

Fe-Ni-Co 합금의 고온 변형 공정 변수와 미세조직 및 열물리적 특성의 상관 관계

윤동현¹ · 정중은² · 장영원² · 이정환³ · 이광석[#]

Influence of High Temperature Deformation Process Variables on the Microstructure and Thermo-physical Properties of a Ni-Fe-Co Alloy

D. H. Yoon, J. E. Jung, Y. W. Chang, J. H. Lee, K. S. Lee

(Received December 9, 2011 / Revised January 26, 2012 / Accepted February 7, 2012)

Abstract

High temperature deformation behavior of a Ni₃₀Fe₅₃Co₁₇ alloy, with its extraordinary low coefficient of thermal expansion less than $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ at temperatures ranging from room temperature to 673K, was investigated by conducting a series of compression tests. From an empirical processing map, the appropriate working temperature-strain rate combination for optimum forming was deduced to be in the $\sim 1373\text{K}$, 10^{-2}s^{-1} region. This region has a relatively high power dissipation efficiency, greater than 0.36. Furthermore, open die forging of a 100mm diameter billets was performed to confirm the variation of thermo-physical properties in relation to microstructure. The coefficient of thermal expansion was found to increase considerably with increasing the open die forging temperature and decreasing the cooling rate, which in turn provides a drastic increase in the average grain size.

Key Words : Ni-Fe-Co Alloy, High Temperature Deformation, Open Die Forging, Coefficient of Thermal Expansion

1. 서 론

현재 반도체 산업군에서 웨이퍼의 정전기 이용 클램핑을 위한 정전척(electrostatic chuck, ESC) 기능을 갖기 위해 적용하는 heater block 소재 중 가장 범용의 금속 소재는 알루미늄 및 철계 합금으로, 세라믹 소결 소재들에 비해 경제적 제조 비용 측면에서 매우 유리하다. 반면 최근 300mm급으로 증가한 heater block 크기를 고려하면 더욱 중요한 열물리적 특성이 된 열팽창계수가 세라믹 소결

및 코팅 소재군 대비 $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 이상으로 매우 높아 고온용 heater block 소재로 적합하지 않다. 따라서 673K 이상에서 적용 가능한 균일 조직을 갖는 저열팽창 금속 소재의 개발이 요구된다.

Ni₃₀Fe₅₃Co₁₇ 합금은 Kovar 합금으로 알려져 있으며(ASTM F-15), 소재의 접합이 필요한 X-ray tube, dual-in-line 패키지 등의 전자 산업 및 항공기 및 로켓 엔진 부품에만 주로 적용되고 있으나 [1~3], 위에서 언급한 온도 영역에서 알루미늄, SiC 등과 필적할 만한 열팽창계수를 보유하고 있어서,

1. 재료연구소 융합공정연구본부
2. POSTECH 신소재공학과
3. 재료연구소 산업기술지원본부
교신저자: 재료연구소 융합공정연구본부,
E-mail: ksl1784@kims.re.kr

향후 기존 금속 소재를 대체할 고온용 heater block 모재로 주목할 만 하다. 단, 이의 실용화를 위해서는 균일 조직을 갖는 대면적화가 필수적으로 수반되어야 하므로 고온 변형 및 성형 공정 적용 시 공정 변수의 제어, 즉 동적 재결정 등에 의한 조직 제어가 열물리적 특성에 미치는 영향에 대한 이해가 필수적으로 수반되어야 한다. 관련 연구는 최근에 일부 수행되고 있으나 그 결과가 아직 완벽히 정립되지 못한 상황이다[4].

본 연구에서는 $Ni_{30}Fe_{53}Co_{17}$ 합금의 온도 및 변형률 속도에 따른 고온 변형 특성을 확인하고, 공정 지도를 작성하여 최적의 고온 변형 조건을 도출하였으며, 공정 변수를 달리한 자유 단조를 수행하여 고온변형 조건이 위치별 미세조직 변화 및 열팽창계수, 열전도도, 방사율 등과 같은 열물리적 특성과 어떤 관계를 보이는지 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

1353K에서 압출 후 수냉된 $Ni_{30}Fe_{53}Co_{17}$ (wt. %) 합금은 직경 100mm, 길이 2m의 실린더 형태의 빌렛 형태로 © Special Metals Corporation에서 제공받았으며, 1223K에서 2시간 동안 균질화 처리를 수행하였다. Fig. 1은 이와 같은 as-received 빌렛 제조 과정 및 열처리 후 초기 미세조직을 나타내고 있다.

