



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2016년 2월  
석사학위논문

# 니켈기 초합금의 고온부식 저항성에 미치는 합금원소의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

위 윤 성

# 니켈기 초합금의 고온부식 저항성에 미치는 합금원소의 영향

Effects of alloying elements on the hot corrosion  
resistance of Ni-based superalloys

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

위 윤 성

# 니켈기 초합금의 고온부식 저항성에 미치는 합금원소의 영향

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2015년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

위 윤 성

## 위윤성의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장우양 (인)

위원 조선대학교 교수 김정석 (인)

위원 조선대학교 교수 장희진 (인)

2015년 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 .....	8
3. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 형성 합금 .....	11
제 2 절 고온 용융염 부식 .....	15
1. 고온 용융염 부식 .....	15
2. 제 1형식 고온 용융염 부식 .....	17
3. 제 2형식 고온 용융염 부식 .....	20
4. 고온 부식 저항성에 미치는 합금 원소의 영향 .....	22
제 3 절 반응표면분석법 .....	23
1. 실험계획법 .....	23
2. 회귀분석 .....	27
2. 분산분석 .....	30

<b>제 3 장 실험방법</b> .....	<b>30</b>
제 1 절 니켈기 초합금의 제조 .....	32
제 2 절 700 °C 고온 부식 실험 주기 및 조건 설정 .....	35
제 3 절 900 °C 고온 부식 실험 주기 및 조건 설정 .....	36
제 4 절 무게변화량 측정 .....	37
제 5 절 X-선 회절 시험 .....	37
제 6 절 산화물 구조 및 조성 분석 .....	37
<b>제 4 장 연구 결과</b> .....	<b>38</b>
제 1 절 700 °C에서 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 영향 조사 .....	38
1. 무게변화량 .....	38
2. 주효과, 상호효과 .....	43
3. 회귀분석 .....	46
4. 산화물 분석 .....	50
5. 부식층의 단면분석 .....	52
제 2 절 900 °C에서 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 영향 조사 .....	54
1. 무게변화량 .....	54
2. 주효과, 상호효과 .....	59
3. 회귀분석 .....	62
4. 산화물 분석 .....	66
5. 부식층의 단면분석 .....	68
<b>제 5 장 고찰</b> .....	<b>70</b>

제 6 장 결 론 .....76

참 고 문 헌 .....79



## 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 .....	7
<b>Table 3.1</b> Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, and Ta on the hot corrosion resistance of Ni-based superalloys (wt.%) .....	33
<b>Table 3.2</b> Regression coefficients for mass gain (700 °C), estimated for uncoded values .....	49
<b>Table 3.3</b> Regression coefficients for mass gain (900 °C), estimated for uncoded values .....	65

## LIST OF FIGURES

- Fig. 2.1** Synergistic effect of Cr on the production of  $Al_2O_3$  scales; gettinger during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at 1000 °C ..... 10
- 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 ..... 13
- Fig. 2.3** Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K ..... 14
- Fig. 2.4** Schematic Diagram illustrating the  $Na_2SO_4$  included hot corrosion ..... 19
- Fig. 2.5** Comparison of theoretically estimated values of the critical  $SO_3$  pressures needed to form molten  $Na_2SO_4+NiSO_4$  and the lowest  $SO_3$  pressures at which formation of molten sulphate was observed and hot corrosion took place ..... 21
- Fig. 2.6** Representation of central composite design ..... 25
- Fig. 2.7** Graphical representation of a Box-Behnken response surface design .. 26
- Fig. 2.8** 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 ..... 29
- Fig. 2.9** Analysis of variance (a) effect plots, and (b) Interaction plot ..... 31
- Fig. 3.1** 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 hot corrosion at 700 °C ..... 39
- Fig. 3.2** (a) Mass gain effect and (b) interations of alloying elements on the mass gain by hot corrosion at 700 °C ..... 45

**Fig. 3.3** Diagnostic plots at 700 °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 .....48

**Fig. 3.4** XRD patterns of the corrosion products of selected alloys corroded at 900 °C .....51

**Fig. 3.5** Cross-sectional EPMA image and corresponding elements mapping (Cr, Al, Ti, Ta, Co, Mo, W, Ni, S, O) of selected alloys after hot corrosion 700°C; (a) low, (b) moderate, and (c) high corrosion rate group .....53

**Fig. 3.6** 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 alloy during cyclic hot corrosion at 700 °C .....55

**Fig. 3.7** (a) Mass gain effect and (b) interations of alloying elements on the mass gain by hot corrosion at 900 °C .....61

**Fig. 3.8** Diagnostic plots at 900 °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 .....64

**Fig. 3.9** XRD patterns of the corrosion products of selected alloys corroded at 900 °C .....67

**Fig. 3.10** SCross-sectional EPMA image and corresponding elements mapping (Cr, Al, Ti, Ta, Co, Mo, W, Ni, S, O) of selected alloys after hot corrosion 900°C : (a) low, (b) moderate, and (c) high corrosion rate group .....69

## Abstract

### Effects of alloying elements on the hot corrosion resistance of Ni-based superalloys

By Yun-Sung Wi

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

Dept. of Advanced Materials Engineering, Graduate School of Chosun University

Ni-based superalloys are widely used in gas turbines blades and air craft engine blades because of its excellent mechanical property, oxidation resistance and hot corrosion resistance. The operating environments of superalloys include S, V, and corrosive impurities from fossil fuel involving deposition of molten salt layer on the metal. The effect of alloying elements on the hot corrosion 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 hot corrosion resistance are examined by using statistical methods.

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 hot corrosion at 700 °C or 900 °C was analyzed statistically to evaluate the effects of alloying elements on the hot corrosion rate. The phase, composition and structure of the oxide scales were examined by X-ray diffractometry and electron probe microanalysis.

hot corrosion resistance at 700 °C was improved by increasing Whereas W and Mo degrade the hot corrosion resistance. Ti and Ta slightly increase hot corrosion resistance. Co-Cr, Co-Al, Cr-W, W-Al and Al-Ta couples appeared to have

interactions in a way to reduce the effect of each other element.. The oxide scales were composed of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$ .

It was shown that hot corrosion resistance at 900 'C was improved by increasing concentration of Ti, Co or Cr. The degrading effects of W and Mo on the hot corrosion resistance of superalloys were more significant at 900 'C than at 700 'C. Al did not show a consistent effect on the hot corrosion behavior. Ta slightly increased hot corrosion resistance. Interaction effects were found for Co-Cr, Cr-W and Mo-Ti. The corrosion scales were mainly composed of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiTaO}_4$ .

## 제 1 장 서 론

니켈기 초내열 합금은 화력발전 및 항공용 가스터빈의 블레이드와 노즐, 연소기 등 극한 환경에서의 사용되는 금속 재료로 내산화성, 내마모성, 고온강도 등이 일반 금속 재료보다 높아 에너지와 플랜트 산업에 핵심 소재로 사용된다. 특히 화석 연료를 사용하는 가스터빈은 고온과 함께 부식성 가스를 직접 받으며, 수만 회전의 원심력으로 인한 고응력이 부과되기 때문에, 기계적 특성과 재료의 수명이 고온 부식 저항성에 따라 결정된다. 니켈기 초내열 합금이 적용된 가스터빈 블레이드를 사용함에 있어서 소재의 수명을 향상시키기 위해 코팅과 응력 전달이 집중되지 않은 구조적 설계로 고온 부식 환경을 극복한다. 하지만 코팅층의 결함이나 반복적이며 지속적인 열화로 인해 재료의 고온 크리프 및 피로 특성이 저하된다. 이러한 문제는 합금 자체의 고온 부식 저항성이 필요하게 되며, 고온 재료의 설계와 개발을 위해 초내열 합금 자체의 고온 부식 저항성과 합금 원소가 미치는 영향을 이해할 필요가 있다.

니켈기 초내열 합금은 기지로 Ni을 사용하며, Cr, Co, Al, W, Ti, Ta, Mo, C, 등 10여 가지의 합금 원소를 첨가하여 고온에서의 기계적 성질과 고온 산화, 고온 부식 저항성이 뛰어난 소재를 말한다. 이 원소 중 Cr, Co, Mo, W 등은 고용강화를 시키는 원소이며, Al, Ti, Ta는  $\gamma'$ 의 석출 강화 원소이다. 특히 Cr과 Al은 모재의 표면에  $Cr_2O_3$ 와  $Al_2O_3$ 를 형성하여 고온 부식 저항성을 높이는 주된 원소로 알려져 있다[1, 2]. 반면에 고용강화를 목적으로 첨가하는 Mo, W는 온도가 상승하면서 다른 원소와의 상호작용을 통해 원소의 효과가 상이하게 달라지는 현상이 보고되었다[3, 4]. Ti, Ta는  $\gamma'$ 의 형성을 촉진하여 강한 모노카바이드를 형성하여 기계적 성질에 향상시키면서[5, 6, 7], 함량이 점차 높아질 경우 복합산화물을 형성하고 산화층을 안정화 내산화성이 우수해진다는 결과도 있다[8].

니켈기 초내열 합금의 고온 강도 향상을 위해  $\gamma'$  상 체적 분율을 90 %까지 증가시키고 있지만[9],  $\gamma'$  상을 형성시키는 원소의 첨가로 인해 Ni의 함량을 감소시켜 고온 부식 저항성을 저하시키게 된다. 그러므로 고온 강도의 향상과 고온 부식 저항성을 향상시키기 위한 여러 합금원소의 첨가가 필요하게 된다. 하지만 여러 합금원소의 첨가는 합금원소간의 상호작용을 일으켜 기존에 가지고 있는 합금 원소의 효과가 강화되거나 약화되어, 형성되는 산화물과 고온 부식 저항성이 달라진다[10, 11].

니켈기 초내열 합금의 기계적 특성과 고온 부식 저항성을 향상시키기 위한 많은

연구가 진행되어져 왔으나, 합금 원소간의 상호작용을 고려한 고온 부식 저항성 평가가 현재까지 미흡한 상태이다. 그래서 니켈기 초내열 합금에 첨가되는 합금원소의 함량에 따른 원소간의 상호작용 분석과 통계적 분석을 통해 실험을 진행하였으며, 이러한 실험 방법은 효율적인 실험 진행을 위해 여러 논문에서 사용되어져 왔다.[12, 13]

본 연구에서는 합금원소 Co, Cr, Al, Mo, W, Ti, Ta 함량을 조절하여 니켈기 초내열 합금을 제작하고 700 °C와 900 °C에서 주기적인 고온 부식 실험을 진행하였다. 부식 속도는 질량측정법을 통해 평가하였고 최종 질량변화량을 통해 반응표면분석법을 수행했으며, XRD와 SEM/EPMA를 활용하여 합금에 형성된 산화물과 산화된 단면층의 구조를 분석하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 니켈기 초합금<sup>[14, 15, 16, 17]</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 첨가되어 쓰이고 있다. 그 중에서 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 구상형일 때 0.2% 정도, 입방형일 때 0.5~1.0%의 격자상수 차이를 가진다고 한다. Ni계 합금에 형성되는 탄화물은 MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  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  $M_3B_2$  형태의 화합물을 형성하며, Zr은 S와 반응하여  $Zr_4C_2S_2$  형태의 화합물을 형성하여 유해한 S의 함량을 감소시키는 역할도 한다.

고온 내식성을 향상할 목적으로 사용되는 합금원소는 Cr, Al이다.  $\gamma$  기지 상에 고용되어 있는 Cr은 고온에서 표면에 높은 밀도의  $Cr_2O_3$ 를 보호피막을 형성한다. 이  $Cr_2O_3$ 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  $Al_2O_3$  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[14]

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. Co계 합금의 Cr의 함량은 Ni계 합금보다 높으며, W이 고용강화 기본합금원소로 사용된다. 탄화물 형성에 의한 고온강화 방법은 Co계 합금에서 고용강화와 함께 기본강화방법의 하나이다. 그러므로 C의 함량은 Ni계 합금에 비하여 약 5~10 배 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 Cr 함량이 낮고 W과 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 일으킨다. 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[14]

	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 element 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 내부 산화를 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 등은 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  $Al_2O_3$  입자의 성장을 억제하여 미세한 입도를 유지하게 함으로써 열응력 하에서도 소성변형을 가능하게 한다. 이에 따라 기지금속과의 접착력이 높아져 산화피막이 파손되지 않고 유효수명이 증가된다. Fig. 2.1는 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 사용하며, 코팅재료에는 훨씬 더 많은 양의 Cr과 Al을 사용할 수 있다. Cr과 Al의 함량이 각각 10 % 이상이 되면 반복산화 시에도 안정한  $Al_2O_3$  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.

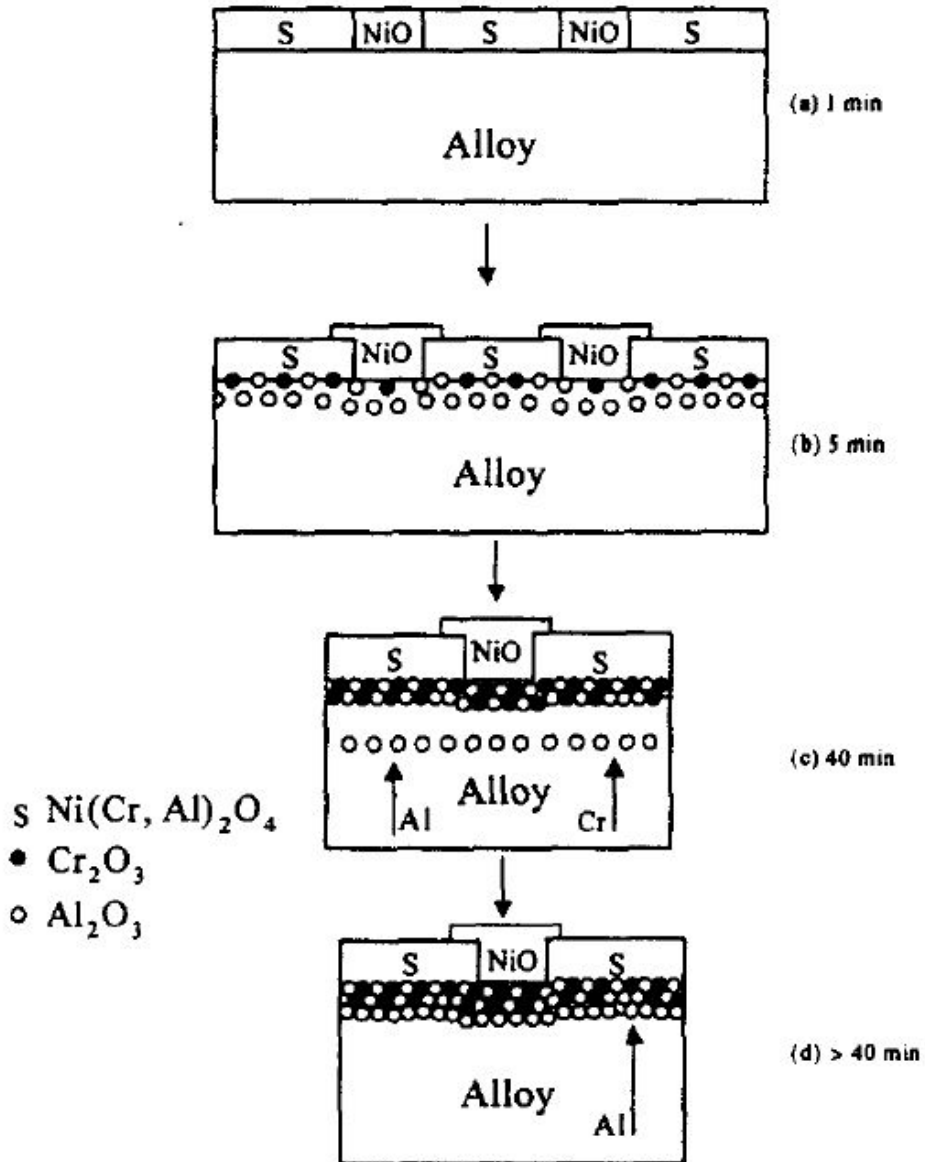


Fig. 2.1 Synergistic effect of Cr on the production of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scales ; gettering during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at 1000 °C.

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

상당히 많은 Ni계 합금과 대부분의 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 산화거동을 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 휘어지고(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. OAE 산화물들은 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 유도함으로써 인하여 산화막과 기지금속과의 접착력을 강화하여 박리를 막아준다. 이러한 목적을 위하여 많이 사용되는 OAE들은 Y, Hf, Re, La, Ce, V, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub> 등이 있다.(Fig. 2.2)

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. 2.3은 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  $10^{-9}$  atm 이상이 되면 사용할 수 없다. 이러한 현상은 Cr의 경우 대개 1000 °C 이상에서 사용할 때 일어나기 쉬우므로 사용온도 설정에 각별한 주의를 요한다.

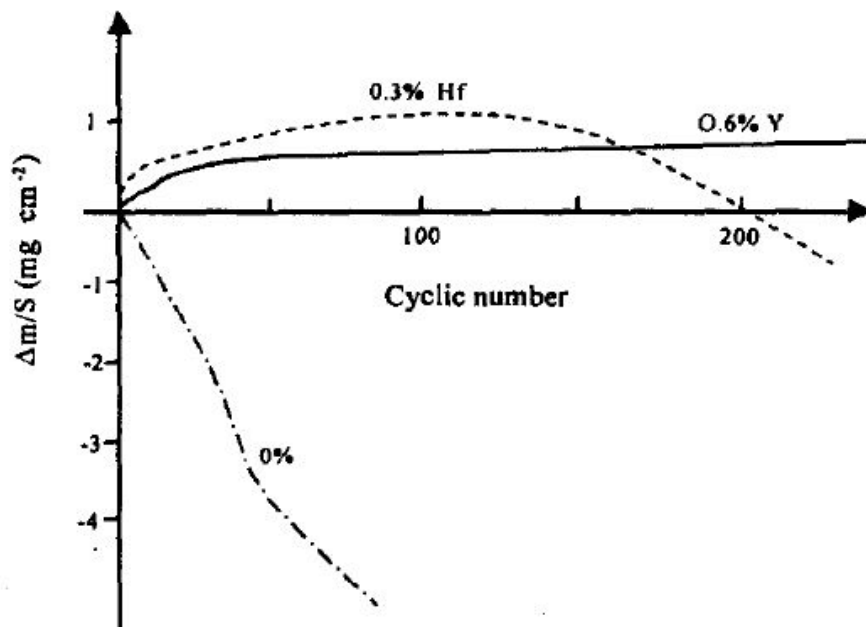


Fig. 2.2 Weight change during cyclic oxidation at 1100 °C in air of a NiCoCrAl alloy with and without additions of Y or Hf.

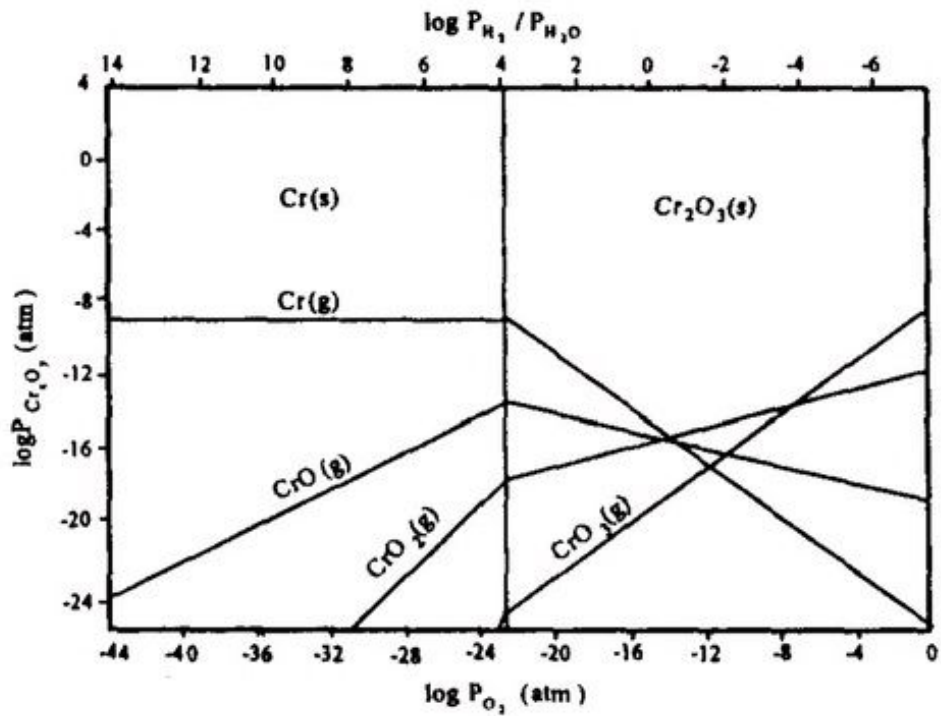
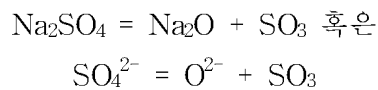


Fig 2.3 Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K.

