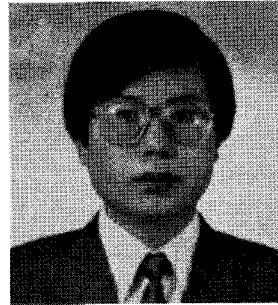


尖端技術 어디까지 왔나 超耐熱合金의 開發動向(完)



吉 相 哲

〈産業技術情報院 責任研究員〉

目 次

- I. 머리말
- II. 초내열합금의 정의
- III. 강화기구
- IV. 분류와 특성
- V. 용도
- VI. 최근 기술동향
- VII. 맺는말

〈교칙은 이번호, 명조는 지난호〉

〈前號에서 계속〉

V. 용도

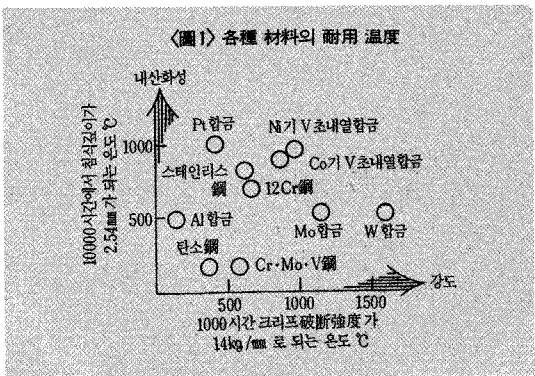
초내열합금은 1930년경부터 미국과 영국에서 개발되어 항공기용 과급기에 사용된 것이 시작이며, 내열재료 탐색의 계기를 마련하였다. 그후 1940년대에 가스터빈이 등장하였으며, 가스터빈이 군용 및 민용 항공기 엔진의 주류를 이루게 됨에 따라 초내열합금 개발이 본격화되었고, 사용량도 급격하게 늘어났다.

이러한 가스터빈의 고성능화는 엔진 작동온도를 높임으로서 달성되었으며, 이에 따라 구성재료에는 고온에서 고강도를 나타내고 내산화·내고온 부식성을 가진 재료가 요구되게 되었다. 따라서 기존의 내열강(Cr-Mo-V, 12Cr 마르텐사이트계 및 오스테나이트계 스테인리

스강) 대신에 Co기 및 Ni기 초내열합금이 개발되었다. 〈圖1〉은 고온강도와 내식성에서 본 각종 재료의 耐用 온도이다. 圖에 따르면 초내열합금이 이러한 양면에서 가장 우수한 내열재료임을 알 수 있다.

초내열합금은 대부분이 제트엔진용 부품으로 사용되고 있으며, 육상 가스터빈에도 같은 부품에 사용되고 있다. 그리고 초내열합금이 갖고 있는 고온강도 및 내식성을 활용하여 그 밖의 기계부품에도 용도가 확대되어 가고 있다. 그 예를 아래에 열거하였다.

- 열기 터빈 : 케이싱 볼트, 블레이드
- 자동차 및 舶用 엔진 : 배기 밸브, 터보 과합기 핫 휠
- 로켓, 우주선
- 석유화학 플랜트, 펄프·제지공장, 공해처리 장치 : 압력용기, 배관, 밸브



- 금속제품 열처리, 쓰레기 조각로 : 머플 및 治具

- 원자력 : 잠수함 동력로, 輕水발전로 부품

또 우수한 내식성을 이용하여 인체용 임플랜트재와 석유 굴착용 기재(특히 미래의 산성 深井用) 등에도 사용되고 있다. 초내열합금의 γ 조직은 저온延性이 크므로 저온재료에 적용되는 경우도 있다.

VII. 최근 技術動向

초내열합금은 앞에서 살펴본 바와 같이 조성이 복잡하여 십여종의 합금원소가 첨가되므로 열간가공성이 상당히 나쁘다. 따라서 새로운 합금개발과 발전은 진공용해, 정밀주조 등 제조프로세스 발달과 밀접한 관계가 있다.

