(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0140286
(43) 공개일자 2019년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 19/05 (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 19/056 (2013.01)
C22C 1/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0066889
(22) 출원일자 2018년06월11일
심사청구일자 2018년06월11일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤대원
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9, 102동 2605호
조창용
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449, 117동 1602호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이인행

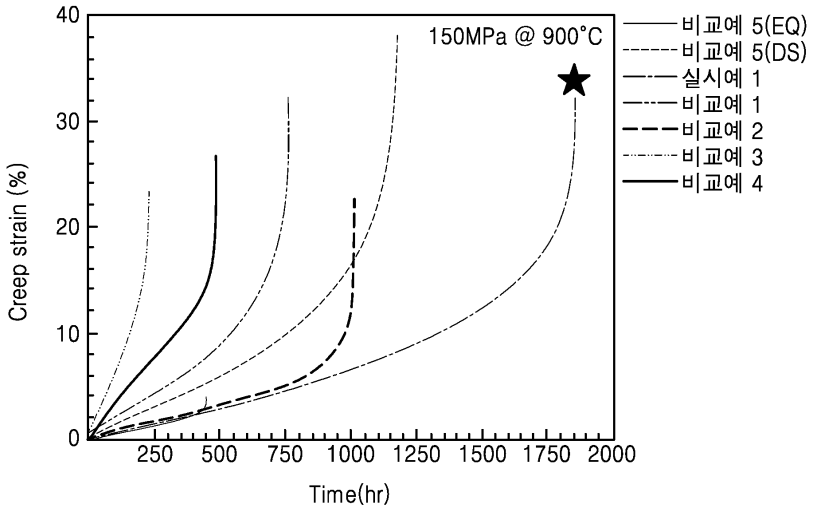
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 종래에 비해 더 우수한 고온 내산화 특성 및 크리프 특성을 가지는 니켈기 초내열 합금 및 그 제조방법의 제공을 목적으로 한다. 본 발명의 일 관점에 따르면, 중량%로, 16.6 내지 20.0의 코발트(Co), 15.0 내지 17.2의 크롬(Cr), 0 초과 2.0 이하의 몰리브데늄(Mo), 7.3 내지 10.0의 텅스텐(W), 2.2 내지 2.7의 알루미늄(Al), 2.4 내지 3.2의 타이타늄(Ti), 0.5 내지 3.0의 탄탈륨(Ta), 0.04 내지 0.1의 탄소(C), 0초과 0.01이하의 붕소(B) 및, 잔부가 니켈(Ni)과 기타 불가피한 불순물을 포함하는 고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재가 제공된다.

대 표 도 - 도14



(52) CPC특허분류
C22F 1/10 (2013.01)
(72) 발명자
정인용
경상남도 김해시 반룡로 87-12, 1001동 1304호

서성문
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 78, 121동 303호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415150527
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 발전용고효율대형가스터빈개발
연구과제명 대형 가스터빈 부품제작 및 조립기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 두산중공업
연구기간 2016.12.01 ~ 2018.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

중량%로, 16.6 내지 20.0의 코발트(Co), 15.0 내지 17.2의 크롬(Cr), 0 초과 2.0 이하의 몰리브데늄(Mo), 7.3 내지 10.0의 텅스텐(W), 2.2 내지 2.7의 알루미늄(Al), 2.4 내지 3.2의 타이타늄(Ti), 0.5 내지 3.0의 탄탈륨(Ta), 0.04 내지 0.1의 탄소(C), 0초과 0.01이하의 붕소(B) 및, 잔부가 니켈(Ni)과 기타 불가피한 불순물을 포함하며,

수학식 1로 표현되는 파라메터 P가 150 이상의 값을 가지는,

고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재.

수학식 1: $P = \alpha_1 \exp(\alpha_2(M_d - 0.97)) + b f_{\gamma'} + c I_{sss} + d$

$\alpha_1 = -124.27$

$\alpha_2 = 119.90$

$b = 18.928$

$c = 3.965 \times 10^{-16}$

$d = -1338.89$

M_d = d-오비탈의 평균 에너지 준위

$f_{\gamma'}$ = 감마프라임상의 부피 분율(%)

I_{sss} = 고용강화지수

청구항 2

제 1 항에 있어서,

대기 중 1100℃에서 1시간 유지후 상온으로 냉각시키는 과정을 1 사이클로 하여 50 사이클을 반복하였을 경우,

표면의 최상층에 스피넬 구조를 가지는 상($(Ni,Co)Cr_2O_4$)이 형성되고, 그 하부에 크롬산화물(Cr_2O_3)층이 형성되고,

상기 크롬산화물(Cr_2O_3)층의 하부에 타이타늄, 탄탈륨 복합산화물($TiTaO_4$) 또는 니켈, 알루미늄 복합산화물($NiAl_2O_4$)이 존재하는,

고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 크롬산화물(Cr_2O_3)층의 두께는 5 내지 10㎛ 범위를 가지는,

고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

감마프라임상의 부피 분율은 0.249 내지 0.298의 범위에 있고,

수지상 중심부에서의 제 1 감마프라임 상의 크기는 0.162㎛ 내지 0.172㎛ 범위에 있고,

수지상 중심부에서의 제 2 감마프라임 상의 크기는 0.0405㎛ 내지 0.0429㎛ 범위에 있는,

고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재.

청구항 5

중량%로, 16.6 내지 20.0의 코발트(Co), 15.0 내지 17.2의 크롬(Cr), 0 초과 2.0 이하의 몰리브데늄(Mo), 7.3 내지 10.0의 텅스텐(W), 2.2 내지 2.7의 알루미늄(Al), 2.4 내지 3.2의 타이타늄(Ti), 0.5 내지 3.0의 탄탈륨(Ta), 0.04 내지 0.1의 탄소(C), 0초과 0.01이하의 붕소(B) 및, 잔부가 니켈(Ni)과 기타 불가피한 불순물을 포함하는 합금의 용탕을 준비하는 단계;

상기 용탕을 주조하는 단계;

상기 주조된 합금 주조재를 1200℃초과 1250℃ 이하의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 용체화처리 하는 단계;

상기 용체화처리가 완료된 후 950℃ 내지 1050℃ 범위에서 3 내지 5시간 동안 1차 시효처리 하는 단계; 및

상기 1차 시효처리 후 800℃ 내지 900℃ 범위에서 7 내지 9시간 동안 2차 시효처리하는 단계;

를 포함하는,

고온 크리프 특성과 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 항공기용 엔진, 발전기용 가스터빈 등에 사용되는 니켈기 초내열 합금에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고온의 산화 환경에 적합한 우수한 크리프 특성 및 내산화성을 모두 갖춘 니켈기 초내열 합금 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 초내열합금은 니켈(Ni)기, 철(Fe)기, 코발트(Co)기 합금군으로 분류될 수 있다. 이중에서도 산업적으로 가장 중요하면서도 널리 사용되고 있는 것은 니켈(Ni)기 초내열합금이다. 니켈(Ni)기 초내열합금은 기지(matrix)로 니켈(Ni)을 사용하며, 크롬(Cr), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 몰리브데늄(Mo), 탄소(C) 및 레늄(Re) 등 10여 가지의 합금원소를 첨가하여 고온 기계적 특성과 내환경 특성을 최적화한 합금군을 말한다. 니켈(Ni)기 초내열합금은 고온 내식성과 내열성이 요구되는 많은 산업분야에 적용되고 있지만 가장 중요한 응용분야는 항공기용 엔진과 발전용 가스터빈이다.

[0003] 최근 지구 온난화와 같은 환경문제가 대두되면서, 이산화탄소(CO_2) 발생량을 줄이거나 없애기 위한 새로운 발전 방안의 연구와 함께 기존 발전 방법들의 효율을 높이는 방안에 대한 필요성이 커지고 있다. 그 결과 가스터빈의 경우 효율 향상을 위해 작동온도가 지속적으로 높아지고 있는 상태이다. 가스터빈은 압축기에서 압축된 공기를 연료와 함께 연소시켜 팽창된 연소가스가 터빈을 회전시킴으로써 출력을 발생시키거나 전력을 생산한다.

[0004] 따라서, 터빈 블레이드나 노즐 가이드 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. 또, 고온에서 작동하는 가스터빈의 터빈 블레이드는 터빈의 고속 회전에 따른 원심력을 받게 되며, 고온에서의 원심력을 견디기 위한 크리프(creep) 특성이 매우 중요하다. 또한 고온에서 사용되는 부품으로서 터보제트 엔진용 노즐 가이드 베인 등과 같이 산화분위기에서 사용되는 부품은 내산화성도 역시 우수한 특성을 가져야 한다.

[0005] 이러한 고온의 산화분위기에서 사용되는 부품용 초내열 합금은 크리프 특성뿐만 아니라, 내산화성, 용접성 등을 포함하는 소재특성 및 경제성을 고려하여 합금설계가 이루어져야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-0725624호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 종래에 비해 더 우수한 고온 내산화 특성 및 크리프 특성을 가지는 니켈기 초내열 합금 및 그 제조방법의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 관점에 따르면, 중량%로, 16.6 내지 20.0의 코발트(Co), 15.0 내지 17.2의 크롬(Cr), 0 초과 2.0 이하의 몰리브데늄(Mo), 7.3 내지 10.0의 텅스텐(W), 2.2 내지 2.7의 알루미늄(Al), 2.4 내지 3.2의 타이타늄(Ti), 0.5 내지 3.0의 탄탈륨(Ta), 0.04 내지 0.1의 탄소(C), 0초과 0.01이하의 붕소(B) 및, 잔부가 니켈(Ni)과 기타 불가피한 불순물을 포함하는 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재가 제공된다.

[0009] 상기 니켈기 초내열 합금 주조재는, 수학식 1로 표현되는 파라메터 P가 150 이상의 값을 가질 수 있다.

