

Ni계 산화물 분산 강화 합금의 방향성 재결정에 미치는 존 어닐링 속도의 영향

김영균 · 윤성준 · 박종관^a · 김휘준^b · 공만식^c · 이기안*

인하대학교 신소재공학과, ^a대한소결금속주(주), ^b생산기술연구원, ^c고등기술연구원

Effect of Zone Annealing Velocity on the directional Recrystallization in a Ni base Oxide Dispersion Strengthened Alloys

Young-Kyun Kim, Seong-June Yoon, Jong-Kwan Park^a, Hwi-Jun Kim^b,
Man-Sik Kong^c and Kee-Ahn Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

^aR&D Center, Korea Sintered Metal Co., Ltd., Daegu 42983, Republic of Korea

^bKorea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Republic of Korea

^cInstitute for Advanced Engineering, Yongin, Gyeonggi-do 17180, Republic of Korea

(Received August 13, 2018; Accepted August 17, 2018)

Abstract This study investigates the directional recrystallization behavior of Ni based oxide dispersion strengthened (ODS) alloy according to the zone annealing velocity. The zone annealing temperature is set as 1390°C, while the zone velocities are set as 2.5, 4, 6, and 10 cm/h, respectively. The initial microstructure observation of the as-extruded sample shows equiaxed grains of random orientation, with an average grain size of 530 nm. On the other hand, the zone annealed samples show a large deviation in grain size depending on the zone velocities. In particular, grains with a size of several millimeters are observed at 2.5-cm/h zone velocity. It is also found that the preferred orientation varies with the zone annealing velocity. On the basis of these results, this study discusses the role of zone velocities in the directional recrystallization of Ni base ODS alloy.

Keywords: Ni base ODS alloy, zone annealing, annealing velocity, microstructure, directional recrystallization

1. 서 론

Ni계 ODS 합금은 우수한 고온에서 뛰어난 인장 특성, 크립 저항성, 그리고 중성자 조사 손상 저항성 등의 장점으로 가스 터빈, 중공업 및 원자력 분야에서 주목받고 있는 소재이다[1-3]. 그러나, 뛰어난 특성을 가짐에도 불구하고 제조 공정이 매우 까다롭고 경제적인 측면에서 상당한 비용이 소모된다. 특히 가장 많은 시간이 사용되는 기계적 합금화(mechanical alloying, MA) 단계에서 밀링 시간(milling time)은 대개 50~150 h로 많은 시간이 소모되고 있는 실정이며 그 이유는 산화물의 고른 분산과 관련되어

있다[4, 5]. 즉, 공정 단가가 매우 높아 경제적인 측면에서 Ni계 ODS 합금의 개발은 매우 부정적이며 이에 따라 Ni계 ODS 합금 개발 및 응용과 관련한 연구는 지속적으로 감소하였다. 따라서 밀링 시간을 감소시키는 것은 Ni계 ODS 합금의 공정 단가를 가장 효과적으로 줄임과 동시에 경제적 관점에서 매우 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

한편, 고온 환경에서 결정립계는 확산 및 결정립계 미끄러움을 조장하여 크립 변형을 가속화시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 결정립계가 상대적으로 적은 조대 결정립을 가지는 것이 필수적이고 이 때 zone annealing 기술이 이용될 수 있다[6-8]. 여기서 zone annealing 기술

*Corresponding Author: Kee-Ahn Lee, TEL: +82-32-860-7532, FAX: +82-32-862-5546, E-mail: keeahn@inha.ac.kr

이 이용되는 것은 단순히 결정립 크기 조대화보다는 크립 특성을 향상시킬 수 있는 <110> 우선 배향(하중이 가해지는 방향과 평행한 방향으로)을 가지는 것이 가능하기 때문으로 보고되고 있다[9].

