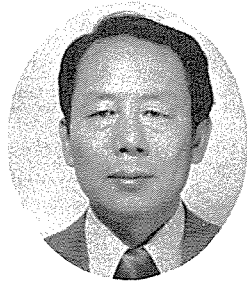


# 高温에 挑戰하는 金属材料

## — 超耐熱合金 —



崔 炷

(韓國科學技術院特殊鋼研究室長)

### ◇ 머리말 ◇

파란 하늘에 은빛을 내면서 유유히 날아가는  
 雄大한 점보젯트機를 볼 때 마다 저 거대한 飛  
 行機가 무슨 힘으로 날아가는지 감탄을 禁치 못  
 할 것이다. 따지고 보면 여기에는 거대한 추진  
 력을 내는 젯트엔진이란 가스터빈이 있기 때문  
 이며, 가스터빈의 핵심부라 일컬을 수 있는 터  
 빈블레이드는 비록 冷却構造를 갖고 있기는 하  
 나 1,000°C를 넘는 高温下에서 高回転에 따른  
 높은 遠心力, 熱衝激, 高温腐蝕 등 가혹한 조건  
 을 이겨내면서 버티어 내야 한다. 이런 部品材  
 로서는 예외 없이 超耐熱合金(superalloy)이 쓰  
 이고 있다. 바꾸어 말하면 超耐熱合金이란 優  
 秀한 高温材料의 개발이 없었다면 점보젯트機  
 와 같은 비행기는 이 세상에 나타나지 않았을 것  
 이다.

超耐熱合金이란 대체로 650~1,000°C에 쓰이  
 는 合金으로서 化學組成에 따라 大別하면 바탕

이 되는 元素에 따라 Fe基, Ni基, Co基 세가  
 지로 分類되며, 바탕元素에다 Cr, W, Mo,  
 Ti, Al, C 등이 첨가되고 그 위에 稀土類 元素  
 도 첨가되는 경우가 많아 어떤 合金에 있어서는  
 그 종류가 10여종에 이르고 있으며 개발된 合金  
 의 종류도 數百餘種에 이르고 있다.

超耐熱合金의 源流를 더듬어 보면, 1940년에  
 英國의 Mond Nickel 社에서 現在도 電熱線으로  
 널리 쓰이는 니코롬(20%Cr-80%Ni)에다 Ti,  
 C등을 첨가한 Nimonic 75를 嚆矢로 하여 거의  
 같은 시기에 미국의 International Nickel 社에  
 서 일련의 Inconel 系合金이 개발되었다.

특히 第2次 世界大戰 終盤에 들어서는 젯트  
 엔진에 대한 연구가 활발해짐에 따라 이에 副應  
 해서 새合金이 속속 개발되었고 終戰 이후에도  
 꾸준히 이어져 왔다. 合金의 性能을 향상시키  
 기 위해서 合金組成을 변화시키거나 또는 製造  
 法의 개량으로 현재도 國家次元에서 추진되고

있다. 1940년을 起點으로 般空用 터빈블레이드 材를 보면 지난 30年間 15kg1mm<sup>2</sup>의 추를 매달아 100時間에 끊어지는 溫度 즉, 耐用溫度는 약 300℃가 되었으며 每年 약 9.5℃의 상승을 가져왔다. 이들 合金을 여러 工業分野에서 高温化함에 따라 비단 般空機用뿐만 아니라 化学工業用 그 中에서도 石油化学装置, 原子力發電設備等 그 利用分野가 날로 늘고 있는 실정이다.

◇ 왜 여러가지 元素를 添加하나 ◇

바탕이 되는 Fe, Ni, Co는 軍獨金屬으로서 是 高温強度가 불충분하여 쓸 수 없어서 強化를 목적으로 여러가지 元素를 첨가하여 合金으로 만들어 사용한다. 예컨대 原子半徑이 작은 C나 N를 少量 첨가하면 이들을 바탕의 結晶格子 속으로 끼어들어 結晶格子를 뒤틀리게 하여 強化시키는데 이를 侵入型이라 하고, Cr, Mo, W 등을 첨가하면 結晶格子點에 있는 바탕의 原子와 자리바꿈을 하게 되며 그 결과 格子의 크기를 바꾸어놓아 合金을 強化시키게 된다. 이를 置換型이라 하며 통틀어 바탕금속에 固溶된다고 한다. 첨가되는 원소의 양이 많아 固溶限界를 넘어서면 첨가원소의 일부를 바탕원소와 化合하여 다른 結晶을 형성하여 바탕의 結晶粒內나 粒界에 析出하여 合金을 強化시키는 경우가 많다. 超耐熱合金에 있어서는 添加元素에 의한 固溶強化와 析出物이나 分散物에 의하여 적절히 合金을 強化시킨다.

