

## TiAl합금의 고온산화에 미치는 V효과

장유동<sup>a</sup>, Morihiko Nakamura<sup>b</sup>, 이동복<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>성균관대학교 신소재공학과

<sup>b</sup>Materials Analysis Station, National Institute for Materials Science, Japan

## Effect of V on High Temperature Oxidation of TiAl Alloy

Yu-Dong Jang<sup>a</sup>, Morihiko Nakamura<sup>b</sup>, Dong-Bok Lee<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Dept. of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea.

<sup>b</sup>Materials Analysis Station, National Institute for Materials Science, Ibaraki 305-0047, Japan.

(Received 21 April, 2003 ; accepted 20 June, 2003)

### Abstract

The high-temperature oxidation behavior of Ti39Al-10V alloy that consisted primarily of  $\beta$ -Ti,  $\gamma$ -TiAl, and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al phases was studied. The relatively thick and porous oxide scales formed consisted primarily of an outermost, thin TiO<sub>2</sub> layer, and an outer, thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layer, and an inner, very thick (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mixed layer. Vanadium was present uniformly throughout the oxide scale. The formation and subsequent evaporation of V-oxides such as VO, VO<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deteriorated oxidation resistance and scale adherence of the TiAl alloy significantly.

*Keywords* : TiAl, intermetallics, Oxidation, Vanadium

## 1. 서 론

TiAl 금속간 화합물은 저밀도, 우수한 크립성질 및 비강도를 지녀 초음속항공기, 가스터빈 등 고온 구조용 재료로서의 장점을 지니고 있다. 그러나 상온에서의 낮은 연성과 인성, 열악한 고온내산화성은 실용화의 큰 장애가 되고 있다. 상온취성의 개선을 위해 화학적 조성 및 미세조직 변화, Nb, Cr, Mo, V 등의 제 3원소의 첨가 등 다양한 방법이 연구되고 있다<sup>1)</sup>. 특히, V은 TiAl합금에 첨가시 상온 연성을 크게 증진시킬 뿐만 아니라<sup>2)</sup> V합금으로서도 방사능의 여열, 생물학적 위험잠재력, 열응력 계수가 낮고 내크립성이 높기때문에 핵융합로에 중요한 재료로 각광받고 있다<sup>3)</sup>.

TiAl에 첨가된 V효과에 관한 산화거동 연구로는 Herold-Schmidt 등은<sup>4)</sup> 1173 K의 산화실험으로부터 Ti48Al-1V, Ti40Al-1V에서 V은 내산화성에 큰 영

향을 미치지 않는다고 산화막-모재간의 접착력을 약간 저해시킨다고 하였고, Perkins 등은<sup>5)</sup> Ti43.8Al-9.1Cr-11.6V합금에서 V은 1373~1673 K 구간에서 산화보호피막인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성을 도와 내산화성을 증진시키는 원소이었다고 말하였으나, TiAl합금의 사용온도는 1173 K이하로서<sup>1)</sup> Perkins 등의 실험은 상업적 면에서 의미가 퇴색된다. Shida 등은<sup>3)</sup> Ti48Al-(0.36~3.63)V 합금에 대한 1173 K의 산화실험으로부터 V은 TiO<sub>2</sub>내의 기공을 증가시켜 TiO<sub>2</sub>의 성장을 촉진시켜, 결과적으로 내산화성을 저해시키는 원소로 보고하였다. 또한 Kekare 등은<sup>6)</sup> Ti48Al-2.2V 합금은 1088 K에서는 전형적 산화거동을 보이나 1255 K에서는 좋은 내산화성을 가진다고 말하였다. 이와 같이 연구자에 따라 V효과가 일치하지 않아서 본 연구에서는 정확한 V의 효과를 알기 위해 V가 다량 첨가된 TiAl합금을 준비하여 고온 산화시험을 수행하였다. 저자들이 알기에는 본 실험시편과 유사한 조성의 시편에 대해서는 고온산화 시험이 처음으로 수행되는 것이다.

\*Corresponding author. E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

### 2. 실험방법

Ti39Al-10V 조성의 합금을 아르곤 분위기하에서 유도용해하여 1473 K에서 7.2:1의 비율로 압출하였다. 준비된 봉시편을 10×5×5 mm<sup>3</sup>의 크기로 절단하고, #1000번까지 SiC 연마하고, 아세톤과 알코올에서 초음파세정한 후, 산화실험을 대기중에서 다음과 같이 수행하였다.

