

NiCrCoW계 단결정 주조블레이드의 미세구조 관찰

安成郁 · 金秀哲 · 林玉童 · 徐東二*

V. Larionov · 裴永一 · 許武榮**

한국과학기술연구원 특성분석센터

*미시간대학교 재료공학과

**고려대학교 공과대학 재료금속공학과

Microstructural Observation on Single Crystal Cast Blade of NiCrCoW Alloy

Seong-Uk An, Soo-Chul Kim, Ok-Dong Lim, Dong-Yi Seo*,

V. Larionov, Young-Il Bae, Moo-Young Huh**

Advanced Analysis Center, KIST, Seoul 136-791

*Dept. of Materials Science and Mechanics, Michigan State university

**Division of Materials and Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

요 약 가스터빈용 단결정 주조 블레이드는 기포 및 Freckle등과 같은 주조결함이 없어야 하며, 수지상, γ 등의 주조조직이 균질하여야 한다. 이러한 조직제어는 γ morphology와 화학조성 및 이들의 상관관계가 있다. 따라서, 본 연구에서는 일반적인 NiCrCoW계 합금을 사용하여 단결정 주조 블레이드를 제작하여, morphology와 화학조성을 관찰하고 이들의 특징 및 상관관계를 분석하였다. 그 결과 γ 크기와 모양에 따라 화학조성이 다르며, 기지와 공정조직을 각각 2영역 및 3영역으로 분류할 수 있었다. 또한, Ti는 첨가원소로서 조직제어에 매우 중요한 역할을 하였다.

Abstract The performance of single crystal cast blades for gas turbine applications depends sensitively on defects, the dendritic phase, the size of γ phase and the uniformity of microstructure. It is therefore important to characterize and understand the microstructure and chemical composition in order to effectively control the microstructure of the blades. In this work, main alloying elements of Cr, Co, W, Al, Ti and Nb and the single crystal morphology was examined and chemical composition was analysed in an effort to establish the microstructure and properties relationship of the single crystal cast blades. The matrix and eutectic phases are found to be divided into three and two regions, respectively with the size of γ phase and chemical composition. It is particularly noted that Ti element plays an important role controlling the microstructure of the single crystal blades

1. 서 론

항공기엔진 터빈 주조블레이드는 600-1150 °C의 고온과 부식성을 가진 연소가스 분위기에서 수천 · 수만 rpm이상의 회전력으로 동력이나 추진력을 제공한다^{1~3)}. 이때, 주조 블레이드의 사용온도를 약 100 °C 높힐수록 열효율과 성능이 약 8%씩 증가하기 때문에 사용온도 향상이 엔진(가스터빈)의 핵심기술이다. 주조 블레이드는 다결정, 방향성 및 단결정등

이 있으며, 방향성 및 단결정이 다결정보다 크립파단수명이 각각 2배이상 우수하다^{4,5)}. 최근에는 고온강도와 내식성이 가장 우수한 단결정을 사용하고 있으나 국내에는 단결정 생산장비와 진공주조기술이 전무한 실정이다. 따라서 본연구에서는 NiCrCoW계 초합금으로 단결정 블레이드를 제작하고, 미세조직 및 조직에 따른 화학조성분석을 하여, 주조 단결정의 미세조직, 화학조성, 수지상발달 및 고온강도 등에 대한 체계적인 자료를 확보하고자 하

