

國產 Superalloy의 Cyclic 산화 거동

姜錫哲*, 田英健**, 金吉武

忠南大學校 材料工學科,

*韓國原子力安全技術院, 安全工學部

**韓國原子力研究所, 研究爐品質管理室

Cyclic Oxidation Behaviour of Domestic Superalloys at Elevated Temperature

S. C. KANG*, Y. G. CHON**, G. M. KIM

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University

**Safety Engineering Div., Korea Institute of Nuclear Safety*

***Reserch Reactor Quality Control Dept., Korea Atomic Energy Research Institute*

The cyclic oxidation behaviour of commercial superalloys produced in Korea was investigated in air at 1000°C, 1050°C and 1100°C. Cyclic oxidation test was carried out by cyclically oxidizing the specimens in an apparatus which periodically removed the specimens from the furnace and re-inserted them. The influence of growth stress and thermal stress on the cyclic oxidation was studied by examination of the oxide structures, their morphologies, and EDS line scanning of cross-section of cyclically oxidized specimens. The results showed that Inconel 601 was the best in the cyclic oxidation resistance among the tested alloys, followed by Nimonic 80A, Incoloy 825 and Inconel 718 at 1100°C. As in the case of the isothermal oxidation, relatively pure Cr₂O₃ was effective in the beginning of cyclic oxidation experiment. But, later on, other oxidation products as well as Cr₂O₃ were formed, resulting in the spallation of oxide scales. Especially, Nb and Mo in the alloys were detrimental to the cyclic oxidation behavior.

1. 서 론

고온재료는 고온에서도 우수한 기계적 성질을 유지할 수 있도록 기지합금 표면에 열역학적으로 안정하고, 성장속도가 느리며, 다른 원소의 확산이 느리고, 접착력이 좋은 산화피막(예를들면 Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂)을 형성시켜서 높은 온도 및 반응성이 강한 분위기로 부터 재료를 보호하고 있다. 이 피막들

은 기지합금내에 함유되어 있는 Al이나 Cr이 표면으로 확산되어 나와서 산소와 반응하여 산화피막을 형성한다. 그러나 이 피막은 영구적인 것이 아니라 산화피막이 성장하면서 발생하는 growth stress¹와 제품의 사용중 mechanical strain에 의한 응력을 받게 된다. 더욱이 제품은 일정온도에서 계속적으로 사용되는 것이 아니라 단속적인 조업에 의해 온도변화를 초래하는 것이 대부분이다. 이와 같은

온도변화는 합금과 산화피막간의 열팽창 계수의 차이에 의한 thermal stress²⁾를 발생시킨다. 이러한 응력들은 산화피막의 균열, 기지 합금으로부터 산화피막의 박리 등을 일으키는데, 기지합금으로부터 보호피막이 일단 균열 및 박리가 되면 기지합금에 함유되어 있던 보호피막을 형성하는 원소가 표면으로 확산되어 피막이 재생성되어 재료를 보호한다. 이 과정의 반복에 의해 기지합금내에 존재하던 피막을 형성하는 원소들이 소모되고, 결과적으로 고갈되어서 더 이상 보호피막을 형성할 수 없을 정도가 되면 재료의 수명은 다하게 되는 것이다. 이러한 보호피막의 손실을 유발하는 여러요인들 중에 온도의 변화에 의해 발생하는 thermal stress가 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 특히, superalloy의 기계적 특성을 향상시키기 위해 첨가하는 refractory element³⁾들은 oxygen getter의 역할을 하여 Al₂O₃ 및 Cr₂O₃의 형성을 촉진시키기도 하지만, Al, Cr 등의 확산을 저지시키는 기능도 하며, 이들의 oxide는 일반적으로 저융점, 높은 증기압, 높은 확산속도 등으로 인하여 보호층으로서의 역할을 못하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 따라서 본 연구는 국내에서 생산되는 superalloy의 내산화성을 조사하기 위한 연구로서 Inconel 601, Inconel 718, Incoloy 825 및 Nimonic 80A의 4종을 선택하여 형성된 산화피막이 어떻게 열화되어 가는지를 규명하고자 일차로 일정한 온도에서 산화피막의 성장과정을 연구하기 위해 공기중에서의 isothermal oxidation에 대한 실험결과를 발표하였고,⁵⁾ 이차로 본 논문에서는 산화피막의 성장과 온도변화에 따라서 발생하는 growth stress와 thermal stress의 복합적 영향을 검토하기 위해서 실험실적으로 일정기간 동안

반응온도에 시편을 유지한 후 상온으로 시편을 냉각시키는 과정을 반복시키는 공기중 cyclic 산화실험을 하여 superalloy의 생산에 필수적인 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

시료는 국내 superalloy 제조회사에서 생산되고 있는 4종류를 사용하였고, 두께 2mm, 크기 10×10mm 또는 지름 9mm 정도의 시편으로 절단하여, 시편 모두 일정한 표면상태를 유지하도록 SiC #600까지 연마한 후 정확한 시편크기를 버어니어 캘리퍼스로 측정하였고, 초음파 세척기로 표면의 이물질 제거 후 건조시켜 화학천칭으로 시험전의 무게를 측정하였다. 시료의 화학성분은 습식으로 분석한 결과 Table 1과 같다. 또한 광학현미경으로 조직을 관찰하고, X-ray diffractometer(XRD)로 결정구조를 조사하였다.

