

Fe₃Al, Fe₃Al-Cr, Fe₃Al-Cr-Mo, Ni₃Al 및 Ni₃Al-Cr 합금표면에 형성된 산화물 특성분석

심 응 식 · 이 동 복[†]

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

Characterization of Oxide Scales Formed on Fe₃Al, Fe₃Al-Cr, Fe₃Al-Cr-Mo, Ni₃Al and Ni₃Al-Cr Alloys

Woung-Shik Shim and Dong-Bok Lee[†]

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(2002년 9월 13일 받음, 2002년 11월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Alloys of Fe₃Al, Fe₃Al-6Cr, Fe₃Al-4Cr-1Mo, Ni₃Al, and Ni₃Al-2.8Cr were oxidized at 1000°C in air, and the oxide scales formed were studied using XRD, SEM, EPMA, and TEM. The oxide scales that formed on Fe₃Al-based alloys consisted primarily of α -Al₂O₃ containing a small amount of dissolved Fe and Cr ions, whereas those that formed on Ni₃Al-based alloys consisted primarily of α -Al₂O₃, together with a small amount of NiAl₂O₄, NiO and dissolved Cr ions. For the entire alloys tested, nonadherent oxide scales formed, and voids were inevitably existed at the scale-matrix interface.

Key words: Fe₃Al, Ni₃Al, Oxidation, Chromium, Aluminum

1. 서 론

최근 요구되는 재료의 특성이 점차 고성능화, 다양화되는 추세에 맞추어 고온재료분야 중 Fe-, Ni-계 aluminide금속간 화합물이 널리 연구되고 있다. 이들은 고용용점, 낮은 밀도, 단순한 조성 등의 장점을 지녀 기존의 고온구조용 스테인레스강 또는 초합금의 대체재료로서 기대되지만, 낮은 인성에 따른 상온에서의 열악한 취성파괴 및 난가공성을 나타내어 실용화에 큰 어려움을 겪고 있다. 그러나, 최근의 연구에 따르면 첨가된 (2~6%)Cr은 고용강화효과 이외에도 좋은 실온인성을 유지시키면서 크립저항, 실온 및 고온 강도를 증진시켰으며, 추가로 1% 정도의 Mo를 첨가하면 기계적 성질이 더욱 개선됨이 밝혀졌다.¹⁾ 그러나, 실용화를 위해서는 이들 합금의 고온산화특성을 조사함은 필수적이다.

Fe₃Al-(0-10)%Cr합금에 대한 대기중, 700~1000°C의 산화실험에 의하면 Cr은 Al₂O₃보호피막의 초기형성을 촉진시키고, Cr함량이 증가함에 따라 산화에 따른 무게증가량도 커짐이 보고되었다.^{2~4)} 그러나, Mo첨가시 Fe₃Al합금의 산화특성에 미치는 영향은 아직까지 조사되지 않았다. Ni₃Al에 첨가된 Cr은 내산화성에 거의 영향을 미치지 않았으며, 생성된 NiO, NiAl₂O₄, Al₂O₃산화물중 Al₂O₃는 초기의 준안정한 θ -상에서 산화반응이 진행됨에 따라 안정한 α -상으로 천이됨이 관찰되었다.⁵⁾ 본 연구에서는 기존의 연구^{2~5)}를 바탕으로 Fe₃Al, Fe₃Al-Cr, Fe₃Al-Cr-Mo,

Ni₃Al 및 Ni₃Al-Cr 합금표면에 생성되는 산화막의 특성을 상호 비교하고자 하였다.