본 연구에서는 밀링 시간을 줄인 Ni계 ODS 합금의 물성을 향상시키기 위하여 zone annealing에 따른 방향성 재결정(directional recrystallization) 거동에 대하여 조사하였다. 이와 함께 zone annealing 속도가 Ni계 ODS 합금의 방향성 재결정 및 집합 조직 형성에 미치는 영향에 대하여 고찰해보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Ni계 ODS 합금을 제조하기 위하여 평균 입도 $31.5 \mu\text{m}$ 를 갖는 Ni-15Cr-4.5Al-4.0W-2.5Ti-2.0Mo-2.0Ta-0.15Zr-0.01B (wt.%) 마스터 합금 분말을 사용하였다. 밀링의 경우 마스터 합금 분말을 8 h 동안 ball-to-powder ratio 10:1로 1200 rpm (5 min.) → 200 rpm (2.5 min.)의 two-step 볼 밀링을 하였다. 이 때 평균 입도 40 nm 를 가지는 Y_2O_3 particle를 추가적으로 공급하며 MA를 진행하였다. 이 후 MAed powder를 canning하고 400°C , 4h, 9.8×10^{-7} torr 조건으로 degassing 하였다. 열간 압출의 경우 압출 비 7:1, can 온도 1175°C , 그리고 압력 190 kg/cm^2 의 조건으로 고온 압출하여 최종적인 Ni계 ODS 합금을 제조하였다.

방향성 재결정을 위하여 1390°C 에서 2.5, 4, 6, 그리고 10 cm/h 의 속도 조건으로 zone annealing을 수행하였다. 이 때 특정 분위기를 조성하지 않고 대기 분위기에서 zone annealing하였다.

상 분석을 위하여 X-ray diffractometer (XRD, D/MAX RAPID-S, $\text{Cu K}\alpha$ radiation, scan rate: 2° min^{-1} , scan step size: 0.02°)를 이용하였다. 이와 함께 초기 미세조직은 silicon carbide papers (#100~#2000)와 $1 \mu\text{m}$ diamond suspension으로 연마 후 field-emission scanning electron

microscopy (FE-SEM, Tescan MYRA 3 XHM)로 관찰하였다. 또한, grain orientation map 및 inverse pole figures를 분석하고자 high resolution-electron back scattered diffraction (HR-EBSD, Nordlys nano detector, binning: 4×4 , step size: 100 nm) 장비를 이용하였다. 이 때 EBSD는 앞선 연마법과 함께 $0.05 \mu\text{m}$ colloidal silica (CS)로 추가 연마 후 15 kV 의 조건하에서 수행했으며 EBSD data 분석은 imaging microscopy software (AZtech, CHANNEL 5)를 이용하였다. Nano-sized 산화물 입자 분석의 경우 field emission transmission electron microscopy (FE-TEM, JEM 2100F) 장비를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ni계 ODS 압출 소재에 대한 EBSD 분석 결과이다. 먼저 band contrast map (a)을 살펴보면 압출 방향으로 연신되지 않은 약 530 nm 수준의 평균 결정립이 관찰되었다. 이와 함께 grain orientation map (b)을 살펴보면 결정립들은 특정 배향을 가지지 않는 random orientation으로 이루어져 있는 것을 알 수 있었다.

상 분석을 위하여 X선 회절 분석을 수행했으며 그 결과를 그림 2에 도시하였다. 상 분석 결과, γ 및 γ' 상만이 검출되었으며 MA 과정에서 첨가된 Y_2O_3 peak은 확인되지 않았다. 그러나, 앞선 그림 1에서 나타난 것과 같이 수 백 nm 수준의 결정립들이 형성되어 있는 것을 통해 산화물이 존재할 것으로 예상해 볼 수 있었다. 일반적으로 Ni계 superalloy의 경우 고온 가공 온도는 약 $1050\sim 1250^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 것으로 알려져 있다[10]. 즉, 본 연구에서 적용된 1175°C 압출 온도는 고온 가공 온도 조건과 동일하며 가공 이후 대부분 재결정된 수 십 μm 수준의 크기를 가지는 결정립들이 형성되어야 한다. 그러나, 그림 1에 나타난 것과 같이 수 백 nm 수준의 결정립들이 관찰되며 이를 통해 산화물이 높은 개수 밀도로 고르게 분포하여 재결정 및 결정립 성장이 발생하지 않은 것을 유추해

