 논문

Ni 기 초내열 합금 LESS 1의 합금설계 및 평가:

I. 합금 설계 및 고온 상 안정성 평가

윤정일 · 강병일 · 최봉재 · 김영직[†]

성균관대학교 신소재공학과

Alloy Design and Properties of Ni based Superalloy LESS 1:

I. Alloy Design and Phase Stability at High Temperature

Jeong IL YOUN, Byung Il KANG, Bong Jae CHOI and Young Jig KIM[†]

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

Abstract

The alloys required for fossil power plants are altered from stainless steel that has been used below 600°C to Ni-based alloys that can operate at 700°C for Hyper Super Critical (HSC) steam turbine. The IN740 alloy (Special Metals Co. USA) is proposed for improved rupture strength and corrosion resistance at high temperature. However, previous studies with experiments and simulations on stable phases at about 700°C indicated the formation of the eta phase with the wasting of a gamma prime phase, which is the most important reinforced phase in precipitation hardened Ni alloys, and this resulted in the formation of precipitation free zones to decrease the strength. On the basis of thermodynamic calculation, the new Ni-based superalloy named LESS 1 (Low Eta Sigma Superalloy) was designed in this study to improve the strengthening effect and structure stability by depressing the formation of topologically close packed phases, especially sigma and eta phases at high temperature. A thermal exposure test was carried out to determine the microstructure stability of LESS 1 in comparison with IN740 at 800°C for 300 hrs. The experimental results show that a needle-shaped eta phase was formed in the grain boundary and it grew to intragrain, and a precipitation free zone was also observed in IN740, but these defects were entirely controlled in LESS 1.

Key words: LESS 1, Ni alloy, Alloy design, Eta phase, Gamma prime phase

1. 서 론

석탄 연소를 통해 물을 증기로 변환하고 이것으로 터빈을 구동하여 발전을 하는 석탄화력발전은 현재 국내 전체 전기 발전량의 30% 이상을 차지하는 중요한 발전동력으로, 석탄화력 발전의 효율 증대를 위해서 고온 고압의 초초임계 조건의 증기를 활용하고자 하는 연구가 현재 전 세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있다[1-3]. USC (Ultra super critical 혹은 Advanced super critical)로 불리는 초초임계는 물의 임계점 (압력 221 bar, 온도 374.15°C) 이상의 초임계압 조건을 의미하

며, 초초임계 발전소란 주증기 또는 재열증기 온도가 593°C 이상이고 증기압력이 241 bar 이상인 발전소를 USC 발전소라 부르고 있다[4-6]. 고효율 저공해 발전소 건설을 위한 가장 직접적이고 경제적인 방법은 증기터빈 입구의 증기온도와 압력을 높이는 것으로, USC 발전소보다 고효율 발전이 가능한 증기온도 700°C의 HSC (Hyper super critical) 발전소 개발을 위한 기반설비의 핵심기술은 고온의 증기온도에서 전력발전을 가능하게 할 수 있는 소재 개발이다. 이를 위해 각국에서는 경쟁적으로 600°C급 페라이트계 및 오스테나이트계 내열강과 700°C에서 사용 가능한 초내열, 내식 소재의 개발 및 장기 사용을

Received: Sep. 5, 2013 ; Revised: Oct. 2, 2013 ; Accepted: Oct. 22, 2013

[†]Corresponding author: Young Jig KIM (Sungkyunkwan Univ.)

Tel: +82-31-290-7357, Fax: +82-31-290-7371

E-mail: yjk1122@skku.edu.

Journal of Korea Foundry Society

2013. Vol. 33 No. 5, pp. 215~225

<http://dx.doi.org/10.7777/jkfs.2013.33.5.215>

ISSN 1598-706X

© Korea Foundry Society, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

위한 신뢰성 평가에 대한 연구를 진행하고 있다[7-9]. 증기온도 700°C의 HSC 발전소 적용을 위한 소재는 현재 Ni기 초내열 합금이 가장 강력한 후보 합금계로 평가되고 있으며, 고신뢰성의 Ni합금 선정 및 요구특성에 대한 개량/개질 연구가 일본과 유럽, 미국 등에서 이미 시작되어 가시적인 성과가 발표되기도 하였다[10-16].

