

Inconel 738LC의 Pt Modified-pack Aluminizing 내산화 코팅의 산화저항성에 미치는 Palladium 완충층의 영향

한원규 · 최재웅[†] · 홍석준 · 황길호 · 강성근
한양대학교 재료공학부

Effects of Palladium Buffer Layer on the Oxidation Resistance of Inconel 738LC Oxidation Resistant Coating Layer by Pt Modified-pack Aluminizing

W. K. Han, J. W. Choi[†], S. J. Hong, G. H. Hwang and S. G. Kang
Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

(2005년 3월 4일 받음, 2005년 4월 1일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, the effects of Pd buffer layer on the oxidation resistance of Pt modified-pack aluminized Inconel 738LC, used for gas turbine, were investigated. Pd was electroplated on Inconel 738LC, and Pt was electroplated on the electroplated Pd surface. Thus, the thickness of electroplated Pt/Pd was 10 μm and the atomic ratio of Pt : Pd was about 6 : 4. After Pt/Pd electroplating, Inconel 738LC was pack aluminized to form the oxidation resistant layer. To investigate the oxidation resistance of Pt/Pd modified-pack aluminized Inconel 738LC, iso-thermal oxidation and cyclic oxidation were performed. The iso-thermal oxidation and the cyclic oxidation data indicated that the Pt/Pd modified-pack aluminized Inconel 738LC was more oxidation resistant than the Pt modified-pack aluminized Inconel 738LC. It was thought that the difference of thermal expansion coefficient between Inconel 738LC and Pt was lowered by the Pd buffer layer.

Key words Pt/Pd modified-pack aluminizing, Inconel 738LC, Pt/Pd electroplating, Oxidation resistance

1. 서 론

Ni을 기지로 하는 초합금은 가스터빈재료처럼 고온에서 사용될 목적으로 주로 개발되어 왔으나,¹⁾ 산업의 지속적인 발전에 따라 열효율을 높이기 위해 더욱 높은 온도가 요구됨에 따라 이러한 재료들의 사용 환경은 더욱 열악해지고 있다. 일반적으로 고온재료는 기지합금으로부터 안정한 산화보호피막을 형성하는 원소인 Al이나 Cr에 의해서 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 를 재료 표면에 성장시켜 재료를 보호한다.²⁾ 이러한 보호피막은 사용 도중 열이력을 겪으면서 기지금속과 피막사이의 열팽창계수 차이에 의한 열응력의 발생으로 산화피막이 박리되고, 기지 금속 내의 보호피막형성 원소가 외부로 확산하여 보호피막을 재형성하는 과정이 반복되어 결국에는 보호피막 형성원소의 고갈로 인해 재료의 파괴가 일어나 수명을 다하게 된다.^{2,3)}

Pack cementation은 시편을 분말로 이루어진 pack에 장입 후, 고온으로 가열하여 이 때 생성되는 기체와 시

편의 반응으로 인해 표면에 코팅층이 형성되도록 하는 방법이다.⁴⁾ 일반적으로 pack은 source 물질, 활성제, 소결 방지제 세 가지로 구성되어 있다. Source 물질은 코팅에 필요한 원소를 공급하는 역할을 하는 순수한 금속이나 합금의 분말이 사용되고, 활성제는 고체상태의 source 물질을 기체상태의 화합물로 만들어 시편 표면까지 운반하는 역할을 하며 NaX, NH_4X (X : 할로겐 원소) 등의 염이 많이 사용된다. 소결방지제는 source 물질 분말간의 응집을 방지하여 pack 내부에서 기체 확산의 경로를 유지시켜 주는 역할을 한다.⁴⁾

위의 요소들이 장입된 pack을 로내에 위치시킨 후 고온에서 유지하면 pack 내부에서 source 물질과 활성제의 반응으로 금속 할로겐 화합물이 형성된다. 금속 할로겐 화합물은 대개 휘발성이 강하여 기체 상태로 pack내에 존재하며, 이 때 pack 내부와 시편의 표면에는 금속 할로겐 화합물의 압력 구배가 생기게 된다. 따라서 금속 할로겐 화합물은 시편 표면으로 확산, 반응하여 금속 할로겐 화합물에서 분리된 금속 원자가 시편 내부로 확산된다.⁴⁾