## 제 2 절 고온 용융염 부식<sup>[14, 18]</sup>

### 1. 고온 용융염 부식

고온 용융염 부식이란 고온의 가스분위기에 노출된 금속의 표면에 형성되는 얇은 용융염피막을 통하여 부식속도가 가속되어 유효수명의 단축이나 급격한 파괴를 일으키는 현상이라고 정의하고 있다. 고온 용융염 부식은 가스터빈 엔진의 사용 환경, 화석연료의 조성 및 합금 재료의 조성에 따라 여러 가지 형태의 부식을 유발한다. 가스터빈 엔진에서 흔히 발생하는 고온 용융염 부식은 해수 분위기에서 유입되는 Na과 연료를 통하여 유입되는 S가 반응하여 생성된 NaSO<sub>2</sub>가 금속의 표면에서 액체 상태로 용융염 피막을 형성할 때 유발되는 현상이다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염 피막은 금속표면에 형성된 안정된 보호 산화막과 전기화학적 반응을 하여 산화막을 용융염속으로 급격히 용해하여 보호피막의 성질을 상실하게 하는 현상으로 급속한 부식이 진행된다.



니켈기 초내열합금에는 고온재료로서의 특성을 부여하기 위해 많은 첨가원소가 함유되고, 이들 첨가 원소는 고온 부식의 유형에 따라 효과가 상이하게 달라진다. Danek[19]은 니켈의 고온 부식 현상을 니켈의 황화반응, 액상황화물의 입계침투, 황화물의 산화의 3단계로 나누어 설명하였다. 그러나 Spengler[20], Davin[21], Seybolt[22]등은 니켈의 황화물이 고온부식에 결정적인 영향을 주지 않는다고 하였으며, Bornstein과 De Crescente[23]는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 대신에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하여도 역시 가속적인 부식 현상이 나타난다고 보고하였다. Pettit등[24]은 "salt fluxing model"을 발표하여 주목을 끌었으며, 현재까지도 여러 연구자들의 지지를 받고 있다. 이외에 Hancock은 주기적 가열이나 내부응력에 의한 보호성 산화피막의 파괴가 금속의 고온 부식을 일으키는 요인이 된다고 지적하였으며, Rahmel등[25]은 전기화학적 모델을 고려하여 공식현상을 설명하였다. 한편 NaCl이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 부식을 촉진한다는

사실로부터  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  혼합염에 의한 고온 부식 연구가 보고되어 왔다[26, 27, 28].

결과적으로  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 융점인  $884\text{ }^\circ\text{C}$ 를 기준으로  $884\text{ }^\circ\text{C}$  온도 이상에서 일어나는 부식을 제 1형식 용융염부식(Type 1 Hot Corrosion) 그리고  $884\text{ }^\circ\text{C}$  이하에서 일어나는 부식을 제 2형식 용융염부식(Type 2 Hot Corrosion)으로 분류하여 설명한다. 이 밖에도 순도가 낮은 연료에 함유된 V이 산소와 반응하여  $\text{V}_2\text{O}_5$  가스를 형성하여 acidic fluxing을 유발하는 경우도 있는데, 이 경우  $\text{V}_2\text{O}_5$ 는 용융염과 반응하여 vanadate를 형성한다. sodium vanadate와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  복합용융염 공정점이  $535\text{ }^\circ\text{C}$ 로 매우 낮은 용융염도 형성하기 때문에 제 2형식 용융염부식을 일으키는 것으로 분류할 수 있다. 또한 고온재료에 Mo, W, V 등의 합금원소가 포함되어 있을 경우, 이들 합금에 의하여 유발되는 acidic fluxing도 있다.

## 2. 제 1형식 고온 용융염 부식

제 1형식 고온 용융염 부식은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 용점인  $884\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서 완전히 액체상태로 표면에 농축된 용융염피막에 의하여 부식이 진행되는 현상으로 'high temperature hot corrosion(HTHC)'이라고도 한다. 보호성 산화 피막의 용해현상은 일반적으로 다음과 같은 basic fluxing에 의하여 진행된다.

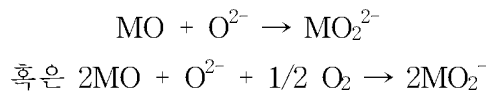
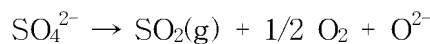
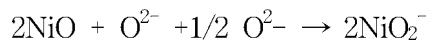


Fig. 2.4는 Ni기 합금에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 농축에 의하여 유발된 basic fluxing 반응을 순차적으로 설명하고 있다.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 Ni기 합금위에 덮여 있으면 온도의 상승과 함께 NiO가 형성되면서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는 액상의 농축염이 된다. 초기에 형성된 NiO는 연속적으로 성장하여 O, S 등과 같은 산화원소(oxidant)들의 확산을 효과적으로 차단 할 수 있는 보호피막의 기능을 가진다. 이때 NiO의 지속적인 성장은 농축염속에 있는 산소의 분압을 점차적으로 낮게하며 상대적으로 S의 활동도를 높이게 된다. 이는 다음과 같은  $\text{SO}_4^{2-}$  분해반응에 의해서 일어난다.

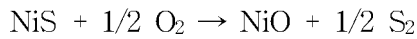


S의 활동도가 충분히 높아지면 NiO 피막의 내부로 침투하여 기지금속의 Ni과 반응하여 NiS를 형성한다. NiS가 형성된 지역에서는  $\text{O}^{2-}$ 의 활동도가 상대적으로 높아지기 때문에 basic fluxing이 다음과 같이 일어나서 NiO 산화피막의 용해가 일어난다.



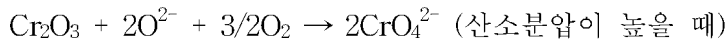
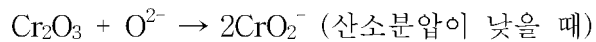
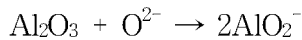
용해된  $\text{NiO}_2^{2-}$  이온은 상대적으로  $\text{NiO}_2^{2-}$ 의 활동도가 낮은 용융염/가스 계면으로 이동하여 다시 NiO를 석출시킨다. 이때  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용융염속에서 산발적으로 석출된 NiO는 전혀 보호피막의 기능이 없는 기공이 많은 산화물이 된다. fluxing에 의한 NiO의 용해는 산화막과 금속의 계면 내로 용융염의 침투를 가능하게 하여 퍼져나갈 수 있게 한

다. 이렇게 되면 NiO 산화막은 균열이 일어나거나 들뜨게 되어 파괴가 진행된다. 산화 피막에 균열이 일어나면 산소가 침투하여 NiS와 아래와 같이 반응하여 NiO와 S를 생성시킨다.



이때 생성된 S는 기지금속 내부로 확산하여 NiS를 생성하고, 이러한 일련의 반응이 반복적으로 진행되면 Ni은 basic fluxing에 의하여 급속히 부식된다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성 고온재료에서 나타나는 basic fluxing 현상은



이와 같은 basic fluxing은 산화물의 용해도가 가스/용융염 계면에서보다 산화물/용융염 계면에서 더 높은 용해도 구배를 가지면 지속적으로 보호산화피막의 용해가 일어난다. 즉, 표면에 농축된 용융염피막의 두께를 x라 할 때 산화물/용융염 계면을 x = 0로 놓으면 산화물 용해도가

$$(d \text{ oxide solubility}/dx)_{x=0} < 0$$

조건을 만족하는 동안엔 지속적으로 basic fluxing이 계속된다.

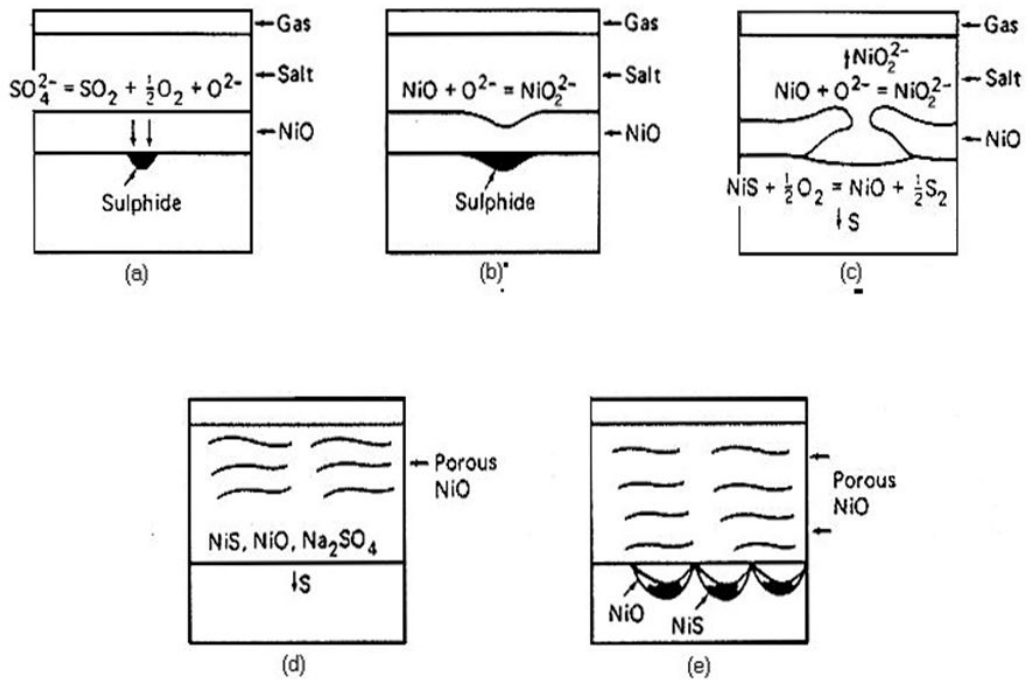


Fig. 2.4 Schematic Diagram illustrating the  $Na_2SO_4$  included Hot Corrosion

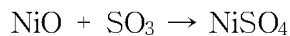


### 3. 제 2형식 고온 용융염 부식

제 2형식 용융염 부식은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 용점 이하에서 고체형태로 표면에 부착되지만  $\text{SO}_3$  분압이 높은 경우 금속산화물과 반응하여 산화물을 용해하는 부식현상을 말하며, 상대적으로 저온에서 일어난다하여 “low temperature hot corrosion(LTHC)”이라고 한다.  $\text{SO}_3$  분압이 높은 LTHC은 주로 acidic fluxing에 의하여 용해가 진행되는데, 일반식은 다음과 같이 표현된다.



NiO인 경우 acidic fluxing은 아래와 같은 반응에 의하여 산화물이 용해된다.



이 경우 700 ~ 800 °C 사이의 온도 구간에서는 온도가 낮을수록  $\text{SO}_3$ 의 분압이 낮아도 쉽게 액체로 변하며,  $\text{NiSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 복합용융염이 형성되면 671 °C에서 공정점을 가진다. 보호 산화 피막이 파괴되면 용융염은 금속표면과 직접반응을 하여 다음과 같은 반응에 의하여 금속은 급속도로 부식된다.

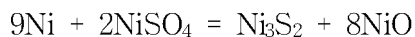


Fig. 2.5는  $\text{NiSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  복합염이  $P_{\text{SO}_3}$  및 온도에 따라 액화가 일어나는 현상을 보여준다. 실제로  $\text{NiSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  복합염은 약 700 °C 부근에서는  $P_{\text{SO}_3}$ 가 낮아도 쉽게 액화가 일어남을 알 수 있다.

Co계 합금에서  $\text{CoSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  복합용융염이 형성되는 경우는 565 °C에서 공정점을 가지기 때문에 Co계 합금은 낮은 온도에서도 acidic fluxing에 의한 용융염부식이 매우 심각하게 발생한다.

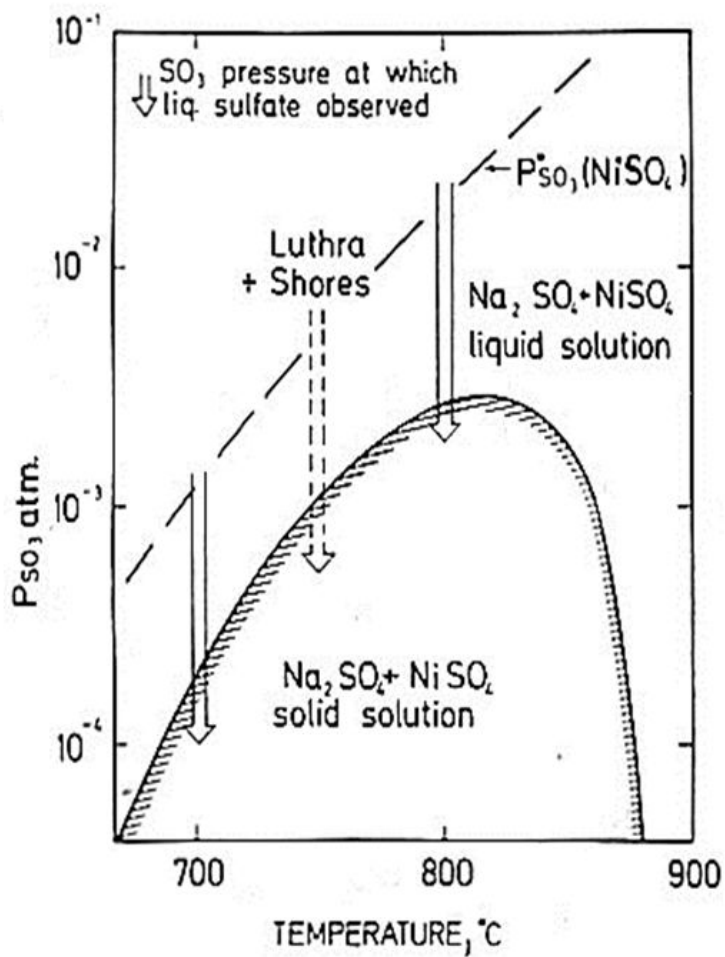


Fig. 25 Comparison of theoretically estimated values of the critical SO<sub>3</sub> pressures needed to form molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NiSO<sub>4</sub> and the lowest SO<sub>3</sub> pressures at which formation of molten sulphate was observed and hot corrosion took place.

#### 4. 고온 부식 저항성에 미치는 합금 원소의 영향

니켈기 초내열 합금의 고온 부식 저항성에 가장 큰 영향을 미치는 앞서 언급된 합금 원소인 Cr, Al이며 각각 합금 표면에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 형성하여 고온 부식 저항성을 향상 시킨다[29, 30, 31, 32].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 은 Ni 황화물이 형성되는 것을 막지만[29, 30], Cr의 경우 900 °C 이상에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 휘발성의  $\text{CrO}_3$ 로 바뀌게 되어 고온에서 Cr의 효과가 감소된다[33, 34]. Ti은 일반적으로 산화 분위기에서 입계 산화를 촉진시키는 경향이 있으며[10], Ti이 함유된 합금은 쉽게 S와 결합하여 내부로 S의 침투를 억제한다[35, 36]. 고온에서 기계적 성질 향상을 목적으로 첨가하지만 부식 저항성에 해로운 원소는 Mo와 W이 있으며, 두 원소는 표면에 형성된 산화스케일을 쉽게 박리시키는 경향이 있는 원소로 알려져 있다[34, 37]. Mo와 W 해로운 원소임은 일반적으로 알려져 있으나[38, 39] 두 원소가 고온 부식 저항성에 미치는 영향은 실험 조건에 따라 달라진다[10]. Si과 Mg은 1 ~ 3 wt.%에서 산화 피막을 형성하나[40], Si는 합금에 함께 함유된 Al과 Ti의 산화물을 박리시키는 경향성이 있다. 일반적인 희토류 금속은 고온 부식 저항성에 도움이 되지만 이러한 원소들이 Ni-Ni<sub>3</sub>R를 형성하여 크립 강도를 낮추게 된다. Ta은 석출강화와 탄화물 안정성에 기여하여 기계적 성질을 향상시키면서  $\text{NaTaO}_3$ 와  $\text{TaS}_2$ 를 형성하여 액상의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 와 Ni 황화물을 억제하는 것으로 나타났다[41, 42, 43]. 또한, Ta의 일정 함량(5 wt.%) 이상에서 복합산화물을 형성하여 다른 원소 Cr, Al, Ti와 함께 고온 부식 저항성을 향상시킨다고 보고 되었다[8].

## 제 3 절 반응표면분석법<sup>[44]</sup>

### 1. 실험계획법

충분한 양의 데이터를 분석하기 위해서는 실험을 합리적으로 설계 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 합금원소의 영향을 체계적으로 파악하고 최적의 조성을 결정하는 과정이 필수적이다. 반응표면분석법(RSM ; Response Surface Methodology)은 실험계획법중 하나로, 공정의 최적화 및 재료 또는 코팅의 설계 등 다양한 연구 분야에 적합한 통계적 기법이다(45, 46, 47, 48). 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 경우 여러 가지의 원소들이 함께 첨가되었을 때 단일 원소의 영향뿐만 아니라 원소 간의 상호작용까지 통계적 수치를 통해 파악할 수 있다는 장점이 있다[49, 50, 51].

반응표면법에는 중심합성법, Box-Behnken법, 면중심 중심합성법, 다중 반응 최적법이 있다. 중심합성법은 반응표면설계에서 가장 일반적으로 사용되는 방법이다(Fig. 2.6). 효율적으로 1차, 2차항을 추정하고자 할 때와 요인 배치 실험 후에 추가 실험하여 곡률 반응변수를 모델화할 때 많이 사용된다. 주로 설정된 요인들이 관심 반응 값에 어떤 영향을 미치는지 알고자 할 경우, 공정조건을 만족시키는 요인들을 찾고자 할 경우, 반응 값을 최적화시키기 위하여 요인들을 설정할 경우에 활용된다.

독립변수의 수가  $k$ 인 2차 회귀모형은

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

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.

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. 2.7)

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

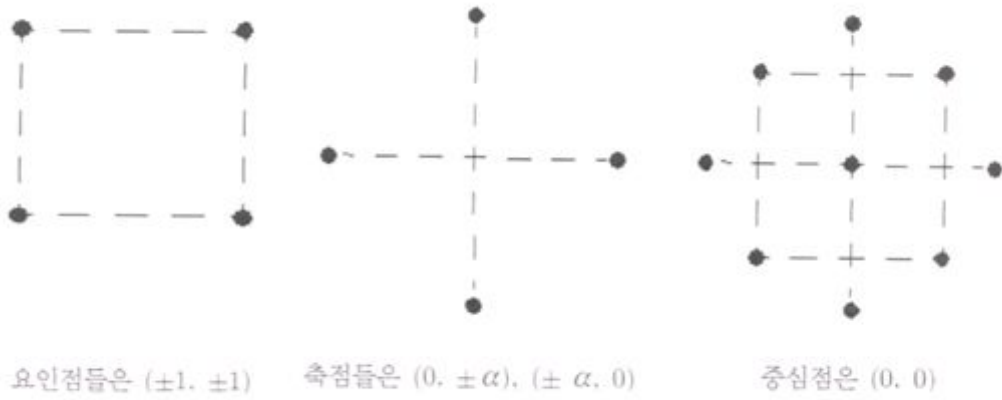


Fig. 2.6 Representation of central composite design.

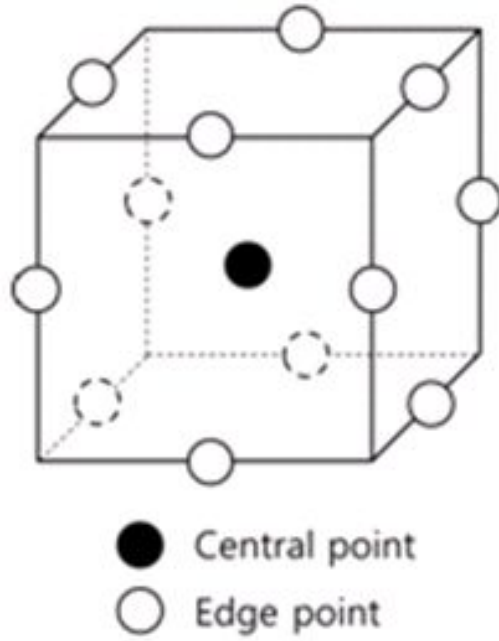


Fig. 2.7 Graphical representation of a Box-Behnken response surface design.

## 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 되며 추정된 함수식을 회귀식이라고 한다.

선형 관계식인 경우 이 방정식은

$$Y_i = a + bX_i + e_i$$

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 값은  $r$ 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.

회귀분석결과의 타당성은 잔차 그래프로 나타낼 수 있다. 잔차 그래프는 히스토그램, 정규 확률도, 잔차 대 적합치, 잔차 대 순서의 네 종류이다.(Fig. 2.8) 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 데이터를 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 올바르게 맞지 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.

