

## Al 확산피복층의 고온 내식성에 미치는 후열처리와 B첨가의 영향

김태원, 윤재홍, 이재현, 김현수\*, 변응선\*\*

창원대학교 공과대학 금속재료공학과  
 \* 동북공업기술연구소 환경재료 연구실  
 \*\* 한국기계연구원

## Effect of the Heat treatment and Boron on the Hot Corrosion Resistance of the Al Diffusion Coating

T. W. Kim, J. H. Yoon, J. H. Lee, H. S. Kim\*, E. S. Byun\*\*

Department of Metallurgy and Materials Science,  
 Changwon National University, Changwon 641-773, Korea  
 \*High-Performance Materials Section, Tohoku National  
 Industrial Institute, Sendai 983, Japan  
 \*\*Korea Institute of Machinery & Materials (KIMM),  
 Changwon 641-010, Korea

### Abstract

The Ni base superalloy Mar-M247 substrate was aluminized or aluminized after boronizing by the pack cementation under Ar atmosphere. The hot corrosion resistance and after-heat-treatment effect of aluminized specimens were studied by the cyclic hot corrosion test in  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$  molten salt. XRD analysis showed that the  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  phase was formed between the coated layer and substrate below 1273K but the NiAl phase above 1273K. The peak of the NiAl phase was developed after heat treatment. Corrosion test showed that corrosion resistance of the specimen with the NiAl phase was better than that with the  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  phase. Corrosion resistance could be improved by heat treatment to form ductile NiAl phase, where cracks were not formed by thermal shock on coating layer. Moreover, it appeared that heat treatment played a role to improve corrosion resistance of Al diffusion coating above 1273K. The existence of boron in the Al diffusion coating layer obstructed outward diffusion of Cr from the substrate, and it influenced on corrosion resistance of the coating layer by weakening adherence of the oxide scale.

## 1. 서 론

오늘날 가스터빈 엔진은 항공기 및 선박추진체 그리고 발전기 등에 널리 사용되고 있으며 고온산화 및 고온부식환경하에서 사용되기 때문에 그 구성부품의 내구성이 터빈 엔진수명에 절대적인 영향을 주고 있다. 따라서 엔진구성부품의 이러한 요구되는 표면 특성을 향상시키기 위하여 새로운 고온재료의 개발과 표면개질기술이 지속적으로 발전되어 왔다. 그래서 현재는 터빈엔진의 사용 내구한도가 코팅기술에 의하여 결정되는 시점에 이르렀다.

이러한 각종 터빈엔진부품의 내열, 내산화, 내식성 향상을 위한 보호코팅 기술은 크게 Pack Cementation법에 의한 Diffusion coating법과 대기 또는 감압 용사코팅(각각 APS, LPPS), EB-CVD 등에 의한 Overlay Coating법으로 구분<sup>1)</sup>할 수 있다. 그러나 아직까지 국내에서는 LPPS, EB-PVD 기술의 적용사례는 거의 찾아볼 수 없고 주로 pack-cementation과 대기용사(APS)법이 적용되고 있는 실정이다. 특히 Diffusion Coating법은 비록 초기에 개발된 오래된 기술이지만 간편한 처리방법과 낮은 처리비용, 뛰어난 모재와의 밀착성과 높은 내마모성 등의 장점 때문에 지금까지도 각종 터빈엔진의 보수공정 등에 널리 적용되고 있는 기술이기도 하다. 또한 Inconel 계열의 고온산화 환경하에서 사용되는 Superalloy는 생산공정중에 이미 Aluminizing 처리가 이어 실시되어 수명이 크게 향상되고 있다. 그러나 터빈엔진의 동역과 정역에 널리 사용되고 있는 Mar M 247 Superalloy의 내구성 향상을 위한 표면 기술 개발에 관한 연구는 거의 찾아 볼 수 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 MarM-247 Superalloy에 대하여 Pack Cementation법에 의한 Al diffusion coating처리를 하고 이어서 코팅층의 취성을 없애기 위한 후 열처리를 실시하여 이들 처리 공정이  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 용융염중에서의 부식성향상에 미치

는 각종 영향에 대해 조사하고자 하였다. 또한 Multi Component 표면침투 확산처리의 효과를 조사하기 위하여 Boronizing 후 Aluminizing처리를 실시하여 같은 분위기 하에서 내식성 변화를 조사해보고자 하였다.

## 2. 실험방법

시편은 MarM-247모합금을 고주파 진공 유도용 헤로에서 채용해한 후, 10mm×10mm×2mm로 가공하고 SiC paper #1000번까지 polishing 한 후 아세톤에 10분간 초음파 세척하여 시편을 준비하였다. 본 합금의 조성은 Table 1에 나타내었다.

시편의 열처리 조건은 미국항공규격에 나타난 시효열처리 및 일방향용고재료의 표준시편의 열처리 조건<sup>2)</sup>을 그대로 적용하였다. 용체화처리는 국부적인 용융을 피하고  $\gamma'$ 상의 고용도를 더욱 높이기 위해서 Ar 분위기 중에서 3단계(1225°C/4hr + 1245°C/3hr+1260°C/2hr+공랭)로 열처리를 실시하였다.

Al 확산 피복처리는 30mm×30mm×30mm부피크기의 스테인레스제 용기내에서 pack 분말(Al,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )과 처리시편을 넣은 다음 Ar분위기의 판상

Table 1 Chemical composition of the Mar-M 247 (wt%)

C	0.15
Cr	8.3
Co	10.0
W	10.0
Mo	0.7
Ta	3.0
Al	5.5
Ti	1.0
Hf	1.5
B	0.015
Zr	0.05
Ni	Balance

로에서 가열처리하여 적절한 두께의 Al확산피복층을 얻었다.

