

## TiAl계 XD45, XD47 금속간 화합물의 고온산화거동

심용식, 이동복

성균관 대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

### High Temperature Oxidation of TiAl-based XD 45 and XD47 Intermetallics

W. S. Shim, D. B. Lee

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University

#### Abstract

Alloys of XD45 (Ti<sub>45</sub>Al<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>Mn-0.8vol%TiB<sub>2</sub>) and XD47 (Ti<sub>47</sub>Al<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>Mn-0.8vol%TiB<sub>2</sub>) were oxidized between 800 and 1000 °C in air, and their oxidation characteristics were studied. The oxide scales consisted primarily of an outer TiO<sub>2</sub> layer, an intermediate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layer, and an inner mixed layer of (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nb tended to present at the lower part of the oxide scale, whereas Mn at the upper part of the oxide scale. The Pt marker tests indicated that the outer oxide layer grew primarily by the outward diffusion of Ti and Mn, and the inner mixed layer by the inward transport of oxygen.

Keywords : high temperature oxidation, intermetallic compound

#### 1. 서 론

TiAl 금속간화합물은 저밀도, 고용융점, 우수한 고온강도 등의 장점을 지니고 있으나, 실온에서의 열악한 인성과 이에 따른 비가공성은 실용화에 큰 장애가 되고 있다. 이를 극복하기 위하여  $\gamma$ -TiAl상과 (5-15vol%)  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al상이 공존하는 Ti-48%Al 조성 부근에서 소량의 Mn, Nb 등을 첨가하여 인성을 개선시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으나,<sup>1, 2</sup> 고온 산화성질에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 일반적으로, 첨가된 Mn은 MnTiO<sub>3</sub>,<sup>3, 4</sup> Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>5</sup>으로 산화되며 산화막

내 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 보호피막성을 손상시켜 이온의 확산을 용이하게 하여<sup>3</sup> TiAl합금의 내산화성을 저하시키고,<sup>3-5</sup> 첨가된 Nb는 산화막내 TiO<sub>2</sub>층의 성장을 억제하고 연속적이고 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 형성시켜 내산화성을 크게 증진시키는 것으로 알려져 있다.<sup>6</sup>

특히, 본 연구와 관련하여 Haanapel 등은<sup>5</sup> Ti-48Al-2Mn-2Nb합금을 800, 900°C의 대기 중에서 산화시킬때, 산화막의 구조는 외부확산한 Mn이 공존하는 비보호적인 TiO<sub>2</sub> 외부층, 치밀하지 못하여 산화장벽 역할을 할 수 없는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 잉여중간층이 미세한 기공을 함유하고, 각종 이온의 확산 경로로 작용하는 비보호적인 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로

이루어지며, 산화막 직하의 모재쪽에는 산화 친화력이 낮은 Nb가 응축되어 있음을 보고하였다. 한편, Yoshihara 등은<sup>6)</sup> 주조된 Ti-45%Al-2%Mn-2%Nb-0.8vol%TiB<sub>2</sub> (XD45), Ti-47%Al-2%Mn-2%Nb-0.8vol%TiB<sub>2</sub> (XD47) 합금에 대한 870°C의 대기중 산화실험으로부터 XD합금은 TiB<sub>2</sub>분산입자가 없는 Ti-48Al-2Mn-2Nb합금<sup>5)</sup>과 유사한 산화막구조, 내산화성 및 산화막 접착력을 가짐을 보고하였다. 본 연구와 Yoshihara등의 연구와<sup>6)</sup> 차이점은 첫째, 실험시편인 XD45, XD47 합금을 열기계적 처리하여 미세한  $\gamma$ -TiAl 결정립과  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 라멜라를 지닌 2상구조 (duplex structure)을 가지도록 한 후 산화실험하였으며, 둘째, 산화온도를 800, 900 및 1000°C로 선정하였으며, 셋째, 백금 marker실험을 통하여 산화기구를 규명한 것이다.

