

## 합금원소 첨가가 TiAl 계의 내산화성에 미치는 영향

김봉구\* · 황성식\* · 양명승\* · 김길무 · 김종집\*\*

\*한국원자력연구소

\*\*한국표준과학원

충남대학교 재료공학과

### Effects of 3rd Element Additions on the Oxidation Resistance of TiAl Intermetallics

B.G. Kim\*, S.S. Hwang\*, M.S. Yang\*, G.M. Kim and C.J. Kim\*\*

\*Korea Atomic Energy Research Institute

\*\*Korea Research Institute of Standards and Science

Dept. of Materials Eng., Chungnam National University

초 록 합금원소(Cr, V, Si, Mo, Nb)가 첨가된 TiAl 금속간화합물의 고온 산화거동을 대기중의 900~1100°C에서 관찰하였다. 산화반응물은 XRD, SEM, WDX를 이용하여 분석하였다. 등온 산화에 있어서 Cr과 V이 각각 첨가된 시편은 무게증가가 많았으나, Si, Mo, Nb가 각각 첨가된 시편은 상대적으로 무게증가가 적었다. 그리고, Cr과 V이 각각 첨가된 시편의 산화속도는 TiAl의 그것보다 항상 크게 나타났으며, Si, Mo, Nb가 각각 첨가된 시편의 산화속도는 TiAl의 그것보다 거의 동일하거나 적게 나타났다. 그러므로, TiAl 금속간화합물에 Cr 또는 V 첨가로는 내산화성이 향상되지 않고, Si, Mo 또는 Nb 첨가는 내산화성을 향상시킨다. Si, Mo, Nb이 각각 첨가된 TiAl 합금표면에 형성된 산화물은 보호막 역할을 함으로 산소와 합금원소의 확산을 감소시키는 역할을 하였다. 특히, Nb는 산화의 초기단계에서는  $Al_2O_3$ 를 형성하려는 경향이 강하기 때문에 연속적인  $Al_2O_3$ 층과 조밀한  $TiO_2 + Al_2O_3$  혼합층이 형성되었다. Nb가 첨가된 합금의 백금 marker 실험결과에 따르면, 산소가 주로 합금내부로 확산하여 합금표면에서 산화물을 형성하였다. 900°C에서의 열반복주기(thermal cyclic) 산화실험 결과, 다른 합금원소와 비교해 볼 때 Cr 또는 Nb 첨가가 금속기지와 산화층간의 접착력을 향상시키는 것으로 나타났다.

**Abstract** Oxidation behaviour of TiAl intermetallic compounds with the addition of Cr, V, Si, Mo, or Nb was investigated at 900~1100°C under the atmospheric environment. The reaction products were examined by XRD, SEM equipped with WDX. The weight gain by continuous oxidation increased with the addition of Cr or V, but there was less weight gain when Mo, Si or Nb was added individually. The oxidation rate of Cr- or V-added TiAl was always larger than that of TiAl. However, oxidation rate of Si-, Mo- or Nb-added TiAl was almost same or smaller than that of TiAl. Thus, it is concluded that the addition of Cr or V did not improve the oxidation resistance, whereas the addition of Si, Mo or Nb improved the oxidation resistance. Oxides formed on TiAl with Mo, Si, and Nb were found to be more protective, resulting from the decrease in diffusion rate of the alloying elements and oxygen. Nb strengthened the tendency to form  $Al_2O_3$  in the early stage of oxidation, due to the continuous  $Al_2O_3$  layer formation and dense  $TiO_2 + Al_2O_3$  layer. According to the Pt-marker test of TiAl-5wt%Nb, oxygen diffused mainly inward while oxides were formed on the substrate surface. Upon thermal cyclic oxidation at 900°C, it is shown that the addition of Cr or Nb improved the adherence of oxide scale to the substrate.

## 1. 서 론

현재 사용 중인 고온재료중 Ti 합금은 고온 강도와 creep 강도는 우수하나 내산화성의 한계 때문에 사용온도가 약 600°C로 제한되고 있다. 따라서, TiAl계 금속간화합물은 비강도(강도/밀도)가 높고, 고온에서의 물성이 우수하여 기존의 Ti 합금보다 사용온도가 높으며, 고온에서 내산화성이 우수하기 때문에 초합금(superalloy)을 대체할 수 있는 고온재료로서 주목받고 있다<sup>1)</sup>. 이는 TiAl계 금속간화합물의 저밀도, 고용점, 고온 강도 및 탄성유지, 우수한 creep 특성, 산화 및 수소 흡착에 대한 뛰어난 저항성이 뛰어나기 때문이다. TiAl계 금속간화합물에는  $Ti_3Al(D0_{19})$ ,  $TiAl(L0)$ ,  $TiAl_3(D0_{22})$ 가 있다.  $Ti_3Al$ 은 1차 고용체인  $\alpha$ 상이 규칙화한 것으로 a축의 길이가  $\alpha$ 상의 2배인  $D0_{19}$  결정구조를 가지고 있다. TiAl은 Ti 원자면과 Al 원자면이 상호교대로 나열되어 있는  $L1_0$  구조로 축비가 1.02로 변형된 FCT (Face Centered Tetragonal) 구조이다. 이들  $Ti_3Al$ 과 TiAl은 고용영역을 가지고 있어 합금 원소 첨가에 따른 특성에 향상을 기대할 수 있다. 그리고,  $TiAl_3$ 는 무게가 가볍고, 용점이 높지만  $Ti_3Al$ 과 TiAl에 비해서 연성이 극히 낮기 때문에 이를 향상시키기 위한 연구가 많이 진행되어 왔고<sup>2-8)</sup>, 산화거동에 관한 연구도 진행되어 왔다<sup>9-12)</sup>.

선진국에서는 항공기용 엔진부품 또는 고온 구조용 재료로 TiAl계 금속간화합물을 이용하기 위하여 산화거동에 관한 연구가 수행되어 왔다<sup>10, 11, 13-23)</sup>. 그러나,  $Ti_3Al$ 과 TiAl은 약 800°C 이상의 고온에서 외부 산화막이  $Al_2O_3$ 가 아닌  $TiO_2$  또는  $TiO_2/Al_2O_3$  혼합층이기 때문에 내산화성이 나쁜 것으로 알려져 있다. 현재까지 TiAl계 금속간화합물의 내산화성을 향상시키기 위하여 제안된 방안으로는 산화에 대하여 보호막으로 작용하는  $Al_2O_3$ 를 형성시키기 위하여 합금표면에  $TiAl_3$  coating의 표면처리와 합금원소 첨가를 통한 TiAl 합금의 개선 등이 있다. 그리고, 최근에는 고온에서 TiAl계 금속간화합물의 기계적 특성 및 내산화성을 향상시키기 위하여 합금원소를 첨가하는 연구가 진행되어 왔다<sup>16, 24, 25)</sup>. 또한, 국내에서도 최근에 항공산업에 대한 관심이 집중되

고 있어 TiAl계 금속간화합물의 제조, 기계적 특성 및 고온산화 특성에 관한 연구가 수행되어 왔고<sup>26-29)</sup>, 특히, 국산 항공기의 비행성공과 인공위성의 발사성공으로 항공산업에 대한 관심이 집중되고 있는 바, 이와 관련된 재료분야에 많은 연구가 진행되리라 예상된다.

