

## Pack Cementation법에 의한 KM 1557 합금의 알루미늄화 코팅층 형성에 관한 연구

尹珍國<sup>†</sup> · 俞明基 · 崔柱 · 金在洙

한국과학기술연구원 재료연구단

(1993. 3. 5. 접수)

## A Study on the Formation of Aluminide Coating on KM 1557 Alloy by Pack Cementation Process

Jin - Kook Yoon<sup>†</sup>, Myoung Ki Yoo, Ju Choi, Jae - Soo Kim

Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received Mar. 5, 1993)

**요약** : Pack cementation법을 이용하여 한국과학기술연구원에서 개발한 세계 최강의 고온 단조용 초내열합금인 KM 1557에 내산화성이 우수한 알루미늄화 코팅층 제조시 코팅처리 변수들이 코팅층의 형성과정에 미치는 영향을 연구하였다. 알루미늄화 코팅처리는 pure 알루미늄 분말을 사용한 high-activity process와 Codep 합금분말을 사용한 low-activity process로 나누어 실시하였다. High-activity process의 경우 활성제의 종류와 첨가량 및 알루미늄의 첨가량에 따라 알루미늄의 증착속도와 알루미늄화 코팅층의 형성속도 및 단면조직은 큰 영향을 받는다. Low-activity process의 경우 알루미늄의 증착속도와 알루미늄화 코팅층의 형성속도 및 단면조직은 활성제의 종류에 전혀 영향을 받지 않으며 단지 활성제의 첨가량에 영향을 받는다. 그러나 활성제의 종류에 따라 코팅층의 표면조직의 결정립 크기가 달라진다. 알루미늄의 활동도에 관계없이 알루미늄의 증착속도는 시간의 평방근에 비례하며, 활성제의 종류에 따라 parabolic rate constants인  $K_p$  값이 달라진다. High-activity process의 경우 알루미늄 증착에 필요한 활성화에너지는 활성제의 종류에 따라 달라지나, low-activity process의 경우 활성제의 종류에 관계없이 알루미늄의 증착에 필요한 활성화에너지는 약 12~14 Kcal/mole 정도의 값이 된다.

**ABSTRACT** : The effects of coating variables on the formation of aluminide coating layer with good oxidation resistance on the strongest hot-forged superalloy in the world, KM 1557 developed at KIST by pack cementation process were studied. Pack aluminizing were performed by high-activity process with pure aluminium powders and by low-activity process with codep powders. For high-activity process, Al deposition rate, growth rate of coating layer, and cross-sectional microstructures were influenced by the species and additive amounts of activators and the additive amounts of pure aluminium powders. For low-activity process, Al deposition rate, growth rate of coating layer, and the cross-sectional microstructures were not influenced by the species but additive amounts of activators. Surface structures of coating layer were influenced by the species of activators. Regardless of aluminium activity, Al deposition rate was proportional to the square root of time and parabolic rate constants were dif-

ferent with the species of activators. The activation energy for deposition of aluminium was different with the species of activators for high-activity process. Regardless of the species of activators, the activation energy for deposition of aluminium, was 12~14 Kcal/mole for low-activity process.

**Key words :** Aluminide coating, Pack Cementation Process, KM 1557 alloy

## 1. 서론

가스터빈엔진의 고온부위 재료로서 이용되는 초내열합금의 경우 산화(oxidation), 부식(corrosion), 마모(erosion) 등과 같은 격렬한 환경하에서 사용됨으로 인해 반드시 표면보호 코팅을 실시하게 된다. 연료의 효율 증가를 위해 엔진의 작동온도가 점차 상승되고, overhaul 간격이 길어지며, 경비절감을 위해 불순물이 많이 함유된 연료를 사용하는 추세로 인해 고온재료의 수명 향상과 사용 온도의 한계를 극복하기 위한 표면보호 코팅층의 성능 향상이 필연적으로 요구되고 있다. 현재 초내열합금의 표면보호 코팅층에 관한 연구개발은 활발히 진행중에 있으며, 그 중 한 방법으로서 알루미늄나이드 코팅이 상업적으로 광범위하게 이용되고 있다.<sup>2</sup> 알루미늄나이드 코팅층이 고온의 산화성 분위기에 노출되면 코팅층의 표면에 알루미나 산화물( $Al_2O_3$ )이 형성되어 모재를 보호하게 된다. 알루미늄나이드 코팅층은 금속간화합물이며 코팅되는 모재를 알루미늄이 풍부한 분위기하에서 알루미늄의 용점( $700\sim 1000^\circ C$ ) 이상의 온도로 유지시키면 형성된다.<sup>3</sup> 알루미늄나이드 코팅층을 형성시키는 방법으로 pack cementation법과 slurry spraying and sintering법 및 slurry spraying and fusion in the presence of a fluxing agent법이 이용되고 있다.<sup>4,5</sup> 코팅층의 성능과 경제적인 측면을 고려하여 이 중 pack cementation법이 가장 많이 사용되고 있다.

상업적으로 생산되고 있는 pack 알루미늄나이드 코팅층은  $700\sim 1000^\circ C$ 의 엔진작동 온도에서 성공적으로 사용되고 있으며, 현재 알루미늄나이드 코팅층보다 성능이 우수한 새로운 코팅층이 개발되어 부분적으로 사용되고 있지만, 경제적 측면을 고려할 경우 알루미늄나이드 코팅층은 최대  $1100^\circ C$ 까지 사용될 수 있으므로 알루미늄나이드 코팅층의 성능 향상을 위해 pack cementation법을 완전히 이해하고 각 합금의 사용처에 적합한 코

팅처리 조건을 구하는 것이 매우 중요하다. Pack aluminizing에 관한 기초적인 내용들은 여러 문헌에서 볼 수 있으나, pack aluminizing 처리시 여러 가지 변수들이 코팅층의 조직과 특성에 미치는 영향은 많이 연구되지 않았다.<sup>6-9</sup>

Goward and Boone 등은 알루미늄나이드 형성 메커니즘을 규명하였다.<sup>10</sup> 즉 i) low-temperature, high activity pack cementation process ii) high-temperature, low activity pack cementation process의 2가지로 분류하였으며 상기 코팅과정은 장·단점이 있다. Two-step high activity process의 경우 초기에는  $Ni_2Al_3$ 가 형성되며 확산소둔 열처리하게 되면 NiAl로 변하게 된다. 이 경우 코팅층에는 모재의 성분과 미세조직의 특징이 나타난다. 반면에 low activity process의 경우 직접 NiAl이 형성되며 모재의 선택된 성분만이 코팅층에 존재한다. High activity process의 경우 pack으로부터 알루미늄의 공급속도가 증착된 알루미늄이 모재와 반응하여  $\beta$ -NiAl을 형성하는 속도보다 빨리 알루미늄의 내부확산에 의해  $Ni_2Al_3$ 가 형성된다. Low activity process의 경우 알루미늄의 공급속도가 Ni이  $\beta$ -NiAl층을 통해 공급될 수 있는 속도보다 느려 Ni-rich  $\beta$ -NiAl층이 형성된다.

본 연구의 목적은 pack cementation법을 이용하여 KM 1557 합금의 알루미늄나이드 코팅층 형성시 high-activity process와 low-activity process에 따른 코팅처리 변수들(활성제의 종류 및 첨가량, 알루미늄 공급물질의 종류 및 첨가량, 코팅처리 온도 및 시간 등)이 알루미늄의 증착속도, 코팅층의 조성분포 및 형성속도, 코팅층의 미세조직과 표면조직 등에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 한국과학기술연구원에서 개발한 세

Table 1. Nominal Composition of KM 1557 Alloy.

(wt%)												
Alloy	Cr	W	Al	Ti	Zr	Fe	Co	Mo	Ta	B	C	Ni
KM 1557	16.0	21.6	1.98	0.77	0.10	-	-	-	0.5	0.001	0.05	bal.

