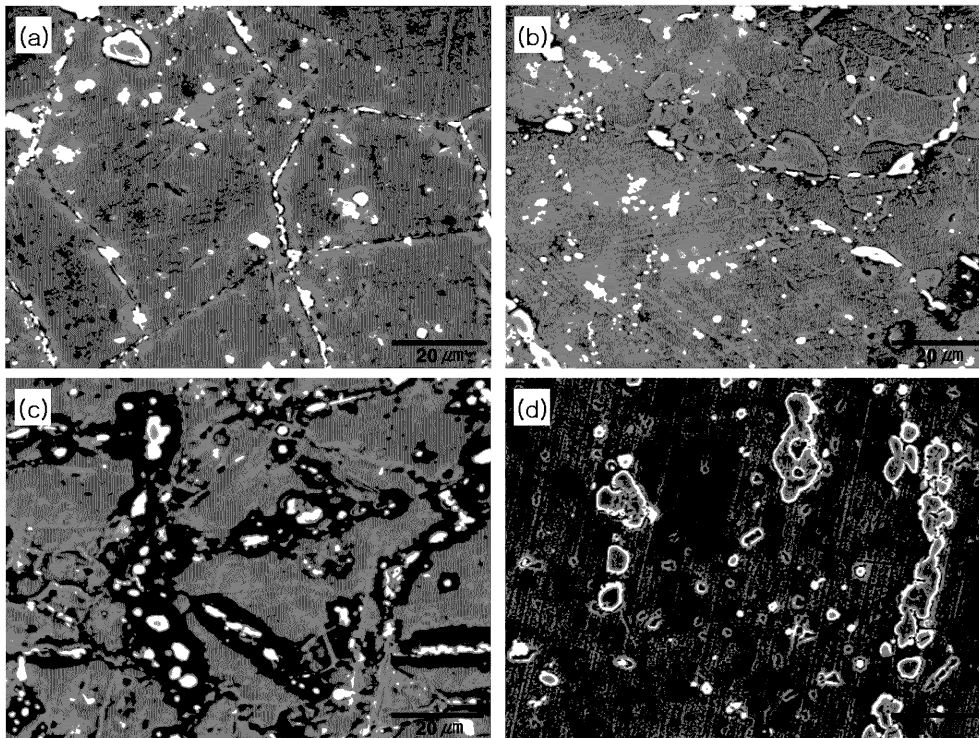


Fig. 6. Cross section views of 70% deformed specimen matrix region exposed after exposure during (a) 24 h, (b) 120 h, (c) 480 h and (d) 2000 h in air.

력은 115 MPa를 나타냈으며, 2000시간 후의 열화 시편은 89 MPa를 나타내었다. 이는 미세조직과 기계적 특성과의 상관관계를 나타내는 결과이다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 과학기술부 “원자력연구개발사업”에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. Garofalo, *Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals*, McMillan, New York, 50 (1965).
2. N. S. Cheruvu, *Metall. Trans.*, **20A**, 87 (1989).
3. F. Schubert, Udo Bruch, R. Cook, H. Diehl, Philip J. Ennis, W. Jakobeit and H. J. Penkalla, Eberhard te Heesen, G. Ullrich, *Nuclear Tech.*, **66**, 227 (1984).
4. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, *Superalloys II*, John Willey & Sons (1987).
5. J. C. Kim, E. K. Shin, Y. K. Park, S. K. Choi and G. M. Kim, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea*, **26**, 245 (1997).
6. C. C. Li, W. R. Johnson, L. D. Thompson, Report GA-A-15564, General Atomic Co. (1979).
7. S. Muraoka, H. Itami and S. Nomura, *J. Nucl. Mater.*, **58**, 18 (1975).
8. I. Mutoh, Y. Nakasone, K. Hiraga and T. Tanabe, *J. Nucl. Mater.*, **207**, 212 (1993).
9. G. Y. Lai, *Metall. Trans.*, **9A**, 827 (1978).
10. H. W. Tawancy, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2976 (1983).
11. Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie, *Superalloys: a technical guide*, ASM international, 248 (2003).