

논문

일방향 초내열합금에서 응고속도 및 온도구배 따른 수지상간격 및 탄화물 형상 변화

손승덕 · 김연희 · 최규석 · 이재현 · 서성문 * · 조창용 **

창원대학교 재료공학과

*한국기계연구원 환경재료연구센터

Dendrite Arm Spacing and Carbide Morphology with Thermal Gradient and Solidification Rate in Directionally Solidified Ni-Base Superalloy

S.D. Son, Y.H. Kim, G.S. Choi, J.H. Lee, S.M. Seo*, and C.Y. Jo**

Dept. of Materials Science and Engineering, Changwon National University, 9 Sarim-dong,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea

* High Temperature Materials Lab., Korea Institute of Machinery and Materials,
66 Sangnam-dong, Changwon, Gyeongnam, 641-831, Korea

Abstract

The effects of thermal gradient and solidification rate on the dendrite arm spacing and carbide morphology were investigated in directionally solidified Ni-base superalloy, CM 247LC. Thermal gradient was controlled by changing the position of the cold chamber and the furnace set temperature. The interface morphology changed from the planar to dendritic as increasing solidification rate. It was found that the dendrite spacing decreased as increasing the thermal gradient as well as the solidification rate. Also, as increasing solidification rate, carbide morphology changed from blocky shape to script and spotty shapes.

Key words : Directional superalloy, Directional solidification, Solidification rate, Thermal gradient, Dendrite arm spacing

(Received January 20, 2007 ; Accepted March 20, 2007)

1. 서 론

항공기 제트엔진의 개발, 산업 발전용 가스터빈 등의 수요가 급증하면서 터빈의 성능을 높이기 위한 연구가 활발히 전개되고 있다. 터빈의 열효율 증대를 위해 적절한 설계에 따른 터빈 입구의 연소가스 온도를 상승시키고, 이에 따라 터빈의 사용온도가 상승하며, 냉각에 의한 효율 저하를 방지하기 위하여 고온 크리프 특성과 내식, 내산화성이 우수하여 보다 높은 온도에서 보다 오랫동안 견딜 수 있는 재료 개발의 필요성이 대두 되었고, 이에 따라 가스터빈용 초내열합금 및 제조 공정 기술이 개발 적용되어 왔다[1,2].

초내열합금은 조성적인 면에서 니켈기, 철기 및 코발트기로 나누어지며, 그 용도와 조성에 따라 단조, 주조 그리고 분말야금 등의 공정에 의해 제조된다. 니켈기 초내열합금은 면심입방구조(FCC)인 γ 상에 Cr, Mo, W, Co등의 용질 원자에 의한 고용강화를 주 강화 기구로 사용하였으나 고온에서 매우 안정되고 기지와 정합관계를 이루는 Ni과 Al, Ti가 결합한 $[Ni_3(Al, Ti)]$ 의 금속간 화합물이 석출되면서 석출강화 효과가 크기 때문에 체적비가 클수록 크리프, 피로, 고온강도 등은 증가한다. 초내열합금에서 C은 0.05~0.2 wt%의 함량으로 반응성 원소들과

결합하여 탄화물을 형성한다. Ti, Ta, Nb, Hf 등은 C와 결합하여 MC형 탄화물을 형성하여 고온에서 결정입계를 강화시켜 입계 미끄럼을 방지하여 크리프 수명을 향상시키는 반면 파괴의 시점이 되거나 진행경로가 되기도 한다[3]. 이러한 탄화물의 역할은 그 형상과 분포에 의존한다[4].

진공 정밀주조된 초내열합금은 다결정조직을 가지며 일정온도 이상의 고온에서 사용 시 결정입계의 강도가 저하되어 응력이 기해지면 입계 미끄럼이 발생함으로써 외부응력과 수직인 입계 부에 파단이 일어난다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 응력이 걸리는 방향과 평행하게 결정을 성장시키는 일방향응고 기술 및 결정입계를 없애 우수한 고온 특성을 가지는 단결정 기술이 개발되었다[5]. 일방향응고 공정에서 온도구배는 결정 성장에 있어서 가장 중요한 공정변수이다. 높은 온도구배는 강한 일방향 열전달로 인해 응고계면에서 핵생성을 감소시키고 수지상의 일방향 성장을 통해 단결정 성장을 용이하게 한다. 또한 높은 온도 구배는 빠른 속도에서도 응고침열의 일방향 제어가 가능하여 안정된 일방향 결정립과 함께 미세한 일방향 수지상 조직을 가질 수 있게 하므로 가능한 높은 온도구배가 요구된다.

