

Al-Si코팅된 PWA1426과 PWA658 합금의 미세조직과 고온부식 특성

이경구, 안종천*, 서윤중**

한려대학교 신소재공학과, * 국방과학연구소, ** 광주·전남지방 중소기업청

Microstructure and Corrosion Characteristics of Al-Si Coated PWA1426 and PWA658 Alloy

K. K. Lee, J. C. Ahn* and Y. J. Seo**

Dept. of Advanced Material Engineering, Hanlyo University, Kwangyang, 545-800

* Agency for Defense Development, Taejon, 306-600

** Kwangju Chonnam Regional Small and Medium Business Office,
Kwangju, 502-200

Abstract

The microstructures and corrosion properties of Al-Si diffusion coated PWA1426 and PWA658 alloys have been investigated. The coated layer and corrosion properties were analysed by SEM, EDS and hot corrosion test.

According to the results of SEM, it is supposed that the coated layers were composed of mixed, denuded and inter-diffusion layer. The coated PWA1426 alloy improved corrosion properties, compared to the PWA658 alloy. Corrosion debris generated during hot corrosion test of PWA658 alloy are identified as NiO, TiO₂ and NiAl₂O₄ from coated layer which increase oxidation rate and decrease adhesion. The PWA1426 alloy heat treated at 1080°C showed that NiAl and Al₂O₃ formed on coated layer.

1. 서 론

항공기용 가스터빈 엔진은 700~1100°C의 고온 분위기에서 작동되기 때문에 고온에서 기계적 성질이 우수하고 내식성이 보장되어야 한다¹⁾. 특히 엔진에 사용되는 블레이드류는 연료 중에 함유된 S, V 및 Pb 등이 연소되면서 부식을 촉진시키

는 원소로 작용하여 내식성을 저하시키는 요인이 되기도 하며, 연소 및 냉각을 위해 다량의 공기를 흡입할 때 함유된 미량의 해수염 입자에 의해서 부식 현상이 촉진되기도 한다²⁾. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 초합금 표면에 피막처리를 하여 내식성을 향상시키는 여러 가지 코팅 법이 사용되고 있으며, 확산 코팅을 비롯하여 오버레이 코팅,

열차폐 코팅 등이 연구되고 있다³⁻⁶⁾. 확산 침투 코팅은 코팅물질로 분말을 사용하므로 복잡한 형상의 부품을 피복 시킬 수 있으며 확산층이 두껍게 형성되므로 피복제와의 접착성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 확산코팅 된 초합금은 지속적인 고온 사용에 의해 확산된 영역에서 균열이 부분적으로 발생할 뿐만 아니라 1,000°C ~ 1,050°C에서 장시간 고온으로 유지시키면 Al이 모재 속으로 계속 확산되므로 표면에는 Ni 함유량이 많은 영역과 Al 함유량이 많은 영역으로 분리되고 분위기 중의 산소 이온이 Ni층을 용이하게 침투하게 되어 내부에 취성이 강한 Al₂O₃층을 형성시키고 모재의 수명을 단축시키게 된다⁷⁾. 따라서 본 연구에서는 산화성 분위기 및 용융염 부식에 대한 저항성이 좋을 것으로 판단되는 Si를 첨가시켜 PWA1426합금과 PWA658합금에 Al-Si를 확산 코팅시킨 후 합금에 따른 코팅층의 미세조직과 고온 부식특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

모재로 사용된 PWA1426(PCC Airfoils Inc.) 합금은 Hf이 첨가된 합금이며, PWA658(Wyman-Gorden Investment Casting Inc.)은 Ti이 첨가된 합금이다. 각각의 합금에 대한 화학적 조성은 Table 1과 같다. 합금 표면에 대한 코팅은 팩 세멘테이션(pack cementation) 법을^{8,9)} 이용하였으며, 코팅용 금속분말(Al-Si)과 활성제(NH₄Cl), 소결제(Al₂O₃)를 혼합하여 INCO600 강에 충전한 후 PWA1426과 PWA658 합금을 13mm 이상의 간격으로 삽입하였다. 시편이 장입된 용기는 뚜껑을 덮

Table 1. Chemical composition of PWA1426 and PWA658 alloy.

