

시차주사열량측정법에 의한 니켈기 초내열 합금의 열분석

윤지현¹ · 오준협² · 김홍규³ · 윤준도^{1,2†}

¹경남대학교 대학원 첨단공학과, ²경남대학교 나노신소재공학과, ³국방과학연구소

Thermal Analysis of Nickel-Base Superalloys by Differential Scanning Calorimetry

Jihyeon Yun¹, Junhyeob Oh¹, Hongkyu Kim³ and Jondo Yun^{1,2†}

¹Department of Advanced Engineering, Graduate School, Kyungnam University

²Department of Nano Materials Engineering, Kyungnam University

³Agency for Defense Development

(Received August 24, 2015 : Revised February 13, 2016 : Accepted March 22, 2016)

Abstract Appropriate thermo-mechanical properties of nickel-based superalloys are achieved by heat treatment, which induces precipitation and solid solution hardening; thus, information on the temperature ranges of precipitation and dissolution of the precipitates is essential for the determination of the heat treatment condition. In this study, thermal analyses of nickel-based superalloys were performed by differential scanning calorimetry method under conditions of various heating rates of 5, 10, 20, or 40K/min in a temperature range of 298~1573K. Precipitation and dissolution temperatures were determined by measuring peak temperatures, constructing trend lines, and extrapolating those lines to the zero heating rate to find the exact temperature under isothermal condition. Determined temperatures for the precipitation reactions were 813, 952, and 1062K. Determined onset, peak, and offset temperatures of the first dissolution reaction were 1302, 1388, and 1406K, respectively, and those values of the second dissolution reaction were 1405, 1414, and 1462K. Determined solvus temperature was 1462K. The study showed that it was possible to use a simple method to obtain accurate phase transition temperatures under isothermal condition.

Key words alloys, phase transformation, thermal analysis, extrapolation, precipitation.

1. 서 론

니켈기 초내열합금은 내열성, 내산화성 등의 우수한 기계적 물성을 갖고 있어서 고온에서 작동하는 항공우주용 가스터빈 엔진의 터빈 블레이드나 터빈 디스크에 사용된다.^{1,2)} 현재 국내에서 사용되는 니켈기 초내열 합금 제품은 전량 수입에 의존하였으나 최근 수출 통제로 인하여 국내에서 니켈기 초내열 합금 개발이 시급하다. 니켈기 초내열합금은 기지상인 γ 상 (Ni), γ 상 내에 석출되는 γ' 상 (Ni₃Al), 그리고 탄화물상 (MC, M₂₃C₆, M₆C, M₇C₃), 등으로 구성된 미세조직을 가지고 있으나 이외에

도 육방정계 η 상 (Ni₃Ti), 사방정계 δ 상 (Ni₃Ta), 정방정계 니오븀화니켈상 (Ni₃Nb), 시그마상, 뮤상, 라베스상 등 다양한 상이 존재할 수 있다.^{3,4)} γ' 상은 규칙화한 입방 구조를 갖는 금속간 화합물이며 같은 입방구조를 갖는 기지상인 γ 상과 격자상수가 거의 비슷하여 안정한 정합계면을 형성한다. γ' 상은 전위의 이동을 억제하여 합금의 항복점과 강도를 증진시키며 탄화물 등 석출상은 입계의 이동을 제어하고 입자의 성장을 억제하여 기계적 물성을 향상시킨다.^{4,6)}

