(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월14일
(11) 등록번호 10-1866833
(24) 등록일자 2018년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 19/05 (2006.01) *C22F 1/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 19/057 (2013.01)
C22F 1/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0158201
(22) 출원일자 2017년11월24일
심사청구일자 2017년11월24일
(56) 선행기술조사문헌
JP11310839 A

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
서성문
경상남도 창원시 성산구 성주동 효성 해링턴코트 121동303호
윤대원
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9가음꿈에그린 102동 2605호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 조현정

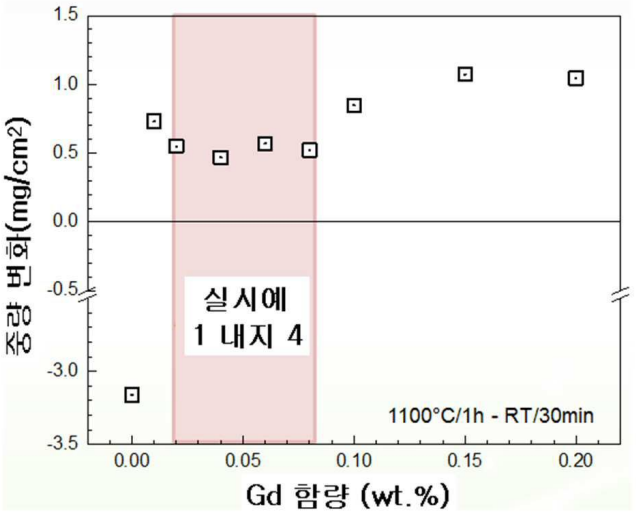
(54) 발명의 명칭 **반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1 중량%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재를 제공한다.

본 발명에 따른 가돌륨(Gd)을 포함하는 니켈기 내열재는 산화층의 박리가 억제되고 안정성이 증가하여 전체적으로 얇고 균일한 산화층이 형성될 수 있으며, 상기 산화층 내부로 질소가 침투하지 못하여 질화물의 형성을 억제시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 산화 속도가 느려서 산화층 형성에 의한 Al 고갈층 (ɣ´ 상의 denuded zone)의 두께도 Gd이 첨가되지 않은 시편에 비해 매우 얇게 형성될 수 있다는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

정희원

경상남도 김해시 장유면 월산로 74, 203동 1301호
(석봉마을2단지 대동피렌체아파트)

유영수

경상남도 창원시 남양동 성원 1차 아파트 111동 1501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PMI8970
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명	고효율 발전을 위한 1600℃급 가스터빈 소재 개발(5/6)
기 여 율	1/1
주관기관	천지산업
연구기간	2016.12.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1 중량%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈기 내열재는 하프늄(Hf): 0.01~0.5 중량%를 더 포함하는 반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 니켈기 내열재는 가돌륨(Gd): 0.011~0.09 중량%를 포함하는 것인, 반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재.

청구항 4

코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 합금소재를 준비하는 소재준비단계;

상기 합금소재를 일방향 응고 주조하여 주조품을 제조하는 주조단계; 및

상기 주조품을 균질화열처리하는 용체화처리단계;를 포함하는 니켈기 내열재의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 용체화처리단계 이후에 상기 용체화처리 시에 기지인 γ 상 내부로 고용된 γ′ 상을 최대 기계적 특성을 발현할 수 있도록 석출시키는 제1시효단계; 및

상기 제1시효단계 후 석출한 1차(primary) γ′ 석출물 사이에 있는 기지인 γ 상에 아주 미세한 2차(secondary) γ′ 상을 석출시키는 제2시효단계;를 추가로 포함하는 것인, 니켈기 내열재의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 합금소재는 하프늄(Hf): 0.01~0.5 중량%를 더 포함하는 것인, 니켈기 내열재의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 합금소재는 가돌륨(Gd): 0.011~0.09 중량%를 포함하는 것인, 니켈기 내열재의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 용체화처리단계는 1,300℃ 내지 1,360℃에서 수행되는 것인, 니켈기 내열재의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 용체화처리단계는 2 시간 내지 12 시간 동안 수행되는 것인, 니켈기 내열재의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가돌륨(Gd)을 포함하는 니켈기 내열재 및 상기 니켈기 내열재의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 항공기 제트엔진이나 발전용으로 사용되는 가스터빈의 주요 부품인 터빈 블레이드 (blade) 및 베인(vane), 연소기 등 고온에서 사용되는 구조용 부품에는 크립 특성이 우수한 니켈기 초내열합금이 널리 사용된다.

[0004] 최근 지구 온난화와 같은 환경문제가 대두되면서, CO2 발생량을 줄이거나 없애기 위한 새로운 발전 방안의 연구와 함께 기존 발전 방법들의 효율을 높이는 방안에 대한 필요성이 커지고 있으며, 그 결과 가스터빈의 경우 효율 향상을 위해 작동온도가 지속적으로 높아지고 있는 상태이다.