Source 물질로 Al 화합물을 사용하여 시편 표면을

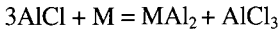
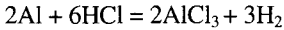
[†]E-Mail : altosjw74@hanmail.net

aluminide화하는 pack aluminizing의 반응예를 살펴보면 다음과 같다.⁵⁾

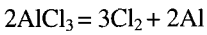
- 단독반응



- 교환반응(활성제 : NH₄Cl)



- 열분해반응



기존의 pack aluminizing 공정에서는 실제로 증착시킬 수 있는 금속이 한 가지 원소로 제한되고 모재 합금 원소의 성분에 따라 공정이 많은 제약을 받기 때문에 보다 가혹한 부식 조건에서도 견딜 수 있는 합금 코팅층을 얻기 위하여 많은 공정이 개발되었다.^{6,7)} 그 중에서 이중코팅(duplex coating)으로 불리는 modified-pack aluminizing은 Ni기 합금에 Pt를 전기화학적으로 약 8~10 μm의 두께로 도금한 후 pack aluminizing을 한다.^{3,6,7)} 코팅층 최외각 표면에 PtAl₂가 연속적인 피막층을 형성하고 그 하부에는 PtAl₂와 Pt가 다량 함유된 NiAl과의 혼합 코팅층, 그리고 Pt가 고용된 NiAl 단상으로 이루어진 층으로 존재한다.^{9,10)} 이와 같이 Pt를 이용한 modified-pack aluminizing은 고온 내식성이 우수함과 동시에 연성취성 천이 온도를 낮추는 효과를 가져온다. 그러나 Pt-aluminide 층은 Pt와 Ni기 모재의 커다란 열팽창계수의 차이로 인해 반복적인 열응력하에서 코팅층의 파괴가 일어나는 단점이 있으며,⁵⁾ 이의 문제 해결이 연구의 관점이다.

본 연구에서는 이러한 Pt modified-pack aluminizing의 반복적인 열응력하에서 내산화 코팅층의 밀착성 향상을 위한 방법으로 열팽창 계수의 차이(Table 1)를 완화시키기 위해 Pd를 Pt와 Ni기 모재사이에 완충층으로 적용하여 Ni strike 처리된 Inconel 738LC 표면에 Pd 전기도금 후 Pt 전기도금을 하여 이중층을 형성시켰다. Pt, Pt/Pd 전기도금 후 동일한 조건에서 pack aluminizing 실시 후, 열중량분석(Themogravimetric analysis; TGA)을 통한

등온산화실험과 cyclic 산화 실험을 통해 Pd 완충층에 의한 내산화성 향상 여부가 평가되었다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 기판은 Ni기 초내열 합금인 Inconel 738LC(이하 IN738LC로 표기)로써 10 mm φ × 1.8 mm로 가공하여 경면화되었으며 아세톤을 통해 초음파 세척되었다. Pack aluminizing전에 Pt, Pt/Pd layer를 IN738LC 표면에 각각 전기도금하였다. Pt와 Pd 도금은 상용화되어 있는 도금액(DEGUSSA社)을 통해 이루어졌다. 전기도금전에 도금층의 밀착성을 향상시키기 위해 Ni strike(Nickel Chloride 20g/l, Sulfuric Acid 30wt.%) 처리되었으며, 이 때 Ni의 두께는 2 μm로 하였다. 이후 Ni 도금층위에 Pt, Pt/Pd를 약 10 μm가 되도록 전기도금하였다. Pack aluminizing은 Fig. 1에 나타낸 장치내에서 이루어졌으며 pack은 source 물질로 Ni₂Al₃, Al₃Ni 혼합분말 15wt.%, 활성제로 NH₄Cl 3wt.%, 소결방지제로 Al₂O₃ 82wt.%로 채워졌다. 이 때 로내는 Ar 분위기로 유지되었고 약 1,034°C에서 5시간동안 열처리되었다. 열처리 완료 후, pack에서 시편을 적출하여 초음파 세척을 통해 시편 표면의 이물질을 제거하였다. Pack aluminizing이 완료된 후, 850~1150°C에서 TGA를 이용하여 24시간 동안 무게 변화의 측정을 통해 산화 저항성 평가가 이루어졌으며, 또한 내산화 코팅층의 열충격에 대한 저항성 평가를 위해 cyclic 산화 실험을 1200°C, 공기분위기에서 실시하였고, 시편은 Fig. 2(a)에 나타낸 장치를 통해 Fig. 2(b)와 같은 온도 cycle을 200회 실시하였다.

