

## 금속간 화합물 $Al_3Ti-Cr$ 의 부식특성

유용재 · 김성훈 · 최윤제 · 김정구 · 이동복

성균관대학교 공과대학 금속재료공학부

### Corrosion Characteristics of $Al_3Ti-Cr$ Intermetallics

Yong-Jae Yu, Sung-Hun Kim, Yun-Je Choi, Jung-Gu Kim and Dong-Bok Lee

Department of Metallurgical Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-Dong, Jangnan-Gu, Suwon 440-746

(2000년 1월 31일 받음, 2000년 5월 8일 최종수정본 받음)

**초 록** 유도 용해후 열기계적 처리를 거친 3종류의  $Al_3Ti-Cr$  합금, 즉  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$  및  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$ 에 대해 3.5% NaCl 용액 내에 부식시험과 1000, 1100 및 1200°C에서의 고온 산화시험을 실시하였다. 전기화학적 평가결과에서 Cr조성이 증가함에 따라 국부부식에 대한 내식성이 증가하였으며, 부동태 피막의 취성파괴를 방지하였다. XPS결과는  $Al_3Ti-Cr$  합금의 부동태 피막은 주로  $Al_2O_3$ 로 구성되어 있으며,  $TiO_2$  및  $Cr_2O_3$ 도 공존하고 있음을 알 수 있었다. 고온 내산화성은 모든 시편이 전체적으로 뛰어난 내산화성을 지니고 있었는데, 구체적으로는  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$  및  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ 의 순으로 증가하였다. 이는 합금내의 Al 함량이 증가할수록  $Al_2O_3$  보호피막의 형성이 용이하였기 때문이었다.

**Abstract** Three kinds of  $Al_3Ti-Cr$  alloys, namely,  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$  and  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$ , were prepared by induction melting followed by the thermomechanical treatment. The corrosion behavior in 3.5% NaCl solution and the high-temperature oxidation behavior at 1000, 1100 and 1200°C for the prepared alloys were investigated. Electrochemical results indicated increased resistance to localized corrosion with increasing Cr content. Cr additions were found to prevent passive film from undergoing brittle fracture. XPS results revealed the passive films of  $Al_3Ti-Cr$  alloys were composed mainly of  $Al_2O_3$  that coexisted with  $TiO_2$  and  $Cr_2O_3$ . The overall oxidation resistance of the prepared alloys were excellent. Specifically, the oxidation resistance increased in the order of  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$  and  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ . As the Al content in the base alloys increased, the  $Al_2O_3$  formation was facilitated leading to the increased oxidation resistance.

**Key words** : Intermetallic compounds, Corrosion, Oxidation

## 1. 서 론

규칙화된 이성분계 금속간 화합물인  $Al_3Ti$ 는 고온에서 낮은 밀도, 고강도와 내산화성을 가져 고온 구조용재료로서 최근 관심을 끌고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나, 이 화합물의 용도를 제한하는 주요한 문제는  $Al_3Ti$ 의 구조가 비교적 낮은 대칭성을 갖는 tetragonal  $DO_{22}$ 이기 때문에 슬립계가 적어 열악한 취성을 갖기 때문이다.  $Al_3Ti$ 의 연성을 향상시키기 위한 한가지 접근방법으로  $Al_3Ti$ 에 제 3의 원소를 첨가함으로써 더 높은 대칭성과 슬립계를 갖는 cubic  $L1_2$ 구조로 변형시키는 것이다.<sup>4,5)</sup> 합금원소로서 Cr을 첨가하면 규칙화된 tetragonal  $DO_{22}$ 구조가 cubic  $L1_2$ 구조로 변형되며, 이에 따라 연성이 크게 향상된다. 이러한 새로운 금속간 화합물에 대한 굽힘연성, 인장강도, 미소경도 등의 각종 물리적, 기계적 성질에 대한 평가가 이루어졌으나<sup>6)</sup>, 부식성에 대한 평가는 그동안 체계적으로 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구의 목적은 Cr함량변화에 따른  $Al_3Ti$  합금의 부식성과 내산화성을 조사함이다. 이를 위하여, 첫째, 3.5% NaCl 용액에서  $Al_3Ti$  합금의 부식특성을 평가하기 위해 전기화학적 분극법과 표면분석을 통하여 부동태 피막

