

CALPHAD법을 적용한 니켈기 초내열합금의 상평형 예측 및 활용



나 영 상

(KIMM 재료공정연구부)

- '87 - '91 고려대학교 재료공학과 (학사)
- '91 - '93 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '96 - '97 영국 캠브리지 대학교 방문연구원
- '93 - 현재 한국기계연구원 연구원



김 인 수

(KIMM 재료공정연구부)

- '84 - '88 한양대학교 재료공학과 (학사)
- '88 - '91 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '91 - '95 한국과학기술원 재료공학과 (박사)
- '96 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



박 노 광

(KIMM 재료공정연구부)

- '73 - '77 연세대학교 금속공학과 (학사)
- '77 - '79 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '83 - '87 호주 Monash University (박사)
- '89 - '90 미국 The University of Michigan (연구원)
- '79 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

대부분의 여타 금속 소재와 마찬가지로 니켈기 초내열합금의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소중의 하나는 γ' , γ'' , 탄화물 등과 같은 합금 내부의 석출물 조직이다. 합금내 석출물의 미세조직은 최종 제품에 이르는 동안 거치게 되는 중간 공정(process)에 의하여 결정되며, 이때 각 공정에서 가장 중요한 인자는 온도, 압력과 같은 열역학적인 상태변수(state variables)와 속도론적인 매개변수(parameter)인 시간 등이다. 모든 금속 소재들은 이들 상태변수에 의해 정의되는 특정한 조건에서 열역학적으로 가장 안정한 상태를 가지고 있으며, 비록 변화 속도는 다를지라도 궁극적으로는 임의의 상태에서 열역학적으로 가장 안정한 상태로 이동하게 된다. 이때 합금의 상태가 안정한 상태로 변화하는 속도는 상태를 변화시키고자 하는 힘, 즉 열역학적 구동력(driving force)에 의해 크게 좌우된다. 따라서 합금의 미세조직 변화를 이해하고 예측하기 위해서는 기본적으로 합금계에 대한 열역학적 이해가 전제되어야 한다.

열역학적인 이해를 바탕으로 특정 소재에 대한 상평형을 예측하기 위한 많은 시도가 이루어져 왔으며 일반적으로 CALPHAD(CALculation of PHase Diagram)법으로 통칭되고 있다. 컴퓨터 속도가 향상되고 기술이 향상되면서 CALPHAD법을 적용하여 상평형을 계산하는 과정은 주로 소프트웨어가 담당하게 되었다. 대표

적인 프로그램으로는 스웨덴의 왕립연구소(royal Institute of technology)에서 개발한 Thermo-Calc^[1]를 비롯하여 영국의 MTDATA^[2], 독일의 ChemSage^[3], 캐나다의 FACT^[4] 등이 있다.

니켈기 초내열합금과 같은 고온용 소재의 경우, 비록 그 예상 범위가 TCP(topologically close packed)상으로 제한되어 있긴 하지만, 상평형을 예측하기 위하여 PHACOMP으로 대변되는 시도가 오래전부터 있어 왔다.^[5-8] 그러나 이러한 시도는 이론적인 기초가 미비하고 특정 합금계에 서만 적용이 가능하며 예측 결과의 신뢰성이 부족하였다. CALPHAD법을 적용하여 니켈기 초내열합금의 상평형을 계산하기 위한 시도도 이루어졌는데,^[9-11] 열역학적인 데이터베이스의 부족과 단순화된 계산 모델 등으로 계산 결과에 대한 신뢰성이 부족하였다.

한편, 유럽에서는 SGTE(scientific group thermodata europe)와 같은 다국적인 컨소시엄을 구성하여 열역학적인 데이터베이스를 축적하고 있으며^[12], 영국의 톨스로이스사에서는 약 5년 전부터 니켈기 초내열합금에 적용을 목표로 연구를 시작하여 니켈기 합금에 주로 첨가되는 총 14개의 원소와 16개의 주요상을 포함하는 데이터베이스를 구축하였고, 현재까지도 Re와 같은 새로운 원소에 대한 데이터베이스를 계속 구축하고 있다.^[13, 14] 이와같이 열역학적인 데이터베이스가 축적되고 계산 기법이 발달하면서 니켈기 초내열합금과 같은 복잡한 시스템의 상태도 계산이 가능하여 졌을뿐 아니라 이들 열역학적 데이터베이스를 이용하여 초내열합금 주조 부품의 응고조직을 예측하는 등 다양한 분야에 적용이 시도되고 있다.^[13-15] 당 소성응용연구그룹에서는 최근 영국의 톨스로이스사와 함께 엔진 부품의 성능 개선을 위한 연구를 추진하고 있다. 그 한 분야로서 CALPHAD법을 이용한 항공기 엔진용 단조용 초내열합금의 고온 안전성에 관한 연구를 수행하고 있다.

본 글에서는 CALPHAD법에 대해 이론적으로

간단히 소개하고 열역학적 데이터베이스를 이용하여 이론적으로 계산된 니켈기 초내열합금의 상태도에 대해 실험적 검증을 수행함으로써 계산 결과의 정확도를 확인하고자 한다. 이와 더불어 이들 열역학적 데이터베이스가 실제 공정에 적용될 수 있는 몇몇 사례를 단조용 초내열 합금을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 이론적 배경

특정 합금계내 상(phase)들의 평형 여부는 각 상들의 Gibbs 자유에너지의 합이 최소가 되는 조건에 의하여 결정된다. 따라서 합금의 상태도 계산을 위해서는 각 상의 Gibbs 자유에너지를 수식으로 표현할 수 있어야 하며, 이를 위해 이상용체나 정규용체를 가정한 기본적인 모델식으로부터 부격자모델(sublattice model)까지 매우 다양한 모델식들이 제안되었다. 특히 부격자모델은 1970년에 Hillert 등^[16]에 의해 제안된 이래 용체와 화합물의 Gibbs 자유에너지를 표현하기 위한 모델로 널리 이용되고 있다. 이번 장에서는 부격자모델을 중심으로 상의 Gibbs 자유에너지를 표현하는 일반적인 열역학적 모델에 대해 간단한 이론적인 기술을 하고자 한다.^[17]

일반적으로 고용체 형성에 대한 Gibbs 자유에너지는 식 (1)과 같은 형태로 표현된다.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + \Delta^{\alpha}G + \Delta^{\alpha\beta}G \quad (1)$$

여기서 ΔG° 는 순수성분의 변화에 기인하는 항으로서 1, 2 성분계의 용체 α 에 대해 식 (2)로 나타낼 수 있다(그림 1 참조).

$$\Delta G^{\circ} = X_1 \Delta G_1^{st-\alpha} + X_2 \Delta G_2^{st-\alpha} \quad (2)$$

여기서 $\Delta G_1^{st-\alpha}$ 는 순수성분 i 가 표준상태에서 α 상태로 변화할 때의 자유에너지 항이다.