제조프로세스는 대기용해와 鍛造·압연 등 熱間 가공의 제1세대, 진공주조와 정밀주조의 제2세대, 一方向凝固와 분말야금의 제3세대를 대별할 수 있으며, 현재 제3세대 제조프로세스도 많은 발전을 가져왔다. 따라서 여기서는 제3세대 제조프로세스인 一方向凝固와 분말야금에 대해 개략적으로 살펴보기로 한다.

1. 一方向凝固冶金

(1) 柱狀晶 및 單結晶冶金

1) 원리

일반적으로 多結晶合金의 인장응력에 대한

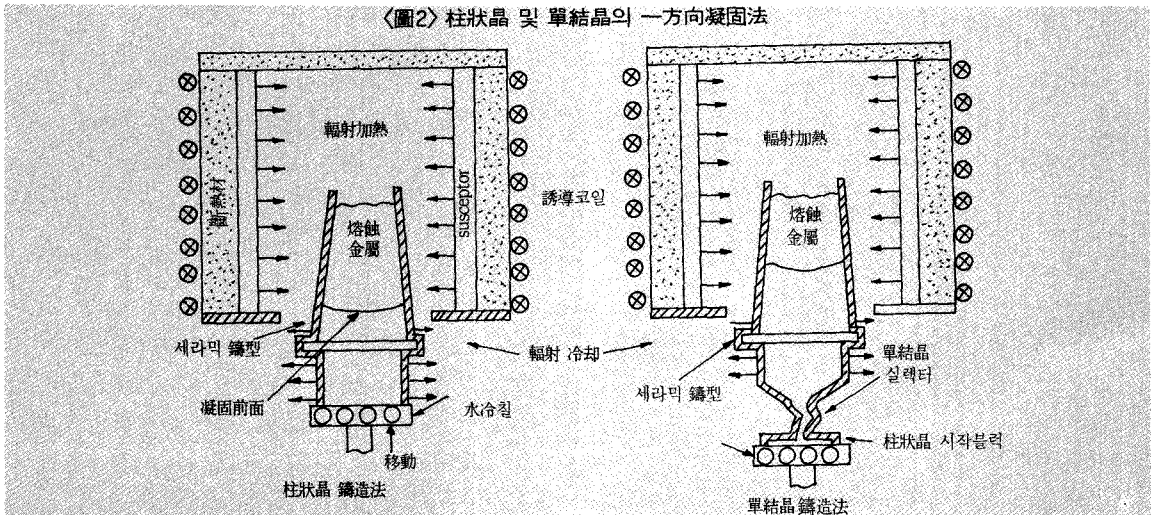
고온강도는 結晶粒內와 結晶粒界中 약한 쪽에 의해 결정된다. 석출강화 등으로 結晶粒內를 충분히 강화한 합금에서는 結晶粒界의 강도가 문제가 된다. 초내열합금에서는 結晶粒界를 강화하는 방법으로 C, B, Zr, Hf 등의 합금원소를 미량 첨가하지만 이 방법에도 한계가 있으며, 근본적으로 인장응력이 가해지는 방향의 粒界를 없애는 것이 바람직하다. 이러한 목적에서 개발된 것이 一方向凝固기술이다.

합금을 주조할 때, 온도구배를 一方向으로 부여하여 같은 방향으로 응고시키고 온도구배를 응고속도보다 크게 하면 응고계면 전방에 새로운 결정핵이 생성되지 않아 처음 생성된 결정 성장만으로 응고가 진행되므로 응고방향으로 길게 뻗은 柱狀晶이 얻어진다. 이 방법에서 여러 개의 柱狀晶을 좁은 통로로 유도하여 1개의 柱狀晶만을 통과시키면 單結晶이 얻어진다. 이와 같은 一方向凝固를 이용하여 柱狀晶 및 單結晶 가스터빈 블레이드를 주조하는 기술이 1960년대 중반 미국의 PWA사에 의해 개발되었다.

〈圖2〉는 柱狀晶 및 單結晶의 一方向凝固法이다. 이 방법은 초기에 개발된 파워드온법보다도 진보한 고속응고법이라고 부르는 방법으로 현재 실용되고 있는 방법이다.

