

알루미나이드 코팅된 티타늄 합금의 동적산화거동

손영일^a · 박진수^b · 박준식^{b,*}Dynamic Oxidation Behaviors of
Aluminide Coated Titanium AlloysYoungil Son^a · Jinsoo Park^b · Joonsik Park^{b,*}^aAdvanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Korea^bDepartment of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Korea*Corresponding author. E-mail: jsphb@hanbat.ac.kr

ABSTRACT

Titanium alloys has been received an attention due to their excellent specific strength and many other superior properties in the application of components of flying subjects. In this study, Ti-6Al-4V (Ti64 alloy) has been selected in order to evaluate oxidation and degradation behaviors under the exposure of high temperature flame. The alloy has been coated with Al diffusion coating routes. The coated alloys showed an improved oxidation and degradation behaviors. The oxidation and degradation mechanism for the coated and uncoated alloys has been discussed in terms of microstructural observations.

초 록

티타늄 합금은 고온 추진체의 부품에 사용될 경우, 고온의 화염에서 순간적으로 노출될 수 있으므로, 고온의 화염하에서의 내산화특성을 평가할 필요가 있다. 본 연구에서는 Ti64 합금 (Ti-6%Al-4%V) 및 코팅된 Ti64 합금을 고온화염하에서 산화손상 및 내산화 특성을 평가하고자 하였다. Ti64 합금의 코팅은 알루미늄 확산코팅법을 사용하여 코팅을 수행하였다. 표면에 알루미나이드층이 코팅되지 않은 Ti64 합금은 고온의 화염 노출시에 표면 박리현상이 발생하였으나, 코팅된 시험편은 표면박리현상이 나타나지 않았고 알루미나이드 층의 산화물 생성으로 인하여 표면이 보호됨을 관찰할 수 있었다. 화염노출시 코팅층의 역할을 고찰하기 위하여 코팅층을 분석하였으며, 조직의 변화를 고찰하고 논의하였다.

Key Words: Oxidation(산화), Titanium Alloys(티타늄합금), Coatings(코팅), Degradation(삭마)

Received 1 June 2015 / Revised 26 August 2015 / Accepted 1 September 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2015년도 춘계학술대회(2015. 5. 28-29, 부산 해운대 그랜드호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

순수한 티타늄과 티타늄 합금은 충분한 강성, 높은 강도, 우수한 내식성 및 좋은 생체 적합성

등 뛰어난 조합 때문에 항공 우주, 자동차, 화학, 의료 및 방위 산업 분야에서 널리 활용이 된다 [1]. 티타늄합금 중에서도 Ti-6Al-4V 합금은 경량성 뿐 아니라 안정적인 미세구조 때문에 우수한 기계적 특성과 용접성 및 소성 변형성을 가진다. 따라서 최근에는 강이나 니켈초합금처럼 경쟁력을 가지는 재료와 비교하여 물성이 우수하여 가스터빈엔진의 부품으로의 적용에 아주 적합한 후보이다[2]. 하지만 초고온 환경인 가스터빈엔진에 노출이 될 때 표면에 생성되는 산화물은 산소와의 큰 친화력에 의해 매우 빠르게 성장하여 합금이 비대해 지거나 표면의 삭마현상이 일어나는 매우 취약한 산화저항성을 가지고 있다. 또한 고온산화가 될 때 산소는 지속적으로 합금 내부에 확산되어 내부에 취약한 용존산소 영역인 알파케이스(alpha case)를 형성하므로 기계적 성질의 큰 저하를 가져온다[3-5]. Prasad et al.의 연구에서 400°C에서 10~20시간 동안의 산화 실험 결과 산소취성이 금속표면에 나타났다[3]. 또한, Xiong et al.의 결과에서 Ti64 합금을 600°C에서 1000시간 동안 노출시킨 결과 연성이 12.7%에서 6.1%로 감소하였다[5]. 이는 고온에서 노출이 될 때 강한 취성 영역인 알파케이스의 형성으로 인장 연성과 피로 저항이 약화된 결과이다[2]. 이 결과에서 알 수 있듯이 취약한 티타늄 합금의 산화저항성 때문에 고온구조 재료로서의 적용이 제한되고 있다. 따라서 티타늄 합금의 실제 적용을 위해 합금표면개질이 필요하다. 다양한 표면개질 방법 중, Halide Activated Pack Cementation(HAPC) 기술은 증착요소 분말과 활성제인 halide salts 그리고 inert filler인 Al_2O_3 를 혼합하여 코팅할 시편과 함께 Ar분위기에서 가열하여 생성된 metal halide vapours의 증착요소가 모재와 반응 및 확산을 통해 코팅층을 생성시키는 화학 증기 증착 기법이다. 현재 많은 산업분야에서 다음과 같은 장점 때문에 널리 사용되고 있다[6,7].

