

Ti-43%Al-2%W-0.1%Si 합금의 고온산화

심용식, 이동복*

성균관대학교 금속재료공학부

High Temperature Oxidation of Ti-43%Al-2%W-0.1%Si Alloys

Woung-Shik Shim, Dong-Bok Lee*

School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University,
 300, Chunchun-Dong, Suwon, Kyungi, 440-746, Korea.

(Received 24 February 2003 ; accepted 15 April 2003)

Abstract

Alloys of Ti-43%Al-2%W-0.1%Si were oxidized isothermally and cyclically between 900°C and 1050°C, and their oxidation characteristics were studied. During isothermal tests, the alloys oxidized slowly up to 1000°C, but fast at 1050°C. Though the scale adherence was not good above 900°C, the alloys displayed better oxidation behavior than unalloyed TiAl alloys. The oxide scales consisted primarily of an outer TiO₂ layer, intermediate Al₂O₃-rich layer, and an inner mixed layer of (TiO₂+Al₂O₃). Tungsten was present mainly at the lower part of the oxide scale, while Si over the whole oxide scale.

Keywords : Titanium aluminide, Tungsten, Silicon, High-temperature oxidation

1. 서 론

경량 내열재료인 TiAl 금속간화합물을 실용화하기 위해서는 상온연성, 크립성질의 개선과 800°C 이상에서의 내산화성 증진이 요구된다. 기계적 성질은 합금원소 첨가, 가공열처리에 의한 조직 제어를 통해 향상될 수 있으며, 내산화성은 합금원소의 첨가, 표면개질을 통해 증진될 수 있다. 현재의 연구방향은 γ -TiAl상과 5~15vol%의 α_2 -Ti₃Al상이 공존하는 Ti-(43~48)%Al 조성 부근에서 소량의 Mn, V, Cr, Nb 등을 첨가하여 인성을 개선시키거나, W, Si 등을 첨가하여 크립성질을 증진시키고자 하는 방향으로 활발히 진행되고 있다^{1,2)}. 특히, W와 Si는 내산화성도 증진시켜 미국 Howmet사는 Ti-47Al-2W-0.5Si합금(상품명 ABB-2)을 상용화시켰으며, 현재도 다양한 조성

의 TiAl-W-Si합금이 연구되고 있다. 아직까지 TiAl-W-Si 합금의 상변태³⁾, 미세조직⁴⁾ 피로현상⁵⁾ 등은 많이 연구되어 있으나, 고온산화현상에 대해서는 Tomasi 등^{6,7)}의 Ti-(45.0~46.4)%Al-(1.1~2.1)%W-0.6%Si합금의 600~800°C, 대기중산화현상에 대한 연구만 있어 실용화를 위한 폭넓은 연구가 요구된다. 그들의 연구에 의하면, 산화생성물은 α -Al₂O₃와 TiO₂이었고, 분위기중의 질소가 산화막/모재 계면까지 침투하여 TiN과 Ti₂AlN 질화물이 생김을 보고하였으나, 피상적인 실험과 결과해석에 그쳤다. 따라서 본 논문에서는 주조된 Ti-43%Al-2%W-0.1%Si합금에 대해 900~1050°C, 대기중에서 그들 논문^{6,7)}에서 미흡하였던 산화막내에서의 W와 Si의 분포와 역할, 산화특성 등을 조사하였다.

* Corresponding author. E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시편인 Ti-43%Al-2%W-0.1%Si 합금은 미국 Flowserve사에서 진공주조한 것으로서 직경 19mm, 길이 280mm의 봉상형태이었다. 합금을 10×5×5mm³의 크기로 절단하고, SiC 연마지로 #1000까지 연마한 후, 아세톤과 알코홀로 초음파 세척한 후 등은 및 반복 산화실험을 실시하였다.