[0010] 수학식 1: $P = \alpha_1 \exp(\alpha_2(M_d - 0.97)) + b f_{\gamma'} + c I_{sss} + d$

[0011] $\alpha_1 = -124.27$

[0012] $\alpha_2 = 119.90$

[0013] $b = 18.928$

[0014] $c = 3.965 \times 10^{-16}$

[0015] $d = -1338.89$

[0016] M_d = d-오비탈의 평균 에너지 준위

[0017] $f_{\gamma'}$ = 감마프라임상의 부피 분율(%)

[0018] I_{sss} = 고용강화지수

[0020] 상기 니켈기 초내열 합금 주조재는, 대기 중 1100℃에서 1시간 유지 후 상온으로 냉각시키는 과정을 1 사이클로 하여 50 사이클을 반복하였을 경우, 표면의 최상층에 스피넬 구조를 가지는 상(((Ni,Co)Cr_2O_4) 및 크롬산화물(Cr_2O_3)층이 형성되고, 상기 크롬산화물(Cr_2O_3)층의 하부에 타이타늄탄탈륨 복합산화물($TiTaO_4$) 또는 니켈알루미늄 복합산화물($NiAl_2O_4$)이 존재할 수 있다.

[0021] 상기 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재에 있어서, 상기 크롬산화물(Cr_2O_3)층의 두께는 5 내지 10㎛ 범위를 가질 수 있다.

[0022] 상기 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재에 있어서, 감마프라임상의 부피 분율은 0.249 내지 0.298의 범위에 있을 수 있다. 또한 수지상 중심부에서의 제 1 감마프라임상의 크기는 0.162㎛ 내지 0.172㎛ 범위에 있고, 수지상 중심부에서의 제 2 감파프라임상의 크기는 0.0405㎛ 내지 0.0429㎛ 범위에 있을 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 내산화성이 우수한 니켈기 초내열 합금 주조재의 제조 방법이 제공된다.

[0024] 상기 니켈기 초내열 합금 주조재의 제조 방법은 중량%로, 16.6 내지 20.0의 코발트(Co), 15.0 내지 17.2의 크롬(Cr), 0 초과 2.0 이하의 몰리브데늄(Mo), 7.3 내지 10.0의 텅스텐(W), 2.2 내지 2.7의 알루미늄(Al), 2.4 내지 3.2의 타이타늄(Ti), 0.5 내지 3.0의 탄탈륨(Ta), 0.04 내지 0.1의 탄소(C), 0초과 0.01이하의 붕소(B) 및, 잔부가 니켈(Ni)과 기타 불가피한 불순물을 포함하는 합금의 용탕을 준비하는 단계; 상기 용탕을 주조하는

단계; 상기 주조된 합금 주조재를 1200℃초과 1250℃ 이하의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 용체화처리 하는 단계; 상기 용체화처리가 완료된 후 950℃ 내지 1050℃ 범위에서 3 내지 5시간 동안 1차 시효처리 하는 단계; 및 상기 1차 시효처리 후 800℃ 내지 900℃ 범위에서 7 내지 9시간 동안 2차 시효처리하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 실시예에 따르면, 우수한 크리프 특성과 우수한 고온 내산화성을 가지는 니켈기 초내열합금 및 그 제조방법을 구현할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 합금의 주조가 완료된 후 수행되는 제 1 열처리 방법의 조건을 나타내는 도면이다.

도 2 및 도 3은 상기 제 1 열처리 방법에 의해 처리된 합금의 미세조직을 관찰한 결과이다.

도 4는 합금의 주조가 완료된 후 수행되는 제 2 열처리 방법의 조건을 나타내는 도면이다.

도 5 및 도 6은 상기 제 2 열처리 방법에 의해 처리된 합금의 미세조직을 관찰한 결과이다.

도 7은, 상기 제 2 열처리 방법에 따라 처리된 합금에 있어서, 용체화 시간에 따른 합금 내에 석출된 감마프라임상(γ’ phase)의 크기(최대 지름) 분포를 도시한 그래프이다.

도 8은, 상기 제 2 열처리 방법에 따라 처리된 합금에 있어서, 수지상 중심부에서의 감마프라임상의 부피 분율을 도시한 그래프이다.

도 9는, 상기 제 2 열처리 방법에 따라 처리된 합금에 있어서, 수지상 중심부에서의 1차 감마프라임상(primary γ’ phase) 의 평균 크기를 도시한 그래프이다.

도 10은, 상기 제 2 열처리 방법에 따라 처리된 합금에 있어서, 수지상 중심부에서의 2차 감마프라임상(secondary γ’ phase)의 평균 크기가 도시된 그래프이다.

도 11은 제 1 열처리 방법 및 제 2 열처리 방법에 의해 처리된 합금의 크리프(creep) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 12 내지 도 14는 표 1에 나타낸 조성을 가지는 실시예 및 비교예들의 크리프 특성을 나타내는 결과이다.

도 15는 실시예와, 비교예 5 및 비교예 6에 대한 라르손-밀러(Larson-Miller) 지수 분석 결과이다.

도 16은 실시예와, 비교예 5 및 비교예 6에 대한 반복산화실험 결과이다.

도 17 내지 도 19는 각각 실시예와, 비교예 5 및 비교예 6를 반복산화실험 한 후 그 표면을 관찰한 결과이다.

도 20은 파라메터 P를 파단 수명에 대해서 플롯한 결과이다.

도 21은 실시예를 구성하는 합금 조성 각각에 대한 조성범위에 따른 파라메터 P의 값을 플롯한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0028] 본 발명의 실시예를 따르는 니켈기 초내열 합금은 고온의 산화분위기에서 우수한 내산화성을 가지며 동시에 우수한 크리프 특성을 가진다. 본 발명자는 이러한 내산화성 및 우수한 크리프 특성을 동시에 확보하기 위한 합금 원소로서 코발트(Co), 크롬(Cr), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 탄탈륨(Ta), 탄소(C) 및 붕소(B)를 선택하였다. 이렇게 선택된 합금 원소들의 조성범위를 변화시키면서 제조한 복수의 시편들에 대해서 각 합금원소들의 d-전자궤도 에너지 준위와 원자분율 (atomic fraction)을 곱한 값의 합으로 나타내는 Md 값, 감마프라임상의 부피분율 ($f_{\gamma'}$), 니켈 기지 내에 원자반경이 다른 치환형 및 침입형 원자의 고용으로 인해 전위(dislocation)이동을 방해함으로써 고온에서의 크리프 강도를 증가시키는 정도를 나타내는 고용강화 지수(Isss)를 계산하였으며, 이렇게 도출된 Md, fγ', Isss를 변수로 하는 파라메터로서, 크리프 수명(즉, 합금의

파단까지의 시간, rupture time)과 실질적으로 직선적 관계를 나타내는 파라메터 P를 도출하였다. 구체적인 파라메터 P의 도출 과정에 대해서는 후술하도록 한다.

[0029] 본 발명자는 도출된 파라메터 P의 값이 150 이상일 경우 종래의 상용화된 초내열 합금에 비해 우수한 크리프 특성 및 고온 내산화 특성을 나타냄을 알아내었으며, 이에 기초하여 파라메터 P의 값이 150 이상을 만족하는 합금 원소의 조성범위를 도출할 수 있었다.

[0030] 이에 따라 본 발명의 실시예를 따르는 니켈기 초내열 합금은 중량%로, 16.6 내지 20.0의 코발트(Co), 15.0 내지 17.2의 크롬(Cr), 0 초과 2.0 이하의 몰리브데늄(Mo), 7.3 내지 10.0의 텅스텐(W), 2.2 내지 2.7의 알루미늄(Al), 0.5 내지 3.0의 탄탈륨(Ta), 0.04 내지 0.1의 탄소(C), 0초과 0.01이하의 붕소(B)를 포함하고, 잔부가 니켈(Ni)과 기타 불가피한 불순물을 포함한다.

[0031] 하프늄(Hf)은 고가의 내열원소(refractory element)로 니켈기 초내열합금에서 결정립계를 굴곡시켜 결정립계를 강화하는 역할을 하지만, 응고 시 액상으로 편석하는 경향이 매우 커서 수지상간 영역에 타이타늄(Ti)와 함께 블럭 형상의 $Ni_3(Ti,Hf)$의 Eta상을 형성한다. 느린 확산속도로 인해 한번 생성된 Eta상은 열처리를 통해 제거하기 어렵다. 또한 하프늄은 주조 시 고온에서 주형과 반응하여 주형-주물 계면에 바람직하지 않은 생성물을 만들기 때문에 본 발명의 실시예에서는 포함하지 않았다.

[0032] 니오븀(Nb)은 니켈기 초내열합금에서 알루미늄, 타이타늄, 탄탈륨 등과 함께 γ′ ($Ni_3(Al,Ti,Ta,Nb)$)상을 강화시키는 원소이다. 하지만, 고온 크리프 강도와 산화특성, 용접 특성을 고려하여 적절히 설계된 본 실시예에서 니오븀 첨가는 응고 시 Ni_2Nb의 Laves 상을 형성할 가능성이 있고, 주조 후 열처리 시에 Ni_3Nb의 δ 상을 형성하여 합금의 인성을 저해할 가능성이 높기 때문에 본 실시예에서는 포함하지 않았다.

[0033] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 니켈기 초내열 합금은 상술한 조성범위를 가지는 용탕을 주조한 후 이를 적절하게 열처리함으로써 최적의 크리프 특성을 구현할 수 있다.

[0034] 상기 열처리는 주조가 완료된 주조재의 미세조직을 균질화하는 용체화처리와, 용체화처리된 합금의 기지에 강화상인 감마프라임상(γ' phase)을 석출시키는 시효처리를 포함한다.

[0035] 용체화처리 온도가 낮거나 용체화처리 시간이 짧을 경우, 용체화가 충분히 이루어지지 않아 시효처리 후 석출상의 형상이 매우 불규칙한 형상을 가지며 조직의 균질화가 충분히 이루어지지 않는다. 한편, 용체화처리 온도가 너무 높거나 처리 시간이 너무 장시간일 경우에는 합금의 국부적인 용융 (incipient melting)이 일어나 크리프 물성이 크게 저하될 수 있다. 이에 본 발명의 실시예의 따르는 합금의 경우에는 용체화처리는 1200℃ 보다 높고 1250℃ 이하의 온도에서 4시간 내지 6시간의 범위에서 수행된다.

