

TiAl합금의 Al 피복시 Al확산 피복층의 내고온산화성

이철형·최진일

단국대학교 재료공학과

Oxidation Resistance of Al Diffusion
Coating Layer on TiAl

C. H. Lee and J. I. Choe

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan,
Choognam, 330-714, Korea

ABSTRACT

The effect of variation of pack activators, compositions, temperature and time on the thickness and structure of aluminide coatings formed on the TiAl alloy was studied in one-step packs and two-step packs containing aluminum for the purpose of improvement of oxidation resistance. The thickness of coating layer was increased with increasing NH_4Cl content up to 3wt% and then it was saturated. Oxidation resistance of coating layers carried out at one step pack was superior to that of ones through of two step pack. The improvement of high temperature oxidation resistance was due to the formation of a protective Al_2O_3 surface layers and coating the alloys with TiAl_3 phase.

1. 서 론

산업의 발전에 따라 보다 가혹한 조건하에서 견딜 수 있는 재료의 요구가 급증함에 따라 초내열합금, Ti계 합금 등에 관한 많은 연구가^{1),2)} 진행되고 있는데 TiAl계 합금은 규칙격자의 특징인 낮은 확산과 강력한 Ti-Al결합력 등에 기인하여 고온에서의 내피로성과 강도가 우수할 뿐만 아니라 비강도가 커서 경량내열재료로 우주, 항공, 자동차, 산업용 소재분야 등에서 각광³⁾ 을 받고 있다. TiAl합금 개발은 상온에서의 연성개선과 기계적성질의 향상을 위하여 미세조직을 안정화하고 촉진시킬 수 있는 제어 공정 개발에 관한 연구와 주조변수의 함수로써 합금조성과 부품의 특성을 최적화 하는 연구 및 고온에서의 강력한

TiO_2 형성에 기인한 낮은 내산화성을 개선하는 연구로 구분⁴⁾ 할 수 있다.

최근 초내열합금 대체물질 뿐만 아니라 엔진부품으로의 적용확대로 인하여 최대사용온도를 증가시키기 위해 고온에서 내산화성을 개선시키려는 연구가 대두⁵⁾ 되고 있다. TiAl화합물의 내고온산화성은 표면층에 보호적인 Al_2O_3 의 형성에 의해 증가되기 때문에 Al을 TiAl합금에 피복하여 확산침투시킨 후 열처리함으로써 내산화성이 개선될 것으로 생각된다. 특히 확산침투법은 고온에서 혼합분말층의 금속이 할로젠화하여 할로젠화된 금속과 피복제의 화학반응이나 분위기 중에 흐르는 가스에 의한 환원반응에 의해 활성 금속이 피복제에 석출되면서 내부로 확산되는 과정에서 aluminide 층을 형성⁶⁾ 시킬 뿐 아니라 이

aluminide층은 산화시 표면에 aluminide oxide층을 형성하여 우수한 내산화성을 부여할 것으로 기대된다. 따라서 본 실험에서는 TiAl합금에 Al을 확산침투시킨 후 확산피복시의 열처리방법, 피복처리제의 조성, 처리시간, 활성제 양의 변화에 따른 피복 층의 두께 및 조직에 미치는 영향을 조사하고 산화실험한 시편의 성향을 검토하였다.

2. 실험방법

용해 및 주조

용해는 Fig. 1과 같은 수냉 Cu crucible을 사용한 plasma arc melting system을 이용하였으며 sponge titanium(99.8%), Al(99.9%)을 장입한 후 1×10^{-3} Torr까지 진공배기한 후 99.8% Ar gas를 1.1기압으로 가압하여 용해하였다. 1차 주조된 disk형태의 ingot를 실험에 필요한 형상으로 하

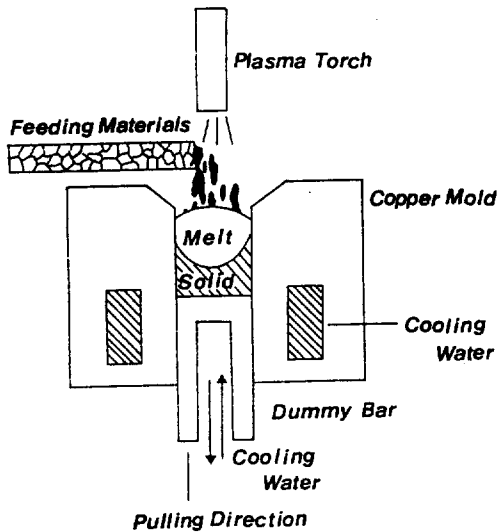


Fig. 1 Schematic diagram of plasma arc melting system.