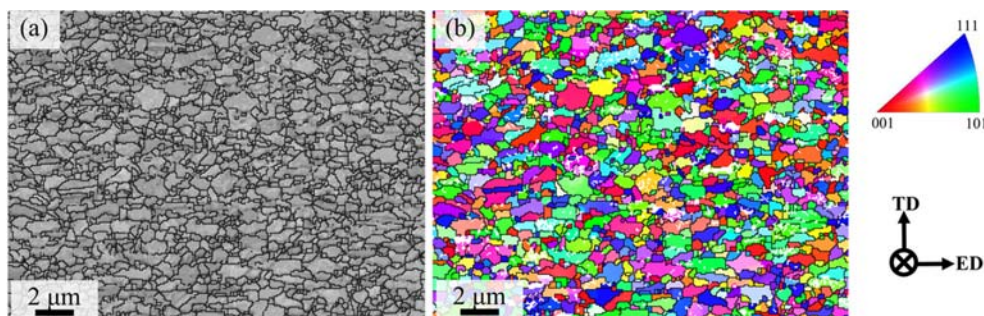


Fig. 1. EBSD analysis results; (a) band contrast map and (b) grain orientation map. (ED : Extrusion direction and ED equal to loading axis, TD : Transverse direction).

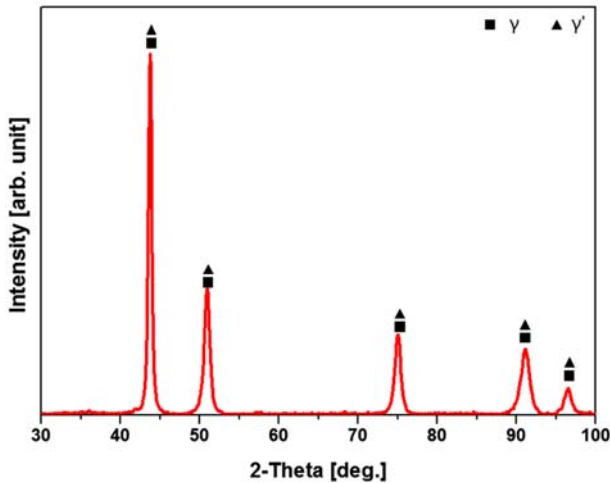


Fig. 2. X-ray diffraction analysis result of as-extruded specimen.

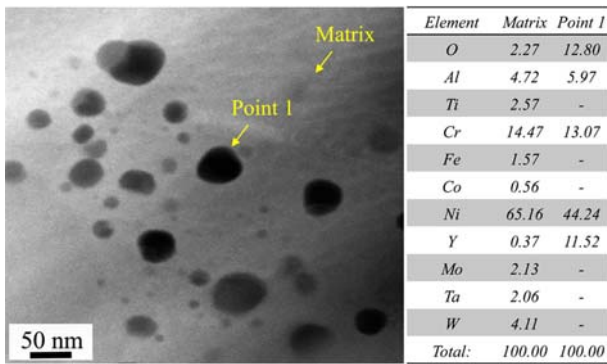


Fig. 3. TEM image showing the nano sized oxide particles in the as-extruded specimen.

볼 수 있었다.

따라서, 산화물 형성을 확인해보기 위하여 TEM 분석을 수행했으며 그림 3에 나타내었다. TEM 분석 결과, 결정

립 내부에 평균 19 nm 수준의 석출물들이 높은 개수 밀도로 고르게 분포한 것을 확인해 볼 수 있었다. EDS point 분석 결과, matrix의 경우 표준 조성과의 유사한 조성을 확인할 수 있었으며 석출물의 경우 Y와 O가 다량 검출됨으로써 산화물임을 알 수 있었다. 즉, 밀링 시간을 현저히 감소시켰음에도 불구하고 산화물들이 잘 형성되어 있는 Ni계 ODS 합금 제조가 가능한 것으로 나타났다.

