

## 이트륨 코팅이 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl 합금의 고온내산화성에 미치는 영향 비교

鄭 歡 教 · 金 奎 泳

포항공과대학교 항공재료연구소

### A Comparison of Effect of Yttrium Coating on the High Temperature Oxidation Resistance of Ni<sub>3</sub>Al and TiAl alloys

Hwan Gyo Jung and Kyoo Young Kim

Center for Advanced Aerospace Materials (CAAM)

Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

Yttrium(Y) coating was incorporated by ion-plating method on the Ni<sub>3</sub>Al and TiAl alloys to improve the oxidation resistance of the alloys. After Y-coating, heat treatment at low oxygen partial pressure was carried out. Performance of Y-coated specimens was evaluated by isothermal and cyclic oxidation tests. A simple coating of Y could not influence the oxidation behavior of Ni<sub>3</sub>Al and TiAl alloy. However, a large difference between the oxidation behavior of Y-coated Ni<sub>3</sub>Al and that of Y-coated TiAl alloy was observed by the post heat treatment after Y-coating. The post heat treatment in Y-coated Ni<sub>3</sub>Al improved significantly the oxidation resistance of Ni<sub>3</sub>Al, but the post heat treatment in Y-coated TiAl alloy gave a detrimental effect on the oxidation resistance of TiAl alloy, because it enhanced formation of TiO<sub>2</sub>. The improvement of oxidation resistance of TiAl alloy can be favored by increase in Al content in the surface region using Al+Y composite coating.

#### 1. 서 론

금속간화합물은 높은 용융온도와 강성(Elastic Modulus)을 고온까지 유지할 수 있으므로 기존의 초내열합금을 대체할 수 있는 고온구조용 재료로 각광받고 있다. 특히 aluminide계 금속간화합물 즉 Ti, Ni, Fe계 aluminide계에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 이들은 Al을 구성원소로 하고 있기 때문에 비중이 낮고 비강도가 높으며, 금속간화합물이 가지는 특징인 장범

위 규칙도 때문에 고온에서까지 합금의 강도 및 강성을 유지할 뿐 아니라, 자기확산에 필요한 높은 활성화에너지 때문에 확산기구에 의해서 좌우되는 고온기계적 성질도 우수하다. 그러나 금속간화합물의 상온취성은 재료개발에 있어서 극복해야 할 가장 큰 문제점으로, 상온연성의 향상을 위한 활발한 연구가 진행되고 있다.

고온구조용 합금에서는 상온 및 고온의 기계적성질 뿐만 아니라 재료의 수명을 좌우하는 내산화성 및 내식성도 우수하여야 한다. 특히, 900

℃ 이상에서 사용을 목표로 하고 있는 Ni 및 Ti 계 aluminide에 있어서 고온내산화성 및 내식성에 관한 고려는 필수적이다. Aluminide계 금속간화합물은 많은 양의 Al을 포함하고 있으므로 표면에 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 형성하여 비교적 우수한 고온내식성을 가지게 된다. 그러나 모든 aluminide계 금속간화합물들이 900℃ 이상에서 우수한 고온내식성을 가지는 것은 아니다. Ni-Al 이원계에서는 금속간화합물 NiAl은 거의 모든 경우에서 표면에 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막만을 형성하여 우수한 고온내식성을 가지지만 Ni<sub>3</sub>Al에서는 Al의 양이 충분하지 못하여 표면에 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 형성하지 못한다. Ti-Al 이원계에서는 50 a/o의 Al을 포함하고 있는 TiAl에서조차 표면에 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 형성하지 못하므로 800℃ 이상의 온도에서는 고온내식성이 상당히 떨어진다.

고온내산화성 및 내식성 향상을 위한 시도는 제 3원소의 첨가를 통하여 주로 이루어져 왔다. 특히 Yttrium, Cerium, Hafnium 등과 같은 Oxygen Active Element(OAE)의 첨가는 재료의 산화저동 뿐만 아니라 산화막과 기지금속간의 밀착력을 향상시키므로 고온내식성을 향상시키는 것으로 알려져 왔다.<sup>1-3)</sup> 그러나 이러한 합금 원소의 첨가는 고온내식성 뿐만 아니라 재료의 기계적 및 물리적 성질에도 영향을 미치므로 실제 적용에 상당히 제약이 따른다. 예를 들면, TiAl 합금의 경우 연성개선을 위한 V, Mn, Cr의 첨가는 내산화성을 감소시키는 문제점을 안고 있으며, Ta, W 등은 내산화성을 향상시키는 반면 연성의 감소를 초래한다.<sup>4,5)</sup> 그러므로 기계적 성질에는 영향을 미치지 않고 고온내식성만을 향상시키기 위하여 코팅을 이용한 표면처리 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 OAE의 일종인 Y을 이온플레이팅 방법을 이용하여 금속간화합물 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl에 코팅하고, Y 코팅이 이들 금속간화합물의 고온산화에 미치는 영향을 관찰하였다. 금속

간화합물 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl에 적용된 Y 코팅이 고온내산화성에 미치는 영향의 비교를 통하여 OAE 코팅공정을 확립하고, 다양한 고온산화 실험을 통하여 Y 코팅이 산화막의 성장속도, 미세구조, 밀착력에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

본 실험에서는 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl 합금을 시편으로 사용하였다. 자체제작된 Ni<sub>3</sub>Al 시편은 고순도 Ni 75%와 Al 25%를 진공 아아크 용해로에서 용해하였으며, 이때 균일한 용해를 위해 5회 이상 재용해하였다. 용해 후 1100℃에서 24시간 균질화처리를 행한 후 광학현미경 및 X선 회절 시험을 통하여 단상의 Ni<sub>3</sub>Al 임을 확인하였다. TiAl 합금시편은 기계연구소에서 제작된 것으로 Ti-48Al-2.4Nb의 조성을 가지는 합금으로 주조 후 기공을 줄이기 위하여 hipping 공정을 거쳤다. 각 시편은 고온산화실험을 위하여 12×10×2mm 크기로 절단되었으며, 절단된 시편은 균일한 표면조도를 유지하기 위하여 사포 1200번까지 연마한 후 세척하여 사용하였다.

### 2.2 이트륨 이온플레이팅

시편을 장입한 후 zirconia 피복된 마그네시아 도가니에 Y을 넣고 오일확산펌프를 이용하여 증착조의 초기진공을  $2 \times 10^{-6}$  torr 까지 펌핑한다. 초기진공상태에서 히터를 이용하여 400℃까지 승온시킨 후 이온플레이팅을 수행하였다. 증착조건은 기판온도 400℃, 작업압력  $5 \times 10^{-4}$  torr에서 Ar 가스의 유량은 40 sccm 이었으며 증발원인 전자빔의 가속전압은 10KeV, 이온충돌을 위한 기판 bias는 -250V로 하였다. 이때의 기판전류는 약 900mA 정도였다. 이러한 작업조건에서 15분 동안 Y을 증착하였다.

