



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2015년 2월  
석사학위논문

# 니켈기 초합금의 고온산화 저항성에 미치는 합금원소의 영향

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

박 시 준

# 니켈기 초합금의 고온산화 저항성에 미치는 합금원소의 영향

Effects of alloying elements on the high temperature  
oxidation resistance of Ni-based superalloys

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

박 시 준

# 니켈기 초합금의 고온산화 저항성에 미치는 합금원소의 영향

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

박 시 준

## 박시준의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장우양 (인)

위원 조선대학교 교수 김희수 (인)

위원 조선대학교 교수 장희진 (인)

2014년 11월

조선대학교 대학원

# 목 차

LIST OF TABLES .....	iv
LIST OF FIGURES .....	v
ABSTRACT .....	xi
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1 절 니켈기 초합금 .....	3
1. 초합금의 종류 .....	3
2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 형성 합금 .....	7
3. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 형성 합금 .....	10
제 2 절 산화속도론 .....	12
1. 산화속도 .....	12
2. 속도방정식 .....	15
제 3 절 반응표면분석법 .....	22
1. 실험계획법 .....	22
2. 회귀분석 .....	25
2. 분산분석 .....	28
제 3 장 실험방법 .....	30
제 1 절 니켈기 초합금의 제조 .....	30

제 2 절 산화실험 주기 및 조건 설정 .....	34
제 3 절 무게변화량 측정 .....	37
제 4 절 X-선 회절 시험 .....	37
제 5 절 산화물 구조 및 조성 분석 .....	37
<b>제 4 장 연구 결과 및 고찰 .....</b>	<b>38</b>
제 1 절 석출강화원소 Al, Ti 및 Ta의 영향 조사 .....	38
1. 무게변화량 .....	38
2. 산화물 분석 .....	44
3. 산화층의 미세조직 .....	46
제 2 절 고용강화원소 Cr, Mo 및 W의 영향 .....	57
1. 무게변화량 .....	57
2. 산화물 분석 .....	69
3. 산화층의 미세조직 .....	72
제 3 절 Box-Behnken법을 활용한 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 영향 조사 ..	81
1. 무게변화량 .....	81
2. 산화물 분석 .....	106
3. 산화층의 미세조직 .....	108
<b>제 5 장 결 론 .....</b>	<b>116</b>
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>118</b>

## LIST OF TABLES

<b>Table 2.1</b> Alloying elements used in Ni-base superalloys .....	5
<b>Table 2.2</b> Function of alloying element groups in Co-base superalloys .....	6
<b>Table 3.1</b> Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Al, Ti, and Ta on the oxidation resistance of Ni-based superalloys (wt.%) .....	15
<b>Table 3.2</b> Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Cr, Mo, and W on the oxidation resistance of Ni-based superalloys (wt.%) .....	16
<b>Table 3.3</b> Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, and Ta on the oxidation resistance of Ni-based superalloys, designed by Box-Behnken method (wt.%) .....	17
<b>Table 4.1</b> Regression coefficients for mass gain(850 °C), estimated for coded values .....	95
<b>Table 4.2</b> Regression coefficients for mass gain(1000 °C), estimated for coded values .....	100
<b>Table 4.3</b> Regression coefficients for mass gain(1000 °C), estimated for coded values (reanalyses) .....	105



## LIST OF FIGURES

<b>Fig. 2.1</b> Synergistic effect of Cr on the production of $\text{Al}_2\text{O}_3$ scales ; gettering during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at 1000 °C .....	9
<b>Fig. 2.2</b> Weight change during cyclic oxidation at 1100 °C in air of a NiCoCrAl alloy with and without additions of Y or Hf .....	11
<b>Fig. 2.3</b> Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K .....	11
<b>Fig. 2.4</b> Schematic view of thermogravimetric apparatus for measuring weight uptake during high temperature reaction in a controlled gass atmosphere .....	14
<b>Fig. 2.5</b> Reactions and transport processes involved in growth of an oxide scale .....	16
<b>Fig. 2.6</b> Simplifined diffusion model for mass transport through growing metal oxide scale. C represents concentration of diffusing species, and $C_1$ , $C_2$ its boundary values .....	18
<b>Fig. 2.7</b> Representation of central composite design .....	23
<b>Fig. 2.8</b> Graphical representation of a Box-Behnken response surface design ..	24
<b>Fig. 2.9</b> Diagnostic plots: (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual v s. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data .....	27
<b>Fig. 2.10</b> Analysis of variance (a) effect plots, (b) Interaction plot .....	29
<b>Fig. 3.1</b> Pictures of specimens before and after high temperature oxidation test	

.....	35
<b>Fig. 3.2</b> High temperature oxidation cycles (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C ..	36
<b>Fig. 4.1</b> Mass gain of Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys during cyclic oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C .....	39
<b>Fig. 4.2</b> Pictures of Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after oxidation tests (a) at 850°C and (b) at 1000 °C .....	40
<b>Fig. 4.3</b> Main factor Main factor plots for mass gain by oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C .....	42
<b>Fig. 4.4</b> Interaction plots for mass gain by oxidation(a) at 850 °C and (b) at 1000 °C .....	43
<b>Fig. 4.5</b> X-ray diffraction spectra for Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after cyclic oxidation(a) at 850 °C and (b) at 1000 °C	45
<b>Fig. 4.6</b> SEM images for Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C(a) 4Al-3Ti-3Ta, (b) 4Al-2Ti-4Ta, (c) 4Al-2Ti-5Ta, (d) 4Al-2Ti-6T, (e) 5Al-2Ti-3Ta, (f) 5Al-3Ti-3Ta, (g) 5Al-2Ti-5Ta, (h) 5Al-2Ti-6Ta .....	48
<b>Fig. 4.7</b> SEM images and EDS spectra for local areas (a) with Ta and Ti from the 4Al-2Ti-4Ta, (b) with Ti from the 4Al-2Ti-5Ta, and (c) with Ti and Co from the 5Al-2Ti-6Ta. (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS) .....	50
<b>Fig. 4.8</b> SEM images for Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C(a) 4Al-3Ti-3Ta, (b) 4Al-2Ti-4Ta,(c) 4Al-2	

Ti-5Ta, (d) 4Al-2Ti-6Ta, (e) 5Al-2Ti-3Ta, (f) 5Al-3Ti-3Ta, (g) 5Al-2Ti-5Ta, (h) 5Al-2Ti-6Ta ..... 52

**Fig. 4.9** SEM images and EDS spectra for local areas (a) with Ta and Ti from the 4 Al-2Ti-4Ta, (b) with Ta, Ti, and small amount of W from the 4Al-2Ti-6Ta, and (c) with Ti and Ta from the 5Al-2Ti-5Ta ..... 55

**Fig. 4.10** Mass gain of Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1 C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 850 °C ..... 58

**Fig. 4.11** Mass gain of Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1 C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 1000 °C ..... 61

**Fig. 4.12.** Pictures of Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C -0.01B alloys after oxidation tests ..... 64

**Fig. 4.13** Main factors plots for mass gain by oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1 000 °C ..... 67

**Fig. 4.14** Interaction plots for mass gain by oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C ..... 68

**Fig. 4.15** Selected alloy compositions for phase analysis to examine effects of (a) Cr, (b) Mo, and (c) W after oxidation ..... 70

**Fig. 4.16** X-ray diffraction spectra for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3 Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after cyclic oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C ..... 71

**Fig. 4.17** SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta

-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 12Cr-3.5Mo-6W, (c) 10Cr-5.5Mo-6W, (d) 10Cr-2.5Mo-6W, (e) 10Cr-4.5Mo-6W, (f) 10Cr-3.5Mo-6W, (g) 10Cr-3.5Mo-8W, (h) 8Cr-3.5Mo-6W ..... 74

**Fig. 4.18** Another SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 10Cr-5.5Mo-6W, (c) 10Cr-2.5Mo-6W, (d) 10Cr-3.5Mo-6W ..... 76

**Fig. 4.19** SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 12Cr-3.5Mo-6W, (c) 10Cr-5.5Mo-6W, (d) 10Cr-2.5Mo-6W, (e) 10Cr-4.5Mo-6W, (f) 10Cr-3.5Mo-6W, (g) 10Cr-3.5Mo-8W, (h) 8Cr-3.5Mo-6W ..... 78

**Fig. 4.20** Another SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 10Cr-2.5Mo-6W ..... 80

**Fig. 4.21** Mass gain of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 850 °C ..... 82

**Fig. 4.22** Mass gain of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 1000 °C ..... 86

**Fig. 4.23** Pictures of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation tests ..... 90

**Fig. 4.24** Analysis of variance result for mass gain by oxidation at 850 °C (a) main factors plots and (b) interaction plots ..... 92

**Fig. 4.25** Diagnostic plots at 850 °C (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. th

e order of the data ..... 94

**Fig. 4.26** Analysis of variance result for mass gain by oxidation at 1000 °C (a) main factors plots and (b) interaction plots ..... 97

**Fig. 4.27** Diagnostic plots at 1000 °C: (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data ..... 99

**Fig. 4.28** Reanalysis of variance result for mass gain by oxidation at 1000 °C (a) main factors plots and (b) interaction plots ..... 102

**Fig. 4.29** Diagnostic plots(reanalyses) (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data ..... 104

**Fig. 4.30** X-ray diffraction spectra for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after cyclic oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C ..... 107

**Fig. 4.31** SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) RSM-40, (b) RSM-34, (c) RSM-6, (d) RSM-48, (e) RSM-49, (f)RSM-60, (g) RSM-33, (h) RSM-2, (i) RSM-23 ..... 109

**Fig. 4.32** Another SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) RSM-34, (b) RSM-6, (c) RSM-48, (d) RSM-60 ..... 111

**Fig. 4.33** SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0

~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) RSM-40, (b) RSM-34, (c) RSM-3, (d) RSM-27, (e) RSM-49, (f) RSM-7, (g) RSM-24, (h) RSM-55, (i) RSM-43 ..... 113

**Fig. 4.32** 4.34 Another SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a)RSM-49, (b),(c) RSM-9 ..... 115

## Abstract

### Effects of alloying elements on the high temperature oxidation resistance of Ni-based superalloys

By Si-Jun Park

Advisor: Prof. Hee-Jin Jang, Ph. D.

Dept. of Energy Convergence, Graduate School of  
Chosun University

Ni-based superalloys are highly resistant to oxidation and wear and also they have remarkable mechanical properties at high temperatures. These alloys are suitably used in highly demanding industrial components such as gas turbine blades, jet engines, aerospace components and chemical plants. The mechanical properties and oxidation resistance of these alloys have been widely studied. However the effects of alloying elements on the oxidation behavior still need to be investigated particularly for the interactions between them, considering the complicated composition of superalloys. In this study, the effects of alloying elements on the oxidation resistance are examined by using statistical methods.

High purity Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys were used to examine the effects of Al, Ti, and Ta on the oxidation of the alloys. Similarly, Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys were used for the effects of Cr, Mo and W. Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.01C-0.01B were designed by Response Surface Method. The mass gain after cyclic oxidation at 850 °C or 1000 °C was analyzed statistically to evaluate the effects of alloying elements on the oxidation rate. The phase, composition, and structure of the oxide scales were examined by X-ray diffrac

tometry, scanning electron microscopy, and X-ray energy dispersive spectrometry.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were formed after oxidation and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  was found additionally at 1000 °C. The alloys with high resistance to oxidation formed  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at the outermost part of the scale or continuous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on the alloy, as well as having little crack or spallation of scale. Al was highly effective in improving the oxidation resistance as it facilitates formation of continuous layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The effectiveness of Al appears stronger with low concentration of Ti and Ta. Reducing Ti and Ta contents, especially for the alloys with low Al concentration, increased the oxidation resistance of superalloys also. Cr slightly increased the mass gain due probably to instability at the high temperatures. Co did not show clear effect on the oxidation rate. Mo and W are thought to be beneficial to the oxidation resistance since they increase stability of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or lowering thermal stress between the alloy and oxide.



## 제 1 장 서 론

니켈기 초내열합금은 내산화성, 내마모성, 고온강도가 우수하여 발전 및 항공용 가스 터빈의 블레이드와 노즐, 연소기 등의 고온 부품, 미래형 원전인 초고온가스로의 열교환기 및 주배관, 고온 부식성 극한환경 화학 플랜트의 반응로 소재 등 다양한 에너지 플랜트, 산업의 핵심소재로서 쓰인다. 특히 가스터빈의 1단 버킷은 연소실에서 뿜어져 나오는 고온의 부식성 가스를 직접 받으며, 수만 rpm 회전으로 인한 고응력이 부과되기 때문에 기계적 특성과 제품의 수명이 내산화성에 의해 크게 좌우된다. 일반적으로 가스터빈 블레이드는 코팅하여 사용되지만 코팅층의 결함이나 열화에 대비하여 고온에서 산화나 크립 및 피로 특성 저하에 따라 재료의 수명이 단축되는 문제<sup>1,2)</sup>를 예방하기 위해서는 합금 자체의 산화 저항성이 매우 우수하여야 한다. 따라서 고온재료의 설계 및 개발을 위해서는 초내열합금 자체의 고온산화 거동 및 합금원소가 산화에 미치는 영향을 이해할 필요가 있다.

가스터빈 블레이드의 소재에 사용되는 니켈기 초내열합금은 고용강화원소인 Co, Cr, Mo, W와  $\gamma'$ 상 석출강화원소인 Al, Ti, Ta를 포함하고 있다. 일반적으로 합금원소 Cr과 Al은 모재에  $Cr_2O_3$ 층과  $Al_2O_3$ 층을 형성하여 더 이상 산화가 진행되지 않도록 보호 피막 역할을 하여 산화저항성을 향상시킨다<sup>3-6)</sup>. 또한 Al은 소량첨가 시 고온강도도 향상시킨다는 연구결과도 있다. Mo과 W이 첨가되면 고용경화로 인하여 고온강도를 향상시키지만<sup>7)</sup>, 온도가 상승하면서  $Cr_2O_3$ 층의 휘발되었을 때 보호층의 재형성을 방해하며,  $WO_3$ 의 휘발성산화물을 형성하여 산화저항성에 좋지 않은 영향을 미친다<sup>8-12)</sup>. 또한 Ti과 Ta은  $\gamma'$ 의 형성을 촉진하고 강한 모노카바이드를 형성하여 기계적 특성을 향상시키며, 함량이 높을 경우 복합산화물을 형성하여 내산화성을 저하시키지만, 소량을 첨가 하면 산화층의 안정성을 향상시켜 내산화성이 우수해진다는 Yang의 연구결과도 있다<sup>7,13-15)</sup>.

최근에는 고온강도증가를 목적으로  $\gamma'$ 상의 체적율을 90 %까지 증가시키고 있다<sup>16)</sup>. 이때  $\gamma'$ 상을 증가시키기 위해  $\gamma'$ 상 형성원소를 증가시키고, 상대적으로 Ni함량을 감소시켜 내산화성이 저하하게 되는데<sup>17)</sup>, 그로 인하여 모재에 균열이 발생하여 재료의 수명을 감소시킨다. 그렇기 때문에 고온강도를 향상시키되, 내산화성도 저하되지 않고 향상될 필요가 있다. 여러 가지 원소를 첨가하여 합금을 제작하면 원소 간에 상호작용이 발생할 수 있는데, 이에 따라 산화물의 종류나 형성 속도가 달라져 산화저항성이 달라

질 수 있다.

현재까지 여러 합금원소가 초내열합금의 산화저항성에 미치는 영향과 산화저항성을 향상시키는 방안에 대해 다양한 연구가 진행되어 왔지만, 합금원소 간의 상호작용을 고려하여 고온산화특성을 평가한 결과들은 현재까지 부족한 상태이다. 그래서 초내열합금에 첨가되는 합금원소 함량에 따른 영향을 원소간의 상호작용 분석과 통계적분석을 통해 정량적으로 연구할 가치가 있다.

본 연구에서는 합금원소 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 함량을 조절하여 니켈기 초합금을 제작하고 850 °C, 1000 °C에서 주기적인 산화방법으로 실험을 진행하였다. 산화속도는 질량측정법으로 평가하였고, XRD와 SEM/EDS를 활용하여 합금에 생성된 산화물의 상과 산화층 단면의 구조를 분석하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 니켈기 초합금<sup>18-21)</sup>

#### 1. 초합금의 종류

초합금이란 650 °C 이상의 고온에서 내산화성, 고온강도가 높은 합금이다. 종류는 극히 많으나, 주로 Fe, Ni, Co 기지 합금이 중심이 되며, 사용목적에 따라 다른 합금원소들이 첨가 되어 쓰이고 있다. 그중에서 특히 Ni계 초합금이 주로 쓰이고 있다. 대부분의 Ni계 합금에는 12~13 가지의 합금원소가 사용되고 있으며, 각각의 원소가 엄격한 관리기준에 의하여 설계되고 제작된다. Ni계 합금의 기본 설계원리는 Table 2.1에 보인 바와 같이 크게 5 가지로 분류하여 설명할 수 있으며, 이는 고온크리프강도를 포함한 고온강도 확보를 위하여 첨가되는 고용강화용 합금원소,  $\gamma'$  형성 합금원소, 입계석출형 합금원소, 탄화물 형성 합금원소 및 고온 내식성 확보를 위한 산화피막 형성 합금원소이다.

고용강화용 합금원소로는 주로 Co, Cr이 사용되며 경우에 따라 Mo 혹은 W이 사용된다. 이러한 합금원소들은 Ni 기지금속에 용해되어 기본적으로 FCC 구조를 가지는  $\gamma$  기지상을 형성한다.  $\gamma$  상은 탄성계수가 높고 확산속도가 낮아 고온에서 크리프 저항성이 우수하다. 고용강화용 합금원소들은 원자의 크기가 Ni과 1~13 %의 차이를 가지기 때문에 이 원소들로 인한 격자의 팽창에 의하여 강화가 이루어지며, 또한 적층결함에너지의 저하로 교차슬립이 일어나기 어렵기 때문에 고온에서도 강도가 유지된다. 특히 Mo와 W는 확산 속도가 낮기 때문에 고온크리프 저항성을 높이는 목적으로 첨가된다.

$\gamma'$  상은 일반적으로  $A_2B$  형태의 FCC 구조를 가지는 석출물을 말하며, A에 해당하는 금속은 Ni, Co, Cr 등이고 B에 해당하는 금속은 Al, Ti, Ta, Nb 등이다. Ni계 합금에서 석출되는  $\gamma'$  상은  $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$  형태의 화합물로 대표되나 실제로는 합금조성에 따라 매우 복잡한 화합물로 구성되기도 한다.  $\gamma'$  상은 기지의  $\gamma$  상과 같은 FCC 구조를 가지고 격자상수의 차가 0.1 % 정도 밖에 나지 않기 때문에 균질 핵 생성(Homogeneous nucleation)이 가능하다.  $\gamma'$  상은 전위의 이동을 방해하여 고온강도를 향상시키는 역할을 하는데 온도가 올라갈수록 고온 강도를 높게 하는 특성을 지닌다.

특히  $\gamma'$  상은 연성을 가지기 때문에 피로균열 등의 생성 원인을 제공하지 않는 장점이 있다.  $\gamma'$  상의 형상 제어가 매우 중요한데 구상형을 가질 때 0.2 %정도, 입방형일 때 0.5~1.0 %의 격자상수 차이를 가진다고 한다. Ni계 합금에 형성되는 탄화물은 MC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C 형태를 가지며, 주로 입계를 따라 편석된다. 탄화물 형성 합금원소로는 Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb 등이 사용된다. 입계에 편석된 탄화물은 고온에서 입계 미끄러짐(grainboundary sliding)을 방지하여 고온 파단강도(rupture strength)를 높이는 역할을 한다.

Ni계 합금에 B, Zr, Hf 등이 첨가되면 고온 크립 및 파단강도가 현격히 증가하고 연성도 높아진다. 이들 합금원소는 주로 입계에 편석되어 고온에서 입계균열을 방지하는 역할을 한다. B은 M<sub>3</sub>B<sub>2</sub>형태의 화합물을 형성하며, Zr은 S와 반응하여 Zr<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 형태의 화합물을 형성 하여 유해한 S의 함량을 감소시키는 역할도 한다.

고온 내식성을 향상할 목적으로 사용되는 합금원소는 Cr, Al이다.  $\gamma$  기지상에 고용되어 있는 Cr은 고온에서 표면에 높은 밀도의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 보호피막을 형성한다. 이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 농축된 피막은 금속 이온 공공 (vacancy)이 적기 때문에 금속이온의 외부 확산과 고온부식을 유발하는 산소 및 유황을 비롯한 원소들의 내부 확산을 제한하므로 보호피막의 역할을 한다. Al은 고온에서 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막을 표면에 형성하여 내산화성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나 Al의 함량이 많아지면 연성이 저하되므로 일반적으로 Al의 첨가량을 6 % 이하로 제한하고 있다.

Table 2.1 Alloying elements used in Ni-base superalloys

Elements	Ni	Cr	Fe	Cr	Mo, W	Cb,Ta, Ti	Al	C,B,Zr, Hf
Matrix class	x	x	x	x	x			
$\gamma'$ class						x	x	
Grain boundary class								x
Carbide subclass				x	x	x		
Oxide scale class				x			x	

고온재료로서 Co계 합금은 Ni계 합금에 이어 두 번째로 많이 사용되고 있다. 이는 Co계 합금이 Ni계 합금에 비하여 석출강화 효과가 상대적으로 적기 때문이다. 그러나 Co계 합금은 Ni계 합금에 비하여 상대적으로 용점이 높으며, 온도 증가에 따른 고온파단강도의 저하가 상대적으로 적기 때문에 고온부에서도 높은 파단강도를 안정적으로 유지한다. 또한 Co계 합금은 Cr의 고용한도가 높기 때문에 고온용융염부식(hot corrosion)에 상대적으로 좋은 내식성을 가진다. Co계 합금은 일반적으로 열피로(thermal fatigue)에 대한 내성이 강하고 용접성이 좋다.

Co계 초내열합금은 Table 2.2에 보인 바와 같이 기본적으로 고온강도 확보를 위한 고용강화형 합금원소와 탄화물 형성합금원소를 함유하며, 고온 내식성은 이들 합금원소의 안정한 산화보호피막에 의하여 얻어진다. 고용강화 합금으로는 Ni, Cr, W이 주로 사용되고 있으며, 경우에 따라 Mo이 W을 대체하기도 한다. Co계 합금의 기지금속은 고용강화 합금과 함께 FCC 구조를 가지는  $\gamma$  기지를 형성한다. 특이한 점은 Co계 합금의 Cr의 함량은 Ni계 합금보다 높으며, W이 고용강화 기본합금원소로 사용된다. 탄화물 형성에 의한 고온강화 방법은 Co계 합금에서 고용강화와 함께 기본 강화방법의 하나이다. 그러므로 C의 함량은 Ni계 합금에 비하여 약 5~10 배가 높은 0.25~1.0 % 까지 사용되고 있다. Co계 합금에 형성되는 탄화물은 Cr함량이 높은 합금에서 Cr, Co, W, Mo가 기본이 되는  $M_{23}C_6$ ,  $M_3C_2$ ,  $M_3C_7$ 와 Cr함량이 낮고 W 과 Mo 함량이 높은 합금에서 Ti, Hf, Zr, Ta, Nb이 기본이 되는  $M_6C$ , MC가 있다. Co계 합금에서  $M_{23}C_6$ 를 비롯한 탄화물 입자들은 주로 입내에 석출되어 고온강화를 하게된다. 상대적으로 낮은 온도에서는 쌍정입계 및 적층결함을 따라 석출하여 강화기능을 제공하지만 저온연성을 떨어뜨리는 경우도 있다.

Co계 합금의 고온 내식성은 기본적으로  $Cr_2O_3$ 보호피막의 형성에 의하여 얻어진다. 반복적인 열응력하에서도  $Cr_2O_3$ 피막의 기지금속과의 접착성을 높이고 산화속도를 줄이기 위하여 Y, La과 같은 희귀금속이 소량 첨가된다.

Table 2.2 Function of alloying element groups in Co-base superalloys

	Ni	Cr	W	Ti, Zr, Cb, Ta	C
Principal function	Austenite stabilizer	Surface stability +Carbide former	Solid-solution strength	MC formers	Carbide formation
X-40	10	25	7.5	-	0.45
MM-509	10	24	7.0	3.5Ta, 0.5Zr, 0.2Ti	0.60
L-605	10	20	15.0	-	0.10
HS-188	22	22	14.0	-	0.08

## 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성 합금

Ni계 합금에 일반적으로 Al은 1.5~6.0 %, Cr은 6~30 %까지 첨가된다. Ni-Al 2원계 합금에서 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되기 위해서는 Al의 함량이 17 % 이상이 되어야 하며 이렇게 되면 높은 함량의 Al에 의하여 취성이 높기 때문에 거의 사용이 불가능하다. 그러나 Ni-Al 합금에 제 3 원소인 Cr을 10 % 정도 첨가하면 Al을 5 % 정도만 첨가하여도 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다. 이렇게 하면 적절한 내식성과 함께 연성을 확보할 수 있다. Ni-Al-Cr 3원계 합금에서 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막 형성을 도와주는 Cr의 역할을 “gettering effect” 라고 한다.  $1/3\Delta G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) < 1/3\Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) < \Delta G^\circ(\text{NiO})$ 와 같이 각 산화물의 열역학적 안정성에 차이가 있을 때, 두 번째의 안정성을 가지는 Cr이 첨가되면 안정성이 가장 높은 Al이 매우 적은 함량을 가지고도 선택적인 산화를 하여 연속적인 보호피막을 형성하여 내산화성이 높아진다. 이와 같은 원리를 이용하여 설계된 합금으로 Fe-Cr-Al (Kanthal: heating alloy) 와 Cu-Zn-Al 합금 등이 있다.

Fig. 2.1은 Ni-15Cr-6Al 합금에서 gettering effect에 의하여 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막이 형성되는 과정을 설명해준다. 초기에 형성된 NiO와 Ni(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel에 의하여 산소의 내부확산이 차단되어 바로 아래 층에서는 산소의 활동도가 낮아진다. 그러나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 산소의 활동도가 낮아도 형성되며, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 바로 아래 층에서는 산소의 활동도가 더 낮아도 형성되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성은 산소의 내부확산을 효과적으로 차단하여 더 이상의 내부산화를 방지하여 약 1 시간 후에는 최종적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막만이 안정하게 성장한다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막은 등온 산화 시에는 매우 안정적으로 보호피막의 역할을 할 수 있으나, 반복산화 시 열응력 하에서는 기지금속으로부터 쉽게 떨어져 나가는 경향이 있다. 가스터빈엔진처럼 고온과 저온에 반복적으로 노출되는 산화 조건에서는 산화물과 금속과 산화물의 열팽창계수 차이에 의하여 산화물에 균열이 유발되어 파괴에 이르게 된다. 이러한 약점을 보완해 주기 위하여 OAE(oxygen active element)를 미량 첨가한다. Ni계 및 Co계 합금에 주로 사용되는 OAE로는 Y, Hf, Sc, Zr, Ce, La 등이 있다. 이러한 OAE의 역할은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 산화물의 형태로 석출되어 입계를 통한 확산을 제어하는 것이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화피막에 있어서 산소의 확산은 주로 입계를 통하여 일어나며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계확산 속도는 격자확산(lattice diffusion) 속도보다 약 10,000 배 이상이 된다. 그러므로 OAE의 입계석출은 O 및 S 등의 확산속도를 현격히 저하시킨다. 또한

OAE는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자의 성장을 억제하여 미세한 입도를 유지하게 함으로써 열응력 하에서도 소성변형을 가능하게 한다. 이에 따라 기지금속과의 접착력이 높아져 산화피막이 파손되지 않고 유효수명이 증가된다. Fig. 2.2는 반복산화 조건에서 Y과 Hf의 첨가가 NiCoCrAl 합금의 내식성에 미치는 영향을 잘 보여주며, 이 경우 Y이 Hf에 비하여 상대적으로 좋은 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

반복산화 조건에서 더욱 좋은 내식성 확보를 위해서는 고온 코팅을 하여 사용하는 데, 코팅재료에는 훨씬 더 많은 양의 Cr과 Al을 사용할 수 있다. Cr과 Al의 함량이 각각 10 % 이상이 되면 반복산화 시에도 안정한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  보호피막을 얻을 수 있으며, overlay 코팅재료로 많이 사용되고 있는 NiCrAl 코팅재료의 합금설계가 이러한 원리에 기초를 둔다. 코팅재료에도 코팅층의 내식성과 접착성을 높이기 위하여 앞에서 설명한 OAE를 첨가하여 사용하며, MCrAlY 형태의 상용화된 코팅재료가 주로 사용된다.



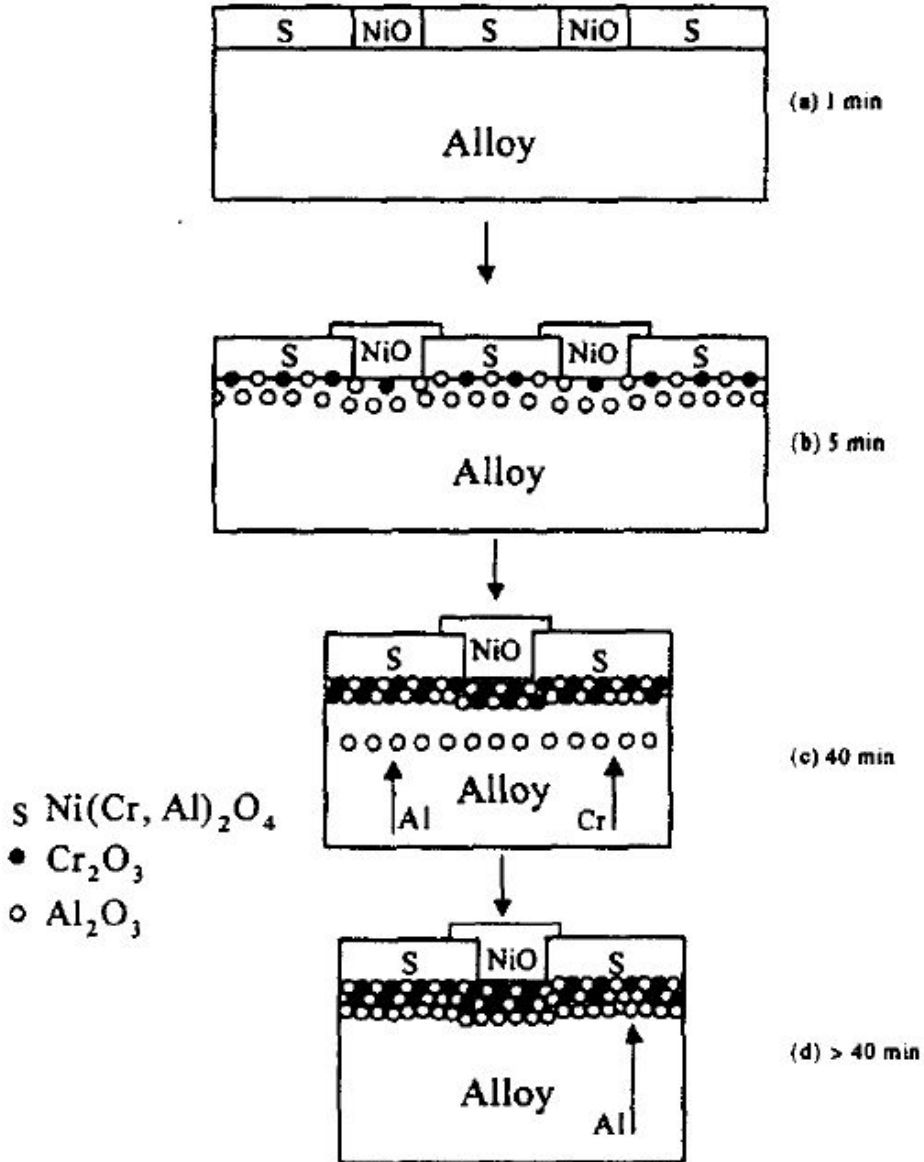


Fig. 2.1 Synergistic effect of Cr on the production of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales ; gettinger during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at 1000 °C.

### 3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성 합금

상당히 많은 Ni계 합금과 대 부분의 Co계 합금이 내산화성 확보를 위하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막 형성에 의존한다. Ni계 합금에서 Al을 전혀 포함하지 않거나 소량 포함하는 경우 Cr을 20~30 %까지 포함하며, Co계 합금에서는 Al를 주로 사용하지 않기 때문에 Cr를 20~30 % 포함한다. Ni-Cr 2원계 합금인 경우 Cr을 30 % 혹은 그 이상 함유할 때는 연속적인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막을 안정적으로 형성하지만, Cr을 10 ~ 20 % 정도 함유할 때는 기지금속의 입계 위로 외부 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막이 형성되고 NiO피막은 기지금속의 입자 위로 형성됨과 함께 내부산화로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 형성된다. Co-Cr 합금인 경우도 비슷한 산화 거동을 한다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 산소의 분압에 따라 결정의 구조결합이 달라지는데 산소 분압이 높을 경우는 Cr의 공공(vacancy)이 형성되며, 산소 분압이 낮을 경우는 Cr의 침입형 원자(interstitial)이 형성된다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 핵생성 및 성장은 산소의 기체/산화막 계면 내로의 내부확산과 Cr의 산화막/기지금속 바깥으로의 외부확산에 의하여 일어난다고 보고되고 있다. 그러므로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장 시 일반적으로 산화피막이 성장응력에 의하여 구부러지고(convolution) 결과적으로는 기지금속에서 박리되어 파손되는 경향이 있다.

이러한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조적 결함을 보완하고 안정적인 보호피막을 연속적으로 형성할 수 있도록 대부분의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성 합금들에 OAE를 미량 첨가하거나, 혹은 OAE산화물 분산(oxide dispersion)을 한다. OAE는 산소와 우선적으로 결합하여 산화물을 형성하기 때문에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 불균질 핵생성을 유도하여 작은 입도를 가진 입자들의 핵생성을 촉진하여 Cr의 함량이 낮아도 연속적인 보호피막을 형성가능하게 한다. OAE산화물들은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계를 따라 분포되기 때문에 고속확산 경로인 입계를 따라 Cr의 외부확산을 억제하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장속도를 저하시킴과 동시에 산소의 내부확산을 통한 성장을 유도함으로 인하여 산화막과 기지금속과의 접착력을 강화하여 박리를 막아준다. 이러한 목적을 위하여 많이 사용되는 OAE 들은 Y, Hf, Re, La, Ce, V, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub> 등이 있다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형성 합금이 고온에서 높은 산소분압 하에 사용될 때는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 산소와 반응하여 휘발성이 높은 CrO<sub>3</sub>을 형성하기 때문에 산화막의 갑작스러운 파괴가 일어날 확률이 높다. Fig 2.2은 Cr-O의 기체 상태도(vapor species diagram)를 보여 주는데, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분압이 산소의 분압이 증가함에 따라 급격히 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 산화물의 분압이 10<sup>-9</sup> atm 이상이 되면 사용할 수 없다. 이러한 현상은 Cr의 경우 대개 1000 °C 이상에서 사용할 때 일어나기 쉬우므로 사용온도 설정에 각별한 주의를 요한다.

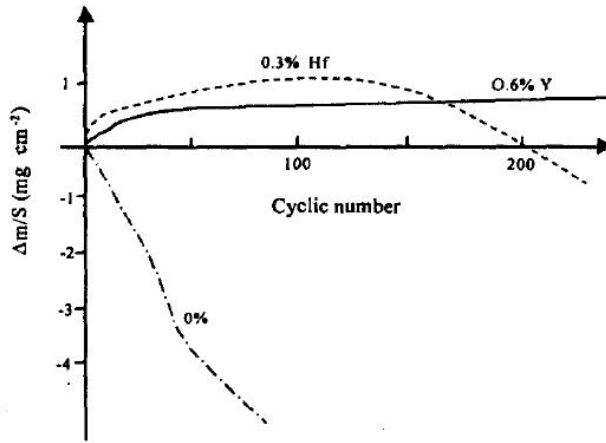


Fig. 2.2 Weight change during cyclic oxidation at 1100 °C in air of a NiCoCrAl alloy with and without additions of Y or Hf.

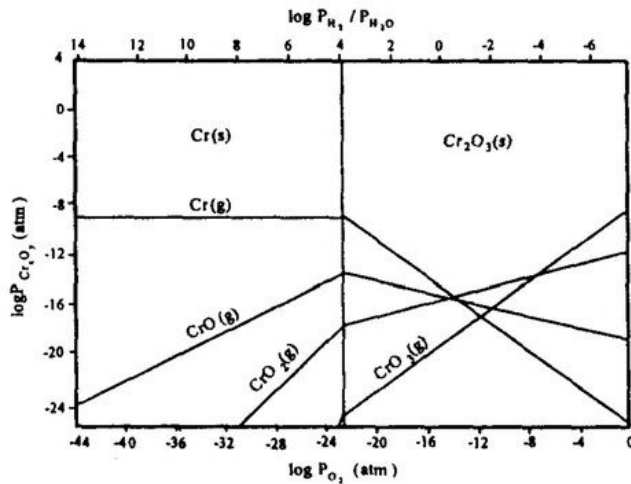
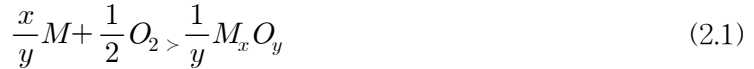


Fig. 2.3 Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K.

## 제 2 절 산화속도론<sup>22)</sup>

### 1. 산화속도

산화과정 반응식은



으로 다음과 같이 속도법칙을 따른다.

$$\frac{d\xi}{dt} = f \quad (2.2)$$

여기서  $\xi$ 은 시간에 따른 반응정도이다. 따라서,

$$d\xi = dn_{M_xO_y} = -\frac{dn_M}{x} = -\frac{2dn_{O_2}}{y} \quad (2.3)$$

$n_i$ 는  $i$ 의 몰수이다. 이것으로부터 함수  $f$ 의 정량적인 형태를 결정할 수 있다.

원칙적으로, 이 반응은 금속 또는 산소의 감소량이나 산화물의 축적량을 측정함으로써 시간의 함수로 알아 낼 수 있다. 일반적인 기체 환경에서 산화한다고 가정했을 때, 감도가 높은 저울에 금속 샘플을 부착하고 기체를 가열하여 반응을 일으킨 뒤, 무게 변화를 연속적으로 측정할 수 있다. 이러한 실험에 적합한 장치를 Fig. 2.4에 나타냈다. 이것은 일반적인 경우로, 산화물은 고체이며 시료가 감소하는 모습은 직접 관찰할 수 없다. 대신에, 시간에 따라 금속 시료를 반응시킬 수 있고, 박리된 산화량을 측정할 수 있다. 이러한 측정 결과를 통해서 시간에 따른 반응속도도(kinetic plot)를 얻을 수 있다. 금속 시료에 손상을 주지 않으면서 시료에 붙은 스케일을 모두 제거하기에는 많은 어려움이 따른다. 이를 대체할만한 다른 기법은 금속이 산화하기 전과 그 후의 두께 차이를 측정하는 것이다. 두께가 몇 mm의 일반적인 시편의 경우 산화 전후의 두께 차이 값에서 최소 10  $\mu$ m 정도의 오차가 생길 수 있다. 그러나 이러한 방법을 통해서 성공적으로 측정한 실험결과도 있다<sup>23)</sup>.

