



IN792 초내열 합금의 고온 산화 거동에 미치는 결정립 크기의 영향

방지예 · 이동현 · 이수열*

충남대학교 신소재공학과

Effect of Grain Size on High Temperature Oxidation Behavior of IN792 Superalloy

Ji-Ye Bang, Dong-Hyun Lee, and Soo Yeol Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

Abstract: It is known that Ni-based superalloys possess superior mechanical properties in high-temperature and high-pressure environments. One of the drawbacks of these alloys is their tendency to oxidize at high temperatures. Improving their oxidation properties and obtaining a fundamental understanding of the underlying mechanism of their oxidation behavior are critical for high temperature applications. In this work, we manufactured IN792 Ni-based alloys with two different grain sizes to examine the effect of grain size on oxidation behavior at 850°C and 980°C. The oxidation rate became faster as the grain size became finer, and at 850°C, the oxide layer was composed of external oxides (TiO_2/NiO , Ni-Co-Cr-O, Cr_2O_3), internal oxides (TiTaO_4 , non-oxidized layer, Al_2O_3) and a precipitate-free zone (PFZ). At 980°C, this structure became unstable due to the diffusion of Ni, and in particular, a lot of exfoliation of external oxides occurred in the coarse grain. Regardless of the structure of the oxide layers, the thickness of the PFZ increased significantly in the fine grains with a low γ' fraction. Compared to the hardness of external Cr-rich oxides of ~500 HV, the hardnesses of the internal oxides consisting of Al-rich and Ni-Al-O were approximately 1000 HV and 1500 HV, respectively. Therefore, the most vulnerable position is expected to be the interfacial boundary between the external oxide and internal oxide, and this resulted in the ease of exfoliation of the external oxide in this location, by exposing the Ni-Al-O oxide to the surface in the coarse grain at 980°C. The current work can be a useful method in the design of Ni-based superalloys by controlling the grain size of the components.

(Received 29 January, 2024; Accepted 2 February, 2024)

Keywords: Ni-based superalloy, high-temperature oxidation, grain size

1. 서 론

Ni기 초내열 합금은 고온 및 고압의 환경에서 기계적 특성이 우수하여 항공기 엔진 및 발전설비의 재료로 널리 사용되고 있다. 주로 $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Ti})$ 로 구성된 γ' 상의 석출로 인해 고온에서의 크립 강도가 향상되며, Cr, Ti, Al, W, Ta, Co 등의 합금 원소를 첨가하여 강화 효과와 내산화성을 부여한다. 하지만 설비의 환경에 지속적으로 노출될 시 표면에 산화가 발생하게 되고, Topologically close-packed phase (TCP) 상의 생성으로 결정립계가 취약해져 크립

강도가 저하된다. 또한, 소재 표면에 존재하는 γ' 상이 용해되면서 Precipitate free zone (PFZ)이 형성되는 경우 석출강화 효과가 떨어지는 문제도 발생한다 [1-4]. 따라서 소재의 수명을 개선하기 위한 여러가지 방법들이 활용되고 있으며, 공기가 이동할 수 있는 유로를 만들거나, Thermal barrier coating (TBC)으로 표면을 보호하는 방법이 대표적이다. 하지만 이러한 시스템을 활용하더라도 재료 표면에 가해지는 온도는 여전히 높은 수준이기에 재료 자체의 고온 산화 저항성을 높이기 위한 연구들도 꾸준히 진행되어 왔다 [5-7]. 일반적으로 Ni기 초내열 합금의 고온 산화 시에는 표면에 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , NiO 등의 산화층이 생성된다. 이 중 Cr_2O_3 산화층은 고온 내식성을 향상시키며, Al_2O_3 는 산화 보호막으로 추가적인 산화를 억제하면서 결정립계에 주로 석출된다는 보고가 있다 [8-13]. 이러한 산

- 방지예: 석사과정, 이동현: 부교수, 이수열: 교수

*Corresponding Author: Soo Yeol Lee

[Tel: +82-42-821-6637, E-mail: sylee2012@cnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

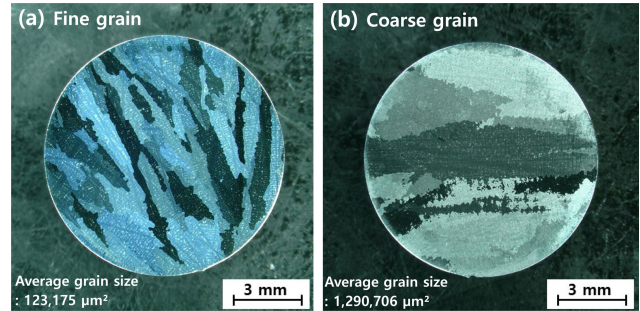
Table 1. Chemical composition of IN792 superalloy

| Elements | Ni | Cr | Co | W | Ta | Ti | Al | Mo | Hf | C | Zr | B |
|----------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| wt(%) | Bal. | 12.06 | 8.48 | 4.32 | 4.28 | 4.00 | 3.42 | 1.76 | 0.92 | 0.07 | 0.02 | 0.01 |

