



[요약문]

고온·고압의 부식 환경 하에서 사용할 수 있는 고내구성 재료 개발은 항공기와 선박의 추진체 및 발전기 등과 같이 고온부에서 작동하는 장치·설비의 수명 확보 및 안전성 보장을 위해 관련 산업계의 지속적인 연구 개발이 요구되고 있는 분야이다. 최근 세계 각국에서 발전소를 중심으로 한 새로운 고효율 에너지 생산 시스템화 계획이 구체화됨에 따라, 과거 한 종류의 연료 연소 방식으로부터 다양한 연료를 사용할 수 있는 시스템으로 전환함과 더불어 극심한 고온 산화 환경 변화에 유연하게 대응할 수 있는 소재 개발이 주요한 기술적 이슈로 부각되고 있다. 이와 같은 측면에서, 소재 '표면'의 기계적 열화를 극복하면서 생산 경쟁력을 갖춘 '새로운' 보호 코팅 기술은 가스 터빈 엔진 제조업체와 같은 장치·설비 제조업체의 요소 기술 영역으로 자리매김 하고 있다.

1. 서론

항공기와 선박의 추진체 및 발전기에 사용되고 있는 가스 터빈 엔진의 경우, 고온·고압의 부식 환경 하에서 사용할 수 있는 고내구성 재료 개발은 장치 수명과 안전성 보장과 직결되는 매우 중요한 이슈이다. 특히, 엔진의 터빈 블레이드 (turbine blade)와 같이 고온부에서 작동하는 설비는 극심한 고온 부식 환경과 매우 큰 회전 응력 상태에 노출되어 수 천 시간 동안 작동해야 하므로 우수한 기계적 특성과 표면 물성이 유지되어야 한다.

가스 터빈 개발 초기에는 고온에서 사용될 수 있는 초합금의 개발로 연료 효율 향상을 꾀할 수 있었으나, 사용 온도 증가에 따른 재료 표면의 열화 문제를 피할 수 없게 되었다. 1960년대 중반에 이르러 보호 피막의 중요성이 제기되면서 보호 피막이 항공공에 적용되기 시작하였고, 1970년대 초반부터는 지상용 및 해상용 엔진까지 확대 적용됨으로써 사용량이 증가하였다. 이에 따라 보호 코팅의 수명이 엔진의 유효 수명을 결정하게 되었고, 현행 가스 터빈 엔진 제조업체는 개별사의 고유 기술을 활용하는 한편 내구성 제고를 위해 새로운 코팅 기술 개발을 모색하고 있다.

2. 고온 산화의 개요

고온 재료의 고온 부식 과정은 분위기 가스의 종류에 따라 여러 가지 형태로 구별된다. 우선 공기 중이거나 산소만이 존재할 때는 주로 산화에 의해 열화가 이루어진다. 그러나, 분위기 내에 약간의 황이나 탄소가 존재하면 황화현상 (sulfidation)이나 탄화현상(carburization)이 발생한다.

이러한 현상뿐만 아니라, 각종 열교환기 내에서는 용융염 부식 현상이 일어날 수 있는데, 용융염 부식은 특히 1000℃이하에서 염이 합금의 표면에 부착됨으로써 부식 속도가 현저히 빨라지는 현상을 말한다. 특히, 내부 온도가 650 ~ 750℃범위에 있고, 분위기 환경 중에 SO₃가 함유되었을 때는 부식속도가 급격히 증가하게 된다. 그림 1은 니



켈 기반의 초합금 표면에 형성된 금속 코팅이 분위기 온도에 따라 고온 산화가 진행되는 정도를 모식화한 것이다. Type I 고온 부식은 Na_2SO_4 염의 용점인 884도 이상에서 발생하는 현상으로써 완전히 액체 상태로 표면에 농축된 용융염 피막에 의해 부식이 일어난다. 한편, Type II 고온 부식은 Na_2SO_4 염의 용점 이하에서 진행되는 부식 현상으로써 이와 같은 온도 범위에서는 Na_2SO_4 가 고체 형태로 표면에 부착되지만 SO_3 분압이 높은 경우 금속 산화물과 반응하여 산화물을 용해시키는 부식현상이 발생한다. 이와 같은 유형의 고온 부식 현상에 대응하기 위해서는 대략적으로 Type I의 경우 Al 함량이 13-18wt%, Type II의 경우 Cr content가 16-24wt% 정도 되어야 한다.^[1]

