한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 39, No. 6, 2006.
<연구논문>

Ti-34wt%Al-1.5wt%Mn 합금의 고온산화에 미치는 Y_2O_3 분산입자 첨가효과

이 동 복*
성균관대학교 신소재공학부

The Effect of Y_2O_3 Dispersoids on the High Temperature Oxidation of Ti-34wt%Al-1.5wt%Mn Alloys

Dong-Bok Lee*
School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received August 21 2006 ; accepted December 12 2006)

Abstract

Alloys of TiAl-Mn-(0, 5, 10)wt.% Y_2O_3 were prepared by a powder metallurgical route, and their oxidation behavior was studied at 800, 900 and 1000°C in 1 atm of air. The scale formed on the alloys consisted of TiO_2 and Al_2O_3 oxides. During oxidation, Mn tended to diffuse outward, whereas oxygen diffused inward. The dispersoids of Y_2O_3, which segregated at the matrix grain boundaries, acted as a diffusion channel for cations and oxygen ions, nucleation sites for oxides, and vacancy annihilation sites. Y_2O_3 increased the scale thickness, but improved the scale adherence.

Keywords : TiAl, Manganese, Y_2O_3, Dispersoid, Oxidation

1. 서 론

Ti합금은 우수한 비강도, 인성 및 내부식성을 가져 항공기 부품과 화학공장 등에 널리 사용되고 있으나, 고온 내산화성이 열악하여 사용온도가 최고 600°C로 제한되어 있다[1]. 현재 항공기 엔진 소재 또는 고온 구조용 재료로 널리 사용되는 Ni기 초내열 합금을 경량인 Ti합금으로 대체하기 위해서는 초내열 합금의 최고 사용온도인 1100°C 이상에서도 견딜 수 있는 Ti합금을 개발할 필요가 있어, Ti을 기지로 하는 Ti-Al계 금속간 화합물의 실용화가 큰 관심을 끌고 있다. 이들 중 특히 γ-TiAl은 용융점이 높고 상대적으로 밀도가 낮으며 상평형도에서 넓은 존재영역을 가져 제 3원소의 첨가를 통한 합금설계가 용이한 장점을 가지고 있다. 그러나, γ-TiAl합금은 저온 및 상온에서 연성 및 파괴 인성이 낮고, 빠른 피로균열 성장속도를 지니고 있고, 900°C 이상에서 급격한 내산화성의 감소를 나타내어 상용화에 큰 장애가 되고 있다[2].

지난 20여 년간 γ-TiAl합금의 물리적, 화학적 성질에 관한 많은 연구를 통해 현재 상용의 TiAl합금은 (46~52) at.%Al과 1~10 at.%M (M=Mn, V, Cr, W, Mo, Nb, Ta) 범위의 화학조성으로 선정되었으며, 존재하는 상의 종류에 따라 γ-TiAl의 단상 합금과 (γ-TiAl+α_2-Ti_3Al)의 2상 합금으로 분류된다. 본 연구에서는 β상 안정화 원소인 Mn이 소량첨가된 TiAl-Mn 합금에 Y_2O_3 분산입자를 첨가하여 Y_2O_3가 고온산화성질에 미치는 효과를 조사하였다.

그런데, 아크용융된 Ti-(47.3~49.0) at.%Al-(1.0~3.35) at.%Mn 합금을 900~950°C에서 산화시켰을 때 $MnTiO_3$로 산화되는 Mn은 내산화성을 저하시킴이 보고되어 있다[3-5]. 따라서 TiAl-Mn 합금의 열악한

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

내산화성은 여전히 문제이다. 이는 Mn이 Mn^{+2} 또는 Mn^{+3}으로 산화될 때 doping 효과에 의해 TiO_2-잉여 산화막의 성장속도를 촉진시키고, 산화막내의 성장응력을 축적시켜 산화막의 접착막을 저하시켰기 때문이었다. Mn의 편석장소는 연구자에 따라 외부 TiO_2 산화막[3], 최외각 TiO_2산화막 뿐만 아니라 내부 (TiO_2+Al_2O_3)-혼합 산화막의 아래쪽[4], 또는 내부 (TiO_2+Al_2O_3)-혼합 산화막[5]으로 보고되고 있다.

한편, 산화활성화 원소인 Y 또는 Y-산화물인 Y_2O_3는 다양한 합금계에서 고온 내산화성을 증진시킴이 보고되어 있다. Wu 등은 분말야금법으로 제조된 TiAl-Mn-Mo-C 합금과[6,7] 아크용융된 TiAl 합금에[8] Y를 첨가하면 기계적 성질의 저하없이 내산화성이 증진됨을 보고하였다. 이는 Y가 TiO_2의 성장을 억제하고 Al_2O_3의 형성을 촉진시켰기 때문이었다. 그러나, Shida 등[4]은 0.43 at.%Y을 아크용융된 TiAl 합금에 첨가하였을 때, 내산화성에는 영향을 미치지 않음을 보고하였다. Y를 implant시켰을 때 TiAl 합금에서는 내산화성에 영향이 없었으나[9], Ni_3Al 합금에서는 내산화성을 약간 증가시켰다[10]. 이와같이 Mn과 Y의 다양한 첨가효과가 보고되고 있으나, 아직까지 TiAl계 합금에 Y_2O_3를 첨가하였을 때의 고온산화성질변화에 대해서는 연구보고가 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 Ti-34wt%Al-1.5wt%Mn합금에 Y_2O_3 분산입자를 첨가한 후, 대기 중 800~1000°C에서 산화시킬 때의 고온 산화거동과 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

