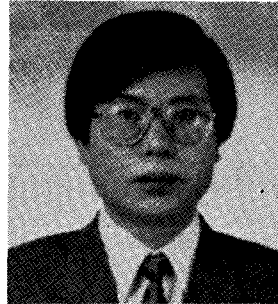


尖端技術 어디까지 왔나 超耐熱合金의 開發動向(1)



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

(고딕은 이번호, 명조는 다음호)

I. 머리말

최근 제트엔진, 발전용 가스터빈, 석유화학 공업 등에 사용되는 기기 및 장치는 열효율향상, 然費低減, 출력증가, 화학반응의 촉진, 소형화 등을 목적으로 점차 작동온도와 압력이 높아지고 있다.

따라서 본고에서는 이러한 고온고압부에 사용되고 있는 초내열합금에 대해 개괄적으로 살펴보기로 한다.

II. 초내열합금의 정의

초내열합금은 슈퍼알로이(Superalloy) 또는 초합금이라고도 부르며, Webster에 따르면 「내산화성이 있고, 고온에서 고압력에 견디는

합금」이다. 또 ASM의 정의에는 「비교적 강도가 높고 내식성을 갖는 고온재료로서 개발된 합금이며, 그 기본조성은 주기율표 VIII족 원소(Fe, Co 또는 Ni)로 되어 있다」고 되어 있으며, ASTM에는 「고온에서 고강도를 나타내는 내열재료이며, 593℃ 이상에서 AISI 300번대의 오스테나이트 스테인리스강보다도 고강도를 나타낸다」고 개설되어 있다. 한편 JIS의 철강용도에는 「강의 내식성 또는 내열성을 개선하기 위해 합금원소를 다량으로 첨가하여 철분이 50% 이하로 된 합금」이라고 규정되어 있다.

초내열합금은 고온에 견디고 고온에서 사용가능한 합금이며, 오스테나이트를 基相으로 하여 고도로 합금화되어 스테인리스강이나 내열강보다 훨씬 우수한 내열성, 내식성 및 고온강도를 갖는 합금이다.

III. 강화기구

1. 고온강화기구

초내열합금은 고온강도를 부여하기 위해 각종 기구에 의해 강화되지만, 가장 기본적인 강화기구는 固溶強化와 析出強化이다.

(1) 固溶強化

고용강화는 基相중에 고용된 합금원소가 轉位の 미끄러짐이나 상승운동을 억제함으로써 생긴다. 고용합금원소가 전위의 미끄러짐을 억제하는 작용은 그렇게 강하지 않으므로 고용강

화는 상온강도에는 큰 효과가 없다. 그러나 원자의 확산을 수반하는 전위의 상승운동이 도형에 큰 영향을 미치는 고온에서는 큰 효과가 있다. 고용강화원소로서는 오스테나이트相에 대한 고용도가 크고 원자의 확산을 억제하는 작용이 큰 중원소가 바람직하다. 이러한 점에서 Mo와 W가 고용강화원소로서 적합하다.

(2) 析出強化

고온강도를 위한 석출강화는 基相에서 별도의 相을 석출시켜 相界面이 전위의 미끄러짐을 방해함으로써 생긴다. 일반적으로 단위체적당 상계면은 석출물량이 많고 粒度가 미세할 수록 많아지기 때문에 석출강화 정도도 커진다. 초내열합금의 석출강화는 사용온도가 고온이므로 사용중에 원자확산이 생기며 석출물의 입도가 변화하는 점에 주의하여야 한다. 따라서 초내열합금의 석출강화는 석출물의 안정성도 중요하다.

초내열합금의 석출강화에는 炭化物 석출강화와 γ 相(금속간화합물) 석출강화가 있다.

1) 炭化物 석출강화

탄화물 석출강화는 오스테나이트相中에 고용된 Cr, Mo, W, Nb, Ta 등의 탄화물 생성원소와 C가 결합하여 탄화물을 석출시킴으로써 생긴다. 대표적인 석출탄화물로서는 Cr이 주체인 $M_{23}C_6$, Mo 및 W가 주체인 MC 등이 있다. 탄화물 석출강화의 가장 큰 단점은 오스테나이트相에 대한 C의 고용도가 작기 때문에 석출량이 적은 점이다. 따라서 탄화물 석출강화에는 한계가 있다.