였으며 이 합금재료가 지닌 특성은 다음과 같다. (1) 단결정 블레이드는 등축결정과 방향성결정보다 수명과 연신율이 약 2배이상 우수하다^{4,5)}. 또한 내식내산성도 우수하기 때문에 엔진수리기간과 사용온도를 향상시킨다. (2) 단결정 결정배열은 회전운동하는 블레이드의 원심력방향으로 [001]이 되도록 한다. (001)결정면은 FCC구조에서 slip면이 아니며, 결정구조에서 최저 열팽창계수를 가지기 때문에 열피로저항이 가장 높다. 그러나, 실제로 사용중에 (001)면에서도 일부 slip이 발생하고 있다^{6,7)}. 그외에도 Paul⁹⁾에 의하면 단결정 주조품의 강도는 결정방향과 석출물의 morphology에 영향을 받는다고 보고하였다. (3) 합금 미량첨가원소로서 Mo 및 W등은 기지(γ)와 석출물(γ')의 격자부정합(lattice misfit)을 $-(+)$ 증가시켜¹⁰⁾, 크리프단수명이 증가(감소)하므로 유의하여야 한다. (4) 단결정 주조에서 가장 중요한 변수는 온도구배와 냉각속도며, 수지상 모양과 크기를 결정한다^{5,11)}. (5) 한편, 본 연구에서 사용하는 NiCrCoW계 단결정 주조재료의 화학조성은, 미량첨가원소로서 탄소(C) 및 붕소(B)등이 없고, Al과 Ti의 함량이 8 wt%가 되므로 A₃B형의 γ 석출물 강화효과만 기대된다^{12,13)}. 이러한 γ 에는 A원소로서 electropositive한 Ni, Co 및 Fe 등이 있으며, B원소로서 electronegative한 Al, Ti 및 Nb등이 있다³⁾. γ 은 대개 600-1000 °C에서 안정하게 석출되고, 석출될 때의 모양은 석출초기에는 구형이나, 그 크기가 성장하여 감에 따라 입방형으로 바뀌며, 장시간 열처리하면 판상형으로 바뀌어 간다. 이때 발생하는 γ 와 γ' 사이의 격자부정합¹⁴⁾을 고려할 때, 석출시 격자부정합 값이 $(-)$ 일 경우, 합금의 수명이 크게 향상 되므로, γ 와 γ' 간의 격자부정합을 유의하여야 한다. 이러한 기본적인 이론은 결국 블레이드의 부피를 55% 이상 차지하고 있는 γ 의 morphology에 의해 결정되므로 본 연구에서는 실제로 제작한 단결정으로 각종의 전자현미경 구조를 관찰하였다.

2. 실험 방법

단결정 용해 및 주조는 Cannon Muskegon사의 NiCrCoW 니켈계 초합금으로 단결정 주조블레이드를 제작하였으며, 용탕주입온도

1550 °C, 주형온도 1600-1700 °C, 온도구배(G) 20-30 °C/cm 및 냉각속도(v) 1-10 mm/min 및 진공도 5×10^{-2} 에서 수행하였다. 제작한 주조 블레이드의 관찰과 화학분석을 하기 위하여 표면전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope, EPMA: Electron Probe Micro Analyser, AES: Auger Electron Spectroscopy) 및 투과전자현미경(TEM)등을 사용하였다. 표면전자현미경 관찰을 위하여 두가지 다른 시편 부식방법을 사용하였다. (1) 수지상관찰을 위하여 10% Perchloric acid-90% methanol으로 상온에서 부식하였으며 (이하 부식 1), 석출물부식이 지배적이다. (2) 같은 부식액을 사용하여 15V로 10초간 전해부식으로 시편을 과부식하였으며 (이하 부식 2), 기지(γ)를 용해시켜 석출물(γ')구조를 관찰하는데 역점을 두었다. 투과전자현미경(TEM) 시편을 제작하기 위하여 0.1 mm 정도의 두께로 연마한 후에 지름 3 mm의 disc로 만들고, Acetic acid: Perchloric acid를 10:1로 혼합한 용액을 10 °C 이하의 온도로 유지하여 Jet Polishing하였다. TEM은 300 keV의 Philips 30 M으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본연구에서 제작한 단결정 블레이드의 pressure면을 Fig. 1에 나타내었다. 단결정은 [001]방향으로 성장되므로, 블레이드의 Root부와 좌편은 1차수지상에 의한 평행선을 나타낸다. 그러나, 우편으로 갈수록 방향이 다른 무늬가 보이는데, 이는 블레이드가 3차원적으로 곡선이므로 그곡선의 방향에 따라 $\langle 011 \rangle$ 및 $\langle 111 \rangle$ 등의 여러 결정방향면들이 겹쳐서 도출되기 때문에 발생한다. 이러한 단결정 조직의 SEM구조를 Fig. 2에 나타내었다(부식 1 사용). Fig.2에서 상단과 하단은 각각 블레이드(Fig. 1)의 cross section(A) 및 longitudinal(B) 방향 조직이다. 상단 조직은 육각형 모양의 수지상이 거의 규칙적이고 연속적이며, 수지상크기는 약 0.2~0.3 mm이다. Fig. 2의 하단그림에서 평행선은 1차 수지상을 나타내며, 간혹 아결정인 기울어진 수지상도 있으나, 대체로 1차수지상들이 상호 평행을 유지한 채, 촘촘히 들어서 있다. 수지상구조를