그림 4에 zone annealing 속도(a - 2.5 cm/h, b - 4 cm/h, c - 6 cm/h, d - 10 cm/h)를 달리한 소재의 EBSD grain orientation map을 나타내었다. 그 결과 동일 배율에서 2.5 cm/h 조건의 경우 압출과 평행한 방향으로 <110> 우선 배향(loading axis equal to the extrusion direction)을 갖는 방향성 결정립들이 형성된 것을 알 수 있었다. 또한, 그림 1(a)에서 확대된 그림을 살펴보면 결정립 크기는 ~ mm 수준으로 매우 조대한 결정립들이 존재하는 것으로 확인되었다. 반면, 4 cm/h 소재의 경우(b) 표면 부근에서는 <110> 우선 배향을 갖는 수 mm 수준의 방향성 결정립들이 관찰되었으나 소재 중심 부근에서는 무질서한 방위를 가지는 것으로 나타났다. 6 cm/h 소재는 약 1 mm 수준의 크기를 가지는 결정립들이 관찰되었으며 이러한 결정립들은 우선 배향을 가지지 않는 경향을 보였다(c). 또한 10 cm/h 조건에서는 표면 부근에서 수 mm 수준의 방향성 결정립이 생성되긴 하지만 매우 적은 양을 보이며 특히 소재 중심 부근에서는 1차 재결정 후 2차 재결정이 거의 발생하지 않은 미세 결정립들이 관찰되었다(d). 즉, zone annealing 속도가 증가함에 따라 결정립 크기가 줄어들고 방향성 재결정 현상이 억제되는 것으로 나타났다. 여기서 2차 재결정의 경우 1차 재결정 후 특정 결정립들이 zone annealing 방향을 따라 방향성 재결정을 하는 현상이다.

Zone annealed 소재에 대하여 우선 배향을 알아보고자 zone annealing 속도에 따른 inverse pole diagrams의

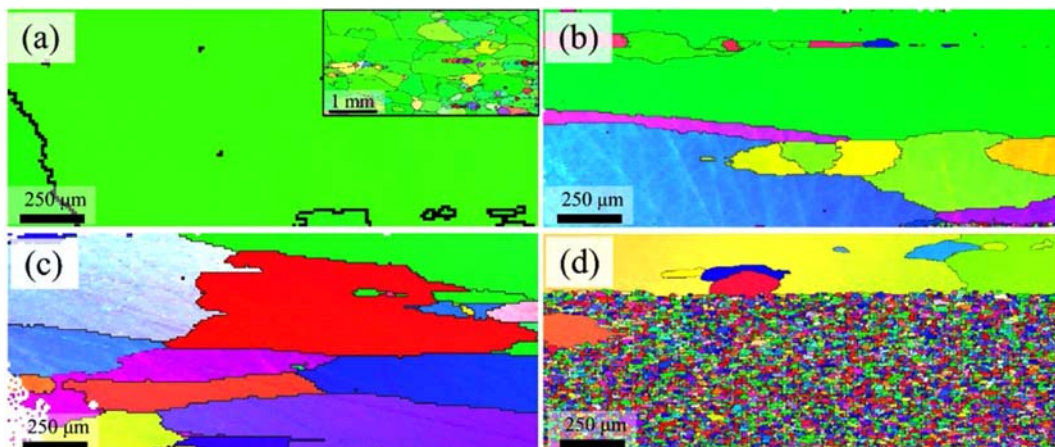


Fig. 4. EBSD grain orientation maps showing the microstructure changes according to zone annealing velocity; (a) 2.5 cm/h (Rectangle box shows the low magnification grain orientation map), (b) 4 cm/h, (c) 6 cm/h, and (d) 10 cm/h.

