

## Ti-(42, 44)%Al 합금의 고온내산화성에 미치는 Nb, V 및 Cr의 영향

이영찬 · 김미현 · 김성훈 · 이원욱 · 백종현\* · 이동복

성균관대학교 금속재료공학부

\*한국가스공사 연구개발원

### Effect of Nb, V and Cr on the High Temperature Oxidation of Ti-(42, 44)% Al Alloys

Y. C. Lee, M. H. Kim, S. H. Kim, W. W. Lee, J. H. Baek\* and D. B. Lee

School of Metallurgical & Materials Eng., Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

\*R&D Center, Korea Gas Corporation, Ansan 425-150

(1999년 6월 1일 받음, 1999년 8월 26일 최종수정본 받음)

**초 록** 6종류의 조성을 가진 TiAl계 합금, 즉 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V 및 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr을 아크용해법으로 제조한 후, 이들의 산화성질을 조사하였다. 700, 800 및 900°C의 대기중, 50시간동안의 등온 및 반복 산화실험으로부터, 산화저항은 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V 및 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr의 순으로 증가함을 알 수 있었다. 내산화성면에서 V은 해로운 원소이고 Cr은 유익한 원소이었다. 산화중 모든 모재 구성원소는 외부확산하였고 분위기중으로부터의 산소는 내부확산하는 상호확산이 관찰되었으며, 생성되는 산화물은 최외각 TiO<sub>2</sub>층, 상부 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층 및 하부 TiO<sub>2</sub>-잉여층으로 이루어진 3층 산화물구조로 구성되어 있었다.

**Abstract** Alloys of TiAl with six different compositions, i. e., Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V and Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr, were manufactured by arc-melting, and their oxidation behavior was studied. Both isothermal and cyclic oxidation tests were performed at 700, 800 and 900°C in air for 50hr. The oxidation resistance increased in the order of Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V and Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr. It was found that V was a deleterious element, while Cr was a beneficial element in terms of oxidation resistance. During oxidation, a simultaneous interdiffusion was observed. All the constituent elements in the base alloys diffused outward, whereas oxygen from the atmosphere diffused inward, to form triple oxide layers composed of an outermost TiO<sub>2</sub> layer, upper (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mixed layer, and lower TiO<sub>2</sub>-rich layer.

### 1. 서 론

저밀도, 고용용점 및 우수한 고온강도 등의 여러 장점을 지닌  $\gamma$ -TiAl 합금을 고온의 열악한 부식성 분위기에 노출되는 가스터빈, 자동차 엔진부품 등에 사용하기 위해 최근 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나, 이 합금의 실용화에 장애가 되는 가장 큰 문제점은 나쁜 저온인성, 고온가공(hot working)의 어려움 및 고온에서의 나쁜 내산화성이다.<sup>2)</sup>

나쁜 저온인성은 TiAl합금의 항복강도,  $\sigma_y$ 가 파괴강도,  $\sigma_f$ 와 차이가 거의 없어 결정립계 파괴가 아니고 다양한 면을 따르는 벽개파괴가 인장시험시 발생하기 때문이다. 고온난가공성은 TiAl이 무척 단단하고 취성이 있기 때문에 고온압연, 압출, 단조시 일상적인 속도로 가공하면 재료는 변형 없이 쉽게 파괴되어 버린다. 또한, TiAl은 50% 정도의 Al을 함유하고 있지만 기존의 Fe-, Co- 및 Ni-계 합금과는 달리 내산화성이 나쁜 이유는 고온에서 Ti산화물과 Al산화물의 열역학적 안정성이 거의 비슷하여 산화시 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막이 형성되지 않고 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층이 형성되기 때문이다.<sup>3,4)</sup>

한편,  $\gamma$ -TiAl 합금의 기계적 성질은 화학조성과 미세조직에 크게 좌우되는데, (5~15%)의  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 상과 나머지 분율의  $\gamma$ -TiAl상을 갖는 2상조직의 Ti-48Al 합금이 가장 좋은 인성을 가짐이 밝혀졌다.<sup>5)</sup> 모재내에서  $\alpha_2$ 분산상은 결정립을 미세화시켜 응력집중에 의한 벽개파괴를 방지하는 중요한 역할을 한다. 따라서, 기존의 연구는 Ti-(45-48)Al 합금에 집중되어 왔다. 특히, 이들 2상조직에 소량의 V, Cr 및 Nb를 첨가하면 인성이 증진되고, 고용경화에 의해 재료가 강화됨이 보고되었다.<sup>5)</sup> 구체적으로, 1980년대 후반부터는 세계적으로 Ti-48Al-2Nb-2Cr 표준 조성을 기본으로 하는 각종 TiAl계 합금이 상용화를 위해 개발되고 있다. 예를 들어, 미국 GE의 Alloy 204b는 Ti-46.2Al-xCr-y(Ta,Nb), UES의 Alloy K5는 Ti-46.5Al-2Cr-3Nb-0.2W이고, 차세대 합금으로 연구되고 있는 조성은 Ti-(46-47.5)Al-2Cr-y(Nb, Ta)이다.<sup>2)</sup>

그러나,  $\gamma$ -TiAl 합금내의 Al함량이 많을수록 취약해지므로 최근에는 인성을 증진시키기 위해 Al함량을 감소시킨 Ti-(42-44)Al-(2-4)Nb-(2-4)(V, Cr) 합금에 대해 미세조직 제어와 기계적 성질 평가에 중점을 두어 연구를 진행중이다.<sup>6)</sup> 이 합금은 기존의 Ti-48Al-2Nb-2Cr 합금과

