

액상 침적에 의한 Monel 400기저상에 형성된 Al-Cu 합금 코팅층의 조직 및 경도

조선욱, 이임렬

단국대학교 재료공학과

Microstructure and Hardness of Al-Cu Alloy Coating on Monel 400 by Hot Dipping

S.W. Cho and R.Y. Lee

Department of Materials Science & Engineering

Dankook University, Cheonan 330-714

Abstract

The structure of coating layer formed by hot dip Al-Cu alloy coating on Monel 400 metal was studied. The coating layer consists of alloyed layer adjacent to the Monel 400 substrate and Al-Cu alloy. It was found that the hardness of coating increased with dipping time and heat treatment associated with the diffusion and the formation of intermetallic compound at the interface. However the thickness of coating layer was decreased at high dipping temperature due to the higher viscosity of liquid coating alloy. Diffusion heat treatment at 600°C after coating resulted in the disappearance of adhered Al(Cu) and CuAl₂ phases, and then they transformed into the new phases of CuAl and Al₇Cu₄Ni at coating layer.

1. 서 론

가스-터빈 날개 등의 초합금 재료의 표면을 보호하기 위하여 다양한 코팅방법에 관한 연구가 진행되고 있으며, 그중 확산법에 의한 aluminide코팅법이 종래부터 동재료의 표면보호의 표준방법으로 채택되어 사용되어 지고 있다¹⁾. 그러나 이 방법은 다단계의 열처리와 장시간의 처리를 요하는 단점이 있다²⁾. 한편 일반강의 응용성 제고를 위하여

는 액상 침적법(hot dipping)으로 비교적 쉽게 알루미늄이나 아연도금 코팅층을 형성하여 강 표면을 보호하고 있다³⁾. 같은 기법으로 제조한 용융알루미늄 도금강판은 우수한 내열성, 내식성, 내마모성 및 내피로 특성의 개선을 기할 수 있으나 도금층 계면에 형성되는 Fe-Al계의 화합물층으로 강도적으로는 우수하나 취약하기 때문에 균열발생 및 가공성 열화 등의 문제가 있다⁴⁾. 따라서 양호한 특성을 얻기 위하여는 합금층의 제어와 그 특성에 대한

이해가 필요하다.

본 연구에서는 용융 알루미늄 도금강판 제조시 사용되는 액상 침적법을 이용하여 초합금 재료의 표면특성을 개선 하고자 하였다. 계면에서의 철계 금속간 화합물의 형성을 방지하기 위하여 본 실험에서는 니켈계 초합금인 Monel 400금속을 소지 금속으로 사용하였다. 또한 용융 알루미늄 도금강판의 제조시 용융 알루미늄 도금욕에 첨가된 Cu가 계면에서 형성되는 합금층의 두께를 감소시키는 점을 고려하여⁵⁾ 도금욕으로는 Al-Cu의 공정합금을 사용하였다. 즉 본 연구에서는 내열강인 Monel 400소지금속에 액상 침적에 의한 Al-Cu합금 코팅층을 형성하고자 하였으며, 침적시간, 침적온도 및 열처리에 따른 코팅층의 조직 및 경도 변화를 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 액상 침적용 공정합금(Al-33wt% Cu)은 10% HNO₃용액으로, 소지기판인 Monel 400(무게비 : 63Ni, 28~24Cu, 2.5Fe, 0.3<O, 2.0<Mn, 0.5<Si) sheet(10×15×3mm)와 rod(4mm ϕ ×15mm)는 50% HNO₃용액으로 각각 탈지 처리한 후 초음파 세척기에서 아세톤으로 세척후 건조하여 사용하였다. 공정합금의 용융은 알루미늄이 도가니에 넣어 전기로에서 행 하였으며, 용융 공정합금의 산화 방지를 목적으로 첨가한 용제(flux)의 제거후 용탕을 충분히 교반한 후 소지기판을 용융 합금속에 침적하여 코팅하였다. 침적 코팅은 공정합금의 용점 이상에서 수행하였으며 침적온도 및 시간에 따른 거동 변화를 관찰기 위하여 700℃와 750℃에서 각 1, 2, 3분간 침적한 후 공냉하였다. 또한 Monel 400/합금코팅층 계면에서 상호 확산에 의한 계면 접합력의 증가 및 균일한 조직의 코팅층을 얻기 위하여 600℃에서 20시간 까지 열처리한 후 공냉하였다. 코팅층의 경도는 하중 10g의 비커스 경도계를 이용하여 측정하였으며, 코팅후의