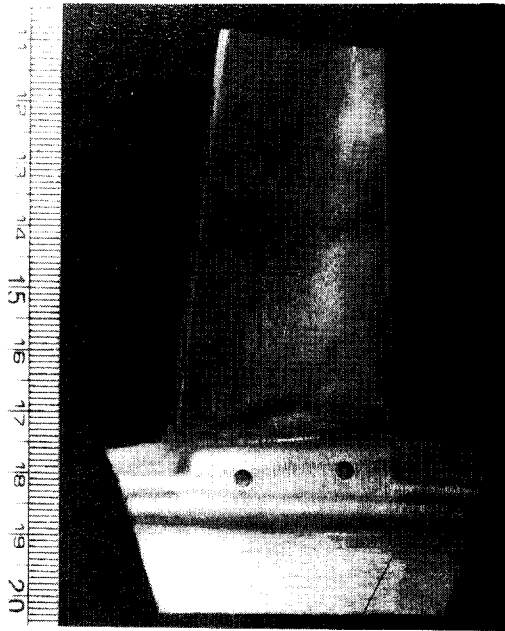


Fig. 1. Photograph of single crystal (SC) cast blade (solid type)

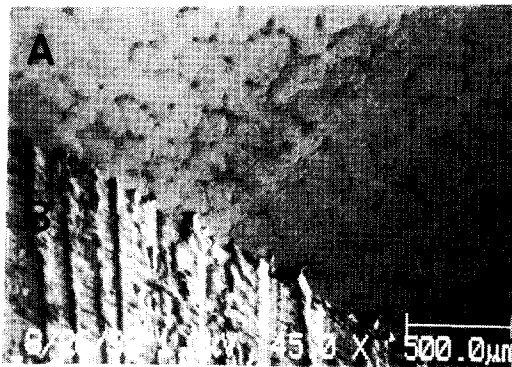


Fig. 2. Dendrite structure of SC blade by SEM. A and B are cross sectional and longitudinal structure, respectively.

자세히 관찰하기 위하여 Fig. 2의 A영역을 더욱 확대하였다(Fig. 3). 공정상 근처의 비교적 밝은 지역(Fig. 3의 M3)은 부식 2를 사용하여 Fig. 4와 5에 나타난 바와 같이 γ 으로 보이는 검은색을 띤 사각형의 석출물이 비교적 적게 채워져 있으며, 그와 대조적으로 공정조직(E)은 γ 점유율이 훨씬 높으므로 색깔이 보다 검게 나타나는 것으로 사료가 된다. 이를 입증하기 위하여 Fig. 2의 EDS (Energy

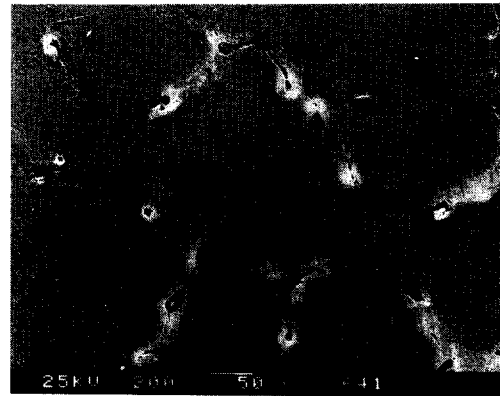


Fig. 3. SEM microstructure of SC blade

Table 1. The Chemical Composition of EDAX Analysis (wt%)

Ni	Cr	Co	W	Ti	Al	Analysis area
62.98	11.70	9.84	7.20	4.64	3.65	cross section

Table 2. The Chemical Composition of WDX--Analysis (wt%)