2) γ 相 석출강화

γ 相 석출강화는 오스테나이트相中에 고용된 Al, Ti, Nb, Ta 등이 오스테나이트를 구성하는 Ni와 결합하여 γ 相을 석출함으로써 생긴다. γ 相의 기본형은 Ni_3Al 인데, 그중 Al의 일부가 Ti, Nb, Ta 등으로 치환되어 γ 相 자신이 고용강화된다. 특히 Ti는 γ 相中에서의 고용도가 크다.

γ 相은 오스테나이트相과 같은 面心立方構造를 가지며 格子常數도 거의 같기 때문에 兩相은 整合성이 좋고 界面에너지도 작다. 따라서

석출이 미세하게 생기기 쉽고, 석출물의 안정성도 좋다. 또 γ 相을 구성하는 기본원소인 Ni와 Al은 모두 오스테나이트相에서의 고용도가 크므로 다량의 γ 相이 석출될 수 있으며, γ 相은 금속간화합물에서는 延性이 상당히 좋으므로 다량 석출되어도 延性이 극단으로 나빠지는 않는다.

2. 내산화기구

초내열합금의 산화성은 오스테나이트相中에 고용된 특정 합금원소가 합금표면에 치밀하면서도 밀착성이 좋은 산화물 피막을 만듦에 따라 생긴다. 내산화성에 유효한 대표적인 산화물 피막으로는 Cr에 의한 Cr_2O_3 와 Al에 의한 Al_2O_3 가 있다. 특히 Cr은 오스테나이트相中에서의 고용도가 크므로 내산화피막 생성원소로서는 가장 적합하다.

IV. 분류와 特性

초내열합금의 종류는 상당히 많으며 基相의 주요성분에 따라 Ni基, Co基 및 Fe基로 대별된다.

1. Ni基 초내열합금

Ni기 초내열합금은 1930년대말 영국에서 니크롬합금(Ni 80%, Cr 20%)에 Ti(0.4%)와 C(0.1%)를 첨가하여 강화한 Nimonic 75를 개발한 이후 많은 합금이 개발되었다. <표1>은 대표적인 Ni기 초내열합금의 화학성분과 용도이다. 이 합금들은 강화기구에 따라 고용강화형, 석출강화형, 분산강화형으로 분류된다.

(1) 고용강화형 합금

고용강화형 합금에는 Nimonic 75, Inconel 600, 601, Hastelloy C, N, X, RA 333, Inconel 617 등이 있으며, 이 합금들은 다른 합금에 비해 강력한 석출상을 가지고 있지 않다. 일반적으로 크리프 破斷강도는 떨어지지만, 塑性 가공성, 용접성이 Ni기 초내열합금중에서는 가장 우수하여 薄板, 管材로서 사용이 가능하다. 크리프 파단강도는 Mo, W의 함유량이 많은 Hastelloy C, X가 가장 높다.