산화제의 소비량  $dn_{O_2}$ 는 부피가 일정한 조건에서는  $p_{O_2}$ 로부터,  $p_{O_2}$ 가 일정한 조건에서는 피 변화로부터 측정할 수 있다. 고체와 기체 밀도가 다르기 때문에 산화제가 보충되지 않는 경우  $d$ 는 제한된다.

지금까지의 산화 속도를 측정하는 가장 일반적인 방법은 시간에 따라 산화물의 축적량을 기록하는 것이다. 이 방법을 이용하면 미세저울을 활용하여 질량 측정을 연속적으로 수행할 수 있다. 등온산화법은 식(2.2)보다 정확한 결과를 얻을 수 있으나, 주기적인 산화법을 이용하면 다수의 합금을 동시에 산화시킬 수 있다. 또한 여러 샘플들에 의해서 얻어진 각 합금들의 반응 생성물 특성을 분석할 수 있다.  $d/dt$ 가 매우 작을 때는 좋은 결과 값을 얻기 어려울 수 있기 때문에 정밀도가 높은 저울을 사용하는 것이 바람직하다.

무게변화량을  $W$ , 시편의 면적을  $A$ 라고 할 때 금속이 휘발하지 않았고 무게변화량이 산화제의 흡수량과 일치하면 다음 방정식을 따른다.

$$\frac{-2dn_{O_2}}{A} = \frac{1}{16} \frac{\Delta W}{A} = \frac{ydn_{M_xO_y}}{A} = \frac{-ydn_M}{xA} \quad (2.4)$$

금속의 손실을 의미하는  $\Delta W_M/A$  는 면적당 무게변화를 나타내며, 원자량으로 나타내면  $AW_M$ 이 된다.

$$\frac{\Delta W_M}{A} = AW_M \frac{dn_M}{A} \quad (2.5)$$

주어진 체적의 감소에 해당하는 손실량은

$$\frac{\Delta V_M}{A} = \frac{1}{\rho_M} \frac{\Delta W_M}{A} \quad (2.6)$$

여기서  $p_M$ 은 금속의 밀도를 나타낸다. 평평한 표면에서 균일하게 금속이 손실 되었다고 가정하면 다음 식으로부터 표면으로부터 침투된 깊이를 알 수 있다.

$$X_M = \Delta V_M/A \quad (2.7)$$

$$X_M = \frac{AW_M x}{16\rho_{Oxy}} \frac{\Delta W}{A} \quad (2.8)$$

마찬가지로 균일하게 형성된 산화물의 두께를  $X$ 라고 할 때, 단일상 산화물 스케일의 성장은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$X = \frac{AW_M}{16\rho_{Oxy}} \frac{\Delta W}{A} \quad (2.9)$$

여기에서  $MW_{ox}$ 는 분자량이고,  $p_{ox}$ 는 산화물의 밀도이다.

균일한 두께가 형성되는 조건일 때, 확산방정식으로 표현되기 때문에 (2.2)식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = f(t) \quad (2.10)$$

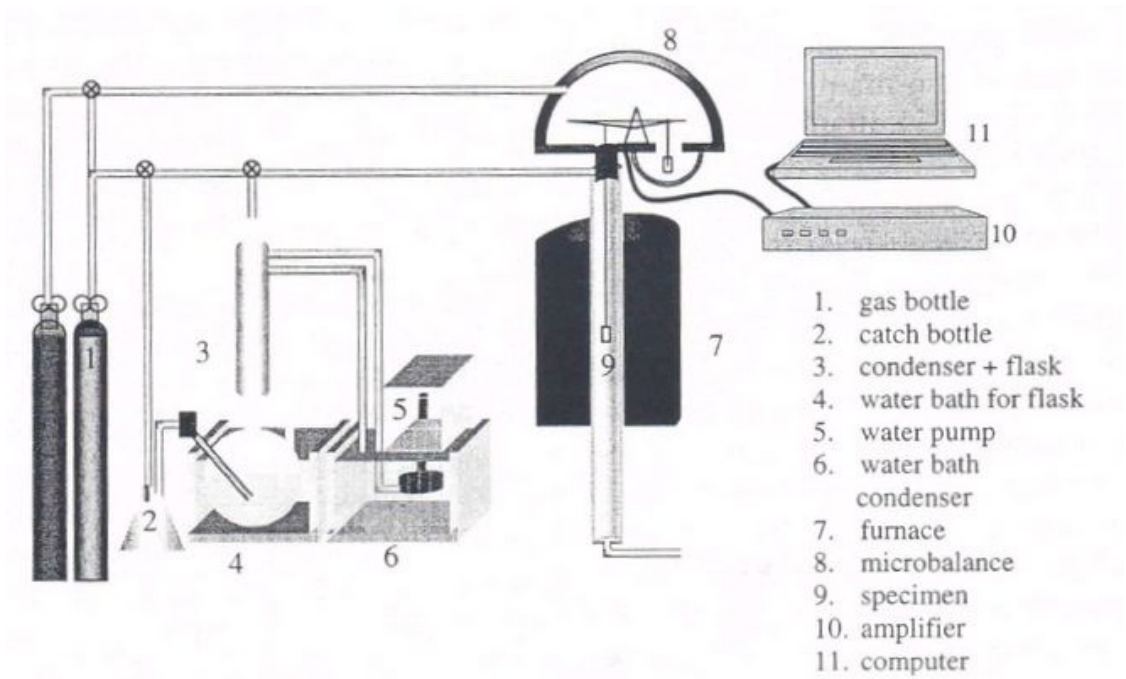


Fig. 2.4. Schematic view of thermogravimetric apparatus for measuring weight uptake during high temperature reaction in a controlled gas atmosphere.

## 2. 속도 방정식

### 1. 선형 반응 속도 (linear kinetics)

(2.11)식은 반응이 일어나는 기구를 나타내는 식이다. Fig. 2.5와 같이 반응 단계를 두 그룹으로 분류할 수 있는데, 가스 분위기에서 금속과 스케일의 내부 반응과 외부 반응으로 나눌 수 있다. 외부 반응에서 X는 속도에 의존한다. 산화물이 표면에 전체적으로 형성된다고 가정했을 때 방정식은

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \quad (2.11a)$$

으로 다음 식으로도 표현 가능하다.

$$X = K_1 t \quad (2.11b)$$

여기서  $k_1$ 은 속도 상수이고,  $t=0$  일 때  $X=0$ 으로 나타낼 수 있다. 산소 분위기의 높은 온도에서 산화반응이 일어나는 상황이 앞에서 설명한 식과 유사하다. 이러한 조건에서는 산화제의 확산은 매우 빠르게 일어나기 때문에 산화속도 제어에는 관여하지 않는다. 그러나 대부분 표면에서의 산소이동은 비교적 느리며, 오직 기체 특성과  $p_{O_2}$ , 온도만이 산화 속도를 제어할 수 있다. 스케일 표면에  $O_2(g)$ 가 도착하는 속도가 일정하다면 (2.11)식으로 표현할 수 있다. 환원반응에 의해 산소가 표면에 흡착하게 될 때, 산소 흡착은 다음의 반응식을 따라 일어난다<sup>24)</sup>.



평면 상경계에서 일어나는 반응이 전체반응 속도를 지배한다면 반응 속도를 일차함수 형식으로 나타낼 수 있다.

Fig. 2.5와 같이 스케일이 성장하려면 금속이나 산화제가 스케일 내부를 통해 이동해야 한다. 다공성을 갖는 스케일인 경우 기공 내부에서 기체가 이동한다. 평균자유행로가 스케일의 기공보다 크다면 기체의 확산속도와 스케일 두께는 산화속도에 영향을 주지 않는다. 이 때 반응속도는 일차함수인 선형으로 나타낼 수 있다. Pilling 과 Bedworth<sup>25)</sup>는 산화반응을 통해 소모된 금속의 부피보다 생성된 산화물의 부피가 작다면 다공성의 산화물이 형성된다고 제시하였다. 이러한 현상은 “Pilling-Bedworth ratio”를 통해 나타낼 수 있으며, 비다공성의 산화물을 생성하기 위해선 식 (2.13)를 만족해야

한다.

$$\frac{V_{OX}}{xV_M} > 1 \quad (2.13)$$

여기에서  $V_i$ 는 일정한 공간에서 분자의 부피를 나타낸다. 그러나 통계 값을 확인한 결과<sup>26)</sup>, 알칼리 및 알칼리 토금속 산화물은 실험값을 만족시키지 못했다. 비다공성의 산화물로 만드는 인자는 많고 복잡하지만, 식(2.13)에 해당하는 금속이 비다공성 산화물을 형성한다는 것은 확실하다.

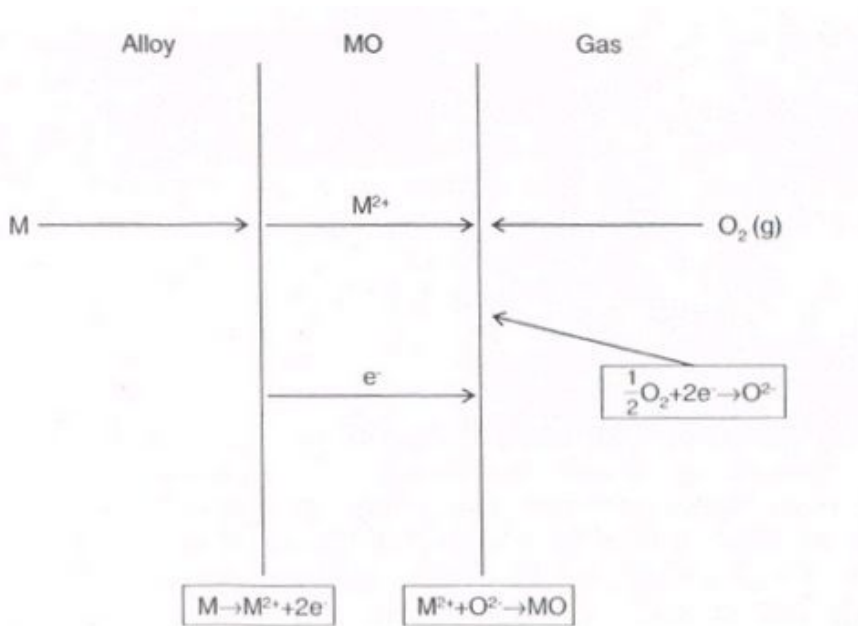


Fig. 2.5 Reactions and transport processes involved in growth of an oxide scale.



## 2. 확산 제어 과정과 포물선 반응 속도

조밀한 스케일의 성장속도는 일반적으로 스케일 내부의 확산에 의해 제어된다. 이러한 확산과정을 분석하면 포물선 형태의 반응 속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (2.14a)$$

$$X^2 = 2k_p t \quad (2.14b)$$

이 식에서  $k_p$ 는 속도상수이고,  $t=0$  일 때  $X=0$ 이다.

1차원 상에서 확산속도는 Fick의 제 1법칙에 의해 식(2.15)로 표현할 수 있다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.15)$$

여기에서  $J$ 는 주어진 방향에 대하여 수직인 단위 면적을 통하여 단위 시간당 특정 물리량이 수송되는 비율이며  $D$ 는 확산계수,  $C$ 는 농도를 뜻한다. 어떠한 움직임을 갖는 물질은 농도차이에 따라 농도가 균일해질 때까지 움직인다. 편미분 방정식(2.15)는 경계값의 차이를 활용하여 근사 값을 구할 수 있으며, 식(2.16)으로 나타낼 수 있다.

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{-D(C_2 - C_1)}{X} \quad (2.16)$$

$C_2$ 와  $C_1$ 은 기체와 스케일, 스케일과 금속 계면에서의 농도를 나타낸다(Fig. 2.6)

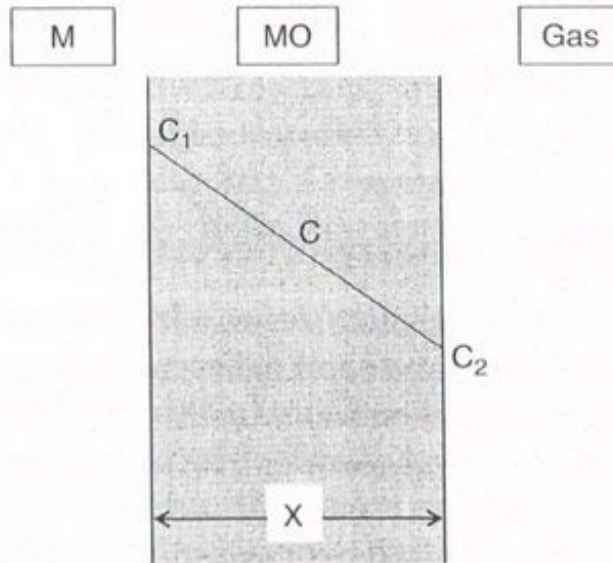


Fig. 2.6 Simplified diffusion model for mass transport through growing metal oxide scale.  $C$  represents concentration of diffusing species, and  $C_1$ ,  $C_2$  its boundary values.

확산이 속도 결정 단계 일 때는 계면 반응이 빠르게 일어날 것이며 국부적으로는 평형 상태에 있다고 가정할 수 있을 것이다. 최종적으로  $C_2$ 와  $C_1$ 이 시간에 따라서 변하지 않는다면, 식 (2.16)을 식 (2.17)로 변환할 수 있다.

$$k_p = \Omega D(C_1 - C_2) \quad (2.17)$$

위 식에서 는 확산된 물질의 단위 당 형성된 산화물의 부피이다. 스케일의 성장속도는 산화물의 특성, 즉 금속이온과 산화제와 평형을 이룰 때 각각의 확산계수와 산화물 조성에 따라서 결정된다는 연구결과가 Wagner<sup>27)</sup>에 의해서 가장 먼저 보고되었다. 또한 포물선 산화 반응속도는 Tammann<sup>28)</sup>과 Pilling, Bedworth<sup>25)</sup>가 가장 먼저 실험적으로 증명하였다.

식 (2.8), (2.9)에 따르면 금속 손실은 산화스케일의 두께와 관련이 있으며 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$X_M = x \frac{V_M}{V_{OX}} X \quad (2.18)$$

위 식에서  $V_i$ 는 분자의 부피이며, 각 물질의  $MW/p$ 와 같다. 금속 손실에 대한 속도 방정식은

$$X_M^2 = 2k_c t \quad (2.19)$$

와

$$k_c = (x V_M / V_{OX})^2 k_p \quad (2.20)$$

으로 나타낼 수 있으며, (2.20)식의  $k_c$ 를 부식속도상수라고 부른다.

열중량분석을 통해 측정된 속도상수는

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = 2k_w t \quad (2.21)$$

이며,  $M_x O_y$  산화물에 대해 다시 써보면

$$X = \frac{V_{OX}}{16y} \frac{\Delta W}{A} \quad (2.22)$$

이다. 식 (2.21)를 치환하면

$$k_p = \left(\frac{V_{OX}}{16y}\right)^2 k_w \quad (2.23)$$

로 나타낼 수 있다. 식(2.23)과 식(2.14b)를 활용하면  $k_p$ 와  $k_c$ 를 통해 산화로 인한 금속 손실량과 스케일의 두께를 알 수 있다.

### 3. 확산과 상경계의 관계

확산은 초기에 빠르게 발생하지만 스케일의 성장과 함께 확산속도가 감소한다. 초기 단계에 상경계에서 반응이 일어난 뒤로부터는 확산에 의해서 스케일이 성장한다. 스케일의 두께가 얇을 경우, 식(2.14a)를 통해 스케일 성장 속도를 계산하면 다른 반응들보다 더 빠른 속도를 얻게 되며, 그 속도는 그 중 한 가지 반응에 의해 결정되는데 흔히 상 경계에서의 반응이 주요 역할을 한다. 반응속도가 초기에는 선형이었다가 포물선으로 변화하는 모습도 관찰된 바 있으며 Kofstad<sup>28)</sup>는 이를 다음 식으로 나타내었다.

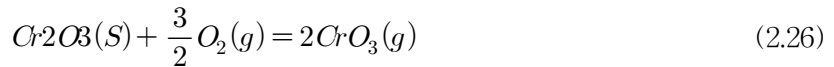
$$X^2 + LX = kt + C \quad (2.24)$$

위 식에서 L과 C는 상수이다. 초기에도 스케일 내에서의 물질 이동은 확산을 통해 일어나며, 이것은 식 (2.16)의 경계 값  $C_1$ 이나  $C_2$ 가 시간에 따라 변한다는 것을 뜻한다.

#### 4. 휘발성

어떠한 금속들은 휘발성을 갖는 산화물을 형성한다. 예를 들어 1300 °C 이상의 온도에서 텅스텐은 저압의 산소와 결합하여 표면에 고체 형태의 산화물이 아닌 WO<sub>2</sub>와 WO<sub>3</sub>을 기체 형태로 형성한다. 기체의 조성이 변하지 않을 경우, 금속은 속도상수에 따라 손실된다. 이러한 현상은 백열전구에서 볼 수 있는데, 불활성 가스 충전 전구의 필라멘트는 주재료가 텅스텐이다.

고온에서 크롬과 산소 사이에서는 두 가지 산화반응이 일어난다.



첫 번째는 건조한 산소 분위기에서 발생하며, 식(2.26)의 반응은 1 atm, 1000 °C 이상의 온도에서 일어난다. 물질의 반응이 확산에 의해 결정되거나 휘발 손실 상수( $k_v$ )에 의해 결정된다<sup>29)</sup>.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} - k_v \quad (2.27)$$

위 식을 통해  $dx/dt=0$ 과  $X_s = k_p/k_v$ 일 때, 일정한 체적에서 스케일의 두께 증가  $X_s$ 를 예측할 수 있다.  $k_v$ 와  $k_p$ 가 비례할 경우 금속은 연속적으로 손실된다.

## 제 3 절 반응표면분석법<sup>30)</sup>

### 1. 실험계획법

충분한 양의 데이터를 분석하기 위해서는 합리적인 설계를 할 필요가 있다. 때때로 수백번 또는 더 많은 실험을 진행하기 위해 실험조건을 선택할 때, 임의적으로 설정하거나 간단하게 변수의 범위 간격을 일정하게 설정한다. 그러나 적절한 통계적인 설계를 활용하면 실험 횟수를 최소화하면서도 통계 분석을 통하여 신뢰성 있는 정보를 제공할 수 있다. 실험 요인이 많은 경우 실험 효율을 크게 높일 수 있는 것이다.

용도에 맞는 최적의 합금을 개발하기 위해서는 확보하고자 하는 물성에 미치는 합금 원소의 영향을 체계적으로 파악하고 최적의 조성을 결정하는 과정이 필수적이다. 반응표면분석법(Response Surface Methodology, RSM)은 실험계획법중 하나로, 공정의 최적화 및 재료 또는 코팅의 설계 등 다양한 연구 분야에 적합한 통계적 기법이다<sup>31~34)</sup>. 또한 실험자가 실험 변수의 조절을 통해 얻어내고자 하는 결과 값, 즉 반응 값에 미치는 실험변수(요인)의 영향을 정량적으로 분석할 수 있도록 실험변수의 값을 주어진 범위 내에서 설계한다. 그리고 설계된 실험 조건에 따라 실험을 수행하여 얻은 반응 값을 통계적으로 분석함으로써 반응 값과 요인 사이의 관계식을 도출해 낼 수 있다. 이를 활용하면 최적의 반응 값을 얻기 위한 요인의 값을 결정할 수 있으며, 특히 합금 설계의 경우여러 가지의 원소들이 함께 첨가되었을 때 단일 원소의 영향뿐만 아니라 원소 간의 상호작용까지 통계적 수치를 통해 파악할 수 있다는 장점이 있다.<sup>33,35,36)</sup>

반응표면법에는 중심합성법, Box-Behnken법, 면중심 중심합성법, 다중 반응 최적법이 있다. 중심합성법은 반응표면설계에서 가장 일반적으로 사용되는 방법이다. 효율적으로 1차, 2차항을 추정하고자 할 때와 요인 배치 실험 후에 추가 실험하여 곡률 반응 변수를 모델화할 때 많이 사용된다. 주로 설정된 요인들이 관심 반응 값에 어떤 영향을 미치는지 알고자 할 경우, 공정조건을 만족시키는 요인들을 찾고자 할 경우, 반응 값을 최적화시키 위하여 요인들을 설정할 경우에 활용된다. 독립변수의 수가 k인 2차 회귀모형은

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad \epsilon \sim N(0, \sigma^2) \quad (2.28)$$

의 식을 갖는다. 중심합성법에서는 중심점의 수는 제한 없이 하나 이상이면 되나, 축점의 수는  $2k$ 가 된다. 독립변수의 수  $k$ 와 중심점의 수  $n_0$ 에 따라서  $a$  값은 임의로 정하여 설계한다. 중심합성법의 요인 설계 점은  $2k, 2k^{-1}$  개로, 여기서  $k$ 는 요인의 개수이며, 축점, 요인점, 중심점의 3가지 부류로 이루어져 있다.

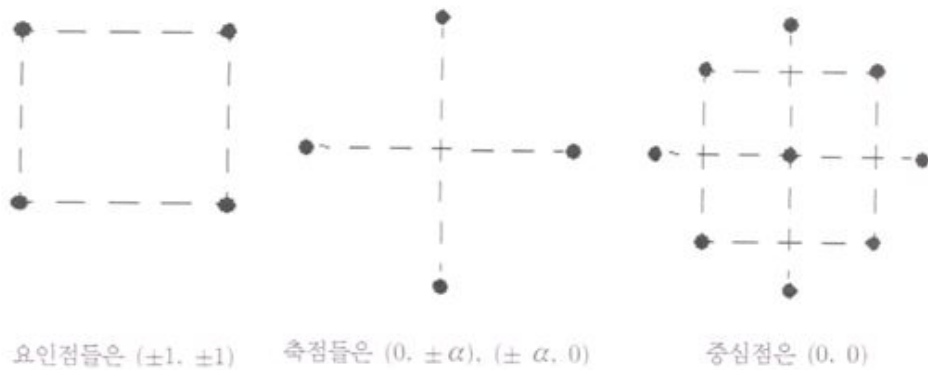


Fig. 2.7 Representation of central composite design.

Box-Behnken법은 반응표면설계의 또 다른 방법 중 하나다. 1차, 2차 항을 효율적으로 추정하고자 할 때, 모든 요인들이 동시에 낮은 수준 혹은 높은 수준이 아니라는 것을 확신할 때, 모든 실험이 안정된 공정 영역에서 이루어진다고 확신할 때 활용한다. Box-Behnken법은 요인 배치 실험에서 축점을 갖지 않는다.

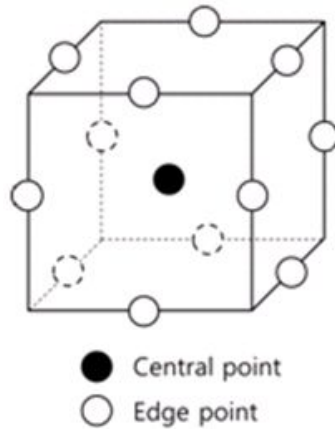


Fig. 2.8 Graphical representation of a Box-Behnken response surface design.

Box-Behnken법은 실험횟수가 적기 때문에 요인 수가 같은 경우 중심합성설계보다 실험비용이 저렴할 뿐만 아니라, 꼭지점에서의 실험이 너무 비용이 많이 들거나 현실적으로 실험이 불가능 할 경우에 유리하게 사용할 수 있다. 그러나 부분요인배치로부터는 Box-Behnken설계를 할 수 없으며, 관심 영역이 꼭지점일 경우에는 사용 할 수 없다는 단점이 있다.



## 2. 회귀분석

회귀분석은 둘 또는 그 이상의 변수 사이의 관계 특히 변수 사이의 인과관계를 분석하는 추측 통계의 한 분야이다. 회귀분석은 특정 변수값의 변화와 다른 변수 값의 변화가 가지는 수학적 함수 관계를 파악함으로써 상호관계를 추론하게 되는데 추정된 함수식을 회귀식이라고 한다.

선형 관계식인 경우 이 방정식은

$$Y_i = a + bX_i + e_i \quad (2.29)$$

의 형태를 갖으며  $X_i$ 는 독립변수의 값을 뜻한다.  $a$ 는 Y축을 지나가는 회귀선의 지점이며,  $b$ 는 회귀선의 기울기이고,  $e_i$ 는 회귀선 예측의 오차이다.

이러한 회귀식을 통하여 독립변수의 변화가 다른 변수(종속변수)의 변화와 어떤 관련성이 있는지 관련이 있다면 어느 변수의 변화가 원인이 되고 어느 변수의 변화가 결과적인 현상인지 등에 관한 사항을 분석할 수 있다. 가장 적합한 회귀선은 상관계수를 통하여 설명할 수 있다. 그 값을  $r$ 로 나타내며 하나 이상의 독립변수를 가진 회귀모델의 경우에는  $R$ 이 된다. 상관계수의 제곱  $r^2, R^2$ 은 독립변수에 의해 설명되는 종속변수에서의 분산의 정도를 나타낸다. 회귀계수  $b$ 가 Y에 대한 X의 영향을 설명한다면, 상관계수는 가설모델이 자료에 실제로 얼마나 잘 적합한 것인가를 보여준다. 이러한 회귀분석은 인과관계가 아닌 단순한 변수 사이의 관계의 밀접도만을 조사하는 상관분석과 차이가 있다. 회귀분석은 본질적으로 인과관계가 있는 두 변수 즉 독립변수와 종속변수 사이의 함수식을 분석대상으로 삼게 되는데, 학문연구에 있어서 다음 두 가지 측면에서 큰 역할을 담당하고 있다. 첫 번째로 실증분석을 통해 가설의 타당성 여부를 검토하는 데 유용한 도구가 된다. 두 번째, 회귀식이 타당 시 되는 상황일 경우 독립변수의 값을 기초로 종속변수의 값을 추정 또는 예측할 수 있다. 회귀분석은 독립변수가 하나인 경우와 2 개 이상인 경우로 구분되는데, 하나인 경우를 단순회귀분석, 2개 이상인 경우를 다중회귀분석이라고 한다.

회귀분석결과는 잔차 그래프로 나타낼 수 있다(Fig. 2.9). 잔차 그래프는 히스토그램, 정규 확률도, 대 적합치, 대 순서로 네 종류의 그래프로 결과 값을 분석 할 수 있다. 잔차 히스토그램은 대표 값, 변동 또는 산포, 형상이나 데이터의 비정상 값을 나타낸다. 한두 개의 막대가 다른 막대로부터 멀리 떨어져 있으면 해당 점들은 특이치로 볼 수 있으며, 대칭적으로 그려졌을 때 신뢰성있는 데이터를 얻을 수 있다. 모양은 데이터

를 그룹화하는데 사용된 구간의 수에 따라 달라지므로 잔차의 정규성을 평가하려면 정규 확률도와 적합도 검정을 사용하기도 한다. 정규 확률도에서 잔차가 정규 분포를 따르면 이 그래프의 점들이 일반적으로 직선 형태를 이룬다. 이 그래프의 점들이 직선에서 벗어난다면 정규성 가정이 올바르지 않은 것으로 판단한다. 데이터의 관측치 수가 50개 미만이면 잔차가 정규 분포를 따르는 경우에도 그래프의 꼬리에 곡선이 나타날 수 있다. 관측치 수가 늘어지면 확률도에서는 잔차가 정규 분포를 따르는 경우에도 상당한 정도의 변동과 비선형이 나타날 수 있다. 잔차가 정규 분포를 따르는지 여부를 평가하려면 확률도와 적합도 검정을 활용하여 분석한다. 잔차 대 적합치가 올바르게 나오려면 0의 양쪽으로 잔차의 패턴이 랜덤으로 나타나야 한다. 대다수 점으로부터 멀리 떨어진 점은 특이치일 수 있으며, 잔차 그림 내에 식별 가능한 특정 패턴이 있어서는 안된다. 점들이 계속 증가 또는 감소하는 경우나 양의 잔차 또는 음의 잔차로 치우쳐 있는 경우, 적합치가 증가하면서 잔차가 증가하는 패턴인 경우 오차가 랜덤하지 않다는 것을 의미한다. 잔차 대 순서는 모든 잔차를 데이터 수집 순서와 같은 순서로 표시한 그래프로서 특히 시간과 관련된 효과의 랜덤하지 않은 오차를 찾는 데 사용된다. 부호가 같은 잔차들이 모여 있으면 양의 상관 관계가 있는 것으로 판단한다. 연속된 잔차의 부호 사이에 변화가 크면 음의 상관 관계가 있는 것으로 예측한다.

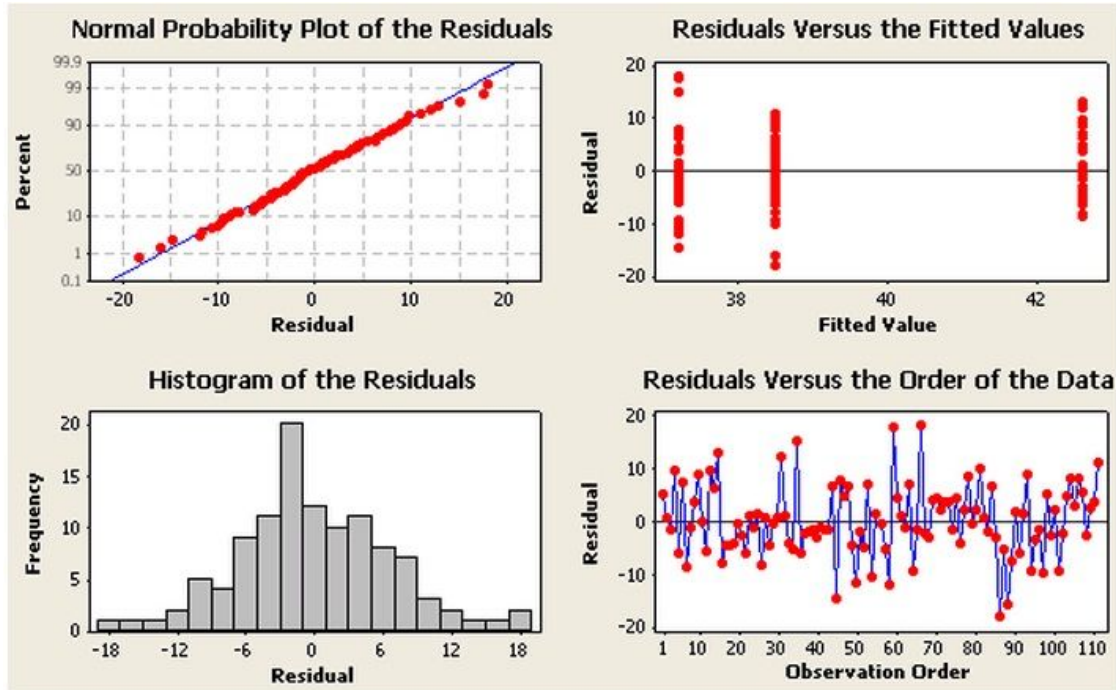


Fig. 2.9 Diagnostic plots: (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.

### 3. 분산분석

분산 분석(ANOVA)은 반응 변수와 하나 이상의 독립 변수 사이의 관계를 조사하고 모형화한다는 점에서 회귀 분석과 비슷하다. 그러나 분산 분석은 두 가지 면에서 회귀 분석과 다르다. 첫째, 독립 변수가 질적(범주형) 변수이고 둘째, 관계의 특성에 대해 가정하지 않는다. 즉, 모형에 변수의 계수가 포함되지 않으며, 두 모집단의 평균들이 같은지를 검정하는 이표본 t 검정을 확장하여 둘 이상의 평균이 모두 같다는 더욱 일반화된 귀무 가설과 그렇지 않다는 대립 가설을 검정한다.

분산분석중 하나인 주효과도는 요인들의 주효과의 크기를 비교하기 위해 사용된다. 주효과도에는 원시 반응 데이터(요인의 각 수준에 대한 반응 변수 평균)과 설계를 분석한 후의 적합치(요인의 각 수준에 대한 예측값)이 표시되며, 그래프 상의 점은 각 요인의 각 수준에서 반응 변수의 평균을 나타내고 반응 데이터의 전체 평균에는 기준선이 그려진다(Fig. 2.10(a)). 두 가지 유형의 반응을 사용하는 경우, 설계가 균형 설계일 때는 주효과도가 동일하지만 불균형 설계일 때는 그래프가 상당히 다를 수 있다. 불균형 설계에서 원시 데이터를 사용하여 중요한 주효과를 식별할 수도 있지만 더 정확한 결과를 얻으려면 일반적으로 예측 값을 사용해야 한다.

상호효과도는 요인 간에 상호작용이 발생하는지 판단하기 위해 쓰인다(Fig. 2.10(b)). 요인의 각 수준과 고정 상수(둘째 요인의 수준)의 평균을 표시하며, 원시 반응 데이터(요인의 각 수준에 대한 반응 변수 평균)과 설계를 분석한 후의 적합치(요인의 각 수준에 대한 예측 값)을 나타낸다. 두 요인 간의 상호작용은 첫 번째 요인과 두 번째 요인에 대한 저 수준과 고 수준 사이의 반응 변화가 서로 다른 경우에 발생한다. 즉, 두 번째 요인에 따라 첫 번째 요인의 효과가 달라지는데, 상호효과도를 사용하면 요인 효과의 상대적 영향력을 비교할 수 있다. 한 요인 수준에서의 반응이 다른 요인 수준에 따라 달라지면 상호작용이 있다고 판단하며, 평행선으로 나타나면 상호작용이 없다는 것을 나타낸다. 평행에서 멀리 벗어날수록 상호작용의 정도가 더 크다고 분석한다.

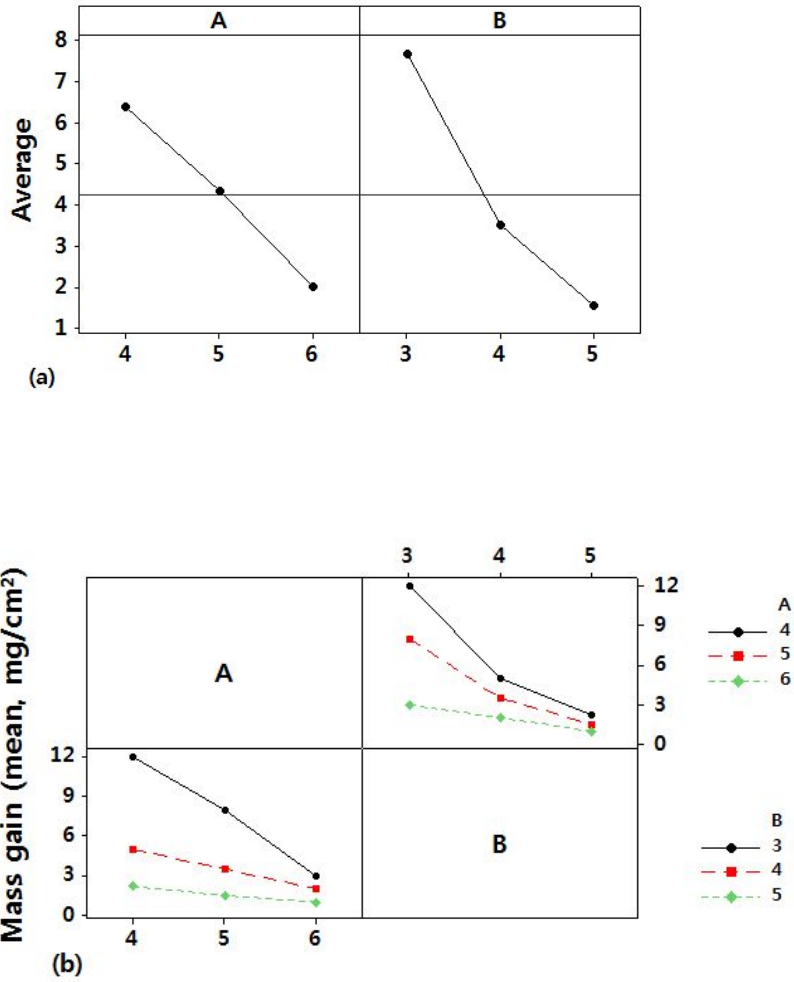


Fig. 2.10 Analysis of variance (a) effect plots, (b) Interaction plot.

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 니켈기 초합금의 제조

본 실험에서 사용한 니켈기 초합금(Table. 3)은 진공아크용해로(vacuum arc melting furnace)를 사용하여, Table 3.1과 같은 조성으로 제조하였다. 제조된 합금은 직경 10 mm, 높이 3 mm로 Wire cutting한 뒤, 표면은 SiC sand paper를 사용하여 #800까지 연마하였다.

Table 3.1 Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Al, Ti, and Ta on the oxidation resistance of Ni-based superalloys (wt.%)

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	B	Ni
4Al-3Ti-3Ta	9.5	8	2.5	6	4	3	3	0.1	0.01	Bal.
4Al-2Ti-4Ta	9.5	8	2.5	6	4	2	4	0.1	0.01	Bal.
4Al-2Ti-5Ta	9.5	8	2.5	6	4	2	5	0.1	0.01	Bal.
4Al-2Ti-6Ta	9.5	8	2.5	6	4	2	6	0.1	0.01	Bal.
5Al-2Ti-3Ta	9.5	8	2.5	6	5	2	3	0.1	0.01	Bal.
5Al-3Ti-3Ta	9.5	8	2.5	6	5	3	3	0.1	0.01	Bal.
5Al-2Ti-5Ta	9.5	8	2.5	6	5	2	5	0.1	0.01	Bal.
5Al-2Ti-6Ta	9.5	8	2.5	6	5	2	6	0.1	0.01	Bal.