등온산화실험은 900, 1000 및 1050℃의 대기중에서 60시간 동안 실시하였으며, 이때의 무게변화는 TGA (thermogravimetric analyzer)를 이용하여 측정하였다. 반복산화실험은 수평 관상로를 이용하여, 900, 1000℃의 대기중에서 1시간 동안 산화시키고, 실온으로 급냉시켜 무게변화량을 측정 한 후 다시 산화시키는 과정을 60회 반복하여 총 60시간동안 산화시켰다. 이 때, 승온속도는 350℃/분으로, 냉각속도는 150℃/분으로 하였으며, 반복 산화 전후의 무게변화는 10⁻⁴g의 정밀도를 가진 미세저울로 측정하였고 자연적으로 박리되는 산화물은 무게측정값에서 제외하였다. 생성된 산화물은 EPMA (Electron Probe Microanalyzer), 주사전자현미경 (SEM), EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 및 X-선 회절기 (XRD)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 진공주조된 시편의 X선 회절패턴으로서, 모재는 γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al 및 β -Ti로 이루어져 있음을 알 수 있다. SEM 모재 조직사진인 Fig. 1(b)에서 γ , α_2 상은 대부분 미세한 층상조직을 이루고 있으나, 상의 일부는 검은색의 γ -colony로 존재하고 있고, β 상 안정화 원소인 W의 첨가에 따라 β 상은 흰색 반점으로 흩어져 분포하고 있음을 알 수 있다. 한편, 크립저항성 측면에서는 완전한 층상 단상조직이 우수하지만, 상온연성 개선을 위해서는 층상조직과 γ 상이 공존하고 있는 2상조직이 단상조직보다 우수함이 알려져 있다.^{1,2)}

그림 2(a)는 준비된 시편의 대기중 900, 1000, 1050℃에서의 등은 산화곡선이다. 900, 1000℃에서는 비교적 무게 증가량이 작으나 1050℃에서는 큰 무게 증가가 발생하여 내산화성이 급격히 저하

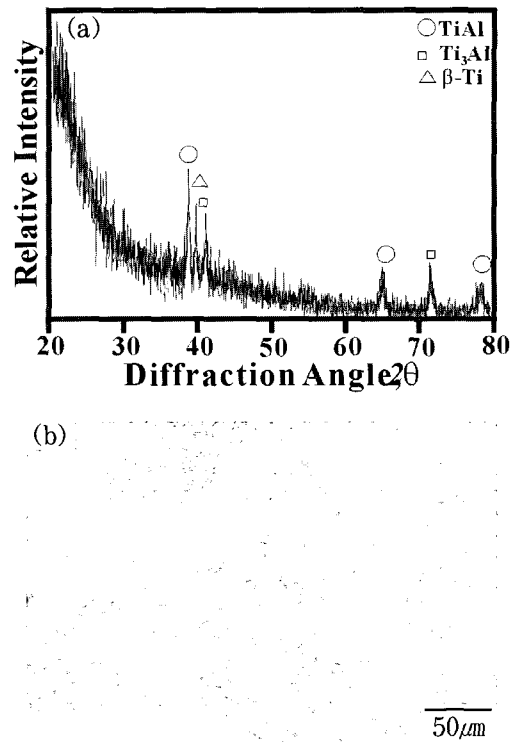


Fig. 1. Ti43Al-2W-0.1Si alloy: (a) XRD pattern, (b) SEM microstructure etched with (75% H₂O, 15% HF, 15% HNO₃) solution.

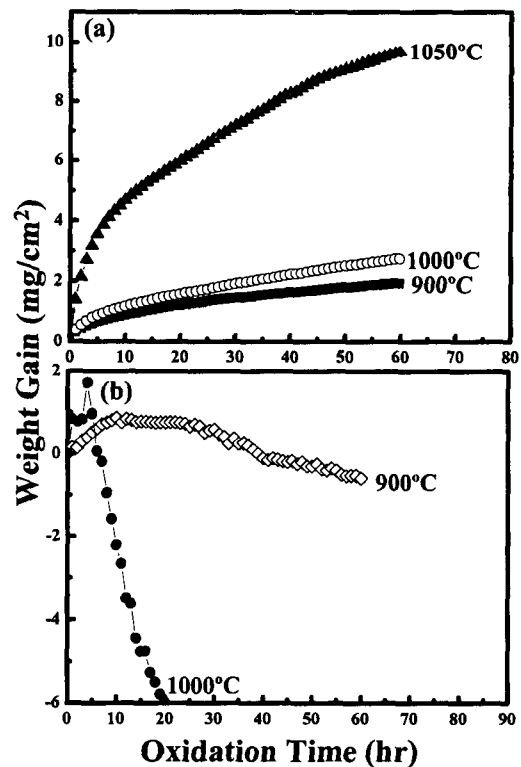


Fig. 2. Oxidation kinetics of Ti43Al-2W-0.1Si at 900, 1000 and 1050℃ in air: (a) isothermal oxidation, (b) cyclic oxidation.