[0036] 상기 시효처리는 1차 감마프라임 상(primary γ' phase)을 석출시키기 위한 1차 시효처리 단계와 2차 감마프라임 상(secondary γ' phase)을 석출시키기 위한 2차 시효처리 단계를 포함한다. 고온에서의 우수한 크리프 특성을 나타내기 위해서는 1차 및 2차 감마프라임 상의 형태와 부피분율을 최적화하는 것이 중요하다. 본 발명의 실시예를 따르는 초내열 합금의 경우에는 950℃ 내지 1050℃ 범위에서 3 내지 5시간 동안 1차 시효처리를 수행하며, 상기 1차 시효처리 후 800℃ 내지 900℃ 범위에서 7 내지 9시간 동안 2차 시효처리를 수행한다.

[0037] 이하에서는 본 발명의 기술사상에 따라 제조된 니켈기 초내열합금의 특성을 파악하기 위한 실험예들을 설명한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 기술사상이 아래의 실험예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0038] 표 1에는 본 발명의 실시예를 따르는 합금 및 이와 비교하기 위한 비교예들(비교예 1 내지 비교예 6)의 합금 조성이 나타나 있다. 특히 비교예 5는 상용합금인 MGA-2400과 동일한 조성이며, 비교예 6은 상용합금인 GTD-222와 동일한 조성이다.

표 1

[0039]

	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Ni
실시예	18	16	1	8	2.5	3	2	0	0.07	0.005	잔부
비교예 1	17	20	0	7	2.5	3	1	0	0.07	0.005	잔부
비교예 2	16	16	1	8	1.5	3.5	3	0	0.07	0.015	잔부
비교예 3	12	20	0	8	1.5	3.5	2	0	0.07	0.015	잔부
비교예 4	16	20	0	8	1.5	3.5	2	0	0.07	0.005	잔부
비교예 5	19	19.1	0	6	1.9	3.7	1.4	1	0.17	0.005	잔부

비교예 6	19	22.5	<1	2	1.3	2.3	1	0.8	0.1	0.008	잔부

[0040] 표 1의 실시예 및 비교예들(비교예 1 내지 비교예 6)은 상술한 조성을 가지는 용탕을 제조한 후 주형에 투입하여 응고시킨 주조재들로서, 응고가 완료된 후 후속에서 소정의 열처리가 수행되었다. 상기 열처리는 용체화처리 및 시효처리를 포함하였다.

[0041] 구체적으로, 도 1에는 제 1 열처리 방법을 따르는 열처리 조건이 나타나 있다. 도 1을 참조하면, 응고가 완료된 합금을 열처리로에 장입한 후 1200℃까지 승온하여 2시간 동안 유지하였다. 다음, 상기 열처리로 내에서 1030℃까지 100℃/hr의 냉각속도로 냉각한 후 2시간 동안 유지하였다. 다음, 열처리로 내에서 꺼낸 후 가스 팬 냉각(gas fan cooling)으로 상온까지 냉각시켰다. 다음, 1차 시효처리로서, 용체화처리가 완료된 합금은 다시 열처리로에 장입하여 1000℃까지 승온하여 4시간 동안 유지한 후 열처리로에서 꺼내 상온까지 공냉하였다. 다음, 2차 시효처리로서, 열처리로에서 850℃까지 승온하여 8시간 동안 유지한 후 열처리로에서 꺼내 상온까지 공냉하였다.

[0042] 도 2 및 도 3에는 표 1의 실시예에 해당되는 조성의 합금을 제 1 열처리 방법에 따라 처리하였을 경우의 미세조직이 도시되어 있다. 도 2는 상기 합금에 형성된 수지상 중심부(dendrite core) 부분의 미세조직이며, 도 3은 수지상간 영역(interdendritic region)의 미세조직이다.

[0043] 도 2 및 도 3을 참조하면, 제 1 열처리 방법에 의할 경우, 용체화가 충분히 이루어지지 않아 시효처리 후 석출상의 형상이 구형으로 나오지 않고 매우 불규칙한 형상을 가짐을 알 수 있다. 또한 수지상 중심부와 수지상간 영역에서의 미세조직 차이가 매우 심한 것을 알 수 있다.

[0044] 이에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 제 1 열처리 방법과 비교하여 용체화처리의 조건을 변화시킨 제 2 열처리 방법으로 동일한 합금에 대해서 열처리를 수행하였다. 도 4에는 제 2 열처리 방법의 조건이 도시되어 있다. 구체적으로 제 2 열처리방법에 의하면, 합금은 1240℃까지 승온한 후 2시간, 4시간, 6시간을 유지하였다. 다음, 열처리로 내에서 꺼낸 후 가스 팬 냉각(gas fan cooling)으로 상온까지 냉각시켰다. 이후의 시효처리는 제 1 열처리 방법과 동일하였다.

[0045] 도 5에는 제 2 열처리 방법에 의해 처리된 합금의 용체화처리 시간에 따른 수지상 중심부 부분의 미세조직이 나타나 있으며, 도 6에는 용체화처리 시간에 따른 수지상간 영역의 미세조직이 나타나 있다.

[0046] 도 5 및 도 6을 참조하면, 제 2 열처리 방법에 의할 경우에는 용체화가 충분히 이루어져 전반적으로 균일한 구형의 석출상이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 수지상 중심부와 수지상간 영역에서의 미세조직의 차이가 크게 나타나지 않았다.

[0047] 도 7에는 용체화처리 시간에 따른 합금 내에 석출된 감마프라임 상(γ' phase)의 크기별 분포가 나타나 있다. 용체화처리 시간이 증가함에 따라 감마프라임 상의 크기가 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

[0048] 도 8에는 용체화처리 시간에 따른 수지상 중심부에서의 감마프라임 상의 부피 분율(1차 감마프라임 상 및 2차 감마프라임 상을 합한 부피 분율) 이 도시되어 있다. 용체화처리 시간이 증가할수록 감마프라임 상의 부피 분율이 증가되는 것을 확인할 수 있다.

[0049] 도 9에는 용체화처리 시간에 따른 수지상 중심부에서의 1차 감마프라임 상(primary γ' phase) 의 평균 크기가 도시되어 있다. 도 10에는 용체화처리 시간에 따른 수지상 중심부에서의 2차 감마프라임 상(secondary γ' phase)의 평균 크기가 도시되어 있다. 모두 용체화 시간이 증가됨에 따라 크기가 증가하는 경향을 보이고 있다.

[0050] 표 2에는 도 8 내지 도 10에 도시된 용체화처리 시간에 따른 감마프라임 상의 변화결과를 요약하였다.

표 2

[0051]

용체화시간	2시간	4시간	6시간
γ' 의 부피분율	0.249	0.263	0.298
1차 γ' 의 평균크기(㎛)	0.162	0.167	0.172
2차 γ' 의 평균크기(㎛)	0.0405	0.0422	0.0429

[0052] 도 11에는 제 1 열처리 방법 및 제 2 열처리 방법에 의해 처리된 합금의 크리프(creep) 특성이 나타나 있다. 크리프 시험은 900℃, 200MPa의 조건에서 수행되으며, 그래프에는 각 조건에서 합금의 파단이 일어난 시간도 같이

표시되어 있다.

[0053] 도 11을 참조하면, 제 1 열처리방법에 의해 열처리된 합금의 경우에 비해 제 2 열처리방법에 의해 열처리된 합금의 크리프 특성이 더 우수한 것으로 나타났다. 특히 제 2 열처리방법에 의할 경우에는 4시간 또는 6시간의 용체화처리 경우에 파단 시간이 각각 241시간, 237시간으로 219시간인 용체화처리 2시간인 경우에 비해 상대적으로 더 우수한 크리프 특성을 나타내었다.

[0054] 이하 기술되는 실시예 및 비교예들의 결과는 주조 후 모두 상술한 제 2 열처리 방법에 의해 처리된 후의 결과들이다.

[0055] 도 12 내지 도 14는 실시예 및 비교예들의 크리프 특성을 나타내는 결과이다. 도 12 내지 도 14에 표시된 비교예 5(EQ) 및 및 비교예 5(DS)는 각각 일반적인 주조공정으로 제조된 다결정 주조조직 (Equiaxed Grains) 및 일방향응고 (Directional solidification) 주조조직을 의미한다. 또한 표기되지 않은 비교예들은 모두 일방향응고 주조조직을 갖는다.

[0056] 도 12는 850℃, 300MPa 크리프 조건에서의 시험 결과이며, 도 13은 900℃, 200MPa 조건에서의 크리프 시험 결과이고, 도 14는 900℃, 150MPa 조건에서의 크리프 시험 결과이다. 모든 조건에서 실시예에서의 결과가 가장 우수한 것으로 나타났다.

[0057] 이하에서는 상술한 바 있는 파라메터 P를 도출하는 방법 및 이를 이용하여 우수한 크리프 특성과 고온 내산화 특성을 가지는 최적의 합금 조성을 도출하는 과정에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0058] 표 3에는 실시예 및 비교예들의 Md, $f_{\gamma'}$(%), Isss 및 900℃, 200MPa 크리프 조건에서의 파단 수명(rupture life time) 결과가 나타나 있다.

표 3

[0059]

	Md	$f_{\gamma'}$(%)	Isss($\times 10^{18}$)	파단 수명 (900℃-200MPa)
실시예	0.9654	33.18	2.41	183.1
비교예 1	0.9654	30.42	2.30	76.3
비교예 2	0.9569	27.59	2.35	86.1
비교예 3	0.9599	25.19	2.28	19
비교예 4	0.9624	25.2	2.41	33.4
비교예 5	0.9654	32.12	2.22	68.8
비교예 6	0.9245	14.94	1.75	-

[0060] 표 3에서, Md는 각 합금원소들의 d-전자궤도 에너지 준위와 원자분율 (atomic fraction)을 곱한 값의 합이고, $f_{\gamma'}$(%)는 감파프라임상의 부피분율(%), Isss는 고용강화지수를 의미한다.

[0061] 표 3을 참조하며 본 발명의 실시예를 따르는 합금에서 $f_{\gamma'}$(%), Isss가 모두 가장 높을 값을 나타내었으며, 크리프 테스트 중 파단 수명도 가장 긴 시간을 나타냄을 알 수 있다.

[0062] 도 15에는 실시예와, 비교예 5 및 비교예 6에 대한 라르손-밀러(Larson-Miller) 지수 분석 결과가 나타나있다. 도 15를 참조하면, 실시예가 실제 상용합금인 비교예 5 및 6에 비해 더 우수한 크리프 특성을 가지는 것으로 분석되었다.