스파크 플라즈마 소결법을 이용하여 Ti-34Al-1.5Mn(wt.%) (즉, Ti-47.8Al-1.0Mn(at.%)로서 본 논문에서 TiAl-Mn로 명명함), Ti-34Al-1.5Mn-5Y_2O_3 (wt.%) (즉, Ti-49.4Al-1.1Mn-0.9Y_2O_3(at.%)로서 TiAl-Mn-5Y_2O_3로 명명함) 및 Ti-34Al-1.5Mn-10Y_2O_3 (wt.%) (즉, Ti-51.0Al-1.1Mn-1.8Y_2O_3(at.%)로서 TiAl-Mn-10Y_2O_3로 명명함) 조성의 3종류 시편을 제조하였다. 원료분말인 Ti(<150 μm, 순도 99.9%), Al (<150 μm, 순도 99.9%), Mn (<150 μm, 순도 99.9%) 및 Y_2O_3 (1-3 μm, 순도 99.9% 이상)을 Ø300×350 mm 크기의 tumbler mill에서 120시간동안 Ar + 1 vol.% N_2 분위기, Ball 충진비 33%, Ball/분말 충진비 1/50의 조건에서 기계적 합금화하였다. Ti-Al-Mn합금화 분말에 Y_2O_3를 5, 10 wt% 첨가한 후, 57 MPa하의 압력에서 스파크 플라즈마 장치를 이용하여 압축소결하였다. 본 소결조건은 표 1에 나타내었다.

제조된 Ti-34wt%Al-1.5wt%Mn-(0, 5, 10)wt% Y_2O_3 시편을 2×5×10 mm^3 크기로 절단하고, 표면을 SiC 연마지 #1000까지 미세연마하고, 아세톤과 알코홀에서 초음파 세척한 후, 800, 900 및 1000°C의 세 온도에서 대기 중, 60시간까지 산화시켰다. 산화실험 후 형성된 표면 산화물의 미세조직과 성분분포 등을 X선 회절법, 주사전자현미경(SEM) 및 EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer)을 이용하여 분석하였다. 산화물의 횡단면을 관찰하기 위하여 cold mount 후 알루미나 분말로 0.5 μm까지 연마한 후 주사전자현미경의 해상도를 높이기 위하여 Au로 스퍼터링했다. X선 분석 시에는 CuKα target을 사용하였고 40 kV, 40 mA 및 주사속도는 10°/min의 조건으로 회절각(θ)이 20~80°인 범위에서 검사하였으며, 회절선을 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffration Standards)을 이용하여 비교 검색하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 TiAl-Mn-10Y_2O_3 시편을 900°C에서 20분간 산화시켰을 때의 X선 회절패턴이다. 기지성분으로서는 TiAl과 Y_2O_3가, 생성된 산화물로서는 TiO_2

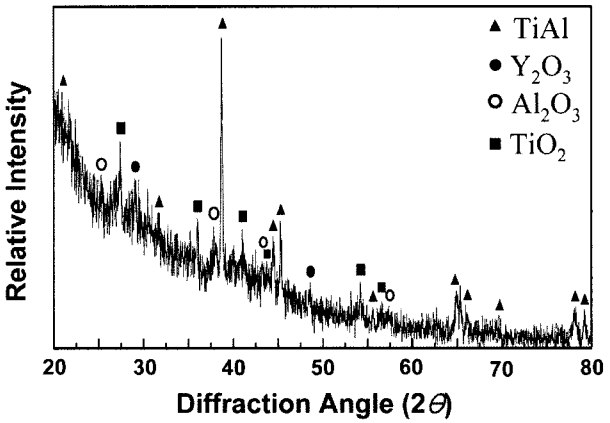

Fig. 1. XRD pattern of TiAl-Mn-10Y_2O_3 alloy after oxidation at 900°C for 20 min in air.

