

## 확산 알루미늄 코팅의 속도론적 해석

손희식\* 김문일

연세대학교 공과대학 금속공학과

\*국방과학연구소

## Kinetic Analysis of Diffusion Aluminide Coating

H. S. Sohn\* and M. I. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

\*Agency for Defense Development, Yuseong, Taejeon 305-600

### Abstract

A theoretical model which combines gaseous transport and solid state diffusion with the multi-component equilibrium at the gas/pack and gas/coating interfaces was used to study the kinetics of diffusion aluminide coating. The diffusion aluminide coatings were applied by pack cementation with Ni substrate under argon atmosphere in the high activity and the low activity pack containing  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{AlF}_3$  activator. On the basis of the process conditions, the suggested model allows the surface composition, the growth rate of coating layers and the aluminium concentration profiles in coatings to be calculated. In the case of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  activator, careful consideration was required in the analysis, because activator contains nitrogen and hydrogen as well as halogen element to activate the pack. A good agreement is obtained between the theoretical predictions and the experimental results.

### 1. 서 론

가스 터빈의 고온부품에는 일반적으로 Ni계 또는 Co계 초내열합금이 사용되고 있으나, 가혹한 외부 분위기로 인하여 부품에 산화 및 용융염 부식 현상 등이 나타나 심각한 문제가 발생할 수 있다. 따라서 이에 대한 방지책으로 여러 가지 보호코팅이 사용되고 있으며, 그 중 화학증착법(팩 세멘테이션, 가스상 알루미늄나이징)에 의하여 초내열합금 기지에 Al를 확산 침투시켜 표면에 금속간화합물(NiAl 또는 CoAl)층을 형성시키는 알루미늄이

코팅이 가장 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup>

팩 세멘테이션 공정은 코팅 원료로 작용하는 미세한 Al 분말(또는 Al 합금분말), 활성제로 작용하는 할로젠 화합물과 소결 방지제로 작용하는 불활성 충전제로 이루어진 팩(pack)이라는 혼합분말을 이용한다. 이 공정은 일반적으로 대기압 하에서 반 밀폐된 용기 내에서 행하여지며, 팩과 기지 표면 사이에 존재하게 되는 Al의 활동도 구배로 인해 Al이 기상의 할로젠 화합물의 형태로 이동하는 현상을 응용하는 것이다. 이때 나타나는 코팅 조직은 기지의 종류, 처리온도, 시간, 원료분말(Al source

or masteralloy)의 Al 활동도 및 활성제의 종류에 따라 달라지게 된다.

알루미늄아이드 코팅의 형성 과정은 다음과 같은 4단계로 나눌 수 있다. 그 단계로는 i) 팩 표면에서의 화학적 반응 ii) 반응물과 생성물의 가스상 이동 iii) 코팅 표면에서의 화학적 반응 iv) 기지 내의 고상 확산이다. 이때 가스/고체 계면에서의 반응은 여타의 단계보다 빨라 가스/고체 계면에서는 화학적 평형이 이루어진다고 생각되고 있다. 그러므로 코팅 공정은 가스상 확산과 고상 확산의 상대적 속도에 따라 제어된다.

이러한 알루미늄아이드 코팅 공정을 정밀하게 제어하고 응용성을 높이기 위해서는 코팅층의 형성기구에 대한 규명이 필요하게 된다. 따라서 가스 확산에 대한 Levine과 Caves의 연구<sup>2)</sup>와 고상 확산에 대한 Hickl과 Heckel의 연구<sup>3)</sup>를 시작으로, 알루미늄아이드 코팅의 형성 기구에 대한 여러 연구<sup>4-6)</sup>가 계속되어 왔다.

그러나 최근까지의 모델들은 코팅층 표면에서 Al 농도가 시간에 따라 일정하다고 가정하거나 또는 시간에 따른 코팅층 표면의 Al 농도를 실험적 측정에 의존하는 반 실험적 모델에 머무르고 있으며, 가스상 확산과 고상 확산의 직접적인 연계라는 면에서 일반성이 떨어지는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 확산 알루미늄아이드 코팅층의 형성 모델을

개량함과 동시에 반 실험적 요소를 제거한 이론적 모델을 제시하고, 여러 실험조건을 통하여 이를 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된 시편은 10×10×3mm형상의 순수 Ni로서, 전처리로 표면은 SiC 연마지로 #1000까지 연마하고 트리클로로에틸렌 및 아세톤 속에서 각각 10분간 초음파 세척을 하였다.

확산 알루미늄아이드 코팅은 팩 세멘테이션 공정을 이용하였으며, 그 과정은 다음과 같다. 팩 용기가 팩 내의 반응에 미치는 영향을 억제하기 위하여, 용기는 시편의 재질과 같은 Ni 재질로 제작하였다. 이 용기에 Al 원소의 원료분말, 활성제 및 불활성 충전제를 혼합한 팩 분말을 시편과 함께 장입하고, 용기를 관상로 내에 삽입하여 Ar 분위기 하에서 가열하였다. 이때 승온 및 냉각 속도는 각각 15℃/min와 10℃/min였다. 사용된 팩 분말은 원료분말로서 순수 Al(100메쉬) 또는 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>(100메쉬)를, 불활성 충전제로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(~10μm)를 이용하였다. 활성제로는 NH<sub>4</sub>Cl 또는 AlF<sub>3</sub>를 사용하였고, 알루미나 유발로 분쇄 후, -325메쉬의 입자를 이용하였다. 준비된 분말은 분말 혼합기에서 30분간 건식 혼합하여 실험에 사용하였다. 실험은 고 활동

Table 1. Experimental conditions for pack cementation

Experimental Condition		1	2	3	4
Classification		High activity process	High activity process	Low activity process	Low activity process
Temperature(℃)		850	950	1050	1050
Time(hrs.)		4	4	10	10
Pack composition	activator	4wt% NH <sub>4</sub> Cl	4wt% NH <sub>4</sub> Cl	4wt% NH <sub>4</sub> Cl	4wt% AlF <sub>3</sub>
	Al source powder	4wt% pure Al	4wt% pure Al	25wt% Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	25wt% Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
	inert filler	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (balance)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (balance)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (balance)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (balance)

도 및 저 활동도 공정<sup>7)</sup> 각각 2가지 조건에 대해서 실험하였으며, 공정조건은 Table 1에 나타내었다.