기 위해 가로 100mm, 세로 80mm, 길이 160mm의 직육면체에 직경 11mm, 길이 110mm의 원주형

구멍을 내어 사용하였고 조성은 Table 1과 같은 Ti-48.1Al(at.%)로 하였다.

Table 1. Chemical composition of the alloy based on TiAl intermetallic compound.

Elements	Ti	Al	Ni	Cu
Composition(at%)	bal	48.1	0.0081	0.0032

피복처리

직경 11mm, 두께 5mm의 시편을 피복 전에 연마지와 polisher에서 연마하고 아세톤과 알콜로 5분간씩 초음파 세척하여 탈지한 후, Al분말, 활성제인 NH_4Cl 과 소결방지제인 Al_2O_3 의 혼합분말에 매몰하여 Ar분위기에서 처리하였으며 또한 10^{-2} Torr까지 진공배기한 석영관에 시편과 Al_2O_3 분말, NH_4Cl 및 Al_2O_3 혼합분말을 봉입하여 피복시키는 처리도 병행하였다. 피복시 처리조건은 Table 2와 같이 Al농도가 높고 처리온도가 낮은 2단계처리(시편 A)와 Al농도가 낮고 처리온도가 높은 1단계처리(시편 B)로 하였다. 내산화성에 대한 열처리 영향을 조사하기 위해 Fig. 2와 같이 1327°C에서 2시간 유지한 후 급냉한 시편(F), 1000°C와 1200°C에서 5시간 유

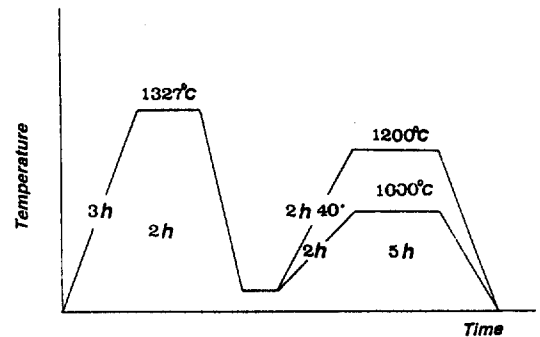


Fig. 2 Heat treatment condition of uncoated TiAl intermetallic compound.

지한 후 노냉한 시편(D, E)들은 시편의 산화를 방지하기 위해 진공 중에서 처리하였으며 냉매는 상온의 물을 사용하였다.

고온산화실험

TiAl금속간 화합물의 내고온산화성에 관한 열처리 및 피복처리의 영향을 조사하기 위해 피복 처리한 시편, 열처리한 시편 및 주조시편은 1000℃의 대기 중에서 시간의 변화에 따른 산화실험을 실시하였다. 시편의 종류는 Table 2와 같으며 산화는 단위면적당 산화증량으로 측정하였으며 내산화성을 분석하기 위해 XRD, EDS를 이용하였고 미세조직은 Kroll액 (2cc HF, 4cc HNO₃, 100cc 증류수)을 사용하여 5초간 부식시킨 후 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

Table 2. Condition of various samples for Oxidation test.

A	25% Al(wt%)+ NH ₄ Cl+ Al ₂ O ₃	Calorizing for 10hr at 700℃	Diffusion treatment of 4hr at 1100℃ (2step)
B	4% Al(wt%)+ NH ₄ Cl+ Al ₂ O ₃	Calorizing for 4hr at 1100℃	Not diffusion treatment(1step)
C	Cast		(Not Calorizing)
D	Quenching at 1000℃		(Not Calorizing)
E	Quenching at 1200℃		(Not Calorizing)
F	Quenching at 1327℃		(Not Calorizing)

3. 결과 및 고찰

활성제의 영향

Al을 확산피복처리하기 위하여 Al, NH₄Cl, Al₂O₃ 혼합분말의 조성 중 활성제인 NH₄Cl의 영향을 조사하기 위해 활성제 량에 따른 피복층 두께를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 700℃에서 Al분말을 5%로 한 경우와 25%로 한 경우 NH₄Cl 첨가량이 3%까지는 증량증가가 증가하였고 1100℃에서도 약 3%까지는 증가하나 그 이상에서는 다소 감소하는 것으로 보아 NH₄Cl양이 3% 정도가 최적조건임을 알 수 있다. 일반적으로 Al확산 침투처리의 확산기구

단독확산반응, 교환반응, 열분해반응으로 구분⁷⁾할 수 있는데 그 반응식은 다음과 같이 고려할 수 있다.

