Ni-Cr-Co-Al-Mo-Ti-Re-Ta-W-Ru 단결정의 대기중 1000 °C에서의 산화

한준희¹ · Xiao Xiao² · 이동복^{2,*}

¹한국표준과학연구원 에너지소재표준센터

²성균관대학교 신소재공학부

Oxidation of Ni-Cr-Co-Al-Mo-Ti-Re-Ta-W-Ru Single Crystals at 1000 °C in Air

Junhee Hahn¹, Xiao Xiao², and Dong Bok Lee^{2,*}

¹Center for Energy Materials Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Republic of Korea

²School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Republic of Korea

Abstract: Three kinds of Ni-based single crystals with the compositions of 63.8Ni-7.5Cr-5.1Co-4.8Al-1.9Mo-0.9Ti-3Re-11.8Ta-1.2W, 61.4Ni-7.4Cr-5Co-4.8Al-1.8Mo-0.9Ti-3.1Re-11.6Ta-4W, and 60.9Ni-7.5Cr-5Co-4.8Al-2Mo-1Ti-2.9Re-10.9Ta-1.2W-3.8Ru, in wt%, were cast in a Bridgman furnace. In the cast alloys, Cr, Co, Re, Mo, W, and Ru became microsegregated in dendrites consisting of γ -Ni, while Ni, Ta, and Al microsegregated in interdendrites consisting of eutectic γ/γ' . The cast alloys were oxidized at 1000 °C up to 275 h in air to study the effect of alloying elements on high-temperature oxidation. The oxide scales consisted primarily of CrTaO_4 , with some NiCr_2O_4 , NiO , and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The oxidation resistance was dependent on the formation and continuity of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scale. Ta and W were beneficial, while Ru was harmful in improving the oxidation resistance. The selective oxidation of Al in dendrites led to the formation of thin, uniform $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scales, i.e., uniform oxidation. The competitive oxidation of active elements such as Al, Ti, and Ta in interdendrites led to the formation of porous, crack-susceptible oxide nodules, i.e., nodular oxidation. Less active elements such as Ru, Re, Ni, Co, Mo, W, and Cr tended to enrich in the vicinity of the oxide nodules. The oxidation progressed through the outward diffusion of cations and the inward diffusion of oxygen. This inward diffusion formed internal alumina islands, beneath the oxide scale.

(Received June 12, 2019; accepted March 03, 2020)

Keywords: nickel-based single crystal, oxidation, refractory element

1. 서 론

Ni계 초합금은 항공기와 산업용 가스터빈엔진의 블레이드와 vane에 사용되고 있는데, 1000 °C 이상의 고온, 고응력, 산화/부식 조건에서 장시간 운용되므로 높은 강도와 인성, 우수한 크립, 피로, 고온 부식저항을 얻기 위해 지속적으로 개발되고 있다. Ni계 초합금은 진공유도용해법 (등축결정립), 일방향응고 (주상 다결정립) 및 단결정법으로 제조되고 있다. 특히, 주상의 다결정립과 비교하여 단결정은 균열발생, 확산경로역활을 하는 결정립이 없기 때문에 뛰

어난 고온특성을 가진다 [1-3]. Ni계 단결정 합금은 $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ 강화상의 주 원소인 Al, 고온강도와 열팽창계수를 조절하는 Co 및 내화원소인 Ta, Cr, Mo, Ti, W, Re, Ru 등을 다량 함유하고 있다. 특히, Re, W, Ta, Mo, Ru와 같은 크립강화원소는 기지내에서 화학성분의 불균질성을 일으키고, 무척 취약한 TCP 상(topological close-packed phase)를 석출시킬 수 있으므로 기계적, 열적, 미세조직적 안정도에 의거하여 합금조성의 최적화가 요구된다 [4]. Ni계 단결정 합금은 B, C, Zr과 같은 입계강화원소 없이 Ta, W, Mo 등의 내화금속 함량을 높인 1세대 합금, 약 3 wt%Re가 첨가된 2세대 합금, 5-6 wt%Re가 첨가된 3세대 합금, 5-6 wt%Re, 2-3 wt%Ru 가 첨가된 4세대 합금 및 5-6 wt%Re, 5-6 wt%Ru 가 첨가된 5세대 합금으로 분류된다 [5-8]. 특히, Re는 초고가의 백금족원소이지만 γ 기지내

- 한준희: 연구원, Xiao Xiao: 석사과정, 이동복: 교수

*Corresponding Author: Dong Bok Lee

[Tel: +82-31-290-7355, E-mail: dlee@skku.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of the prepared single-crystal Ni-base superalloys.

Designation	Composition
(12Ta,1W)	63.8Ni-7.5Cr-5.1Co-4.8Al-1.9Mo-0.9Ti-3Re- 11.8Ta-1.2W (wt%) 67Ni-8.9Cr-5.3Co-10.9Al-1.2Mo-1.3Ti-1Re- 4Ta-0.4W (at%)
(12Ta,4W)	61.4Ni-7.4Cr-5Co-4.8Al-1.8Mo-0.9Ti-3.1Re- 11.6Ta-4W (wt%) 65.8Ni-9Cr-5.3Co-11.1Al-1.2Mo-1.2Ti-1Re- 4Ta-1.4W (at%)
(11Ta,1W,4Ru)	60.9Ni-7.5Cr-5Co-4.8Al-2Mo-1Ti-2.9Re- 10.9Ta-1.2W-3.8Ru (wt%) 64.5Ni-9Cr-5.3Co-11.1Al-1.3Mo-1.3Ti-1Re- 3.7Ta-0.4W-2.4Ru (at%)