현재까지 보고된 TiAl계 금속간화합물을 이용한 연구결과에 따르면<sup>24, 25, 30-33)</sup>, TiAl 합금에 W, Nb, Si, Mo 등의 원소를 첨가하여 내산화성은 향상되었지만 연성은 감소되었으며, V, Cr, Mn 등의 원소 첨가는 연성을 향상시키는 반면에 내산화성을 저하시켰다. 특히, 내산화성을 향상시키기 위한 Nb, Si 등의 첨가 합금원소의 최적량은 1 a/o 이상으로 밝혀졌다.

따라서, 본 연구에서는 TiAl의 고온산화시 내산화성에 관한 연구를 위하여 TiAl계 금속간화합물에 제3원소 즉, Cr, Si, Nb, Mo, V 등을 5~10wt% 정도로 첨가하여 공기 중에서의 산화에 따른 kinetics, 미세구조 해석, Pt-marker 실험 등을 행하여 TiAl-M의 산화에 대한 연구를 수행하였다. 여기에서 얻어진 결과는 고온에서 사용될 수 있는 TiAl 합금개발에 있어서 내산화성을 향상시킬 수 있는 자료로 제공될 것이다.

## 2. 실험방법

본 연구에 이용된 시편으로는 TiAl과 합금 원소로 Cr, V, Mo, Si 및 Nb가 첨가된 TiAl-M의 3원계 합금을 선택하였다. 시편 제조를 위하여 순도 99.8%인 sponge Ti, 순도 99.9%인 Cr 및 V, 순도 99.9% 이상인 Al, Si, Mo 및 Nb를 원재료로 사용하였다. 용해장치로는 수냉 Cu crucible를 사용하는 plasma arc melting system을 이용하여 2회의 재용해를 실시하여 균일한 합금 성분을 갖는 지름 약 12mm 정도의 봉 형태로 시편을 주조하였으며<sup>26, 28)</sup>, 각 합금의 화학조성 분석결과는 Table 1과 같다. 그리고, 시편을 약 2mm의 두께로 절단하고 각 면을 미세연마하여 acetone에 넣어 초음파 세척기로 세척한 후 산화실험을 수행하였다. 고온에서 산소와 반응시키기 전에 시편의 크기를 10회 측정하여 평균값으로 시편의 표면적을 계산하였으며, 무게는 0.1mg까지 5회 측정하여 평균치를 택하였다.

Table 1. Chemical Compositions of TiAl-M alloys analyzed by EPMA (wt%)

	Ti	Al	Cr	V	Si	Mo	Nb
TiAl	60.7	39.3	-	-	-	-	-
10wt%Cr	56.48	33.76	9.76	-	-	-	-
5wt%Cr	56.02	39.52	4.46	-	-	-	-
5wt%V	58.72	36.76	-	4.79	-	-	-
5wt%Si	58.72	36.76	-	-	4.52	-	-
5wt%Mo	59.41	35.62	-	-	-	4.52	-
5wt%Nb	59.41	36.03	-	-	-	-	6.09

**2.1 등온 산화시험**

TiAl 및 TiAl-M 금속간화합물의 기지 표면에서 일어나는 산화현상 및 반응속도를 검토하기 위하여 공기 중의 고온에서 항온 실험을 수행하였다. 일정한 온도에서 시편표면과 산소와의 반응에 의한 무게 변화를 관찰하기 위하여, Cahn-2000 microbalance를 이용하였으며, 여기에 부착된 strip chart recorder를 이용하여 반응시간에 따른 시편의 무게변화를 기록하였다<sup>38,39)</sup>. 그리고, 산화실험 후 시편의 무게를 측정하여, 반응에 의한 무게 변화가 recorder에 기록된 것과 일치하는지를 확인하였다. 실험온도는 900~1,100°C에서 시편에 따라 선택되었으며, 정확한 온도를 유지하기 위하여 석영관 내에서 시편이 위치할 부분의 온도를 digital thermometer로 측정하여 보정하였다. 이 때 온도의 변화는 ±10°C 이내로 유지하였다. 준비된 시편을 미세천칭에 연결되어 있는 석영관 내의 Pt-선과 연결된 석영도가니에 넣었으며, 반응온도를 유지한 관상전기로 구동장치를 이용하여 자유롭게 상하이동시켜 짧은 시간에 시편의 위치로 이동시키므로 시편이 반응온도에 도달하는 시간을 최소가 되도록 하였다. 그리고, 연속적인 산화막의 고온성장에 관한 반응기구를 파악하기 위해서 금속 및 산화물과 반응하지 않는 백금선을 이용한 marker 실험, 즉, 백금선을 각 시편 표면에 부착시킨 후, 공기 중의 1,000°C에서 150~200 시간 사이에서 산화반응 실험을 수행하였다.

**2.2 열 반복주기 산화시험**

산화피막의 계면접합성을 조사하기 위하여 공기 중에서 열반복주기(thermal cyclic)실험

을 수행하였다. 실험장치는 관상전기로 내부에 석영관을 삽입하고, 내열유리관과 연결되게 하였다. 내열유리관 내부에 석영봉을 삽입하여 한쪽에는 시편을 걸도록 하였으며, 다른 한쪽에는 강자석체를 연결하여 내열유리관 외부에서 전자석을 이용하여 온도변화를 주기 위해 좌우로 이동할 수 있도록 하였다<sup>40)</sup>. 열반복 실험의 주기는 실험온도 900°C에서 45분간, 그리고, 15분간은 상온에서 유지되는 것을 1주기로 하였다. 시편은 반응전에 항온 실험과 같이 표면적을 계산하였고, 무게를 측정하였다. 그리고, 반응시간에 따른 무게변화를 측정하기 위하여 열반복실험 도중에 상온에 있을 때 무게를 측정하였다. 열반복 실험 결과도 항온 실험에서와 같이 중량변화를 시간의 함수로 나타내고자 하였는데, 이 실험에서는 열응력에 의한 산화피막의 박리/생성의 과정이 반복되어 산화물 형성에 의한 무게증가와 박리되어 생기는 감소의 합으로써 무게변화를 나타내었다.

**2.3 산화층 분석**

실험이 완료된 시편은 표면에 형성된 산화물의 존재여부 및 종류를 XRD를 이용하여 20~90° 범위에서 분석하였으며, 표면 산화물의 형상을 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다. 그리고, 표면에 형성된 산화막이 떨어지지 않도록 주의하여 냉간 mounting하여 연마한 후 탄소를 도포하여 SEM과 주변기기인 WDX를 이용하여 기지합금과 산화층사이의 단면을 관찰/분석하였다.

**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1 등온산화반응**

Fig. 1에서는 900°C의 공기 중에서 각 시편의 반응시간에 따른 단위면적당 무게 변화를 나타내고 있다. 산화반응 초기에서의 무게변화는 얇은 보호막( $Al_2O_3$ ) 형성을 나타내는 포물선 형태로 증가하여 산화반응시간이 경과함에 따라 무게 증가는 직선적으로 나타났다.

