Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 27, No. 6 (2017) 313-318
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2017.27.6.313

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

# Microstructure of Co-base superalloy prepared by a investment casting

Jung-Il Lee*, Ho Jun Lee*, Hyun Su Cho*, Jong Min Paeng*, Jong Bum Park*,** and Jeong Ho Ryu*,†

*Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea
**Chunji Corporation, Yeoju 12663, Korea

(Received November 21, 2017)
(Revised December 8, 2017)
(Accepted December 11, 2017)

**Abstract** The microstructure of a cobalt-base superalloy (ECY768) obtained by an investment casting process was studied. This work focuses on the resulting microstructures arising from different melt and mold temperatures in normal industrial environmental conditions. The characterization of the samples was carried out using optical microscopy, field emission scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy. In this study, the as-cast microstructure is an α-Co (face-centered cubic) dendritic matrix with the presence of a secondary phase, such as $M_{23}C_6$-type carbides precipitated at grain boundaries. These precipitates are the main strengthening mechanism in this type of alloy. Other minority phases, such as the MC-type phase, was also detected and their presence could be linked to the manufacturing process and environment.

**Key words** Co-base superalloy, Investment casting, Metal carbides, Microstructure

# 정밀주조법으로 제조된 Co계 초내열 합금의 미세구조

이정일*, 이호준*, 조현수*, 팽종민*, 박종범*,**, 류정호*,†

*한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 27469
**천지산업 주식회사, 여주, 12663

(2017년 11월 21일 접수)
(2017년 12월 8일 심사완료)
(2017년 12월 11일 게재확정)

**요 약** 본 연구에서는 가스터빈용 Co계 합금인 ECY768 as-cast 합금 시편의 melt/mold 온도에 따른 결정구조 및 미세조직 및 변화를 고찰하였다. As-cast ECY768 샘플들은 전반적으로 amorphous 특성을 보여주고 있으며 기지인 Co상과 금속탄화물상으로 구성되어 있음을 확인하였으며, mold의 온도에 따른 XRD 패턴에서의 결정성 변화를 고찰하였다. 광학현미경(OM)을 이용하여 as-cast 샘플들의 결정립계에 석출물을 관찰하였다. 또한 FE-SEM에 의한 미세구조 분석시 Co기지상과 금속 탄화물의 석출물이 발견되는 영역이 관찰하였으며 EDS 분석에 의해 금속과 탄소의 화학양론이 확연히 다른 $M_{23}C_6$ 및 MC-type 조직으로 확인할 수 있었다. 여기서 $M_{23}C_6$-type의 탄화물은 Cr 원소를 주성분으로 하는 것을 확인할 수 있었으며, MC-type 탄화물은 Ta 원소가 주성분임을 확인할 수 있었다.

## 1. 서 론

초내열합금은 기지 금속에 따라, Fe, Ni, Co기 초합금으로 크게 나눌 수 있다. 초내열합금 개발 초기 Fe계 기지 합금을 선두로 1900년대에 Co-Cr 합금과 Co-Cr-W 합금으로 알려지기 시작한 Co기 초내열합금은 Ni기 초내열합금이 개발되기 시작하기 전인 1950년대까지 초내열합금 소재 분야의 선두의 위치에 있었다[1]. Co기 초합금은 탄화물의 분산강화와 기지상인 γ상(fcc)의 용질원자 고용에 의한 고용 강화를 주 강화기구로 사용하고 있었으나, 진공 용해기술의 발달에 따른 Ni기 초합금의 γ′(ordered fcc) 석출물 강화에 따른 우수한 고온 특성에 따라 터빈엔진 및 내열합금 분야에 Ni기 초내열 합금이 압도적으로 적용되며 Co기 초내열합금의 활용성이 점차 줄어들게 되었다[2]. 그러나, 다른 초합금보다 상대적으로 높은 융점과 안정한 크립 특성에 따른 우수한 고온 기계적 특성, 높은 Cr 함량에 따른 월등한 고온 내식특성, Ni기 초합금에 비해 월등한 열피로 특성 및 용접특성을 가지고 있기 때문에 현재까지도 고온 소재로 사용

†Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

www.kci.go.kr

되고 있다[3].

