

## Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의 고온 산화

우지호, 김종성, 백종현\*, 이동복

성균관대학교 금속공학과, \*한국가스공사 연구원

## High Temperature Oxidation of Ti-15Mo-5Zr-3Al Alloys

J. H. Woo, J. S. Kim, J. H. Baek\*, D. B. Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon 440-746

\*Korea Gas Corporation, R&D Center, Ansan 425-150

### Abstract

Alloys of Ti-15Mo-5Zr-3Al(wt%) were oxidized in air between 700 and 900°C. It was found that the oxidation resistance is much better than that of either commercially available pure Ti or Ti-6Al-4V(wt%) alloys. The oxide scales were primarily composed of thick Ti-oxides which were formed by the inward diffusion of oxygen from the atmosphere. At higher temperatures a thin  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was formed on Ti-oxides owing to the outward diffusion of Al from the base alloys. Molybdenum, the noblest metal among the alloy components, was predominantly present behind the oxide-substrate interface. Zirconium, an oxygen active metal, was present at both the oxide layer and the substrate.

### 1. 서 론

티타늄합금은 낮은 밀도, 높은 강도 및 부식 저항을 가지 항공 구조재, 화학 공장, 해양구조물, 생체 재료 등으로 그 용도를 크게 넓혀가고 있다. 또한, 티타늄은 높은 용융점(1820°C)을 가지 고온 재료로서의 가능성도 높지만, 고온에서 급격히 산화되고 대기로 부피의 침입형 산소 또는 질소에 의한 고용경화로 인해 취화되기 쉬우므로 상업적 이용은 최고 600°C 정도로 제한되고 있다.<sup>1)</sup> 순수한 Ti는 885°C에서 조밀유방구조의 저온  $\alpha$ 상에서

제심입방구조의 고온  $\beta$ 상으로 동소변태가 발생하는 데 변태온도는 합금원소의 양과 종류에 따라 크게 좌우된다.  $\beta$ 합금은 Mo, Cr, V 등의  $\beta$ -안정화 원소를 첨가하여 상온까지  $\beta$ 상이 안정하게 유지되도록 한 것으로서,  $\alpha$  또는  $\alpha+\beta$ 합금에 비해 용해, 제조 및 재현성에 문제가 있고 밀도가 높으며 연성이 나쁘다는 단점이 있지만 우수한 냉간가공성, 높은 강도, 열처리가 용이함 등의 장점을 가진다.<sup>2,3)</sup>

본 연구의 대상인 Ti-15Mo-5Zr-3Al(wt%)는  $\beta$ 합금으로서 특히 환원성 분위기에서 높은 내부식

성을 가지고 있다. 이는 다량 첨가된 Mo에 의하며, 소량 첨가된 Zr은 Mo만 첨가한 경우보다 내부식성을 더욱 증진시키고 425°C 전후에서 시효처리시 석출되는 취성을 띄는  $\omega$ 상의 석출을 지연시키며 고온에서  $\beta$ 상의 열적안정성을 향상시킨다. 소량첨가된 Al은  $\omega$ 상 변태를 오랜시간 효과적으로 억제시키고 시효처리 후의 강도를 향상시킨다.<sup>4)</sup> 그런데, Ti 합금중 고온산화거동에 관해 가장 많이 연구된 것은 Ti-6Al-4V(wt%) 이고<sup>5-7)</sup> Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금에 대한 연구는 아직 보고되지 않았으므로 다양한 Ti합금의 고온산화거동 규명에 관한 연구의 일환으로 본 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

