<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 44, No. 4, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.4.125>

열간 압축법으로 제조된 Cr_2AlC 화합물의 900-1200°C, 50시간 동안의 대기중 산화

이동복*

성균관대학교 신소재공학과

Oxidation of Hot Pressed Cr_2AlC Compounds at 900-1200°C for Up to 50 Hours in Air

Dong-Bok Lee*

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 26, 2011; revised August 29, 2011; accepted August 30, 2011)

Abstract

Cr_2AlC compounds were synthesized by hot pressing, and oxidized between 900 and 1200°C in air for up to 50 hours. They oxidized to a thin Al_2O_3 layer containing a small amount of Cr_2O_3 , with the liberation of carbon as CO or CO_2 gases. The consumption of Al to form the Al_2O_3 layer led to the depletion of Al and enrichment of Cr just below the Al_2O_3 layer, resulting in the formation of an underlying Cr_7C_3 layer. As the oxidation temperature and time increased, the Al_2O_3 oxide layer and the underlying Cr_7C_3 layer thickened. The oxidation resistance of Cr_2AlC was generally good due to the formation of the Al_2O_3 barrier layer.

Keywords: Chromium, Aluminum, Carbon, Carbide, Oxidation

1. 서 론

삼성분계 Cr_2AlC 화합물은 금속과 세라믹의 특성을 모두 보유하고 있으므로 다양한 구조재료로서 응용이 기대되어 최근 활발히 연구되고 있다¹⁾. 금속적 특성으로서는 뛰어난 전기전도도와 열전도성, 용이한 가공성, 다른 탄화물과 비교하여 뛰어난 연성(Vickers hardness = 3.5-5.5 GPa) 및 열충격저항이 있으며, 세라믹적 특성으로서는 높은 탄성율(Young's modulus = 278 GPa), 내크립성, 진공 및 불활성 분위기에서의 고온 안정성 및 낮은 밀도이다. Cr_2AlC 의 기계적, 열적 성질²⁾, 결정구조³⁾, 화학적 성질⁴⁾ 및 물리적 성질⁵⁾은 보고되어 있으나, Cr_2AlC 를 고온 구조재료로 사용하고자 할 경우 필수 불가결한 고온 산화성질은 상대적으로 연구결과가 적은 실정이다.

다. Lin 등³⁾은 Cr, Al, 흑연 분말을 1400°C, 20 MPa하의 Ar 분위기에서 열간 압축(hot pressing)하여 제조된 Cr_2AlC 를 1200°C에서 50시간 동안 대기중 산화시키는 간략한 고온 산화실험을 수행하였다. 그들은 Cr_2AlC 의 우수한 내산화성은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 표면피막형성에 기인함을 보고하였다. Tian 등⁶⁾은 Cr, Al, 흑연 분말을 1400°C, 30 MPa하의 Ar 분위기에서 고온압축하여 제조된 Cr_2AlC 를 1100, 1250°C에서 20시간 동안 대기중 산화시켰다. 그들은 Cr_2AlC 는 Al과 약간의 Cr의 외방확산 및 산소의 내방확산에 의해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 표면피막을 형성하고, Cr_2O_3 는 생성되지 않음을 보고하였다. 본 연구에서는 Cr_2AlC 화합물의 고온 산화성질을 보다 넓은 산화시험 온도범위에서 체계적으로 규명하기 위하여 Cr_2AlC 를 열간압축법으로 제조하고, 고온산화시 생성되는 산화막 특성과 산화피막 내에서의 Cr, Al, C 및 산소 원소들의 분포와 역할을 조사하였다.