Y 코팅 후 코팅층과 기지금속과의 밀착력을 향상시키기 위하여 저산소분압하에서 열처리를

행하였다.  $Ni_3Al$ 과  $TiAl$  합금 모두 코팅된 시편을 석영관에 넣고 진공( $10^{-3}$  torr)으로 봉입한 후 열처리하였다.  $Ni_3Al$ 은  $1100^{\circ}C$ 에서 20시간 동안,  $TiAl$  합금은  $950^{\circ}C$ 에서 20시간 동안 열처리하였다.

### 2.3 고온산화실험

고온산화실험은 각 시편표면에 형성되는 산화막의 성장속도를 관찰하기 위한 등온산화 실험과 열용력에 대한 산화막의 안정성을 평가하기 위한 반복산화실험으로 나누어 진행하였다. 등온산화실험은 Cahn 1000 electrobalance를 이용하여 시편을 장입시킨 후 He 분위기에서 승온하여 실험온도까지 도달시켰으며 이때 압축공기를 분당 70sccm로 흘려주면서 시편에 따른 시편의 무게변화를  $10^{-6}g$  까지 측정하였다. 무게변화 측정 후 분당  $25^{\circ}C$ 로 강제냉각하였다. 이때  $Ni_3Al$ 은 주로  $1100^{\circ}C$ 에서,  $TiAl$  합금은  $950^{\circ}C$ 에서 실험을 진행하였다. 반복산화실험은 안정한 thermal cycle을 유지할 수 있는 controller를 장착한 tube furnace를 이용하였으며, 사이클은 설정온도(Hot Zone)에서 45분, furnace 외부(Cold Zone)에서 15분 유지하는 것으로 구성되며 매 20 사이클마다 시편의 무게를 측정하였다.  $Ni_3Al$ 은  $1100^{\circ}C$ 에서  $TiAl$  합금은  $950^{\circ}C$ 에서 모든 산화실험을 진행하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 등온산화실험

Y 코팅과 후열처리가  $Ni_3Al$ 과  $TiAl$  합금의 산화속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 각 시편에 대하여 등온산화실험을 행하였다. Fig. 1은  $Ni_3Al$ , Y 코팅된  $Ni_3Al(Ni_3Al/Y)$ , Y 코팅 후 열처리를 거친  $Ni_3Al(Ni_3Al/Y+HT)$  시편에서의 산화시간에 따른 무게변화 및 산화속도를 보여주고 있다. 모든시편에서의 산화거동은 parabolic rate law를 잘 따르므로 직선의 기울기로

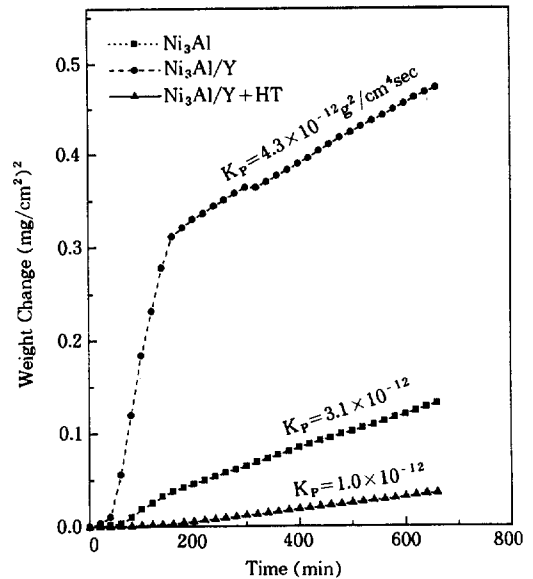


Fig. 1. Isothermal oxidation curves of  $Ni_3Al$  specimens tested at  $1100^{\circ}C$ .

부터 산화속도를 계산할 수 있었다. 등온산화 후 각 시편의 무게변화량 및 산화속도를 비교하면  $Ni_3Al/Y$  시편의 무게증가량은  $Ni_3Al$ 에 비해 5배 정도 큰 반면, 산화속도는  $Ni_3Al$ 과 유사한 값을 가진다. 이러한 차이는 산화초기에 관찰되는 Y 산화로 인한 급작스런 무게증가에 기인한다. 산화실험중 승온구간에서는 불활성분위기인 He 분위기를 사용하지만 OAE인 Y이 쉽게 산화되므로, 산화초기에  $Ni_3Al$ 의 산화와는 관계없이 큰 무게증가를 일으키게 된다.  $Ni_3Al/Y+HT$  시편에서는 무게증가량뿐만 아니라 산화속도도  $Ni_3Al$ 에 비해 1/3 정도의 작은값을 가진다. 이러한 결과를 통하여  $Ni_3Al$ 에서는 Y 코팅만으로는  $Ni_3Al$ 의 초기산화거동에 전혀 영향을 미치지 못하지만, Y 코팅 후 열처리를 행하게 되면 코팅된 Y이 산화속도를 감소시켜  $Ni_3Al$ 의 내산화성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는  $TiAl$  합금, Y 코팅된  $TiAl$  합금( $TiAl/Y$ ), Y 코팅 후 열처리를 거친  $TiAl$  합금( $TiAl/Y+HT$ )에서의 등온산화실험 결과를 보여주고 있다.  $TiAl/Y$  시편은  $Ni_3Al/Y$ 와 마찬가지로

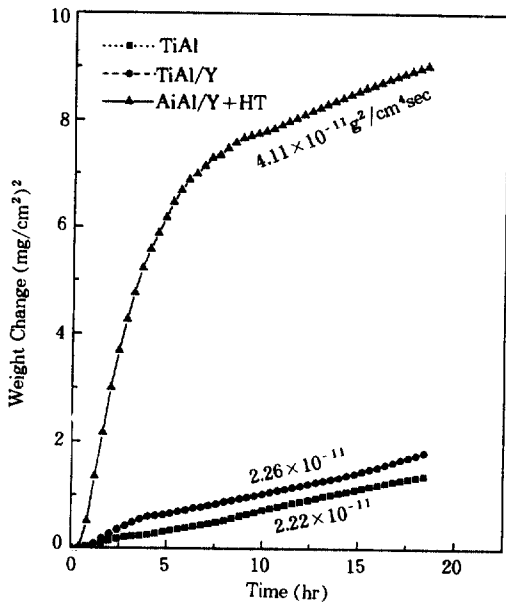


Fig. 2. Isothermal oxidation curves of TiAl specimens tested at 950 °C.