[0005] 가스터빈은 압축기에서 압축된 공기를 연료와 함께 연소시켜 팽창된 연소가스가 터빈을 회전시킴으로써 출력을 발생시키거나 전력을 생산한다.

[0006] 따라서 터빈 블레이드나 베인 등은 주어진 조건에서 보다 높은 효율을 얻기 위해 부품 내부에 복잡한 형상의 냉각유로(cooling passage)를 포함하는 3차원적으로 복잡한 공기역학적인 디자인을 갖는다. 이러한 이유로 터빈 블레이드 및 베인 등은 형상 제조가 용이한 주조 공정에 의해 제조된다.

[0007] 또한, 고온에서 작동하는 가스터빈의 터빈 블레이드는 터빈의 고속 회전에 따른 원심력을 받게 되며, 고온에서의 원심력을 견디기 위한 크립 특성이 매우 중요하게 된다.

[0008] 일반적인 주조공정으로 제조된 주조 합금의 결정립계는 고온 크립 특성에 취약하기 때문에 1970년대 이후 응력에 수직한 방향을 갖는 결정립계를 제거시켜 합금의 크립 특성을 향상시킨 일방향응고 주조 공정과, 결정립계를 완전히 없앤 단결정 주조 공정이 개발되어 터빈 블레이드 제조를 위해 사용되고 있다.

[0009] 이와 같은 공정 개발과 함께, 각각의 다결정, 일방향응고 및 단결정 주조 공정에 특화된 합금들이 개발되어 사용되고 있다.

[0010] 그 중에서 일방향응고 주조 공정에 의해 제조되는 니켈기 초내열합금은 약 760℃ 이상의 고온에서 우수한 내산화성 및 기계적 특성이 요구되는 특수합금으로 크롬(Cr), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 타이타늄(Ti), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 탄소(C), 붕소(B), 지르코늄(Zr), 레늄(Re) 및 루테늄(Ru) 등 다양한 합금원소들이 첨가된다.

[0011] 이러한 니켈기 초내열합금은 첨가되는 합금원소의 종류, 함량, 특정원소의 조합에 따라 발휘되는 합금의 특성이 크게 변화하기 때문에 우수한 특성을 갖는 합금조성 설계를 위해 끊임없이 연구가 진행되고 있다.

[0012] 니켈기 초내열합금은 Al, Ti, Ta 등을 첨가하여 기지 (matrix)인 γ 상 내에 L12 구조를 갖는 규칙격자 강화상인 γ′ (Ni_3(Al,Ti,Ta))을 석출시킨 석출강화 효과와 W, Mo, Re, Cr, Co 등의 합금원소를 첨가하여 기지의 고용

강화 효과를 통해 우수한 고온 크립 강도를 얻는다. 아울러 결정립계의 경우 C, B, Zr 등의 합금원소 첨가를 통해 미세한 석출물을 결정립계에 불연속적으로 석출시킴으로써 결정립계의 고온 크립 강도를 유지한다.

[0013] 특히 고온에서 사용되는 부품의 경우, 앞에서 설명한 크립 파단에 도달하는 크립 수명도 중요하지만, 부품의 형태가 변하면 그 원래의 용도로 지속적인 사용이 불가하거나 효율이 낮아지기 때문에 초기 크립 변형에 대한 저항성도 합금설계에 고려해야 할 매우 중요한 인자라고 할 수 있다.

[0014] 그러나, 상기 원소를 포함하는 종래의 니켈기 초내열합금은 산화층의 균열 및 박리가 발생하여 산화층 균열을 통해 질소가 모재 내부로 침투하여 침상의 질화알루미늄이 형성될 수 있으며, 수십 ㎛ 이상의 두꺼운 산화층이 형성되어 고온 안정성이 떨어지는 문제가 있었다. 이에, 상기 문제를 해결하고자 연구하던 중 본 발명자들은 상기 합금에 가돌륨(Gd)을 첨가 시 산화층의 박리가 억제되고 고온 안정성이 증가하여 전체적으로 얇고 균일한 산화층이 형성됨을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0015] 이와 관련하여 대한민국 등록특허 제10-1785333호는 니켈기 초내열합금 및 이의 제조방법에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 가돌륨(Gd)을 포함하는 니켈기 내열재 및 상기 니켈기 내열재의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0020] 본원의 제 1 측면은,

[0021] 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1 중량%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재를 제공한다.

