

Ti-Al계 금속간화합물의 고온산화특성

오인석, 최창우*, 김길무, 홍준표*, 김종집**

충남대학교 재료공학과·*연세대학교 금속공학과·**한국표준과학연구원

High Temperature Oxidation Characteristics of Ti-Al Intermetallic Compounds

In S. Oh, Chang W. Choi*, Gil M. Kim, Joon P. Hong* and Jong J. Kim**

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University,

*Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University,

**Korea Standard Research Institute

Abstract

Ti-Al intermetallic compounds which can be used in gas turbine at elevated temperature were investigated in order to improve oxidation resistance by the formation of protective oxide scale. Four Ti-Al alloys were prepared by plasma arc melting. As the amount of Al was increased among the alloys, oxidation resistance was improved by the formation of relatively purer Al_2O_3 layer. However, the alloys which have less amount of Al formed a duplex layer of Al_2O_3 and TiO_2 . When samples were oxidized in pure oxygen instead of air, oxidation resistance was improved because of formation of the purer Al_2O_3 layer.

1. 서 론

고온에서 사용될 수 있는 경량의 재료를 개발하여 항공기 및 자동차 엔진부품 등의 에너지 효율을 향상시키기 위한 경량의 재료개발이 진행되고 있다. 현재 사용되는 고온재료는 고온에서 기계적 성질이 우수하고, 높은 온도와 반응성이 강한 분위기에서 사용될 수 있는 Ni 또는 Co-base superalloy가 가장 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 금속간화합물은 밀도가 낮고 각 성분원소의 용점보다 높아서 현재 사용중인 Ni-base superalloy의 사용온도보다 더 높은 온도에서 좋은 기

계적성질을 가지고 있기 때문에 고온재료로서 많은 연구가 진행중이다¹⁾. 본 연구에서는 금속간화합물중에 고온에서 우수한 비강도(강도/밀도)를 나타내고, 일반 superalloy보다 낮은 밀도를 가지고 있기 때문에 엔진의 무게 및 부품의 회전시 응력을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있는 Ti-Al계 금속간화합물의 고온 산화저항성 및 산화 거동을 관찰하였다.

일반적으로 고온재료를 내산화성의 관점에서 고려하면 높은 온도와, 사용분위기중의 산소, 황, 질소 등과의 반응에 의한 oxidation, sulfidation, nitridation 등이 일어나는 반응성이 강한 분위기

에서 사용되기 때문에 이러한 조건에서 기지금속을 안전하게 유지하기 위해서는 재료자체의 보호피막이 필요하다. 보호피막으로서의 열역학적으로 안정하고 성장속도가 느린 Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 보호피막이 사용되고 있다. 이러한 산화물층은 열전도가 금속보다 느리고 화학적 반응성이 작기 때문에 효과적으로 재료를 보호할 수 있다²⁾. 고온에서의 보호피막형성은 기지합금위에 보호피막 자체를 형성시켜 주는 것이 아니라 높은 온도에서 원자의 확산이 용이한 현상을 이용하여 합금자체가 보호피막을 형성하는 원소, 즉 Al를 포함하게 하여 이 원소가 외부로 확산하여 산소와 빠른 반응에 의해 Al_2O_3 보호피막을 형성한다. 따라서 보호피막을 신속히 형성하여 장시간 유지하면서 재료를 보호하는 것이 중요하므로, Al 함량에 따른 Ti-Al계 금속간화합물의 산화거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Ti-Al이원계 상태도³⁾에 따라 Ti-고용체, Ti_3Al , TiAl 및 $TiAl_3$ 금속간화합물을 수냉 copper mold를 사용하는 plasma melting system을 이용하여, 2회 이상의 재용해를 실시하여 균일한 합금 성분의 시편을 주조하였다.

주조한 시편을 ICPAES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)를 이용하여 화학분석한 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Chemical compositions of alloys.(wt %)

Alloys Elements	Ti고용체	Ti_3Al	TiAl	$TiAl_3$
Ti	92.3	74	60.6	34
Al	7.6	24	39.3	65

각 금속간화합물의 내부조직을 광학현미경을 이용하여 관찰한 결과 dendrite 조직을 나타내고 있으며, XRD를 이용하여 분석한 결과 결정구조는 각각 hexagonal의 Ti-고용체, ordered hexagonal의 Ti_3Al , tetragonal의 TiAl, tetragonal

의 $TiAl_3$ 로 확인되었다. Ingot는 지름이 약 12 mm 정도의 봉형태로 주조되었는데 이 ingot를 Isomet cutter를 이용하여 2mm두께로 절단한 후에 방전가공으로 시편마다 지름 1.5mm의 구멍을 내어 시험시 백금선에 걸기 용이하게 한후 abrasive paper 600grit까지 연마한 후에 methyl alcohol에 넣어 초음파세척기로 세척하여, 반응시키기 전에 정확한 치수를 측정하여 시편의 표면적을 계산하였고, 무게는 0.1mg까지의 감도를 가지는 화학 천칭을 이용하여 측정된 뒤에 산화 실험을 하였다.

