

Incoloy 825 합금의 고온 변형 안정성에 미치는 미세조직의 영향

Effect of Microstructure on the High Deformation Stability of Incoloy 825 Alloy

강창룡* · 김성휘* · 박영태***†

Chang-Yong Kang*, Seong-Hwi Kim* and Young-Tae Park***†

(Received 12 November 2016, Revision received 30 March 2017, Accepted 31 March 2017)

Abstract: This study was carried out to investigate the effect of precipitate on the high temperature deformation stability of incoloy 825 alloy. $Cr_{23}C_6$ carbide was precipitated under $950^{\circ}C$, but was not detected over $1,000^{\circ}C$. Most of the precipitation consist of $Cr_{23}C_6$ carbide. Strain-rate sensitivity was the highest in 0.01/s and the lowest in 10/s. Strain-rate sensitivity was decreased sharply below $950^{\circ}C$. In the temperature between $850^{\circ}C$ ~ $1,150^{\circ}C$, plastic instable area did not exist. It showed the lowest Ziegler Parameter value of 0.06 Ziegler Parameter was the lowest as 0.06 at $850^{\circ}C$ with 10s-1 of strain. The highest Ziegler Parameter value(0.43) was found in plastic deformation at $1,050^{\circ}C$ with 0.01s-1 of strain. It tends to have an higher resistance to the high temperature deformation under $950^{\circ}C$, due to the precipitation.

Key Words : Incoloy 825 alloy, Hot deformation, Strain rate sensitivity, Processing map, High temperature compression test

1. 서 론

Ni-Fe-Cr을 기본으로 하는 Incoloy 825 합금은 Mo, Cu, Ti 등과 같은 합금원소가 포함되어 있다. 따라서 황산, 인산 및 황을 포함하는 연료가스 등에서 전면 및 국부 내식성이 뛰어나고, 고온강도 및 저온취성 등의 고온 및 저온 특성도 우수하여 화학 및 정유산업, 원자력 발전 플랜트의 핵연료 재처리 및 방사능 폐기물설비 뿐만 아니라, LNG 선박 부품 등에 이르기까지 다양하게 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이 합금은 Cr, Mo 등의 합금원소

를 많이 지니고 있어 열간 단조 등과 같은 고온가공을 하거나, 열처리 또는 고온에서 사용 등으로 장시간 노출되면 MC 탄화물, γ' 및 σ 상 등과 같은 석출물들의 석출과 조대화 및 Cr 등에 의한 예민화 현상이 일어나 고온 가공성이 낮아지며, 강도와 연성 및 내식성 등이 감소하는 문제가 발생된다.¹⁾ 때문에 이 합금과 관련된 여러 산업분야에서는 이들 합금의 사용상 안정성 등을 확보하여 사용범위를 확대하기 위하여 고온에서 단조 및 열처리 등과 같은 최적 가공공정을 개발하기 위한 많은 연구, 개발이 이루어져 왔다.²⁻⁸⁾ 그러나

*** 박영태(교신저자) : 서한 ENP 연구기술팀
E-mail : 6110017@seohan.com, Tel : 070-7404-6472
*강창룡, 김성휘 : 부경대학교 금속공학과

*** Young-Tae Park(corresponding author) : Research & Engineering Team, Seohan ENP.
E-mail : 6110017@seohan.com, Tel : 070-7404-6472
*Chang-Yong Kang, Seong-Hwi Kim : Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

최근 화학 및 정유, 원자력발전 산업분야 등에서는 내식성과 고온 및 저온 특성이 우수한 Incoloy 825 등과 같은 초내열 합금을 사용하여 부품의 대형화 및 장수명화 등을 통한 장치의 사용효율을 높이기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 뿐만 아니라 부품이 대형화되면 질량효과가 발생되어 고온 가공 및 열처리 등의 과정에서 미세조직의 불균일 등이 일어나 기계적 성질도 달라지게 된다.⁷⁾ 따라서 부품의 대형화에 따른 부품제조와 관련된 최적 제조공정 개발이 필요하다.