柱狀晶 주조법에서는 하단에 水冷질이 있는 세라믹 주형을 유도가열로내에 설치하고, 별도

〈圖2〉 柱狀晶 및 單結晶의 一方向凝固法



의 爐에서 용해한 溶湯을 주형에 주입한 다음 주형을 아래 방향으로 잡아당긴다. 처음 水冷 鋏 部에 생성된 결정은 주형의 하행속도에 맞춰 가열로의 하단부에서 윗방향으로 성장하여 柱狀晶이 된다.

單結晶 구조법은 주형 하부에 單結晶 실렉터를 설치한 점이 柱狀晶 구조법과 다르다. 水冷 鋏에 접해 있는 시작블럭부에 얻어진 柱狀晶은 실렉터를 통과하는 과정에서 1개만 선택되어 이 1개의 결정이 주형 전체에서 성장하여 單結晶이 된다.

이 방법에서는 유도가열에 의한 熔湯의 • 拌을 방지하기 위해 가열로에 서셉터를 설치하여 간접가열한다. 또 냉각은 水冷 鋏으로의 전도와 爐에서 잡아 당겨진 부분의 주형 측벽에서 이루어진다.

2) 종류 및 특성

〈圖3〉은 柱狀晶과 單結晶의 크리프曲線을 기존의 구조법으로 제조한 多結晶과 비교한 것이다. 圖에 나타낸 바와 같이 柱狀晶과 單結晶은 多結晶보다 우수한 특성을 나타내고 있지만, 柱狀晶과 單結晶 사이에는 길이 방향에서의 특성은 큰 차이가 없으며 오로지 횡방향 韌性만이 큰 차이를 나타낸다. 이 차이도 1969년에 1.5~3.5%의 Hf를 첨가하면 柱狀晶 횡방향 인성이 대폭 개선된다는 것이 밝혀져 單結晶의 이점이 거의 없어졌다. 따라서 생산성이 나쁘고 가격이 비싼 單結晶 터빈블레이드의 개발은 일단 중단되었으며, Hf를 첨가한 柱狀晶 터빈

블레이드가 실용화되었다.

그러나 1975년에 실시한 柱狀晶 Mar M 20-0+Hf 합금의 열처리 연구에서 미세 γ 량이 증가하면 크리프 파단강도가 향상된다는 것이 밝혀졌다. 미세 γ 은 고용화 처리에 의해 共晶 γ '의 일부가 오스테나이트相中에 고용하여 석출되므로 고용화 처리 강도가 높아지면 양이 증가한다.

한편 고용화처리 온도는 초기 용융온도 이하이어야 한다. Mar M 200+Hf합금 등은 초기 용융온도가 낮기 때문에 共晶 γ 이 완전히 고용될 때까지 고용화 처리 온도를 높일 수 없다. 초기 용융온도는 C, B, Zr, Hf 등의 粒界강화 원소에 의해 낮아지므로 이러한 원소를 제거하면 초기 용융온도가 높아진다. 單結晶은 粒界강화 원소가 필요치 않으므로 이러한 원소를 제거할 수 있다. 이와 같은 생각에서 單結晶의 가능성이 재인식되어 1976년 이후 粒界강화 원소를 함유하지 않은 單結晶 전용합금이 개발되었다.

〈표4〉는 지금까지 개발된 單結晶 전용합금이다. 이 중에서 444 합금과 NASAIR 100은 각각 柱狀晶합금 Mar M 200+Hf 합금과 Mar M 247 합금에서 粒界강화 원소와 Co를 제거한 것이며, 454 합금과 203E 합금은 기존 합금과 별도로 개발된 것이다. 이 합금들은 모두 C, B, Zr, Hf 등의 粒界강화 원소를 함유하지 않으며 고용화처리 온도가 상당히 높은 특징이 있다.