[0023] 또한, 본원의 제 2 측면은,

[0024] 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 합금소재를 준비하는 소재준비단계;

[0025] 상기 합금소재를 일방향 응고 주조하여 주조품을 제조하는 주조단계; 및

[0026] 상기 주조품을 균질화열처리하는 용체화처리단계;를 포함하는 니켈기 내열재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 가돌륨(Gd)을 포함하는 니켈기 내열재는 산화층의 박리가 억제되고 안정성이 증가하여 전체적으로 얇고 균일한 산화층이 형성될 수 있으며, 상기 산화층 내부로 질소가 침투하지 못하여 질화물의 형성을 억제시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 산화 속도가 느려서 산화층 형성에 의한 Al 고갈층 (γ′ 상의 denuded zone)의 두께도 Gd이 첨가되지 않은 시편에 비해 매우 얇게 형성될 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 1100℃/1시간 유지 후 상온/30분 유지의 반복산화 시험을 50회 진행한 후 가돌륨 함량에 따른 니켈기 내열재의 단위 면적 당 중량 변화를 나타낸 그래프이고,

도 2는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 반복산화의 사이클 수에 따른 니켈기 내열재의 중량 변화를 나타낸 그래프이고,

도 3a 및 3b는 본원의 일 비교예에 따른 니켈기 내열재의 산화층 단면 SEM 미세조직 사진을 나타내고,

도 3c는 본원의 일 실시예에 따른 니켈기 내열재의 산화층 단면 SEM 미세조직 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0037] 본원의 제 1 측면은,

[0038] 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1 중량%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 반복산화특성이 개선된 니켈기 내열재를 제공한다.

[0040] 이하, 본원의 제 1 측면에 따른 우수한 반복산화특성을 갖는 니켈기 내열재를 상세히 설명한다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈기 내열재는 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1 중량%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈기 내열재는 하프늄(Hf): 0.01~0.5 중량%를 더 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈기 내열재는 가돌륨(Gd): 0.011~0.09 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트(Co)는 4~7 중량% 포함되는 것일 수 있다. 코발트는 현재 상용되는 니켈기 내열재에서 필수적인 합금원소로서 니켈기 초내열합금의 기지인 γ 상의 고용강화와 함께 기지의 적층결함 에너지를 감소시킴으로써 고온 강도를 향상시키는 것일 수 있다. 코발트 함량이 4 중량% 보다 적은 경우에는 합금의 고용강화 효과의 저하에 따라 크립 특성 향상을 기대하기 어려우며, 7 중량% 보다 많이 첨가되는 경우 취성의 TCP 상 생성이 촉진되어 합금의 고온 상안정성과 기계적 특성을 저하할 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 크롬(Cr)은 3~6 중량% 포함되는 것일 수 있다. 니켈기 내열재에서 크롬은 합금의 고온 내식성 향상과 내산화성을 향상시킬 수 있다.

[0051] 3 중량% 미만의 크롬이 첨가된 경우 합금의 고온 내식성이 저하되고, 6 중량% 보다 많은 양의 크롬이 첨가된 경우 합금의 상안정성이 유지되는 합금 조성에서 고용강화 효과가 감소할 뿐만 아니라 고온에서 노출 시 TCP 상의 생성이 급격히 증가할 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 몰리브데늄(Mo)은 0.1~3 중량% 포함되는 것일 수 있다. 상기 몰리브데늄은 기지의 고용강화를 통해 합금의 고온 특성 향상에 기여하는 것일 수 있다. 상기 몰리브데늄이 0.1 중량% 미만

으로 첨가될 경우 합금의 내식성이 저하되는 단점을 가질 수 있으며, 3 중량% 초과로 첨가될 경우 합금의 상안정성이 감소하는 단점을 가질 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 텅스텐(W)은 2.5~6.5 중량% 포함되는 것일 수 있다. 높은 밀도를 갖는 내열원소 (refractory element)인 텅스텐은 니켈에서 확산계수가 매우 낮은 원소로서 니켈기 초내열합금의 고용강화에 크게 기여하며, 합금의 융점을 높이는 역할을 할 수 있다.

[0056] 그러나, 텅스텐은 취성의 TCP 상을 생성하는 경향이 크고 일방향응고 및 단결정 응고 시에 고상으로 편석하는 경향이 크기 때문에 프렉클 결함(freckle defect)과 같은 결정결함 생성 가능성을 증가시킬 수 있다.

[0057] 따라서, 적절한 고용강화 효과를 통한 크립강도 향상을 위해 2.5 중량% 이상의 텅스텐이 첨가되며 과도한 첨가로 인한 주조성 및 고온 기계적 특성 측면에서의 부정적인 효과를 억제하기 위해 6.5 중량%로 그 함량을 제한한다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 레늄(Re)은 5~8 중량% 포함되는 것일 수 있다. 상기 레늄을 포함함으로써 고온에서 우수한 기계적 특성을 달성할 수 있으며, 기지의 고용강화 효과를 통해 우수한 고온 크립 강도를 얻을 수 있다. 상기 레늄이 5 중량% 미만으로 첨가될 경우 합금의 고온 기계적 특성이 크게 감소하는 단점을 가질 수 있으며, 8 중량% 초과로 첨가될 경우 TCP상 생성을 촉진해 합금의 고온 상안정성이 급격히 감소하는 단점을 가질 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알루미늄(Al)은 5~6.5 중량% 포함되는 것일 수 있다. 알루미늄은 니켈기 초내열합금의 주 강화상인 γ′ (Ni3Al) 상의 주요 형성원소이다. 니켈기 초내열합금에서 알루미늄은 γ′ 상의 석출강화에 의해 합금의 크립 강도를 향상시키며, 치밀한 산화층을 형성함으로써 합금의 내산화성 향상에 기여할 수 있다.