Table 3.2 Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Cr, Mo, and W on the oxidation resistance of Ni-based superalloys (wt.%)

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	B	Ni
12Cr-1.5Mo-4W	9.5	12	1.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-1.5Mo-4W	9.5	10	1.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-1.5Mo-4W	9.5	8	1.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-2.5Mo-4W	9.5	12	2.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-3.5Mo-4W	9.5	12	3.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-4.5Mo-4W	9.5	12	4.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-5.5Mo-4W	9.5	12	5.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-2.5Mo-4W	9.5	10	2.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-3.5Mo-4W	9.5	10	3.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-4.5Mo-4W	9.5	10	4.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-5.5Mo-4W	9.5	10	5.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-2.5Mo-4W	9.5	8	2.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-3.5Mo-4W	9.5	8	3.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-4.5Mo-4W	9.5	8	4.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-5.5Mo-4W	9.5	8	5.5	4	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-2.5Mo-6W	9.5	12	2.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-2.5Mo-8W	9.5	12	2.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-3.5Mo-6W	9.5	12	3.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-3.5Mo-8W	9.5	12	3.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-4.5Mo-6W	9.5	12	4.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-4.5Mo-8W	9.5	12	4.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-5.5Mo-6W	9.5	12	5.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
12Cr-5.5Mo-8W	9.5	12	5.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-2.5Mo-6W	9.5	10	2.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-2.5Mo-8W	9.5	10	2.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-3.5Mo-6W	9.5	10	3.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-3.5Mo-8W	9.5	10	3.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-4.5Mo-6W	9.5	10	4.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-4.5Mo-8W	9.5	10	4.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-5.5Mo-6W	9.5	10	5.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
10Cr-5.5Mo-8W	9.5	10	5.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-2.5Mo-6W	9.5	8	2.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-2.5Mo-8W	9.5	8	2.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-3.5Mo-6W	9.5	8	3.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-3.5Mo-8W	9.5	8	3.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-4.5Mo-6W	9.5	8	4.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-4.5Mo-8W	9.5	8	4.5	8	3	5	3	0.1	0.01	Bal.
8Cr-5.5Mo-6W	9.5	8	5.5	6	3	5	3	0.1	0.01	Bal.

Table 3.3 Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, and Ta on the oxidation resistance of Ni-based superalloys, designed by Box-Behnken method (wt.%)

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	B	Ni
RSM-1	7.5	11.5	2.5	0	3	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-2	7.5	11.5	2.5	10	8	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-3	7.5	11.5	2.5	10	3	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-4	7.5	11.5	2.5	0	8	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-5	0	11.5	2.5	5	5.5	0	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-6	15	11.5	2.5	5	5.5	5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-7	15	11.5	2.5	5	5.5	0	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-8	0	11.5	2.5	5	5.5	5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-9	7.5	8	2.5	5	3	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-10	7.5	15	2.5	5	8	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-11	7.5	15	2.5	5	3	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-12	7.5	8	2.5	5	8	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-13	0	8	2.5	0	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-14	15	15	2.5	0	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-15	15	8	2.5	10	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-16	0	15	2.5	10	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-17	7.5	11.5	0	0	5.5	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-18	7.5	11.5	5	10	5.5	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-19	7.5	11.5	5	0	5.5	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-20	7.5	11.5	0	10	5.5	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-21	0	11.5	0	5	3	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-22	15	11.5	5	5	3	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-23	15	11.5	0	5	8	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-24	0	11.5	5	5	8	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-25	7.5	8	0	5	5.5	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-26	7.5	15	5	5	5.5	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-27	7.5	15	0	5	5.5	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-28	7.5	8	5	5	5.5	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-29	7.5	11.5	2.5	5	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-30	7.5	11.5	2.5	5	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-31	7.5	11.5	2.5	5	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-32	7.5	11.5	2.5	10	3	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-33	7.5	11.5	2.5	0	8	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-34	7.5	11.5	2.5	0	3	5	5	0.1	0.01	Bal.



Table 3.3 (Continued).

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	B	Ni
RSM-35	7.5	11.5	2.5	10	8	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-36	15	11.5	2.5	5	5.5	0	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-37	0	11.5	2.5	5	5.5	5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-38	0	11.5	2.5	5	5.5	0	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-39	15	11.5	2.5	5	5.5	5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-40	7.5	15	2.5	5	3	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-41	7.5	8	2.5	5	8	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-42	7.5	8	2.5	5	3	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-43	7.5	15	2.5	5	8	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-44	15	8	2.5	0	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-45	0	15	2.5	0	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-46	0	8	2.5	10	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-47	15	15	2.5	10	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-48	7.5	11.5	5	0	5.5	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-49	7.5	11.5	0	10	5.5	2.5	0	0.1	0.01	Bal.
RSM-50	7.5	11.5	0	0	5.5	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-51	7.5	11.5	5	10	5.5	2.5	10	0.1	0.01	Bal.
RSM-52	15	11.5	0	5	3	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-53	0	11.5	5	5	3	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-54	0	11.5	0	5	8	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-55	15	11.5	5	5	8	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-56	7.5	15	0	5	5.5	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-57	7.5	8	5	5	5.5	0	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-58	7.5	8	0	5	5.5	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-59	7.5	15	5	5	5.5	5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-60	7.5	11.5	2.5	5	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-61	7.5	11.5	2.5	5	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.
RSM-62	7.5	11.5	2.5	5	5.5	2.5	5	0.1	0.01	Bal.

## 제 2 절 산화실험 주기 및 조건 설정

고온산화실험을 진행하기 전에 K-type 열전대(Thermo couple)로 전기로 내의 온도를 측정하여, 실험온도와 내부온도가 일치하도록 설정하고 실험을 진행하였다. 시편은 크기가 20 mm x 20 mm x 15 mm인 알루미나 도가니에 담아 전기로 내에 장입하였는데(Fig. 3.1), 시편을 담는 알루미나 도가니는 1000 °C에서 100 시간 동안 예열처리하여, 사이클이 거듭되어도 도가니의 무게가 변하지 않는 것을 확인하였다.

고온산화의 실험 주기(Fig. 3.2)는 한 사이클을 24시간으로 정하여, 전기로의 온도가 400 °C일 때 시편을 넣었다. 산화 실험의 최고유지온도가 850 °C일 때는 분당 3.75 °C, 최고유지온도가 1000 °C일 때는 분당 5 °C의 속도로 승온하였다. 각각 최고유지온도에 도달하면 이 온도에서 15시간 동안 유지하고, 15시간 이후 2시간 동안 로냉을 한 뒤, 로의 문을 열어 로 내에서 2시간 공냉을 하였다. 전기로의 온도가 400 °C가 됐을 때, 전기로에서 시료를 꺼내고 시료의 온도가 상온에 도달하면 시료를 담은 알루미나 도가니의 무게를 측정하였다. 산화물의 박리가 발생했을 때 산화물이 다른 시료에 비산하는 것을 방지하고자 시료가 가장 많은 Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B합금의 산화실험 시 도가니 위에 알루미나 판을 덮고 실험을 진행하였다. Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B합금은 850, 1000 °C에서 6 사이클, Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B합금은 850 °C에서 20 사이클과 1000 °C에서 24 사이클, 마지막으로 Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B합금은 850, 1000 °C에서 총 20 사이클 동안 산화실험을 진행하였다.

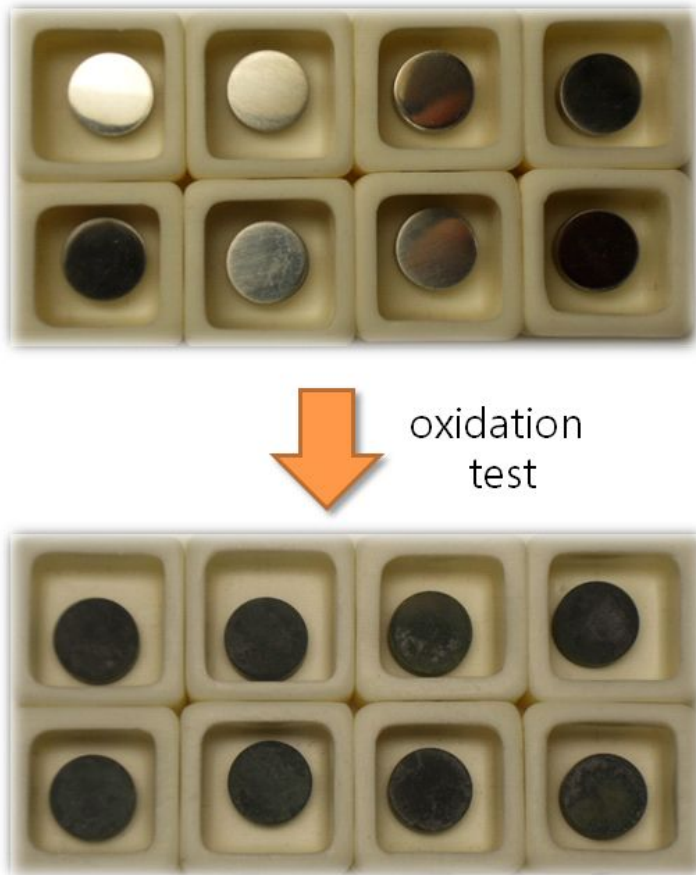


Fig. 3.1 Pictures of specimens before and after high temperature oxidation test.

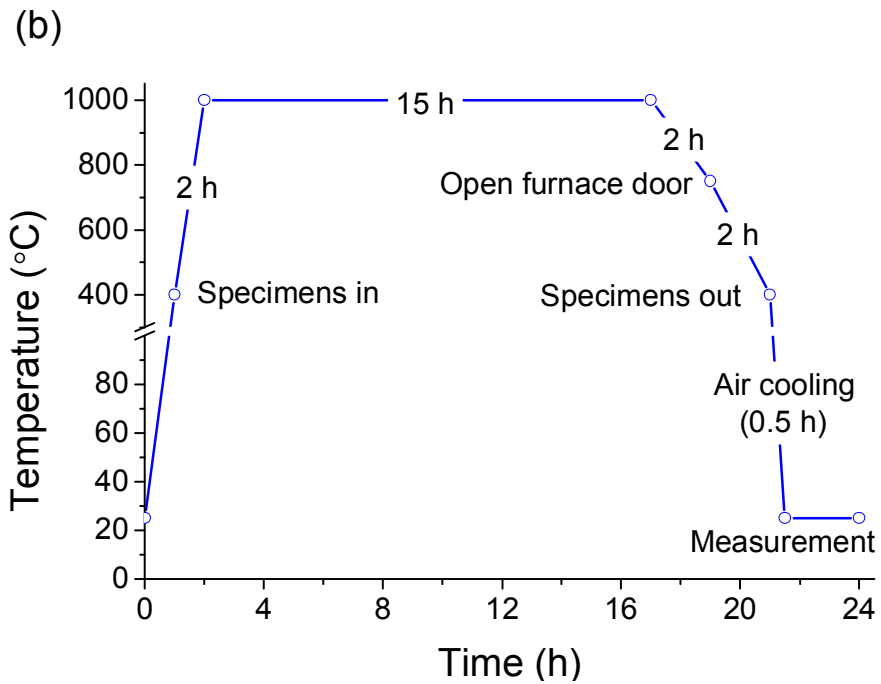
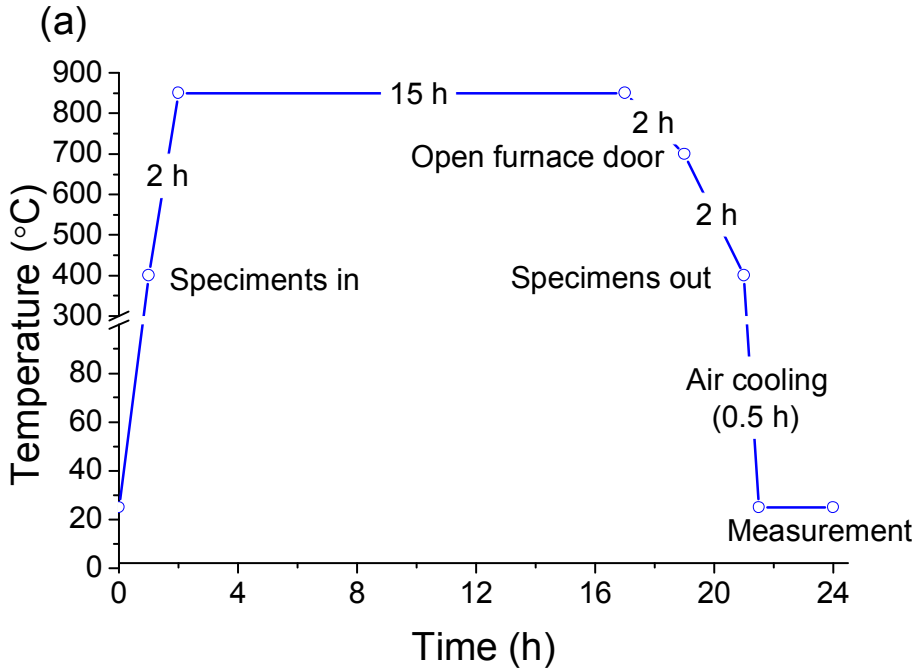


Fig. 3.2 High temperature oxidation cycles (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

### 제 3 절 무게변화량 측정

무게 변화량을 측정하여 합금조성에 따른 내산화성을 비교분석하기 위해서 매 사이클이 종료될 때마다 소수점 다섯째 자릿수까지 측정이 가능한 정밀한 전자저울을 사용하여 박리된 산화물을 포함한 시료의 무게를 측정하였다. 무게측정 시 3 회 반복측정한 후 평균값을 기록하였다. 최종 사이클 종료 후의 무게변화량을 통계적으로 분석하여 각 합금원소가 산화 속도에 미치는 영향을 주효과 및 상호효과의 측면에서 분석하였다. 특히 Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B합금의 무게변화량은 반응표면분석법을 활용하여 회귀분석을 수행하였다.

### 제 4 절 X-선 회절 시험

산화실험이 종료된 합금에 형성된 산화물의 구성과 종류를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였다. 특별한 표면처리를 하지 않고 산화물을 제거하지 않은 상태에서 분석을 진행하였다. CuK $\alpha$  특성 X-선을 사용하여 전압 40 KV 및 전류 30 mA 에서 10° ~ 80° 범위의 X-선 회절 도형을 얻었으며, 스캔 속도는 0.5° 2/min 이하로 하였다.

### 제 5 절 산화물 구조 및 조성 분석

합금에 생성된 산화물의 두께 및 조성을 조사하기 위하여 산화가 종료된 편을 에폭시 수지로 마운팅하여 한 면을 #2000의 SIC 연마 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 um ~ 0.05 um) 분말로 연마하였다. 연마된 시편들의 산화물 두께 및 조성을 관찰하기 위하여 시편에 Pt를 코팅하여 전자주사현미경(SEM: Scanning electron microscope)으로 단면을 관찰하였다. 또한 산화물의 화학성분을 EDS(Energy dispersive x-ray spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

## 제 4 장 연구 결과 및 고찰

### 제 1 절 석출강화원소 Al, Ti 및 Ta의 영향 조사

#### 1. 무게변화량

제작된 Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B합금을 850, 1000 °C에서 각각 24, 20 사이클 동안 주기적인 산화방법으로 실험하였다. Fig. 4.1에 사이클에 따른 무게변화량을 그래프로 표시하였다. 공통적으로 사이클이 반복됨에 따라 산화스케일이 생성되면서 시편의 무게가 증가하였다.

850 °C에서 각 합금에 따라 무게가 최소 0.60125 mg/cm<sup>2</sup>, 최대 0.9729 mg/cm<sup>2</sup>만큼 증가하였다. Fig. 4.1(a)를 보면 초기에 무게가 많이 증가하고 사이클이 지남에 따라 무게변화 속도가 감소한다. 산화속도는 4Al-3Ti-3Ta이 가장 빠르고, 5Al-2Ti-5Ta이 가장 느렸다. 1000 °C에서는 850 °C보다 산화물이 많이 발생하였고, 실험 후반부에서는 산화물의 박리도 발생하였다(Fig. 4.1(b)). 특히 4Al-3Ti-3Ta은 다른 합금들보다 무게가 크게 증가하면서 박리도 많이 발생했다(Fig. 4.2).

1000 °C에서 무게 증가량은 최소 0.7279 mg/cm<sup>2</sup>, 최대 4.29758 mg/cm<sup>2</sup>이었다. 그림 Fig. 4.1(b)를 보면 4Al-3Ti-3Ta은 다른 합금들과 다르게 초기에 무게가 크게 증가하였고, 대략 13 사이클까지 꾸준히 증가 추세를 보였다. 그러나 다른 합금들은 850 °C에서와 마찬가지로 초기에 무게가 많이 증가하고 사이클이 지남에 따라 무게 증가량이 감소하였다.

850 °C에서 Ti의 함량이 3 wt.%인 4Al-3Ti-3Ta, 5Al-3Ti-3Ta가 Ti의 함량이 2 wt.%인 합금들보다 무게변화량이 많았으나, 1000 °C에서는 Ti의 함량이 3 wt.%인 5Al-3Ti-3Ta가 Ti의 함량이 2 wt.%인 5Al-2Ti-3Ta보다 무게변화량이 적었다(Fig. 4.1(b)). 850, 1000 °C에서 공통적으로 Al의 함량이 5 wt.%인 5Al-3Ti-3Ta, 5Al-2Ti-5Ta, 5Al-2Ti-6Ta가 Al의 함량이 4 wt.%인 4Al-3Ti-3Ta, 4Al-2Ti-5Ta, 4Al-2Ti-6Ta 보다 무게변화량이 적었다. 또한 Ta의 영향은 850 °C에서 뚜렷한 영향이 나타나지 않았으나, 1000 °C에서는 4Al-2Ti-4Ta, 4Al-2Ti-5Ta, 4Al-2Ti-6Ta

(4Al - 2Ti), 5Al-2Ti-3Ta, 5Al-2Ti-5Ta, 5Al-2Ti-6Ta (5Al-2Ti)의 순서대로 Ta의 함량이 증가할수록 무게변화량이 감소하는 것을 알 수 있었다.

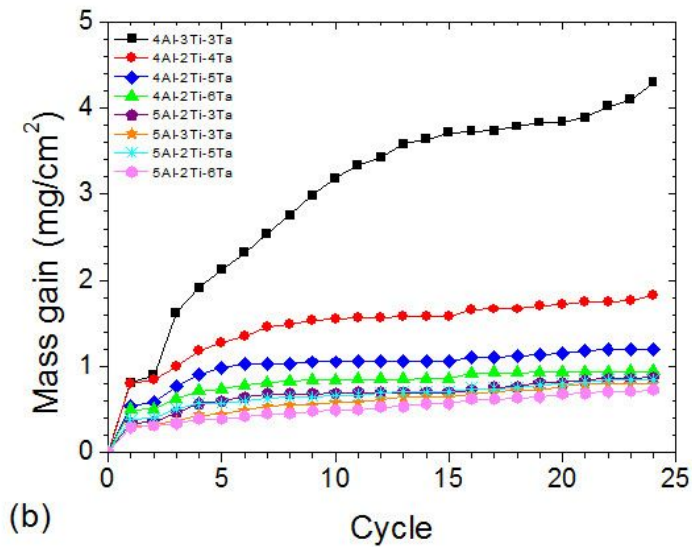
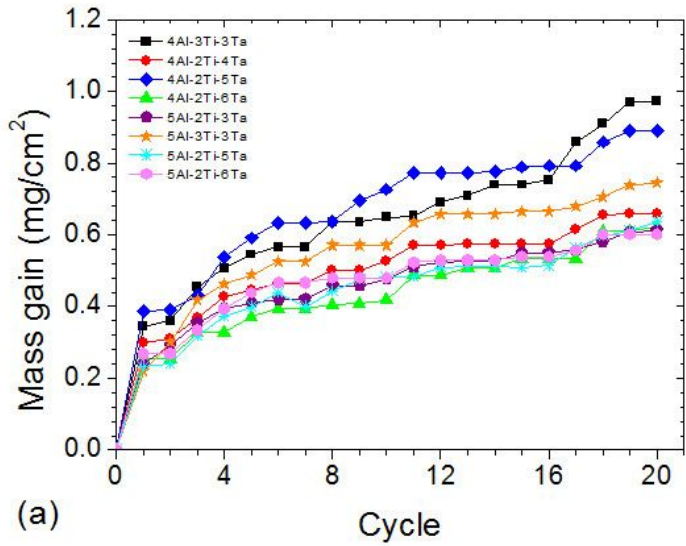


Fig. 4.1 Mass gain of Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys during cyclic oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

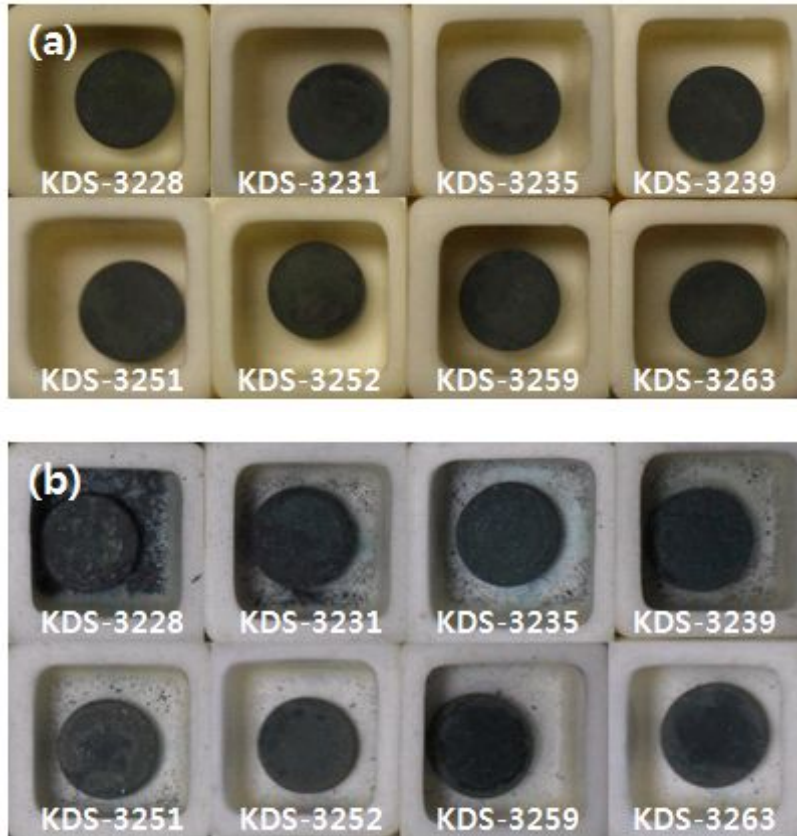


Fig. 4.2 Pictures of Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after oxidation tests (a) at 850°C and (b) at 1000 °C.



합금원소가 산화저항성에 미치는 영향과 합금원소간의 상호작용이 존재하는지 알아보기 위하여, 통계분석을 활용하여 합금원소의 주효과(Fig. 4.3)와 상호효과(Fig. 4.4)를 분석하였다. Fig. 4.3(a),(b)의 주효과도로부터 850, 1000 °C에서 공통적으로 Al은 무게 변화량을 감소시키고 Ti은 증가시키는 것으로 나타났다. Ta은 850 °C에서 무게 변화량에 미치는 영향이 미미하지만 약간 감소시키는 편인 것으로 보였으나, 1000 °C에서는 함량이 증가할수록 무게변화량을 감소시키는 것으로 나타났다. 이는 1200 °C에서 Nb과 Ta이 NiAl합금의 산화속도를 감소시킨다는 Guo 연구팀들의 연구결과와 같다<sup>36)</sup>.

상호효과도를 나타낸 Fig. 4.4(b)를 보면, 1000 °C에서 Al의 함량이 낮을 때 Ta함량에 따라 무게 변화변화량 차이가 나타났으며 Al의 함량이 높을 때엔 그 영향력이 커지는 것으로 보아 두 원소 사이에 뚜렷한 상호작용이 있는 것으로 나타났다. Al의 함량이 증가할수록 Ta과 Ti의 영향력이 감소하였다. Yang<sup>37)</sup>은 1000, 1100 °C에서 Ni-4.2Co-4.8Cr-12.8Al-1.6W-3.1Mo-1.0Re-(1, 3)Ta (at.%)합금에서 Ta이 3 at.%, 즉 9 wt.% 첨가되면 산화저항성 저하된다고 보고하였다. 이것은 1000 °C에서 얻은 본 연구의 결과와 상반되는 것으로 보인다. 그러나 본 연구에서도 Al의 함량이 5 wt.%로 상대적으로 높을 때는 Ta의 유익한 효과가 감소하는 것으로 나타났으므로 Yang의 연구 결과는 Al 함량이 높은 합금에서 나타나는 현상인 것으로 볼 수 있다. 또한 Cr, W, Mo, Re 등 다른 원소들의 농도가 본 연구와 다르기 때문에 상반된 결과를 얻었을 수도 있다.

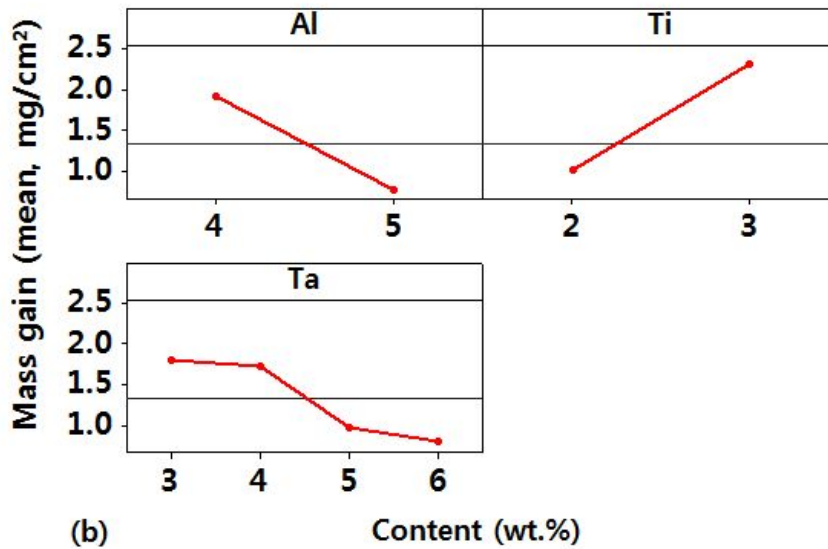
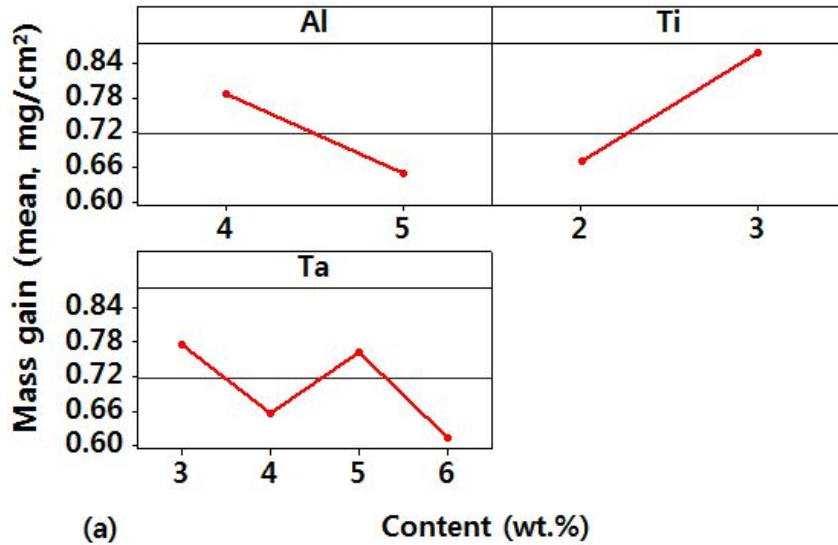


Fig. 4.3 Main factor Main factor plots for mass gain by oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

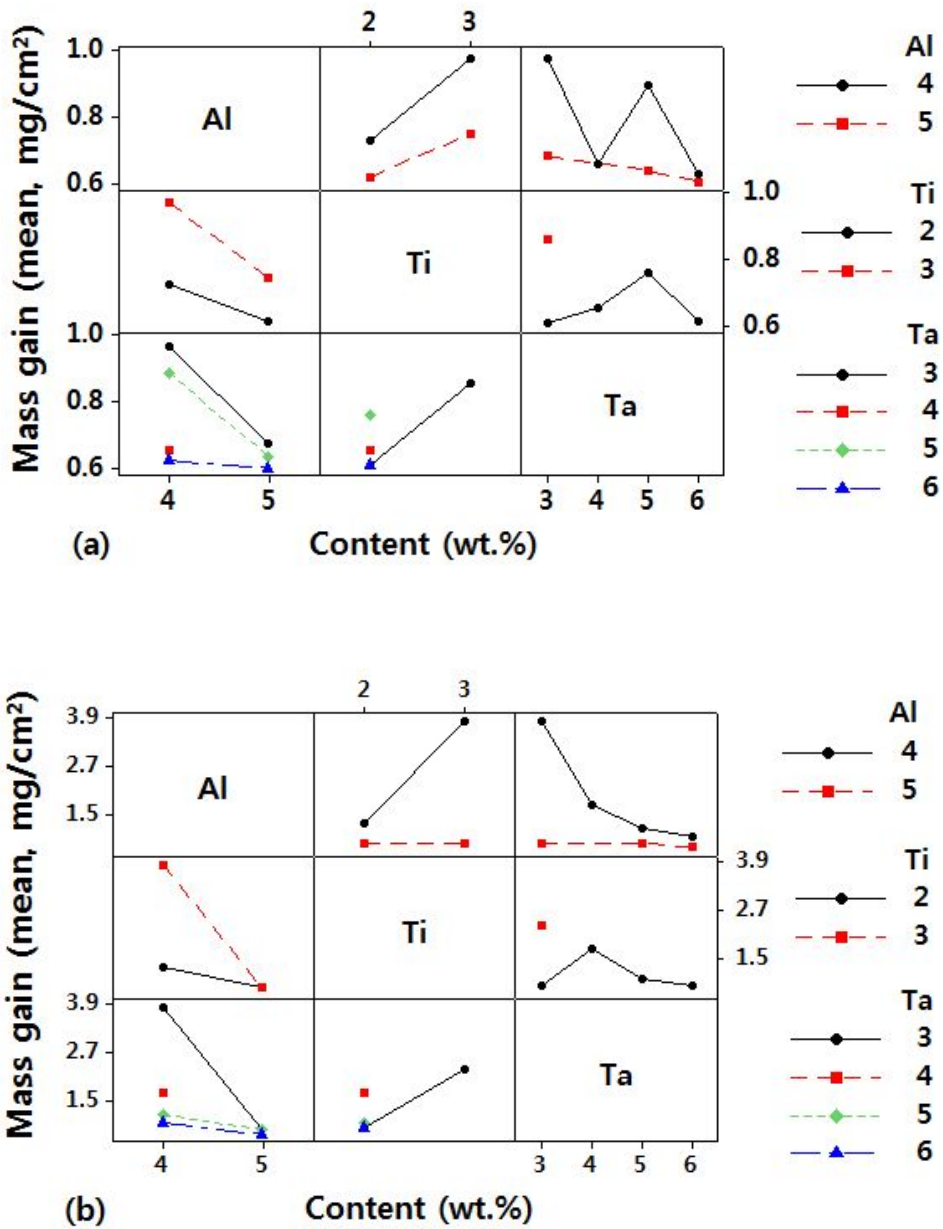
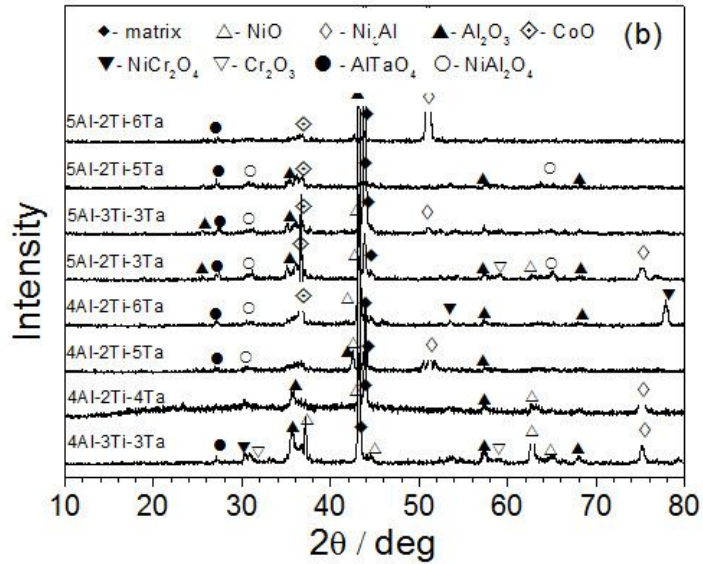
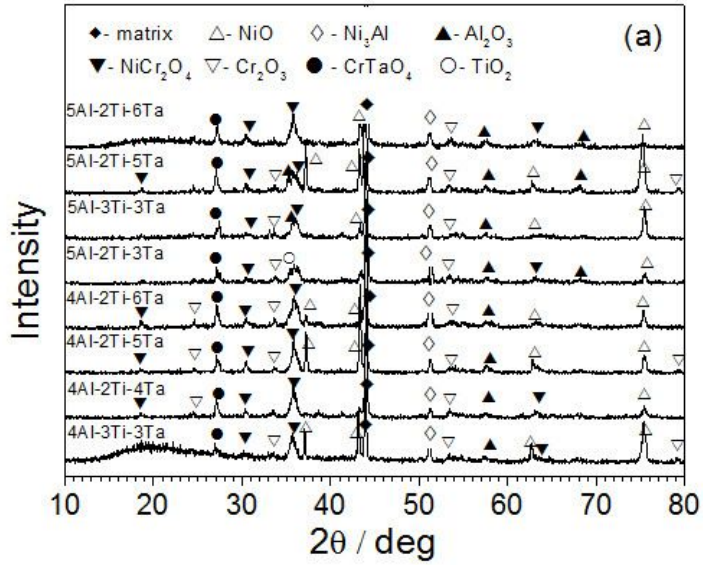


Fig. 4.4 Interaction plots for mass gain by oxidation(a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

## 2. 산화물 분석

산화실험이 종료된 뒤 Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B 합금에 생성된 산화물의 종류를 분석하기 위해 X선 회절분석기를 활용하였다(Fig. 4.5). 850 °C에서는 주로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrTaO<sub>4</sub>의 산화물이 형성되었고, 5Al-2Ti-3Ta에서만 TiO<sub>2</sub>가 검출되었다(Fig. 4.5(a)). 모든 합금에서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크의 세기가 강하게 나타났고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크는 Al의 함량이 5 wt.%인 합금보다 4 wt.%인 합금에서 상대적으로 약했다. 스피넬 산화물 중 하나인 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 화학반응식은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ni+1/2O<sub>2</sub>→NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NiO→NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 이다<sup>12-15, 17, 34-37</sup>. 따라서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 낮은 안정성 또는 스케일에서 산소의 높은 활성도로 인해서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되어 산화저항성을 저하시킨다.

1000 °C(Fig. 4.5(b))에서는 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlTaO<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO의 산화물이 형성되었다. 이는 4Al-2Ti-6Ta, 5Al-2Ti-3Ta, 5Al-3Ti-3Ta, 5Al-2Ti-5Ta, 5Al-2Ti-6Ta에서 CoO가 검출됐다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 피크가 약하게 검출되었다는 사실로부터 1000 °C의 온도에서 이 산화물들이 불안정한 것을 알 수 있다. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ni+1/2O<sub>2</sub>→NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NiO→NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 반응식을 통해 생성된다<sup>38-43</sup>. 또는 3NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+2Al→4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3Ni의 반응을 통해 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변환될 수도 있다.<sup>44</sup>



4.5. X-ray diffraction spectra for Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after cyclic oxidation(a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

### 3. 산화층의 미세조직

산화층을 분석하기 위해서 알루미나 파우더 0.01  $\mu\text{m}$ 까지 미세연마를 한 뒤 SEM 관찰과 EDS분석을 하였다. Fig. 4.6은 850  $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 사이클까지 산화실험이 종료된 후 관찰한 단면으로 최외각에  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 층을 형성하였으며 내부에 연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 관찰되었다. 8가지 합금 중 무게변화량이 가장 많은 4Al-3Ti-3Ta은 최외각에  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 형성되어 층을 이루고 있었고, 내부는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 연속적으로 형성되어 있었으며 곳곳에 균열이 관찰되었다(Fig. 4.6(a)). 4Al-2Ti-4Ta은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층 아래에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 매끄럽지는 않지만 연속적인 층을 이루고 있었다. 반면에 다른 합금들은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층과 내부  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층이 분명하게 나뉘어 있었다(Fig. 4.6(b)). 4Al-2Ti-5Ta는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 큰 덩어리 형태로 형성되어 있었고, 4Al-2Ti-6Ta는 거의 연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층을 형성함과 동시에 작은 입자처럼 불연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 도 관찰되었다. Al의 함량이 5 wt.%인 합금들은 연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층을 형성하고 있었다(Fig. 4.6(c),(d)). Ta의 함량이 높은 합금들의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층의 더 형태가 불규칙 불연속적이었다. Sato 등은<sup>45)</sup> Ta이 Al보다 원자가 더 높아서 산소의 내부확산을 감소시키기 때문에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 빠른 형성을 억제한다고 제안하였다. 그는 연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층을 가질 가능성을 열역학적으로 계산하였다. Al, Si, Cr의 첨가는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 형성에 도움을 주고, W, Ta, Nb, Ru, Ti, Mo은 좋지 않은 영향을 끼칠 것이라고 예상했다. 결합 화학에 기초하여, 불순물의 원자가가  $\text{Al}^{3+}$ 보다 높으면 산소공공의 농도가 감소하기 때문에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형성이 지연된다는 것이다. 예외적으로 Si는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 핵 생성을 촉진하는 능력이 뛰어나기 때문에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형성을 방해하기보다는 촉진하는 것으로 간주하였다. 또한 Irving 등은<sup>46)</sup> Ta이 Co계 합금의 표면에서 산소의 활동도를 감소시킨다고 주장하였다.