계면조직은 주사전자현미경(SEM)으로 구조분석 및 성분분석은 각각 X선 회절(XRD)과 에너지 분산 스펙트럼(EDS)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 조직 및 구조

Fig. 1은 Monel400기판을 700℃로 유지한 Al-33wt%Cu합금 용탕속에 1분간 침적시켜 코팅한 시편의 공냉후의 단면 조직이다. 코팅층은 두 부분으로 크게 구분되고 있는바 기판쪽에 가까운 첫번째 층은 액상 침적시 기판금속과 용융금속과의 합금화된 층이며 Monel/코팅층 계면은 평탄한 모양을 보이고 있는바 이는 고합금강과 알루미늄계에서 계면이 평탄한 모양을 보이고 있다는 보고와 일치하고 있다⁶⁾. 합금층 위에 형성된 두번째 층은 Monel기판위에 부착된 용융 Al-Cu합금의 전형적인 주상정 조직의 응고조직을 보여주고 있다.

코팅층 단면에 대한 EDS 분석이 Fig.2이다. Fig.2(a)는 Fig.1의 첫번째 층에 대한 분석으로

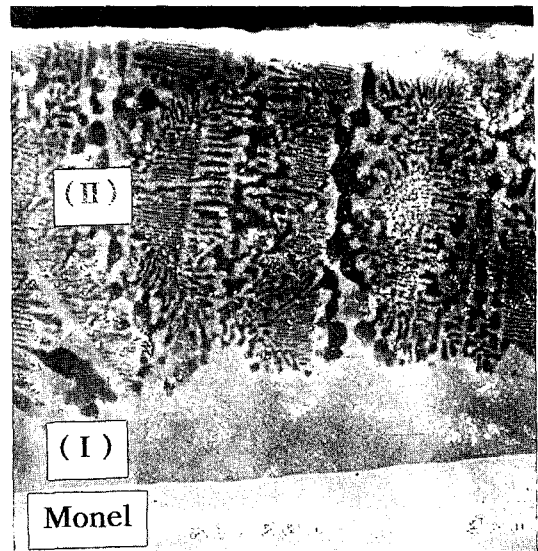


Fig. 1. The microstructure of the coating layer formed on Monel 400 by hot-dipping at 700℃ for 1 min.

코팅합금 성분인 Al 및 Cu 이외에도 Ni과 Fe성분이 보이고 있는바 이는 액상침적 코팅시 Monel기판 금속으로 부터의 확산으로 용융 금속과의 합금화된 층을 보여주고 있으며 동층에 대한 조성은 무게비로 67%Al-27%Cu-3.6%Ni-2.5%Fe이었다. Fig. 2(b)는 Fig. 1의 두번째층에 대한 스펙트럼으로 Al과 Cu 성분만 보이고 있으며 조성은 무게비로 64.5%Al-35.5%Cu이었는데 이는 초기 코팅합금으로 사용한 67%Al-33%Cu와 일치하고 있는바 침적시 부착된 용융금속이 용고한 것임을 알 수 있다. Fig. 2(a) 및 (b) 모두에서 소량의 탄소와 산소의 peak가 보이고 있는바 이는 용융 및 침적이 대기중에서 수행하였기 때문이라고 생각된다.

