

Al-Si확산코팅에 따른 Ni기 초합금의 미세조직과 부식특성

안중천, 김택수*, 윤동주**, 이경구**

국방과학연구소
충남대학교 금속공학과*
한려대학교 제철금속학과**

Microstructure and Corrosion Characteristics of Al-Si Diffusion Coated Ni Base Super alloy

J. C. Ahn, T. S. Kim*, D. J. Yoon**, K. K. Lee**

Agency for Defense Development, Taejon, 306-600
* Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764
** Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang 545-800

Abstract

The microstructure and corrosion properties of Al-Si diffusion coated PWA1426 alloy have been investigated. Experimental variables are included temperatures of heat-treatment and coating thickness. The microstructure of coated layer and corrosion properties were analysed by SEM, EDS and hot corrosion test.

Two major processes have been found to contribute to microstructural changes in the coating. These are, firstly, the transformation of the NiAl to other Ni₂Al₃-based phase and secondly, the precipitation of Cr containing phases. Specimens heat treated at 1080 °C showed superior corrosion resistance to heat treated at 880 °C. These increase in life was attributed to the transformation of NiAl and increased coating thickness of PWA1426 alloy.

1. 서 론

가스터빈 엔진부품용 재료는 가혹한 환경조건에서 사용되기 위하여 고온강도와 내 부식성을 지녀야 한다. 이와 같은 재료로는 초합금(super alloy)

을 사용하고 있으며, 고온에서의 내식성 개선을 위하여 합금 표면에 코팅을 하여 사용하고 있다¹⁾. 코팅법으로는 Al, Si 및 Cr을 열처리에 의해 합금 표면에 침투시키는 확산 코팅법이 있으며, 이 방법은 비용이 적게 들고 내구성이 좋으며, 사용 중 결

합이 발생할 경우 보수가 쉽다는 장점이 있다²⁻⁴⁾. 그러나 고온에서의 장시간 사용은 각 원소의 상호 확산에 의해 균열이 발생하며, 알루미늄아이드 코팅된 초합금의 경우 모재 속으로 Al이 지속적으로 확산되어 표면에 Ni 함유량이 많은 영역과 Al 함유량이 많은 영역으로 분리됨으로서 산소가 Ni층에 쉽게 침투하여 내부에 취성이 큰 Al₂O₃층을 형성시켜 합금의 수명을 단축시키게 된다^{3, 4)}. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 활성원소를 Al과 함께 첨가하여 코팅함으로서 코팅층의 접착력을 향상시키고 Al₂O₃층의 손실에 따른 Al의 소모를 억제하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 PWA1426 Ni기 초합금에 확산 열처리 온도와 코팅 분말의 조성을 달리하여 고온 내식성이 우수한 Al-Si를 코팅한 후 코팅층의 미세조직과 고온 부식실험을 통하여 코팅층의 두께와 내식성과의 연관관계를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시편은 Ni기 초합금으로 일방향용고 구조품인 PWA1426 (PCC Airfoils Inc.)이며, 시편을 절단한 후 알코올에서 초음파 세척하여 표면의 이물질을 제거한 후 코팅에 사용하였으며, 화학적 조성은 표 1과 같다. 코팅을 위한 분말은 확산 침투제인 금속 분말 (Al-Si, 고순도화학연구소, 일본), 활성제 역할을 하는 할로젠 화합물 (NH₄Cl) 및 소결 방지제 (Al₂O₃)로 구성되어 있으며, 각각의 분말을 조성비를 달리하여 혼합한 후 팩 내에 충전하였다. 분말의 순도는 Al₂O₃가 99% 이상, NH₄Cl이 99.5% 이상이며 Al-Si의 분말조성은 표 2와 같다. 분말의 입자크기는 체가름을 통하여 Al₂O₃가 -270mesh, Al-Si는 -250mesh의 것을 사용하였으며, 분말의 혼합은 먼저 혼합기에 Al₂O₃ 분말과 Al-Si 분말을 중량비를 달리하여 장입한 후 30분간 혼합하고, NH₄Cl을 추가하여 60분간 혼합하였다. 활성제인 NH₄Cl은 흡습성이 강하므로 혼합하기 전 60℃

Table 1. Chemical composition of PWA1426 alloy.

Material	Chemical composition (wt%)							
	Ni	Cr	Al	Mo	C	Co	W	Hf
PWA1426	bal.	6.53	5.99	1.71	0.10	12.45	6.47	1.22

Table 2. Chemical composition of Al-Si powder.