화층이 충분한 산화 억제 효과를 가지기 위해서는 균질한 모양으로 낮은 이동속도를 가지면서 산화층이 성장하는게 중요하며 무엇보다도 산화층들의 우수한 접착성이 확보되어야만 한다. 하지만 내열 금속 재료의 산화 거동에 미치는 결정립계, 석출물 등의 영향에 대한 연구는 상대적으로 많이 진행된 반면에, 고온 산화시 형성되는 다양한 종류의 산화층들 자체의 기계적 물성 평가 및 산화층의 내구·안정성에 대한 연구는 많지가 않다. 따라서 본 연구에서는 산업적으로 많이 사용되고 있는 IN792 초내열 합금을 연구 대상 소재로 선정하여 결정립 크기가 약 10배 차이가 나는 시편을 제작하였고, 결정립 크기가 고온 산화 거동에 미치는 영향과 생성된 산화층의 접착 특성을 조사하였다. 좀 더 구체적으로 결정립 크기별 산화층의 형성 기구, 장기 산화 시 각 산화층의 취약성 조사, 산화층별 기계적 물성 평가를 통한 산화층 박리 현상의 이해에 주안점을 두고 연구를 수행하였다. 고온 산화 실험은 표면에 코팅처리를 하지 않은 결정립 크기가 다른 초내열 합금 시편을 사용하였고, 재료의 실제 가동 온도 범위인 850°C와 980°C에서 각 온도별 시간을 달리하면서 등온 산화 실험을 수행하였다. 각 온도/시간 조건별로 생성된 산화층의 종류, 형상 및 형성 단계, 두께 변화 등을 분석하였고 나노압입시험법을 활용하여 각 산화층의 경도를 측정하여 결과를 바탕으로 산화층 형성 거동에 미치는 결정립 크기의 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 Hf 원소가 첨가된 IN792 재질이며, 조성은 표 1에 보여진다. 직경 20 mm, 길이 240 mm의 상용 잉곳 합금을 진공 유도 용해로에서 10^{-3} torr 진공도, Ar 분위기에서 1500°C까지 승온시켜 재용해시킨 후, 잉곳을 각각 공냉과 서냉 냉각 방법을 달리하여 각기 다른 결정립 크기를 갖는 샘플을 제조하였다 (그림 1). γ' 석출물 형성을 위해 표 2와 같이 용체화 열처리와 1, 2차 시효 열처리를 실시하였다. 열처리가 완료된 잉곳들은 와이어 절단을 통해 직경 10 mm, 길이 3.5 mm의 산화 시험편으로 가공되었고, Kalling's no.2 reagent (5 g CuCl_2 +100 ml HCl +100 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)로 에칭 후 광학현미경 [Optical microscope (OM)]으로 평균 결정립

**Fig. 1.** OM image of the specimens manufactured by (a) air cooling (fine grain), (b) furnace cooling (coarse grain).**Table 2.** Standard heat treatment conditions for IN792 superalloy

| Heat treatment process | Temperature | Time/cooling method |
|--------------------------|-------------|---------------------|
| Solid solution treatment | 1120±10°C | 2 h/air cooling |
| 1 st aging | 840±10°C | 4 h/air cooling |
| 2 nd aging | 760±10°C | 16 h/air cooling |

크기를 측정하였다. 측정 시에는 불균일한 결정립 형상에 따른 편차를 최소화하기 위하여 정해진 직경의 원을 그린 후, 내부에 포함되는 결정립의 수와 경계선에 걸리는 결정립의 수를 구하여 결정립을 원으로 가정했을 때의 평균면적을 측정하는 서클법을 사용하였다. 고온 산화 실험용 시험편은 SiC grinding paper를 이용하여 1200 grits까지 연마한 후 Acetone, Ethyl alcohol로 초음파 세척을 하였고, 실험 전 시험편의 무게와 길이, 너비, 높이를 전자 저울과 마이크로미터로 측정 후 알루미늄 재질의 홀더에 넣고 가열로 안에서 고온 산화 실험을 진행하였다.

고온 산화 실험은 표 3에 보여진 목표 온도까지 10°C/min의 속도로 승온을 시킨 후, 시간을 달리하면서 대기 환경에서 산화 시험 후 공냉하였다. 산화 실험이 완료된 시험편은 전자 저울과 마이크로미터로 질량과 치수를 정밀하게 측정하였으며, 실험 전후로 시험편과 알루미늄 홀더의 무게를 모두 측정함으로써 박리되어 홀더 안으로 떨어진 산화물 무게까지 포함하여 산화 곡선을 얻었다. 산화 곡선은 식 (1)에서 보여지는 Parabolic rate law 를 이용하였고 이를 통해 산화 시간별 산화 속도와의 상관관계를 도출하였다.

Table 3. Experimental conditions for isothermal oxidation experiments

| Target temp. (°C) | Heating rate (°C/min) | Time (h) | Cooling method |
|-------------------|-----------------------|--------------|----------------|
| 850 | 10 | 16, 64, 100, | Air cooling |
| 980 | | 400, 1000 | |

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{K_p} \times \sqrt{t} \quad (1)$$

식 1에서 m = 질량변화량(mg), A = 면적(cm^2), K_p = 포물선 상수($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$), t = 시간(h)을 의미한다. 산화물의 성장 거동 분석 시에는 Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive spectroscopy (EDS), Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) 및 X-ray diffraction (XRD)를 활용하여 산화 시간에 따른 산화물의 상과 미세구조의 변화를 분석하였다. 마지막으로 1000시간 산화시킨 시험편을 최대 하중 5 mN, $96.7 \mu\text{m} \times 96.7 \mu\text{m}$ 영역에서 나노압입시험을 통해 산화층의 위치별 경도를 맵핑 (Mapping)하고, 압입자의 압흔 위치를 SEM으로 구별하여 각 산화층의 경도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화물 성장 속도