- Al+M=MAI 1) 단독확산반응
- NH₄Cl=NH₃+HCl 2)
- 3NH₄Cl+Al=AlCl₃+4NH₃+2H₂ 3)
- 2Al+6HCl=2AlCl₃+3H₂ 4)
- AlCl₂(g)+Al=2AlCl(g) 5) 2)~8)교환반응
- 2AlCl₃(g)+Al=3AlCl₂(g) 6)
- 2AlCl+3M=2MAI+MCl₂(g) 7)
- 3MCl₂+5Al=3MAI+2AlCl₃ 8)
- 2AlCl₃=2Al+3Cl₂ 9) 열분해반응

이들 반응중 열분해반응은 거의 무시해도 좋을 정도로 확산에 기여도가 적은 것으로 알려져 있고⁸⁾ Fig. 3에서 나타난바와 같이 NH₄Cl이 전혀 첨가하지 않았을 때에도 증량증가를 보이는 것은 단독확산반응이 존재함을 알 수 있다.

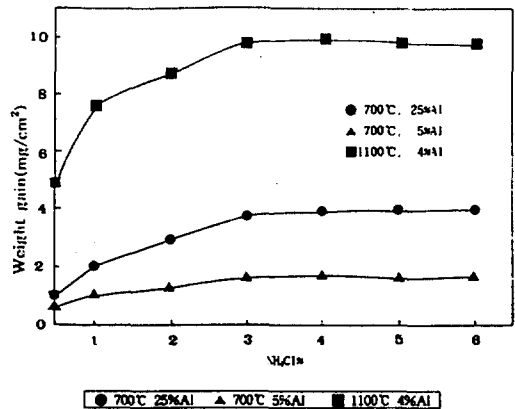


Fig. 3 Change in weight gain with activating agents.

피복처리조건의 영향

TiAl합금에 Al을 확산침투시키는 방법은 Al농도를 높이고 처리온도를 낮추어 피복처리 한 후 고온에서 재가열하여 Al을 피복재 내부로 확산시키는 2단계처리와 Al농도를 낮추고 처리온도를 높여서 Ti을 외부로 확산시켜 단 한 번의 처리로 안정상을 형성시키는 1단계과정으로 구분⁹⁾할 수 있다. 혼합분말 중

NH₄Cl양을 3%로 고정시키고 700℃에서 10시간 처리한 시편과 1100℃에서 4시간 처리한 시편을 Al양의 변화에 따라 무게증가를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 그림에서 나타난 바와 같이 고온에서 단시간 처리한 시편이 저온에서 장시간 처리한 것보다 높은 증량증가를 보이고 있고 또 고온에서 단시간 처리한 시편에서 약 4% Al 이상부터 현저한 증가를 보이는 것으로 보아 고온 저농도에서는 4~6% Al에서 처리하는 것이 적절할 것으로 보인다. Fig. 5는 1100℃에서 Al을 4%로 한 것과 25% Al, 700℃로 하여 시간에 따른 무게변화량을 비교한 것인데 두 처리 모두 시간에 따라 증량증가가 포물선적으로 증가하고 있으며 저농도 고온에서의 처리가 고농도 저온에서의 처리보다 피복 층이 두껍게 나타났다. 한편 고온 저농도의 경우 10시간이상에서는 거의 피복 층이 증가

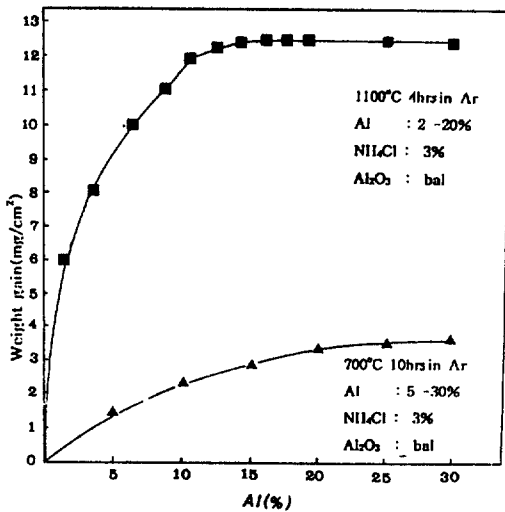


Fig. 4. The change in weight gain with Al content.

