

니켈기 초합금의 고온산화거동과 표면개질에 관한 연구

설 경 원 · 윤 정 모

전북대학교 금속공학과

High temperature oxidation behavior and surface modification of Ni-based superalloys

Kyeong-Won Seol, Jeong-Mo Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University.

초 록 Ni기 초합금은 Co, Cr, Mo, W 등의 고용 강화 원소와 Al, Ti, Nb, Ta 등의 γ' 석출 강화 원소로 구성되어 있다. 초합금의 기계적 성질과 내산화성을 개선하기 위하여 희토류 원소를 재료 내부에 첨가하거나, 코팅 재료로써 사용하고 있다. 이들 희토류 원소는 Al_2O_3 , Cr_2O_3 등의 산화물의 종류에 따라 산화물의 성장 속도와 밀착성에 영향을 미친다.

Hf 함유 Ni기 초합금 AF115와 Y_2O_3 함유 MA6000 초합금 2종을 이온 코터를 이용, Yttrium 표면 개질 후, 온도 1273K-1473K에서 고온 산화 후 산화 피막의 성장 속도, 결정립, 내부 구조 및 내박리성에 미치는 Yttrium의 영향을 조사하였다. AF115와 MA6000 초합금에 Yttrium 코팅을 한 결과 내부 산화물의 성장에 현저한 변화가 있었다.

Yttrium의 표면 개질에 의하여, AF115의 경우는 Al_2O_3 주성분의 입계 집중과 Hf의 우선 산화가 억제되고, 삼각 형태의 내부 산화물이 plate형으로 변화되었다.

MA6000의 경우, Al_2O_3 주성분의 산화층이 Cr_2O_3 주성분의 외부 산화층과 Al_2O_3 주성분의 내부층으로 변화되었다.

Abstract Ni base superalloys are composed of solid solution hardening elements(Co, Cr, Mo, W and so on) and γ' precipitation hardening elements(Al, Ti, Nb, Ta and so on). To Improve the mechanical properties and oxidation resistance of superalloys, rare earth elements(Zr, Hf, Y and so on) are added to the inner substrate, or are used as coating materials. Their effects on the growth rate and adhesion of oxide are changed according to the kinds of oxides such as Al_2O_3 and Cr_2O_3 .

The effect of yttrium on the oxidation rate, grain size of oxide, internal structure, and crack resistance was investigated for two kinds of Ni-base superalloys. One in AF115 superalloy containing Hf and the other is MA6000 superalloy containing Y_2O_3 . They were oxidized at high temperature after yttrium surface modification using ion coater.

Yttrium coating on the AF115 and MA6000 superalloys results in a marked change in the growth of the inner oxide. For AF115 superalloy, the degree of grain boundary segregation of Al_2O_3 and preferential oxidation of Hf are decreased, and the shape of inner oxidation layer was changed from triangle to plate type. For MA6000 superalloy, Al_2O_3 oxide scale was transformed as outer oxidation layer of Cr_2O_3 and inner oxidation layer of Al_2O_3 .

1. 서 론

고온 강도와 내산화성이 동시에 요구되는 jet engine, turbine 등의 분야에서 사용되는 Ni기 초합금은 Co, Cr, Mo, W 등의 고용 강화 원소와 Al, Ti, Nb, Ta 등의 γ' 석출 강화 원소

로 구성되어 있다.

현재 초합금의 재료 개발은 기계적 강도와 creep 저항 증가를 목적으로 한 γ' 체적율을 90%까지 증가시키고 있다¹⁾. 이들 재료는 Al, Ti 함량이 높고, 상대적으로 Cr 함량을 저하시켜 내산화성과 내박리성이 낮은 결점을 갖

고 있다.

최근에는, 초합금의 기계적 성질과 내산화성을 개선하기 위하여 활성 금속인 희토류 원소를 산화물로서 재료내부에 첨가하거나, coating재료로서 사용하고 있다²⁾.

활성 금속을 미량 첨가한 합금을 고온 산화한 경우, 활성 금속은 산화물의 종류에 따라 산화물의 성장속도와 밀착성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다³⁻⁸⁾.

M(M=Fe, Ni, Co)계, M-Cr계³⁻⁵⁾, 및 M-Cr-Al계⁶⁻⁸⁾ 등의 합금에서, 활성 금속의 첨가로 인한 내산화성과 내박리성 등의 효과에 관한 연구 결과가 많으며, 그 역할에 대해 산화물의 핵생성 장소⁹⁾, 선택적 산화물의 생성¹⁰⁾, 공공의 소멸 장소 제공^{11, 12)}, peg 산화물의 형성¹³⁾,¹⁴⁾, 산화물 성장 기구의 변화¹¹⁾,¹⁵⁾,¹⁶⁾ 및 산화물의 입계 편석¹⁷⁾,¹⁸⁾ 등 많은 연구 보고가 있다.

그러나, 내산화성 및 내박리성에 대한 희토류 원소 등 활성 금속의 역할과 그 거동은 단

독적으로 발휘되지 않고, 산화 속도의 저감효과를 포함한 몇가지의 효과가 복합적으로 작용할 것으로 사료된다. 특히, 조성이 복잡한 실용 ODS 초합금에 대한 산화 기구, 산화물의 형태 및 산화제에 미치는 희토류 원소의 영향에 대한 연구는 매우 적다.

따라서, 본 연구에서는 먼저 Hf 0.74wt%를 함유한 Ni기 초합금 AF115와 Y 0.78wt%(Y₂O₃ 0.99wt%)를 함유한 MA6000을 대상으로 Y(Yttrium)을 증착 후 산화층의 성장 속도, 산화 피막의 결정립과 내부 조직 및 내박리성에 미치는 Y의 영향을 중심으로 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시료는 HIP로 제작한 AF115와 MA법으로 제작한 MA6000 초합금과 그 위에 이온 코터를 이용 Y 코팅한 AF115와 MA6000이다(Table 1).

Table 1 Chemical composition of Alloys.