코팅 단면의 미세조직은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 코팅층 표면 및 코팅층내의 Al 농도분포는 EPMA를 이용하여 각각 면분석 및 선분석을 행하여 이론적 해석 결과와 비교 분석하였다. 정량분석에서의 경우 오차를 줄이기 위하여 NiAl(50at% Al) 합금을 표준시료로 사용하였다.

이론적 모델 구축에 사용된 기법은 먼저 가스상의 열역학적 평형분압 계산에서는 SOLGAS-MIX 컴퓨터 프로그램<sup>8)</sup>을 이용하였고, 그 평형분압에 따라 코팅층으로 유입되는 가스상 Al 유속의 해석은 관련된 반응식과 제한조건 등을 토대로 한 비선형 연립방정식을 세워 Newton-Raphson의 수치해석 방법을 이용하여 계산하였다. 이때 계산에 사용된 화학종들의 자유에너지 자료는 I. Barin의 자료<sup>9)</sup>를 이용하였다. 또한 고체내의 확산거동의 해석은 가스상 Al 유속을 경계조건에 이용하여 유한 차분법으로 계산하였으며, 이론적 모델에 의한 계산은 CRAY Y-MP2E/232기종의 슈퍼 컴퓨터에서 실행되었다.

### 3. 해 석

팩 세멘테이션 공정에 의한 알루미늄나이드 코팅 공정의 해석은 크게, i) 팩 내의 열역학적 평형분압 해석과, ii) 팩 내에 형성되는 Al 고갈영역(가스상 확산거리 또는 기체/코팅 경계층)<sup>2)</sup>을 통한 가스상의 Al 유속 해석, 그리고, iii) 고상내의 확산 거동 해석으로 나눌 수 있다. 각 단계별 해석 과정은 아래와 같으며, 본 연구에서는 팩 내의 생성가스가 용기 외부로 유출되는 양이 작다고 가정하여 이를 무시하였다.

#### 3. 1 팩 내의 열역학적 평형분압 해석

혼합분말로 이루어진 팩 내에서 일어나는 반응들은 매우 복잡하지만, 다상 성분계에 대한 열역학적

평형을 계산할 수 있는 SOLGAS-MIX 컴퓨터 프로그램<sup>8)</sup>을 이용하여 다양한 조건에 대한 평형 가스분압을 계산할 수 있다.

이 프로그램을 이용하여 금속 원료분말의 Al 활동도 (Fig. 1)<sup>10)</sup>와 실험조건 (Table 1)에 따른 입력조건으로부터 열역학적 평형분압을 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이때  $10^{-5}$ 기압 이하의 가스종은 제외하였다.  $NH_4Cl$  활성제를 사용한 실험조건 1, 2, 3에서는 고려할 만한 주요 화학반응 가스종이  $AlCl$ ,  $AlCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al_2Cl_6$ ,  $HCl$ ,  $H_2$ ,  $Ar$ 으로 나타났으며, 응축상으로는  $AlN$ 이 나타났다.  $AlF_3$  활성제를 사용한 실험조건 4에서는  $AlF$ ,  $AlF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $Al_2F_6$ ,  $Ar$ 이 주요 가스종으로 나타났으며, 응축상으로는  $AlF_3$ 가 나타났다.

$NH_4Cl$  활성제의 경우,  $AlF_3$  활성제와는 달리 활성작용을 하는 할로젠 원소이외에 반응성 원소로서 질소 및 수소가 첨가되므로 팩 내의 반응이 다소 복잡해진다. 먼저 수소의 첨가 효과 때문에 팩 내의 분위기가 초기의 아르곤 분위기에서 대부분 수소 분위기로 전환되는 것을 Table 2에서 알 수 있다. 둘째로 질소의 첨가 효과 때문에 나타나는 응

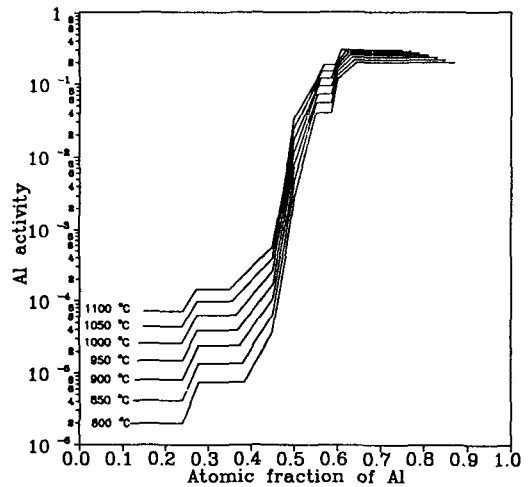


Fig. 1. Activities of Al as a function of the Al content for Ni-Al alloy at various temperatures.<sup>10)</sup>

Table 2. Thermodynamic calculations of the equilibrium composition of a Pack by SOLGAS-MIX under Ar atmosphere

