

초내열 합금 단결정 응고기술



이재현

(KIMM 재료기술연구부)

- '79 - '86 한양대학교 금속공학(학사)
- '87 - '90 Iowa State Univ. 재료공학(석사)
- '90 - '93 Iowa State Univ. 재료공학(박사)
- '93 - '94 미국 Ames연구소 연구원.
- '94 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



유영수

(KIMM 재료기술연구부)

- '83 - '87 한양대학교 재료공학과(학사)
- '87 - '89 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- '89 - '93 한국과학기술원 재료공학과(박사)
- '94 - '95 미국 NIST(post doc.)
- '96 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



최승주

(KIMM 재료기술연구부)

- '72 - '76 서울공대(학사)
- '76 - '78 한국과학원(석사)
- '78 - '81 한국과학기술연구소(연구원)
- '81 - '85 Rensselaer Polytechnic Institute (박사)
- '86 - '87 Rensselaer Polytechnic Institute (연구원)
- '87 - '93 미국 Textron Lycoming Company(연구원)
- '93 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서론

제2차 세계대전 중에 개발된 가스터빈 엔진은 보다 높은 효율과 성능을 얻고자 하는 끝없는 욕구에 의해 발전되어 왔다^[1]. 이러한 발전에 있어서 새로운 재료의 개발과 그에 따른 공정 개발은 중요한 일익을 담당하여 왔고 또한 앞으로도 중추적인 역할을 할 것으로 기대된다. 가스터빈에서 가장 높은 온도 및 응력을 받는 부분인 터빈부에 주로 사용되는 초내열 합금은 크게 주조 및 단조의 두 방법에 의하여 제조되는데, 터빈 블레이드는 주조에 의해 터빈 디스크는 단조에 의해 제조되는 것이 이제까지 널리 사용된 방법이다^[2].

주조용 초내열합금을 소재로 사용하고 있는 터빈 블레이드는 1950년대에 진공 용해법의 도입으로 Al과 Ti등의 강화 원소를 다량 함유하는 강한 재료의 개발에 따라 단조에 의한 제조가 불가능해지고 진공 정밀 주조에 의해 제조하게 되었다. 진공용해법은 합금원소 성분을 정확히 조절할 수 있고 불순물과 가스의 함량을 줄이고 초내열합금의 고온 크립 특성에 악영향을 주는 미량원소(P, Sb, Pb, Bi등)를 제어하여 고온 특성이 우수한 양질의 초내열합금 개발에 새로운 전기를 마련하였다. 또한 정밀 주조기술의 발달과 함께 복잡하고 다양한 모양의 터빈블레이드와 블레이드 내부에 미세한 냉각구조를 갖는 중공형 블레이드의 개발이 이루어져 가스터빈의 열효율을 높일 수 있었다. 진공 주조된 초내열합금은 다결정 조직을 갖게되는데 다결정 응고법에 의한 터빈 블레이드는 고온에서 사용중 결정입계가 취약하여 파괴가 결정입계에서 우선적으로 일어나기 때문에 응력과 수직 방향의 결정입계를 제어하기 위한 노력으로