한편, 식 (1)에서 $\Delta^{\alpha}G$ 는 이상적인 혼합을 가정했을 때의 자유에너지 항이며 $\Delta^{\alpha\beta}G$ 는 과잉 혼합 자유에너지이다. 이상용체의 혼합에서는 구성

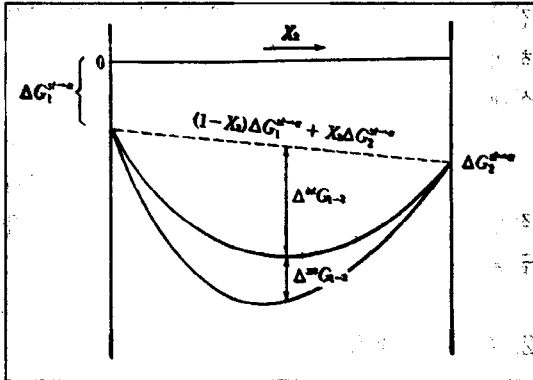


그림 1. 2성분계 용체 α에서의 자유에너지 변화 개략도

성분간의 상호작용에 기인하는 Δ^sG 항은 무시되기 때문에 이상용체의 혼합 자유에너지는 식 (3)으로 표현된다.

$$\Delta G = X_i \sum_j \Delta G_i^0 + RT \sum_j \ln X_j \quad (3)$$

여기서 X_i 는 i 성분의 몰분율, R 은 기체상수이다. 일반적으로 고상 용체의 경우 구성 성분간의 상호작용이 무시될 수 없으며 따라서 고상 변태를 고려할 때는 과잉 혼합 자유에너지를 고려하여야 한다.

과잉 혼합 자유에너지를 표현하는 방법은 많은 연구자들에 의해 시도되었는데 Redlich-Kister-Muggianu(RKM) 식으로, 이원 상호작용만을 고려하여 Δ^sG 를 표현하면 식 (4)와 같다.

$$\Delta^sG = \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j \sum_v L_v (X_i - X_j) \quad (4)$$

여기서 L_v 는 조성에 무관한 온도만의 함수로서 실험 자료로부터 얻어지며 이원 상호작용계수라 한다.

일반적으로 위의 (2)-(4) 식들은 치환형 고용체에 적용되며, 침입형 고용체나 금속간 화합물에서는 부격자 모델이 광범위하게 사용되고 있

다. 부격자 모델에서는 침입형 격자점 자리나 금속간 화합물에서와 같이 특정 원소에 의해 우선적으로 차지되는 자리를 새로운 격자(부격자)로 생각하여 자유에너지 변화를 계산한다. $L1_2$ 구조를 가지는 금속간 화합물 Ni^3Al 의 경우를 고려하면 그림 2 및 표 1에서 보는 바와 같이 Al과 Ni에 의해 점유되는 2개의 부격자로 이루어져 있다고 가정한다.

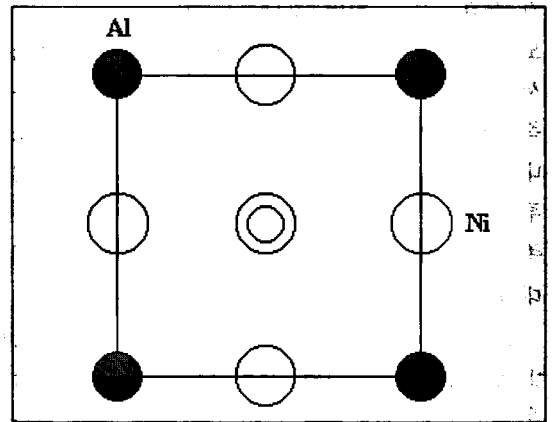


그림 2. (001)면에 투영된 $L1_2$ 상의 원자구조

2개의 부격자(I, II)와 4개의 원소(A, B, C, D)로 이루어진 계를 고려하고 A, B와 C, D가 각각 부격자 I, II의 자리를 차지한다면 분자식 $(A,B)_a(C,D)_b$ 로 표현할 수 있다. 여기서 a, b는 각각 부격자 I, II의 크기이다. 이때 ΔG^0 는

$$\Delta G^0 = y_A^I y_C^II \Delta G_{A:C} + y_A^I y_D^II \Delta G_{A:D} + y_B^I y_C^II \Delta G_{B:C} + y_B^I y_D^II \Delta G_{B:D} \quad (5)$$

여기서 y_i^s 는 부격자 s에서 성분 i의 자리분율이다. 한편 Δ^sG 는

$$\Delta^sG = -T\Delta^sS = RT[a(y_A^I \ln y_A^I + y_B^I \ln y_B^I) + b(y_C^II \ln y_C^II + y_D^II \ln y_D^II)] \quad (6)$$

표 1. $L1_2$ 구조를 갖는 금속간화합물 Ni_3Al 에서 원자의 위치

site name (atom)	wycoff notation	atomic coordinate			occupancy
		x	y	z	
Al	1a	0	0	0	1
Ni	3c	0	0.5	0.5	1