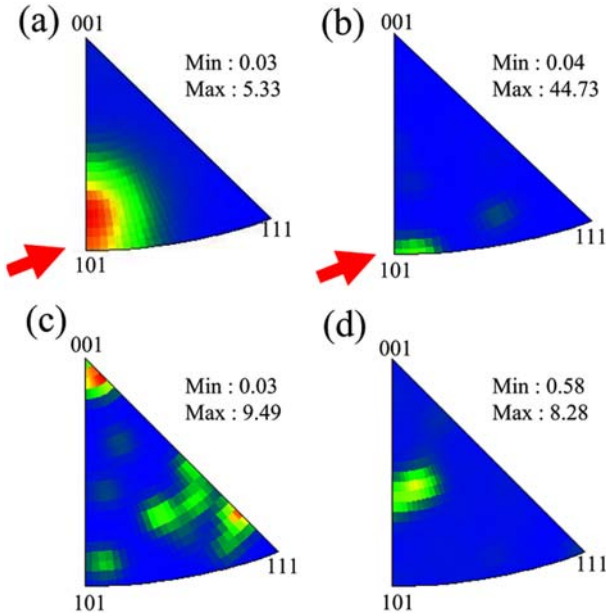


Fig. 5. EBSD inverse pole diagrams of (a) 2.5 cm/h, (b) 4 cm/h, (c) 6 cm/h, and (d) 10 cm/h specimens.

contours를 분석했으며 이를 그림 5에 나타내었다. 먼저, 그림 5(a)에 나타낸 2.5 cm/h 소재의 경우 그림 2(a)에서 확인한 바와 같이 $\langle 110 \rangle$ -orientation에서 강한 intensity를 보였다. 이와 함께 4 cm/h 소재는 2.5 cm/h 소재 보다는 intensity가 약하긴 하지만 여전히 $\langle 110 \rangle$ -orientation에서의 intensity가 상당히 높은 것을 알 수 있었다(b). 그러나, 6 cm/h (c) 및 10 cm/h (d) 소재들은 고온 크립 특성을 향상시킬 수 있는 $\langle 110 \rangle$ -preferred orientation이 제대로 발달하지 못한 것으로 확인되었다. 즉, Ni계 ODS 합금에서 적용된 zone annealing 속도 중 2.5 cm/h 조건에서 가장 적절한 미세조직이 얻어지는 것으로 나타났다.

한편, zone annealing 속도에 따른 기계적 특성 변화를 알아보하고자 zone annealing 속도에 따른 경도 값을 측정하고 이를 그림 6에 도시하였다. 그 결과 zone annealing에 따라 조대한 방향성 결정립들이 형성된 표면 부근이 소재 내부와 비교하여 상대적으로 높은 경도 값을 보이는 독특한 결과를 얻을 수 있었다. 또한, zone annealing 속도가 낮아 방향성 결정립들이 충분히 형성된 소재의 경도 값이 모두 높은 것을 알 수 있었다. 일반적으로 경도(H)의 경우 아래의 Hall-Petch 관계에 따라 결정립 크기가 미세할수록 뛰어난 특성을 나타낸다(Eq. (1))[11]:

$$H = H_0 + K_H d^{-1/2} \quad (1)$$

여기서, H_0 와 K_H 는 소재 상수이고 d 는 압출 소재의 초기 평균 결정립 크기이다. 즉, zone annealing을 통해 조대

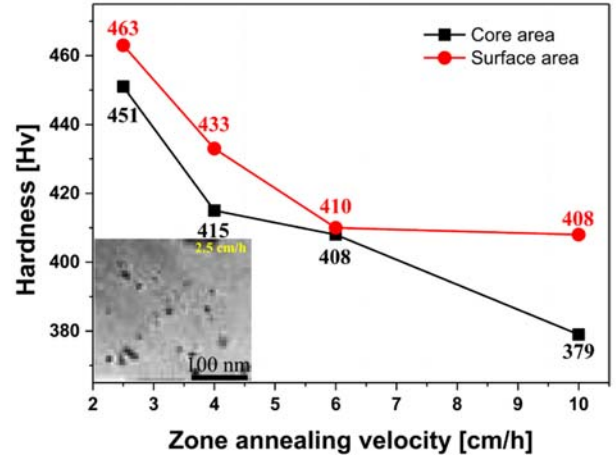


Fig. 6. Vickers hardness as a function of zone annealing velocity of newly developed Ni base ODS alloys.