시편과 산소와의 반응에 의한 중량의 변화를 관찰하기 위하여 Cahn-2000 microbalance를 이용하였으며, 여기에 부착된 strip chart recorder를 이용하여 연속적으로 기록하였고, 반응이 일어나기 전후의 시편을 화학 천칭으로 무게를 측정하여 중량변화가 recorder에 기록된 것과 일치하는 지를 확인하였다. 반응 온도는 900°C, 1000°C, 1100°C를 선택하였으며, 정확한 온도를 유지하기 위하여 시편이 위치할 석영관내의 위치에서의 온도를 digital thermometer(Omega)로 측정하여 보정하였으며 온도의 변화는 5°C 이내로 유지하였다. 준비된 시편을 microbalance에 연결된 석영관내의 백금 wire에 걸어 주었으며, 시편이 매달려 있는 석영관아래의 위치에서 미리 정확한 실험온도를 유지한 관상로를 모타 구동장치를 이용하여 짧은 시간동안에 시편의 위치로 이동시켜서 시편이 반응온도에 도달하는 시간을 최소한으로 줄여서 실험온도에서 반응이 일어나도록 하였다. 실험분위기는 공기와 순수한 산소를 이용하였으며, 산소가스의 양은 flow meter를 이용하여 100 ml/min로 흘려 주었다.

모재 합금과 산화 실험한 시편의 표면산화층의 두께 및 형성된 산화물의 변화와 생성물의 존재 여부를 조사하기 위해 XRD(X-Ray Diffractometer) 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 조사하였다. 모재합금의 결정구조와 산화시킨 표면에 형성된 반응생성물(reaction product)을 조사하기 위하여 XRD를 이용하였다. XRD의 사용조건은 target로 Cu, $K\alpha(\lambda = 1.5405 \text{ \AA})$ 을 사용하였고 scanning speed는 4°

/min, 검사각도는 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 범위에서 조사하였다. 실험한 시편은 주사전자현미경을 이용하여 표면의 morphology를 관찰한 후, cold mounting한 후 $0.05\mu\text{m}$ 의 alumina powder까지 polishing한 후 초음파세척기로 세척하여 산화층과 기지합금 사이의 단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 주사현미경의 이용시에는 contrast를 양호하게 하기 위하여 gold나 carbon으로 코팅하였으며 성분의 변화는 주변장치인 EDX(energy dispersive X-ray analysis)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 공기중에서의 산화

Cahn-2000 microbalance를 이용하여 900°C 의 공기중에서 각 시편의 시간에 따라서 연속적으로 측정하여 단위면적당 증량변화(mg/cm^2)와 시간(hr)의 함수로서 Fig. 1에 나타냈다. 증량의 변화는 Ti-고용체 $> \text{Ti}_3\text{Al} > \text{TiAl} > \text{TiAl}_3$ 의 순서로 무게가 증가하였으며, Al의 함량이 증가함에 따라 증량의 변화는 감소하였다. Ti-고용체는 38시간 경과후 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 정도로서 증가가 가장 많았으며 시간이 경과함에 따라 거의 직선적으로 증가하였으나, Al의 함량이 단계적으로 많아지는 Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 는 증량의 증가가 현저히 감소하여 시간에 따라 포물선적으로 변하기 시작하여

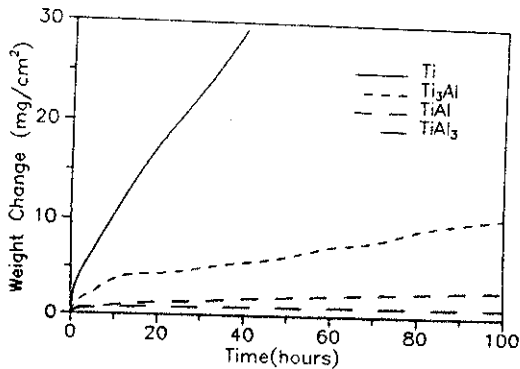


Fig. 1. Weight changes vs. time for Ti-solid solution, Ti_3Al , TiAl and TiAl_3 during the oxidation in air at 900°C .

