

일방향 응고법을 이용한 Mar M-247LC 초내열합금의 액상 물성 측정

김현철 · 이재현 · 서성문* · 김두현* · 조창용*†

창원대학교 금속재료공학과
*한국기계연구원 재료공정연구부

Estimation of Liquid Physical Properties of Mar-M247LC Superalloy by Directional Solidification

Hyun-Chul Kim, Je-Hyun Lee, Eeong-Moon Seo*, Doo-Hyun Kim* and Chang-Yong Jo*†

Department of Metallurgy and Materials Science, Changwon National University

*Materials Processing Department, Korea Institute of Machinery and Materials

(2001년 7월 20일 받음, 2001년 8월 10일 최종수정본 받음)

Abstract Directional solidification experiments have been carried out at the solidification rates from 0.5 to 50 μ m/s in Mar M-247LC superalloy in which several important liquid properties were estimated by analyzing the interface stability and temperature gradient at the solid/liquid interface. The diffusion coefficient in the liquid was estimated by employing the constitutional supercooling criterion. The temperature gradients changed with solidification rates and latent heat of solidification. The thermal conductivities of solid and liquid could be estimated by heat flux balance at the solid liquid interface.

Key words: liquid properties, Mar M-247 LC, directional solidification, temperature gradients

1. 서 론

초내열합금은 기지의 성분에 따라 Ni기, Fe-Ni기, Co기 로 구분되며, 고온 구조용 재료로 가장 널리 사용되는 것은 Ni기 초합금으로서 고온 기계적 성질, 고온내식성, 내산화 성이 우수하여 항공기용 가스터빈, 선박용 가스터빈, 발전 용 가스터빈 부품소재로 널리사용되고 있다.¹⁾ Mar M 247LC합금은 Mar M247합금으로부터 C 함량을 저하시켜 주조성의 향상, 탄화물의 안정화, 연성을 향상시키기 위해 일방향응고 초합금으로 1970년대 후반에 개발된 합금이다.²⁾ Mar M-247LC합금은 대부분이 정밀주조에 의해서 제품이 생산되고 있다. 정밀주조는 일반 주조와 달리 제품의 공정이 모형제작에서 완제품까지 2~4주의 시간이 요구된다. 따라서 새로운 제품의 개발시 개발시간의 단축과 제품 불량률의 원인을 분석을 위하여 응고해석시뮬레이션 방법을 적극적으로 적용하고 있다. 그러나 응고해석 시뮬레이션의 정확한 결과를 얻기 위해서는 소재의 정확한 물성치가 요구되고 있다. 합금의 정확한 물성치는 응고해석 시뮬레이션 뿐만아니라 γ 상의 석출, 탄화물의 형성 및 성장기구를 증명하는데 필수적으로 요구된다.^{3,4)}

일방향응고법은 합금의 응고속도 및 온도구배, 그리고 합금조성을 각각 독립적으로 변화시켜 실험할 수 있으므로 각각의 조건에 따른 합금의 응고거동을 연구하는 중요한 기술이 되어 왔다. 또한 일방향응고법은 응고 계면에서 생성된

미세조직들이 일방향응고 도중 급랭시키는 방법(Directional Solidification and Quenching : DSQ)으로 보존되므로써 일방향응고 과정 동안 발생하는 계면조직의 특성을 잘 보여주는 장점을 가지고 있으며²⁾, 최근에는 고/액 계면에서의 열흐름 평형식(heat flow balance)을 이용하여 고상 및 액상에서 열전도도를 측정하는 방법이 시도되었다⁵⁾. 따라서 본 연구에서는 일방향응고 기술을 사용하여 Mar M-247LC의 액상에 관한 여러 가지 고온 물리적 특성을 측정하였다. 일방향응고중 응고 계면의 온도구배를 측정하여 고상선과 액상선의 온도를 측정하였고 시차열분석법(DTA)을 이용하여 검증하였다. 액상에서의 확산계수는 고상/액상 계면의 형상으로부터 조성적 과냉조건을 적용하여 예측하였고 액상과 고상의 열전도도는 일방향응고 도중에 측정된 온도구배로부터 고/액 계면에서의 열흐름 평형식을 이용하여 예측하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 합금의 용융점 및 응고잠열은 Perkin-Elmer (PE)사의 DTA 장비(DTA1700)를 사용하여 측정하였다. 용융잠열은 용융피크의 면적을 이용하여 구하였으며, DTA 장비의 열전대 온도보정은 Pure Au($T_m=1064.6^\circ\text{C}$)를 사용하였다. 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도를 사용하였다.

