

기술자료

극한 환경용 내열재료

유영수 · 조창용†

한국기계연구원 환경재료센터 내열재료그룹

Ultra High Temperature Materials

Young Soo Yoo, and Chang Yong Jo†

High Temp. Materials Group, Korea Institute of Machinery&Materials, Changwon 641-831, Korea

1. 서 론

전 세계적으로 사용되는 구조재료 중에서 가장 가혹한 환경에 노출되어 있는 재료 중의 하나는 제트엔진의 터빈블레이드이다. 용융온도의 약 85%에 해당하는 고온에서 (일반적으로 1000°C 이상) 6-8만 rpm의 고속회전에 의한 원심력 하중을 견디며 연소실에서 뿜어져 나오는 강한 산화성 분위기에 노출되기 때문에 보통의 구조재료는 이러한 환경에서 장시간 견디기 어렵다^[1]. 더욱이 엔진의 추력과 효율이 모두 터빈입구온도 (Turbine Inlet Temperature: TIT)에 직결되기 때문에 터빈블레이드의 사용온도 상승이 끊임없이 요구되고 있는 실정이다. 이러한 관점에서 현재 운용되고 있는 항공기의 주력 터빈 블레이드 재료인 Ni 기 초내열합금만 하더라도 이미 극한 환경용 내열재료라고 볼 수 있다. 하지만 본 글에서는 이보다 한 단계 발전하여 미래형 초음속 민항기 혹은 전투기 등에 적용될 온도수용성이 비약적으로 높은 터빈 블레이드용 재료를 극한 환경용 내열재료로 분류하고자 한다. 차세대 민항기인 Airbus A380 및 Boeing 7E7에 적용될 고티출력 엔진재료가 그 예라고 볼 수 있으며 일본에서는 제 4세대 단결정 합금을 적용하여 일 해군기 적용을 목표로 초음속엔진 프로젝트를 수행하고 있다. 이와 같이 이미 선진 각국에서는 미래형 내열합금을 Ultrahigh-temperature materials (이하 '극고온 재료'로 번역)라고 명명하여 연구역량을 집중하고 있다^[2-4].

극한 환경용 내열재료에 분류될 수 있는 구체적인 재료군에 대해서는 그 범위가 모호한 점이 있지만, 분명한 것은 미래 수십 년이 지난 시점에서도 Ni 기 초내열합금이 완전히 배제된 항공기 엔진은 가능성이 없을 것이라 판단된다. 따라서 현재 제 5세대까지 개발되고 있는 단결정 초내열합금은 미래형 극한환경용 내열재료의 유력한 첫 번째 후보가 될 수 있다. 다음으로는 내화성금속, 세라믹, γ -TiAl, NiAl 금속간 화합물, 백금족 금속간 화합물, silicide, 백금족 금속기 초내열합금 등 다양한 Ni기 초내열합금 대안재료 (alternative materials)를 들 수 있다^[4]. Fig. 1은 일본 NIMS (National Institute for Materials Science; 재료연구소)의 HTM-21 (21세기 High

Temperature Materials) 프로젝트에서 목표로 하고 있는 극한 내열재료들을 초내열합금의 역사와 함께 나타낸 것이다. 여기서 137 MPa의 응력 하에서 1000시간의 크립수명을 보일 수 있는 온도를 그 재료의 수용온도라 했을 때 Ni 기 초내열합금으로는 1100°C 급, 세라믹으로 1500°C, 그리고 내화원소 베이스 초내열합금으로 1800°C 급의 온도 수용성을 기대하고 있다. 이들 세 부류의 재료들은 매우 중요하면서도 유망한 차세대 극한 환경용 내열재료로 기대를 모으고 있다.

극고온재료에 대한 연구의 주요 목적은 현재의 Ni 기 초내열합금의 온도수용성을 극복하기 위한 것이지만, 제트엔진에서 성공적으로 적용되고 있는 대안재료가 없는 것도 현 상황이다. 단결정 Ni 기 초내열합금은 기존의 재료와 미래의 재료 사이에 훌륭한 완충역할 혹은 과도기의 역할을 맡고 있으며 미래에도 중요한 극한환경 내열재료의 역할을 수행할 것이다(Fig. 1). 따라서 본 글에서는 먼저 단결정 초내열합금의 개발사를 살펴보고 세대별 기술개발 동향을 점검해 볼 것이다. 그 다음 여러 가지 대안재료들의 장단점을 검토해 보고 마지막으로 국내의 연구기관별로 극한내열재료 분야의 연구개발 동향을 알아보려 한다.

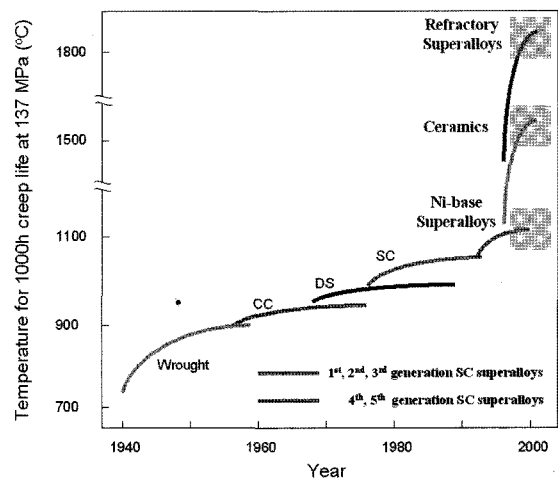


Fig. 1. 초내열합금 및 극한환경 내열재료의 개발.

†E-mail : cyj20@kmail.kimm.re.kr

2. Ni기 단결정 초내열합금

제트엔진은 1940년을 전후하여 미국의 Frank Whittle 과 독일의 Hans von Ohain 에 의해 각각 독립적으로 개발되어 비행기의 동력으로 사용되었다. 제트엔진을 위한 우수한 내열재료의 필요성은 초창기부터 제기되었지만 처음에는 고온강도와 내식성이 좋은 기존의 재료 (예를 들어 Ni-Cr 합금 등)를 단순히 선택하여 사용하는 수준이었다. 그 이후 Ni 기 초내열합금으로 대표되는 재료들이 엔진제작사, 소재전문회사, 전문 연구소 등에서 엔진적용을 목적으로 새로이 개발되기에 이르렀다. 보통 내열합금의 수용온도는 137~140 MPa 의 응력에서 1000 시간을 견딜 수 있는 온도로 나타내는데 Ni 기 초내열합금의 경우 용융온도의 약 85%까지의 수용온도를 보여주고 있다[4]. 제트엔진은 크게 압축기, 연소기, 터빈, 배기노즐 등으로 이루어져 있다. 먼저 대량의 공기가 엔진의 입구로 유입되면 이 공기들은 압축기를 통과하며 고압공기로 변하고 여기에 연료가 혼합되어 연소실에서 연소되면서 고온고압의 가스가 형성된다. 이 가스들은 1단 고압터빈(1st stage high pressure turbine)의 노즐 가이드베인을 통과하며 최적의 각도와 고속으로 1단 고압터빈의 블레이드를 강타하게 된다. 이때 터빈에 유입되는 온도 (TIT)가 엔진의 전체 성능과 효율을 결정하게 되고 따라서 일반적으로 1단 고압터빈에 사용되는 재료의 온도수용성이 엔진에 결정적인 변수가 된다. Fig. 2는 엔진의 각 부위에 사용되는 재료들을 색상별로 나타낸 것으로서 온도가 가장 높은 터빈 부위에 Ni 기 초내열합금(붉은색으로 표시)이 사용됨을 알 수 있다. 터빈 블레이드용 Ni 기 초내열합금은 초기에는 단조용 형태로 사용되다가 1950년대 진공용해기술이 발전됨에 따라 합금원소 첨가의 자유도가 한층 넓어진 주조용 합금이 적용되었고 일방향응고 공정기술이 개발됨에 따라 이러한 공정에 적합한 DS (directionally solidified) 합금, 단결정 합금들이 개발되기에 이르렀다[6]. 다결정 초내열합금과 구분되는 단결정 초내열합금의 조성상 특징은 먼저 입계강화원소인 C, B, Zr 등의