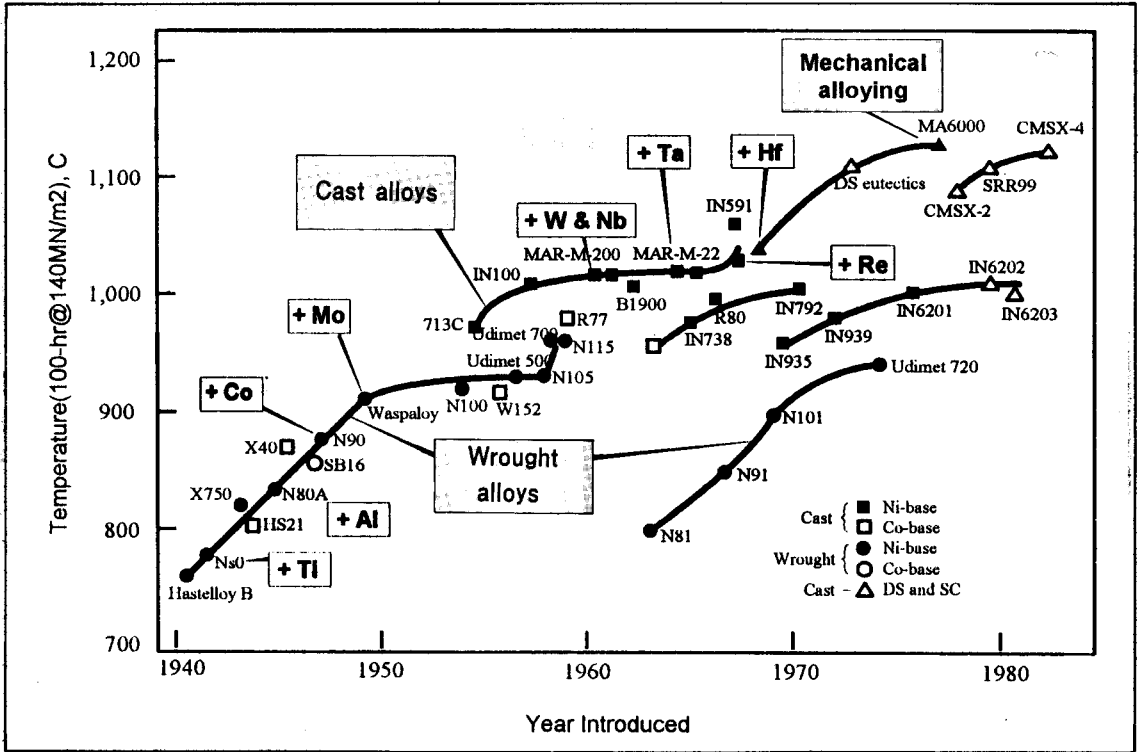


그림1. 초내열합금 개발 현황

1970년대초 일방향응고 주조법을 Pratt & Whitney사에서 개발하여 고성능 터빈블레이드 제조법으로 실용화 되었으며 초내열 합금의 고온 크립 특성을 크게 개선할 수 있었다^[3]. 또한 결정입계를 완전히 제거한 단결정 주조법도 개발되어 미 공군 최신기의 터빈블레이드로 단결정을 일부 사용하고 있다. 단결정 블레이드의 실용화로 고온 크립 특성과 열피로특성을 현저히 증가 시킬 수 있었으며 단결정 터빈 블레이드에 적합한 고온특성이 더욱 우수한 단결정 합금이 계속 개발되고 있다. 현재까지 개발된 단결정합금은 초기의 제1세대 합금에서 고온 강화 효과가 우수한 Re을 6%까지 포함한 제3세대 단결정합금과 제조방법이 개발되어 있다^[4]. 이와 같은 초내열합금의 발달 과정이 그림 1에 요약되어있다^[5].

터빈 엔진의 효율을 극대화 하기위해 보다 우수한 단결정 터빈 블레이드의 개발이 계속되는

가운데 초내열합금의 단결정 응고를 위한 일방향 응고의 원리와 응고 공정 변수를 고찰하고 단결정 응고 기술 개발 방향에 대해 논의하였다.

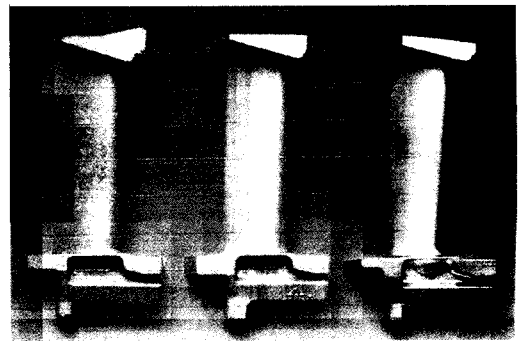


그림2. a)다결정, b)일방향, c)단결정 터빈 블레이드

2. 단결정 응고

2.1 일방향응고 방법

응고가 일어날 때 응고잠열(latent heat of fusion)이 응고가 진행되는 고상/액상 계면으로부터 전달되는 방향에 따라 일방향 또는 다결정 미세 조직이 결정된다. 두가지 다른 열전달 방식에 따라 free growth와 constrained growth로 응고가 진행되는데 free growth의 경우 응고진행시 응고 계면에서 생성되는 응고잠열이 액상을 통하여 잠열을 분산하게되고 constrained growth의 경우 응고시 생성된 잠열이 고상으로 전달되게 된다^[6]. 이와 같은 두가지 응고 잠열의 열전달 방식중에서 constrained growth에 의해 일방향응고가 일어나게 되는데 이를 위해서는 고상/액상의 계면의 액상에 양의 온도구배가 형성되어야한다. 그림 3은 고상 및 액상부에 양의 온도구배를 형성시키는 기본 일방향응고 장치로서 열원인 노와 열전

달원인 cold chamber, 그리고 이들을 차단하는 insulation부로 형성되어 있다. 노의 온도를 올림에 따라 열원에 있는 시편부는 액상이 형성되고 cold chamber에 있는 시편부는 고상으로 유지되어 열원과 cold chamber 사이에 고상/액상 계면이 형성된다. 여기서 insulation부는 heat flow 방향을 아랫방향으로 균일하게하여 보다 높은 온도구배를 형성시키는 중요한 역할을 한다. 이렇게 고상/액상 계면에서 양의 온도구배가 설정된후 시편이 담긴 tube를 움직이거나 일방향 장치를 움직임으로 고상/액상 계면을 함께 이동 시킴으로 일방향 응고가 이루어진다.

