

TiAl합금의 알루미늄산화물 코팅층에 미치는 Cr첨가의 영향

정 환 교 · 정 동 주 · 김 규 영
포항공과대학교 항공재료연구센터

Effect of Cr addition on the Properties of Aluminide Coating layer Formed on the TiAl Alloys

Hwan Gyo Jung, Dong Ju Jeong, Kyoo Young Kim

Center for Advanced Aerospace Materials
Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

Two different surface treatments are applied for the improvement of oxidation resistance of TiAl alloy. One is simple aluminide coating and the other is a Cr+Al-type composite coating. Simple aluminizing is applied to TiAl-XCr(X=1, 4, 6at%) alloys. A Cr+Al-type composite coating is performed by Cr evaporation on the TiAl substrate followed by pack aluminizing. Simple aluminide coating of the Cr-added TiAl alloys shows improvement of ductility and oxidation resistance mainly due to grain refinement of Cr-added coating layer. The coating layer formed by composite coating process consists of the outer layer of Al_4Cr and the inner layer of $TiAl_3$. However, these coating layers are transformed to $Ti(Al,Cr)_3$ layer with $L1_2$ structure during oxidation. This layer showed much better ductility out of other coating layers and superior oxidation resistance through cyclic oxidation test.

Keywords : TiAl, Cr evaporation, Aluminide coating, Grain Refinement, $L1_2$ - $Ti(Al,Cr)_3$

1. 서 론

TiAl금속간화합물의 실용화에 있어서 장애가 되고 있는 요인 중의 하나인 800°C 이상에서의 불충분한 고온내산화성을 향상시키기 위한 연구가 다각도로 진행되어 왔다. 이러한 연구는 모재인 TiAl에 Nb, Mo, W과 같은 합금원소를 첨가하는 방법과 표면에 코팅을 하는 방법으로 대별된다. 전자의 합금원소를 첨가하는 방법은 고온내산화성을 향상시킬 수는 있지만 경량화에 역행하고 모재의 상온연성을 저하시킬 수 있으므로, 이에 영향을 주지 않

면서도 내산화성을 효과적으로 증진시킬 수 있는 방법으로는 특히 후자가 더 효과적이다.

표면에 코팅을 하는 방법 중에서 확산코팅방법의 하나인 pack cementation은 간편하고 모재의 형상에 관계없이 적용할 수 있으므로 이미 Ni기 합금등에서는 상용화되어 있다. 이 방법을 TiAl에 적용하면 $TiAl_3$ 층을 얻을 수 있는데 이 코팅층은 고온노출시 안정한 Al_2O_3 를 형성할 수 있을 정도로 충분한 양의 Al을 함유하고 있다.¹⁾ 그러나 $TiAl_3$ 코팅층은 매우 취약하여 코팅층에 균열과 같은 결함을 유발시켜 이를 통한 산소의 침투로 모재의 직접적인

산화를 일으키게 되면 코팅층의 박리가 야기되는 문제점이 있다.²⁾ 따라서 충분한 양의 Al을 포함하면서도 비교적 연성이 높아 코팅층의 균열이나 박리를 억제할 수 코팅층을 얻기 위한 새로운 코팅방법의 개발이 필요하다.

TiAl₃의 기계적 성질을 향상시키기 위한 연구들 중의 하나로 합금원소를 첨가하여 대칭성이 미약하고 취약한 tetragonal-DO₂₂구조에서 상대적으로 대칭성이 높고 보다 연성이 좋은 cubic-L₁₂구조로 전환시키고자 하는 노력이 있어왔다. 실제로 Ni, Fe, Cu, Mn, Ag, Cr, Pd 등의 원소를 첨가하여 bulk TiAl₃의 결정구조를 L₁₂로 전환시키는데 성공한 사례가 있다.³⁻⁷⁾ 특히 그중에서도 Cr첨가의 경우 가장 우수한 연성증가 및 내산화성을 보여준 바 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 또한 Cr을 8 at% 첨가하였을 때 얻어지는 Ti₂₅Al₆₇Cr₈은 격자상수와 열팽창계수면에서 TiAl과 거의 차이가 나지 않아 코팅층에 적용시 균열형성을 막을 수 있는 가장 이상적인 조성이라고 할 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 aluminide코팅층에 Cr을 첨가하는 방법으로서 두 가지의 방법을 이용하였다. 하나는 TiAl-XCr(X=1, 4, 6at%)모재에 aluminizing하는 방법, 다른 하나는 TiAl모재에 Cr을 evaporation 방법으로 입힌 후 aluminizing하는 방법이다. 두 가지 경우에 있어서 Cr이 코팅층에 첨가되었을 때 코팅층의 기계적성질 및 내산화성에 미치는 영향에 관하여 규명하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시편은 vacuum arc melting 방법으로 제작하였으며 1150°C에서 72시간동안 균질화처리 후 사용되었다. 시편은 10×13×2mm크기로 방전가공기(EDM, Electrical-Discharge Machining) 잘라 1500번까지 연마지로 연마 후 아세톤으로 세척하였다. 연마된 시편은 두 가지 코팅방법에 의해 코팅되었다.

