

# 고온 노출 니켈기 초내열합금 터빈 블레이드의 Cr/Ti/Al 성분이 고온 산화에 미치는 영향

최병학<sup>1†</sup> · 한성희<sup>1</sup> · 김대현<sup>1</sup> · 안종기<sup>2</sup> · 이재현<sup>3</sup> · 최광수<sup>4</sup>

<sup>1</sup>강릉원주대학교 신소재금속공학과, <sup>2</sup>한화에어로스페이스, <sup>3</sup>창원대학교 신소재공학부,  
<sup>4</sup>국립과학수사연구원 서울과학수사연구소 이공학과

## Effect of Cr/Ti/Al Elements on High Temperature Oxidation Behavior of a Ni-Based Superalloy with Thermal Exposure

Byung Hak Choe<sup>1†</sup>, Sung Hee Han<sup>1</sup>, Dae Hyun Kim<sup>1</sup>, Jong Kee Ahn<sup>2</sup>,  
Jae Hyun Lee<sup>3</sup>, and Kwang Soo Choi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Metal and Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University,  
Gangneung 25457, Republic of Korea

<sup>2</sup>Hanwha Aerospace, Sunghnam 13488, Republic of Korea

<sup>3</sup>School of Material Science & Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Republic of Korea

<sup>4</sup>Engineering Division, National Forensic Service Seoul Institute, Seoul 08036, Republic of Korea

(Received November 11, 2022 : Revised February 20, 2023 : Accepted February 23, 2023)

**Abstract** High-temperature oxidation of a Ni-based superalloy was analyzed with samples taken from gas turbine blades, where the samples were heat-treated and thermally exposed. The effect of Cr/Ti/Al elements in the alloy on high temperature oxidation was investigated using an optical microscope, SEM/EDS, and TEM. A high-Cr/high-Ti oxide layer was formed on the blade surface under the heat-treated state considered to be the initial stage of high-temperature oxidation. In addition, a PFZ ( $\gamma'$  precipitate free zone) accompanied by Cr carbide of  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  and high Cr-Co phase as a kind of TCP precipitation was formed under the surface layer. Pits of several  $\mu\text{m}$  depth containing high-Al content oxide was observed at the boundary between the oxide layer and PFZ. However, high temperature oxidation formed on the thermally exposed blade surface consisted of the following steps: ① Ti-oxide formation in the center of the oxide layer, ② Cr-oxide formation surrounding the inner oxide layer, and ③ Al-oxide formation in the pits directly under the Cr oxide layer. It is estimated that the Cr content of Ni-based superalloys improves the oxidation resistance of the alloy by forming dense oxide layer, but produced the  $\sigma$  or  $\mu$  phase of TCP precipitation with the high-Cr component resulting in material brittleness.

**Key words** Ni-based superalloy, thermal exposure, high temperature oxidation, Cr/Ti/Al oxide, precipitate free zone.

## 1. 서 론

Ni기 초내열합금으로 제조된 터빈 블레이드가 당하는 고온 산화는 Cr 함량에 의존하는 것으로 알려져 있다. 이 것은 합금 중의 Cr은 블레이드 표면에 크롬 산화물( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

부동태 피막으로 치밀하게 형성되어 고온 산화 및 부식을 억제하기 때문이다.<sup>1,2)</sup> 이에 따라 Cr 함량이 큰 초내열합금의 고온 산화 및 고온 부식 저항성이 큰 것으로 보고 되는데,<sup>3-5)</sup> 실제로 16% Cr 함량의 초내열합금 재질은 8% Cr 함량의 CM247LC에 비하여 내산화 및 내부식성이 우수한

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : cbh@gwnu.ac.kr (B. H. Choe, Gangneung-Wonju Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

것으로 평가된다.<sup>6,7)</sup>

Ni기 초내열합금의 고온 산화는 Cr의 산화 거동에 의존하는데, 합금에 포함된 Cr 함량에 따라 고온 산화층 형성에 차이를 보이는 것으로 보고된다. 먼저 Cr 함량이 비교적 적은 RR3300 (2.2%), CMSX-4 (6.4%) 및 CM247LC (8%)의 경우 표면 외부의 Cr 산화층과 내부로 진전된 Al 산화층의 2층으로 구성된다.<sup>8-10)</sup> 이에 비하여 Cr 함량이 높은 RR1000 (15%)의 경우 Ti 성분의 영향으로 표면 외부에 Ti 산화층이 더해진 “TiO<sub>2</sub> → Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” 순서로 구성되는 것으로 정리된다.<sup>11-14)</sup>

여기서 저Cr 합금으로 분류한 CMSX-4 및 CM247LC의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 산화층에는 NiO 및 스피넬 구조[(Ni,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] 산화물을 동반한다.<sup>8,9)</sup> 고Cr 합금으로 분류되는 초내열합금의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화층 표면에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 층이 형성되는데 불안정하여 박리되는 현상을 보인다.<sup>11,12)</sup> 그리고 저Cr 및 고Cr 합금의 모든 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 표면으로부터 내부로 침투하는 양상을 보이는데, 이것은 고Cr 합금에서 더욱 가속화된다. 특히 고Cr 합금에 포함된 Ti은 이러한 Al 산화층 침투를 돕는 것으로 추정된다.<sup>11,12)</sup>

표면층 또는 내부로 침투한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화층 직하에는 PFZ (precipitate of  $\gamma'$  free zone)이 형성된다. 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화층 형성에 기여한 Al 성분이 Ni<sub>3</sub>Al 화합물인  $\gamma'$  석출상 구성 원소이기 때문이다. 즉  $\gamma'/\gamma$  기판에 포함된  $\gamma'$  형성원소로서 Al 성분이 Al 산화물 형성을 위하여 diffuse-out하였기 때문에 PFZ 띠가 만들어 지는 것이다.<sup>13,14)</sup> 이와 같이 2층 또는 3층 구조의 산화층과 PFZ 형성이 일반적으로 Ni기 초내열합금에 보고되는 고온 산화현상이다.

본 연구에서는 고온에서 장시간 노출된 터빈 블레이드에 발생된 고온 산화 현상을 고찰하였다. 연구에 사용된 시료는 니켈기 초내열합금 재질이며, 이것의 블레이드 외부 표면의 열차폐 코팅층을 제외한 블레이드 팁 내부 기조직에 대한 분석이다. 터빈 블레이드의 재질은 먼저 열처리 상태에서 고온 산화를 당한다. 이것은 주로 용체화 처리 과정에서 발생하는 고온 산화인데, 블레이드 내부 팁 내부 주변은 열차폐 코팅이 없고 단지 열처리 고온 산화가 잔존하는 부위이다. 그리고 이것이 가스 터빈의 고온 분위기에서 장시간 노출될 때 더욱 적극적인 고온 산화 및 피트 부식이 유발될 수 있다.