일본 고베제강사에서 주조된 직경 25mm의 봉상 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금(Ti-15.22Mo-5.06Zr-3.11Al-0.0011N-0.0001C-0.0004O wt%)을  $10 \times 5 \times 3 \text{mm}^3$  크기로 절단한 후 표면을 SiC연마지 #1000까지 연마한 후, 초음파세척기를 사용하여 아세톤과 메탄올용액에서 각각 5분동안 표면세척하였다. 준비된 시편에 대한 산화실험은 700, 750, 800, 850, 900°C의 대기중에서 시편의 무게변화를 Shimadzu TGA-51H 열천칭을 사용하여 연속적으로 측정함으로써 이루어졌다. 생성된 산화피막은 주사전자현미경(SEM), EDS(Energy dispersive spectrometer), X선 분석법(XRD)을 이용하여 조사하였으며, 횡단면 관찰시 모제는 (40ml  $\text{HNO}_3$  + 10ml  $\text{HF}$  + 50ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) 용액을 사용하여 에칭하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금을 대기중 700, 750, 800, 850, 900°C에서 각각 48시간 동안 등온 산화시킨 결과로서 산화시간에 따른 단위면적당 무게변화를 순수한 Ti 금속과 비교하여 나타낸 것이다. 준비된 합금은 750°C까지는 전반적으로 무

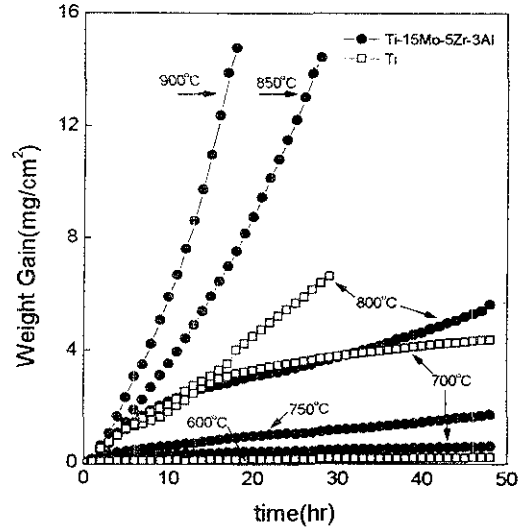


Fig. 1 Oxidation curves of Ti-15Mo-5Zr-3Al compared with those of pure Ti between 700 and 900°C in air.

게증가량이 적고 포물선적으로 산화되므로 산화반응은 산화물층에서의 각종 이온의 확산에 의해 지배됨을 알 수 있으며, 800°C에서는 초기의 포물선적 산화거동 이후 25시간 이후 부터는 모재 표면의 보호피막이 더 이상 역할을 하지 못하고 breakaway oxidation이 발생하여 선형적 산화거동을 나타내고 있다. 850°C이상에서는 급격한 무게증가를 수반하는 선형적 거동을 나타내고 있으므로 산화반응은 확산보다는 금속-산화물 또는 산화물-대기와의 계면반응에 의해 지배됨을 알 수 있다. 그러나, 800°C에서부터 급격한 무게 증가와 함께 재료가 산화파괴되는 순수한 Ti 금속 보다 내산화성이 훨씬 우수하며, Ti-6Al-4V합금<sup>6)</sup> 보다도 시간당 무게 증가량이 50~80%정도 적어 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의 내산화성은 상당히 우수함을 알 수 있다. Fig. 1의 포물선적 거동을 나타내는 구간에서 구한 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의 포물선 속도 상수,  $k_p$  값을 Table 1에 나타내었으며,  $\log k_p$  대 반응온도,  $T$  (K)의 역수의 그래프로 부터 구한 산

Table 1 Parabolic rate constants calculated for oxidation of Ti-15Mo-5Zr-3Al.

Oxidation	$k_p(\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}) \times 10^7$
700 °C	7.64
750 °C	59.5
800 °C, >25hr	489