## 2. 실험방법

미국 Howmet사에서 주조된 XD45, XD47합금을 1263°C, 4시간, 172MPa기압하에서 HIP (hot-isostatic press) 처리하여 기공을 제거한 후, 1013°C ( $\gamma + \alpha_2$ 상영역)에서 10시간 진공열처리하고, Ar분위기 하에서 냉각시켜 2상구조를 얻었다. 시편을 10×5×5cm<sup>3</sup>크기로 절단하고 표면을 #1000까지 에머리 연마하여, 아세톤과 알코홀로 초음파 세정한 후 대기중 800, 900 및 1000°C에서 산화시켰다. 산화 후 생성된 산화막은 X선 회절법 (XRD), 주사전자현미경 (SEM), 미소탐침분석기 (EPMA) 및 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 분석하였다. 또한, 준비한 시편의 산화기구를 규명하기 위해 1~7 $\mu$ m 크기의 백금분말을 이용한 marker실험을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열기계적 처리된 XD45, XD47합금시편을 알루미늄 도가니 내에 담은 후, 900 또는 1000°C로 유지된 전기로내에서 1시간 산화시킨 후 추출하

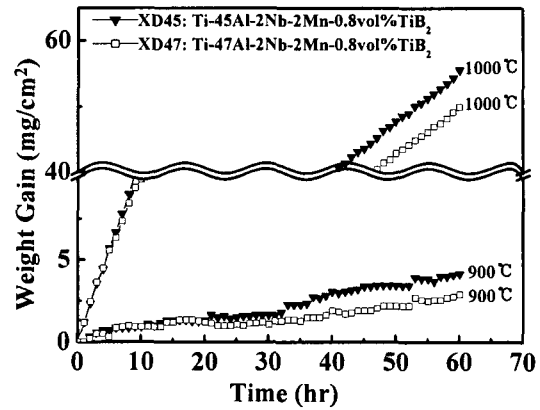


Fig. 1 Weight change vs. time curves of XD45 and 47 during oxidation at 900 and 1000°C in air.

여 대기중에서 급냉하는 과정을 반복했을 때의 시편의 무게 변화량을 박리된 산화물까지 포함하여 측정 한 결과이다. 따라서, 각 실험점은 1회의 열충격을 받은 후의 무게 변화량을 의미하며, 산화물 박리보다는 산화물 생성과정이 전체 산화반응을 지배하여 무게는 증가하였다. Al을 많이 함유한 XD47이 XD45보다 내산화성은 우수하였지만, 1000°C의 산화시 두 시편은 무게가 크게 증가함을보여 내산화성은 급격히 열악해짐을 알 수 있다. 참고로, 800°C에서는 두 시편은 실험오차 범위내에서 거의 무게 변화가 없는 우수한 내산화성을 지니고 있었다.

Fig. 2는 산화된 시편에 대한 X선 회절분석결과로서, 기지합금은 다량의 TiAl과 소량의 Ti<sub>3</sub>Al로 구성되어 있으며, 합금원소인 Nb와 Mn은 기지내에 고용되어 있고,<sup>7)</sup> TiB<sub>2</sub>분산입자는 양이 적어 검출되지 않았다. 각 시험온도에서 얻은 회절패턴과 생성되는 산화물의 종류도 두 종류의 시편에서 거의 동일하였다. 800°C에서의 결과인 Fig. 2(a)에서는 TiO<sub>2</sub>산화물만 관찰되었으나, 900°C에서의 결과인 Fig. 2(b)에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 어느정도 관찰된다. 따라서, 800°C에서는 아직까지  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 검출될 정도로는 충분히 산화가 진행되지 않았지만, 산화온도가 낮아 TiO<sub>2</sub>가 산화시 발생하는 각종 이온의 확산을 효과적으로 억제하여 내산화성을 부여한것으로 사료된다. 900

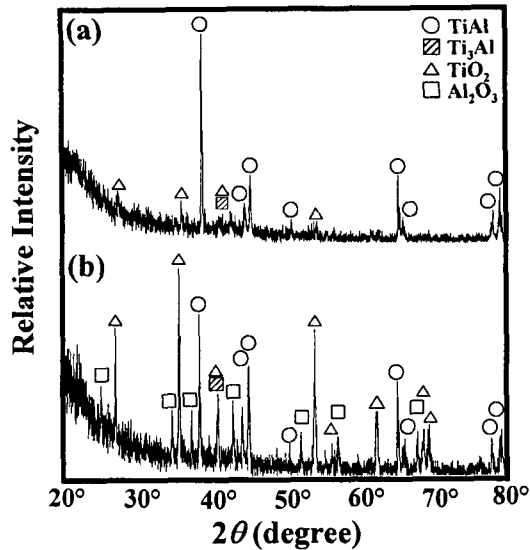


Fig. 2 X-ray diffraction patterns after oxidation for 60 hr. (a) XD45 at 800°C, (b) XD47 at 900°C.