본 연구에서는 열처리 상태의 고온 노출 전 블레이드와 고온 노출의 블레이드 기조직과 표면층 고온 산화 현상을 비교 분석하였다. 이를 위해서 고온 노출 전과 고온 노출 후 블레이드 팁의 동일한 부위에서 시료를 채취하였으며, 육안으로부터 저배율 광학현미경 및 고배율 주사전자현미경 관찰을 수행하였다. 또한 산화층 성분의 구성 양상

과 화학 조성을 Mapping 및 EDS (energy dispersive spectroscopy)로 분석하였으며 투과전자현미경 분석을 통해 고온 산화에 의해 변화되는 상을 확인하였다. 본 연구를 통해 Cr 함량이 높은 재질이 고온 노출 분위기에서 당하는 고온 산화 양상이 고찰되었다. 이를 통해 열차폐 코팅이 배제된 터빈 블레이드 부위의 고온 손상을 이해하고 이에 대한 방지 대책을 강구하는 합금 설계, 열처리 및 코팅 엔지니어링에 활용될 것으로 기대된다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 블레이드는 고온 상태에서 장시간 고온 노출된 것이다. 블레이드는 Table 1 성분의 Ni기 초내열합금 재질이며 진공 정밀 주조한 후 열처리와 표면 열차폐 코팅된 것이다. 본 연구에 적용된 시료는 용체화 처리 및 시효처리 조건과, 열차폐 코팅은 플라즈마를 이용한 YSZ (Ytria stabilized Zirconia, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>) 공정을 거친 후 고온 노출된 블레이드로부터 채취한 것이다.

블레이드 팁의 고온 손상을 분석하고자 고온 노출 전과 고온 노출 후의 초내열합금 블레이드로부터 Trailing Edge 팁 부위 샘플을 채취하였다. 고온 노출 전 블레이드는 열처리만 수행한 것으로서 열처리에 의한 표면 산화를 파악할 수 있는 것이다. 그리고 고온 노출 후 블레이드는 열처리와 코팅이 모두 수행된 것으로서 이것을 가지고 블레이드 고온 노출에 따르는 고온 산화 거동을 분석하였다.

고온 노출 전과 고온 노출 후 블레이드 시험편에 대한 표면 산화층/코팅층 및 미세조직 구성은 광학현미경(OLYMPUS BX51M)과 주사전자현미경(JEOL JP/JSM-7500F)을 이용하여 분석하였다. 또한 표면 생성물 및 미세조직 상의 성분은 AMETEK EDAX ELITE 기종의 EDS로 분석하였다. 상분석을 위해 투과전자현미경(JEOL JEM 2100F)을 활용하였으며 시험편은 집속이온빔(focused ion beam, FIB) 장비(TESCAN, LYRA 3 XMHS)로 채취한 것이다.

## 3. 실험 결과

### 3.1. 산화층 두께 및 전파 양상

터빈 블레이드 팁 부위의 마크로 조직은 Fig. 1과 같다.

**Table 1.** Chemical composition of the tested Ni-based superalloy (wt%).

	Ni	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Nb	Ta
Base	14.0	9.4	2.7	4.9	4.4	2.3	1.9	1.5	

그림에서 코팅 전의 고온 노출 전 블레이드와 코팅된 고온 노출 후 블레이드 조직은 수지상과 결정립으로 구성된다. 이때 수지상 간격은 300~500 μm이며 결정립 크기는 1 mm 정도의 조대 결정립으로 관찰된다. 또한 블레이드 고온 노출 전의 열처리 상태에서 형성된 산화와 고온 노출 상태

에서 형성된 산화 현상에 대하여, 블레이드 팁 부위인 Fig. 1(a)의 A 영역과 Fig. 1(b)의 B 영역을 관찰함으로써 비교 분석하였다.

열처리 상태의 고온 노출 전과 코팅 후 고온 노출 후 블레이드의 산화층 두께 및 전파 양상은 Fig. 2와 같다. 고온

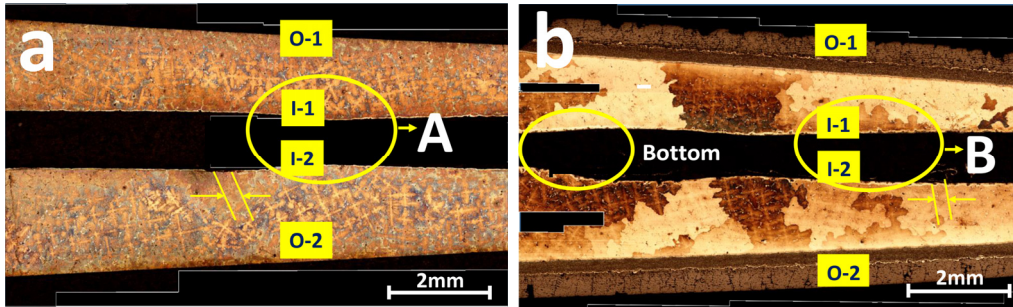


Fig. 1. Macrostructures of turbine blade tips: (a) as heat treatment and (b) thermal exposure blade.