에 대한 정보와 공식(pitting)에 대한 내식성을 조사하였다. 둘째, 열중량분석(TGA-51H)을 이용한 고온 산화성 분위기에서의 산화거동 및 생성산화물을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 시편준비

Table 1의 조성을 가진 세가지의  $Al_3Ti-Cr$  합금괴는 아르곤 분위기의 지르코니아 도가니에서 유도용해시킨 후,  $9 \times 10 \times 15 \text{ cm}^3$  크기의 흑연주형에 부어 준비하였다. 합금괴는 1100°C의 진공 속에서 7일 동안 균질화처리한 후, 노냉하였다. 이후, 합금괴를 방전가공기로 절단하여  $25 \times 30 \times 40 \text{ mm}^3$  크기의 직사각형으로 만든 후, 상호 수직인 3방향으로 등온단조하여 대략 10mm 두께의 팬케익(pancake) 모양을 만들었다. 이러한 열적·기계적 처리는 아르곤 분위기 하에서  $10^{-3.5}/\text{s}$ 의 동일한 변형률로 처음 두 번은 1100°C에서, 세번째는 1000°C에서 수행되었다. 단조된 팬케익 모양의 시편을  $4 \times 7 \times 10 \text{ mm}^3$  크기의 직사각형 모양으로 방전가공절단하고, SiC 연마지로 600번까지 연마한 후, 부식시험과 산화시험을 실시하였다.

Table 1. Compositions of Al<sub>3</sub>Ti alloys(at.%).

Designation	Al	Ti	Cr
Al <sub>67</sub> Ti <sub>25</sub> Cr <sub>8</sub>	78.4	16.9	4.7
Al <sub>66</sub> Ti <sub>24</sub> Cr <sub>10</sub>	77.5	16.3	6.2
Al <sub>59</sub> Ti <sub>26</sub> Cr <sub>15</sub>	72.5	17.9	9.6

**부식시험**

동전위 시험은 상온에서 용존산소를 제거하기 위해서 분당 15cc의 N<sub>2</sub>를 주입한 3.5% NaCl용액에서 0.166mV/s의 주사속도로 수행하였다.<sup>5)</sup> 정전위 시험은 공식전위(breakdown potential)에서 Cr함량에 따른 피트(pit)의 전파과정에 대한 경향성을 조사하기 위해서 수행하였다. 시험 표면에서의 피트의 발생과 성장을 조사하기 위하여 1시간 동안 공식전위를 인가하였으며 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 피트의 존재 유무와 피트표면을 조사하였다. 모든 전위는 포화감홍전극(SCE)에 의해서 기록되었으며, Perkin-Elmer PHI-5700 시스템에 의해서 XPS분석이 이루어졌다.

**산화시험**

산화실험은 1000~1200℃, 1기압하 대기중에서 Shimadzu사의 열중량 분석기(TGA-51H)를 사용하여 수행되었다. 시험의 무게변화는 산화동안 시간의 함수로서 연속적으로 기록되었다. 산화후에 산화막은 SEM, EDXA, XRD를 이용하여 조사하였으며, 필요할 경우, 즉, 산화막이 아주 얇은 경우 GAXRD를 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**부식시험**

Fig. 1은 Table 1에서 제시된 세 시편에 대한 동전위 분극곡선을 보여주고 있다. 모든 시편은 3.5% NaCl 용액속에서 표면에 부동태 피막을 형성하였으나 공식전위이상에서 분극곡선은 피트가 성장함에 따라 전류밀도가 현저하게 증가함을 알 수 있다. Fig. 2는 Cr함량에 따른 공식전위의 영향을 보여주고 있다. 공식전위는 Cr의 조성이 늘어남에 따라 증가함을 알 수 있으며, 이것은 국부부식(localized corrosion)에 대한 상대적인 내식성의 증가를 나타낸다고 할 수 있다.