°C에서는 비록 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 관찰되지만 치밀하거나 연속적이지 못하여 Fig. 1에서와 같이 지속적인 산화가 진행되었다. 1000°C에서의 회절패턴은 900°C의 경우와 유사하게 다량의 TiO<sub>2</sub>와 소량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하였다.

Fig. 3은 XD47합금 위에 형성된 표면산화막의 형상을 나타낸 것으로서, XD45합금의 경우에도 유사한 형상이었다. X선회절시험과 EDS분석으로부터 이들 산화막은 대부분 TiO<sub>2</sub>로 구성되어 있음을 알 수 있었으며, 산화가 진행될수록 미세하고 둥근 TiO<sub>2</sub> 결정립은 쌍정을 지닌 원주모양으로 성장하였다.

Fig. 4는 XD45합금을 800°C, 500시간 산화시켰을 경우의 횡단면에 대한 SEM 분석결과로서, 산화막은 비교적 치밀하게 모재와 붙어 있으며, 산화막은 TiO<sub>2</sub> 외부층/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>중간층/(TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로 구성되어 있다. Pt marker(최외각 산화물에 있는 흰색점들)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>중간층 위쪽에 위치하고 있어 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)내부혼합층은 산소이온의 내부확산에 의해 성장함을 알 수 있다.

Fig. 5는 XD45합금을 900°C, 250시간 산화시켰을

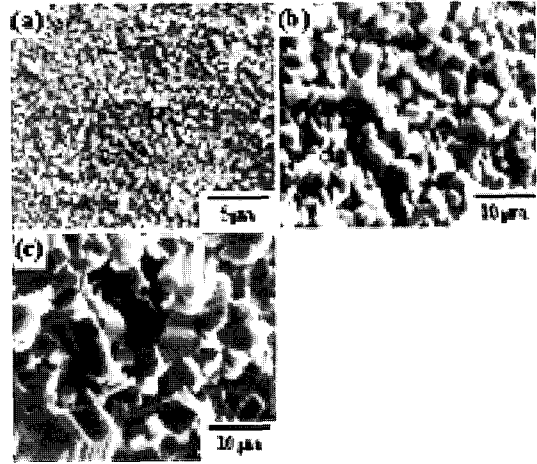


Fig. 3 SEM top view of the oxide scales formed on XD47 after oxidation for 60 hr. (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

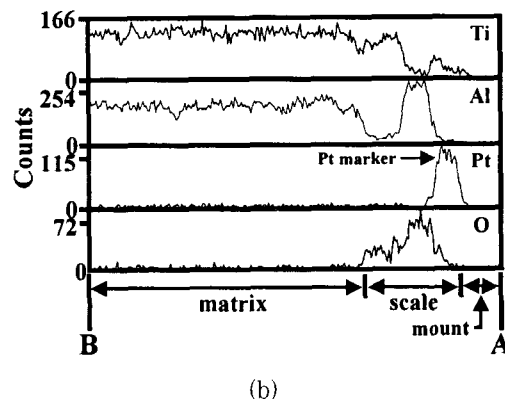
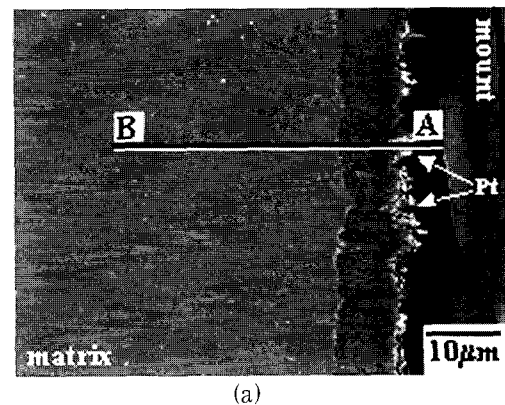


Fig. 4 SEM/EDS results of the cross-sectional oxide scale formed on XD45 after oxidation at 800°C for 500 hr.