Table 1. Thermal expansion coefficient of materials at room temperature.

Materials	Thermal expansion coefficient
Pt	8.8×10 ⁻⁶ /K
Pd	11.8×10 ⁻⁶ /K
Ni base super alloy	12~13×10 ⁻⁶ /K

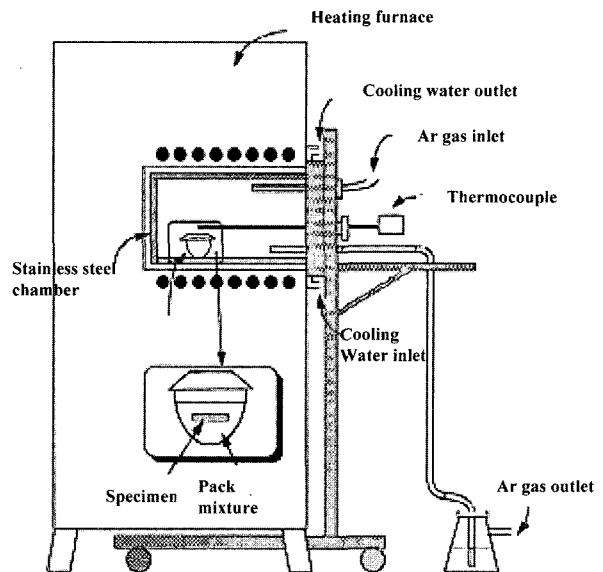


Fig. 1. Schematic diagram of pack aluminizing apparatus.

3. 결과 및 고찰

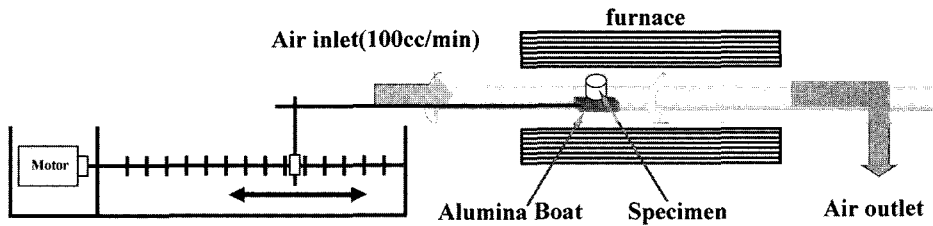
3.1. Pt, Pt/Pd 전기도금

Fig. 3은 Pt, Pt/Pd를 Ni strike 처리된 IN738LC 기판 위에 전기도금후 관찰된 단면 SEM 결과이다. Fig. 3(a)는 IN738LC에 Pt만을 형성시킨 시편이며 Fig. 3(b)는 IN738LC에 Pd를 우선 형성시킨 뒤, Pt를 그 위에 형성시킨 시편이다. 관찰 결과, 약 10 μm의 도금층이 형성되었음을 확인할 수 있었으며 Fig. 3(c)의 EDS line scanning을 통해 Pt/Pd layer 도금의 경우 Pt:Pd 두께비

