

플라즈마 이온 질화처리에 의한 TiAl-Mn계 금속간 화합물의 고온 내산화성 개선

황 회 진·유 병 돈·한 정 환·김 목 순·황 운 석
인하대학교 공과대학 재료공학부

The Effect of Plasma Ion Nitriding on the Oxidation Resistance of TiAl-Mn Intermetallics at High Temperature

H.J. Hwang, B.D. You, J.W. Han, M.S. Kim and W.S. Hwang

Division of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751

Intermetallic compound of Ti-45at%Al-1.6at%Mn system made by reactive sintering process was nitrided by plasma ion nitriding method. The nitrides of TiN, Ti₂AlN and Ti₃AlN were formed mainly on the surface layer. The thickness of the nitrided layer was about 1 μ m and increased gradually with the increase of nitriding time and temperature. Oxidation resistance of nitrided specimen at high temperature of 1100 $^{\circ}$ C was improved significantly. The thickness of the deteriorated layer of nitrided specimens decreased by half compared with unnitrided specimens. The formation of dense Al₂O₃ layer could be considered as a main reason why the oxidation resistance of TiAl-Mn intermetallics was improved at high temperature.

Keywords : Ti-45at%Al-1.6at%Mn, plasma ion nitriding, TiN, nitrided layer, Al₂O₃, oxidation resistance.

1. 서 론

금속간 화합물 중 항공기 엔진 부품 등 차세대 수송기기용 경량화 소재로 각광 받고 있는 TiAl 금속간 화합물은 비중이 낮으면서도 높은 비강도, 고온강도 및 크리프 저항성을 나타내는 성질을 갖고 있다. 그럼에도 불구하고 TiAl 금속간 화합물의 상용화를 위해서는 낮은 상온 연신율과 그에 따른 난성형성, 800 $^{\circ}$ C 부근에서 급격하게 감소하는 항복강도 및 미흡한 고온 내산화성 등 보완해야 할 몇 가지 문제점이 지적되고 있다.¹⁾

TiAl 금속간 화합물의 상온 연성을 개선하기 위

한 방안으로는 합금원소의 첨가에 의한 결정립 미세화 연구가 주목받고 있다. 그러나 일반적으로 크리프 특성은 결정립이 조대할수록 우수하므로 상온 연성과 고온 크리프 특성을 균형 있게 개선시키기 위한 연구로서 미량의 탄소 또는 질소를 첨가하여 탄화물이나 질화물을 석출시킴으로써 결정립을 미세화하고, 그 결과 상온 연성을 유지함과 동시에 고온 크리프 특성을 향상시키는 방안이 해결책으로 기대되고 있다.

고온 내산화성을 개선하기 위한 방안으로는 합금원소를 첨가하는 방법과 표면 개질 방법으로 구분된다. 합금원소 첨가 효과에 대한 연구 결과로는

W, Nb, Si, Mo 등을 첨가하는 경우 내산화성이 향상되지만 연성이 감소되며, V, Cr, Mn 등은 연성을 향상시키는 반면 내산화성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다.²⁾ 그리고 표면 개질 방안으로는 Pack cementation coating법³⁾, 표면 양극 산화법, 가스 질화 처리법 등에 관한 연구^{2,4,5)} 결과가 일부 보고되고 있으나 아직까지도 초기 연구 단계로서 확인되지 못한 부분이 많다.

본 연구에서는 원소 분말법(Elemental powder metallurgy)의 일종인 반응소결법(Reactive sintering)으로 제조한 Ti-45at%Al-1.6at%Mn 금속간 화합물을 대상으로 플라즈마 이온 질화처리법에 의한 표면 질화처리 가능성을 검토하였으며, 질화 처리한 시편에 대한 고온 내산화성의 개선 효과를 검토하였다.