계 최강의 고온 단조용 초내열합금인 KM 1557을 알루미늄산화물 코팅층에 필요한 모재로 사용하였으며, Table 1은 KM 1557 합금의 조성을 나타낸 것이다.<sup>11</sup> 고주파 진공 용해로를 사용하여 용해 및 주조한 잉곳을 열간가공한 후 10×10×2mm 크기의 판재로 절단하여 SiC paper #600까지 연마한 후 아세톤, 알코올 및 증류수 등의 순서로 초음파 세척기에서 각 30분 동안 세척하여 모재 표면에 존재할 수 있는 유기물질을 제거한 후 시편의 무게를 측정하였다.

Pack aluminizing은 Inconel 600으로 제작한 반응관이 장착된 관상로에 알루미늄 공급원, 활성제, 소결방지제로 이루어진 pack 분말을 스테인레스 상자에 장입한 후 1050℃에서 10시간 열처리하여 상자의 내벽을 코팅처리하였다. 각 실험조건에 필요한 pack 조성을 정확히 측량한 후 회전과 상하운동을 동시에 하는 믹서(mixer)기를 이용하여 48시간 동안 혼합한 pack 분말을 상자에 채우고, 그 가운데에 코팅용 모재를 묻은 후 반응관에 장입하여 분위기 가스를 흘려 주면서 코팅처리하였다. 알곤 분위기하에서 코팅처리 온도까지 예열된 관상로의 냉각부위에 상자를 장입하여 5분간 유지시킨 후 수소 분위기하에서 상자를 관상로의 균일 코팅처리 온도영역까지 이동시켜 모재의 온도가 코팅처리 온도까지 상승한 직후부터 코팅처리 시간을 측정하였다. 이때 시편의 온도를 정확히 측정하기 위해 시편에 열전대를 접촉시켜 온도를 연속적으로 측정하였다. 코팅처리가 완료된 후 상자를 관상로의 냉각부위로 이동시켜 모재의 온도가 약 200℃ 이하가 되면 상자에서 시편을 제거한 후, 나일론 브러시를 사용하여 시편에 묻어 있는 pack 분말을 제거한 후, 아세톤 용액에 담겨 약 30분 동안 초음파 세척한 후, 0.01mg의 분해능을 가진 전자저울을 이용하여 코팅처리 후 시편의 무게 변화를 측정하였다.

알루미늄산화물 코팅조건은 크게 2가지로 나누어 실시하였다. 한 가지는 high-activity process이고, 다른 한

가지는 low-activity process이다. High-activity process는 알루미늄의 공급원으로서 순수한 알루미늄 분말( $a_{Al}=1$ )을 이용하였으며, low-activity process는 알루미늄의 공급원으로서 Codep(36.8wt% Al-56.1wt% Ti-5.2wt% C;  $a_{Al}<1$ ) 합금분말을 사용하였다.

알루미늄산화물 코팅층의 단면 미세조직과 표면조직은 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며 코팅층의 조성분석은 Electron Probe Microanalysis, X-ray 회절 분석을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 활성제의 영향

Fig. 1은 high-activity process인 경우로 4wt% Al-bal  $Al_2O_3$  조성의 pack 분말에 활성제로 halide계 화합물 중 불화물계인 NaF,  $NH_4F$ 와 염화물계인  $NH_4Cl$ , NaCl 등의 첨가량을 0, 0.05, 0.1, 1, 3, 5, 7, 10wt% 등으로 변화시켜 1050℃에서 3시간 동안 코팅처리한 후 알루미늄 증착에 의한 시편의 단위 면적당 무게 증가와 알루미늄산화물 코팅층의 두께 변화를 관찰한 결과이다. 활성제를 전혀 사용하지 않고 코팅처리할 경우 무게 증가는 약 3.78mg/cm<sup>2</sup> 정도이고, 코팅층의 두께는 약 25μm 정도이며, 코팅층의 표면에 pack 분말이 견고하게 붙어 있어서 코팅처리 후 나일론 브러시로 제거되지 않았다. 이때 알루미늄의 증착은 주로 시편 표면에 인접한 알루미늄의 증발과 확산에 의해서 이루어지는 것으로 생각된다.

활성제를 첨가한 경우 알루미늄 증착속도 및 알루미늄산화물 코팅층의 두께는 일정한 활성제의 첨가량까지 비례하여 증가하나, 그 이상의 첨가량에서는 일정한 값에 도달한다. 알루미늄의 증착속도 측면에서 활성제의 역할을 살펴보면, 2wt% 이하로 첨가할 경우 불화물계 활성제가 염화물계 활성제보다 효과적이며, 알루미늄의 증착속도는  $NH_4F \approx NaF > NH_4Cl > NaCl$  등의 순

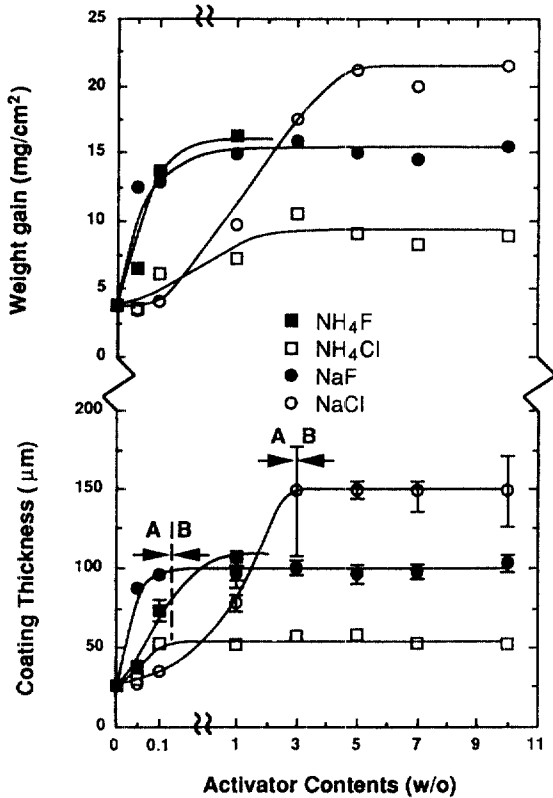


Fig. 1. Effects of activator contents on weight gain of substrate and thickness of aluminide coating deposited on KM 1557 alloy by high-activity process in 4wt% Al packs at 1050°C × 3hr.

서로 빠르다. 2wt% 이상을 첨가할 경우 NaCl > NaF > NH<sub>4</sub>Cl 등의 순서로 알루미늄의 증착속도가 빠름을 알 수 있다. Levine과 Caves 등의 연구결과에 의하면 활성제의 종류에 따른 알루미늄의 증착속도는 NH<sub>4</sub>F > NaCl > NaF > NH<sub>4</sub>Cl 등의 순서로 효과적인 것으로 알려져 있으며, 활성제의 첨가량이 알루미늄의 증착속도에 미치는 연구는 거의 발표되지 않았다.<sup>6</sup> 그러나 본 연구의 결과에 의하면 활성제의 종류 뿐만 아니라 첨가량도 알루미늄의 증착속도 및 알루미늄이드 코팅층의 형성속도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

일반적으로 pack aluminizing 과정은 pack 분말 표면에서의 화학반응단계, 반응물과 생성물의 기상이동단계, 코팅층 표면에서의 화학반응단계 및 고상확산단계 등의 4단계로 나눌 수 있으며, 기체-고체의 계면에

서 화학반응단계는 다른 2단계보다 빠르고, 열역학적 평형이 기체-고체 계면에서 형성된다. 따라서 pack aluminizing 과정은 기상확산과 고상확산의 상대적 속도에 의해서 좌우되는 것으로 알려져 있다.<sup>6,12</sup> 본 연구 결과에 의하면 활성제의 종류 뿐만 아니라 활성제의 첨가량에 따라 알루미늄이드 코팅층의 형성속도를 조절하는 율속단계는 달라진다. Fig. 1에서 NaF와 NH<sub>4</sub>Cl을 활성제로 사용할 경우 약 0.1wt% 첨가량을 기준으로 A영역의 경우 pack aluminizing 단계는 반응물과 생성물의 기상확산에 의해서 지배받으며, B영역의 경우 코팅층 내에서의 고상확산에 의해 지배받는다. NaCl의 경우 약 3wt% 이상의 활성제를 첨가해야 알루미늄이드 코팅층의 형성시 율속단계는 기상확산 과정에서 고상확산과정으로 변하게 된다.