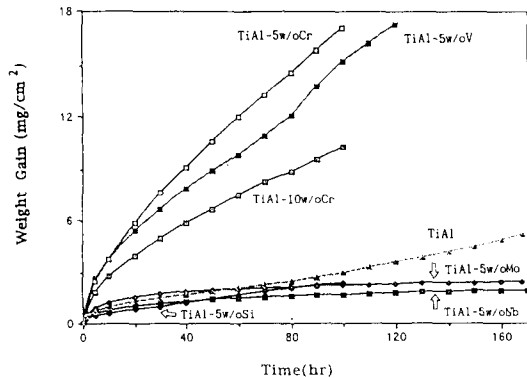


Fig. 1. Weight change per unit area vs. oxidation time for samples oxidized in air at 900°C

Cr과 V이 첨가된 시편은 반응시간이 경과함에 따라 거의 직선에 가깝게 무게증가를 나타내고 있었으며 5wt%Cr 첨가된 합금이 가장 많은 무게 증가를 나타내었다. 이들 합금의 무게 증가는 합금원소 첨가가 없는 TiAl과 비교해서 크게 나타났으나, Si, Mo 및 Nb가 첨가된 합금의 무게증가는 합금원소 첨가가 없는 TiAl과 비교해서 거의 같거나 작게 나타났다. 그리고, 5wt%V이 첨가된 경우, 70시간 반응 후 산화층의 박리(spallation)에 기인된 것으로 판단되는 불연속적인 무게증가를 나타내었다.

이와 같이, TiAl 금속간화합물에 Nb, Mo, Si를 첨가시킨 경우 산화속도가 감소되는 반면에, Cr, V 첨가에 의해 산화속도가 증가되는 결과는 이미 밝혀진 결과<sup>16, 24, 25, 30, 33, 34</sup>와 일치하는 것으로서, 이 중 Nb가 첨가된 합금이 다른 합금과 비교해서 내산화성이 가장 우수함을 알 수 있다. 그러나, Si와 Nb가 첨가된 합금의 무게증가 곡선은 약 40시간까지의 산화반응동안 다르게 나타났다. 이는 Maki 등<sup>34</sup>이 TiAl-1wt%Si와 TiAl-1wt%Nb 합금으로 900°C에서 수행한 결과와 같은 나타내는 것으로서, 이들의 결과에서는 5시간까지의 반응

초기동안에 TiAl-1wt%Si의 무게증가가 TiAl-1wt%Nb의 것보다 적었다. 따라서, 이들은 합금원소 Si와 Nb가 다르게 내산화성을 향상시키는 것으로 설명하였다.

그리고, 산화피막의 박리는 등온산화 실험과정 중에서는 거의 일어나지 않았지만, 일부 시편의 경우에 있어서 산화반응 종료 후 TGA에 의한 무게변화 변화분석으로부터 시편의 냉각과정에서 일어나는 것이 확인되었다. 냉각과정에서 산화피막이 떨어지는 정도는 첨가원소에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. Cr이 첨가된 시편의 산화막 박리량이 적었으며, 10wt%Cr을 첨가한 경우 산화막의 박리량이 가장 적어, 본 연구의 등온산화실험에서 산화층과 기지합금과의 접착성이 가장 좋았다. 이는 Cr 첨가량이 증가함(0~2a/o)에 따라 박리량이 많다는 Kasahara 등<sup>24</sup>의 실험결과와 상반된 결과이며, 또한, 이들은 Cr, Mn과 Si의 첨가가 산화피막의 박리량을 크게 감소시켜 산화피막의 밀착성을 향상시키는데 유효할 것이라 보고하였으나, 본 실험에서는 Cr 첨가로 인해 합금원소의 외부확산이 촉진되어 산화막이 지속적으로 성장할 수 있어 산화피막과 기지합금의 접착성이 유지되기 때문에 박리현상이 적게 나타난 것으로 판단된다. 여기에서 유의해야 할 점은 실제 장기간 사용시 접착성이 좋다는 의미는 아니며, 좋은 접착성은 열반복 실험에서 검토되어야 한다.

Fig. 2는 비교적 내산화성이 우수한 것으로 나타난 TiAl-5wt%Nb, -5wt%Si 시편을 여러 산화온도에서 산화시켰을 때 얻어진 무게변화 결과를 나타낸 것이다. 초기 천이기간 후의 무게증가는 직선적으로 변화하였으며, 변화량 크기는 산화온도가 증가함에 따라 증가하였다. 산화온도가 증가할수록 무게증가의 포물선 형태에서 직선적 변화로 되는 천이기간이 짧아짐을 알 수 있었다. TiAl-5wt%Si의 경우, 그림에서 보는 바와 같이 900 및 1,000°C 산화온도의 경우 내산화성은 양호하였으나, 1,100°C 산화온도의 경우 10시간 반응 후 급격한 무게증가가 관찰되었다. 이는 균열 발생으로 인하여 급격한 산화반응에 의한 중량 증가 때문이라는 것이 SEM으로 산화막 표면 및 산화층 관찰에 의해 확인되었다. TiAl-5wt%Nb 경우, 900 및 1,000°C 산화온도의 경우 내

산화성은 양호하였으나, 1,100°C 산화온도의 경우 반응초기부터 급격한 무게증가가 관찰되었다. 그러나, TiAl-5wt%Nb의 내산화성이 TiAl-5wt%Si보다 내산화성이 우수한 것으로 판명되었다. 이는 반응온도가 높을수록 뚜렷하였으며, 무게증가량은 Si보다 Nb가 첨가되었을 때 느리게 나타났다.

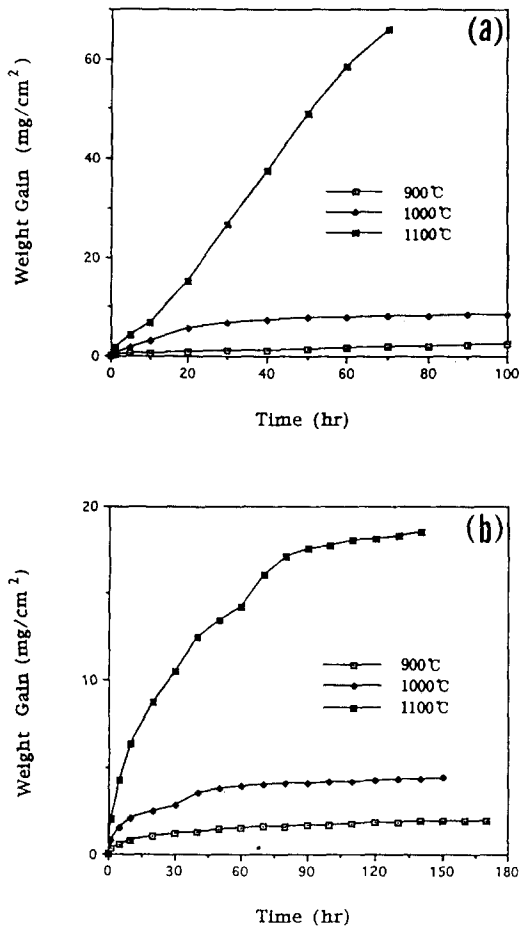


Fig. 2. Weight change per unit area vs. oxidation time in air from 900~1100°C for (a) TiAl-5wt%Si, and (b) TiAl-5wt%Nb

보호막 역할을 하는 표면 산화물의 형상은 산화막 특성을 유지하는데 있어 매우 중요하다. TiAl을 순수한 산소분위기 1400K에서 1 시간동안 산화시킨 경우 반응초기 가장 외곽에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 혼합산화물이 형성되고, 그 바로 아래에 TiO<sub>2</sub>가 형성되며, TiAl 시편 표면에는 초기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 혼합산화물이 형성된 후, TiO<sub>2</sub>(rutile) 결정들의 측면(lateral) 성장

으로 이들이 불규칙하게 형성된 봉형대(rod-like) 입자를 보이고 있음이 보고된 바 있다<sup>10)</sup>. Fig. 3은 TiAl-5wt%Nb 합금의 표면에 형성된 산화물의 형상을 나타낸 것이다. 표면 산화물 결정립은 반응온도가 상승함에 따라 크게 성장하였으며, 반응온도가 증가함에 따라 불규칙하게 성장한 TiO<sub>2</sub> 결정은 대부분 봉형대 입자를 보이고 있다. 이러한 형상은 입계에서 기지합금으로부터 산화물의 박리와 산화층 내부에 균열을 야기시킬 수 있는 void와 pore 형성을 초래한다<sup>11)</sup>.

