[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 7 (2004)

열기계적 처리한 Ti-45.4%Al-4.8%Nb 합금의 고온산화

김재운 · 이동복†
성균관대학교 플라즈마응용 표면기술 연구센터

High Temperature Oxidation of Thermomechanically Treated Ti-45.4%Al-4.8%Nb Alloys

Jae-Woon Kim and Dong-Bok Lee†
Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, South Korea

(2004년 5월 7일 받음, 2004년 6월 25일 최종수정본 받음)

Abstract The thermomechanically treated Ti-45.4%Al-4.8%Nb(at%) alloy was oxidized between 800 and 1000°C in air, and the oxidation characteristics were studied. The dissolution of Nb in the oxide scale was observed from the TEM study. The Pt marker test revealed that the oxidation process was controlled by the outward diffusion of Ti ions and the inward diffusion of oxygen ions. During oxidation, the evaporation of Nb-oxides was found to occur to a small amount. Niobium tended to pile-up at the lower part of the oxide scale, which consisted primarily of an outer TiO_2 layer, and an intermediate Al_2O_3-rich layer, and an inner mixed layer of ($TiO_2 + Al_2O_3$).

Key words Aluminide, Titanium, Niobium, Oxidation.

1. 서 론

γ-TiAl 금속간화합물은 저밀도, 고용융점, 높은 비탄성계수와 고온강도를 가져 고온구조용 재료로 응용되고 있지만, 실온에서의 낮은 인성, 1000°C 이상에서의 열악한 소성가공성 및 고온에서의 나쁜 내산화성은 실용화에 큰 장애가 되고 있다. 실온에서의 낮은 인성은 열기계적 처리와 합금원소 첨가에 의해 극복될 수 있지만, 열악한 가공성은 열간 압연, 열간 압출, 열간 단조와 같은 종래의 열기계적 처리로는 개선되기 어렵기 때문에, 적절한 열기계적 처리와 합금원소 첨가를 통해 우수한 강도와 인성을 구현할 수 있다.[1,2]

본 연구에서는 열기계적 처리된 TiAl-4.8%Nb 합금을 고온산화시킨 후, Nb첨가에 따른 산화특성을 조사하였다. 일반적으로 Nb 합금원소는 결정립 미세화를 통해 인성을 증가시키고, 산화막의 접착력을 증진시키고, doping 효과를 통해 TiO_2의 성장을 억제하여 내산화성을 증진시키는 유익한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.[3-8] 그러나, 아직까지 Nb이온이 TiO_2 산화물내에 실제로 고용되어 doping 효과를 일으킴을 직접적으로 증명한 경우는 없으며, X선분석시 Nb-산화물이 존재하지 않음을 통해 간접적으로 증명되고 있는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 산화막에 대한 TEM분석을 통해 Nb이온이 TiO_2내에 실제로 고용되어 있음을 처음으로 증명하고자 한다. 국외에서의 활발한 TiAl-Nb합금에 대한 기계적 · 화학적 · 물리적 특성 조사연구와 비교하여, 국내에서는 관련 연구가 미미한 실정이며, 본 연구에서 사용한 시편은 열기계적처리를 통해 γ-TiAl상과 α_2-Ti_3Al상이 판상으로 교차배열된 조직을 가지도록 미세조직이 제어된 것이다.

†E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

2. 실험 방법

99.5%이상의 고순도 Ti, Al, Nb괴로부터 Ti-45.4%Al-4.8%Nb(at%)을 정밀주조법으로 제조하였다. 불순물 함량(wt%)은 Si=0.008, Mn < 0.01, V < 0.01, Fe=0.01, Ni < 0.01, Cu < 0.01, Cr < 0.01, C=0.007, O=0.043, N=0.008, H=0.0008이었다. 주조품을 α_2-Ti_3Al+γ-TiAl상 영역인 1220°C에서 3시간동안 유지한 후, 다이스구경 26 mm를 이용하여 스템속도 10 mm/초, 압출비 7.2로 열간압출하여, 기공이 없는 길이 7 cm의 봉을 제조한 후, 거친 표면을 제거하기 위해 직경 16 cm까지 표면을 연삭하였다.

