

팩 세멘테이션에 의한 Al 및 Cr의 동시 코팅

손희식*, 이윤제, 김문일

연세대학교 공과대학 금속공학과

*국방과학연구소

Codeposition of Al and Cr by pack cementation

Hee-Sik Sohn*, Yoon-Je Lee, Moon-Il Kim

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

*Agency for Defense Development, Taejon 305-600

ABSTRACT

The simultaneous addition of Al and Cr to the surface of Ni-and Fe-base alloy provides enhanced resistance to oxidation and corrosion in high temperatures. However, because of the large differences in thermodynamic stabilities of the volatile halides of Al and Cr, the codeposition of Al and Cr by halide-activated pack cementation is only possible for very specific, limited combinations of conditions. In this study, the experiments on the combinations of various metallic source powders and activators were conducted in order to obtain codeposition layers of Al and Cr on Ni with adequate composition by pack cementation. When Cr-Al masteralloy was used as a source powder, it was not easy to control Al and Cr content sensitively in the coating layers. On the other hand, when pure Cr and Al powder was used, β -NiAl layer containing about 20wt% Cr was obtained.

1. 서 론

가스 터빈 등에 널리 사용되고 있는 Ni계 초내열 합금의 경우, 산화와 고온부식 등이 심각한 문제를 야기시키고 있다. 이에 대한 방지책으로 합금 표면에 내산화성을 가지는 Al 또는 Cr을 표면에 확산 침투시키는 할로젠화합물-활성화 팩 세멘테이션(Halide-Activated Pack Cementation:HAPC)법이 가장 널리 사용되고 있다. HAPC법은 고온

에서 분말의 화학반응을 이용한 화학증착 공정이라 할 수 있으며, 각기 다른 역할을 하는 3가지 분말로 구성된 팩(pack)이라는 분말을 이용한다. 팩 분말은 금속 원소의 공급원으로 작용하는 원료분말(순수 금속분말 또는 합금분말), 활성제로 작용하는 할로젠화합물 및 소결방지제로 작용하는 불활성 충전제로 구성된다. 공정은 팩 분말 내에 시편을 장입하여, 불활성 분위기에서 700~1150℃의 온도로 일정 시간 동안 가열하는 과정으로 이루어진

다. 팩 내에서 원료분말은 활성제와 반응하여 가스상의 금속 할로겐화합물을 형성하며, 이러한 가스종들은 원료분말과 기지 표면 사이에 존재하는 금속의 활동도 차이 즉, 가스분압의 구배 때문에 기지 표면으로 이동한다. 이동된 가스종들은 기지 표면에서 분해와 교환반응 등에 의해 금속원소를 표면에 증착시키게 되고 결국 증착된 원소들은 기지와 상호확산을 일으켜 기지 표면에 특정한 상, 조성 및 미세구조를 가지는 코팅층을 나타나게 한다.

Al을 확산 침투시킨 알루미늄아이드 코팅은 가스 터빈의 작동 중에 발생하는 고온부식과 열응력에 저항성이 부족한 반면, Cr 확산 코팅층은 800°C 이상에서 크롬 산화물의 휘발성으로 인하여 산화에 대한 저항성이 부족하다. 따라서 산화와 고온부식에 대한 저항성 면에서, 표면에 Al과 Cr을 복합화시킨 코팅이 단일 원소 코팅에 비해 더욱 효과적이다. Al-Cr 복합 코팅은 고온에서 코팅 표면의 Cr의 손실을 방지하고, $Ni_3Al(\gamma)$ 의 안정성에 좋은 영향을 주어 산화 및 고온부식에 대해 우수한 특성을 보이는 동시에, 열응력에 대한 저항성도 향상시킨다고 보고되고 있다.¹⁾

Al-Cr 복합 코팅은 2단계 처리를 통하여 Galmiche와 Godlewska 등²⁾에 의해 개발된 바 있다. 이때 2단계 처리로는 전통적인 알루미늄아이드(Aluminizing)처리 후에 다시 크로마이징(Chromizing) 처리를 하는 것이다. 그러나 경제적인 관점에서 2단계 처리는 불리하므로, 1단계 처리에 의한 Al-Cr 동시 코팅이 여러 연구자들에 의하여 시도되었다.³⁾

내산화성 및 내고온부식성 면에서 Ni-Cr-Al 3원계 합금의 최적 조성으로는, Cr이 10~20wt.% 이상, Al이 10~20wt.% 임이 보고되었으며⁴⁾, 또한 일반적인 알루미늄아이드 코팅층에 Cr을 첨가한 경우도 산화 및 고온부식에 우수한 특성을 보여준다고 보고되고 있다⁵⁾. 따라서 위의 결과를 종합하여 보면, Cr이 10~30. wt.% Al이 10~30wt.% 범위의 코팅조성이 Ni계 합금에는 적당하다는 것

을 알 수 있다. 그러나 확산코팅 공정의 특성에 따라 고체 내에서 활동도의 구배가 생기므로 Fig. 1에 나타낸 3 원계 상태도⁶⁾에 따르면, 상기한 적정 조성범위를 만족시키면서, Al-Cr 동시 코팅층으로 형성될 수 있는 범위는 Fig. 1의 빗금 친 부위로 국한될 것이다.

