

PWA 1426 합금에서 Al-Si 코팅층의 미세조직

안종천 · 이경구*
 국방과학연구소
 한려대학교 제철금속학과*

Microstructure of Al-Si Coated Layer in PWA 1426 Alloy

J. C. Ahn and K. K. Lee*

Agency for Defense Development, Yuseong, Taejon, 306-600

*Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang, 545-800

ABSTRACT Microstructure of Al-Si coated PWA 1426 alloy was studied. Diffusion coated specimens were heat treated for 4hr at 870~1087°C and then were examined the changes of microstructure and interfacial compound by optical microscopy, SEM and EDS.

According to the result of EDS, it is supposed that the coated layer was composed of Ni_3Al_3 . When diffusion treatment was conducted at 1087°C, coated layer varied from Ni_3Al_3 to NiAl phase and composed of mixed, denuded and inter-diffusion layer.

Key words : PWA 1426 super alloy, Al-Si coating, diffusion treatment, mixed layer, denuded layer

1. 서 론

항공기용 터빈 블레이드에 사용되는 재료는 초내열 합금으로 900°C 이상의 고온과 부식성 가스 등 가혹한 환경조건에서도 고온 강도와 분위기에 대한 안정성을 동시에 가져야 한다^{1,2)}. 초내열 합금으로는 Fe기, Co기 및 Ni기 합금 등이 사용되고 있으며 Ni에 Al, Ti과 같은 원소를 첨가한 석출 경화형과 Co, Mo 및 Cr등의 원소를 첨가시킨 고용 강화형 합금이 널리 사용되고 있다^{3,4)}. 또한 고온 강도 및 내식성 향상을 위하여 합금 표면에 오버레이 코팅, 열차폐 코팅 등의 표면

처리를 하는 방법도 연구되고 있다⁵⁻⁷⁾. 이와 같은 코팅처리의 필요성은 터빈 블레이드가 연소 및 냉각을 위해 다량의 공기를 흡입하는 과정에서 공기중의 부식성 물질과 반응하여 부식 현상이 촉진되고, 저 품질 연료의 사용시 고온 부식이 일어나 엔진의 수명이 단축되기 때문에 표면에 코팅처리를 하여 내식성을 개선시키기 위한 목적도 있다. 코팅방법에는 플라즈마 전자빔을 이용하여 Cr-Al 합금을 오버레이 코팅시키는 법과 확산침투법 등이 있으며, 두 방법 모두 합금원소인 Al의 선택적인 산화에 의해 생성된 안정한 Al_2O_3 산화피막이 산소

이온의 확산속도를 감소시켜 내 산화성을 향상시키는 것으로 알려져 있다⁸⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 PWA 1426 합금에 Al-Si를 760°C에서 확산 코팅시킨 후 880°C ~ 1080°C에서 열처리를 하여 열처리에 따른 코팅층의 미세조직에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Ni기 초내열 합금인 PWA 1426(Ni-12.5Co-6.5Cr-6.5W-6Al-1.7Mo)은 미국 PCC Airfoils Inc.에서 일방향 응고 주조법으로 제조한 것을 적당한 크기로 절단하여 초음파 세척 한 후 사용하였다. 합금 표면에 Al-Si 코팅을 위한 팩의 조성은 확산 침투제인 금속 분말(Al-12Si), 활성제 역할을 하는 할로젠 화합물(NH₄Cl) 및 소결 방지제(Al₂O₃)의 조성을 달리하여 혼합한 것이며, 금속분말로 사용되는 Al-Si의 조성은 Table 1과 같다. 분말의 입도는 Al₂O₃가 -270mesh, Al-Si는 -250mesh로 체가름한 것으로, 조성비를 달리하여 혼합한 후, NH₄Cl을 첨가하여 60분간 혼합하였으며, 이때 NH₄Cl은 60°C에서 가열하여 수분을 제거하고 사용하였다. 코팅용 팩은 INCO 600합금강 용기를 사용하였으며, 코팅을 위한 혼합분말을 팩 용기에 충전시키고, PWA 1426 합금을 분말사이에 13mm간격으로 장입한 후 760°C에서 3시간 동안 유지하였다. 코팅시 노의 분위기는 산화의 영향을 배제하기 위해 제올라이트가 충전된 건조탑을 통과시킨 아르곤을 사용하였으며 유입되는 아르곤양은 2 l/min.이었다. 이와 같은 방법에 의해 760°C에서 코팅 된 시료