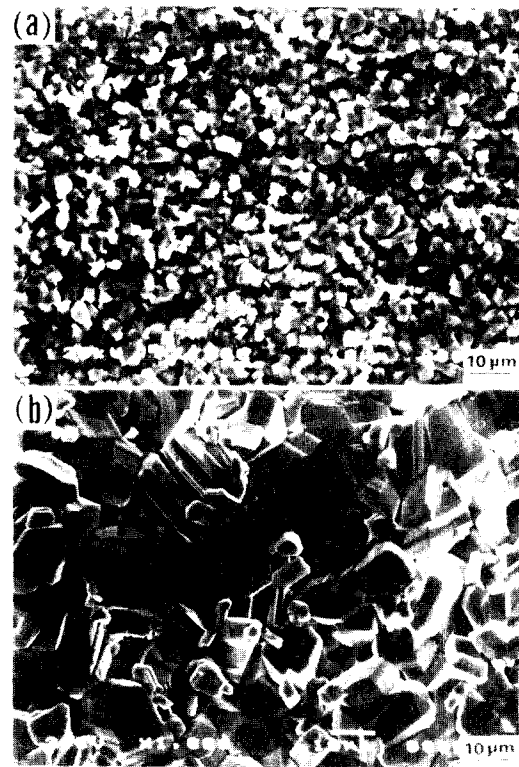


Fig. 3. SEM photographs of surface oxide formed on TiAl-5wt%Nb oxidized in air (a) at 900°C for 170 hours, and (b) at 1100°C for 140 hours

일반적으로 산화물의 표면 결정립의 크기는 무게 증가가 많을수록 커진다. 이는 공기중 900°C에서의 등온산화 실험에서도 같은 경향을 보이고 있으며, Cr 첨가에 의해 내산화성이 약화된 시편의 표면 결정립 크기는 첨가원소가 없는 결정립에 비해서 수 배나 크게 나타났다. 그리고, Nb, Mo, Si 첨가에 의해 내산화성이 향상된 시편의 표면 산화물 결정립 크

기는 첨가 원소가 없는 것에 비하여 작았으며, 표면 산화물의 성장은 5wt%Nb가 첨가된 시편의 것이 상대적으로 가장 작고 균일하였다. 즉, 산화에 따른 무게 증가와 표면 결정립의 성장은 상대적으로 비례하고 있음을 보여주고 있다. 그러나, 5wt%V 첨가의 경우, 산화물의 결정립은 매우 작게 관찰되었다. 이와 같은 사실은  $V_2O_5$ 의 용융점이 낮아 액상에 의한 다른 산화물과 저융점의 혼합산화물 또는 공정반응을 일으킬 수 있다고 보고<sup>15)</sup>된 점을 참고로 할때 가능한 결과로 판단된다.

TiAl 시편 표면에 대한 X-선 분석결과에 의하면, 주로  $TiO_2$ , 소량의  $\alpha-Al_2O_3$  및 극히 일부의  $D0_{19}$  구조를 갖는  $Ti_3Al$ 이 검출되었다. 산화반응 초기에는  $TiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 가 시편 표면에 형성되고 이후 반응이 진행됨에 따라 성장속도가 빠른  $TiO_2$  결정의 측면성장으로 표면 산화층을 덮게 된다. 불규칙하게 성장한  $TiO_2$ 는 산화표면에 균일하게 분포되어 있지 않으므로  $Al_2O_3$ 가 검출된 것으로 판단된다. 그리고,  $Ti_3Al$ 은 냉각시 산화막의 박리가 일어난 금속/산화물 경계부분에서 검출된 것으로 판단되며,  $Ti_3Al$ 은 산화반응이 진행되는 동안 TiAl에서  $Al_2O_3$ 의 생성으로 인한 Al 고갈로 인하여 기지합금/산화층 경계에서 생성된 것으로 볼수 있다. 이러한  $Ti_3Al$ 의 존재는  $Al_2O_3$  상으로 Ti의 침투를 가속화시킬 수 있으며, 따라서 TiAl의 내산화성을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 합금원소가 첨가되지 않은 TiAl에서는 산화에 대해 보호막 역할을 하는 연속적인  $Al_2O_3$ 는 형성되지 않음을 알 수 있었으며, WDX 분석결과, 산화막 표면에 상당량의 Al이 검출된 점으로 보아 X-선 분석결과에서와 같이 순수한  $TiO_2$  만이 형성되지 않는음을 알 수 있었으며, 이는 여러 실험결과<sup>9, 24, 35)</sup>와 일치 하였다.

TiAl-5wt%Si와 TiAl-5wt%Nb의 산화시편에 대한 표면산화물의 X-선 분석결과는 Fig. 4와 같다. TiAl-5wt%Si 시편 표면에서는 대부분  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $TiO_2$  산화물이 검출되었고,  $SiO_2$ 는 비정질이므로 검출되지 않았다. 이러한 분석으로 앞에서 살펴본 Fig. 1에서 본 바와 같이 무게증가가 적은 것은 반응초기에 형성된  $Al_2O_3$  산화물이 900°C에서는 산화표면의 반응물로서 Ti의 확산을 억제하는 보호막 역

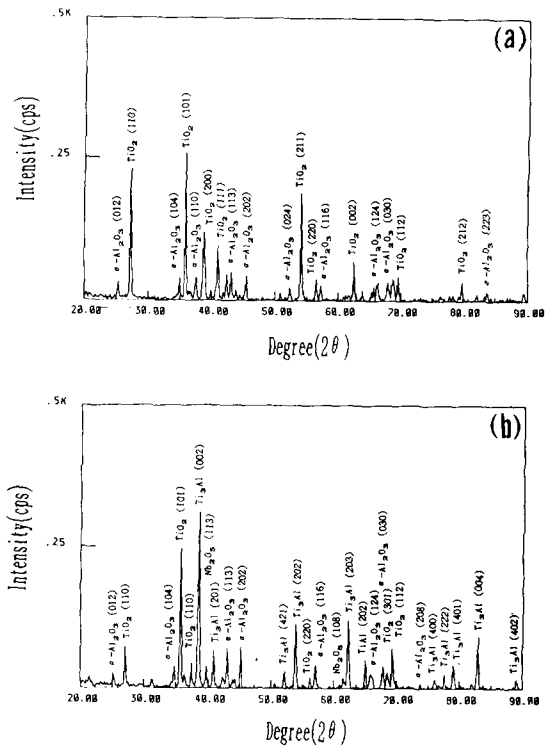


Fig. 4. X-ray diffraction spectra of surface oxide formed in air at 900°C for (a) 100 hours on TiAl-5wt% Si, and (b) 170 hours on TiAl-5wt%Nb