고온 압축 실험을 수행하기 위해 주어진 빌렛으로부터 직경 8mm, 높이 12mm의 압축 시편을 얻었다. 준정적 변형 속도 조건에서의 유동 특성 확보를 위해, 열간가공성 재현 시뮬레이터(Thermecmaster-Z, Fuji Electronic Industrial Co.) 및 Instron (model No. 8802)를 이용하여 873~1423K의 온도 및 10^{-5} ~ 10^0s^{-1} 변형률 속도 범위에서 압축 시험을 수행하였다. 압축 후 시편을 압축 방향으로 절단한 뒤 표면 폴리싱 후 20% 나이탈 + 80% 에탄올 혼합 용액으로 에칭하여 광학현미경(optical microscopy, OM) 및 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 미세 조직을 확인하였다.

주어진 빌렛의 scale-up 을 위한 열간 자유 단조는 재료연구소 변형제어연구그룹에서 보유하고 있는 유압식 800 톤 프레스를 적용하여 직경 100 mm, 길이 300mm 의 빌렛을 가공하여 수행하였으며, 3 가지 다른 열기계적 처리 조건은 Fig. 2 의 A, B 및 C 와 같다. 자유 단조된 디스크 형태 소재의

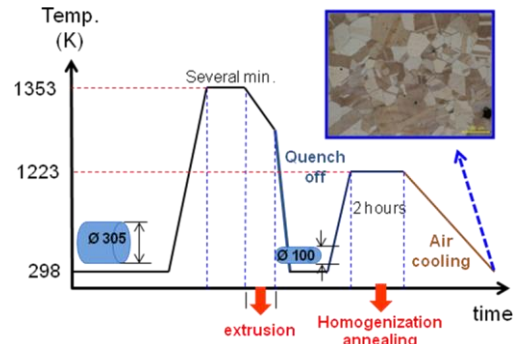


Fig. 1 Process for the thermomechanical treatment of as-received $Ni_{30}Fe_{53}Co_{17}$ (wt.%) alloy. Inlet figure exhibits initial microstructure with average grain size of $52.2\mu m$ obtained by optical microscopy

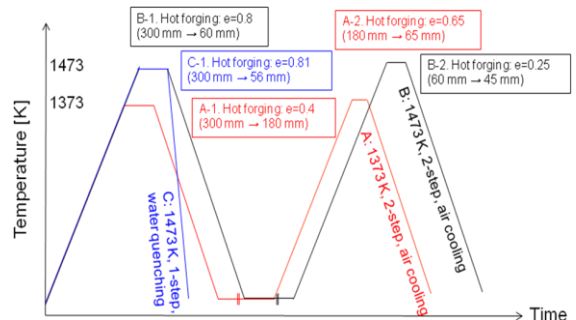


Fig. 2 Three different thermomechanical treatment processes for hot forging of $Ni_{30}Fe_{53}Co_{17}$ alloy

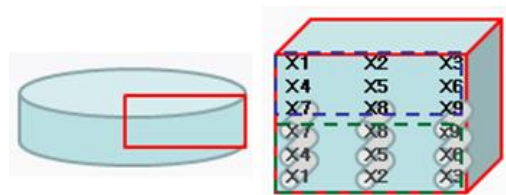


Fig. 3 Hot forged discs were sectioned to observe microstructural as well as thermophysical property changes due to the different TMT processes

위치를 Fig. 3의 X1~X9로 구분한 뒤 미세 조직을 광학 현미경을 통해 확인하였다. 직경 3mm, 길이 10mm의 원통형 시편을 위치별로 가공하여 열팽창계수를 Theta Industries, Inc.의 dilatometer(model Dilatronic III)를 이용하여 323~973K 범위에서 20 K/min의 승온 속도로 측정하였으며, X4 위치에서는

1. CTE: dilatometer 2. Emissivity: FT-IR 3. Thermal conductivity: Laser flash

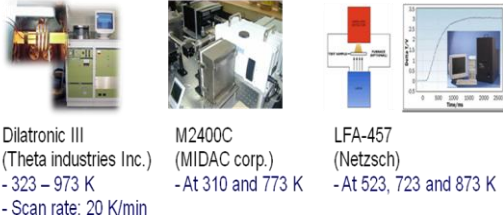


Fig. 4 Methods and conditions for measuring thermophysical properties

직경 12.5mm, 두께 3mm의 쿠폰을 제작하여 523, 723, 873K에서 Netzsch 사의 LFA-457 모델 장비를 적용하여 laser flash 법으로 열전도도를, 310 및 773K에서 FT-IR 분광법을 적용, 방사율을 측정하였다.

3. 고온 압축 변형 거동

Fig. 5는 등온 실험 조건에서 얻을 수 있는 대표적인 고온 압축 실험 결과이다. 최대 유동 응력은 온도가 낮아질수록, 변형률 속도가 높아질수록 증가하는 현상을 보였으며, 단일 유동 곡선만 놓고 보면 특정 임계 변형률(ϵ_c)에 도달한 뒤 유동 응력이 추가적인 변형에 의해 감소하는데 이는 고온 변형 과정에서 발생하는 동적 재결정의 영향으로 판단된다[5].