Co기 초내열합금에서 기지 금속인 Co는 417°C를 기준으로 그 이상에서는 fcc 구조를 가지고 그 이하에서는 hcp 구조를 가지게 되지만, hcp 구조로의 변태속도가 아주 느리기 때문에 대부분의 기지가 상온까지 fcc 구조를 가지게 된다. Co기 초내열합금의 개발 초기 주 합금 원소로 Co-Cr과 Co-Al의 합금이 고안되었으나 Co-Al 합금계는 우수한 내식특성을 가지며 γ′ 석출물을 형성함에도 불구하고 가스터빈 등의 환경에 사용하기 충분한 고온 기계적 특성을 나타내지 못했다[4]. 이로 인해 비슷한 내식특성을 가지고, γ′ 석출물은 없지만 충분한 고온강도를 가지는 Co-Cr이 주 합금 원소가 되었다. 기계적 특성에 악영향을 끼치는 취성이 강한 상의 생성을 피하고 가장 우수한 내식 트것을 나타내는 Cr의 첨가량은 20~30 %로써 오늘날 대부분의 상업적 Co기 초합금은 Co-Cr(20-30%)-X를 기본으로 설계되었다. 주 강화기구가 가기지의 고용강화와 탄화물의 분산강화이기 때문에 Ni기 초합금에 비해 많은 C(carbon) 함량을 포함하고 있으며, 이외에 고온 기계적 특성과 내식 특성을 높이기 위해 첨가하는 합금으로 Al, Ni, Ta, W, Ti, Nb, Mo 등이 있으나 대부분 기지에 고용되어 있거나 탄화물을 형성하는데 소비되고 γ′을 형성하는 Al, Ti, Ni 등은 미량첨가 원소이기 때문에 γ′을 형성하기에 충분치가 않다[1].

Co기 초합금의 주 강화기구로는 기지 γ상의 고용강화로써 기지 금속인 Co의 fcc 격자 내에 거의 모든 종류의 용질 원소가 고용되어 있다. 용질 원소 중 강력한 탄화물 형성 원소들은 입계 및 수지상간(interdendritic) 구역에 탄화물 형태로 대부분 존재하며, 일부 기지내부에 미세 석출 탄화물을 구성하고 있다. Ni기 초합금의 주 강화기구인 석출강화를 가능하게 하는 γ상과 석출형 탄화물들은 대부분 700°C 이상에서는 분해되기 시작하고, 이로 인해 900°C 이상에서의 기계적 특성은 감소하고 안정성이 떨어지게 된다. 이에 반해 Co기 초합금의 가와상인 기지 γ상과 방향 혹은 미세한 문자(script) 형태의 탄화물들 및 그 주변에 석출되는 미세한 탄화물들은 900°C 이상에서도 안정한 상으로써 900°C 이상에서는 일반적으로 Co기 초합금이 우수한 특성을 나타낸다[4].

현재 가스터빈 산업분야에서 Ni기 초내열합금이 주된 합금으로 적용되고 있으나, Co기 초합금은 보다 높은 온도에 적용되는 내열 합금으로 꾸준한 수요를 확보하고 있다. 특히 최근 보다 높은 온도에서 가혹한 부식 및 응력 환경 하에서 적용될 내열재료의 요구에 따라 Co기 초합금의 중요성이 확대되고 있다. 가스터빈 소재로 Ni기 초내열합금의 압도적인 수요에 따라 Co기 초내열합금의 연구는 개발 초기 단계의 부분적인 합금 특성에 대한 연구 외 응고조직 및 상변태에 대한 연구가 부족한 실정이다[5]. 따라서 본 연구에서는 현재 발전용 터빈 엔진의 blade, vane 등에 쓰이고 있는 Co기 초합금 ECY768을 정밀주조 방법을 이용하여 다양한 melt/mold 온도 차이에 의한 결정구조 및 미세구조를 조사하여 주조품의 물성변화를 고찰하고 이를 통하여 우수한 품질의 주조 제품 생산을 위한 주조공정을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 분석한 Co계 초내열합금 시험편은 ECY768 합금으로 as-cast 시편내의 합금원소들의 조성은 다음과 같다.