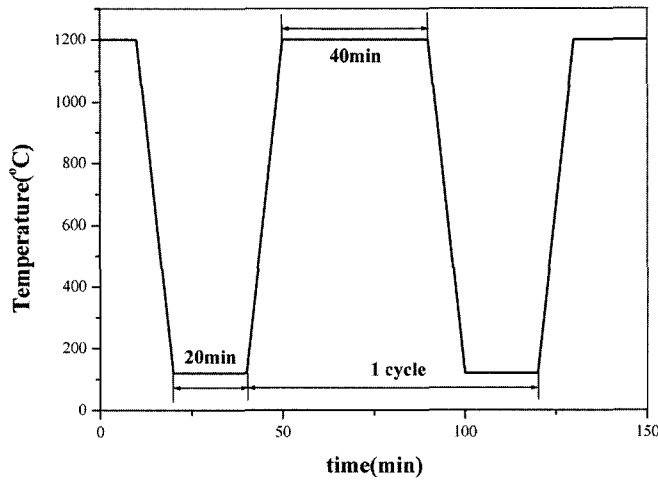
가 약 6:4임을 확인할 수 있었다. 도금층의 두께비와 원자반경을 통해 계산한 결과, Pt와 Pd의 원자비는 약 6:4였다.

3.2. Modified-pack aluminizing

Pt, Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편의 표면 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 비교·분석을 위한 as-received IN738LC 기판의 pack aluminizing 시편이며, Fig. 4(b)와 (c)는 각각 Pt, Pt/Pd modified-pack aluminizing이 이루어진 시편이다. Pt와



(a)



(b)

Fig. 2. Schematic diagram of cyclic oxidation experimental apparatus(a) and temperature-time cycle(b)

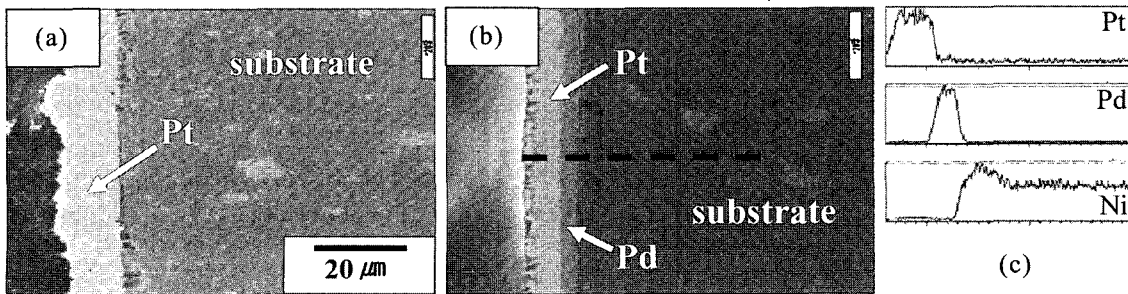


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of Pt electroplated IN738LC(a), Pt/Pd electroplated IN738LC(b), and EDS line scanning of Pt/Pd electroplated IN738LC(c).

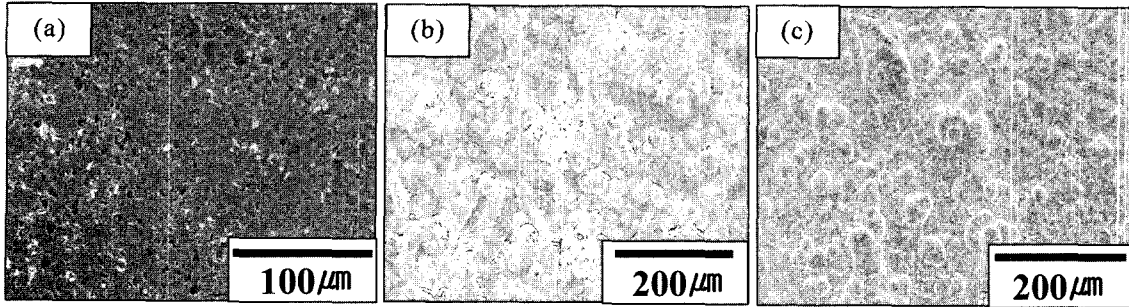


Fig. 4. SEM images of pack aluminized IN738LC(a), Pt modified-pack aluminized IN738LC(b), and Pt/Pd modified-pack aluminized IN738LC(c)