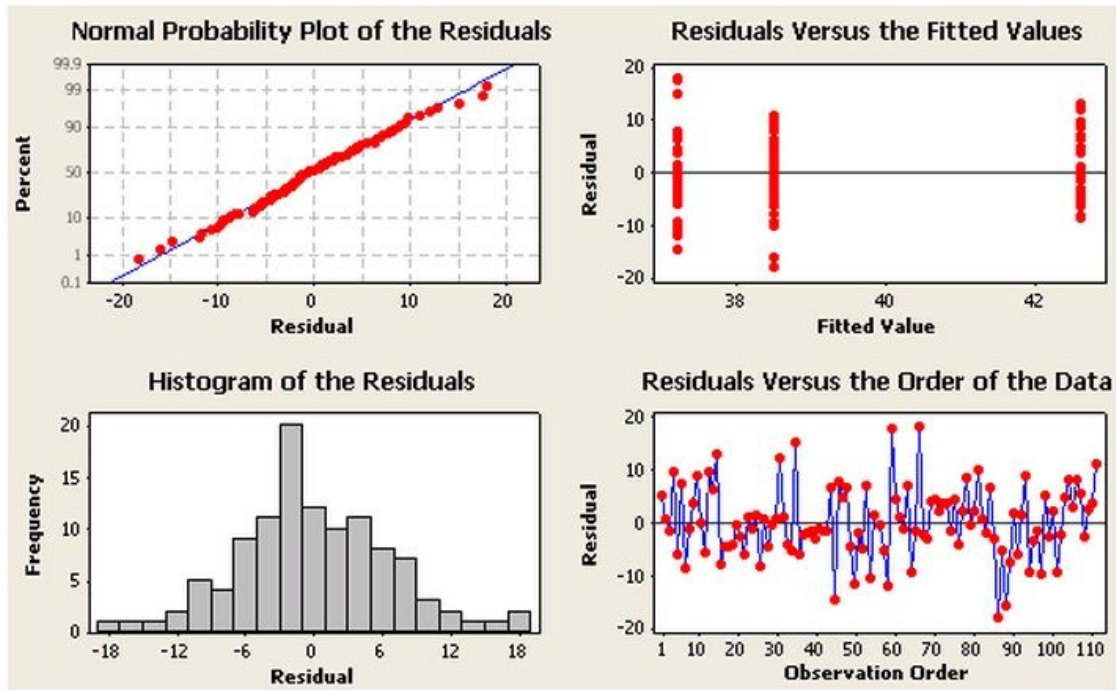


Fig. 2.8 Diagnostic plots: (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.

### 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. 2.9 (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. 2.9 (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.

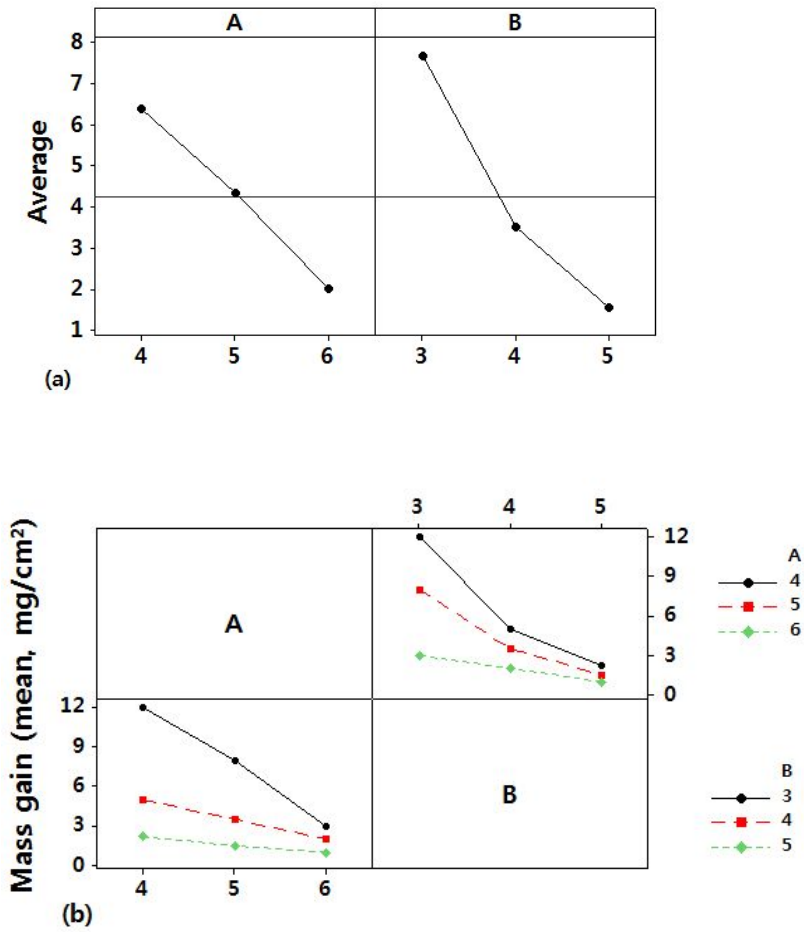


Fig. 2.9 Analysis of variance (a) main effect plots, and (b) interaction plot

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 니켈기 초합금의 제조

본 실험에서 사용한 니켈기 초합금은 진공아크용해로(Vacuum arc melting furnace)를 사용하여, Table 3.1과 같은 조성으로 제조하였다. 제조된 합금은 직경 10 mm, 높이 3 mm로 와이어 컷팅 한 뒤, 표면은 SiC 연마지를 사용하여 #800까지 연마하였다.

Table 3.1 Chemical composition of the alloys used to examine the effects of Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, and Ta on the hot corrosion resistance of Ni-based superalloys (wt.%)

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

Table 3.1 (Continued)

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

## 제 2 절 제 2형식 고온 부식 실험 주기 및 조건 설정

고온 부식 실험을 진행하기 전에 K-type 열전대로 전기로 내의 온도를 측정하여, 실제 실험온도와 내부온도가 일치하도록 설정하고 실험을 진행하였다. 시편은 크기가 20 mm x 20 mm x 15 mm인 알루미늄 도가니에 담아 전기로 내에 장입하였는데, 시편을 담은 알루미늄 도가니는 1000 °C에서 100 시간 동안 예열처리하여, 사이클이 거듭되어도 도가니의 무게가 변하지 않는 것을 확인하였다.

고온부식 실험을 위해 시편을 알루미늄 도가니에 넣은 다음, 75 wt. % NaSO<sub>4</sub> + 25 wt. % NaCl 포화수용액을 만들어 도가니에 약 0.2 ml를 넣고 130 °C 건조로에서 건조시켰다. 건조 후 염의 무게는 0.12 g 이었다. 건조가 끝난 시편이 들어있는 알루미늄 도가니를 전기로의 온도가 400 °C일 때 넣었다. 고온 부식 실험의 최고유지온도가 700 °C일 때는 분당 3.75 °C 속도로 승온 하였다. 최고유지온도에 도달하면 온도에서 2시간 동안 유지하고, 그후 1시간 동안 로냉을 한 뒤, 로의 문을 열어 로 내에서 1시간 공냉을 하였다. 전기로의 온도가 400 °C가 됐을 때, 전기로에서 시편이 들어있는 알루미늄 도가니를 꺼내 상온까지 냉각시켰다. 시편을 담은 알루미늄 도가니를 탈이온수로 채워 hot plate 위에 올리고 끓여 시편에 붙은 염을 제거하였다. 염을 제거한 후 상온의 탈이온수에 15 분 동안 초음파세척을 하였다. 세척이 끝난 후 건조로 이용해 135 °C에서 2시간 동안 건조 후 전자저울을 이용하여 무게를 측정하였다. 무게 측정이 끝난 시편에 염을 다시 채도포하여 400 °C의 로에 장입하였다. 염 도포부터 무게 측정까지를 1 cycle로 하여 총 20 cycle의 고온 부식 실험을 진행하였다.



### 제 3 절 제 1형식 고온 부식 실험 주기 및 조건 설정

고온 부식 실험을 진행하기 전에 K-type 열전대로 전기로 내의 온도를 측정하여, 실제 실험온도와 내부온도가 일치하도록 설정하고 실험을 진행하였다. 시편은 크기가 20 mm x 20 mm x 15 mm인 알루미늄 도가니에 담아 전기로 내에 장입하였는데, 시편을 담은 알루미늄 도가니는 1000 °C에서 100 시간 동안 예열처리하여, 사이클이 거듭되어도 도가니의 무게가 변하지 않는 것을 확인하였다.

고온부식 실험을 위해 시편을 알루미늄 도가니에 넣은 다음, 75 wt. % NaSO<sub>4</sub> + 25 wt. % NaCl 포화수용액을 만들어 시편을 담았다가 꺼낸 다음 열풍 건조시켜 시편 표면에 약 0.04 mg의 염을 도포하였다. 도포가 끝난 시편을 알루미늄 도가니에 넣어 전기로의 온도가 400 °C일 때 넣었고 분당 약 4 °C 속도로 900 °C까지 승온 하였다. 최고유지온도에 도달하면 온도에서 2시간 동안 유지하고, 2시간 이후 1시간 동안 로냉을 한 뒤, 로의 문을 열어 로 내에서 1시간 공냉을 하였다. 전기로의 온도가 400 °C가 됐을 때, 전기로에서 시편이 들어있는 알루미늄 도가니를 꺼내 상온까지 냉각 시켰다. 후에 시편을 담은 알루미늄 도가니를 탈이온수로 채워 hot plate 위에 올리고 끓여 시편에 붙은 염을 제거하였다. 세척이 끝난 후 건조로를 통해 135 °C에서 2시간 동안 건조 후 전자저울을 이용하여 무게를 측정하였다. 무게 측정이 끝난 시편을 다시 동일한 방법으로 재도포하여 400 °C의 로에 장입하였다. 염 도포부터 무게측정까지 1 cycle로 하여 총 16 cycle의 고온 부식 실험을 진행 하였다.

## 제 4 절 무게변화량 측정

무게 변화량을 측정하여 합금조성에 따른 고온 부식 저항성을 비교, 분석하기 위해서 매 사이클이 종료될 때마다 소수점 다섯째 자릿수까지 측정이 가능한 정밀한 전자저울을 사용하여 시료의 무게를 측정하였다. 최종 사이클 종료 후의 무게변화량을 회귀분석하였고 반응표면분석을 통해 각 합금원소가 고온 부식 저항성에 미치는 영향을 주효과 및 상호효과의 측면에서 분석하였다.

## 제 5 절 X-선 회절 시험

고온 부식 실험이 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 2°/min 이하로 하였다.

## 제 6 절 산화물 구조 및 조성 분석

합금에 생성된 산화물의 두께 및 조성을 조사하기 위하여 고온 부식 실험이 종료된 시편을 에폭시 수지로 마운팅하여 한 면을 #2000의 SIC 연마 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1  $\mu$ m ~ 0.05  $\mu$ m) 분말로 연마하였다. 연마된 시편들의 산화물 두께 및 조성을 관찰하기 위하여 EPMA(Electron Probe X-ray Micro Analyzer)으로 분석하였다.

## 제 4 장 연구 결과

### 제 1 절 700 °C에서 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 700 °C에서 20 사이클 동안 주기적인 고온 부식 방법으로 실험하였다. 사이클에 따른 무게변화량을 Fig. 3.1에 그래프로 표시하였다. 고온 부식 실험이 진행됨에 따라 모든 시편들의 무게가 점점 감소하였으며, 합금의 조성에 따라 부식 속도에 차이가 있었다. 20 사이클의 실험이 종료된 후 평균 무게변화량은  $-0.0490984 \text{ g/cm}^2$ 이고, 가장 낮은 무게 변화량인  $0.000131369 \text{ g/cm}^2$ 로, 합금은 alloy-43(Ni-7.5Co-15Cr-2.5Mo-5W-8Al-2.5Ti-10Ta)였다. 반면에 가장 큰 무게 변화량은  $-0.25987 \text{ mg/cm}^2$ 로, 합금은 alloy-46(Ni-0Co-8Cr-2.5Mo-10W-5.5Al-2.5Ti-5Ta)이었다.

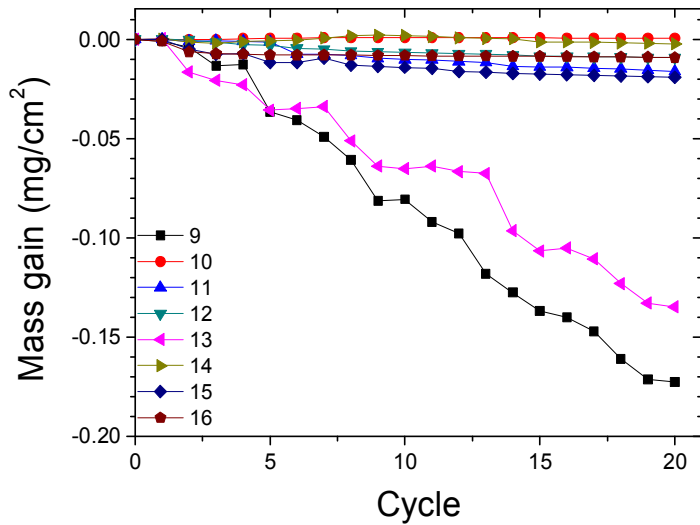
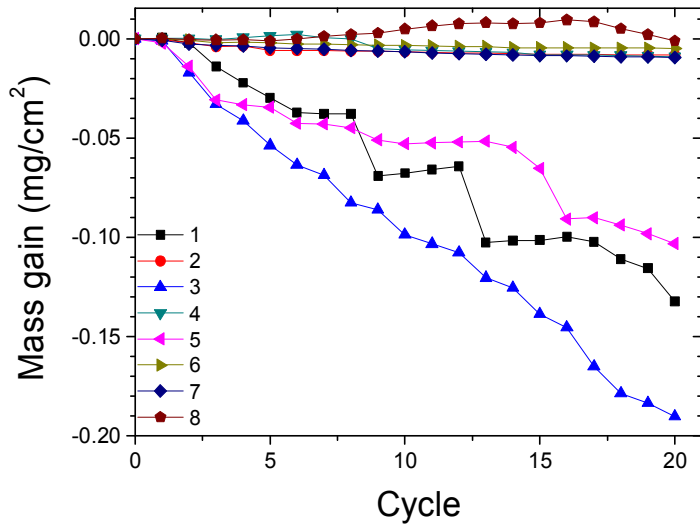


Fig. 3.1 Mass gain of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloys during cyclic hot corrosion at 700 °C

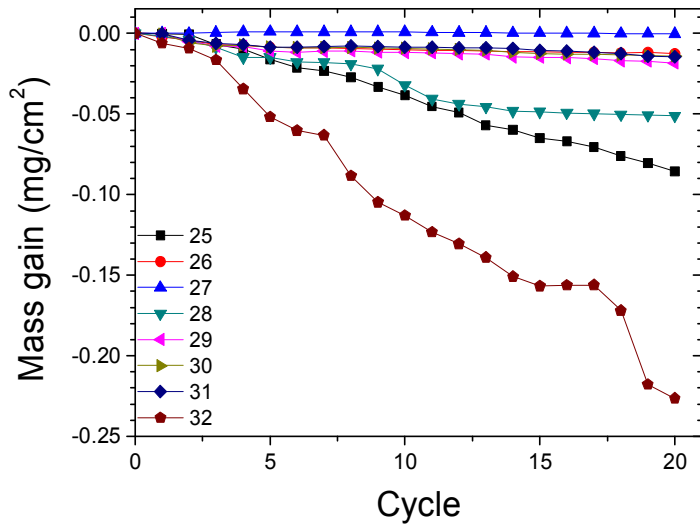
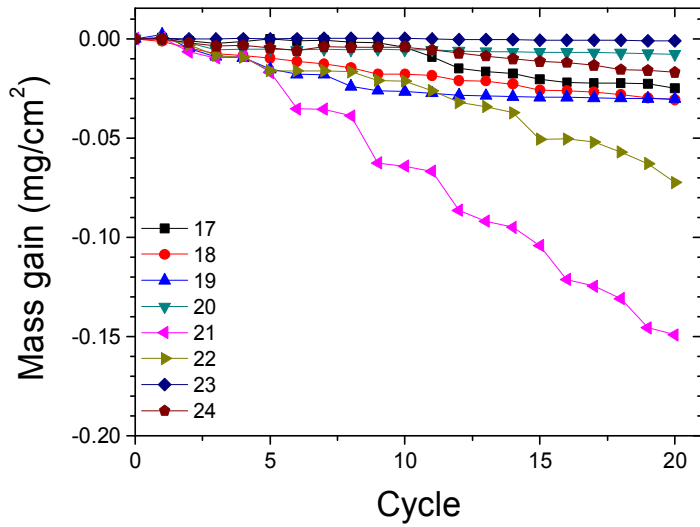


Fig. 3.1 (Continued)

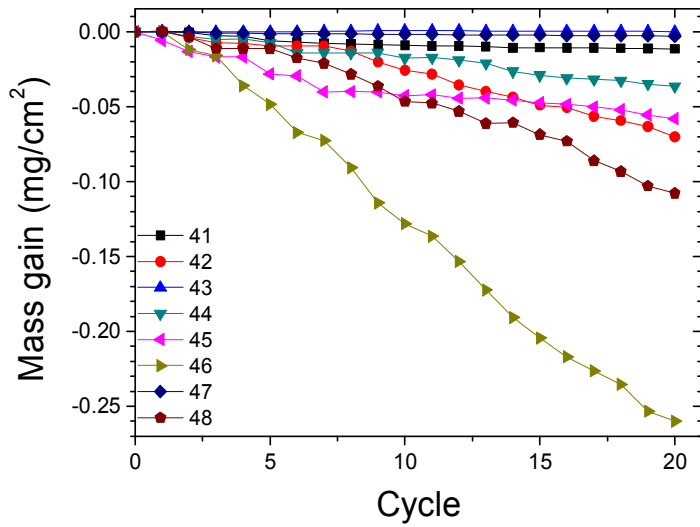
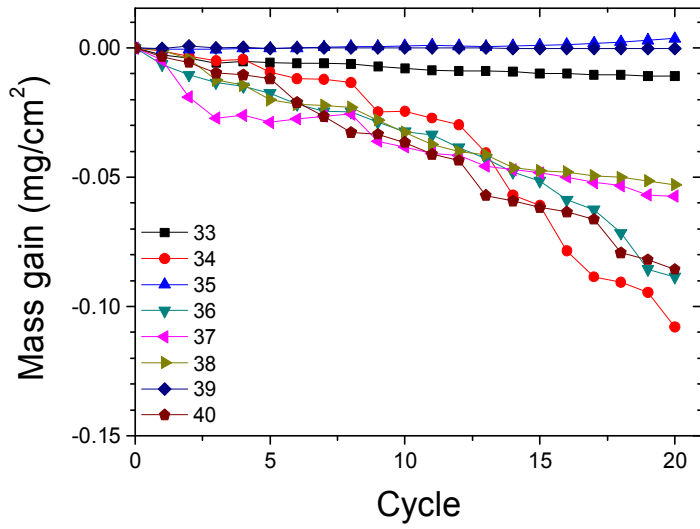


Fig. 3.1 (Continued)

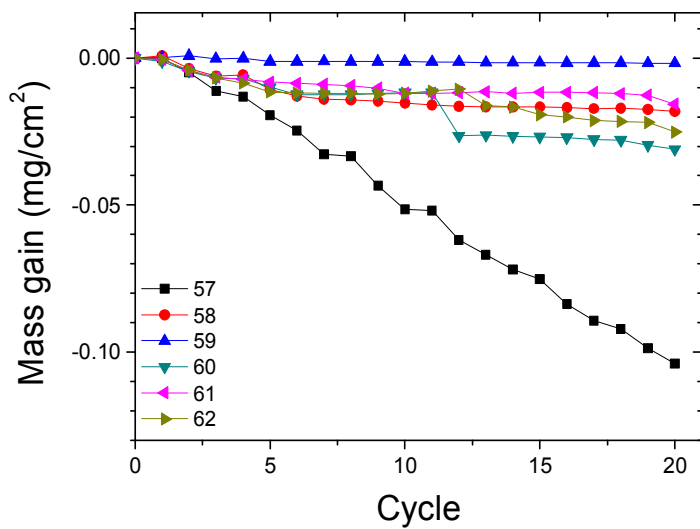
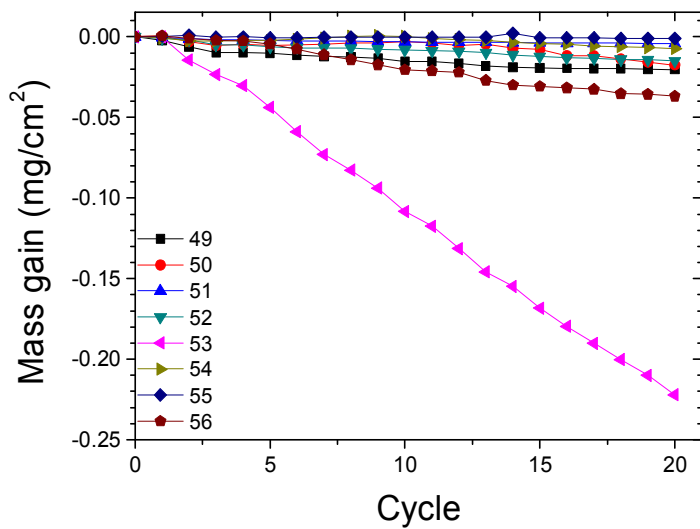


Fig. 3.1 (Continued)

## 2. 주효과, 상호효과

통계분석 중 분산분석을 활용하여 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 주효과와 원소간의 상호효과를 조사하였다(Fig. 3.2). Fig. 3.2 (a)에서 고온 부식 저항성에 영향을 주는 원소는 주로 Co, Cr, Al, Ti, Ta으로 나타났다. Cr, Cr, Al은 함량이 증가할수록 무게 변화량을 증가시켰다. 따라서 부식에 의한 무게 감소량을 줄여 부식저항성을 높이는 것으로 볼 수 있다. Ti, Ta은 미약하게 영향을 미쳤다. 반면에 Mo, W은 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 미미하거나, 약간 저하시켰다.