Alloy	Composition/mass%												
	Ni	Cr	Al	Mn	Mo	W	Ta	Zr	Ti	B	Y	C	Hf
AF115*	54.87	10.6	3.80	—	2.82	6.09	—	0.07	4.03	0.02	—	0.04	0.74
MA6000**	70.59	14.03	4.12	0.22	1.92	3.72	2.04	0.16	2.3	0.01	0.78	0.11	—

* HIP : Hot Isostatic Pressing

** MA : Mechanical Alloying

시료는 15mm * 10mm * 1.5mm로 절단하고, 산화하기 전 #1200까지 연마하였다. 산소압 5 Pa, 1000V * 7mA의 조건에서 증착 시간을 변화시켜 가면서 코팅층의 두께를 조절하였다. 코팅층의 두께는 Y를 증착하고, IMA(Ion Mass Analyzer)에 의한 Y의 강도 측정값과 또한 glass위에 Y를 코팅하여, 고배율 SEM을 이용, glass과단면의 코팅층 두께 값을 대비함으로써 구하였다(Fig.1).

각 시료의 산화 실험은 제작한 열침을 이용 중량 변화를 연속적으로 측정하였다. Po₂ = 101kPa, 1273~1473K의 조건하에서 72ks까지 산화를 행하였으며, 산화 실험을 완료 후 Ar 분위기 중에서 로냉하였다. 산화 실험 완료 후의 산화 피막에 대해 speed법을 이용한 선택적 부식을 행하여 SEM에 의한 산화 피막을 관찰, EPMA 분석을 행하였다.

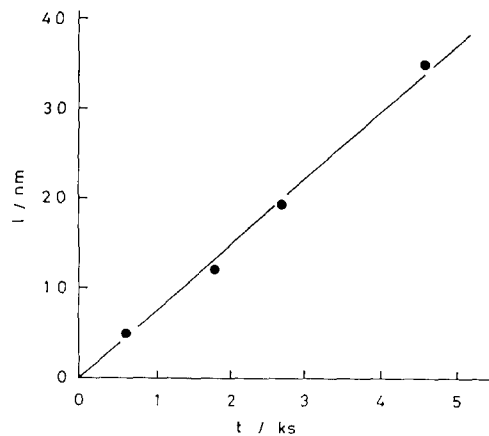


Fig. 1. Relation between the thickness of yttrium coating layer and coating time(1000V * 7mA)

3. 실험결과

3-1. Y 증착에 의한 AF115, MA6000 초합금 고온 산화

Y를 증착한 경우와 증착하지 않은 경우의

AF115와 MA6000의 산화 곡선을 Fig. 2, 3에 나타냈다. 어느 경우나 Y증착량이 증가함에 따라서 산화 중량이 현저하게 감소하였다. 그러나 Y를 증착한 경우에도 일정 시간 이후에는 Y를 증착하지 않은 경우나 동일한 양상으로 증가 감소를 반복, 박리가 발생하였다.

이와같이 초합금이 Y와 같은 희토류 원소의 증착으로 산화중량이 감소하는 일은, Gig

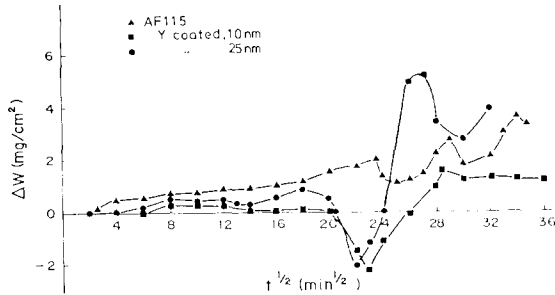


Fig. 2. Weight gain-time curves for oxidation of AF115 in 10² kPa O₂ at 1373K.

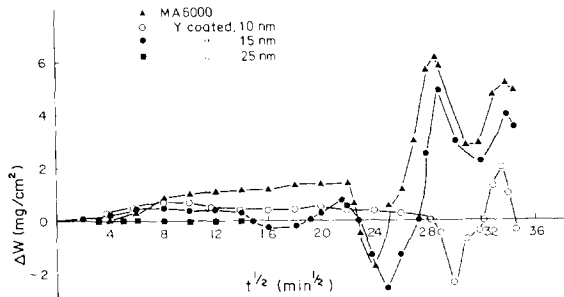


Fig. 3. Weight gain-time curves for oxidation of MA6000 in 10² kPa O₂ at 1373K.

ging와 Fettit 및 Stringer 등^{9, 10}에 의한 Ni-20Cr-2%ThO₂계 합금의 결과와 같은 경향을 나타낸다.

