

TiAl-W-Zr 합금에 생성된 고온산화막 분석

우성욱 · 이동복[†]

성균관 대학교 금속재료공학부

Characterization of Oxide Scales Formed on TiAl-W-Zr Alloys

Sung-Wook Woo and Dong-Bok Lee[†]

Department of Advanced Materials & Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong,
Jangan-gu, Suwon, Kyungi, 440-746, Korea

(2004년 3월 19일 받음, 2004년 5월 24일 최종수정본 받음)

Abstract A Ti47Al1.7W-3.7Zr alloy was oxidized between 900°C and 1050°C, and the oxide scales formed were studied. The oxide scales consisted primarily of an outer TiO₂ layer, an intermediate Al₂O₃-rich layer, and an inner mixed (TiO₂ + Al₂O₃) layer. Besides TiO₂ and Al₂O₃, oxidation led to the formation of some Ti₂AlN and TiN. Both W and Zr were preferentially segregated below the intermediate Al₂O₃-rich layer. Tungsten in the oxide scale was present as WO₃ and Ti_xW_{1-x}, whereas zirconium as monoclinic-ZrO₂ and tetragonal-ZrO₂.

Key words TiAl, W, Zr, Oxidation.

1. 서 론

γ -TiAl 금속간화합물은 낮은 밀도, 높은 용점 및 고온에서의 비강도가 높아 고온 구조물로 주목받고 있다. 그러나, 실온에서의 열악한 인성과 이에 따른 비가공성 및 고온에서 낮은 내산화성은 실용화에 큰 장애가 되고 있다. 이를 극복하기 위해 γ -TiAl상과 5~15vol%의 α_2 -Ti₃Al상이 공존하는 Ti-(43~48)%Al 조성 부근에서 소량의 합금원소를 첨가하여, 기계적/화학적 성질을 증진시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 고온에서 크립저항과 내산화특성을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 Ti-(45.1~48.4)%Al-(0.4~2.1)%W 조성을 갖는 합금이 개발되어, 이 합금의 600~1050°C 온도구간에서 산화특성이 연구되었다.⁴⁻¹¹⁾ 텅스텐은 산소의 합금내로의 고용과 확산을 효과적으로 줄여 내산화성을 크게 증진시켰다.⁴⁻⁸⁾ 또한 Zr은 Ti-aluminide계 금속간 화합물에서 크립저항을 증진시키는 것으로 보고되고 있는데,²⁾ 일반적으로, 소량 첨가된 Zr은 고온산화시 산화막/모재 계면에서 ZrO₂로 산화되어 산화막의 접착력을 크게 증진시킨다. W합금원소와⁴⁻¹¹⁾ 비교하여 Zr합금원소^{6,12)} TiAl합금의 산화에 미치는 영향은 상대적으로 적게 연구되었으며, 그 결과도 본 연구에서와 같이 Zr이 첨가된 TiAl-W합금에 대한 연구는 전혀 이루어진 바가 없다. TiAl 2성분계 합금에 0.2%Zr을 첨가할 경우에는 1000°C까지 내산화성이 크게 증진되며, 2%Zr을 첨가할 경우에는 산화에 미치는 영향이 거의 없음이 보고되고 있다.¹²⁾ 1.95%Zr이 첨가된 TiAl-1.83Cr-

0.08Si-0.18Y합금은 700°C까지는 내산화성이 우수하였으나, 800-900°C에서는 산화막의 접착성이 열악하여 박리가 일어나서 내산화성이 저하됨이 보고되고 있다.⁶⁾ 따라서, 본 연구에서는 다양한 내산화성 Ti-aluminide계 금속간화합물 개발연구의 일환으로, TiAl-W-Zr합금의 경우 900~1050°C, 대기중에서 형성되는 산화막을 조사하고, TiAl-W합금의 경우와 비교함을 통해 합금내에서의 Zr의 역할을 조사하였다.