본 연구에서는 일방향 터빈블레이드에 사용되는 CM247LC 초내열합금의 일방향 응고 실험을 통하여 응고 공정변수(응고속

*E-mail : cyj20@kmail.kimm.re.kr

도, 온도구배)에 따른 수지상 간격, 탄화물 형상 및 크기 등의 응고조직 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 CM247LC 초내열합금은 미국 Cannon-Muskegon사에서 용해 제작되었으며 그 합금 조성은 Table. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 일방향응고 장치는 Mo₂Si 발열체를 열원으로 하는 로와 로의 아래부분에 일방향 냉각을 위한 수냉식 Cu-toroid 형태의 수냉 냉각대(cold finger)가 설치된 Bridgeman 방식 (Fig. 1)을 기본으로 사용하였다. 노의 온도를 1500, 1600 및 1650°C로 변화시켜 각각 응고계면에서 43, 62, 200°C/cm의 다양한 온도구배를 얻을 수 있었다. 보다 높은 온도 구배를 얻기 위해 노의 온도 1650°C 조건에서는 기존 수냉 냉각대를 열선에 가장 근접하도록 설치하여 200°C/cm의 높은 온도구배를 얻을 수 있었다(Fig. 1 (b)).

잉고트는 일방향응고로 내에 외경 8 mm, 내경 5 mm의 알루미나 튜브에 봉상형 시편을 장입하기 위하여 길이 100 mm, 직경 4.7 mm 크기로 시편을 가공하여 장입하고 진공 후 Ar가스 분위기 하에서 노의 온도가 1500, 1600 또는 1650°C까지 가열하였다. 시편이 장입된 알루미나 튜브를 고정시키고 시편의 전체적인 용해를 위해서 1500~1650°C까지 가열한 후 30분간 유지하여 안정화시킨 후 로를 일정한 속도 1~200 μm/sec로 60 mm정도 상승시켜 일방향응고가 진행되도록 하였다. 일정 거리만큼 일방향 응고시킨 알루미나 튜브를 로 아래에 설치된 실린더형 수조에 낙하시켜 급냉시켜 일방향 응고 당시의 응고 계면을 보존하게 하였다.

일방향응고 도중 낙하시여 급냉된 일방향응고 시편은 각각 길이 방향과 길이 방향에 수직인 방향으로 연마 한 후, Kalling(2 g CuCl₂, 30 mL HCl, 70 mL ethanol)액으로 에칭

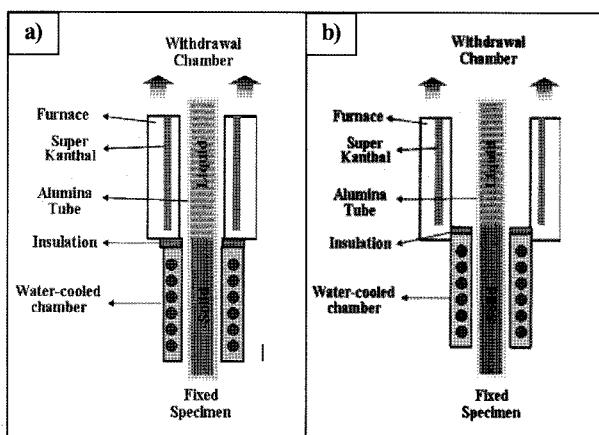


Fig. 1. Schematic drawing of directional solidification furnaces of a) Bridgeman type and b) high thermal gradient Bridgeman type.

Table 1. Nominal compositions of the CM247LC superalloy (wt%).