Cyclic oxidation을 위한 장치는 Fig. 1과 같이

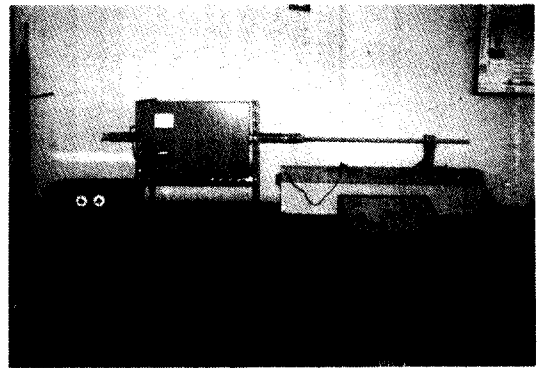


Fig. 1 The experimental apparatus for the thermal cyclic oxidation

Table 1. Chemical compositions of the superalloys

	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	Cu	Other
Nimonic 80A	76.5	18.7	-	-	1.1	1.6	1.7	-	0.4	-	-	S<0.001
Inconel 601	61.9	22.2	<0.01	0.03	1.42	0.24	13.87	<0.01	0.28	0.03	<0.01	S<0.001
Inconel 718	53.9	17.8	2.1	5.15	0.61	0.80	19.3	0.05	0.15	0.04	0.07	S<0.001
Incoloy 825	43.8	22.6	2.0	0.03	0.05	0.80	28.3	0.12	0.17	<0.01	2.17	S 0.007

관상전기로 내부에 석영관(quartz tube)를 삽입하고 한쪽 끝은 열려진 상태로 두고 한쪽 끝에 파이렉스관을 연결하여 파이렉스관 내부에 석영봉을 삽입하여 바깥쪽 끝에 강자성체를 매달고 전자석을 이용하여 좌우로 이동할 수 있게 하였고, hot zone에서 45분간 cold zone에서 15분간 머물게 하여 시편이 thermal cycle을 받도록 하였다. 시험편을 석영봉 끝에 매달기 전에 전기로를 가열한 후 hot zone thermometer의 온도를 digital thermometer(Omega)로 측정하여 전기로의 온도를 보정하였으며 hot zone의 온도를 안정시킨 후 시편을 삽입하였고, 실험중에도 가끔 온도를 측정하여 5°C범위 이내임을 확인하였다. 시편의 초기무게를 화학천칭으로 0.1mg까지 측정하고, cyclic oxidation 과정에는 시편이 cold zone에 있을 때 무게를 측정하였다. 초기에는 5-10시간마다, 2일 경과후부터는 12-24시간마다 무게를 측정하였다.

Thermal cycling condition에서의 실험은 처음에는 900°C의 공기중에서 수행했으나 무게변동이 너무 적어 1000°C에서 수행하였고 1000°C에서는 무게가 증가만 되고 감소되지 않아, 다시 1100°C에서 실험한 결과 Inconel 718은 무게감소가 너무 많이 일어나 중간온도인 1050°C에서 실험을 하여 보완하였다. 1100°C의 공기중에서 4종류 superalloy의 thermal cycle에 의한 무게변화 곡선이 24시간 부근에서 증가 또는 감소하거나 최대치를 나타내는 등 제각기 다른 특성을 나타내므로 이때의 산화거동을 관찰하기 위해 동일한 조건에서 24시간 동안 cyclic 산화하여 그 시편을 비교관찰하였다.

Thermal cycling이 계속됨에 따라 형성된 산화피막은 박리되어 떨어져 나가고 재생성되는 과정이 반복되므로 여기에서의 무게변화는 산화물이 생성되어 증가된 양과 박리된 양의 차이를 나타내므로 조직학적인 관찰이 항상 수반되어야 한다. 따라서 thermal cycling 분위기에서 산화된 시편을 주기적으로 육안 및 광학현미경으로 표면상태를 관찰하여 isothermal oxidation시편의 상태와 비교하였으며, 중간상태 및 최종상태의 시편표면에 형성된 산화물

형상을 SEM(Jeol JSM-T300, 30KV)으로 관찰하고, SEM기기에 부착된 EDS(Link System)로 산화물을 분석하였다. 표면의 산화물을 관찰한 후 가능한 한 표면의 산화물이 떨어지지 않게 하여 호마이카로 molding하였고, cross-section을 관찰하기 위해 시편의 중앙부까지 연삭하고 0.05μm의 alumina로 연마한 후 초음파세척기로 세척후 SEM으로 cross-section을 관찰하였으며, SEM에 부착되어 있는 EDS로 cross-section의 line scanning 및 mapping을 하여 온도변화에 따라 기지합금과 산화물에서의 주요원소의 분포상태를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 1000°C에서의 cyclic 산화 거동

공기중 1000°C의 석영관 내에서 45분간 유지시킨 후 상온구역으로 시편을 이동시켜 15분간 유지시키는 thermal-cycling 분위기에서 3종류의 superalloy에 대한 cycle수에 따른 무게변화는 Fig. 2와 같고, Inconel 718 > Incoloy 825 > Inconel 601의 순으로 무게증가가 많았다. Inconel 718은 약 24 cycle까지는 급속히 무게가 증가되고, 그후에는 서서히 증가하여 588 cycle까지 약 2.2mg/cm² 증가된 상태를 유지했고, Incoloy 825도 Inconel 718과 유사하게 약 24 cycle까지는 급속히 무게가 증가되고 그 이후에는 아주 서서히 증가하여 588 cycle까지 약 1.8mg/cm² 증가된 상태를 유지했고, Inconel 601의 경우는

