반응소결법에 의한 Ti-45at%Al-1.6at%Mn 금속간화합물의 고온산화거동

High Temperature Oxidation Behavior of Reactive-sintered Ti-45at%Al-1.6at%Mn Intermetallics

허승환, 한정환, 황운석, 유병돈, 김목순
인하대학교 재료공학부

Materials Processing Lab.

연구현황 및 목적

금속간화합물 TiAl

장 점
- 낮은 밀도($3.8g/cm^3$)
- 고온강도, 내크리프 특성 우수

단 점
- 상온 연성 및 성형가공성 부족
- 800℃ 이상 고온에서 내산화성부족

응 용
- 항공기, 자동차 용 엔진부품

→ 경량내열성 요구 부위 적용

극 복
- 제3원소 첨가(Mn, Cr, V) 및 조직제어 및 반응소결법(HIP)
- 제3원소(Si, P), 확산침투처리

반응소결법(HIP) 제조된 Ti-45at%Al-1.6at%Mn 고온산화기구 고찰

반응소결법(HIP)

반응소결법(HIP)

소성가공성이 풍부한 원소분말의 혼합체(Ti + Al)상태에서 목적형상부여 후 Ti + Al “ TiAl의 화합물 반응 이용 TiAl 합성

특징 : 용해과정을 거치지 않음

- 불균질하고 조대한 응고조직에 기인하는 연성저하방지
- 유효한 미량원소가 반응소결 후에도 반응소결재내에 잔류

연구방법

- **시편제조**
  - 반응소결법(HIP)
  - 용해재
- **등온산화시험**
  - 산소, 대기 분위기
  - 900, 1000, 1100℃ 12시간
- **산화초기단계**
  - 산소 및 대기 분위기
  - 1100℃ 2분, 4분 유지
- **산화피막 성분조사(XRD)**
- **단면조직분석(SEM, EDS)**

시편제조

- 합금의 목표조성

  → **Ti-45at%Al-1.6at%Mn**

- 반응소결(**Hot Isostatic Pressing:HIP**)

  → 분말을 목표조성이 되게 혼합

  → 알루미늄캔봉입 → 진공탈가스

  → 압출과 단조 : 치밀화(형상부여)

  → HIP 중에서 1300℃/2h/150MPa

  → 반응소결

- 용해재

  →반응소결재를 플라즈마 아크 용해법으로 3회 재용해

  → 1000℃/10^{-3}Pa 이하의 진공분위기 24시간동안 균질화 처리

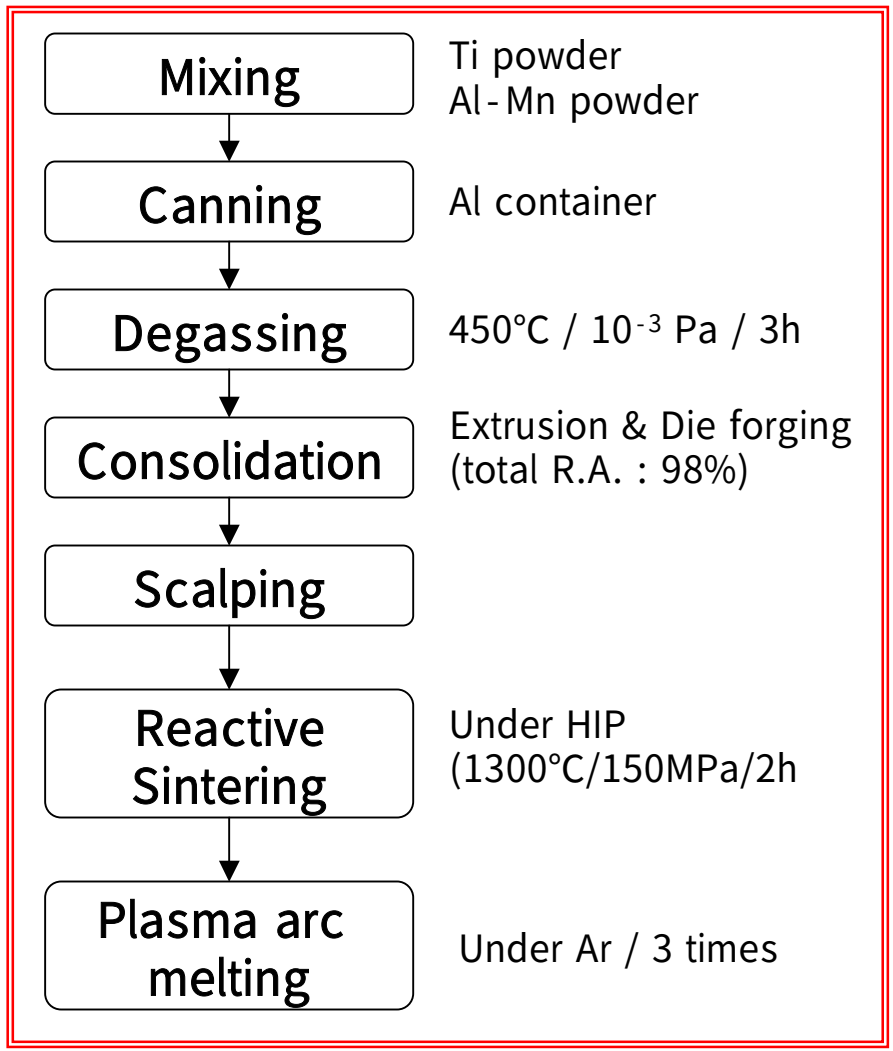
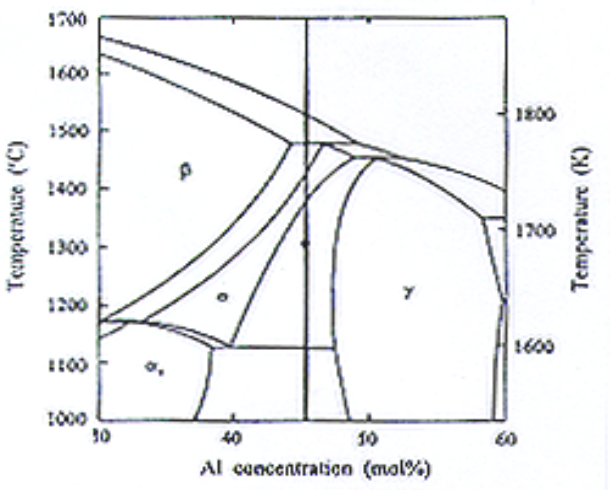