2. 실험 방법

2-1 TiAl-Mn 금속간 화합물 시료 제조

시료는 Ti 분말과 Al-Mn 분말을 이용한 반응소결법으로 제조하였다. 원료는 Kroll법(Mg 환원법)으로 제조한 스폰지 Ti($< 149\mu\text{m}$)을 수소화-탈수소화시킨 분말과 He gas atomization 법으로 제조한 Al-3.6at%Mn 분말($< 149\mu\text{m}$)을 사용하였다. 고체 분말 원료를 Ti-45at%Al-1.6at%Mn의 조성이 되도록 혼합한 후, 탈가스 및 압축 성형공정을 거쳐 열간 등방 가압 장치(HIP, Hot isostatic pressing)를 이용하여 1300°C, 150 MPa의 압력하에서 2 시간 동안 반응 소결(Reactive sintering)하였다. 그림 1은 제조된 시료의 미세조직을 나타낸 것으로 lamellar 조직과 등축 γ 입자로 이루어진 duplex 조직임을 알 수 있다.

2-2 플라즈마 이온 질화처리

제조된 시료를 6mm ϕ × 4mm의 원판형으로 가공한 후, 표면을 #2000의 Sand paper로 연마한 다음 아세톤으로 세척, 건조하여 질화처리 시편으로 사용하였다. 플라즈마 이온 질화처리 장치는 질화 반응로, 직류 전원 공급장치, 진공펌프, 가스 공급장치 등으로 구성되어 있다. 문헌⁶⁾에 따르면, DC 전



Fig. 1. Microstructure of reactive-sintered TiAl-Mn alloy.

압은 500~730 V가 적합한 것으로 보고되고 있으며, 본 연구에서는 600 V로 일정하게 유지하였다. 플라즈마 질화처리 가스로는 4:1의 질소와 수소 혼합가스를 사용하였으며⁹⁾, 노내 압력은 3torr를 유지하였다. 질소와 함께 공급된 수소 가스는 음극 표면의 산화물을 환원시키며, 이온화 에너지가 낮아 방전이 용이하고 안정화시키는 역할을 한다. 질화처리

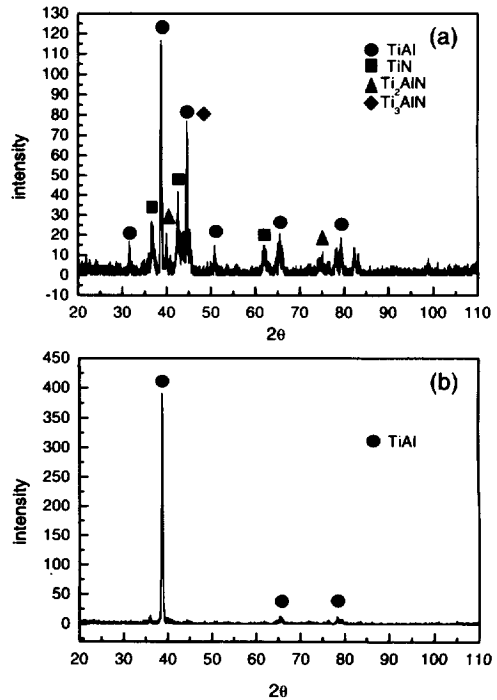


Fig. 2. X-ray diffractograms of (a) nitrated layer and (b) un-nitrated TiAl-Mn specimen.