Fig. 6은 온도-변형률 속도 조건에 따라 압축된 시편의 미세 조직으로, 1223K에서 압축된 시편의 경우 약간의 재결정립만 관찰되나, 1323K의 경우 특히 1 s⁻¹의 빠른 변형률 속도 하에서 완전한 동적 재결정이 발생하였으며, 압축 온도가 1423K로 상승하면 재결정립들이 급격하게 성장하는 현상을 관찰할 수 있다.

평균 결정립도는 Fig. 7과 같이 계산, 도시할 수 있다. 압축 시편과 지그가 붙어 있던 상부는 dead zone 형성에 의해 변형에 의한 동적 재결정 현상 없이 결정립 성장이 발생하여 시편 중앙부 대비 큰 평균 결정립도를 보였다.

보통 동적 재결정(dynamic recrystallization, DRX) 거동은 변형률 속도 및 변형 온도에 따라서 크게 달라지므로, I-solution DT를 사용하여 결정립 크기 분포를 측정, Fig. 8에 나타내었다. Fig. 6(a)의 1223 K, 10⁻³ s⁻¹일 때의 광학 사진을 보면 Fig. 8(a)와 같이 최대 120 μ m 이상의 크기를 가진 결정립이 관찰 되지만, 7.5 μ m 미만의 아결정립들이 결정립 경

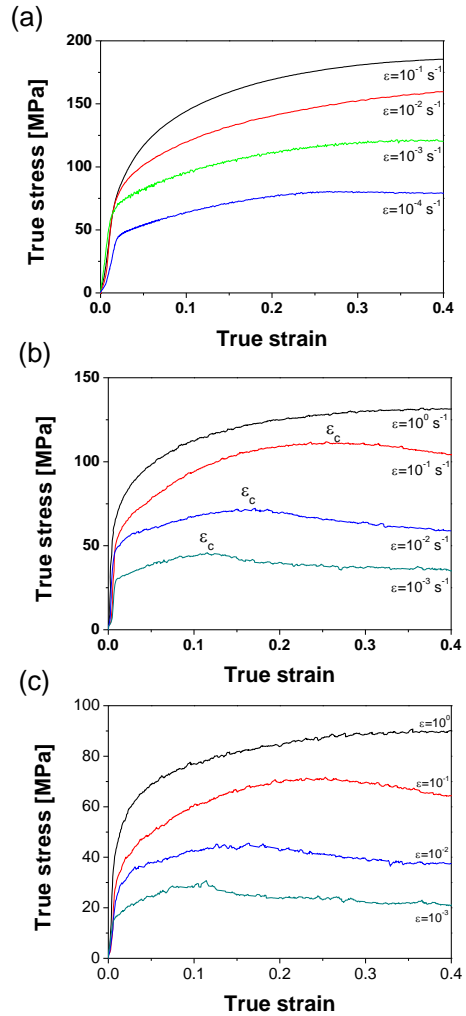


Fig. 5 Flow curves for Ni₃₀Fe₅₃Co₁₇ alloy from hot compression tests exhibiting the influence of initial strain rate at three representative temperatures of (a) 1173K, (b) 1323K and (c) 1423K

계 사이에 생성 되어, 동적 재결정이 진행되고 있음을 확인 할 수 있다. 동일한 변형속도 범위에서 온도가 1323K로 상승하였을 때는 1223K에 비해 동적 재결정이 빠르게 완료됨을 확인할 수 있었으며, 또한 변형 온도가 1423K로 상승되는 경우, 동적 재결정을 겪은 결정립이 상대적으로 더 빠르게 결정립 성장(grain growth)까지 완료된 현상을 Fig. 8(c)를 통해 알 수 있다.