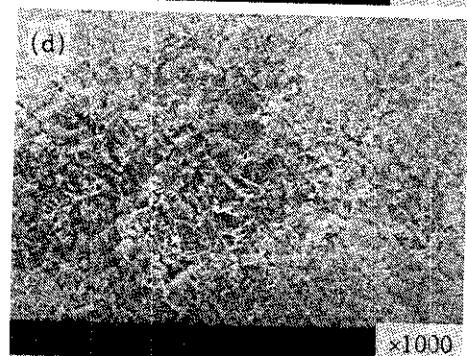
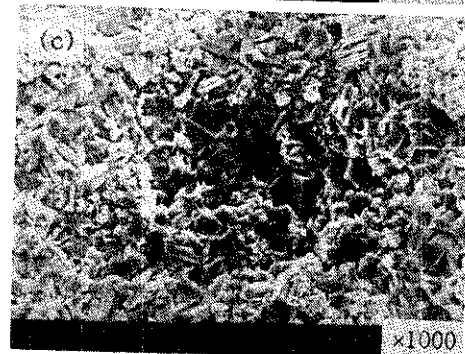
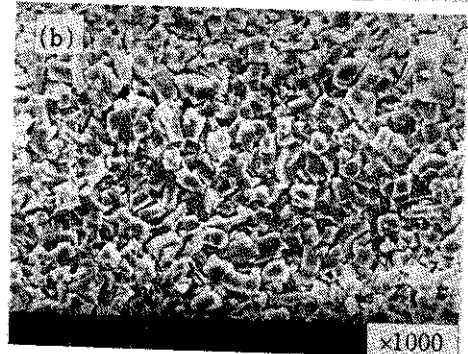
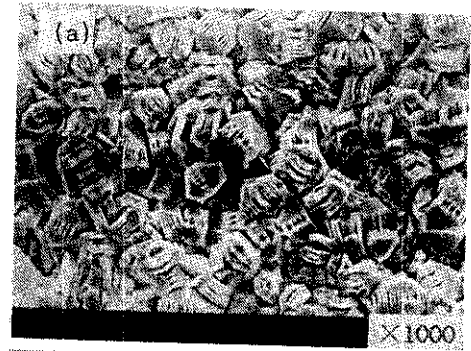


Fig. 2. Surface morphologies of (a) Ti-solid solution, (b) Ti_3Al , (c) TiAl and (d) TiAl_3 exposed to air at 900°C for 50hours, respectively

TiAl₃에서 최소를 나타내었다. 공기중 900°C에서 25시간 동안 산화시킨 시편의 표면의 morphology를 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Al의 함량이 증가함에 따라 표면에 형성된 산화물 입자가 미세해지는 것이 관찰되었다. 이는 Al의 함량이 증가함에 따라 TiO₂의 성장이 억제 되어 입자가

미세해진 것으로 생각된다. Ti-고용체, Ti₃Al 및 TiAl을 산화시킨 시편은 EDX분석 결과, 표면에 다량의 Ti가 검출되어 TiO₂의 산화물이 형성된 것으로 생각되며, TiAl₃는 표면에 다른 시편에 비하여 다량의 Al이 검출된 것으로 보아 Al₂O₃가 형성되어 보호피막으로 기능을 한 것으로 보인다.