2. 실험 방법

진공아크용해법을 이용하여 72Fe-28Al (Fe28Al), 66Fe-28Al-6Cr (Fe28Al6Cr) 및 67Fe-28Al-4Cr-1Mo (Fe28Al4Cr1Mo) (at%) 조성을 갖는 세 종류의 Fe₃Al합금을 제조하였으며, 진공 유도로를 이용하여 75Ni-25Al (Ni25Al), 67Ni-24Al-2.8Cr (Ni24Al2.8Cr) (at%) 조성을 갖는 두 종류의 Ni₃Al합금을 제조하였다. Fe₃Al합금은 1000°C에서 50% 두께로 단조, 800°C에서 50% 두께로 압연, 650°C에서 70% 두께로 압연, 750°C에서 1시간 응력제거 한 후, 기름속으로 급냉하여 B2규칙구조를 갖도록 하였으며, Ni₃Al합금은 진공하에서 24시간동안 균질화 열처리하여 L1₂규칙구조를 갖도록 하였다. 준비된 다섯 종류의 합금을 1×2×0.2cm³크기로 절단한 후, 연마지 #1000까지 연마하고 아세톤과 알코홀에서 초음파 세척한 후, 1000°C의 대기중에서 100시간까지 산화시켰다. 산화된 시편은 주사전자현미경(SEM), X선 회절분석기(XRD), 미소탐침분석기(EPMA) 및 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Fe28Al, Fe28Al4Cr1Mo, Ni25Al 및

[†] E-mail: dlee@yurim.skku.ac.kr

Table 1. Standard free energy of formation, ΔG_f° , of oxides that can be formed at 1000°C.

species	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	NiO	θ -Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	MoO ₂	MoO ₃
J/mol	-189,717	-710,378	-493,035	-125,956	-1,270,954	-1,409,040	-807,775	-359,661	-438,911

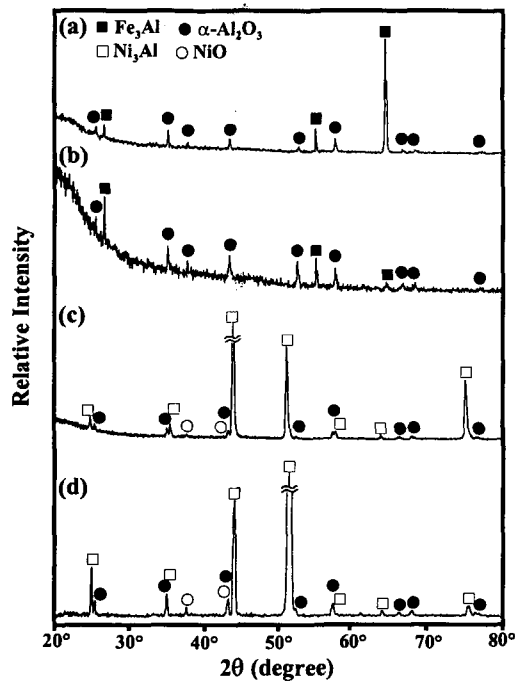


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of oxide scales formed after oxidation at 1000°C. (a) Fe28Al; 60 h, (b) Fe28Al4Cr1Mo; 60 h, (c) Ni25Al; 100 h, (d) Ni24Al2.8Cr; 100 h.

Ni24Al2.8Cr 합금을 1000°C, 60~100시간 산화시켰을 때의 X선 회절패턴으로서, 이들 합금뿐만 아니라, 나머지 Fe28Al6Cr의 경우도 α-Al₂O₃가 주 산화생성물이었다. 준비된 두 종류의 Ni₃Al 합금의 경우 α-Al₂O₃뿐 아니라 소량의 NiO도 산화물로서 검출되었다. 한편, 모재의 회절선인 (b)에서는 약하게 나타나 있지만, (a), (c), (d)에서는 다량의 산화막이 산화시킴 과정과 냉각중 박리되어 유실되었기 때문에 강하게 나타났다. 이와 같이 Al₂O₃는 대단히 느린 성장속도를 갖는 보호피막이지만, 열악한 접착성을 갖는 문제점을 갖고 있다. 그런데, Fe₃Al, Ni₃Al합금표면에서 Al₂O₃가 형성될 때 산화초기 단계인 수시간 이내에서는 whisker모양을 갖는 θ-Al₂O₃천이상이 형성되는 것으로 알려져 있으나^{6,7)} 본 연구에서의 X선 회절시험에서는 1~3시간 동안 산화시킨 시편에서 θ-천이상을 관찰하지 못하였으며, 단지 극히 미약한 α-Al₂O₃ 상만 산화물로서 관찰되었다. 이는 θ-천이상은 whisker모양을 가지고 있어 X선 산란을 야기하며, 산화초기에 생성되는 양도 X선으로 검출하기에 적고, 또한 산화막 박리시 산화막과 함께 달아났기 때문으로 사료된다. SEM으로 확인한 바에 의하면 산화막의 박리는 초기산화단계에서부터 발생하였다. 그리고, Fe이온과 Cr이온은 고온산화시 천이상 육방정인 Fe₂O₃, Cr₂O₃형성을 통하여 θ-Al₂O₃가 α-Al₂O₃로 마르텐사이트 변태함을 촉진시키는 것으로 알려져 있는데^{8,9)}, 이 사실이 Fig. 1에

