단결정 초내열합금에서 응고속도에 따른 응고 및 공정조직의 형성 거동

이재현[†]

창원대학교 금속재료공학과

Formation of Solidification and Eutectic Microstructures with Solidification Rates in the Single Crystal Superalloy CMSX 10

Jehyun Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-070 Korea

(2008년 10월 19일 접수 : 2008년 10월 24일 최종수정 : 2008년 10월 27일 채택)

Abstract Directional solidification experiments were carried out at 1-300 $\mu\text{m}/\text{sec}$ solidification rates in the single crystal superalloy, CMSX 10. The solid/liquid interface morphology changed from planar to dendritic, and the dendrite spacing became finer as the solidification rate increased. The pool size of the γ/γ' eutectic, formed between dendrites, reduced as the solidification rate increased. The phase formation temperatures, such as the solidus, liquidus and eutectic, were estimated by differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The morphology of the γ/γ' phase, known to be eutectic, showed γ' cells with a γ intercellular network, and this γ/γ' was composed of coarse and fine γ/γ' regions. In this study, it is suggested that the γ/γ' phase was a coupled peritectic. The solidification procedure of the γ/γ' between dendrites is also discussed.

Key words single crystal superalloy, Eutectic, Dendrite, Peritectic

1. 서 론

Ni기 초내열합금은 고온에서 우수한 크리프, 피로, 내식, 내산화 특성을 가지고 있어 고온강도가 요구되는 항공기의 제트 엔진이나 가스터빈 터빈 블레이드의 재료로 사용되고 있다.^{1,2)} Ni기 초내열합금은 γ [Ni3(Al, Ti)] 금속간 화합물이 γ (Ni) 기지에 석출되면서 석출강화 효과가 크며, 고온 합금 원소인 Ta, W, Mo, Re 등을 첨가하여 고온 강화시켜 고온에서 우수한 기계적 특성을 보여주고 있다. 또한 석출강화 외에 C는 Ti, Ta, Nb, Hf 등 반응성이 높은 고온 합금 원소들과 결합하여 MC형 탄화물을 입계에 형성시켜 입계 강화를 통하여 크리프 속도, 파괴수명을 향상시킨다. Ni기 초내열합금의 주 강화 기구인 석출강화 효과를 나타내는 금속간 화합물인 γ 은 이상항복 현상으로 인해 γ 의 체적비가 클수록 크리프, 피로, 고온강도 등은 증가하나 고온에서의 성형성이 부족하게 되어 온도와 응력이 높은 가스터빈의 터빈블레이드와 베인 같은 고온용 주조합금으로 적용되고 있다.

진공 정밀주조된 초내열합금은 다결정 조직을 가지며 일정 온도 이상에서는 응력에 따라 입계 강도가 저하되

며 이에 따라 응력을 받는 방향과 평행하게 결정을 성장시키는 일방향응고기술 및 결정입계를 없앤 단결정 기술이 개발되었다.³⁻⁵⁾ 일방향응고된 결정립은 응고방향의 수직 방향으로의 연성이 좋지 않기 때문에 입계연성을 향상시키기 위해 Hf를 첨가하여 사용하고 있어 응고 시 응고균열이 발생하기 쉽다. 단결정 합금은 결정입계가 없으므로 입계강화를 위한 원소 첨가를 필요로 하지 않고 Re원소의 첨가로 인한 고온특성 향상의 방향으로 합금이 개발되고 있다. 단결정 초내열합금은 γ 상의 분율을 높이기 위해 γ 형성원소인 Al, Ti, Ta 함량을 다량 포함하고 있으며, 초기 단결정 합금은 Re이 첨가되지 않았으나, 2세대 단결정이라고 분류되는 CMSX4 급 단결정에는 Re이 3wt.%, 3세대 단결정인 CMSX10 합금에서는 Re이 6.3wt.% 첨가되어 고온 특성을 향상시키고 있다.⁶⁾