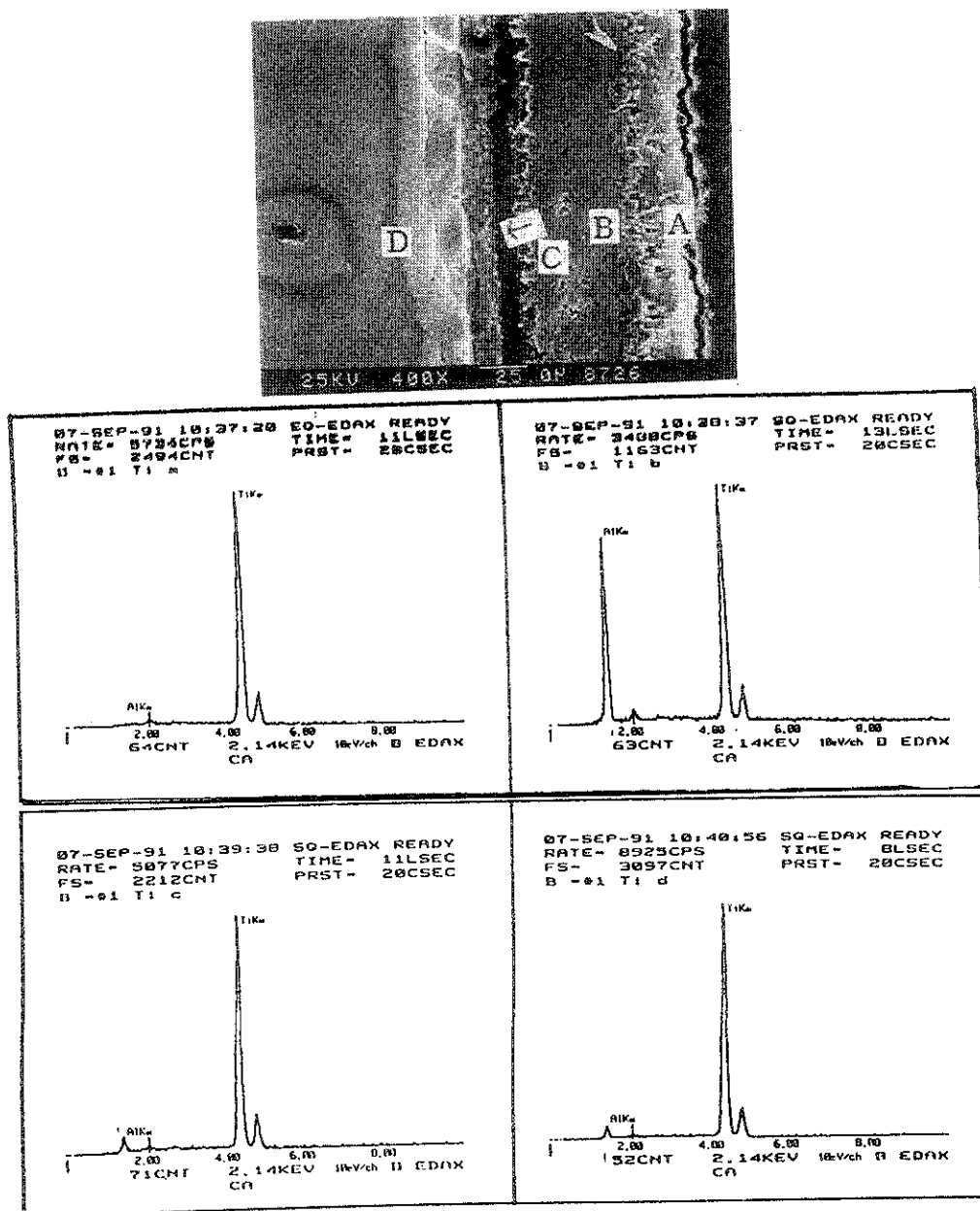


Fig. 3. Cross-section of oxidized Ti-solid solution in air at 900°C for 25hours. (a), (b), (c) and (d) show EDX of 'a', 'b', 'c' and 'd' area, respectively.

각 시편의 산화정도를 알아보기 위하여 단면을 관찰하였는데, Fig. 3은 Ti-고용체를 공기중 900°C에서 25시간, Fig. 4는 Ti_3Al 을 100시간, Fig. 5는 $TiAl$ 을 25시간 산화시킨 후의 단면을 나타낸 것이다. 반응초기에는 Al-산화물과 Ti-산화물이 같이 생성되나 시간이 지남에 따라 Ti의 확산속도가 Al보다 훨씬 빠르고, 산소에 대한 solubility가 매우 크기 때문에 Ti가 표면으로 빠르게 이동하여 Ti-산화물층을 표면에 형성시키고 초기 생성물층 아래에 Ti-산화물과 Al-산화물이 공존하는 구역이 형성된다. 즉 형성된 산화물층은 최외부에 TiO_2 층이 형성되고, 그 다음에 Al_2O_3 가 다량 포함된 Al_2O_3 와 TiO_2 가 혼합된 층, 소량의 Al_2O_3 와 TiO_2 의 혼합층, 기지합금내부에 형성된 TiO_2 층의 순서로 산화물이 형성되었다. Al의 함량이 증

가함에 따라 Fig. 1에서 증량의 증가가 감소된 것처럼, 표면에 형성된 산화물의 양은 감소하고, 순수하지는 않지만 Al_2O_3 이 분명하게 관찰됨으로서 서서히 보호피막으로서의 기능을 하기 시작하는 것이 관찰되었다. 또한 TiO_2 의 핵생성 및 성장속도가 빠르기 때문에 Ti의 외부로의 빠른 확산으로 인하여 산화물층과 기지합금의 계면에 void 혹은 pore가 많이 발생하여 합금의 원래의 표면에 남아 있으며 산화물이 박리가 일어난다. 그러나 이러한 연속적인 void나 pore의 위치가 기지합금과의 계면이라기 보다는 Fig. 3, 4 및 5의 화살표로 표시된 것과 같이 외부와 내부층의 산화물 사이에 존재하는 것처럼 보인다. 이러한 현상은 산소의 내부로의 확산에 의해서 내부의 산화물이 형성된 것으로서, 산화 반응이 진행되어 감에 따라 Ti의 빠른 확산, TiO_2 의 빠른 핵생성 및 성장에 의해 각 입자가 성장하면서 서로 만나서 하나의 층

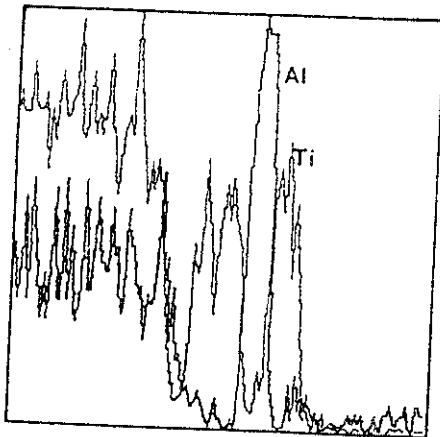
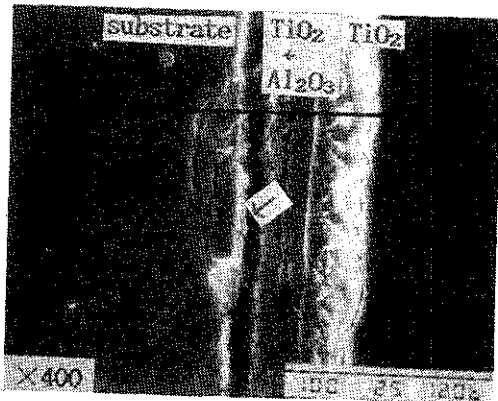


Fig. 4. Cross-section of oxidized Ti_3Al in air at 900°C for 100hours and line scan of Ti and Al.

