

Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B 합금의 고온산화막분석

김기영·이동복[†]

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

Characterization of Oxide Scales Formed on Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B

Gi-Young Kim and Dong-Bok Lee[†]

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, 300
Chunchun-dong, Changan-ku, Suwon 440-746

(2002년 1월 28일 받음, 2002년 3월 16일 최종수정본 받음)

Abstract The oxide scales formed on Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B after oxidation at 900, 1000 and 1100°C in air were studied using XRD, SEM, EPMA and TEM. The oxide scales consisted primarily of NiO, NiAl₂O₄, α -Al₂O₃, monoclinic-ZrO₂, and tetragonal-ZrO₂. The outer layer of the oxide scale was rich in Ni-oxides, whereas the internal oxide stringers were rich in Al-oxides and ZrO₂. Within the above oxide scales, Cr and Mo tended to exist as dissolved ions.

Key words: Ni₃Al, α -Al₂O₃, ZrO₂, chromium, molybdenum, boron, oxidation

1. 서 론

규칙구조의 Ni₃Al 금속간화합물은 고용용점, 높은 강도, 낮은 밀도를 가지고 있으며, 다량의 Al을 함유하여 고온 산화성 분위기에서도 쉽게 α -Al₂O₃ 보호피막을 형성하기 때문에 기존의 고온 구조용 스테인레스강 또는 초합금의 대체 재료로 활발히 연구되고 있다. 그러나, 다른 규칙 화합물과 같이 상온에서의 취성과, 낮은 인성, 열악한 파괴저항 및 제한된 가공성을 지니, 각종 합금원소를 첨가하여 이들 성질을 개선시키고 있다.¹⁾ 널리 쓰이는 합금원소 중 Cr과 Mo는 Ni₃Al 격자내에 고용되어 재료를 강화시키고 인성을 증진시키며, Zr과 B는 결정립계에 편석되어 결정립계 파괴 대신에 결정립내 파괴를 유도하여 실온인성을 크게 증진시킨다.²⁾ 따라서 본 연구에서는 이들 합금원소가 첨가된 Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B 합금의 중요한 물성인 고온산화성질-특히 산화물의 종류와 형성과정-에 대해 조사하고자 하였다. 기존의 연구에 의하면, Ni₃Al의 고온산화에 Cr과 B는 거의 영향을 미치지 못하며^{3~6)} Zr은 결정립계를 따라 ZrO₂ 내부 산화물을 형성시켜 산화속도를 증가시키지만 생성된 산화물의 모재와의 집착력은 증진시키는 것으로 알려져 있지만^{3~6)}, Mo까지 첨가된 새로운 조성의 본 실험합금에 대한 고온산화성질은 아직까지 체계적으로 조사되지 않았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시편은 미국 오크리지 국립 연구소에서 제조한 것으로서 외경 36cm의 파이프 형태로 원심주조된 것으로서 정확한 화학조성은 74.028%Ni-16.004%Al-7.844%Cr-1.263%Zr-0.83%Mo-0.025%B (at.%) 이다. 준비된 시편의 산화시험은 제조된 파이프를 3×5×10mm³ 크기로 절단하고, 표면을 SiC 연마지 #1000까지 연마한 후, 아세톤과 알콜에 넣어 초음파 세척한 후 행하였다.

산화실험을 위해, 시편을 알루미늄 도가니에 넣어 노내에 장입한 후, 1기압의 대기중에서 900, 1000 및 1100°C의 실험온도에서 일정시간 동안 등온산화시켰으며, 생성된 산화물의 종류를 밝히기 위하여 X선 분석기를 이용하였다. 분석시 사용된 조건은 X선은 Cu K α , 전압은 40kV, 전류는 300mA, 2 θ 는 20~80°, scan speed는 4°/분으로 하였다. 회절선은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 을 이용하여 비교분석하였다. 산화물의 미세조직과 성분을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope), 전자 탐침 미소 분석기 (EPMA, Electron Probe Micro Analyzer) 를 이용하였으며, 산화물의 횡단면 관찰시 mount한 후 알루미늄 분말로 0.3 μ m까지 미세연마 하였고, 해상도를 높이기 위하여 탄소를 코팅하였다. 산화물의 미세구조는 고분해능 투과전자현미경 (HR-TEM/EDS) 을 이용하여 분석하였다.