최적의 고온 변형영역을 도출하기 위해서 재료의

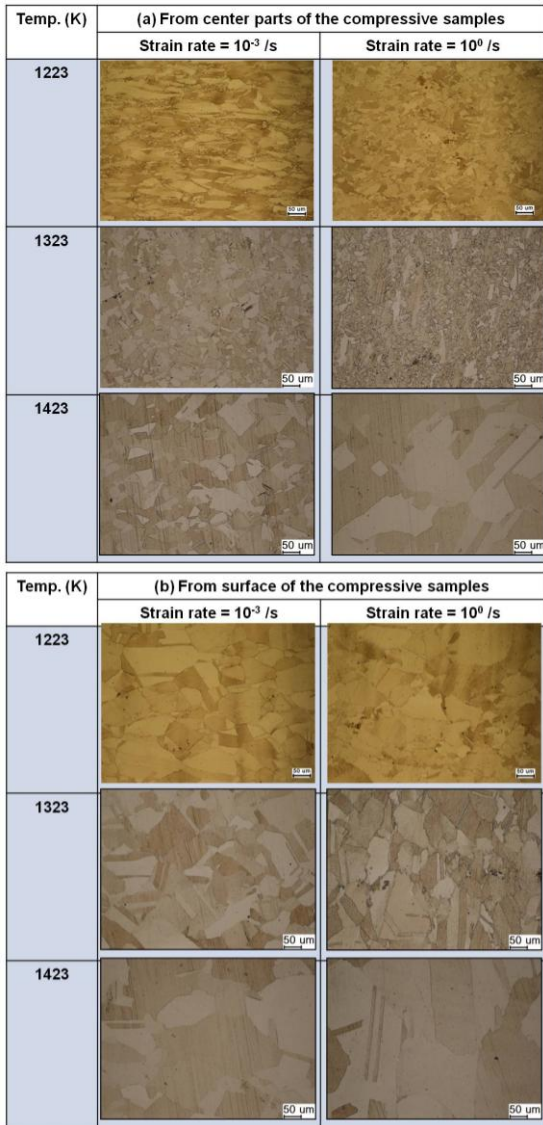


Fig. 6 Optical micrographs of Ni30Fe53Co17 alloy compressed at the various temperatures and initial strain rates from the (a) center part and (b) upper surface parts of compressed samples

유동 응력 거동을 Fig. 9와 같이 변형 속도를 0.4로 고정하고 온도별로 정량화하여 나타내었다. 대부분의 고온 변형 거동은 일부 점을 제외하고는 멱수법칙(power law)를 따름을 확인하였으며, 잘 알려진 Sellars-Tegart 식을 이용하여 (1)과 같은 식으로 표현할 수 있다[6].

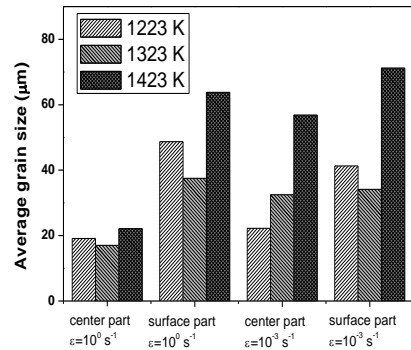


Fig. 7 Average grain sizes were determined by image analysis of the micrographs given in Fig. 6

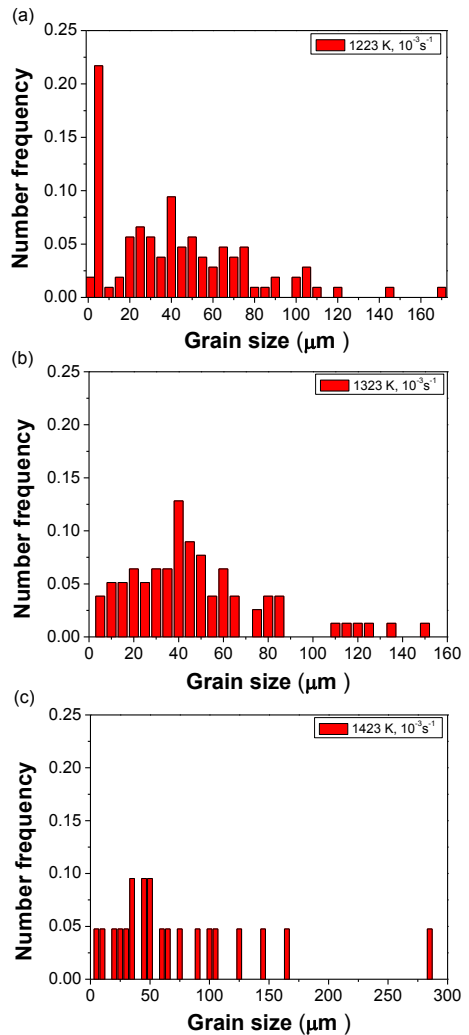


Fig. 8 Grain size distribution from center parts of the compressed samples in Fig. 6(a)

