

# 알루미나이드-이트륨 복합 코팅이 TiAl의 고온산화에 미치는 영향

정 환 교 · 김 종 필 · 김 규 영  
포항공과대학교 항공재료센터

## Effect of Aluminide-Yttrium Composite Coatings on the High Temperature Oxidation of TiAl alloy

Hwan Gyo Jung, Jong Phil Kim, and Kyoo Young Kim

Center for Advanced Aerospace Materials(CAAM)

Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

The improvement of oxidation resistance of TiAl and TiAl-2.8at% Nb was investigated using a composite coating of pack aluminizing and yttrium ion plating. The post heat treatment was performed after Y-ion plating to improve further the stability of the aluminide coating. The effect of composite coating was evaluated by isothermal and cyclic oxidation tests at 950°C and 1100°C in air. The mechanical property of TiAl<sub>3</sub> layer formed on the surface by pack aluminizing depended considerably on the third alloying element in TiAl matrix. A large number of crack was found in the TiAl<sub>3</sub> layer formed on the TiAl. Whereas, no crack was found in the TiAl<sub>3</sub> layer formed on the TiAl-2.8Nb. Pack aluminizing was effective for improving the oxidation resistance of TiAl-2.8Nb specimen, but spallation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was continued during cyclic oxidation. Specimens with pack-aluminide and yttrium composite coating showed superior oxidation resistance to the single aluminized specimen. The Y-coating with post heat treatment suppressed spallation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on the aluminized specimen.

### 1. 서 론

항공산업의 발달에 따라 기존의 초내열합금을 대체할 수 있는 경량이며 기계적 성질이 뛰어나고 우수한 고온 물성을 지닌 새로운 재료에 대한 필요성이 높아지고 있다. 금속간 화합물은 낮은 밀도와 높은 비강도를 가지고 있으므로 현재 항공기 엔진 부품을 사용되는 초내열 합금을 대체할 수 있는 새로운 재료로 각광받고 있다. 특히, TiAl은 높은 강도와 강성(Elastic Modu-

lus) 뿐만 아니라 우수한 고온 물성을 가지므로 경량성을 겸비한 고온 구조용 재료로서의 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 TiAl의 실용화에 있어서 문제점은 1%이하의 낮은 연성과, 800°C이상의 온도에서 열악한 내산화성으로 지적되고 있다.<sup>2)</sup> 이러한 단점의 보완을 위하여 새로운 제조공정을 통한 미세조직 제어 및 제 3 원소첨가에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, 최근에는 고온내식성 향상을 위한 코팅공정 개발에 관한 연구가 활발히 시작되는 실정이다.

TiAl은 다른 aluminide계 금속간화합물과는 달리 약 50 a/o의 Al을 포함하고 있음에도 불구하고, 열역학적 특성으로 인하여 TiO<sub>2</sub>의 성장이 우선적으로 일어나므로 치밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막만을 형성하지 못하여 고온에서 내산화성이 떨어지게 된다. TiAl의 내산화성을 향상시킬 수 있는 제 3 원소를 결정하기 위한 활발한 연구가 진행되어, Nb, W, Mo의 첨가가 TiAl의 내산화성을 향상시킬 수 있다는 결과를 얻었다.<sup>4)</sup> 그러나, 이러한 제 3 원소의 첨가를 통하여 얻어지는 내산화의 향상이 뚜렷이 크지 않고, 또한 연성의 감소와 경량성에 역행하는 결과를 초래한다.<sup>5)</sup> 따라서 재료자체의 기계적, 물리적 성질에 영향을 미치는 합금자체의 개선보다는 표면성질을 변화시켜 고온내식성만을 향상시킬 수 있는 코팅방법의 개발이 더 효율적이다.

Pack cementation을 이용한 Al 확산코팅방법은 초내열합금의 고온내식성을 높이기 위하여 상업적으로 널리 이용되는 비교적 간단한 공정이다. Al 확산코팅을 통하여 TiAl 표면의 Al 함량을 높여주므로 고온노출시 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막을 형성시키므로 고온내산화성을 향상시킬 수 있다. 그러나 일반적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열응력에 의하여 쉽게 파괴되거나 모재로부터 박리되는 단점이 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 박리는 재료내의 Al의 고갈을 촉진시키고 산소의 침투를 용이하게 하므로 고온내산화성의 저하를 촉진시킨다. 이러한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 박리를 막기 위하여 주로 고온구조용 합금에 Oxygen Active Element(OAE)를 첨가하여 왔으며, 최근에는 OAE 코팅이 보호산화막의 안정성에 상당한 영향을 미칠 수 있음이 확인된 바 있다.<sup>6-11)</sup>

본 연구에서는 금속간화합물 TiAl의 고온내산화성을 향상시키기 위하여 pack cementation을 이용한 Al 확산 코팅과 ion plating방법을 이용한 Y 코팅과의 복합코팅 공정을 도입하였다. 복합코팅을 실시한 후 다양한 산화실험을 행하여 내산화성을 평가하고, 코팅층 및 산화막의 미세

조직 관찰을 통하여 Y 코팅이 고온산화 거동에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시편준비

본 실험에서는 Ti-Al계 금속간화합물인 TiAl과 Nb이 첨가된 TiAl을 사용하였다. 자체 제작된 TiAl 시편은 고순도 Ti 50 a/o와 Al 50 a/o를 진공아아크 용해로에서 용해하였으며, 용해 후 균질화처리를 거쳐 시편으로 사용하였다. Nb가 첨가된 TiAl 시편은 기계연구소에서 제작된 것으로 2150℃, 15ksi에서 2시간 동안의 Hipping공정을 거친 것으로 조성은 Ti-48Al-2.8Nb이다. 시편은 방전가공을 이용하여 절단하였으며 연마지 1200번까지 연마하였고 초음파 세척기를 이용하여 아세톤으로 10분간 세척한 후 코팅을 실시하였다.

### 2.2 복합코팅공정

먼저 TiAl 표면에 pack cementation 방법을 이용하여 Al 확산코팅을 실시한 후 ion plating 방법을 이용하여 Y코팅을 하였다.

Pack cementation은 950℃에서 6시간 동안 행하였다. Pack의 분말은 소결방지제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(82wt%)과 활성제로 NH<sub>4</sub>Cl 분말(3wt%) 및 Al 분말(12wt%)을 분말 혼합기 내에서 기계적으로 혼합하여 제조하였다. Pack box에 pack분말을 충전하고 시편을 분말과 접촉하도록 한 후 로에 장입시켰다. 로내의 잔류 산소를 제거하여 불활성 분위기를 만들어 주기 위하여 Ar 가스를 코팅공정 동안 400ml/min으로 유지시켰다.

