

RF Magnetron Sputtering에 의한 금속간화합물 TiAl 모재 위의 Al-21Ti-23Cr 고온내산화코팅

박상욱 · 박정용 · 이호년 · 오명훈* · 위당문

한국과학기술원 재료공학과

*금오공과대학교 재료공학과

Preparation of Al-21Ti-23Cr High Temperature Protective Coating for TiAl Intermetallic Compounds by RF Magnetron Sputtering

S. W. Park, J. Y. Park, H. N. Lee, M. H. Oh* and D. M. Wee

Dept. of Matls. Sci. and Eng., KAIST, Taejon 305-701

*Dept. of Matls. Sci. and Eng., Kumoh National Univ. of Tech., Kumi 730-701

초 록 Ti-48Al(at.%) 모재 위에 RF magnetron sputtering을 이용하여 Al-21Ti-23Cr(at.%) 조성의 박막을 코팅하였다. RF power 200W, 중착압력 0.8Pa, 중착온도 573K에서 중착된 시편이 가장 우수한 고온내산화성을 나타내었다. 573K에서 중착된 Al-21Ti-23Cr 코팅층은 중착시에는 비정질을 형성하나 산화시험동안 결정화가 진행되며, 표면에는 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되었다. 573K에서 코팅된 시편에 대하여 1073K, 1173K 및 1273K에서 100시간동안 등온산화시험을 실시하였다. 무게증량곡선은 모든 온도에서 parabolic law를 따르는 안정된 산화거동을 보였으며 이와같은 산화특성은 표면에 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되었기 때문인 것으로 판단된다. 1273K에서 산화시험 후 코팅층의 기지는 고온산화에 따른 Al원자의 소모와 모재로부터의 Ti원자의 확산에 의해 TiAlCr 상을 형성하였으며, 무게증량은 낮은 온도에 비해 다소 크게 증가하는 경향을 나타내었다.

Abstract Ti-48Al(at.%) specimens were coated with Al-21Ti-23Cr(at.%) film by RF magnetron sputtering. Ti-48Al specimen coated at 200W, 0.8Pa and 573K showed the best oxidation resistance property in the isothermal oxidation test. Al-21Ti-23Cr film was amorphous after deposition, but crystallized and formed a protective Al_2O_3 layer on the surface during oxidation. Ti-48Al specimens coated at 573K have been assessed by isothermal oxidation test for 100 hours at 1073K, 1173K and 1273K. The mass gain curves showed that the parabolic stage continued at all tested temperature range in isothermal oxidation test, and the excellent oxidation resistance is attributable to the formation of a protective Al_2O_3 layer on the surface of Al-21Ti-23Cr film. After oxidation test at 1273K, the matrix of Al-21Ti-23Cr film had transformed into TiAlCr phase due to the depletion of Al during oxidation and the diffusion of Ti from the substrate, and the extent of mass gain of the specimen increased compared with that of specimens tested at lower temperature.

1. 서 론

금속간화합물 TiAl은 높은 비강도 및 고온 강도¹⁾와 우수한 크리프특성^{2,3)}을 나타내는 것으로 보고되어 기존의 Ti기지합금 및 Ni기 초합금을 대체할 수 있는 가장 유망한 재료로 평가받고 있으나, 상온연성과 고온내산화성의 부

족^{4,5)} 등이 실용화의 장애요소로서 지적되고 있다. 최근까지 보고된 TiAl에 관한 연구는 주로 연성화 가능 원소를 첨가하는 합금설계 및 가공열처리 방법의 도입에 의한 미세조직제어 등의 두 가지 경로를 통한 상온연성의 개선에 집중되고 있으며, 따라서 고온내산화성의 개선에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 현재까지 보

고된 고온내산화성과 관련된 연구내용은 합금 설계의 일환으로서 TiAl에 Si, Nb, Mo 및 V 등의 합금원소를 첨가하여 내산화성을 개선하는 연구^{6~9)}가 진행되어 왔으나, 이러한 제3원소의 첨가는 내산화성 향상이라는 관점에서도 뚜렷한 효과를 나타내지 못할 뿐만 아니라 오히려 조성에 민감하게 반응하는 상온연성, 크리프특성 등의 기계적성질이 저하되는 역효과를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안의 하나로서 모재의 우수한 기계적성질을 유지하면서 고온내산화성을 향상시킬 수 있는 표면코팅이 실용화 측면에서 더욱 효과적일 것으로 생각된다.

금속간화합물 TiAl에 대한 내산화코팅방법으로는 aluminizing^{10,11)}, MCrAlY 코팅^{12,13,14)}, 저산소분압하의 표면처리^{15,16)} 및 세라믹 코팅^{17,18)} 등이 보고되고 있다. 그러나 aluminizing 방법의 경우에는 표면에 형성된 Al₃Ti 코팅층의 연성부족으로 인하여 가열 냉각시 피막에 균열이 발생하고 모재와 코팅층과의 계면에 취약한 Al₂Ti 중간상이 형성되는 것으로 보고되었고^{10,11)}, MCrAlY 코팅¹³⁾도 재료 자체의 취성과 취약한 중간상의 형성, 그리고 모재와 코팅층간의 열팽창계수의 차이로 인한 열응력 발생 등의 문제점들이 아직 보완되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 저산소분압하의 표면처리 방법은 표면의 Al₂O₃층이 파괴될 경우 다시 보호성 있는 피막을 형성하기가 힘들다는 단점을 가지고 있으며, 세라믹 코팅에 의한 방법은 승온시 코팅층의 결정화가 진행되면서 균열이 형성되거나¹⁷⁾ 냉각시 부분적인 박리현상을 보이는 것으로 보고되어 있다¹⁸⁾. 따라서 TiAl의 고온내산화성 개선을 위해서는 모재와의 접합성이 우수하면서도 극한 사용환경에서 장시간 견딜 수 있는 새로운 내산화코팅재료의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