γ 상과 γ' 상은 공정반응을 일으키는 상평형 관계를 갖고 있으며 Ni 90% 근방의 조성에서 973K~1473K의 고온

[†]Corresponding author

E-Mail : jdyun@kyungnam.ac.kr (J. Yun, Kyungnam Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한계선 온도와 1573K~1673K의 고상선 온도를 갖는다.⁷⁾ 니켈기 초내열 합금의 기계적 물성 향상을 위하여 수십 %의 분율을 갖는 석출물을 형성시킬 필요가 있고 이를 위하여 용체화 처리를 통하여 석출 원소를 기지상 내에 고용시키고 시효경화 처리를 통하여 원하는 석출상을 석출시킨다. 용체화처리와 시효경화처리 등 열처리 온도와 시간 조건에 따라 석출상의 수량, 분포, 크기가 결정되며 기계적 물성이 결정된다.⁸⁻¹⁰⁾ 열처리 온도가 γ 상 평형 석출온도보다 높거나 낮으면 최적의 미세조직이 얻어지지 않고 최적의 기계적 물성도 얻을 수 없다. 또한 고온에서 위상학적 조밀상(TCP: topologically close-packed phase)이 형성되면 합금의 기계적 물성에 치명적인 영향을 줄 수 있다.^{4,6,11)}

따라서 최적의 미세조직 구현에 필요한 열처리 온도결정을 위하여 석출, 용해, 응고, 용융 등의 상변태 온도를 정확하게 알아야 한다. 재료의 상변태는 필연적으로 흡열과 발열의 열변화를 수반하므로 재료에 대한 열분석을 수행하면 상변태 온도에 대한 정보를 얻을 수 있다. 열분석은 시료에 열을 가하여 점차 온도를 높이면서 온도를 측정하거나 출입하는 열량을 측정하거나 하여 열변화를 분석하는 방법으로 시차열분석법(DTA: differential thermal analysis)과 시차주사열량측정법(DSC: differential scanning calorimetry)의 두가지가 있다. 두 가지 방법은 유사하지만 후자가 열량변화를 정량적으로 분석할 수 있다는 이점이 있다. 열분석시 시료의 온도가 일정 속도로 증가 또는 감소하면 반응 시점보다 뒤늦게 피크가 발생하는 지연효과가 발생하므로 지연효과를 보정하지 않으면 정확한 반응 온도를 결정할 수 없다. 지연효과는 승온속도의 증가에 따라 커지므로 승온속도 대 피크온도 데이터에 대한 추세선을 그리고 이를 제로 승온속도로 외삽하여 지연효과를 보상하고 등온조건에서의 반응온도를 결정할 수 있을 것이다. 추세선은 비선형과 선형이 제시되어 있는데 전자는 고분자 물질에, 후자는 금속 물질에 적용되는 것으로 보고되어 있다.^{8,12,13)}

본 연구에서는 시차주사열량측정법으로 니켈기 초내열 합금에 대해 열분석을 실시하였으며 석출, 용해, 응고 반응에 대한 흡열과 발열피크의 온도를 측정하고 이들 데이터에 대한 선형의 추세선을 그리고 이를 외삽하여 등온조건에서의 석출온도, 용해온도, 응고온도, 고용한계선 온도를 결정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 니켈기 초내열 합금은 Ni(62%)을 기반으로 하며 Co와 Cr 20%, Al, Ti, Nb, W, Mo 각각 2-4%, C 0.045%를 포함하는 조성으로 분무제조한

분말을 열간정수압성형법(HIP)으로 소결한 것이다. 시편은 시효경화 처리한 것(AA1)과 용체화 처리한 것(AA2)의 두 가지를 사용하였다. 용체화처리는 1413K에서 1시간 실시하였고 시효경화처리는 염욕 급냉처리후 1143K와 923K에서 각각 1시간, 24시간 동안 연속적으로 실시하였다. 두 시편에 대하여 시차주사열량측정기(DSC 404C, 독일 네취사)를 사용하여 열분석을 실시하였다. 시료의 크기는 3 mm × 3 mm × 1.9 mm, 무게는 150 mg이었다. 알루미늄 분석시료용 펜을 사용하였으며 아르곤 분위기의 298K~1573K 온도범위에서 각각 5, 10, 20, 40K/min의 승온과 냉각 속도로 가열과 냉각을 연이어 하는 방식으로 분석하였다. 각각의 승온 속도 조건으로 얻은 그래프에서 발열과 흡열 피크의 시작점, 최대점, 종료점에서의 온도를 읽어 온셋, 피크, 오프셋 온도를 측정하였다. 각 승온속도에서 측정된 온도 데이터에 대한 추세선을 선형으로 그리고 이를 제로 승온속도까지 외삽하여 상변태 온도를 결정하였다. 용해반응의 경우 반응피크의 오프셋 온도를 구하여 이를 고용한계선(solvus)온도로 결정하였다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석 그래프의 해석

Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)는 시효경화처리한 AA1 시편을 40K/min의 속도로 가열과 냉각하면서 얻은 열분석 그래프이다. Fig. 1(a)에서 가열시 위로 볼록한 두 개의 발열피크와 아래로 볼록한 두 개의 흡열피크가 관찰되었다. 가열과정에서 관찰되는 두 개의 발열피크는(피크 온도를 T_p 로 명명) γ 상을 비롯한 석출상이 석출하는 반응이다.⁸⁾ 이미 시효경화처리한 AA1 시편에서 또다시 석출반응이 일어나는 이유는 시효경화처리과정에서 충분히 석출반응이 완결되지 못하였기 때문으로 생각된다. 발열피크가 2개 나타나는 것은 석출상이 단일상이 아니라는 것을 보여준다. 1300K~1490K의 온도에서 나타나는 2개의 흡열피크(피크 온도를 이하 T_{S1} , T_{S2} 로 명명)는 이미 형성되어 있던 석출물이 기지상에 용해하는 반응이다.⁸⁾ 두번째 흡열피크의 오프셋 온도는 용해반응이 끝나는 점으로 고용한계선(solvus) 온도임을 의미한다.

Fig. 1(b)의 냉각 그래프에서 발열피크가 2개 관찰되었다. 1533K(이하 T_L 로 명명)와 1373K(이하 T_{SS} 로 명명) 부근의 발열피크는 각각 γ 상과 γ' 상이 응고 석출하는 피크이며 두 피크 모두 고온쪽은 가파르고 저온쪽은 완만한 기울기를 보이고 있는데, 이는 냉각시 특정 온도에서 응고와 석출 반응이 시작한 뒤 반응이 종료하지 않고 일정 온도 범위에 걸쳐서 진행되는 것을 보여준다. 응고 반응은 1533K에서 피크를 보이다가 1423K까지 연

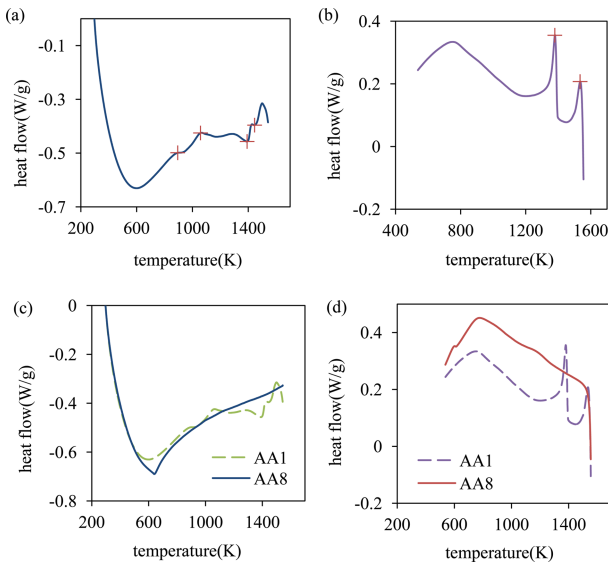


Fig. 1. DSC thermal analysis graphs at a rate of 40K/min of AA1 specimen during (a) heating, and (b) cooling, and of AA8 reference specimen for comparison during (c) heating, and (d) cooling.

