

Si 첨가가 TiAl 합금의 내산화성에 미치는 영향

김성훈, 김승언*, 최송천**, 이동복

성균관대학교 금속재료공학부
* 한국기계연구원 재료공정연구부
** 한국가스안전공사 연구개발실

Effect of Si on the High Temperature Oxidation of TiAl Alloys

S. H. Kim, S. E. Kim*, S. C. Choi**, D. B. Lee

School of Metallurgical & Materials Eng., Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

* Dept. of Materials Processing Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010

** R & D Center, Korea Gas Safety Corporation, Shihung 429-712

Abstract

Arc-melted alloys of TiAl-(0.25, 0.5, 1.0at%)Si were isothermally oxidized at 800, 900 and 1000°C in air for 60hr. It was found that the oxidation resistance of the prepared TiAl-Si alloys was much better than that of pure TiAl, being progressively increasing with an increase in the Si content. This was attributed to the formation of SiO₂ in addition to (TiO₂+Al₂O₃)oxides which formed in TiAl alloys with and without silicon additions. However, the silica formation within the oxide layer unfortunately accelerated the oxide scale spallations. During oxidation, all the elements in the base alloy diffused outward, whereas oxygen from the atmosphere diffused inward. The oxides were primarily composed of an outer thick TiO₂ layer, an intermediate diffuse Al₂O₃ layer and an inner TiO₂ layer. A small amount of SiO₂ was present all over the oxide scale and some voids were found around the intermediate layer.

1. 서 론

금속간 화합물인 TiAl은 우수한 비강도, 뛰어난 크립저항, Ti-Al 원자간의 강한 결합으로 인한 고온강도 및 탄성의 유지 및 비교적 좋은 고온 내산화성을 가지고 있어 미래 고온 구조용 재료로서 주목을 받고 있다¹⁾. 특히, 항공기 가스터빈 블레이드

로 사용할 경우 고온에서의 크립저항이 좋아야 하는데, 층상조직의 TiAl 합금에 첨가된 0.25-1% Si은 미세한 Ti₅Si₃ 입자로 층상조직 계면에 석출²⁾되어 ledge의 움직임을 방해하여 크립을 지연시켜 크립 파단강도를 높이는 유익한 효과가 있음이 보고되고 있다³⁾. 또한, Si은 용해시 용탕의 유동도를 증대시켜 주조성을 향상시킴이 알려져 있다⁴⁾.

그런데, TiAl계 합금을 고온에서 사용할 경우 내산화성도 우수하여야 하므로 TiAl-Si합금의 고온 산화 특성에 관한 연구도 일부 보고되고 있다. 일반적으로 TiAl 합금의 고온 산화시 산화피막은 외부로부터, 두꺼운 TiO_2 외부층, 얇고 불연속적인 Al_2O_3 중간층 및 두껍고 기공을 다량 함유한 $(TiO_2 + Al_2O_3)$ 내부 혼합층의 3층구조를 이룬다⁵⁾. TiAl-Si합금에 대한 기존의 연구⁶⁻¹⁰⁾에 의하면 Si는 모재의 결정립 주위에 Ti_5Si_3 로 석출되며, 산화피막의 구조는 일반적인 TiAl의 경우와 형상이 비슷하지만, 산화피막내에는 비정질상의 SiO_2 도 동시에 형성되어, 느린 성장속도를 가진 Al_2O_3 와 더불어 합금원소와 산소이온의 확산속도를 감소시켜 모재의 고온 내산화성을 증진시키는 것으로 알려져 있다. Kasahara 등⁶⁾은 TiAl-(0.15, 0.3, 0.5, 1.0)wt%Si 합금에 대한 850~950°C의 산화시 0.5wt%Si까지는 내산화성이 증진되었고, 1wt%Si은 0.5wt%Si과 내산화성이 비슷함을 보고하였다. 산화막의 박리는 0.5wt%Si까지는 소량 일어났으나, 1wt%Si에서는 산화피막의 절반이상에서 발생하였다. 또한, 모재의 결정계 부근에 농축된 Si이 입계확산에 의해 모재내를 빠른 속도로 확산하여 산화피막 내부로 이동함을 설명하였다. 한편, Kim 등^{7,8)}은 TiAl-5wt% Si합금에 대한 900~1100°C의 산화실험으로부터 Si첨가에 따른 내산화성 증진효과를 확인하였으며, Pt-marker 실험에서 Pt가 외부 TiO_2 층 위쪽에 위치하였으므로 산화는 주로 분위기로부터의 산소의 내부확산에 의함을 보고하였다. 또한, 산화막의 박리는 일부 일어났으나 산화막의 접착력은 TiAl-(Cr, Nb)의 경우보다는 좋았다. 그리고, Shida 등⁹⁾도 TiAl-1.2%Si 합금에 대한 900°C의 산화실험으로부터 Si의 내산화성 증진효과를 보고하였으나, 0.5wt%Si이상에서는 연속적인 SiO_2 막이 $(TiO_2 + Al_2O_3)$ 내부 혼합층에 생성된다고 보고한 Kasahara 등⁶⁾과는 달리, 생성된 SiO_2 는 $(TiO_2 + Al_2O_3)$ 내부혼합층/모재 계면에 반점형태로 존재함을 주장하였다. 마지막으로, Maki 등¹⁰⁾은