할을 한 것으로 해석할 수 있다. 900°C에서의 반응인 경우에는 산화초기에 형성된  $Al_2O_3$ 에 의한 것이나, 반응온도가 상승함에 따라  $TiO_2$ 의 성장이 빨라지고  $Al_2O_3$  성장이 둔화된 것으로 나타났다. TiAl-5wt%Nb 시편 표면에서는  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_3Al$ ,  $Nb_2O_5$  등이 검출되었다.  $Ti_3Al$  peak가 나타나는 것은 시편의 냉각 도중에 산화층의 박리로 인하여 금속/산화물 경계부분에서 검출된 것으로 판단된다.  $Al_2O_3$  peak는  $TiO_2$ 와  $Ti_3Al$  peak에 비해 비교적 약하다. 이것은 시편표면에 형성된  $Al_2O_3$ 가 얇게 형성되었지만 보호막 역할을 하는 것으로 판단된다. 그러나, 산화반응동안  $Al_2O_3$ 를 형성하기 위한 Al의 임계함량보다 Al량이 적거나, 냉각시 산화층의 박리로 인한 것임을 배제할 수 없다.

Fig. 5는 TiAl-5wt%Si의 산화시편에 대한 산화층의 단면사진 및 WDX 분석결과를 나타낸 것이다. 900°C에서 산화된 표면산화층에 대한 X-선 분석결과에 의하면 주로  $Al_2O_3$ 가 형성되었지만, 이 그림에서 보는 바와 같이

900 및 1100°C에서의 표면산화층은 주로 TiO<sub>2</sub>로 관찰되었다. 이는 반응온도가 높을수록 TiO<sub>2</sub> 성장속도가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장속도보다 빠르기 때문에 산화초기에 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주로 표면에서 관찰된 것으로 판단된다. 따라서, 온도가 높을수록 TiO<sub>2</sub> 결정의 불규칙한 봉형태 또는 측면 성장의 결과로서 표면층에 균열이 생기고 내부산화가 일어났다. 산화 반응온도가 높을수록 산화층 내부와 산화층과 기지합금과의 경계에서 void와 pore의 형성이 뚜렷하였으며, 산화층 간의 경계와 산화층 내부

및 산화층/기지합금 경계에 존재하는 균열이 뚜렷하게 관찰되었다. WDX 분석결과, Si는 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층에서 관찰되었으며, SiO<sub>2</sub>인 것으로 판단된다. Si는 산화층 내에서 SiO<sub>2</sub> 결정 또는 비정질의 형성이 가능하기 때문이다<sup>15,34</sup>. 산화층 내에 존재하는 SiO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 Ti의 확산을 저지하여 산화속도를 감소시킨 것으로 보인다. 또한, 기지 내의 G 부분에 대한 분석결과로 보아 주로 (TiSi) 화합물의 석출물의 존재 가능성을 짐작할 수 있다.

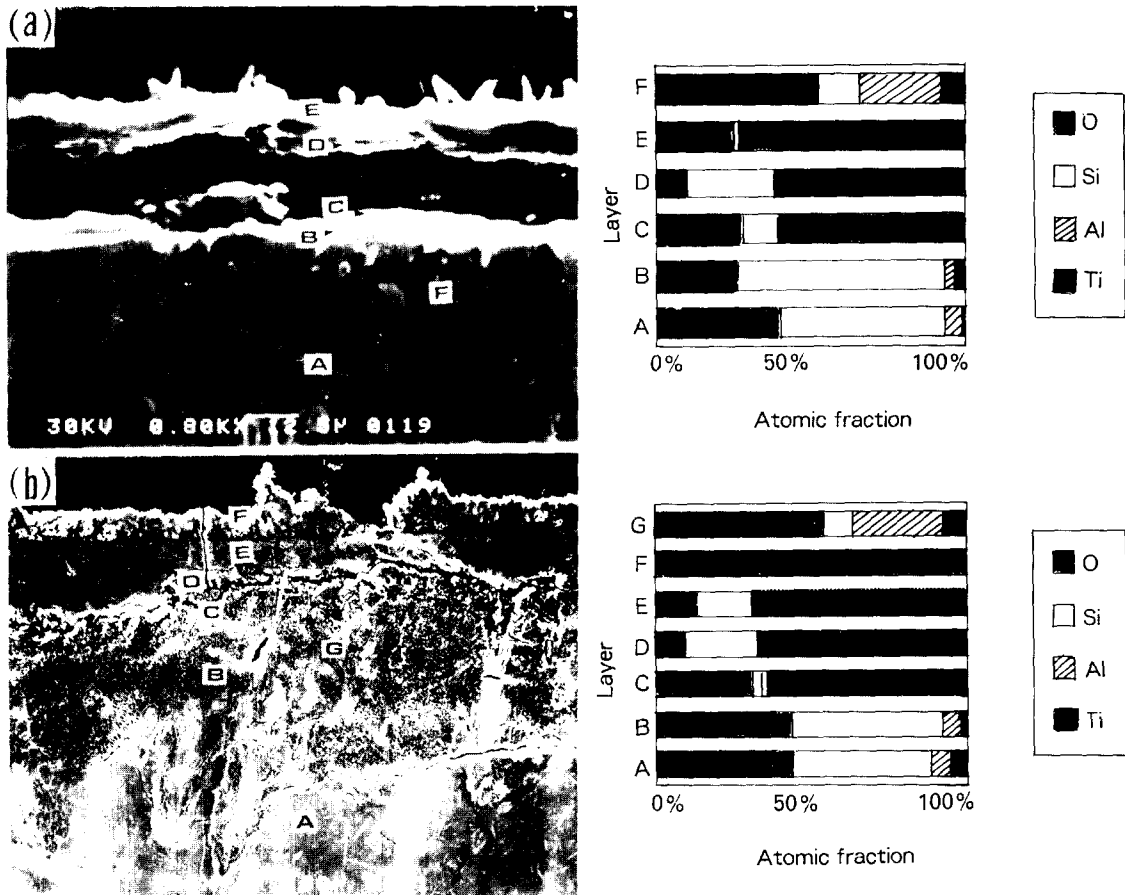


Fig. 5. SEM photographs and WDX analyses of a cross-section of TiAl-5wt%Si oxidized in air (a) at 900°C for 100 hours, and (b) at 1100°C for 70 hours

Fig. 6은 TiAl-5wt%Nb의 산화시편에 대한 산화층의 단면사진과 분석결과를 나타내고 있다. 공기중 900°C에서 산화된 표면층은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 혼합층, 내부는 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층에 약간의 Nb 산화물이 존재하였

다. Nb 산화물중 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 가장 안정하며, TiO<sub>2</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 혼합산화물을 형성할 수 있다<sup>33</sup>. 이는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 5wt%Nb가 첨가된 시편의 무게증가가 가장 적게 나타났는데 산화층에 존재