비교하여 고온 가공성은 좋으나 인성은 나쁜 특징을 갖고 있다. 이를 상용 Ti합금의 경우와 비교하면, Ti합금은 저온 안정상  $\alpha$ -Ti와 고온 안정상  $\beta$ -Ti의 두 종류로 구별되며,  $\beta$ -Ti합금은  $\alpha$ -Ti합금과 비교하여 고온 가공성은 아주 좋으나 인성은 나쁜 것과 유사하다. 따라서, Ti-(42-44)Al-(2-4)Nb-(2-4)(V, Cr)합금과 표준조성인 Ti-48Al-2Nb-2Cr합금의 선택은 사용목적에 따라 수요자가 지정할 수 있을 것이다. 이에, 본 연구에서는 현재 일본에서 개발 중인 Ti-(42-44)Al-(2-4)Nb-(2-4)(V, Cr)합금의 내산화성을 평가하고, 산화기구를 규명하고자 하였다. 기존의 연구와 비교하여 본 연구의 차이점은 첫째, 합금내의 낮은 Al함량이다. 기존의 고온산화에 관한 연구는 Ti-48Al부근에 집중되어 왔고, Ti-(42-44)Al에 대해서는 아직까지 체계적으로 수행되지 않았다. 둘째, Ti-Al-(Nb 또는 Cr 또는 V)과 같은 3성분계 합금의 고온산화에 관한 연구<sup>7-9)</sup>는 다수 있으나, 아직까지 Ti-Al-Nb-(Cr, V)과 같은 4성분계 합금의 고온산화에 관한 연구는 거의 수행되지 않았다.

## 2. 실험 방법

고순도의 금속괴 (Ti=99.8%, Al=99.97%, Nb=99.6%, V=99.5%, Cr=99.92%)를 아르곤 분위기하에서 아크용해하여 다음의 공칭조성을 갖는 6종류의 시편, 즉 4종류의 Ti-Al-Nb-V 시편 (Ti-42Al-4Nb-2V, Ti-42Al-2Nb-4V, Ti-44Al-4Nb-2V, Ti-44Al-2Nb-4V)과 2종류의 Ti-Al-Nb-Cr 시편 (Ti-42Al-4Nb-2Cr, Ti-44Al-4Nb-2Cr)을 제조하였다. 아크용해는 불순물 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지하기 위하여 각 시편을 4회 뒤집으면서 용해하여 지름이 약 4.5cm 정도인 타원형 시편을 제조하였다. 약 100g 정도의 제조된 시편을 고진공 분위기하에서 1100°C, 7일간 균질화처리한 후 노냉하였다. 균질화된 시편을 wire 방전가공기를 이용하여 1×1×0.1cm<sup>3</sup> 크기로 절단한 후, 일부는 모재조직을 관찰하기 위하여 (물 96%, HF 1%, HNO<sub>3</sub> 3%) 용액에서 에칭하여 광학현미경으로 조사하였으며, 나머지는 산화시험에 이용하였다. 산화시험직전 시편을 SiC연마지 #1000까지 연마하고 아세톤 용액에서 5분간 초음파 세척한 후 알코올로 세정하였다.

산화시험은 대기중 700, 800, 900°C의 세 실험온도로 각각 유지된 머플로를 이용하여 다음 2가지 방법으로 행하였다. 첫 번째 방법은 6종류의 시편을 노내에 장입한 후 상이한 온도에서 일정시간 동안씩 등온산화시켜, 시편의 산화량을 10<sup>-6</sup>g의 정밀도를 가진 미세저울을 이용하여 측정함으로써 이루어졌으며, 한번 산화된 시편은 다시 노내로 장입하여 재산화시키지 않았다(그림 3 (a)-(c) 참조). 두 번째 방법은 6종류의 시편 모두를 동시에 노내에 장입한 후 일정시간 동안씩 등온산화시킴을 반복하는 반복 산화실험으로서, 계속되는 열 충격에 대한 생성된 산화막의 저항성, 즉 산화막의 밀착성을 주로 조사하기 위함이었다(그림 4 (a)-(b) 참조).

산화시험후 생성된 산화막은 주사전자현미경(SEM),

Energy-Dispersive Spectrometer(EDS) 및 X-선 회절기 등을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1의 (a)와 (b)는 각각 제조된 Ti-Al-Nb-V 합금과 Ti-Al-Nb-Cr 합금의 대표적인 모재 미세조직사진으로서, 모재는 균질화 열처리시 생성된 단상  $\gamma$ -TiAl과 남아 있는 급냉조직인 ( $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl)의 라멜라조직<sup>1)</sup>의 두 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 라멜라 간격은 열처리시 냉각속도가 빠를수록 좁아지는데, 균질화처리후 동일한 속도로 노냉된 본 실험의 경우 Ti-Al-Nb-V 합금보다는 Ti-Al-Nb-Cr 합금의 경우가 상이한 첨가합금원소의 영향에 의하여 전반적으로 라멜라가 조대하였다.