됨을 알 수 있다. 그러나 시편은 전체적으로 포물 선적 산화거동을 보이고 있으므로, 산화반응은 확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 그림 2(b)는 대기중 900, 1000°C에서의 순환 산화시험 곡선을 나타낸 것이다. 여기서, 각 실험점은 1회의 열충격을 받았을 때의 무게 변화량을 의미한다. 900°C에서 10시간 정도까지는 산화물 박리보다는 산화물 생성과정이 전체 산화반응을 지배하여 무게는 증가하였지만, 25시간이후에는 산화막 두께증가에 따라 내부잔류응력과 열응력이 증가하여 산화물 박리는 심각해져 지속적인 무게감소를 나타낸다. 1000°C에서는 산화초기(5시간) 이후에는 지속적인 무게감소를 나타내고 있다. 그러나, 순수한 TiAl과 비교하여 W, Si 첨가에 따라 산화막의 접착력은 크게 증진됨은 산화실험 후 시편 표면에 대한 육안관찰에서도 확인되었다. 예를 들어, Ti-51Al 합금의 경우⁸⁾ 900°C에서 60시간동안 반복산화시켰을 때 무게 감소량은 약 38 mg/cm²이었고 다량의 박리가 관찰되었다.

그림 3은 그림 2(a)로부터 구한 포물선 속도 상수, k_p , 값을 온도의 함수로 표시한 것이다. k_p 값으로부터 준비된 시편은 산화시 α -Al₂O₃ 형성 경향⁹⁾ 보다는 TiO₂ 형성 경향¹⁰⁾ 이 강하고, 산화 온도 1050°C에서 산화속도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 제시된 data에서 각 온도에서의 k_p 값이 Ti-50Al¹¹⁾, Ti-48Al¹²⁾ Ti-47Al¹³⁾ 순으로 반드시 커지지 않은 이유는 각 연구자의 실험 오차 때문으로 사료되는데, 순수한 TiAl시편과 비교하여 본 시편의 내산화성이 우수함은 분명한 사실이다.

그림 4는 900°C, 6시간 동안 산화시켰을 때 생성된 산화막의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 산화막이 얇아서 모재의 회절선인 TiAl, Ti₃Al 및 β -Ti상이 보이며, Tomasi등의 결과와 동일하게^{6,7)} 산화 생성물로서는 다량의 TiO₂, 소량의 α -Al₂O₃ 뿐만 아니라 Ti₂AlN, TiN 질화물도 생성되었다. 이들 질화물은 산화막/모재 계면에서 취약한 층을 형성하여, 산화막의 박리를 야기하고, 연속적인 α -Al₂O₃보호피막의 형성을 방해하는 나쁜 역할을 하는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. 질화물상은 대기로부터 내부 확산한 질소가 강한 결합력을 지닌 Ti와 반응하여 생기는 것으로서 TiAl계 합금의 산화시 흔히 나타난다.

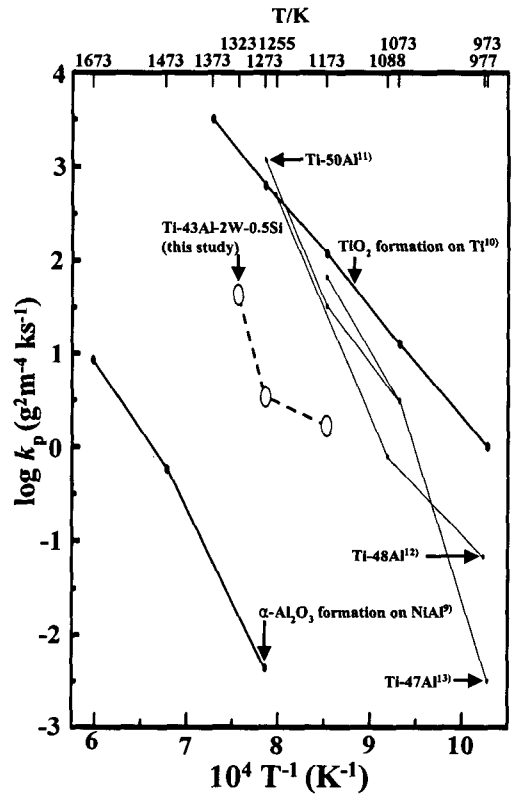


Fig. 3. Arrhenius plot of high temperature k_p data of Ti43Al-2W-0.1Si during isothermal oxidation in air. Values of k_p for Al₂O₃-forming kinetics,⁹⁾ TiO₂-forming kinetics,¹⁰⁾ Ti-50Al,¹¹⁾ Ti-48Al,¹²⁾ and Ti-47Al¹³⁾ are included.