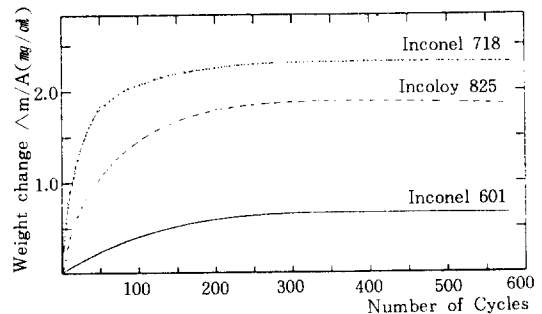


Fig. 2 Weight change/cycle curves for thermal cyclic oxidation of the superalloys in air at 1000°C

산화초기에도 무게가 서서히 증가되고 100 cycle 후에는 거의 무게변동없이 0.6 mg/cm² 정도를 유지했다. 공기중 1000 C에서는 3종류의 superalloy 모두 588 cycle까지 실험한 결과 thermal cycle에 의한 무게 감소가 관찰되지 않았으며, 이는 1000 C의 isothermal oxidation에서의 무게증가 순서와 동일하였으며, 무게증가 정도는 isothermal oxidation의 경우보다 적었다.

588 cycle동안 thermal-cycling 분위기에서 산화 처리한 후 SEM으로 morphology를 관찰한 결과 3종류의 superalloy모두 구형의 산화물이 형성되었지만 Inconel 718 및 Incoloy 825보다는 Inconel 601의 산화물이 조밀한 것으로 관찰되었다. Scale 표면의 EDS 결과 Inconel 601 및 Incoloy 825는 Cr 및 Ti의 산화물이 형성되었고, Inconel 718의 경우는 Cr 및 Ti의 산화물 뿐만 아니라, Fe, Ni, Nb등의 산화

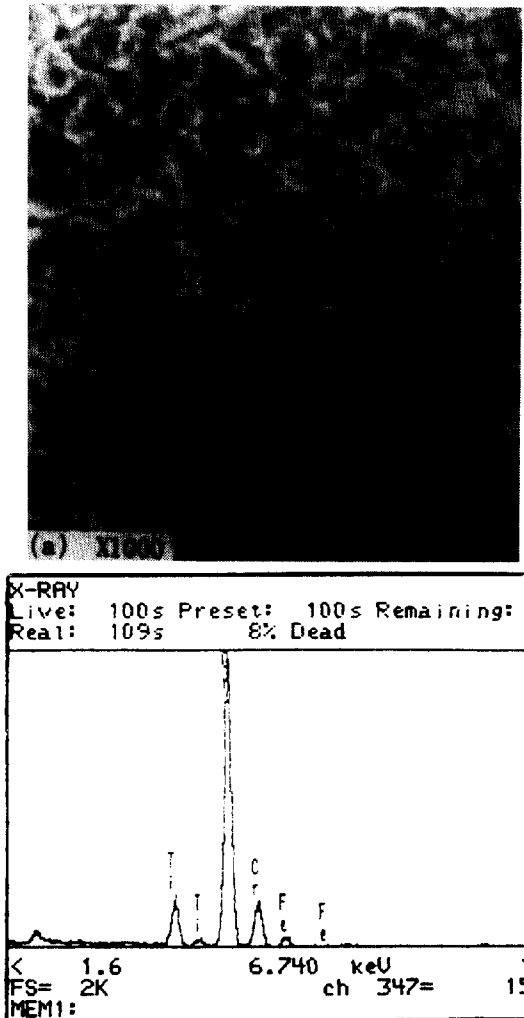


Fig. 3 Surface morphology of Inconel 601 which was cyclically oxidized for 588 cycles in an air at 1000 C (a) SEM micrograph of the surface (b) X-ray spectrum of overall surface

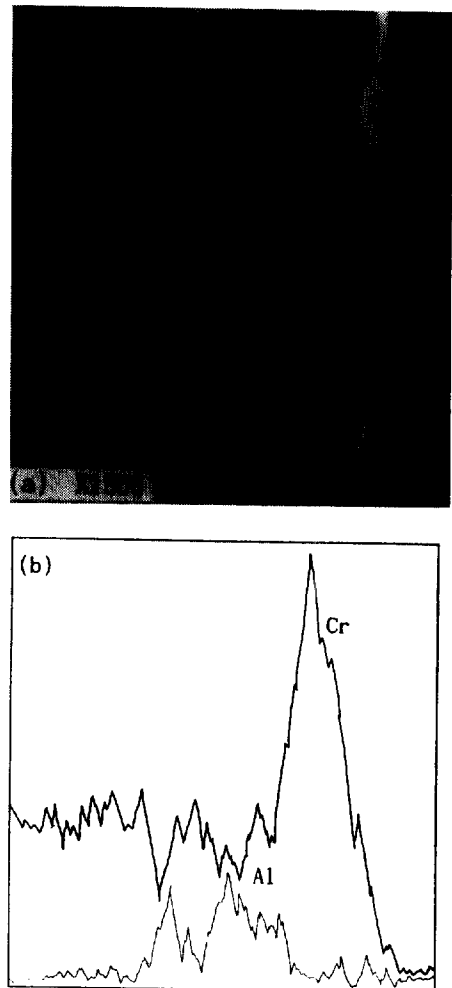


Fig. 4 (a)The transverse section and (b)EDS line profiles of Inconel 601 which was cyclically oxidized for 588 cycles in an air at 1000°C

물도 형성된 것으로 관찰되었다. Inconel 601의 표면 morphology 및 EDS 결과는 Fig. 3과 같다.