대표적인 X-선 분석 결과를 나타낸 그림 2에서, 제조된 모든 6종류의 시편은  $\gamma$ -TiAl상의 분율이  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al상보다 크며, 특히, Ti-Al-Nb-Cr 합금에서는 그림 2(b)에 나타낸 바와 같이 Al<sub>67</sub>Cr<sub>8</sub>Ti<sub>25</sub>석출물<sup>10)</sup>이 소량 존재함을 알 수 있었다. Al<sub>67</sub>Cr<sub>8</sub>Ti<sub>25</sub> 화합물은 여러 종류의 Ti-Al계 금속간 화합물중 가장 우수한 내산화성을 나타내는 Al<sub>3</sub>Ti와 비슷한 내산화성을 가지고 있고, 고온산화시 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호 피막만으로 산화물이 구성되어 있어 차세대 고온구조용 재료로 제시되고 있다.<sup>10)</sup>

그림 3의 (a), (b), (c)는 각각 공기중 800, 900, 1000°C의 세 온도에서 일정시간동안 시편을 등온산화시켰을 때의 시편 표면적당 무게증가량,  $\Delta W/A$ , 대 시간,  $t$ 의 관계

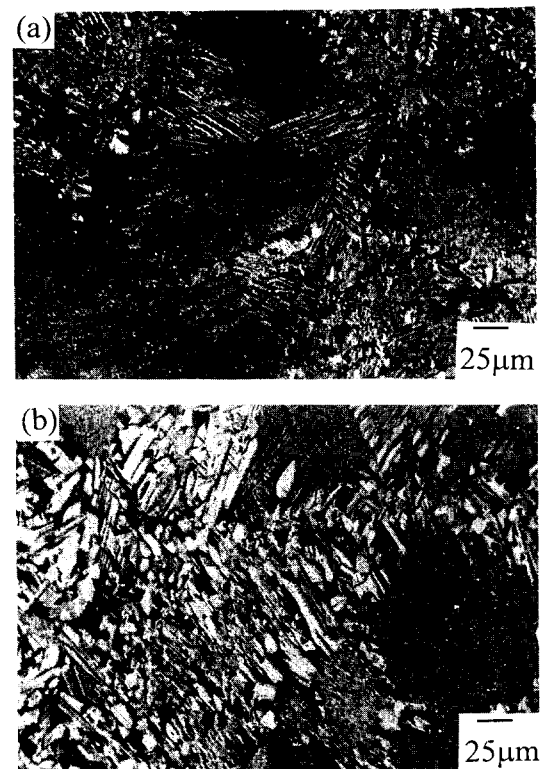


Fig. 1. SEM photographs of the prepared specimens. (a) Ti-42Al-2Nb-4V, (b) Ti-42Al-4Nb-2Cr

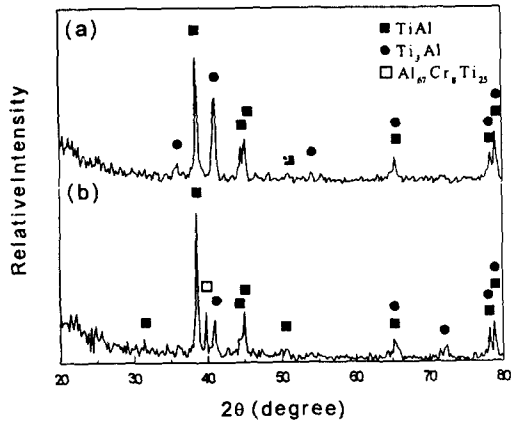


Fig. 2. XRD patterns of the prepared specimens. (a) Ti-44Al-2Nb-4V, (b) Ti-44Al-4Nb-2Cr

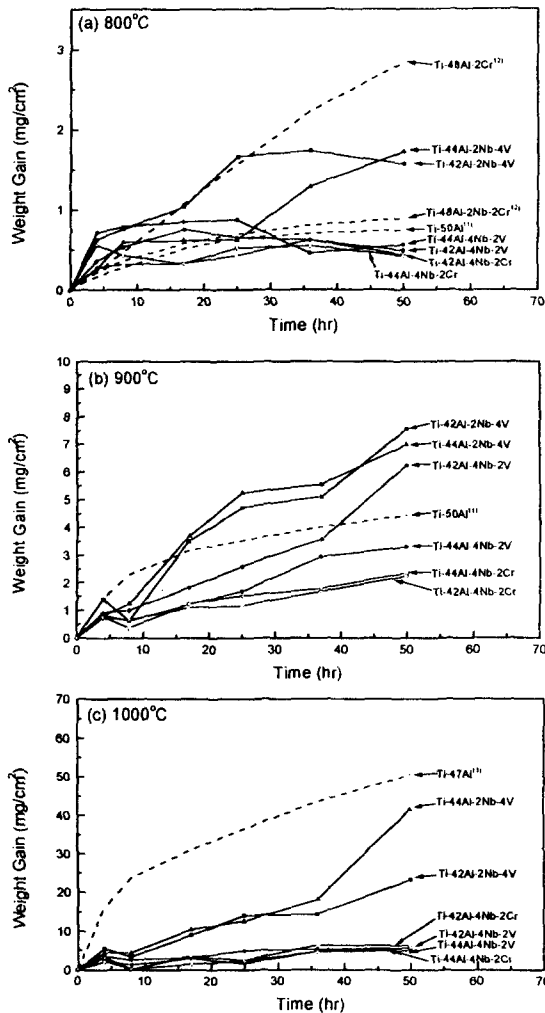


Fig. 3. Weight gain vs. time curves during isothermal oxidation for up to 50hr in air. (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C

를 나타낸 것이다. 그림 3 (a)-(c)에서 모든 시편은 산화 시험 완료후 무게를 측정하기 위하여 노 밖으로 끄집어 낼 때 1회 열 충격을 받았으며, 기본적으로는 등온 산화실험에서 얻을 수 있는 무게변화량 값과 유사하다. 실험시 시편을

알루미늄 도가니에 넣어 산화시켰으며, 박리된 산화물까지 포함하여 무게변화량을 측정하였다. 참고로 문헌상의 다른 Ti-Al계 합금의 등온산화 무게 곡선<sup>11~13)</sup>도 삽입하였다.