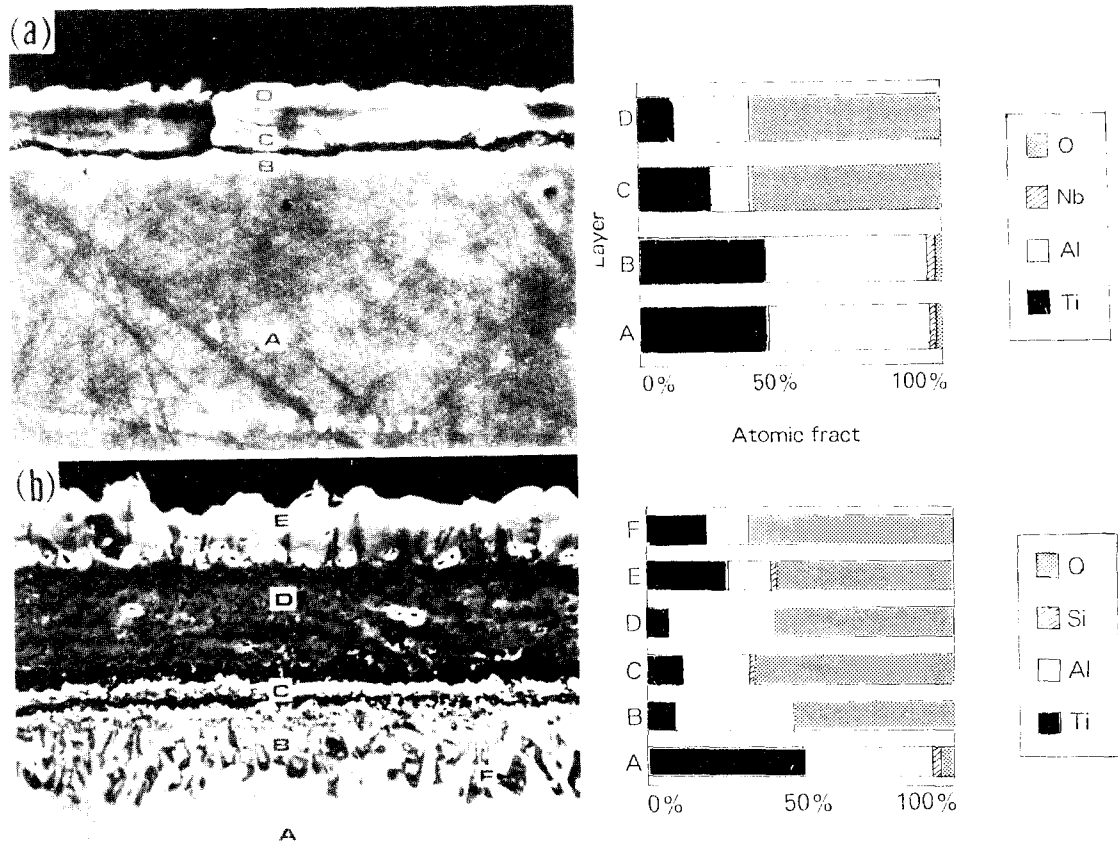


Fig. 6. SEM photographs and WDX analyses of a cross section of TiAl 5wt%Nb oxidized in air (a) at 900°C for 170 hours, and (b) at 1100°C for 140 hours.

하는  $Al_2O_3/Nb_2O_5$  계 산화물 억제하는 효과에 의한 것으로 판단된다. 1000과 1100°C에서 산화된 시편의 혼합층은  $TiO_2/Al_2O_3$  혼합층이다. Al 양이  $Al_2O_3$  형성이기 위해서 충분한 양은 아니다. Meier 등의 연구결과<sup>10)</sup>에 따르면 TiAl 계에서 인출시킨  $Al_2O_3$ 는 형성이기 위한 Al의 임계비는 약 46wt%(50a/o)이다. 그러므로, 900°C에서는 소량의 Nb가 있는  $Al_2O_3/TiO_2$  혼합층은 보호막 역할을 하지만, 1000 및 1100°C에서의  $TiO_2/Al_2O_3$  혼합층은 보호막 역할을 하지 못하였다. 산화반응온도가 높을수록 void 및 pore가 부형하게 관찰되었으며, 1000°C와 1100°C 경우 기체에 내부 산화에 의한  $TiO_2/Al_2O_3$  혼합산화물이 확인되었으며, 온도가 높을수록 내부산화가 촉진됨을 알 수 있다. 따라서, 첨가원소 Nb는 합금

내에서 산소의 용해도 또는 확산을 감소시키거나 Al의 확산을 향상시킬 수 있으며<sup>11)</sup>, 또는  $TiO_2-Nb_2O_5$ 와 같은 산화물이 합금 내부로의 산소 침입을 저해하여 산화반응시에 부형화물과 다른 합금에 비하여 작게 나타날 것으로 생각된다.

산화반응에 있어서 금속이온과 전자가 산화층을 통하여 기체와 산화층의 경계면으로부터 외부로 확산되며, 반면에 산소이온은 이와 반대로 확산되어 산화물의 생성과 성장이 일어나게 된다. 이와 같은 산화기구는 marker 침입을 통하여 확인할 수 있다. Fig. 7은 TiAl, TiAl 5wt%Si와 TiAl 5wt%Nb을 공기중 1000°C에서 Pt marker 침입한 후 SEM에 의한 산화층 단면을 나타낸다. SEM으로 TiAl의 산화층 단면을 관찰한 결과에 의하면 marker로



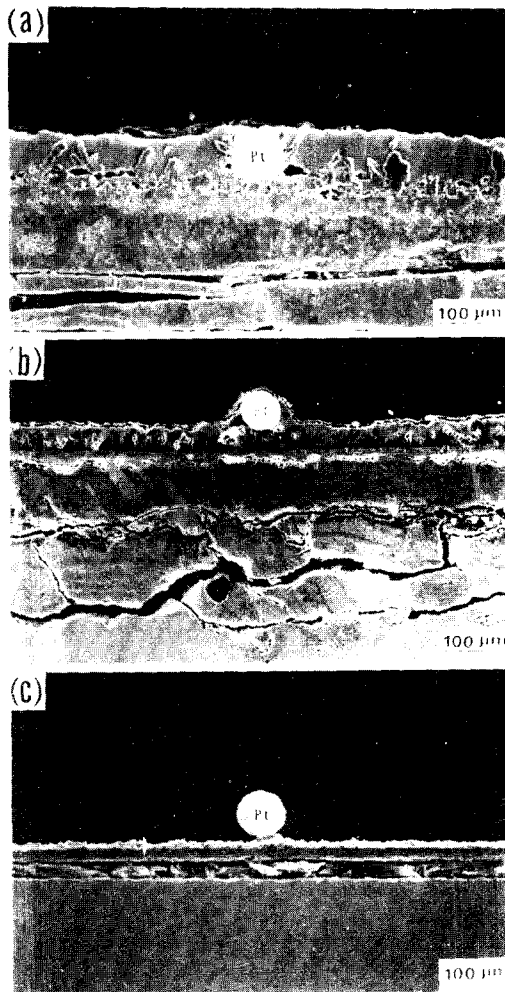


Fig. 7. SEM photographs of a cross-section with Pt marker for (a) TiAl and (b) TiAl-5wt%Si oxidized in air at 1000°C for 150 hours, and (c) TiAl-5wt%Nb oxidized in air at 1000°C for 200 hours

이용된 백금선은 최외각 산화층(TiO<sub>2</sub>) 내에 위치하고 있다. 이와 같이 외부 산화층 내에 있는 백금선 위치로 보아 TiAl의 산화 반응 기구는 산화층을 통한 산소의 내부확산과 금속(주로 Ti)의 외부확산에 의한 상호확산으로 생각된다. 반면에 TiAl-5wt%Nb과 TiAl-5wt%Si의 백금선 marker는 산화막 외부에 위치하였다. 이와 같은 marker 위치로 보아 TiAl-5wt%Nb과 TiAl-5wt%Si의 산화반응 기구는 주로 산소의 내부확산에 의한 것으로 생각된다. Si이 첨가된 시편의 경우 백금선 marker 주위는 산화물의 소성흐름(plastic flow) 영

향으로 산화물로 뺨여 있음을 알 수 있다.