본 연구는 이와 관련된 자료를 얻기 위하여 최근 열악한 환경하에서 사용량이 증가하고 있는 Incoloy 825 합금에 대하여 고온에서 석출하는 석출물들의 석출거동과 석출물들의 석출거동이 고온변형에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

시료는 일본 Daido Steel사에서 VIM(Vacuum Induction Melting) 및 ESR(Electro Slag Remelting) 후 단조한 소재를 사용하였고, 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

고온에서 석출상들의 석출거동은 단조한 소재로부터 제작한 시료를 850℃에서 1,100℃ 사이의 여러 온도에서 각 1시간 유지 후 수냉시켜 미세조직 광찰을 통하여 조사하였다. 미세조직관찰은 연마와 전해부식(4% 옥살산, 3V, 10초)한 다음 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)으로 관찰하였다. 또한 이들 시료에서 석출된 석출물들이 갖는 화학조성은 에너지 분산형 분광분석기(EDS, Energy Dispersion Spectrum)로 분석하였고, 석출물의 분석은 먼저 10% HCl, 1% 주석산과 9% Methanol을 혼합한 전해액에서 2V로 전해추출하여 얻은 석출물의 분말에 대하여 Cu-K α 특성 X 선을 사용하여 20~80° 사이의 각도를 1 mm/min. 속도로 회절시험 하여 분석하였다. 한편 고온변형 안정성 평가는 압축시험(Gleebl 3500)하여 평가하였다. 압축시험은 직경 10 mm, 높이 15 mm인 원통형 시편을 사용하여, 5℃/sec 속도로 가열 후 850~1,150℃의 온도범위에서 30분유지 후 0.01~

10s-1 사이의 여러 변형을 속도로 최대 50%까지 압축한 다음 수냉하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 본 연구에 사용된 Incoloy 825 합금의 미세조직을 광학 및 주사전자현미경으로 나타낸 것이다. 쌍정이 부분적으로 존재하고 있는 결정립 크기가 200 μ m 이상의 크기인 오스테나이트 단상 조직인 것을 알 수 있다.

Table 1 Chemical composition of specimen

(wt%)

C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	Ti	Fe
0.03	0.30	0.60	0.01	44.26	22.2	1.70	3.00	0.10	1.0	26.9

3.2 고온에서 석출하는 석출물 분석

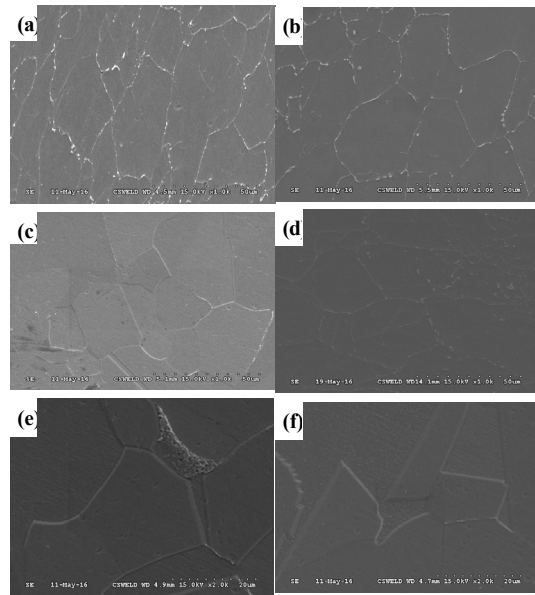


Fig. 2 SEM Micrographs showing the effect of annealing temperature in Incoloy 825

(a) 850℃, (b) 900℃, (c) 950℃, (d) 1,000℃, (e) 1,050℃, (f) 1,100℃

Fig. 2는 고온에서 석출하는 석출물들의 석출거동을 조사하기 위하여 850°C에서 1,100°C 사이의 여러 온도에서 1시간 유지 후 수냉한 시료의 미세조직을 주사전자현미경으로 나타낸 것이다. 950°C 이하의 온도에서는 오스테나이트에 석출물들이 주로 결정입계를 따라 존재하고 있지만, 입내에서도 부분적으로 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 온도가 1,000°C 이상이 되면 석출물이 관찰되지 않는 오스테나이트 단상 조직으로 되어 있는 것을 알 수 있고, 이러한 이유는 1000°C 이상은 오스테나이트 단상 영역이기 때문이다. 또한, 온도가 높아질수록 오스테나이트 결정립 크기가 커지고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 950°C 이하 온도에서 석출하는 석출물을 조사하기 위하여 850°C 온도에서 1시간 유지 후 수냉한 시료에서 존재하는 석출물들의 화학성분을 EDS 분석하여 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)에서는 Cr이 50.1%, C가 10.2%인 Cr-rich 탄화물로 조사되었고, (b)에서는 Ti가 60.8%, N가 34.3%인 Ti-rich 질화물로 조사되었다. 또한 Cr탄화물이 존재하는 이유는 850°C에서 1시

간 유지하는 동안 합금원소로 첨가되어 있는 Cr과 C가 결합하여 생성되었고, 합금원소로 첨가되어 있지 않은 N가 TiN 질화물로 존재하는 이유는 용해과정에서 유입된 N가 합금원소로 첨가되어 있는 Ti와 결합하여 생성되었기 때문이며, 이러한 결과는 Incoloy 825 합금에서 석출물을 연구한 다른 결과와 잘 일치하고 있다^{4,5)}.

