

연강에 Cr과 Al의 동시 확산 침투 피복의 열역학적 연구

김 선 규, 신 원 soon*

울산대학교 공과대학 금속공학과
*대우조선 국민차 사업본부 기술 연구실

Thermodynamics of Simultaneous Chromizing and Aluminizing of the Mild Steel

Sun Kyu Kim and Won Soon Shin*

Dept. of Metall. Eng., University of Ulsan,
Kyung Nam, 680-749

*Research Div., Dae Woo Public Motors,
Dae Woo Shipbuilding and Heavy Machinery, Ltd.,
Kyung Nam, 641-120

Abstract

Thermodynamic calculations were made to find an optimum condition of simultaneous chromizing and aluminizing of mild steel. Results of calculations showed that Cr-Al alloy powder should be used and the optimum composition was 90~95wt% Cr and 5~10wt% Al. Simultaneous chromizing and aluminizing of a mild steel was achieved using 95Cr-5Al wt% alloy powders as a masteralloy, NH_4Cl as an activator at 1273°K under Ar atmosphere.

1. 서 론

발전소 보일러나 석유화학 공장 등에서 고온(973K ~ 1473K)으로 사용되고 있는 금속재료는 산화성 개스(산소, 유황, 탄소)와의 반응에 의하여 극심한 부식문제가 야기된다. 내식성이 좋지 않지만 경제적인 면에서 철계합금이 많이 사용되고 있는데 종종 이들 재료에 Cr이나 Al으로 확산 침투 피복하여 사용하고 있는 실정이다. 또한 항공기 엔진의 터빈 블레이드에 사용되는 Ni계 합금도 고온에서의 내식성을 얻기 위하여 Cr, Al, Si등을 확산 침투 피복 처리하고 있는데 처

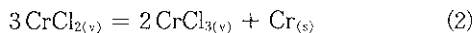
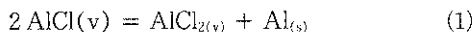
리 방법이 모두 단일 원소만을 사용하고 있다. 그러나, 이들 원소중 두 원소를 동시에 확산 침투 피복시키면 내식, 내산화성이 향상될 것이다. 현재 Cr과 Al을 한 원소씩 차례로 확산 침투 피복시키는 이단계 처리법(two-step process)이 개발되었다^{1), 2)}. 그러나 이러한 이단계 처리에 의하여 얻은 피복층은 침투원소의 농도분포가 불규칙적으로 되어 내식성이나 기계적 성질이 최적이라고 볼 수 없다. 국내에서도 단일 금속의 확산 피복³⁾이나 Inconel 600에 Al과 Cr을 확산침투하는 연구^{4), 5)}가 이루어졌으며, 이 연구에서는 Al분말과 Cr분말을 혼합하여 사용하였다. 그러나, 이와같이 Al분말과 Cr분말을 혼합하면 Al과

Cr의 활동도를 조절할 수 없기 때문에 Al과 Cr의 동시 확산침투가 어렵다. 본 연구에서는 열역학적 계산을 통하여 Al과 Cr의 동시 확산침투-피복이 가능한 조건을 찾고자 하였다.

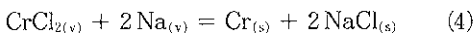
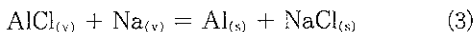
2. 열역학적 고찰 및 계산

확산 침투피복법은 보통 일정한 온도와 압력에서 행하여진다. 용기속에 피처리물(소지금속), 충전제 분말(보통 Al_2O_3), 피복하려는 원소를 다량 함유하고 있는 모합금 분말, 그리고 활성제를 장입하게 되는데 활성제는 모합금과 반응하여 휘발성의 금속 할로젠 화합물을 생성하게 되고 이 금속할로젠 화합물이 충전제 사이를 통과하여 소지 금속 표면에 확산하게 된다. Al-Cr 모합금 분말과 NaCl을 활성제로 사용하였을 경우 소지금속 표면에서 발생하는 금속 염화물 증기는 다음의 A, B 및 C 반응을 일으킬 것으로 예상된다.

A. 소지금속 표면에서의 교환 반응



B. 소지금속 표면에서의 염의 석출반응



C. 소지금속과의 반응



식(1)에서 식(5)까지의 반응은 Al(s)과 Cr(s)을 석출시키고 석출된 금속은 소지금속에 침투하게 될 것으로 예상된다.