따라서 본 연구에서는 원료분말로 Cr-Al 합금분말, 순수 Cr 분말, 순수 Al 분말 등의 다양한 조합 및 활성제의 적절한 선택을 통하여, 1단계 처리에 의한 상기 조성의 Al-Cr 동시 코팅 공정을 확립하고자 하였다.

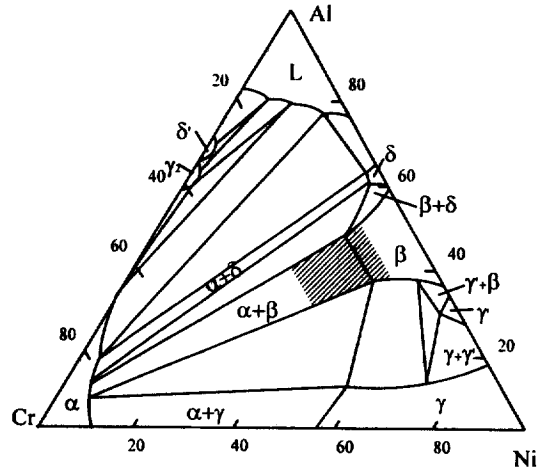


Fig. 1 The 1100°C isothermal section of Cr-Al-Ni⁶⁾.

2. 실험 방법

실험에 사용된 시편은 10×10×2.5mm형상의 순수 니켈로서, 전처리로 표면은 SiC 연마지로 #1000까지 연마하고, 트리클로로에칠렌 및 아세톤 속에서 각각 10분간 초음파 세척을 하였다.

Al 및 Cr을 동시에 코팅시키기 위한 팩 세멘테이션 공정은 다음과 같다. 인코넬 재질의 용기에 Al과 Cr의 원료분말, 활성제 및 불활성 충전제를 혼합한 팩 분말을 시편과 함께 장입하여, 그 용기를 스테인레스 재질의 내벽을 가진 관상로에 삽입한 후, 불활성 분위기 하에서 가열하였다. 이때 승

온 및 냉각속도는 각각 15°C/min와 20°C/min이었다.

사용된 팩 분말은, 원료분말로서 Cr-Al 합금분말(100mesh)과 순수 Cr 분말(200mesh) 및 순수 Al 분말(200mesh)을 조합하여 사용하였고, 불활성 충전제로는 Al_2O_3 (~250mesh)를 사용하였다. 활성제는 NH_4Cl , $NaCl$ 및 $CrCl_3$ 를 단독 또는 조합하여 사용하였으며, 가능한 한 미세하게 분쇄하여 사용하였다. 특히 사용된 Cr-Al 합금분말은 순수 Cr과 순수Al 분말에 활성제와 불활성 충전제를 혼합하여, 불활성 분위기에서 1000°C의 온도로 24시간 동안 반응시켜 제조한 후, 이를 실험에 사용하였다.⁷⁾

팩 분말의 배합비율로는 원료분말이 25wt.%, 활성제가 4wt.% 그리고 나머지는 불활성 충전제로 하였으며, 코팅은 1050°C에서 10시간 동안 Ar/5% H_2 분위기 하에서 처리하였다. 공정변수로서는 활성제의 종류, Cr-Al 합금분말 내의 Al 함량 및 원료분말의 배합비를 변화시켜 각 변수가 코팅층의 구성에 미치는 영향을 관찰하였다.

한편, 동시 코팅의 공정조건을 결정하는데 참고하기 위하여, 팩 내에서 생성되는 반응 기체종들의 평형분압을 계산하였으며, 이때 계산은 Eriksson에 의하여 개발된 SOLGAS-MIX 컴퓨터 프로그램⁸⁾을 이용하였다. 계산에 사용된 열역학적 자료는 I. Barin의 자료⁹⁾를 사용하였다.

Al 및 Cr 동시 코팅층의 단면 미세조직은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 코팅층의 조성은 Ni_3Al 및 $NiAl$ 을 표준시료로 하여 EDS를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Cr-Al 합금분말에 의한 동시코팅

순수 Cr 분말과 순수 Al 분말을 배합하여 원료분말로 사용할 경우, Al 관련 기체종들의 분압이 Cr 관련 기체종들의 분압보다 월등히 높기 때문에

동시 코팅이 불가능하고, Al만이 확산 침투된다는 보고가 있다¹⁰⁾. 따라서 Al 및 Cr의 동시 코팅층을 얻기 위해서는 Cr 관련 기체종들과 Al관련 기체종들의 분압이 비슷한 수준으로 유지되는 것이 필요하다. 이에 대한 해결책으로 원료분말로 Cr-Al 합금분말을 사용하여 Al 활동도를 낮춤으로서 동시 코팅층을 형성시키려는 연구가 시도되고 있다³⁾.

Cr-Al 이원계 합금의 경우, Al 활동도가 Roult의 법칙에 대해 심한 음의 편차를 나타내므로 적당한 조성의 합금을 선택하면, Cr 관련 기체종들과 Al 관련 기체종들의 분압을 비슷하게 유지할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 원료분말로 Cr-Al합금분말을 사용하여 Al 및 Cr동시코팅을 시도하였다.