지로 초기의 빠른 무게증가로 인하여 무게증가량은 TiAl에 비해 크지만, 산화속도는 거의 유사한 값을 가진다. 즉, Y 코팅만으로는 TiAl의 산화거동에 큰 영향을 미칠 수 없음을 알 수 있다. 그러나 TiAl/Y+HT 시편은 Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT과는 달리 TiAl에 비해 상당히 큰 무게증가와 빠른 산화속도를 나타낸다. TiAl/Y 시편과는 달리 Y 코팅 후 열처리를 거치는 경우에는 열처리시 코팅된 대부분의 Y이 산화되므로, 산화실험시 Y의 산화에 의한 영향은 거의 없다. 특히 산화가 시작된 후 약 10시간 정도 급격한 속도로 산화가 진행되는 것으로 보아 Y 코팅 후 열처리가 TiAl의 산화를 촉진시키므로, Ni<sub>3</sub>Al과는 달리 Y 코팅 후 열처리가 오히려 TiAl의 내산화성을 저하시킴을 알 수 있다.

Y 코팅 및 후열처리가 고온산화시 형성되는 산화막의 형상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각 시편에 형성된 산화막의 파면을 관찰하였다. Fig. 3은 1100 °C에서 100시간 동안 산화시킨 후 Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Al/Y, Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT 시편에 형

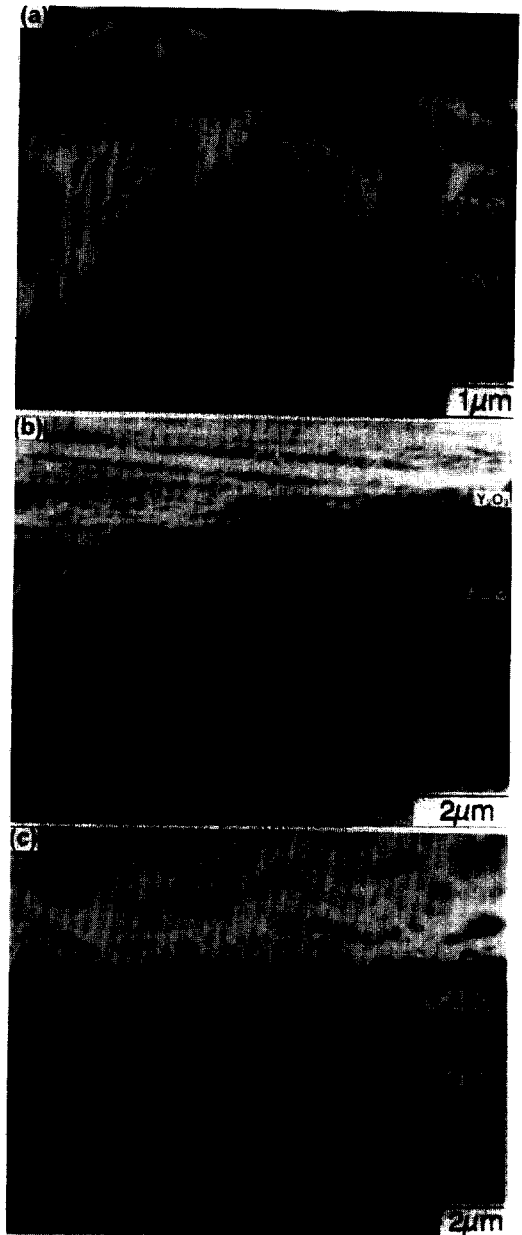


Fig. 3. Fractographies of oxide scales fractured in liquid nitrogen after oxidation at 1100 °C for 100 hours (a) Ni<sub>3</sub>Al (b) Ni<sub>3</sub>Al/Y (c) Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT.

성된 산화막의 파면을 보여주고 있다. Ni<sub>3</sub>Al에 형성된 산화막의 형상은 표면에 가까운 외층은 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 층이고, 기지금속에 가까운 내층은 Al<sub>2</sub>

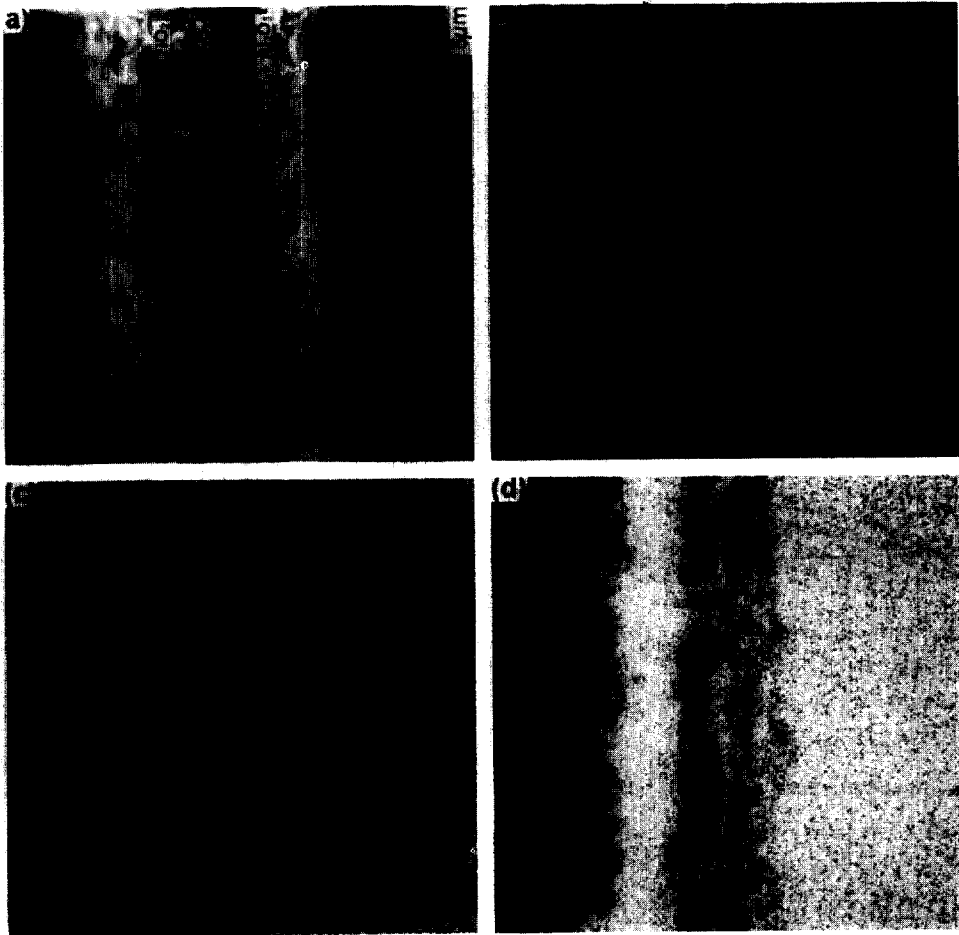


Fig. 4. Fractography and cross-sectional analysis of oxide scale formed on TiAl specimen after oxidation at 950°C for 100 hours. (a) Fractography, (b) SEM image, (c) Ti mapping, (d) Al mapping.