Transverse section을 SEM 및 EDS로 관찰한 결과, 3종류의 superalloy 모두 Cr 산화층이 형성되었고, Inconel 601의 경우는 Fig. 4와 같이 Cr 산화층 밑에 Al internal oxide가 형성되었고, Incoloy 825의 경우는 Cr 산화층 밑에 약간의 Ti oxide가 형성되었으며, Inconel 718의 경우는 Cr 산화층 바로 밑에 즉 substrate와의 경계면에 약간의 Nb 및 Mo 산화물이 형성되었고, substrate에 약간의 Al internal oxide가 형성되어 있었다. 공기중 1000°C의 thermal-cycling 분위기에서는 588 cycle까지는 Cr 산화피막이 thermal stress로 인한 박리가 심하게 일어나지 않는 것을 weight change curve에서 뿐만 아니라, 표면 morphology, transverse section의 피막형상 등의 관찰로도 확인되었다.

3. 2 1050°C에서의 cyclic 산화거동

공기중 1050°C의 thermal cycling 분위기에서의 cycle수에 따른 무게변화는 Fig. 5와 같이 약 40 cycle 이후에는 Inconel 601을 제외한 다른 3종류의 superalloy는 모두 무게가 감소하였다. Inconel 601의 경우는 무게가 아주 서서히 증가하여 254 cycle 까지 무게감소가 생기지 않고 2.1mg/cm² 정도의 무게가 증가된 상태로 유지되었다. Incoloy 825의 경우는 1.0mg/cm² 정도까지 증가한 후 40 cycle 이후부터는 무게가 아주 서서히 감소되었고, Nimonic 80A

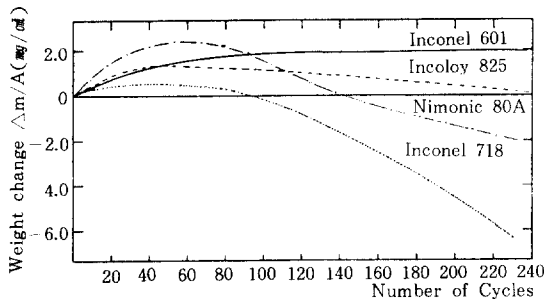


Fig. 5 Weight change/cycle curves for thermal cyclic oxidation of the superalloys in air at 1050°C

의 경우는 초기에 무게가 2.1mg/cm²까지 증가한 후 약 50cycle후부터 무게가 감소하는데 약 150 cycle 지난 후에 오히려 무게감소가 완만해지는 추세를 나타내었다. Inconel 718은 50 cycle까지 무게가 약 0.4mg/cm²까지 증가하다가 그 이후에는 점차 급격히 무게가 감소하는 것으로 나타났다.

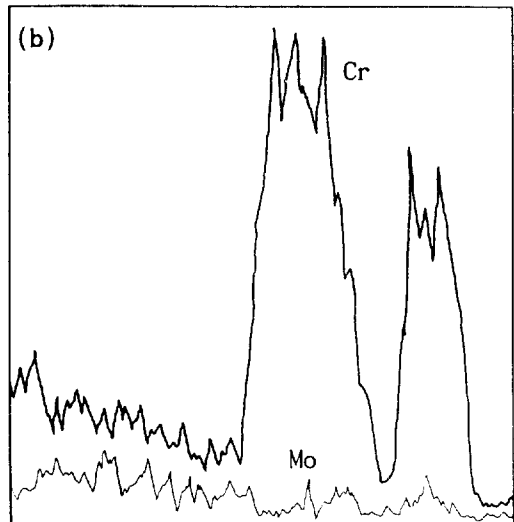
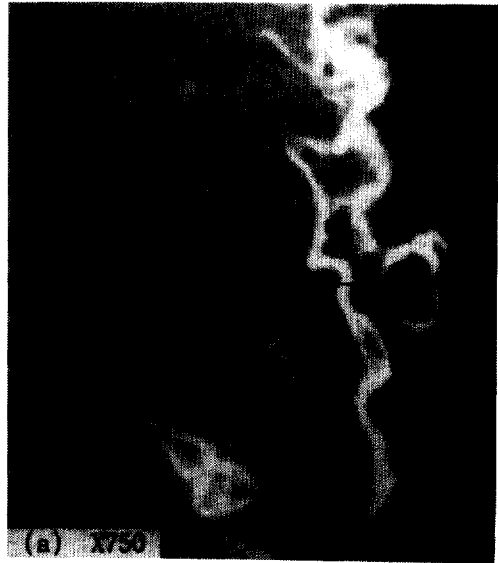