그림 2는 결정립 크기가 다른 두 시편을 850°C와 980°C에서 시간을 달리하면서 시편의 무게 변화를 측정된 결과이다. 산화 초기에는 매우 빠른 속도로 무게가 증가하며, 산화 곡선은 시간이 경과할수록 증가 속도가 줄어드는 포물선 형태를 나타냈다 [14]. 산화층의 성장을 K_p 로 비교했을 때 980°C에서의 산화는 850°C보다 약 3배가량 빠른 속도로 진행되었고, 미세 결정립과 조대 결정립 모두에서 비슷한 경향성을 보였다. 동일 온도에서는 미세 결정립 시험편이 조대 결정립보다 산화 속도가 빨랐으며, 이는 결정립을 제어하는 것이 산화 속도를 결정하는 주요한 요소임을 의미한다.

3.2 산화물 성장 거동

그림 3은 결정립 크기별 850°C에서 고온 산화 실험을 한 시편의 단면을 보여준다. 초기 산화 시(16h)에는 온도와 결정립의 크기에 상관없이 모두 균일한 외부 산화층이 형성되었다. 850°C에서 1000시간 산화 후 EDS 분석 결과를 보면 (표 5), Ti과 O의 원자비가 대략 1:2, Cr과 O가

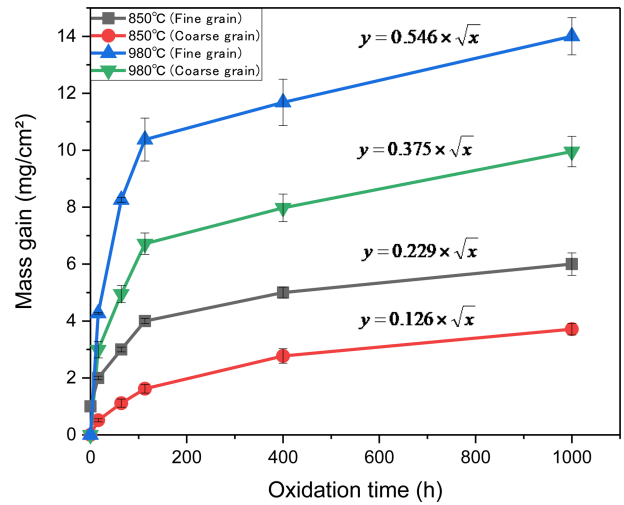


Fig. 2. Mass gain change as a function of oxidation time during isothermal oxidation.

Table 4. Parabolic rate constants obtained from a curve of weight gain vs. time

| Temperatures | Parabolic rate constant, $\sqrt{K_p}$ ($\sqrt{\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}}$) | |
|--------------|---|--------------|
| | Fine grain | Coarse grain |
| 850°C | Fine grain | 0.229 |
| | Coarse grain | 0.126 |
| 980°C | Fine grain | 0.546 |
| | Coarse grain | 0.375 |

2:3, Ti과 Ta, O가 1:1:4, Al과 O가 2:3인 상들이 존재하는데, 이들은 그림 4의 XRD Peak를 분석을 통해 각각 Cr_2O_3 , TiO_2 , TiTaO_4 , Al_2O_3 임을 알 수 있다. 더욱 정확한 분석을 위해, 850°C에서 발생한 산화층 영역을 EPMA mapping을 통해 분석하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 850°C에서 형성된 산화층은 최상단에서부터 ① TiO_2/NiO 또는 Ni-Ti-O 복합산화물로 존재하는 외부 산화층, ② Ni-Co-Cr-O 가 혼합된 외부 산화층, ③ Cr_2O_3 외부 산화층, ④ TiTaO_4 내부 산화층 및 산화가 진행되지 않은 무산화 구역, ⑤ 침상 형태의 Al_2O_3 로 이루어진 내부 산화물, ⑥ γ' 이 석출되지 않는 PFZ 영역으로 구분되는 것이 확인되었다. 이러한 구조는 결정립 크기에 관계없이 1000시간의 장기간 산화 시에도 그대로 유지된다 [15-17]. Al의 경우 산소와 친화도가 높은 원소이지만 다른 원소들에 비해 내부 산화물로 석출되는 경향이 있으며, PFZ 영역을 포함한 모든 산화층은 산화 시간에 따라 성장하는 경향을 보였다.