3-2. 표면 산화물의 결정립 관찰

Y 증착한 경우와 하지 않은 경우, AF115와 MA6000의 산화 표면 결정립을 비교한 것을 Photo.1에 나타냈다. 산화물의 결정립 크

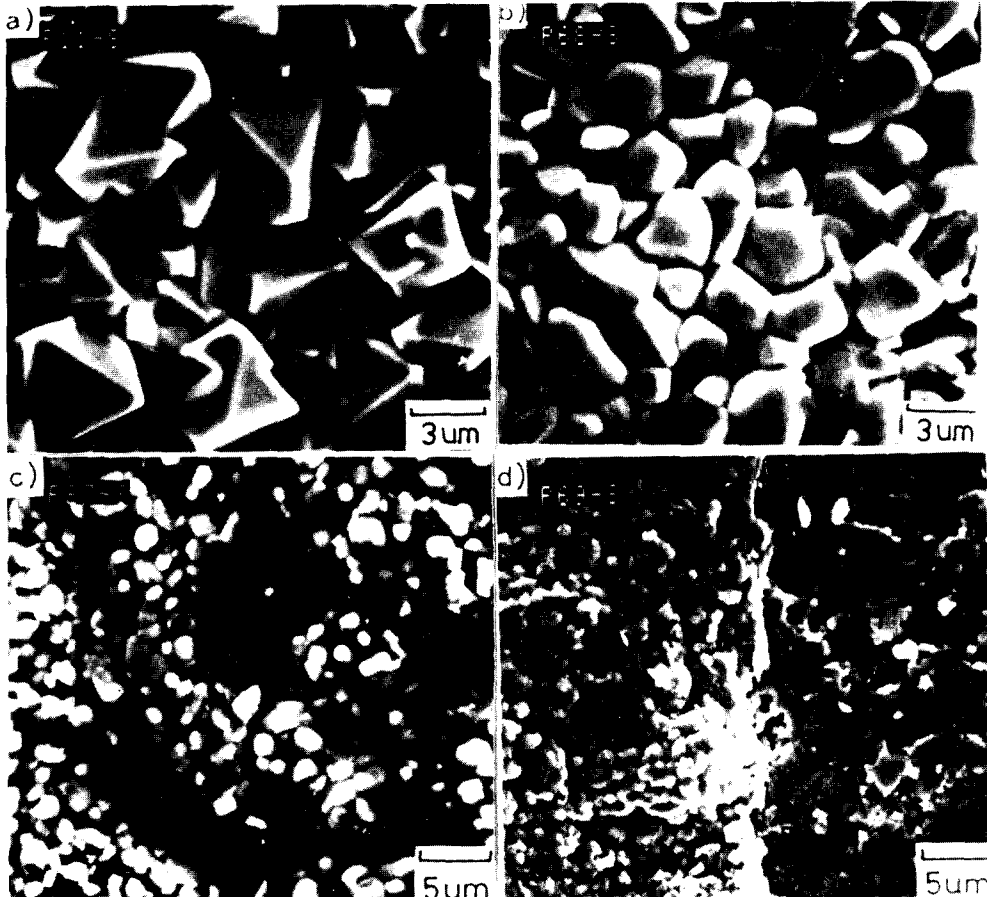


Photo.1. The surface of AF115 and MA6000 after oxidation in 10²kPa O₂, 1373K for 72ks.

(a) AF115 (b) Y coated AF115, 10nm (c) MA6000 (d) Y coated MA6000, 15nm

기는 시간의 경과와 온도의 증가에 따라 크게 성장하였다. AF115의 경우 Y를 증착하지 않은 경우, 3각 형상의 결정립을 나타내는 산화물을 형성하나, Y를 증착함으로써 큰 표면 결정립이 원형을 띤 작은 결정립으로 변화하였다.

MA6000은 Y_2O_3 가 분산 강화된 합금으로, AF115에 비해 결정립이 작고, Y를 증착한 경우에는, 보다 작고 치밀한 결정립으로 변화하였다. 똑같은 조건하에서 MA6000보다 AF115가 박리량이 많으며, 어느 경우에도 산화물이 박리된 이후 드러난 새로운 표면에는 공공이 많이 관찰되었다. 이와 같은 결과는

Fig.1, 2에 나타난 산화 곡선의 총량 감소와 잘 일치하고 있다. 이상의 결과는 Y_2O_3 가 표면에 다수의 핵 생성 장소를 제공^{10), 20)}하고 있는 것을 뒷받침한다고 생각된다.

3-3 산화물의 단면 조직

AF115에 대해 1373K에서 산화 후의 단면 조직을 Photo. 2에 나타냈다. Y를 증착하지 않은 경우, 산화층은 박리하기 쉬운 외부 산화층, 삼각 형상의 내부 산화층 및 결정 입계에 $Al_2O_3+HfO_2$ 가 집중된 층의 3층으로 구성되어 있다(a, b).

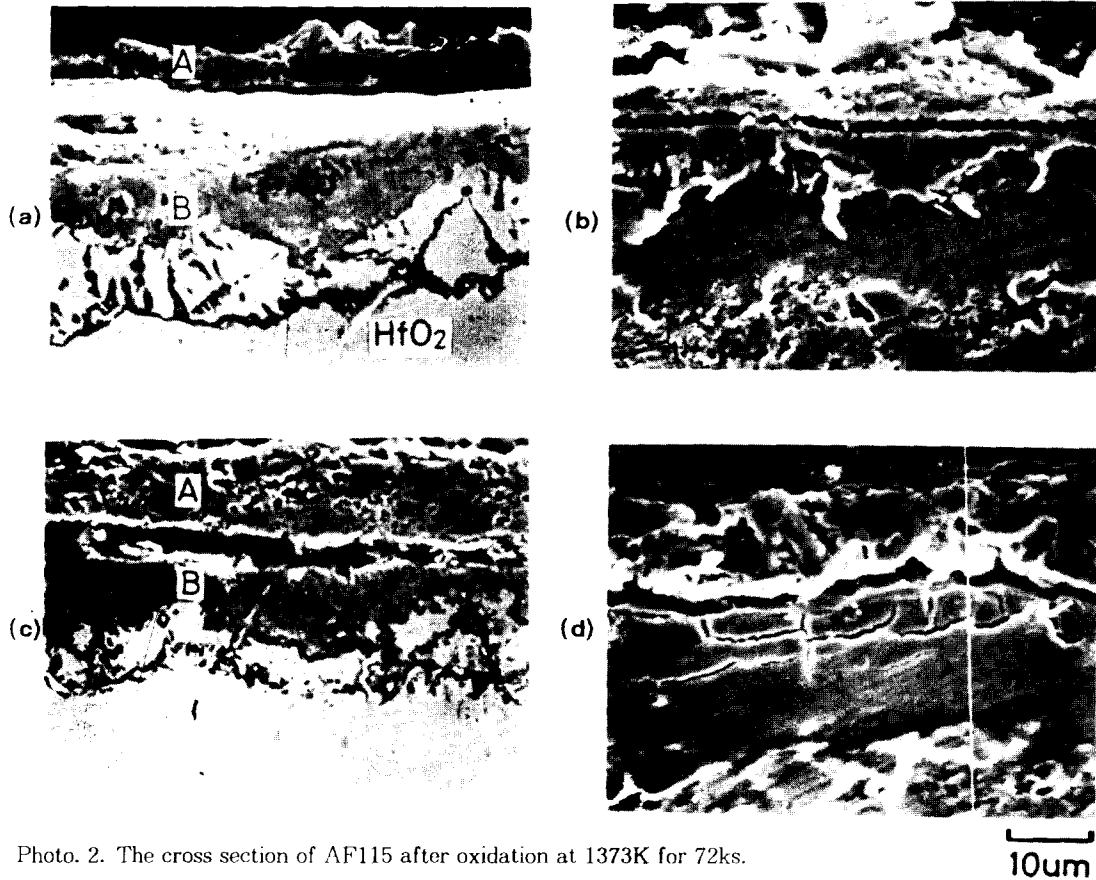


Photo. 2. The cross section of AF115 after oxidation at 1373K for 72ks.