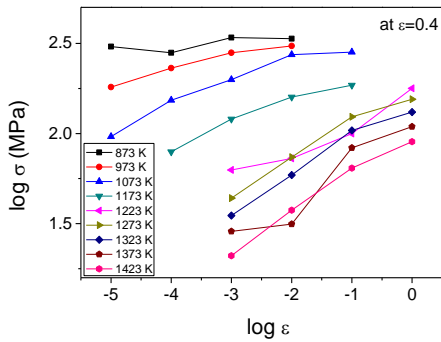


Fig. 9 Norton-type double-log flow stress-strain plot

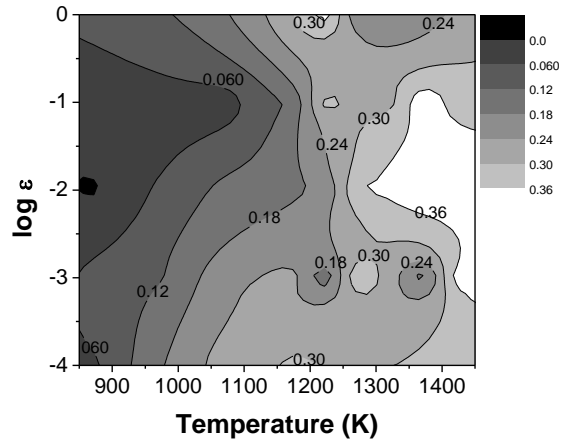


Fig.11 A processing map constructed to exhibit power dissipation efficiencies

경우 활성화 에너지 Q 는 Fig. 10(a)과 같이 378.1kJ/mole의 값으로 구해졌으며 n 값은 4.62으로 얻어졌다. 또한 이 값을 (2) 식에 대입하여 얻어진 Zener-Holloman parameter Z 값에 로그를 취해 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 의 함수로 도시한 그래프는 Fig. 10(b)와 같다.

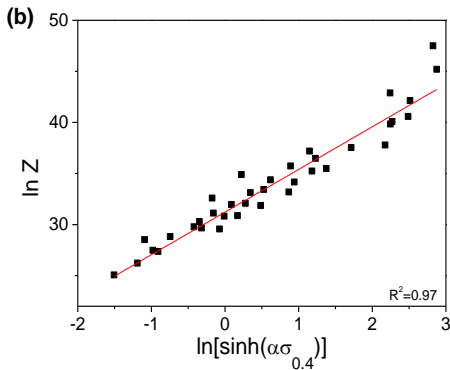
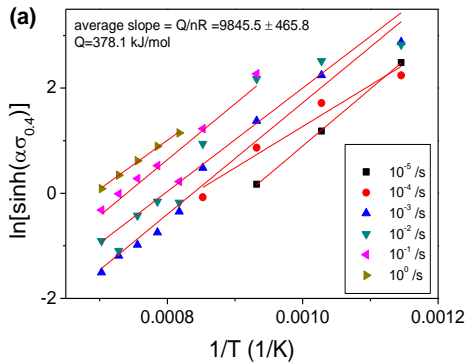


Fig.10 Calculation of (a) hot deformation activation energy, (b) dependence of $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ on $\ln Z$

$$e = A(\sinh \alpha\sigma)^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

이 파라미터는 특정한 변형률 속도와 온도 조건에서 그 때의 응력 값을 얻을 수 있고, 활성화 에너지를 연화과정의 속도조절기구와 관련 시킬 수 있다는 이점이 있다. 본 실험에서 유동 응력 거동은 하이퍼볼릭 사인법칙에 잘 적용됨을 확인하였고, 이 식을 이용하여 활성화 에너지를 얻을 수 있다. 본 실험 결과를 위의 식 (1)에 적용하였을

$$Z = e \cdot \exp(Q/RT) = A(\sinh \alpha\sigma)^n \quad (2)$$

이와 같은 일련의 고온 변형 거동의 정량적 결과들을 이용하여, 재료의 성형에 투입된 에너지가 얼마나 효율적으로 변형에 사용되었는가를 나타내는 비율을 파워 분산 효율(Power dissipation efficiency)로 정량화하여 나타낼 수 있는데[7], 이는 변형률 지수 민감도(strain rate sensitivity) m 값을 이용하여 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다. 고온 변형 공정에서 가공 효율이 극대화되기 위해서는 가공 공정에 투입된 총 파워가 열에너지 방출로 주로 소모되기보다는 시편의 금속학적 변화에 소요되어야 하므로, J 값이 클수록 열간 가공 효율이 증가할 것으로 예측할 수 있다.

$$\eta = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2m}{m+1} \quad (3)$$

Fig. 11은 일련의 압축 실험을 통해 얻어낸 파워 분산 효율을 온도와 변형률 속도의 함수로 표현한 파워 분산 지도로, $\epsilon=0.4$ 일 때 파워 분산 효율이 0.36 이상인 1373 K, $10^{-2} s^{-1}$ 근방 영역이 고효율의 건전한 성형이 가능할 것으로 예측된다.

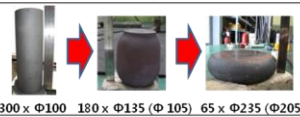
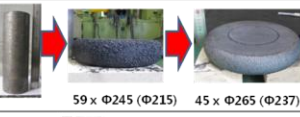
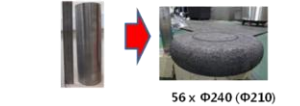
Billet No.	Process	Macroscopic feature	Remark
A	2-step 1373 K Air cooling	 300 x Φ100 180 x Φ135 (Φ 105) 65 x Φ235 (Φ205)	-Smooth surface -Partial surface crack
B	2-step 1473 K Air cooling	 59 x Φ245 (Φ215) 45 x Φ265 (Φ237)	-'Severe' surface oxidation
C	1-step 1473 K Water quenching	 56 x Φ240 (Φ210)	-'Severe' surface oxidation