일방향응고 실험은 외경 8mm, 내경 5mm의 재결정된

† E-mail: cy20@kmail.kimm.re.kr or smn20@hanmail.net

Table 1. Chemical composition of Mar M-247LC superalloy.

Element	Co	Cr	Al	Ti	C	Ta	Mo	W	Zr	B	Hf	Ni
wt.%	9.5	8.0	5.5	0.7	0.07	3.3	0.5	9.4	0.02	0.016	1.4	Bal.

Al_2O_3 튜브를 사용하여 고/액 계면을 급랭할 수 있도록 고안된 Bridgman Type의 로 (furnace)를 사용하여 Mar M-247LC 합금의 일방향응고 실험을 실시하였다. Mar M-247LC 모합금은 미국의 Cannon-Muskegon (MI, USA) 사로부터 구입하였으며, 일반적인 화학조성은 Table 1과 같다. 일방향응고 실험용 시편은 알루미늄 튜브에 맞도록 직경 4.8mm의 봉상형태로 방전가공하여 준비하였다.

본 연구에 사용된 실험장비는 cold finger 방식의 일방향응고 장비로써 Super-Kanthal 발열체로 가열되며, 아랫부분에 수냉 Cu toroid가 부착된 로가 Ar 가스가 충전되어 있는 불활성 분위기의 고정된 알루미늄 튜브를 따라 일정속도로 움직일 수 있도록 고안되어 있다. 시편을 용해시킨 후 Step motor control용 X-Ware 소프트웨어에 입력된 응고속도에 따라 0.5 μ m/s의 낮은 속도로부터 50 μ m/s의 비교적 높은 속도까지 로의 상승온도 즉, 시편의 응고속도를 다양하게 변화시켜 응고속도에 따른 Mar M-247LC 합금의 고/액 계면 안정성 및 응고특성을 관찰하였다. 한편 고/액 계면은 알루미늄 튜브내의 액상이 50% 정도 응고된 후 알루미늄 튜브를 순간 급랭시켜 일방향응고 도중 고/액 계면에서 형성된 고상의 미세조직을 그대로 보존하여 관찰하였다.

본 실험에서는 일방향응고 도중의 정확한 온도구배를 측정하는데 그 중점을 두었으며, 온도 측정은 0.13mm 직경의 Pt-6%Rh/Pt-36%Rh, B-type 열전대를 사용하였다. 열전대는 외경이 1.5mm 알루미늄 튜브로 절연하였으며, 정확한 용융점을 알고 있는 pure Au 및 Ni 시료를 응고시켜 용융온도를 측정함으로써 열전대의 온도보정을 하였다. 열전대는 용융금속의 위로부터 수직으로 고상/액상 계면의 바로 위에 위치시킨 후, 로가 상승하는 동안 즉, 열전대 주위의 합금이 일방향응고되는 동안의 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고상선 및 액상선 온도 측정

