

Cr과 Al의 동시코팅에 의한 철계 합금의 고온 내식성 향상

Improvement in the High Temperature Corrosion Resistance of Ferrous Alloys by Simultaneous Coating with Cr and Al

권 종 원

한국열처리

1. 서 론

고온에서 사용되는 철계 합금재료는 필수적으로 두 가지 중요한 성질을 구비해야 한다. 첫째로, Creep 강도와 같은 고온에서의 양호한 기계적 성질이고, 둘째로, 고온에서의 내식성이다. 기계적 성질을 저하시키지 않는 범위내에서 철계 합금의 표면에 Cr과 Al을 첨가시키면 고온내식성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어서, Fe-base나 Ni-base 합금의 표면에 20~25at%Cr과 10~15at%Al을 동시에 첨가시키면 700~1,000°C의 온도 범위에서 내산화성과 내부식성을 향상시킨다.

고온에서의 내부식성을 향상시키는 것은 경제적으로 큰 의미를 갖는다. 한 예로 일반 난방용 보일러의 경우, 연소 배기 계통의 금속재료가 사용되는 온도를 100°C 정도 높일 수 있다면 에너지 절약 효율면에서 크게 이득을 얻을 수 있다.

Chemical vapor deposition, plasma spraying등등 표면코팅을 얻는 여러가지 방법이 개발되어 현재 사용되고 있다. 그러나, pack cementation technique을 사용하면 복잡한 형상을 가진 제품을 최저의 비용으로 코팅할 수 있다. 예를 들면, 스팀 열교환기에 있는 튜브들의 내면과 외면에 동시에 균일하게 코팅을 할 수 있다.

Austenite계 stainless steel은 양호한 creep 강도를 갖고 있어서 고온재료로서 많이 쓰이는데 이 재료의 표

면에 Al만을 첨가시키면 Cr의 표면농도가 떨어지게 된다. 이렇게 되면 hot corrosion이 일어날 수 있는 분위기하에서는 큰 문제를 발생시키므로 이 재료의 내식성 향상을 위해서는 Al과 Cr를 동시에 첨가시키는 방법이 최선이다. 본 review 논문에서는 pack cementation 기술을 이용한 Cr-Al 동시코팅 방법의 이론적 측면과 실험을 통해서 입증된 결과들에 대해 살펴보고자 한다.

2. Pack cementation의 원리와 실험 결과

서론에서 언급했듯이 철계 합금의 표면에 Cr과 Al을 첨가시키면 고온 내식성이 크게 향상된다. 이런 합금이 고온에서 산화성 분위기하에 있다면 우선 Cr₂O₃ scale이 표면에 형성되어 Fe의 산화를 방지하고 scale/substate 계면에서의 산소 activity를 낮추어서 Al의 내부산화를 방지한다. 그 후 점차로 Al이 Cr₂O₃ scale속으로 치환해 들어가면서 더 안정한 Al₂O₃ scale을 만들게 된다. 결국은 Cr₂O₃보다 성장속도가 훨씬 느린 Al₂O₃ scale이 표면에 생성되어 제품의 수명을 크게 연장시키고 사용 온도도 높이게 된다.

이상으로 Al-Cr 동시 코팅의 이점에 대해 알아보았고 이제부터는 어떻게 pack cementation에 의한 Al-Cr의 동시 코팅이 가능한지 알아보기로 하겠다.

Pack cementation process는 powder로 구성된 pack과 코팅하고자 하는 substrate 사이에 일어나는 반응에

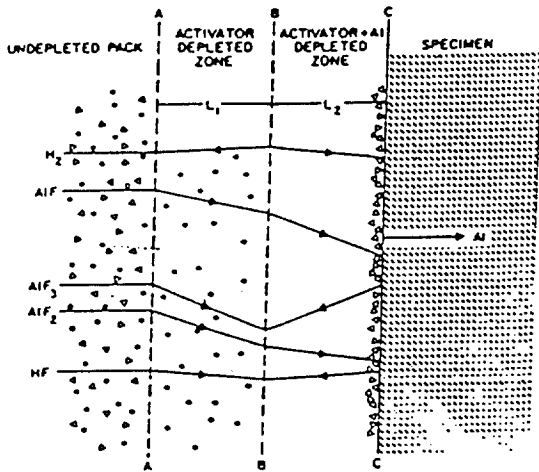


Fig.1. Schematic diagram of model proposed by Levine and Seigle for packs coated with pure Al as the masteralloy.