일방향응고시 일정속도 V 에서 평면형 계면을 가정할 때 고상/액상 계면에서 heat flow balance는 다음 식으로 나타낼 수 있다^[7].

$$K_s G_s = K_L G_L + L \rho R \quad (1)$$

여기서 K_s , K_L 은 고상 및 액상의 열전도도, G_s ,

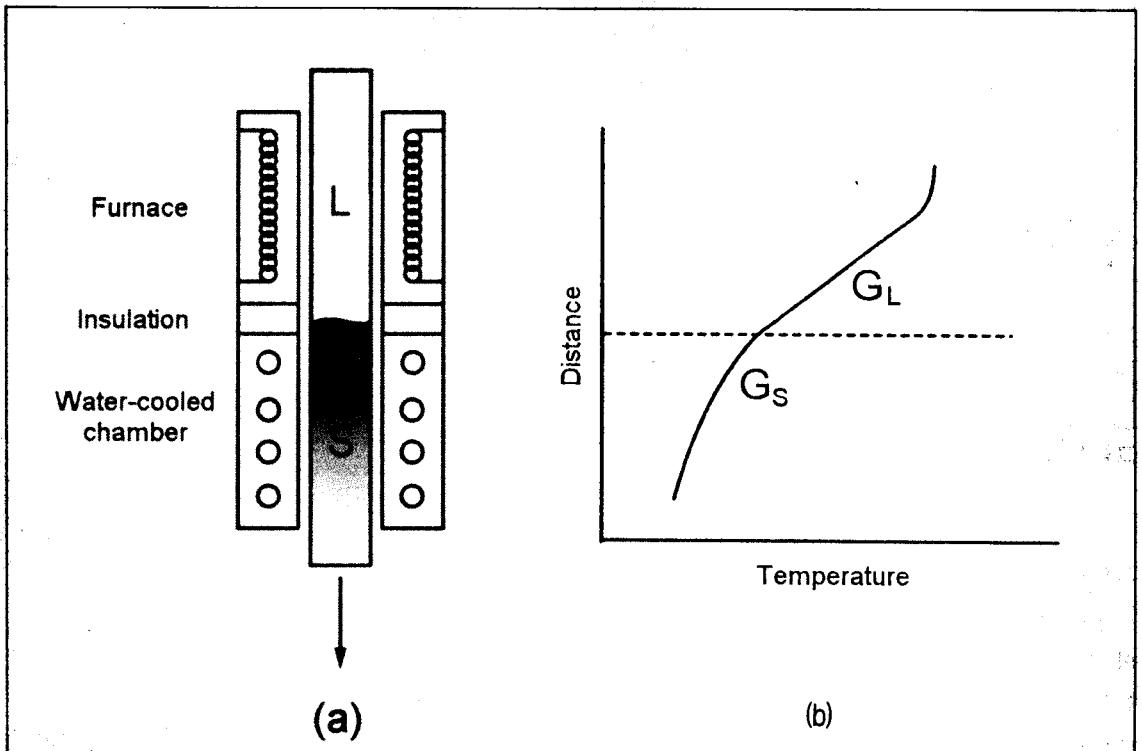


그림3. a) 일방향응고 장치의 기본 개략도 및 b) 고상/액상 계면에서 온도구배

G_L 은 고상 및 액상에서 온도구배, ρ 는 밀도, L 은 latent heat of fusion/gram, R 은 응고속도이다. 이 식을 살펴보면 일방향응고시 온도구배는 일방향응고 장치에서 설정되는 온도구배 뿐만 아니라 재료고유의 고상 및 액상의 열전도도, 밀도, 응고 잠열에 의해 결정되며 또한 응고속도에 따라 온도구배가 변함을 알 수 있다.

이러한 일방향응고 원리를 이용하여 실제 초내열합금의 일방향응고 및 단결정기술은 주로 터빈 블레이드 제작에 적용되는데 실제 공정에서는 일반적으로 그림 4와 같은 chill plate위의 investment mold를 아래 방향으로 내려줌으로서 일방향응고시키는 Bridgeman 방식을 이용한다. 이 장치에서 고상/액상 계면 부위에서 액상의 온도구배를 높이기 위해 2 zone heater를 사용하여 아래지역의 heater의 온도를 높일 수 있도록 하였다.

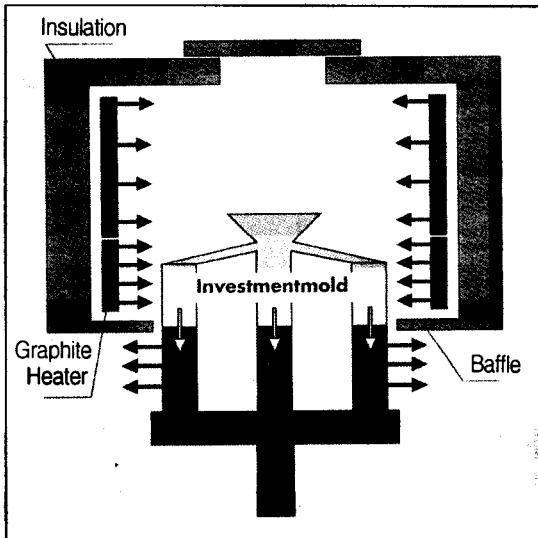


그림4. 일방향 및 단결정 블레이드 제작을 위한 진공 일방향 장치의 개략도

2.2 단결정 성장 방법

위에서 논의된 일방향응고 공정으로부터 개의 결정립만 선택하여 일방향응고 시키면 단결정 응고가 가능하게 된다. Ni기 초내열합금은 cubic 구조를 가지는 γ 상으로 성장되기 때문에 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 응고되어 블레이드 일방향 응고시 블레

