

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 20, No. 2, June 1987

〈연구논문〉

Inconel 600에 있어서 Al擴散浸透 被覆層의 微細組織과 耐反復酸化性

鄭 潔相*, 卞 昌錫**

Microstructures and Cyclic Oxidation Resistance of Aluminide Coatings for Inconel 600

In-Sang Chung*, Chang-Suk Byun**

*Dept. of Metall. Engng., Kyungpook National University, Taegu 630, Korea

**Graduate Student, Kyungpook National University, Present address: Korea
Tungsten Co., Ltd., Taegu 634, Korea

Abstract

For the purpose of improving the cyclic oxidation resistance of Ni-base superalloy, Inconel 600, aluminide coating methods are studied. The formation rate of aluminide coating layers is measured as a function of time and pack composition to find out the optimum coating condition. The evaluation of cyclic oxidation is established by the change in weight, the microphotography and EPMA of cross sectional area during $200^{\circ}\text{C} \rightleftharpoons 950^{\circ}\text{C}$ and $200^{\circ}\text{C} \rightleftharpoons 1100^{\circ}\text{C}$, respectively.

The thickness of coating layer and weight gains are parabolic behavior in proportion to time and Al contents. In pack of low aluminum contents, 2 wt%, however, weight gain is decreased when activator, NH_4Cl is higher than 2 wt%. The cyclic oxidation resistance of the coatings carried out at 1100°C are superior to those of the coatings diffusion-treated after pack cementation at 800°C . Aluminide oxide, which is formed in external scale, is barrier to the cyclic oxidation.

1. 緒 論

가스터빈이나 제트엔진의 熱效率을 높이기 위한 가장 좋은 방법은 사용가스의 온도를 높이는 것이므로, 터빈 재료로 사용되는 Ni基 超合金이나 Co基 超合金은 高溫強도와 高溫耐蝕성이 요구된다¹⁻³⁾. Ni基 超合金의 고온강도를 개선하는 방법으로는 γ' 의 析出強化인데 통상 γ' 相의 석출속진을 위하여 Mo, W 등은 증가시키고 Cr의 함량은 감소시킨다. 그 결과 고온에서의 강도는 증가되지만 高溫耐蝕성에

기여하는 Cr의 감소로 인하여 耐蝕성이 나빠지게 된다. 이러한 결점을 개선하여 내식성을 부여하는 방법의 하나로서 超合金에 表面被覆을 실시하는 것이 일반화되고 있다⁴⁾.

터빈에서는 일반적으로 크리이프, 外力에 의한 피로, 열피로, 용융염부착에 의한 黃化腐蝕, erosion, 酸化 또는 反復酸化등이 복합적으로 작용하여 재료가 열화된다. 그러므로 被覆處理하는 金屬類는 이러한 환경에서 장시간에 걸쳐 안정한 상태를 유

지할 필요가 있으며, 특히 運轉開始나 負荷變動時의 급격한 溫度變化에도 密着性이 뛰어나야 하므로 被覆處理의 方法도 한정되는 경향이 있다⁵⁻⁷⁾.

被覆法으로는 plasma나 電子beam을 이용한 overlay coating法과 擴散을 이용한 擴散浸透被覆法(pack cementation)⁸⁻¹²⁾, 그리고 이러한 방법을 조합시킨 複合被覆法¹⁴⁻¹⁵⁾ 등이 있다.

擴散浸透被覆은 피복층을 형성시키는 Al, Cr, Si 등과 같은 金屬粉末이나 NH_4Cl 과 같은 活性濟 및 Al_2O_3 와 같은 燒結防止濟등을 적당한 비율로 섞은 混合粉末중에 피복제를 넣은 다음, 不活性 또는 還元性분위기아래의 고온에서 실시한다. 高溫狀態에서는 混合粉末중의 금속이 활로겐화하여 활로겐화된 금속과 피복제와의 化學反應이나 분위기 중에 흐르는 H_2 가스에 의한 還元反應에 의해 活性金屬이 피복제에 석출되면서 내부로 확산되는 과정을 통해 피복층이 형성된다. 이 때 혼합분말중의 금속분말을 Al로 할 境遇, Al이 被覆材의 표면으로 확산되어 들어가 aluminide(NiAl) 층을 형성시킨다. 이 aluminide층은 酸化過程에서 표면에 aluminium oxide 층을 형성함으로써 산화에 대해 한층 더 강한 障壁구실을 한다.

본 연구에서 사용한 Ni基 超合金인 Inconel600은 주로 터빈의 燃燒器에 사용되는데¹⁾, 이 燃燒器는 局部溫度가 2000℃까지 올라가므로 외면에 冷却空氣를 흘려, 內面金屬의 온도를 870℃ 정도로 유지하고 있다. 따라서 연소기의 수명에 가장 問題가 되는 것은 냉각의 불균형에 의해 일어나는 국부적인 극심한 酸化와 엔진의 加減速에 의한 열피로 및 冷却裝置의 열변형이다.

Al擴散浸透被覆時, Al이 被覆되는 機構를 Goward등이 2가지로 分類했다⁸⁾. 하나는 Al濃도가 높고 處理溫度가 낮을 때 Al이 피복재내부로 확산해서 피복층이 형성되는 경우이고, 다른 하나는 Al농도가 낮고 처리온도가 높을 때 Ni이 외부로 확산해서 Al과 결합하므로써 피복층이 형성되는 경우이다. 前者의 경우는 먼저 不安定相인 Ni_3Al_2 가 형성되고 이것을 다시 고온에서 확산처리하므로써 安定相인 Ni

Al이 형성되는 이른바 二段階過程(two step process)이고, 後者の 경우는 단 한번의 처리로서 安定相인 NiAl이 형성되는 一段階過程(one step process)이다.

IN-100을 二段階과정으로 被覆處理했을 때의 酸化舉動은 一段階로 被覆處理했을 때 보다 나쁘다¹⁾는 보고와 IN-738 LC에서 二段階처리 했을 때의 黃化腐蝕에 대한 저항은 一段階처리보다 우수하다는 報告¹⁴⁾도 있다. 그러나 Ni基 超合金에 擴散被覆處理를 했을 때 耐反復酸化에 관한 자료는 전혀 없는 상황이다. 따라서 본 연구에서는 위의 두가지 處理方法에 기초를 두고 處理濟의 組成과 處理溫度 및 處理時間에 따른 피복층의 組織을 관찰하고 이때 형성된 피복층의 耐蝕성을 조사하기 위하여 高溫酸化와 열피로 효과가 동시에 나타나는 反復酸化실험을 실시하여 피복층의 조직에 따른 耐反復酸化特性을 규명하므로써 Ni基 超合金의 하나인 Inconel 600의 Al擴散浸透被覆에 관한 기초적인 자료를 얻는데 목적을 두었다.

2. 實驗方法

2-1. 被覆處理

피복재로 사용한 Inconel 600의 化學組成은 Table 1과 같다. $10 \times 30 \times 250$ (mm³)의 가공재를 $6 \times 8 \times 10$ (mm³) 크기로 절단한 다음, 시료표면을 800번 연마지까지 연마하였으며, 아세톤으로 3분간의 超音波세척으로 脱脂하였다.

Table 1. Chemical Composition of Inconel 600 (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Co	Nb	Ti	Al
0.03	0.3	1.25	0.005	0.001	bal	15.33	7.77	0.5	0.5	0.7	0.2

被覆處理는 서론에서 언급한 두가지 분류에 기초를 두고 800℃와 1100℃에서 粉末組成 및 被覆處理時間을 변화시키면서 실시하였다. 混合粉末은 금속분말인 Al과 Ni, 活性濟인 NH_4Cl 및 소결방지제인 Al_2O_3 를 일정한 비율로 하여 충분히 섞었다. 시료는 혼합분말과 함께 스테인레스관에 넣어 봉입한 후

Ar가스 분위기에서 고온으로 가열하여 被覆處理하였다. 시료를 담은 스테인레스관은 실험전에 충분히 allumini zing 處理를 하여 Al이 스테인레스관으로 확산해가는 損失을 最大限 막았다. 그리고 사용되는 Ar의 水分을 낮추기 위하여 silica gel을 사용하였으며, 酸素分壓을 낮추기 위해 450℃의 Cu tunnel을 통하게 하였다. 피복처리시간은 시료를 넣은 후 시료표면이 目標溫度로 올라간 다음부터 측정하였다.