이러한 합금의 개발은 Ni를 기지로 하여 약 20 wt%의 Cr을 첨가, 고용시켜 고온에서의 내산화성 및 여러 부식 환경에서의 내식성을 개선시킨 NIMONIC 75를 기반으로 하여, 고온 특성을 향상 더욱 향상시키기 위해 Mo, Co 등을 첨가 고용시킨 NIMONIC 80, 81, 90 시리즈가 개발되었고, 최근 이러한 합금의 조성에 Al, Ti, Nb 등의 첨가량을 증대하여 강화상인 γ' (Gamma prime)을 석출시키는 INCONEL 합금이 제시되고 있다[17,18]. 이러한 INCONEL 시리즈 합금 중 IN740 (Special Metals Co, USA)은 고온 다습 환경에서 요구되는 기계적, 물리적 특성을 충족시킬 수 있는 합금으로 평가되고 있다. IN740 합금은 석출강화형 합금으로 γ (Gamma) 상을 기지로 하여, 다량의 γ' 석출상과 소량의 MC (Metal carbide)로 구성되어 있으며, 중요 강화상 γ' 은 상분율이 약 17%, 크기는 30~40 nm로 매우 미세하고 균일하게 기지내에 석출되고, 이로 인해 우수한 기계적 특성을 확보할 수 있다. 그러나 이러한 장점으로 실 적용 시험이 진행되고 있는 IN740은 사용 목적 온도인 700°C 이상에서 장기 유지시, σ (Sigma) 상과 η (Eta) 상 석출로 인해 고온 특성이 낮아질 수 있는 가능성이 제시되었다[19]. σ 상과 η 상은 대표적인 TCP (Topologically close packed) 상으로, 우선, σ 상은 $(\text{Cr, Mo})_x(\text{Ni, Co})_y$ ($x, y = 1\sim7$)의 조성으로 Tetragonal 구조이며, 기지인 γ 상 내 고용 원소인 Cr, Mo, Co, W에 의해 생성되므로 이러한 원소의 고용 강화 효과를 낮추고, 특히 내부식성을 감소시키는 것으로 보고되고 있다[20]. 또한 판상의 형태로 성장하여 결함을 유발시키므로 고온 강도를 저하시키는 원인이 된다[21]. η 상은 HCP (Hexagonal closed package) 구조의 Ni_3Ti 의 조성으로, Ni기 초내열합금의 중요 석출강화상인 γ' 이 고온에서 결정구조 변화에 의해서 생성되며, 특히 입계내에서 γ' 을 소모하여 성장하므로 입계가 매우 취약하게 된다. 또한 η 상은 성장시간 경과에 따라 입계에서 입내로 판상 및 침상으로 조대화되어, 입계뿐만 아니라 입내의 특성도 저하시키며, η 상 주위에 γ' 무석출영역(PFZs, Precipitation free zones)을 형성하므로 크립특성을 저하시킬 수 있다[22].

이에 본 연구에서는 이러한 σ 상과 η 상 생성을 억제하기 위해, 합금 설계 전산모사 프로그램을 활용하여 두 상에 미치는 중요 원소의 영향을 평가하고, 합금조성을 변화하여 유해상을 제어한 새로운 합금을 설계하였으며, 이를 LESS 1 (Low Eta Sigma Superalloy) 합금으로 명명하였다. LESS 1 합금은 기존의 IN740의 합금 조성을 바탕으로 설계된 합금으로, 앞서 언급한 바와 같이, 1) 유해상인 σ 상과 η 상 생성 억제, 2) HSC 발전소 적용 목표 온도인 700°C에서의 우수한 크립특성

구현, 3) 온도변화에 대한 소재의 피로 억제 위한 낮은 열팽창 계수 발현을 설계 기준으로 하였다. 이러한 LESS 1에 대한 연구는 합금의 설계와 제조, 상온 및 고온에서의 상 안정성과 기계적 특성 평가에 관해 진행되었으며, 연구결과를, I. 합금 설계 및 고온 상 안정성 평가, II. γ' 안정성을 고려한 열처리 최적화, III. 크립특성 향상을 위한 미량 첨가원소 평가로 구분하였다. 이러한 연구 결과 중, 본 논문은 LESS 1 합금의 설계에 관한 것으로 σ 상과 η 상 생성 억제를 위한 합금 설계 방안과, 제조한 LESS 1 합금의 고온에서의 상 안정성 평가를 위해, IN740 합금과 동일 조건으로 열간 노출 후 미세조직을 비교 분석한 실험 결과를 기술하였다.

2. 실험 방법

2.1 LESS 1 합금 설계

LESS 1의 합금 설계를 위해 본 실험에서 사용한 전산모사 프로그램은 J-MatPro (Java-based materials properties, Version 5.1, Sente Software Ltd., UK) 로서, 설정 조성에 대해 1) 안정상 및 준안정상 평형도 작성(Stable and metastable phase equilibria) 2) 응고 중요 인자 모사(Solidification simulations) 3) 상온 및 고온에서 기계적 특성 예측(Mechanical properties) 4) 열물성 변화 예측(Thermo-physical and physical properties) 5) 상 변태 예측(Phase transformations) 등의 전산모사 기능이 있으며, 본 실험에서는 이러한 기능들을 활용하여, LESS 1의 합금설계, 상 분석 및 기계적 특성을 예측하였다. LESS 1 합금의 설계 기준은 앞서 언급한 바와 같이 고온 특성에 영향을 미치는 σ 상과 η 상을 제어하는 것으로, 이를 위해 설계 기준인 IN740의 중요 첨가원소에 대한 첨가량 변화시 σ 상과 η 상 생성 분율의 증감을 분석하고, 각 조건에 대한 기계적 특성을 전산모사를 통해 예측, 비교함으로써 최적 조성을 획득하고자 하였다.

2.2 LESS 1 합금 제조 및 고온 상 안정성 평가

설계한 LESS 1 합금은 Ar 분위기 내에서, 알루미늄 재질의 주형과 도가니를 사용하여 진공유도용해로에서 주조하였으며, 제조된 LESS 1 잉곳은 균일성 확보를 위해 2회 재용해 하였다. 첨가원소 중 22 wt% 조성으로 다량 첨가되는 난합금화 원소인 Cr은 Ni-51wt%Cr의 모합금을 진공유도용해 공정으로 미리 주조하여 첨가하였고, Ni, Cr, Co, Mo 등 모든 원소는 99.99% 순도의 것을 사용하였다. 주조품의 내부 결함을 제어하고 회수율을 높이고자 알루미늄 주형 하부에 Cu로 만든 냉각주형을 적용하여 방향성 응고를 조장함으로 잉곳 내부에 발생하는 수축 결함을 제거하고 잉곳의 건전성을 확보하고자 하였다. 주조한 잉곳의 균질화 열처리로 1,200°C에서 16시간 유지 후 공냉 하였고, 이 후 1,100°C에서 1시간 유지 후 단면적 감소율 약 40% 단조 가공을 행하였다. 단조 가공 후 1,150°C에서 30분간 유지 후 수냉하여 용체화 처리를 한 후 800°C에서 16

Fig. 1. Casting and heat treatment conditions of LESS 1 alloy.