- (a) not coated (b) not coated, deep etching
- (c) y coated (d) y coated, deep etching
- A : (Ni, Cr) spinel B : spinel + Al_2O_3

Y를 증착한 경우에도, 마찬가지로 3층으로 구성되나, 증착하지 않은 경우와 비교하여 얇은 외부 산화층이 두껍게 되고, 내부 산화층의 성장 및 결정 입계로의 $Al_2O_3+HfO_2$ 집중은 억제되어, 전체적인 산화층이 산화 표면에

평행한 형태로 성장하고 있다. 즉 Y의 증착으로 인하여 산화물 구조의 변화와 입계 집중 $Al_2O_3+HfO_2$ 가 억제 되어졌다(c, d).

AF115를 1373K에서, 10.8ks와 72ks 산화 후의 시료 단면의 분석 결과를 Table 2(a)(b)

에 나타냈다. (①은 바깥쪽 표면, ⑤는 내부 기지쪽을 가리킴). 산화 초기에 외부 산화층은 Cr_2O_3 , Al_2O_3 및 NiO , 결정입계에는 WO_3 , HfO_2 가 포함된 Al_2O_3 로 구성되어 있다. 산화 시간의 증가에 따라, Cr_2O_3 가 많은 외부 산화

층과 Al_2O_3 가 많은 내부 산화층으로 변화하며 박리가 발생한다. 이 박리는 열팽창 계수가 다른 산화층을 형성하는 것이 원인이라고 사료된다.

Table 2(a) The chemical composition of oxide scales on AF115 oxidized to 101.3kPaO₂ at 1373K for 10.8ks.

	Composition(wt%)							
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	Nb ₂ O ₃	MoO ₃	WO ₃
①	13.32	11.35	38.07	11.15	17.85	2.41	0.45	2.31
②	15.18	1.32	6.50	3.28	10.81	3.71	4.11	41.56*
③	7.47	8.61	4.18	8.29	64.38	1.78	1.78	7.37
④	76.19	0.50	2.40	1.00	4.41	1.06	1.06	13.38
⑤	Matrix							

* $\text{WO}_3 = (\text{WO}_3 + \text{HfO}_2)$

Table 2(b) The chemical composition of oxide scales on AF115 oxidized to 101.3kPaO₂ at 1373K for 72ks.

	Composition(wt%)							
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	Nb ₂ O ₃	MoO ₃	WO ₃
①	22.39	6.08	62.43	—	1.31	3.27	1.91	5.07
②	63.45	1.90	13.37	0.93	1.67	1.15	1.78	4.75
③	65.61	21.16	1.89	1.27	2.88	1.36	0.85	4.99
④	82.05	—	1.15	2.98	6.01	0.58	1.10	6.03
⑤	Matrix							

AF115에 대하여, 1273, 1373 및 1473K에서 산화한 시료의 단면 조직을 비교하여 도식적으로 Fig.4에 나타냈다.

산화 온도가 1273K의 경우, 외부 산화층과

내부 산화층이 평행으로 생성하고, 산화층의 박리도 일어나지 않는다. 산화층의 하단부 결정입계에서 Al_2O_3 와 HfO_2 가 우선적으로 성장이 일어난다. 1373K의 경우, 외부 산화층 결

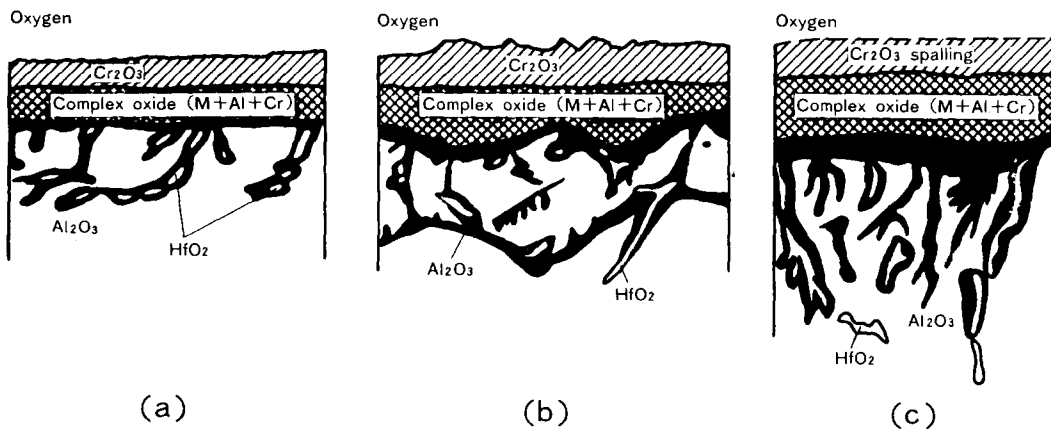


Fig. 4. The scale morphology of AF115 after oxidation at 1273K, 1373K and 1473K for 72ks.

(a) 1273K (b) 1373K (c) 1473K

결정립이 크게 성장하고 산화층도 두껍게 된다. 또한 내부산화층은 더욱 성장하여 기지입계에 집중한 산화물이 삼각 형태로 성장하여 진다.

10h 이상 장시간 산화가 진행되면 Al_2O_3 와 HfO_2 가 보다 많이 생성되어 결정입계에 집중되어 내부산화를 촉진하게 된다. 산화온도가 1473K 이상이 되면 외부 산화층은 박리되고, 내부 산화층을 통한 입계 산화가 진행된다. Hf의 우선 산화에 의해 기지 내부까지 생성된 HfO_2 가 Al_2O_3 와 함께 입계에 집중 성장하므로 crack이 발생한다. 따라서 산화층과 미산화층 기지의 일부가 일체되어 큰 박리가 발생한다.