Experimental condition	1	2	3	4
Species	Pressure(atm.)	Pressure(atm.)	Pressure(atm.)	Pressure(atm.)
<b>Gas phase</b>				
AlCl	$0.15004 \times 10^{-1}$	$0.44278 \times 10^{-1}$	$0.39065 \times 10^{-1}$	
AlCl <sub>2</sub>	$0.60693 \times 10^{-2}$	$0.13326 \times 10^{-1}$	$0.16357 \times 10^{-1}$	
AlCl <sub>3</sub>	0.13050	0.11326	0.11309	
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	$0.36342 \times 10^{-3}$	$0.10110 \times 10^{-3}$	$0.43274 \times 10^{-4}$	
AlF				$0.39558 \times 10^{-1}$
AlF <sub>2</sub>				$0.49222 \times 10^{-2}$
AlF <sub>3</sub>				$0.23395 \times 10^{-1}$
Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub>				$0.10566 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	0.84178	0.82314	0.82481	
HCl	$0.17400 \times 10^{-3}$	$0.41188 \times 10^{-3}$	$0.15468 \times 10^{-2}$	
Ar	$0.61090 \times 10^{-2}$	$0.54795 \times 10^{-2}$	$0.50861 \times 10^{-2}$	0.93107
<b>Condensed phase</b>				
AlN	$0.37420 \times 10^{-1}$	$0.37420 \times 10^{-1}$	$0.37420 \times 10^{-1}$	
AlF <sub>3</sub>				$0.21738 \times 10^{-1}$

축상의 AlN은 팩 내에서 다음과 같은 효과를 나타낼 것으로 판단된다.

AlN이 화학적으로 안정한 화합물이고 투입되는 질소가 활성원소의 형태로 첨가되므로, 코팅 공정 초기에 원료분말의 표면 부위에서 AlN이 급속하게 형성되고 Table 2에 나타난 바와 같이 투입되는 질소의 거의 전량이 AlN을 생성할 것으로 추정된다. 이로 인해 AlN의 형성은, i) 원료분말 내의 Al 중 일부를 소모하므로 코팅공정에서 사용되는 원료분말의 절대량을 감소시키며, ii) 팩 내의 가스와 원료분말과의 반응을 차단하는 효과를 나타낼 것으로 사료된다.

### 3. 2 가스상을 통한 Al 유속 해석

고 활동도 공정

팩에서 기지로 가스상을 통한 Al의 이동은 분위기 가스 내에서 가스상의 Al 할로젠 화합물들

의 확산에 의해서 일어난다고 가정된다. 각 가스종의 유속은 분압 차이 때문에 나타나는 가스 확산에 의한 기여와 화학반응으로 인한 가스종의 몰 수 변화 때문에 나타나는 가스의 흐름(flow)에 의한 기여의 합으로 나타낼 수 있다.

$$J_i = \left[ v \cdot P'_i - D \left( \frac{\Delta P_i}{\delta} \right) \right] / RT \dots\dots\dots (1)$$

여기서 J<sub>i</sub>는 기지표면에 평행한 면을 통한 x방향으로의 가스종 i의 확산 유속, v는 전체가스의 이동속도(bulk flow velocity), P'<sub>i</sub>는 가스종 i의 평균분압(P'<sub>i</sub> = (P<sub>i</sub><sup>s</sup> + P<sub>i</sub><sup>b</sup>)/2), D<sub>i</sub>는 분위기 가스에 대한 가스종 i의 확산계수, ΔP<sub>i</sub>는 P<sub>i</sub><sup>s</sup> - P<sub>i</sub><sup>b</sup>, δ는 가스확산거리(Al 고갈영역의 폭) 그리고 P<sub>i</sub><sup>s</sup>는 기지표면에서 가스종 i의 분압, P<sub>i</sub><sup>b</sup>는 팩에서 가스종 i의 분압이다.

원소성분 j의 유속은 분자종 i의 유속과 다음과 같은 관계가 있다.

$$J_i = \sum_{j=1}^m \lambda_{ij} J_j \dots\dots\dots (2)$$

여기서  $\lambda_{ij}$ 는 가스종  $i$ 에서 성분  $j$ 의 화학정량계수이다.

(1)식에서의 Al 고갈영역의 폭  $\delta$ 는 코팅 표면 근처에서 형성되며, Al이 팩에서 코팅층으로 이동됨에 따라 그 거리는 점차 증가하게 된다. 순수 Al을 원료분말로 사용하는 실험조건 1, 2의 경우, "3. 1"절에서 언급한 바와 같이 반응성이 낮은 AlN의 형성을 고려하면  $\delta$ 는 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\delta = \frac{\int J_{Al}^* \cdot dt}{(\rho_{Al}^{mole} - \rho_{AlN}^{mole})} \dots\dots\dots (3)$$

여기서  $J_{Al}^*$ 은 기상으로부터 코팅으로 이동하는 Al의 유속,  $\rho_{Al}^{mole}$ 는 팩 내에서의 Al 몰 밀도  $\rho_{AlN}^{mole}$ 은 팩 내에서 형성되는 AlN의 몰 밀도이다.

**저 활동도 공정**

저 활동도 공정의 경우 원료분말로서 합금분말 ( $Ni_2Al_3$ )을 사용하므로 저 활동도 공정과는 차이가 있다. 합금분말 중 Ni의 반응성이 낮고, Al이 반응으로 인하여 기상으로 소모되므로 결과적으로 원료분말의 조성변화가 나타난다. 이러한 조성변화는 Al 고갈영역 내에서 코팅 표면으로부터의 거리에 따라 분말 개개의 조성차이 즉 조성계적을 만들게 되고, 이때 나타나는 계적의 모양은 사용되는 원료분말의 합금 특성에 따라 복잡하게 된다. 이에 따라 Al 고갈영역 내에서 거리에 따라 가스의 분압구배가 직선적으로 변하지 않고 복잡한 양상을 띤다.

Wang과 Seigle<sup>11)</sup>은 Fe기지에 대하여 Al-Fe 합금분말을 원료분말로 사용한 팩 세멘테이션 공정에서, 원료분말이 단상을 유지하는 경우에 대하여 가스상 Al 유속을 해석한 바 있으나, 합금분말이 2상 구역이거나 2상 구역을 거치게 되는 경우는 해석이 불가능하다. 또한 Al 고갈영역 내에서 가스의 분압 구배가 직선적으로 변한다고 근사화하여 계산

한 결과와 큰 차이를 보여주지 않고 있다. 따라서 일반적으로 분압구배를 직선화한 근사화 모델을 큰 오차없이 적용할 수 있으며, 이 경우 (1)식을 수정 없이 적용할 수 있다.