첨가를 억제했다는 점이다. 또한 단결정합금의 기계적특성을 최적화하기 위해 W, Ta, Mo 와 같은 내화 합금원소를 다량으로 첨가하였다. 하지만 단결정 합금개발에 있어서 가장 중요한 첨가원소는 무엇보다도 Re 이다. 합금의 온도수용성을 획기적으로 향상시키기 위해서 초고가인 Re 을 첨가하였는데 이는 합금의 원소재비, 밀도, 상 안정성등의 희생하에서 이루어진 것이므로 그 의미가 더욱 크다고 볼 수 있다[7]. 일반적으로 단결정합금은 Re 이 첨가되지 않은 제1세대 단결정합금, Re 이 약 3wt% 첨가된 제 2세대 단결정 합금, Re 이 약 6wt% 첨가된 제 3세대 단결정 합금 등으로 분류된다. 가장 최근의 합금개발에서는 백금족 금속 (Platinum Group Metals : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) 인 Ruthenium 과 Iridium 등을 첨가하고 있는데 이러한 경우를 제 4세대 단결정 합금이라고 하며 백금족원소가 6wt% 이상인 경우를 제 5세대 단결정 합금이라고 한다.

2.1 제 1세대 단결정 합금

Table 1에서 볼 수 있듯이 제 1세대 Ni 기 초내열합금의 주요 합금 원소는 Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Ta 등이다. 이들

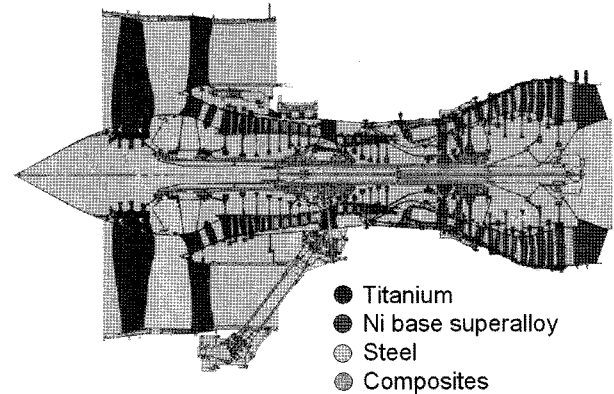


Fig. 2. 항공기 제트엔진 및 부위별 적용소재[5].

Table 1. 제 1 세대 단결정 초내열합금의 화학조 (wt%).

합금명	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	V	Hf	밀도 (g/cm ³)	국가	업체
Nasair 100	9	-	1	10.5	5.75	1.2	3.3	-	-	-	8.54	미국	C-M*
CMSX-2	8	4.6	0.6	8	5.6	1	6	-	-	-	8.6	미국	C-M
CMSX-3	8	4.6	0.6	8	5.6	1	6	-	-	0.1	8.6	미국	C-M
CMSX-6	9.8	5	3	-	4.8	4.7	2	-	-	0.1	7.98	미국	C-M
PWA 1480	10	5	-	4	5	1.5	12	-	-	-	8.7	미국	P&W**
SRR 99	8	5	-	10	5.5	2.2	3	-	-	-	8.56	영국	RR†
RR 2000	10	15	3	-	5.5	4	-	-	1	-	7.87	영국	RR
Rene N4	9	8	2	6	3.7	4.2	4	0.5	-	-	8.56	미국	GE‡
AM1	7.8	6.5	2	5.7	5.2	1.1	7.9	-	-	-	8.60	프랑스	ONERA
AM3	8	5.5	2.25	5	6	2	3.5	-	-	-	8.25	프랑스	ONERA

*C-M : Cannon-Muskegon Co.

**P&W : Pratt & Whitney

†RR : Rolls-Royce plc.

‡GE : General Electric Aircraft Engines

ONERA : Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales

원소 중에서 Cr, Co, Mo 등은 fcc 기지에 분배되어 주로 고용강화의 역할을 하며, 특히 Cr 은 Cr₂O₃ 산화막의 형성을 촉진시켜 고온내식성에 결정적인 역할을 한다. 이 합금들은 Ni₃Al 구조 (L1₂)의 γ' 을 약 60 % 이상 포함하는데 표준열처리를 거친 단결정 합금의 미세구조는 일반적으로 입방형의 γ' 이 모상에 3차원적으로 배열된 모습이다(Fig. 3).

Ti, Ta, Nb, V 는 Ni₃Al 자리에서 Al 을 치환해 들어감에 따라 γ' 상을 강화시킨다. 주요 γ' 형성원소인 Al 은 Al₂O₃ 의 산화막을 형성해 더 이상의 산화진전을 방지하는 중요한 역할도 함께 수행한다[7]. 단결정 블레이드용 초내열합금은 기존의 초내열합금에서 입계강화의 목적으로 첨가되었던 C, B, Zr, Hf 의 원소들을 포함하지 않는다. 예를 들어 NASAIR 100 은 Mar-M 247 에서 입계강화원소를 제거함에 의해 개발된 합금이다[8]. 이 경우 합금의 초기용융온도 (incipient melting temperature) 는 1240°C 에서 1330°C 로 높아졌고 이에 따라 보다 높은 온도에서 용체화처리가 가능해져 구조상태에서 형성되었던 조대한 γ' 을 고상확산을 통해 완전히 제거시킬 수 있었다. 이는 크립강도의 측면에서 보았을 때 약 58°C 의 온도 수용성 향상을 초래하는 것이었다[8].

그 이후 엔진제작회사, 합금전문회사, 연구기관 등에 의해 Table 1과 같이 다양한 조성의 단결정 합금들이 개발되는데, 터빈블레이드 파손의 주요한 기구가 크립이기 때문에 항상 크립 강도를 가장 중요한 설계목표로 염두에 두고 합금개발이 진행되었다. W, Mo, Ta 과 같은 원소들은 초내열합금의 체적 확산속도를 현저하게 감소시키는데, 따라서 이들 원소의 적절한 첨가에 의해 γ' 석출물의 조대화 속도도 최대한 낮출 수 있고 전위의 클라임, 크로스슬립 과 같이 확산에 의해 제어되는 크립 메카니즘도 억제할 수 있었다. 또한 이들 원소들은 Ni, Al 에 비해 상대적으로 원자반경이 크기 때문에 효과적인 고용강화작용을 한다[7].

대표적인 단결정 합금으로는 Cannon-Muskegon 에서 개발된 CMSX-2, CMSX-3[9] 그리고 저밀도 합금인 CMSX-6[10] 가 있다. 주요엔진회사에서 개발된 합금으로는 GE 의 Rene N4[11], Pratt & Whitney 의 PWA1480[12], 롤스로이스의 SRR99, RR2000[13] 등이 있다. 한편 프랑스의 ONERA, SNECMA 등이 공동개발한 AM1[14]은 라팔전투기의 M88 엔진의 블레이드 및 베인재료로 적용되었다.