시간 유지하여 시효 열처리를 하였다. 모든 조건에서 승온 속도는 잉곳의 열적 균질화를 고려하여 300°C/hr 로 하였다. 이러한 열처리에는 Special Metals사의 IN740 합금의 공정 조건을 적용하였으며[23], 이러한 LESS 1의 주요 제조조건을 Fig. 1에 나타내었다.

설계 주요 착안점인 σ 상과 η 상 생성 억제에 대한 평가를 위해 LESS 1과 IN740 합금을 800°C에서 300 시간 유지 후 수냉하여 미세조직을 평가하였다. 이를 위해 시험편은 표면연마 후 에탄올(Ethanol), 과염소산(Perchloric acid), 프로피온산(Propionic acid) = 4 : 1 : 3 비율의 에칭액에서 100초간 10 V로 전해에칭 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 IN740 생성상 분석

Table 1 에 IN740에 대한 합금 조성을 나타내었다. IN740 은 0.9 wt% Al 및 1.8 wt% Ti의 첨가로 약 17%의 γ' 이 생성하며, γ' 의 안정화를 위해 2 wt%의 Nb이 첨가되었고, Cr, Co, Mo를 고용시킴으로 내식성 및 고온강도 향상을 도모하였다. Fig. 2는 IN740 합금의 온도에 따른 안정상과 생성 분율에 대한 전산모사 결과를 나타낸 것으로, 그림에서 나타나는

Table 1. Chemical composition of IN740.

Element	Fraction (wt%)
C	0.03
Cr	25.0
Mo	0.5
Co	20.0
Al	0.9
Ti	1.8
Nb	2.0
Mn	0.3
Fe	0.7
Si	0.5
Ni	Bal.

Fig. 2. Stable phases and fraction in IN740 with temperature.

바와 같이 TCP상인 σ 상과 η 상이 석출함을 알 수 있다. TCP상은 기지 내에 고용되지 못한 Cr, Co, Mo, W, Re 원소들이 금속간 화합물로 석출되는 상으로 σ , μ , Laves 상 등이 있으며, 이러한 TCP상은 판상으로 파괴강도 및 연성을 감소시키고, 고온 강화 원소인 Cr, Mo, W 등을 소모하며 성장하므로 특성을 저하시킨다. IN740에서 나타나는 σ 상 ($(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$ ($x, y = 1 \sim 7$)은 고온 특성 및 내부식성을 향상시키는 Cr, Mo, Co, W을 소모하며 생성되며, 이로 인해 고온 강화 특성을 감소시키고, Ni_3Ti 인 η 상은 동일 조성의 γ' 이 고온에서 본래의 FCC (Face centered cubic) 구조에서 HCP (Hexagonal closed package)구조로 변화된 것으로 판상 또는 침상으로 우선 성장하여 고온에서 쉽게 조대화 되므로 고온 특성을 감소시킨다[21,22]. IN740은 용고 후 단일 γ 상만 존재하였으나 온도 감소에 따라 분율이 감소하며, 1,056°C에서는 η 상이 생성된다. η 상은 925°C에서 11%의 최대 분율을 나타내며, η 소멸 이후, γ' 분율이 증대하나 더불어 σ 상도 증가하여, σ 상은 400°C에서 21%를 나타내었다. HSC발전소

Fig. 3. Fraction of element in sigma phase with temperature.

에서 적용하고자 하는 증기온도가 700°C의 경우, IN740은 고온 강도에 직접적인 영향을 끼치는 γ' 분율이 감소되며, 4.7%의 η 상과 6.2%의 σ 상이 석출되어 고온 강도 저하에 영향을 줄 것으로 판단된다.

3.2 LESS 1 합금 설계방안

3.2.1 σ 상 제어

750°C에서 생성하여 상온까지 존재하는 σ 상을 HSC급 발전소 적용 온도인 700°C 이상에서는 생성시키지 않도록 하기 위해, 합금 조성에 따른 생성상 및 분율 변화에 대해 전산모사를 통해 분석하였다. σ 상 생성에 영향을 미치는 중요 합금 원소 확인을 위해 650~760°C의 온도에서 σ 상을 구성하고 있는 성분을 분석하였으며, Fig. 3에 이에 대한 결과를 나타내었다. σ 상의 중요 구성원소는 Cr으로 약 58 wt%를 나타내었으며, Co는 27 wt%, Ni와 Mo는 각각 12 wt%, 3 wt%로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로, 기지인 Ni를 제외한 Cr, Co, Mo의 첨가량 변화에 따른 σ 상 생성 분율을 확인하기 위해 기준 온도를 700°C로 하여

Fig. 4. Variation of fraction of sigma phase with the amount of Cr, Co and Mo.

각 원소의 첨가량을 변화시켰으며, 이에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Cr의 경우, IN740의 기준 첨가량인 25 wt%를 기준으로 첨가량 변화시, 24 wt% 이하 첨가한 경우에 700°C에서 σ 상이 완전 제거 되었으나, 24 wt% 이상의 Cr 첨가는 첨가량 증가에 따라 σ 상 생성 분율이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. Co의 경우, 기준 조성인 20 wt%를 기준으로 첨가량 1 wt%의 증감에 따라 각각 약 0.5 wt%의 σ 상 증감을 나타내었으며, 첨가량 변화에 따른 σ 상 생성변화에 가장 영향이 작은 원소임을 알 수 있었다. IN740에서 0.5 wt% 첨가되는 Mo의 경우, 현재 조성에서 약 4 wt%의 σ 상을 생성시키며, Cr과 유사하게 첨가량 증감에 따라 σ 상 생성에 매우 민감한 변화를 나타내었다. 이상의 결과로서 σ 상 생성에 영향을 미치는 중요 원소는 Co를 제외한 Cr, Mo임을 확인할 수 있었으며, σ 상을 줄이기 위하여 Cr 및 Mo의 조성을 변화하여, 700°C에서의 상 분율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 Cr 첨가량을 20~30 wt%으로 변화시켰을 때의

Fig. 5. Variation of gamma, gamma prime and sigma phase fraction with (a) Cr and (b) Mo content.