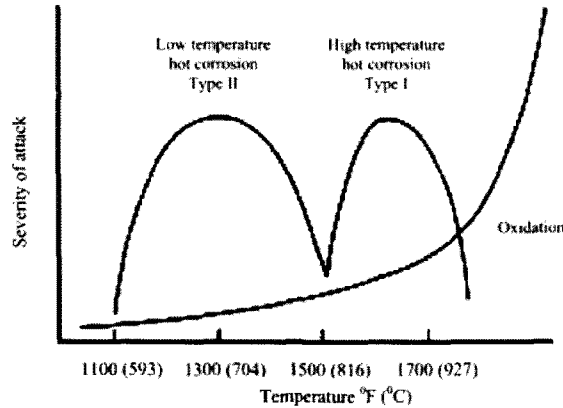


그림 1. 대기 산화 온도 별 금속 코팅층(aluminide, chromide, MCrAlY 등)의 고온 산화 유형 및 침식도

내열합금이 고온에서 산화될 때, 산화에 의해 다음과 같은 현상이 일어날 수 있다.

- 1) 피막형성 : 금속이 산화물로 변하는 현상
- 2) 내부산화 : 금속 내부에 산화 석출물을 형성함으로써 피로나 응력이 집중되는 현상
- 3) 피막박리 : 성장응력이나 열충격 응력에 의해서 피막이 박리되는 현상
- 4) 산화물의 증발 : Cr_2O_3 등의 산화물이 고온에서 $\text{CrO}_3(\text{g})$ 로 증발되고 이로 인하여 Cr의 고갈이 발생하는 현상

위의 현상 중 고온 산화성 피막 형성에 대해 설명하면 다음과 같다. 고온에서는 금속소재의 표면에 보호 산화 피막을 형성시킴으로써 고온산화에 대해 방수 역할을 한다. 이 피막은 가스 분위기와 모재를 공간적으로 분리시킴으로써 모재 보호 기능을 한다. 보호 피막은 양이온(M^{2+})의 외부 확산이나 음이온(O^{2-})의 내부 확산에 의해 형성되는데, 모재 보호 역할을 하기 위해서는 성장속도가 느린 피막을 형성시켜야 한다.

3. 고온 산화 메커니즘

금속은 고온산화 분위기에 노출되었을 때 산소의 흡착, 산화물 핵 생성, 산화물의 지속적 성장 등의 과정을 거치면서 산화물을 형성하게 된다. 합금의 경우, 첨가된 합금 원소의 종류와 양에 따라 고온산화반응은 내부 산화와 외부 산화의 두 가지 형태로 나타나는데, 고온에서 사용되는 합금은 치밀한 보호 산화 피막을 형성하여 외부의 분위기와 모재 금속을 격리시킴으로써 내부로의 산화 진행을 억제하여 내고온 산화 특성을 향상시키게 된다. 이러한 보호 산화 피막은 산소와의 친화력이 강한 원소가 먼저 산화되는 선택 산화에 의하여 형성되는데, 일정 농도 이하의 합금 원

소 함량에서는 선택 산화가 일어나지 못하고 내부 산화가 일어나는 것으로 알려져 있다.

내부 산화는 산소가 합금의 모재 금속 내부로 확산·침투함으로써 모재 금속의 표층 하부에 금속 산화물을 석출시키는 반응이다. 내부 산화에 의해 형성된 산화물은 산화 속도가 빠르고 모재 금속의 취성을 유발하므로 매우 유해한 현상이다.

따라서, 선택 산화를 이용한 외부 산화 메커니즘으로써 치밀하고 안정한 산화물을 표면에 연속적으로 생성시켜 부식을 유발하는 원소의 내부 확산과 모재 금속 이온의 외부 산화를 억제하고 고온에서 모재 금속의 열화를 감속시켜야 한다.^[2-4]

그림 2는 현재 대규모 산업 부품에 적용되고 있는 용사법으로 제조된 후막 NiCrAlY 코팅층이 고온 산화 환경에 노출되었을 때 발생하는 코팅층의 형상 변화를 모식도로 나타낸 것이다.