그림 3(a)의 800°C에서 모든 시편은 전반적으로 작은 무게증량을 나타내지만, Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V 시편은 Ti-50Al<sup>11)</sup> 및 표준조성인 Ti-48Al-2Nb-2Cr<sup>12)</sup>보다 큰 무게 증량이 일어나서 내산화성이 우수하지 않음을 알 수 있다. Ti-Al 이성분계에서는 소량 (2-5%) 첨가된 Cr은 비보호피막인 TiO<sub>2</sub>의 형성을 촉진시켜 TiAl합금의 내산화성을 크게 감소시키는 잘 알려진 사실로서,<sup>8)</sup> Ti-50Al<sup>11)</sup>보다 Ti-48Al-2Cr<sup>12)</sup>의 내산화성이 크게 저하되어 있다. 그러나, Ti-Al 이성분계에서 Nb를 (1-10%) 정도 첨가하면 보호피막인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성을 촉진시켜 내산화성을 크게 증진시킴도 잘 알려진 사실로서,<sup>7)</sup> Nb가 추가로 첨가된 Ti-48Al-2Nb-2Cr의 내산화성은 Ti-48Al-2Cr보다 훨씬 우수함을 알 수 있다.

900°C에서의 등온 산화실험 결과인 그림 3(b)에서도 전반적으로 무게증량은 증대되었으나, 그림 3(a)의 경향과 유사하다. 즉, V이 가장 많이 첨가된 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V의 내산화성이 가장 나쁘고, Ti-50Al과 유사한 내산화성을 가지는 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V는 중간 정도의 내산화성을 나타내며, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr이 가장 좋은 내산화성을 나타낸다.

전반적으로 가장 큰 무게증량을 나타내는 1000°C에서의 등온 산화실험 결과인 그림 3(c)에서도 그림 3(a), (b)와 유사하게 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V가 가장 큰 무게증가량을 나타내는 열악한 내산화성을 나타내어, 나머지 4종류의 시편 즉, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2(V, Cr)과 구별된다. 제조된 모든 시편은 합금화에 의하여 Ti-47Al<sup>13)</sup>보다 우수한 내산화성을 나타내고 있다. 그림 3의 결과를 요약하면, 모든 시험온도에서 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V의 내산화성이 가장 나쁘고, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V의 내산화성은 중간 정도이며, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr의 내산화성이 가장 좋다. 따라서, 내산화성의 관점에서 V은 해로운 원소이고, Cr은 이로운 원소임을 알 수 있다. 그런데, V은 (α + γ) 두상 합금에서 인성을 증진시키는 중요한 원소이므로<sup>14)</sup> 내산화성까지 고려하여 적절한 V의 함량을 결정할 필요가 있으며, Cr의 유익한 효과는 그림 2(b)에서 관찰된 모재내에 존재하는 Al<sub>6</sub>Cr<sub>8</sub>Ti<sub>25</sub>석출물에 기인하는 것으로 사료된다. 참고로 TiAl-2Cr합금의 경우 Cr은 모재내에 고용되어 석출물을 형성하지 않으며, 산화시 Cr은 주요 표면 산화물인 TiO<sub>2</sub>내에 고용되어 doping효과에 의해 내산화성을 크게 저하시킨다.<sup>15)</sup>

그림 3은 등온 산화실험 결과임에도 불구하고 Ti-Al합금의 고온 산화시 일반적으로 관찰되는 포물선 곡선이 나타나지 않거나, 부분적으로 산화시간에 따라 무게감소가 나타나는 이유는 도가니 내에서 박리된 산화물이 일부 분말형태로 파괴되어 산화된 시편을 알루미늄 도가니에서 꺼낼 때 소량 유실되어 정확한 무게 측정값에 오차를 일으켰기 때문이다. 알루미늄 도가니채로 시편의 산화무게 증량을 측정하

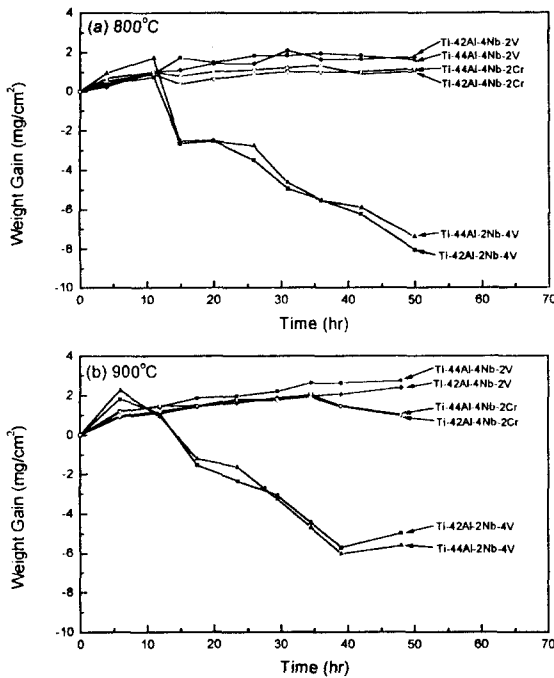


Fig. 4. Weight gain vs. time curves during cyclic oxidation for up to 50hr in air. (a) 800°C, (b) 900°C