[0062] 5 중량% 미만의 알루미늄 첨가 합금에서는 γ′ 상의 석출 분율이 저하됨으로써 크립 강도에 대한 기여가 감소하게 되며, 6.5 중량% 보다 많은 양의 알루미늄 첨가는 과도한 양의 γ′ 상을 석출시킴으로써 오히려 고온 기계적 특성이 저하되고 γ′ 상의 고용온도를 높임으로써 용체화 열처리가 가능한 온도구간 (γ′ 상 고용온도에서 합금의 국부용융 (incipient melting) 온도 사이의 온도 영역)이 급격히 감소하여 용체화 열처리가 어렵게 될 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄탈륨(Ta)은 6~9 중량% 포함되는 것일 수 있다. 탄탈륨은 기지인 γ 상의 고용강화에 기여할 뿐만 아니라 γ′ 상의 알루미늄을 치환하여 γ′ 상을 강화시킬 수 있다. 또한, 고밀도 내열원소인 탄탈륨은 응고 시 액상으로 편석하여 수지상 사이 액상의 밀도를 증가시킴으로써 일방향응고 혹은 단결정 응고 시에 수지상간 액상의 부력을 감쇠시켜 프렉클 결함 생성을 억제하는 역할을 할 수 있다.

[0065] 따라서, 5~8 중량%의 높은 레늄 함량을 갖는 합금에서 탄탈륨은 6 중량% 이상을 첨가하는 것이 바람직하지만, 9 중량% 보다 많은 양의 탄탈륨 첨가는 오히려 뮤(Mu) 상과 같은 TCP 상 생성을 촉진시켜 고온 기계적 특성을 저하시킬 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 루테늄(Ru)은 4~7 중량% 포함되는 것일 수 있다. 상기 루테늄을 포함함으로써 고온에서 우수한 상안정성 및 기계적 특성을 달성할 수 있으며, 기지의 고용강화 효과를 통해 우수한 고온 크립 강도를 얻을 수 있다. 상기 루테늄이 4 중량% 미만으로 첨가될 경우 고용강화 효과의 감소와 상안정성 저하의 단점을 가질 수 있으며, 7 중량% 초과로 첨가될 경우 오히려 상안정성을 해치는 단점을 가질 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하프늄(Hf)은 0.01~0.5 중량% 포함되는 것일 수 있다. 상기 하프늄을 첨가함으로써 주조공정에서 생긴 결정립 강화 효과를 달성할 수 있다. 또한, 상기 하프늄이 0.01 중량% 미만으로 첨가될 경우 결정립 강도 저하의 단점을 가질 수 있으며, 0.5 중량% 초과로 첨가될 경우 합금의 응고 후반기 조대한 공정조직 생성량을 증가시키는 단점을 가질 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가돌륨(Gd)은 0.01~0.1 중량% 포함되는 것일 수 있으며, 바람직하게 0.011~0.09 중량% 포함되는 것일 수 있다. 상기 가돌륨을 포함함으로써 산화층의 박리가 억제되고 안정성이 증가하여 전체적으로 얇고 균일한 산화층이 형성되고 유지될 수 있다. 따라서, 산화층 내부로 질소가 침투하지 못하여 Al 함량이 높은 질화물의 형성을 억제할 수 있다. 또한, 산화 속도가 느려서 산화층 형성에 의한 Al 고갈층(γ′ 상의 denuded zone)의 두께도 가돌륨이 첨가되지 않은 시편에 비해 매우 얇게 형성될 수 있다(γ′ 상의 denuded zone이 두꺼울 경우 특히 얇은 부품일수록 γ′ 상 강화효과 부재로 고온강도가 심각하게 저하될 가능성이 있을 수 있다).

[0072] 즉, 상기 가돌륨은 가돌륨의 산화물이 Al_2O_3 산화층의 결정립계에 형성되어 결정립계를 통한 빠른 확산을 억제하여 산화층 결정립계를 통한 확산을 억제하는 것일 수 있고, 상기 가돌륨의 산화물이 산화층과 모재 계면에서 원자 공극(vacancy)의 이동을 방해함으로써 확산 속도를 낮춰 산화층과 모재 계면에서 확산을 억제할 수 있다. 또한, 계면에서 기공의 형성을 억제하고, 계면의 결합력을 낮추는 불순물을 흡수하여 제거하며, 산화층의 기계적 물성을 향상시켜 산화층과 모재의 결합력을 증가시켜 박리를 억제하는 기능을 수행하는 것일 수 있다.

[0074] 본원의 제 2 측면은,

[0075] 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 합금소재를 준비하는 소재준비단계;

[0076] 상기 합금소재를 일방향 응고 주조하여 주조품을 제조하는 주조단계; 및

[0077] 상기 주조품을 균질화열처리하는 용체화처리단계;를 포함하는 니켈기 내열재의 제조방법을 제공한다.