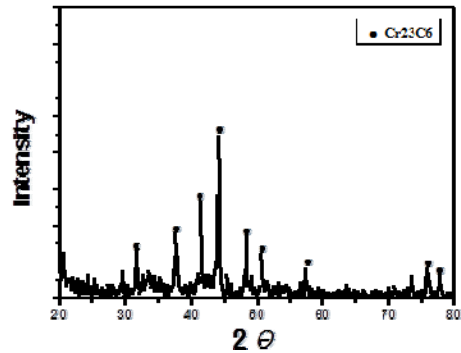


Fig. 4 X-Ray diffraction pattern of precipitate obtained in Incoloy 825 after austenitizing treatment at 850°C for 1h

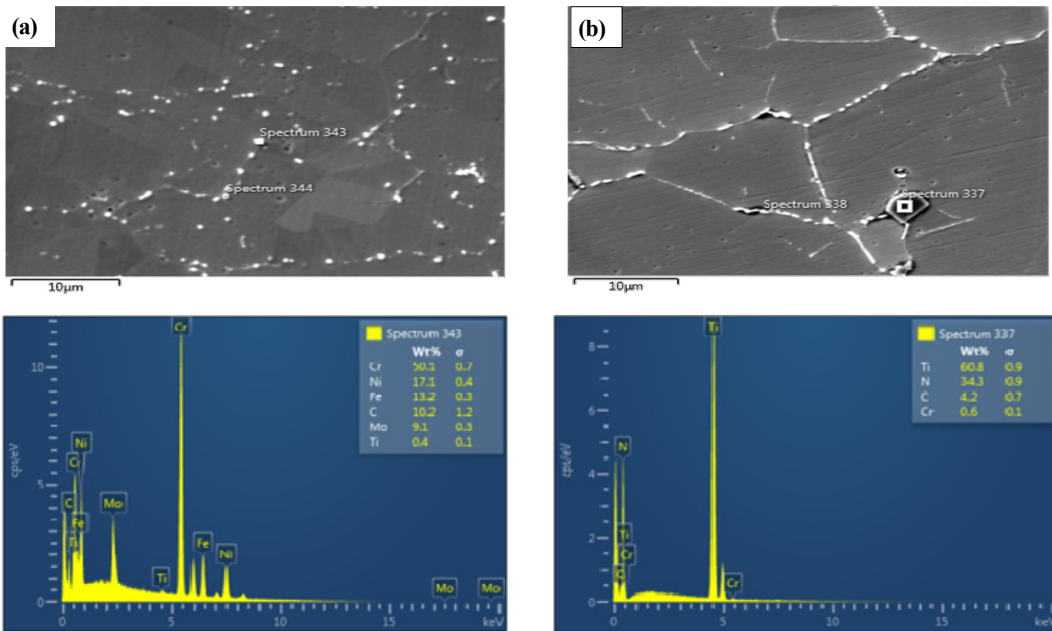


Fig. 3 Chemical composition of precipitate obtained by EDS in Incoloy 825 after austenitizing treatment at 850°C for 1hr

Fig. 4는 1000℃ 이하의 온도에서 석출되는 석출물을 다른 방법으로 조사하기 위하여 850℃에서 오스테나이트화 처리한 시료에서 전해추출하여 얻은 석출물 분말을 X선 회절시험하였을 때 얻는 회절선도를 분석한 것이다. Cr₂₃C₆ 탄화물들이 석출되어 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

따라서 이 결과로부터 1000℃ 이하의 온도에서는 Cr₂₃C₆ 탄화물들이 석출하고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3의 EDS 분석결과에서 Ti 질화물이 존재하는 것으로 나타나 있지만, X선 회절 시험에서는 검출되지 않았는데, 이는 용해과정에서 생성되어 존재하는 TiN의 양이 극히 적기 때문이라 판단된다.

3.3 고온 변형 안정성 평가

고온변형 안정성 평가는 변형율속도민감도지수 (*m*)와 Ziegler모델에 기초하여 평가하였다.⁷⁾ 변형율 속도 민감도지수는 클수록 파단이 발생하지 않는 성형한계가 증가하는 것을 의미하며 식 (1)로 표현되어진다.