상분율을 나타낸 것으로, 24 wt% 이상의 Cr이 첨가 되었을 경우, 앞서 언급한 바와 같이 σ 상이 0 wt%에서 20 wt%로 급증하며, γ' 상의 분율은 변화되지 않으나 기지인 γ 상이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 σ 상 생성으로 인한 γ 상 내 Cr, Mo 등의 감소에 기인하며, 이러한 σ 상이 공정 목표 온도인 700°C에서 생성되지 않도록 하기 위해서 Cr의 첨가량 기준을 24 wt% 이하로 선정하였다. 700°C에서 Mo 첨가량 0~5 wt%에서의 각 상에 대한 분율은 Fig. 5(b)에 나타내었다. 기준 조성인 0.5 wt%의 Mo를 첨가하였을 때, 약 4 wt%의 σ 상이 존재하며, Mo 첨가량 증가에 따라 σ 상 생성 분율은 증가하고 앞서 언급한 Cr의 경우와 동일하게 γ' 상의 분율은 변화되지 않으나 기지인 γ 상이 비례하여 감소하였다. 그러나 Mo의 경우, 전혀 첨가하지 않는 조성에서도 약 2%의 σ 상이 생성되며, 이를 완전히 제거하기 위해 σ 상 생성 주요 원소인 Cr 첨가량 변화를 통해 Mo에 대한 영향을 감소시킬 수 있었다. 이러한 조합의 결과로서 700°C에서 σ 상이 생성되지 않는 조성을 선정하였으며, Mo는 기존 0.5 wt%에서 0 wt%로, Cr은 25 wt%에서 22 wt%로 변경하였고, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 σ 상 생성온도를 750°C에서 600°C로 저하시키고 생성 분율도 절반 이하로 감소시킬 수 있었다.

3.2.2 η 상 제어

IN740에서 η 상은 650°C부터 1,050°C까지 존재하는 상으로, 고온에서 석출 강화상인 γ' 결정구조 변화에 의해 생성되며, 쉽게 조대화 되어 고온 특성 감소를 야기한다[22]. 이러한 η 상을 제어하기 위해, 앞서 σ 상 제어를 위해 기술된 방안과 동일하게 η 상의 중요 구성 원소를 분석하고, 이에 대한 함량을 변화하여 η 상 생성 여부를 검증하였다. 다만, 첨가원소 중 Cr, Mo는 σ 상 제어를 위해 변경된 조성을 적용하였다. 650~850°C에서 η 상을 구성하는 원소의 분율 분석시, 약 10~15 wt%의 Co, Ti, Nb 및 2~3 wt% Al으로 구성되었음을 확인하였다. η 상 생성 주 원소인 Co, Nb, Ti, Al의 초기 첨가량은 각각 20 wt%, 2 wt%, 1.8 wt%, 0.9 wt%이며, 이중 미량 조성변화에도 IN740의 기계적 특성에 큰 영향을 미치

Fig. 7. Variation of fraction of eta phase with the amount of Co, Al and Ti.

는 Nb를 제외하고 Co, Al, Ti에 대해 조성 변화에 따른 η 상 생성 분율을 확인하였으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. Co는 첨가량 약 1 wt% 증감 변화시 η 상은 약 0.7 wt% 증감 비율을 나타내었다. Al의 경우, 앞서 기술한 원소와 다르게 첨가량 감소에 따라 오히려 η 상이 매우 급격하게 증가하였으며, 이는 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 인 γ' 이 Al 감소에 따라 생성 분율이 감소되고 이에 잉여 Ti에 의한 Ni_3Ti 조성의 η 상 증가에 기인한 것으로 판단된다. 1.8 wt% 첨가에 의해 약 3%의 η 상을 생성시키는 Ti는 1 wt% 첨가량 증가시 10 wt%의 η 상이 증대하나, 1.5 wt% 이하에서는 전혀 η 상이 나타나지 않았다. 이러한 결과를 바탕으로 η 상 생성에 비교적 영향이 낮은 Co를 제외한 Al, Ti에 대해 Al은 첨가량을 증가시키고, Ti의 첨가량은 감소하는 것을 기준으로 하여 조성에 따른 η 상 생성 분율을 확인하였고 이에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a), (b)는 700°C에서 Al과 Ti의 첨가량을 각각 0~5

Fig. 6. Sigma phase fraction as the amount of Cr and Mo: (a) 25 wt%Cr-0.5 wt%Mo and (b) 22 wt%Cr-0 wt%Mo.

Fig. 8. Variation of gamma, gamma prime and eta phase fraction with (a) Al and (b) Ti content.

Fig. 9. Stable phases and fraction in IN740 and Mod 1, 2, 3 alloys with temperature: (a) IN740, (b) Mod 1, (c) Mod 2, and (d) Mod 3.

Table 2. Chemical composition of modified alloys. (wt%).