Mar M-247LC 합금의 고상선 온도와 액상선 온도를 DTA를 이용하여 구한 결과 고상선 온도는 1312.5 $^{\circ}$ C, 액상 온도는 1378.5 $^{\circ}$ C로 확인되었으며, 이 합금의 응고 구간인 ΔT 는 66 $^{\circ}$ C로 나타났다 (Fig. 1). Mar M-247LC(C-M) 합금과 Mar M-247(C-M) 합금의 DTA 결과와 본 연구에서 사용한 합금의 결과를 Table 2에 나타내었다. Mar M-247LC 합금은 Mar M-247LC(C-M) 합금과 Mar M-247(C-M) 합금보다 고상선과 액상선이 높게 나타났으며, 고상선과 액상선의 온도차인 ΔT 도 크게 나타났다. ΔT 가 크게 나타났다는 것은 다른 합금에 비해 고상과 액상의 공존하는 온도 구간이 크다는 것을 의미한다. Mar M-247LC 합금의 응고잠열은 DTA를 이용하여 구한 결과 1465.8 J/cm³이었다. 측정된 K_m 과 K_L 값은 고상/액상 계

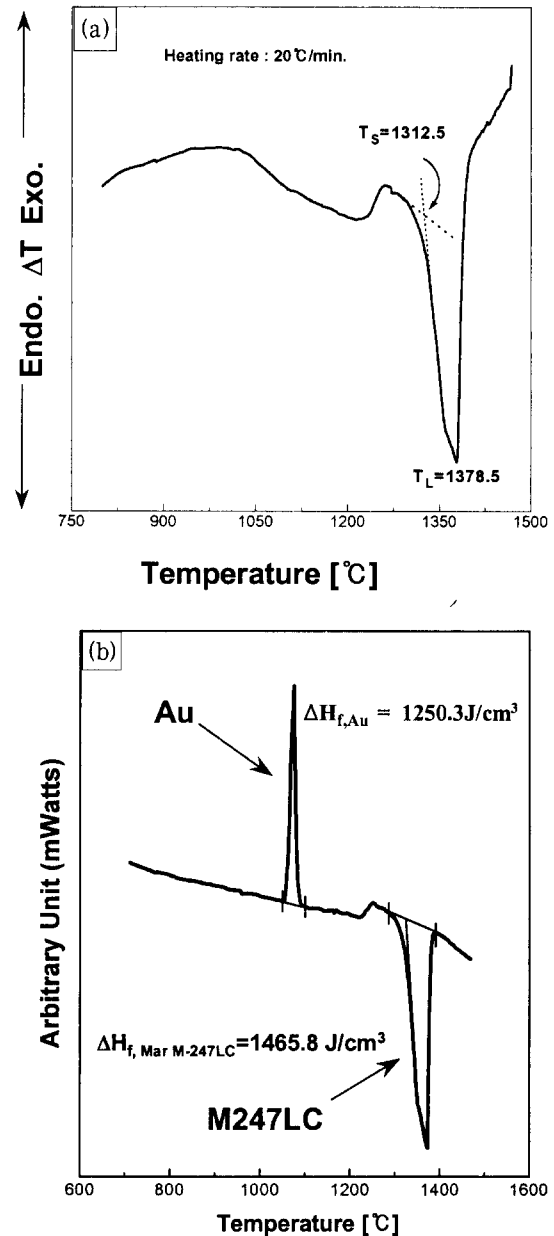


Fig. 1. DTA result of Mar M-247LC superalloy a) data profile, b) ΔH_f

Table 2. DTA results of Mar M-247LC, Mar M-247LC(C-M), Mar M-247(C-M) superalloy.

	$T_L(^{\circ}C)$	$T_S(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
Mar M-247LC	1378.5	1312.5	66
Mar M-247LC(C-M)	1363~1375	1304~1307	63.5
Mar M-247(C-M)	1357~1365	1298~1307	58.5

면온도 근처 (액상온도: 약 1300~1350 $^{\circ}$ C, 고상온도: 약 1250~1300 $^{\circ}$ C)에서 각각 0.30 및 0.31W/cm \cdot $^{\circ}$ C였으며,