Photo. 1의 (A)~(D)는 4wt% Al-activators-bal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pack 조성에서 활성제의 종류와 첨가량을 달리 하여 1050°C에서 3시간 동안 코팅처리한 후 형성된 알루미늄이드 코팅층의 단면조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 활성제의 종류에 관계없이 코팅층의 단면조직은 high-activity process에 의해 형성되는 전형적인 코팅층의 미세조직인 3영역(zone I, II, III)으로 구별됨을 알 수 있다. 그러나 활성제의 종류에 따라 3영역의 크기가 달라짐이 관찰되며, NH<sub>4</sub>Cl과 NaF를 활성제로 사용한 경우 알루미늄이드 코팅층의 전체 두께에 대한 zone II 영역의 크기는 NH<sub>4</sub>F와 NaCl을 활성제로 사용한 경우보다 큼을 알 수 있다. 사진 (B), (E), (F)는 NH<sub>4</sub>Cl 활성제의 첨가량을 달리하여 형성된 코팅층의 단면조직을 관찰한 결과로서 첨가량이 증가함에 따라 zone II의 크기는 증가하며, zone I의 크기는 감소하고, zone III의 크기는 거의 일정하다. 그러므로 지금까지 활성제의 종류가 코팅층의 미세조직에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 본 연구의 결과에 의하면 활성제의 종류 뿐만 아니라 활성제의 첨가량도 알루미늄이드 코팅층의 미세조직에 큰 영향을 줌을 발견하였다.

Photo. 2는 Photo. 1의 (B)에서 관찰된 알루미늄이드 코팅층의 3영역에서 존재하는 합금원소의 성분분포를 관찰하기 위해 EPMA 분석한 결과이다. 니켈의 경우 zone III영역에서 그 양이 급격히 감소하고 zone II 영역에서 모재의 양과 동일해지며, zone I에서 약간 감소됨을 관찰할 수 있다. zone I의 경우 사진에서 관찰되는

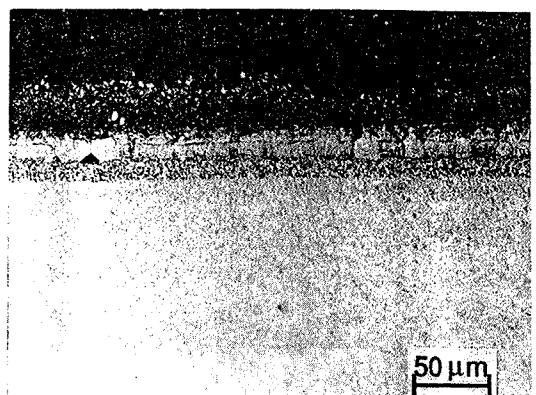
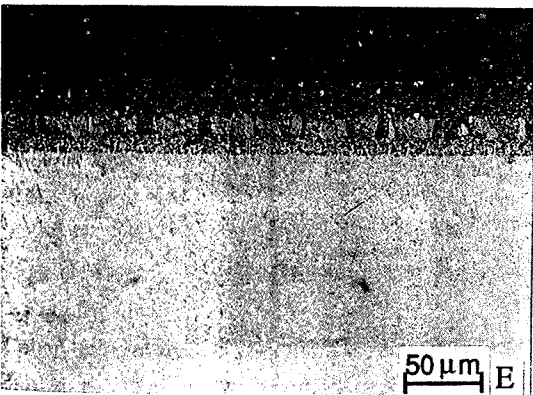
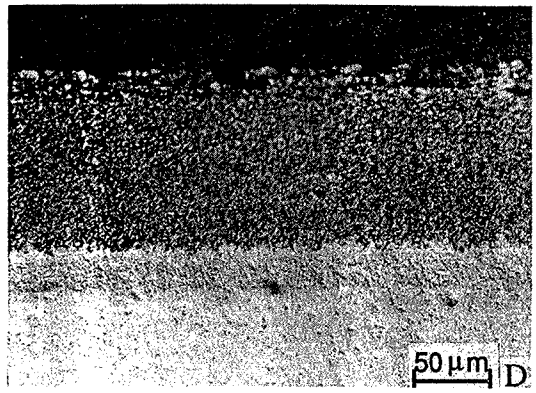
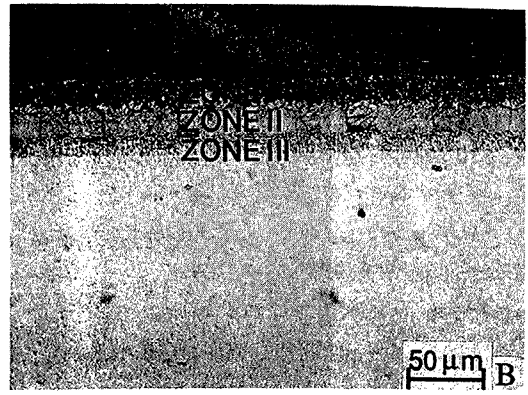
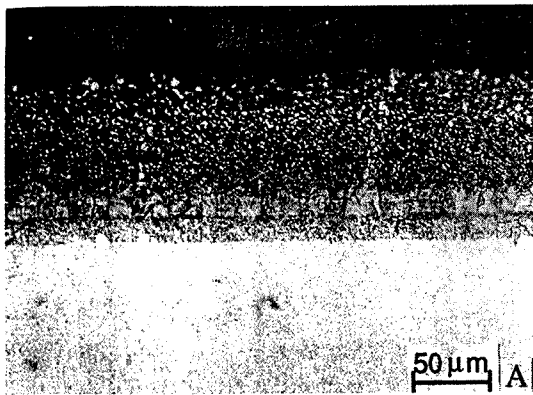


Photo. 1. Cross-sectional micrographs of aluminate coating layers deposited on KM 1557 alloy by high-activity process in various activated packs at  $1050^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ .

(A) 1wt% $\text{NH}_4\text{F}$

(B) 10wt% $\text{NH}_4\text{Cl}$

(C) 10wt% $\text{NaF}$

(D) 10wt% $\text{NaCl}$

(E) 0.1wt% $\text{NH}_4\text{Cl}$

(F) 5wt% $\text{NH}_4\text{Cl}$

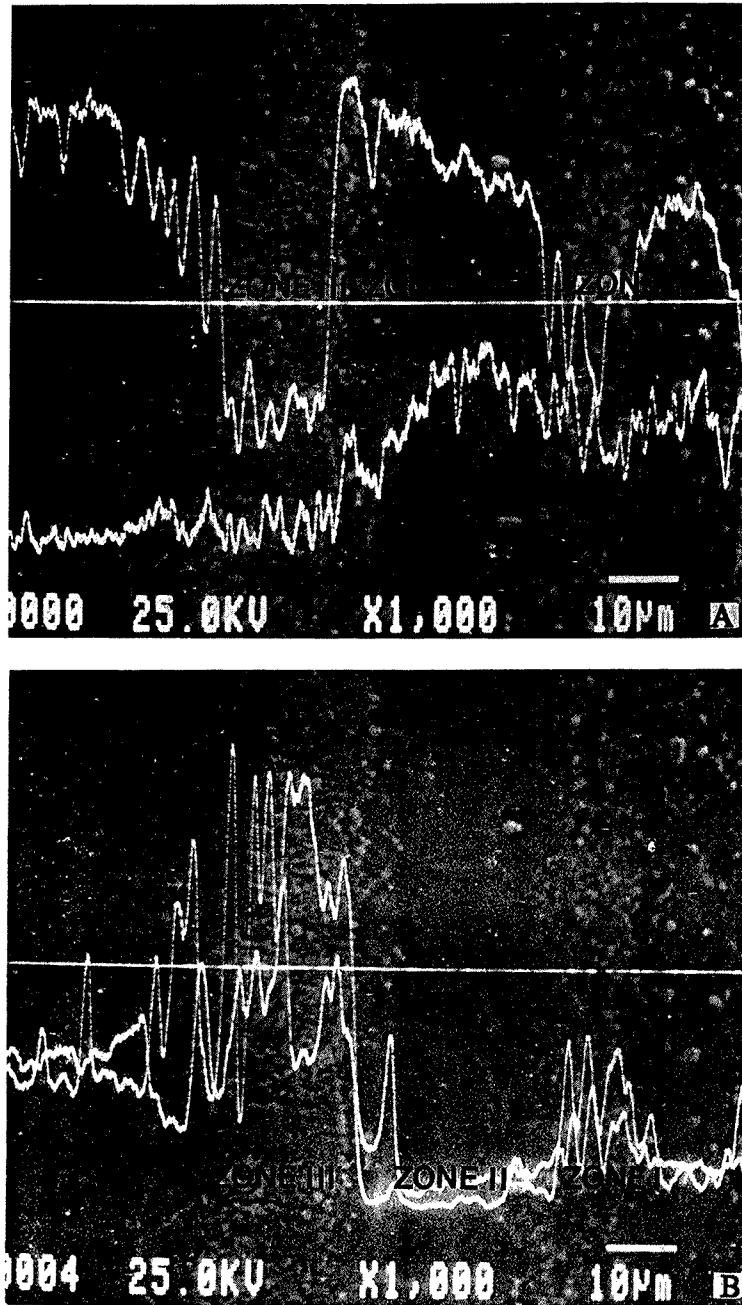


Photo. 2. Electron Probe X-ray Microanalysis of aluminide coating layer deposited on KM 1557 alloy by high-activity process in 1050°C × 3hr, 3wt%NH<sub>4</sub>Cl-activated packs.

바와 같이 석출물이 다량 존재함으로 인해 니켈의 양이 적게 측정되는 것으로 생각된다. 알루미늄의 경우

zone III에서는 모재의 농도와 동일하나, zone II부터는 급격히 증가하여 일정해짐을 알 수 있다. KM 1557 합

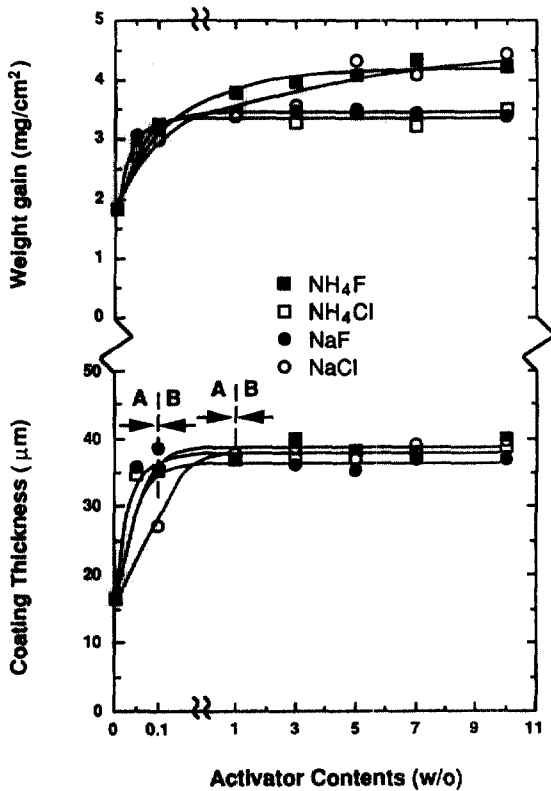


Fig. 2. Effects of activator contents on weight gain of substrate and thickness of aluminide coating deposited on KM 1557 alloy by low-activity process in 10wt% Codepak at 1050°C × 3hr.

금의 주요한 구성원소인 크롬과 텅스텐은 zone III에 집중적으로 존재하고 zone II에서는 전혀 관찰되지 않으며, zone I에서 석출물의 형태로 존재함을 알 수 있다. 따라서 zone II에서는 크롬, 텅스텐 등과 같은 원소들이 코팅층에 고용되거나, 석출물의 형태로 존재하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2는 low-activity process인 경우로 10wt% Codepak-activators-bal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 장입한 코팅 pack 조성에 활성제의 종류와 첨가량을 변화시켜 코팅처리한 후 알루미늄 증착에 의한 시편의 단위 면적당 무게 증가와 알루미늄이드 코팅층의 두께 변화를 관찰한 결과이다. High-activity process의 경우와 달리 low-activity process의 경우 알루미늄의 증착속도와 코팅층의 두께는 활성제의 종류에 큰 영향을 받지 않

으며, 단지 활성제의 첨가량에 영향을 받는다. 즉 약 0.1wt% 활성제의 첨가량까지는 비례하여 급격히 증가하나, 그 이상에서는 첨가량에 관계없이 일정함을 알 수 있다. NH<sub>4</sub>F, NaF 및 NH<sub>4</sub>Cl을 활성제로 사용할 경우 pack aluminizing 단계는 약 0.1wt% 첨가량을 기준으로 A영역의 경우 반응물과 생성물의 기상확산에 의해 지배받으며, B 영역의 경우 코팅층 내에서의 기상확산에 의해 지배받는다. NaCl의 경우 약 1wt% 이상의 활성제를 첨가해야 코팅층의 형성시 율속단계는 기상확산과정에서 고상확산과정으로 변하게 된다.

Photo. 3은 10wt% Codepak-3wt% activators-bal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pack 조성을 이용하여 1050°C에서 3시간 동안 코팅처리한 후 형성된 알루미늄이드 코팅층의 단면조직과 표면조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이며, low-activity process의 경우 high-activity process의 경우와 달리 코팅층은 크게 2영역(zone I, II)으로 구별됨을 알 수 있으며, 코팅층의 단면조직은 활성제의 종류와 첨가량에 영향을 받지 않으나 코팅층의 표면조직의 결정립 크기가 활성제의 종류에 따라 크게 달라짐을 알 수 있다.

Photo. 4는 Photo. 3의 (A)에서 관찰된 알루미늄이드 코팅층의 2영역에서 존재하는 합금원소의 성분분포를 관찰하기 위해 EPMA 분석한 결과이다. 니켈의 경우 zone II 영역에서 그 양이 급격히 감소하며 zone I 영역에서 모재의 농도와 동일해진다. 알루미늄의 경우 zone II에서 모재의 양과 비슷하나 zone I의 영역에서 급격히 증가함을 알 수 있다. 텅스텐과 크롬의 경우 zone I 영역 직하에 집중되어 있으며 high-activity process의 경우와 달리 zone I에서는 전혀 관찰되지 않는다. 따라서 low-activity process의 경우 모재에 존재하는 니켈이 코팅층쪽으로 확산되어 β-NiAl층이 성장함으로써 모재의 조성 및 미세조직의 특성이 코팅층에서는 관찰되지 않는다.