Fig. 3은 +213mV<sub>SCE</sub>의 전위를 인가하여 얻은 정전위 분극시험 결과를 보여주고 있다. 인가전위는 Fig. 1의 동전위 분극곡선으로부터 얻은 데이터에 기초하였으며 이것은 Al<sub>59</sub>Ti<sub>26</sub>Cr<sub>15</sub>의 공식전위와 일치한다. 전류밀도는 시간이 지남에 따라 점차 증가하다가 거의 일정하게 되었다. 안정상태(steady-state)에서 전류밀도는 Cr함량이 많은 시편에서는 감소하였으며, 그 값은 Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>, Al<sub>66</sub>Ti<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>, Al<sub>59</sub>Ti<sub>26</sub>Cr<sub>15</sub>에서 각각 85, 55, 35mA/cm<sup>2</sup>이었다. 이는 Cr이 증가함에 따라 공식에 대한 내식성이 증가한다는 동전위 분극시험 결과와 일치한다.

Fig. 4(a)-(b)는 각각 정전위 분극시험 이후에 Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>의 표면 및 피트를 주사전자현미경으로 분석하여 조사한 것이다. Fig. 4(a)에서 Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>는 부동태 피막에 많

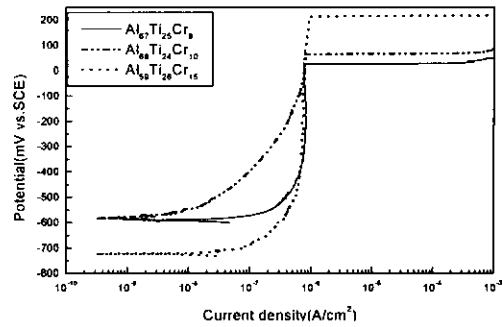


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of Al<sub>3</sub>Ti-Cr alloys in deaerated 3.5% NaCl solution.

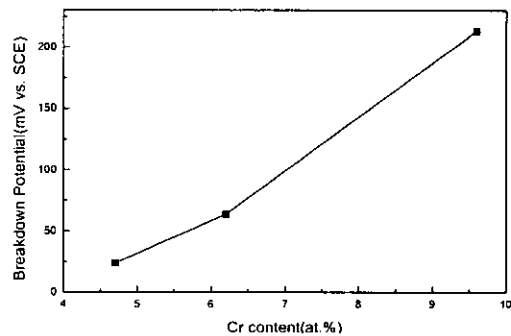


Fig. 2. Effect of Cr content on the breakdown potential.

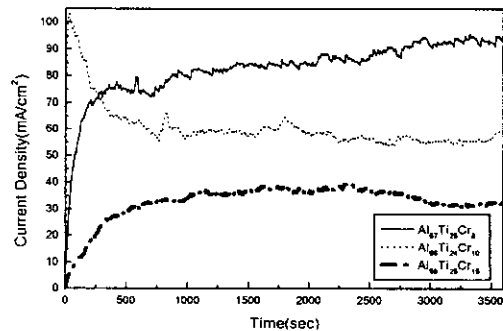


Fig. 3. Potentiostatic tests at a breakdown potential of +213mV<sub>SCE</sub> in 3.5% NaCl solution.

은 균열이 발생하였음을 알 수 있으며, 이러한 균열은 피트의 발생을 유발시키게 된다. 부동태 피막의 파단에 따라 새롭게 노출된 기저면은 급속하게 용해되며 결과적으로 피트의 계속적인 성장을 초래한다(Fig. 4(b)). Fig. 4(c)-(d)는 Al<sub>66</sub>Ti<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>과 Al<sub>59</sub>Ti<sub>26</sub>Cr<sub>15</sub>에서 관찰된 전형적인 피트의 형태를 보여준다. 피막의 파괴는 관찰되지 않았으며 Cr함량이 높을수록 부동태 피막은 취성파단의 양상을 보이지 않는다.