〈表1〉 Ni基 超耐熱合金의 化學成分과 用途

合金名	添 加 元 素 (%)											主要用途
	C	Fe	Co	Cr	Mo	W	Nb	Ta	Ti	Al	기타	
TRWVIA(c)	0.13		7.5	6	2	5.8	0.5	9	1	5.4	Re, HfB, Zr	터빈블레이드
Mar M 246(c)	0.15		10	9	2.5	10		1.5	1.5	5.5	B, Zr	.
Mar M 200(c)	0.15		10	9		12.5	1		2	5	B, Zr	.
TRW 1900(c)	0.11		10	10.3		9	1.5		1	6.3	B, Zr	.
B 1900(c)	0.1		10	8	6		4.3		1	6	B, Zr	.
IN 100(c)	0.18		15	10	3				4.7	5.5	B, Zr, V	.
IN 738(c)	0.17		8.5	16	1.75	2.6	0.9	1.75	3.4	3.4	B, Zr	.
Unitemp AF2-1 DA	0.35		10	12	3	6		1.5	3	4.6	B, Zr	터빈디스크, 블레이드
René 80(c)	0.17		9.5	14	4	4			5	3	B, Zr	터빈블레이드
Inconel 713LC(c)	0.05			12	4.5		2		0.6	5.9	B, Zr	.
Nicrotung(c)	0.10		10	12		8			4	4	B, Zr	.
Inconel 713C(c)	0.12			12.5	4.2		2		0.8	6.1	B, Zr	.
Sel 15(c)	0.07		14.5	11	6.5	1.5	0.5		2.5	5.4	B	.
GMR 235D	0.15	4.5		15.5	5				2.5	3.5	B	.
TAZ 8A(c)	0.125			6	4	4	2.5	8		6	B, Zr	.
Udimet 710	0.07		15	18	3	1.5			5	2.5	B	터빈블레이드, 디스크
Udimet 700	0.15		18.5	15	5.2				3.5	4.25	B	터빈블레이드
Sel(c)	0.08		26	15	4.5				2.4	4.4	B	.
Udimet 500	0.08	<4	18	19	4				2.9	2.9	B	터빈블레이드, 디스크
Udimet 520	0.05		12	19	6	1			3	2	B	.
René 41	0.09		11	19	10				3.1	1.5	B	가스터빈부품, 薄板
Hastelloy R 235	0.15	10	<2.5	15.5	5.5				2.5	2		.
Waspaloy	0.07		13.5	19.5	4.3				3	1.4	B, Zr	터빈블레이드, 디스크
Inconel 700	0.12		28.5	15	3.7				2.2	3		터빈블레이드, 부품
TD Nickel											2% ThO ₂	熱機器 라이너
Inconel 617	0.07		12.5	22	9					1		.
Inconel X 750	0.04	6.8		15			0.9		2.5	0.8		가스터빈부품
Hastelloy X	0.1	18.5	1.5	22	9	0.6						熱機器 라이너
Inconel 625	0.05	3		22	9		4		0.2	0.2		薄板, 관
RA 333	0.05	18	3	25	3	3						레디엔트 튜브
Inconel 702	0.04			15.6					0.7	3.4		라이너, 내산화
Nimonic 80A	0.06		1.1	19.5					2.5	1.3	B, Zr	터빈블레이드
Inconel 601	0.05	14.1		23						1.35	Cu	열처리 트레이
Nimonic 75	0.13			19.3					0.35	0.12		라이너, 관
Inconel 600	0.04	7.2		15.8								薄板, 관, 범용
Inconel 671	0.05			48					3.5			보일러, 金具, 내부식
Inconel 718(a)	0.04	18.5		18.6	3.1		5		0.9	0.4		터빈디스크
IN 102(a)	0.06	7		15	2.9	3	2.9		0.5	0.5	Mg, B, Zr	슈퍼히터 관
Hastelloy N(a)	0.06	<5		7	16.5						B	관, 원자력

(a) : 3合金만 750℃, 1,000시간 크리프 破斷應力으로 비교
 (c) : 鑄造合金

(2) 석출강화형 합금

γ相을 주 석출상으로 하는 합금이며, 크리프 파단강도가 우수한 합금 대부분이 석출강화형 합금이다. 최초의 γ相 석출강화형 합금은 1940년대 초기에 개발된 Nimonic 80이다. 그후 1950

년경에 眞空溶解法이 도입되어 Al과 Ti를 다량 함유한 합금을 제조할 수 있게 됨에 따라 상당히 많은 우수한 합금들이 개발되었다. 이 합금들은 鍛造, 추출, 압연 등의 가능여부에 따라 가공용 합금과 주조용 합금으로 분리된다.

일반적으로 주조용 합금이 가공용 합금보다 γ 相을 석출시키는 Al, Ti, Nb, Ta가 많이 함유되어 있으며 크리프 파단강도가 높다.

〈표1〉의 합금 배열순서는 870°C, 1천시간 크리프 파단응력 크기 순서이다. IN 1백보다 크리프 파단강도가 우수한 합금은 표에 나타난 것 이외에도 IN 591X, Ford 406, M2 2B, M2 1Z, G 104, IN 612 등이 있으며, 모두 주조용 합금이다.

Inconel 713C 정도 크리프 파단강도를 나타내는 합금에는 IN 731, IN 792, Mar M 432, TRW 1800, No. 64BC, DCM 등의 주조용 합금도 있다. Unitemp AF 2-1 DA, René 85는 加工用 合金中에서 최강인 Inconel 713C에 필적하는 크리프 파단강도를 나타낸다. 가공용 합금 TAZ 8A, Nimonic 115, Astroloy 등은 Udimet 700 정도 크리프 파단강도를 가지고 있다. 또 René 41, Hastelloy R 235는 현재 사용중인 薄板재료중에서는 가장 강도가 높다.

(3) 분산강화형 합금

분산강화형 합금에는 1962년에 발표된 분산상이 ThO₂인 TD Nickel, Cr을 20% 함유한

TD NiCr 등이 있다. 이 합금들은 독특한 분말 야금법으로 제조되며, 燒結後 塑性가공하여 樣, 薄板을 만들어 사용한다.