확산침투 공정의 열역학은 많은 연구자에 의해 연구되어져 왔다⁶⁻⁹⁾. 그러나 Walsh⁶⁾와 Vandenberg⁹⁾를 제외한 모든 연구자들은 열역학적 계산에서 확산 침투되는 원소에 대한 활동도를 1로 하여 계산하였다. 즉, Al과 Cr의 합금분말을 사용하는 것이 아니고 Al분말과 Cr분말같이 단일 금속의 분말을 사용한다는 가정을 한 것이다. Al분말과 Cr 분말 그리고 NaCl을 활성제로 사용하였을 때 SOLGASMIX Computer Program¹⁰⁾을 사용하여 Al과 Cr의 염화물 분압을 온도에 따라

계산한 결과를 그림 1에 나타내었다.

SOLGASMIX 프로그램은 마이크로 컴퓨터에 사용할 수 있도록 개발된 프로그램으로서 물질의 양과 시스템의 Gibbs 에너지 값을 넣으면 평형가스 조성을 계산할 수 있다. 그림 1에서 보는바와 같이, 확산 침투되는 원소의 활동도를 1로 하였을 때에는 Al 염화물의 분압이 Cr 염화물 분압보다 훨씬 높다. 그러므로, Al분말과 Cr 분말을 혼합하여서는 Al과 Cr의 동시확산 침투피복이 이루어질 수 없다는 것을 알 수 있다. 따라서 Al과 Cr을 동시에 확산침투 피복하기 위해서는 Al의 활동도를 낮추어야 하며 적당한 Al과 Cr의 합금 분말의 조성을 구하기 위한 열역학적 계산이 필요하다.

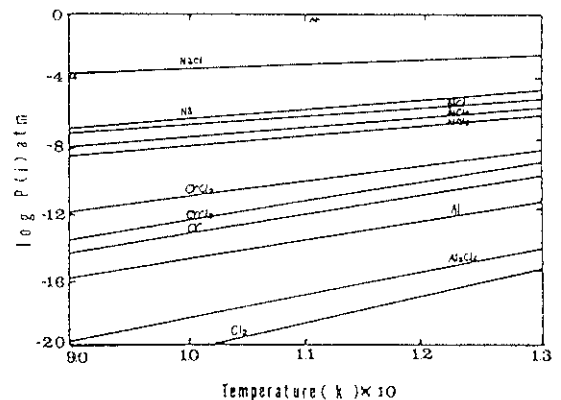


Fig. 1. Partial pressure of gaseous chlorides as a function of temperature in NaCl-activated pack (assumed to contain pure Cr and Al)

3. 열역학적 계산결과 및 고찰

Johnson등¹¹⁾은 1273K에서 Cr과 Al의 이원합금에 대하여 Al과 Cr의 활동도를 측정하였으며 그 측정값을 그림 2에 나타내었다. 본 계산에서는 그림2에서 Al의 중량비에 따른 활동도 값을 얻은후 SOLGASMIX 컴퓨터 프로그램을 사용하여 1273K에서 NaCl을 활성제로 사용하였을 때 개스성분의 평형분압을 계산하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 계산은 1273K의 반응온도와 Ar 개스분위기의 가정하에서 행하여졌으며

프로그램의 입력변수는 73 wt% Al_2O_3 , 25wt% Cr-Al 모합금, 2wt% 활성제로 이루어진 50g의 pack을 기준으로 하여 계산하였으며 자유에너지 값의 대부분은 Pankratz⁽¹²⁾와 Wagner⁽¹³⁾의 자료로부터 얻었다. 그림 3에서 보는 바와 같이 Al의

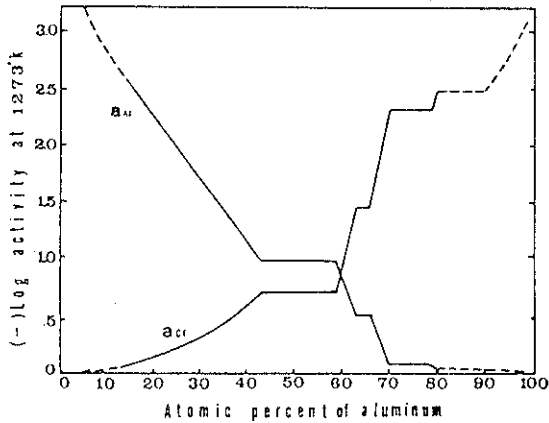


Fig. 2. Log activity of chromium and aluminum vs. composition at 1273K (Adapted from W. Johnson⁽¹¹⁾).