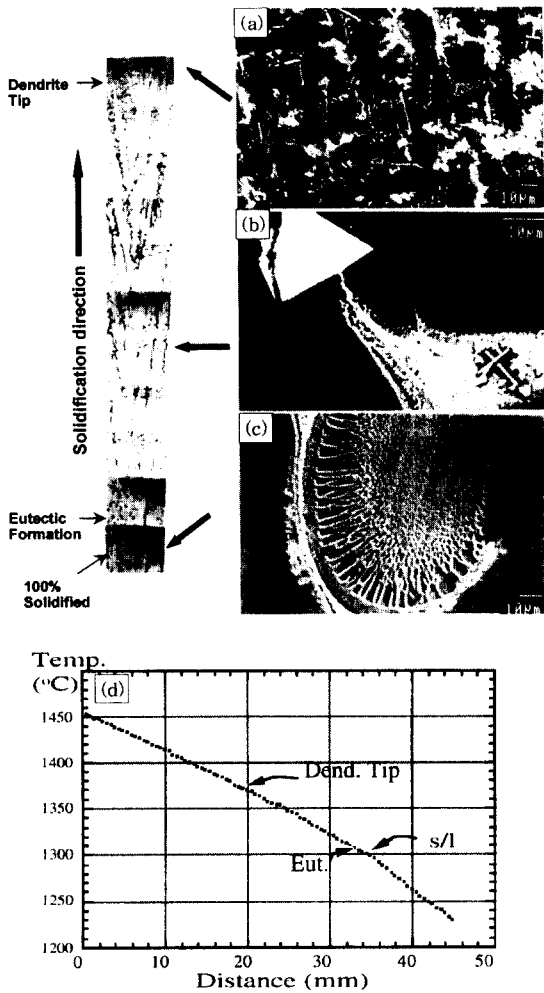


Fig. 2. Quenched morphologies with solidification rate 50 $\mu\text{m/s}$ at 1600 $^{\circ}\text{C}$ furnace temperature of Mar M-247LC superalloy a) dendrite tip, b) eutectic formation c) 100% solidified d) temperature profile in solid and liquid during directional solidification.

이는 문헌에 의한 Mar M-247 초합금의 K₁ 값과 거의 일치하였다.⁶⁾ Mar M-247LC 합금을 50 $\mu\text{m/s}$ 의 속도로 응고 시 생성되는 미세조직과 액상에서 고상으로 변화하는 과정의 온도 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 최초 응고 계면인 액상선에서 dendrite가 생성되어 응고방향으로 성장하여 고상선을 지남과 동시에 공정반응에 의해서 공정조직이 생성됨을 알 수 있다. 실제 응고시 액상선과 고상선의 온도가

DTA의 측정 결과와 비슷함을 알 수 있다.

3.2 액상확산계수

Mar M-247LC 합금을 사용하여 0.5~50 $\mu\text{m/s}$ 의 응고 속도로 일방향응고 실험을 실시한 후, 각 응고속도에서 측정된 온도구배 및 순간 급랭된 고/액 계면의 특성을 Table 3에 요약하였으며, Fig. 3은 응고속도와 온도구배에 따른 고/액 계면을 나타내고 있다. 수지상 계면은 비교적 낮은 G/V 값들에서 즉, 느린 응고속도에서 관찰되었으며, G/V 값이 커짐에 따라 계면 형상은 수지상 \rightarrow 세포상 \rightarrow 평면상으로 변화하였다.

평면상 계면은 1600 $^{\circ}\text{C}$ 의 로온도에서 가장 낮은 응고속도인 0.5 $\mu\text{m/s}$ 에서는 관찰되지 않았으나, 로온도를 1630 $^{\circ}\text{C}$ 로 높임으로써 온도구배를 증가시킨 경우에 얻을 수 있었다. 평면상 계면에서 수지상 계면으로의 변화에 따른 계면 안정성은 다음과 같은 조성적과냉 조건에 의해 예상할 수 있다.