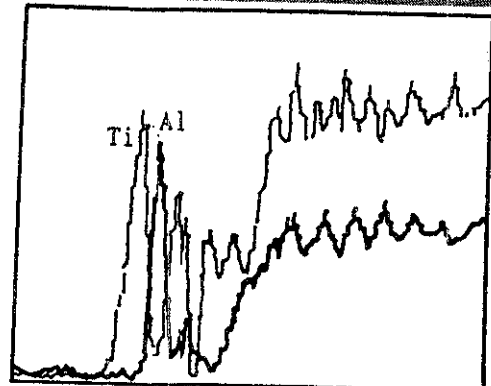
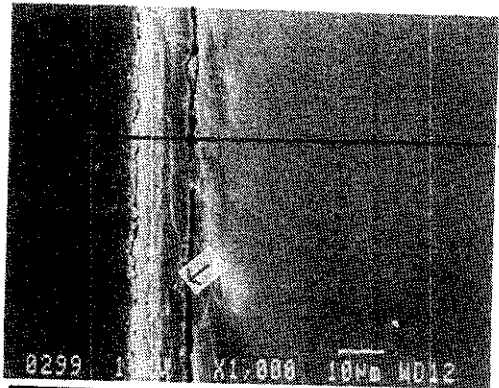


Fig. 5. Cross-section of oxidized $TiAl$ in air at 900°C for 25hours and line scan of Ti and Al.

을 이루기 때문에 형성된 산화물층내에 많은 void 나 pore를 포함한다⁵⁾. 따라서 가스상태의 산소 혹은 산화물층을 통한 내부로의 산소의 고체확산이 쉽게 일어나서 기지합금내로 침투하여 내부 산화물인 TiO_2 를 주로 이룬 것으로 보인다. 또한 이러한 현상은 산화피막을 형성할때 산화물층에 미세 채널(microchannel)을 형성하여 내부로 가스상태 산소의 확산을 야기하고, 산화피막/기지합금의 계면에서 산화물층의 분해에 의한 기지합금내에 다공성의 내부산화물이 형성되는 현상을 이미 보고한 바 있다.^{6,7)} 또한 산화물층이 너무 두껍게 형성되어 산화물층의 성장으로 발생하는 성장응력(growth stress)에 의한 응력의 집중에 의해 crack이 훨씬 일어나기 쉽게 된다. Fig. 4에서의 Ti_3Al 는 Al의 증가에 따라 산화물층의 두께는 Fig. 3에서의 산화물층의 두께보다 4배의 산화시간에도 불구하고 훨씬 얇아진 것과 내부에 Al-산

화물층이 존재함을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 5의 TiAl에서 훨씬 분명하게 나타나고 있다. 그러나 Ti-고용체, Ti_3Al 와 TiAl의 산화실험에서는 완전히 protective한 보호피막의 형성은 이루어지지 않고 산화속도가 빠른 다량의 Ti-산화물의 생성에 의하여 산화물층과 기지합금(substrate)계면에서 박리가 관찰되었다. Fig. 6는 $TiAl_3$ 를 900°C에서 100시간동안 산화시킨 후의 단면을 나타낸 것이다. 표면에 Ti-산화물층이 얇은 Al_2O_3 층이 형성된 것을 보여주고 있다. 이러한 Al_2O_3 층을 형성함으로써 가장 우수한 내산화성을 나타내었다.

온도에 의한 영향을 알아보기 위하여 공기중 1000°C에서 시간에 따른 중량 변화를 Fig. 7에

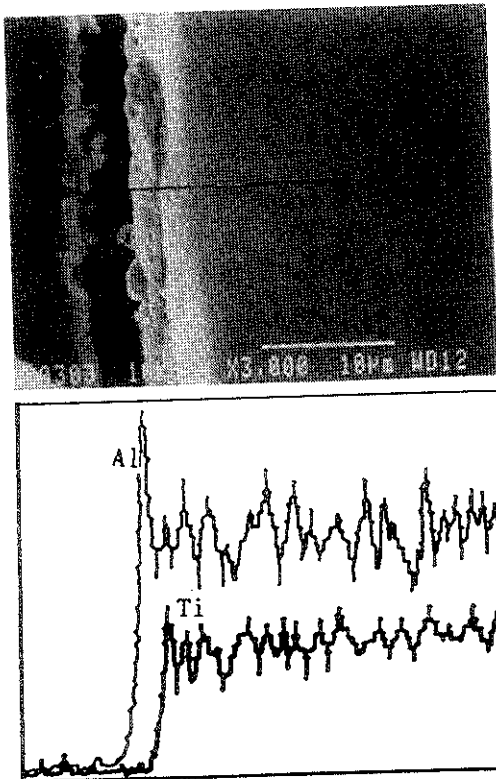


Fig. 6. Cross-section of oxidized $TiAl_3$ in air at 900°C for 25hours and line scan of Ti and Al.