이 합금들은 약 1050°C 이상의 고온에서는 γ 相 석출강화형 합금보다 크리프 파단강도가 우수하며, 용점 가까이까지 강도가 유지된다. 그러나 석출강화형 실용합금에 비해 800~1000°C 이하의 강도가 나빠며, 통상의 TIG용접도 적용할 수 없는 단점이 있다. 현재 확산접합법 등이 검토되고 있다.

2. Co基 초내열합금

Co기 초내열합금은 치과용 주조합금 바이탈륨을 프로펠러 비행기 터보과합기에 시험사용한 것이 최초이며, 이것이 계기가 되어 1940년대 이후부터 HS21, X40, WI 52 등이 차례로 개발되기 시작하였다.

〈표2〉는 대표적인 Co기 초내열합금을 870°C, 1000시간 크리프 파단응력의 순으로 나타낸 것이다. 석출강화형 합금에는 석출상이 탄화물인 합금과 γ 相인 합금이 있지만, Co는 γ 相을 만들지 않으므로 γ 相을 다량 석출시킬 수 없을 뿐만 아니라 가격면에서도 이점이 없다. 따라

〈표2〉 Co基 超耐熱合金의 化學成分과 主要 用途

合金	添 加 元 素 (%)										主要用途	
	C	Fe	Ni	Cr	Mo	W	Nb	Ta	Ti	Al		기타
NASACo-W-Re(c)	0.4			3		25			1		Zr, Re	로켓
MarM 509(c)	0.6	1	10	21.5		7		3.5	0.2		B, Zr	터빈블레이드벤
MarM 302(c)	0.85			21.5		10		9			B, Zr	·
HS 151(c)	0.5			20		12.7					B	·
Melco 14(c)	0.4		10	28		7.5		3			B, Y, Hf	노즐벤 船用
Melco 2(c)	0.25			30		7.5					B, Y	·
HS 152(WI 52)(c)	0.45	2		21		11	2					노즐벤
HS 31(X 40)(c)	0.5	1.5	10	25		7.5						·
FSX 414(c)	0.25	1	10	29		7					B	·
HS 21(c)	0.25	1	3	27	5							·
AiResist 215(c)	0.35			19		4.5		6.5		4.3	B, Y	·
HS 25(L 605)	0.1		10	20		15						라이너, 薄板
S-816	0.38	4	20	20	4	4	4					터빈블레이드, 볼트
X 45(c)	0.25		10.5	25.5		7					B	노즐벤
HA 188	0.08	1.5	22	22		14						라이너, 薄板
AiResist 213	0.18			19		4.7		6.5		3.5	Zr, Y	薄板, 管材
UMCo 50	0.1	20		28								버너, 열처리 트레이
MP 35 N			35	20	10							耐蝕高力 볼트
Nivco 10	0.03		22.5						1.8	0.22	Zr	터빈블레이드