는 열처리에 따른 코팅층의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 진공상태(10⁻³torr)에서 온도 및 시간을 달리하여 유지하였으며, 열처리 온도는 880°C ~ 1080°C로 하였다. 코팅층의 미세조직은 시편을 정밀절단기로 수직 절단한 후 알루미늄으로 습식 연마하여 광학 현미경과 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope, JSM 5200)을 사용하여 관찰하였으며, 열처리에 따른 석출상의 확인은 X선 회절분석(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200)과 EDS를 이용하였고, 표면의 화합물 조성은 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Surface Science Instruments, MX-PROBE 2701)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 코팅용 팩의 분말조성을 달리한 후, PWA 1426합금과 장입하고 760°C의 아르곤 분위기에서 3시간 동안 코팅한 시료를 880°C의 진공분위기에서 4시간동안 열처리 한 시편의 코팅층이다. Fig. 1-a에서 Al-Si가 9%인 경우에는 모합금 표면에 약 26 μ m의 두께로 Al-Si가 코팅되었으며, Al-Si의 농도가 17%인 경우인 Fig 1-b에서는 두께가 32 μ m으로 증가하였고, 25Al-Si인 경우인 Fig 1-c에서는 44 μ m로 증가하였다. 이와 같이 코팅용 팩에 충전된 금속분말과 활성제인 할로젠 화합물(NH₄Cl)의 양이 많을수록 코팅층의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있었으며, 팩

Table 1. Chemical composition of Al-Si powder.

Chemical composition(wt %)								
Al	Si	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg	Pb	Bi
bal.	12.05	12.05	0.80	0.20	0.15	0.10	0.0025	0.0001

어 Al-Si 분말과 반응함으로써 Al과 Si의 할로겐 화합물을 형성하고 이 할로겐 화합물 증기가 PWA 1426합금의 표면으로 확산하여 코팅층을 형성하게 된다^{11,12)}. 따라서 코팅층의 두께가 두꺼워지는 것은 침투제인 금속분말과 활성제인 NH_4Cl 의 양이 많아짐에 따라 760°C 의 온도에서 금속분말과 활성제의 반응에 의해 생성된 할로겐 화합물인 AlCl 및 SiCl 의 확산이 합금표면으로 활발하게 이루어지기 때문으로 판단된다. 팩 분말 조성 비중 코팅층에 영향을 미치는 요인은 Levine에 의하면¹²⁾ 활성제량 보다는 금속 분말량이 증가할수록 코팅층의 두께 증가폭이 더 크다고 하였다.

Fig. 2는 확산열처리 온도에 따른 코팅층의 변화를 관찰하기 위해 760°C 에서 팩의 분말조성을 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25(\text{Al-Si})\text{-}5\text{NH}_4\text{Cl}$ 으로 하여 코팅된 PWA1426 합금을 1080°C (a)와 980°C (b)에서 열처리한 것으로, 열처리는 진공중에서 4시간 동안 실시하였으며, 아르곤 가스로 냉각하였다. 그림에서 확산 열처리에 따른 코팅층은 세개의 층으로 분리되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 기지와 코팅층의 가까운 부위의 층이 성장하였음을 알 수 있다. 또한 그림에서 1080°C 에서 확산 열처리한 시편에서는 3개의 코팅층이 구별되어 나타났으며, 980°C 에서는 1080°C 에 비해 상호 확산층이 명확하게 나타나지는 않았다. 확산 열처리 전 코팅층은 Fig. 5와 같이 대부분 Ni_2Al_3 로 구성되어 있으며, 열처리에 의해 코팅층의 표면은 점차 NiAl 로 변태하고 원래 존재하던 합금 원소 역시 고용체 또는 여러 가지 석출물의 형태로 존재하게 되며 변태는 Ni_2Al_3 상으로부터 모재내로 Al이 확산함에 따라 형성되는 것으로 알려져 있다.^{13,14)} 확산 열처리 온도에 따른 코팅층의 두께변화는 온도와 밀접한 관계가 있으며^{11,15)} 확산열처리 온도가 높을수록 상호

Fig. 1. Optical micrographs of Al-Si coated PWA 1426 alloy. The specimens were coated at 760°C for 3hr and heat treated at 880°C for 4hr.

[pack composition : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9(\text{Al-Si})\text{-}1\text{NH}_4\text{Cl}$ (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17(\text{Al-Si})\text{-}3\text{NH}_4\text{Cl}$ (b), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25(\text{Al-Si})\text{-}5\text{NH}_4\text{Cl}$ (c)].