에서 γ' 석출물의 조대화를 억제하여 열-기계적 특성을 최적화시키며 [9], 기지상내에 cluster (short-range order)를 형성하여 전위의 움직임을 효과적으로 억제하는 크립강화 원자이다 [10]. Re보다 밀도가 절반이어서 무게를 크게 절감시킬 수 있는 백금족원소인 Ru는 Re를 부분적으로 대체할 수 있고, Re만 첨가했을 때와 비교하여 TCP 상 석출을 억제하고 고온 크립 특성을 크게 증진시킨다 [6,11]. 본 연구에서는 (60.9-63.8)Ni-(7.4-7.5)Cr-(5-5.1)Co-4.8Al-(1.8-2)Mo-(0.9-1)Ti-(2.9-3.1)Re-(10.9-11.8)Ta-(1.2-4)W-(0-3.8)Ru (wt%) 조성범위에서 합금원소 Ta, W, Ru의 함량이 상이한 3종류의 Ni계 단결정 주조재의 미세조직 및 1000 °C, 275 시간동안의 고온산화거동을 조사하였다. 본 연구의 목적은 2세대 합금조성을 바탕으로 준비한 Ni계 단결정 합금의 미세조직, 고온산화속도 및 산화막의 특성을 조사함이다.

2. 실험 방법

단결정성장전기로(Bridgman furnace)를 이용하여 직경 1.6 cm, 길이 20 cm 봉상형태로 표 1에 나타난 3종류의 Ni 단결정 시편을 제조하였다 [12]. 시편조성은 2세대합금인 PWA-1484 합금 (59.4Ni-5Cr-10.1Co-1.9Mo-5.9W-5.7Al-8.7Ta-3Re, wt%)과 1세대합금인 PWA-1480 (Ni-10Cr-5Co-4W-5Al-1.5Ti-12Ta-4W-0.003B, wt%)의 조성을 참조하여 설계한 것으로서, Ta함량이 높은 이유는 대표적인 주조결함인 TCP 상과 freckle defect를 줄이고, 고용강화를 통해 크립강도를 증진시키기 위함이고 [13], Re 함량은 2세대합금과 동일하게 3 wt%인데, 이는 5-6 wt%Re 조성의 3세대합금 [14]과 (5-6 wt%Re, 2-3 wt%Ru) 조성의 4세대합금 [11,15] 및 (5-6 wt%Re, 5-6 wt%Ru) 조성의 5세대 합금의 [16,17] 내산화성은 비보호적 원소인 Re, Ru가 많아서 2세대합금보다 열악하고, TCP 상을 석출하기 쉬울 뿐만 아니라, 밀도가 높아지고 가격이 비싸짐을 고려하고 크립특성과 미세조직안정화를 도모하기 위함이었다 [12].

수지상 조직을 가진 주조재의 미세조직은 알루미늄 분말로 0.3 μm 까지 미세연마한 후, 광학현미경(OM), 주사전자현미경(SEM/EDS), 미소탐침분석기 (EPMA)로 조사하였으며, 필요시 γ' 상을 제거하기 위해 시편을 (-)극, 구리판을 (+)극으로 설치한 후, (에탄올:perchloric산:propionic산 = 4:1:3) 용액에서 10 V, 1 A에서 1분간 전해에칭하였다. 수지상(dendrite)과 γ/γ' 공정상으로 구성되는 수지상간 영역(inter-dendrite)에서의 모재 원소의 미세편석(microsegregation)은 미소탐침분석기로 조사하였다. 결정방위와 존재상은 고출력 X선회절분석기(XRD, Cu-K α target, 40 kV, 300 mA, 주사속도=10 °/min)로 조사하였다. 산화속도를 측정하기 위하여, 제조된 잉곳을 직경 1.6 cm, 두께 2 mm로 절단한 후, SiC연마지를 이용하여 #1500까지 연마하고, 아세톤과 알코올내에서 초음파 세척한 후, 열중량분석기(TGA)를 이용하여 대기중, 1000 °C에서 최고 275 시간까지 산화시키면서, 무게증가량을 측정하였다. 본 연구에서는 모재 원소 뿐만 아니라 주조재내의 미세편석이 고온산화에 미치는 효과까지도 조사하기 위해 산화시험전 균질화 열처리하지 않았다 [7,18-20]. 화학조성 및 존재하는 상은 주사전자현미경, 미소탐침분석기 및 EDS (5-nm ϕ spot size)가 부착된 전계방사형 투과전자현미경(FE-TEM, 가속전압=200 keV)를 이용하여 분석하였다. TEM 시편은 탄소로 코팅한 후, focused ion beam system (FIB)을 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3종류의 주조봉시편을 응고방향에 수직으로 자른 후, X선회절 시험한 결과를 그림 1에 나타내었다. 미약한 회절선까지도 나타내기 위해 세로축은 로그눈금으로 표시하였다. 모든 시편에서 $2\theta = 50.2-50.5^\circ$ 사이에 검출된 주 회절선은 fcc γ -Ni 기지의 (200)면으로서 단결정은 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 성장하였다. 측정된 γ -Ni의 격자상수는 3.61-3.63 Å로서, 합금원소의 고용에 의해 순수한 Ni의 격자상수,

Fig. 1. XRD diffraction patterns of (12Ta,1W), (12Ta,4W), and (11Ta,1W,4Ru) alloys.

Fig. 2. Transverse cross-sectional SEM secondary electron (SE) image of (11Ta,1W,4Ru) alloy (etched). (a) dendrite microstructure, (b) γ' -Ni₃Al cuboidal precipitates.

3.523 Å, 보다 크다. 부가상인 γ -Ni₃Al상의 회절선은 약하게 검출되었다.

준비한 주조봉시편에 대한 전형적인 SEM 미세조직사진

Fig. 3. Transverse cross-sectional etched optical images (right) and black and white threshold images used to determine the fraction of eutectic phase present. (a) (12Ta,1W) alloy, (b) (12Ta,4W) alloy, (c) (11Ta,1W,4Ru) alloy.