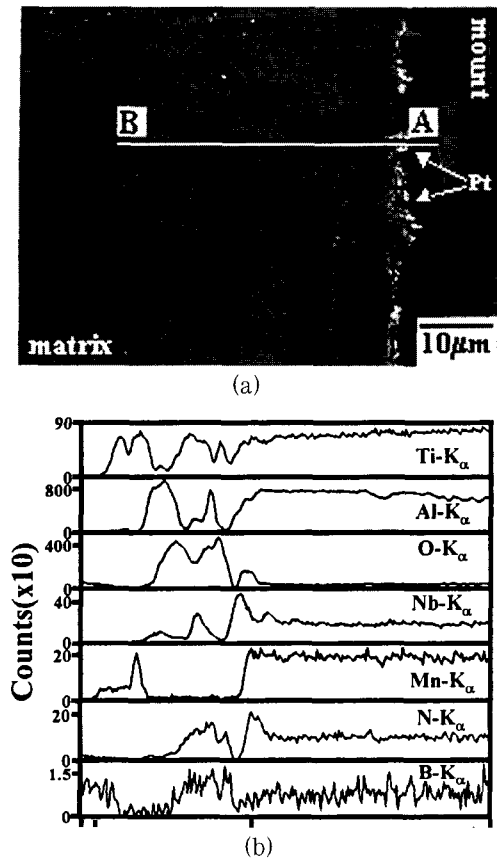


Fig. 5 EPMA result of the cross-sectional oxide scale formed on XD45 after oxidation at 900°C for 250 hr. Etched.

때의 EPMA 분석결과이다. 횡단면에서 모재는 비교적 등근  $\gamma$ -TiAl 결정립 (검은 영역),  $\gamma$ -TiAl과 소량의  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (흰색선으로 나타나 있는 영역)로 구성된 라멜라 및 섬모양으로 산재된 TiB<sub>2</sub> 분산입자가 존재함을 알 수 있다. 성분분석결과에서 산화막은 Fig. 4와 같이 TiO<sub>2</sub>외부산화층/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여 중간층/(TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로 구성되며, Nb는 TiO<sub>2</sub>외부층 아래에, Mn은 TiO<sub>2</sub>외부층에 주로 응축되어 있음을 알 수 있다.<sup>5,6)</sup> 한편, TiAl합금의 산화시 TiO<sub>2</sub>외부산화층은 Ti이온의 외부확산에 의해, 내부혼합층은 분위기로 부터의 산소이온의 내부확산에 의해 성장함은 잘 알려진 사실이다.<sup>8)</sup> 따라서, XD합금의 산화시 Mn은 외부확산하여 산화되고, 평형

해리압이 높은 귀한 금속인 Nb는 내부확산한 산소이온과 반응하여 산화됨을 알 수 있다. 이와 같이 상이한 Mn과 Nb의 거동은 모재내에서 이들 원소의 산소 친화력, 즉 활동도, 확산속도 등의 상이하기 때문으로 사료된다. 한편, TiAl합금의 산화시 분위기중의 질소는 내부확산하여 산화막-모재계면에서 TiN, Ti<sub>2</sub>AlN과 같은 질화물을 형성하는 것으로 알려져 있는데,<sup>9)</sup> 본 연구에서도 질소는 산화막 하부에 주로 응축되어 있는 것으로 나타나 있지만, N-K<sub>α</sub> (0.392keV)와 Ti-L (0.395keV) 스펙트럼은 거의 겹치기 때문에 N-K<sub>α</sub> 선 분석결과는 Ti-L<sub>α</sub>에 의해 영향을 받았을 수도 있다. 그리고, TiB<sub>2</sub>분산입자는 TiO<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화되는데, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 높은 평형증기압을 가져 산화막을 빠져나와 대기중으로 휘발하게 된다.<sup>10)</sup> 따라서, B의 분석결과는 background noise로 추정된다.