Table 1. Spark-Plasma-Sintering condition

Temp.	25~400°C	400°C	400~700°C	700°C	700~1100°C	1100°C	1100~600°C	600~25°C
Heating/ cooling rate	50°C/min	5 min holding	50°C/min	10 min holding	25°C/min	10 min holding	25°C/min	Furnace cooling

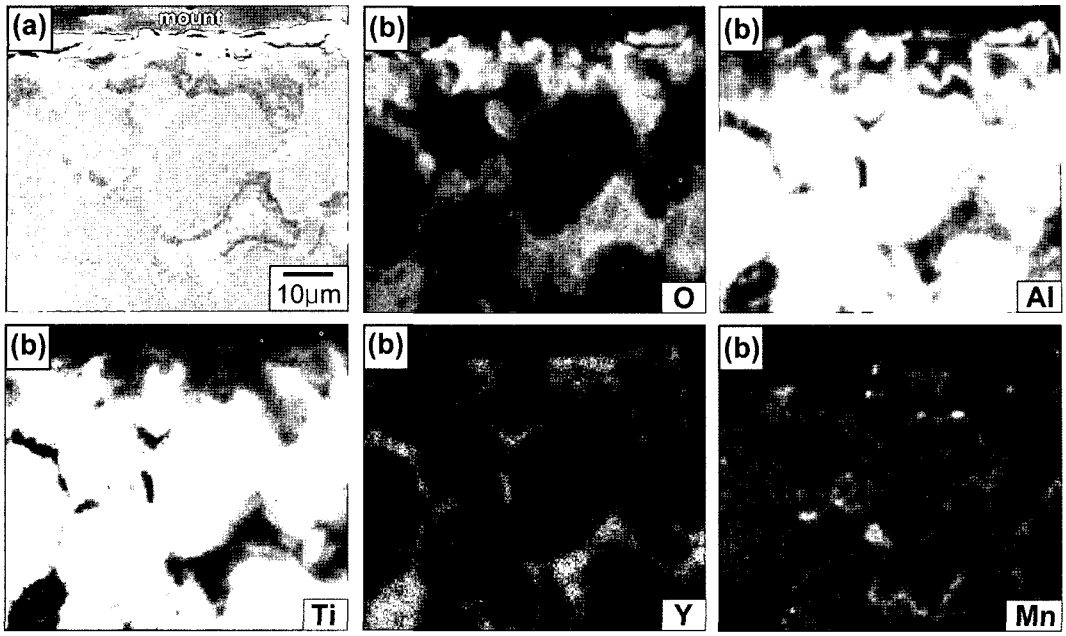

Fig. 2. EPMA analytical results of TiAl-Mn-10Y_2O_3 alloy after oxidation at 800°C for 60 hr in air. (a) cross-sectional image, (b) mappings of oxygen, Al, Ti, Mn, and Y.

와 α-Al_2O_3가 관찰된다. 비양론적 화합물인 TiO_2는 많은 내부결함을 가지기 때문에 빠른 성장속도를 지닌 비보호적 산화물이며, 양론적 화합물인 Al_2O_3는 결함이 거의 없어 아주 느린 성장속도를 가지므로 TiAl 합금을 산화로부터 보호하는 주 역할을 한다. 일반적으로 TiAl합금에서는 Ti와 Al의 활동도가 비슷하여 TiO_2와 Al_2O_3가 초기 산화단계에서는 경쟁적으로 생성되지만, 시간이 경과함에 따라 빨리 성장하는 TiO_2가 산화막의 대부분을 차지하게 된다[11].

그림 2는 TiAl-Mn-10Y_2O_3 시편을 800°C에서 60시간동안 산화시켰을 때의 EPMA 분석결과로서, 1~2 μm로 무척 얇은 산화막 내에서는 구성성분인 Al, Ti, Mn의 순서로 존재량이 줄어들고 있다. 기지쪽 결정립에는 Ti-Al-Mn이 상호고용되어 있으며, Y_2O_3 분산입자들이 결정립계에 편석되어 있다. TiAl에서 Y_2O_3는 2009°C까지 안정하며, 소결성형시 다른 원소와 반응하지 않았다[12]. 일반적으로 TiAl합금에서 산화막의 기본 형상은 TiO_2 외부층, Al_2O_3-잉여 중간층 및 (TiO_2+Al_2O_3)-혼합 하부층으로 구성되지만, 본 산화조건에서는 아직까지 산화막이 3층으로 발달하지 못하고, 모든 기지 구성원소들이 산화되어 공존하는 단층 산화막이 형성되었다.

TiAl-Mn-5Y_2O_3 시편을 800°C에서 60시간동안 산화시켰을 때 생성된 산화막에 대한 외표면 사진은 그림 3(a)에, 시편내부의 모재 조직사진은 그림 3(b)에 나타내었다. 그림 3(a)에서 산화막은 Y_2O_3가 편석되어 있는 결정립계를 따라 주로 발달되어 있다.