Fig.12 Macroscopic shapes of deformed samples of hot forged discs depending on the different TMT conditions

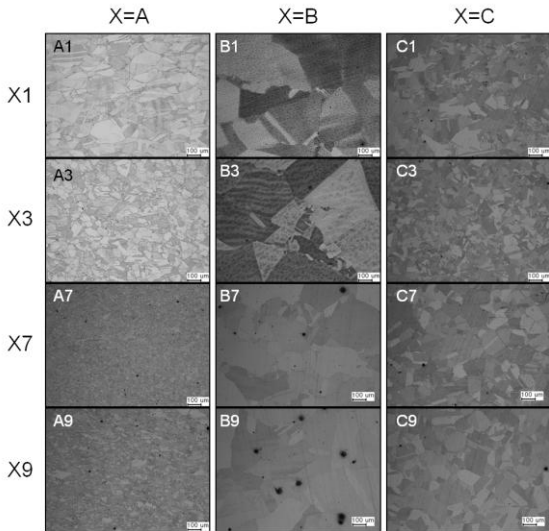


Fig.13 Microstructures at the different positions of X1, X3, X7 and X9 given in Fig. 3 of TMT processed discs A, B and C

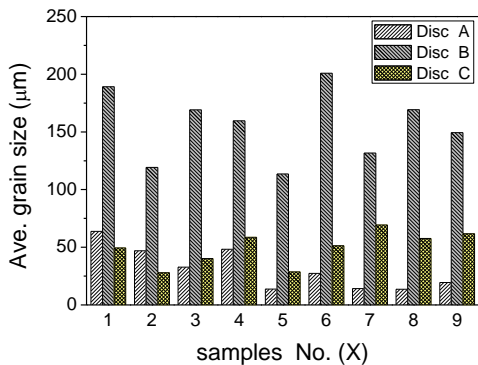


Fig.14 Average grain sizes determined by image analysis of the micrographs given in Fig. 13

4. 자유 단조 공정변수-열물리적 특성 관계

Fig. 2의 A, B, C 루트를 따라 자유 단조를 수행한 뒤 거시적인 형상은 Fig. 12와 같고, 대표적인 위치별 조직 사진은 Fig. 13과 같으며, 평균 결정립도는 Fig. 14와 같이 도시할 수 있다. 1373K (case A)에서 자유 단조 후 공냉한 경우 결정립도는 A1(63.8 μm)>A3(32.7 μm)>A9(19.5 μm)>A7(14.2 μm) 순으로 감소하였는데, 자유 단조된 뒤 디스크의 위치별 소성 변형량은 X7>X9>X3>X1 순서이므로, 동적 재결정의 진행이 결정립 미세화에 직접적으로 기여함을 확인할 수 있다. 반면 자유 단조 온도가 1473K로 상승하면, 공냉된 B1는 189.1 μm , B7는 131.7 μm 까지 심각한 결정립 성장을 겪게 됨을 알 수 있다. 냉각 속도가 결정립도에 큰 영향을 미치는 Fig. 14로부터 확인 가능한데, 평균 결정립도가 수냉한 C3의 경우 40.2 μm , C7의 경우 69.4 μm 로 위치별로 가장 균일한 크기의 결정립도 분포를 보였다.

초기 빌렛의 선열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE, α)는 723K에서 $5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 773 K에서 $6.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이다[8]. 본 연구에서 측정된 온도에 따른 CTE 변화는 Fig. 15와 같다. 자유 단조 온도가 높고 냉각 속도가 느린 디스크 B의 경우가 위치에 상관 없이 나머지 경우 대비 높은 CTE값을 보였는데, 이와 같은 결과는 일반적인 입방정계 금속에서 결정립이 미세하여 결정립계(grain boundary) 분율이 높을수록 결정립계가 야기하는 전자 전파(electron propagation) 및 진동(vibration)의 활성화 효과로 높은 열팽창계수를 야기한다는 보고들[9~11]과 상치하는 결과이다. 이는 'invar effect'가 저열팽창의 근본 요인으로 작용하는 합금의 경우 저열팽창 효과는 결정립계가 아닌 결정립자(crystallite)의 특성에 오히려 의존하기 때문이다[12]. 또한 본 연구에서는 발생하지 않았으나 비슷한 결정립도를 갖는 금속이 높은 CTE값을 보이는 또 다른 요인으로는 열팽창계수의 급격한 변화가 자유 단조 도중에 결정립계에서 생성된 불순물(impurity) 혹은 석출물로부터 기인함을 들 수 있다[13]. 이와 같은 실험 결과 및 보고들로 미루어, 재결정립의 급격한 성장을 피하고 불순물 및 석출물이 없는 균일한 미세 조직을 확보할 수 있는 조건에서 고온 가공을 통해 해당 소재를 scale-up 하여야 목적하는 저열팽창화가 가능함을 의미하며, 주요 세라믹 코팅 소재인 알루미늄 및 이트륨

