

◆ 특집 ◆ 가스터빈 블레이드 설계 기술 I

# Co 기 초내열합금에서 응고조직 및 탄화물 형성 거동

## Solidification Microstructure and Carbide Formation in the Co Base Superalloy

이현정<sup>1</sup>, 이재현<sup>1</sup>, 서성문<sup>2</sup>, 조창용<sup>2</sup>, 이성호<sup>3</sup>, 김문영<sup>4</sup>

Hyun Jung Lee<sup>1</sup>, Je Hyun Lee<sup>1</sup>, Seong Moon Seo<sup>2</sup>, Chang Young Jo<sup>2</sup>, Sung Ho Lee<sup>3</sup> and Moon Young Kim<sup>4</sup>

1 창원대학교 재료공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University)

2 한국기계연구원 환경재료연구소 (High Temperature Materials Lab., Korea Institute of Materials Science)

3 전력연구원 수화력 발전연구소 (Power Generation Lab., KEPRI)

4 (주) 한전기공 가스터빈정비센터 기술개발실 (Gas Turbine R&D center, KPS)

✉ Corresponding author: ljh@changwon.ac.kr, Tel: 017-543-7538

Key Words: Directional Solidification (일방향 응고), Thermal Gradient (온도 구배), Co-base Superalloy (Co 기 초내열합금), Segregation (편석), FSX-414 (에프에스엑스-414)

### 1. 서론

Co 기 초내열 합금은 Ni 기 초내열 합금보다 높은 용점과 우수한 크리프(Creep) 특성, 높은 Cr 함량에 의한 고온내식성과 우수한 열피로 특성 및 용접성을 가지고 있다. 또한 대부분의 Co 기 초내열 합금은 약 20-30%의 크롬을 함유하고 있고, Ni 기 초내열 합금보다 높은 탄소 함량으로 인해 고온 안정상인 탄화물에 의한 분산강화와 FCC 구조를 가지는  $\gamma$  상의 용질원자 고용에 의한 고용강화를 주 강화기구로 적용하고 있다.<sup>1-3</sup>

Co 기 초내열 합금인 FSX-414 는 탄소 함량을 줄여 용접성을 향상시키고 크롬 함량을 높여 내산화성과 내부식성을 향상시킨 X-40 과 X-45 의 개량 합금으로, 가스터빈 핵심부품인 노즐(Nozzle) 재료로 널리 사용되고 있다.

한편, 일방향 응고기술로 제작된 초내열 합금은 결정입계가 주응력에 평행하기 때문에 우수한 파단강도를 가지게 된다.<sup>4,5</sup> 일방향 응고기술은 응고속도가 일정하게 유지되므로 온도구배는 응고면의 형상과 응고거동을 결정하는 중요한 공정 변수가 된다. 즉, 높은 온도구배와 빠른 응고속도에

서는 성장 반대방향으로의 빠른 열전달로 인해 보다 미세한 수지상 형성을 예측할 수 있다.

본 연구에서는 Co 기 초내열 합금인 FSX-414 를 일방향 응고하여 응고속도에 따른 응고조직의 변화와 응고거동을 관찰하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Co 기 초내열 합금 FSX-414 의 조성을 Table 1 에 나타내었다. 일방향 응고 시험편은 FSX-414 잉고트(Ingot)에서 직경 4.7 mm, 길이 90 mm의 봉상형태로 가공하여 사용하였고, 응고시 형성되는 상의 변태 온도를 측정하기 위해 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 하였다.

Table 1 Nominal chemical composition of FSX-414 superalloy [wt%]

Element	Cr	Ni	C	W	B	Fe	Co
Amount	28	10	0.25	7	0.01	1	Bal.

본 연구에 사용된 일방향 응고 장치는 개량된

Bridgeman 방식으로써 시편이 장입된 알루미늄 튜브는 고정시키고 로(Furnace)를 위쪽 방향으로 이동하는 방식을 도입하였다.

일방향 응고 실험은 가공된 봉상시편을 길이 700 mm, 내경 5 mm의 알루미늄 튜브에 장입하여 진공 후 50kPa 압력의 Ar 가스 분위기 하에서 1,550℃까지 가열하였다. 시편의 전체적인 용해를 위해서 1,550℃까지 가열한 후 30 분간 유지하여 안정화시킨 다음, 1~300 μm/sec의 다양한 응고속도에서 약 40 mm 성장시킨 후 응고 도중 급냉하여 응고계면을 보존하였다.