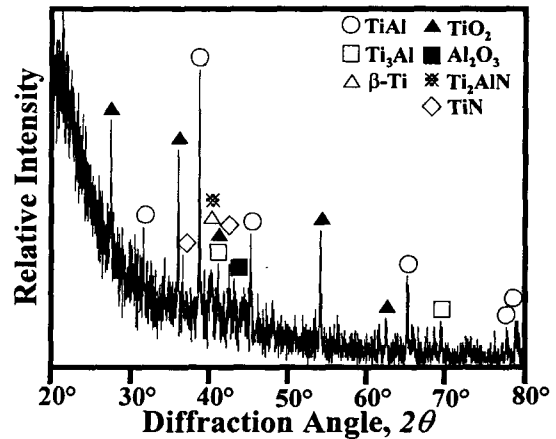


Fig. 4. XRD pattern of the oxide scales formed on Ti43Al-2W-0.1Si after isothermal oxidation at 900°C for 60 hr.

그림 5는 900, 1000, 1050°C에서 60시간동안 등온산화시켰을 때 형성된 산화막에 대한 EPMA 분석결과이다. 실험온도와 무관하게 산화막의 구조는, 기존 TiAl합금과 유사하게⁸⁾, 표면으로부터 비보호적인 TiO₂ 외부층/산화장벽 역할을 하는

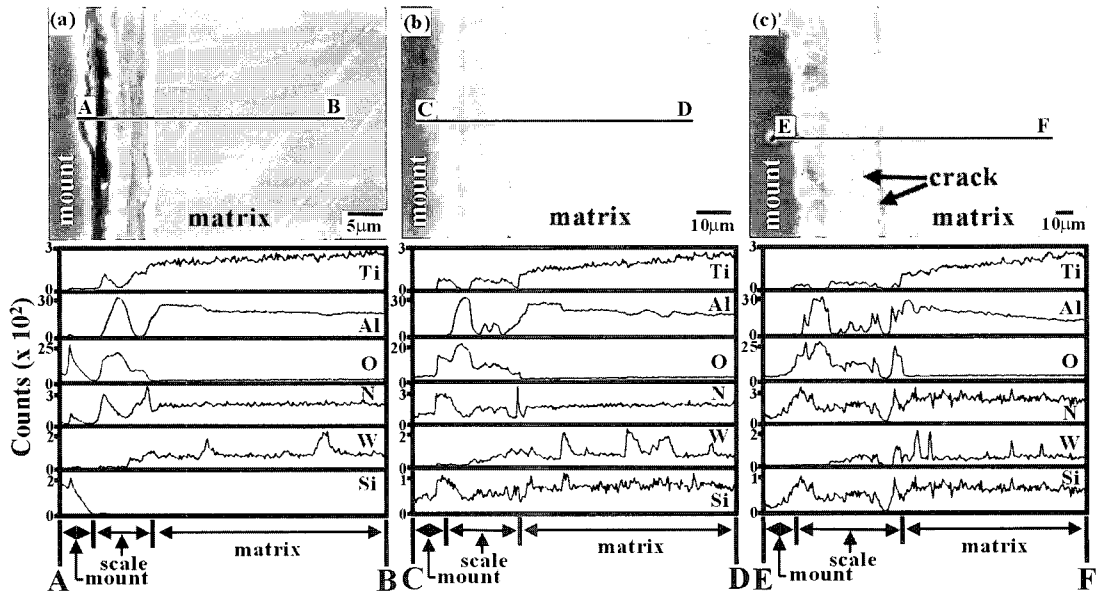


Fig. 5. EPMA results of the oxide scales formed on Ti43Al-2W-0.1Si after isothermal oxidation for 60 hr: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C.