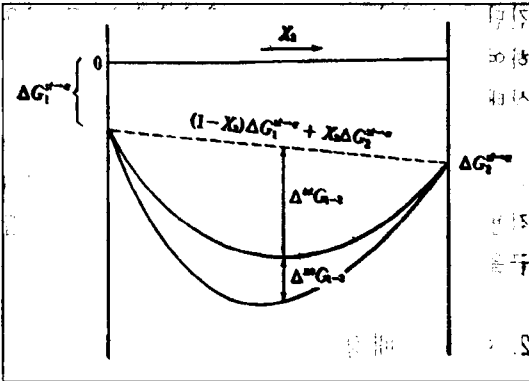


그림 1. 2성분계 용체 α에서의 자유에너지 변화 개략도

성분간의 상호작용에 기인하는 Δ^sG 항은 무시되기 때문에 이상용체의 혼합 자유에너지는 식 (3)으로 표현된다.

$$\Delta G = X_i \sum_j \Delta G_j^0 + RT \sum_j \ln X_j \quad (3)$$

여기서 X_i 는 i 성분의 몰분율, R 은 기체상수이다. 일반적으로 고상 용체의 경우 구성 성분간의 상호작용이 무시될 수 없으며 따라서 고상 변태를 고려할 때는 과잉 혼합 자유에너지를 고려하여야 한다.

과잉 혼합 자유에너지를 표현하는 방법은 많은 연구자들에 의해 시도되었는데 Redlich-Kister-Muggianu(RKM) 식으로, 이원 상호작용만을 고려하여 Δ^sG 를 표현하면 식 (4)와 같다.

$$\Delta^sG = \sum_i \sum_{j \neq i} X_i X_j \sum_v L_v (X_i - X_j) \quad (4)$$

여기서 L_v 는 조성에 무관한 온도만의 함수로서 실험 자료로부터 얻어지며 이원 상호작용계수라 한다.

일반적으로 위의 (2)-(4) 식들은 치환형 고용체에 적용되며, 침입형 고용체나 금속간 화합물에서는 부격자 모델이 광범위하게 사용되고 있다.

표 1. L12 구조를 갖는 금속간화합물 Ni3Al에서 원자의 위치

site name (atom)	wycoff notation	atomic coordinate			occupancy
		x	y	z	
Al	1a	0	0	0	1
Ni	3c	0	0.5	0.5	1

다. 부격자 모델에서는 침입형 격자점 자리나 금속간 화합물에서와 같이 특정 원소에 의해 우선적으로 차지되는 자리를 새로운 격자(부격자)로 생각하여 자유에너지 변화를 계산한다. L1₂ 구조를 가지는 금속간 화합물 Ni₃Al의 경우를 고려하면 그림 2 및 표 1에서 보는 바와 같이 Al과 Ni에 의해 점유되는 2개의 부격자로 이루어져 있다고 가정한다.

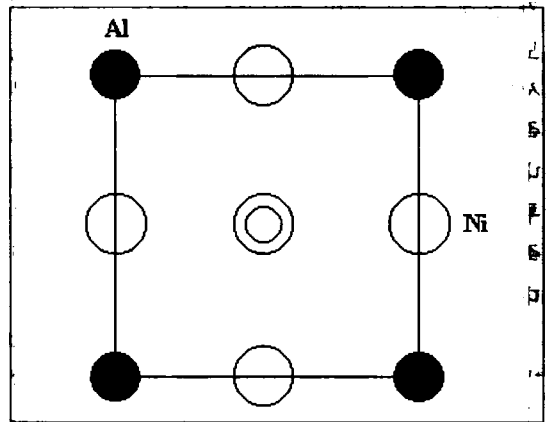


그림 2. (001)면에 투영된 L1₂ 상의 원자구조

2개의 부격자(I, II)와 4개의 원소(A, B, C, D)로 이루어진 계를 고려하고 A, B와 C, D가 각각 부격자 I, II의 자리를 차지한다면 분자식 (A,B)_a(C,D)_b로 표현할 수 있다. 여기서 a, b는 각각 부격자 I, II의 크기이다. 이때 ΔG^0 는

$$\Delta G^0 = y_I^I y_C^II \Delta G_{A:C} + y_I^I y_D^II \Delta G_{A:D} + y_B^I y_C^II \Delta G_{B:C} + y_B^I y_D^II \Delta G_{B:D} \quad (5)$$

여기서 y_i^s 는 부격자 s에서 성분 i의 자리분율이다. 한편 Δ^sG 는

$$\Delta^sG = -T\Delta^sS = RT[a(y_A^I \ln y_A^I + y_B^I \ln y_B^I) + b(y_C^II \ln y_C^II + y_D^II \ln y_D^II)] \quad (6)$$

로 표현된다. Δ^xsG 는 각 부격자내에서 구성 성분간의 상호작용을 고려한 과잉 자유에너지 항으로서 복잡한 형태를 가진다. a, b가 1인 (A,B)₁(C,D)₁에 대해 4원 상호작용항까지 고려하여 나타내면

$$\begin{aligned} \Delta^xsG = & y_A^I y_B^I y_C^II L_{A,B:C} + y_A^I y_B^I y_D^II L_{A,B:D} \\ & + y_A^I y_C^II y_D^II L_{A:C,D} + y_B^I y_C^II y_D^II L_{B:C,D} \\ & + y_A^I y_B^I y_C^II y_D^II L_{A,B:C,D} \end{aligned} \quad (7)$$

으로 표현될 수 있다. 니켈기 초내열합금에서 주요 석출물인 γ' 상의 경우 분자식 Ni₃(Al_xTi_{1-x})₁로 나타낼 수 있으며 이때 Ni로 이루어지는 격자 I과 Al, Ti로 이루어지는 격자 II를 생각할 수 있다. 이때 격자 I과 II의 크기비는 3:1이며 $y_{Ni}^I=1$ 이고, y_{Al}^II 와 y_{Ti}^II 는 각각 x와 (1-x)이다. 한편 식 (7)의 상호작용계수 L값은 실험자료로부터 구할 수 있으며 일반적으로 데이터베이스화 된다.