두께 1 mm로 절단된 둥근 시험편을 SiC연마지 #1000까지 연마하고, 아세톤과 알코올을 사용하여 초음파 세척한 후, 1000°C까지 대기중에서 산화시켰다. 산화속도를 측정하기 위해 열중량 분석기(Thermogravimetric

analyzer)를 사용하였으며, 산화막의 조성과 조직은 투과전자현미경(TEM), 주사전자현미경(SEM), X선회절기(XRD)를 사용하여 분석하였다. TEM시편은 산화막을 보호하기 위해 Si dummy판을 에폭시를 이용하여 접착시킨 후, 30 μm정도 두께까지 기계연마한 후, 이온밀링하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열기계적 처리된 시험편의 X선 분석결과와 미세조직 사진이다. X선 분석에 의하면 주된 상은 γ-TiAl이고, 부가상은 α_2-Ti_3Al이며, Nb-함유상은 기지상내에 고용되어 관찰되지 않는다. 한편, 1200°C에서의 Ti-Al-Nb 상태도에 의하면[9] 본 실험시편은 γ-상만을 가져야 하지만 비평형상인 α_2상이 관찰되었다. 미세조직적으로는 주로 γ/α_2 판상이 반복되는 라멜라 조직이 관찰된다.

Fig. 2(a)는 준비된 시편을 대기중에서 2°C/분의 승온속도로 실온에서부터 1000°C까지 가열시킴에 따라 나타나는 무게 변화량 곡선으로서, 무게증가량을 표시하는 세로축 값은 미소한 산화무게값을 나타내고 있다. 한편, 산화온도한계는 Ti-합금, Ti_3Al합금 및 TiAl합금의 경우 각각 600°C, 650°C 및 900°C로서 초합금의 1090°C보다는 낮은데[1] 본 실험의 경우 200°C 이상에서의 지속적인 작은 무게감소는 Nb가 높은 휘발성을 지닌 Nb산화물로 산화되어 휘발됨에 의한 것이며, 900°C부근에서는 산화속도가 급격히 빨라져 내산화성은 크게 저하되었다. Fig. 2(b)은 준비된 시편을 대기중에서 60시간동안 산화시켰을 때의 무게증가량 곡선이다. 모든 시험온도에서 전제적인 무게 증가량이 적어 Nb가 효과적으로 TiAl합금의 내산화성을 증진시켰음을 알 수 있으며,[3-8] 전체적으로 포물선적 산화거동을 나타내어 산화반응에 이온의 확산에 의해 지배됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 대기중에서 60시간동안 산화된 시편에 대한 X선 회절분석결과로서, 기지합금상인 TiAl과 Ti_3Al상이 산화물과 함께 관찰된다. 산화 생성물은 TiAl 합금에서 널리 보고되고 있는 바와 같이[3-8] 실험온도에 관계없이, 다량의 TiO_2, 소량의 Al_2O_3, 미량의 TiN으로서, 비양론적

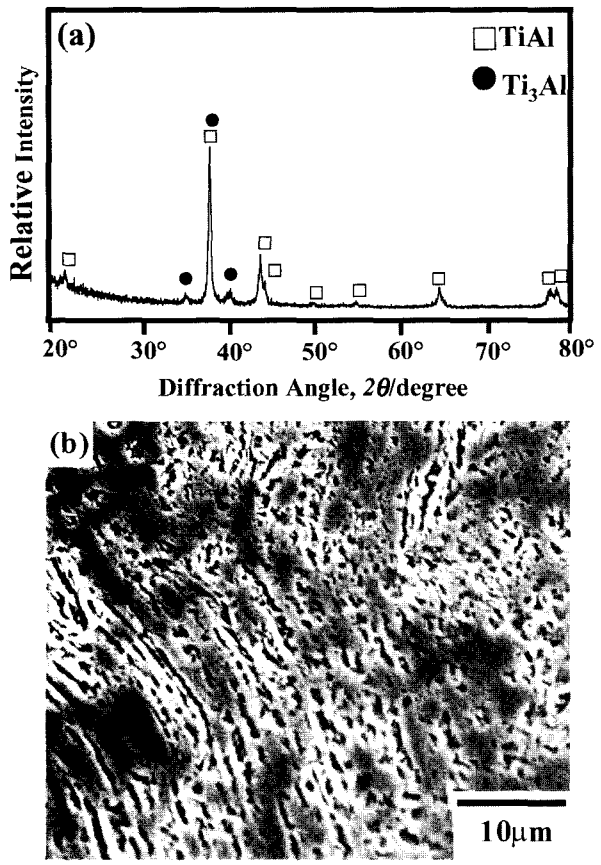

Fig. 1. Thermomechanically treated Ti-45.4%Al-4.8%Nb. (a) XRD pattern, and (b) etched SEM microstructure.