이때 Al 고갈영역의 폭은 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\delta = \frac{\int J_{Al}^* \cdot dt}{(\rho_{Al}^{mole} - \rho_{AlN}^{mole}) - \frac{C_{Al}^s \cdot \rho_{Ni}^{mole}}{(1 - C_{Al}^s)}} \dots\dots\dots (4)$$

여기서  $C_{Al}^s$ 은 코팅층 표면에서의 Al의 농도 분율이며,  $\rho_{Ni}^{mole}$ 는 팩 내에서의 Ni의 몰 밀도이다. 한편  $AlF_3$ 를 활성제로 사용하는 실험조건 4의 경우는 AlN이 형성될 수 없으므로 (4)식에서  $\rho_{AlN}^{mole}$ 의 항이 삭제된다. 또한  $AlF_3$ 의 경우, Al고갈영역 이외에 고상인 활성제 고갈영역이 생성될 수 있으나<sup>12)</sup> 본 실험조건에서는 이 두 영역이 동일하다고 간주할 수 있다.

**NH<sub>4</sub>Cl 활성제**

(1)식과 (2)식으로부터 가스상을 통한 Al유속을 계산하기 위해서는  $P_{AlCl}^s, P_{AlCl_2}^s, P_{AlCl_3}^s, P_{Al_2Cl_6}^s, P_{HCl}^s, P_{H_2}^s, P_{Ar}^s$  및  $v$ 의 미지수 8개가 결정되어야 하며, 이는 수학적으로 8개의 독립 방정식을 요구한다.

표면에서의 관련 반응식을 세우고, 전체 압력이 1기압이며, 반응에 참여하지 않는 원소의 순 유속이 0이라는 조건을 이용하면 8개의 방정식을 얻을 수 있다. 이를 이용하여 가스상을 통한 Al 유속을 계산할 수 있으며, 그 관계식은 다음식으로 나타난다. 이에 대한 상세한 유도 과정은 참고문헌<sup>13)</sup>에 나타나 있다.

$$J_{Al} = (J_{AlCl} + J_{AlCl_2} + J_{AlCl_3} + 2J_{Al_2Cl_6}) \cdot \left(\frac{\epsilon}{l}\right) \cdot \alpha \quad (5)$$

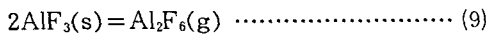
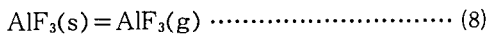
여기서  $\epsilon$ 은 공극률(porosity),  $l$ 은 굴절계수(tortuosity)로서, 팩 내부가 자유공간이 아니고 작은 분말입자로 충전된 공간이므로 도입된 보정상수이

며, 본 연구에서는  $\epsilon=0.7$ ,  $l=4$ 를 적용하였다.<sup>12)</sup>  $\alpha_n$ 는 “3.1”절에 언급된 AlN의 차단효과를 고려하기 위해 도입된 상수로  $1/3^{\epsilon}$ 을 적용하였다.

**AlF<sub>3</sub> 활성화**

NH<sub>4</sub>Cl에서와 마찬가지로 가스상을 통한 Al의 유속을 계산하기 위해서는 P<sup>s</sup><sub>AlF</sub>, P<sup>s</sup><sub>AlF<sub>3</sub></sub>, P<sup>s</sup><sub>AlF<sub>2</sub></sub>, P<sup>s</sup><sub>Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub></sub>, P<sub>Ar</sub> 및 v의 미지수 6개가 결정되어야 하며, 이는 수학적으로 6개의 독립 방정식을 요구한다.

코팅 표면에서 국부적인 화학적 평형이 일어난다고 가정하고, AlF<sub>3</sub>가 반응온도에서 고상으로 존재하므로 다음과 같은 표면반응은 dG=0이라는 조건을 만족시켜야 한다.



또한 전체 압력은 1기압으로 일정하므로

$$\sum_{i=1}^n \Delta p_i = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

반응에 참여하지 않는 원소의 순 유속은 0이 되므로

$$J_{Ar} = \left[ vP_{Ar} - D_{Ar} \left( \frac{\Delta P_{Ar}}{\delta} \right) \right] / RT = 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

상기한 (6)~(11)의 6개의 방정식과 코팅 표면에서 Al의 농도변화에 따른 활동도의 변화(Fig. 1), 열역학적 자료 및 “3.1”절에서 계산된 팩 내에서의 평형 분압을 이용하면 비선형 연립방정식을 풀 수 있게 되므로 8개의 미지수를 결정할 수 있게 된다.

그러나 상기한 (6)~(9)의 반응식은 코팅 표면에서 AlF<sub>3</sub>(s)의 생성을 예측하고 있다. 즉 AlF<sub>3</sub>(g)와 Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(g)는 Al 고갈영역 내에서 농도구배(분압구배)가 존재하지 않으므로, AlF(g)와 AlF<sub>2</sub>(g)의 유속으로부터 발생하는 코팅표면에서의 F의 순

방출량은 AlF<sub>3</sub>(s)의 석출물을 형성해야만 한다. 따라서 이러한 AlF<sub>3</sub>(s) 석출물의 형성으로 Al의 일부가 소모되므로 가스 이동에 의한 Al 유속 전부가 코팅 내부로 확산되는 것이 아니라는 것을 의미한다. 이때 AlF<sub>3</sub>(s) 형성 속도는 아래 식으로 표현된다.

$$J_{AlF_3} = J_F / 3 = [J_{AlF} + 2J_{AlF_2}] / 3 \quad \dots\dots\dots (12)$$

따라서 기상으로부터의 Al 유속은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$J_{Al} = (J_{AlF} + J_{AlF_2} - J_{AlF_3, ppt}) \cdot \frac{\epsilon}{l} \quad \dots\dots\dots (13)$$