Al확산피복처리의 처리온도와 시간의 영향을 살펴보기 위해서 1173, 1223, 1273, 1323K에서 각각 1, 5, 10, 15, 20시간씩 Aluminizing처리하였다. 그리고 Al확산피복층과 모재사이에 Boron을 1차적으로 확산피복시켜 높은 정도의 내부층을 형성시킨 후 2차적으로 Al확산피복시켜 표면 Aluminizing층과 모재사이의 급격한 온도 저하에 따른 박리 현상을 억제함과 동시에 이때에 형성된 B-Al-Ni금속간 화합물상들의 내고온 산화특성에 미치는 영향을 조사하였다. 처리조건으로 Boronizing 처리는 Ecabar #1 Powder (Degusa사, 독일)를 사용해서 1173K에서 5시간 동안 Ar분위기에서 실시하고 이어서 다시 1273K에서 10시간 동안 Al을 확산피복처리하여 시편을 준비하였다.

그리고 이렇게 만들어진 시편을 각각 1273K에서 5시간동안 또다시 Ar분위기에서 후열처리하여 그 영향을 살펴보았다.

내부식특성은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{NaCl}$ 을 3 : 1로 혼합한 혼합용융염<sup>3,4)</sup>을 1회에 5g씩 사용하여, 1173K에서 23시간 가열한 후 상온에서 1시간 유지하여 시편의 무게 변화를 측정하는 반복 용융염 침지실험을 통하여 평가하였다. 이때 냉각된 시험편 표면에 묻어 있는 응고된 용융염은 끓는 물에 충분히 용해시킨 후 아세톤에서 10분간 초음파 세척하여 무게변화를 측정하였다.

Al확산피복한 시편과 부식시험후의 시편의 단면의 조직변화를 조사하기 위하여 SEM과 OM으로 관찰하였다. 그리고 표면으로부터  $10\mu\text{m}$ 에서  $10\mu\text{m}$  간격으로 단면의 경도분포를 Micro Vickers Hardness tester로 측정하였다. 그리고 Al확산피복처리의 조건 변화에 따른 표면 생성상의 변화를 알아보기 위해서 Mo target의 XRD로 분석하였으며, 부식전후의 조성변화를 살펴보기 위해서 EPMA로 분석하였다

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Aluminizing 조건

일반적인 Pack Cementation에 의한 Al확산피복처리에 사용하는 분말은 피복제인 Al 분말과 충전제인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말과 활성제인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 분말을 적절한 비율로 혼합하여 만들어진다. 본 실험조건외 가장 효율적인 Aluminizing제의 조성을 결정하기 위하여 Al의 함량을 30 wt%로 고정시키고  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 양을 0wt%에서 6wt%까지 변화시켜 1323K에서 5시간동안 Aluminizing처리를 실시하여 Fig. 1에서 나타낸 것과 같은 결과를 얻었다.

활성제인  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 양이 0%에서도 약  $40\mu\text{m}$ 의 피복층을 얻을 수 있었는데 이것으로 보아 Al분말 단독의 피복도 가능한 것임을 알 수 있다.

그리고 Al의 최적 첨가량을 구하기 위해서 4wt%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 에 Al함량을 1wt%에서 30wt%까지 변화시켜 피복층의 두께의 무게변화를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Al함량이 15wt%부터 두께 증가의 기울기가 완만해져서 약 25wt%일 때 정점을 이루고 있다. 따라서 이상의 결과를 종합하

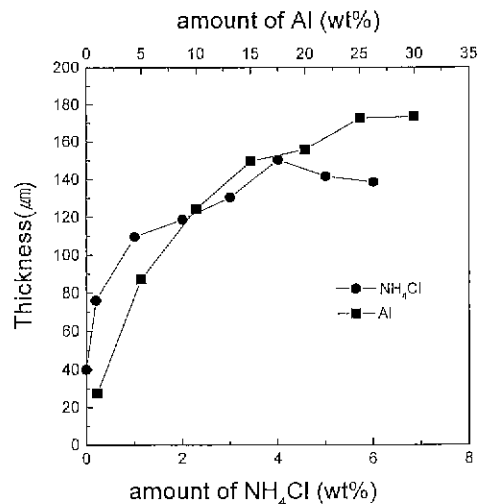


Fig. 1 Variations of the alumina layer thicknesses with amounts of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and Al powder

여 pack cementation에 의한 Al확산피복처리의 최적의 처리조건은 25wt%-Al, 4wt%-NH<sub>4</sub>Cl, 71wt%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성으로 최종 결정하였다.

Al확산피복처리에 미치는 온도와 시간의 영향을 더욱 자세히 속도론적으로 검토하기 위하여 1123~1323K의 온도에서 1, 5, 10, 15, 20시간 Al확산피복처리한 후의 Al확산피복층의 두께변화를 Fig. 2에 나타내었다. 시험초기에 급격한 피복층의 두께증가가 있는 후 시간이 증가함에 따라 완만하게 Al확산피복층의 두께가 증가하였는데, 이것은 먼저 Al확산피복층을 통한 Al확산이 표면에 석출한 순수 Al의 방해를 받기 때문이라고 생각되며 또 하나의 이유는 Al확산피복이 부분적으로 활성 AlCl<sub>3</sub>(g)의 표면촉매기상 환원반응에 의한 것<sup>5,6)</sup>이기 때문에 실험이 진행될수록 실험초기에 비해 활성제인 NH<sub>4</sub>Cl이 열분해에 의해 그 양이 줄어들어서 자연히 활성 AlCl<sub>3</sub>(g)의 생성량이 줄어들던 것도 하나의 이유라고 사려된다.