의해서 목적하는 금속원소를 substrate의 표면에 확산코팅시키는 기술이다. 여기서 pack은 다음 세 가지로 이루어진다.

1. masteralloy
2. inert filler
3. activator salt

여기서 masteralloy는 Cr과 Al을 제공하는 source material이고 이것의 조성은 주의깊게 선택되어야 한다. inert filler는 주로 Al_2O_3 powder가 많이 쓰이는데 이것

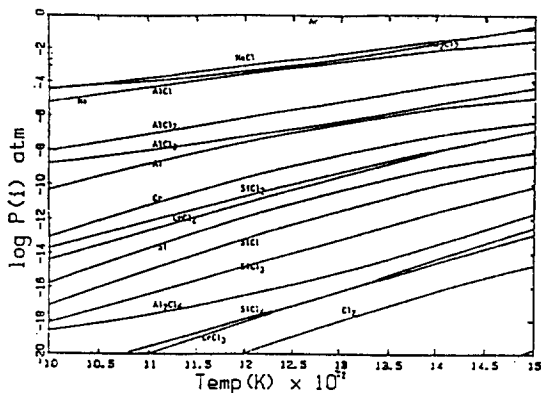


Fig.2. Partial pressures of gaseous halides as a function of temperature in NaCl-activated packs assumed to contain pure Al, Si and Cr.

은 소결방지의 역할을 하고 기체상의 반응 생성물들이 이동하는데 필요한 matrix를 제공한다. Activator salt는 NaCl을 비롯하여 여러가지가 있는데 이것은 masteralloy와 반응하여 기체상의 화합물을 만들어서 substrate와 표면반응을 일으켜 Cr과 Al이 표면에 침투되도록 하는 역할을 한다. 그림 1은 masteralloy로 순수한 Al을 사용했을 경우 Al이 substrate의 표면에 어떻게 확산 침투되는지 그 mechanism을 보여준다.

이상에서 알 수 있듯이 Cr-Al의 동시 확산코팅은 masteralloy와 activator를 어떻게 선택하느냐에 그 가능성이 달려있다. 이것을 열역학적인 측면에서 더 구체적으로 알아보기로 하겠다. 그림 2는 masteralloy로 순수한 Al, Si, Cr을 사용하고 activator로 NaCl을 사용했을 경우 pack내의 기체상의 MCl_x 할로겐 화합물의 분압들을 보여준다. 여기서 볼 수 있듯이 순수한 Al ($a_{Al}=1$)을 사용했을 경우 $AlCl_x$ 분압이 순수한 Cr ($a_{Cr}=1$)에 의해 생성된 $CrCl_x$ 분압보다 훨씬 높다. 따라서 이때에는 Al이 우선적으로 확산코팅되기 때문에 Al-Cr의 동시코팅은 이루어지지 않는다. 그리하여, Cr-Al의 동시코팅이 이루어지기 위해서는 Cr halide와 Al halide의 분압이 거의 같은 크기를 가져야 하는데 이렇게 되기 위해서는 Cr activity에 비해서 Al activity를