TiAl-1wt%Si 합금은 700-900°C에서 대기중 산화시 포물선적 산화거동을 따르고 순수한 TiAl보다 내산화성이 좋으며, Kasahara 등의 실험결과⁶⁾와 같이 생성되는 산화막은 표면으로부터 $TiO_2/Al_2O_3 + TiO_2/TiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$ 로 구성되어 있음을 EPMA 분석으로부터 알 수 있었다. 이상의 설명을 바탕으로 본 연구에서는 TiAl-(0.25, 0.5, 1.0)%Si 합금에 대해 800, 900, 1000°C의 세 온도에서 등온산화실험을 행하여 기존의 연구결과⁶⁻¹⁰⁾와 비교 검토하여 향후 TiAl 합금화에 대한 기초 연구자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 공칭 조성이 $Ti_{52}Al_{48}$ -(0.25, 0.5, 1.0at%)Si인 3종류의 시편을 아크 용해법으로 제조하였다. 고순도 Ti(99.7%), Al(99.9%), Si(99.8%) 금속괴를 알곤분위기에서 수냉 Cu 도가니를 사용하는 아크 용해로를 이용하여 각 시편을 4회 이상 뒤집으면서 용해한 후, 1200°C에서 12시간동안 진공로에서 열처리하고 노냉하여 균질한 조성 분포를 갖도록 하였다. 제조된 160g정도의 장방형 잉고트를 $10 \times 5 \times 2mm^3$ 의 크기로 절단한 후 각 면을 SiC 연마지 #1000까지 미세연마하고 아세톤 용액에 5분간 초음파 세척한 후 메탄올로 세정하고 산화실험을 실시하였다.

산화실험은 각 시편을 Shimadzu사의 TGA-51H 열전칭을 이용하여 준비된 3종류의 시편을 800, 900, 1000°C의 세 온도에서 등온 산화시키면서 산화물의 무게변화를 박리된 산화물까지 포함하여 연속적으로 측정하였다. 산화온도까지 승온시 시편의 산화를 방지하기 위하여 알곤 가스를 흘려 주었으며, 목적온도에 도달하면 1기압의 공기를 열전칭내로 흘려 주었다. 제조된 TiAl-Si 합금의 산화기구를 조사하기 위한 Pt-marker 실험은 미세한 Pt분말을 시편에 도포한 후 1000°C, 60시간 동안 시편을 산화시킨 후, 산화막내에서의 Pt의

위치를 조사함으로써 이루어졌다. 산화실험 후, 시편표면에 형성된 산화물의 조성은 X선 회절시험기를 이용하여 20-80° 범위에서 분석하였으며, 표면 산화물의 형상을 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다. 또한, 표면에 형성된 산화막이 떨어지지 않도록 주의하여 냉간 mounting하고 연마한 후 SEM/EDXA를 이용하여 기지합금과 산화층 사이의 횡단면을 관찰/분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 균질화 열처리된 TiAl-0.5%Si 합금의 미세조직 사진으로서, 미세한 간격을 지닌 층상조직과 균질화 열처리시 생성된 등축조직의 혼합조직으로 구성되어 있다. 다른 두 조성의 합금 (0.25, 1.0Si)도 이와 같은 미세조직을 나타내었으며,