Material	Chemical composition (wt%)								
	Ni	Cr	Al	Mo	C	Ti	Co	W	Hf
PWA1426	bal.	6.53	5.99	1.71	0.10	0.01	12.45	6.47	1.22
PWA658	bal.	9.00	5.72	3.12	0.18	4.74	13.88	-	-

은 후 아르곤 분위기의 500°C와 760°C에서 각각 30분 및 180분 동안 유지하였다. 확산열처리하는 코팅된 시료를 진공로(10⁻³ torr)에 장입하고 1080°C에서 4시간 동안 유지하였으며, 진공상태에서 냉각하였다. 코팅용 분말의 순도는 Al₂O₃가 99%이상, NH₄Cl이 99.5%이상이며, 체가름을 통하여 Al₂O₃ -270mesh, Al-Si -250mesh의 것을 사용하였다. 활성제인 NH₄Cl은 흡습성이 강하므로 혼합하기 전 60°C에서 습기를 제거하여 사용하였다. 부식실험은 NASA(National Aeronautics and Space Administration)에서 터빈엔진의 고온부식 실험을 위해 사용하는 방법을 이용하였으며⁷⁾, 이 방법은 Na₂SO₄를 시편의 표면에 2mg/cm²가 되도록 살포하여 건조시킨 후, 900°C에서 20시간 유지하여 공기 중에서 냉각하고 온수로 세척한 후 mg의 무게 변화를 측정하는 것으로, 오차범위는 약 1%정도이다. 고온부식은 20시간을 1 사이클로 하여 10 사이클을 반복 실시하였다. 코팅층의 상은 X선 회절분석(X-Ray Diffractometer, Rigaku, Japan, DMAX/1200)을 통하여 검토하였으며, 확산열처리에 따른 미세조직 및 상의 분석을 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, Japan, JSM 5200) 및 EDS(Energy Dispersive x-ray Spectrometer, Philips, U.S.A, DX4) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 미세조직

Fig. 1은 PWA1426과 PWA658합금의 열처리에 따른 코팅층 상변화를 관찰하기 위해 760°C에서 코팅된 시료(a, b)와 1080°C(c, d)에서 4시간동안 확산열처리 한 시료를 XRD분석한 결과이다. Fig. 1-a, b에서 합금조성에 관계없이 760°C에서 코팅함으로써 합금 표면에 Ni₂Al₃상과 NiAl상이 석출되었으며, Cr은 탄화물 형태로 석출됨을 알 수 있다. Fig. 1-c, d는 1080°C에서 4시간동안 확산 열처리 한 경우로 760°C에서 석출된 Ni₂Al₃상이

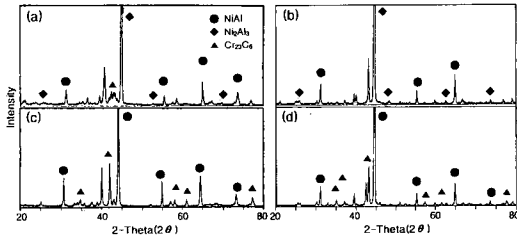


Fig. 1. XRD result of Al-Si coated PWA1426 (a,c) and PWA658 (b,d) alloy. The specimens were coated at 760°C (a, b) and heat treated at 1080°C (c, d) for 4hr.

전부 NiAl 상으로 변태하였으며, NiAl과 Cr탄화물의 피크강도가 강해짐을 알 수 있다. Fig. 1의 XRD 분석에서 분석되지 않은 피크들은 Table 2와 3의 EDS결과에 나타난 바와 같이 NiAl과 Ni₂Al₃에 Co, Cr, Si가 화합물 및 고용된 상태로 존재할 것으로 판단되나 정확한 분석은 어려웠다. 일반적으로 760°C에서 고 활동도 알루미늄 코팅을 하게 되면 표면에 Ni₂Al₃상을 주성분으로 하는 코팅층이 형성되며, 확산열처리에 의해 Ni₂Al₃상은 NiAl로 변태되는 것으로 알려져 있는데^{3,9)}, 본 실험에서 코팅 물질로 Al-Si를 사용하더라도 표면에 형성된 코팅층은 Al코팅과 마찬가지로 Ni₂Al₃상이 주성분이며, 1080°C에서 열처리함으로써 760°C에서 생성된 Ni₂Al₃상이 NiAl로 변태 하였음을 알 수 있다.