Pt/Pd 도금후 pack aluminizing이 이루어진 경우에는 IN738LC에 pack aluminizing이 이루어진 시편에 비해 거친 표면 조직을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 5는 SEM을 통해 관찰된 시편의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 as-received IN738LC 기

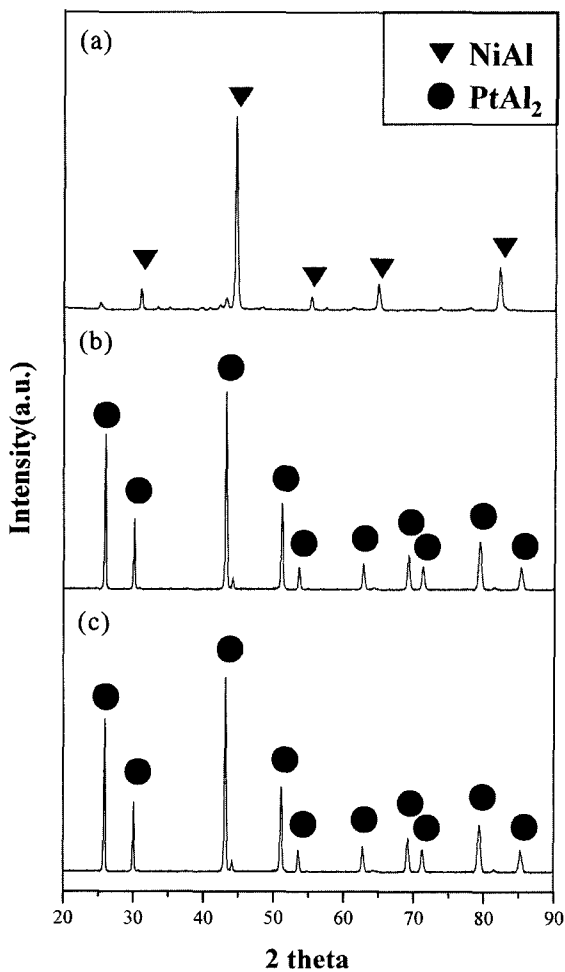


Fig. 5. XRD patterns of pack aluminized IN738LC(a), Pt modified-pack aluminized IN738LC(b), and Pt/Pd modified-pack aluminized IN738LC(c)

판에 pack aluminizing이 이루어진 시편의 XRD 분석 결과를 보면, NiAl 금속간 화합물이 지배적으로 검출되었으나 Pt, Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편에서는 대부분 PtAl₂로 이루어졌음을 Fig. 5(b), (c)를 통해 알 수 있었다. Pt/Pd modified-pack aluminizing 시편에서 Pd이 검출되지 않는 것은 Pt-Pd 이원계는 전열고용체를 형성하는 시스템으로써 Pd이 Pt 격자에 고용되어 PtAl₂를 이루었기 때문인 것으로 판단되었다. Fig. 6은 각각의 시편에 대한 단면 SEM 및 EDS 관찰결과를 나타낸 것으로 pack aluminizing 후 전체적으로 약 40~50 μm의 코팅층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. Pt modified-pack aluminizing이 이루어진 시편에서 코팅층의 구분은 명확하였으며 이 때 최상층에는 PtAl₂, 중간층에는 NiAl이 형성되는 것으로 널리 알려져 있다.⁸⁾ 또한 Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편의 경우에는 Pt modified-pack aluminizing된 시편과 매우 비슷한 형태의 코팅층을 가지나 코팅층의 두께가 증가되었고, 중간층인 NiAl이 증가되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Pt, Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편들의 EDS 결과를 통해 코팅층 전부분에 Pt와 Pd, Al 원소가 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 등온산화실험

Fig. 7은 Pt, Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편들의 850~1150°C에서 24시간동안 등온산화 과정에서 발생하는 무게증가량의 변화를 측정된 결과이다. 측정 결과, 두 시편 모두 온도가 증가함에 따라 무게 변화량이 증가함을 알 수 있었으나, 1150°C의 경우에 있어 Pt modified-pack aluminizing된 시편의 무게 변화량이 급격히 증가했음을 관찰할 수 있었다. 그러나 Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편에서는 급격한 무게 변화없이 parabolic rate 거동을 유지함을 알 수 있었다. 이는 Pt/Pd layer 도금후 pack aluminizing시 코팅층의 증가로 인한 산화저항성의 증가로 발생한 것으로 판단되었다. 이로 인해 Pt/Pd layer 도금후 pack aluminizing을