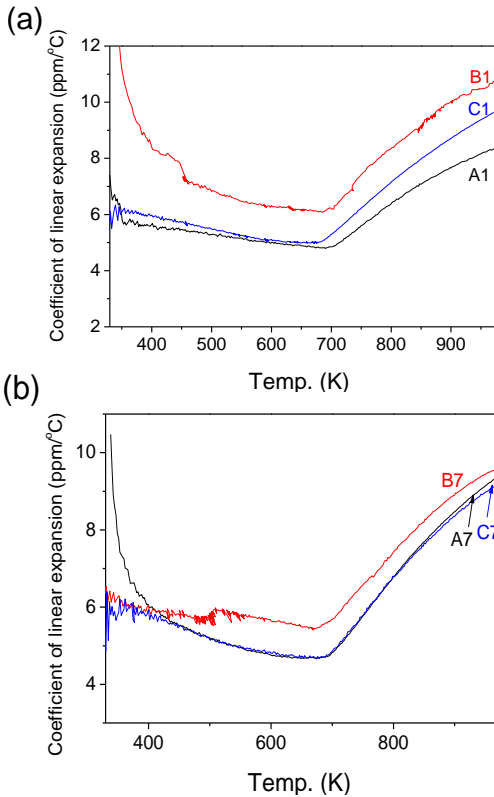


Fig.15 Coefficient of linear expansion plotted in terms of temperature for samples at the (a) top and (b) center sections of the open-die forged discs

아의 고온 열팽창계수($7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ at 673K, $7.6 \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ at 1073K)를 고려하면 본 소재의 대면적화를 위한 고온 공정시 공정 변수를 정밀 제어할 수 있으면 중온용(673~873K) heater block으로의 호환성이 높다고 판단된다.

반면 동일 온도에서 5번 측정 후 평균값을 계산한 열전도도는 Fig. 16(a)와 같은데, 현재 저온용 heater block으로 적용 중인 알루미늄 합금(6061 상온 기준 $\sim 167 \text{W/m}\cdot\text{K}$)뿐 아니라, 중온용 heater block으로 적용 중인 철계 합금(Inconel 상온 기준 $\sim 15 \text{W/m}\cdot\text{K}$) 대비해서도 큰 메리트가 없는 수준의 값으로 향후 열전도도의 향상을 위한 합금 개발 등의 연구가 필수적으로 수반되어야 한다.

Fig. 16(b)는 FT-IR spectrometer를 이용해 위치 X4에서 측정된 방사율 값을 도시한 결과이다. 상온에서의 방사율은 열기계적 공정 조건과 무관하게 이상 흑체 대비 0.71 수준으로, 알루미늄 대비 89% 수준이며, 고온에서의 방사율 값도 다소 차

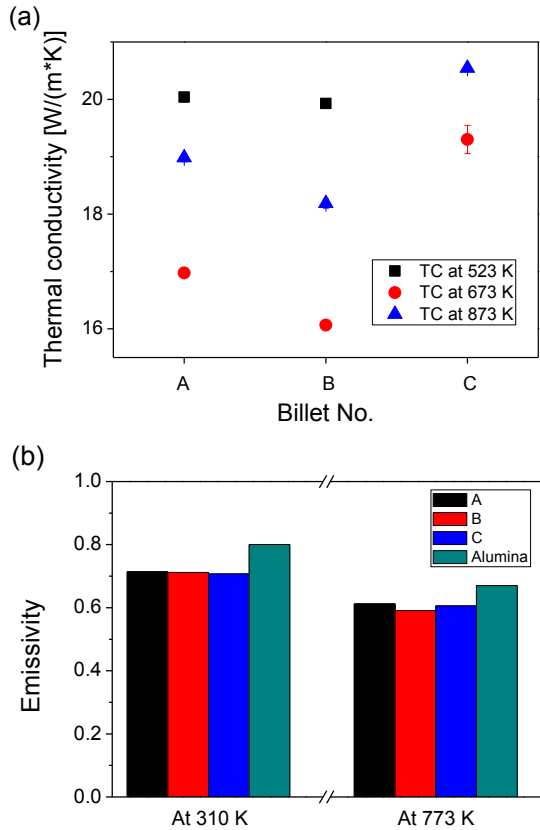


Fig.16 (a) Thermal conductivity and (b) emissivity measured for the open-die forged discs

이는 있으나 알루미늄 대비 88~91% 수준으로, 업계에서 요구하는 세라믹 코팅 소재 대비 70% 수준 이상의 방사율을 충분히 만족함을 확인할 수 있다.