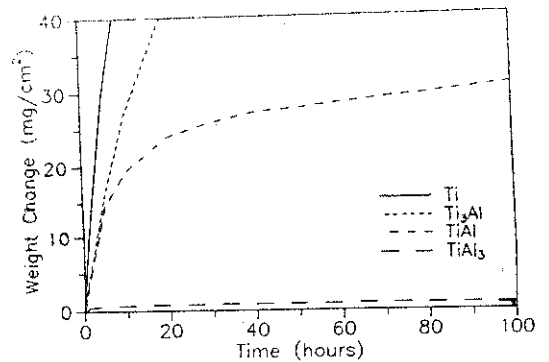


Fig. 7. Weight changes vs. time for Ti-solid solution, Ti_3Al , TiAl and $TiAl_3$ during the oxidation in air at 1000°C.

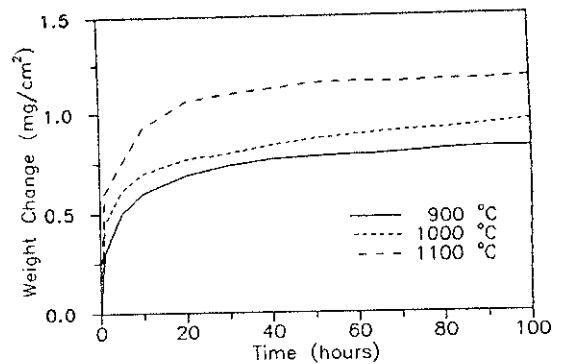


Fig. 8. Weight changes vs. time for $TiAl_3$ during the oxidation in air at various temperatures.

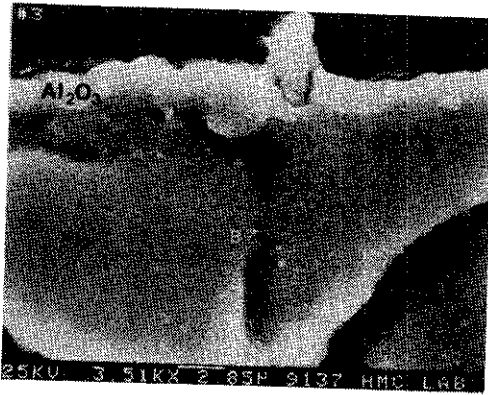


Fig. 9. Cross section of oxidized $TiAl_3$ in air at $1100^\circ C$ for 100hours.

나타내었다. 전반적으로 중량의 변화가 $900^\circ C$ 에 비해서 크게 일어났지만, Ti-고용체와 Ti_3Al 은 단 시간내에 많은 중량 변화를 보였고 $TiAl$ 도 $900^\circ C$ 에 비해 3배 정도의 중량 증가를 보여주고 있다. 그러나 $TiAl_3$ 에서는 다른 화합물에 비해 변화는 아주 작게 나타났다. $TiAl_3$ 의 중량변화를 각 온도에서 비교하기 위해서 $900, 1000, 1100^\circ C$ 에서의 결과를 Fig. 8에 나타내었는데, 변화가 다른 화합물에 비해서 커다란 차이를 나타내지 않고 있다. 이것은 표면에 비교적 순수한 Al_2O_3 가 형성되기 때문으로 추론할 수 있는데, 즉 Fig. 9에서 보여주는 바와 같이 $1100^\circ C$ 에서 100시간 동안 산화시킨 것임에도 불구하고, 산화피막과 기지합금의 접착력이 양호한 Al_2O_3 피막을 형성, 유지하여 기지금속을 잘 보호하기 때문이다. 또한 표면에 형성된 산화물을 확인하기 위하여 $1000^\circ C$ 에서 50시간동안 산화시킨 시편의 표면을 XRD를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. Ti-고용체, Ti_3Al 및 $TiAl$ 은 대부분 TiO_2 와 미량의 Al_2O_3 가 검출되어 SEM에 의해서 분석된 결과와 거의 일치하였고, $TiAl_3$ 는 Al_2O_3 와 $TiAl_3$ 의 peak가 동시에 나타났는데 이는 X선이 얇은 Al_2O_3 피막을 투과하여 동시에 모재도 나타낸 것으로 추정되어 얇은 Al_2O_3 피막을 표면에 형성한 것이 산화속도를 감소시키는 결정적인 역할을 한 것으로 보인다. Fig. 11은 공기중에서 산화 실험한 결과를 토대로 하여 계산한 parabolic rate constant를 온도의 함수로서 표시한 것이다. 문헌의 데이터와 비교