Al과 Ta이 무게변화량에 미치는 영향(Fig. 4.4(a))을 산화층의 구조를 통해 설명할 수 있다(Fig. 4.6). Ta은 우수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 보호층의 형성을 억제하여 초합금의 산화저항성을 저하시킨다. 이러한 현상은 4Al-2Ti-5Ta에서 나타났다. 그러나 이와 동시에 Ta은 산소의 내부 확산을 억제함으로써 산화저항성을 향상시킬 수 있다. 이러한 영향은 Ta의 농도가 5 wt.%에서 6 wt.%로 증가할 때 나타났다. 반대로 Ta의 농도가 낮거나 Al의 농도가 높을 때, 연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층이 형성되고 산화저항성은 Ta 보다 Al에 더 의존하는 것으로 생각된다. 반면에, Guo 등은<sup>47)</sup> NiAl 합금에서 Nb와 Ta이 Al보다 크기 때문에 더 느리게 확산하여 결과적으로 Al의 확산을 억제한다고 제안하였다. 또한

같은 연구팀이 Al과 O의 확산이 동시에 일어날 때는 산화물이 알갱이 형태이고, 안쪽으로 산소의 확산만 월활하게 일어날 때에는 기둥 형태의 산화물이 주로 형성된다는 것을 발견하였다.<sup>47,48)</sup> Lu 등은<sup>49)</sup> Ni-4.04Al-6.74Ta-5.16Co-1.35Mo-6.29W-12.59Cr 합금의 산화스케일단면에서 가느다란 조각 형태의 Al 산화물이 형성되었다고 보고하였는데, 이것은 Ta의 농도가 높아 Al의 확산속도가 느리기 때문이라고 하였다. 이러한 관점에서, 높은 Ta 농도는 산소 활성도를 감소시키거나 Al의 외부확산을 감소시켜 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 형성되는 것을 억제하는 것으로 생각된다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이의 영역에서 Ni 농도가 매우 높은 금속 상이 관찰되었다(Fig. 4. 6(a), (c) ~ (h)). 이것은 Cr에 의한 NiO의 환원반응과 관련된 것일 수 있다. 초기에 NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 모두 형성되지만, Cr은  $3NiO+2Cr \rightarrow Ni+Cr_2O_3$ 의 반응을 통해서 NiO를 줄일 수 있다고 알려져 있다<sup>50,51)</sup>. Cr의 선택적 산화는 산소활동도가 낮을 때 기지상의 Ni을 남겨두고 진행되지만, 그러한 상황에서는 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성 또한 제한된다. 따라서 Ta의 영향에 의해 산소 활동도가 낮아지며 이 때문에 Ta 함량이 높은 합금일수록 Ni 산화물의 양은 낮고 Ni이 풍부한 금속 상의 양은 많은 것으로 생각된다.



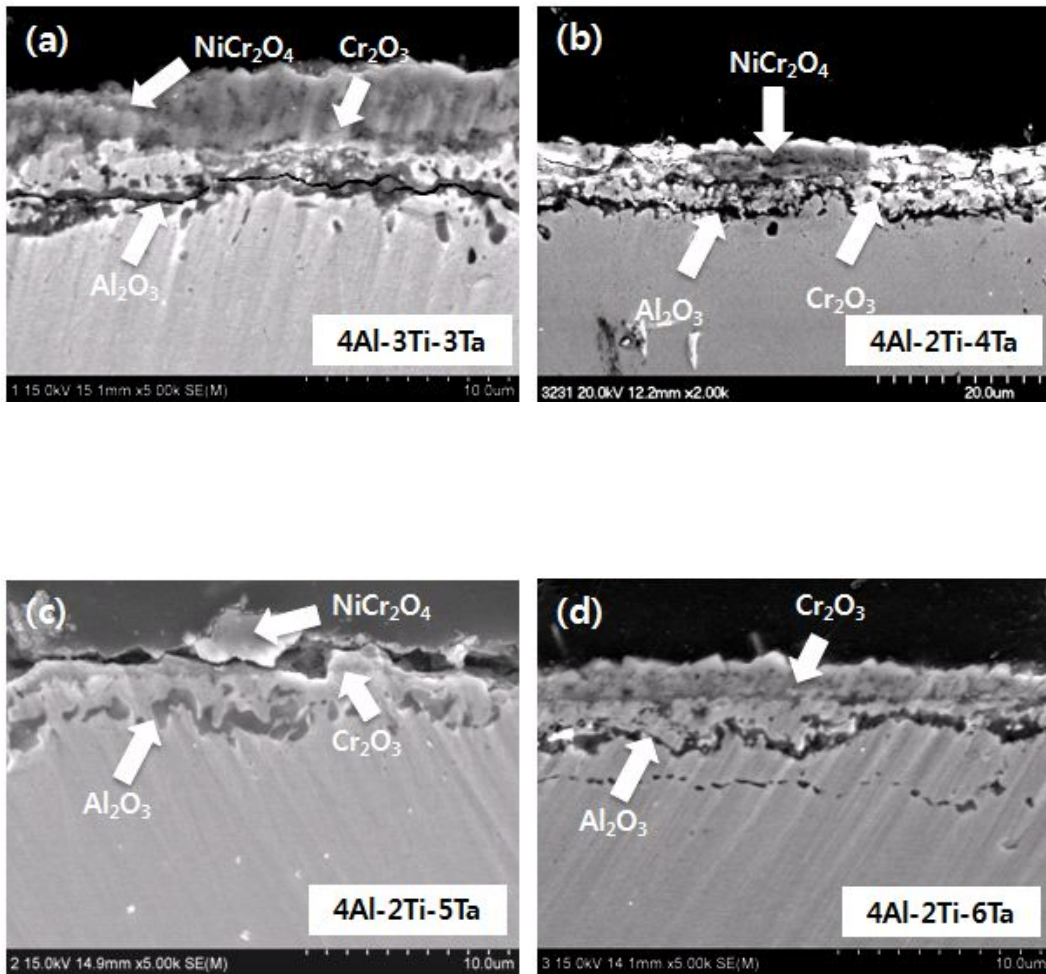


Fig. 4.6 SEM images for Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) 4Al-3Ti-3Ta, (b) 4Al-2Ti-4Ta, (c) 4Al-2Ti-5Ta, (d) 4Al-2Ti-6T, (e) 5Al-2Ti-3Ta, (f) 5Al-3Ti-3Ta, (g) 5Al-2Ti-5Ta, (h) 5Al-2Ti-6Ta.



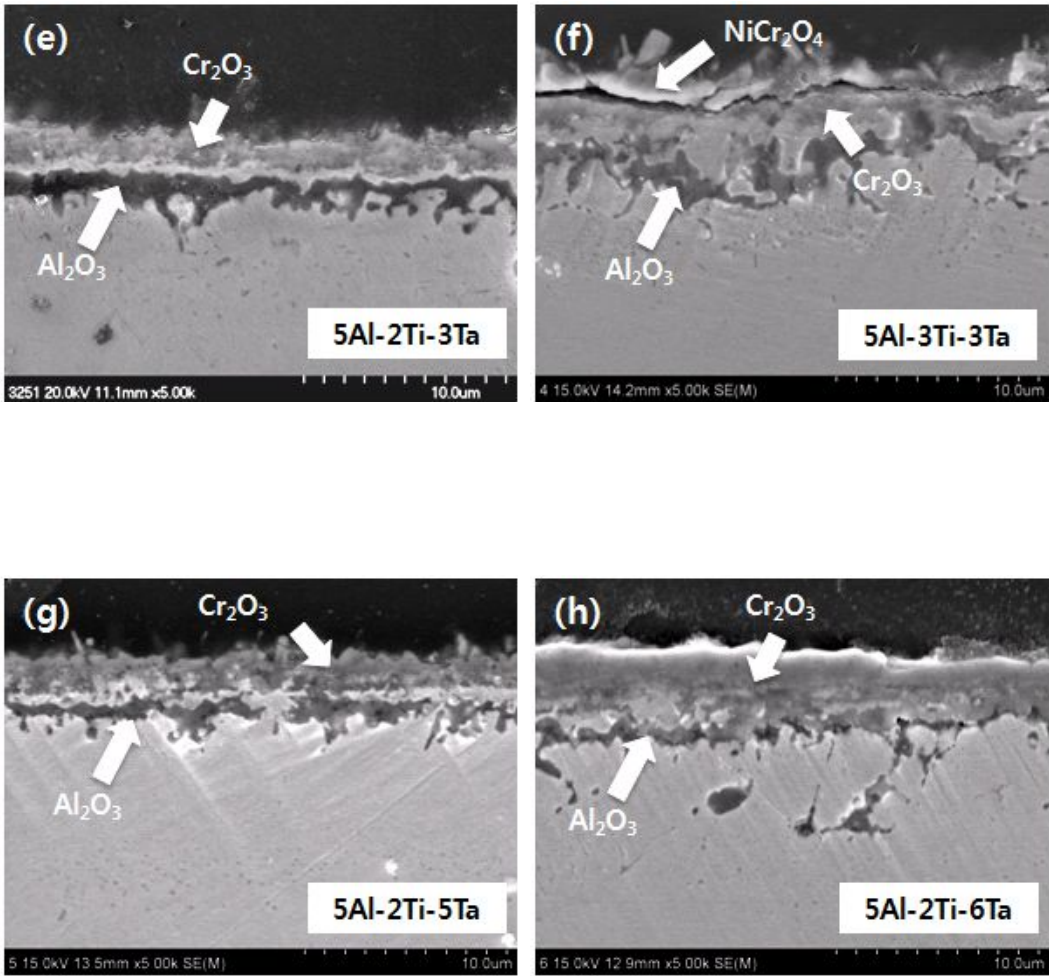


Fig. 4.6 (Continues).

Cr 산화물 내 일부 구역에서는 Cr, Ni, Ti, Al, Co, Ta가 O와 함께 검출되었는데, 이것은 CrTaO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 기타 복합 산화물(complex oxides)인 것으로 보인다(Fig. 4.7). 다양한 합금원소를 갖는 complex oxides는 일반적으로 작은 석출물 형태로 발견되었지만, 4Al-2Ti-5Ta에서는 예외적으로 TiO<sub>2</sub>가 층을 이루고 있는 것이 관찰되었다.

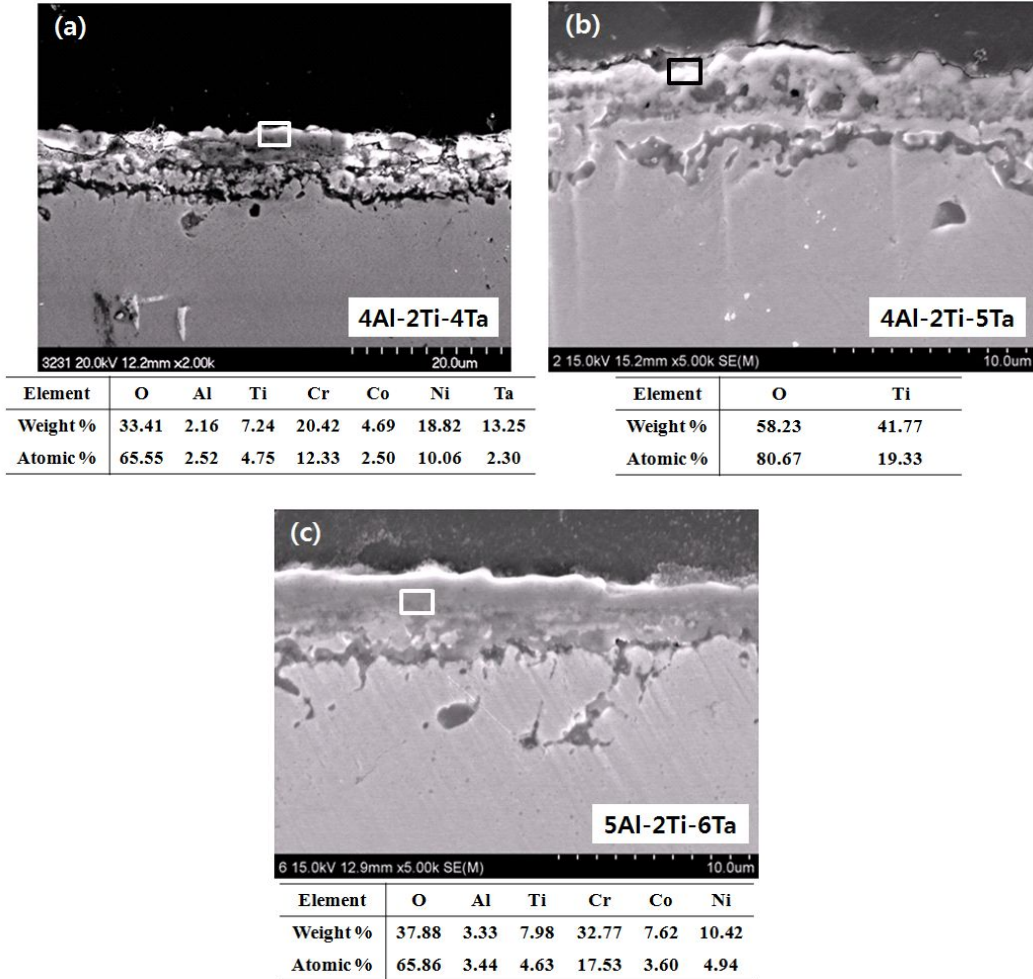


Fig. 4.7 SEM images and EDS spectra for local areas (a) with Ta and Ti from the 4Al-2Ti-4Ta, (b) with Ti from the 4Al-2Ti-5Ta, and (c) with Ti and Co from the 5Al-2Ti-6Ta. (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS).

Fig. 4.8은 1000 °C에서 산화된 Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B 합금의 단면 사진들이다. 850 °C와 다르게 1000 °C에서는 상당한 박리가 발생하였으며, Ni, Cr산화물이 거의 발견되지 않았다. 이는 산화 사이클이 진행되는 동안 표면에서 상당한 응력과 산화물의 빠른 성장으로 인해 Ni, Cr 산화물이 박리되었기 때문일 가능성이 있다. 4Al-3Ti-3Ta은 다른 합금에 비해 균열이 많이 발견되었으며, 최외각에 NiO와 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 두껍게 형성되고 내부에 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 관찰되었다. 4Al-3Ti-3Ta을 제외한 Al의 함량이 4 wt.%인 합금들은 내부에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 연속적으로 형성되었고, 최외각에 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>층이 관찰되었다. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성되지 않은 시편에서는 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 형성하고 있었다 (Fig. 4.8(a),(b)). Al의 함량이 5 wt.%인 합금에서는 오직 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층만 관찰되었다(Fig. 4.8(e)~(f)). 5Al 합금에서 높은 Al 농도로 인해 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변환되는 반응이 촉진되었을 가능성이 있으며, 또는 산화실험이 진행되는 동안 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 박리되었을 수도 있다.

1000 °C에서는 850 °C에서와 다르게 Ta의 농도와 상관없이 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 형성되었다. 이는 Ta의 좋지 않은 영향을 무시할 수 있을 정도만큼 산소와 알루미늄의 확산이 빠르게 일어나 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 형성하였기 때문으로 생각된다. 또한 Ta 농도에 상관없이 이와 같은 형태의 산화층이 형성되어 Al 산화물이 합금을 보호하여 산화가 적게 발생하였다. 이는 Fig. 4.1(b)에서 Al의 농도가 높은 합금들의 무게변화량이 낮았으며, 박리량 또한 적은 것으로부터 확인할 수 있다(Fig.4.2(b)). Fig. 4.4(b)를 보면 Al 함량에 따른 무게변화량 그래프의 기울기가 거의 일정하다는 것을 확인할 수 있었다. 산소는 Al과 우선적으로 반응하기 때문에 Al의 높은 농도로 인하여, 산소활성도를 지연시키는 Ta의 영향은 Al의 농도가 낮을 때만 현저하게 나타나는 것으로 확인된다.

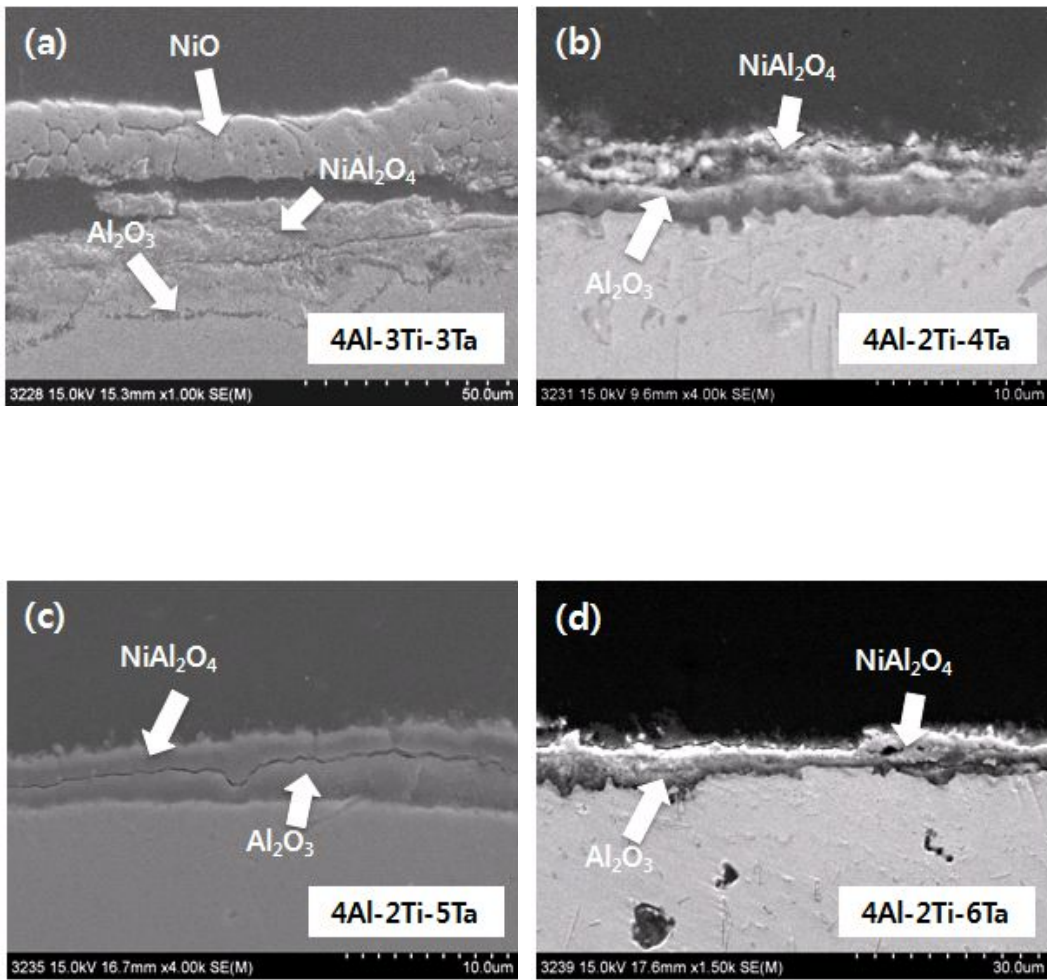


Fig. 4.8 SEM images for Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a) 4Al-3Ti-3Ta, (b) 4Al-2Ti-4Ta, (c) 4Al-2Ti-5Ta, (d) 4Al-2Ti-6Ta, (e) 5Al-2Ti-3Ta, (f) 5Al-3Ti-3Ta, (g) 5Al-2Ti-5Ta, (h) 5Al-2Ti-6Ta.

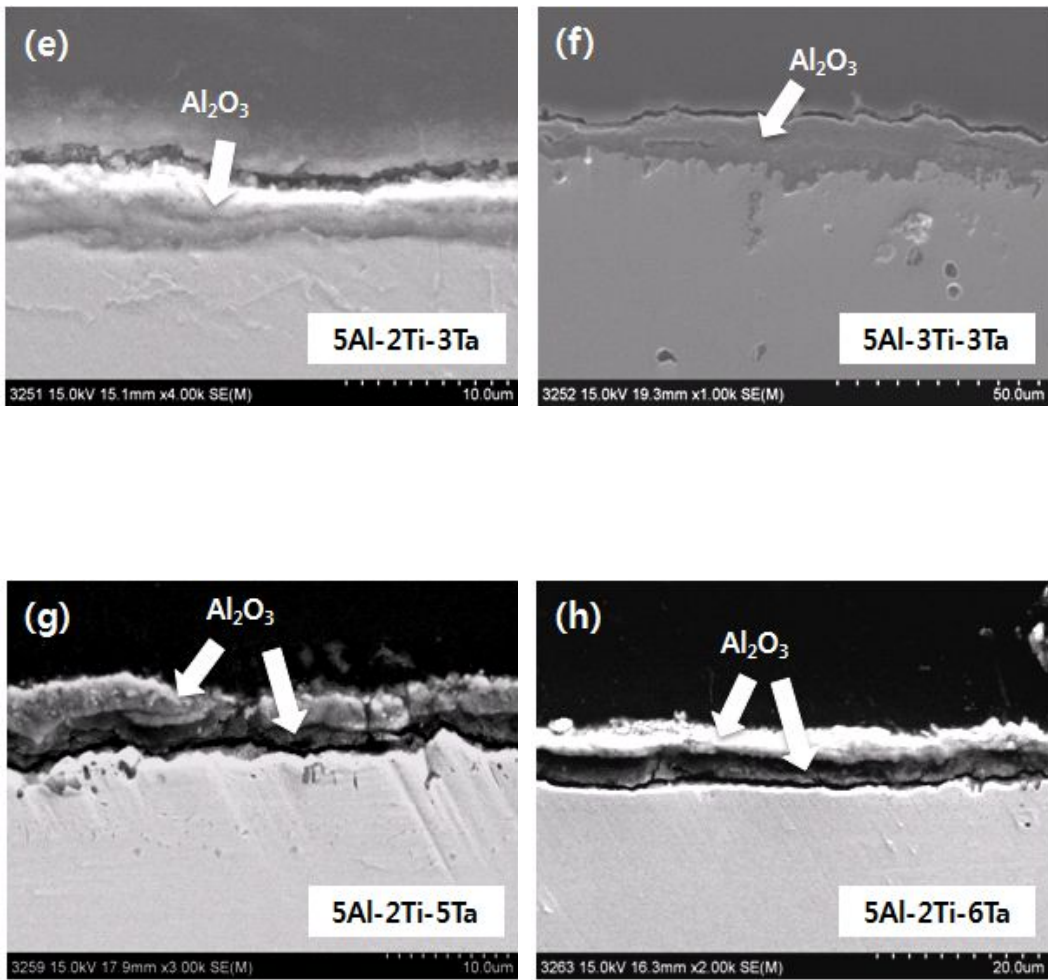


Fig. 4.8 (Continues)

일부 구역에서는 Ni, Ta, Ti, Al과 O가 검출되었는데, 이는  $\text{AlTaO}_4$ 와 Ti과 Ta이 포함된 다른 complex oxides로 확인된다(Fig. 4.9). complex oxides는 큰 덩어리(Fig. 4.9(a)) 또는 층으로 형성되었다(Fig. 4.9(b),(c)). 이와 유사한 거동은 단결정 Ni계 초합금에 대해 이전에 보고되었다<sup>52,53</sup>. 보고된 기록에 따르면,  $\text{CrTaO}_4$ 와 다른 산화물이 덩어리 또는  $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 NiO와 Al산화물 사이에 작은 입자로 형성되거나,  $1000\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Al}_2\text{O}_4$ 와 스피넬 +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  사이에 얇고 불연속적인 층으로 존재한다고 보고되었다. 온도에 따른 합금원소의 확산속도와 Ta의 농도에 따라서 산화층의 형태와 구조가 차이를 나타내는 것으로 생각된다.



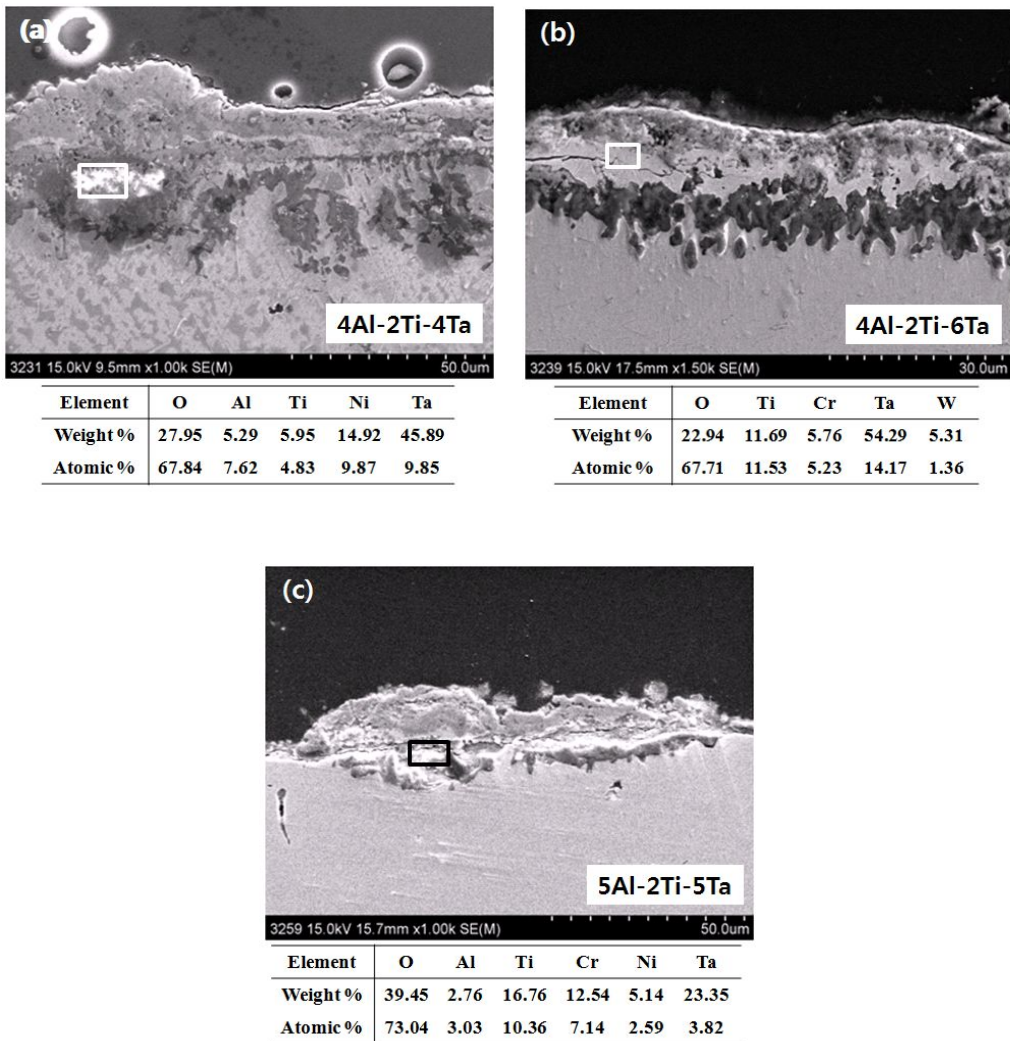


Fig. 4.9 SEM images and EDS spectra for local areas (a) with Ta and Ti from the 4Al-2Ti-4Ta, (b) with Ta, Ti, and small amount of W from the 4Al-2Ti-6Ta, and (c) with Ti and Ta from the 5Al-2Ti-5Ta.

850 °C에서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이 또는 1000 °C에서 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이에 스케일의 균열이 종종 발견되었으며, 드물게 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>사이에서도 균열이 관찰됐다. 때로는 기지와 산화물 계면에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 따라 성장했다(Fig. 4.6(a),(f)). 이러한 균열은 주로 열팽창 계수의 차이로 인해 발생한다<sup>54)</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열팽창계수는 각각  $8.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  와  $8.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 서로 비슷하다<sup>55)</sup>. 그러나 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는  $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 더 크다<sup>56,57)</sup>. NiO는  $17.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로써 더 큰 열팽창계수를 갖는다<sup>58)</sup>. 따라서 NiO와 다른 산화물 사이에서는 박리가 일어나기 쉽다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열팽창계수는  $18.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 합금 사이의 계면에도 큰 응력이 발생할 수 있다<sup>59)</sup>.



## 제 2 절 고용강화원소 Cr, Mo 및 W의 영향 조사

### 1. 무게변화량

합금원소 Cr, Mo, W이 니켈기초합금에 미치는 영향과 원소간의 상호작용이 발생하는지를 규명하기 위하여 Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B 합금을 850, 1000 °C에서 6 사이클 동안 산화실험을 진행하였다. 850 °C와 1000 °C에서 산화 사이클에 따른 무게변화량을 Fig. 4.10, 4.11에 나타냈다. 공통적으로 사이클이 거듭됨에 따라 산화물이 생성되면서 무게변화량이 증가하였으며, 합금의 조성에 따라 증가 속도에 차이가 있었다.

850 °C에서 6 사이클을 마친 후 증가한 무게는 평균 0.52892 mg/cm<sup>2</sup>으로 8Cr-5.5Mo-8W가 무게증가량이 가장 크고, 12Cr-3.5Mo-6W이 가장 작았다(Fig. 4.10). 8Cr-5.5Mo-8W는 3 사이클 이후 부터 무게의 변화가 거의 없었다. 반면에 10Cr-2.5Mo-6W은 8Cr-5.5Mo-6W보다 최종 무게변화량 값이 낮았지만 6 사이클까지 꾸준하게 무게변화량이 증가하였다.

1000 °C에서는 850 °C보다 산소의 이동도가 높아져 확산과 원소간의 결합이 더 활발하게 이루어지기 때문에 평균 무게변화량이 2.83811 mg/cm<sup>2</sup>로써 850 °C보다 약 5 배정도 더 많은 산화물이 생성되었다(Fig. 4.11). 또한 일부 합금에서, 특히 Cr의 함량이 낮은 합금에서 주로 스케일의 박리가 관찰되었다(Fig. 4.12). 10Cr-4.5Mo-4W은 매 사이클마다 꾸준하게 무게변화량이 증가하면서 6 사이클 때 3.7155 mg/cm<sup>2</sup>로 무게변화량이 가장 컸으며, Cr의 함량이 10~12 wt.%인 합금들이 대체적으로 무게변화량이 평균보다 높았다. 8Cr-2.5Mo-4W는 무게변화량이 1.45081 mg/cm<sup>2</sup>로 가장 작았으며 무게변화량이 평균보다 높았던 합금들과 다르게 4 사이클 이후부터 무게가 증가하지 않고 오히려 약간 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 스케일이 박리되어 비산하였거나 높은 온도 때문에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 휘발하였기 때문인 것으로 보인다.

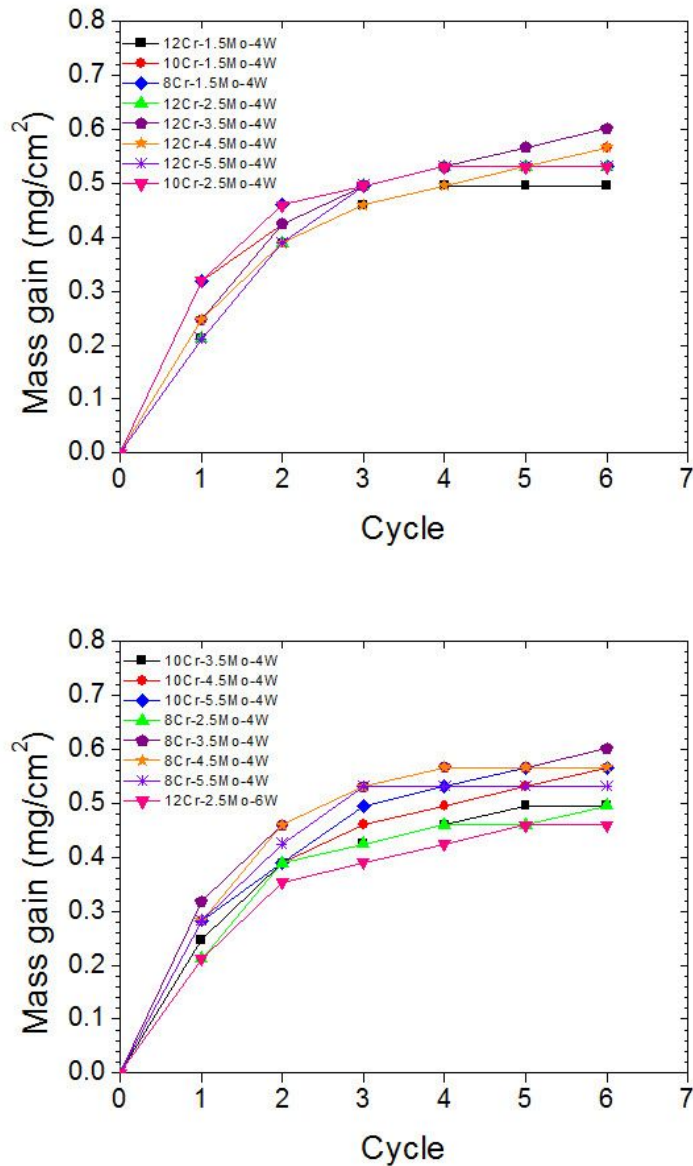


Fig. 4.10. Mass gain of Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 850 °C.

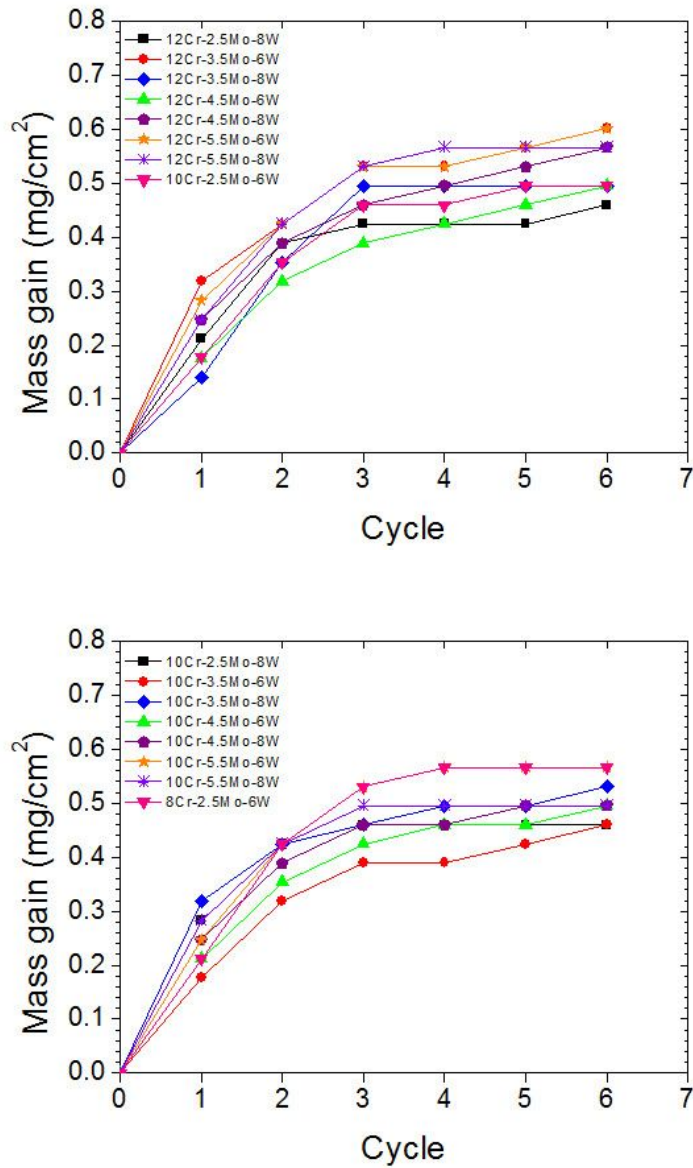


Fig. 4.10. (Continues).

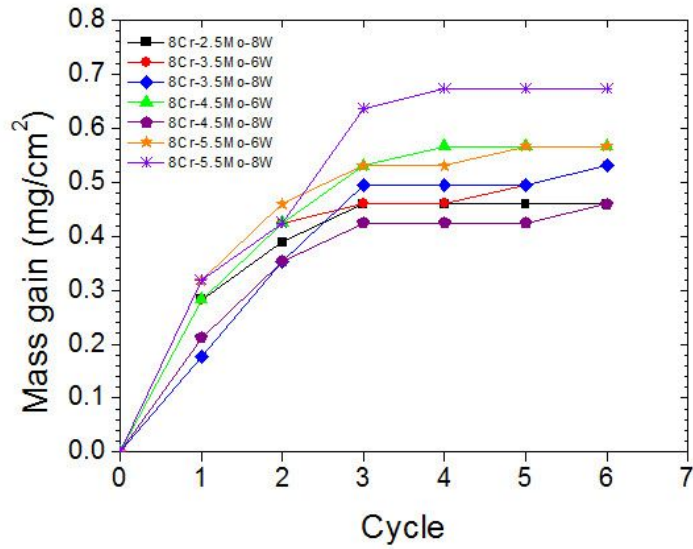


Fig. 4.10. (Continues).

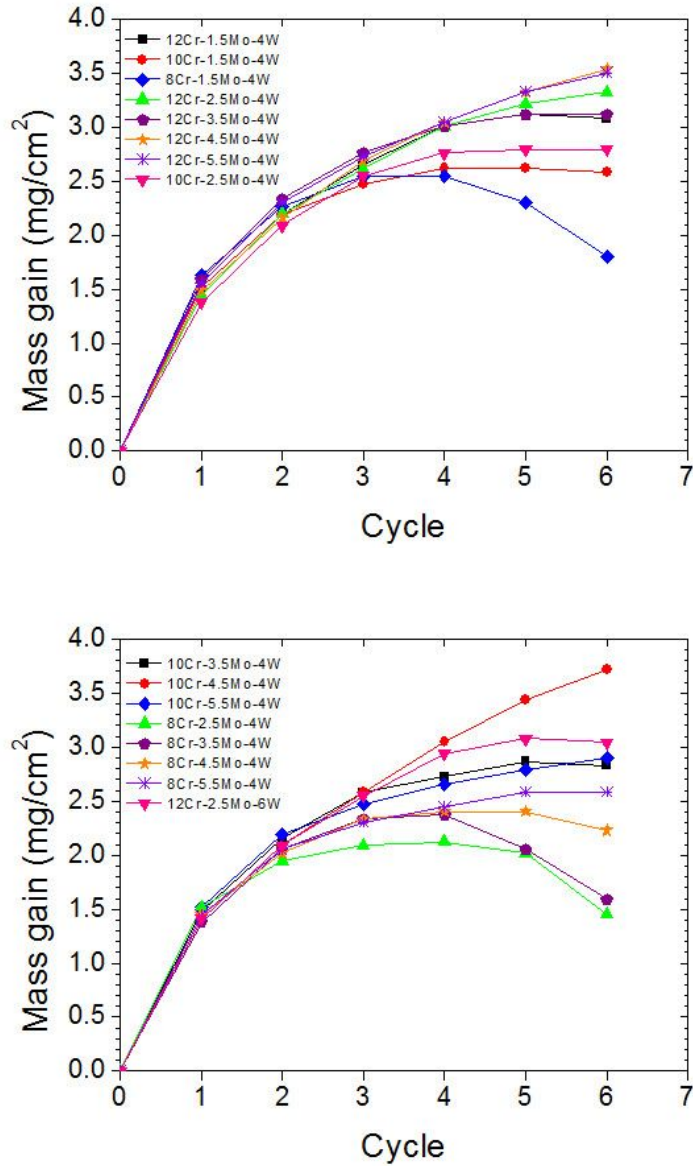


Fig. 4.11 Mass gain of Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 1000 °C.