Fig. 6 (a)The transverse section and (b)EDS line profiles of Incoloy 825 which was cyclically oxidized for 254 cycles in an air at 1050°C

254 cycle 동안 산화시킨 후 시편의 transverse section에 대하여 SEM 및 EDS로 분석한 결과, Inconel 601의 무게가 감소되지 않은 것은 Cr산화층이 견재하고 Al internal oxide가 고리모양으로 형성되어 있기 때문인 것으로 확인되었다. Incoloy 825는 두꺼운 Cr산화층만 형성되어 있는데 Fig. 6에서와 같이 thermal cycle에 의해 Cr산화층에서 일부가 떨어져 나가고, 산화층 내부 및 substrate와의 경계면에 void가 많이 생성된 것이 관찰되었다. 이와 같이 void가 많이 발생하는 것은 outward metal transport²⁾ 혹은 scale과 substrate사이의 인장, 압축응력이 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다. Nimonic 80A의 경우는 Cr산화층 내부에 Ni가 많이 검출되었으므로 Cr-Ni의 spinel이 형성된 것으로 추정되고, substrate에 Al 및 Ti의 internal oxide가 미세하게 다량 분포되어 있었으며 대부분 원형을 나타내었다. 이와 같이 Incoloy 825 및 Nimonic 80A의 보호피막은 Inconel 601의 경우와는 달리 Cr₂O₃ 이외의 다른 산화물의 생성에 의해 박리가 일어나는 것으로 판단된다. Inconel 718의 경우는 1000 C의 경우보다 두께가 1/2~1/3 정도로 얇은 Cr산화층 외부에 약간의 Ni산화물만 관찰되었을 뿐, Nb 및 Mo의 산화물은 물론 다른 internal oxide도 거의 관찰되지 않았다. 따라서 Fig. 5에서와 같이 Inconel 718의 무게가 급격히 감소하는 이유는 보호피막인 Cr산화층은 Nb 및 Mo의 산화물이 생성되면서 떨어져 나가고 새로운 Cr산화층이 형성된 것으로 추측된다.

3. 3 1100 C에서의 cyclic 산화 거동

1100 C의 cyclic 분위기에서 cycle수에 따른 무게 변화는 Fig. 7과 같이 Inconel 601은 약 50cycle까지 서서히 무게가 증가하여 2.0 mg/cm²까지 증가하고 그 이후에는 아주 서서히 감소하는 것으로 나타났고, Nimonic 80A 및 Incoloy 825는 약 24 cycle 부근에서 무게가 최대가 된 후 서서히 감소하다가 약 120 cycle 이후부터는 급격히 떨어지고, Inconel 718은 초기부터 무게가 급격히 떨어지는 것으로 나타났다.

24cycle 후 표면의 morphology는 1000 C에서 나타났던 둥근입자의 조밀한 산화물은 나타나지 않고 Inconel 601은 다소 양호하나, Incoloy 825에서는 아주 크고 거친 산화물 입자가 관찰되었고, Inconel 718 및 Nimonic 80A 등에서는 여러 곳에서 산화물이 떨어져 나간 흔적이 관찰되었다.

시편의 transverse section을 SEM 및 EDS로 관찰한 결과, Inconel 601은 204시간 cyclic 산화후에도 Fig. 8에서와 같이 Cr산화층이 견재하고 내부에 고리모양의 Al internal oxide가 형성되어 있었다. 그러나 Cr 산화층내에서 void가 관찰되었는데, 이는 Cr 산화물이 thermal stress에 의해 조금씩 떨어져 나가게 하는 원인이며, 24시간 cyclic 산화한 시편의 transverse section을 관찰한 결과와 비교했을 때 단지 Cr산화층이 두꺼워지고 내부 defect가 나타나며, internal oxide의 깊이가 깊어졌을 뿐 특별한 차이를 발견할 수 없었으므로 장시간 경과후에도 무게감소가 적은 것으로 판단된다. Nimonic 80A의 경우에는 24 cycle후 비교적 얇은 Cr산화층 밑에 Al 및 Ti의 internal oxide가 상당히 깊게 형성되었으며, 24시간 cyclic 산화한 시편의 transverse section 관찰에서는 상당히 두꺼운 Cr산화층의 외부에 Ti산화물이 약간 검출되었고, 산화피막 밑에 Al 및 Ti의 internal oxide가 형성되어 있었다. 이는 Nimonic 80A가 24cycle 이후에는 Cr산화물과 Ti산화물의 생성에 의한 growth stress와 온도변화에 따른 thermal stress에 의해 산화물이 떨어져 나가

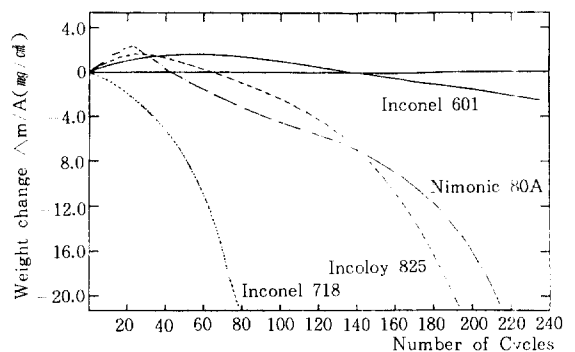


Fig. 7 Weight change/cycle curves for thermal cyclic oxidation of the superalloys in air at 1100 C