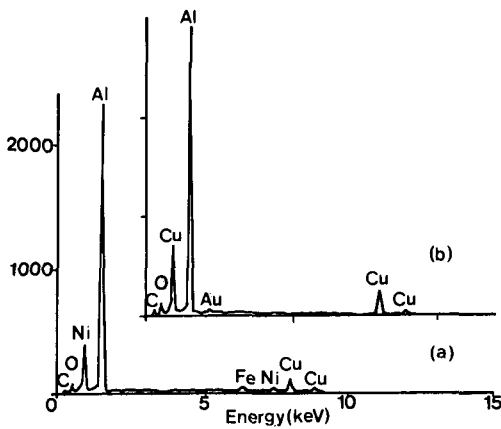


Fig. 2. EDS spectrum for the coating layer corresponding to the regions of I (a) and II (b) of Fig. 1.

Fig. 3은 700°C 및 750°C 에서 침적 시간에 따른 코팅층 단면에서의 Cu 및 Ni 성분에 대한 EDS 선분석이다. Fig. 3(a)와 (b)는 700°C 에서 각각 2분 및 3분동안 침적시킨 시편으로 Monel400/코팅층 계면에서 Ni과 Cu는 상호 고용도가 크기 때문에 "상호 확산되고 있으며, 침적시간의 증가에 따라 기판의 주성분인 Ni이 코팅층으로 확산되는 깊이가 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(c)는 750°C에서 2분동안 침적시킨 시편의 선분

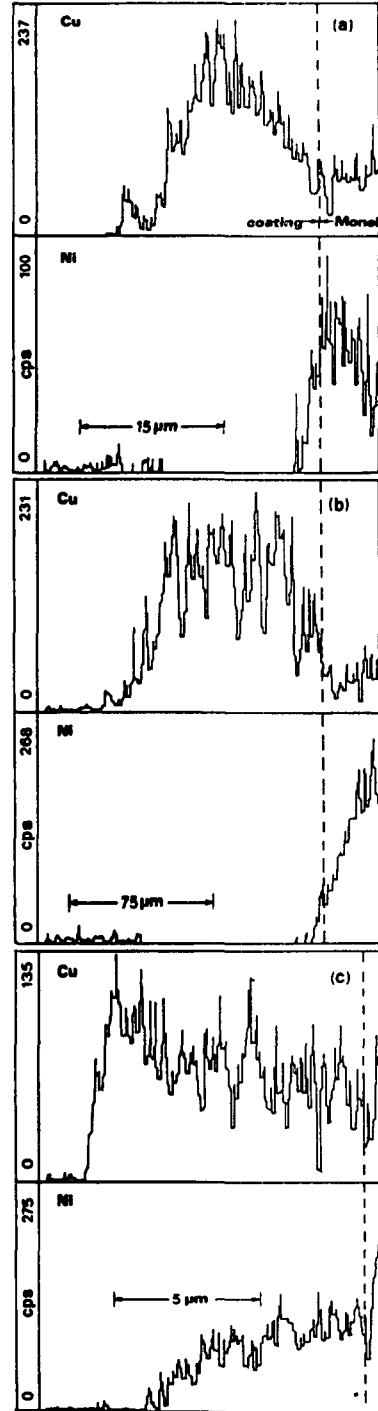


Fig. 3. Cu and Ni line scan of dip-coated at 700°C for 2 min.(a), 3 min.(b) and 750°C for 2 min.