Y ion-plating은 electron beam을 증발원으로 이용하여 기판온도를 400℃까지 승온한 후 실시하였다. 이때 초기 진공도를 10<sup>-5</sup> torr로 유지하고 증발원인 전자빔의 가속전압과 power는 8kV에 1.6kW를 가하였으며, 기판의 bias는 기판 -300V

로 하였다. 이러한 작업조건에서 약 10분 정도 Y을 증착하였다.

복합코팅을 실시한 후 Y 코팅층의 밀착력을 향상시키기 위하여 저산소분압하에서 열처리를 행하였다. 복합코팅이 완료된 시편을 석영관에 넣고 진공( $10^{-3}$  torr)으로 봉입한 후  $950^{\circ}\text{C}$ 에서 16시간 동안 열처리하였다.

### 2.3 산화실험

등온 산화 실험은 Cahn 1000 Electrobalance를 이용하였고, 산화 실험은 압축공기를  $75\text{cc}/\text{min}$ 으로 불어 넣어주면서 실시하였으며, 이때 산화되는 시편의 무게는  $10^{-6}\text{g}$ 까지 산화시간에 따라 측정되었다. 반복산화 실험은 실제로 재료가 사용되는 환경을 모사한 것으로 반복되는 열응력을 가하여 시편의 유효수명을 측정한다. 이 실험은 tube furnace에 프로그램된 이송장치를 부착하여 시편이 주기적으로 이송되어 열응력을 받도록 하였다. 실험은  $950^{\circ}\text{C}$ 와  $1100^{\circ}\text{C}$ 에서 행하였고, 시편을 실험온도에서 45분간 노출시킨 후 furnace 외부에서 15분간 유지하는 방법으로 열주기를 가하였으며 매 20사이클마다 시편의 무게변화를 측정하였다.

코팅공정 및 산화실험이 끝난 후의 시편들은 XRD, SEM, EPMA등을 이용하여 상분석, 형상 관찰, 조성분포를 조사하였다. 미세경도 측정을 통하여 코팅된 aluminide층의 경도 및 ductility를 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Al 확산코팅

시편을 동일한 조건하에서 pack aluminizing 처리 후 표면에 형성된 코팅층의 XRD 결과와 단면을 WDS 방법으로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이들 결과를 통하여 코팅층은  $\text{TiAl}_3$ 임을 알 수 있다. Pack aluminizing시 제 3 원소로 첨가된 Nb의 영향을 관찰하기 위하여

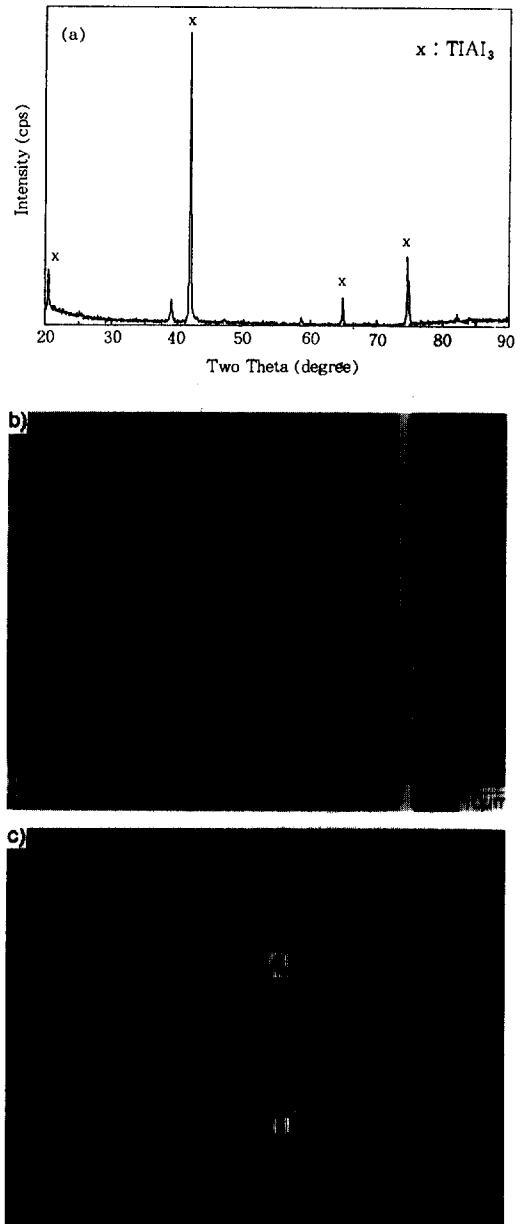


Fig. 1. (a) X-ray diffraction pattern, (b) SEM image and (c) WDS line profiles of diffusion aluminide coating on TiAl alloy.

TiAl과 Nb이 첨가된 TiAl(이하 TiAl-Nb로 표기) 시편에 형성된 코팅층의 미세조직을 비교하였다.

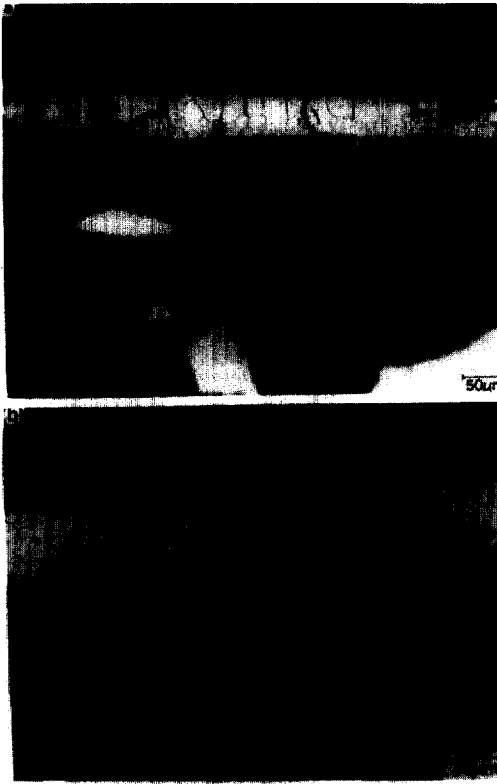


Fig. 2. Microstructures of diffusion aluminide coatings on (a) TiAl and (b) TiAl-Nb.