### 3. 2. 알루미늄 공급원의 영향

Fig. 3은 high-activity process인 경우로 pack 조성에 pure Al 분말의 첨가량을 2, 4, 8, 12, 16, 20wt%로 변화시켜 1050°C에서 3시간 동안 코팅처리한 후 알루미늄의 증착에 의한 단위 면적당 무게 증가와 알루미늄이드 코팅층의 두께 변화를 관찰한 결과이다. 염화물계인 NH<sub>4</sub>Cl과 NaCl을 활성제로 사용했을 경우 각각

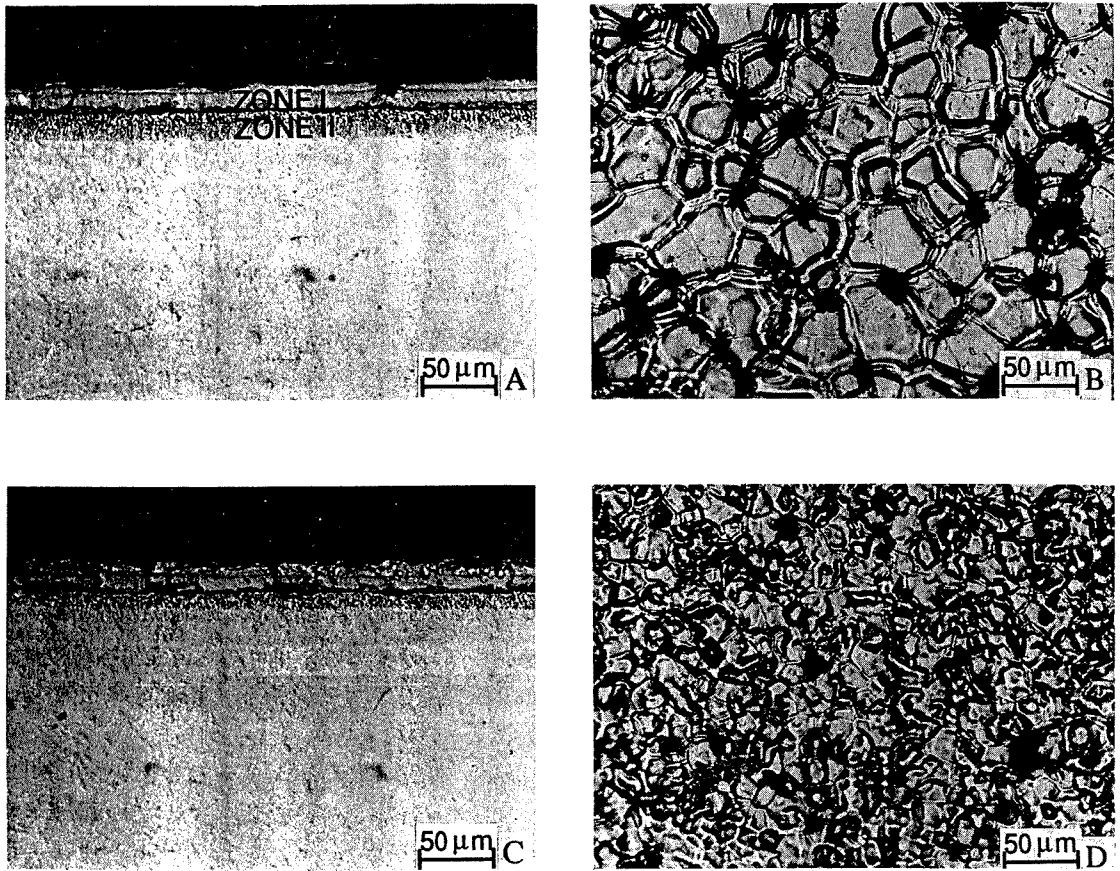


Photo. 3. Cross-sectional micrographs and surface structure of aluminide coating layers deposited on KM 1557 alloy by low-activity process in various activated packs at  $1050^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ .

(A), (B) 3wt%  $\text{NH}_4\text{Cl}$

(C), (D) 3wt%  $\text{NaCl}$

4wt%, 8wt% 알루미늄 분말의 첨가량까지 무게 증가와 코팅층의 두께는 비례하여 증가하며, 그 이상의 첨가량에서는  $12\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $80\mu\text{m}$ ,  $26\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $155\mu\text{m}$ 의 일정한 값에 각각 도달한다. 불화물계인  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$  등의 경우 무게 증가와 코팅층의 두께는 2wt% 알루미늄의 첨가량까지는 급격히 증가하며, 그 이상의 첨가량에서는 감소된 기울기로 비례하여 증가한다. 따라서 열화학계 활성제보다 불화물계 활성제가 pack 조성에서 알루미늄 분말의 첨가량에 더 많은 영향을 받음을 알 수 있다.

Fig. 4는 low-activity process인 경우로, pack 조성에 Codep 분말의 첨가량을 5, 10, 20, 30, 40, 50wt%로

변화시켜  $1050^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 코팅처리한 후 알루미늄의 증착에 의한 단위 면적당 무게 증가와 알루미늄 나이드 코팅층의 두께 변화를 관찰한 결과이다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 활성제로 사용한 경우 Codep 분말의 첨가량이 20wt% 될 때까지 알루미늄 증착에 의한 무게 증가와 코팅층의 두께는 첨가량에 비례하여 증가하나, 그 이상의 첨가량에서는  $4\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $43\mu\text{m}$ ,  $4.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $45\mu\text{m}$  정도의 일정한 값에 각각 도달한다.  $\text{NaCl}$ 과  $\text{NaF}$ 의 경우 5wt% Codep 분말의 첨가량까지는 급격히 증가하고, 40wt% Codep 분말의 첨가량까지는 일정한 기울기로 첨가량에 비례하여 증가하며, 그 이상의 첨가량에서는  $6.4\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $57\mu\text{m}$ ,  $7.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $63\mu\text{m}$