Chemical composition (wt%)						
Al	Si	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg
bal.	12.05	0.80	0.30	0.20	0.15	0.10

에서 습기를 제거하여 사용하였다.

본 실험에 적용된 코팅방법은 고효율도 알루미늄아이드 코팅방법으로, 코팅을 위하여 금속분말인 Al-Si, 활성제인 NH₄Cl 및 소결제인 Al₂O₃가 혼합된 분말을 INCO 600 니켈 합금강 용기에 장입하였으며, 분말을 충전시킨 후 PWA1426 합금을 13mm 이상의 간격으로 삽입하였다. 시편이 장입된 용기는 코팅을 위해 상자 덮개를 한 후 가열로에서 아르곤 가스를 공급하면서 500℃와 760℃에서 각각 30분 및 180분 동안 유지하여 코팅을 실시하였다. 코팅한 각각의 시료들은 진공상태 (10⁻³ torr)에서 13℃/min의 속도로 승온시키면서 확산 열처리를 실시하였고, 확산 열처리 온도는 확산 코팅층의 특성을 조사하고자 880℃, 980℃ 및 1080℃로 하였고, 냉각은 870℃까지 진공상태에서 냉각한 후 아르곤 분위기 중에서 냉각하였다. 표 3은 고온 부식실험을 위해 코팅층의 두께를 변화시

Table 3. Chemical composition of powder pack and temperature of diffusion treatment.

Symbol	Pack composition (wt%)	Temp. (°C)	Coatin thickness (μm)
12	70Al ₂ O ₃ , 25Al-Si, 5NH ₄ Cl	980	100
31	80Al ₂ O ₃ , 17Al-Si, 3NH ₄ Cl	1080	90
32	80Al ₂ O ₃ , 17Al-Si, 3NH ₄ Cl	980	76.7
33	80Al ₂ O ₃ , 17Al-Si, 3NH ₄ Cl	880	50
52	5Al ₂ O ₃ , 3Al-Si, 1NH ₄ Cl	980	50

키고자 코팅분말의 조성비와 확산 열처리 온도를 달리한 조건을 나타내고 있다. 고온 부식실험은 Na_2SO_4 의 액체가 시편의 표면에 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 살포하여 건조시킨 후, 900°C 에서 20시간 유지하여 공기 중에서 냉각하고 온수로 세척한 후 무게변화를 측정하였다. 고온부식은 20시간을 1 사이클로 하여 10 사이클을 반복 실시하였다. 고온부식 온도를 900°C 로 선택한 이유는 SO_2 가 존재하는 분위기에서 온도 의존성에 따르는 부식정도는 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 부근에서 최대이며 Na_2SO_4 의 용융온도도 887°C 로 알려지고 있어 900°C 로 선정하였다. 코팅층의 상은 X선 회절분석(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200)을 실시하였으며, 확산열처리에 따른 미세조직 및 상의 분석은 연마가 끝난 시편을 $50\text{mLH}_2\text{O} + 150\text{mLHCl} + 25\text{gCr}_2\text{O}_3$ 용액에서 3초간 부식시켜 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM 5200) 및 EDS분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 코팅분말의 조성을 Al_2O_3 80%, Al-Si 17%, NH_4Cl 3%로하여 760°C 에서 코팅된 PWA1426 재료를 1080°C 의 진공 중에서 4시간동안 확산 열처리한 후 단면을 광학현미경 (a)과 SEM으로 (b) 관찰한 그림이다. 확산 열처리에 따른 코팅층은 기지로부터 세개의 층으로 나뉘어 있으며, 확산 열처리 전에는 코팅층의 두께가 약 $75\mu\text{m}$ 이었으나 확산열처리에 의해 약 $90\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 지금까지의 연구결과에 의하면^{5),6)} Al코팅의 경우 코팅층은 초합금의 Ni과 반응하여 Ni_2Al_3 로 구성되고, 확산 열처리에 의해 코팅층의 표면은 Ni_2Al_3 상에서 NiAl로 변화하는 것으로 알려져 있으며, 기지내의 합금원소는 고용체 또는 여러 가지 석출물의 형태로 존재한다. 이와 같이 확산열처리에 따른 NiAl상의 생성은 Ni_2Al_3 상으로부터 Al이 모재 내로의 확산에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다. 또한 확산