각 원소간의 상호작용이 있는지 알아보하고자 Fig. 3.2 (b)에 상호효과도를 나타내었다. 두 원소 간에 상호작용이 있는 경우에는 그래프의 기울기가 다른 원소의 함량에 따라 뚜렷하게 다른 것을 확인할 수 있다.

Co는 고온 부식 저항성을 향상시키는 원소로 나타났다. Co-Cr의 상호효과도를 보면 (Fig. 3.2 (b)의 두 번째 줄 첫 번째 칸의 그래프) Co 함량의 증가에 따라 무게 변화량이 대체로 증가하였다. 그러나 그 기울기는 합금 내 Cr의 함량이 높을수록 감소하였다. 즉, Cr은 Co가 부식 저항성을 향상시키는 효과를 감소시키는 것으로 해석되며, 마찬가지로 Co-Al의 상호작용도에서도 Al 함량이 증가할수록 Co의 효과가 줄어드는 뚜렷한 상호효과를 볼 수 있다. Co-Ta의 상호효과에서는 5Ta 함량에서만 상호작용이 일어나 Ta함량이 증가할수록 Co의 효과가 증대되었다. Co-Mo, Co-W, Co-Ti의 상호효과에서는 특별한 상호작용이 나타나지 않았다.

Cr은 고온 부식 저항성을 향상시켰다. Cr-Co의 상호효과도에서 Co 함량이 증가할수록 Cr의 효과가 줄어들었다. Cr-Al의 상호효과도에서도 Al의 함량이 증가할수록 Cr의 효과는 감소하였다. Cr-Ta의 상호효과도를 살펴보면 Ta 함량이 0, 5 % 일 때는 영향이 나타나지 않았지만 10Ta에서는 Cr의 효과가 줄어들었다. 반면에, Cr-W의 상호효과도에서는 W 함량이 증가할수록 Cr의 효과가 커졌으며, Cr-Mo의 상호효과도 에서도 Mo 함량이 증가할수록 Cr의 효과가 커졌다. Cr-Ti의 상호효과도에서는 특별한 상호작용이 관찰되지 않았다.

Mo은 함량이 증가할수록 고온 부식 저항성을 저하시켰다. Mo-Cr, Mo-Al의 상호효과도에 따르면 Cr, Al 함량이 증가할수록 Mo가 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 줄어들었다. Mo-Ta 상호효과도에서 Ta 함량이 10 %일 때만 Mo의 효과를 줄이는 현상이 나타났다. Mo-W, Mo-Ti, Mo-Co의 상호효과에서는 특별한



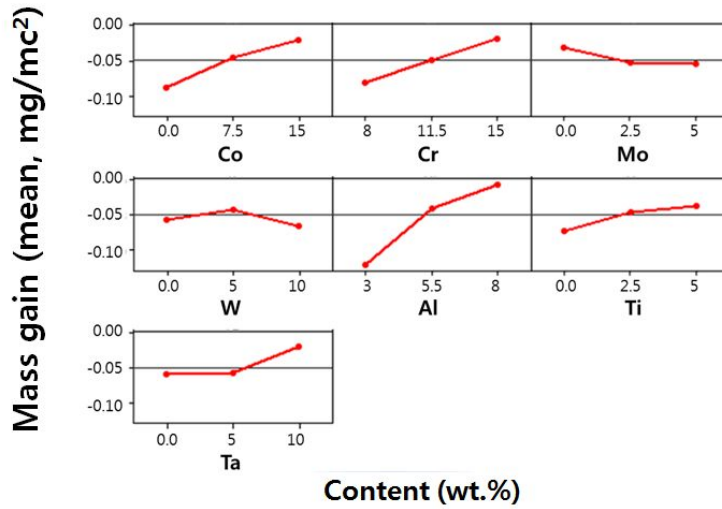
상호작용이 일어나지 않았다.

W은 대체적으로 고온 부식 저항성을 저하시켰다. W-Cr, W-Co, W-Al의 상호효과도를 살펴보면 Cr, Co, Al의 함량이 증가할수록 W의 효과가 줄어들었다. 특히 가장 높은 함량인 15 wt.% Co, 15 wt.% Cr, 8 wt.% Al가 첨가되었을 때, W의 함량이 증가할수록 고온 부식 저항성이 약간 향상되는 현상이 나타났다. W-Mo, W-Ta의 상호효과도에서는 2.5Mo, 5Ta에서만 상호효과를 일으켜 W의 효과를 증가시켰다. W-Ti의 상호효과도에서는 2.5Ti에서만 W의 효과를 저하시켰다.

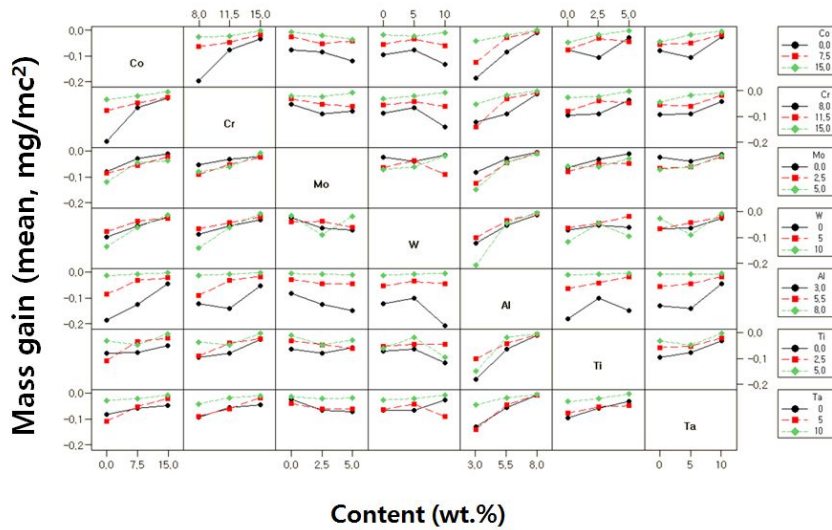
Al은 고온 부식 저항성을 크게 향상시켰다. Al-Co, Al-Cr의 상호효과도에서 Co, Cr의 함량이 증가할수록 Al의 효과가 점차 줄어들었다. Al-Ta 상호효과도에서는 10Ta 함량에서 Al의 효과를 줄였다. 반면에 Al-W의 상호효과도에서는 10W에서 Al의 효과가 증대되었다. Al-Mo, Al-Ti에서는 뚜렷한 상호효과가 나타나지 않았다.

Ti은 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 미약했다. Ti-Al의 상호효과도에서만 Al 함량이 Ti의 효과를 줄여 강한 상호작용을 일으켰다. 그 외 Ti-Co, Ti-Cr, Ti-Mo, Ti-W, Ti-Ta의 상호효과도에서는 상호효과가 나타나지 않았다.

Ta은 10Ta에서만 고온 부식 저항성을 향상시켰다. Ta-Cr, Ta-Co, Ta-Al의 상호효과도에서 Cr, Co, Al은 함량이 증가할수록 Ta 효과를 감소 시켰고, Ta-Mo, Ta-W, Ta-Ti상호효과도에서는 특별한 상호작용이 나타나지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 3.2 (a) Mass gain effect and (b) interactions of alloying elements on the mass gain by hot corrosion at 700 °C.

### 3. 회귀 분석

합금원소의 영향을 정량적으로 분석하기 위해서 회귀분석을 실시하였다. 독립변수는 합금원소의 함량(wt.%)으로 하고, 종속변수는 고온 부식 실험이 종료되었을 때의 최종 무게변화량으로 설정하였다. Fig. 3.3은 700 °C에서 20 사이클 실험이 진행된 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 합금들의 무게변화에 대한 회귀분석 결과의 잔차 그래프이다. 잔차 정규 확률도(Fig. 3.3 (a))로 피팅된 선을 따라 분포가 잘 났으며, 잔차 대 적합치(Fig. 3.3(b))일부 치우친 구간이 있지만, 비교적 랜덤하게 분포된 것을 확인할 수 있었다. 또한 히스토그램(Fig. 3.3(c))이 0을 중심으로 대칭적으로 그려졌으며, 잔차 대 데이터 순서가 특정한 패턴 없이 랜덤하게 나타난 것으로 보아 회귀분석이 잘 되었다고 판단할 수 있다(Fig. 3.3(d)). 회귀분석결과를 Table 3.3에 수치 값으로 표기하였다. R의 제곱은 독립변수가 종속변수를 얼마나 설명하는지를 의미하는 통계량으로 88.5 %였고, 수정된 R의 제곱은 73.0 %로 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.

Table 3.2는 최종 질량 변화량에 대한 회귀분석 결과이다. P 값이 0.05보다 작은 항은 Co, Cr, Al, Ti, Ta이다. 이차항 또는 상호작용항의 P값은 W\*W, Al\*Al, Co\*Cr, Co\*Al, W\*Al를 제외하고 대부분 0.05 보다 높았다.

가장 큰 계수값을 나타낸 원소는 Al으로 0.057891의 양수 값을 가지며 고온 부식 저항성을 향상시키는 원소였다. 이는 Fig. 3.2(a)의 주효과도와 일치하였다. 그 다음으로 양수 값을 가지는 원소는 Co, Cr, Ta, Ti으로 나타났다. 계수의 값이 음수 값을 가지는 원소는 Mo, W며, 이는 고온 부식 저항성을 저하시키는 원소로 역시 Fig. 3.2(a)의 주효과도와 일치하였다.

0.05보다 낮은 P값을 갖는 이차항을 살펴보면 W\*W, Al\*Al은 음수의 계수값을 가졌다. 이는 W과 Al은 함량이 증가할수록 고온 부식 저항성에 미치는 영향을 스스로 억제한다는 것을 의미한다. 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 줄어드는 정도는 계수의 값으로 알 수 있다. W 항의 계수인 -0.00128과 W\*W 항의 계수인 -0.02293을 살펴보면 -0.00128은 W의 정량적인 효과 감소의 값을 뜻하고, W\*W 항의 -0.02293

값은 -0.0128과 비교하여 더 낮은 값을 갖기 때문에 W 함량의 증가는 고온 부식 저항성 저하를 더욱 가속화시키는 것으로 볼 수 있다. Al\*Al은 -0.02814의 계수 값을 가지는데, Al 함량이 증가할수록 Al의 고온 부식 저항성 향상 효과가 감소하는 정도를 나타낸다.

마찬가지로 P값이 0.05보다 낮은 이차항인 Co\*Cr, Co\*Al은 계수가 음수를 가졌으며, 고온 부식 저항성에 미치는 영향을 저하시키는 방향으로 상호작용을 한다는 것을 나타내었다. 반면에 W\*Al의 계수는 양수 값을 가졌다. W와 Al은 서로의 상호작용을 통해 고온 부식 저항성을 향상시키는 효과가 있으며, Fig. 3.2(b)의 상호효과도와 일치한다.

이러한 회귀분석결과 값을 바탕으로 얻어진 회귀 방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{Mass gain} = & - 0.019865 + 0.034103 \text{ Co} + 0.031156 \text{ Cr} - 0.011283 \text{ Mo} - 0.004267 \text{ W} \\
 & + 0.057891 \text{ Al} + 0.018017 \text{ Ti} + 0.020328 \text{ Ta} - 0.015271 \text{ Co} \times \text{Co} - 0.007287 \text{ Cr} \times \text{Cr} + \\
 & 0.002649 \text{ Mo} \times \text{Mo} - 0.022931 \text{ W} \times \text{W} - 0.028143 \text{ Al} \times \text{Al} - 0.014273 \text{ Ti} \times \text{Ti} + 0.009736 \\
 & \text{Ta} \times \text{Ta} - 0.034614 \text{ Co} \times \text{Cr} + 0.003163 \text{ Co} \times \text{Mo} + 0.011641 \text{ Co} \times \text{W} - 0.032718 \text{ Co} \times \text{Al} - \\
 & 0.000617 \text{ Co} \times \text{Ti} - 0.002865 \text{ Co} \times \text{Ta} + 0.009233 \text{ Cr} \times \text{Mo} + 0.019496 \text{ Cr} \times \text{W} - 0.014941 \\
 & \text{Cr} \times \text{Al} - 0.009118 \text{ Cr} \times \text{Ti} - 0.004443 \text{ Cr} \times \text{Ta} + 0.011151 \text{ Mo} \times \text{W} + 0.015110 \text{ Mo} \times \text{Al} - \\
 & 0.005100 \text{ Mo} \times \text{Ti} + 0.010514 \text{ Mo} \times \text{Ta} + 0.023997 \text{ W} \times \text{Al} + 0.002705 \text{ W} \times \text{Ti} - 0.005724 \\
 & \text{W} \times \text{Ta} - 0.005860 \text{ Al} \times \text{Ti} - 0.021271 \text{ Al} \times \text{Ta} - 0.008580 \text{ Ti} \times \text{Ta}
 \end{aligned}$$

위의 식에 각 원소들의 함량(wt.%)를 대입하고 계산하면, 700 °C에서 합금의 고온 부식 무게변화량 값을 예측할 수 있다.

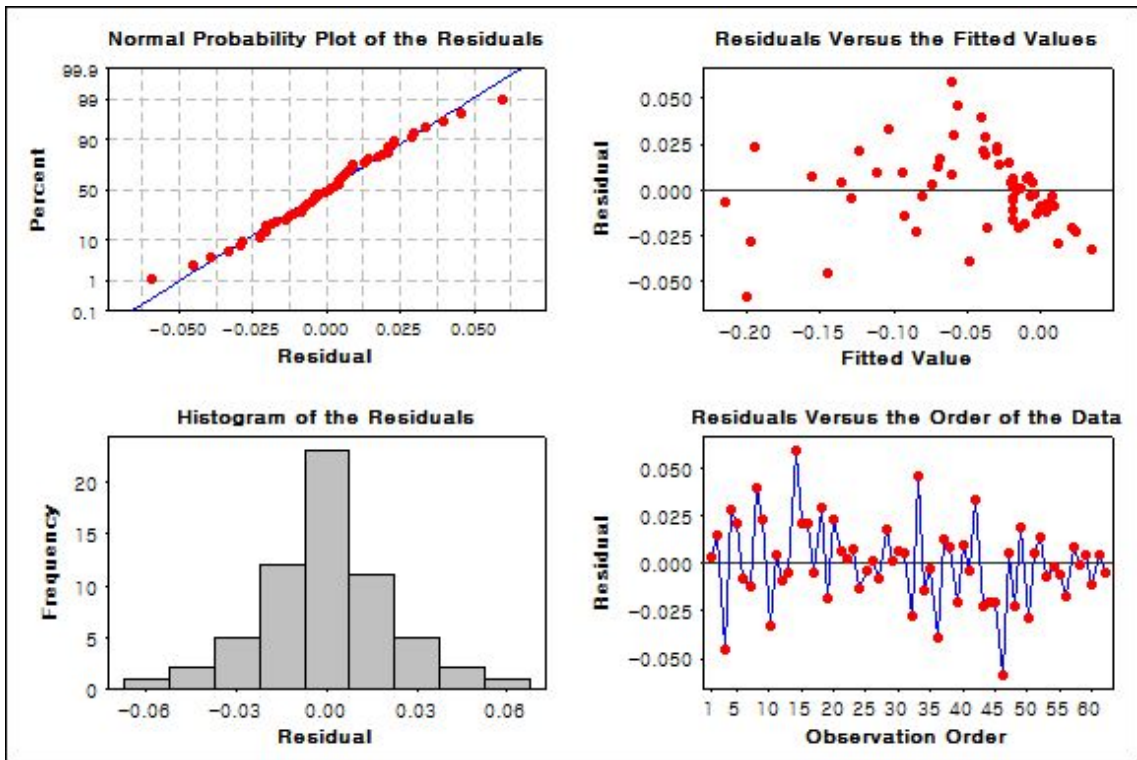


Fig. 3.3 Diagnostic plots at 700 °C (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.

Term	coefficient	SE of coefficient	T	P
Constant	-0.019865	0.013392	-1.483	0.150
Co	0.034103	0.006696	5.093	0
Cr	0.031156	0.006696	4.653	0
Mo	-0.011283	0.006696	-1.685	0.104
W	-0.004267	0.006696	-0.637	0.529
Al	0.057891	0.006696	8.646	0
Ti	0.018017	0.006696	2.291	0.012
Ta	0.020328	0.006696	3.036	0.005
Co*Co	-0.01527	0.008928	-1.71	0.099
Cr*Cr	-0.00729	0.008928	-0.816	0.422
Mo*Mo	0.002649	0.008928	0.297	0.769
W*W	-0.02293	0.008928	-2.568	0.016
Al*Al	-0.02814	0.008928	-3.152	0.004
Ti*Ti	-0.01427	0.008928	-1.599	0.122
Ta*Ta	0.009736	0.008928	1.091	0.285
Co*Cr	-0.03461	0.011598	-2.984	0.006
Co*Mo	0.003163	0.011598	0.273	0.787
Co*W	0.011641	0.011598	1.004	0.325
Co*Al	-0.03272	0.011598	-2.821	0.009
Co*Ti	-0.00062	0.011598	-0.053	0.958
Co*Ta	-0.00287	0.011598	-0.247	0.807
Cr*Mo	0.009233	0.011598	0.796	0.433
Cr*W	0.019496	0.011598	1.681	0.105
Cr*Al	-0.01494	0.011598	-1.288	0.209
Cr*Ti	-0.00912	0.011598	-0.786	0.439
Cr*Ta	-0.00444	0.011598	-0.383	0.705
Mo*W	0.011151	0.011598	0.961	0.345
Mo*Al	0.01511	0.011598	1.303	0.204
Mo*Ti	-0.0051	0.011598	-0.44	0.664
Mo*Ta	0.010514	0.011598	0.907	0.373
W*Al	0.023997	0.011598	2.069	0.049
W*Ti	0.002705	0.011598	0.233	0.817
W*Ta	-0.00572	0.011598	-0.494	0.626
Al*Ti	-0.00586	0.011598	-0.505	0.618
Al*Ta	-0.02127	0.011598	-1.834	0.078
Ti*Ta	-0.00858	0.011598	-0.74	0.466

S = 0.03280, R-square = 88.5 %, R-square(adjusted) = 73.0 %

Table 3.2 Regression coefficients for mass gain (700 °C), estimated for uncoded values

## 4. 산화물 분석

시편의 개수가 많아 무게 변화량 측정 결과를 바탕으로 무게변화량이 가장 많은 것, 중간인 것, 가장 적은 것을 각 3개씩 선별하여 분석하였다. Fig. 3.4는 무게 변화량에 따라 XRD 분석을 수행한 결과이다. 주로 형성된 산화물은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{Ni,Cr})\text{O}$ ,  $(\text{Ni,Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 로 나타났으며, 합금 원소에 따라  $\text{TiTaO}_4$ 와  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{NiTiO}$ 가 소량 검출되었다. 무게변화량이 적은 그룹(alloy-8, 54, 59)에서는  $\text{TiTaO}_4$ 와  $\text{NaTaO}_3$ 가 나타났고,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 피크 세기는 다른 그룹보다 비교적 낮았다. 중간그룹(alloy-40, 48, 57)에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{Ni,Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 가 주로 검출되었으며, alloy-40의 경우  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{Ni,Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Ni,Co})\text{O}$  피크가 나타났고 그 외 다른 상은 검출되지 않았다. 무게변화량이 많은 그룹(alloy-32, 46, 53)에서는  $(\text{Ni,Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  피크가 강하게 나타났으며,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{NiTiO}_3$ 가 소량 검출되었다.