〈表3〉 Fe基 超耐熱合金의 化學成分

	合金名	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Fe	V	Zr	Cu	N	
弱析出硬化型	Incoloy 800	0.04	0.75	0.35	20.5	32.0	-	-	-	-	0.60	0.60	-	Bal	-	-	<0.75	-	
	Incoloy 801	0.04	0.75	0.35	20.5	32.0	-	-	-	-	1.10	-	-	-	-	-	<0.50	-	
	Incoloy 802	0.35	<1.50	<0.75	21.0	32.5	-	-	-	-	1.25	1.0	-	-	-	-	<0.75	-	
	Incoloy 807	<0.10	<1.00	<0.75	20.5	40.0	8.0	0.30	5.0	1.0	0.25	-	-	-	-	-	-	-	
	19-9DL	0.32	1.15	0.55	18.5	9.0	-	1.40	1.35	0.40	0.55	-	-	-	-	-	-	-	
	19-9DX	0.32	1.15	0.55	18.5	9.0	-	1.60	1.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Timken 16-25-6	0.50	1.75	-	16.0	25.0	-	6.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	
	LCN 155	0.15	1.50	0.50	21.0	20.0	20.0	3.00	2.50	1.00	-	-	-	-	-	-	-	0.13	
	S 590	0.43	1.25	0.40	21.0	20.0	20.0	4.00	4.00	4.00	-	-	-	-	-	-	-	-	
	AF 71	0.30	18.00	0.30	12.5	-	-	3.00	-	-	-	-	-	0.20	-	0.90	-	-	0.20
	CRM 6D(c)	1.00	5.00	0.50	20.0	5.00	-	1.00	1.00	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CRM 15D(c)	1.00	5.00	0.50	20.0	5.00	-	2.00	2.00	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20
強析出硬化型	A 286	0.05	1.40	0.40	15.0	26.0	-	1.30	-	-	2.35	0.20	0.004	-	0.30	-	-	-	
	Disaloy	0.08	0.90	0.80	13.5	26.0	-	2.75	-	-	1.75	0.07	0.005	-	-	-	-	-	
	V 57	0.05	0.20	0.35	14.75	27.25	-	1.30	-	-	3.00	0.20	0.01	-	0.30	-	-	-	
	W 545	0.03	1.65	0.80	13.5	26.0	-	1.75	-	-	3.00	0.15	0.02	-	-	-	-	-	
	Refractaloy 26	0.03	0.80	1.00	18.0	38.0	20.0	1.20	-	-	2.75	0.20	-	-	-	-	-	-	
	Incoloy 901	0.05	0.10	0.10	12.5	42.5	-	5.70	-	-	2.80	0.20	0.015	-	-	-	-	-	
	Unitemp 212	0.08	0.05	0.15	16.0	25.0	-	-	-	0.50	4.00	0.15	0.06	-	-	0.50	-	-	
	D 979	0.06	0.25	0.20	15.0	45.0	-	4.0	4.0	-	3.00	1.00	0.01	-	-	-	-	-	
	CG 27	0.05	0.10	0.10	13.0	38.0	-	5.5	-	0.60	2.50	1.50	0.01	-	-	-	-	-	
	Pyromet 860	0.05	0.25	0.10	13.0	44.0	4.0	6.0	-	-	3.00	1.00	0.01	-	-	-	-	-	

(c) 鑄造材 < 0.30 1.15 / 0.60 0.25 / 1.25 0.15 / 0.60 0.15 / 1.0

서 실용합금 대부분이 탄화물 석출강화형 합금이다.

HS 31, Mar M 509 등의 주조용 합금은 보통 주조상태 그대로 사용되는데, HS 31은 시효, Mar M 509는 고용화-유효처리하여 사용하는 경우도 있다. 가공용 합금 S-816은 1150℃ 고용화, 845℃, 16시간 時効, 薄板의 HS 25, HS 188은 고용화 처리하여 사용한다.

3. Fe기 초내열합금

Fe기 초내열합금은 내열강으로 널리 사용되고 있는 오스테나이트계 스테인리스강에 각종 강화원소를 첨가하여 고온강도를 향상시킨 합금이다. 이 합금의 기본조성은 Fe-Ni-Cr 3원소 또는 Fe-Ni-Co-Cr 4원소의 γ 相 영역이며, 여기에 Mo, W, V, Nb, Ti, Al, Zr, B 등의 각종 강화원소를 복합첨가한 것이 많다. 이러한 강화원소는 주로 고용강화, 석출강화에 의해 고온 크리프 특성을 향상시키기 위해 첨가되고 있다. 이와 같이 복잡한 형태의 합금은 특히 제2차 세계대전을 계기로 한 터보과합기,

젯엔진, 가스터빈 등의 발달에 따라 급속한 발전을 가져왔다.

〈표3〉은 대표적인 Fe기 초내열합금의 화학 성분이다. 이 합금들은 표에 나타난 바와 같이 弱析出硬化型和 強析出硬化型으로 대별된다. 弱析出硬化型 合金은 基相中에 탄화물, 空化物 등을 석출시킨 것으로 時効硬化性이 작고 느린 합금이다. 초내열합금 개발 초기에 널리 이용되었다. Incoloy 800, 801, 802 등의 합금은 硬化性 원소를 거의 함유하지 않은 단순 오스테나이트계로 時効 硬化性은 거의 없지만 편의상 분류하였다. 또 強析出硬化型 合金은 Mo, W, V, Nb, Ti 등의 강화원소와 함께 반드시 Ti 및 Al을 공존시켜 γ 相을 석출시킨 합금이다. γ 相의 석출은 Ni기 초내열합금에서 널리 이용되고 있으며, 時効 硬化性이 빠르면서 크고, 석출입자가 미세하게 基相內에 분포하며, 응집 및 過時効現象이 느린 등의 특징이 있다. 최근에는 強析出硬化型 合金이 널리 실용되고 있다.

〈계속〉