3. 상태도 계산 및 검증

3.1 데이터베이스의 구성

본 연구에서는 ThermoTech Ltd.와 Rolls-Royce가 니켈기 초내열합금에서의 상평형 계산을 위해 공동으로 개발한 열역학 데이터베이스 (NI-DATA)^[14]를 이용하여 각 합금의 상태도를 계산하였다. 데이터베이스는 니켈기 초내열합금에 일반적으로 첨가되는 14개의 원소와 니켈기 초내열합금에서 발견되는 총 16개의 상에 관한 정보로 구성되어 있으며 부격자 모델을 적용하여 각 상의 Gibbs 자유에너지를 표현하기 위한 매개변수 값들로 구성되어 있다. 표 2에 주요상의 부격자 수, 부격자 크기 및 각 부격자로의 원소 분포 등을 나타내었으며 그림 3에 데이터베이스의 내용 일부를 보여주고 있다. 데이터베이스에서는 기본적으로 순수성분원소의 표준 상태가 정의되고 이때의 엔탈피 및 엔트로피 값이 주어져 있다. 각 상의 자유에너지는 식 (5), (6), (7)을 이용하여 표현되는 데, 데이터베이스에서는 자유에너지를 계산하기 위해 필요한 매개변

표 2. 데이터베이스 내 주요상의 부격자 및 원소 분포

Phase	Sublattice	Sublattice site	Atoms in sublattice
γ	2	1.0 : 1.0	I : Al, B, Co, Cr, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, W, Zr II : C, vacancy
γ'	2	0.75 : 0.25	I : Al, Co, Cr, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, W, Zr II : Al Co, Cr, Fe, Hf, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, W, Zr
γ''	2	3.0 : 1.0	I : Co, Cr, Fe, Ni II : Al, Mo, Nb, Ta, Ti
δ	2	3.0 : 1.0	I : Co, Cr, Fe, Ni, Ta II : Al, Mo, Nb, Ta, Ti
Sigma	3	8.0 : 4.0 : 18.0	I : Co, Fe, Ni II : Cr, Mo, W III : Co, Cr, Fe, Mo, Ni, W
M ₂₃ C ₆	3	20.0 : 3.0 : 6.0	I : Co, Cr, Fe, Ni II : Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ti, W III : C
M ₃ B ₂	3	0.4 : 0.2 : 0.4	I : Cr, Fe, Mo, Ni II : Cr, Fe, Ni III : B

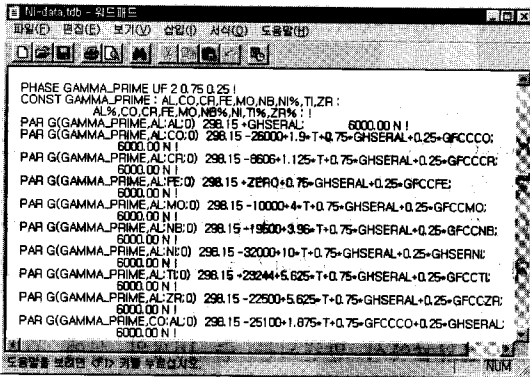


그림 3. γ' 상의 자유에너지를 표현하기 위해 열역학 데이터베이스에서 선언된 매개 변수

수 값들이 선언되어 있다. 이들 매개변수 값들은 단순한 2원, 3원계 합금에 대해 실험적으로 얻어진 상평형을 통계적인 방법으로 계산값과 비교함으로써 최적의 값을 구하게 된다.

Thermo-Calc를 이용하여 750°C에서 Udimet 720Li 합금의 상평형을 계산하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 계산을 통해 평형상태에서의 각 상의 분율 및 조성 등을 알

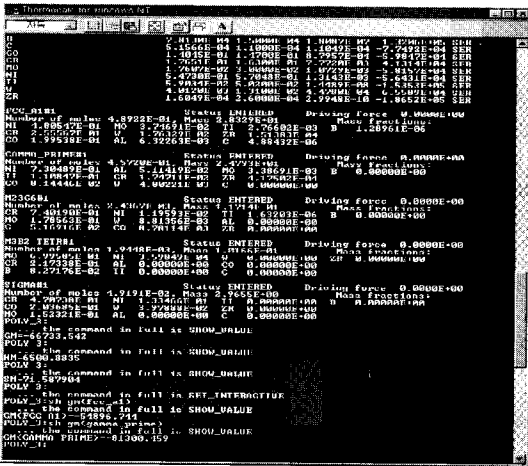


그림 4. Udimet 720Li 합금에 대한 상평형 계산 과정

표 3. 상평형 계산에 사용된 합금 조성(wt%)

Alloy	Element	C	Cr	Mo	Fe	Ti	Al	Co	Nb	W	Zr	B	Ni
Nimonic 80A		0.08	19.77	-	2.75	2.59	1.57	-	-	-	-	-	Bal.
Alloy 718		0.027	18.03	2.87	17.81	0.96	0.47	0.34	5.38	-	-	0.04	Bal.
Udimet 720		0.016	17.69	2.98	0.03	5.33	2.53	14.72	1.0	1.35	0.03	0.04	Bal.
Udimet 720Li		0.011	16.3	0.03	-	5.02	2.57	14.7	-	1.31	0.026	0.015	Bal.

수 있으며 뿐만아니라 각 상의 엔탈피 및 상변태에 대한 구동력 등 합금계의 열역학적인 상태 함수 값들을 얻을 수 있다. 한편 이와 같은 계산에서는 석출물과 기지와의 격자 불일치에 기인하는 정합 에너지 효과나 입자 크기에 따른 Gibbs-Thomson 효과 등 계의 자유에너지를 증가시키는 효과들을 고려할 수 있으나 이 글에서 발표된 결과는 이들 효과를 고려하지 않았다.