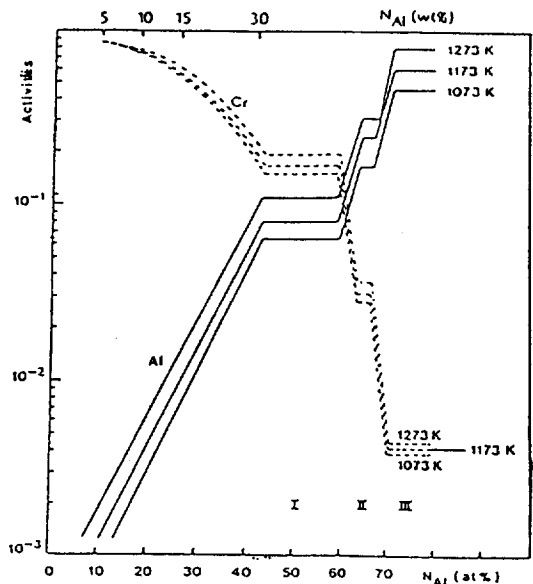


Fig.3. Activities of Al and Cr as a function of the Al content for Al-Cr alloys at 1,273K.

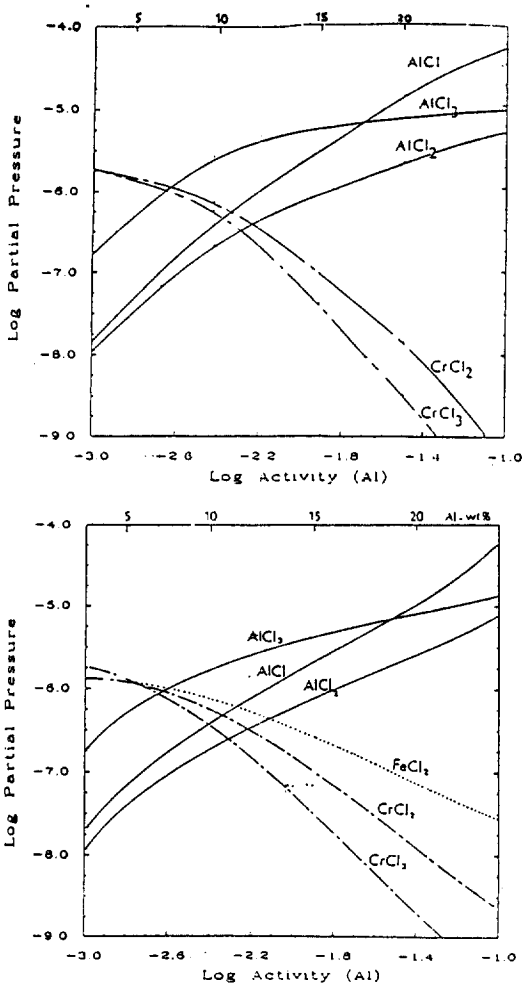


Fig. 4. Equilibrium partial pressures of gaseous species in an NaCl activated pack as a function of Al activity in the masteralloy (Ar, 1,273K) (a) in the pack, (b) at an Fe-substrate.

상당히 낮추어야 한다. 앞으로 구체적으로 살펴볼 것이지만 결론적으로 얘기하면 Cr-rich한 Cr-Al 합금을 만들어 masteralloy로 사용하면 Cr과 Al의 동시코팅을 할 수 있다. 그림 3은 Cr-Al합금에 대해서 a_{Cr} 과 a_{Al} 을 Al의 조성의 함수로서 나타낸다. Cr-rich한 고용체의 영역을 보면 a_{Al} 이 a_{Cr} 에 비해서 매우 작다. 이 Cr-Al 합금은 ideal solution behavior로부터 매우 큰 negative deviation을 나타내기 때문에 Cr-Al master alloy의 조성을 쉽사리 조정함으로써 pack내의 Cr halide와 Al

halide의 분압을 비슷한 크기로 조정할 수 있다. 어떤 activator를 선택하느냐, 또한 이들 분압의 크기 및 상대적인 비율에 직접적으로 영향을 미친다.

