Alloy 617계 산화물 분산강화(ODS) 합금의 제조와 인장특성

민형기^{a,b} · 강석훈^b · 김태규^b · 한창희^b · 김도향^a · 장진성^{b,*}
^a연세대학교 신소재공학과, ^b한국원자력연구원 원자력재료개발부

Fabrication and Tensile Properties of Alloy 617 base ODS Alloy

Hyoungh Kee Min^{a,b}, Suk Hoon Kang^b, Tae Kyu Kim^b, Chang Hee Han^b,
Do Hyang Kim^a, and Jinsung Jang^{b,*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

^bNuclear Materials Division, KAERI, Daejeon, 305-353, Korea

(Received July 27, 2011; Revised September 15, 2011; Accepted October 1, 2011)

Abstract Alloy 617, Ni-22Cr-12Co-9Mo base oxide dispersion strengthened alloy was fabricated by using mechanical alloying, hot isostatic pressing and hot rolling. Uniaxial tensile tests were performed at room temperature and at 700°C. Compared with the conventional Alloy 617, ODS alloy showed much higher yield strength and tensile strength, but lower elongation. Fracture surfaces of the tensile tested specimens were investigated in order to find out the mechanism of fracture mode at each test temperature. Grain adjustment during tensile deformation was analyzed by electron backscattered diffraction mapping, inverse pole figures and TEM observation.

Keywords: Ni-base alloy, mechanical alloying (MA), hot isostatic pressing (HIP), electron backscattered diffraction (EBSD), oxide dispersion strengthened (ODS) alloy

1. 서 론

제4세대 원자로 가운데 초고온 가스로나(Very High Temperature Reactor, VHTR)는 전력과 수소생산에 유리한 원자로이며 충분히 높은 열을 얻기 위하여 원자로 출구온도가 950°C에 이를 계획이다. 원자로에서 가열된 고온의 냉각재(He 가스)는 중간 열교환기를 통해 발전 및 수소 생산에 필요한 열을 공급하게 되는데, Alloy 617은 중간 열교환기 등 주요 고온부품의 유력한 후보재료이다[1]. Alloy 617은 Ni 기지에 Cr, Mo, Co 등이 고용된 고용강화 합금으로서 고온 강도, 크리프강도가 우수한 것으로 알려져 있다[2-5]. 산화물 분산강화(Oxide Dispersion Strengthened, ODS) 합금은 금속 기지상에 열적 안정성이 뛰어난 산화물 입자를 미세하게 분산시켜 고용강화 또는 석출경화 효과 이상으로 고온강도를 증가시킨 합금이다. ODS 합금의 높은 고온 기계적 강도는 균일하게

분산된 산화물이 전위의 이동을 효과적으로 제어하기 때문이라고 보고된 바 있다[6-8]. ODS 합금에 대한 지금까지의 연구결과를 살펴보면, 분산재(dispersoids)로 사용하는 여러 가지 산화물(Y_2O_3 , MgO, ZrO_2) 중에 Y_2O_3 산화물이 가장 효과적으로 강화를 일으키는 것으로 보고되었으며[9], 중성자 조사 저항성도 우수한 것으로 보고되었다[10]. 통상적으로 ODS 합금은 기계적 합금화법(mechanical alloying, MA)에 의해 제조되며 MA법은 Benjamin이 Ni계 초내열합금의 제조에 성공한 이래 발전되어 왔다[11]. MA법은 상온에서 고체 상태로 이루어지는 합금화 공정으로 목표 조성의 혼합 분말에 강구(steel ball)에 의한 충돌 에너지를 가해 반복적인 압접과 파쇄의 과정을 통해 합금화가 진행된다. 이와 같은 공정상 특성으로 MA법에 의해 제조된 합금은 결정립 미세화 효과가 크고, 미세한 분산상을 고르게 분포시킬 수 있으며 균일한 미세조직을 얻을 수 있는 장점이 있다[12].

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-2376; E-mail : jjang@kaeri.re.kr]

본 연구에서는 MA법을 이용해 Ni-22Cr-12Co-9Mo 조성에 0.6%의 이트리아(Y_2O_3)를 첨가하여 기계적 특성을 향상시킨 Alloy 617계 ODS 합금을 제조하였다. 합금의 적용 가능성을 타진하기 위해서는 변형과 파괴에 대한 이해가 필요하며, 파면 조사는 파단의 근본적인 원인을 파악하는데 필수적이다. 따라서 상온 및 700°C에서 인장시험을 수행한 뒤 주사전자현미경(SEM)을 이용해 파단면을 관찰하였고, 후방산란 전자회절(EBSD) 결정방위 분석과 투과전자현미경(TEM)을 이용한 파단 시편의 미세조직 관찰을 통해 인장시험 온도에 따른 파단기구(fracture mechanism) 차이를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