[†] E-mail: dlee@yurim.skku.ac.kr

Table 1. XRD results of the scales formed on Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B.

Isothermal oxidation	Products
900°C, 10min	Ni ₃ Al(vs), NiO(m)
900°C, 1 and 72hr	Ni ₃ Al(s), NiO(s)
900°C, 100hr	Ni ₃ Al(s), NiO(vs), α -Al ₂ O ₃ (vw)
900°C, 576hr	Ni ₃ Al(m), NiO(vs), α -Al ₂ O ₃ (m), NiAl ₂ O ₄ (w), m-ZrO ₂ (w), t-ZrO ₂ (vw)
900°C, 1200 and 2400hr	Ni ₃ Al(m), NiO(s), α -Al ₂ O ₃ (s), NiAl ₂ O ₄ (m), m-ZrO ₂ (w), t-ZrO ₂ (vw)
1000°C, 30min	Ni ₃ Al(vs), NiO(w)
1000°C, 1hr	Ni ₃ Al(vs), NiO(m), m-ZrO ₂ (vw), t-ZrO ₂ (vw)
1000°C, 72 and 100hr	Ni ₃ Al(m), NiO(vs), α -Al ₂ O ₃ (m), NiAl ₂ O ₄ (vw), t-ZrO ₂ (vw)
1000°C, 1200hr	Ni ₃ Al(m), NiO(vs), α -Al ₂ O ₃ (m), NiAl ₂ O ₄ (m), m-ZrO ₂ (vw), t-ZrO ₂ (w)
1000°C, 2400hr	Ni ₃ Al(m), NiO(s), α -Al ₂ O ₃ (s), NiAl ₂ O ₄ (s), m-ZrO ₂ (vw), t-ZrO ₂ (vw)
1100°C, 30min and 1hr	Ni ₃ Al(vs), NiO(m), α -Al ₂ O ₃ (w), t-ZrO ₂ (vw)
1100°C, 72hr	Ni ₃ Al(vs), NiO(s), α -Al ₂ O ₃ (m), NiAl ₂ O ₄ (w), t-ZrO ₂ (vw)
1100°C, 100hr	Ni ₃ Al(s), NiO(vs), α -Al ₂ O ₃ (m), NiAl ₂ O ₄ (m), m-ZrO ₂ (vw), t-ZrO ₂ (w)
1100°C, 2400hr	Ni ₃ Al(m), NiO(vs), α -Al ₂ O ₃ (m), NiAl ₂ O ₄ (s), m-ZrO ₂ (w), t-ZrO ₂ (w)

(vs) : very strong, (s) : strong, (m) : medium, (w) : weak, (vw) : very weak.

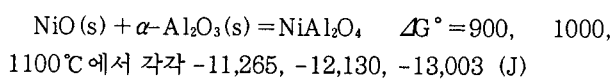
JCPDS number : Ni₃Al(9-0097), NiO(44-1159), NiAl₂O₄(10-0339), m-ZrO₂ : monoclinic-ZrO₂

(37-1484), t-ZrO₂ : tetragonal-ZrO₂(42-1164), α -Al₂O₃(43-1484)