- 코팅층과 모재 사이의 우수한 접착력
- 매우 간단한 공정
- Al, Si, Cr 등 같은 여러 요소를 동시에 증착
- 넓은 체적과 최대 200 μm 의 두께 제어가 쉽

게 가능한 확산 코팅층의 경제적인 증착

- 복잡한 형상에 대한 균일한 증착
- 낮은 운영비용과 우수한 대량 생산성

HAPC 코팅에서 코팅층의 두께를 결정하는 인자는 크게 Pack 내의 halide vapor gas의 분압, 열처리 온도 및 시간이다[7-10]. 온도는 활성가스의 활성도와 모재에 따른 증착원소의 고체 확산 속도를 결정하고, 열처리 시간은 코팅층이 형성되는 시간을 결정하여 두께를 제어할 수 있다. 단, 코팅 두께는 포물선 법칙을 따르므로 시간이 흐름에 따라 일정 이상의 두께가 형성되면 더 이상 두께는 증가하지 않는다. halide vapor gas의 분압은 코팅층이 형성되기 위한 임계분압이 있으므로[11] 온도에 따른 활성도와 Pack 내의 혼합분말에서 증착소스의 함량 및 활성제의 종류와 함량에 의해 달라진다[9-13]. 이처럼 각각의 인자는 서로 상호작용을 하며 코팅층의 두께에 영향을 미친다. 실제 코팅 공정에서 원하는 열처리 온도와 시간을 정한 경우에 온도에 따른 halide vapor gas의 분압을 고려하고 활성제를 선택하여 코팅층의 두께를 제어할 수 있다. Ti-6Al-4V 합금의 알루미늄이드 코팅을 800°C 이하에서 코팅하기 위해서는 적당한 활성제의 선택이 필요하다. 이 때 한가지 더 고려되어야 할 것은 모든 공정을 거친 후 바로 코팅을 하여 부품으로써 사용이 가능하기 위해 부품의 설계에 따른 치수 공차 이내로 코팅층 두께를 제어해야 한다. 그러므로 코팅 조건에 맞는 최적의 활성제를 선택하고 Pack 분말들의 중량비를 고려해야 한다.

HAPC 코팅에 사용되는 활성제는 많은 종류 중 일반적으로 NH_4Cl , $AlCl_3$, NaF , NH_4F , AlF_3 등이 있다. 이미 많은 연구에서 많은 종류의 활성제를 사용한 결과가 보고되었는데, 특히 NH_4Cl 을 사용한 경우 코팅층에 많은 미세균열이 나타났다[14]. 그 이유는 같은 온도대에서 NH_4Cl 은 고온에서 매우 빠르게 분해되는 특성으로 활성도가 더 커짐에 의한 빠른 증착속도에 의한 것이다[7]. 즉, 전반적으로 600~1050°C 까지 제일 높은 분압을 나타내는 활성제는 NH_4Cl 이고 제일 낮은 분압을 나타내는 활성제는 $AlCl_3$

이다. 이 결과를 토대로 활성제의 분압을 고려하여 코팅층의 증착속도를 제어하였고 미세균열을 억제시키는 방법을 사용하였다[7].