장되어 일어나며 석출반응은 1373K에서 피크를 보이며 1133K까지 연장되어 일어나는데 이는 응고와 석출 반응이 냉각과 더불어 액상과 γ 상의 단일상 영역에서 액상 + 고상, γ 상 + γ' 상의 이상 영역으로 들어가며 넓은 온도 범위에서 지속되어 일어나는 현상이다.

가열과 냉각시 DSC 곡선의 기준선이 일정하지 않고 내려가거나 올라가므로 발열 반응인지 흡열반응인지 식별하는 것이 쉽지 않다. 순수한 니켈(99%)을 비교 시편(AA8)으로 하여 이에 대한 DSC분석을 실시하고(Fig. 1c) 이를 기준으로 하여 판단하였다. AA1 시편에 대한

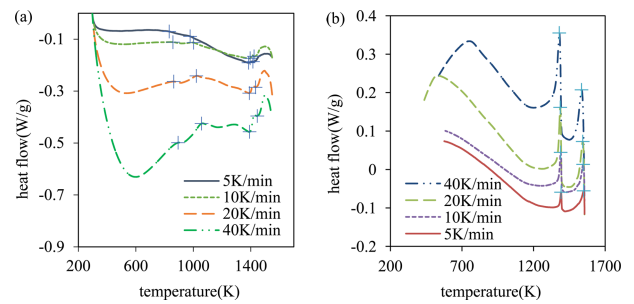


Fig. 2. DSC thermal analysis graphs of AA1 specimen obtained during (a) heating, and (b) cooling at rates of 5, 10, 20, 40K/min.

DSC 그래프가 773K~1173K 온도범위에서 기준보다 위에 있어 이 온도범위에서 발생하는 피크가 발열피크임을 알 수 있고 1123K 이후에서는 아래에 있으므로 흡열피크라는 것을 알 수 있다. Fig. 1(d)의 냉각그래프에서는 AA1 시편의 그래프가 냉각과 더불어 표준시료의 기준선과 비슷한 기울기로 올라가는 것을 보여주며 1533K-1133K의 피크는 발열 반응임을 알 수 있다.

3.2 승온속도 변화의 효과

AA1 시편에 대하여 298K~1573K의 온도범위에서 40, 20, 10, 5K/min의 네 가지 속도로 승온속도를 바꾸면서 가열과 냉각을 연이어 하면서 열분석을 실시하였다. Fig. 2에 가열과 냉각시의 DSC 그래프를 제시하였고 관찰된 발열과 흡열 피크의 피크온도를 기호로 표시하였다. 가열과정에서 발열 피크(T_p) 2개, 흡열 피크(T_s) 2개가 관찰되었고 각각의 피크온도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 냉각과정에서는 발열피크 2개가 관찰되었고 고온 쪽의 발열피크(T_L)와 저온 쪽의 발열피크(T_{ss})에 대한

Table 1. Peak temperatures of exothermic and endothermic reactions in DSC graphs of AA1 specimen obtained at various rates during heating and cooling.

heating or cooling rates (K/min)	heating				cooling	
	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{S1} (K)	T_{S2} (K)	T_{SS} (K)	T_L (K)
5	832	978	1385	1415	1392	1550
10	859	1002	1393	1423	1389	1546
20	864	1021	1390	1433	1386	1543
40	894	1056	1392	1445	1379	1536

Table 2. Onset and offset temperatures of the first endothermic and second endothermic peak of AA1 specimen during heating.

heating rates (K/min)	first endothermic peak		second endothermic peak	
	onset temperature (K)	offset temperature (K)	onset temperature (K)	offset temperature (K)
5	1333	1406	1407	1462
10	1264	1412	1413	1473
20	1298	1413	1415	1479
40	1301	1421	1428	1493

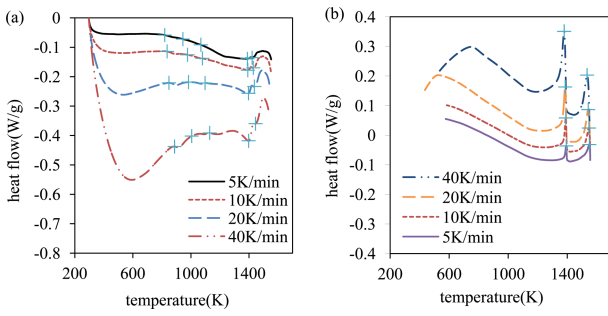


Fig. 3. DSC thermal analysis graph obtained during (a) heating and (b) cooling of AA2 specimen at rates of 5, 10, 20, and 40K/min.