[0063] 본 발명의 실시예를 따르는 합금은 고온에서 우수한 내산화성을 나타내며, 이를 증명하기 위하여 반복산화실험을 수행하였다. 반복산화실험은 소정의 온도에서 특정 시간 동안 산화시키는 단계를 복수의 사이클로 반복하면서 내산화성의 변화로서 합금의 중량 변화를 관찰하는 방법이다. 합금의 산화가 진행될 경우, 합금 중량의 급격한 변화를 나타내며, 따라서 급격한 중량 변화율을 보이게 된다.

[0064] 반복산화실험은 대기 중에서 1100℃에서 1시간 동안 유지한 후 상온으로 냉각시키는 단계를 1 사이클(cyle)로 하여 50 사이클만큼 반복하였다. 도 16에는 실시예와, 비교예 1 및 5에 대한 반복산화실험 결과가 나타나 있다. 도 16을 참조하면, 비교예 1 및 비교예 5는 모두 반복 회수가 30 사이클을 초과할 경우 급격한 중량의 변화가 관찰되었으며, 이는 산화가 급격히 진행되었음을 의미한다. 즉, 고온에서 유지되는 동안 생성된 산화물이 반복적인 가열/냉각 과정을 거치면서 반복산화 초기에 무게가 증가한 후 점차 산화물의 탈락에 따라 급격한 중량의 감소를 나타내게 된다. 이러한 중량의 감소가 클수록 내산화 특성이 열악하다고 할 수 있으며, 중량의 감량이 0

에 가까울수록 반복산화 특성이 우수하다고 할 수 있다. 이에 비해 실시예의 경우에는 반복 회수가 50사이클에 이르러도 급격한 중량의 변화는 나타나지 않았다. 이로부터 본 발명의 실시예를 따르는 합금은 우수한 내산화성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0065] 도 17에는 상술한 반복산화 실험을 수행이 완료된 실시예의 표면을 주사전자현미경에서 후방산란전자 이미지로 관찰한 결과이다. 도 18 및 도 19는 각각 비교예 1 및 비교예 5를 동일하게 열처리한 후 표면을 관찰한 결과이다.

[0066] 도 18 및 도 19를 참조하면, 비교예 1 및 비교예 5는 모두 표면의 최상층에 두꺼운 니켈 산화물(NiO)이 존재하며, 그 하부에 다공성의 스피넬 구조의 상($(Ni,Co)Cr_2O_4$)과 니켈, 텅스텐 복합산화물($NiWO_4$)이 혼재하였다. 또한 그 하부에는 크롬산화물(Cr_2O_3)층 내에 니켈, 텅스텐 복합산화물($NiWO_4$) 입자가 포함되어 있는 구조를 나타내었다.

[0067] 이에 비해 실시예의 경우, 최상층에는 얇은 스피넬 구조의 상($(Ni,Co)Cr_2O_4$)이 형성되었으며, 그 하부에 모재의 산화를 억제할 수 있는 크롬산화물(Cr_2O_3)층이 5 내지 10㎛의 두께를 가지고 균일하고 단락되는 영역이 없이 연속적으로 형성되어 있는 구조를 나타내었다. 또한 그 하부에는 타이타늄, 탄탈륨 복합산화물($TiTaO_4$) 또는 니켈, 알루미늄 복합산화물($NiAl_2O_4$)이 존재하였다. 그 하부에는 알루미나(Al_2O_3)가 존재하였다.

[0068] 이러한 고온의 산화분위기에서 노출될 경우, 본 발명의 실시예를 따르는 합금은 표면에 균일하고 안정한 크롬산화물을 형성하면서 산소가 금속 모재와 반응하는 것을 억제함으로써 산화가 급격하게 진행되는 것을 방지하는 것으로 해석될 수 있다.

[0069] 이러한 본 발명의 실시예 및 비교예들의 크리프 특성을 직접적으로 나타낼 수 있는 파라메터를 도출하기 위하여, 표 3에 나타낸 실시예, 비교예 1 내지 5의 총 6개의 합금의 특성 결과(Md, $f_{\gamma'}$, Isss)을 피팅(fitting)하여 수학식 1로 표현되는 파라메터 P를 도출하였다.

[0070] 수학식 1: $P = \alpha_1 \exp(\alpha_2(M_d - 0.97)) + b f_{\gamma'} + c I_{sss} + d$

[0071] $\alpha_1 = -124.27$

[0072] $\alpha_2 = 119.90$

[0073] $b = 18.928$

[0074] $c = 3.965 \times 10^{-16}$

[0075] $d = -1338.89$

[0076] M_d = d-오비탈의 평균 에너지 준위

[0077] $f_{\gamma'}$ = 감마프라임상의 부피 분율(%)

[0078] I_{sss} = 고용강화지수

[0080] 도 20에는 크리프 수명과 파라메터 P의 관계를 플롯(plot)한 그래프가 나타나 있다. 도 20에서 나타낸 것과 같이, 파라메터 P는 크리프 수명과 거의 직선적인 관계를 가지고 있다. 즉, 파라미터 P는 크리프 수명(즉, 파단에 이르기까지의 시간)과 직접 관계된 파라메터로서 P의 값이 클수록 크리프 수명이 증가하게 된다.

[0081] 도 20을 참조하면, 비교예 1 내지 5의 경우에는 파라메터 P의 값이 100을 초과하지 못하였다. 이에 비해 실시예의 경우에는 파라메터 P의 값이 170을 초과하였다.

[0082] 본 발명자는 종래에 비해 우수한 크리프 특성을 보이는 합금이 경우에는 파라메터 P의 값이 높은 값을 나타냄을 확인하였으며, 종래에 비해 우수한 크리프 특성을 가지는 합금에 대한 기준으로서 파라메터 P를 150 이상으로 설정하였다.

[0083] 도 21에는 실시예를 따르는 합금을 구성하는 합금 원소 각각에 대한 파라메터 P의 값이 150 이상인 경우의 조성

범위(중량%)가 도시되어 있다. 또한 표 4에는 도 20에 도시된 각 원소별 데이터 중 P 값이 150 이상을 가지는 조성 범위가 나타나 있다.

표 4

[0084]

조성	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	B
최대(중량%)	1.66	15	0	7.3	2.2	2.4	0.5	0.04	0
최소(중량%)	24.8	17.2	2.0	10	2.7	3.2	3.0	0.1	0.01

[0086] 이하에서는 파라미터 P로부터 도출된 조성범위를 바탕으로 하되, 여기에 각각의 합금원소가 니켈기 초내열 합금의 금속학적 특성, 예를 들어 주조성, 고온 상안정성, 강도특성 등에 미치는 영향까지 고려하여 도출한 최적의 조성범위를 제시하도록 한다.

[0087] 코발트(Co)는 현재 상용되는 니켈기 초내열합금에서 필수적인 합금원소로서 니켈기 초내열 합금의 기지인 γ 상의 고용강화와 함께 기지의 적층결함에너지를 감소시킴으로써 고온 강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 실시예를 따를 경우, 코발트 함량이 16.6중량%보다 적은 경우에는 합금의 고용강화 효과의 저하에 따라 크리프 특성 향상을 기대하기 어렵다. 반면, 다량 첨가되는 경우에는 취성의 TCP상 생성이 촉진되어 합금의 고온 상안정성과 기계적 특성을 저하할 수 있다. 따라서 20중량% 이하로 그 첨가의 상한을 제한한다. 크리프 특성과 고온 상안정성을 고려할 때, 더욱 바람직하게는 17.0중량% 내지 19.0중량%의 범위를 가질 수 있다.

[0088] 크롬(Cr) 첨가의 주목적은 합금의 고온 내식성 향상과 내산화성을 향상시키고자 함에 있다. 또한 크롬은 결정립계에 미세한 탄화물을 형성시켜 고온 크리프 하에서 결정립계 미끄러짐을 억제함으로써 크리프 특성을 향상시키는 역할을 한다. 15.0중량% 미만의 크롬이 첨가된 경우에는 합금의 크리프 특성과 고온 내식성이 저하된다. 반면, 다량 첨가되는 경우, 합금의 상안정성이 유지되는 합금 조성에서 고용강화 효과가 감소할 뿐만 아니라 고온에서 노출 시 TCP 상의 생성이 급격히 증가할 수 있다. 따라서 17.2중량% 이하로 그 첨가의 상한을 제한한다. 크리프 특성과 고온 상안정성을 고려할 때, 더욱 바람직하게는 15.5중량% 내지 16.5중량%의 범위를 가질 수 있다.

[0089] 몰리브데늄(Mo)은 기지의 고용강화를 통해 합금의 고온 특성 향상에 기여하고 크롬 및 텅스텐과 함께 M_6C 및 $M_{23}C_6$형 탄화물을 형성하는 주요 원소로서 이를 통한 입계 강화에도 기여한다. 또한 도 16을 참조하면, 본 발명의 실시예를 따르는 합금에서는 내산화성을 향상시키기 위해서는 미량의 몰리브데늄 첨가가 필요한 것으로 판단된다. 반면에 몰리브데늄은 고온에서 휘발하는 경향이 강하기 때문에 지나치게 많이 첨가될 경우 내산화성에 부정적인 효과를 줄 수 있다. 따라서 적절한 고용강화 효과를 통한 크리프강도 향상을 위해 몰리브데늄이 첨가될 수 있으나 과도한 첨가로 인한 주조성 및 고온 기계적 특성과 내산화성 측면에서의 부정적인 효과를 억제하기 위해 2.0중량%로 그 함량을 제한하며, 더 바람직하게는 1.5중량%로 제한한다.

[0090] 텅스텐(W)은 니켈에서 확산계수가 매우 낮은 원소로서 니켈기 초내열합금의 고용강화에 크게 기여하며, 합금의 융점을 높이는 역할을 한다. 아울러 텅스텐은 크롬 및 몰리브데늄과 함께 M_6C 및 $M_{23}C_6$형 탄화물을 형성하는 주요 원소로서 이를 통한 입계 강화에도 기여한다. 이 같은 장점에도 불구하고 텅스텐은 취성의 TCP 상을 생성하는 경향이 크고 고상으로 편석하는 경향이 크기 때문에 프렉클 결함(freckle defect)과 같은 결정결함 생성 가능성을 증가시킨다. 따라서 적절한 고용강화 효과를 통한 크리프강도 향상을 위해 7.3중량% 이상의 텅스텐이 첨가되며 과도한 첨가로 인한 주조성 및 고온 기계적 특성 측면에서의 부정적인 효과를 억제하기 위해 10.0중량%로 그 함량을 제한하며, 더 바람직하게는 9.0중량%로 제한한다.