Fig. 2는 각 시편에 형성된 aluminide 코팅층의 단면 미세조직을 보여주는 것으로 Nb 첨가에 따라 상당히 다른 양상을 보인다. TiAl에 형성된 코팅층의 두께는  $50\mu\text{m}$  정도인데 비하여 TiAl-Nb에서는  $70\mu\text{m}$  정도의 두꺼운 코팅층이 형성되었다. 또한 TiAl에 형성된 코팅층은 상당히 큰 결정립으로 이루어져 있으며 결정립계를 따라서 발생한 균열이 상당히 많이 관찰되는 반면, TiAl-Nb에 형성된 코팅층은 TiAl에 비해 비교적 작고 균일한 결정립으로 구성되어 있고, 균열의 발생도 월등히 적음을 알 수 있다.

Al 확산코팅에 의해 형성된  $\text{TiAl}_3$ 층은 취성이 크기 때문에 열응력에 의해 쉽게 균열이 발생하거나 기지금속으로부터 박리될 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 이러한 균열의 발생이나 코팅층

의 박리는 산소의 직접침투를 유발하므로 고온 내식성의 향상에 악영향을 미치게 된다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 TiAl에 형성된 코팅층에서 상당히 많은 수의 균열이 발생한 것으로 보아  $\text{TiAl}_3$ 층이 매우 취약함을 확인할 수 있다. 그러나 TiAl-Nb에 형성된 코팅층에서는 TiAl에 비해서 균열의 발생이 월등히 적다.  $\text{TiAl}_3$ 층에 첨가된 Nb이 취성을 개선하는 역할을 하고 있음을 예상할 수 있다. Fig. 3과 같이 미세경도 실험을 통하여 각 시편에 형성된 코팅층의 취성을 비교하였다. TiAl에 형성된 코팅층은 20g의 하중에서는 균열이 발생하지 않았으나(Fig. 3(a)) 하중을 50g으로 높이자 코팅층에서 균열이 발생되었다(Fig. 3(b)). 이에 반하여 TiAl-Nb에 형성된 코팅층에서는 300g까지 균열이 발생되지 않았고(Fig. (c)), 하중이 500g에 도달하였을 때 비로소 균열이 발생하였다(Fig. 3 (d)). 각 코팅층의 경도는 TiAl에서 550(Hv), TiAl-Nb에서 500(Hv)으로 측정되었다. 이러한 관찰을 통하여, TiAl-Nb에 형성된 코팅층이 TiAl에 형성된 코팅층보다 연성이 우수한 것으로 판단된다.

이러한 연성의 차이는 aluminide층에 포함된 Nb에 의한 것으로 생각된다.  $\text{TiAl}_3$ 의 취성을 개선하기 위하여 행해진 지금까지의 연구에 의하면, Cr, Mn, Fe, Cu 등의 원소가 첨가될 경우  $\text{TiAl}_3$ 의 취성이 개선되는 것으로 보고되고 있다. 특히, Ni, Cr 등은 Ti 보다 원자반경이 작은 Cr이 Ti 자리에 치환하여 들어가면 취성이 큰  $\text{DO}_{22}$ 구조의  $\text{TiAl}_3$ 가 연성이 보다 나은  $\text{L1}_2$ 의 cubic구조로 바뀌게 되어 취성이 개선된다고 보고하고 있다.<sup>12)</sup> 아직까지 Nb의 첨가가  $\text{TiAl}_3$  취성 개선에 영향을 미친다는 직접적인 보고는 없지만, 이러한 결과를 미루어 볼때, Nb도 Ti보다 원자반경이 작고 Ti자리에 치환해 들어가므로 Cr 첨가와 같은 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2 Al+Y 복합 코팅

Al 확산코팅된 시편이 고온에 노출되면 표면

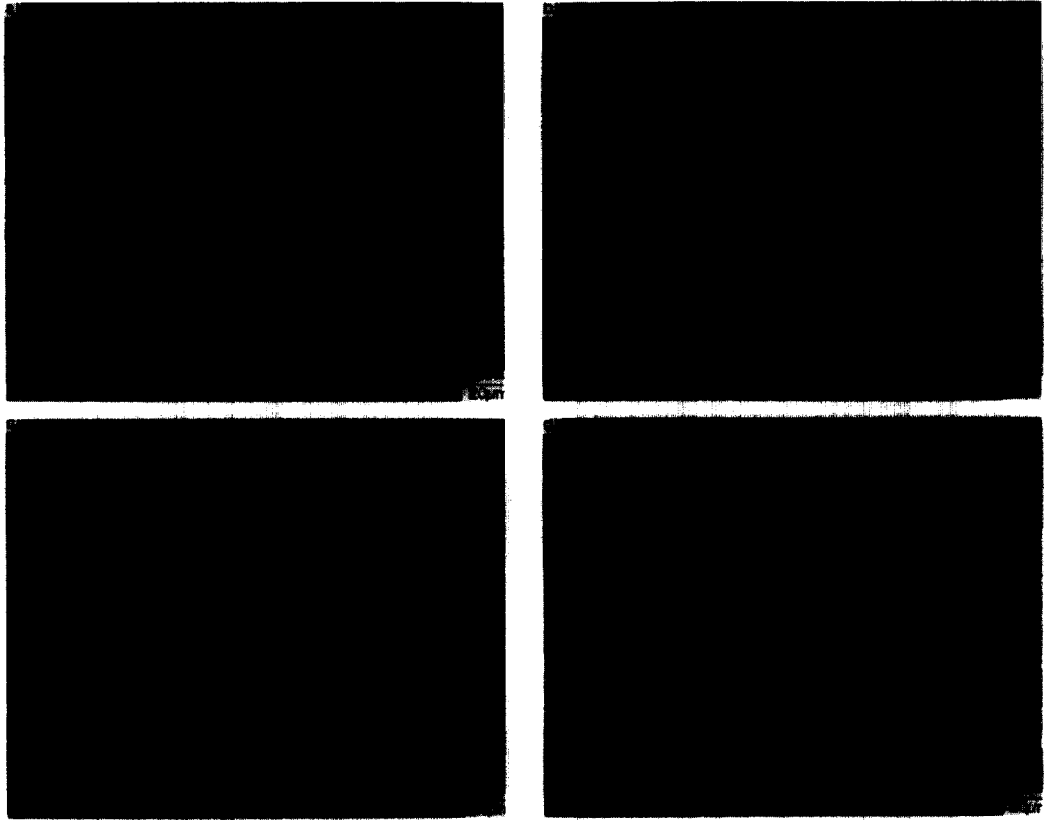


Fig. 3. Microstructures of diffusion aluminide coatings on TiAl and TiAl-Nb after microhardness test. (a) TiAl(20g), (b) TiAl(50g), (c) TiAl-Nb(300g) (d) TiAl-Nb(500g).