固溶強化에 있어서는 여러가지 다른 요인도 기여하기도 하나 바탕원자의 크기와 되도록 크기가 다른 元素를 첨가하여 바탕의 結晶格子가 크게 뒤틀리도록 하는 것이 효과가 크다고 할수 있다.

析出物에 의한 強化로서는 Ni에다 Al을 첨가하면 Ni<sub>3</sub>Al 이란 이른바 γ' 相이란 結晶相이 形成되는데 γ' 은 바탕의 Ni와 같은 結晶格子인 面心立方의 結晶構造를 가졌으며 結晶粒內에 골고루 均일하게 析出되어 있으며 모양을 球狀이거나 立方狀이며 高倍率의 電子顯微鏡으로 관찰해야만 비로소 보이는 대단히 微細한 粒子이

다. 粒子 주의는 바탕의 結晶이 뒤틀려 있어서 合金이 強化된다. 이와같은 析出物은 高温下에서 長時間 두면 이질 粒子는 응집되어 드문드문 큰 粒子로 成長되어 高温強度가 떨어지는 것이 보통이나 多辛히도 γ' 粒子는 高温下에서도 좀체로 成長하지 않는다는 것이 특징이다. 實用 Ni 基合金에 있어서는 Ti, Ta, Nb 등이 첨가되어 있는데 이들 元素는 Ni<sub>3</sub>Al중의 Al와 一部 置換된다.

N 基合金의 발달과정을 보면 40年代에는 γ'의 体積率이 7% 内外였으나 해마다 늘어나 現在의 最強力合金인 TRW VIA (重量比로 6%Cr-7.5%Co-2%Mo-5.8%W-0.5%Nb-1.0%Ti-5.4%Al-0.02%B-0.13%Zr-9%Ta-0.5%Re-0.43%Re) 나 Mav-M200, In 100 등은 γ'의 体積率이 65%에 육박하고 있다. 다시 말하면 γ'의 生成元素인 Al, Ti, Nb, Ta 등을 多量 첨가하게 된 셈이다. 모양을보면 結晶粒內에 少数의 γ'粒子가 분산되어 있던 것이 強力合金에 있어서는 粒內에 立方狀의 γ'粒子가 빽빽히 채워져 있고 粒界에도 炭化物을 둘러싼 커다란 γ'이 찾아하여 거의 粒界를 알아볼 수가 없게 되었다. γ'의 体積率은 60~70% 일때가 高温強度가 최대이고 그 이상이 되면 오히려 떨어진다라는 것이 近間에 밝혀졌다. γ'의 体積率의 증가는 高温에서의 成型加工을 어렵게 하여 50%가 넘으면 鍛造가 불가능하다. 따라서 鍛造가 불가능한 合金은 精密鑄造法으로 部品을 생산하고 있다. 그 위에 Al, Ti, 와 같은 活性元素의 多量 첨가는 大氣中에서 溶解하면 달아나는 量이 커서 組成을 맞추기가 어려웠으나 眞空溶解에 의하여 이 문제를 해결하게 되었다.

이와 같이 超耐熱合金에 있어서는 固溶強化와 析出強化를 적절히 도모함으로써 高温에 도전하고 있다. Ni 基合金에서는 γ'은 물론 炭化物도 強化要因이 되고 있으며, Co 基에서는 固溶強化와 炭化物 析出에 의하여 또한 Fe 基에서는 γ'이나 炭化物로 強化시킨다. 그러나 뭐라 하더라도 Ni 基鑄造合金이 현재 最強力合金이란 王座를 차지하고 있으며 이 王座는 當分간 계속

될 것으로 생각된다.

현재의 점보켓트機의 터빈블레이드等은 Ni 基鑄造合金을 사용한 精密鑄造品이다.

그러나 여기서 뛰어 넘을 수 없는 한계가 있다.

즉 合金에는 溶融溫度가 있기 때문에 아무리 멋지게 10余種의 合金元素를 첨가하여 새로운 材料를 개발하더라도 그 材料의 耐用溫度는 溶融溫度의 92% 정도이다. 따라서 現用合金의 實際로 쪼이는 溫度는 1,000°C 근방이 최대이고 1,000°C를 넘는 곳에서 사용할 때는 空冷, 水冷 등의 冷却構造로 되어 있다. 여기서 한층 더 비약하자면 融點이 金屬中에서 가장 높은 一聯의 高融點金屬의 合金에 눈을 돌리지 않을 수 있다. 高融點金屬에는 Cr(融點 1875°C), Nb(2468°C), Mo(2610°C), Ta(2996°C), W(3410°C)이 있는데 이들의 合金은 熱傳導性이 좋고 高溫強度가 크나, Cr을 除外하고는 高溫에서는 대개가 酸化消耗가 甚하고 그 위에 室溫에서는 延性이 떨어져 쉽게 뚫어지기 쉽다는 큰 결점이 있으며 現用 溶解施設로는 溶解할 수가 없고 粉末 燒結法等이나 特殊溶解法으로 溶解하기 때문에 製造原價가 높아지고 그 위에 高融點金屬 自体가 高價라는 어려운 문제가 있다. 값싼 製造技術이 개발되고, 合金化함으로써 耐酸化性을 해결할 수 있다면 1,000°C 이상에서도 冷却構造 없이 사용할 수 있는 유일한 材料가 될 것이며 현재 맹렬히 추적해오는 세라믹스에 경쟁이 가능할 것으로 기대된다.