[0091] 알루미늄(Al)은 니켈기 초내열합금의 주 강화상인 γ' (Ni_3Al) 상의 주요 형성원소이다. 니켈기 초내열합금에서 알루미늄은 γ' 상의 석출강화에 의해 합금의 크리프 강도를 향상시키며, 치밀한 산화층 형성을 유도하여 합금의 내산화성 향상에 기여한다. 2.2중량% 미만의 알루미늄 첨가 합금에서는 γ' 상의 석출 분율이 저하됨으로써 크리프 강도에 대한 기여가 감소하게 되며, 2.7중량% 보다 많은 양의 알루미늄 첨가는 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 되고 과도한 γ' 상 석출로 인해 용접성이 저하된다.

[0092] 타이타늄(Ti)은 알루미늄과 함께 대표적인 γ' 상 형성원소로서 γ' 상의 알루미늄을 치환하여 γ'상을 강화하는 역할을 한다. 타이타늄 첨가량이 증가할수록 γ' 상의 부피 분율은 증가하여 합금의 크리프 강도를 향상시킨다. 2.4중량% 미만의 타이타늄 첨가 합금에서는 γ' 상의 석출 분율이 저하됨으로써 크리프 강도에 대한 기여가 감소하게 되며, 3.2중량% 보다 많은 양의 타이타늄 첨가는 합금의 주조 시 수지상간 영역에 조대한 Eta (Ni_3Ti) 상을 형성하여 상안정성 및 기계적 특성을 저하시킬 수 있으며, 고온 내산화성을 크게 저하시키게 된다.

[0093] 탄탈륨(Ta)은 기지인 γ 상의 고용강화에 기여할 뿐만 아니라 타이타늄과 함께 γ' 상의 알루미늄을 치환하여 γ'상을 강화하는 원소이다. 따라서 크리프 특성의 향상을 위해 탄탈륨은 0.5중량% 이상, 더 바람직하게는 1.0중량% 이상 첨가하는 것이 바람직하지만, 3.0중량%보다 많은 양의 탄탈륨 첨가는 오히려 뮤(Mu) 상과 같은 TCP 상 생성을 촉진시켜 고온 기계적 특성을 저하시킨다. 따라서 3.0중량%로 그 함량을 제한하며, 더 바람직하게는 2.5중량%로 제한한다.

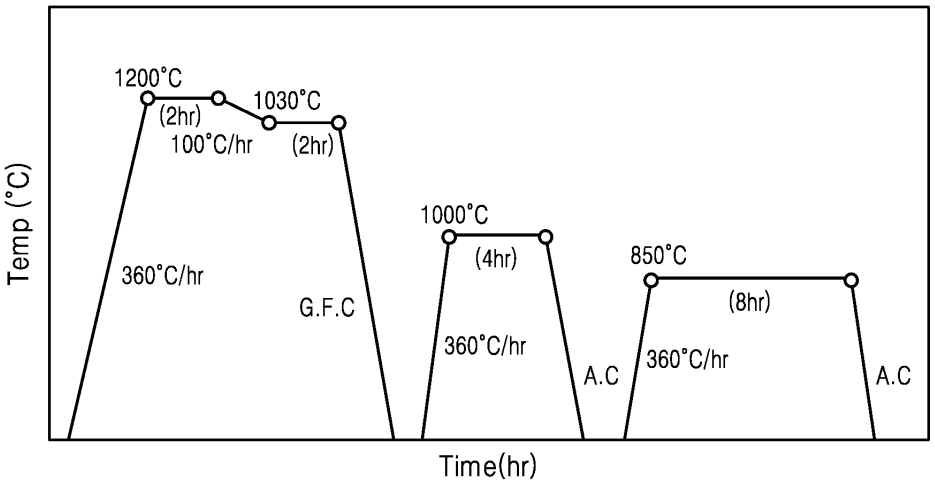
[0094] 탄소(C)는 Cr, Mo, W 등과 결합하여 결정립계에 불연속적으로 $M_{23}C_6$ 또는 M_6C 형태의 미세한 탄화물 입자를 형성시켜 결정립계 강도를 향상시키는 역할을 한다. 탄소가 0.04중량% 미만으로 포함된 경우 결정립계에 탄화물이 충분히 형성되지 못하며, 0.1중량%보다 높은 함량의 탄소가 첨가되는 경우, 응고 도중 Ti 및 Ta 등과 결합하여 결정립 내부에 과도한 양의 조대한 MC형 탄화물을 형성함으로써 기지의 강도를 저하시킬 뿐만 아니라 결정립계에 필름형태로 연속적인 $M_{23}C_6$ 또는 M_6C 형 탄화물을 형성하여 오히려 결정립계 강도를 저하시키기 때문에 탄소의 최대 함량은 0.1중량%로, 더 바람직하게는 0.07중량%로 제한한다.

[0095] 붕소(B)는 탄소와 함께 결정립계를 강화하는 역할을 하며, 결정립계에 생성되는 $M_{23}C_6$ 또는 M_6C 형 탄화물에서 탄소를 치환하여 이들 탄화물을 강화시키는 역할을 한다. 하지만, 과도한 양의 붕소가 첨가된 경우 합금의 국부용융온도를 감소시켜 용체화 열처리 시 공정 조직 근처에서 국부용융을 야기할 수 있으므로 그 함량을 0.01중량% 이하로, 더 바람직하게는 0.005중량% 이하로 제한한다.

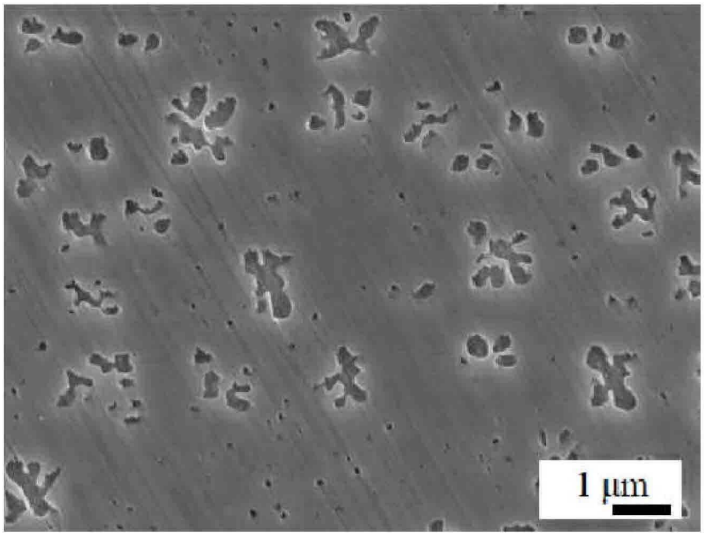
[0096] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