2.1 Simple Pack aluminizing

모든 시편은 high activity방법으로 코팅되었다. Pack분말의 조성은 15wt%Al+82wt%Al₂O₃+3wt%NH₄Cl로 구성되었으며 알루미늄 도가니에 시편과

함께 분말을 넣고 노에 장입하였다. 코팅은 900도에서 6시간동안 이루어졌으며 주변을 Ar분위기로 만들어 주었다.

2.2 Cr evaporation + Aluminizing

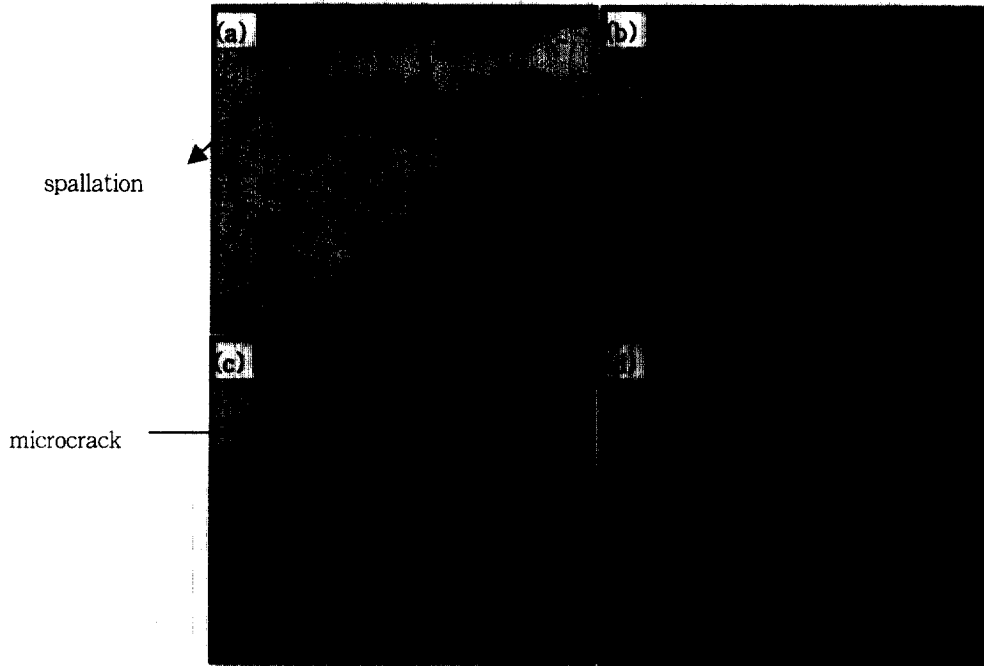
이 코팅방법은 Cr이 첨가되지 않은 TiAl시편에 적용되었다. Cr evaporation의 경우, source로서 순도 99.9%의 Cr grain을 구리 도가니에 넣고 heating소스로는 electron beam을 이용하였다. 챔버의 진공도는 10⁻⁵ torr이하, 기판온도는 360°C로 유지된 상태에서 10~15μm정도의 두께가 되도록 코팅되었다. Cr코팅된 시편은 앞에 기술된 방법과 동일한 조건으로 aluminizing되었다.

두 가지 방법으로 코팅된 시편들의 미세조직 및 조성분포를 분석하기 위하여 광학현미경, 주사전자현미경 등이 사용되었다. 코팅층의 기계적 성질 평가를 위해 비커스 미세경도 실험을 하였으며 내산화성 평가를 위해 1000°C에서 등온산화 및 반복산화 실험을 실시하였다. 반복산화실험은 실제 사용되는 환경을 모사하기 위하여 마그네틱 센서가 달린 콘트롤러를 이용하여 1000°C에서 2시간, 60°C에서 1시간을 각기 1사이클로 하여 실험하였다.

3. 실험결과

3.1 TiAl-XCr(X=1,4,6at%) 시편의 Aluminizing

실험에 사용된 시편의 조성은 (50-X/2)at%Ti+50×/2)at%Al+Xat%Cr(X=1, 4, 6at%)이다. Fig.1은 TiAl-XCr합금에 형성된 aluminide코팅층의 미세조직을 보여준다. Cr이 첨가되지 않은 경우 형성되는 코팅층에서는 많은 균열이 발견되며 부분적인 박리가 일어남을 알 수 있다. 이는 코팅과정중에 형성되는 TiAl₃와 모재 TiAl사이의 격자상수차이 및 냉각중에 두 층 사이의 열팽창계수차이로 인하여 야기되는 것이다. 한편 Cr이 첨가되면 코팅층의 균열형성은 줄어드는 경향이 있는데, 특히 Cr의 첨가량이 많을수록 이러한 경향은 두드러진다. 또한 Cr첨가로 인하여 코팅층의 결정립이 미세화되는 것을 알 수 있다. Fig.1에서 코팅층 결정립의 평균크기는 (a),(b),(c),(d)가 각각 20μm,18μm,17μm,15μm로써 6Cr의 경우 가장 미세한 구조를 보였다. 코팅층에 포함