화에 따른 활성화에너지,  $E_a$ 는 361 (kJ/mol)로서 순수한 Ti의 214 (kJ/mol)<sup>9)</sup>, Ti-6Al-4V 합금의 267 (kJ/mol)<sup>9)</sup>, Ti-(1.65, 3.5 및 5)Al 이성분계 합금의 277 (kJ/mol)<sup>9)</sup> 보다 훨씬 커서 산화물층을 통한 각종 이온의 확산이 어려워 산화반응은 상대적으로 억제되었음을 알 수 있다. 차후 설명할 바와 같이 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의 산화시 주요 생성물은  $\text{TiO}_2$  인데, 비양론적 화합물인  $\text{TiO}_2$ 는 n-형 반도체로서 주요결함은 +3가 또는 +4가의 침입형 Ti이온인지, +2가의 산소기공인가에 대한 논란이 있지만 Ti의 산화시 기공을 통한 산소이온의 내부확산이 상당한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>  $\text{TiO}_2$ 내에서의 산소확산에 따른  $E_a$ 값은 234~251 (kJ/mol)<sup>11,12)</sup> Ti 확산에 따른  $E_a$ 값은 257 (kJ/mol)<sup>13)</sup>로서 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의  $E_a$ 값이 높은 이유는 첨가원소의 영향 때문이다.

Fig. 2는 대기중 750°C, 48시간 동안 산화시킨 후의 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의 SEM/EDS 분석결과로서, 산화반응이 어느정도 진행되어 산화막의 두께가 5 $\mu\text{m}$ 정도 인데도 불구하고 시편준비 과정에서 생긴 연마자국이 뚜렷이 보존되고 있으며, 외표면에 대한 EDS분석결과도 산화전 모재에 대한 분석결과와 비교하여 Al 강도가 약간 높아졌고 Mo 강도가 약간 낮아진 차이 이외에는 강한 Ti 강도가 유지되어 산화막의 주 성분은 모재의 주 성분인 Ti의 산화물로 이루어져 있으므로, 산화반응은 산소이온의 내부확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 이 사실은 여러 번의 가는 백금선 또는 미세한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 이용한 marker 실험에서도 이들이 항상 산화막의 최외각에 위치함으로서 확인되었다.

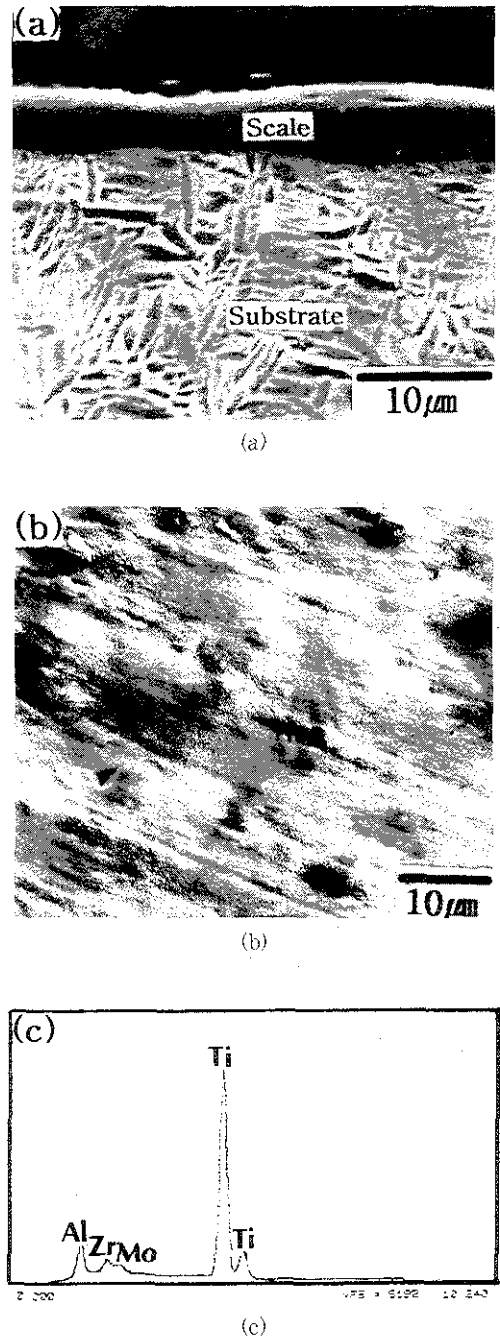


Fig. 2 The scales formed on Ti-15Mo-5Zr-3Al after oxidation at 750°C in air for 48hr; (a) cross section, (b) top view, and (c) EDS spectrum of the outer oxidized surface.