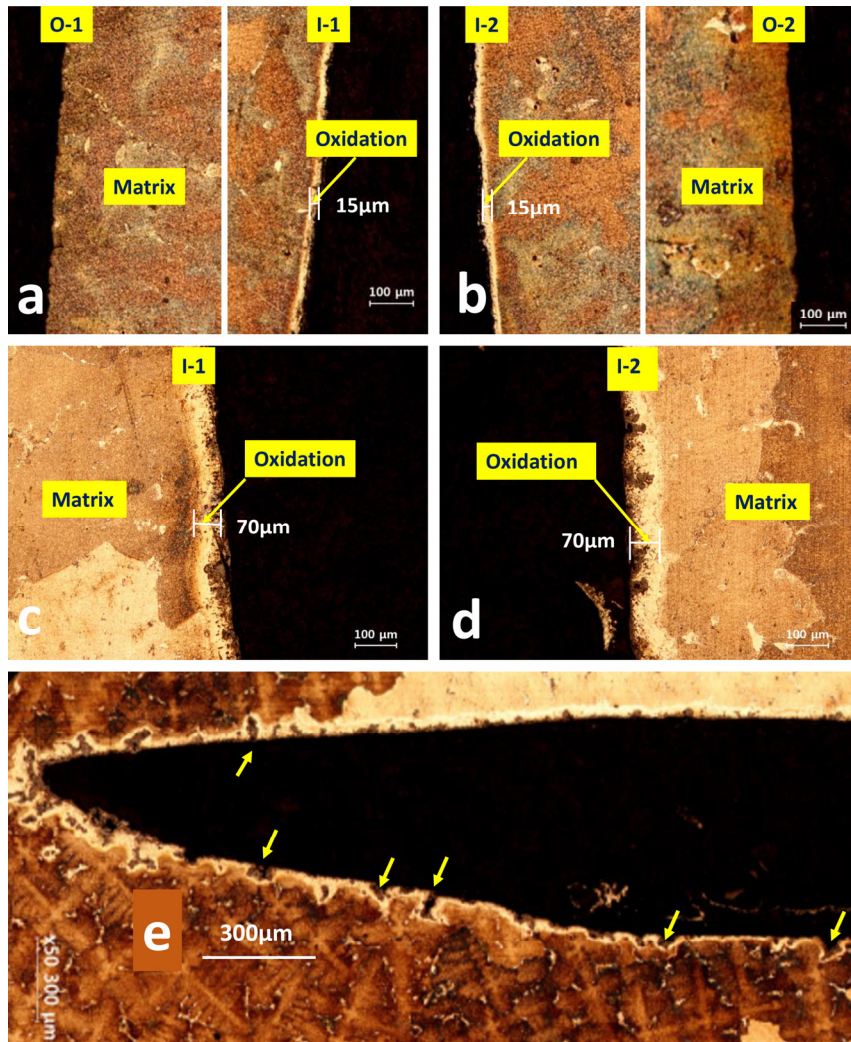


Fig. 2. Oxidation layers of (a, b) as heat treatment and (c, d) thermal exposure blade in turbine blade tips and (e) pit propagation at bottom area of thermal exposure blade.



노출 전 블레이드의 경우 Fig. 2(a, b)와 같이 산화층은 팁 안쪽인 I-1 및 I-2 부위에만 15 μm 두께로 형성되어 있다. 이것은 용체화 열처리 시 생성된 것인데 바깥 부위인 O-1 및 O-2에 비하여 블레이드 표면 가공이 적용되지 않은 것에 기인한다. 여기에 형성된 표면 산화층은 피트가 없이 매끈하고 균일하게 구성되며 이것은 Fig. 3의 SEM 분석 결과와 동일하다. 즉 열처리 정도의 고온 노출은 표면 치밀한 산화막을 형성하는데 산화가 표면 피트를 유발하지는 않으며, 공정상이나 편석을 동반하는 수지상간 또는 입계를 따라 전파하지 않는 것으로 관찰된다.

이에 비하여 고온 노출 후 블레이드의 경우 Fig. 2(c, d)와 같이 산화층은 팁 안쪽인 I-1 및 I-2 부위에 70 μm 두께로 형성되어 있다. 이것은 블레이드 열처리와 이후 고온 노출에 의해 55 μm 정도 더 두껍게 형성된 것 보여 진다. 그런데 여기에 형성된 산화층은 고온 노출 전과 다르게 고온 산화에 기인하는 피트 형성을 동반한다. 또한 표면 산화층은 Fig. 2(e)에서와 같이 입계 또는 수지상간을 따라 블레이드 내부로 진전하는 양상이 관찰된다. 이로부터 블레이드 고온 노출에 따른 급격한 산화는 표면 피트를 유발하고 편석의 경계를 따라 우선적으로 침투 전파하는 것을 알 수 있다.

3.2. 고온 노출 전 블레이드 열처리 상태의 산화층 분석

고온 노출 전 블레이드의 고온 산화는 초내열합금 블레이드의 주조 후 열처리 상태에서 발생하는 것으로서, 고온 노출 전 블레이드 팁 표면의 고온 산화는 Fig. 3과 같다. 그

림에서 표면 산화층 두께는 약 15 μm이며 여기에는 Fig. 3(a)와 같이 Cr 및 Ti 성분이 집적된 것으로 측정되어 산화 생성물이 (Cr/Ti) 산화물인 것으로 판단된다. 특히 Cr 성분은 표면부로부터 깊이에 따라 “S-1 → S-2 → S-3” 함량이 “29% → 12% → 6%” 정도로 감소한다. 이에 비하여 표면부 Ti 성분은 깊이에 따라 “19% → 16% → 22%”로 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 표면부의 이 정도 Ti 함량은 본 연구에 사용된 초내열합금 성분인 4.4%에 비하여 매우 큰 수치로 표면 산화층에 Ti 집적을 의미한다.

표면부의 Al 함량이 “0.78% → 1.61% → 3.53%”로 일반 산화물 함량에 비하여 낮게 측정되는 것은 표면 산화층으로부터 Cr과 더불어 Al이 확산 방출되었기 때문으로 보여 진다. 실제 Fig. 3(b)에서 표면 PFZ 부위의 Al 함량은 12.7%로 높게 잔존하여 Al이 표면 산화층으로 확산된 것을 입증한다. 또한 Fig. 3(a)의 기지(matrix) 부위 Cr 함량이 본 초내열합금의 성분인 16%에 비하여 낮은 것은 표면에 인접한 기지 부위의 Cr 성분이 확산 방출된 것 때문으로 보여 진다.

기판인 기지(matrix)와 산화층 사이에는 Fig. 3과 같이 PFZ (precipitate free zone)으로 불리는 γ' 고갈 지역이 발생된다. 이것은 이 지역에 γ' 형성 원소인 Al 및 Ti이 표면 산화층 형성에 기여하여 표면으로 확산되어 빠져 나가기 때문이다.<sup>13,14)</sup> 이것은 표면 산화층 S-3를 분석한 Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)에서 이곳에 집적된 Al/Ti 성분이 각각 3%/22% 및 12%/11% 정도로 높게 측정된 것으로부터 확인된다.

또한 PFZ에는 TCP (topologically close-packed phase) 형

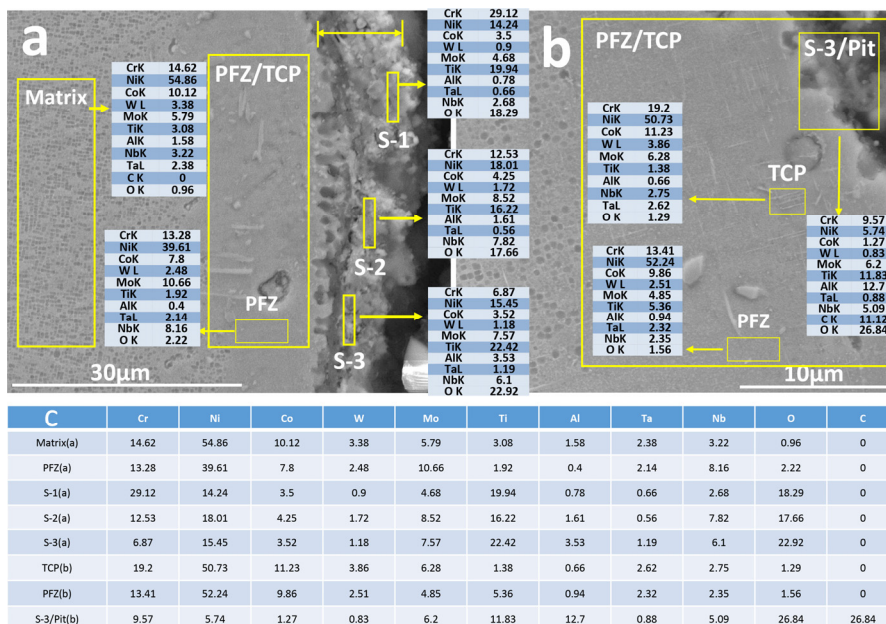


Fig. 3. Oxidation surfaces of as heat treatment blade at (a) surface, (b) pit and (c) table of chemical composition.