[0079] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0081] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈기 내열재의 제조방법은 우선 코발트(Co): 4~7 중량%, 크롬(Cr): 3~6 중량%, 몰리브데늄(Mo): 0.1~3 중량%, 텅스텐(W): 2.5~6.5 중량%, 레늄(Re): 5~8 중량%, 알루미늄(Al): 5~6.5 중량%, 탄탈륨(Ta): 6~9 중량%, 루테늄(Ru): 4~7 중량%, 가돌륨(Gd): 0.01~0.1%, 잔부 니켈(Ni) 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 합금소재를 준비하는 소재준비단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0083] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 합금소재는 하프늄(Hf): 0.01~0.5 중량%를 더 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 합금소재는 가돌륨(Gd): 0.011~0.09 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0087] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 일방향 응고 시 합금원소의 편석으로 인해 수지상 코어 영역과 수지상간 사이에는 조성 차이가 생길 수 있다. 특히, γ′ 상 형성원소의 편석이 심한 수지상간 영역에서는 γ′ 상의 형성이 촉진되어 수지상 코어 영역에 비해 조대하고 높은 분율의 γ′ 상이 생성되고, 응고 후반기에는 γ/γ′ 공정조직이 수지상간 영역에 형성될 수 있다.

[0089] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 주조단계 이후에 합금원소의 편석을 균질화시키고, 조대한 γ′ 석출물을 고용시키기 위해 용체화처리단계가 수행될 수 있다.

[0091] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용체화처리단계는 약 1,300℃ 내지 약 1,360℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용체화처리단계는 약 1,300℃ 내지 약 1,360℃, 약 1,310℃ 내지 약 1,360℃, 약 1,320℃ 내지 약 1,360℃, 약 1,330℃ 내지 약 1,360℃, 약 1,340℃ 내지 약 1,360℃, 약 1,350℃ 내지 약 1,360℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,350℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,340℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,330℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,320℃, 또는 약 1,300℃ 내지 약 1,310℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용체화처리가 1,300℃ 미만에서 수행될 경우 수지상간 영역에 형성된 조대한 γ/γ′ 이 완전히 용해되지 않고 조대한 상태로 남아있는 단점을 가질 수 있으며, 1,360℃ 초과에서 수행될 경우 공정조직의 용해에 의한 국부용융 (incipient melting)이 발생하는 단점을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0093] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용체화처리단계는 약 2 시간 내지 약 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용체화처리단계는 약 2 시간 내지 약 12 시간, 약 4 시간 내지 약 12 시간, 약 6 시간 내지 약 12 시간, 약 8 시간 내지 약 12 시간, 약 10 시간 내지 약 12 시간, 약 2 시간 내지 약 10 시간, 약 2 시간 내지 약 8 시간, 약 2 시간 내지 약 6 시간, 또는 약 2 시간 내지 약 4 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용체화처리가 2 시간 미만 동안 수행될 경우 수지상간 영역에 형성된 조대한 γ/γ′ 이 완전히 용해되지 않고 조대한 상태로 남아있는 단점을 가질 수 있으며, 12 시간 초과 동안 수행될 경우 다수의 컬켄달(kirkendall) 기공이 형성되어 고온에서의 피로특성을 감소시키는 단점을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 니켈기 내열재의 제조방법은 상기 용체화처리단계 이후에 상기 용체화처리 시에 기지인 γ 상 내부로 고용된 γ′ 상을 최대 기계적 특성을 발현할 수 있도록 그 크기와 분율을 최적 값으로

하여 석출시키는 제1시효단계; 및 상기 제1시효단계 후 석출한 1차(primary) γ′ 석출물 사이에 있는 기지인 γ 상에 아주 미세한 2차(secondary) γ′ 상을 석출시키는 제2시효단계;를 추가로 포함하는 것일 수 있다.

[0097] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명한다.

[0099] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0101] **<실시예> 니켈기 내열재의 제조**