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 내 산화성을 향상시키기 위해 Aluminide 확산코팅을 수행하였고, 다양한 열처리 온도와 코팅시간에 따른 코팅결과를 통해 코팅 층의 성장속도에 대해 pure titanium 과 비교하고 고찰하였다. 내 산화성 평가는 bare 합금과 Aluminide 코팅된 합금을 비교 분석을 위해 대기 중에서 다양한 조건의 일정한 온도 및 시간에 따른 등온정적산화환경에서 산화 저항성을 평가하였고, 실제 화염에 노출시킨 후의 산화 저항성 평가 또한 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 사용된 시험편으로는 Ti-6Al-4V 합금을 사용하였다. 시험편은 봉재에서 추출하였으며, $\text{Ø}20 \times 5$ mm의 원통형으로 균일하게 절단하였고, 표면은 #600~#2000의 사포로 연마한 뒤 polishing 하였다. 이후 에탄올에 담가 초음파 세척하였고, 냉풍 건조하였다. 본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 내산화성 향상을 위한 코팅 방법으로 HAPC 코팅기법을 이용하여 Aluminide 코팅을 수행하였다. 3가지의 pack powder는 증착소스분말로 30wt%의 Al분말 (순도 > 99.5%), 활성제는 5wt%의 AlCl_3 , 내부 충전제로 65wt%의 Al_2O_3 를 밀링머신에 의해 균일하게 혼합하였다.

혼합된 분말은 뚜껑이 있는 $\text{Ø}38 \times 30$ mm의 알루미늄 도가니에 가득 담았고, 코팅층의 성장속도 비교 및 고찰을 위해 준비된 Ti-6Al-4V 합금 시험편을 도가니 중앙에 삽입하여 고온용 세라믹 본드를 사용하여 밀봉하였다. 밀봉된 알루미늄 도가니는 석영관을 사용하는 관상로 중앙에 위치하였고, 진공상태를 만든 후 Ar 분위기를 유지하며 열처리를 하였다.

본 연구에서 활용한 HAPC 코팅 방법을 Fig. 1에 간단히 도식화하였다.

산화실험은 Ti-6Al-4V 합금에 Aluminide 코팅

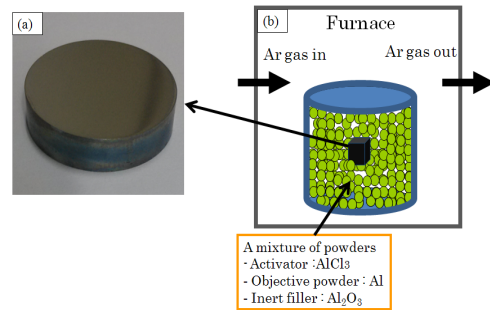


Fig. 1 (a)Surface outlook of Ti-6Al-4V alloy, and (b)schematic of HAPC coating procedure.

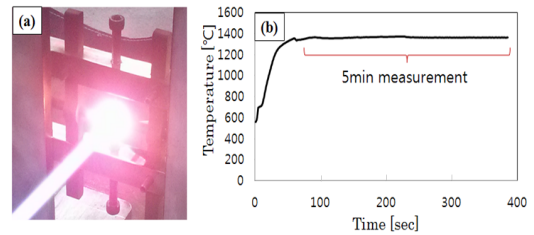


Fig. 2 (a)Photo of dynamic flame tests and (b) Temperature variation of surface temperature.

후 코팅 두께를 측정하여 가장 최적화된 코팅조건을 정립하였고, 그 조건에서 코팅된 시험편을 더 제작하여 산화실험에 사용하였다.