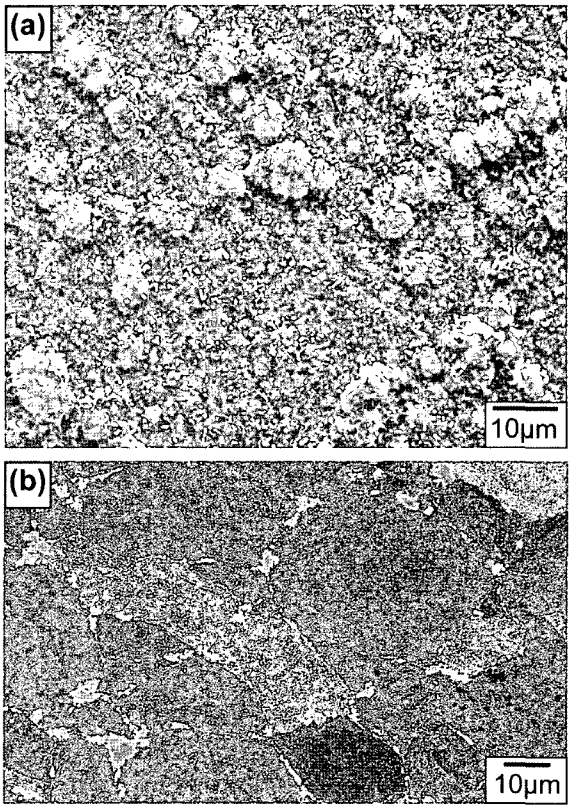

Fig. 3. SEM image of TiAl-Mn-5Y_2O_3 alloy after oxidation at 800°C for 60 hr in air. (a) top view of the scale, (b) etched matrix.

이는 Y_2O_3가 기지금속원소의 외부확산 통로로서 작용하였기 때문이며, 산화과정중 Y_2O_3는 이동하지 않고 결정립계에 남아 있었다. 800°C는 온도가 낮

아서 산화물 성장에 필요한 활성화에너지 장벽을 넘기에 충분한 에너지가 공급되지 않기 때문에, 성장속도가 느려 결정립이 미세하고 얇은 산화막이 형성되었다. 이와같은 경우에는 산화막내의 응력은 효과적으로 이완될 수 있어 산화막의 접착력은 우수하다. 그림 3(b)에서 Y_2O_3는 결정립계를 따라 섬 모양으로 편석되어 있으며, 그림 2의 $10Y_2O_3$시편의 Y-map에 나타난 경우 보다는 Y_2O_3의 양이 반으로 줄어들어 있다. 그리고, 그림 3(b)에서 회색지역으로 넓은 지역(결정립)은 주변 검은 지역(결정립)과 비교하여 결정방위가 상이하여 상이한 엣칭속도를 나타내었기 때문에 그렇게 보이는 것이다.

그림 4는 Y_2O_3가 없는 TiAl-Mn 시편을 900°C에서 60시간동안 산화시켰을 때의 분석결과이다. 그림 4(a)의 산화막에 대한 X선 회절패턴에서 다량의 TiO_2와 소량의 α-Al_2O_3가 검출되며, Mn-산화물은 양이 적거나 다른 산화물내에 고용되어서 검출되지 않았다. 외표면 사진인 그림 4(b)에서 외부 산화막 내에 다량 존재하는 rutile 구조를 가지는 TiO_2는 아직까지 특유한 쌍정이 있는 원주모양으로 뚜렷이 발달하지는 못하였다. 이와같이 산화막이 충분히 치밀하고 보호적이지 못하면 산소가 내부로 확산함에 의한 잔류 응력이 발생하며, TiO_2 결정립의 불규칙적이고 다양한 방향으로의 성장은 기지합금으로부터 산화물의 박리 및 산화물 내부 또는 모재와의 경계면에 공공 또는 기공의 형성을 초래한다. 이들 기공은 응력 집중원으로 작용하여 열충격시 산화물의 균열과 박리를 촉진시키며, 층상형태로 산화막을 박리시킬 수 있다. 그러나, 그림 4(c)의 횡단면 조직사진에서 40 μm 두께의 산화막은 모재와 잘 접착되어 있다. 그림 4(d)의 EPMA 선분석결과에서 Mn은 TiO_2 외부층과 Al_2O_3-잉여 중간층 쪽에 편석되어 있고, TiO_2와 Al_2O_3가 혼합된 하부층 쪽에는 거의 없음을 알 수 있다. 한편, TiAl 합금의 산화시 모재구성원소인 Ti의 외부확산에 의하여 TiO_2 외부층이 생성되고, 산소이온의 내부확산에 의하여 $(TiO_2+Al_2O_3)$-혼합 하부층이 생성되는데[11], 본 연구에서도 외부 산화막에 있는 Mn은 외부확산에 의한 것으로 사료된다. 이에 따라 결과적으로, Mn은 $(TiO_2+Al_2O_3)$-혼합 하부층 쪽에서는 결핍되었다.