피크온도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 또한 첫 번째 흡열피크와 두번째 흡열피크에 대하여 각 승온속도에 따른 온셋과 오프셋 온도를 측정하여 Table 2에 나타내었다. T_p 와 T_s 는 승온속도가 빨라질수록 온도가 높아졌으며, T_{SS} 와 T_L 는 냉각속도가 빨라질수록 온도가 낮아졌다. 이는 승온속도가 빨라지면 가열과정에서는 고온 쪽으로 지연되며 냉각과정에서는 저온쪽으로 지연되기 때문이다.

용체화처리한 AA2 시편에 대하여 같은 조건으로 열 분석을 실시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 가열과정에서 발열피크 3개, 흡열피크 2개가 나타났다. AA1 시편보다 하나 더 많은 3개의 발열 피크가 나타났는데 이는 용체화처리시 또 다른 상이 기지상에 용해되었음을 보여주고 있다. 가열 곡선과 냉각 곡선에서의 발열피크와 흡열피크 온도를 각각 측정하여 Table 3에 나타내었다. 또한 각각의 흡열 피크에 대한 온셋과 오프셋 온도를 측정하여 Table 4에 나타내었다. AA1시편의 경우와 마찬가지로 지연효과가 발생하여 승온과 냉각 속도가 빨

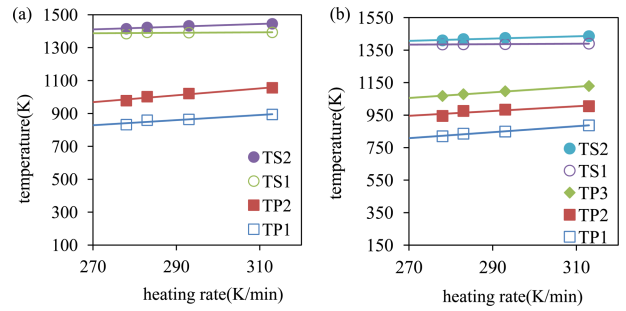


Fig. 4. Change of peak temperature with a change of heating rate of (a) AA1 and (b) AA2 specimens.

라질수록 피크 온도가 가열시 높아지고 냉각시 낮아지는 것으로 나타났다.

3.3 상변태 온도의 결정

Fig. 4의 AA1과 AA2 시편 가열시의 승온 속도 변화에 대한 피크 온도의 변화 그래프를 보면 속도가 낮아질수록 피크 온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 데이터에 직선의 추세선을 삽입하여 실험식을 구하고 이를 제로 승온속도까지 외삽하여 승온속도가 0일 때, 즉 등온 조건일 때의 피크 온도를 구하였다. 이러한 방법으로 T_p , T_s 에 대하여 얻은 등온 조건 피크 온도는 Table 5와 같다. 결정한 등온조건에서의 석출 반응 온도는 시효경화처리 AA1 시편의 경우 833, 973K이었고 용체화처리 AA2 시편의 경우 813, 952, 1062K이었다. AA2 시편의 상변태 온도가 AA1보다 약 20도 더 낮은 것으로 나타났는데, 이는 2상 영역에서의 석출온도는 열역학적 평형에 의하여 결정되기 보다는 석출 구동력과 확산속도에 의해 속도론적으로 결정되므로 조건에 따라 달라질 수