그러면, 이 pack cementation process의 두 가지 변수인 Cr-Al masteralloy의 조성과 어떤 activator를 선택하는 가를 SOLGASMIX라는 computer program의 도움을 받는 것이 편리하다. 이 program을 통해서 pack내에서 masteralloy와 activator의 반응에 의해서 생성된 여러가지 기체들의 열역학적 평형분압을 손쉽게 구할 수 있다. 이 SOLGASMIX program을 이용한 계산의 실례를 하나 들어보자. 표 1은 계산에 이용된 여러가지 Na, Al, Cr의 할로겐 화합물들의 Gibbs energy of formation을 보여준다. 73wt% Al_2O_3 와 25wt% Cr-Al masteralloy와 2wt% activator salt로 이루어진 50g의 pack에 대해 computer program을 이용해서 계산을 해보았다.

분위기는 Ar분위기를 가정하자. 이 계산에 사용된 a_{Cr} 과 a_{Al} 은 그림 3으로부터 취했다. 표 2는 NaCl activator와 90Cr-10wt%Al masteralloy를 가진 pack내의 1,000°C에서의 기체 평형 분압과 고체상의 평형

Table 1. Standard gibbs energies of formation of sodium, aluminum, chromium and iron halides (1, 273K)

Gas Phase	ΔG° (Kcal/mol)	Gas Phase	ΔG° (Kcal/mol)
AlCl	-36.275	AlF	-86.480
AlCl ₂	-75.930	AlF ₂	-173.050
AlCl ₃	-123.340	AlF ₃	-270.130
Al ₂ Cl ₆	-233.500	Al ₂ F ₆	-541.510
CrCl ₂	-48.010	CrF	-27.320
CrCl ₃	-88.590	CrF ₂	-115.610
CrCl ₄	-70.790	CrF ₃	-196.180
FeCl	25.920	FeF	-19.810
FeCl ₂	-47.140	FeF ₂	-103.180
FeCl ₃	-54.430	FeF ₃	-186.100
NaCl	-56.825	NaF	-83.580
Na ₂ Cl ₂	-126.490	Na ₂ F ₂	-182.300
Condensed Phases		Condensed Phases	
CrCl ₂	-59.060	AlF ₃	-281.850
FeCl ₂	-48.100	CrF ₂	-146.070
NaCl	-69.945	CrF ₃	-212.081
		FeF ₂	-127.690
		NaF	-103.960

Table 2. Thermodynamic calculations of the equilibrium composition of a pack by SOLGAS-MIX under argon at 1,273K; activator NaCl; $p_{\text{total}}=1\text{atm}$; in the masteralloy, $a_{\text{Al}}=0.004$ and $a_{\text{Cr}}=0.83$ (90wt%Cr-10wt%Al)

PHASE GAS			
SPECIES	P/ATM	SPECIES	P/ATM
Ar	· 99439E+00	Al ₂ O	· 10845E-11
NaCl	· 55918E-02	Al	· 39899E-12
Na	· 11230E-04	Al ₂ Cl ₆	· 34681E-13
AlCl ₃	· 24806E-05	Cl ₂	· 76059E-14
CrCl ₂	· 67966E-06	Al ₂ O ₂	· 89159E-19
CrCl ₃	· 54478E-06	AlO ₂	· 21318E-25
AlCl	· 37479E-06	CrO ₂	· 16328E-25
AlCl ₂	· 20964E-06	O ₂	· 28967E-30
Cr	· 11112E-08	CrO ₃	· 25508E-37
Cl	· 83487E-09		

MASTERALLOY	
SPECIES	EQ. MOLES
Cr	· 19900E+00
Al	· 42567E-01
Al ₂ O	· 36767E+00
NaCl	· 17000E-01
CrCl ₂	· 00000E+00
Cr ₂ O ₃	· 00000E+00