(a) TiAl/PC (b) TiAl-1Cr/PC (c) TiAl-4Cr/PC (d) TiAl-6Cr/PC

Fig. 1. The microstructures of aluminide coating formed on TiAl alloys

Table 1. EDS analysis of the $TiAl_3$ layer formed on the TiAl-XCr alloys(unit:at%)

Semi-Quantitative EDS Analysis	Ti	Al	Cr
TiAl	28.62	71.38	
TiAl-1Cr	29.68	69.65	0.67
TiAl-4Cr	28	69.24	2.76
TiAl-6Cr	27.56	69.3	3.14

Table 2. Hardness values of $TiAl_3$ layer formed on the TaAl-XCr alloys

TiAl ally	Hv	Crack load(g)
TiAl	540 (20g)	50
TiAl-1Cr	442 (100g)	150
TiAl-4Cr	422 (100g)	150
TiAl-6Cr	418 (100g)	150

되는 Cr의 양을 알아보기 위하여 각 코팅층을 EDS 분석하였다. Table 1은 이러한 결과를 보여준다. 4가지 시편 모두에 대하여 코팅층에 포함되는 Cr의

양은 대략 모재 첨가량의 약 반 정도가 됨을 알 수 있다.

Cr첨가 코팅층의 기계적 성질을 평가하기 위하여 미세경도 측정을 하였다. Table 2는 이러한 결과를 보여준다. 전체적으로 모재의 Cr첨가량이 증가할수록, 즉 코팅층에 함유되는 Cr의 양이 증가할수록 코팅층의 경도값이 작아짐을 알 수 있다. 균열저항성의 경우 Cr이 첨가되지 않은 경우, 50g의 하중에서도 균열이 생기지만 Cr이 첨가된 시편의 경우 150g

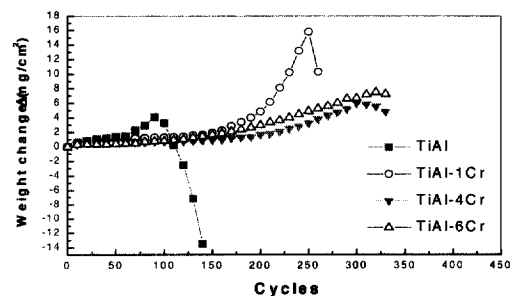


Fig. 2. Cyclic Oxidation test result of aluminized TiAl-XCr alloys at 1000°C

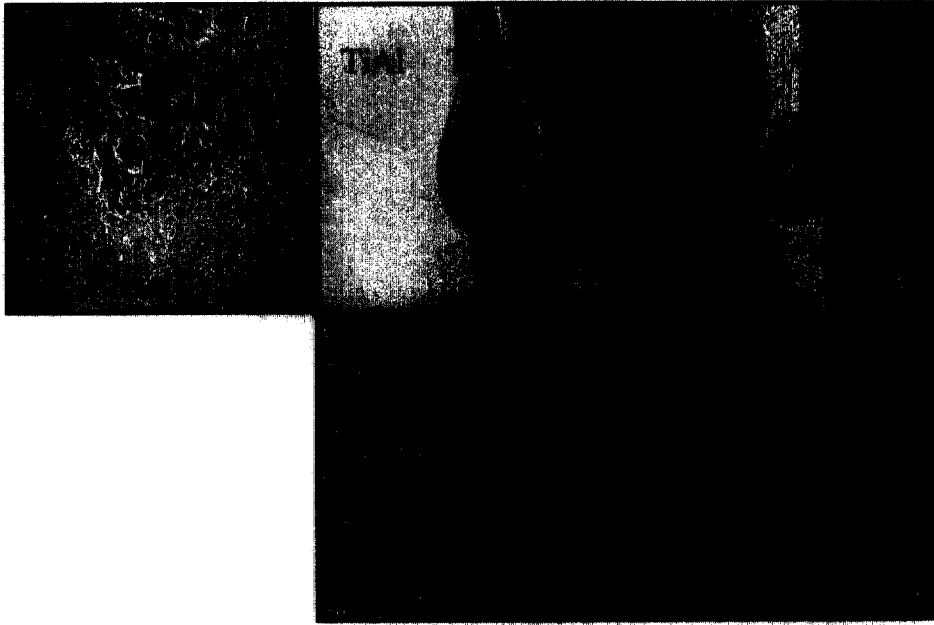


Fig. 3. Surface image and cross sectional analysis of oxide scale formed on TiAl after cyclic oxidation at 1000°C for 60cycles.

의 하중에서도 균열이 생성되지 않는다. 이상의 결과를 종합해 보면 Cr이 첨가될수록 코팅층의 연성이 증대되어 균열생성정도를 어느 정도 막을 수 있음을 알 수 있다.