에 안정된  $Al_2O_3$ 가 형성되어 보호 피막으로서의 역할을 하여 내산화성을 향상시키게 된다. 그러나  $Al_2O_3$ 는 반복되는 열응력하에서 매우 취약하므로 쉽게 박리된다. 이러한  $Al_2O_3$ 의 박리는 코팅층내의 Al의 고갈을 촉진시키므로 내산화성을 떨어뜨리는 결정적인 요인이 된다. 그러므로, 표면에 형성된  $Al_2O_3$ 의 안정성 및 기지금속과의 밀착력 향상은 내산화성의 향상에 필수적인 요인이다.  $Al_2O_3$ 의 박리를 억제하기 위하여 Al 확산코팅된 시편에 다시 이온 플레이팅 방법을 이용하여 Y를 코팅하였다. Fig. 2에서 관찰된 바와 같이 Nb이 첨가되지 않은 TiAl의 경우에는 코팅층에 상당한 균열이 존재하여 Y 코팅의 영향을 정확히 조사할 수 없을 것으로 판단되므로

Nb이 첨가된 TiAl 만 Al 확산코팅후 Y를 코팅하였다. 이전의 Ni계 금속간화합물에서 얻은 결과에 의하면 Y 코팅후 열처리가 고온내식성에 상당한 영향을 미침을 알 수 있었다. 그러므로, 후열처리가 복합코팅된 TiAl-Nb의 내산화성에 미치는 영향을 조사하고자 Y 코팅후 저산소분압에서 열처리를 실시하였다.

Fig. 4는 TiAl-Nb을 복합코팅한 후 열처리를 거친 시편(이하 TiAl-Nb/PC/Y+HT로 표기)의 단면을 WDS로 분석한 결과이다. Y 코팅후 열처리를 행하기 전에는 약  $70\mu m$  정도의  $TiAl_3$ 층 위에 약  $10\mu m$  정도의 Y 코팅층이 형성되었으나, 열처리후에는 Y 코팅층과  $TiAl_3$ 층 계면,  $TiAl_3$ 층과 TiAl의 계면에  $TiAl_3$ 와는 다른 상의

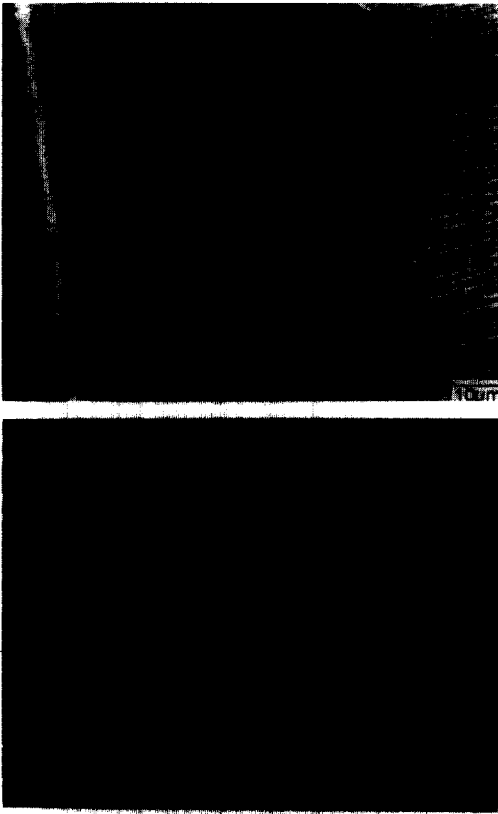


Fig. 4. SEM image and WDS line profiles of composite coating on TiAl-Nb/PC/Y+HT specimen.

형성이 관찰된다. EDS 분석결과 각 계면에서 생긴 다른 상은  $TiAl_2$ 임을 알 수 있다. 이러한 상의 형성은 열처리시 Al이  $TiAl_3$ 으로부터 모재나 Y 코팅층으로 확산해 나가기 때문인 것으로 생각된다. Aluminide 코팅층으로부터 모재로 향한 Al의 확산은 표면에 있는 Al의 양을 감소시키므로 산화시 내산화성을 저하시키는 요인이 된다는 보고도 있다.<sup>13)</sup> 이에 반하여 Y 코팅층으로의 Al 확산은 Y 코팅층을  $YAG(Y_3Al_5O_{12})$  형태로 변화시키고 모재와의 접착력도 향상시키므로 내산화성의 향상에 기여할 것으로 기대된다.

### 3.3 산화실험

동일한 조건에서 pack aluminizing 공정을 거

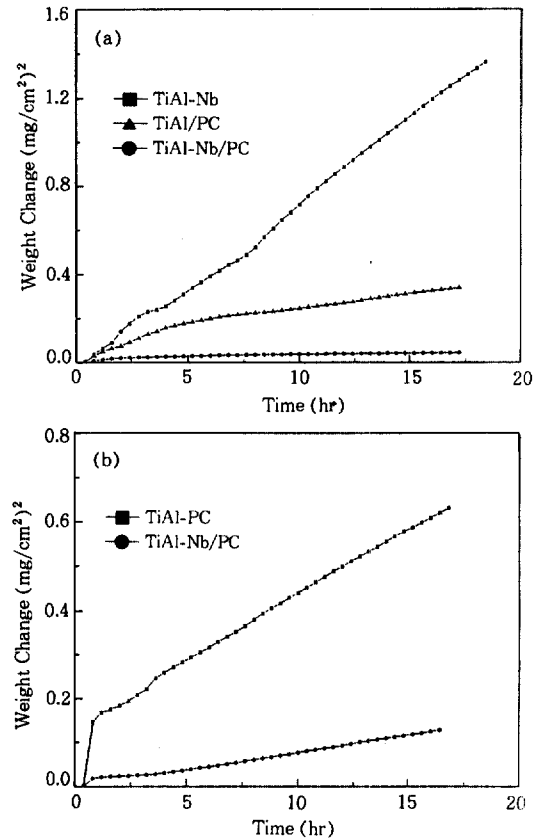


Fig. 5. Plot of square weight gain per unit area vs. oxidation time at (a) 950°C and (b) 1100°C.

친 후, TiAl과 TiAl-Nb에 형성된 aluminide층은 서로 다른 조직 및 물성을 가진다. 이러한 차이가 고온내산화성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 등은 및 반복산화실험을 행하였다.