2.2 제 2세대 단결정 합금

일련의 단결정 초내열합금 합금개발 연구에 의해 Re 을 첨가하면 단결정 합금의 크립강도가 상당히 증가함이 발견되었다.

그 원인은 첫째, Re 이 γ' 의 조대화속도를 현저하게 감소시키며, 둘째, $\gamma-\gamma'$ 의 격자불일치(misfit)를 크게 음의 값으로 만드는데에 기인하는 것으로 알려졌다[15]. (이때까지의 연구에 의해 $\gamma-\gamma'$ 의 격자불일치가 음의 값을 가지면 고온크립 시 γ' 의 형상이 응력축에 수직으로 늘어나는 rafting 현상이 발생하며 이는 다시 크립수명 연장에 기여한다고 알려져 있었다[16].) 실제 단결정 합금에 Re 을 3wt% 첨가했을 경우 약 30°C 의 온도 수용성향상을 초래했는데[17], 최초로 Re 이 첨가된 초내열합금들은 제 2세대 단결정 합금군으로 분류되며 대표적인 예는 PWA1484[18], Rene N5[19], SC180[20], CMSX-4[21], SMP14[22] 등을 들 수 있다. 이들의 조성을 Table 2에 정리하였다.

제 2세대 단결정 합금의 주요 논점은 미세구조 안정성, 즉, 고온에서 장시간 노출되었을 경우 σ , μ , P 상과 같은 TCP 상들의 형성경향이 커진다는 점이었다. TCP 상의 존재는 단결정합금인 IN100 에서 밝혀진 바와 같이 연성, 충격강도, 크립 강도 등의 기계적 특성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다[23]. 일반적으로 Re, Mo, W 등의 내화원소들의 함량이 많아졌을 경우 TCP 상의 석출경향이 다소 증가하게 된다. Harris 등의 연구에 의하면 하나의 제 2세대 단결정합금에서 적어도 세 가지 TCP 상 (rhombohedral μ , tetragonal σ , orthorhombic P) 들이 공존할 수 있으며 이 상들에는 모두 Re 과 Cr 의 함량이 높게 나타났다[24]. 하지만 단결정합금에서 TCP 상들이 기계적특성에 직접적인 영향을 미친다는 증거는 없으며, 해로운 효과는 주로 고용강화의 역할을 하는 기지의 내화원소들을 고갈시키는 작용에 기인한다고 알려졌다.

이러한 상 안정성을 고려하여 제 2세대 단결정 합금에서는

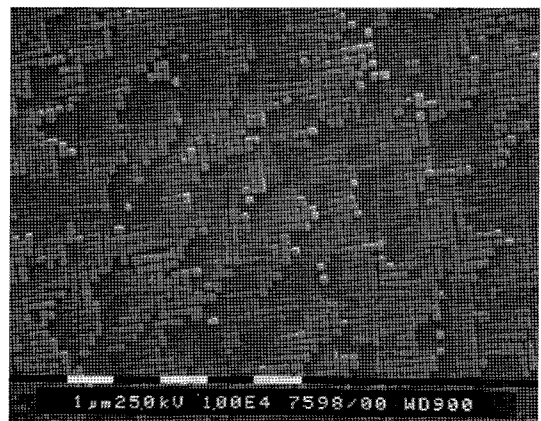


Fig. 3. 기지에 3차원적으로 배열된 입방형 γ' 석출물.

Table 2. 제 2세대 단결정 초내열합금의 화학조성 (wt%).

합금명	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	밀도 (g/cm ³)	국가	업체
CMSX-4	6.5	9	0.6	3	6	5.6	1	6.5	-	0.1	8.7	미국	C-M
PWA 1484	5	10	2	3	6	5.6	-	8.7	-	0.1	8.95	미국	P&W
Rene N5	7	8	2	3	5	6.2	-	7	-	0.2	8.7	미국	GE
SC 180	5	10	2	3	5	5.2	1	8.5	-	0.1	8.84	미국	
SMP14	4.8	8.1	1	3.9	7.6	5.4	-	7.2	1.4	-	9.02	남아공	
MC2	8	5	2	-	8	5	1.5	6	-	-	8.63	프랑스	ONERA

Cr의 함량을 5-7 wt% 정도로 낮추었으며, Mo의 함량도 2 wt% 이하로 제한하게 되었다. Re를 포함하는 단결정 합금의 또 하나의 잠재적 문제점은 freckle 현상이다. Freckle은 단결정 부품의 표면에 미세한 입자들이 그들을 지어 형성되는 것으로 단결정 부품을 불량처리할 수 있는 심각한 구조결함으로 알려져 있다. Freckle의 형성원인은 주조시 수지상간 영역에서 액상의 밀도가 낮아지면 액상의 유동이 발생할 수 있는데, 이로 인해 수지상가지가 파손되어 새로운 입자들을 핵생성시키는 것이라고 알려져 있다. Freckle 결함의 형성가능성은 액상의 밀도를 높여주는 Ta 원소의 함량 증가에 의해 억제할 수 있으며, 따라서 주요한 제 2세대 단결정 합금들은 모두 Ta의 함량이 6% 이상으로 높게 설계되어 있음을 발견할 수 있다[25].

2.3 제 3 세대 단결정 합금

보다 최근에는 Re의 함량을 6 wt% 까지 증가시킴으로 단결정 합금의 온도수용성을 더욱 향상시키는 합금설계가 이루어졌는데 이들 합금을 제 3세대 단결정 합금으로 분류한다. 전술한 바와 같이 Re은 매우 고가원소이기 때문에 3 wt%의 Re 가격은 전체 합금의 원소재 가격의 절반이상을 차지하고, 6 wt%의 Re 가격은 전체 합금의 원소재 가격의 2/3 이상을 차지한다. 그럼에도 불구하고 원소재 가격에 매우 민감한 엔진 제조사들이 제 2세대 및 제 3세대 단결정 합금을 개발 및 도입한다는 사실은 합금의 온도수용성 향상이 얼마나 중요한지를 역설적으로 보여주는 것이라고 할 수 있다.

대표적인 제 3세대 단결정 합금들은 Cannon-Muskegon에서 개발된 CMSX-10[26], GE의 Rene N6[27], 일본 NIMS에서 개발된 TMS75 및 TMS80 합금들[28]이 있는데 이들의 화학조성을 Table 3에 정리하였다. TCP 상 형성의 경향은 제

3세대 합금에서 더욱 문제가 될 수 있기 때문에 Cr의 함량은 약 2-4.2 wt%로 제한시켰다. 한편 Co 함량은 제 3세대 단결정 합금에서 논쟁의 대상이 되고 있다. Erickson은 Co가 TCP 상의 형성경향을 증가시킨다고 보고 Co의 함량을 3 wt% 대로 억제시킨 반면[26], Walston 등은 상안정성 향상을 이유로 Rene N6에서 12.5 wt%의 높은 Co 함량을 추천하였다[27]. CMSX-10의 경우 1100 °C 내외에서 장시간 노출시켰을 경우 Re의 함량이 높은 TCP 상이 형성됨이 밝혀졌다[26,27].