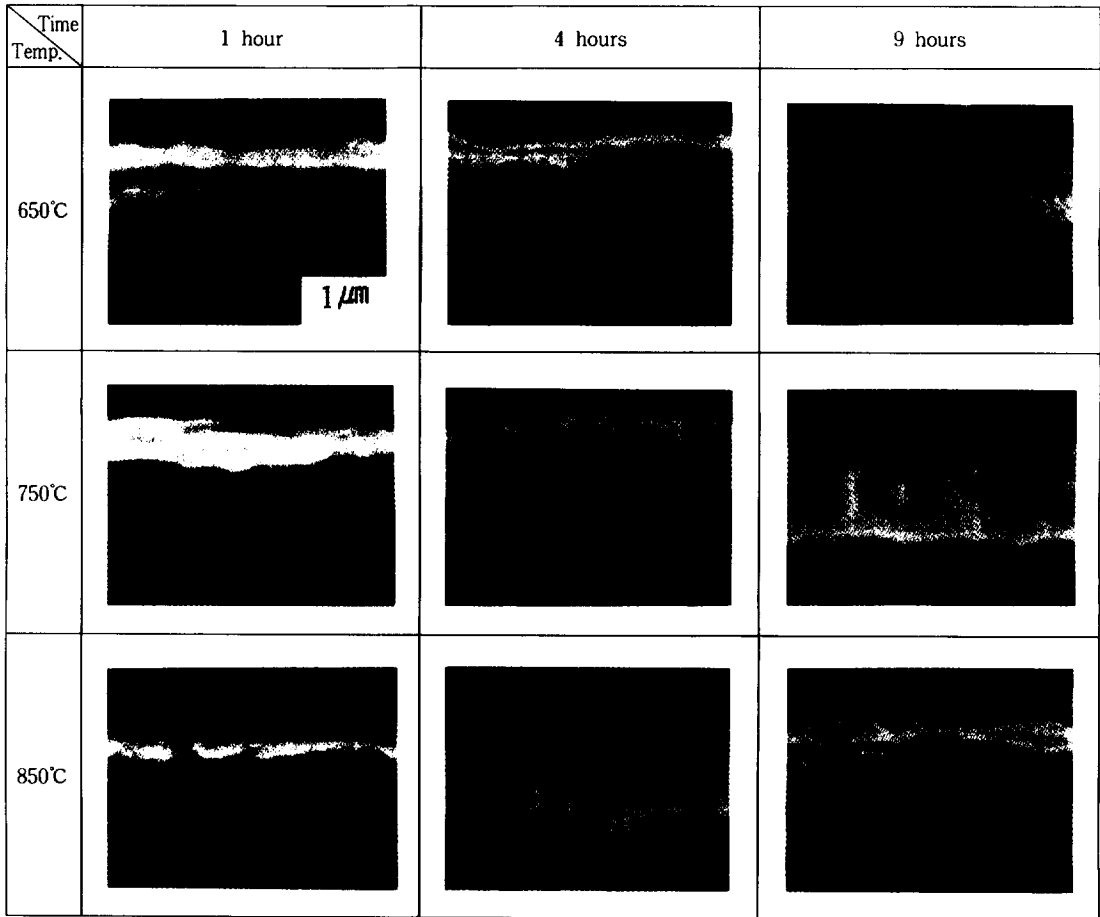


Fig. 3. Change of the nitrided layers depending on the nitriding time and temperature.

온도는 650°C, 750°C, 850°C로 변화시켰으며, 처리 시간은 1~9 시간 동안 실시하였다. 질화처리한 시편의 표면 및 표층부에 대하여 XRD 분석과 SEM 관찰을 하였다.

2-3 고온 내산화 실험

고온 내산화 실험은 900~1100°C의 대기중에서 산화반응에 따른 시편의 중량 변화를 12 시간 동안 연속적으로 측정하였다. 각 시편의 표면적은 버니어 캘리퍼스를 이용하여 측정하였고, 시간에 따른 무게 변화는 Cahn balance를 이용하여 1 μ g 단위까지 측정하였다. 고온 내산화 거동은 단위 표면적당의 무게 증량으로 평가하였으며, 산화 실험 후의 시편 표층부에 대해서는 XRD 및 SEM을 이용하여 산화층

의 상과 미세조직을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 질화층의 형성 거동

TiAl-Mn 금속간 화합물에 대한 질화처리시 표층부에 질화층, 즉 질소 화합물층의 형성 여부를 정성적으로 확인하기 위하여 XRD 분석을 하였다. 그림 2-(a)는 850°C에서 9 시간 동안 표면 질화 처리한 시편의 표면에 대한 X-ray 회절 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 다양한 질화물, 즉 TiN, Ti₂AlN, Ti₃AlN 등 Ti를 주체로하는 질화물이 형성된 것을 알 수 있으며, 반면에 그림 2-(b)는 질화처리를 하지 않은 시편 모재에 대한 XRD 분석

결과로서, TiAl 외에는 거의 검출되지 않는 것을 알 수 있다.