Table 2 XRD results of scales formed on Ti-15Mo-5Zr-3Al.

Oxidation	Products
700°C, 48hr	Ti <sub>2</sub> O (vs), TiO (w), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vw), TiO <sub>2</sub> (s)
700°C, 168hr	Ti <sub>2</sub> O (vs), TiO <sub>2</sub> (s)
750°C, 48hr	Ti <sub>2</sub> O (s), TiO (m), Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w), TiO <sub>2</sub> (vs)
750°C, 168hr	Ti <sub>2</sub> O (s), TiO <sub>2</sub> (vs)
800°C, 48hr	TiO <sub>2</sub> (vs)
800°C, 240hr	TiO <sub>2</sub> (vs), $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vw)
850°C, 48hr	TiO <sub>2</sub> (vs)
850°C, 240hr	TiO <sub>2</sub> (vs), $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w)
900°C, 48hr	TiO <sub>2</sub> (vs), $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w)

vs : very strong, s : strong, m : medium, w : weak, vw : very weak

Table 2는 Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금의 산화온도와 시간에 따른 산화막 분석결과로서, 700°C에서는 주요 생성물은 Ti<sub>2</sub>O와 TiO<sub>2</sub>이며, 750°C에서는 시간의 경과에 따라 주요 생성물이 Ti<sub>2</sub>O에서 TiO<sub>2</sub>로 변환을 알 수 있다. 800~850°C에서는 시간의 경과에 따라 TiO<sub>2</sub> 이외에  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 소량 생성되며, 가장 높은 온도인 900°C에서도 TiO<sub>2</sub> 이외에  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 관찰된다. 이는 순수한 Ti 또는 Ti-6Al-4V 합금과 상이한 결과로서, 순수한 Ti의 경우 생성되는 산화막은 700~800°C에서는 순수한 TiO<sub>2</sub>만, 825~850°C에서는 분위기로부터 TiO<sub>2</sub>다층막/TiO+Ti금속/모재 순으로, 875~1050°C에서는 TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO/TiO+Ti금속/Ti금속+TiO/모재 순으로 구성되며,<sup>14)</sup> Ti-6Al-4V 합금의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>의 다층 반복순환층으로 구성되며 본 실험에서 관찰된 여타의 Ti-O 산화물은 존재하지 않는다.<sup>6)</sup> X선 분석 결과, 또 다른 특징은 Mo과 Zr은 상당량 모재내에 존재하지만 이들의 산화물은 존재하지 않는 것으로서 생성가능한 MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등은 TiO<sub>2</sub>내에 상당량 고용되기<sup>15)</sup> 때문으로 사료되며, Mo과 Zr산화물의 생성은 산소 포집(oxygen catcher)의 역할을 하여 부

가적으로 산화막내의 산소 분압을 효과적으로 감소시켜 이 들 원소가 없는 경우와 비교하여 내산화성을 증진시키는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 대기중 800°C, 48시간 동안 산화시킨 후의 SEM/EDS 분석 결과로서, 750°C (Fig. 2(b))와 비교하여 연마자국이 약간 불분명해졌으며 외부산화막에 Al성분이 강해졌음을 알 수 있다. 횡단면 관찰에서도 산화막 최외부의 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층과 직하의 TiO<sub>2</sub> 층이 보이고 Zr 성분은 전반적으로 분포되어 있지만 Mo은 산화물에는 거의 없이 모재 쪽에 분포되어 있다.