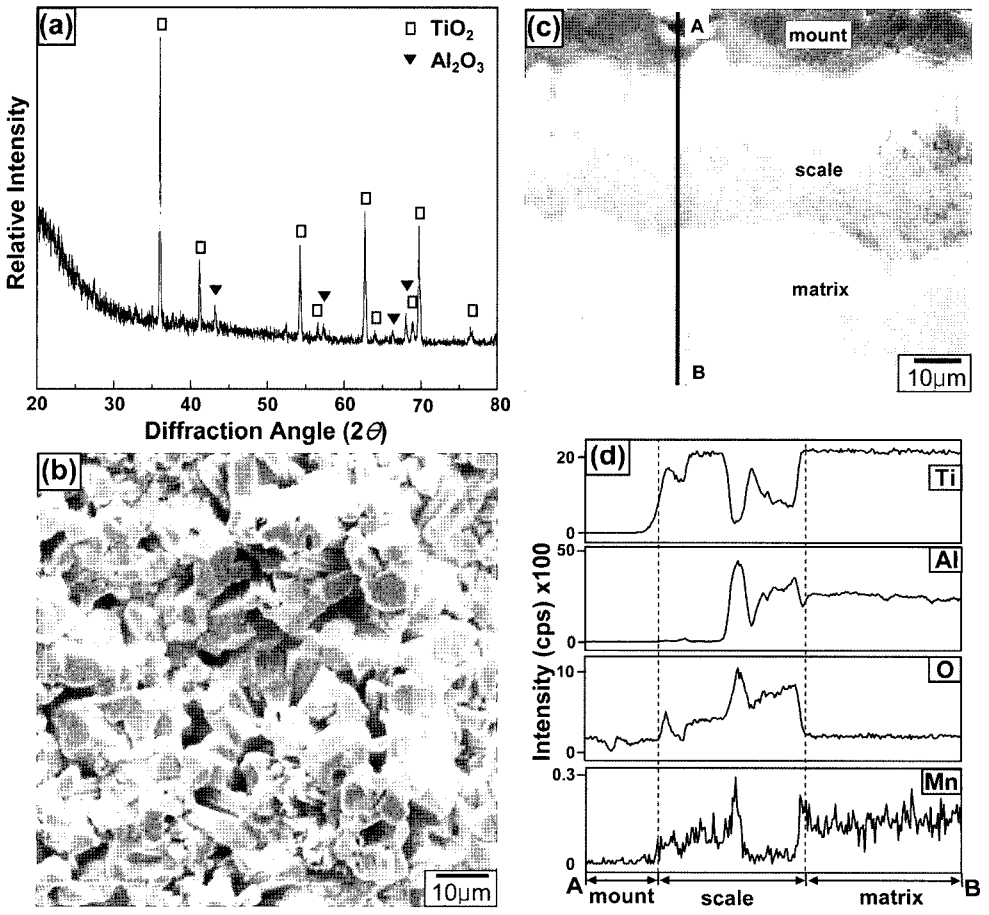

Fig. 4. TiAl-Mn alloy after oxidation at 900°C for 60 hr in air. (a) XRD pattern, (b) SEM top view of the scale, (c) cross-sectional EPMA image, (d) EPMA line profiles of Ti, Al, O, and Mn.

그림 5는 TiAl-Mn-5Y_2O_3 시편을 900°C에서 60시간동안 산화시켰을 때의 분석결과이다. 외표면 조직사진인 그림 5(a)에서 외부산화물의 형상은 그림 4(b)와 유사하므로 Y_2O_3 첨가는 외부산화물의 형상에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 일반적으로, 분산입자는 산화물의 핵생성자리를 제공하여 산화물을 미세화시키는데, 본 실험의 경우 모든 시편이

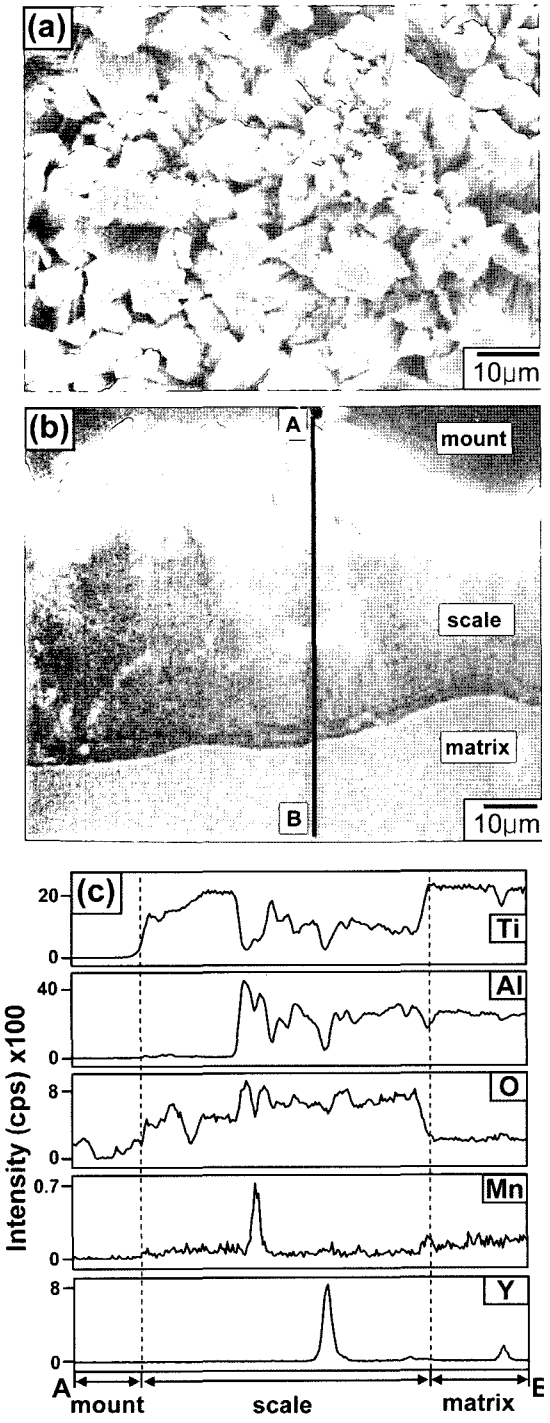

Fig. 5. TiAl-Mn-5Y_2O_3 alloy after oxidation at 900°C for 60 hr in air. (a) SEM top view of the scale, (b) cross-sectional EPMA image, (c) EPMA line profiles of Ti, Al, O, Mn, and Y.