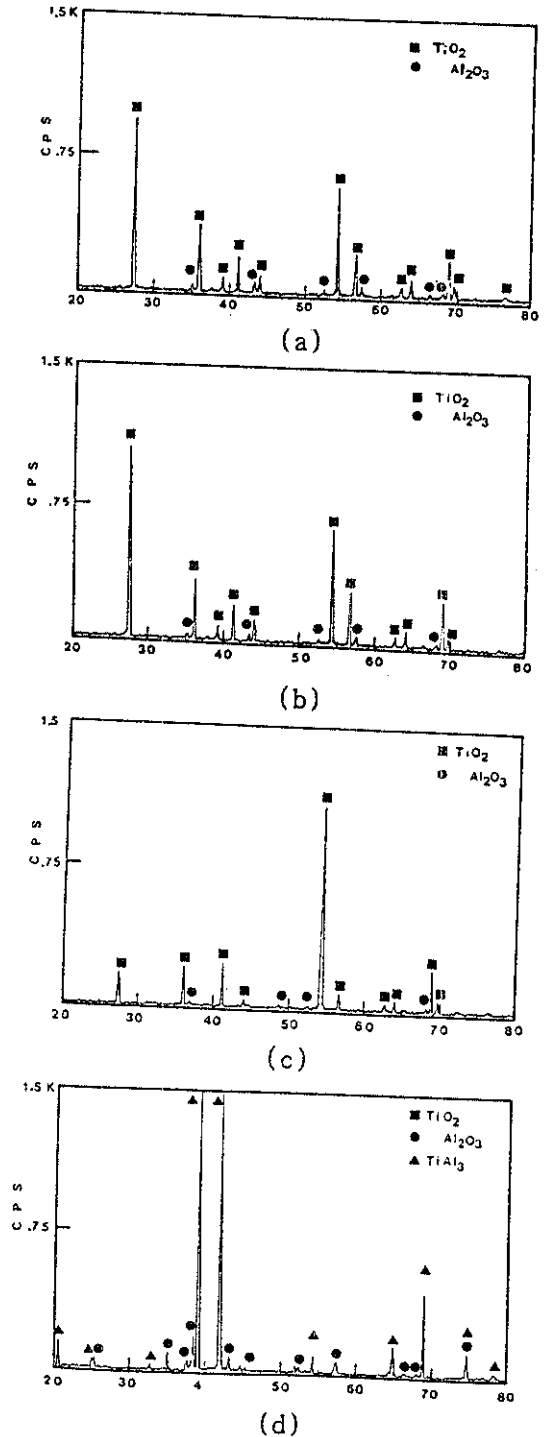


Fig. 10. XRD patterns of oxidized (a) Ti-solid solution, (b) Ti_3Al , (c) $TiAl$ and (d) $TiAl_3$ in air at $1000^\circ C$ for 25 hours, respectively.

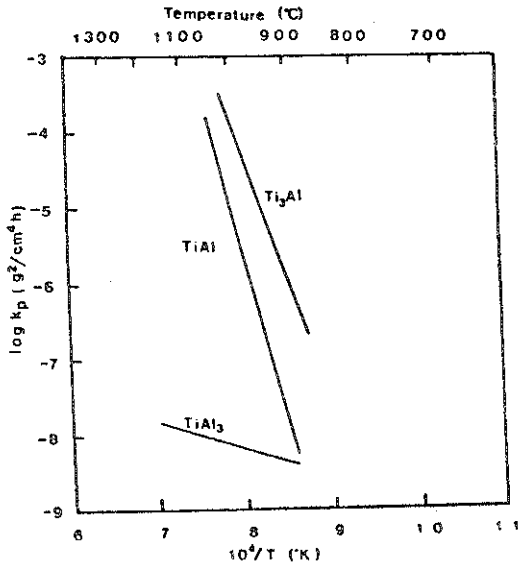


Fig. 11. Parabolic rate constants vs. $10^4/T$ for the oxidation of Ti-solid solution, Ti_3Al , TiAl and $TiAl_3$ in air.

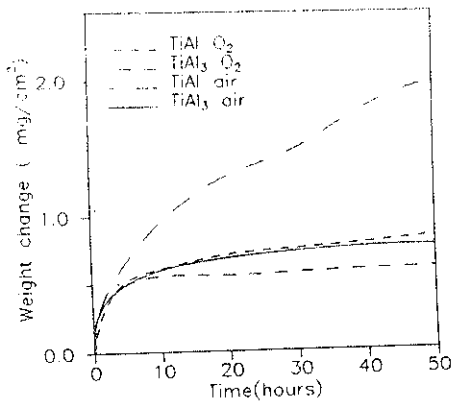


Fig. 12. Weight changes vs. time for TiAl and $TiAl_3$ during the oxidation in air and O_2 at $900^\circ C$.

하여 근접한 결과를 나타내고 있다⁸⁾. Ti_3Al , TiAl 은 온도가 증가함에 따라 parabolic rate constant 값이 현저하게 증가하였다. 반면 $TiAl_3$ 의 경우에는 다른 화합물에 비해 작게 나타났고 온도에 따라서 기울기가 심하지 않았는데, 형성된 Al_2O_3 피막이 Ti의 산화를 방지하는 역할을 하지만 기타의 화합물의 경우에는 온도에 따라서 급격하게 증

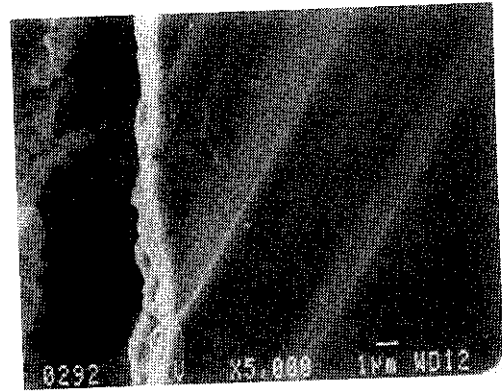


Fig. 13. Cross-section of oxidized $TiAl_3$ in O_2 at $900^\circ C$ for 25 hours.

