CMSX-4 초내열합금에서 일방향 응고속도와 온도경사의 변화에 따른 1차 수지상 간격 예측

신종호¹ · 성창훈² · 권순철² · 권석환³ · 장병문³ · 이재현^{2,*}

¹두산중공업(주) 기술연구소

²창원대학교 신소재공학부

³한국로스트왁스(주) 기술연구소

Prediction of Primary Dendrite Arm Spacing with Solidification Velocity and Temperature Gradient during Directional Solidification in CMSX-4 Superalloy

Jongho Shin¹, Changhoon Sung², Suncheol Kwon², Sukhwan Kwon³, Byungmoon Chang³, and Jehyun Lee^{2,*}

¹R&D Center, Doosan Heavy Industries & Construction Co. Ltd, Changwon 51711, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Republic of Korea

³R&D Center, Korea Lost Wax Co. Ltd, Ansan 15407, Republic of Korea

Abstract: Directional solidification experiments were carried out to estimate the effect of solidification velocity and temperature gradient on primary dendrite arm spacing (PDAS) in the Ni-based superalloy, CMSX-4 alloy. The specimens were solidified at velocities of 1, 5, 25, 50 and 100 mm/s under given temperature gradients of 12.5, 18, 23 K/mm. The models for predicting PDAS with solidification conditions had the form of $\lambda \propto V^{-1/4}G^{1/2}$, but the experimental results exhibited a discrepancy with the exponents of -1/4 and -1/2 in V and G, respectively. Therefore, a phenomenological formula based on the experimental results was proposed to predict PDAS, and it was found that the predicted PDAS under the experimental conditions was in good agreement with the experimental results.

(Received July 12, 2018; Accepted August 7, 2018)

Keywords: directional solidification, dendrite arm spacing, temperature gradient, Ni base superalloy

1. 서 론

고온에서 사용되는 소재에 요구되는 우수한 크리프 특성과 내산화성 특성을 나타내는 Ni기 초내열합금은 가스터빈의 블레이드와 베인 등 고온 부품에 널리 사용되고 있다. 사용 온도가 높을수록 가스터빈의 효율이 증가하므로 제조 공정 개선 및 미세조직 제어에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다 [1-3]. 다결정 초내열합금을 제조한 정통적인 정밀 주조법에서 가스터빈 블레이드는 응고조직을 주상정 조직만 구성될 수 있게 제어가 가능한 일방향 응고법이 적용되고 있다 [4,5].

일방향 응고법을 활용하여 주조하였을 때, 미세조직은 합금성분 (C_0), 응고속도 (V) 와 온도경사 (G)의 변화에 의

해서 제어 가능하다. 일정한 합금성분에서 응고속도와 온도경사의 변화에 의해서 미세조직은 평면형 (Planar) – 셀 (Cellular) – 주상정 조직 (Dendritic structure)으로 변화가 가능하며, 주상정 조직에서 응고조직의 특성도 제어할 수 있다. 1차 수지상 간격 및 2차 수지상 간격은 용질 원소의 재분배와 정출물의 크기 및 거리를 제어하므로 수지상 간격은 기계적 물성에 지대한 영향을 미칠 수 있다. 1차 수지상에 대한 연구는 Hunt [6], Kurz [7], Trivedi [8]에 의해서 연구가 되었고, 이들에 의해서 예측된 식을 다음에 나타내었다.

$$\lambda_1 = \frac{2\sqrt{2}(k\Delta T_0 D \Gamma)^{1/4}}{V^{1/4} G^{1/2}} \quad (1)$$

$$\lambda_1 = 4.3\Delta T^{1/2} \left(\frac{D\Gamma}{\Delta T_0 k} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \quad (2)$$

*Corresponding Author: Jehyun Lee

[Tel: +82-55-213-3695, E-mail: ljh@changwon.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of CMSX-4 superalloy

Composition	Al	Co	Cr	Hf	Mo	Re	Ta	Ti	W	Ni
wt%	5.65	9.6	6.4	0.1	0.61	2.9	6.5	1.01	6.4	Bal.

$$\lambda_1 = \frac{2\sqrt{2}(28k\Delta T_o D\Gamma)^{1/4}}{V^{1/4}G^{1/2}} \quad (3)$$

여기서 k 는 분배계수, D 는 확산계수, $\Delta T'$ 는 수지상의 팁 (Dendrite Tip)과 밑 (Bottom)사이의 온도 차이, G 는 Gibbs-Thomson 계수이고 ΔT_o 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta T_o = \frac{m(k-1)C_o}{k} \quad (4)$$

여기서 m 은 액상선의 기울기이고 C_o 는 화학성분이다.