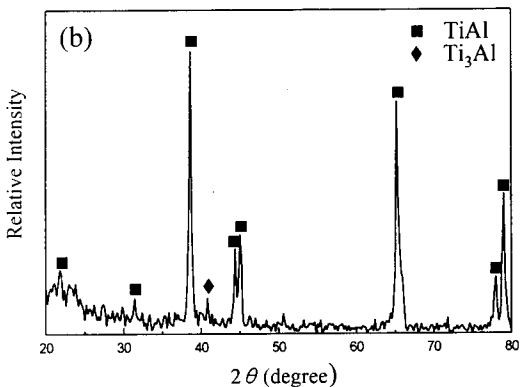


Fig. 1. Prepared TiAl-0.5%Si alloy.
(a) optical micrograph (b) XRD pattern.

광학현미경 조직상으로는 모재의 결정립계 주변에 생성가능한 Ti_3Si_3 형 석출물은 발견되지 않았다. 이들 합금에 대한 대표적인 X선 분석결과를 나타낸 Fig. 1(b)로부터 모재는 다량의 TiAl상과 소량의 Ti_3Al 상으로 구성되어 있으며, Ti_3Si_3 석출물⁶⁾은 Si의 함량이 적기 때문에 나타나지 않았다.

Fig. 2(a), (b) 및 (c)는 공기중 각각 800, 900

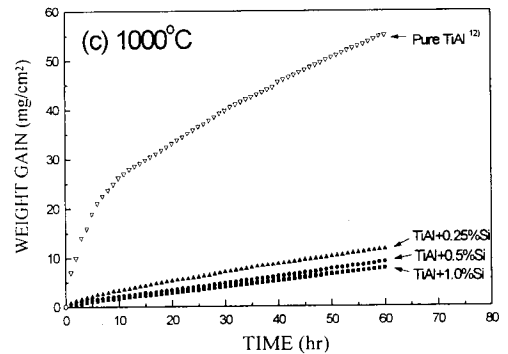
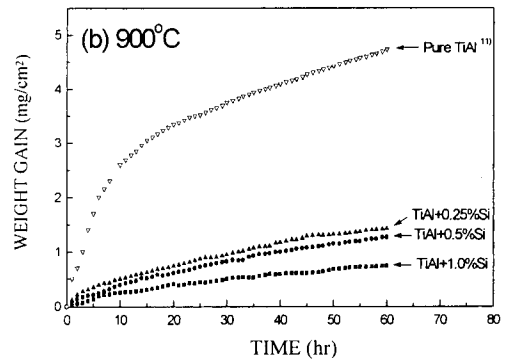
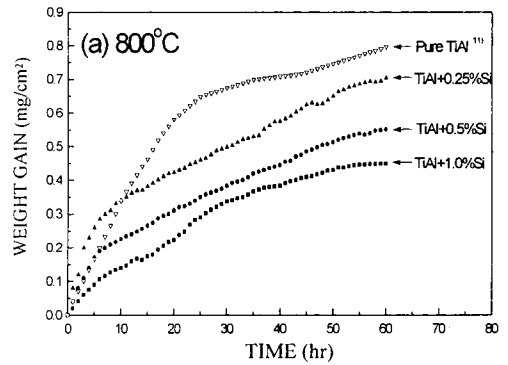


Fig. 2. Weight gain vs. time curves during isothermal oxidation for 60hr in air.

(a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C.

및 1000°C에서 60시간 동안 등온산화시켰을 때의 시편 표면적당 무게 증가량, $\Delta W/A$ 대 시간, t 의 관계를 나타낸 것으로서, 문헌상의 순수한 TiAl의 공기중 등온산화곡선^{11,12)}도 삽입하였다. TiAl-Si 합금은 800°C의 온도에서는 순수한 TiAl 합금과 비슷하게 작은 무게 증가량을 나타내고, 온도 증가에 따라 산화속도가 지속적으로 증가하지만, 900-1000°C에서는 순수한 TiAl보다 훨씬 우수한 내산화성을 나타내었다. 한편, 전 산화온도에서 순수한 TiAl 합금과 TiAl-Si 합금 모두에서 포물선적 산화거동을 나타내어 산화반응은 분위기로부터의 산소이온의 내부확산 또는 모재 구성원소의 외부확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 그런데, 온도 증가에 민감하게 무게 변화량이 증대되는 순수한 TiAl과 비교하여 TiAl-Si 합금은 온도 증가에 상대적으로 둔감하며, 특히 Si의 함량이 증가할수록 모든 온도에서 내산화성이 증가하여, TiAl-0.5wt%Si와 -1wt%Si의 내산화성이 비슷함을 보고한 Kasahara 등의 결과⁶⁾와 약간의 차이를 나타내었다. 아무튼, 이들의 실험결과는 각 시편당 단지 2개의 데이터만으로 포물선적 산화곡선을 그릴 것으로서 신빙성이 낮은 결점이 있다.