기계적 합금화 과정을 거쳤기 때문에 분산입자첨가에 따른 산화물 결정립 미세화효과는 나타나지 않고, 아크용해되거나 주조한 시편의 경우와 비교하여[11] 미세화된 산화물이 생성되는 것으로 사료된다. 그림 5(b)에서 70 μm 두께의 산화막이 형성되어, 그림 4(c)와 비교하여 산화막이 훨씬 두꺼워졌다. 이는 결정립계 주변에 다량 편석된 Y_2O_3가 기지금속의 외부확산과 산소이온의 내부확산을 촉진시켰기 때문으로서, 본 실험의 경우 Y_2O_3 분산입자는 TiAl-Mn 시편의 내산화성을 저하시켰다. 그림 5(c)에서 산화막으로서 (TiO_2 외부층)/(Al_2O_3-잉여 중간층)/((TiO_2+Al_2O_3)-혼합 하부층)이 보이며, 두터운 산화막의 형성은 보호장벽역활을 하는 Al_2O_3-잉여 중간층이 불연속적이고 치밀하지 못함에 기인한다. Mn은 주로 Al_2O_3-잉여 중간층 쪽에 편석되어 있어 본 시편의 경우에는 Mn은 거의 외부확산하지 않았으며, Mn은 Al_2O_3와 친화력이 강함을 알 수 있다. Y_2O_3은 이동하지 않기 때문에 (TiO_2+Al_2O_3)-혼합 하부층과 기지쪽에 보인다.

그림 6은 TiAl-Mn-10Y_2O_3시편을 상기와 같은 조건에서 산화시켰을 때의 횡단면 조직사진이다. Y_2O_3 양의 증가에 따라 산화막은 약 100 μm 두께로 두꺼워 졌으며, Y_2O_3 분산입자는 기지쪽 뿐만아니라 산화막내에도 존재한다. Y_2O_3는 고온산화시 불활성 maker 역할을 하기 때문에, 화살표로 표시한 지역 위쪽은 기지금속의 외부확산에 의해 생성된 산화막이고, 화살표 아래쪽 지역은 산소의 내부확산에 의해 생성된 산화막임을 알 수 있다. 산화막이 두꺼움에도 불구하고 산화막은 기공이 없이 치밀하고 모재와 잘 접착되어 있는데, 일반적 잘 알려져 있는 분산입자의 긍정적인 기공소멸 효과와 접착력 증진효과가 본 시편에서도 관찰된다. 산화과정중 산

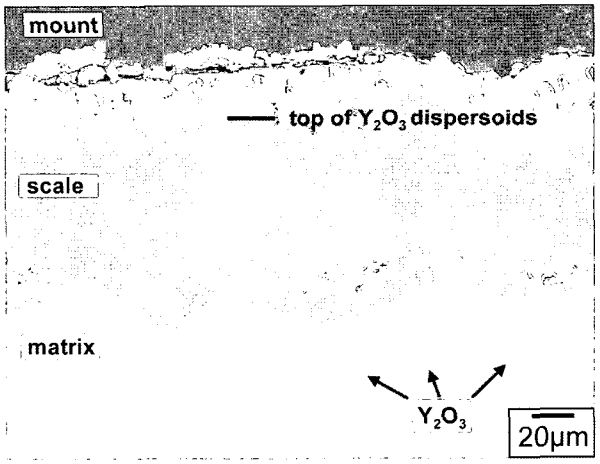

Fig. 6. Cross-sectional SEM image of TiAl-Mn-10Y_2O_3 alloy after oxidation at 900°C for 60 hr in air.