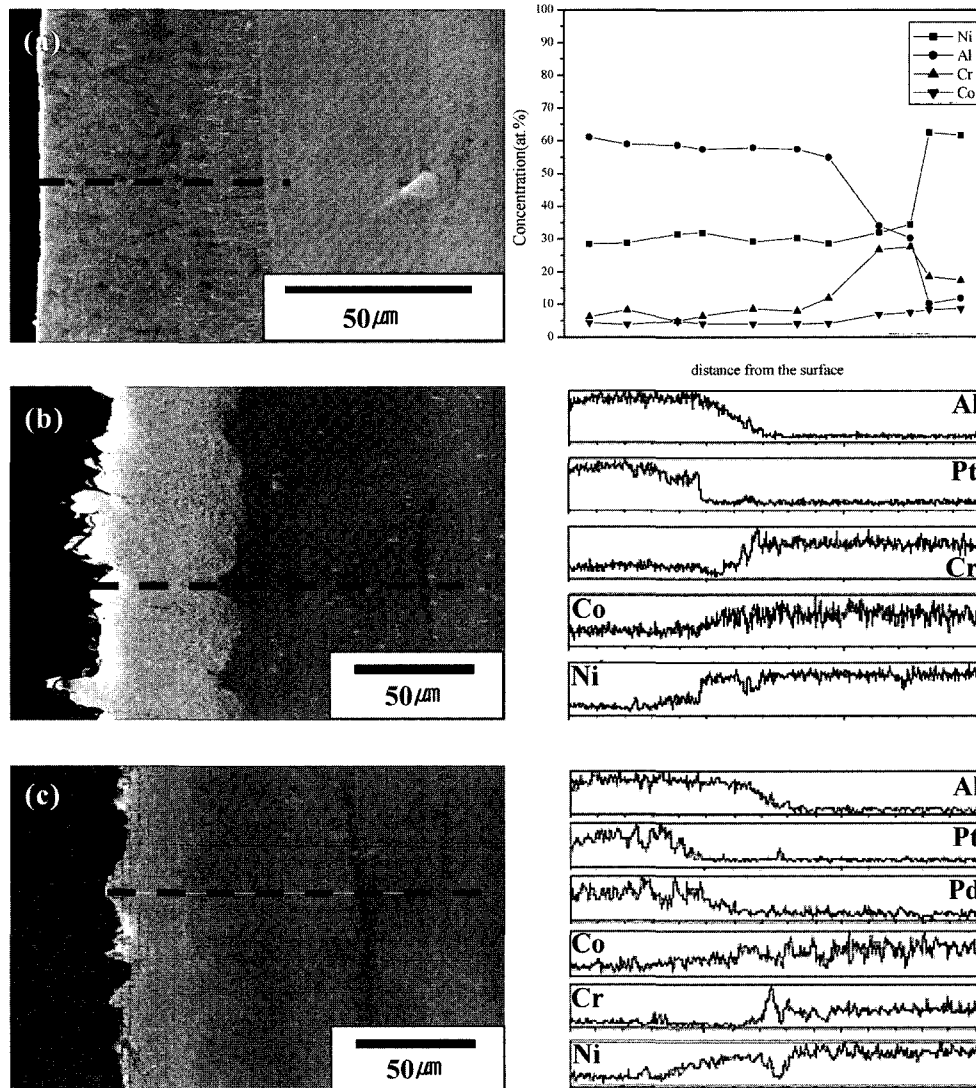


Fig. 6. Cross-sectional SEM images and EDS line scanning of pack aluminized IN738LC(a), Pt modified-pack aluminized IN738LC(b), and Pt/Pd modified-pack aluminized IN738LC(c)