O<sub>3</sub> 층으로 이루어져 있으며, 이러한 형상은 Douglass 등에 의해 보고된 결과와 잘 일치한다.<sup>6)</sup> Ni<sub>3</sub>Al/Y 시편에 형성된 산화층은 최외각의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층, 중간에 형성된 (Y,Al)O 형태의 산화물층, 그리고 가장 아래에 형성된 주상정 형태로 보이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층으로 이루어져 있다. 코팅되지 않은 Ni<sub>3</sub>Al에서 형성된 Ni를 포함하고 있는 산화물의 생성은 관찰되지 않았다. 즉 Y 코팅에 의하여 NiO의 성장없이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 성장할 수 있다. Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT에 형성된 산화층은 주상정 형태의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성은 관찰되지 않고 전체가 (Y,Al)O 형태의 산화물로 이루어져 있다. 그

러나, 산화시간이 길어짐에 따라 (Y,Al)O 층 아래에서 주상정의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 산소의 내부확산에 의하여 성장하게 되고, 이러한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장은 열처리 시간과 직접적인 관계를 가진다고 보고되었다.<sup>7,8)</sup> 이러한 결과를 통하여 코팅된 Y은 산소의 확산을 방해하는 역할을 하고, 특히 열처리에 의하여 개량된 Y 코팅층은 산소의 확산을 더욱 효과적으로 저지할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 TiAl 합금을 950°C에서 100시간 산화시킨 후 형성된 산화막의 단면 및 EPMA 분석결과를 보여주고 있다. 산화막은 여러층의 상으로 구성되어 있다. 즉, 표면으로부터 내부를

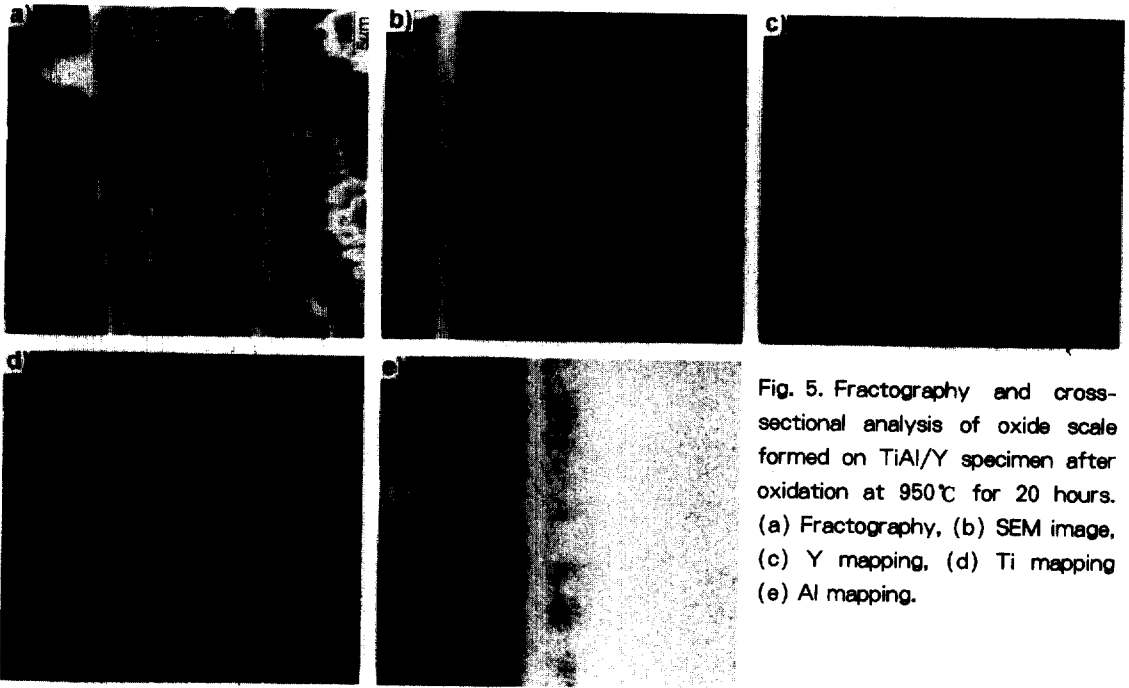


Fig. 5. Fractography and cross-sectional analysis of oxide scale formed on TiAl/Y specimen after oxidation at 950°C for 20 hours. (a) Fractography, (b) SEM image, (c) Y mapping, (d) Ti mapping (e) Al mapping.

향하여 TiO<sub>2</sub> 층, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층, TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층으로 존재한다. 최외각의 TiO<sub>2</sub> 층은 큰 기동모양의 결정립을 가지고, 약간의 Ti를 포함하고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층과 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층은 그다지 치밀하지 않은 다공질이면서 불균일한 형상을 가진다. 이러한 산화막의 형상은 여러 연구자에 의해 보고된 결과와 잘 일치한다.<sup>9,10)</sup> 900°C 이상의 고온에서 TiAl 합금의 산화시 발생하는 TiO<sub>2</sub>의 우선성장과 다공성의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층 및 TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층의 형성은 내산화성을 급격히 저하시킨다. TiAl 합금의 내산화성을 향상시키기 위하여 행해진 Y 코팅과 후열처리가 산화막의 형성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 각 시편을 950°C에서 20시간 동안 산화시킨 후 산화막을 관찰하였다. Fig. 5는 TiAl/Y 시편에 형성된 산화막의 형상을 보여주고 있다. 산화막은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층과 TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층으로 이루어져 있으며, TiAl 산화시 형성된 기동모양의 TiO<sub>2</sub> 층과 다공질의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 관찰되지 않았다. TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 두께는 약 10μm로, TiAl을 20시간 산화시

킨 후 형성되는 혼합층의 두께와 비슷하다. Fig. 6은 등온산화후 TiAl/Y+HT 시편에 형성된 산화막을 보여주는 것으로, 전체적인 형상은 TiAl/Y 시편과 마찬가지로 Y 코팅층과 TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층으로 이루어져 있다. 그러나 TiAl/Y 시편의 Y 코팅층이 거의 순수한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인데 반하여 TiAl/Y+HT 시편의 Y 코팅층은 Al과 약간의 Ti를 포함하고 있다. 저산소분위기에서 열처리시 Y 코팅층을 통하여 Al 및 약간의 Ti이 확산되었음을 알 수 있다. 또한, Fig. 2의 등온산화 결과에서 나타난 바와 같이 TiAl/Y+HT 시편의 산화속도는 매우 빠르므로, 산화시 생성된 TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층의 두께도 다른 두 시편에 비해서 약 2배 이상 두꺼운 20μm 정도이다.