Fig. 6(a)는 XD45합금을 900°C, 250시간 산화시켰을 때의 SEM분석결과로서, Fig. 4에서와 유사하게 Pt marker는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>중간층 직상에 위치하고 있어, XD합금의 산화기구에는 온도변화에 무관함을 알 수 있다. 산화막이 두꺼워짐에 따라 산화막-모재계면 또는 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층에서 바리가 다수 발생하였다. Fig. 6(b)는 XD47합금을 1000°C, 60시간 산화시켰을 때의 SEM분석결과로서, 산화막은 여전히 TiO<sub>2</sub>외부층/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>중간층/(TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로 구성되어 있으며, 내부산화막 아래쪽에는 균열이 존재하며, TiO<sub>2</sub>외부층아래에서 산화막-모재계면까지는 다수의 미세 기공이 관찰된다. 기공은 상이한 산화물의 형성에 따른 이방성 부피팽창, 산화물 형성을 위해 Ti와 Al이 외부산화막쪽으로 확산함에 따른 Kirkendall효과, 산화막 외표면에서 TiO<sub>2</sub>가 다양한 방향으로 성장함에 따른 공간발생 등의 이유로 사료되며, 산화막을 기계적으로 취약하게 만든다. 산화 온도가 높아져 산화속도는 빨라지고, 불연속적으로 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 치밀한 확산장벽 역할을 할 수 없었기 때문에 1000°C에서는 두꺼운 산화막이 형성되었다.

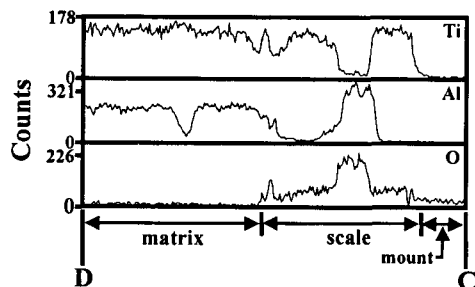
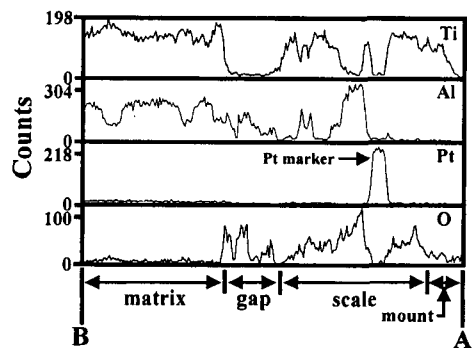
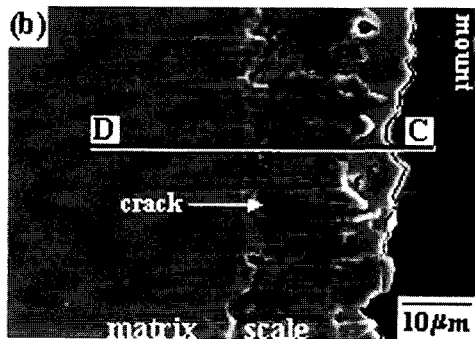
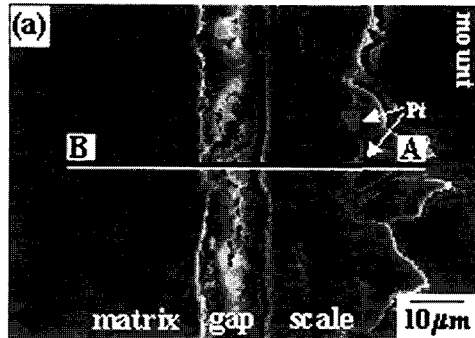


Fig. 6 SEM/EDS results of the cross-sectional oxide scales formed after oxidation. (a) XD45 at 900°C for 250 hr, (b) XD47 at 1000°C for 60 hr.