하지 않고 있는데 이것은 Al확산시 피복재와 혼합분말사이에서 Al이 고갈되는 depleted zone을 통과해야 하는데¹⁰⁾ 4% Al을 함유한 혼합분말에서는 Al량이 부족하고 depleted zone이 크기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6은 700℃, 25% Al에서 10시간 피복처리한 TiAl화합물을 1100℃에서 가열하여 확산시킨 2

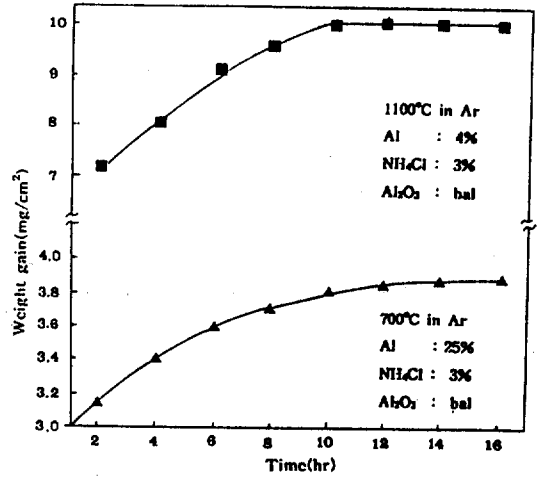


Fig. 5. The change in weight gain with time.

단계과정의 피복 층에 대한 X선 회절패턴을 나타낸 것인데 A)의 경우는 Al상이 풍부하고 TiAl과 TiAl₃상이 나타나고 있다. 이것을 고온에서 가열하면 B)와 같이 Al상이 확산에 의해서 완전히 사라지고 Ti₉Al₂₃, TiAl₃상이 성장함을 알 수 있다. Ti₉Al₂₃상은 짧은 시간동안 확산처리할 때 TiAl에서 TiAl₃로 변환시 생성되는 중간상으로 생각된다. Fig. 7은 1100℃, 4% Al에서 4시간 피복처리한 1단계과정을 거친 시편의 X선회절패턴을 나타낸 것인데 2단계과정에서는 달리 처음부터 Al상은 나타나지 않고 Ti₉Al₂₃상과 TiAl₃상의 peak가 높게 나타났다. 이것은 2단계 처리는 장시간의 확산과정을 거침으로써 TiAl이 안정상인 TiAl₃로 변화하였으나 1단계처리하는 단시간 처리하였으므로 중간상인 Ti₉Al₂₃이 생성되었고 또 Al상이 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 TiAl₃상 형성은 보다 고온처리에서 쉽게 형성됨을 알 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9는 1단계 처리한 시편과 2단계 처리한 시편의 기지와 피복층계면에서의 EDS 분석 및 Ti-line profile을 나타낸 것이다. Fig. 8은 Ti-Line이 계면까지 농도변화가 없는데 비해 Fig. 9는 계면부근에서 감소하는 것을 보이고 있고 계면에서의 Ti 함량이 1단계에 비해 월등히 높은 것(1단계

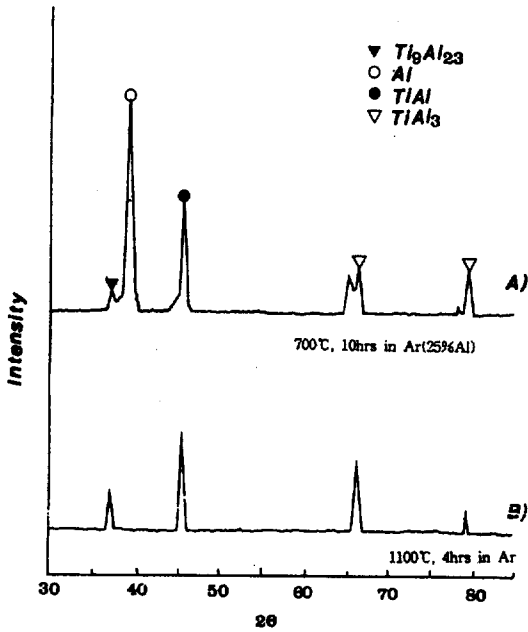


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of two step treatment.