주관기관인 천지산업에서는 ECY768 합금의 melt/mold 온도차이가 기계적 특성 및 미세구조에 미치는 영향을 확인하기 위하여 아래의 표와 같이 melt/mold 온도에 따른 샘플을 제작하였으며, 본연구팀은 제작된 샘플에 대한 재료분석을 실시하였다.

As-cast ECY768 샘플의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 시편을 SiC 연마지와 알루미나 서스펜션(Alumina suspension) 연마제를 이용하여 1.0 μm까지 연마하고, 이를 초음파로 세척하였다. 미세조직을 관찰하기 위해서는 상용 에칭액(20 ml $HNO_3$ + 80 ml 에탄올)을 이용하여 에칭(etching)하고, 이를 광학현미경(Optical Microscopy,

Table 1
ECY768 Chemical compostion of ECY768 alloy

| Atoms | Co | Cr | Ni | Ta | W | Al | Ti | C | Zr | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| wt% | Bal. | 23.56 | 10.13 | 3.61 | 7.01 | 0.20 | 0.18 | 0.60 | 0.01 | 0.07 |

Table 2
ECY768 alloy samples as different melt and mold temperature

| Sample / Temp. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Melt (°C) | 1500 | 1520 | 1540 | 1500 | 1520 | 1540 | 1500 | 1520 | 1540 |
| Mold (°C) | **950** | **950** | **950** | **1000** | **1000** | **1000** | **1030** | **1030** | **1030** |

www.kci.go.kr

OM)과 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscpe, FE-SEM) 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 관찰하였다. 그리고 미세조직에 나타나는 상(phase)들의 분석을 위하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석법을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 as-cast ECY768 합금의 주조시 melt 온도가 1500°C 일 때 mold 온도(950, 1000, 1030°C)에 따른 합금샘플의 XRD 결과를 보여주고 있다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 주도된 샘플들은 전반적으로 amorphous 특성을 보여주고 있으며 기지인 Co 상과 탄화물상($Cr_{23}C_6$), 및 Ni(γ′) 상으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 기존 Ni계 초내열 합금의 XRD 결과에서 24.8° peak (010)이 Ni(γ′) 상만의 단독 peak이기 때문에 본 연구에서 제조된 as-cast ECY768 샘플은 Co 기지상과 Ni(γ′) 상이 혼재

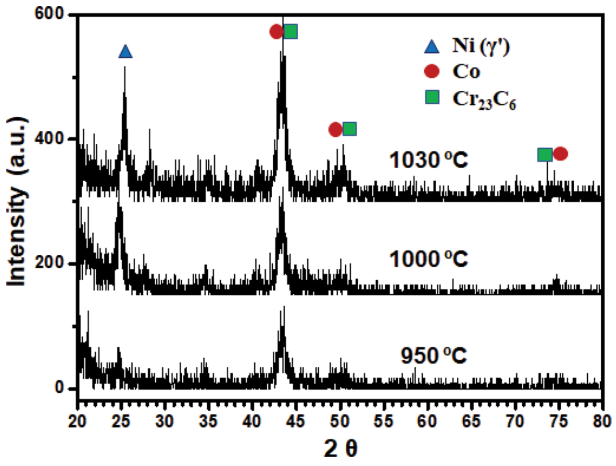



Fig. 1. XRD patterns of as-cast ECY768 samples as mold temperatures (melt temperature is 1500°C).

되어 있다고 판단할 수 있었으며[6], 각 결정상들의 미세구조는 OM 및 FE-SEM으로 확인하고자 하였다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 mold의 온도가 높을수록 전반적인 XRD 패턴에서의 결정성이 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 ECY768 합금의 주조시 melt 온도가 1520 및 1540°C 일 때 mold 온도에 따른 합금샘플의 XRD 결과를 보여주고 있다. 회절 패턴의 위치는 Fig. 1의 melt 온도 1500°C 일 때와 거의 유사하였으며, 기지인 Co 상과 탄화물상($Cr_{23}C_6$) 및 Ni(γ′) 상으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 1과 Fig. 2는 동일한 주조공정에서 melt와 mold 온도의 변화에 따른 결정상의 차이이기 때문에 회절패턴의 상대강도의 차이로서 결정성의 변화양상을 확인할 수 있다. Fig. 1과 Fig. 2에서 전반적으로 확인할 수 있듯이 mold의 온도가 높을수록 결정성이 증가함을 확인할 수 있었으며, 보다 정밀한 상분석을 위하여 주조조건에 따라 제조된 샘플의 열처리 공정 후 XRD 및 TEM 분석 등이 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 melt와 mold의 온도 조건에 따라 주조한 ECY768 샘플들의 광학현미경(OM) 사진들을 100배 배율로 보여주고 있다. Fig. 3의 OM 조직사진에 나타난 것과 같이 as-cast 샘플들의 경우에 수지상의 응고조직이 뚜렷이 나타나고, 결정립계는 대체로 dendrite domain boundary에 형성되는 것으로 나타났다. 이때, 결정립계에 석출물이 비교적 많이 존재하는 것이 관찰되는데, 이는 응고시 domain boundary에 많은 용질원소가 편석되며 후속적인 열처리시 추가적인 용질원소의 입계편석에 따라 형성되는 것으로 알려져 있다[7].