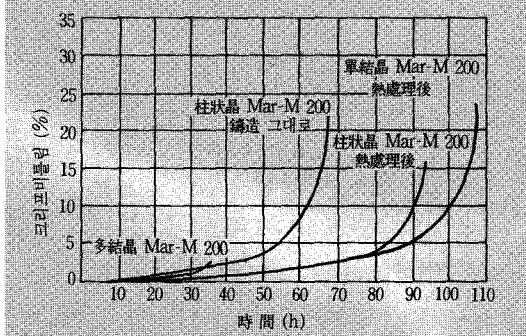
이러한 單結晶 합금은 크리프 강도, 내산화성 등의 각종 특성이 柱狀晶 합금보다 우수하므로 대체 효과가 큰 항공기용 가스터빈 블레이드를 중심으로 점차 사용이 증가할 것이 예측된다.

(2) 一方向 응고 共晶 합금

1) 原理

〈圖4〉는 一方向 응고 共晶 합금의 원리이다. 圖에 나타낸 바와 같이 共晶 조직의 합금을 특정 조건에서 一方向 응고시키면 共晶相中의 한 쪽(량이 적은 쪽)이 다른 쪽에 鐵維狀 또는 層狀으로 배열한 조직의 복합 재료를 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻은 一方向 응고 共晶 합

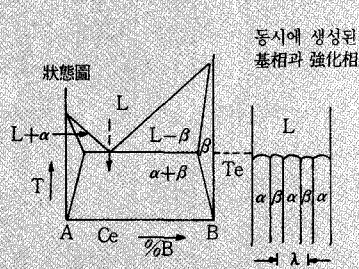
〈圖3〉 Mar-M 200 合金의 多結晶, 柱狀, 單結晶의 크리프曲線 비교 (982°C, 21.1kg f/mm²)



〈表4〉單結晶 超耐熱合金

| 合金名 | 化學組成 (wt %) | | | | | | | | | | | | | | | 固溶體化處理溫度 (°C) | 비 고 |
|--------------|-------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|----|------|-------|------|-----|---------------|----------------------|
| | Cr | Mo | W | Re | Al | Ti | V | Nb | Ta | Co | Ni | C | B | Zr | Hf | | |
| 4441 合金 | 9.0 | - | 12.0 | - | 5.0 | 2.0 | - | 1.0 | - | - | 殘 | - | - | - | - | 1288 | 單結晶용으로 개량한 Mar M 200 |
| 454 合金 | 10.0 | - | 4.0 | - | 5.0 | 1.5 | - | - | 12.0 | 5.0 | 殘 | - | - | - | - | 1288 | 單結晶용으로 개발 |
| 203E 合金 | 5.0 | 2.0 | 5.0 | 3.0 | 5.5 | 1.1 | 0.4 | - | 6.5 | - | 殘 | - | - | - | - | 1345 | 單結晶용으로 개발 |
| NASAIR 100 | 9.0 | 1.0 | 10.5 | - | 5.8 | 1.2 | - | - | 3.3 | - | 殘 | - | - | - | - | 1324 | 單結晶용으로 개량한 Mar M 247 |
| Mar M 200+Hf | 9.0 | - | 12.0 | - | 5.0 | 2.0 | - | 1.0 | - | 10.0 | 殘 | 0.15 | 0.015 | 0.1 | 2.0 | 1206 | 참고 柱狀晶合金 |
| Mar M 247 | 8.4 | 0.6 | 10.0 | - | 5.5 | 1.0 | - | - | 3.3 | 10.0 | 殘 | 0.15 | 0.015 | 0.05 | 1.5 | - | 참고 柱狀晶合金 |

〈圖4〉一方向凝固 共晶合金의 原理



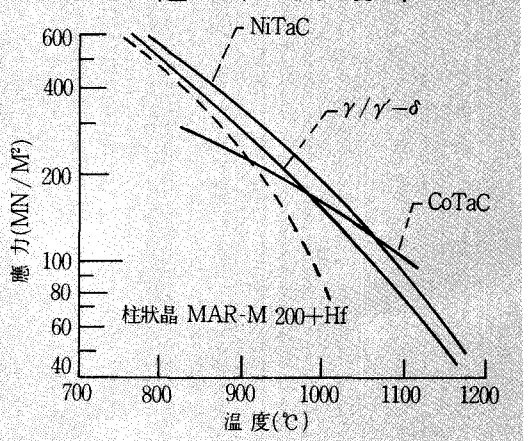
금속 각 共晶相이 용점까지 안정하게 존재하므로 적당한 共晶系를 선택하면 초고온까지도 강도가 우수한 복합 재료를 제조할 수 있다.