을 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)의 에칭사진에서 1차 수지상은 $\langle 001 \rangle_{fcc}$ 방향으로 선택성장하였다. γ' -Ni₃Al석출물의 크기는 평균 0.5 μ m로 미세하여 (그림 2(b)) 그림 1에서 약하게 검출되었다.

그림 3에 나타낸 3종류의 시편에 대한 에칭된 광학현미경 조직사진에 대해 상분석기(image analyzer)로 수지상간 영역의 부피분율을 구한 결과, (12Ta,1W)합금은 6.8%, (12Ta,4W) 합금은 15% 및 (11Ta,1W,4Ru) 합금은 14.2%

Fig. 4. Transverse etched cross-sectional EPMA SE image and corresponding line profiles. (a) (12Ta,1W) alloy, (b) (12Ta,4W) alloy, (c) (11Ta,1W,4Ru) alloy.

이었다.

3종류 시편에 대한 기존의 연구에 의하면 [12], 응고시 고체/액체 계면에서의 농도비인 분배계수, $k=C_s/C_L$,은 $Re=4.07$, $W=3.13$, $Mo=2.19$, $Cr=2.04$, $Co=1.31$, $Ru=1.03$, $Ni=0.97$, $Al=0.78$, $Ta=0.59$, $Ti=0.5$ 으로서, 응고시

Fig. 4. Continued

Re , W , Mo , Cr , Co , Ru 는 수지상에 먼저 편석되며, γ' -상 구성원소인 Ni , Al , Ti , Ta 는 마지막에 응고되어 γ/γ' 공정조직의 수지상간 영역에 편석된다. Hobbs 등의 Ni계 단결정의 응고특성에 대한 연구에서도 분배계수, k 는 평균적으로, $Re=1.42$, $W=1.24$, $Mo=1.09$, $Cr=1.07$, $Co=1.06$, $Ru=1.04$, $Ni=0.97$, $Al=0.9$, $Ta=0.75$ 으로서 유사한 경향이

Fig. 4. Continued

보고되었다 [21]. 이와 같이, Re, W, Co, Cr, Mo의 수지상에서의 편석 및 Al, Ta, Ti의 수지상간 영역에서의 편석이 보고되고 있다 [1,20-23].

Fig. 5. Oxidation curves of (12Ta,1W), (12Ta,4W), and (11Ta,1W,4Ru) alloys at 1000 °C for 275 h in air. (a) weight gain versus oxidation time, (b) parabolic plot. Dotted lines in (b) are parabolic lines.

3종류 시편에 대한 EPMA선분석로부터 구한 각 원소의 분포(편석)를 그림 4(a)-(c)에 나타내었다. A-B선상의 작은 원들은 수지상간 영역을 표시한다. 각 원소들의 편석된 정도는 위치에 따라 어느 정도의 편차를 가졌고, Ti의 편석은 불분명하였지만, 기존의 보고와 유사하게 [1,12,19,21,22] 수지상간 영역에는 Ni, Ta, Al이 편석되고, 수지상에는 Cr, Co, Re, Mo, W, Ru가 편석되는 경향이 있었다.

그림 5은 대기 중, 1000 °C, 275시간에서의 산화곡선이다. 그림 5(a)에서 고온 장시간 산화에도 불구하고 모든 시편은 비교적 작은 무게증가량을 보이는데, 이는 모재에는 내산화성이 양호한 (60.9-63.8)%Ni 및 내산화성이 우수한 4.8%Al과 (7.4-7.5)%Cr이 존재하기 때문이다. 내산화성은 (11Ta,1W,4Ru), (12Ta,1W), (12Ta,4W) 합금의 순서로 증가하였는데, 이 이유는 다음의 이유 때문에 불확실하였

Fig. 6. Temperature dependence of the parabolic rate constants of (12Ta,1W), (12Ta,4W), and (11Ta,1W,4Ru) alloys at 1000 °C in air. The k_p values of PWA-1484, CMSX-10, and TMS-138A single-crystal Ni-base alloys [16] as well as the CoO-, NiO-, Cr_2O_3 -, SiO_2 -[28], TiO_2 -[30], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -forming kinetics [31] are superimposed.

다. 첫째, 3종류 시편은 내산화성이 상이한 9개 이상의 원소를 가지고, 둘째, 그림 4와 같이 각 원소는 모재내에 불균일하게 분포되고, 셋째, 각 원소는 산화시 다른 종류의 산화물과 반응하여 복합산화물을 만들거나 (그림 7 참조), 다른 종류의 산화물내에 고용되고 (그림 8, 11, 12 참조), 넷째, 수지상에서는 uniform oxidation이 일어나고, 수지상간 영역에서는 위치에 따라 불규칙한 크기와 깊이로 nodular oxidation이 일어나기 때문이다 (그림 8-12 참조). 어쨌든, 내산화성이 (11Ta,1W,4Ru), (12Ta,1W), (12Ta,4W) 합금의 순서로 증가함은 Ta와 [11,13,24] W는 [25] 산화물의 접착력을 증진시켜 산화물의 박리를 억제하여 합금의 내산화성을 증진시키고, Ru는 휘발성 산화물을 형성하여 산화물의 접착력을 저하시켜서 산화물의 박리, 균열을 촉진시켜 내산화성을 감소시킴이 주 이유로 사료된다 [6,11,15,17,26]. 또한, 그림 5에서의 Ta, W의 내산화성 증진효과는 Ta, W가 다른 종류의 산화물 내에 고용되어 doping효과를 일으킴도 또 다른 이유일 수도 있다. 예를 들어, TiAl-W 합금에서 W는 비보호성 원소이지만, 6족원소인 W가 4족원소인 Ti의 산화물인 TiO_2 에 고용되면 doping효과에 의해

Fig. 7. XRD patterns after oxidation at 1000 °C for 275 h. (a) (12Ta,1W) alloy, (b) (12Ta,4W) alloy, (c) (11Ta,1W,4Ru) alloy.