CMSX10 초내열합금은 감마프라임 형성원소와 Re의 첨가에 따라 공정상으로 알려진 γ/γ' 상의 분율이 25% 이상 포함하고 있다.⁷⁾ 고온합금인 Re과 감마프라임 형성 원소를 다량 포함하고 있는 단결정 초내열합금에서 첨가 원소가 γ/γ' 상에 미치는 영향 및 γ/γ' 상의 형성 거동에 대해서 잘 알려져 있지 않으며 이 γ/γ' 공정 조직이 수지상사이에서 조대한 γ/γ' 이상에서 미세한 이상으로 응고가 완료되는지 미세한 이상에서 미세한 이상으로 응고가 진행 되는지 명확히 밝혀지지 않고 있다.⁷⁻⁹⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : ljh@changwon.ac.kr (J. H. Lee)

본 연구에서는 CMSX 10 단결정 초내열합금에서 응고속도에 따른 응고조직 변화와 수지상 사이에서 형성되는 공정조직의 형성 거동, 응고 과정에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 CMSX10 초내열합금은 미국 Cannon-Muskegon사에서 용해 제작되었으며 그 합금 조성은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 일방향응고 장치는 Mo_2Si 발열체를 열원으로 하는 로와 로의 아랫부분에 일방향 냉각을 위한 수냉식 원통형 냉각대 형태의 수냉 냉각대(cold finger)가 설치된 Bridgman 방식을 기본으로 사용하였다.¹⁰⁾

잉고트는 일방향응고 로 내에 외경 8 mm, 내경 5 mm의 알루미늄 튜브에 봉상형 시편을 장입하고 진공 후 Ar 가스 분위기 하에서 노의 온도가 1650°C까지 가열한 후 일정한 속도 1~300 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로 일방향응고가 진행되도록 하였다. 총 약 100 mm 액상중 약 60 mm 거리만큼 일방향 응고시킨 후 일방향 응고도중 알루미늄 튜브를 로 아래에 설치된 실린더형 수조에 급냉시켜 일방향응고 당시의 응고계면을 보존하게 하였다.

응고 시 형성되는 상의 상변태 온도를 측정하기 위하여 시차열량분석(DSC)을 실시하였다. 이 때 사용된 DSC 장비는 NETZSCH DSC 404C 모델을 사용하였고, Ar 가스 분위기하에서 분당 10°C의 승온 및 냉각 속도로 실험을 실시하였다. 일방향응고 시편은 각각 길이 방향과 길이 방향에 수직인 방향으로 연마 한 후, Kalling(2g CuCl_2 , 30mL HCl, 70mL ethanol)액으로 에칭한 후 광학 현미경과 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 응고속도에 따른 응고조직을 관찰하였다.

3. 결 과

1) 응고속도에 따른 응고조직

응고속도에 따른 응고조직(응고계면형상, 수지상간격, 공정상의 평균 두께)의 변화를 Table 2에 나타내었다. Fig. 1에 응고속도에 따른 응고계면 형상, Fig. 2에 일방향응고 방향의 직각방향의 응고조직을 보여주고 있다. 본 실험에서 가장 느린 응고속도인 1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 에서는 평면형 계

Fig. 1. The solid/liquid interface morphologies with solidification rates, a) 2.5, b) 25, c) 100 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Table 1. Nominal compositions of the CMSX 10 single crystal superalloy(wt%)

Element	Cr	Co	Al	Ti	Hf	Ta	W	Mo	Nb	W	Re	Ni
CMSX10	2.2	3.2	5.72	0.23	0.04	3.3	8.3	0.39	0.1	5.5	6.3	Bal.