Al₂O₃ 중간층/미세한 기공을 함유하고, 각종 이온의 확산 경로로 작용하는 비보호적인 (TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층으로 이루어져 있다. 산화막이 두꺼워질수록 내부혼합층의 하부에는 이중 산화물 성장에 따른 응력발생과 특히, 그림 4에서 언급한 질화물에 의해 산화막/모재 계면에서의 균열이 발생하였다. 한편, 그림 5에서 질소 분석값은 N-Kα 스펙트럼이 Ti-L 스펙트럼과 겹치기 때문에 부정확하지만, 산화막/모재 계면에서는 농도가 항상 높아서 이곳에는 질소가 질화물형태로 존재하는 것으로 사료된다. 상대적으로 비활성원소인 W는 Al₂O₃중간층 아래에 존재하고 있으며, 활성원소인 Si는 산화막 전체에 분포하고 있다. 한편, W산화물이 그림 4에서 검출되지 않은 이유는 W이 산화막내에 고용되기 때문으로서, +6가 이온이 될 수 있는 W의 TiO₂내로의 고용은 TiO₂내의 결정결함(+4가의 Ti 이온 또는 +2가의 산소공공)의 농도를 낮추어 TiO₂의 성장을 억제하고 Al₂O₃의 성장을 촉진시켜 합금의 내산화성을 증진시키게 된다. 이와 같은 doping효과 이외에도, Shida등의 TiAl-W합금계에서의 W역할에 관한 연구에 의하면¹⁵⁻¹⁸⁾ W는 첫째, 합금내의 산소 고용도를 감소시켜 산화현상을 내부산화에서 외부산화로 천이시켜, 둘째, 중간층과 내부 혼합층에서 Al₂O₃ network형성을 가능하게 한다고 보고하였다. Shida

등¹⁵⁻¹⁸⁾의 설명중 첫째 사항을 입증하기 위하여 Ti43Al-2W-0.1Si합금뿐만 아니라 Ti-47Al, Ti-51Al, Ti48Al-2W 합금에 대해 1000°C, 대기중에서 57회 순환 산화시험한 후, 산화막 직하의 모재에 대해 EDS분석을 아래와 같이 실시하였다.

SEM횡단면 사진과 EDS분석 결과를 그림 6에 나타내었다. Ti48Al-2W의 경우 (4.57~8.89)%O (그림 6(a)), Ti43Al-2W-0.1Si의 경우 (2.94~29.62)%O (그림 6(b)), Ti-47Al의 경우 (6.6~14.7)%O, Ti-51Al의 경우 (11.7~33.7)%O와 같이 산화막 직하에서의 산소함량은 동일 시편에서도 관찰 위치에 따라 농도편차가 심하여 Shida등¹⁵⁻¹⁸⁾의 설명을 검증할 수가 없었다. Shida등은 TiAl-W합금내의 산소 고용도를, 아크용융법으로 시편을 제조할 때 TiO₂도 추가하여 시편을 용융제조한 후, 1200°C에서 24시간동안 진공 가열시킬 때 모재내에 산화석출물이 광학현미경으로 관찰되기 직전의 산소농도를 모재내의 산소 고용도로 결정하는 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 실험 온도 구간인 1000°C를 선택하고, 반복 산화실험을 통해 산화막을 반복 파손시켜 모재내로의 산소의 침입을 용이하게 하여 산소의 고용도를 직접 검출하고자 하였으나 실패하였는데, 앞으로 다른 방법을 이용하여 Shida등의 설명을 검증할 필요가 있다. 즉, Shida등은 TiAl-W 합금계에서 W의 합금

내의 산소고용도 감소효과를 내산화성을 증진시키는 중요한 요인으로 설명하였는데, 그렇다면 실제 산화시에도 산화막 직하의 모재에서의 산소 고용은 W첨가에 따라 억제되어야 하기 때문이다. 한편, 그림 6에서의 산소의 고용은 모든 TiAl계 합금의 산화시 산소의 내부확산이 일어남을 보여주

고 있다. 또한, Shida등은¹⁵⁻¹⁸⁾ TiAl-W 합금계에서 Al₂O₃가 중간층과 내부 혼합층에서 network형태로 존재함도 설명하였기에, 이 두번째 사항도 검증하기 위해 SEM/EDS mapping 분석을 아래와 같이 실시하였다.