한편, 그림 3은 실험조건에 따른 질화층 단면의 SEM 사진을 보여주고 있다. 그림으로부터 비교적 균일한 두께의 질화층이 모재의 표면과 평행하게 형성되며, 처리 온도와 시간이 증가함에 따라 질화층의 두께도 점진적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 금속의 질화처리법으로는 가스 질화법과 이온 질화법으로 구분되며, 가스 질화법은 처리방법이 단순하지만 다공질의 질화층이 형성되어 내마모성이 미흡한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 반면에 이온 질화법은 처리 비용이 저렴할 뿐만 아니라 비교적 치밀한 질화층이 형성되고 최종제품의 치수 변화가 적어 공업화에 적합한 것으로 보고되고 있다.⁶⁾ 그림으로부터 본 연구에서도 시편 표면에 비교적 치밀한 질화층이 형성된 것을 알 수 있다.

다양한 온도에서 질화층, 즉 질소 화합물층의 두께와 질화처리 시간의 상관 관계를 그림 4에 도시하였다. 질화층의 두께는 처리시간에 따라 급격하게 증가하다가 완만해지며, 처리 온도가 증가할수록 질화층의 두께도 증가하는 것을 알 수 있다. K.T. Kembalyan과 R.D. Doherty⁶⁾는 순수한 Ti과 Ti-6wt%Al-4wt%V계 합금에 대한 이온 질화처리 결과를 보고하고 있으며, 질화층의 두께는 처리시간의 제곱근에 비례하여 증가하고, Ti-Al-V계 합금에서는 순수한 Ti에 비해 질화층의 성장속도가 느리지만, 900°C에서 1시간에 약 2 μ m, 9시간에 약 5

μ m의 질화층이 형성되는 것으로 주장하고 있다. 그러나 본 연구 결과는 질화층의 두께가 실험범위 내에서 0.2~1.5 μ m 범위에 분포하고 있으며, 실험 온도의 차이를 감안해도 그들의 결과에 비해 훨씬 얇고, 시간에 따른 질화층의 두께 증가 경향도 차이가 있는 것을 확인할 수 있었다. 그와 같이 질화층의 성장거동이 근본적으로 다른 이유는 합금조성의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, K.T. Kembalyan 등⁶⁾의 연구 결과에서도 확인된 바와 같이 순수한 Ti에 비해 Al과 V이 첨가됨으로써 질화층의 두께가 현저하게 감소한다는 사실로부터, 본 연구에서는 Al 함량이 훨씬 많기 때문에 질화층의 두께가 상대적으로 얇은 것으로 판단된다.

3-2. 고온 내산화성

시간에 따른 시편의 무게 변화

TiAl-Mn 금속간 화합물의 이온 질화처리에 의한 고온 내산화성 개선효과를 파악하기 위하여 750°C에서 6.5시간 동안 질화처리한 시편을 대상으로 고온 내산화성을 조사하였다. 그림 5는 질화처리를 하지 않은 TiAl-Mn 금속간 화합물과 질화처리한 시편의 고온 내산화성을 비교하기 위한 것으로, 대기 분위기 하에서 일정한 온도로 유지할 때 시편의 단위 표면적당 무게증량의 누계를 시간에 따라 도시한 것이다. 모든 경우에 있어서 시편의 무게가 초기에는 급격하게 증가하다가 시간이 증가함에 따라 증가속도가 완만해지는 것을 알 수 있다. Jang 등⁸⁾