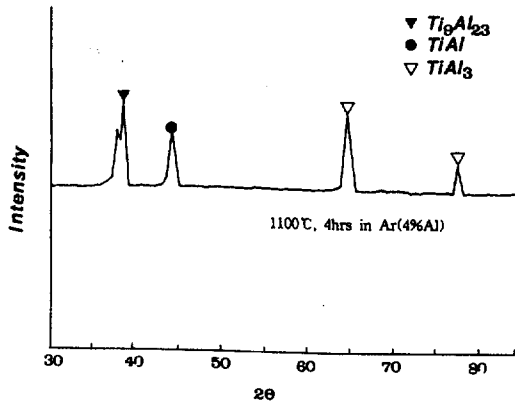


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of one step treatment.

처리시 Ti element : 39.373%, 2단계 처리시 Ti element : 42.334%)을 볼 때 Goward[®]등이 superalloy 제조에서 Ni기지에 Al피복확산시 저온에서 장시간 처리하면 외부로부터 기지로의 확산이 지배인자라는 것을 고려하면 저온 고농도 Al에서의 장시간 처리는 Al피복층으로부터 TiAl로의 확산이

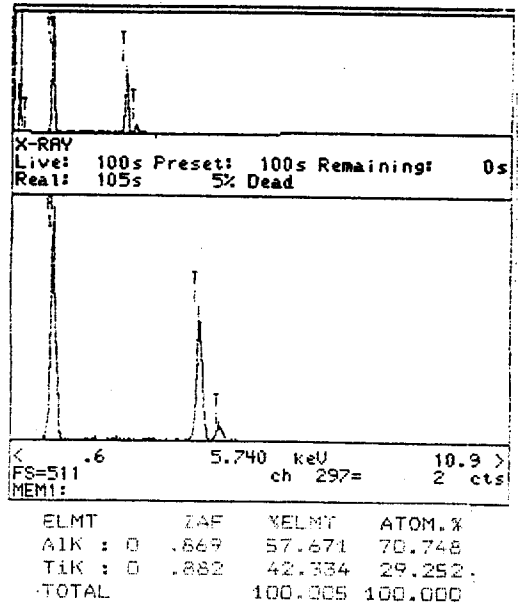
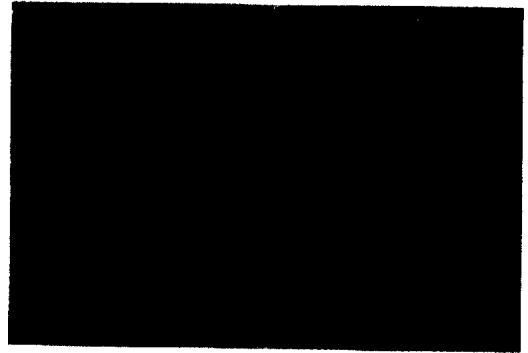


Fig. 8. EDS analysis and Ti-line profile. (one step treatment)

지배인자이고 고온 저농도 Al에서의 단시간처리는 기지의 Ti이 외부로 확산되는 현상이 지배인자라고 생각된다.

고온산화실험

Table 2와 같은 시편을 대기 중 1000°C에서 가열했을 때 시간경과에 따른 산화증량 증가를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 TiAl 주조시편(A)은 초기에 급격한 산화를 보이고 있는데 이것은 표면 층에