무게가 감소된 것으로 판단된다. Incoloy 825인 경우는 Fig. 7에서와 같이 120 cycle후에 급격히 무게가 감소하는데 Fig. 9에서 알 수 있듯이 204 cycle 후에는 산화층이 극심하게 손상되었다. Incoloy 825에서도 Inconel 718과 유사하게 Cr산화층과의 경계면에 Mo 및 Nb 산화물이 형성되었다. Fig. 7에서

와 같이 24 cycle후 즉 무게가 최대로 증가된 시점의 transverse section에서는 Mo 및 Nb의 산화물은 형성되지 않았고 Cr산화층만 형성되었으므로 Incoloy 825는 초기에 보호피막이 형성된 후 시간이 경과함에 따라 Mo 및 Nb 산화물이 형성되면서 Cr산화물과 Mo산화물의 생성에 의한 growth stress

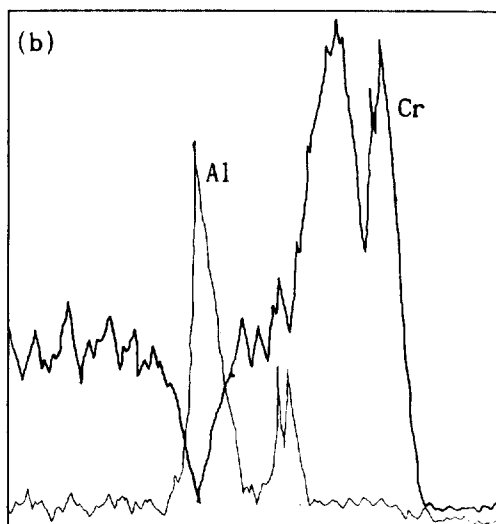


Fig. 8 (a)The transverse section and (b)EDS line profiles of Inconel 601 which was cyclically oxidized for 204 cycles in an air at 1100 C

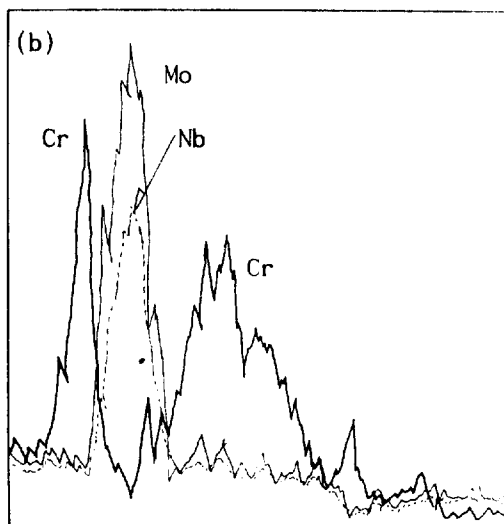
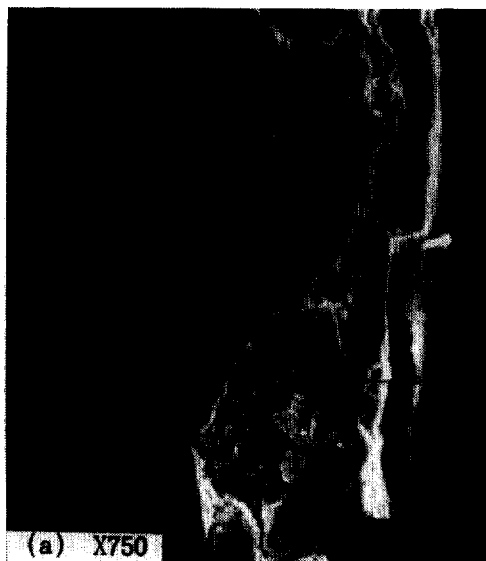


Fig. 9 (a)The transverse section and (b)EDS line profiles of Incoloy 825 which was cyclically oxidized for 204 cycles in an air at 1100 C

및 thermal stress에 의해 박리현상이 많이 발생되어 Nimonic 80A보다 부재 감소가 많음을 알 수 있었다. Inconel 718의 경우 204시간 cyclic 산화한 시편의 transverse section은 Fig. 10에서와 같이 Fe 및 Ni의 산화물이 떨어져 나가고 내부에 다시 Cr 산화층이 형성되며 substrate와의 경계면에 Nb 및

Mo의 산화물이 형성되었다. 중간과정을 관찰하기 위해 24시간동안 thermal cyclic 분위기에서 산화후 관찰한 transverse section은 Fig. 11에서와 같이 Cr 산화층 밑에 Nb 및 Mo 산화층이 형성되었고, 호마이카로 mounting하는 과정에 Cr산화층이 쉽게 떨어진 것을 관찰할 수 있었다. Nb₂O₅는 고온 및 높