2. 실험 방법

준비한 시편은 Ti47Al-1.7W-3.7Zr(at%)과 비교제인 Ti48Al-2W(at%)이었다. Ti47Al-1.7W-3.7Zr시편은 직경 19 mm, 길이 280 mm크기로 진공주조되었으며, Ti48Al-2W시편은 합금 분말을 스테인레스강 튜브내에 진공밀봉한 후, 200 MPa, 1250°C에서 2시간동안 고온정압압축(Hot isostatic pressing)하여 직경 12 mm의 성형체로 만들었다. 준비된 두 종류의 합금을 절단하여 SiC 연마지로 #1000까지 연마한 후, 아세톤과 알코올로 초음파 세척한 후 900, 1000 및 1050°C의 대기중에서 60시간까지 산화실험을 하였다. 이때 생성된 산화물은 X선 회절분석기(XRD), 주사전자현미경(SEM), 미소탐침분석기(EPMA) 및 투과전자현미경(TEM)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 Ti48Al2W 합금과 Ti47Al1.7W-3.7Zr 합금 모재에 대한 X선 회절패턴으로서, 두 시편 모두에서 1

[†]E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

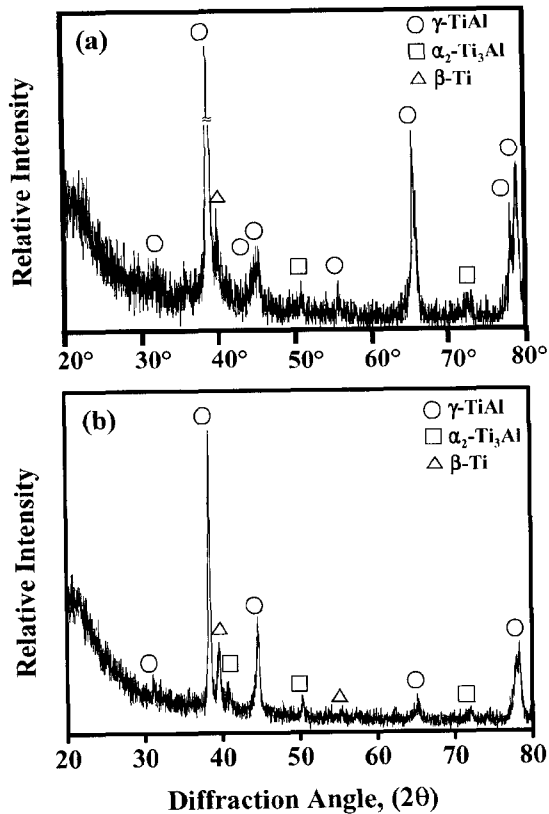


Fig. 1. XRD patterns before oxidation. (a) Ti48Al2W, (b) Ti47Al1.7W-3.7Zr.

차상은 γ -TiAl, 2차상은 α_2 -Ti₃Al 및 β -Ti로 이루어져 있으며, W와 Zr은 독립된 상으로 존재하지 않았다.

Fig. 2는 Ti47Al1.7W-3.7Zr 합금에 대한 모재 EPMA 사진과 선분석으로서 모든 구성원소가 전체적으로 분포되어 있으며, 사진에 보이는 흰색 띠들은 W가 강력한 β -Ti안정화 원소¹⁾이기 때문에 생성된 β -Ti상이다. β -Ti상은 조성대비(compositional contrast)에 의해 사진에서 희게 보이고 있으며, Ti와 W뿐만 아니라 Al과 Zr도 함유하고 있다. 즉, Fig. 1에서 W와 Zr 함유상이 관찰되지 않은 이유는 이들 원소는 모재내에 고용되어 있기 때문이며, 차후, Fig. 5(a)에서 보이는 바와 같이 미세한 라멜라 층상 구조를 이루는 γ_2 와 α_2 상의 구별은 EPMA의 공간 분해능이 낮아서 선분석으로는 판별이 불가능 하였다.