그림 7은 Ti43Al-2W-0.1Si, Ti-47Al, Ti-51Al

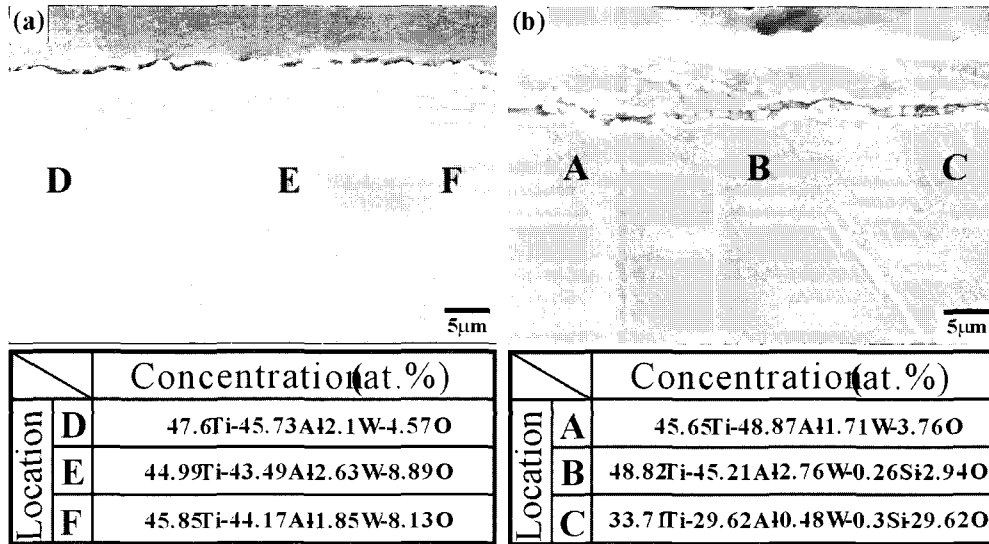


Fig. 6. SEM/EDS results of the oxide scales after cyclic oxidation at 1000°C for 57 hr (57 cycles) : (a) Ti48Al2W, (b) Ti43Al-2W-0.1Si.

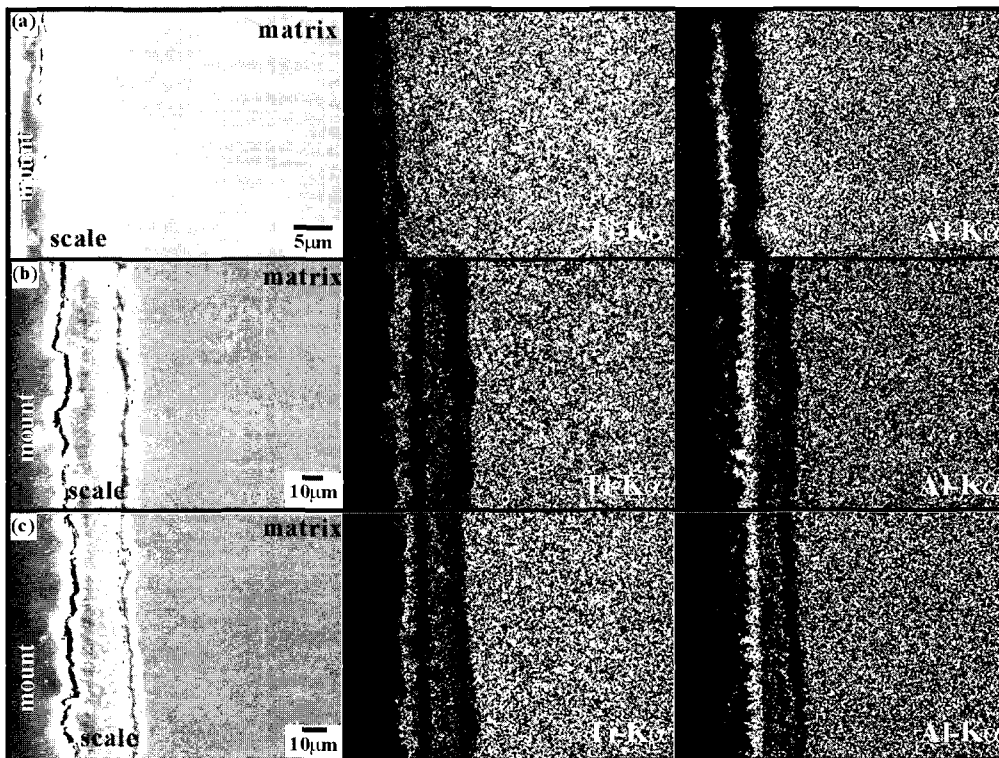


Fig. 7. SEM/EDS results of the oxide scales after isothermal oxidation at 900°C for 60 hr: (a) Ti43Al-2W-0.1Si, (b) Ti47Al, (c) Ti51Al.