상의 침상 또는 입방정 석출이 Fig. 3 (SEM) 및 Fig. 4 (TEM) 와 같이 관찰된다. Frank-Kasper 상으로 알려진 TCP 상은 4면체 기반으로 하는 고유한 결정학적 특성을 가지고 있는데, 복잡한 결정 구조와 물리적 특성으로 알려진 가장 큰 금속간화합물 그룹 중 하나이다.<sup>15-17)</sup> 이것은 주기적 및 비주기적 구조의 조합으로 인해 일부 TCP 단계는 준결정에 속하며, 초내열합금에서 TCP는 Cr 편석에 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>15-17)</sup> TCP 종류로  $\sigma$ ,  $\mu$  ( $\mu$ ), P, R,  $\delta$  등이 있는데 이들은 고Cr 성분이며 석출로 인한 재질 경화와 취성을 동반하는 것으로 보고된다.<sup>16,17)</sup> Fig. 3(b)의 EDS 분석과 같이 TCP 집적 지역이 함유하는 Cr 성분은 19 %이고 이들을 제외한 PFZ의 Cr 성분은 13 %로 측정되어, PFZ에는 고Cr 성분의 TCP로 추정되는 침상의 상들이 석출된 것으로 판단된다.

Fig. 3에서 표면층에 부식 기공을 동반하는 산화층이 형성된 것을 알 수 있다. 먼저 Fig. 3(a)에서 표면 산화층은 표면으로부터 고Cr (29 %) → 중Cr (12 %) → 저Cr (6 %)로 변화되는 Cr 함량을 가지고 있으며, 산화층 모든 깊이에 걸쳐 고Ti (19/16/22) 성분을 함유하는 것으로 측정된다. 또한 Fig. 3(a, b)와 같이 표면 하부 S-3 지역으로부터 표면 산화층은 고Ti (22 %/11 %) 함량과 더불어 고Al (3 %/12 %) 성분의 집적이 특징적으로 관찰된다. 이러한 표면층의 고Ti/고Al 성분 집적은 이곳으로 두 성분이 확산되어 온 것을 의미하며, 이로 인하여 표면층 직하에 저Ti/저Al 성분으로  $\gamma'$  석출 고갈의 PFZ 형성 이유가 잘 설명된다.<sup>13,14)</sup> 즉

초내열합금 재료의 고온 노출 전 열처리 상태에서 발생하는 초기 산화 조건에서도 표면으로부터 Cr 함량 변화 및 고Ti 산화물 형성, 그리고 산화층과 PFZ 경계를 뚫고 생성되는 Al 산화물의 구성과 PFZ 형성이 확인된다. Fig. 3에서 Co/W/Mo/Ta 등의 성분은 표면 산화 현상에 관련이 없고 측정 위치에 따라 변화가 적으므로 EDS 분석 표에 생략하였다.

표면 산화층과 기지 조직 사이에 유발된 PFZ ( $\gamma'$  고갈 지역)에 생성된 석출상들을 TEM을 통하여 분석하였다. PFZ의 석출상은 Fig. 4(a, b)와 같이 구상의 Cr 탄화물과 입방체 석출상으로 관찰된다. Fig. 4(a)에서 구상의 Cr 탄화물은 고Cr (57 %) 및 고C (1.88 %) 성분인 것으로 측정되며, Fig. 4(b)에서 TCP 추정입방체 석출상은 고Cr (31.22 %) 및 고Co (42.49 %) 성분인 것으로 측정된다.

Fig. 4(c)는 Cr 탄화물에 대한 회절도형인데 이것은 기지인  $\gamma$ 와 동일한 정대축( $z = 110$ )에서 (200) 및 (111) 면의 1/3과 2/3 위치에 회절점이 존재하는 전형적인  $Cr_{23}C_6$  타입 입도형이다. 즉 기지  $\gamma$  (fcc,  $a = 3.5 \text{ \AA}$ )와 면방향으로 석출하는 Cr 탄화물은 기지  $\gamma$ 와 동일한 fcc 격자이며 격자상수가  $\gamma$ 보다 3배 큰 격자 상수( $a = 10.5 \text{ \AA}$ )의  $Cr_{23}C_6$ 인 것으로 해석된다.<sup>18)</sup>

Fig. 4(d)는 TCP 추정의 석출상으로부터 얻어지는 회절도형인데 회절점들은 fcc 정대축  $\langle 110 \rangle$ 에서 기지  $\gamma$ 상에 대하여 (200) 및 (111) 면의 1/6 위치에 존재한다. 즉 본 연구에서 관찰된 TCP 석출상은 그림과 같이 (000)~(200) 및

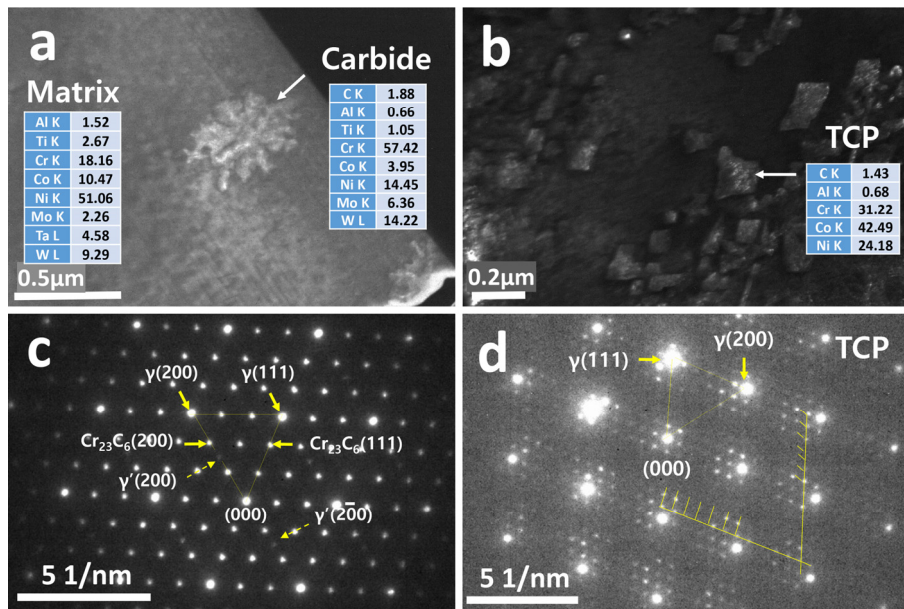


Fig. 4. TEM analyses in PFZ: (a, b) morphologies and EDS analyses and (c, d) diffraction patterns of carbide and TCP-like precipitate at  $z = \langle 110 \rangle$ .