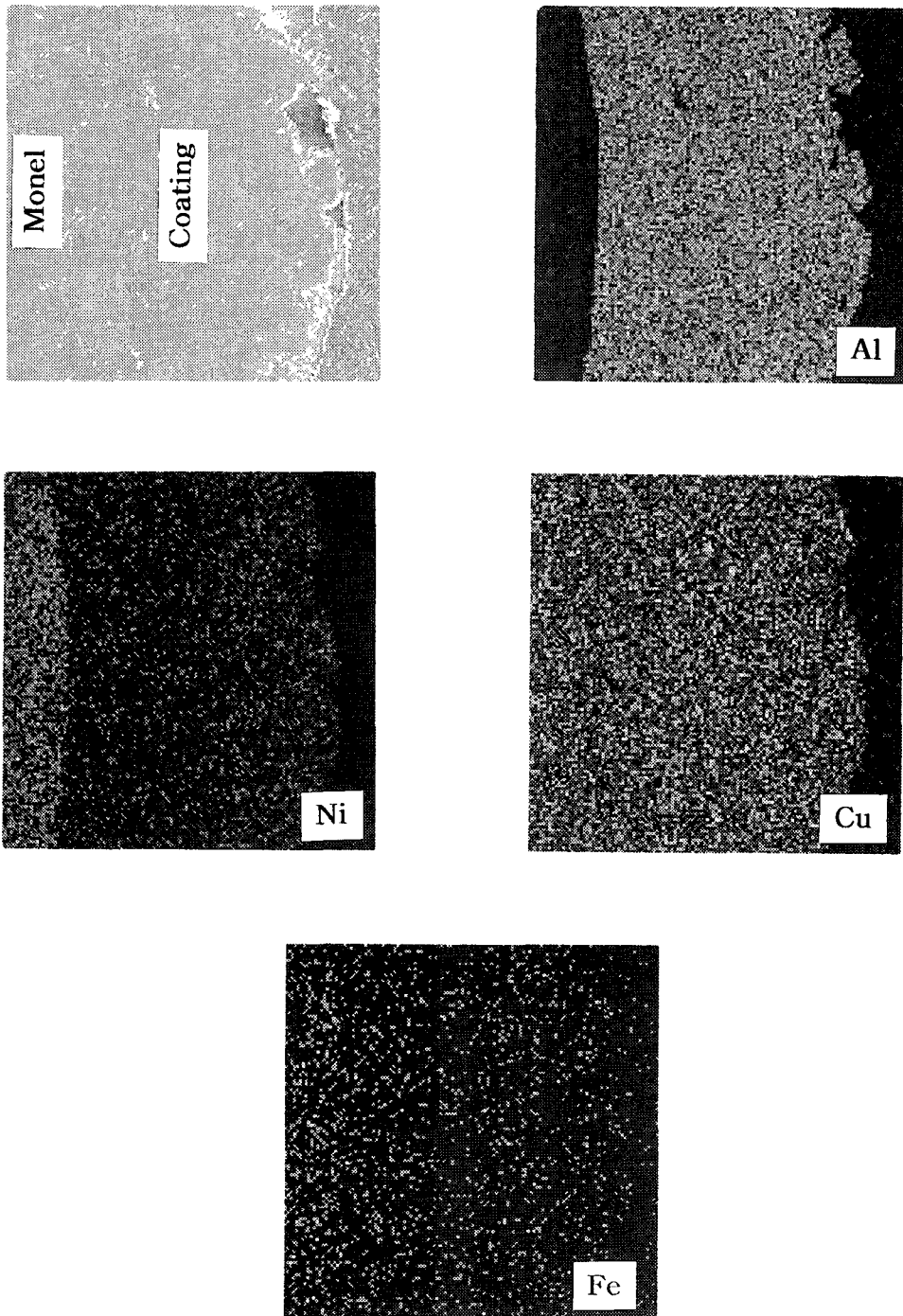


Fig. 4. Element mappings for the coated specimen with heat treatment at 600°C for 20 hr. after dipping at 700°C for 1 min.