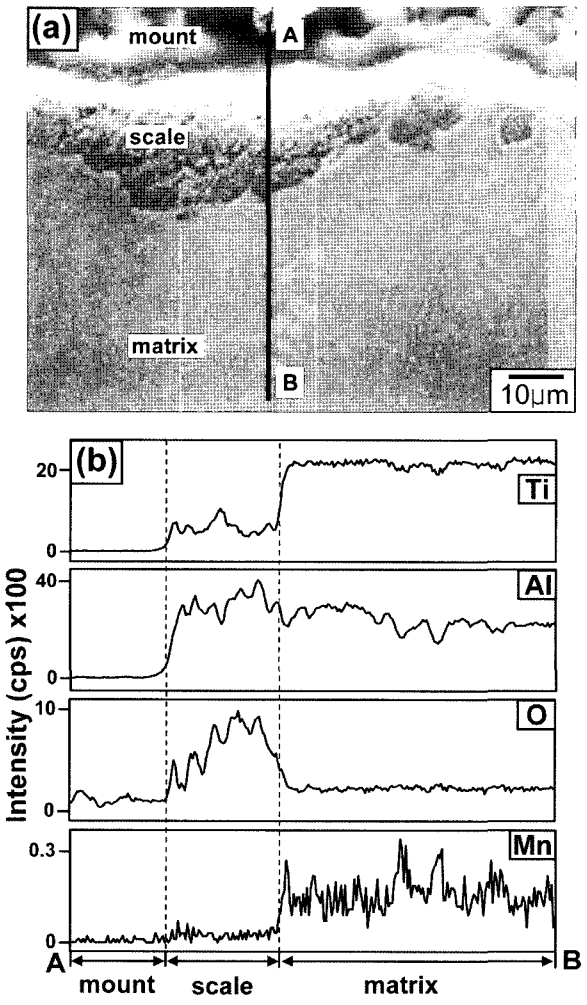

Fig. 7. EPMA analytical results of TiAl-Mn alloy after oxidation at 1000°C for 60 hr in air. (a) cross-sectional image, (b) line profiles of Ti, Al, O, and Mn.

화물의 이방성 부피팽창과 각종 이온의 확산에 따라 기공은 필연적으로 생성되는데 분산입자는 기공 소멸장소로 작용할 수 있다.

그림 7은 TiAl-Mn 시편을 1000°C에서 60시간동안 산화시킨 후의 횡단면 분석결과이다. 그림 7(a)의 조직사진에서 산화막은 대부분 달아났고, 모재 근처의 산화물만 남아있다. 이와같이 산화막이 두껍고 Y_2O_3가 없을 경우에는 산화막의 접착력은 열악하였다. 그림 7(b)에서 남아있는 (TiO_2+Al_2O_3)-혼합 하부층이 보이며, Mn은 거의 보이지 않는다. 일반적으로 산화물의 박리는 상이한 산화물 형성에 따른 이방성 부피 팽창, 산화막이 충분히 치밀하고 보호적이지 못하여 산소가 내부로 확산함에 의한 잔류응력의 발생, 기공의 발생 등에 기인한다.

그림 8은 TiAl-Mn-5Y_2O_3시편을 상기와 같은 조건에서 산화시켰을 때의 횡단면 조직사진이다. 산화막은 360 μm 두께로 과도하게 두꺼우며, 외부산

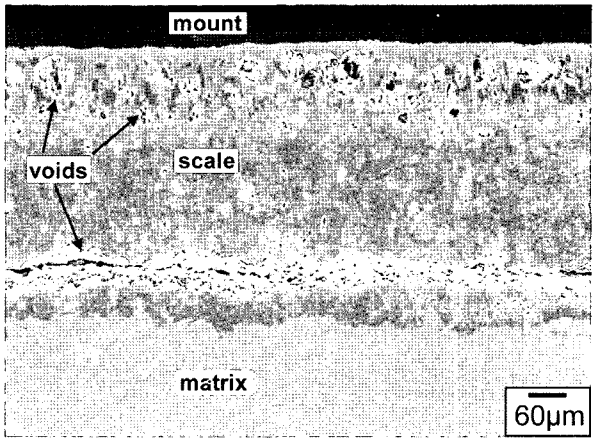

Fig. 8. Cross-sectional SEM image of TiAl-Mn-5Y_2O_3 alloy after oxidation at 1000°C for 60 hr in air.

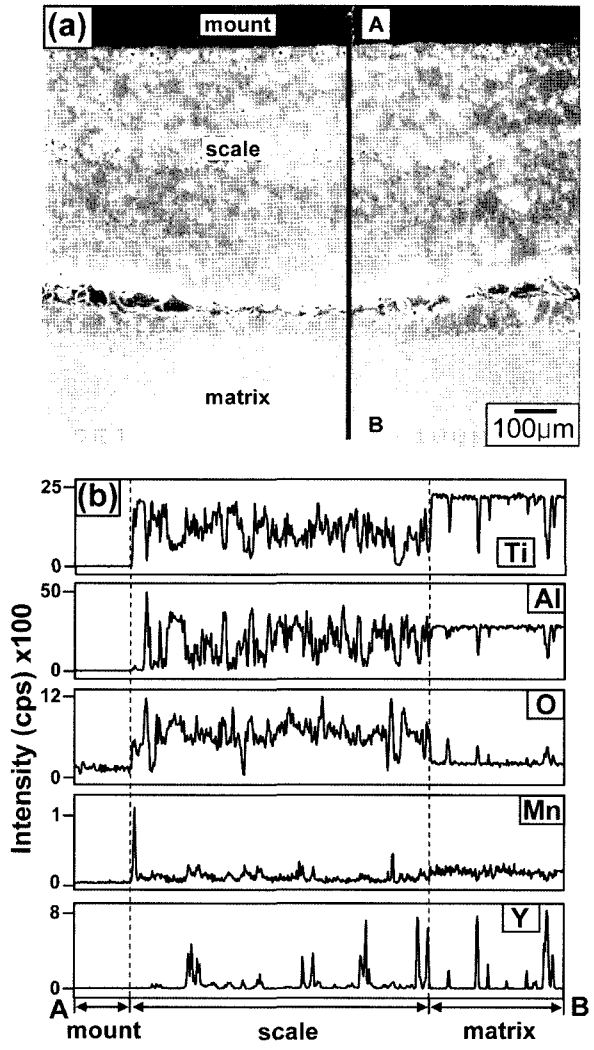

Fig. 9. EPMA analytical results of TiAl-Mn-10Y_2O_3 alloy after oxidation at 1000°C for 60 hr in air. (a) cross-sectional image, (b) line profiles of Ti, Al, O, Mn, and Y.