합금 분말 제조에 사용된 원료 분말의 사양을 표 1에 나타내었다. MA 공정은 유성형 볼밀(FRITSCH, Pulverisette 5)을 사용하였고, 강구와 금속 분말의 장입 비율은 무게비로 15:1, 회전속도 120 rpm에서 14 시간동안 작업하였다. 합금화 과정에서 발생할 수 있는 분말의 산화를 방지하기 위해 아르곤 분위기(99.99%)의 글로브 박스(glove box) 안에서 작업하였고, 합금 오염을 방지하고자 목표 조성의 분말을 넣은 후 300 rpm의 회전속도로 14 시간 동안 예비 밀링하여 강구와 용기를 코팅한 후, 본 MA작업을 수행하였다. 제조된 합금 분말은 STS 304 L 캔에 장입 후 500°C에서 1 시간 동안 탈가스(degassing) 처리하였다. 이후 1200°C, 100 MPa 압력으로 4 시간동안 열간등압성형(Hot Isostatic Pressing, HIP) 공정으로 시편을 원기둥 형상으로 제조한 후 1050°C에서 압연비 60%로 압연하여 열연 판재를 제조하였다.

다. 열연 판재 시편은 1150°C에서 1 시간 동안 용체화 열처리 후 수냉하여 최종시편을 얻었다.

상용 합금과 ODS 합금의 미세조직 관찰과 인장시험 후 발생한 결정립 거동 분석에는 EBSD를 사용하였고, 인장시험 후 파면 관찰에는 주사전자현미경(JEOL, JSM-5200)을 사용하였다. 투과전자현미경의 시료 준비는 두께 60~70 μm 까지 기계적 연마 후 $HClO_4$ (70%, 200 ml) + C_2H_5OH (800 ml) 용액에서 twin jet polisher를 이용해 전해연마(electrolytic polishing)하였다. 혼합 용액은 -30°C로 유지하였고, 부하전압은 25 V, 90 mA를 유지하였다. 인장시편은 인장방향과 압연방향이 평행하도록 채취하였고, 게이지 길이 25.0 mm, 폭 4.7 mm, 두께 1.0 mm로 하였다. 인장시험은 만능시험기(INSTRON, Model 4505)로 상온과 700°C에서 각각 0.002, 0.0001/sec의 변형속도(strain rate)로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

상용 Alloy 617 합금의 조성과 Alloy 617계 ODS 합금의 조성을 비교해 표 2에 나타내었으며 본 연구에서 제조한 ODS 합금의 조성은 상용 합금 조성에 이트리아(Y_2O_3) 산화물 분산재가 첨가된 것을 보여주고 있다.

본 연구에서 제조한 ODS 합금의 상온과 700°C에서의 응력-변형률 곡선을 그림 1에 나타내었고, 그림 2에는 Alloy 617계 ODS 합금과 상용 합금의 인장시험 온도에 따른 항복강도를 비교하여 나타내었다[5]. ODS 합금의 상온 항복강도는 660 MPa, 700°C에서 항복강도는 480 MPa로 나타났으며 상용 합금은 상온 항복강도가 320 MPa, 700°C 항복강도는 260

Table 1. Nominal composition of Alloy 617 base ODS alloy and elemental powder specifications

	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Y_2O_3
Nominal composition (wt%)	54.3	22	12.5	9	0.6	1	0.6
Average powder size (μm)	3~7	<10	<43	1~2	<20	<43	<10
Purity (%)	99.9	99.8	99.5	99.9	93	99.5	99.9

Table 2. Chemical composition of conventional Alloy 617 and ODS alloy

	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Fe	Mn	Si	S	Ti	C	Y_2O_3
Conventional 617 alloy	bal.	20~24	10~15	8~10	0.8~1.5	<3.0	<1.0	<1.0	<0.015	<0.6	0.05~0.15	-
ODS 617 alloy	bal.	22.3	12.7	8.7	0.6	0.1	0.0001	0.3	0.0005	0.6	0.05	0.6

Fig. 1. Stress strain curves of Alloy 617 base ODS alloy tested at 25°C and 700°C.

Fig. 2. Yield strength of conventional Alloy 617 and Alloy 617 base ODS alloy tested at 25°C and 700°C.

MPa로 나타났다. 즉, 상용 합금 대비 ODS 합금의 항복강도는 상온에서 약 2배, 700°C에서는 약 1.8배 증가하였다.