	Co	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Mn	Si	Fe	C	Ni
Mod. 1	20	22	0	1.5	1.5	2.0	0.3	0.5	0.7	0.03	Bal
Mod. 2	20	22	0	1.7	1.3	2.0	0.3	0.5	0.7	0.03	Bal
Mod. 3	20	22	0	1.9	1.0	2.0	0.3	0.5	0.7	0.03	Bal

wt%로 변화시켰을 때의 상 분율을 나타낸 것으로 1 wt% 미만의 Al 첨가 시 최대 13 wt%의 η 상이 생성될 수 있으며, 1.4 wt% 이상 첨가시에는 σ 상이 급격하게 생성된다. 한편,

1.5 wt% 이상의 Ti 첨가는, η 상의 급격한 증가를, 2.5 wt% 이상 첨가시에는 Al과 동일하게 σ 상을 나타내었다. 이러한 결과를 고려하여 η 상의 생성을 억제하며, 기존 IN740 합금 대비 우수한 특성이 나타날 수 있는, 세가지 Al, Ti 첨가량에 대한 조합을 제시하고 이를 각 Mod 1, 2, 3으로 설정하였으며, 이에 대한 조성을 Table 2에 나타내었다. Mod 1, 2, 3에 대해 온도에 따른 상 분율 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 모든 조성에 대해 η 상은 전혀 나타나지 않았으며, 따라서 최종 조성을 선택하기 위해 중요 특성 평가 항목으로

Fig. 10. Mechanical properties of IN740 and Mod 1, 2, 3 alloys: (a) Creep strength at 700°C, (b) Yield strength and (c) Thermal expansion coefficient with temperature.

HSC 발전소 적용 목표 온도인 700°C에서의 크립특성, 고온강도 및 온도변화에 대한 소재의 피로 발생을 억제하기 위한 낮은 열팽창 특성 및 고온에서의 인장 특성을 전산모사를 통해 분석하여 가장 우수한 특성의 합금을 설계하고자 하였다. Fig. 10(a)에 γ' 크기에 따른 700°C에서 10⁵시간에서의 크립강도를 나타내었다. Mod 1, 2, 3 모든 조성에서 γ' 의 크기에 무관하게 IN740에 비해 20~25% 향상된 크립강도를 나타내었으며,

Table 3. Chemical composition of LESS 1.

Element	Fraction (wt%)
C	0.03
Cr	22.0
Co	20.0
Al	1.5
Ti	1.5
Nb	2.0
Mn	0.3
Fe	0.7
Si	0.5
Ni	Bal.

Fig. 11. Stable phases and fraction in LESS 1 with temperature.

이는 고온 특성 향상을 위한 TCP상 제어 및 이를 통한 γ' 분율 증가에 기인한 것으로 판단된다. 650~850°C에서 Mod 1, 2, 3에 대한 항복강도를 Fig. 10(b)에 나타내었다. 항복강도의 경우 IN740에 비해 30% 이상의 높은 강도 향상을 보였으며, Mod 1 조성의 경우 700°C에서 870 MPa로 기존 IN740의 630 MPa에 비해 약 38%의 강도 향상을 나타내었다. 고온 노출과 냉각이 반복으로 이루어지는 발전소의 대형 구조물의 경우 내, 외곽의 온도차이에 의한 열피로를 고려하여 낮은 열팽창계수의 재료가 요구되며[24,25], 이에 각 조성의 열팽창계수를 Fig. 10(c)에 나타내었다. 700°C에서 IN740의 열팽창계수는 $15.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며, 동일 온도에서 Mod 1, 2, 3은 모두 $15.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 유사한 특성을 나타내었다. 본 연구에서는 이러한 크립, 고온강도 및 열팽창계수 평가 결과를 바탕으로 Mod 1, 2, 3 조성 중 Mod 1 조성을 가장 최적 조성으로 선택하였으며, 이를 LESS 1 합금으로 명명하였다. 이는 기존 IN740 합금에 대해 유해상인 σ 상과 η 상 제어를 통해 중요 석출상인 γ' 의 안정성을 확대하고, 이를 통해 고온 특성을 향상시킨 합금으로 Table 3에 LESS 1 합금의 조성을,

Fig. 11에 LESS 1 합금의 온도에 따른 생성 상 및 분율을 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 IN740의 온도에 따른 상 분율 그림과 비교시 중요 온도인 700°C에서 σ 상과 η 상이 완전 제어되었으며, 고온 특성에 큰 영향을 미치는 γ' 의 분율의 경우, 기존 IN740에서는 17%가 생성되나 LESS 1 조성에서는 23%로 크게 증가되어, 더욱 우수한 특성을 나타낼 것으로 판단하였다.

3.3 LESS 1 합금의 미세조직 및 상 안정성 평가

IN740과 제조한 LESS 1 합금의 조직 비교를 위해 전해에 침 후 광학 현미경을 통해 관찰한 사진을 Fig. 12(a)와 (b)에 나타내었다. 결정립의 크기는 두 합금 모두 약 150 μm 로 유사하였으며, 특히, LESS 1 합금의 경우 Nb, Ti, Co 등 편석 계수(Segregation coefficient)가 높은 첨가원소에 대해서 결정 입내 및 입계에서의 편석은 관찰되지 않았다. Fig. 12(c)와 (d)는 LESS 1의 γ 기지내 γ' 이 석출한 것으로, γ' 은 석출 강화형 니켈기 초내열 합금에서 강도 및 크립특성에 매우 중요한 역할을 하며, γ' 의 적정 크기와 균일 분포는 특성을 결정하는 중요 요인이다. 그림과 같이 Special Metals사에서 제조한 IN740과 본 연구를 통해 설계한 LESS 1 합금의 γ' 은 모두 평균 직경 35 nm 크기로 매우 균일하게 기지에 분포하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 13은 고온에서의 상 안정성 평가를 위해 IN740과 LESS 1 합금에 대해 800°C에서 300 시간