(000)~(111) 면 사이에 6개의 회절점들이 존재하는 회절도형으로 구성된다. 이것은 석출상을 기지인  $\gamma$ 상과 동일한 fcc 격자로 가정할 때, 석출상은  $\gamma$ 의 격자상수에 비하여 6배 큰 것을 의미한다. 즉 Fig. 4(d) 회절도형으로부터 해석되는 상은 “fcc,  $a = 21.6 \text{ \AA}$ ” 격자인 것으로 추정된다. 물론 이러한 TCP 추정 석출상이 단사 또는 삼사정계 등 격자 구조의 새로운 상으로 밝혀질 수 있겠지만, 아직 다른 연구에서도 이러한 회절도형이 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 이것이 기지  $\gamma$ 상과 정확한 정합을 이루며 석출하는 고Cr-고Co (31Cr-42Co) 성분의 fcc 유사상으로 추정한다.

Ni가 초내열합금에서 보고되는 TCP 석출상 중에서 Fig. 4(b)와 같이 고Cr-고Co 성분 구성 상이 될 수 있는 것은  $\sigma$ , P,  $\mu$  및 R상이다. Rae et al.<sup>16)</sup>의 RR2071 (Ni-6Cr-9Co-4Mo-5Al-7Ta-1Ti-2Re)에서 고Cr-고Co 성분의 TCP는  $\sigma$ 상 (23Cr-15Co-13Mo-5Re,  $a = b = 8.78 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.54 \text{ \AA}$ ), P상 (20Cr-14Co-20Mo-14Re,  $a = 16.98 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.07 \text{ \AA}$ ),  $\mu$ 상 (16Cr-16Co-26Mo-9Re,  $a = b = 4.755 \text{ \AA}$ ,  $c = 25.83 \text{ \AA}$ ), R상 (22Cr-18Co-21Mo-7Re,  $a = b = 10.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.34 \text{ \AA}$ )으로 제시된다. 또한 Darolia et al.<sup>18)</sup>의 Alloy 800 (Ni-8Cr-7Co-1Mo-5Al-5Ta-1Ti-3Re)에서도 유사하게 고Cr-고Co 성분의 TCP는  $\sigma$ 상 (54Cr-12Co-6Mo,  $a = b = 9.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.86 \text{ \AA}$ ), P상 (25Cr-10Co-6Mo-19Re,  $a = 17.2 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.86 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.2 \text{ \AA}$ ),  $\mu$ 상 (25Cr-15Co-7Mo-18Re,  $a = b = 9.0 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.8 \text{ \AA}$ )으로 제시된다. 또한 Qin et al.<sup>19)</sup>의 K446 재질에서  $\mu$ 상은 기지인  $\gamma$

상과 “ $\langle 0001 \rangle_{\mu} // \langle 111 \rangle_{\gamma} \ \& \ \langle 1010 \rangle_{\mu} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ ”의 방위 관계를 유지하는데, 격자상수가 큰  $\mu$ 상의 회절도형이  $\gamma$ 상 주회절점 사이에 4~6배 격자상수 관계로 배치되어 위성 회절점 현상을 나타낸다.

여기서 Fig. 4(d) 회절도형의 fcc-like 추정 격자상수가  $21.6 \text{ \AA}$  정도로 매우 큰 것과 Mo와 Re 성분이 본 연구 초내열합금 재질에서 함량이 적은 것을 고려한다면, 본 연구의 Fig. 4(b, d)에서 관찰되는 상은 31Cr-42Co 성분의  $\mu$  또는 R상의 가능성이 있다. 또한 Fig. 4(d)와 유사한 모재 주변의 위성회절점 현상이 준결정인 “complex intermetallics” 상에서 보고되고 있는 바 이에 대한 고찰도 필요하다.<sup>20)</sup> 이외에  $\gamma$ 상 주요 회절점 주변의 6개 위성 회절점들을 MC 탄화물로 해석하는 경우도 있는데, 본 연구에서는 이것을 1개의 정대축으로만 추정한 상황이므로 다양한 정대축 분석이 필요하다.

### 3.3. 고온 노출 상태의 블레이드 산화층 분석

고온 노출 블레이드 팁의 고온 산화는 초내열합금 재질의 열처리 산화층 이후 고온 분위기에서 장시간 동안 노출되면서 계속적으로 형성된 산화층이다. 코팅층을 제외한 고온 노출 후 블레이드 팁 내부 부위인 Fig. 1(b)의 I-1/I-2 지역의 표면과 “Bottom” 부위에 대한 고온 산화 양상은 Fig. 5와 같다.

고온 노출 블레이드 표면에서 관찰되는 산화층은 Fig. 5(a)와 같이 “A ( $10 \mu\text{m}$ , 표면 산화층)  $\rightarrow$  B ( $20 \mu\text{m}$ , 피트 발

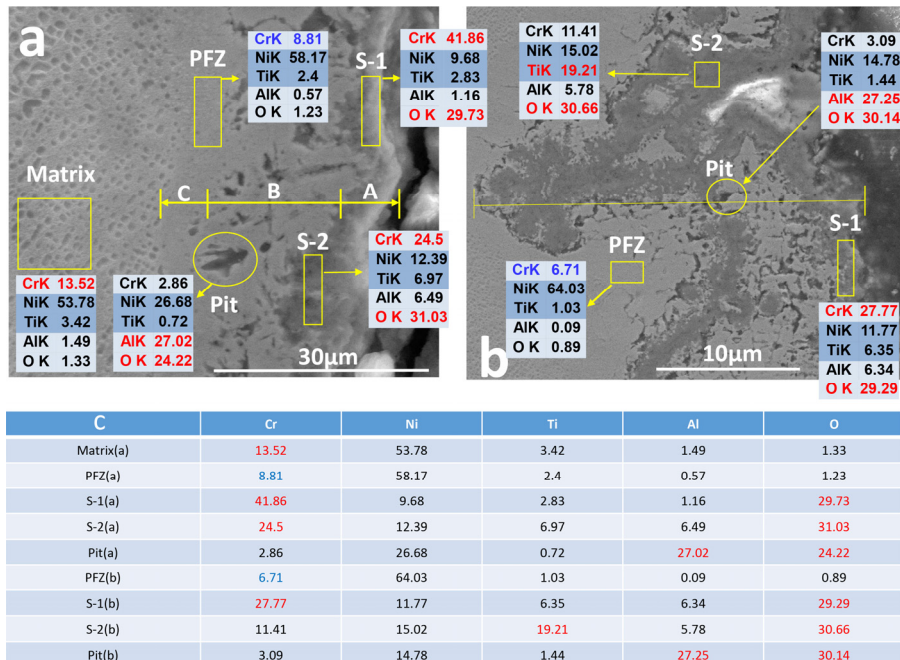


Fig. 5. Oxidation surfaces of thermal exposure blade at (a) surface, (b) bottom area and (c) table of chemical composition.