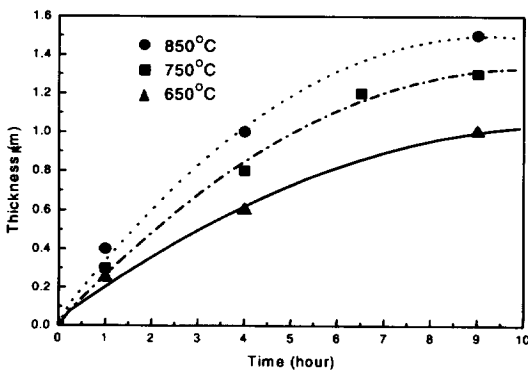


Fig. 4. Relationship between the thickness of nitrided layer and the nitriding time for various temperatures.

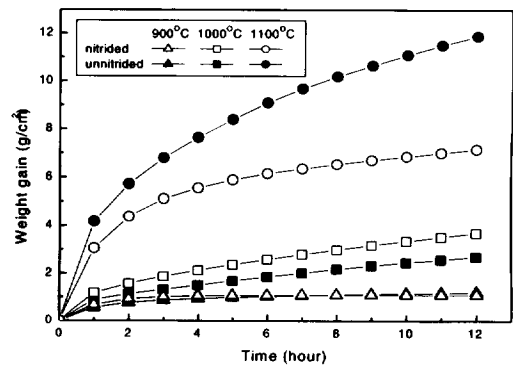


Fig. 5. Comparison of oxidation behaviours of nitrided and unnitrided specimens for various temperatures.

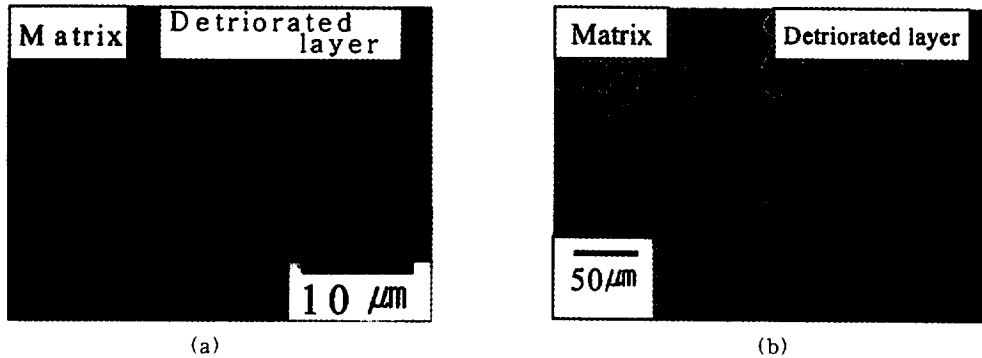


Fig. 6. Comparison of the deteriorated layers after oxidation test at 1100°C for 12 hours : (a) nitrided and (b) unnitrided TiAl-Mn specimens

의 TiAl 금속간 화합물의 고온 산화 거동에 관한 연구결과에 따르면, 비교적 낮은 온도에서는 시편 표면에 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되어 내산화성이 우수하지만, 고온에서는 다공성의 Al_2O_3 층 및 $TiO_2-Al_2O_3$ 혼합층이 형성되어 내산화성이 급격히 저하하는 것으로 보고되고 있다. 본 연구 결과도 정성적으로 그들의 연구 결과와 일치하고 있다. 특히 온도가 비교적 낮은 900°C에서는 어느 정도 시간이 경과한 후에는 시편의 무게가 거의 일정하게 유지된다. 그러나 온도가 증가할수록 시간에 따라 시편의 무게가 지속적으로 증가하며, 온도가 높을수록 그 속도가 증가하는 것을 알 수 있다.