被覆되는 정도는 被覆前後에 무게를 측정하여 단위면적당 무게증가의 량으로 평가하였으며, 일부는 被覆層의 두께로도 평가하였다. 被覆處理를 한 후 무게를 측정하기 전에 나이론 솔을 사용하여 시료 표면에 부착된 불순물을 제거한 다음 아세톤으로 3분간 超音波세척을 실시하였다.

2-2. 酸化實驗

被覆材의 耐酸化性を 조사하기 위하여 반복산화 실험을 하였다. 산화는 timer가 부착된 直流 moter를 사용하여 950℃와 200℃ 및 1100℃와 200℃의 各溫度區間을 각각 12분간 씩 유지하는 것을 1회로 하여 총 1000회 까지 실시하였다. 열사이클 반복회수에 따른 무게변화량은 매 50회 마다 무게를 측정하였다.

피복된 시료 및 반복산화실험이 끝난 시료의 性狀을 조사하기 위하여 光學 및 走査顯微鏡 관찰과 EPMA분석을 이용하였다. 光學顯微鏡 관찰시의 부식액은 H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 를 각각 1:1:1의 비율로 섞은 혼합액이며, EPMA분석시 被覆層은 線分析, 부식시험편은 面分析을 실시하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 混合粉末의 組成과 處理時間의 影響

混合粉末中 Al濃度の 변화에 따른 무게 증가량을 비교하기 위해, 800℃와 1100℃의 두 溫度에서 0.5~6.0시간씩 Ar분위기에서 피복을 실시했다.

Fig. 1은 800℃에서 Al량을 5~30%로 변화시키면서 2時間 被覆處理했을 때의 Al변화량에 따른 무게

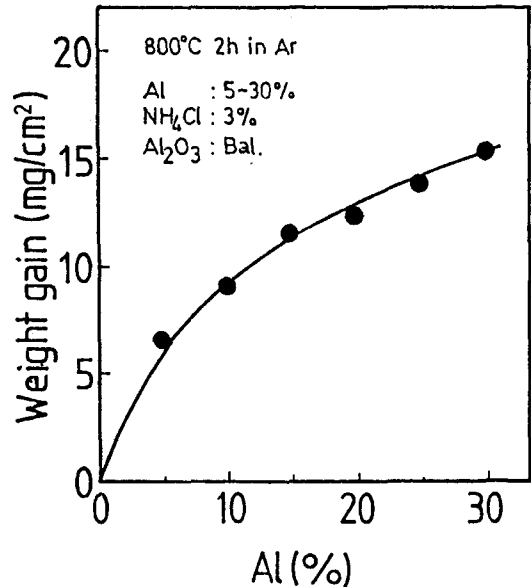


Fig. 1 Weight gain by aluminide coating on Inconel 600 as a function of Al contents at 800°C.

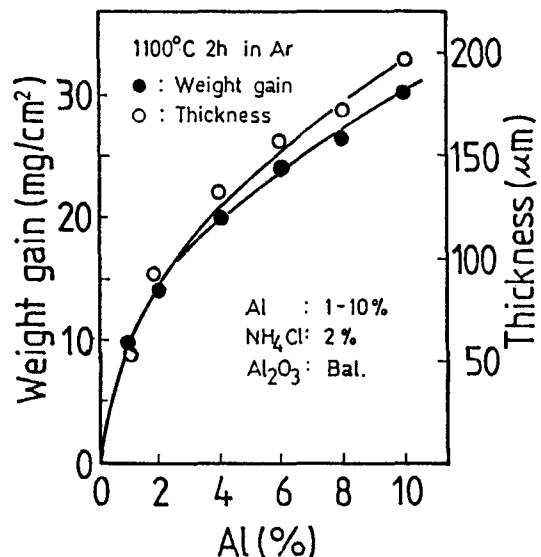


Fig. 2 Weight gain and thickness by aluminide coating on Inconel 600 as a function of Al contents at 1100°C.

증가량의 變化, Fig. 2는 1100℃에서 Al량을 1~10%범위에서 2時間 被覆處理했을 때의 Al량과 무게

增加量 및 被覆層 두께와의 관계를 나타내고 있다. Fig. 1, 2의 결과에서 Al량이 증가함에 따라 무게 증가량이 포물선적으로 증가하였으며, 被覆層의 두께도 포물선적으로 증가하였다. Fig. 1의 5% Al과 10% Al의 결과를 Fig. 2의 결과와 비교해 보면 같은 Al량인데도 1100°C의 무게 증가량이 800°C의 경우보다 3배이상 더 크다는 사실로부터 피복되는 정도는 處理溫度와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 活性濟인 NH₄Cl의 영향을 알아보기 위해 여러조건에서 NH₄Cl량을 변화시켰을 때 NH₄Cl량과 무게 증가량의 관계를 나타내고 있다. 800°C에서 5% Al 및 30% Al의 경우에는 NH₄Cl이 2%까지 증가함에 따라 무게 증가량이 증가하였으나, 그 이상의 NH₄Cl량이 늘어나도 무게 증가량에 변화가 없었다. 그러나 1100°C, 2% Al의 경우에는 NH₄Cl량을 0.5%만 첨가하여도 무게 증가량은 급격히 증가하지만, 3%까지는 무게 증가량의 변화가 두드러지지 않았으며, 4%이상 첨가되면 무게 증가량이 오히려 감소하고, 5%이상 첨가시에는 混合粉末의 50% 이상이 氣化되었고, 이 때의 무게 증가량은 2% NH₄Cl에 비해 30%에 불과하였다.

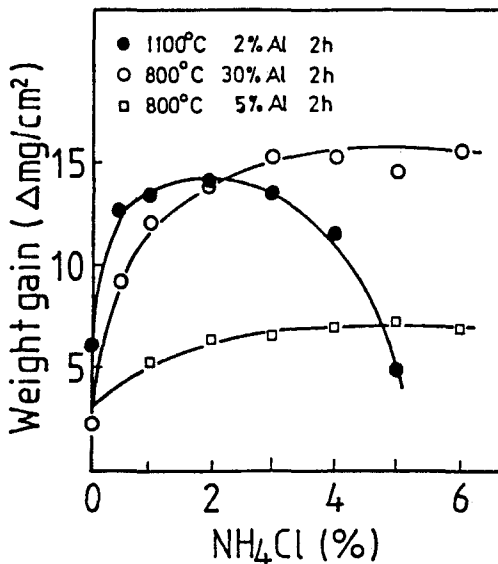
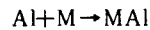


Fig. 3 Weight gain by aluminide coating on Inconel 600 as a function of NH₄Cl contents.

Fig. 4는 800°C에서 20% Al-3% NH₄Cl-77% Al₂O₃ 분말분위기에서 0.5시간에서 6시간까지 被覆處理하였을 때, 처리시간과 무게 증가량 및 처리시간과 被覆層 두께와의 관계를 나타낸 것이다. 무게 증가량과 被覆層의 두께는 處理시간에 따라 포물선적으로 증가하였다. Fig. 5는 이와 같은 결과를 處理時間의 平方根으로 정리하여 본 것으로, 두 조성에서 모두 $w = k\sqrt{t}$ 에 대해 직선적인 거동을 나타내고 있다. 그리고 $w = k\sqrt{t}$ 에서의 速度定數, k는 30% Al로 피복하였을 때가 20% Al로 피복하였을 때 보다 약 30% 더 큰 것을 알 수 있다.