As-cast ECY768 샘플에서 석출물의 미세구조를 보다 시각적으로 표현하기 위해 melt/mold 1500/1030°C 샘플의 FE-SEM 이미지와 EDS mapping 분석 결과를 Fig. 4에 보여주고 있다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 Co 기지상 중간에 두가지 형태의 석출물을 확인할 수 있었으

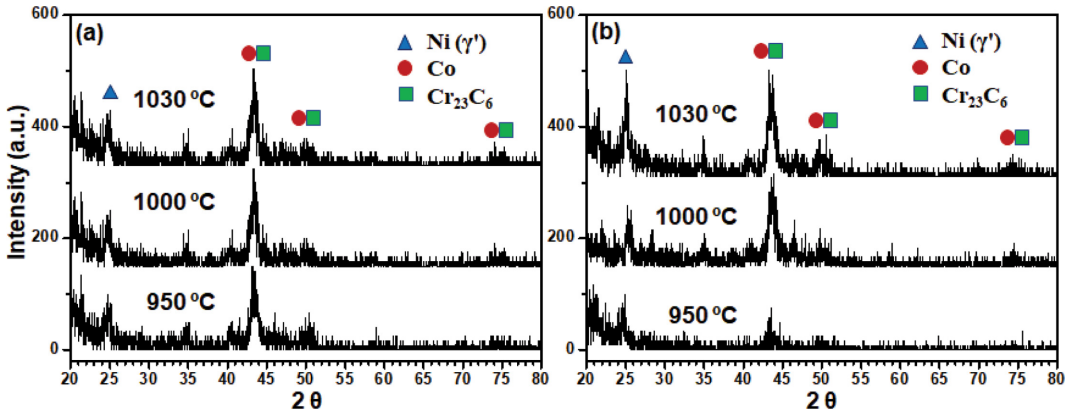



Fig. 2. XRD patterns of as-cast ECY768 samples as mold temperatures (melt temperatures are (a) 1520 and (b) 1540°C, respectively).