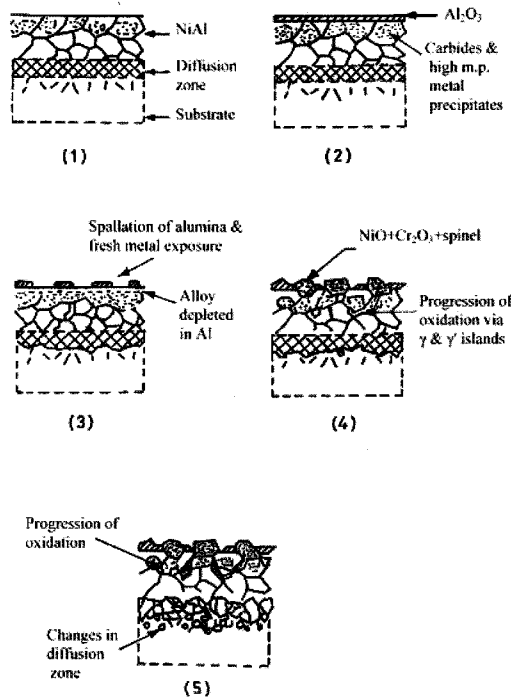


그림 2. 고온 부식/산화 환경에 노출된 NiCrAlY 코팅층의 형상 변화^[1]

가스터빈 엔진의 고온 연소 및 추진부에 사용되는 재료는 주로 Ni과 Co의 합금으로 설계되고 있다. 고온부에 사용되는 엔진재료는 고온강도와 고온 내식성의 확보가 중요한 관건인데, 이 두 가지 고온 물성의 확보를 위하여 여러 가지 합금 원소가 사용되고 있다. Ni계 합금과 Co계 합금의 경우 합금 설계의 기본 원리는 유사하다.

현재, 고온 내식성을 향상할 목적으로 사용하고 있는 합금 원소는 Cr과 Al이다. γ -matrix에 고용되어 있는 Cr은 고온에서 표면에 Cr_2O_3 가 농축된 보호막을 형성하는데, 이 산화막은 금속 이온 vacancy가 적으므로 금속 이온의 외부 확산과 고온 부식을 유발하는 산소 및 유황 원소들의 내부 확산을 제한하는 보호막 역할을 한다. Al도 고온에서 표면에 치밀한 Al_2O_3 산화막을 형성하여 내산화성을 향상시키는 역할을 하는데, Al 함량이 많아지면 연성이 저하되므로 일반적으로 6% 이하로 제한되고 있다.

Ni계 합금에서는 일반적으로 Al이 1.5~6.0%, Cr이 6~30%까지 첨가되고 있다. Ni-Al 2원계 합금에서 안정한 Al_2O_3 가 형성되기 위해서는 Al 함량이 17% 이상이 요구되나, 여기에 Cr을 10% 정도 첨가하면 Al을 5~6% 정도만

첨가해도 안정한 Al_2O_3 가 형성된다. 이렇게 함으로써 적절한 내식성과 함께 연성을 확보할 수 있다. 한편, Ni-Cr 2원계 합금에서는 Cr을 20% 이상 함유할 때만 연속적이고 안정한 Cr_2O_3 보호 피막을 얻을 수 있다.

Al_2O_3 산화물의 경우, 등은 산화 시에는 매우 안정적인 보호막 역할을 하나, 반복 산화 시에는 열팽창 계수의 차이에 의해 Al_2O_3 산화물이 기지 금속으로부터 분리되어 떨어져 나가는 파괴 현상이 발생하게 된다. 이를 보완하기 위해 Y, Hf, Sc, Zr, Ce, La 등과 같은 산소 활성종을 미량 첨가한다. 산소 활성종은 Al_2O_3 의 입계에 산화물 형태로 석출되어 입계를 통한 산소의 확산 속도를 현격하게 저하시킴과 동시에, Al_2O_3 입자의 성장을 억제하여 미세한 입도를 유지하게 함으로써 열응력 하에서 기지 금속으로부터 산화막이 파손되는 현상을 막아 주는 역할을 한다.

Cr_2O_3 산화물은 가스/산화막 계면 내로의 산소의 내부 확산과 산화막/기지금속 계면 바깥으로의 Cr의 외부 확산에 의해 외부와 가까운 산화막 내에서 핵생성 및 성장이 일어난다. 따라서, Cr_2O_3 의 성장 시 일반적으로 산화막이 성장 응력에 의해 구부러지고 결과적으로 기지 금속과 박리되어 파손되는 경향이 있다. 이러한 Cr_2O_3 의 구조적 결함을 보완하고 안정적인 보호막을 형성하기 위해 산소 활성종을 미량 첨가하거나 산소 활성종을 분산시킨다.^[5-6]