먼저 원료분말로 Cr-Al 합금분말을 이용하여 원하는 조성의 동시 코팅층을 형성시키기 위한 적절한 공정변수를 도출하기 위하여, 팩 내의 평형 가스 분압의 계산을 SOLGAS-MIX 프로그램을 이용하여 수행하였다. 이때 평형 가스 분압의 계산에는 Cr-Al 이원계 합금에서 농도에 따른 Cr 및 Al의 활동도 자료가 필요하며, 이를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 사용된 자료는 Eldridge와 Komarek

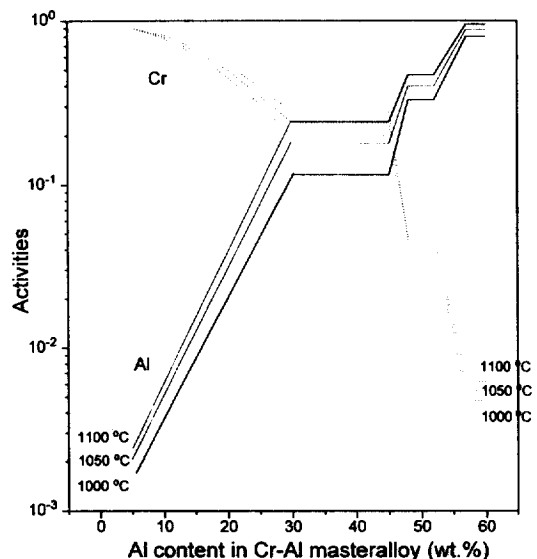


Fig. 2 Activities of Al and Cr as a function of the Al content for Cr-Al alloy

등의 연구 자료¹¹⁾를 외삽하여 온도별로 정리한 것이다.

Fig. 3, 4 및 5는 활성제를 변화시켰을 때, Cr-Al 합금분말 내의 Al 함량에 따른 가스종들의 평형분압을 계산한 결과이다. NH_4Cl 활성제를 사용하여 얻은 Fig. 3을 살펴보면, 원료분말 내의 Al 함량이 20wt.% 부근에서 AlCl_3 와 CrCl_2 의 가스분압이 거의 비슷한 수준을 유지하는 것을 알 수 있다. AlCl_3 의 가스종은 코팅층내로 Al을 증착시키는 작용보다 주로 생성된 Cl을 기지표면 외부로 배출하는 작용을 하므로 Al의 확산침투에 기여하는 역할은 작다. 이로부터 원료분말로 20wt.% Al 부근의 합금분말을 사용하면 Al 및 Cr 동시 코팅의 가능성이 높다고 판단할 수 있다. Fig. 4는 활성제를 NaCl 로 사용하였을 경우로서, 계산의 전범위에 걸쳐 Al 염화물의 가스분압이 Cr 관련 가스종들보다 크게 우세하여, 동시 코팅이 불가능하다는 것을 암시하고 있다. Fig. 5는 활성제를 CrCl_3 로 사용하였을 때의 계산결과이다. 계산결과에 의하면, 전반적으로 Al 염화물의 가스분압이 Cr 염화물의 가

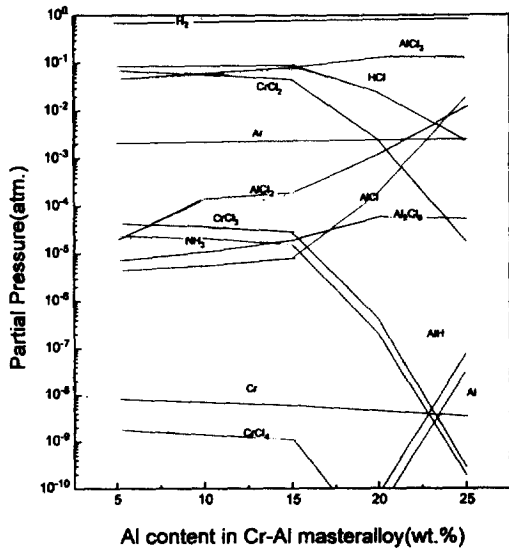


Fig. 3 Equilibrium partial pressures of gaseous species in NH_4Cl activated packs as a function of Al content in Cr-Al masteralloy; $\text{Ar}-5\% \text{H}_2$ atmosphere, 1050°C .

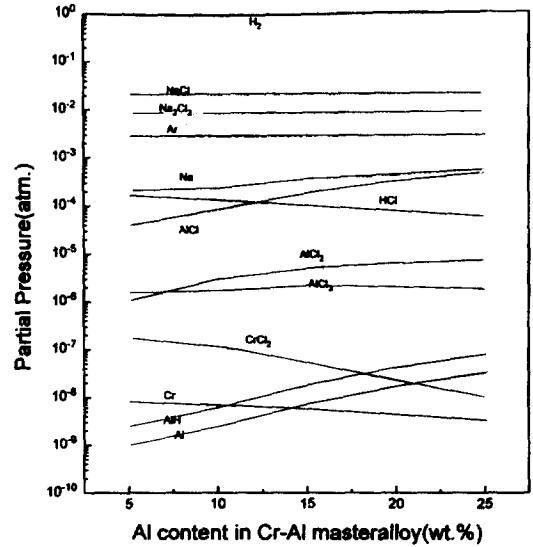


Fig. 4 Equilibrium partial pressures of gaseous species in NaCl activated packs as a function of Al content in Cr-Al masteralloy; $\text{Ar}-5\% \text{H}_2$ atmosphere, 1050°C .