Table 2. Solidification microstructure and solid/liquid interface morphology with solidification rates

V ($\mu\text{m}/\text{s}$)	Interface morphology	Dendrite length(mm)	PDAS, $\lambda_1(\mu\text{m})$	SDAS, $\lambda_2(\mu\text{m})$	Eut. thickness(μm)
1	Planar	0	-	-	-
2.5	Cell/coarse dend.	1.8	165	48	18
5	Dendrite	2.3	219	50	27
25	Fine dendrite	2.9	155	32	22
50	Fine dendrite	3.2	130	25	19
100	Fine dendrite	3.5	111	19	10
200	Fine dendrite	3.7	95	14	9
300	Fine dendrite	3.8	87	13	8

Fig. 2. Dendrite microstructures in the cross section to the growth direction with solidification rates, a) 25, b) 100, c) 300 $\mu\text{m/s}$.

면을 가지며, 응고속도가 증가함에 따라 셀형과 조대한 수지상 응고계면에서부터 미세한 수지상 계면조직을 보여주었다. 평면형 계면 응고조건은 잘 알려진 조성적과 냉식에 의해 예측될 수 있다. 평면형 계면을 가질 임계 속도(V_{cr})은

$$V_{cr} = GD/\Delta T_0 \quad (1)$$

여기서 ΔT_0 는 평형상태도에서 응고구간, D 는 액상에서 용질의 확산계수, G 는 온도구배이다. 온도구배(G)는 다음의 간단한 식으로부터 예측될 수 있다.

$$G = \Delta T_f / l \quad (2)$$

여기서 ΔT_f 는 수지상 끝에서 공정상이 형성되는 온도까지의 온도구간, l 은 수지상 끝에서 공정상이 형성될 때까지의 측정된 길이를 적용할 수 있다. 다음절의 DSC(시차열량)분석에서 ΔT_f 는 57°C , l 은 $300 \mu\text{m/s}$ 의 응고속도에서 수지상길이 가장 길게 측정된 3.8 mm 를 적용하면 온도구배는 15°C/cm 로 예상된다. 확산계수는 용질원소의 평균 확산계수로 $3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[12], 응고구간(ΔT_0)은 다음절의 DSC 분석에서 48°C 를 적용하면 식(1)에서 평면형 계면이 형성되는 임계 속도는 $1.1 \mu\text{m/s}$ 로 계

Fig. 3. Eutectic microstructures in the cross section to the growth direction with solidification rates, a) 5, b) 50, c) 100, d) 300 $\mu\text{m/s}$.

Fig. 4. Dendrite arm spacings and average eutectic thicknesses with solidification rates.

산된다. 본 실험에서 평면형 계면이 $1 \mu\text{m/s}$ 에서 관찰되었으므로 식(1)에 의한 평면형 계면을 위한 임계 속도의 예측이 적절함을 알 수 있다.

일차 수지상 간격(PDAS, primary dendrite arm spacing)은 Fig. 2의 일방향응고 방향의 직각방향에서 관찰하였고, 이차수지상 간격(SDAS, secondary dendrite arm spacing)은 Fig. 1의 일방향응고 방향에서 측정하였다. 수지상 간격은 응고속도가 증가할수록 감소하였고 수지상 사이에 γ/γ' 공정조직이 형성되었다(Fig. 3). 공정조직은 Fig. 4과 같이 수지상 사이의 간격이 미세함에 따라 공정상 풀(pool)의 평균 두께도 감소하였다.

수지상 사이에서 형성되는 γ/γ' 공정상은 수지상의 간격에 따라 그 크기가 결정됨을 알 수 있다. 수지상 길이는 응고속도가 증가함에 따라 증가하였으며, 빠른 응고속도 영역에서는 증가치가 한계에 이르는 경향을 보여주었다. 빠른 응고속도에서 수지상 끝은 액상선 온도에

접근함을 알 수 있다.