피막의 부착력은 산소 활성종을 0.1~1% 첨가함으로써 월등히 증가한다. Yttrium (Y)은 가장 보편적으로 쓰이는 첨가 원소(dopant)이며, 상용으로 쓰이고 있는 것 중에는 Zr, Hf, Y_2O_3 와 ThO_2 가 있다. 이러한 산소 활성종이 합금 내부에 균일하게 분포되어 있으면 피막의 부착력을 향상시키는데 아주 효과적인 것으로 알려져 있다. 첨가 원소의 부착력 향상 메커니즘으로는 표 1과 같이 제안되고 있다.^[7-8]

표 1. 산소 활성종이 보호 피막 부착력에 미치는 효과

Designation	Dopant effect
1) Pegging	- Oxide intrusions mechanically key scale
2) Vacancy sink	- Interfacial voids prevented by vacancy accomodation
3) Growth stress	- Al^{3+} counterdiffusion and growth within oxide prevented
4) Scale plasticity	- Finer Al_2O_3 grains, higher Dgb promote stress relief by coble creep
5) Chemical bond	- Sufur "bond position" gettered by dopants

이러한 메커니즘에 대해서는 여전히 논란이 되고 있으나 최근에 제안된 모델에 따르면 황이 산화물/금속 모재 계면에 분정(segregation)됨에 따라 박리가 용이하게 일어난다는 설명이다.^[8,9] 이 기구는 황이 금속과 산소와의 결합으로 금속의 전자를 끌어 당겨줌으로써 결합력이 약하게 된다는 이론인데, 합금 내의 황의 함량을 조절함에 따라 Y가 없는 NiCrAl 합금의 피막의 부착력이 달라짐을 보여주었다.

4. 고온내식용 표면처리 기술^[4]

가스터빈에 적용되는 고온내식용 표면처리 기술로는 확산 코팅(pack cementation), 증착법(EB-PVD), 용사법, 복합코팅법, 나노 복합 도금법이 있다.

4.1 확산 코팅

고온 내식용 코팅 중 Cr, Al, Si의 확산법으로 현재 공업적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법은 확산 코팅(pack cementation)이다. 이는 고온 상태에 있는 코팅 금속 halide와 소지 기판 표면의 화학적 반응, 혹은 그 분위기 중에서 환원가스 H_2 와의 환원 반응에 의해 활성 금속(Al, Cr, Si)을 석출시키는 동시에 기판 내부로 침투, 확산 시키는 공정이다. 금속 할라이드의 공급원 형태에 따라 분말법, 기체법, 용융염법으로 분류된다. 분말법에서는 금속 분말(Al, Cr,

Si 또는 그 합금), 첨가제(할로젠 화합물), 소결 방지제(Al_2O_3)의 혼합 분말을 금속 할라이드로 사용하여 그 중에 모재를 매몰시켜 H_2 환원 분위기에서 일정 시간 동안 고온에서 유지하여 처리한다. 니켈계 초합금에 실용화된 대표적인 확산 코팅으로 Al 확산 코팅이 있다. 확산 코팅법은 항공용과 선박용 엔진 blade에 적용되고 있다.

4.2 진공 증착법

진공 용기 중에서 금속을 기화시켜 증기를 기관 표면에 응축시키는 진공 증착법(EB-PVD)은 100um/min 이상의 높은 증착 속도와 낮은 오염도, 공정 제어의 용이성 및 높은 열효율의 장점이 있는 반면, 균일 부착성과 생산성이 낮고 장비가 고가인 단점이 있다. 진공 증착법은 고온 내식용 코팅보다는 단열 코팅 용도로 산업적으로 활발하게 적용되고 있다. 진공 증착법은 항공용 TBCs와 발전용 엔진 blade에 사용되고 있다.

4.3 용사법

용사법은 고온의 열원인 플라즈마에 의해 금속 분말 및 와이어/로드의 내식용 합금(MCrAlY)을 용해하여 기관 표면에 분사시켜 코팅하는 방법으로, 장비가 간단하고 코팅 속도가 빠르며 형체가 복잡한 제품에도 쉽게 코팅할 수 있고, 코팅 조성도 수월하게 변화시킬 수 있는 방법이다. 대기 중에서 용사를 시행할 경우, 기공성과 박리 현상이 발생하는 문제가 있으나, 최근에는 저압 용사법(LPPS), HVOF 및 Argon shroud plasma 방법을 이용하여 코팅층의 기공도를 줄이고 있다. 용사법은 주로 항공용의 TBCs에 활용되고 있다.