EBSD를 이용해 상용 합금과 ODS 합금의 미세조직을 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었고, (a)에 나타난 상용합금의 평균 결정립 크기는 직경 약 30 μm , (b)의 ODS 합금은 약 1 μm 로 측정되었다. ODS 합금의 평균 결정립이 미세한 것은 MA에 의한 제조 공정에 의한 것으로 보이며 ODS 합금의 항복강도 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다. 분산 산화물은 대부분 구형으로 존재하였으며 평균 직경은 약 60 nm로 관찰되었다. 그림 4에는 산화물의 회절도형을 분석한 결과를 나타내었고 Y-Al-O 형태의 복합 산화물이 생성되는 것을 확인하였다. 회절도형 분석 결과 복합 산화물은 monoclinic 구조의

Fig. 3. Microstructure of solution treated (a) conventional Alloy 617 and (b) Alloy 617 base ODS alloy.

$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 로 분석되었고, ODS 합금의 강도 증가에 기여한 것으로 판단된다[6].

그림 1에 나타난 ODS 합금의 상온과 700°C 응력 변형률 곡선을 비교하면, 상온에서는 가공경화가 발생하였으나 700°C에서는 가공경화가 거의 발생하지 않았으며 연신율 특성이 낮게 나타났다. 온도에 따라 인장변형 거동과 연신율 특성이 다르게 나타나는 원인을 규명하고자 각 시험 온도에서 파편을 관찰해 그림 5에 나타내었다. (a)는 상온 인장시험편의 파편을 보여주는 사진이며 연성 파괴임을 보여주는 미세 덩굴이 관찰되었고, 그 크기는 대략 직경 0.8 μm 로 측정되었다. (b)에는 700°C 인장시험편의 파편을 나타내었는데 파편에서 보이는 돌출부는 결정립의 표면으로 판단되며 상온 인장시험편에서 관찰되었던 미세 덩굴은 관찰되지 않았다. 이와 같이 고온에서 입계파단에 의해 연성이 감소하는 것은 grain boundary decohesion 현상으로 판단되며 주로 ODS 합금과 같

Fig. 4. Bright field TEM micrograph and SAD(Selected Area Diffraction) of Alloy 617 base ODS alloy specimen after solution treatment.

Fig. 5. Fracture surface of Alloy 617 base ODS alloy after tensile test at (a) 25°C and (b) 700°C.

이 분말 야금법으로 제조된 합금에서 빈번하게 관찰되는 현상이다[13].

인장시험 온도에 따라 발생한 파단기구 차이와 인장시험 후 결정방위 배열과의 연관성을 알아보기 위해 용체화 열처리된 ODS 합금 시편과 상온 및 700°C 인

장시험 시편의 결정방위를 EBSD로 mapping한 결과와 역극점도를 그림 6에 나타내었다. 용체화 열처리 상태에서는 결정립들의 방향이 무질서하게 분포되어 있던 것이 상온 인장시험 후에는 $[001]$ 과 $[111]$ 로 배열된 것을 확인할 수 있다. Hatherly와 Hutchinsin에 의하면 인장, 인발, 압출 등과 같은 단축 공정에 의해 다결정 재료가 변형되면 집합조직이 생성된다고 하였다[14]. 이는 섬유 조직이라고도 불리며, 결정립이 $[001]$ 과 $[111]$ 로 배열되는 현상은 면심입방 구조를 갖는 재료의 특성이라고 알려져 있다. 반면 700°C 인장시험에서는 결정립들의 무질서한 방위 분포가 용체화 열처리 시편과 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 700°C에서는 변형 과정에서 집합조직이 형성되지 않고 입계파단이 발생했음을 짐작할 수 있다.

ODS 합금에서 나타난 온도에 따른 파단기구 차이와 파단 후 미세조직 차이를 알아보기로 상온과 700°C에서 인장시험 후의 시편에 대하여 TEM 관찰 결과를 그림 7에 나타내었다. 상온 파단시편(a)은 전위 밀도가 높았고, 아결정립의 생성(화살표)을 관찰할 수 있었다. 반면 700°C 인장시험 시편에서는 가공 쌍정은 빈번히 관찰되었으나 전위 밀도 증가와 아결정립 생성은 관찰되지 않았다. 이는 그림 2에 나타난 인장-변형을 곡선과 연관 지어 설명할 수 있는데, 상온 인장거동에서는 전위 밀도 증가와 아결정립 생성에 의한 결정립 미세화에 의해 가공경화가 발생한 것으로 보인다. 반면 (b)에 나타난 700°C 파단시편의 경우 결정립 내 전위 밀도가 낮아 변형경화 현상이 없고, 아결정립 생성에 의한 결정립 미세화 효과도

Fig. 6. EBSD phase mapping and inverse pole figure of Alloy 617 base ODS alloy specimens; (a) solution treated at 1150°C, (b) tensile tested at 25°C, and (c) tensile tested at 700°C.