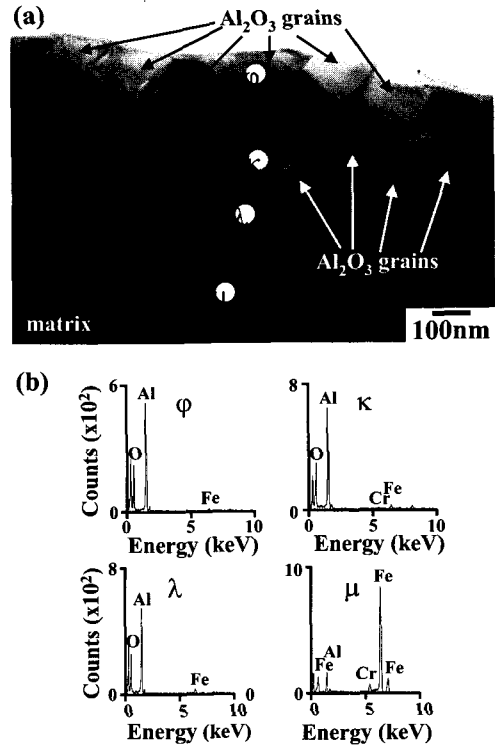
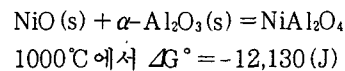


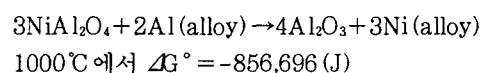
Fig. 2. TEM/EDS results for Fe28Al4Cr0.5Mo after oxidation at 1000°C for 2 h: (a) image of the oxide grains formed on the matrix; (b) spectra of spot ①, ②, ③, and ④. Spots ①~③ indicate the Al₂O₃ oxide grains, and the spot ④ the unoxidized matrix.

서 θ-Al₂O₃가 관찰되지 않은 또 다른 이유로 사료된다. 어쨌든, Fig. 1에서 모재의 회절선은 Fe₃Al 또는 Ni₃Al만 나타나기 때문에 합금원소인 Cr 또는 Mo은 모재 내에 고용됨을 알 수 있다.

Table 1은 Fe-Al-Cr-Mo 및 Ni-Al-Cr 합금계에서 생성가능한 산화물의 열역학적 안정성을 나타낸 것으로서, NiO, FeO, MoO₂, MoO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃, α-Al₂O₃, NiAl₂O₄순으로 표준생성 자유에너지가 감소함을 알 수 있다. 이들 중 NiO는 다음 반응에 의해 보다 안정한 NiAl₂O₄로 변태될 수 있다.



그런데, Fig. 1(c), (d)에서 NiAl₂O₄가 보이지 않은 이유는 다음 반응에 의해 NiAl₂O₄의 일부가 합금-산화물계면에서 Al₂O₃로 분해하였거나,