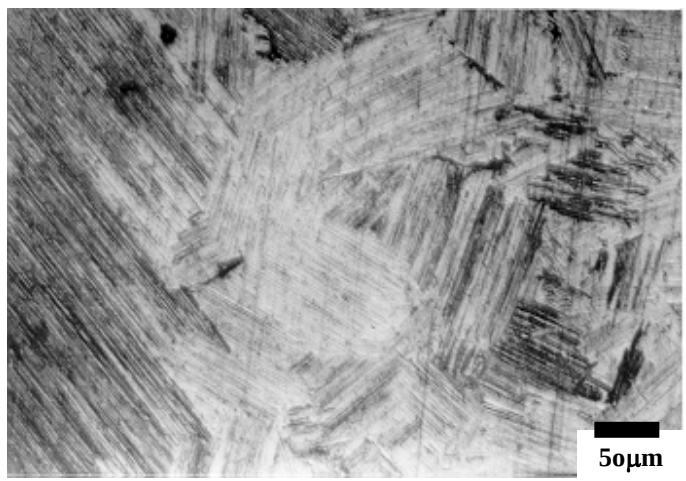
Fig. Flow chart of experimental procedure

시편미세조직



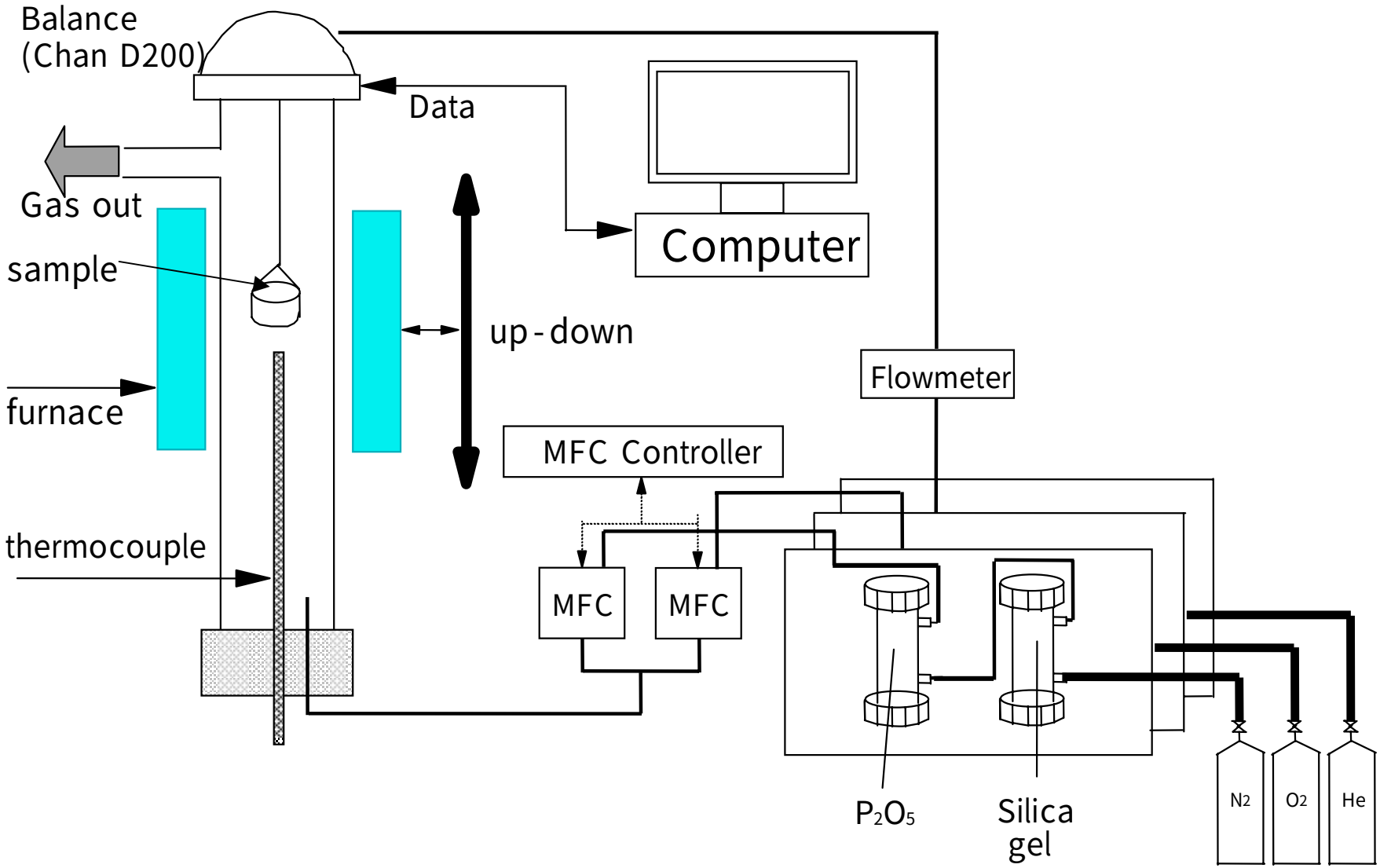
Ti-Al binary phase diagram

(a) RS ⇨ **Duplex structure**



(b) IM ⇨ **Fully lamellar structure**

실험장치


Balance
(Chan D200)
Data
Gas out
Computer
sample