이드 축방향과 평행한 $\langle 100 \rangle$ 방향의 여러결정립이 성장되는데 이중 한 개의 결정립만을 성장시키기 위해 그림 5와 같이 일방향응고 초기 1) 단결정 seed를 사용하거나 결정립 하나만을 선택하기 위해 성장 path를 꼬아 주는 방법 2) grain selector를 사용하거나 응고초기 하나의 결정립만 응고시키도록 하는 방법 3) V cone을 만들어 주는 방법을 사용한다. 이중 실제 터빈블레이드 제조 공정에서는 그림 6에서 보여주는 바와 같이 주로 pig tail이라 불리는 helix 형태의 grain selector를 주로 사용하며 kink 또는 “c” 구조의 grain selector를 사용하기도 한다.

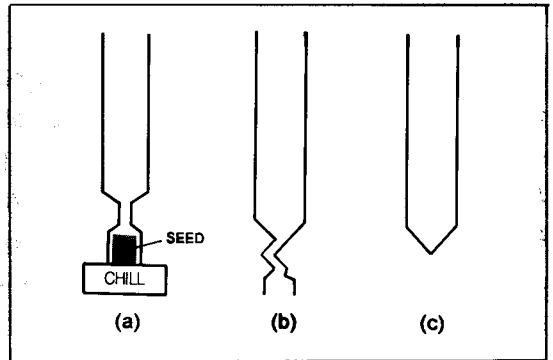


그림 5. 단결정 성장을 위한 결정립 선택 방법. a) Seeding technique b) helical grain selector c) V cone selector.

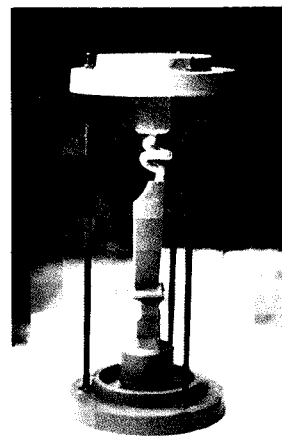


그림 6. Pig tail selector를 이용한 단결정 터빈 블레이드 wax pattern.

2.3 단결정 용고의 공정 변수

초내열합금의 단결정 용고된 미세조직은 미세한 일방향 dendrite 조직이 적절한데 이러한 미세조직을 위한 공정상에서 가장 중요한 공정변수는 온도구배(G)와 용고속도(R)이다. 물론 적절한 단결정 제작을 위해서는 장비의 진공도, 몰드 및 용탕의 온도, baffle의 위치등 여러 공정 변수가 적절하게 유지되어야 하지만 단결정 초내열합금의 미세조직은 온도구배와 용고속도의 적절한 제어에 의해 결정된다. 결함이 없고 적절한 단결정 블레이드 제작을 위한 온도구배와 용고속도 조건이 그림 7에 나타나있다. 너무 느린 용고속도에서는 freckle 결함, planar 계면 또는 너무 coarse한 dendrite가 생성되고 너무 빠른 용고속도와 너무 낮은 온도구배에서는 일방향 조직이 아닌 다결정 조직이 생성된다. 따라서 단결정 블레이드 용고를 위하여 적절한 용고속도와 온도구배가 요구된다. 그림 7에서 보는 바와 같이 온도구배의 역할은 상당히 중요한데 가능한 미세한 dendrite 조직을 얻기 위해서는 높은 온도구배가 필수적이다.

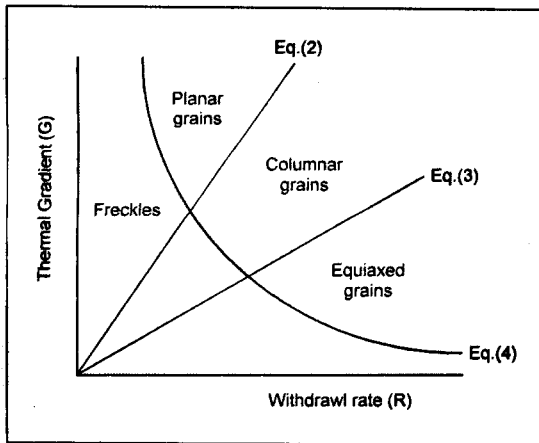


그림 7. 초내열합금 단결정 제작을 위한 적절한 온도구배와 용고속도

그림 7에서 결함이 없는 적절한 단결정을 위한 용고속도 및 온도구배의 공정변수 지역을 결정하는데 용고의 기본적인 이론을 통해 원리를 고찰하였다.