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{T, \epsilon} \approx \left(\frac{\Delta \log \sigma}{\Delta \log \dot{\epsilon}} \right)_{T, \epsilon} \quad (1)$$

Prasad 등에 의하면 *m* 값이 음의 값은 동적 변형시효에 의해 가장 흔히 나타나며, 그 외 쌍정의 변형, Shear band의 형성, 미소균열 생성 및 성장 등에 의해서도 나타날 수 있고, 심한 경우 국부용행(incipient melting)이 발생하는 경우도 있는 것으로 알려져 있다^{8,9)}. 또한 고온 변형안정성은 Ziegler 모델에서 Ziegler Parameter(ξ)로 아래와 같이 식 (2)로 나타낸다.

$$\xi(\dot{\epsilon}) = \frac{\partial \ln(m/(m+1))}{\partial \ln \dot{\epsilon} + m} \leq 0 \quad (2)$$

여기서 $\dot{\epsilon}$ 는 strain rate, *m*은 strain rate sensitivity 이다.

또한 이렇게 나타내었을 때 ξ 값이 0보다 크면 고온변형이 안정하고, 0보다 작으면 고온 변형이

불안정하고, 변형에 의해 균열이나 shear band 등과 같은 결함 발생 가능성이 높은 것을 의미한다.⁷⁾

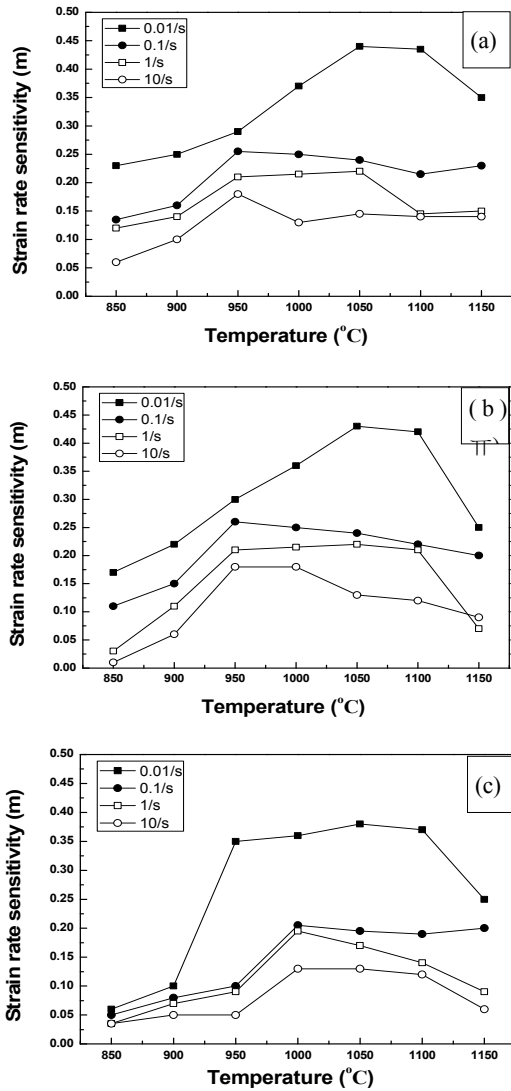


Fig. 5 Variation of strain-rate sensitivity with temperature at different strain rate in incoloy 825 .

(a)ε=0.3, (b)ε=0.5, (c)ε=0.7

Fig. 5는 고온 압축시험의 응력-변형률 곡선에서 식 (1)로부터 계산된 변형율($\dot{\epsilon}$) 0.3, 0.5, 0.7에서의 민감도 지수를 나타낸 것이다. 온도와 변형