구분	Ni	Cr	Co	W	Ti	Al	Nb
M1	63.42	10.33	9.40	9.20	3.40	3.55	0.71
M3	56.73	17.99	11.10	6.18	4.43	1.95	1.63
E	71.14	3.48	7.03	2.31	9.45	4.54	2.04

M : 기지, E : 공정조직

Dispersive x-ray Spectrometer) 분석결과를 Table 1에, Fig. 3, 4 및 5의 WDS (Wavelength Dispersive x-ray Spectrometer) 분석결과를 Table 2에 나타낸다. 즉, Fig. 2 조직의 전체적인 합금조성은 Ni기 합금으로서 Cr 12, Co 10, W 7.3, Ti 4.5 및 Al 3.7 (wt%) 첨가원소를 나타내며, 상용화된 합금들¹²⁾과 비교를 하면, Nicrotung 및 Rene 80등과 유사한 조성이다. 특히, Fig. 2와 3에서 탄화물이 거의 관찰이 되지 않는 것으로 보아 본 합금은 0.1 wt% 미만의 탄소를 함유하는 저탄소 합금임을 알 수 있다. 기지를 감싸고 있는 Fig. 3의 좌우에 있는 검은색의 큰석출물처럼 보이는 공정조직(E)과 그 주위의 밝은 부위를 각각 Table 2에서 M(Matrix : 기지) 및 E (Eutectic : 공정)로 나타내어 비교하였다. 그 결과 Fig. 3의 공정조직 근처의 밝은 부위(M3)는 기지내부(M1)의 화학조성(Table 1)