가한다. 이는 Ti의 빠른 확산 및 산화반응에 기인 하는 것으로 보인다.

3. 2. 산소분위기에서의 산화

공기중에서와 같은 실험방법으로 $900^\circ C$ 에서 측정된 산소분위기에서의 중량변화량은 공기중에서와 같은 양상을 보였다. 공기중에서와 산소분위기중에서의 실험한 결과를 비교한 것을 Fig. 12에 나타냈다. 전반적으로 산소분위기에서 실험한 결과가 공기중에서 실험한 결과보다 작은 중량변화를 나타내고 있다. 이것은 Ti와 Al은 산화물로서 매우 안정하면서, 질소에 대한 친화력이 아주 강함을 고려할 때 당연한 결과이지만⁹⁾, SEM을 이용한 분석에 의해서는 공기중에서의 morphology와 비교해서 차이는 별로 크지 않은 것으로 관찰되었다. Fig. 13은 $900^\circ C$ 순수한 산소분위기에서 25시간 산화시킨 $TiAl_3$ 이다. Fig. 6과 비교해서 기지금속과 산화물층사이의 접합성이 매우 양호함을 보여주고 있다. 산소만의 분위기에서는 초기의 산화과정에서 TiO_2 의 형성 혹은 질화물의 형성을 최소화시키면서 비교적 순수한 Al_2O_3 층을 형성하였기 때문으로 사료된다. 그러나 질소에 대한 분석이 EDX를 이용해서는 용이하지 않기 때문에 더욱 자세한 분석이 요구되는 부분이다. $TiAl_3$ 의 경우에는 온도의 변화에 거의 관계없이 Al_2O_3 층이 보호피막으로써 작용함을 보여주고 있다. 산소중에서의 실험한 결과를 토대로 parabol-

ic rate constant 값을 구하여 보았으나 공기중에서 실험한 결과와 매우 유사하고 약간 낮은 값을 나타냈다.

4. 결 론

Ti-금속간화합물중에서 Ti-고용체, Ti_3Al , $TiAl$ 및 $TiAl_3$ 시편의 $900^\circ C \sim 1100^\circ C$ 구간에서 공기와 산소를 포함하는 등온분위기에서의 산화거동을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 등온산화실험에서 각 시편들의 중량변화는 $TiAl_3 < TiAl < Ti_3Al < Ti$ -고용체의 순서로 증가하였다.

2) Ti-고용체, Ti_3Al 및 $TiAl$ 은 Al_2O_3 산화물층이 존재하나 내부에 균일하고, 순수한 산화물층으로 존재하지 못하고, TiO_2 산화물의 성장시 다량의 pore가 형성되고, TiO_2 산화물층이 두껍게 형성되어 산화물의 생성에 의한 성장응력으로 인한 산화피막의 박리가 일어나 보호피막으로 작용하지 못하였다.

3) $TiAl_3$ 는 얇고, 치밀하고, 균일한 Al_2O_3 의 산화피막이 형성되어 보호피막으로서의 기능을 하였다.

4) $TiAl$ 에 형성된 Al_2O_3 층은 $900^\circ C$ 에서 비교적 보호피막으로서 기능을 하지만 그 이상의 온도에서는 한계성을 나타냈다.

5) 산소분위기에서 보다 공기중에서의 중량변화가 많았다. 이는 순수한 Al_2O_3 층의 형성에 질소의 영향에 의한 것으로 사료된다.

6) 표면에 형성된 피막과 기저금속과의 접착성은 공기중에서보다 순수한 산소중에서 반응한 것이 양호하였다. 특히 순수한 산소중의 $TiAl_3$ 시편에서는 우수한 접착성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 1990년도 교육부 지원 학술진흥재단의 지방대 육성 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. H.R. Gray, The Promise of Eutectics for Aircraft, NASA Lewis Research Center, Cleveland, U.S.A, Oct. (1977).
2. N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Arnold, (1984).
3. Binary Alloy Phase Diagrams, T.B. Massalski, eds., American Society for Metals, Metals Park, (1986).
4. E. A. Gulbransen and G. H. Meier, Thermochemical Stability Diagrams for the Condensed Phases in 15 Metal-Oxygen-Carbon and 15 Metal-Oxygen-Nitrogen Systems between 1150 and 1450K, DOE Report(DE-AC01-79-ET-13547), University of Pittsburgh, (1981).
5. S. Taniguchi, T. Shibata and S. Itoh : Mat. Trans. JIM, 32-2, (1991) 151
6. S. Mrowec : Corro. Sci., 7 (1967) 563
7. G. B. Gibbs : Oxid. Met., 7 (1973) 173
8. Y. W. Kim : J. Metals, July (1989) 24
9. G. H. Meier, High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Coatings, R. Streiff, J. Stringer, R.C. Krutenat and M. Caillet, eds., Elsevier, (1989) 1