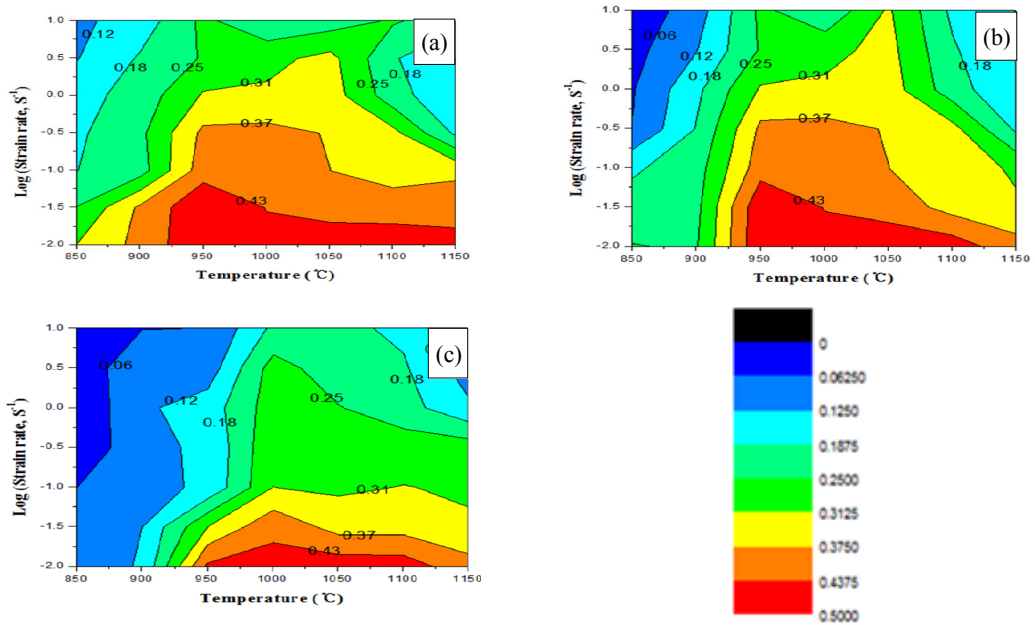


Fig. 6 Processing maps obtained by various deformation condition of Incoloy 825
(a) $\epsilon=0.3$, (b) $\epsilon=0.5$, (c) $\epsilon=0.7$

율에 관계없이 0.01/s일 때 민감도 지수가 가장 높게 나타났으며, 10/s일 때가 가장 낮게 나타났다. 또한 950°C 이하 온도에서 민감도 지수가 급격히 낮아지는 것을 알 수 있고, 이는 온도가 낮아질수록 변형저항성이 높아지는데도 영향을 받지만, 석출물이 석출되는 950°C에서 급격히 낮아지는 것으로 보아 주로 석출된 석출물에 기인되어 민감도 지수가 낮아지는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 고온 압축시험의 응력-변형을 곡선으로부터 여러 온도와 변형율 속도에서 최대 유효 응력을 분석 후 Ziegler Parameter식을 기초로 평가한 결과를 Processing Map으로 나타낸 것이다. 진 변형률과 변형온도에 관계없이 모두 Ziegler Parameter가 0보다 큰 값이 나타났다. 따라서 고온 변형불안정성은 나타나지 않았다. 또한 상대적으로 가장 이상적인 변형구간은 1,000~1,050°C 온도 범위에서 0.1s-1 이하의 변형율 속도에서 나타났다. 그러나 진 변형률 0.5 이상, 고온 압축시험 온도 900°C 이하, 변형율 속도 10s-1에서는 고온 변형 불안정성 영역은 아니지만 이에 가깝게 나타났다. 또한 이러한 이유는 Fig. 2와 3에서 알 수

있는 바와 같이 1,000~1,050°C 온도범위에서는 결정립 크기도 커지만, 소성변형에 크게 영향을 미치는 석출물이 석출되지 않는다. 따라서 소성변형이 결정립 크기에도 영향을 받지만, 석출물들이 존재하지 않는 상태에서 변형되었기 때문에 변형이 석출물의 방해 받지 않아서 고온 변형불안정성이 나타나지 않는 것으로 판단된다.^{7,8)} 이에 반하여 950°C 이하의 온도에서는 결정립 크기가 작고, 석출물도 석출되어 있으며, 특히 900°C 이하에서는 많은 석출물들이 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 변형이 결정립 크기가 작은데도 영향을 받지만, 이보다 주로 석출물들이 소성 변형을 방해하는데 더 크게 영향을 받아 변형에 대한 저항이 높아지게 되고 그 결과, 고온 변형불안정 영역에 가깝게 나타난 것으로 판단된다.^{8,9)}

Fig. 7은 850°C~1,150°C 온도범위에서 0.01s-1 ~ 10-1의 변형율 속도로 압축시험하여 얻은 결과 중에서 Ziegler Parameter가 0.06(850°C, 10s-1)으로 가장 낮은 값을 나타낸 Fig. 6의 (b)와 0.43(1,050°C, 0.01s-1)으로 가장 높은 값을 나타낸 Fig. 6의 (c) 시료의 미세조직을 주사전자현미경으로 나타낸

것이다. Ziegler Parameter가 0.06 크기를 나타낸 850°C에서는 오스테나이트의 입계와 입내에서 Cr₂₃C₆탄화물들이 석출되어 존재하고 있지만, 0.43 크기를 나타낸 1,050°C에서는 석출물이 존재하지 않는 오스테나이트 단상 조직으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 이 결과로부터 950°C 이하의 온도에서 소성변형을 하게 되면 Cr탄화물이 석출되는데 기인되어 변형에 대한 저항성이 높아진다고 판단된다.