[0102] 하기 표 1의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6의 원소 함량을 포함하는 합금소재를 준비하였다. 이때, 하기 원소 함량의 단위는 wt%이다. 이후, 상기 준비한 합금소재 각각을 일방향응고 주조하여 주조품을 제조하고, 열처리는 용체화처리, 1차 시효처리, 2차 시효처리 등 3개의 과정을 거쳐서 수행하였다. 용체화처리는 주조 시 편석에 의해 발생된 수지상 코어 영역과 수지상간 영역 사이의 불균일한 조성을 균질화시키고, 수지상간 영역에 형성되는 조대한 공정조직을 고용시키기 위한 목적으로 1,325℃에서 10 시간 동안 수행하였다. 용체화 처리가 끝난 시험편을 1,100℃에서 4 시간 동안 1 차 시효처리를 하였다. 1 차 시효처리는 용체화처리 시에 기지인 γ 상 내부로 고용된 γ′ 상을 최대 기계적 특성을 발현할 수 있도록 그 크기와 분율을 최적 값으로 하여 석출시키기 위해 수행하였다. 1 차 시효 처리 온도가 낮을 때는 γ′ 상의 크기가 작아지고, 1 차 시효처리 온도가 너무 높을 때는 γ′ 상의 크기가 커지게 되기 때문에 상기 온도에서 수행하였다. 또한, 기본적으로 1 차 시효처리 시 γ′ 상의 크기는 0.3 ~ 0.5 ㎜를 목표로 진행하였다. 마찬가지로 1 차 시효처리 시 너무 짧게 시효처리를 하는 경우 원하는 γ′ 상 크기로 성장하지 못하고, 1차 시효처리 시간이 너무 길 경우 γ′ 상이 원하는 크기를 벗어나 너무 조대해질 가능성이 있기 때문에 상기 시간 동안 1 차 시효처리를 수행하였다.

[0103] 1 차 시효가 끝난 소재는 이후 860℃에서 20 시간 동안 2 차 시효처리를 수행하였다. 2 차 시효처리는 1 차 시효처리 후 석출한 1차(primary) γ′ 석출물 사이에 있는 기지인 γ 상에 아주 미세한 2차(secondary) γ′ 상을 석출시키는 것이 목적이고, 이를 통해 γ′ 석출에 따른 석출강화 효과를 극대화할 수 있다.

[0105] **<표 1>**

[0106]

	Co	Cr	Mo	W	Re	Al	Ta	Hf	Ru	Ni	Gd
실시예 1	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.0131
실시예 2	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.0345
실시예 3	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.0684
실시예 4	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.0844
비교예 1	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	-
비교예 2	4~7	3~6	0.1~3	2.5~6.5	5~8	5~6.5	6~9	0.01~0.5	4~7	bal	-
비교예 3	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.01
비교예 4	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.1
비교예 5	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.15
비교예 6	5.6	4.5	1	4.6	6.5	5.8	7.2	0.1	5.2	bal	0.2

[0108] **<실험예 1>**

[0109] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 3 내지 6의 니켈기 내열재에 대하여 50 회의 반복산화 사이클 후에 중량 변화에 대하여 측정하여 도 1에 나타내었다. 이때 상기 산화는 1 사이클에 1 시간 동안 1,100℃에서 수행하였으며, 산화 후에 상온에서 30 분간 유지하였다. 실시예 1 내지 4의 경우 중량 변화가 약 0.5 mg/cm^{2}으로 비교적 중량 변화가 적게 관찰된 반면, 비교예 3 내지 6의 경우 중량 변화가 약 0.7 내지 1.2 mg/cm^{2}으로 중량 변화가 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한, 가돌륨을 포함하지 않는 경우 중량 변화가 약 -3.2 mg/cm^2 정도로 크게 감소함을 확인할 수 있었다.

[0111] **<실험예 2>**

[0112] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 3 내지 6의 니켈기 내열재에 대하여 반복산화 사이클 수에 따른 중량 변화에 대하여 측정하여 도 2에 나타내었다. 이때 상기 산화는 1 사이클에 1 시간 동안 1,100℃에서 수행하였으며, 산화 후에 상온에서 30 분간 유지하였다. 상기 사이클의 수를 증가시켜 가며 중량 변화를 측정하였다. 도 2에 나타낸 바와 같이 비교예 1의 경우 가돌륨을 포함하지 않아 사이클 수가 증가함에 따라 중량이 급격히 감소함을 확인할 수 있었다.