Fig. 5는 각 시편의 부동태영역에서 전위를 1시간동안 인가하여 부동태피막을 형성시킨 후 얻은 XPS 분석결과로서 부동태 피막의 구성요소는 주로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, TiO<sub>2</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 공존하고 있다. 결론적으로 Al<sub>3</sub>Ti-Cr합금에서 Cr함량의 증가는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면함량을 증가시켰으며, 이는 Cr함량의 증가가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>부동태 피막의 형성을 촉진한다는 것을 알 수 있다.

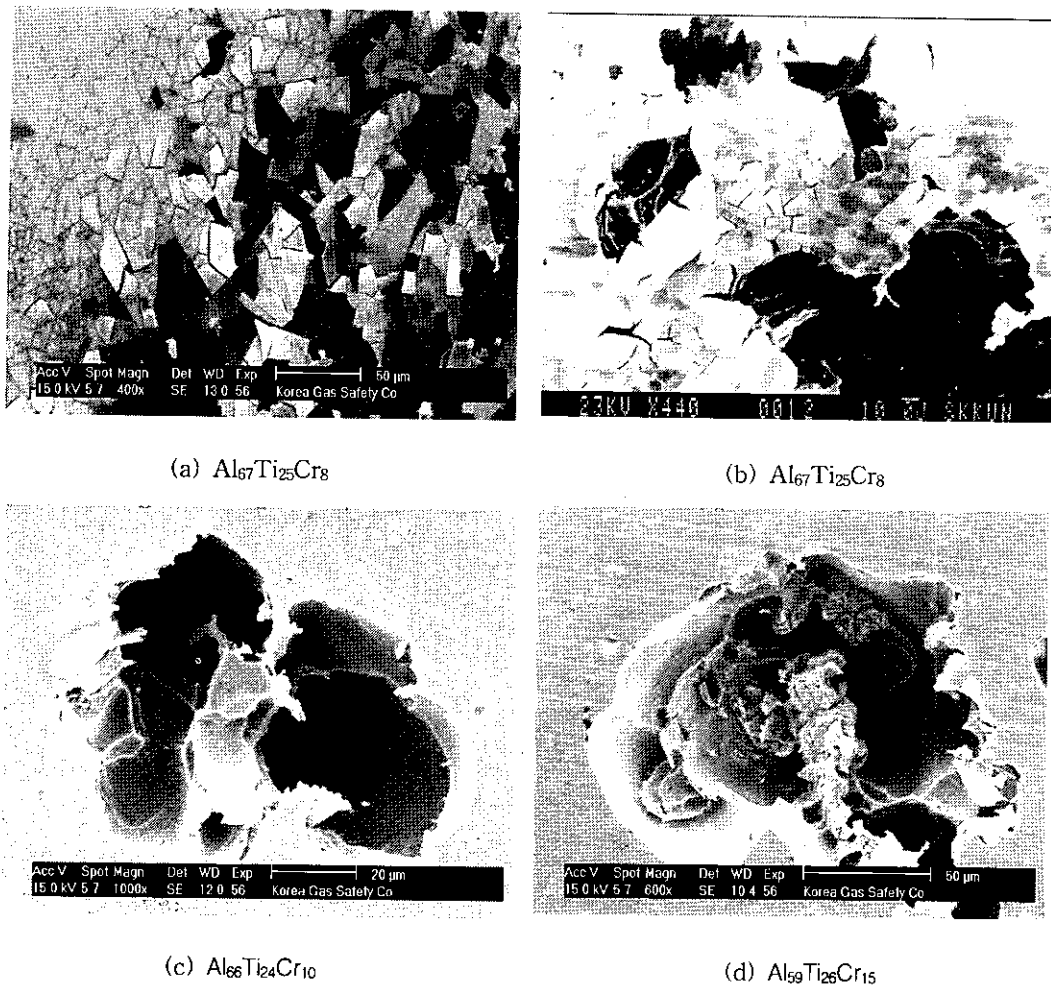


Fig. 4. Surface morphologies of  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$  and  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$ .