TiO_2 의 성장속도가 느려져 TiAl-W 합금의 내산화성은 증진된다 [27]. 또한, 5족원소이면서 비보호성 원소인 Ta는 CrTaO_4 스피넬을 만들어서 내산화성을 증진시키거나 [11,25], 더 낮은 원자가를 가진 산화물내에 고용되어 doping효과를 일으켜서 내산화성을 증진시킬 수도 있다 (그림 7 참조).

그림 5(b)에서 모든 시편의 산화곡선이 포물선적 산화법칙을 정확히 따르지 않는 이유는 다음과 같다. 첫째, 시편 표면이 균일한 속도로 산화되지 않았다. 즉, 수지상에서는 uniform oxidation이, 수지상간 영역에서는 nodular oxidation이 불규칙한 크기와 깊이로 일어났다 (그림 8-12 참조). 둘째, 합금원소인 Cr, Mo, W, Re, Ru의 산화물이 1000 °C에서 부분적으로 휘발되어 산화막의 균열, 박리를 일으켜서 산화곡선에 영향을 미친다. 예를 들어, Cr은 무척 느리게 성장하는 보호피막 Cr_2O_3 (용융점 2330 °C)을

Table 2. Standard free energy of formation of oxides at 1000 °C [33].

Oxide	RuO ₂	ReO ₂	NiO	CoO	MoO ₂
ΔG_f° (kJ/mol of O ₂)	-97	-210	-252	-289	-360
Oxide	WO ₂	Cr ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	TiO	α -Al ₂ O ₃
ΔG_f° (kJ/mol of O ₂)	-361	-539	-597	-843	-847

형성하지만, 1000 °C 이상에서는 휘발성 산화물 CrO₃ (용융점 198 °C)을 서서히 형성하기 시작한다 [28]. Mo은 고온에서 MoO(g), MoO₂ (용융점 2300 °C) 및 MoO₃ (용융점 802 °C) 등의 휘발성 산화물을 형성하여 재난적으로 산화된다 (catastrophic oxidation) [28,29]. Mo과 유사하게 W도 WO(g), WO₂ (용융점 1530 °C) 및 WO₃ (용융점 1472 °C) 등의 휘발성 산화물을 형성하여 재난적 산화를 일으키지만, W-산화물의 증기압은 Mo-산화물보다는 낮아서 W는 Mo보다는 느리게 산화된다. 백금족 원소인 Re와 [15,24] Ru는 [11,16,17,26,29] 높은 휘발성을 가지는 Re₂O₇와 RuO₂로 각각 산화된다. 그런데, 합금원소인 Cr, Mo, W, Re, Ru가 모두 산화물로 휘발하지는 않으며, 일부는 복합산화물을 만들거나 (그림 7 참조), 다른 산화물내에 고용되기도 한다 (그림 8, 11, 12 참조).

그림 5(b)의 산화곡선에서 초기 천이산화기간을 제외한 50-275 시간에 대해 포물선 산화속도식인 $\Delta W^2 = k_p t$ 을 이용하여 포물선 산화속도, k_p ,를 구한 후, 이 들 값을 산화온도의 역수로 그림 6에 나타내었다. 여기서, ΔW 는 단위면적당 무게증가량이고, t 는 산화시간이다. uniform oxidation이 일어나는 수지상에서의 산화, nodular oxidation이 일어나는 수지상간 영역에서의 산화 및 휘발성 산화물의 생성에 따른 산화막의 균열과 박리에 의해 k_p 값은 결정되는데, 준비한 시편의 k_p 값은 3 wt%Re를 함유한 2세대 합금인 PWA-1484의 k_p 값과 비슷하지만, 6 wt%Re를 함유한 3세대 합금인 CMSX-10 (Ni-2Cr-3Co-0.4Mo-5W-5.7Al-0.2Ti-8Ta-0.1Nb-0.03Hf-6Re, wt%)과 5 wt%Re와 3.6 wt%Ru를 함유한 4세대 합금인 TMS-138A (Ni-3.2Cr-5.8Co-5.6W-5.7Al-2.8Mo-5.6Ta-0.1Hf-5Re-3.6Ru, wt%)의 k_p 값 보다는 작았다 [16]. 순수한 금속과 비교해서는 준비한 3시편은 Co, Ni, Cr, Si [28]와 Ti의 산화속도 [30]보다는 느리고 α -Al₂O₃형성속도보다는 빠르게 산화되었다 [31]. 즉, 준비한 3 시편은 Ni기지에 Al, Cr이 상당량 들어있어, 산화물의 부분적 휘발, 균열, 박리에도 불구하고, 결보기에는 내산화성은 상당히 우수한 것으로 사료된다.

그림 7은 (12Ta,1W), (12Ta,4W) 및 (11Ta,1W,4Ru) 합금을 1000 °C에서 275시간동안 산화시켰을 때의 X선회절

패턴으로서 γ -Ni와 γ' -Ni₃Al로 구성된 모재의 강한 회절선과 비교하여 산화물의 회절선이 미약하여 세로축을 로그눈금으로 표시하였다. 제1, 2 합금원소인 Ta와 Cr의 산화물인 CrTaO₄ 스피넬이 주산화물이었고, NiCr₂O₄ 스피넬, NiO 및 α -Al₂O₃가 부산화물로 검출되었다 [7,20,32].