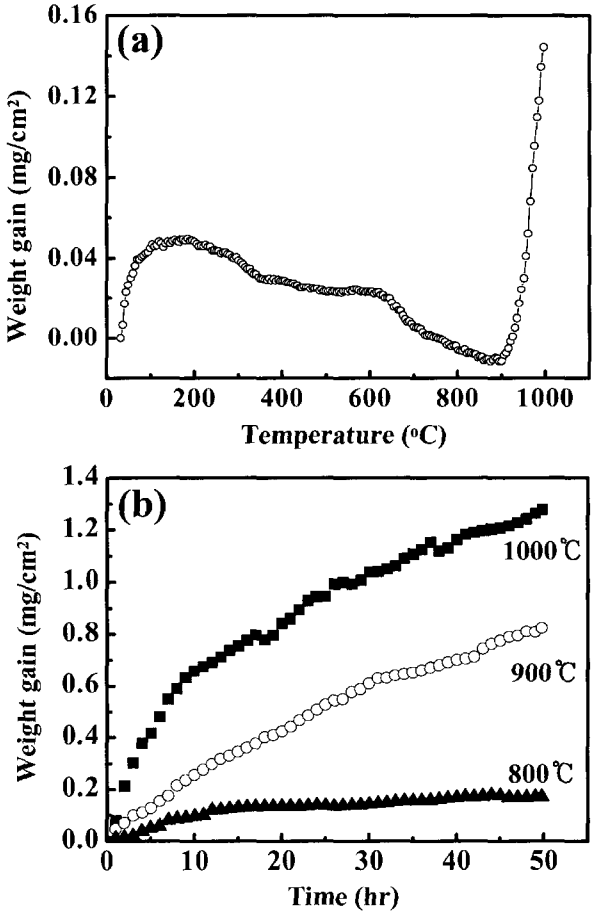

Fig. 2. Weight gain curves of Ti-45.4%Al-4.8%Nb during oxidation. (a) heating from room temperature to 1000°C with a heating rate of 2°C/min, and (b) isothermal oxidation at 800, 900 and 1000°C.

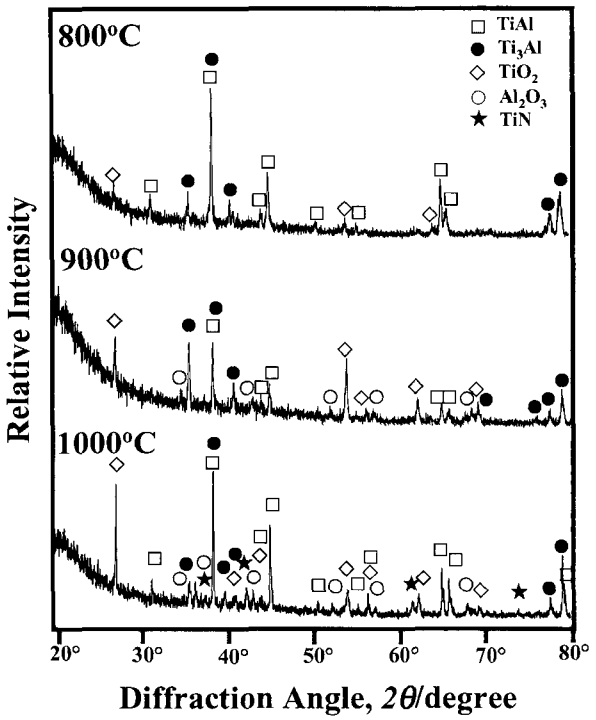

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti-45.4%Al-4.8%Nb after oxidation between 800°C and 1000°C for 60 hr in air.