Hunt, Kurz 및 Trivedi 모델의 공통점은 주어진 합금성분에서 $\lambda_1 V^{1/4} G^{1/2} = C$ 로 표현할 수 있다. 하지만, Ni 초합금에 대한 선행 연구 [9]에서 1차 수지상 간격과 응고속도에 대한 log-log 그림에서 기울기는 -0.25와 차이가 있다는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 CMSX-4 Ni기 초내열합금의 일방향 응고를 수행하였을 때, 응고속도 (V)와 온도경사 (G) 변화에 따른 미세조직 변화와 1차 수지상 간격에 미치는 영향에 대하여 조사하였고, 응고속도와 온도경사가 1차 수지상 간격에 미치는 영향에 대한 경험 식을 도출하였다. 이 경험 식을 바탕으로 응고속도와 온도경사 변화에 따른 CMSX-4 합금의 1차 수지상 간격을 제어할 수 있는 공정 지도 (Processing Map)를 도출하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 CMSX-4 합금의 원소제는 Cannon-Muskegon사에서 제작되었고, 합금 성분은 표 1에 나타내었다. 일방향 응고 장비는 개량형 Bridgman 방식을 이용하였고, 열이 효율적으로 하부로 전달될 수 있도록 로 아래 부분에 냉각수가 흐르는 Cold-finger가 설치되어 있다. 알루미늄 튜브 (OD 8 × ID 5 × L 700 mm)에 초내열합금을 장입하여 알루미늄 튜브를 길이 방향으로 일방향 응고 장비에 설치한 후 일방향 응고는 로의 이동 속도를 제어하는 방식으로 수행되었다. 로 하부에 설치된 Cold-finger의 위치를 조절하여 온도경사 (G)를 변화시켰다. 0.2 mm B-type 열전대를 액상에 삽입하여 응고 계면을 이동시키면서 온도경사를 측정하였고, 그 결과는 12.5, 18, 23 K/mm로 측정되었다. 각 온도경사에서 응고속도(V)는 1, 5, 25, 50,

100 $\mu\text{m/s}$ 으로 변화되었다. 여기서, 온도경사는 고상/액상 계면에서 액상의 온도경사를 의미하고, 응고속도는 고상/액상 계면의 이동속도를 의미하며, 응고속도는 로의 이송속도와 같다고 가정되었다.

응고 계면을 관찰하기 위하여 길이방향 및 수직방향으로 연마하여 Kalling 용액을 이용하여 표면 부식 후에 광학 현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 화상분석 프로그램을 이용하여 각 조건에서 1차 수지상 간격 (Primary Dendrite Arm Spacing (PDAS))을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 고상/액상 계면 형상의 변화

일방향 응고법에서 고상/액상 계면 형상은 화학성분 (C_o), 온도경사 (G) 및 응고속도 (V) 변화에 따라 변화하게 된다. 계면의 안정성에 대한 임계 응고속도 (V_c)는 다음 식으로 나타낼 수 있다 [10].

$$V_c = \frac{GD}{\Delta T_o} \quad (5)$$

여기서 D 는 액상에서 용질원소의 확산계수이고, ΔT_o 는 합금조성 (C_o)에서 고상선의 온도와 액상선의 온도 차이를 나타낸다. 응고속도가 임계 응고속도보다 느리면 고상/액상 계면은 평면형(Planar) 계면을 나타내고, 임계 응고속도보다 빠르면 고상/액상 계면은 비평면형(Non-Planar) 계면을 나타낸다. 그림 1에서 1 $\mu\text{m/s}$ 의 응고속도에서 온도경사가 낮으면 계면의 안정성이 감소하여 평면형 계면에서 비평면형 계면으로 계면 형상이 변화한 것을 확인할 수 있다. 온도경사가 12.5 K/mm에서는 셀 조직(Cellular structure)이 형성되었고, 응고속도가 5 $\mu\text{m/s}$ 이상에서 수지상 (Dendritic structure)으로 성장되는 것을 확인할 수 있다. 셀 조직과 수지상의 차이는 2차 수지상 (Secondary dendrite arm)의 발달에 의해서 계면 형상에 의해서 구분이 가능한데, 2차 수지상은 응고속도가 5 $\mu\text{m/s}$ 이상의 조건에서 형성되는 것을 그림 2에서 확인할 수 있다. 온도경사 12.5, 18, 23 K/mm 조건에서 5 $\mu\text{m/s}$ 이상의 응고속도에서 2차 수지상이 잘 발달한 것을 확인할 수 있었고, 그림 2로부터 1차 수지상 간격을 측정하여 일정한 온도경사에서 응고속도 변화에 따른 1차 수지상 간격과 기울기를 그림 3 (a)에 나

Fig. 1. Solid/liquid interface morphology with solidification velocity and temperature gradient.