그림 6은 결정립 크기별 980°C에서 고온 산화 실험을 한 시편의 단면을 보여준다. 980°C에서는 초기 산화시

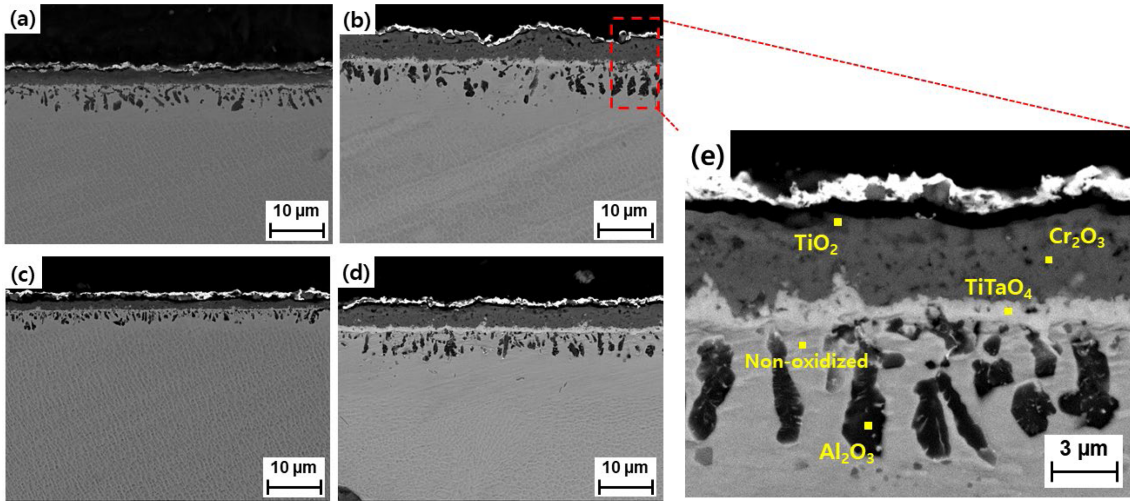


Fig. 3. SEM images of the samples exposed to (a)16 h, (b)1000 h at 850°C in the fine grain; (c)16 h, (d)1000 h at 850°C in the coarse grain; (e) Magnified figure of red square region shown in (b).

Table 5. EDS point scan result in the positions indicated in Fig. 3(e) (Unit: at%)

| Elements | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | TiTaO ₄ | Non-oxidized layer | Al ₂ O ₃ |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| O | 66.29 | 57.94 | 64.28 | - | 57.30 |
| Al | - | 1.24 | - | 1.37 | 38.59 |
| Ti | 31.08 | 3.49 | 15.59 | - | - |
| Cr | 2.63 | 33.23 | 3.72 | 2.54 | 0.74 |
| Ta | - | - | 15.20 | - | - |
| Ni | - | 2.72 | 1.21 | 74.78 | 2.72 |
| Co | - | 1.38 | - | 14.15 | 0.65 |
| W | - | - | - | 3.71 | - |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

(16h)에도 4 μm 이상의 외부 산화층이 형성되며, 침상형의 Al₂O₃ 또한 10 μm 이상의 깊이로 생성되어 850°C와 동일한 구조를 유지하였다. 하지만 1000시간 장기 산화 시에는 Al₂O₃층이 불균일해지며 미세 결정립의 경우 외부 산화층이 박리된 구간이 일부 존재했다. 또한, 그림 6의 EDS 결과와 같이 무산화 영역의 Ni 원소가 내부 산화층까지 확산해 나감에 따라 Al 내부 산화물에서 Ni 성분이 검출되었다. 마찬가지로, 좀 더 자세한 분석을 위해 해당 영역을 EPMA mapping을 수행하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 980°C, 1000시간 동안 형성된 산화층은 최상단에서부터 ① TiO₂/NiO 또는 Ni-Ti-O 복합산화물로 존재하는 외부 산화층, ② Ni-Co-Cr-O가 혼합된 외부 산화층, ③ Cr₂O₃ 외부 산화층, ④ TiTaO₄ 내부 산화층, ⑤ Ni-Al-O가 혼합된 내부 산화물, ⑥ 불균일한 Al₂O₃로 이

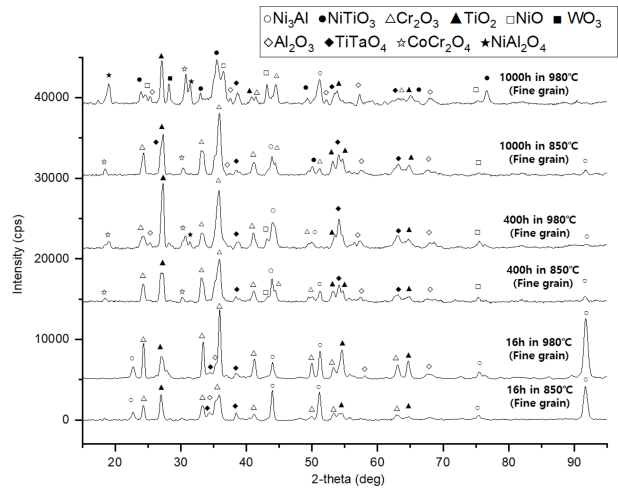


Fig. 4. XRD patterns of the surface oxide after isothermal oxidation experiments.

루어진 내부 산화물, ⑦ γ'이 석출되지 않는 PFZ 영역으로 구성되어 있었다.

조대 결정립에서는 980°C에서 1000 시간 산화 시 산화층이 다량 박리되었는데, 이러한 박리 현상은 외부 산화층의 성장 시 기지 조직과의 열팽창 계수 차이로 인해 열응력이 발생하여 일어나는 것으로 사료된다. 조대 결정립의 경우 입계의 분율이 낮아 Cr이 모재와 산화층의 계면으로 충분히 공급되지 못하여 미세 결정립에서보다 불안정하게 Cr 외부 산화물이 성장하였다. 따라서, 980°C에서는 장기 산화 시 Cr₂O₃층이 산소 차단 역할을 효율적으로 수행하지 못하는 것을 확인하였으며, Cr, Ti, Ta 등의 원소가 검출되지 않고 Ni-Al-O 원소로 이루어진 산