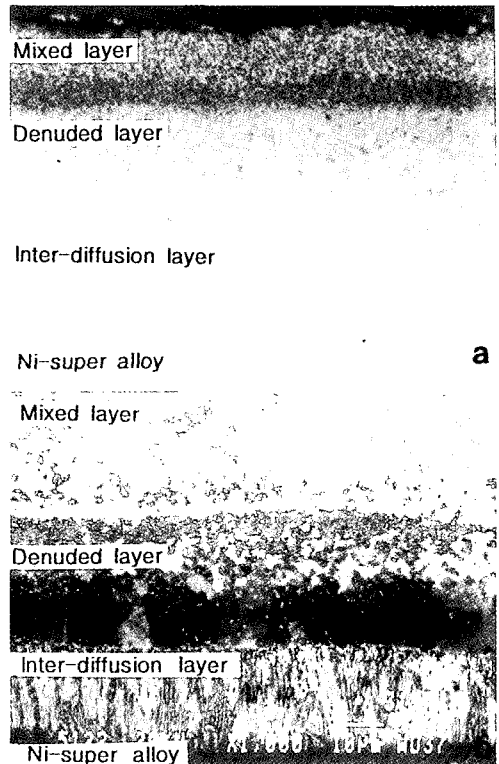


Fig. 1. Optical (a) and SEM micrograph (b) of diffusion coated PWA1426 alloy. The specimens were heat treated at 1080°C for 4hr.

Table 4. EDS result of Fig. 2.

Point	Chemical composition (at%)				
	Ni	Al	Si	Cr	Co
1	37.80	39.47	6.16	4.89	11.68
2	41.43	38.97	5.19	4.26	10.67
3	42.93	35.47	7.39	3.49	10.72
4	49.05	28.28	5.22	5.32	12.13
5	24.24	13.65	24.22	18.55	19.34
6	47.15	25.38	6.11	7.59	13.78
7	28.29	12.93	23.99	15.38	18.75
8	32.09	16.02	23.65	12.22	16.02
9	43.99	25.47	9.73	7.69	13.11

열처리 온도와 코팅 층의 두께변화는 밀접한 관계가 있으며, 열처리 온도가 높을수록 상호 확산 코팅 층이 두껍게 나타나는 것으로 알려져 있다.

그림 2는 그림 1의 시편을 각각의 층별로 확대 분석한 것이며, 표 4는 층별 단면을 점 분석한 결과이다. 코팅층의 맨 위층부위인 그림 2-a의 혼합층을 Goward등은⁵⁾ NiAl상에 Cr, Co, 및 Si 등이 화합물로 존재하고 있는 것으로 확인하였으며, 본 실험에서도 NiAl상에 다른 원소가 고용 또는 화합물 상으로 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 코팅층에 의해 생성되는 상은 Ni_2Al_3 상으로 알려

져 있으며, 확산 열처리에 의해 Al은 내부로 Ni은 외부로 확산하여 서로 반응하게 되고 피막층 사이에 다른 상이 거의 없는 denuded층이 형성된다고 하였으며⁷⁾, 그림 2에서 b 부위가 denuded층으로서 EDS분석 결과 NiAl상과 Ni_3Al_3 상이 주요 상으로 존재하고 있으며, a와 마찬가지로 Cr, Co 및 Si 등은 화합물이나 고용체로 존재하고 있을 것으로 판단된다. c부위는 상호 확산층으로서 석출상(point 5, 7, 8)의 Si, Cr, Co의 농도는 그림 2-a와 b에 비해 증가하였으며, Ni와 Al의 농도는 감소함을 알 수 있다. 이와 같이 석출상이 나타나는 이유는 확산열처리 전 코팅층에 존재하는 Ni_2Al_3 상이 열처리에 의해 Al양이 감소되면서 NiAl상으로 변태되고, 이때 Cr, Si 및 Co 등의 다른 원소들은 용해도가 낮기 때문에 NiAl상으로부터 방출되어 국부적으로 석출상이 형성된 것으로 판단된다. 상호 확산층인 c부위는 모재와 가장 가까운 경계를 이루고 있으며, 여기에서도 주요 상은 NiAl이며 그 이외에 여러 원소들이 복잡한 어떤 화합물 형태로 석출되어 석출상으로 나타났다. 그림에서 Cr의 농도가 높은 이유는 Basuki에⁷⁾ 따르면 Cr은 이 화합물에서 용해도가 낮기 때문에 층상 탄화물(MC, $M_{23}C_6$)이나 Co_xCr_y 상으로 석출된다고 하였으며, 본 실험에서는 그림 3의 XRD결과를 참고로 할 때 Cr이 $Cr_{23}C_6$ 의 형태로 석출된 것으로 추측된다.