4.4 복합 코팅법

복합 코팅법은 확산 코팅법, 증착법 및 용사법이 가지고 있는 단점을 보완하기 위해 두 가지 이상의 기술을 조합한 기술이다. 확산 코팅법은 견고한 확산층을 형성하지만 처리 금속이 주로 Al, Cr에 한정되어 있고, 고온에서 장시간 처리함으로써 모재의 기계적 성질이 열화되는 단점이 있다. 한편, 증착법과 용사법은 임의의 금속이나 합금 코팅이 가능한 반면 기공 및 표면 산화에 의한 밀착성 약화 문제가 있다. 이와 같은 한계를 극복하는 방법으로 Pt/Rh 전기 도금 후 Cr, Al을 확산 코팅하는 방법이나, 내식 합금(MCrAlY) 용사 후 Al, Cr을 확산 코팅하는 방법 등이 대표적으로 고안되었는데, 이 방법은 항공용보다는 선박용과 발전용에 활용되고 있다.

4.5 나노 복합 도금법^(1, 5, 6)

복합 도금은 전기 도금이나 무전해 도금 피막 중에 미립자를 분산시켜서 도금하는 것을 일컫는데, 이 기술은 1960년대에 개발되기 시작하였고 도금 피막의 내마모성, 내열성, 내식성, 윤활성 등을 향상시켜 새로운 공업재료의 용도로 주목받고 있다. 최근 나노 분말 제조기술의 향상과 더불어, 도금층 내에 나노 크기의 세라믹·금속 입자를 분산·혼입시켰을 때 기존의 마이크로 크기의 분말을 도금층 내에 분산·혼입시킨 것보다 우수한 고온 내산화 특성이 보고됨에 따라 실용적인 기술 개발이 진행되고 있다.

도금액 내에 나노 입자를 균일 분산시켜 모재에 도금을 시행하는 전기화학적 나노복합 도금 기술(ENCC, electrodeposited nanocomposite coatings)은 단순한 전착 제조 공정을 활용하여 나노 분말이 갖는 고유 특성을 전착층 내에 반영함으로써 기존의 타 공정으로 제조된 코팅층의 물성의 동등 이상을 확보할 수 있는 경쟁력이 높은 기술로 평가된다. 고온의 확산 과정이 필요하여 모재의 손상이 야기될 수 있는 확산 코팅법의 경우나, 코팅층의 splat boundary에 산화물 및 기공이 본질적으로 존재할 수밖에 없어서 후처리(열처리 혹은 laser cladding) 공정이 추가적으로 요구되는 HVOF 용사법과 비교해 볼 때, 나노 복합도금법은 상온에서 진행되어 모재의 손상을 최소화시킬 수 있으며 별도의 후처리가 필요없는 저비용 기술이다.

현재 연구 개발되고 있는 고온 내산화성 복합 도금은 니켈 도금층 내에 나노 Al 및 나노 Cr 입자를 균일 분산시키고 산소 활성종으로 CeO_2 를 혼입시킨 매트릭스 형태이며, 이를 통해 상용 고온 내산화성 코팅층에 혼입되는 Al_2O_3 및 Cr_2O_3 보다 적은 함량으로도 동등 이상의 성능을 확보할 수 있다. 일례로써, 그림 3을 보면 상용으로 제조되고 있



는 벌크 상태의 크롬 함유 Ni-20Cr 코팅층은 고온 환경에서 연속적인 크롬 산화물층을 형성하지만 산화층의 형성속도가 늦어서 용융염에 의해 공격을 받으며, 저크롬 함유 Ni-10Cr은 연속적인 크롬 산화물층을 형성하지 못하여 고온 내산화성이 취약하다. 한편, 니켈 도금층 내에 크롬 나노입자가 11% 정도 소량 혼입 (Ni-11 nanoCr)이 되어도 고온 산화 환경에서 nanocomposite 표면에 연속적인 크롬산화물층을 매우 빠르게 형성한다. 이는 (i) Cr 나노입자 상에 크롬 산화물이 손쉽게 핵형성이 이루어질 수 있고, (ii) Ni grain boundary가 많이 존재하여 grain boundary를 통해 Cr의 확산이 용이해지기 때문에 그 결과 Cr 핵이 빨리 연결될 수 있기 때문이다.