TiAl-Mn 금속간 화합물 표면에 질화처리를 한 경우에도 유사한 고온 산화 거동을 보이고 있으며, 1000°C 이하의 비교적 낮은 온도에서는 질화처리 효과가 뚜렷하지 않지만, 1100°C에서는 질화처리에 의해 고온 내산화성이 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다. 그림 6은 질화처리하지 않은 시편과 750°C에서 6.5 시간 동안 질화처리 한 시편을 대상으로 1100°C의 대기 중에서 12 시간 동안 유지한 후 표층부의 단면을 관찰한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 질화처리를 하지 않은 경우는 시편 표층부에 약 60 μ m의 변질층이 형성되는 반면에, 질화처리를 한 경우는 약 25 μ m의 변질층이 형성됨으로써 고온 내산화성이 현저하게 개선되는 것을 확인할 수 있다.

변질층의 조직 관찰 결과

표면 질화처리한 시편의 고온 산화 거동을 조사하기 위하여 질화처리한 시편을 900, 1000 및 1100°C에서 12 시간동안 산화실험한 시편의 단면에 대해 EPMA 분석을 하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 변질층은 크게 3종류의 층으로 구분된다. 즉, 표층에는 Ti이 농축되고 산소와 Al이 상대적으로 적은 Ti 부화층이 존재하고, 그 직하에는 Al과 O가 다량 존재하지만 Ti이 거의 검출되지 않는 Ti 빈곤층이 존재한다. 그리고 Matrix(기지)층에는 다시 Al 빈곤층이 존재하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 뚜렷하게 구분되는 Ti 부화층, Ti 빈곤층 및 Al 빈곤층의 두께는 온도가 증가함에 따라 모두 증가하는 것을 알 수 있다.

질화처리한 시편을 1000°C의 산화성 분위기에 12 시간 동안 유지한 시편의 표면에 대한 XRD 분석 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 시편의 표층에는 TiO_2 peak가 주류를 이루며 약간의 Al_2O_3 도 검출되지만 질화물은 거의 관찰되지 않고 있다. 따라서 질화처리 직후의 시편 표층에는 전술한 바와 같이(그림 2) Ti를 주재료로 하는 질화물이 다량 생성되어 있으나, 고온의 산화성 분위기에 유지되면 대부분의 Ti 질화물이 열역학적으로 보다 안정한 Ti 산화물로 변화하게 되는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 표층부의 Ti 부화층을 통한 산소의 이동이 용이하다는 것을 의미하며, Ti 부화층 직하까지 침투한 산소는 모체속에 다량 함유된 Al과 반응하여 조직이 치밀하고 열역학적으로