3.2 718 합금의 상평형 계산

온도 및 합금 원소에 따른 718 합금의 상평형을 계산하여 그림 5-8에 나타내었다. 계산에 사용된 718 합금의 조성은 표 3과 같다. 그림 5에 의하면 1025°C 부근까지 718 합금내의 주요 석출물은 δ 상으로서 750°C 이하의 온도에서 약 15wt.% 정도의 δ 상이 석출되고 이때 δ 상의 고용 온도(solvus temperature)는 약 1025°C 임을 알 수 있다. 그외의 석출물로는 γ' 및 시그마상이 10wt.% 내외로 존재한다. γ' 상은 600°C에서 약 9wt.% 정도가 존재하지만 온도가 증가함에 따라 꾸준히 감소하여 860°C 정도에서 모두 용해되며, 670°C 이하의 온도에서 대표적인 TCP 상인 시그마상이 석출되는데 718합금의 일반적인 사용 온도가 650°C 이하인 점을 감안할 때 시그마상의 석출 거동, morphology, 기계적 특성에 미치는 영향 등에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 미소 석출상의 경우, M_3B_2 형의 붕화물이 온도에 관계없이 거의 일정량 석출되는 반면에 탄화물의 경우 약 770°C를 기준으로 그 이하에서는 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물이, 이상에서는 MC 형의 탄화물이 안정상으로 석출된다.

일반적으로 718 합금에서 발견되는 δ 상의 양은 매우 적으며 이는 δ 상의 석출 속도가 느리기 때문인데, 이러한 이유로 718 합금에서는 δ 상이 석출되기 전에 γ'' 이라는 천이상(transition phase)이 먼저 석출되는 것으로 알려져 있다[18]. 비록 열역학적으로는 δ 상이 γ'' 상보다 안정하지만 γ'' 상의 석출속도가 상대적으로 빠르기 때문에 준안정상태인 γ'' 이 우선 석출되는 것이다. 비록 실제 718 합금에서는 γ'' 천이상이 생성되면서 동시에 소량의 δ 상이 함께 석출되어 두 상이 혼재해 있는 양상을 보이긴 하지만 상평형 계산 과정에서 δ 상의 석출을 인위적으로 방지함으로써 718 합금의 준평형상태를 계산할 수 있다. 그림 6에 718 합금의 준평형 상태도를 나타내었다. 평형상태(그림 5)와 비교하였을 때 준평형상태에서는 γ' 상의 양이 약간 증가하였으며 γ'' 천이상의 양

및 고용온도가 δ 상보다 낮게 나타났다. 이와같이 상평형 계산을 통해 합금계에 대한 준평형 상태 및 이에 대한 구동력 등을 계산할 수 있다. 최근에는 원소의 확산 계수 및 계면의 이동도(mobility)에 대한 데이터베이스가 축적되면서 interface-control 및 diffusion-control 변태 속도에 대해 이론적인 접근이 시도되고 있으며 DICTRA, KINDAS 등의 프로그램이 개발되어 Thermo-Calc와 같은 상평형 계산 프로그램과 연계함으로써 합금의 상변태 속도에 대한 이론적 접근이 시도되고 있다.[19-21]

그림 7, 8에 각각 Cr 및 Nb의 조성에 따른 718 합금의 상변화를 650°C에서 계산하여 나타내었다. Cr의 경우 718 합금의 표준 조성(18wt.%)을 기준으로 약 19wt.% 이상 첨가할 경우 α 상이 생성되어 합금의 특성을 크게 저하

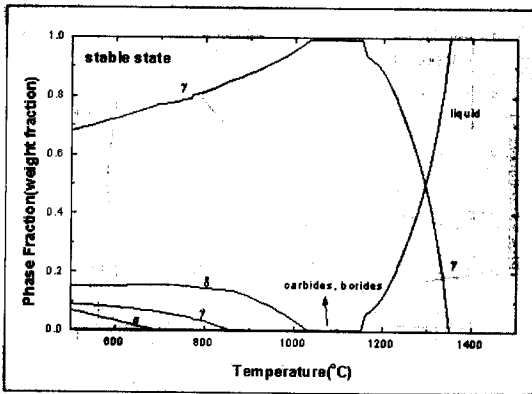


그림 5. 온도에 따른 718 합금의 평형 상태도

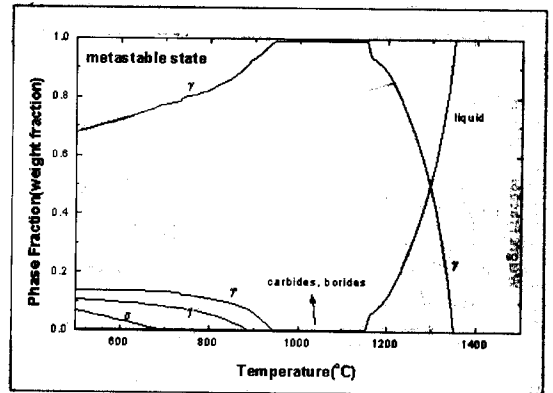


그림 6. 온도에 따른 718 합금의 준평형 상태도

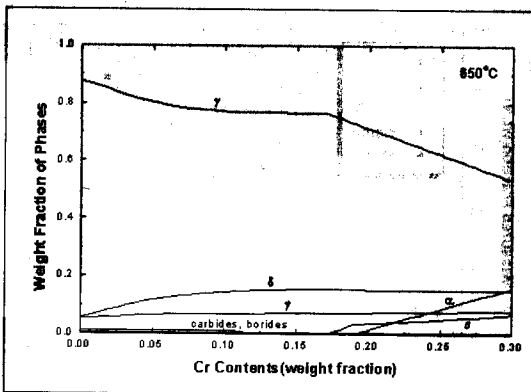


그림 7. 718 합금에서 Cr 조성에 따른 합금의 상 변화

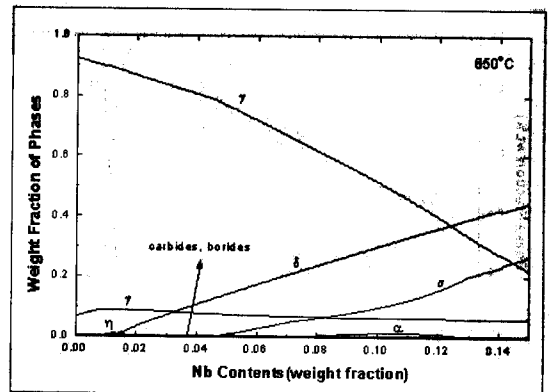


그림 8. 718 합금에서 Nb 조성에 따른 합금의 상 변화

시킬 것으로 판단되지만 약 10wt.%까지 감소시켜도 합금의 석출상에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 반면에 Nb의 경우 718 합금의 주요 석출물인 δ 상이나 γ' 상의 양에 크게 영향을 미치는 것으로 조사되었으며 따라서 718 합금의 특성이 Nb의 조성에 크게 의존함을 짐작할 수 있다.