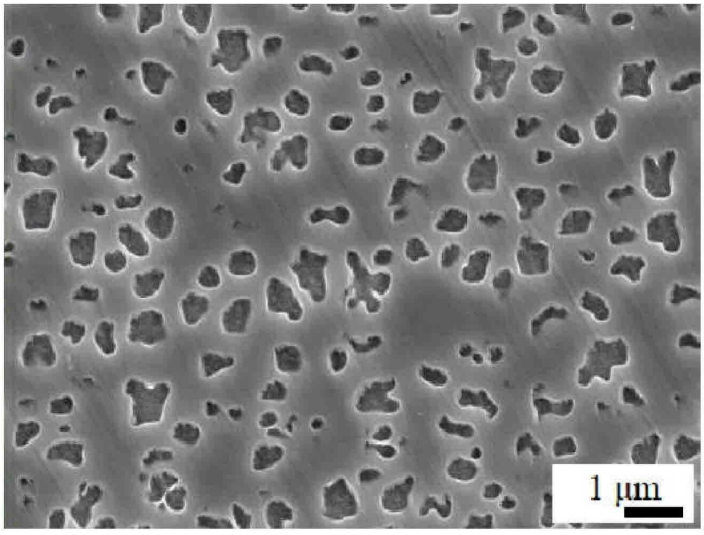
도면1



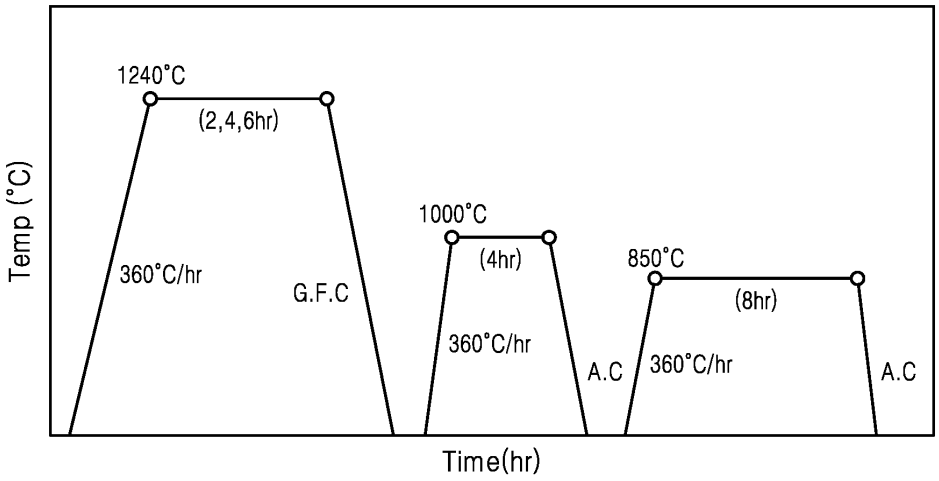
도면2


1 μm

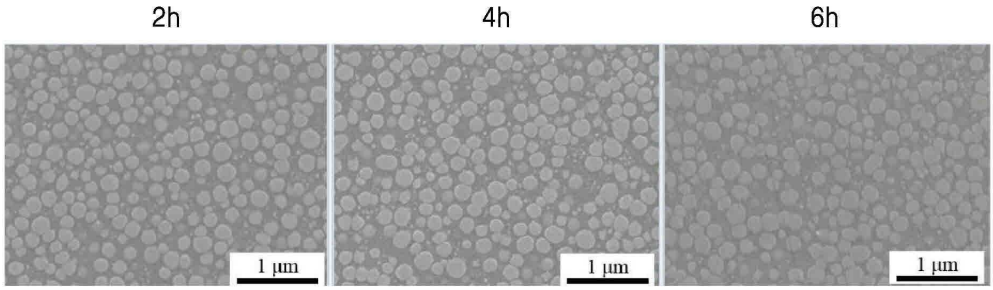
도면3


1 μm

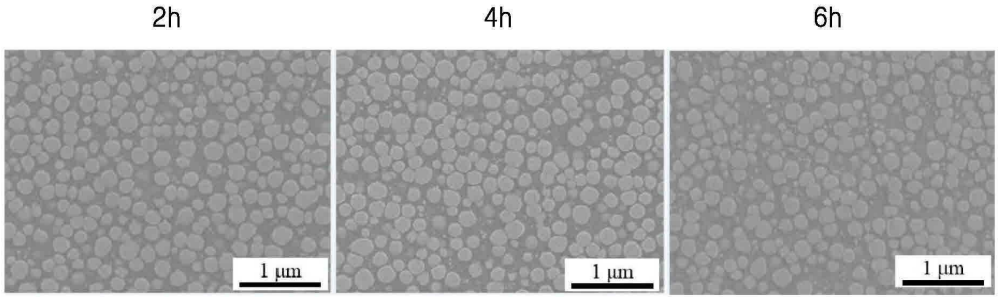
도면4


Temp (°C)
1240°C
(2,4,6hr)
360°C/hr
G.F.C
1000°C
(4hr)
360°C/hr
A.C
850°C
(8hr)
360°C/hr
A.C
Time(hr)

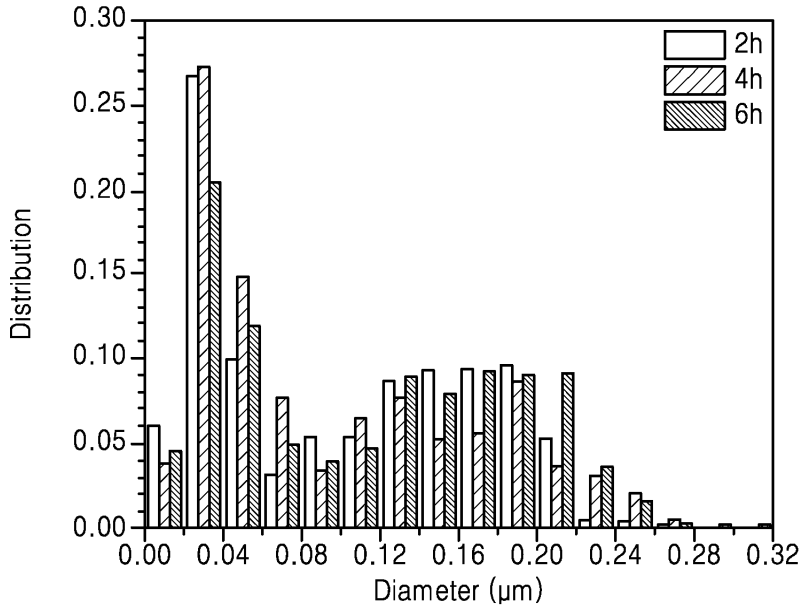
도면5


2h
4h
6h
1 μm
1 μm
1 μm

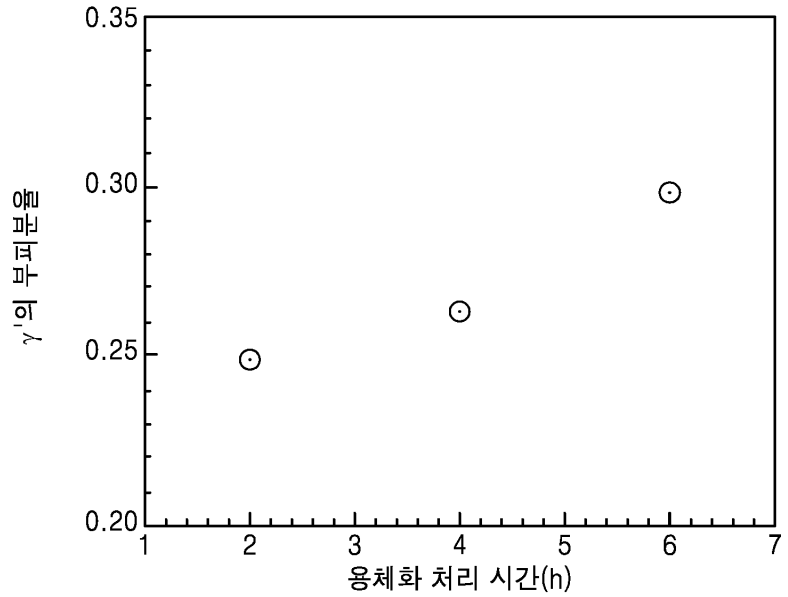
도면6


2h
4h
6h
1 μm
1 μm
1 μm

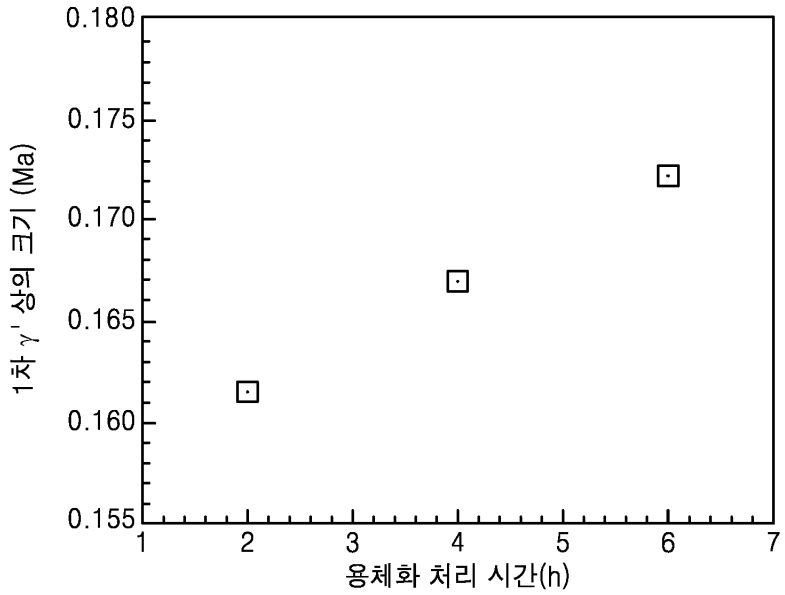
도면7


0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
Distribution
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16
0.20
0.24
0.28
0.32
Diameter (μm)
2h
4h
6h

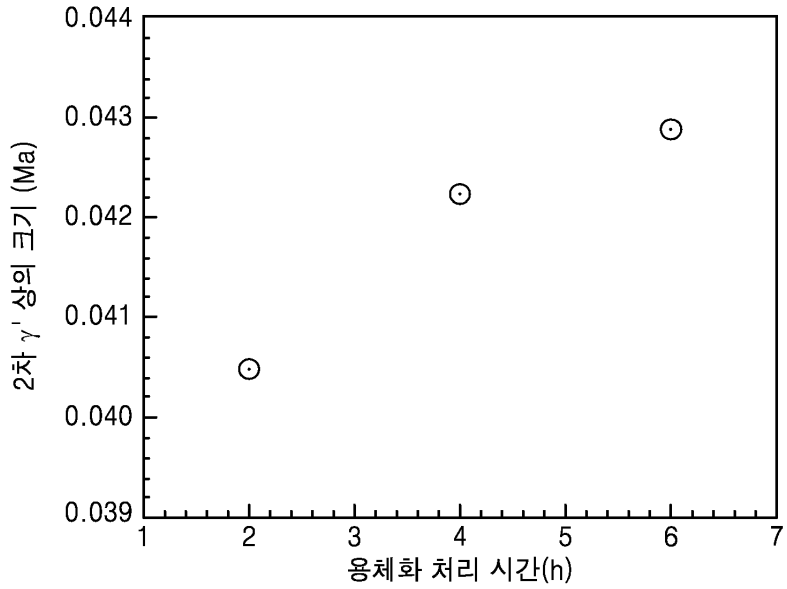
도면8


0.35
0.30
0.25
0.20
γ'의 부피분율
1
2
3
4
5
6
7
용체화 처리 시간(h)

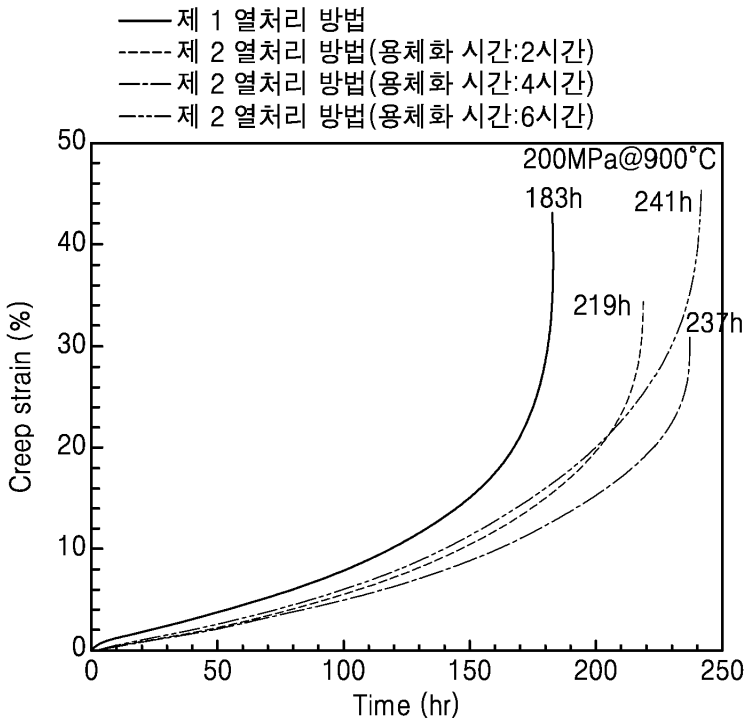
도면9


0.180
0.175
0.170
0.165
0.160
0.155
1차 γ' 상의 크기 (Ma)
1
2
3
4
5
6
7
용체화 처리 시간(h)