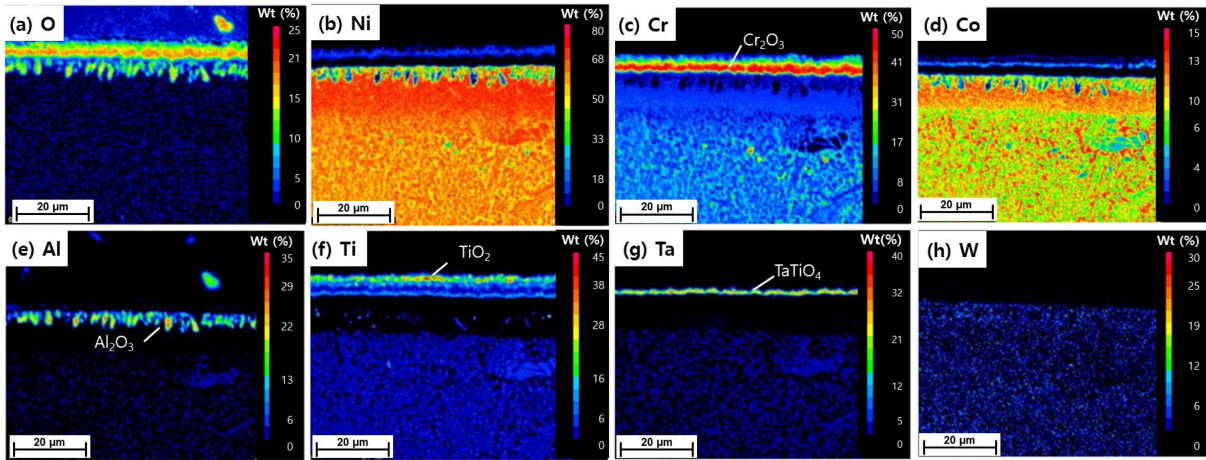


Fig. 5. EPMA results after isothermal oxidation experiments for 1000 h at 850°C: Elemental mappings of (a) O, (b) Ni, (c) Cr, (d) Co, (e) Al, (f) Ti, (g) Ta, (h) W.

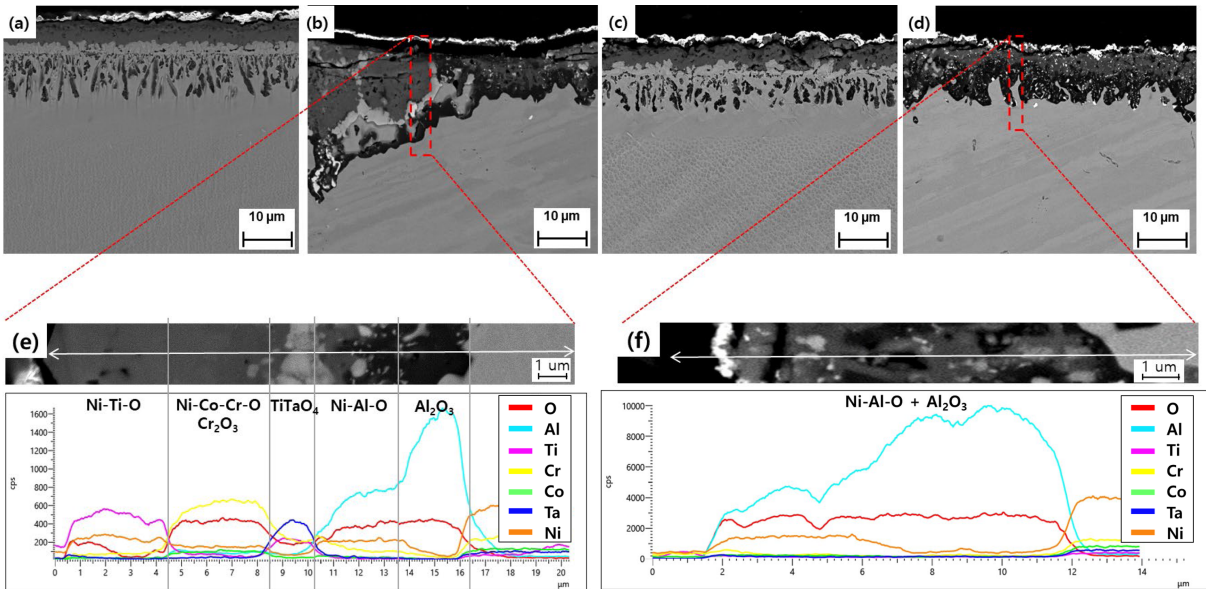


Fig. 6. SEM images of the samples exposed to (a)16 h, (b)1000 h at 980°C in the fine grain; (c)16 h, (d)1000 h at 850°C in the coarse grain; (e) EDS line scan results of red square region shown in (b); (f) EDS line scan results of red square region shown in (d).

화층이 주로 존재하였다. 또한, 입계의 경우 그림 8의 SEM 사진과 같이 Al 내부 산화물이 불균일하게 침투하는 형태를 보였다. 이는 입계에 주로 위치하는 MC 탄화물이 분해되고, 그 자리를 Matrix에서 확산해 오는 Al과 표면으로부터 Matrix로 확산하는 Oxygen이 채우며 생성되었기 때문으로 보인다. 이러한 현상은 입계가 다수 존재하는 미세 결정립 시편에서 두드러지게 나타나며, 미세 결정립 조건에서 질량 증가량이 높았던 것과도 관련이 있다 [18,19].