TEM 시편은 산화물을 보호하기 위해 에폭시를 사용하여 Si dummy를 붙였고, 약 30 μ m의 두께로 기계연마한 후, 이온 milling하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B 합금의 산화온도와 시간에 따른 산화물의 분절결과로서, 동일 화학종의 산화물에서도 다양한 결정구조 또는 다형태성을 가져 JCPDS 번호도 첨부하여 산화물의 종류를 명시하였다. 먼저, 모재에 대한 X선시험 결과, 단지 Ni₃Al상만 검출되었으며, 모재내에 다량 존재하는 Cr은 Ni₃Al상내에서 Ni원자 및 Al원자와 동시에 상당량 치환고용되기 때문에 검출되지 않았고⁷⁾, 소량 존재하는 Zr, Mo, B도 검출되지 않았다. Table 1에 나타난 Ni₃Al은 산화막 아래의 모재에 의한 것으로, 예상되는 바와같이 산화가 진행될수록 강도가 약해짐을 알 수 있다. 모재내에 가장 많이 함유된 Ni의 산화물인 NiO가 산화초기부터 주 산화 생성물로 존재하며, 산화가 진행됨에 따라 α -Al₂O₃가 보다 뚜렷이 관찰되며, 이중 일부는 다음 반응식에 의해 스피넬 구조의 NiAl₂O₄로 변화되었다.



합금내에 7.8% 첨가된 Cr, 0.8% 첨가된 Mo, 0.025% 첨가된 B의 산화물은 어떤 경우에도 관찰되지 않았는데, 이는 나중에 설명하는 바와 같이 Table 1에 나타난 산화물내에 고용되거나, 그 양이 너무 적었기 때문으로 사료되며, 1.3% 첨가된 Zr의 산화물은 산화가 어느 정도 진행된 후

부터 단사정과 입방정 구조의 ZrO₂로 미약한 강도로 검출되었다. 그런데, 순수한 ZrO₂의 평형상은 1050°C 이하에서는 단사정구조이고, 1050°C 이상에서는 정방정구조인데, Pan 등은 Ni₇₈Al_(20-21.7)Zr_(0.3-2) 합금⁴⁾과 Ni₇₃Al₁₈Cr₂Zr₁B_{0.2} 합금³⁾의 산화시 1050°C 이하에서는 단사정 ZrO₂, 1050°C 이상에서는 정방정 ZrO₂인 평형상이 생성됨을 보고하였다. 이와 달리, 본 연구에서는 두 종류의 ZrO₂가 공존한 이유는 상이한 모재조성이 ZrO₂의 다형태성의 안정성에 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다. 한편, 순수한 Ni₃Al의 고온산화시 NiO, NiAl₂O₄, θ -Al₂O₃, α -Al₂O₃가 생성되는데, whisker 모양을 가지는 준안정한 θ -Al₂O₃는 산화가 진행됨에 따라 등글거나 원주형태의 안정상인 α -Al₂O₃로 천이함은 잘 알려진 사실이다.⁸⁾ 본 연구에서는 NiO가 초기에 다량 생성되었고, 다량 첨가된 Cr이 육방정 구조의 Cr₂O₃로 산화될 때 동일 구조의 α -Al₂O₃의 핵생성을 촉진시켰기 때문에⁹⁾ θ -Al₂O₃는 관찰되지 않고 α -Al₂O₃만 관찰된 것으로 사료된다.

Fig. 1은 900~1100°C, 1~100시간동안 산화시킨 후의 산화막 표면에 대한 SEM 사진으로서, 산화가 상당히 진행된 후에도 시편 준비과정 중 생긴 연마자국이 남아 있다. 연마자국 위에는 모재의 결정립계를 중심으로 미세한 산화물 입자들이 생성된 후, 연마자국 전면을 지속적으로 덮게 됨을 알 수 있다. EDS 분석시 X선이 아직까지 침투하여 분석결과에 영향을 미치기 때문에 정확한 존재비는 알 수 없었으나, 스펙트럼의 상대강도로부터 연마자국 아래의 산화된 지역은 Al과 Zr이 많았으며, 연마자국 위쪽의 미세한 산화물 입자들은 Ni이 상대적으로 많았다. 산화되기 전의