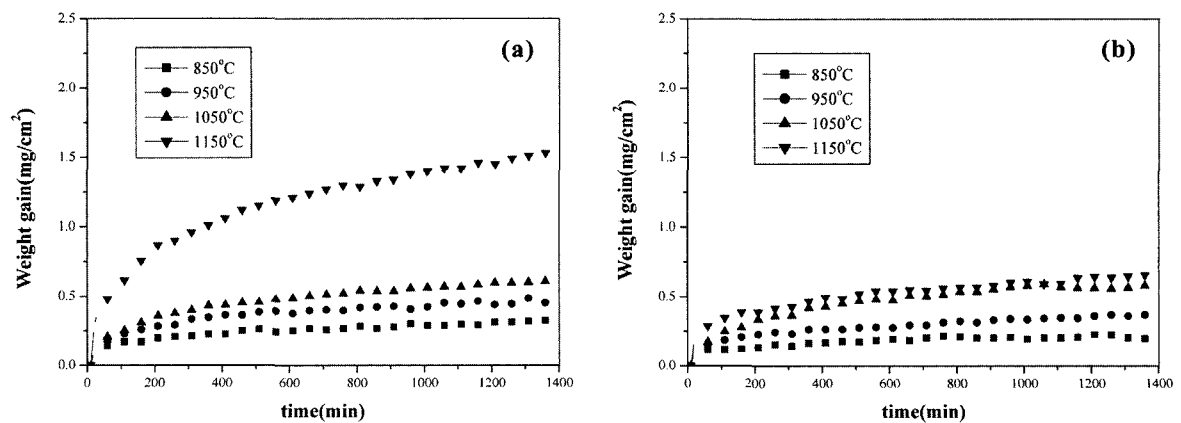


Fig. 7. Weight gain of Pt modified-pack aluminized IN738LC(a) and Pt/Pd modified-pack aluminized IN738LC(b) with a function to time at constant temperature.

통해 코팅층을 형성함으로써 보다 향상된 산화저항성을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

각각의 온도에서 등온산화실험 결과를 바탕으로 parabolic rate 영역의 산화속도 상수 K_p 를 온도에 대한 함수로 나타낸 그래프를 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 실험온도 구간에서 Pt modified-pack aluminizing된 시편과 Pt/Pd modified-pack aluminizing된 시편이 동일한 기울기, 즉 동일한 활성화 에너지를 갖는 것으로 보아 두 시편은 동일한 산화 메커니즘을 지니는 것으로 확인되었다.

3.4. Cyclic 산화 실험

내산화 코팅층의 열충격에 대한 저항성 평가를 위해 1200°C에서 cyclic 산화 실험을 200cycle 동안 수행하여 각 cycle이 완성되는 시점에서 측정된 시편의 무게 변화

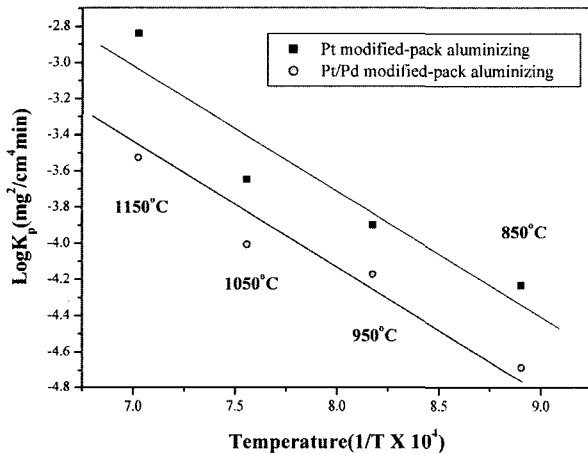


Fig. 8. Parabolic rate constant with a function to temperature of Pt, Pt/Pd modified-pack aluminized IN738LC.