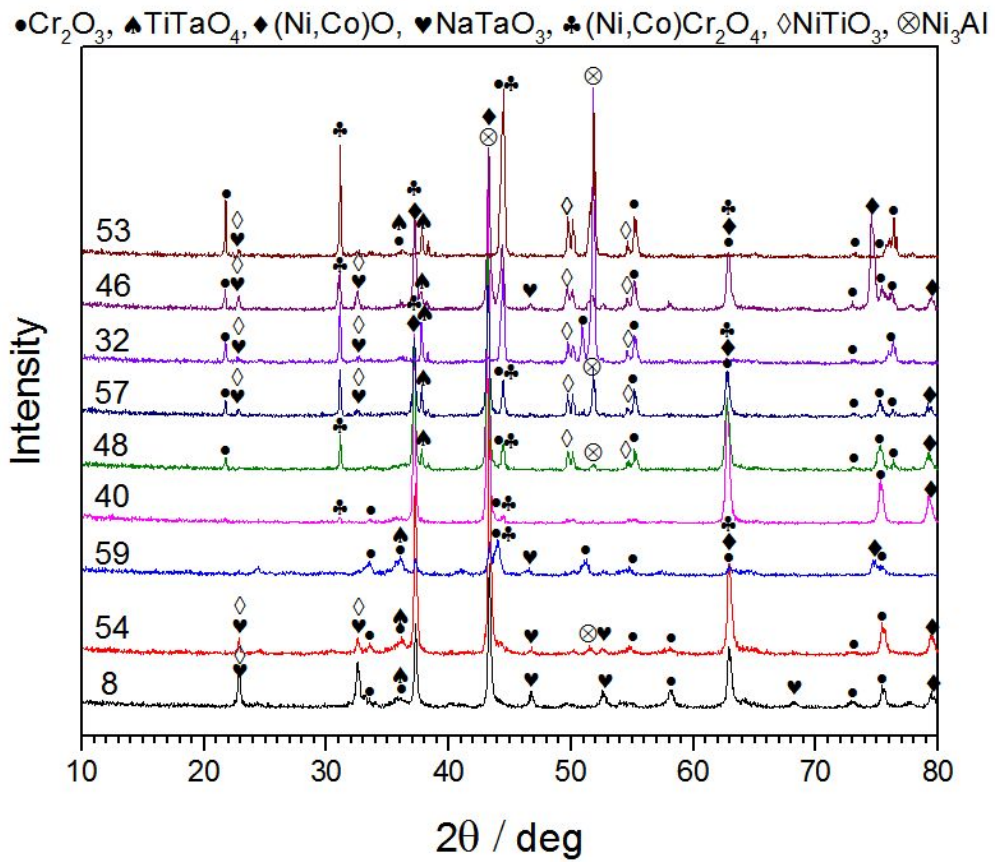


Fig. 3.4 XRD patterns of the corrosion products of selected alloys corroded at 700 °C.

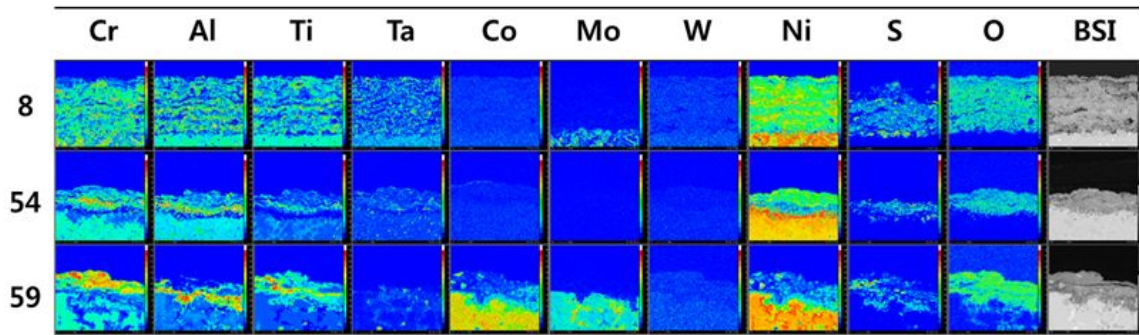


## 5. 부식층의 단면분석

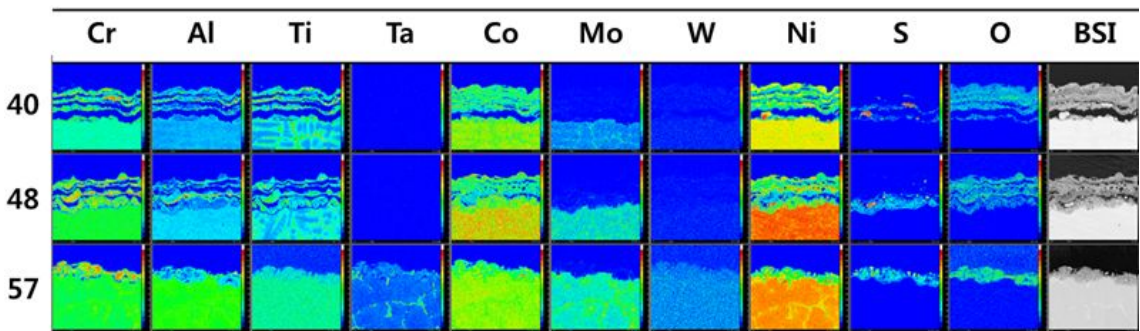
Fig. 3.5는 700 °C에서 20 사이클 동안 실험 후 부식된 시편의 단면을 EPMA로 분석한 결과이다. 무게변화량이 적은 그룹(alloy-8, 54, 59)의 단면을 살펴보면 Cr, Al, Ti이 산화물층에 전체적으로 분포하며, 특히 alloy-8에서는 Ta은 산화물 층에 분포하였다. Co와 Mo, W은 산화물층에 분포하지 않았다. S은 산화물층 및 산화물층과 금속사이에 분포하였다. alloy-8, 54에서는 Ni 산화물이 많이 형성되었고, alloy-59은 최외각 산화물층에 거의 형성되지 않았으며 이는 alloy-59의 (Ni,Co)O 피크가 alloy-8, 54 합금과 다르게 낮은 현상과 일치한다.(Fig. 3.4)

무게변화량이 중간인 그룹(alloy-40, 48, 57)은 Cr, Al, Ti, Co가 부식층에 전체적으로 분포하며, alloy-40, 48에서는 적층구조의 부식층이 관찰되었다. 무게변화량이 적은 그룹과 비슷하게 Mo, W은 기지와 부식층 사이에 분포하거나 부식층과 기지 계면에서 분포하였고, alloy-57은 부식층 전체에 분포하였다.

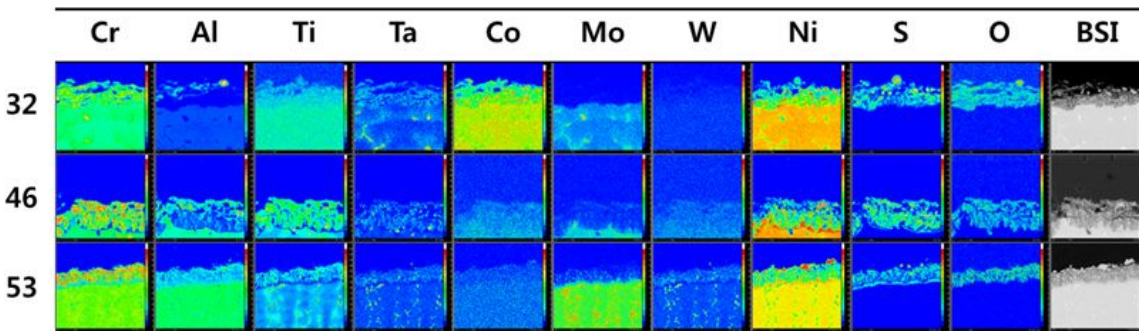
무게변화량이 많은 그룹(alloy-32, 46, 53)은 Cr, Al, Ti이 부식층에 분포했으며, alloy-32, 46은 부식층에서 Al 농도가 낮게 분포하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.5 Cross-sectional EPMA image and corresponding elements mapping (Cr, Al, Ti, Ta, Co, Mo, W, Ni, S, O) of selected alloys after hot corrosion 700°C ; (a) low, (b) moderate, and (c) high corrosion rate group.

## 제 2 절 900 °C에서 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 영향 조사

### 1. 무게변화량

니켈기 초내열합금의 고온 부식 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 900 °C에서 16 사이클 동안 주기적인 고온 부식 방법으로 실험하였다. 사이클에 따른 무게변화량을 Fig. 3.6에 그래프로 표시하였다. 고온 부식 실험이 진행됨에 따라 모든 시편들의 무게가 점점 감소하였으며, 합금의 조성에 따라 부식 속도에 차이가 있었다. 16 사이클의 실험이 종료된 후 평균 무게변화량은  $-0.10827 \text{ g/cm}^2$ 이고, 가장 낮은 무게 변화량  $-0.000820064 \text{ g/cm}^2$ 로, 합금은 alloy-8(Ni-0Co-11.5Cr-2.5Mo-5W-5.5Al-5Ti-10Ta)였다. 반면에 가장 큰 무게 변화량은  $-0.50543 \text{ mg/cm}^2$ 로, 합금은 alloy-13(Ni-0Co-8Cr-2.5Mo-0W-5.5Al-2.5Ti-5Ta)이었다.

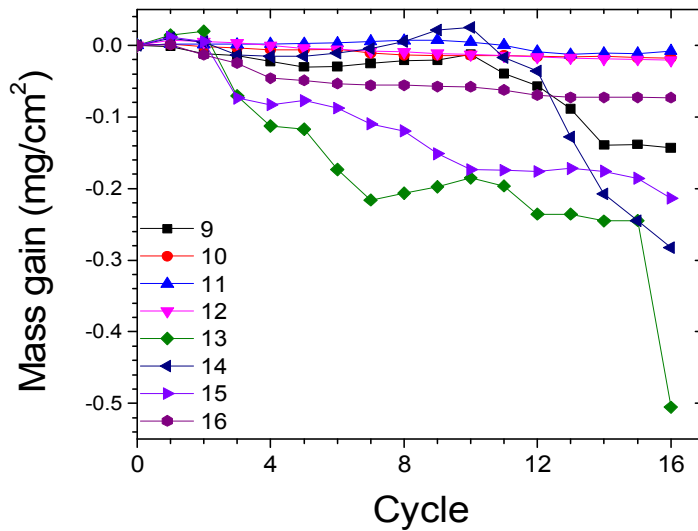
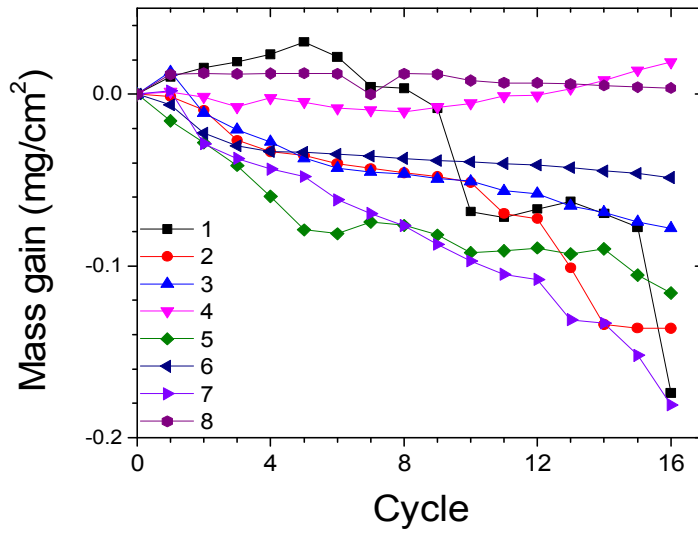


Fig. 3.6 Mass gain of Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al-(0~5)Ti-(0~10)Ta-0.1C-0.01B alloy during cyclic hot corrosion at 700 °C.

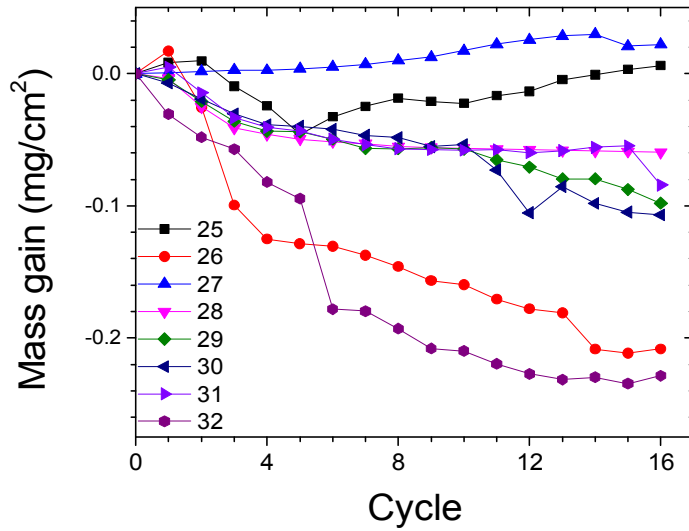
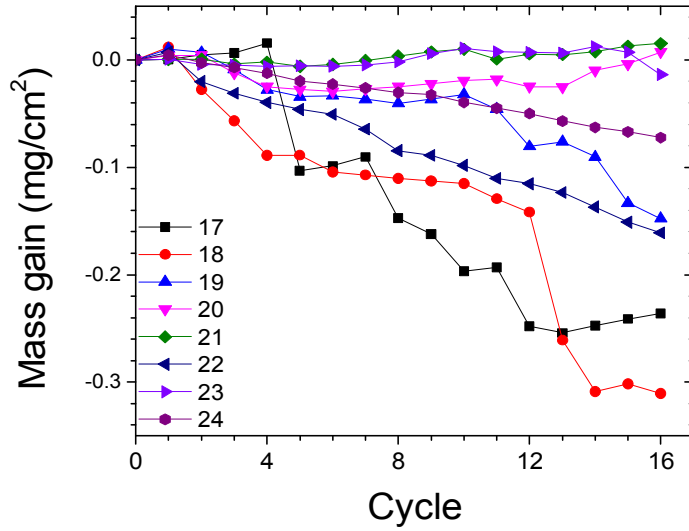


Fig. 3.6 (Continued)

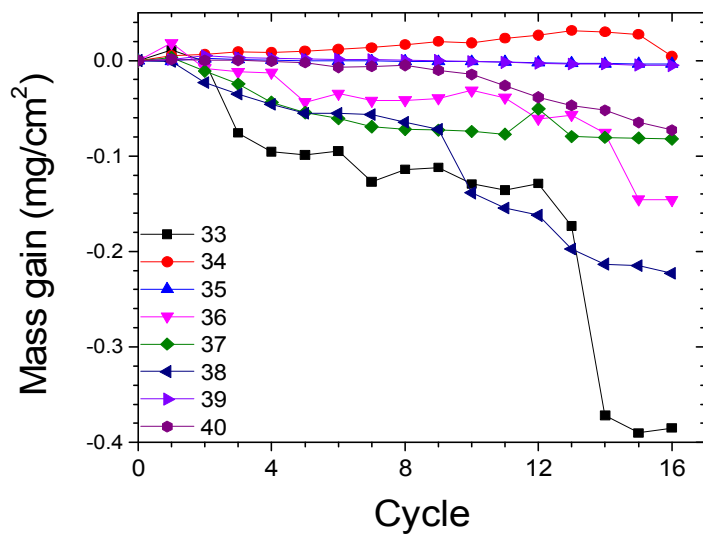
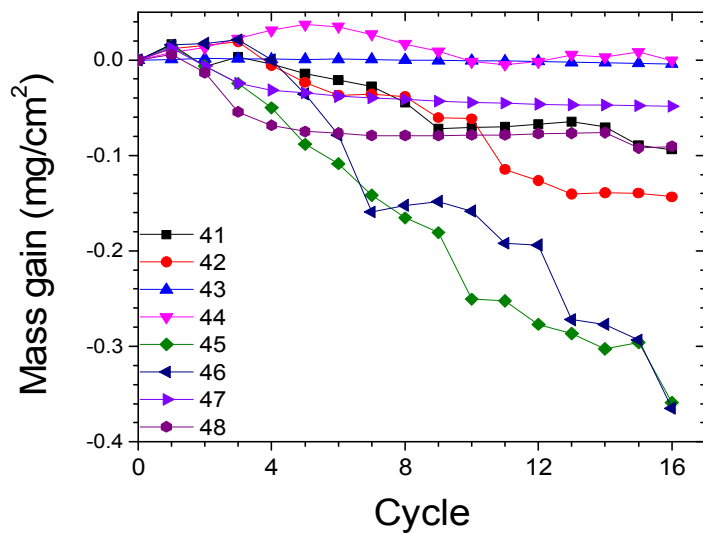


Fig. 3.6 (Continued)

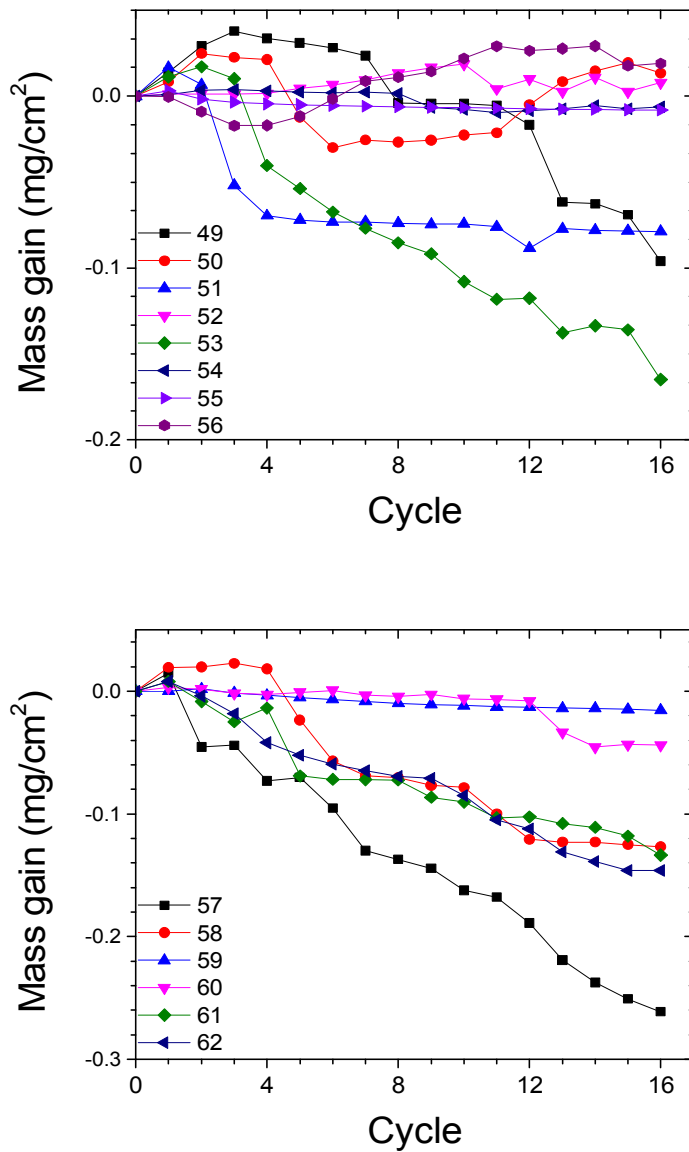


Fig. 3.6 (Continued)

## 2. 주효과, 상호효과

통계분석 중 분산분석을 활용하여 Co, Cr, Mo, W, Al, Ti, Ta의 주효과와 원소간의 상호효과를 조사하였다(Fig. 3.7). Fig. 3.7(a)의 주효과도를 보면 900 °C 고온 부식 저항성에 영향을 주는 원소는 주로 Co, Cr, Al, Ti, Ta으로 나타났다. Ti은 함량이 증가할수록 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 증가하였고, Co, Cr, Ti, Ta은 미약하게 영향을 미쳤다. 반면에 Mo은 함량이 증가하면 고온 부식 저항성을 저하시켰다. W과 Al은 불규칙으로 고온 부식 저항성을 각각 저하, 향상 시켰다.

각 원소간의 상호작용이 있는지 알아보고자 Fig. 3.7(b)에 상호효과도를 나타내었다. 그래프의 방향이 양의 방향을 가지면 고온 부식 저항성이 향상되는 효과가 있으며, 반대로 음의 방향으로 기울기를 가지면 효과를 저하시키는 영향을 뜻한다. 두 원소간에 상호작용이 있는 경우에는 그래프의 기울기가 다른 원소의 함량에 따라 뚜렷하게 다른 것을 확인할 수 있다.

Co는 고온 부식 저항성을 미약하게 향상시키는 원소로 나타났다. Co-Cr의 상호효과도를 보면(Fig. 3.7 (b)의 두 번째 줄 첫 번째 칸의 그래프) 합금 내 Cr의 함량이 높을수록 Co의 효과를 감소시켰다. 즉, Cr은 Co가 부식 저항성을 향상시키는 효과를 감소시키는 것으로 해석되며, 마찬가지로 Co-W의 상호작용도에서도 W 함량이 증가할수록 Co의 효과가 줄어드는 뚜렷한 상호효과를 볼 수 있다. Co-Mo, Co-Al, Co-Ti, Co-Ta의 상호효과에서는 특별한 상호작용이 나타나지 않았다.

Cr은 고온 부식 저항성을 미약하게 향상시켰다. Cr-Co의 상호효과도에서 Co함량이 증가할수록 비교적 Cr의 효과가 줄어들었다. Cr-W의 상호효과도에서도 W의 함량이 증가할수록 Cr의 효과는 감소하였다. 역시 Cr-Mo, Cr-Al의 상호효과도를 살펴보면 Al 함량이 증가할수록 미약하게 Cr의 효과가 줄어들었다. 반면에, Cr-Ti의 상호효과도에서는 Ti 함량이 증가할수록 Cr의 효과가 커졌다. Cr-Ta의 상호효과도에서는 특별한 상호작용이 일어나지 않았다.

Mo은 함량이 증가할수록 그래프의 방향이 음의 방향을 가지며 고온 부식 저항성을 저하시켰다. Mo-Co, Mo-Al, Mo-Ti의 상호효과도에 따르면 Co, Al, Ti 함량이 증가할수록 Mo가 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 줄어들었다. 반면에 Mo-W은 W 함량이 증가하면 Mo의 효과를 미약하게 향상시켜 고온 부식을 가속시켰다. Mo-Cr, Mo-Ta의 상호효과에서는 특별한 상호작용이 일어나지 않았다.