화합물인 TiO_2가 양론적 화합물인 Al_2O_3보다 성장속도가 훨씬 빨라서 산화막의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 질소의 Ti와의 높은 친화력 때문에 생성되는 TiN 또는 Ti_2AlN은 산화막/모재 계면에 존재하여 균열을 발생시켜 산화막의 접착력을 크게 저하시키는 해로운 역할을 하는 것으로 알려져 있는데[10] 1000°C, 60시간동안 산화시킨 경우에만 TiN상이 검출되어 산화반응이 진행될수록 TiN상이 생성되기 쉬움을 알 수 있다. TiO_2내에 Nb-산화물(Nb_2O_5)은 15%정도까지 고용가능하기 때문에[11] 본 연구에서도 Nb-산화물은 X선 회절시험에서 검출되지 않았다.

Fig. 4는 Ti-45.4%Al-4.8%Nb 시편에 형성된 산화막 분석결과이다. 900°C, 25시간 산화시킨 경우인 Fig. 4(a)에서 잘 접착되어 있는 4.1 μm 두께의 산화막이, 1000°C, 60시간 산화시킨 경우인 Fig. 4(b)에서는 11.8 μm 두께의 산화막이 관찰된다. 이 들 두 경우, 산화막의 기본 형상은 최외각의 TiO_2층, 중간의 Al_2O_3 잉여층 및 하부의 (TiO_2+Al_2O_3) 혼합층으로 구성된다. Nb은 표면쪽보다는 중간층 아래에 많이 고용되어 있어 Ti, Al 보다 귀한 원소인 Nb가 산화과정중 산화막 아래쪽으로 밀려나는 경향을 가짐을 알 수 있다. 또한, Fig. 2(a)에서와 같이 고온 산화시 Nb산화물의 휘발도 배제할 수 없기 때문에 산화막 위쪽에는 상대적으로 Nb가 결핍되게 된다. 산화장벽 역할을 하는 Al_2O_3층은 두텁고 연속적이다.

Fig. 5는 대기중, 800-1000°C에서 60시간동안 산화시켰을 때 생성된 산화막의 외표면 사진으로서, Ti-45.4%Al-4.8%Nb시편과 비교하기 위해 Ti-47.1%Al, Ti-50.6%Al 비교시편도 같이 나타내었다. 순수한 TiAl합금과 비교하여 Nb첨가시편의 경우 모든 시험온도에서 외부산화막인 TiO_2의 결정립은 상대적으로 미세하고 둥글며, 1000°C에서 60시간 산화시키더라도 쌍정을 지닌 원주모양의 rutile 구조의 TiO_2가 발달하지 못하고 있다. 이는 TiO_2내에 고용된 Nb이온이 doping효과에 의해[3-8] 결정립 성장을 지연시키기 때문으로 사료된다. doping효과란 Nb^{+5}이온이 Ti^{+4}이온을 가진 TiO_2내에 고용될 때 전기적 중성을 이루기 위해, Ti^{+4}이온의 농도가 감소하여 산화속도가 느려짐을 의미한다.

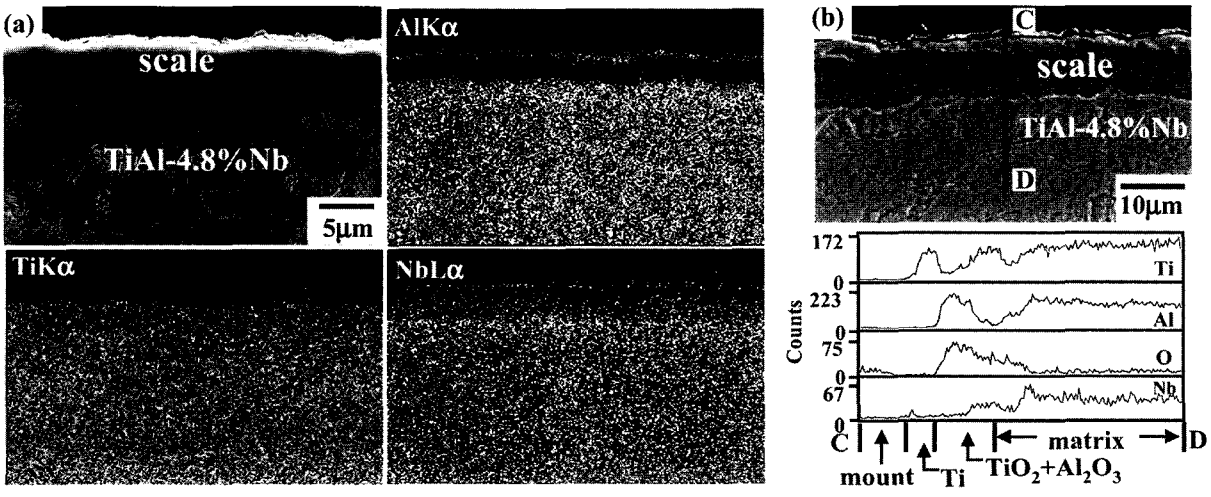

Fig. 4. SEM/EDS analytical results of cross-sectional images of Ti-45.4%Al-4.8%Nb after oxidation. (a) 900°C for 25 hr, (b) 1000°C for 60 hr.