Fig. 3은 Ti47Al1.7W-3.7Zr 합금을 1050°C에서 60시간 동안 등온산화시킨 후 표면에 형성된 산화물에 대한 X선 회절패턴으로서, 산화물로서 다량의 TiO₂와 소량의 Al₂O₃와 Ti₂AlN 질화물이 생성되었다. TiAl-W합금의 산화시 Tomasi등에 의해서도 TiO₂, Al₂O₃, Ti₂AlN, TiN이 생성됨을 보고되었는데^{4,5)} Zr 첨가에 따라 생성되는 산화물의 종류는 변하지 않았다. TiN 또는 Ti₂AlN은 산화막과 모재 사이의 계면에서 취약한 층을 형성하여 산화물의 박리를 일으키고, 연속적인 Al₂O₃ 보호피막 형성을 방해하는 것으로 알려져 있다.³⁾

Fig. 3에 나타낸 바와 같은 외부산화막을 갈아낸 후, X선 시험한 분석결과인 Fig. 4에서 산화막 하부에 존재

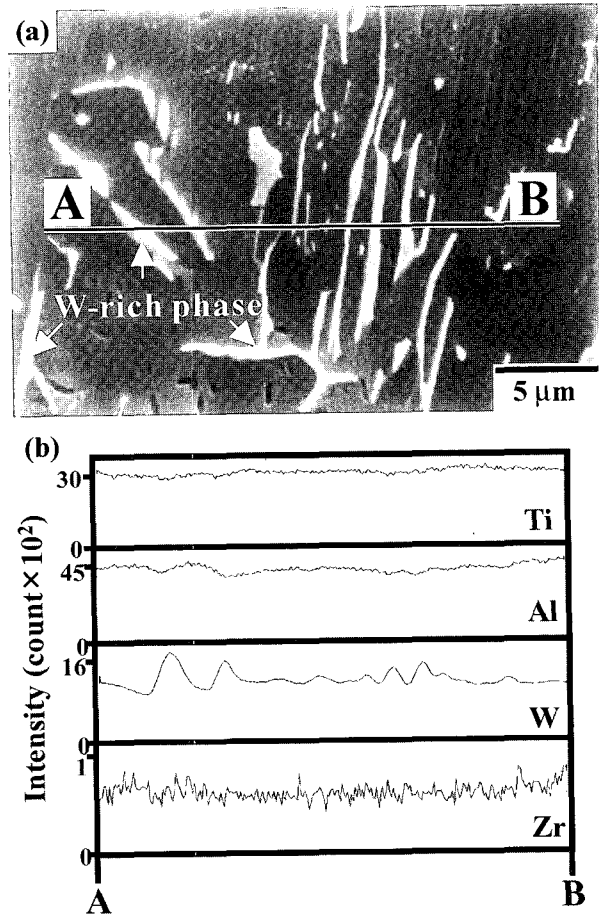


Fig. 2. EPMA analysis on the Ti47Al1.7W-3.7Zr alloy matrix; (a) image, (b) line profiles.

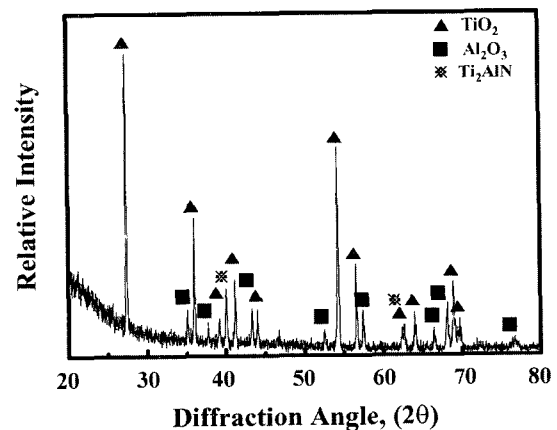


Fig. 3. XRD pattern of Ti47Al1.7W-3.7Zr after oxidation at 1050°C for 60 h.

하는 상을 알 수 있다. 1000°C, 20시간 산화시켰을 경우 Ti47Al1.7W-3.7Zr과 비교 시편인 Ti48Al2W합금 모두에서 기지상인 γ 상이 보이며, 산화물로서 TiO₂, Al₂O₃, WO₃ 및 Ti의 질소와의 높은 친화력으로 인해 Ti₂AlN, TiN질화물이 검출되었다. 추가하여, Zr이 첨가된 합금의 경우, 단사정-ZrO₂, 정방정-ZrO₂ 및 Ti_xW_{1-x}상이 검출되었다. Fig. 3과 4의 결과로부터 다음 사실을 알 수 있다.