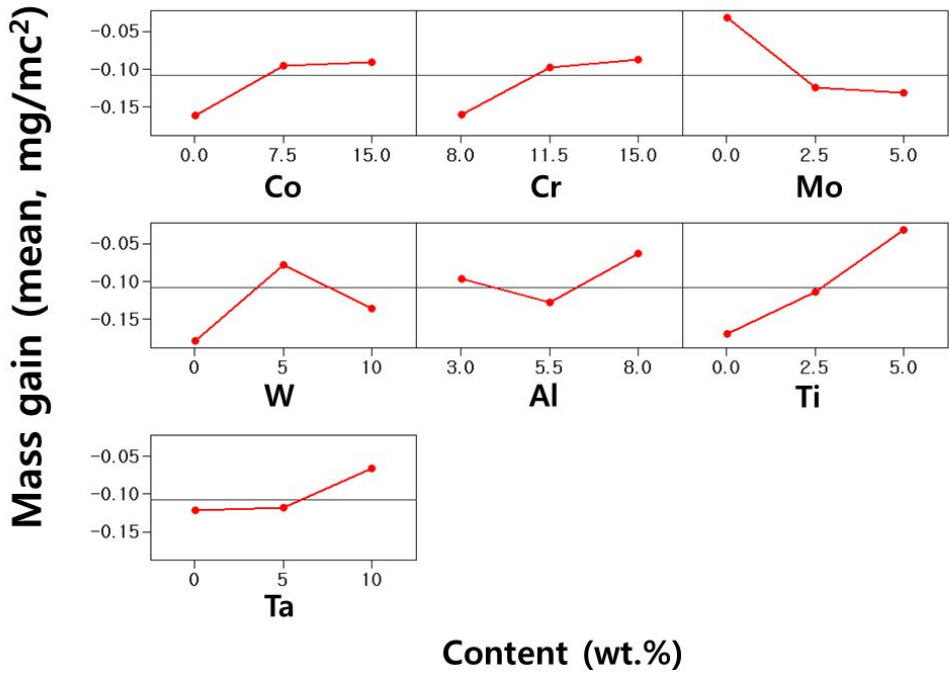


W은 Mo과 비슷하게 고온 부식 저항성을 저하시켰지만 함량에 따라 불규칙적인 모습이 나타났다. 5W 함량을 가지면 고온 부식 저항성을 향상시키는 방향이 나타났지만, 10W에서는 고온 부식 저항성을 저하시켰다. W-Co의 상호효과도를 보면 Co 함량이 7.5Co 이상 함량을 가지면 W의 효과가 줄어들어 상호효과를 나타냈다. W-Ti의 상호효과를 살펴보면 Ti의 함량이 5Ti 함량으로 가장 높은 함량을 가지고 있을 때, 강한 상호작용을 일으키고 W의 고온 부식 저항성을 저하시키는 효과가 줄어들었다. W-Ta의 상호효과도에서도 10Ta 함량을 가지면 W의 효과가 줄어들었다. W-Cr, W-Mo, W-Al에서는 상호효과가 나타나지 않았다.

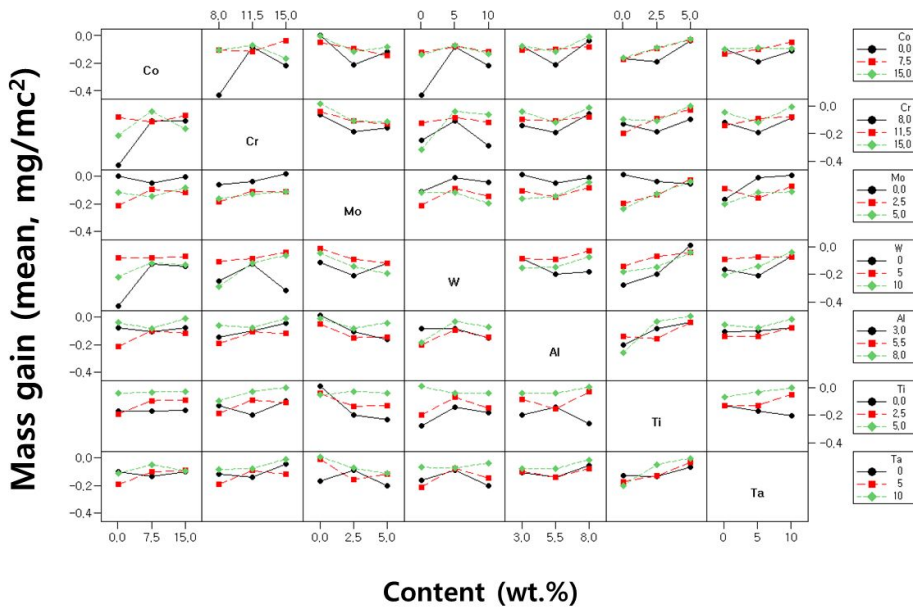
Al은 고온 부식 저항성을 향상시켰지만 W과 비슷한 불규칙적인 형태로 나타났다. 5.5Al에서는 고온 부식 저항성을 저하시켰지만 8Al에서는 향상시키는 효과가 나타났다. Al-Ti의 상호효과도에서 Ti 함량이 증가하면 Al과 상호작용을 일으켜 Al의 불규칙적인 효과가 상쇄되었고, Al-W의 상호효과도에서는 W함량이 증가하면 상호작용을 일으켜 Al의 고온 부식 저항성을 향상시키는 효과가 나타났다. Al-Co의 상호효과도에서는 불규칙적인 5.5Al의 효과를 줄이는 상호작용을 일으켰다. Al-Cr, Al-Mo, Al-Ta에서는 뚜렷한 상호효과가 나타나지 않았다.

Ti은 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 모든 원소 중 가장 크게 작용하였다. Ti-Co의 상호효과도에서 Co함량이 7.5Co이상 들어가면 Ti의 효과를 줄였으며, Ti-W, Ti-Ta의 상호효과도에서 각각의 W, Ta이 증가할수록 Ti의 효과가 줄어들었다. 반면에 Ti-W의 상호효과도에서는 W의 함량이 증가하면 Ti의 고온 부식 저항성을 향상시키는 효과가 증대되었다. Ti-Cr, Ti-Mo은 상호효과가 나타나지 않았다.

Ta은 10Ta에서만 고온 부식 저항성을 향상시켰다. Ta-Co의 상호효과도에서 Co 함량이 증가하면 Ta의 효과가 줄어들어 상호작용을 일으켰다. 반면에 Ta-Mo, Ta-W, Ta-Ti의 상호효과도에서는 각각의 Mo, W, Ti가 증가할수록 Ta의 효과가 향상되는 상호작용이 나타났다. Ta-Cr, Ta-Al의 상호효과도에서는 특별한 상호작용이 나타나지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 3.7 (a) Mass gain effect and (b) interactions of alloying elements on the mass gain by hot corrosion at 900 °C.

### 3. 회귀분석

합금원소의 영향을 정량적으로 분석하기 위해 회귀분석을 실시하였다. 독립변수는 합금원소의 함량으로 하고, 종속변수는 고온 부식 실험이 종료되었을 때의 최종 무게변화량을 설정하였다. Fig. 3.8은 900 °C에서 20 사이클 실험이 진행된 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 합금들의 무게변화에 대한 회귀분석 결과의 잔차 그래프이다. Fig. 3.8(a)는 잔차 정규 확률도로 피팅된 선을 따라 분포가 잘 났으며, 잔차 대 적합지(Fig. 3.8(b))도 비교적 랜덤하게 분포된 것을 확인할 수 있었다. 또한 히스토그램(Fig. 3.8(c))이 0을 중심으로 대칭적으로 그려졌으며, 잔차 대 데이터가 특정한 패턴 없이 랜덤하게 나타난 것으로 보아 회귀 분석이 잘되었다고 판단된다. 회귀분석 결과 Table을 Table 3.3에 나타내었다. R의 제곱은 88.03 %였고, 수정된 R의 제곱은 53.8 %로 큰 차이를 나타냈다. 이런 차이는 700 °C보다 900 °C 고온 부식 환경에서 합금원소가 고온 부식 저항성에 불규칙적으로 영향을 미치기 때문에 분석 결과에 큰 오차를 만든 것으로 판단된다.

Table 3.3을 살펴보면 최종 질량 변화량에 대한 회귀분석 결과를 나타낸 테이블로 P 값이 0.05 보다 작은 항은 Ti, Mo, Cr, Co이다. 이차항 또는 상호작용항은 W\*W, Cr\*W, Co\*Cr, Mo\*Ti으로 P값이 0.05 보다 낮았다.

가장 큰 계수 값을 보인 원소는 Ti으로 0.073924의 양수 값을 가지며 900 °C 고온 부식 저항성을 가장 높게 향상 시키는 원소였다. 이는 주효과도 Fig. 3.7 (a)와 일치하였다. 다음으로 양수 값을 가지는 원소로는 Cr, Co, Ta, W, Al였으며, 이들 원소는 Ti 원소와 비교하여 상대적으로 낮은 계수 값을 가졌다. 계수 값이 유일하게 음수를 가진 원소는 -0.04933을 가진 Mo 였으며, Fig. 3.7 (a)의 주효과도와 일치하였다.

0.05 보다 낮은 P값을 갖는 이차항을 살펴보면 W\*W항이 유일하였다. 계수는 음수 값인 -0.07448 을 가졌다. 이는 W 함량이 증가할수록 W의 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 스스로 줄어드는 것을 알 수 있다.

마찬가지로 0.05 보다 낮은 상호효과항인 Cr\*W, Mo\*Ti, Co\*Cr의 이차항을 살펴보면 계수값은 각각 0.073924, 0.065513, -0.06939을 가지며 Cr\*W, Mo\*Ti 항은 함량이 증가할수록 서로의 상호작용을 통해 각각 원소의 효과를 증대시켰다. 반면에 Co\*Cr 항은

음수 값을 가지며 서로 상호작용하여 서로의 효과가 감소되는 상호효과가 나타나 Fig. 3.7(b)의 상호효과도와 일치하였다.

이러한 회귀분석결과 값을 바탕으로 얻어진 회귀 방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{Mass gain} = & - 0.272571 + 0.0454113 \text{ Co} + 0.0624617 \text{ Cr} - 0.0786364 \text{ Mo} - 0.0132953 \\
 & \text{W} - 0.0974424 \text{ Al} - 0.0500323 \text{ Ti} - 0.0110923 \text{ Ta} - 0.000523173 \text{ Co} \times \text{Co} - 0.00203411 \\
 & \text{Cr} \times \text{Cr} + 0.00610744 \text{ Mo} \times \text{Mo} - 0.00297926 \text{ W} \times \text{W} + 0.00687724 \text{ Al} \times \text{Al} + 0.00173434 \\
 & \text{Ti} \times \text{Ti} + 0.000840736 \text{ Ta} \times \text{Ta} - 0.00264357 \text{ Co} \times \text{Cr} + 0.000549200 \text{ Co} \times \text{Mo} - 0.00134997 \\
 & \text{Co} \times \text{W} + 0.000403200 \text{ Co} \times \text{Al} + 0.0000832667 \text{ Co} \times \text{Ti} + 0.0000991667 \text{ Co} \times \text{Ta} - \\
 & 0.000925714 \text{ Cr} \times \text{Mo} + 0.00422421 \text{ Cr} \times \text{W} - 0.00161600 \text{ Cr} \times \text{Al} + 0.00180714 \text{ Cr} \times \text{Ti} + \\
 & 0.0000328571 \text{ Cr} \times \text{Ta} - 0.00285400 \text{ Mo} \times \text{W} + 0.00577120 \text{ Mo} \times \text{Al} + 0.0104820 \text{ Mo} \times \text{Ti} - \\
 & 0.00178040 \text{ Mo} \times \text{Ta} + 0.00363600 \text{ W} \times \text{Al} - 0.00298680 \text{ W} \times \text{Ti} + 0.000713600 \text{ W} \times \text{Ta} + \\
 & 0.00414920 \text{ Al} \times \text{Ti} + 0.000220400 \text{ Al} \times \text{Ta} + 0.00271150 \text{ Ti} \times \text{Ta}
 \end{aligned}$$

위의 식에 각 원소들의 함량(wt.%)를 대입하고 계산하면, 900 °C에서 합금의 고온 부식 무게변화량 값을 예측할 수 있다.

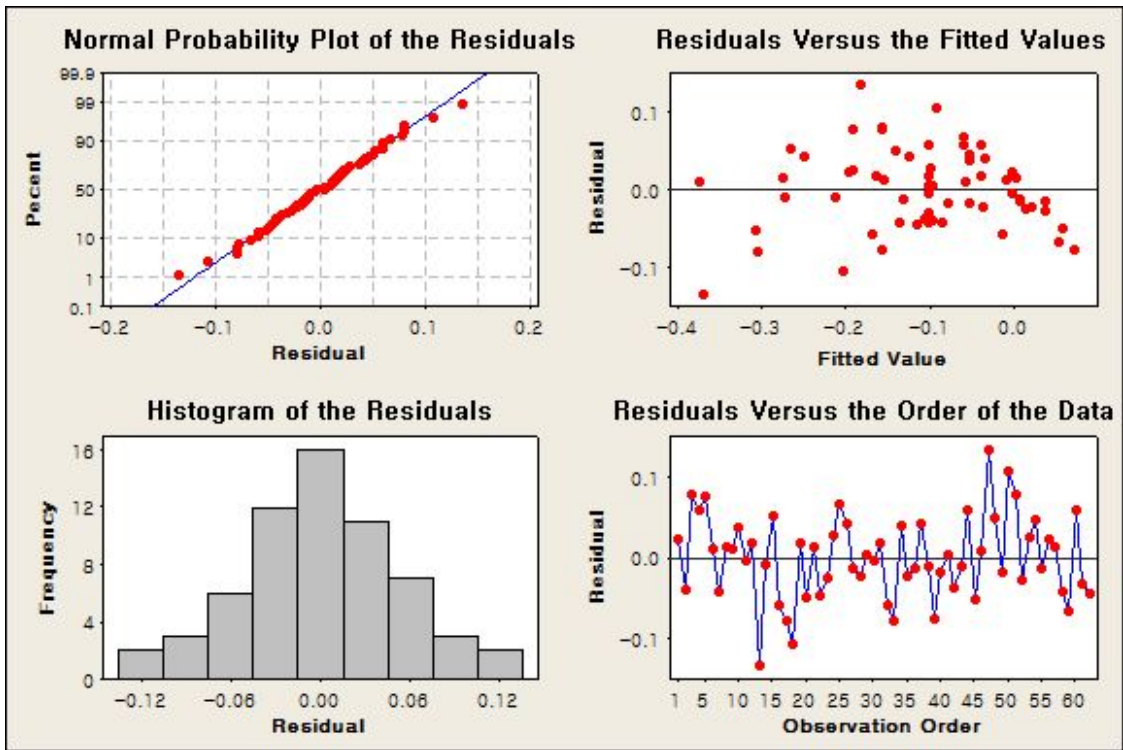


Fig. 3.8 Diagnostic plots at 900 °C (a) normal probability plot of the residuals, (b) residual vs. the fitted values, (c) histogram of the residuals, and (d) residual vs. the order of the data.

Term	coefficient	SE of coefficient	T	P
Constant	-0.10215	0.03217	-3.175	0.004
Co	0.035306	0.01609	2.195	0.037
Cr	0.03658	0.01609	2.274	0.031
Mo	-0.04963	0.01609	-3.085	0.005
W	0.021649	0.01609	1.346	0.19
Al	0.016826	0.01609	1.046	0.305
Ti	0.069238	0.01609	4.304	0
Ta	0.027723	0.01609	1.724	0.097
Co*Co	-0.02943	0.02145	-1.372	0.182
Cr*Cr	-0.02492	0.02145	-1.162	0.256
Mo*Mo	0.038172	0.02145	1.78	0.087
W*W	-0.07448	0.02145	-3.473	0.002
Al*Al	0.042983	0.02145	2.004	0.056
Ti*Ti	0.01084	0.02145	0.505	0.618
Ta*Ta	0.021018	0.02145	0.98	0.336
Co*Cr	-0.06939	0.02786	-2.491	0.019
Co*Mo	0.010298	0.02786	0.37	0.715
Co*W	-0.05062	0.02786	-1.817	0.081
Co*Al	0.00756	0.02786	0.271	0.788
Co*Ti	0.001561	0.02786	0.056	0.956
Co*Ta	0.003719	0.02786	0.133	0.895
Cr*Mo	-0.0081	0.02786	-0.291	0.774
Cr*W	0.073924	0.02786	2.653	0.013
Cr*Al	-0.01414	0.02786	-0.508	0.616
Cr*Ti	0.015812	0.02786	0.568	0.575
Cr*Ta	0.000575	0.02786	0.021	0.984
Mo*W	-0.03568	0.02786	-1.28	0.212
Mo*Al	0.03607	0.02786	1.295	0.207
Mo*Ti	0.065513	0.02786	2.351	0.027
Mo*Ta	-0.02226	0.02786	-0.799	0.432
W*Al	0.04545	0.02786	1.631	0.115
W*Ti	-0.03734	0.02786	-1.34	0.192
W*Ta	0.01784	0.02786	0.64	0.528
Al*Ti	0.025933	0.02786	0.931	0.361
Al*Ta	0.002755	0.02786	0.099	0.922
Ti*Ta	0.033894	0.02786	1.217	0.235

S = 0.07880, R-square = 80.3 %, R-square(adjusted) = 53.8 %

Table. 3.3 Regression coefficients for mass gain (900 °C), estimated for uncoded values

## 4. 산화물 분석

시편의 개수가 많아 무게 변화량 측정 결과를 바탕으로 무게변화량이 가장 많은 것, 중간인 것, 가장 적은 것을 각 3개씩 선별하여 분석하였다. Fig. 3.9는 무게 변화량에 따라 XRD 분석을 수행한 결과이다. 합금 조성에 따라 형성된 산화물의 상은 다르게 나타났으며 그룹 별로 산화물이 다르게 나타났다. 무게변화량이 적은 그룹(ally-8, 35, 55)에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 나타났고, 무게변화량이 적은 그룹에서도 조성에 따라 각각의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 피크 세기가 다르게 나타났다. 무게변화량이 중간그룹(ally-30, 51, 62)에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  주로 검출되었으며, alloy-62의 경우  $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$  피크가 주로 나타났다. 그 외 다른 상은 검출되지 않았다. 무게변화량이 많은 그룹(ally-33, 46, 57)에서는  $\text{NaTaO}_3$ 와  $\text{NiTiO}_3$ ,  $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$  나타나고 다른 상의 피크는 강하지 않았다.