그림 3은 코팅된 PWA1426 합금을 880°C (a), 980°C (b) 및 1080°C (c)에서 4시간동안 확산 열처리한 후 XRD분석한 결과이다. 확산 열처리에 따른 코팅층은 피크 분석 결과 880°C에서는 Ni_2Al_3 상과 NiAl상이 공존하고 있으며, Cr은 탄화물 형태로 석출됨을 알 수 있다. 일반적으로 760°C에서 고 활동도 알루미늄 코팅을 하게 되면 표면에 Ni_2Al_3 상을 주성분으로 하는 코팅층이 형성되며⁷⁾, 열처리 온도가 1080°C로 증가시키면 Ni_2Al_3 상은 NiAl로 변태 되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 확산 열처리 온도가 1080°C로 증가하면서 Ni_2Al_3 상이 NiAl로 변태 하였음을 알 수 있으며, Cr탄화물의 피크 강도도 높

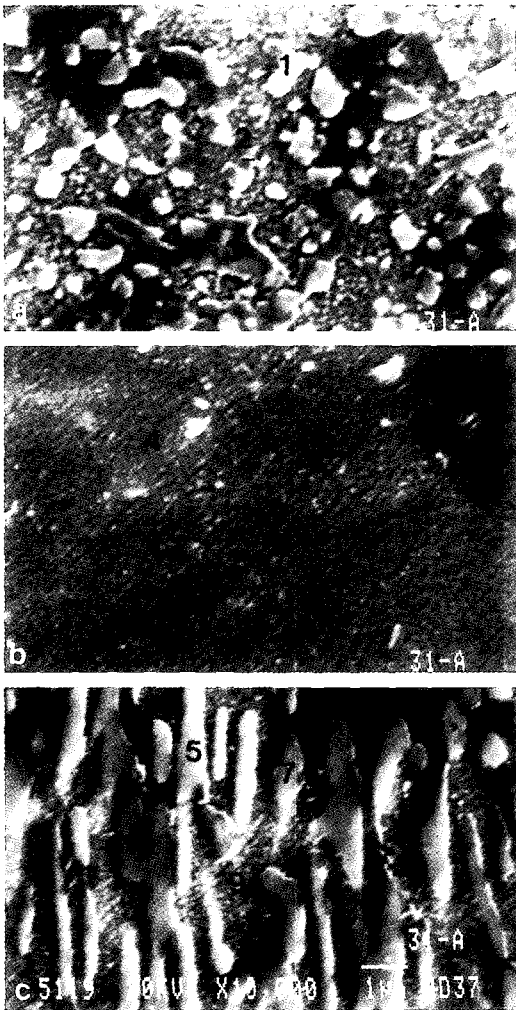


Fig. 2. SEM micrographs of mixed(a), denuded (b) and inter-diffusion layer(c). The specimen was heat treated at 1080°C for 4hr.

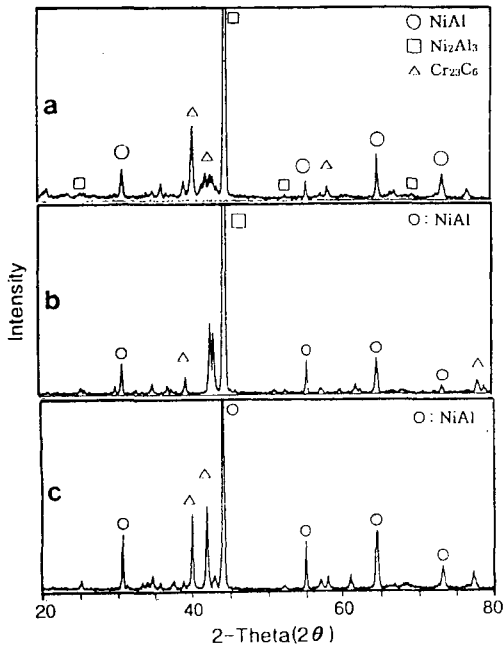


Fig. 3. XRD result of diffusion coated PWA1426 alloy. The specimens were heat treated at 880°C (a), 980°C (b) and 1080°C (c) for 4hr.

아짐을 알 수 있다. 이와 같이 XRD 분석에서는 NiAl, Ni₂Al₃, Cr탄화물 등이 존재하고 있는 것이 확인되었으며, 용점이 높고 내식성이 우수한 NiAl상의 변태를 위하여는 확산 열처리 온도가 1080°C 이상이 되어야 함을 확인할 수 있었다. 그림 3의 XRD분석에서 분석되지 않은 피크들은 표 3의 EDS결과에 나타난 바와 같이 NiAl과 Ni₂Al₃에 Co, Cr, Si가 화합물 및 고용된 상태로 존재할 것으로 판단되나 정확한 분석은 어려웠다.