정적등온산화 실험은 $95 \times 22 \times 18$ mm의 알루미늄 보트에 Al_2O_3 분말을 가득 채워 상부 표면을 평평하게 한 후 그 위에 코팅된 Ti-6Al-4V 합금 시험편을 올려놓고 대기 중에서 공기의 자연 순환을 유지하며 열처리를 하였다. 산화실험의 산화 온도는 800, 1000, 1200°C의 3 가지 조건에서 분당 5°C의 승온 속도로 온도를 올렸으며, 산화 유지 후 냉각 하였다. 유지 시간은 모든 온도 조건에서 동일하게 25, 50, 100시간을 유지하였다.

동적등온산화 실험은 Fig. 2(a)와 같이 준비된 지그에 Aluminide 코팅 된 시험편을 고정시키고, 화염노즐을 화염이 시험편 중앙으로 오도록 고정시켰다. Fig. 2(b)의 시간에 따른 온도변화에서처럼 약 1623 K 에서 온도를 유지시킨 후 유지된 시점에서부터 1~15분 동안 노출시켰다. 화염생성을 위해 사용된 gas는 LPG(Liquefied

Petroleum Gas)와 O₂의 혼합 gas를 사용하였으며, 온도를 유지시키기 위한 화염에 노출된 표면과 시험편 뒷면의 온도는 각각 PYROMETER와 Thermal couple R-type을 사용하여 측정하였다.

코팅 후 표면의 형상관찰 및 성분분석 그리고 코팅층의 두께 및 단면의 분석을 위해 분석장비 SEM(Scanning Electron Microscope (JEOL-6300)), EDS(Energy Dispersive Spectrum) 그리고 XRD(X-ray Diffraction), Cu K α radiation, an operating voltage of 40 V(D/Max 2500H, Rigaku ®)를 사용하였다. 또한, 산화실험 후의 시험편들 역시 상기 장비를 사용하여 분석하였고 산화 저항성 평가는 산화 전과 후의 무게변화율을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 AlCl₃를 이용하여 코팅된 시험편의 외관의 사진을 나타낸다. Fig. 1의 시험편과 같은 금속의 색깔로부터 코팅후에는 무반사 회색을 띠며 코팅이 되었고, 코팅은 모든 면이 균일하게 코팅되었으므로 3차원적으로 코팅이 필요한 부품에 균일하게 코팅이 될 수 있는 가능성을 보였다. Fig. 4는 Al과 Ti의 2원계 상태도이다. 상태도에서 보이듯이 약 600°C에서는 타이타늄 알루미나이드 상이 생성됨으로 중간상으로서 여러 가지 알루미늄상이 생성될 것으로 예상되었다. 이를 확인하기 위하여 XRD를 수행한 결과, Fig. 5에 나타내었듯이 코팅을 6, 12, 25시간 별로 수행함에도 불구하고 시간에 관계없이 알루미늄이 가장 많은 TiAl₃상만이 표면에 생성되었다. 상태도상으로는 여러 가지 상이 표면에 생성되어야 하나, 핵생성 등의 영향으로 다른 상들은 관찰되지 않았다. Fig. 6은 600°C에서 코팅된 표면과 단면층을 나타내고 있다. 표면은 거칠은 알루미나이드 층으로 덮여있는 것으로 알 수 있고, 단면을 관찰한 결과, 사진안의 EDS결과에서도 나타내었듯이 단일의 TiAl₃ 상이 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 코팅의 시간이 증가함에 따라, 코팅층의 두께만 증가하고 코팅층의 중간

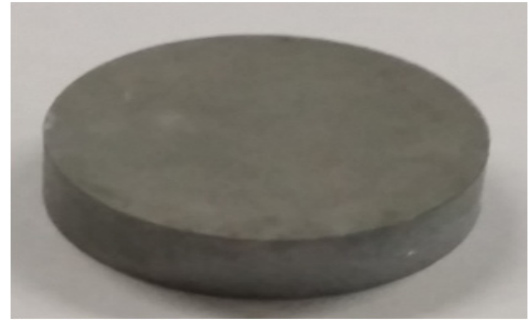


Fig. 3 Outlook of the coated Ti-6Al-4V alloy coated at 600°C for 6 hr.