Ll₂형 (Al, Cr)₃Ti기 금속간화합물은 TiAl합금과 비교하여 높은 Al 함량으로 인해 경량화 및 내산화성 향상 등의 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라¹⁹⁾, 그 결정구조가 비대칭적인 D0₂₂형에서 대칭적인 Ll₂형으로 변환됨에 따라서 상온연성이 크게 향상되는 것으로 보고되었다²⁰⁾. 또한 저자 등의 최근의 연구결과에 의하면^{21,22)}, Al-Ti-Cr 합금계의 (Al, Cr)₃Ti기 금속간화합

물 중 가장 우수한 상온압축연성을 나타내는 합금조성은 Ll₂ 단상합금인 Al-25Ti-10Cr과, Ll₂ 기지에 Cr₂Al이 20%(mole%) 정도 석출된 Al-21Ti-23Cr합금으로 확인되었다. 특히, Al-21Ti-23Cr조성의 합금은 재료 내부에 다량의 pore를 형성하는 Al-25Ti-10Cr합금과는 달리 pore를 전혀 형성하지 않으며 매우 양호한 ingot 주조조직을 가지고 있으며 TiAl의 내산화코팅재료로 적용하기에 더욱 적합할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 Al-21Ti-23Cr 합금조성을 코팅재료로 선택하여 RF magnetron sputtering법으로 TiAl위에 코팅한 후 등온산화시험 및 미세구조 분석을 실시함으로써 기존의 내산화코팅재료보다 더욱 우수한 코팅재료를 개발하는 것을 연구목적으로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 고순도의 Al(99.99%), Ti(99.99%) 및 Cr(99.9%)을 정량한 후 진공아크용해로를 이용하여 Ar 가스분위기 하에서 Ti-48Al, Al-25Ti-10Cr 및 Al-21Ti-23Cr 합금조성의 ingot를 각각 제조하였으며, ingot의 균질도를 높이기 위하여 5회의 재용해를 실시하였다. 균질화처리는 진공열처리로를 사용하여 Al-25Ti-10Cr과 Al-21Ti-23Cr조성의 ingot는 1423K에서 48시간, Ti-48Al 합금조성의 ingot는 1473K에서 6시간 동안 유지한 후 노냉하였다.

인장시험은 균질화처리된 ingot로부터 방전가공기를 이용하여 gauge 부분의 크기가 1×2×5mm³인 판상형태로 제작하였으며 연마지 2000번까지 표면연마하였다. 인장시험은 Static Instron(Model 4206)을 이용하여 10⁻⁴/s의 변형속도로 상온과 1073K에서 수행하였다. 코팅실험시 모재는 균질화처리된 Ti-48Al조성의 ingot로부터 diamond cutter를 이용하여 10×10×3mm³의 크기로 가공한 후 0.25μm diamond paste까지 표면연마하였다. Al-21Ti-23Cr 합금조성의 target은 진공아크용해로를 이용하여 용해한 후 두께 8mm, 직경 76mmφ의 원판모양으로 가공하였다. 코팅층은 Fig. 1과 같은 RF magnetron sputtering 장치를 이용하여 초기진공도 5.3×10⁻⁴Pa 이하에서 기판의 온도를 올린 후에 0.8Pa의 Ar 분위기 하에

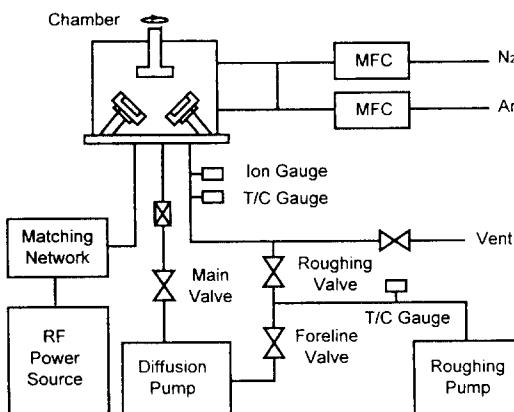


Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

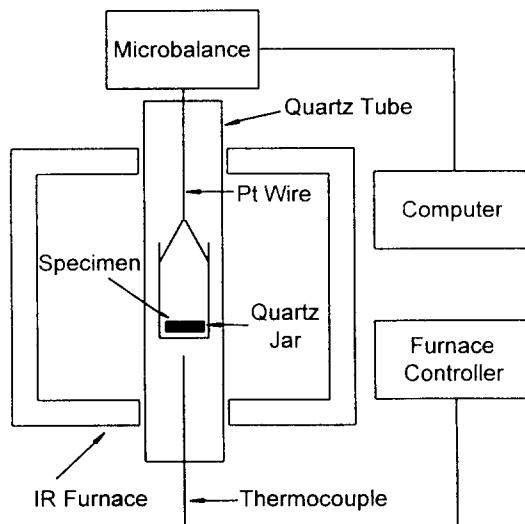


Fig. 2. Schematic diagram of isothermal oxidation test apparatus.

서 RF power 200W로 증착하였다.

반복산화시편은 두께 2mm, 지름 10mm의 원판모양으로 제조하였으며 연마지 800번까지 표면연마하였다. 반복산화시험은 box furnace를 이용하여 1273K에서 200시간(20시간/cycle)동안 대기중에서 수행하였다. 등온산화시험은 반사로(Research INC., Model E2-10) 및 천평(Sartorius, Model BP110S)을 이용하여 Fig. 2와 같이 제작된 장치에서 코팅된 시편을 quartz통 안에 넣어 1073K, 1173K 및 1273K에서 100시간동안 대기중에서 수행하였으며, 이때 천평을 컴퓨터와 연결하여 시편의 무게

증감이 시간의 변화에 따라 자동으로 입력되도록 전산 처리를 하였다. 증착된 박막의상을 분석하기 위하여 CuK_α 특성 X선에 의한 X선 회절 분석을 실시하였으며, 각 시편의 표면 및 단면의 성분분석을 위하여 EDS 및 WDS 분석을 실시하였다. 미세조직의 분석을 위해서 증착된 박막 및 산화된 시편을 0.25μm diamond paste까지 연마하고 Kroll 용액(2% HNO₃+1% HF+97% H₂O)으로 에칭한 후 주사형전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과