한 방향성 결정립을 형성시킨 영역보다 내부 수 십 μm 수준의 결정립 크기를 가지는 영역이 높은 기계적 특성을 나타내야 하는 것과는 상반된 결과가 확인되었다. 그림 6에 함께 도시한 2.5 cm/h 소재의 TEM image를 살펴보면 초기 압출 소재의 미세조직과 비교하여 상대적으로 산화물의 크기가 감소하고 개수 밀도가 증가된 경향이 나타났다. 즉, 방향성 재결정이 진행되는 과정에서 결정립 뿐만 아니라 산화물의 특징(개수 밀도, 크기 등) 역시 변화한 것을 예상해 볼 수 있었고 이에 따라 조대 결정립임에도 불구하고 높은 경도 값을 갖는 것으로 유추할 수 있었다.

한편, zone annealing 속도에 따라 방향성 재결정 거동이 다른 것을 알 수 있는 데 이는 아래의 grain boundary energy G_{gb} 와 pinning force G_{pin} 의 관계식으로부터 해석될 수 있다(Eq. (2), (3))[12]:

$$G_{gb} = 2\gamma\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) \quad (2)$$

$$G_{pin} = \sqrt{\frac{3\sigma f}{4r}} \quad (3)$$

여기서 γ , r , R , σ , 그리고 f 는 각각 초기 압출재에 존재하는 결정립들의 interfacial grain boundary energy (0.88 J/m² [13]), 산화물의 반지름, 2차 재결정된 결정립의 등가 반지름, 기지/산화물의 interfacial energy, 그리고 산화물의 부피 분율을 나타낸다. 또한, $G_{gb} > G_{pin}$ (2 MJ/m³)일 경우 1차 재결정들을 침식시킴으로써 2차 재결정들의 방향성 재결정이 진행될 수 있다. 따라서 그림 4에 나타낸 zone annealed 소재들의 미세조직으로부터 G_{gb} 를 측정해 본 결과 2.5 cm/h, 4 cm/h, 6 cm/h, 그리고 10 cm/h에서 각각 3.57 MJ/m³, 1.57 MJ/m³, 1.41~1.80 MJ/m³, 1.52 MJ/m³의 값을 갖는

것으로 확인되었다. 즉, 방향성 재결정이 활발하지 않은 4, 6, 그리고 10 cm/h 소재는 G_{gb} 가 G_{pin} 보다 낮은 값을 갖기 때문에 적절한 재결정이 이루어지지 않은 것을 유추해 볼 수 있었다. 반면, 2.5 cm/h 소재의 경우 G_{gb} 가 G_{pin} 보다 높기 때문에 방향성 재결정이 활발히 발생한 것을 알 수 있었다. 상기 결과들을 통해 zone 속도는 2차 재결정립의 크기를 변화시킴으로써 방향성 재결정을 좌우하는 key parameter인 것을 알 수 있었다. 또한, Ukai 등[12]은 Ni계 ODS 합금의 경우 동일 온도 조건에서 zone 속도가 감소함에 따라 대체적으로 directionally recrystallized columnar grains가 쉽게 형성되는 것으로 보고하고 있어 이번 연구와 유사한 것으로 확인되었다.