3.3 Nimonic 80A, Udimet 720 및 Udimet 720Li 합금의 상평형

그림 9, 10, 11에 각각 Nimonic 80A, Udimet 720 및 Udimet 720Li 합금의 상태도를 계산하여 나타내었으며 각 합금의 조성은 표 3에 나타내었다. Nimonic 80A의 경우 주요 강화상인 γ' 상의 분율이 30wt.% 이하로 다른 단조용 초내열합

금에 비해 적고 MC, M7C3 및 M23C6 등 다양한 종류의 탄화물이 석출되는 반면에 TCP 상은 석출되지 않는다. Nimonic 80A에서 γ' 상의 고용온도는 약 950°C 이고 액상선(liquidus temperature)은 약 1320°C 이다. 결국 Nimonic 80A 합금의 용체화처리 가능 온도 구간은 450°C 이상으로 매우 넓다는 사실을 알 수 있다.

Udimet 720 및 Udimet 720Li 합금의 상태도는 거의 같은 모양을 나타냈다. 특히 주요 강화상인 γ' 상의 경우 부피분율 및 고용온도에서 거의 차이가 없었으며, 다만 Udimet 720 합금에 비하여 Udimet 720Li 합금에서 시그마상의 석출이 절반 정도로 줄었고 시그마상의 고용온도도 100°C 정도 감소하였다. 두 합금의 용체화 처리 가능 온도 구간은 100°C 이하하였는데, 특히 Udimet 720 합금의 경우 γ' 상의 고용온도 근처

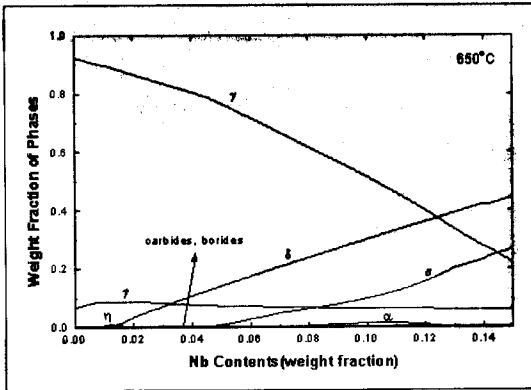


그림 9. 온도에 따른 Nimonic 80A 합금의 평형 상태도

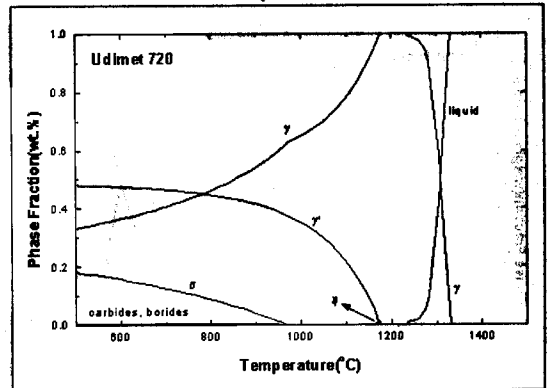


그림 10. 온도에 따른 Udimet 720 합금의 평형 상태도

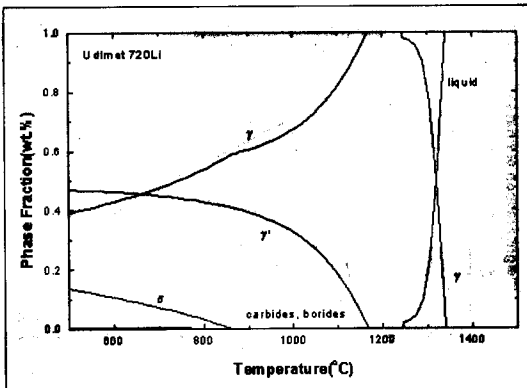


그림 11. 온도에 따른 Udimet 720Li 합금의 평형 상태도

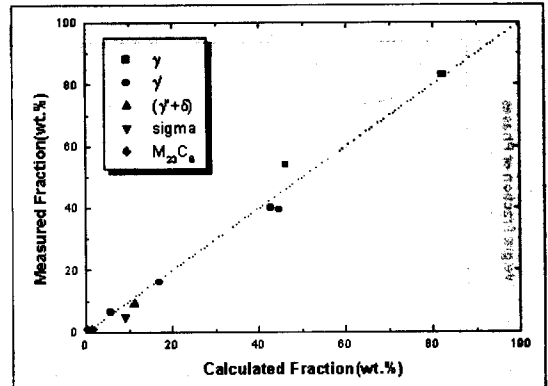


그림 12. 계산된 상분율과 측정된 상분율 비교

에서 γ 상이 생성되기 때문에 용체화처리 온도 설정시 주의가 요구된다.

3.4 계산된 상태도에 대한 실험적 검증

앞에서 언급한 4가지 단조용 초내열합금에 대해 상분율 및 상전이 온도를 실험적으로 측정된 후 이들을 계산을 통해 얻은 값과 비교하였다. 상분율을 측정하기 위하여 전해 추출물로부터 얻은 X선 회절 도형의 정량분석법^[22-23]을 적용하였으며 상전이온도는 열분석기를 이용하여 측정하였다. 718 합금의 경우 δ 상의 석출 속도가 너무 느리기 때문에 실험으로부터 얻어진 γ' 과 δ 상의 양을 합한 후 계산을 통해 얻은 평형 δ 상의 양과 비교하였다.