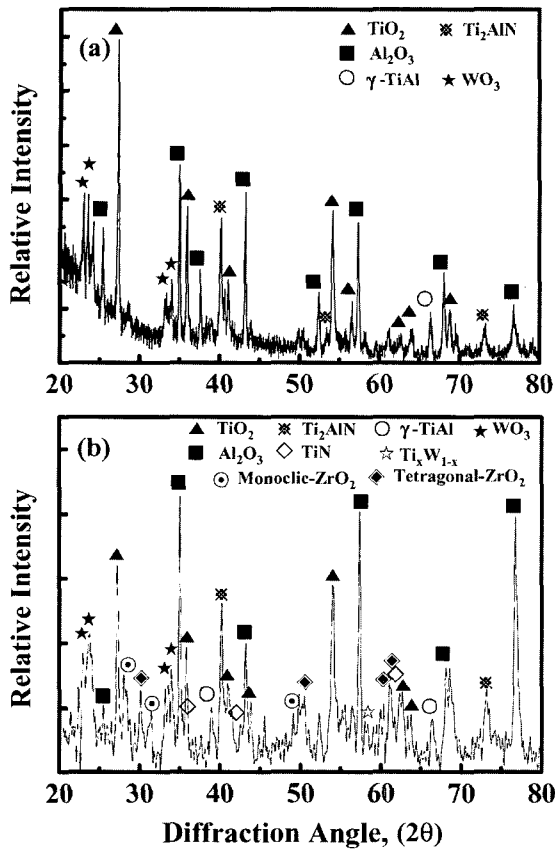


Fig. 4. XRD patterns taken after eliminating the outer part of the oxide scale. (a) Ti48Al2W after oxidation at 1000°C for 20 h, (b) Ti47Al1.7W3.7Zr after oxidation at 1000°C for 20 h.

첫째, W는 WO₃로 산화되거나 Ti_xW_{1-x}상으로 존재한다. W가 (TiO₂, Al₂O₃)로 이루어진 산화막 내에 W⁺⁶이온으로 고용될 때에는 doping 효과를 통해 내산화성을 증진시키지만,¹¹⁾ 높은 증기압을 가진 WO₃로 석출될 경우에는 산화막을 파손시켜 내산화성을 저하시킨다. 둘째, ZrO₂는 1240°C 부근에서 고온상인 정방정-ZrO₂ 구조에서 저온상인 단사정-ZrO₂로 천이하는데, 정방정-ZrO₂가 실온에서 촬영한 X선 회절패턴인 Fig. 4(b)에 존재하는 것은 산화 후 냉각과정이 비평형 상태이기 때문으로 사료된다. 셋째, Ti₂AlN상은 산화막 전체에 분포하며, WO₃, ZrO₂ 및 Ti_xW_{1-x}는 산화막 하부에 위치한다. 한편, Ti_xW_{1-x}는 산화막-모재 주변에 산재함은 TiAl-W 합금에 대한 산화막 관찰에서 이미 밝혀져 있다.¹¹⁾

Fig. 5는 Ti47Al1.7W3.7Zr합금을 60시간동안 산화시켰을 때 형성된 산화막의 표면사진을 Ti47Al, Ti51Al, Ti48Al2W의 경우와 비교한 것이다. Rutile구조의 외부 TiO₂ 피막 결정립은 산화온도가 높을수록 조대화되며, 작고 불규칙한 모양에서 원주모양으로 성장하였다. 내산화성이 나쁜 Ti-(47,51)Al과 비교하여, (W,Zr)첨가에 의해 내산화성이 증진된 TiAl합금표면 위에 형성된 TiO₂가 훨씬 미세하여, 전반적으로 내산화성이 좋을수록 TiO₂ 성장은 억제되어 결정립이 미세함을 알 수 있다.