코팅재료의 선택

Fig. 3은 L1₂ 단상합금인 Al-25Ti-10Cr 합금과 L1₂ 기지에 Cr₂Al을 20% 정도 포함하는 Al-21Ti-23Cr 합금에 대한 상온 및 1073K에서의 인장시험 결과를 나타낸 것이다. 이 두 합금 모두 상온압축시험에서는 15% 이상의 높은 연신율을 얻을 수 있었던 조성이었으나²¹⁾,²²⁾, 인장시험 결과 상온에서는 항복이 일어나기 전에 파단되었고, 1073K에서는 약 2~3%의 소성변형을 일으킨 후 파괴되는 것으로 나타났다. 그러나 두 합금에서 나타난 인장특성을 비교해 보면 Al-21Ti-23Cr 합금이 Al-25Ti-10Cr에 비해 상온에서의 파괴강도 및 1073K에서의 항복강도와 연성이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 지난 연구보고에서 언급한 것과 같이 Al-25Ti-10Cr 합금은 재료내부에 다량의 pore를 포함하고 있는 반면 Al-21Ti-23Cr 합금에서는 Cr₂Al상의 석출로 인하여 재료내부에 pore가 소멸하였기 때문에 나타나는 결과^{21), 22)}로 판단된다. 따라서 이러한 미세조직의 차이는 재료의 제조 및 가공성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되는데, 실제로 Fig. 4에 도시한 두 합금의 ingot의 주조조직에서도 그 차이를 관찰할 수 있었다. 즉, Al-25Ti-10Cr 조성의 ingot는 매우 큰 응고수축과 다수의 표면균열이 발생하는 반면 Al-21Ti-23Cr 조성의 ingot에서는 약간의 응고수축만이 관찰되었다.

한편 내산화성실험 결과에서는 두 조성 모두 예상했던 것과 같이 매우 우수한 산화특성을 나타내었다. Fig. 5는 Al-25Ti-10Cr 합금과 Al-21Ti-23Cr 합금에 대하여 1273K에서 반복산화시험한 결과를 무게증량곡선으로 나타낸

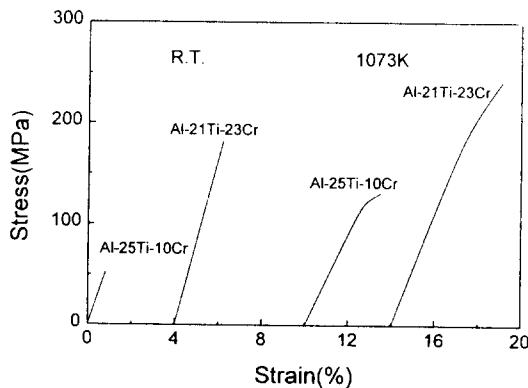


Fig. 3. Tensile stress-strain curves of Al-25Ti-10Cr and Al-21Ti-23Cr alloys at R.T. and 1073K.

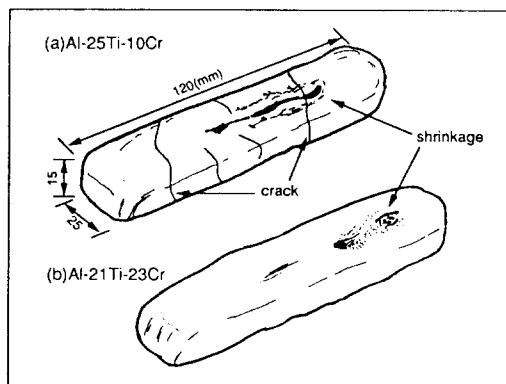


Fig. 4. Schematic diagram of ingot cast structure : (a) Al-25Ti-10Cr and (b) Al-21Ti-23Cr.

것으로 두 조성 모두 2cycle 이후에는 무게가 거의 일정하게 유지되는 안정된 산화거동을 보였으며, 표면에는 1~2 μm 정도의 치밀한 산화막이 형성되는 것으로 관찰되었다. 기존의 연구결과에서도 L1₂ 단상합금인 Al-25Ti-10Cr 합금은 우수한 내산화성을 가지고 있는 것으로 보고되어 있는데^[19, 20], Al-21Ti-23Cr합금도 Al-25Ti-10Cr합금과 거의 유사하게 우수한 내산화거동을 나타내었다. 따라서 기계적 성질, 산화거동 및 ingot의 주조조직 등을 모두 고려할 때 Al-21Ti-23Cr 합금조성이 RF magnetron sputtering법을 이용한 TiAl의 내산화코팅 재료로서 가장 적합한 것으로 판단되었다.

코팅조건의 결정

Table 1에는 본 실험에서 사용된 sputtering 조건을 나타내었다. RF magnetron sputtering

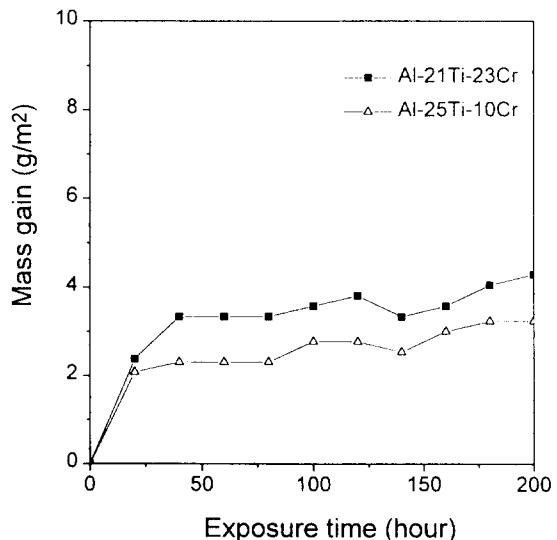


Fig. 5. Cyclic oxidation curves of Al-25Ti-10Cr and Al-21Ti-23Cr alloys at 1273K for 10cycles(200h).

Table 1. Conditions for the sputtering.