첫째, 고온열칭칭(TGA, thermogravimetric analyzer) 내에서 시편을 실온에서 1273 K까지 5 K/분의 승온속도로 가열할 때의 무게변화량을 연속적으로 측정하였으며, 둘째, 열충격시 산화막의 접착력을 알아보기 위해 시편을 실온에서 1073 K 또는 1173 K로 급속가열/1시간유지/급냉하는 과정을 반복하는 반복산화실험을 실시하였다. 산화실험 후 형성된 산화물의 미세조직과 성분분포 등은 X선 회절기(X-ray diffractometer), 주사현미경(scanning electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 모재시편에 대한 X선 회절패턴으로서, 주상인 β-Ti상(규칙B2상)과 부차상인 γ-TiAl상, α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al상이 보인다<sup>7)</sup>. 그림 1(b)는 압출방향에 수직으로 살펴본 모재시편의 SEM조직사진으로 조성대비에 의해 가벼운 원소인 Al을 많이 함유한 지역이 검게 보이고 있다. 모재는 등근모양의 β-Ti상(검은 지역)과 γ-TiAl(검은 띠)/α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al(흰 띠)라멜라조직으로 구성되어 있다. EDS 성분분석에 의하면 Ti, Al, V 모두는 모재내에서 대체로 균일하게 분포하고 있어, β-Ti상, γ-TiAl상, α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al상 모두는 Ti, Al 뿐만 아니라 V를 함유하고 있음을 알 수 있었다. 구체적으로는 원 기본조성과 비교하여 β-Ti상내에는 V가 조금 적고 Ti와 Al이 조금 많았으며, α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al상내에는 Al이 조금 적고 Ti와 V가 조금 많았으며, γ-TiAl상내에는 Ti와 V가 조금 적었고 Al이 조금 많았다. X선 회절시험결과와 같이, 검은 지역인 β-Ti상이 시편에 상당량 산재되어 있음을 그림 1(b)에서 알 수 있다.

그림 2(a)는 Ti-Al-V계에서 생성가능한 산화물의 안정도를 나타낸 것이다<sup>8)</sup>. Ti와 Al의 산소친화력은 유사하게 강하여 고온산화시 TiO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 거의 동시에 쉽게 생성되며, Ti-Al계의 산화시 TiO는 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>을 거쳐 TiO<sub>2</sub>로 빠른 속도로 변태되고, 산화막은 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성됨은 널리 알려진 사실이다<sup>9)</sup>. V의 산소친화력은 상대적으로 약

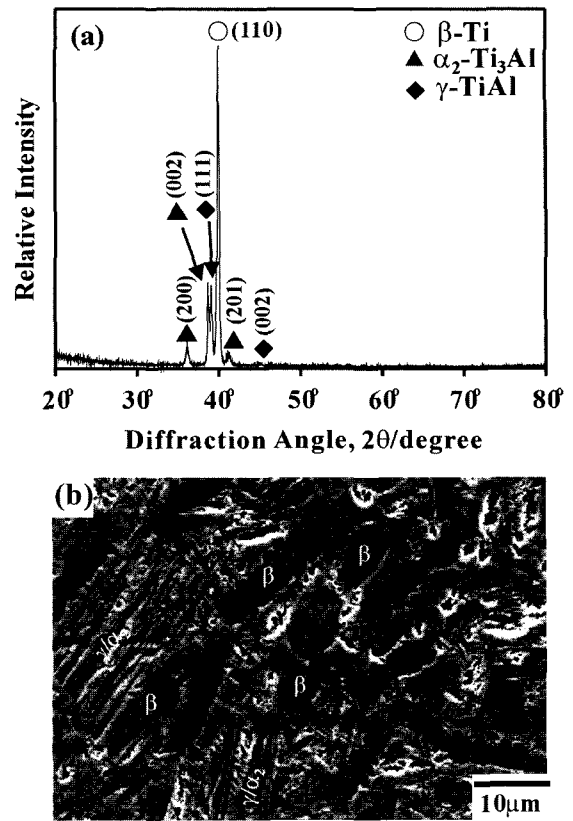


Fig. 1. Ti39Al-10V alloy. (a) XRD pattern, (b) SEM microstructure, etched with 96%H<sub>2</sub>O + 2%HF + 2%HNO<sub>3</sub>.