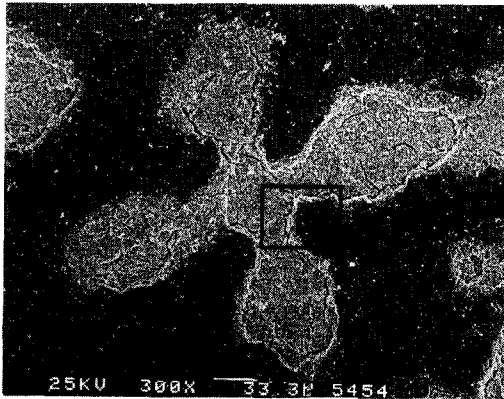


Fig. 4. SEM microstructure of SC blade etched by etchant 2

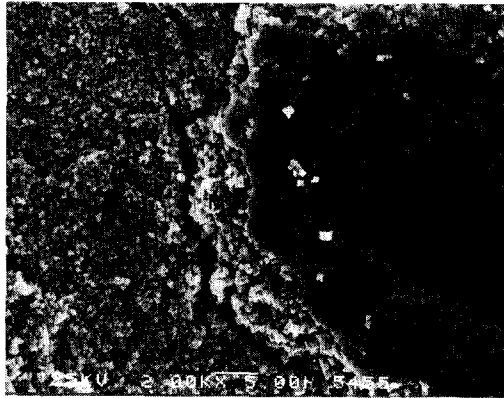


Fig. 5. Magnified portion of the squared area shown in Fig. 4

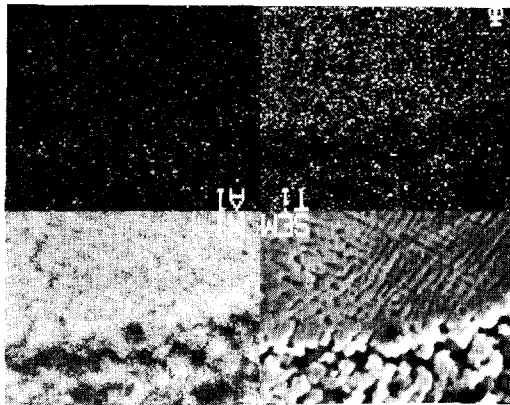


Fig. 6. Characteristic X-ray mapping between M3 and E1 areas in Fig. 5

과 비교할 때, Cr은 약 4 wt% 많으나, Al은 약 1 wt% 적다. 반면에 E에서는 기지(M) 화학조성과 비교할 때 Cr, Co 및 W이 각각 8, 2.5 및 7.7 (wt%) 적으나, (Ti+Al)은 약 6 wt% 증가하고 있다. 이러한 화학조성으로 볼 때, 공정조직은 A₃B형 γ' 석출물 및 Ti함량이 높은 기지의 공존이 예상된다. Meetham 등¹³⁾에 의하면, 본 실험결과와 γ' 은 주로 Al과 Ti가 Ni기지과 결합하여, Ni₃(Al,Ti)를 형성하고, Cr은 γ' 형성을 억제하므로 Cr양이 증가할수록 γ' 양이 적어지고 (Al+Ti)양이 많아질수록 γ' 양이 증가한다고 할 수 있다. 또한 Nb는 석출물 형성을 촉진하는 인자이므로¹³⁾, Fig. 3의 검은 부위(E)의 γ' 양과 Nb양은 Table 2에 의하면 비례관계에 있다. Fig. 3의 점고 큰 공정상은 Table 2의 E가 보여주는 바와 같이, 높은 (Al+Ti)함량을 나타내므로 γ' 석출물이 더욱 많이 모여 있는 것으로 사료되며, 그 주위에는 상대적으로 (Al+Ti)양이 적고, Cr양이 높으므로 γ' 석출물양이 상대적으로 감소한 것으로 사료된다.

이러한 Fig. 3의 공정조직사이의 내부조직을 관찰하기 위하여 부식 2 방법으로 과부식시켜 AES관찰하였다(Fig. 4). 공정조직은 검은색을 띠며 그 자체모양은 불규칙하나, 공정조직의 연결된 모양은 대략 육각형 사슬과 같다. 그 테두리 근처는 공정조직에서 멀어질수록 더욱 밝은색을 띠고 있다. 단결정 주조직은 크게 공정조직 및 공정조직간 조직으로 2종류로 분류하는 것이 일반이며¹⁵⁾ 본조직에 대한 세부적인 연구결과가 거의 전무한 실정이다. 그러나, Fig. 4의 본 연구결과에 의하면 전 주조품에 걸쳐 공정조직 및 공정조직간 조직등에 무관하게 모두 γ' 으로 보이는 석출물이 전시편에 걸쳐 50~65% 이상의 부피분율을 보인다. Fig. 5는 Fig. 4의 표시부분을 확대한 결과로서 Morphology적으로 기지는 세영역(M1, M2 및 M3)으로, 공정은 두영역(E1과 E2)으로 구분되며, 크기가 상이하기는 하나 모두 γ' 으로 이루어져 있다. 또한, γ' 은 모두 같은 방향으로 배열되어 있으므로 단결정임을 알 수 있다. 공정조직에서는 γ' 의 부피분율이 90% 이상으로서 Morphology도 상이하, 공정조직에서 멀어질수록 γ' 크기가 점

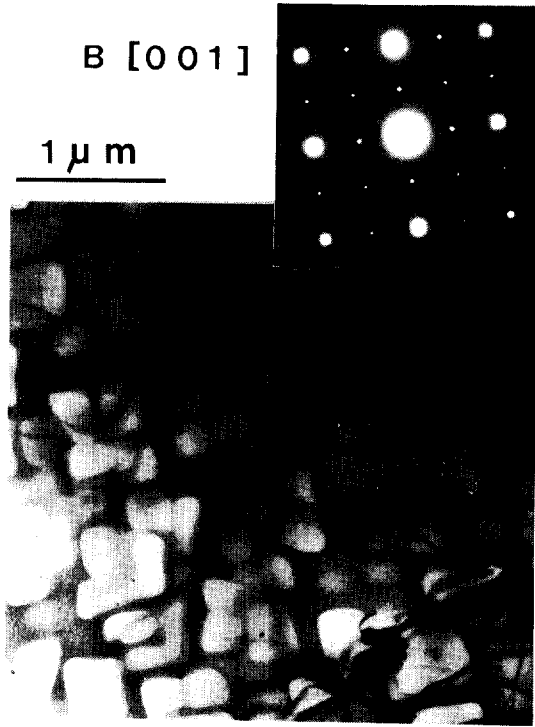


Fig. 7. Dark field image and diffraction pattern of M1 area (Fig. 5) of SC blade by TEM