Base Pressure	$5.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
Deposition Pressure	0.8Pa
RF Power	200W
Substrate Temperature	573K~773K
Thickness of Coating	2.5 μm ~10 μm

법을 이용하여 Ti-48Al 모재위에 RF power 200W, 증착압력 0.8Pa 하에서 Al-21Ti-23Cr 합금조성을 코팅하였다. Fig. 6은 573K, 673K 및 773K의 증착온도에서 Ti-48Al 모재위에 2.5~3 μm 두께로 Al-21Ti-23Cr합금조성을 증착시킨 후 1173K에서 40시간동안 등온산화시험한 결과를 무게증량곡선으로 나타낸 것이다. 573K와 673K에서 코팅한 시편의 경우 무게증량곡선이 비교적 안정된 산화거동을 보이는 반면, 773K에서 코팅한 시편의 경우에는 18시간 이후에 무게증량곡선이 갑자기 증가하는 불안정한 산화거동을 나타내었다. 따라서 773K에서의 코팅을 제외시키고 573K과 673K에서 Ti-48Al 모재위에 Al-21Ti-23Cr합금조성을 약 10 μm 두께로 증착시킨 후, 코팅한 시편에 대하여 1173K에서 100시간동안 등온산화시험을 행하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 573K에서 코팅한 시편은 100시간까지 무게증량곡선이 parabolic하고 안정적인 내산화거동을 보이는 반면, 673K에서 코팅한 시편은 573K

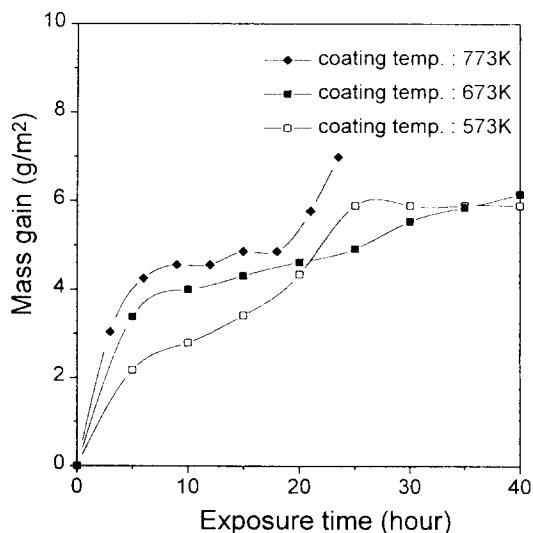


Fig. 6. Isothermal oxidation curves of Ti-48Al coated with Al-21Ti-23Cr films(3μm) at 1173K for 40h. Coating was performed at substrate temperatures of 573K, 673K and 773K, respectively.

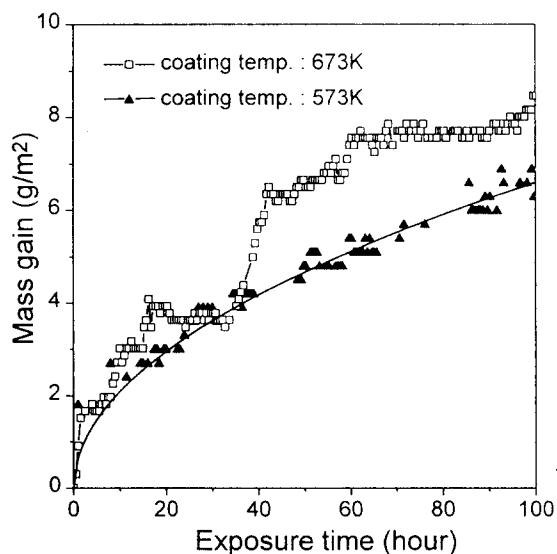


Fig. 7. Isothermal oxidation curves of Ti-48Al coated with Al-21Ti-23Cr films(10 μm) at 1173K for 100h. Coating was performed at substrate temperatures of 573K and 673K, respectively.

에서 코팅한 시편에 비해 100시간 후의 무게 증량이 약 25% 정도 크고, 동온산화거동도 34시간이 지나면서 무게증량곡선이 급격히 상승하는 불안정한 산화거동을 나타냈다.

Fig. 8은 573K와 673K에서 코팅된 시편에

대한 1173K에서의 등온산화시험 전후의 미세 조직을 나타낸 것이다. 573K에서 코팅된 시편의 경우, as-coated상태에서의 코팅층은 비교적 치밀하고 모재와 완전히 접합되어 있었으며, XRD분석결과 코팅층은 결정화되지 않은 비정질인 것으로 나타났다. 그러나 코팅과정에서 형성된 비정질의 코팅층은 1173K의 등온산화시험 과정에서 결정화가 진행되어 XRD와 EDS분석결과 $L_{1.5}$ 와 $C_{11.5}(Cr_2Al)$ 의 2상조직이 형성되었다. 또한, 코팅층 위에는 치밀한 산화물층이 형성되었고 모재와 코팅층과의 계면 및 코팅층 내부에서는 산화물이 관찰되지 않았다. 한편, 673K에서 코팅한 시편의 as-coated상태에서의 코팅층은 573K에서 코팅한 경우와는 달리 결정화되었으며, XRD분석결과 (111)방향으로 우선배향된 주상조직이 확인되었다. 또한, 등온산화시험 후 이러한 주상조직은 재결정되어 소멸되었고 내부산화물이 표면에 수직한 방향으로 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 따라서 573K에서 코팅된 시편이 673K에서 코팅된 시편에 비해서 우수한 고온내산화성을 나타내는 코팅층을 갖게 되는 것으로 판단되었다.

Al-21Ti-23Cr/Ti-48Al의 내산화거동

이상의 실험결과로부터 결정된 코팅조건(200W, 0.8Pa, 573K)으로 중착된 코팅층이 예상사용온도(1073K~1273K)에서 나타내는 산화거동을 조사하기 위하여, Ti-48Al 모재위에 Al-21Ti-23Cr을 약 10μm 두께로 코팅한 후 1073K, 1173K 및 1273K에서 100시간의 등온산화시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 무게증량곡선으로 나타내었다. 이때 비교를 위하여 코팅하지 않은 Ti-48Al 모재의 1273K에서의 등온산화시험 결과도 함께 나타내었다. 코팅된 시편의 산화거동은 각각의 온도에서 100시간까지 모두 안정적인 parabolic형태의 무게증량곡선을 나타냈으며, 특히 1273K에서도 무게증량은 낮은 온도에 비해 다소 증가하는 경향을 나타내었으나 100시간 경과시까지도 안정적인 parabolic형태를 유지하였다. Al-21Ti-23Cr코팅은 TiAl의 내산화성 개선에 매우 효과적인 것으로 판단되었다.