동안 유지 후, γ' 을 관찰한 것으로, 열간 노출 중 γ' 이 조대화됨을 알 수 있다. 이러한 γ' 의 조대화는 Lifshitz-Slyozov-Wagner가 제시한 다음의 Ostwald ripening 관계식에 부합되어 성장이 진행되며, 유지시간 t 와 γ' 크기에 있어 선형적인 관계를 나타내고, 특히 IN740은 석출상인 γ' 의 분율이 높은 합금임에도 이러한 선형관계가 유효한 것으로 알려지고 있다[26]. $\bar{r}$ 은 유지시간 t 후의 입자의 평균 반경, $\bar{r}_0$ 은 입자의 초기 평균 반경이며 k 는 조대화 지수이다.

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt \quad (\text{식 1})$$

이러한 관계식을 통해 석출상 조대화로 인한 고온 중 특성 및 수명 변화 등이 예측될 수 있으며, 소재에 대한 신뢰성 평가에 있어 중요한 인자로 작용될 수 있다. 동일한 열간 노출 조건에서 IN740은 초기 35 nm에서 약 95 nm로 조대화되었으며, LESS 1도 이와 유사하게 약 97 nm로 조대화된 것으로 측정되어, LESS 1은 IN740과 유사한 조대화 지수를 가질 것으로 판단되나, 이에 대한 추가적인 실험이 요구된다. 최근 보고에 의하면, IN740의 조대화에 대한 활성화 에너지는 247 kJ/mol로서, 이는 기지인 니켈 중 γ' 생성 원소인 알루미늄과 타이타늄의 확산 활성화 에너지인 270 kJ/mol, 257 kJ/mol과 유사한 것으로 확산제어(Diffusion-controlled particle growth)에 의한 조대화 기구를 나타낸다고 할 수 있다[27].

Fig. 12. Microstructure of (a), (c) IN740 and (b), (d) LESS 1 after electro chemical etching.

Fig. 13. Gamma prime phase of (a) IN740 and (b) LESS 1 after thermal exposure test at 800°C for 300 hrs.

Fig. 14. Grain boundary after thermal exposure test at 800°C for 300 hrs: (a), (c) IN740 and (b), (d) LESS 1.

열간 노출 후 γ' 조직에 있어 변화되는 또 다른 특징은 Fig. 13과 같이 초기에 구형인 γ' 이 조대화시 입방정 형상으로 성장하는 것으로, 이는 탄성 변형 에너지와 계면 에너지의 균형에 변화가 생기기 때문이다. γ' 의 모양은 계면에너지와 탄성 변형 에너지 사이의 균형에 의해서 결정되며 탄성 변형 에너지는 γ' 입방체의 면이 탄성적으로 가장 약한 $\{100\}$ 으로 되었을 때 최소가 되며, 계면 에너지는 구형일 때 최소가 된다. 한편 탄성 변형 에너지는 γ' 의 크기와 γ 와 γ' 사이의 Mismatch parameter (δ)에 의해 결정된다[28]. a' 는 γ' 의 격자 상수, a 는 γ 의 격자

상수라 할 때 $\delta = (a' - a)/a$ 로 계산된다. 따라서 γ' 이 작고 격자 상수 차이가 작을 때에는 γ' 이 원형이 되며, γ' 이 커지면서 γ' 의 부피가 커지면, 탄성 변형 에너지가 더 중요한 인자가 되고, 따라서 입방형으로 변형된다. 즉, 입자의 크기 또는 δ 가 작을 때는 γ' 입자 모양이 구형에 가깝고 δ 가 큰 합금의 경우 계속된 조대화시 입방정 석출물이 형성된다. 석출 초기 입자가 작을 경우, 구상 형태에서 석출상이 성장함에 따라 기지와 격자 불일치도가 증가하여 입방정으로 변하며, 온도가 높을수록 석출물의 성장 속도가 증가해 구상에서 입방정으로 변하는 시

간이 단축된다[29]. IN740 합금의 경우는 그 정도가 다른 초내열 합금에 비하여 크지 않아 미세조직 안정성이 높은 것으로 판단되며, 이러한 IN740과 유사하게, LESS 1에 있어서도 석출상 성장시 형상 변화가 크지 않아, LESS 1 또한 조직 안정성이 매우 높은 것으로 판단된다.