응고속도에 따른 일차수지상 간격(λ_1)과 이차수지상 간격(λ_2)은 다음의 식으로 표현될 수 있다.^{13,14)}

$$\lambda_1 = K_1 G^{-0.5} V^{0.25} \quad (3)$$

$$\lambda_2 = K_2 (GV)^{-1/3} \quad (4)$$

여기서 K_1 과 K_2 는 1차 및 2차 수지상의 상수이다. Fig. 4에서 셀과 수지상 형태를 나타내고 있는 2.5 $\mu\text{m/s}$ 응고속도에서의 간격을 제외한 응고속도에 따른 수지상 간격에서 일차수지상 간격은 기울기가 -0.23, 이차수지상 간격의 기울기는 -0.34로 식 (3)과 (4)에 근접함을 보여주었다. 2.5 $\mu\text{m/s}$ 응고속도에서의 수지상 형상은 조대한 수지상과 셀의 중간형상을 보여주고, 셀의 간격에 근접하는 것으로 나타났다. 셀과 수지상 간격에서 비슷한 속도에서 셀의 간격은 수지상 간격에 비해 미세한 간격을 보여주는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾

2) 공정조직 형성 온도

일방향응고시 공정조직의 형성 온도를 측정하기 위하여 DSC(시차열량)분석을 하였고 그 결과가 Fig. 5에 보여 주고있다. 승온곡선에서 고상이 모두 용해되며 흡수

하는 열량이 없어지는 온도(1421 $^{\circ}\text{C}$)을 액상선 온도로 정하였고, 액상이 형성되기 시작하는 온도에서의 접선과 고상이 형성되며 흡수되는 열량 피크(peak)의 접선이 만나는 점을 평형상태도상의 고상선 온도(1373 $^{\circ}\text{C}$)로 정하였다.¹¹⁾ 승온 곡선에서 고상선과 액상선 사이의 온도차이 (ΔT_0)는 48 $^{\circ}\text{C}$ 임을 알 수 있다. 냉각곡선에서는 액상으로부터 고상이 형성되며 발열반응에 따라 열량이 증가하기 시작하는 온도를 처음 고상이 형성되는 온도(1405 $^{\circ}\text{C}$)이며, 두 번째 발열 피크는 공정상이 형성되며 일어나며 공정상의 형성이 시작되는 온도는 두 번째 발열 피크의 접선과 처음 고상이 형성되는 온도의 접선이 만나는 점(1364 $^{\circ}\text{C}$)으로 정할 수 있다. 공정상의 응고가 완료되는 온도는 공정상 형성에 따른 발열반응이 끝나는 점(1324 $^{\circ}\text{C}$)으로 결정하였다. DSC 분석에서 초정의 형성은 과냉이 일어나 평형상태도의 액상선 온도보다 낮은 온도에서 형성될 것으로 예상되며 실제 16 $^{\circ}\text{C}$ 과냉이 일어나는 것으로 나타났다. 그러나 공정상 형성을 위한 과냉은 금속속에서 0.02 ~ 1 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 작은 것으로 알려져 있어¹⁶⁾ DSC 분석에서 공정상 형성온도는 거의 과냉 없이 형성될 것으로 예상된다. 따라서 일방향응고에서 처음 응고

Fig. 5. DSC(Differential scanning calorimeter) analysis a) on heating and b) on cooling.

Fig. 6. The γ/γ' two phase morphology at a) 25 $\mu\text{m/s}$ and b) 50 $\mu\text{m/s}$.

Fig. 7. Composition analysis from the coarse γ/γ' to fine γ/γ' .

가 시작되는 수지상 끝(액상선온도)에서 공정상이 형성되는 온도까지의 온도(ΔT_f)는 41 °C로 예상된다.