점 작아진다. 이러한 Morphology적 차이를 분석하기 위하여 Fig. 5의 공정조직과 인접한 기지조직을 AES에서 특성x-선 mapping한 결과(Fig. 6)를 살펴보면, 공정조직에서 Ti함량이 현저히 높다. 즉, 공정조직의 γ' 은 Ti함량이 상대적으로 높으므로 Ni₃Ti에 가까움과 Ti의 역할이 매우 중요함을 알 수 있다. 공정조직은 수지상크기를 결정하고, 동시에 공정조직간에 있는 기지의 석출물에도 영향을 미치므로 수지상크기와 석출물크기제어에 중요한 인자로 작용할 수 있다. 이를테면, 본 연구에서 관찰한 단결정 주조조직은 Ma등^{16,17,18)}에 의하면 수지상 간격으로 보아 약 1,500 °C로부터 온도구배, $\Delta G=30$ °C/cm와 주조냉각속도, $\Delta v=1$ mm/min의 속도로 단결정 성장한 것으로 사료된다. 이러한 연구결과는 본 연구결과와 다소 차이가 있으나 각종의 측정오차등을 고려하면 유사하다고 할 수 있다. 특히 Ma등^{16,17,18)}에 의하면 수지상 간격은 Δv 가 증가할수록 증가한다고 보고하고 있다. 이러한 수지상 성장반응은 공정조직간 거리로 결정되



Fig. 8. TEM image and diffraction pattern between E2 and M1 area (Fig. 5) of SC blade

고, 공정조직은 본 연구결과에 의하면 높은 함량의 Ti를 함유하므로 Ti함량이 수지상크기를 결정하는 중요한 인자인 것으로 사료된다. 때문에 Ma등이 수행한 실험과 같은 조건으로 단결정주조를 하더라도, 만약 본 합금에 Ti의 첨가량을 증가(감소)함으로서 수지상간격을 감소(증가)시킬수 있을 것으로 사료된다. 이러한 관련성을 검토하기 위하여 TEM관찰을 하였다. Fig. 7은 기지(Fig. 5의 M1)에 있는 미세하고 무질서하게 배열된 석출물구조이고, Fig. 8-10은 공정조직 및 그 경계(Fig. 5의 E1과 E2)지역으로서 TEM으로 단결정임을 증명하기 위하여 나타낸다; Fig. 7에 의하면 0.2~0.3 μ m크기의 입방형의 γ' 들이 $\langle 001 \rangle$ 방향으로 발달되어 있으며, 이들 γ' 의 입체적 구조는 체심입방형 격자구조와 유사한 형태로 성장하고 있으며, 유사한 합금^{18,19,20)}에서도 자주 관찰된다. Fig. 8은 공정조직(우)과 기지

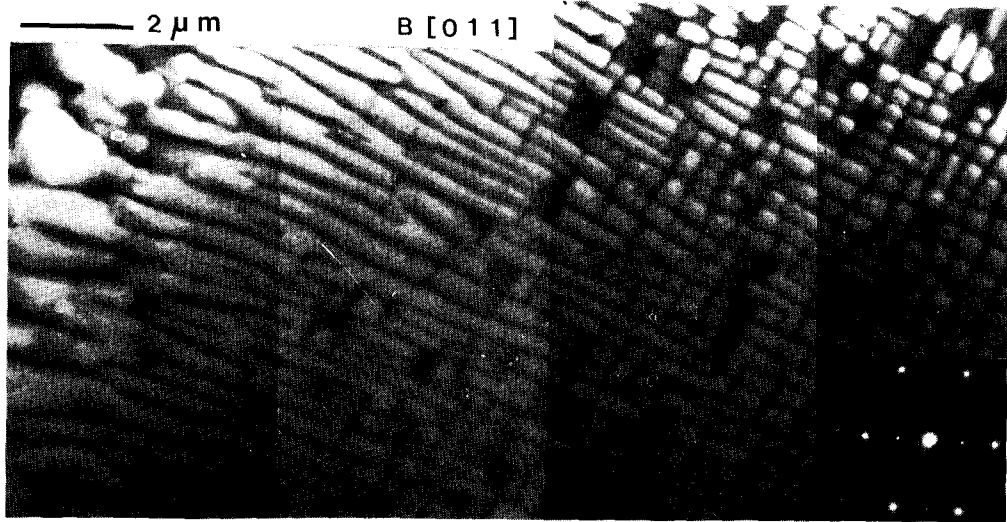


Fig. 9. TEM image and diffraction pattern of E1 area of SC blade in Fig. 5 left : near M3 area, right : near E2 area