생 PFZ) → C (10 μm, 피트 미발생 PFZ)” 정도로 구성된다. 먼저 A 지역의 표면 산화층은 S1 및 S2 EDS 분석 결과와 같이 고Cr (41% → 24%) 성분이 집적된 것으로 측정된다. 또한 산화층 직하에는 30 μm 두께의 석출상 고갈의 PFZ 부위가 형성되어 있는데 B 지역인 20 μm 정도까지는 흑색의 피트가 발생하며, 그 이하의 C 지역에는 피트 미발생 PFZ로 관찰된다. 피트 부위는 고Al-고산소(27Al-24O) 성분이 집적되어 이것이 Al-Oxide로 추정된다. B 지역(피트 발생 PFZ) 및 C 지역(피트 미발생)의 Cr 함량은 8% 및 2%로 감소되는데 이것은 Cr이 표면으로 확산된 것에 기인한다. 또한 피트 미발생 C 지역의 Al 함량이 0.57%로 낮아지는데, 이것은 Al 성분이 피트 부위 Al-Oxide로 확산된 것에 기인한다. 이러한 PFZ 지역은 γ'-Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) Al 성분 부족으로 인하여 Al을 주 성분으로 하는 γ'-Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) 석출상 고갈의 특징을 보이는 것이다.<sup>13,14)</sup>

Fig. 5(b)는 고온 노출 블레이드 팁 내부 안쪽에 위치한 Fig. 1(b)의 “Bottom” 부위에서 고온 산화를 관찰한 것이다. 그림에서 표면 산화층은 30 μm 깊이까지 침투한 것으로 관찰된다. 산화층 성분은 S-1에서 대체로 고Cr-고Ti-고산소(27Cr-6Ti-29O)이며 산화층과 모재 경계에 전반적으로 발생된 흑색의 피트로부터 고Al-고산소(27Al-30O) 성분이 측정된다. 이러한 EDS 분석 결과로부터 S-1 및 피트 부위는 (Cr,Ti)-Oxide 또는 Al-Oxide인 것으로 확인된다. “Bottom” 부위 PFZ의 Cr 성분이 6% 정도로 낮아지는데 이것은 Cr이 표면 산화층으로 확산되기 때문이다. 또한 이곳의 Al 성분도 0.09%로 매우 감소하는데 이것도 PFZ의 Al이 근처 피트 산화물이나 표면 산화층으로 확산하기 때문이다. 이 지역의 Al 성분 고갈은 결국 γ'-Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) 석출상 고갈을 유발하여 PFZ를 형성하는 것이다.

Fig. 6은 “Bottom” 지역 중에서 다른 부위에 대한 분석 결과이다. 이곳은 앞 Fig. 1(b)의 “Bottom”과 같이 집중적인 산화와 피트가 발생된 지역인데, SEM으로 관찰하면

Fig. 6(a)와 같이 피트 직하에 산화층이 띠 형태로 존재한다. 또한 이것을 확대 관찰하면 Fig. 6(b)와 같이 표면부 산화층(S-1)과 내부 산화층(S-2)로 구분되며 이들 사이에 피트와 γ' 석출상 고갈의 PFZ 지역으로 구성된다. 여기서 산화층은 고Cr-고Ti 성분의 산화물인데 표면에 가까운 지역인 S-1의 경우 고Cr (20Cr-9Ti) 성분이며 내부 S-2의 경우 고Ti (9Cr-17Ti) 성분으로 분석되는 특징을 보인다. 이것은 Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)에 나타난 S-1 (41Cr-2Ti, 27Cr-6Ti) 및 S-2 (24Cr-6Ti, 11Cr-19Ti) 지역에서 측정되는 Cr-Ti 성분 분석 결과와 유사하게 일치한다.

그리고 Fig. 6(b)의 흑색 피트는 고Al-고산소(25Al-32O) 성분의 집적이 측정되어 이것이 Al-Oxide로 판단된다. 또한 산화층 주변에 생성된 γ' 석출 고갈의 PFZ에는 Cr/Ti/Al 함량이 적는데 이것은 이 성분들이 산화층으로 확산되기 때문이다. 특히 γ' 구성 원소인 Al 성분이 고갈됨으로써 이 부위에 γ'-Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) 석출이 고갈된 PFZ가 형성되는 것이다.<sup>13,14)</sup>

## 4. 고 찰

### 4.1. 고온 산화 기구

Ni기 초내열합금의 고온 산화 거동은 Cr 함량 기준에 따라 분류할 수 있다. Table 2는 문헌에 제시된 결과를 바탕으로 고온 산화 양상을 저Cr 계열(RR3300, CMSX-4, CM247LC) 및 고Cr 계열(RR1000, IN738LC)로 분류해 본 것이다.<sup>8-13)</sup> 표에서 저Cr 합금들은 비교적 Ti 함량이 낮으며, 고Cr 합금들은 Ti 함량이 높은 특징이 확인된다.

저Cr 합금들의 고온 산화에 대한 문헌 결과를 종합하면 산화층은 표면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 내부 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 2층으로 구성된다.<sup>8-10)</sup> 표면의 Cr 산화층은 Ni-Cr-Co-Al 산화물 복합 구성이며 내부 Al 산화층으로부터 기지로 침투하는 일부 Al 산화층이 관찰되기도 한다. 이에 비하여 고Cr 합금들의 고

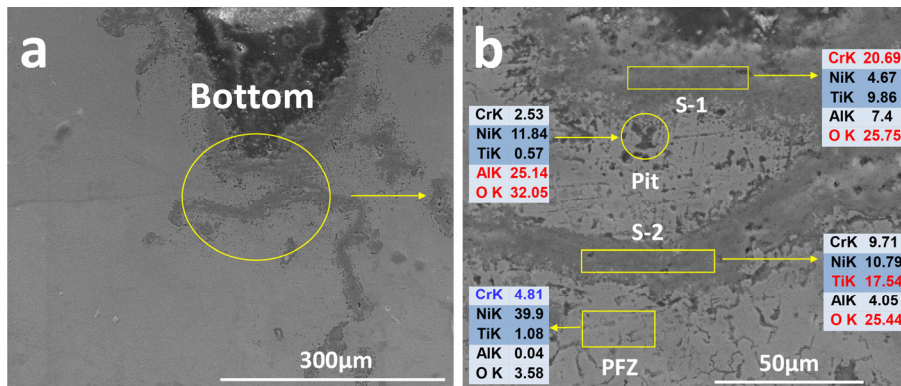


Fig. 6. Oxidation surface of thermal exposure blade at “Bottom” area: (a) low and (b) high magnification.