Fig. 5는 950°C와 1100°C에서 행해진 등은산화실험의 결과를 보여주고 있다. TiAl의 산화속도에 비해 Al 확산코팅된 시편의 산화속도는 상당히 느리다. TiAl은 산화시 성장속도가 빠른  $TiO_2$ 의 성장이 지배적이므로 전체적인 산화속도가 빠른 반면, pack aluminizing 처리된 시편은 산화시 성장속도가 느린  $Al_2O_3$ 가 형성되므로 산화속도가 떨어지게 된다. 그러나 동일한 조건하에서 확산코팅 처리된 시편임에도 불구하고 TiAl에 포함된 Nb에 의하여 산화속도에 차이가

발생함을 알 수 있다. TiAl-Nb/PC의 산화속도가 TiAl/PC에 비하여 작은 값을 가진다. 이러한 차이는 Al 확산코팅에 의해 형성된  $TiAl_3$ 층의 미세조직과 관련이 있는 것으로 생각된다. Fig. 2에서 관찰된 바와 같이 TiAl-Nb/PC 시편에 형성된  $TiAl_3$ 층은 결정립이 작고 균열의 발생이 작은 반면, TiAl/PC에 형성된  $TiAl_3$ 층에는 결정립을 따라 발생한 균열이 상당히 많이 존재한다. 이러한 균열의 발생은 산소의 직접침투를 용이하게 하므로 내산화성을 저하시키는 역할을 한다. 즉, 균열을 통해 침투된 산소는 기지금속인 TiAl과 직접반응하여  $TiO_2$ 의 성장을 가능케 하므로, TiAl-Nb/PC와는 달리 TiAl/PC에서는  $Al_2O_3$  뿐만 아니라 부분적으로  $TiO_2$ 가 성장하므로 산화시 전체적인 무게증가량은 증가하게 될 것이다.

Fig. 6은 950°C와 1100°C에서 행해진 반복산화실험 결과를 보여주고 있다. 등온산화에서와 마찬가지로 TiAl/PC와 TiAl-Nb/PC는 서로 다른 산화양상을 보일 뿐만 아니라 온도에도 따라 서로 큰 차이를 보인다. 낮은 온도인 950°C에서 두 시편의 무게변화는 등온산화에서와 유사하다. TiAl/PC에서는 지속적인 무게증가가 나타나는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이  $TiAl_3$ 에 분포해 있는 균열때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 950°C에서 600 사이클동안 반복산화실험한 후 TiAl/PC의 전체형상을 보여주고 있다. 표면의 상당부분에서  $TiO_2$ 의 성장이 관찰되며, 이러한  $TiO_2$ 의 성장에 의하여 빠른속도의 지속적인 무게증가가 나타나는 것으로 생각된다. 이에 비하여 1100°C에서는 TiAl-Nb/PC은 600 시간이상 무게변화 없이 지속되는 반면, TiAl/PC은 산화초기에 바로 급격한 무게감소가 시작되어 TiAl과 같은 산화거동을 보인다. 즉, pack aluminizing에 의한 효과는 전혀 관찰되지 않는다. TiAl/PC에서 관찰되는 이러한 내산화성의 급격한 저하는 Fig. 3에 나타낸 코팅층의 취성과 관련이 있다. TiAl/PC에서 형성된  $TiAl_3$

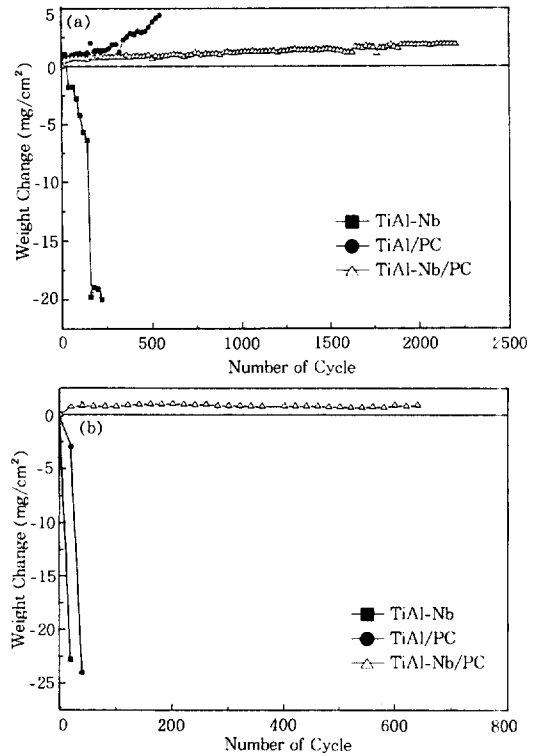


Fig. 6. Plot of weight change per unit area vs. number of cycle during cyclic oxidation test at (a) 950°C and (b) 1100°C.

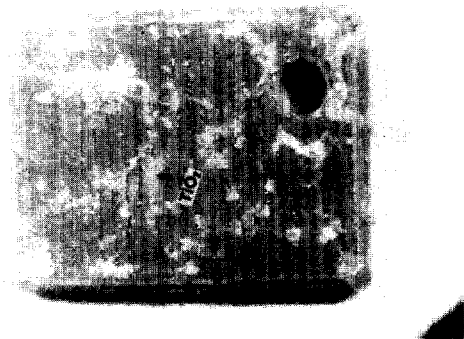


Fig. 7. Surface appearance of TiAl/PC after cyclic oxidation at 1100°C for 600 cycles.

층은 상당히 취약하므로 1100°C 반복산화시에 발생하는 열응력을 견디지 못하고 쉽게 박리되므로 고온내산화성은 기지금속과 같아지게 된다. 그러나 TiAl-Nb/PC에 형성된 코팅층은

TiAl/PC에 비해 덜 취약하여 열응력을 견딜 수 있으므로 내산화성 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

고온에서 비교적 성장속도가 느리고 안정한  $Al_2O_3$ 는 열응력을 견디지 못하고 쉽게 박리된다는 단점을 가지고 있다. 반복산화실험시 TiAl-Nb/PC 시편에서도 무게감소는 없지만 표면에 형성된  $Al_2O_3$  막의 박리흔적은 관찰할 수 있었다. 열응력하에서의  $Al_2O_3$ 의 박리는 코팅층인  $TiAl_3$ 에서의 지속적인 Al의 고갈을 촉진시키므로, 결국에는 내산화성을 저하시키게 될 것이다. 그러므로 이러한  $Al_2O_3$ 의 박리를 억제하여 내산화성을 좀 더 향상시키고자 pack aluminide 코팅후에 OAE 인 Y을 코팅하였다. 또한, 이전의 연구를 통하여 Y 코팅후 열처리가 고온내식성에 큰 영향을 미친다는 결과를 얻은바 있으므로,<sup>10,11)</sup> Y 코팅후 열처리를 행하였다. 이때 TiAl/PC 시편에서는  $Al_2O_3$ 의 박리보다는 코팅층에 존재하는 많은 균열에 의하여 내산화성이 영향을 받으므로, TiAl/PC 시편에는 Y을 코팅하지 않았다.