Fig. 14는 열간 노출 후 IN740과 LESS 1의 결정입계를 관찰한 것으로, Fig. 14(a)의 IN740 경우에는 열간 노출 후 계면에서 판상의 σ 상과 침상의 η 상이 뚜렷이 관찰되었다. 이러한 σ 상과 η 상은 계면에서 생성, 성장하므로 강도 특성을 낮추고 특히, 크립에 있어 결정립계면의 변형(Grain boundary sliding)을 제대로 억제해주지 못해 고온강도에 영향을 줄 것으로 예상된다. 또한, Fig. 14(c)와 같이, η 상 중심으로 γ' 이 전혀 나타나지 않는 γ' 무석출영역이 관찰되며, 이러한 무석출영역의 발생은 석출강화형 합금인 IN740의 강화 기구를 약화시킬 것으로 판단된다. 그러나 IN740에 대해 σ 상과 η 상 생성을 억제하기 위해 설계한 LESS 1의 경우에는 Fig. 14(b)에 나타난 바와 같이 동일 열간노출 조건에서 이러한 유해상들이 전혀 나타나지 않았으며, Fig. 14(d)와 같이 계면내 무석출영역도 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 무석출영역은 η 상 생성에 의한 것으로 IN740의 경우, 장시간 고온에서 노출시 입계 및 쌍정경계에서 침상의 η 상이 성장하게 되는데, 앞서 언급한 바와 같이 η 상은 HCP 구조의 Ni_3Ti 이며 주변의 γ' 을 소모하여 성장하여 석출상이 없는 무석출영역을 형성하게 된다[30]. 이러한 η 상은 γ' 생성을 위해 첨가하는 Ti의 분율이 높을 경우 생성되는 것으로 알려져 있으며, H.P. Merrick과 R.B. Nicholson 등에 의하면[22], $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 인 γ' 에 Al에 비해 크기가 큰 Ti의 분율 증가시 결정의 격자상수가 증가하고 이로 인해 정합 관계인 기지 γ 상에서 변형 에너지를 낮추기 위해 적층결합이 발생하게 되는데, 이는 기존의 ABCABCABC의 적층 순서를 가지는 γ 상에서 ABCACABCABC의 적층결합이 발생하여, η 상의 적층 순서인 ABACABAC 동일한 구조를 형성하고 이를 통해 η 상의 성장이 시작된다는 것으로 η 상은 γ/γ' 계면에서 시작되어 성장하는 것으로 보고하고 있다. 또한 최근 L. Xu 등에 의해 이러한 적층결합이 γ/γ' 계면뿐만 아니라 γ' 내에서도 발생하여 γ' 이 η 상으로 상변태가 일어나는 것이 관찰되기도 하였다[31]. 이러한 η 상 생성기구 관점에서 IN740은 Ti:Al 분율이 2:1로서 η 상 생성이 용이하며, 이와는 달리 LESS 1은 Ti:Al분율을 1:1로 설계함으로 η 상 생성을 제어한 것으로 판단된다.

4. 결 론

700°C의 고온 주증기 사용을 통해 발전 효율을 증가시키기 위한 HSC 석탄화력발전에 적용하기 위해 유해상을 제어한 Ni 기 초내열합금 LESS 1을 설계하고 고온에서의 상 안정성에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최근 Special metals사에서 제시된 IN740 Ni 합금에

대해 전산모사 프로그램을 통한 상분석시, 700°C에서 γ' 분율이 감소되며, 고온 강도 저하에 영향을 미칠 수 있는 4.7%의 η 상과 6.2%의 σ 상이 석출됨을 확인하였다.

2) σ 상 생성에 영향을 미치는 중요 원소는 Cr과 Mo였으며, Cr은 기존 25 wt%에서 22 wt%로, Mo는 0.5 wt%에서 0 wt%로 변경하여 σ 상 생성온도를 750°C에서 600°C로 저하시켰다.

3) η 상 제어를 위한 중요 원소는 Al과 Ti였으며, η 상이 완전 제거되는 3가지 조성 중 IN740 대비 크립강도 25% 향상, 고온강도 38% 향상, 열팽창 계수는 유사한 조성을 최적 조성으로 선택하였고 이를 LESS 1 (Low Eta Sigma Superalloy) 합금으로 명명하였다. 설계한 LESS 1의 최종 조성은 Ni-22wt%Cr-20wt%Co-1.5wt%Al-1.5wt%Ti-2wt%Nb이다.

4) LESS 1 제조 후 미세조직 평가 결과, 결정립의 크기는 약 150 μm 이며, 중요 석출상인 γ' 은 35 nm로서 기지내 균일하게 분포하였다. 800°C에서 300 시간 동안 열간노출 후 γ' 은 97 nm로 조대화 되었으며, 이는 IN740과 유사한 정도로서 고온에서 사용 가능한 조직 안정성을 나타내었다.

5) 동일 열간 노출 조건에서 IN740은 결정입계에서 σ 상과 η 상이 검출되었으며, 특히 η 상에 의해 γ' 무석출영역이 존재하였으나, LESS 1은 유해상 제어 합금 설계를 통해 이러한 TCP상과 무석출영역이 없는 고온에서 상 안정성이 매우 높은 합금임을 확인하였다.

Reference

- [1] Briall V, Proc. of the 5th Inter. Conf. Advances in Materials Thechnology for Fossil Power Plants, "Overview of Oxy-Combustion Technology for Utility Coal-Fired Boilers", ASM, Marco Island, (2007) 968-981.
- [2] Yamamoto R, Kadoya Y, Nakano T, Tanaka Y, Magoshi R, Kurata S, Ueta S and Noda T, Proc. of the 5th Inter. Conf. Advances in Materials Thechnology for Fossil Power Plants, "Development of Ni-Based Superalloy for Advanced 700°C Class Steam Turbines", ASM, Marco Island, (2007) 434-446.
- [3] Fukuda M, Proc. of the Inter. Conf. on Power Engineering, "The Next Generation of USC Technology in Japan", Zhejiang University Press, Hangzhou, (2007) 20-25.
- [4] Cao Y, Wei X, Wu J, Wang B and Li Y, Proc. of the Inter. Conf. on Power Engineering, "Development of Ultra Supercritical Power Plant in China", Zhejiang University Press, Hangzhou, (2007) 231-236.
- [5] Otsuka T and Kaneko M, Proc. of the Inter. Conf. on Power Engineering, "Development History and Operation Experience of Ultra Supercritical Power Plants", Zhejiang University Press, Hangzhou, (2007) 214-218.
- [6] Viswanathan R, Purgert R and Rao U, Proc. of the 2nd Conf. on Energy Technology Towards a Clean Environment, "Materials for Ultra Supercritical Coal Fired Power Plant Boilers", King Mongkut's University of Technology, Phuket, (2003).
- [7] Knežević V, Balun J, Sauthoff G, Inden G and Schneider A,