INITIAL INPUTS : $n_{\text{Al}} = .735\text{mole}$; $n_{\text{O}} = 1.103\text{moles}$ $n_{\text{Na}} = .017\text{mole}$; $n_{\text{Cl}} = .017\text{mole}$

moles를 보여준다. 이와같이 변수가 많아서 까다로운 계산도 program을 이용하면 손쉽게 구할 수 있다. 그림 4부터 그림 8까지에는 여러가지 기체상들의 평형분압이 Al activity의 함수로서 그려져 있다. 이 그림들은 각각 다른 activator를 사용했을 경우 어떻게 각 기체상들의 평형분압이 다르게 생성되는 가를 보여준다. 그림 4, 5, 6에는 Al halides의 분압과 Cr halides의 분압이 거의 같은 크기로 교차하는 영역이 존재한다. 바로 이 부근에서 Al과 Cr의 동시코팅이 가능하다. 이 부근의 a_{Al} 값으로부터 Cr-Al masteralloy의 조성을 정하게 된다. 예를 들어, 그림 4(a)에서 교차하는 부근은 약 10wt%Al의 Cr-Al masteralloy 조성을 나타낸다. 이와 같은 방법으로 masteralloy의 조성 and activator의 종류를 미리 이론적으로 결정할 수 있다. 각 그림의 두번째 (b) 그림들은 (a) 그림들에서 사용된 pack에 의해 둘러싸인 Fe substrate의 표면부근에 생성된 기체상들의 분

압을 보여준다. 이때의 계산은 앞서와 똑같고 다만 반응물질로 Fe metal이 하나 추가되는 것 뿐이다. 그림 7과 8에 나타낸 pack은 NaF와 AlF₃ activator를 사용한 경우이다. 이 두 가지 pack 모두 Al halides와 Cr halides의 분압이 교차되는 구역이 없다. 따라서 이 두 가지 pack은 Al을 Cr보다 우선적으로 확산코팅시키므로 Al과 Cr의 동시코팅에는 쓸 수 없다. 그림 4에서 8까지를 비교, 검토해 보면 masteralloy의 조성 and

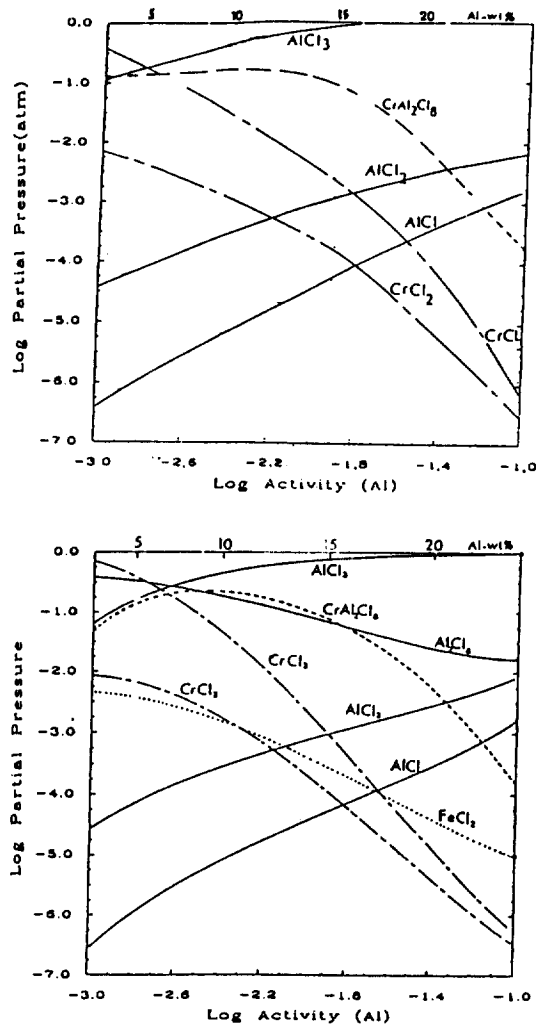


Fig. 5. Equilibrium partial pressures of gaseous species in a CrCl₂ activated pack as a function of Al activity in the masteralloy (Ar atmosphere, 1,273K). (a) in the pack, (b) at an Fe substrate.