그림 4는 PWA1426 합금과 이 합금에 코팅을 한 후 980°C에 4시간동안 확산 열처리 한 시편을 1100°C 공기 중에서 20시간 유지하고 XRD 분석을 한 결과이다. 그림에서 코팅을 하지 않은 그림 4-a의 경우에는 표면에 NiO가 관찰되었으며, 이러한 산화피막은 Al₂O₃, SiO₂ 및 Cr₂O₃에 비해 산화막을 통한 원소의 이동속도(등온 산화 시 시편의 무게 증가량으로부터 결정되는 포물선 속도상

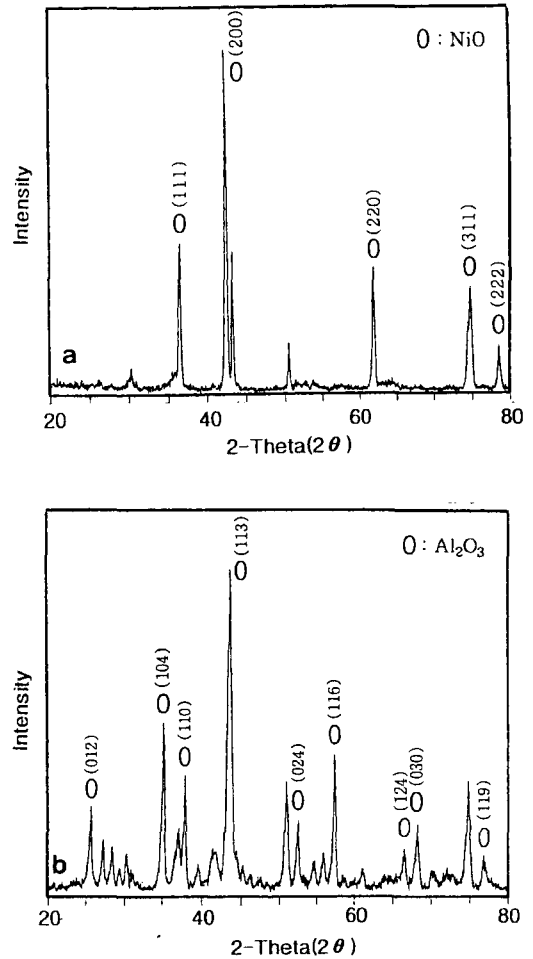


Fig. 4. XRD result of non-coated(a) and diffusion coated(b) PWA1426 alloy. The specimens were oxidized at 1100°C for 20hr in air.

수)가 크기 때문에 산화가 훨씬 빠르게 진행될 것으로 판단된다⁸⁾. 그림 4-b는 합금 표면에 코팅을 한 후 1080°C로 확산 열처리를 하여 1100°C 공기 중에서 20시간 유지한 후 XRD 분석한 결과로 산화와 부식에 대한 저항성이 있는 Al₂O₃ 산화물이 표면에 존재하고 있는 것이 확인되었으며, 분석되지 않은 피크는 코팅층 표면에 존재하는 원소가 산화된 다원계 산화물로 추정된다.

그림 5는 PWA1426 합금에 코팅을 하고 980°C에 4시간동안 확산 열처리를 한 시편을 1100°C 공

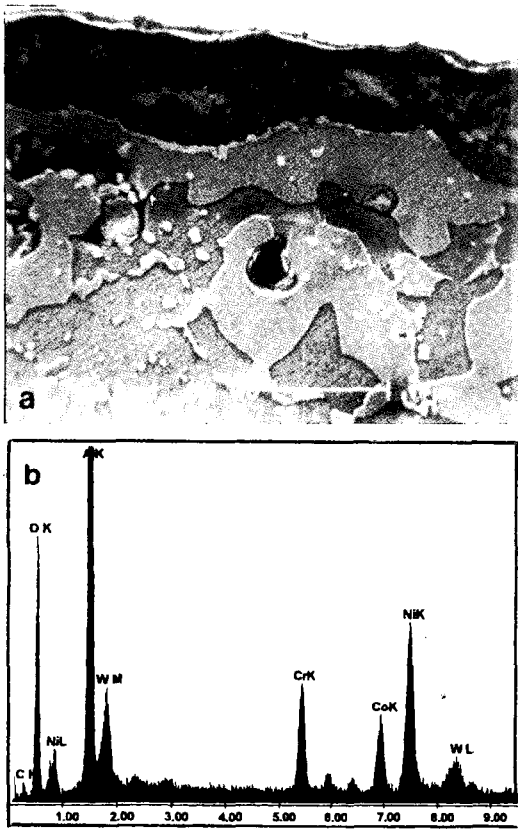


Fig. 5. SEM micrograph (a) and EDS result (b) of diffusion coated PWA1426 alloy. The specimens were oxidized at 1100°C for 20hr in air.