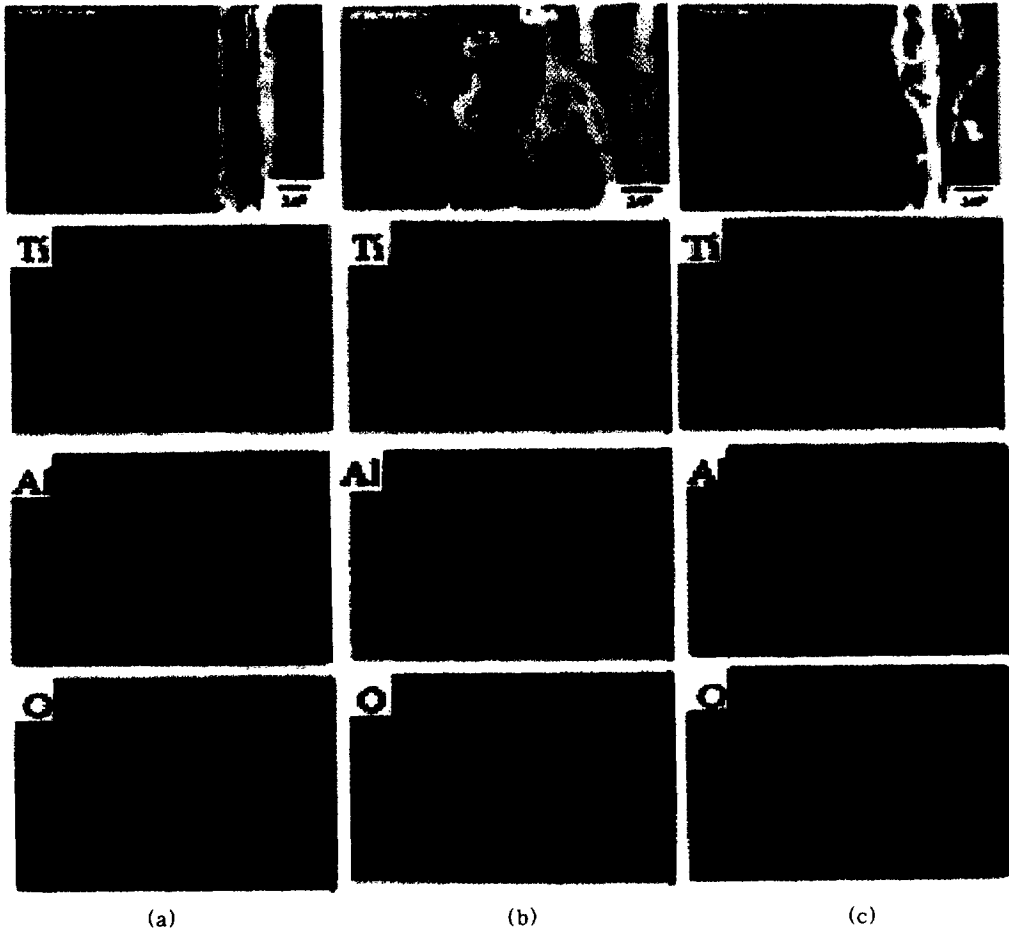


Fig. 7. SEM images of the deteriorated layers after oxidation test of the nitrated TiAl-Mn specimens for 12 hours at (a) 900°C (b) 1000 °C and (c) 1100°C.

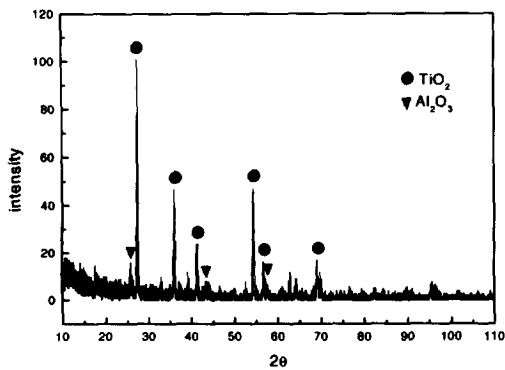


Fig. 8. X-ray diffractogram for the surface of nitrated TiAl-Mn specimen after oxidation test for 12 hours at 1000 °C.

매우 안정한 Al₂O₃가 생성되는 것으로 판단된다.

그런데 질화처리한 시편의 질화층 두께가 약 1.2 μm인 것을 감안할 때 고온에서의 산화 실험 과정에서 Ti 부화층의 두께가 증가하였으며, 그 정도는 온도가 증가할수록 현저한 것을 알 수 있다. 따라서 표층의 Ti 부화층은 산화반응 시간에 따라 지속적으로 성장하며, 온도 증가에 따라 더욱 촉진되는 것으로 판단된다. 이러한 사실은 모재 중의 Ti이 Al₂O₃ 층을 통해 외부로 확산된다는 것을 의미하며, 치밀한 Al₂O₃ 층을 통한 Ti의 이동 기구를 규명하기 위해서는 보다 집중적인 연구가 요구된다.