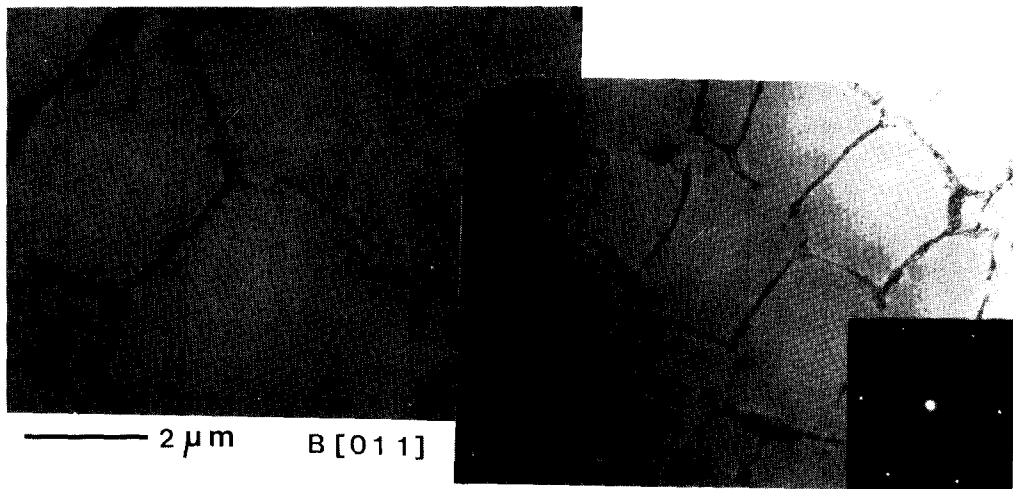


Fig. 10. TEM image and diffraction pattern of E2 area of SC blade (Fig. 5) right direction : near E1 area

석출물(좌)의 구조와 $B\langle 011 \rangle$ 회절상을 나타내고 있으며, 기지에 의한 $\{200\}$ 회절면 사이에는 γ' 에 의한 coherent 회절상이 관찰된다. 이러한 γ/γ' 상은 회절상은 공정조직 약 $0.4\sim 0.5 \mu\text{m}$ 크기의 사각형의 γ' 들이 상호반응을 하여 약 $1 \mu\text{m}$ 크기의 직사각형, 정사각형등으로 성장하는 Fig. 9의 E1공정조직(Fig. 5 참고)에서도 나타난다. 그러나, Fig. 10의 E2 공정조직(Fig. 5 참고)은 $1 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자들로 이루어진 경우 기지의 회절상은 Fig. 8과 9와 같으나 γ' 회절상은 나타나지 않는다. 그러므로

공정조직은 γ/γ' (Fig. 9 ; E1)과 γ' (Fig. 10 ; E2)이 동시에 존재함을 알 수 있었다. 따라서, Fig. 6 및 Table 2에서 언급한 공정조직은 모두 조직중에서 Ti함량이 가장 높으나, 모양, 크기 및 TEM회절상에 의하여 공정조직을 확인할 수 있었다. 즉, 공정조직은 $0.5\sim 2.0 \mu\text{m}$ 크기의 γ/γ' 과 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 보다 큰 크기의 γ (기지)로 구성이 되며, 모두 Ni,Ti에 가까운 화학조성이었다. 특히 용체화 열처리시 공정조직은 분해되나 수지상크기는 변하지 않기 때문에⁵⁾ Ti영향은 다음과 같은 두가지로 사료된

다; (1) Ti함량이 증가할수록 공정조직생성이 용이하므로 수지상크기는 감소할 수 있고, (2) 높은 함량의 Ti를 가진 E2 영역의 γ 상 공정조직은 화학조성상 불안정하여 용체화처리시 쉽게 분해되는 것으로 사료된다. 그리고, 공정조직에서 멀어질수록 기지는 morphology적으로 3단계로 분류되며(Fig. 4와 5), γ' 크기가 작아지며 모두 Ni₃Al에 유사한 화학조성으로서 뚜렷한 γ' 회절상을 나타낸다(Table 2, Fig. 7 참고).