일방향 응고 실험에 앞서 1,550℃에서의 온도구배를 측정하기 위하여 열전대로 측정한 결과, 온도구배는 15℃/mm로 나타났다.

일방향 응고 도중 급냉된 시편은 길이 방향과 길이 방향에 수직인 방향으로 각각 연마 한 후 20mL HNO<sub>3</sub>, 80mL Ethanol 로 전해에칭하여 광학 현미경으로 고상/액상 계면의 형상을 살펴보았다. 일차 수지상 길이는 수지상 첨단부에서 처음 공정상이 나오는 부분까지의 길이를 측정하였고, 이차 수지상 간격도 측정하였다. 수지상 선단으로부터 25 mm 아래 지점을 수직방향으로 절단하여 수직방향의 미세조직을 관찰하고, 응고속도에 따른 일차 수지상 간격을 측정하였다. 또한, 수지상 사이의 공정조직과 탄화물의 형상은 주사 전자 현미경(SEM: JEOL JSM-5610)으로 관찰하였고, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 각각의 조성을 분석하였으며 응고속도에 따른 응고조직의 형성거동을 관찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 응고 계면 형상

다양한 응고 속도에서 일방향 응고된 FSX-414 합금의 응고계면 형상과 수지상 길이 및 간격을 관찰하여 그 결과를 Table 2 에 나타내었다. 응고속도가 증가할수록 응고계면은 셀형에서 수지상형 계면으로 변화하였고, 수지상 크기는 미세해졌으며 수지상 간격은 줄어드는 것으로 나타났다.

Fig. 1 은 대표적인 응고속도인 1, 2.5, 300 μm/s 의 응고속도에서 관찰된 응고계면의 형상을 나타내었다. 1 μm/s 의 응고 속도에서는 셀형의 응고계면이 관찰되었고, 2.5 μm/s 에서는 셀형에서 수지상형 계면으로 전이되는 형상을, 25 μm/s 이상의 응고 속도 조건에서는 전형적인 수지상 계면이 관찰되었다.

Table 2 Solidification characteristics with growth rates at given thermal gradients

V (μm/s)	Interface Morphology	Cell/PDAS (μm/s)	SDAS (μm/s)	G/V (10 <sup>3</sup> ℃s/mm <sup>2</sup> )
1	Cell	223.2	-	-
2.5	Coarse Dendrite	366.3	97.8	6.59
25	Dendrite	255.9	47.4	0.66
50	Dendrite	187.6	35.6	0.33
100	Dendrite	151.0	32.2	0.16
150	Dendrite	139.2	31.0	0.11
200	Dendrite	134.3	28.2	0.08
300	Dendrite	96.0	23.3	0.06

※PDAS(Primary Dendrite Arm Spacing)

SDAS(Secondary Dendrite Arm Spacing)

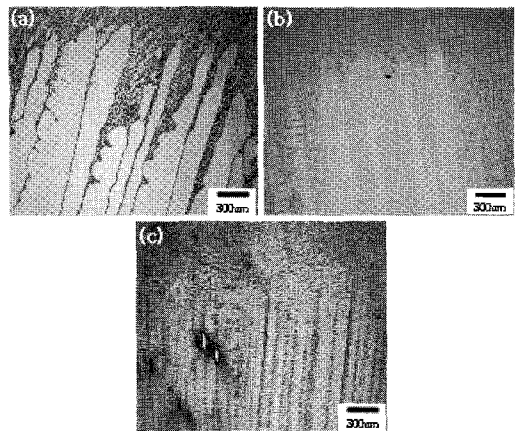


Fig. 1 Solid/liquid interface morphologies with growth rates at 1,550℃ (a) 1 μm/s, (b) 2.5 μm/s, (c) 300 μm/s

#### 3.2 DSC 분석

응고 구간 확인을 위해 DSC(Differential Scanning Calorimeter)분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. 승온 곡선에서의 액상선 온도(T<sub>L</sub>)는 1,406.4℃, 고상선 온도(T<sub>S</sub>)는 1,373.2℃, 공정온도(T<sub>E</sub>)는 1,290.9℃로 나타났다. 평형 응고구간은 응고가 시작되는 액상선 온도와 응고 완료 온도인 공정온도의 차로 계산하였고, 그 값은 115.5℃로 나타났다. 액상선 온도는 제일 긴 수지상의 첨단 온도와 가장 근접하므로, 응고속도 2.5 μm/s 에서 측정된 수지상 길이 6.47mm 를 다음 식에 대입하여 온도구배를 예측하였다.