한편, Walston 등에 의해[29] Rene N6의 개발단계에서 새로운 형태의 상안정성 문제가 제기되었다. Secondary Reaction Zone (SRZ)라고 명명된 이 불안정성은 주로 알루미늄이드 코팅 확산층 아래에서 발견되는데 이것은 기지에 γ 과 P 상이 판상으로 이루어진 라멜라 콜로니 (불연속석출과 같이)의 형태를 갖고 있다. Re은 SRZ형성에 가장 직접적인 영향을 미치는 원소임이 밝혀졌다[29]. SRZ의 존재는 부품의 단면적 감소를 야기시키며, SRZ의 계면은 균열시작점으로 작용하기 때문에 크립파단강도에 상당한 악영향을 미친다고 알려졌다[29]. Fig. 4의 왼쪽은 PtAl 코팅층 아래에서 발달한 전형적인 SRZ을 보여주고 있고 Fig. 4의 오른쪽은 SRZ 생성으로 인해 시편의 파단수명이 평균 이하로 급감한 그래프를 보여주고 있다. GE에서 개발된 Rene N6는 이러한 SRZ의 영향을 감안하여 Mo의 함량을 CMSX-10에 비해 높은 수준인 1.4 wt%로 설정하였다.

2.4 제 4세대 및 제 5세대 단결정 합금

Re를 포함하는 단결정 초내열합금에 Ruthenium이나 Iridium을 첨가했을 경우 TCP 상의 형성경향이 감소한다는 사실이 여러 연구에 의해 발견되었다[28,30,31]. Ru이나 Ir

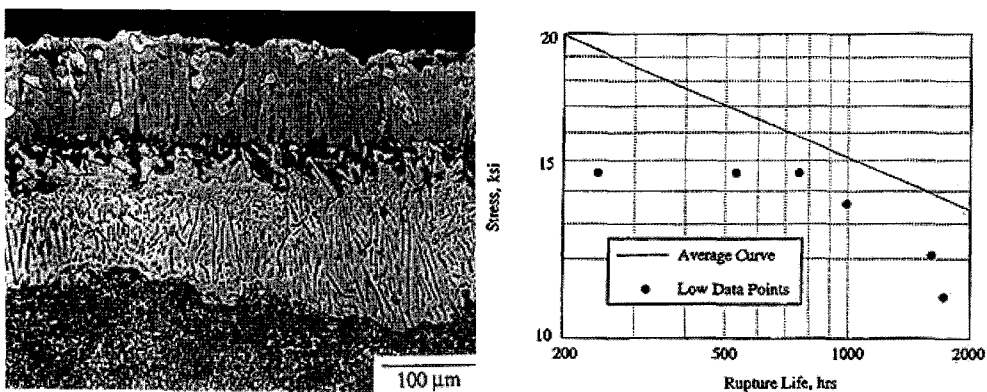


Fig. 4. 전형적인 SRZ 미세구조(왼쪽)와 SRZ가 크립파단수명에 미치는 영향(오른쪽)[29].

Table 3. 제 3 세대 단결정 초내열합금의 화학조성 (wt%).

합금명	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	밀도 (g/cm ³)	국가	업체
CMSX-10	2	3	0.4	6	5	5.7	0.2	8	0.1	0.03	9.05	미국	C-M
Rene N6	4.2	12.5	1.4	5.4	6	5.75	-	7.2	-	0.15	8.97	미국	GE
Alloy 5A	4.5	12.5	-	6.25	5.75	6.25	-	7	-	0.15	8.91	미국	GE
TMS-75	3	12	2	5	6	6	-	6	-	0.1	-	일본	NIMS
TMS-80	2.9	11.6	1.9	4.9	5.8	5.8	-	5.8	-	0.1	-	일본	NIMS

등과 같이 백금족 금속 (이하 PGM) 이 포함된 경우 제 4세대 단결정 합금으로 분류된다. PGM의 첨가에 의해 TCP 형성경향이 감소하는 원인은 Re 의 γ/γ' 분배를 변화시켜, 기지 내에서 Re 이 풍부한 TCP 상의 형성을 억제한다는 것으로 알려졌다. 제 4세대 단결정합금의 고온 크립특성은 매우 우수함이 밝혀졌으나 PGM이 다른 특성에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 연구가 계속되고 있다.

Yokokawa 등은[32] 일본의 대표적 제 3세대 합금인 TMS-75 에 Ir, Ru, Rh, Pd, Pt 등의 PGM을 체계적으로 첨가하며 이들 원소가 γ 와 γ' 에 어떻게 분배되는지에 대한 연구를 수행했는데, 그들의 결과에 의하면 Ru 은 γ 기지에 우선적으로 분배되고, Rh, Pd, Pt 등은 γ' 에 우선적으로 분배되며 Ir 은 γ/γ' 두 상에 거의 고르게 분배되는 것으로 나타났다. 프랑스 ONERA 의 Caron 은[33] Re 과 Ru 의 함량을 변화시키며 제 4세대 단결정 합금 개발 연구를 수행하여 MC-NG (Mono Cristal-Nouvelle Generation) 이라는 우수한 특성의 합금을 발표하였다. 그들의 결과에 의하면 MC-NG 의 크립특성은 대표적인 제 3세대 단결정합금인 CMSX-10 과 Rene N6 와 거의 동등하며 TCP 형성에 대한 상안정성은 매우 뛰어나움을 보여주었다. 한편 일본 NIMS 의 Harada 그룹에서는 제 4세대 단결정 합금인 TMS-138 의 Ru 함량을 6 wt% 로 높여 온도수용성을 한층 높인 TMS-162 합금을 개발했는데 이 합금을 제 5세대 단결정 합금으로 분류하고 있다[34]. 이들은 합금의 격자불일치를 더욱 음의 값을 갖도록 하기 위해 Mo 의 함량을 2.9 에서 3.9 wt % 로 높였으며 Ru 의 함량을 증가시킴에 의해 TCP 상 형성에 대한 안정성을 향상시켰다. 또한 TEM 작업을 통해 γ/γ' 계면에 형성된 전위 네트워크 이전보다 훨씬 미세하고 규칙적으로 발달했음을 확인하였다. Fig. 5는 TMS-138 과 TMS-162 의 1100°C/137 MPa 조건에서의 크립

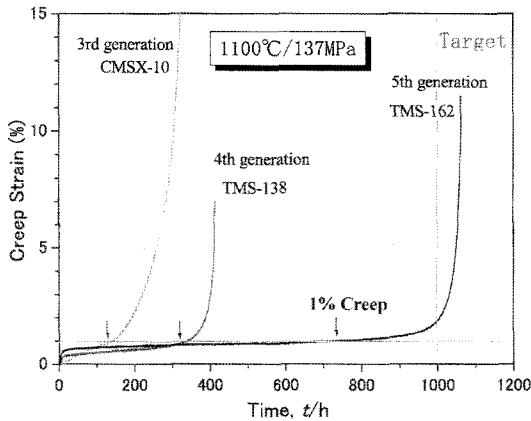


Fig. 5. CMSX-10, TMS-138, TMS-162 세합금의 1100°C/137 MPa 조건에서의 크립시험결과[29].

곡선을 CMSX-10 과 비교한 것인데, TMS-162 의 온도수용성은 TMS-138 의 온도수용성인 1083°C 보다 약 20도 높아져서 HTM-21 프로젝트의 초내열합금 목표치인 1100°C 를 넘어섰음을 볼 수 있다. 대표적인 제 4세대 단결정 합금인 MC-NG 와 TMS-138 그리고 제 5세대 단결정합금인 TMS-162 의 조성을 Table 4에 정리하였다.

3. Ni기 초내열합금 대체재료

차세대 항공기 제트엔진의 극한환경 내열재료로 고려할 수 있는 대체재료는 내화금속 베이스 합금, 금속간화합물, silicide, 세라믹, PGM 기 초내열합금 등이다.