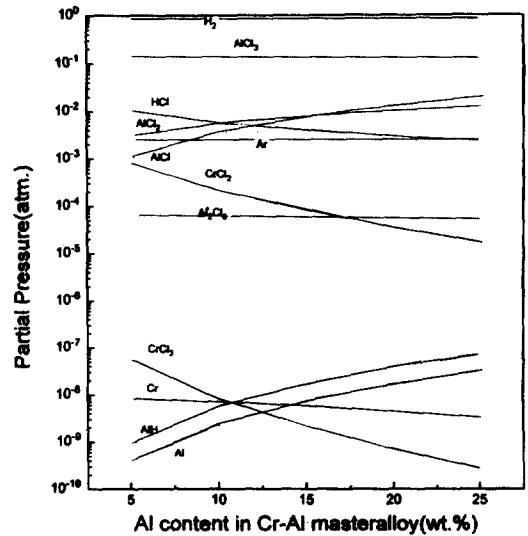


Fig. 5 Equilibrium partial pressures of gaseous species in CrCl_3 activated packs as a function of Al content in Cr-Al masteralloy; $\text{Ar}-5\% \text{H}_2$ atmosphere, 1050°C .

스 분압보다 우세하나, 합금분말 내의 Al 함량이 5wt.% 부근에서 CrCl_2 의 가스분압이 AlCl 및

AlCl₃의 가스분압과 근접함을 보여 주고 있다.

위의 계산 결과로부터, Al과 Cr의 동시 코팅이 가능한 조건으로는 NH₄Cl 활성화제의 경우 원료분말로서 Cr-20Al 부근의 합금분말이 적당하고, CrCl₃ 활성화제의 경우 Cr-5Al 조성 이하의 합금분말이 적당하다는 것을 알 수 있다.

위와 같은 이론적 검토를 검증하기 위하여, 각 활성화제에 대하여, 합금분말 내의 Al 함량을 2wt.%에서 25wt.%까지 변화시켜 코팅 실험을 행한 후, 코팅층 표면의 조성을 분석하였다.

Fig. 6은 NH₄Cl을 활성화제로 사용하여 동시 코팅을 하였을 때, 합금분말 내의 Al 함량에 따른 코팅층 표면의 조성을 나타낸 것이다. 분석결과에 의하면, Al 함량이 15wt.% 이하에서는 대부분 Cr만이 검출되고, Al의 경우 흔적만이 나타나고 있다. 그러나 Al 함량이 15wt.% 이상으로 증가함에 따라 Cr은 급격히 감소한 후, 흔적 정도만이 나타나며, Al은 반대로 급격히 증가하여 약 20wt.% 내외의 수준을 유지하고 있다. 이 결과에 따르면, 본 연구에서 달성하려는 코팅층 조성을 얻기 위해서는

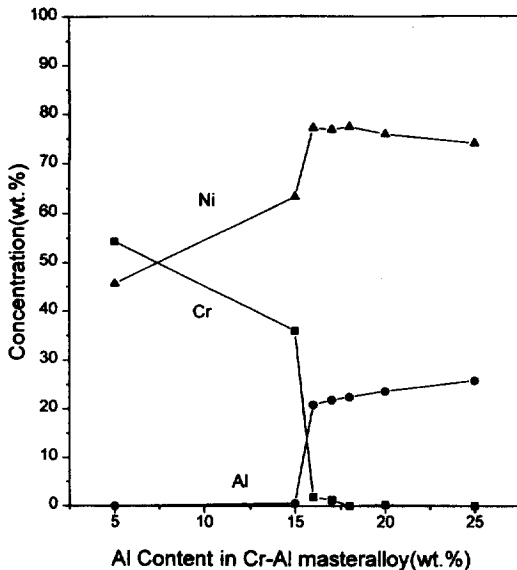


Fig. 6 Variations of surface concentration with Al content in Cr-Al masteralloy for Ni substrate Coated in NH₄Cl activated packs : Ar-5% H₂ atmosphere, 1050 °C, 10hrs.

합금분말 내의 Al 함량이 15wt.%와 16wt.% 사이인 것을 선택하여야 한다는 것을 추정할 수 있다.

Fig. 7은 NaCl을 활성화제로 사용하였을 때의 코팅 실험결과이다. 합금분말 내의 Al 함량이 5wt.% 미만에서는 코팅층 표면에서 Al 및 Cr 모두 흔적 정도만이 검출되었다. 분말 내의 Al 함량이 5wt.% 이상에서는, Cr의 경우 역시 흔적만이 나타났으나, Al의 경우는 상당량 확산침투하였음을 나타낸다. 이 결과는, 앞 절의 평형 가스분압의 계산에서 예측된 바와 같이 실험범위 내에서 Al 코팅이 우세함을 보여 주고 있다.