up-down
furnace
Flowmeter
MFC Controller
thermocouple
MFC
MFC
P2O5
Silica
gel
N2
O2
He

산화시험결과

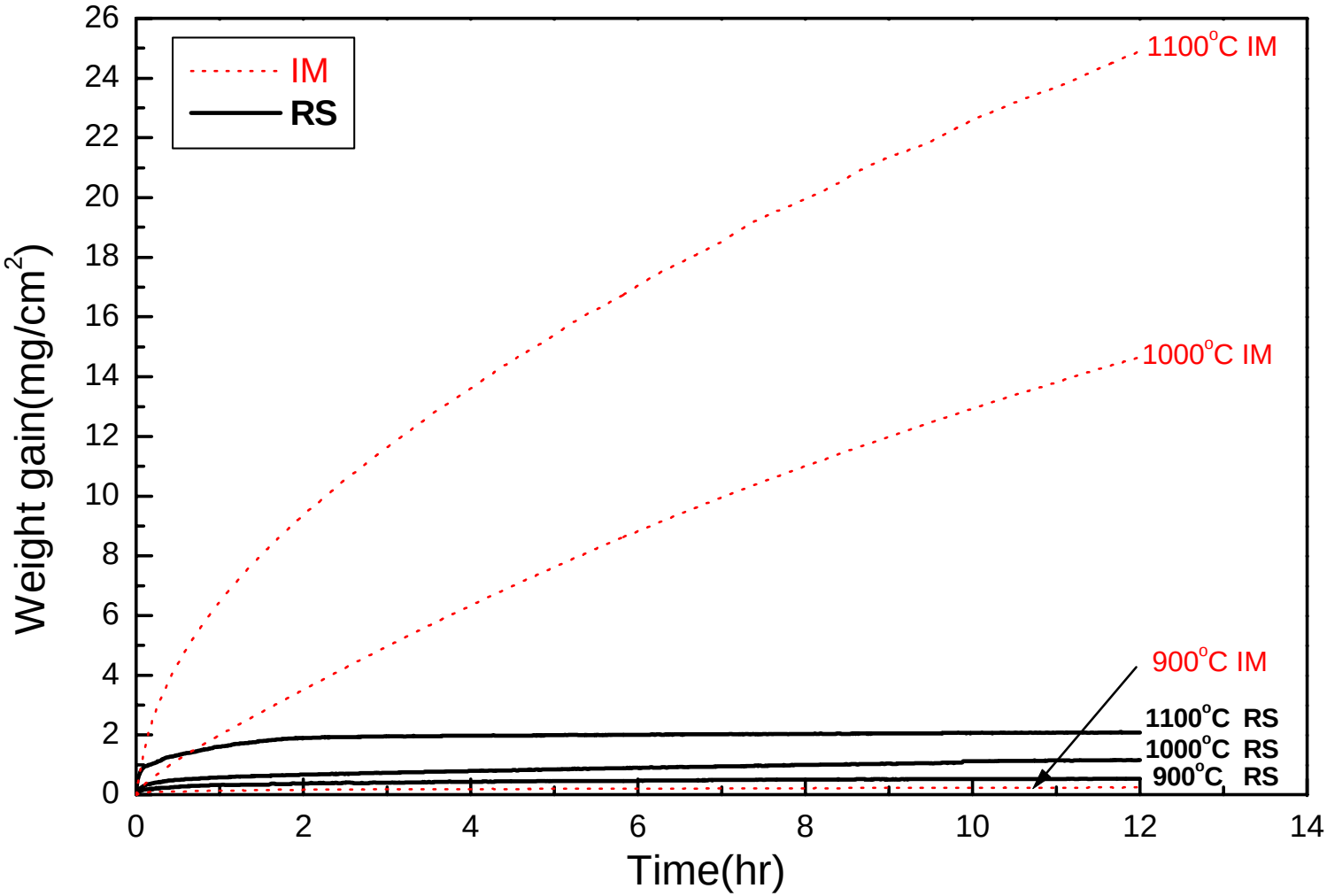


Fig. Change of weight gain with time for reactive-sintered(RS) and melted TiAl-Mn specimens oxidized at various temperatures in oxygen gas environment