등온산화 실험결과 및 산화막의 형상 관찰을 통하여 Y 코팅 및 후열처리가 Ni<sub>3</sub>Al 및 TiAl 합금의 산화거동에 미치는 영향이 서로 상반됨을 알 수 있다. Ni<sub>3</sub>Al에서는 Y 코팅이 NiO의 성장을 억제하여 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막의 형성에 기여하고, 특히 후열처리를 거친 Y 코팅층은 산

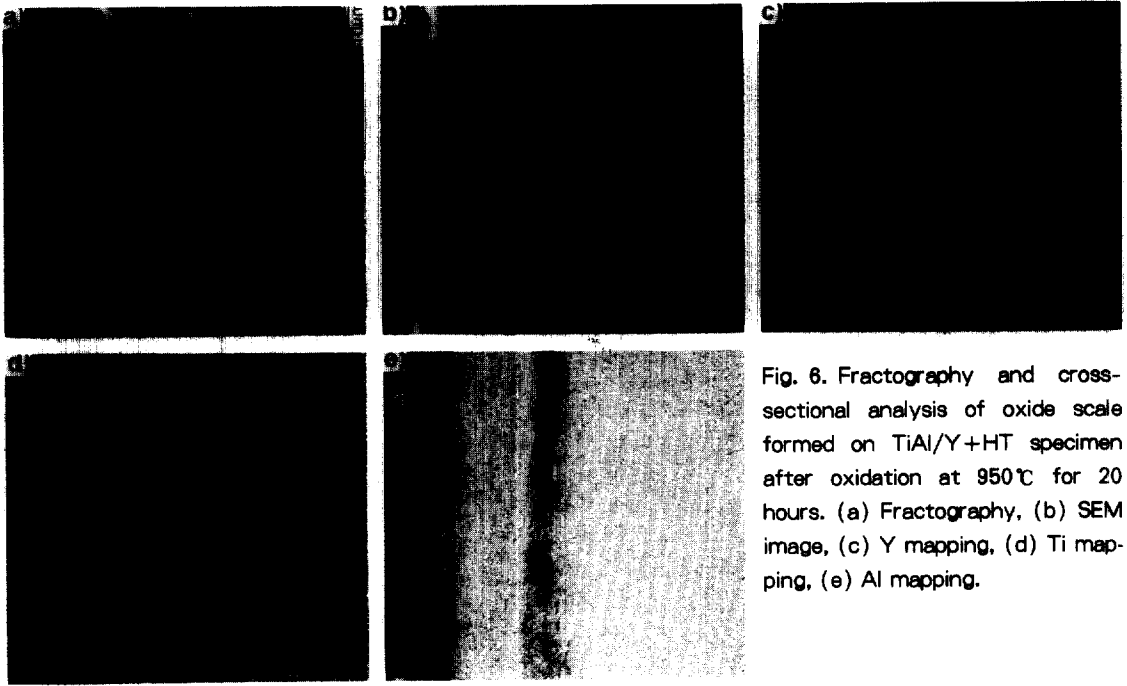


Fig. 6. Fractography and cross-sectional analysis of oxide scale formed on TiAl/Y+HT specimen after oxidation at 950°C for 20 hours. (a) Fractography, (b) SEM image, (c) Y mapping, (d) Ti mapping, (e) Al mapping.

소확산을 효과적으로 억제하는 장벽역할을 하므로 Ni<sub>3</sub>Al의 내산화성 향상에 기여할 것으로 기대된다. 이에 반하여 TiAl 합금에서는 Y 코팅을 통하여 TiO<sub>2</sub>의 생성을 억제하고 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막만을 형성시키지 못하였다. 특히, Y 코팅 후 저산소분위기에서 행해진 열처리는 Ni<sub>3</sub>Al에서와는 달리 TiAl 합금의 산화를 촉진시키는 역할을 하므로 Y 코팅 및 후열처리가 오히려 TiAl 합금의 내산화성을 저하시킬 것으로 예상된다.

3.2 반복산화실험

실제사용조건에 가까운 열응력하에서의 내산화성을 정량적으로 평가하기 위하여 반복산화실험을 행하였다. Fig. 7은 1100°C에서 Ni<sub>3</sub>Al 각 시편에 대하여 가해진 cycle 수에 따른 무게변화를 보여주고 있다. Ni<sub>3</sub>Al에서는 실험초기부터 무게감소가 시작되고 시간이 경과할수록 급속한 속도로 무게가 감소된다. 즉 1100°C에서는 Ni<sub>3</sub>Al의 내산화성이 상당히 떨어짐을 알 수 있다.

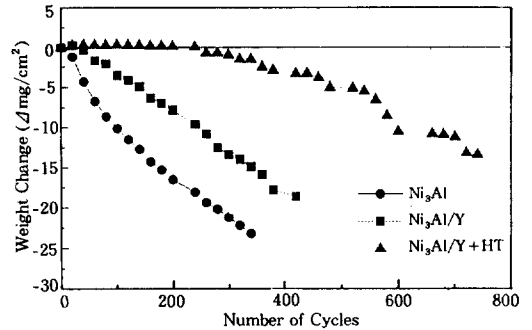


Fig. 7. Plot of weight change vs. number of cycles for Ni<sub>3</sub>Al specimens during cyclic oxidation tests at 1100°C.

Ni<sub>3</sub>Al/Y 시편에서도 무게감소량이 적기는 하지만 Ni<sub>3</sub>Al과 마찬가지로 실험초기에 무게감소가 시작되어 급속한 속도의 무게감소를 보여준다. 그러나, Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT 시편에서는 약 360 cycle 까지 무게감소가 일어나지 않는다. 열처리에 따른 이러한 차이는 Y 코팅층의 박리에 따른 것이다. Ni<sub>3</sub>Al/Y 시편에서는 코팅된 Y 층이 반복산화실험 초기에 Ni<sub>3</sub>Al 기지금속으로부터 쉽게

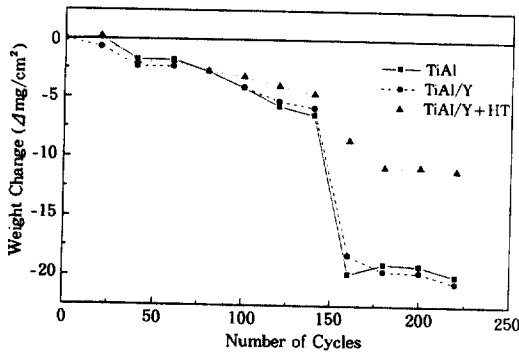


Fig. 8. Plot of weight change vs. number of cycles for TiAl specimens during cyclic oxidation tests at 950°C.