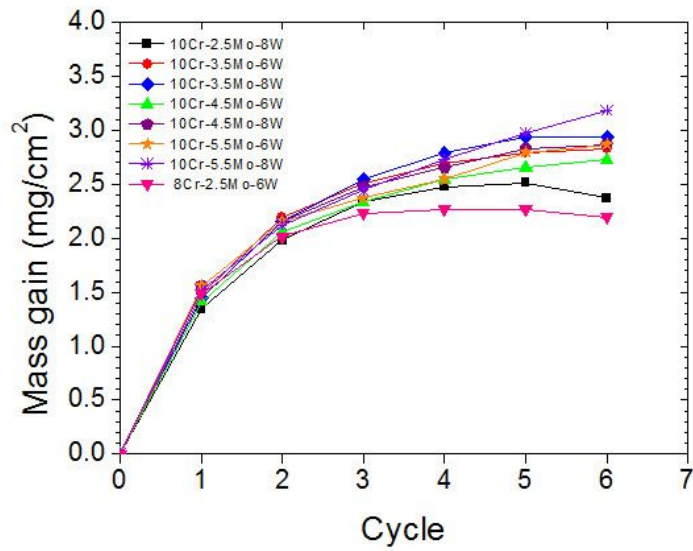
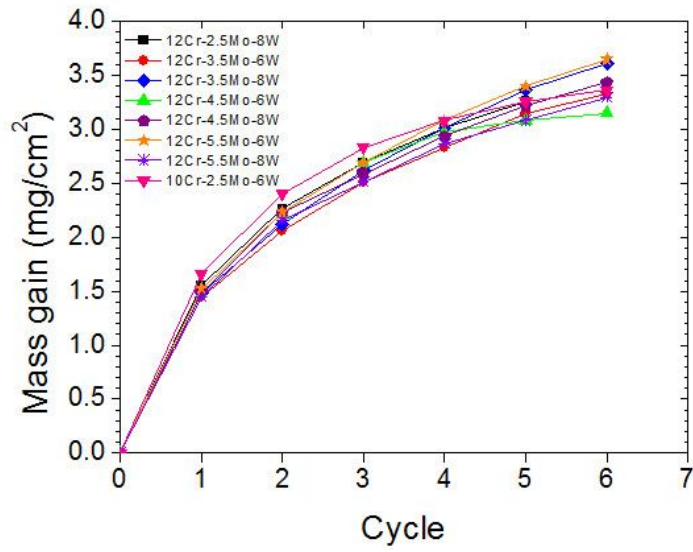


Fig. 4.11 (Continues).

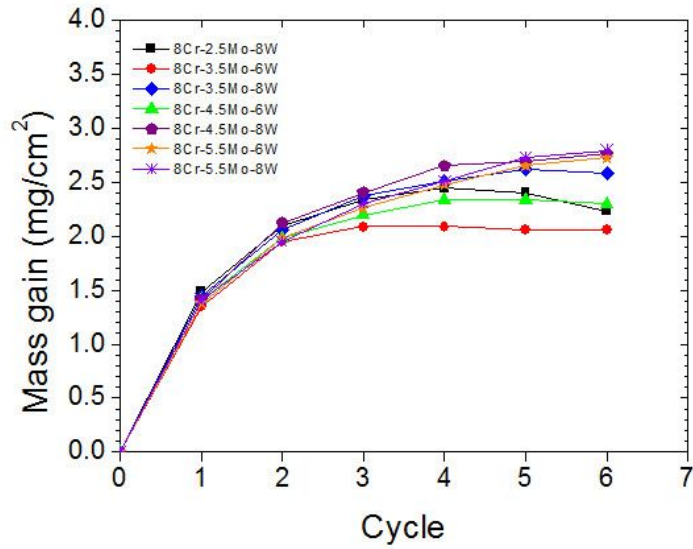


Fig. 4.11 (Continues).



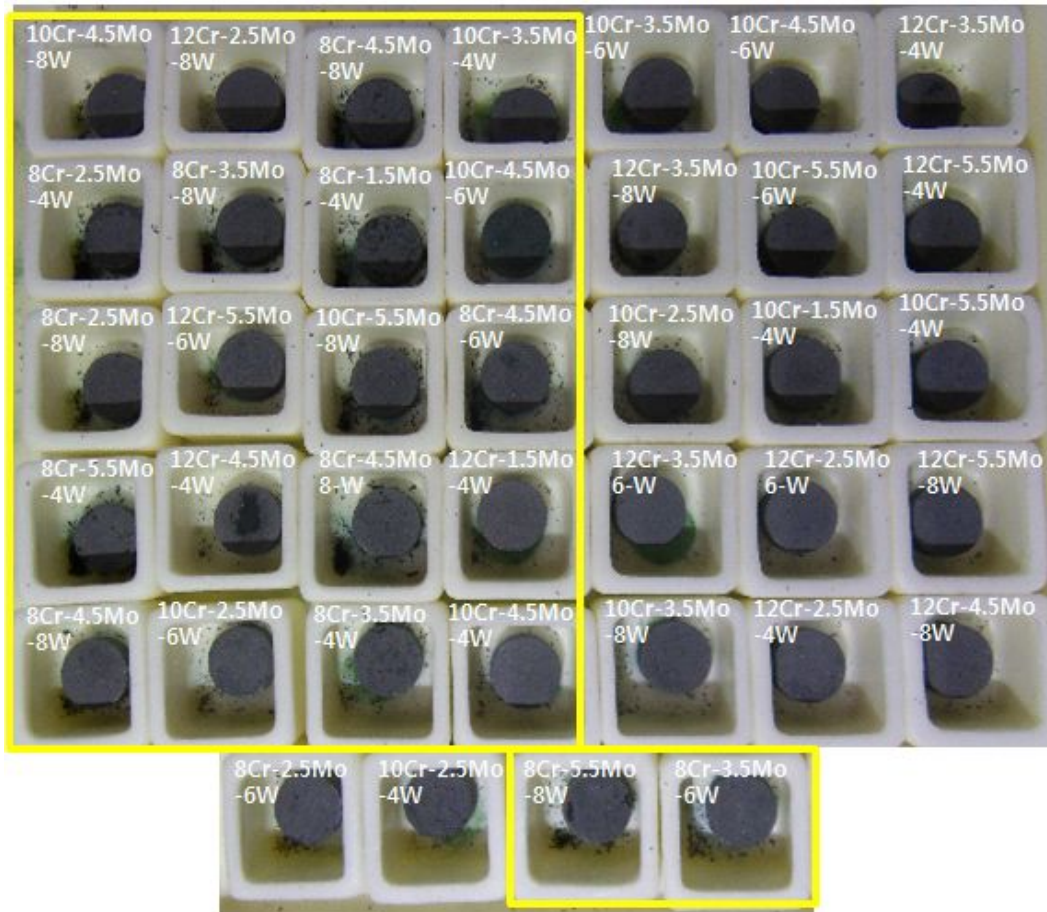


Fig. 4.12 Pictures of Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation tests.



합금원소가 산화저항성에 미치는 영향과 합금원소간의 상호작용이 존재하는지 알아보기 위하여, 통계분석을 활용하여 원소의 주효과(Fig. 4.13)와 상호효과(Fig. 4.14)를 분석하였다. 850 °C에서 Cr과 Mo의 영향은 모든 농도값에서 경향성이 일정하게 나타나지는 않았지만 대체적으로 함량이 높을수록 무게 증가량이 컸다. 반면에 W는 함량이 증가할수록 무게 변화량을 감소시켰다(Fig. 4.13(a)). 1000 °C에서는 Cr, Mo, W의 함량이 높을수록 무게변화량이 증가했다. 또한 Cr의 농도에 따라 무게변화량 차이가 크게 나타나는 것으로 보아, Cr이 Mo, W보다 무게변화량에 영향을 주는 정도가 큰 것으로 확인되었다(Fig. 4.13(b)).

850 °C에서는 합금원소 간에 뚜렷하게 상호작용이 있는 경우는 발견되지 않았다(Fig. 4.14(a)). 반면에 1000 °C에서는 Cr과 Mo의 농도가 높아지게 되면 무게변화량이 증가하는데, Cr의 함량이 증가할수록 Mo의 영향이 약간 감소하고 Mo의 함량이 높을수록 Cr의 영향도 약간 감소하는 것으로 나타났다. 이와 마찬가지로 Cr의 농도가 증가함에 따라 W의 영향력이 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났고, W의 함량이 높을수록 Cr의 영향력이 약간 감소하는 경향이 보였다(Fig. 4.14(b)).

Cr은 900 °C 이하의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 형성하여 모재를 보호하지만, 약 900 °C 보다 높은 온도에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 휘발하여 산화저항성이 저하된다고 알려져 있다.<sup>60,61)</sup> 따라서 1000 °C에서 산화 실험을 하였을 때는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 휘발됨에 따라 모재를 보호하지 못하므로 추가적인 산화가 일어나기 용이한 조건이 된다. 다른 합금 원소에 비해 Cr은 우선적으로 산화되는 원소이므로 Cr의 함량이 높은 합금일수록 무게변화량이 높은 것으로 보인다. 이는 1300 °C에서 30Cr합금보다 25Cr합금이 무게변화량도 적으며 산화저항성이 우수하다는 Moricca 등<sup>62)</sup>의 연구결과와 같다.

Mo은 900 °C 이상의 온도에서 MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 또는 NiMoO<sub>4</sub>를 형성하여 표면의 산소 활동도를 감소시킴으로써 Cr의 선택적인 산화를 촉진하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 형성을 유리하게 한다고 알려져 있다.<sup>63)</sup> 따라서 Mo는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성 및 보존에 유리한 환경을 조성하여 합금의 무게변화량을 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

또한 Zengwu 등<sup>64)</sup>은 1100 °C에서 Ni-20Cr-18W 초합금의 최외각에 형성된 NiO가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발을 억제하는 역할을 한다고 주장하였다. 1000 °C에서 W의 함량이 6~8 wt.%인 합금들은 스케일이 박리되지 않고 무게변화량이 지속해서 증가하는 반면에 W 함량이 낮은 합금들은 박리가 발생하거나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 휘발하여 무게변화량이 감소한 것을 알 수 있다(Fig. 4.11). 스케일의 박리는 열응력이 클수록 잘 발생하는데 열응력은 인접한 두 상의 열팽창계수 차이에 비례하여 증가한다(식4.1).

$$\sigma_{OX} = \frac{E_{OX} \Delta T (CTE_{OX} - CTE_m)}{1 + 2 \frac{E_{OX}}{E_m} \frac{t_{OX}}{t_m}} \quad (4.1)$$

여기서

$\sigma_{OX}$  = 산화물의 응력, N/m<sup>2</sup>

$E_{OX}$  = 산화물의 탄성계수, N/m<sup>2</sup>

T = 산화가 발생하는 온도와 냉각 온도의 차이, °C

$CTE_{OX}$  = T의 산화물 열팽창 계수, °C<sup>-1</sup>

$CTE_m$  = T의 금속 열팽창 계수, °C<sup>-1</sup>

$E_m$  = 금속의 탄성계수, N/m<sup>2</sup>

$t_{OX}$  = 산화물의 두께, cm

$t_m$  = 금속의 두께, cm

이고,  $t_{OX} \ll t_m$  일 때

$$\sigma_{OX} = E_{OX} \Delta T \Delta CTE \quad (4.2)$$

으로 나타낼 수 있다<sup>65)</sup>.

W이 니켈기 합금에 첨가되면 금속과 산화물 사이의 열팽창계수 차이가 감소하여 열응력이 감소한다고 알려져 있다<sup>66-68)</sup>. 이로 인하여 W 함량이 높은 합금에서는 산화물의 박리가 적게 일어나 무게가 지속적으로 증가하는 것으로 생각된다.

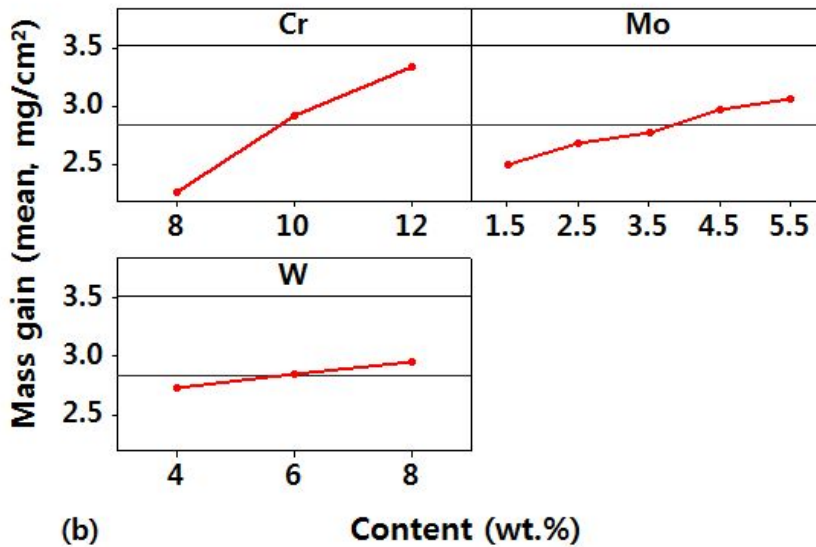
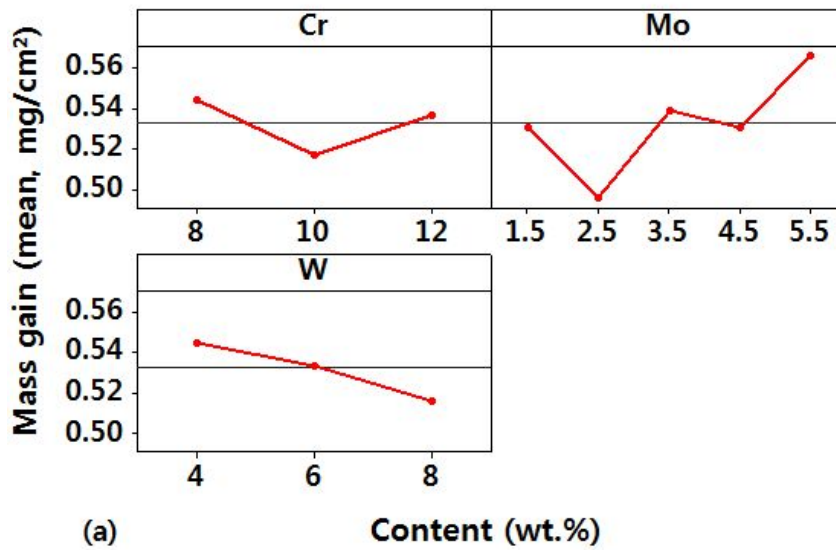


Fig. 4.13 Main factors plots for mass gain by oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

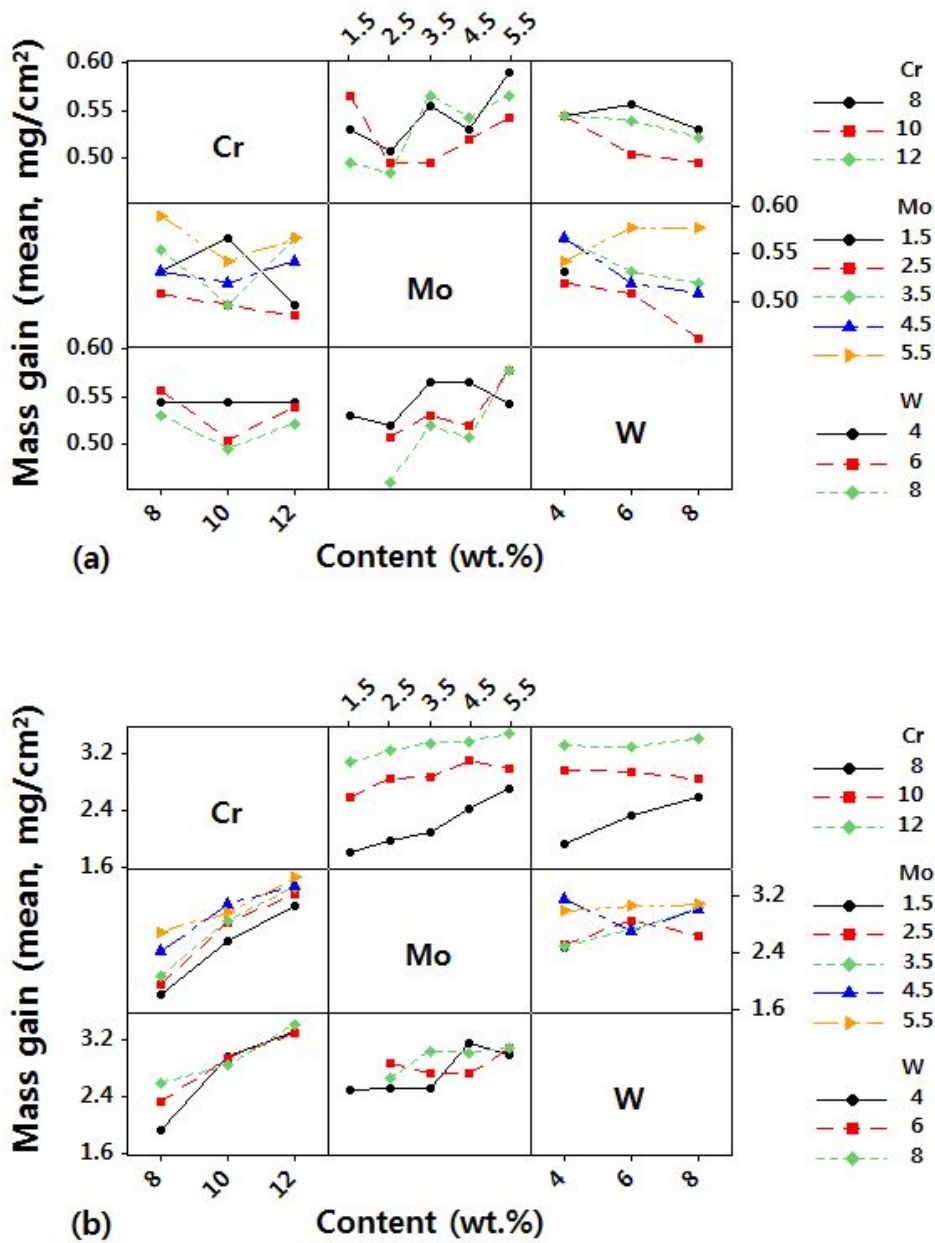


Fig. 4.14 Interaction plots for mass gain by oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.

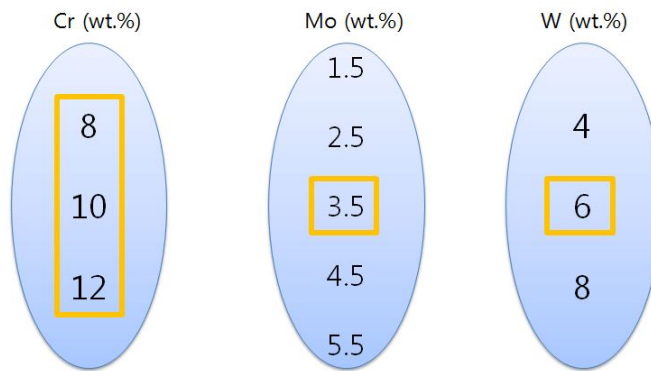
## 2. 산화물 분석

산화실험에 의해 생성된 산화물의 종류를 분석 하기위해서 XRD를 활용하였다. 시편 개수가 많아 합금원소의 함량에 따라 선별하여 분석하였다(Fig. 4.15). (8~12) Cr-3.5Mo-6W의 조성을 가진 합금으로 Cr의 영향을 조사하고, 각각 10Cr-(1.5~5.5)Mo-6W, 10Cr-3.5Mo-(4~8)W의 합금으로 Mo과 W의 영향을 조사하였다.

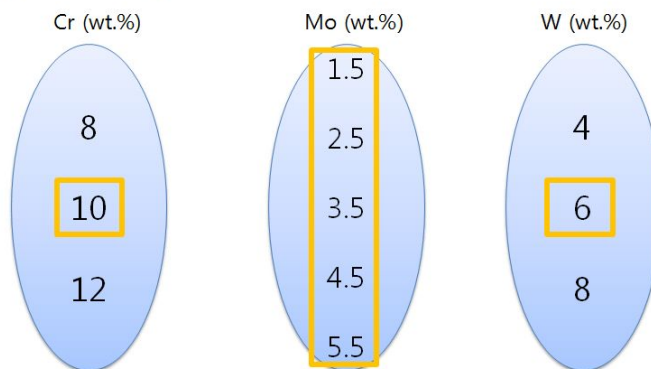
850 °C에서는(Fig. 4.16(a))  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CrTaO}_4$ 가 주로 생성된 것으로 확인되었으며  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 검출된 합금도 있었으나 피크의 세기는 약했다. 10Cr-4.5Mo-6W을 제외한 모든 합금에서  $\text{CrTaO}_4$ 가 검출되었고, W의 함량이 6 wt.%으로 무게 변화량이 높은 12Cr-3.5Mo-6W, 10Cr-3.5Mo-8W, 8Cr-3.5Mo-6W은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 피크세기가 강했다.

1000 °C에서 형성된 산화 스케일은 주로  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 구성되었으며,  $\text{NiO}$ 가 소량 검출되었다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 850 °C 보다 1000 °C에서 피크 세기가 높았다(Fig. 4.16(b)). 스케일 박리로 인해 무게변화량이 적은 10Cr-5.5Mo-6W은  $\text{NiO}$ 의 피크세기가 강하고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 소량 검출되었는데, Cr의 함량이 8 wt.%로 가장 낮은 합금이였다. 반면에 무게 변화량이 높았던 8Cr-3.5Mo-6W, 12Cr-3.5Mo-6W은 다른 합금에 비해  $\text{TiO}_2$ 의 피크 세기가 약했다.

(a) Effects of chromium



(b) Effects of Molybdenum



(c) Effects of Tungsten

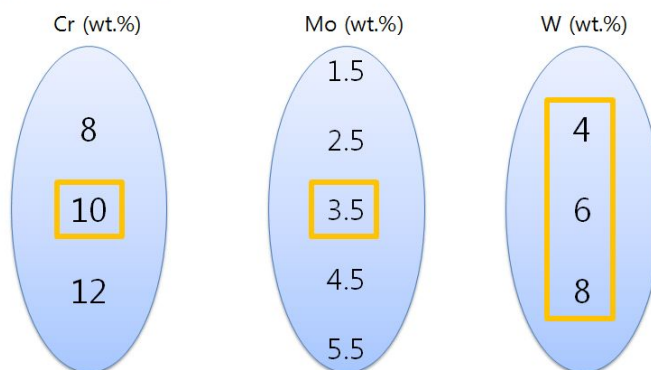


Fig. 4.15 Selected alloy compositions for phase analysis to examine effects of (a) Cr, (b) Mo, and (c) W after oxidation.

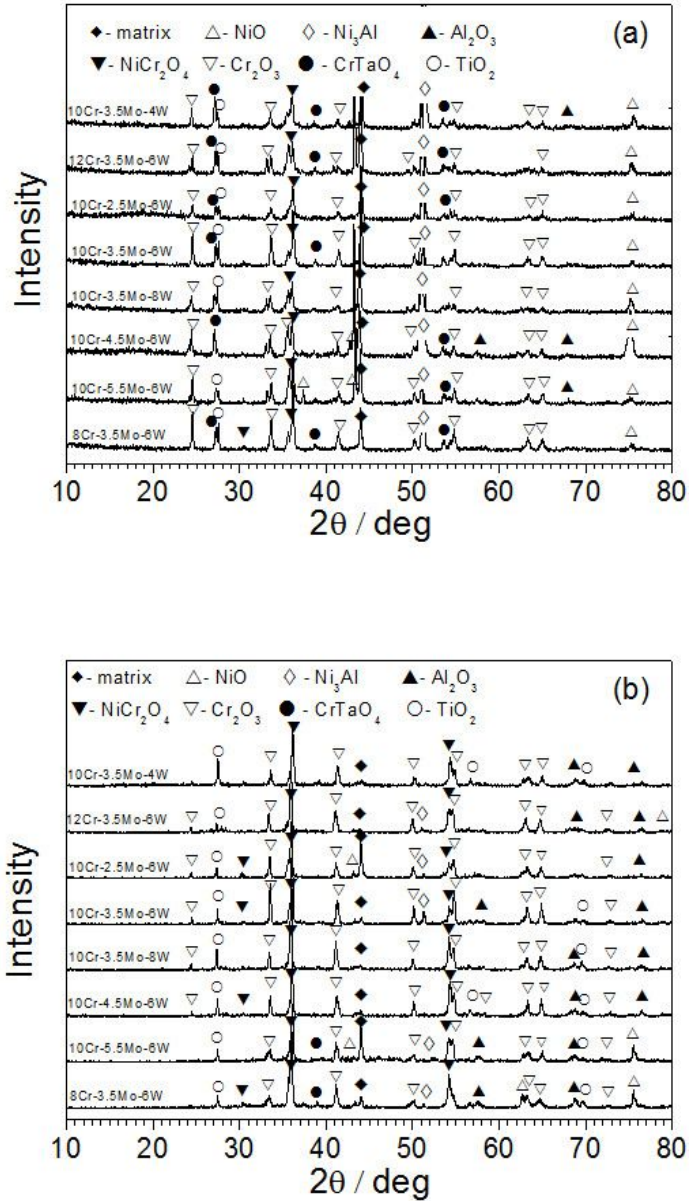


Fig. 4.16 X-ray diffraction spectra for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after cyclic oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C.



### 3. 산화층의 미세조직

Fig. 4.17, 4.18 은 6 사이클 동안 산화된 합금중에 Cr, Mo, W의 함량에 따라 선별된 8 가지 시편의 산화층 단면의 미세조직을 관찰한 결과이다. 니켈기 초합금이 고온에서 산화되었을 때 일반적으로 최외각에  $TiO_2$  또는  $NiO$ 가 형성되고, 그 아래  $NiCr_2O_4$ ,  $Cr_2O_3$ 이 층을 이루고 있으며 내부에는 불연속적인  $Al_2O_3$ 이 생성되거나  $Al_2O_3$ 이 연속적으로 형성되어 층을 이루고 있는 구조를 갖는 것으로 알려져 있으며<sup>69)</sup>, Y.C.Ma등<sup>70)</sup> 이 연구한 초합금의 산화층 구조와 같았다. Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B 합금에서도 850, 1000 °C에서 산화 실험이 종료된 후, 이와 같은 산화층 구조를 관찰할 수 있었다. Cr의 함량에 따라 산화층구조가 변화하는 모습이 관찰되었으나, Mo, W이 산화층구조에 미치는 영향은 뚜렷하게 나타나지 않았다.

850 °C에서 8 가지 합금 중 무게변화량이 가장 많았던 12Cr-3.5Mo-6W은 Cr의 함량이 12 wt.%이고, 8Cr-3.5Mo-6W은 8 wt.%로 Cr이 가장 많거나 적은 합금으로  $Al_2O_3$ 이 내부에 불연속적으로 형성되었다. 반면에 Cr의 함량이 10 wt.%인 10Cr-3.5Mo-4W, 24, 26은 내부에 연속적인  $Al_2O_3$ 층도 관찰되었다(Fig. 4.17(a),(b),(c)). 이 중에서 10Cr-2.5Mo-6W이 무게변화량이 가장 적었으며,  $Al_2O_3$ 이 완전한 층으로 성장하였다. 10Cr-3.5Mo-6W은  $Al_2O_3$ 결정립이 수직으로 긴 다른 시료들(Fig. 4.17(a)~(c))과 달리 좀 더 둥근 형태를 하고 있다(Fig. 4.17(d)). 이는 Nijdam등이<sup>71)</sup> 보고한 바와 같이 초기에 불연속적이었던  $Al_2O_3$ 의 형태가 산화 시간이 경과함에 따라 층상으로 변화되어가는 중간 과정의 형상과 유사하다. Al이 연속적인 층, 즉 보호피막을 형성하게 되면 내산화성이 향상된다고 알려져 있다. 안정한  $Al_2O_3$  보호피막 형성을 도와주는 Cr의 역할을 *gettering effect*라고 한다. *Gettering effect*는 850 °C에서 산화 반응에 따른  $\Delta G^\circ_{\frac{1}{3}Al_2O_3} (-422,156 \text{ J mol}^{-1}) < \Delta G^\circ_{\frac{1}{3}Cr_2O_3} (-276,842 \text{ J mol}^{-1}) < \Delta G^\circ_{NiO} (-139,676 \text{ J mol}^{-1})$ 와 같이 각 산화물이 열역학적 안정성에 차이를 가질 때, 두 번째의 안정성을 가지는 Cr이 10 wt.% 정도 첨가되면 안정성이 가장 높은 Al이 매우 적은 함량을 가지고도 선택적인 산화를 하여 연속적인 보호피막을 형성하여 내식성을 증가시킨다. 산화 초기에  $NiO$ 와  $Ni(Cr,Al)_2O_4$  spinel이 형성되면 산소의 내부 확산이 차단되어 산소활동도가 낮아지게 된다. 그러나  $Cr_2O_3$ 은 산소의



활동도가 낮아도 형성되며, 이로 인하여  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 바로 아래층에서는 산소의 활동도가 더 낮아도 형성되는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 형성된다<sup>18-21)</sup>. 그러나 많은 연구자들이 Mo과 W은  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ 과 같은 휘발성 산화물을 형성하고<sup>11,72-79)</sup>, 800~900 °C의 온도에서 산화 스케일이 박리되면 보호피막 역할을 하는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층의 재형성을 억제한다고 보고해왔다<sup>80-81)</sup>. 앞에서 설명한 것과 같이 Cr의 함량이 10 wt.% 이면서 다른 합금들보다 Mo, W의 함량이 상대적으로 낮았던 10Cr-3.5Mo-4W, 10Cr-2.5Mo-6W, 10Cr-3.5Mo-6W은 최외각에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층과 그 아래 연속적인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 형성되었다.

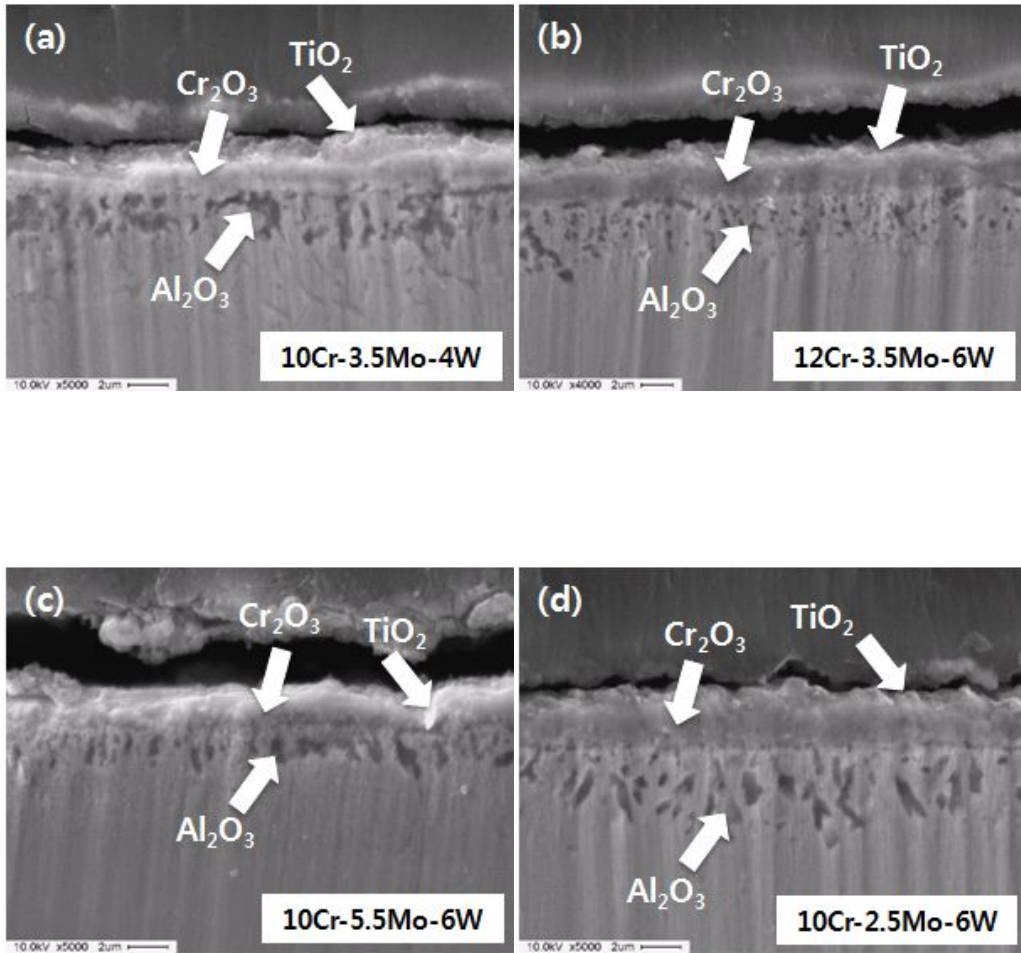


Fig. 4.17 SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 12Cr-3.5Mo-6W, (c) 10Cr-5.5Mo-6W, (d) 10Cr-2.5Mo-6W, (e) 10Cr-4.5Mo-6W, (f) 10Cr-3.5Mo-6W, (g) 10Cr-3.5Mo-8W, (h) 8Cr-3.5Mo-6W.

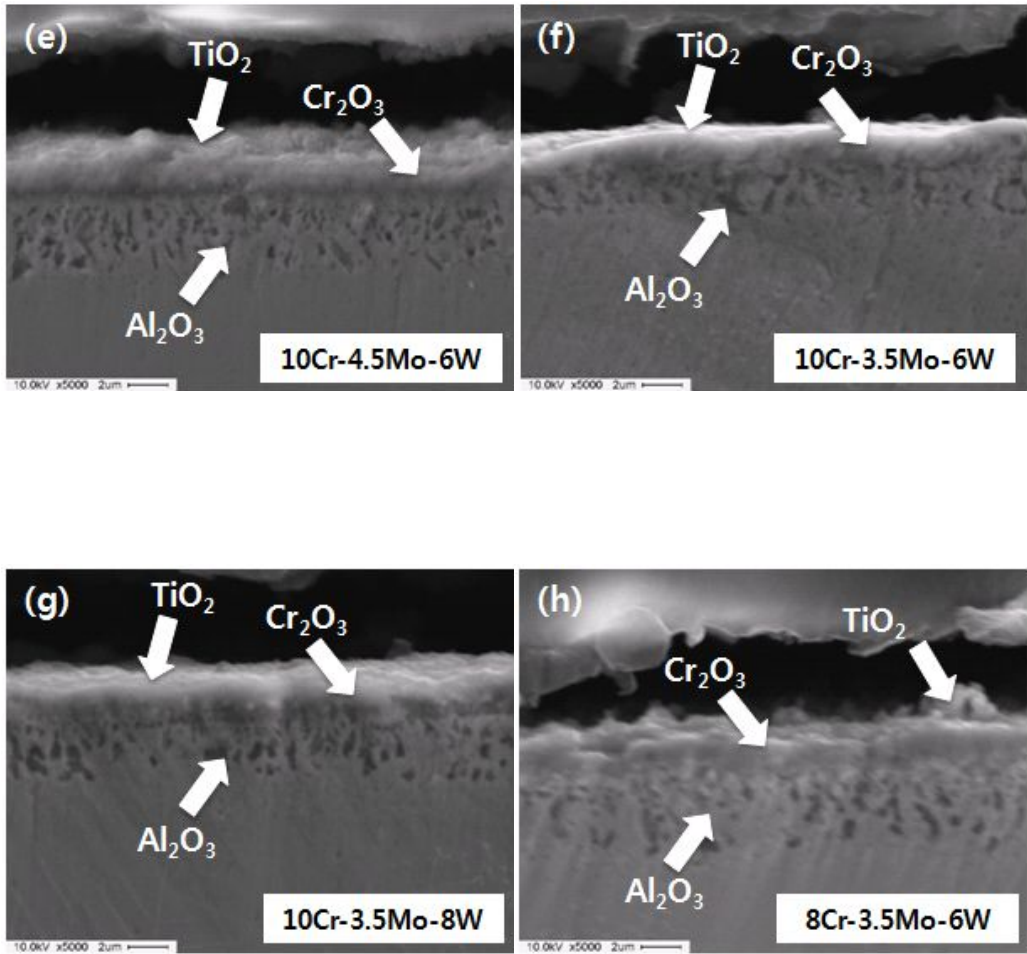


Fig. 4.17 (Continues).

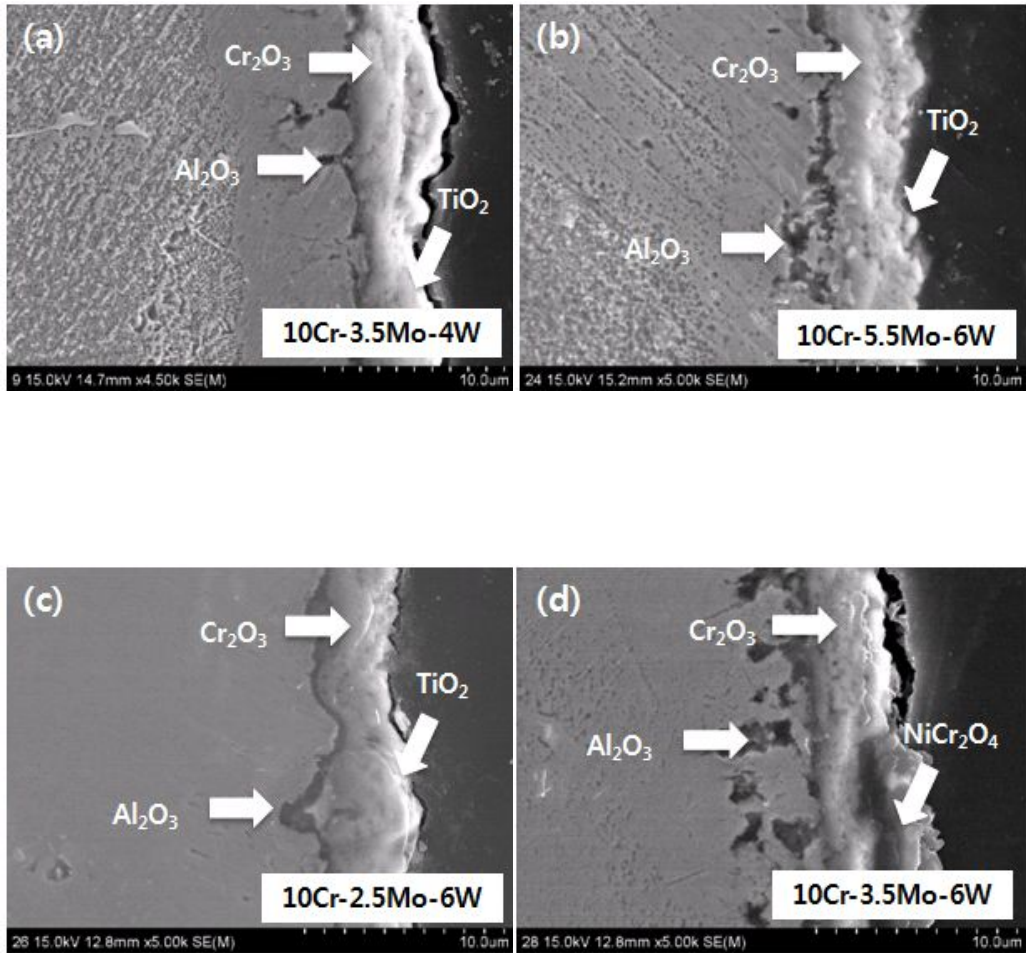


Fig. 4.18 Another SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 10Cr-5.5Mo-6W, (c) 10Cr-2.5Mo-6W, (d) 10Cr-3.5Mo-6W.