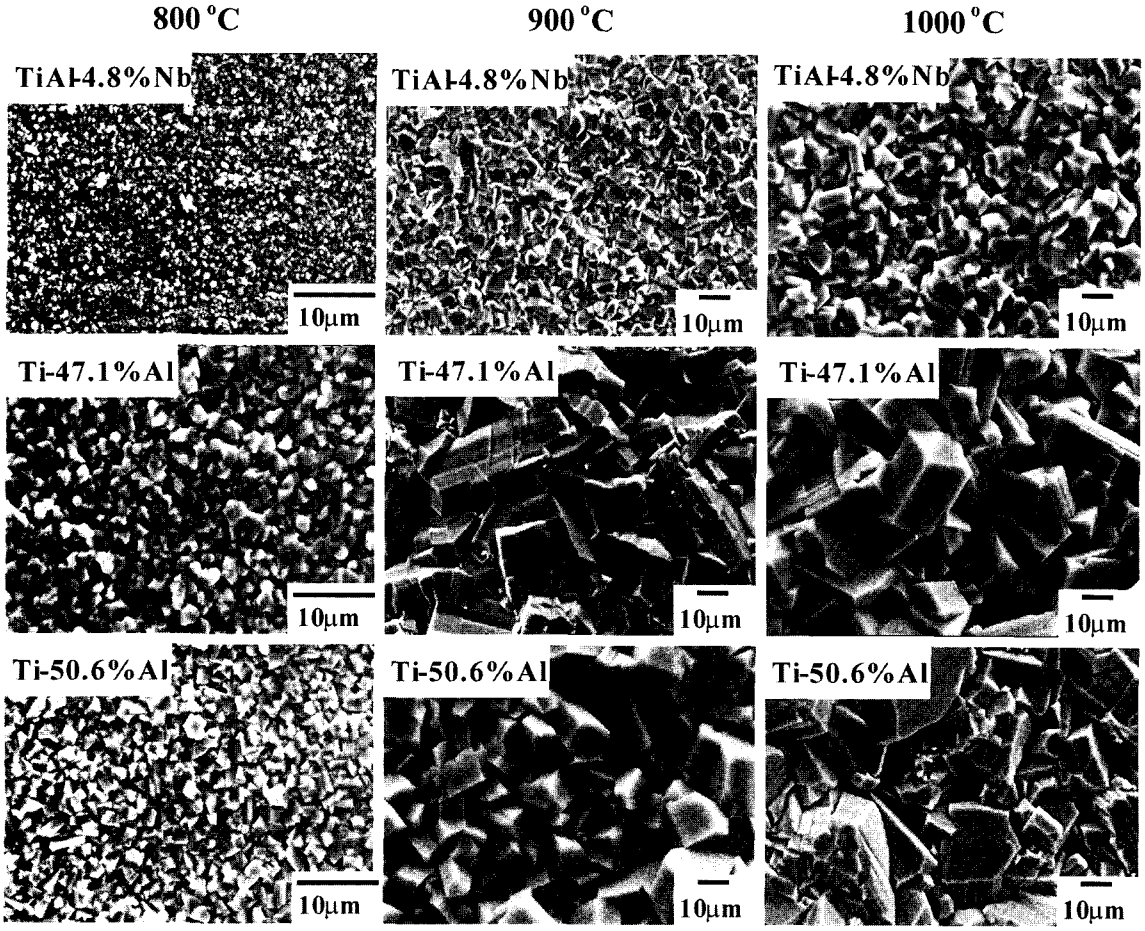

Fig. 5. SEM top view of surface oxides formed on Ti-45.4%Al-4.8%Nb after oxidation between 800°C and 1000°C for 60 hr. The surface morphologies of oxidized Ti-47.1%Al and Ti-50.6%Al alloys are also presented for comparison.