W, Mo 등 대부분의 내화금속들은 고온강도가 우수하지만 내산화성에 문제점이 있고 Ni 기 합금보다 밀도가 현저하게 높기 때문에 대체 재료로서 커다란 매력 없는 상황이다. 반면 Cr 합금은 질소취성 등 해결해야할 문제가 있지만 Ni 에 비해 저 밀도라는 장점이 있기 때문에 Ni기 합금의 대체재료로서 많은 기대를 모으고 있다. 일본 NIMS 의 Ro 등은[35] Cr-Re 및 Cr-W 이원계 합금에 대한 연구를 통해 이들 합금이 기존의 Ni 기 합금을 대체할 수 있을 가능성을 타진하였다. 이들의 결과에 의하면 Cr 합금들은 Ni 기 합금에 비해 더욱 우수한 상온연성과 압축강도, 그리고 내산화성을 보여주었다 (Fig. 6).

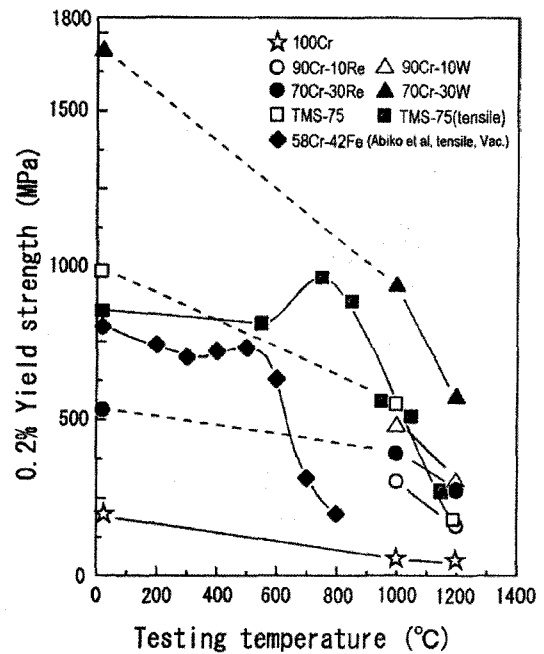


Fig. 6. Cr기 합금과 Ni기 합금의 온도에 따른 0.2% 항복강도 변화[35].

Table 4. 제 4 세대 단결정 초내열합금 (MC-NG, TMS-138) 제 5 세대 단결정 초내열합금 (TMS-162) 의 화학조성 (wt%).

합금명	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Ru	국가	업체
MC-NG	4	-	1	4	5	6	0.5	5	-	0.1	4	프랑스	ONERA
TMS-138	2.4	5.9	2.9	5	5.1	5.8	-	5.6	-	0.05	1.9	일본	NIMS
TMS-162	2.9	5.8	3.9	4.9	5.8	5.8	-	5.6	-	0.09	6.0	일본	NIMS

제트엔진의 적용을 심각하게 고려해 온 금속간화합물은 주로 세가지 범주로 분류되는데 첫째, γ -TiAl, 둘째, NiAl, 그리고 셋째, PGM 금속간 화합물이다. 먼저 TiAl 은 여러가지 공학적 관점에서 가장 가능성 있는 대체 엔진재료로 고려되고 있지만 용융온도가 1500°C 로 비교적 낮기 때문에 극한환경 내열재료 블레이드로서의 응용보다는 저압터빈과 베인재료로서의 응용에 제한되고 있다. 1993년 TiAl 을 저압블레이드로 적용한 엔진테스트에서 성공적인 결과를 보여준 것을 비롯해 약 20년간의 지속적인 연구개발[36-38] 에도 불구하고 상용 제트 엔진에서는 아직 이 재료가 사용되지 않고 있다. TiAl 이 안고 있는 문제점은 낮은 상온연성 (1-2%), 낮은 파괴인성, 피로 수명의 높은 응력 민감도, 그리고 높은 제조비용 등이다.

NiAl 은 높은 용융온도 (약 1650°C), 훌륭한 열전도도, 낮은 밀도, 내산화성 등 제트엔진 응용을 위한 다수의 매력을 갖고 있다. Ta, Cr 과 같은 원소를 합금원으로 첨가함에 의해 1000°C 이상의 고온에서 좋은 기계적 특성을 달성할 수 있었다. NiAl 금속간화합물을 적용한 핵심부품들은 정밀주조, 분말 야금, 고온압출과 같은 다양한 공정에 의해 제작될 수 있는데 NiAl 을 터빈베인에 적용한 엔진 테스트에서도 성공적인 결과를 얻을 수 있었다. 주로 NiAl 은 방향성응고에 의해 공정 (eutectic) 조직을 형성하거나 아니면 다상 다결정체의 형태로 사용된다. 하지만 차세대 엔진에 Ni기 초내열합금의 대체재료로서 적용되기 위해서는 상온인성과 고온 크립강도가 더욱 향상되어야만 한다[4].

엔진용 고온 구조재료로 연구되어온 PGM 금속간 화합물은 Ni_3Al 형태 (예를들어 Pt_3Al) 와 NiAl 형태 (예를들어 RuAl) 등이 있다. Ni 기 초내열합금에 비교한 PGM 금속간 화합물의 장점은 높은 용융온도 (Pt_3Al 의 경우 약 1500°C, RuAl 의 경우 약 2100°C), 내산화성 등이 있으며 단점은 밀도가 높다는 것이다. 이들 재료에 대한 연구개발은 합금원소 첨가에 의한 강도향상 및 산화물 분산강화 (oxide-dispersion strengthening,

ODS) 에 의한 밀도감소 등의 방향으로 이루어지고 있다[39].

Nb silicide 복합재는 내산화성, 파괴인성, 피로저항성, 충격 저항성, 코팅특성 등에서 훌륭한 특성을 보여주고 있다. 그러나 고강도와 내산화성을 동시에 만족시키는 조성이 아직 개발되지 않고 있기 때문에 실제 핵심부품에서 Ni기 초내열합금의 대체 재료로 사용되기에는 추가적인 연구가 필요하다[4].

Mo-Si-B 복합재는 1000°C 이상의 온도에서 뛰어난 고온 크립강도, 고온 항복강도, 내산화성을 보여주고 있다. 이 재료의 문제점으로는 제작성, 피로저항성, 충격저항성, 파괴인성 등의 특성이 좋지 않다는 점이며 이들 특성의 향상에 대한 연구가 필요하다. $MoSi_2$ 단결정은 높은 용융온도 (2030°C), 상대적으로 낮은 밀도, 훌륭한 내산화성 및 높은 열전도도로 인해 Ni 기 초내열합금의 한계를 뛰어넘을 구조재료로서 많은 주목을 받고 있다. 하지만 $MoSi_2$ 자체는 저온 파괴인성 등에 문제가 있기 때문에 합금원소 첨가에 의해 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. Inui 등은[40] $MoSi_2$ 단결정의 소성변형에 미치는 합금원소의 영향을 연구하였는데 그들의 결과에 의하면 Al 과 Nb 은 $MoSi_2$ 의 저온 변형성을 향상시키는데에 효과가 있고 Re 과 Nb 는 고온강도를 향상시키는데 효과적이라고 한다.