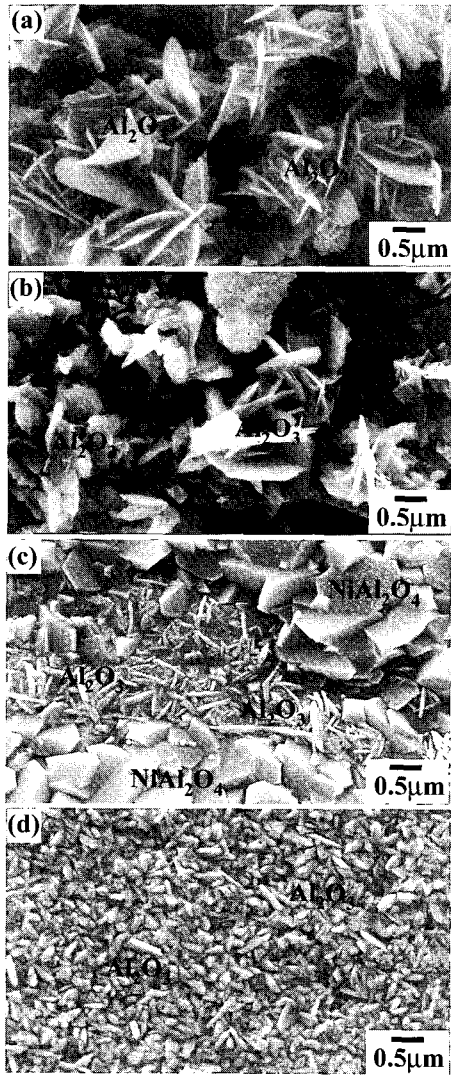


Fig. 3. SEM top view of oxide scales formed after oxidation at 1000 °C for 1 h. (a) Fe₂₈Al, (b) Fe₂₈Al₆Cr, (c) Ni₂₅Al, (d) Ni₂₄Al_{2.8}Cr.

생성된 NiAl₂O₄의 양이 작았기 때문에 사료된다. Cr₂O₃는 상당히 안정한 산화물인데도 불구하고 본 실험에서 어떤 경우의 X 선회절시험에서도 관찰되지 않은 이유는 모든 시편에서 Cr₂O₃가 주 산화생성물인 Al₂O₃내에 고용되었기 때문으로 사료되며, 관찰된 Al₂O₃의 회절선은 JCPDS에 기재된 Al₂O₃의 표준회절선과 비교하여 0.1~0.2° 만큼 낮은 각도로 이동되어 있었다. 상평형도에 의하면 Cr₂O₃는 Al₂O₃내에 완전히 고용가능하며¹⁰⁾ Cr³⁺ 이온의 Al₂O₃산화막내의 고용은 TEM/EDS 관찰에서도 확인된 바 있다.¹¹⁾ Fe₃Al합금에서 생성가능한 Fe-산화물은 산화가 진행됨에 따라 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃로 천이되는데, Fig. 1 (a), (b)에서 어떠한 Fe-산화물도 관찰되지 않은 이유는 Fe₂O₃는 Al₂O₃내에 1000 °C에서 5% 정도까지 고용되기²⁾ 때문인 것으로 사료되며, Fe이온의 Al₂O₃산화막 내의 고용은 TEM/EDS 분석에서 확인된 바 있다.¹¹⁾ Fig. 1 (b)에서 Mo-산화물은 관찰되지 않은 것은 Fe₃Al합금내의 Mo양이 작고, Mo-산

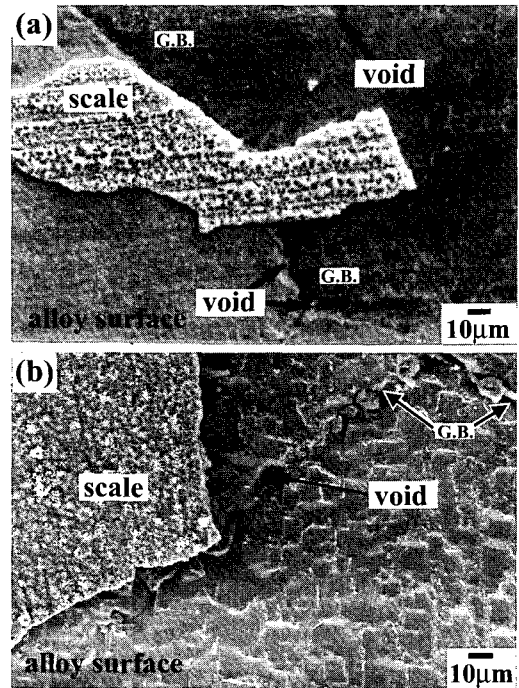


Fig. 4. SEM top view of oxide scales formed after oxidation at 1000 °C for 60 h. (a) Fe₂₈Al₆Cr, (b) Ni₂₄Al_{2.8}Cr.

화물은 매우 높은 증기압을 가져 산화과정 중 쉽게 휘발되는 등의 이유인 것으로 사료된다.