그림 9는 내·외부 산화층과 PFZ의 온도별/시간별 두께

변화를 보여준다. 시간에 따른 산화층 두께 변화 역시 미세 결정립에서의 산화층이 더 두껍게 형성되었다. 이는 결정립계에서 Cr, Al 등의 원소 및 O의 확산이 더 활발함을 의미하며, 이 차이는 980°C 조건에서 더 크게 나타났다. 또한, 850°C 조건에서는 외부 및 내부산화층이 꾸준히 성장하는 경향이지만 980°C에서는 400시간 이후로 두께가 줄어들었다. 이는 산화물의 박리에 의한 것이며, 외부산화물이 박리된 부분은 TiTaO₄ 등 내부산화물의 층구조가 사라지고 복합산화물이 형성되면서 Al 산화물이 선 형태로 표면에 가깝게 위치하였다. 이는 고온에서 장시간 산화 시

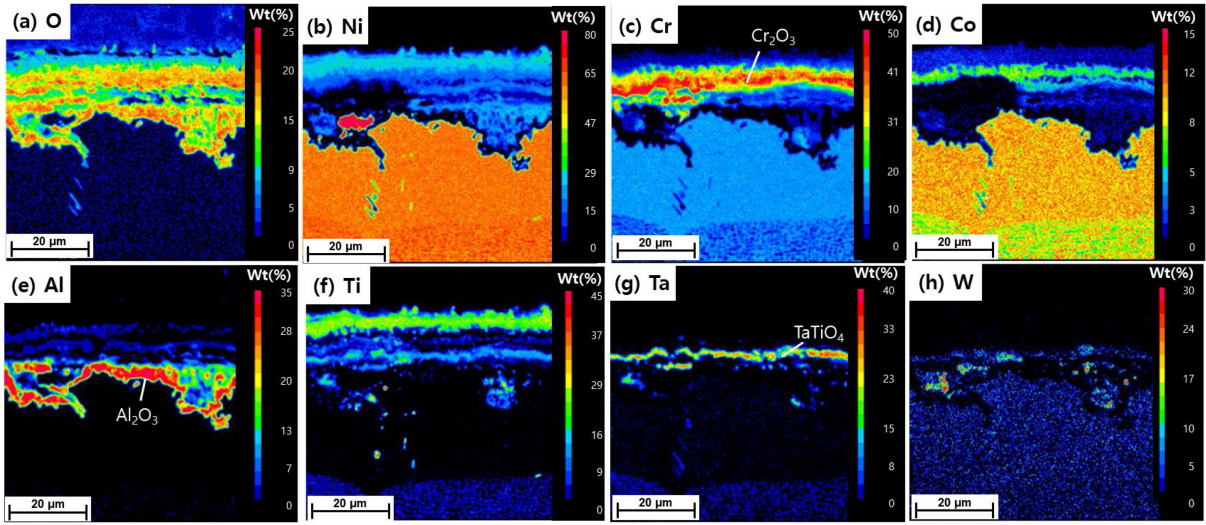


Fig. 7. EPMA results after isothermal oxidation experiments for 1000 h at 980°C: Elemental mappings of (a) O, (b) Ni, (c) Cr, (d) Co, (e) Al, (f) Ti, (g) Ta, (h) W.

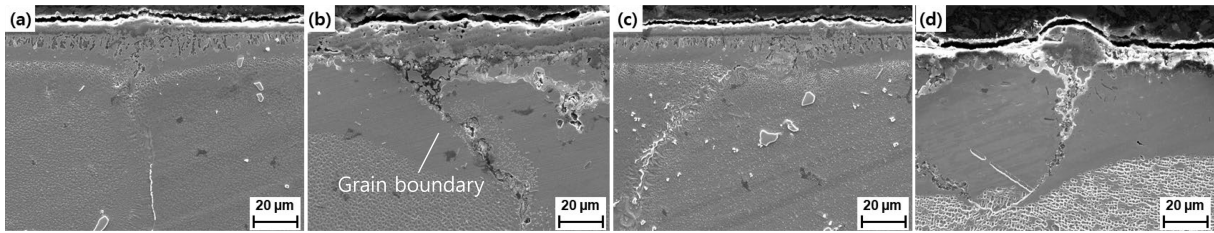


Fig. 8. SEM images near the grain boundary after isothermal oxidation experiments for 1000 h: at (a) 850°C and (b) 980°C in the fine grain; (c) 850°C and (d) 980°C in the coarse grain.

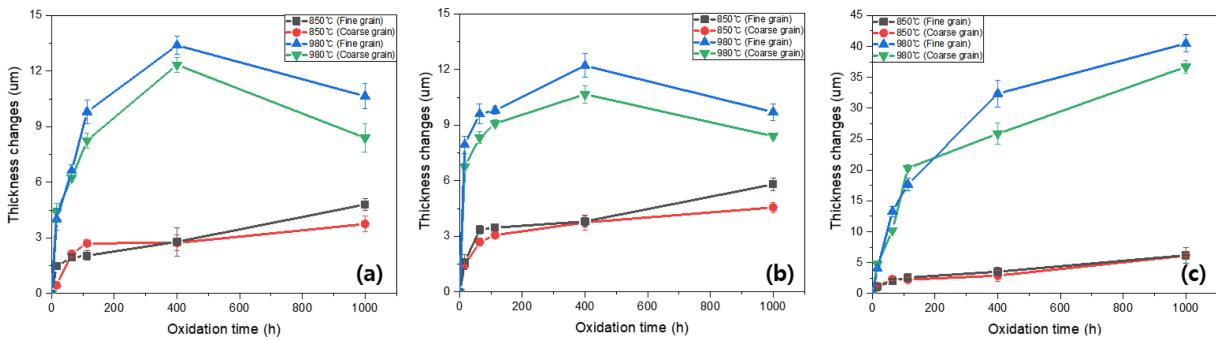


Fig. 9. Thickness changes in (a) external oxide, (b) internal oxide, and (c) PFZ layers after isothermal oxidation experiments at 850°C and 980°C.