박리되고, 코팅층이 일단 박리되면 그 이후에는 기지금속이 노출되므로 코팅층이 기지금속의 내산화성에는 전혀 기여하지 못하게 된다. 이에 반하여 Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT 시편에서는 열처리시 Y 코팅층을 통한 Al의 확산으로 인하여 Y 코팅층이 개량되므로 코팅층의 박리가 일어나지 않고 Ni<sub>3</sub>Al의 내산화성에 기여한다.

Fig. 8은 TiAl 각 시편에 대해 950°C에서 행해진 반복산화실험의 결과를 보여준다. TiAl 합금도 Ni<sub>3</sub>Al과 마찬가지로 950°C에서 내산화성이 상당히 떨어지므로 사용이 불가능함을 알 수 있다. TiAl/Y과 TiAl/Y+HT 시편에서도 TiAl과 마찬가지로 초기 cycle에서 무게감소가 시작되어 급속한 속도로 무게가 감소한다. TiAl/Y 시편에서의 무게감소는 Ni<sub>3</sub>Al/Y 시편과 마찬가지로 초기에 Y 코팅층의 박리로 인한 영향으로 설명될 수 있다. TiAl/Y+HT 시편에서는 초기 20 cycle에서 비교적 큰 무게증가를 나타내는 것으로 보아, 등온산화실험에서 관찰된 바와 같이 빠른 속도로 산화가 진행되어 상당히 두꺼운 산화층이 형성된 후 열용력을 견디지 못하고 산화막의 박리가 일어나는 것으로 판단된다. 이러한 결과를 통하여 Y 코팅과 후열처리가 Ni<sub>3</sub>Al의 내산화성을 향상시킬 수는 있지만, TiAl의 내산화성의 향상에는 기여를 하지 못함을 알 수 있다.

## 4. 고찰

### 4.1 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl의 산화거동 비교

Aluminide계 금속산화물은 많은양의 Al을 포함하고 있으므로 고온노출시 표면에 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막을 형성하여 고온내산화성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl에서는 고온산화시 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막을 형성하지 못한다. Pettit에 의해 제안된 oxide map에 의하면 Ni<sub>3</sub>Al은 철이산화물을 일으키는 영역에 속하게 되므로, 고온산화시 산화물표면으로부터 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서로 산화막이 형성되고, Al의 양이 25 a/o 이상이 되면 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막을 형성한다.<sup>11)</sup> 이에 비하여 TiAl은 Ni<sub>3</sub>Al에 비하여 월등히 많은 약 50 a/o 정도의 Al을 포함하고 있음에도 불구하고, 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막을 형성하지 못하고 TiO<sub>2</sub> 피막을 우선적으로 형성한다.

이러한 차이는 Ni-Al 합금계와는 다른 Ti-Al 합금계의 열역학적 성질 때문이다. Ni-Al 합금계에서 생성 가능한 산화물의 평형산소분압 (Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/NiO의 평형산소분압)은 큰 차이를 보이는 반면, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ti/TiO 간에는 평형산소분압 차이가 거의 없다. 또한 Ni-Al 합금계에서는 Al의 활동도가 이상적인 거동을 벗어나지 않으므로 물분율과 크게 다르지 않는 반면, Ti-Al 합금계에서의 Al의 활동도는 이상적인 거동에서 크게 벗어난다.<sup>12,13)</sup> 이러한 열역학적 성질을 고려하여 Rahmel 등에 의해 계산된 결과에 따르면 TiAl<sub>3</sub>/TiAl의 2 상영역에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 TiO가 더 안정함을 알 수 있다.<sup>14)</sup>

합금의 산화거동은 합금표면에서의 성분원소의 분율 뿐만 아니라 산소분압에 따라서 달라질 수 있다. Ni-Al계에서는 Fig. 9에 나타난 것처럼 표면에서의 산소분압이 낮아지게 되면 NiO의 생성을 억제하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막만을 형성할 수 있다. Fig. 9는 1100°C에서 산소분압에 따른 각 산화물의 안정성을 계산하여 도표로 나타낸 것



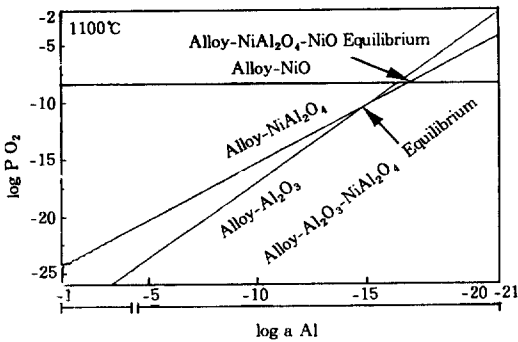


Fig. 9. Stability diagram for oxide phases that can form on Ni-Al alloys at 1100°C.

으로, 산소의 활동도가 Alloy-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 평형을 위한 활동도보다 낮고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성에 필요한 활동도보다 높다면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 안정한 산화물이 된다는 것을 보여준다. 이러한 산소분압에 따른 영향을 관찰하기 위하여 Ni<sub>3</sub>Al을 석영관에 진공봉입한후 1100°C에서 20시간 열처리하였다. Fig. 10은 열처리된 시편의 표면사진과 XRD 결과를 보여주는 것으로, NiO가 형성되지 않고 whisker 형태의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 표면에 형성되었음을 알 수 있다. Ti-Al 합금계에서의 산소분압의 영향은 Fig. 11과 같이 Rahmel 등에 의하여 계산되었다.<sup>14)</sup> Fig. 11에 의하면 Ti<sub>3</sub>Al+TiAl의 2 상 영역에서는 어떠한 산소분압에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만은 형성되지 못함을 알 수 있다. Fig. 12는 석영관 봉입 후 열처리된 TiAl 시편의 표면과 AED depth profile 결과를 보여주는 것으로, TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼재된 산화물이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 5에 나타낸 산화물의 형상을 비교해 보면 Ni<sub>3</sub>Al/Y 시편에서는 NiO는 형성되지 않고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 형성된 반면, TiAl/Y 시편에서는 Y 코팅층 아래에 TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 즉, Y 코팅은 기지금속 표면에서의 산소분압을 낮추므로 산화거동에 영향을 미치게 된다. Ni<sub>3</sub>Al에서는 Y 코팅에 의해 표면에서의 산소분압이 낮아지므로 NiO의 생성이 억제되고 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막이

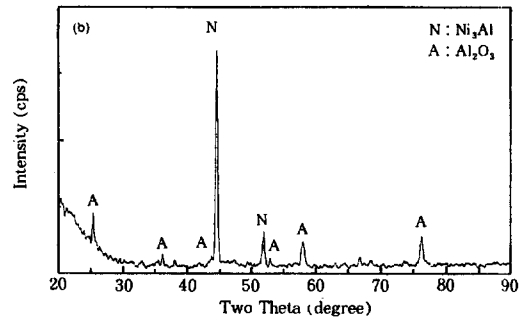


Fig. 10. (a) Surface morphology and (b) X-ray diffraction pattern of Ni<sub>3</sub>Al after heat treatment at 1100°C and 10<sup>-3</sup> torr for 20 hours.