Al의 擴散浸透處理時 Al의 擴散機構는 크게 다음 세가지로 구분되어 설명된다^{5), 20)}:

(1) 單獨擴散反應



(2) 交換反應

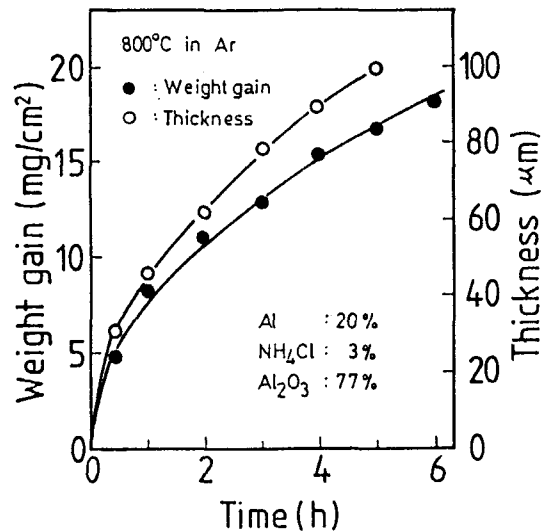
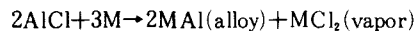
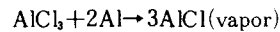
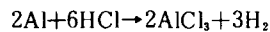
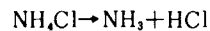


Fig. 4 Weight gain by aluminide coating on Inconel 600 as a function of time at 800°C.

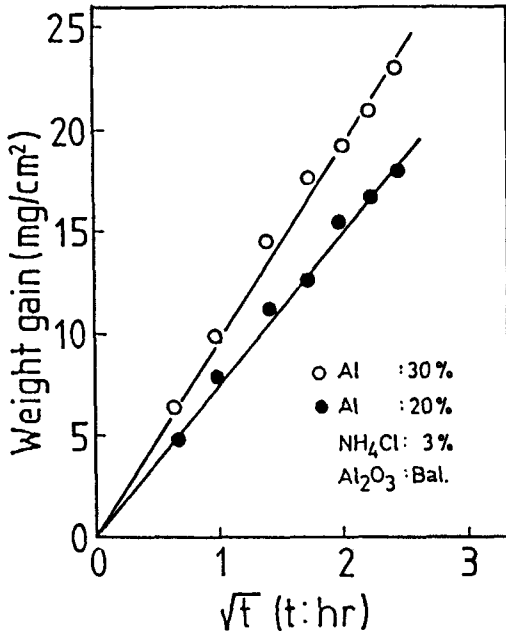
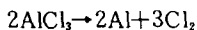


Fig. 5 Weight gain by aluminide coating on Inconel 600 as a function of Al time at 800°C.



(3) 熱分解反應



이들 반응중에서도 (1) 과 (2) 의 반응이 주가 되어 일어나며 (3) 의 반응은 무시해도 좋을 정도로 그 효과가 작은 것으로 알려져 있다. Fig. 3에서 NH_4Cl 이 전혀 첨가되지 않았을 때도 무게 증가량이 있었는데 이는 (1) 의 반응에 의해 용융된 Al이 금속과 直接 반응하여 무게가 증가하였다고 생각된다. 그러나 이 때 형성된 시료의 표면상태는 용융Al로 인해 매끄럽지 못하였다. 그리고 800°C, 20%Al의境遇, NH_4Cl 을 전혀 첨가하지 않았을 때는 3% 첨가에 비해 무게 증가량이 12%에 불과하였으나 1100°C, 2%Al의 경우에는, NH_4Cl 을 전혀 첨가하지 않았을 때의 무게 증가량이 2% 첨가한 경우에 비하여 40%에 달하였다. 따라서 Al의 擴散機構는 Al의 량과 溫度에 따라 다소의 영향을 받는다는 것을

알 수 있다.

A擴散浸透被覆時, Al이 피복되는 과정은 처리조건에 따라 活化된 금속이 피복재 표면에 도달하는 가스의 擴散이 律速過程인 경우와 deposit된 Al이 被覆材 内部로 확산해 가는 固體擴散이 율속과정인 경우로 나누어 진다¹⁰⁻¹¹. 그러나 이들 反應中 어느 반응이 율속단계가 되어도 처리시간에 따른 무게 增加量은 \sqrt{t} 에 比例하는 확산율속이므로 본 研究의 結果로서는 어느 반응이 율속단계인지는 알수 없으나, 가스확산이 침투과정을 지배한다는 보고가 있다¹⁰.

Fig. 6은 1100°C에서 2%Al-2% NH_4Cl -96% Al_2O_3 분말을 0.5~5時間 범위로 被覆處理하였을 때 처리시간의 변화에 따른 무게 增加量과의 관계를 나타낸 것이다. 무게증가량은 초기에 급격히 증가하였지만 1時間 이후에는 아주 느리게 증가하는데 이는 Al이 被覆材로 확산되어 나갈 때, 被覆材와 混合粉末 사이에는 Al이 고갈되는 depleted zone을 通過하여야 하는데¹², 2%의 Al을 함유한 混合粉末에서는 혼합분말중의 Al량이 절대적으로 부족하고 또 이 depleted zone이 크기 때문에 기인된 것으로 판단된다.

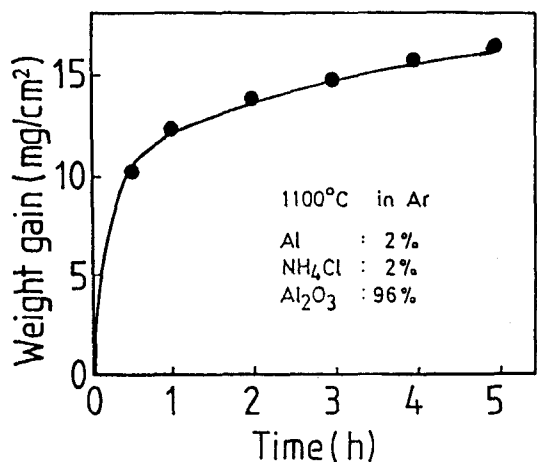


Fig. 6 Weight gain by aluminide coating on Inconel 600 as a function of time at 1100°C.

3 - 2. 被覆層의 組織

被覆層의 조직은 그 處理方法에 따라 다르게 나타나는데 여기서는 서론에서 언급한 한단계過程 및 두단계過程에 기초를 두고 처리했을 때 나타나는 조직적인 특성을 比較 설명한다.

Fig. 7은 혼합분말의 組成을 30%Al-3%NH₄Cl-67%Al₂O₃로 하여 800℃에서 2時間 피복처리를 하였을 때의 EPMA結果를 나타낸 것이다. Al은 被覆層의 外側에서 강도가 높고 안쪽에서는 낮으며, Ni은 被覆層과 기지금속의 경계에서 강도가 급격히 감소하였다. 한편 Cr은 기지금속과 被覆層 境界에서 강한 강도를 나타내나 被覆層에서는 기지금속보다 낮은 강도를 나타내고 있다.