MA6000에 대하여, 산화 후의 시료 단면

조직을 Photo.3에 나타냈다. Y를 증착하지 않는 경우, 5 μ m 이하의 일정폭으로 시료 표면에 평행하게 산화층을 형성한다(a). 에칭한 경우, 치밀한 산화층의 밑에는 AF115와 같은 변화층은 존재하지 않고, 작은 γ' 상의 입자가 관찰된다(b). Y를 증착한 경우는 공공이 존재하는 외부 산화층과 기지 내부로 향해 성장한 농축상이 있는 내부층의 2층 산화물을 생성한다(c). Etching한 경우, MA6000의 특징인 압출 방향에 평행하고 긴 결정립계에 따라서 외부 산화층이 두껍게 발달하고 또 외부 산화층 밑에 입계에 직각으로 생성된 농축상은 대부분이 Al_2O_3 임을 분석 결과 알 수 있었다(d).

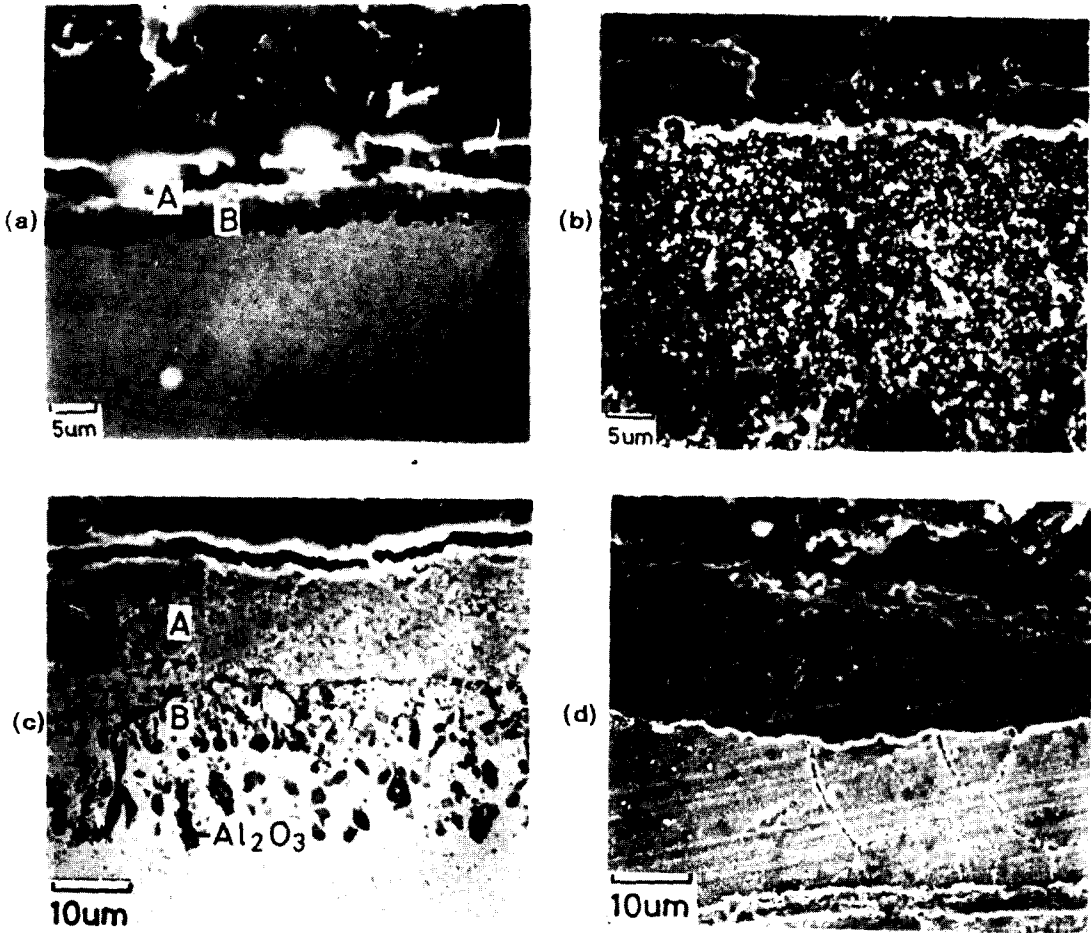


Photo.3 The cross section of MA6000 after oxidation at 1373K for 72ks.

(a) not coated (b) not coated, deep etching (c) Y coated (d) Y coated, deep etching.

A : (Ni, Cr) spinel B : spinel + Al_2O_3

MA6000의 경우, 1373K에서 10.8ks와 72ks 산화 후 시료 단면의 분석 결과를 Table 3(a) (b)에 나타냈다. 외부 산화층은 AF115와 같은 성분의 NiO, Cr₂O₃가 부화된 산화층과 Al₂

O₃가 부화된 내부 산화층으로 구성되어 있다. MA6000은 Al 농도가 높고, Y₂O₃에 의한 산화층을 생성하므로 AF115에 비해 내산화성이 향상된다고 생각된다.

Table 3(a) The chemical composition of oxide scales on MA6000 oxidized to 101.3kPaO₂ at 1473K for 10.8ks.

	Composition(wt %)								
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MoO ₃	Ta ₂ O ₅	WO ₃
①	3.81	14.27	38.62	21.75	4.65	0.18	0.69	5.24	2.71
②	7.47	5.60	3.93	70.25	0.77	0.08	0.81	9.04	2.52
③	41.86	1.65	7.59	61.55	0.49	0.27	2.46	4.65	4.60
④	77.10	4.95	8.55	13.04	—	0.38	3.69	7.51	10.60
⑤	Matrix								

Table 3(b) The chemical composition of oxide scales on MA6000 oxidized to 101.3kPaO₂ at 1473K for 72ks.

	Composition(wt %)								
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	MoO ₃	Ta ₂ O ₅	WO ₃
①	5.16	0.95	2.68	17.18	—	—	0.8	12.57	1.52
②	17.23	6.96	3.45	57.11	1.05	0.22	0.55	19.81	2.19
③	32.59	2.74	2.81	30.46	—	0.28	7.79	27.85	12.13
④	55.98	3.73	1.75	39.03	1.52	0.60	—	10.08	2.07
⑤	80.61	5.94	2.41	22.28	—	—	—	5.52	1.42
⑥	Matrix								

위 photo.3에 나타낸 MA6000의 산화한 시료의 단면 구조의 시간에 따른 변화를 도식적

으로 Fig.5에 나타냈다.