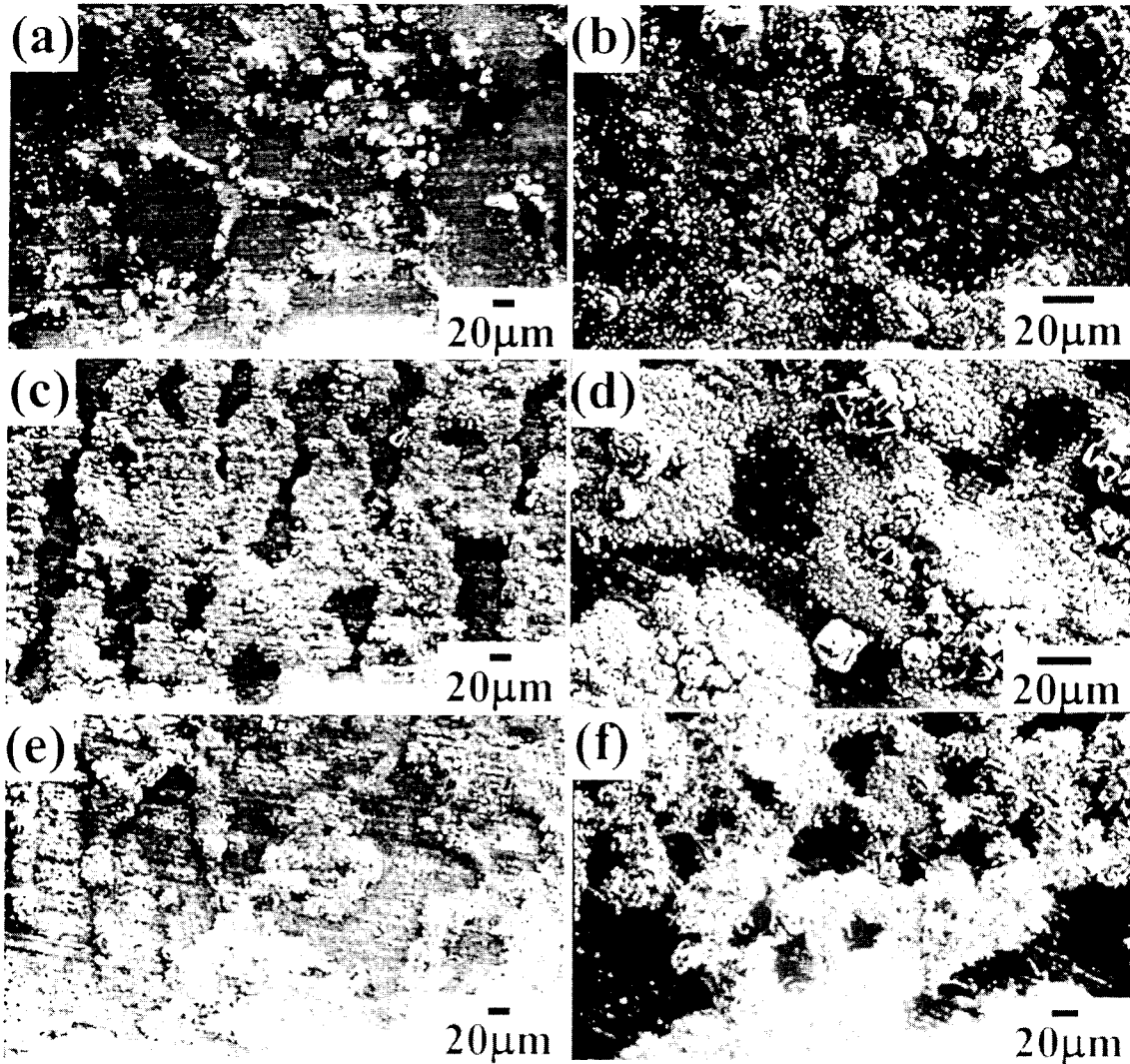


Fig. 1. SEM top view of the oxide scales formed on $\text{Ni}_3\text{Al}-7.8\%\text{Cr}-1.3\%\text{Zr}-0.8\%\text{Mo}-0.025\%\text{B}$ after oxidation in air. (a) 900°C for 2hr, (b) 900°C for 100hr, (c) 1000°C for 2hr, (d) 1000°C for 100hr, (e) 1100°C for 1hr, (f) 1100°C for 100hr.