모재표면에 형성되는 산화물은 산화초기 또는 무게증량이 작을 때는 미세한 등근 입자들로 구성되어 있었으나, 산화시간 또는 온도가 증가하여 산화반응이 진행될수록 약간의 표면요철과 함께 쌍정을 가진 원주상의 전형적인 TiO_2 결정립으로 성장하였다(Fig. 3(a)-(c)). TiO_2 결정립의 다양한 방향으로의 성장은 결정립계 주위에 기공을 형성하며, 이들 기공은 응력집중원으로 작용하여 열충격시 산화물의 박리를 촉진시키기 때문에 표면 산화물은 층상형태로 박리되는 특징을 지닌다¹³⁾(Fig. 3(d)). 이와 같은 산화물 박리 현상은 Fig. 3(a), (b) 및 (d)에 나타난 바와 같이 모든 종류의 TiAl-Si 시편에서 심각하게 발생하여 SEM을 이용한 횡단면 관찰에 어려움을 줄 정도였다. 이 현상은 TiAl-Si 시편 표면에 생성되는 산화물은 어느

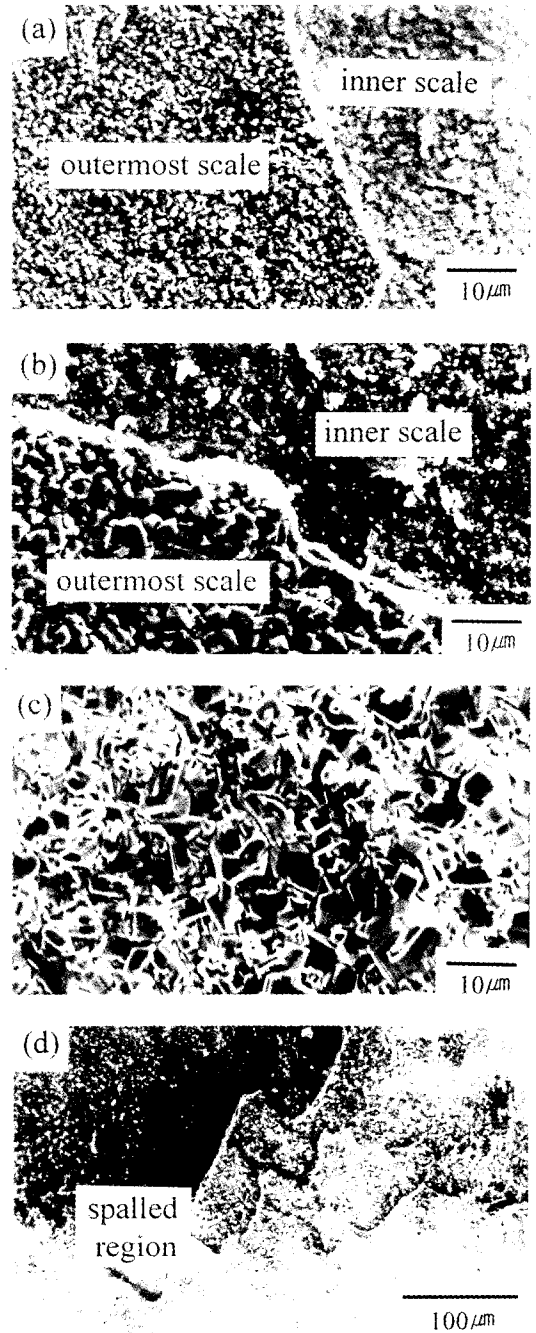


Fig. 3. SEM micrographs of top view of the scales formed after isothermal oxidation in air.

- (a) TiAl-0.5%Si, 800°C for 60hr
- (b) TiAl-0.5%Si, 900°C for 60hr,
- (c) TiAl-1.0%Si, 1000°C for 60hr
- (d) TiAl-0.5%Si, 1000°C for 60hr.