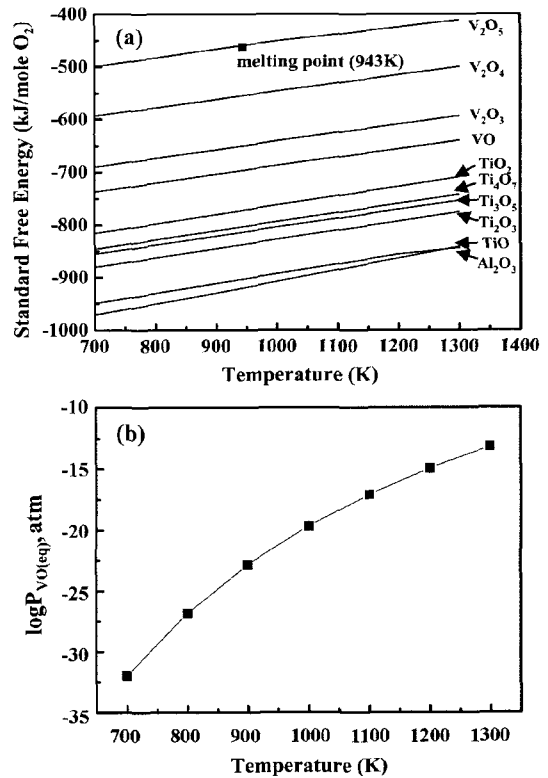


Fig. 2. (a) Standard Gibbs free energies of formation versus temperature for selected oxides, (b) equilibrium vapor pressure of VO(s).

하며, V-산화물의 특징은 그림 2(a)와 같이 종류가 다양하고,  $V_2O_5$ (용융온도, 943 K)와 같이 저융점 산화물이 존재하고, 휘발성이 강한 VO(s) 및  $VO_2$ (s)가 존재하는 것이다. 그림 2(b)에 나타난 VO(s)의 평형증기압은 비록 작지만 보호피막형성을 방해할 것이다. V합금의 산화시  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ 가 주로 관찰되지만<sup>3)</sup>, Ti-Al-V계에서는 어떤 형태(결정질, 비정질)와 종류의 V-산화물이 생성되는지는 아직까지 밝혀지지 않은 실정이다.

그림 3은 대기중에서 5 K/분의 속도로 실온에서 1273 K까지 승온가열시킬 때 Ti39Al-10V시편과 비교시편인 Ti-(47, 51)Al 합금의 산화무게변화 곡선이다. Ti39Al-10V의 경우 993 K부근에서부터 급격한 무게증가가 발생하여 내산화성은 크게 저하되었으며, 산화과정중 V-산화물의 휘발로 인해 노내의 냉각부에 노란색의 응축된 V-산화물이 관찰되었다. 응축된 V-산화물에 대한 X선 회절시험 결과, 결정질 회절패턴은 검출되지 않았는데, 이는 휘발성의 VO(s),  $VO_2$ (s)와 저융융점의  $V_2O_5$ (l)이 휘발될 때, 비정질 형태로 증착되는 것으로 사료된다. 반면, Ti-(47, 51)Al시편에서는 산화물의 휘발이 전혀 없었고, 내산화성도 상대적으로 우수하였다.

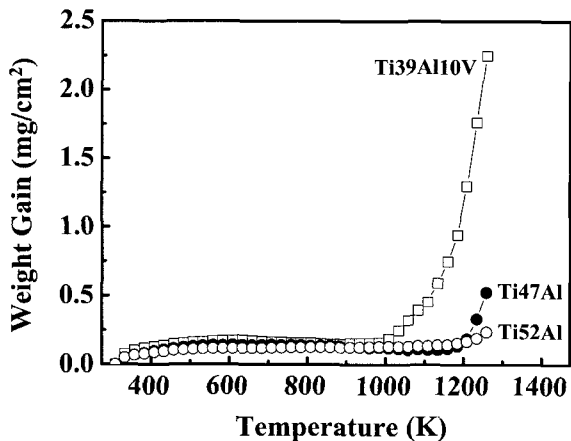


Fig. 3. Weight change vs. time curves of Ti39Al-10V, Ti-47Al, and Ti-51Al alloys during heating in air from room temperature to 1273 K.