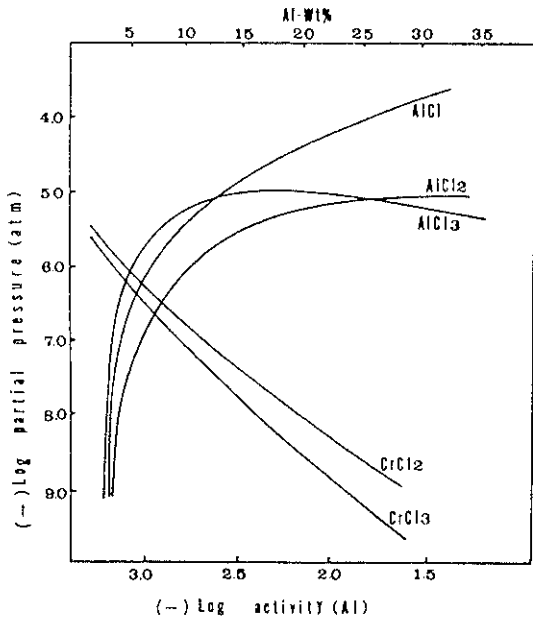


Fig. 3. Equilibrium partial pressures of gaseous species in the pack as a function of Al activity in the masteralloy (NaCl-activator, Ar atmosphere, 1273K).

활동도가 작을 때만이 염화크롬의 분압이 염화알루미늄의 분압보다 크게 되며 각 분압 곡선이 5~10wt% Al 부근에서 교차하는 것을 알 수 있다. 따라서, 95Cr-5wt% Al ~ 90Cr-10wt% Al의 모합금을 사용하면 Cr과 Al의 동시확산 침투피부가 가능하다는 것을 이 계산에서 알 수 있었다.

95Cr-5Al 조성의 모합금 분말과 연강을 모재로 하여 Ar 분위기하에서 NaCl과 NH_4Cl 을 활성제로 사용하여 1273 K에서 10시간동안 실험한 결과 NH_4Cl 인 경우 200 μm , NaCl인 경우 150 μm 의 확산침투 피부층을 얻었다. 따라서 NH_4Cl 이 NaCl보다 나은 활성제로 사료되어 추후 실험에는 NH_4Cl 을 활성제로 사용하였다. NH_4Cl 의 양을 1.5wt%, 3wt%, 5wt%로 변화시키면서 1273 K에서 10시간 실험한 결과 75 μm ,

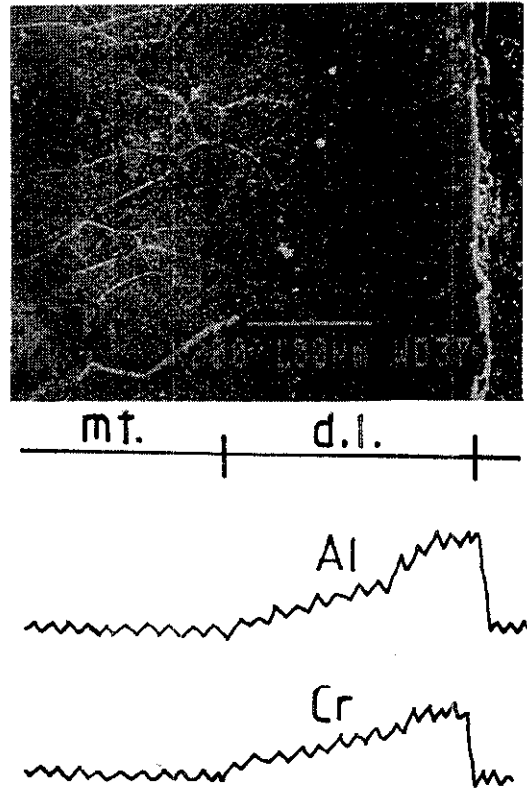


Fig. 4. SEM micrograph and SEM-EDX concentration profile of coated layer (mild steel, 1273K, 10hr, mt. : matrix, d.l. : diffusion layer).