정도의 밀착성을 가짐을 보고한 Kasahara 등⁶⁾과 Kim 등^{7,8)}의 결과와 상이하다. 본 실험에서 관찰된 바와 같은 TiAl-Si 합금에서의 심각한 산화물 박리현상은 Ti₃Al-Si 합금에서도 최근 보고된 바 있다¹⁴⁾. 산화물의 박리는 상이한 산화물 형성에 따른 이방성 부피 팽창, 산화막이 충분히 치밀하고 보호적이지 못하여 산소가 내부로 확산함에 의한 잔류응력의 발생, 기공의 발생 등의 이유뿐만 아니라 Si의 산화물인 SiO₂가 무척 작은 열팽창계수와 낮은 파괴인성을 지녀 산화물의 박리를 촉진¹⁵⁾시키기 때문으로 사료된다.

Fig. 4(a)는 TiAl-0.25%Si 합금을 800°C에서 60시간 동안 TGA내에서 산화시킨 후의 X선 분석 결과로서 생성된 산화물이 얇아 모재인 TiAl의 회절선이 보인다. 주 생성 산화물은 TiO₂이고, SiO₂는 비정질상이어서 검출되지 않으며⁶⁻¹⁰⁾ 800°C는 온도가 낮아서 α -Al₂O₃의 성장에 필요한 활성화에

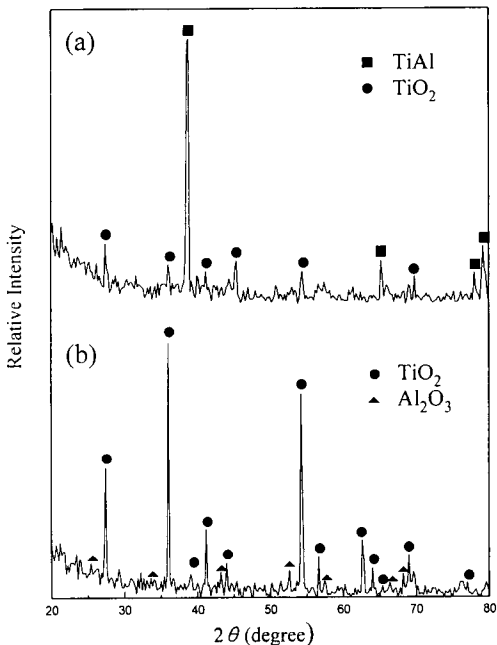


Fig. 4. XRD patterns of the scales formed after isothermal oxidation in air.
 (a) TiAl-0.25%Si, 800°C for 60hr
 (b) TiAl-1.0%Si, 1000°C for 60hr (furnace-cooled).

너지 장벽을 넘기에 충분한 에너지가 공급되지 않기 때문에, 성장속도가 느려 얇게 형성된 α -Al₂O₃ 피막은 검출되지 않았다. 산화반응이 진행될수록 산화막의 박리가 심각해졌으며, Fig. 4(b)는 TiAl-1.0%Si 합금을 1000°C에서 60시간동안 머플로에서 산화시킨 후 노냉하여 박리를 최소화시킨 시편에 대해 X선 분석한 결과이다. 예상한 바와 같이 산화물은 다량의 TiO₂와 α -Al₂O₃로 구성되어 있다.

Fig. 5는 TiAl-1.0%Si 합금을 1000°C, 60시간 등온산화시켰을 때의 횡단면 사진과 EDXA 선 분석 결과를 나타낸 것이다. 산화막의 두께는 약 90 μ m정