조성에 따른 코팅층의 미세조직은 차이 나타내지 않았다. 일반적으로 활성제로 사용하는 NH_4Cl 은 승온과정에서 할로겐화되

Fig. 2. Optical micrographs of Al-Si coated PWA 1426 alloy. The specimens were coated at 760°C for 3hr and heat treated at 1080°C (a) and 980°C (b) for 4hr. [pack composition : Al₂O₃-25(Al-Si)-5NH₄Cl].

확산 코팅층이 두껍게 나타났다.

Fig. 3과 Table 2는 Fig. 2의 PWA 1426합금 표면에 형성된 코팅층을 분석하기 위해 1080°C에서 4시간동안 확산 열처리한 시편의 코팅층 단면사진과 EDS분석 결과이며, Fig. 3-b는 혼합층을, c는 denuded층을, d는 상호 확산층의 부위를 확대 분석한 결과이다. Fig. 3-a에서 코팅층은 혼합층, denuded층, 상호 확산층으로 명확히 구분되며, 혼합층(Fig. 3-b) 내에도 석출상이 존재함을 알 수 있다. 혼합층을 EDS 분석한 결과 형성된 화합물은 NiAl에 Si, Co, Cr이 고용되어 있거나 혼합물로 존재함을 알 수 있으며, NiAl카바이드의 석출상은 나타나지 않았다. Andersen 등^{13,14)}에 따르면 혼합층은 NiAl 카바이드 (M₂₃C₆, M₆C, MC) + Cr, Co, Si 혼합물로 형성되어 있다고 하였으나, 본 연구에서는 사용된 PWA 1426 합금중의 탄소가 극히 적어 탄화물이 형성되지 않은 것으로 판단된다. Fig. 3-c는 denuded층으로서 혼합층과는 달리 석출상은 나타나지 않으며, 주요상은 NiAl상임을 알 수 있다. Goward등은¹⁶⁾ 이 층에서 나타나는 상은 NiAl이며 Cr, Co 및 Si 등이 탄화물이나 Ni에 고용체로 존재

하고 있다고 하였으나 탄화물의 존재는 확인하지 못하였다. Fig. 3-d는 상호 확산층으로 모재와 denuded층을 경계로 막대모양의 석출상이 형성되어 있으며, 석출상은 기지조성에 비해 Si는 약 4배정도, Cr은 약 3배정도 농도가 높으며, Al의 농도는 낮게 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 석출상에 Al의 농도가 낮게 나타나는 것은 초기에 형성되었던 코팅층인 Ni₂Al₃상이 확산열처리에 의해 Al량이 감소되면서 NiAl상으로 변태되기 때문

Table 2. EDS result of Fig. 3. Point

Point	Chemical composition(wt %)				
	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	10.69
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	16.92
9	43.99	25.47	9.73	7.69	13.11

Fig. 3. SEM micrographs of Al-Si coated PWA 1426 alloy(a), mixed(b), denuded(c) and inter-diffusion layer(d). The specimens were coated at 760°C for 3hr and heat-treated at 1080°C for 4hr.

이며, Cr, Si 및 Co 등은 NiAl상으로부터 방출되어 석출상을 형성한 것으로 판단된다¹¹⁾

Fig. 4는 코팅층의 표면특성을 관찰하기 위해 Al-Si 확산 코팅된 PWA1426 합금표면을 ESCA 분석한 결과로 확산 열처리는 1080°C에서 4시간 동안 실시하였다. 표면으로부터 깊이에 따른 분석을 위하여 아르곤으로 스퍼터링하지 않은 경우와(a) 5분(b) 및 10분간(c) 스퍼터링 한 것을 관찰하였다. 그림에 나타난 바와 같이 표면에 검출되는 성분은 Mo, Mn, Cr, Si, Al이 주성분이었으며, 산소의 피크도 나타남을 알 수 있다. 그림에서 아르곤 스퍼터링에 따른 산소의 농도는 변화하지 않으며, 이는 산소가 시편의

취급도중 공기중에서 흡착된 것이 아니라 코팅 도중에 산소와 코팅물질이 반응하여 산화물이 형성하였기 때문으로 판단된다. 코팅 및 확산열처리가 아르곤 및 진공분위기에서 이루어짐에도 불구하고 코팅층에 산화물이 형성된 것은 코팅분말 중에 흡착된 산소와 산화성이 강한 Al 및 Cr이 반응하여 산화물을 형성한 것으로 판단된다. Fig. 4-a에 나타난 탄소는 공기중에서 시편에 오염된 것으로 스퍼터링 시간이 증가하면 소멸하였다. 코팅층의 표면에 형성된 Mn의 경우 금속상태일때는 결합에너지가 639eV이며, 산화물일 경우에는 641.5eV의 값을 나타내는데, 본 실험에서 아르곤 에칭을 10분간하여