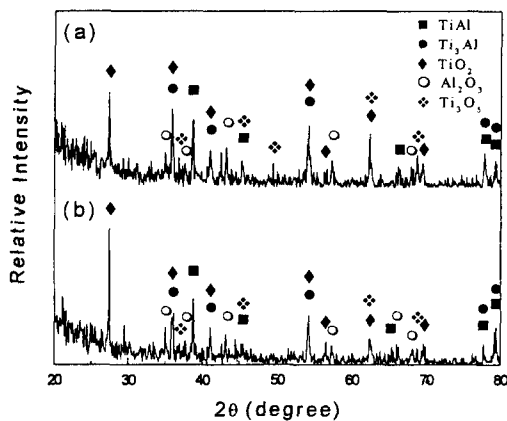


Fig. 5. XRD patterns of the scales formed after isothermal oxidation at 900°C for 50hr. (a) Ti-42Al-4Nb-2V, (b) Ti-44Al-4Nb-2Cr

지 않은 이유는 도가니의 밑면은 고온로의 바닥과 접촉되어 있었고, 도가니를 끄집어 낼 때 집게와 도가니의 측면이 접촉되기 때문이었다. 한편, Ti-48Al-2Nb-2Cr의 경우<sup>16)</sup> 704°C의 공기중에서 375일동안 산화시킬 경우 산화막의 두께는 15 $\mu$ m 정도이고, 산화막은 TiO<sub>2</sub>외부층 / 얇고 불연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>중간층 / (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층의 3층 구조로 이루어져 있었으며, 이 경우에도 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층은 얻을 수 없었음이 보고되어 있다. 그림 3(a)에서 Ti-48Al-2Nb-2Cr보다 Al의 함유량이 적은 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr의 내산화성이 더 좋음은 흥미 있으며, 이는 Nb의 내산화성 증진효과가 탁월하기 때문으로 사료된다.

그림 4는 공기중 800, 900°C의 두 온도에서 일정시간 간격으로 반복산화 시켰을 때의  $\Delta W/A$  대 t의 관계를 나타낸

것이다. 알루미늄 보트에 장입된 시편의 무게측정시, 박리된 산화물은 제외하였다. 그림 3의 등은 산화실험에서와 같이 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V의 내산화성이 가장 열악하여 800°C(그림 4(a))와 900°C(그림 4(b)) 모두에서 지속적인 심각한 산화물의 박리가 발생하여, 지속적인 무게감소를 나타내고 있다. 나머지 4종류의 시편, 즉 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V 및 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr은 상대적으로 작은 무게감소를 나타내어 산화물의 밀착성은 비교적 좋음을 알 수 있다. 1000°C의 반복 산화 실험결과는 제조된 모든 6종류의 시편에서 지속적인 심각한 박리가 관찰되어 생략하였다.

X-선 시험의 결과, 생성된 산화물은 항상 모든 경우에서 다량의 rutile 구조의 TiO<sub>2</sub>, 어느 정도의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 소량의 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>로 이루어져 있었다. 대표적인 X-선 시험결과를 나타낸 그림 5(a)와 (b)는 각각 Ti-42Al-4Nb-2V와 Ti-44Al-4Nb-2Cr을 900°C, 50시간 동안 대기중 산화시켰을 때의 산화물에 대한 분석 결과로서 생성된 산화물이 얇아 모재인 TiAl과 Ti<sub>3</sub>Al의 회절 패턴이 보인다. 일반적으로 TiAl합금의 고온산화시, 산화피막은 두꺼운 TiO<sub>2</sub> 외부층, 얇고 불연속적이어서 산화에 대한 충분한 보호장벽으로 역할하지 못하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중간층 및 두껍고 다공성의 (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층으로 구성된 3층구조를 이룬다.<sup>3,4)</sup> 따라서, 본 실험에서도 그림 5의 X-선 시험결과는 유사한 산화피막이 형성되었음을 의미하며 TiO<sub>2</sub>보다 낮은 원자가 전자를 가지는 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>는 최외각 TiO<sub>2</sub>층 아래에 혼재해 있는 것으로 사료된다.

모재 표면에 형성되는 산화물은 산화초기에는 미세한 둥근 입자들로 구성되어 있었으나, 산화온도와 시간이 증가할수록 약간의 표면요철과 함께 쌍정을 가진 원주상의 전형적인 TiO<sub>2</sub>결정립으로 성장하였다. 외부산화층의 일부가 박리되어 내부 산화층이 노출된 지역에 대한 미세조직 사진인 그림 6(a)에서 최외각 TiO<sub>2</sub>결정립은 아직까지 원주모양을 가지도록 충분히 발달하지 못하였다. TiO<sub>2</sub>결정립의 다양한 방향으로의 성장은 결정립계 주위에서 기공을 형성하여, 이들 기공이 응력집중원으로 작용하여 열 충격시 산화물의 박리를 촉진시키며<sup>17)</sup> 층상형태로 박리되는 특징을 가진다.<sup>18)</sup> 그림 6(b)에서는 최외각의 TiO<sub>2</sub>결정립은 박리되어 버렸으나 여전히 외부산화층이 존재하며, 특히 내부 산화층 표면에는 시편준비 과정중의 연마자국을 따라 형성된 미세한 산화물 입자들이 보인다. 연마자국은 산화전 모재표면과 상이하므로 산화물의 성장기구는 외부산화층은 모재내의 양이온의 외부확산에 의해, 내부산화층은 분위기중의 산소이온의 내부확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 그런데, 그림 6(a)에서는 연마자국이 보이지 않고 거친 내부산화층 표면이 나타난 이유는 산화과정중 외부 산화물층이 성장 응력에 의해 이미 박리되어 내부산화물층이 노출된 상태에서 계속적으로 산화되었기 때문이거나, 연마자국이 없는 층에서 산화물의 박리가 일어났기 때문으로 사료된다. 그림 6(b)의 경우는 외부산화물층은 산화과정 중에는 내부산화물층과 접촉되어 있었으나 산화시점후 노 외로 추출시 박리된 것으