i) 고상/액상 계면의 instability : 금속의 용고공정에서 일반적으로 주조조직은 dendrite 조직을 가지지만 용고속도가 낮고 온도구배가 높은 용고조건에서는 planar계면으로 용고가 진행된다. 용고에서 planar to dendritic 계면 변화는 일방향용고시 고상/액상 전진 계면의 solute 확산식을 이용하여 다음과 같이 조성적 과냉조건(constitutional supercooling criterion)으로 잘 설명되고 있다^[7].

$$G/R = \Delta T/D \quad (2)$$

여기서 ΔT 는 freezing range이고 D는 액상에서 solute 확산계수이다. 식(2)에서 $G/R = \text{constant}$ 하므로 그림 7에서 planar/columnar 경계는 linear하게 나타낼 수 있다.

ii) Equiaxed grain의 생성: 온도구배가 낮고 용고속도가 너무 빠른 경우 용고계면에서 용고잠열이 고상 방향으로 일방향 열전달이 되지 못하여 앞에서 언급된 것 같이 constrained growth가 되지 못하고 용고잠열이 액상방향으로 방출되어 free growth가 일어나게 되어 다결정이 생성된다. 따라서 다결정이 생성되는 조건은 식(1)에서 용고잠열 항인 $L\rho R$ 가 고상방향으로 열전달 용량인 $K_s G_s$ 보다 큰경우이고 columnar/equiaxed grain 경계는 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$G_s/R = L\rho/K_s \quad (3)$$

G_s 는 G_L 에 비례하므로 식(3)도 역시 $G/R = \text{constant}$ 하게 되므로 그림 7에서 columnar/equiaxed grain 경계도 linear하게 나타낼 수 있다.

iii) Freckle 결함 생성 조건: Ni기 초내열합금의 단결정용고에서 중요한 결함중의 하나가 freckle이다. Freckle은 dendrite사이에 segregation된 solute-rich한 액상의 밀도가 낮은 경우 dendrite 사이에서 upstream이 일어나며 다결정 상을

형성하게된다. 이러한 현상은 고상과 액상의 공존구역인 mushy zone이 길수록, 응고속도가 느릴수록 일어나기 쉬우므로 이를 응고공정 변수로 다음과 같이 수식화 할 수 있다^[5].

$$GR = \Delta T / \Delta t \quad (4)$$

여기서 ΔT 는 freezing range, Δt 는 local solidification time이다. 따라서 그림 7에서 freckle 형성조건은 G에 대해 R은 반비례하게 나타낼 수 있다.

위의 3가지 주요 관계로부터 그림 7과 같이 전환 단결정 조직인 미세한 dendrite 조직을 위한

응고공정 구역을 빗금친 구역으로 나타낼 수 있다. 그림 7을 초내열합금 단결정 제작을 위한 defect map이라 하는데 적절한 단결정 초내열합금 제작을 위해서는 실험, 응고해석, 이론적 계산 등을 통하여 여러 초내열 합금별 map에 대한 data 확보가 필수적이다.

3. 단결정 응고기술 개발 방향

Liquid metal cooling 기술

단결정 성장시 특히 얇은 판상이며 형상이 복잡한 터빈 블레이드 제작시 일방향 응고공정 조건에서 온도구배는 가장 중요한 공정조건이다. 높은 온도구배는 강한 일방향 열전달로 인해 단