3 2 피복층의 단면 미세조직

Photo. 1의 a)는 1323K에서 20시간 Al확산피복

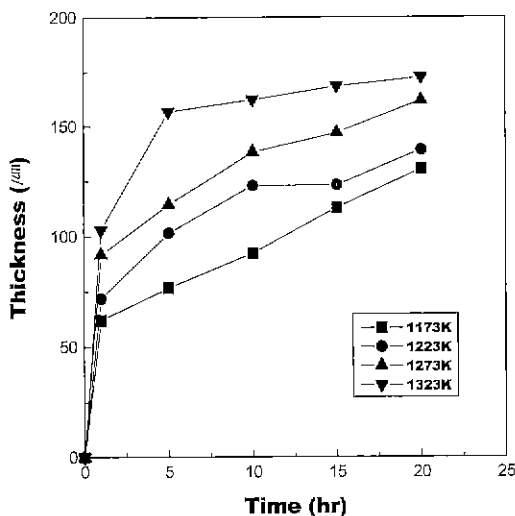


Fig 2 Variations of the aluminum layer thicknesses with various treatment temperatures and times

처리한 시편의 단면 조직을 나타낸 사진이다. 코팅층은 확산층과 피복층으로 구성되어 있음을 알 수 있고, 피복층의 표면쪽에는 기지로부터 확산한 탄화물, substrate phase등의 미고용 석출물들이 분산되어 있음이 확인된다<sup>7)</sup>. 그리고 이때 확산층의 두께는 약 25μm이고 피복층의 두께는 약 150μm이었다. 사진 b)는 이 시편을 1273K에서 10시간 동안 후열처리한 시편인데 사진 a)와 큰 차이는 보이고 있지 않았으나 확산층의 두께가 약 45μm정도로 두꺼워졌다. 사진 c)는 1173K에서 5시간동안 Boronizing처리 후에 Al확산피복한 시편의 단면 사진인데 피복층의 기운데에 층상의 Boron화합물

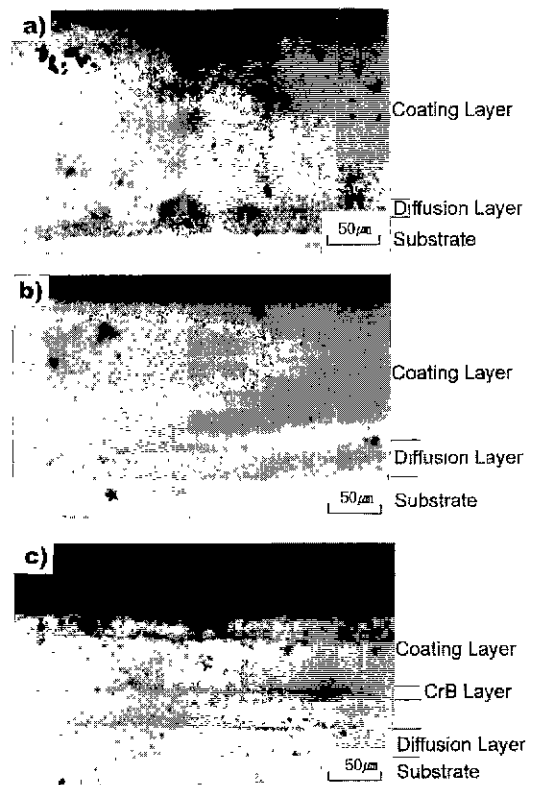


Photo 1 Optical micrograph of aluminized specimens with various conditions (a) Aluminized at 1323K for 20hrs. (b) after heat treatment at 1273K for 10hrs (a) (c) Aluminized at 1273K for 10hrs after boronizing at 1173K for 5hrs

이 존재하고 있는데, 이것은 위의 그림 6에서 XRD로 상분석을 실시한 결과 CrB층임을 알 수 있었다.

### 3. 3. 피복층표면의 XRD분석과 단면경도분포

피복층표면에 생성된 상을 조사하기 위하여 피복층 표면에 대한 XRD분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1173K에서 1시간 Al확산처리한 시편은  $Ni_2Al_3$ 상이 존재하였으나 처리시간이 길어질수록  $Ni_2Al_3$ 상으로부터 NiAl상으로 생성물질이 바뀌어 감을 알 수 있다. 일반적으로 1260K를 기준온도로 볼 때 1260K이하의 온도에서 Al확산처리한 시편은 약한  $Ni_2Al_3$ 상이 생성되고, 이 온도이상에서 Al확산처리하게 되면 NiAl상이 생성된다고 한다<sup>8)</sup>. 그러나 본 실험에서는 1173K에서도 어느 정도 처리시간이 길어지면 비록 peak의 강도는 약하나 소량의 NiAl상이 생성되고 있음을 알 수 있었다. 이것 역시 Al확산침투가 진행될 때 처리시간이 길어짐에 기인한 시편표면으로의 Al의 공급이 줄어들기 때문인 것으로 사려된다. 다른 온도에서의 Al확산침투처리한 시편 표면에 대한

XRD분석결과도 1173K의 것과 유사한 peak를 나타내지만 처리 온도가 증가할수록 피복처리시의 초기에 초기에 나타났던  $Ni_2Al_3$ 상의 상대 peak 강도가 작아지고 있으며 1323K에서는 비록 1시간 Al 확산피복처리한 시편표면에서도 비교적 강한 NiAl상의 피크가 나타나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 1123K에서 1시간부터 20시간까지 각각 Al확산피복처리한 시편들의 단면 경도분포변화를 나타낸 것이다. 약 Hv 350의 시편기지 경도값보다 Al확산피복층의 경도값이 훨씬 높게 나타나고 있고 Al확산피복시간이 길어질수록 피복층의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있다. 또한 Al확산피복처리시간이 짧은 1시간에서 5시간까지 처리한 경우의 최대 단면경도값이 Al확산피복처리 시간이 10시간 이상인 Al확산피복층의 경도값보다 높게 나타나고 있다. 이것은 XRD의 결과와도 일치하는 것으로 Al확산피복처리 초기에 생성된 피복층은 어느 정도 높은 경도값을 나타내는 취성이 있는  $Ni_2Al_3$ 상이 생성되기 때문에 1시간에서 5시간까지 처리한 시편단면의 Al 피복층에 대한 경도가 높게 나타나고 있는 것으로 사려된다.