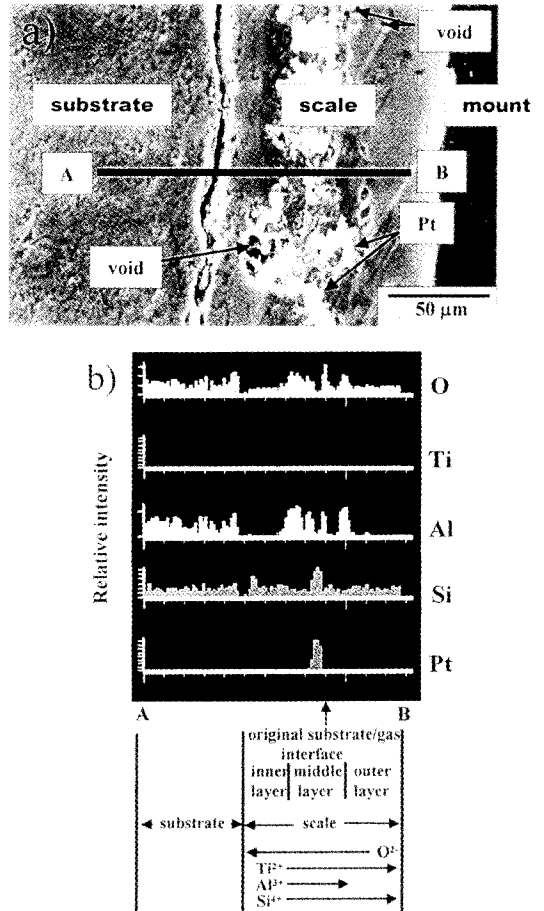


Fig. 5. Cross-sectional scale and EDXA line profile after isothermal oxidation of TiAl-1.0%Si for 60hr at 1000°C in air (furnace-cooled).
 (a) SEM image (b) line profile across A and B.

도이고, 분위기로부터의 산소는 모재 깊숙이 까지 내부 확산함을 알 수 있다. 원래의 모재 표면을 인식하기 위하여 산화시험전 모재표면에 뿌려놓았던 수 μm 직경의 백금분말은 산화물의 증양에 위치하여, 100 μm 정도의 백금선을 사용하였을 때 Pt-marker가 외부 TiO_2 층 위쪽에 위치함을 보고한 Kim 등의 실험결과^{7, 9)}와 상이하였다. 이들과 같이 두껍고 아마도 긴 백금선을 사용할 경우, 백금선은 새로이 생성되는 산화물에 밀착되기 보다는 소성유동하여 원 위치에서 벗어나기 때문에 실험 오류가 발생함은 일부 보고되고 있다¹⁶⁾. 이 오류는 marker의 크기가 생성산화물의 결정립 크기보다 훨씬 클 때 자주 발생한다¹⁷⁾. 따라서, Pt-marker의 위치로부터 TiAl-Si합금의 산화는 주로 분위기로부터의 산소이온의 내부확산에 의해 지배된다는 Kim 등^{7, 9)}의 설명은 수정되어야 할 것으로 사료된다. 본 실험에 의하면, TiAl-Si 합금의 산화는 순수한 TiAl 합금^{5, 18)}에서와 마찬가지로 산소이온의 내부확산뿐만 아니라, 모재구성원소(Ti, Al, Si)의 외부확산에 의하여 동시에 지배된다. 한편, Maki 등¹⁰⁾도 비록 그들의 설명에 대한 증명(Pt-marker, 방사성 동위원소 이용 실험 등)은 하지 않았지만 TiAl-Si 합금의 고온 산화시 산소의 내부확산과 모재구성원소인 Ti와 Al이 동시에 외부확산함을 설명한 바 있다. Fig. 5(b)로부터 생성되는 산화물은 외부로부터 성장속도가 빨라 두껍게 형성된 TiO_2 외부층, Pt-marker 주변의 Al_2O_3 중간층 및 내부 TiO_2 층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이들 층의 구별은 Fig. 5(a)에서도 원자번호 차이로 인한 명암 차이로부터도 알 수 있으나, TiO_2 가 일부 혼재되어 있는 Al_2O_3 중간층은 불연속적이고 퍼져 있어 뚜렷이 구별되지는 않는다. 기존의 연구⁶⁻¹⁰⁾에 의하면 주로 하부층에 위치한다는 SiO_2 는 본 실험에서는 원 모재표면을 중심으로 산화물 전체에 분포되어 있다. 이는 분석장비의 미량원소 검출능의 향상에 따른 것으로 사료되며, 최근 저자 등¹⁴⁾은 $\text{Ti}_3\text{Al-Si}$ 합금에서 Si이 첨가될수록 표