모재표면은 연마자극과 대응하므로, 외부의 미세한 Ni-잉여 산화물은 주로 양이온, 특히, Ni이온의 외부확산에 의해 성장하고, 내부의 (Al, Zr)-잉여 산화물은 산소이온의 내부 확산에 의해 주로 성장함을 알 수 있다. 참고로, 비양론적 화합물인 NiO는 양이온이 결핍된 p-형 반도체로서 Ni의 외부 확산에 의해 성장하며, NiAl_2O_4 의 양론성은 대표적인 양론적 화합물인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다는 못하지만 여전히 외부 확산하는 Ni 이온의 확산장벽역할을 하여 산화를 지연시킨다.⁸⁾ 비양론적 화합물인 ZrO_2 는 음이온이 결핍된 n-형 반도체로서 산소이온의 확산에 의해 성장하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 2는 산화된 시편의 횡단면 사진과 EPMA 분석결과로서 산화물은 외부 산화막과 내부 산화물로 크게 구분할 수 있다. 산화가 진행될수록 주로 Ni이온의 외부확산에 의해 성장하는 외부 산화막은 두꺼워지고, 산소이온의 내부 확산에 의해 성장이 지배되는 내부 산화물은 모재 깊숙이까지 침투하는 심각한 산화가 발생함을 알 수 있다. 내부 산화물은 Zr이 함유된 Ni_3Al 합금에서 보편적으로 관찰되

며,^{3~6)} 순수한 Ni_3Al 합금에서는 거의 관찰되지 않는다.⁸⁾

Fig. 2의 농도 분포를 살펴보면, Ni는 산화가 진행됨에 따라 산화물의 바깥쪽에 주로 응축되고, 아래쪽에는 결핍되어 있음을 알 수 있다. 이는 Ni는 상대적으로 귀한 원소이지만 모재내에 다량 함유되어 있어 활동도도 높아서 산화초기부터 산화물 바깥쪽에서 NiO로 다량 산화되어 산화막 아래쪽에는 Ni가 결핍되기 때문이다. Ni가 결핍된 지역은 상대적으로 Al의 농도, 즉, 활동도가 높아져, 산화초기에는 산화가 지연되었던 Al이 Al_2O_3 로 쉽게 산화되어 주로 NiO 아래쪽에 농축되게 된다. Ni보다는 활성이지만 Al보다는 귀한 금속원소인 Cr은 Ni와 유사한 농도 분포를 가지고 있으며, 산화막의 바깥쪽에 응축되는 경향을 지니고 있으나 산화가 과도히 진행될 경우는 산화막 전체에 걸쳐 넓게 분포하였다. Al_2O_3 와 ZrO_2 의 표준생성자유에너지는 거의 비슷한 정도의 큰 음수값이어서 Al_2O_3 와 비슷하게 ZrO_2 도 쉽게 생성될 수 있으나, 산화초기에는 모재내의 Zr의 함량, 즉 활동도가 낮아서 쉽게 산화되지 않았지만 산화가 진행될수록 NiO-잉여 산화물 아래쪽에, Al의 경우와 동일하게,