$$G/V = \Delta T/D_1 \quad (1)$$

여기서 ΔT 는 합금의 응고구간을 나타내며 D_1 은 액상에서 용질의 확산계수이다. 액상의 확산계수는 다음과 같은 방법으로 예상할 수 있다. ΔT 는 고상선 및 액상선 측정에서 얻은 66 $^{\circ}\text{C}$ 이용하였다. 평면상 계면이 나타나는 G/V 값은 Table 3에 보인바와 같이 13.8~12.8 $\times 10^5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ 사이에 존재하였으며, 임계 (G/V)_c 값은 13.3 $\times 10^5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ 으로 예상할 수 있다. 위와 같은 결과들을 사용하여 식 (1)로부터 측정된 액상 Mar M-247LC 합금에서의 용질 확산계수 D_1 값은 5.0 $\times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$ 였다.

3.3 고상/액상 계면 열전달계수

합금이 응고함에 따라 온도구배가 계속 형성되는데 Mar M-247LC 합금의 고상과 액상을 지나는 온도구배들을 응고속도에 따라 Fig. 4에 나타내었다. Dendrite tip, 고/액 공존구간 (mushy zone), 그리고 고상/액상 계면 위치에서 나타나는 온도구배 곡선의 굴곡점은 응고속도가 느린 경우보다 빠른 경우 상대적으로 뚜렷하게 나타났다. 이는 응고속도에 의존하는 잠열 발생 때문에 응고속도가 빠른 경우 더 확실하게 나타나기 때문이다. Fig. 4는 고/액 공존구간에서의 온도구배가 50 $\mu\text{m/s}$ 로 상대적으로 높은 응고속도에

Table 3. Solid/liquid interface changes with solidification rates.

V($\mu\text{m/s}$)	G($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	G/V ($\times 10^5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$)	Dendrite/Cell Length(mm)	Interface
0.5*	69	13.8	0	Planar
0.5	64	12.8	0.8	Cellular
0.8	64	8.00	2.8	Cellular-dendritic
5	62	1.24	6.5	Dendritic
25	59	0.24	12.4	Dendritic
50	51	0.10	14.3	Dendritic

The furnace temperature was set at 1600 $^{\circ}\text{C}$ normally, but in this experiment(*) the furnace temperature was set at 1630 $^{\circ}\text{C}$ to increase the temperature gradient