**3.3 고상 확산 해석**

표면 농도가 일정하고 상호확산 계수가 일정한 경우 2 또는 3개의 코팅층에 대해서 각 상 내의 농도 궤적에 대한 해석 해는 알려져 있다<sup>14)</sup>. 그러나 팩 세멘테이션 공정에 의한 Fe 기지의 알루미늄이드 코팅의 경우, 코팅층 표면의 Al 농도가 시간에 따라 변하는 것으로 알려져 있으며<sup>6)</sup>, Ni 기지의 경우에서도 코팅 초기에는 표면조성이 일정하지 않다고 알려져 있다<sup>4)</sup>. 또한 가스상 알루미늄이드의 경우는 공정의 특성상 코팅층 표면에서의 조성이 일정하게 되지 않는다<sup>15)</sup>. 이와 같이 표면 농도가 일정하지 않은 상태 또는 Ni-Al 이원계 합금에서와 같이 상호확산계수가 조성에 따라 상당한 정도로 변하는 경우<sup>16)</sup> (Fig. 2)는 수치해석법의 도움이 필요하다.

본 연구에서는 Ni-Al 이원계 합금의 반 무한, 다상 확산에 대하여 해석하였으며, 수치해석 기법으로는 유한 차분법을 이용하였다. 이 경우 Ni-Al 이원계 상태도에 따르면 코팅 온도에서 생성 가능한 상은 액상의 Al, Ni<sub>2</sub>Al, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al 및 Ni 고용체로 5가지의 상이 가능하다.

코팅층 표면에서의 Al 농도는 가스상으로부터 코팅 표면으로 유입되는 Al 유속과 코팅 내부로 확산해 들어가는 Al 유속의 차이에 의해 결정되며,

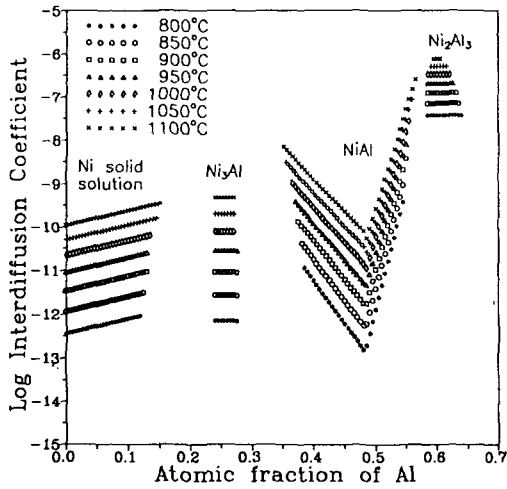


Fig. 2. Variations of the interdiffusion coefficient with concentration in the Ni-Al alloy at various temperatures.<sup>16)</sup>

그 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{(J_{Al}^s - J_{Al}^g)}{\partial x} \dots\dots\dots (14)$$

여기서  $J_{Al}^s$ 는 고체 내에서의 Al 유속,  $J_{Al}^g$ 는 기상으로부터의 Al 유속이다.

고상 내에서는 Fick 제 2법칙이 적용되며, 상호확산계수가 상수가 아닐 경우 다음 식으로 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + \left( \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \dots\dots\dots (15)$$

위의 기본식과 여러 보조 방정식을 이용하면 고상 내의 Al 확산거동을 해석할 수 있으며, 이에 대한 상세한 과정은 참고문헌에 나타나 있다<sup>13)</sup>.

상기한 확산 해석을 위해서는 “3.2”절에서 기술한 기상 Al 유속과 Ni-Al 이원계 합금에서 Al 농도에 따른 상호확산계수의 자료가 필요하며, Fig. 2는 본 연구에서 사용한 Ni-Al 이원계 합금에서의 상호확산계수를 정리하여 나타낸 것이다<sup>16)</sup>.

#### 4. 결과 및 고찰

Fig. 3과 4는 팩 내의 평형 가스분압, Al 농도에 따른 활동도 자료, 각종 공정조건 및 그에 따른 관련 화학 반응식을 토대로, 실험조건 1, 2 및 3, 4에 대해서 코팅층 표면에서의 Al 농도의 변화에 따른 기상 Al 유속을 계산한 결과이다. 고 활동도 공정인 실험조건 1, 2의 경우(Fig. 3)를 살펴보면, 코팅층 표면에서 Al 농도가 증가함에 따라 Al의 활동도가 증가하므로 Al 유속이 점차 감소함을 나타내고 있으며, 온도가 850°C에서 950°C로 증가함에 따라 Al 유속은 약 10배 정도 증가하는 결과를 보이고 있다. 저 활동도 공정 조건인 3, 4의 경우는(Fig. 4) 활성제 종류에 따라 Al 유속 변화 양상이 약간 다르게 나타나고 있으며, 코팅층 표면의 Al 원자분율이 0.5부근부터 Al 유속이 감소하기 시작하여 원료분말의 조성인 0.6에 접근함에 따라 급격하게 감소하고 있다.

코팅층 표면의 Al 농도는 기상 Al 유속과 고상내의 Al 유속과의 동적인 평형으로부터 결정된다. 이를 이용하여 “3.3”절의 해석방법에 따라 각 실험조건에 대한 코팅층내의 Al 농도 제적을 해석할 수 있다. Fig. 5는 이러한 해석결과를 실험결과와 비교하여 나타낸 것이다. 그림 상단에는 실험결과로 나타난 코팅층의 단면조직과 WDS 선분석 결과를 나타내었고, 그림 하단에는 계산에 의한 코팅층 내의 Al 농도제적을 나타내어 직접 비교가 가능하도록 하였다.