그림 12에 계산된 상분율과 측정된 상분율을 비교하여 나타내었는데, 실험적인 오차를 고려할 경우 열역학적인 상평형 계산으로부터 예측된 상분율과 실험을 통해 측정된 상분율이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. γ' 및 σ 와 같이 입자 크기가 매우 작은 석출물의 경우 전해 추출 후 여과지에 추출물을 모으는 과정에서 일부 입자들이 손실되었을 것으로 생각되는데, 이러한 이유로 γ' 및 σ 상의 경우 그림 12에서 측정값이 계산값보다 다소 작게 측정되는 경향을 보이고 있다.

그림 13에 열분석을 통해 얻은 상전이 온도값과 계산을 통해 얻은 상변태점을 비교하여 나타

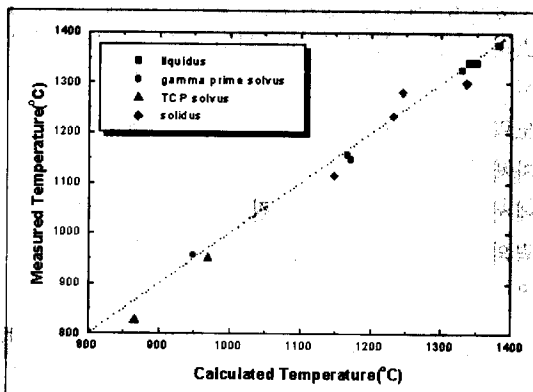


그림 13. 계산된 상변태점과 측정된 상변태점의 비교

내었으며 상평형 계산을 통해 얻은 값들이 측정값과 잘 일치함을 알 수 있다. 특히 열분석으로부터 비교적 뚜렷한 상변태점을 얻을 수 있는 γ' 및 액상선에 대해서는 계산값과 측정값이 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

3.5 상평형 계산의 적용 가능 분야에 대한 고찰

열역학적 데이터베이스를 이용한 상평형 계산은 실제 많은 분야에 적용이 가능하다. 앞서서도 언급했듯이 Thermo-Calc의 경우 이미 주조 시뮬레이션용 상용 코드와 연계되어 주조품의 응고 조직을 예측하는데 사용되고 있는데, 이때 응고 조직을 예측하기 위해 Scheil model을 적용하게 된다. 즉 고상에서는 원소의 확산이 무시되며 액상에서만 이루어지는 것으로 가정하게 된다. 이러한 가정을 바탕으로 각 온도에서 고상과 액상 계면의 평형을 계산하고 이로부터 액상의 조성을 얻게 되며 이때의 액상의 조성은 다음 계산에서 고액 계면의 평형을 계산하는데 이용되는 것이다. 실제 이러한 작업은 컴퓨터 프로그램에 의해 이루어지게 된다. 그림 14에 718 합금의 응

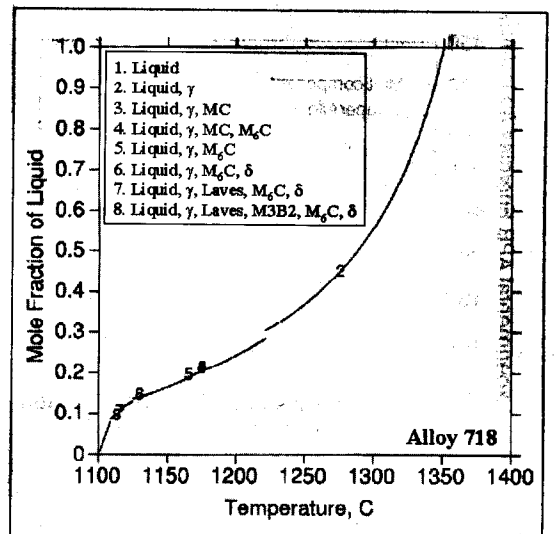


그림 14. 718 합금에 대한 간단한 응고 시뮬레이션 결과

고에 대해 간단한 시뮬레이션 결과를 보여주고 있으며 수지상간(interdendritic region)에서 Laves 상의 생성을 예측할 수 있고 이는 일반적으로 718 합금 주조시 수지상간에 Laves 상이 생성된다는 사실^[24]과 일치한다.

한편 Saunders 등^[13]은 상평형 계산 기법을 이용하여 Udimet 720Li 합금의 Time-Temperature-Transformation(TTT) 곡선을 예측하기도 하였는데, 본 저자의 연구 결과^[23]로 보아서 실제 실험 결과와 예측 결과에 약간의 차이가 있긴 했지만 충분한 적용 가능성을 가지고 있는 것으로 판단된다. 특히 앞에서 언급한 DICTRA 프로그램이 Thermo-Calc 프로그램과 연계되어 상변태 속도에 대한 계산이 시도되면서^[25] 합금계의 상전이에 관한 TTT 곡선의 예측이 더욱 정확해질 것으로 여겨진다.

Miodownik 등^[26,27]은 열역학적 데이터베이스 및 상평형 계산으로부터 니켈기 초내열합금에서 가장 중요한 석출물인 γ' 상의 역위상 경계 에너지(APB energy) 및 적층결합에너지를 계산하는 방법을 고안하였다. 두 에너지 모두 원자 배열의 차이에 기인하고 이러한 원자 배열은 인접 원자간의 상호작용에너지(interaction energy) 변

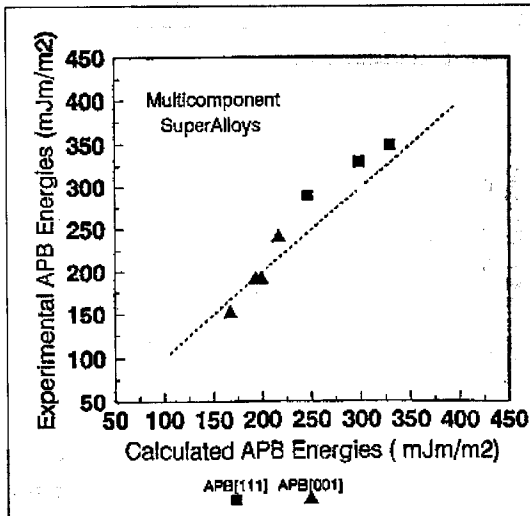


그림 15. 니켈기 초내열합금에서 γ' 상의 역위상 경계 에너지에 대한 계산값 및 측정값 비교

화에 기인하기 때문에 상평형 계산으로부터 얻을 수 있는 엔탈피 값과 밀접한 관계를 갖게 된다. 그림 15에 역위상 경계 에너지에 대해 계산값과 측정값을 비교하여 나타내었는데, 매우 잘 일치하는 것으로 판단되며 이러한 계산을 통해 소재의 기계적 특성에 대한 금속학적 접근(metallurgical approach)이 가능할 것으로 판단된다.