고온 세라믹 구조재료인 Si_3N_4 는 극한환경 고온재료로 많은 관심을 받아왔고 그 가능성에 대해 많은 연구가 수행되었다. Si_3N_4 는 주로 산화물 첨가제와 함께 소결로 제조되는데 이 산화물은 높은 소결온도에서 Si_3N_4 기지와 반응하여 액상을 형성한다. 이 액상은 액상소결기구에 의해 치밀화를 촉진시키며 냉각시 입계에서 제2상을 형성시킨다. 따라서 뛰어난 고온 기계적특성을 가진 Si_3N_4 를 제조하기 위해서는 입계상 조절이 필수적이다. 첨가제로는 주로 희토류화합물인 $Yb_2Si_2O_7$ 혹은 $Yb_4Si_2O_7N_4$ 등이 많이 사용되는데 Cao 등은[42] $Yb_4Si_2O_7N_4$ 를 함유한 Si_3N_4 의 인장크립 특성을 연구하였다. 그들의 결과에 의하면 1300°C 와 1400°C 의 (125 MPa~200 MPa) 인

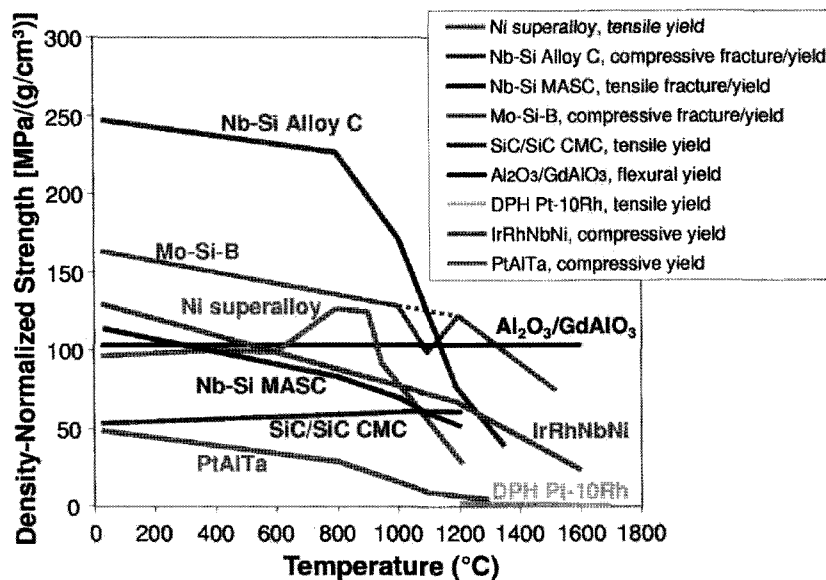


Fig. 7. 여러가지 극고온재료의 비강도 비교[4].

장크립시험에서 630 시간까지의 크립수명을 보여주었다. 여러가지 극고온재료들의 온도에 따른 비강도를 Fig. 7에 나타내었다.

4. 백금(PGM)기 초내열합금

백금족금속 (PGM) 는 주기율표 8족 중에서 Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 이 여섯가지의 원소를 말한다. Ni기 초내열합금에서 Re 의 가격이 고가임을 앞에서도 밝힌바 있지만 PGM 들은 그야말로 금보다 비싼 초고가의 원소들이다. 따라서 가격 측면에서 PGM이 합금원소로 첨가된 것이 아니라 합금의 베이스로 사용되는 소재가 항공기 엔진에 범용적으로 사용될 가능성은 거의 없어 보인다. 하지만 이들의 높은 용융온도와 특성때문에 1500°C 에서 2000°C 사이에 사용될 극한환경용 내열재료를 굳이 만들어야만 하는 상황이라면 이들 재료가 가장 우수하고 가능성 있는 후보가 될 수 있음도 부인할 수도 없다. 현재 PGM기 초내열합금에 대해 가장 광범위하게 연구하고 있는 그룹은 일본 NIMS 의 Harada 그룹이며 영국 롤스로이스-케임브리지 팀에서도 일부의 연구가 수행되고 있다. 이들 역시 항공기 제트엔진에 PGM기 초내열합금이 널리 사용될 것이라는 기대는 하지 않고 있지만 이들 합금이 사용될 특수한 환경 (예를 들어 우주개발) 이 존재함은 항상 염두에 두고 있다.

일본 NIMS 의 Yamabe 등은 용융온도가 2443°C 인 Ir 에 Nb 과 Ti 을 합금원소로 첨가한 Ir 기 초내열합금에 대한 기초연구를 수행하였다. Ir-15 at%Nb 및 Ir-15 at%Ti 합금의 경우 Ni 기 초내열합금과 마찬가지로 γ -fcc 기지와 γ' -L1₂ 석출물이 정합관계를 이루는 2 phase 구조를 나타내었다. 이들 초내열합금은 1800°C 에서 매우 높은 압축강도를 나타내었는데 0.2% 항복강도가 210-220 MPa 로서 W기 내화합금에 필적할 만한 값이었다. 또한 Ir 기 초내열합금은 기존의 W 및 Nb 기 내화합금에 비해서 현저하게 우수한 내산화성을 보여주었다[43].

또한 동일한 NIMS 그룹은 Rh 기 합금에 대해서도 기초연구를 수행했는데[2], Rh-Nb, Rh-Ti, Rh-Ta 등의 합금 역시 Ni기 합금과 같은 γ - γ' 구조를 보여주었다. 1500°C 에서 Rh-15 at%Nb 합금의 압축강도는 190 MPa 로서 W 기 합금과 거의 동등한 값을 보여주었으며 1500°C 에서의 비강도는 10 MPa/g/cm³ 를 나타내었다. Rh 의 용융온도는 1966°C 로서

Ir 보다 낮지만 밀도는 12.4 g/cm³ 로써 Ir 의 22.4 g/cm³ 보다 훨씬 장점을 가진다. Fig. 8 은 Ir 합금 및 Rh 합금의 압축강도를 일부 Ni기 합금의 특성과 비교하여 나타내고 있다. 앞으로 이들 합금에 대한 인장강도 및 크립특성에 대한 추가 연구가 필요하지만 이들 합금은 차세대 극한 환경용 내열합금으로써 많은 가능성을 갖고 있다고 판단된다.

한편 영국 캠브리지 대학 및 롤스로이스 공동연구팀은[3] Pt-Zr, Pt-Rh-Zr 등의 합금계에서 주로 미세구조 및 상분석 연구를 수행하였는데, Ni기 초내열합금과 같이 격자불일치가 적은 fcc/L1₂ 미세구조를 발견하였으며 L1₂ 상은 Pt₄Zr 의 조성을 갖고 있음을 확인하였다.

5. 국내외 주요 연구팀의 연구개발 현황

미국의 GE 는 가스터빈엔진 및 내열합금 개발의 역사상에서 항상 중심의 역할을 해왔다. 그것은 항공기 엔진 제작사의 이른바 빅 3 (GE, P&W, 그리고 Rolls-Royce) 와 산업용 가스터빈 제작사의 빅 3 (GE, Westing House, ABB) 에 GE 가 모두 공통으로 포함된다는 사실로서 짐작할 수 있다. 현재 전 세계의 가스터빈 및 제트엔진 시장에서 가장 영향력이 큰 나라가 미국이며, 미국에서 가장 영향력이 큰 업체가 GE라고 할 수 있다. 따라서 동분야 GE 의 기술력은 세계에서 최고라고 말할 수 있으며 항상 전 세계의 업체 및 연구기관의 주요 목표가 되고 있다. GE 의 내열합금 연구개발은 뉴욕주 Schenectady 에 소재하는 GE R&D 센터에서 기계적특성 및 미세구조 조절 등의 연구가 주로 수행되고 있고 Cincinnati 의 W. S. Walston, K. S. O'Hara, E. W. Ross 등에 의해 합금개발 연구가 진행 되고 있다. 특히 Walston 은 Rene N4, Rene N5, Rene N6 등 Rene 시리즈의 GE 합금을 개발해 왔으며 제 3세대 합금에서 SRZ 를 발견하는 등 현재 초내열합금 관련 분야에서 세계적으로 가장 활발하게 연구를 진행하고 있다.