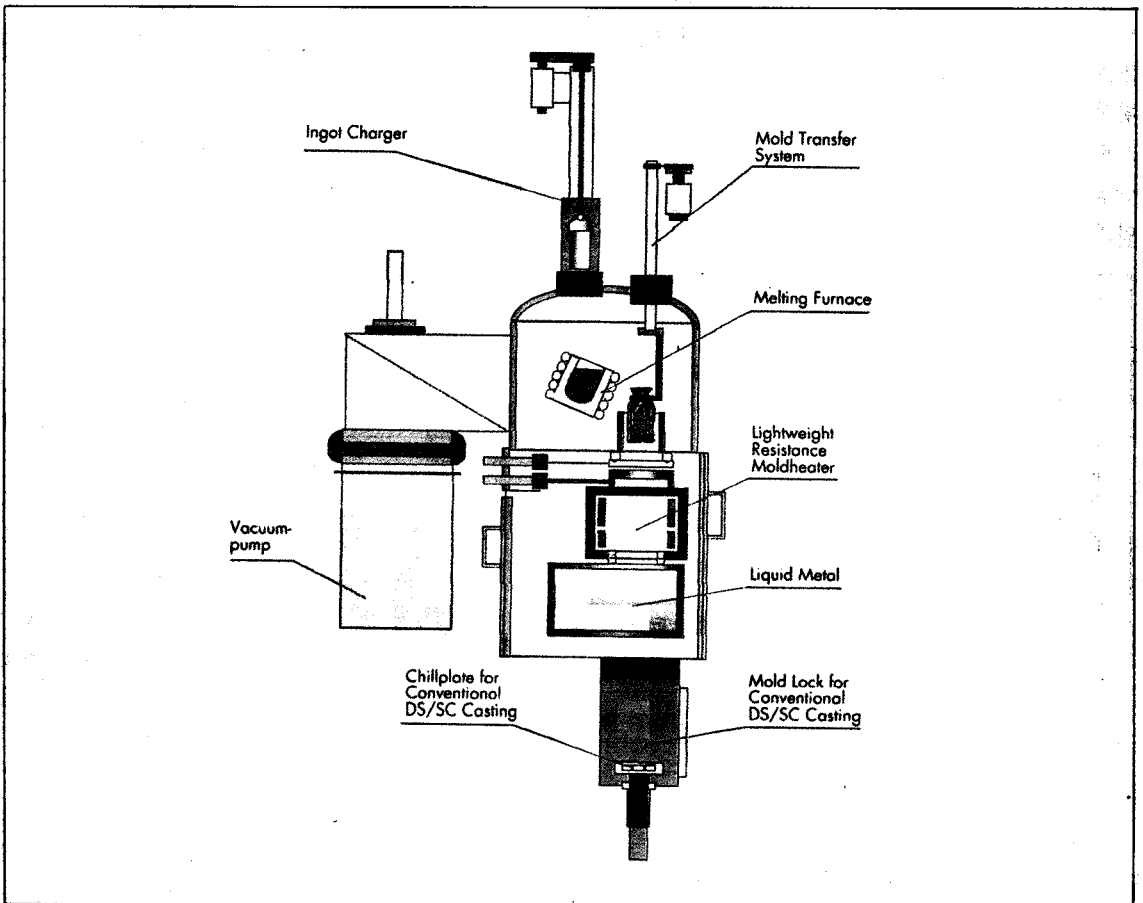


그림 8. Liquid metal cooling과 기존의 Bridgeman 방식의 응고가 가능한 진공 일방향응고 장치^[6]

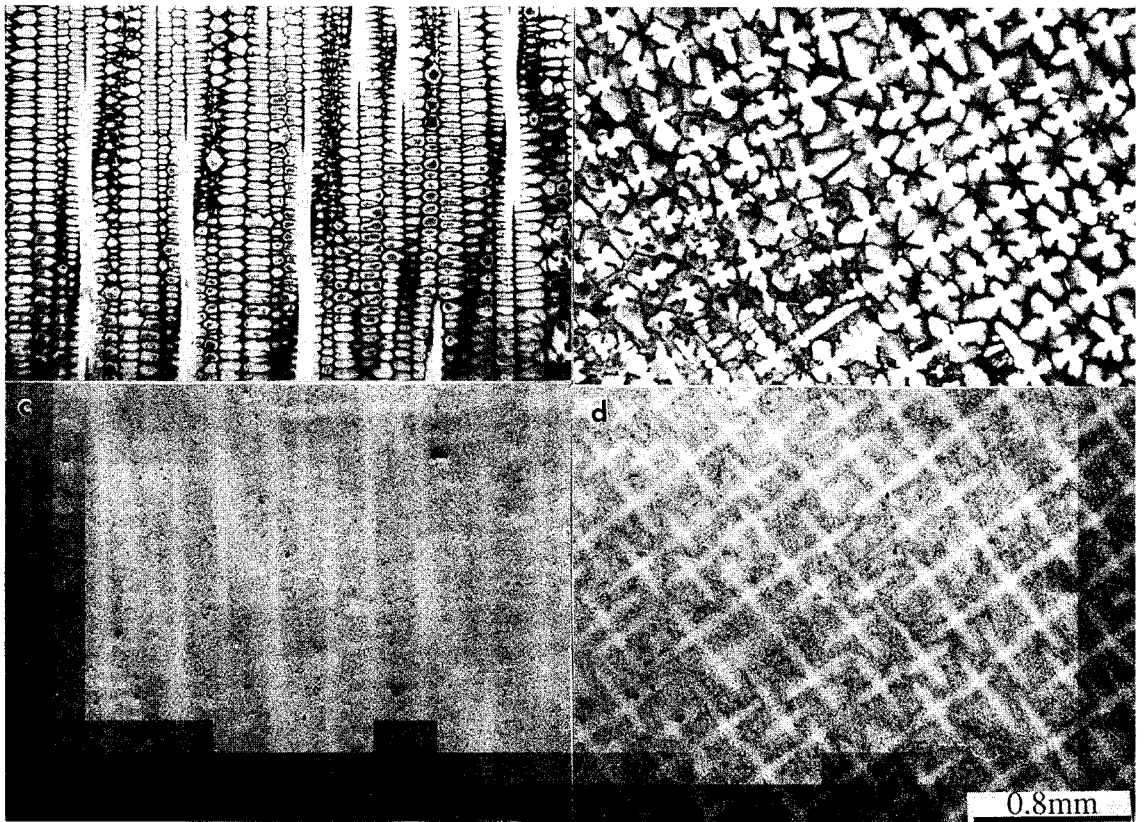


그림 9. 단결정 GS-Ni36합금에서 Liquid metal cooling의 높은온도구배를 이용한 dendrite 간격 미세화 효과. Bridgeman method ($G=5.8^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, $R=3\text{mm}/\text{min}$, dendrite spacing= $244\mu\text{m}$)에 의한 단결정 초내열합금의 a) longitudinal 과 b) cross views 그리고 liquid metal cooling ($G=18^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, $R=1\text{mm}/\text{min}$, dendrite spacing= $255\mu\text{m}$)에 의한 c) longitudinal과 d) cross views