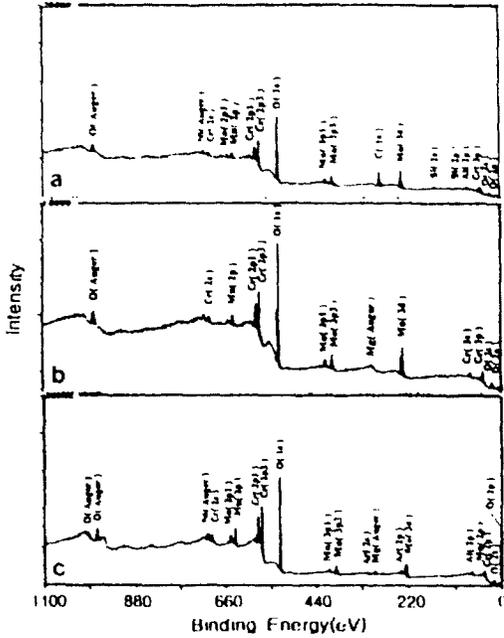


Fig. 4. XPS spectra of Al-Si coated PWA 1426 alloy. The specimens were heat treated at 1080°C for 4hr. and Ar sputtered for 0min(a), 5min(b) and 10min(c).

도 산화물 형태로 존재하고 있으며, 이는 Mn의 산화층이 표면에 두껍게 존재함을 알 수 있다. 또한 Mn의 농도는 코팅층 내부로 들어감에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. Mo의 경우에는 스퍼터링을 하지 않은 경우에는 결합에너지가 232.6eV으로 MoO_3 (232.5 eV)나 $(NH_4)_4MoO_4$ (232.3eV)로 추측되나 NH_4 의 경우에는 코팅도중 분해되어 기화될 것이므로 표면에 생성된 물질은 MoO_3 라고 생각된다. 또한 Mo의 코팅층은 아르곤으로 5분간 스퍼터링하여 분석한 경우, 229.2eV로 MoO_2 의 형태이고, 10분간 스퍼터링한 경우에는 228.4eV로 Mo의 상태(228.5eV)를 나타냄을 알 수 있다. Cr의 경우에는 스퍼터링에 관계없이 약 576.5 ~ 576.9의 값을 나타내

고 있으며, 데이터 복과의 비교해 볼 때 Cr이 금속일 경우에는 574.5eV로 금속상태가 아닌 산화물 상태를 나타냄을 알 수 있으며, Cr_2O_3 인(576.9eV) 가능성이 제일 높다고 판단된다. Al의 경우에는 Al의 높은 산화성으로 인하여 표면에 Al_2O_3 의 산화피막을 형성하고 있으며, 스퍼터링에 따른 농도 차이는 나타나지 않았다. Si의 경우에는 검출된 피크가 금속이나 산화물이 아닌 규산질 형태임을 알 수 있으나 정확한 분석은 어려웠으며, 농도차이는 Al과 마찬가지로 스퍼터링에 따른 차이는 나타나지 않았다.

Fig. 5는 코팅층의 화합물 분석을 위해 PWA 1426 합금을 760°C에서 Al-Si코팅하여 XRD분석한 결과로 Patnaik등의 결과와 마찬가지로 표면에 Ni_2Al_3 상이 나타났으며, 이는 고황농도 알루미늄아이드 코팅의 초기 피막은 주로 Ni_2Al_3 상이 형성된다는 것을 알 수 있다.¹⁰⁾

Fig. 6은 Fig. 5의 시편을 980°C(a) 및 1080°C(b)에서 각각 4시간동안 확산 열처리한 후 XRD분석한 결과로 열처리 온도가 980°C일 경우에 코팅 전에 나타난 Ni_2Al_3 상이

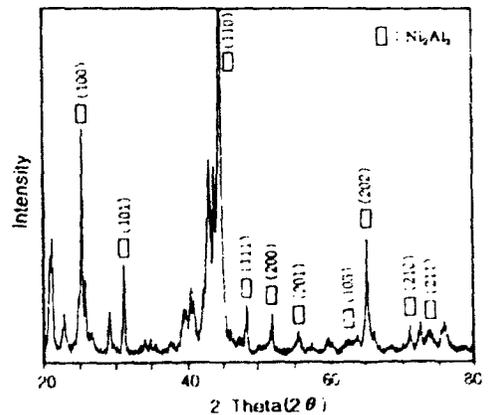


Fig. 5. XRD result of Al-Si coated PWA 1426 alloy. The specimen was heat treated at 760°C for 3hr.