Fig. 8은 Al 확산코팅과 Y 코팅의 복합코팅 및 후열처리 공정을 거친 시편에 대한 950°C에서의 등온산화실험 결과를 보여주고 있다. 등온산화시 전체적인 무게증가량은 Y 코팅에 의하여 증가함을 알 수 있다. 복합코팅된 시편(이하 TiAl-Nb/PC/Y로 표기) 및 복합코팅후 열처리를 거친 시편(이하 TiAl-Nb/PC/Y+HT로 표기)의 무게증가량은 TiAl-Nb/PC 보다 크고, 특히 산화초기에 급격한 무게증가를 나타낸다. 그러나 시간이 어느 정도 경과된 후에는 모든 코팅된 시편의 산화속도는 비슷해짐을 알 수 있다.

TiAl-Nb/PC/Y에서 관찰되는 초기의 급격한 무게증가는 코팅된 Y의 산화에 의한 것으로 생각된다. 즉, 산화력이 우수한 Y이 산화초기에 급격히 산화되어  $Y_2O_3$ 로 되면서 무게를 증가시키게 되는 것이다. 초기의 급격한 무게증가는 TiAl-Nb/PC/Y+HT에서도 나타나지만, 이 시편

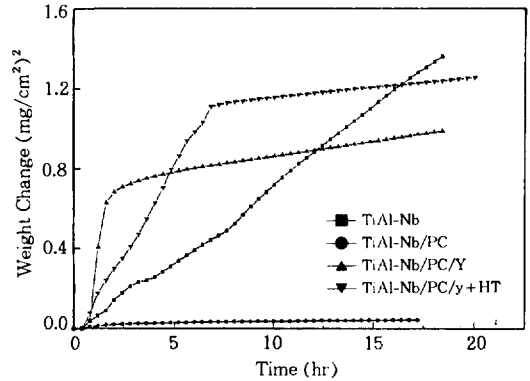


Fig. 8. Plot of square weight gain per unit area vs. oxidation time at 950°C.

에서는 Y 코팅후 열처리를 거치는 동안 대부분의 Y가  $Y_2O_3$ 로 산화되므로, TiAl-Nb/PC/Y과 같이 Y의 산화로는 산화초기의 급격한 무게증가를 설명할 수 없다. TiAl-Nb/PC/Y+HT에서 관찰되는 초기의 급격한 무게증가는 열처리시 계면에서 발생하는 확산에 기인한 것으로 생각된다. 이전의 연구결과에 의하면,  $Ni_3Al$ 에 Y 코팅 후 열처리시 주로 Al의 외부확산 및 O의 내부확산이 일어나 Y층이 YAG 형태로 변하는 것으로 관찰된 바 있다.<sup>11)</sup> 그러나 TiAl에서는 열처리시 Al 뿐만 아니라 소량의 Ti의 확산도 일어나 Y과 같이 존재하게 된다. Wagner-Hauffe 이론에 의하면 Y은  $TiO_2$ 의 산화를 촉진시키는 역할을 한다. 그러므로 열처리시 확산된 Ti는 Y에 의하여 산화초기에 빠른 속도로 산화가 일어나므로 시편의 무게를 급격히 증가시키는 것으로 생각된다.

등온산화 후 산화층 형상 관찰을 통하여 Al 확산코팅과 Y 코팅의 복합코팅이 TiAl의 산화거동에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. Fig. 9는 950°C에서 100시간 동안 산화된 각 시편에 형성된 산화막의 파면을 나타내고 있다. TiAl-Nb는 표면으로부터 내부를 향하여  $TiO_2$ 층,  $Al_2O_3$ 층,  $TiO_2$ 와  $Al_2O_3$  혼합층의 형태로 산화막이 구성되어 있다. 최외각의  $TiO_2$ 층은 큰 기둥모양의 결정립을 가지고, 약간의 Ti를 포함하고 있



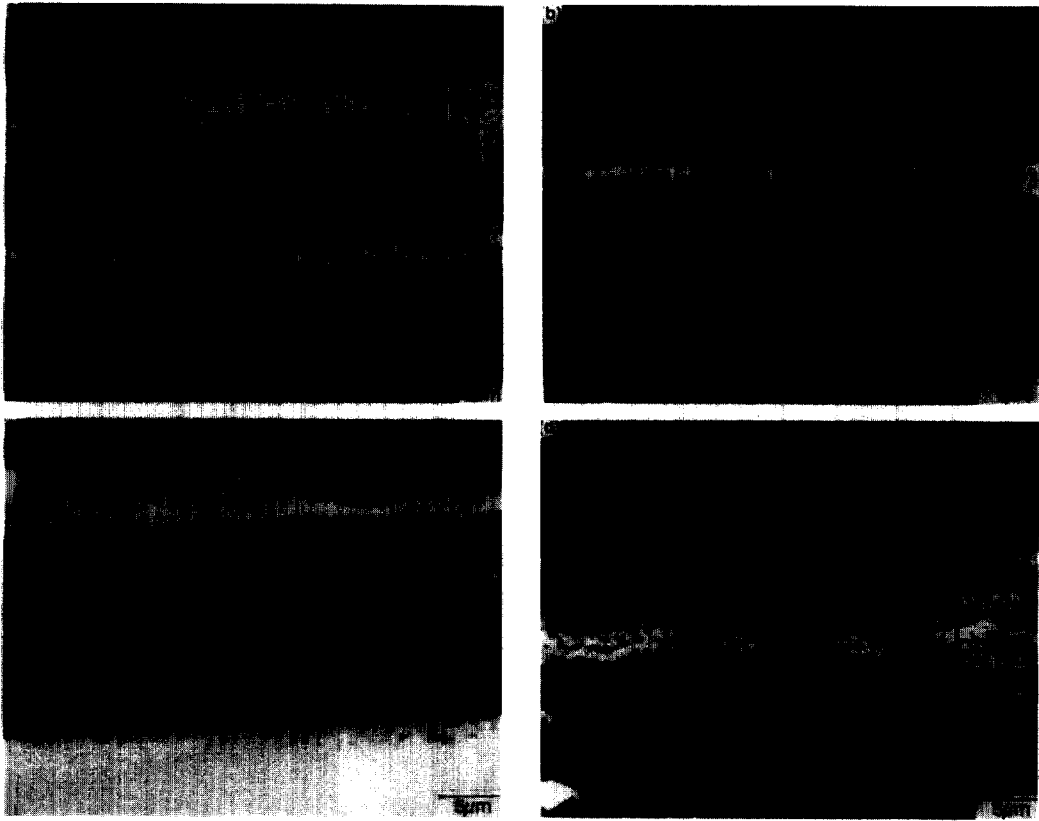


Fig. 9. Fractographies of various oxide scales fractured in liquid nitrogen after oxidation at 950°C for 100 hours (a) TiAl-Nb (b) TiAl-Nb/PC (c) TiAl-Nb/PC/Y (d) TiAl-Nd/PC/Y+Hy.