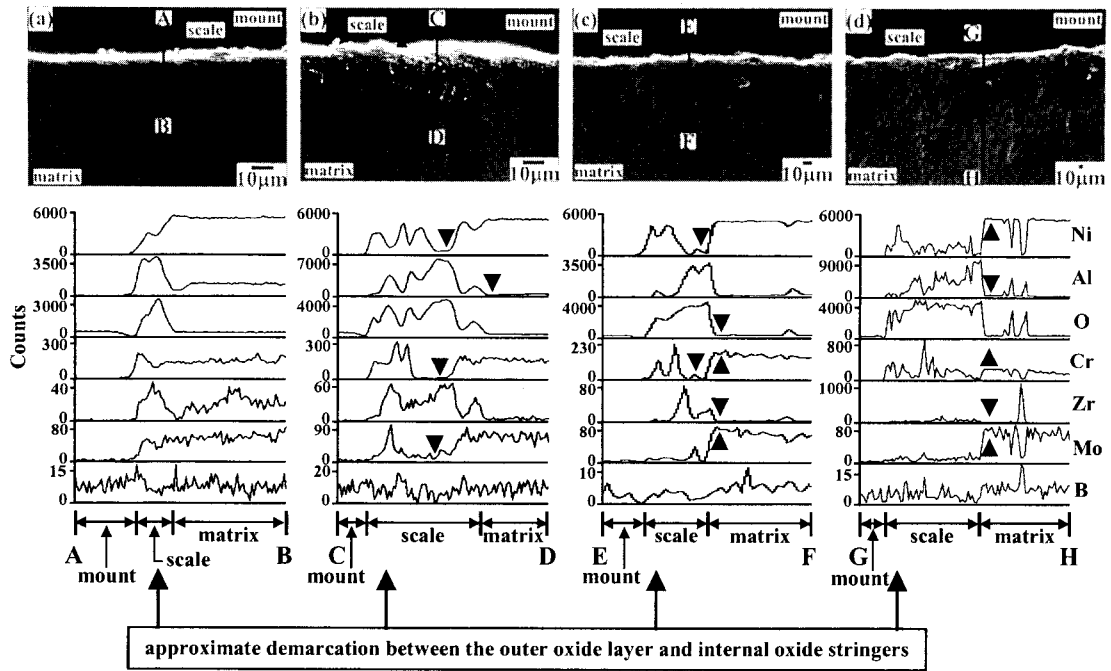


Fig. 2. EPMA images and concentration profiles of Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B after oxidation in air. (a) 900°C for 100hr, (b) 1000°C for 100hr, (c) 1000°C for 744hr, (d) 1100°C for 744hr. ▲ and ▼ indicate the enrichment and the depletion of the concerning elements, respectively.

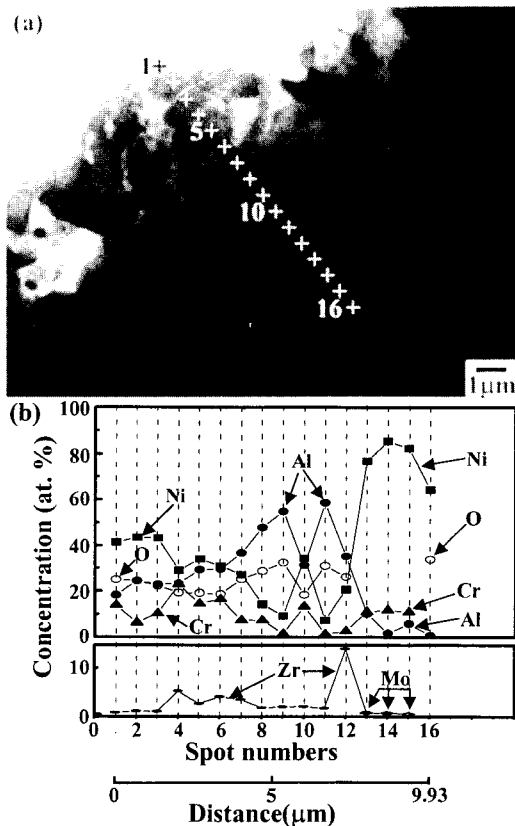


Fig. 3. TEM/EDS results for Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B after oxidation at 1000°C for 120hr. (a) image, (b) concentration profiles of Ni, Al, Cr, Zr, Mo and oxygen.