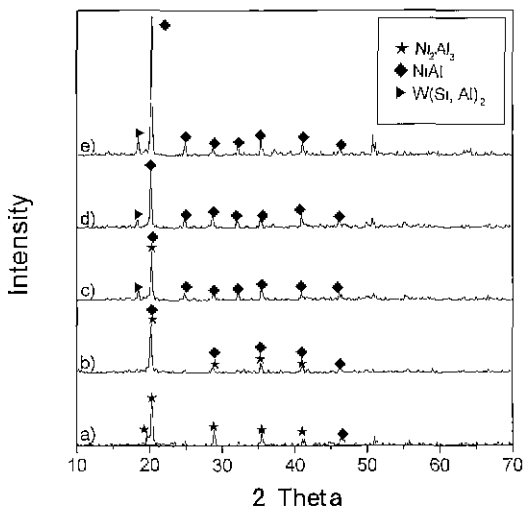


Fig 3 X-ray diffraction patterns of alumide specimens at 1173K for various time (a) 1hr, (b) 5hr (c) 10hr, (d) 15hr, (e) 20hr

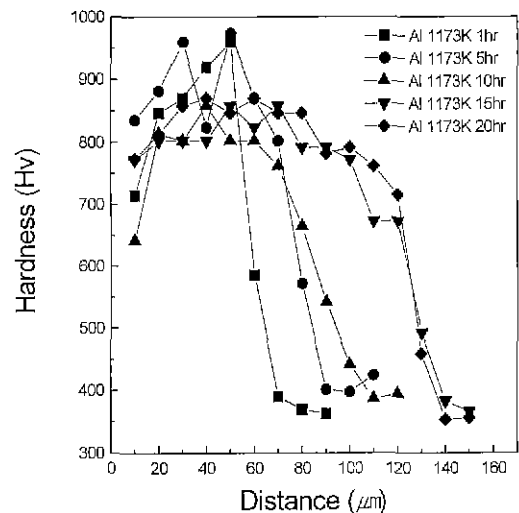


Fig 4 Micro hardness distributions from the surface of alumized specimens as a function of time at 1173K

3. 4. Boroaluminizing 처리와 후열처리의 영향

Fig. 5는 1차적으로 Boronizing 처리 후 이어서 Aluminizing 처리한 시편과 그리고 이들 시편을 다시 후열처리한 시편의 표면 XRD 분석 결과이다. Boronizing 후에 Al 확산 피복처리를 한 시편의 표면은 Al만 확산 피복처리한 시편의 표면 생성상과 같은 NiAl 상이 주를 이루고 있다. 그리고 후열처리를 한 뒤에는 (211) 면의 피크 강도가 증가하고 나머지 면의 피크 강도가 감소하고 있었다. 그리고 Al 확산 피복처리만 한 경우에도 역시 후열처리를 함으로써 (200) 면과 (110) 면의 피크 강도는 증가하지만 나머지 면들의 피크 강도는 감소하고 있었다. 이것으로 후열처리에 의하여 피복층내의 NiAl 상이 안정한 면으로 재배열되고 있음을 알 수 있었다. 또한 처리시간이 길어지면 내부산화속도가 느린 W이 Al과 결합하여 W(Si, Al)<sub>2</sub> 화합물을 형성하였다. 그리고 Fig. 6에는 Boroaluminizing 처리한 시편을 표면에서부터 20 $\mu$ m 단위로 polishing 하

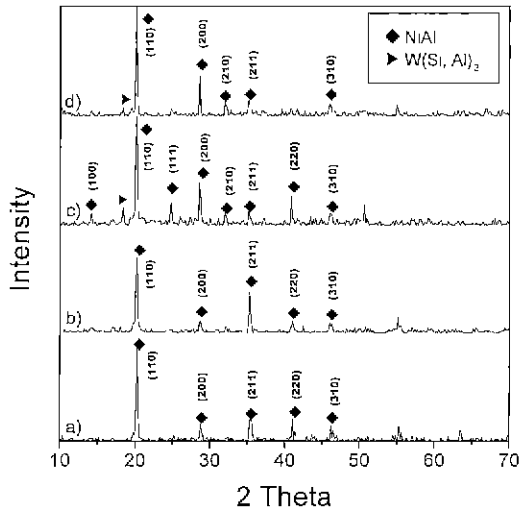


Fig 5 X-ray diffraction patterns of aluminized specimens by various condition (a) Aluminized at 1273K for 10hr after boronizing at 1173K for 5hr (b) after heat treatment (1273K, 5hr) of specimen (a) (c) Aluminized at 1273K for 10hr (d) After heat treatment (1273K, 5hr) of specimen (c)