결정성장이 용이하게 하여 다른 결정의 핵생성이나 결정 및 수지상 성장에서 disorientation을 저하시키게 된다. 특히 높은 온도구배는 빠른 속도에서도 일방향 및 단결정 성장을 가능하게 하여 미세한 수지상 조직을 가지게 하여 균질화 열처리시 빠른 시간내 균질화 시킬 수 있어 단결정 성장에 있어서 가능한 높은 온도구배가 필수적으로 요구된다. 본 연구원에서는 러시아와 liquid metal cooling에 의한 단결정 개발 연구를 공동으로 수행하고 있으며 liquid metal cooling의 높은 온도구배를 통한 수지상 간격을 미세화한 결과가 그림 9에서 보여주고 있다. 높은 온도구배는 노의

hot zone 으로부터 열을 아래 방향으로 짧은 거리 내에서 빨리 전달시키는 것이 요구되는데 이를 위해서 일반 Bridgeman 방식의 radiant cooling 보다는 cooling 방식에서 cooling ring을 시편에 밀착 시키기도하고 열전달 매체로 물 또는 liquid metal 등을 사용한다. 이중 liquid metal을 이용한 cooling 방식은 높은 온도구배를 얻을 수 있고 형상이 복잡한 실제 공정에서도 적용이 되고 있다. 이 liquid metal cooling 방식은 열전달 매체를 Al, Sn 등을 주로 사용하는데 미국 및 러시아에서 개발되었고^[8] 러시아 및 독일에서는 liquid metal cooling 방식의 높은 온도구배의 장점을 사

용하며 기술개발 및 단결정 터빈 블레이드 제작에 응용하고 있다. 미국에서는 초기 liquid metal cooling 기술개발을 처음 시작 했지만 현재까지 비교적 작은 단결정 블레이드가 개발되어 그 필요성이 크지 않아 liquid metal cooling에 대한 기술개발을 등한히 하였으나 최근 큰 블레이드의 단결정이 요구되어 다시 liquid metal cooling을 이용한 기술개발을 시도하고 있다.

컴퓨터 시뮬레이션

단결정 블레이드 응고시 결정 성장방향의 mis-orientation, freckle결합, segregation, 미세공동 등의 결함을 수반하게된다. 이러한 단결정 성장시 결함은 열해석, 유동해석, 응고해석등을 통한 컴퓨터 시뮬레이션으로 일방향 응고공정에 따라 예측할 수 있으며 이러한 예측은 결함없는 구조방안과 공정조건을 위해 필수적이다. 그림 10에 단순화된 모델에서 응고 진행에 따른 열분포를 보여주고 있으며 이를 통하여 응고 계면의 형상을 예측하고 결정성장방향 및 다결정생성 조건등을 예측할 수 있다. 단결정 초내열합금의 일방향응고

에서 freckle, 미세공공과 같은 결함은 온도구배, 응고속도, local solidification time등의 함수를 이용한 GAP(gradient acceleration parameter), Xue parameter 등을 이용하여 예측한다^[10]. 이와 같이 정밀도와 안정성이 요구되는 단결정 터빈 블레이드와 같은 항공부품의 개발에 있어서 필수적인 기술이다.

Closed loop solidification

터빈블레이드는 형상이 복잡하여 일방향응고시 단면적의 변화를 겪게되고 각 위치에서 응고공정 변수들이 변하게 되고 조직도 변하게 된다. 결함없는 균일한 조직의 단결정에서 안정된 특성이 나오게 되므로 적절한 공정변수의 제어가 요구된다. 따라서 최근 터빈 블레이드 일방향응고 공정에서 열분석, 조직분석, 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 일방향응고 중 블레이드 단면적 변화 및 블레이드의 위치 변화에 따라 균일한 조직을 얻을 수 있도록 응고공정을 제어하는 과학적인 기술이 적용되고 있다^[11].