그림 4는 준비한 시편에 대한 대기중 1073K, 1173K에서의 반복 산화시험 곡선이다. 1073 K에서는 Ti-(47, 51)Al의 경우 무게증량은 크지만 산화막의 접착력은 비교적 양호하였으나, Ti39Al-10V의 경우는 초기15회까지의 큰 무게증량 후 산화막의 박리가 심각하게 일어나기 시작하였으며, 25회 이후부터는 산화무게증량과 산화막 박리량이 거의 비슷할 정도로 심각한 산화가 실제로 일어났다. 그러나, 겉보기에는 Ti39Al-10V의 경우 25회 이후부터

는 큰 무게 증요없이 비교적 우수한 내박리성을 나타내고 있는 것 같이 보인다. 1173 K에서도 겉보기에는 Ti39Al-10V시편이 Ti-(47, 51)Al 합금보다 우수한 내박리성을 나타내고 있는 것 같이 보이지만, 실제로는 모든 시편에서 내박리성과 내산화성이 현저히 저하되었고, 산화초기부터 지속적인 큰 무게 감소를 보였다. 따라서, Ti39Al-10V시편은 적절한 미세조직 제어를 행하면 초소성을 보일 정도로 기계적 성질은 우수하지만<sup>7)</sup>, 산화막의 접착력과 내산화성은 1073 K에서부터 이미 열악함을 알 수 있다.

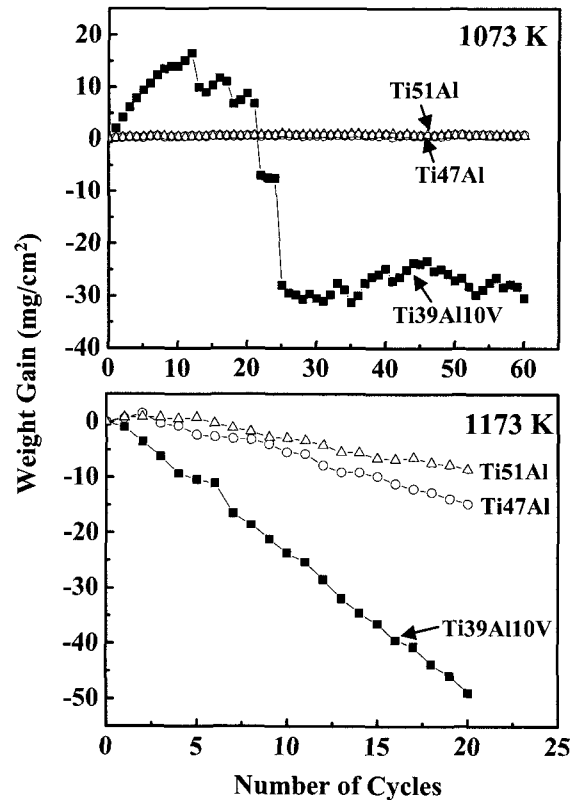


Fig. 4. Cyclic oxidation curves of Ti39Al-10V, Ti-47Al, and Ti-51Al alloys at 1073 and 1173 K in air.

그림 5는 Ti39Al-10V시편을 1073 K, 2시간동안 산화시켰을 때의 분석결과이다. 그림 5(a)에 나타난 파단면 분석결과, 산화막은 미세하고 둥근 산화물들로 구성되어 있었고, 짧은 산화시간에도 불구하고 산화막의 두께는 대략 38  $\mu\text{m}$ 로 상당히 두꺼웠다. 그림 5(b)에 나타난 X선 회절시험으로부터 산화막은 주상인  $TiO_2$ 와 부차상인  $Al_2O_3$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다. 다른 모든 산화조건에서도 유사한 산화막 파단면, 산화물을 관찰할 수 있었으며, V-산화물은 비정질이어서 항상 검출되지 않았다.