1000 °C에서 산화된 합금의 단면을 관찰한 결과(Fig. 4.19, 4.20), 850 °C에서 관찰된 산화물 구조와 비슷하였다. 반면에 1000 °C에서는 Cr함량이 산화층에 미치는 영향은 뚜렷하게 나타나지 않았다. Mo은 900 °C 이상의 온도에서 MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 또는 NiMoO<sub>4</sub>를 형성하여 표면의 산소 활성도를 감소시켜 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 형성을 유리하게 한다고 알려져 있다<sup>73)</sup>. 이와 같은 이유로 Fig. 4.13(b)에서 Mo과 Cr의 함량이 높으면 무게변화량도 증가하였다. 그러나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 871 °C 이상의 온도에서 휘발하는 특성이 있기 때문에 산화저항성이 저하된다<sup>80-85)</sup>. 따라서 Mo과 높은 농도의 Cr에 의해서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 지속적으로 형성하게 되는데, W의 함량이 낮은 합금들은 박리가 발생했지만 W의 함량이 높은 합금들은 박리가 발생하지 않았다. Moricca등은<sup>86)</sup> 온도가 900 °C보다 높으면 Cr의 함량이 낮을수록 산화저항성이 향상된다고 보고하였다.

W의 함량이 4 wt.%로 가장 낮았던 10Cr-3.5Mo-4W는 최외각에 NiO이 관찰되었고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 다른 합금들 보다 소량 형성되었다. 또한 TiO<sub>2</sub>가 스케일 최외각에 밀착되어 있는 다른 합금들과 다르게 TiO<sub>2</sub>와 NiO가 박리되기 직전인 모습도 발견할 수 있었으며, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성된 구역도 있었다(Fig. 4.20(a)). 1000 °C에서 산화 실험에 따른 무게 변화량 측정 결과로부터 Fig. 4.11를 보면 W의 함량이 높은 합금들은 스케일의 박리가 발생하지 않고 무게변화량이 지속해서 증가하였으나, W함량이 낮은 합금들은 박리가 발생하여 무게변화량이 감소하였다. 이것은 Yamamoto등<sup>66)</sup>, Xiaoxiao등<sup>82)</sup>이 보고한 바와 같이 W이 첨가됨에 따라 표면과 산화물사이의 열팽창계수차이가 낮아지고 냉각 과정에서 발생하는 열응력이 감소하게 되어 박리현상을 억제했기 때문인 것으로 보인다. W의 함량이 가장 높았던 10Cr-3.5Mo-8W은 최외각에 TiO<sub>2</sub>가 얇게 형성되었으며, 특히 두꺼운 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 관찰 되었다. 이는 R. Yamamoto와 Xiaoxiao이 보고한 W의 영향과 부합하여 W의 함량이 높아 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 박리가 발생하지 않고, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장을 촉진하는 영향을 주는 것으로 확인된다. 10Cr-2.5Mo-6W은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>사이 NiO가 형성되고, 곳곳에서 Fig. 4.20(b)와 같이 Ni, W산화물도 관찰되었다. W이 Ni보다 확산 계수가 낮을 뿐만 아니라 Cr보다 산소 친화율이 낮기 때문에 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 같은 산화물 사이에 W산화물을 형성하기도 한다<sup>83,84)</sup>. W의 함량이 6 wt.%인 12Cr-3.5Mo-6W, 10Cr-5.5Mo-6W, 10Cr-4.5Mo-6W, 10Cr-3.5Mo-6W, 8Cr-3.5Mo-6W은 무게변화량이 서로 비슷한 합금으로 산화물 구조 또한 비슷하였다. 이와같이 실험결과와 보고된 연구결과를 바탕으로 분석한 결과, 1000 °C에서는 Cr, Mo보다 W이 산화층구조와 산화물 박리에 미치는 영향이 더 큰 것으로 보인다.



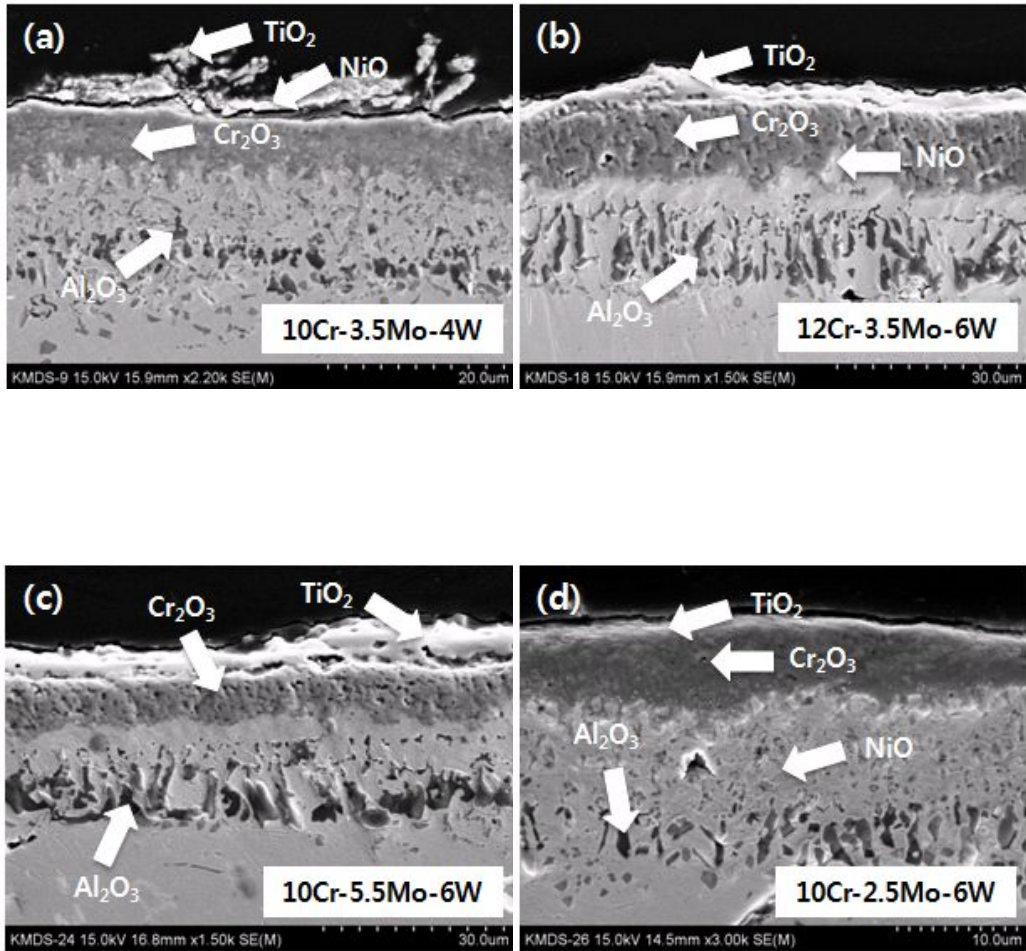


Fig. 4.19 SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 12Cr-3.5Mo-6W, (c) 10Cr-5.5Mo-6W, (d) 10Cr-2.5Mo-6W, (e) 10Cr-4.5Mo-6W, (f) 10Cr-3.5Mo-6W, (g) 10Cr-3.5Mo-8W, (h) 8Cr-3.5Mo-6W.

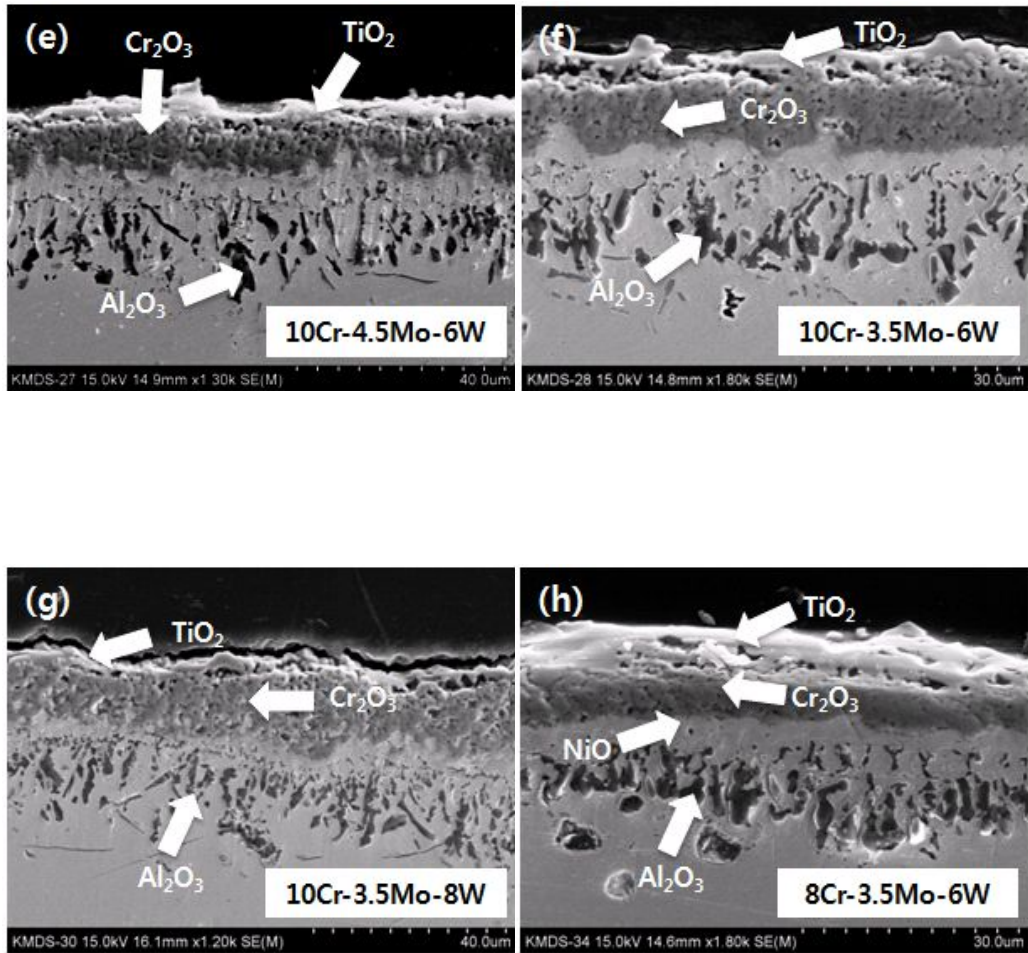


Fig. 4.19 (Continues).

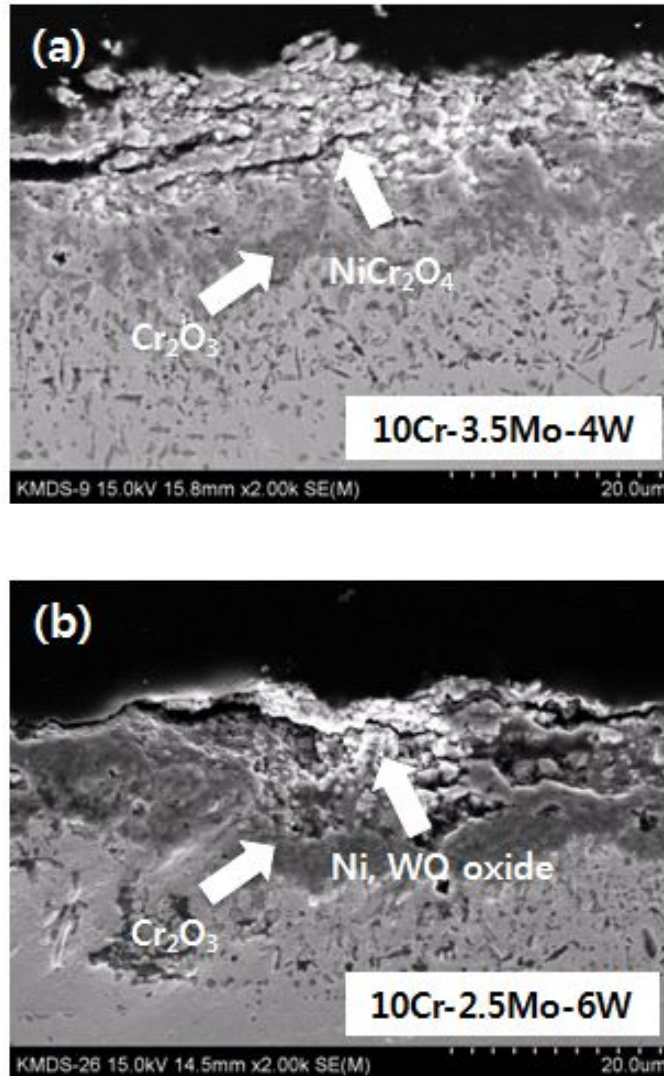


Fig. 4.20 Another SEM images for Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a) 10Cr-3.5Mo-4W, (b) 10Cr-2.5Mo-6W.



### 제 3 절 Box-Behnken법을 활용한 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 영향 조사

#### 1. 무게변화량

니켈기 초내열합금의 산화 저항성에 미치는 합금원소 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti Ta의 영향을 조사하기 위하여 Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B의 조성을 갖는 62가지의 합금을 850, 1000 °C에서 20 사이클동안 주기적인 산화방법으로 실험하였다. 사이클에 따른 무게변화량을 Fig. 4.21, 4.22에 그래프로 표시하였다. 산화 실험이 진행됨에 따라 모든 시편들의 무게가 점점 증가하였으며, 합금의 조성에 따라 증가 속도에 차이가 있었다. 850 °C에서 20사이클의 실험이 종료된 후 평균 무게변화량은 0.32367 mg/cm<sup>2</sup>이고, RSM-2 (Ni-15Co-11.5Cr-5W-8Al-2.5Ti-5Ta)가 0.14349 mg/cm<sup>2</sup>로 가장 작았으며, RSM-40 (Ni-7.5Co-15Cr-2.5Mo-5W-3Al-2.5Ti)가 0.73685 mg/cm<sup>2</sup>로 가장 컸다. 1000 °C에 선 평균 무게변화량이 1.59611 mg/cm<sup>2</sup>였으나, RSM-9 (Ni-7.5Co-8Cr-2.5Mo-5W-3Al-2.5Ti)은 28.67771 mg/cm<sup>2</sup>로 평균보다 무려 20배 정도 많은 무게가 증가하고 스케일의 박리도 많이 발생하였다(Fig. 4.23). 850 °C에서 무게변화량이 가장 컸던 RSM-40은 1000 °C에서도 무게변화량이 4.36881 mg/cm<sup>2</sup>로 두 번째로 컸으며, RSM-43 (Ni-7.5Co-15Cr-2.5Mo-5W-8Al-2.5Ti-10Ta)은 0.37984 mg/cm<sup>2</sup>로 가장 작았다.

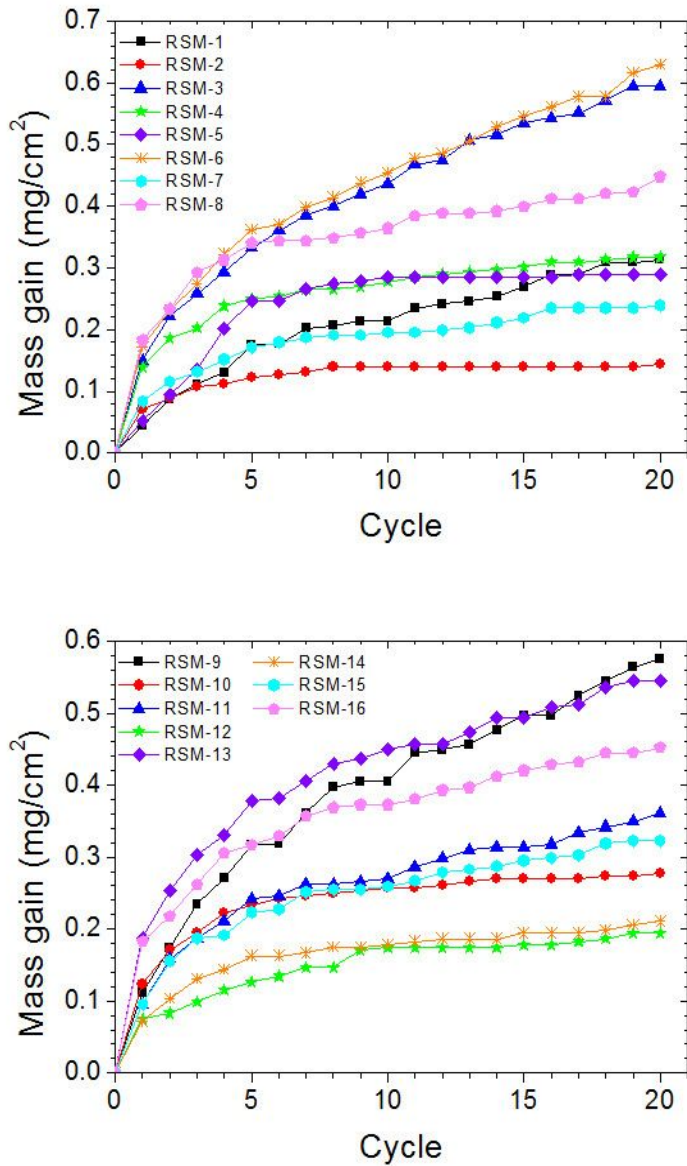


Fig. 4.21 Mass gain of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 850 °C.

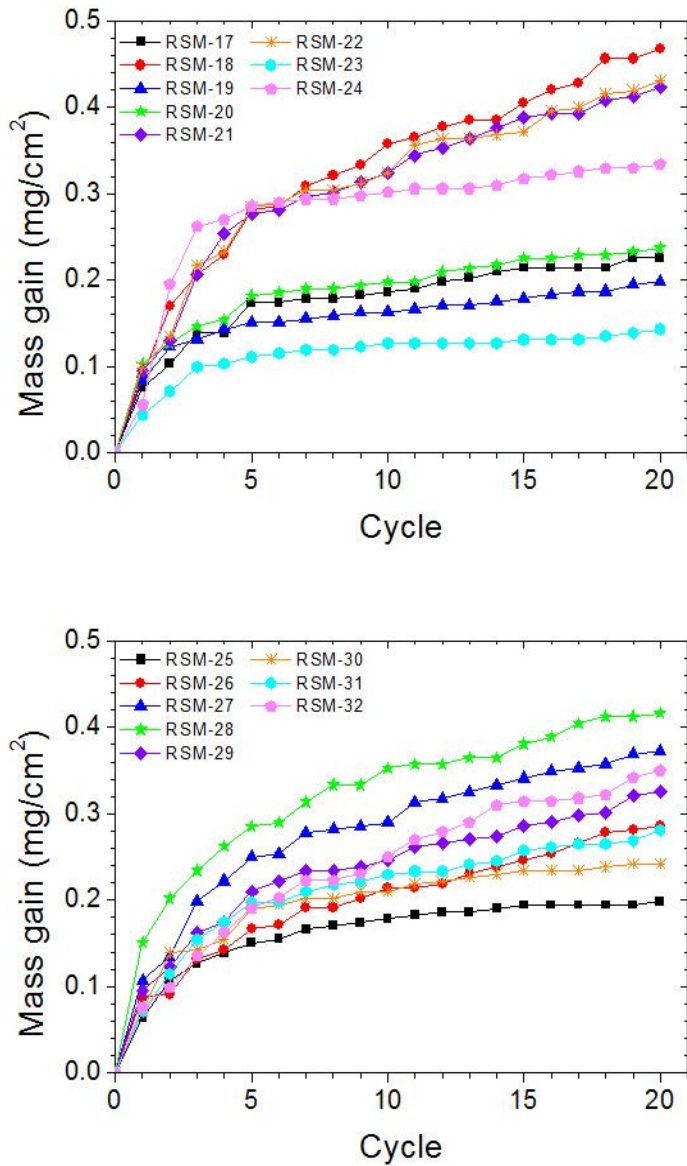


Fig. 4.21 (Continues).

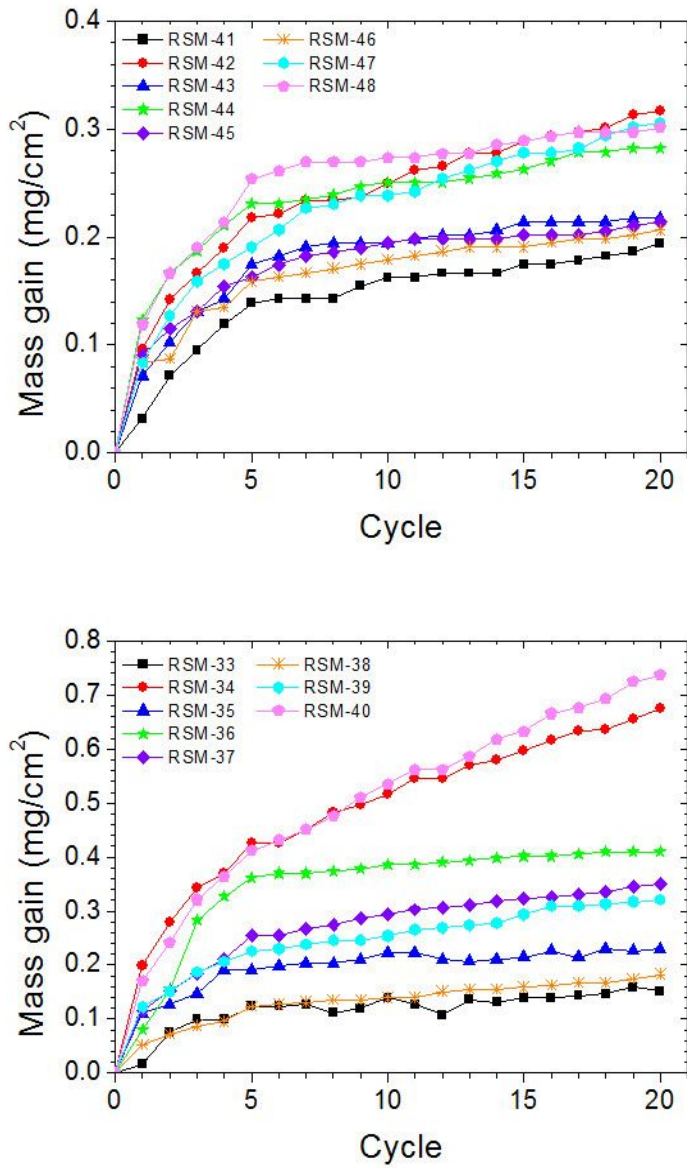


Fig. 4.21 (Continues).

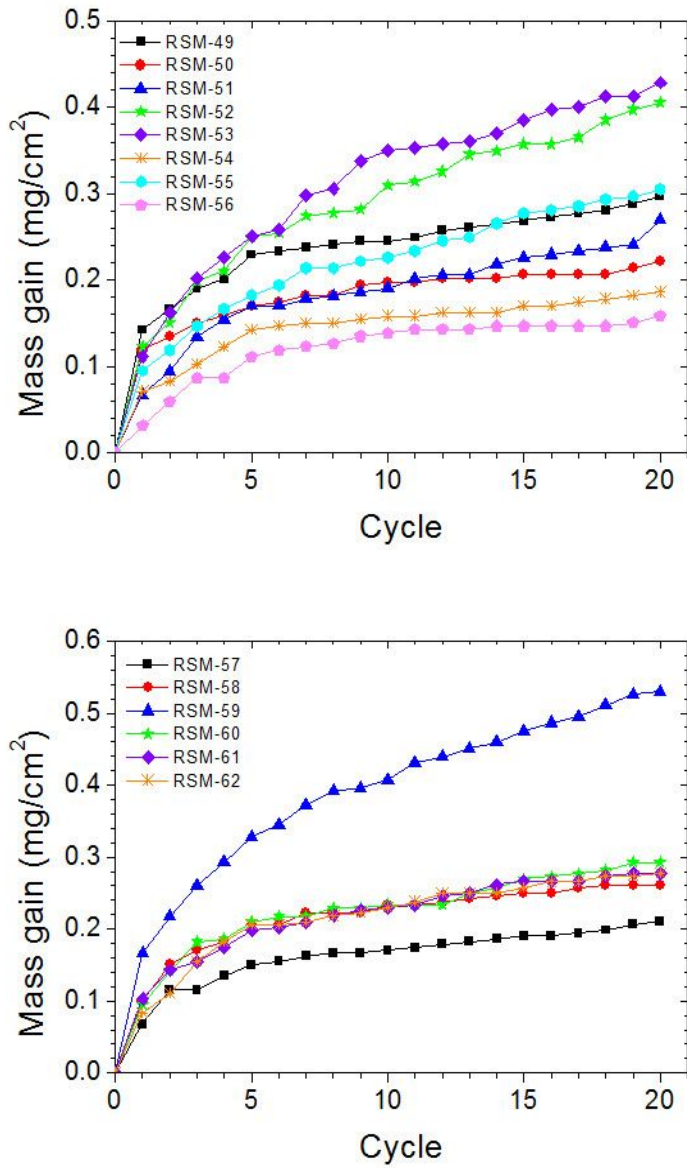


Fig. 4.21 (Continues).

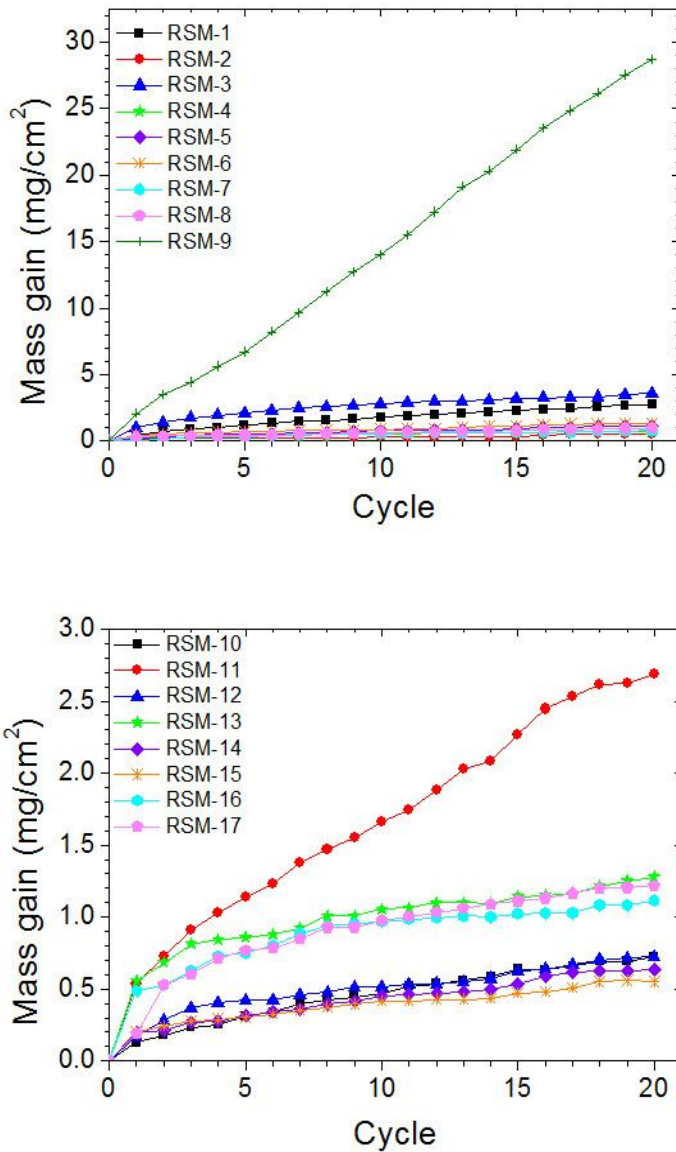


Fig. 4.22 Mass gain of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic oxidation at 1000 °C.



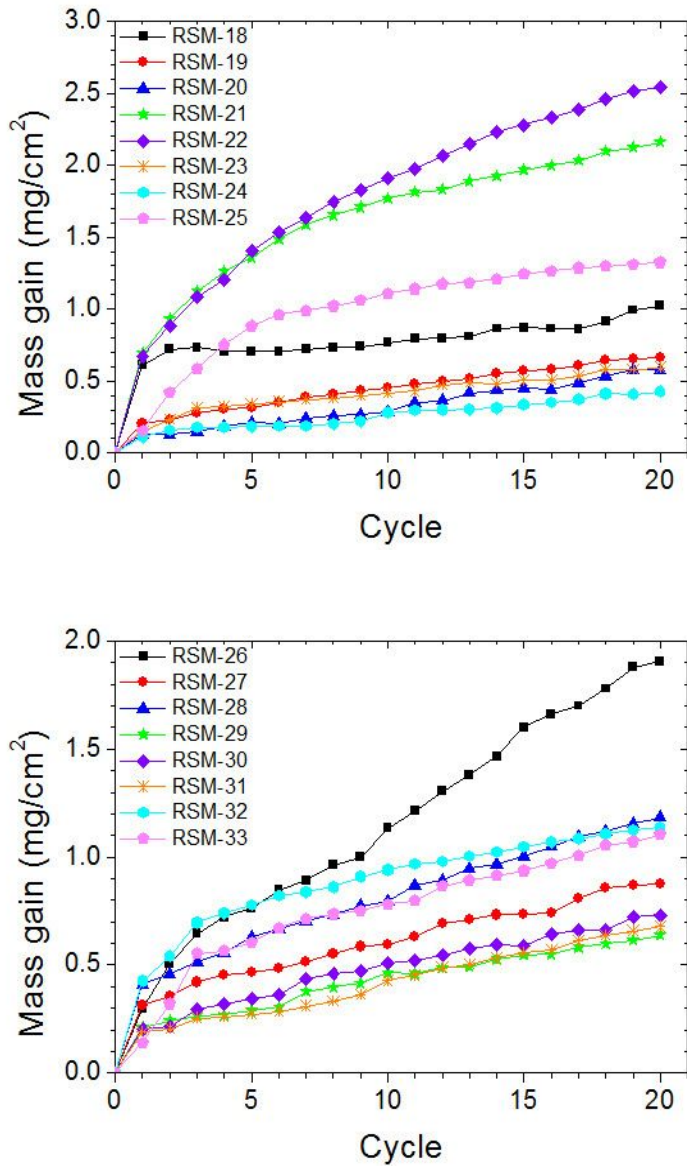


Fig. 4.22 (Continues).

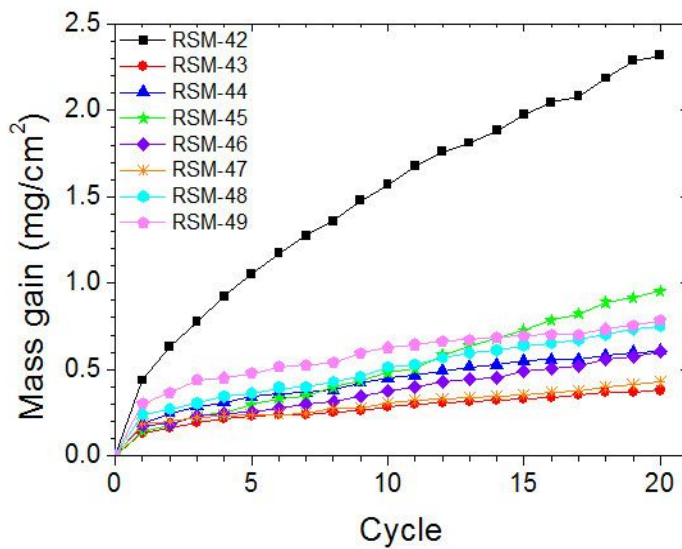
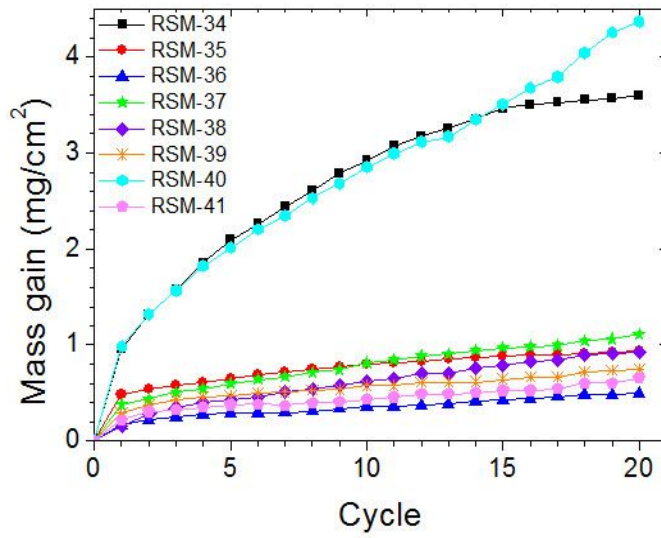


Fig. 4.22 (Continues).



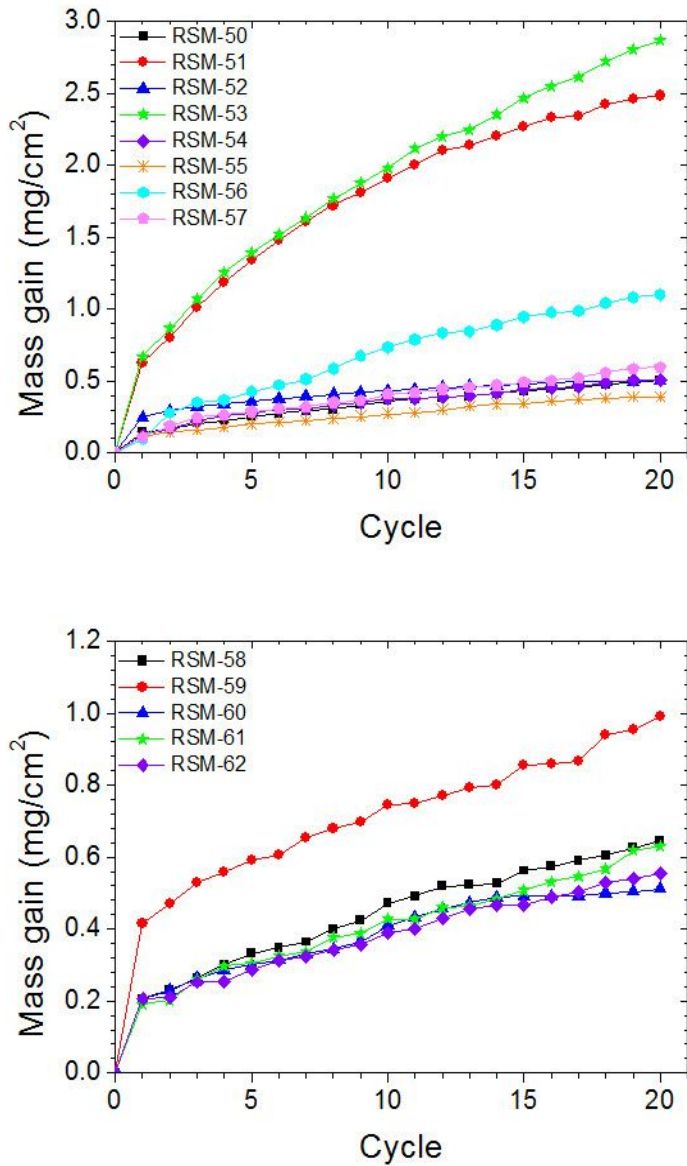


Fig. 4.22 (Continues).

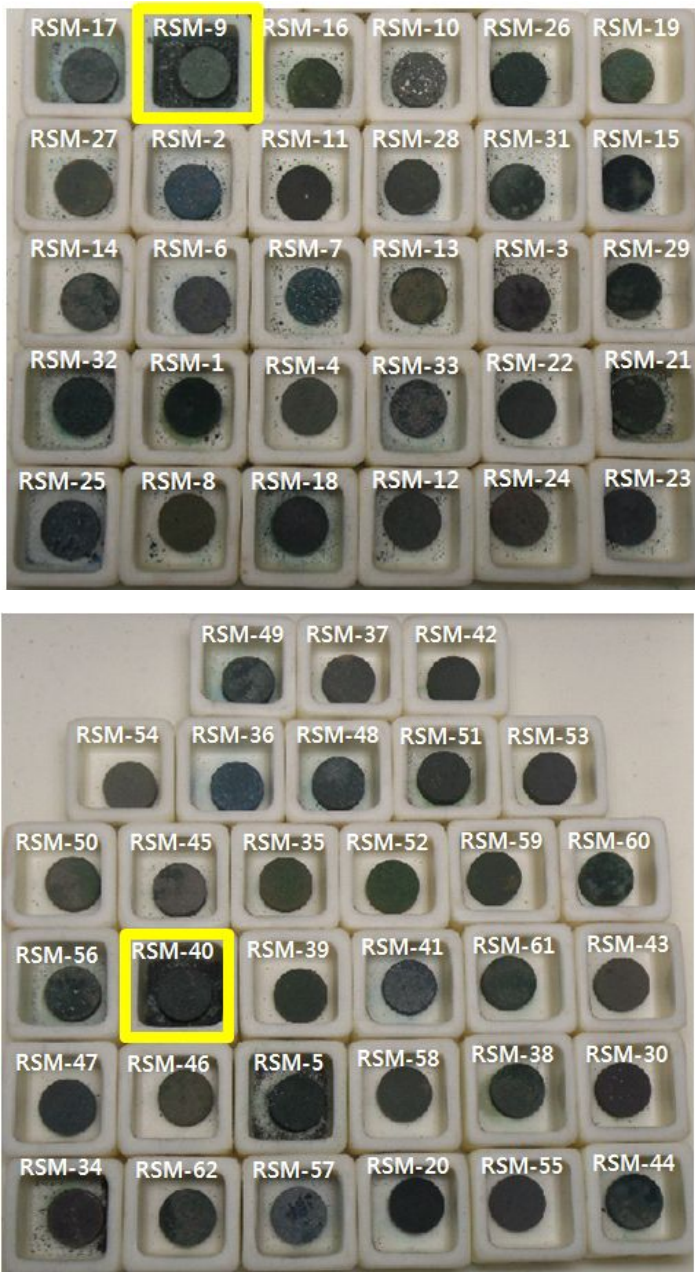


Fig. 4.23 Pictures of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation tests.