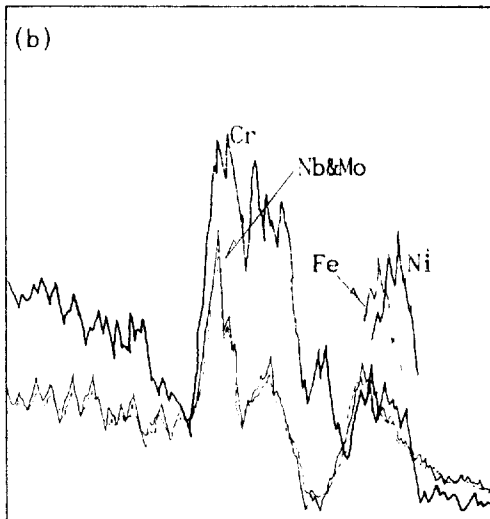
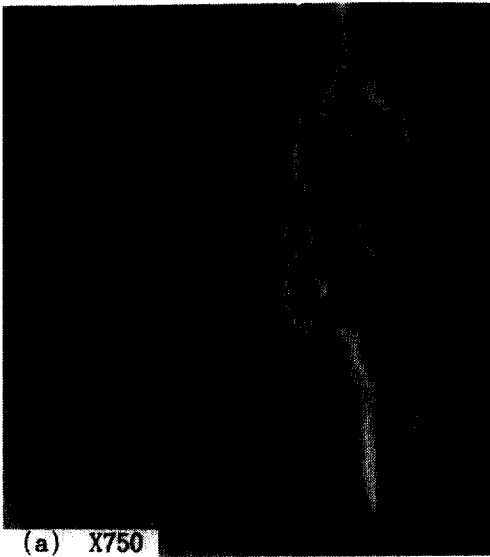


Fig. 10 (a)The transverse section and (b)EDS line profiles of Inconel 718 which was cyclically oxidized for 204 cycles in an air at 1100 C

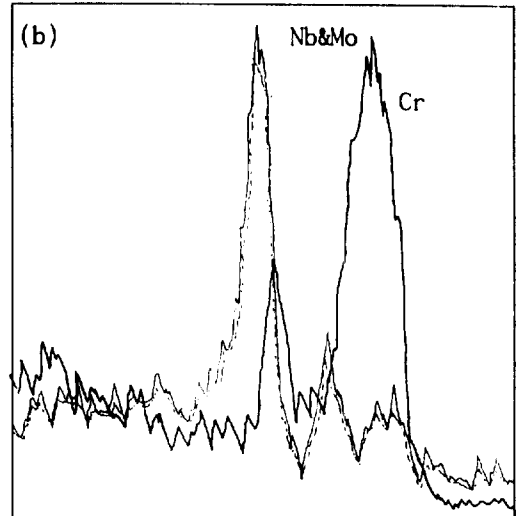
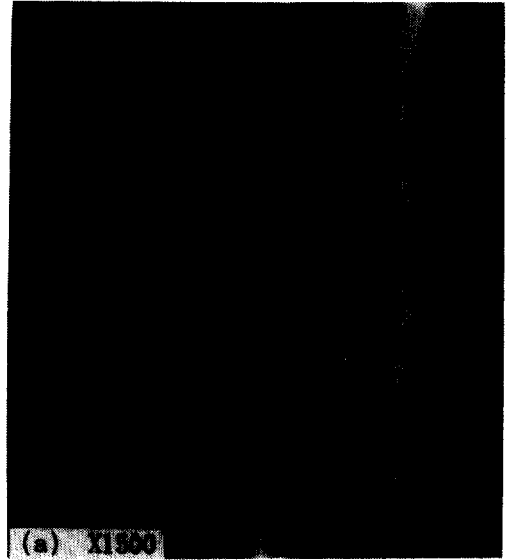


Fig. 11 (a)The transverse section and (b)EDS line profiles of Inconel 718 which was cyclically oxidized for 24 cycles in an air at 1100 C

은 산소압력에서 잘 생기는데 기포가 많고 산화저항이 아주 약하며,⁷⁾ 또 PBR(oxide/metal volume ratio)이 2.68배로 매우 높은 것으로⁸⁾ 알려져 있고, Mo는 alloy/scale경계면에서 M_oO_2 층이 형성되고 보호피막에 균열이 생기면 액상의 M_oO_3 로 산화되어 대부분의 산화물과 저융점의 공정반응을 일으키는 것으로⁹⁾ 알려져 있다. 이와 같은 산화물이 형성되기 때문에 Cr 산화층에 균열이 생기고, Cr 산화층과 Nb 및 Mo의 산화물 사이의 접합력을 약하게 하기 때문에 thermal cycle로 인하여 산화층이 박리되고, Nb 및 Mo의 산화층은 결함이 많고 보호피막으로서의 기능이 거의 없으므로, Ni, Fe 등의 다른 산화층이 생긴 후 박리되고, 다시 Cr 산화층이 형성되는 과정이 반복되기 때문에 Fig. 7에서와 같이 무게가 급격히 떨어지는 것으로 추정된다.