기 중에서 20시간 유지한 후 단면을 나타낸 그림으로 1100°C에서 장시간 유지함으로써 NiAl상이 조대화 되었으며, 검은 부분은 산화층으로 판단된다. 산화층으로 추정되는 검은 부위를 EDS한 결과(그림 5-b) Al과 산소의 피크가 크게 나타났으며, 이를 그림 4-b의 XRD분석 결과와 비교할 때 대부분 Al₂O₃상이 표면에 석출된 것으로 판단되며, 소량의 합금원소도 함께 석출되었다.

그림 6은 코팅분말의 조성에 따른 용융염 부식 결과를 나타낸 그림으로 확산 열처리온도는 980°C에서 실시하였으며, 코팅분말의 조성은 표 3과 같다. 부식성은 그림에 나타난 바와 같이 코팅층의 두께가 두꺼울수록 부식에 대한 저항성이 우수하였으

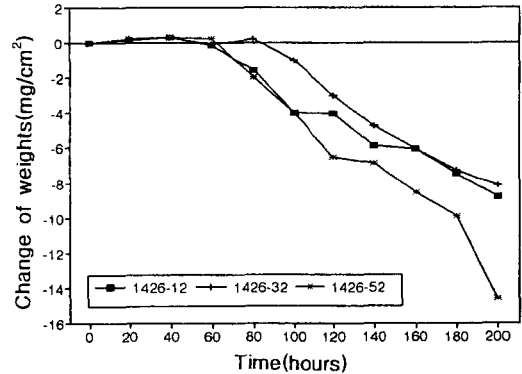


Fig. 6. Weight change for the Na₂SO₄ induced hot corrosion of the PWA1426 alloy at 900°C in air.

며, 두께에 관계없이 약 80시간까지는 안정한 것으로 나타났다⁹⁾. 그림에서 코팅층의 두께가 76.6μm와 100μm인 경우에는 유지시간이 증가하면서 거의 유사한 부식거동을 나타냈으며, 50μm인 경우에는 200시간 유지시 급격한 무게 감량을 나타냈다. 이와 같이 코팅층의 두께가 부식성에 영향을 미치는 원인은 용융염 부식시 코팅층은 용융염과 반응하여 박리되어 떨어짐으로서 부식이 진행되므로, 적정 두께가 코팅되어야만 이와 같은 박리에 대한 저항성이 있음을 알 수 있다.

그림 7은 확산열처리 온도에 따른 용융염 부식 결과를 나타낸 그림으로 확산 열처리 온도는

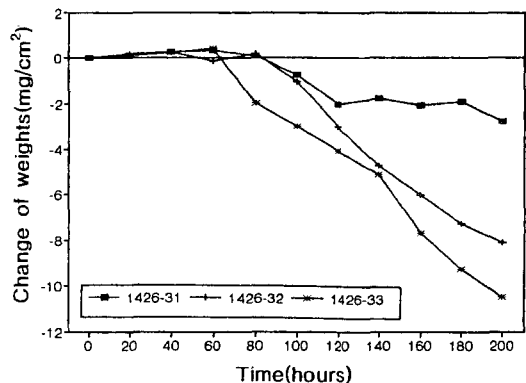


Fig. 7. Weight change for the Na₂SO₄ induced hot corrosion of the PWA1426 alloy at 900°C in air.

880°C, 980°C, 1080°C에서 4시간 동안 행하였다. 그림에 나타난 바와 같이 약 80시간까지는 안정한 거동을 보이고 있으며, 확산 열처리 온도가 낮을수록 부식에 대한 저항성이 약함을 알 수 있다. 이와 같이 열처리 온도가 저하됨에 따라 부식에 대한 저항성이 낮은 이유는 표 3에서 팩의 조성이 동일한 경우에는

열처리 온도가 증가할수록 상호확산이 활발히 일어나 코팅층의 두께가 증가하고 있으며, 그림 3의 XRD결과에서 880°C에서 열처리시 고온 부식에 저항성이 약한 Ni_2Al_3 상이 코팅층에 형성되어 부식에 대한 저항성을 약화시킨 것으로 판단된다¹⁰⁻¹³⁾.