Fig. 2는 760°C에서 코팅한 PWA1426 (a) 과

Table 2. Result of EDS microanalysis for the points shown in Fig. 3.

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

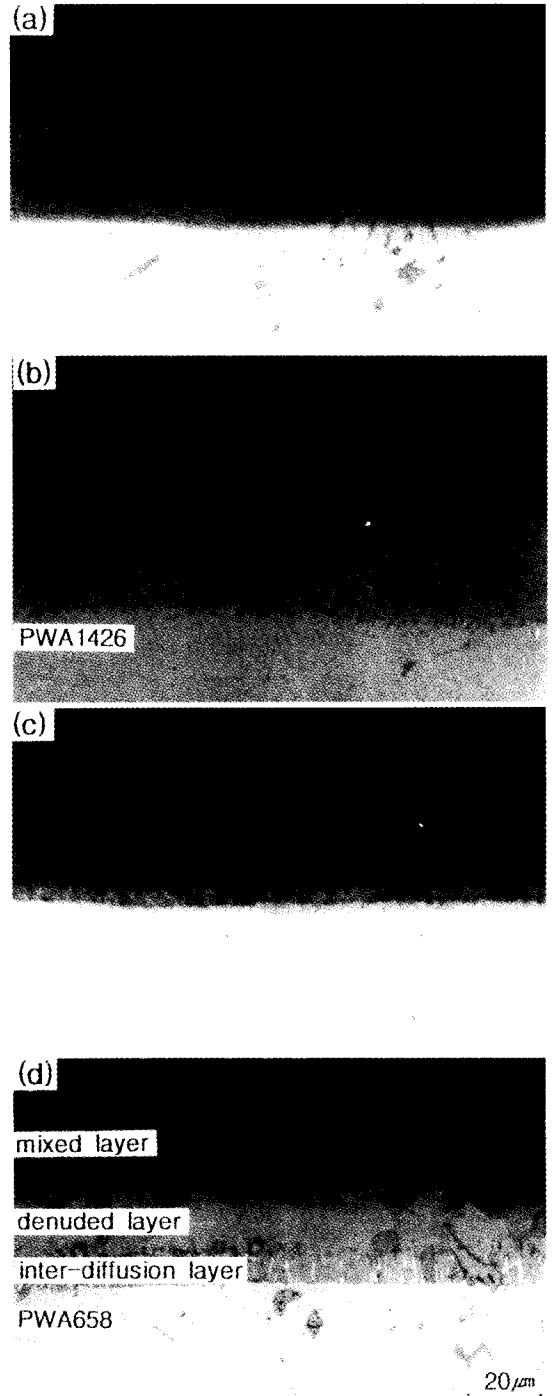


Fig. 2. Optical micrograph of Al-Si coated PWA1426 (a, b) and PWA658 (c, d) alloy. The specimens were coated at 880°C (a, c) and heat treated at 1080°C for 4hr (b, d).

PWA658합금(c)을 1080°C(b,d)에서 열처리 한 후 미세조직을 나타낸 그림이다. Fig. 2-a, c에서 합금 표면에 코팅 층이 형성되는 것은 INCO600 강에 장입된 NH_4Cl 이 승온 과정에서 분해하여 Al-Si 분말과 반응함으로써 Al과 Si의 할로겐 화합물 증기를 형성하여 초합금의 표면으로 확산하기 때문이다¹⁰⁾. 그림 2-b, d는 1080°C에서 4시간동안 확산 열처리한 경우로 코팅층은 기지로부터 세개의 층으로 나뉘어 있으며, 열처리 전 코팅층 두께는 PWA1426은 약 18 μm 이었으나 열처리에 의해 50 μm 로 증가하였고, PWA658의 경우에는 16 μm 에서 42 μm 로 증가하였다. 코팅층 표면에 형성된 상은 Fig. 1-a, b와 같이 초기에 Ni_2Al_3 상과 NiAl 상이 공존하고 확산 열처리를 함으로서 Ni_2Al_3 상에서 Al이 모재로 확산하여 NiAl 로 변태하며, 기지내의 합금원소는 고용체 또는 여러 가지 석출물로 존재할 것으로 판단된다. 확산열처리에 따른 코팅층은 3개의 상으로 뚜렷이 구분되며¹¹⁾, 이러한 현상은 PWA1426 합금과 PWA658 합금에서 공통적으로 나타났다.