	Cr	Ni	Al	Ti	C	Ta	W	Mo	B	Fe	Zr	Hf	Co
CM247LC	8.0	Bal.	5.54	0.72	0.07	3.3	9.4	0.48	0.016	-	0.02	1.4	9.5

한 후 광학 현미경(OM), 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 응고속도 및 온도구배에 따른 응고조직 형성 거동을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 응고계면 형상

일방향 초내열합금인 CM247LC 합금을 세 조건의 온도구배 (G) 43, 62 및 200°C/cm하에서 응고속도(V)를 1~200 μm/sec로 변화시키며 일방향 응고시켜 응고계면 형상 및 수지상 간격을 관찰하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 응고속도가 증가할수록 수지상간격은 감소하며 응고계면은 평면형 계면에서 수지상 계면으로 변화함을 보여주었다. Fig. 2에서는 높은 온도구배 조건인 200°C/cm에서 응고속도에 따른 고상/액상 계면 형상을 보여주고 있다. 1 μm/sec의 응고속도에서는 평면형 계면을 나타내었으며, 5, 25, 50, 100 및 200 μm/sec의 응고속도에서는 모두 수지상 계면을 나타내었다. 응고계면 형상에서 평면형에서 셀 또는 수지상 형상으로의 변화는 다음의 조성적 과냉식으로 설명되고 있으며 G/V가 보다 클 때 평면형 계면이 형성된다[6].

$$G/V = \Delta T_o/D \quad (1)$$

여기서 D는 액상에서 용질의 평균 확산계수이고 ΔT_o 는 고상/액상선 사이의 응고구간이다. 평면형 계면을 가지는 조건은 200°C/Cm온도구배의 1 μm/s 응고속도에서 형성되었으며 이때 G/V 수치는 Table 1에서 보여준 바와 같이 $47.3 \times 10^7 \text{ Ks/m}^2$ 이고, 온도구배가 62°C/Cm조건의 응고속도 1 μm/s에서 평면형 계면이 셀로 바뀌었고 이때 G/V는 $33.5 \times 10^9 \text{ Ks/m}^2$ 였다. 따라서 평면형 계면은 $47.3 \times 10^7 \text{ Ks/m}^2$ 사이에서 계면이 불안정해 지며 셀 또는 수지상 형상으로 바뀜을 알 수 있다. 평면형 계면을 위한 이론적 G/V는 식 (1)에서 응고구간 및 확산계수에 의해 결정된다. CM 247LC초내열합금에서 응고구간(ΔT_o)은 DTA(differential temperature analysis) 실험 결과 66.15°C이고, 액상의 확산계수(D)는 수지상 및 평면형 조성분석에 따라 $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 사용하고 있다[7]. 이를 ΔT_o 및 D를 이용하여 G/V를 계산하면 $67.8 \times 10^9 \text{ Ks/m}^2$ 으로 본 실험에서 관찰된 $33.5 \sim 47.3 \times 10^9 \text{ Ks/m}^2$ 의 수치보다 다소 높게 나타났다. 이는 복잡한 합금 조성을 가지고 있는 초내열합금계에서 적용하고 있는 응고구간 및 액상에서 용질의 평균 확산계수 등의 물리적 특성 수치의 차이에 따라 이론적 계산치와 다소 차이를 보이는 것으로 예상된다.

3.2 수지상 간격

수지상의 간격을 보다 정확히 관찰하기 위하여 고/액 계면의 수지상 끝으로부터 3 mm 아래의 완전 고상부를 성장방향과 수직하게 절단한 후 연마하여 미세조직을 관찰하였으며, 각각의 응고속도에 따른 횡단면 미세조직 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 1. 응고속도에 따른 응고계면 및 수지상 간격.

G (°C/cm)	V (μm/s)	G/V (10 ⁹ Ks/m ²)	Interface Morphology	G ^{-0.5} V ^{-0.25} (m ^{-0.5} s ^{-0.25} K ^{-0.5})	PDAS* (μm)	GV (K/s)	SDAS** (μm)
43	2	15.80	Dendritic	0.150	525.2	0.063	109.8
	5	6.32	"	0.119	430.3	0.158	88.5
	15	2.11	"	0.090	319.7	0.474	62.5
	50	0.63	"	0.097	230.5	1.580	37.5
62	1	33.50	Cellular	1.728	-	0.034	-
	5	6.70	Dendritic	0.116	402.5	0.168	72.0
	10	3.35	"	0.097	332.0	0.335	56.3
	25	1.34	:	0.077	274.7	0.838	41.3
	50	0.67	"	0.065	223.3	1.675	32.6
	100	0.34	"	0.055	190.0	3.350	25.6
200	1	47.30	Planar	1.454	-	0.047	-
	5	9.46	Dendritic	0.097	339.5	0.237	52.6
	25	1.89	"	0.065	230.1	1.183	30.1
	50	0.95	"	0.055	200.4	2.365	23.5
	100	0.47	"	0.046	166.4	4.730	19.5
	200	0.24	"	0.039	145.3	9.460	14.3