표 2는 본 연구에서 생성가능한 산화물의 1000 °C에서의 표준생성자유에너지를 나열한 것으로서, 표준상태에서는 Ru<Re<Ni<Co<Mo~W<Cr<Ta<Ti~Al의 순서로 산소친화력이 강해진다 [33]. Ta와 Cr는 산소친화력도 강하고, 함량도 많기 때문에 X선회절시험에서 CrTaO₄ 스피넬이 주산화물로서 검출되었고, 산소친화력이 강한 Al의 산화물인 α -Al₂O₃도 검출되었으나, 산소친화력이 강한 Ti는 함량이 (1.2-1.3) at%로 가장 적고 다른 산화물에 고용될 수도 있기 때문에 Ti-산화물은 검출되지 않았다 (그림 7). Co는 함량은 높지만, 상대적으로 귀하고 다른 산화물에 고용되어 Co-산화물은 검출되지 않았다. 원래, Ti와 Co는 모재 Ni보다 빨리 산화되기 때문에 내산화성을 저하시키는 원소이다 (그림 6). Ni도 Co와 유사하게 비교적 귀한 원소이지만 함량이 (64.5-67) at%로 가장 높아서 Ni-산화물이 검출되었다 (그림 7). Re, Mo, W, Ru은 비교적 귀한 원소이고 함량, 즉, 활동도가 낮아서 산화되기 보다는 더 안정한 다른 종류의 산화물내에 고용되려는 경향이 있으며, 만약, 이들이 산화될 경우에는 휘발성 산화물을 만들기 때문에 이들 원소의 산화물은 검출되지 않았다 (그림 7).

그림 8은 1000 °C에서 30분동안 산화시킨 (11Ta,1W,4Ru) 합금에 대한 SEM/TEM-EDS 분석결과로서 초기 산화단계이다. 그림 8(a)에서 수지상간 영역에서 우선적 산화가 일어났는데, 이는 다른 두 종류 시편에서도 동일하였다. 우선 산화가 일어나는 이유는 수지상간 영역에 편석된 Al, Ti, Ta는 산소친화력이 강하여 경쟁적으로 산화되기 때문으로서 (표 2), 특히, 수지상간 영역에서는 제1합금원소인 Ta가 CrTaO₄로 산화되어서 연속적이고 치밀한 α -Al₂O₃ 보호피막의 형성을 방해한다 (그림 7, 8). 반면에, 수지상에서는 산화막이 아주 얇은 이유는 그림 9-12에서와 같이 α -Al₂O₃ 보호피막이 생성되었기 때문인데, 수지상에서는 Ta의 양이 상대적으로 적어서 α -Al₂O₃ 보호피막 형성이 방해받지 않았다. 기본적으로, α -Al₂O₃는 Ni계 단결정에서 주

Fig. 8. (11Ta,1W,4Ru) alloy after oxidation at 1000 °C for 30 min. (a) FE-SEM SE top view, (b) TEM cross-sectional SE image, (c) EDS maps of (b). Note; Al=Al₂O₃, Ni=NiO, Cr=Cr₂O₃, Ti=TiO₂, and u=unoxidized matrix in (b).

보호피막 역할을 한다 [4,18,26,32,34]. FIB를 이용하여 우선적으로 산화되는 수지상간 영역에서 시편을 채취한 후, TEM-EDS 분석하였다. 산화막은 약 2 µm 두께로서 (그림 8(b)), 기지원소인 Ni와 제 1합금원소인 Ta는 유사한 분포를 보인다 (그림 8(c)). NiO의 결정구조는 Ni_{1.5}O로서 비양론성이 작아서 느리게 성장하며, Ni²⁺이온의 외방확산에 의해 성장하는데 [35], 그림 8(b)의 왼쪽 최상단에 있는 몇 개의 NiO 결정립은 Ni²⁺이온의 외방확산에 의해 성장하였다 [11,16]. 이들 NiO 결정립 내에는 Ta, W, Co가 고용되어 있으므로 이들 원소도 어느 정도 외방확산을 할 수 있다 (그림 8(c)). 순수한 Ta의 산화는 산소의 고용에서 시작하여, TaO 천이상을 거쳐 β-Ta₂O₅ 안정상으로 되며, 초기에는 포물선법칙을 따르지만, 900-1000 °C에서는 30분 이후부터 산화막 균열, 박리를 동반하면서 선형적으로 급속히 산화된다 [36]. 그러나, 열악한 내산화성을 가진 Ta가 β-Ta₂O₅ + Cr₂O₃ = 2CrTaO₄ 고상반응에 의해 CrTaO₄ 스핀넬로 산화되면 (그림 7) 보호피막 역할을 어느 정도 할 수 있다 [11,25]. CrTaO₄는 2세대합금인 CMSX-4에서는 외부NiO층 아래에 내부산화물로 존재하였다 [4,8]. 어쨌든, 그림 8(c)는 Ta, Cr이 반드시 CrTaO₄로 존재하지 않고, 다른 산화물에 어느 정도 고용됨을 보여준다. Co는 Co_{1.5}O, Co_{3.5}O₄로 산화되기 때문에 그림 8(c)에서 알 수 있는 바와 같이 Co는 외방확산되어 산화될 수 있다 [37]. 왼쪽 최상단 NiO 결정립 직하의 기공(void)은 Ta, W, Co가 고용된 NiO가 생성될 때, 이방성 부피팽창과 양이온의 외방확산에 따른 Kirkendall 효과에 의해 생성된 것으로 사료된다. 참고로, 표 3에 보인 산화물/금속의 몰부피비인 Pilling-Bedworth ratio (PBR)로 부터 모재원소가 산화될 때 부피팽창이 일어남을 알 수 있다 [38]. 왼쪽 최상단 NiO 결정립 오른쪽에는 미세한 Cr₂O₃ 결정립(Cr로 표시)들이 있어서 제2합금원소인 Cr³⁺이온의 외방확산도 일어났음을 알 수 있다. Cr₂O₃는 성장속도가 아주 느린 양론적 화합물로서 결정립계를 따른 Cr³⁺이온의 외방확산에 의해 성장하며, Al₂O₃와 함께 보호피막 역할을 한다 [39]. 외표면 NiO, Cr₂O₃ 결정립들 직하에서는 TiO₂ 산화물(Ti로 표시)이 불연속적으로 생성되었는데, 이는 모재에서 Ti의 함량이 가장 낮기 때문인데, Ni, Cr, Ta, W, Co 등이 표면에서 산화물을 만들기 위해 소모되면, 산화물 직하에서는 Ti의 농도, 즉, 활동도가 높아져서 산소친화력은 강하지만 함량, 즉, 활동도는 낮은 Ti가 산화되게 된다 (표 2). TiO₂는 결합농도에 따라 산소공공을 통한 산소의 내방확산 또는 침입형 Ti⁴⁺이온의 외방확산에 의해 성장한다 [40]. Ti와 유사하게 강한 산소친화력을 가진 Al의 산화물은

Table 3. Pilling–Bedworth ratio of oxides [38].