Fig. 10의 (a)(d), (b)(e) 및 (c)(f)는 각각 1073K, 1173K 및 1273K에서 산화시험 후의 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. Fig. 10의

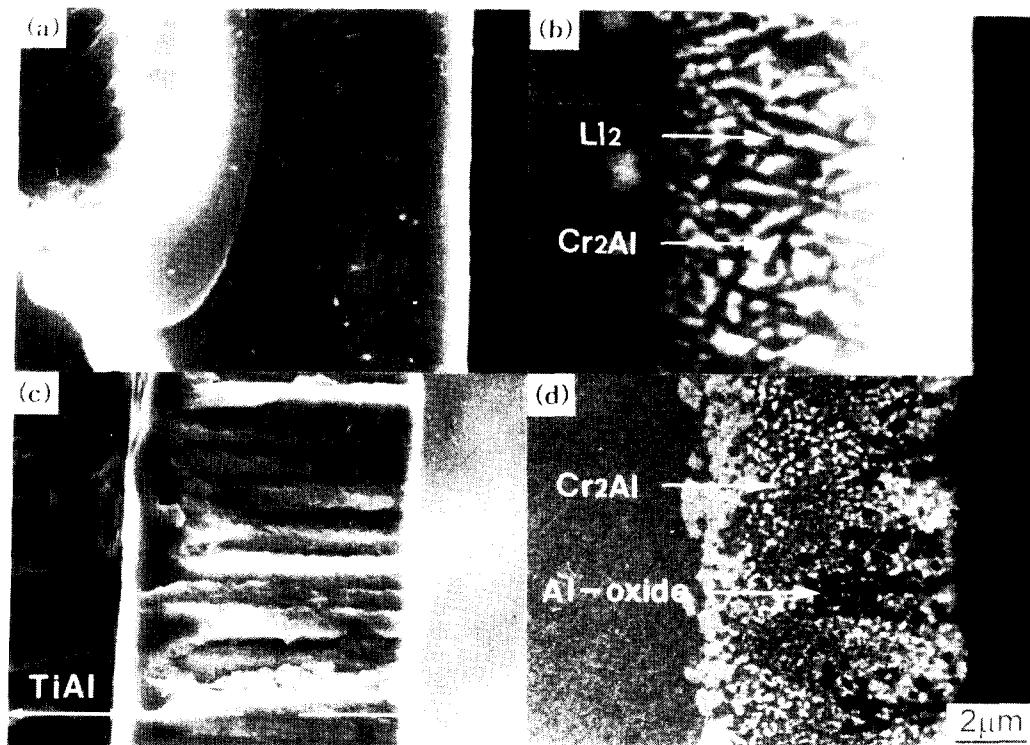


Fig. 8. Fractured edges of (a),(b) as-coated Al-21Ti-23Cr/Ti-48Al and (c),(d) oxidized at 1173K for 100h. Coating was performed at substrate temperatures of (a),(c) 573K and (b),(d) 673K, respectively.

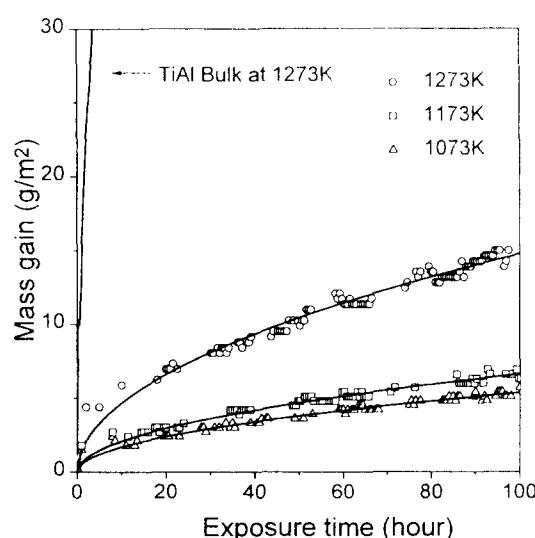


Fig. 9. Isothermal oxidation curves of Ti-48Al coated with Al-21Ti-23Cr films(10μm) and without the coating at 1073K, 1173K and 1273K for 100h.

(a), (b) 및 (c)는 코팅층 표면에 형성된 산화층을 관찰하기 위하여 고배율($\times 20,000$)로 활

영한 것이고, (d), (e) 및 (f)는 코팅층의 미세 조직을 관찰하기 위하여 저배율($\times 4,000$)로 활용한 것이다. Fig. 10의 (a), (b) 및 (c)에서와 같이, 등온산화시험 후 코팅층의 표면에 치밀한 산화물이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며 산화층의 두께는 약 $0.2\sim0.5\mu\text{m}$ 정도로서 산화시험 온도의 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 나타내었다. WDS분석결과 코팅층 내부에서의 산소 농도는 코팅층과 모재와의 계면에서보다 다소 낮은 것으로 나타났는데, 이것은 코팅하기 전 모재의 표면에 흡착되어 있던 친류 산소의 양에 의한 것으로 판단되며, 코팅층 표면에 치밀한 산화물층이 형성되어서 외부로부터의 산소 확산을 효과적으로 억제하였기 때문에 나타나는 결과로 판단된다. 1073K와 1173K에서 등온산화시험을 실시한 시편의 경우, 코팅층은 $\text{L}1_2$ 상과 $\text{C}11_{\text{b}}(\text{Cr}_2\text{Al})$ 으로 이루어진 2상조직이었으며 코팅층과 모재 사이에는 Al_2Ti 상이 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 또한 1173K에서 산화시험을 실시한 시편에서는 WDS분석결과 코팅층과 모재 사