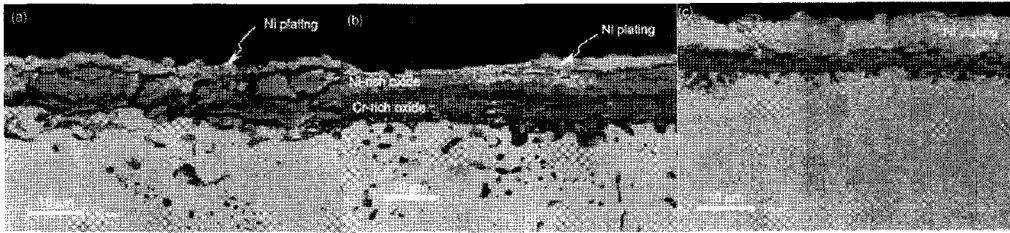


그림 3. Na₂SO₄-K₂SO₄-NaCl 용융염 (700°C) 조건하에서 40시간 노출 후 모재 표층 단면 형상: (a) Ni-10Cr (arc-melt alloy), (b) Ni-20Cr (arc-melt alloy), (c) Ni-11 nanoCr (ENCC)

5. 나노 복합 도금법을 이용한 고온 내산화 코팅 제조 연구 현황^{1,5,6)}

소재의 고온 내산화성을 제고시킬 수 있는 방법으로는 (i) 벌크 소재 자체 혹은 소재 표면의 Cr 및 Al 함량을 높이는 방안과 (ii) 합금층의 결정립 구조를 제어하는 방안이 있다. 나노 복합 도금법은 후자의 방법처럼 합금층의 결정립 미세화로서 선택적 산화 효과를 극대화시켜 적은 함량의 Cr 혼입으로도 높은 고온 내산화성을 확보하는 것이다. 합금의 결정립 크기를 10 micron에서 10nm로 감소시키면 크롬 산화층을 형성시키는데 요구되는 Cr 함량을 30% 이상 낮출 수 있다. 도금층 내부에 나노 입자를 혼입함으로써 얻어지는 나노 결정 금속은 결정립이 차지하는 상대 부피 비율이 높아지는 것이 특징이다. 따라서, 나노 결정립 다결정 금속에서의 금속 확산은 동일 조건의 마이크로 결정립 금속보다 수십 배로 향상되게 된다. 이와 같이 높은 확산성의 원인은 triple grain boundary가 만나는 triple junction를 따라 매우 높은 확산이 발생하고, 나노 grain boundary의 불순물 농도가 낮기 때문에 확산 장애물이 없어 확산 특성이 높아지기 때문이다. 그림 4는 도금층 내부에 균일 분산된 금속 입자의 크기에 따른 고온 내산화물 층 형성 과정을 도시화한 것으로서, Ni 도금층 내부에 동일한 wt % Al이 혼입되었을 때 혼입된 Al 입자 크기가 나노 크기인 경우와 마이크로 크기인 경우를 비교한 것이다. 나노 입자 크기가 분산된 경우 많은 핵 형성 자리가 유발되어(a-1), 핵간 거리 짧아져 short-circuit grain boundary가 형성된다(a-2). 따라서, short-circuit grain boundary를 따라 Al 입자의 확산이 손쉽게 일어날 수 있고 그 결과 Al 핵의 병합으로 연속적인 Al 산화물 층이 형성되며 (a-3), Al 산화물 층의 성장은 지속되는 반면, Ni 산화물 층의 성장은 억제된다. 반면, 마이크로 크기의 Al 입자가 혼입되면 위의 과정이 속도론적으로 느리게 진행됨으로써 연속적인 Al 산화물 층이 형성되기 전에 Ni 산화물층의 성장이 크게 이루어져 고온 내산화성이 열위해진다.

따라서, 나노 입자 분산을 이용한 복합도금법의 기본 개념은 니켈 도금층 내에 혼입된 나노 Al/Cr 입자가 nanocomposite grain boundary를 통해 코팅층으로부터 금속/코팅층 계면으로 확산이 손쉽게 진행되어 계면을 따라 치밀한 Al/Cr 산화물이 빨리 연결(linking)되고, 이로써 고온 내산화 환경 중에 유입된 용융염의 공격이 발생하기 전에 보호층이 형성됨을 이용한 것으로 볼 수 있다.