산화시험결과

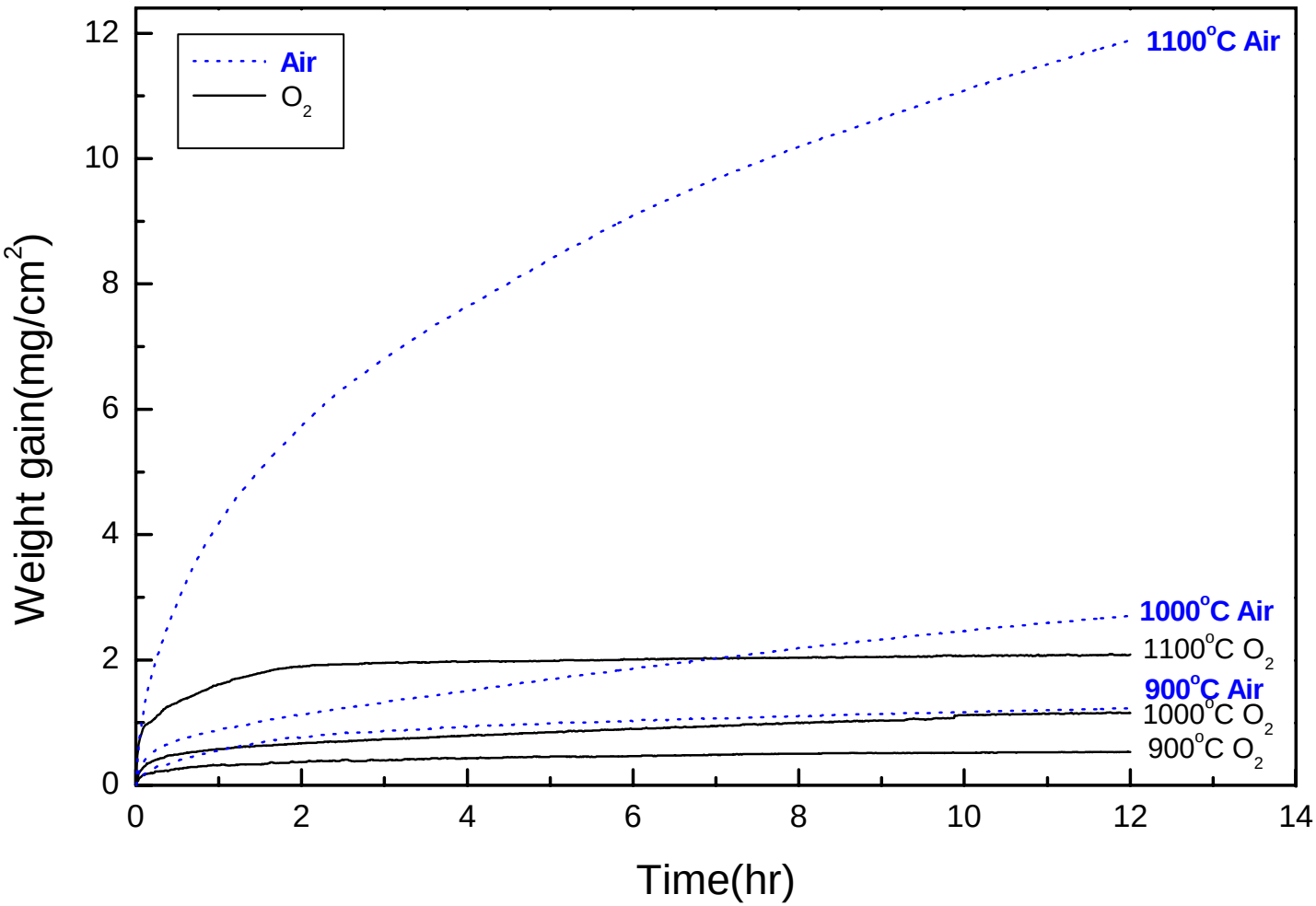


Fig. Change of weight gain with time for reactive-sintered TiAl-Mn specimens oxidized at various temperatures in oxygen and air

산화시험 후 시편

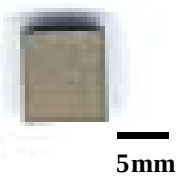
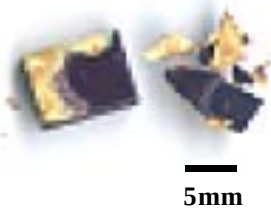
			900℃	1100 ℃
(a)	reactive sintered	O_2	 5mm	 5mm
(b)	melted		 5mm	 5mm
(c)	reactive sintered	Air	 5mm	 5mm

Fig. Surface morphology of (a)reactive-sintered and (b)melted TiAl-Mn specimens oxidized in oxygen, and (c)reactive-sintered specimens in air at 900℃ and 1100℃