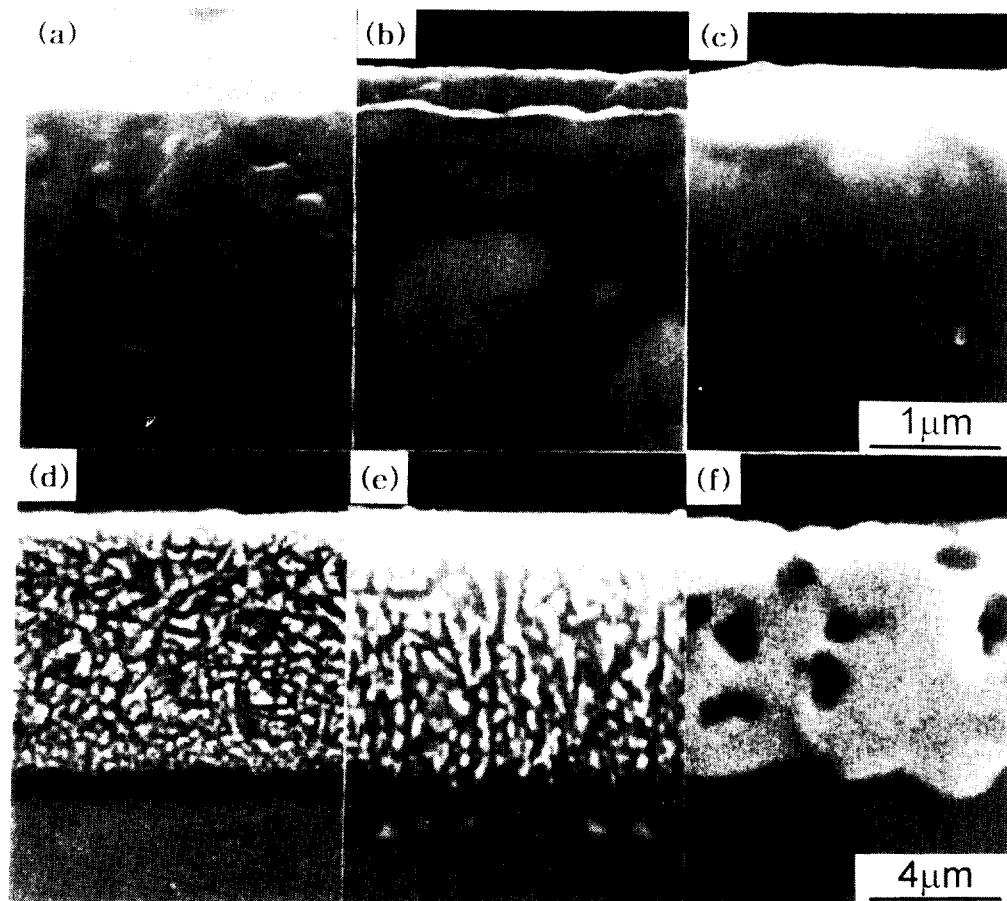


Fig. 10. Cross section of Al-21Ti-23Cr/Ti-48Al oxidized at (a),(d) 1073K, (b),(e) 1173K and (c),(f) 1273K for 100h, respectively.

이에 Al_2Ti 상과 함께 TiAlCr 상이 부분적으로 생성되어 있음을 확인하였다. 이와는 달리 1273K에서 내산화실험을 수행한 시편의 코팅층에는 TiAlCr 기지에 $\text{L}_{1.5}$ 상이 부분적으로 형성되는 것으로 관찰되었으며, 코팅층과 모재 사이에는 1073K 및 1173K와 동일하게 얇은 Al_2Ti 상의 영역이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 한편, 코팅층과 모재와의 계면의 형태는 1073K와 1173K에서는 Fig. 10(d) 및 (e)에서와 같이 수평한 형태가 유지되고 있는 반면, 1273K에서는 그 계면에 심한 굴곡이 형성되는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 모재와 코팅층간에 원소들의 확산이 활발히 진행된 결과로 판단된다.

4. 고 칠

573K에서 증착되어 치밀한 비정질의 코팅층이 형성된 시편은 673K에서 주상조직을 가지는 결정질의 코팅층이 형성된 시편보다 더욱 우수한 내산화성을 나타내었으며, 이러한 결과는 3.2절에서 언급한 것과 같이 코팅층의 미세구조 차이 때문인 것으로 판단된다. 673K에서 증착된 시편은 Fig. 8에서와 같이 산화시험 동안 산소가 주상조직의 계면을 따라 침투하여 코팅층의 Al원자와 결합하여 표면에 수직한 방향으로 내부산화물이 형성되었다. 또한, 표면산화층 및 내부산화물의 형성과정에서 Al원자는 코팅층의 표면 및 주상조직의 계면으로, Cr원자와 Ti원자는 Al원자와 반대 방향으로 이동하게 되어 코팅층 후면에, Cr원자의

양이 상대적으로 증가하므로써, Cr_2Al 상이 집중적으로 형성되기 때문에 전체적으로 불균일한 미세조직을 나타내는 것으로 생각된다. 반면, 573K에서 코팅을 실시한 경우에는 등온산화시험 중에 증착시 비정질이었던 코팅층의 결정화가 진행되어서 $\text{L}1_2$ 상과 $\text{C}11_b(\text{Cr}_2\text{Al})$ 상으로 이루어진 2상조직을 형성하며, 코팅층 표면에 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되는 것으로 나타났다. 또한 결정화과정에서 박막이 부분적으로 파괴되는 것으로 보고된 비정질 Si_3N_4 코팅¹⁷⁾과는 달리, 본 연구에서 사용된 Al-21Ti-23Cr 코팅층의 경우에는 균열의 발생이 관찰되지 않았다. 따라서 Ti-48Al위에 Al-21Ti-23Cr 합금조성을 코팅한 경우에는, 증착시에는 치밀한 비정질의 코팅층이 형성되며 이러한 코팅층이 산화시험 중에 결정화되어 균일한 2상조직이 형성되는 것이 우수한 내산화성을 얻을 수 있는 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