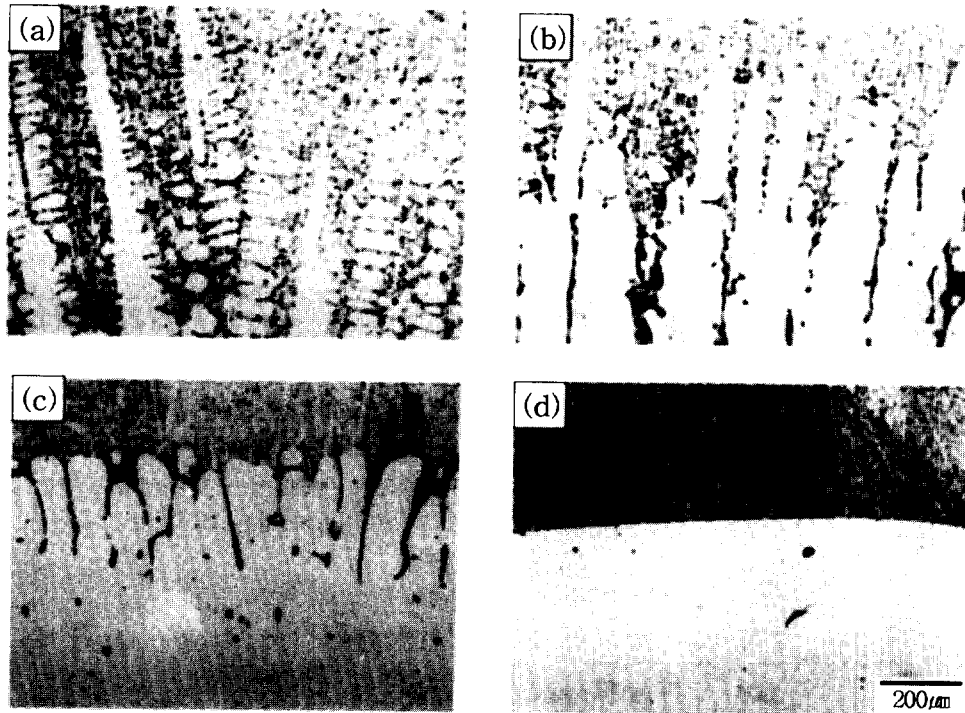


Fig. 3. Quenched solid/liquid interface morphologies with solidification rates .a) 25, b) 0.8 c) 0.5 $\mu\text{m/s}$ at 1600 $^{\circ}\text{C}$ furnace temperature, and d) 0.5 $\mu\text{m/s}$ at 1630 $^{\circ}\text{C}$ furnace temperature (Mar M-247LC superalloy)

서 명확히 나타남을 보여준다. 또한 dendrite tip의 온도가 DTA 실험으로부터 측정한 합금의 액상선 온도인 1378.5 $^{\circ}\text{C}$ 와 거의 일치함을 볼 수 있다. 또한 Fig. 5는 액상의 온도구배는 응고속도가 증가할수록 감소하는 반면에 고상의 온도구배는 증가하는 경향을 보여주고 있다. Fig. 5에 표시한 G_s , G_m , G_l 은 각각 고상, 고/액 공존구간 및 액상에서의 온도구배이다.

일방향 열흐름을 가정할 때 고상/액상 계면에서 열흐름 평형식은 다음 조건을 만족해야한다.⁷⁾

$$K_s G_s - K_l G_l = LV \quad (2)$$

K_s 와 K_l 은 고상과 액상의 열전도도이며, G_s 와 G_l 은 고상과 액상에서의 온도구배, 그리고 L 은 단위체적당 응고잠열이며, V 는 응고속도이다. 여기서 G_l 은 고/액 계면에서 액상의 온도구배를 의미하며, 이는 Fig. 6에 나타낸 고/액 공존구간에서의 구배에 해당된다.

Fig. 5에 보인 바와 같이 수직상 길이가 줄어들어 따라 G_m 과 G_l 은 근접해지며, 최종적으로 평면계면이 되면 두 값이 일치하였다. 이 때 만일 G_s 와 G_l 이 V 와 선형적 관계를 갖는다고 가정하면 Fig. 5에서와 같이 G_s vs. V 혹은 G_l vs. V 의 기울기는 일정해야 하며, G_s 과 G_l 은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$G_l = G_l^{\circ} + m_l V \quad (3a)$$

$$G_s = G_s^{\circ} + m_s V \quad (3b)$$

여기서 G_l° 와 G_s° 은 $V=0$ 일 때 액상과 고상의 온도구배이며, m_l 과 m_s 는 액상과 고상에서 V 와 G 사이의 기울기이다. 식 (3)을 이용하여 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁾

$$K_l = L / \{ (K_s / K_l) m_s - m_l \}_{ \text{at } V=0} \quad (4)$$

Table 4. Estimated physical properties of Mar M-247LC superalloy.

Physical Property	Estimated property	Method
Diffusion coefficient in liquid at solid/liquid interface, D_l	$5.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$	Interface stability
Critical G/V for planar solid/liquid interface, $(G/V)_c$	$13 \times 10^5 \text{ } ^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$	Interface stability
Liquidus temperature, T_1	1378.5 $^{\circ}\text{C}$	DTA
Solidus temperature, T_2	1312.5 $^{\circ}\text{C}$	DTA
Solidification range, ΔT	66 $^{\circ}\text{C}$	DTA
Enthalpy of melting, ΔH_f	1465.8 J/cm^3	DTA-DSC mode
Thermal conductivity of solid, K_s at about 1250-1300 $^{\circ}\text{C}$	0.31 $\text{J}/(\text{s cm}^{\circ}\text{C})$	Heat flow balance
Thermal conductivity of liquid, K_l at about 1300-1350 $^{\circ}\text{C}$	0.30 $\text{J}/(\text{s cm}^{\circ}\text{C})$	Heat flow balance