www.kci.go.kr

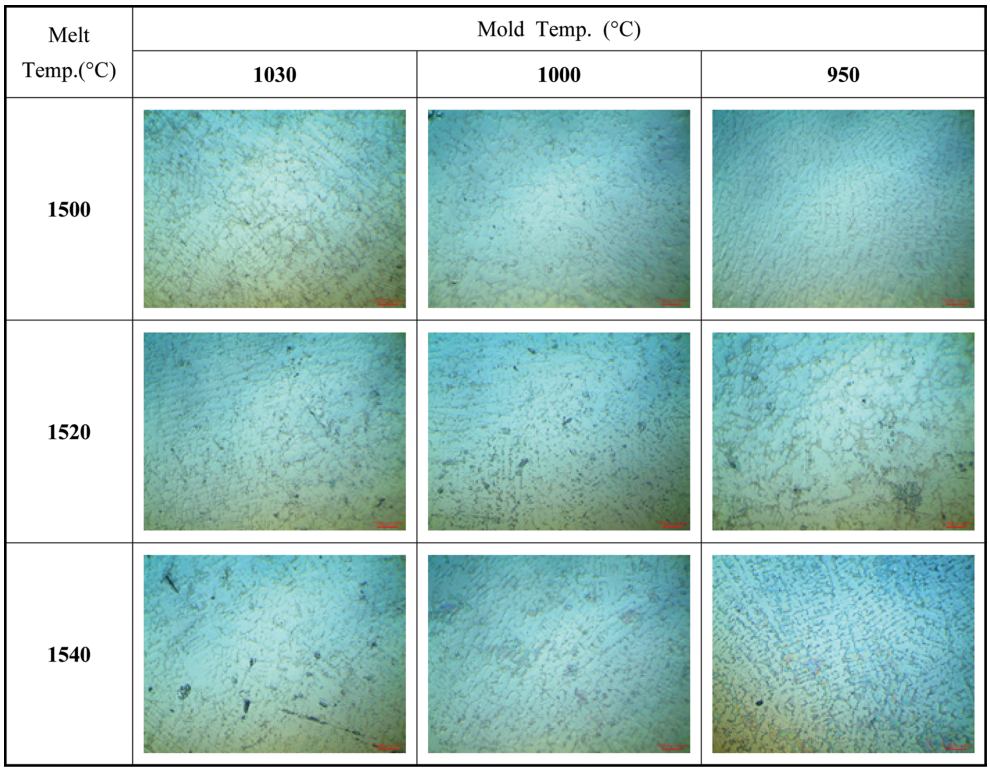



Fig. 3. OM pictures (×100) of as-cast ECY768 samples as different melt and mold temperatures.

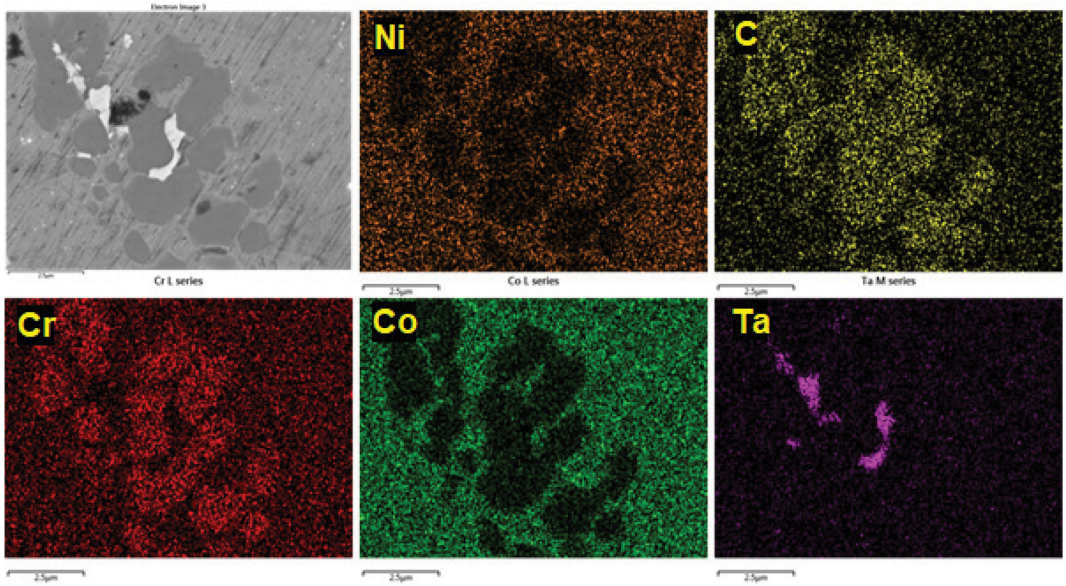
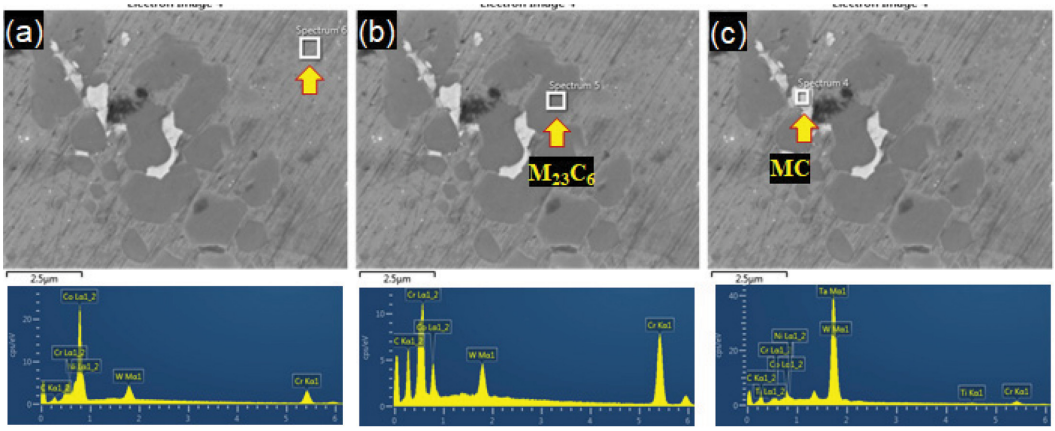