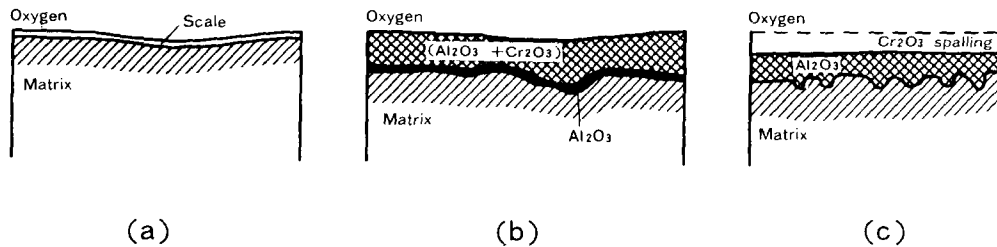


Fig. 5. The scale morphology of MA6000 after oxidation at 1373K.

(a) 3.6ks (b) 14.4ks (c) 72-360ks

AF115와 MA6000에 대해 Y를 증착한 경우와 증착하지 않은 경우, 1373K에서 360ks 까지 산화한 후, 시료의 단면 조직 사진을 Photo.5에 나타냈다.

AF115의 경우, 장시간 산화하면 외부 산화층은 박리되고, 내부 산화층과 우선 산화한 Al₂O₃, HfO₂가 나타났으며, 기지와 산화하지

않은 일부의 Hf가 관찰되었다(a).

Y를 증착함으로써 증착하지 않을 경우에는 보이지 않던 외부 산화층과 일정한 폭으로 시료 표면에 평행으로 성장한 기지+Al₂O₃, HfO₂의 내부 산화층이 관찰되었다(b). 증착하지 않은 경우와 비교하여 Al₂O₃와 HfO₂는 입계에 집중하고 보다 크게 성장하고 있으나 HfO₂에

의한 우선 산화성장 과정은 일어나지 않았다.

MA6000의 경우, 장시간 산화하면 Al_2O_3 가 많은 내부 산화층이 균일하게 나타났다(c). Y를 증착함으로써, 두꺼운 외부 산화층과 기지 내부로 향해 생성한 Al_2O_3 의 내부 산화층이

보였다(d). Y를 증착한 시료를 10h까지 산화한 경우, 어느 경우의 합금도 외부 산화층의 내박리성은 향상되었다.

Photo.4의 단면 조직을 도식적으로 Fig.6에 나타냈다.

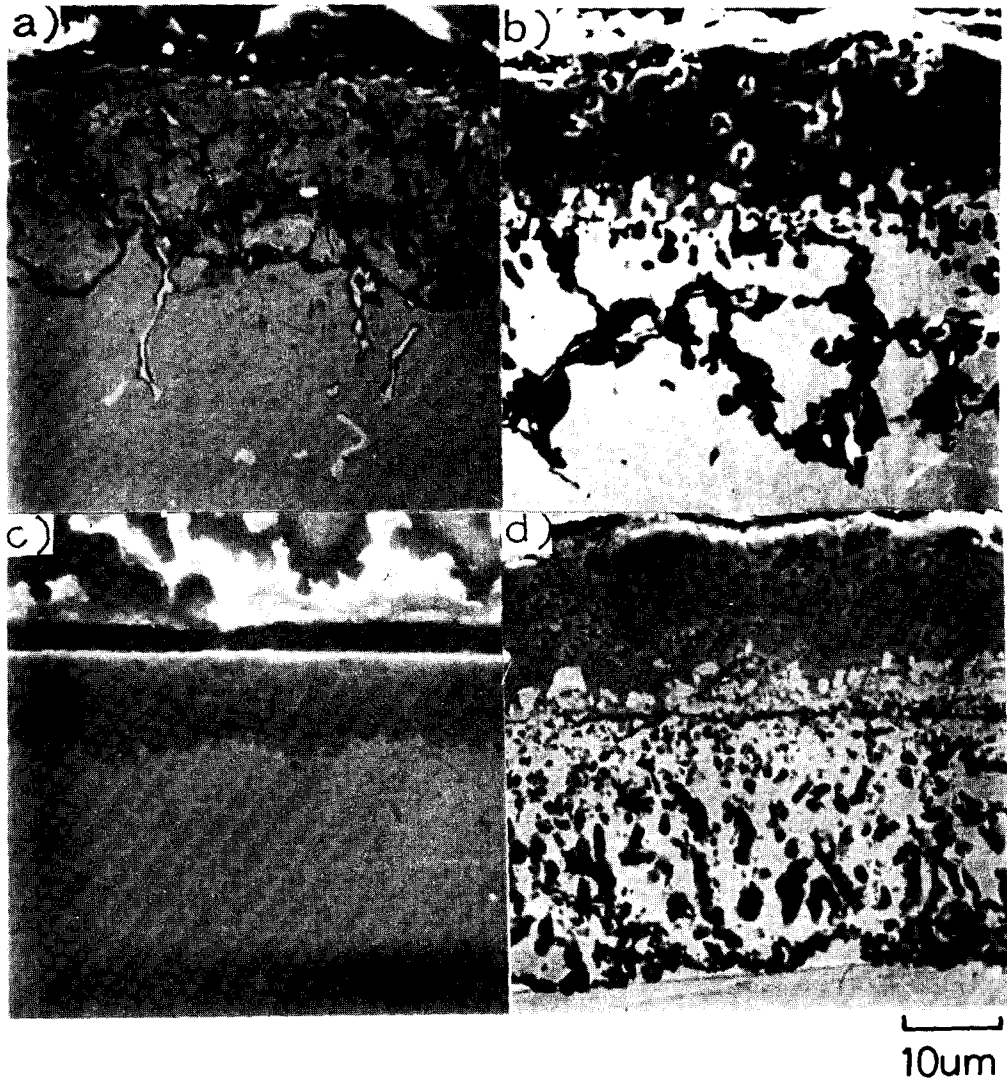


Photo.4. The Microstructures of AF115 and MA6000 after oxidation at 1373K for 360ks.