활성인 원소이지만 모재내의 함량이 0.8%로 아주 낮아서 합금내에서의 활동도가 가장 낮을 것으로 추정되며, 산화물 내에서는 Ni와 유사한 농도분포를 가지지만, 전반적으로 산화물내에 유입되기보다는 산화물 아래의 모재쪽에 응축되는 경향을 지녔다. 결과적으로, 산화물은 (Ni, Cr, Mo)-잉여 외부산화막층과 (Al, Zr)-잉여 내부 산화물도 크게 구별할 수 있다. 따라서, 내부 산화물 직하의 모재에는 (Ni, Cr, Mo)-잉여, (Al, Zr)-결핍 지역이 형성되었다. 한편, 미량첨가된 경금속원소 B의 분포상황은 알 수 없었다.

Fig. 3은 모재와 인접한 지역에 존재하는 산화물에 대한 TEM 분석결과이다. 농도분포는 각 점에 대한 EDS 스펙트럼 분석결과에서 도출된 것으로서 점13-15는 산화되지 않은 지역을 나타낸다. 관찰된 지역에서 1μm내외 크기의 등근 입자들은 주로 Ni와 Al산화물로 구성되어 있다. 전지역에 걸쳐 Cr의 함량은 1.37% (점11) ~ 22.78% (점4)이었으며, X선 관찰에서 Cr-산화물이 관찰되지 않았던 사실로부터 Cr은 다른 산화물내에 대부분 고용되어 있는 것으로 사료된다. Zr의 함량은 0.13% (점14) ~ 14.22% (점12)로서 모재내의 Zr함량이 1.3%인 것을 고려해 볼 때 독립된 ZrO₂산화물이 다른 산화물들과 중첩되어 있는 것을 알 수 있다. Mo은 모재인 점13-15에서만 (0.1-0.31)%의 농도로 관찰되었으며, 산화막내에는 존재하지 않아, 상대적으로 귀한 원소인 Mo은 Fig. 2에서 설명한 바와같이 쉽게 산화되지 않고 모재쪽으로 밀려나려는 경향이 있음을 추정할 수 있다.

4. 결 론

Zr이 응축되어 ZrO₂로 산화되었다. Mo은 Ni보다는 약간

Ni₃Al-7.8%Cr-1.3%Zr-0.8%Mo-0.025%B합금을 대

기중, 900, 1000, 1100°C에서 산화시킨후 산화막을 분석하였다. X선 분석결과, 산화물은 NiO, NiAl₂O₄, α-Al₂O₃, monoclinic-ZrO₂ 및 tetragonal-ZrO₂로 이루어져 있었다. EPMA를 이용한 횡단면 분석결과로부터, 산화물은 Ni가 많은 외부 산화막과 Al과 Zr이 많은 내부산화물로 구성되어 있었다. 모재원소중 Cr과 Mo는 상기 산화물내에 고용되는 경향을 지녔다. 산화물 아래의 모재에는 (Ni, Cr, Mo)-잉여, (Al, Zr)-결핍 지역이 형성되었다.

참 고 문 헌

1. S.C. Deevi and V.K. Sikka, *Intermetallics*, **4**, 357 (1996).
2. C.T. Liu and K.S. Kumar, *JOM*, **45**(5), 38 (1993).
3. Y.C. Pan, T.H. Chuang and Y.D. Yao, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6097 (1991).
4. T.T. Chang, Y.C. Pan and T.H. Chuang, *J. Alloys Comp.*, **243**, 126 (1996).
5. J. Klöwer, U. Brill and U. Heubner, *Intermetallics*, **7**, 1183 (1999).
6. S. Taniguchi and T. Shibata, in *Oxidation of high-temperature intermetallics* (eds., T. Grobstein and J. Doychak), p. 17, TMS, Warrendale, PA, (1988).
7. S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki : *Acta Metall.*, **32**, (1984) 289
8. S.C. Choi, H.J. Cho, Y.J. Kim and D.B. Lee, *Oxid. Met.*, **46**, 51 (1996).
9. G.H. Meier, N. Birks, F.S. Pettit and R.A. Perkins, in *Structural Intermetallics* (eds., R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Mirade and M. V. Nathal), p. 861, TMS, Warrendale, PA, (1993).