Fig. 3은 1080°C에서 확산열처리 한 PWA1426 시편을 혼합층(a), denuded층(b) 상호확산층(c)으로 확대 분석한 것이며, Table 2는 층별 단면을 EDS 분석한 결과이다. 코팅층의 맨 위층부위인 Fig. 3-a의 혼합층에는 NiAl 상이 석출되었으며(point 1,2,3) Cr, Co, 및 Si는 NiAl 상에 고용체나 화합물로 존재하는 것으로 판단된다. Fig. 3-b는 denuded층으로 EDS분석 결과 NiAl 상과 Ni_5Al_3 상이(point 4) 나타났으며, 코팅에 의해 생성된 Ni_2Al_3 상이 확산 열처리에 의해 Al은 내부로 Ni은 외부로 확산하여 Fig. 3-a와 같은 석출상이 나타나지 않은 것으로 판단된다. Fig. 3-c는 상호 확산층으로 석출상은(point 5,7,8) 대부분 NiAl 이며, 검은 기지에서는(point 6,9) Ni의 농도가 높게 나타나며, 백색 입자의 석출상에서는 낮게 나타나는데, 백색의 석출상을 점 분석한 결과 Si, Cr 및 Co의 함유량이 모재에 비해 많이 존재하고 있는 것으로 나타났다. 이와 같이 NiAl 상으로의 변태는 Ni_2Al_3

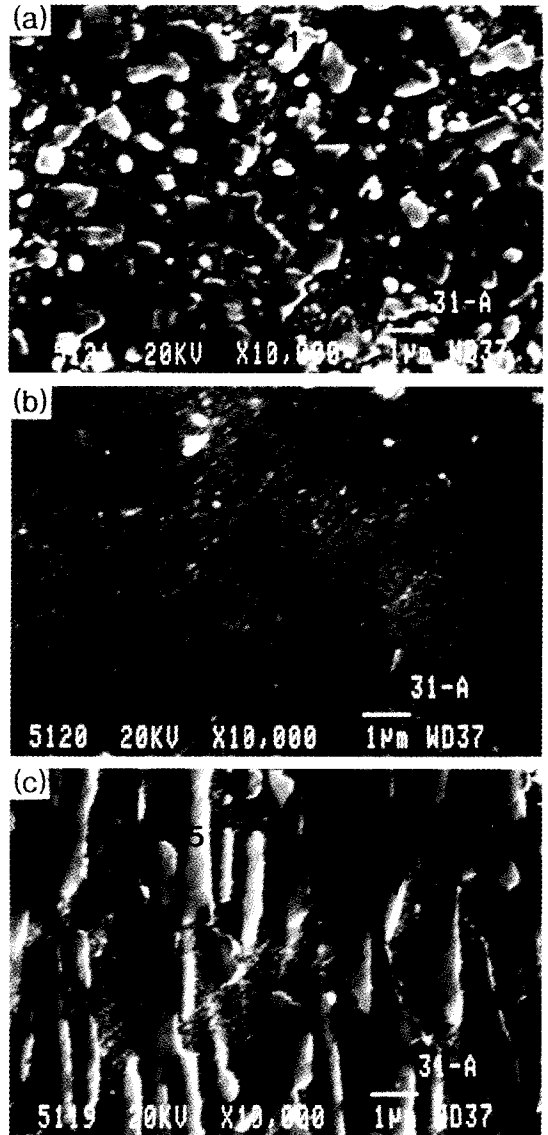


Fig. 3. SEM micrographs of mixed(a), denuded(b) and inter-diffusion layer(c) of PWA1426 alloy. The specimen was heat treated at 1080°C for 4hr.