Fig. 6은 Ti48Al2W과 Ti47Al1.7W3.7Zr합금을 60시간

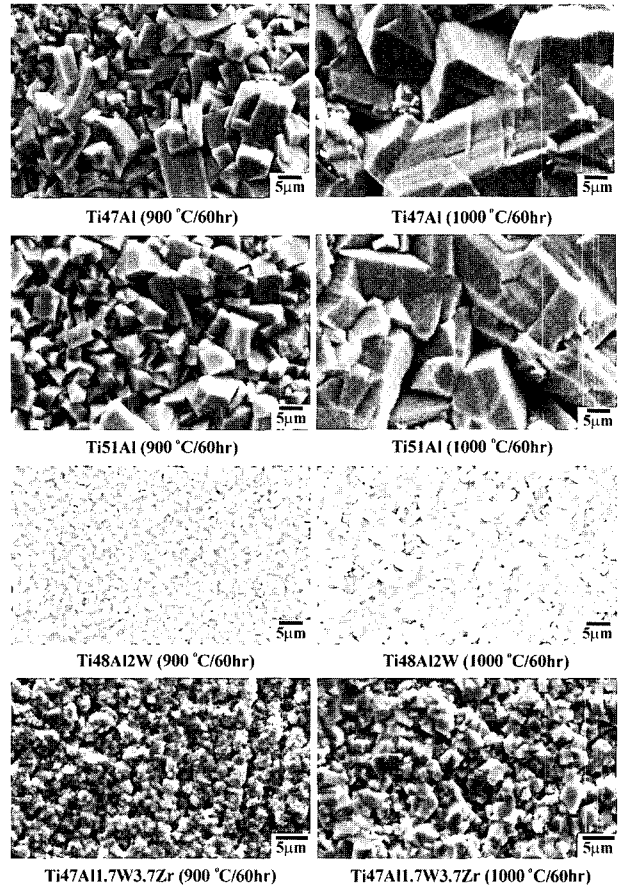


Fig. 5. SEM top view of oxide scales formed on Ti47Al, Ti51Al, Ti48Al2W and Ti47Al1.7W3.7Zr after oxidation for 60 h.

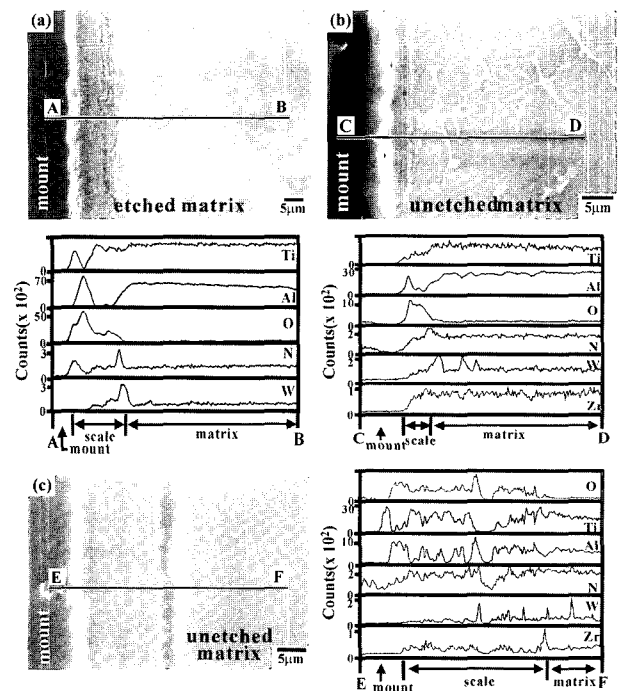


Fig. 6. EPMA images and elemental line profiles of the cross-sectional oxide scales formed after oxidation for 60 h. (a) Ti48Al2W at 1000°C, (b) Ti47Al1.7W3.7Zr at 900°C, (c) Ti47Al1.7W3.7Zr at 1050°C.