Fig. 2은 Fe₂₈Al₄Cr₁Mo 합금을 1000 °C에서 2시간동안 산화시킨 후, 산화막/모재 계면에 대해 TEM/EDS 관찰한 결과이다. 사용한 EDS빔의 크기는 3nm으로서 특정 결정립의 조성을 분석함이 가능하였다. 0.4-0.8 μm 두께의 산화막은 150-200nm 크기의 Al₂O₃ 입자들로 구성되어 있으며, 위에서 설명한 바와 같이 미량의 Cr과 소량의 Fe가 Al₂O₃내에 고용되어 있으며, Mo의 양은 너무 작아서 사용한 EDS로는 산화막내에 Mo의 존재유무는 알 수 없었다.

Fig. 3은 준비된 합금을 1000 °C에서 1시간동안 산화시켰을 때의 표면산화물 사진이다. EDS를 이용한 산화물 분석으로부터도 Fig. 1에서 설명한 바와 같이 산화막은 주로 Al₂O₃로 구성되어 있음을 알 수 있었으며, Al₂O₃의 모양이 길고 뾰족한 사실로부터 θ-상으로 추측되지만 앞에서 설명한 바와 같이 θ-Al₂O₃임을 XRD를 이용하여 확인하지는 못하였다. 그런데, 표면 Al₂O₃산화물의 형상이 상이한 이유는 θ-Al₂O₃의 성장속도가 Fe₃Al합금에서 보다도 Ni₃Al합금에서 더 느리기 때문으로 사료된다. 한편, Ni₃Al합금의 경우 XRD에서는 검출되지 않았던 NiAl₂O₄도 Fig. 3 (c)와 같이 극부적으로 표면에 존재하였다. 이와 같이, Ni₃Al합금에서는 XRD에서는 검출될 수 있을 정도의 소량의 NiO와 검출 불가능할 정도의 미량의 NiAl₂O₄가 Al₂O₃와 함께 존재함은 Fe₃Al합금내의 Fe와 달리 Ni₃Al합금에서는 Ni의 활동도가 Ni-산화물의 형성이 가능할 정도로 충분히 높았기 때문으로 사료된다. Ni₃Al합금표면에서의 Ni-산화물 (NiO, NiAl₂O₄)의 형성은 Al₂O₃의 성장을 억제시켜 Fe₃Al합금과 비교하여 Fig. 3과 같이 상대적으로 미세한