상내의 Al량이 감소되면서 Ni 함유량이 많은 NiAl 상으로 변태되어 결합이 있는 화합물이 존재하고 이때 Cr, Si 및 Co 등의 다른 원소들은 NiAl 상으로부터 방출되어 국부적인 석출이 일어나는 것으로 판단된다¹¹⁾. 그림에서 Cr의 농도가 높은 이유는 Smialek에 따르면 Cr은 이 화합물에서 용해도

가 낮기 때문에 층상 탄화물(MC, $M_{23}C_6$)이나 Co_xCr_y 상으로 석출된다고 하였으며⁹⁾, 본 실험에서는 Fig. 1의 XRD결과를 참고로 할 때 Cr이 $Cr_{23}C_6$ 의 형태로 석출된 것으로 추측된다.

Fig. 4는 확산열처리 된 PWA658합금의 코팅층을 혼합층(a), denuded층(b), 확산층(c)으로 구

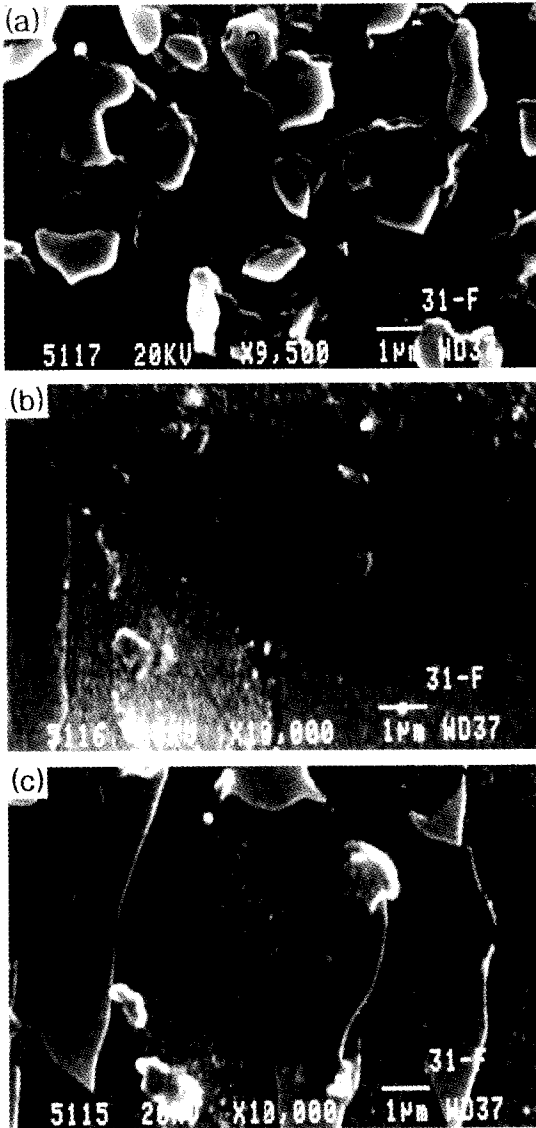


Fig. 4. SEM micrographs of mixed (a), denuded (b) and inter-diffusion layer (c) of PWA658 alloy. The specimen was heat treated at 1080°C for 4hr.

분하여 SEM분석한 결과이며, Table 3은 EDS분석 결과이다. Fig 4-a에서 기지상은 (point 1) NiAl이며, 백색의 석출상(point 3, 4)도 NiAl상이지만 기지에 비해 Ti의 농도가 높게 나타났으며, Cr, Co 및 Si 등은 기지상에 고용되어 있거나 화합물로 존재할 것으로 판단된다. 이와 같이 석출상에서 Ti의 농도가 높은 이유는 Ni_2AlTi 상에서 NiAl로 변태하는 과정에서 Ti가 석출되었기 때문이며, 석출된 Ti는 TiC의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다^{12,13)}. Fig. 4-b는 denuded층으로서 PWA1426 합금에서와 마찬가지로 NiAl상과 Ni_5Al_3 상이 석출되었음을 알 수 있다. 상호 확산층인 Fig. 4-c 부위에서는 막대 모양의 조대한 석출상이 나타났으며, 이 상은 모재에 비해 Cr 및 Co의 함유량이 높으며, PWA1426 합금에서와 마찬가지로 석출된 Cr이 Fig. 1에 나타난 바와 같이 탄화물 형태로 존재할 것으로 판단된다.