는  $Al_2O_3$ 층과  $Al_2O_3$ 와  $TiO_2$  혼합층은 그다지 치밀하지 않은 다공질이면서 불균일한 형상을 가진다. TiAl과는 달리 TiAl-Nb/PC은 전형적인 주상정조직을 가지는  $Al_2O_3$ 의 형성을 보여주고 있다. Al 확산코팅에 의하여 형성된  $TiAl_3$ 층은 충분한 Al을 포함하고 있으므로  $TiO_2$ 의 성장없이  $Al_2O_3$ 만을 형성시킨다. TiAl-Nb/PC/Y은 바깥쪽에  $Y_2O_3$ 층과 안쪽에  $Al_2O_3$ 의 형성을 보여준다. 코팅된 Y이  $Y_2O_3$ 로 산화된 후 아래에서  $Al_2O_3$ 가 성장하고 있음을 알 수 있다. TiAl-Nb/PC/Y와는 달리 TiAl-Nb/PC/Y+HT시편은 바깥쪽에  $Y_2O_3$ , 그 다음에 Y-Al-Ti가 존재하는 산화층과 안쪽의 주상정의  $Al_2O_3$ 로 이루어져 있다. Y-Al-Ti 이 동시에 존재하는 산화층은 앞에서

언급한 바와 같이 열처리시 계면에서의 Al과 소량의 Ti의 확산에 의해 형성된 층으로 Fig. 8에 나타난 초기의 급격한 무게증가를 뒷받침하는 자료가 된다. 이러한 산화막의 형상 및 등온산화실험의 결과를 통하여, 등온산화시 Y 코팅이 산화초기에는 산화거동에 영향을 미치지만 산화시간이 길어지면 Al 확산코팅된 TiAl의 산화거동에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Al 확산코팅후 행해진 Y 코팅이 열응력하에서  $Al_2O_3$ 의 박리에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 행한 반복산화실험의 결과를 Fig. 10에 나타내었다. TiAl-Nb/PC/Y를 제외한 모든 시편은 2000 사이클이상까지 무게감소가 나타나지 않는다. TiAl-Nb/PC/Y 시편에서도 100 사이클

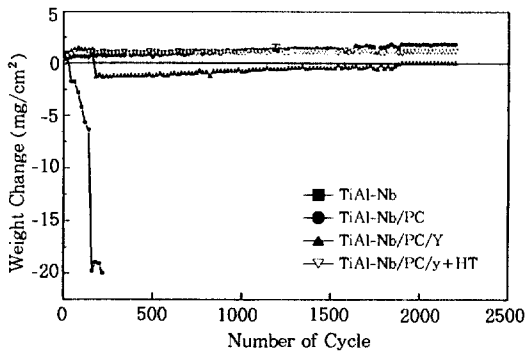


Fig. 10. Plot of weight change per unit area vs. number of cycle during cyclic oxidation test at 950 °C.

이후 무게감소를 보이지만, 약간의 무게감소 이후에는 큰 무게감소가 나타나지 않고 지속된다. 이러한 결과를 통해서 Y 코팅이 Al 확산코팅된 시편의 반복내산화성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 반복산화실험을 거친 각 시편의 형상을 관찰해보면 Y 코팅의 영향을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 반복산화후의 각 시편의 전체형상을 보여주고 있다. 이 사진에서 TiAl-Nb/PC, TiAl-Nb/PC/Y의 표면에서는 산화층의 부분적인 박리가 일어난 흔적을 관찰할 수 있다. 특히 TiAl-Nb/PC/Y에서는 Y 코팅층의 대부분이 박리되고, Y 코팅층의 일부만 남아있다. Fig. 9에서 나타난 100 사이클 이후의 무게감소는 Y 코팅층의 박리에 의한 것으로 생각된다. 이들 두 시편에 반해, TiAl-Nb/PC/Y+HT에서는 표면산화층의 박리 흔적을 관찰할 수 없다. 이러한 표면형상 관찰을 통하여 Y 코팅후 열처리된 시편에서는 산화시 형성되는  $Al_2O_3$ 층의 밀착력이 향상됨을 확인할 수 있다.

Fig. 10의 무게변화와 Fig. 11의 표면형상을 통하여 TiAl-Nb/PC에서는 산화시 형성된  $Al_2O_3$ 가 열용력에 견디지 못하고 쉽게 박리되지만, 박리된 부분에  $Al_2O_3$ 가 계속 형성되므로 무게감소는 일어나지 않는 것으로 생각된다. TiAl-Nb/PC/Y도 마찬가지로 코팅된 Y층이 100 사이클 이후 박리가 일어나면, 그 이후에는 TiAl-Nb/PC