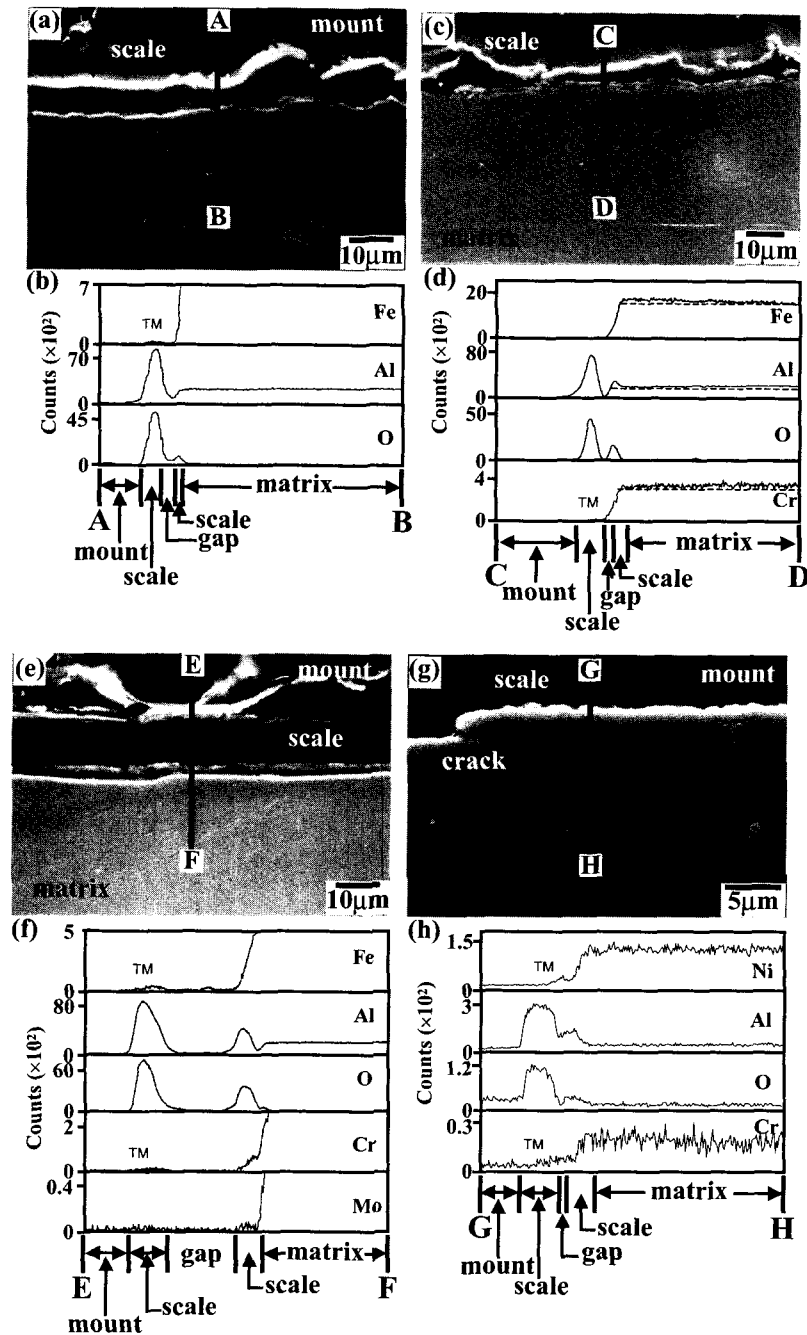


Fig. 5. EPMA analyses of cross-sectional oxide scales formed after oxidation at 1000°C for 60 h. (a) Fe28Al image, (b) line profiles across A and B, (c) Fe28Al6Cr image, (d) line profiles across C and D, (e) Fe28Al4Cr1Mo image, (f) line profiles across E and F, (g) Ni24Al2.8Cr image, (h) line profiles across G and H. Arrows (↓) indicate the existence of a small amount of the concerning element along with the Al₂O₃.

Al₂O₃가 관찰될 수 있을 것이다.

Fig. 4은 준비된 Fe₃Al, Ni₃Al합금을 1000°C에서 60시간동안 산화시켰을 때의 전형적인 표면조직사진으로서, 산화막은 일부만 남아 있으며, 산화막 아래 합금의 결정립계는 깊게 패어져 있고, 기공은 결정립계를 따라 존재하며, 결정립내에도 얇게 파인 자국이 있다. 따라서, 산화과정중 합금 구성원소들은 주로 결정립계를 따라 산화막쪽으로 외방확산함을 알 수 있으며, 결정립내에서도 어느정도 외방확산함을 알 수 있다. 산화막-합금계면에 형성된 기공(void)

은 산화막-모재 계면에서의 불균일한 양이온과 음이온의 이동에 의해 형성된 미세기공(vacancy)의 합체에 의해 성장하며, 응력집중지역으로 작용하여 산화막의 박리를 촉진 시키는 잘 알려진 사실이다.¹³⁾ 준비된 모든 합금에서 산화막은 초기단계에서부터 무척 취약하여 쉽게 박리, 균열되었으며, 성장응력을 이완시키기 위해 산화막의 wrinkling, buckling도 자주 관찰되었다. 산화막이 박리된 지역에서는 합금내의 Al함량이 충분하여 새로운 Al₂O₃보호피막이 형성되었다.