### ◇ 高溫에서 酸化와 腐蝕을 막으려면 ◇

대체로 合金들은 大氣中에서 高溫에 두면 짧은 時間에 金屬表面에 얇은 酸化皮膜이 短時間에 形成되고 그 후에는 酸化速度가 크게 떨어져 酸化皮膜이 保護膜의 구실을 한다. 이 때 형성되는 酸化皮膜은 微密하며, 깨어지지 않고, 밑의 金屬과 密着性이 좋아야 하고 깨어지거나 떨어져 나가더라도 곧장 反膜의 再生이 쉬워야 한다. 좋은 例로 스테인레스강은 마치 녹슬지 않은 合金처럼 보이나 기실은  $Cr_2O_3$ 라는 얇은

密着性이 좋은 酸化膜이 형성되어 内部의 金屬部를 보호하고 있기 때문이다.

超耐熱合金에 예외없이 Cr이 多量 첨가된 이 유는 酸化 및 腐蝕防止에 목적을 두고 있다.

高溫酸化和 더불어 高溫腐蝕이 큰 문제로 대두하는데 블레이드의 壽命은 高溫強度보다 오히려 腐蝕이 支配한다고까지 말하고 있다. 航空用가스터빈에는 되도록 S의 含量이 적은 輕質油를 쓰고 있으나 이때도 海鹽粒子 및 S에 의하여 NaCl 및  $Na_2SO_4$ 의 混合鹽에 의한 高溫腐蝕이 크게 문제가 된다. 더욱이 重油를 쓰는 發電用가스터빈에서는 S뿐만 아니라 燃料에 含有되어 있는 Na, V까지도 문제인데, Na는 燃料를 水洗함으로써 쉽사리 除去되나 V가 多量일 때는 Mg化合物을 첨가하여 부식을 경감토록 한다. 高溫腐蝕을 방지하기 위해서는 合金組成으로서 Cr을 多量 含有시켜야 하고 그위에 Y, ha, Ce等 稀土類元素를 微量 첨가하면 耐酸化性뿐만 아니라 耐蝕性도 크게 향상된다. 그밖에 Al 및 Ti도 耐蝕性을 향상시키나 특히 Al에 대한 Ti의 比가 클수록 더욱 향상된다는 결과도 있다. 이와 같이 合金組成의 調整으로 耐蝕性 향상을 도모할 뿐만 아니라 더 적극적인 方法으로는 表面을 被覆處理하는 方法이 널리 쓰이고 있다. 即, 航空用 또는 船舶用 터빈 部品表面에 Al을 反應시켜 20~100  $\mu m$ 의 알루미늄 나이트로 덮히도록 하는 拡散被覆法이 널리 쓰이고 있으며 그밖에 Al이나 Cr의 浸透處理, PVD(物理的 蒸着法), 플라즈마아크溶射에 의한 세라믹의 被覆法이 개발되었다. 특히  $ZrO_2$ 를 바탕으로 하는 氧化物과 같은 세라믹을 플라즈마아크 溶射로 被覆하면 熱遮蔽效果가 커서 金屬表面溫度가 떨어진다. 이러한 被覆層에서도 微小한 구멍이 생긴다든지 또는 떨어져 나갈 염려가 있으므로 그 밑에다 다른 被覆層을 입힐 필요가 있을 때도 있다. 또한 Ni基에는 Ni-Al이, Co基에는 Co-Al이 적합한 것과 같이 各被覆材의 組成에 따라 거기에 적합한 合金이 있다. 따라서 새 合金用開發에 있어서는 거기에 알맞는 被覆材도 개발하여야 할 필요가 있다.