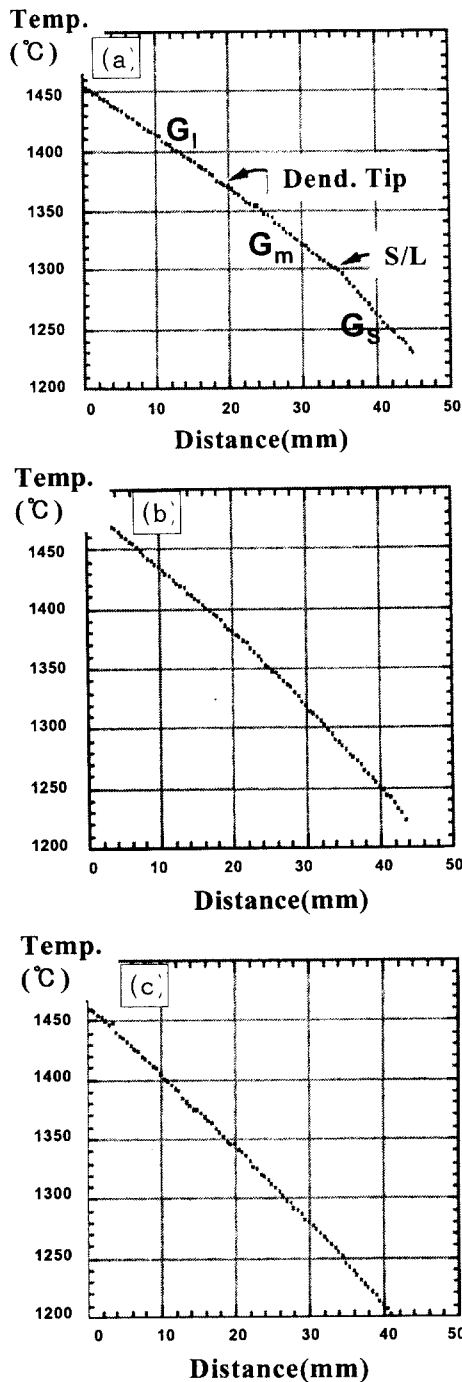


Fig. 4. Temperature profiles in solid and liquid during directional solidification at a)50, b)25, c)5 μ m/s(Mar M-247LC superalloy)

식 (4)를 이용하여 실험적으로 구한 G_s , G_m 대 V 값을 이용하여 고상과 mushy zone에서 열전도도인 K_m 과 K_s 를 구할 수 있었다(Table 4). m_s 와 m_l 값은 앞서 언급한 것 같이 응고 속도에 따른 온도구배 변화의 기울기 값으로 구할 수 있으며, 열전도도 비 (ratio) 인 K_s/K_m 값은 Fig. 6에서와 같이 $V=0$ 일 때 G_m 과 G_s 값을 외삽함으로써 구할 수 있다. 이상의 실험에서 구한 Mar-M 247LC 합금의 고온의 물리적 특성을 Table 4에 나타내었다.

일방향 응고 방법을 이용하여 측정된 고상의 열전도도는

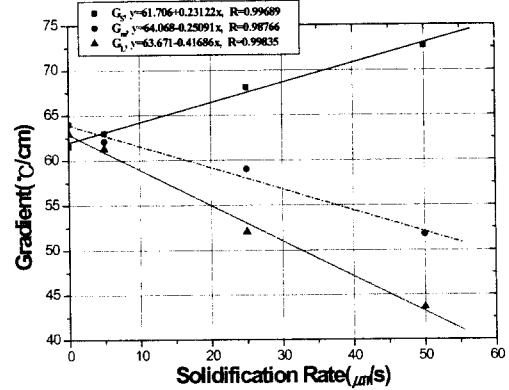


Fig. 5. Temperature gradient changes according to the solidification rates in Mar-M247LC superalloy