XRD 분석결과

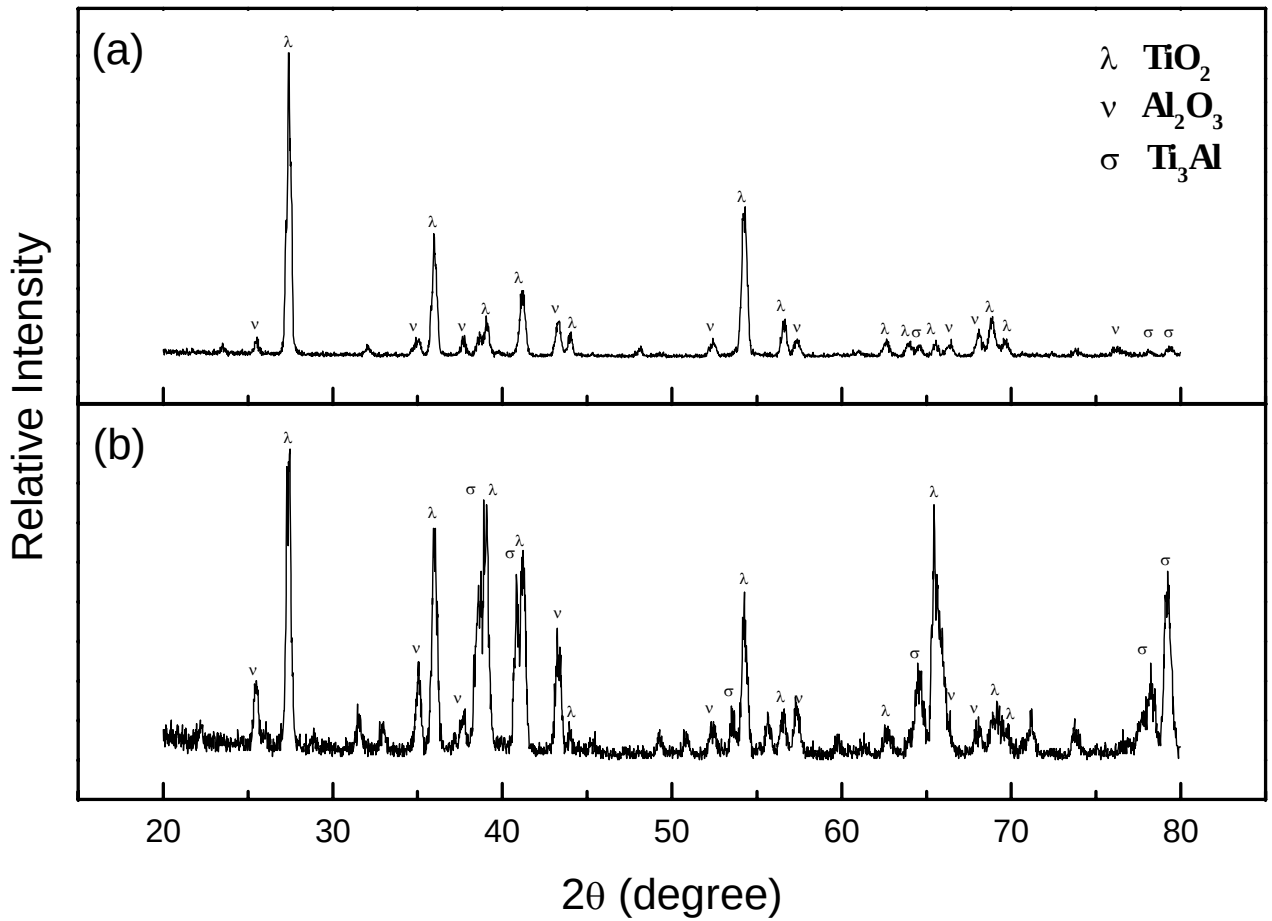


Fig. X-ray diffraction spectra of (a) Reactive-sintered and (b) Melted specimens oxidized in oxygen at (a)1000℃ and (b)900℃ for 12hr, respectively