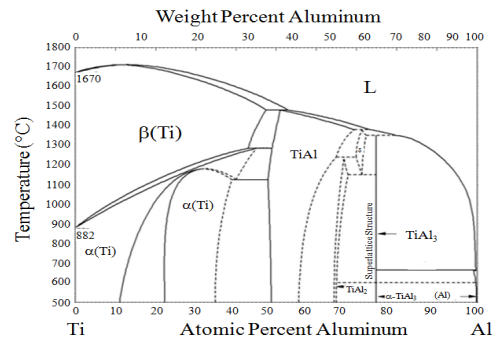


Fig. 4 Ti-Al binary phase diagram.

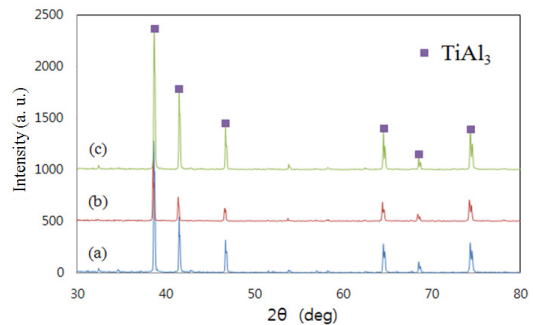


Fig. 5 XRD of the Ti alloy coated at 600°C for (a)6, (b)12 and (c)25 hr.

상에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 온도와 시간에 따른 정적 산화시험 후의 시험편의 외관사진을 나타내고 있다. 코팅을 하지 않은 Ti 합금의 경우, 시간이 경과함에 따라 붉은 색으로 외관색이 변질되는 것을 나타

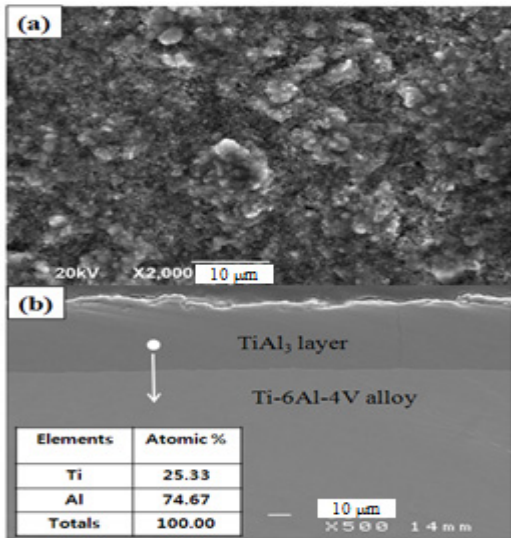


Fig. 6 SEM of (a)surface and (b)cross sectioned Ti alloy coated at 600°C for 6 hr.

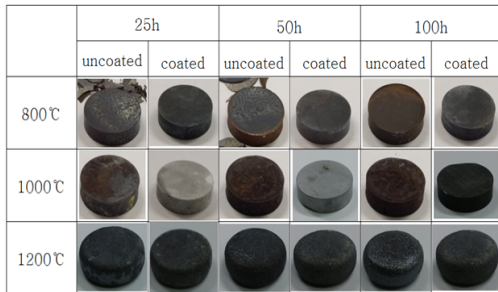


Fig. 7 Outlook of the Ti alloys with respect to isothermal oxidation temperature and time.