화막을 형성하기 위한 양이온의 외부확산은 빠르므로 외부산화막 주변에는 조대한 Kirkendall void가

관찰되고, 산화막내에서의 상이한 종류의 산화물의 형성에 의한 부피차이와 성장응력은 기공의 형성을 촉진시켜 산화막 중간 뿐만 아니라 하부에도 일렬로 나열된 다수의 기공들이 보인다. 기공은 응력집중원으로 작용하여 산화막의 박리를 촉진시킴에도 불구하고, 본 시편의 경우 Y_2O_3 분산입자가 산화막의 접착력을 증진시켜 산화막은 아직까지 잘 접착되어 있다.

그림 9은 TiAl-Mn-10Y_2O_3 시편을 상기와 같은 조건에서 산화시켰을 때의 횡단면 분석결과이다. 그림 9(a)에서 500 μm 두께의 산화막이 형성되어 Y_2O_3가 첨가될수록 산화막은 두꺼워졌다. 산화막 전체에 걸쳐 흰색 반점으로 보이는 기공과 모재와 가까운 산화막 쪽에 일렬로 배열된 다량의 기공들이 보이지만 Y_2O_3 첨가에 따라 산화막은 여전히 모재에 접착되어있다. 그림 9(b)에서 TiO_2 최외각 산화층아래에는 얇은 (TiO_2- 또는 Al_2O_3-잉여) 혼합층이 교차하여 차례로 배열되어 있는 다층 산화피막이 형성되어 있다. 이는 산화속도가 빨라, 먼저 TiO_2가 최외각에 생성된 후, 직하에는 Ti가 결핍되고 Al이 많아져 Al_2O_3층이 생기게 되고, 이 직하에는 Al이 결핍되고 Ti가 많아져 TiO_2층이 생기는 과정이 빨리 반복되기 때문이다. Mn은 산화막 위쪽에 많이 편석되어 있고, 산화막 아래쪽에도 약간 산재하고 있으며, Y_2O_3는 산화막의 상단부에서부터 아래쪽까지 존재하고 있다. Y_2O_3의 위치로 부터 산화막의 대부분은 산소의 내부확산에 의해 생성되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

TiAl-Mn 합금에 (5, 10)wt.% Y_2O_3를 첨가한 시편의 800~1000°C에서 고온산화실험시, Y_2O_3의 함량이 증가할수록 내산화성은 저하되었으나, 산화물의 박리는 억제되어 접착력은 향상되었다. 온도가 증가하면 산화량도 증가하여 시편의 내산화성이 저하되었으며, 800°C에서는 단층 산화막, 900°C에서는 최외각으로부터 (TiO_2 외부층)/(Al_2O_3-잉여 중간층)/(TiO_2+α-Al_2O_3)-혼합 내부층으로 구성된 3층 산화막, 1000°C에서는 비보호적인 두꺼운 다층산화막이 형성되었다. 산화반응은 분위기로부터의 산소이온의 내부확산과 모재 구성원소의 외부확산에 의해 동시에 지배되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업(R-11-2000-086-0000-0)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고문헌

1. H. A. Lipsitt, Proc. of MRS Symp, Vol. 39, C. C. Koch, C. T. Liu, N. S. Stoloff (Ed.), MRS, Boston, USA (1985) 351.
2. Y. W. Kim, J. Met., 46(July) (1994) 30.
3. K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi, T. Tsujimoto, J. Japan Inst. Met., 54 (1990) 948.
4. Y. Shida, H. Anada, Oxid. Met., 45 (1996) 197.
5. K. Shibue, M. Kumagai, M. S. Kim, J. Japan Inst. Met., 56 (1992) 1457.
6. Y. Wu, S. K. Hwang, Acta Mater., 50 (2002) 1479.
7. Y. Wu, S. K. Hwang, Mater. Lett., 58 (2004) 2067.
8. Y. Wu, K. Hagihara, Y. Umakoshi, Intermetallics, 12 (2004) 519.
9. M. K. Lei, X. P. Zhu, X. J. Wang, Oxid. Met., 58 (2002) 361.
10. J. X. Song, Y. F. Han, C. B. Xiao, Mater. Sci. Forum, 475/479 (2005) 767.
11. D. B. Lee, Y. D. Jang, M. Nakamura, Mater. Trans., 43 (2002) 2531.
12. Y. Kobayashi, F. Tsukihashi, Metall. Trans., B29 (1998) 1037.