Fig. 4는 대기중, 850°C, 240시간 동안 산화시킨 후의 SEM/EDS 분석 결과이다. Fig. 3과 비교하여 산화막의 두께는 약 7 $\mu$ m로부터 35 $\mu$ m로 증가되어 산화가 훨씬 많이 진행되었고, 더 이상 연마자국은 관찰되지 않으며 TiO<sub>2</sub> 산화막 바깥의 미세한 등근 입자로 이루어진  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 보다 뚜렷해져 Ti-6Al-4V 합금에서와 같이<sup>6)</sup> 내부 TiO<sub>2</sub> 층은 산소이온의 내부 확산에 의해, 외부 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 Al의 외부확산에 의해 성장이 지배됨을 알 수 있다. Mo과 Zr 성분의 분포는 Fig. 3과 거의 유사하다. 이상의 현상으로부터 본 시편의 산화거동은 다음과 같이 요약할 수 있다.

산화분위기에 노출되면 시편 표면의 모든 안정한 산화물 핵들이 모재 성분비에 따라 경쟁적으로 생성된다. 특히 Ti-Mo-Zr-Al 합금의 산화물중 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO의 표준 생성 자유에너지들은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 거의 비슷한 정도의 큰 음수 값이어서 이 들은 열역학적으로 동시에 쉽게 생성될 수 있으나, 모재내에서 Ti의 농도, 즉 활동도가 가장 높고 동력학적으로 많은 내부 구조 결함을 가진 비양극적 화합물인 Ti 산화물의 성장 속도는 상당히 빠르므로<sup>16)</sup> 모재 표면은 다량의 Ti 산화물로 덮이게 된다. 그런데, 준안정한 TiO가 산소와 결합하여 최종적으로 TiO<sub>2</sub>로 변태되는 것은 큰 음수값<sup>6)</sup>이므로 반응시간 또는 온도가 증가할 수록 산화막의 대부분은 TiO<sub>2</sub>로 이루어진다.