시편을 900°C, 60시간 산화시킨 후의 SEM 횡단면 조직사진과 원소 mapping 분석결과이다. 그런데, Ti43Al-2W-0.1Si 합금 산화막 내에 형성되는 Al₂O₃는 Ti-47Al, Ti-51Al 시편내의 Al₂O₃와 형태가 유사하였으며 특별히 Al₂O₃ network로 인지할만한 모양은 관찰되지 않았다. 그러나, Ti43Al-2W-0.1Si에서의 Al₂O₃ 중간층은 상대적으로 얇게 분포하고 있으나, Ti-47Al, Ti-51Al 시편내의 Al₂O₃ 중간층은 넓게 존재함을 알수있다. 그림 6, 7의 결과를 정리하면, TiAl-W합금의 산화시 W가 TiO₂ 내에 고용되어 TiO₂ 성장속도를 저하시키고, 결과적으로 Al₂O₃의 형성을 용이하게 함이 W의 주 효과로 사료되고, W첨가에 따라 모재내의 산소고용도가 감소하여 내산화성이 좋아짐은 아직까지는 검증되지 않은 사실이고, network상의 Al₂O₃가 형성되어 W가 첨가된 TiAl합금의 내산화성이 증진되지는 않는 것으로 사료된다. 그리고, 그림 4의

X선분석에서 SiO₂상이 관찰되지 않았으므로 SiO₂는 TiAl-Si합금¹⁹⁾에서와 같이 얇은 비정질 피막으로 존재하여 W와 함께 TiAl-W-Si합금의 내산화성을 증진시키는 것으로 추측된다.

그림 8은 Ti43Al-2W-0.1Si, Ti-47Al, Ti-51Al 합금을 900, 1000°C에서 60시간 동안 등온산화시킨 후의 TiO₂ 외부층/Al₂O₃ 중간층/(TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층의 두께를 도시한 것으로서, Ti43Al-2W-0.1Si의 경우가 산화막의 두께가 가장 얇아 우수한 내산화성을 지님을 보여주고 있다. Ti43Al-2W-0.1Si에서는 상대적으로 얇고 치밀한 Al₂O₃ 중간층이 Ti이온의 외부확산을 효과적으로 방지하여 외부 TiO₂층의 두께가 가장 얇고, 산소이온의 내부확산도 억제되어 (TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층의 두께가 가장 얇은 것으로 추정된다.

그림 9은 Ti43Al-2W-0.1Si, Ti-47Al, Ti-51Al 시편을 여러 온도에서 60시간 동안 산화시켰을 때 형성된 산화막 표면 사진이다. 외부 TiO₂ 피막 결정립은 산화온도가 높을수록 조대화되었으며, 내산화성이 나빠수록, 즉, Ti43Al-2W-0.1Si, Ti-51Al, Ti-47Al순으로 조대화되었다. 특히, Ti-47Al, Ti-51Al의 경우 900°C에서부터 전형적인 원주모양의 TiO₂입자가 관찰되었으나, Ti43Al-2W-0.1Si의 경우 덜 성장하여 비교적 미세하고 둥근 TiO₂입자가 900°C에서는 존재하고 있다. 산화막의 박리는 TiAl의 경우 900°C부터, Ti43Al-2W-0.1Si의 경우 1000°C부터 주로 관찰되었으며, 박리된 산화막 아래에는 무척 미세한 (TiO₂+Al₂O₃) 내부 혼합층이 모든 시편에서 존재하였다.

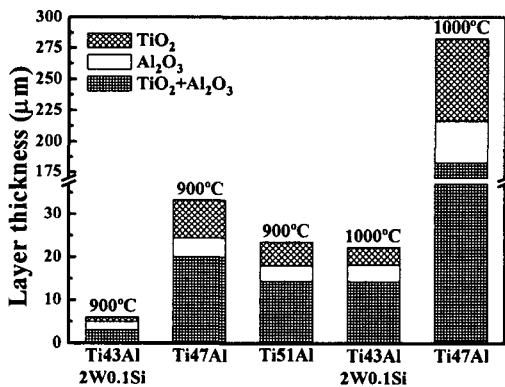


Fig. 8. Thickness of the oxide scales formed on Ti43Al-2W-0.1Si, Ti-47Al, and Ti-51Al after isothermal oxidation for 60 hr.