* PDAS : 일차수지상간격(primary dendrite arm spacing)

** SDAS : 이차수지상간격(secondary dendrite arm spacing)

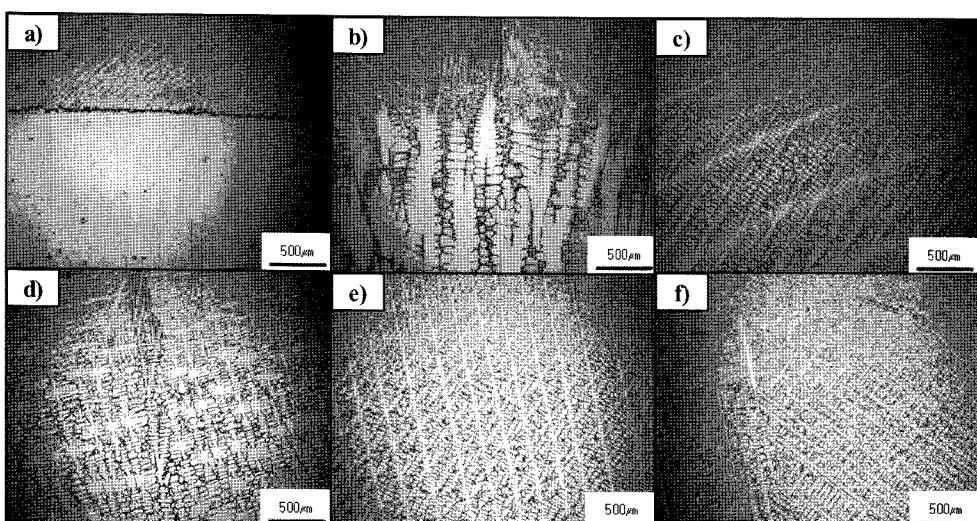


Fig. 2. Variation of solid/liquid interface morphologies with solidification rates ; a) 1, b) 5, c) 25, d) 50, e) 100, and f) 200 μm/s.

일방향 응고 조직에서 수지상 간격은 수지상 방향이 성장 방향과 일치하는 결정립에서 측정하였으나 성장방향과 기울어져 성장한 결정립에서는 기울어진 각도를 계산하여 수지상 간격을 보정하였다. 수지상 간격 측정은 400개의 수지상 간격을 측정하여 평균 간격을 구하였다.

응고속도가 증가함에 따라 수지상 간격은 감소하게 되고 수지상의 간격은 응고속도 뿐만 아니라 냉각속도에 관련된 온도 구배에 따라 영향을 받게 된다. 일차 수지상 간격(λ_1)의 관계는 최대 성장조건을 위한 확산식을 이용하여 잘 정립되어 있고 다음의 식으로 나타낼 수 있다[6].

$$\lambda = \frac{4.34(\Delta T_0 D \Gamma)^{1/4}}{R^{1/4} V^{1/4} G^{1/2}} \quad (2)$$

여기서 λ_1 는 일차수지상 간격(PDAS), k 는 용질의 분배계수 ΔT_0 는 응고구간, Γ 는 Gibbs-Thomson 계수, D 는 액상에서 용질의 평균 확산계수이다. 각각의 온도구배에서 응고속도에 따른 1차 수지상의 간격을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 응고속도가 증가할수록 1차 수지상의 간격은 감소하는 것으로 나타났으며, 온도구배가 증가할수록 수지상의 간격 또한 감소하는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 응고속도 및 온도구배에 따른 수지상