NiO	Ta ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CoO	α -Al ₂ O ₃	ReO ₂	WO ₂	MoO ₃
1.7	2.47	2.02	1.74	1.28	2.16	1.87	3.27

Fig. 9. (12Ta,4W) alloy after oxidation at 1000 °C for 50 h. (a) FE-SEM SE top view, (b) EDS maps.

TiO₂ 주변뿐만 아니라 산화막 내부, 산화막/기지계면 및 기지내부에서도 관찰된다. 내부 Al₂O₃ 산화물의 생성은 산소가 내방확산하여 제4함금원소인 Al과 반응하였음을 보여준다. Al₂O₃의 성장은 주로 결정립계를 따른 산소의 내방확산에 의하며, 양이온의 외방확산도 어느 정도 기여한다 [28]. 산소친화력이 약한 원소들인 Ru, Co, W 및, EDS 신호가 미약하여 확실하지 않지만, Re, Mo는 쉽게 산화되지 않기 때문에, 산화막보다는 그림 8(b)에서 ‘u’로 표시(의미;

‘unoxidized area’)한 산화막 주변의 기지쪽에 주로 응축되어 있다. 그림 8에서 보인 바와 같이, 수지상간 영역에서의 nodular oxidation은 제1함금원소인 Ta가 쉽게 다량 산화됨이 주 원인이며, 결과적으로 제2함금원소인 Cr에 의한 Cr₂O₃ 보호피막과 제4함금원소인 Al에 의한 α -Al₂O₃ 보호피막의 연속적인 형성을 방해하며, 기지원소인 Ni와 산소 친화력이 강한 제9함금원소인 Ti의 산화는 용이하게 발생하여 nodule에서는 다양한 산화물이 혼재하게 된다.

그림 9는 1000 °C에서 50시간동안 산화시킨 (12Ta,4W) 합금에 대한 SEM/EDS 분석결과이다. 모든 시편에서 수지상보다 수지상간 영역이 항상 우선적으로 산화되었다 (그림 8(a), 9(a)). 수지상에서는 얇고 균일한 Al₂O₃ 보호피막이 생성되어 다른 합금성분의 산화는 억제된다 (그림 9(b)). 수지상간 영역에서는 Ni, Ta, Ti, Co, Cr이 경쟁적으로 산화되어 산화막은 산소의 내방확산과 양이온의 외방확산에 의해 상대적으로 빨리 성장한다. 그런데, 일부 1세대 [19,34,41], 2세대 합금에서는 [20] 수지상간 영역에는 다량의 α -Al₂O₃와 소량의 (Ti, Cr, Ni, Ta)를 함유한 얇은 산화물이 생성되고, 수지상이 더 빨리 산화되어 다량의 NiO와 소량의 (Co, Cr, Ti)를 함유한 두꺼운 산화물이 생성됨이 보고되었다. 본 연구와 상이한 이런 결과는 시편 조성, 용고속도 등에 따라 수지상/수지상간 영역에 각종 원소가 편석되는 정도가 달라지기 때문으로 사료된다.

1000 °C에서 산화가 더 많이 진행된 시편의 SEM/EDS 표면분석결과를 그림 10에 나타내었다. 그림 9(a)와 비교하여 그림 10(a)에서는 산화막이 전반적으로 더 두껍고, 수지상간 영역이 더 많이 산화되어서 표면이 더 굴곡져 있다. 그림 10(a)에서 수지상의 한 곳을 임의로 선정하여 EDS점 분석했을 때, 조성이 60.9O-32.6Al-3.1Cr-2.6Ni-0.4Co-0.4Ti (at%)이어서 수지상에서는 Al₂O₃ 보호피막이 우선적으로 생성함을 알 수 있었고, 임의로 선정한 수지상간 영역 한 곳의 조성은 47.9O-16.8Cr-16.5Ni-15.9Al-2.9Ti (at%) 이어서 수지상간 영역에서는 Cr, Ni, Al, Ti 산화물이 혼재함을 알 수 있었다. 참고로, 상기 EDS 분석값은 산화막이 얇고, interaction volume때문에 절대값은 아니다. 또한, 시편내의 Ru, Re, Mo, W는 함량이 작고, 이 들의 산화물은 열역학적으로 덜 안정하여 적게 생성되고, 평형 증기압이 높아서 휘발할 수도 있고, 다른 산화물에 고용되기 때문에 수지상/수지상간 영역 어느 곳에서도 이 들 원

Fig. 10. (11Ta,1W,4Ru) alloy after oxidation at 1000 °C for 275 h. (a) FE-SEM SE top view, (b) EDS maps.

소는 FESEM-EDS로는 거의 검출되지 않았다.