이 외에도 CALPHAD법을 적용한 초내열합금의 상태도 계산은 새로운 초내열합금의 설계 및 기존 초내열합금의 개선 등에 효과적으로 적용될 수 있을 것이다.

5. 결 언

CALPHAD법을 적용하여 니켈기 초내열합금의 상평형을 계산하기 위한 시도는 새로운 합금의 설계, 합금의 미세조직 예측 및 상전이 예측, APB에너지 계산을 통한 기계적 특성 변화 예측, 주조품의 미세조직 예측 등 매우 광범위한 분야에서 응용이 가능하며 선진국에서는 이미 실 부품등에 적용이 시도되고 있다. 국내에서도 이에 대한 연구가 촉진되어야 할 것으로 생각되며 APB에너지 계산을 통한 기계적 특성 변화 예측과 같이 아직은 실제 적용이 어려운 분야에서도 적극적인 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

상평형 계산의 정확도는 열역학적 데이터베이스의 신뢰도에 의해 결정된다 할 수 있다. 따라서 데이터베이스의 정확도를 향상시키기 위한 노력이 끊임없이 계속되고 있으며 데이터베이스 자체가 상품화되고 있는 실정이다. 특히 선진국에서는 고온에서의 기계적 특성 향상을 위한 노력의 일환으로 초내열합금에서 Re과 같은 새로운 원소에 대한 데이터베이스 첨가 등 데이터베이스를 확충하기 위한 연구가 계속되고 있다. 가스터빈 부품 등 고온기계적 특성을 요하는 부품의 성능 개선을 위해서는 상평형 계산 결과의

응용에 관한 연구뿐 아니라 데이터베이스를 보완하기 위한 연구가 함께 이루어져야 할 것으로 사료된다.

현재 한국기계연구원 소성응용그룹에서는 가스터빈용 단조합금 및 부품제작과 이들 부품에 대한 수명예측 및 연장을 위하여 소프트웨어(Thermo-C 및, MARC, DEFORM-2D/3D, Materials DB)와 하드웨어(모합금 진공용해 및 재용해 설비, 열간 성형성 시험 설비, 단조 시뮬레이터) 등을 활용한 연구개발을 추진하고 있으며, 이와 관련해서 대외 기관과의 다변화된 협력 채널을 유지하고 있다.

참 고 문 헌

- [1] Thermo-Calc 인터넷 홈페이지,
<http://www.met.kth.se/tc/>
- [2] MTDATA 인터넷 홈페이지,
<http://www.npl.co.uk/npl/cmmmt/mtdata/mtdata.htm>
- [3] ChemSage 인터넷 홈페이지,
<http://gtserv.lth.rwth-aachen.de/~sp/tt/>
- [4] F*A*C*T 인터넷 홈페이지,
<http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>
- [5] L.R.Woodyatt, C.T.Sims and H.J. Beattie, Jr. : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 519.
- [6] J.R.Mihalisin, C.G.Bieber and R.T.Grant : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 2399.
- [7] R.G.Barrows and J.B.Newkirk : Met. Trans., 3 (1972) 2889.
- [8] E.S.Machlin and Joey Shao : Met. Trans. A, 9 (1978) 561.
- [9] L.Kaufman and H.Nesor : Met. Trans. 5 (1974) 1617.
- [10] L.Kaufman and H.Nesor : Met. Trans. 5 (1974) 1623.
- [11] L.Kaufman and H.Nesor : Met. Trans. A, 6 (1975) 2115.
- [12] 인터넷 SGTE 홈페이지,
<http://www.met.kth.se/sgte/>
- [13] N.Saunders : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 351 (1995) 543.
- [14] N.Saunders : Superalloys 1996, R.D.Kissinger et al.(Ed), TMS, Warrendale, PA, USA (1996) 101.
- [15] Thermo-Calc User's Guide, Version L, 1997.
- [16] M.Hillert and L.I.Staffansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3618.
- [17] 이동녕, 이병주 : 상평형 열역학, 문운당, 서울 1993.
- [18] C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel : Superalloys II, John Wiley & Sons Inc., USA 1987.
- [19] J.Agren : ISIJ International, 32 (1992) 291.
- [20] A.Engstrom, L.Hoglund and J.Agren : Metall. Mater. Trans. 25A (1994) 1127.
- [21] G.Inden and P.Neumann : Steel Research, 67 (1996) 401.
- [22] Y.S.Na, S.E.Kim and N.K.Park : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 36 (1998) 481.
- [23] Y.S.Na, M.P.Jackson, C.Small, N.K.Park and R.C.Reed : Proceedings of the 4th International Charles Parsons Turbine Conference, 'Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing', 4-6 Nov. 1997, Newcastle upon Tyne, UK, p.685.
- [24] M.J.Cieslak, G.A.Knorovsky, T.J.Headley and A.D.Romig : Superalloy 718-Metallurgy and Applications, E.A.Loria(Ed.), TMS, Pennsylvania, USA (1989) 56.
- [25] 한영 항공기술 공동연구센터 '97 사업보고

서, 보고서 번호 UCN658-2289.C, 한국기계
연구원 (1998) p.181.

[26] A.P.Miodownik : CALPHAD, 2(1978) 207.

[27] A.P.Miodownik and N.J.Saunders :

Proceedings of the Conference,
'Applications of Thermodynamics in the
Synthesis and Processing of Materials', 2-
6 Oct. 1994, Rosemount, IL, USA, p.91.