실험조건 1에 대한 Fig. 5(a) 상단의 조직사진을 보면, 표면 쪽의 넓은 한 개의 층과 내부 쪽의 좁은 3개의 층이 생성되어 있음을 알 수 있다. 이 각각의 경계면 양쪽에서 WDS 정량분석을 한 결과, 표면 생성층은 Ni-Al 이원계 상태도 상에서 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>의 조성범위를, 그 안쪽 두개의 층은 각각 Al-rich NiAl과 Ni-rich NiAl의 조성범위를 나타내고 있었고, 제일 안쪽의 층은 Ni<sub>3</sub>Al 조성범위

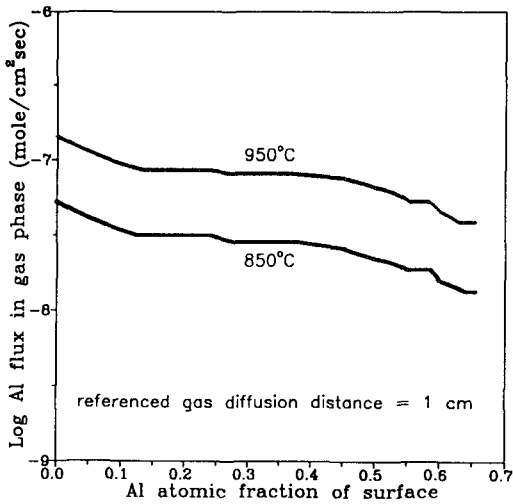


Fig. 3. Net instantaneous flux of Al in the gas phase as a function of the Al concentration at the coating surface for different temperatures; 4wt% Al, 4wt%  $NH_4Cl$

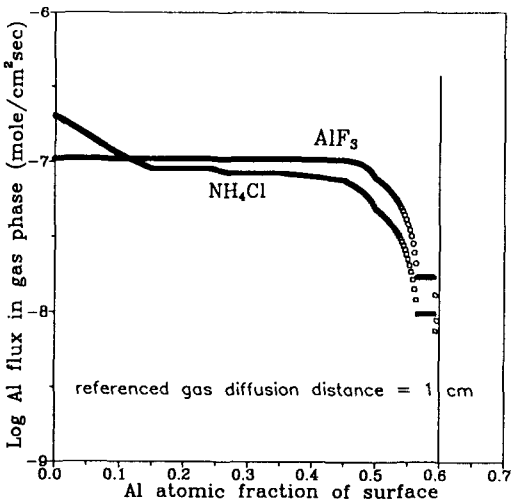


Fig. 4. Net instantaneous flux of Al in the gas phase as a function of the Al concentration at the coating surface for different activators at 1050°C; 25wt%  $Ni_2Al_3$ , 4wt% activator

에 해당하였다. 이는 다른 연구자의 보고<sup>3)</sup>와 일치하는 결과다. 이로부터 코팅층내의 각 생성층 두께와 경계면의 위치를 쉽게 알 수 있으며, 코팅층 내

부의 Al 농도 분포 경향은 WDS 선분석을 통해 알 수 있다.

실험조건 1에 대한 Fig. 5(a)에서 실험 및 해석 결과를 비교해 볼 때, 해석결과는 표면 형성상이  $Ni_2Al_3$ 층이고 그 두께가  $81\mu m$  정도임을 나타내고 있으며, NiAl층과  $Ni_3Al$ 층은 흔적 정도만이 형성된다는 것을 보여주고 있다. 이는 실험결과와 일치하고 있다. 또한 실험결과의 WDS 선분석 결과와 해석결과의 농도계적이 같은 경향을 보이고 있다. 같은 조건에서 온도를 950°C로 높인 실험조건 2의 경우(Fig. 5(b))도 해석 결과가 실험 결과를 거의 정확하게 예측하고 있으며, 온도의 효과로 인해 850°C의 경우보다 코팅층의 두께가 더 넓어지고 있음을 보여주고 있다.

$NH_4Cl$  활성제를 사용한 저 활동도 공정인 실험 조건 3의 계산결과(Fig. 5(c))는 실험조건 1, 2와는 달리 표면에  $Ni_2Al_3$  층이 형성되지 않고 Al-rich NiAl층이 형성되었음을 나타내고 있다. 이는 실험결과와 일치하는 것으로서, 상단의 조직사진에 의하면 코팅층 내에  $Ni_2Al_3$ 층이 형성되어 있지 않고 Al-rich NiAl층과 Ni-rich NiAl층이 고 활동도 공정에 비해서 상당히 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 또한 전체적인 농도 궤적의 모양과 NiAl층의 두께(Al-rich NiAl와 Ni-rich NiAl)도 해석결과와 실험결과가 근접함을 보여주고 있지만 해석결과의 NiAl층 두께가 실험결과보다 약 15% 작게 나타나 있다. 계산에 의한 표면 형성층의 두께가 실험결과보다 작다는 것은 기상으로부터의 Al 유속을 과소평가한 결과라고 볼 수 있으며, 그 원인은 다음과 같은 이유라고 생각된다. 즉, 순수 Al을 원료분말로 사용하는 고 활동도 공정에서는 Al 분말의 표면 부위에 AlN이 급속하고 균일하게 형성되어, "3.2"절에서 설명한 AlN의 차단효과에 대한 보정상수의 값(1/3.5)이 적절하다고 판단되나,  $Ni_2Al_3$  합금을 원료분말로 사용하는 저 활동도 공정에서는 Al의 반응성이 떨어지며, 또한 낮은 반응성을 가진 Ni의 영향으로 AlN이 표면에