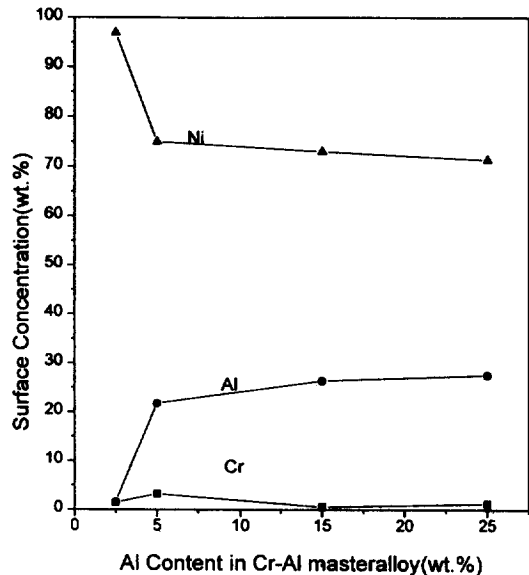


Fig. 7 Variations of surface concentration with Al content in Cr-Al masteralloy for Ni substrate coated in NaCl activated packs : Ar-5% H₂ atmosphere, 1050 °C, 10hrs.

Fig. 8에는 CrCl₃를 활성화제로 사용하였을 때의 실험결과를 나타내었다. 분말 내의 Al 함량이 증가함에 따라 코팅층 내의 Al 농도는 증가하고 있으며, 코팅층 내의 Cr 농도는 감소하고 있다. 또한, 이 그림으로부터 합금분말 내의 Al 함량이 4wt.%에서 코팅층 내의 Cr 및 Al 조성이 목표조성에 접근한 결과가 나타났으나, Cr의 함량은 만족할 만한 수준에는 도달하지 못하였다.

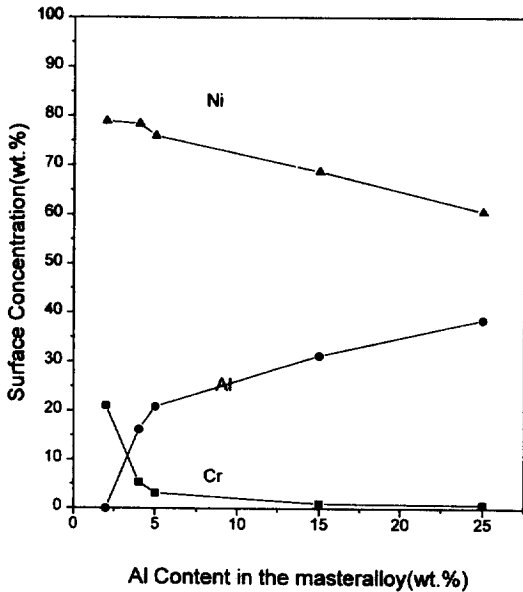


Fig. 8 Variations of surface concentration with Al content in Cr-Al masteralloy for Ni substrate coated in CrCl_3 activated packs : Ar-5% H_2 atmosphere, 1050°C, 10hrs.

3.2 순수 금속분말의 첨가 및 이종 활성제의 혼합 첨가의 영향

앞 절의 Fig. 6에서 8까지의 결과에 따르면, 적절한 활성제를 선택하고, Cr-Al 합금분말 내의 Al 함량을 조절하면, 코팅층 내의 조성을 어느 정도 제어할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 합금분말 내의 Al 함량을 미량 조절하여 코팅층의 조성을 목표조성에 부합시킨다는 것은 기술적인 면에서 용이하지 않으며, 공학적인 면에서도 바람직하지 않다고 판단된다. 따라서 목표조성에 근접한 조건에서, 코팅층 내에 부족한 원소를 증가시키는 방안으로, 팩 분말 내에 부족한 원소의 순수 금속분말(활동도:1)을 첨가한 실험과 이종의 활성제를 혼합한 실험을 행하여 그 효과를 분석하였다.

Table 1은 앞 절의 실험결과 중 목표조성 달성에 적합한 조건에서, 코팅층 내의 부족한 원소의 함량을 증가시키기 위하여 활동도가 1인 순수 금속분말을 첨가하여 실험한 후, 코팅층 표면의 조성을 분석

한 결과이다. 실험조건 1과 2는 코팅층 내에 Al의 함량이 부족한 상태로, 원료분말에 Cr-Al 합금분말 외에 추가적으로 5wt.%의 순수 Al 분말을 첨가한 결과 코팅층 내의 Cr 함량은 2wt.% 이하로 감소하였으며 Al 함량은 반대로 25wt.% 이상으로 증가하였다. 실험조건 3에서 6까지는 Cr의 함량이 부족한 상태로, 25wt.%의 순수 Cr을 첨가하여 실험한 결과, 코팅층 내의 Cr 함량이 소량 증가하였으며 Al의 함량은 현저히 감소하였다.

종합하여 보면, Cr-Al 합금분말을 원료분말로 사용하여 코팅층 표면에서 Al의 함량이 우세하게 나타난 경우, 팩 분말에 순수 Cr 분말을 첨가시키면, Cr의 함량은 코팅층 내에서 약간 증가하나, Al의 함량은 현저히 감소하였고, 반대로 코팅층 표면에서 Cr의 함량이 우세하게 나타난 경우, 팩 분말에 순수 Al분말을 첨가시키면, Cr의 함량은 현저히 감소되고, Al의 함량은 현저히 증가하는 경향이 있다. 이러한 경향은 Al 첨가효과가 Cr 첨가 효과에 비해 큰 것으로 나타났다.