그림 6은 Ti39Al-10V시편을 1073, 1173, 1273 K에서 등온산화시켰을 때 생성되는 산화막의 형상과

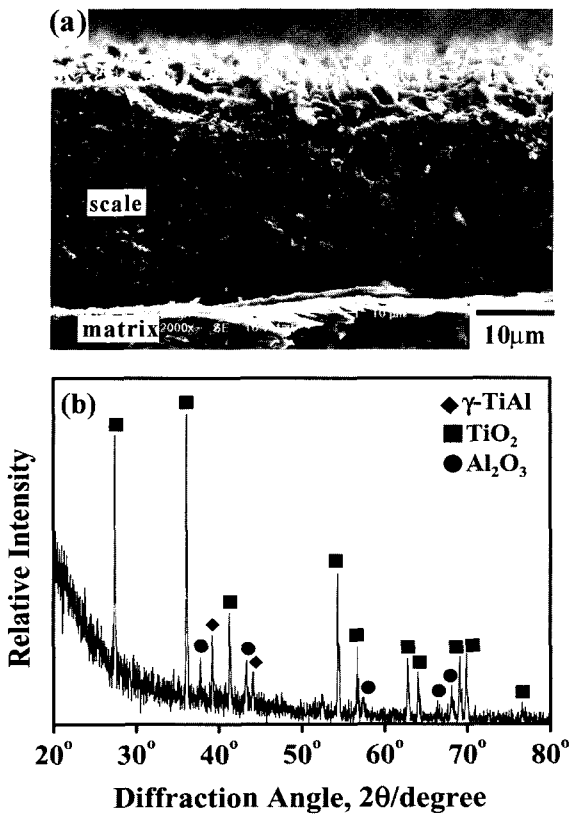


Fig. 5. Ti39Al-10V after oxidation at 1073 K for 2 hr. (a) SEM fracture surface of the oxide scale, (b) XRD pattern.

분석결과이다. 산화막의 특징은 다음과 같았다.

첫째, Ti-(47, 51)Al 합금의 경우와 비교하여 각종 V-산화물의 생성과 휘발에 의해 산화막의 두께는 훨씬 두껍고, 다공성이어어서 어떠한 내산화성 피막의 형성도 기대할 수 없었다.

둘째, Ti-(47, 51)Al합금의 경우는 외부 산화층은 TiO<sub>2</sub> 입자들로, 중간 산화층은 얇지만 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자들로, 내부 산화층은 무척 미세한 (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 입자들로 구성되어 있었지만, Ti39Al-10V합금의 경우는 최외각의 얇은 TiO<sub>2</sub>층, 직하의 얇은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여층 및 산화막의 대부분을 차지하는 (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로 구성되어 있었고, V은 산화막 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있었다. TiO<sub>2</sub> 최외각층의 형성은 Ti가 그림 2(a)에 나타낸 바와 같이 활성금속원소이어서 쉽게 산소와 반응하고, 반응물인 TiO<sub>2</sub>는 비양론적 화합물이어서 성장속도가 빨라 산화초기부터 Al보다 우선하게 산화되고 성장하기 때문이다. 최외각에서의 TiO<sub>2</sub>형성에 따른 Ti의 소모에 의해 직하에는 Ti의 결핍과 Al의 잉여가 발생하여 TiO<sub>2</sub> 최외각층 직하에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생긴다. 그런데, 얇은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여층에는 TiO<sub>2</sub>가 혼재하여 있어서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여층은 비보호적 성질을 가지며, V-산