*Corresponding author. E-mail : dlee@skku.ac.kr

2. 실험방법

2:1 몰비로 혼합된 $\text{CrC}_{0.67}$ ($<45\ \mu\text{m}$) 분말과 순수한 Al ($<45\ \mu\text{m}$) 분말을 SPEX shaker mill을 이용하여 Ar 분위기에서 10분간 혼합한 후, BN이 도포된 흑연몰드내부에 장입하고, 1300°C , 25 MPa, 99.9%Ar 분위기에서 60 분간 열간 압축법으로 직경 19 mm, 두께 10 mm의 원판형 Cr_2AlC 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 $10 \times 5 \times 5\ \text{mm}^3$ 의 크기로 절단한 후, SiC 연마지를 이용하여 #2000까지 연마하고, 아세톤과 알코올내에서 초음파 세척한 후, 대기 중 $900\sim1200^\circ\text{C}$ 에서 최고 50시간까지 산화시켰다. 생성된 산화피막의 종류는 X선 회절기(XRD)로, 형상과 원소분포는 주사전자현미경(SEM)와 미소탐침분석기(EPMA)로, 또한 산화기구는 오제이 전자 분광분석기(AES)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

시편결정립의 형상을 조사하기 위하여 제조된 Cr_2AlC 시편을 망치를 이용하여 파단시킨 후, 그림 1에 나타난 바와 같이 SEM으로 파단면을 조사하였다. 둥근 결정립은 약 $17\ \mu\text{m}$ 크기이고, 다수의 결정립에서 입계파괴가 일어났으나, 부분적으로 입내파괴가 일어났다. 입내파괴된 결정립들로부터 Cr_2AlC 은 층상구조(lamellar structure)를 가짐을 알 수 있다.

그림 2는 Cr_2AlC 시편의 X선 회절분석결과이다. 제조된 시편은 불순물이 없는 단상의 순수한 Cr_2AlC 로 구성되어 있다(그림 2(a)). 기존의 Cr_2AlC 제조 방법인 Cr, Al, 흑연 분말을 열간 압축시켰을 때는 소결밀도가 95%로 낮았고³⁾ Cr_7C_3 불순물도 검출되었으나⁶⁾, 본 연구에서는 Cr_2AlC 를 제조하기 위해 $\text{CrC}_{0.67}$ 분말과 Al 분말을 열간 압축법으로 직접 반응시켰기 때문에 단상의 99% 이상의 소결밀도($5.2\ \text{g}/\text{cm}^3$)를 가진 시편을 제조할 수 있었다. $900^\circ\text{C}/30$ 시간 산화시켰을 경우, 강한 Cr_2AlC 기지와 산화막 직하

에 생기는 약한 Cr_7C_3 층만 관찰되고, 산화막은 얇거나 비정질이어서 회절패턴이 관찰되지 않았다(그림 2(b)). $1000^\circ\text{C}/30$ 시간 산화시켰을 경우, 강한 Cr_2AlC 기지, 중간 회절강도의 산화막 직하에 생기는 Cr_7C_3 층 및 약한 회절강도의 Al_2O_3 산화막이 관찰되었다(그림 2(c)). $1100^\circ\text{C}/30$ 시간 산화시켰을 경우, Cr_2AlC 기지, Cr_7C_3 층 뿐만 아니라 Al_2O_3 산화막의 강한 회절패턴도 관찰되었다. 따라서, 산화막이 두꺼워짐에 따라 직하의 Cr_7C_3 층도 두꺼워지지만, 이 둘 Al_2O_3 산화막, Cr_7C_3 층의 두께는 X선이 기지까지 투과할 정도로 얇음을 알 수 있다(그림 2(d)). $1100^\circ\text{C}/30$ 시간 산화시키더라도 이와같이 얇은 생성물이 생기는 이유는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 양론적 화합물이며

Fig. 1. SEM fractograph of Cr_2AlC synthesized.

Fig. 2. XRD patterns of Cr_2AlC that was (a) synthesized, and after oxidation for 30 h in air for (b) 900°C , (c) 1000°C , (d) 1100°C , (e) 1200°C .