(a) AF115 (b) Y coated AF115 (c) MA6000 (d) Y coated MA6000

4. 고 찰

4-1. 산화물의 Hf와 Y의 관계

Hf를 함유한 Ni기 초합금의 산화시, Hf산화물은 결정입계를 따라서 성장하며, Hf가 산화물의 내박리성에 효과가 있는 것으로 알려

져 왔다.

Hindman²¹⁾ 등은 이 점에 대하여 초합금 내의 Hf는 Ni,Hf 금속간 화합물로서 불균일하게 존재하고 있다고 설명하고 있다²²⁾. 온도 1127K 이상이 되면, 일부는 M_6C , $M_{23}C_6$ 로 변화되며 재료 내부의 입계에 편석한다²³⁾.

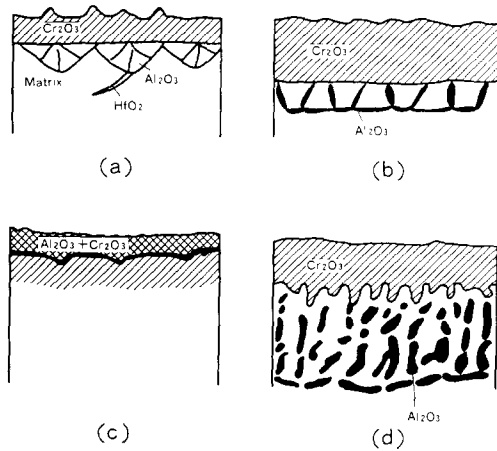


Fig. 6. The scale morphology of AF115 and MA6000 after oxidation at 1373K for 360ks.

(a) AF115 (b) Y coated AF115
(c) MA6000 (d) Y coated MA6000

이러한 시료가 산화하면, Al_2O_3 및 HfO_2 가 생성하나, Al_2O_3 에 비해 HfO_2 중의 산소 확산 계수가 크고²⁴⁾, 입계에 발달한 Al_2O_3 내부 산화층 중의 HfO_2 는 산소의 단회로 확산의 길로써 작용하였다. 또 재료 내부에 편석하고 있는 MC가 산화되어, 입계에 따라서 성장한 Al_2O_3 내부 산화물의 입계 집중도 크게 된다. photo.4에서 보여주는 바와 같이 HfO_2 의 내부 기지 금속 방향으로서의 성장은 본 실험에서도 관찰되었다.

AF115의 경우 장시간 산화하면 내부 산화물이 크게 성장, 산화물 전체가 박리한다. 이와같이, Hf의 우선 산화가 진행된 결과, Tien²⁾ 등이 주장한 것과 같이 HfO_2 가 “peg”로써 작용하지 못하고, Al_2O_3 와 함께 결정입계에 집중하여 내부 산화를 촉진하는 것으로 판단된다.

MA6000의 경우, 약 0.2 μ m의 크기의 γ' 상과 Y_2O_3 가 균일하게 분산된 재료로써, 고온의 산화 분위기에서 장시간 사용하면 γ' 상의 크기와 형태가 변화하는 것으로 알려져 있다²⁵⁾. 그러나 MA6000의 산화층 중에는 AF115와 같은 Al_2O_3 가 입계에 집중하는 내부층도 생성되지 않고 γ' 상의 변화도 관찰할 수가 없었다²⁶⁾. 이의 결과로부터 Yurek²⁷⁾ 등이 설명한 것과 같이, Y을 증착한 MA6000은, Y을 증착하지 않은 경우에 비해, 산화 속도가 저하하는 이

유로써 표면 NiO, Cr_2O_3 산화물 결정입계에 Y_2O_3 가 다량 존재하여 산화물을 형성, 산소의 입계 확산을 억제하는 것으로 추측된다²⁶⁾.

4-2. 산화물의 성장에 미치는 Y 영향

산화 특성이 다른 AF115와 MA6000을 이온 코팅에 의해 Y 증착한 후 산화한 경우, 표면 산화물의 결정립이 보다 작은 결정립으로 변화한다. 이온 코팅에 의한 Y 증착도, 이온 주입과 같은 경향으로, 본 실험으로 행한 측정 조건으로부터 Y 산화물로써 시료 표면에 균일 분산하는 가능성이 매우 크다. Y을 이온 주입한 경우, Y은 산화물의 결정립의 크기, 성장 및 구조 등에 영향을 준다.

본 실험에서 Y 증착한 AF115와 MA6000의 경우도, 다른 희토류 원소의 이온 주입^{24),25)}과 동일한 거동을 하는 것 같이 보여진다. 이온 코터를 이용 증착한 본 실험의 경우, Y는 시료 표면에 Y 산화물로써 존재하므로 초기 NiO, Cr_2O_3 산화물 생성의 핵으로써 작용한다고 생각된다. Y 증착에 의해 photo.1에서 보여주는 바와 같이 산화물 결정립의 크기는 감소하고, 산화물의 입계성장이 억제되었다. 한편, 산화곡선에서 보여주는 바와같이 산화 시간이 길어지면 산화물 결정립의 크기에 관계없이 박리가 일어나고, 박리된 산화층의 밑에서는 공공이 관찰되었다(Photo.1.d). Y 증착량이 적을 경우, Y 증착이 일시적으로 산화층의 성장을 억제시키나 내부 공공의 생성에는 영향을 주지 못하며, Y 증착량이 많을 경우에는 산화물의 결정립이 더욱 작아져 산화층의 구조와 산화물의 결정 성장에 영향을 미치는 것이 예상 되어진다²⁶⁾.

Y 증착에 의한 AF115와 MA6000의 산화물 생성과 성장의 관계²⁶⁾는 AF115의 경우, 산화 초기에는 표면에 NiO, $NiCr_2O_4$ 의 spinel 산화물이 생성한다. 시간의 경과와 함께 Cr_2O_3 주성분의 외부 산화층 및 입계에 집중한 Al_2O_3 와 HfO_2 의 내부 산화층이 재료내부에 생성된다. 장시간의 산화에 의해 기지 + Al_2O_3 , HfO_2 까지 박리한다. AF115위에 Y을 증착한 경우, 산화표면에 많은 Y 산화물의 핵이 생성, 산화물의 결정립이 작아지고 그 입계를 통한 내부 산화가 진행되어 Al_2O_3 + HfO_2 주성분의 내부 입계 성장도 동시에 억제된다고 사료된다.