Fig. 5는 1000℃, 60시간동안 산화시켰을 때 생성된 산화막에 대한 EPMA 분석 결과이다. Fig. 5(a) - (f)에 나타난 Fe-Al(-Cr(-Mo))합금 표면 위에 생성된 Al₂O₃산화막은 일부 용기되어 합금과 분리되어 있으며, Fig. 5(b), (d), (f)에 화살표(↓)로 표시한 바와 같이 Al₂O₃산화막내에는 Fe, Cr이 일부 고용되어 있다. 그런데, 고용된 Fe, Cr의 양이 작기 때문에 Fig. 5(b), (f)에서는 Fe, Cr농도 축을 확대하여 표시하였다. Fig. 5(f)에서 Mo의 Al₂O₃산화막내의 고용은 확인할 수 없었다. Fig. 5(d)에서 Fe, Al, Cr에 보인 수평점선은 산화막-모재 계면에서 모재 내부까지 이들 성분원소들의 농도구배를 나타내기 위해 그은 것이다. 산화막이 얇아 확실하지는 않지만, 산화막-모재 계면에 가까워 질수록 Fe의 농도는 증가하므로 산화과정중 합금내의 Fe는 산화막내에 고용되기 위해 외방확산 할 뿐만 아니라 농도구배에 의해 모재쪽으로도 내방확산을¹⁴⁾ 알 수 있다. 합금내에서 Al과 Cr은 Al₂O₃산화막을 만들기 위해 외방확산하겠지만 Fig. 5(d)에서 Al과 Cr의 농도구배는 거의 보이지 않는다. 따라서, Fe₃Al(-Cr) 합금내에서의 Al의 확산속도는 Fe보다 빠르고, Cr의 확산은 적게 일어나는 것으로 추측된다. Ni-Al(-Cr) 합금에서도 Al₂O₃가 주 산화물이었으며, Ni와 Cr이 산화막내에 공존함을 Fig. 5(h)에서 알 수 있는데, Cr-산화물은 어떤 경우에도 관찰되지 않았으므로 Cr은 Al₂O₃내에 고용되는 것으로 사료된다. Fig. 5(g)에서 산화막은 일부 박리되고 균열되어 있다.

4. 결 론

Fe₃Al, Fe₃Al-Cr, Fe₃Al-Cr-Mo, Ni₃Al, Ni₃Al-Cr합금을 1000℃의 대기중에서 산화시켰을 때 활성원소인 Al의 선택산화가 발생하여 Al₂O₃ 보호산화막이 생겼지만 합금과의 접착력은 열악하였다. Fe₃Al(-Cr(-Mo))합금의 경우 Fe와 Cr이 Al₂O₃산화막내에 소량 고용되어 있었다. Ni₃Al(-Cr)합금의 경우는 Al₂O₃ 뿐만 아니라 일부 Ni는 NiO 또는 NiAl₂O₄를 형성시켰으며, Cr은 Al₂O₃산화막내에 고용되어 있었다. Al₂O₃산화막내로의 이종 성분의 확산과 고용은 산화막 성장속도, 변태, 결정립크기, 잔류응력 및 접착력에 영향을 미칠 것으로 예상되므로 차후 자세한 연구가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술연구센터

터의 지원에 의해 이루어 졌습니다.

참 고 문 헌

1. N.S. Stoloff and V.K. Sikka, Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, Chapman & Hall, London (1996).
2. J.H. DeVan, Oxidation of High-Temperature Intermetallics, p.107, ed., T. Grobstein, J. Doychak, TMS, Warrendale, PA (1989).
3. P.F. Tortorelli and J.H. DeVan, Processing, Properties and Application of Iron Aluminides, p.257, ed., J.H. Schneibel, M.A. Crimp, TMS, Warrendale, PA (1994).
4. P.F. Tortorelli and J.H. DeVan, Mater. Sci. Eng., **A153**, 573 (1992).
5. S.C. Choi, H.J. Cho and D.B. Lee, Oxid. Met., **46**, 109 (1996).
6. S.C. Choi, S.H. Kim, H.S. Shin and D.B. Lee, J. Kor. Inst. Met & Mater., **35**, 136 (1997).
7. D.B. Lee and S.B. Jung, Bulletin of the Kor. Inst. Met. & Mater., **11**, 3 (1998).
8. G.C. Bye and G.T. Simpkin, J. Am. Ceram. Soc., **57**, 367 (1974).
9. B.A. Pint, J.R. Martin and L.W. Hobbs, Solid State Ionics, **78**, 99 (1995).
10. E.N. Bunting, Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, vol.1, p.121, ed., M.K. Reser, Ohio (1964).
11. D.B. Lee, G.Y. Kim, J.G. Kim, Mater. Sci. Eng., **A**, (2003) in press.
12. A. Muan, Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, vol.1, p.43, ed., M. K. Reser, Ohio (1964).
13. R.G. Reddy, X. Wen and I.C.I. Okafor, Metall. Mater. Trans., **A31**, 3023 (2000).
14. G.H. Meier, N. Birks, F.S. Pettit, R.A. Perkins and H.J. Grabke, Structural Intermetallics, p.861, ed., R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M. V. Nathal, TMS, Warrendale, PA (1991).