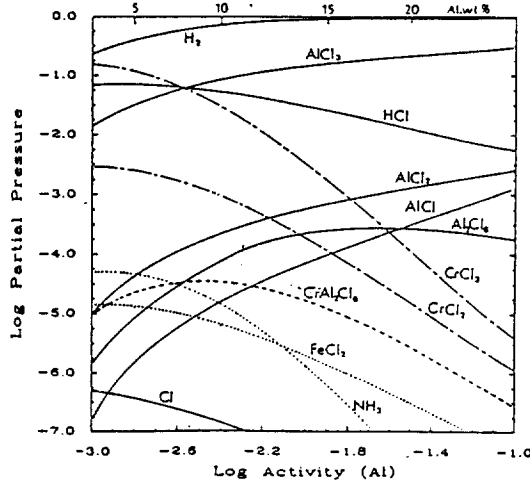
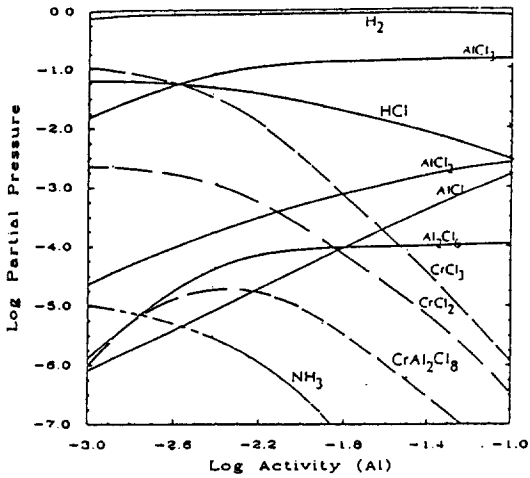


Fig. 6. Equilibrium partial pressures of gaseous species in an NH_4Cl activated pack as a function of Al activity in the masteralloy (Ar atmosphere, 1, 273K). (a) in the pack, (b) at an Fe substrate.

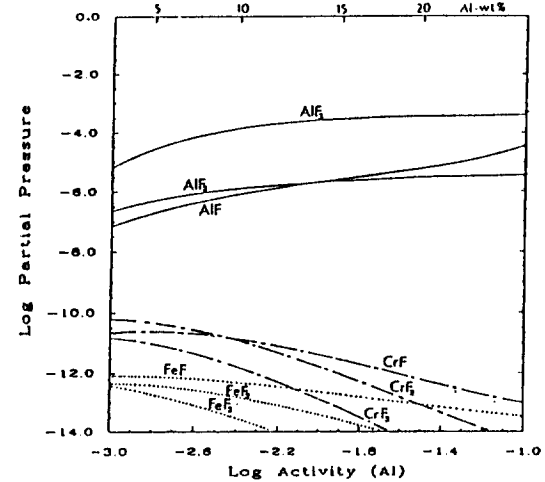
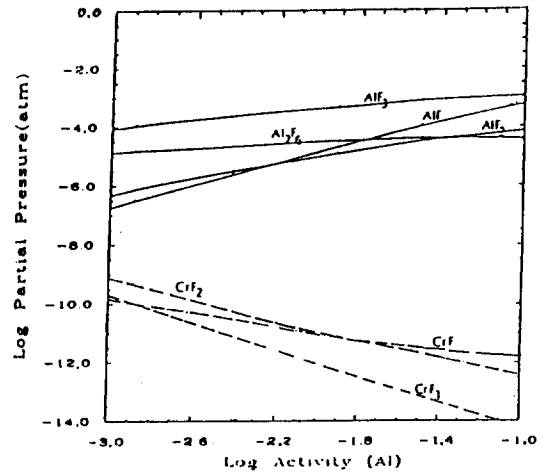
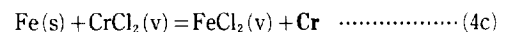
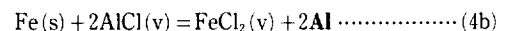
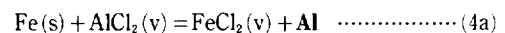
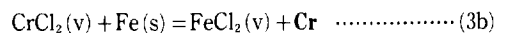
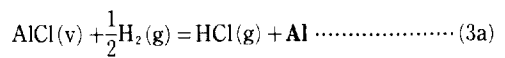
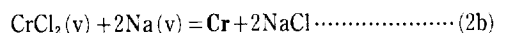
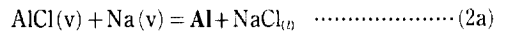
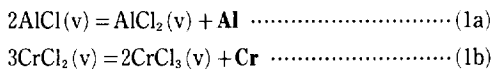