3. 4 온도별 cyclic 특성 비교

900 C, 1000°C, 1050°C 및 1100 C의 각 온도별 4종류의 superalloy에 대한 thermal cyclic 산화저항을 비교해 보면 Inconel 601이 가장 우수하고 Incoloy 825와 Nimonic 80A는 비슷하며 Inconel 718이 가장 나쁜 것으로 나타났다. 이들 superalloy는 모두 보호피막으로 Cr_2O_3 를 형성하는 것으로 XRD결과 확인되었는데, 이 산화물은 corundum구조이며 1100°C의 공기중에서는 Cr_2xO_3 의 산화물로서 x는 9×10^{-5} 의 값을 갖는¹⁰⁾ 거의 stoichiometric compound에 가까운 산화물이다. Inconel 601은 1050 C까지는 상당한 시간동안 thermal cycle로 인한 무게감소가 거의 일어나지 않고, 1100 C에서는 약간의 무게감소가 일어났는데, 이는 substrate와의 경계면에 거의 박리된 흔적이 없었으므로 고리모양의 Al internal oxide가 Cr 산화층의 집합을 잘되게 해주는 pegging 역할¹¹⁾을 하기 때문인 것으로 추측된다. Nimonic 80A와 Incoloy 825는 cyclic 산화 거동이 거의 비슷하지만 Nimonic 80A는 Al 및 Ti internal oxide가 많이 형성되어 초기에 무게가 많이 증가되고, 뚜렷한 이유를 찾기 어려우나 무게 감소가 빨리 일어나

는데, 후기에는 오히려 Incoloy 825보다 무게 감소가 완만해 지는 것은 1100°C에서 204 cycle후에도 많은 부위에서 Cr 산화층이 남아 있기 때문인 것으로 추측된다. Incoloy 825는 1000 C까지는 상당히 조밀한 Cr 산화층만 형성되나, 1050 C부터는 산화층과 소지합금의 경계면에 void 등이 많이 발생되며, 1100°C에서는 초기에는 Cr 산화층만 형성되어 양호하나 cycle횟수가 증가함에 따라 Mo 및 Nb 등의 산화물이 형성되면서 급격히 박리현상이 증가하여 무게감소가 많아지는 것으로 판단된다. Inconel 718은 1000°C에서도 Nb 및 Mo 산화물이 Cr 산화층과 소지금속의 경계면에 형성되나 많은 양이 형성되지 않기 때문에 박리현상이 거의 발생되지 않으나, 1050 C 및 1100°C에서는 Cr 산화물과 소지합금사이에 Nb 및 Mo 산화물이 형성되어 심한 thermal stress가 발생하기 때문에 thermal cycling 분위기에서 Cr 산화물이 박리되고 또한 Nb 및 Mo 산화물도 떨어져 나가 무게감소가 다른 합금보다 심하였다.

4. 결 론

국내에서 생산될 superalloy인 Inconel 601, Inconel 718, Incoloy 825 및 Nimonic 80A를 공기중 1000 C, 1050 C 및 1100 C에서 45분간 가열시킨후 상온에서 15분간 유지시키는 thermal-cycling 분위기에서의 산화거동을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Inconel 601은 1050 C에서 254 Cycle까지, Incoloy 825, Nimonic 80A 및 Inconel 718은 1000 C에서 588 cycle까지는 thermal cycle로 인한 박리현상이 심각하게 나타나지 않았다.

2) Inconel 601은 1100 C, thermal cycling 분위기에서도 상당히 우수한 특성을 갖는데 이는 Cr 산화층의 형성과 그 밑에 Al internal oxide가 고리모양으로 형성되어 산소의 유입을 차단하고, substrate로부터 cation의 확산을 차단하여 산화저항을 향상시킬 뿐만 아니라, Cr 산화층의 접합력을 향상시

키는 것으로 추정된다.

3) Nimonic 80A는 Cr산화층에 결함이 많아 초기에는 Incoloy 825보다 thermal cyclic 특성이 나쁘다.

4) Incoloy 825는 초기에 Cr산화층이 보호피막의 역할을 하나 cycle수가 많아짐에 따라 Cr산화층의 파괴에 의한 Mo 및 Nb의 산화물이 형성되어 후기에는 산화저항 특성이 심각하게 나빠진다.

5) Inconel 718은 1000C보다 1100°C에서 Nb 및 Mo 산화물이 다량 형성되어 thermal cycle에 의해 Cr산화물 및 소지합금과 Nb 및 Mo 산화물간의 thermal stress가 증가하여 산화물이 spalling되어 4종류의 superalloy중 cyclic 특성이 가장 나쁜 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 1990년도 교육부지원 학술진흥재단 신소재분야 연구지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다. 또한 본 실험이 가능하도록 협조하여 주신 삼미특수강(주)에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. J. Stringer, Corros. Sci., 10 (1970) 513
2. N. Birks and G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, (1983) 6.
3. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, *Superalloys II*. John Wiley & Son, (1986) 312.
4. F. S. Pettit and G. H. Meier, *Refractory Alloying Elements in Superalloys*, J. K. Tien and S. Reichman(eds), ASM, Metals Park, OH, (1984) 165.
5. 강석철, 전영건, 김길무, "國產 Superalloy의 高溫 酸化 舉動", 한국표면공학회지, 24-3 (1991) 게재 예정.
6. Per Kofstad, *High temperature Corrosion, Elsevier Applied Science*, London and New York, (1988) 252.
7. R. E. Pawel, J. V. Cathcart and J. J. Columbium Metallurgy, Proc. Metall. Soc. AIME Conf., Vol. 10, D. L. Douglass and R. W. Kunz, Eds., Interscience, New York, 667.
8. N. B. Pilling and R. E. Bedworth, J. of Inst. of Met., 29 (1923) 529.
9. Brenner, S. S., J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 7.
10. C. Greskovich, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) C111.
11. H. Hindan and D. P. Whittle, Amelioration of Alloy Oxidation Behavior By Additions of Oxygen-Active Elements, Microstructural Science, Vol. 12, 263.