3. 2. 고온부식 특성

Fig. 5는 코팅된 PWA1426합금과 PWA658합금의 내식성을 검토하기 위해 코팅층 표면에 Na_2SO_4 를 $2mg/cm^2$ 을 살포 한 후 900°C에서 20시간동안 부식 시험을 실시한 결과이다. 부식특성은 시험 후 시편을 노에서 꺼낸 후, 온수로 세척하여 표면에 존재하는 Na_2SO_4 를 제거하고 건조시켜 무게의 변화를 관찰한 것으로 20시간을 1씨이클로 하여

Table 3. Result of EDS microanalysis for the points shown in Fig. 4.

Point	Chemical composition (at%)					
	Ni	Al	Si	Cr	Ti	Co
1	bal.	28.34	5.27	3.85	1.98	12.59
2	bal.	35.66	4.99	4.69	24.12	10.66
3	bal.	11.32	6.90	5.07	59.88	5.34
4	bal.	13.96	6.52	5.95	51.27	7.31
5	bal.	19.36	5.86	7.00	3.08	14.25
6	bal.	20.83	2.84	7.61	4.98	15.12
7	bal.	16.84	6.76	18.95	4.50	17.16

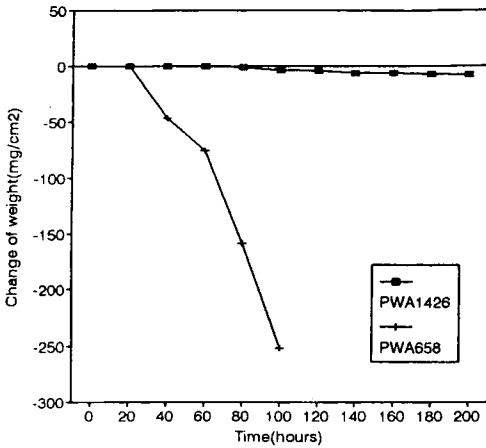


Fig. 5. Weight change for the Na₂SO₄ induced hot corrosion of the PWA1426 and PWA658 alloy at 900 °C in air.

사이클을 반복하여 측정하였다. PWA1426의 경우 그림에 나타난 바와 같이 사이클이 증가하여도 소량의 무게감소만이 나타나며, PWA658의 경우에는 4 사이클 이후에 무게감소가 심하여 5 사이클 까지 실험하였다. 이와 같이 PWA658의 경우 무게 감소량이 심한 이유는 Fig. 7-b와 같이 코팅층에 균열이 발생하였기 때문이며, 코팅층에서 박리가 발생하면 코팅층의 Al이 손실되고 Al의 고갈지역이 나타나⁴⁾, 코팅층은 Ni 함유량이 많은 NiAl 층으로 변환되며, NiAl 층은 단일상으로 존재하지 못하고 마르텐사이트 변태가 일어나 NiAl₂O₄와 NiO를 생성하여 산화가 가속되는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 따라서 PWA658합금의 경우 부식시험도중 NiAl 층에 존재하고 있는 Al의 고갈에 의해 계속적인 보호피막인 Al₂O₃를 생성할 수 없어 산화가 가속되어 급격한 부식을 일으킨 것으로 판단된다.

Fig. 6은 부식시험 후 표면을 XRD분석한 결과로 a는 PWA658표면을, b는 PWA1426합금 표면을 c는 PWA658합금의 부식시험 도중 떨어져 나온 조각을 분석한 것이다. Fig. 6-a의 XRD분석결과 NiO와 TiO₂가 나타났으며, Al₂O₃는 나타나지 않았는데 이는 코팅층의 Al이 고갈되었거나 Fig. 7-b와 같이 코팅층에 균열이 발생하여 박리된 것으로