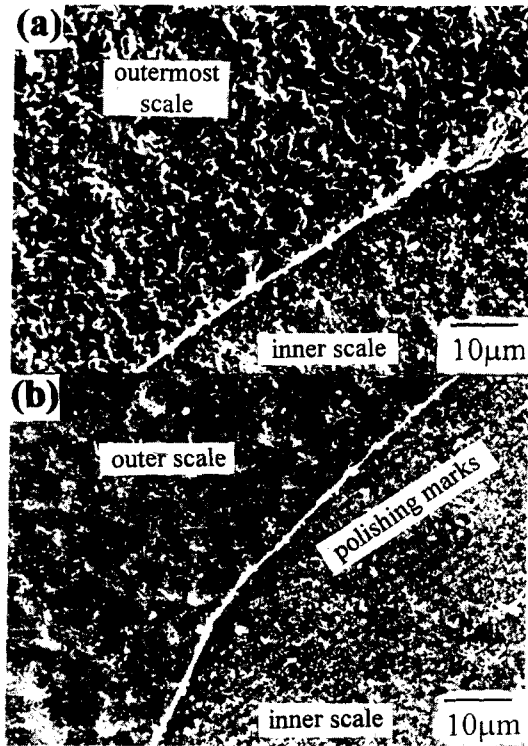


Fig. 6. SEM micrographs of top view of the scales formed after isothermal oxidation at 900°C for 50hr. (a) Ti-42Al-4Nb-2Cr, (b) Ti-42Al-2Nb-4V

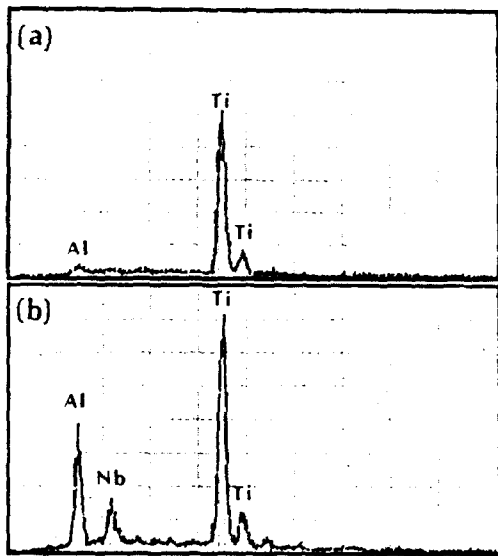


Fig. 7. EDS spectra of the scales after isothermal oxidation of Ti-42Al-4Nb-2Cr for 50hr at 900°C in air. (a) outer scale, (b) inner scale

로 사료된다. 다른 종류의 시편에서도 내부 산화물층 표면에 국부적으로 남아있는 연마자국이 관찰되었다. 앞에서 설명한 산화기구, 즉, 모재구성원소의 외부확산과 산소이온의 내부확산이 산화시 동시에 발생함은 다른 TiAl계 합금에서도 널리 보고되고 있다.<sup>4)</sup> 외부 및 내부산화물은 산화물의 형상과 EDS 성분 분석으로부터 구별할 수 있었다.

Ti-42Al-4Nb-2Cr 합금을 900°C, 50시간동안 대기중 산화시켰을 때, 산화막에 대한 EDS 분석 결과인 그림 7 (a), (b)에서 외부산화층은 거의 순수한 TiO<sub>2</sub>로, 내부산화층은 (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층으로 구성되어 있으며, 중요 합금원소인 Nb은 내부산화층내에 많이 존재함을 알 수 있다. 다른 시편에 대한 EDS 분석으로부터도 Nb은 내부산화층쪽에 많이 검출되었다. 한편, TiAl-Nb 3성분계 합금에서 Nb은 TiO<sub>2</sub>내에 Nb<sup>5+</sup>로 고용되어, 비양론적 화합물인 TiO<sub>2</sub>가 가지고 있는 결함인 산소공공밀도를 감소시켜, TiO<sub>2</sub>의 성장을 억제하여 결과적으로 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중간층과 치밀한 (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부혼합층을 형성시킨다.<sup>7)</sup> 그러나, TiAl-V 3성분계 합금에서 V은 실험온도에 따라 상이한 산화거동을 나타낸다. Kekare 등<sup>9)</sup>에 의하면 Ti-48Al-2.2V 합금은 704°C에서는 포물선적 거동을, 815°C에서는 내산화성이 나쁨을 의미하는 선형적 거동을, 982°C에서는 다시 포물선적 거동을 나타내었다. 횡단면 관찰에서도 704, 982°C의 경우 산화막은 치밀하고 기공이 없었으나, 815°C의 경우는 외부 TiO<sub>2</sub>층과 내부 (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층 계면에서 상당량의 기공이 관찰되었다. 또한, 그들은 Ti-48Al-1.5Cr 합금에서 Cr은 TiO<sub>2</sub>내에 Cr<sup>3+</sup>로 고용되어 TiO<sub>2</sub>내의 산소공공밀도를 증가시켜, TiO<sub>2</sub>의 성장을 촉진시켰으나, 온도에 따른 전반적인 산화거동은 Ti-48Al-2.2V와 유사함을 보고하였다. 그러나, 그림 3, 4의 결과와 같이 본 연구에서는 TiAl-Nb 합금에 첨가된 V은 Kekare 등<sup>9)</sup>의 결과와 일부 유사하게 내산화성을 감소시켰으나, Cr은 오히려 내산화성을 증진시켰다. 이는 Ti-Al-Nb-(V, Cr) 4성분계 합금내에서의 V와 Cr은 Ti-Al-(V, Cr) 3성분계 합금에서와 달리 거동함을 의미한다.