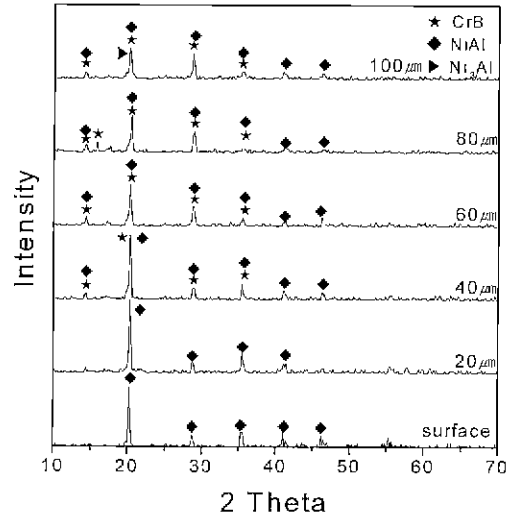


Fig 6 Variation of the phase from the surface of specimen aluminized at 1273K for 10hrs after boronizing at 1173K for 5hrs

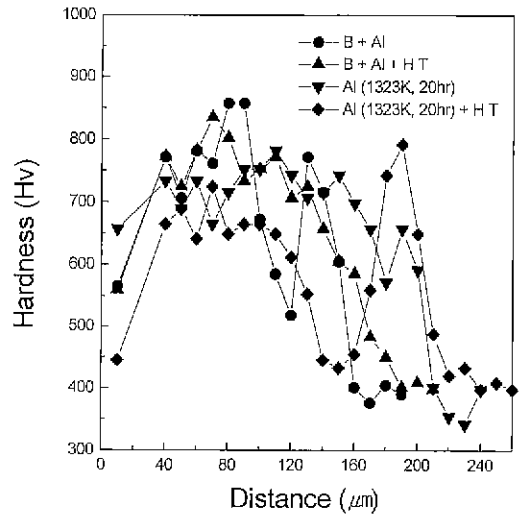


Fig 7 Micro hardness distributions from the surface of specimens, that aluminized at 1273K for 10hr after boronizing at 1173K for 5hr and those after heat treatment

면서 XRD 분석한 결과이다. 최표면층에는 NiAl 상만이 존재하였으나 표면에서부터 약 40 $\mu$ m 지점부터 NiAl 상과 CrB 상이 공존하기 시작하였으며 80 $\mu$ m 지

점부터는 CrB상의 회절peak강도가 더욱 크게 나타나기 시작하였다. 이것은 OM분석결과와 일치하며 주로 생성되는 상은 CrB이며 CrB층이 내부에 상당한 두께로 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Boronizing 처리, Boroaluminizing, 그리고 이들 시편을 각각 다시 후열처리를 실시했을 때의 단면의 경도분포변화를 나타낸 것이다.

Boronizing처리 후 Aluminizing처리를 했을 때의 단면 경도분포변화는 Al만 확산피복처리했을 때의 단면 경도분포와 유사하게 나타나고 있으며 표면에서부터 약 90 $\mu$ m지점에서 경도가 최대로 높게 나타나고 있다. 이것은 피복층 내에 형성된 CrB층에 의해 경도가 높게 나타나고 있는 것으로 사려된다.

Boroaluminizing처리 후 다시 후 열처리한 시편에 대한 단면 경도분포의 변화는 확산층과 피복층의 경계를 구별할 수 없을 정도의 분포를 나타내고 있는데, 이것은 Boron이 주위로 균일하게 확산하여 확산층과 피복층 사이의 경도가 낮게 나타나는 부분의 경도를 높게 하였기 때문이라고 생각된다. Al만 확산피복처리한 시편에 대한 후열처리에 의한 영향은 후열처리에 의해 확산층의 경도가 더욱 높고 그 두께가 넓게 나타나고 있으며, 피복층 중에 존재하는 탄화물, substrate phase등의 미고용 석출물들이 외부로 확산하여 피복층과 확산층의 사이에서 경도가 저하되는 부분이 더욱 넓어지고 있는 것으로 사려된다.

### 3. 5. 용융염중에서의 내식성

Fig. 8은 Al확산피복층의 처리조건에 따른 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl용융염중에서의 내식성의 변화를 살펴보기 위하여 1173, 1223, 1273, 1323K에서 20시간 Aluminizing 처리한 시편과 1173K에서 1시간 Aluminizing처리한 시편을 용융염 중에서 반복고온부식 시켰을 때의 무게변화를 나타낸 것이다. 먼저 각각의 온도에서 20시간 동안 Al확산피복처

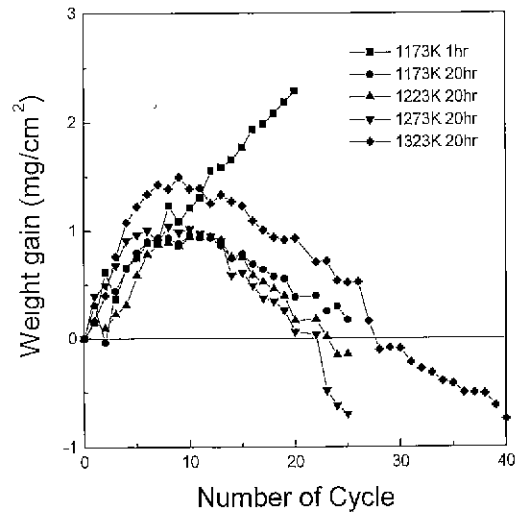


Fig 8 Weight changes of auminized specimens with various conditions in cyclic hot corrosion test

리한 시편의 경우는 처리 온도에 따른 내부식 경향은 큰 차이는 없는 것으로 보이며 Aluminizing 온도가 높을 수록 Al확산피복층이 두꺼워서 보다 오랜시간동안 Al산화물층이 생성되면서 시편의 무게가 증가하고 있다. 그러나 산화물층의 박리와 재생이 반복되면서 계속된 표면층의 Al의 소비로 인하여 약 10cycle을 전후로 하여 시편의 무게가 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 피복층의 두께가 얇고, 취성이 있는 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 상으로 구성된 피복층을 가진 1173K에서 1시간동안 Al 확산피복처리한 시편의 경우는 무게가 직선적으로 증가하여 21cycle만에 피복층이 파괴되는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 Boronizing처리한 후에 Al확산피복처리한 시편과 다시 이들 시편을 후열처리한 시편을 각각 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl(3:1) 용융염중에서의 내부식 저항성을 나타낸 그림이다. Boronizing처리 후 Al 확산피복처리한 시편의 경우는 반복부식 시험초기에 시편표면층에 존재하는 Crack이 진행되어 표면층이 박리되면서 크게 무게가 흔들리는 경향