Table 3. Peak temperatures of exothermic and endothermic reactions in DSC graphs of AA2 specimen obtained at various rates during heating and cooling.

heating or cooling rates (K/min)	heating					cooling	
	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{P3} (K)	T_{S1} (K)	T_{S2} (K)	T_{SS} (K)	T_L (K)
5	820	945	1068	1389	1422	1393	1549
10	836	976	1079	1392	1429	1390	1546
20	849	984	1097	1396	1437	1386	1542
40	887	1005	1129	1398	1445	1379	1534

Table 4. Onset and offset temperatures of the first and second endothermic peaks of AA2 specimen during heating.

heating rates (K/min)	first endothermic peak		second endothermic peak	
	onset temperature (K)	offset temperature (K)	onset temperature (K)	offset temperature (K)
5	1234	1412	1413	1462
10	1295	1413	1414	1473
20	1303	1416	1420	1478
40	1313	1423	1431	1493

Table 5. Determined phase transition temperatures under isothermal condition during heating of AA1 and AA2 specimens.

specimen	T _{P1} (K)	T _{P2} (K)	T _{P3} (K)	T _{S1} (K)	T _{S2} (K)
AA1	833	973	-	1388	1414
AA2	813	952	1062	1389	1422

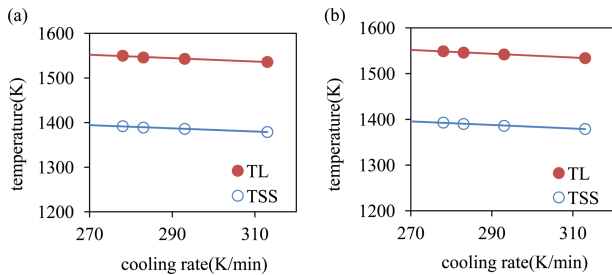


Fig. 5. Change of peak temperature with a change of cooling rate on (a) AA1 and (b) AA2 specimens.

있으며 용체화 처리한 AA2 시편의 경우 석출 구동력이 더 크므로 석출반응 온도가 더 낮은 쪽으로 이동했기 때문으로 사료된다. 용체화 처리한 시편을 시효경화 처리할 때에는 시효경화처리한 AA1 시편보다는 용체화처리한 AA2 시편의 석출 온도에 대한 정보가 더 실용적인 것이다.

Fig. 5는 냉각 속도 변화에 대한 피크온도 T_{SS}와 T_L의 변화 그래프이다. 역시 선형의 추세선을 그리고 이를 외삽하여 등온조건에서의 반응 온도를 결정하였으며 그 결과를 Table 6에 실었다. T_L의 온도는 AA1 시편 1551K, AA2 시편 1550K이고 T_{SS} 온도는 AA1 시편의 경우 1393K, AA2 시편의 경우 1395K로 나타났다. 첫 번째 반응(T_L)은 기지상의 응고반응이고 두 번째 반응(T_{SS})은 석출물의 석출반응이다. 냉각의 경우는 가열의 경우와는 달리 AA1시편과 AA2시편의 반응 온도가 1K-2K 이내로 가까이 근접한 것을 알 수 있다. 이는 냉각의 경우 용융물로부터 시작되므로 시편이 균질하여 두 시편 간의 차이가 거의 없기 때문일 것이다. 가열과정에서는 석출물이 기지상에 용해하는 반응이 두 번(T_{S1}, T_{S2}) 일어나고 냉각과정에서는 기지상에서 석출물이 석출하는 반응이 한 번(T_{SS}) 일어난 것은 가열시 복수의 종류의 석출물이 각각 다른 온도에서 용해하지만 냉각시에는 균질한 용융 합금에서 동일한 온도에서 석출의 개시가 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 냉각과정에서의 석출온도가 가열과정에서의 용해온도보다 20-30도 낮으므로 나타났는데 이는 냉각중에는 필연적으로 과냉각 현상이 발생하여 반응 온도가 더 낮은 쪽으로 이동하기 때문이다.⁹⁾