상기 결과들을 종합해볼 때, 밀링 시간을 현저히 감소시킴에도 불구하고 높은 개수 밀도 및 고른 분포를 가지는 산화물과 초 미세 결정립을 가진 Ni계 ODS 합금 제조가 가능함을 확인하였다. 또한, zone 속도에 따라 microstructure evolution이 크게 차이는 것으로 나타났으며 상대적으로 느린 속도에서 고온 특성을 향상시킬 수 있는 미세조직을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni계 ODS 합금을 제조하는 과정에서 가장 많은 비용이 소요되는 밀링 시간을 줄인 Ni계 ODS 합금에 대하여 zone annealing 속도가 방향성 재결정 거동에 미치는 영향을 조사했으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni계 ODS 합금의 초기 압출 소재의 미세조직 관찰 결과, 평균 결정립 크기는 530 nm로 측정되었으며 방향성을 가지지 않은 무질서한 결정립들로 구성된 것을 알 수 있었다. 또한, 밀링 시간을 현저히 감소시켰음에도 평균 19 nm 수준의 산화물들이 높은 개수 밀도로 고르게 분포한 것으로 나타났다.

2. Zone annealing 속도에 따른 미세조직을 관찰해 본 결과, 속도가 가장 낮은 2.5 cm/h 소재에서 크립 특성 향상에 크게 기여하는 하중이 가해지는 방향과 평행한 <110> 우선 배향이 확인되었다. 반면, 4, 6, 그리고 10 cm/h 조건에서는 표면 부근에서 방향성 재결정과 함께 일부 우선 배향이 확인되었지만 2.5 cm/h 소재와 비교해볼 때 상대적으로 방향성 재결정과 우선 배향이 잘 제어되지 않은 것으로 나타났다.

3. 경도 측정 결과, 상대적으로 조대한 결정립들로 구성된 표면 부근이 미세 결정립으로 구성된 소재 내부와 비

교하여 높은 경도 특성을 나타냈다. 일반적으로 Hall-Petch 관계에 따라 미세 결정립이 뛰어난 기계적 특성을 나타내야 하지만 표면 부근의 2차 재결정 과정에서 산화물의 특징(크기 및 분포) 역시 변화하여 경도 특성의 차이를 야기시키는 것으로 유추할 수 있었다.

4. Zone annealing 속도에 따라 방향성 재결정과 우선 배향이 달라지는 원인은 grain boundary energy G_{gb} 와 pinning force G_{pin} 의 관계에 따라 결정되는 것으로 나타났다. 즉, 모든 조건을 비교해볼 때 2.5 cm/h 소재만이 G_{gb} 가 G_{pin} 보다 높은 값을 가져 방향성 재결정 현상이 발생한 것을 알 수 있었다.

감사의 글

This work was supported by the Technology Innovation Program (10048158, Development of 980°C grade superalloys strengthened by multi-component nano-oxides for commercialization of core materials in the field of the defense industry) funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MI, Korea).

References

- [1] E.F. Bradley: Superalloys-A Technical Guide, ASM International (1988).
- [2] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman and D.T. Hoelzer: J. Nucl. Mater., **341** (2005) 103.
- [3] T.M. Pollock and S. Tin: J. Propul. Power, **22** (2006) 361.
- [4] C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci., **46** (2001) 1.
- [5] L. Ma, B.S.J. Kang, M.A. Alvin and C.C. Huang: KONA Powder Part. J. **31** (2014) 146.
- [6] Z.W. Zhang, G.L. Chen and G. Chen: Mater. Sci. Eng. A, **435-436** (2006) 573.
- [7] A.Y. Badmos, H.J. Frost and I. Baker: Acta Mater., **50** (2002) 3347.
- [8] Z.W. Zhang, G.L. Chen and G. Chen: Mater. Sci. Eng. A, **434** (2006) 58.
- [9] M. Heilmaier and F.E.H. Muller: JOM, **51** (1999) 23.
- [10] P. Podany, Z. Novy and J. Dlouhy: Mater. Technol., **50** (2016) 199.
- [11] A.S. Taha and F.H. Hammad: Phys. Status Solidi A, **119** (1990) 455.
- [12] S. Ukai, K. taya, K. Nakamura, M.S. Aghamiri, N. Oono, S. Hayashi and T. Okuda: J. Alloy. Compd., **744** (2018) 204.
- [13] J. Li and I. Baker: Mater. Sci. Eng. A, **392** (2005) 8.