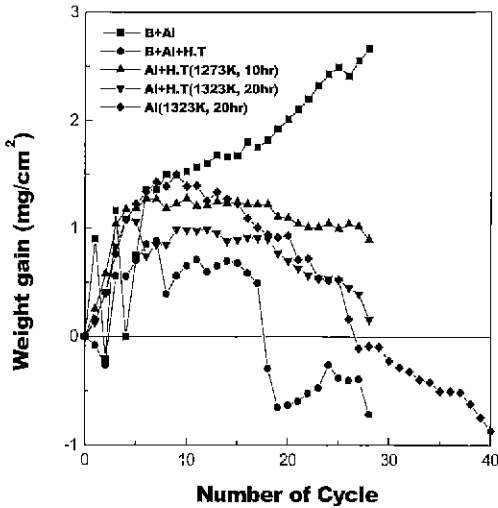


Fig 9 Weight changes of each diffusion coated specimens in cyclic hot corrosion test

을 나타내며 어느 정도 부식이 진행된 후에는 무게가 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 Boron의 첨가로 인해 산화층의 열팽창 계수가 증가되어 피복층에 crack이 발생되었기 때문인 것으로 사려된다. 그러나 동일한 조건의 시편을 후열처리한 시편의 경우는 역시 시험초기에 박리에 의해 무게가 감소한 후 다시 일시적으로 무게가 증가하지만 또 다시 표면에 생성되는 Al 산화물층의 박리가 심하게 일어나면서 무게가 급격히 감소하는 부분이 나타나고 있다. 이것으로 보아 Boron이 첨가됨으로써 피복층과 산화스케일의 결합력에 어떤 영향을 미치고 있다고 사려된다.

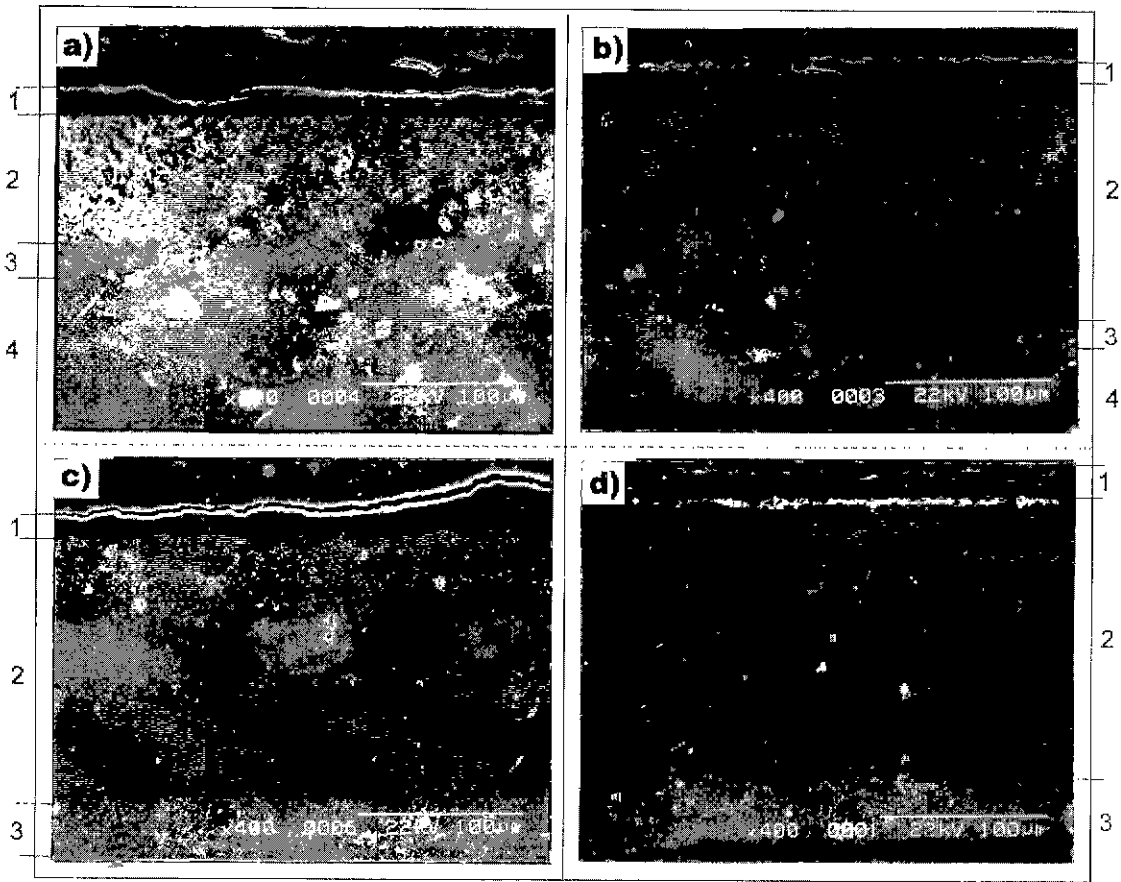
Al확산피복처리 후에 후열처리한 시편의 경우도 Al확산피복처리만한 시편과 거의 비슷한 내부식거동을 나타내고 있으나 무게가 감소하는 속도가 Al확산피복만 한 시편보다 더 낮은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 후열처리에 의해서 연성이 있는 NiAl상으로 표면생성상이 바뀔에 따라 반복부식에 따른 열충격에 의한 피복층내에서의 Crack이 발생<sup>9)</sup>이 억제되었기 때문이라고 사료된다.