Fig. 8은 Fig. 7의 결과를 나타낸 시료를 1100℃에

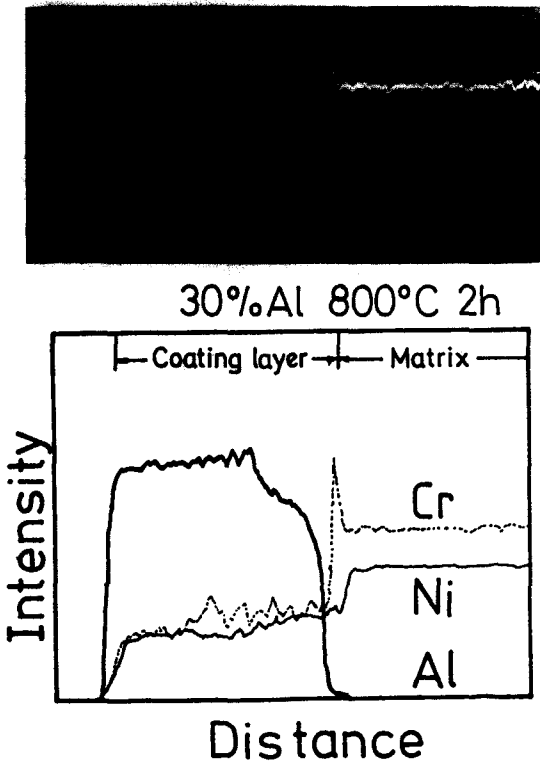


Fig. 7 Microstructure and composition profile of alumina coating on Inconel 600 for 2h at 800°C by using a mixture consisting of 30% Al, 3% NH₄Cl, and 67% Al₂O₃.

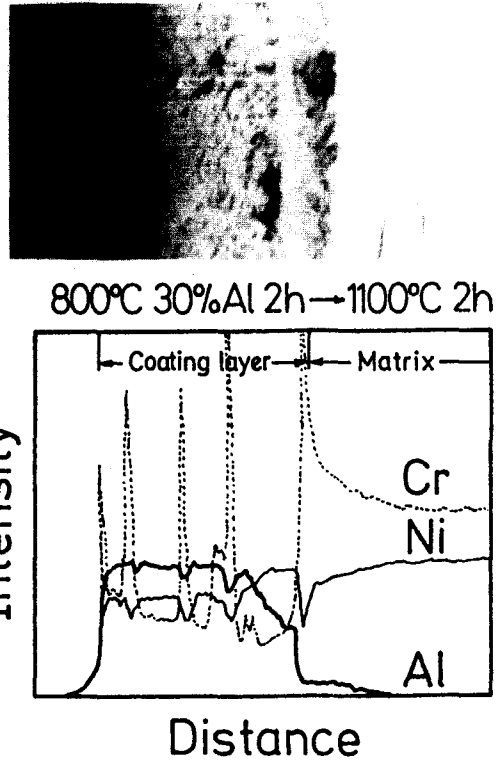


Fig. 8 Microstructure and composition profile of alumina coating in diffusion treated at 1100°C for 2h after the result of Fig. 7.

서 2時間 擴散處理(두단계처리)를 한 組織寫眞과 EPMA의 線分析結果이다. 조직사진을 보면 擴散處理전에 한 층으로 되어 있던 被覆層은 확산처리후 두 층으로 뚜렷이 구별되며, 외측에 있는 析出物들이 더욱 성장하였음을 알 수 있다. EPMA 결과에서도 기지금속의 Ni은 안쪽에서 被覆層으로 갈수록 강도가 낮아지고, Al은 Ni농도에 대응하여 기지금속쪽으로 침투되어 들어간 것을 알 수 있다. 擴散處理前과 比較하여 被覆層의 Al농도는 감소되었고 Ni 및 Cr의 농도는 증가되어 있으며, 그 강도의 피크는 Ni과 Al의 峯이 잘 대응하고 있다.

한편 Fig. 9는 1100℃에서 2%Al-2%NH₄Cl-96%Al₂O₃ 혼합분말을 사용하여 2時間 被覆處理를 한 결과이다. 이 조건에서는 별도의 확산처리를 하지 않았는데도 불구하고 被覆層은 처음부터 두 층으로

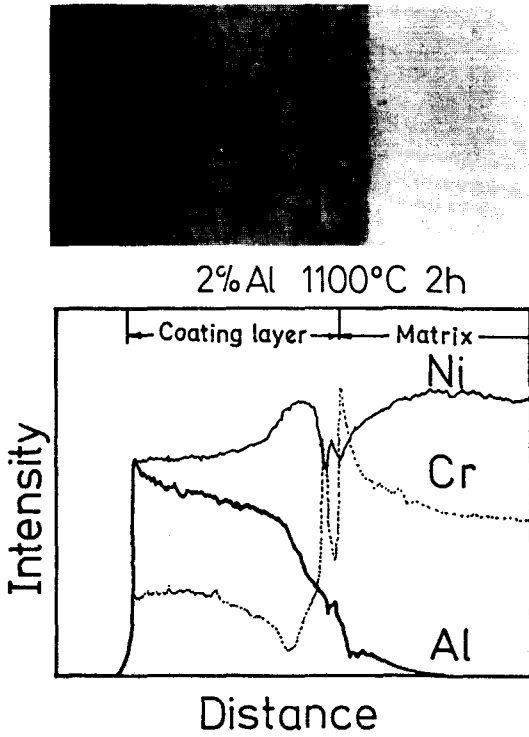


Fig. 9 Microstructure and composition profile of aluminate coating for 2h at 1100°C by using a mixture consisting of 2% Al, 2% NH₄Cl, and 96% Al₂O₃.

구별되어 있으며, 被覆層에 석출물이 적게 존재하고 있다. 被覆層부근에 있는 기지금속에는 Ni의 농도가 상당한 거리에 걸쳐 기울기를 가지고 있으며, Al은 기지금속 안으로 많이 확산되어 간 것을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 Ni基 超合金에 Al을 擴散浸透法으로 被覆시켰을 때, 被覆層의 形成機構를 설명한 Fig. 10과 같은 모식도⁹⁾로서 잘 理解될 수 있을 것이다. Fig. 10(a)는 한단계과정에서 일어나는 현상으로서, 混合粉末중의 Al활동도가 낮을 때 일어난다. 이 때 形成되는 被覆層의 특성은 Ni이 外部로 확산되어 被覆層을 형성하므로 被覆材의 最初 표면은 被覆層내에 존재하게 되며, 두 층으로 구분되는 被覆層의 외층에는 석출물이 거의 存在하지 않는다. 한편 Fig. 10(b)는 혼합분말중의 Al활동도가

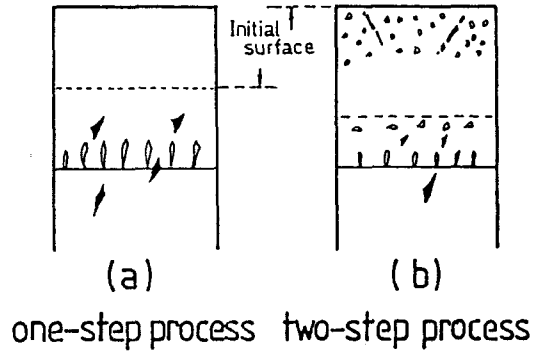


Fig. 10 Schematic structures of two NiAl type coatings.

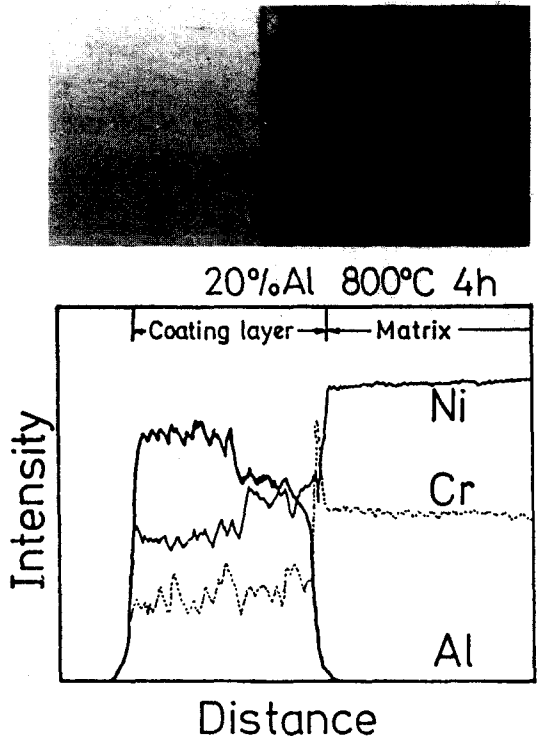


Fig. 11 Microstructure and composition profile of aluminate coating on Inconel 600 for 4h at 800°C by using a mixture consisting of 20% Al, 3% NH₄Cl, and 77% Al₂O₃.