NiAl상으로 변태됨을 알 수 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 NiAl의 피크가 강해짐을 알 수 있다. 이와 같이 XRD 분석에서는 ESCA에서 나타나지 않았던 NiAl, Ni₂Al₃ 등이 존재하고 있는 것이 확인되었으며, 고온에서의 용융점이 높고 내식성을 갖는 NiAl 상의 변태를 위하여는 확산 열처리 온도가 980°C 이상에서 실시되어야 함을 확인할 수 있었다. 그림에서 분석되지 않은 피크는 Ni-Al화합물에 Si, Co, Cr 등의 원소가 화합물 또는 혼합물로 존재하는 것으로 판단되나 정확한 분석은 어려웠다.

4. 결론

PWA 1426 합금에 Al-Si를 코팅한 후 열처리온도에 따른 미세조직을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅층은 Ni₂Al₃상이 형성되었으며, 침투제인 Al-Si와 활성제인 NH₄Cl의 양이 증가할수록 코팅층의 두께가 증가하였다.

2. 확산 열처리 온도 980°C에서는 NiAl상으로 변태는 하였으나 상호 확산층은 뚜렷하게 나타나지 않았으며, 880°C의 경우에는 NiAl상으로 변태하지도 않았고 상호 확산층도 관찰되지 않았다.

3. 1080°C에서 확산 열처리한 결과 코팅층에는 상호 확산층이 형성되었으며, 코팅층은 NiAl상으로 변태 하였다.

4. 상호 확산층의 석출상은 기지에 비해 Cr, Co 및 Si의 함유량이 많았다.

참고 문헌

- 1) P. C. Patnaik : Materials & Manufacturing Processes, 4(1989)133
- 2) T. N. Rhys-Jones : Mater. Sci. Technol., 4(1988)421
- 3) L. Swadzba, A. Maciejny, B. Formanek and J. Biedron : Surface and Coating Tech., 54(1992)84
- 4) B. Gleeson, W. H. Cheung, W. Dacosta and D. J. Young : Oxid. of Met., 38(1992)407
- 5) F. W. Gale, R. V. Nemani, P. Schumacher : J. of Mater. Sci., 31(1996)246
- 6) J. T. Demasi-Marcin, D. K. Gupta : Surface and Coating Tech., 68(1994)1
- 7) J. T. Demasi-Marcin, K. D. Sheffler and S. Bose : J. of Eng. for Gas Turbines and Power, 112(1990)521
- 8) G. H. Meier and C. Cheng : Surface and Coatings Tech., 39(1989)53
- 9) S. Shankar, D. E. Koenig and L. E. Dardi : J. of Met., 21(1981)13
- 10) S. M. Meier, D. K. Gupta and K. D. Sheffer : J. of Met., 31(1991)50
- 11) E. Basuki, A. Crosky and B. Gleeson : Mater. Sci. and Eng. A224(1997)27
- 12) S. R. Levienc and R. M. Caves : J. of

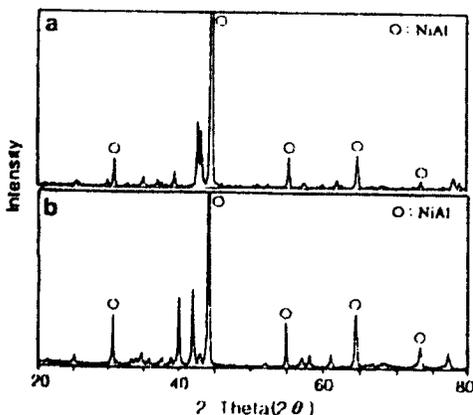


Fig. 6. XRD result of Al-Si coated PWA 1426 alloy. The specimens were coated at 760°C for 3hr and heat treated at 980°C (a) and 1080°C (b) for 4hr.

- the Electrochemical Soc., (1974)1051
- 13) P. J. Andersen, D. H. Boone and G. F. Paskiet : Oxid. of Met., 4(1972)113
- 14) T. C. Totemeier, W. F. Gale and J. E. King : Metal. and Mater. Trans., 15) 25(1994)2837
- 16) G. W. Goward : J. of Met., 22(1982)31
G. W. Goward, D. H. Boone and C. B. Giggins : Trans. of the ASM,60(1967)228