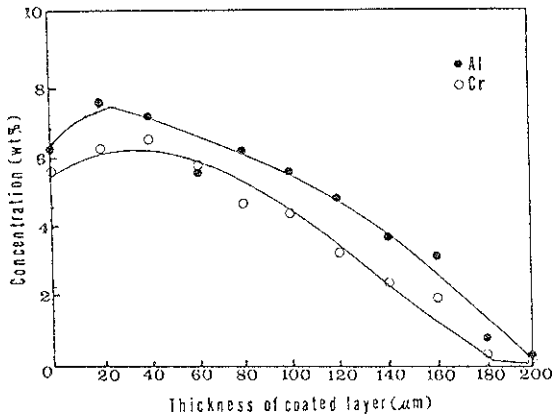


Fig. 5. EPMA Concentration profile of coated layer (mild steel, 1273K, 10hr)

200 μ m, 125 μ m의 피복층을 얻었다. 따라서 위의 컴퓨터 계산에서는 NaCl을 활성제로, 활성제의 양을 2wt%로 계산하였으나 실험에서는 NH₄Cl을 활성제로, 활성제의 양은 3wt%로 사용하였다. NH₄Cl을 활성제로 3wt%, 95Cr-5Al 조성의 모합금 분말 25wt%, Al₂O₃ 72wt%의 pack 조성으로 연강을 모재로 하여 1273K에서 10시간동안 처리한 시편의 SEM 사진과 SEM-EDX 농도구배가 그림 4에 나타나 있으며 확산피복층 내의 Al과 Cr의 정량적인 농도구배를 알기 위하여 EPMA로 분석한 결과가 그림5에 나타나 있다. 그림 5에서 보는 바와 같이 Cr과 Al이 동시에 확산침투 피복되었음을 알 수 있었다. 순철, Cr-Mo강등의 다른 철강재료를 모재로 하여 실험한 결과는 추후에 발표할 예정이다.

4. 결 론

Cr과 Al을 동시에 확산침투 피복시키려면 단 일금속의 분말을 혼합하여 사용하여서는 가능하지 않다는 것을 열역학적 계산에 의하여 알 수 있었고 Cr과 Al의 합금분말을 사용하여야 되며 열역학적 계산에 의하여 적당한 합금분말의 조성은 90wt% ~ 95wt%Cr, 5wt% ~ 10wt% Al이라는 것을 알 수 있었다. 연강을 모재로 하여 모합금으로 95Cr-5Alwt% 합금분말을, 활성제로

NH₄Cl을 사용하고 Ar 분위기 하에서 1273 K에서 10시간 처리한 결과 Cr과 Al이 동시에 확산 침투 피복됨을 입증하였다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 문교부지원 학술진흥 재단의 지방대육성 학술연구 조성비에 의하여 연구 되었음.

참 고 문 헌

1. J.E. Restall and C. Hayman : U.S. Patent #4,687,684 (1987)
2. E. Godlewska and K. Godlewski, *Oxid. Met.*, 22(1984) 117
3. 윤진국 등 : 1989년도 대한금속학회 추계학술발표대회 발표논문, 발표 203
4. 김창주, 윤환상 : *대한금속학회지*, 23(1985) 619
5. 정인상, 박경재, 박수호 : *금속표면처리*, 29(1987) 95
6. S.R. Levine and R.M. Caves : *J. Electrochem. Soc.*, 121(1974) 1051
7. L.L. Seigle : *Surface Engineering*, R. Kossovsky and S.C. Singhal(Eds.), Martinus Nijhoff Publishers, (1984) 345
8. P.N. Walsh : *Proc. of Fourth International Conference on Chemical Vapor Deposition*, G.F. Wakefield and J.M. Blocher (Eds.), Electrochemical Society(1973) 147
9. B. Nciri and L. Vandenbulke : *J. Less-Common Met.*, 95(1983) 55
10. C.S. Lin : *User's Guide to SOLGASMIX-PV*, Dept. of Met. Eng., The Ohio State University, Ohio(1986)
11. W. Johnson, K. Komaret and E. Miller : *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242(1968) 1685
12. L.B. Pankratz : *U.S. Bureau of Mines Bulletin*, 674 (1984)
13. C. Wagner and V. Stein : *Z. Phys. Chem.*, 192(1943) 129