Al-21Ti-23Cr을 코팅한 시편은 Fig. 9에서와 같이 1273K까지도 우수한 내산화성을 유지하는 것으로 판단되는데 이는 Fig. 10에서와 같이 산화시험 중에 코팅층 표면에 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 산화시험 후의 미세조직은 1073K와 1173K의 경우에는 $\text{L}1_2$ 상 기지에 $\text{C}11_b$ (Cr_2Al)이 석출되어 있는 2상조직을 나타내지만, 1273K의 경우에는 Ti원자의 농도가 상대적으로 높은 TiAlCr기지상에 $\text{L}1_2$ 상이 부분적으로 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 이러한 TiAlCr 상은 Fig. 9에 도시한 것과 같이 온도가 증가함에 따라 산화가 급속하게 진행되어 Al원자의 소모량이 증가하는 한편, 코팅층과 모재 사이에는 활발한 확산이 진행되어서 모재의 Ti 원자가 코팅층으로 확산되었기 때문에 형성된 것으로 생각된다. 이러한 확산현상은 Fig. 10(f)에서와 같이 코팅층과 모재와의 계면형태가 심하게 휘어지는 것으로도 확인할 수 있다. 한편 이렇게 형성된 TiAlCr상의 내산화특성은 그 조성에 따라서 약간의 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다. Brady 등의 최근의 연구 결과²³⁾에 의하면 Al-rich TiAlCr상(Al-31Ti-27Cr)은 1073K 및 1273K에서 모두 우수한 내산화성을 나타내는 반면에, Ti 및 Cr 양이 약간씩 증가된 Al-34Ti-29Cr 조성의 TiAlCr상은 1073K에서는 우수한 내산화성을 보

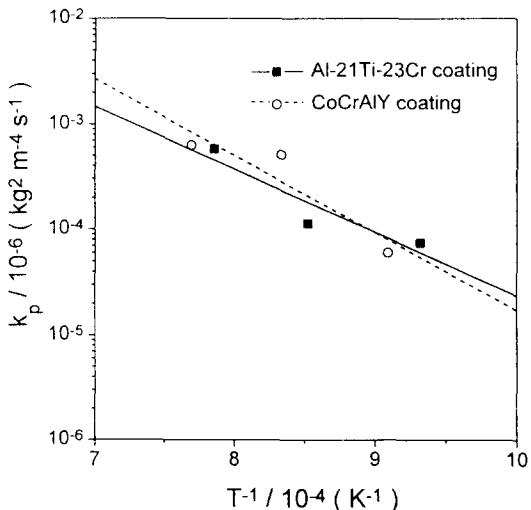


Fig. 11. Summary of the parabolic rate constants for the oxidation of Ti-48Al coated with Al-21Ti-23Cr film and TiAl with CoCrAlY film¹²⁾.

이지만 1273K에서는 내산화성이 급격히 감소하는 것으로 보고되었다. 본 연구에서 형성된 TiAlCr상의 조성은 Al-32Ti-27Cr으로서 우수한 내산화성을 보이는 Al-rich TiAlCr과 거의 비슷한 조성이고, 또한 이 조성은 Al-Ti-Cr 합금계에서 보호성이 있는 Al_2O_3 를 형성하는 합금조성의 영역²⁴⁾내에 속하는 점을 고려할 때 본 실험에서 증착된 코팅층은 산화가 100시간 이후로 진행되어도 안정적인 산화거동을 보일 것으로 예측된다.

본 연구에서 수행한 Al-21Ti-23Cr 코팅의 산화특성과 미세구조를 기존에 보고된 CoCrAl 코팅¹⁴⁾ 및 CoCrAlY 코팅¹²⁾의 연구결과와 비교해 보면 Al-21Ti-23Cr 코팅층은 Ti-48Al 모재를 1273K까지 산화로부터 효과적으로 보호할 수 있다고 판단되며, 이것은 재료의 내산화성을 예측할 수 있는 rate constant k_p 값의 비교에서 잘 설명할 수 있다. Fig. 11은 Fig. 9의 무게증량곡선으로부터 k_p 값을 구하여 온도에 따른 Arrhenius plot을 한 것이다. 이 직선의 기울기로부터 계산된 Al-21Ti-23Cr/Ti-48Al의 산화에 대한 활성화에너지($142\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)는 비교적 안정된 산화거동을 보이는 것으로 보고된 CoCrAlY를 코팅한 경우의 활성화에너지($143\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹²⁾와 거의 유사한 값을 가지며, 또한 1273에서 100시간 동온산

화시험 후의 무게증량도 약 $15\text{g}/\text{m}^2$ 으로서 CoCrAlY 코팅¹²⁾의 $17\text{g}/\text{m}^2$ 과 유사한 값을 나타내었다. 그러나 Al-21Ti-23Cr을 코팅한 경우의 활성화에너지는 우수한 내산화성을 보이는 CoCrAl 코팅에서의 활성화에너지($214\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁴⁾보다는 매우 작은 값을 나타내었다. 한편, 치밀한 Al_2O_3 층을 형성하는 것으로 보고된 CoCrAl 코팅의 경우에는, 1300K에서의 산화시험 후 주상조직의 계면을 따라 많은 기공이 형성되며, 이러한 기공은 산화가 진행됨에 따라서 산화층과 코팅층간의 계면 및 코팅층과 모재와의 계면으로 이동¹⁴⁾하여 각 계면의 결합력을 약하게 할 가능성이 있다. 그러나 본 실험에서 사용된 Al-21Ti-23Cr 코팅의 경우에는 고온산화시험 중에 비정질에서 2상조직을 가진 결정질로 변환된 시편에서 기공이 전혀 관찰되지 않았다. 이와 같은 산화시험동안 형성된 산화층은 CoCrAl 코팅의 경우에는 산화시 발생한 응력으로 인해 크게 훑어져 있는 반면¹⁴⁾, 본 실험에서 수행한 Al-21Ti-23Cr 코팅의 경우에는 Fig. 10에서와 같이 100시간 산화시험 후에도 거의 평탄한 산화층이 유지되는 것으로 관찰되었다. 따라서 산화가 계속 진행될 경우 Al-21Ti-23Cr 코팅이 CoCrAl 코팅보다 한층 더 안정된 고온산화거동을 보일 것이라고 예측된다. 이상의 실험결과를 종합해 볼 때, 본 실험에서 사용한 Al-21Ti-23Cr조성의 금속간화합물을 TiAl의 코팅재료로 적용할 경우, 내산화특성면에서는 기존에 보고되어 있는 우수한 내산화성 코팅재료들과 유사한 정도의 내산화성을 나타내지만, 장시간의 반복사용시 발생하는 열응력에 의한 계면분리현상 등을 고려하면 모재와의 접합성이 우수한 본 소재가 더욱 적합한 코팅재료로 사용될 수 있을 것으로 판단되며 이 점을 보다 명확하게 하기 위해서는 현재 코팅된 시편에 대한 반복산화시험이 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