$$G = \Delta T / \ell \tag{1}$$

여기서  $\Delta T$  는 수지상 침단에서 공정상이 형성되는 온도구배,  $\ell$  은 수지상 침단에서부터 공정상이 형성되는 구간까지의 길이를 나타낸다. 식(1)를 이용하여 계산된 온도구배는 14.2°C/mm 로 예상되고, 이 값은 열전대를 이용하여 고상액상 계면에서 측정된 온도구배와 거의 비슷한 값을 나타냈다.

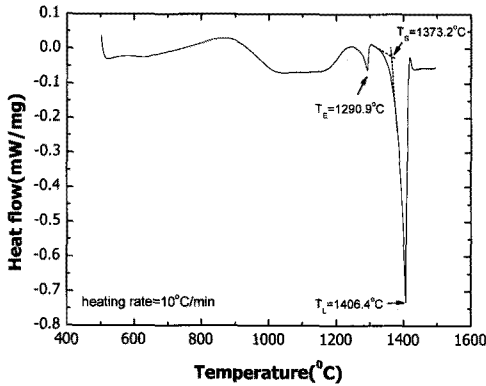


Fig. 2 Estimation of solidus and liquidus temperatures by DSC

### 3.3 수지상 간격

일차 수지상의 간격을 측정하기 위하여 응고 성장 방향에 대하여 수직 방향인 미세조직을 관찰하여 Fig. 3 에 나타내었다. 응고속도가 증가할수록 일차 수지상의 간격은 감소하는 것을 알 수 있었고, Fig. 1 의 일방향 응고 방향에서 측정된 이차 수지상 간격 역시도 응고속도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 일차 수지상 및 이차 수지상의 간격은 응고속도 뿐만 아니라 온도구배에 의존하며, 일차 및 이차 수지상 간격과의 관계는 다음 식으로 정립되어 있다.<sup>4,7</sup>

$$\lambda_1 = K_1 G^{-0.5} V^{-0.25} \tag{2}$$

$$\lambda_2 = K_2 (GV)^{-1/3} \tag{3}$$

여기서  $\lambda_1$  은 일차 수지상 간격,  $\lambda_2$  는 이차 수지상 간격,  $K_1$  과  $K_2$  는 각각 일차 및 이차 수지상의 상수,  $V$  는 일방향응고속도를 나타내며, 온도구배  $G$  는 일방향응고시 측정된 온도구배 15°C/mm 가 적용되었다. 응고속도에 따른 일차 수지상의 간격 변화와 이차 수지상 간격 변화를 각각 Fig. 4 와

Fig. 5 에 나타내었다. 일차 수지상 간격 기울기는 -0.27 로 식(2)와 근접하였고, 이차 수지상 간격의 기울기는 -0.29 로 이론식 (3)과 약간의 오차를 보였지만 근사한 값을 나타내었다.

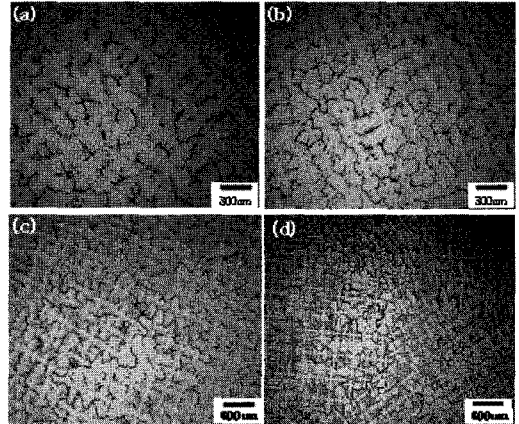


Fig. 3 Dendrite microstructures in the cross section to the growth direction with growth rates (a) 25 μm/s, (b) 50 μm/s, (c) 100 μm/s, (d) 300 μm/s