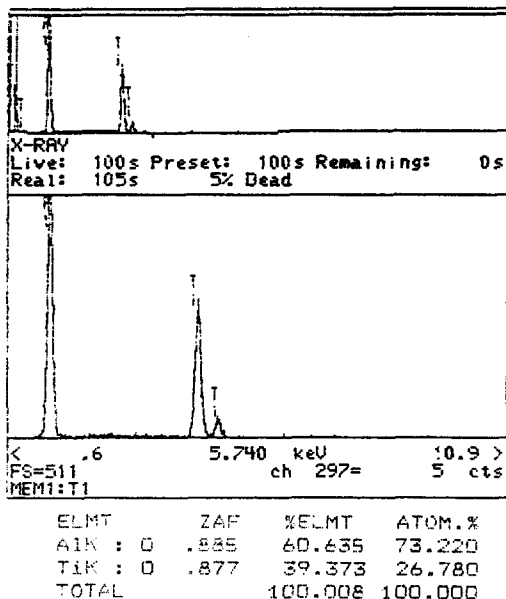
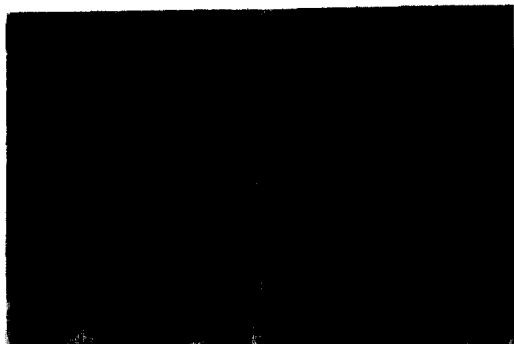


Fig. 9. EDS analysis and Ti-line profile. (two step treatment)

존재하는 용고시의 불순석출물과 돌출물이 우선적으로 산화하는데 기인하는 것으로 생각된다. 또 1단계 처리한 B시편이 2단계 처리한 A시편보다 우수한 내산화성을 보이는 것은 1단계, 2단계 처리한 후 산화 시험한 시편 표면 층의 X선 회절을 나타낸 Fig. 11에서 보이는 바와 같이 1단계 처리한 후 산화 시험한 시편에서 2단계 처리한 것보다 풍부한 Al_2O_3 가 생성되어 이 Al_2O_3 가 산화시 강한 장애역할을 한 것으로 생각된다. 이외에도 내산화성에 영향을 미치는 요인은 열팽창계수, 산화피막의 조성변형능, matrix의 용력완화정도, 미량의 첨가원소효과 및 시료의 형

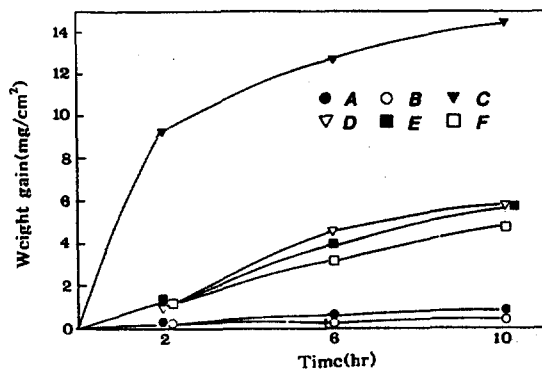


Fig. 10. Oxidation behaviors of various sample at 1000°C

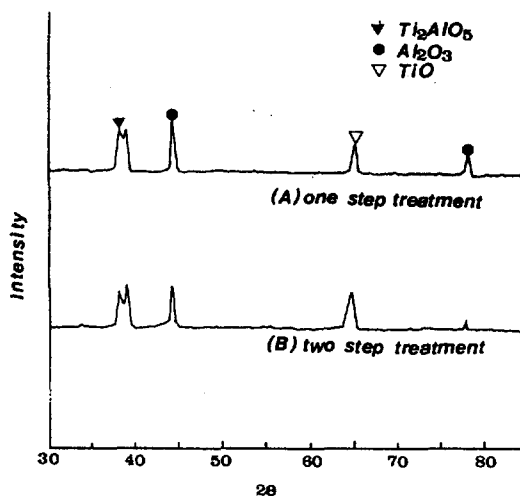


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of oxidation sample

상¹⁰⁾ 등이 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 12는 1단계 처리와 2단계 처리한 것을 산화 시험한 시편의 SEM조직인데 1단계 처리한 것이 2단계 처리한 시편보다 산화물입자가 더 미세하다. 따라서 위와 같은 실험으로부터 미루어보아 TiAl 화합물의 내산화성은 Al화산피복층을 형성시키는 것이 보다 우수하며 열처리, 피복처리조건 등의 방법에 의해서 보다 미세한 결정구조를 가져야 할 것이며 산화시 보다 풍부한 Al_2O_3 가 생성되어야 한다는 것을 알 수 있다.