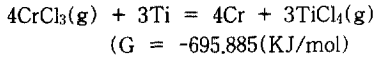
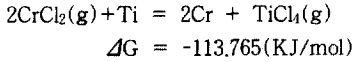
코팅층의 열응력 하에서의 내산화성을 평가하기 위하여 반복산화실험을 실시하였다. Fig. 2는 1000°C에서 실행된 실험에 대한 시편의 단위면적당 무게변화를 나타낸 결과이다. Fig. 2에서 알 수 있는 것처럼 Cr이 첨가되지 않은 시편은 60사이클 이후에 갑작스런 무게증가가 생기며 100사이클 전후하여 빠른 무게감소가 일어나 코팅층이 박리됨을 알 수 있다. Cr이 첨가된 시편들의 경우에도 이러한 무게증가 및 감소경향을 보이지만 그 변화폭이 Cr첨가량이 많을수록 줄어든다. 반복산화동안 실험시편 모두에서 표면에 TiO_2 돌기가 발견되는데 TiO_2 돌기가 발견되기 시작하는 시점은 Fig. 2에서 갑작스런 무게증가를 보이기 시작하는 시점과 일치한다. Fig. 3은 Cr이 첨가되지 않은 TiAl에 aluminizing한 시편에 반복산화 실험 후 형성된 TiO_2 돌기를 가진 표면형상 및 코팅층의 단면분석 사진이다. TiO_2 돌기들은 Al_2O_3 및 $Al_2O_3+TiO_2$ 층 바로 아래에 형성되며

이 근처에서 미세균열이 발견된다. (그림에 나타난 단면사진에서는 Al_2O_3 층이 나타나 있지 않는데 이는 열응력에 취약하여 떨어져 나가 버렸기 때문이다.) 결과적으로 TiO_2 는 반복되는 열응력하에서 코팅층에 형성된 미세균열을 통해 침투한 산소와 모재와의 직접적인 산화로 인해 생기는 것을 알 수 있으며 이는 코팅층의 부피팽창을 야기시켜 보다 코팅층의 박리를 촉진시키게 된다. 표면에서 관찰되는 TiO_2 돌기의 수는 Cr의 양이 증가할수록 감소함을 관찰할 수 있었다. 즉 Cr의 양이 증가할수록 코팅층에 형성되는 균열의 수가 감소함을 의미한다.

3.2 TiAl의 복합코팅

Fe계 및 Ni계 초합금에서의 경우 주로 hot corrosion에 대한 저항성을 높이기 위해 첨가하는 Cr을 pack cementation 단일공정으로 처리하기 위하여 chroaluminizing이 몇몇 연구자들에 의해 시도되어 성공한 바 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 본 연구의 경우 Cr은 코팅층의 연성을 높이기 위한 목적으로 첨가된다. 그러나 앞의 경우와 같이 단일공정으로 코팅층내에 Cr을 첨가하는 방법은 불가능할 것으로 생각된다.

즉 Ti계 합금에서는 pack공정동안 일어나는 다음과 같은 치환반응으로 인하여 이러한 방법을 적용시킬 수 없다.



Chroaluminizing을 실시하는 동안 Cr의 코팅은 일어나지 않고 오히려 모재의 Ti이 Ti chloride 가스가 되므로 모재가 소모된다. Cr-Al 합금을 source로 이용하여 1100°C에서 pack cementation을 행한 결과 코팅이 되는 것이 아니라 오히려 모재의 두께가 상당히 감소함을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 코팅을 통하여 Cr을 코팅층에 첨가하기 위한 방법으로 Cr을 먼저 진공증착 방법으로 모재에 코팅한 후 aluminizing을 하는 복합코팅 방법을 사용하였다.

Fig. 4는 복합 코팅된 시편 및 1000°C에서의 등

온산화 시킨 시편의 단면을 보여준다. 코팅층의 상 분석은 EDS결과 및 문헌상의 Ti-Al-Cr 3원계 상태를 기초로 하였다.¹⁶⁻¹⁸⁾ EDS를 통한 정량분석은 동일한 상에 대하여 10회 이상 실시되었다. 복합 코팅층은 두 층으로 이루어졌다. 즉 외부는 Al₄Cr 층이고 내부는 TiAl₃ 층이다. 이는 aluminizing하는 동안 Al의 내부확산이 지배적으로 작용하였으며 Cr의 경우에는 모재 TiAl로 내부확산보다는 Al과 반응하여 금속간화합물을 형성하는 경향이 매우 강함을 알 수 있다. Al-Cr 이원계 상태를 보면¹⁹⁾ Al₄Cr의 경우 1060°C까지 안정한 금속간화합물을 형성하며 거의 고용범위가 없다. 따라서 aluminizing시 일단 Al₄Cr 층이 우선적으로 형성되며 계속적으로 공급되는 Al은 Al₄Cr 층 아래에서 TiAl₃를 형성한다. 결국 두 단계 코팅을 통하여 얻은 코팅층에 있어서 Cr을 코팅층에 첨가하여 얻고자 하는 가장 바람직한 구조인 cubic의 L1₂-Ti(Al,Cr)₃는 직접적으로 형성되지 않았다. 그러나 산화를 거치면서 Ti, Al, Cr등의 상호확산에 의하여 코팅층에 이러한 구조가 형성된다. 복합코팅 후 50시간 및 100시간