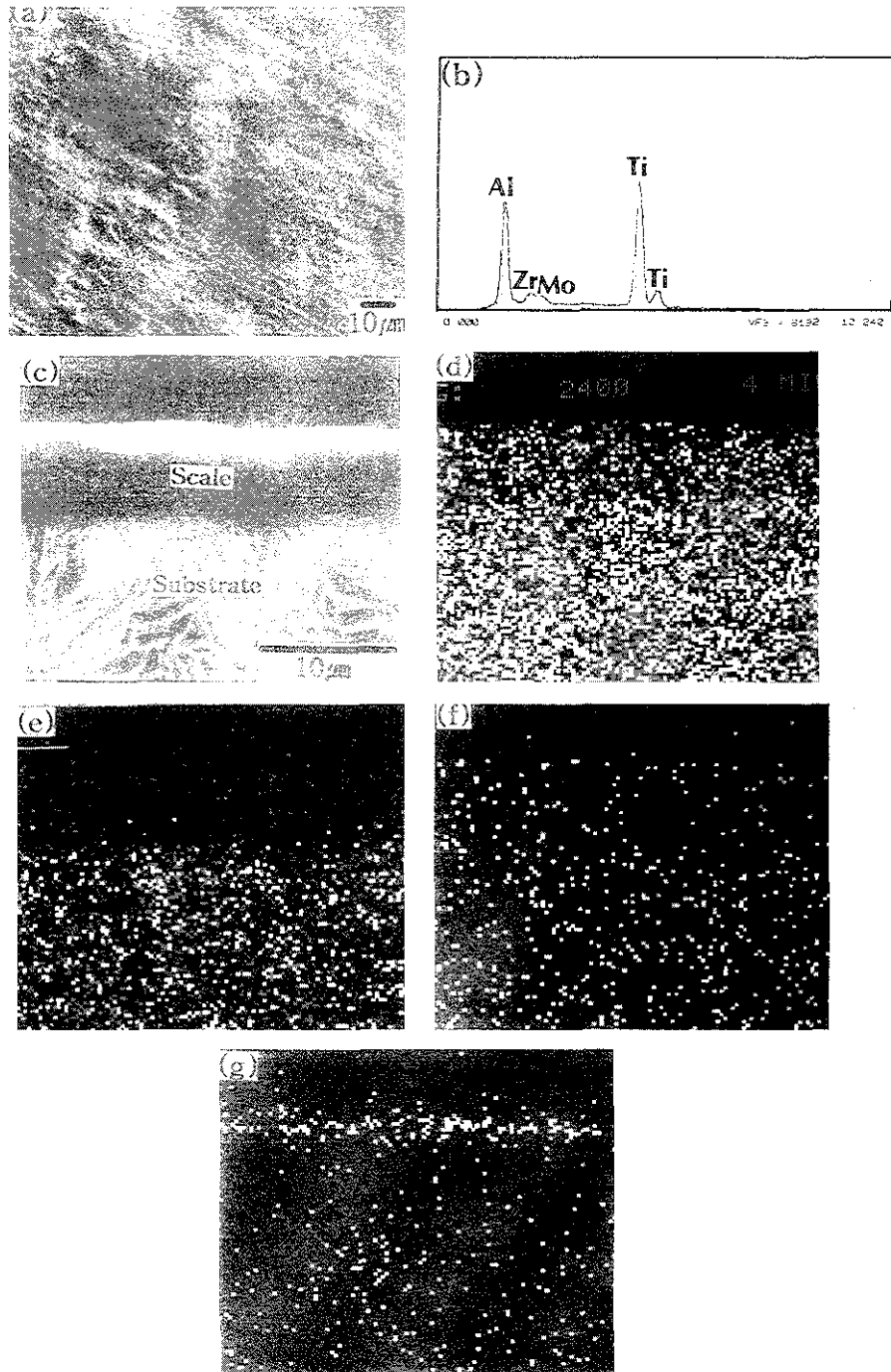


Fig. 3 The scales formed on Ti-15Mo-5Zr-3Al after oxidation at 800°C in air for 48hr : (a) top view, (b) EDS spectrum of the outer oxidized surface, (c) cross section, (d) Ti image, (e) Mo image, (f) Zr image, and (g) Al image.