동안 등온산화시킨 후의 EPMA 분석결과이다. 1000°C에서 산화시킨 Ti48Al12W합금의 경우인 Fig. 6(a)에서 TiO₂ 외부층/ α -Al₂O₃ 중간층/(TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층이 보이며, W는 Fig. 4에서 설명한 바와 같이 산화막 하부에 존재하며, 산화막-모재계면에서 특히 W의 농도가 높다.¹¹⁾ 질소는 중간 Al₂O₃ 층에서는 낮지만 산화막 전체에 걸쳐 검출되며, 특히 산화막-모재계면에서 뚜렷이 검출되어 이 계면에서 Ti₂AlN과 같은 질화물의 농도가 높음을 알 수 있다. 질화물의 생성에 의해 모재 직상의 산화막에는 모재면과 나란히 균열이 발달하였다. 에칭된 모재에는 β -Ti(흰색의 점)와 γ/α_2 라멜라들이 보인다. 900°C에서 Ti47Al11.7W-3.7Zr을 산화시켰을 때도 Fig. 6(b)와 같이 산화막의 형태는 유사하였으며, W와 유사하게, Zr도 외부 TiO₂ 산화막 아래에 주로 분포하였다. Ti_xW_{1-x}의 형성으로 인해 산화막-모재계면에서 특히 W의 농도가 높다. Ti47Al11.7W-3.7Zr을 1050°C에서 산화시킨 Fig. 6(c)에서는 산화막은 두껍고, 산화막 아래쪽에 위치하는 Ti₂AlN과 같은 질화물과 (TiO₂+Al₂O₃) 혼합 산화물 형성에 따른 응력 발생에 의해 균열이 전파되어 산화막내에 균열이 발생되었다. 외부 TiO₂ 층의 성장속도보다 (TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층의 성장속도가 훨씬 빠르며, 이 두꺼

운 혼합층 내에는 TiO₂-잉여층과 Al₂O₃-잉여층이 교대로 층층이 존재한다.

한편, Shida 등은 TiAl-W합금의 산화시 W가 산화막 전체에 걸쳐 존재하거나,⁸⁾ (TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층에 주로 존재한다고 하였는데,¹⁰⁾ 본 실험에 의하면 W는 Al₂O₃ 중간층 아래에 존재하였다. 그런데, W와 Zr이 산화막 하부에 주로 존재하는 이유는 이들 원소의 농도, 즉 활동도가 낮아 Ti가 외부 TiO₂ 층을 만들때 산화되지 않고, Al₂O₃ 중간층 아래로 밀려나 산화되기 때문으로 사료된다.

Fig. 7은 Ti47Al11.7W-3.7Zr합금을 1000°C에서 5시간 동안 산화시켰을 때의 TEM분석결과이다. 전반적으로 각종 원소가 분포한 모양은 Fig. 6(b)와 유사하며, 표면으로부터 (1) 외부 TiO₂ 층, (2) 직하의 중간 Al₂O₃-잉여층, (3) 직하의 두텁고, TiO₂는 잉여이고, Al₂O₃는 부족한 내부 혼합층, (4) 직하의 Al₂O₃는 잉여이고 TiO₂는 부족한 내부혼합층, (5) 산화막 직하의 약간의 산소를 함유한 Ti₃Al층이 보인다. 또한, Zr과 W는 여전히 내부혼합층 쪽에 주로 편석되어 있다. 따라서 TiAl-W-Zr합금의 산화시 표면에서 (1) Ti가 산화되어 TiO₂ 층을 만들며 따라, (2) 직하에는 Ti가 결핍되고 Al이 농축되어 중간 Al₂O₃-잉여층이 형성되며, (3) 이 직하에는 Al의 소모에 의해 TiO₂-잉여, Al₂O₃-결핍의 내부산화층이 형성되며, (4) 이 직하에는 다시 TiO₂-결핍, Al₂O₃-잉여 내부산화층이 형성됨을 알 수 있다. 온도가 높아서 산화속도가 빠른 Fig. 6(c)의 경우에는 외부 TiO₂ 층과 직하의 중간 Al₂O₃-잉여층의 기본 형태는 변하지 않으나, (TiO₂+Al₂O₃) 내부산화층은 크게 두터워 지고 TiO₂-잉여/Al₂O₃-잉여 산화층간의 간격이 좁아진다.