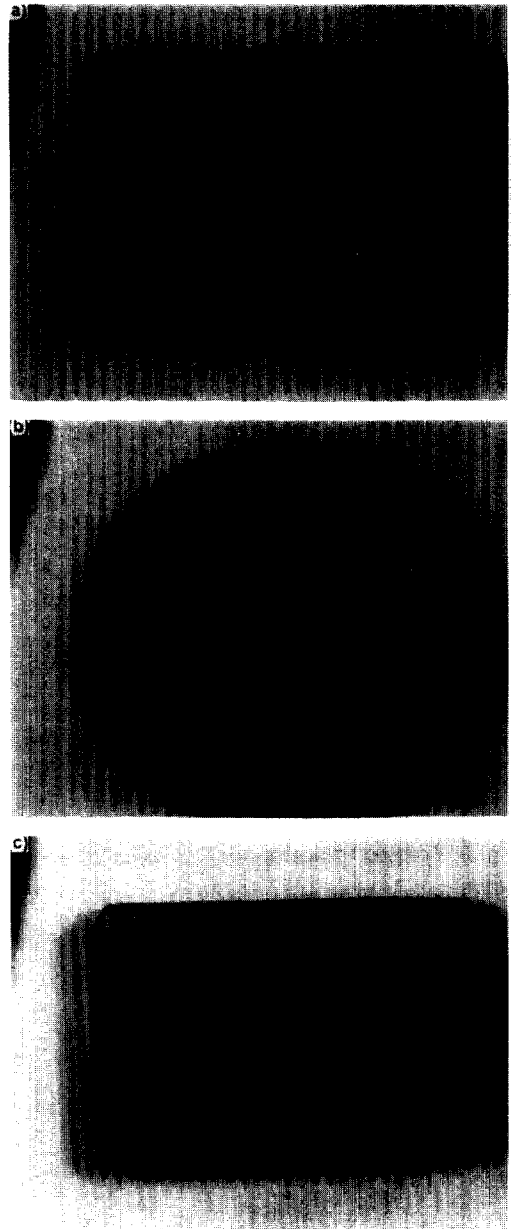


Fig. 11. Surface appearances of various specimens after cyclic oxidation at 950 °C for 2200 cycles (a) TiAl-Nb/PC (b) TiAl-Nb/PC/Y (c) TiAl-Nb/PC/Y+HT.

와 같은 거동을 보이는 것으로 생각된다. 이러한  $Al_2O_3$ 의 계속적인 박리와 새로운 형성의 반

복은 코팅층내의 Al의 고갈을 촉진시키므로, TiAl-Nb/PC와 TiAl-Nb/PC/Y의 내산화성은 TiAl-Nb/PC/Y+HT보다 나쁠것으로 생각된다. 또한, Fig. 11에서는 TiAl-Nb/PC와 TiAl-Nb/PC/Y의 내산화성의 저하가 시작됨을 관찰할 수 있다. 즉, TiAl-Nb/PC와 TiAl-Nb/PC/Y의 표면에서 TiO<sub>2</sub>의 성장이 관찰된다. 이러한 TiO<sub>2</sub>의 성장은 더 이상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성할 수 없을 정도로 Al이 고갈되었음을 의미하는 것으로 더 이상의 내산화성은 기대할 수 없을 것으로 생각된다. 반면에 TiAl-Nb/PC/Y+HT의 표면형상은 TiO<sub>2</sub>의 성장이나 산화막 박리의 흔적이 전혀 관찰되지 않는 점으로 미루어 보아 계속하여 우수한 내산화성을 유지할 수 있을 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

금속간화합물 TiAl 합금의 고온내산화성 향상을 위하여 Al 확산코팅과 Y 이온플레이팅의 복합코팅을 행한 후, 고온산화실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al 확산코팅에 의하여 생성된 코팅층인 TiAl<sub>3</sub>층의 기계적 성질은 기지금속인 TiAl에 첨가된 합금원소에 의하여 달라진다. TiAl에 형성된 TiAl<sub>3</sub>층은 매우 취약하여 코팅층내에 많은 균열이 존재하고 쉽게 파괴되는 반면, Nb이 첨가된 TiAl 합금(TiAl-Nb)에 형성된 TiAl<sub>3</sub>층은 TiAl에 형성된 TiAl<sub>3</sub>층에 비해 덜 취약하여 균열이 존재하지 않고 쉽게 파괴되지 않는다.

2. TiAl<sub>3</sub> 코팅층의 성질에 따라 내산화성이 좌우된다. Al 확산코팅된 TiAl(TiAl/PC)은 코팅층에 존재하는 균열을 통한 산소의 직접침투나 코팅층의 높은 취성에 의한 코팅층의 박리에 의하여 우수한 내산화성을 나타내지 못한 반면, Al 확산코팅된 TiAl-Nb(TiAl-Nb/PC)는 950°C에서 2000 시간 이상 내산화성을 유지한다.

3. Al 확산코팅후 행해진 Y 코팅은 장시간동안 동온산화시 TiAl-Nb/PC의 산화거동에는 큰

영향을 미치지 못한다. 그러나 산화초기에는 코팅된 Y에 의하여 산화속도가 영향을 받는다. Y 코팅후 열처리를 거치지 않은 TiAl-Nb/PC/Y에서는 Y의 급격한 산화에 의하여 산화초기 급격한 무게증가를 보이는 반면, Y 코팅후 열처리를 거친 TiAl-Nb/PC/Y+HT에서는 열처리시 외부 확산된 Ti이 산화초기에 급격히 산화되므로 산화속도가 증가한다.

4. Y 코팅과 후열처리가 반복산화시 발생하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박리를 억제한다. TiAl-Nb/PC에서는 열응력에 의하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 쉽게 박리된다. 또한 Y 코팅만 실시한 시편도(TiAl-Nb/PC/Y) 반복산화초기에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 박리되어지고 그 이후에는 TiAl+Nb/PC와 동일한 산화거동을 나타낸다. 그러나 이트륨 코팅후 열처리를 행한 시편(TiAl-Nb/PC/Y+HT)에서는 2000 시간이후에도 전혀 산화막의 박리가 관찰되지 않는다. 그러므로 가장 우수한 내산화성을 나타내는 것으로 평가된다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Zhang, and D. E. Mikkola, *scripta Metallurgica et Materialia*, **24**, 1099 (1990).
2. A. Rahmel, W. I. Quadackers, and M. Schutze, *Mat. and Corr.* **46**, 271 (1995).
3. H. A. Lipsitt, D. Shechtman, and R. E. Schafrik, *Metall.Trans. A*, **11**, 1369 (1980).
4. Y. Shida, and H. Anada, *Oxid. Met.* **45**, 197 (1996).
5. Y. W. Kim, *J. Metal*, **41**, 24 (1989).
6. D. P. Whittle, and J. Stringer, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **295**, 309 (1980).
7. A. M. Huntz, *Mat Sci. & Eng. A*, **87**, 281 (1987).
8. J. Stringer, *Mat. Sci. & Eng. A*, **120**, 129 (1989).
9. K. Y. Kim, J. H. Jun, and H. G. Jung, *Oxid. Met.* **40**, 321 (1993).
10. K. Y. Kim, S. H. Kim, K. W. Kwon, and I. H. Kim, *Oxid. Met.* **41**, 179 (1994).

11. H. G. Jung, and K. Y. Kim, *Oxid. Met.* **46**, 173 (1996).
12. J. P. Nic, S. Zhang and D. E. Mikkola, *Scripta Met. et Mat.*, **24**, 1099 (1990).
13. A. Takei, and A. Ishida, "*High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*", Y. saito, B. Onay, and T. Maruyama eds., 317 (1992)