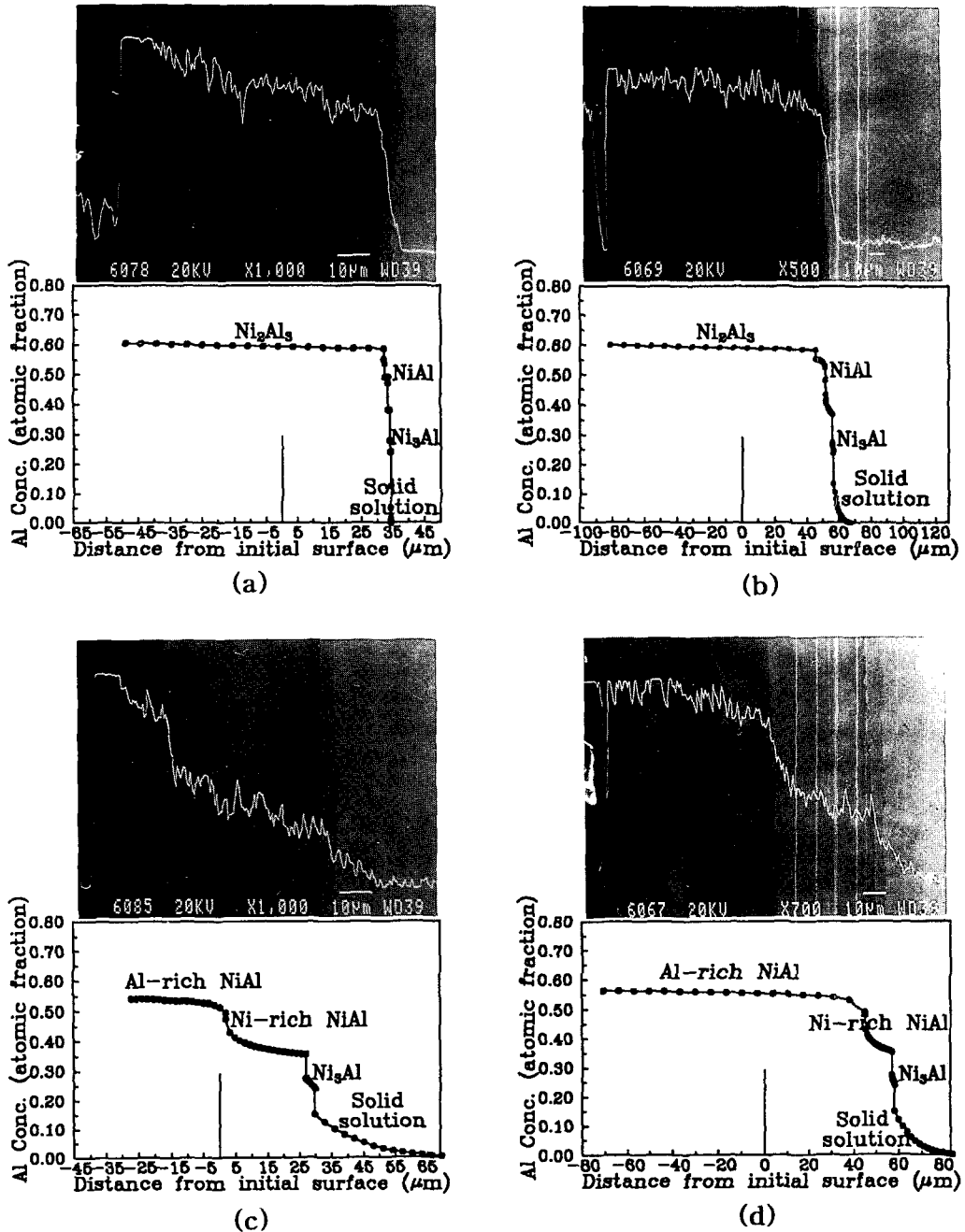


Fig. 5. Comparison of experimental WDS line-profiles and computed composition-profiles in the diffusion zone, aluminized with  
 (a) 4wt% Al, 4wt%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 92wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for 4 hrs. at 850°C  
 (b) 4wt% Al, 4wt%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 92wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for 4 hrs. at 950°C  
 (c) 25wt%  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , 4wt%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 71wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for 10 hrs. at 1050°C  
 (d) 25wt%  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , 4wt%  $\text{AlF}_3$ , 71wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for 10 hrs. at 1050°C

균일하게 형성되기 어려워 보정상수의 값이 1/3.5 이하가 되어야 할 것으로 생각된다.

그러나 해석결과와 실험결과를 비교해 보면, 전체 NiAl층의 두께에서 약간의 차이가 나는 것 이외에, 해석에 의한 Al-rich NiAl층의 두께는 실험결과를 과대평가하고 있으며, Ni-rich NiAl층은 반대로 실험결과를 과소평가를 하고 있다. 이러한 차이는 위에서 설명한 바와 같이  $\alpha$ 를 적절한 값으로 대체하여 전체 NiAl층의 두께가 실험결과와 일치한다고 해도 명확히 설명이 되지 않는다. 이러한 이유는 여러 가지가 있을 수 있지만, 다음의 설명이 가장 타당성이 있는 것으로 사료된다. 활성제로 사용한  $NH_4Cl$  화합물이 코팅 온도인  $1050^\circ C$ 에서 안정한 화합물로 존재할 수 없고, 처리온도가 비교적 고온이므로 처리시간 동안 활성 작용을 하는 할로젠 원소가 용기 외부로 유출하는 경향이 심할 것으로 생각된다. 따라서 코팅 처리시간이 증가함에 따라 기상으로부터 Al의 공급이 둔화되고, 이로 인해 코팅층 표면의 Al농도가 저하되어 코팅 초기에 빠르게 성장 중이던 Al-rich NiAl층의 성장이 둔화되어 나타난 현상이라고 판단된다. 즉 계산에 사용된 가정 중에 생성가스가 용기 외부로 유출하는 양을 무시한 가정이 충족되지 못함으로써 나타나 현상이라고 사료된다. 그러나 이와 같은 설명은 추가적인 실험적 검증이 필요하다.