Fig. 7. TEM micrographs of Alloy 617 base ODS alloy specimens after tensile test at (a) 25°C and (b) 700°C.

없었기 때문에 가공경화 없이 파단이 발생한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 차세대 원자로 구조재료로 주목받고 있는 Alloy 617의 고온 기계적 특성을 개선하고자 Alloy 617계 ODS 합금을 제조하고 인장특성을 평가하였다. 시험 결과에 의하면 상용 합금에 비해 ODS 합금의 항복강도가 크게 향상되었음을 알 수 있었다. MA법으로 제조한 ODS 합금의 상온 및 700°C에서의 인장특성을 평가한 결론은 다음과 같다.

1. Alloy 617계 ODS 합금은 상용 합금에 비해 상온 항복강도는 약 2 배, 700°C 항복강도는 1.8 배 증가하였다. ODS 합금의 항복강도 향상은 결정립 미세화와 Y_2O_3 첨가에 의해 생성된 복합 산화물인 $Y_4Al_2O_9$ 에 의한 분산강화 효과에 의한 것으로 판단된다.

2. 상온 인장시험 결과 가공경화가 발생하였고 23%의 연신율을 나타내었다. 파면 관찰 결과 연성과 피임을 보여주는 미세 덩플이 관찰되었다. EBSD 분석에 의하면 집합조직이 생성되었고, 결정립은 [111], [001] 방향으로 배열되었다. TEM을 이용해 파단 시편의 미세조직을 관찰한 결과 인장시험 후에는 전위 밀도가 크게 증가하였고 아결정립이 생성되었다.

3. 700°C 인장시험에서는 가공경화가 발견되지 않았고 약 9%의 연신율을 나타내었다. 파면 관찰 결과

입계파단이 관찰되었고, 집합조직은 생성되지 않았다. 미세조직 관찰 결과 상온 인장시험에서 관찰되었던 전위 밀도의 증가나 아결정립의 생성은 관찰되지 않았다. 즉, 상온과 700°C 인장시험에서는 각기 다른 파단기구가 작용하였으며 인장시험 후 결정립 거동 및 미세조직에서도 큰 차이를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부에서 지원하는 한국원자력연구원 주요사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] W. G. Kim, S. N. Yin and Y. W. Kim: J. Kor. Inst. Met. and Mater., **47** (2009) 613 (*Korean*).
- [2] T. Hirano, M. Okada, H. Araki, T. Noda, H. Yoshida and R. Watanabe: Metall. Trans., **12A**, (1981) 451.
- [3] S. H. Cho, I. J. Cho, G. S. Yoon and S. W. Park: Met. Mater. Int., **13** (2007) 303.
- [4] T. H. Bassford and J. C. Hosier: Nucl. Technol., **66** (1984) 35.
- [5] INCONEL alloy 617, SMC-029, Special Metals Corporation, 2005 (Mar 05).
- [6] E. Orowan: Trans Inst. Eng. Shipbuild Scotl., **89** (1946) 165.
- [7] F. J. Humphreys and J. W. Martin: Phil. Mag., **16** (1967) 927.
- [8] A. H. Clauer and B. A. Wilcox: Met. Sci. J., **1** (1967) 86.
- [9] I. S. Kim, T. Okuda, C. Y. Kang, J. H. Sung, P. J. Maziasz, R. L. Klueh and K. Miyahara: Met. Mater. Int., **6** (2000) 513.
- [10] I. S. Kim, J. D. Hunn, N. Hashimoto, D. L. Larson, P. J. Maziasz, K. Miyahara and E. H. Lee: J. of Nucl. Mater., **280** (2000) 264.
- [11] C. Suryanarayana: Progress in Materials Science, **46** (2001) 6.
- [12] I. H. Kim: Ph. D. Thesis, Mechanical Property, Phase Transformation and High Temperature Oxidation Characteristics of ODS Ni-base Alloy with Nano Sized Grains Fabricated by Mechanical Alloying Method, Korea University, Seoul (2006) 31-33 (*Korean*).
- [13] J. H. Kim, T. S. Byun and D. T. Hoelzer: J. of Nucl. Mater., **407** (2010) 143.
- [14] F. J. Humphreys and M. Hatherly: Recrystallization and related annealing phenomena, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam (2004) 78-79.