### 3. 6. 부식후 단면 조직 관찰

Photo. 2는 각각의 조건으로 피복된 시편의 부식실험한 후의 단면 조직사진이다. Photo. 2의 a)는 1173K에서 1시간 Al확산피복처리한 시편을 용융염중에서 부식실험한 시편의 단면조직이다. 내부산화가 이미 피복층 중에 부분적으로 진행되고 있으며 산화가 확산층을 지나 기지에까지 도달되고 있음을 알 수 있다. 사진 b)는 1173K에서 5시간 Boronizing 후에 1273K에서 10시간 Al확산피복처리하고 이어서 1273K 다시 5시간 후열처리한 시편의 부식실험후의 단면 조직변화를 나타낸 것이다. 역시 피복층 상당한 깊이까지 내부산화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 이것으로 보아 피복층 내에 Boron이 첨가되었을 때 후열처리를 하였음에도 불구하고 피복층의 가열과 냉각에 의한 Crack의 발생이 쉽게 일어나 Crack을 통한 피복층의 산화에 의해 내식성의 열화를 가져온 것으로 사려된다. 사진 c)와 d)는 1323K에서 20시간 Al확산피복한 시편과 후열처리한 시편의 부식 후 단면 사진이다. 후열처리를 하지 않은 시편의 경우, 피복층 내로 상당한 깊이까지 부식이 진행되고 있으나 후열처리한 시편의 경우 피복층의 내부산화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것으로 보아 후열처리에 의해 피복층의 인성이 증가하여 반복적인 가열과 냉각에 기인한 Crack이 피복층에서 발생하는 것을 억제하여 피복층의 내부산화가 억제되어 상당한 내식성 향상을 가져왔다고 생각된다.

Aluminizing 처리 후에 후열처리, Boronizing 후 Al 확산피복처리를 실시한 시편들의 부식실험후의 시편의 단면 원소 분포변화를 살펴보기 위하여 EPMA분석을 실시하여 그 결과를 Photo. 3에 나타내었다. Mapping 결과 Ni과 Co의 경우 피복층 내에 고루 분포하고 있었으며 특별한 변화를 나타내고 있지 않았다. Al 확산피복 후 후열처리에 의해 피복층내의 Cr의 농도가 조금은 높아졌지만 그 분포에는 큰 차이가 없이 분포하고 있다. Boronizing 후에 Al 확산피복처리한 시편의 Cr분포는 피복층





1 : Al scale 2 : Coating Layer 3 : Diffusion Layer 4 : Substrate

Photo. 2 Micrograph of each diffusion coated specimens after cyclic hot corrosion test (a) Aluminized at 1173K for 1hr (after 21 cycles) (b) Heat treatment after boronizing and aluminizing (after 28cycles). (c) Aluminized at 1323K for 20hr (after 40cycles) (d) After heat treatment of specimen (c) (after 28cycles).

의 외부에서 Cr농도가 높게 나타나는 Al산화피복처리한 것과는 달리 피복층의 내부에서 Cr의 농도가 높게 나타나고 있는데, 이것은 피복층 내에 존재하는 Boron과 결합하여 CrB를 형성하여 외부확산이 억제되어 나타나는 현상으로 사려된다. 부식시킨 시편의 단면 조성분석에서는 최표면층의 검은색 scale부분에서 Al이 농축되어 있는 것으로 보아 이 층은 Al산화물층임을 알 수 있다. 이러한 Al산화물이 피복층 내까지 침투하고 있는데 이 산화물의 선단에 Cr이 집적되어

있음을 알 수 있다.

이상의 결과에서 Aluminizing, Boroaluminizing 처리 후 다시 후열처리에 의해 피복층의 인성이 증대되어 Crack발생에 의한 내부산화가 억제되어 내식성이 상당히 향상됨을 알 수 있었다. 그리고 피복층 내에 Boron이 존재하게 되면 경도가 증가하게 되며 Cr과 결합하여 CrB를 형성하여 Cr의 외부확산을 막는 Barrier역할을 하고, 표면에 생성된 산화피막의 박리가 쉽게 됨을 알 수 있었다.