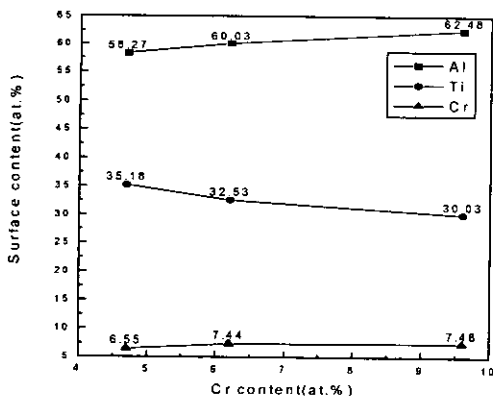


Fig. 5. XPS results showing the effect of Cr content.

산화시험

Fig. 6에서 보는 바와 같이 준비된  $Al_3Ti$ -Cr 합금은 1000~1200°C에서의 산화시험에서 전체적으로 무게증가량이  $1mg/cm^2$  이하인 아주 좋은 내산화성을 보였으며, 전반적으로 모든 합금은 포물선적으로 산화하였다. 이는 산화 과정이 확산에 의해 지배됨을 의미한다. 예상한 바대로, 산화속도는 온도에 따라 증가하였으며, 동일온도에서 산화속도는 차이는 작지만  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$ ,  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$

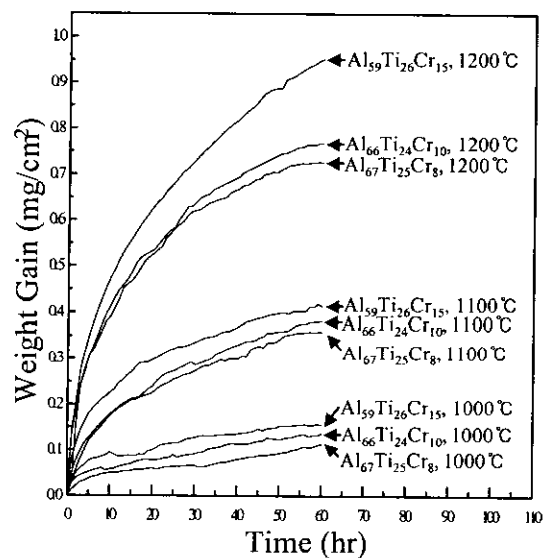


Fig. 6. The weight gain vs. oxidation time curves for  $Al_{67}Ti_{25}Cr_8$ ,  $Al_{66}Ti_{24}Cr_{10}$  and  $Al_{59}Ti_{26}Cr_{15}$ .

순으로 증가하였다. 한편  $Al_3Ti$ -Cr 합금의 산화속도는 주어진 온도에서의  $\alpha-Al_2O_3$  형성시의 산화속도<sup>7)</sup>와 거의 비

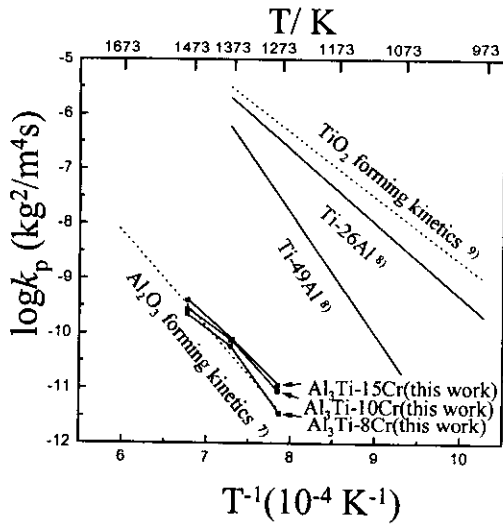


Fig. 7. The Arrhenius plot of high temperature kp data of Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>, Al<sub>66</sub>Ti<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub> and Al<sub>59</sub>Ti<sub>26</sub>Cr<sub>15</sub>.