Fig. 2. Transverse structure of the specimens solidified at the different growth conditions.

타내었다. 일정한 응고속도에서 온도경사 변화에 따른 1차 수지상 간격과 기울기를 그림 3 (b)에 나타내었다. Hunt [6], Kurz [7], Trivedi [8]에 의해서 예측된 log-log 그림에서 기울기는 응고속도와 온도경사 변화에 의해서 각각 $-1/4$ 와 $-1/2$ 이었는데, 그림 3(a)와 (b)에 나타난 기울기는 이들 이론에서 예측된 기울기와 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 경험식 도출

그림 3 (a)는 일정한 온도경사에서 응고속도 변화에 따라서 1차 수지상 간격이 선형적으로 변화하는 것을 확인할 수 있다. 이 변화는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d \log \lambda_1}{d \log V} = S \quad (6)$$

여기서 S 는 기울기이고 온도경사의 변화에 따라서 변화

Fig. 3. Variation of primary dendrite arm spacing with (a) solidification velocity at each temperature gradient and (b) temperature gradient at each solidification velocity.

는 변수이다. 임의의 온도경사 (G)에서 초기 응고속도 (V_i)에서부터 임의의 응고속도 (V)까지 1차 수지상 간격에 대한 적분 식은 다음과 같다.

$$\int_{\lambda_{i,V_i}^G}^{\lambda_i^G} d\log \lambda = S \int_{V_i}^V d\log V \quad (7)$$

$$\lambda_i^G = \lambda_{i,V_i}^G \left(\frac{V}{V_i} \right)^S \quad (8)$$

여기서 λ_i^G 는 임의의 온도경사와 임의의 응고속도에서 1차 수지상의 간격, λ_{i,V_i}^G 는 임의의 온도경사에서 가장 느린

Fig. 4. Comparison between Experimental data and predicted PDAS.

응고속도, V_i 는 가장 느린 응고속도, V 는 임의의 응고속도이다. 그림 3(a)에는 각 온도경사에서 응고속도에 따른 1차 수지상의 간격 변화에 대한 기울기의 변화를 나타내었고, 온도경사에 따른 기울기의 변화는 다음 식과 같다.

$$S = -0.0084 \times G - 0.0692 \quad (9)$$

임의의 응고속도와 임의의 온도경사에서 1차 수지상의 간격을 예측할 수 있는 식은 다음과 같다.

$$\lambda_i^G = \lambda_{i,V_i}^G \left(\frac{V}{V_i} \right)^{-0.0084 \times G - 0.0692} \quad (10)$$

식 (10)을 이용하여 1차 수지상 간격을 예측한 결과와 실험결과를 비교하여 그림 4에 나타내었다. 식 (10)을 이용하여 계산한 1차 수지상 간격과 실험적으로 측정된 1차 수지상 간격은 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 이 실험 식의 의미는 본 실험 조건인 온도경사 범위 (12.5~23 K/mm)와 응고속도 범위 (5~100 μm/s)에서 임의의 온도경사와 임의의 응고속도에서의 1차 수지상의 간격을 예측할 수 있다는 것이다. 식 (10)으로부터 계산한 1차 수지상의 간격은 온도경사와 응고속도에 따라서 선형적으로 변화하지 않고, 온도경사가 높을수록 응고속도가 증가함에 따라서 1차 수지상의 간격은 급격하게 감소한다는 것을 알 수 있다.

온도경사 변화에 따른 S 값의 변화가 식 (9)에 따라서 변화하고, 그림 3 (b)에서 5 μm/s의 응고속도에서 1차 수지상의 간격이 온도경사 변화에 따라서 다음 식으로 변화한다고 가정하면,

$$\lambda_i = -1.7 \times G + 256 \quad (11)$$

Fig. 5. Predicted PDAS for the CMSX-4 superalloy with solidification velocity and temperature gradient.