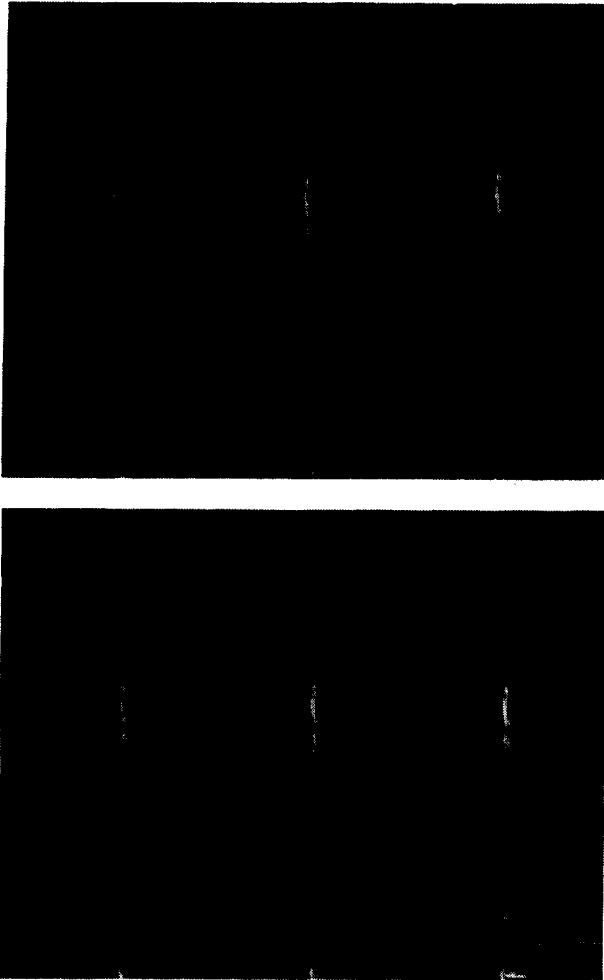


Fig. 12. SEM micrographs of Oxidation sample.

4. 결 론

1. Al 확산침투시 온도가 높을수록 처리시간이 길수록 Al 농도가 높을수록 피복 층의 증량증가는 포물선적으로 증가하였으며 활성제인 NH_4Cl 양 3% 이상에서는 피복 층은 증가하지 않았다.
2. $\text{TiAl}(\gamma)$ 상과 $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 상이 존재하는 시편을 1100°C 에서 4% Al, 3% NH_4Cl , 93% Al_2O_3 혼합분말 중에서 Al확산처리하면 계면에서 α 상은 사라지고 안정상인 TiAl , TiAl_3 와 불안정상인 $\text{Ti}_3\text{Al}_{23}$ 이 나타났다.
3. 고농도 고온처리(1100°C , 4% Al)인 1단계 처리에서는 기지로부터 Ti의 외부로 확산이 고농도 저

온처리(700°C , 25% Al)인 2단계 처리에서는 Al이 기지로의 내부확산이 피복 층 형성의 지배인자이다.

4. 내산화성은 Al피복한 시료가 피복 안한 것보다 또 1단계 처리한 시료가 2단계 처리한 시료보다 내산화성이 우수하였다. 이것은 Al침투확산으로 인한 TiAl_3 상 생성에 기인하여 산화시 보다 풍부한 Al_2O_3 가 형성되고 짧은 시간의 저농도 고온처리가 장시간의 고농도 저온처리보다 미세한 결정구조를 갖기 때문이다.

후 기

이 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었음.

5. 참고문헌

1. 山口政治; “新しい 耐火材料として注目さあいるTiAl” 新形材 (1989) 49
2. Kim Y-W, Dimiduk DM; 1993 US Patent No. 5226985
3. Inui H, Oh M. H, Nakamura A, Yamaguchi M; *Acata. Metall.* 40(1992) 3095
4. Boyer B. R., 1992 New Titanium Applications on the Boeing 777 Airplane, *Journal of Mat.* 44(5) 923
5. Whang S. H, Liu C. T., Pope D. P, Steigler J. O: High Temperature Aluminides and Intermetallics, The Metallurgical Society, Warrendale. PA. (1990) 557
6. S. Shankar and L. L. Seigle: *Met. Trans.* 9 (1978) 1467
7. 原田良夫. 鋳: *金屬表面技術* 22, 1(1971) 13
8. D. R. Gabe et al: *Principals of Metal surface treatment and protection*, Pergamon Press (1994)
9. R. Sivakumar and L. L. Seigle: *Met. Trans.*, 7(1976) 1073
10. G. W. Goward and D. H. Boone: *Oxidation metals*, 3(1971) 475