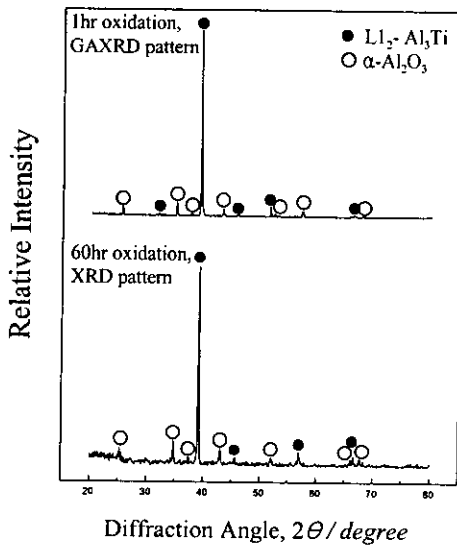


Fig. 8. Diffraction pattern of the scale formed on Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub> after oxidation at 1200°C in air.

숫하였다. Fig. 7은 상기 세 시편에 대한 산화속도상수,  $k_p$ , 값을 온도의 역수로 나타낸 것이다.  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 조직인 Ti-26Al 합금의 경우<sup>6)</sup> 산화물 내에 TiO<sub>2</sub>가 많이 형성되어, TiO<sub>2</sub> 형성시의 산화속도<sup>6)</sup>에 근접해 있으며,  $\gamma$ -TiAl 조직을 가진 Ti-49Al 합금의 경우<sup>8)</sup>는 산화물내에 TiO<sub>2</sub>뿐만 아니라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 상당량 형성되기 때문에, TiO<sub>2</sub> 형성시의 산화속도<sup>6)</sup>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성시의 산화속도<sup>7)</sup>의 중간위치에 놓여져 있다. 이는  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 및  $\gamma$ -TiAl 합금에서는 Ti의 활동도가 Al의 활동도보다 훨씬 크기 때문이며, Al<sub>3</sub>Ti 합금에서는 Al의 활동도가 Ti의 활동도보다 훨씬 크기 때문에 거의 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막이 형성되기 때문으로서<sup>10)</sup> Ti-Al 합금내의 Al함량이 증가될수록 내산화성은 급격히 증진된다.

Al<sub>3</sub>Ti-Cr합금 위에 형성되는 산화막의 전형적인 X-선 회절 패턴은 Fig. 8에 보여진다. 순수한 Al<sub>3</sub>Ti 합금<sup>11)</sup>, Ag,

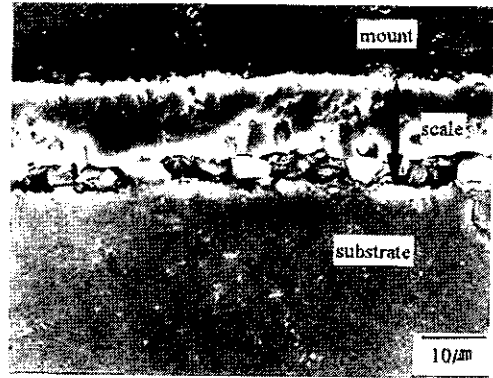


Fig. 9. Scanning electron micrograph of cross-section of Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub> after oxidation at 1200°C for 28 days.

Mn 또는 Cr이 첨가된 삼원계 Al<sub>3</sub>Ti 합금<sup>12)</sup> 및 Ni, Fe 또는 Mn이 첨가된 삼원계 Al<sub>3</sub>Ti 합금<sup>13)</sup>에 대한 이전의 연구와 마찬가지로 본 실험에서도 모든 시편에 형성된 산화막은 산화초기단계에서부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있음 알 수 있다. 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화막이 얇고, 이중 일부가 쉽게 박리되었기 때문에 모재인 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Ti 회절선도 보인다. 양론적 화합물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 무척 느린 성장속도를 가진 우수한 보호피막이나 균열과 박리가 용이함이 큰 단점이다.