주어진 합금성분에서 온도경사와 응고속도 변화에 따른 1차 수지상 간격을 예측할 수 있는 예측도 (map)를 그림 5에 나타내었다. 식 (1), (2), (3)에 나타낸 1차 수지상의 간격은 응고속도의 지수인 -0.25와 온도경사의 지수인 -0.5에 따라서 log-log 그림에서 선형적으로 변해야 하지만, CMSX-4합금에서 1차 수지상 간격은 그림 5와 식 10에 나타낸 것처럼 응고속도와 온도경사의 log-log 그림에서 일정한 기울기에서 선형적으로 변화하지 않았다.

1차 수지상 간격에 대한 실험적 결과와 Hunt, Kurz와 Trivedi의 모델과 차이가 발생하는 이유는 이론적으로 제안된 모델들은 용질의 확산만 고려하여 계산하였지만, 실험에서는 확산에 의한 용질의 이동도 존재하지만 액상의 유동에 의한 용질의 이동이 더 크게 영향을 받는다 [11,12]. 상기 수식들은 일정한 확산 계수 (D)값을 사용하였지만 액상의 유동은 용질의 이동을 증가시켜서 1차 수지상 간격을 증가시키기도 하지만, 응고 계면이 이동할수록 액상의 조성을 변화(C_e)시키기도 한다 [13]. 용질의 이동에 대한 액상에서 유동의 영향은 응고속도가 느릴수록 높기 때문에 1차 수지상의 간격에 응고속도가 느릴수록 더 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다.

또 다른 영향으로는 상기 모델에서는 1차 수지상이 6각 배열 (Hexagonal array)을 가정하였지만, 실험에서는 4각 배열도 관찰되었다. 1차 수지상의 배열 차이에 의한 간격 차이가 발생한 것으로 판단된다. 배열의 변화는 응고속도 또는 온도경사에 의해서 비정형적으로 발생하는 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

1) CMSX-4 Ni기 초내열합금의 일방향 응고 실험에서 응고속도와 온도경사의 변화에 따른 1차 수지상 간격을 측정하였고, Hunt, Kurz, Trivedi가 예측한 식에서 응고속도의 지수 -0.25와 온도경사의 지수 -0.5와는 차이가 있었다. 온도경사가 증가할수록 응고속도에 따른 1차 수지상 간격에 대한 Slope는 증가하였고 응고속도가 증가할수록 온도경사에 따른 1차 수지상 간격에 대한 Slope도 증가하였다.

2) CMSX-4 합금에서 온도경사와 응고속도 변화에 따른 1차 수지상 간격을 예측할 수 있는 새로운 경험식이 도출되었고, 응고속도 5~100 $\mu\text{m/s}$ 범위와 온도경사 12.5~23 K/mm 범위에서 실험적으로 측정한 간격과 잘 일치함을 확인하였다.

경험식을 log-log plot하면 1차 수지상 간격은 응고속도 증가에 따라서 선형적으로 감소하지만 그 기울기는 일정하지 않고 온도경사가 증가할수록 증가한다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2011-0030058). 또한 산업통상자원부지원 에너지기술평가원의 에너지기술개발사업(2016 11 20100370)의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. B. B. Seth, *Superalloys 2000* (eds. T. M. Pollock et al.), pp.3, The Metallurgy Society of AIME, Warrendale, PA, USA (2000).
2. J. R. Davis and Davis & Associates, *ASM Specially Handbook: Heat-Resistant Materials*, pp.67-85, ASM International, OH, USA (1997).
3. M. Zietara, S. Neumeier, M. Göken, and A. Czerwinski-Filemonowicz, *Met. Mater. Int.* **23**, 126 (2017).
4. M. Mclean, *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*, pp.1-54, The Metals Society, London, UK (1983).
5. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel, *Superalloy II*, John Wiley & Sons, 2nd ed., pp. 189-204, New York, USA (1987).

6. J. D. Hunt, *Solidification and Casting of Metals*, pp.3-9, The Metals Society, London, UK (1979).
7. W. Kurz and D. J. Fisher, *Acta Metall.* **29**, 11 (1981).
8. R. Trivedi, *Metall. Trans.* **15**, 977 (1984).
9. J. Gu, H. Jung, J. Lee, H. Yoon, S. Seo, C. Jo, and J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 199 (2013).
10. W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 3rd ed., pp. 45-89, Trans Tech Publications, VT, USA (1989).
11. J. Lee, S. Liu, H. Miyahara, and R. Trivedi, *Met. Mater. Trans. B* **35**, 909 (2004).
12. J. H. Gu, C. H. Sung, J. H. Shin, S. M. Seo, and J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 261 (2016).
13. W. R. Wilcon and L. L. Regel, *Acta Astronaut.* **38**, 511 (1996).