3) γ/γ' 조직 형성

수지상 사이에서 형성된 공정조직은 Fig. 6과 같이 상당히 미세한 γ/γ' 과 조대한 γ/γ' 을 포함하고 있다. 이 γ/γ' 상은 공정상으로 알려져 있으나 형상이 공정상에서 보여주는 봉상(rod) 또는 판상(lamellar) 형상이 아니라 망상구조를 보여주고 있다. 최근 조대한 상이 포정응고 조직이며 미세한 γ/γ' 상이 공정조직이라는 연구결과가 있으며, 조대한 γ/γ' 상에서 미세한 상으로 응고가 진행된다고 보고하였다.^{8,9)} 초내열합금은 Ni(γ)계에 Ni₃Al(γ')상이 기본 내열합금 원소(Ta, Re, W, Mo, Co 등)가 첨가된 합금계로 이원계에서 Ni/Ni₃Al 합금계라고 할 수 있다. Ni/Ni₃Al 이원 합금계에서 초정 γ 상이 포정상인 γ 상과 coupled peritectic(동시성장하는 포정, 이상포정) 응고가 될 수 있음을 보여주었다.¹⁷⁾ 이 γ/γ' 이상포정은 포정상인 셀을 이루고 셀사이에 초정상인 γ 상이 형성되고 있고 응고계면은 같은 온도에서 두상이 동시에 성장하는 형상을 보여주었다. 이 형상은 단결정 초내열합금에서 수지상사이에서 형성된 γ/γ' 이상 조직과 같은 형상임을 알 수 있다. 이상포정(coupled peritectic) 응고의 가능성이 여러차례 제시되었으나^{18,19)} 실제 실험으로는 Ni/Ni₃Al 이원계에서 처음으로 보여 주었다.¹⁷⁾ 포정상의 coupled 성장은 두상의 계면에너지가 작고, 초정에서서 포정상의 핵생성이 쉽게 일어나며, 액상내에 유동이 있어 응고계면에서 용질의 이동을 용이하게 할 때 가능할 수 있을 것으로 예상된다.

수지상 사이에서 형성된 미세한 γ/γ' 상에서 조대한 γ/γ' 상까지의 조성변화를 EDS(energy dispersive spectroscopy)에서 분석하였다(Fig. 7). 조대한 γ/γ' 상에서 γ 상의 증가

에 따라 γ' 형성 원소인 Al, Ti, Ta 조성이 다소 증가함을 보여 주었다. 수지상사이에서 γ/γ' 이상이 조대한 조직에서 미세한 조직으로 응고가 완료되는지, 미세한 조직에서 조대한 조직으로 응고가 진행되는지는 명확히 판단하기는 어려우나 두 가지 가능성을 모두 고려할 수 있다. Fig. 6(a)와 같이 조대한 이상이 수지상의 가장자리에 있는 것으로 보이는 경우 γ 수지상의 응고가 끝날 무렵 γ 수지상 계면에서 γ 상이 핵생성되며 γ 상과 γ 상이 함께 자라며 수지상 사이 중심 부근에서 미세한 γ 상으로 응고가 끝나는 것으로 예상할 수 있다. Fig. 6(b)와 같이 두 세개의 γ/γ' 이상 조직이 조대한 부분에서 만나는 형상으로 미루어 보면 수지상 응고가 끝날 무렵 γ 수지상 계면에서 미세한 γ 상이 핵생성되며 미세한 γ/γ' 이상이 성장하며 조대한 γ/γ' 으로 응고가 완료 될 수 있을 것으로 예상된다. Brewster et.al [9]의 연구에서는 γ 수지상 끝에서 조대한 γ' 포정상이 형성되며 γ/γ' 이 함께 성장하며 미세한 γ/γ' 상은 공정상으로 응고가 완료되는 것으로 예상하고 있으나, γ/γ' 상이 공정상임과 그 형성과정을 명확히 설명하지 못 하고 있다. 수지상 사이에서 형성된 γ/γ' 상이 공정이 아닌 이상포정(coupled peritectic)인 것으로 판단되나 수지상사이에서 γ/γ' 상의 응고과정에 대한 연구가 요구된다.

4. 결 론

단결정 초내열합금, CMSX10에서 일방향응고 실험을 통하여 응고속도에 따른 응고조직 및 공정조직 형성 거동을 관찰하였다.