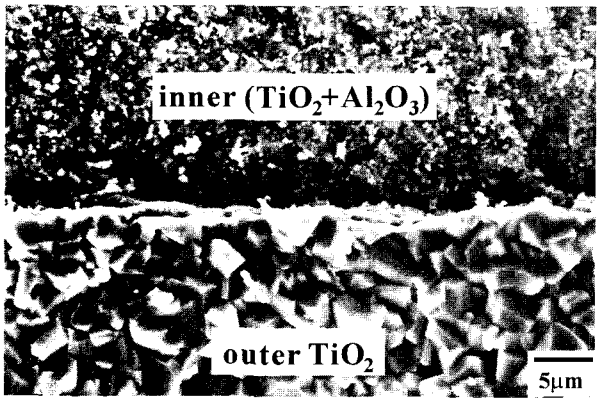

Fig. 6. SEM top view of Ti-45.4%Al-4.8%Nb after oxidation at 900°C for 60 hr.

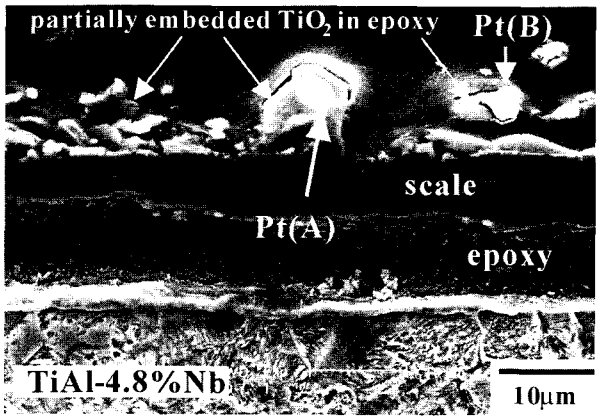

Fig. 7. SEM cross-sectional image of Ti-45.4%Al-4.8%Nb after oxidation at 900°C for 60 hr.

Fig. 6은 외부 TiO_2층이 일부 박리된 지역에 대한 SEM표면조직 사진으로서, Ti가 선택적으로 산화되는 외부 TiO_2층과 달리, 하부 (TiO_2+Al_2O_3) 혼합층쪽의 결정립은 무척 미세하여, TiO_2와 Al_2O_3가 하부에서 경쟁적으로 산화됨에 따라 결정립은 성장하기 어려움을 알 수 있다.

Fig. 7은 TiAl-Nb합금의 산화기구를 조사하기 위해, 산화전 시편표면에 수 μm크기의 백금분말을 뿌린 후, 산

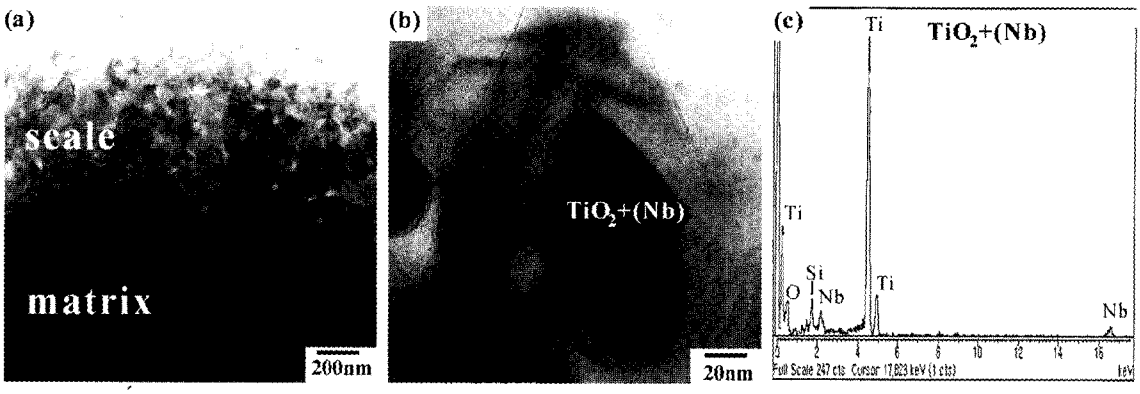

Fig. 8. Ti-45.4%Al-4.8%Nb after oxidation at 1000°C for 30 min. (a) TEM cross-sectional image, (b) enlarged view of the oxide scale, (c) EDS spectrum of the dark grain shown in (b).