현재 나노 복합 도금법을 이용한 고온 내산화 코팅 기술은 중국의 Chinese Academy of Science 산하의 Institute

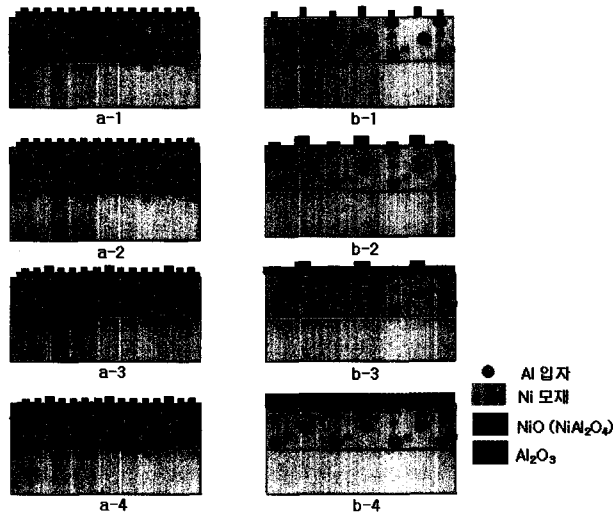


그림 4. 도금층 내 분산된 Si 입자 크기 변화에 따른 고온 내산화층 형성 과정 모식도
(a) 나노 크기 Si 입자 (b) 마이크로 크기 Si 입자

of Metal Research(IMR)에서 강점을 가지고 연구하고 있으며, 아래 표 2에 그간의 연구 결과를 요약하였다. 최근 IMR은 나노 복합 도금기술의 상용화를 위해 인근 도금업체와 긴밀한 협력 관계 하에서 연구를 추진하고 있는 것으로 알려졌다.

표 2. 나노 복합 도금 연구 결과

	연구내용	연구결과	연구기관/연구자
1	Ni-11 %Cr 조성의 나노 복합도금체를 전기도금법을 활용하여 제조	Ni plate 상에 nanocomposite Ni을 매트릭스로 하여 Cr nanoparticle(평균사이즈 33nm)가 분산된 형태로 얻어짐. 고온 내식테스트 결과, electroarc melting법으로 제조된 샘플(Ni-10%Cr, Ni-20%Cr)보다 뛰어난 내식성을 보임	Chinese academy of sciences/ C.Zhang
2	Nano-Ni film의 grain size 제어	Cr nanoparticle의 codeposition content(공전착 함량)를 높일수록 nanocomposite Ni의 grain size는 감소함. 내식성 테스트를 위해 분극 곡선 실험을 한 결과, Cr nanoparticle 혼입시 부식전위(corrosion potential)는 낮아지고 공식이 개시되는 전위(breakdown potential)는 증가함으로써 부동태 영역이 증가하였음	Chinese academy of sciences / X.Peng
3	CeO ₂ 의 첨가여부에 따른 Ni-Al nanocomposite의 내산화성 테스트	Ni-Al nanocomposite와 Ni-Al-CeO ₂ nanocomposite를 비교했을 때 고온 cyclic oxidation시 전자가 후자에 비해 더 빠른 속도로 scale 이 형성됨. CeO ₂ 가 Ni-Al 매트릭스에 첨가됨으로써 결정립 내부 크랙이 크게 저해되었고, 결과적으로 내산화성이 증가함.	Chinese academy of sciences / Y.Zhou
4	Electrodeposited nanocomposite (ENC)와 electrodeposited composite(EC), alloy의 내식성비교	내식성은 ENC(Ni-10.9%Cr, nano size)가 EC(Ni-12.4%Cr, micro size)와 alloy보다(Ni-10%Cr) 월등히 뛰어남. ENC(nano)는 alloy보다 더 Cr 함유량이 많고 조밀한 부동태막을 형성하는 반면, EC는 부동태막에 Cr이 미함유 상태임	Chinese academy of sciences / X.Peng

	연구내용	연구결과	연구기관/연구자
5	Ni-Al alloy에서 electrodeposited nanocomposite coating(ENCC), Electrodeposited microcomposite coating(EMCC)의 내식성 비교	ENCC의 Al nanoparticle 분산도가 EMCC보다 더 균일하고 훨씬 좁은 입자내 공간과 더 미세한 Ni grain이 형성됨. 950°C의 산화특성은 Al의 혼입량 뿐만 아니라, Al particle size에도 크게 의존함. 또한, 내산화성을 갖기 위한 연속적 알루미늄층 형성시 요구되는 Al 함량이 ENCC가 더 적음	Chinese academy of sciences /Y.Zhou
6	Cu base alloy의 고온내식성 향상을 위한 Cu-Ni-nanocomposite Cr의 제조	Cu/Ni (wt%)=1로 하고 Cr nanoparticle 함량을 변화시키면서 800°C에서 실험한 결과, nanocomposite 내 Cr 함량이 15 wt%만으로도 얇은 Ni-Cr scale을 형성하여 고온 내산화 특성이 우수함. Cu-Ni-Cr nanocomposite의 scale이 주성분인 Cu-Ni에 의한 것이 아니라 오직 Ni-Cr으로만 구성된 것이 특징임	Chinese academy of sciences /Z.Huang

6. 결론 및 전망

고온·고압의 부식 환경 하에서 사용할 수 있는 고내구성 재료 개발은 장치 수명과 안전성 보장과 직결되는 매우 중요한 이슈로써 관련 산업계의 지속적인 연구 개발이 요구되는 분야이다.