- 1) 응고속도가 증가함에 따라 일차 및 이차수지상 간격이 감소하였으며, 수지상 사이에 형성된 γ/γ' 공정 풀(pool)의 크기도 감소하였다.
- 2) 공정조직으로 알려진 γ/γ' 상은 포정상인 γ' 셀을 중심으로 셀사이에 초정인 γ 상이 망상으로 형성된 이상포정(coupled peritectic)임을 제시하였다.
- 3) γ/γ' 이상 조직은 수지상사이에서 조대한 γ/γ' 영역과 미세한 γ/γ' 영역으로 구성되었다.
- 4) 수지상 사이에 γ/γ' 상은 조대한 γ/γ' 에서 미세한 γ/γ' 으로 응고가 진행이 되는지 그와 반대로 응고가 진행이 되는지는 명확하지는 않으나 수지상 사이에서 2~3군의 γ/γ' 상이 만날 때는 조대한 γ/γ' 상으로 만나는 형상으로 볼 때 미세한 γ/γ' 에서 조대한 γ/γ' 으로 응고가 완료되는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정보(교육인적자원부)의 재원으로 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. B. B. Seth, in Superalloys 2000 (Seven Springs, PA, September 2000), eds. T. M. Pollock et al. (TMS, Warrendale, PA, USA, 2000) p.3.
2. W. S. Walston, K. S. O'hara, E. W. Ross, T. M. Pollock and W. H. Murphy, in Superalloys 1996 (Seven Springs, PA, September 1996), eds. R.D. Kissinger et al. (TMS, Warrendale, PA, USA, 1996) p.27.
3. A. D. Cetel and D. N. Duhl, in Superalloys 1988 (Seven Springs, PA, September 1988), eds. D.N. Duhl et al. (TMS, Warrendale, PA, USA, 1988) p.235.
4. T. M. Pollock, W. H. Murphy and J. S. Tueta, in Superalloys 1992 (Seven Springs, PA, September 1992), eds. S.D. Antolovich et al. (TMS, Warrendale, PA, USA, 1992) p.125.
5. F. L. Versnyder and R. W. Guard, Trans. ASM, **52**, 485 (1960).
6. G. L. Erickson, J. Metals, **47**(4), 36 (1995).
7. S. M. Seo, I. S.Kim, J. H.Lee, C. Y.Jo, H. Miyahara, K. Ogi, in Superalloys 2008 (Seven Springs, PA, September 2008), eds. R. Reed et al. (TMS, Warrendale, PA, USA, 2008) p.277.
8. N. D'Souza and H. B. Dong, Scripta Mat., **56**, 41 (2007).
9. G. Brewster, H. B. Dong, N. B. Green, N. D'Souza, Met. Mat. Trans. B, **39B**, 87 (2008).
10. J. D. Verhoeven, J. H. Lee, F. C. Labbs, and L. L. Jones, J. Phase Equilibria., **22**(1), 15 (1991).
11. P. J. Haines, Thermal Methods of Analysis, p. 79, Blackie Academic and Professional, Glasgow UK, (1995).
12. A. Kermanpur, N. Varahram, P. Davami, and M. Rappaz, Metall. Mater. Trans B, **31B**, 1293 (2000).
13. W. Kurz and D. J. Fisher, Fundamentals of Solidification, p.83, Trans Tech Publications, Swizerland, (1989).
14. M. McLean, Directionally Solidification Material for High Temperature Service, p.33, The Metals Society, UK, (1983).
15. M. A. Eshelman, V. Seetharaman and R. Trivedi, Acta Metall., **36**, 1165 (1988).
16. J. D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, p.267, John Wiley & Sons, New York, (1975).
17. J. H. Lee, J. D. Verhoeven, J. Crystal Growth, **144**, 353 (1994).
18. M. C. Fleming, Solidification Processing, p.177, Mc Grow-Hill, New York,(1974).
19. W. J. Boettinger, Metall. Trans., **5**, 2023 (1974).