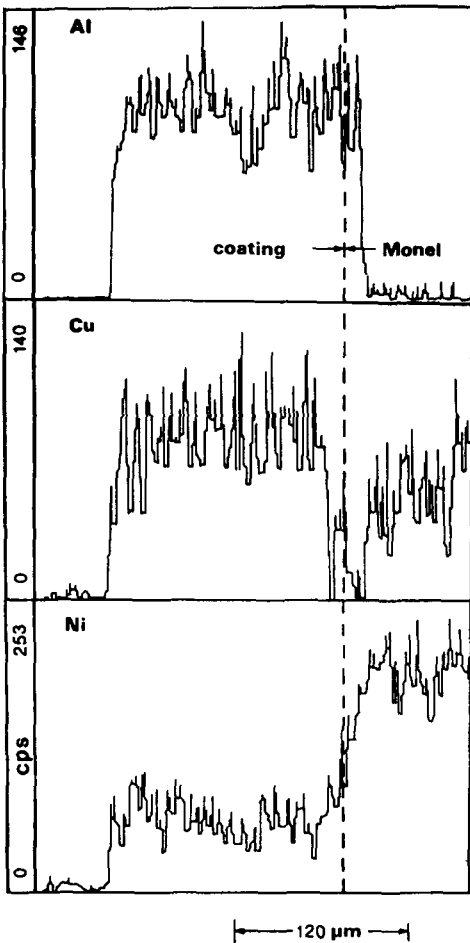
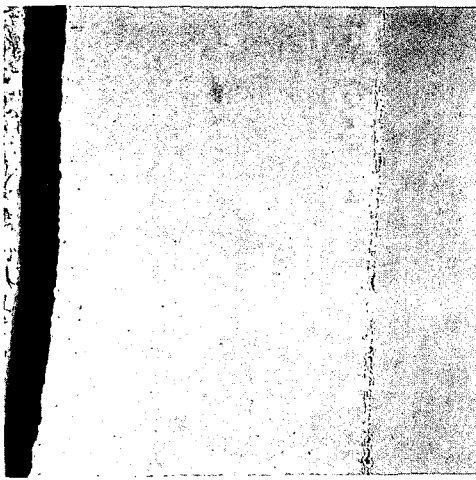


Fig. 5 EDS line scans for heat treated at 600°C for 20 hr after dipping at 700°C for 1 min.

석으로 700°C에서 동일시간 침적한 시편 Fig. 3 (a)와 비교하여 침적온도가 높을수록 기판성분 Ni의 코팅층 내부로 확산되는 깊이가 증가하고 있음을 보여주고 있다.

액상 침적으로 형성된 코팅층은 일반적으로 모재와의 계면접합력이 좋지않기 때문에 침적 코팅후 확산열처리 과정을 수행하고 있다⁸⁾. 본 연구에서도 열처리에 따른 조직의 균일화 및 거동변화를 검토하기 위하여 700°C에서 1분동안 침적시킨 시편을 600°C에서 20시간 열처리한 시편의 단면에 대한 EDS면분석한 것이 Fig. 4이다. 보는 바와 같이 코팅합금(Al-Cu) 성분중 Al은 기판으로 확산되지 않은 반면, Cu는 Ni기 합금인 Monel기판 쪽으로 확산되었으며 또한 기판금속 으로부터 Ni과 Fe 성분이 코팅합금층 전역으로 확산된 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 선분석을 통하여도 확인할 수 있었는데 Fig. 5는 600°C에서 20시간 열처리한 시편의 단면에 대한 Al, Cu 및 Ni성분의 선분석 결과이다. 보는바와 같이 열처리 후에도 Al은 기판 쪽으로 확산되지 않아 계면에서 농도의 급격한 변화를 보이고 있다. 그러나 침적만 수행한 시편은 코팅층 내에서 Al, Cu 및 Ni성분이 불균일한 분포를(Fig. 2 참조) 보이고 있는 반면, 확산열처리 후에는 Fig. 5에서 보는 바와같이 Al, Cu 및 Ni성분의 균일화로 코팅층 내에서의 성분이 균질화되고 있음을 알 수 있다. 또한 기판으로부터 Ni성분이 코팅층 전역으로 확산되고 있으며, Cu성분 또한 기판쪽으로 확산이 촉진됨을 알 수 있는데 열처리에 따라 계면 접합력이 향상되는 것은⁸⁾ 계면에서의 상호확산이 증가하기 때문이다.

열처리 전후의 구조를 분석키 위하여 X-선 회절분석을 수행하였다. Fig. 6은 700°C에서 1분간 침적 코팅시킨 시편과 그후 600°C에서 열처리 시간에 따른 X-선 회절도이다. Fig. 6(a)는 열처리 없이 침적코팅만 수행한 시편으로 $CuAl_2$, Al(Cu) 및 $FeAl_3$ 상이 보이고 있다. 여기서 Al(Cu)는 Al속에 Cu가 고용된 고용체를 표시하고 있다. 이중