통계분석중 하나인 분산분석을 활용하여 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 주효과와 원소간의 상호효과를 조사하였다(Fig.4.24). 850 °C에서는 주로 Mo, Al, Ti, Ta이 무게변화량에 영향을 주는 것으로 나타났다. Co, W은 함량이 증가해도 뚜렷한 영향을 보이지 않았으나, Cr의 함량이 증가하면 그 영향은 미미하나 무게변화량을 증가시켰다. 반면에 영향력이 뚜렷하게 나타났던 Mo과 Ti은 함량이 증가할수록 무게변화량을 크게 증가시켰으나, Al과 Ta의 함량이 증가할수록 무게변화량은 감소하였다.

각 원소간의 상호작용이 있는지 알아보하고자 Fig. 4.24(b)에 상호효과도를 나타내었다. 두 원소 간에 상호작용이 있는 경우에는 그래프의 기울기가 다른 원소의 함량에 따라 뚜렷하게 다른 것을 확인할 수 있다. Al이 무게 증가량을 감소시키는 정도는 Co, Cr, Mo, W의 함량에 따라서는 별 차이가 없음을 그래프의 기울기로부터 알 수 있다. 반면에 Ti이나 Ta에 따라서는 차이가 있었다. Ti의 함량이 낮을 때보다는 높을 때, Ta의 함량이 높을 때보다는 낮을 때 Al 함량 변화에 따른 무게 증가량 차이가 크게 나타났다. Ti이 합금의 무게 증가량을 증대시키는 효과는 Al 함량이 낮을 때 더 크다. 또한 Ta이 무게 증가량을 줄이는 효과는 Al과 Ti 함량이 낮거나 Co 함량이 높을 때 더 크게 나타났다.

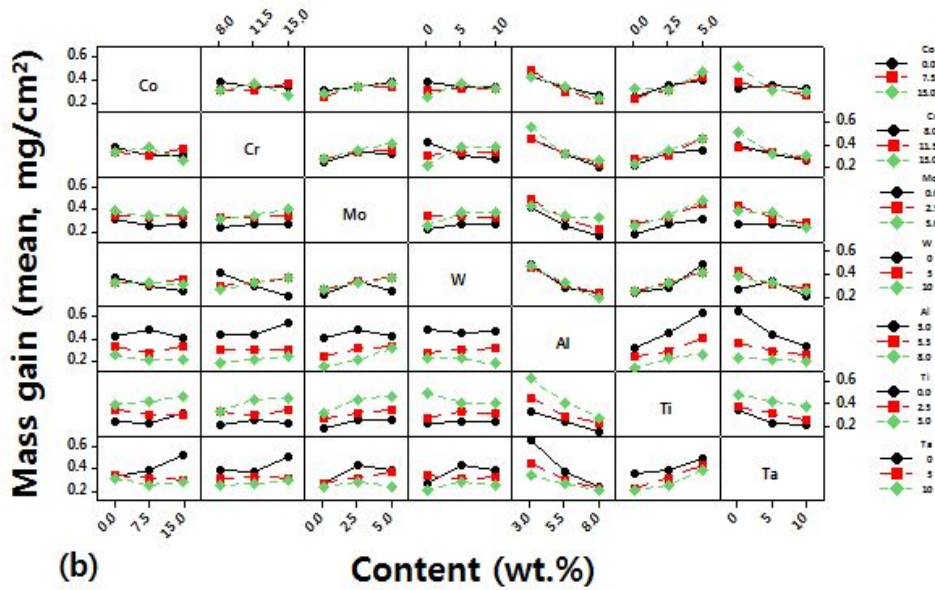
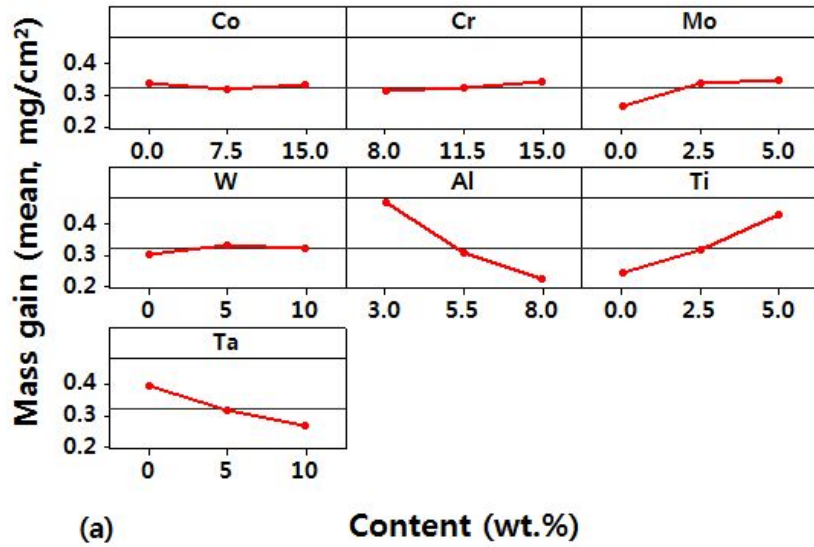


Fig. 4.24 Analysis of variance result for mass gain by oxidation at 850 °C (a) main factors plots and (b) interaction plots.

합금원소의 영향을 정량적으로 분석하기 위해서 회귀분석을 실시하였다. 독립변수는 합금원소의 함량으로 하고, 종속변수는 산화실험이 종료되었을 때의 최종 무게변화량으로 설정하였다. Fig. 4.25는 850 °C에서 20 사이클 산화된 Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B합금들의 무게변화에 대한 회귀분석 결과의 잔차 그래프이다. Fig. 4.25(a)는 잔차 정규 확률도로 피팅된 선을 따라 분포가 잘 났으며, 잔차 대 적합치(fig. 4.25(b)) 역시 어느 한 부분으로 치우친 곳 없이 랜덤하게 분포된 것을 확인할 수 있었다. 또한 히스토그램이 0을 중심으로 대칭적으로 그려졌으며, 대 데이터 순서가 특정한 패턴 없이 랜덤하게 나타난 것으로 보아 회귀분석이 잘 되었다고 판단할 수 있다(Fig. 4.25(c),(d)). 회귀분석결과를 Table 4.1에 수치 값으로 표기하였다. R의 제곱은 독립변수가 종속변수를 얼마나 설명하는지를 의미하는 통계량으로 65.5 %였고, 수정된 R의 제곱은 61.0 %로 아주 높지는 않지만 어느 정도 신뢰성 있는 결과를 얻은 것으로 확인되었다. 수정된 R의 제곱은 변수가 많아지면 무조건 높아지는 R제곱의 단점을 보완한 R제곱을 나타내고, R제곱과 큰 차이가 나지 않을수록 신뢰성이 높다고 할 수 있다. 또한 P의 값은 유의 확률을 뜻하며 0.05보다 작으면 종속변수에 영향을 주지만 0.05보다 크면 종속변수에 영향을 미치지 못한다고 판단한다. 이러한 사실로 850 °C에서 무게변화량에 영향을 주는 합금원소는 P의 값이 0.05보다 작은 Mo, Al, Ti, Ta인 것을 확인할 수 있었으며, 합금원소의 주효과 분석 결과(Fig. 4.25(a))와 같음을 알 수 있었다.

이러한 회귀분석결과 값을 바탕으로 얻어진 회귀 방정식은 다음과 같다.

$$\text{Mass gain} = 0.458 - 0.00031 \text{ Co} + 0.00476 \text{ Cr} + 0.0175 \text{ Mo} + 0.00183 \text{ W} - 0.0487 \text{ Al} + 0.0369 \text{ Ti} - 0.0129 \text{ Ta} \quad (4.3)$$

위의 식에 각 원소들의 함량(wt.%)를 대입하고 계산하면, 그러한 조성을 갖는 합금의 무게변화량 값을 예측할 수 있다.

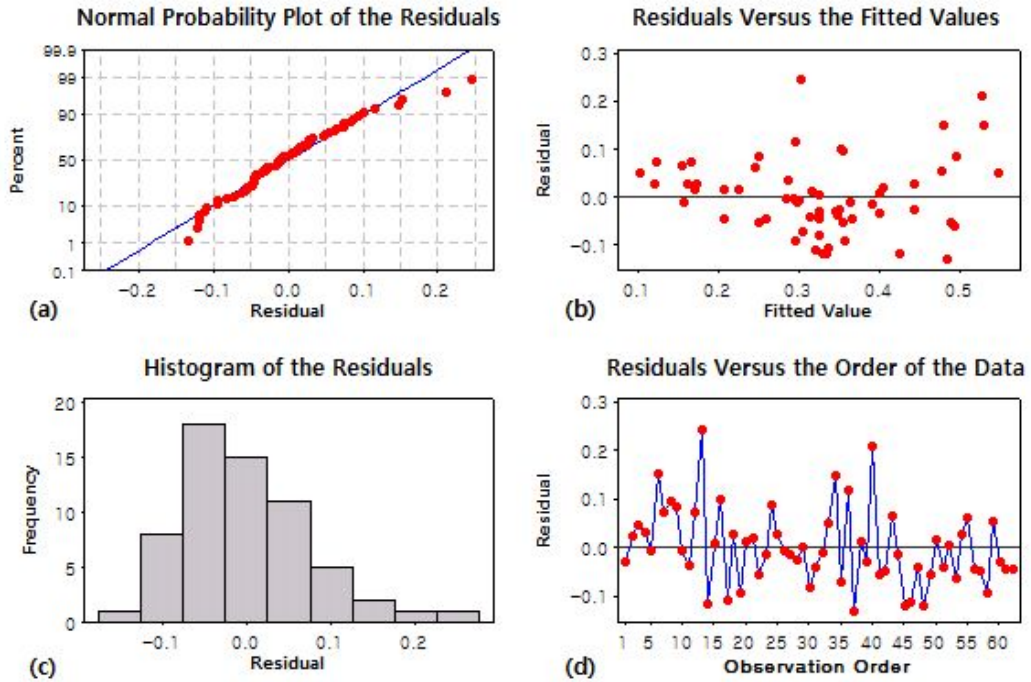


Fig. 4.25 Diagnostic plots at 850 °C (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.



Table 4.1 Regression coefficients for mass gain(850 °C), estimated for coded values

Term	coefficient	Standard of coefficient	T	P
Constant	0.45899	0.07817	5.86	0.0000
Co	-0.000308	0.002273	-0.14	0.893
Cr	0.004764	0.004871	0.98	0.332
Mo	0.017454	0.006819	2.56	0.013
W	0.001830	0.003410	0.54	0.594
Al	-0.048684	0.006819	-7.14	0.000
Ti	0.036916	0.006819	5.41	0.000
Ta	-0.012887	0.003410	-3.78	0.000

S=0.0835182, R-square=65.5 %, R-square(adjusted)=61.0 %

1000 °C에서도 합금원소의 주효과와 상호효과를 알아보려고 850 °C와 마찬가지로 Fig. 4.26에 분석결과를 그래프로 나타냈다. 합금원소 Co, Mo, W, Ti이 무게변화량에 미치는 영향은 미미하였으나, 주로 Cr, Al, Ta의 함량이 증가할수록 무게변화량을 감소시키는 영향이 있는 것으로 나타났다(Fig. 4.26(a)). Cr과 Al은 함량이 낮을 때보다 높을 때 무게변화량을 감소시키는 영향이 컸으며, Ta이 첨가되지 않았을 때보다 첨가 됐을 때 무게변화량을 크게 감소시켰다(Fig. 4.26(b)). 또한 Al의 함량이 높을수록 다른 원소들의 영향이 감소하는 걸 알 수 있었다. Al의 함량이 5 wt.% 미만일 때, W과 Ta의 함량이 낮을수록 무게변화량은 증가했으나, Cr, Ti, Mo의 함량이 낮을수록 무게변화량이 감소하였다.



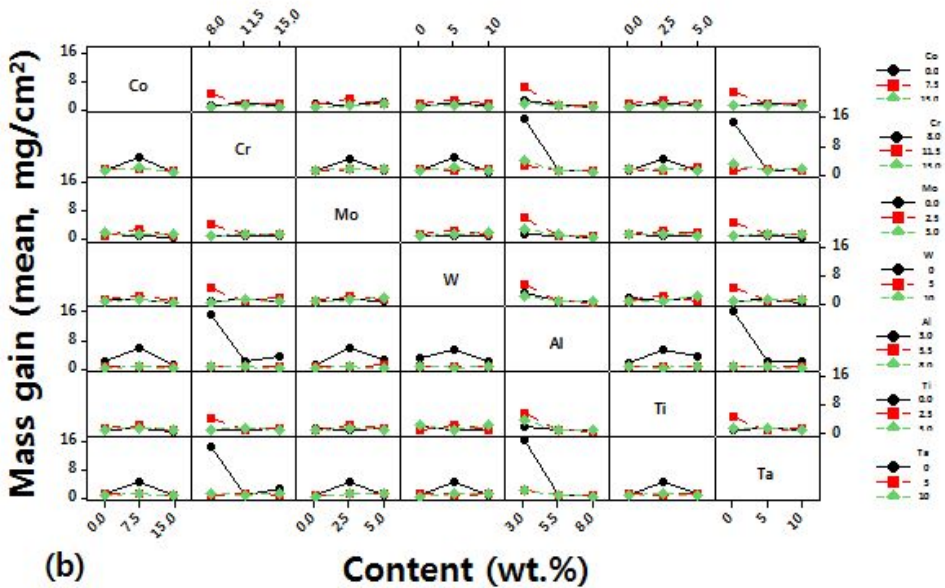
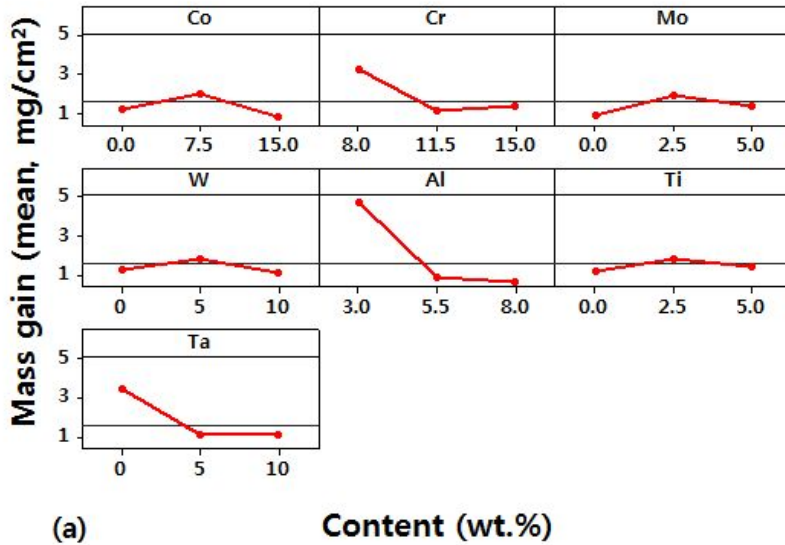


Fig. 4.26 Analysis of variance result for mass gain by oxidation at 1000 °C  
 (a) main factors plots and (b) interaction plots.

1000 °C에서도 마찬가지로 850 °C와 같은 조건으로 회귀분석을 실시하였다(Fig. 4.27). 그 결과 정규 확률도에서(Fig. 4.27(a)) 피팅된 선을 따라 골고루 분포 되지 않은 것을 확인 할 수 있었다. 대 적합치 또한 0의 기준선에서 크게 벗어나지 못하고 뭉쳐 있었으며, 히스토그램 역시 0을 기점으로 뚜렷하게 대칭을 이루고 있지 않았다(Fig. 4.27(b),(c)). 마찬가지로 대 데이터 순서의 패턴도 뚜렷한 랜덤성을 보이지 않았다(Fig. 4.27(d)). 만족스럽지 못한 회귀분석 결과를 얻은 이유는 특정한 합금, 즉 RSM-9의 무게변화량이 다른 합금들보다 10~20 배 정도 높아서 신뢰성이 떨어진 것으로 보인다. Table 4.2에 회귀분석결과에서 얻은 수치 값을 표기하였다. R의 제곱 값은 20.2 %로 낮았으며, 수정된 R의 제곱 값은 9.8 %로 R의 제곱 값과 10.4 %의 차이가 발생했다. 1000 °C에서 무게변화량에 영향을 주는 주된 합금원소는 P의 값이 0.005인 Al으로 확인됐다.

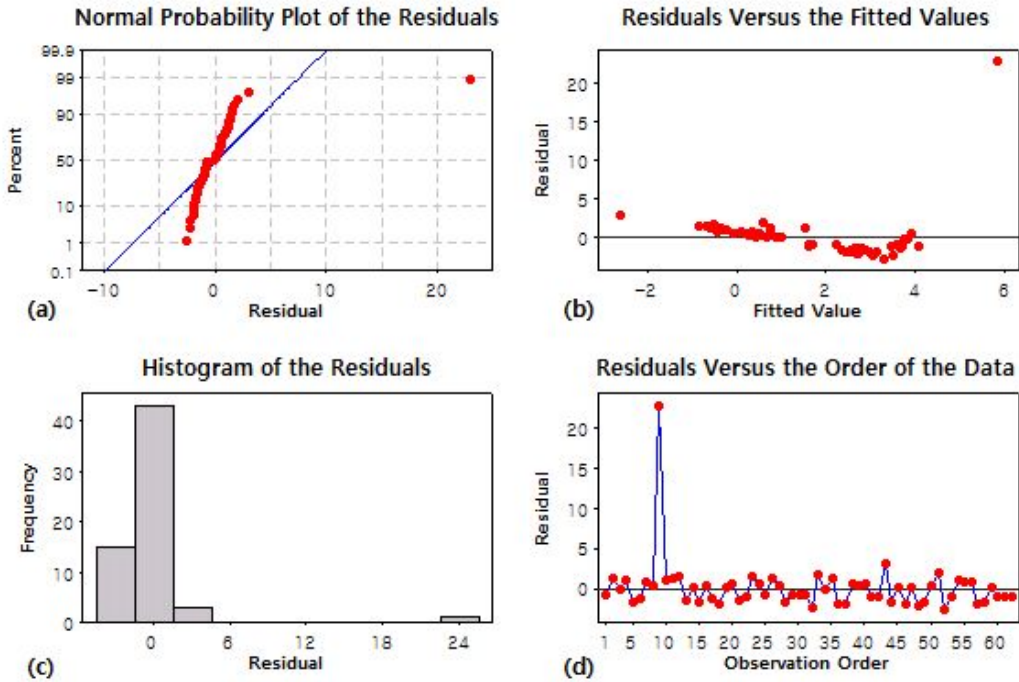


Fig. 4.27 Diagnostic plots at 1000 °C: (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.

Table 4.2 Regression coefficients for mass gain(1000 °C), estimated for coded values

Term	coefficient	Standard of coefficient	T	P
Constant	10.357	3.204	3.23	0.002
Co	-0.02463	0.09316	-0.26	0.793
Cr	-0.2736	0.1996	-1.37	0.176
Mo	0.0838	0.2795	0.30	0.765
W	-0.0087	0.1397	-0.06	0.951
Al	-0.08233	0.2795	-2.95	0.005
Ti	0.0486	0.2795	0.17	0.863
Ta	-0.2378	0.1397	-1.70	0.095

S=3.42284, R-square=20.2 %, R-square(adjusted)=9.8 %

다른 합금에 비해서 무게변화량이 10~20 배 정도로 매우 높았던 RSM-9로 인해 앞에서 서술된 회귀분석결과에 대한 오차가 큰 것을 발견하였다. 그리하여 특이치인 RSM-9를 제외하고 다시 분석하였다. 앞에서 분석한 방법과 똑같이 분산분석을 활용하여 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 주효과와 원소간의 상호효과를 조사하였다 (Fig. 4.28). 주효과도를 분석한 결과(Fig. 4.28(a)), 합금원소 W, Ta은 뚜렷한 영향이 나타나지 않았으나, 특이치를 포함한 결과와 다르게 Cr, Mo, Al, Ti, Ta은 무게변화량에 영향을 주는 것으로 나타났다. Cr, Mo, Ti은 무게변화량에 미치는 영향이 크진 않았지만 어느 정도 무게변화량을 증가시켰다. 반면에 Al은 함량이 증가할수록 무게변화량을 감소시켰으며 그 영향 또한 컸다. 원소 사이에 상호작용이 발생하는지 알아보기 위해 상호효과도를 Fig. 4.28(b)에 나타냈다. Co는 Cr의 함량이 낮을 때보다 높을 때, Cr은 Ta의 함량이 낮을 때보다 높을 때에 무게변화량에 미치는 영향이 컸다. Al의 함량이 높으면 다른 합금원소들이 무게 변화량에 미치는 영향은 거의 없으나, 반면에 Al의 함량이 낮을 때는 Cr, Ti, Mo의 함량이 증가할수록 무게변화량이 증가하고, Co, W, Ta의 함량이 증가할수록 무게변화량이 감소하는 경향이 나타났다. 하지만 다른 원소들 사이에 상호작용은 뚜렷하게 나타나지 않았다.

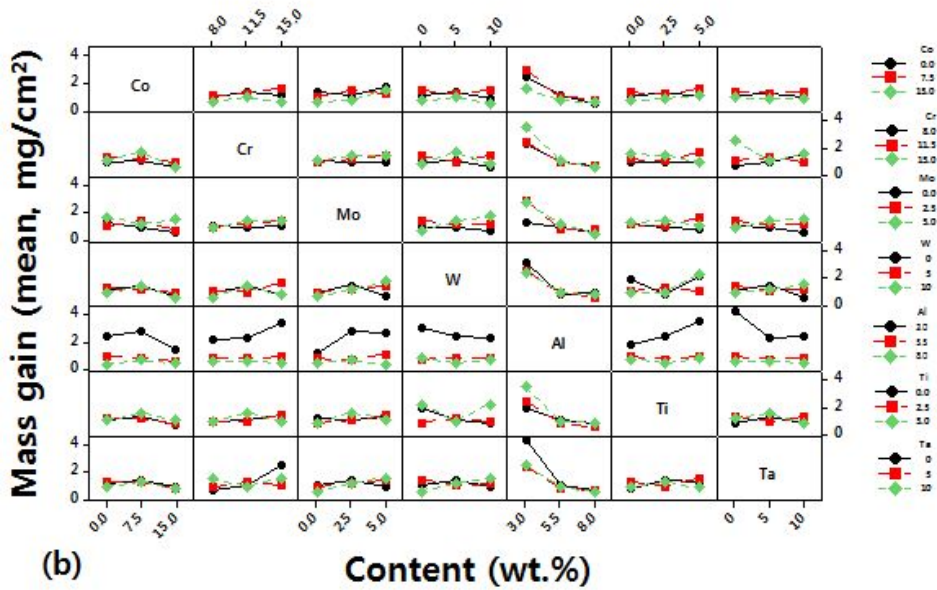
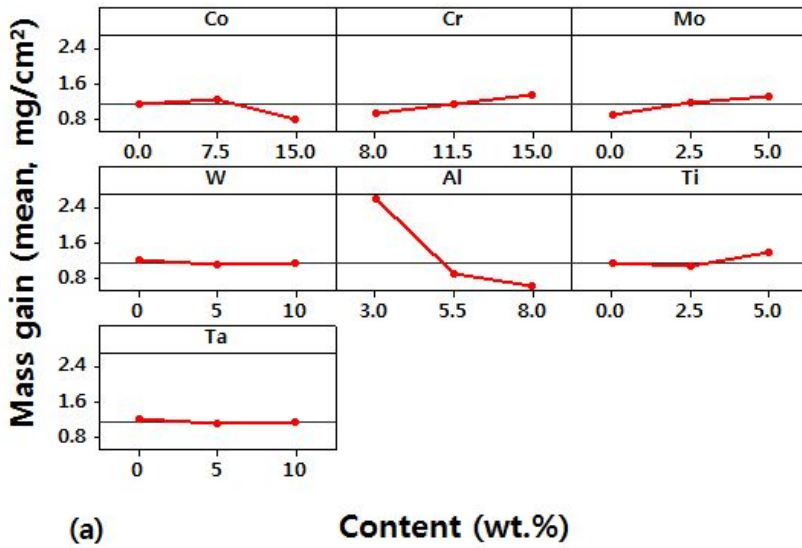


Fig. 4.28 Reanalysis of variance result for mass gain by oxidation at 1000 °C  
 (a) main factors plots and (b) interaction plots.

분산분석과 마찬가지로 다른 합금에 비해서 무게변화량이 10~20배 정도로 매우 높았던 RSM-9로 인해 앞에서 서술된 회귀분석결과에 대한 오차가 큰 것을 발견하였다. 그리하여 특이치인 RSM-9를 제외하고 재분석하였다. 이에 해당하는 잔차 그래프는 Fig. 4.29에 나타내었다. 회귀분석결과, 특이치를 포함한 결과와 다르게 정규확률도는 피팅된 선을 따라 분포가 잘 났으며, 대적합치도 어느 한 부분으로 치우치지 않고 랜덤하게 분포했다(Fig. 4.29(a),(b)). 또한 Fig. 4.29(c),(d)와 같이 히스토그램에서 0을 중심으로 대칭적으로 그려졌으며, 대 데이터 순서 또한 특정한 패턴 없이 랜덤하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 회귀분석결과의 수치 값을 분석한 결과, R의 제곱과 수정된 R의 제곱은 각각 50.5 %, 44.0 %로 특이치를 포함한 분석 값보다는 30% 이상 높았다( Table 4.3). 또한 R의 제곱과 수정된 R의 제곱의 차이도 감소하였다. 그러나 무게변화량에 주된 영향을 주는 합금원소는 P의 값이 0인 Al으로 특이치가 포함된 회귀분석결과와 같았다. 이 결과에 따른 회귀 방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{Mass gain} = & 2.73 - 0.0246 \text{ Co} + 0.0434 \text{ Cr} + 0.0838 \text{ Mo} - 0.0087 \text{ W} - 0.379 \text{ Al} \\
 & + 0.0486 \text{ Ti} - 0.0158 \text{ Ta}
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

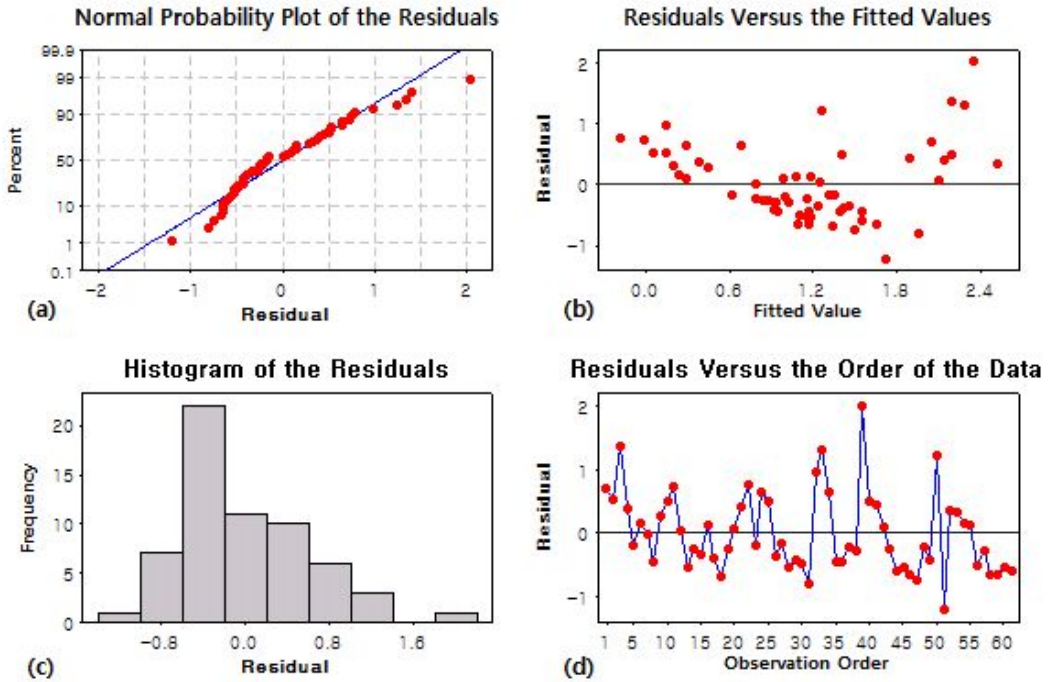


Fig. 4.29 Diagnostic plots(reanalyses) (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.



Table 4.3 Regression coefficients for mass gain, estimated for coded values  
 (reanalyses)

Term	coefficient	Standard of coefficient	T	P
Constant	2.7298	0.6537	4.18	0
Co	-0.02463	0.01805	-1.36	0.178
Cr	0.04345	0.03961	1.10	0.278
Mo	0.08385	0.05416	1.55	0.128
W	-0.00870	0.02708	-0.32	0.749
Al	-0.37942	0.05546	-6.84	0.000
Ti	0.04856	0.05416	0.90	0.374
Ta	-0.01580	0.02773	-0.57	0.571

S=0.663286, R-square=50.5 %, R-square(adjusted)=44.0 %

## 2. 산화물 분석

시편의 개수가 많아 각 온도마다 무게 변화량 측정 결과를 바탕으로 무게변화량이 가장 많은 것, 중간인 것, 가장 적은 것을 각 3개씩 선별하여 분석하였다. 850 에서(Fig. 4.30(a)) 형성된 산화 스케일은 주로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ 로 구성되었으며,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CrTaO}_4$ 도 소량 검출되었다. 무게변화량이 많았던 RSM-40, 34, 6은 공통적으로  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 피크 세기가 컸으나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크 세기는 약했다. RSM-48, 49, 60은 합금들 중 무게변화량이 중간이 었던 합금으로  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 피크세기가 강했으며,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 소량 검출되었다. 반면에 무게변화량이 가장 적었던 RSM-33, 2, 23은 다른 합금에 비해  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크세기가 크고,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 검출 빈도가 낮았다.

Fig. 4.30(b)를 보면 1000 °C에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrTaO}_4$ 가 형성되었으나, 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 검출빈도가 잦았으며  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrTaO}_4$ ,  $\text{NiO}$ 가 소량 검출되었다. 무게변화량이 가장 많았던 RSM-40, 34, 3은 주로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 피크세기가 강했으나,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크세기는 낮았다. 무게변화량이 중간이 었던 RSM-24, 49, 7은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 피크가 약하게 검출되고, 무게변화량이 많았던 합금보다 상대적으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 검출빈도가 높았다. 반면에 무게변화량이 가장 적었던 RSM-24, 55, 43은 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크세기가 강하게 나타났으며, 특히 RSM-24는 다른 합금들에 비해  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 가 검출 빈도가 높았다. 두 온도에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 피크세기가 강하고,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 피크세기가 약할수록 무게변화량이 적은 것을 알 수 있었다.

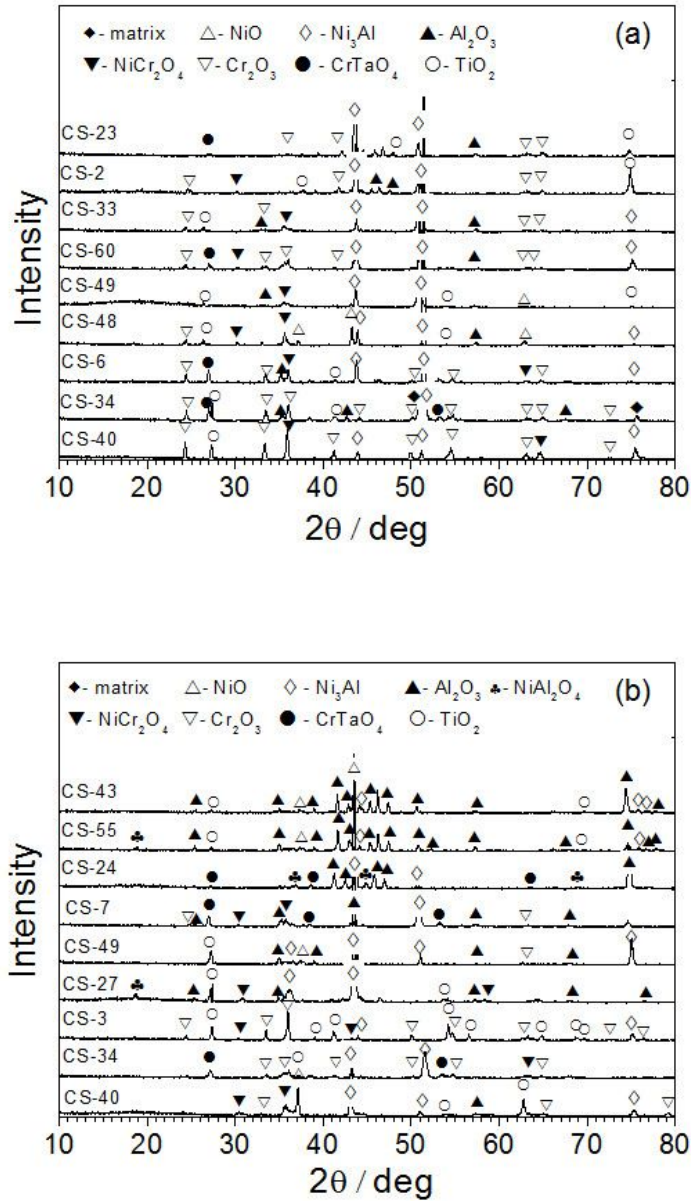


Fig. 4.30 X-ray diffraction spectra for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after cyclic oxidation (a) at 850 °C and (b) at 1000 °C

### 3. 산화층의 미세조직

Fig. 4.31은 850 °C에서 20 사이클동안 산화된 시편의 단면을 SEM/EDS 분석한 결과이다. RSM-40(Fig. 4.31(a))는 무게변화량이 가장 많았던 합금으로 최외각에  $TiO_2$ 가 형성되고, 바로 밑에  $Cr_2O_3$ 이 층을 이루고 있으며 내부에는  $Al_2O_3$ 가 불연속적으로 관찰되었다. 이러한 산화물 구조는 고온에서 산화된 니켈기 초합금의 일반적인 단면모습으로 Gordon 등<sup>87)</sup>의 연구결과와 같은 산화물 구조이다. 이와같이 표면에 얇은  $Cr_2O_3$  또는  $Al_2O_3$ 층이 형성되면 확산을 억제하는 장벽을 만들어 산화저항성을 향상 시킨다<sup>88-93)</sup>. 산화물이 많이 생성된 RSM-24, RSM-6(Fig. 4.31(b),(c))은 RSM-40과 같은 산화물 구조를 형성하고 있었다. 또한 Fig. 4.32(a),(b)와 같이 곳곳에서 산화물이 떨어져 나간 모습도 관찰되었다. 산화물이 쉽게 떨어져 나감으로 인해 보호층 역할을 하지 못하고 산소와 합금원소들과 결합이 계속해서 발생하게 된다. 산화는 계속해서 발생하고 내부의 Cr, Al가 고갈하게 되는데, 이 때 더 이상 산소를 차단하는 산화층을 형성하지 못하여 산화저항성을 저하시키게 된다. RSM-48, 49, 60 (Fig. 4.31(d),(e),(f))는 무게변화량이 중간인 합금으로 공통적으로 최외각에  $Cr_2O_3$ 이 층을 이루고 있으며, 그 아래  $Al_2O_3$ 도 얇은 층으로 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 무게변화량이 많았던 합금들과 다르게  $Cr_2O_3$ 층 아래  $Al_2O_3$ 이 불연속적으로 형성되지 않고 층을 이루고 있었다. 그러나 모든 구역에서  $Al_2O_3$ 가 연속적으로 형성되지 않고, Fig. 4.32(c)와 같은 형태를 갖는 지역도 있었으며 Fig. 4.31(d)처럼 불연속적인  $Al_2O_3$ 가 관찰되었다. 반면에 무게변화량이 가장 적었던 RSM-33, 2, 23(Fig. 4.31(g), (h), (i))은 모든 지역에서 최외각에  $Al_2O_3$ 가 연속적으로 형성되어 있었다. 이 합금들은 공통적으로 Al의 함량이 8 wt.%로 가장 높았다.

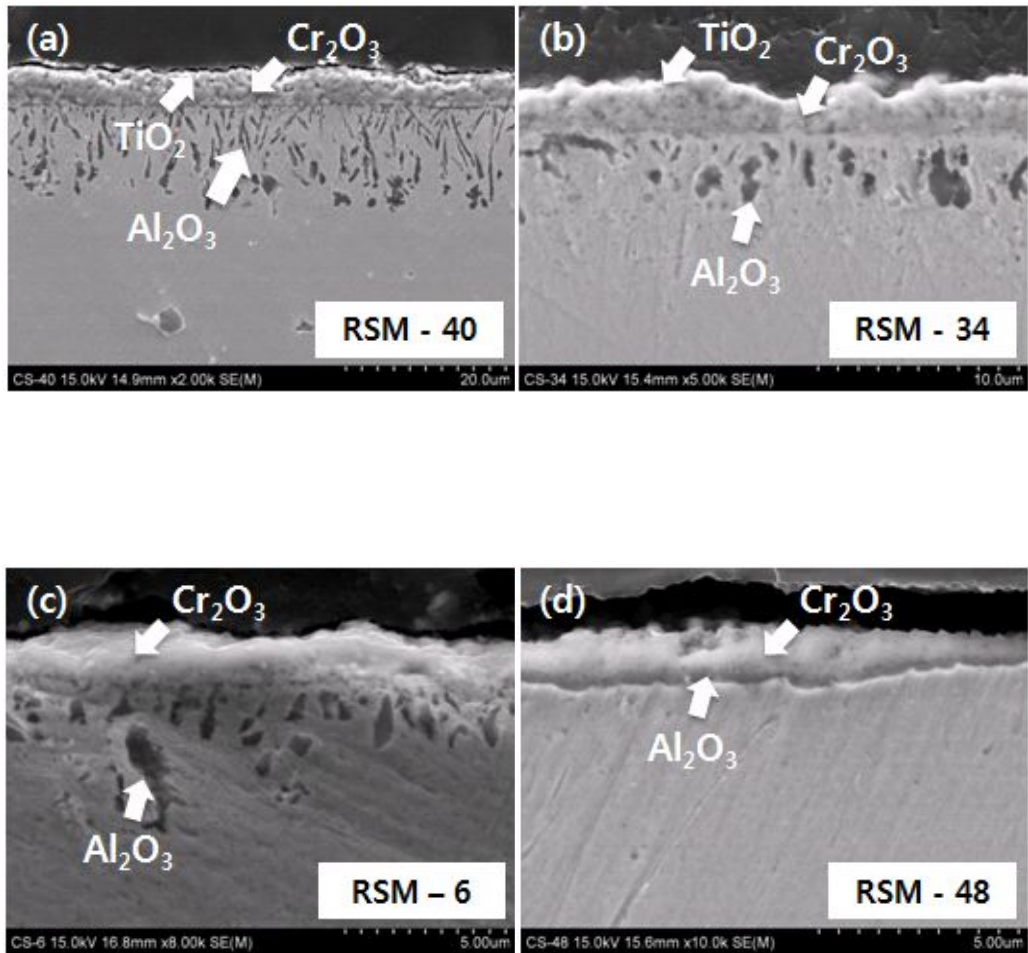


Fig. 4.31 SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al (0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) RSM-40, (b) RSM-34, (c) RSM-6, (d) RSM-48, (e) RSM-49, (f)RSM-60, (g) RSM-33, (h) RSM-2, (i) RSM-23.