Table 2는 합금분말의 조성이 95Cr-5Al, 85Cr-15Al일 경우, 활성제를 NH_4Cl 과 CrCl_3 그리고 NH_4Cl 과 NaCl을 각각 2wt.%씩 혼합하여 실험한 결과이다. 같은 합금분말의 조성에 대하여 Cr이 우세한 경우의 활성제와 Al이 우세한 경우의 활성제를 혼합하여 코팅층 내에서 Al과 Cr의 함량을 상호 보완하고자 하였으나, Table 2에 나타난 바와 같이 실험조건 1, 2, 3, 4 모두의 경우 Cr은 1~2wt.% 정도 검출이 되었고 Al은 15wt.% 이상 검출이 되었다.

3.3 순수 금속분말을 이용한 대체 공정

Cr-Al 합금분말을 Al과 Cr의 동시 코팅에 응용하려는 연구 추세에도 불구하고 “3.1”절과 “3.2”절의 실험결과에 따르면, Cr-Al 합금분말 내의 Al 함량 조절, 순수 금속분말의 보조 투입 및 활성제의 혼합으로 목표조성의 코팅층을 얻는 것이 용이하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 다음과 같은 점에 착안하여 Cr-Al 합금분말을 사용하지 않는

Table 1 Effect of addition of pure element to pack powder on the surface composition of coatings

NO.	Pack powder		State of coatings composition	Change of condition	Surface composition of coatings (wt%)			
	Activator	masteralloy			Cr		Al	
					Before change	After Change	Before Change	After change
1	NH ₄ Cl	85Cr-15Al	Cr rich	addition of 5wt% Al powder	35	2	trace	28
2	CrCl ₃	98Cr-2Al	Cr rich	addition of 5wt% Al powder	21	trace	trace	31
3	NH ₄ Cl	84Cr-16Al	Al rich	addition of 25wt% Cr powder	1	5	24	15
4	CrCl ₃	95Cr-5Al	Al rich	addition of 25wt% Cr powder	3	6	20	1
5	CrCl ₃	96Cr- 4Al	Al rich	addition of 25wt% Cr powder	5	17	16	trace
6	NaCl	85Cr-15Al	Al rich	addition of 25wt% Cr powder	0	3	26	16

Table 2 Effect of mixing of activator on the surface composition of coatings

NO.	Pack powder		State of coatings composition	Change of condition	Surface composition of coatings (wt%)			
	Activator	masteralloy			Cr		Al	
					Before change	After Change	Before Change	After change
1	NH ₄ Cl	95Cr-5Al	Cr rich	50%NH ₄ Cl	54	2	trace	27
	CrCl ₃		Al rich	+50%CrCl ₃	3		20	
2	NH ₄ Cl	85Cr-15Al	Cr rich	50%NH ₄ Cl	35	trace	0	15
	CrCl ₃		Al rich	+50%CrCl ₃	trace		30	
3	NH ₄ Cl	95Cr-5Al	Cr rich	50%NH ₄ Cl	54	trace	trace	25
	NaCl		Al rich	+50%NaCl	3		21	
4	NH ₄ Cl	85Cr-15Al	Cr rich	50%NH ₄ Cl	35	trace	0	16
	NaCl		Al rich	+50%NaCl	trace		26	

대체 공정을 시도하였다.

연구보고에 의하면⁹⁾, 팩 내에서 Al의 반응성이 Cr의 반응성보다 월등히 우수하다. 따라서 순수 Al과 순수 Cr을 이용하여 팩 세멘테이션 공정에 의한 코팅을 행할 경우, 거의 Al만이 반응을 하여 Al만이 코팅층 내로 유입될 것이다. 그러나 Al의 양이 소량이라면, 팩 내의 Al 분말은 반응으로 인하여 거의 전량 소모되어 팩 내에는 Cr 분말만이 잔존할 것이며, 그 후에는 이 Cr 분말이 반응을 하여 Cr 확산 코팅이 진행될 것으로 판단된다. 따라서 원료분말로서 순수 Al과 순수 Cr 분말의 적절한 배합을 이용한다면, 1단계 처리에 의해 Al 확산 코팅과 Cr 확산 코팅이 연속적으로 진행되어 코팅층의 조성을 원하는 조성으로 조절 가능할 것으로 예측되었다.

먼저 Al 분말의 투입량의 기준을 선정하기 위하여 다음과 같은 계산을 하였다. 기지(3cm²)에 약 100 μ m 두께의 NiAl 층이 형성되고, 팩 내에 투입되는 Al 전량이 기지로 유입된다는 가정하에서, 전체 원료분말의 양을 25wt.%로 고정하고, 소모되는 Al의 양을 계산하였을 경우, 본 연구에 사용된 실험조건에서는 전체 팩 분말 중 약 0.11wt.%이었다. 따라서 팩 분말 중, Al 분말의 투입량은 주위의 Cr 분말과 용기 등으로의 소실을 고려하여 금속 원료 분말의 투입량을(Al+Cr) 팩 분말의 25wt.%로 고정하고 Al 분말을 0.25wt.%로부터 점차 증가시켜 실험을 행하였다.