높을 때에 일어나는 현상으로서, 被覆處理時에 Al의 우선적인 확산에 의해 被覆層이 형성되며, 확산처리에 의해 被覆層은 2층으로 구분되고 외각에는 Cr등의 석출물이 존재하게 된다. 따라서 被覆材의

최초의 표면은 被覆層의 최외층에 존재하게 된다.

Fig. 10과 같은 모식도를 참조하여, Fig.의 EPMA결과와 비교하면 확산처리로서 被覆層이 2층으로 구분되는 것을 확인할 수 있을 것이다.

이 결과는 800°C에서 Al의 농도를 Fig. 7의 결과보다 낮은 Fig. 11을 보면 더욱 이해하기가 쉽다. 즉 Fig. 11은 20%Al-3%NH₄Cl-77%Al₂O₃분말로 4시간 被覆處理한 시료의 조직사진과 EPMA 결과이다. 被覆層內에는 미세한 석출물이 많이 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 또 Al은 被覆層의 외측에서 강도가 높고 내측이 낮는데 비하여 Ni은 被覆層과 기지금속의 경계면에서 내측으로 농도의 기울기가 존재하지 않았다. 이러한 사실로부터 被覆層은 Al이 被覆材内部에로 확산하므로서 형성되어 성장한다는 것을 의미하고 있다. 또 이 때 형성된 被覆層은 Ni₂Al₃이며, 아주 취약하므로 고온에서 확산처리를 하여 안정상인 NiAl로 바꾸어야 한다.

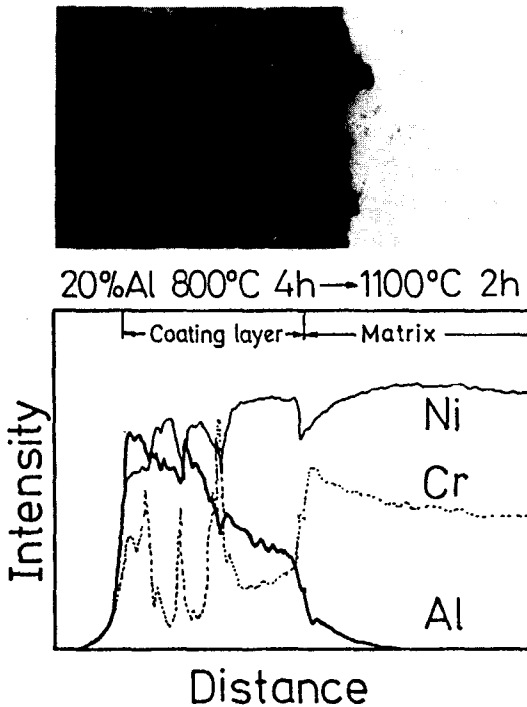


Fig. 12 Microstructure and composition profile of aluminide coating in diffusion treatment at 1100°C for 2h after the result of Fig. 11.

Fig. 12는 Fig. 11의 결과를 나타낸 시료를 1100°C에서 2시간 擴散處理를 실시한 후의 組織寫眞과 EPMA結果이다. 組織寫眞은 Fig. 8과 같이 Fig. 10의 (b)와 비슷하였으나 기지금속과의 境界附近에 석출물이 존재하지 않았다. 이는 다른 Ni基 超合金에서는 Co를 多量으로 함유하며 또 Al도 3~4% 함유하고 동시에 Cr과 Co가 결합하여 제2상을 석출시키기 때문이다. 그러나 Inconel 600의 경우에는 Al과 Co의 含有量이 매우 적기 때문에 모식도와 같은 조직은 형성되지 않는 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 11의 組織寫眞과 비교해 볼때 외층의 석출물은 더 크게 성장했고 被覆層의 Cr강도도 석출물에 대응되게 더 큰 것을 알 수 있다.

EPMA結果를 살펴 보면, Al은 被覆層 중간에서 濃度가 갑자기 떨어지고 Ni은 외부로 갈수록 저하였다. 이것으로부터 被覆層은 외층과 내층을 경계로 high-Al NiAl에서 low-Al NiAl로 변화하였다고 생각할 수 있는데, 이러한 결과는 近崎등¹¹⁾의 결과와도 잘 일치한다. 이러한 現象은 순 Ni을 Al로 被覆했을 경우나 NiAl의 酸化實驗에서도 나타나는데, 이는 NiAl상이 1100°C에서 36~57 at%의 넓은 組成範圍를 가지고 있고, low-Al NiAl에서는 $D_{Ni}/D_{Al} = 3 \sim 3.5$ 로 Ni의 擴散이 우세하고, high-Al NiAl에서는 그 비가 ≤ 0.1 로서 Al의 확산이 우세한데, 화학량론적 組成부근에서 이 비가 不連續적으로 변하기 때문에 생기는 것으로 생각된다¹²⁾. 그리고 외층에 석출물들이 존재할 수 있는 것은 high-Al NiAl에서 Cr등의 고용한도가 낮기 때문이며, 내층에 석출물이 존재하지 않는 것은 Cr등의 고용한도가 low-Al NiAl에서 크기 때문으로 판단할 수 있다.

Fig. 13은 Al과 Ni분말을 30% (60at% Al+40at% Ni), NH₄Cl 3%, Al₂O₃ 67%로 한 混合粉末을 1100°C에서 4시간 被覆處理한 결과의 組織寫眞과 EPMA 결과로서 Fig. 9과 같이 한단계과정에 해당된다. 혼합분말중에 Al이외의 다른 金屬粉末(Cr, Ni, Fe등)을 첨가하면, 혼합분말중의 Al 활동도를 낮추기 때문에 Ni이 외부로 확산하여 被覆層이 형성되며, 한 단계처리만으로 NiAl이 얻어진다. Fig. 13 및 Fig. 9

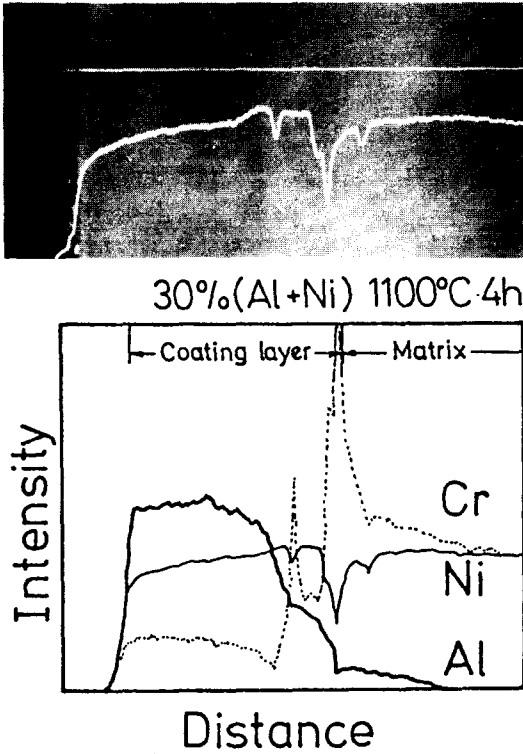


Fig. 13 Microstructure and composition profile at aluminide coating on Inconel 600 for 4h at 1100°C by using a mixture consisting of 30% (Al: Ni=6:4), 3% NH₄Cl, and 67% Al₂O₃.

의 농도분포에서 Ni은 被覆層에 도달하기 전에 기지금속내에서 상당한 거리를 두고 강도가 감소하였고, Al은 외층에서 거의 일정한 강도를 나타내는 사실로부터 이러한 被覆法은 Al의 内部擴散보다는 Ni의 우선적인 外部擴散에 의해 被覆層이 성장한다고 생각된다.