Cr₂O₃ 대신 Al 산화물이 표면의 산화 보호층으로 작용함을 의미한다. PFZ 영역은 산화물의 박리 여부와 관계없이 산화 시간에 따라 늘어나는 거동을 보였는데, 일반적으로 고온 산화 시 PFZ 영역의 형성은 γ'의 크기와 분율에 영향을 받는다고 알려져 있다 [20,21]. 시간에 따른 두께 변화를 각각 γ'의 용해 속도와 산화물의 형성 속도를 함께 고려해 생각해 보면, 850°C에서는 γ'의 용해 속도가 산화물

의 형성 속도와 거의 비슷하였고, 결정립 크기에 따른 차이가 크지 않았다. 하지만 980°C에서는 γ'의 용해 속도가 산화물의 형성 속도보다 2배 이상 빠른 경향을 보였다. 미세 결정립의 경우 조대 결정립보다 입계의 MC 탄화물이 다량 분포하며, 980°C에서 장시간 산화 시 MC 탄화물이 분해되고 부분적으로 Hf, W 산화물이 석출되므로 주위의 γ' 분율이 낮아져 PFZ가 빠르게 성장한 것으로 보인다.

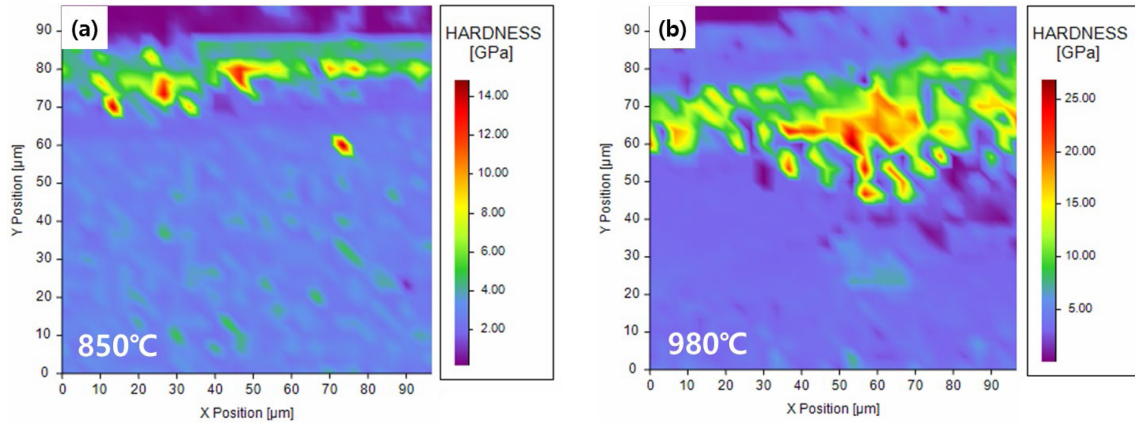


Fig. 10. Hardness mapping results after isothermal oxidation experiments for 1000 h at (a) 850°C and (b) 980°C.

Table 6. Hardness of the oxide layers after isothermal oxidation experiments for 1000 h at (a) 850°C and (b) 980°C.

| Temperature | 850°C | | | | 980°C | | | |
|--------------------|----------------|----------------|--------|--------|----------------|----------------|--------|--------|
| Oxide layer | External oxide | Internal oxide | PFZ | Matrix | External oxide | Internal oxide | PFZ | Matrix |
| Hardness (HV) | 506.43 | 1022.93 | 203.78 | 276.89 | 536.53 | 1532.42 | 205.21 | 345.20 |
| Standard deviation | 124.32 | 185.91 | 17.64 | 37.77 | 153.97 | 355.48 | 29.78 | 59.36 |