Fig. 9는 순수 Cr 분말과 순수 Al 분말을 NH₄Cl 활성제와 같이 혼합하여 동시 코팅 실험을 행한 후, Al 투입량에 따른 코팅층 내의 조성을 분석한 결과이다. 팩 내의 Al 분말량이 0.75wt.%까지 코팅층 내에 Al은 흔적 정도만이 검출되었으며, Al 분말량이 0.75wt.% 이상으로 증가함에 따라 코팅층에서 Al이 검출되기 시작하였다. Cr의 경우는 팩 내의 Al 분말의 투입량이 증가함에 따라 코팅층 내의 함량이 감소하는 경향을 보였다. 이 결과에 따르면, 팩 안의 Al 분말 투입량이 0.75wt.%

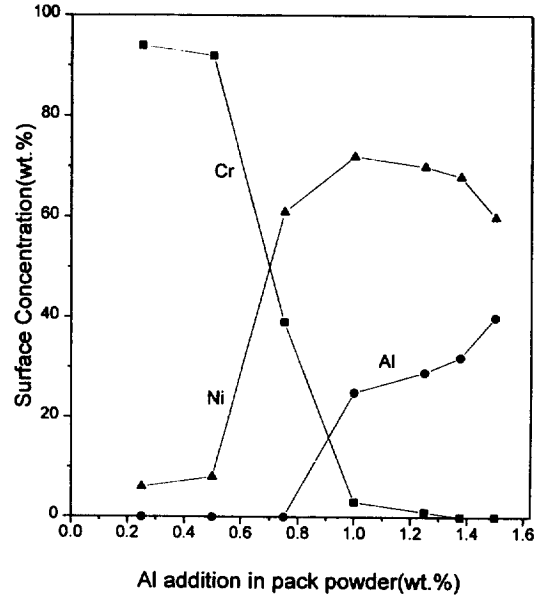


Fig. 9 Variations of surface concentration with pure Al content in pack powder for Ni substrate coated in NH₄Cl activated packs : Ar-5%H₂ atmosphere, 1050°C, 10hrs.

와 1.0wt.% 사이에서 목표치의 코팅조성이 달성될 것으로 예측된다. 한편 Al 분말의 투입량이 0.75wt.% 이하의 경우, 코팅층 표면에서 Al이 검출되지 않고, Cr의 함량이 우세한 코팅층이 형성된 이유는, 이상적인 경우에서 Al의 첨가량의 기준을 선정하였기 때문에, 팩 분말 내의 Al 분말이 대부분 주위의 Cr 분말과 용기 내부로 확산 소모된 것으로 생각된다. 즉, 실험방법에 언급한 바와 같이 순수 Al 분말과 순수 Cr 분말을 이용하여 Cr-Al 합금분말을 제조한 경우와 마찬가지로, 팩 분말 안의 Al 분말은 일차적으로 주위의 표면적 비가 큰 Cr 분말을 비롯하여, 용기 내부 등에 소모되었기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 10은 CrCl₃ 활성제를 사용하여 실험을 행한 결과이다. NH₄Cl 활성제와 마찬가지로 팩 분말 내의 순수 Al 분말의 함량이 0.75wt.% 이상부터 코팅층 내에서 Al이 검출되기 시작하였으며 Cr의 함량은 순수 Al 분말투입량이 증가함에 따라 점차

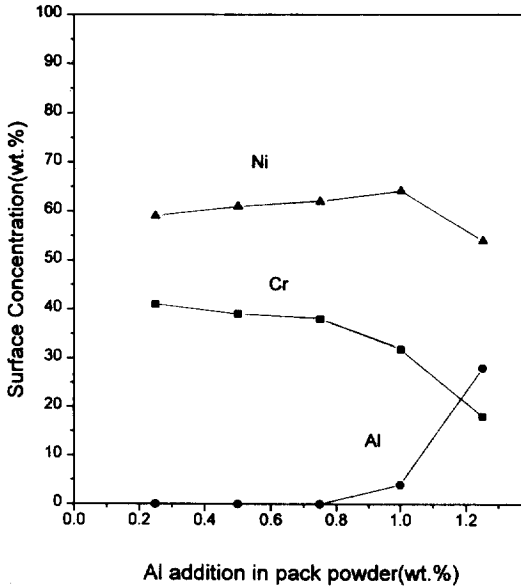


Fig. 10 Variations of surface concentration with pure Al content in pack powder for Ni substrate coated in CrCl₃ activated packs : Ar-5% H₂ atmosphere, 1050 °C, 10hrs.

감소하는 경향을 보였다.

결과 중, 팩 분말 내의 Al 함량이 1.25wt.%에서 18wt.% Cr과 28wt.% Al의 코팅층 조성이 나타났다. 이는 β상에 Cr이 고용된 상태로서 목표조성에 부합되는 결과이다.

Fig. 11은 Fig. 10에서 순수 Al분말 투입량이 0.75wt.%, 1.0wt.%, 1.25wt.%일 때의 단면조직을 나타낸 것이다. (a) 및 (b)의 경우 표면에 약 5μm 두께의 α상이 관찰되었다. 1.25wt.% Al인 (c)의 경우 상태도 및 Fig. 10으로부터 알 수 있듯이 표면 형성상이 약 18wt.% Cr(약 15at.%)을 고용한 NiAl 상이며, 그 하단으로 좁은 Ni₃Al 층이 형성되어 있다.