3-3. 反復酸化

여러조건의 예비실험에서 얻어진 被覆試料중에서 무게증가량이 약 15mg/cm²인 것을 反復酸化試料로 택하였으며, 그 피복과정은 Table. 2에 나타내었다. A, B는 두단계과정이고 C, D는 한단계과정의 조건으로 被覆한 것이다.

Fig. 14는 950°C ↔ 200°C 구간을 各各 12분간씩 유지하는 것을 1회로, 1000회 까지 反復酸化實驗을 실

Table 2. Park composition and aluminizing process.

No.	Pack composition (wt%)				Aluminizing		Diffusion Treat.
	Al ₂ O ₃	NH ₄ Cl	Al	Ni	Temp(°C)	Time	
A ₁	77	3	20	-	800	4h	1100°C, 2h
A ₂							1100°C, 20h
B ₁	67	3	30	-	800	2h	1100°C, 2h
B ₂							1100°C, 20h
C	96	2	2	-	1100	2h	-
D	67	3	12.24	17.76	1100	4h	-

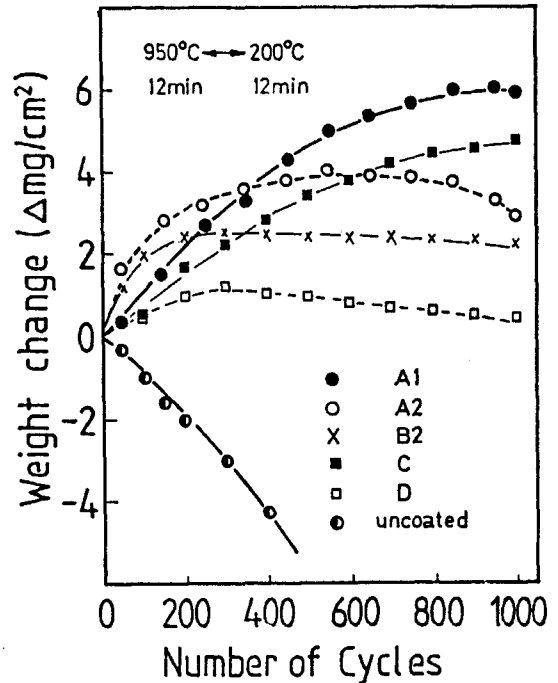


Fig. 14 Cyclic oxidation behaviors of various aluminide coating at 950°C ↔ 200°C.

시한 결과이다. 被覆處理되지 않은 것은 처음부터 무게가 감소하였고 1000회 反復酸化를 실시한 후에는 원래 무게의 1%가 감소하였다. 그러나 피복처된 것은 처음부터 무게가 증가하였으며, A₂, D시료는 各各 500, 300회 부터 무게가 감소하기 시작하였으나 그 양은 많지 않았다. 또 擴散時間이 긴 A₂가 擴散時間이 짧은 A₁보다 무게의 감소량이 더 많았다.

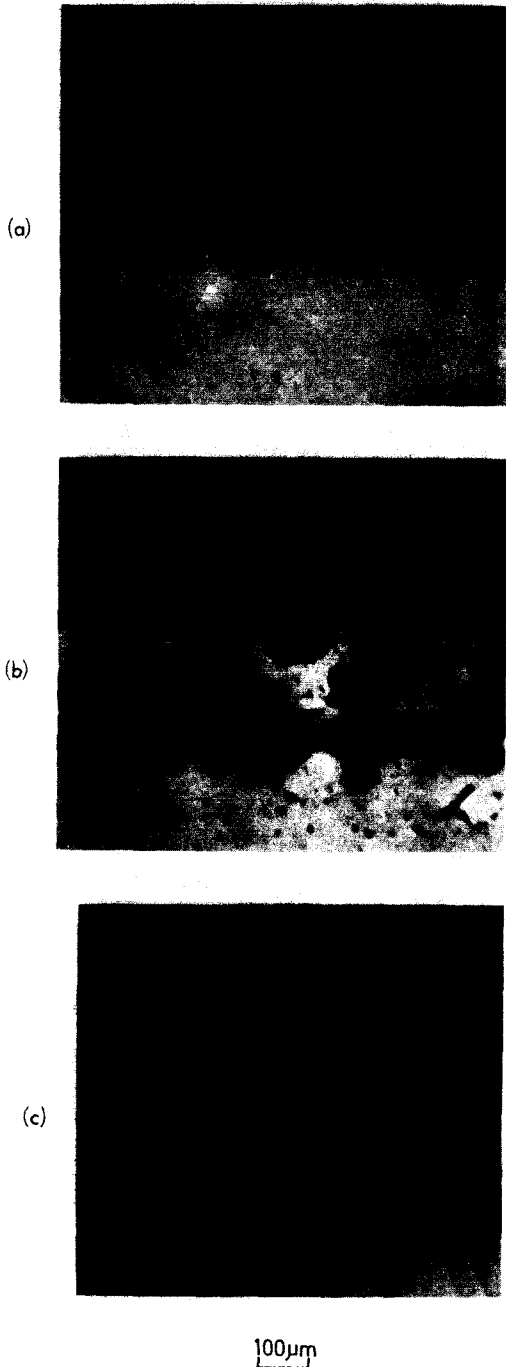


Photo. 1 Microstructures of aluminide coating specimen, A₁ after cyclic oxidation at 950°C ↔ 200°C.

Photo. 1은 A₁시료의 1000회 反復酸化 후의 組織寫眞이다. 시료의 부위에 따라 한 시료에서 表面酸化만 일어난 部分, 열응력으로 발생한 균열을 통해 기지금속 内部까지 산화된 部分 및 内部酸化와 外部酸化가 동시에 일어난 부분등이 모두 관찰되고 있다. (a)는 被覆層의 外側 表面部만 산화되어 내층과 기지금속은 건전한 부분이며, (b)는 피복층에 균열이 발생하여 酸化가 이 균열을 따라 기지금속까지 진행되었고, (c)는 表面산화층 및 피복층중의 内部산화층이 잘 발달하였으나, 기지금속은 손상을 받지 않았음을 보여 주고 있다. 이것의 走査顯微鏡寫眞과 EPMA 面分析結果가 Photo. 2이다. 표면층에는 Al이 얇게 농축되어 있으며, 그 아래에는 Cr이 많이 농축되어 있다. 그리고 피복층중의 酸化物은 Al이 많은 것으로 보아 Al을 주체로 한 산화물임을 알 수 있다.

Photo. 3은 C시료의 走査顯微鏡 및 面분석의 결과로서, 주로 表面部만 酸化되었으며 생성된 산화물은 Al을 주체로 한 산화물이고 Cr은 최외층 酸化物 바로 아래와 피복층과 기지금속사이에 분포되어 있는 것을 確認할 수 있다.

反復酸化의 特性을 等温酸化와 비교하여 모식적으로 나타내면, Fig. 15와 같다. 等温酸化인 경우에는 合金元素중에서 酸素와의 親和力이 가장 큰 원소가 表面에 우선적으로 산화하여 表面에 산화피막을 형성한다¹⁷⁻¹⁸⁾. 균일한 산화피막이 한번 형성되면 酸化는 이 피막을 통한 금속이온 혹은 酸素의 擴散에 의해 일어나기 때문에 산화속도는 포물선적으로

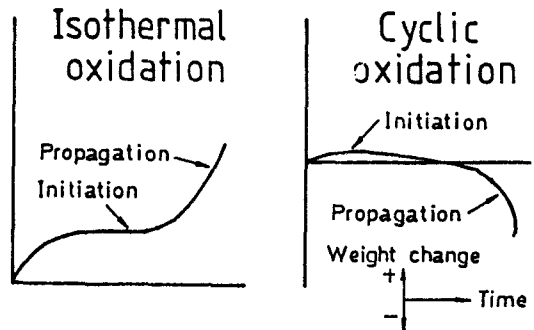


Fig. 15 Schematic weight change versus time curves.