산화피막단면분석

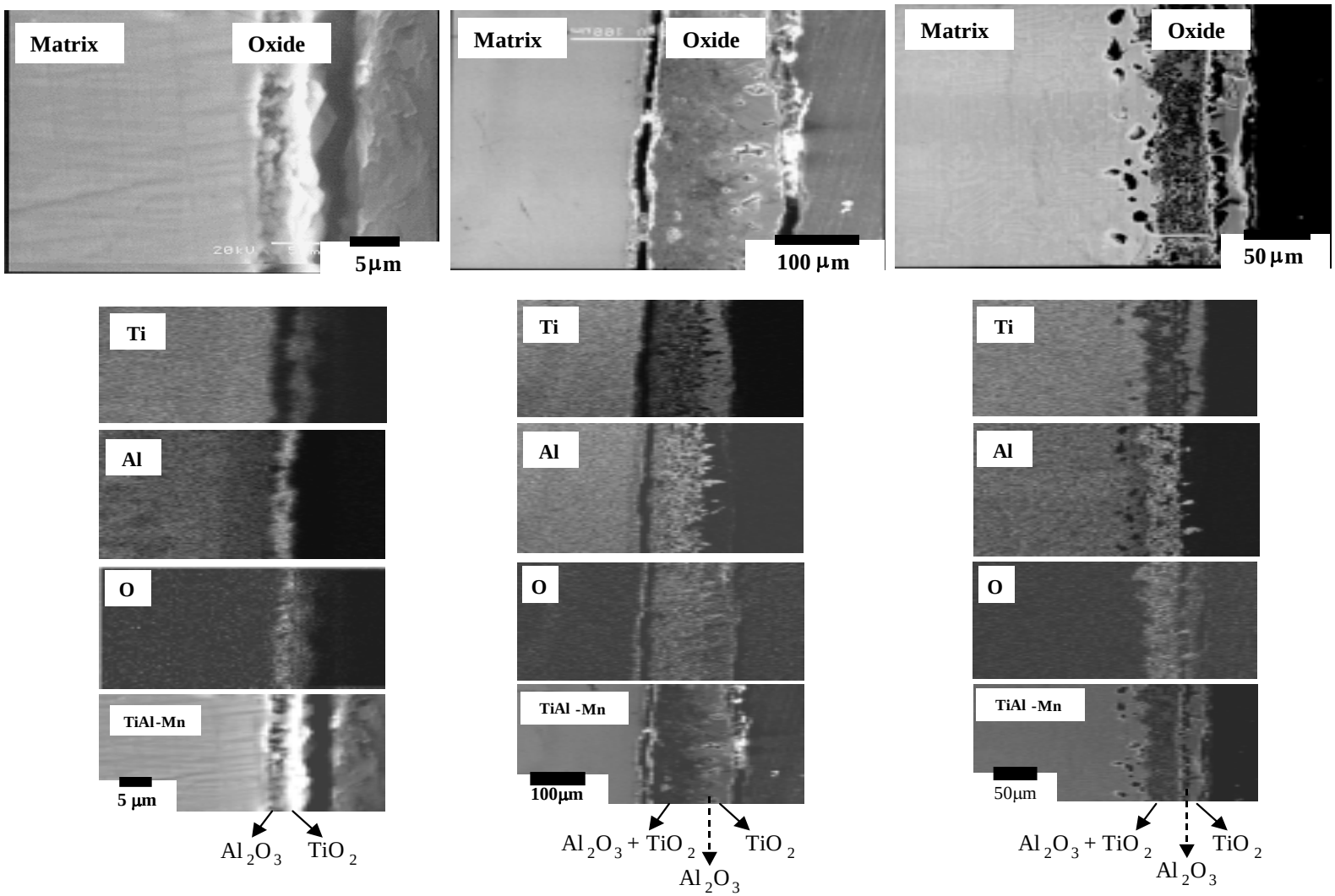


Fig. SEM images and X-ray dot maps of the cross-section of oxide scale formed on (a)reactive-sintered, (b)melted TiAl-Mn specimens in oxygen, and (c)reactive-sintered TiAl-Mn specimen in air at 1100℃

산화초기단계

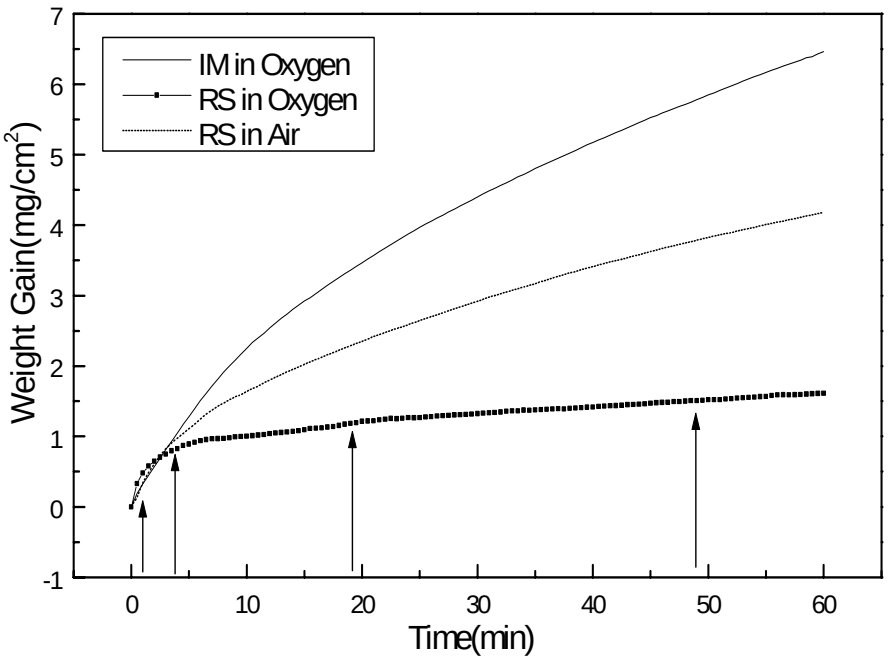


Fig. Change of weight gain of the first oxidation stage from 0 to 60 minutes at 1100℃

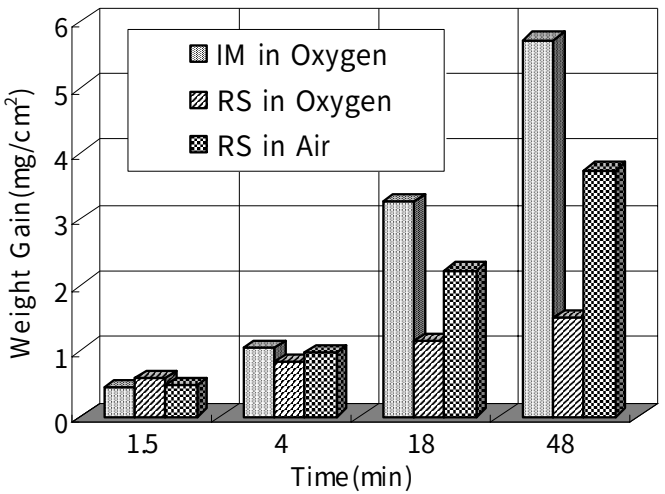


Fig. Column graph of change of weight gain at various time, 1.5, 4. 18 and 48 minutes