그림 10에 나타난 시편의 횡단면 SEM/EPMA분석결과를 그림 11에 나타내었다. 수지상에서는 주로 α - Al_2O_3 에 의해 uniform oxidation이 일어났으며, 수지상간 영역에서는 여러 종류의 산화물이 생성됨에 따라 nodular oxidation이 일어났다 (그림 11(a)). nodule에서 여러 종류의 산화물이 빠르게 생성될 때 이방성 부피팽창에 의해 응력이 응축되어 균열이 발생하였으며 (그림 11(a)), 양이온의 외방 확산에 의한 Kirkendall 효과에 의해 산화막내에는 크고 작은 기공이 생성되었으며, 50 μm 깊이까지 주로 Al_2O_3 로 구성된 내부산화물이 생성되었다 (그림 11(b)). 기공은 응력집중원으로서 산화막의 박리, 균열, 산소의 내부확산을 촉진시켜서 산화속도, 내부산화를 촉진시킨다. 원자분율 (at%)로는 Al이 제 1합금원소이므로 모재에는 충분한 양의 Al이 존재하여 uniform oxidation, nodular oxidation에 참여하게 된다. nodule에는 모든 합금원소의 산화물이 혼재

Fig. 11. (11Ta,1W,4Ru) alloy after oxidation at 1000 °C for 275 h. (a) SEM cross-sectional SE image, (b) EPMA cross-sectional SE image, (c) EPMA maps of (b).

Fig. 12. (12Ta,4W) alloy after oxidation at 1000 °C for 275 h. (a) FE-SEM cross-sectional SE image, (b) FE-SEM SE top view, (c) EDS maps of (b), (d) EPMA cross-sectional SE image, (e) EPMA maps of (d).

되어 있다 (그림 11(c)). nodule에서 블록 튀어나온 상부는 양이온의 외방확산에 의해 성장하는데, 그림 11(c)로부터 Ru, Mo는 미약하게, 나머지 원소인 Ni, Ta, Cr, Co, Al, Re, W, Ti는 뚜렷하게 외방확산함을 알 수 있다. 표 2에서 표준상태에서의 산소친화력은 $Ru < Re < Ni < Co < Mo \sim W < Cr < Ta < Ti \sim Al$ 의 순서로 강해짐을 보였는데, 그림 11(c)에서도 상대적으로 산소친화력이 약한 Ru, Re, Ni, Co, Mo, W, Cr는 쉽게 산화되지 않아서 nodule 주변의 모재에 응축되어 있다. 산소친화력이 강한 Ta, Ti, Al은 nodule에서 쉽게 산화되며, 이 들 산화물이 형성되면 산화물 주변에서는 Ta는 약하게, Al과 Ti는 강하게 결집되게 된다. 참고로, Ni-Cr-Al 합금에서 Cr은 Cr-산화물 직하에서 산소분압

을 낮추어 $\alpha-Al_2O_3$ 의 형성을 촉진하며 [28], 뚜렷한 Al-결집지역을 만드는데 기여한다 [32].

그림 12는 (12Ta,4W) 합금을 그림 10, 11과 동일한 조건에서 산화시킨 후, SEM/EDS/EPMA로 분석한 결과이다. 산화기구를 조사하기 위해 산화 전 합금표면에 Pd분말(직경 1 μm)을 뿌린 후, 산화 후 Pd분말의 위치를 조사하는 marker test를 행한 결과, Pd분말은 산화막 직상에 있었다 (그림 12(a)). 따라서, nodule의 산화는 양이온의 외방확산과 산소의 내방확산에 의해 지배됨을 확인할 수 있었다. 그림 10(a)와 마찬가지로 수지상보다는 수지상간 영역이 더 산화되었으며 (그림 12(b)), (12Ta,4W) 합금의 내산화성은 좋기 때문에 그림 10(a)와 비교하여 그림 12(b)의 표면은

더 평활하다. 수지상에서의 Al_2O_3 형성과 수지상간 영역에서의 Ti의 산화가 산화막 표면에 대한 EDS분석시 특징이었다 (그림 12(c)). (12Ta,4W) 합금의 EPMA횡단면 분석 결과를 그림 12(d-e)에 나타내었다. uniform oxidation이 일어나는 수지상에서는 Ni, Ta, Cr, Co, W, Re, Ti가 고용 또는 혼재된 4 μm 두께의 $\alpha-Al_2O_3$ 산화막이 보인다. 35 μm 깊이까지 nodular oxidation이 일어난 수지상간 영역에서는 여러 종류의 산화물이 혼재되어 있으며, 미세기공이 보인다. 그림 12(e)에서 Ni, Ta, Cr, Co, Al가 외방확산하여 산화됨에 따라 nodule하부 산화물에서는 이 들 원소의 결핍이 어느 정도 일어났지만, W, Re, Ti, 특히, Mo는 외방확산에 따른 원소의 결핍은 상대적으로 약하게 일어났다. 이와 같은 각종 원소의 산화막과 이 주변에서의 분포는 각 원소의 함량, 편석정도, 산소친화도, 농도 (활동도), 산화막의 비양론성 (확산속도, 성장속도)에 좌우된다.

4. 결 론

Ta, W, Ru함량이 다른 3종류의 Ni계 단결정의 미세조직을 조사하고, 대기중, 1000 °C, 275시간에서의 고온산화 특성을 조사하였다.

1. 주조시, 수지상에는 Cr, Co, Re, Mo, W, Ru가, 수지상간 영역에는 Ni, Ta, Al가 편석되었다. 고온산화시, 수지상에서는 $\alpha-Al_2O_3$ 보호피막이 형성되어 uniform oxidation이 일어나고, 수지상간 영역에서는 nodular oxidation이 조사부위에 따라 불규칙한 크기와 깊이로 발생되었으며, nodule에서는 균열과 기공이 발생하였다.

2. 본 합금의 산화속도는 2세대 합금인 PWA-148와 비슷하였으며, 3세대 합금인 CMSX-10과 4세대 합금인 TMS-138A 보다는 느린 비교적 우수한 내산화성을 가졌다. 내산화성은 (12Ta,4W), (12Ta,1W), (11Ta,1W,4Ru) 합금의 순서로 감소하였기 때문에, Ta, W는 내산화성을 증진시키고, Ru는 내산화성을 감소시킴을 알 수 있었다.