미국의 항공기 엔진 제작사 빅 3 중의 다른 하나인 Pratt & Whitney 사는 제 2세대 단결정 합금이 개발될 때까지만 하더라도 GE 와 거의 대등한 입장에서 경쟁관계를 유지해 왔으나 최근 엔진분야 세계시장 점유율 수축과 함께 차세대 합금개발 분야에서는 연구개발이 위축되고 있는 분위기이다. 하지만 역사적으로 P&W 는 단결정 부품제작을 위한 일방향응고의 공정에서 주도적 역할을 해왔으며 A. D. Cetel 및 D. N. Duhl 등의 뛰어난 연구자들에 의해 우수한 단결정 합금들이 (1세대 합금 PWA 1480, 2세대 합금 PWA 1484 등) 개발되었다.

한편 미국의 Cannon-Muskegon 은 순수 소재전문 회사로서 현재 Ni 기 초내열합금 소재만을 고려했을때 세계에서 가장 기술력이 뛰어나며 영향력이 큰 업체라고 할 수 있다. 특히 단결정합금 개발 분야에서는 K. Harris 및 G. L. Erickson 의 주도하에 제1세대 단결정 합금인 CMSX-2, CMSX-3, CMSX-6, 제 2세대 단결정합금인 CMSX-4, 제 3세대 단결정 합금인 CMSX-10 등이 개발되어 왔으며 이들은 차세대 단결정합금 개발에서도 주도적인 역할을 하고 있다. 현재 전 세계적으로 가장 신뢰성이 높고 많이 사용되고 있는 단결정 합금이 바로 C-M 사에서 개발한 제 2세대 단결정 합금 CMSX-4

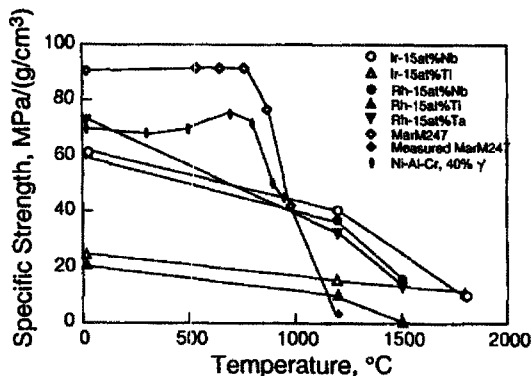


Fig. 8. 온도에 따른 Rh, Ir, Ni 합금의 비강도[2].

이다. 따라서 Ni 기 초내열합금 분야에서 CMSX-4의 물성 및 특성향상에 관한 수많은 연구들이 수행되고 있으며 새로운 합금을 개발할 때에도 많은 경우에 CMSX-4가 목표합금으로 설정되고 있다.

영국에서는 세계 3대 항공기 엔진 제조사의 하나이며 현재 시장점유율을 점차 증대시키고 있는 롤스로이스를 중심으로 핵심부품 및 합금개발의 연구가 수행되고 있다. 롤스로이스는 2000년 기준 연매출이 45억 파운드에 달하는 등 확실한 세계 2위의 엔진 제작사로 자리잡고 있다. 롤스로이스에서는 합금개발 분야에서 제 1세대 단결정합금인 SRR99 및 RR2000을 비롯하여 제 2세대 단결정합금인 RR2072, RR2086을 개발하였으며 최근에는 N. Jones 등의 연구진에 의해 입계강화원소가 첨가된 단결정합금 개발, 백금족금속 베이스 초내열합금 개발 등의 연구가 진행되고 있다. 특히 롤스로이스의 Ni 기 초내열합금연구는 캠브리지 대학의 우수한 연구력에 의해 뒷받침되고 있으며 Bristol 소재 CRDF(단결정주조 담당), Sheffield 소재 Ross & Catheral(모합금제조 담당) 등과 긴밀한 협력관계를 유지하고 있다.

프랑스의 연구기관인 ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales)에서는 프랑스의 라팔전투기용 M88 엔진 및 헬리콥터용 ARRIEL 2 TURBOMECA 엔진등에 사용되는 초내열합금들을 개발해 왔다. 주로 T. Khan 과 P. Caron을 중심으로 진행된 합금개발 연구에서 제 1세대 합금인 AM1, AM3, 제 2세대 합금인 MC2, 그리고 차세대 합금으로 MC-NG가 개발되는 등 견고한 기술력을 보유하고 있다.

일본에서는 H. Harada에 의해 주도되는 NIMS의 그룹이 현재 내열합금 및 극한내열합금 분야에서 전세계적으로도 가장 활발하게 연구를 수행하는 연구팀으로 볼 수 있다. Harada 그룹은 1970년대 후반부터 최초의 계산설계 방법인 PHACOMP를 개선하여 실험데이터를 회귀분석한 초내열합금의 계산설계 방법을 초내열합금 개발에 적용시키고 있다. 그 결과 TMS 시리즈의 우수한 합금들을 개발하여 실제 일본에서 제작되는 가스터빈 및 제트엔진에 적용시키고 있다. 또한 Cluster Variation Method, Monte Carlo Method, CALPHAD 등 컴퓨터 계산에 의한 방법을 Ni기 초내열합금 분야에 적용시켰다. 최근에는 HTM-21 프로젝트를 수행하며 백금족원소 베이스 초내열합금 등 1500°C 및 1800°C 급 극한내열재료 개발을 선도하고 있다.

한국에서는 1970년대 KIST를 중심으로 시작되었던 합금설계 방식에 일본의 계산설계 방법을 접목시켜 1990년대 중반부터 KIMM에서 초내열합금 개발 연구를 진행시켰다. 특히, 3년간에 걸친 영국 롤스로이스사와의 공동연구를 통해 초내열합금 개발의 경험과 노하우를 축적하였다. 한편 데이터 모델링 분야의 획기적인 방법으로 등장한 neural network 모델링을 활용하고 롤스로이스의 풍부한 재료데이터 베이스를 공급받아 NNADP (Neural Network Alloy Design Program)을 개발하였다[44]. 이 NNADP를 이용하여 설계된 제 2세대 단결정합금의 크립 특성이 대표적인 2세대 합금인 CMSX-4의 크립 특성보다 우수함을 확인하였고[45] 현재 제 특성이 최적화된 제 2세대 합금 및 제 3세대 단결정합금의 개발을 진행시키고 있다.

6. 맺음말

제트엔진, 발전용 가스터빈 등의 핵심부품에 관련된 소재 및 공정기술들은 그 특성상 미국 등의 선진국들이 기술이전을 극도로 회피하고 있는 분야이다. 그것은 민항기엔진 및 산업용 가스터빈과 같이 고부가가치 산업을 통해 국가경제에 기여한다는 측면도 있지만 전투기엔진과 같이 국가의 군사력에 직접적인 영향을 주는 분야이기 때문에 기술이전을 회피하는 것은 충분히 이해가 가는 사항이다. 따라서 국내에서 항공산업 및 가스터빈 산업의 기술자립화를 위해서는 국내 독자의 내열합금 개발에 대한 연구가 반드시 이루어져야 한다. 현재 국가적인 대형 R&D 사업들은 조기에 제품양산으로 연결될 수 있는 산업화 가능분야에만 집중되고 있는 실정이지만 극한 환경 내열재료개발과 같이 민군 양측에서 국가의 경쟁력을 극대화할 수 있는 연구분야에 대해서는 국가가 장기적인 비전과 철학을 가지고 R&D를 주도해야만 할 것이다.