온 산화에 대한 문헌 결과를 종합하면 산화층은 최외층에  $TiO_2$  형성과 표면 직하의  $Cr_2O_3$  및 내부  $Al_2O_3$ 의 3층으로 구성된다.<sup>11-14)</sup> 또한 표면의 Cr 산화층은 Ni-Cr-Ti 산화물 복합 구성이며 내부 Al 산화층으로부터 기지로 깊게 침투하는 Ti-Al 산화층이 관찰된다. 표면층의 Ti 산화물은 표면에 치밀하게 접착되어 있지 않으며 쉽게 박리되는 특징을 보인다.<sup>12)</sup> 또한 저Cr 및 고Cr 모든 합금의 경우 기지( $\gamma'$ / $\gamma$ )와  $Al_2O_3$  산화층 사이에  $\gamma'$  석출상이 고갈된 PFZ (precipitate free zone)이 형성된다. 이것은  $\gamma'$  ( $Ni_3Al$ ) 구성 요소인 Al 성분이 Al 산화층으로 확산되었기 때문이다.<sup>13,14)</sup>

본 연구의 초내열합금은 고Cr (14Cr) 합금에 속하는데 고Cr 재질의 다른 연구에서 보고되는 분석 결과와 같이 고온 산화층이 표면의  $TiO_2$  및  $Cr_2O_3$ 와 내부의  $Al_2O_3$ 의 3층으로 구성 상황은 서로 유사하다.<sup>11-14)</sup> 이것은 Fig. 3의 고온 노출 전 열처리 상태 블레이드에서 표면의 Cr-Ti 산화물과 Al-Ti 산화물 성분 검출로부터 확인된다. 그런데 이러한 세 종류의 산화물 구성은 Fig. 5와 Fig. 6의 고온 노출 후 블레이드 표면에서 더욱 명확하게 관찰된다. 즉 표면층에서 측정되는 Cr 및 Ti 성분 산화물과 더불어 수백  $\mu m$ 까

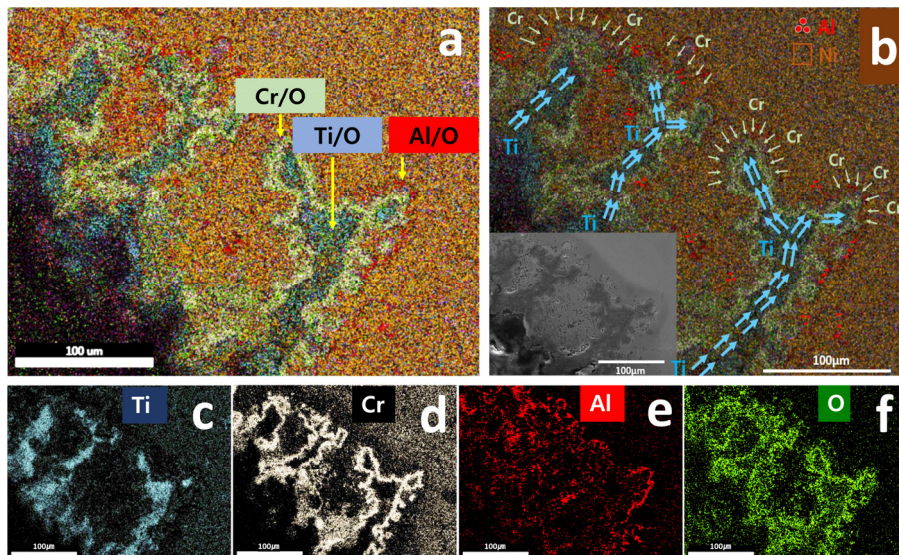
지 침투한 피트에서 측정되는 Al 성분 산화물로부터 이것이 유추된다.

초내열합금 터빈 블레이드의 고온 노출 후 산화 진행 상황을 고찰하고자 블레이드 팁에 대한 Mapping 분석을 수행하였다. Fig. 7은 “Bottom” 부위에 발생한 산화 지역의 주요 성분(Cr, Ti, O, Al) 분포 상황이다. Fig. 7(a)에서 산화는 산화 중심부에 Ti-Oxide와 이것을 치밀하게 둘러싼 Cr-Oxide 및 피트 부위의 Al-Oxide 구성이 확인된다. 이러한 결과는 개별 성분 분석과 일치하는데 Fig. 7(c)에서 Ti 성분은 산화 중심부에 집적하며 Fig. 7(d)에서 Cr 성분이 이것을 감싼 형태로 분포하는 것을 아 수 있다. 또한 Fig. 7(e)에서 Al은 산화층 전반에 걸쳐 분포하는데 특히 Cr 포위층 후방 부위에 집적하는 것으로 관찰된다. Fig. 7(f)에서 산소는 Ti, Cr 및 Al 분포 지역에 공통으로 분포하여 이 지역이 산화물 생성과 관련이 있음을 알 수 있다.

이러한 블레이드 팁 “Bottom” 부위 산화층 형성에 대한 시나리오를 Fig. 7(b) 상황으로 예측하면 다음과 같다. ① 먼저 블레이드 고온 노출 조건에서 표면층은 급격한 산화를 겪게 되는데 이때 Ti 성분이 가장 빠르게 산화되며 블

**Table 2.** Chemical composition of Ni-based superalloys with low and high Cr levels.

Alloy	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Ta	Hf/Zr	Nb/Re
RR3300	2.2	3	5.5	0.4	0.2	5.7	8.5	0.03Hf	6.0Re
CMSX-4	6.4	9.5	6.3	0.6	1.0	5.7	6.5	0.1Hf	2.9Re
CM247LC	8	9	10	0.5	0.7	5.6	3.2	1.4Hf	-
RR1000	15	18.5	-	5	3.6	3	2	0.5Hf	0.06Zr
IN738LC	16	8.3	2.6	1.8	3.4	3.4	1.8	0.12Zr	0.9Nb



**Fig. 7.** Mapping of Ti/Cr/Al/O elements: (a, b) Cr/Ti/Al oxidation and (c-f) mapping results.



레이드 산화층 형성이 내부로 침투한다. ② 합금 성분 중의 Cr은 침투하는 산화층으로 확산되면서 결과적으로 Cr-Oxide가 산화층을 둘러싸는 형태를 보인다. ③ 이러한 Cr 산화층 배후로 피트가 형성되는데 피트는 Al 확산에 의한 Al-Oxide로 구성된다. ④ 산화층 산소가 고Cr 지역인 Cr-Oxide 층에 밀집하는 것으로 볼 때 Cr 산화층이 비교적 치밀한 것을 알 수 있다.