현재, 가스 터빈에 적용되는 고온내식용 표면처리 기술은 기계적 성질 열화, 균일 부착성 부족, 저 생산성, 고가 장치 활용, 박리 현상 발생 등의 문제점을 안고 있어, 향후 단순한 전착 공정을 활용하여 기존 고온산화 코팅층의 물성을 확보할 수 있는 친환경 기술 개발이 중요시 되고 있다.

나노 복합 도금 기술은 친환경성과 경제성을 갖춘 신기술이다. 현재까지 개발된 나노 복합도금 기술 내용을 살펴보면 코팅층 자체 물성은 기존 품질에 상응할 수 있는 수준으로 우수하나, 매트릭스 내 나노입자의 불균일한 혼입과 적절히 제어되지 못한 계면 특성으로 인해 품질의 균일성 및 안정성에 취약점을 안고 있는 것으로 파악된다. 따라서, 본 기술의 성공적인 산업적 적용을 위해서는 도금액 내 나노 입자의 분산 제어, 전착 과정 중 나노 입자의 매트릭스 내 혼입 속도 제어, 코팅층 조성 제어기술 등에 대한 연구가 지속적으로 수행되어야 한다. 나노 복합 도금 기술을 활용한 고온 산화용 코팅 기술은 현재 실험실적으로 시도되고 있는 신개념 공정으로써, 향후 본 공정의 국산화를 통해 상기 산업 영역에서의 기술 선점뿐만 아니라, 현행 코팅 공정이 안고 있는 원자재 수입에 따른 고비용 제조 원가 문제를 탈피할 수 있어 유망한 기술로 각광받을 것으로 기대된다. 또한, 발전소 등과 같은 고온 산화 환경에 실적용하기 위해서는 코팅공정, 코팅 물질 구조 및 부식 거동간 상관 관계에 대해 심도있는 연구가 필요하다.

❁ 참고 문헌

- [1] H. Singh, B. S. Sidhu, D. Puri, and S. Prakash, "Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidatin/corrosin resistant coatings - a review", *Materials and Corrosion*, 58 (2007) 92-102
- [2] N. Birks, and G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd.:

London, 1983

- [3] R. A. Rapp, "Kinetics, Microstructures and Mechanisms of Interfacial Oxidation—Its Effect and Prevention" High Temperature Alloy Oxidation, 21 (1965) 382–401
- [4] 남기석, 변응선, "가스터빈 엔진부품의 알루미늄나이징 기술현황", 기계와재료, 11(3) (1999) 77–93
- [5] Y. Zou, X. Peng, and F. Wang, "Cyclic oxidation of alumina-forming Ni–Al nanocomposites with and without CeO₂ addition", Scripta Materialia 55 (2006) 1039–1042
- [6] C. Zhang, X. Peng, J. Zhao, and F. Wang, "Hot corrosion of an Electrodeposited Ni–11wt% Cr nanocomposite under molten Na₂SO₄–K₂SO₄–NaCl", Journal of the Electrochemical Society, 152(9) (2005) B321–B326
- [7] I. M. Allam, D. P. Whittle, and J. Stringer, "The Oxidation Behavior of CoCrAl System Containing Active Element Additions," Oxidation of Metals, 12 (1978) 35–66.
- [8] J. C. Pivin, "Oxidation Mechanism of Fe–Ni–20–25Cr–Al Alloys—Influence of Small Amounts of Yttrium on Oxidation Kinetics and Oxide Adherence," Corrosion Science, 20 (1980) 351–373



김 만

- 재료연구소 융합공정연구본부 전기화학연구그룹 책임연구원
- 관심분야 : 디스플레이용 전주도금 기능성 합금도금
- E-mail : mkim@kims.re.kr



이 주 열

- 재료연구소 융합공정연구본부 전기화학연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 전자부품용 정밀도금, 도금 첨가제
- E-mail : leeact@kims.re.kr