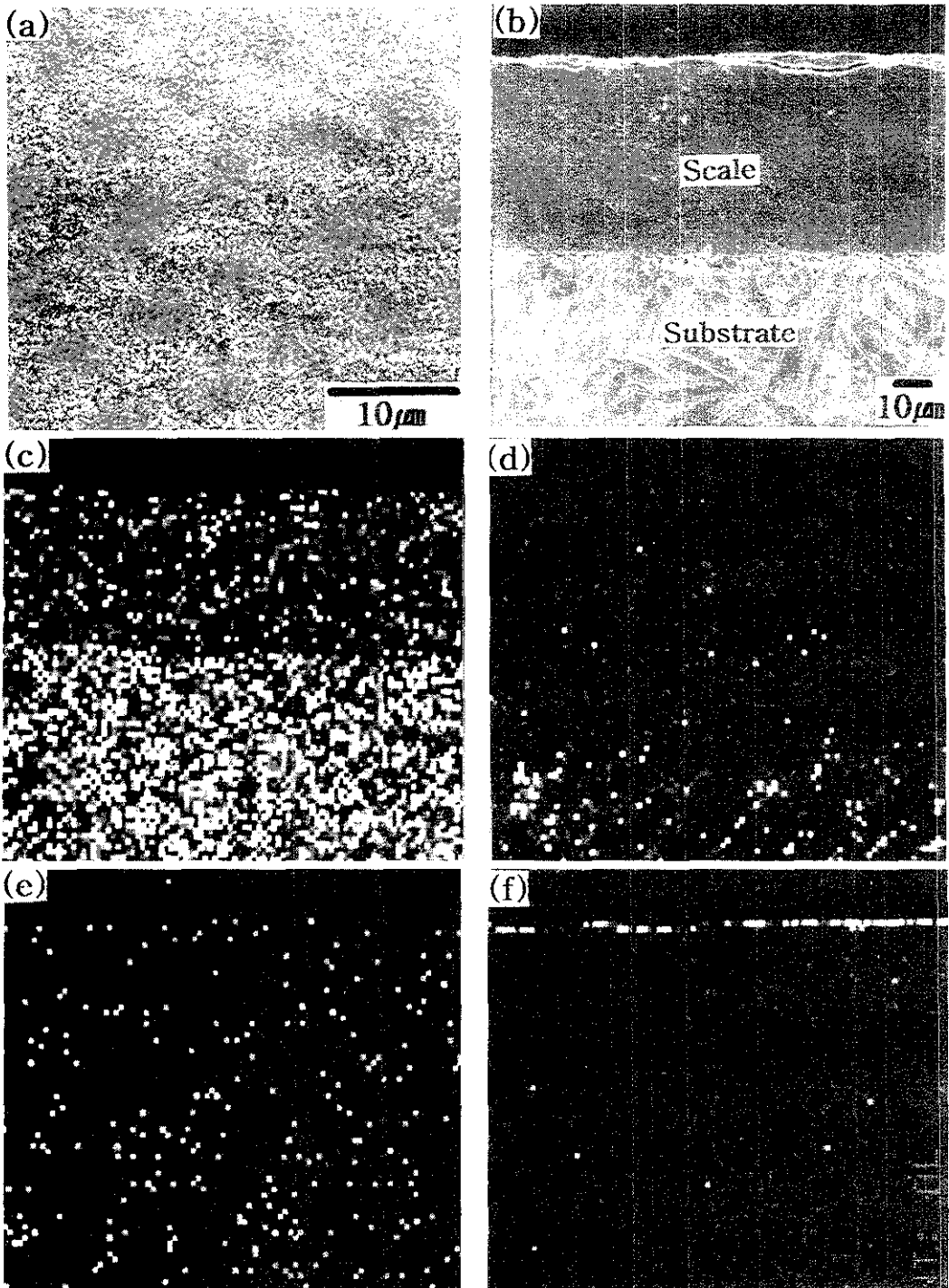


Fig. 4 The scales formed on Ti-15Mo-5Zr-3Al after oxidation at 850°C in air for 240hr : (a) top view, (b) cross section, (c) Ti image, (d) Mo image, (e) Zr image, and (f) Al image.

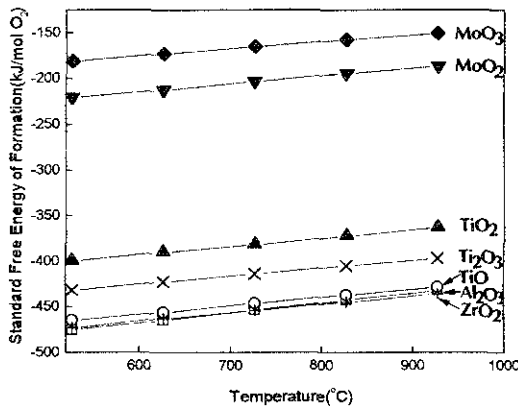


Fig. 5 Standard Gibbs free energies of formation versus temperature for selected oxides.<sup>16)</sup>

한편, 700°C에서 관찰된 Ti<sub>2</sub>O에 대한 열역학적 데이터는 없어 Fig. 5에서 생략하였으나, Ti<sub>2</sub>O는 TiO보다 낮은 표준 생성 자유에너지를 가질 것으로 예상되므로, 이 경우 전체 산화막은 보다 용이하게 Ti 산화물로 이루어 질 수 있을 것이다. 산소 활성화 금속(oxygen active metal)인 Zr은 내부확산 산소에 의해 Ti 산화물이 생성될 때 동시에 ZrO<sub>2</sub>로 산화되어 Ti 산화물내에 넓게 분포하게 된다. 동일한 이유로 Zr보다 약간 적게 합금내에 존재하는 Al도 Ti 산화물내에 존재할 수 있으나, 800°C, Ti-12.6Al 합금에서  $a_{Ti}=0.81$ ,  $a_{Al}=0.00028$  임<sup>17)</sup>을 고려할 때 실험에서 관찰된 바와 같이 Ti가 선택적으로 산화될 때 Al은 활동도가 무척 낮아서 쉽게 산화되지 않고 산화막 아래에 농축되므로 농도구배에 의해 모재로부터 Ti 산화물을 거쳐 계속 외부확산하여 높은 온도, 장시간에서는 뚜렷한 외부 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 이루게 된다. 아직까지 Ti-Mo-Zr-Al 계에서 각각의 활동도 데이터는 없지만 본 실험의 결과로부터 모재내에서 Ti와 Zr의 활동도는 높고 상대적으로 Al의 활동도는 낮음을 알 수 있다. 그런데, 무척 작은 내부 구조 결합을 가진 양론적화합물이고 성장속도도 무척 느린 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>18)</sup>가 외부층을 이루더라도 치밀하거나 두