Fig. 7. Equilibrium partial pressures of gaseous species in a NaF activated pack as a function of the Al activity in the masteralloy (Ar atmosphere, 1, 273K). (a) in the pack, (b) at an Fe substrate.

activator의 선택이 동시코팅의 성패를 좌우하는 것을 알 수 있다.

그러면 Fe substrate의 표면에서는 어떤 반응이 일어나서 확산코팅이 일어나는지 알아보자, substrate 표면에서는 다음의 가능한 반응들 중에서 몇 가지가 일어나서 코팅이 이루어진다.



이상의 반응들에 의해 표면에 침투한 Al과 Cr 원소들은 고체 확산에 의해서 내부로 확산해 들어간다.

몇 가지 예를 들어보자. Rapp, wang, 그리고 weisert는 95Cr-5wt%Al masteralloy와 2:1 비율의 $AlCl_3/NaCl$ 을 activator로 사용하여 코팅을 한 결과 Fe-20wt% Cr-4wt%Al의 표면 농도를 얻었다. 그림 9는 압력용기로 쓰이는 Fe-2.25 Cr-1Mo-0.1C 강재를 동시 코팅했을 때의 Cr, Al, Mo의 concentration profile을

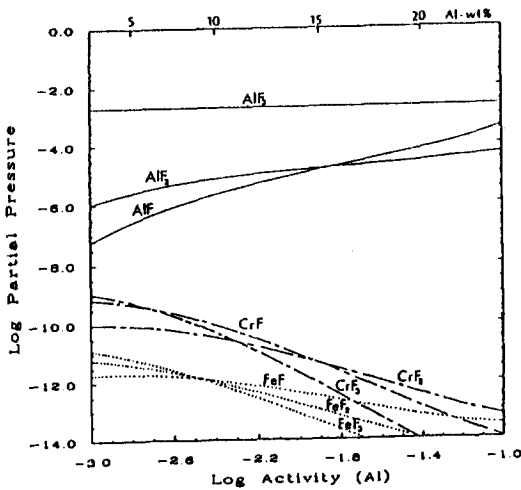
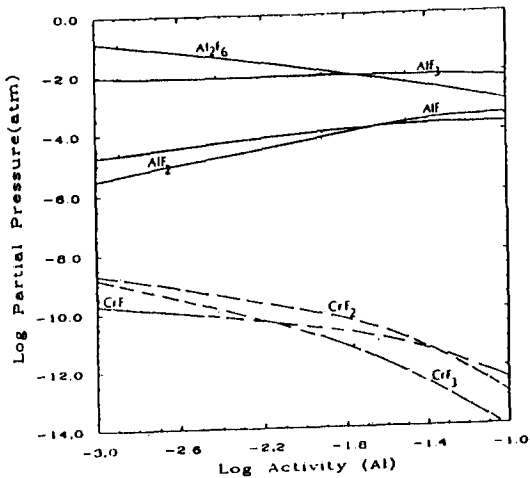


Fig. 8. Equilibrium partial pressures of gaseous species in a AlF_3 activated pack as a function of the Al activity in the masteralloy (Ar atmosphere, 1,273K). (a) in the pack, (b) at an Fe substrate.

Table 3. Composition at the external surface of coating on 2.25Cr-1Mo-0.1C steel with $CrCl_2$ activator at different temperatures.