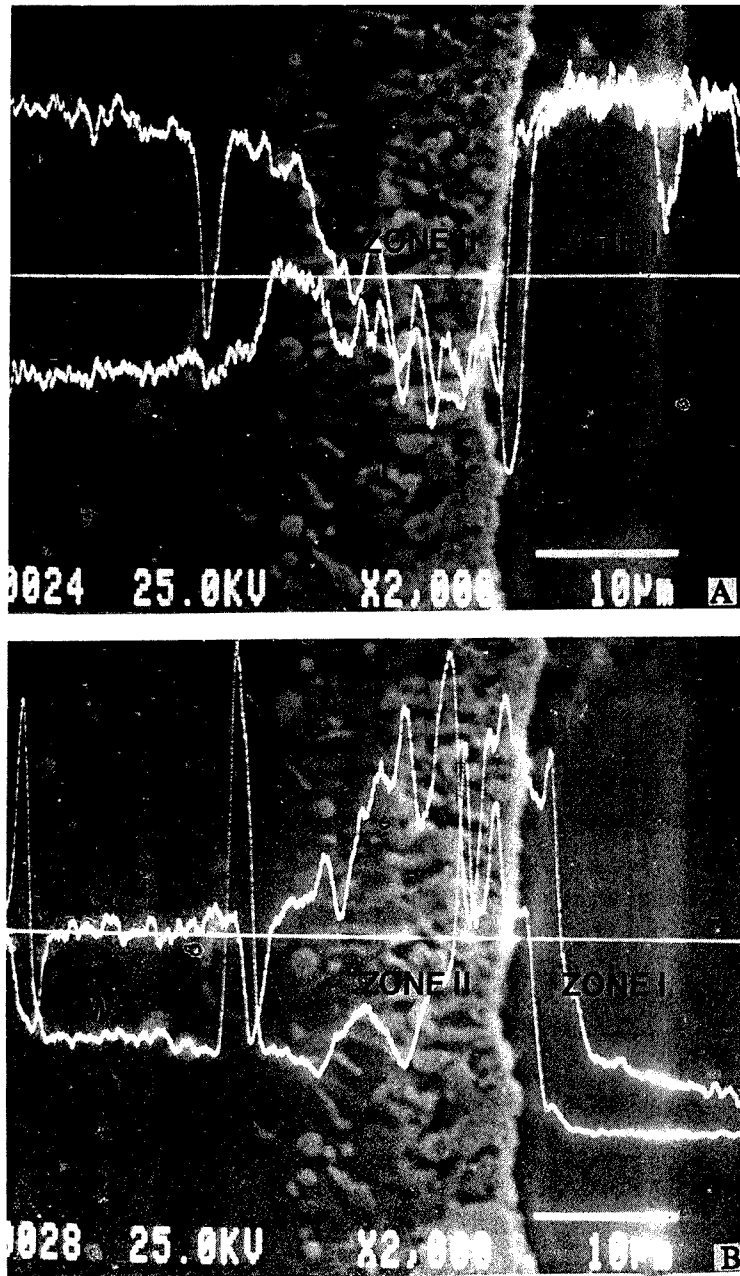


Photo. 4. Electron Probe X-ray Microanalysis of aluminate coating layer deposited on KM 1557 alloy by low-activity process in  $1050^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr}$ ,  $3\text{wt}\%\text{NH}_4\text{Cl}$ -activated packs.

정도의 일정한 값에 각각 도달한다. Low-activity process의 경우 high-activity process와 달리  $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{F} \approx \text{NH}_4\text{Cl}$  등의 순서로 알루미늄의 증착

속도가 빠르다.

Fig. 5는 high-activity process와 low-activity process에 의해 코팅처리된 시편을 XRD 시험한 결과

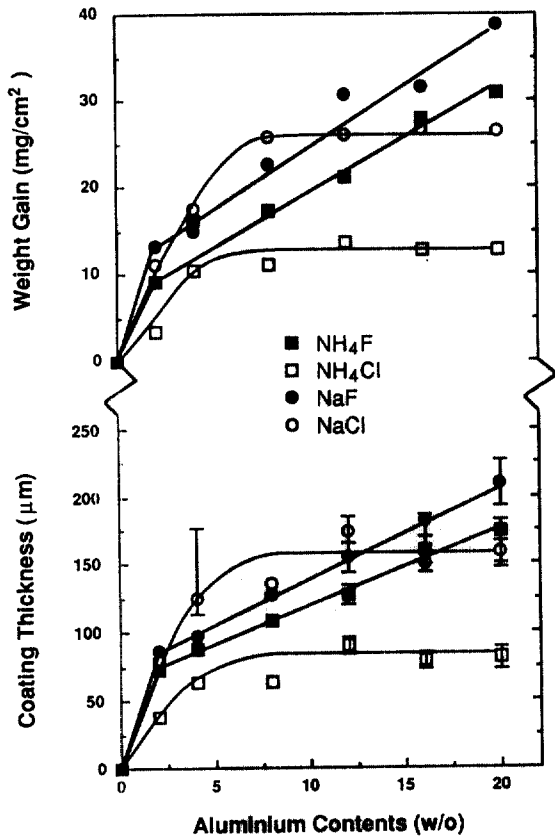


Fig. 3. Effects of the aluminium contents on weight gain of substrate and thickness of aluminide coating deposited on KM 1557 alloy by high-activity process in various activated packs at 1050°C × 3hr.

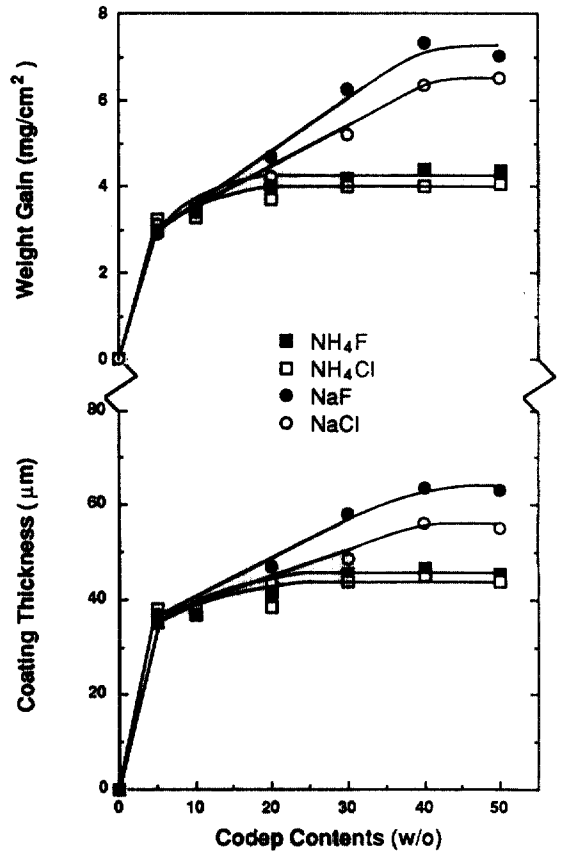


Fig. 4. Effects of the aluminium contents on weight gain of substrate and thickness of aluminide coating deposited on KM 1557 alloy by low-activity process in various activated packs at 1050°C × 3hr.

로서 high-activity process인 경우 활성제의 종류와 첨가량 및 pure 알루미늄 분말의 첨가량에 관계없이 대부분 Al-rich phase인 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 조성으로 이루어져 있으며, 소량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 관찰된다. 반면에 low-activity process인 경우 코팅층은 대부분 Ni-rich phase인 NiAl과 Ni<sub>3</sub>Al 층으로 이루어져 있고 코팅처리 중 형성된 것으로 생각되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재한다.

### 3. 3. 코팅처리 시간과 온도의 영향

Fig. 6은 high-activity process의 경우로, 12wt% Al-activators-bal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 pack 조성을 이용하여 850°C의 온도에서 코팅처리 시간을 각각 zero hour

(pack 분말에 장입된 시편에 열전대를 접촉시켜 냉각 영역에서 균일 코팅처리 온도영역으로 이동시킨 후부터 코팅처리 온도까지 도달하는 시간), 1, 3, 5, 7, 10 등으로 변화시켜 코팅처리한 후 알루미늄의 증착에 의한 시편의 단위 면적당 무게 증가를 구한 결과이다. pack aluminizing에 의한 알루미늄 코팅층의 성장시 알루미늄의 증착속도는 활성제의 종류에 관계없이 코팅처리시간의 평방근에 비례한다. Brill-Edwards와 Epner, Levine과 Caves 등은 pure 알루미늄 packs을 이용하여 코팅처리할 경우 시편 주위에 Al-depleted zone이 존재함을 관찰하였다.<sup>6,13</sup> 즉 알루미늄이 packs에서 코팅층의 표면으로 이동함으로 인해 Al-depleted