면 산화물(TiO_2) 결정립 미세화 효과가 강해지므로 미소량이지만 TiO_2 내에 불용인 SiO_2 가 외부산화막 내에도 분산존재하고 있어 TiO_2 의 핵생성자리를 제공하여 TiO_2 의 결정립 크기를 감소시키고, Al_2O_3 와 더불어 확산장벽역할을 하여 산화반응을 억제시켜 결과적으로 내산화성을 증진시킴을 설명한 바 있다. 두꺼운 TiO_2 외부층을 형성하기 위한 Ti의 외부확산은 상당히 빠르므로 Al_2O_3 중간층 주변에는 일부 조대한 Kirkendall void가 관찰되고, 산화막내에서의 상이한 종류의 산화물의 형성에 의한 부피차이와 성장응력은 기공의 형성을 촉진시켜 이들 결합과 산화물층내의 결정립계를 통한 산소이온의 내부확산은 계속되어 산화물 아래의 모재지역에 산소영향부(oxygen affected zone)¹⁹⁾가 생겼다.

4. 결 론

$\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ 에 (0.25, 0.5, 1.0at%)Si을 첨가한 합금에 대해 800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ 에서 등온산화실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모든 온도구간에서 보호적 산화막이 형성됨을 의미하는 포물선적 거동을 나타내었고 산화 온도가 증가할수록 내산화성은 감소하였다. Si의 함량이 증가할수록 내산화성은 증진되었다. 이는 Al_2O_3 와 함께 형성되는 SiO_2 보호피막 때문으로 사료된다. 그러나, 산화실험후 심각한 산화물 박리가 빈번히 관찰되었다.

2) 생성되는 산화물은 최외각으로부터 비보호적이고 두꺼운 TiO_2 외부층, TiO_2 가 일부 혼재되어 치밀하지 못하여 뚜렷한 층을 이루지는 못하는 Al_2O_3 중간층, TiO_2 내부층으로 구성되어 있었다. 비정질 SiO_2 는 Al_2O_3 중간층을 중심으로 산화물 전체에 분포되어 있었다.

3) Pt-marker 시험으로부터 TiAl-Si 합금의 산화는 순수한 TiAl의 경우와 같이 분위기로부터의

산소의 내부확산과 모재구성원소의 외부확산이 동시에 지배됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. W. Kim, *J. Met.*, 46(7), 30 (1994)
2. S. E. Kim, Y. T. Lee, H. Inui and M. Yamaguchi, *Proc. PRICM-2 Conf. on Advanced Materials & Processing.* ed. by K. S. Shin et al., *Kor. Inst. Met. & Mater.*, 2453 (1995)
3. T. Noda, M. Okabe, S. Isobe and M. Sayashi, *Mater. Sci. Eng.*, A192, 774 (1995)
4. T. Takasugi and S. Hanada, *J. Mater. Res.*, 7, 2739 (1992)
5. 이 동복, *대한금속학회회보*, 10, 312 (1997)
6. K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto, *일본금속학회지*, 54, 948 (1990)
7. 김봉구, 황성식, 양명승, 김길무, 김종집, *한국재료학회지*, 4, 669 (1994)
8. B. G. Kim, G. M. Kim, and C. J. Kim, *Scrip. Metall. et Mater.*, 33, 1117 (1995)
9. Y. Shida and H. Anada, *Oxid. Met.*, 45, 197 (1996)
10. K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu and S. Isobe, *Mater. Sci. Eng.*, A153, 591 (1992)
11. J. M. Rakowski, F. S. Pettit, G. H. Meier, F. Dettenwanger, E. Schumann and M. Ruhle, *Scripta Metall.*, 33, 997 (1995)
12. T. Shimizu, T. Iikubo and S. Isobe, *Mater. Sci. Eng.*, A153, 602 (1992)
13. 최송천, 조현준, 이동복, *한국표면공학회지*, 26, 235 (1993)
14. 안상우, 이동복, *대한금속학회지*, 36, 1671 (1998)
15. F. H. Stott, *Mater. Sci. Tech.*, 4, 431 (1998)
16. R. Prescott and M. J. Graham, *Oxid. Met.*, 38, 233 (1992)
17. E. W. A. Young and J. H. W. deWit, *Solid State Ionics*, 16, 39 (1985)
18. S. A. Kekare, D. K. Shelton and P. B. Aswath, *Structural Intermetallics*, ed. by R. Darolia et al., TMS, Warrendale, PA, 325 (1993)
19. J. L. Smialek, J. A. Nesbitt, W. J. Brindley, M. P. Brady, J. Doychak : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, *MRS Symp. Proc.* 364, Pittsburgh, PA, 1273 (1995)