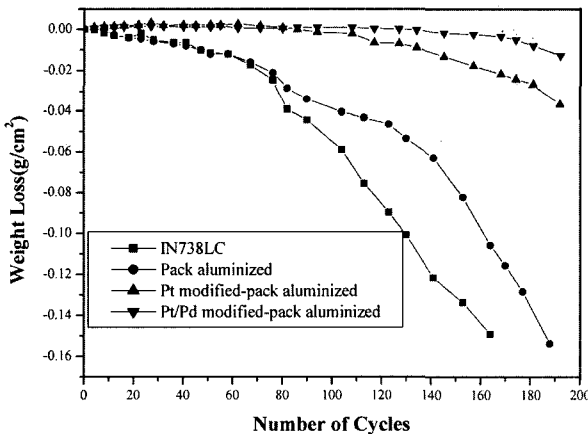


Fig. 9. Weight loss of IN738LC, pack aluminized IN738LC, and Pt, Pt/Pd modified-pack aluminized IN738LC with a function to cycles at 1200°C.

량을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 IN738LC와 IN738LC 표면에 pack aluminizing된 시편의 경우 수 회의 cycle이 이루어진 cyclic 실험 초기단계에서 급격한 무게 감소를 보였으며, 이는 모재와 산화물층의 낮은 밀착력으로 인해 급격한 온도 차이에 의한 열응력에 의해 산화 초기에 산화물의 박리가 발생된 것으로 생각되었다. Pt, Pt/Pd modified-pack aluminizing이 이루어진 시편의 경우에는 초기 산화 단계에서부터 약 100cycle에 이르기까지 우수한 저항성을 나타내며 유사한 거동을 보였다. 그 이후의 cyclic 산화에서 Pt modified-pack aluminizing 시편에서는 점차적인 무게 감소를 보였으나, Pt/Pd modified-pack aluminizing 시편은 미소한 무게 감소만을 보였다. 그러나 열팽창계수가 거의 비슷한 Pd 도금층만을 이용한 Pd modified-pack aluminizing의 경우에 있어서는 코팅층내에 Kirkendall 기공이라는 수많은 공공으로 인해 내산화성이 저하되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 이를 통해 본 연구 초기에 예상한 바와 같이 Pt와 모재와의 열팽창 계수 차이를 Pd의 완충 역할로 인해 더 우수한 밀착력을 보이는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

IN738LC의 내산화성 향상을 위해 전기도금법과 pack aluminizing을 통해 Pt/Pd modified-pack aluminizing 코팅층을 형성하였다. Pt/Pd modified-pack aluminizing 코팅층의 미세구조는 Pt modified-pack aluminizing 코팅의 미세구조와 비슷하였으나, 코팅층의 두께 증가로 인해 등온산화실험시 Pt/Pd modified-pack aluminizing 시편이 더 우수한 산화저항성을 보인 것으로 판단되었다. Cyclic 산화 실험을 통해 Pt/Pd modified pack aluminizing 시편이 다른 어느 시편에 비해 월등한 내열충격 거동을 보였으며 이는 Pd 완충층의 첨가로 인해 열팽창계수 차를 낮추었기 때문인 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 EIRC(Energy & Industry Energy Center)를 통해 산업자원부의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 이에 대해 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Brooks CR., ASM, New York, 139-228, (1984).
2. P. Kofstad, Elsevier Applied Science, London, 389 (1988).
3. C. T. Sims. N. S. Stoloff, W. C. Hagel, Wiley-Interscience Publicarion, 306 (1987).
4. Z. D. Xiang, J. S. Burnell-Gray and P. K. Datta, J. of Materials Science, **5673**, 36, (2001).

5. K. Y. Kim, Rhe Corrosion Science Society of Korea, 54 (1991).
6. A. S. Khanna, ASM International, 234 (2002).
7. M. G. Hocking, V. Vasantasree and P. S. Sidky, Longman, Scientific & Technical, Essex, UK, p. 174 (1989).
8. D. K. Das, Vakil Singh and S. V. Joshi, Metallurgical and Materials Transactions A, **2037**, 31A, (2000).
9. Thaddeus B. Massalski, Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker, ASM, 1863, (1986).
10. M. J. Li, X. F. Sun, H. R. Guan, X. X. Jiang and Z. Q. Hu, Surface and coatings technology, **106-111**, 167 (2003).