한편, Ti 빈곤층(Al₂O₃ 층) 직하에 존재하는 Al 빈곤층은 상대적으로 Ti이 농축되어 있음을 의미한

다. 이는 TiAl 금속간 화합물의 고온 산화시 Al_2O_3 층 직하에 Al의 빈곤층이 존재하고, 그 층에서는 Ti_3Al 화합물이 다량 검출된다는 보고⁷⁾와 잘 일치하고 있다. Al_2O_3 층 직하에 Al 빈곤층이 존재한다는 사실로부터 Al_2O_3 층을 통한 산소의 공급과정이 Al_2O_3 층의 성장에 대한 율속단계일 것으로 추정되며, 고온 내산화성 향상에는 치밀한 Al_2O_3 층의 형성이 결정적인 역할을 하는 것으로 판단된다. 즉, Al_2O_3 층이 치밀할수록 Al_2O_3 층을 통한 산소의 공급속도가 느려지고 시간에 따른 시편의 산화 증량속도가 감소하게 될 것으로 생각된다. 전술한 바와 같이, 비교적 낮은 온도에서는 내산화성에 대한 질화처리 효과가 나타나지 않지만 $1100^\circ C$ 의 고온에서는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 비교적 낮은 온도에서는 Al_2O_3 층의 성장속도가 빠르지 않기 때문에 표면 질화처리 여부와 무관하게 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되고, 고온 산화 거동도 유사한 것으로 생각된다. 그러나 온도가 상승하면 표면 질화처리를 하지 않은 TiAl 금속간 화합물의 경우는 Al_2O_3 가 빠르게 성장하므로 다공성의 불연속적인 Al_2O_3 층이 형성되고 고온 내산화성이 현저하게 저하하는 반면에, 질화처리를 한 경우는 그림 7에서 보는 바와 같이 높은 온도에서도 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되며, 그에 따라 고온 내산화성이 개선되는 것으로 판단된다. 질화처리한 시편에서는 미리 형성된 Ti 부화층을 통한 산소의 공급속도가 상대적으로 느리기 때문에 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

반응 소결법으로 제조한 Ti-45at%Al-1.6at%Mn 계 금속간 화합물을 대상으로 플라즈마 이온 질화처리 및 그에 따른 고온 내산화성 개선 가능성을 검토하였다. 그 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 플라즈마 이온 질화처리를 한 결과 TiAl-Mn 표층에 TiN, Ti_2AlN 및 Ti_3AlN 등의 질화물이 형성되었으며,
2. 실험조건하에서 형성되는 질화층의 두께는 약 1 μm 내외였으며, 질화처리 시간과 온도에 따라 증가하는 경향을 보였다.
3. $1000^\circ C$ 이하에서는 질화처리에 의한 고온 내산화성의 개선효과를 기대할 수 없었으나, $1100^\circ C$ 에서는 내산화성이 현저하게 개선되었으며, 고온에서의 표층부 변질층의 두께가 1/2 수준으로 감소하였다.
4. 질화처리에 따라 고온 내산화성이 개선되는 이유로는 치밀한 Al_2O_3 층이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 1998년도 한국 학술진흥재단의 학술연구비 지원으로 이루어졌으며, 그에 감사드립니다.

References

1. H.N. Lee, J.Y. Park, M.H. Oh and D.M. Wee, *Journal of the Korean Institute of Met. & Mater.*, **36**, 70(1998).
2. B.G. Kim, S.S. Hwang, M.S. Yang, G.M. Kim and C.J. Kim, *Korean Journal of Materials Research*, **4**, 669(1994).
3. C.H. Koo and T.H. Yu, *Surface and Coatings Technology*, **126**, 171(2000).
4. A. Shenhar, I. Gotman, S. Radin, P. Ducheyne and E. Y. Gutmanas, *Surface and Coatings Technology*, **126**, 210(2000).
5. Y.J. Kim, S.K Hyun and M.S. Kim, *Journal of Korean Power Metallurgy Institute*, **4**, 243(1997).
6. K.T. Kembalyan and R.D. Doherty, *Proceedings of ASM's 2nd Int., Conf. on Ion Nitriding/Carburizing*, p. 119, Cincinnati, Ohio, USA, (1989).
7. J. Magnan, G.C. Weatherly, and M.C. Cheyet, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30A**, 19(1999).
8. J.H. Jang and D.C. Lee, *Journal of the Korean Institute of Met. & Mater.*, **30**, 554(1992).