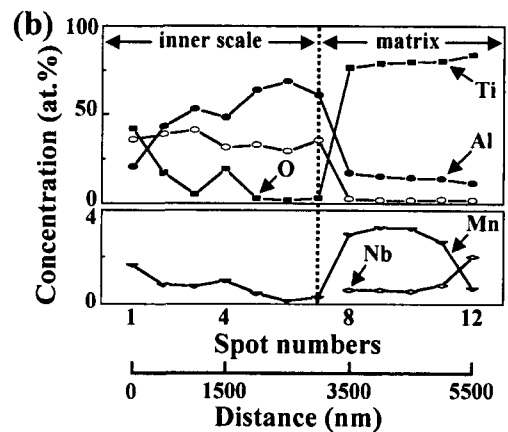
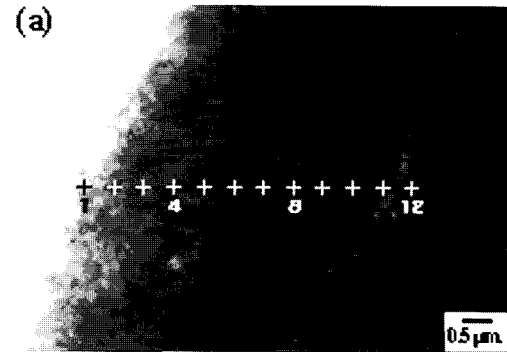


Fig. 7 TEM/EDS result of the oxide scale formed on XD47 after oxidation at 900°C for 26 hr. (a) image around the scale-matrix interface, (b) line profiles across spot 1-12.

Fig. 7은 900°C, 26시간 산화시켰을 때 생성된 내부산화막-모재계면에 대한 TEM분석 결과로서, 내부산화막은 미세한 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) 결정립들로 구성되어 있으며, 직하의 모재에는 (1.7~2.6%) 정도의 산소가 고용되어 있는 산소영향부 (oxygen affected zone)이 형성되었고, 기계적으로 취약함을 알 수 있다. 산화막에서의 Al의 소모에 따라 모재에는 Al이 결핍되고 Ti가 잉여인 지역이 형성되었다. Mn은 산화막-모재전체에 걸쳐 (0.2~3.3%)의 농도로 분포하고 있고, Nb은 산화막내에는 결핍되어 있고, 모재에는 소량존재함을 알 수 있다. 즉, Al과 유사하게, Nb도 모재 내에서는 외부확산함을 알 수 있다. 한편, 기존의 연구에 의하면<sup>3-5)</sup> 첨가된 Mn은  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 로 산화되고, 첨가된 Nb는 산화막내

TiO<sub>2</sub>층내에 고용되는 것으로 보고하고 있으나, 본 연구에 의하면 Mn과 Nb는 독립된 (Nb, Mn)-산화물로 존재하기 보다는 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) 결정립들 내에 고용되는 경향이 있었다.

#### 4. 결 론

Al이 많은 XD47합금이 XD45합금보다 내산화성이 우수하였지만, 두 합금은 1000℃에서 열악한 내산화성을 가졌다. 산화막은 TiO<sub>2</sub>외부층/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여중간층/(TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 하부층으로 구성되어 있었으며, Mn은 외부산화막에, Nb는 내부산화막에 주로 고용되어 있었다. 따라서, 외부산화막은 Ti와 Mn이온의 외부확산에 의해, 내부 산화막은 산소이온의 내부확산에 의해 성장이 지배되었다.

#### 참고문헌

1. Y. W. Kim : J. Met. 41, July (1989) 24
2. Y. W. Kim : J. Met. 46, July (1994) 30
3. K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto : J. Jpn. Inst. Met. 54 (1990) 948
4. Y. Shida and H. Anada : Oxid. Met. 45 (1996) 197
5. V. A. C. Haanappel, J. D. Sunderkotter and M. F. Stroosnijder : Intermetallics, 7 (1999) 529
6. M. Yoshihara and Y. W. Kim : Gamma Titanium Aluminides, Y. W. Kim, D. M. Dimiduk, and M. H. Loretto (Eds.) TMS, Warrendale, PA (1999) 753
7. G. Petzow and G. Effenberg : Ternary Alloys, Vol. 7, VCH, Weinheim, Germany, (1993)
8. D. B. Lee, Y. C. Lee, Y. J. Kim and S. W. Park : Oxid. Met. 54 α2000) 575
9. M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek and I. E. Locci : J. Met. 48, Nov. (1996) 46.
10. D. B. Lee, M. H. Kim, C. W. Yang, S. H. Lee, M. H. Yang and Y. J. Kim : Oxid. Met. 56 α2001) 215