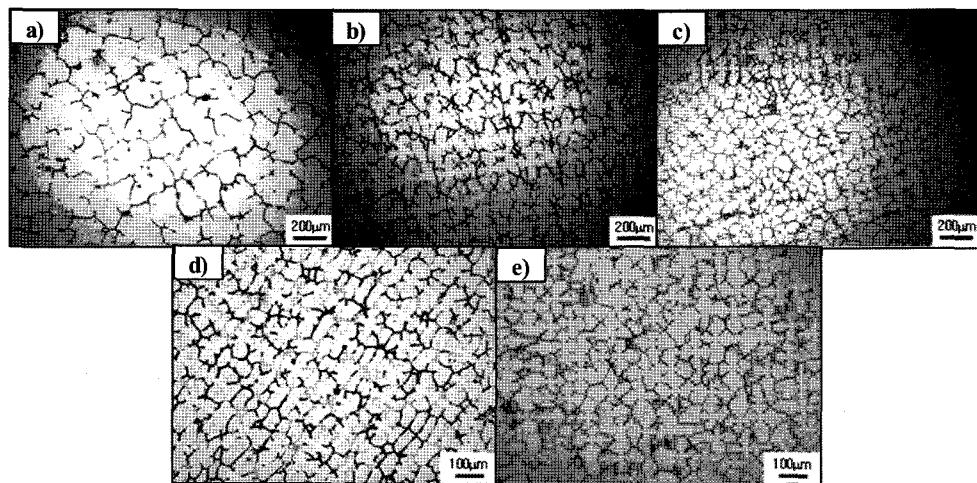


Fig. 3. Variation of the microstructures of the cross section views of directionally solidified samples with solidification rates ; a) 5, b) 25, c) 50, d) 100, and e) 200 $\mu\text{m}/\text{s}$.

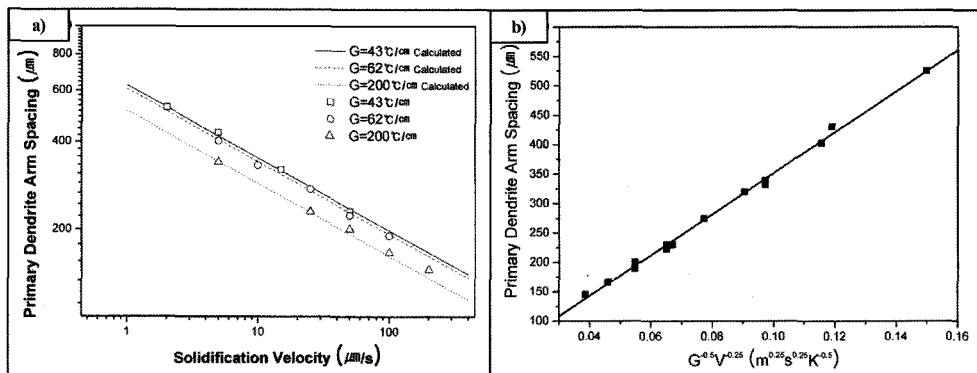


Fig. 4. Variation of the primary dendrite arm spacings with a) solidification rates and gradients, and b) cooling rates of $G^{-0.5}V^{0.25}$ in the directionally solidified samples.

간격 측정치에 각 온도구배에서 응고속도에 따른 이론 수지상 간격(식2)을 계산하여 선으로 나타내었다. 이계산에서 물리적 물성치인 k 는 0.495, ΔT_0 는 66.15°C , Γ 는 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mK}$ 가 적용되었다[7]. 식(2)의 각 온도구배에서 응고속도에 따른 수지상 간격의 변화는 실험치와 잘 일치함을 보여주었다. Fig. 4(b)에서는 1차 수지상 간격을 온도구배 및 응고속도의 조합 함수인 $G^{-0.5}V^{0.25}$ 의 냉각속도의 함수로 나타내었다. Fig. 4(a,b)에서 수지상과 온도구배 및 응고속도와의 관계 이론식인 식(2)는 실험치와 잘 만족함을 알 수 있다.

McLean [9]은 이차 수지상도 용질학산에 의한 것이며 냉각 속도(V)가 중요한 인자임을 보고하였으며 다음 식과 같이 냉각 속도의 함수임을 보여주었다.

$$\log \lambda_2 = K_2 \log GV \quad (3)$$

여기서 λ_2 는 이차수지상 간격 K_{SDAS} , K_2 는 이차 수지상의 응고 및 물질에 따른 상수이다. 2차 수지상의 간격도 표1에서 보여준 바와 같이 응고속도가 증가할수록 1차 수지상 간격과 같이 감소하는 것으로 나타났으며, 온도구배가 증가함에 따라서도 또한 감소하는 것을 알 수 있었다. 2차 수지상 간격의 결과도 위의 식 (3)와 같은 관계가 잘 성립함을 알 수 있었으며,

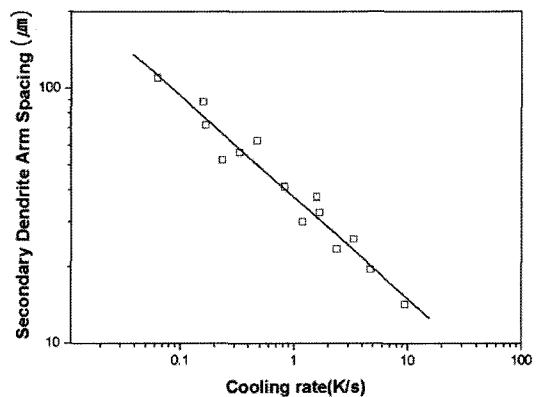


Fig. 5. Variation of the secondary dendrite arm spacings with cooling rates (GV) in the directionally solidified samples.