2) 종류와 특성

지금까지 많은 一方向 응고 共晶 합금이 검토되었는데, 대표적인 합금으로는 NITAC, COTAC, $\gamma/\gamma-\delta$ 및 $\gamma/\gamma-\alpha$ 등의 계통이 있다. NITAC는 Ni-TaC 共晶系에서 발전한 합금이며, 최근 합금은 $\gamma/\gamma C\gamma$ 으로 석출 강화된 오스테나이트(을 基相으로 하고 TaC를 鐵維 強化相으로 하고 있다. COTAC는 Co-TaC 共晶系에서 발전한 합금인데, 그후 조성이 대폭 변화되어 최근 개발된 COTAC 74 등은 基相이 γ/γ 이며 鐵維 強化相이 NbC로 되어 있다. $\gamma/\gamma-\delta$ 는 γ/γ 을 基相으로 하고 금속간 화합물 δ 相(Ni_3Nb)을 層狀 強化相으로 한 합금이다. $\gamma/\gamma-\alpha$ 는 γ/γ 을 基相으로 하고 體心立方晶 Mo를 鐵維 強化相으로 하고 있다. 이 합금은 基相 뿐만 아니라 強化相도 延性を 갖고 있는 점이 다른 계통의 합금과 다른 점이다.

〈圖5〉는 一方向 응고 共晶 합금의 크리프 破斷 강도를 柱狀晶 초내열 합금과 비교하여 나타낸 것이다. 一方向 응고 共晶 합금은 모두 柱狀晶 Mar M 200+Hf 합금에 비해 특히 고온에서의 크리프 破斷 강도가 우수한 특징이 있어 耐用溫度의 향상이 기대된다. 다만 一方向 응고 共晶 합금은 현재 실용화된 一方向 응고 柱狀晶 합금과 單結晶 합금에 비해 주조 시간이 길며, 특히 고온에서의 크리프 破斷 강도가 보다 우수한 NITAC, COTAC 등은 용융온도가 높기 때문에 주형재의 침식이 심해 보통 주형을 사용할 수 없는 등 제조 기술면에서의 문제점이 많아 실용화 예측은 아직 유동적이다.

〈圖5〉一方向 凝固 共晶合金과 柱狀晶 Mar M 200+Hf 合金의 1000시간 크리프破斷強度 비교



2. 분말 야금

(1) 합금 분말 야금

현재에도 대부분의 제트엔진용 디스크와 발전용 디스크는 용융제조한 잉고트를 鍛造하여 제조하고 있다. 그렇지만 초내열 합금은 고강도화가 목적이므로 합금원소량이 많고, 또 제품의 크기도 크기 때문에 지나칠 정도로 많은 偏析이 생기기 쉽고 鍛造性이 많이 떨어져 거의 鍛造가 불가능하다. 설사 鍛造가 가능하여도 收率이 나쁘므로 제조 코스트가 상당히 높다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 개발된 것이 초내열 합금의 분말 야금이다.

초내열 합금의 합금 분말 야금은 熔湯을 애토마이징법, 급냉응고법 등으로 합금 분말을 만들어 燒結 합금으로 한 후에 熱間 가공으로 디스크 등을 제조하는 기술이다. 結晶粒이 미세하므로 초산화 현상을 이용하여 원하는 형상으로 塑性 가공한 다음 고용화 처리와 시효 처리로 합금 본래의 강도를 유지하는 것도 가능하다.