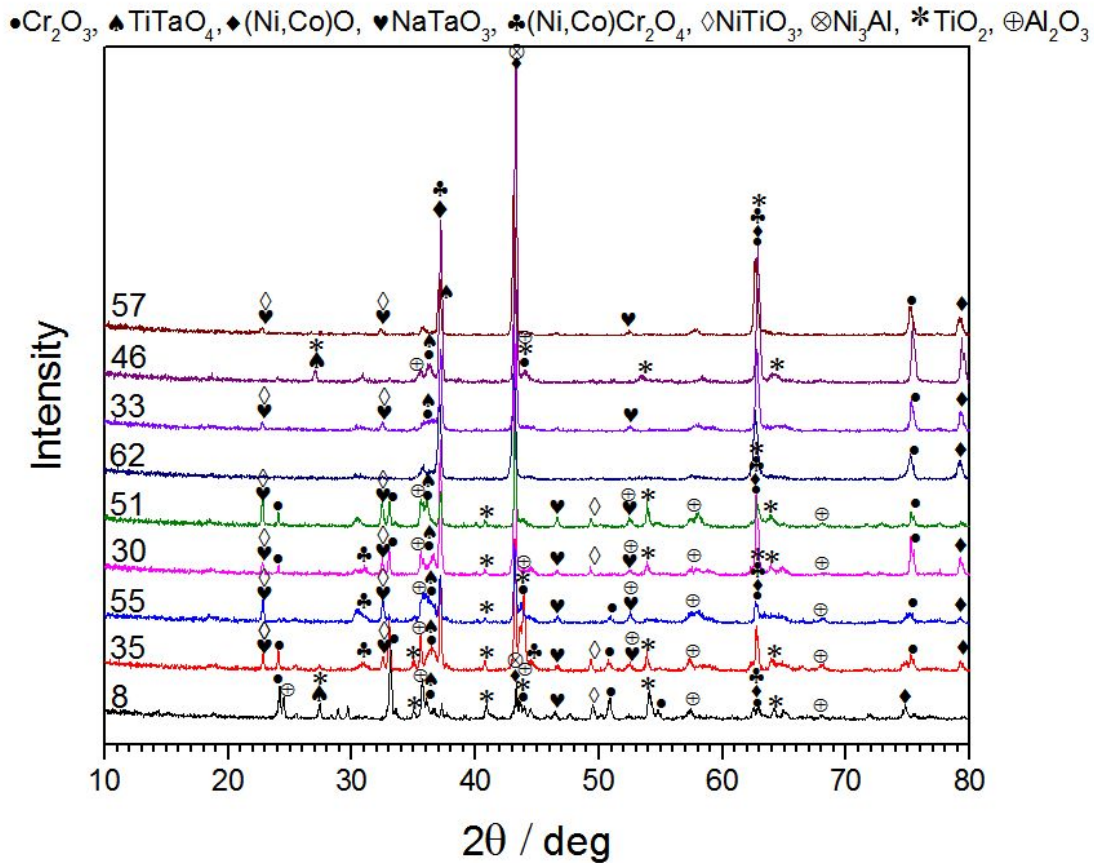


Fig. 3.9 XRD patterns of the corrosion products of selected alloys corroded at 900 °C

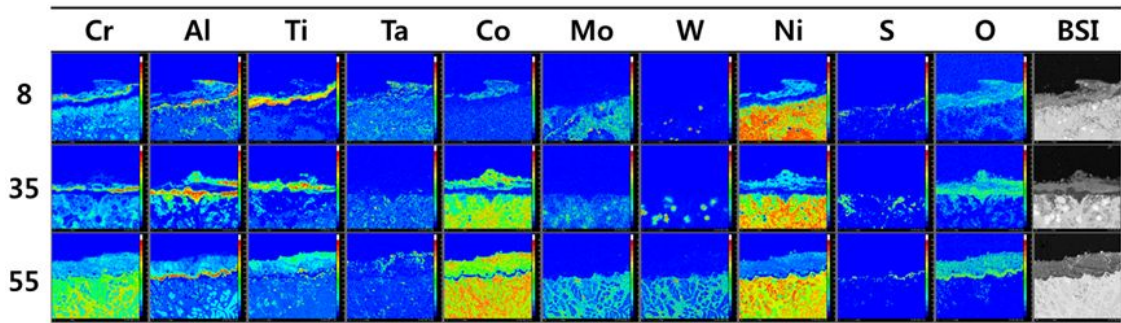


## 5. 부식층의 단면분석

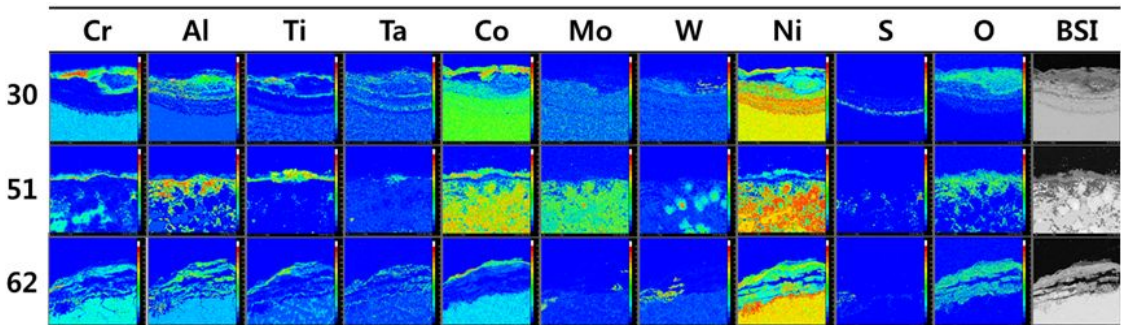
Fig. 3.10은 900 °C에서 16 사이클 동안 실험 후 부식된 시편의 단면을 EPMA 분석한 결과이다. 무게변화량이 적은 그룹(alloy-8, 35, 55)의 단면을 살펴보면 주로 Cr, Al, Ti, Co이 산화물층에 전체적으로 분포하며, Co가 없는 alloy-8에서는 검출되지 않았다. Mo, W은 산화물층에 분포하지 않았지만, W은 기지내에 Co, Ni 위치와 공유하며 금속간화합물을 석출시킨 것으로 보인다. S은 산화물층과 기지 사이에 분포하였다. Ta은 미약하게 산화물층에서 검출되었으며, Ni 역시 산화물층에 약하게 검출되었고, 주로 기지에 분포하였다.

무게변화량이 중간인 그룹(alloy-30, 51, 62)은 Cr, Al, Ti, Co가 부식층에 전체적으로 분포하였지만, 약하게 검출되었다. alloy-30, 51의 산화물층은 각각 Cr 산화물과 Al, Ti 산화물이 다른 원소와 다르게 높은 농도로 분포하였으며, alloy-60은 특별히 높은 농도의 원소가 나타나지 않았다. Mo, W은 산화물층에서 검출되지 않았다. Ni은 산화물층과 기지에 분포하였고, S는 alloy-30에서 연속적인 층을 형성하였고 alloy-51, 62에서는 간헐적으로 분포하였다.

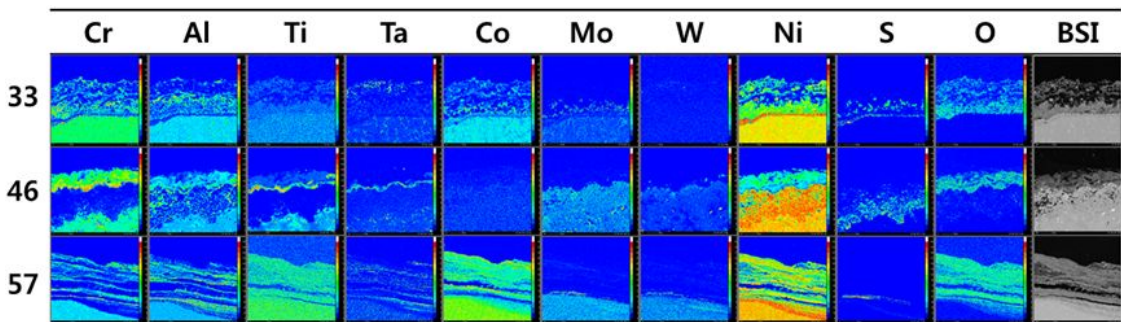
무게변화량이 많은 그룹(alloy-33, 46, 57)은 Cr, Al, Ti, Ta, Co들이 산화층에 분포했으나 농도는 낮았다. Mo과 W은 역시 산화층에서 검출되지 않았으며 Ni은 산화물층과 기지에서 모두 검출되었다. S는 Ni의 분포와 일치하며 주로 산화물층과 기지 사이에서 검출되었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.10 Cross-sectional EPMA image and corresponding elements mapping (Cr, Al, Ti, Ta, Co, Mo, W, Ni, S, O) of selected alloys after hot corrosion 900°C : (a) low, (b) moderate, and (c) high corrosion rate group

## 제 5 장 고 찰

700 °C, 900 °C에서 니켈기 초내열합금 Ni-(0~15)Co-(8~15)Cr-(0~5)Mo-(0~10)W-(3~8)Al-(0~5)Ti-(0~10)Ta의 합금 원소가 고온 부식에 미치는 영향을 조사하였다. 실험이 끝난 합금의 최종 무게를 통계분석을 통해 고온 부식 저항성에 큰 영향을 주는 원소는 700 °C에서는 Co, Cr, Al, 900 °C에서는 Co, Cr, Ti 였다 (Fig. 3.2 (a), Fig. 3.7 (a), Table 3.2, Table 3.3). Ta은 700, 900 °C에서 고온 부식 저항성에 약하게 영향을 주었다(Fig. 3.2 (a), Fig. 3.7 (a)). Mo, W은 700 °C에서 고온 부식 저항성에 영향을 미치지 않거나 저하시켰지만, 900 °C에서는 두 원소 모두 고온 부식 저항성을 저하시켰다. 이러한 차이를 보이는 이유는 700 °C와 900 °C의 고온 부식에 적용되는 고온 부식 기구의 차이로 보이며, 700 °C는 acidic fluxing, 900 °C basic fluxing이 주요 기구로 작용함에 따라 특정원소가 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 달라지는 것으로 판단된다.

Co는 고온 부식 저항성 향상에 효과가 있다. Table 3.2의 Co향과 Co\*Co 향을 비교해보면 700 °C에서 Co는 함량이 증가할수록 고온 부식 저항성을 향상시켰지만, Co의 효과는 감소하였다. Table 3.3의 Co향과 Co\*Co향 역시 900 °C에서도 Co의 고온 부식 저항성 향상 정도는 비슷하였다. 하지만 Co의 함량이 증가할수록 700 °C보다 많은 약 2배의 효과 감소가 있었다. Fig. 3.2 (a)도 Co의 효과는 중간 크기 함량을 갖는 7.5 wt.%까지는 증가하였으나 그 이후는 기울기가 감소하는 그래프를 관찰 할 수 있었다. Fig. 3.10 (a)의 alloy-35와 alloy-55의 Co 함량에 따른 단면 Co 산화층의 형태를 비교해보면 2배 함량차이를 보이지만 산화물의 Co 농도와 구조는 큰 차이를 나타내지 못했다. 900 °C에서 7.5 wt.% Co가 고온 부식 저항성에 미치는 임계값으로 판단된다.

Table 3.2에서 Co\*Cr은 0.006의 P값을 가지며 -0.03461 계수를 나타냈다. Co는 Cr이 없으면 고온 부식 저항성에 효과가 있지만 Cr의 함량이 증가하면 효과가 줄어드는 상호효과를 보였다. Co\*Cr 향의 상호효과의 영향은 900 °C에서 더 뚜렷하게 나타났으며 Table 3.3에서 Co\*Cr 향의 계수 값이 -0.06939로 나타났다. 이러한 상호효과의 결과가 나타난 이유는 Fig. 3.5 (a)의 alloy-59의 단면 EPMA 사진과 Fig. 3.4의 alloy-59의 XRD 회절 그래프에서 확인할 수 있었다. Fig. 3.5 (a)의 alloy-59의 단면 EPMA 사진에서 스케일 층은 주로 Cr산화물과 Al산화물, Ti산화물로 스케일 이

분포하였으나, Co 산화물은 스케일 하부에만 분포하였다. Fig. 3.4의 XRD 회절 패턴 그래프에서도 alloy-59의 (Ni, Co)O의 피크는 무게 변화량이 낮은 그룹의 alloy-8, 54 보다 낮거나 거의 나타나지 않았다. 이는 빠르게 형성된 치밀하고 보호성을 띠는 Cr 산화물로 인하여[52, 53] 스케일로 Co 또는 Cr 이온 확산이 일어나지 못해 각 원소가 가지는 효과를 발휘하지 못한 것으로 판단된다.

Cr은 고온 부식 저항성을 향상시키는 원소로 나타났다. 700 °C에서는 효과의 기울기가 함량이 증가할수록 증대되었지만(Fig. 3.2 (a)), 900 °C에서는 Co와 비슷한 기울기를 보였다(Fig. 3.7 (a)). 700 °C와 900 °C에서 Cr의 주효과도 그래프 기울기는 달랐지만, Table 3.2에서 Cr 항의 계수 값은 0.031156, Table 3.3의 Cr 항의 계수는 0.03658로 700 °C, 900 °C 두 온도에서 비슷한 계수 값을 가졌다. Cr 주효과의 그래프 차이는 Cr의 함량을 갖는 합금의 최종 무게변화량 평균값을 나타내었기 때문에 차이를 보인 것으로 판단된다. Fig. 3.7 (b)를 통해 Cr과 상호작용을 일으킨 원소는 900 °C에서 Cr\*W로 나타났다. Fig. 3.7 (b)에서 Cr-W의 상호효과를 보면 W함량이 증가하면 Cr의 효과가 증대되었는데, 이는 W이 산화층으로 Cr 이온 확산을 촉진시켜 보호성의 스케일인 Cr-oxide층을 형성한 것으로 판단된다.

Mo는 Fig. 3.2 (a)에서 함량에 따른 주효과는 두드러지게 나타나지 않았지만 900 °C(Fig. 3.7 (a))에서 고온 부식 저항성을 저하시키는 원소로 나타났다. Table 3.2 와 Table 3.3의 Mo 항 계수를 보면 700 °C에서 -0.011283 이고, 900 °C에서 -0.04963 였다. Mo의 고온 부식 저항성에 미치는 영향은 700 °C보다 900 °C에서 더 큰 영향을 미치고 있었다. 함량에 따른 차이는 Mo\*Mo 항 계수를 통해 알 수 있으며, 두 항의 계수는 양수를 가졌다. 이는 Mo이 증가할수록 고온 부식 저항성을 저하시키고 기존에 알려진 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 보호성 스케일 용해[54]를 가속화시키는 역할을 확인할 수 있었다. Mo는 스케일에 분포하지는 않았지만 기지에서 다른 원소와 상호작용을 일으켜 고온 부식 저항성에 영향을 미쳤으며, 가장 큰 상호효과를 일으킨 원소는 Fig. 3.2 (b) 700°C에서 Al, Ta였고, Fig. 3.7 (b) 900 °C에서 Ti으로 나타났다. Mo가 증가할수록 고온 부식 저항성 저하가 일어났고, 각각 700 °C Al, Ta, 900°C Ti가 증가할수록 Mo의 고온 부식 저하 효과가 점차 감소되었다. 2.5 wt.% Ti에서 Mo의 고온 부식 저하가 점차 감소되면서 5 wt.% Ti에서는 오히려 고온 부식 저항성 향상이 약간 증대되었다.

W는 기존 문헌[38, 39]에 따라 고온 부식 저항성을 감소시키는 원소로 알려져 있지만, 본 실험 결과에서는 고온 부식 저항성에 불규칙적으로 작용하며, 오히려 900

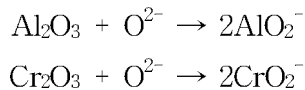
℃에서 고온 부식 저항성을 약간 향상시키는 효과가 나타났다. Table 3.2와 Table 3.3에서 W\*W 항의 계수는 음수 값을 보이며 각각 -0.02293, -0.07448의 값을 가졌으며, 함량이 증가할수록 W 효과의 크기는 감소하였다. 기존 문헌과 다른 W의 효과가 나타난 이유는 다른 원소와의 상호작용(Fig 3.2 (b), Fig 3.7 (b))으로 판단되며, W와 상호작용을 일으킨 원소는 700 ℃는 Al, 900 ℃는 Co, Cr으로 나타났다. 700 ℃에서 W는 Al과 상호작용하여 W의 효과가 Al 함량이 증가함에 따라 감소하는 그래프를 보였다. 중간 값을 갖는 5.5 wt.% Al에서 W 효과 감소가 가장 컸으며, 8 wt.% Al에서는 5.5 wt.% Al과 차이가 나지 않았다. 5.5 wt.% Al 이상을 갖는 니켈기 초내열 합금에서 W의 그래프 기울기가 매우 작으므로 W에 의한 고온 부식 저하가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 900 ℃에서 W는 Co와 상호작용을 일으켜 고온 부식 저항성에 미치는 영향을 줄였으며, 7.5 wt.% Co부터 상호효과를 일으켜 기울기가 감소하였다. 하지만 7.5 wt.% Co이상에서는 기울기 변화가 나타나지 않았다. 900 ℃에서 W의 고온 부식에 미치는 영향이 7.5 wt.% Co에서 가장 크게 줄어드는 것을 알 수 있었다. Cr 함량이 증가할수록 W의 고온 부식 저항성 향상이 증대되었다. 이는 W의 직접적인 고온 부식 저항성 향상 보다는 W의 증가가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성을 촉진하는 것으로 판단된다.

Al은 700 ℃에서 고온 부식 저항성에 미치는 영향이 합금 원소 중 가장 큰 원소로 나타났다. Fig. 3.5 단면 EPMA에서 연속적이며 농도 높은 Al-oxide 층이 분포할수록 무게변화량이 적었고, 반면에 낮은 농도와 불연속적인 Al-oxide를 갖는 시편은 무게변화량이 대체적으로 많았다. 이러한 구조적 차이를 보인 이유는 Table 3.1의 Al 조성 차이로 보인다. Fig. 3.5 (a)는 평균 6.3 wt. % Al, (b)는 4.7 wt. % Al, (c)는 3.8 wt. % Al을 가지며 Al 농도에 따라 무게변화량 차이를 보였다. Fig. 3.2 (a)에서 Al의 주효과는 매우 높게 고온 부식 저항성에 영향을 미치고 있으며, Fig. 3.2 (b)에서 5.5 wt. % Al 함량이 넘으면 다른 원소와 상호효과를 일으키고 고온 부식 저항성 저하를 완화시켰다. 하지만 900 ℃에서는 선형적인 고온 부식 저항성 향상보다는 5.5 wt.% Al 함량을 가지면, 오히려 고온 부식 저항성이 저하되는 결과가 나타났다. Fig. 3.7 (b)의 상호효과도에서 Al과 다른 원소의 최저 함량과 최고 함량에 따른 Al의 그래프 기울기를 살펴보면, 다른 원소가 낮은 함량을 가지면 5.5 wt.%에서 고온 부식 저항성이 3 wt.%보다 저하되지만, 높은 함량을 가지면 5.5 wt.% Al에서 고온 부식 저항성 저하가 완화되는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 고온 부식 저항성이 일어나는 온도의 차이가 금속 표면에 도포된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용융점에 기인하는 것으로 보이며[54],

니켈기 초합금에서 3 wt.% 보다 5.5 wt.% Al은 다른 원소의 산화물 형성을 차단하고  $Al_2O_3$ 를 형성하였지만, 900 °C  $Na_2SO_4$ 의 용융염에 의한  $Al_2O_3$ 층의 파괴로 인해 오히려 고온 부식 저항성을 저하 시킨 것으로 판단된다. 반면에 3 wt.% Al이 5.5 wt.% Al보다 높은 고온 부식 저항성을 가진 이유는 비교적 치밀하지 못한  $Al_2O_3$ 층을 형성하여 다른 원소의 Cr, Co, Ti, Ta 산화물 이 형성할 수 있는 공간을 제공하고, 용융염에 의한  $Al_2O_3$ 가 파괴되더라도 다른 원소의 산화물이 고온 부식 저항성을 향상 시킨 것으로 판단된다. 온도에 따라 Al\*Al 항의 고온 부식 저항성 향상 효과는 다른 차이를 보였다. Table 3.2의 700 °C에서는 Al\*Al 항이 -0.02814를 갖으며, Al이 증가할수록 고온 부식 저항성의 향상이 줄었다. 하지만 Table 3.2의 900 °C에서 Al\*Al 항은 0.042983 였으며, Al이 증가할수록 고온 부식 저항성 향상이 증대되었다. 이러한 차이를 보인 것은 900 °C 고온 용융염 부식은 스케일 층에 형성된 보호성  $Al_2O_3$ 를 용융염인  $Na_2SO_4$ 가 지속적으로  $Al_2O_3$ 를 소모 시키고 기지에 있는 Al이 외부 확산을 통해 꾸준히 공급되어야 하므로 Al의 함량에 따른 고온 부식 저항성 향상 효과가 증대된 것으로 판단된다. 700 °C 고온 용융염 부식에서는 형성된  $Al_2O_3$ 층이 용융염과  $SO_3$ 의 분압에 영향을 받게 되지만[3, 55], 본 연구의 가스 분위기는  $SO_3$  가스를 추가적으로 주입하지 않았기 때문에 형성된  $Al_2O_3$ 의 파괴가 일어나기에는 불충분한  $SO_3$  분압을 유지 한 것으로 생각된다.  $Al_2O_3$ 층이 스케일 내에 유지가 되면 기지에서 스케일로 공급되는 Al이 더 이상 필요하지 않기에 Al 증가에 따른 Al의 고온 부식 저항성 효과가 저하 되는 것으로 판단된다. Fig. 3.2 (b) 700°C에서 Al와 강한 상호작용을 한 원소들은 Co, Cr, Ta 원소로 나타났으며, Al-Cr, Al-Co, Al-Ta는 서로 상호작용으로 인해 Al의 효과를 줄였다. Al과 Cr의 상호작용은 Fig. 3.5 EPMA 단면분석을 통해 확인하였다. Fig. 3.5 (a) alloy-59에서 스케일 내에 Cr의 농도가 높으면 혼합층이 아닌 서로 다른 Cr산화물층과 Al산화물층을 스케일에 형성하였다. Al산화물층 위로 Cr산화물층이 존재하는 것으로 보아, 초기에 15 wt.% Cr으로 높은 함량을 갖는 합금의 경우 Cr산화물층이 먼저 형성되었고 그 이후 기지에서 스케일쪽으로 외부 확산한 Al이 산화물을 형성한 것으로 보인다. 반면에 Fig. 3.5 (a) alloy-54에서는 높은 8 wt.% Al을 가졌지만 Al산화물과 Cr산화물 위치와 공존하며 스케일에 분포하였다. 이는 Al과 Cr의 상호작용은 Cr이 Al의 효과를 줄이는 것으로 확인되었다. Fig. 3.2 (b)에서 Co는 Al의 고온 부식 저항성 향상 효과를 줄였으며, Table 3.2에서 Co\*Al 항을 통해 계수값이 -0.03272 을 가졌다. Al과 Ta의 상호작용 역시 Ta도 Al의 효과를 줄였으며 Table. 3.2에서 Al\*Ta의 계수는 -0.02127을

나타냈다. 하지만 Fig. 3.2 (b)에서 Al과 Ta의 상호효과는 Ta 함량이 10 wt. % 이상에서만 상호작용이 일어났다. 5 wt. % Ta 이하에서는 상호작용이 나타나지 않았고, 앞서 연구된 문헌[53]과 비슷한 효과를 보였다.