따라서 이에 대한 간접적 검증으로 실험조건 3에서 활성제를  $AlF_3$ 로 대체한 실험조건 4의 실험을 행하였다. 이 경우는 활성제가 처리온도에서 고상으로 존재하므로 처리시간 동안 활성원소의 외부 유출로 인한 활성제 고갈 효과를 방지할 수 있으며,  $NH_4Cl$  활성제와는 달리 질소 투입의 효과가 나타나지 않기 때문에 보정상수의 영향이 제거될 수 있다고 판단되었다. 이 경우에 대한 해석 및 실험결과를 Fig. 5(d)에 나타내었다. 해석 및 실험결과를 비교해 보면, 계산된 NiAl층 두께가 실험결과보다 약 10%크게 나타나, 실험조건 3에서 기술한 전체 코팅층 두께의 과소평가 원인을 간접적

으로 증명하고 있다. 그러나 해석 및 실험결과 사이에 Al-rich NiAl층 및 Ni-rich NiAl층 두께에 대한 오차가 여전히 존재한다. 이는  $AlF_3$ 가 처리온도에서 고상으로 안정한 존재임에도 불구하고,  $1050^\circ C$ 의 온도에서는 가스상을 통한 활성원소의 외부 유출이 상당히 크다는 것을 암시한다. 또한 본 연구에서 인용한 Ni-rich NiAl에서의 상호확산계수가 과소평가되어 있어 오차의 원인으로 작용할 가능성도 배제할 수 없다.

한편, Fig. 2에서 알 수 있듯이 상호확산계수가 Al의 농도에 크게 의존하므로, 고체 내에서 코팅층 내의 Al 농도분포는 표면의 Al 농도에 큰 영향을 받는다. 또한 해석에 의한 코팅층내의 Al 농도 궤적을 단위 환산하여 시간에 대해 적분하면 시편내의 단위 면적당 Al의 축적량을 계산할 수 있고, 이는 코팅 실험 후 무게 변화량을 측정함으로써 검증될 수 있다. Table 3은 각 실험조건에 대하여 해석결과에 의한 코팅층 표면의 Al 농도, 단위 면적당 무게 증가량 및 주요 코팅층의 두께를 실험결과와 비교하여 나타낸 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 실험조건 3과 4에서 나타나는 약간의 오차를 제외하고는 해석결과에 의한 표면농도, 단위 면적당 무게증가량 및 주요 코팅층 두께가 실험결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

팩 세멘테이션 공정에 의해 Ni 기지에 확산 알루미늄 코팅층을 형성시킬 때, 공정 변수인 온도, 시간, 원료분말의 활동도 및 활성제 종류에 따라, 각종 물성치를 토대로 속도론적 이론 해석을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제안된 모델에 따른 계산 결과, 고 활동도 공정에서는 표면 형성상이  $Ni_2Al_3$ 이며, 저 활동도 공정에서는 표면 형성상이 NiAl임을 예측하였고, 이는 실험 결과와 일치한다.

Table 3. Comparison of theoretical predictions and experimental data for weight gain, surface composition and primary coating layer.

Experimental condition		1	2	3	4
Experiment	Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	14.8	28.0	11.8	21.0
	Surface conc. of aluminium (at%)	59.3	60.3	55.2	56.8
	Thickness of primary coating layer	80 $\mu$ m (Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> )	126 $\mu$ m (Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> )	65 $\mu$ m (NiAl)	114 $\mu$ m (NiAl)
Calculation	Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	16.0	27.0	11.0	26.0
	Surface conc. of aluminium (at%)	60.4	60.5	54.1	56.3
	Thickness of primary coating layer	81 $\mu$ m (Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> )	123 $\mu$ m (Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> )	54 $\mu$ m (NiAl)	127 $\mu$ m (NiAl)

2) 해석에 의한 코팅층내의 Al 농도 분포, 각 형성층의 두께, 코팅층 표면농도 및 시편의 무게 증가량은 실험결과를 잘 반영하고 있다.

3) 저 활동도 공정에서 해석 및 실험결과가 약간의 차이를 나타내는 이유는 코팅온도가 비교적 고온이므로 활성원소가 가스상의 형태로 외부 유출되는 정도가 심하기 때문이라고 판단된다.

4) 본 연구의 해석방법은 Ni 기지 외에 Fe 또는 Co 기지에도 적용가능하고, 확산침투 원소로서 Al외에 Cr, Si 등의 원소에 대해서도 쉽게 적용 가능할 것으로 판단되며, 가스상 확산 코팅 공정 등 다양한 확산 코팅 공정에 대한 확대 응용이 기대 된다.

## 참 고 문 헌

1. P. C. Patnaik : Materials & Manufacturing Processes, 4(1989) 133
2. S. R. Levine and R. M. Caves : J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1051
3. A. J. Hickl and R. W. Heckel : Metall. Trans., 6A(1975) 431
4. B. K. Gupta and L. L. Seigle : Thin Solid Films, 73(1980) 365
5. B. Neiri and L. Vandenbulcke : Thin Solid Films, 139(1986) 311
6. S. C. Kung and R. A. Rapp : J. Electrochem. Soc., 135(1988) 731
7. G. W. Goward and D. H. Boon : Oxid. Met., 3(1971) 475
8. G. Eriksson : Chemica Scripta, 8(1975) 100
9. I. Barin : Thermochemical data of pure sub

- stance, VCH, New York(1989)
10. A. Steiner and K. L. Komarek : Trans. TMS  
-AIME, 230(1964) 786
11. T. H. Wang and L. L. Seigle : Mater. Sci.  
Eng., A108(1989) 253
12. N. Kandasamy, L. L. Seigle, and F. J.  
Pennisi : Thin solid Films, 84(1981) 17
13. 손희식, 이인우, 김문일 : 열처리공학회지, 8  
(1995) 3
14. B. Nciri and L. Vandenbulcke : Surf. Tech-  
nol., 24(1985) 365
15. W. P. Sun, H. J. Lin, and M. H. Hon : Thin  
Solid Films, 146(1987) 55
16. S. Shankar and L. L. Seigle : Metall. Trans.,  
9A(1978) 1467