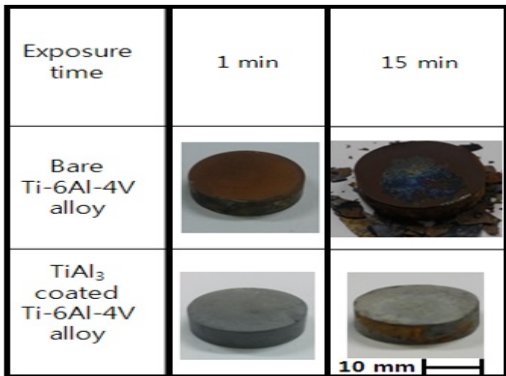


Fig. 8 Outlook of the Ti alloys with respect to flame test duration.

났으나, 코팅된 시험편의 경우에는 산화시간이 경과함에 따라, 회색 혹은 검은 색으로 변화하는 양상을 나타내었다. 코팅을 하지 않은 시험편은 무게증가가 크게 나타났으나, 코팅을 수행한 시험편의 경우에는 무게증가가 크게 나타나지 않았다. 자세한 무게 측정의 결과 및 변화는 추후에 분석 할 계획이다. 코팅된 시험편은 1000°C까지는 시간의 변화와 무관하게 큰 변화 없이 표면을 보호하고 있었지만, 1200°C에는 코팅되지 않은 시험편과 동일하게 표면이 부풀어 오르며 코팅층이 박리되는 현상이 나타났다. 이는 코팅층과 모재의 열팽창계수의 차이 때문으로 사료되며, 이로부터 코팅층은 1000°C까지만 모재를 보호할 수 있는 것으로 사료된다.

정적인 등온산화결과와 더불어 전술한 방법으로 화염노출시험을 수행하였다. Fig. 8에 보이듯이 초기 1분에는 시험편의 변화가 크게 나타나지 않았으나, 시간이 지나감에 따라, 코팅된 시험편과 코팅되지 않은 시험편은 크게 차이가 났다. 즉, 코팅되지 않은 시험편은 표면박리가 일어나 표면에 형성된 TiO₂층의 박리가 일어났으나, 코팅된 시험편은 시험편의 박리가 일어나지 않았다. 이러한 결과는, 코팅된 시험편의 산화물인 알루미늄이드가 타이타늄 산화물인 타이타니아 보다 밀착력이 더욱 좋은 것으로 사료된다.

본 연구결과로부터, 알루미늄이드 코팅된 시험편은 1000°C 이상에서는 정적인 산화분위기에서 장시간 노출될 경우 표면박리가 일어날 수 있음을 알았고, 순간적인 화염노출시에는 표면이 1300°C 이상의 온도가 올라가도 시험편은 큰 변화 없이 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 코팅의 조건과 두께 최적화에 대하여 연구 중이며 다시 보고할 계획이다.

4. 요약

본 연구에서는 코팅되지 않은 Ti-6Al-4V합금과 알루미늄이드 코팅된 Ti-6Al-4V합금의 정적산화 및 동적산화거동에 대하여 고찰하였다. 시험편의 코팅은 확산코팅법을 이용하여 표면에 균일하게

안정된 $TiAl_3$ 코팅층을 생성시킬 수 있었고, 코팅방법의 용이성과 확산의 특성으로 인하여 코팅층과 모재의 밀착력은 매우 높을 것으로 사료된다. 1000℃까지의 정적 산화실험에서 나타났듯이 코팅된 시험편은 외관이 큰 변화없이 장시간 유지하여도 안정된 코팅층을 형성할 수 있었지만, 1200℃에서는 표면이 부풀어 올라 표면을 보호하지 못함을 알 수 있다. 또한, 동적화염산화 실험에서는 표면의 온도가 1350℃ 이상으로 상승하였을 경우, 코팅이 되지 않은 시험편의 경우에는 표면에 생성된 TiO_2 층으로 인하여 표면박리가 진행됨이 나타났으나, $TiAl_3$ 층이 코팅된 Ti-6Al-4V합금에서는 표면의 박리가 나타나지 않았다. 본 연구결과로부터, 3차원으로 복잡한 부품의 코팅에 알루미늄이드 확산코팅이 사용될 경우, 내산화손상 특성이 높게 나타날 수 있음을 알 수 있었고, 3차원의 복잡한 부품에도 확산코팅법을 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