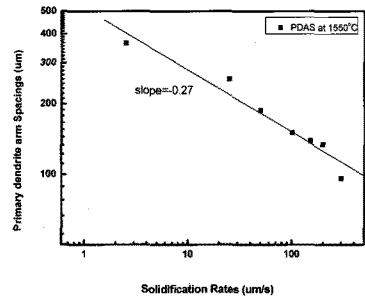


Fig. 4 Primary dendrite arm spacing with growth rates

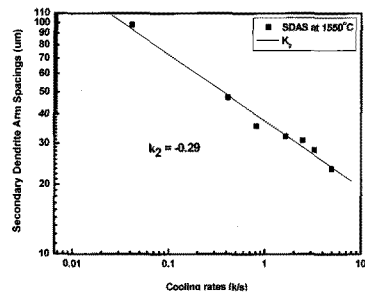


Fig. 5 Secondary dendrite arm spacing with growth rates

### 3.4 공정조직

일방향 응고된 FSX-414 합금의 응고속도에 따른 공정조직은 응고계면의 수지상 타입으로부터

25mm 아래 지점을 수직방향으로 절단하여 관찰하였다. 응고속도에 따른 공정조직의 미세조직을 Fig. 6 에 나타내었다. 수지상 사이에서 생기는 공정조직의 크기, 간격 및 두께는 응고속도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 그러나, 공정상의 평균 분율은 응고 속도에 관계없이 비슷한 값을 나타내었다. Fig. 7 에서는 Fig. 6 에서 관찰된 공정조직을 조성차이에 따라 명암을 보여주는 후방 산란 전자 이미지(Backscattered Electron Image)로 나타내었다. 응고속도에 관계없이 공정상은 Cr 을 주성분으로 하는  $M_{23}C_6$  탄화물(회색)로 확인되었다. 또한 공정 풀( $M_{23}C_6$ - $\gamma$  eutectic) 내에는 W 을 주성분으로 하는 미세한 MC 탄화물(흰색)이 같이 존재하고 있었으며, 이러한 MC 탄화물은 응고속도가 증가할수록 크기가 작아지는 경향을 나타내었다. 결과적으로, 이러한 탄화물들은  $\gamma$  수지상이 응고하면서 Cr 과 W 의 편석에 의해 수지상 사이에서 형성된 것으로 판단된다.

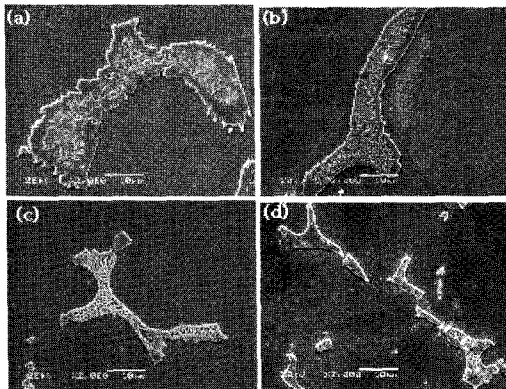


Fig. 6 Eutectic morphologies with solidification rates (a) 25  $\mu\text{m/s}$ , (b) 50  $\mu\text{m/s}$ , (c) 100  $\mu\text{m/s}$ , (d) 300  $\mu\text{m/s}$

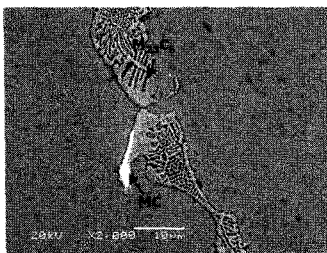


Fig. 7 Backscattered electron image showing the phases which formed between dendrites at 150  $\mu\text{m/s}$

3.5 편석 거동

수지상 사이의 편석거동을 알아보기 위하여 수지상 중심으로부터 인접한 수지상의 중심까지 조성분석을 실시하였다. 수지상 중심에서 수지상 사이로 갈수록 Cr 과 W 의 양은 증가하고 Co 와 Ni 은 감소하는 것으로 나타났다[Fig. 8]. 이것은 FSX-414 합금이 응고하는 동안 수지상 사이에서 Cr 과 W 의 편석이 대체적으로 많이 일어나는 것을 의미하고, Fig. 7 의 EDS 결과와 같이 이러한 편석에 의해 수지상 사이에서 Cr 함량이 높은  $M_{23}C_6$ - $\gamma$  공정상과 W 함량이 높은 MC 탄화물이 형성되는 것으로 생각된다.