승온중 나타난 흡열피크의 온셋과 오프셋 온도에 대해서 같은 방식으로 추세선을 그리고 외삽하여 등온조건

Table 6. Phase transition temperatures under isothermal condition determined by extrapolation method during cooling of AA1 and AA2 specimen.

specimen	T _{SS} (K)	T _L (K)
AA1	1393	1551
AA2	1395	1550

의 온도를 구하였고 시효경화 처리 AA1시편의 석출반응이 끝나는 오프셋 온도가 고용한계선(solvus) 온도에 해당하는데⁶⁻⁷⁾ 이 온도가 1462K로 나타났다. 이는 니켈기 초내열 합금인 IN792, IN713, IN738 각각의 고용한계선 온도인 1508, 1477, 1474K와 50도 범위이내에서 비슷한 온도였다.¹⁵⁾

4. 결 론

본 연구에서는 니켈기 초내열 합금에 대한 시차주사열량측정(DSC) 열분석을 실시하여 석출 온도와 용해 온도를 구하였다. 분당 5, 10, 20, 40K의 승온속도로 각각 열분석을 실시하였고 추세선을 그리고 이를 외삽하여 상변태 온도를 정확하게 분석할 수 있었다.

그 결과, 가열과정에서 석출 반응은 813, 952, 1062K에서 세 번 일어났으며 석출물의 용해 반응은 두 번 일어났는데 첫번째 반응은 온셋, 피크, 오프셋 온도가 각각 1302, 1388, 1406K 였으며 두번째 반응은 1405, 1414, 1462K로 나타났다. 고용한계선 온도는 1462K로 분석되었다.

본 연구는 열분석 방법을 이용하여 복잡한 조성을 갖는 합금 시편의 평형 등온 조건에서의 상변태 온도를 상대적으로 간단하면서도 정확하게 구할 수 있다는 의미가 있을 것이다.

Acknowledgement

This work was supported by 2014 Dual Use Technology Program(UM13020RD1). Authors are grateful to Dr. Jongsu Park and Dr. Seokbo Ko(KAIST) for their technical assistances.

References

1. J. M. Jang, KISTI Market Report, **2**, 16 (2012).
2. D. Furrer and H. Fecht, J. Metals, **51**, 14 (1991).
3. D. C. Madeleine, The Microstructure of Superalloys, p. 48, CRC Press, London (1997).
4. S. E. Kim, C. C. Cho, B. Y. Hur, Y. S. Na and N. K. Park, Anal. Sci. Technol., **12**, 235 (1999).

5. Smith, *Metallic Materials*, revised edition, p.505-523, translated by B. H. Han, Kyobo Book Centre, Seoul, Korea (2012).
6. M. J. Donachie and S. J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide Second Edition*, p.26-28, ASM International, Materials Park, USA (2002).
7. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition*, p.2865-2874, ASM International, Materials Park, USA (2007).
8. L. A. Chapman, *J. Mater. Sci.*, **39**, 7229 (2004).
9. R. C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications*, p.1-14, Cambridge University Press, New York (2006).
10. J. E. Watson, *Superalloys: Production, Properties and Applications*, p.25-29, NOVA Science Publishers, New York (2011).
11. J. R. Davis, *Nickel, Cobalt, and Their Alloys* p.7-17, ed. J. R. Davis, ASM International, Materials Park, USA (2000).
12. A. Toda, K. Taguchi and K. Nozaki, *Polymer*, **55**, 3186 (2014).
13. A. Toda and M. Konishi, *Thermochim. Acta*, **589**, 262 (2014).
14. M. I. Pope and M. D. Judd, *Differential Thermal Analysis*, Ch.6, Heyden & Son Ltd, London (1977).
15. J. Dobrovska, S. Zia and F. Kavicka, *Proceedings of the ASME 2012 11th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis*, 101 (2012).