2차 수지상의 간격을 식(3)과 같이 냉각속도(GV)에 관한 항으로 고려했을 때 측정치를 잘 만족하는 것으로 나타났다(Fig. 5).

3.3 탄화물 형상 및 크기

Fig. 6에 200°C/cm 의 온도구배에서 응고속도에 따른 탄화물의 형상변화를 보여주고 있다. 1, 5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 의 응고속도에서는

blocky 형상의 탄화물이 관찰되었으며, 25, 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 에서는 script형상의 탄화물이, 100, 200 $\mu\text{m}/\text{s}$ 에서는 script 형상의 탄화물과 spotty형상의 탄화물이 관찰되었다. 응고속도가 증가할수록 blocky, script, spotty 형상으로 변화되는 것을 볼 수 있다. 탄화물의 크기는 응고속도가 증가 할수록 감소하며(Fig. 7(a)), 종횡비(aspect ratio)는 증가하다가 100, 200 $\mu\text{m}/\text{s}$ 속도에서 다소 감소하는 경향을 보여주었다(Fig. 7 (b)). 느린 응고 속도에서 응고속도가 증가함에 따라 과냉도가 증가되어 blocky 형상에서 script형상으로 바뀌게 되며 종횡비가 증가하게 되나, 빠른 응고속도 영역인 100, 200 $\mu\text{m}/\text{s}$ 응고속도에서는 일차 및 이차수지상 간격이 미세하게 되며 수지상 사이에 형성된 탄화물도 미세하게 되며 spotty 형상으로 변하게 되는 것으로 예상된다. 이결과는 수지상 사이에 형성된 탄화물은 고상/액상 계면의 형상, 수지상 간격에 따라 그 형상이 결정됨을 보여주었다. 탄화물의 분율은 느린 응고속도가 증가함에 따라 증가하였으나 빠른 응고속도 영역에서는 균일한 것으로 나타났다(Fig. 7(c)). 이는 느린 응고속도의 평면형 계면 또는 조대한 수지상 계면에서는 탄화물 형성원소의 편석과 액체의 유동에 따라 거시 편석이 일어나고, 빠른 응고속도에서는 미세한 수지상 형성에 따라 거시편석이 일어나지 않고 액상의 유동도 편석에 영향을

미치지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과로 응고속도가 증가함에 따라서 수지상 사이에서 형성된 탄화물은 고상/액상 계면의 형상의 영향에 따라 미세해짐을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 CM 247LC 일방향 니켈기 초내열합금에서 일방향 응고 실험하여 응고속도 및 온도구배에 따른 고상/액상 계면 형상, 수지상 간격, 탄화물의 형상 변화를 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 응고속도가 증가함에 따라 평면형 계면에서 수지상 계면으로 변하였고 이는 G/V 의 함수에 의해 결정되었다. 일차 수지상 간격은 응고속도와 온도구배가 증가함에 따라 감소하였고 냉각속도의 함수인 $G^{-0.5}V^{0.25}$ 에 비례함을 보여주었다. 이차수지상 간격은 GV 의 냉각속도의 함수인 것으로 나타났다.

2) 1 및 5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 의 응고속도에서는 blocky형상의 탄화물이 관찰되었으며, 25 및 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 에서는 script형상의 탄화물이, 100 및 200 $\mu\text{m}/\text{s}$ 에서는 script형상과 spotty형상의 탄화물이 관찰되었다. 응고속도가 증가함에 따라 blocky 형상에서 script 형상, 그리고 spotty형상으로 변화하였으며 탄화물이 미세화 되