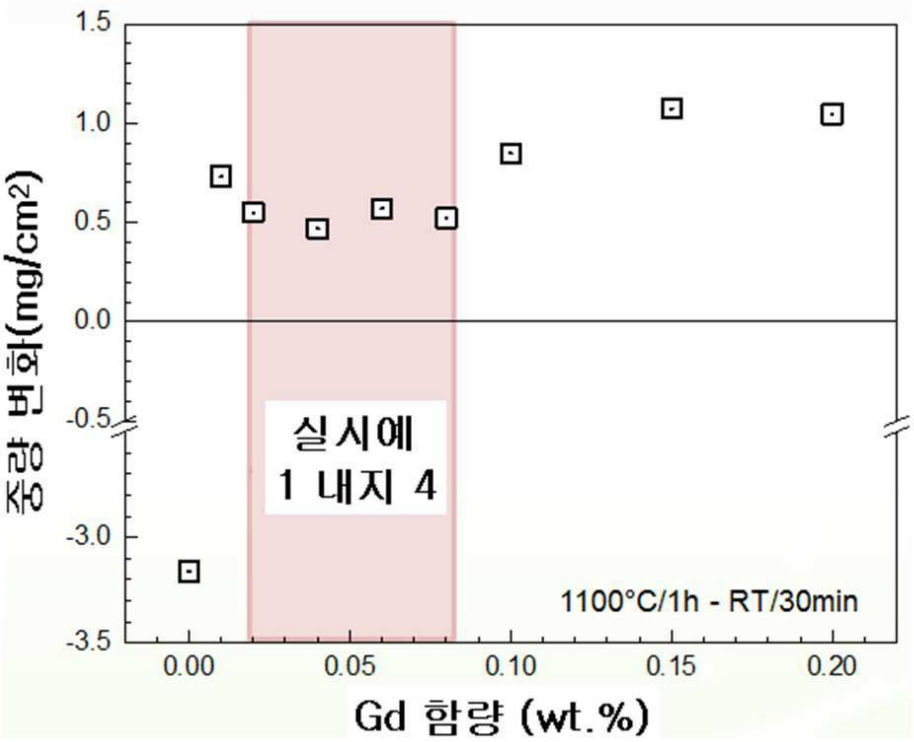
[0114] **<실험예 3>**

[0115] 상기 비교예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 니켈기 내열재의 SEM 사진을 찍어 그 구조를 확인하였으며, 이를 도 3a 내지 3c에 나타내었다. 도 3a 및 3b는 비교예 1에 따른 니켈기 내열재의 SEM 사진으로서 산화층의 균열 및 박리가 다수 관찰되었고, 산화층 균열을 통해 질소가 모재 내부로 침투하여 침상의 질화 알루미늄이 다수 형성된 것이 관찰 되었다. 또한, 수십 μm의 두꺼운 산화층이 형성된 곳도 관찰되어 산화층의 안정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

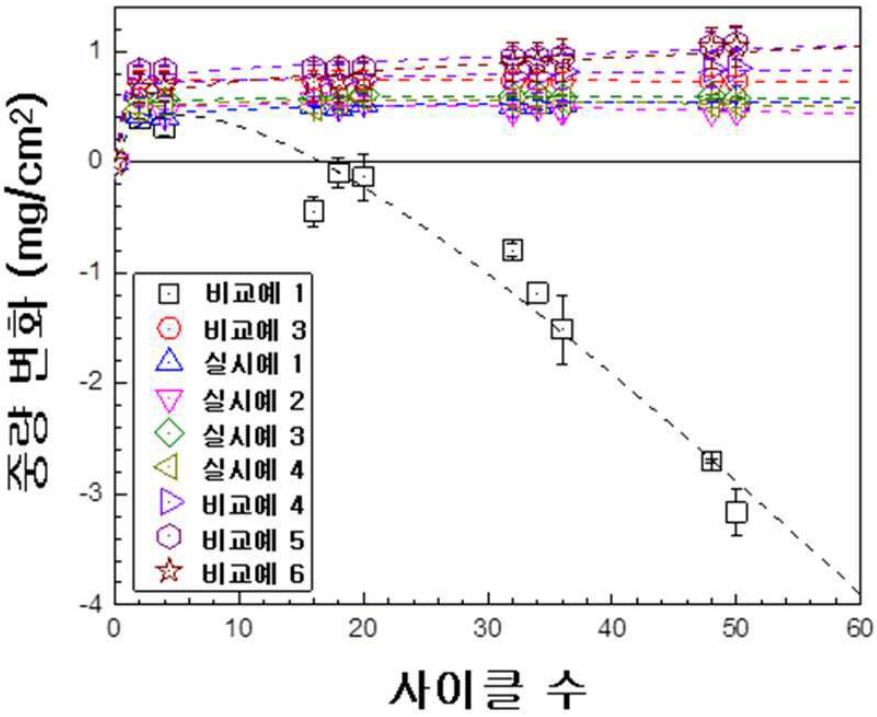
[0116] 반면, 도 3c는 실시예 1에 따른 니켈기 내열재의 SEM 사진으로서 산화층의 박리가 억제되고 안정성이 증가하여 전체적으로 얇고 균일한 산화층이 형성되고 유지됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 산화층 내부로 질소가 침투하지 못하여 질화물의 형성이 관찰되지 않았다. 또한, 산화 속도가 느려서 산화층 형성에 의한 Al 고갈층 (γ′ 상의 denuded zone)의 두께도 가돌륨이 첨가되지 않은 시편에 비해 매우 얇은 것을 확인할 수 있었다(γ′ 상의 denuded zone이 두꺼울 경우 특히 얇은 부품일수록 고온강도가 심각하게 저하될 가능성이 있음).