MA6000의 경우, 함유된 Y_2O_3 와 미세 γ' 상에 의해 $5\mu m$ 이하의 산화층이 균일하게 생성한다. Y증착의 경우, 내부에 $NiCr_2O_4$ 층이 생성하고, 장시간의 산화에 의해 표면에는 $YCrO_3$ 함유 Cr_2O_3 주성분의 외부 산화층과 $Y_3Al_5O_{12}$ 함유 Al_2O_3 주성분의 산화층이 재료 내부를 향해 성장한다. 따라서 표면입계의 $YCrO_3$, 내부 Al_2O_3 의 입계에 있는 $Y_3Al_5O_{12}$ 화합물에 의해 Cr과 Al의 이동이 억제된다고 사료된다^{27~30)}.

5. 결 론

Y를 증착한 초합금 AF115와 MA6000을 1273~1473K, $P_{O_2}=101.1KPa$ 의 산화 조건에서, 72ks산화 후, 산화 속도, 산화 피막 및 내부 구조를 조사한 결과는 다음과 같다.

1. AF115와 MA6000의 산화량은 포물선 법칙에 따른다. MA6000이 AF115보다 느린 산화 속도를 나타낸다.

2. AF115와 MA6000은 Y를 증착함으로써 산화 속도는 감소하고, 산화층의 표면 결정립은 작게 되어 내산화성이 개선된다.

3. AF115의 경우, 장시간 산화하면 Al_2O_3 와 HfO_2 의 결정입계 집중으로 인하여 삼각 형태의 내부 산화를 촉진한다. Y를 증착함으로써 외부 산화물층은 두꺼워지나, $Al_2O_3+HfO_2$ 에 의한 삼각 형태 산화물이 시료 표면에 평행한 산화물로 변화하였다.

4. MA6000의 경우, Al_2O_3 주성분으로 시료 표면과 평행하게 발달한 산화물층이, Y를 증착함으로써 Cr_2O_3 주성분의 외부층과 가지 내부로 향해 수직상으로 성장한 Al_2O_3 주성분의 내부층으로 변화한다.

후 기

이 연구는 1991년도 교육부지원 학술진흥재단의 대학부설연구소지원 학술연구 조성비에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. R. C. Benn : Superalloys, Edited by J. K. Tien, ASM, p.541 Metals park, Ohio, (1980).
2. A. Kumar, M. Nasrallah and D. L. Douglass : Oxid. Metals, p.227, (1974).
3. C. S. Giggins and F. S. Pettit : Trans.

- TMS-AIME, vol. 245(1969), p.2509.
4. H. H. Davis, H. C. Graham and I. A. Krenes : Oxid. Metals, vol. 3, No. 5 (1971), p.431.
5. A. I. Wright, B. A. Wilcox and R. I. Jaffe : Oxid. Metals, vol. 9, No. 3(1975), p.275.
6. T. H. Stott, G. C. Wood, Y. Shida, D. P. Whittle and B. D. Bastow : Corrosion Sci., vol. 21, No. 8(1981), p.599.
7. F. H. Stott, G. C. Wood and F. A. Golightly : Corrosion Sci., vol. 19(1979), p.869.
8. G. C. Wood and F. S. Pettit : Materials Science and Technology, vol. 3(1987), p. 519.
9. J. Stringer, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee : Oxid. Metals, vol. 5(1972), p.11.
10. C. S. Giggins and F. S. Pettit : Metall. Trans., vol. 2A(1971), P. 1071.
11. T. A. Ramanathan, M. Rahavan and R. Detkoricluton : J. Electrochem. Soc., vol. 131(1984), p. 923.
12. J. K. Tien and F. S. Pettit : Metall. Trans., vol. 3A(1972), P.1587.
13. J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein : Thin Solid Film, vol. 119 (1984), p.27.
14. C. S. Giggins, B. H. Kear and F. S. Pettit : Metall. Trans., vol.5A(1974), p.1685.
15. F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood : Oxid. Metals, vol. 10(1976), p.163.
16. C. M. Cotell and G. J. Yurek : J. Electrochem. Soc., vol.134(1987), p.1871.
17. A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein : Metal. Trans. vol. 18A (1985), p.1164.
18. G. J. Yurek, K. Przybylski and A. J. Garratred : J. Electrochem. Soc., vol.134 (1987), p.2643.
19. F. B. Xiao and K. Goto : J. Japan Institute. Metals, vol. 51(1987), p.1060.
20. M. S. Seltzer : Metall. Trans., vol. 3A (1972), p.3259.
21. H. Hindman and D. F. Whittle : J. Electrochem. Soc., vol. 129, No.5(1982), p.

- 1147.
22. Y. Zheng and Y. Cai : Superalloys, Ed. by J. K. Tien et al., (1980), ASM, Metals Park, Ohio, (1980), p.465.
 23. T. A. Ramanayanan, M. Rahavan and R. Petkovic Luton : Oxid. Metals, vol. 22 (1984), p.83.
 24. C. H. Yang, G. H. Welsch and T.E. Mitchell : Materials Science Engineering, vol. 69 (1985), p.351.
 25. P. Y. Hou and J. Stringer : Oxid. Metals, vol. 29(1988), p.517.
 26. Y. G. Kim and G. M. Yoon : Research Institute of Industrial Technology Chonbuk National Univ. vol. 20(1989), p.107.
 27. C. M. Cotell, R. J. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell and M. J. Graham : J. Electrochem. Soc., vol. 134(1987), p.1871.
 28. K. Przybylski and A. J. Garrattreed : J. Electrochem. Soc., vol. 135(1988), p.509.
 29. P. Y. Hou and J. Stringer : Oxid. Metals, vol. 29(1988), p. 45.
 30. K. Przybylski and G. J. Yurek : J. Electrochem. Soc., vol. 135(1988), p.517.