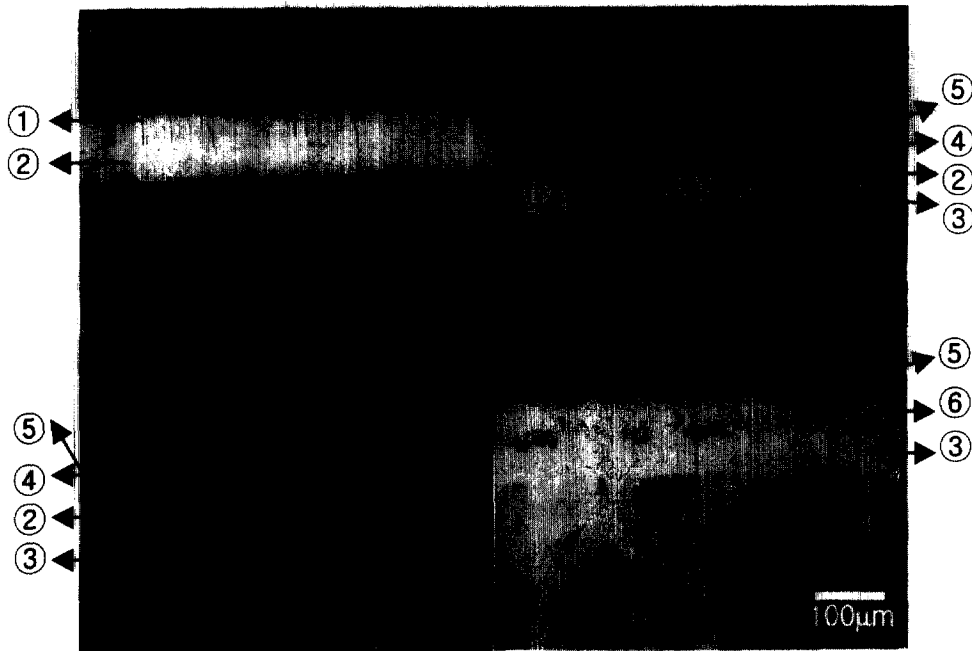


Fig. 4. The microstructures of composite coating formed on TiAl with oxidation time
(a) after coating (b) 50h hours (c) 100hours (d) 200hours
① Al₄Cr, ② TiAl₃, ③ TiAl₂, ④ Al₁₇Cr₉, ⑤ Cr₂Al, ⑥ L1₂-Ti(Al, Cr)₃

동안 산화시킨 시편의 단면은 그 중간단계를 보여 주는 것으로서 초기 외부 Al_4Cr 층이 $Al_{17}Cr_9$ 층으로 변환되고, 모재인 TiAl과 $TiAl_3$ 사이에 $TiAl_2$ 층이 형성된다. 50시간 및 100시간 산화 후 기본적인 코팅층의 미세조직의 차이는 없으며 단지 100시간 산화후에 외층의 $Al_{17}Cr_9$ 층의 두께가 줄고 내부의 $TiAl_3$ 층 및 $TiAl_2$ 층의 두께가 늘었다. 이러한 결과를 통하여 100시간 까지는 Cr의 내부확산이나 Ti의 외부확산보다는 Al의 내부확산이 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 그러나 산화시간이 증가하면서 점차적으로 Al의 농도구배가 적어지게 되므로 산화시간이 길어짐에 따라 Cr과 Ti의 확산에 의한 영향이 나타나게 된다. 그러므로 200시간 산화 후에는 이러한 Cr, Ti의 상호확산에 의하여 코팅층이 $Ti(Al,Cr)_3$ 층으로 변태된다. 여기서는 $L1_2-Ti(Al,Cr)_3$ 층의 형성여부를 EDS자료 및 3원계 상태도만으로 판단하였지만 보다 확실하게 알기 위하여는 X-Ray Diffractometer측정이 필요하다. 그러나 측정후 나타난 peak은 모재 및 $TiAl_2$ peak강도가 상대적으로 크고 $TiAl_3$ peak와 위치면에서 뚜렷하게 구분이 되지 않았다.

Cr첨가를 통한 코팅층의 연성을 평가하기 위한 경도측정결과가 Table 3에 나타나 있다. 산화도증형성되는 $Al_{17}Cr_9$ 층의 경도값은 $TiAl_3$ 보다 훨씬 높은 값을 가지는 것으로 보아 $TiAl_3$ 에 비하여 더 취약할 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 실제 산화도증 관찰된 시편에 형성된 균열의 발생은 단순히 aluminizing을 한 시편에 비하여 적었다. 이러한 현상은 Cr_2Al 석출물의 형성으로 설명할 수 있다. 일반적으로 Al_4Cr 이나 $Al_{17}Cr_9$ 에 20% 이상의

Table 3. Hardness value of each layer of composite coating

Coating layer	H _v (DPH)	Remarks
$Al_4Cr(100g, 10sec)$	439.2(±20)	
$TiAl_3(100g, 10sec)$	433.3(±20)	
$TiAl(100g, 10sec)$	255(±20)	
$TiAl_2(50g, 10sec)$	347.4(±20)	
$Ti_7Cr_5(50g, 10sec)$	501.4	Microcrack formation for even 50g, not easy for measurement for small size.
$Ti(Al,Cr)_3(10g, 10sec)$	172.8(±10)	