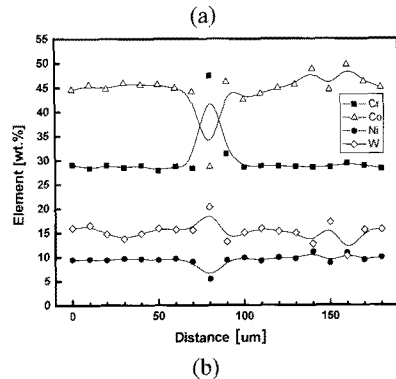
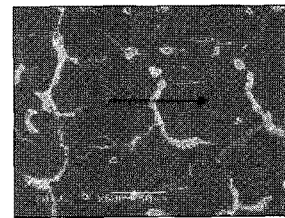


Fig. 8 (a) Microstructure in cross direction at 100  $\mu\text{m}$  (b) Segregation behavior between two dendrites by EDS analysis

또한 편석거동은 용질원소의 평형분배계수(k)로 예측할 수 있다. Co 와 각각의 용질원소에 대한 2 원계 상태도<sup>2</sup>로부터 Cr 는 0.82, W 은 0.81, Ni 은 1 의 평형분배계수 값을 얻을 수 있었고, 이러한 결과로부터 Cr 과 W 의 편석이 클 것으로 예상된다. 일반적으로 내열합금 및 초내열합금계에서  $M_{23}C_6$  탄화물은 열처리 또는 열화에 따라 기지 또는 결정입계에서 석출되나 Cr 합금원소를 많이 포함하는 FSX-414 초내열합금에서는 수지상 사이에서 Cr 의 편석에 따라 Cr 함량이 높은  $M_{23}C_6$  탄화물의 공정조직이 형성되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Co 기 초내열 합금인 FSX-414 를 일방향 응고 하여 응고속도에 따른 응고조직의 거동 및 편석거동을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 응고속도에 따른 고상/액상 계면을 관찰한 결과,  $1 \mu\text{m/s}$  에서는 셀형,  $2.5 \mu\text{m/s}$  이상의 모든 응고 속도에서는 수지상형 계면이 나타났다.

2) DSC 결과에서 얻어진 액상선 온도 및 공정 온도와 액상선 온도에 가장 근접하는 일차 수지상의 길이로부터 계산된 온도 구배는  $14.2^\circ\text{C}/\text{mm}$  로,  $1,550^\circ\text{C}$  에서 열전대로 측정된 온도 구배인  $15^\circ\text{C}/\text{mm}$  와 비슷한 결과값을 나타내었다.

3) 응고속도가 증가할수록 일차 수지상 간격은 감소하였고 냉각속도의 함수인  $G^{-0.5}V^{-0.25}$  에 비례하였다. 또한 응고속도가 증가함에 따라 이차 수지상 간격 역시 감소하였고, 수지상 사이에서 형성되는 공정의 크기, 간격 및 두께 역시 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 공정상의 분율은 응고 속도에 관계없이 거의 일정한 경향을 보였다.

4) 수지상 사이의 공정상을 분석한 결과, Cr 과 W 의 편석으로 인해 Cr 함량이 높은  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  탄화물과 W 함량이 높은 MC 탄화물이 공정상 내에 같이 형성한다는 것을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 전력 산업 기본조성 사업 (전력 산업 연구개발 사업) 연구지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Brooks, C. R., "Heat Treatment, Structures and Properties of Nonferrous Alloys," ASM International, pp. 139-251, 1982.
2. Davis, J. R., "Nickel, Cobalt, and their alloys," ASM Specialty Handbook, ASM International, pp. 362-368, 2000.
3. Davis, J. R., "Heat-resistant Materials," ASM Specialty Handbook, ASM International, pp. 221-243, 1997.
4. McLean, M., "Directionally Solidified Materials for High Temperature Service," The Metals Society, pp. 156-162, 1983.
5. Sims, C. T., Stoloff, N. S. and Hagel, W. C., "Superalloys II," John Wiley & Sons, pp. 97-163, 1987.
6. Flemings, M. C., "Solidification Processing," McGraw Hill, pp. 31-32, 1974.
7. Kurz, W. and Fisher, D. J., "Fundamentals of Solidification," Trans Tech Publication, pp. 15-16, pp. 80-89, 1989.