서 각종 이온의 확산속도가 느려서 성장속도도 느린 보호피막의 역할을 하였기 때문인 것으로 추론된다. 그러나, 1200°C/30시간 산화시켰을 경우, 산화가 광범위하게 진행되어 Cr_7C_3 층과 Al_2O_3 산화막이 두꺼워져 더 이상 X선이 기지까지 투과할 수 없게 되어 Cr_7C_3 층과 Al_2O_3 산화막에 해당되는 회절 패턴만 관찰되었다(그림 2(e)). 한편, Cr_2AlC 의 산화 반응은 다음과 같이 기술된다^{3,6)}.

한편, Lin 등³⁾은 Cr_2AlC 를 1200°C에서 50시간 동안 대기중 산화시켰을 때 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Cr_2O_3 의 형성을 보고한 바 있으나, 본 연구에서는 그림 2와 같이 어떤 경우에도 Cr_2O_3 가 X선 회절시험에서 검출되지 않았다. 이 이유는 첫째, Cr_2O_3 는 Al_2O_3 와 동일한 corundum 구조를 가지기 때문에 상호 고용가능하고⁷⁾, 둘째, Cr_2O_3 보다 Al_2O_3 가 열역학적으로 더 안정하여 Al_2O_3 가 지배적으로 생성되고⁸⁾, 셋째, Cr_2AlC 화합물에서 Cr는 C와 공유/이온결합에 의해 Cr-C형태로 강하게 구속되어 있어서 산화중 모재로부터 산화막쪽으로의 Cr의 공급이 제한되기 때문에 모재표면에서의 Cr의 산화는 어려워지고, 넷째, Cr_2AlC 화합물에서는 Al은 Cr-C 결합과 약하게 묶여 있어서^{4,9)} Al의 활동도는 높아지고 확산속도는 빨라져서 분위기내의 산소와의 반응은 용이하기 때문이다. 결과적으로, Cr_2AlC 화합물의 산화는 Cr_2O_3 를 일부 고용한 Al_2O_3 산화막의 형성, Al이 산화막에서 소모됨에 따라 산화막 직하에서는 Al-결핍, Cr-잉여현상이 발생되어 생성된 산화막직하의 Cr_7C_3 층의 형성 및 모재로부터 탄소의 대기쪽으로의 이탈을 일으키게 된다.

그림 3은 Cr_2AlC 시편의 산화기구를 조사하기 위

Fig. 3. AES depth profiles of Cr_2AlC taken after oxidation at 1000°C for 5 min in air.

해 산화전 시편 표면에 백금을 스퍼터링하여 증착하여 1000°C에서 5분 동안 대기 중 산화시킨 후 AES로 표면으로부터 깊이방향으로 성분분석한 결과이다. Cr-Al-C 원소물질 중 Al이 Al_2O_3 로 표면쪽에서 다량 산화되었으며, Al_2O_3 내에는 소량의 Cr_2O_3 가 공존한다. marker의 역할을 하는 백금의 위치로부터 탄소는 외부확산하고, Al의 외부확산은 표면 근처에서만 약간 발생하고, 전반적으로는 산소의 내부확산에 의해 Cr_2O_3 가 고용된 Al_2O_3 산화막이 생김을 알 수 있다. 이러한 현상은 Al_2O_3 성장은 주로 결정립계를 따른 산소의 내부확산에 의해 지배되는 사실과¹⁰⁾ 부합한다. 그림 3에서 Cr은 앞에서 설명한 바와 같이 강한 Cr-C 결합에 의해 거의 외부확산하지 않으며, Cr_2O_3 의 생성도 억제되었다. 한편, Tian 등⁶⁾은 Cr_2AlC 의 산화는 Al과 약간의 Cr의 외부확산 및 산소의 내부확산에 의해 지배됨을 주장하였으나, 그들의 설명은 산화막의 형상으로부터 유추한 것으로서 차후 검증이 요구된다.