그림 8은 1080°C에서 확산 열처리된 재료를

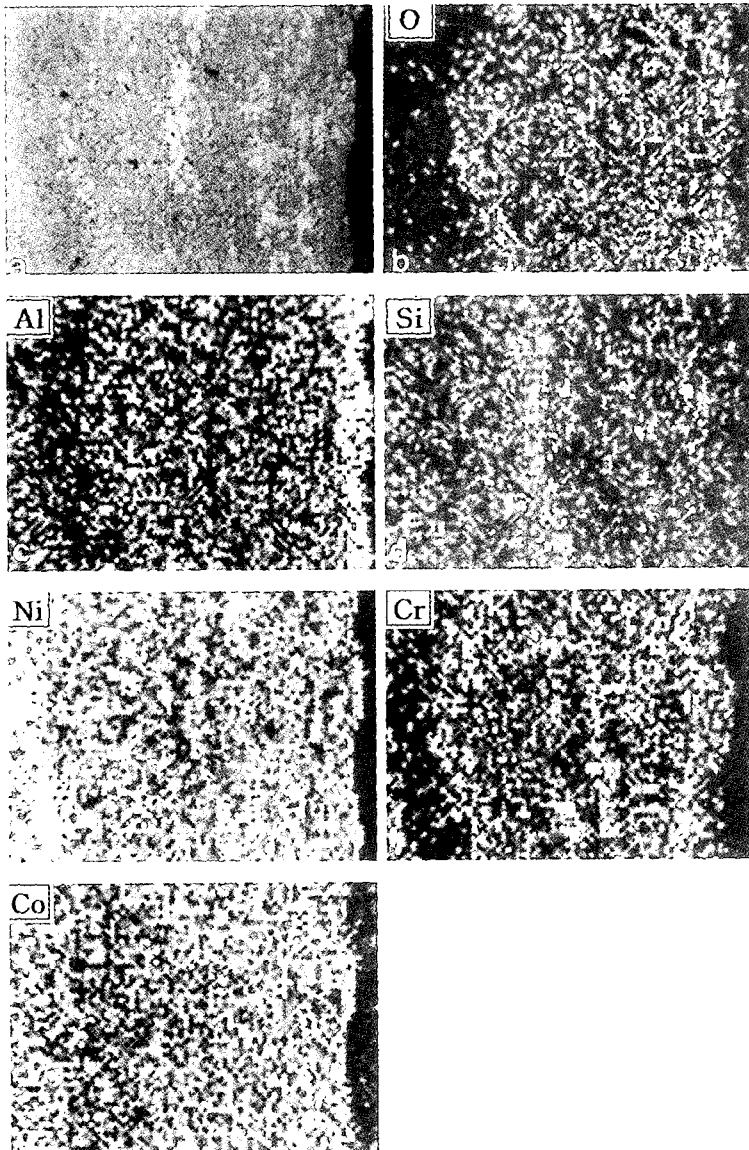


Fig. 8. SEM micrograph(a) and EDS result of diffusion coated PWA1426 alloy. The specimen was heat treated at 900°C for 200hr in Na_2SO_4 .

900°C에서 200시간 동안 용융염 부식 후 부식 부위에 대한 SEM과 mapping 그림이다. 그림에서 나타난 바와 같이 Al은 표면에서 높은 농도를 나타내고 있으며, 이는 Al의 강한 산화성으로 표면에 Al_2O_3 를 형성한 것으로 판단되며, Ni와 Co는 기지상에서 높은 농도를 나타내고 있다. 그림에서 Ni의 농도가 높은 부분에서는 Cr 원소는 고갈지역으로 나타나고 있으며, Si도 농도가 낮게 나타났다. 일반적으로 용융염 부식의 진행은 내식성을 유지시키는 NiAl상의 생성량이 상대적으로 적게 생성되면 Al의 고갈지역이 빠른 시간에서 나타나 NiAl상은 γ -Ni₃Al로 변태된 후 NiAl₂O₄와 같은 스피넬 분해를 일으켜 산화가 가속되는 현상이 일어나는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 이것은 Patnaik에 의하면¹⁴⁾ Al, Cr 및 Si의 농도가 낮으면 합금에서 보호피막의 기능에 대한 영향을 상실한다고 보고한 것과 일치하고 있다. 따라서 고온에서의 산화로 인하여 Al, Cr 및 Si 등의 함유량이 충분치 못하면 더 이상의 연속적인 산화 스케일이 형성될 수 없어서 급속한 산화가 일어날 것으로 생각된다.