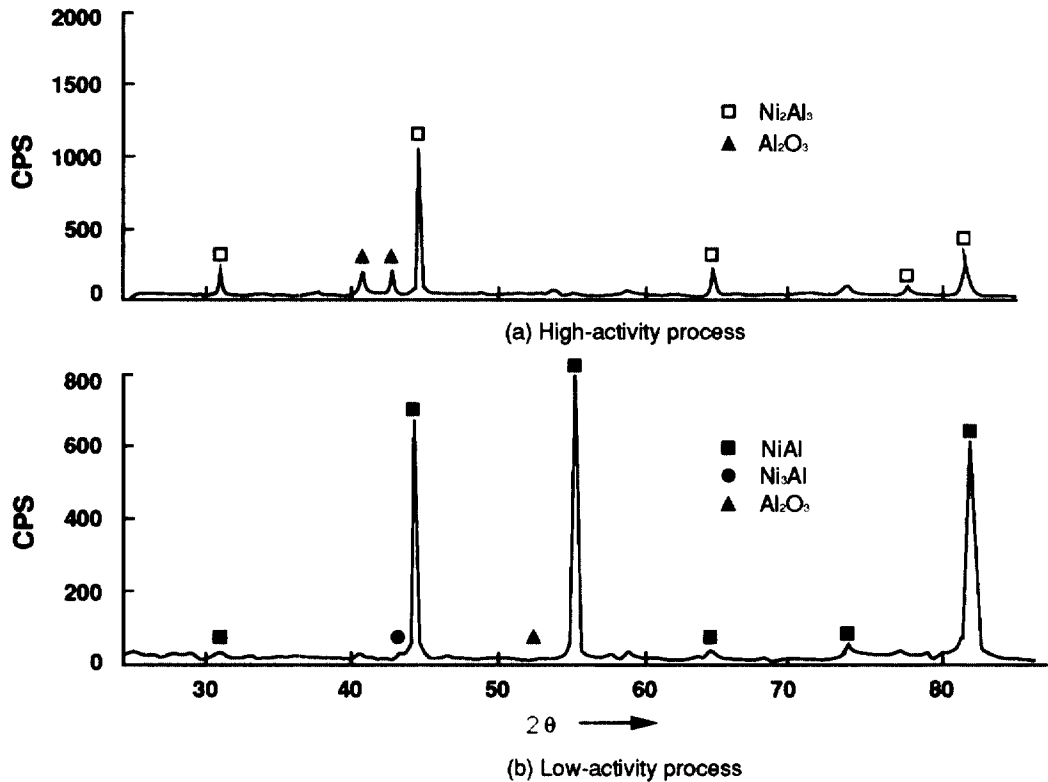


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of aluminide coatings deposited KM 1557 alloy by high activity and low activity process

zone의 크기가 증가하므로 알루미늄과 활성제의 반응에 의해서 형성된 Al halide vapors의 확산거리는 증가하게 된다. 따라서  $W = K_p X \text{ time}^{1/2} + \text{constant}$ , 여기서 W: 단위 면적당 무게 증가( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), time: 코팅처리시간,  $K_p$ : parabolic rate constant이다.  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$  등의 활성제를 사용한 경우  $K_p$ 값은 각각 9.2, 9.1,  $4.7\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$  정도의 값을 나타낸다.

Fig. 7은 low-activity process의 경우로, 30wt% Codep-activators-bal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 pack 조성을 이용하여  $1050^\circ\text{C}$ 의 온도에서 코팅처리 시간을 달리하여 구한 결과로서  $\text{NaCl}$ 을 활성제로 사용한 경우 1시간 정도의 코팅처리 시간까지는 급격한 무게 증가가 관찰되고  $K_p$ 값은 약  $3.2\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$  정도이며, 그 이상 시간이 경과하면  $K_p$ 값은 약  $0.8\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$ 로 감소한다.  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 활성제로 사용한 경우 4시간 정도의 코팅처

리 시간까지 급격한 무게 증가가 관찰되고  $K_p$ 값은 약  $1.4\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$  정도이며, 그 이상의 시간이 경과하면  $K_p$ 값은  $0.8\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$  정도로 감소됨을 관찰할 수 있다. 따라서 low-activity process에 의해 알루미늄아이드 코팅층을 형성시킬 경우 초기 코팅 단계에서 코팅층의 형성속도는 활성제의 종류에 따라 차이가 있으나 일정한 시간이 경과한 후에는 거의 동일한 속도로 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 12wt% Al-activators-bal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 high-activity process의 pack 조성을 이용하여 코팅처리 온도를  $750, 850, 950, 1050^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 각 온도에서 코팅처리시간을 zero hour, 1, 3, 5, 7, 10시간 등으로 달리하여 코팅한 후, 각 온도에서 알루미늄 증착속도에 대한 parabolic rate constants  $K_p$ 값을 구한 후, parabolic rate constants값에  $\ln$ 을 취한 값을 온도의

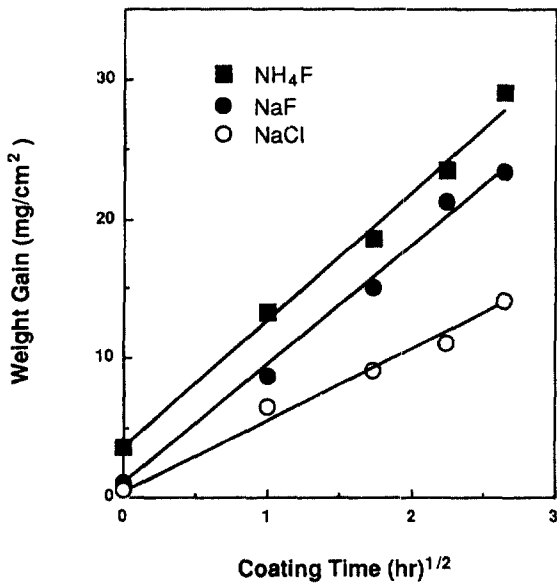


Fig. 6. Effects of coating time on the weight gain of aluminium deposited on KM 1557 alloy by high-activity process in various activated packs at 850°C.

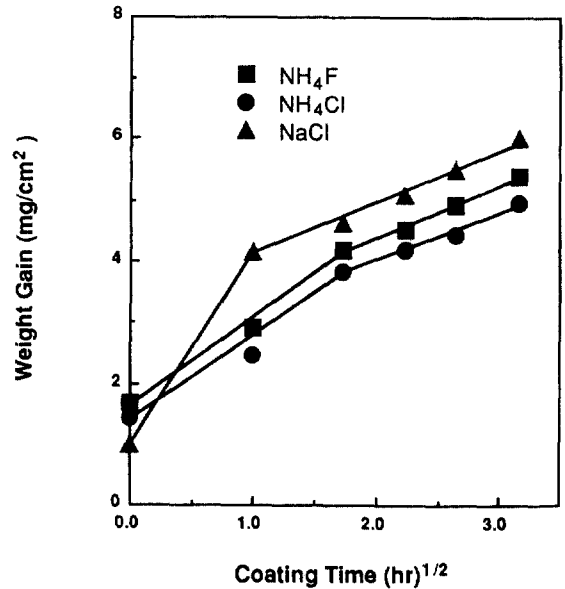


Fig. 7. Effects of coating time on the weight gain of aluminium deposited on KM 1557 alloy by low-activity process in various activated packs at 1050°C.

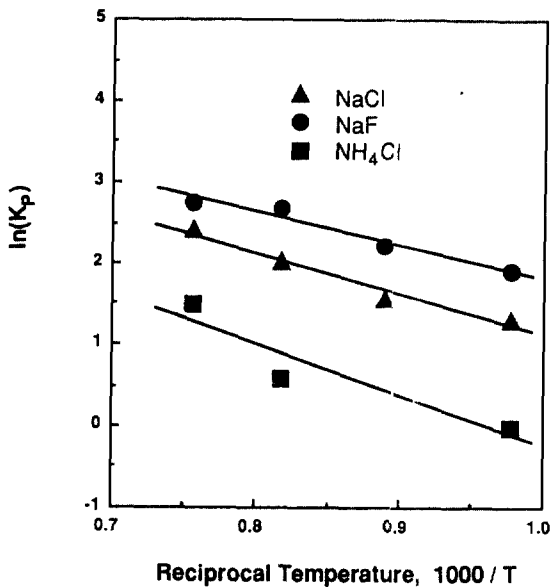


Fig. 8. Arrhenius plot of the parabolic rate constant  $K_p$  for the deposition rate of aluminium at various packs by high-activity process.