- Mater. Sci. Eng. A, "Design of Martensitic/Ferritic Heat-Resistant Steels for Application at 650°C with Supporting Thermodynamic Modelling", **477** (2008) 334-343.
- [8] Viswanathan R and Bakker W, J. Mater. Eng. Perf., "Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants- Boiler Materials: Part 1", **10** (2001) 81-95.
- [9] Viswanathan R and Bakker W, J. Mater. Eng. Perf., "Materials for Ultrasupercritical Coal Power Plants- Boiler Materials: Part 2", **10** (2001) 96-101.
- [10] Rösler J, Götting M, Genovese DD, Böttger B, Kopp R, Wolske M, Schubert F, Penkalla HJ, Seliga T, Thoma A, Scholz A and Berger C, Adv. Eng. Mater., "Wrought Ni-Base Superalloys for Steam Turbine Applications beyond 700°C", **5(7)** (2003) 469-483.
- [11] Sato J, Kamoshida H and Imano S, Proc. Of the 6th Inter. Conf. Advances in Materials Thechnology for Fossil Power Plants, "Alloy Design of Ni-base Superalloys Aiming for over 750°C Class A-USC Steam Power Plant", ASM, Santa Fe, (2010) 386-392.
- [12] Maurer GE and Patel AD, Adv. Sci. Technol., "Alloy Design and Processing Challenges for Advanced Power Systems: an Alloy Producer's Perspective", **72** (2010) 22-30.
- [13] Tancrét F, Bhadeshia HKDH and Mackay DJC, Mater. Sci. Technol., "Design of a Creep Resistant Nickel Base Superalloy for Power Plant Applications Part 1 - Mechanical properties modelling", **19** (2003) 283-290.
- [14] Tancrét F, Bhadeshia HKDH, Mater. Sci. Technol., "Design of a Creep Resistant Nickel Base Superalloy for Power Plant Applications Part 2 - Phase Diagram and Segregation Simulation", **19** (2003) 291-295.
- [15] Tancrét F, Sourmail T, Yescas MA, Evans RW, Mcaleese C, Singh L, Smeeton T and Bhadeshia HKDH, Mater. Sci. Technol., "Design of a Creep Resistant Nickel Base Superalloy for Power Plant Applications Part 3 - Experimental results", **19** (2003) 296-302.
- [16] Jablonski PD, Hawk JA, Cowen CJ and Maziasz PJ, JOM, "Processing of Advanced Cast Alloys for A-USC Steam Turbine Applications", **64** (2012) 271-279.
- [17] Furrer D and Fecht H, JOM, "Ni-Based Superalloys for Turbine Discs", **51** (1999) 14-17.
- [18] Patel SJ, JOM, "A Century of Discoveries, Inventors and New Nickel Alloys", **58** (2006) 18-20.
- [19] Zhao S, Xie X, Smith GD and Patel SJ, Mater. Sci. Eng. A, "Microstructural Stability and Mechanical Properties of a New Nickel-based Superalloy", **355** (2003) 96-105.
- [20] Evans ND, Maziasz PJ, Swindeman RW and Smith GD, Scr. Mater., "Microstructure and Phase Stability in INCONEL Alloy 740 during Creep", **51** (2004) 503-507.
- [21] Long F, Yoo YS, JO CY, Seo SM, Jeong HW, Song YS, Jin T and Hu ZQ, J. Alloys. Compd., "Phase Transformation of η and σ Phases in an Experimental Nickel-Based Superalloy", **478** (2009) 181-187.
- [22] Zhao JC, Ravikumar V and Beltran AM, Metall. Mater. Trans. A, "Phase Precipitation and Phase Stability in Nimonic 263", **32A** (2001) 1271-1282.
- [23] <http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20740.pdf>.
- [24] Ohno T, Toji A, Uehara T, Bao G, Sato T, Sato J and Imano S, Proc. of the 5th Inter. Conf. Advances in Materials Thechnology for Fossil Power Plants, "Development of Low Thermal Expansion Ni Base Superalloy for Steam Turbine Applications", ASM, Marco Island, (2007) 377-390.
- [25] Jablonski PD, Alman DE, Int. J. Hydrogen Energy, "Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Experimental Low Coefficient of Thermal Expansion (CTE) Ni Base Alloys", **32** (2007) 3705-3712.
- [26] Yao JH, Elder KR, Guo H and Grant M, Phys. Rev. B, "Theory and Simulation of Ostwald Ripening", **47** (1993) 14110-14125.
- [27] Zhao S, Xie X, Smith GD and Patel SJ, Mater. Lett., "Gamma Prime Coarsening and Age Hardening Behaviors in a New Nickel base Superalloy", **58** (2004) 1784-1787.
- [28] Keun-Soo Kim, Dong-Hwan Lee, Bon-Heun Koo, Chan-Gyu Lee, Jong-Hoon Lee and Seung-Joo Choi, J. Kor. Inst. Met. & Mat., "Study of precipitation and growth of γ' phase in Mar-M247 Ni base superalloy" **35** (1997) 399-404.
- [29] Reed RC, The Superalloys Fundamentals and Application, Cambridge University Press, Cambridge (2006) 40.
- [30] Vucht JHNV, J. Less-Common Metals., "Influence of Radius Ratio on the Structure of Intermetallic Compounds of the AB3 Type", **2** (1966) 308-322.
- [31] Xu L, Cui C and Sun X, Mater. Sci. Eng A, "The Effect of Co and Ti Additions on Microstructures and Compressive Strength of Udimet 710", **528** (2011) 7851-7856.