Fig. 4. FE-SEM and EDS mapping images of as-cast ECY768 sample with melt and mold temperature are 1500 and 1030°C, respectively.

며, FE-SEM 이미지에서 밝게 보이는 석출상에서는 Ta이 주로 분석되었고, 어두운 석출물상에서는 Cr 및 C이 주요하게 분석되고, Ni, Co, Ta 원소는 거의 분석되지 않았다. 초내열합금에는 금속과 탄소의 화학양론에 차이에 따라 주로 MC 및 $M_{23}C_6$-type 탄화물이 주로 발견되고, Fig. 4의 FE-SEM 이미지에서 발견되는 어두운 부분의 석출물이 $M_{23}C_6$-type 탄화물이라면 Cr의 성분비가 다른 금속에 비해 높아야 한다. Fig. 4의 FE-SEM 이미지에서 확인할 수 있듯이 Cr 함량이 아주 높은 것으로 볼 때 $M_{23}C_6$ type인 것으로 예상할 수 있었으며, 밝은 부분의 경우에는 Ta이 주성분인 MC type 탄화물로 예상할 수 있었다[8].

www.kci.go.kr




| Elements (at.%) | C | Co | Cr | Ta | Ni | W | Ti |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **(a)** | 10.44 | 53.13 | 25.04 | - | 9.04 | 2.35 | - |
| **(b)** | 34.33 | 7.68 | 55.90 | - | - | 2.09 | - |
| **(c)** | 43.89 | 6.65 | 10.48 | 31.82 | 0.70 | 5.15 | 1.31 |

Fig. 5. EDS spectra and calculated chemical compositions of as-cast ECY768 sample with melt and mold temperatures are 1500 and 1030°C, respectively.

Fig. 5에는 Fig. 4에서 EDS mapping 분석한 melt/mold 1500/1030°C 샘플의 EDS spectra 및 원소함량 분석결과를 보여주고 있다. Fig. 5에는 영역에 따라 (1) Co-Cr-Ni, (2) Cr-Co-C 및 (3) Ta-Cr-C이 주성분으로 나타났는데, 이들로부터 (1)은 Co 기지상, (2)는 $M_{23}C_6$-type 탄화물 (3)은 MC-type 탄화물 조직이라고 판단할 수 있었다. 여기서 $M_{23}C_6$-type의 탄화물은 Cr 원소를 주성분으로 하는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 탄화물의 형태는 ASTM F75(CoCrMo) 합금에서 발견되는 $Cr_{23}C_6$ 탄화물의 생성과 유사한 경향이다[9].

여기서, $M_{23}C_6$ type의 탄화물은 $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma$과 같은 탄화물 분해반응에 의해서 MC-type 탄화물에 다량 함유되어 있는 Ta, Mo, W과 C를 기지로 배출하고, C는 기지의 Cr과 반응하여 $M_{23}C_6$-type 탄화물을 형성하게 된다[10]. Fig 4와 Fig. 5의 미세조직과 EDS 분석에서 확인할 수 있듯이 MC-type 석출물상은 Ta을 다량 함유하여 밝은 흰색으로 보이고, $M_{23}C_6$ 상 석출물은 Cr을 다량 함유하여 어두운 회색으로 보인다. 이와 같은 탄화물 분해반응은 열처리 조건에서 장시간 유지될수록 뚜렷하게 일어나고, 따라서 결정립계는 $M_{23}C_6$-type 탄화물의 비율이 점점 더 늘어나고, γ'상은 연속적인 필름 형태로 형성되어 결정립계를 취약하게 한다고 알려져 있다[10].