5. 결론

저열팽창 $\text{Ni}_{30}\text{Fe}_{53}\text{Co}_{17}$ 합금의 고온 압축 및 고온 자유 단조 실험을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 10^{-3}s^{-1} 의 느린 변형률 속도 조건에서 압축 온도가 1223K에서 1323K를 거쳐 1423K로 증가할수록 같은 변형률을 겪은 시편 중앙부의 미세 조직이 동적 재결정의 시작, 동적 재결정의 완료, 재결정립의 급격한 성장으로 뚜렷하게 구분됨을 확인할 수 있었으며, 반면 dead zone에 해당하는 시편 표면에서는 동적 재결정의 영향 없이 단순히

압축 온도 증가에 의한 결정립 크기 증가 효과만을 확인할 수 있다.

(2) 고온 변형의 활성화 에너지 Q 를 378.1kJ/mole로 확보하는 등 유동응력-변형률 속도의 관계를 정량화한 뒤 실험적 공정 지도를 확보하였으며, 높은 파워 분산 효율을 갖는 공정 조건을 1373K, $10^{-2}s^{-1}$ 전후의 영역으로 제안하였다.

(3) 위의 조건을 참고하여 자유 단조 실험을 수행한 결과, 상대적으로 균일한 미세조직 분포를 가지면서 동시에 재결정립의 성장을 억제할 수 있는 조건, 즉 1473K에서 1 step으로 자유 단조 후 수냉한 디스크에서 중온용 heater block이 대표적으로 요구하는 저열팽창 고방사율 특성을 확보할 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 산업기술연구회 협동연구사업(B551179-08-01-10)의 지원으로 수행된 결과로, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] G. W. Liu, F. Valenza, M. L. Muolo, A. Passerone, 2010, SiC/SiC and SiC/Kovar Joining by Ni-Si and Mo Interlayers, *J. Mater. Sci.*, Vol. 45, No. 16, pp. 4299~4307.
- [2] H.W. Carpenter, 1976, Alloy 903 Helps Space Shuttle Ply., *Met. Prog.*, Vol. 110, No. 3, pp. 25~29.
- [3] S. Wang, J. Guo, W. Lai, Y. Ge, M. Tan, H. Li, 1991, Microstructure and Mechanical Properties of Fe-Ni-Co-based Superalloy after Longterm aging at 650°C, *Acta Metall. Sinica*, Vol. 4, No. 3, pp. 194~198.
- [4] K. A. Lee, J. H. Park, B. H. Cho, J. Namgung, 2003, Hot Deformation and Thermal Expansion Behavior of Fe-Ni-Co Low Thermal Expansion Alloy, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, Vol. 41, No. 9, pp. 539~550.
- [5] T. Sakai, 1995, Dynamic Recrystallization Microstructures under Hot Working Conditions, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 53, Issues 1-2, pp. 349~361.
- [6] C. M. Sellars, W. J. M. Tegart, 1966, La relation entre la resistance et la structure dans la deformation a chaud, *Mém. Scient. Revue Métall.*, Vol. 63, No. 9, pp. 731~746.
- [7] Y. V. R. K. Prasad, H. L. Giegel, S. M. Doraivelu, J. C. Malas, J. T. Morgan, K. A. Lark, D.R. Barker, 1984, Modeling of Dynamic Material Behavior in Hot Deformation: Forging of Ti-6242, *Metall. Trans. A*, Vol. 15, No. 10, pp. 1883~1892.
- [8] Special Metals, 2010, www.specialmetals.com
- [9] Y. Wang, J. Yang, C. Ye, X. Fang, L. Zhang, 2004, Thermal Expansion of Cu Nanowire Arrays, *Nanotechnol.*, Vol. 15, No. 11, pp. 1437~1440.
- [10] B. B. Panigrahi, M. M. Godkhindi, 2005, Structural Changes and Thermal Expansion Behavior of Ultrafine Titanium Powders during Compaction and Heating, *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 3, pp. 580~585.
- [11] L. H. Qian, S. C. Wang, Y. H. Zhao, K. Lu, 2002, Microstrain Effect on Thermal Properties of Nanocrystalline Cu, *Acta Mater.*, Vol. 50, No. 13, pp. 3425-3434.
- [12] Y. Liu, L. Liu, Z. Wu, J. Li, B. Shen, W. Hu, 2010, Grain Growth and Grain Size Effects on the Thermal Expansion Properties of an Electrodeposited Fe-Ni Invar Alloy, *Scr. Mater.*, Vol. 63, No. 4, pp. 359~362.
- [13] S. G. Wang, Y. Mei, K. Long, Z. D. Zhang, 2010, The Linear Thermal Expansion of Bulk Nanocrystalline Ingot Iron from Liquid Nitrogen to 300K, *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 5, No. 1, pp. 48~54.