도면

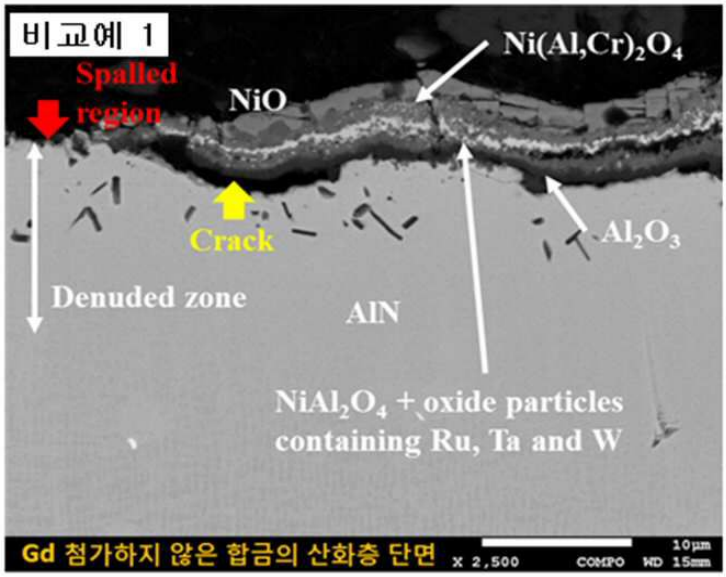
도면1



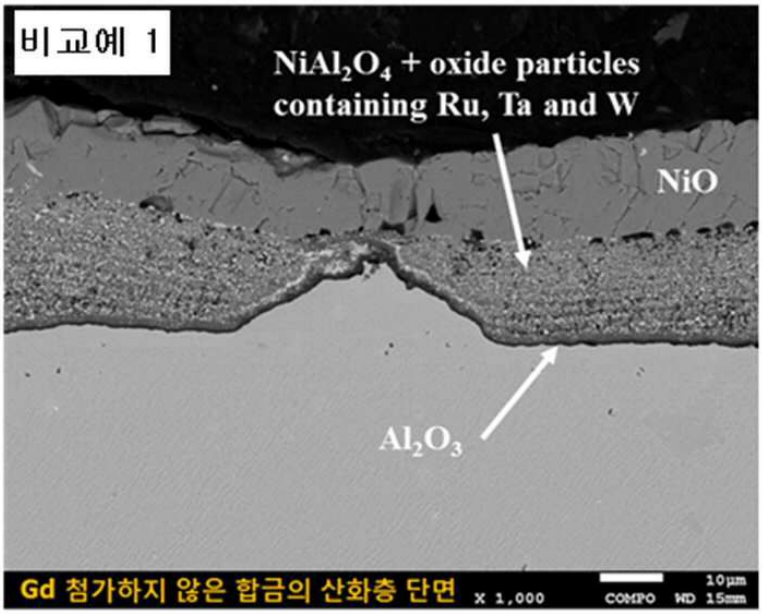
도면2


중량 변화 (mg/cm²)
사이클 수
비교예 1
비교예 3
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 4
비교예 5
비교예 6

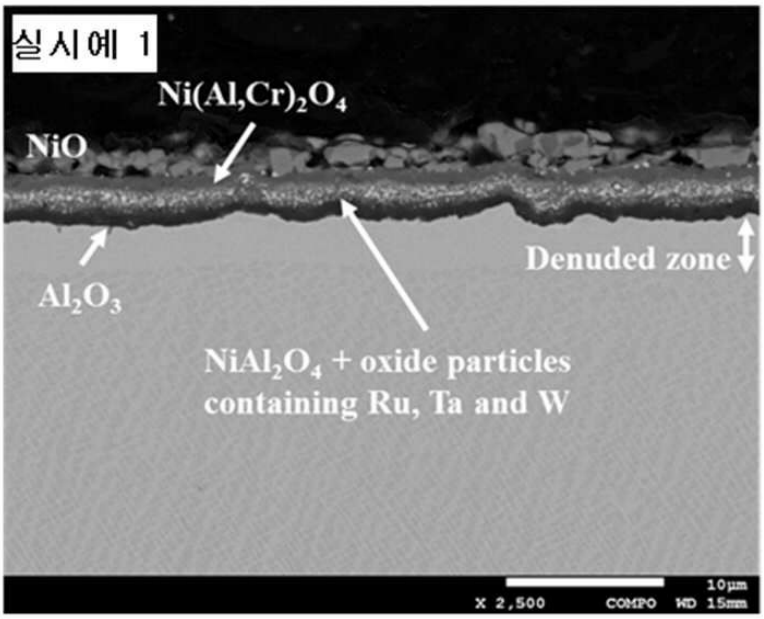
도면3a


비교예 1
Spalled region
NiO
Ni(Al,Cr)2O4
Crack
Al2O3
Denuded zone
AlN
NiAl2O4 + oxide particles containing Ru, Ta and W
Gd 첨가하지 않은 합금의 산화층 단면
X 2,500
COMPO
10μm
WD 15mm

도면3b


비교예 1
$NiAl_2O_4$ + oxide particles containing Ru, Ta and W
NiO
Al_2O_3
Gd 첨가하지 않은 합금의 산화층 단면
X 1,000
COMPO
WD 15mm
10μm

도면3c


실시예 1
$Ni(Al,Cr)_2O_4$
NiO
Al_2O_3
Denuded zone
$NiAl_2O_4$ + oxide particles containing Ru, Ta and W
X 2,500
COMPO
WD 15mm
10μm