따라서 CrCl₃ 활성제를 사용하고 순수 Al 분말을 1.25wt.% 첨가하였을 때, 목표 조성을 가지는 약 30μm 정도의 NiAl 층을 얻을 수 있었다.

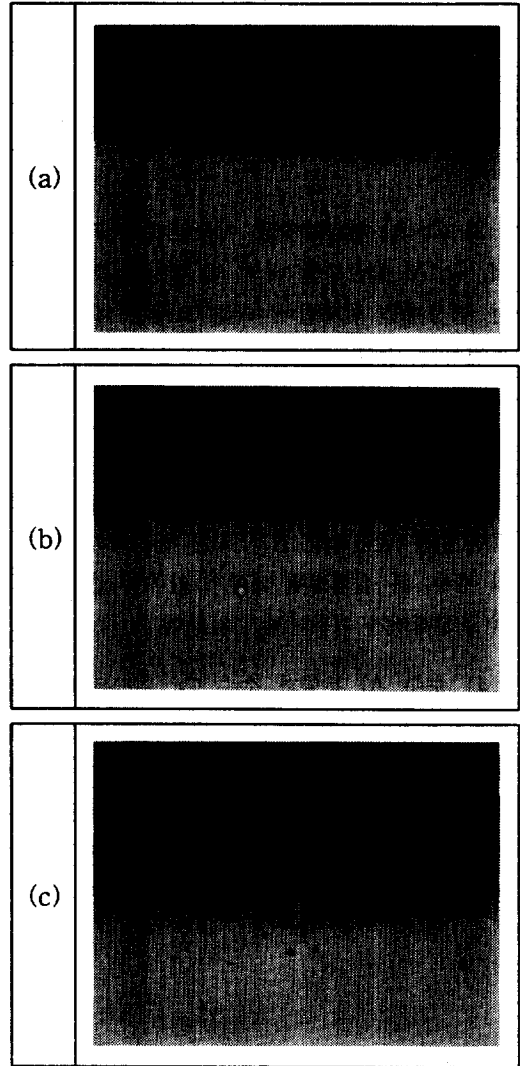


Fig. 11 Cross-sectional SEM micrographs of Ni coated in CrCl₃ activated packs ; Ar-5 % H₂ atmosphere, 1050, 10hrs.

- (a) 0.75wt% pure Al powder in pack powder
- (b) 1.00wt% pure Al powder in pack powder
- (c) 1.25wt% pure Al powder in pack powder

4. 결 론

1) Cr-Al합금분말을 이용하고 활성제로 NaCl을 사용했을 때에는 합금분말의 조성에 무관하게

Al이 우세한 코팅층이 형성되었으며, NH_4Cl 의 경우 15wt.%와 16wt.% Al 사이에서, CrCl_3 의 경우 2wt.%와 4wt.% Al 사이에서 Cr이 우세한 코팅층에서 Al이 우세한 코팅층으로 급격하게 천이하였다.

2) Cr-Al 합금분말을 이용한 동시코팅에 있어서, Cr-Al 합금분말 내의 Al 함량의 조절과 적절한 활성제를 선택함에 의해 코팅층 내의 조성을 조절하는 것이 가능하나, 코팅층 조성의 미세한 조절을 통하여 목표조성치를 달성하기는 용이하지 않았다.

3) 팩 분말 내에 Cr-Al 합금분말과 함께, 보조적인 순수 금속분말 첨가 또는 활성제의 혼합첨가의 경우, 본 실험범위 내에서 만족할 만한 코팅층의 조성제어가 이루어지지 않았다.

4) 순수 Al 분말과 순수 Cr 분말을 원료말로 사용하고 CrCl_3 활성제를 사용하여 동시 코팅처리를 행하였을 때, Al 분말의 투입량이 전체 팩 분말 중 1.25wt.% 부근에서 목표 조성범위를 갖는 (약 15at.% Cr) Al 및 Cr 동시 코팅층을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Bianco and R. A. Rapp : J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 4, 1993, pp. 1181~1190
2. E. Godlewska and K. Godlewski : Oxid. Met., Vol. 22, 1984, pp. 117~131
3. P. A. Choquet, E. R. Naylor and R. A. Rapp : Mater. Sci. Eng., Vol. 121, 1989, pp. 413~418
4. J. R. Nicholls, P. Hancock and L. H. Al Yasiri : Mater. Sci. Tech., Vol. 5, 1989, pp. 799~804
5. R. L. McCarron, N. R. Lindblade and D. Chaterji : Corrosion, Vol. 32, No. 12, 1976, p. 476
6. S. M. Merchant and M. R. Notis : Mater. Sci. Eng., Vol. 66, 1984, pp. 47~60
7. B. Nciri and L. Vandenbulcke : Thin Solid Films, Vol. 139, 1986, pp. 311~324
8. G. Eriksson : Chemica. Scripta, Vol. 8, No. 3, 1975, pp. 100~104
9. I. Barrin : Thermochemical Data of Pure Substance, VCH, New york, 1989
10. R. Bianco, M. A. Harper, and R. A. Rapp : J. Mater., Vol. 50, 1991, pp. 68~73
11. J. Eldridge and K. C. Komarek : Trans. Met. Soc., Vol. 230, 1964, pp. 226~231