Temperature	1015°C	1035°C	1045°C	1075°C	1080°C
Fe w/o	74.0	70.0	69.0	86.5	82.5
Cr	23.5	26.5	27.0	9.5	7.5
Al	1.5	2.5	2.5	5.5	8.0
Mo	1.0	1.0	1.5	1.5	2.0
$\Delta m/A$ ($mg \cdot cm^{-2}$)	+30	+25	-10.0	-1.0	+2.0
k_p ($10^{-3}mm^2 \cdot h^{-1}$)	0.3	1.0	1.0	5.0	5.0

(*) Chromium-iron carbide outerlayer

보여준다. 이때에는 90Cr-10Al의 masteralloy와 NH_4Cl activator를 사용하였다. 표 3에는 $CrCl_2$ activator와 90Cr-10Al masteralloy를 사용했을 때 substrate의 표면농도가 온도에 따라 기록되어 있다. 각각의 경우 무계변화와 parabolic thickening rate constant가 또한 나열되었다.

이상과 같이 열역학적 계산에 의해 예측된 조건에 의해 실험한 결과 원하는 Al과 Cr의 동시코팅이 가능하였다.

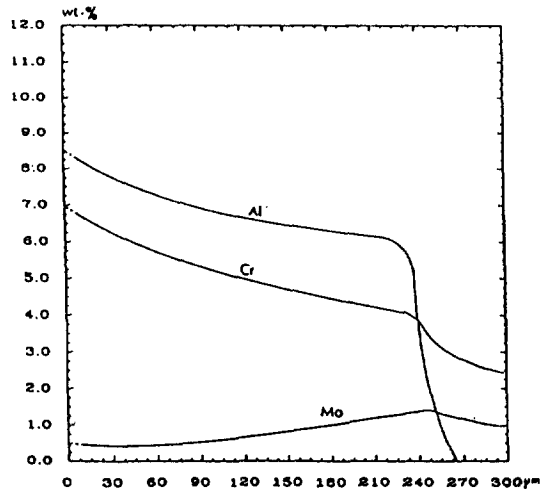


Fig. 9. Concentration profiles of Cr, Al and Mo of 2.25Cr-1Mo-0.1C steel coating at 1,273K formed in NH_4Cl -activated pack with a 90Cr-10Al masteralloy for 16hours.

3. 결 론

본 논문에서 소개된 pack cementation process는 철계 합금 뿐만 아니라, turbine blade 등 항공기 엔진재료로 쓰이는 Fe-base, Ni-base, Co-base superalloy의 Cr과 Al의 동시코팅에도 쓰이고 있고 현재 활발한 연구가 진행되고 있다. 또한, space shuttle의 내열타일로 쓰이는 C/C composites의 SiC protective coating을 형성시키는 데에도 사용되고 있다. pack cementation process는 약 40여년의 오랜 역사를 갖고 있지만, 복잡한 형상의 제품에 적합하고 좋은 bonding property를 갖기 때문에 아직도 많은 응용분야에서 쓰이고 있다. 앞에서 살펴본 Cr과 Al의 동시코팅 뿐만 아니라 앞으로 연구개발할 수 있는 분야는 무척 넓다고 할 수 있다. 국내에서도 이러한 연구에 많은 관심과 노력이 필요하다고 하겠다.

4. 참고문헌

1. V.A. Ravi, P. Choquet and R.A. Rapp, "Thermodynamics of simultaneous Chromizing -aluminizing in Halid-activated Cementation Packs", Proc. MRS Meeting on Advanced Material, Tokyo, Japan (1988).
2. W. Johnson, K. Komarek and E. Miller, Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968).
3. R.A. Rapp, D. Wang and T. Weisert, "Simultaneous Chromizing-Aluminizing of Iron and Iron-Base Alloys by Pack Cementation", in High Temperature Coatings, M. Khobaib and R.C. Krutenat Eds., The Metallurgical Society, Warrendale, PA (1987), 131-141.
4. L.L. Seigle, 'Surface Engineering' R. Kossowsky and S.C. Singhal Eds., Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1984), 345.
5. R.A. Ravi, P.A. Choquet and R.A. Rapp, "Chromizing-Aluminizing Coating of Ni-and Fe-base Alloys by the Pack Cementation Technique", Workshop on the Oxidation of High-Temperature Intermetallics, NASA-Cleveland, Ohio, Sept., (1988).