4. 결 론

단결정 주조 블레이드를 제작하여 SEM, EPMA, AES 및 TEM 등으로 조직관찰을 하였다. 그 결과 Morphology적으로 공정조직은 두영역, 기지는 세영역으로 세분되었다.

1) NiCrCoW계 초합금을 사용하여 용탕주입 온도 1550 °C, 주형 온도 1600 °C, 온도구배 (G) 30 °C/cm 및 냉각속도(v) 3 mm/min 및 진공도 5×10^{-2} 에서 정밀주조하여 단결정 블레이드를 제작하였다.

2) 단결정 블레이드는 육면체 모양의 수지상이 거의 규칙적이고 연속적이었으며, 수지상의 크기는 약 0.2~0.3 mm였다.

3) 공정조직은 화학조성상 모두 Ni₃Ti에 가까웠으나, 현미경 조직적으로 볼 때, E1 영역은 γ' 이 지배적이나 γ 와 γ' 이 공존하고, E2 영역은 γ 만이 존재하는 것으로 세분되었다.

4) TEM결과에 의하면 γ' 이 지배적인 E1 영역과 γ 가 지배적인 E2 영역으로 구분되며 γ'/γ 이 공존한다.

5) 기지도 morphology적으로 세단계로 분류되며, 공정조직에서 멀어질수록 Al함량이 높은 Ni₃Al에 가까운 γ' 이 지배하며, γ' 의 회절상이 더욱 뚜렷하다.

참 고 문 헌

1. 임종규, 한제기, 항공기 동력장치, 성안당 (1991)
2. 조용욱, 최태원, 강지일, 가스터빈엔진, 청연 (1992)
3. C.T. Sims and W.C. Hagel, The Super-

- alloys, John Wiley & Sons, New York (1972)
4. F. L. Versnyder and M. E. Shank, Mat. Sci. & Eng., **213** (1970)
5. F. Staub, B. Walser and J. Wortmann, Werkstoffe & Konstruktion **2**, **142** (1988)
6. M. Carrad and J.L. Martin, Proc. of the Int. Conf. on Creep & Fracture of Engg. Mat. and Structures, pp. 1, edited by B. Wilshire and R.W. Evans, The Institute of Metals, London (1987)
7. E. schmid and W. Boas, 71 Zeitschrift fuer Physik, **703** (1931)
8. H. P. Karnthaler and A. Korner, 'Proc. of the 5th Int. Conf. on Stregth of Metals and Alloys', pp. 1503, ed. by P. Haasen, V. Gerold and G. Kostorz, Pergamon Press, Oxford, Bd3 (1979)
9. U. Paul, Doctoral thesis, Aachen (1992)
10. R.A. MacKay, M.V. Nathal and D.D. Pearson, Met. Trans. A **21A**, 381 (1990)
11. D. Ma, Doctoral thesis, Aachen (1988)
12. Data book, Cannon-Muskegon
13. G.W. Meetham, Metals Technology **11**, 414, October 1984
14. J. Mihalisin and D. Pasquine, 'Phase Transformation in Nickel-base Alloys', Intern. Symp. on Structural Stability in Superalloys, Seven Springs, Pennsylvania (1968)
15. Y. F. Han and S. H. Li, Materials Sci. & Eng., A160, **271** (1993)
16. D. Ma, R. Lentzen und P. R. Sahn, Giesserei Forschung **38**, Heft3, 106 (1986)
17. D. Ma und P. R. Sahn, Giesserei Forschung **39**, Heft 2, 81 (1986)
18. D. Ma and P. R. Sahn, Acta Metall. **40**, No.2, 251 (1992)
19. R. A. MacKay and R. D. Maier, Metall. Trans.A 13A, **1747** (1982)
20. R.A. Ricks, A.J. Porter and R.C. Ecob, Acta Metall.31, **43** (1983)3