텃지 못하여 모재는 계속 산화된다. 끝으로, 모재 구성원소중 가장 귀한 금속인 Mo은 주어진 실험 조건에서 산화막보다는 주로 산화막/모재 아래에 농축된다.

#### 4. 결 론

Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금을 대기중 700-900°C에서 등온산화시킨 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti-15Mo-5Zr-3Al 합금이 산화될 때 700-800°C에서는 보호적 산화막이 형성됨을 의미하는 포물선적 거동을 나타내지만, 850°C 이상에서는 급격한 산화를 나타내는 선형적인 거동을 나타낸다. 산화에 따른 활성화에너지는 361kJ/mol로서 합금 원소의 영향에 의해 순수한 Ti의 활성화에너지보다 크다.

2) 산화막은 700~750°C에서는 Ti<sub>2</sub>O와 TiO<sub>2</sub>로, 800~900°C에서는 TiO<sub>2</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되며, 온도와 시간이 경과할 수록 두터운 Ti 산화물층이 형성되며 최외각 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 얇지만 뚜렷하게 생성된다.

3) Ti 산화물층은 산소이온의 내부확산에 의해, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 Al 이온의 모재로부터의 외부확산에 의해 성장한다. Mo은 산화물로서 보다는 주로 산화막/모재 아래에 금속원소로서 농축되며, Zr은 Ti 산화물층과 모재에 농축현상이 고용되어 분산분포된다.

#### 참고문헌

1. ASM : Titanium and Titanium Alloys, M. J. Donachie (ed.), Metals Park, OH (1982)
2. 이종수, 최적, 이용태 : 대한금속학회보, 7 (1994) 236
3. 조동준, 이준희, 이상윤 : 대한금속학회지, 32

- (1994) 1467
4. ASM : Materials Properties Handbook ; Titanium Alloys, R. Boyer, E. W. Collins, G. Welsch (ed.), Metals Park, OH (1994) 949
  5. S. Frangini, A. Mignone and F. De Riccardis : J. Mater. Sci., 29 (1994) 714
  6. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis and J. S. Burnell-Gray : Corros. Sci., 36 (1994) 631
  7. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis and J. S. Burnell-Gray : Oxid. Met., 45 (1996) 507
  8. S. Mrowec and T. Werber : Gas Corrosion of Metals, NBS (1978)
  9. A. M. Chaze and C. Coddet : J. Less-Comm. Met., 157 (1990) 55
  10. S. A. Kekare, D. K. Shelton P. B. Aswath : Structural Intermetallics, R. Darolia et al. (ed.), TMS, PA (1993) 325
  11. J. Unnam, R. N. Shenoy and R. K. Clark : Oxid. Met., 26 (1986) 231
  12. P. Kofstad : Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, 1st ed., R. E. Krieger, FL (1983)
  13. L. Venkatu and L. E. Potet : Mater. Sci. Eng., 5 (1969) 258
  14. K. Hauffe : Oxidation of Metals, Plenum, NY (1965) 211
  15. American Ceramic Society : Phase Diagrams for Ceramists, E. M. Levin et al. (ed.), Columbus, OH, Vol. 2 (1969) 167
  16. I. Barin : Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Germany (1989)
  17. K. L. Luthra : Oxid. Met., 36 (1991) 475