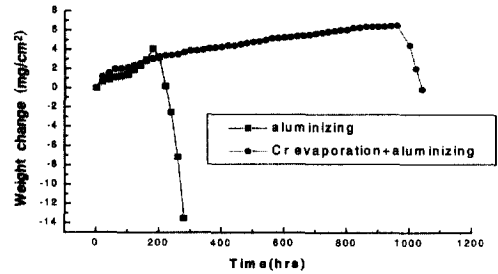


Fig. 5. Cyclic oxidation test result of composite-coated TiAl at 1000°C

Cr_2Al 을 석출시키면 균열의 전파를 효과적으로 저지할 수 있는 것으로 보고된 바 있다.²⁰⁾ 따라서 $Al_{17}Cr_9$ 층에 석출되는 Cr_2Al 상이 균열의 전파를 저지하므로 $TiAl_3$ 보다 더 취약한 $Al_{17}Cr_9$ 층에서 균열의 발생이 적게 관찰된 것으로 생각된다. 한편 200시간 산화 후 얻어지는 $Ti(Al,Cr)_3$ 층은 다른 상들보다 가장 낮은 경도를 나타내며 이 값은 문헌상에 보고된 값과 유사하다.^{12,16)} 종합해 보면 복합코팅후에는 미세균열을 포함하는 다소 취약한 두 코팅층이 형성되지만 산화가 진행되는 동안 각 원소들의 상호확산에 의해 $Ti(Al,Cr)_3$ 층이 형성되어 코팅층의 연성이 증대된다고 할 수 있다.

복합코팅층의 반복산화실험은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 단순 aluminizing한 TiAl보다 5배 이상 우수한 내산화성 향상효과를 보여준다. 이는 코팅층에 Cr이 첨가되어 형성되는 $Ti(Al,Cr)_3$ 층이 연성이 우수하여 열응력하에서의 균열생성을 그만큼 억제한다는 것을 의미한다. Fig. 6은 반복산화 후 복합코팅층 단면의 원소분포를 보여주는 mapping사진으로서 바깥쪽은 안정한 Al_2O_3 보호피막이 형성되어 있으며 Fig. 3에서 관찰된 것과 같은 TiO_2 돌기에 의한 코팅층의 열화는 관찰되지 않았다. 즉, 열응력에 의한 코팅층의 균열발생이 거의 없음을 알 수 있다.

4. 고 찰

4.1 $TiAl_3$ 코팅층의 연성에 미치는 Cr의 영향.

$TiAl_3$ 는 낮은 밀도 및 높은 비강도, 우수한 내산화성 등으로 인해 차세대 고온구조용재료로서 주목 받는 물질이다. 그러나 고용범위가 거의 없고 상온

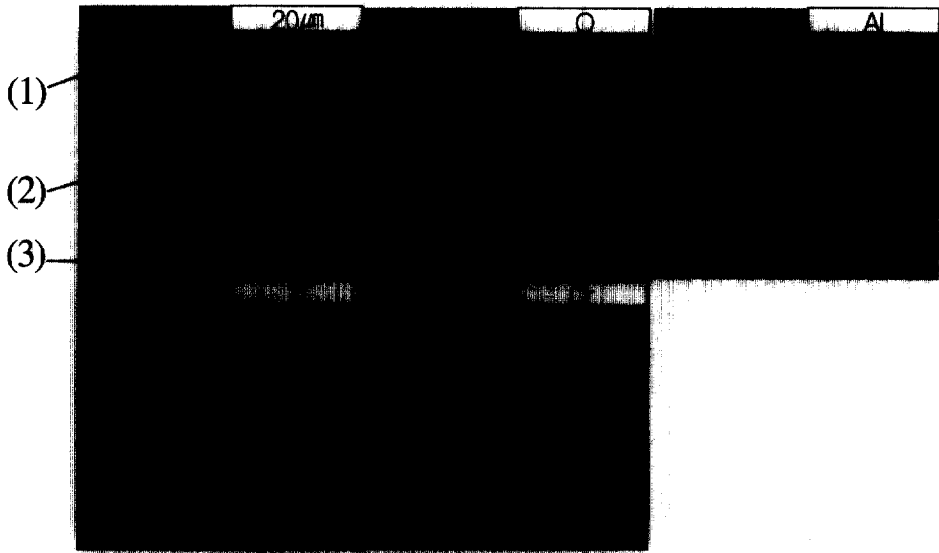


Fig. 6. Cross sectional elemental maps of composite-coating layer after cyclic oxidation test.

에서 tetragonal DO_{22} 구조로써 매우 취약한 기계적 성질을 가지고 있어 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 서론에서 기술된 바와 같이 여러 합금원소첨가를 통해 결정구조를 보다 기계적 성질이 좋은 cubic의 L_2 구조로 변화시키는데 성공하였고 그중에서 Cr첨가를 통한 경우가 가장 우수한 연성을 나타낸 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 Cr을 코팅층에 첨가하는 방법으로 두가지 방법을 사용하였는데 TiAl-XCr($X=1.4, 6at\%$)에 aluminizing을 하는 경우와 TiAl에 Cr evaporation 후 aluminizing을 하는 경우가 그것이다.