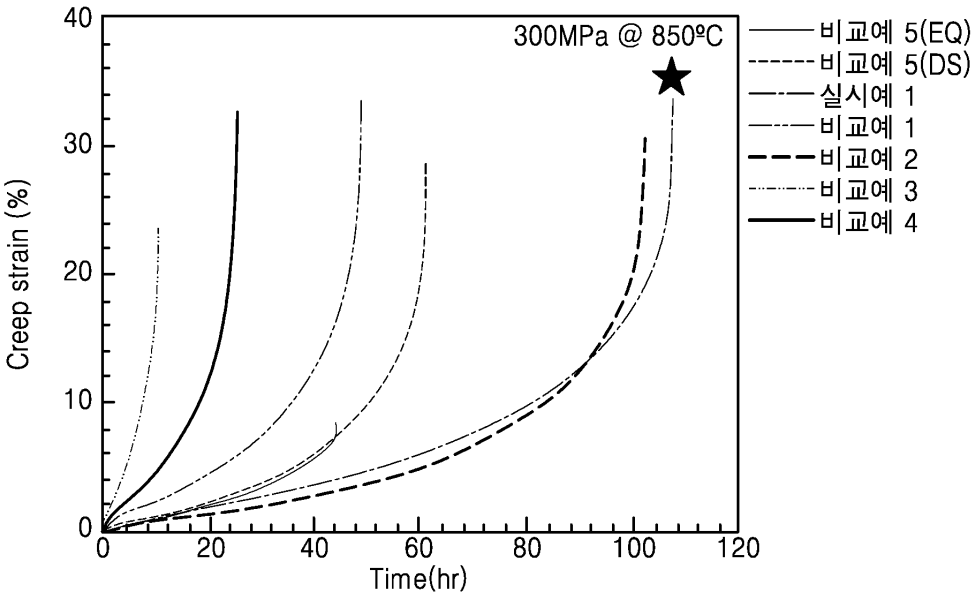
도면10


0.044
0.043
0.042
0.041
0.040
0.039
2차 γ' 상의 크기 (Ma)
1
2
3
4
5
6
7
용체화 처리 시간(h)

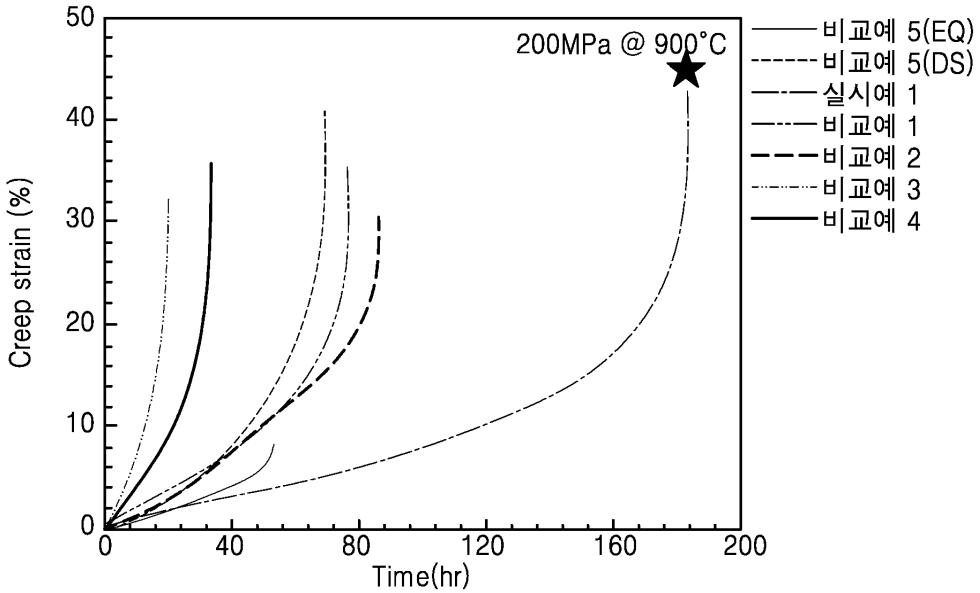
도면11


제 1 열처리 방법
제 2 열처리 방법(용체화 시간:2시간)
제 2 열처리 방법(용체화 시간:4시간)
제 2 열처리 방법(용체화 시간:6시간)
200MPa@900°C
183h
241h
219h
237h
Creep strain (%)
50
40
30
20
10
0
0
50
100
150
200
250
Time (hr)

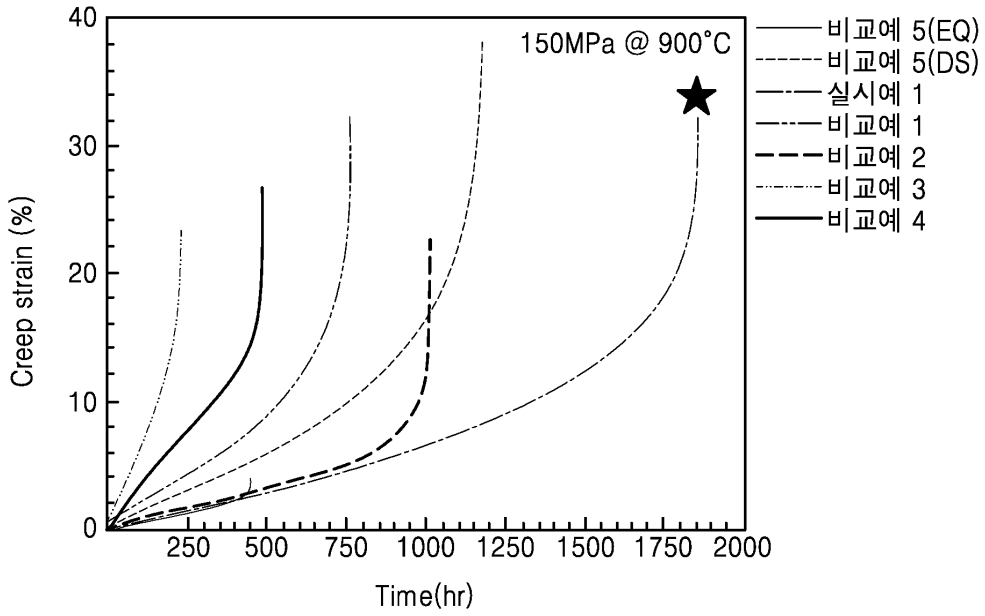
도면12


300MPa @ 850ºC
Creep strain (%)
Time(hr)
0
10
20
30
40
0
20
40
60
80
100
120
비교예 5(EQ)
비교예 5(DS)
실시예 1
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4

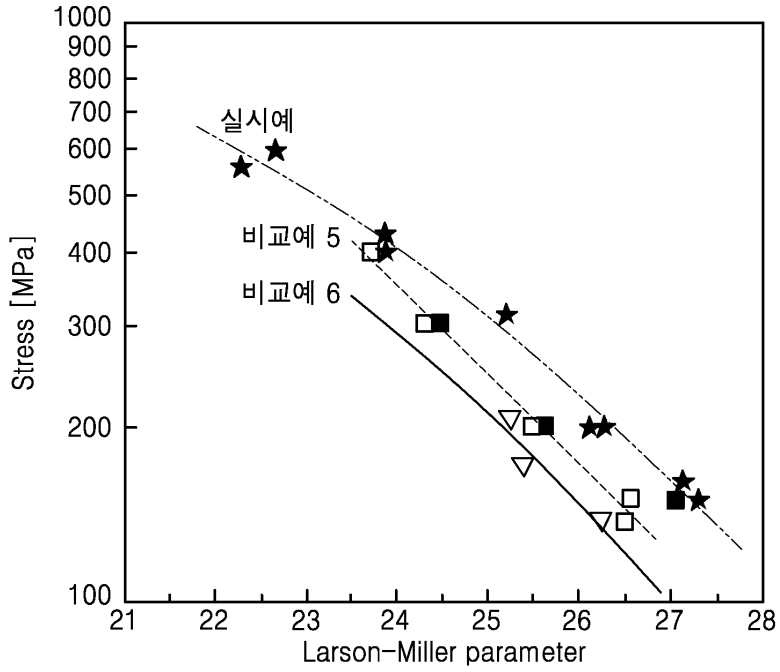
도면13


200MPa @ 900°C
Creep strain (%)
Time(hr)
0
10
20
30
40
50
0
40
80
120
160
200
비교예 5(EQ)
비교예 5(DS)
실시예 1
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4

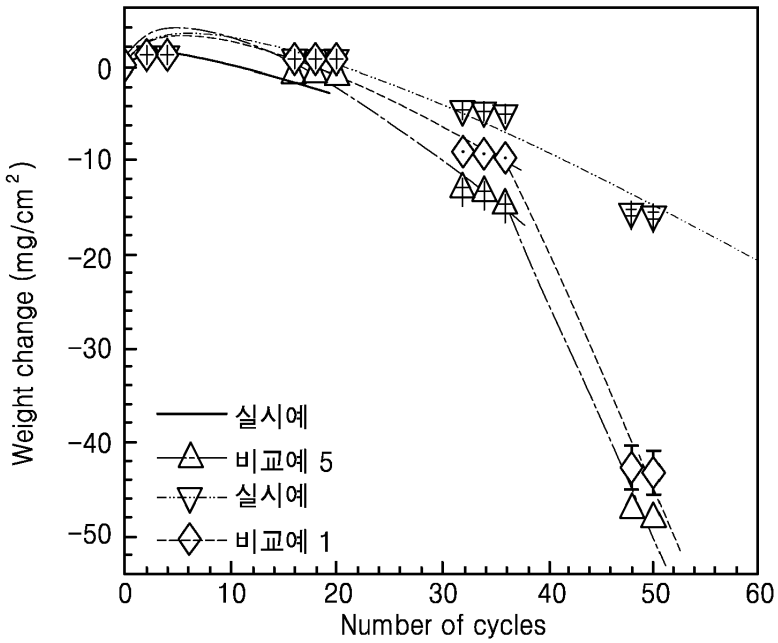
도면14


150MPa @ 900°C
Creep strain (%)
Time(hr)
0
10
20
30
40
250
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
비교예 5(EQ)
비교예 5(DS)
실시예 1
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4