◇ 새로운 合金開發에 對하여 ◇

10여년 前까지만 하더라도 새로운 合金을 개발하자면 既存合金의 組成을 바탕으로 하여 試行錯誤的인 方法으로 含量을 달리 해본다든지 또는 새로운 元素를 經驗에 비추어 첨가하여 보든지 하였다. 그러나 어떤 超耐熱合金을 高温에서 長時間 사용하면 針狀의  $\sigma$ 가 析出되어 強度나 延性이 떨어지는 경우가 있는데  $\sigma$ 析出의 예측을 合金의 組成을 써서 이론적으로 가능하게 됨에 따라 合金組成 자체를 理論的 내지 統計的으로 계산하기에 이르렀다. 이러한 方法을 쓰면 經費와 時間을 절약할 수 있다. 한가지 例로 어느 合金系를 택해서  $\gamma'$ 의 組成을 임의로 設定한 다음 한가지  $\gamma'$ 의 組成과 平衡되는 바탕의 組成을 各元素의 配分率을 써서 구한 다음 強化要因 即, 바탕 및  $\gamma'$ 에 대하여 固溶限界를 넘지 말 것, 바탕이나 析出物의 格子常數가 되도록 클 것, 兩者의 格子常數의 差는 작을 것, 電子空孔數는 2.3 이하가 되도록, 부식깊이는 어느 限界値를 넘지 말 것 등등의 條件을 設定해 두고 이에 適合하는 組成을 求해내는데 이것은 모두 電算機를 써서 처리한다. 위의 各強化要因은 既存公表데이터를 써서 重回歸分析法으로 組成의 函數로 미리 구해둔다. 日本에서는 이른바 “문라이트 計劃”이라 하여 發電用 가스터빈을 개발하여 가스터빈의 廢熱로 蒸氣터빈을 돌려 發電效率을 55% (蒸氣터빈 단독의 發電效率은 40%)로 끌어올리려고 하며 여기에는 무엇보다 터빈의 入口가스溫度를 1500°C 로 하여야 하기 때문에 새로운 Ni基鑄造合金의 개발이 關鍵이 된다. 블레이드材로서 위에서와 같은 理論的인 方法으로 새合金 개발에 박차를 가하고 있으며 좋은 성과를 얻고 있다. 筆者의 研究室에서도 Ni基鑄造合金 및 鍛造가 가능한 17%의 W를 함유한 合金開發을 試圖해본 바 公表된 最強力合金에 比等하는 合金을 얻을 수 있었다.

合金의 組成決定과 더불어 製造方法에도 여러가지 方法이 試圖되고 있다. 블레이드의 경우 一方向으로 凝固시키면 結晶粒界의 龜裂이 방지

되어 強度와 특히 문제가 되는 高温低사이클疲勞強度의 향상이 크게 향상된다. 그러나 製造原価가 문제가 된다. 또한 鑄造 후 1,200°C 前後에서 100MPa라는 高温高压下에서 처리하면 鑄造品에 多小나마 남아있는 微小한 구멍과 같은 결함이 없어져 合金의 성능이 향상된다. 이런 처리를 HIP (Hot Isostatic Pressing)라 하여 粉末燒結品에도 쓰이고 있다.그밖에, ThO<sub>2</sub>로 分散強化한 가느다란 W線으로 補強한 複合材料는 強度는 좋으나 W와 바탕合金간의 열팽창계수의 差異에 따른 龜裂, 製造技術上的 문제가 있다.

◇ 結 論 ◇

超耐熱合金에 대해서 대충 살펴 보았다. 組成의 調整에 따른 合金性能의 향상은 거의 한계에 이르른 느낌이고, 오히려 被覆法의 개발, 製造方法의 改良 등으로 성능을 향상시키코자 하는 노력이 계속되고 있다. 剛期的인 飛躍을 하려면 高融點合金으로 나아가야 하는데 여기에는 耐酸化性의 향상을 企圖해야 하고 아울러 製造原価도 생각해야 한다. 그밖에 ThO<sub>2</sub>나 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 分散시킨 分散合金도 기대되나 耐酸化性, 延性等이 문제가 되고 耐用溫度도 溶融溫度로 보아 約 1,260°C가 한계로 되어 있다. 또한 一方向凝固共晶合金이 크게 有望視되는데 이것은 共晶組成으로 方向性을 갖게 응고시키면 纖維狀 또는 層相의 構造를 가진 것으로 高温強度는 크게 향상되나 耐酸化性에 限度가 있고 低温에서 延性이 떨어지는 것이 缺點으로 된다. 이것도 耐用溫度로서는 高融點合金에는 이르지 못한다.

앞으로의 開發研究動向은 既存合金의 성능을 떨어뜨리지 않으면서 合金에 含有된 高價의 元素를 減산 것으로 代替코자 研究가 이루어질 것이며 한편으로는 더 높은 溫度에 도전하기 위해서 高融點合金에 눈을 돌리게 될 것이다. 더욱이 우리나라가 有數한 텅스텐資源國이라는 것을 생각할 때 더더욱이 텅스텐 活用에 力점을 두어야 할 것이다.