(2) 초급냉 응고 합금

초내열 합금 熔湯을 직경 10~100 μ m의 작은 방울로서 초급냉 응고(10⁵~10⁶°C/sec)시킨 분말을 壓密化한 것이 초급냉 응고 합금이다. 이 합금을 超塑性 鍛造 또는 熱間押出을 이용하여 強加工한 다음, 一方向再結晶處理를 하면 길이 방향으로 길어진 結晶粒(희망에 따라서는 單結晶) 조직이 된다.

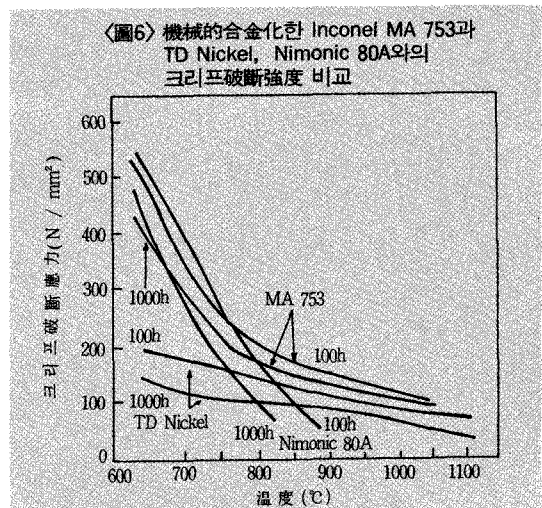
초급냉 응고는 특히 偏析이 생기기 쉬운 야금에 유효하며, 합금계에 따라서는 柱狀晶 합금에 비해 크리프 강도가 약 80°C 높은 온도까지 사용이 가능한 것으로 생각된다. 새로운 터빈블레이드 재료로서 單結晶 합금을 상회하는 고강도를 얻을 수 있다는 가능성이 있어 주목되고 있다.

(3) 산화물 분산 강화 합금

γ 相 석출 강화형 초내열 합금의 耐用溫度 한계를 초월하여 보다 고온에서 크리프 강도가 우수한 합금으로서 산화물 분산강화(ODS : Oxide dispersion strengthening) 합금이 주목된지는 오래되었다. 이 중에서도 화학적 共沈

法을 이용하여 Ni의 生地에 ThO₂를 분산시켜서 燒決한 TD Nickel이 유명하다. 이 합금은 거의 1000°C 이상의 되면 일반 Ni기 초내열 합금에 비해 우수한 크리프 破斷 강도를 나타내며, 1300°C에 이를 때까지 떨어짐이 적다. 그러나 저온에서의 크리프 破斷 강도가 일반 Ni기 초내열 합금에 비해 상당히 낮으며, 또 내산성 향상을 목적으로 Cr, Al 등을 첨가하면 크리프 破斷 강도가 떨어지는 등의 단점이 있기 때문에 현재 거의 실용화되지 않은 상태이다. 이에 대해 분말 야금법을 이용하여 초내열 합금을 母相으로 하고 여기에 산화물을 분산시키는 방법도 다각도로 시도되었는데, 그 중에서 가장 유망한 방법이 기계적 합금화(mechanical alloying) 법이다. 이 방법은 TD Nickel의 분산제가 放射性이 있는 ThO₂인데 반해 위험성이 없는 Y₂O₃를 사용하는 것이 특징중의 하나이다.

기계적 합금화법은 원료로서 카보닐니켈 분말, 니켈펠렛, 금속 크롬 분말, Ni-Al-Ti 母合金 분말 및 Y₂O₃의 혼합 분쇄이 사용된다. 이러한 원료를 불과함께 고에너지 볼밀의 水冷 탱크안에 넣고 건조하여 대기가 포함된 密閉 상태에서 혼합 분말한다. 이 과정에서 금속 분말은 볼과의 충돌에 의해 塑性變形되며, 變形이 진행됨에 따라 표면의 오염피막은 파괴되고 깨끗한 표면층이 노출된다. 이러한 표면층이



얻어지면 금속 분말끼리의 冷間接合이 생기며, 동시에 다른 塑性變形에 견디지 못하는 분말은 분쇄되기 시작한다.