Ti은 Fig. 3.2 (a)에서 700 °C 고온 부식 저항성을 미약하게 향상시켰지만, Fig. 3.7 (a) 900 °C 고온 부식 저항성에 가장 큰 영향을 미치는 원소로 나타났다. Fig. 3.5의 700 °C 단면 EPMA 사진에서 alloy-59을 제외하고 스케일 내에 Ti 산화물층이 높은 농도로 분포하지 않고, Fig. 3.10의 900 °C 단면 EPMA에서는 높은 농도의 Ti 산화물층을 관찰할 수 있었다. 이는 900 °C 고온 부식 과정에서 합금의 초기 단계와 잠복기 동안 Cr산화물, Al산화물, Ti 산화물의 형성되었고, 스케일 외부에 도포된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용융염으로부터 형성된 S은 외부 산화제를 차단하고 스케일과 용융염 계면의 산소분압을 떨어트리게 된다.



이때 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 계면의 낮은 산소분압으로 인해 2AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 2CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>로 이온화되어 보호성 피막이 파괴된다. 하지만 TiO<sub>2</sub>는 본 연구에서 900 °C에서 이러한 현상이 나타나지 않아 보호성 산화물을 유지하고 합금의 고온 부식 저항성을 높이는 것으로 판단된다. Fig. 3.10 900 °C EPMA 단면사진 alloy-8, 35의 경우 용융염에 의한 파괴가 외부에 형성된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층에 집중되어 농도는 낮았고, TiO<sub>2</sub>층 하부에 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 농도는 비교적 높아 연속적인 산화물층을 이뤄 고온 부식 저항성을 유지한 것으로 판단된다. 900 °C에서 Ti과 Mo는 가장 두드러진 상호효과를 일으켰으며, Fig. 3.7 (b)의 Ti과 Mo 상호효과를 살펴보면 Mo이 없을 때는 Ti이 증가할수록 고온 부식 저항성 저하 효과가 나타났고, Mo의 함량이 2.5 wt.% 이상에서는 Ti의 증가에 따른 고온 부식 저항성 향상 효과가 증대되었다.

Ta은 700°C 부식 저항성을 향상시키지만 Fig. 3.2 (a) 에서 10 wt. % 이상에서만 효과를 보였다. Fig. 3.2 (b)에서 Ta은 Al과 상호작용을 일으켰으며, Table 3.2에서 Ta\*Al의 계수는 -0.02127, P 값은 0.078으로 신뢰범위 0.05와 가까운 P 값을 가졌다. 이는 Ta이 Al의 효과를 억제하며 Al이 스케일에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형성을 억제한다는 이전의 연구결과[si-jun. pack]와 일치한다. Fig. 3.5 (a) EPMA 단면 사진에서 10 wt. % Ta이 존재하는 alloy-8에서 Ta-oxide층이 Al-oxide층, Sulfide층과 함께 위치하는

것과 Fig. 3.4의 XRD에서  $\text{NaTaO}_3$ 이 검출되어 J.X. Chang, F.F. Han의 연구 결과[8, 56]와 비슷한 결과가 나타났다. J.X. Chang, F.F. Han 연구 결과에서 충분히 농도 높은 Ta은  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{TaS}_2$ 를 형성하여 S의 내부 확산을 억제하거나,  $(\text{Cr,Ti})\text{TaO}_4$  층을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 층과 함께 형성하여 고온 부식 저항성이 우수한 치밀한 스케일층을 한다고 언급하였다. Fig 3.4의 XRD 회절 패턴에서 언급된  $\text{NaTaO}_3$ ,  $(\text{Cr,Ti})\text{TaO}_4$ 의 산화물이 합금 내에 Ta이 존재하면 검출되었으나, 함량에 따라 피크의 크기와 EPMA의 원소 농도가 다르게 검출되었다. 무게 변화량을 기준으로 나눈 그룹에서 작은 그룹의 alloy-8이 유일하게 가장 높은 10Ta를 가졌고, 그 외 합금은 0 ~ 5 Ta을 가졌다. 특히 Ta 함량이 0인 합금은 중간그룹의 alloy-40, 48이었으며, 이 합금의 Fig. 3.5 (b)의 EPMA 사진을 살펴보면 산화층이 적층된 스케일이 나타났다. 이러한 스케일 형성은 Ta이 존재하지 않아  $(\text{Cr,Ti})\text{TaO}_4$ 의 산화물이 형성되지 못하고[8] 기지에서 외부로 지속적인 외부 확산이 일어나 치밀하지 못한 스케일 층이 형성되었다고 판단된다. Fig. 3.7 (a) 900 °C에서 Ta의 효과는 700 °C와 비슷한 주효과를 보였으며 스케일 내에서 두드러진 효과는 Fig. 3.10의 단면 EPMA를 통해 확인할 수 있었다. alloy-8와 alloy-51의 조성은 각각 10 wt.% Ta를 가졌지만, Ti의 함량차이는 있었으며 alloy-8은 5 wt.% Ti, alloy-51은 2.5 wt.% Ti였다. 중간 그룹(alloy-30, 51, 62)에 포함되어 있는 alloy-51은 그룹 내에 다른 합금과 비교하여 Ti 산화물층이 두드러지게 나타났으며 이는 높은 Ta이 기인한 것으로 판단된다. 이러한 차이는 Fig. 3.9의 XRD에서도 확인되었다. 무게변화량이 적은 그룹(alloy-8, 35, 55)에서 alloy-8 역시 같은 Ti 함량을 가진 alloy-35에 비해 두드러진 Ti 산화물층이 나타났고, 역시 높은 10 wt.% Ta 함량을 가지고 있었다.



## 제 6 장 결 론

니켈기 초합금의 고온 용융염 부식 저항성에 미치는 합금 원소의 영향을 살펴보기 위해 각기 다른 메커니즘을 갖는 온도 700 °C, 900 °C로 고온 용융염 부식 실험을 진행하여 얻은 결론은 다음과 같았다.

Co는 니켈기 초합금의 고온 용융염 부식 저항성을 향상시키는 원소로 700 °C, 900 °C 두 온도에서 효과가 있었다. 회귀 분석을 통해 700 °C에서 0.034103 만큼, 900 °C에서 0.035306 만큼 향상시켰다. 하지만 Co의 효과는 합금 내에 Co가 증가할수록 점차 -0.01527, -0.02943 만큼 줄어들었다. 합금 단면 분석에서 Co를 함유하는 합금에서 스케일에 Co 산화물을 형성하였지만 XRD에서는 CoO를 제외한 다른 산화물은 검출되지 않았다. Co는 700 °C에서 Cr과 상호작용을 일으켰으며, Cr이 증가할수록 Co의 효과도 점차 줄어들었다.

Cr은 일반적으로 알려진 것처럼 고온 부식 저항성 향상시키는 원소로 확인 되었다. 회귀 분석을 통해 700 °C에서 0.031156 만큼, 900 °C에서 0.03658 만큼 향상시켰다. 하지만 Cr이 증가할수록 효과는 점차 -0.00729, -0.02492 만큼 줄어들었다. 스케일에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하여 고온 부식 저항성을 높였으며, EPMA 단면 분석에서도 Cr 산화물 층이 높은 농도로 연속적으로 형성되어 있으면 무게변화량이 감소하였다. Cr과 상호작용을 한 원소는 W이며, W의 함량이 증가할수록 Cr의 효과가 증대되는 현상이 나타났다.

Mo은 고온 부식 저항성을 저하시켰으며, 기존의 문헌에서 알려진 Mo의 효과와 일치하였다. 하지만 온도 범위마다 차이가 있었고, 700 °C에서는 두드러진 효과가 나타나지는 않았지만, 900 °C에서는 고온 부식 저항성을 크게 저하시켰다. 효과의 크기는 700 °C에서 -0.011283 이었고, 900 °C에서 -0.04963을 나타내었다. 스케일 내에 Mo산화물은 잘 검출되지 않았으며 EPMA 단면 분석에서도 원소의 분포가 크게 나타나지 않았다. Mo와 상호작용을 일으킨 원소는 700 °C에서 Al, Ta, 900 °C에서 Ti였다. 이러한 상호작용 효과로 Mo의 고온 부식 저항성 저하를 완화시켰다.

W은 Mo와 비슷한 효과로 고온 부식 저항성을 저하시켰지만, 불규칙적으로 효과를 가졌고, 그 경향성은 900 °C에서 더 크게 나타났다. 900°C 주효과도에서 0 wt. % W보다 5 wt. % W이 고온 부식 저항성을 향상시켰고 이는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 촉진시켜 고온

부식 저항성을 향상시킨 것으로 판단된다. 하지만 W가 10 wt. % W로 증가하면서 결국 고온 부식저항성을 저하시켰다. XRD와 EPMA 단면 분석을 통해 W는 스케일 내에 특정 산화물을 형성하지 않았다. W와 상호작용을 일으킨 원소는 700 °C에서 Co, Cr, Al, Ta이었으며, 이들 원소는 W의 고온 부식 저하 효과를 완화시켰다. 900 °C에서는 Co, Ti, Ta과 함께 상호작용을 일으켜 마찬가지로 W의 고온 부식 저항성 저하를 완화시켰다. 하지만 Mo과의 상호작용에서는 오히려 W의 고온 부식 저항성 저하를 촉진시켰다.

Al은 고온 부식 저항성을 향상시키는 원소로 나타났으며, 700 °C에서 가장 두드러진 효과를 나타냈다. 하지만 900 °C에서는 Al의 효과가 함량에 따른 선형으로 나타나지 않았으며, 이는 basic fluxing 메커니즘으로 인한 스케일 내에 충분치 않은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층 용해로 판단된다. 700 °C, 900 °C에서 고온 부식 저항성 향상의 크기는 0.057891, 0.016826으로 나타났다. 스케일 내에 충분한 Al 산화물이 분포하면 무게변화량을 감소시켰고, 특히 700 °C에서는 무게변화량이 적은 그룹의 평균 Al이 가장 높게 함유하였다. Al과 상호작용을 한 원소는 700 °C에서 Co, Cr, Ta으로 고온 부식 저항성 향상을 저하시켰고, W와 상호작용에서 고온 부식 저항성 향상이 증대되었다. 900 °C에서는 Mo, W과 상호작용을 일으켜 고온 부식 저항성 향상이 증대되었다.

Ti은 고온 부식 저항성을 향상시키는 원소지만 각 온도에서 효과의 크기는 달랐다. 700 °C에서 0.018017만큼 향상시켰고, 900 °C에서는 0.069238로 가장 큰 효과를 가졌다. 그리고 Ti 함량이 증가할수록 700 °C에서는 -0.01427 만큼 감소하였지만, 900 °C에서는 0.01084 만큼 오히려 효과가 점점 증대되었다. 스케일 층에 분포한 TiO<sub>2</sub>의 농도가 높을수록 무게변화량 감소가 크게 나타났다. Ti과 상호작용을 일으킨 원소는 700 °C에서 Al, 900 °C에서 Mo이었다. Al은 Ti 고온 부식 저항성 향상을 저하시켰고, Mo은 Ti의 고온 부식 저항성 향상을 촉진시켰다.

Ta은 고온 부식 저항성을 높이는 원소지만 10 wt.%에서만 효과가 나타났다. 이 효과는 두 온도 범위에서 비슷하게 나타났고, 회귀분석을 통한 효과의 크기는 각각 0.020328, 0.027723을 가졌다. EPMA 단면분석에서 고유의 산화물을 분포시키지 않았으나 XRD 분석을 통해 Ta이 포함된 복합산화물을 형성하여 고온 부식 저항성을 높이는 것으로 나타났다. Ta과 상호작용을 일으킨 원소는 700 °C에서 Al, 900 °C에서 W, Ti이었다. Al, Ti은 Ta의 고온 부식 저항성 향상을 저하시켰고, W은 Ta의 고온 부식 저항성 향상을 촉진시켰다.

## 참 고 문 헌

- [1] Daniel L. Deadmore, "Effects of Alloy Composition on Cyclic Flame Hot-Corrosion Attack of Cast Nickel-Base Superalloys at 900° C", NASA Technical Paper 2338 (1984) 1
- [2] C. S. Tedmon, "The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 113, no. 8, pp. 766 - 68, 1966.
- [3] F. Pettit, "Hot corrosion of metals and alloys", *Oxid. Met.* 76 (2011) 1 - 21
- [4] A. Ul-Hamid, A. I. Mohammed, S. S. Al-Jaroudi, H. M. Tawancy, and N. M. Abbas, "Evolution of oxide scale on a Ni-Mo-Cr alloy at 900 °C," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 1, pp. 13 - 3, 2007.
- [5] M. Yamashita, K. Kakehi, *Scripta Mater.* 55 (2006) 139 - 142.
- [6] Z.Y. Meng, G.C. Sun, M.L. Li, *Superalloys 1984*, Minerals, Metals & Materials Soc, Warrenda, PA, 1984.
- [7] G.M. Janowski, R.W. Heckel, B.J. Pletka, "The Effects of Tantalum on the Microstructure of Two Polycrystalline Nickel-Base Superalloys B-1900 + Hf and MAR-M247" *Metall. Trans. A* 17 (1986) 1891 - 905.
- [8] F.F. Han, J.X. Chang, H. Li a, L.H. Lou, J. Zhang, Influence of Ta content on hot corrosion behaviour of a directionally solidified nickel base superalloy, *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015) 102 - 108
- [9] R. C. Benn : *Superalloys*, Edited by J. K. Tien, ASM, p.541 Metals park, Ohio, (1980)
- [10] R. MORBIOLI and H. GILDER, in "High Temperature Alloys for Gas Turbines", edited by D. Coutsouradis, P. Felix, H. Fischmeister, L. Habraken, Y. Lindblom and M. O. Speidel (Applied Science, London, 1978) p. 125.
- [11] R. Bürgel, J. Grossmann, O. Lüsebrink, H. Mughrabi, F. Pyczak, R.F. Singer, A. Volek, DEVELOPMENT OF A NEW ALLOY FOR DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF LARGE INDUSTRIAL GAS TURBINE BLADES, *The Minerals, Metals & Materials Society* 2004. p.25-33

- [12] Bahaedin Nikrooz, Morteza Zandrahimi, Optimization of process variables and corrosion properties of a multi layer silica sol gel coating on AZ91D using the Box - Behnken design, *J Sol-Gel Sci Technol* (2011) 59:640 - 649
- [13] Filiz Ay, Ebru Cokay Catalkaya, Fikret Kargi, A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 230 - 236
- [14] Kyoo Young Kim, *J. Corros Sci. Soc. of Korea* 27 (1998).
- [15] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, "Superalloys II", Johnson Wiley and Sons, New York (1987).
- [16] P. Kofstad, "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, London (1988).
- [17] N. Birks and G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold, London (1983)
- [18] Keun-Soo Kim et al, "A Study on the Hot Corrosion Behavior of Ni-base superalloys, Research institute of industrial technology. 12 (1998) 295-306
- [19] C. T. Danek, JR : *Naval Engineers J*, 177 (1965) 859
- [20] J. Spengler and R. Viswanathan : *Met. Trans.*, 3 (1972) 161
- [21] A. Davin et al : *Werks. U. Korr.*, 22 (1971) 517
- [22] A. U. Seyblot : *Trans. AIME*, 242 (1968) 1955
- [23] N. S. Bornstein and M. A. De Crescente : *Trans. AIME* 246 (1969) 1947
- [24] J. A. Goebel and F. S. Pettit : *Met. Trans.*, 1 (1970) 1943
- [25] A. Rahmel and H. J. Engell : *Corrosion*, 18 (1966) 320
- [26] S. Kameswari : *Oxid. Met.*, 26 (1986), p.33
- [27] Y. Borhis and C. St. john : *Oxid. Met.*, 9 (1975), p.507.
- [28] D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L.Luthra : *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) p.411.
- [29] N. Otsuka, R.A. Rapp, Effects of chromate and vanadate anions on the hot corrosion of preoxidized Ni by a thin fused Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> film at 900-degrees-C, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 53-60.
- [30] R.A. Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, *Corros. Sci.* 44 (2002) 209-221.

- [31] P. Berthod, "Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy," *Oxidation of Metals*, vol. 64, no. 3-4, pp. 235 - 252, 2005.
- [32] M. J. Donachie and S. J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide*, The Materials Information Society, Materials Park, Ohio, USA, 2nd edition, 2002.
- [33] D. Caplan and M. Cohen, "The volatilization of chromium oxide," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 108, no. 5, pp.438 - 442, 1961.
- [34] D. P. WHITTLE, in "High Temperature Alloys for Gas Turbines", edited by D. Coutouradis, P. Felix, H. Fischmeister, L. Habraken, Y. Lindblom and M.O. Speidel (Applied Science, London, 1978) p. 109.
- [35] R. Burgel, J. Grossmann, O. Lusebrink, H. Mughrabi, F. Pyczak, R.F. Singer, A. Volek, Development of a new alloy for directional solidification of large industrial gas turbine blades, in: K.A. Green, T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, S. Walston (Eds.), *Superalloys 2004*, 2004, pp.25 - 34.
- [36] Y. Murata, R. Hashizume, A. Yoshinari, N. Aoki, M. Morinaga, Y. Fukui, Alloying effects on surface stability and creep strength of nickel based single crystal superalloys containing 12mass%Cr, in: T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman, K.A. Green, M. McLean, S.L. Olson, J.J. Schirra (Eds.), *Superalloys 2000*, 2000, pp. 285 - 294.
- [37] K. R. PETERS, D. P. WHITTLE and J. STRINGER, *Corrosion Sci.* 16 (1976) 791.
- [38] A.K. Misra, Mechanism of Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> Induced Corrosion of Molybdenum Containing Nickel Base Superalloys at High Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 133 (5) (1986) 1029.
- [39] F. S. Pettit, G. H. Meier, Oxidation and hot corrosion of superalloys, in: *Super-alloys 1984*, 1984, pp.651 - 687.
- [40] D. L. Douglass and J. S. Armijo, "The Effect of Silicon and Manganese on the Oxidation Mechanism of Ni-20 Cr", *Oxidation of Metals* 2 (1970) 207-231
- [41] G.C. Fryburg, F.J. Kohl, C.A. Stearns, W.L. Fielder, Chemical reactions involved in the initiation of hot corrosion of B-1900 and NASA-TRW V1A, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 571-585.
- [42] G.C. Fryburg, C.A. Stearns, F.J. Kohl, Mechanism of beneficial effect of

- tantalum in hot corrosion of nickel-base superalloys, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1147-1148.
- [43] G.C. Fryburg, F.J. Kohl, C.A. Stearns, Chemical-reactions involved in the initiation of hot corrosion of IN-738, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2985-2997.
- [44] Raymond H. Myers, *Response Surface Methodology*, Allyn and Boston, (1971).
- [45] B. Nikrooz and M. Zandrahimi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 59, 640-649 (2011)
- [46] S. Leigh, K. Sezer, L. Li, C. Grafton-Reed, M. Cuttell, *Int. J. Adv. Manuf.* 43 (2009) 1094-1105.
- [47] H. Jang, K.-S. Yun, C.-J. Park, *Kor. J. Met. Mater.* 48 (2010) 741-748.
- [48] T. A. Kircher, B. G. McMordie, K. Richards, *Surface and Coatings Technology* (1998) 24-109.
- [49] S. B. Lee, *Example-driven Design of Experiments*, ERETEC INC (2008).
- [50] D. C. Yang, I. S. Jang, M. H. Jang, C. N. Park, C. J. Park, and J. Choi, *Met. Mater.* 15 (2009) 421.
- [51] H. Guo, D. Wang, H. Peng, S. Gong, H. Xu, *Corros. Sci.* 78 (2014) 369-377.
- [52] H. Hindam and D. P. Whittle, "Microstructure, Adhesion and Growth Kinetics of Protective Scales on Metals and Alloys", *Oxid. Met.*, 18 (1982)
- [53] Si-Jun Park, Seong-Moon Seo, Young-Soo Yoo, Hi-Won Jeong and HeeJin Jang, "Statistical Study of the Effects of the Composition on the Oxidation Resistance of Ni-Based Superalloys", *Journal of Nanomaterials* (2015) 11
- [54] J.A. GOEBEL, F.S. PETTIT, AND G. W. GOWARD, "Mechanisms for the Hot Corrosion of Nickel-Base Alloys", *METALLURGICAL TRANSACTIONS* 4 (1973) 261
- [55] K.L. LUTHRA, "Low Temperature Hot Corrosion of Cobalt-Base Alloys" Part II. Reaction Mechanism", *METALLURGICAL TRANSACTIONS A* 13A (1982) 1853
- [56] J.X. Chang, D.Wang, T.Liu, G.Zhang, L.H.Lou, J.Zhang, Role of tantalum in the hot corrosion of a Ni-base single crystal superalloy, *Corrosion Science* 98(2015)585 - 591