산화초기단계시편사진

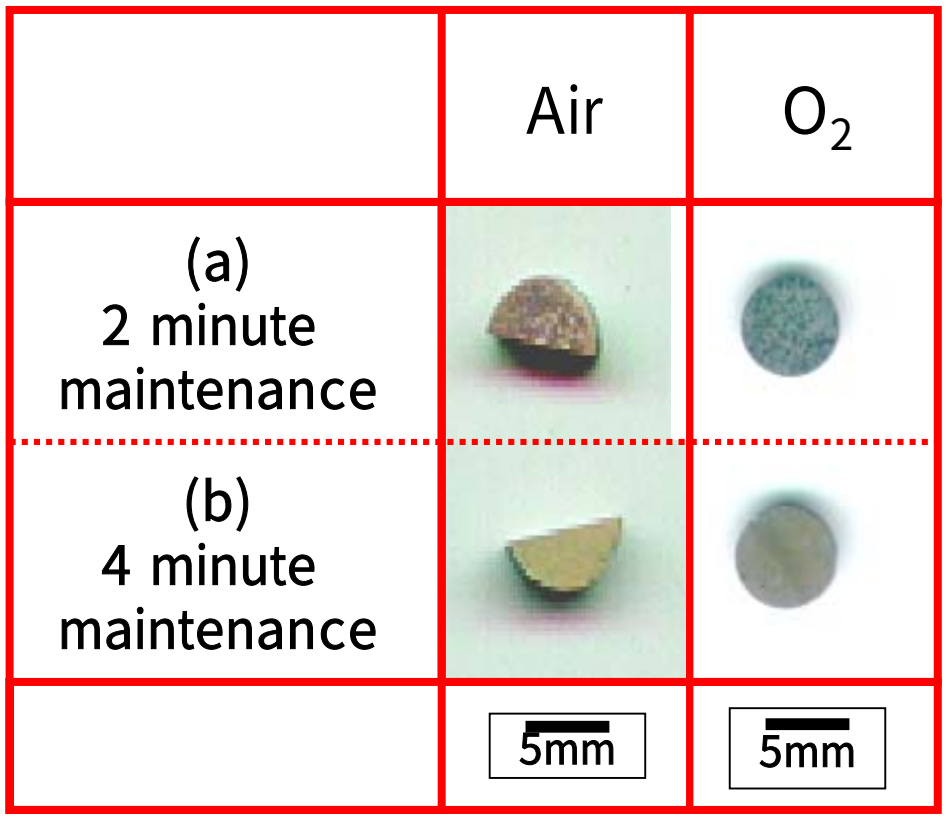


Fig. Surface morphology of (a) 2 minute maintenance (b) 2 minute maintenance oxidized in air and oxygen at 1100℃