그림 4는 대기중, 900, 1000°C에서 30-50시간 동안 산화시킨 Cr_2AlC 시편을 미소탐침분석기로 분석한 결과이다. 그림 4(a)는 900°C/30시간 산화시킨 경우로서, 산화막두께가 얇아서 생성된 산화막을 인식하기 어렵다. 그림 4(b)는 900°C/50시간 산화시킨 경우로서 약 0.7 μm 두께의 얇은 Al_2O_3 산화막은 인식할 수 있지만 아직까지 산화막이 얇아서 Cr_7C_3 층은 인식할 수 없다. Al이 Al_2O_3 산화막을 만들기 위하여 빠져 나가면, c축방향으로 Cr_7C_3 층 사이에 Al층이 끼워져 있는 결정구조를 가진 Cr_2AlC 결정립중¹⁾ 산화막직하의 Cr_2AlC 결정립은 자동적으로 Cr_7C_3 결정립으로 변하게 된다. 그림 4(c)는 1000°C/30시간 산화시킨 경우로서 Al_2O_3 산화막은 0.7 μm 두께로 여전히 얇게 형성되어 있고, Cr_7C_3 층은 여전히 인식하기 곤란하다. 그림 4(d)는 1000°C/50시간 산화시킨 경우로서 Al_2O_3 산화막의 두께는 1.7 μm 정도이고, 산화막 직하에 존재하는 Cr_7C_3 층에서는 Al-결핍, Cr-잉여 현상이 발생하였다.

그림 5는 대기중, 900, 1000, 1100°C에서 50시간 동안 산화시킨 Cr_2AlC 시편의 파단면사진으로서, 산화막의 두께, 산화물의 형상 및 층상구조를 가진 모재시편의 미세조직변화를 조사하기 위해 수행되었다. 그림 5(a)는 900°C/50시간 산화시킨 경우로서, A 기지결정립에서는 c축에 수직인 벽개면들이 보이고, B 결정립에서는 c축에 수평인 벽개면이 보인다. 1.2 μm 두께의 얇은 산화막은 미세한 둥근 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 결정립들로 이루어져 있다. 그림 5(b)는 1000°C/50시간 산화시킨 경우로서 C결정립에서는 c축에 수직인 벽개면들이 보이고, D 지역은 결정립

Fig. 4. EPMA images and elemental line profiles of Cr_2AlC after oxidation in air. (a) 900°C for 30 h, (b) 900°C for 50 h, (c) 1000°C for 30 h, (d) 1000°C for 50 h.

Fig. 5. SEM fractograph of Cr_2AlC after oxidation for 50 h in air. (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C.

계 파괴가 일어나서 움푹 들어가 있다. 미세한 둥근 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 결정립으로 구성된 산화막은 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 로 약간 두꺼워져 있다. 그림 5(c)는 1100°C/50시간 산화시킨 경우로서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 산화막은 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 두께로 성장하였는데, E로 표시한 외부 결정립은 미세한

Fig. 6. EPMA analysis on the scale formed on Cr_2AlC after oxidation at 1100°C for 50 hr in air: (a) cross-sectional image, (b) Al map, (c) Cr map.

둥근 형상을 가지고, F로 표시한 내부 결정립은 약간 주상인 형태를 가지고 있다. 이는 어느 정도 성

장한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 산화막의 일반적인 형태로서 E 층이 먼저 생성되고, F 층은 산소의 내부확산에 의해 주로 성장하는 것으로 사료된다¹⁰⁾. 이상과 같이 산화과정중 Al_2O_3 산화막은 Al의 선택산화에 의해 지속적으로 성장하여 두꺼워지고, 동시에 직하의 Cr_7C_3 층도 두꺼워지는데, 그림 5의 파단면 사진으로부터는 Cr_7C_3 층을 인식할 수 없었다. 이는 Cr_7C_3 층은 핵생성, 성장과정을 거치는 것이 아니고, 산화막 직하의 Cr_2AlC 결정립에서 Al이 Al_2O_3 산화막을 만들기 위해 빠져 나감에 따라 Cr_2AlC 결정립이 자동적으로 Cr_7C_3 결정립으로 변화했기 때문이다.