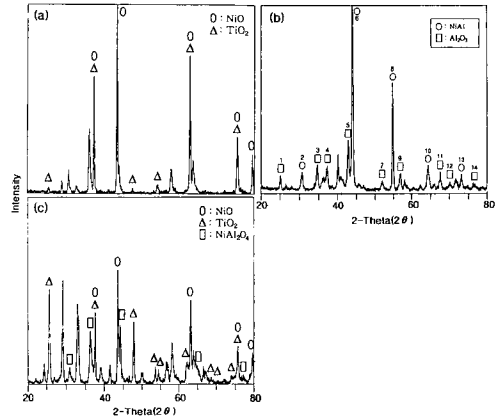


Fig. 6. XRD result of Al-Si coated PWA658 (a, b) and PWA1426 (c) alloy after hot corrosion test at 900 °C.

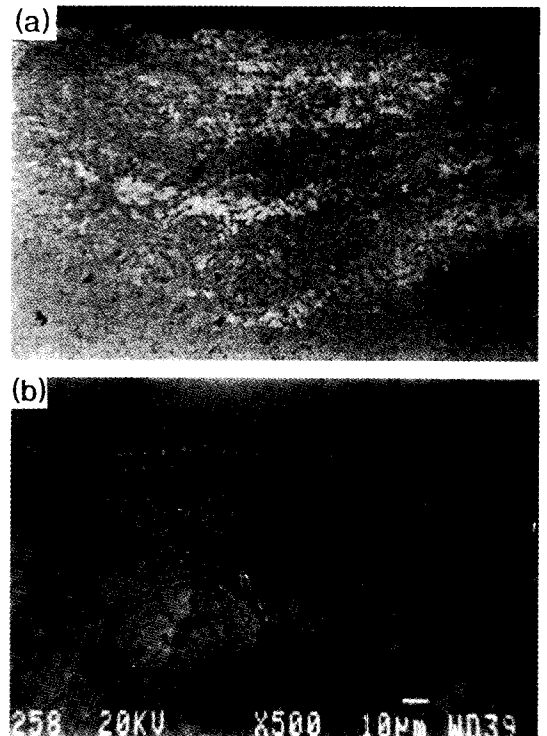
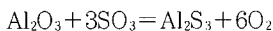
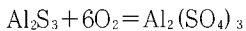
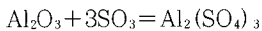
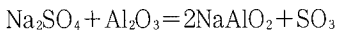


Fig. 7. SEM micrograph of Al-Si coated PWA1426 (a) and PWA658 (b) alloy. The specimens were heat treated at 900 °C for 200hr (a) and 100hr (b) in Na₂SO₄.

판단된다. PWA658 합금의 코팅층에서 박리된 스케일을 XRD분석한 Fig. 6-c에서는 NiO, TiO₂ 및

NiAl₂O₄의 산화물이 확인되었는데, 이와 같이 균열이나 박리가 발생되면 부식 속도가 급격히 증가하며, 표면에 NiO와 NiAl₂O₄가 생성되면 산화가 가속되는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾. Fig. 6-b는 PWA1426합금을 부식시험 한 후 XRD 분석한 결과로 표면에는 NiAl상과 Al₂O₃의 산화물이 존재함을 알 수 있다. 이와 같이 표면에 NiAl상이 존재하면 부식매체인 Na₂SO₄가 표면 산화피막인 Al₂O₃와 반응하여 산화피막을 용해시켜도 NiAl상에서 Al이 계속 공급되어 Al₂O₃의 산화피막을 형성시키기 때문에 Fig. 5에 나타난 바와 같이 사이클이 증가하여도 무게감소가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 7은 부식실험 후 PWA1426합금(a)과 PWA658합금(b)의 표면 코팅층을 SEM관찰한 결과로 PWA658 합금의 경우 단면에 균열이 발생하였음을 알 수 있다. 이와 같이 PWA658 합금에서는 열사이클의 증가에 의해 코팅층에서 균열이 발생하고, 이러한 균열에 S가 쉽게 침투하여 부식이 가속화 된 것으로 판단된다. 코팅층의 균열로 인해 S는 모재의 결정입계에 쉽게 침투하게 되며 산화보호 피막인 Al₂O₃는 Na₂SO₄와 다음과 같이 반응한다¹⁵⁾.