### 3.2 열반복주기(Thermal Cyclic) 산화반응

공기중의 900°C에서 45분간 산화반응 후, 15분간 상온에서 유지되는 것을 1순위로 하는 열반복주기 실험을 수행하여 반응시간에 따른 각 시편의 단위면적당 무게변화를 Fig. 8에 나타내었다. 열반복주기 실험에 의한 산화반응 초기에서 무게변화는 등온산화와 같이 율분선 형태를 나타내며 열각마다 열반복주기 회수가 증가함에 따라 무게 변화는 시편에 따

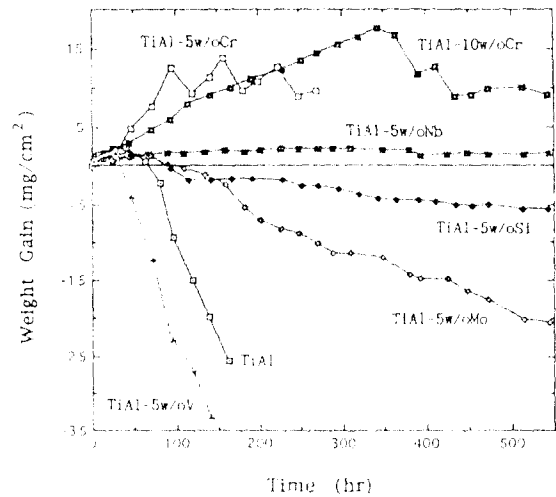


Fig. 8. Weight change on thermal cyclic oxidation for specimens oxidized in air at 900°C

라 크게 달라진다. TiAl과 TiAl-5wt%V, TiAl-5wt%Mo, TiAl-5wt%Si 시편의 경우, 반응 초기의 무게변화가 증가하였으나 그 이후 무게 감소가 일어났다. 따라서, 열반복주기가 계속됨에 따라 산화층 박리에 의한 무게감소가 계속해서 일어남을 알 수 있다. Cr, Nb가 첨가된 합금은 다른 합금과 비교하여 산화층의 박리가 적은 무게증가가 일어났다. 표면 산화층의 박리는 산화가 계속되는 일련의 열응력의 집중에 의하여 촉진된다. 앞에서 기술된 TiAl-10wt%Cr, TiAl-5wt%Nb 시편의 열반복주기 산화실험에서 나타난 무게 변화 경향은 Huang 등<sup>14)</sup>이 850°C에서 열반복주기 산화실험 결과와 같은 경향이였다. 열반복주기 실험에 의해 Nb와 Si를 첨가한 합금이 무게변화가 적게 나타나서 값작어진 우수한 것으로 나타났는데 이것은 같은 산화실험에서 낮

은 산화속도를 나타내는 것과 일치하였다. 즉, 산화막 표면에 형성된  $Al_2O_3$ 의 접착력 향상으로 내산화성이 향상된 것으로 보인다.

### 3.3 고찰

본 연구결과, 내산화성에 좋은 영향을 미치는 것으로 판단되는 합금원소 Si와 Nb의 영향을 검토하면 다음과 같다.

#### 1. Si 첨가에 의한 영향

실험결과에 따르면 Si 첨가로 인하여 내산화성이 향상되는 것으로 나타났다. X-선 분석결과에 따르면 산화막 표면에는 Si 산화물이 검출되지 않았으나, 산화층을 분석한 WDX 결과에서는 Si이 검출되었다. 따라서, Si은 산화물로서 존재하는 것으로 생각된다. 즉, 산화피막 중에 비정질의  $SiO_2$ 를 형성하여<sup>14)</sup>,  $Al_2O_3$ 와 함께 내산화성을 향상시키는데 유효하게 작용하는 것으로 생각된다. 즉,  $SiO_2$ 는 보호피막으로 작용하는  $Al_2O_3$ 의 보조역할을 하거나, 산소 또는 금속 이온의 확산을 억제하는 것으로 생각된다. 그러나, 산화피막의 박리 또는 합금의 기계적 특성 등에 미치는 영향을 고려하면 Si 첨가량을 최소량으로 하는 것이 바람직하다고 알려져 있다<sup>35)</sup>. 따라서, Si 첨가에 의한 내산화성 특성 향상은 기계적 특성을 해치지 않는 범위에서 고려되어야 할 것이다.

#### 2. Nb 첨가에 의한 영향

Nb 첨가로 인하여 내산화성이 향상되는 것으로 나타났다. X-선 회절결과에 의하면  $Nb_2O_5$ 가 일부 검출되었으며, 산화층을 분석한 WDX 결과에서도 Nb이 검출되었다. 이것은 Nb이 산화물로서 존재하는 것으로 생각된다. 따라서, Nb은  $Al_2O_3$  내에 흡수되려는 경향이 있으며,  $Al_2O_3$ 의 형성을 촉진시켜 조밀한  $Al_2O_3$ 를 안정시키려는 것<sup>33)</sup>으로 생각되며, 이와 같이 형성된  $Al_2O_3$ 가 Ti의 외부확산을 감소시켜서 산화막 표면에서  $TiO_2$  성장을 억제하여 내산화성 특성을 향상시키는데 유효하게 작용하는 것으로 생각된다. 그러나, 1000°C에서의 열반복주기 실험결과로 보면 산화막과 기지합금 사이의 접합성은 급격히 저하되는 것으로 관찰되었다. 따라서, TiAl-5wt%Nb 합금은 공기 중 1000°C 이상의 온도에서는 사용할 수 없는 것으로 판단된다.

## 4. 결론

TiAl 금속간화합물에 제3원소를 첨가하여 공기중의 산화온도에 따른 보호피막 형성을 검토하기 위하여 등온산화 실험과 산화막의 고온성장예 관한 반응기구를 파악하기 위해서 백금선을 이용한 marker 실험을 수행하였다. 그리고, 모재와의 접착력을 검토하기 위하여 공기 중의 900°C에서 45분 반응/15분 냉각되는 열반복주기 산화실험을 수행하였다. 이와 같은 산화실험으로 합금원소 첨가에 따른 산화거동을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공기중 고온(900~1100°C)에서의 등온 산화반응에 있어서 Si, Mo, Nb를 각각 첨가함으로써 TiAl 금속간화합물의 내산화성이 향상되었다.

2) 공기중 900°C에서의 열반복주기 산화경우에는 TiAl 금속간화합물에 Nb 및 Si의 첨가로 인하여 기지합금과 산화막의 접착성이 향상되었다.