4. 결 론

다량의 γ -TiAl과 소량의 α_2 -Ti₃Al 및 β -Ti상으로 구성된 Ti47Al11.7W-3.7Zr합금의 산화생성물은 TiO₂, Al₂O₃, WO₃, 단사정-ZrO₂, 정방정-ZrO₂, Ti₂AlN, TiN 및 Ti_xW_{1-x}이었다. 외부 산화층은 TiO₂ 입자들로, 중간 산화층은 Al₂O₃-잉여상으로, 내부 산화층은 (TiO₂+Al₂O₃) 입자들로 구성되어 있었다. 특히, 내부산화층은 TiO₂-잉여층과 Al₂O₃-잉여층이 반복되는 양상을 지니고 있었으며, 산화막이 두꺼울 경우 균열이 발생하였다. 합금원소 W는 Al₂O₃ 중간층 아래에 주로 편석되었으며, Ti_xW_{1-x}을 형성하였고, (TiO₂+Al₂O₃) 내부혼합층에 산화물로서 WO₃를 형성하기도 하였다. Zr도 W와 유사하게 Al₂O₃ 중간층 아래에 주로 편석되어 있었으며, 고온상인 정방정-ZrO₂와 저온상인 단사정-ZrO₂로 혼재되어 있었다.

참 고 문 헌

1. W. M. Yin, V. Lupinc and L. Battezzati, Mater. Sci. Eng., A239-240, 713 (1997).
2. Y. W. Kim, J. Met., 46(7), 30 (1994).

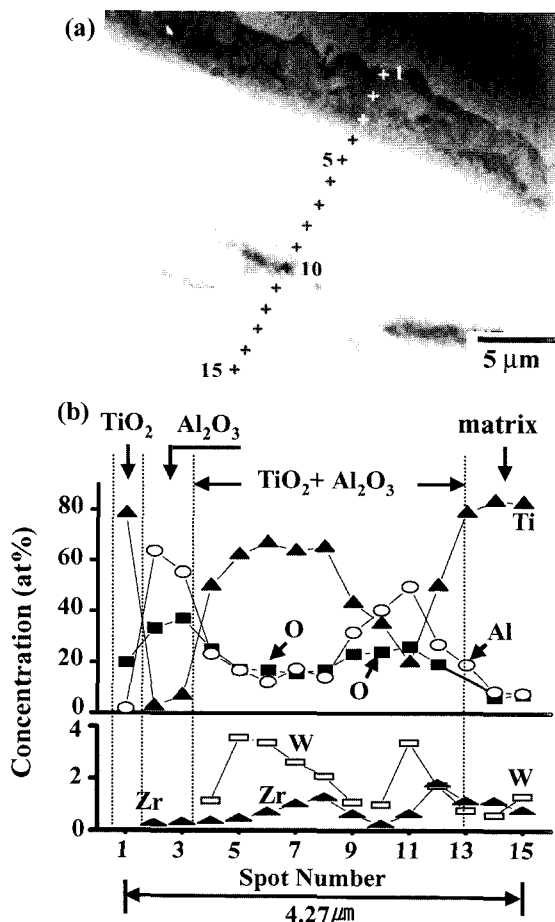


Fig. 7. TEM/EDS analytical results of the cross-sectional oxide scale formed on Ti47Al11.7W-3.7Zr after oxidation at 1000°C for 5 h; (a) STEM image, (b) elemental line profiles.

3. M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek and I. E. Locci, *J. Met.*, **48**(11), 46 (1996).
4. A. Tomasi, S. Gialanella, P.G. Orsini and M. Nazmy, *MRS Symp. Proc.* **364**, 999 (1995).
5. A. Tomasi, C. Nosedà, M. Nazmy and S. Gialanella, *MRS Symp. Proc.* **460**, 225 (1997).
6. A. Tomasi, S. Gialanella, M. Nazmy, W. Riva and M. Staubli, *Gamma Titanium Aluminides*, p.805, TMS, Warrendale, PA (1999).
7. Y. Shida and H. Anada, *Corros. Sci.* **35**, 945 (1993).
8. Y. Shida and H. Anada, *J. Jpn Inst. Met.* **58**, 1036 (1994).
9. Y. Shida and H. Anada, *Mater. Trans. JIM*, **35**, 623 (1994).
10. Y. Shida and H. Anada, *Oxid. Met.* **45**, 197 (1996).
11. D. B. Lee, W. S. Shim and D. Y. Seo, *Mater. Sci. Forum*, 426/432, 1819 (2003).
12. S. Taniguchi and T. Shibata, *Intermetallics* **4**, S85 (1998).