형성되어 내산화성이 향상되는 반면, TiAl 합금에서는 산소분압이 낮아지더라도 다공성의 TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합층이 형성되므로 Y 코팅이 내산화성에 큰 기여를 하지 못한다.

#### 4.2 코팅후 열처리가 산화거동에 미치는 영향 비교

Y 코팅후 저산소분압에서 열처리시 코팅층을 통한 산소의 내부확산 뿐만 아니라 기지금속의 외부확산도 동시에 일어난다. Fig. 13은 코팅 후 열처리를 거친 각 시편의 Auger depth profile 결과를 보여주고 있다. 열처리시 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl 모두에서 Y 코팅층을 통한 산소의 내부확산 뿐만 아니라 Al의 외부확산이 주로 일어남을 확인할 수 있다. 이때 소량의 Ni과 Ti의 외부확산도

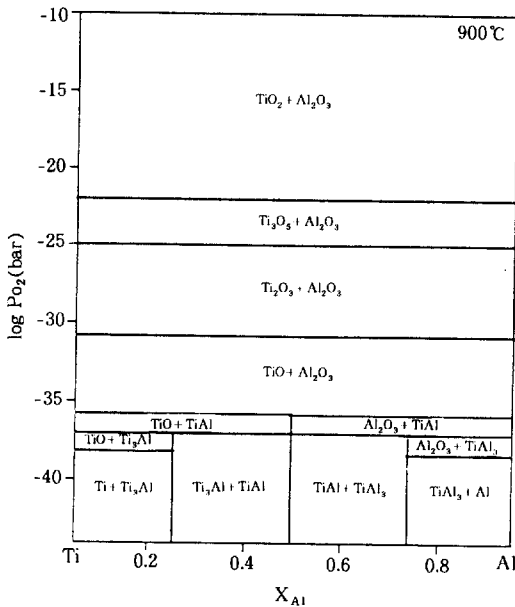


Fig. 11. Phase diagram of Ti-Al-O system at 900 °C.<sup>14)</sup>

일어남을 알 수 있다. 이러한 반응에 의하여 Y 코팅층은 (Y,Al)O 형태로 개선되어지면서 모재와의 접착력도 향상된다.

Ni<sub>3</sub>Al에서는 Y 코팅후 열처리를 통하여 Ni<sub>3</sub>Al의 산화속도를 저하시키고, 반복산화시 내산화성을 향상시킬 수 있었다. 열처리에 의해서 개선된 Y 코팅층은 더욱 효과적으로 산소의 내부확산을 저지하는 장벽의 역할을 하며, Y 코팅이 Ni<sub>3</sub>Al의 내산화성에 미치는 영향은 열처리시 산소분압과 열처리시간과 밀접한 관계가 있음을 설명한 바 있다.

TiAl에서는 Ni<sub>3</sub>Al과는 반대로 Y 코팅후 행해진 열처리에 의해서 TiAl의 산화는 오히려 촉진되고, 이렇게 빠른 산화속도는 결국 내산화성을 저하시키게 된다. Y 코팅후 열처리에 의한 산화속도의 증가는 TiAl 표면에서의 Al 양의 저하 및 Y에 의한 doping 효과로 설명될 수 있다. Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl 모두에서 Y 코팅후 열처리시 Al의 외부확산이 주로 일어나므로, 각 합금표면에서의 Al의 양은 감소한다. Ni<sub>3</sub>Al에서는 Y 코팅에

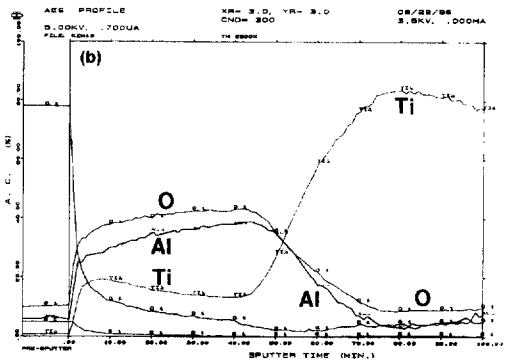


Fig. 12. (a) Surface morphology and (b) AES depth profile of TiAl with heat treatment at 1100 °C and 10<sup>-3</sup> torr for 20 hours.

의한 산소분압의 저하로 NiO의 생성이 억제되고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되지만, TiAl에서는 산소분압에 관계없이 TiO<sub>2</sub>가 생성되므로 표면에서의 산소분압보다는 Al 양에 따라서 산화속도가 영향을 받게된다. Suzuki 등은 Ti<sub>3</sub>Al+TiAl 2 상영역에 속하는 합금에서는 Al의 양이 적어질수록 산화속도가 빨라진다고 보고하였다.<sup>15)</sup> 따라서, 열처리시 발생한 Al의 외부확산은 산화속도를 증가시키는 요인으로 작용함을 알 수 있다. 열처리에 의한 산화속도 증가의 또 다른 원인으로는 Y의 doping 효과를 생각할 수 있다. 산화물내에 존재하는 결합은 불순물의 첨가에 따라서 크게 영향을 받으므로, 열처리에 의하여 Y이 TiO<sub>2</sub>에 doping되면 TiO<sub>2</sub>의 결합농도는 증가하게 되어

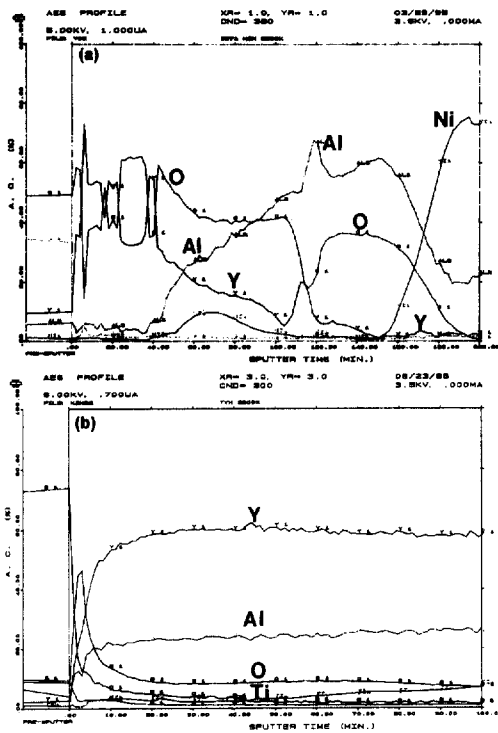
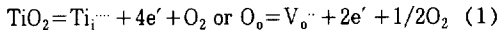
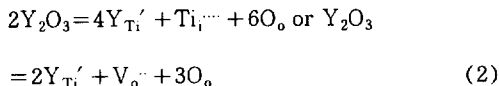


Fig. 13. AES depth profile of (a) Ni<sub>3</sub>Al/Y+HT speciem and (b) TiAl/Y+HT speciem.