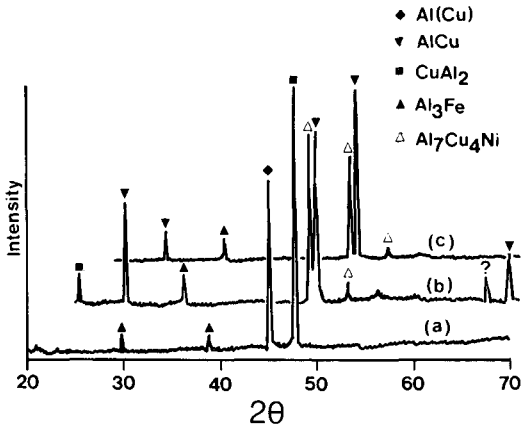
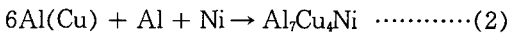


Fig. 6. XRD patterns for the coating after dipping at 700°C for 1 min (a), and then heat treated at 600°C for 1 hr. (b), and for 20 hr. (c).

CuAl₂ 및 Al(Cu)는 공정합금의 용고로 형성된 것으로 Fig. 1의 주상정 조직의 상에 해당하며, FeAl₃상은 Fig. 2의 EDS분석을 감안하면 계면에서 형성되는 합금층으로 Fig. 1의 합금층에 해당하는 것으로 생각된다. Fig. 6(b)는 600°C에서 1시간 열처리한 시편의 X-선회절 분석으로 CuAl₂ 및 FeAl₃ 이외에도 CuAl 및 Al₇Cu₄Ni의 새로운 상이 형성되고 있음을 보여주고 있다. Fig. 6(c)는 동일온도에서 20시간 열처리한 시편으로 Fig. 6(b)와 동일하나 다만 CuAl₂상이 보이지 않고 있다. 이와 같은 열처리에 따른 상의 변화는 다음과 같이 생각된다.



즉 600°C에서 1시간 열처리하면 침적 코팅후 초기 용고되어 형성된 CuAl₂은 CuAl상으로, Al(Cu)상은 Monel소지금속 으로부터 확산되어온 Ni과 반응하여 Al₇Cu₄Ni의 새로운 상이 코팅층에 형성되는 것으로 생각된다. 시간이 더 긴 Fig.6(c)의 경우 Fig.6(b)에서 보이던 CuAl₂상이 없어지는 것도 (1)의 반응이 시간에 따라 증가하기 때문인 것으로 해석된다. Monel기저금속이 Ni기 금속인

점을 감안하여 Ni-Al화합물 형성 가능성에 대하여도 분석하여 보았으나 동 화합물이 존재하는 흔적은 확인할 수 없었다.

3. 2 경도 분포

Fig. 7은 700°C에서 침적시간 변화에 따른 코팅층 단면에 대한 경도분포이다. 액상침적 코팅층 중 기판에 인접한 계면부분에서 높은 경도값을 보이고 있는바 이는 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 6(a)에서 보인 계면에서 합금층이 형성되는 것을 고려할 시 이러한 합금층의 형성으로 경도가 증가한 것으로 보인다. 계면에서 경도가 HV=800 정도인바 이는 문헌에 보고된 FeAl₃의 경도와 유사하다⁹⁾. 이는 침적 코팅시 계면에서 FeAl₃가 형성 되었음을 시사하고 있는바 Fig. 6(a)에서 FeAl₃상이 관찰되고 있는 것과 일치하고 있다. 많은 연구에 있어 Fe/Al계면에 형성되는 화합물은 주로 FeAl₃ 또는 Fe₂Al₅이라고 보고되고 있는바^{10, 11)} 본 실험의 결과는 그 연구들의 관찰과 일치하고 있으며 더욱이 Fe를 미량 포함하고 있는 Ni기 초합금인 Monel 400에서도 동화합물이 계면에서 형성되는 것은 흥미롭다. 그러나 본 실험에서 사용한 Ni기 금속에서는 Fe계 금속보다 계면에서 형성되는 취약한 FeAl₃상의 두께는 적을 것으로 예상되나 가공성 저하의 요인은 잔존하고 있다. 또한 코팅층 계면에 인접한 Monel금속 부분에서도 경도가 기판금속보다 약간 증가한 것으로 관찰되고 있는바, Fig. 3(a)와 (b)의 선분석을 고려하면 침적시 용융 코팅합금 성분인 Cu가 Monel금속 기판쪽으로 확산되어 일부 강화된 것으로 생각된다. 즉 침적 시간의 증가로 기판/코팅층 계면에서의 경도값은 변화하지 않으나 코팅층 내부의 경도는 증가하고 있다. 이는 Fig. 3의 선분석에서 보는바와 같이 침적시간의 증가에 따라 기판금속 성분인 Ni의 확산거리가 증가되어 코팅층내에서 이들 성분의 증가 및 합금층의 형성이 증가된 것으로 사료된다.