그림 8 (a)-(f)는 900°C, 50시간 등온산화시켰을 때, Ti-44Al-4Nb-2Cr, Ti-44Al-4Nb-2V 및 Ti-44Al-2Nb-4V 시편의 횡단면 사진과 EDS 선분석 결과를 각각 나타낸 것이다. 그림 3(b)의 무게 증량곡선에서 나타난 경향과 유사하게, 그림 8 (a), (c), (e)로부터 내산화성이 떨어질수록 생성된 산화막은 두꺼워지며, 특히 가장 나쁜 내산화성을 나타낸 Ti-44Al-2Nb-4V 시편의 산화막은 치밀하지 못하고 다수의 미세한 기공을 내포하고 있음을 알 수 있다. 선 A-B를 따른 EDS 선분석 결과인 그림 8 (b), (d), (f)에서 분위기로부터의 산소는 산화막/모재 계면까지 내부확산하며, Ti는 최외각 산화막쪽으로 외부확산을 알 수 있다. 최외각 산화막은 거의 순수한 TiO<sub>2</sub>로 이루어짐은 그림 7에서 확인되었으며, 그림 8에서 Ti가 최외각 산화막까지 검출되지 않은 이유는 이 지역인 모서리가 경사졌기 때문이다. 동일하게 외부확산하는 Al은 최외각 산화막 직하부터 산화막 중앙부위 사이에 농축되며, Nb도 외부확산하지만 아마도 느린 확산속도 때문에 주로 산화막 하부에 농축되어 있다. 제 4합금원소인 Cr과 V도 Nb와 유사한 확산경향을 보이지만 낮은 농도로 인해 뚜렷하지는 않다. 따라서, Ti-Al-Nb-(Cr, V) 4성분계 합금에서 모든 모재구성 원소는 외부 확산하며, 산화막의 구조는 비교적 뚜렷이 구별되는 3층구조를 가지는 3성분계 합금<sup>15)</sup>에서와 달리

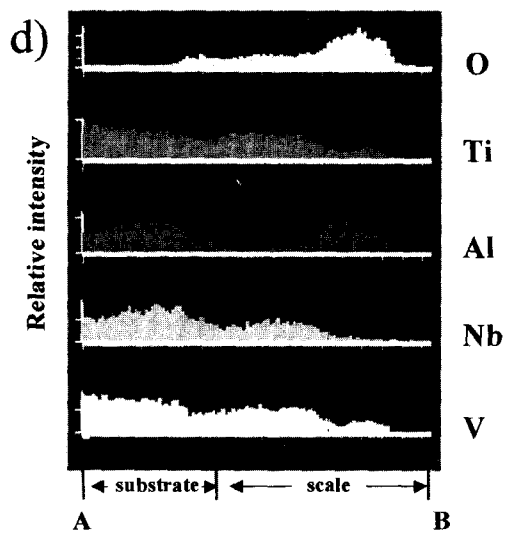
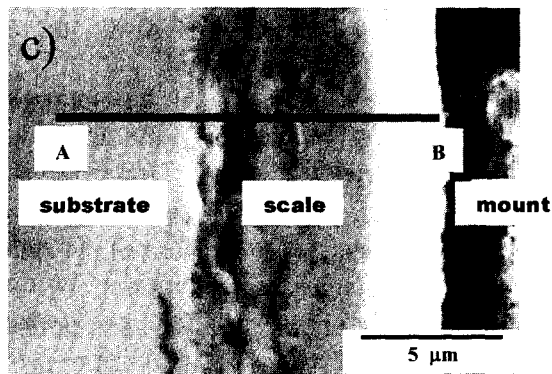
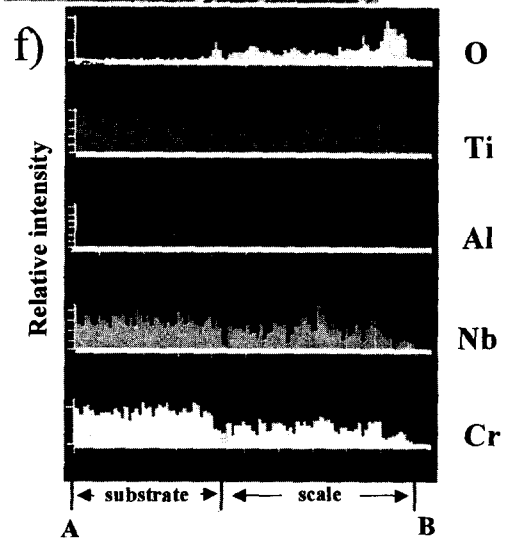
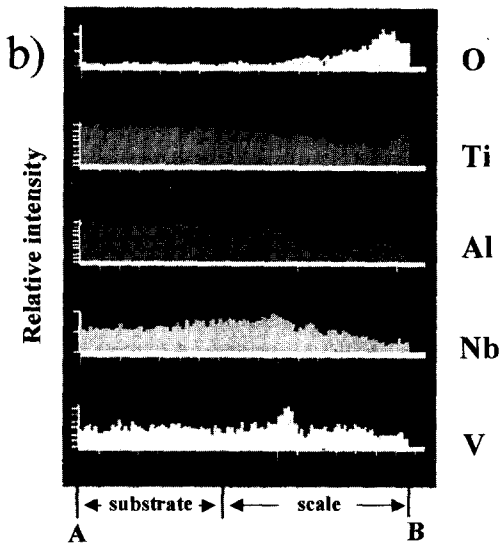
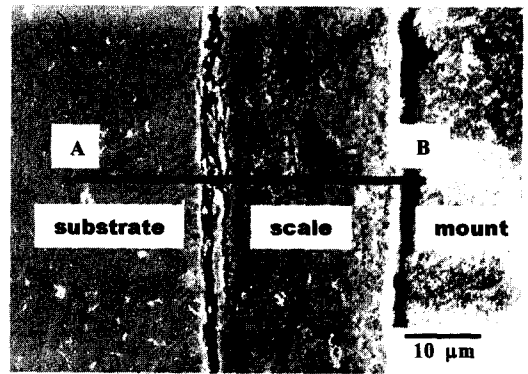
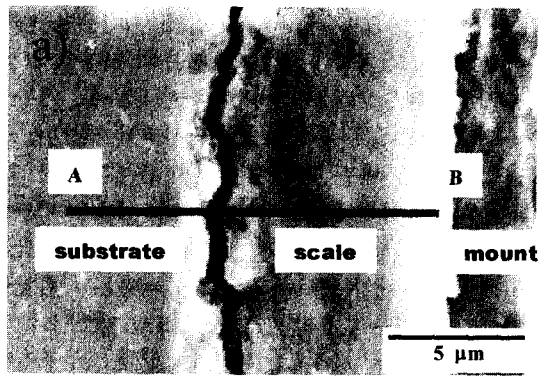