그림 9는 용융염 부식후 표면을 XRD 분석한 결과로 부식전의 NiAl상과 Al_2O_3 의 산화물이 존

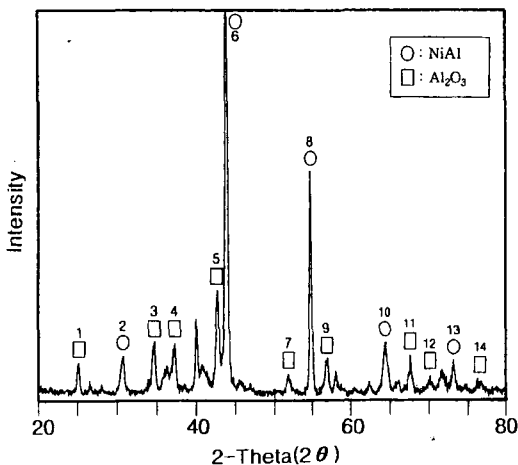


Fig. 9. XRD result of diffusion coated PWA1426 alloy after hot corrosion test at 900°C.

재하고 있음을 알 수 있다. 이는 Na_2SO_4 가 보호성 산화피막인 Al_2O_3 와 반응하여 이를 용해시킨다해도 NiAl상에서 Al의 계속적인 공급으로 Al_2O_3 의 산화피막을 형성시켜 Na_2SO_4 에 의한 반응으로 모재까지의 침투를 방해하고 있는 것으로 생각되며, 또한 상호 확산층의 석출상에 Si 및 Cr의 함유량이 많아 Cr_2O_3 의 보호성 산화피막의 형성과 SiO_2 와 Na_2SO_4 가 반응에 의해 $Na_2Si_2O_5$ 의 황화물을 형성한다는 연구도 있다¹⁴⁾. 따라서 Si에 의해 Na_2SO_4 를 소모시킴으로써 내식성을 개선시켰다고 생각되나 본 실험에서는 S와 Si의 반응물인 SiS_2 의 생성물은 확인하지는 못하였다.

4. 결 론

1) 1080°C에서 확산 열처리한 결과 코팅층 내에서 뚜렷한 상호 확산층이 형성되었으며, 코팅층은 주요 상으로 내식성이 우수한 NiAl상으로 변태하였다.

2) 등은 산화시험 결과 코팅을 하지 않은 재료에서는 모두 NiO의 산화물이 관찰되었으나 코팅한 재료에서는 보호피막인 Al_2O_3 의 산화물이 관찰되었다.

3) 용융염 부식실험 결과 코팅층의 두께가 두꺼울수록 확산 열처리 온도가 증가할수록 부식에 대한 저항성이 우수하였다.

4) 용융염 부식 실험 후에도 초합금의 표면에는 NiAl상과 Al_2O_3 상이 검출되었다.

참고문헌

1. T. N. Rhys-Jones, Mater. Sci. Tech., 4 (1988) 421
2. J. T. Demasi-Marcin and D. K. Gupta, Surface and Coating Tech., 68 (1994) 1

3. J. T. Demasi-Marcin, K. D. Sheffler and S. Bose, *J. of Eng. for Gas Turbine and Power*, 112 (1990) 521
4. R. Sivakumar and B. L. Mordike, *Surface and coating Tech.*, 37 (1989) 139
5. G. W. Goward, D. H. Boone and C. B. Giggins, *Trans. of the ASM*, 60 (1967) 228
6. S. Hirai, K. Tsuruta and S. Ueda, *J. Japan Inst. Metals*, 51 (1987) 1180
7. E. Basuki, A. Crosky and B. Gleeson, *Mater. Sci. and Eng.*, A224 (1997) 27
8. C. S. Giggins and F. S. Pettit, *J. Electrochemical Soc.*, 118 (1971) 1782
9. C. E. Lowell and G. J. Santoro, *NASA TN D-6838* (1972)
10. E. Aghion, G. Govender and N. Coins, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 2163
11. G. M. Meier and F. S. Pettit, *Surface and Coating Tech.*, (1989) 1
12. M. Van Roode and L. Hsu, *Surface and Coating Tech.*, 37 (1989) 461
13. R. V. Miner Jr. and C. E. Lowell, *NASA TN D-7969* (1975)
14. P. C. Patnaik, *Mater. & Manu. Proc.*, 4 (1989) 133