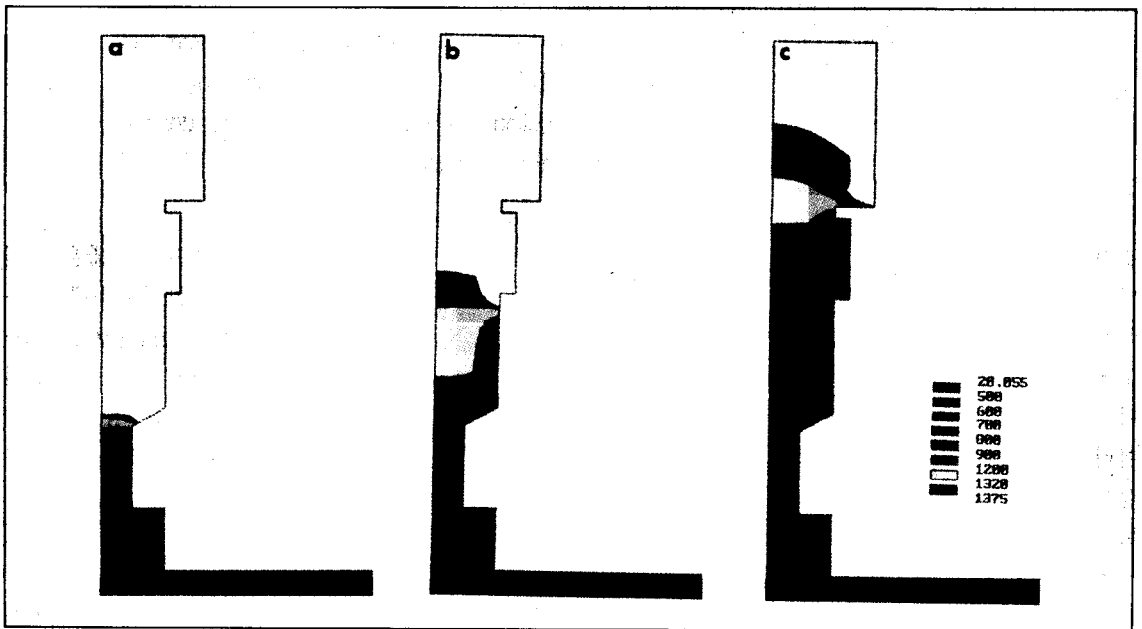


그림 10. 단순화된 단결정 모델에서 일방향 응고속도 20 cm/hr에서 a) 30%, b) 50%, c) 70% 응고진행에 따른 열분포 해석

4. 결 언

고성능의 터빈 엔진 개발이 계속 되고 있는 가운데 단결정 터빈 블레이드의 개발과 적용이 가속화 되고 있다. 고온특성이 우수한 새로운 단결정 합금 개발과 함께 단결정 터빈 블레이드 제작 기술을 정착시키고 생산성 및 특성을 향상시키기 위해 단결정 성장 기술이 계속 개발되고 있다. 미국등 선진국에서는 보다 우수한 단결정 블레이드 제작을 위해 온도구배를 높이는 liquid metal cooling 기술을 적용시키고, 컴퓨터 시뮬레이션 및 열분석을 통하여 단결정 블레이드 생산에서 결함을 최소화 시키고 균일한 조직 및 특성을 갖는 우수한 단결정 블레이드 생산을 위해 연구를 하고 있다. 이러한 시점에서 국내에서도 온도 구배가 높은 새로운 진공 일방향 장비를 위한 과감한 투자와 컴퓨터 시뮬레이션 및 응고 연구를 통하여 단결정 초내열합금의 과학적이고 체계적인 연구없이 기존의 기술을 바탕으로 계속되는 연구를 통해 새로운 기술을 시도하고 있는 선진국과의 기술격차는 점점 커질 것이다. 특히 블레이드 1개당 무게가 8kg이상되는 발전용 가스터빈 엔진의 경우 단결정 블레이드로 제조할 경우 가격이 약 4만불 정도로 추산되고 freckle, spurious grain 등 결함이 없는 제품을 만들기 위해서는 liquid metal cooling 방법이 적극적으로 고려되고 있기 때문에 발전환경에 맞는 새로운 합금개발, liquid metal cooling법에 적용될 수 있는 특수 주형재개발, 결함을 최소화하고 개발 기간을 단축할 수 있는 컴퓨터를 이용한 응고해석법에 대한 연구를

집중하여 국내 생산업체가 국제적으로 가격 경쟁력을 갖도록 노력해야할 것이다.

참 고 문 헌

1. Ahmed, JOM, Aug. (1990) 24
2. T. Khan, P.Caron, Y. Nakagawa, JOM, July (1986) 17
3. F. L. Versnyder, R.W. Guard, Trans. AIME, 52 (1960) 485
4. G. Erickson, JOM, 47(4) (1995) 36
5. C.T. Sims, N. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloy II, John Wiley, New York (1987)
6. R.Trivedi, J. Sekhar, J. Mazumadar, Principle of Solidification and Materials Processing, Trans Tech., Switzerland, (1990) p 33
7. J. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, New York, (1975) p 233
8. T. G. Tschinkel, A.F. Giamei, B.H. Kear, US Patent No. 3763926
9. U. Betz, F.Hugo, H.Mayer, ALD special print MPT 2, ALD Vacuum Technologies, (April 1996) 1
10. A.L. Purvis, C.R. Hanslits, R.S. Diehm, JOM, 46(1) (1994) 38
11. M. Eric Schlienger, Superalloys 1996, TMS, Pennsylvania, (1996) p 487