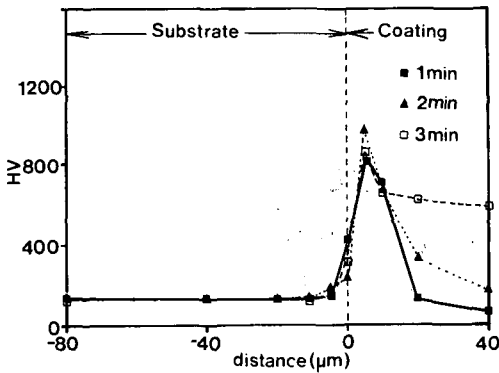


Fig. 7. The hardness distribution in the coating layer formed at 700°C for various dipping times.

Fig. 8은 750°C에서 침적시간 변화에 따른 경도 분포로 Fig. 7과 유사한 경향을 보이고 있다. 이 또한 침적시간의 증가로 Fig. 3(c)에서 보는바와 같이 코팅층 내부로 기판금속 성분인 Ni의 확산이 촉진되어 코팅층 내에서 Al 및 Cu와의 합금화가 증가되기 때문인 것으로 해석된다. 그러나 750°C의 경우 700°C의 것과 비교하여 코팅층의 두께가 감소하고 있는 바 이는 온도가 증가함에 따라 액상 금속의 점성이 감소하여 침적후 인상시 기판에 부착되는 코팅층이 감소하기 때문이다¹²⁾. 한예로 700°C에서 3분 침적시킨 시편은(Fig. 7) 기판/코팅층 계면으로부터 60 μ m정도까지 경도가 증가

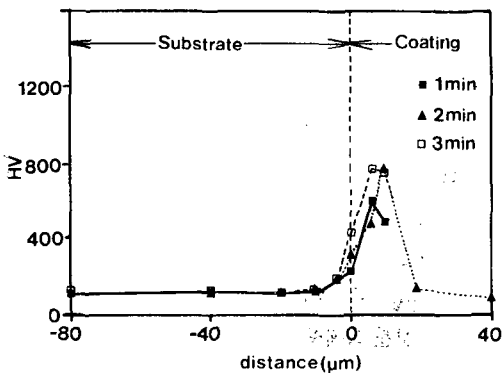


Fig. 8. The hardness distribution in the coating layer formed at 750°C for various dipping times.

하였으나 750°C에서 동일시간 침적시킨 시편은 침적시 부착된 두께가 작아 20 μ m이내에서만 합금화로 경도가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 9는 700°C에서 1분동안 침적 코팅시킨 시편을 600°C에서 열처리한 후의 경도분포를 보여주고 있다. 20시간 열처리한 시편의 경도가 10시간 처리한 시편과 유사한 경도를 보이고 있는 것은 동온도에서 10시간 이후에는 확산에 의한 성분분포가 유사함을 시사하고 있으며, 계면에서의 경도증가는 이미 언급한 바와 같이 계면에서 금속간 화합물이 형성되기 때문이다. 그러나 700°C에서 1분동안 침적만시킨 시편의 경도(Fig. 7)와 열처리한 시편의 경도분포(Fig. 9)와는 많은 차이를 보이고 있다. 즉 침적부착만시킨 코팅시편의 최대경도는 800HV부근인 반면 열처리한 시편의 최대경도는 1200HV으로 증가하고 있다. 또한 열처리한 시편은 코팅층 전역에서 700HV이상의 경도를 보이거나 침적만 수행한 시편의 경도는 기판/코팅층 계면으로부터 20 μ m이후는 100HV정도의 낮은 경도값을 갖고 있다. 이와같이 코팅층 내부경도가 계면에서의 것보다 적은 것은 코팅층 내부에는 계면에서 형성되는 합금 화합물층이 발달되지 않기 때문이다. 즉, 열처리에 따라 코팅층내에 고용되는 Ni과 Fe의 증가 및 합금화합물의 증가로 코팅층의 경도가 열처리 전보다 증가한 것으로 생각된다.