이와 같은 반응을 통하여 Al₂O₃의 보호성 산화물 피막에 S가 침투하여 생긴 황화물로 인하여 급격한 부식을 일으킨다. 따라서 본 실험의 PWA658 합금의 경우에서도 S가 코팅층을 침투한 후 결정입계까지 확산하여 부식을 가속화 시켰으며¹⁶⁾, 또한 코팅층에 TiO₂가 석출되면 기지와 Al₂O₃간의 접착성을 방해하기 때문에 이 또한 영향을 미친 것으로 판단된다. Fig. 7-a에서 PWA1426 합금의 경우

코팅층의 박리가 나타나지 않은 까닭은 합금에 첨가된 Hf이 코팅층과 기지간의 접착성을 향상시키고¹⁷⁾, Ta 및 Zr 등은 코팅층의 기공생성을 방지하고, 부식을 가속화하는 원소인 S나 P의 계면석출을 억제하여^{17,18)} 부식을 억제한 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) 760°C에서 코팅한 PWA658과 PWA1426합금 표면에는 기지의 Ni와 팩의 Al간의 반응에 의해 Ni₂Al₃상과 NiAl상이 석출되었으며, 1080°C에서 확산 열처리한 결과 Ni₂Al₃상에서 NiAl상으로 변태하였다.

2) 고온 용융염 부식실험 결과 PWA1426합금 표면의 코팅층은 기지에 첨가된 Hf, Ta, Zr등이 코팅층과의 접착성을 향상시키고, 계면에서 S와 P의 석출을 억제하여 PWA658에 비해 내식성을 개선 시켰으며, PWA658의 경우에는 코팅층이 균열에 의해 박리되었다.

3) 고온 용융염 부식시험결과 PWA658합금의 표면에는 부식이 심하여 기지의 Ni와 Ti가 확산하여 NiO와 TiO₂, NiAl₂O₃가 석출하였으며, PWA1426합금의 경우에는 NiAl과 Al₂O₃가 석출되었다.

참 고 문 헌

1. J. J. Walters : Technical Report, AFML-AR-62-297, AVCO/Lycoming Div., Contract No. AF33(615)-5512, September (1967)
2. G. R. Leverant, B. H. Kear and J. M. Oblak : Metallurgical Transactions, 4 (1973) 355.
3. J. T. Demasi-Marcin, D. K. Gupta : Surface and Coating Tech., 68 (1994) 1.
4. G. W. Goward and D. H. Boone : Oxidation of Metals, 3 (1971) 475.
5. P. J. Anderson, D. H. Bone and G. F. Paskiet :

- Oxidation of Metals, 3 (1972) 113.
6. R. Sivakumar and B. L. Mordike : Surface and coating Tech., 37 (1989) 139.
 7. E. Lang : The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, Elsevier Applied Science, London and New York (1989)
 8. T. N. Rhys-Jones and T. D. Cunningham : Surface and Coatings Technology, 42 (1990) 13.
 9. J. L. Smialek and G. H. Meier : "Superalloy", John Wiley & Sons, New York, (1987) 293.
 10. N. Kandasamy, L. L. Seigle and F. J. Pennsi : Metallurgical and Protective Coatings, 84 (1981) 17.
 11. G. W. Goward, D. H. Boone and C. B. Giggins : Formation and Degradation Mechanisms of Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys, Transactions of the ASM, 60 (1967) 228.
 12. W. F. Gale and J. E. King : Surface and Coatings Technology, 54 (1992) 8.
 13. P. J. Andersen, D. H. Boone and G. F. Paskiet : Oxidation of Metals, 4 (1972) 113.
 14. T. L. McGewen : Type I Hot Corrosion Furnace Testing and Evaluation, Naval Postgraduate School (1982)
 15. B. Pieraggi : Materials Science and Engineering, 88 (1987) 199.
 16. A. K. Misra and F. J. Kohi : NASA TM-83459 (1983)
 17. G. M. Kim, J. Schaeffer, G. H. Meier and F. S. Pettit : The Role of Active Elements in The Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, Elsevier Applied Science, (1989) 231.
 18. G. M. Meier and F. S. Pettit : Surface and Coatings Technology, 39 (1989) 1.