전자의 경우 Cr이 코팅층에 첨가되는 양이 많을수록 코팅층의 균열의 수가 적고 경도값이 작았으며 내산화성이 우수하였다. 이러한 효과가 L_2 구조

로의 변환으로 인한 것인지를 알아보기 위하여 $TiAl_3$ 층의 격자상수비를 XRD자료 및 Unit Cell Program을 사용하여 계산하였다. Table 4는 이러한 결과를 보여준다. L_2 구조의 경우 c/a 비 값이 2보다 작거나 2.4보다 더 커야 한다. 그러나 계산된 값에서 알 수 있듯이 어느 경우도 이를 만족하지 않는다. 즉 코팅층에 Cr이 첨가됨으로써 L_2 구조로의 변환이 이루어지지 않았다. 그렇다면 연성증가 및 내산화성 증가의 효과는 결정립 미세화효과로 설명할 수 있다. 결정립 미세화로 인한 기계적 성질의 향상은 Ni_3Al 및 $NiAl$ 과 같은 금속간화합물의 경우에서도 보고된 바 있다.²¹⁻²²⁾ 결정립미세화는 slip의 길이 및 응력집중을 감소시킴으로써 연성을 증가시킬 수 있다. 보다 많은 slip이 결정립계 근처에서 일어날 수 있으므로 결정립의 크기가 작아져 결정립계의 면적이 커질수록 보다 균일한 변형이 일어날 수 있다.²³⁾ Cr의 첨가량이 많아질수록 결정립은 더 미세화되며 따라서 코팅층의 연성이 증가된다.

Cr첨가 TiAl에 aluminizing하였을때 얻어지는 코팅층의 연성향상의 효과가 결정립미세화를 통해서 였다고 본다면 복합코팅, 즉 Cr을 첨가하기 위해선 Cr evaporation, 후 aluminizing하는 방법은 cubic결정구조로의 변화를 통해서 였다. 물론 이 복

Table 4. The c/a ratio of $TiAl_3$ layer formed on the TiAl-XCr alloys

TiAl-alloys	Lattice Parameter	c/a ratio
TiAl	a: 3.844 ± 0.001 c: 8.598 ± 0.001	2.237
TiAl-1Cr	a: 3.849 ± 0.001 c: 8.607 ± 0.002	2.236
TiAl-4Cr	a: 3.848 ± 0.002 c: 8.596 ± 0.004	2.234
TiAl-6Cr	a: 3.846 ± 0.003 c: 8.592 ± 0.005	2.234

합코팅은 초기 외부의 Al_4Cr , 내부의 $TiAl_3$ 층으로 구성되었으나 이후 산화과정에서 코팅층이 $Ti(Al,Cr)_3$ 층으로 변환됨으로써 코팅층의 균열을 줄이고 연성을 향상시키는데 성공적이었다. 50시간 및 100시간 산화후의 경우 코팅층의 단면조직을 EDS로 분석해보면 $TiAl_3$ 층에 포함되는 Cr의 양은 4at% 정도이며 외곽의 $Al_{17}Cr_9$ 층에 포함되는 Ti의 양 역시 미미하다. 그러나 200시간 산화후 코팅층의 단면사진에 나타난 $Ti(Al,Cr)_3$ 의 조성은 27at%Ti-60at%Al-13at%Cr으로써 이 조성은 문헌상에 보고된 L_{12} 형성 범위에 속한다.⁸⁻¹²⁾ 또한 Table 3의 경도측정값에서도 코팅층에 나타난 여러 상들중 가장 낮은 값으로써 시편제조상의 차이 등을 고려하면 문헌상에 보고된 값과 거의 일치한다.

4.2 코팅층의 열화기구에 작용하는 Cr의 역할

두가지 방법으로 코팅된 시편들의 반복산화실험을 통하여 각기 다른 기구에 의해 코팅층의 열화가 일어남을 알 수 있다. 즉 TiAl 및 TiAl-XCr(X = 1.4, 6at%)에 aluminizing을 한 경우에는 반복산화도중 열응력하에서 생성된 미세균열을 통해 산소가 침투하고 이를 통한 모재의 직접적인 산화는 코팅층의 부피팽창을 야기시켜 코팅층의 박리를 초래하게 된다.(Fig.3.) 이 경우 Cr 첨가량이 많을수록 코팅층의 결정립을 미세화시켜 코팅층의 연성을 증가시키므로 산화시편 표면의 미세균열 및 TiO_2 돌기 형성이 어느 정도 억제된다. 반면 복합코팅된 시편의 경우에는 Fig.6에서 보는 바와 같이 외부에 안정한 Al_2O_3 가 형성되며 코팅층내에 또는 표면에 TiO_2 돌기 및 미세균열등이 발견되지 않는데 이는 산화도중 코팅층내에 연성이 우수한 $Ti(Al,Cr)_3$ 층이 형성되어 균열의 생성 및 전파를 막기 때문이다. 오히려 코팅층의 열화는 $TiAl_3$ 층으로부터의 Al의 내부 확산으로 인해 일어난다고 볼 수 있는데 이는 Fig 4의 산화후 단면사진에서 산화시간이 길어짐에 따라 $TiAl_2$ 층의 두께가 두꺼워지며 200시간 산화후의 경우 코팅층의 반이상을 차지하고 있다는 점에서 알 수 있다. Cr을 코팅층에 첨가하기 위한 두가지 방법에 있어서 내산화성실험을 통해 얻은 결과들을 종합해 볼 때 복합코팅의 경우가 균열형성 및 연성향상 측면에서 보다 우수한 효과를 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서는 pack aluminizing 시 형성되는 $TiAl_3$ 코팅층의 취성을 개선하기 위하여 Cr을 첨가하는 방법으로 두가지를 이용하였다. 한가지는 모재인 TiAl에 Cr을 첨가후 aluminizing하는 방법이고 다른 하나는 evaporation방법으로 Cr을 모재에 임한후 aluminizing하는 방법이었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cr이 첨가된 TiAl모재에 aluminizing한 경우 첨가되는 Cr의 양이 많을수록 코팅층에 균열형성이 줄고 미세경도값이 작아져 전체적으로 코팅층의 기계적성질 향상효과를 보였다. 이러한 코팅층의 취성 개선은 반복되는 열응력하에서의 균열형성을 막아 코팅층의 안정성을 높였다.