Fig. 8. Cross-sectional scales and EDS line profiles across A and B after isothermal oxidation for 50hr at 900°C in air. (a) SEM image of Ti-44Al-4Nb-2Cr, (b) line profile of (a), (c) SEM image of Ti-44Al-4Nb-2V, (d) line profile of (c), (e) SEM image of Ti-44Al-2Nb-4V, (f) line profile of (e)

최외각 TiO<sub>2</sub>층 / (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 상부혼합층 / TiO<sub>2</sub>잉여 하부혼합층으로 대별된다. (Nb, Cr, V)-산화물은 소량이어서 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막내에 고용되며 하부혼합층에 많이 존재한다.

#### 4. 결 론

아크용해법으로 제조된 6종류의 TiAl계 합금, 즉 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V 및 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr에 대해 700, 800 및 900℃의 대기 중에서 50시간동안 등은 및 반복산화실험을 실시하였다. 본 실험으로부터 다음의 사실을 관찰하였다.

1) 산화저항은 온도가 증가할수록 감소하였고, 동일한 온도에서는 Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2V 및 Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V의 순으로 감소하였다. 특히, 900℃에서 산화시, Ti-(42, 44)Al-2Nb-4V 합금에서는 다량의 미세한 기공이 존재하는 두꺼운 산화막이 생성되었으나, Ti-(42, 44)Al-4Nb-2Cr 합금에서는 얇고 치밀한 산화막이 생성되었다.

2) 내산화성 관점에서는 V은 해로운 원소이고, Cr은 이로운 원소이었다.

3) 산화과정중 농도구배에 의해 모든 모재 구성원소는 외부확산하였고, 분위기중의 산소는 내부확산하는 동시 상호확산이 관찰되었다. 생성된 산화막은 이들간의 경계가 뚜렷하지는 않지만, 기본적으로 최외각 TiO<sub>2</sub>층, 상부 (TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층 및 하부 TiO<sub>2</sub>-잉여층으로 이루어져 있었으며, 합금원소인 Nb, V 및 Cr의 산화물은 소량이었고 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 내에 고용되어 X-선 분석에서는 검출되지 않았다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. W. Kim, JOM, **41** (7), 24 (1989).
2. Y. W. Kim, JOM, **46** (7), 30 (1994).
3. S. Becker, M. Schorr, A. Rahmel, M. Schutze, Oxid. Met., **38**, 425 (1992).

4. D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park and Y. J. Kim, Mater. Trans. JIM, **38**, 306 (1997).
5. Y. W. Kim, Acta Metall. Mater., **40**, 1121 (1992).
6. T. Tsujimoto, K. Hashimoto and M. Nobuki, Mater. Trans. JIM, **33**, 989 (1992).
7. K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu and S. Isobe, Mater. Sci. Eng., **A153**, 591 (1992).
8. 원재훈, 김영직, 안상우, 이동복, 대한금속학회지, **36**, 546 (1998).
9. S. A. Kekare, D. K. Shelton and P. B. Aswath, Structural Intermetallics, pp.325-334, ed. by R. Darolia et al., Eds., TMS, PA, (1993).
10. K. Hirukawa, H. Mabuchi, Y. Nakayama, Scripta Metall. Mater., **25**, 1211 (1991).
11. J. M. Rakowski, F. S. Pettit, G. H. Meier, F. Dettenwanger, E. Schumann and M. Ruhle, Scripta Metall. et Mater., **33**, 997 (1995).
12. M. F. Stoosnijder, N. Zheng, W. J. Quadackers, R. Hofman, A. Gil and F. Lanza, Oxid. Met., **46**, 19 (1996).
13. T. Shimizu, T. Iikubo and S. Isobe, Mater. Sci. Eng., **A153**, 602 (1992).
14. J. M. Larsen, K. A. Williams, S. J. Balsone and M. A. Stucke, High Temperature Aluminides and Intermetallics, pp.521-556, ed. by S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, TMS, PA (1990).
15. 이동복, 대한금속학회지, **10**, 312 (1997).
16. M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek and I. E. Locci, JOM, **48**(11), 46 (1996).
17. Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami and T. Yamane, J. Mat. Sci., **24**, 1599 (1989).
18. 최송천, 조현준, 이동복, 한국표면공학학회지, **26**, 235 (1993).