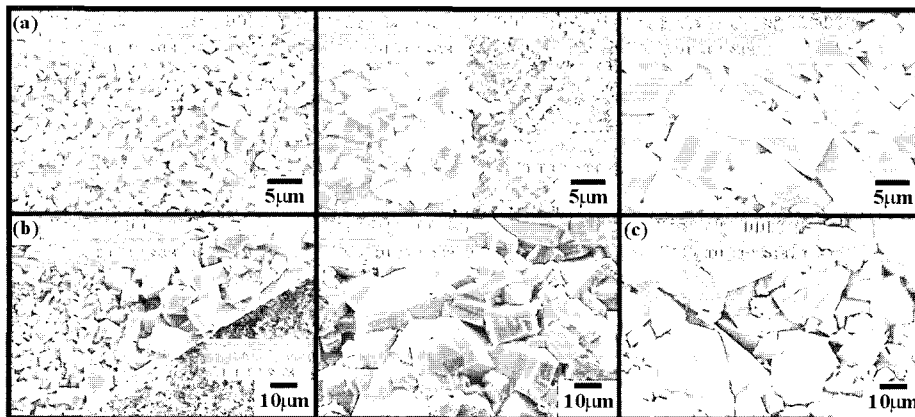


Fig. 9. SEM top view of the oxide scales after isothermal oxidation for 60 hr: (a) Ti43Al-2W-0.1Si, (b) Ti-47Al, (c) Ti-51Al.

4. 결 론

γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al 및 β -Ti상으로 구성된 Ti₄₃Al-2W-0.1Si 합금은 순수한 TiAl 합금과 비교하여 뛰어난 산화거동을 보였다. 산화생성물은 산화막을 구성하는 TiO₂, Al₂O₃와 산화막/모재 직하에 존재하는 Ti₂AlN, TiN이었다. 외부 산화층은 TiO₂ 입자들로, 중간 산화층은 얇지만, 연속적인 Al₂O₃로, 내부 산화층은 무척 미세한 (TiO₂+Al₂O₃) 입자들로 구성되어 있었다. TiO₂의 성장을 억제하는 합금원소인 W는 Al₂O₃중간층 아래에 주로 존재하였으며, Si는 산화막 전체에 걸쳐 존재하였고, 산화막 아래의 모재에는 산소 영향부가 있었다.

후 기

본 연구는 성균관대학교의 2002년도 성균관대학교의 성균학술연구비 지원에 의해서 수행된 것이며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Y. W. Kim, J. Met., 41 (7) (1989) 24.
2. Y. W. Kim, J. Met., 46 (7) (1994) 30.
3. W. M. Yin, V. Lupinc, L. Battezzati, Mater. Sci. Eng., A239-240 (1997) 713.
4. V. Lupinc, M. Marchionni, G. Onofrio, Gamma Titanium Aluminides, Y. W. Kim et al., (ed.), TMS, Warrendale, PA, (1999) 349.
5. I. Gil, M. A. Munoz-Morris, D. G. Morris, Intermetallics, 9 (2001) 373.
6. A. Tomasi, C. Nosedo, M. Nazmy, S. Gialanella, MRS Symp. Proc., 460 (1997) 225.
7. A. Tomasi, S. Gialanella, P. G. Orsini, M. Nazmy, MRS Symp. Proc., 364 (1995) 999.
8. D. B. Lee, K. B. Park, M. Nakamura, Met. Mater. Int., 8 (2002) 319.
9. M. W. Brumm, H. J. Grabke, Corro. Sci., 33 (1992) 1677.
10. P. Kofstad, High Temperature Oxidation Metals, Wiley, NY, (1966) 175.
11. Y. Murata, M. Morinaga, Y. Shimamura, Y. Takada, S. Miyazaki, Structural Intermetallics, R. Darolia, et al., (ed.), TMS, Warrendale, PA, (1993) 247.
12. S. A. Kekare, J. B. Toney, P. B. Aswath, Metall. Mater. Trans., A 26, (1995) 1835.
13. G. Welsch, A. I. Kahveci, Oxidation of High-Temperature Intermetallics, T. Grobstein et al., (ed.), TMS, Warrendale, PA, (1989) 207.
14. M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek, I. E. Locci, J. Met., 48(11), (1996) 46.
15. Y. Shida, H. Anada, Corros. Sci., 35 (1993) 945.
16. H. Anada, Y. Shida, J. Jpn Inst. Met., 58 (1994) 1036.
17. Y. Shida, H. Anada, Mater. Trans. JIM, 35 (1994) 623.
18. Y. Shida, H. Anada, Oxid. Met., 45 (1996) 197.
19. K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi, T. Tsujimoto, J. Jpn Inst. Met., 54 (1990) 948.