2. 모재로부터 코팅층에 포함되는 Cr의 양은 모재조성의 약 반을 차지했으며 Cr첨가로 인한 코팅층의 기계적성질 향상은 코팅층의 L_{12} 구조형성때문이 아니라 코팅층의 결정립미세화로 인한 것으로 판단되었다.

3. Cr진공증착과 pack aluminizing을 이용한 복합코팅을 한 경우, 코팅층은 외부의 Al_4Cr 층과 내부의 $TiAl_3$ 두층으로 형성되나, 산화가 진행되는 동안 Al, Cr, Ti등 각 원소들의 상호확산에 의하여 코팅층은 L_{12} 구조를 가지는 $Ti(Al,Cr)_3$ 층으로 변태한다. 이러한 L_{12} 구조의 코팅층은 DO_{22} 구조를 가지는 $TiAl_3$ 에 비하여 연성이 월등히 우수하여 Cr이 첨가되지 않은 TiAl의 aluminide코팅층에 비하여 5배의 고온 내산화성의 향상효과를 가져올 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구과제 “신고온 구조용 TiAl 일방향응고 합금의 합금설계 및 제조공정 개발”의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

1. M. Yoshihara, T. Suzuki, and R. Tanaka, *ISIJ Int.*, **31**, 1201 (1991)
2. H. G. Jung, C. H. Oh, K. Y. Kim, *J. Korean*

- Inst. of Metals and Materials*, **38**, 1062 (2000)
3. K. S. Kumar and J. R. Pickens, *Scripta Metall.*, **22**, 1015 (1988)
 4. E. P. George, W. D. Porter, H. M. Henson, W. C. Oliver, and B. F. Oliver, *J. Mater. Res.*, **4**, 78 (1989)
 5. H. Mabuchi, K. Hirukawa, and Y. Nakayama, *Scripta Metall.*, **23**, 1761 (1989)
 6. S. Zhang, J. P. Nic, and D. E. Mikkola, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, 57 (1990)
 7. W. O. Powers and J. A. Wert, *Metall. Trans.*, **21A**, 145 (1990)
 8. K. Hirukawa, H. Mabuchi, and Y. Nakayama, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 1211 (1991)
 9. M. B. Winnicka and R. A. Varin, *Metall Trans. A*, **24**, 935 (1993)
 10. J. P. Nic, S. Zang, and D. E. Mikkola, *Scripta Metall. Mater.*, **24**, 1099 (1990)
 11. D. G. Morris, R. Lerf and M. Leboerf, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 2825 (1995)
 12. Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, Data Book1, ed. By JCPDS Int. Center for Diffraction Data, Pennsylvania, (1978)
 13. S-C. Kung, and R. A. Rapp, *Oxid. Met.*, **32**, 89 (1989)
 14. R. Bianco, M. A. Harper, and R. A. Rapp, *J. Met.*, **43**, 68 (1991)
 15. R. Bianco, and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1181 (1993)
 16. J. P. Nic, J. L. Klansky, D. E. Mikkola, *Mat. Sci. Eng.*, **A152**, 132 (1992)
 17. Y. Nakayama, and H. Mabuchi, *Intermetallics*, **1**, 41 (1993)
 18. T. J. Jewett, B. Ahrens, and M. Dahms, *Intermetallics*, **4**, 543 (1996)
 19. M. Audier, M. Durandcharre, E. Laclau, H. Klein, *J. Alloys and Compounds*, **220**, 225 (1995)
 20. H. Mabushi, H. Tsuda, T. Matsui, and K. Morri, *Mater. Trans. JIM*, **38**, 560 (1997)
 21. A. Inoue, H. Tamioka, and T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 377 (1982)
 22. E. Schulson, and D. R. Baker, *Scripta Metall.*, **17**, 1367 (1983)
 23. A. Lasalmonie, and J. L. Strudel, *JOM*, **21**, 1837 (1986)