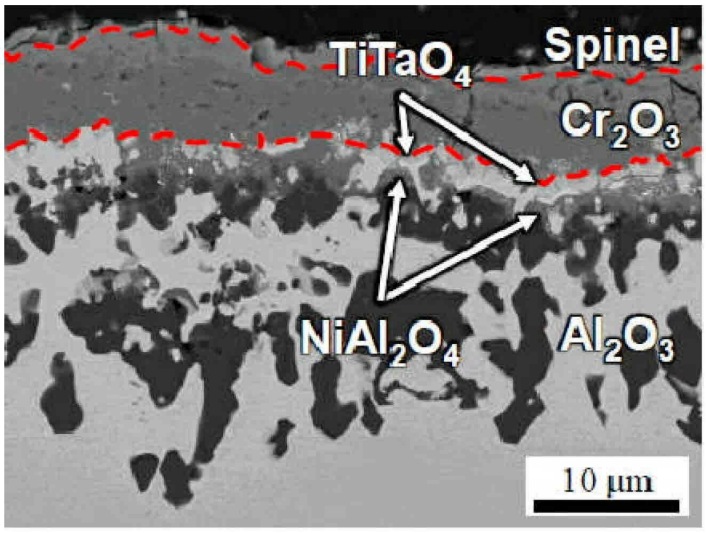
도면15


실시예
비교예 5
비교예 6
Stress [MPa]
Larson-Miller parameter
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
21
22
23
24
25
26
27
28

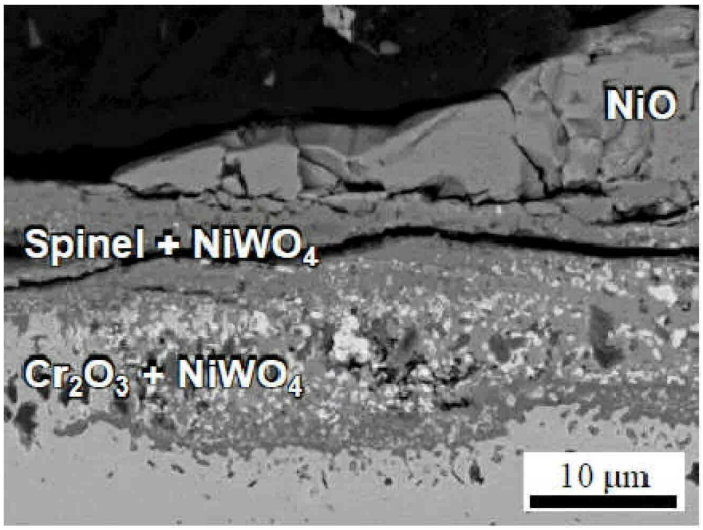
도면16


Weight change (mg/cm^2)
0
-10
-20
-30
-40
-50
0
10
20
30
40
50
60
Number of cycles
실시예
비교예 5
실시예
비교예 1

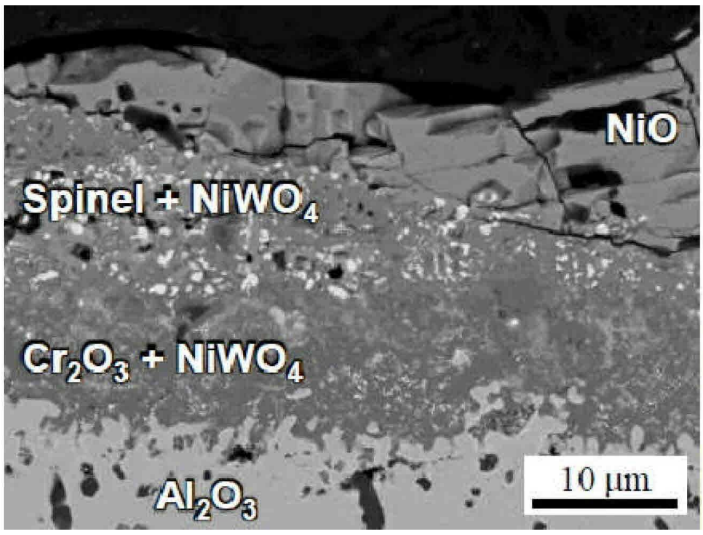
도면17


$TiTaO_4$
Spinel
Cr_2O_3
$NiAl_2O_4$
Al_2O_3
10 μm

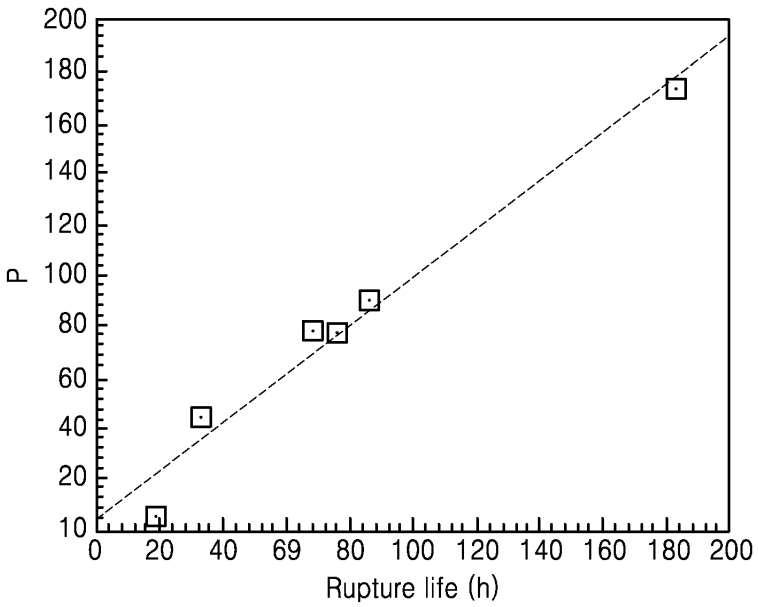
도면18


NiO
Spinel + NiWO4
Cr2O3 + NiWO4
10 μm

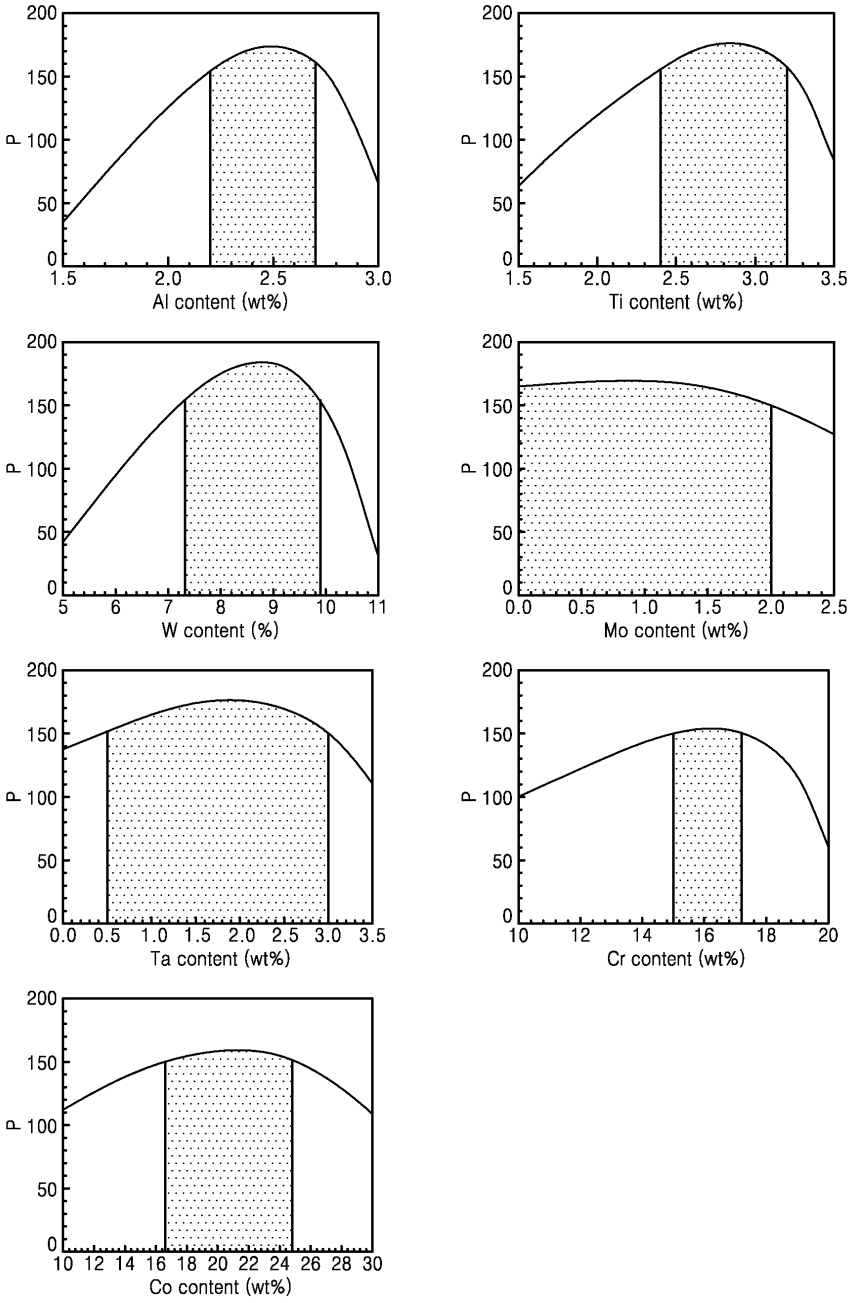
도면19


NiO
Spinel + NiWO4
Cr2O3 + NiWO4
Al2O3
10 μm

도면20


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
10
P
0
20
40
69
80
100
120
140
160
180
200
Rupture life (h)

도면21


P
Al content (wt%)
Ti content (wt%)
W content (%)
Mo content (wt%)
Ta content (wt%)
Cr content (wt%)
Co content (wt%)