역수에 대해 Arrhenius plot하여 활성화제의 종류에 따라 알루미늄의 증착에 필요한 활성화에너지를 구한 결과이다. NaF, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl을 활성화제로 사용할 경우 알루미늄 증착에 필요한 활성화에너지는 각각 약 8.2, 10.0, 12.4Kcal/mole 정도의 값을 나타낸다. 따라서 pure 알루미늄 packs을 이용하여 코팅처리하는 high-activity process인 경우 활성화에너지 측면에서는 NaF가 가장 적합함을 알 수 있다.

Fig. 9는 low-activity process인 경우로 30wt% Codep-activators-bal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 pack 조성에서 코팅처리 온도와 시간을 달리하여 코팅처리한 후 각 활성화제의 종류에 따른 알루미늄의 증착에 필요한 활성화에너지 값을 구한 결과이다. NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl, NaF, NaCl 등을 활성화제로 사용했을 경우 알루미늄의 증착에 필요한 활성화에너지는 각각 약 12.1, 13.5, 14.6, 12.0 Kcal/mole 정도의 값을 나타낸다. 따라서 high-activity process의 경우와 달리 low-activity process인 경우 알루미늄 증착에 필요한 활성화에너지는 활성화제의 종류에 큰 영향을 받지 않으며, 대체로 high-activity process의 경우보다 높다. 이는 Codep 합금분말

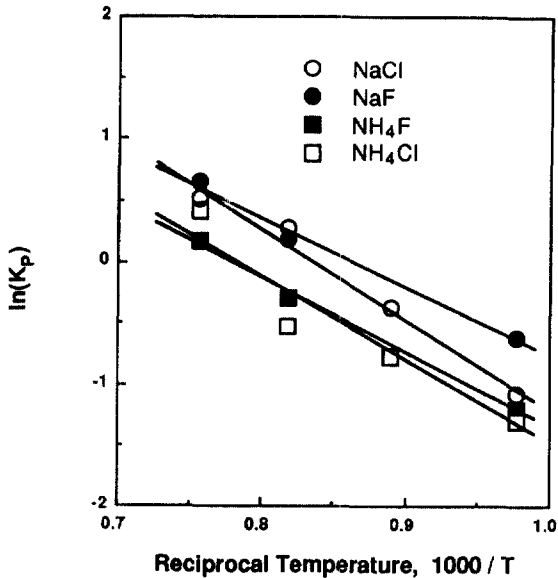


Fig. 9. Arrhenius plot of the parabolic rate constant  $K_p$  for the deposition rate of aluminium at various packs by low-activity process.

과 활성제의 반응에 의한 Al halides 형성시 필요한 활성화에너지가 pure 알루미늄 분말과 활성제의 반응에 필요한 활성화에너지보다 크기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

세계 최강의 고온 단조용 초내열합금인 KM 1557을 모재로 사용하여 pack cementation법 중 high-activity process와 low-activity process에 의한 알루미늄이드 금속간화합물 코팅층의 형성에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 활성제의 종류와 첨가량에 따라 알루미늄의 증착속도와 알루미늄이드 코팅층의 두께는 달라진다. high-activity process의 경우 2wt% 활성제 첨가량까지는  $\text{NH}_4\text{F} \approx \text{NaF} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl}$ , 그 이상의 첨가량에서는  $\text{NaCl} > \text{NaF} > \text{NH}_4\text{Cl}$  등의 순서로 코팅층의 형성속도가 빨라진다. Low-activity process의 경우 활성제의 종류에 큰 영향을 받지 않으며, 약 0.1wt% 활성제의 첨가량까지는 비례하여 급격히 증가하나, 그 이

상에서는 첨가량에 관계없이 일정해진다.

2. High-activity process에 의해 형성된 코팅층의 단면조직은 전형적인 3 zone으로 이루어져 있으며 활성제의 종류 뿐만 아니라 활성제의 첨가량도 코팅층의 미세조직에 큰 영향을 준다. 코팅층의 조성은  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 이며, 니켈은 zone I에서 급격히 감소하고, 알루미늄은 zone II에서 증가한다. KM 1557의 주요한 구성원소인 크롬과 텅스텐은 zone III에 집중적으로 존재하며, zone II에서 전혀 관찰되지 않고, zone I에서 석출물의 형태로 존재한다. Low-activity process의 경우 코팅층의 단면조직은 2zone으로 이루어져 있으며 활성제의 종류와 첨가량에 영향을 받지 않으나 활성제의 종류에 따라 코팅층의 표면조직의 결정립 크기는 다르다. 코팅층의 조성은  $\text{NiAl}$ 이며, 크롬과 텅스텐은 zone I에서 전혀 관찰되지 않으며 zone I 직하에 집중되어 있다.

3. High-activity process의 경우 알루미늄 증착속도와 코팅층의 형성속도는 염화물계 활성제보다 불화물계 활성제가 pack 조성에서 알루미늄 분말의 첨가량에 더 큰 영향을 받는다. Low-activity process의 경우  $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{F} \approx \text{NH}_4\text{Cl}$  등의 순서로 Codep 합금분말의 첨가량 의존성이 크다.

4. 활성제의 종류와 첨가량에 관계없이 알루미늄의 증착속도는 시간의 평방근에 비례한다. 850°C에서 코팅처리한 high-activity process의 경우  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$  등을 활성제로 사용했을 때 알루미늄의 증착에 대한 parabolic rate constants,  $K_p$  값은 각각 9.2, 9.1, 4.7  $\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$  정도이다. Low-activity process의 경우 코팅처리 초기에는 활성제의 종류에 따라 parabolic rate constants는 달라지나 일정한 시간이 경과한 후에는 활성제의 종류에 관계없이 약 0.8  $\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1/2}$  정도의 값을 나타낸다.

5. High-activity process의 경우 알루미늄 증착에 필요한 활성화에너지는 활성제의 종류에 따라 달라지며,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  등의 경우 각각 약 8.2, 10.0, 12.4 Kcal/mole의 활성화 에너지가 필요하다. Low-activity process의 경우 활성제의 종류에 관계없이 알루미늄의 증착에 필요한 활성화 에너지는 약 12~14 Kcal/mole 정도의 값이 된다.

#### 5. 참고문헌

1. A. Mcminn, R. Viswanathan and C. L. Knauf, *Trans. ASM.*, **110**, 142(1988).
2. S. J. Grisaffe, "The Superalloys", C. T. Sims and W. C. Hagel, Editors, Chap. 12, John Wiley & Sons, Inc., New York(1972).
3. Committe on Coatings, Nat. Mat. Adv. Bd., Nat. Res. Council:High-Temperature Oxidation Resistance Coating, Nat. Acad. Sci./Nat. Acad. Eng., Wash., D. C.,(1970).
4. J. D. Gadd, J. F. Nejedlik, and L. D. Graham, *Electrochem. Technol.*, **6**, 307(1968).
5. A. R. Stetson, U. S. Patent 2,927,043(1960).
6. S. R. Levine and R. M. Caves, *J. Electrochem. Soc.*, **121**(8), 1051(1974).
7. B. K. Gupta and L. L. Seigle, *Thin Solid Films*, **73**, 365(1980).
8. N. Kandasamy, L. L. Seigle, and F. J. Pennisi, *Thin Solid Films*, **84**, 17(1981).
9. R. Streiff, J. M. N'Gandu Muamba, and D. H. Boone, *Thin Solid Films*, **119**, 291(1984).
10. G. W. Goward and D. H. Boone, *Oxidation of Metals*, **3**, 475(1971).
11. 최주, 김영도, 윤국한, 김현태, 유명기, 한국과학기술연구원 보고서, "초내열합금 및 단결정"(1992).
12. B. Nciri and L. Vandenbulcke, *Thin Solid Films*, **139**, 311(1986).
13. H. Brill-Edwards and M. Epner, *Electrochem. Tech.*, **6**, 229(1968).