## 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 가스터빈용 Co계 합금인 ECY768 as-cast 합금 시편의 melt/mold 온도에 따른 결정구조 및 미세조직를 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. As-cast ECY768 샘플들은 전반적으로 amorphous 특성을 보여주고 있으며 기지인 Co상과 탄화물상($Cr_{23}C_6$), 및 Ni(γ') 상으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며, mold의 온도가 높을수록 전반적인 XRD 패턴에서의 결정성이 증가함을 확인할 수 있었다. 광학현미경(OM)을 이요한 조직사진에 나타난 것과 같이 as-cast 샘플들의 경우에 수지상의 응고조직이 뚜렷이 나타나고, 결정립계는 대체로 dendrite domain boundary에 형성되는 것으로 나타났다. FE-SEM에 의한 미세구조 분석시 3가지 부분의 영역이 관찰되었으며 각각의 영역에서 (1) Co-Cr-Ni, (2) Cr-Co-C 및 (3) Ta-Cr-C이 주성분으로 나타났는데, 이들로부터 (1)은 Co 기지상, (2)는 $M_{23}C_6$ type 탄화물 (3)은 MC type 탄화물 조직이라고 판단할 수 있었다. 여기서 $M_{23}C_6$ type의 탄화물은 Cr 원소를 주성분으로 하는 것을 확인할 수 있었다. Co 기지상 중간에 두가지 형태의 석출물을 확인할 수 있었으며, FE-SEM 이미지에서 밝게 보이는 석출상에서는 Ta이 주로 분석되었고, 어두운 석출물상에서는 Cr 및 C이 주요하게 분석되고, Ni, Co, Ta 원소는 거의 분석되지 않았다.

## 감사의 글

본 연구는 천지산업과 한국교통대학교 나노기술연구소의 지원으로 수행되었음.

www.kci.go.kr

## References

[ 1 ] J.S. Lee, H.C. Kim, J.H. Lee, S.M. Seo and C.Y. Jo, "Solidification microstructure and carbide formation behaviors in the Co-base superalloy ECY768", Kor. J. Mater. Res. 13 (2003) 381.
[ 2 ] H.-Y. Yang, J.-H. Kim, J.-S. Ha, K.-B. Yoo and G.-C. Lee, "Low cycle fatigue behavior of cabalt-base superalloy ECY768 at elevated temperature", J. Kor. Soc. Safety 28 (2013) 18.
[ 3 ] H.-J. Lee, J.-H. Lee, S.-M. Seo, C.-Y. Jo, S.-H. Gwon and B.-M. Chang, "Solidification and segregation behavior with solidification rate in Co base superalloy, FSX-414", J. Kor. Inst. Met. & Mater. 47 (2009) 440.
[ 4 ] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, R. Singer and M. Göken, "Creep properties of different γ′-strengthened Co-base superalloys", Mater. Sci. Eng. A 550 (2012) 333.
[ 5 ] A. Suzuki, H. Inui and T.M. Pollock, "$L1_2$-strengthened cobalt-base superalloys", Annu. Rev. Mater. Res. 45 (2015) 345.
[ 6 ] J.H. Ryu, H.J. Lee, H.S. Cho, J.M. Paeng, J.B. Park and J.-I. Lee, "Effects of GPS heat-treatment on microstructure of as-cast Co-Cr alloy", J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Tech. 27 (2017) 263.
[ 7 ] S. Meher, S. Nag, J. Tiley, A. Goel and R. Banerjee, "Coarsening kinetics of γ′ precipitates in cobalt-base alloys", Acta Mater. 61 (2013) 4266.
[ 8 ] J. Gump, H. Xia, M. Chirita, R. Sooryakumar, M. Tomaz and G. Harp, "Elastic constants of face-centered-cubic cobalt", J. Appl. Phys. 86 (1999) 6005.
[ 9 ] F.R. Nabarro, "Rafting in superalloys", Metall. Mater. Trans. A 27 (1996) 513.
[10] A.M. Jokisaari, S.S. Naghavi, C. Wolverton, P.W. Voorhees and O.G. Heinonen, "Predicting the morphologies of γ′ precipitates in cobalt-based superalloys", Acta Mater. 141 (2017) 273.

www.kci.go.kr