고온 산화가 극심한 고온 노출 후 블레이드에서 산화층은 주조 조직의 편석 영역인 수지상간 영역 또는 결정입계를 따라 우선 진전하는 것으로 추정된다(Figs. 1, 5, 6, 7). Fig. 7에서 블레이드 내부로 침투한 Ti-Oxide 산화층은 Cr-Oxide에 의해 둘러싸이는데 Cr 산화물 배후에 Al-Oxide가 분포한다. 이것은  $Al_2O_3$  산화물이 표면 Cr 산화물 직하에서 “finger type pits”를 유발시킨다는 연구결과들과 잘 일치한다.<sup>11-14)</sup>

고온 산화에서 산소 분자는 해리되어 블레이드 내부로 확산(diffusion-in)되어  $Al_2O_3$  및  $Cr_2O_3$  및 산화물 형성 구동력을 갖지만, 합금 성분 중 Al 및 Cr이 표면으로 확산(diffusion-out)되어 산화물을 형성하는 경향도 보인다. 특히 Al의 확산 이동 속도는 Cr에 비하여 빨라서 표면 최외층에 집적하는데, 이와 같은 Al의 diffusion-out 상황은 Fig. 3 및 Fig. 5 결과와 일치한다. 이것은  $Al_2O_3$  및 평형 산소 분압이  $Cr_2O_3$ 에 비하여 매우 낮기 때문인 것으로 해석된다.

## 5. 결 론

- (1) 고온 노출 전 열처리 상태 블레이드 표면에는 15  $\mu m$  두께의 고온 산화 초기 산화층이 형성되었다. 표면 산화층은 고Cr/고Ti 성분이 집적된 Cr-Ti-Oxide이고, 그 직하에  $\gamma'$  석출 고갈의 PFZ (precipitate free zone) 형성이 관찰된다.
- (2) PFZ 지역에는 고Cr 성분의 Cr 탄화물( $Cr_{23}C_6$ ) 및 고Cr-고Co 성분인 TCP 추정의 입방체 석출물이 관찰된다. 또한 표면층과 PFZ 경계에는 수  $\mu m$  깊이 피트가 관찰되는데 여기에는 고Al 성분의 Al-Oxide 생성이 확인된다.
- (3) 고온 노출 후 블레이드 고온 산화 표면에는 70  $\mu m$  두께 표면 산화층과 수백  $\mu m$  깊이로 진전된 내부 산화층으로 형성되었다. 표면 산화층은 고Cr/고Ti 성분의 Cr-Ti-Oxide인 것에 비하여 내부로 진전된 산화층은 저Cr/고Ti 성분의 Ti-Oxide인 것으로 측정된다. 그리고 표면 산화층 직하에는 PFZ가 형성되어 있고 산화층과 PFZ 경계에는 수백  $\mu m$  깊이까지 침투한 고Al 성분의 Al-Oxide 생성이 확인된다.

- (4) 고온 노출 전 및 고온 노출 후 블레이드 표면에 형성된 고온 산화는 “① 산화층 중심부의 Ti-Oxide 형성 → ② 내부 산화층을 둘러싸는 Cr-Oxide 형성 → ③ Cr 산화층 직하 피트의 Al-Oxide로 형성” 단계로 구성된다.

## Acknowledgement

This work was supported by “Power Generation & Electricity Delivery (No. 20193310100090)” of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning from the Ministry of Trade, Industry and Energy, Republic of Korea. And this research was also supported by “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2023RIS-005).

## References

1. C.-O. A. Olsson and D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **48**, 1093 (2003).
2. H. Fischmeister and U. Roll, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **319**, 639 (1984).
3. J. Potgieter, N. Maledi, M. Sephton and L. Cornish, *Platinum Met. Rev.*, **54**, 112 (2010).
4. Y. Nakagawa, *Superalloys*, p.3, ed. K. A. Green, T. M. Pollock and H. Harada, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) (2004).
5. J. R. Nicholls, N. J. Simms, W. Y. Chan and H. E. Evans, *Surf. Coat. Technol.*, **149**, 236 (2002).
6. K. S. Srinivasa and S. D. Rani, *Int. J. Appl. Res. Mech. Eng.*, **2**, 223 (2013).
7. I. Okada, T. Torigoe, K. Takahashi and D. Izutsu, *Superalloys*, p.707, ed. K. A. Green, T. M. Pollock and H. Harada, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) (2004).
8. C. M. Younes, G. C. Allen and J. A. Nicholson, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, **42**, 80 (2007).
9. D. K. Das, V. Singh and S. V. Joshi, *Mater. Sci. Technol.*, **19**, 695 (2003).
10. M.-S. Chiou, S.-R. Jian, A.-C. Yeh and C.-M. Kuo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 5981 (2015).
11. H. T. Mallikarjuna, W. F. Caley and N. L. Richards, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**, 4838 (2017).
12. J. Wang, H. Xue and Y. Wang, *Rare Met.*, **40**, 616 (2021).
13. S. Cruchley, M. P. Taylor, R. Ding, H. E. Evans, D. J. Child and M. C. Hardy, *Corros. Sci.*, **100**, 242 (2015).
14. S. Cruchley, H. E. Evans, M. P. Taylor, M. C. Hardy and S. Stekovic, *Corros. Sci.*, **75**, 58 (2013).

15. O. Dziuba, G. Cempura, A. Wusatowska-Sarnek and A. Kruk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **29**, 1515 (2020).
16. C. M. F. Rae, M. S. A. Karunaratne, C. J. Small, R. W. Broomfield, C. N. Jones and R. C. Reed, *Superalloys*, p.767, ed. T. M. Pollock, R. D., Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. Olson and J. J. Schirra, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) (2000).
17. S. Antonov, J. Huo, Q. Feng, D. Isheim, D. N. Seidman, R. C. Helmink, E. Sun and S. Tin, *Mater. Sci. Eng., A*, **687**, 232 (2017).
18. R. Darolia, D. F. Lahrman and R. Sisson, *Superalloys*, p.255, ed. S. Reichman, D. N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich and C. Lund, The Metallurgical Society (1988).
19. X. Z. Qin, J. T. Guo, C. Yuan, G. X. Yang, L. Z. Zhou and H. Q. Ye, *J. Mater. Sci.*, **44**, 4840 (2009).
20. N. K. Mukhopadhyay and T. P. Yadav, *J. Indian Inst. Sci.*, **102**, 59 (2022).

### <저자소개>

#### 최병학

강릉원주대학교 신소재금속공학과 교수

#### 한성희

강릉원주대학교 신소재금속공학과 박사과정

#### 김대현

강릉원주대학교 신소재금속공학과 박사과정

#### 안종기

한화에어로스페이스 수석연구원

#### 이재현

창원대학교 신소재공학부 교수

#### 최광수

국립과학수사연구원 서울과학수사연구소 이공학과 공업연구사