화시켜 백금의 위치를 관찰하는 marker 실험을 한 결과이다. 900°C, 60시간 산화시켰을 때 산화막이 두꺼워짐에 따른 산화물 성장시 발생하는 내부 잔류응력과 산화시험 후 냉각시 발생하는 큰 열응력에 의해 산화막의 접착력이 저하되어 산화막은 모재와 떨어졌다. Pt(A)가 외부 TiO_2층내에 매몰되어 있음은 적어도 Ti의 외부확산도 어느 정도 일어남을 의미하므로, TiAl-Nb합금의 산화는 산소의 내부확산과 Ti의 외부확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 그런데, 기존의 연구에서는 불활성 marker가 외부 TiO_2층 표면에 위치하여 산소의 내부확산만이 산화반응을 지배한다고 설명하였으나[6,8] 이는 실험오류로서 marker가 외부 TiO_2층 표면에 위치한 이유는 Ti가 외부확산 할 때 marker가 소성유동에 의해 위쪽으로 들려서 이동하였기 때문으로서, 이러한 현상은 marker가 산화물 결정립보다 조대할수록 일어나기 쉽다. Fig. 7에서도 Pt(B)는 소성유동에 의해 TiO_2층 최외각에 위치하고 있다.

Fig. 8은 Ti-45.4%Al-4.8%Nb시편에 대한 TEM분석이다. 1000°C에서 30분간 산화시킬 경우 아직까지 산화가 충분히 진행되지 않았기 때문에 Fig. 8(a)와 같이 수백 nm크기의 미세한 산화물 결정립들이 혼재하며, 무수한 결정립들이 상호중첩되어 있어 TiO_2와 Al_2O_3결정립을 개별적으로 정확히 구별할 수는 없었으나 아래와 같은 EDS 성분분석을 통해 이들 결정립들은 주로 TiO_2임을 알 수 있었으며, Nb-산화물이 독립적으로 존재하지는 않았다. Fig. 8(b)는 고배율 확대 사진으로서 중앙의 검은색의 100 nm크기의 둥근 입자는, Fig. 8(c)에 나타낸 EDS분석으로부터 Nb가 고용된 TiO_2 결정립이다. Fig. 8(c)에서 Si피크는 TEM시편 준비과정중 사용된 Si dummy에서 나온 의미없는 것이다.

4. 결 론

Ti-45.4%Al-4.8%Nb합금의 산화시 Nb는 산화막내에 고용될 뿐만 아니라, 일부는 휘발성 Nb산화물로 되어 표면으로부터 증발한다. 산화막내에서 독립된 Nb산화물로서는 존재 하지 않는 Nb의 첨가에 의해 TiAl합금은 우수한 내산화성을 가지며, 산화과정은 Ti이온의 외부확산과 산소이온의 내부확산에 의해 지배된다. 산화막은 (조대한 결정립으로 구성되는 TiO_2 외부층)/(연속이고 치밀한 Al_2O_3-잉여 중간층)/(미세한 결정립으로 구성되는 (TiO_2+Al_2O_3) 하부층)/(TiN 질화층)으로 구성되며, Nb는 산화막의 하부에 주로 편석되는 경향을 가졌다.

참 고 문 헌

1. F. H. Froes, and C. Suryanarayana, Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, Chapman & Hall, Inc., NY, p.297 (1996).
2. Y. W. Kim, J. Met., **46**(7), 30 (1994).
3. G. Welsch and A. I. Kahveci, Oxidation of High Temperature Intermetallics, TMS, Warrendale, PA, p.207 (1989).
4. I. C. I. Okafor and R. G. Reddy, J. Met., **51**(6), 35 (1999).
5. V. A. C. Haanappel, H. Clemens and M. F. Stroosnijder, Intermetallics, **10**, 293 (2002).
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., **35**, 623 (1994).
8. M. Yoshihara and K. Miura, Intermetallics, **3**, 357 (1995).
9. Ternary Alloys edited by G.Petzow and G. Effenberg, **7**, 390, MSI VCH, (1993).
10. M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek and I. E. Locci, J. Met., **48**(11), 46 (1996).
11. N. F. Fedorov, O. V. Mel'nikova, V. A. Saltykova, A. P. Plovovarova, M. Dib and V. I. Strakhov, Russ. J. Inorg. Chem., **34**, 741 (1989).