Fig. 9는 1200°C에서 28일동안 산화된 Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub> 시편 표면 산화막에 대한 SEM 횡단면 사진이다. 고온에서 이와 같이 장기간 산화한 것은 형성되는 막의 두께가 얇기 때문에 SEM 관찰을 위해 필요했다. 약 13µm 두께의 산화막은 약간의 기공을 가지고 있으며, 산화막 형성시 산화반응 참여이온의 상호확산속도의 상이함, 산화물과 모재의 상이한 열팽창 계수에 따른 이들 계면에서의 응력 발생 등의 이유 때문에 산화막과 모재와의 접착력은 열악하여 산화막이 일부 박리 되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6에서 Al<sub>3</sub>Ti 합금내의 Cr의 양이 증가할수록, 즉 Al의 양이 감소할수록, 내산화성이 저하되었는데, 이는 고온산화시 합금원소인 Cr도 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 일부 산화되어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화막내에 고용되므로<sup>13)</sup>, 합금내의 Cr의 양이 많을수록 상대적으로 빠른 성장속도를 가진 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>내에 보다 많이 존재하기 때문으로 사료된다. 따라서 Al<sub>59</sub>Ti<sub>26</sub>Cr<sub>15</sub>의 내산화성이 가장 열악한 것으로 확인되었다. 참고로, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 완전 고용체를 이루므로<sup>15)</sup> Fig. 8의 X-선 회절 결과에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 회절선은 나타나지 않았다.

#### 4. 결 론

1) 3.5% NaCl 용액에서의 부식시험으로부터 공식전위는 Cr함량이 증가함에 따라 증가하였으며 공식발생에 대한 저항성을 증가시켰다. Cr함량의 증가는 부동태 피막의 취성과파괴를 방지하였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>부동태 피막의 형성을 도와, 공식에 대한 내식성을 증가시켰다.

2) 1000-1200°C의 대기중에서의 고온산화실험으로부터 내산화성은 Al<sub>59</sub>Ti<sub>26</sub>Cr<sub>15</sub>, Al<sub>66</sub>Ti<sub>24</sub>Cr<sub>10</sub>, Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>8</sub>순으로 증가함을 알 수 있었다. 기본적으로 산화막은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성

되어 있었는데, Al 함량이 증가될수록  $Al_2O_3$ 가 더 많이 형성되기 때문에 합금내의 Al 함량이 증가할수록 내산화성이 증가되었다.

#### 참고 문헌

1. H. Mabuchi and K. Hirukawa, *Scripta Mater.*, **24**, 505(1990).
2. M. Kogachi and A. Kameyama, *Intermetallics*, **3**, 327(1995).
3. S. Chen and W. Zhang, *Scripta Mater*, **27**, 455 (1992).
4. M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, and T. Yamane, *Phil. Mag.A.*, **55**, 301(1987).
5. K. Hirukawa, H. Mabuchi and Y. Nakayama, *Scripta Mater*, **25**, 1211(1991).
6. ASTM Standard G5, Annual Book of ASTM Standards, PA, USA, 3.02. 63(1994).
7. M. W. Brumm and H. J. Grabke, *Corro. Sci.*, **33**, 1677 (1992).
8. G. Welsch and A. I. Kahveci, *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, Edited by T. Grobstein and J. Doychak, The Minerals, Metals and Materials Society, p.207 (1989).
9. P. Kofstad, *High Temperature Oxidation Metals*, Wiley, N. Y., p.175 (1966).
10. G. H. Meier and F. S. Pettit, *Mat. Sci. Eng.*, **A153**, 548 (1992).
11. Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami and T. Yamane, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1599 (1989).
12. K. Hirukawa, H. Mabuchi and Y. Nakamura, *Scripta Met. et Mater.*, **25**, 1211 (1991).
13. S. Chen, W. Zhang, Y. Zhang, G. Hu, T. Li, J. Shen and L. Zhou, *Scripta Met. et Mater.*, **27**, 455 (1992).
14. D. B. Lee, S. H. Kim, K. Niinobe, C. W. Yang and M. Nakamura, submitted to *Mater. Sci. Eng.*, **A** (2000).
15. E. N. Bunting, *Bur. Standards J. Research*, **6**, 948 (1931).