3) 산화에 대한 Si와 Nb의 영향은 매우 다르다. Si 첨가로 인하여 산화층에 산화에 대한 저항성을 향상시키는 역할을 하는 비정질 또는 비정질의  $SiO_2$  형성에 기인한다고 판단된다. Nb는  $Al_2O_3$ 의 형성을 촉진시키며, 산화에 대한 확산 장애물 구조를 변화시켰다.  $TiO_2$ 는 보호막 역할을 못하는 반면에 산화층 내에 형성된  $TiO_2/Al_2O_3/Nb_2O_5$  혼합산화물은 보호막 역할을 하였다.

4) 백금선을 이용한 marker 실험에 의하면 TiAl의 산화기구는 주로 산소와 금속의 상호 확산에 의한 것이며, Si와 Nb이 각각 첨가된 합금의 산화기구는 주로 산소의 내부확산에 의한 것으로 생각된다. 그러나, TiAl-M의 3원계 금속간화합물의 산화반응 기구의 정확한 규명을 위해서 산화반응시간에 따른 marker 위치에 관한 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

앞에서 기술한 결과를 종합해 보면 900°C 이상에서의 TiAl 금속간화합물의 내산화성을 향상시키고, 산화막과 기지합금과의 접착력을 향상시키기 위하여 Nb, Si, Mo와 Cr 등이 첨가된 4원계에 대한 실험이 수행되어야 할 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 한국표준과학원의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Y. W. Kim. *Journal of Metals*, 41(7), 24 (1984).
2. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi and T. Yamane, *Phil. Mag. A.*, 55(3), 301 (1987).
3. K. S. Kumar and J. R. Pickens, *Scrip. Metall.*, 22, 1015 (1988).
4. C. D. Turner. W. O. Powers and J. A. Wert, *Acta Metall.*, 37(10), 2635 (1989).
5. S. Zhang, J. P. Nic and D. E. Mikkolar, *Scrip. Metall.*, 24, 57 (1990).
6. H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tsuda and Y. Nakayama, *Scrip. Metall.*, 24, 505 (1990).
7. H. Mabuchi, K. Hirukawa, K. Katayama, H. Tsuda and Y. Nakayama, *Scrip. Metall.*, 24, 1553 (1990).
8. M. Kogachi, S. Minamigawa and K. Nakahigashi, *Scrip. Metall. et Mater.*, 27, 407 (1992).
9. Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami and T. Yamane, *J. of Mat. Sci.*, 24, 1599 (1989).
10. K. Hirukawa, H. Mabuchi and Y. Nakayama, *Scrip. Metall. et Mater.*, 25, 1211(1991).
11. J. L. Smialek and D. L. Humphrey, *Scrip. Metall.*, 26, 1763 (1992).
12. S. Chen, W. Zhang, Y. Zhang and G. Hu, *Scrip. Metall. et Mater.*, 27, 455 (1992).
13. J. Subrahmanyam and J. Annapurna, *Oxid. Met.*, 26(3/4), 275 (1986).
14. A. M. Chaze and C. Coddet, *Oxid. Met.*, 27(1/2), 1 (1987).
15. A. M. Chaze and C. Coddet, *Oxid. Met.*, 28(1/2), 61 (1987).
16. R. A. Perkins, K. T. Chiang and G. H. Meier, *Scrip. Metall.*, 21, 1505 (1987).
17. E. U. Lee and J. Waldman, *Scrip. Metall.*, 22, 1389 (1988).
18. E. Kobayashi, M. Yoshihara and R. Tanaka, *J. Japan Inst. Metals*, 53(2), 251 (1989).
19. S. Taniguchi, T. Shibata and S. Itoh, *Mater. Trans., JIM*, 32(2), 151 (1991).
20. Si-Cheng Kung, *Oxid. Met.*, 34(3/4), 217 (1990).
21. T. Khan, S. Naka, P. Veyssiere and P. Costa, "Intermetallic for Structural Applications", *High Temperature Materials for Power Engineering 1990 : Proceeding of a Conference Held in Liege, Belgium*, 24-27 Sep., 1990, Part III, pp. 1533-1558.
22. S. Taniguchi, T. Shibata and K. Takeuchi, *Mater. Trans., JIM*, 32(3), 299 (1991).
23. A. Takasaki, K. Ojima, Y. Taneda, T. Hoshiya and A. Mitsuhashi, *Scrip. Metall. et Mater.*, 27, 401 (1992).
24. K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto, *J. Japan Inst. Metals*, 54(8), 948 (1990).
25. T. Maeda, H. Anada, M. Okada and Y. shida, "Total Improvement of  $\gamma$ -TiAl by the Addition of Molybdenum", *Proceeding of International Syposium on Intermetallic Compounds-Structure and Mechanical Properties*, June 17-20, 1991, Sendai, Japan. (JIMIS-6, pp. 463-467)
26. C. W. Choi, K. H. Hong and C. P. Hong, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 29(11), 1123 (1991).
27. B. H. Choe and Y.T. Lee, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 29(11), 1156 (1991).
28. S. H. Kim, C. W. Choi and C. P. Hong, *Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 5(1), 20 (1992).
29. J. H. Jang and D. C. Lee, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 30(2), 216 (1992).
30. R. A. Perkins, K. T. Chiang, G. H. Meier and R. Miller, "Formation of Alumina on Niobium and Titanium Alloys", *Oxidation of High-Temperature Intermetallic*, Edited by T. Grobstein and J. Doychak, The Min-

- erals, Metals & Materials Society, 1989.
31. G. Welsch and A. I. Kahveci, "Oxidation behavior of titanium aluminide alloys", Oxidation of High-Temperature Intermetallic, Edited by T. Grobstein and J. Doychak, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
  32. X. Chen, S. Chen, X. Wu, L. Fang and, G. Hu, *Mat. Sci. and Eng.*, A153, 370 (1992).
  33. S. Tsuyama, S. Mitao and K. Minakawa, *Mat. Sci. and Eng.*, A153, 451 (1992).
  34. K. Maki, M. Shioda and M. Sayashi, *Mat. Sci. and Eng.*, A153, 591 (1992).
  35. K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto, *J. Japan Inst. Metals*, 53, 58 (1989).
  36. G. H. Meier, D. Appalonia, R. A. Perkins and K. T. Chiang, "Oxidation of Ti-base alloys", Oxidation of High-Temperature Intermetallic, Edited by T. Grobstein and J. Doychak, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
  37. S.C. Huang, D.W. McKee, D.S. Shih and J. C. Chesnutt, "TiAl Alloys Containing Cr and Nb", Proceeding of International Symposium on Intermetallic Compounds-Structure and Mechanical Properties, June 17-20, 1991, Sendai, Japan. (JIMIS-6, pp. 731-735)
  38. S.C. Kang, Y.G. Chon and G.M. Kim, "Isothermal Oxidation Behaviour of Domestic Superalloys at High Temperature", *J. of the Korean Inst. of Surface Eng.*, 24(3), 151 (1991).
  39. I.S. Oh, C.W. Choi, G.M. Kim, J.P. Hong and J.J. Kim, "High Temperature Oxidation Characteristics of Ti-Al Intermetallic Compounds", *J. of the Korean Inst. of Surface Eng.*, 25(5), 253 (1992).
  40. S.C. Kang, Y.G. Chon and G.M. Kim, "Cyclic Oxidation Behaviour of Domestic Superalloys at Elevated Temperature", *J. of the Korean Inst. of Surface Eng.*, 20(4), 291 (1991).