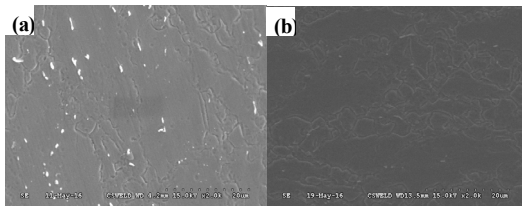


Fig. 7 SEM Micrographs showing the effect of deformation temperature and sensitivity in Incoloy 825.(a) $\epsilon=0.5$, 850°C, 10/s and (b) $\epsilon=0.7$, 1,050°C, 0.01/s

4. 결 론

Incoloy 825 합금을 고온의 여러 온도에서 유지 후 수냉한 다음 미세조직을 관찰하고, 또한 고온의 여러 온도에서 다양한 변형률 속도로 압축 시험하여 고온 변형안정성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

석출물은 950°C 이하에서 석출되고, 1,000°C 이상에서는 석출되지 않았다.

석출물의 대부분은 Cr₂₃C₆ 탄화물이며, 일부 용해과정에서 생성된 소량의 TiN 질화물도 존재하였다.

변형률 속도 민감도 지수는 온도와 변형률에 관계없이 0.01/s가 가장 높고, 10/s가 가장 낮게 나타났다. 또한 변형률 속도 민감도 지수는 950°C 이하에서 급격히 낮아진다.

850~1,150°C 온도구간에서 변형률 0.01~10s-1로 소성변형 시 소성 불안정성 영역은 나타나지 않

았다.

850°C에서 10s-1로 소성변형할 경우 Ziegler Parameter가 0.06으로 가장 낮고, 1,050°C에서 0.01s-1로 소성변형할 경우 가장 높은 0.43으로 나타났다.

950°C 이하의 온도에서는 석출물이 석출되는데 기인되어 고온변형에 대한 저항을 높이는 것으로 나타났다.

References

1. E. Grundy, 1987, "Other application of superralloys", Mater. Sci. Technol. Vol. 3, pp. 782-788.
2. H. Grimmer, D. Grman, N. Iniotakis and U. Zimmermann, 1987, "Corrosion behaviour of Incoloy 800 and Nimonic 75 in prototype nclear process helium and in wet helium under special flow conditions", Mater. Sci. Eng. Vol. 87, pp. 189-196.
3. P. S. Kim, H. Y. Choi, S. Y. Choi, Y. S. Kim and J. D. Kim, 2014, "Fundamental study on the Weldability and formability of INCOLOY 825 alloy and STS 316L alloys", J. of the Kore. Soci. of Mari. Engi., Vol. 38, pp. 698-703..
4. M. A. Shaikh, M. Iqbal, M. Ahad, J. I Akhtar and K. A. Shoi, 1992, "Precipitation study of heat-treated Incoloy 825 by scanning electron microscopy" J. of Mat. Sci. Letter, Vol. 11, pp. 1009-1011.
5. J. D. Busch, J. J. Debarbadillo and M. J. M Krane, 2013, "Flux Entrapment and Titanium Nitride Defects in Electroslag Remelting of INCOLOY Alloy 800 and 825", Met. and Mater. Trans. Vol. A.44, pp. 5295-5303.
6. J. M. Cabrera, A. Mateo, L. Llanes, J. M. Prado, and M. Anglada, 2003, "Hot deformation of duplex stainless steel", J. of Mate. Proce. Technology Vol. 143-144, pp. 321-325.
7. Y. V. R. K. Prasad and S.Sasidhara, 1997, "Hot

- working Guide", : A Compendium of processing Map, ASM, USA.
8. J. C. Malas and V. Seetharaman, 1992, "Using materials behavior models to develop process control strategies: JOM", Vol. 44, pp.8-13.
9. H. J. McQueen and N. D. Ryan, 2002, "Constitutive analysis in hot working", Mater. Sci. Eng. A. Vol. 322, pp. 43-63.