3.3 산화물 경도 분포

그림 10은 850°C와 980°C에서 1000시간 동안 고온 산화 실험을 한 시편의 단면을 나노압입시험을 통해 얻은 경도 값의 맵핑 결과이다. 경도 맵핑 결과에 따르면, 외부 산화물 보다는 내부 산화물의 경도가 상대적으로 높게 측정되었으며, 850°C에서는 최대 14 GPa, 980°C에서는 약 25 GPa가량으로 나타났다. 산화물 별 경도 값을 비커스 값으로 환산한 결과 (표 6), 내부 산화물 (Al-rich)의 평균 경도는 850°C에서 1000 HV 이상, 980°C에서 1500 HV 이상으로 나타났다. 이는 500 HV 내외의 경도 값을 보이는 외부 산화물 (Cr-rich)보다 약 2~3배 이상 높은 수치이기 때문에 외부/내부 산화층의 경계면은 산화물 성장시 열응력에 의해 가장 취약한 위치로 생각되며 이러한 이유가 외부 산화층의 박리를 가져온 것으로 사료된다. 특히 980°C에서 생성된 Ni-Al-O 산화물이 850°C에서 생성된 Al₂O₃ 산화물보다 더 높은 경도 값을 가졌기에, 조대 결정립은 외부 산화층 박리가 더 쉽게 일어날 수 있는 환경으로 결과적으로 Ni-Al-O가 가장 바깥쪽의 산화층 (그림 6f)을 형성하게 된다. 나아가 980°C 고온에서 더 장시간 소재가 노출될 경우에는 산화 보호막인 Al₂O₃의 불균일성이 더 가속화되고 산화막의 치밀도가 떨어져 부식의 가속화가 예상되며 또한 PFZ층의 두께가 계속 증가하는 경향성을 보여주고 있기에 (그림 9c) 소재의 기계적 내구성의 저하도 가져올 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구는 결정립 크기가 다른 Ni 초내열합금의 고온 산화 거동을 조사하기 위해 온도와 산화 시간별 질량과 표면, 단면의 변화를 분석하였다. 산화 시간에 따른 질량 및 산화층의 두께 변화를 분석한 결과 입계가 다량 분포하는 미세 결정립 시편이 조대 결정립보다 질량과 두께 모두 크게 증가하여 빠른 산화 속도를 보였다. 산화층은 850°C에서 TiO₂/NiO, Ni-Co-Cr-O, Cr₂O₃로 구성된 외부 산화층과 TiTaO₄, 무산화 구역, 침상형 Al₂O₃로 이루어진 내부 산화층 구조로 이루어져 있었다. 980°C에서는 이 구조에서 무산화 구역이 사라지고 Ni-Al-O 내부산화물이 새롭게 형성되었으며, 가장 안쪽 내부 산화물인 Al₂O₃가 불균일한 형태로 변화하였다. 또한, 조대 결정립 시편의 경우 외부 산화층이 박리되어 Ni-Al-O 내부산화물이 표면의 주된 산화막으로 작용하였다. PFZ 영역은 다량의 입계가 존재하는 미세 결정립에서 MC 탄화물로 인해 주위의 γ' 분율이 낮아지면서 빠르게 성장하였고, 980°C의 고온 조건에서는 γ' 의 더 빠른 용해 속도로 인해 PFZ 영역의 두께가 증가하였다. 산화물의 경도는 850°C에서 Cr-rich 외부 산화물이 500 HV, Al-rich 내부 산화물이 1000 HV로 측정되었고, 980°C에서 장기 산화로 인해 생성되는 Ni-Al-O 내부 산화물은 경도가 1500 HV 내외로 매우 높았다. 따라서 산화물 성장시 열응력에 의해 가장 취약한 위치는 외부/내

부 산화층의 경계면이며, 이 위치에서 조대 결정립의 경우 외부 산화층이 박리가 되면서 Ni-Al-O 산화물이 표면에 노출되었다.

감사의 글

This work was supported by a National Research Foundation (NRF) grant funded by the Korean government (2021R1A4A1031494, 2023R1A2C2007190).

REFERENCES

1. P. Strunz, *Metals* **6**, 37 (2016).
2. B. Du, J. Yang, C. Cui, X. Sun, *Mater. Des.* **65**, 57 (2015).
3. S. Semiatin, N. Levkulich, A. Saurber, D. Mahaffey, E. Payton, O. Senkov, *Metall. Mater. Trans. A* **48**, 5567 (2017).
4. Y. K. Shin, B. I. Kang, J. I. Youn, Y. N. Kwon, Y. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 940 (2022).
5. L. Klein, A. Bauer, S. Neumeier, M. Göken, S. Virtanen, *Corros Sci.* **53**, 2027 (2011).
6. S. Sharma, F. Li, G. Ko, K. Kang, *J. Nucl. Mater.* **405**, 165 (2010).
7. D. Caplan and M. Cohen, *J. Electrochem.* **108**, 438 (1961).
8. T. Jo, S. Kim, D. Kim, J. Park and Y. Kim, *Met. Mater. Int.* **14**, 739 (2008).
9. W. Quadakkers, *Mater. Corros.* **41**, 659 (1990).
10. C. Tedmon, *J. Electrochem.* **113**, 766 (1966).
11. J. Zurek, D. J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H. J. Penkalla, L. Niewolak and W. J. Quadakkers, *Mater. Sci. Eng. A* **477**, 259 (2008).
12. H. Mallikarjuna, W. Caley and N. Richards, *Corros Sci.* **147**, 394 (2019).
13. T. Sanviemvongsak, D. Monceau, C. Desgranges and B. Macquaire, *Corros Sci.* **170**, 108684 (2020).
14. S. Y. Park, X. Xiao, M. J. Kim, G. T. Lee, D. H. Hwang, Y. H. Woo, D. B. Lee, *Corros. Sci. Tech.* **21**, 53 (2022).
15. Y. S. Lim, D. J. Kim, S. W. Kim, S. S. Hwang, H. P. Kim, S. H. Cho, *Corros. Sci. Tech.* **21**, 466 (2022).
16. C. J. Tsai, T. K. Yeh, M. Y. Wang, *Corros. Sci. Tech.* **18**, 8 (2019).
17. D. W. Ha, Y. S. Lim, D. J. Kim, *Corros. Sci. Tech.* **19**, 138 (2020).
18. D. S. Kang, H. S. Lee, D. W. Yun, H. W. Jeong, Y. S. Yoo, S. M. Seo, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 782 (2022).
19. S. Ham, J. Park, C. Jo, S. Yang, Y. Joo, J. Gu, and J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **61**, 261 (2023).
20. I. M. Edmonds, H. E. Evans, and C. N. Jones, *Oxid. Met.* **73**, 193 (2010).
21. B. H. Choe, K. S. Choi, S. H. Han, D. H. Kim, J. K. Ahn, D. S. Kang, S. M. Seo, *Korean J. Met. Mater.* **61**, 951 (2023).