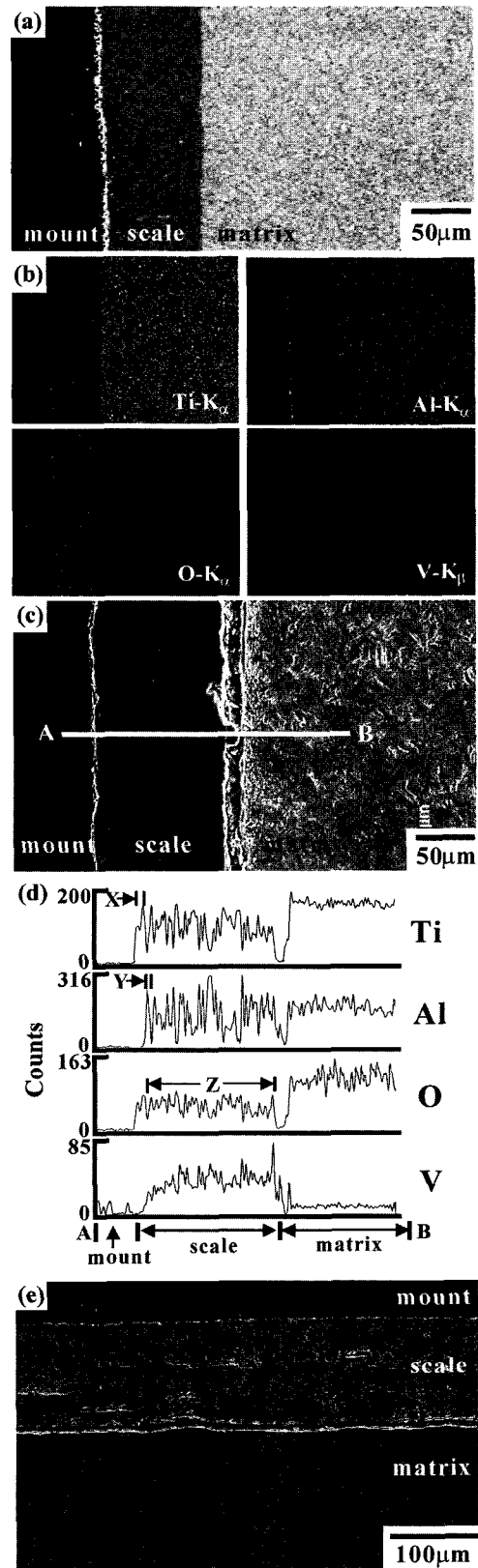


Fig. 6. Ti39Al-10V alloy after oxidation. (a) SEM image (1073 K for 15 hr), (b) EDS mappings of (a), (c) SEM image (1173 K for 60 hr), (d) EDS line profiles of (c), (e) SEM image (1273 K for 15 hr). In (d), X=outermost TiO<sub>2</sub> layer, Y=outer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layer, and Z=inner (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) layer.

화물의 생성과 휘발은 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호막의 형성을 산화과정중 지속적으로 방해하며, 산화막 내부의 미세기공을 통한 각종 이온의 이동은 용이해져 쉽게, 빨리 모든 합금 구성원소가 산화되기 때문에 산화막의 대부분은 두꺼운 비보호성의 (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로 되는 것으로 사료된다.

셋째, 산화막의 모재에 대한 밀착성은 열악하였다. 이는 두꺼운 산화피막이 형성됨에 따른 산화막/모재 계면에서의 큰 응력발생이 주 요인으로 사료된다.

넷째, 산화막의 형태, 조성은 고온 산화온도/시간에 거의 무관하였다. 즉, V-산화물의 생성·휘발은 모든 산화조건에서 시편표면에 형성된 산화막의 형상/조성을 결정짓는 주요 인자이었다.

#### 4. 결 론

$\beta$ -Ti,  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al상으로 이루어진 Ti39Al-10V 시편의 내산화성은 V-산화물(VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등)의 생성·증발에 의해 열악하였다. 생성된 두껍고 다공성의 산화막은 X선 회절시험으로부터 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있음을 알 수 있었고, SEM/EDS 분석으로부터 V-산화물은 산화막 전체에 걸쳐 균일하게 분포됨을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 성균관대학교 플라즈마 응용표면 기술 연구센터의 지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참고문헌

1. F. H. Froes, C. Suryanarayana, Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds, N. S. Stoloff and V. K. Sikka (ed.), Chapman&Hall Inc., (1996) 297.
2. Y. Shida, H. Anada, Corros. Sci., 35 (1993) 945.
3. K. Natesan, M. Uz, Fusion Eng. Design, 51-52 (2000) 145.
4. U. Herold-Schmidt, B. Opolka, S. Schwantes, Prakt. Metallogrt., 30 (1993) 7.
5. R. A. Perkins, K. T. Chiang, G. H. Meier, R. Miller, Oxidation of high temperature intermetallics, T. Grobstein and J. Doychak (eds.), TMS (1989) 157.
6. S. A. Kekare, P. B. Aswath, J. Mater. Sci., 32 (1997) 2485.
7. M. Nobuki, D. Vanderschueren, M. Nakamura, Acta Metall. Mater., 42 (1994) 2623.
8. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed., VCH, Weinheim (1995).
9. A. Rahmel, P. J. Spencer, Oxid. Met., 35 (1991) 53.