따라서, Cr_7C_3 결정립층을 인식하기 위하여 그림 5(c)에 나타낸 1100°C/50시간 산화시킨 시편에 대해 그림 6에 나타낸 바와 같이 미소탐침분석기로 횡단면을 분석하였다. 얇은 Al_2O_3 산화막 아래에는 Al-결핍, Cr-잉여 지역인 Cr_7C_3 층이 불균일한 두께로 존재한다. Cr_7C_3 층의 불균일성은 모재는 층상구조를 가져 각 결정립의 방위에 따라 확산속도가 달라지는 이방성을 가지고 있기 때문이다. 산화과

정중 탄소의 탈출, 산화막 성장에 따른 성장응력의 발생, 산화 후 냉각시 발생하는 열응력 등에 의해 Al_2O_3 산화막에는 균열이 발생하였다. 이와 같이 Al_2O_3 산화막의 단점은 쉽게 균열, 박리되기 쉬움이다.

그림 7은 Cr_2AlC 시편을 대기 중, 1200°C에서 50시간 동안 산화시킨 후, 미소탐침분석기로 횡단면을 분석한 결과이다. Al_2O_3 산화막은 5.7 μm 로 두꺼워졌고, 직하에는 Cr_7C_3 층이 3~7 μm 폭으로 불균일하게 존재한다. 이는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 산화막이 두꺼워져서 Cr_7C_3 층에서 Al이 많이 빠져 나갔기 때문에 Al-결핍, Cr-잉여 현상이 뚜렷이 발생하였기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Cr_3AlC_2 시편이 고온에 노출되면 Al_2O_3 산화막을 표면에 형성하고, Cr_2O_3 는 생성량도 적고, 생성된 것은 Al_2O_3 속으로 고용되었다. 표면에서의 Al의 소모는 직하에서 Cr의 잉여를 야기하여 Al_2O_3 산화막 직하에는 Cr_7C_3 층이 형성되었다. 산화가 진행됨에 따라 Al_2O_3 산화막과 Cr_7C_3 층은 두꺼워지고, 탄소는 지속적으로 대기로 이탈하였다. Cr_2AlC 는 얇은 Al_2O_3 보호피막을 형성하여 전반적으로 우수한 내산화성을 가지고 있었으며, 산화반응은 탄소의 외부확산, 산소의 내부확산에 의해 Cr_2O_3 가 고용된 Al_2O_3 산화막의 생성 및 직하의 Cr_7C_3 층의 생성을 야기하였다.

후 기

이 논문은 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2010-0023002)입니다.

참고문헌

1. Z. Lin, Y. Zhou, M. Li, J. Mater. Sci. Technol. 23 (2007) 721.
2. W. Tian, P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, D. Yan, Scripta Mater., 54 (2006) 841.
3. Z. Lin, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Z. Metallkd., 96 (2005) 291.
4. Z. Lin, M. Zhou, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, J. Appl. Phys., 99 (2006) 076109.
5. J. Y. Wang, Y. C. Zhou, Z. J. Lin, F. L. Meng, F. Li, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 101902.
6. W. Tian, P. Wang, Y. Kan, G. Zhang, J. Mater.

Fig. 7. EPMA analysis on the scale formed on Cr_2AlC after oxidation at 1200°C for 50 hr in air: (a) cross-sectional image, (b) Al map, (c) Cr map.

- Sci., 43 (2008) 2785.
7. T. M. Besmann, N. S. Kulkarni, K. E. Spear, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 638.
8. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances (VCH, Germany, 1989) 48.
9. J. M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel, R. Ahuja, Solid State Commun., 130 (2004) 445.
10. R. Prescott, M. J. Graham, Oxid. Met., 38 (1992) 2.