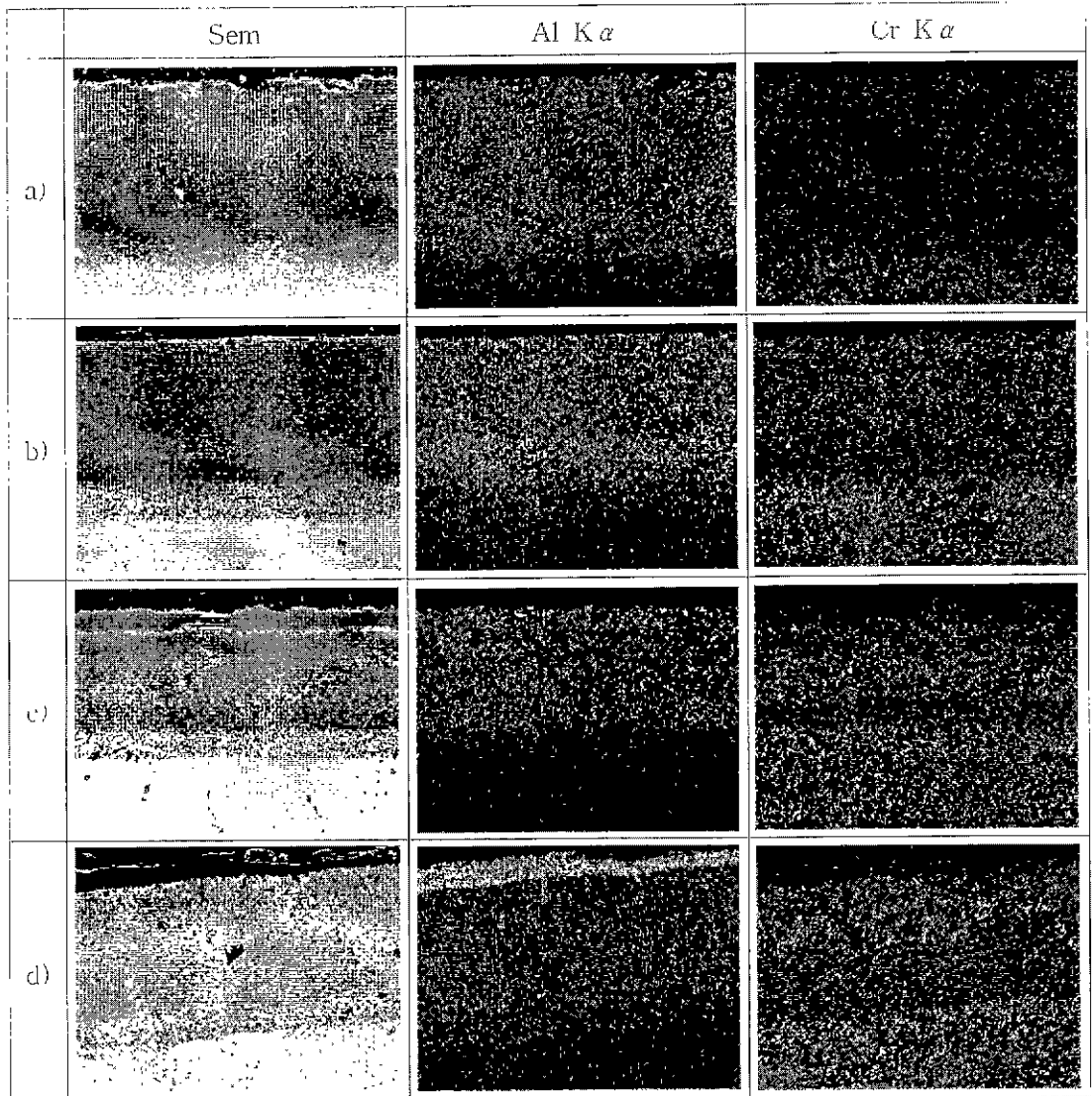


Photo 3 SEM images and X-ray maps of each specimen (a) Aluminized at 1323K for 20hr (b) after heat treatment (a) (c) Aluminized at 1273K for 10hr after boronizing at 1173K for 5hr (d) After cyclic corrosion test of the specimen (a)

#### 4. 결 론

이상의 결과에서 Al확산피복처리 후 열처리와 B의 복합확산피복에 의한 내식성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1) Al확산피복처리의 처리제의 최적처리 조성은 25wt%-Al, 4wt%-NH<sub>4</sub>Cl, 71wt%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 얻었으며, 1323K에서 20시간의 조건에서 180 $\mu$ m정도 두께의 피복층을 얻을 수 있었다.

2) 각각의 처리조건에 처리한 Al만 확산피복한 피복층의 상은 1173K, 1223K에서는 Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>상과

NiAl상이 혼재하고 있으나, 1273K이상에서는 주로 NiAl상이 형성되고 있었으며, 후열처리에 의해 NiAl상의 상대 peak가 보다 강하게 나타나고 있었으며, Boronizing 이후의 Al확산피복처리에서도 표면에서는 NiAl상이 형성되었다.

3) 후열처리로 피복층을 구성하고 있는 NiAl상이 특정한 면으로 재배열 됨에 따라 피복층의 인성이 증가하여 반복고온부식에 의한 피복층의 Crack발생이 줄어들어 피복층의 내식성이 향상되었다. 이것으로 보아 피복층의 내식성 향상을 위해서는 NiAl상이 형성되는 1273K이상의 조건에서도 후열처리 공정이 필요함을 알 수 있었다.

4) 피복층내의 Boron 첨가로 인하여 기지의 Cr이 B와 결합하여 CrB를 형성하여 Cr의 외방확산을 억제하였으며, 열충격에 의한 crack이 피복층중에 발생하여 이 crack을 통한 피복층의 산화에 의해 내식성의 열화를 기저왔다.

### 참 고 문 헌

1. R. J. Hecht, G. W. Goward, and R. C. Elam "High Temperature NiCoCrAlY Coatings." United States Patent No. 3,928,026. December 23, 1975.
2. P. A. Bergman, C. T. Sims and A. M. Beltran : reference 2, p. 38
3. D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra : J Electrochem. soc., 125 (1978). pp. 411
4. 鬼澤賢一, 近崎充夫, 添野 活 : 鐵 と 鋼, 68 (1982) 130
5. 原田良夫 外 : 金屬表面技術, 22. 1 (1971), 13
6. J. E. Restall and C. Hayman. In Coatings for Heat Engines, (Workshop Proc.), R. L. Clarke, et al., eds, U. S. Dept. of Energy, Washington D. C., 1984, pp. 347-357.
7. R. Mevral, C. Duret, and R. Pichoir, "Pack Cementation Processes". Mats Sci Tech, 2, 1986, pp. 201-206.
8. J. H. Wood and E. H. Goldman "Protective Coatings." In Superalloys II. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel, eds. New York: Wiley, 1987, pp. 359-384.
9. "Preparation of Plasma Sprayed Corrosion and Wear Resistant Coating" J. of the Korean Inst. of Met & Mater. Vol. 33, No. 5, (1995)