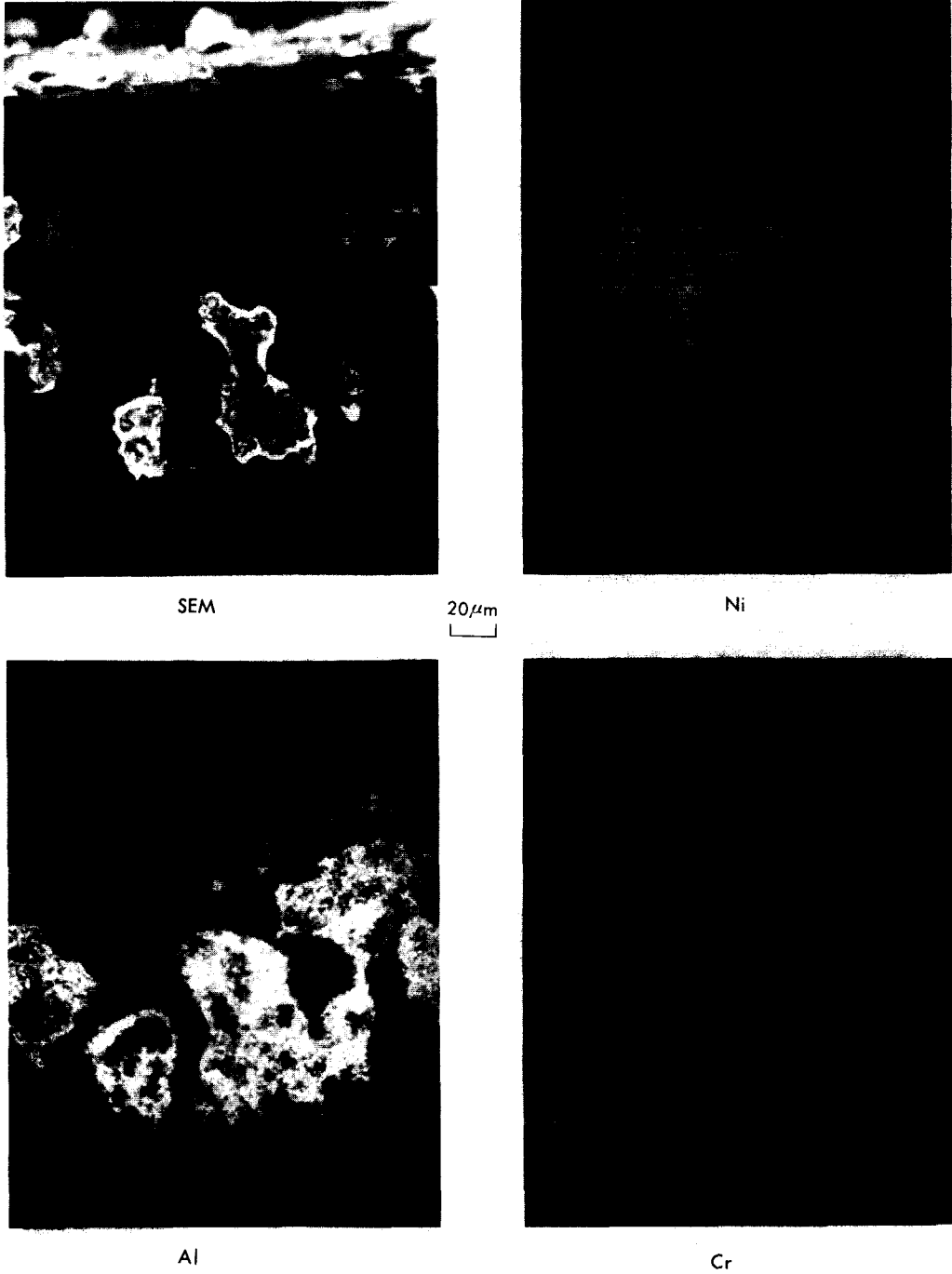
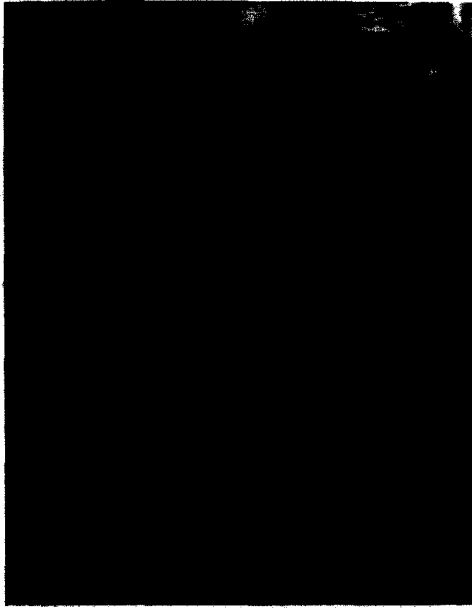
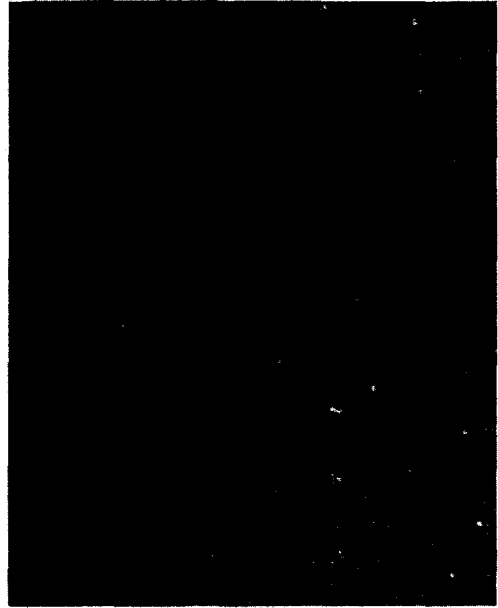


Photo. 2

Photo. 2 SEM and X-ray images for cross section of aluminide coating specimen, Al after cyclic oxidation at 950°C ↔ 200°C.



SEM

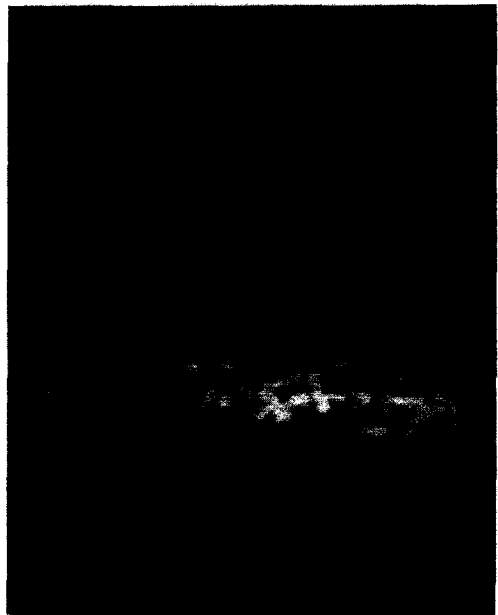


Ni

20μm



Al



Cr

Photo. 3 SEM and X-ray images for cross section of aluminide coating specimen, C after cyclic oxidation at 900°C ↔ 200°C.

증가한다. 그러나 어떤 시점에 이르러 산화피막이 보호성을 잃어버리게 되면 산화는 직선적인 舉動을 나타내게 된다.