이와 같은 냉각 접합과 분쇄가 반복됨에 따라 가장 軟한 니켈 분말이 바인더 역할을 하여 기지가 되며, 크롬 분말은 薄片狀, Ni-Al-Ti 母合金은 等軸晶의 細粒으로 되어 니켈 기지내에 들어가고, Y_2O_3 분말도 복합 입자안에 포함된다. 시간이 흐름에 따라 이러한 분산은 균일하게 된다. 이와 같이 하여 얻은 복합 입자를 진공 캔 속에 넣고 적당한 온도에서 熱間押出한 다음 細粒化 열처리를 하면 중방향으로 늘어선 조직을 가진 산화물 분산 강화 합금이 얻어진다.

이 방법으로 초기에 개발된 Inconel MA 753은 Nimonic 80A에 상당하는 生地 합금에 1.3% Y_2O_3 를 분산시킨 합금이다. <圖6>은 기계적 합금화한 Inconel MA 753의 크리프 破斷 강도를 Nimonic 80A, TD Nickel과 비교하여 나타낸 것이다. 이 합금은 저온에서는 Nimonic 80A에 필적하며, 고온에서는 TD Nickel을 상회하는 우수한 크리프 破斷 특성을 나타내고 있다.

현재 개발중인 합금으로는 Inconel MA 6000E ($Ni-15Cr-2Mo-4W-4.5Al-2.5Ti-2Ta-0.15Zr-0.01B-1.1Y_2O_3$)가 있으며 이 합금은 고온 크리프 破斷 강도가 一方向 응고 柱狀

晶 또는 單結晶 Ni기 초내열 합금을 상회하고 있다. 이 밖에도 MA 754($Ni-20Cr-0.3Al-0.5Ti-0.6Y_2O_3$) MA 956($Fe-20Cr-4.5Al-0.4Ti-0.5Y_2O_3$) 등이 개발되었으며, 이 합금들은 앞에서 살펴본 一方向 응고 共晶 합금보다 실용화가 빠를 것으로 예상된다.

Ⅷ. 맺는말

이상 초내열 합금의 개요와 최근 기술 동향으로서 一方向 응고와 분말 야금에 대해 살펴 보았다. 초내열 합금은 고온 특성이 요구되는 항공 산업, 원자력 발전 등이 발달함에 따라 그 수요가 점차 증가되며, 용도도 자동차용 재료, 플라스틱 사출성형 실린더 등까지 확대될 것으로 예측된다. 물론 내열재료로서 세라믹스가 등장함에 따라 경합이 예상되지만 세라믹스는 가공성, 제품의 微小缺陷, 신뢰성, 코스트 등에 문제가 있다.

한편 국내의 초내열 합금에 대한 본격적인 연구개발은 정부출연연구기관이 중심이 되어 1970년대 초부터 시작되었으며, 이미 KM 1265, KM 1051, KM 1557 등이 개발되어 국내외 특허를 획득하였다. 앞으로도 국가적인 지원하에 초내열 합금에 대한 연구개발이 지속된다면 더 많은 합금이 개발될 것이고, 이 합금들은 소재·부품 국산화에 크게 기여할 것으로 생각된다. <♣>

發明獎勵館 發明品 交替展示

- 2백50점 전시, 연중무휴 무료개방 -

本會는 6월 25일 상설발명전시장인 발명장려관의 발명품을 교체하고 관람객을 맞고 있다. 한국종합전시장(KOEX) 별관2층에 위치한 발명장려관에 전시된 발명품들은 1년동안 연중무휴(일요일 포함)로 전시되는데, 이번에 전시된 발명품은 전기전자 27점, 기계 금속 56점, 화학 32점, 섬유 12점, 토건 11점, 농수산 13점, 정보통신 6점, 학생발명품 93점 등 모두 2백50점이다.

同 전시장은 전국민의 발명의 활성화와 발명품의 기업화 촉진을 위해 마련되어 무료 개방하고 있다. 전화 : 551-5571~2

韓國發明特許協會