3. Ta는 산화물의 접착력을 증진시켜 산화물의 박리를 억제하고, 느리게 성장하는 $CrTaO_4$ 스피넬을 만들고, 더 낮은 원자가를 가진 산화물내에 고용되어 doping효과를 일으켜서 내산화성을 증진시켰다. Ta와 유사하게, W도 더 낮은 원자가를 가진 산화물내에 고용되어 doping효과를 일으키거나, 산화물의 접착력을 증진시켜 산화물의 박리를 억제하여 내산화성을 증진시키는 것으로 추측된다. 반면에, Ru는 휘발성 산화물을 형성하여 산화물의 접착력을 저하시켜서 산화물의 박리, 균열을 촉진시켜 내산화성을 감소시킨다.

4. 주산화물은 $CrTaO_4$ 스피넬이었고, 부산화물은 $NiCr_2O_4$ 스피넬, NiO 및 $\alpha-Al_2O_3$ 이었다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2017R1D1A1B03028792).

REFERENCES

1. R. C. Reed, *The Superalloys*, pp.121-216, Cambridge University Press, New York (2008).
2. B. G. Choi, H. U. Hong, I. S. Kim, and C. Y. Jo, *Trends in Met. & Mater. Eng.* **24**, 4 (2011).
3. F. Mo, E. Wu, C. Zhang, H. Wang, Z. Zhong, J. Zhang, B. Chen, M. Hofmann, W. Gan, and G. Sun, *Met. Mater. Int.* **24**, 1002 (2018).
4. A. Akhtar, S. Hegde, and R. C. Reed, *J. Met.* **58**(1), 37 (2006).
5. S. W. Nam, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 833 (2015).
6. I. M. Edmonds, H. E. Evans, C. N. Jones, and R. W. Broomfield, *Oxid. Met.* **69**, 95 (2008).
7. M. A. Smith, W. E. Frazier, and B. A. Pregger, *Mater. Sci. Eng. A* **203**, 388 (1995).
8. J. Shin, C. Sung, S. Kwon, S. Kwon, B. Chang, and J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 674 (2018).
9. G. L. Erickson, *J. Met.* **47**(4), 36 (1995).
10. A. F. Giamei and D. L. Anton, *Metall. Trans. A* **16**, 1997 (1985).
11. K. Kawagishi, H. Harada, A. Sato, A. Sato, and T. Kobayashi, *J. Met.* **58**(1), 43 (2006).
12. R. M. Kearsey, J. C. Beddoes, P. Jones, and P. Au, *Intermetallics*, **12**, 903 (2004).
13. M. Gell, D. N. Duhl, and A. F. Giamei, *Superalloys 1980*, pp.205-214, ASM, USA (1980).
14. R. Hashizume, A. Yoshinari, T. Kiyono, Y. Murata, and M. Morinaga, *Superalloys 2004*, pp.53-62, TMS, USA (2004).
15. B. A. Pint, J. R. DiStefano, and I. G. Wright, *Mater. Sci. Eng. A* **415**, 255 (2006).
16. K. Kawagishi, A. Sato, T. Kobayashi, and H. Harada, *J. Jpn. Inst. Met.* **71**, 313 (2007).
17. K. Kawagishi, A. Sato, T. Kobayashi, and H. Harada, *J. Jpn. Inst. Met.* **69**, 249 (2005).
18. C. T. Liu, J. Ma, and X. F. Sun, *J. Alloy. Compd.* **491**, 522 (2010).

19. L. Huang, X. F. Sun, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid. Met.* **65**, 207 (2006).
20. L. Huang, X. F. Sun, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid. Met.* **65**, 391 (2006).
21. R. A. Hobbs, S. Tin, C. M. F. Rae, R. W. Broomfield, and C. J. Humphreys, *Superalloys 2004*, pp.819-825, TMS, USA (2004).
22. S. M. Seo, H. W. Jeong, J. H. Lee, Y. S. Yoo, and C. Y. Jo, *Korean J. Met. Mater.* **49**, 882 (2011).
23. K. A. Al-Jarba and G. E. Fuchs, *J. Met.* **56**(9), 50 (2004).
24. W. L. Phillips Jr, *J. Less-Comm. Met.* **5**, 97 (1963).
25. H. S. Kim, S. J. Park, S. M. Seo, Y. S. Yoo, H. W. Jeong, and H. Jang, *Met. Mater. Int.* **22**, 789 (2016).
26. Q. Feng, B. Tryon, L. J. Carroll, and T. M. Pollock, *Mater. Sci. Eng. A* **458**, 184 (2007).
27. S. Yuke, S. W. Kim, J. Hahn, and D. B. Lee, *Oxid. Met.* **91**, 677 (2019).
28. N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals, 2nd ed.*, Cambridge University Press, England (2006).
29. G. Brewster, I. M. Edmonds, and S. Gray, *Oxid. Met.* **81**, 345 (2014).
30. P. Kofstad, *J. Less-Comm. Met.* **12**, 449 (1967).
31. M. W. Brumm and H. J. Grabke, *Corros. Sci.* **33**, 1677 (1992).
32. F. H. Latief, K. Kakehi, X. Fu, and Y. Tashiro, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 8369 (2012).
33. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, Germany (1989).
34. M. H. Li, X. F. Sun, T. Jin, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid. Met.* **60**, 195 (2003).
35. R. Peraldi, D. Monceau, and B. Pieraggi, *Oxid. Met.* **58**, 275 (2002).
36. V. B. Voitovich, V. A. Lavrenko, V. M. Adejev, and E. I. Golovko, *Oxid. Met.* **43**, 509 (1995).
37. B. Pieraggi, *Defects and Transport in Oxides and Oxide Scales, in Shreir's Corrosion, 4th ed.*, Vol. 1, pp.101-131, Elsevier, USA (2010).
38. A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, p.80, ASM International, USA (2002).
39. G. Simkovich, *Oxid. Met.* **44**, 501 (1995).
40. S. A. Kekare and P. B. Aswath, *J. Mater. Sci.* **32**, 2485 (1997).
41. U. Krupp and H. J. Christ, *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 47 (2000).