산화초기단계 XRD분석결과

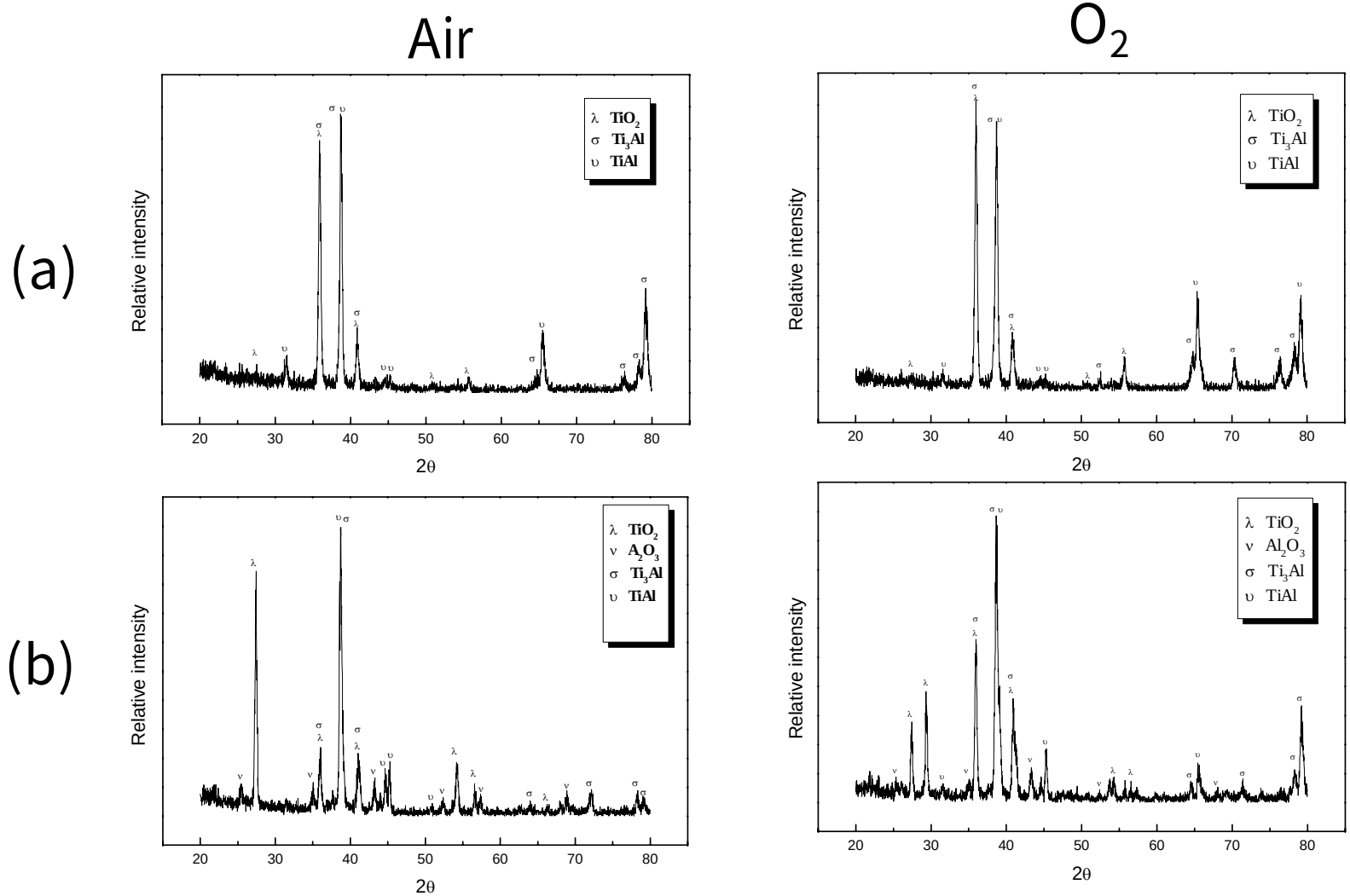


Fig. XRD spectra of (a) 2 minute maintenance (b) 2 minute maintenance oxidized in air and oxygen at 1100℃

산화속도

- 각 시편 모두 시간에 따라 포물선적인 산화증량을 보임

$$W^2 = Kp * t$$

여기서, W^2 : 산화증량의 제곱 (mg^2/cm^4)

Kp : 산화속도상수 ($mg^2/cm^4 \cdot hr$)

t : hour

- 포물선산화의 온도의존성

$$Kp = K_0 exp(-Q/RT)$$

여기서, K_0는 상수, Q는 활성화에너지

R은 기체상수, T는 절대온도

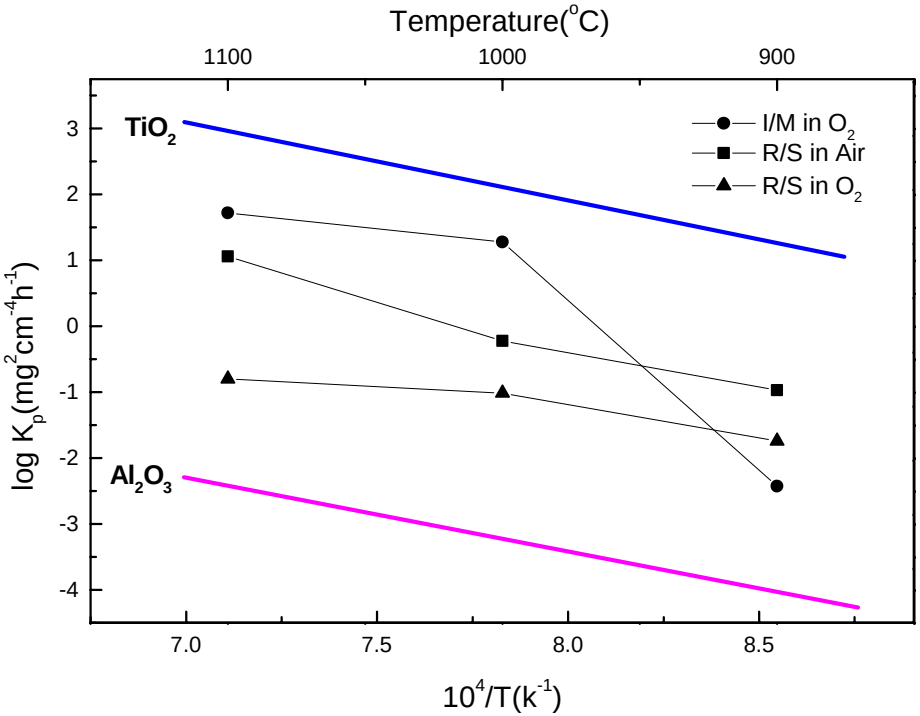


Fig. Arrhenius plot for the parabolic rate constant

결 론

산소분위기 하

1. 반응소결재의 경우 1100℃까지 산화증량이 적었고 이는 연속적인 Al_2O_3층의 형성 결과이다. 한편, 용해재의 경우 900℃를 초과한 온도에서 매우 큰 산화증량을 보였으며 연속적인 Al_2O_3층이 형성되지 못하고 Al_2O_3 와 TiO_2의 혼합층이 형성되었다.
2. 산화피막의 성장속도는 반응소결재의 경우 Al_2O_3 와 TiO_2의 성장속도 양쪽 모두에 의존하였으나 Al_2O_3의 성장속도에 비교적 근접해 있었다. 이에 비해, 용해재의 경우에는 900℃를 초과한 온도에서 TiO_2의 성장속도에 크게 의존하였다.

대기분위기 하

1. 반응소결재는 전 온도범위에서 산소분위기 하에서 보다 높은 산화증량을 나타내었고, 특히 1100℃에서 산화증량이 약 8배 증가하였다.
2. 산화피막성장속도는 산소분위기하의 경우에 비해 TiO_2의 성장속도에 더욱 의존하였다.

산화초기단계거동

1. 산화초기에 TiO_2가 우선적으로 형성되었고 후에 Al_2O_3가 형성되었다.