한편 反復酸化의 경우에는 산화피막을 형성하는 과정은 等温酸化와 같으나 표면에 형성된 산화피막은 금속보다 작은 열팽창계수를 가지기 때문에 냉각과정에서 피막에 壓縮應力이 발생하게 된다. 이 응력이 크게 되면 산화피막은 파괴되거나 spalling되어 나가게 된다. 일단 산화피막이 spalling되어 나가면 산소와의 親和力이 큰 원소가 다시 산화피막을 형성하고 또 계속되는 열 사이클에 의해 산화피막이 spalling되어 나가는 과정을 반복하므로서 무게 증가량이 거의 없다가 긴 시간이 경과되어 保護性 산화피막을 형성하는 원소가 고갈되면 spalling에 의해 급격히 무게가 감소하게 된다.

이상의 사실에서 열팽창계수가 작은 산화물이 형성되는 것이 耐反復酸化性에 효과적인 것으로 생각할 수 있으나, 실제로는 열팽창계수 뿐만 아니라 산화피막의 소성변형능이나 기지금속의 應力緩和程度 및 微量添加元素 效果와 시료의 形狀등도 중요한 因子가 된다.

Fig. 16은 보다 高温인 1100°C ↔ 200°C 간을 각각의 온도에서 12분간씩 유지하여, 1000회까지 反復酸化 실시한 결과이다. 피복되지 않은 시료는 처음부터 무게가 급격히 감소하여 최종적으로 약 17%가 spalling되어 나가는 격심한 산화가 일어난다. 확산시간이 긴 A₁와 B₂는 초기에는 A₁과 B₁보다 무게감소량이 많아졌다. 이것은 被覆層에 있는 Al이 확산처리중에 내부로 확산되어 들어가 표면층의 Al이 확산처리중에 내부로 확산되어 들어가 표면층의 Al이 감소했기 때문이라고 생각된다. Al량이 많은 aluminide의 체적변화가 적은 것보다 크기 때문에²³, 표면에 Al의 농도가 많으면 초기에 이 체적변화에 의해 균열의 발생이 쉽기 때문에 A₁ 및 B₁시료가 初期 무게감소량이 많은 것으로 생각될 수 있다. 그리고 한단계과정으로 被覆處理된 C, D가 두단계과정을 거친 A, B보다 우수한 耐反復酸化性을 나타내고 있다. 그런데 C, D시료와 A, B시료의 組織上的

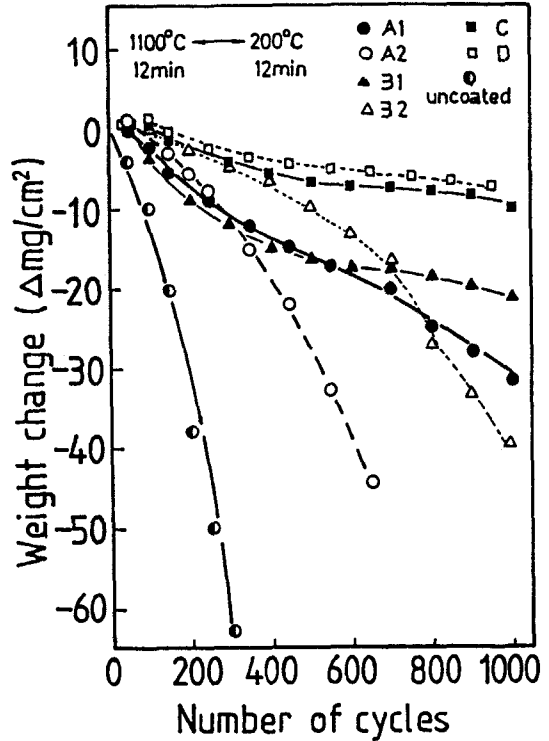


Fig. 16 Cyclic oxidation behaviors of various aluminide coating at 1100°C ↔ 200°C.

차이는 표면층에 析出物의 존재여부에 있다. 표면층에 존재하는 석출물들이 우선적으로 산화하여 耐酸化性에 나쁜 影響을 준다는 報告⁹⁾와 耐黃化腐蝕性에는 좋은 影響을 준다는 報告¹⁰⁾가 있으나 본 연구결과로서는 석출물들이 spalling을 조장하여 耐反復酸化性이 나쁜 것으로 판단된다.

4. 結 論

Inconel 600을 피복제로 사용한 A擴散浸透 被覆處理에서, 混合粉末의 組成과 處理濃度 및 處理時間을 달리하여 組織變化를 관찰하고 또 피복된 시료의 耐酸化性을 조사하기 위해 反復酸化실험을 한 결과, 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 피복층의 두께와 무게증가량은 처리시간에 따라 포물선적으로 증가하며, Al濃度の 증가에 따라 서도 포물선적으로 증가한다.

(2) 1100°C, 2wt%Al의 境遇, 활성제인 NH₄Cl 량이 일정수준을 넘으면 무게증가량은 급속히 감소한다.

(3) 한단계과정으로 처리할 때는 Ni의 外部擴散에 의해, 두단계과정으로 처리할 때는 Al의 内部擴散에 의해 被覆層이 성장한다.

(4) 反復酸化時의 산화피막은 Al을 주체로 한 酸化物이다.

(5) 1100°C에서 한단계과정으로 처리한 시료가 800°C와 1100°C에서 두단계과정으로 처리한 것보다 耐反復酸化性이 우수하다.

(6) 두단계과정으로 처리한 시료중에서는, 擴散時間이 짧은 쪽이 초기에는 耐酸化性이 나쁘지만 일정시간이 경과한 뒤에는 오히려 耐反復酸化性이 좋다.

참고문헌

1. S. J. Grisaffee: The Superalloys, ed. by C. T. Sims and Hagel, John Wiley and Sons Inc., New York, (1972), p. 341.
2. 山口正治, 馬越佑吉: 金屬間化合物, 日刊工業新聞社, 東京, (1984) p. 173.
3. E. Lang: Coatings for High Temperature Application, Applied Sic. Pub., London, (1983), p. 33.
4. G. W. Goward: J. Metals, 22 (1970) 31.
5. 原田良夫: 防蝕技術, 31 (1982) 281.
6. 霜鳥一三, 逢坂達吉: 鐵と鋼 69 (1983) 15.
7. 西山幸夫: 鐵と鋼, 69 (1983) 43.
8. G. W. Goward and D. H. Boone: Oxidation Metals, 3 (1971) 475.
9. R. Pichior: Proceedings of Conference "High Temperature Alloys for Gas Turbine" held in Liege, (1978), p. 191.
10. S. R. Levine and R. M. Caves: J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1051.
11. R. Sivakumar and L. L. Seigle: Met. Trans., 7 (1976) 1073.
12. A. Z. Hickl and R. W. Heckel: Met. Trans., 6 (1975) 431.
13. S. Shankar and L. L. Seigle: Met. Trans., 9 (1978) 1467.
14. 近崎充夫, 添野浩, 福井寛: 鐵と鋼, 68 (1982) 132.
15. 武井厚, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫: 防蝕技術, 31 (1982) 208.
16. 武井厚, 内野勉, 新居和嘉, 山崎道夫: 31, ibid (1982) 218.
17. 新居嘉夫: 金屬材料の高温腐蝕と高温酸化, 腐蝕防蝕協會編, 丸善, 東京 (1982). p. 21.
18. N. Birks and G. H. Meier: Introduction to high Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, (1982), p. 91.
19. H. C. Bhedwar, R. W. Heckel and D. E. Laughlin: Met. Trans., 11 (1980) 1303.
20. 金昌周, 尹漢相: Inconel 713C에 있어서 Al擴散浸透 被覆處理와 피복층의 特性, 대한금속학회지, 23 (1985) 619.
21. J. L. Smialek and C. E. Lowell: J. Electrochem Soc., 121 (1974) 800.
22. G. C. Wood, J. G. Fountain and F. H. Stott: Oxidation Metals, 14 (1980) 47.
23. E. G. Ivanov: Met. Sic. Heat. Treat. 21 (1979) 449.
24. A. Steiner and K. L. Komarek: Trans. AIME 23 (1964) 786.