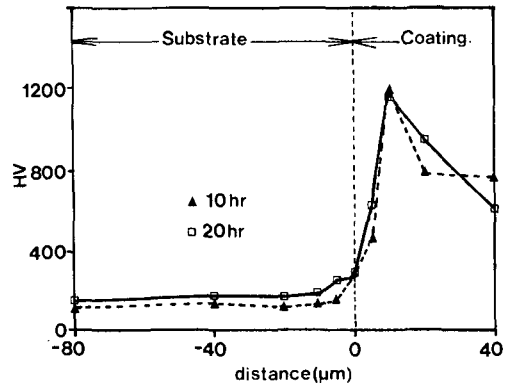


Fig. 9. The hardness profiles across the coating layer for heat treatment at 600°C after dip coating at 700°C for 1 min.

4. 결 론

참 고 문 헌

Monel 400초합금 기판금속에 액상 침적법으로 Al-Cu합금 코팅층을 형성하였으며 이에따른 조직 및 경도분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 침적 코팅만 시킨 시편은 공정합금의 용고시 $CuAl_2$ 및 Al(Cu)상이 형성되었으며 확산 열처리 후에는 이들의 초기상이 감소하고 CuAl 및 Al_7Cu_4Ni 의 새로운 상이 출현하였다. 또한 열처리에 따라 코팅층 내부의 성분 분포가 균일화 되었으며 코팅층/기판 에서의 상호 확산이 촉진되었다.

2) 기판/코팅 계면에는 침적시 반응으로 합금 화합물층이 형성되어 계면에서의 경도가 증가 하였으며, 침적시간 증가에 따라 기저 금속 성분의 확산 및 합금층의 형성이 증가하여 코팅층 내부의 경도는 증가 하였다. 또한 침적 온도가 증가함에 따라 액상금속의 점성이 감소하여 코팅층의 두께는 감소 하였으며 이또한 침적시간의 증가에 따라 코팅층 경도는 증가 하였다.

후 기

본 연구는 95년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 결과의 일부로 이에 감사 드립니다.

1. J. H. Wood and E. H. Goldman : Superalloys II, C. T. Sims(ed.), Wiley, New York, (1987) 359
2. H. M. Tawancy, N. Sridhar, N. M. Abbae and D. Rickerby : Scripta Metall., 33(9) (1995) 1431
3. Z. W. Chen, J. T. Gregory and R. M. Sharp : Metall. Tran., 23A (1992) 2394
4. F. Weinberg, M. Mager and L. Frederick : Can. Metall., Q29 (1990) 163
5. D. O. Gitting, D. H. Rowdand and J. O. Mack : Metall. Trans., 43 (1951) 587
6. 小松登, 中村元志, 藤田浩紀 : 輕金屬, 18 (1968) 467
7. R. Hultgren : Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Ohio, (1973) 763
8. I. M. Allam and D. J. Rowcliff : J. Vac. Sci. Technol., A 4(6) (1988) 2652
9. V. R. Ryaboy, A. V. Lozovskaysa and V. G. Vasil'yev : Fiz. Metal. Metalloved., 27(4) (1969) 668
10. P. G. Caceres, C. A. Hotham, J. A. Spittle and R.J. Jones : Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 871
11. V. Jagannathan : J. Metal., 45(8) (1993) 48
12. 大面忠一, 野口泰産, 面山正敏, 中山強 : 金屬學會, 56(2) (1992) 198