산화가 촉진된다. TiO<sub>2</sub>는 n-type 산화물로서 식 (1)에 나타난 것처럼 침입형 Ti 원소와 산소의 공공을 결함으로 가지고 있다. 이들 결함의 분포는 온도와 산소분압에 의존하는데, 고온 및 저산소분압하에서는 침입형 Ti 원소가 지배적인 반면, 저온 및 산소분압이 높은 경우에는 산소의 공공이 지배적인 결함이다.



TiO<sub>2</sub>에 Y이 doping되어 Ti 자리에 치환되게 되면 식 (2)에 나타난 것처럼 침입형 Ti이나 산소의 공공을 생성시키게 된다.



Y doping에 의한 이러한 결함의 생성은 산화에 필요한 산소 또는 금속이온의 확산을 용이하게 하므로 TiAl 합금의 산화속도를 증가시킬 수 있다.

Ni<sub>3</sub>Al에서는 Y 코팅에 의하여 내산화성이 향상되는 반면, TiAl 합금에서는 Y 코팅이 오히려 내산화성을 저하시키는 역할을 한다. 이러한 차이는 TiAl 합금의 산화거동에 의하여 발생하는 것으로 생각된다. Ni<sub>3</sub>Al에서는 Y 코팅에 의하여 코팅층과 기지금속간 계면에서의 산소분압이 낮아져 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막의 성장이 용이해지고, 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막은 Y 코팅에 의하여 보호되므로 내산화성이 향상된다. 그러나 TiAl 합금에서는 산소분압이 낮아짐에도 불구하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막을 형성할 정도의 충분한 Al을 포함하고 있지 못하므로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장보다는 TiO<sub>2</sub>의 성장이 우선적으로 일어나고 이러한 TiO<sub>2</sub>의 성장은 Y에 의하여 오히려 촉진되므로, Y 코팅이 TiAl 합금의 내산화성을 저하시키게 된다. 따라서 코팅을 이용하여 TiAl의 내산화성을 향상시키기 위해서는 기지금속 표면의 Al의 양을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성가능한 정도까지 높여줄 수 있는 Al을 포함한 복합코팅이 필요할 것으로 사료된다.

### 5. 결 론

Yttrium 코팅과 후열처리가 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl 합금의 고온산화에 미치는 각각의 영향을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리를 거치지 않은 단순한 Y 코팅은 Ni<sub>3</sub>Al과 TiAl 합금의 내산화성에 큰 영향을 미치지 못한다. 그러나 Y 코팅후 행해진 열처리에 따라서 각 시편의 산화거동은 큰 차이를 보인다. 코팅후 열처리가 Ni<sub>3</sub>Al의 내산화성 향상에는 크게 기여한 반면, TiAl의 산화거동에는 약 영향을 미친다.

2. Y 코팅은 Ni<sub>3</sub>Al 표면에서의 산소분압을 낮추므로 NiO의 생성을 저지하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만을 성장

시키는 역할을 한다. 특히, 열처리시 Al의 외부 확산에 의해 (Y,Al)O 형태로 개선된 코팅층은 산소확산을 더욱 효과적으로 저지하는 장벽의 역할을 하므로 산화속도를 감소시키고 내산화성을 향상시킨다.

3. 열역학적인 특성상 TiAl 합금의 산화거동은 표면에서의 산소분압보다는 Al의 양에 따라 좌우된다. TiAl에서는 Y 코팅에 의해 표면에서의 산소분압이 낮아지더라도 TiO<sub>2</sub>의 생성을 억제할수 없고, 코팅후 열처리시 TiAl 표면에서의 Al의 감소 및 Y doping에 의한 TiO<sub>2</sub> 형성을 촉진시키므로 오히려 TiAl의 산화속도를 증가시켜 내산화성을 감소시키게 된다.

4. 단순한 OAE 코팅만으로는 TiAl의 내산화성을 향상시킬 수 없다. TiAl 합금의 내산화성을 향상시키기 위해서는 표면에서의 Al 양을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성이 가능한 TiAl/TiAl<sub>3</sub> 영역까지 증가시켜야 한다. 그러므로 코팅시 Al을 포함하는 복합코팅만이 TiAl의 내산화성 향상에 기여할 것으로 판단된다.

## 5. 참 고 문 헌

1. D. P. Whittle, and J. Stringer, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 295, p. 309 (1980).
2. A. M. Huntz, Mat. Sci. & Eng. A, 87, p. 281 (1987).
3. J. Stringer, Mat. Sci. & Eng. A, 120, p. 129 (1989).
4. T. Hanamura, R. Vemori, and M. Tanino, J. Mater. Res., 3, p. 656 (1988).
5. Y. Shida, and H. Anada, Oxid. Met., 45, p. 197 (1996).
6. J. D. Kuenzly and D. L. Douglass, Oxid. Met., 8, p. 129 (1974).
7. 정환교, 박사학위논문, 포항공과대학교 (1996).
8. H. G. Jung, and K. Y. Kim, Oxid. Met., submitted (1996).
9. N. S. Choudhury, H. C. Graham, and J. W. Hinze, "Proceeding of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys", Electrochemical Society, Princeton, NJ, March p. 668 (1977).
10. G. Welsh, and Kahveci, "Oxidation of High Temperature Intermetallics", T. Grobstein, and J. Doychek eds., p. 207 (1989).
11. F. S. Pettit, Trans. Metall. Soc., AIME, 239, p. 1296 (1967).
12. M. Hoch, and R. J. Usell Jr., Metall. Trans., 2, p. 2627 (1971).
13. V. V. Samokhval, P. A. Poleshuk, and A. N. Vechev, Russ. J. Phys. Chem., 45, p. 1174 (1971).
14. A. Rahmel, and P. J. Spencer, Oxid. Met., 35, p. 53 (1991).
15. T. Suzuki, M. Goto, M. Yoshihara, and R. Tanaks, Mater. Trans., JIM, 31, p. 1017 (1991).