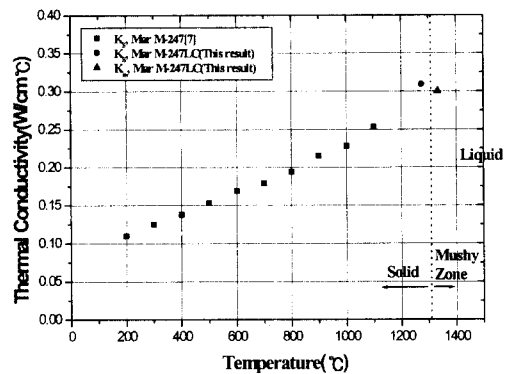


Fig. 6. Thermal conductivities at solid and liquid with Mar M-247 and Mar M-247LC superalloy

기존 1000°C까지 측정된 Mar M 247 합금의 열전도도⁶⁾와 비교해보면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 응고 계면 고상부 온도인 1335°C의 열전도도는 1000°C의 열전도도로부터 외삽할 때 거의 일치하는 결과를 보여 주고 있다. 일반적으로 액상의 열전도도는 고상에 비해 1/2정도의 열전도도를 보여 주고 있으나 본 실험에서 측정된 응고계면의 mushy zone의 열전도도는 고상의 열전도도보다 약간 낮은 결과를 볼 수 있는데 이는 응고계면의 mushy zone에서는 액상의 분율이 아주 작기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 응고계면의 mushy zone에서 예측된 열전도도는 적절한 것으로 판단된다.

금속재료의 고온부 및 액상에서 열전도도의 측정이 어려움에 따라 고온합금의 열전도도 자료가 거의 없는 실정므로 이와 같이 일방향 응고방법을 이용하여 일방향 응고시 응고계면에서 고상 및 액상에서 열전도도 측정이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

Mar M-247LC 초합금에 대해 0.5~50 μ m/s의 응고속도로 일방향응고 실험을 수행하여 응고속도에 따른 계면형상 및 응고특성을 관찰하였다. 액상의 확산계수는 조성적 과냉 기준에 의해 측정하였으며, 액상 및 고상의 열전도도는 일방향응고 도중 액상/고상 계면에서 열흐름 평형식에

의해 측정할 수 있었다.

1) Mar-M247LC 합금의 응고구간인 ΔT 는 66°C 이며, 응고잠열은 $1468.8\text{J}/\text{cm}^3$ 임을 확인하였다.

2) 평면상 계면이 나타나는 임계 (G/V)cr 값은 $13.3 \times 10^5^\circ\text{C} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$ 이며, 액상에서 용질의 확산계수는 $5.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 였다.

3) 고상선과 액상선의 온도는 각각 1312.5 , 1378.5°C 이며, 응고계면에서 고상과 고액 공존구간에서의 열전도도는 각각 0.31 , $0.30\text{J}/\text{S} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$ 였다.

참 고 문 헌

1. S.D.Antolovich, High temperature technology, Feb (1984) 2.
2. J.H. Lee and J.D. Verhoeven, J. Crystal Growth 143 (1994) 86.
3. K.S.Kim, D.H.Lee, B.H.Koo, C.G.Lee, J.H.Lee and S.J. Choi, Korea Met. & Mater., Vol. 35, No.4 (1997) 399.
4. C.Y.Jo, J.H.Lee, D.H.Kim, S.M.Seo, and S.J.Choi, Korea Met. & Mater., Vol. 37, No.11 (1999) 1350.
5. J.H. Lee, C.Y. Jo, J.D. Verhoeven, In Solidification Science and Processing (Eds. I. Ohnaka and D.M. Stefanescu), TMS, OH, (1996) p.3.
6. Aerospace Structural Metal Handbook, Battel Columbus Lab., (1985) Vol.5.
7. J.D. Verhoeven, Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, New York, (1975), p.245.