References

- Li, B., Shen, Y., Luo, L., Hu, W. and Zhang, Z., "Surface Aluminizing on Ti - 6Al - 4V Alloy via a Novel Multi-pass Friction-stir Lap Welding Method: Preparation Process, Oxidation Behavior and Interlayer Evolution," *Materials and Design*, Vol. 49, pp. 647-656, 2013.
- Gurrappa, I., "An Oxidation Model for Predicting the Life of Titanium Alloy Components in Gas Turbine Engines," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 389, Issues 1-2, pp. 190-197, 2005.
- Prasad, K. and Kumar, V. "Isothermal and Thermomechanical Fatigue Behaviour of Ti - 6Al - 4V Titanium Alloy," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, Issues 19-20, pp. 6263-6270, 2011.
- Zhang, Z.G., Peng, Y.P., Mao, Y.L., Pang, C.J. and Lu, L.Y., "Effect of Hot-dip Aluminizing on the Oxidation Resistance of Ti - 6Al - 4V Alloy at High Temperatures," *Corrosion Science*, Vol. 55, pp. 187-193, 2012.
- Xiong, Y., Zhu, S. and Wang, F., "The Oxidation Behavior and Mechanical Performance of Ti60 Alloy with Enamel Coating," *Surface and coatings Technology*, Vol. 190, Issues 2-3, pp. 195-199, 2005.
- Park, J.S., Kim, J.M., Cho, S.H., Son, Y.I. and Kim, D.S., "Oxidation of MoSi₂-Coated and Uncoated TZM (Mo_{0.5}Ti_{0.1}Zr_{0.02}C) Alloys under High Temperature Plasma Flame," *Materials Transactions*, Vol. 54, No. 8, pp. 1517-1523, 2013.
- Xiang, Z.D., Rose, S. and Datta, P.K., "Pack Deposition of Coherent Aluminide Coatings on γ -TiAl for Enhancing its High Temperature Oxidation Resistance," *Surface and coatings Technology*, Vol. 161, Issues 2-3, pp. 286-292, 2002.
- Yoon, J.K., Lee, K.H., Kim, G.H., Lee, J.K., Doh, J.M. and Hong, K.T., "Growth Kinetics of MoSi₂ Coating Formed by a Pack Siliconizing Process," *Journal Electrochemical Society*, Vol. 151, Issue 6, pp. B309-B318, 2004.
- Levine, S.R. and Caves, R.M., "Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100," *Journal Electrochemical Society*, Vol. 121, Issue 8, pp. 1051-1064, 1974.
- Majumdar, S., Sharma, I., Samajdar, I. and Bhargava, P., "Relationship between Pack Chemistry and Growth of Silicide Coatings on Mo - TZM Alloy," *Journal Electrochemical Society*, Vol. 155, Issue 12, pp. D734-D741, 2008.
- Costa, W.D., Gleeson, B. and Young, D.J., "Codeposited Chromium-Aluminide Coatings," *Journal Electrochemical Society*, Vol. 141, Issue 6, pp. 2690-2698, 1994.

12. Xiang, Z.D. and Datta, P.K., "Effects of Pack Composition on the Formation of Aluminide Coatings on Alloy Steels at 65 0°C," *Journal of Materials Science*, Vol. 40, Issue 8, pp. 1959-1966, 2005.
13. Xiang, Z.D. and Datta, P.K. "Relationship between Pack Chemistry and Aluminide Coating Formation for Low-temperature Aluminisation of Alloy Steels," *Acta Materialia*, Vol 54, Issue 17, pp. 4453-4463, 2006.
14. Zhou, C., Xu, H., Gong, S. and Kim, K.Y., "A Study of Aluminide Coatings on TiAl Alloys by the Pack Cementation Method," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 341, Issues 1-2, pp. 169-173, 2003.