RF magnetron sputtering법을 이용하여 Ti-48Al 모재위에 Al-21Ti-23Cr을 증착시킨 결과 RF power 200W, 증착압력 0.8Pa의 증착조건으로, 증착온도 573K에서 치밀한 비정질로 코팅된 시편이 673K에서 주상조직을 가지는 결정질로 코팅된 시편보다 더욱 우수한 내산

화성을 나타내었다. 또한, 573K에서 코팅된 시편에 대하여 1073K, 1173K 및 1273K에서 각각 100시간 등온산화시험을 행한 결과, 무게증량곡선은 각각의 온도에서 parabolic law를 따르는 안정된 산화거동을 나타내었으며, 이와 같은 우수한 고온내산화특성은 표면에 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되기 때문에 나타나는 결과라고 판단된다. 코팅층의 기지조직은, 1173K 이하에서의 등온산화시험 후에는 Ll_2 결정구조의 $(\text{Al}, \text{Cr})_3\text{Ti}$ 이 형성되었으나 1273K에서는 TiAlCr 상이 형성되었으며, 또한 1273K에서의 무게증량은 1173K 이하의 온도에서 시험한 경우에 비하여 다소 크게 증가하는 경향을 나타내었다. TiAl 합금에 대한 기존의 CoCrAl 코팅 및 CoCrAlY 코팅의 연구결과와 비교해 볼 때 Al-21Ti-23Cr 코팅은 1273K까지 한층 더 우수한 고온내산화특성이 유지될 수 있는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 1995년도 특정연구과제(과제번호 95-0300-10-01-3)로서 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. W. Kim and F. H. Froes, High Temperature Aluminides & Intermetallics(ed. S. H. Huang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler), p. 465, TMS, Warrendale, Pa., (1990).
2. T. G. Nieh and J. N. Wang, Scripta Metall. Mater., **33**, 1101 (1995).
3. Y. W. Kim and D. M. Dimiduk, JOM, **43**, 40 (1991).
4. S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schütze, Oxid. Met., **38**, 425 (1992).
5. S. A. Kekare, D. K. Shelton and P. B. Aswath, Structural Intermetallics(ed. R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal), p. 325, TMS, Champion, Pa., (1993).
6. B. G. Kim, G. M. Kim and C. J. Kim, Scripta Metall. Mater., **33**, 1117 (1995).

7. Y. Shida and H. Anada, Mater. Trans. JIM, **35**, 623 (1994).
8. H. Anada and Y. Shida, Mater. Trans. JIM, **36**, 533 (1995).
9. K. Maki, M. Shiota and M. Sayashi, Mater. Sci. Eng., **A153**, 591 (1992).
10. H. Mabuchi, T. Asai and Y. Nakayama, Scripta Metall., **23**, 685 (1989).
11. S. C. Kung, Oxid. Met., **24**, 217 (1990).
12. S. Taniguchi, N. Asanuma, T. Shibata, F. Wang, H. Lou and W. Wu, J. Japan Inst. Metals, **57**, 781 (1993).
13. J. L. Smialek, J. A. Nesbit, W. J. Brindley, M. P. Brady, J. Doychak, R. M. Dickerson and D. R. Hull, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI (ed. J. Horton, I. Baker, S. Hanada, R. D. Noebe and D. S. Schwartz), p. 1273, MRS, Pittsburgh, Pa., (1995).
14. S. Taniguchi, T. Shibata, N. Asanuma, H. Lou, F. Wang and W. Wu, Oxid. Met., **39**, 457 (1993).
15. M. Yoshihara, R. Tanaka, T. Suzuki and M. Shimizu, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV (ed. L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler), p. 975, MRS, Pittsburgh, Pa., (1991).
16. S. Taniguchi, T. Shibata, A. Murakami and K. Chihara, Oxid. Met., **42**, 17 (1994).
17. S. Taniguchi, T. Shibata, T. Yamada, X. Liu and S. Zou, ISIJ International, **33**, 869 (1993).
18. S. Taniguchi, T. Shibata and K. Takeuchi, Mater. Trans. JIM, **32**, 299 (1991).
19. K. Hirukawa, H. Mabuchi and Y. Nakayama, Scripta Metall. Mater., **25**, 1211 (1991).
20. L. J. Parfitt, J. L. Smialek, J. P. Nic and D. E. Mikkola, Scripta Metall. Mater., **25**, 727 (1991).
21. 박정용, 오명훈, 위당문, 三浦誠司, 三島良直, 한국재료학회지, **4**, 906 (1994).
22. J. Y. Park, M. H. Oh, D. M. Wee, S. Miura and S. Mishima, Gamma Titanium Aluminides (ed. Y. W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi), p. 377, Warrendale, Pa., (1995).
23. M. P. Brady, J. L. Smialek and D. L. Humphrey, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI (ed. J. Horton, I. Baker, S. Hanada, R. D. Noebe and D. S. Schwartz), p. 1309, MRS, Pittsburgh, Pa., (1995).
24. G. H. Meier, N. Birks, F. S. Pettit and H. J. Grabke, Structural Intermetallics (ed. R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal), p. 325, TMS, Champion, Pa., (1993).