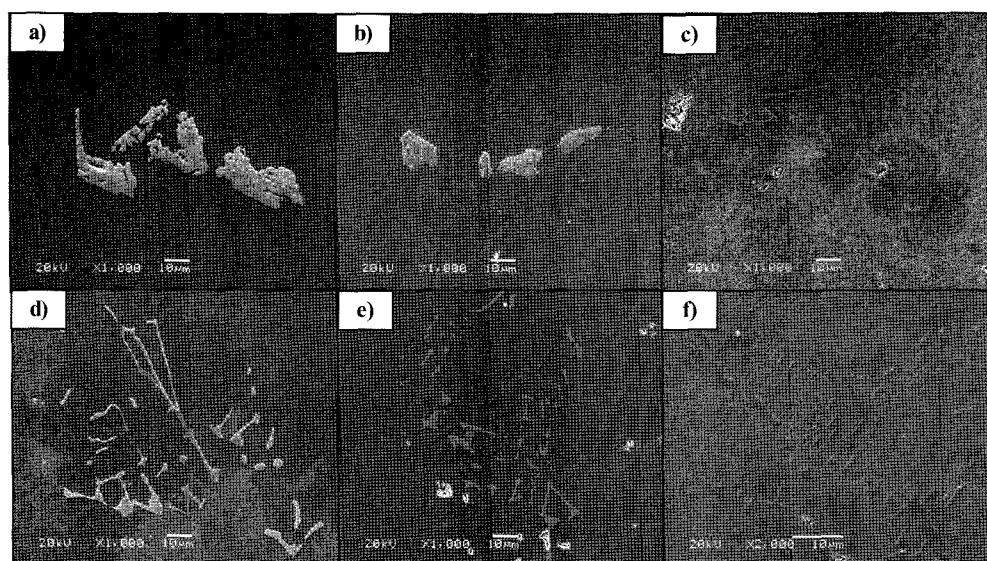


Fig. 6. Variation of the carbide morphologies with solidification rates ; a) 1, b) 5, c) 25, d) 50, e) 100, and f) 200 $\mu\text{m}/\text{s}$ under 200°C/cm thermal gradient in the directionally solidified samples.

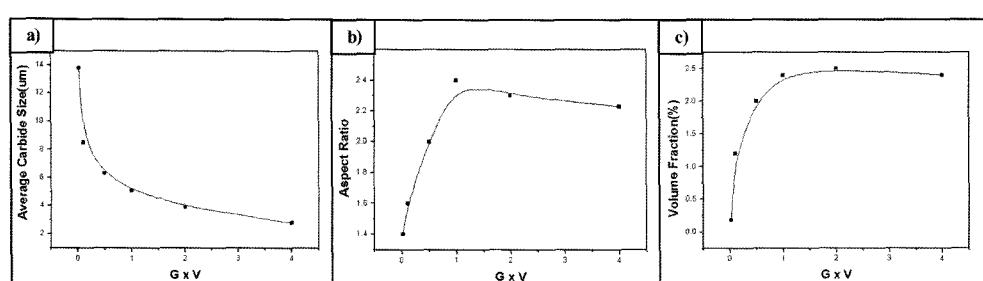


Fig. 7. Variations of the a) Average size, b) aspect ratio, and c) the volume fraction of carbides with cooling rates ($G \times V$).

었다. 응고속도가 증가함에 따라서 일차 및 이차 수지상 간격이 미세해지며 이에 따라 탄화물의 형상이 미세해짐을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전력산업연구개발 사업의 지원으로 수행되었으며 본 연구에 참여한 학생은 2단계 BK21 사업에 참여하고 있습니다.

참 고 문 헌

- [1] B. B. Seth, Superalloys 2000 (eds., T. M. Pollock et al.), TMS, p.3 (2000).
- [2] ASM Specialty Handbook, Heat-Resistant Materials, ASM Inter. (1977).
- [3] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, SuperalloysII, John Wiley & Sons, p.97 (1987).
- [4] J. Chen, J. H. Lee, C. Y. Jo, S. J. Choe, Y. T. Lee, "A study of MC Carbide Formation in Nickel Base Superalloy", Materials Science and Engineering A, 247, 113-125 (1998/6)
- [5] F. L. Versnyder and R. W. Guard, Trans. ASM, 52, 485 (1960).
- [6] J. D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, p.257 (1975)
- [7] S. M. Seo, I. S. Kim, J.H.Lee, C. Y. Jo, K. Oki, Korea Inst. of Metal & Materials, 44(1), 44(2006)
- [8] W. Kurz and D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, p.83 (1998)
- [9] M. McLean, Directionally Solidification Material for High Temperature Service, The Metals Society (1983)