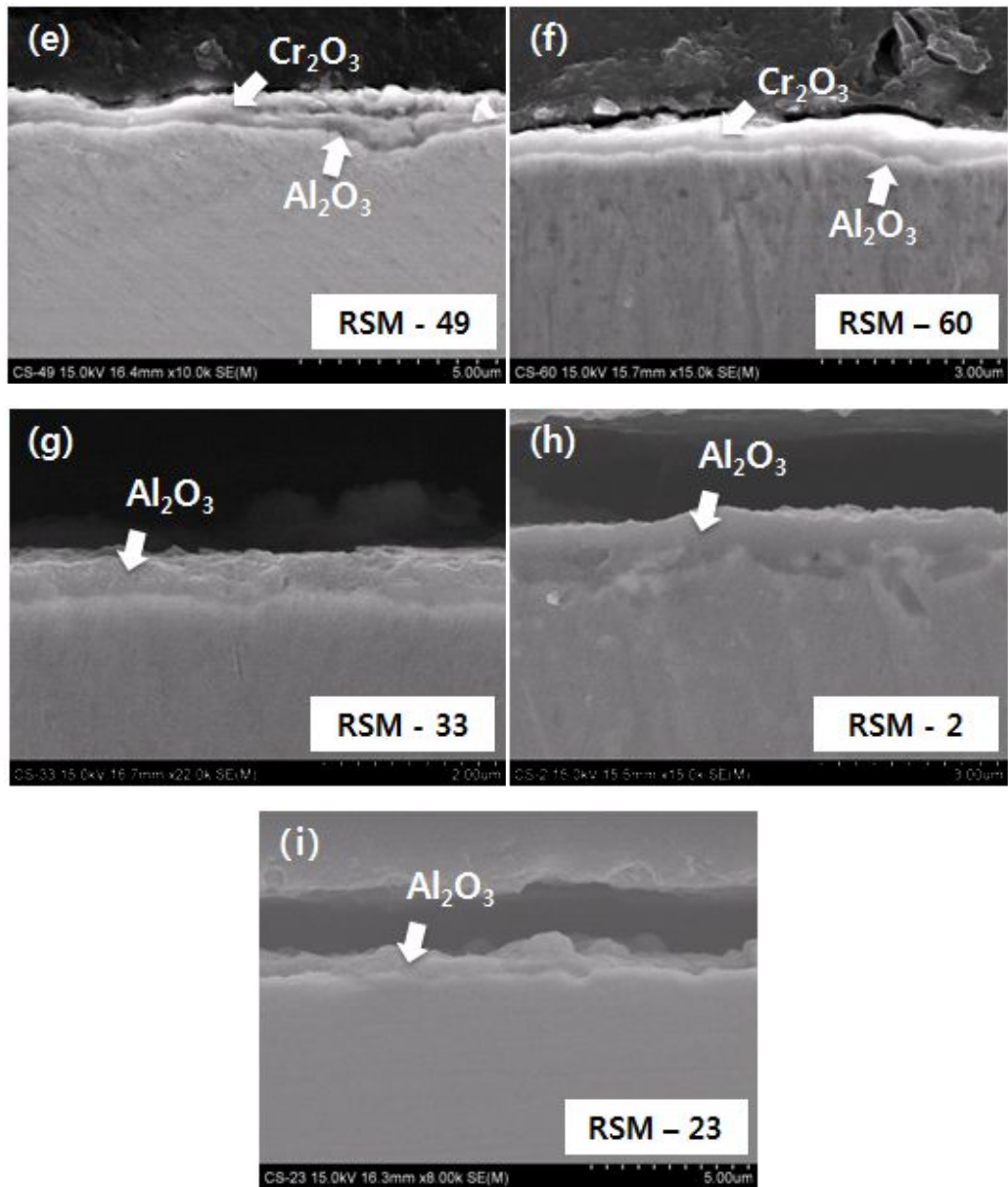


Fig. 4.31 (Continues).



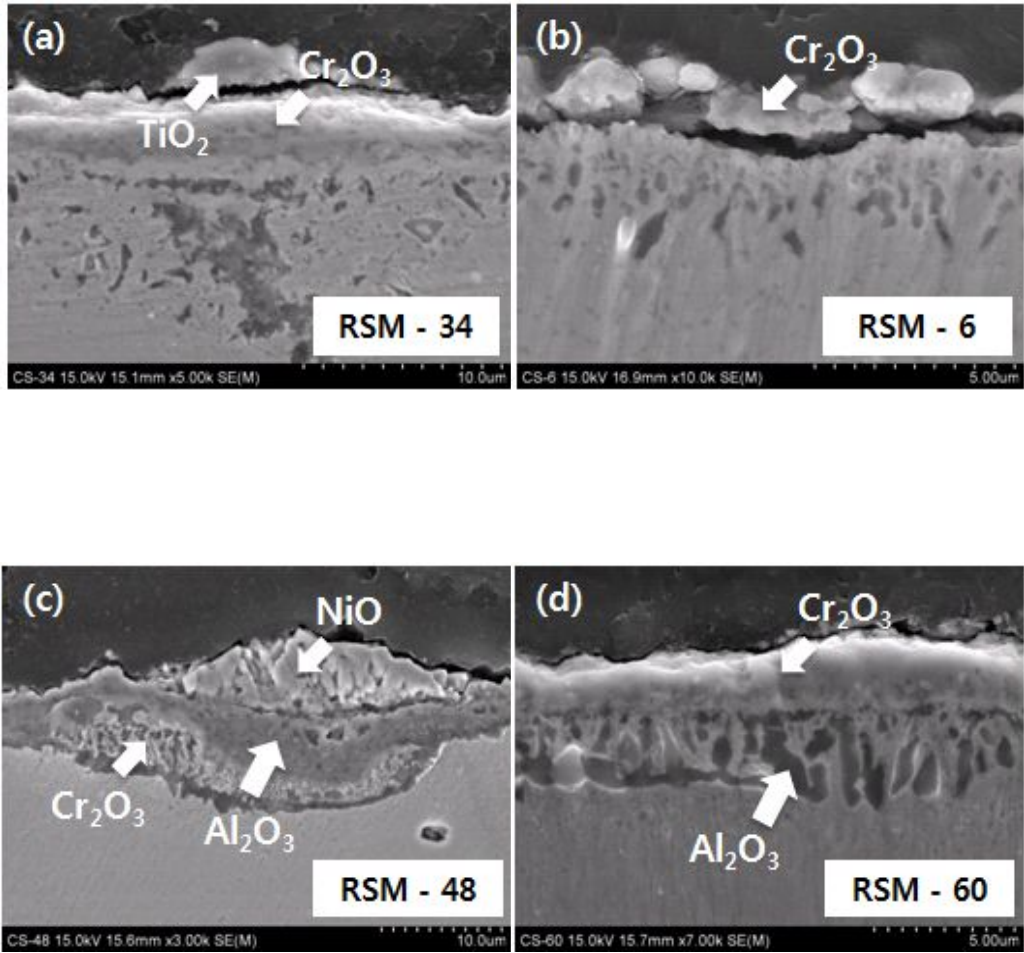


Fig. 4.32 Another SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) RSM-34, (b) RSM-6, (c) RSM-48, (d) RSM-60.

1000 °C에서 무게변화량이 많았던 RSM-40, 34, 3(Fig. 4.33(a), (b), (c))은 주로  $Al_2O_3$ 와  $NiCr_2O_4$ 가 뒤섞여 있었으며, RSM-34, 3과 같이  $Cr_2O_3$ 도 뒤엉켜 있는 모습이 관찰되었다. RSM-3은 최외각에  $NiO$ 가 형성되고 내부에는  $Al_2O_3$ 가 불연속적으로 형성되기도 하였다(Fig. 4.34(c)). RSM-27, 49, 7과 같이 무게변화량이 중간이었던 합금은  $Al_2O_3$ 가 연속적으로 형성되어 층을 이루고 있었으나,  $Al_2O_3$ 층 위에  $NiAl_2O_4$ 가 관찰되었다. RSM-27(Fig. 4.33(d))는  $TiO_2$ 도 관찰되었으며, RSM-49와 같이  $NiAl_2O_4$ 사이에서 균열이 있었고, Fig. 4.34(a)와 같이 두꺼운  $Cr_2O_3$ 가 형성된 곳도 있었다. 반면에 무게변화량이 가장 적었던 RSM-24, 55, 43은 최외각에 연속적인  $Al_2O_3$ 층을 이루고 있었다(Fig. 4.33(g), (h), (i)). 1000 °C에서는  $Cr_2O_3$ 이 871 °C 이상의 온도에서 휘발하는 특징 때문에  $Al_2O_3$ 가 용융점 온도까지 모재를 보호하는 역할을 한다고 알려져 있다<sup>60,85,94</sup>). 그래서  $Al_2O_3$ 가 최외각에 층을 이루고 있으면 산소가 내부로 침투하기 어려워 산화저항성이 향상되지만, RSM-24, 55, 43과 같이 내부에 Cr, Co, Ni, Mo, W이 검출되었다. 이것은 TCP(Topologically closed-packed)상으로 확인된다. TCP상은 Re, W, Co, Mo이 첨가되면 잔류미세편석으로 형성되어 취약한 판상의 형태로 성장하는데, 이는 Crack을 유발시켜 고온 강도를 저하시키는 원인이 되기도 한다<sup>95-101</sup>). 두 가지의 메커니즘으로 크립강도가 저하되는데, 첫 번째로 TCP상의 형성으로 인해 취성이 발생하여 연성을 저하시킨다. 이는 균열이 촉진되면서 초기 손상이 야기된다<sup>102</sup>). 두 번째, 높은 용융점의 원소가 함유된 TCP상 침전물이  $\gamma$ -matrix인근에서 형성되어  $\gamma$ -matrix의 연화가 발생한다<sup>96</sup>). 이러한 결합은 고용화 열처리를 통하여 국부적으로 생성된 TCP상을 제거할 수 있다<sup>103-105</sup>). 하지만 보고된 연구결과들과 다르게 TCP상이 관찰된 합금들의 W함량은 5 wt.%로 10W인 합금들 보다 낮았으며 Al의 함량이 가장 높았다. Woo 등<sup>106</sup>)에 의해 Al의 함량이 다량 첨가되면 산화저항성은 증가하지만,  $\gamma'$ 상의 체적률이 상대적으로 감소하게 되어 크립특성이 저하된다고 보고되었다. 이러한 사실로부터 높은 Al의 함량으로 인해서 균일한  $Al_2O_3$ 가 형성되면, 내부의 산소확산이 어렵게되므로 내부에 쌓인 Co, W, Mo, Ni이 TCP상을 형성하는 것으로 생각된다.

무게변화량이 다른 합금들보다 20 배정도 많았던 RSM-9는  $Al_2O_3$ 가 불연속적으로 내부에 형성되었으며, 최외각에  $NiCr_2O_4$ 와  $NiO$ 가 불규칙하게 섞여있고(Fig. 4.33(b))  $NiO$ 가 두껍게 형성된 곳과 균열이 발견되었다(Fig. 4.33(c)). 이는 산화물이 계속해서 박리되어 보호층 역할을 하지 못함에 따라 계속해서 산화가 발생하기 때문에 다른 합금들보다 산화저항성이 현저하게 좋지 않은 것으로 보인다.



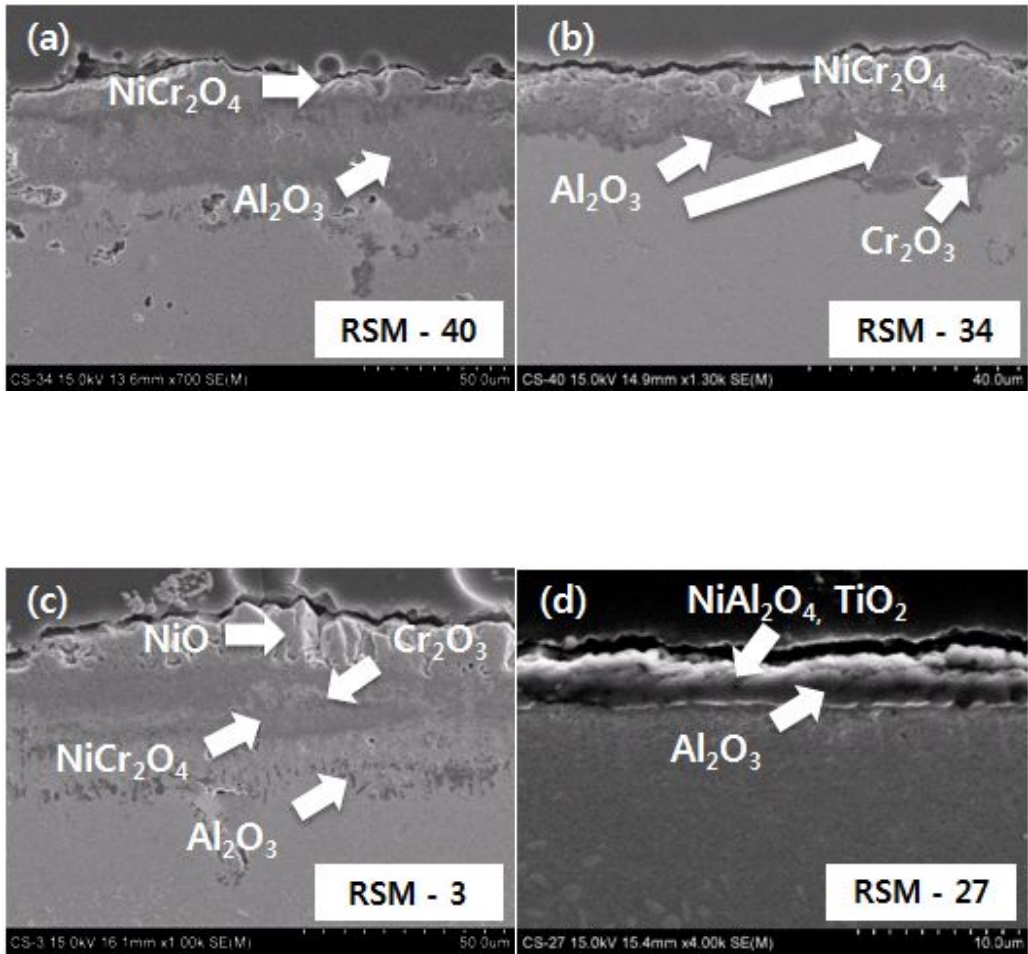


Fig. 4.33 SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al (0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 850 °C (a) RSM-40, (b) RSM-34, (c) RSM-3, (d) RSM-27, (e) RSM-49, (f) RSM-7, (g) RSM-24, (h) RSM-55, (i) RSM-43.

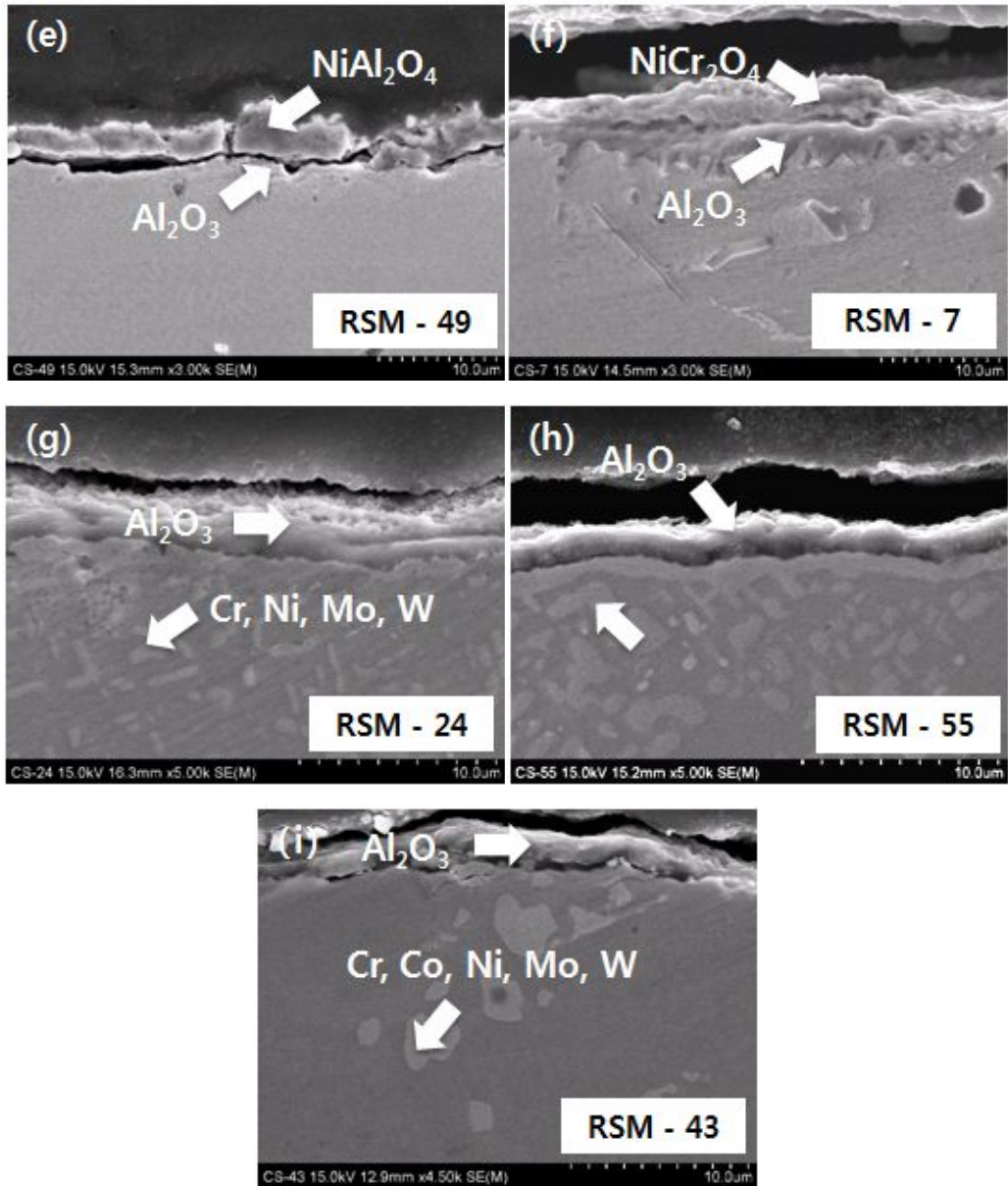


Fig. 4.33 (Continues).

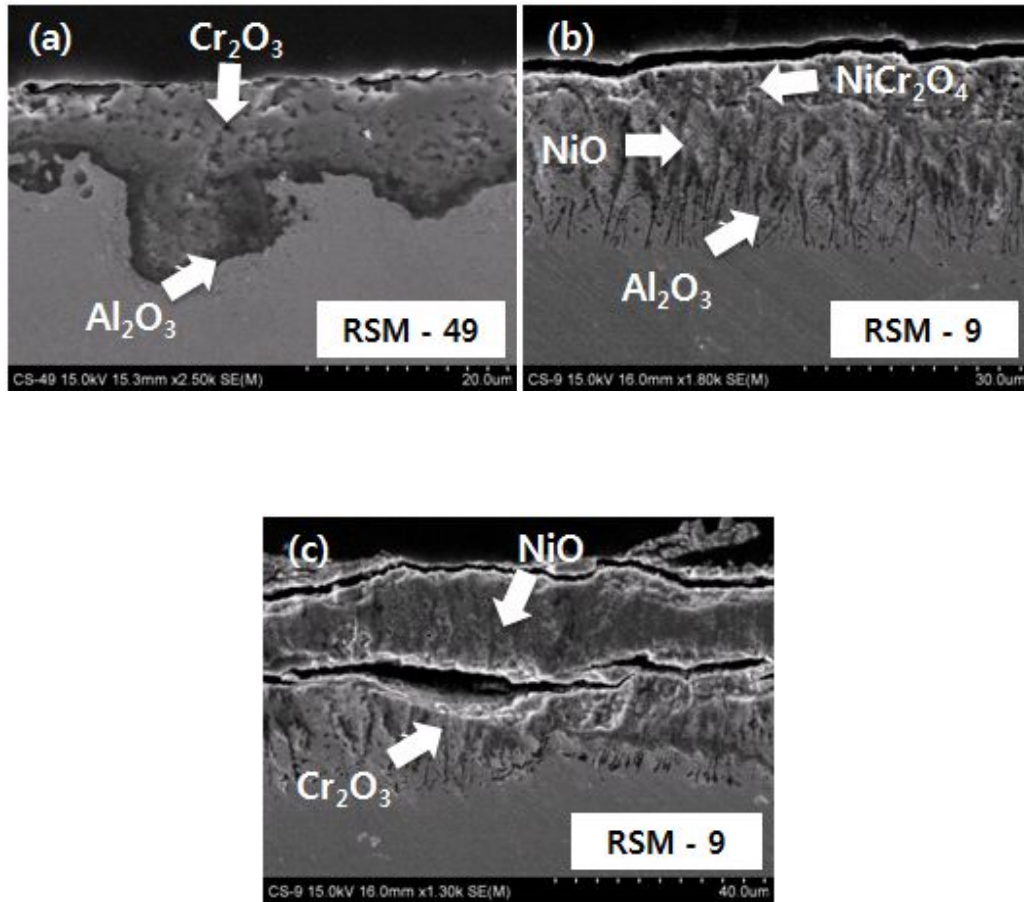


Fig. 4.34 Another SEM images for Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys after oxidation at 1000 °C (a)RSM-49, (b),(c) RSM-9

## 제 5 장 결론

Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-(4~8)Al-(2,3)Ti-(3~6)Ta-0.01C-0.01B 합금은 850 °C에서 Al의 함량이 낮고 Ta의 함량이 높을 때, 최외각에 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하고, 그 아래 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하였으며 이러한 산화층 구조를 갖는 합금들의 무게변화량은 높았다. 반면에 Al의 함량이 높고 Ta의 함량이 낮은 합금들은 최외각에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 내부에 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성했으며 무게변화량이 낮았다. 1000 °C에서는 Al의 함량이 낮은 합금들이 최외각에 NiO와 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하고 무게변화량이 낮았으나 850 °C와 다르게 Ta의 함량은 낮았다. Al과 Ta의 함량이 증가할수록 무게변화량이 낮은 것을 확인할 수 있었는데, 이러한 합금들은 오직 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층만 형성하였다. 이러한 사실로부터 850 °C에서는 Ta의 영향이 뚜렷하게 관찰되지 않았으나, 1000 °C에서 Al과 Ta은 내부에 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성시켜 산화를 효과적으로 억제하는 역할을 하는 것으로 나타났으며 Al과 Ta사이에 어느 정도 상호작용이 있는 것으로 확인되었다.

Ni-9.5Co-(8~12)Cr-(1.5~5.5)Mo-(4~8)W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B 합금의 산화 실험 결과, 850 °C에서 W은 무게변화량을 감소시켰으나 Cr, Mo은 뚜렷한 영향을 나타내지 않았다. 무게변화량이 낮았던 합금의 산화층구조는 주로 최외각에 TiO<sub>2</sub>가 형성되고, 그 밑에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 관찰되었다. 이러한 구조를 갖는 합금은 주로 Cr의 함량이 8, 12 wt.%인 것으로 확인되었다. 반면에 10Cr 합금은 850 °C와 마찬가지로 최외각에 TiO<sub>2</sub>가 형성되었으나, 그 아래는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성되었으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 연속적으로 형성되었고 무게변화량이 가장 낮았다. 1000 °C에서는 무게변화량과 합금원소에 상관없이 공통적으로 최외각부터 TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 된 산화층구조를 이루고 있었다. 1000 °C에서 Mo과 W의 함량이 낮은 합금에서 산화물이 박리되는 현상이 관찰되었는데, Mo은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성을 촉진시키고 W은 금속과 산화물의 열팽창계수차이를 감소시켜 스케일 박리를 억제하는 것으로 생각된다.

합금원소 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 영향을 반응표면분석법을 활용하여 분석한 결과, Al과 Ta은 산화 속도를 저하시키는 영향이 분명하게 나타났으며, Ti은 산화속도

를 증가시키는 것으로 나타났다. 또한 Mo도 산화를 촉진시키는 영향이 관찰되었으나 크지 않았고, Cr, Co, W은 산화 속도에 미치는 영향이 미미하였다. Al의 효과는 Ti, Ta의 농도가 낮을 때, Ti과 Ta의 효과는 Al 함량이 낮을 때 더 강하게 나타났다. 850 °C에서 무게변화량이 높은 합금들은 최외각에 TiO<sub>2</sub>가 형성되고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 관찰되었다. 무게변화량이 중간인 합금들의 산화층구조는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되었으며, 무게변화량이 적었던 합금들에서는 오직 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층만 관찰되었다. 마찬가지로 1000 °C에서도 무게변화량이 높거나 중간인 합금들은 최외각에 형성된 산화물종류만 NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 추가적으로 형성되었을 뿐, 무게변화량이 낮았던 합금의 산화물구조 역시 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 생성되었고 전체적인 구조는 850 °C의 산화층 구조와 비슷했다. 이러한 사실로부터 산화저항성이 우수할수록 산화층 구조가 단순하고 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되었음을 알 수 있었다.

고온에서 3종의 합금을 실험한 결과를 바탕으로 종합적으로 분석했을 때 산화저항성이 향상되는 조건은 다음과 같다. 일반적으로 Al의 함량이 높고, Ti과 Ta의 함량이 낮을수록 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 형성하여 우수한 산화저항성을 얻게 된다. 게다가 850 °C에서 Cr이 10 wt.%가 함유되고 낮은 Mo의 함량을 갖는 조건이 되면 산화저항성이 더 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 1000 °C에서는 최외각에 형성된 산화물의 박리현상이 관찰되었으나 Cr의 함량이 낮고 W의 함량이 증가할수록 박리가 억제되었다. 이러한 사실들로 미루어 봤을 때, Al과 W의 함량이 높고, Ti과 Ta의 함량이 낮을수록 산화저항성이 향상된다고 할 수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] C.T.Liu, J.Ma, X.F.Sun, P.C.Zhao, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3641-3646.
- [2] M.P.Taylor, H.E.Evans, S.Stekovic, M.C.Hardy, Mater, High Temp. 29 (2012) 145.
- [3] Z.Dong, X.Peng, Y.Guan, L Li, F.Wang, Corros. Sci. 62 (2012) 147-152.
- [4] D.J.Young, J.Zurek, L.Singheiser, W.J.Quadakkers, Corros. Sci. 53 (2011) 2131-2141.
- [5] Zhenguo Yang, Guan Guang Xia, Jeffrey W.Stevenson, J.Power Sources. 160 (2006) 1104-1110.
- [6] M.P.Taylor, H.E.Evans, S.Stekovic, M.C.Hardy, High Temp., 17 (2011) 153.
- [7] C.T.Liu, J.Ma, X.F.Sun, J. Alloys Comp. 491 (2010) 522-526.
- [8] M.E.Dahshan, D.P.Whittle, J. Stringer, Corros. Sci. 16 (1976) 83-90.
- [9] S.Espevik, R.A.Rapp, P.L.Daniel, J.P.Hirth, Oxid. Met. 14 (1980) 85-108.
- [10] Wriedt HA. The (oxygen-tungsten) system. Bull Alloy Phase Diagr 10 (1989) 368-84.
- [11] Webb WW, Norton JT, Wagner C. Oxidation of tungsten. J Electrochem Soc. 103 (1956) 107-11.
- [12] Gulbransen EA. Thermochemistry and the oxidation of refractory metals at high temperature. Corrosion. 26 (1970) 19-28.
- [13] Kh.A. Al-hatab, Oxidation of Metals, 16 (2011) 210.
- [14] C. T. Sims and W. C. Hagel, Superalloys Wiley, New York, (1972).
- [15] Sherwin W. Yang, Oxidation of Metals 15 (1981) 396.
- [16] R. C. Benn, Superalloys ASM, 1980, 541
- [17] Seung ju choi, Korean J. Met. Mater. (1998) 295.
- [18] Kyoo Young Kim, J. Corros Sci. Soc. of Korea 27 (1998).
- [19] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, " Superalloys II", Johnson Wiley and Sons, New York (1987).
- [20] P. Kofstad, " High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, London



(1988).

- [21] N. Birks and G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold, London (1983)
- [22] David John Young, "High temperature oxidation and corrosion of metals", Elsevier corrosion series, UK (2008).
- [23] B.A. Pint, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 128 (2006) 370.
- [24] F.S. Pettit, R. Yinger and J.B. Wagner, *Acta Met.* 8 (1960) 617.
- [25] N.B. pilling and R.E. Bedworth, *J. Inst. Met.*, 29 (1923) 529.
- [26] O. Kubaschewski and B.E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworth, London (1953).
- [27] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, 111, 78 (1920).
- [28] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier, London (1988).
- [29] C.S. Tedmon, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 766 (1966).
- [30] Raymond H. Myers, *Response Surface Methodology*, Allyn and Boston, (1971).
- [31] B. Nikrooz and M. Zandrahimi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 59, 640-649 (2011)
- [32] S. Leigh, K. Sezer, L. Li, C. Grafton-Reed, M. Cuttell, *Int. J. Adv. Manuf.* 43 (2009) 1094-1105.
- [33] H. Jang, K.-S. Yun, C.-J. Park, *Kor. J. Met. Mater.* 48 (2010) 741-748.
- [34] T. A. Kircher, B. G. McMordie, K. Richards, *Surface and Coatings Technology* (1998) 24-109.
- [35] S. B. Lee, *Example-driven Design of Experiments*, ERETEC INC (2008).
- [36] D. C. Yang, I. S. Jang, M. H. Jang, C. N. Park, C. J. Park, and J. Choi, *Met. Mater.* 15 (2009) 421.
- [36] H. Guo, D. Wang, H. Peng, S. Gong, H. Xu, *Corros. Sci.* 78 (2014) 369-377.
- [37] Sherwin W. Yang, *Oxidation of Metals* 15 (1981) 396.
- [38] C. S. Giggins, F. S. Pettit, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1782-1790.
- [39] G. Hass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 254 (1947) 96-106.
- [40] O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworths, London, 1962.
- [41] K. Hauffe, G. H. Meier, *Oxidation of Metals*, Plenum, New York, 1966.
- [42] M. Li, *High Temperature Corrosion of Metals*, Beijing, 2001.

- [43] H. M. Hindam, W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1622-1630.
- [44] S. C. Choi, H. J. Cho, Y. J. Kim, and D. B. Lee, *Oxid Met.*, 46 (1996) 51-72.
- [45] A. Sato, Y. L. Chiu, R. C. Reed, *Acta Mater.* 59 (2011) 225-240.
- [46] G. N. Irving, J. Stringer, D. P. Whittle, *Corros. Sci.* 15 (1975) 337-344.
- [47] Hongbo Guo, Di Wang, Hui Peng, Shengkai Gong, Huibin Xu, *Corrosion Science*. 78 (2014) 369-377.
- [48] H. Guo, T. Zhang, S. Wang, S. Gong, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2228-2232.
- [49] X. Lu, S. Tian, X. Yu, C. Wang, *Rare Met.* 30 (2001) 439-442.
- [50] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 571-580.
- [51] F. Rabbani, L. P. Ward, and K. N. Strafford, *Oxid Met.* 54 (2000) 139-153.
- [52] M. H. Li, X. F. Sun, J. G. Li, Z. Y. Zhang, T. Jin, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid Met.* 59 (2003) 591-605.
- [53] M. H. Li, X. F. Sun, T. Jin, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid Met.* 60 (2003) 195-210.
- [54] D. L. Deadmore, C. E. Lowell, *Oxid Met.* 11 (1977) 91-106.
- [55] O. H. Kirkorian, *Thermal Expansion of High Temperature Materials*, UCRL-6132, (1960).
- [56] P. J. Baldock, W. E. Spindler, and T. W. Baker, *An X-Ray Study of the Variation of the Lattice parameters of Alumina, Magnesia and Thoria up to 2000 °C*, AERE-R5674, Harwell, England, (1968).
- [57] I. Zaplatynsky, *Thermal Expansion of Some Nickel and Cobalt Spinel and Their Solid Solutions*, NASA TND-6174 (1971).
- [58] D. L. Douglass, *Oxidation of Metals and Alloys*, American Society of Metals, (1971) 136-156.
- [59] C. E. Lowell, R. G. Garlick, and B. Henry, *Thermal Expansion in the Nickel-Chromium-Aluminum and Cobalt-Chromium-Aluminum Systems to 1200 °C*, NASA TM X-3268 (1975).
- [60] Caplan D, Cohen M. J. *Electrochem Soc* 108 (1961) 438.
- [61] Berthod P. J. *Oxid Met*, 64 (2005) 235.
- [62] Maria del Pilar Moricca, S.K. Varma. *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 195-201.



- [63] A. Ul-Hamid, A.I. Mohammed, S.S. Al-Jaroudi, H.M. Tawancy, N.M. Abbas .  
 Materials Characterization 58 (2007) 13-23.
- [64] Tang Zengwu. Rare Metal Materials and Engineering, 41 (2012) 2081-2085.
- [65] Daniel L. Deadmore, Carl E. Lowell, Oxidation of Metals, 11 (1977) 91-106.
- [66] R. Yamamoto, Y. Kadoya, H. Kawai, R. Magoshi, T. Noda, S. Hamano, S. Ueta, S. Isobe, Materials for Advanced Power Engineering, In: Proceedings of the seventh Leige Conference 21 (2002) 1351-1360.
- [67] H.E. Evans, R.C. Lobb, Corros. Sci. 24 (1984) 209-222.
- [68] H.E. Evans, Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 1512-1521.
- [69] J. Litz, A. Rahmel, M. Schorr, and J. Weiss, Oxid Met. 32 (1989) 167-184.
- [70] Y.C. Ma, X.J. Zhao, M. Gao and K. Liu. J. Mater. Sci. Technol. 27 (2011) 841-845.
- [71] T.J. Nijdam et al., Acta Materialia 53 (2005) 1643-1653.
- [72] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London and New York, (1988) 269-272.
- [73] Neil Birks, Gerald H. Meier, Fred S. Pettit, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, second ed., Cambridge University Press, 2006 86-88.
- [74] C.Y. Bai, Corros. Sci. 49 (2007) 3889-3904.
- [75] F.A. Khalid, N. Hussain, K.A. Shahid, Mater. Sci. Eng. A 265 (1999) 87-94.
- [76] N. Hussain, K.A. Shahid, I.H. Khan, S. Rahman, Oxid. Met. 41 (1994) 251-269.
- [77] Qingqing Yang, Weihao Xiong, Shiqi Li, Hongxia Dai, Jun Li, J. Alloys Comp. 506 (2010) 461-467.
- [78] Wriedt HA. The O-W(oxygen-tungsten) system. Bull Alloy Phase Diagr 10 (1989) 368-84.
- [79] Gulbransen EA. Thermochemistry and the oxidation of refractory metals at high temperature. Corrosion. 26 (1970) 19-28.
- [80] M.E. El-Dahshan, D.P. Whittle, J. Stringer, Corros. Sci. 16 (1976) 83-90.
- [81] S. Espevik, R.A. Rapp, P.L. Daniel, J.P. Hirth, Oxid. Met. 14 (1980) 85-108.
- [82] Huang Xiaoxiao. Rare Metal Materials and Engineering, 39 (2010) 1908-1911
- [83] M.S.A. Karunaratne, D.C. Cox, P. Carter, R.C. Reed, Superalloys (2000) 263-272.

- [84] D.W Yun, S.M. Seo, H.W. Jeong, Y.S. Yoo. *Corrosion Science* 83 (2014) 176–188.
- [85] C. S. Tedmon, *J. Electrochemical Soc.* 113, (1966) 766.
- [86] M.P. Moricca, S.K. Varma, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 195–201.
- [87] Ali P. Gordon, Matthew D. Trexler, Richard W. Neu, Thomas J. Sanders Jr, David L. McDowell, *Acta Materialia* 55 (2007) 3375–3385.
- [88] F.H. Stott, F.I. Wei, *Oxid. Met.* 31 (1989) 369–391.
- [89] S. Wang, Y. Wu, F. Gesmundo, Y. Niu, *Oxid. Met.* 69 (2008) 299–315.
- [90] I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, *Corros. Sci.* 17 (1977) 237–252.
- [91] J.E. Truman, K.R. Pirt, *Corros. Sci.* 16 (1976) 103–108.
- [92] B. Li, B. Gleeson, *Oxid. Met.* 65 (2006) 101–122.
- [93] P.Y. Hou, J. Stringer, *Mater. Sci. Eng. A202* (1995) 1–10.
- [94] Matthew J. Donachie et al., *Superalloys: A Technical Guide Second Edition*, (2002) 288, 297.
- [95] C.M.F. Rae, R.C. Reed, *Acta Mater.* 49 (2001) 4113–4125.
- [96] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, *Mater. Sci. Eng. A* 396 (2005) 231–239.
- [97] M. Simonetti, P. Caron, *Mater. Sci. Eng. A254* (1998) 1–12.
- [98] K. Zhao, Y.H. Ma, L.H. Lou, *Mater. Trans.* 46 (2005) 54–58.
- [99] Kai Zhao, Langhong Lou, Yi Wen, *The 11th Annual Meeting of China Superalloy Collection [C]*, Metallurgical Press, Beijing, (2007) 418–422.
- [100] R.M. Kearsey, J.C. Beddoes, K.M. Jaansalu, *Superalloys 2004, Proceedings of the Tenth International Symposium on Superalloys [C]*. Seven Springs, Metals and Materials Society, United States, (2004) 801–810.
- [101] S. Tian, H. Du, C. Wang, et al., *J. Aeronaut. Mater.* 26 (2006) 17–20.
- [102] J.B.le Graverend, J.Cormier, P.Caron, S.Kruch, F.Gallerneau, J.Mendez, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 2620–2634.
- [103] G.E. Fuchs, *Mater. Sci. Eng. A* 300 (2001) 52–60.
- [104] M.S.A. Karunaratne, D.C. Cox, R.C. Reed. *Superalloys 2000*, TMS, Warrendale, PA, USA, 2000 263–272.
- [105] B.C. Wilson, J.A. Hickman, G.E. Fuchs, *J. Minerals* 55 (2003) 35–40.

[106] C.S. Woo, H.T. Kim, S.S. Chun, J. Choi, Scripta Metallurgica et Materialia. 29 (1983) 1085-1088.