참고 문헌

- [1] I. E. Treager "Aircraft Gas Turbine Engine Technology", 2nd ed., (1979) McGraw-Hill, 143.
- [2] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Koizumi, H. Murakami, Y. Ro, T. Maruko and H. Harada, *Scripta Mater.*, 36 (1997) 393.
- [3] G. B. Fairbank, C. J. Humphreys, A. Kelly, C.N. Jones, *Intermetallics*, 8 (2000) 1091.
- [4] J. C. Zhao, J. H. Westbrook, *MRS Bulletin*, SEPTEMBER, (2003) 622.
- [5] M. Cervenka, "The Rolls-Royce Trent Engine", presentation material (2000).
- [6] C. T. Sims, *Superalloy II*, ed. by C. T. Sims, N.S. Stoloff, and W. C. Hagel, John Wiley & Sons, New York (1987) 3.
- [7] P. Caron, T. Khan, *Aerosp. Sci. Technol.* 3 (1999) 513.
- [8] T. E. Strangman, G. S. Hoppin III, C. M. Phipps, K. Harris, R. E. Schwer, in *Superalloys 1980*, Ed. by J. K. Tien et al., ASM, Metals Park, OH (1980) 215.
- [9] K. Harris, G. L. Erickson, R. E. Schwer, in *Superalloys 1984*, ed. by M. Gell et al., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA (1984) 221.
- [10] J. Wortmann, R. Wege, K. Harris, G. L. Erickson, R. E. Schwer, in *Proceedings 7th world conference on investment casting*, Munich, Germany (1988).
- [11] E. W. Ross, K. S. O'Hara, in *Superalloys 1996*, ed. by R. D. Kissinger et al., TMS, Warrendale, PA (1996) 19.
- [12] M. Gell, D. N. Duhl, A. F. Giamei, in *Superalloys 1980*, ed. by J. K. Tien et al., ASM, Metals Park, OH (1980) 205.
- [13] D. A. Ford, in *Superalloys 1984*, ed. by M. Gell et al., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA (1984) 115.
- [14] J. H. Davidson, A. Fredholm, T. Khan, J. M. Theret, French patent No 2 557 598, (1983).
- [15] A. F. Giamei, D. L. Anton, *Metall. Trans.* 16A (1985) 1997.
- [16] D. D. Pearson, F. D. Lemkey and B. H. Kear, in *Superalloys 1980*, ed. by J. K. Tien et al., ASM, Metals Park, OH (1980) 513.
- [17] G. L. Erickson, *JOM*, 47 (1995) 36.
- [18] A. D. Cetel, D. N. Duhl, in *Superalloys 1988*, Ed. by D. N. Duhl et al., TMS, Warrendale, PA (1988) 255.

- [19] C. S. Wukusick, L. Buchakjian, Jr., GE Company, Patent Application #GB 2 235 697 A, Marh 1991.
- [20] Xuan Ngyuen-Dinh, Allied-Signal, Inc., US patent 4 935 072, (1990).
- [21] K. Harris, G. L. Erickson, R. E. Schwer, D. J. Fraiser, J. R. Whestone, in *High Temperature Materials for Power Engineering 1990, Part II*, ed. by E. Bachelet et al., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, (1990) 1281.
- [22] P. E. Waudby, J. M. Benson, C. M. Stander, R. Pennefather, G McColvin, in *Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing*, ed. by A. Strang, The Institute of Materials, London, UK (1997) 322.
- [23] R. L. Dreshfield, R. L. Ashbrook, NASA TN D-7654 (1974).
- [24] K. Harris, G. L. Erickson, S. L. Sikkenga, W. D. Brentnall, J. M. Aurrecochea, K. G. Kubarych, in *Superalloys 1992*, ed. by S. D. Antolovich, TMS, Warrendale, PA (1992) 297.
- [25] T. M. Pollock, *Mater. Sci. Eng.* B32 (1995) 255.
- [26] G. L. Erikson, in *Superalloys 1996*, ed. by R. D. Kissinger, TMS, Warrendale, PA (1996) 35.
- [27] W. S. Walston, K. S. O'Hara, E. W. Ross, T. M. Pollock, W. H. Murphy, in *Superalloys 1996*, ed. by R. D. Kissinger, TMS, Warrendale, PA (1996) 27.
- [28] T. Kobayashi, Y. Koizumi, S. Nakazawa, T. Yamagata, H. Harada, in *Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing*, ed. by A. Strang, The Institute of Materials, London, UK (1997) 766.
- [29] W. S. Walston, J. C. Schaeffer, W. H. Murphy, in *Superalloys 1996*, ed. by R. D. Kissinger, TMS, Warrendale, PA (1996) 9.
- [30] P. Caron, J. L. Raffestin, S. Naveos, ONERA, Patent pending.
- [31] K. S. O'Hara, W. S. Walston, E. W. Ross, R. Darolia, GE Company, US Patent 5 482 789, (1996).
- [32] T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, *Scripta Mater.* 49 (2003) 1041.
- [33] P. Caron, in *Superalloys 2000*, Ed. by T. M. Pollock, TMS, Warrendale, PA (2000) 737.
- [34] Y. Koizumi, Z. Jianxin, T. Kobayashi, T. Yokokawa, H. Harada, Y. Aoki, and M. Arai, *日本金屬學會誌*, 67 (2003) 468.
- [35] Y. Ro, Y. Koizumi, S. Nakazawa, T. Kobayashi, E. Bannai, H. Harada, *Scripta Mater.*, 46 (2002) 331.
- [36] S. C. Huang and J. C. Chesnutt, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, vol. 2*, ed. by J. H. Westbrook et al., John Wiley & Sons, New York, (1995) 73.
- [37] Y. W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi, eds., *Gamma Titanium Aluminides*, TMS, Warrendale, PA (1995).
- [38] Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, and M. Loretto, eds., *Gamma Titanium Aluminides 1999*, TMS, Warrendale, PA (2000).
- [39] Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Maruko, T. Yokokawa, and H. Harada, in *Structural Intermetallics 1997 (ISSI-2)*, ed. by M. V. Nathal et al., TMS, Warrendale, PA (1997) 805.
- [40] H. Inui, K. Ishikawa, M. Yamaguchi, *Intermetallics*, 8 (2000) p. 1131.
- [41] M. G. Hebsur, *Mater. Sci. Engr.* A261 (1999) 24.
- [42] J. W. Cao, A. Okada, N. Hirosaki, *J. European Ceramic Soc.*, 22 (2002) 769.
- [43] Y. Yamabe, Y. Koizumi, H. Murakami, Y. Ro, T. Maruko, and H. Harada, *Scripta Mater.* 35 (1996) 211.
- [44] Y. S. Yoo, C. Y. Jo, and C. N. Jones, *Materials Science and Engineering*, 336 A (2002) 22.
- [45] Y. S. Yoo, C. Y. Jo, D. H. Kim, and C. N. Jones, in *Advanced Materials and Processes for Gas Turbines*, ed. by G. Fuchs et al., TMS, Warrendale, PA (2002) 137.